

文章编号:2095-0411(2017)01-0022-05

化学镀法直写自催化金属图形的制备

侯磊,赵航,吕银祥

(复旦大学材料科学系,上海 200433)

摘要:采用硅氧偶联剂(3-氨基丙基二甲氧基硅烷)化学改性,铜种晶选择性定位以及铜的化学镀沉积的方法成功在柔性纤维素纸基体上得到高导电性金属图形。其中,铜的活化过程可以分为铜离子的吸附和直写硼氢化钠墨水还原为铜金属种晶两个过程。运用红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)分析得出经过化学改性之后,纸基体的表面发生了氨基化反应,成功在纸基体上嫁接上了伯胺基团。运用扫描电子显微镜(SEM)表明了纸和金属图形之间清晰的界面,用 Scotch 胶带方法测试金属和纸张粘附性,发现纸张与金属结合牢固无法分开。X 射线衍射(XRD)分析得出所得到的金属图形纸表面的金属是铜,并且具有(1 1 1)的择优晶面取向,具有良好的抗电子迁移性能。四探针电阻仪表明纸表面的金属具有非常好的导电性($10.3\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。

关键词:化学镀;金属图形;3-氨基丙基二甲氧基硅烷;直写;纤维素纸

中图分类号:TQ 153.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.01.004

Preparation of Selective Conductive Copper Patterns by Direct-Writing Combined with Electroless Plating

HOU Lei, ZHAO Hang, LYU Yinxiang

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Highly conductive metal pattern was successfully obtained by the silicone coupling agent (3-aminopropyltrimethoxysilane) chemical modification method combined with selective copper electroless deposition on flexible cellulose paper substrate. Among them, the activation process of copper can be divided into two processes including the adsorption of copper ion and the direct writing of sodium borohydride ink to restore the copper metal seeding. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that after chemical modification, the amination reaction occurred on paper substrate and the primary amine group was successfully grafted on the paper surface. A clear boundary between metal and paper substrate was confirmed by scanning electron microscopy (SEM). Scotch tape test method demonstrated so good adhesion between metal and paper that paper and metal cannot be separated. XRD analysis showed that the obtained Cu patterns had a structure with Cu (111) preferred orientation, revealing an excellent electromigration resistance. The resistivity of copper patterns characterized by the digital four-point probe was $10.3\mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: electroless plating; copper patterns; 3-aminopropyltrimethoxysilane; direct-writing; cellulose paper

收稿日期:2016-09-20。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(61371019);上海市科学技术委员会基金项目(16DZ2260606)。

作者简介:侯磊(1993—),男,河南周口人,硕士生。通讯联系人:吕银祥(1976—),E-mail:yxlu@fudan.edu.cn

印制电子器件产业近些年来发展迅速,传统的印制电子器件的基底多采用硅基板,玻璃基板等硬质基板^[1-6]。在基板上运用蚀刻^[7-8]或者丝网印刷^[9]等技术可以得到图形化的印制电子器件,但是这些方法往往存在着制造过程复杂,成本高,材料的利用率低,浪费严重等缺点。随着印制电子的发展,打印技术应运而生并迅速应用于制备电子器件之中,但是目前的打印机打印金属过程繁琐,仪器设备依赖性强,重复打印次数多,不容易控制打印线路的完整和准确性,这进一步限制了打印电子行业的发展^[10-13]。

化学镀^[14-16]是一种可以在非金属表面沉积金属的一种技术,它有着成本较低,常温操作以及设备简单可行等突出优点,同时在一些印制电子电路中,运用化学镀技术可以有效得解决电子器件穿孔金属化的问题,上述的这些优点使得化学镀技术在印制电子器件行业得到了广泛的应用和发展。化学镀过程中的最重要的环节就是在基材上沉积能够诱发化学镀的活化种,传统方法采用的活化种通常是钨胶体^[17],但是这种胶体不仅价格高而且对环境会产生很大的污染。

纤维素纸^[18-19]是一种柔性好,质量轻的基材,它同时具有成本低和环境友好等优点,纸的生产过程一般包括制备浆料和造纸两个基本流程,制备浆料主要是采用机械或者化学的方法将植物纤维的原料离解成为本色或漂白纸浆^[20]。造纸则是采用将悬浮在水中的纸浆纤维经过多重加工成为满足各种要求的纸。虽然纸具有以上非常多的优点,但是由于纸绝缘性非常好,所以纸在柔性印制电子器件中的应用和发展收到了很大的限制。

