

焦磷酸盐电镀铜初始过程研究

冯绍彬*, 商士波, 冯丽婷

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 应用恒电流法研究了铁基体上焦磷酸盐电镀铜电位-时间变化类型与镀层结合强度之间的关系. 提出了临界起始电流密度 (D_{KC}) 概念. 当起始工作电流 D_K 大于 D_{KC} 时, 铁电极首先被极化至铁表面的活化电位, 即基体表面被活化, 随后极化至铜的析出电位, 使铜层沉积在活化的铁基体表面上, 形成具有良好结合强度的铜镀层. 反之, 如 D_K 小于 D_{KC} , 则铜层只能在“钝化”的含氧层表面上析出, 得到的镀层结合强度很差. 由氩离子溅射深度刻蚀和 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测出结合强度差的镀层和基体间界面含氧层的存在. 调整工艺条件, 优化了焦磷酸盐直接镀铜工艺, 可降低工艺的 D_{KC} , 得到与铁基体具有良好结合强度的电镀层.

关键词: 焦磷酸盐镀铜; 临界起始电流密度; 结合强度; XPS; 深度刻蚀

中图分类号: O 646

文献标识码: A

铁上焦磷酸盐镀铜工艺已在工业中获得应用, 但与其它无氰镀铜一样, 存在的最大问题仍是镀层与钢铁基体的结合强度很差^[1~3]. 最初, 人们曾认为这是由于置换铜引起的, 但是随着工艺的改进, 已可避免出现置换铜, 例如工业上曾经采用的乙二胺镀铜本身就不存在置换铜问题, 可镀层依然不能获得良好的结合强度. 因此, 关于无氰电镀铜结合强度差的原因, 无论从理论上还是从工艺上, 至今仍然未能得到很好的解决.

本文应用恒电流法研究了铁基体上焦磷酸盐镀铜的初始过程. 根据对镀层/基体结合强度的定量测定和镀层/基体界面含氧量的 XPS 能谱分析, 得出在焦磷酸盐电镀铜初始过程中, 铜的析出电位 (E_a) 和铁表面的活化电位 (E_s) 两者的相对大小是影响镀层结合强度的主要因素. 通过优化工艺条件, 使 E_a 负于 E_s , 即可以获得结合强度良好的焦磷酸盐直接镀铜工艺.

1 实验

1.1 电化学测试

电化学测试使用 CH 1660A 型电化学工作站 (上海辰华), 三电极体系, 测试方法: 恒电流计时 -

电位法 (CP 法) 研究电极工作面为直径 3.44 mm 的粗铁丝端面, 侧面用环氧树脂封严. 研究电极测试前先经预处理, 即: 细水砂纸打磨 - 酸洗 - 水洗 - 三碱除油 - 水洗 - 钝化 - 水洗 - 蒸馏水洗 - 备用. 辅助电极为 7 cm × 2 cm 的铜片. 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE).

普通焦磷酸盐镀铜液成分为: 350 g/L 焦磷酸钾, 20 g/L 金属铜 (以焦磷酸铜形式加入), 25 g/L 氨三乙酸, 15 g/L 柠檬酸铵, pH 值 8.0 ~ 8.8, 以上试剂均为 C.R. 级, 电镀温度 35 ± 1.

1.2 波谱测试

试样的制备: 在普通工业低碳钢铁片上电镀一薄层焦磷酸盐铜层, 电镀液配方与工艺条件同上, 电流密度为 0.5 A/dm², 电镀时间 5 s.

波谱测试使用 Axis Ultra 型 X 射线多功能电子能谱仪 (英国), 激发源为单色化的铝 X 射线 (1486.6 eV), 能量分析器通过能 80 eV, 由氩离子溅射检测试片纵向深度氧的含量^[5~9].

1.3 镀层结合强度的测定

镀层结合强度测定目前的国家标准和国际标准均为定性方法, 本文依据国家标准 GB 5270-85.

为了能够给出结合强度的定量结果,同时采用第 3 届国际金属腐蚀会议宣读的方法^[4],测定经改进的焦磷酸盐镀铜层的结合强度,并与氰化物镀铜的结果作比较.

