

铜基材硝酸银溶液浸镀银的沉积过程

魏喆良^{1,2}, 邵艳群², 王欣², 唐电²

(1. 福州大学 机械工程及自动化学院, 福州 350108;

2. 福州大学 材料研究所, 福州 350002)

摘要: 利用电化学方法和场发射扫描电子显微分析方法, 对硝酸银溶液中铜基材浸镀银的沉积速率及其沉积物的形貌变化进行研究。结果表明, 整个沉积过程可分为外延生长、过渡生长和枝晶生长 3 个阶段。在不同的沉积阶段, 银晶层的沉积速率和形貌也不同。在沉积初期吸附银原子呈现外延生长; 在基材表面未被银初晶层覆盖之前, 则主要以二维方式沿基材表面铺展; 之后, 便在初晶层的局部位置以枝晶方式突出生长, 最终得到疏松且呈海绵状的银镀层。

关键词: 浸镀银; 电沉积; 置换反应

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Deposition process of immersion silver plating onto copper substrate in silver nitrate aqueous solution

WEI Zhe-liang^{1,2}, SHAO Yan-qun², WANG Xin², TANG Dian²

(1. College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The deposition rate and morphology of immersion silver plating onto copper substrate in silver nitrate aqueous solution were studied by galvanic current method and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The results show that the whole deposition process can be divided into three stages: extending growth, transitional growth and dendritic growth. The deposition rate and morphology of Ag deposit are all different in each stage. Initially, the adhesive Ag atoms grow along the lattice of copper substrate. Secondly, the substrate is spread with initial silver crystal accompanied with two-dimension growth. Finally, coarse and sponge-like silver plating is prepared with dendritic growth.

Key words: immersion silver; electrodeposition; displacement

铜基材浸镀银就是基材铜失去电子成为铜离子, 溶液中的银离子得电子被还原成银的过程, 通常也称为置换镀银。由于浸银镀层不仅具有优良的可焊性、导电性和导热性, 而且厚度均匀, 没有边缘效应, 已被认为是新一代的印刷电路板终饰工艺和半导体表面改性的新技术^[1-4]。传统浸镀银主要用于铜与铜合金(或钢铁件)电镀银前的预处理以及湿法冶金中银的提取^[5-7]。近年来, 为适应电子工业无铅化制造的要求,

浸镀银技术又逐步受到人们的重视^[8,9]。由于以往对银沉积过程的研究都是通过对沉积过程间隔取样(即中断反应)分析来进行的, 很难获得整个沉积过程完整且连续的信息, 也无法判断不同形态沉积物出现的内在原因, 镀层在质量上得不到很好地控制; 再加上适合浸镀工艺的金属基材和镀液的体系也不多, 使浸镀银的应用受到了限制。近年来, 为适应微电子领域发展的要求, 本课题组研究了纳米尺度银的沉积以及浸镀

银的动力学^[10-12]。本文作者在前期研究工作的基础上, 利用先进的电化学工作站并结合场发射扫描电子显微分析, 研究在硝酸银溶液中铜基材浸镀银过程沉积速率与沉积物形貌的变化规律, 以实现浸镀银生产过程进行在线连续监测, 进一步提高镀层质量。

1 实验

采用铜电极(面积为 0.785 cm^2)和银电极(216 型)构成电偶, 并用自制的夹具使两电极间距 10 mm 。在室温下将经除油、酸洗、活化和清洗的铜-银电偶浸入银离子(Ag^+)浓度为 3 g/L (pH 值为 5.4)的溶液中。在荷兰 Eco Chemie 公司生产的 AutoLab PGSTA302 型电化学工作站上, 利用电化学噪声 (Electrochemical noise, ECN) 模块测定铜-银电偶电流密度随时间的变化曲线。在 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜下, 观察不同时刻铜电极表面沉积物的形貌。

2 结果与讨论

2.1 浸银过程电偶电流的变化

图 1 所示为铜-银偶在硝酸银溶液中的电偶电流密度随时间的变化曲线。为了更清楚地了解第一阶段电流剧增的细节, 对图 1(a) 的左侧进行放大, 得到图 1(b)。

