

文章编号: 1001-3849(2006)06-0034-04

# TiB<sub>2</sub> 表面镀铜工艺<sup>①</sup>

张中宝, 许少凡

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 利用化学镀覆技术成功在 TiB<sub>2</sub> 颗粒表面均匀化学镀覆铜。透射电子显微镜观察表明: 通过严格的镀前预处理工艺的优化设计以增加活化点, 对传统镀液配方的调整以降低镀速, 能够成功地在 TiB<sub>2</sub> 颗粒表面镀覆一层铜, 从而增强了其与铜基体之间的界面结合力, 为 TiB<sub>2</sub> 在复合材料领域中的应用打下了坚实基础。

**关键词:** 化学镀; TiB<sub>2</sub>; 复合材料; 界面结合力

**中图分类号:** TQ153.14 **文献标识码:** A

## Technology of Copper Plating on Surface of TiB<sub>2</sub> Particles

ZHANG Zhong-bao, XU Shao-fan

(Department of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** Because of the wetting property between copper matrix and TiB<sub>2</sub> particles being poor, the technology that produces complex powder TiB<sub>2</sub>/Cu through electroless copper plating was researched. Observation of TEM images shows that by optimizing the pretreatment process before electroless plating to increase activated sites, and adjusting the traditional composition of copper electroless plating bath to decrease electroless plating rate, a layer of continuous copper on surface of TiB<sub>2</sub> can be successfully coated. Thus the interfacial adhesion between TiB<sub>2</sub> and copper matrix of the composite coating can be increased.

**Keywords** electroless plating; TiB<sub>2</sub>; composite material; interfacial adhesion

### 引言

随着信息技术的不断发展, 微电子工业对导电金属材料的要求越来越高, 这种要求的趋势是希望导电金属材料既具有高导电性, 又具有高强度和耐高温性能。铜及铜合金是工业上常用的导电金属材料, 纯铜虽然具有很好的导电、导热性能, 但其缺点也很明显, 比如: 硬度、抗拉强度、抗蠕变强度偏低。通过引入适当的强化相(一种或多种)的复合强化方

式, 既能发挥铜基体的作用, 又能发挥强化相的作用<sup>[1]</sup>。导电理论指出: 第二相复合强化不会明显降低铜基体的导电性, 而且由于强化相还可以改善基体的高温性能, 因此成为高强高导铜基材料的主要强化手段<sup>[2]</sup>。目前应用较多的是石墨和碳纤维增强铜基复合材料, 但是由于石墨和碳纤维的密度较铜小, 在铜基体中所占的体积分数较大, 不利于铜基体连接成三维网络结构, 导致电导率显著降低。硼化物陶瓷是一类具有特殊物理性能和化学性能的陶瓷。由

① 收稿日期: 2006-03-20

作者简介: 张中宝(1982-), 男, 安徽安庆人, 合肥工业大学材料科学与工程学院硕士研究生。

于它具有极高的熔点、高的化学稳定性、高的硬度和优异的耐磨性而得到广泛的应用<sup>[3]</sup>。在硼化物陶瓷中, TiB<sub>2</sub>陶瓷颗粒因其性能特别的优异而正在得到越来越广泛的应用。但是 TiB<sub>2</sub>是脆性材料, 烧结性差, 且和铜基体的润湿性不好, 导致二者的界面结合力小。要使 TiB<sub>2</sub>的优异性能得到充分的发挥, 必须要使其与铜基体形成牢固的界面结合。因此, 有必要对 TiB<sub>2</sub>进行适当的表面处理, 表面处理的方法有很多, 化学镀就是其中简单易行的一种。化学镀具有很好的均匀镀覆能力, 作者通过化学镀在 TiB<sub>2</sub>颗粒表面均匀地镀覆一层铜, 以增加 TiB<sub>2</sub>颗粒和铜基体的界面结合力。

TiB<sub>2</sub>的物性参数和性能指标<sup>[4]</sup>

晶体结构	六方晶系
熔点	2 980℃
硬度	30 GPa
电导率	10 <sup>5</sup> Ω·cm
杨氏模量	574 GPa
弯曲强度	750 MPa
泊松比	0.11
断裂韧性	6.7 MPa·m <sup>1/2</sup>
密度	4.5 g/cm <sup>3</sup>

## 1 实验方法

### 1.1 TiB<sub>2</sub>颗粒的镀前预处理

实验所用 TiB<sub>2</sub>颗粒因其表面凸凹不平, 比表面积大, 化学活性低, 很难被金属和化合物沉积等特点, 必须进行严格的镀前预处理, 否则将会造成镀层的不均匀、密着性差、甚至是镀不上的后果<sup>[4]</sup>。