2 结果与讨论

2.1 铁电极在普通焦磷酸盐镀铜溶液中的计时 ~ 电位曲线

图 1 示出铁电极在通常焦磷酸盐镀铜溶液中的恒电流计时 ~ 电位变化曲线. 图中,与曲线 a、b、c、d 相对应的恒电流分别是 0.1、0.5、2.0 和 3.0 A/dm². 而铜的析出电位则由于极化的增强依次为 -0.6 V、-1.05 V、-1.35 V、-1.4 V 相对饱和甘汞电极. 显然,曲线 c 和 d 于铜析出之前便各在 -1.2 V 附近出现了一个电位平阶,而且,两平阶电位也很接近,说明在此处必有物质的还原,初步认定此乃铁基体表面层的活化,这里定义实现此一活化过程的最低极化电流密度为临界电流 (D_{KC}). 对曲线 a、b,因其阴极电流小于 D_{KC} ,铜的析出电位分别在 -0.6 V 和 -1.05 V 处均正于铁表面的活化电位 -1.2 V,由此可知铁电极在未能极化至活化电位前已被铜层覆盖.而在大于 D_{KC} 的电流极化下,如曲线 c、d,则当电位极化至 -1.2 V 附近时,出现铁电极表面的活化,随后才开始铜在活化的铁表面上沉积.本文权称此现象为阴极的电位活化.

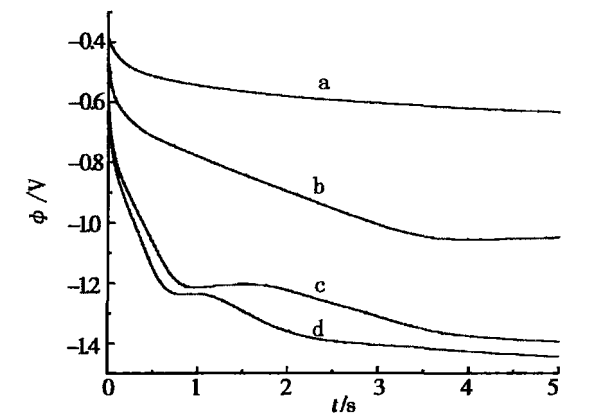


图 1 铁电极在通常焦磷酸盐镀铜液中的恒电流计时 ~ 电位曲线

Fig 1 Chronopotentiometry curves of iron electrode in the common pyrophosphate copper plating solution
current/A · dm⁻²: a) 0.1, b) 0.5, c) 2, d) 3

2.2 铜镀层 / 铁基体界面含氧量的 XPS 分析

通常的焦磷酸盐镀铜,其恒电流 ~ t 变化的

关系大体如图 1 曲线 a、b 所示. 其镀层结合强度差的原因可认为是该阴极电沉积过程未能实现铁表面的电位活化,从而铜是在钝化的铁表面沉积的. 本文应用氩离子深度刻蚀与 XPS 分析,检验出了通常焦磷酸盐镀铜试样的铜镀层 / 铁基体界面层中氧的存在,进一步从微观上证实了焦磷酸盐镀铜结合强度差的原因. 测试结果分别如表 2、图 2 所示. 随着 Ar⁺离子刻蚀时间的延长,刻蚀进入铜镀层,氧含量急剧下降,并一直维持很低的水平,至后期,氧含量又略有升高,这可以由铜镀层 / 铁基体界面含氧钝化层的存在作出解释.

表 1 铜镀层 / 铁基体界面氧原子的百分含量随不同刻蚀时间变化

Tab 1 Variation of oxygen content on the Cu-coating / Fe-substance interface with different etching times

Etching time/s	0	600	1 110	2 430
Oxygen content/%	6.34	1.87	1.50	2.94

2.3 镀层结合强度的测量

1) 镀层结合强度的定性测量

实验试片为 50 mm × 30 mm 普通薄铁片,经除油、除锈后,在稀碱液中存放,水洗后挂入焦磷酸盐镀槽中. 阴极电流对镀层结合强度的影响主要是起始电流 (D_{KI}) 的影响, D_{KI} 即指接通电源后实际达到的阴极电流密度,可预先设定. 电镀开始后,立即将电流调至正常的工作电流密度 (约 1 A/dm²) 电镀 15 min,取出试片,依据国家标准采用弯曲折断法检验断口处镀层情况,以不脱落、翘起、掉屑为良好. 结果见表 2.

表 2 D_{KI} 对铜镀层结合强度的影响

Tab 2 Effect of D_{KI} on the copper coating adhesion

D_{KI} /(A · dm ⁻²)	0.00	1.00	2.08	3.07	3.80	5.00	6.00
Adhesion	bad	bad	bad	good	good	good	good

实验表明,该电镀液配方存在一个临界的起始电流密度 D_{KI} ,即如表 2 所给约 3.0 A/dm²,低于该值时镀层结合强度均很差,高于该值时镀层的结合强度均良好. 这与图 1 不同的恒电流极化的 ~ t 曲线结果相一致.

