

【研究报告】

次磷酸钠化学镀铜镍合金的研究

杨防祖, 杨斌, 黄剑廷, 吴丽琼, 黄令, 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜过程。分析了温度、pH、硫酸镍含量对化学镀铜沉积速率的影响及镀层的表面形貌和结构。结果表明, 沉积速率随着镀液温度、pH和Ni离子浓度的提高而增大。镀层组分含量和XRD实验结果表明镀层为铜镍合金, 呈面心立方结构, 晶面间距 d 与晶胞参数 a 与标准CuNi的相比略大。SEM实验表明, 镀层表面形貌为团粒状, 颗粒大小较不均匀。

关键词: 化学镀铜; 次磷酸钠; 沉积速率; 铜镍合金

中图分类号: TG178 TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1004-227X(2006)07-0001-04

Studies on Cu-Ni alloy electroless plating using sodium hypophosphite as reductant // YANG Fang zu YANG Bin HUANG Jian ting WU Li qiong HUANG Ling ZHOU Shao min

Abstract The process of the electroless copper plating using sodium hypophosphite as reductant was studied. The influences of temperature, pH, nickel sulphate content on deposition rate of copper electroless plating as well as the surface morphology and structure of the deposit were analyzed. The results show that the deposition rate is accelerated with increasing bath temperature, pH value and the concentration of nickel ion. Both deposit composition and XRD results indicate that the deposits are Cu-Ni alloy with face centered cubic structure. Its structural parameters of d and a are slightly larger than that of the standard Cu-Ni alloy. SEM experiment displays that the deposit has a surface morphology of granular structure with uneven grain sizes.

Key words electroless copper plating; sodium hypophosphite; deposition rate; Cu-Ni alloy

First author's address College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China

收稿日期: 2005-12-12

基金项目: 国家科技攻关计划项目(2004BA325C)

作者简介: 杨防祖(1962), 男, 副教授, 主要从事应用电化学方面的研究。

作者联系方式: (Email) snzhou@xmu.edu.cn

1 前言

化学镀铜层因具有良好的结合力、耐磨性、电可靠性、耐热性和电磁屏蔽性以及镀层分布均匀等优点而被广泛地运用于电子工业中。目前, 化学镀铜已形成了相对完善的化学镀溶液知识和工艺技术基础, 并建立了初步的理论体系^[1-5]。

传统的化学镀铜溶液多以甲醛作为还原剂。该工艺存在沉积速度较低以及镀液稳定性较差等缺点, 且甲醛对人体和环境有害。因此, 寻找新的还原剂作为甲醛的替代物已成为化学镀铜的发展方向之一^[6-8]。20世纪90年代以来, 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜开始兴起, Grunwald^[9], Horna^[10], Lee^[11]等相继报道了以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜方法。目前, 国内的化学镀铜仍主要采用以甲醛为还原剂的工艺。以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜体系的工艺参数范围宽, 镀液寿命长, 且无有害的甲醛蒸汽, 因此有可能取代甲醛化学镀铜。

铜对次磷酸盐氧化的催化活性很小, 反应难以持续进行。本实验以硫酸镍做为再活化剂^[12], 在以前工作^[12]的基础上, 进一步探索了以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜的基本工艺特性, 研究镀液温度、pH和Ni离子浓度对沉积速率的影响, 探索镀层的组成、结构和形貌。

2 实验部分

基体处理: 基体为 2 cm×2 cm 大小的不锈钢片。处理过程为: 铬酸洗液处理—水洗—碱液除油—水洗—酸洗—水洗—称重—(碱液除油)—水洗—酸洗—水洗—0.2 g/L Pd²⁺活化液活化—浸入去离子水—浸入 30 g/L 的 NaH₂PO₄·H₂O 溶液中还原。将活化后的基体置于化学镀铜液中恒温反应一定时间后取出称重, 获得反应前后质量差即镀层质量。进行沉积速率计算时, 镀层的密度以 8.9 g/cm³ 计。

镀液组成: 10 g/L CuSO₄·5H₂O, 23.5 g/L

$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 ~ 3 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L H_3BO_3 , 30 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。反应条件: pH 7 ~ 10 温度 60 ~ 80 °C, 反应时间 1 h 活化时间 2 ~ 3 min。

