

以無電鍍鎳銅磷合金方法改善 PTFE 表面銅 箔耐蝕性能之研究

鄭建麟*、涂俊宇、吳貞欽、張家華、柏宏基

Study on the Improvement of the Corrosion Resistance of Copper Layer on PTFE by Electroless Deposition of Ni-Cu-P Alloy

C. L. Cheng*, C. Y. Tu, J. C. Wu, C. H. Chang, H. J. Bor

摘 要

為達聚四氟乙烯(PTFE)表面導電化，先以濕式化學法及錫鈀置換等敏化、活化步驟，再以無電鍍技術在其表面沈積銅金屬。PTFE 具有良好的物性及電性，配合高導電度的銅層已被廣泛使用在高頻的應用上。但因銅層易被氧化產生腐蝕，故本研究嘗試導入鎳磷合金或鎳銅磷合金在 PTFE 表面以保護銅層，探討反應參數包括硫酸鎳及硫酸銅等反應物濃度對合金沈積速度的影響，並進行各項物性及功能量測，包括附著力及電性測試，利用 EDX、SEM 進行鍍層成份及表面型態分析，且藉由電化學方法量測鎳銅磷合金之極化曲線，以評估其耐蝕能力。實驗結果顯示，鎳銅磷合金的沈積速度會隨硫酸鎳濃度提高而增加，但硫酸銅濃度會抑制其反應速率。經由適當的操作條件，可在 PTFE 基材上得到鍍層結合力佳且具有良好耐蝕性之鎳銅磷合金鍍層。

關鍵詞：聚四氟乙烯；無電鍍；表面改質；防蝕。

ABSTRACT

For surface conduction on PTFE (polytetrafluoroethylene) substrate, the PTFE were sensitization through the activation of the palladium catalyst, followed by the electroless plating of copper. PTFE exhibits certain extraordinary characteristics including low dielectric constant, high thermal stability and good mechanical properties. As a result of high conductivity, the copper coated on PTFE is of great interest and value to printed circuit board (PCB), especially for high frequency applications. The combination of these properties makes the materials ideal for developing new printed wiring boards and integrated circuit packaging which require high frequency of working. One of the concerns in deposited copper is the corrosion resistance. In this investigation, Ni-Cu-P alloy is induced on copper layer to improve the corrosion resistance. The

中山科學研究院化學研究所

Chemical System Research Division, Chung Shan Institute of Science and Technology

* 連絡作者：weider1@seed.net.tw

effect of the concentration of reactants in electroless plating baths on deposition rate and the content of deposited alloy has been studied. The adhesion and conductivity of deposits were measured. SEM micrographs showed the surface morphology of Ni-Cu-P alloy deposits and EDX determined the content ratio of the deposits. To find out the electrochemical behavior of the coatings, potentiodynamic polarization studies were carried out. The electrochemical parameters obtained from Tafel polarization curves and the corrosion current density values were clearly showed. The results showed that a good adhesion deposits of Ni-Cu-P was obtained and the corrosion resistance was improved.

Keywords: Electroless plating; Surface modification; Anti-corrosion; PTFE.

1. 前言

聚四氟乙烯(PTFE)具有極優異之抗化學藥品性、耐候性及耐腐蝕等安定特性；而其廣泛服役溫度性能及在寬廣頻率範圍中所具有之低介電常數、介電損失，讓 PTFE 廣泛應用於電子電器工業^[1]。但 PTFE 對電磁波不能吸收與反射，所以必須針對此基材進行表面處理，使之具有導電功能^[2]。本實驗室已成功利用無電鍍銅技術將銅層沈積在 PTFE 表面；但在防蝕觀點，銅極易氧化，故本研究嘗試於利用無電鍍三元鎳銅磷合金以保護銅層。無電鍍鎳銅磷合金具有優異的耐蝕性、耐磨性能和導電性，常被應用於化工機械設備，也可以鍍覆在金屬或非金屬表面以增加其導電性，另外在電子設備或精密儀器等方面都有廣泛的應用。三元鎳合金較二元鎳合金有較好的綜合性能^[3]；在鎳磷的鍍液中加入適當的銅鹽，並選擇合適的添加劑，便可以獲得鎳銅磷的合金鍍層；但在應用上，我們必須更深入瞭解三元無電鍍的反應機制和控制變因，且鍍層性質如成分組成必須能加以控制；故在本實驗中，將進行探討反應參數對反應速率及鎳銅磷鍍層成分的影響，也針對鍍層進行附著力、耐蝕性等相關性能分析。

