

# 兼容性 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液改性 EP 基材催化铜导 电线路沉积



王跃峰<sup>1</sup>, 洪 延<sup>2</sup>, 冀林仙<sup>1</sup>, 张 存<sup>1</sup>, 马紫微<sup>1\*</sup>

(1. 运城学院物理与电子工程系 山西 运城 044000; 2. 电子科技大学材料与能源学院 成都 610054)

**【摘要】**印制电路板 (PCB) 基材预设位置活化是选择性化学镀铜法制作导电路径的关键工艺。以乙酸铜为催化剂前驱体、硫脲为络合剂、双酚 A 二缩水甘油醚为环氧树脂 (EP) 预聚物、试剂 593 为固化剂和丙二醇甲醚为溶剂, 设计出一种基于 EP 兼容的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液, 借助喷墨打印机把兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液印刷在 EP 基材表面, 采用选择性化学镀铜法加成制备了铜导电路径。基于量子化学密度泛函理论, 模拟兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的络合反应, 利用红外光谱和拉曼光谱对兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中特殊官能团进行表征。结果表明: 铜线路中晶粒结晶度良好且堆积致密, 其电阻率低至  $2.62 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ; 在改性层的帮助下, 铜线路与 EP 基材之间的结合力达到 5B 级别。因此, EP 基材兼容性改性催化铜导电路径沉积具有工艺简单、经济环保的优点, 这对其他常用树脂基材兼容性改性加成制备 PCB 具有一定的参考价值。

**关键词** 兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液; 密度泛函理论; 环氧树脂; 印制电路板; 选择性化学镀铜; 表面改性

中图分类号 TQ153 文献标志码 A doi:10.12178/1001-0548.2022065

## Modification Epoxy Resin Substrate with Compatible $\text{Cu}^{2+}$ Solution to Catalyze Copper Circuits Deposition

WANG Yuefeng<sup>1</sup>, HONG Yan<sup>2</sup>, JI Linxian<sup>1</sup>, ZHANG Cun<sup>1</sup>, and MA Ziwei<sup>1\*</sup>

(1. Department of Physics and Electronic Engineering, Yuncheng University Yuncheng Shanxi 044000;

2. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** The predesigned position activation of printed circuit board (PCB) substrates is the key process for manufacturing circuits by selective electroless copper plating. A compatible  $\text{Cu}^{2+}$  solution for epoxy resin (EP) substrate was designed with copper acetate monohydrate as a catalyst precursor, thiourea as a complexing agent, bisphenol A diglycidyl ether as a prepolymer of EP, reagent 593 as a curing agent, and 1-methoxy-2-propanol as a solvent. The compatible  $\text{Cu}^{2+}$  solution was printed on EP substrate surface by an inkjet printer. Copper circuits were additively fabricated by selective electroless copper plating. Based on quantum chemistry density functional theory, the complexation reactions between thiourea molecules and copper ions were simulated in the compatible  $\text{Cu}^{2+}$  solution. The special functional groups in the compatible  $\text{Cu}^{2+}$  solution were characterized by infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The results show that the resistivity of copper circuits is as low as  $2.62 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  attributing to the good crystallization and dense accumulation of copper grains. The adhesion between copper circuit and EP substrate is up to 5B level with the help of the modified layer. Therefore, compatible modification EP substrate to catalyze copper circuits deposition has the advantages of simple process, economic and environmental-friendly, which provides a valuable reference for compatible modification on other common resin substrates in additive manufacturing of PCB.

**Key words** compatible  $\text{Cu}^{2+}$  solution; density functional theory; epoxy resin; printed circuit board; selective electroless copper plating; surface modification

印制电路板 (printed circuit board, PCB) 广泛存 连。随着电子信息技术的飞速发展及生产方式的绿  
在于各种电子产品中, 用于电子元器件的安装和互 色转型, PCB 的制造越来越受到关注<sup>[1-3]</sup>。目前,

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-05-17

基金项目: 国家自然科学基金 (61974020); 山西省高校科技创新项目 (2021L469, 2020L0553)

