

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.01.002

## 丙烷磺酸吡啶嗡盐在高增量厚径比 印花镍网电铸中的应用

王世颖<sup>1</sup>, 许志刚<sup>1</sup>, 王文昌<sup>2</sup>, 陈智栋<sup>2</sup>

(1.常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2.常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**采用丙烷磺酸吡啶嗡盐(PPS)作为镍网电铸添加剂进行了电铸镍网实验,通过添加丙烷磺酸吡啶嗡盐来提高镍网的增量厚径比和耐折性。线性伏安扫描结果表明,丙烷磺酸吡啶嗡盐的去极化作用与镀液的对流有关,在较小电位的电化学沉积中,在高对流条件下丙烷磺酸吡啶嗡盐的去极化作用比其在低对流条件下更强,导致处于强对流的镍网外侧沿厚度方向镍原子的沉积和处于弱对流的网孔内侧沿径向镍原子沉积速度的差异。最终,在PPS质量浓度为10 mg/L时获得具有高增量厚径比和良好耐折性的镍网。

**关键词:**印花镍网;电铸;丙烷磺酸吡啶嗡盐(PPS);增量厚径比;去极化

中图分类号:O 613.52

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)01-0009-06

## Application of Pyridinium Propyl Sulfobetaine in Electroforming of Nickel Mesh with High Incremental Aspect Ratio

WANG Shiyang<sup>1</sup>, XU Zhigang<sup>1</sup>, WANG Wenchang<sup>2</sup>, CHEN Zhidong<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The electroforming of nickel mesh was performed in Watt bath with different concentration of pyridinium propyl sulfobetaine (PPS) to achieve a higher incremental aspect ratio and better folding resistance. The linear sweep voltammetry demonstrates that the depolarization of PPS is convection related. At more negative potential, the depolarization effect of PPS is stronger under high convection conditions than that under low convection conditions, which results in different deposition of nickel ions along the thickness direction and along diameter direction. The nickel mesh with high incremental aspect ratio and good folding resistance was obtained when the concentration of PPS is 10 mg/L.

**Key words:** nickel mesh; electroforming; pyridinium propyl sulfobetaine (PPS); incremental aspect

收稿日期:2020-09-22。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51601020)。

作者简介:王世颖(1985—),女,内蒙古赤峰人,博士,讲师。E-mail: shiyang\_wang@cczu.edu.cn

引用本文:王世颖,许志刚,王文昌,等.丙烷磺酸吡啶嗡盐在高增量厚径比印花镍网电铸中的应用[J].常州大学学报(自然科学版),2021,33(1):9-14.

ratio; depolarization

印花镍网是印染工业中的关键部件,在印染中染料渗透通过镍网获得预制花样,因此印花镍网不但要保证良好的力学性能,防止使用中发生断裂,同时,还要保证镍网具有较高的精细度才能获得更加细腻、精致的图形。印花镍网是以金属镍盐溶液为原料通过电铸方法制备的布满小孔的网片。目前提高镍网精细度的方法主要是增加镍网目数,但是在电镀中由于镍离子在网孔边缘处的放电优势,不断增加镍网目数往往会促进镍网孔的闭合,降低开孔区域比率。随着电铸进行,镍网厚度不断增加,网孔直径快速下降<sup>[1-4]</sup>。虽然使用薄的镍网可以保证具有更大的网孔直径,但是厚度减小却会带来浆料存储和流通区域的损失,使得图案精细度降低<sup>[5-6]</sup>。因此,在保持微孔厚度不变的前提下,尽可能保留更大的网孔直径成为电铸镍网的关键问题。镍网的增量厚径比(镍网纵向厚度增量与镍网孔直径增量的比)可以定量镍网沿纵向和径向的生长速度的比值,用来评价镍网精细度,具有更高增量厚径比的镍网对浆料承载能力更好,同时开孔比率也更高<sup>[7-8]</sup>。

