

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.04.004

微晶与粗晶磷铜球阳极组织结构及电化学溶解性能比较研究

毛海娜*, 张清龙, 赵一杭, 白辰兴, 郭永年, 王贵平, 柳建东, 雷顺玲, 王云香

(金昌镍都矿山实业有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 酸性镀铜工艺在印刷电路板制造领域有着广泛的应用。磷铜阳极是酸性镀铜的重要原料, 其成分和组织结构对镀铜溶液和镀铜层的质量与性能有着显著的影响。本文选取了两种商用的磷铜球, 利用光学显微镜、电子背散射衍射(EBSD)、X射线衍射、波谱仪等对其成分和组织结构进行详细分析, 并利用电化学方法研究了两种磷铜球在典型酸性镀铜溶液中的电化学溶解行为。研究表明, 微晶磷铜球相比于粗晶磷铜球, 晶粒尺寸要小一个数量级, 且具有更加均匀细密的磷元素分布状态。在阳极极化和恒电流极化状态下, 微晶磷铜球的溶解活性均要更高。而在不受极化影响的自溶解状态下, 其溶解趋势和溶解速率均更低, 有利于镀液成分的稳定。

关键词: 微晶磷铜球; 粗晶磷铜球; 电镀阳极; 印刷电路板; 溶解性能

中图分类号: TG172.8

文献标识码: A

Comparative study on microstructure and electrochemical dissolution properties of microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus sphere anodes

Mao Haina*, Zhang Qinglong, Zhao Yihang, Bai Chenxing, Guo Yongnian, Wang Guiping, Liu Jiandong, Lei Shunling, Wang Yunxiang
(Jinchang Niedu Mining Industry Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: Acid copper plating process has been widely used in the field of printed circuit board manufacturing. Copper-phosphorus anode is an important raw material for acidic copper plating. Its composition and structure have a significant effect on the quality and performance of copper plating solution and copper plating layer. In this paper, two kinds of commercial copper-phosphorus spheres were selected, and their composition and structure were analyzed in detail by optical microscope, electron backscatter diffraction (EBSD), X-ray diffraction and spectrometer. The electrochemical dissolution behavior of two kinds of phosphorus copper spheres in typical acidic copper plating solution was studied by electrochemical means. The results show that the grain size of microcrystalline phosphorus copper ball is one order of magnitude smaller than that of macrocrystalline copper-phosphorus ball, and it has a more uniform and fine distribution of phosphorus. In the anodic polarization state and the constant current polarization state, the dissolution activity of the microcrystalline phosphorus copper ball is higher. In the

收稿日期: 2024-08-02 修回日期: 2024-11-07

通信作者: 毛海娜(1985—), 女, 本科, 高级工程师, email: 282610095@qq.com

引用信息: 毛海娜, 张清龙, 赵一杭, 等. 微晶与粗晶磷铜球阳极组织结构及电化学溶解性能比较研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 20-25.

Mao Haina, Zhang Qinglong, Zhao Yihang, et al. Comparative study on microstructure and electrochemical dissolution properties of microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus sphere anodes[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 20-25.

self-dissolution state that is not affected by polarization, the dissolution trend and dissolution rate are lower, which is conducive to the stability of the bath composition.

Keywords: microcrystalline copper-phosphorus ball; macrocrystalline copper-phosphorus ball; electroplating anode; printed circuit board; solubility

在PCB(Printed Circuit Board, 印刷电路板)制造领域,铜扮演着至关重要的角色。作为导电材料,高纯度的电解铜被广泛应用于PCB的制造过程中^[1-4],特别是在制作导电路层。通过精细的蚀刻工艺,可以形成复杂的电路图案,铜在这些电路图案负责电子组件之间的电信号和电力传输。此外,铜还被沉积于PCB上的通孔和焊盘,它们是实现多层PCB板间互联和元件焊接的关键部分^[5,6]。铜的优良导电性、可加工性和相对较低的成本效益使其成为PCB制造业中不可或缺的基础材料。PCB行业中一般使用酸性镀铜工艺,铜以二价铜离子的形式存在于镀液中^[7,8]。