2. 實驗

2.1 PTFE 表面粗化處理

由於 PTFE 之表面潤濕性不佳，必須經過表面改質，才能進行導電化金屬層之反應。本實驗採用商用藥品—tetra etch 來進行此一表面處理；tetra etch 是一種含鈉的溶液，將 PTFE 浸泡在該溶液中，會

呈現如石墨般之深黑色表面。PTFE 和 tetra etch 產生化學反應可提高其表面之反應性，使後續之無電鍍銅得以析出在 PTFE 表面^[4-7]。

2.2 無電鍍銅處理

利用一般非導體材料表面金屬化所需之敏化、活化程序，將化學法粗化處理後的 PTFE 表面加以活化，再以本實驗室開發之無電鍍製程將銅層析出在 PTFE 基材表面，其步驟如下：

- (1) 敏化：以氯化亞錫 15 g/L 及鹽酸 20 mL/L 製備敏化液，再將 PTFE 試片置入約 5~10 分鐘。
- (2) 水洗：以去離子水清洗，以防污染活化液。
- (3) 活化：以氯化鈾 0.3 g/L 及鹽酸 3 mL/L 製備活化液，再將 PTFE 試片置入約 5~10 分鐘。
- (4) 無電鍍銅層：以甲醛作為還原劑，在 pH 值 = 11.5、室溫(25 °C)下，進行 PTFE 表面無電鍍予以導電化。

2.3 無電鍍鎳銅磷處理

表 1 為無電鍍鎳銅磷鍍液組成與反應參數；將表面經導電化處理的 PTFE 試片依照不同的反應物濃度進行無電鍍鎳銅磷實驗。在每個反應結束後，取出試片以清水清洗，而後乾燥並利用秤重法計算各操作條件下的沈積速度。

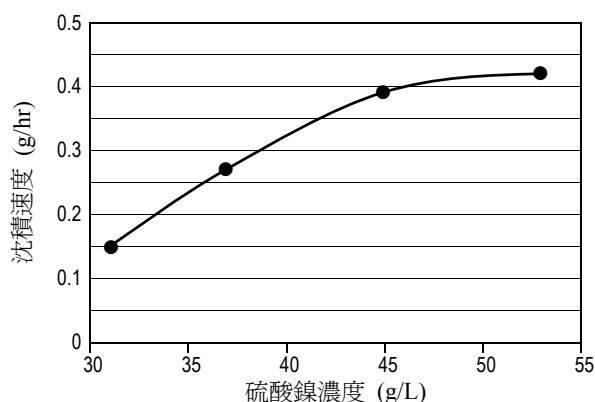


圖 1 硫酸鎳(NiSO₄•6H₂O)濃度對無電鍍沈積速度的影響。

Figure 1 The effect of the concentration of NiSO₄•6H₂O on deposition rate in electroless plating process.