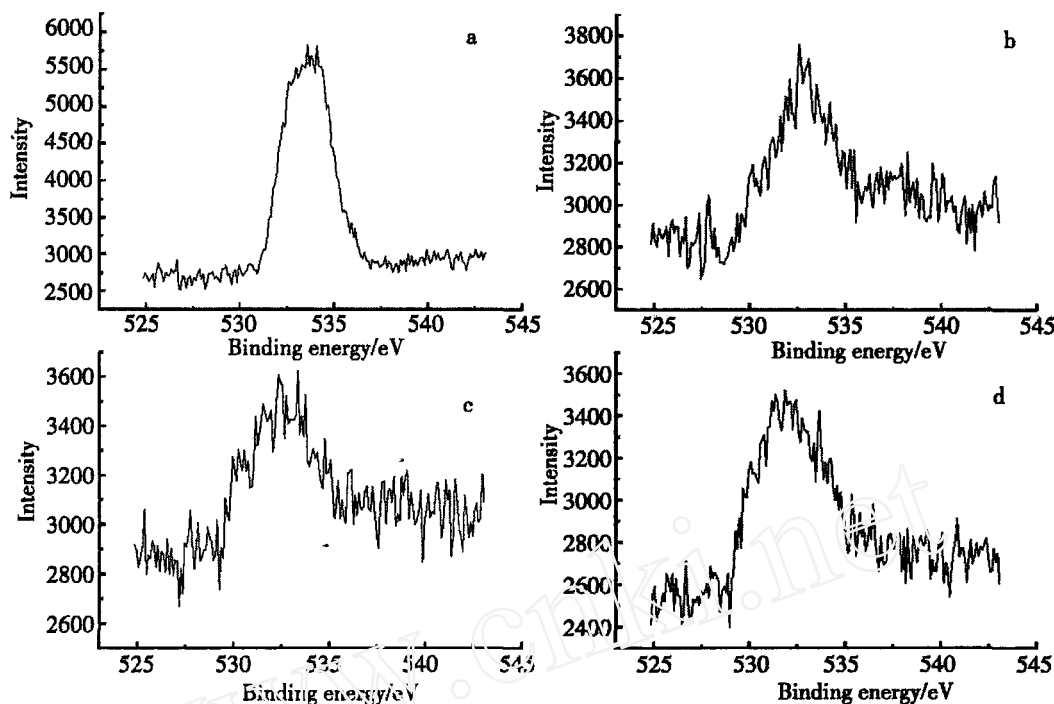


图 2 不同刻蚀时间铜镀层上氧的 XPS谱图

Fig 2 XPS pattern of the oxygen in Cu-coating with different etching time/s a) 0, b) 600, c) 1 110, d) 2 430

2) 镀层结合强度的定量测量

试件为 20号碳钢,其中:1号、2号试件以控制较高的起始电流密度 ($>1 \text{ A/dm}^2$) 先行焦磷酸盐直接镀铜 ($80 \mu\text{m}$ 厚),再经普通酸性镀铜加厚 $2.5 \sim 3.0 \text{ mm}$,3号、4号试件用改进后的焦磷酸盐预镀铜 5 min ,然后同样经酸性镀铜加厚.5号试件用普通氰化物预镀铜 5 min ,再以酸性铜加厚.最后按定量测定方法处理,以上各经机械加工后,用特制夹具在材料实验机上将试件镀层拉开,定量测其结合强度,结果见表 3.

表 3 铜镀层与基体结合强度的定量测定结果

Tab 3 Quantitative tests the of adhesion between copper coating and substrate

Sample No.	1	2	3	4	5
Adhesion $/\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$	$>6\ 300$	$7\ 180$	$>6\ 300$	$>9\ 550$	$8\ 330$

表 3中,1、3号试件数据相同,但该值仅表示酸性铜与焦盐铜层间的结合强度,即实验时镀层只在酸性铜层与焦盐铜层结合处被拉开,而焦盐铜层仍完整地保留在铁基体上,可见焦盐铜层同铁基体间的结合强度应当大于该值.4号试件全部镀层均

未被拉开,镀层沿侧面拉断,即实际结合强度必大于实测数值.2、5号试件数据分别为焦磷酸盐镀铜层和氰化物铜层的数据,两者基本相当.

2.4 焦磷酸盐直接镀铜工艺

大量实验表明,就焦磷酸盐电镀铜体系每一种给定组成的电解液而言,均对应存在一个可保证镀层具有良好结合强度的临界起始电流密度 (D_{KC}),而且 D_{KC} 随着主盐铜浓度的增加以及温度的升高而增大;但随络合剂浓度的增加而下降;这种变化规律与阴极的极化现象一致.