酸性镀铜一般必须使用磷铜材料作为阳极^[9-11]。因为纯铜在酸性镀液中的溶解十分迅速,即具有很高的阳极电流效率,容易造成镀液中铜离子浓度的快速升高。并且,阳极的快速溶解还容易在电极附近形成大量的铜粉。这些铜粉扩散到阴极表面发生吸附,夹杂于镀层中使其变得十分粗糙^[12,13]。此外,纯铜阳极溶解时形成较多的一价铜离子,而酸性镀铜溶解中需要铜以二价铜离子的形式存在。采用磷铜作为阳极则能很好的解决上述问题。但其成分和组织结构上的变化同样会对电镀铜的质量产生显著的影响,包括磷含量、磷分布、晶粒大小等^[14,15]。目前,各磷铜阳极生产企业在生产工艺上存在差别,这造成产品在成分和结构上存在明显的差异,这必然对其电镀工艺性能产生影响。由此,本文选择商业化的微晶磷铜阳极和粗晶磷铜阳极,通过X射线衍射、电子背散射衍射、金相观察和电化学测试等手段,比较它们在组织结构和电化学溶解性能上的差异,为PCB酸性镀铜生产的阳极材料选择和工艺控制提供参考。

1 实验

本文选择商业化的微晶磷铜球和粗晶磷铜球进行对比。利用线切割切制观察试样截面,经200#~2000#砂纸打磨,然后用1.5 μm的金刚石抛光膏进行抛光。在金相观察前,使用配比为5 g FeCl₃、15 mL盐酸和100 mL去离子水的铜合金专用腐蚀液进行化学腐蚀,处理时间控制在30秒。用于EBSD观察的

样品,需要在经过机械磨抛后于磷酸和铬酐混合溶液中进行电解抛光^[16],电压15 V,温度70 °C,时间2 min。X射线衍射测试在D8ADVANCE-A25型衍射仪上进行,扫描角度为20°~80°,扫描速度为5°/min。磷铜阳极中磷元素分布使用电子探针配备的波谱仪进元素面分布检测。

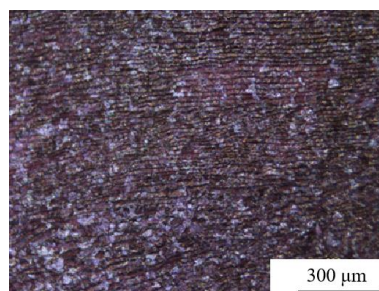
采用电化学方法对其溶解性能进行分析。电化学测试采用三电极系统。其中磷铜球材料为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片电极为对电极。开路电位测试时间为1 800 s。阳极极化从开路电位向正电位方向扫描2.5 V,扫描速度为5 mV/s。恒电位极化测试的极化电流密度分别选取0.5、1.5和2.5 A/dm²,时间为1 800 s。塔菲尔测试从相对于开路电位负2.5 V起始向正电位方向扫描,至比开路电位正2.5 V结束,扫描速度为10 mV/s。

2 结果与讨论

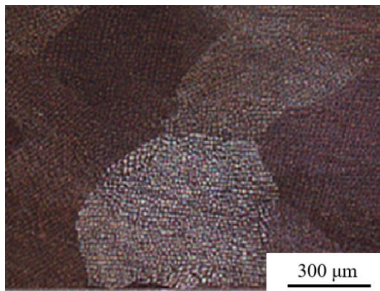
2.1 组织结构与磷分布

图1为两种磷铜球材料的金相组织图像。可以看到两种磷铜球的晶粒均呈现等轴晶形态,但其晶粒尺寸存在明显差异。微晶磷铜球的晶粒十分的细小,在金相显微镜下比较难清楚的分辨其晶粒边界和测量晶粒尺寸的大小。相比之下,粗晶磷铜球的晶粒粗大,晶粒边界清晰可见,其晶粒尺寸大约在500~700 μm左右。