#### 1.1.1 表面除油和粗化处理

为除去 TiB<sub>2</sub>颗粒在制备过程中表面附着的脂肪和污物, 利用热的氢氧化钠溶液可以除去其表面的脏物, 以达到亲水化的目的; 利用浓硝酸的氧化侵蚀可以改变 TiB<sub>2</sub>颗粒的表面微观几何形貌, 增强其与镀层的机械结合力。处理流程为: 18% NaOH溶液中煮沸 30 min → 过滤 → 蒸馏水冲洗至中性 → 20% HNO<sub>3</sub>溶液中煮沸 20 min → 过滤 → 蒸馏水冲洗至中性, TiB<sub>2</sub>颗粒一次处理量为 5 g/L。

#### 1.1.2 敏化和活化

铜镀层要能在 TiB<sub>2</sub>颗粒表面沉积下来, TiB<sub>2</sub>颗粒表面需有均匀的催化结晶中心。催化剂在 TiB<sub>2</sub>颗粒表面附着的均匀与否将直接影响铜镀层与 TiB<sub>2</sub>

的结合力。敏化和活化是前处理过程中最关键的步骤, 敏化的目的是使 TiB<sub>2</sub>颗粒表面吸附上一层易于被氧化的 Sn<sup>2+</sup>离子。活化的目的使 Pd<sup>3+</sup>离子被吸附在 TiB<sub>2</sub>的 Sn<sup>2+</sup>离子还原成金属钯纳米微粒, 形成具有催化活性的钯层<sup>[5]</sup>。具体工艺为: HCl 25 mL/L + SnCl<sub>2</sub> 30 g/L中煮沸 20 min → 蒸馏水冲洗至中性 → HCl 25 mL/L + PdCl<sub>2</sub> 0.5 g/L溶液中煮沸 30 min → 蒸馏水冲洗至中性。

#### 1.1.3 还原处理

经上述工艺处理的 TiB<sub>2</sub>颗粒表面残余有少量的活化剂, 也可能吸附了一些 Sn<sup>2+</sup>离子或 Sn<sup>2+</sup>离子水解产生的 Sn(OH)<sub>2</sub>, 利用 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>可将 PdCl<sub>2</sub>还原, 也能将 Sn(OH)<sub>2</sub>转化为可溶的 Sn<sup>3+</sup>离子除去, 将具有活性的钯露出。还原工艺为: NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 40 g/L溶液 (30℃)中浸泡搅拌 15 min → 过滤 → 蒸馏水冲洗至中性。

#### 1.1.4 化学镀

对预处理后的 TiB<sub>2</sub>颗粒进行化学镀铜, 一次装载量为 3 g/L, 比表面积约为 2.34 dm<sup>2</sup>/g, 化学镀流程为: 化学镀铜 → 过滤 → 蒸馏水冲洗至中性 → 烘干。

镀液以硫酸铜为主盐, 甲醛为还原剂, 经反复实验筛选最终选用乙二胺四乙酸二钠和酒石酸钾钠为络合剂, 稳定剂为 2, 2-联吡啶, 该体系稳定性好, 使用寿命长, 操作温度范围宽, 成本低。搅拌方式为: 电磁搅拌 + 空气搅拌。

化学镀铜液成分和工艺条件:

CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	18 g/L
HCHO (37%)	13 mL/L
NaOH	8 g/L
Na <sub>2</sub> EDTA	24 g/L
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> KNa·4H <sub>2</sub> O	15 g/L
2, 2-联吡啶	30 mg/L
化学镀温度	(60 ± 2)℃
pH	12.5~13

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 镀前预处理的影响

镀前对 TiB<sub>2</sub>粉末进行了一系列的预处理, 这不仅可以改变其表面微观几何形貌, 还可以改善粉末的分散性<sup>[6]</sup>。浓硝酸具有很强的氧化性, 可以在 TiB<sub>2</sub>粉末表面生成高密度的羟基、羧基、羰基等许多稳定的官能团<sup>[7]</sup>。这些富集在 TiB<sub>2</sub>粉末表面官能团极易

和铜镀液相溶,具有很好的分散性和较高的能量,这些高能量的地方是发生敏化、活化几率最大的地方。官能团越多,敏化活化的效果越好。在敏化的过程中  $\text{Sn}^{2+}$  离子以胶体颗粒状吸附在  $\text{TiB}_2$  粉末表面,活化时  $\text{Pd}^{2+}$  离子在  $\text{TiB}_2$  粉末表面被  $\text{Sn}^{2+}$  离子还原,  $\text{Pd}$  以纳米颗粒形式沉积下来<sup>[7]</sup>,使  $\text{TiB}_2$  粉末表面具有强的催化活性,并在随后的化学镀覆过程中成为催化中心促进镀铜层的形成。 $\text{TiB}_2$  粉末表面的预处理过程十分重要,它直接影响后续的化学镀覆过程。如果活化点不充分,镀铜层将不能完全覆盖  $\text{TiB}_2$  粉末表面,(如图 1所示),在复合材料的制备时将会削弱基体和增强相  $\text{TiB}_2$  之间的界面结合力,直接影响  $\text{TiB}_2$  性能的充分发挥。

