

新型次磷酸钠体系化学镀铜添加剂及其对镀液和镀层性能的影响

李立清¹, 冯罗¹, 吴盼旺¹, 吴婧杰², 黄志强¹,
许永章³, 杨佳棋¹, 季淑蕊¹

(1.江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000; 2.陆军炮兵防空兵学院南京校区 教研保障中心新闻文化室, 南京 210000; 3.江西省信丰正天伟电子科技有限公司, 江西 赣州 341600)

摘要: **目的** 将聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠作为添加剂应用到次磷酸钠化学镀铜体系, 并获取最佳应用效果的工艺和条件。**方法** 以 PCB 环氧树脂板为基材, 通过电化学方法研究以聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠为添加剂的次磷酸钠体系化学镀铜液及其性能, 用称量法研究添加剂对沉积速率的影响, 用扫描电镜和 X 射线能谱仪分析添加剂对沉铜表面质量的影响, 用极化曲线法研究添加剂对沉铜表面孔隙率的影响, 用交流阻抗法研究添加剂对沉铜表面耐蚀性的影响, 同时测定镀液的稳定性。**结果** 在 pH=10、温度为 65 ℃ 的基础液 (成分为 5 g/L 五水硫酸铜、30 g/L 次磷酸钠、16 g/L 柠檬酸钠、30 g/L 硼酸、1 g/L 硫酸镍) 中, 单独加入聚乙烯吡咯烷酮或二苯胺磺酸钠, 都能起到很好的沉铜效果。它们的最佳质量浓度分别为 20~28 mg/L 和 50~58 mg/L。当聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠在最佳范围内组合使用时, 获得的镀液更稳定, 镀层孔隙率低、耐蚀性好、表面均匀, 表面铜的质量分数达到 95.52%, 镀层显粉红色, 沉积速率在 1.5~2.5 μm/h 范围内, 符合 PCB 行业要求。**结论** 最佳的化学镀铜液配方和条件为: 5 g/L 五水硫酸铜、30 g/L 次磷酸钠、16 g/L 柠檬酸钠、30 g/L 硼酸、1 g/L 硫酸镍、20~28 mg/L 聚乙烯吡咯烷酮、50~58 mg/L 二苯胺磺酸钠, pH=10, 温度 65 ℃。研究成果对电镀铜添加剂的开发和应用有重要意义。

关键词: 次磷酸钠; 化学镀铜; 聚乙烯吡咯烷酮; 二苯胺磺酸钠; 孔隙率; 耐蚀性

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0329-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.041

Novel Electroless Plating Copper Additives for Sodium Hypophosphite System and Its Effect on the Properties of Plating Bath and Coating

收稿日期: 2019-07-28; 修订日期: 2019-11-11

Received: 2019-07-28; Revised: 2019-11-11

基金项目: 中国博士后基金 (2016M592118); 国家自然科学基金 (21406097, U1607108); 江西省博士后基金 (2015KY11, 2015RC17); 江西省教育厅基金 (GJJ190424)

Fund: Supported by China Postdoctoral Science Foundation (2016M592118), National Natural Science Foundation of China (21406097, U1607108), Postdoctoral Science Foundation of Jiangxi Province (2015KY11, 2015RC17) and Educational Commission Foundation of Jiangxi Province of China (GJJ190424)

作者简介: 李立清 (1979—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为电化学及选冶药剂。

Biography: LI Li-qing (1979—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: electrochemistry and metallurgical reagent.

通讯作者: 黄志强 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为电化学。邮箱: zhiqiang@jxust.edu.cn

Corresponding author: HUANG Zhi-qiang (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: electrochemistry and flotation. E-mail: zhiqiang@jxust.edu.cn

引文格式: 李立清, 冯罗, 吴盼旺, 等. 新型次磷酸钠体系化学镀铜添加剂及其对镀液和镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 329-337.

LI Li-qing, FENG Luo, WU Pan-wang, et al. Novel electroless plating copper additives for sodium hypophosphite system and its effect on the properties of plating bath and coating[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 329-337.

*LI Li-qing¹, FENG Luo¹, WU Pan-wang¹, WU Jing-jie², HUANG Zhi-qiang¹,
XU Yong-zhang³, YANG Jia-qi¹, JI Shu-rui¹*

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. News Culture Office, Teaching and Research Security Center, PLA Army Academy of Artillery and Air Defense, Nanjing 210000, China; 3. Jiangxi Xin Feng Zheng Tian Wei Technology Co. Ltd, Ganzhou 341600, China)

ABSTRACT: The work aims to apply polyvinyl pyrrolidone and diphenylaminesulfonic acid sodium to the electroless copper plating system of sodium hypophosphite as additives, and to obtain the process and condition of the optimum application results. Based on PCB epoxy resin board, the electroless copper plating system of sodium hypophosphite with polyvinyl pyrrolidone and diphenylaminesulfonic acid sodium as additives and its performance were investigated by the electrochemical method. The effect of additives on deposition rate was studied by heavy method; the effect of additives on the surface quality was analyzed by SEM and EDS; the effect of additives on the surface porosity was studied by the polarization curve method; the effect of additives on the corrosion resistance was studied by AC impedance; and the stability of plating solution was also measured. The results show that, when pH=10 and at 65 °C, both polyvinyl pyrrolidone and diphenylaminesulfonic acid sodium had good properties for electroless copper deposition in base solution including CuSO₄ 5 g/L, NaH₂PO₂ 30 g/L, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 16 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, NiSO₄ 1 g/L, and their best dosages were 20~28 mg/L and 50~58 mg/L respectively. When used polyvinyl pyrrolidone and diphenylaminesulfonic acid sodium as combined additive in the range of their best dosage, the plating solution was more stable, the porosity of the coating was low, the corrosion resistance was good, the surface was uniform, and the copper content on the surface was up to 95.52%. Furthermore, the coating was pink and the deposition rate was in the range of 1.5~2.5 μm/h, which all met the requirements of PCB industry. Therefore, the best novel electroless copper deposition solution are that, CuSO₄ 5 g/L, NaH₂PO₂ 30 g/L, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 16 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, NiSO₄ 1 g/L, polyvinyl pyrrolidone 20~28 mg/L, diphenylaminesulfonic acid sodium 50~58 mg/L when pH=10 and at 65 °C. The research results are of great significance to the development and application of electroless copper deposition additives.