为对两种磷铜球的晶粒尺寸及其晶体取向分布进行更加详细的分析^[17],对其进行EBSD测试分析。图2为两种磷铜球相应区域的电子背散射衍射反极图(IPF)。根据软件对测试区域内晶粒的统计,微晶磷铜球的平均晶粒尺寸大约为19 μm。从IPF图



(a) 微晶磷铜球

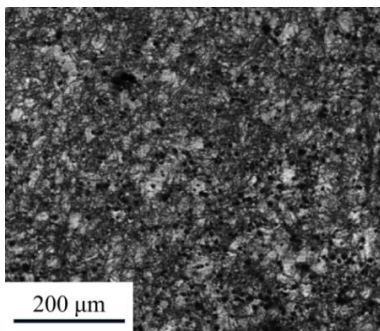


(b) 粗晶磷铜球

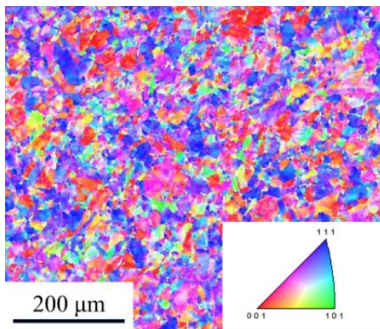
图1 微晶和粗晶磷铜球经化学腐蚀后的显微组织

Fig.1 Microstructure of microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus balls after chemical corrosion

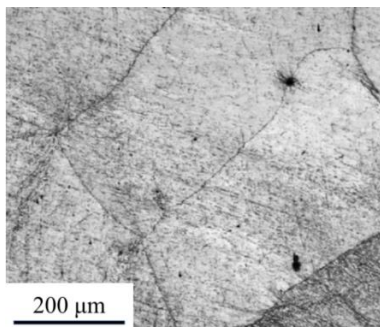
的色彩分布可以看出，其晶粒取向呈现杂乱无章的随机分布。而对于粗晶磷铜球，由于晶粒尺寸较大，视场内呈现的晶粒数量较少，暂且无法确定其晶粒取向分布是否存在择优取向。



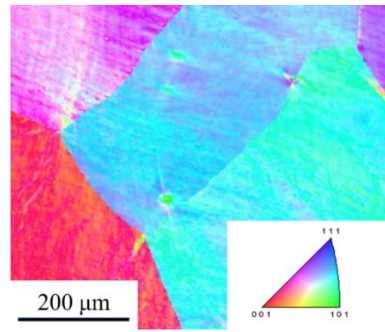
(a) 微晶磷铜球衍射质量图



(b) 微晶磷铜球 IPF 图



(c) 粗晶磷铜球衍射质量图



(d) 粗晶磷铜球 IPF 图

图2 微晶磷铜球和粗晶磷铜球对应区域电子背散射衍射反极图

Fig.2 Electron backscatter diffraction inverse pole figures of microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus ball corresponding regions

为明确粗晶磷铜球的晶粒取向分布状态，对两种磷铜球进行了X射线衍射分析，其衍射图谱进行的对比如图3所示。可以看到，两种磷铜球均呈现属于面心立方结构金属铜的三强峰。并且，其三强峰的相对强度大小与标准粉末衍射卡片基本相符。这表明两种磷铜球的晶粒均呈无规律的随机取向。此外，微晶磷铜球的衍射峰的绝对强度相对粗晶磷铜球较低，这表明微晶磷铜球的组织结构更为细小。值得注意的是，微晶磷铜球的衍射峰相对于标准图谱发生了明显的右移。这表明其晶格常数相对更小，其中存在着明显的晶格畸变。