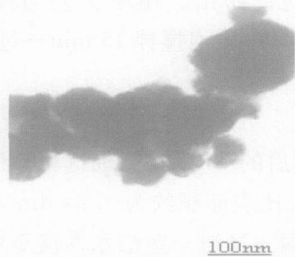


图 1 活化不充分的  $\text{TiB}_2$  颗粒镀铜 TEM 像

## 2.2 镀液成分及工艺的影响

化学镀铜的配方很多,采用 EDTA 二钠盐单稳定剂的镀铜配方,镀铜层的沉积速度普遍较快<sup>[8]</sup>,还原出来的铜将可能把一小簇  $\text{TiB}_2$  粉末包覆起来(如图 2所示),不利于其均匀分散

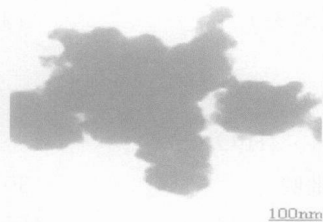


图 2 铜包覆多个  $\text{TiB}_2$  颗粒的 TEM 像

经反复的实验摸索,不断调整稳定剂的加入量,最终使配方的沉积速度降为  $0.8 \mu\text{m}/\text{h}$  左右,这样就可以方便地在  $\text{TiB}_2$  粉末表面镀上铜层,该优化工艺所得的镀铜  $\text{TiB}_2$  颗粒粉末光泽性好,外观呈玫红色,其中铜的质量分数约为 15%,其表面形貌如图 3 所示

从图 3 中也可以看出  $\text{TiB}_2$  颗粒粉末的表面包覆镀铜层不够光滑,存在一定起伏,这可能是由于镀

覆的时间较短,镀层较薄,以及表面活性中心分布不均匀导致的<sup>[9]</sup>。但是这已经不影响  $\text{TiB}_2$  颗粒粉末作为铜基复合材料增强体的使用,因为在随后铜基复合材料的制备中,镀铜层将作为过渡层与基体铜结合,大大增加了二者界面结合力。

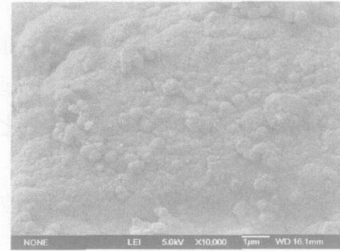


图 3 镀层包覆  $\text{TiB}_2$  完好的 SEM 照片

影响镀铜层质量好坏的另外两个重要因素是镀液的 pH 和反应温度。甲醛只有在  $\text{pH} > 11$  的体系中才能把  $\text{Cu}^{2+}$  离子还原为金属原子。当镀液的 pH 升高时,由于 pH 越高甲醛的还原电位越负<sup>[7]</sup>,反应速度将显著加快。但是如果 pH 高于 13,则生成  $\text{Cu}_2\text{O}$  的副反应也会相应加剧,当 pH 低于 12.5 时,反应基本上不进行,所以 pH 应严格控制在 12.5~13 之间。温度过低反应缓慢,但是当温度高于  $62^\circ\text{C}$  时,沉积速度过快,镀铜层将包覆成簇的  $\text{TiB}_2$  颗粒粉末,镀覆不易控制,镀液自行分解将加剧。

在化学镀铜过程中必须采用电磁搅拌和空气搅拌的混合搅拌方式。因为镀液中的铜离子一旦被还原成氧化亚铜,鼓入空气中的  $\text{O}_2$  就会把氧化亚铜氧化成  $\text{Cu}^{2+}$  离子,从而抑制了发生歧化反应所形成的铜粉<sup>[10]</sup>。通过实验计算鼓入的空气量约为每升镀液 50~120 L/h。如果每升镀液的空气供给量低于 50 L/h,就不能供给镀液足够的  $\text{O}_2$ ,因而难以充分抑制歧化反应的发生,而导致铜粉的生成和烧杯壁上沉积大量的铜;如果每升镀液的空气供给量高于 120 L/h,就会使镀覆在  $\text{TiB}_2$  颗粒的镀铜层快速氧化而变为黑色,并使析出的镀铜层再溶解,降低了镀铜层厚度。