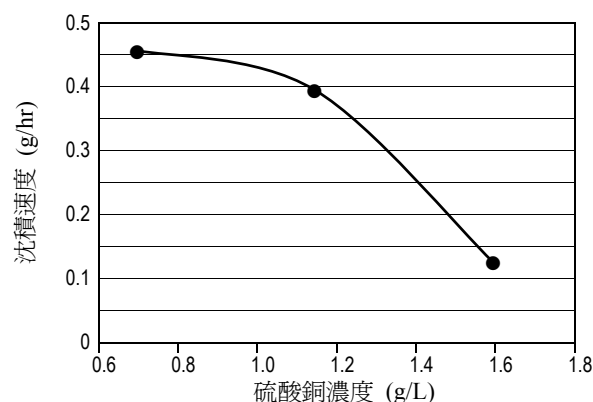


圖 2 硫酸銅(CuSO₄•5H₂O)濃度對無電鍍沈積速度的影響。

Figure 2 The effect of the concentration of CuSO₄•5H₂O on deposition rate in electroless plating process.

3. 結果與討論

3.1 反應物濃度對無電鍍鎳銅磷反應速率的影響

圖 1 為硫酸鎳(NiSO₄•6H₂O)濃度對沈積速度的影響，結果顯示反應速度會隨著硫酸鎳濃度增加而上升，這是因為鎳離子濃度增加，使得氧化還原電位上升， ΔG 向更負的方向移動；但在 45 g/L 以上範圍，硫酸鎳濃度對反應速度的影響逐漸減小，這是因為已接近純鎳析出的反應速率。圖 2 為硫酸銅(CuSO₄•5H₂O)濃度對沈積速度的影響，由圖可知隨著硫酸銅濃度增加，反應速度下降，但趨勢有所差異，在硫酸銅濃度大於 1.2 g/L，沈積速度會明顯減緩。以無電鍍的反應機制來看，鍍液中的銅離子濃度小於 1.2 g/L，銅的沈積電位與鎳的沈積電位相當，

因此可以產生共沈積，但銅離子濃度大於 1.2 g/L，銅的沈積電位受濃度影響而比鎳的沈積電位高許多，使銅會優先析出，而對整體沈積速度造成很大的影響。

3.2 反應物濃度對鍍層組成成分的影響

從圖 3 可以看出硫酸鎳濃度對鍍層成分的影響，鍍層中鎳成分隨著鍍液中硫酸鎳濃度增加而增加，而銅成分則由 20%大幅下降到 8%；磷含量也隨著硫酸鎳濃度增加而減少，但變化量較小。圖 4 則顯示鍍層成分隨鍍液中硫酸銅濃度變化之情形，發現硫酸銅濃度增加，鍍層中鎳含量會由 83%小幅上升至 85%，磷含量則維持在 5% ~ 6%；而鍍層成分中銅含量變化的趨勢不固定，硫酸銅從 0.7 增加到

表 1. 無電鍍鎳銅磷鍍液成分與反應參數。

Table 1 Composition and operating conditions of electroless plating baths.

鍍液成分		操作條件	
組成	濃度(g/L)	pH	反應溫度(°C)
硫酸鎳(NiSO ₄ •6H ₂ O)	31 ~ 53	8.0	70 ~ 75
硫酸銅(CuSO ₄ •5H ₂ O)	0.7 ~ 1.6		
次磷酸鈉(NaH ₂ PO ₂ •H ₂ O)	25		
醋酸銨(CH ₃ COONH ₄)	40		
檸檬酸鈉(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ •2H ₂ O)	40		

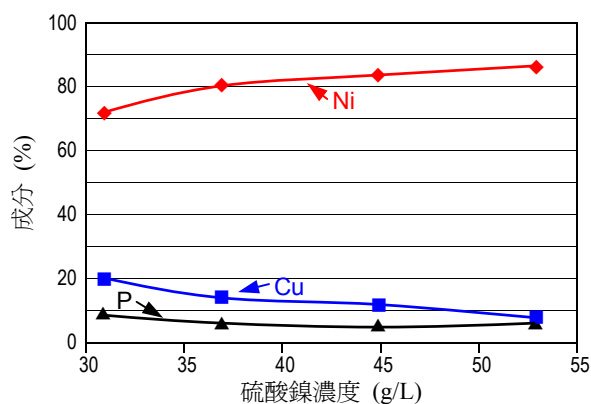


圖 3 硫酸鎳濃度對無電鍍鍍層成分的影響。

Figure 3 The effect of the concentration of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on deposition content in electroless plating process.