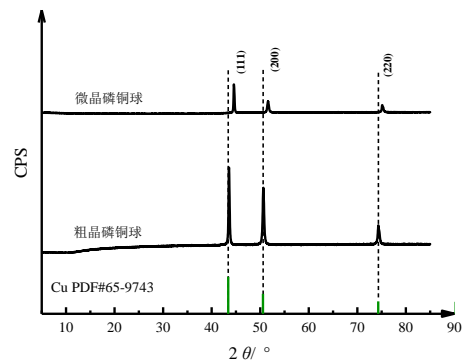


图3 微晶和粗晶磷铜球的 XRD 图谱及铜的标准粉末衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus balls and standard powder diffraction patterns of copper

利用电子探针所配备的波谱仪对两种磷铜球中磷元素的分布状态进行了分析，结果如图4所示。可以看到，微晶磷铜球中磷元素的分布十分的细

密,且呈现一定的条纹结构,且条纹的分布具有比较明显的方向性,在图4(a)的区域中尤为明显。而粗晶磷铜球中磷元素分布呈现较粗的条纹形态,条纹的分布没有明显的方向性,条纹之间存在面积相对较大的贫磷区域。

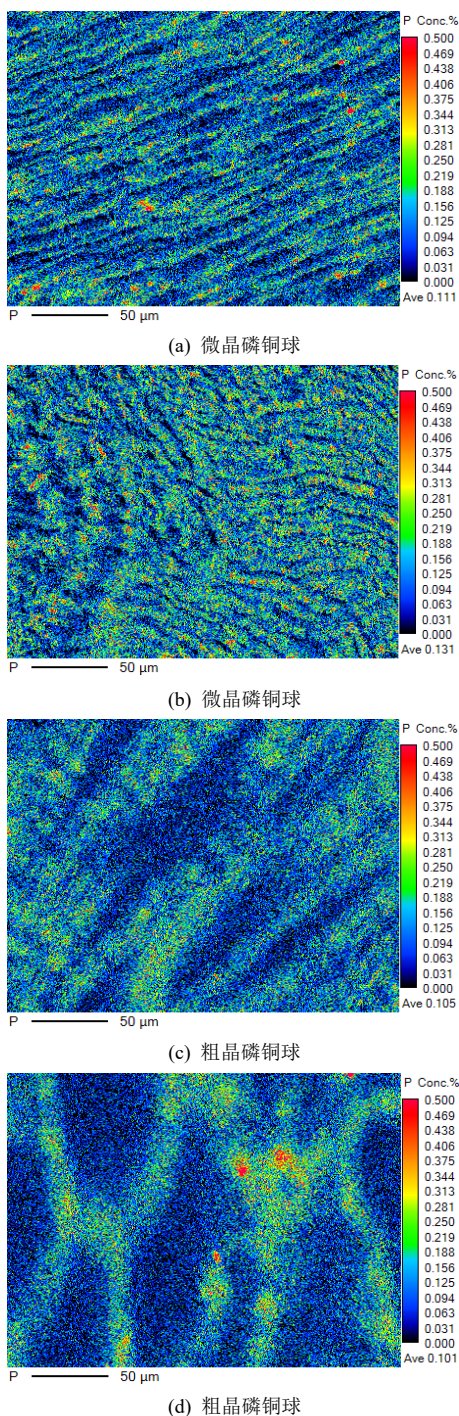


图4 微晶和粗晶磷铜球中的磷元素面分布图
Fig.4 The surface distribution of phosphorus in microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus balls

2.2 电化学溶解行为

图5是两种磷铜阳极在酸性镀铜溶液中的阳极极化曲线。可以看到,随着电位逐渐增高,两种阳极均经历了初始的活性溶解区、过渡区和钝化区,且在相对较高的实验温度下(35 °C),磷铜阳极整体上具有更大的极化电流密度,即更高的溶解活性。在初始的活性溶解区,微晶磷铜球相较于粗晶磷铜球在两个实验温度条件下均具有相对更高的溶解活性。当极化到一定电位时,电流开始迅速下降,阳极开始产生钝化。温度升高时,致钝电位负移,钝化趋势减弱。两种阳极的致钝电位相差不大,但微晶磷铜球的致钝电流密度要明显更高。在稳定钝化区,两种阳极在25 °C时的维钝电流密度大致相当,但在35 °C时,微晶磷铜球的维钝电流密度要稍大。