从图 1 中可以看出, 在不同沉积阶段, 电偶电流随时间的变化趋势是不同的。根据电偶电流的变化趋势, 可将整个沉积过程大致划分为 3 个阶段: 电流剧增阶段、电流缓降阶段和电流趋稳阶段, 如图 1 中所

示。在第 1 阶段, 电偶电流在约 50 s 的时间内就迅速达到峰值; 在第 2 阶段, 电偶电流从峰值缓慢减小; 到了第 3 阶段, 电偶电流则迅速下降, 并逐渐趋于稳定, 在 $6\,500 \text{ s}$ 至终止反应($8\,192 \text{ s}$)的时间内都基本保持稳定。由于浸镀过程的置换反应是通过基材铜表面的局部微电池反应来进行的, 根据法拉第定律, 电极上析出的物质的质量与通过的电量成正比, 因此所测得的电偶电流密度曲线, 直观地体现了沉积过程铜电极上结晶电流随时间连续变化的规律, 实际上也反映了浸银过程沉积速率的变化情况^[13]。

2.2 浸银过程不同沉积阶段沉积物的形貌

图 2 所示为沉积过程不同阶段铜电极表面银沉积物形貌的 SEM 像。其中图 2(a)所示为预处理后浸镀前的铜电极表面形貌。从图 2(b)可以看出, 沉积一开始, 吸附银原子在铜电极表面大量形核, 呈现外延生长^[9], 与图 1 中第 1 阶段的电偶电流急剧增大相对应。在第 2 阶段, 随着沉积时间的增加, 银初晶层以二维方式生长, 并沿铜电极表面铺展, 如图 2(c)所示; 由于基材表面裸露的铜表面积不断减少, 相应的电偶电流也逐渐减小, 与图 1 中第 2 阶段电偶电流变化趋势相符。随着沉积时间的继续增加, 整个铜电极表面被银初晶层覆盖, 如图 2(d)所示; 此时, 由于微电池反应受阻, 电偶电流骤减, 这与图 1 中第 2 阶段末期($5\,200 \sim 6\,000 \text{ s}$ 期间)的电偶电流骤减基本吻合。随后吸附银原子便在初晶层的局部位置上以枝晶方式生长, 如图 2(e)所示。随着时间的延长, 树枝状晶体逐渐长大并相互重叠, 如图 2(f)所示。由于枝晶生长位置受到溶液中银离子的扩散控制, 故其电偶电流也稳定在一定的水平

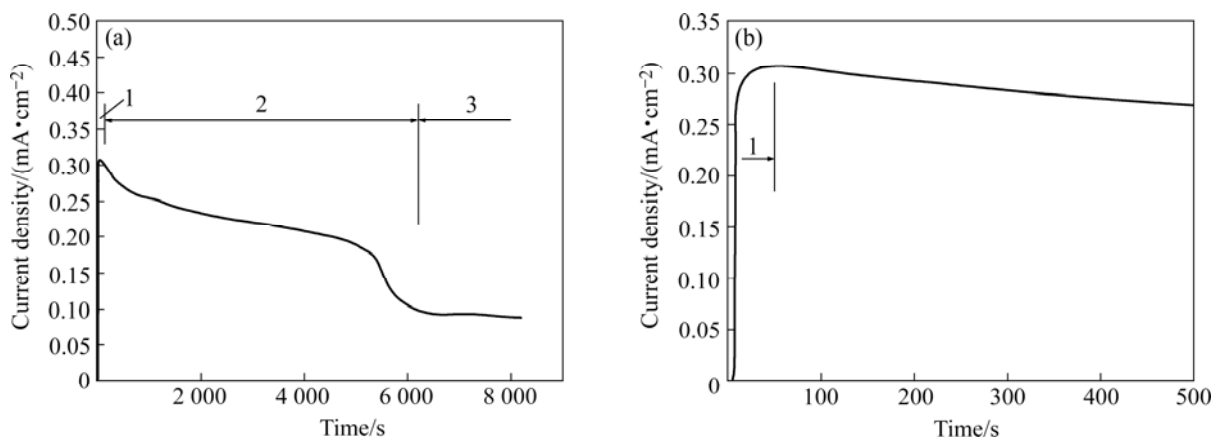


图 1 电偶电流密度随时间的变化

Fig.1 Variation of galvanic current density with silver plating time: (a) Whole plating process; (b) Initial process stage