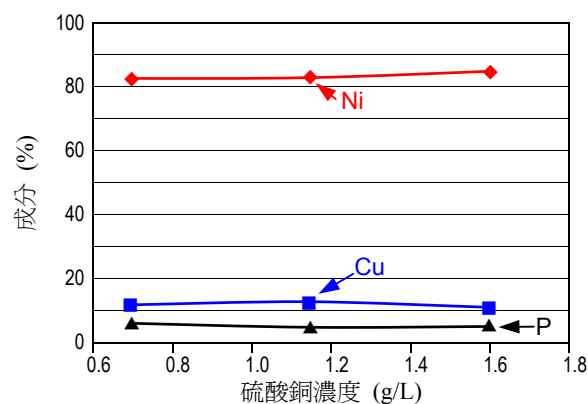


圖 4 硫酸銅濃度對無電鍍鍍層成分的影響。

Figure 4 The effect of the concentration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on deposition content in electroless plating process.

1.15 g/L，鍍層中含銅量由 10% 增加到 12%，但當硫酸銅濃度再增加到 1.6 g/L 時，鍍層中含銅量反而下降。比較圖 3 與圖 4，可發現硫酸銅濃度對鍍層組成成分的影響較硫酸鎳濃度為小，惟其中之原因仍未明瞭，有待後續進一步實驗探討。

3.3 鎳銅磷鍍層附著力

鍍層與基材的附著力是鍍層的關鍵性質之一，有好的附著力才能將鍍層真正應用在工程上。由於本實驗所使用的 PTFE 基材，屬於鈍性的表面，雖然在經過商用化學品的改質，可達成在其表面沈積金屬，但與一般較活性的基材如 PE 等相較，依然很容易出現附著力不佳的情況。在相同前處理條件下的 PTFE 進行無電鍍鎳磷與無電鍍鎳銅磷可比較出其適用性，鎳磷合金層無法緊密附著在 PTFE 基材上，會出現鼓泡甚至鍍層破裂的情況，而鎳銅磷鍍層則明顯具有較高的附著力；其附著力差異在於鍍層的內應力，兩者均為拉應力，其中鎳銅磷鍍層內應力為 +298 MPa，而鎳磷合金層內應力則為 +348 MPa^[3]，因此，鎳銅磷鍍層有較高的附著力是因其有相對較低的內應力，故更適合應用於表面較難附著的 PTFE 基板。

以 ASTM B-571 中之 scribe-grit 方式測試鎳銅磷鍍層的附著力，在鍍層上以刮刀在垂直的方向劃格，再以膠帶黏貼並迅速撕去。結果顯示鍍層均能緊密的附著在基材上，偶有少數的鍍層會被膠帶黏起，

此部分可能為 PTFE 的前處理不佳所造成。

3.4 鎳銅磷鍍層耐蝕性

配置 0.1 wt% NaCl，利用鉑片當輔助電極，而以 AgCl 當作參考電極進行掃瞄測試，掃瞄速率為 166×10^{-3} mV/s，掃瞄電壓範圍從 -250 mV ~ 500 mV，實驗結果如圖 5 所示。在得到各組鍍層的極化曲線後，即可利用電化學測試軟體加以計算而得到其相對應之腐蝕電流密度，各個組成的腐蝕電流密度如表 2 所示。由表 2 可以發現，當鍍層銅含量增加，腐蝕電流密度也會隨著增加，當銅含量在 20% 左右時，腐蝕電流密度明顯較高；而將銅含量控制在 10% 以內，其耐蝕性與鎳磷合金相當。由圖 5 亦可明顯看出鍍層表面出現的鈍化區，Ni(86%)-Cu(8%)-P(6%) 鍍層的電流密度比 Ni(71%)-Cu(20%)-P(9%) 鍍層的電流密度為小，就防蝕的觀點而言，Ni(86%)-Cu(8%)-P(6%) 鍍層的鈍化膜溶解速度較小，亦即其鈍化膜較穩定。