作者简介: 王跃峰 (1982-), 男, 博士, 主要从事印制电路与集成器件方面的研究。

\*通信作者: 马紫微, E-mail: maziwei@yecu.edu.cn

传统的蚀刻工艺在 PCB 制作中仍占据主导地位,但这种方法存在工艺复杂、铜箔浪费和环境污染等缺点<sup>[4-5]</sup>。因此,研究工艺简单、不产生任何材料浪费的加成工艺是 PCB 制作未来的发展方向。

选择性化学镀铜法能在树脂基材表面直接沉积铜导电路,属于加成工艺制作 PCB 的一种常用方法<sup>[6]</sup>。然而树脂自身的惰性使其不能催化铜沉积,同时树脂低的表面能使其难于固定催化剂<sup>[7]</sup>。针对树脂的惰性和低表面能,大量文献研究了使用表面粗糙化、共价接枝、胶粘材料、激光处理等方法对树脂基材表面改性并固定催化剂<sup>[8-11]</sup>。尤其,树脂基材表面共价接枝改性层,借助改性层吸附催化剂是目前的研究热点。文献<sup>[12]</sup>在树脂基材表面聚合一层聚多巴胺,聚多巴胺自身具有吸附和还原  $\text{Ag}^+$  的能力,通过选择性化学镀铜法制作了性能优异的导电路。文献<sup>[13]</sup>在树脂基材表面共价接枝含特殊官能团的聚合物,借助聚合物表面的特殊官能团吸附催化剂前驱体  $\text{Pd}^{2+}$ ,通过可控的选择性化学镀铜法沉积性能优异的导电路和器件。共价接枝上述改性层虽然能够催化铜导电路在树脂基材表面沉积,但通常改性层与树脂基材的物理和化学性质不同,电子元器件产生的热量会导致改性层与树脂基材之间产生应力,影响铜线路与树脂基材之间的结合力。

双酚 A 二缩水甘油醚 (bisphenol A diglycidyl ether, BADGE) 是环氧树脂 (epoxy resin, EP) 的一种预聚体,本研究选用 BADGE、固化剂 593、硫脲、乙酸铜和丙二醇甲醚为原料,设计了一种基于 EP 兼容的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液。

## 1 实验

### 1.1 理论计算

选用量子化学计算模拟硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附位点,分析不同比例硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成络合物的稳定性,为兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的配制提供理论指导。兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的络合反应,选用密度泛函 B3LYP 方法进行模拟<sup>[14-16]</sup>。硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成络合物的结构优化,选用 6-311G+ (d, p) 基组对 H、C、N 和 S 元素进行计算,选用 LANL2DZ 基组对 Cu 元素进行计算<sup>[17]</sup>。

络合物中硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的键能为<sup>[15]</sup>:

$$E_{\text{bonding}} = E_{\text{Cu}^{2+}} + E_{\text{thiophene}} - E_{\text{complex}} \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{Cu}^{2+}}$  是  $\text{Cu}^{2+}$  的能量;  $E_{\text{thiophene}}$  是硫脲分子的

能量;  $E_{\text{complex}}$  是硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成络合物的总能量。

### 1.2 兼容性 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液制备

丙二醇甲醚 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , 99.5%) 购买于上海麦克林生化科技有限公司; BADGE ( $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ) 购买于西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , 99.0%)、乙酸铜 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.0%) 购买于成都市科龙化工试剂厂; 固化剂 593 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ ) 购买于郑州祥之达化工有限公司。兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液制备过程如下: 首先,将硫脲 (0.004 mol) 和丙二醇甲醚 (10 mL) 依次加入玻璃样品瓶 (15 mL), 磁力搅拌 (室温, 200 rpm) 10 min 得到无色透明溶液; 然后,往玻璃样品瓶中加入乙酸铜 (0.002 mol), 继续磁力搅拌直到乙酸铜完全溶解得到蓝色透明溶液; 接着,往玻璃样品瓶中加入 BADGE (0.02 mol), 保持磁力搅拌 30 min 得到蓝色透明溶液; 最后,往玻璃样品瓶中加入固化剂 593 (0.004 mol), 继续磁力搅拌 30 min 得到蓝色透明的兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液。