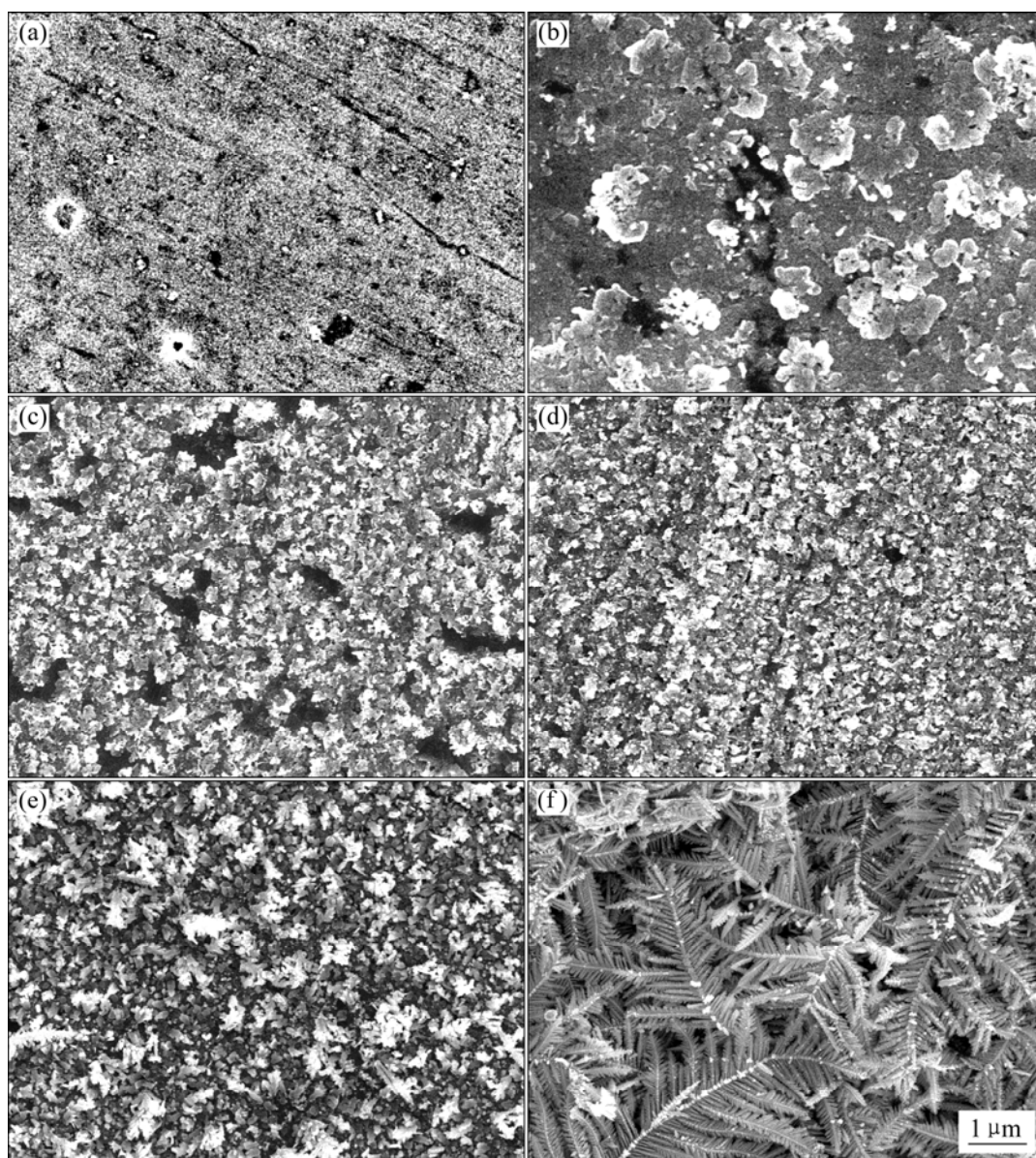


图 2 不同沉积阶段铜电极表面沉积物的 SEM 像

Fig.2 SEM images of deposition on surface of copper electrode in different stages: (a) Before plating; (b) In 1st stage; (c)–(d) In 2nd stage; (e)–(f) In 3rd stage