在本实验中,先将纤维素纸表面改性,降低纤维素纸的表面亲水性,使得电路图形的精度得以控制;再利用纤维素纸对铜离子的强吸附力,将铜离子固定在纸中;然后在纸上书写强还原剂,如 NaBH_4 的图形,将铜离子还原成铜单质,预制电路图形;最后利用铜单质的自催化作用,化学镀铜,完成电路图形制作。与传统的打印电子技术相比,手写的制备方法制备电路图形,无需借助喷墨打印设备,进一步节省了生产成本,同时也采用化学镀铜的方法完成电路图形制作,但无需催化剂,避免贵金属催化剂(如金,钯等)的使用。所得到的样品经过10 000次抗弯折试验和500h的空气中氧化测试证明镀铜纸具有非常好的柔性和抗氧化性能。剥离测试证明经过硅氧偶联剂的改性,金属图形与纸基之间具有非常好的结合强度,能够完全符合工业要求。此外,无需光照工艺,以及铜电路图形中不含其他非铜金属(如银)杂质,避免了合金腐蚀电位的产生,延长了电路使用寿命^[21-22]。

1 实验部分

1.1 实验试剂

所有化学试剂均为分析纯试剂,试剂名称及来源见表1。

1.2 实验步骤

剪一张 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的纸张,纸张经过超声波水洗5min后烘干。将纸放入0.25%硅氧偶联剂中浸泡5min,在 125°C 烘干10min,重复3次浸泡硅氧偶联剂和烘干步骤。将纸张样品放入铜的柠檬酸络合溶液之中,浸泡10min。将配置好的0.7mol/L的硼氢化钠溶液吸入中性笔笔芯中,在纸张表面划出直线($5\text{cm} \times 1\text{cm}$),最后放入化学镀铜的镀液中进行化学镀,0.5h后取出样品。

配置化学镀液的配方及条件见表2。

1.3 实验表征

样品运用X射线衍射仪(XRD)进行晶型分析,测量角度范围 $5 \sim 100^\circ$,电压为40kV,电流为100mA,使用 $\text{Cu-K}\alpha$

表 1 化学试剂

化学试剂	生产厂家
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	江苏强盛功能化学股份有限公司
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	国药集团化学试剂有限公司
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	国药集团化学试剂有限公司
NaOH	上海大合化学品有限公司
NaCO_3	江苏强盛化工有限公司
HCHO	国药集团化学试剂有限公司

表 2 化学镀液的配方及条件

化学试剂	化学镀条件
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5 g/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.75g/L
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25g/L
NaOH	5 g/L
NaCO_3	3.75g/L
HCHO	5 mL
pH	12.5~12.8
温度	60°C
时间	6 h

射线($\lambda = 0.154\ 06\text{nm}$),以 $0.15^\circ / \text{min}$ 的速度扫描。利用扫描电子显微镜(SEM)进行样品表面形貌分析,扫描电子显微镜的型号为 Philips XL 30。运用 X 射线能谱分析仪进行纸改性前后的元素和成分分析,XPS 仪器的型号为 PHI 5000C ESCA 的 X-射线光电子能谱分析仪,X 射线源电压为 14.0kV ,电流为 25mA ,以 $\text{Mg-K}\alpha$ 作激发源,对样品进行能谱分析,所有的结合能都以 C1s 在 284.6eV 为标准。运用红外反射光谱仪分析纸改性前后官能团的改变,FTIR 仪器的型号为 NEXUS 470 (Nicolet)红外反射光谱仪。使用 ASTM D 3359 的方法,将 3M Scotch 胶带粘附在铜/纸基底上,压紧,放置 24h 后揭开胶带,观察铜层是否被剥落以及量的多少,从而得到其结合性能。利用四探针电阻率测试仪(ST2258C 苏州)测试样品的电阻率以及在空气腐蚀测试和弯折测试中的电阻率变化,此时弯折测试中利用弯折仪(LX-5646A)进行测试。

2 结果与讨论

图 1 中图谱在 $3\ 444\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是属于纤维素和吸收水的氧氢伸缩振动峰, $2\ 902\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为碳氢的伸缩振动峰, $1\ 642\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰归属为碳氧双键的伸缩振动峰; $1\ 044\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为碳氧的伸缩振动。硅氧偶联剂改性后,纸的官能团峰的强度有所下降,但是峰的位置都在原位置,说明硅氧偶联剂的改性工艺对纸基材未构成破坏。在 $1\ 699\text{cm}^{-1}$ 出现的特征峰证实了纸张经改性剂处理后会生成 $-\text{NH}_2$ 基团。