3.5 鎳銅磷鍍層導電度

由於在 PTFE 表面鍍上金屬層的目的是在於導電功能之需求，所以利用鎳銅磷層以增加耐蝕性外，也必須兼顧到鍍層的導電性，故針對不同反應條件下沈積的鍍層進行電阻的量測。如表 2，PTFE 基材只鍍上銅層時，電阻值為 0.016 Ω，而鍍上鎳銅磷合金層後，電阻會隨著鍍層組成有所上升，含銅量越

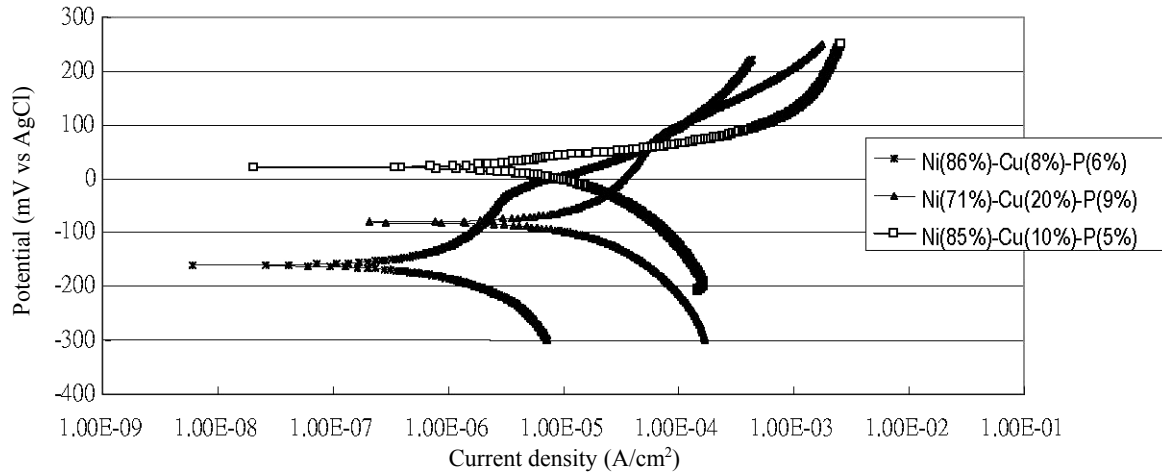


圖 5 不同組成鍍層的極化曲線。

Figure 5 Potentiodynamic polarization curves of electroless plating alloys.

高，電阻值越低，當含銅量達 20%，電阻值為 0.038 Ω；反之，當含銅量只有 8%，電阻值則高至 0.3 Ω。

3.6 鎳銅磷鍍層表面型態

利用 SEM 針對鎳銅磷鍍層進行表面形態觀察，並與鎳磷鍍層之表面比較。圖 6 為鎳銅磷鍍層與鎳磷鍍層之 SEM 圖，鎳銅磷表面形態為粗大的成核形態，稱為節形組織(nodular structure)，而鎳磷則為細小而呈圓形的節形組織。兩者表面形態差異的原因在於銅的共沈積現象，銅會抑制節形組織的成核點；在沈積時節形形態的生成與成核速率、鍍層生長速率有關，而鍍液溫度、pH、組成及雜質均會影響成核速率^[8]。