KEY WORDS: sodium hypophosphate; electroless copper deposition; polyvinyl pyrrolidone; diphenylaminesulfonic acid sodium; porosity; corrosion resistance

化学镀铜是在没有外加电流作用下实现铜离子沉积的过程,是非金属材料金属化的主要工艺之一,它包括除油、粗化、预浸、活化和解胶五个前处理步骤,最后进行化学沉铜。该技术已广泛应用于电子、材料、机械、航空等众多工业领域^[1]。自从 Narcus^[2]在 1947 年第一次报道了化学镀铜后,伴随着世界经济的快速发展,已逐步形成了成熟工艺。目前,手机、计算机等通信设备的高精细化^[3],极大地促进了印刷线路板(简称 PCB)行业和电化学技术的发展^[4-5]。PCB 板中含有许多孔洞,这些孔洞是电子器件搭载和层间电路导通所必须的,PCB 板金属化过程中的孔洞金属化是技术难题。若这些孔洞金属化不均匀或者部分深孔无法金属化,则会导致整块 PCB 板报废。工业生产中,孔金属化大部分是通过化学镀铜在孔壁覆盖一层薄薄的铜层,然后进行全板电镀铜,使孔壁的铜层加厚。

化学沉铜技术成功的关键是镀液成分和添加剂^[6-7]。虽然可作为化学镀铜还原剂的物质很多(如甲醛、二甲基胺硼烷、次磷酸盐、肼、硼烷、糖等),但是产业化报道较好的仅有甲醛和次磷酸钠。原来广泛应用的甲醛化学镀铜工艺因为甲醛蒸气的毒性问题而逐

渐受到限制^[8],目前应用较广泛的是次磷酸钠体系化学镀铜。

添加剂方面的研究是化学镀铜最重要的研究热点,国内外学者已经投入了很多人力和物力,试图获得最佳的化学镀铜添加剂,并获得产业化。韩国 Jae Jeong Kim^[9]研究了 SPS(聚乙二醇)化学镀铜体系中铜的沉积速率和微孔填充行为,获得了填充模型,但是 SPS 属于聚合物,会增加镀液废水处理难度。日本早稻田大学的蓬坂研究小组^[10]研究了 PEG-4000 与 HIQSA(8-羟基-7-碘-5-喹啉硫酸盐)共同对以甲醛为还原剂的化学镀铜溶液填充行为的影响,但是此工艺目前已因甲醛毒性问题而受到限制。美国的 Paul A. Kohl 等人^[11-13]研究了羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、二硫化甲醚、硫脲、联二吡啶等添加剂对化学铜沉积速率和镀膜质量的影响,但是并未有以这些添加剂为主的化学镀铜产业化报道,而且这些物质大多具有异味。有些学者通过在非金属层与化学沉铜层之间增加中间金属层,以获得较好的化学镀铜效果。Dow Wei Ping^[14]等人研究了用金作为引导层在 PCB 盲孔中沉积金属铜,虽然获得了较好效果,但增加了化学沉金步骤,使生产成本倍增。Li Da-peng^[15]等人利用铝作

为引导层在 ABS 塑料上化学沉积铜, 获得了不错的沉铜效果, 但这也会使成本增加, 而且如何提高铝和非金属层的结合力还需要深入研究。

在国内也有许多学者对化学镀铜添加剂进行了研究。李卫明等^[16]对乙醛酸化学镀铜体系进行了研究, 结果表明, 乙醛酸工艺化学镀铜效果不错, 但是由于乙醛酸的价格昂贵、有毒和腐蚀性较强而未能获得工业化应用。申晓妮^[17-18]团队研究了乙二胺四乙酸二钠和酒石酸钾钠、联吡啶和马来酸等添加剂对次磷酸钠体系化学镀铜的影响, 实验表明, 乙二胺四乙酸二钠和酒石酸钾钠有助于镀液稳定性, 可作为辅助添加剂使用, 联吡啶和马来酸可加速铜离子的沉积速率, 但是联吡啶具有较高毒性。肖友军^[19]团队研究了酒石酸为络合剂的化学镀铜添加剂, 采用甲醇、亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶三种物质为添加剂。实验结果表明, 在最佳工艺下, 沉积速率可达到 4.6 $\mu\text{m}/\text{h}$, 镀层呈现带光泽的淡粉红色, 镀液稳定, 镀层附着力好, 该配方也因为 2,2'-联吡啶的存在导致其应用受到限制。杨防祖^[20]研究了以次磷酸钠为还原剂, 柠檬酸钠为络合剂的化学镀铜体系, 实验结果表明, 镍离子在此体系中起到催化作用, 对次磷酸钠化学镀铜体系的产业化发展有利。甘雪萍等人^[21]将次磷酸钠化学镀铜技术应用在涤纶织物上, 实验中采用亚铁氰化钾作为添加剂, 获得了较好的沉铜效果, 拓宽了次磷酸钠化学镀铜技术的应用范围。李立清课题组^[22-25]对电镀铜添加剂及作用原理进行了详细研究, 系统地解释了添加剂对电镀铜工艺中镀层和镀液性能的影响, 并以 MPS 为例, 提出了 MPS 和氯离子对铜离子的作用模型。本文是在该课题组对添加剂前期研究的基础上开展的, 从中发现聚乙烯吡咯烷酮是一种非离子型高分子化合物, 分子中的 N 原子容易与铜离子结合, 二苯胺磺酸钠分子中含有磺酸基和 N 原子, 也非常容易与铜离子结合, 而且聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠都对环境友好, 且廉价易得。因此, 拟以聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠为添加剂, 在次磷酸钠体系中研究它们对化学镀铜效果的影响, 旨在获得良好的应用效果, 促进化学镀铜添加剂的绿色发展。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂: 氢氧化钠 (AR 级)、碳酸钠 (AR 级)、五水硫酸铜 (AR 级)、柠檬酸钠 (AR 级)、次磷酸钠 (AR 级)、硫酸镍 (AR 级)、硼酸 (AR 级)、聚乙烯吡咯烷酮 (AR 级)、二苯胺磺酸钠 (AR 级)、活化液 (PD-130R、PD-130A 和 AT-140) 来自江西省信丰正天伟科技有限公司。沉铜板为 3 mm×4 mm×1 mm 的 PCB 环氧树脂。