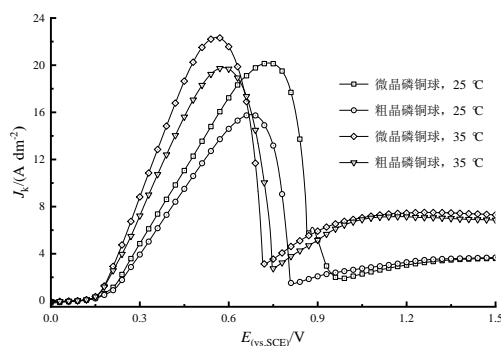


图5 酸性镀铜溶液中两种磷铜阳极在不同温度条件下的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of two kinds of copper-phosphorus anodes in acidic copper plating solution under different temperature conditions

实际电镀生产中一般是控制电流密度的大小。因此对两种阳极进行不同电流密度条件下的恒电流极化测试,结果如图6所示。可以看到,两种阳极在极化初期的电位均出现明显的上升,而后电位逐渐下降并趋于稳定。将其电位的变化区间与其阳极极化曲线进行对比可以发现,恒电流极化时阳极处于活性溶解区。初期电位的上升可能与磷铜球表面的成膜过程有关。在35 °C条件下这一过程速度明显更快。当极化电流密度较小时(0.5 A/dm²),两种磷铜球的极化电位十分的接近,温度的影响也相对较小。但当极化电流密度增大到1.5 A/dm²和2.5 A/dm²时,两种磷铜球极化电位的差距变得十分明显。尤其是在35 °C、2.5 A/dm²条件下,粗晶磷铜球的极化电位出现了异常显著的下降,并且伴随有持续的电

位波动。这可能是由于电极表面产生了强烈的不均匀溶解,使其表面粗糙度增大,即真实电极表面积增大所致。

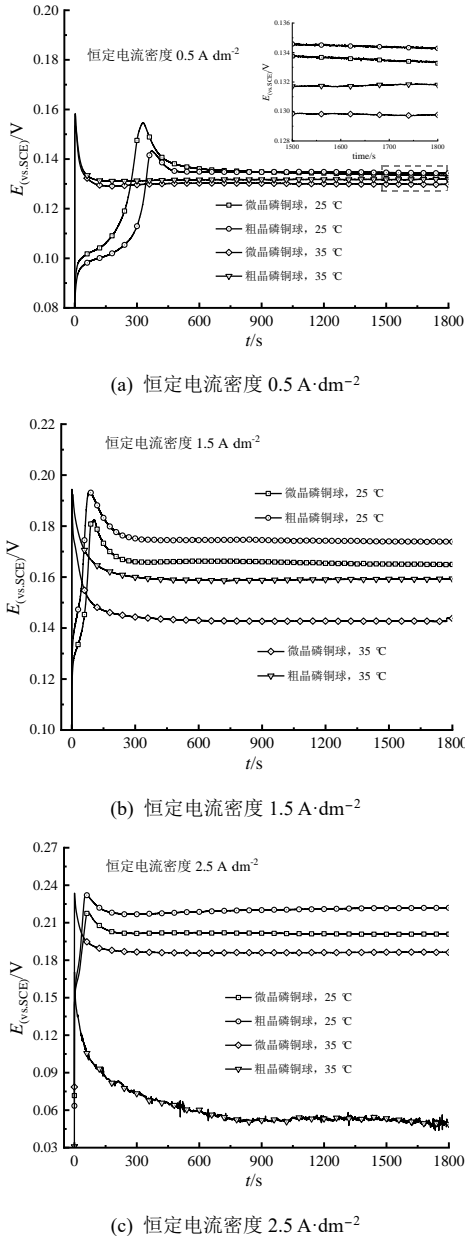


图6 微晶和粗晶磷铜阳极在不同极化电流密度和温度条件下的恒电流极化曲线

Fig.6 Constant current polarization curves of microcrystalline and macrocrystalline copper-phosphorus anodes at different polarization current densities and temperatures