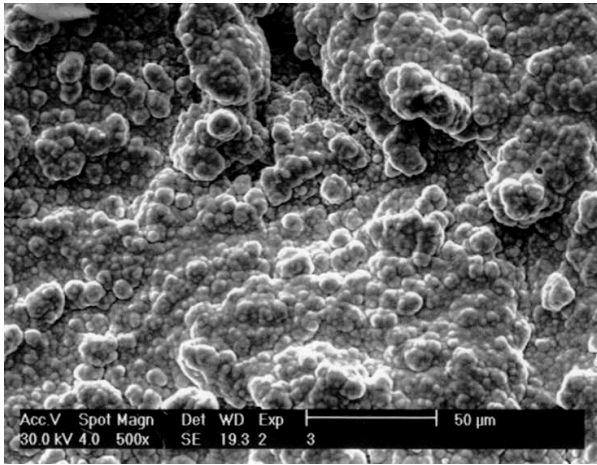
4. 結論

本實驗已成功導入無電鍍鎳銅磷合金層以達保護 PTFE 基板上的導電銅層；由於 PTFE 基板屬於難鍍的表面，故內應力較低的鎳銅磷鍍層比傳統二元鎳磷鍍層更為適用。然而鎳銅磷合金在銅的共沈積後，防蝕性雖比鎳磷略遜一籌，但其較佳的導電性更能提高整體的應用性；而鎳銅磷合金的銅含量會同時影響其耐蝕性和導電性，可視應用需求而加以調整。

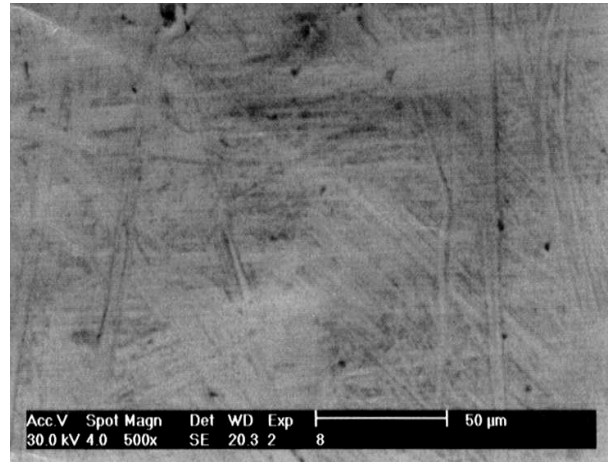
表 2. 不同組成鍍層之腐蝕電流密度及電阻值。

Table 2 Corrosion current density and electrical resistance of electroless plating alloys.

鍍層成分(%)			腐蝕電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	電阻 (Ω)
Ni	Cu	P		
—	100	—	—	0.016
92	—	8	2.23	—
86	8	6	3.90	0.300
85	10	5	5.70	0.087
83	12	5	5.27	0.052
82	13	5	9.86	0.051
80	14	6	10.34	0.046
71	20	9	13.28	0.038



(a)



(b)

圖 6 鍍層之 SEM 表面型態 (a) 鎳銅磷鍍層，(b) 鎳磷鍍層。

Figure 6 SEM micrograph of the electroless deposit of (a) Ni-Cu-P, (b) Ni-P.

參考文獻

1. C. G. Sonwane, L. G. Bhatgadde, J. R. Bellare, and Q. Li, *Journal of Materials Science Letters*, 18 (1999) pp. 1205 ~ 1208.
2. W. L. Perry, K. M. Chi, T. Kodas, M. Hampden-smith, and R. Rye, *Applied Surface Science*, 69 (1993) pp. 94 ~ 100.
3. 關洪, in: 現代化學鍍鎳和複合鍍新技術, 國防工業出版社 (北京, 2001) p. 55。
4. C. W. Lin, B. J. Hwang, and W. J. Hsu, *Chinese Journal of Materials Science*, 29 (1997) pp. 147 ~ 155.
5. A. A. Benderly, *Journal of Applied Polymer Science*, 20 (1962) pp. 221 ~ 225.
6. R. R. Rye, *Journal of Polymer Science*, 26 (1988) 2133.
7. R. R. Rye and A. J. Ricco, *Journal of Electrochemistry Society*, 140 (1993) 1763.
8. J. N. Balaraju and K. S. Rajam, *Surface & Coating Technology*, 195 (2005) pp. 154 ~ 161.

收到日期：2005年8月25日

修訂日期：2006年8月10日

接受日期：2006年9月12日