

应用技术

基于电偶电流的铜基材浸镀银工艺设计

魏喆良

(福州大学机械工程及自动化学院, 福建 福州 350108)

[摘要] 利用先进的电化学工作站,通过测定不同工艺条件下的铜银电偶电流-时间曲线,对乙二醇络合体系下铜基材浸镀银的工艺参数进行设计和优化。结果表明:根据电偶电流-时间曲线上是否出现“沉积电流墙”以及残余电偶电流的大小,可以快速、直观地筛选出合适的浸镀银工艺参数。用市售铜箔进行现场浸镀发现,基于电偶电流所设计的浸镀工艺参数(溶液中银离子质量浓度为3g/L,银离子与乙二醇的摩尔比为1:5,溶液pH值为11.3),可以在铜箔表面浸镀上均匀致密的银镀层。

[关键词] 浸镀银;电偶电流;置换反应;乙二醇

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0081-02

Technology Design of Immersion Silver Plating onto Copper Substrate Based on Galvanic Current

WEI Zhe-liang

(College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

[Abstract] The technology of immersion silver(I-Ag)plating onto copper substrate in ethylenediamine containing system was designed and optimized with galvanic current curves of Cu-Ag couple under different conditions using an advanced electrochemical station. The results show that optimal technical parameters for I-Ag can be obtained rapidly and directly, according to the shape (appears wall-like deposition current or not) and the remainder current value on the curve of galvanic current with time. Based on the galvanic current method, a smooth and dense silver coating on copper foil can be prepared (the silver ion concentration is 3g/L, molar ratio of silver ion and en is 1:5, the pH value is 11.3).

[Key words] Immersion silver; Galvanic current; Displacement; Ethylenediamine

0 引言

所谓电偶电流就是短路条件下偶合电极两端的腐蚀电流^[1]。在腐蚀领域,电偶电流法主要用于研究2种金属在介质中相接触时的电偶腐蚀性能以及牺牲阳极的性能等^[2-3],此外,在钢铁化学置换镀铜的研究中也得到应用^[4-5]。近年来,为适应电子工业无铅化制造和微电子领域发展的要求,浸镀银技术又日益受到人们的重视^[6-7],并已在印刷电路板的表面处理中得到应用和推广^[8-10]。为获得合适的浸镀工艺参数(如主盐浓度、络合剂、镀液pH值等),传统的做法是进行一系列的试镀实验和检测。不仅成本高、周期长,而且无法对不同的浸银工艺进行量化评价。浸镀银的实质是通过基材表面的局部短路微电池来进行的^[11]。当基材表面一旦被银镀层覆盖,后续的置换反应随即受到抑制。若镀银层越致密,后续的置换反应就越困难,相

应的电偶电流也越小;若镀银层粗糙且疏松,则为后续置换反应留下大量的孔隙作为反应通道,电偶电流相应地维持在较高的水平。根据法拉第电解定律,由电解所产生的物质的量必定与通过的电量成正比。因此,可以根据沉积过程中电偶电流随时间的变化规律来了解镀银过程以及镀银的效果,并从中选定较理想的浸镀银工艺。本文借助先进的电化学工作站,在对比分析电偶电流随时间变化的趋势以及残余电偶电流大小的基础上,对铜基材乙二醇络合浸镀银的主要工艺参数进行快速筛选,并通过实际浸镀试验对优选出的浸镀工艺进行验证。

1 试验方法

采用紫铜电极(工作面积为78.8mm²)和银电极(214型,工作面积为78.8mm²)构成电偶,并用自制的夹具使两电极间距为10mm。在荷兰Eco Chemie公司生产的AutoLab PGSTA302型电化学工作站上,利用电化学噪声(Electrochemical Noise, ECN)模块测定电偶电流-时间曲线。现场浸镀试验是以市售铜箔(AR)为基材,试样尺寸为20mm×20mm,经丙酮除油、酸洗活化后施镀。银盐选用硝酸银(AR),络合剂选用乙二醇(AR)。在JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜下观察银镀层形貌。

[收稿日期] 2007-07-24

[基金项目] 福建省纳米研究专项资助项目(2005HZ01-2-7)

