

表面活性剂在陶瓷化学镀铜工艺中的作用

朱 焱, 孔小雁, 江 茜, 王未燕

(武汉理工大学 化学工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 通过研究在镀液中添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)和吐温-80 三种表面活性剂对化学镀铜沉积速率和镀液稳定性的影响, 确定出三种添加剂的最优添加浓度。通过扫描电镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪, 对镀层表面形貌、组成成分以及晶体结构分别进行研究。并通过线性伏安扫描法, 研究了添加不同表面活性剂镀液的电化学行为。结果表明: 表面活性剂可以提高化学镀铜的沉积速率和镀液稳定性。CTAB、SDS 和吐温-80 的最优添加浓度分别为 1 mg/L、20 mg/L 和 5 mg/L。加入 SDS 后, 由于沉积速率过大, 使得镀层颗粒变大。加入 CTAB 和吐温-80 可以细化镀层的颗粒且更加致密。添加不同的表面活性剂后, 镀层的晶粒尺寸没有太大改变, 含铜量均为 100% 且镀层的晶粒呈现面心立方晶体结构。表面活性剂主要通过影响甲醛的氧化反应影响化学镀铜过程。

关键词: 表面活性剂; 化学镀铜; 镀液稳定性; 镀层性能

中图分类号: TQ153.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)01-0076-07

The Role of Surfactant in the Electroless Copper Plating on Ceramics

ZHU Yan, KONG Xiao-yan, JIANG Qian, WANG Wei-yan

(College of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Effect of adding CTAB, SDS and Tween-80 in the electroless copper plating bath on the deposition rate and bath stability were studied in this work. The optimal concentration of the three kinds of additives has been determined. The surface morphology, composition and crystal structure of the copper deposits was estimated by SEM, EDS and XRD, respectively. The electrochemical behavior of plating bath containing different surfactants was investigated by the linear sweep voltammetry. The results show that the addition of surfactants, which significantly increases the deposition rate and improves the stability of plating bath. The optimal concentration of CTAB, SDS and Tween-80 is 1mg/L, 20mg/L and 5mg/L, respectively. Adding SDS magnified the particles of copper deposits for increasing the deposition rate. Adding CTAB and Tween-80 thinned and densified the particles of copper deposits. The crystal size of the copper deposits has changed slightly. The copper deposits contain 100% of copper and its crystal particles have the characteristics of a face-centered cubic crystalline structure. The LSV shows that surfactant improve the process of electroless copper plating by enhancing the catalytic oxidation of formaldehyde, densifying the particles of copper deposits.

Key words: surfactant; electroless copper plating; bath stability; plating performance

0 引 言

陶瓷具有很高的机械强度, 且耐腐蚀、耐高温、耐压, 但它不导电、色泽单调、抗冲击强度差。通过化学镀铜技术可以在一定程度上克服陶瓷

材料的弱点使它兼有陶瓷和金属的优点, 从而大大增加陶瓷的应用范围。但是由于镀液不太稳定, 因而添加剂的研究就显得格外重要。近三十年来, 许多学者对化学镀铜作了各方面的研究, 主要以研究有效的添加剂、改善镀液稳定性和提

收稿日期: 2011-09-05; 修回日期: 2011-12-04

作者简介: 朱焱(1963—), 女(汉), 湖北武汉人, 副教授, 本科; 研究方向: 金属腐蚀与防护及表面处理研究

网络出版日期: 2012-02-13 22:22; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120213.2222.010.html>

引文格式: 朱焱, 孔小雁, 江西, 等. 表面活性剂在陶瓷化学镀铜工艺中的作用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 76-82.

高镀层的性能居多^[1-3]。常用的添加剂有亚铁氰化钾、2,2'-联吡啶和 L-精氨酸等^[4-5]。但对于表面活性剂在化学镀铜中的研究较少见,并且对其在化学镀中的作用观点不一。基于此,文中遴选十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,阳离子型)、十二烷基硫酸钠(SDS,阴离子型)和吐温-80(非离子型)三种代表性的表面活性剂,系统的考察不同类型的表面活性剂在镀铜液中的作用以及对镀层性能的影响。