主要仪器: 恒温水浴锅 (江苏金坛市中大仪器有

限公司, HH-2)、电化学工作站 (上海辰华仪器公司, CHI660)、扫描电镜 (荷兰飞利浦, XL30W/TMP)、能谱仪 (美国伊达克斯, EDAX)。

1.2 实验步骤

样品经过常规的前处理工艺后再进行化学沉铜。常规前处理工艺包括: 化学除油、粗化、预浸、活化和解胶。化学沉铜液以 500 mL 的体积数计算。

1.3 分析方法

1.3.1 沉积速率测定

采取称重法计算沉铜速率, 计算公式为:

$$V = \frac{\Delta m}{2 \times S \times \rho} \times 10\,000 \times \frac{60}{t} \quad (1)$$

式中: V 为沉积速率, $\mu\text{m}/\text{h}$; Δm 为基材沉积前后的质量差, g; S 为基材单面表面积, cm^2 ; ρ 为铜的密度, $\rho=8.9\text{ g}/\text{cm}^3$; t 为化学镀铜时间, min。

1.3.2 镀液稳定性测定

65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 在化学镀铜原始镀液中和在添加了组合添加剂的镀液中加入钨溶液, 观察并记录镀液开始分解的时间和镀液完全分解所需的时间。钨溶液配制: 取 4.2 mL 活化液 AT-140, 用水稀释到 100 mL, 摇匀即可。溶液中钨的质量浓度等于 0.1 mg/mL。

1.3.3 镀层形貌以及成分分析

分析镀层宏观形貌, 主要观察镀层表面是否光亮、均匀、有无漏镀。外观形貌记录为灰褐色、褐色、砖红色、暗红色、淡粉红色, 带有金属光泽的淡粉红色效果最佳。用扫描电镜分析镀层微观形貌, 并用 X 射线能谱分析仪 (EDS) 分析镀层组成及含量。

1.3.4 孔隙率测定

利用极化曲线法测量孔隙率^[26]。采用三电极系统, 以试样为工作电极, 铂金 (Pt) 为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。3.5% 的 NaCl 水溶液作为腐蚀液, 在室温 (25 $^{\circ}\text{C}$)、无振动、没有空气扰动的条件下进行测试。试样仅留 1 cm^2 的面积暴露于电解液中, 测试之前, 在电解液中浸泡 60 min。

极化曲线的扫描电位范围为 -0.2~1.0 V (相对于 E_{OCP}), 扫描速率为 2 mV/s。电化学参数 (如腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流 I_{corr} 、极化电阻 R_p 、阳极 Tafel 斜率 b_a 等) 通过 Tafel 外推法得出。镀层的孔隙率则利用式(2)测得:

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{-\left(\frac{\Delta E_{\text{corr}}}{b_a} \right)} \quad (2)$$

式中: R_{ps} 、 R_p 分别为基体和镀层的极化电阻; ΔE_{corr} 为基体和镀层的腐蚀电位之差。

1.3.5 耐蚀性测定

利用交流阻抗法测量耐蚀性^[26]。采用与测试极化

曲线相同的电极系统, 扫描范围调整为 100 kHz~0.01 Hz, 正弦信号幅度为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对化学沉铜效果的影响

通过前期探索实验, 获得了化学镀铜基础液的主要组成为: 5 g/L 五水硫酸铜, 30 g/L 次磷酸钠, 16 g/L 柠檬酸钠, 30 g/L 硼酸, 1 g/L 硫酸镍。镀液 pH=10。

结合沉积速率和板面颜色两个因素来共同探讨添加剂和温度对化学沉铜效果的影响。PCB 行业标准要求: 沉积速率为 1.5~2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$, 板面是具有金属光泽的红色或粉红色的表面。

2.1.1 添加剂对化学沉铜效果的影响

实验中分别将聚乙烯吡咯烷酮、二苯胺磺酸钠以及它们的组合添加剂加入到基础液中, 研究它们对化学沉铜效果的影响。镀液温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 沉铜时间为 30 min, 沉积速率按式(1)计算, 结果见表 1—表 3。

表 1 聚乙烯吡咯烷酮对沉积速率和板面效果的影响
Tab.1 Effect of polyvinylpyrrolidone on deposition rate and plate surface

Dosage/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Deposition rate/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Colour on PCB	Dosage/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Deposition rate/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Colour on PCB
0	13.72	Taupe	24	2.29	Pink
2	11.33	Taupe	28	1.91	Pink
4	9.30	Erythrine	32	1.65	Kermesinus
8	6.59	Erythrine	36	1.36	Taupe
12	4.64	Pink	40	1.19	Taupe
16	3.41	Pink	48	0.98	Taupe
20	2.50	Pink			

表 2 二苯胺磺酸钠对沉积速率和板面效果的影响
Tab.2 Effect of diphenylaminesulfonic acid sodium on deposition rate and plate surface

Dosage/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Deposition rate/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Colour on PCB	Dosage/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Deposition rate/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Colour on PCB
0	13.82	Taupe	48	2.67	Pink
2	13.22	Taupe	50	2.47	Pink
8	12.15	Taupe	52	2.39	Pink
20	10.11	Taupe	54	2.27	Pink
30	7.34	Erythrine	56	2.03	Pink
34	5.63	Erythrine	58	1.59	Pink
38	5.47	Erythrine	60	1.15	Pink
42	4.39	Pink	62	0.53	Kermesinus
46	3.88	Pink	64	0.20	Kermesinus

表 3 组合添加剂对沉积速率和板面效果的影响

Tab.3 Effect of combined additives on deposition rate and plate surface

Group	Dosage/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Deposition rate/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Colour on PCB
	Polyvinyl pyrrolidone	Diphenylaminesulfonic acid sodium/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
1	20	50	2.06	Pink
2	20	54	1.77	Pink
3	20	58	1.52	Pink
4	24	50	1.85	Pink
5	24	54	1.68	Pink
6	24	58	1.52	Pink
7	28	50	1.75	Pink
8	28	54	1.65	Pink
9	28	58	1.51	Pink

