

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.002

化学镀铜溶液中稳定剂的研究

孔德龙¹, 谢金平², 范小玲², 肖宁¹, 黎德育¹, 李宁¹,

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 广东致卓精密金属科技有限公司, 广东 佛山 528247)

摘要: 对四羟丙基乙二胺和 EDTA 双络合剂化学镀铜溶液稳定剂进行研究。用高温大负载施镀实验进行初步筛选, 研究了筛选出的稳定剂对沉积速率、镀液稳定性及镀层的影响。结果表明, 亚硫酸钠和吐温-60 能提高镀液稳定性并能获得较好的镀层。将亚硫酸钠与吐温-60 进行组合, 可提高镀液稳定性, 沉积速率可达 $7.29 \mu\text{m/h}$ 。用线性扫描和交流阻抗的方法对亚硫酸钠和吐温-60 提高镀液稳定性的机理进行研究, 结果表明, 亚硫酸钠主要是与 Cu^+ 形成稳定的配合物, 而吐温-60 则是与 Cu^0 吸附并使其失去催化活性。

关键词: 化学镀铜; 四羟丙基乙二胺; 稳定剂; 沉积速率

中图分类号: TQ153.3 **文献标识码:** A

Researches on Stabilizers in Electroless Copper Plating Bath using Quadrol and EDTA as Complexing Agent

KONG De-long¹, XIE Jin-ping², FAN Xiao-ling², XIAO Ning¹, LI De-yu¹, LI Ning¹

(1. School of Chemical Engineering & Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Sur-Precision Metal Technology Co., Ltd, Foshan 528247, China)

Abstract: In the paper, stabilizers in electroless copper plating bath using Quadrol and EDTA as complexing agent were systematically investigated. Preliminary screening of stabilizer was conducted by plating experiments at high temperature and large loadage. Effects of the selected stabilizers on deposition rate, bath stability and coating performance were characterized. The results showed that tween-60 and sodium sulfite could improve the bath stability and was of benefit to obtaining better coatings. The combination of tween-60 and sodium sulfite could improve the bath stability significantly and the deposition rate could reach to $7.29 \mu\text{m/h}$. Linear sweep voltammetry (LSV) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to study the mechanism of sodium sulfite and tween-60 for improving the stability of the plating bath. And the results indicated that sodium sulfite could complex with Cu^+ whereas tween-60 could adsorb onto the Cu^0 and consequently made it lost catalytic activity.

Keywords: electroless copper plating; Quadrol; stabilizer; deposition rate

引 言

金属铜具有很好的导电、导热和延展性, 由于化学镀与电镀相比具有设备简单, 镀层均匀, 不受

基体导电性影响等特点^[1], 因此化学镀铜在非金属材料金属化^[2-3]、复合材料制备^[4]及电磁屏蔽材料^[5-6]的制备中得到了广泛的应用。通常化学镀铜的沉积速率较低, 无法满足化学镀厚铜的要求。

收稿日期: 2013-06-20

修回日期: 2013-09-09

Paunovic^[7]的研究表明,四羟丙基乙二胺与铜离子的配合物解离速率较快,可以获得较高的沉积速率,但是成本较高。郑雅洁等^[8-10]以 EDTA 代替部分四羟丙基乙二胺,对四羟丙基乙二胺和 EDTA 双络合剂化学镀铜进行了研究。为了提高镀液的稳定性,申晓妮等^[11]对以四羟丙基乙二胺和 EDTA 为络合剂的化学镀铜溶液的稳定性进行了研究。然而,实际生产中对镀液稳定性要求较高。本文对以四羟丙基乙二胺和 EDTA 为络合剂的化学镀铜溶液中使用的稳定剂进行研究,以期提高镀液稳定性,从而达到生产要求,并对稳定剂的作用机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用试剂有硫酸铜、四羟丙基乙二胺(BASF)、EDTA、甲醛(37%)、氢氧化钠、硫脲、亚硫酸钠、吐温-60、二巯基苯并噻唑(2-MBT)、2,2-联吡啶、1,10-菲绕啉、硫氰酸钠、亚铁氰化钾和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),0.18 g/L PdCl₂(自配)。基体为环氧树脂板(PCB)。

