

# 碳纤维表面镀铜的镀液稳定性

高嵩<sup>1,2</sup>, 姚广春<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳化工学院 应用化学系, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 针对碳纤维具有疏水性难以在其表面上直接镀铜的特点, 研究了碳纤维的表面改性处理, 研究了影响化学镀铜溶液稳定性的因素. 结果表明: 采用高温灼烧除胶和过硫酸铵氧化, 较好地改善了碳纤维的疏水性, 提高了碳纤维表面的粗糙度; 同时采用双络合体系, 加入适量的 2, 2'-联吡啶、亚铁氰化钾, 提高了镀液稳定性, 碳纤维表面镀层光亮、均匀、致密, 具有较好的结合力.

**关键词:** 碳纤维; 表面改性; 化学镀; 稳定性

**中图分类号:** TQ 153.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1671-6620(2005)04-0317-04

## Stability of electroless plating solution for Cu plating on carbon fiber

GAO Song<sup>1,2</sup>, YAO Guang-chun<sup>1</sup>

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** It is hard to deposit copper on carbon fibers directly because of the fibers' hydrophobicity. In this study, surface treatment methods and influencing factors during electroless plating process are discussed. Scanning electron microscopy (SEM) observations of the fibers before and after oxidation in air at high temperature and oxygenation in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  show that the roughness of the surface is greatly improved. The hydrophobicity of the fibers is also improved a lot. Electroless plating solution is of better stability when both potassium ferrocyanide and 2, 2'-dipyridyl are taken as double complexing agents. Copper coating formed on carbon fiber is bright, uniform, dense and of good adhesion to the fiber.

**Key words:** carbon fibre; surface modification; electroless plating; stability

碳纤维由于具有高的比强度、比弹性模量、耐高温等优良性能, 越来越受到世人的重视. 特别由于近年来生产工艺的改善, 大大降低了其生产成本, 使之成为复合材料中主要的增强材料<sup>[1-3]</sup>, 但在与金属基体复合时, 碳纤维与金属熔体湿润不良, 为了改善碳纤维与基体的润湿性, 提高界面结合力, 需要对碳纤维表面进行金属化处理.

碳纤维表面金属化常用的方法有气相沉积、电镀和化学镀等, 而化学镀<sup>[4-10]</sup>是一种简单易行的改善碳纤维表面特性的方法. 本文采用辽宁安科活性碳纤维应用技术开发公司生成的 PAN 碳纤维(每束 12 000 根, 每根直径约为 7  $\mu\text{m}$ ), 用化学

镀铜的方法对其进行表面金属化.

在对碳纤维进行表面金属化(镀铜)之前, 必须对其表面进行预处理. 目前关于这方面的报道不多, 并且都是以  $\text{PdCl}_2$  为活化剂; 本文以  $\text{AgNO}_3$  替代  $\text{PdCl}_2$ , 不仅降低了成本, 而且同样取得了良好的镀铜效果.

近几十年, 关于化学镀铜的报道很多, 但主要集中在塑料、印制电路板和孔金属化方面的应用<sup>[6,8,9]</sup>, 而针对碳纤维镀铜方面的应用较少<sup>[10,11]</sup>. 本文系统地研究了影响化学镀铜溶液稳定性的因素, 以便找到一个更适合于碳纤维的化学镀铜方法.

# 1 试验方法

## 1.1 碳纤维表面改性前处理试验

### 1.1.1 去胶

本文采用空气灼烧方法去胶,将碳纤维束放入马福炉内在不同温度下灼烧.

### 1.1.2 粗化

粗化就是使碳纤维表面呈现微观的粗糙,使碳纤维表面由疏水性变为亲水性,增强镀层与基体的结合力. 试验选取硝酸、重铬酸钾、双氧水和过硫酸铵为粗化液.

## 1.2 碳纤维表面化学镀铜镀液稳定性试验

镀液稳定性一般指镀液放置到自然分解的时间长短. 为了缩短试验时间,采用高 pH 值、40℃、加大装载量连续化学镀,直至发生自然分解,即镀液中看到红色铜粉生成和氢气激烈产生所需时间.

本文以甲醛为还原剂, EDTA, 酒石酸钾钠 (NaKTART) 为双络合剂, 采用单因素试验法对镀液中  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、甲醛、EDTA、酒石酸钾钠、NaOH、2,2'-联吡啶、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  的含量和温度等因素进行了试验, 研究化学镀铜配方和工艺条件.

# 2 结果与讨论

## 2.1 碳纤维的表面处理研究

### 2.1.1 碳纤维表面去胶

将不同温度下和不同时间的灼烧结果列于表 1、表 2 中.

表 1 失重率与灼烧温度的关系  
Table 1 Relation between burning temperature and weight loss rate

温度/℃	灼烧前/mg	灼烧后/mg	失重率/%
360	0.1481	0.1480	0.0
380	0.1425	0.1418	0.49
400	0.1451	0.1410	2.83
420	0.1420	0.1278	10.00
460	0.1478	0.1234	16.50
480	0.1411	0.1011	28.35

由表 1 可知: 当灼烧温度低于 400℃ 时失重率很小, 胶膜没有被灼烧掉. 随着灼烧温度的升高, 碳纤维失重率增大. 由表 2 可知: 固定灼烧温度不变, 随着灼烧时间的增加, 碳纤维失重率增大. 本试验选定在 400℃ 下灼烧 30 min 为宜.

