

以酒石酸钾钠为主络合剂的化学镀铜添加剂研究

肖友军, 许永章

(江西理工大学, 赣州 341000)

[摘要] 研究了以酒石酸钾钠为主络合剂的化学镀铜添加剂, 讨论了甲醇、亚铁氰化钾、2,2'-联吡啶三种添加剂对镀液稳定性、镀层质量、沉积速率的影响, 通过正交试验确定了各添加剂的用量。实验结果表明: 在酒石酸钾钠为主络合剂的化学镀铜液中添加 14 mL/L 甲醇、30 mg/L 亚铁氰化钾和 5 mg/L 2,2'-联吡啶, 化学铜沉积 30 min 后, 沉积速率可达到 4.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。在此工艺条件下, 镀层呈现带光泽的淡粉红色, 镀液稳定性佳, 镀层附着力好。

[关键词] 酒石酸钾钠; 化学镀铜; 添加剂; 沉积速率

[中图分类号] TQ153.1⁺4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0102-03

Study on the Additive for Electroless Copper Plating Taking the Potassium Sodium Tartrate as the Main Complexing Agent

XIAO You-jun, XU Yong-zhang

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

[Abstract] It studied the additive for electroless copper plating taking potassium sodium tartrate as complexing agent, and discussed the effect of CH_3OH , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridine on the stability of plating bath, the quality of electroplating layer, the deposition rate of plating, to determine the amount of additive. The results indicate that the optimal conditions of the electroless copper plating system as follows: CH_3OH is 14 mL/L, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 30 mg/L, 2,2'-bipyridine is 5 mg/L, plating 30 min in the bath, the copper deposition rate reaches 4.6 $\mu\text{m}/\text{h}$, electroplating layer appears shiny pale pink, and stability of plating bath is optimal, electroplating layer has good adhesion.

[Key words] potassium sodium tartrate; electroless copper plating; additive; deposition rate

化学镀铜发展至今,已经是一种比较成熟的技术,主要应用于电子工业印制电路板通孔的金属化^[1]。化学镀铜在印制电路板制造业中主要分为两大类——镀薄铜和镀厚铜。目前,广泛应用的化学镀铜体系为酒石酸钾钠和 EDTA \cdot 2Na 盐双络合体系,但其沉铜速度仅为 1.2~2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$,镀层厚约 0.5 μm ,仅适用于化学镀薄铜。对于功能性化学镀铜,沉积速度要求达到 4~6 $\mu\text{m}/\text{h}$,30 min 内镀层达到 2~3 μm ,此为化学镀厚铜。化学镀厚铜可达到材料功能化要求,且无需电镀,能够避免由于镀层形状不均匀造成镀层表面不均匀的电沉积缺陷^[2]。EDTA 作为络合剂,存在两个缺点^[3-4]:一是镀液成本比较高;二是镀液破络难,导致废水比较难处理。研究仅以酒石酸钾钠作为络合剂,通过添加剂来提高化学镀铜沉积速度、稳定性及镀层附着力,具有理论意义与工业应用价值。

1 实验

1.1 化学镀铜

以印制电路板专用基板为材料,其处理流程为:除油→水洗→微蚀→水洗→预浸→活化→水洗→解胶→水洗→化学镀铜。除油配方及方法为:酸性除油剂体积分数 10%,室温下浸泡 5 min。微蚀配方及方法为:过硫酸钠 100 g/L,浓硫酸体积分数 4%,室温下浸泡 2 min。预浸配方及方法为:预浸盐质量分数 20%,室温下浸泡 1 min。活化配方及方法为:预浸盐质量分数 20%,盐基胶体钯溶液体积分数 2%,在 42 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡 5 min。解胶配方及方法为:解胶液体积分数 10%,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡 2 min。化学镀铜基础配方及条件为:硫酸铜 8 g/L,氢氧化钠 12 g/L,酒石酸钾钠 30 g/L,甲醛 15