上, 所以图 1 中第 3 阶段的电偶电流基本不变。为叙述方便, 将第 2 和第 3 阶段分别称为过渡生长阶段和枝晶生长阶段。

从上述结果可以看出, 铜电极在浸银过程的不同沉积阶段, 不仅沉积速率不同, 而且沉积物的形貌也不同。这主要是由于溶液中银离子(一般以水合离子形式存在)在电极上的放电沉积是个多步骤的过程: 1) 水合银离子向铜电极附近迁移; 2) 水合银离子脱去部分或全部的水分子, 并被吸附和迁移到铜电极表面的活化部位; 3) 吸附的银离子放电成为吸附银原子; 4)

吸附银原子沿电极表面扩散到合适位置进入晶格。其中阻力最大的步骤称为沉积过程的控制步骤^[14]。在步骤 2)中, 水合银离子在铜电极表面上不同放电位置, 所需脱掉的溶剂分子数是不同的。以进入面孔穴位置时需要脱掉的溶剂分子数最多; 而在平面上成为吸附离子时, 脱掉的水分子数则最少^[15]。

在沉积初期的外延生长阶段, 水合银离子很容易在铜电极表面放电成为吸附银原子。由于银和铜的晶格常数接近(二者相差小于 15%), 吸附银原子倾向于结合进入铜电极表面上的现存晶格位置; 再加上经冷

拔成形的铜电极表面存在着大量的螺旋位错露头点,所引起的台阶也可以直接作为晶体生长的台阶源,因此吸附银原子很容易就近进入铜的晶格位置,表现出明显的外延生长^[9]。外延生长的驱动力来源于银与铜的电极电位差,由于该阶段铜电极的裸露表面很大,外延形核生长位置很多,所以电偶电流在沉积初期急剧增大并很快达到峰值。

在沉积中期的过渡生长阶段,实际上是二维方式生长(即所谓的2D生长)阶段^[14]。随着铜电极表面不断被银的初晶层覆盖,外延生长效应逐渐被削弱。由于粗糙的初晶层中存在大量的孔隙,相当于是一个个“面孔穴”,水合银离子进入这些面孔穴位置时需要脱掉的水分子数目要比在平面位置时的多,从而使水合银离子的放电以及置换反应产物向溶液中的扩散过程都受到阻碍,造成沉积速率逐渐减小,电偶电流也随之下降,并在初晶层铺满整个铜电极表面的时刻骤减至最小。若此时结束浸镀,可以获得最致密、最光亮的镀层。但对于采用间隔检测法(即中断反应)的传统浸镀工艺控制来说,要准确得到这一最佳终了点有一定的难度。

在沉积后期的枝晶生长阶段,实际上是三维晶体生长(即所谓的3D生长)阶段^[14]。由于溶液中水合银离子以及置换反应产物传输的困难,使置换沉积过程受到极大的阻碍。但在一些曲率半径比较小的位置,由于存在球面扩散场,其扩散流量比平面扩散的要大,生长速度也较快,故表现为局部位置突出生长倾向(以枝晶方式)生长。所形成的枝晶间尽管相互覆盖,但仍存在很多的孔隙,这为后续的置换沉积留下扩散的通道,因此后续的置换反应仍可在一定程度上进行(其中也包括局部位置银的脱溶),相应的电偶电流也就维持在一定的水平。这种枝晶生长不仅浪费溶液中的硝酸银,而且还会造成镀层表面粗糙,光亮度下降。因此,晶体三维生长,特别是枝晶生长是传统镀覆工艺所不希望出现的。

3 结论

1) 在硝酸银溶液中,铜-银电偶电流的变化过程可分为3个阶段:电流剧增阶段、电流缓降阶段和电流趋稳阶段。这3个阶段电偶电流的变化趋势与沉积过程吸附银原子生长方式的变化有明显的对应关系。