在实际生产中经常通过改进电铸阴极辊上的网孔结构来优化印花镍网,但这种几何上的改进对提高镍网开孔比例和扩大镍网深度方向浆料承载能力的帮助有限。考虑到电镀的工艺特点,通过在电铸液中添加适量的电镀添加剂,可以实现对镍离子还原过程中沿镍网片纵向和径向沉积速度的调控<sup>[9-11]</sup>,使得纵向生长速度大于径向生长速度,从而有效的提高镍网的增量厚径比,抑制网孔闭合。翟安民等<sup>[12]</sup>报道了丁炔二醇二乙氧基(BEO)、丙炔醇丙氧基醚(PAP)和羟基丙烷磺酸吡啶噻盐(PPSOH)三者协同作用可以有效地提高镍网开孔比率。杨守昌等<sup>[13]</sup>研究认为糖精、1,4-丁炔二醇和 80-L 整平剂这几种添加剂在电铸镍网过程中可以通过抑制镍离子在镍网孔内壁放电来抑制镍的沉积,从而大大提高镍网的开孔比率。孙俊成等<sup>[14]</sup>以丁炔二醇、丙炔醇和羧乙基硫脲噻甜碱作添加剂,也达到提高镍网开孔率的目的。YAN 等<sup>[15]</sup>研究发现镀液中添加有机酸类支持电解质可以加强抑制剂的抑制作用,从而达到控制金属沉积的目的。之前的研究也表明用噻唑啉基二硫代丙烷磺酸钠(SH110)作为镍电铸添加剂在电铸过程中的特异性吸附也可以有效的达到提高镍网开孔比率,抑制网孔径向镍离子还原的目的<sup>[16]</sup>。同时,WANG 等<sup>[17]</sup>通过对比两种分子结构类似的添加剂发现,两种添加剂去极化行为均与传质相关,2-氨基乙硫醇的去极化效应在高扩散区比在低扩散区更强;但 L-半胱氨酸的去极化效应在低扩散区比在高扩散区更强,因此在镍网纵向外表面和镍网孔内表面这两种不同传质条件下电极反应具有不同的去极化行为,导致镍离子在镍网纵向外表面和内表面的还原不同,通过抑制镍离子在网孔径向的还原和促进镍离子在网孔纵向的还原,最终提高了镍网的增量厚径比和开孔比率。上述结果表明,合理选择电铸添加剂可以有效的控制电极反应过程,从而影响镍离子在不同位置的还原,最终获得所需的电铸镍网。之前的研究者大量研究了很多添加剂在特定条件下的极化和去极化行为,为了解电铸镍网奠定了理论基础,但在实际电铸添加剂的筛选方面的研究相对较少,对于常用电镀添加剂在调控印花镍网的网孔的应用还仍显不足。

采用电镀中常用的丙烷磺酸吡啶噻盐 PPS 为添加剂,通过对印花镍网网孔横截面的观察测来研究其对电铸镍网增量厚径比的影响,通过对电铸液的电化学测试来研究添加剂对镍沉积过程的作用,结合镍网的机械性能,最终获得提高印花镍网开孔率添加剂配方的最优浓度。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

实验所用阴极基材为长 40 mm、宽 35 mm、厚度 0.029 mm 的镍网片,网孔尺寸如图 1 所示,所用阳

极为长 50 mm、宽 50 mm 的含硫量为 0.01%~0.15% 的电解镍板。将镍网放入碱洗液中除油后再放入稀硝酸溶液洗去氧化膜,最后用去离子水冲洗吹干,然后再进行电铸。电铸液的基本组成:硫酸镍 150 g/L;氯化镍 40 g/L;硼酸 35 g/L;1,4-丁炔二醇 0.28 g/L;十二烷基硫酸钠 0.1 g/L;PPS 为 0~100 mg/L。工艺条件为温度 40 ℃,电流密度 10 A/dm<sup>2</sup>,pH=3.5,电铸时间 40 min。电铸实验在体积为 250 mL 的电解槽中进行,电铸过程中不断用磁力搅拌器进行搅拌,以保证溶液的均匀和稳定。

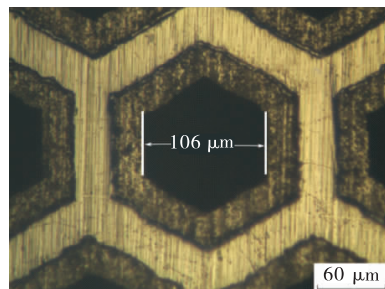


图 1 预铸镍网表面的光学显微镜照片  
Fig.1 Optical microscopy observation on surface of as-received nickel mesh