1.2 前处理及施镀工艺

1.2.1 镀前处理

基体的镀前处理工艺流程为:除油→水洗→预浸→活化→水洗→解胶(加速)→水洗→化学镀铜。各工序的药品及工艺参数为:

1) 除油。IMT-8715 除油液,在 47℃ 下除油 5 min。

2) 预浸。IMT-8730 预浸盐,室温下预浸 1 min。

3) 活化。IMT-8736 活化剂,在 42℃ 下活化 5 min。

4) 解胶。IMT-8746 加速剂,室温下加速 1 min。

1.2.2 施镀工艺

化学镀铜基础镀液组成为:12 g/L 硫酸铜、10 ml/L 甲醛(37%)、10 ml/L 四羟丙基乙二胺、9 g/L EDTA2Na、10 mg/L 联吡啶,pH = 12.5,施镀 θ 为 60℃。

1.3 表征方法

用称量法测镀层沉积速率,其计算公式如下:

$$v = \frac{(m_1 - m_0) \times 10000}{\rho \cdot A \cdot t}$$

式中, v 为沉积速率, $\mu\text{m}/\text{h}$; m_0 和 m_1 分别为试片镀前与镀后的质量,g; ρ 为铜的相对密度,8.9 g/cm³; A 为试样暴露于镀液中的面积,cm²; t 为施镀时间,h。

用氯化钯加速试验测试镀液稳定性:向 50 mL 镀液中加入 15 mL PdCl₂(0.18 g/L), θ 为 60℃,记录镀液分解时间。

采用 CHI-760 D 电化学工作站进行电化学测试,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,用线性扫描法在铂电极表面沉积一层完整的铜层后作为工作电极,沉积过程中溶液为不含甲醛的基础镀铜液,扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为 -0.4 ~ 1.4 V,扫描次数为 2 次。进行交流阻抗测试时,初始电位为开路电位,频率范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz,幅值为 5 mV。

采用 JSM-6510/X-Act 型扫描电子显微镜对镀层的微观形貌进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 化学镀铜稳定剂的初步筛选

由于不同稳定剂的用量范围不同,因此在筛选时根据文献的相关报道,选取各添加剂的适宜用量,结果如表 1 所示。首先在基础镀液中加入添加剂,通过高温大负载(2.7 dm²/L)下的施镀实验对稳定剂进行初步筛选,施镀 t 为 30 min,如果镀液在施镀过程中不分解,则认为该添加剂能起到稳定镀液的作用,初步筛选的结果如表 1 所示。

表 1 添加剂的筛选结果

名称	ρ (添加剂)/(mg · L ⁻¹)	镀液状态
1,10-菲绕啉	10	1 min 分解
硫脲	5	不分解
NaSCN	10	5 min 分解
亚铁氰化钾	80	16 min 分解
CTAB	10	5 min 分解
吐温-60	30	不分解
2-MBT	1	不分解
亚硫酸钠	5	不分解

从表 1 中可以看出,硫脲、亚硫酸钠、吐温-60 和 2-MBT 均能在施镀过程中维持镀液 30 min 不分解,说明这四种添加剂有利于提高镀液的稳定性。

2.2 添加剂对沉积速率和镀液稳定性的影响

对初选出的四种添加剂进行沉积速率和稳定性的影响研究。

2.2.1 硫脲对沉积速率和稳定性的影响

硫脲对化学镀铜沉积速率和镀液稳定性的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,硫脲质量浓度小于 7 mg/L 时,质量浓度变化对沉积速率的影响较小;硫脲质量浓度大于 7 mg/L 后,沉积速率随硫脲质量浓度增加明显下降,在硫脲质量浓度为 10 mg/L 时, v 仅为 1.42 $\mu\text{m}/\text{h}$, 远远低于 7 mg/L 时的 7.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。镀液分解时间随硫脲质量浓度提高而延长,说明硫脲质量浓度提高,镀液稳定性越好,综合硫脲对沉积速率的影响,确定硫脲的质量浓度为 7 mg/L 适宜。