为研究阳极的自溶解趋势与速率,测试了两种磷铜球在酸性镀铜溶液中的Tafel曲线,并利用直线外推法拟合了自腐蚀电位和自腐蚀电流密度,结果

如图7和表1所示。微晶磷铜球在两个实验温度下的自腐蚀电位均要略正于粗晶磷铜球,自腐蚀电流密度也略小。这表明微晶磷铜球在酸性镀铜溶液中的自腐蚀的趋势和速率都要更低,这显然更有利于镀液中铜离子浓度的稳定。

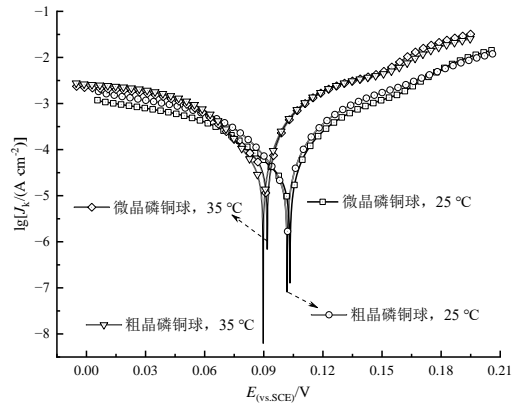


图7 酸性镀铜溶液中两种磷铜阳极在不同温度下的Tafel曲线

Fig.7 Tafel curves of two kinds of copper-phosphorus anodes in acidic copper plating solution at different temperatures

表1 Tafel曲线拟合的两种磷铜阳极的自腐蚀电位和自腐蚀电流

Tab.1 Self-corrosion potential and self-corrosion current of two kinds of copper-phosphorus anodes fitted by Tafel curves

试件	温度/°C	E_{corr}/V	$\lg[J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})]$
微晶磷铜球	25	0.103 2	1.455×10^{-4}
粗晶磷铜球	25	0.101 8	2.650×10^{-4}
微晶磷铜球	35	0.091 7	2.811×10^{-4}
粗晶磷铜球	35	0.089 7	3.258×10^{-4}

3 结论

本文通过对两种晶粒尺寸存在明显差异的磷铜阳极进行组织结构分析和电化学溶解性能测试,获得了以下主要结论:

(1) 两种磷铜球的均呈现等轴晶形态,且不存在晶粒取向的择优分布。微晶磷铜球相对比粗晶磷铜球具有明显更细的晶粒尺寸,其中磷元素的分布也更加的均匀细密;

(2) 两种磷铜阳极在阳极极化过程中均呈现明显的初期活性溶解区、钝化—活化过渡区和稳定钝化区。微晶磷铜球在活性溶解区的溶解速率更快,致钝电流密度更高,总体呈现出更高的溶解活性;

(3) 在恒电流极化下,当极化电流密度较小时,两种阳极的极化电位相近。当极化电流密度增大时,微晶磷铜球的极化电位要明显更低,表明其溶解活性更高;

(4) 在典型酸性镀铜溶液中,微晶磷铜球的自腐蚀电位相对更正、自腐蚀电流密度相对更小,表明其在不受极化影响时在镀液中的自溶解趋势较低、溶解速率较慢,比较有利于镀液成分的稳定。