## 3 结 论

1)  $\text{TiB}_2$  是一种兼具有金属和陶瓷特性的材料,经粗化、敏化、活化、还原处理后的  $\text{TiB}_2$  颗粒粉末已具备较好的分散性和表面催化活性。

2) 双络合剂体系的选择, pH 和温度的严格控制可使沉积速度显著降低,这样有利于在  $\text{TiB}_2$  颗粒粉

未表面得到镀覆完整的化学镀铜层

3) TiB<sub>2</sub> 颗粒粉末表面经化学镀铜后提高了其和金属基体之间的浸润性,为 TiB<sub>2</sub> 在复合材料中的广泛应用打下了基础

4)空气搅拌的应用能够有效抑制歧化反应的发生,能够为化学镀铜反应提供更加有利的物理和化学环境。

#### 参考文献:

- [1] 刘得宝,崔春翔. 高强度高导电铜基复合材料制备技术回顾与展望 [J]. 天津理工学院学报, 2003, 12(4): 29-30.
- [2] 孙世清,毛磊,刘宗茂,等. 高强高导电铜基复合材料 [J]. 河北科技大学学报, 2000, 21(1): 19.
- [3] 向新,泰岩. TiB<sub>2</sub>及其复合材料的研究进展 [J]. 陶瓷学报, 1999, 20(2): 112.

- [4] 刘业翔,邹忠. 导电陶瓷 TiB<sub>2</sub> 开发与应用的最新进展 [J]. 稀有金属, 1996, 20(6): 438.
- [5] 王贵青,孙加林,陈敬超. 石墨表面化学镀铜研究 [J]. 表面技术, 2003, 32(1): 37-38.
- [6] 关长斌. 人造金刚石表面电镀 Ni-P非晶态合金工艺研究 [J]. 电镀与精饰, 1994, 16(1): 13-15.
- [7] 袁海龙,风仪. 碳纳米管的化学镀铜 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 666-667.
- [8] 风仪,应美芳,王成福. 碳纤维不同分布的碳纤维/铜复合材料的膨胀系数 [J]. 金属学报, 1994, 30(9): B432-B434.
- [9] Caturla F, Molina F, Molina-sabio M. Electroless plating of graphite with copper and nickel [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(12): 4084-4089.
- [10] 王丽丽. 化学镀铜工艺 [J]. 电镀与精饰, 2002, 24(2): 42-43.

## 集主流、权威、影响力于一体 《新材料产业》专注服务材料企业家

《新材料产业》是北京新材料发展中心主办的国内第一份以新材料为主题,面向材料领域企业家的综合性杂志。

#### 栏目介绍

**观点:** 业界权威或业内有影响力人士对热点问题或某一事件、现象等的个人看法。

**关注:** 深入报道业内外重大事件对材料产业及企业产生的重要影响及意义,以焦点、权威、有影响为特色,是《新材料产业》着力打造的精品栏目,许多策划报道在业界引起了巨大的反响。

**透视:** 从产业经济的角度论述某一产品或某一行业的最新进展、产业格局、市场竞争、应用及发展趋势、投融资分析等。栏目在内容上深入、透彻、视角广阔,为材料企业提供更多的下游市场变化分析,同时特意邀请有影响力的企业家作为撰稿人,使这一栏目成为一泓有激情有价值的活水。

**前沿:** 从技术经济的角度论述具有产业化前景的技术或工艺装备的最新进展、存在的问题、未来发展方向及前景。

**企业:** 客观、公正、深入报道有影响或有代表性的企业的最新动态、成功之道,起到对其他企业有分析借鉴的作用,已成为对企业有影响的一个栏目。

**管理:** 介绍最新的管理理论,研究企业管理中出现的新问题、新实践;解剖、分析企业管理的具体案例,对工业企业经营中的现实问题进行深入分析。

**资讯:** 及时报道重点关注领域的国内外企业、市场、产品、研究等方面的动态,信息量大,及时、准确,是企业及时了解政策、感知竞争动态、发布信息的捷径。

本杂志为月刊,每月5日出刊全国发行,全年订价216元,挂号优惠订价240元/年。邮发代号:2-623

地址:北京市海淀区学院路30号方兴大厦5层 邮编:100083 传真:010-62333998

## 快速订阅

1. 直接拨打电话: 010-62328870
2. 发送电子邮件: cxmsky\_11@163.com
3. 登陆网站: www.materials.net.cn
4. 银行汇款: 开户名: 北京新材料发展中心  
开户行: 北京银行双秀支行  
行号: 75000  
帐号: 03799001201090229-63

## 自选增值服务项目

- A. 指定赠送杂志3本
- B. 精美记事本1个
- C. 加200元成为杂志网站会员
- D. 电子版行业报告1份
- E. 免费信息查询

咨询电话: 010-82376029