## 1.2 表征方法

实验制备的镍网通过 MIE 2.0 型金相显微镜(山东易创电子有限公司)观察研磨镍网网孔的横断面,以最窄处定义为镍网的直径大小,通过 10 次测量结果的平均值确定网孔半径大小  $R$ 。增量厚径比是以厚度增加量除以孔径减少量表示,具体计算:测量的厚度减去预铸镍网的厚度所得厚度  $\Delta H$  ( $\mu\text{m}$ ) 除以孔径减少量  $\Delta R$  ( $\mu\text{m}$ ),记增量厚径比为  $\alpha$ 。

采用普林斯顿电化学工作站(PARSTAT 3000)在三电极体系中测试不同电铸液的线性伏安(Linear Sweep Voltammetry, LSV)曲线,工作电极、参比电极和对电极分别是预镀层 500 nm 的铂片旋转圆盘电极、饱和甘汞电极(SCE)和铂电极(Pt)。分别使用 100 r/min 和 1 500 r/min 的转速模拟在电铸过程中镍网孔内中心和镍网表面的电铸液对流强度。线性伏安法的测试温度为实际电铸温度 40 ℃,扫描电势范围是 0.8~-1.0 V,扫描速率为 5 mV/s。

镍网耐折性使用耐折仪对厚度 120  $\mu\text{m}$  的铸层进行弯曲测试。测试的弯曲速度为 175 r/min,负载力为 500 g,弯曲角度为 135°,弯曲半径为 2 mm,以镍网折断的次数作为镍网耐折性好坏的标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPS 对镍网尺寸的影响

图 2 为电铸液中添加不同浓度 PPS 后获得的镍网网孔横截面金相照片。从图中可知,随着 PPS 含量增加,镍网厚度略微增加,同时镍网孔径不断缩小,说明 PPS 对镍网表面镍离子的沉积起促进作用。当质量浓度低于 10 mg/L 时,随着 PPS 含量增加,镍网孔缩小量  $\Delta R$  逐渐减小,说明 PPS 的不断加入有利于镍网网孔尽可能保持较大尺寸,镍网内侧镍原子的沉积受到阻碍,对镍网网孔的扩张有较强的促进作用;当 PPS 质量浓度大于 10 mg/L 时,镍网孔径仍大于无 PPS 添加时,说明 PPS 的加入仍有利于扩大镍网孔径,但随着 PPS 含量增加,镍网孔缩小量  $\Delta R$  逐渐增加,说明 PPS 的继续增加对保持较大的镍网孔径作用在逐渐减弱,PPS 对镍网网孔扩张的促进作用逐渐放缓。因此从图 3 可见,PPS 质量浓度在 10 mg/L 时可以获得最佳的增量厚径比。综上所述,在较低质量浓度时( $\leq 10$  mg/L) PPS 对镍网表面镍离子的沉积起促进作用,对镍网网孔的扩张起一定促进作用;在较高质量浓度时( $> 10$  mg/L) PPS 虽然还对镍网表面镍离子的沉积起促进作用,但是对镍网网孔扩张的促进作用减弱。

### 2.2 PPS 对电化学行为的影响

图 4 为添加不同含量 PPS 的电铸液的线性伏安曲线。对比无 PPS 添加的电铸液的 LSV 曲线 1 和含有其他不同含量 PPS 添加剂的电铸液的 LSV 曲线 2~6 发现,添加了 PPS 的电铸液的还原电位正

移,电位正移说明去极化作用明显,PPS 促进了镍离子的还原。随着 PPS 质量浓度的增加(从曲线 2~6),还原电位越来越大,说明镍离子的还原随 PPS 质量浓度的增加更容易。此外,在 $-0.80\sim-0.95$  V 范围内,在相同电位下添加 PPS 电铸液的还原电流比基础电铸液的还原电流大,也说明 PPS 的加入加速了镍离子的还原。这与对镍网孔径观察的结果一致,说明 PPS 对电铸过程中镍离子的沉积起促进作用。