图 2 和表 3 说明经过硅氧偶联剂改性之后,纤维素纸的表面产生出现了氮和硅元素,这进一步说明了硅氧偶联剂中的伯胺基团的确嫁接到了纸的表面。图 2 中的曲线 c 中出现了 Cu 元素,证明了经过化学自催化镀铜之后,纸基的表面产生了 Cu。

表 3 XPS 分析得到的各原子的百分率¹⁾ %

	原始纸	APTMS 改性纸
C1s	65.10	66.12
O1s	34.90	22.13
N1s		4.96
Si2p		6.79

1) 正负误差 1%。

课题中采用 X 射线衍射(XRD)分析实验不同阶段纸张表面结构。图 3 中表明了原始纸样,APTMS 改性纸样和镀铜纸样的 X 射线衍射分析图谱。原始纸样中可以看出有很多的杂质峰出现,这是由于纤维素纸的主要成分是纤维素以及一些功能性的添加剂,如 TiO_2 和 CaCO_3 等物质。图中在 $2\theta = 16.2^\circ$ 和 22.6° 的峰属于纤维素的特征峰, $2\theta = 29.3^\circ, 35.9^\circ, 37.9^\circ, 39.3^\circ, 43.4^\circ$ 和 48.5° 的峰属于 CaCO_3 的特征峰。 $2\theta = 43.4^\circ, 50.6^\circ, 74.3^\circ$ 和 90.3° 是对应于面心立方铜晶体的晶面 (111), (200), (220) 和 (311)。这些峰说明得到的铜镀层与 JCPDS (04-0836) 卡片对应,具有非常完整的晶体结构。利用四探针测试仪测量得出金属铜图形的电阻率达 $10.3\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$,这意味着镀出的铜具有接

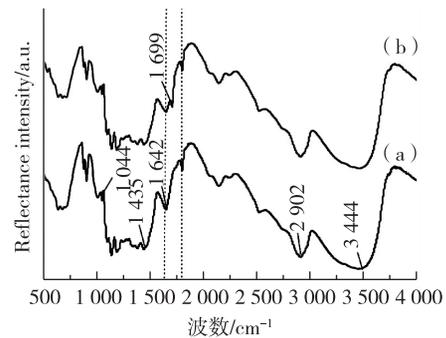


图 1 原始纤维素纸样品(a)与改性后的纸样(b)红外光谱图

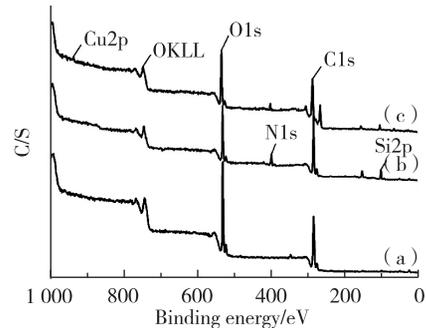


图 2 原始纸样(a)、改性纸样(b)和镀铜纸样(c)的 X 射线能谱图

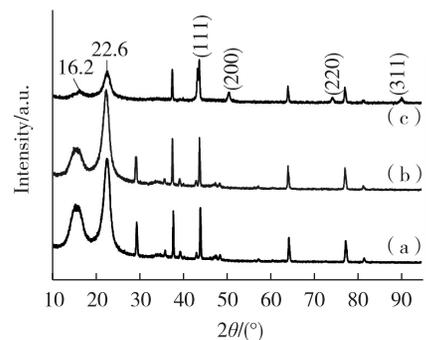


图 3 原始纸样(a)、改性纸样(b)和镀铜纸样(c)的 X 射线衍射图谱

近金属铜的导电性能。从图 3 可以看到纸张本身有很多杂质峰,但是最后镀出来的样品产生的峰把纸张本身的峰几乎全部掩盖,原本很强的峰也变得很弱,只有铜的 3 个峰比较明显,说明纸张表面形成了金属铜且铜金属层的覆盖性比较完全。同时 XRD 图谱中的曲线 c 中,晶面(1 1 1)是铜的择优取向,进一步说明了所得到的镀铜纸具有很好的抗电子迁移的性能,这与文献的分析是一致的^[23]。