镀层的结构: 用日本理学公司 D MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 测定。采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, λ 为 0.154 06 nm, 管流 30 mA, 管压 40 kV, 狭缝系统为 $1^\circ \text{DS}-1^\circ \text{SS}-0.15 \text{ mmRS}$ 以石墨单色器滤波, 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$ 将镀层和不锈钢分离, 进行 XRD 分析。镀层结构参数按文献给出方法计算^[13]。

镀层表面形貌: 用 Philips 公司的 XL30ESEM 扫描电子显微镜 (SEM) 测定, 20 kV, 真空度优于 10^{-5} mBar 镀层的表面组成用随机附带的能量色散谱 (EDS) 测定。

3 结果与讨论

3.1 温度对化学镀铜沉积速率的影响

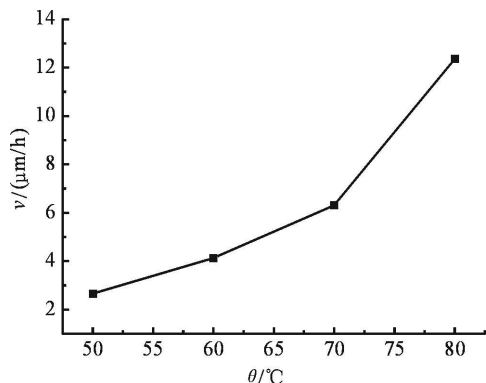


图 1 镀液温度对沉积速率的影响

Figure 1 Influence of bath temperature on deposition rate

镀液中硫酸镍浓度为 2 g/L, pH 9.0 时, 温度对化学镀铜沉积速率的影响结果示于图 1。可见, 化学镀铜的反应速率随着温度的升高而迅速增大, 在 50 °C 时, 沉积速率仅为 2.65 μm/h, 而 70 °C 时已超过 6 μm/h 到 80 °C 时则达到 12.36 μm/h。依据碰撞理论, 有效碰撞占总碰撞的分数 $q = \exp(-\epsilon_c / K_B T)$ (式中 ϵ_c 为反应临界能, K_B 为 Boltzmann 常数), 随着温度 T 的升高而增大, 因而反应的速率常数也随之增大, 整体反应速度加快。但是随着镀速的提高, 镀层粗糙度明显增大, 表面出现许多微孔, 结构疏松且呈现棕褐色, 反应时剧烈析氢。80 °C 下施镀 1 h 后, 发现镀液变浑, 说明镀液已有分解, 故施镀温度宜控制在 60 ~ 70 °C 之间, 与文献^[12]所述温度范围基本一致。在此温度范围, 即能保持较快的沉积速率, 镀液也可保持较高的稳定性。

3.2 pH 对化学镀铜沉积速率的影响

镀液中硫酸镍浓度为 2 g/L, 温度为 70 °C 时, pH 对化学镀铜沉积速率的影响结果示于图 2。随着镀液 pH 的增大, 化学镀铜的反应速率基本呈线性增大。这是由于 OH^- 是阳极半反应 $2\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2 \uparrow + 2e^-$ 的反应物, 提高 pH 有助于促进阳极反应的进行; 另一方面, 提高 pH 将提高柠檬酸钠与 Cu^{2+} 的络合, 使得阴极反应的速率减慢, 但由于化学镀的速度控制步骤为阳极反应^[14], 因此总体的反应速率仍然随着 pH 的升高而增大。在 pH = 7.0 时, 反应几乎不能进行, 速率仅为 0.014 μm/h。当 pH 达到 10 时, 反应速率接近 11 μm/h。镀液 pH 的增大, 也将促进副反应 $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 进行, 导致镀层中 Cu_2O 含量增大, 使镀层表面呈棕褐色且较为疏松, 镀层的电导率必然下降, 因此 pH 宜控制在 8 ~ 9 之间。