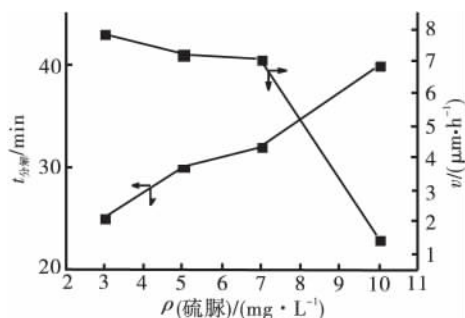


图 1 ρ (硫脲)对稳定性和沉积速率的影响

2.2.2 2-MBT 对沉积速率和稳定性的影响

2-MBT 对化学镀铜沉积速率和镀液稳定性的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着 2-MBT 质量浓度增加,沉积速率呈增长趋势,沉积速率可以达到 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上,因此可以推断 2-MBT 还具有加速作用。但是在 2-MBT 质量浓度小于 7 mg/L 时,氯化钾加速试验中镀液分解时间很短,而 ρ (2-MBT) 大于 3 mg/L 时,施镀过程中会伴随有黄色粉末出现,可能为硫化物,这些物质在镀层中夹杂,则会引起镀层性能下降,因此认为 2-MBT 不适宜作为高稳定性镀液的添加剂。

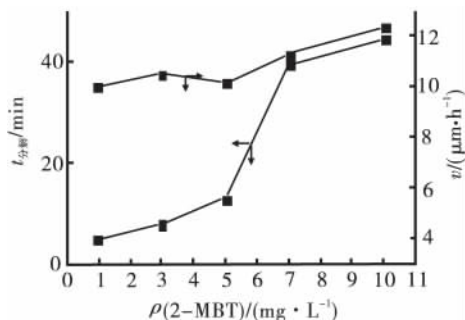


图 2 ρ (2-MBT)对稳定性和沉积速率的影响

2.2.3 吐温-60 对沉积速率和稳定性的影响

吐温-60 对化学镀铜沉积速率和镀液稳定性的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着吐温-60 质量浓度提高,沉积速率下降,但吐温-60 质量浓度对沉积速率的影响不大,在吐温-60 质量浓度为 60 mg/L 时,仍可获得较快的沉积速率(6.47 $\mu\text{m}/\text{h}$)。加入吐温-60 后能显著提高镀液的稳定性,随着吐温-60 质量浓度增加,镀液稳定性明显提高,即使在 30 mg/L 时,氯化钾加速试验中镀液分解 t 也可以达到 40 min。但是以吐温-60 为稳定剂时镀层表面有铜颗粒吸附,镀层发暗,而且吐温质量浓度越高,该现象越严重,因此结合吐温-60 对镀液稳定性和沉积速率的影响,确定吐温-60 的质量浓度为 40 ~ 50 mg/L。