据上,利用添加辅助络合剂,提高焦磷酸钾含量并降低主盐浓度(即增加络合比),便可增强 Cu^{2+} 还原过程的阴极极化,并在较低的电流密度下,使铜的析出电位负于铁基体的表面活化电位,从而获得与铁基体具有良好结合强度的电镀层.焦磷酸盐直接镀铜的工艺配方和操作规程如下:

铜(以焦磷酸铜加入) $8 \sim 10 \text{ g/L}$,焦磷酸钾 $300 \sim 350 \text{ g/L}$,辅助络合剂 $60 \sim 70 \text{ g/L}$,pH值 $8.2 \sim 8.8$,温度:室温,阴极起始与工作电流: $0.5 \sim 1 \text{ A/dm}^2$,阳极:电解铜板,移动阴极搅拌.按本文工艺, D_{KC} 已小到 0.1 A/dm^2 以下.这样,电镀时只要将起始电流控制在正常的工作电流范围内,就可保证镀层具有良好的结合强度.

3 结 论

1) 焦磷酸盐电镀铜的初始过程存在两种情形, 当 $D_{KI} < D_{KC}$ 时, 金属铜的析出电位 φ_a 将正于基体表面的活化电位 φ_s , 结果是铜层只能沉积在未能活化的铁基体表面上, 形成了结合强度差的电镀层。反之, 如 $D_{KI} > D_{KC}$, 则阴极极化的初始过程将首先使铁表面的含氧层还原活化, 然后, 再使铜层沉积在活化的铁表面上, 得到具有良好结合强度的电镀层。

2) 对每一种给定组成的焦磷酸盐镀铜液体系及其工艺规范, 均对应存在一个能使镀层具有良好结合强度的临界起始电流 D_{KC} 。可以通过添加辅助络合剂与添加剂, 提高焦磷酸钾与铜盐的络合比, 控制阴极起始电流密度等方法来调整 D_{KC} 值, 使 φ_a 负于 φ_s , 提高焦磷酸盐直接镀铜层的结合强度。

参考文献 (References):

- [1] Chen C C (陈春成). A new process for cyanide free copper plating [J]. Materials Protection, 2003, 23, (4): 10 ~ 11.
- [2] Wang R X (王瑞详). Alkali cyanide free copper electroplating on steel and iron substrate [J]. Materials Protection, 2003, 36(4): 62 ~ 63.
- [3] Zhang M S (张梅生), Zhang B Q (张炳乾). Alkali cyanide free copper electroplating technology [J]. Materials Protection, 2004, 37(2): 37 ~ 39.
- [4] Wuhan Materials Protection Research Institute (武汉材料保护研究所). Quantitative determination of bonding strength between cyanide free copper electroplating layer and steel and iron substrate [J]. Materials Protection, 1973, (1): 16 ~ 21.
- [5] Hu R G (胡融刚), Lin C J (林昌健). XPS/SERS study of electrochemically modified passive film on stainless steel [J]. J. Chin Soc Corros Prot, 2000, 20(3): 149 ~ 153.
- [6] Savinova E R, Zamyatina D, Pettinger B, et al. On the mechanism of Ag (111) sub-monolayer oxidation: a combined electrochemical, in situ SERS and ex situ XPS study [J]. Electrochimica Acta, 2000, 46: 175 ~ 183.
- [7] McGovern W R, Schmutz P, Buchheit R G, et al. Formation of chromate conversion coatings on Al-Cu-Mg intermetallic compounds and alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(12): 4494 ~ 4501.
- [8] Wang Ying (王瑛), BABA Y, SEKIGUCHI T. Effect of surface composition of electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide on methanol oxidation [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(3): C 222 ~ C 226.
- [9] Xian X B (鲜晓斌), Lv X C (吕学超), Zhang Y B (张永彬). Al coatings on U substrates by repeated Ar^+ bombardment-magnetron sputter ion plated (MSIP) [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(2): 98 ~ 99.

Initial Process of Pyrophosphate Copper Electroplating

FENG Shao-bin^{*}, SHANG Shi-bo, FENG Li-ting

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The relationship between the type of on changes of copper electroplating potential ~ time and the adhesion of coating layer was examined by chronopotentiometry. The conception of critical initial current density (D_{KC}) was put forward. When the initial working current (D_{KI}) was higher than the critical initial current, the iron electrode was polarized to activation potential of iron surface firstly, then to the activation of the substrate surface, and finally to deposition potential of copper ion. The coating deposited on the active surface and had good adhesion. On the contrary, when D_{KI} was lower than D_{KC} , the coating deposits on the surface of "passivated" iron substrate, and bad coating was only gained. The combination of Ar^+ ion sputtering and X radial photoelectron spectra may measure the existence of oxygen layer between copper coating and iron substrate. Through adjusting technical condition, the optimal process of pyrophosphate direction copper plating was given.

Key words: Pyrophosphate copper plating, Critical initial current density, Adhesion, X radial photoelectron spectra, Depth etching