图 4 分别表明了原始纸(a),改性纸(b),吸附铜离子溶液的纸(c), NaBH_4 还原纸(d),镀铜纸(e)和镀铜纸的横截面(f)电镜图谱。原始纸的表面比较光滑,而改性之后,纸的微观结构表面变得更加粗糙,浸泡过铜的柠檬酸溶液和经过 NaBH_4 还原之后的样品表面出现了微小颗粒,证明了在样品的表面产生了铜种晶。化学镀过程之后,纸的表面产生了更加大的颗粒,证明了铜自催化镀铜的成功进行,图(f)中十分清晰地显示出了纸和铜金属的界面,证明了利用直写技术可以很好地控制金属沉积位置,通过直接书写图形,可以直接得到所需要的金属图形。

如图 5 所示,将改性后的镀铜纸和未改性的镀铜纸进行了剥离实验测定。结果发现,经过改性后的镀铜纸可以通过剥离实验,胶带上未发现明显的金属屑残留,而未经过改性的镀铜纸则未通过剥离实验,剥离实验后,胶带上残留了金属屑。剥离实验表明了未经过改性的镀铜纸的结构中,金属与纸基体的表面只有物理作用即机械锚合力,而经过改性后的镀铜纸的结构中,金属与纸基体的表面不仅有机械锚合力,同时还有化学的键合作用,从而使得金属和纸基体的表面具有良好的结合力。之后,将镀有铜线的样品应用于实际电路图之中发现当开关打开时,电路中的灯泡可以点亮,因此证明了所得到的镀铜纸可以应用于实际电路中,可满足实际应用的需求。

如图 6 所示,将制得的样品在空气中进行 500h 氧化实验,在前 3h 中,样品的电阻率几乎没有发生变化,而随着时间的推移,样品的电阻率逐渐上升,最终在 350h 达到平衡,电阻率不再上升,此时的电阻率达到原始电阻率的两倍。仍然符合实际的生产服用的标准。在弯折试验中,经过 10 000 次,半径为 2.5mm 的弯折实验,电阻率增加了 20%,证明了以纤维素纸为基体的样品的具有良好的可弯折性能。

3 结 论

采用了一种铜自催化镀铜结合直写的方法成功在纤维素纸的表面制备出了高导电性的金属图形,采用铜自催化镀铜有效避免了使用有毒贵金属,且无需依赖昂贵的机器设备,大大节省了制备成本。铜导电图形的电阻率可达 $10.3\mu\Omega \cdot \text{cm}$,是铜块的 6.3 倍,同时剥离实验和实际应用电路实验证明了铜导电图形纸的可靠性和稳定性。弯折试验和抗腐蚀实验进一步表明了铜导电图形在实际应用中的稳定服用性能。因此,这种方法在柔性电子器件的制备上会有非常好的应用前景。