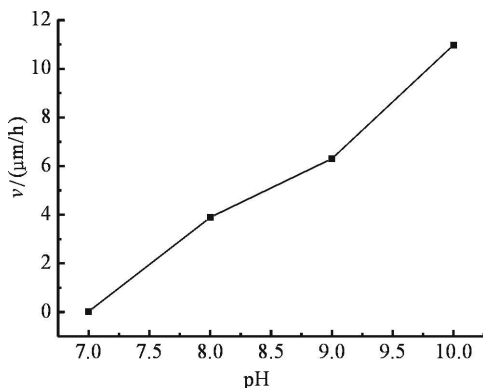


图 2 镀液 pH 对沉积速率的影响

Figure 2 Influence of bath pH on deposition rate

3.3 硫酸镍含量对化学镀铜沉积速率的影响

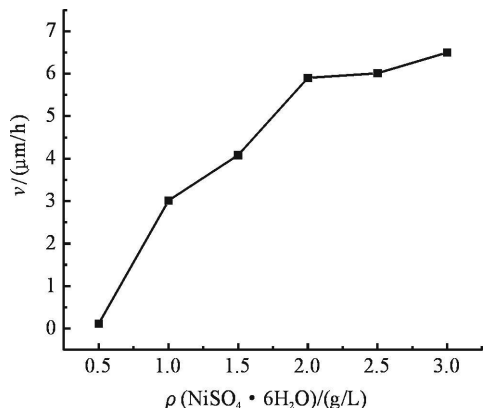


图 3 硫酸镍含量对沉积速率的影响

Figure 3 Influence of nickel sulphate content on deposition rate

由图 3 可以发现, 随着 Ni 离子含量的增大, 沉积速率逐渐增大。金属 Cu 对次磷酸盐化学镀铜的自催

化作用很小, 镀液中不含镍盐再活化剂时, 化学镀反应不能持续进行。Ni 对次磷酸盐氧化的催化活性高于 Cu^{12} , 在 Ni 与 Cu 化学共沉积过程中对 Cu^{2+} 的还原起催化作用。图 3 结果进一步指出, 硫酸镍含量高于 0.5 g/L , 沉积速率有较大的飞跃, 说明 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Ni}^{2+})$ 小于 21, 反应才能较快且持续地进行; 当镀液中硫酸镍含量大于 2 g/L , 即 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Ni}^{2+}) < 5$ 时, 反应速率不再显著提高。必须指出, 随着镀液中 Ni^{2+} 浓度的增高, 一方面, 镀层中 Ni 的含量必然增大, 将导致镀层的导电性下降; 另一方面, 化学镀反应速度因此加快, 析氢反应加剧, 导致镀层表面有许多微孔, 镀层的物理化学性能将下降。因此, 在本工艺中, 硫酸镍的适宜浓度应控制在 $1 \sim 2 \text{ g/L}$, 即 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Ni}^{2+})$ 在 $5.5 \sim 1$ 之间。

3.4 镀层的表面形貌

图 4(a)、(b) 为在本工艺条件下, 获得的镀层分别放大 2 000 和 10 000 倍后的 SEM 实验结果。显然, 镀层表面颗粒为团粒状特征。镀层的颗粒大小较不均匀, 颗粒间存在空隙, 大颗粒周围不规则地散布着一些较小的颗粒。因此, 镀层总体的光泽度较低, 并随镀层厚度的增大逐渐呈现棕色, 有待于加入细化剂以改善镀层表面形貌。

镀液中 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量为 2 g/L , 70°C , $\text{pH} 9$ 时, 获得的镀层经 EDS 分析, 表明镀层的表面组成为 $w_{\text{Ni}} 12.3\%$ ($\varphi 3.2\%$) 和 $w_{\text{Cu}} 87.7\%$ ($\varphi 86.6\%$)。镀层中没有检测到 P, 可能是镀层中的 P 含量较低而使 EDS 分析方法无法检出所致。显然, 再活化剂镍参与化学镀铜反应, 镀层应为含少量磷的铜镍合金。