### 1.3 铜导电路制备

图 1 为兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液改性 EP 基材催化铜导电路沉积的工艺流程图。分为 4 个步骤: 1) 表面清洗: 室温下把 EP 基材浸入盛有乙醇的烧杯中,用超声波清洗仪 (CPX2800H-C) 处理 5 min, 然后用去离子水冲洗 3 遍, 接着放入烘箱中 (80 °C) 干燥 30 min 后得到表面干净的 EP 基材。2) 表面改性: 借助喷墨打印机把插图中的兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液印刷在干净的 EP 基材表面形成预设电路图形, 待兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液形成的预设电路图形固化后转变为改性层。3) 活化: 把改性后的 EP 基材放入空气等离子体 (220 V, 40 kHz, 150 W) 处理 15 min, 使改性层中的  $\text{Cu}^{2+}$  被还原为具有催化活性的 Cu 纳米颗粒。4) 化学镀铜: 选用先前工作使用的化学镀铜液配方和工艺<sup>[18]</sup>, 把活化后的 EP 基材浸入到化学镀铜液中进行选择性化学沉铜, 得到所需的铜导电路。

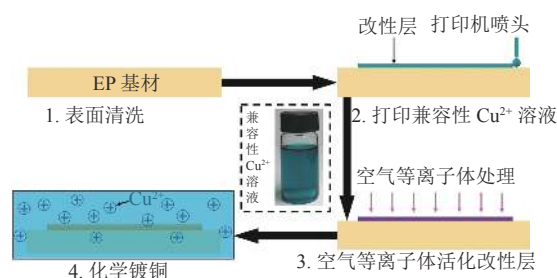


图 1 选择性化学镀沉积铜导电路工艺流程图

## 1.4 实验表征

红外光谱仪 (thermo fisher scientific) 和拉曼光谱仪 (Horiba iHR550) 测试兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中特殊官能团的变化; 改性层中铜元素化合价借助 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, THERMO ESCALAB 250XI) 进行表征; 选用百格测试法评估铜导电路径与 EP 基材之间的结合力; 原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM, dimension ICON) 测试 EP 基材表面粗糙度; X 射线衍射仪 (PHILIPS X'PERT MPD) 表征化学沉积层的成分和结晶度; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM, HIEACHI S3400) 表征改性层和铜线路的表面形貌; 台阶仪 (Dektak XT) 测量铜导电路径的厚度; 多功能电表 (Keithley 2400) 测试铜导电路径的电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附位点研究

硫脲分子中的 N 和 S 原子核外具有孤对电子<sup>[19]</sup>, 兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  理论上优先被吸附在硫脲分子中的 N 或 S 原子位置。借助量子化学计算模拟硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附位点, 图 2 为硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  可能形成的 4 种络合物结构、最高占据分子轨道 (high occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular, LUMO)。根据前线分子轨道理论<sup>[20-21]</sup>, 分子的 HOMO 容易给予电子与阳离子形成络合物; 分子的 LUMO 优先从电子给予体获得电子发生化学反应。根据图 2 可知, 4 种络合物的 HOMO 都可以继续给予电子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成新的络合物; 同时 4 种络合物的 LUMO 也可能继续从硫脲分子获得电子形成新的络合物。络合物中硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的键能通过式 (1) 进行计算。4 种络合物中硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的键能分别为 65.726 kJ/mol、87.582 kJ/mol、71.459 kJ/mol 和 93.465 kJ/mol。计算结果表明, 图 2 中最后一排硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的键能最大, 可能是 (N-S) 协同作用的结果,  $\text{Cu}^{2+}$  优先被吸附在 N 和 S 原子之间。

### 2.2 络合物稳定性研究

根据量子化学计算可知, 当  $n(\text{硫脲}):n(\text{Cu}^{2+})=1:1$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  优先被吸附在硫脲分子中 N 和 S 原子之间, 且络合物可以进一步与硫脲分子或  $\text{Cu}^{2+}$  形成新的络合物, 结构最稳定的络合物才能在兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中稳定存在。不同比例硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  形