表 2 400℃ 下灼烧失重率与时间的关系  
Table 2 Relation between burning weight loss rate and time at 400℃

时间/min	灼烧前/mg	灼烧后/mg	失重率/%
10	0.1401	0.1364	2.64
20	0.1430	0.1391	2.73
30	0.1465	0.1421	3.00
40	0.1487	0.1442	3.03
60	0.1452	0.1404	3.10

### 2.1.2 碳纤维表面的形貌

过硫酸铵,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  等强氧化性溶液都能达到粗化的效果, 但以过硫酸铵用时最短、最稳定. SEM 分析发现过硫酸铵为粗化液处理后的碳纤维表面有沟槽和微孔形成 (图 2), 而未处理过的碳纤维表面显得很光滑 (图 1). 化学镀铜后的碳纤维镀层光滑、致密 (图 3).



图 1 未处理过的碳纤维表面 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of untreated carbon fiber

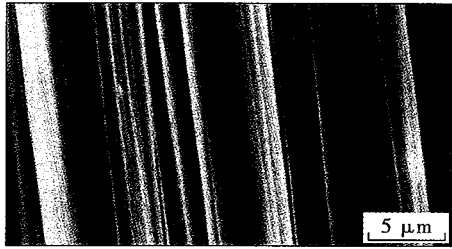


图 2 经氧化处理的碳纤维表面 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of oxidized carbon fiber

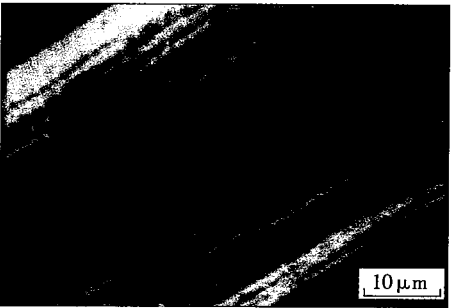


图 3 化学镀铜碳纤维 SEM 照片  
Fig. 3 SEM photograph of electroless copper plated carbon fiber

## 2.2 化学镀液稳定性研究

### 2.2.1 温度对镀液稳定性的影响

试验结果如图4所示,镀液稳定性基本与温度呈线性关系,温度升高,可大大提高沉积速度,但镀液稳定性将直线下降,综合考虑,将温度确定在25~35℃为宜。

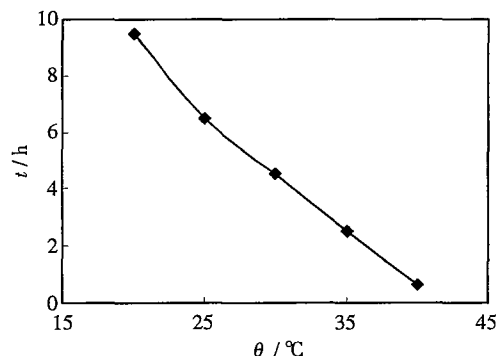


图4 温度对稳定性的影响

Fig. 4 Effect of temperature on stability

### 2.2.2 氢氧化钠、甲醛和硫酸铜用量对镀液稳定性的影响

如图5所示,随着NaOH用量的增加,溶液的稳定性下降很快,特别当NaOH用量超过25 g/L时镀液分解速度更快,这是因为溶液的副反应加快,即:

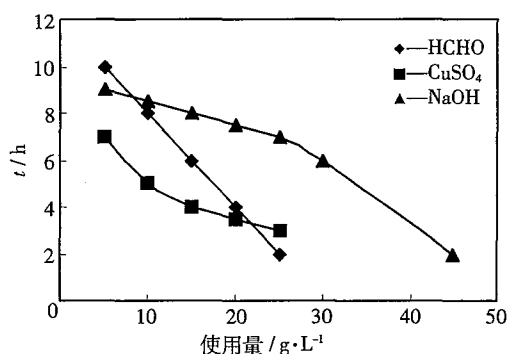
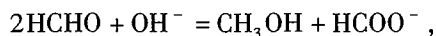
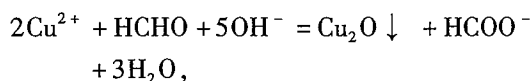


图5 氢氧化钠、甲醛和硫酸铜用量对稳定性的影响

Fig. 5 Effect of quantity of NaOH, HCHO and CuSO<sub>4</sub> on stability

致使镀液分解速度加快.但随着NaOH用量的增加,镀速明显加快,两者兼顾,NaOH的加入量为15~20 g/L为宜;由图5还可知,随着甲醛、硫酸铜含量的增加,镀液稳定性下降.甲醛、硫酸