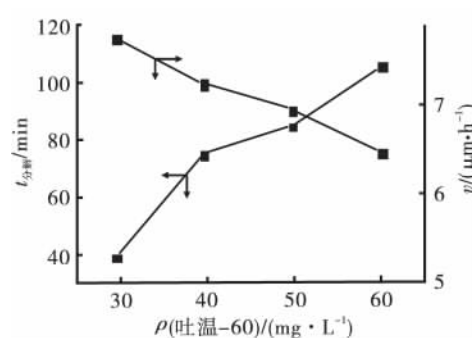


图 3 ρ (吐温-60)对稳定性和沉积速率的影响

2.2.4 亚硫酸钠对沉积速率和稳定性的影响

亚硫酸钠对化学镀铜沉积速率和镀液稳定性的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着亚硫酸钠质量浓度增加,镀液的分解时间明显延长,亚硫酸钠质量浓度大于 7 mg/L 后,镀液分解 t 达到 1 h 以上,说明亚硫酸钠的加入,可以有效地提高镀液的稳定性,但随着亚硫酸钠质量浓度增加,镀液沉积速率下降,因此综合考虑镀液稳定性与沉积速率,确定亚硫酸钠的质量浓度为 5 mg/L。

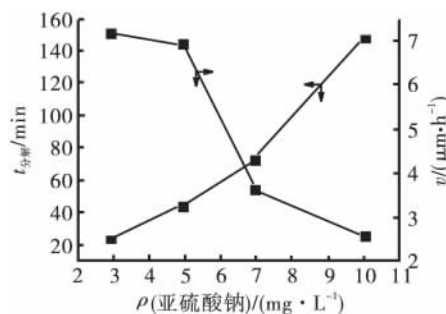


图 4 ρ (亚硫酸钠)对沉积速率和稳定性的影响

同时,在基础镀液中分别按适宜的质量浓度加入稳定剂,进行了稳定剂对化学镀铜层的影响研究,化学镀铜表面形貌照片如图5所示。

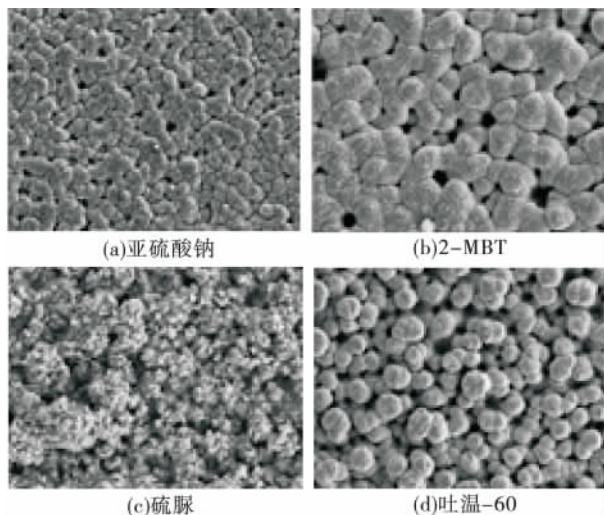


图5 镀铜层的表面形貌(1000×)

从图5中可以看出,以硫脲为稳定剂时得到的化学镀铜层较差,表面多为细碎花状物质,这可能是镀液分解的产物在镀层夹杂引起的,而以2-MBT、吐温-60和亚硫酸钠为稳定剂得到的镀层表面颗粒均匀细致,排列紧密。加入三种稳定剂得到的镀层颗粒大小的顺序,亚硫酸钠 < 吐温-60 < 2-MBT; 镀层颗粒紧凑程度的顺序,亚硫酸钠 > 2-MBT > 吐温-60。

由于2-MBT不利于得到高稳定的镀液,硫脲形成的镀层有杂质的夹杂,而亚硫酸钠和吐温-60有利于提高稳定性,并保持较高的沉积速率,同时镀层较好,因此对亚硫酸钠和吐温-60进行复配,组成复合稳定剂,以期进一步提高镀液的稳定性,复配后的添加剂进行化学镀铜,结果如表2所示。

表2 亚硫酸钠与吐温-60复配对镀层的影响

$\rho(\text{添加剂}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		t / min	$v / (\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	镀层外观
亚硫酸钠	吐温-60			
3	10	32	6.98	光亮, 平整
3	20	33	7.17	光亮, 平整
3	30	45	6.68	起皮
5	10	45	6.77	光亮, 平整
5	20	74	7.29	光亮, 平整
5	30	78	6.90	起皮