[作者简介] 魏喆良(1975-),男,福建尤溪人,讲师,工学硕士,主要从事材料表面改性的研究。

2 结果与讨论

2.1 不同银离子浓度下的电偶电流-时间曲线

保持镀液 pH 值为 11.3, 银离子与乙二胺的摩尔比(以下简称银络比)均为 1:4, 先后将经预处理过的铜-银电偶浸入含银离子(Ag^+ 质量浓度分别为 1.0、3.0、5.0 g/L)的镀液中, 得到如图 1 所示的电偶电流-时间曲线。

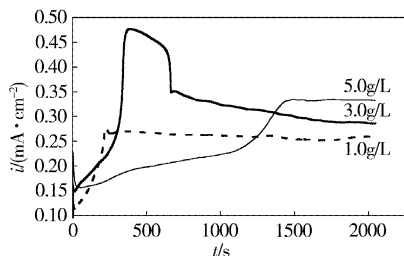
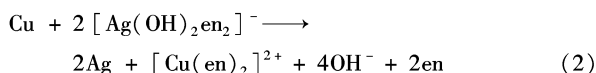
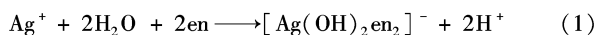


图1 银离子质量浓度对铜-银电偶电流的影响

Figure 1 Effects of silver ion concentration on galvanic current of copper-silver

从图 1 中可以看出, 当银离子质量浓度较高(如 5 g/L)时, 电偶电流曲线上出现 2 次电流增大的过程, 分别对应的是银的形核和长大; 当银离子质量浓度较低(如 1 g/L)时, 电偶电流曲线没有出现明显的峰值; 当银离子质量浓度适中(如 3 g/L)时, 电偶电流在达到稳态前存在 1 个明显的峰值, 且峰值的上升沿和下降沿都十分陡峭, 类似于“墙”的特征, 为叙述方便, 不妨称之为“沉积电流墙”。这主要是由于镀液中的银离子会和乙二胺(en)发生如式(1)所示的络合反应^[12], 生成的络银离子 $[\text{Ag}(\text{OH})_2\text{en}_2]^-$ 与铜电极表面的铜发生如反应式(2)所示的置换反应。从反应式(1)可以看出, 镀液中银离子含量不同, 络合银离子的浓度也不同, 吸附在铜电极表面的银原子数量就存在差异, 造成不同的结晶过电位。



当银离子质量浓度较高时, 由于电极附近络银离子数量多, 铜电极表面吸附的银原子数量也多, 产生较高的结晶过电位, 导致铜电极表面三维晶核大量形成和长大; 强烈的浓差极化又使晶核沿垂直于电极表面的方向生长, 造成银镀层粗糙且疏松, 为后续的置换反应留下大量的孔隙作为反应通道。因此, 达到稳态后的电偶电流(残余电偶电流)仍维持在较高的水平。当银离子质量浓度较低时, 在铜电极表面吸附放电的络银离子较少, 吸附的银原子在铜电极表面不能形成新的晶核, 要靠扩散到铜电极面上的“缺陷”(如“生长点”或“生长线”)进入晶格^[13], 因此没有出现明显的电偶电流峰。当银离子浓度适中时, 吸附的银原子可依托在铜电极表面形成大量的二维晶核, 并使晶核沿电极表面铺展, 抑制其在垂直于电极表面方向的生长^[5], 所形成的致密银镀层极大地抑制了后续的置换反应, 故电偶电流在达到极大值并持续一段时间后便急剧下降, 即呈现出明显的“沉积电流墙”特征。

2.2 不同乙二胺加入量下的电偶电流-时间曲线

为进一步确定合适的络合剂(乙二胺)含量, 在保持银离子

质量浓度为 3.0 g/L、pH 值为 11.3 的前提下, 将铜-银电偶浸入银络比分别为 1:2、1:4 和 1:6 的镀液中, 得到如图 2 所示的电偶电流-时间曲线。