[收稿日期] 2012-05-13; **[修回日期]** 2012-07-18

[作者简介] 肖友军(1961—),男,江西赣州人,硕士,副教授,主要研究方向为电化学。

mL/L, pH 值 12.5, 温度 45 °C。

1.2 表征方法

1) 镀速的测定。对尺寸为 5 cm×5 cm 的印制线路板基材板进行化学镀铜, 镀铜 30 min 后, 按质量法测定镀速, 计算公式如下:

$$r = (\Delta m \times 10^4) / (t \times S \times \rho \times 2)$$

式中: r 为平均镀速, $\mu\text{m}/\text{min}$; Δm 为镀后与镀前质量差, g; ρ 为铜的密度, g/cm^3 ; S 为板材表面积, cm^2 ; t 为时间, min。

2) 附着力测试。按照 GB 5270—85 进行划线、划格试验。

3) 镀层宏观形貌。镀铜层的外观主要是依靠目视区分优劣, 并无严格的定级标准。外观形貌分以下情况: 黑褐色、褐色、玫瑰红、砖红色、暗红色、淡粉红色。其中, 以带光泽的淡粉红色为最好。

4) 镀层微观形貌。采用 JSM-6510A 型扫描电镜和 JFC-1600 型 EDX 能谱仪, 考察添加剂对镀层表面晶形的影响。

2 结果与讨论

2.1 单组分添加剂对化学镀铜液及镀层的影响

2.1.1 甲醇

从图 1 中可以看出, 随着甲醇用量的增加, 沉积速率呈现先增后减的趋势。实验中发现, 随着甲醇用量增加, 槽液的稳定性增加; 用量达一定值后, 槽液稳定性基本不变; 当甲醇用量达到 18 mL/L 时, 出现漏镀现象, 说明镀液的稳定性太强。从镀铜层外观来看, 随着甲醇用量的增加, 铜面外观由灰黑色变成带有光泽的淡红色, 可能是由于甲醇能够抑制副反应的发生, 即可以抑制黑色 Cu_2O 的生成^[5]。镀铜层结合力也是随着甲醇用量的增加, 呈现先增后减的趋势, 在甲醇用量为 12 mL/L 时达到最佳值。

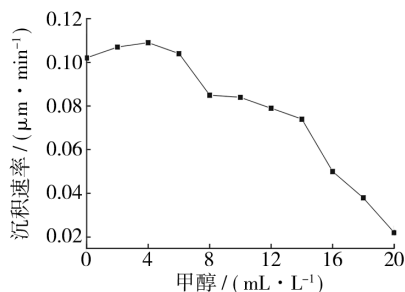


图 1 甲醇对沉积速率的影响

Fig. 1 The influence of methanol on deposition rate

实验说明, 甲醇的添加量不宜太多, 过多会降低甲醛的活性, 造成沉积速率很低, 甚至导致漏镀的现象发生。这一结论也可以从镀液稳定性得到证明。综合考

虑, 甲醇的适宜添加量为 12 mL/L。

2.1.2 亚铁氰化钾

从图 2 可以看出, 在不加亚铁氰化钾时, 镀速很快, 但观察到镀层有麻点; 亚铁氰化钾用量在 10~30 mg/L 之间时, 沉积速率变化不大; 继续添加亚铁氰化钾, 镀速变化不明显, 而镀层质量变差, 在 80 mg/L 时, 出现漏镀现象。镀液的稳定性则是随着亚铁氰化钾浓度的增大而变得更加稳定。其主要原因是, 亚铁氰化钾能使 Cu^{2+} 的还原峰电位负移, 并使其极化曲线的极化度增加, 从而阻碍 Cu^{2+} 的还原析出, 沉铜速度减慢而改良镀层质量^[6]。镀层结合力则是呈现先增后减的趋势。综合考虑, 亚铁氰化钾的添加量以 20 mg/L 为宜。