1 试验

1.1 试验材料

基体为 40 mm×40 mm×0.68 mm 的白色 Al₂O₃ 陶瓷片,吸水率为 0,氧化铝含量大于 96.5%,表面粗糙度为 0.35~0.65 μm。

碱洗液为 4 mol/L 的 NaOH 溶液。粗化液为 200 mL 含有 20 mL 浓硫酸和 32 g 三氧化铬的溶液。敏化液配制方法:在烧杯配制时先加 20 mL 浓盐酸,再加入 3.8 g 氯化亚锡搅拌至溶解,加水至 200 mL,最后加入几粒锡粒。活化液配制方法:取 2 g 硝酸银于烧杯中,加 150 mL 蒸馏水使其溶解。溶解后慢慢往溶液中滴加浓氨水,溶液变混浊,继续滴加至溶液变澄清后,补加水至 200 mL,避光保存。镀液成分为 10 g/L CuSO₄·5H₂O、47 g/L EDTA·2Na、40 g/L 酒石酸钾钠、7.5 g/L 甲醛(38%)、0.15 g/L 亚铁氰化钾和适量氢氧化钠。

1.2 工艺流程

试验选用 CTAB、SDS 和吐温-80 三种表面活性剂添加到化学镀铜液中。

基片经过有机溶剂除油后,先碱洗 20 min,再水洗后,浸入粗化液粗化 60 min,之后经过水洗、敏化(3~5 min),浸入活化液活化 3~5 min 后,进行化学镀铜,温度为 55 ℃,pH 值为 12.8,施镀时间为 60 min。

1.3 测试方法

1.3.1 沉积速率

采用重量法,用电子天平准确称量基片在施镀前后的重量,按公式(1)计算沉积速率;

$$V = \frac{(\omega_1 - \omega_0) \times 10\,000}{\rho \times A \times t} \quad (1)$$

式中:V—沉积速率,μm/h;ω₀—镀前基片的重量,g;ω₁—镀后基片的重量,g;ρ—镀层密度,

g/cm³(8.9g/cm³);A—基片表面积,cm²;t—施镀时间,h。

1.3.2 稳定性试验

若采用传统的氯化钯试验^[6]和高温加热分解试验^[7],镀液超过 8 h 都未见分解,无法比较出稳定性。文中采用的测试方法为:在 55 ℃时,向 100 mL 镀液中加入 0.2 mL 银氨溶液(配制 0.8 g/L 的硝酸银溶液,然后加入少量氨水直至溶液由浑浊刚好变澄清),不搅拌,记录镀液开始冒泡或出现铜粉的时间,记为镀液的分解时间。

1.3.3 镀层的性能测试

采用扫描电子显微镜扫描镀层,观察表面形貌及微观结构。用能谱扫描(EDS)对镀层成分进行分析。采用日本 RIGAKU 公司 D/MX-III A 型号的 X 射线衍射仪测定镀层的晶体结构。镀层的结合力^[8]测试参照 GB/T13913-92,用一刀口为 30°锐角的硬质钢划刀,在镀层表面划两条相距 2 mm 的平行线或 1 mm 的平行线,观察划线间的镀层是否翘起或剥离。划线的压力应使划刀一次就能划破镀层,到达基体金属。

1.3.4 电化学测试

化学镀的电化学机理是基于混合电位理论^[9],该理论认为阳极和阴极过程是相对独立的,可以通过半极化曲线解释化学镀的阳极和阴极过程,进而对化学镀工艺研究进行现象解释和理论指导。

采用华中科技大学生产的 CS300 电化学工作站进行线性伏安法^[10-11]测试。溶液温度为 25 ℃。三电极体系:工作电极为自制的 Φ 2 mm 铜电极,每次实验前用都金相砂纸打磨并用蒸馏水清洗;辅助电极为由罗素科技公司生产的 213 型铂电极;参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。测试甲醛的阳极极化曲线时不加硫酸铜,测试 Cu(II)的阴极极化曲线时不加甲醛^[12-13]。每次试验电解液位 50 mL,扫描速率为 10 mV/s,固定速率为 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对沉积速率的影响

图 1 是添加不同浓度的添加剂对沉积速率的影响。由图 1(a)可知,CTAB 的加入对沉积速率影响较大。随着 CTAB 浓度的增加,沉积速率先增大后减小。当 CTAB 的浓度为 1 mg/L 时,沉积速率最大为 8.85 μm/h,此时镀层表面的光