从表 1 和表 2 中的数据可发现, 在基础液中加入添加剂后, 铜离子的沉积速率会随着添加剂的增加而减小。这是因为添加剂在溶液中会络合铜离子而抑制其沉积, 并且板面颜色也会发生很大变化。伴随添加剂的增加, 板面颜色会经历“褐色—红色—褐色或者暗红”的转变过程。

从表 1 中可得出, 当聚乙烯吡咯烷酮的用量在 20~28 mg/L 范围内时, 沉积速率满足 1.5~2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的行业标准, 镀层颜色为淡粉红色, 具有金属光泽, 表面光滑。在聚乙烯吡咯烷酮用量超过 28 mg/L 之后, 板面呈现暗红色或者褐色。综合沉积速率和板面效果两种因素, 聚乙烯吡咯烷酮的用量范围为 20~28 mg/L 较为合适。同理, 从表 2 可以看出, 在二苯胺磺酸钠用量在 50~58 mg/L 之间为宜。

根据表 1 和表 2 的实验结果可知, 聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠的用量分别在 20~28 mg/L 和 50~58 mg/L 时效果最佳。因此, 选择两种添加剂进行组合实验, 每种添加剂都选取最低值、中间值和最高值这三个水平, 进行 9 组实验, 结果见表 3。

从表 3 可看出, 两种添加剂在各自最佳用量范围内组合时, 沉积速率和板面效果都完全符合 PCB 行业要求, 且板面颜色为粉红色, 效果非常好。另外, 从表 3 中数据发现, 相比于单一添加剂来说, 组合添加剂对降低沉积速率更有效。比如当聚乙烯吡咯烷酮的质量浓度为 20 mg/L 时, 表 1 的沉积速率为 2.50 $\mu\text{m}/\text{h}$, 表 3 的沉积速率降低到 2.06~1.52 $\mu\text{m}/\text{h}$ 之间, 说明在聚乙烯吡咯烷酮中加入了二苯胺磺酸钠后, 沉积速率降低更为明显。当聚乙烯吡咯烷酮的质量浓度分别为 24、28 mg/L , 二苯胺磺酸钠的质量浓度分别为 50、54、58 mg/L 时, 也都能得到这样的规律。这些都说明组合添加剂对化学沉铜的络合能力更强, 两者具有相互协同作用。因此组合添加剂的用量确定为: 聚乙烯吡咯烷酮 20~28 mg/L , 二苯胺磺酸钠 50~58 mg/L 。

2.1.2 温度对化学沉铜效果的影响

在基础液中加入组合添加剂, 用量选取中间值,

即聚乙烯吡咯烷酮为 24 mg/L，二苯胺磺酸钠为 54 mg/L，研究温度对化学沉铜效果的影响，结果见表 4。

表 4 温度对沉积速率和板面效果的影响
Tab.4 Effect of temperature on deposition rate and plate surface

Temperature/℃	Deposition rate/($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Colour on PCB
Room temperature	0	Green
40	0.11	Pink
45	0.66	Pink
55	1.30	Pink
65	1.68	Pink
70	2.52	Pink
75	6.96	Pink
85	10.71	Taupe

从表 4 可以看出，在室温时，沉积速率为 0，说明无法沉积铜，板面为树脂板原来的绿色；当温度大于 40 ℃ 以后，沉积速率会随温度升高而增大；当温度达到 70 ℃ 时，沉积速率增大到 2.52，超出了 PCB 行业要求；当温度达到 85 ℃ 时，沉积速率继续增大到 10.71，板面也开始出现灰褐色。这是因为温度从低温逐渐升高时，有利于分子运动的加快和活化能的降低，因此沉积速率也随之增大。当温度过高时，会降低镀液的稳定性，而且还会加快黑色氧化亚铜和铜微粒的生成，使得镀层表面发暗和结合力下降。综合分析可知，温度控制在 65 ℃ 为宜。

2.2 镀液稳定性分析

在基础液中分别加入 24 mg/L 聚乙烯吡咯烷酮、54 mg/L 二苯胺磺酸钠和它们的组合添加剂，按照 1.3.2 的方法进行镀液稳定性分析，结果如图 1 所示。

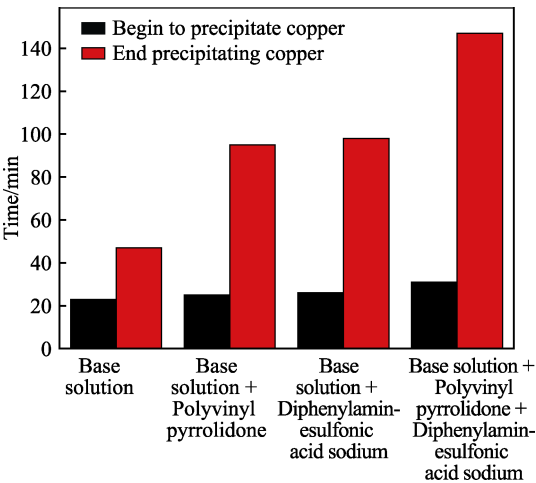


图 1 含不同添加剂时化学镀铜液的稳定性
Fig.1 Stability of electroless copper solution with different additives

在图 1 中，黑色代表计时开始到刚开始析出铜的时间，红色代表计时开始到完全析出铜的时间。从图 1 中可以看出，四种镀液刚开始析出铜所需时间相差

不大，分别为 23、25、26、31 min，组合添加剂所需时间略长。从全部析出铜（铜液呈无色时）所需时间来看，它们的时间分别为 47、95、98、147 min，四种镀液的稳定性相差很大，基础液最差。在基础液中单独加入聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠后，镀液持续时间迅速增长，分别达到 95、98 min。加入组合添加剂的化学镀铜液所持续时间最长，达到 147 min，说明其稳定性最好。这是因为聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠与铜离子具有很好的络合能力，而且当两者组合使用时，它们具有协同作用，从而络合铜离子的能力更强，所以获得更好的镀液稳定性。