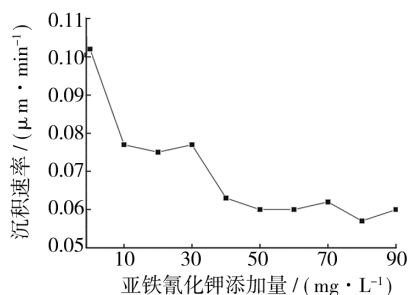


图 2 亚铁氰化钾对沉积速率的影响

Fig. 2 The influence of the Potassium ferrocyanide on the deposition rate

2.1.3 2,2'-联吡啶

从图 3 可以看出, 随着 2,2'-联吡啶用量的增加, 沉积速率明显下降, 说明添加少量的 2,2'-联吡啶就会极大地抑制沉积速率。镀铜层表观质量则随着 2,2'-联吡啶用量的增加而变好, 但 2,2'-联吡啶用量超过 5 mg/L 后, 铜层表观开始变差。分析原因, 可能是由于 2,2'-联吡啶是杂环化合物, 并且含有 S, 是一种甲醛捕获剂, 因此 2,2'-联吡啶会抑制甲醛的氧化, 导致化学镀铜沉积过程减缓^[7]。镀层结合力随着 2,2'-联吡啶用量的增加, 呈先增后减的趋势, 用量为 6 mg/L 时,

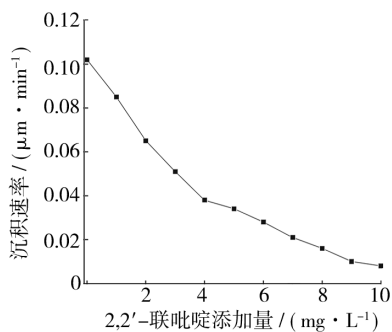


图 3 2,2'-联吡啶对沉积速率的影响

Fig. 3 The influence of the 2,2'-bipyridine on the deposition rate

结合力达到最佳。综合考虑沉积速率、镀液稳定性和镀层结合力,2,2'-联吡啶添加量以 6 mg/L 为宜。

2.2 三组分添加剂的正交试验设计及结果

文中涉及三个因素,故采用 $L_9(3^3)$ 正交表进行正交试验,进而找出化学镀铜效果最佳时三组分添加剂的最优组合。因素水平设计如表 1 所示,正交试验结果见表 2。

表 1 正交试验因素水平

Tab.1 The level of orthogonal factors

水平	因素		
	甲醇用量 (A)/(mL · L ⁻¹)	2,2'-联吡啶用量 (B)/(mg · L ⁻¹)	亚铁氰化钾用量 (C)/(mg · L ⁻¹)
1	10	5	10
2	12	6	20
3	14	7	30

表 2 正交实验结果

Tab.2 The results of orthogonal test

试验编号	因素			沉积速率 /($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
	A	B	C	
1	1	1	1	4.03
2	1	2	2	3.52
3	1	3	3	3.02
4	2	1	2	3.78
5	2	2	3	4.40
6	2	3	1	3.06
7	3	1	3	4.60
8	3	2	1	4.05
9	3	3	2	3.70
$K_1/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	10.58	12.41	11.14	
$K_2/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	11.24	11.98	11.01	
$K_3/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	12.35	9.78	12.02	
$k_1/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	3.53	4.14	3.71	
$k_2/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	3.75	4.00	3.67	
$k_3/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	4.11	3.26	4.00	
极差 $R/(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	0.58	0.88	0.33	