亮度最好(见图 2(a)),呈淡粉红色。CTAB 浓度超过 4 mg/L 后,则呈现出对化学镀铜过程的抑制(沉积速率比未添加 CTAB 时小),此时的镀层表面泛黑,说明 CTAB 的添加浓度过大时,容易加快镀层表面的吸附,不利于镀层表面铜离子的还原,甚至导致氧化亚铜的生成。结合光亮度和沉积速率两个因素,CTAB 的最佳添加浓度为 1 mg/L。

SDS 的加入能显著提高沉积速率(见图 1(b))。图中出现了两个拐点,其中在 SDS 浓度为 40 mg/L 时,沉积速率出现最大值为 10.55 $\mu\text{m}/\text{h}$,而浓度为 50 mg/L 时沉积速率略有下降,大于

50 mg/L 后沉积速度与 SDS 含量几乎呈线性关系。与添加 CTAB 的镀液(最高 8.85 $\mu\text{m}/\text{h}$)相比,沉积速率要高很多。综合镀层的表面光亮度(图 2(b)),确定 SDS 的最佳添加浓度在 20 mg/L 左右。

由图 1(c)可看出,沉积速率随着吐温-80 含量的增加先增大后减小。浓度为 5 mg/L 时,沉积速率达到最大值 9.54 $\mu\text{m}/\text{h}$,此时镀层表面平整,呈现亮粉红色(见图 2(c))。当浓度超过 10 mg/L 后即表现出对化学镀铜过程的抑制。结合镀层的表面情况,确定吐温-80 的最佳添加浓度在 5 mg/L 左右。

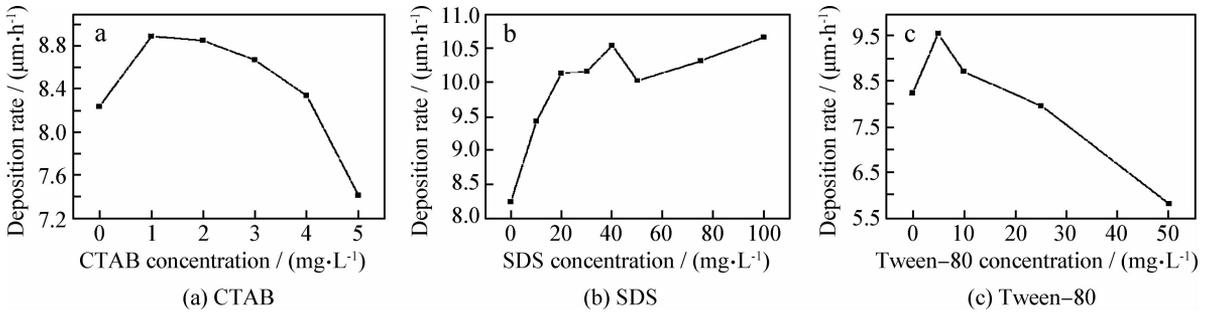


图 1 添加浓度对沉积速率的影响

Fig. 1 Effects of the concentration of surfactants on deposition rate

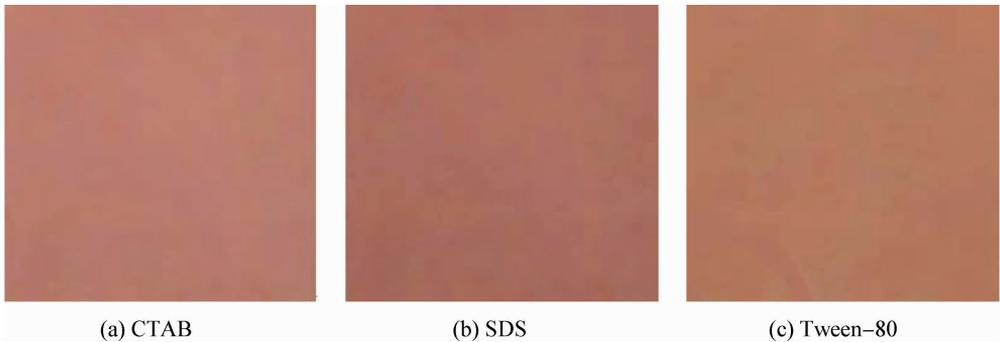


图 2 镀铜层的图片

Fig. 2 Images of the copper deposit

2.2 表面活性剂对镀液稳定性的影响

表 1 为添加的 3 种不同浓度的表面活性剂对应的镀液分解时间,浓度为 0 时表示未加入表面活性剂时的镀液分解时间。其中时间过长的由于实验时间限制,无法表示准确的时间。