2.3 镀层表面分析

2.3.1 SEM 分析

在基础液中分别加入 24 mg/L 聚乙烯吡咯烷酮、54 mg/L 二苯胺磺酸钠和它们的组合添加剂，然后进行化学沉铜，不同镀液获得的表面如图 2 所示。

从图 2a 中可看出，未添加任何添加剂时，铜镀层颗粒非常大，不均匀，呈团状生长。加入添加剂后，效果明显好转，镀层致密，颗粒小，且均匀。这是因为聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠作为非离子型表面活性剂，可以降低表面张力，增加润湿作用，使生成的氢气逸出，减少孔洞。从图 2 中可看出，组合添加剂获得的镀层质量最好，颗粒较小，孔洞少，致密性高，晶粒形状非常均匀和平整。

2.3.2 EDS 分析

在基础液中分别加入 24 mg/L 聚乙烯吡咯烷酮、54 mg/L 二苯胺磺酸钠和它们的组合添加剂，然后进行化学沉铜，不同镀液获得的镀层表面 EDS 能谱如图 3 所示。

从图 3 中可以看出，四种镀液获得的镀铜层 EDS 能谱图基本相同，但是关键的金属铜含量却不一样。基础液获得的化学镀铜层质量最差，铜的质量分数仅为 90.48%；当分别加入聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠后，铜含量有所升高，其质量分数为 91.91%和 92.89%；当加入聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠的组合添加剂后，铜的质量分数升高到 95.52%。这是由于添加剂的加入，有利于络合铜离子，降低沉积速率，使铜离子能有序地沉积于 PCB 表面，从而避免了在沉积过程中其他杂质与铜离子共同沉积，因而提高了铜离子在化学镀铜层中的含量。从图 3 可以发现，组合添加剂获得的铜镀层铜离子含量最高，说明组合添加剂对化学沉铜的效果较好。

2.3.3 孔隙率分析

在基础液中分别加入聚乙烯吡咯烷酮、二苯胺磺酸钠和它们的组合添加剂（组合添加剂按照表 3 的用量对两种添加剂进行组合），然后进行化学沉铜。经极化曲线拟合出电化学参数后，按照公式（2）方法计算孔隙率，结果如图 4 所示。

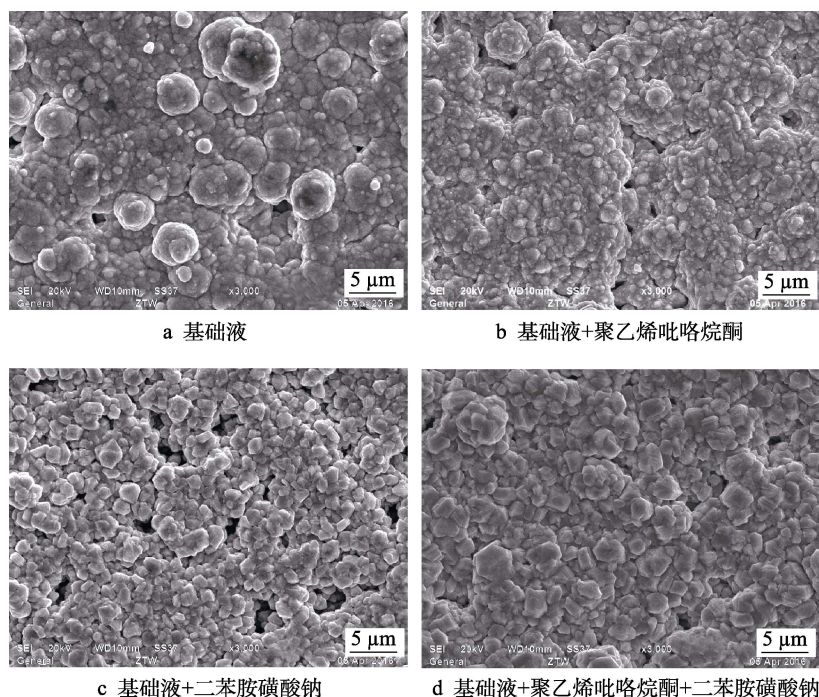


图2 含不同添加剂的镀液获得的化学镀铜表面电镜图

Fig.2 SEM image of Cu on the surfaces of PCB with different additives: a) base solution; b) base solution + polyvinyl pyrrolidone; c) base solution + diphenylaminesulfonic acid sodium; d) base solution + polyvinyl pyrrolidone + diphenylaminesulfonic acid sodium