由表 2 数据可见,5 号和 7 号试验的沉积速率较快。对比极差可以发现,各因素的影响作用由大到小依次为:2,2'-联吡啶添加量>甲醇>亚铁氰化钾。确定三组分添加剂的用量,应同时考虑沉积速率、镀层色泽及沉积层微观结构。分析表 2 中的均值可知,欲获得较快的沉积速率,甲醇用量应为 14 mL/L,2,2'-联吡啶添加量应为 5 mg/L,亚铁氰化钾添加量应为 30 mg/L。试验中发现,所有沉积的镀层色泽均符合要求。此外,由 5 号与 7 号镀层的 SEM 图及 EDX 能谱(如图 4、图 5 所示)可知,化学镀铜层的表面结构致密,无空隙,并且表面相对平整,说明甲醇、亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶三者共同作用具有整平镀层的效果;镀

层中只有 Cu 元素,说明在此条件下,镀层中不存在副反应的产物。因此认为,根据表 2 中均值确定的用量较为恰当。

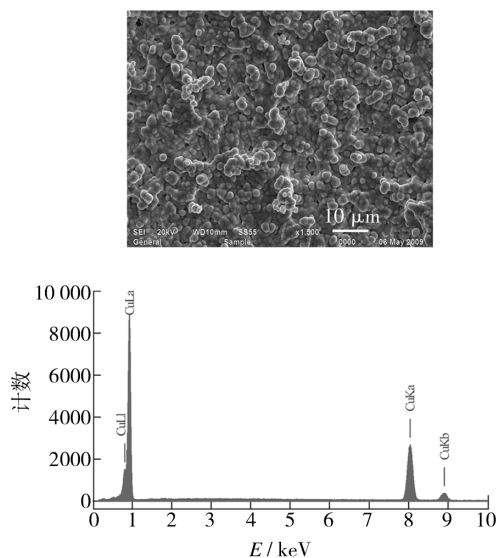


图 4 5 号试验镀层的 SEM 形貌及 EDX 能谱

Fig. 4 The SEM micrographs and EDX spectroscopy of 5th test coating

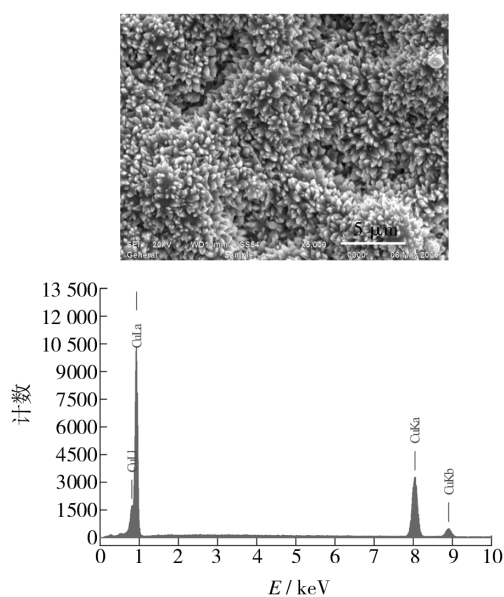


图 5 7 号试验镀层的 SEM 形貌及 EDX 能谱

Fig. 5 The SEM micrographs and EDX spectroscopy of 7th test coating

3 结论

在酒石酸钾钠为主络合剂的化学镀铜液中添加 14 mL/L 甲醇、30 mg/L 亚铁氰化钾和 5 mg/L 2,2'-联吡啶,化学镀铜 30 min 后,沉积速率可达到 4.6 $\mu\text{m}/\text{h}$,且镀液稳定性佳,镀层呈现带光泽的淡粉红色,附着力好。

(下转第 107 页)

此外,由于波导内腔的口径小且结构形式复杂、弯角较多,在添加柔性辅助阳极后,波导内腔的槽液流动变慢,浓差极化现象严重,容易导致辅助阳极与波导内腔短路。因此,在电镀过程中对波导内腔施加额外的槽液循环,可有效改善波导内腔的浓差极化现象,并有效避免辅助阳极短路,从而提高电镀质量。