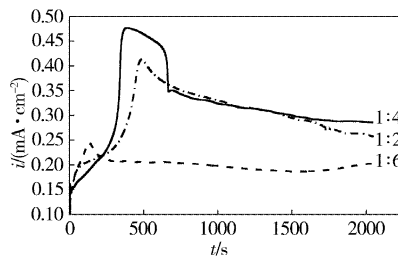


图2 络合剂含量对铜-银电偶电流的影响

Figure 2 Effects of ligand amount on galvanic current of copper-silver

从图 2 中可以看出, 当银络比较小(如 1:2)时, 镀液中络银离子数量少, 大量游离的银离子优先在铜电极表面放电, 造成初期电偶电流急剧增大; 强烈的浓差极化又使晶核沿垂直于电极表面的方向生长, 造成银镀层粗糙且疏松。当把银络比提高到 1:4, 便出现明显的“沉积电流墙”。若继续提高银络比至 1:6, 虽然残余电流较小, 但没有出现“沉积电流墙”, 而且电偶电流的峰值也大大减小。这主要是由于镀液中乙二胺严重过量, 一方面使 Ag-Cu 电偶的电极电位差减小, 使置换反应的驱动力变小, 从而造成电偶电流峰值减小; 另一方面, 严重过量的乙二胺使镀液黏度增大, 络银离子向铜电极表面的扩散受到阻碍, 强烈的浓差极化使结晶过电位过高, 镀层反而变得粗糙且疏松。因此, 银络比要适中, 在本试验条件下, 介于 1:4~1:6 之间为宜。

2.3 不同镀液 pH 值下的电偶电流-时间曲线

为了研究 pH 值的影响, 保持银离子质量浓度为 3.0 g/L、银络比为 1:4, 将铜-银电偶浸入 pH 值分别为 10.3、11.3 和 12.2 的镀液中, 得到如图 3 所示的电偶电流-时间曲线。从图 3 中可以看出, 除了 pH 值为 11.3 外, 其它 pH 值条件下, 电偶电流曲线不仅没有出现明显的“沉积电流墙”, 而且残余电偶电流也维持在较高的水平。这主要是由于当镀液的 pH 值较低时, 镀液中的银离子没有完全被络合, 这些未被络合的银离子直接在铜电极表面沉积, 造成结晶初期电偶电流急剧增大, 但由于所形成的镀层较粗糙且疏松, 存在大量的孔隙, 故后续的电偶电流维持在较高的水平。随着镀液 pH 值的增大, 反应式(1)的平衡向右移动, 镀液中络离子 $[\text{Ag}(\text{OH})_2\text{en}_2]^-$ 含量增加, 结晶过电位也相应提高, 吸附原子可依托在电极表面形成二维晶核, 并使晶核沿电极表面铺展, 抑制其垂直于电极表面方向的生长。但若镀液的 pH 值太高(>12)时, 由银的电位-pH 图(图 4)可知^[14], 此时镀液中的银离子主要以 Ag_2O_3 形式存在, 可直接在铜电极表面发生还原沉积, 不仅镀层发黑, 而且其残余电偶电流维持在较高的水平。

2.4 现场浸镀试验与验证

综合前面的试验结果, 配制银离子浓度 3 g/L、银络比 1:5、pH 值为 11.3 的镀液, 将铜-银电偶浸入其中, 得到如图 5 所示的电偶电流-时间曲线。从图 5 中可以看出, 电偶电流曲线出现非常明显的“沉积电流墙”, 且残余电偶电流也接近零值, 说明此时所获得的镀层相当致密, 使后续置换反应受到极大的抑制。

(下转第 96 页)

提高深冲性能,如对 SUS304 单轧程总轧制率要控制在 40% ~ 60%。

4) 冷轧生产中也要对厚度精度、表面粗糙度、表面缺陷进行控制,以满足冲压要求。

5) 在实际应用中,要结合产品的冲压类型对质量控制重点进行适当调整,如胀形成形材要设法提高材料的延伸率,可适当提高加工硬化指数 n ;拉深成形材要降低材料的硬化程度,以提高材料流动性。

(上接第 82 页)

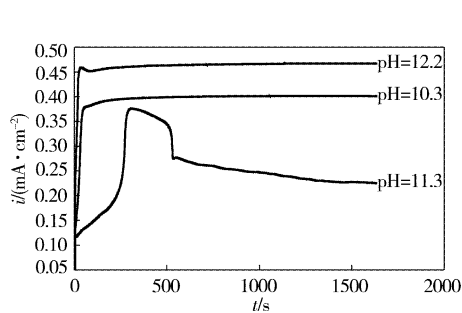


图3 pH 值对铜-银电偶电流的影响
Figure 3 Effects of pH value on galvanic current of copper-silver