2) 在铜基材浸银过程的不同沉积阶段,不仅银沉

积的速率不同,而且银的沉积物形貌也不同。在外延生长和过渡生长阶段,吸附银原子主要以二维方式沿铜基材表面铺展;在枝晶生长阶段,则主要以三维生长方式在初晶层表面继续生长。

3) 在了解铜基材浸银沉积全过程的基础上,控制电偶电流骤减至电流接近最小时为镀覆工艺的终了点,可以获得致密的镀层。若继续浸镀将出现枝晶生长,最终得到的将是疏松且呈海绵状的沉积物。

REFERENCES

- [1] WALSH D E, MILAD G, GUDECZAUSKAS D. Final finish: Printed circuit boards[J]. *Metal Finishing*, 2003, 101(1): 25-26.
- [2] 方景礼. 21 世纪的表面处理新技术[J]. *表面技术*, 2005, 34(5): 1-5.
FANG Jing-li. New technology of surface treatment in 21st century[J]. *Surface Technology*, 2005, 34(5): 1-5.
- [3] ARRA M, SHANGGUAN D K, XIE D J, SUNDELIN J, LEPISTO T, RISTOLAINEN E. Study of immersion silver and tin printed circuit board surface finishes in lead-free solder applications[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(9): 977-990.
- [4] SHIMIZU S, OHKUBO K. Immersion silver plating[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2002, 53(1): 34-37.
- [5] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 378-379.
NING Yuan-tao, ZHAO Huai-zhi. Silver[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 378-379.
- [6] 李德良, 唐 鹤, 黄念东, 夏畅斌, 王淀佐. 选冶联合流程回收铜银金的工艺[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(3): 615-619.
LI De-liang, TANG He, HUANG Nian-dong, XIA Chang-bin, WANG Dian-zuo. A united technique for recovering Cu, Ag, Au from mixed concentrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(3): 615-619.
- [7] 胡天觉, 曾光明, 袁兴中. 湿法炼锌废渣中硫脲浸出银的动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(5): 933-937.
HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, YUAN Xing-zhong. Leaching kinetics of silver extracted by thiourea from residue in hydrometallurgy of zinc[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(5): 933-937.
- [8] 王丽丽, 编译. 置换型化学镀银液[J]. *电镀与精饰*, 2003, 25(1): 39-41.
Translated and compiled by WANG Li-li. Displacement type silver electroless plating bath[J]. *Plating and Finishing*, 2003, 25(1): 39-41.
- [9] WATANABE T. 纳米电镀[M]. 陈祝平, 杨 光, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007: 101-103.

- WATANABE T. Nano-plating[M]. CHEN Zhu-ping, YANG Guang transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 101–103.
- [10] TANG Dian, WEI Zhe-liang, SHAO Yan-qun, YOU Shao-xin, O'KEEFE M, O'KEEFE T. Characterization of the nanoscale microstructure of an immersion silver on sputtered copper[J]. Chinese Journal of Structure Chemistry, 2005, 24(10): 935–939.
- [11] WEI Zhe-liang, TANG Dian, O'KEEFE T. Nano-structured silver coating on copper prepared in an ethanol based solution[J]. China Particuology, 2005, 3(5): 271–274.
- [12] 黄 浩, 魏喆良, 张 腾, 唐 电. 置换法化学镀银的动力学研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(5): 64–67.
- HUANG Hao, WEI Zhe-liang, ZHANG Teng, TANG Dian. Study on kinetics of silver chemical replacement deposition[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(5): 64–67.
- [13] 魏喆良, 唐 电. 利用电化学工作站研究电路板表面镀银[J]. 福建冶金, 2007(1): 11–14.
- WEI Zhe-liang, TANG Dian. Study of immersion silver plating on printed circuit board with electrochemical instrument[J]. Fujian Metallurgy, 2007(1): 11–14.
- [14] 周绍民. 金属电沉积-原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 216–220.
- ZHOU Shao-min. Electrodeposition of metal: Principle and methods[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 216–220.
- [15] 陆兆镠. 电极过程原理和应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 150–152.
- LU Zhao-e. Principle and applications of electrode process[M]. Beijing: High Education Press, 1992: 150–152.
- (编辑 何学锋)