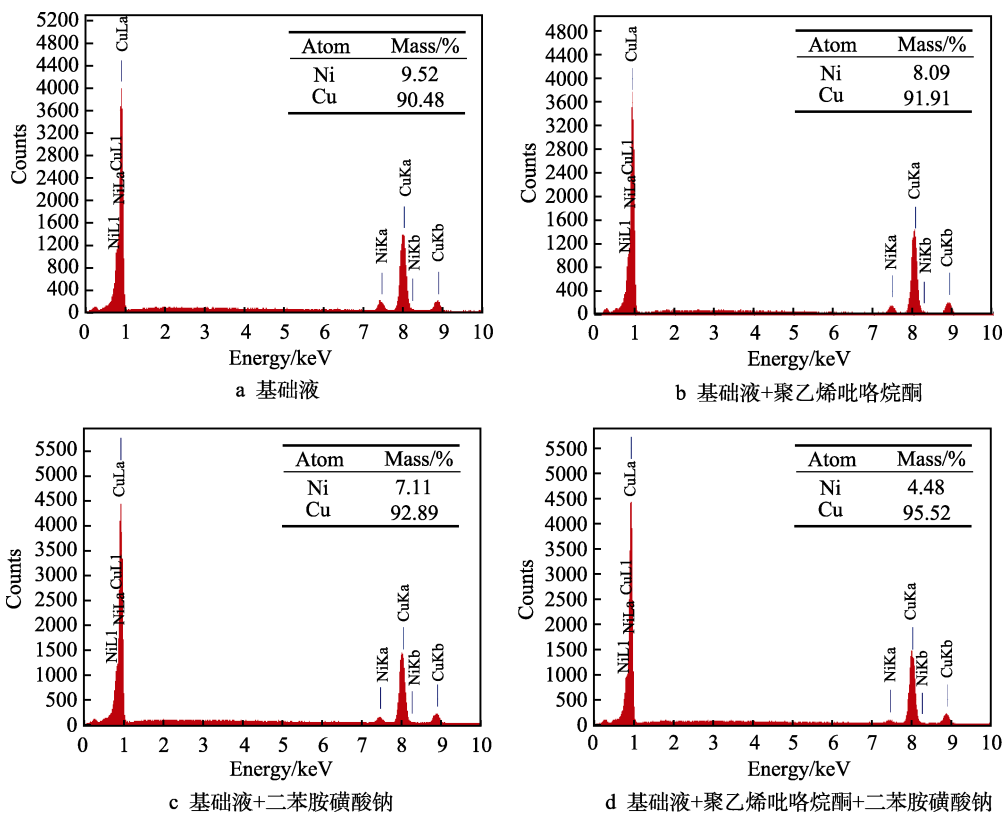


图3 含不同添加剂镀液获得的化学镀铜层表面能谱图

Fig.3 EDS spectra of Cu on the surfaces of PCB with different additives: a) base solution; b) base solution+ polyvinyl pyrrolidone; c) base solution+ diphenylaminesulfonic acid sodium; d) base solution+ polyvinyl pyrrolidone + diphenylaminesulfonic acid sodium

从图4中可以发现, 添加剂对孔隙率的影响很大。从图4a、b可看出, 单独使用聚乙烯吡咯烷酮和

二苯胺磺酸钠时, 孔隙率随着添加剂浓度升高, 出现“先降低后升高”的变化趋势, 聚乙烯吡咯烷酮和二苯

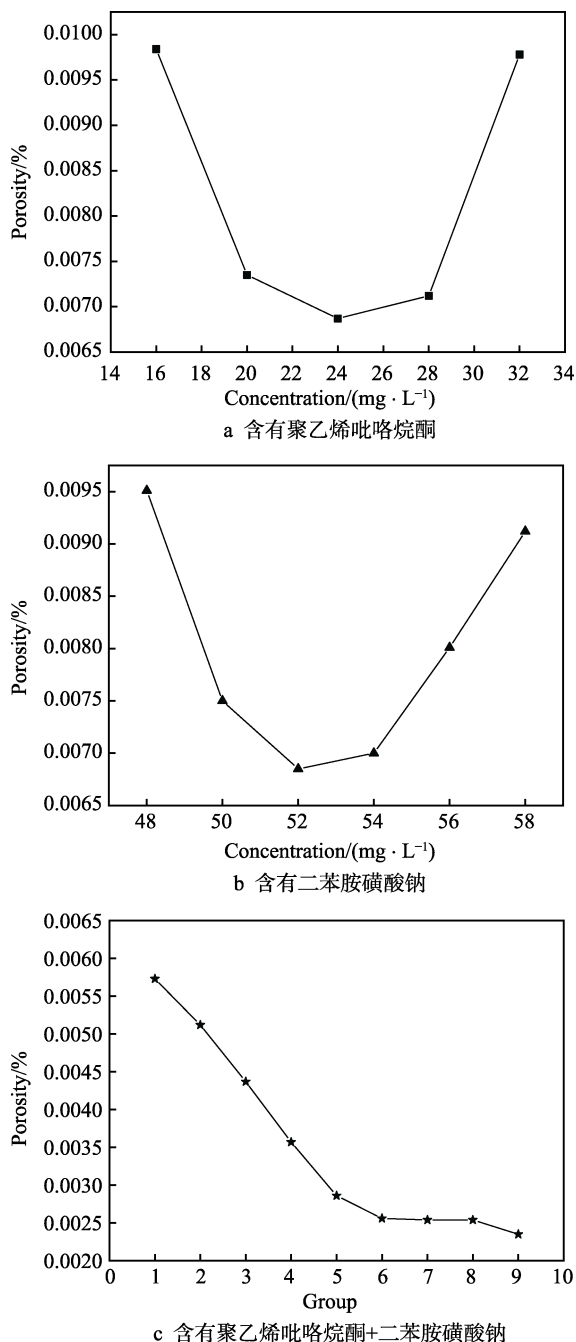


图 4 含不同添加剂镀液获得的化学镀铜表面孔隙率
Fig.4 Porosity of Cu on the surfaces of PCB with different additives: a) polyvinyl pyrrolidone; b) diphenylaminesulfonic acid sodium; c) polyvinyl pyrrolidone and diphenylamine-sulfonic acid sodium

胺磺酸钠的质量浓度分别在 20~28 mg/L、50~54 mg/L 时, 获得的镀层孔隙率较低, 分别在 0.006 87%~0.007 35%和 0.006 85%~0.007 50%之间。这是因为两种添加剂在此浓度范围内时获得的镀层质量较高。从图 4c 可看出, 组合添加剂获得的镀层孔隙率比单独添加剂获得的孔隙率要低很多, 为 0.002 35%~0.006 13%。这是因为此两种添加剂具有协同作用, 改善了镀层质量。

2.3.4 耐蚀性分析

在基础液中分别加入 24 mg/L 聚乙烯吡咯烷酮、54 mg/L 二苯胺磺酸钠和它们的组合添加剂, 然后进行化学沉铜, 再对表面进行耐蚀性分析。一般来说, 交流阻抗谱图中容抗弧的半径反映了镀层的耐蚀能力, 容抗弧的半径越大, 电荷转移电阻就越大, 镀层耐蚀性就越好。含不同添加剂的镀液获得的 PCB 表面交流阻抗谱图如图 5 和图 6 所示。