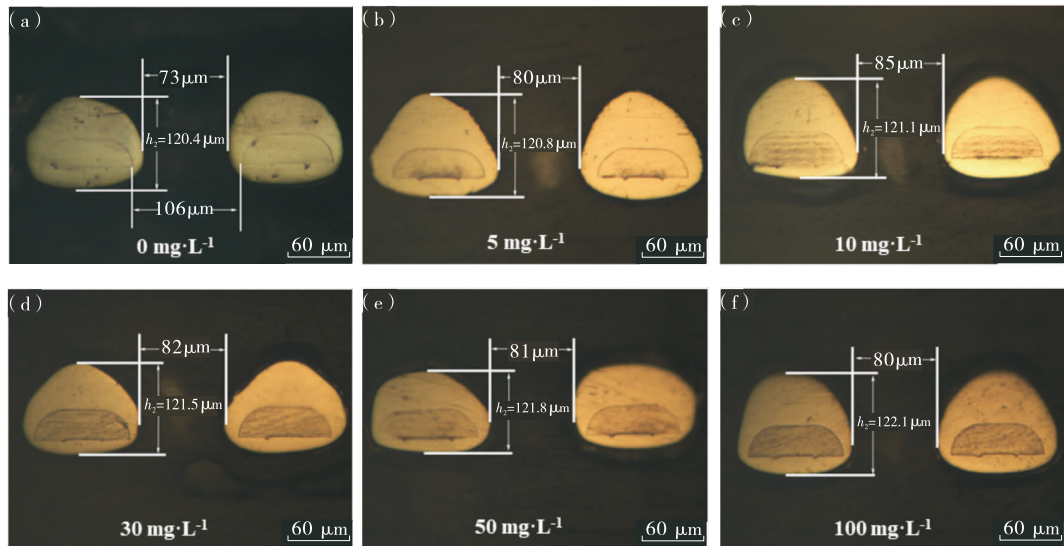


图 2 不同质量浓度 PPS 电铸液中的镍网网孔横截面图

Fig.2 Cross sectional images of nickel mesh electroformed from bath with different concentration of PPS

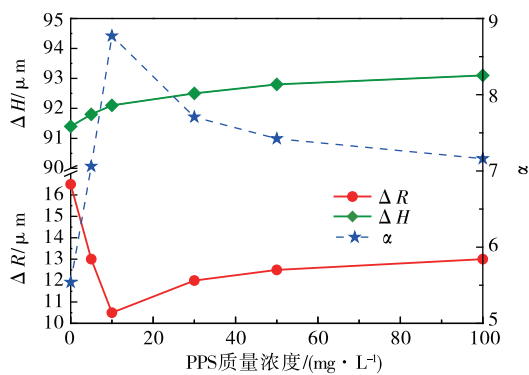


图 3 电铸镍网厚度变化量( $\Delta H$ )、孔径变化量( $\Delta R$ )、增量厚径比( $\alpha$ )的变化

Fig.3 Changes of thickness, mesh diameter and incremental aspect ratio of nickel mesh with increasing PPS

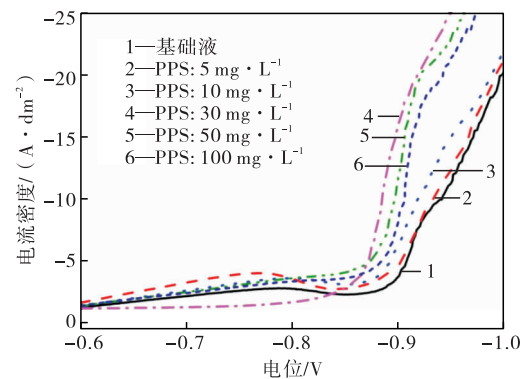


图 4 不同质量浓度 PPS 电铸液中镍沉积过程的线性伏安曲线

Fig.4 LSV of nickel deposition from electroforming bath of different concentration of PPS