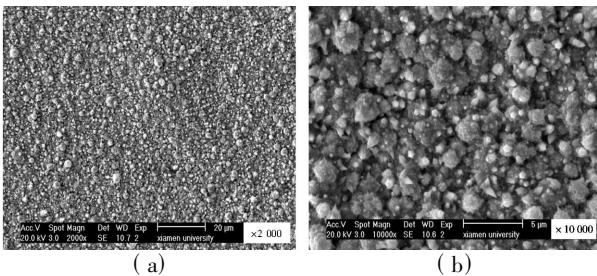


图 4 镀层的表面形貌

Figure 4 Surface morphology of deposit

3.5 镀层的结构

获得的镀层 XRD 谱如图 5 所示。镀层结构的实验与计算结果列于表 1。前期工作^[12] 根据 XRD 实验结果指出, 获得的为铜镀层, Ni 和 P 在镀层中的夹杂量很小。本文进一步根据镀层的组成并对 XRD 图谱进行分析对比, 发现 XRD 实验结果与标准 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$

合金的实验数据基本一致, 因此, 可以认为是铜镍合金。该合金为面心立方结构, 出现 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 等晶面衍射峰。

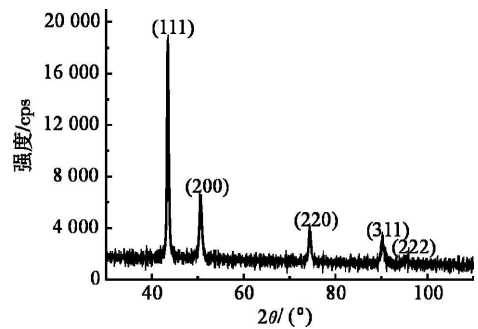


图 5 镀层的 XRD 图

Figure 5 XRD pattern of deposit

由于镀层的应力、夹杂和缺陷, 电化学沉积获得的镀层晶胞参数 a 和晶面间距 d 通常均比相应的标准值大。表 1 中 Δd 和 a 计算结果表明, 所获得的镀层结构的晶面间距 d 和晶胞参数 a 与标准 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ 合金 ($a_0 = 0.35926 \text{ nm}$) 的结果相比均较大, 但比标准 Cu ($a_0 = 0.36150 \text{ nm}$) 的均较低。在本实验条件下, 所获得的镀层镍含量比标准 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ 合金的低, 镍的原子半径 (0.1246 nm) 比铜 (0.1278 nm) 的小; 此外, 镀层含少量的 P 及可能夹杂 Cu_2O , 也将使镀层存在应力和缺陷; 镀层的 d 值和 a 值因此比标准 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ 合金的高。

表 1 镀层的 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis results of deposit

hkl	$2\theta / (^\circ)$	强度 / cps	d / nm	I/I_0	$\Delta d / \text{nm}$	a / nm
111	43.47	16 645	0.208 01	100.0	0.000 61	0.360 28
200	50.63	4 432	0.180 15	26.6	0.000 55	0.360 30
220	74.39	2 272	0.127 42	13.7	0.000 42	0.360 40
311	90.16	1 486	0.108 79	8.9	0.000 45	0.360 82
222	95.44	456	0.104 11	2.7	0.000 38	0.360 65

4 结论

在本实验镀液组成和沉积条件下, 可以获得铜镍合金化学镀层, 镀液稳定。化学镀铜的沉积速率随着镀液温度的升高、pH 的增大和 Ni 离子浓度的增加而提高。镀层为铜镍合金 (可能含少量 P), 呈面心立方结构, 晶面间距和晶胞参数与标准 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ 合金的相比略大。镀层表面形貌为团粒状, 颗粒大小较不均匀, 有待加入细化剂改善镀层的光泽度。

(下转第 14 页)

5 结论

陶瓷粉末化学镀钴的基本配方为: 20 g/L 硫酸钴, 20 g/L 酒石酸钠, 8 g/L EDTA 二钠盐, 40 mL/L 联氨, 温度 69 °C, pH 13.0, 6.6 mg/L 稳定剂。在各因素中, 溶液中的金属离子浓度、络合剂浓度、温度以及酸度的增大, 都会加快沉积速度, 高浓度的硫脲能够抑制化学镀的进行。

根据性能表征分析, 样品中大多数陶瓷粉颗粒被包覆上了钴, 钴的晶体结构为体心六方结构。

参考文献:

[1] 周玉. 陶瓷材料学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995
 [2] 郭永泉, 刘守兴, 潘岩, 等. 覆 Co 型 Ni(OH)₂ 的性能研究 [J]. 电源技术, 2000 24(6): 324-326
 [3] 马智勇. 化学镀法制备纳米 CoAl₂O₃ 复合粉末的研究 [D]. 浙江: 浙江大学材料与化工学院, 2002
 [4] 武士德, 王浩, 王萍, 等. 表面包覆技术在陶瓷技术中的应用改性 [J]. 现代技术陶瓷, 2000(4): 18-21.
 [5] 马千里, 顾利霞. 复合微球的制备、性能及应用 [J]. 离子交换与吸附, 2000 16(1): 88-96
 [6] LIANG H, UENO A, SHNOHARA K, et al. UV Protection effectiveness of plastic particles coated with titanium dioxide by rotational

in-pact blending [J]. Chemical Engineering Research and Design 2000 78(A): 49-54.

[7] 付廷明, 李凤生. 包覆式超细复合粒子的制备 [J]. 火炸药学报, 2002(1): 33-35.
 [8] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000 3-107
 [9] 魏美玲. 用化学镀法制备低发射率材料 [D]. 湖北: 武汉理工大学材料科学与工程学院, 2002
 [10] 王玲. 用化学镀实现陶瓷微粒表面金属化 [J]. 材料保护, 1998 31(7): 16-18.
 [11] K MA S S, K MA S T, AHN B J M, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of CoFe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2004 271: 39-45
 [12] BRUCC D. Tiny Ceramic Spheres Used To Absorb Energy [J]. Aviation Week & Space Technology 1999(6): 44.
 [13] TAROZA I E, B R KURTNA I T E N E B M, DZ I U V E B A, et al. Composition, microstructure and magnetic properties of electroless plated thin CoP films [J]. Surface and Coatings Technology 1999 115: 57-65.
 [14] 邵忠财, 翟玉春, 田彦文. 用化学镀法制备 Ni 包覆 ZnO₂ 粉末 [J]. 材料保护, 1998 31(2): 19-21.

[编辑: 吴杰]

(上接第 3 页)

参考文献:

[1] HONMA H. plating technology for electronics packaging [J]. Electrochemical Acta 2001 47(1/2): 75-84
 [2] LIN YIM, YEN Shi-Chen. Effects of additives and chelating agents on electroless plating [J]. Appl Surf Sci 2001, 178(1/4): 116-126.
 [3] NUZZI F J. Accelerating the rate of electroless copper plating [J]. Plat Surf Finish 1983 70(1): 51-54.
 [4] MATSUOKA M, MURA I, WAKURA C. Kinetics of electroless copper plating and mechanical properties of deposits [J]. J Electrochem Soc 1992 139(9), 2466-2470
 [5] HUNG A. Effects of thiourea and guanidine hydrochloride on electroless copper plating [J]. J Electrochem Soc 1985 132(5): 1047-1049
 [6] LI J, KOHL P A. The deposition of nonformaldehyde electroless copper plating [J]. J Electrochem Soc 2002 149(12): C63F-C636
 [7] LI J, KOHL P A. The deposition characteristics of accelerated nonformaldehyde electroless copper plating [J]. J Electrochemical Acta 2004 49(11): 1789-1795.

[8] LI J, HAYDEN H, KOHL P A. The influence of 2,2'-dipyridyl on nonformaldehyde electroless copper plating [J]. J Electrochemical Acta 2004 49(11): 1789-1795.
 [9] GRNAWAID John. Method for electroless copper deposition using a hypophosphite reducing agent US 6524490 [P]. 2003-02-25.
 [10] HONMA H, FUJINAMI E. In a nonporous copper film and electroless copper plating solution for obtaining the same US 6329072 [P]. 2001-11-11
 [11] LEECY, HUANG T H. Electroless copper employing hypophosphite as reducing agent US 046107 [P]. 2004-04-04
 [12] 杨防祖, 吴丽琼, 郑雪清, 等. 以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜 [J]. 电镀与精饰, 2004 26(4): 7-10
 [13] 辜敏, 黄令, 杨防祖, 等. 搅拌条件下电流密度对 Cu 镀层的组织结构和表面形貌的影响 [J]. 应用化学, 2002 19(3): 280-284
 [14] PAUNOV C M, ZEBLISKY R. Properties and structure of electroless copper [J]. Plat Surf Finish 1985 72(2): 52-54

[编辑: 吴杰]