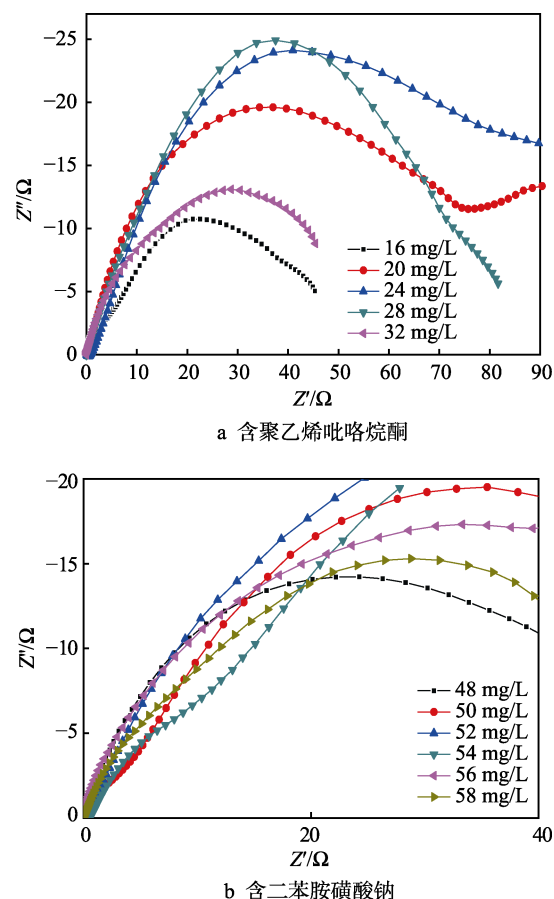
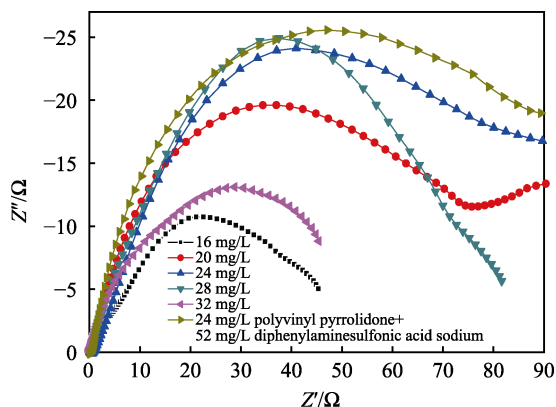


图 5 含不同添加剂镀液获得的 PCB 表面化学镀铜试样交流阻抗

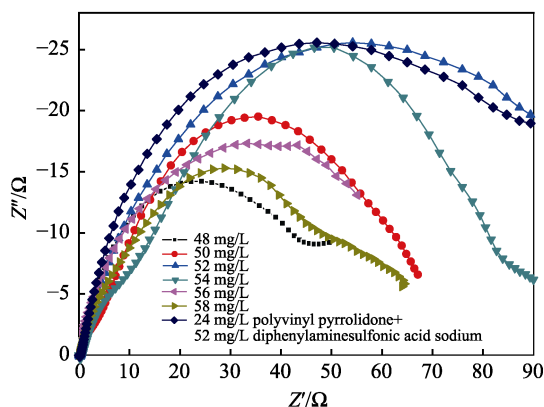
Fig.5 AC impedance diagrams of Cu on the surfaces of PCB with different additives: a) the original figure with polyvinyl pyrrolidone; b) the original figure with diphenylamine-sulfonic acid sodium

从图 5 可以看出, 两种添加剂所得镀层均表现为一个容抗弧, 但由于添加剂的浓度不同, 容抗弧的半径有明显的区别。从图 5 a 可得出, 添加剂聚乙烯吡咯烷酮的质量浓度在 20~28 mg/L 时, 容抗弧的半径相对较大, 耐蚀性好。从图 5 b 中可以看出, 添加剂二苯胺磺酸钠在 50~54 mg/L 时, 容抗弧的半径相对较大, 耐蚀性好。

从图 6 中可看出, 组合添加剂获得的容抗弧比单一添加剂获得的容抗弧半径更大。说明组合添加剂下镀层的耐蚀性能更好, 这是因为组合添加剂获得的镀层质量更高。



a 改变聚乙烯吡咯烷酮浓度



b 改变二苯胺磺酸钠浓度

图6 组合添加剂镀液获得的PCB表面化学镀铜试样交流阻抗

Fig.6 AC impedance diagrams of Cu on the surfaces of PCB with complex additives: a) varied polyvinyl pyrrolidone concentration; b) varied diphenylaminesulfonic acid sodium concentration

3 结论

通过以上研究,可以获得以下结论:

1) 聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠可单独作为化学沉铜的添加剂,也可组合作为化学沉铜的添加剂。实验结果表明,它们对化学镀铜具有协同作用,组合添加剂比单一添加剂获得的沉铜效果更好。

2) 实验结果表明,最佳的化学镀铜液配方和条件为:五水硫酸铜 5 g/L、次磷酸钠 30 g/L、柠檬酸钠 16 g/L、硼酸 30 g/L、硫酸镍 1 g/L、聚乙烯吡咯烷酮 20~28 mg/L、二苯胺磺酸钠 50~58 mg/L, pH=10, 温度 65 ℃。在最佳条件下,获得的镀液稳定,镀层表面均匀,孔隙率低,耐蚀性好,最低孔隙率降到 0.002 35%~0.006 13%,表面铜的质量分数达到 95.52%,镀层显粉红色、沉积速率在 1.5~2.5 μm/h 范围内,符合 PCB 行业要求。

参考文献:

[1] 田庆华, 闫剑锋, 郭学益. 化学镀铜的应用与发展概况

[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(4): 38-41.

TIAN Qing-hua, YAN Jian-feng, GUO Xue-yi. Research progress on electroless copper plating[J]. Electroplating & finishing, 2007, 26(4): 38-41.

[2] GUTZEIT G. An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution (part I)[J]. Plating, 1959, 46(10): 1158-1164.

[3] 陈世荣. 全板电镀电流密度分布的研究[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 11-14.

CHEN Shi-rong. Investigation of current density distribution of full plate electroplating[J]. Surface technology, 2003, 32(1): 11-14.

[4] 刘柏雄, 钟素文. 电沉积法制备泡沫镍的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(3): 28-31.

LIU Bai-xiong, ZHONG Su-wen. Nickel foam production by electro-deposition[J]. Nonferrous metals science and engineering, 2011, 2(3): 28-31.

[5] 杨少华, 赵宇娟, 李林山, 等. 微区电化学扫描技术应用现状[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 29-34.

YANG Shao-hua, ZHAO Yu-juan, LI Lin-shan, et al. Application of micro area electrochemical scanning technology[J]. Nonferrous metals science and engineering, 2017, 8(3): 29-34.

[6] 康东红, 唐有根, 罗玉良. 添加剂对次磷酸钠无醛化学镀铜的影响[J]. 电镀与环保, 2013, 33(2): 39-42.