为了进一步比较 PPS 在镍网孔内和孔外对促进镍离子沉积作用的大小,选择获得大增量厚径比质量浓度的 PPS( $10\text{ mg/L}$ )和无添加 PPS 时的电铸液为研究对象,用旋转圆盘电极分别在  $100\text{ r/min}$  和  $1\,500\text{ r/min}$  转速下模拟了镍离子在镍网不同位置的还原情况, $1\,500\text{ r/min}$  的高转速对应于孔外的强传质环境, $100\text{ r/min}$  的低转速对应于孔内受限的传质环境,得到 LSV,如图 5 所示。 $B$  点为线性伏安曲线 1 和 2 的交点,如果不加入 PPS,在比  $B$  点更小的电位下进行电铸,在相同电位时  $1\,500\text{ r/min}$  转

速下的还原电流比 100 r/min 转速下的还原电流更小,说明在较低的对流强度时镍离子的沉积速度更快,即,对流较弱的网孔内的还原电流会远高于同等电位下对流较强的网孔外的还原电流,网孔内镍离子的还原速度远大于网孔沿厚度方向的生长速度,这不利于镍网增量厚径比的提高,可以导致网孔的闭合。A 点是线性伏安曲线 3 和 4 的交点。当扫描电位比 A 点的电位更大时,在相同电位时 1 500 r/min 转速下的还原电流比 100 r/min 转速下的还原电流更小,说明在较大的电位下,PPS 在较低的对流强度时镍离子的沉积速度更快,即,镍网孔内镍离子的沉积速度比镍网孔外镍离子的沉积速度更快,不利于镍网增量厚径比的提高。只有当扫描电位比 A 点的电位更小时,在相同电位时 1 500 r/min 转速下的还原电流比 100 r/min 转速下的还原电流更大,即镍网孔外镍离子的沉积速度比镍网孔内镍离子的沉积速度更快,这时有利于镍网增量厚径比的提高。由此可知,在较小的电位下电沉积时,通过添加 PPS 可以提高镍网的增量厚径比。

从图 4 和图 5 可知,对流相同的情况下,PPS 对镍离子还原都具有促进作用,但在观察的电位范围内,只有电位小于  $-0.82\text{ V}$  时,在相同电位时 1 500 r/min 转速下还原电流才会大于 100 r/min 转速下的还原电流,即,此时 PPS 对孔外厚度方向沉积镍离子的促进作用大于孔内径向沉积镍离子的促进作用,才可以有效提高镍网的增量厚径比。

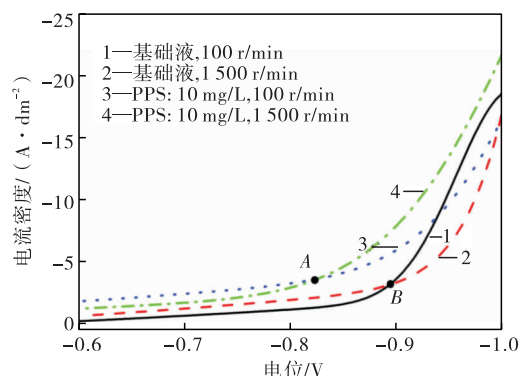


图 5 不同传质条件下电铸液的线性伏安曲线

Fig.5 LSV of nickel deposition under different convection

### 2.3 PPS 对耐折性的影响

图 6 为电铸镍网耐折次数随着 PPS 质量浓度变化的趋势。由图可知,当 PPS 质量浓度由 0 mg/L 增长到 10 mg/L 时,镍网的耐折次数不断增加,镍网的耐折次数在 PPS 质量浓度为 10 mg/L 时取到最大值(21 次);随着 PPS 质量浓度继续提高,镍网的耐折次数缓慢减小,当 PPS 质量浓度为 50 mg/L 时,镍网的耐弯折性与不添加 PPS 时相当;继续增加 PPS 会使得镍网的耐弯折性遭到破坏,容易断裂失效。

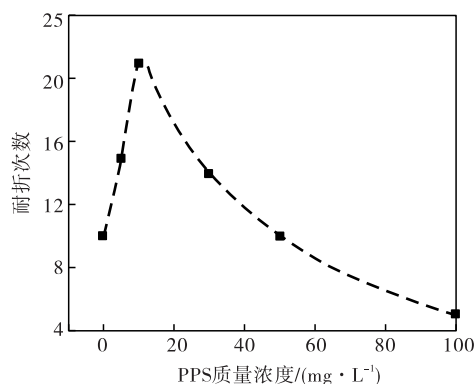


图 6 不同质量浓度 PPS 电铸液制备镍网的抗破坏弯折性测试

Fig.6 Folding resistance of nickel mesh electroformed from bath with different concentration of PPS