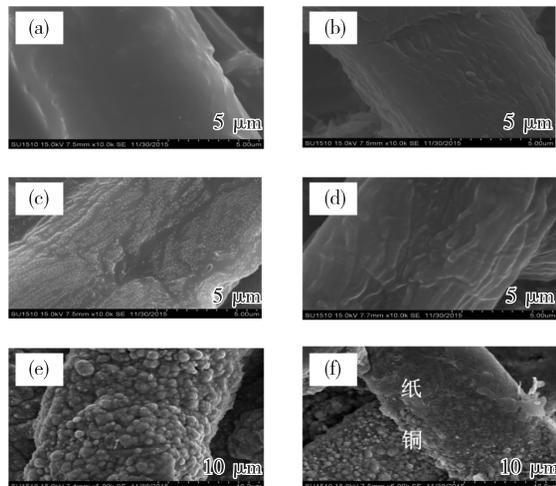


图 4 纤维素纸基样品在不同阶段里的表面形貌 SEM 图谱

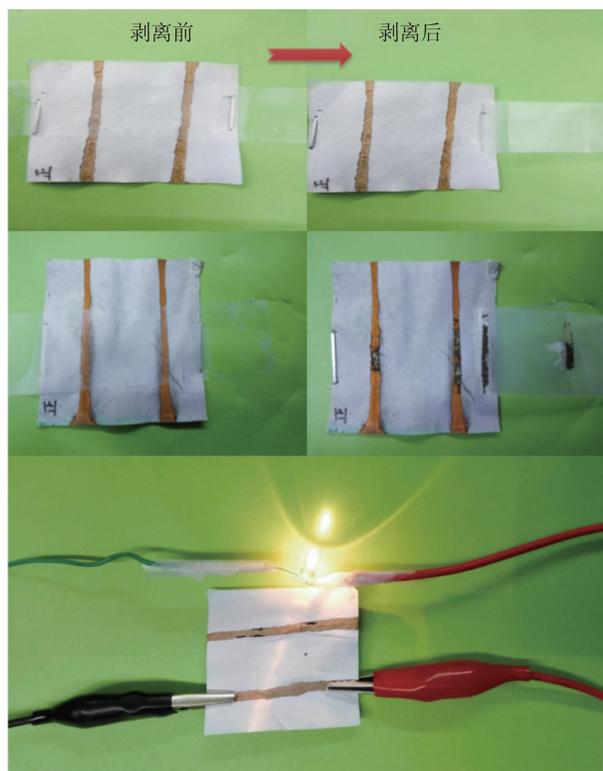


图 5 剥离实验图与实际电路应用图

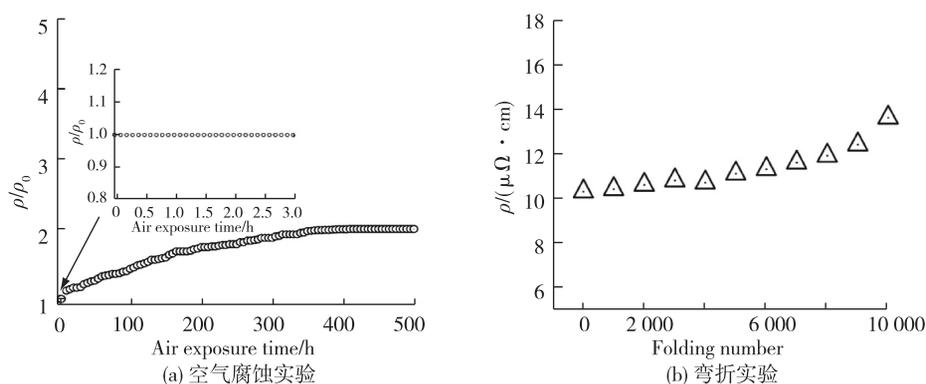


图 6 空气腐蚀实验图与弯折实验图

参考文献:

- [1]LIAO Y C, KAO Z K. Direct writing patterns for electroless plated copper thin film on plastic substrates[J]. ACS Appl. Mater Interfaces, 2012(4): 5109-5113.
- [2]ZABETAKIS D, LOSCHIALPO P, SMITH D, et al. Direct-writing patterning palladium colloids as a catalyst for electroless metallization for microwave composites[J]. Langmuir, 2009, 25: 1785-1789.
- [3]RIDA A, LI Y, VYAS R. Conductive ink-printed antennas on flexible low-cost paper-based substrates for RFID and WSN applications[J]. IEEE Antenn Propag M, 2009, 51: 13-23.
- [4]KO S H, PAN H, GRIGOROPOULOS C P, et al. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 1-8.
- [5]ZHANG T Y, WANG X L, LI T J, et al. Fabrication of flexible copper-based electronics with high-resolution and high-conductivity on paper via inkjet printing[J]. J Mater Chem C, 2014(2): 286-294.
- [6]KREBS F C, FYENBO J, JORGENSEN M. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing[J]. J Mater Chem A, 2010, 20: 8994-9001.
- [7]RICHTER G, HILLERICH K, GIANOLA D S. Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition[J]. Nano Lett, 2009(9): 3048-3052.
- [8]MEERAKKER J V D. On the mechanism of electroless plating one mechanism for different reductants[J]. J Appl Electrochem, 1981, 11: 395-400.
- [9]MAGDASSI S, GROUCHKO M, KAMYSHNY A. Copper nanoparticles for printed electronics: routes towards achieving oxidation stability[J]. Materials, 2010(3): 4626-4638.
- [10]CALVERT P. Inkjet printing for materials and devices[J]. Chem Mater, 2001, 13: 3299-3305.
- [11]BAUDRAND D, BENGSTON J, INC M D, et al. Electroless plating processes: developing technologies for electroless nickel, palladium and gold[J]. Met Finish, 1995, 93: 55-57.
- [12]DIAMAND Y S, DUBIN V, M. Angyal Electroless copper deposition for ULSI[J]. Thin Solid Films, 1995, 262: 93-103.
- [13]HOTH C N, CHOULIS S A, SCHILINSKY P, et al. High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends[J]. Advanced Materials, 2007, 19(22): 3973-3978.
- [14]POLAVARAPU L, LIZ-MARZÁN L M. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(15): 5288-5300.
- [15]WEI W Y, WHITE I M. Chromatographic separation and detection of target analytes from complex samples using inkjet printed SERS substrates[J]. Analyst, 2013, 138(13): 3679-3686.
- [16]NERY E W, KUBOTA L T. Sensing approaches on paper-based devices: a review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(24): 7573-7595.