从表2中可以看出,当5 mg/L亚硫酸钠和20 mg/L吐温-60进行复配时,镀液稳定性和沉积速率都较好,同时镀层外观光亮、平整,无起皮。与商

品化镀液的分解时间(65 min)和沉积速率($5.9 \mu\text{m}/\text{h}$)相比,两者均有提高。

2.3 添加剂机理的研究

用线性扫描(LSV)和交流阻抗(EIS)的方法对稳定剂的作用机理进行研究。

图6为亚硫酸钠质量浓度对化学镀铜沉积速率的影响。由图6可以看出,当化学镀铜溶液中未加入亚硫酸钠时,铜的沉积峰在 -1.2 V 左右^[8],加入亚硫酸钠后在 -0.95 V 左右出现还原峰而 -1.2 V 处的还原峰消失。镀液中发生还原反应的可能为 Cu^{2+} 或 Cu^+ 的络合物,由于镀液中络合剂四羟丙基乙二胺与 Cu^{2+} 的络合物稳定常数较大($\lg K \text{ CuT}(\text{OH})_2 = 26.9$, $\lg K \text{ CuT}_2(\text{OH})_2 = 29.1$),因此认为在 -0.95 V 处为亚硫酸钠与 Cu^{2+} 络合物的放电过程的可能性很小,而应为亚硫酸钠与 Cu^+ 络合物的还原。

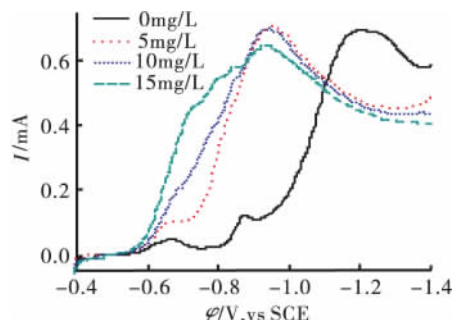


图6 $\rho(\text{亚硫酸钠})$ 对铜沉积过程的影响

图7为基础镀液中加入亚硫酸钠的Nyquist图。

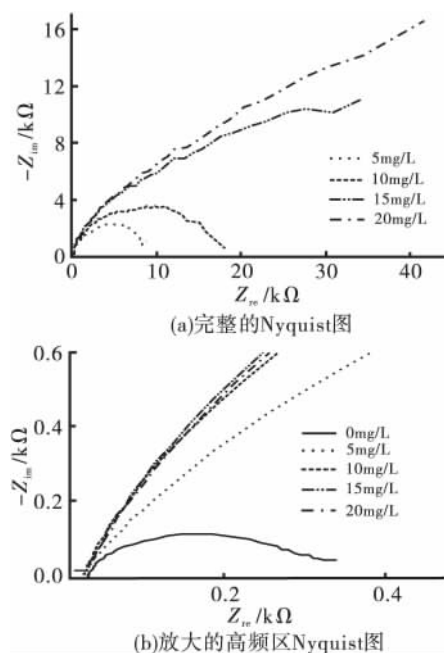


图7 基础镀液中加入亚硫酸钠后的Nyquist图

从图 7 中可以看出,随着亚硫酸钠质量浓度升高,高频段半圆半径增大,反应的阻力增大,低频段在亚硫酸钠质量浓度大于 10 mg/L 后呈现出扩散控制的特性,这与亚硫酸钠和 Cu^+ 络合,减少电极表面的反应物的质量浓度有关。而镀液稳定性正是由于亚硫酸钠与 Cu^+ 的络合作用而得到提高。