由表 1 可看出,没有加表面活性剂时镀液分解时间为 7 min,加入 CTAB 之后,镀液分解时间随 CTAB 浓度的增加而增长。当浓度达到 4 mg/L 后,300 min 后镀液都没有出现分解,这表明 CTAB 的添加有利于提高镀液的稳定性。

表 1 表面活性剂浓度对镀液分解时间的影响

Table 1 Effect of the concentration of surfactants on decomposition time of plating bath

CTAB	c/(mg·L ⁻¹)	0	1	2	3	4	
	t/(min)	7	30	75	91	>300	
SDS	c/(mg·L ⁻¹)	0	10	20	30	40	50
	t/(min)	7	7	8	6	6	6
Tween-80	c/(mg·L ⁻¹)	0	5	10	25	50	
	t/(min)	7	>720	>720	>720	>720	

而加入 SDS 后, 随着其浓度的增大, 镀液的分解时间没有发生太大的变化。可见, 当浓度在 5~50 mg/L 的浓度范围内, SDS 对镀液的稳定性没有太大的影响。加入吐温-80 后, 镀液的稳定性大大提高, 长于 720 min 镀液都没有出现分解。

综合上述结果分析, 三种表面活性剂对镀液稳定性的加强顺序为: 吐温-80>CTAB>SDS。

2.3 添加表面活性剂镀液的电化学反应研究

2.3.1 添加 CTAB 镀液的极化曲线

图 3 为添加 CTAB 镀液的阴极和阳极极化曲线。从铜离子的还原曲线(图 3(a))可以看出, 随着 CTAB 浓度的增大, 峰电位在 -0.4 V 左右, 归属于自由 Cu^{2+} 还原的峰电位与峰电流几乎没有变化; 而在 -0.65 V 左右, 归属于 Cu(II) 络合物还原的峰电流有明显变化。当 CTAB 浓度为 1 mg/L 时, 峰电流值最大; CTAB 浓度增大, 峰电流值逐渐减少。由于阴极反应主要由自由 Cu^{2+} 的还原控制, 因而 CTAB 的添加对化学镀铜的阴极极化没有太大影响。

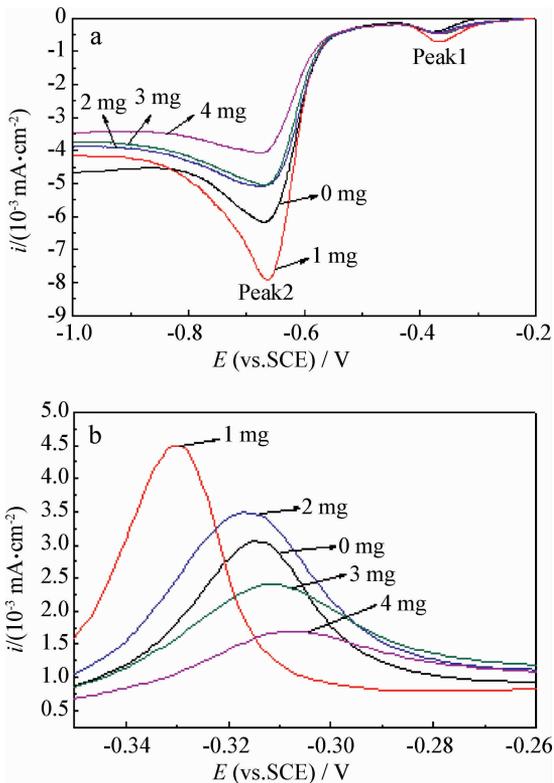


图 3 添加 CTAB 镀液的阴极和阳极极化曲线

Fig. 3 The cathode (a) and anode (b) polarization curves of plating bath containing CTAB

图 3(b) 为甲醛的氧化曲线, 当 CTAB 为

1 mg/L 时, 甲醛的氧化峰电位负移, 并且氧化峰电流达到最大。甲醛氧化峰电位的负移和氧化峰电流的增大均能增强甲醛的阳极氧化, 而此时化学镀铜的沉积速率也最大。CTAB 为 3 mg/L 和 4 mg/L 时情况相反, 峰电位正移并且峰电流减小, 不利于甲醛氧化, 从而抑制了铜的沉积, 使得化学镀铜沉积速率小于未添加 CTAB 时的沉积速率。