KANG Dong-hong, TANG You-gen, LUO Yu-liang. Influence of additives on sodium hypophosphite formaldehyde-free electroless copper plating[J]. Electroplating & pollution control, 2013, 33(2): 39-42.

[7] 高彦磊, 白红军, 殷列, 等. 化学镀铜技术的最新进展[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(5): 22-29.

GAO Yan-lei, BAI Hong-jun, YIN Lie, et al. Latest progress of electroless copper deposition[J]. Electroplating & finishing, 2008, 27(5): 22-29.

[8] 张丽, 张彦. 化学镀的研究进展及发展趋势[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 104-107.

ZHANG Li, ZHANG Yan. Research progress and development trend of chemical plating[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 104-107.

[9] LEE C H, LEE S C, KIM J J. Bottom-up filling in Cu electroless deposition using bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS)[J]. Electrochim acta, 2005, 50(16/17): 3563-3568.

[10] HASEGAWA M, OKINAKA Y, SHACHAM D Y, et al. Void-free trench-filling by electroless copper deposition using the combination of accelerating and inhibiting additives[J]. Electrochem solid-state lett, 2006, 9(8): C138-C140.

[11] LI J, KOHL P A. The deposition characteristics of

- accelerated nonformaldehyde electroless copper plating[J]. *J electrochem soc*, 2003, 150(8): C558-C562.
- [12] LI J, KOHL P A. The acceleration of nonformaldehyde electroless copper plating[J]. *J electrochem soc*, 2002, 149(12): C631-C636.
- [13] LI J, HAYDEN H, KOHL P A. The influence of 2,2'-dipyridyl on non-formaldehyde electroless copper plating[J]. *Electrochim acta*, 2004, 49(11): 1789-1795.
- [14] DOW Wei-ping, CHIU Yong-da, YEN Ming-yao. Microvia filling by Cu electroplating over a Au seed layer modified by a disulfide[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2009, 156(4): D155-D167.
- [15] LI Da-peng, YANG Chen-Lu. Acidic electroless copper deposition on aluminum-seeded ABS plastics[J]. *Surface & coatings technology*, 2009, 203: 3559-3568.
- [16] 李卫明, 柳彬云, 王恒义, 等. 环保型乙醛酸为还原剂的化学镀铜液的研究进展[J]. *印刷电路信息*, 2006(8): 24-27.
- LI Wei-ming, LIU Bin-yun, WANG Heng-yi, et al. The solution study of electroless copper plating using nontoxic glyoxylic acid as reducing agent[J]. *Printed circuit information*, 2006(8): 24-27.
- [17] 申晓妮, 路妍, 任凤章, 等. 络合剂对次磷酸钠印制线路板化学镀铜的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(3): 270-272.
- SHEN Xiao-ni, LU Yan, REN Feng-zhang, et al. Effect of complex agents on electroless Cu-plating on PCB with a bath containing sodium hypophosphite[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2015, 27(3): 270-272.
- [18] 申晓妮, 任凤章, 赵冬梅, 等. 基于 PCB 的次磷酸钠化学镀铜研究[J]. *材料科学与工艺*, 2012, 20(3): 17-23.
- SHEN Xiao-ni, REN Feng-zhang, ZHAO Dong-mei, et al. Electroless copper plating on PCB using sodium hypophosphite as reducing agent[J]. *Materials science & technology*, 2012, 20(3): 17-23.
- [19] 肖友军, 许永章. 以酒石酸钾钠为主络合剂的化学镀铜添加剂研究[J]. *表面技术*, 2012, 41(5): 102-107.
- XIAO You-jun, XU Yong-zhang. Study on the additive for electroless copper plating taking the potassium sodium tartrate as the main complexing agent[J]. *Surface technology*, 2012, 41(5): 102-107.
- [20] 杨防祖, 杨斌, 陆彬彬, 等. 以次磷酸钠为还原剂化学镀铜的电化学研究[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(11): 1317-1320.
- YANG Fang-zu, YANG Bin, LU Bin-bin, et al. Electrochemical study on electroless copper plating using sodium hypophosphite as reductant[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2006, 22(11): 1317-1320.
- [21] 甘雪萍, 仵亚婷, 刘磊, 等. 以次磷酸钠为还原剂涤纶织物化学镀铜研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(5): 782-786.
- GAN Xue-ping, WU Ya-ting, LIU Lei, et al. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent[J]. *Journal of functional materials*, 2007, 38(5): 782-786.
- [22] 李立清, 安文娟, 王义. MPS 和氯离子在电镀铜盲孔填充工艺中的作用机理[J]. *表面技术*, 2018, 47(5): 122-129.
- LI Li-qing, AN Wen-juan, WANG Yi. Action mechanism of MPS and chloride ions in electroplating copper microvia filling[J]. *Surface technology*, 2018, 47(5): 122-129.
- [23] 李立清, 安文娟, 刘锦茂, 等. 电镀铜层表面粗糙度的形成机理及影响因素研究[J]. *材料保护*, 2018, 51(4): 89-93.
- LI Li-qing, AN Wen-juan, LIU Jin-mao, et al. Formation mechanism and influencing factors for surface roughness of copper plating coating[J]. *Materials protection*, 2018, 51(4): 89-93.
- [24] 李立清, 王义, 安文娟. 酸性硫酸盐镀铜添加剂研究[J]. *电镀与精饰*, 2016, 38(11): 20-23.
- LI Li-qing, WANG Yi, AN Wen-juan. Research of additives for acidic sulfate copper plating[J]. *Plating and finishing*, 2016, 38(11): 20-23.
- [25] LI Li-qing, ZHAO Jing-hua, SUN Yi-ran, et al. Ionically cross-linked sodium alginate?-carrageenan double-network gel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and excellent adsorption performance[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 372: 1091-1103.
- [26] 徐扬, 邹勇, 栾涛. 化学镀镀层孔隙率对电化学行为的影响及其量化评价[J]. *功能材料*, 2013, 44(6): 902-910.
- XU Yang, ZOU Yong, LUAN Tao. Electrochemical characterization and evaluation of electroless coating porosity[J]. *Journal of functional materials*, 2013, 44(6): 902-910.