## 3 结 论

通过在瓦特电铸液中加入不同质量浓度的 PPS 添加剂,研究了 PPS 对电铸镍网增量厚径比和耐弯折性的影响,研究发现:

1)在强对流或者弱对流下,电镀添加剂 PPS 都可以通过去极化作用促进瓦特镀液中镍离子的还原。

2)适量的电镀添加剂 PPS 可以提高电铸镍网网孔的增量厚径比和耐弯折性能。镍网的增量厚径比和耐弯折次数都随 PPS 质量浓度的增加呈现先增加后减小的趋势,在 PPS 质量浓度为 10 mg/L 时,电铸所得镍网具有最大的增量厚径比和最高的耐弯折次数,可保证良好的浆料承载能力、图案精细度以及使用次数。

3)传质条件和电极电位被证实是电铸中 PPS 添加剂实现提高增量厚径比的重要条件。不同的对流强度和电位值影响添加剂 PPS 在镍网孔内外的吸附,从而控制镍离子的沉积。在较小的电位下电沉积时,PPS 使对流较强的镍网孔外镍离子的沉积速度比对流较弱的镍网孔内镍离子的沉积速度更快,有利于镍网增量厚径比的提高。

## 参考文献:

- [1]MCGEOUGH J A, LEU M C, RAJURKAR K P, et al. Electroforming process and application to micro/macro manufacturing[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2001, 50(2): 499-514.
- [2]TANG P T, BENZON M E, RASMUSSEN J P, et al. Important parameters and applications for nickel electroforming[C]//Manufacturing and Technology Conference. Cleveland: AESF, 1996: 627-631.
- [3]RODRIGUEZ G, BALDWIN D F. Analysis of solder paste release in fine pitch stencil printing processes[J]. Journal of Electronic Packaging, 1999, 121(3): 169-172.
- [4]BURKHALTER G, LEAK E, SHEA C, et al. Transfer efficiencies in stencil printing[J]. Surface Mount Technology, 2007, 21(5): 31-33.
- [5]DIXIT P, MIAO J. Aspect-ratio-dependent copper electrodeposition technique for very high aspect-ratio through-hole plating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(6): 199-207.
- [6]WANG C, ZHANG J, YANG P, et al. Through-hole filling by copper electroplating using sodium thiazolynyl-dithio-propane sulfonate as the single additive[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(11): 10644-10651.
- [7]HAZLEBECK D A, TALBOT J B. Modeling of additive effects on the electroplating of a through hole[J]. Aiche Journal, 2010, 36(8): 1145-1155.
- [8]LEE J M, WEST A C. Impact of pulse parameters on current distribution in high aspect ratio vias and through-holes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): C645-C651.
- [9]BAUDRAND D. Nickel sulfamate plating, its mystique and practicality[J]. Metal Finishing, 1996, 94(7): 15-18.
- [10]DOW W P, CHEN H H, YEN M, et al. Through-hole filling by copper electroplating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(12): D750-D757.
- [11]PASQUALE M A, GASSA L M, ARVIA A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(20): 5891-5904.
- [12]翟安民. 一种高目数高开孔率印刷圆网的制作方法: 104087978A[P]. 2014-10-08.
- [13]杨守昌. 镍圆网电解液用添加剂: 1737204[P]. 2006-02-22.
- [14]孙俊成, 魏福彬, 张光德, 等. 一种高目数印刷圆网制作方法: 101284438[P]. 2008-10-15.
- [15]YAN J J, CHANG L C, LU C W, et al. Effects of organic acids on through-hole filling by copper electroplating[J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 1-12.
- [16]许志刚, 王世颖, 王文昌, 等. 噻唑啉基二硫代丙烷磺酸钠对印花镍网开孔率的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(5): 11-14.
- [17]WANG S Y, XU Z G, WANG W C, et al. A comparative study on 2-Aminoethanethiol and L-Cysteine as new additives for electroforming nickel mesh[J]. Electrochim Acta, 2018, 282: 728-734.

(责任编辑:李艳)