2.3.3 采用双脉冲电镀银工艺

在电镀过程中,虽然已经添加了柔性辅助阳极并在波导内腔施加了额外的槽液循环,使得浓差极化现象有所改善,内腔镀层质量有所提高,但仍不能满足镀层均匀性和致密性要求,需采取更进一步的措施。经不同的工艺试验对比分析,发现采用双脉冲电镀工艺可进一步提高镀层质量,它的工作原理是利用电流脉冲的张弛来增加阴极的活化极化和降低阴极的浓差极化现象^[2],从而使得镀层的均匀性和致密性得以改善。

2.3.4 采用有效的镀后处理

在电镀后,需对零件进行自来水清洗、超声波去离

子水清洗、烘干和密封包装等处理。结构形式复杂的零件不易烘干,可采用抽真空烘干处理。为防止镀银层的变色,还需对镀层进行必要的防变色处理,如无机化合物法、有机化合物法、表面活性剂法及它们相结合的方法等^[3]。考虑到波导产品对电性能的特殊要求,以及在使用时其外表面需进行喷漆处理,其内腔处于相对密封的环境,认为复杂铜波导镀银后,应主要采取电解钝化的方法进行处理。

3 对比测试结果

以图 1 所示的复杂波导为例,改进结构设计,优化加工工艺,并按照新的工艺方法进行镀银。对电性能指标(传输损耗)、平均厚度、抗硫性能以及耐盐雾性能进行测定,其测定结果均优于按照传统工艺处理的复杂波导,见表 1。

表 1 传统工艺和新工艺的测试结果对比

Tab.1 Comparative tests results of traditional and new electroplating

检测项目	传统工艺	新工艺
波导传输损耗	>0.5 dB	<0.1 dB
波导法兰盘端面的镀银层平均厚度	约 15 μm	约 12 μm
波导中部内腔的镀银层平均厚度	约 0.5 μm	约 4 μm
抗硫化钠试验 (5%(质量分数)Na ₂ S 溶液浸泡)	1 h 后,镀层表面出现黑点;24 h 后,镀层表面已变为黑灰色	24 h 后镀层表面无黑点
中性盐雾试验 (按 GJB 150.11A-2009 进行)	24 h 后开始长铜绿,96 h 后,铜绿的面积达 95%	24 h 后发现长铜绿,96 h 后,长铜绿的面积为 20%

4 结语

从产品的结构设计和加工工艺等方面,给出了提高复杂铜波导内腔镀银质量的解决方案。虽然波导内腔镀层的厚度与波导外表面的镀层仍然存在很大差异,但铜波导的耐蚀性能和传输性能已经有了很大的改善。这对于提高雷达探测性能,从而提升战机整体的生存和突防能力具有重要意义。

[参 考 文 献]

- [1] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2012:5-9.
- [2] 韩苗兴,何永夫. 电镀用脉冲电源的应用推广[J]. 表面技术, 2002, 31(5):65.
- [3] 嵇永康,周延伶. 贵金属和稀有金属电镀[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:276.

(上接第 104 页)

[参 考 文 献]

- [1] 李卫明,李文国,刘彬云. 环保型化学镀铜新技术[J]. 印制电路信息, 2004(12):31-34.
- [2] 吴丽琼,杨防祖. 乙醛酸化学镀铜的电化学研究[J]. 电化学, 2005, 11(4):402-406.
- [3] 胡龙兴. 化学镀铜废水的处理[J]. 上海有色金属, 1995, 16(6): 334-339.

- [4] 王清,江丽,陈志传,等. 化学镀铜废液的综合利用和处理[J]. 化工技术与开发, 2003, 32(4): 40-42.
- [5] 姜晓霞,沈伟. 化学镀[M]. 北京:国防工业出版社, 2000.
- [6] 熊海平,萧以德,伍建华. 化学镀铜的进展[J]. 表面技术, 2002, 31(2):5-6.
- [7] 郑雅杰,邹伟红,易丹青. 酒石酸钾钠和 EDTA · 2Na 盐化学镀铜体系[J]. 中南大学学报, 2005, 36(6):971-976.