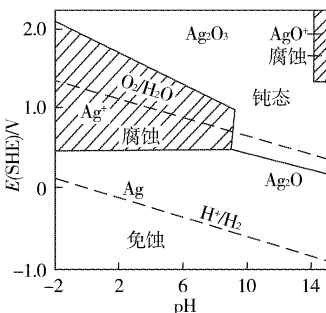


图4 银的电位-pH 图
Figure 4 Pourbaix diagram of silver

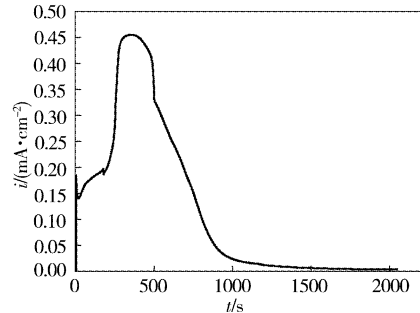


图5 优选工艺条件下的铜-银电偶电流曲线
Figure 5 Galvanic current of copper-silver under optimal technological condition

为进一步验证电偶电流法所确定的浸镀工艺参数是否可行,以市售铜箔为基材进行浸镀,得到如图 6 所示的银镀层形貌。从图 6 中可以清楚地看出,所获得的银镀层颗粒细小均匀,颗粒尺度为 40 ~ 80nm。从图像上看,银镀层非常致密,大颗粒之间的孔隙均被细小颗粒填充(如图 6 中箭头所示),颗粒与颗粒之间未发现有明显的孔洞。很明显,这对于采用置换法浸镀银工艺来说是很理想的结果,同时也进一步说明采用基于电偶电流法所确定的浸镀工艺参数可以获得理想的银镀层。

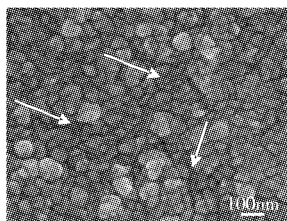


图6 优选工艺条件下银镀层的扫描电镜像
Figure 6 SEM micrograph of silver plating under optimal technological condition

3 结 论

1) 不同浸镀工艺条件下,铜银电偶电流随时间的变化趋势是不同的。根据电偶电流-时间曲线上是否出现明显的“沉积电流墙”以及残余电偶电流的大小,可以方便地筛选出较理想的工艺参数。

2) 采用电偶电流法设计浸镀工艺参数,不仅可行,而且直观方便,对浸镀生产实践有一定的指导意义。

[参 考 文 献]

- [1] 陆世英,张廷凯,杨长强,等. 不锈钢[M]. 北京:原子能出版社,1995.190-210
- [2] 李硕本,李春峰,郭斌,等. 冲压工艺理论及新技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002.1-10
- [3] 卡恩 R W,哈森 P,克雷默 E J,等. 钢的组织与性能[M]. 刘嘉禾译. 北京:科学出版社,1999.283-285

[参 考 文 献]

- [1] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京:化学工业出版社,1988.193-197
- [2] 李君,董超芳,李晓刚,等. Q235-304L 电偶对在 Na₂S 溶液中的电偶腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(5):308-314
- [3] 郝小军,宋诗哲. 电偶电流评价牺牲阳极性能[J]. 中国腐蚀与防护学报,2005,25(3):176-178
- [4] 刘烈伟,卢波兰,吴曲勇,等. 钢铁化学置换镀铜的研究[J]. 腐蚀与防护,2004,25(12):523-525
- [5] 冯绍彬,董会超,夏同弛,等. 钢丝化学镀铜工艺研究和理论探讨[J]. 金属制品,1997,23(4):12-15
- [6] 王丽丽. 置换型化学镀银液[J]. 电镀与精饰,2003,25(1):39-41
- [7] 渡边敏. 纳米电镀[M]. 陈祝平,杨光译. 北京:化学工业出版社,2007.101-103
- [8] Walsh D E, Milad G, Gudczasuskas D. Final Finish: Printed Circuit Boards[J]. Metal Finishing,2003,101(1):25-26
- [9] 方景礼. 21 世纪的表面处理新技术[J]. 表面技术,2005,34(5):1-5
- [10] Arra M, Shanguan D K, Xie D J, et al. Study of immersion silver and tin printed circuit board surface finishes in lead-free solder applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2004,33(9):977-990
- [11] 黄子勋. 实用电镀技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.289-291
- [12] Mordehay Schlesinger, Milan Paunovic. Modern Electroplating (Fourth Edition)[M]. New York:John Wiley & Sons,INC.,2000.229
- [13] 周绍民. 金属电沉积——原理与研究方法[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987.216-220
- [14] 刘永辉,张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京:航天工业出版社,1993.271