图 8 为吐温-60 质量浓度对化学镀铜沉积过程的影响。

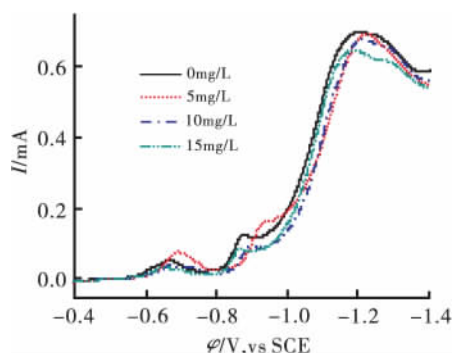


图 8 ρ (吐温-60) 对铜沉积过程的影响

从图 8 中可以看出,化学镀铜溶液中加入吐温-60 后铜的沉积电位几乎不发生变化,因此推测吐温-60 与镀液中的 Cu^+ 没有络合作用或络合作用很弱。根据文献报道^[11],聚乙二醇可以吸附在铜粒子表面使其钝化,由于吐温-60 含有与聚乙二醇相似的官能团,相对分子质量较大,因此认为吐温-60 的稳定作用主要是对 Cu^0 吸附并使其失去催化活性。在实验中发现,化学镀铜溶液分解时并不是在镀槽壁上形成“铜镜”,而是在镀槽底部形成散落的铜粉末,进一步验证了吐温-60 降低 Cu^0 催化活性的推测。

3 结 论

对四羟丙基乙二胺和 EDTA 双络合剂化学镀铜溶液稳定剂进行了研究,主要结论如下。

1) 通过对稳定剂进行筛选,得到了硫脲、2-MBT、吐温-60 和亚硫酸钠四种添加剂,能提高镀液稳定性。

2) 采用硫脲、2-MBT、吐温-60 和亚硫酸钠对化学镀铜沉积速率、镀液稳定性及镀层的影响进行研究,认为亚硫酸钠和吐温-60 可以获得较高的沉积

速率和稳定性,亚硫酸钠和吐温-60 组合后复合的稳定剂,能显著提高镀液稳定性,沉积速率可以达到 7.29 $\mu\text{m/h}$ 。

3) 对亚硫酸钠和吐温-60 提高镀液稳定性的作用机理进行研究,表明亚硫酸钠主要与 Cu^+ 络合,形成稳定的配合物,而吐温-60 则是吸附在 Cu^0 表面并使其失去催化活性。

参考文献

- [1] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1.
- [2] 朱焱,孔小雁,江茜,等. 表面活性剂在陶瓷化学镀铜工艺中的作用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25 (1): 76-82.
- [3] 宋秀峰,傅仁利,何洪,等. 氧化铝陶瓷基板化学镀铜金属化及镀层结构 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26 (2): 40-42.
- [4] 张振忠,赵芳霞,丘泰. 钨粉表面化学镀铜研究 [J]. 铸造技术, 2006, 27 (11): 1241-1244.
- [5] Sun L, Li J, Wang L. Electromagnetic interference shielding material from electroless copper plating on birch veneer [J]. Wood Science and Technology, 2012, 46 (6): 1061-1071.
- [6] Deepa J P, Resmi V G, Rajan T P D, et al. Studies on the effect of processing parameters on electroless coating of copper on boron carbide particles [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2011, 64 (1-2): 47-51.
- [7] Paunovic M. Ligand Effects in Electroless Copper Deposition [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124 (3): 349-354.
- [8] 邹伟红. 快速化学镀铜工艺及机理研究 [D]. 湖南: 中南大学冶金物理化学, 2005: 41-49.
- [9] 郑雅杰, 邹伟红, 易丹青, 等. 四羟丙基乙二胺和 EDTA·2Na 盐化学镀铜体系研究 [J]. 材料保护, 2006, 39 (2): 20-24.
- [10] 邹伟红, 郑雅杰. THPED 化学镀铜溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的存在形式与阴极还原 [J]. 电镀与涂饰, 2010, (02): 30-32.
- [11] 申晓妮, 赵冬梅, 任凤章, 等. 添加剂对四羟丙基乙二胺 (THPED) 化学镀厚铜的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, (05): 362-366.