参考文献

- [1] 梅以宁,魏喆,魏立安. PCB 化学镀铜废液中铜的资源化回收工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2024, 43(2): 149-154.
- [2] 陈伟光,刘娟. 添加剂对传感器用 PCB 环氧树脂板真空蒸镀铜层参数优化及结构的影响[J]. 材料保护, 2022, 55(1): 159-164.
- [3] 卢赛辉,吴永德,侯代云,等. 超厚铜半埋型 PCB 制造技术研究[J]. 印制电路信息, 2023, 31(8): 30-32.
- [4] 王小丽,何为,陈先明,等. PCB 酸性蚀刻液中缓蚀剂对厚铜线路制作的影响[J]. 电化学, 2022, 28(7): 60-69.
- [5] 杨防祖,吴伟刚,田中群,等. 铜电化学沉积在微孔金属化中的应用[J]. 物理化学学报, 2011, 27(9): 2135-2140.
- [6] 杨晶,徐伟玲,李佳宾. 多层 PCB 大面积敷铜通孔焊点过锡工艺研究[J]. 航天制造技术, 2012(3): 11-13.
- [7] 何念,王健,潘炎明,等. PCB 酸性镀铜阳极泥与电镀添加剂关系的研究[J]. 印制电路信息, 2023, 31(2): 269-278.
- [8] 邓文. PCB 酸性光亮镀铜添加剂[J]. 电镀与精饰, 1995, 17(4): 39-42.
- [9] 程良,周腾芳,等. 再谈硫酸盐光亮镀铜的磷铜阳极[J]. 电镀与涂饰, 1999(2): 20-26.
- [10] 李昭. 磷铜阳极微观组织演变及电镀特性研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [11] 谭发棠,李劲军,黎科,等. 微晶磷铜阳极在不同电流密度下成膜行为的研究[J]. 印制电路信息, 2017, 25(9): 18-19, 70.
- [12] 陈世荣,梁志立. PCB 磷铜阳极材料的应用及发展趋势[J]. 印制电路信息, 2011(12): 45-49.
- [13] 王宇辰,郝宝军,班向东. 直径微晶磷铜阳极球在 PCB 电镀方面的应用研究[C]. 2014 中日电子电路秋季大会暨秋季国际 PCB 技术/信息论坛. 2014.
- [14] 王世卓,张忠科,纪宝成,等. 磷铜球组织对电镀效果影响的研究[J]. 冶金管理, 2022(21): 44-46.
- [15] 张立伦. 影响酸性电镀铜用磷铜阳极质量因素的探讨[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9): 35-38.
- [16] George F. The science behind materials preparation: A guide to materials preparation and analysis[M]. America: BUEHLER SUM-MET, 2004: 67-77.
- [17] Y. Yao, Z. H. Huang, Q. Li, et al. Refining the microstructure, modifying the texture and enhancing the toughness of AZ31B alloy rod by the extrusion and upsetting[J]. Journal of alloys and Compounds, 2018(764): 202-209.
- [13] Jiang K, Wang N, Yao M Q, et al. Iron electroplating under hydrothermal conditions to improve anticorrosion performance[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2018, 96(4): 179-184.
- [14] 赵恩蕊. 微纳米铁基复合镀层的制备与性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
- [15] 尚中昇,阿达依·谢尔亚孜旦,周冠霖. 平行磁场辅助射流电沉积镍制备疏水表面[J]. 电镀与涂饰, 2023(1): 53-59.
- [16] 赵恩蕊,侯甲彬,于光宇,等. 二硫化钼含量对铁-二硫化钼复合电镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(21): 20-26.
- [17] 张兆国,刘宏新,徐德武. 球铁、45 钢及 40Cr 基体镀铁工艺最佳活化规范的研究[J]. 农业工程学报, 2000, 16(2): 89-92.
- [18] 赵恩蕊,朱志杰,董文仲,等. 铁基 SiC 复合镀层的制备与性能研究[J]. 大连海事大学学报, 2015, 41(3): 104-108.
- [19] Bakonyi I, Hansal W E G. Development of pulse-plating technology for the preparation of coatings with varying composition along their thickness: a historical overview[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2018, 96(5): 237-243.
- [20] Kolev K, Yanachkov B, Drenchev L, et al. Production of pure iron strip specimens by electrodeposition from a chloride bath for use in tensile tests[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, 32(13): 5697-5702.

上接 12 页