可见, 化学镀铜过程受阳极极化控制, CTAB 是通过影响甲醛的氧化反应来影响镀铜过程。

2.3.2 添加 SDS 镀液的极化曲线

图 4 为添加 SDS 镀液的阴极和阳极极化曲线。从图 4(a) 铜离子的还原曲线可以看出, SDS 添加对自由 Cu^{2+} 和 Cu(II) 络合物还原的峰电位与峰电流影响都很小, 因而 SDS 对化学镀铜的阴极极化影响不大。

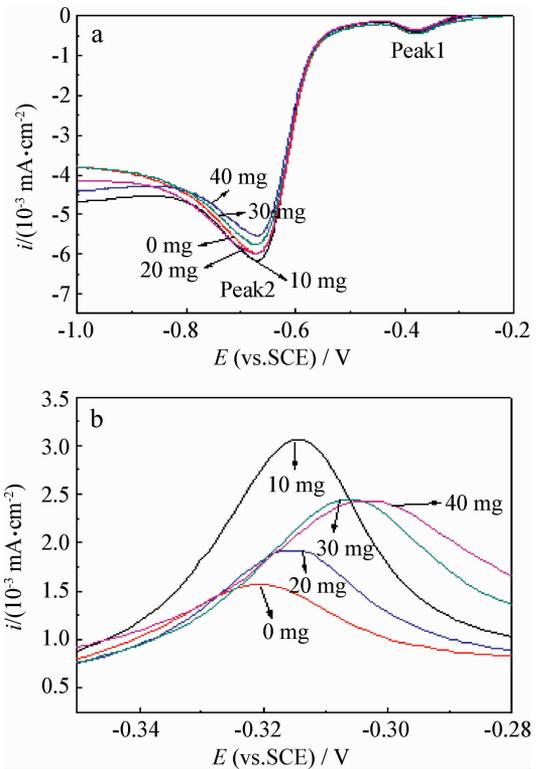


图 4 添加 SDS 的镀液的阴极和阳极极化曲线

Fig. 4 The cathode (a) and anode (b) polarization curves of plating bath containing SDS

图 4(b) 为甲醛的氧化曲线。随着 SDS 浓度的增加, 甲醛的氧化峰电流逐渐上升, 且都高于未添加 SDS 时镀液的峰电流, 而氧化峰电位呈现较小的正移现象。总的来说, SDS 的加入对甲醛的氧化有促进作用, 从而加快了化学镀铜过程的

进行。化学镀铜溶液中添加 SDS 使增加沉积速率是通过加强甲醛在镀层表面的氧化实现的。

2.3.3 添加吐温-80 镀液的极化曲线

图 5 为添加吐温-80 镀液的阴极和阳极极化曲线。从图 5(a) 铜离子的还原曲线可以看出,吐温-80 对归属于自由 Cu^{2+} 还原的峰电位与峰电流几乎没有影响,这表明吐温-80 对化学镀铜的阴极极化也没有太大影响。图 5(b) 为甲醛的氧化曲线。随着吐温-80 浓度的增加甲醛的氧化峰电流逐渐减小;同时甲醛的氧化峰电位随浓度的增加有微弱正移变化,而甲醛氧化峰电位的正移和氧化峰电流的减小均能抑制甲醛的阳极氧化,且随着浓度增大,抑制作用越来越强,因而在浓度大于 5 mg/L 以后,沉积速率越来越小。所以吐温-80 的添加呈现出对化学镀铜过程的抑制作用。可见,吐温-80 通过抑制甲醛在镀层表面的氧化来实现对化学镀铜过程的影响。

2.4 镀层的性能测试

2.4.1 不同表面活性剂对形貌及成分的影响

通过 SEM 得到的镀层表面形貌如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出,镀层整体比较致密,但