铜含量较低时,虽然镀液稳定性高,但镀速低,若含量高时,副反应加剧,因此甲醛、硫酸铜含量应分别控制在15 ml/L和15 g/L左右。

### 2.2.3 络合剂用量对镀液稳定性的影响

结果如图6所示,随着EDTA, NaKTART含量的增加,镀液稳定性提高,但镀速下降,由于EDTA比NaKTART有更强络合Cu<sup>2+</sup>的能力,因此EDTA的用量比NaKTART对镀液稳定性的影响更大,考虑对镀速的影响,选取EDTA用量为25 g/L, NaKTART用量为20 g/L。

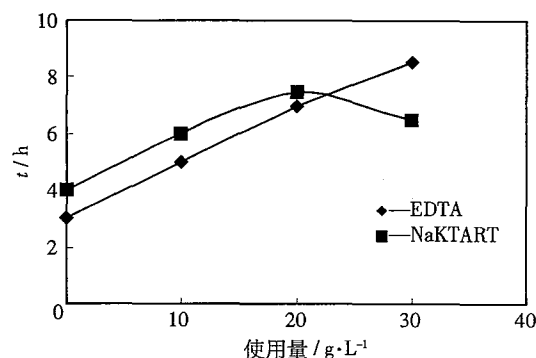


图6 络合剂用量对稳定性的影响

Fig. 6 Effect of quantity of complexing agent on stability

### 2.2.4 稳定剂用量对镀液稳定性的影响

我们试验了I<sup>-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>、2-巯基苯并噻唑(MBT)、2,2'-联吡啶和聚乙烯醇等不同稳定剂对镀液稳定性的影响,试验发现,I<sup>-</sup>、2-巯基苯并噻唑(MBT)和聚乙烯醇对镀液的稳定性影响不大,2,2'-联吡啶与亚铁氰化钾联合使用作用明显,使用联合稳定剂不仅能稳定镀液而且还使铜镀层光亮和致密.结果如图7所示,随着稳定剂的增加,镀液的稳定性明显提高,且2,2'-联吡啶的稳定作用比亚铁氰化钾大,故试验中2,2'-

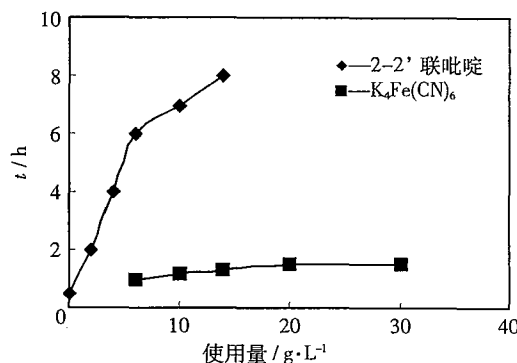


图7 稳定剂用量对稳定性的影响

Fig. 7 Effect of quantity of stable agent on stability

联吡啶与亚铁氰化钾用量分别为 6 mg/L 和 20 mg/L.

### 3 结 论

(1) 将碳纤维于 400 °C 下灼烧 30 min 较好地除掉碳纤维表面的胶膜, 过硫酸铵氧化大大提高了碳纤维表面的粗糙度, 并取得了良好的镀铜效果.

(2) 温度和甲醛用量对化学镀液的稳定性影响明显; 稳定剂 2, 2'-联吡啶与亚铁氰化钾的加入大大提高了镀液的稳定性.

(3) 通过实验确定了适宜碳纤维化学镀铜的工艺条件:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  15 g/L, EDTA 25 g/L, NaKTART 20 g/L, NaOH 16 g/L, HCHO 15 ml/L, 2, 2'-联吡啶 6 mg/L,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  20 mg/L.

#### 参考文献:

- [1] 吴利英, 高建军, 靳武刚. 金属基复合材料的发展及应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(10): 32-35.
- [2] JU C P, Chen K I, Lin J H. Process, microstructure and prop-

erties of squeeze-cast short-carbon-fibre reinforced aluminium-matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5127-34.

- [3] Victor C Li, Karthikeyan Hobla. Effect of fiber cement composites[J]. Composite Engineering, 1994, 4(9): 947-964.
- [4] Milan Paunovic. Properties and structure of electroless copper[J]. Plating and Surface Finishing, 1985, 75(2): 52-54.
- [5] Wei-Tsutseng. Electroless deposition of Cu thin films with  $\text{CuCl}_2 - \text{HNO}_3$  based chemistry[J]. Electrochem Soc, 2001, 148(5): C327-338.
- [6] Honama H, Kobayashi. Electroless copper deposition presence using glyoxylic acid as a reducing agent[J]. Electrochem Soc, 1994, 141(3): 730-733.
- [7] 何为, 唐先忠, 迟兰州. 碳纤维表面化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(1): 8-11.
- [8] Francis J Nuzzi. Accelerating the rate of electroless copper plating[J]. Plating and Surface Finishing, 1998, 73(1): 52-54.
- [9] Zhong L P, Zhao Z Q, Huang F C. Deposition rate and stability of electroless Cu plating solution[J]. Cailiao Baohu, 2001, 34(6): 26-27.
- [10] 庾新林, 王伯羲. 碳纤维表面镀铜的研究[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 642-645.
- [11] 王济国. 碳纤维表面的化学镀铜[J]. 新型碳材料, 1996, 11(4): 44-48.