参考文献:

- [1]赵永宏,邓祥征,战金艳,等.我国湖泊富营养化防治与控制策略研究进展[J].环境科学与技术,2010,33(3):92-98.
- [2]陈芳.臭氧预氧化复合硅藻土与 PAC 混凝处理含藻微污染原水研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [3]李婧.太湖富营养化的原因及预防策略[J].资源节约与环保,2015,12:185.
- [4]蔡海清.藻类去除技术及其运用[J].广东化工,2010,37(5):191-192.
- [5]彭芳.水处理系统中藻类监测及去除实验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2008.
- [6]张伟勤.水中藻类污染物去除方法研究进展[J].工程建设与设计,2008(9):54-57.
- [7]周利,杨惠敏,孙嗣杰,等.给水处理中藻类去除的方法[J].青岛建筑工程学院学报,2005,26(4):40-43.
- [8]余冉,吕锡武,费治文.富营养化水体中藻类和藻毒素处理研究[J].环境导报,2001,26(4):14-16.
- [9]吕锡武,稻森悠平,丁国际.有毒蓝藻及藻毒素生物降解的初步研究[J].中国环境科学,1999,19(2):138-140.
- [10]ANTOINE M, BENEDICTE W. Preozonation coupled flotation filtration: successful removal of algae[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(2): 65-73.
- [11]贾瑞宝,刘军,王珂,等.气浮/微絮凝/臭氧/活性炭工艺除藻效果[J].中国给水排水,2003,10(5):47-48.
- [12]GAO S S, YANG J X, TIAN J Y, et al. Electro-coagulation-flotation process for algae removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 177(1/2/3): 336-343.
- [13]孔繁翔,高光.大型浅水富营养化湖泊中蓝藻水华形成机理的思考[J].生态学报,2005,25(3):589-595.
- [14]JANG M H, HA K, JOO G J, et al. Toxin production of cyanobacteria is increased by exposure to zooplankton[J]. Fresh water Biology, 2003, 48(9): 1540-1550.
- [15]胡传林,万成炎,吴生桂,等.蓝藻水华的成因及其生态控制进展[J].长江流域资源与环境,2010,19(12):1471-1477.
- [16]韦未,郭凤清.蓝藻爆发机理研究进展[J].北京农业,2012,18:212-214.
- [17]MORENO J, VARGAS M A, OLIVARES H, et al. Exopolysaccharide production by the cyanobacterium *Anabaena* s-p. ATCC 33047 in batch and continuous culture[J]. Journal of Biotechnology, 1998, 60(3): 175-182.
- [18]王利平,李祥梢,章滢,等.电气浮工艺去除富营养化水体中蓝藻的试验研究[J].常州大学学报(自然科学版),2013,25(2): 16-19.

(责任编辑:李艳)

【上接第 26 页】

- [17]MA S, LIU L, BROMBERG V, et al. Electroless copper plating of inkjet-printed polydopamine nanoparticles: a facile method to fabricate highly conductive patterns at near room Temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 19494-19498.
- [18]李景涛. 喷墨纳米银导电墨水的制备及性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [19]LI D, SUTTON D, BURGESS A, et al. Conductive copper and nickel lines via reactive inkjet printing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(22): 3719-3724.
- [20]PERELAER J, DE LAAT A W M, HENDRIKS C E, et al. Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(27): 3209-3215.
- [21]李健. 纳米铜导电油墨工艺及应用研究[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
- [22]魏国强,徐高,胡文祥. 金催化化学概况及新进展[J]. 化学通报, 2011(2): 99-105.
- [23]PETUKHOV D I, KIRIKOVA M N, BESSONOV A A, et al. Nickel and copper conductive patterns fabricated by reactive inkjet printing combined with electroless plating[J]. Materials Letters, 2014, 132: 302-306.

(责任编辑:李艳)