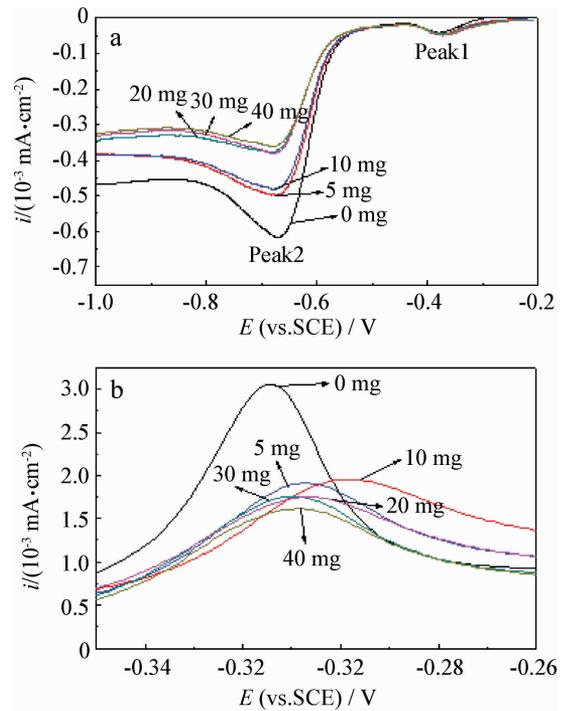


图 5 添加吐温-80 的镀液的阴极 (a) 和阳极 (b) 极化曲线
Fig. 5 The cathode (a) and anode (b) polarization curves of plating bath containing Tween-80

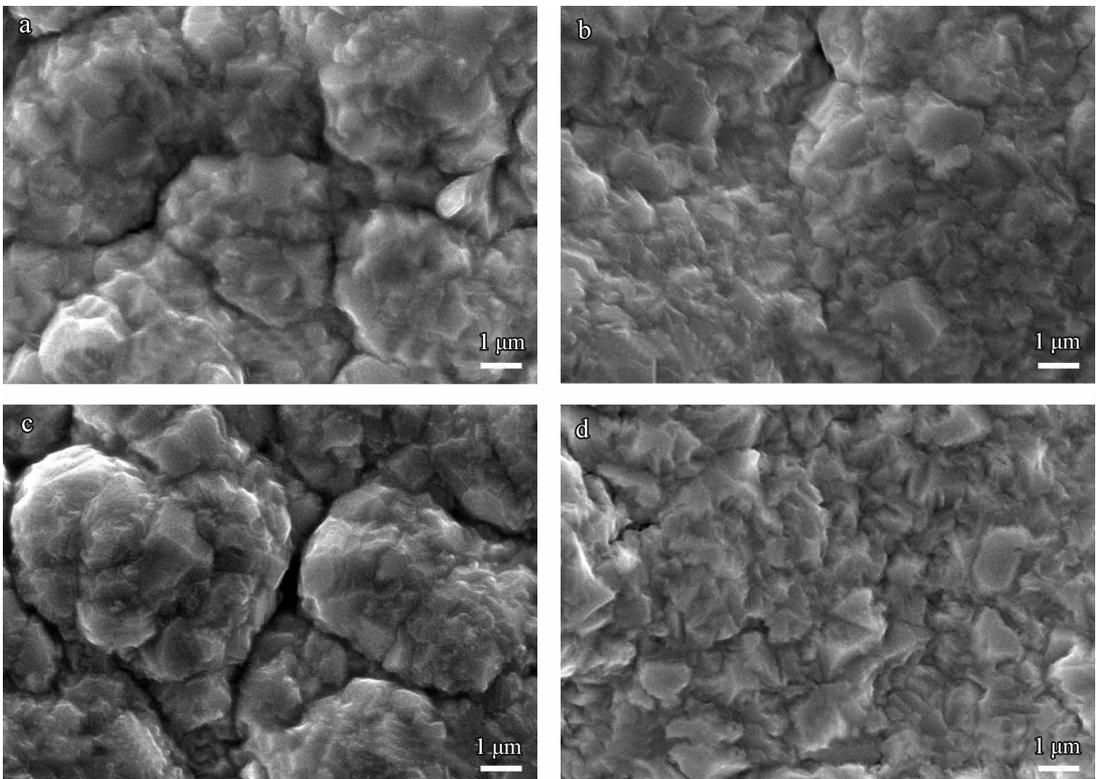


图 6 镀层的 SEM 图 (a) 无添加 (b) 添加 1 mg/L CTAB (c) 添加 20 mg/L SDS (d) 添加 5 mg/L 吐温-80
Fig. 6 SEM images of the copper deposits (a) no additives (b) CTAB of 1 mg/L (c) SDS of 20 mg/L (d) Tween-80 of 5 mg/L

颗粒较大,表面不够平整。添加 CTAB(见 6(b))后,得到的镀层表面颗粒明显变小,但颗粒大小不一。图 6(c)可以看出,SDS 的加入使表面颗粒增大,表面也十分致密。从图 6(d)中可以发现,表面颗粒很细,说明吐温-80 能显著减小沉积颗粒的粒度,使镀层更加致密。

通过 EDS 能谱扫描(图 7)对添加不同表面活性剂而得到的镀层进行成分分析,镀层的含铜量均为 100%。表明添加表面活性剂后,镀层中未发现 Cu₂O 存在。

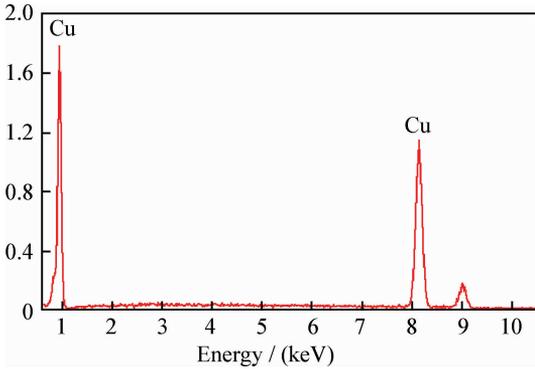


图 7 镀层的 EDS 能谱

Fig. 7 The EDS image of the copper deposit

2. 4. 2 镀层的 XRD 衍射分析

镀层的 XRD 衍射图谱如图 8 所示,由图可知,添加不同的表面活性剂其化学镀铜层均为面心立方结构,2θ 分别为 43. 3°、50. 5°和 74. 2°时出现(111), (200) 和 (220) 的晶面特征衍射峰。XRD 图谱中没有出现 Cu₂O 的晶面衍射峰。

镀层的有效晶粒尺寸可以通过(111), (200) 和(220)晶面衍射峰的半高宽用 Scherrer 公式进行计算^[14-15],取平均值:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{\pm} \cos\theta} \quad (2)$$

式中 D 是晶粒尺寸; λ 是 Cu $K\alpha$ 射线的波长(0. 154056 nm); θ 为衍射角度; $\beta_{1/2}$ 为晶面衍射峰的半高宽。根据式(2)计算得到的晶粒尺寸和各晶面的衍射峰相对强度数据如表 2,可以看出,溶液中添加表面活性剂时镀层的晶粒尺寸没有太大改变。且加入吐温-80 时,镀层的(200) 和(220)晶面衍射峰相对强度增强。

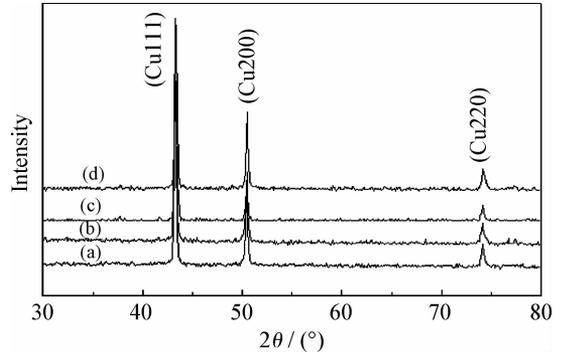


图 8 镀层的 XRD 衍射图谱

Fig. 8 X-ray diffraction of the copper deposits obtained at different surfactants

表 2 镀层的晶粒尺寸和衍射峰相对强度

Table 2 Characteristic peak relative intensities and crystallite size of the copper deposits

Surfactants concentration/(mg · L ⁻¹)	Crystallite size /μm	Relative intensities		
		I(111)	I(200)	I(220)
0	0.51	100	46.8	16.5
CTAB	0.50	100	42.4	14.3
SDS	0.52	100	41.5	15.5
Tween-80	0.51	100	55.3	20.7

2. 4. 3 镀层的结合力测试

通过划痕试验(图 9)可知,添加了表面活性

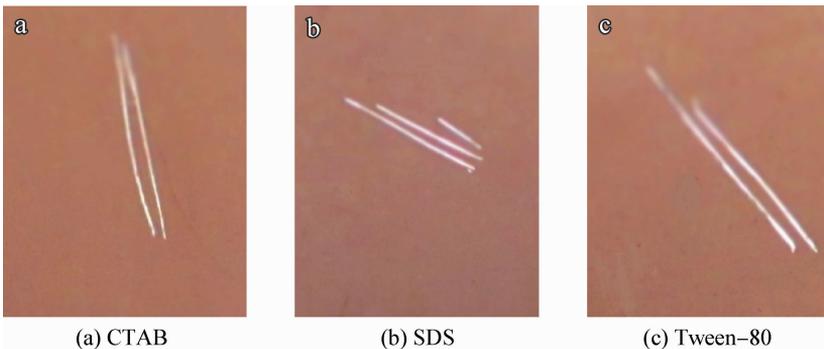


图 9 镀层的划痕照片

Fig. 9 The scratch images of the copper deposit

剂得到的镀层的结合力都很好,没有翘起或者剥落的现象。其中 SDS 在低浓度情况下结合力很好,浓度太大(100 mg/L)时,镀层较厚,容易翘起,这是因为过量 SDS 使镀速太快,表面结构趋于疏松的,反而不利于提高结合力。

3 结论

(1) 通过研究添加 CTAB、SDS 和吐温-80 对化学镀铜沉积速率和镀液稳定性的影响,得出三种表面活性剂的最优添加浓度分别为 1 mg/L、20 mg/L 和 5 mg/L。

(2) SDS 的加入使得沉积速率过大,镀层颗粒较大且表面不平整。加入吐温-80 和 CTAB 可以细化镀层颗粒,使镀层变得致密。镀层中含铜量均为 100%,晶粒尺寸没有太大改变,晶粒呈现面心的立方晶体结构,说明镀层的电导率很好。并且镀层结合力均合格。

(3) 综合三种表面活性剂对化学镀铜沉积速率、镀液稳定性和镀层的微观结构的影响,可以得出三种表面活性剂对化学镀铜工艺作用强弱顺序为吐温-80 > CTAB > SDS。但从 XRD 图谱来看,无法比较出三种表面活性剂对镀层微观晶体结构的不同影响,对此本工作还需要进行更深入的研究。

(4) 通过线性伏安扫描法,表明表面活性剂主要是通过影响甲醛的氧化反应来影响化学镀铜过程。

参考文献

- [1] Hanna F, Hamid Z A. Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(1/2): 104-109.
- [2] 秦铁男, 马立群, 丁毅, 等. 非金属材料表面化学镀中活化工工艺的改进及发展方向 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23

(1): 69-73.

- [3] Vaskelis A, Jaciauskiene J, Stalioniene I, et al. Accelerating effect of ammonia on electroless copper deposition in alkaline formaldehyde-containing solutions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 600(1): 6-12.
- [4] Gan X P, Wu Y T, Liu L, et al. Effects of $K_4Fe(CN)_6$ on electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(1): 899-904.
- [5] Lin Y M, Yen S C. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 178(1): 116-126.
- [6] 刘海萍, 李宁, 毕四富. 稳定剂对化学镀镍液及镀层性能的影响 [J]. *电镀与环保*, 2006, 26(2): 20-23.
- [7] 余祖孝, 郝世雄, 罗红, 等. 几种添加剂对陶瓷化学镀铜层性能的影响 [J]. *材料保护*, 2009, 42(12): 46-48.
- [8] 沈艺程, 续振林, 赵雄超, 等. 激光表面处理对陶瓷基底化学镀铜层结合力的影响 [J]. *中国表面工程*, 2006, 19(4): 28-31.
- [9] 谷新, 胡光辉, 林昌健, 等. 化学镀铜过程混合电位本质的研究 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20(2): 113-117.
- [10] Bard A J, Faulkner L R. 电化学方法原理和应用(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] 努丽燕娜, 王保峰. 实验电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] 王增林, 高彦磊, 姜洪艳, 等. 电化学研究化学镀铜溶液中三乙醇胺和亚铁氰化钾的作用机理 [J]. *E045*, 749-753.
- [13] 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, 26(21): 1317-1320.
- [14] 周玉. 材料分析方法 [M]. 机械工业出版社, 2002.
- [15] Guo R H, Jiang S Q, Yuen CWM, et al. An alternative process for electroless copper plating on polyester fabric [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 20(1): 33-38.

作者地址: 武汉市洪山区珞狮南路 122 号 430070
Tel: 138 0710 7739
E-mail: zhuyanwh@163.com

• 学术动态 •

第四届高能束流加工技术国际学术会议将在青岛召开

第四届高能束流加工技术国际学术会议将于 2012 年 9 月 13~16 日在青岛召开,会议由高能束流加工技术重点实验室主办,将全面展示近年来在高能束流加工技术领域所取得的最新研究进展及成果,并邀请国内外知名专家学者就高能束流加工技术的各研究方向进行专题报告。

(常青 供稿)