成络合物的结构稳定性采用密度泛函理论进行模拟计算, 络合物的能隙根据公式  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  进行计算, 其能隙  $\Delta E$  越大表明络合物结构越稳定<sup>[22-23]</sup>。图 3 为不同比例硫脲分子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成的 4 种结构优化的络合物前线分子轨道能量示意图, 从图中可以看出, 4 种络合物能隙  $\Delta E$  分别为 2.957 eV (1:2)、4.031 eV (1:1)、5.016 eV (2:1) 和 4.509 eV (3:1)。因此,  $n(\text{硫脲}):n(\text{Cu}^{2+})=2:1$  时, 形成的络合物具有最稳定的结构, 可以在兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中稳定存在。

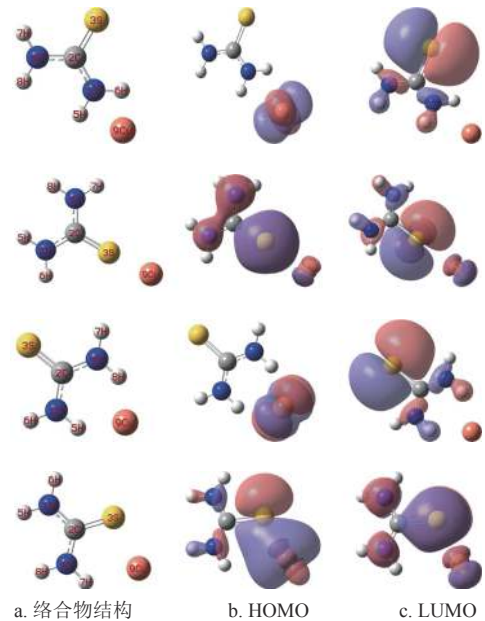


图 2 4 种络合物结构、HOMO 和 LUMO

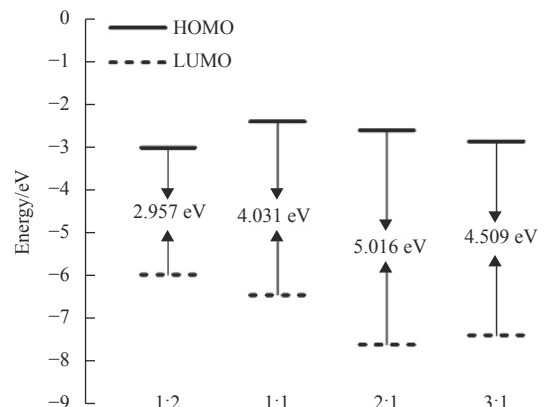


图 3 4 种结构优化的络合物前线分子轨道能量示意图

### 2.3 兼容性 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液表征

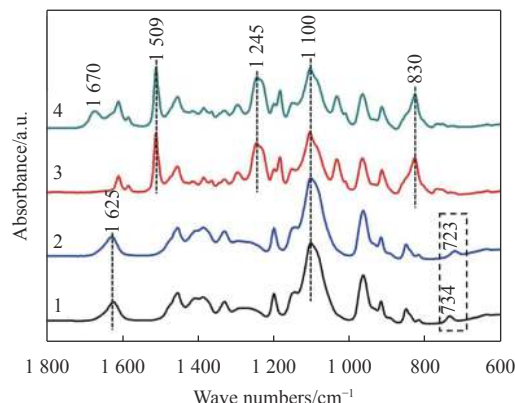
为了研究兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中各种试剂之间是否发生化学反应, 表 1 按照兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液制备流程列出了不同试剂在丙二醇甲醚中的含量, 选用红外光谱法表征兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中特殊官能团的变化。图 4 中 4 条曲线分别对应表 1 中溶液 A、B、C 和

D 的红外吸收光谱图。其中, 曲线 1 中  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值对应丙二醇甲醚中醚键 (C—O—C) 的伸缩振动<sup>[24-25]</sup>,  $734\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$  处的两个峰值分别对应 (C=S) 的伸缩振动和氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 的弯曲振动<sup>[26]</sup>, 两个特征官能团 (C=S) 和氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 说明硫脲溶解于丙二醇甲醚中能够稳定存在。曲线 2 与曲线 1 相比几乎没有变化, 仅有  $734\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值移动到  $723\ \text{cm}^{-1}$  处, 这种现象可能是 (C=S) 基团自发吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后, 导致其能量降低而产生红移。曲线 3 和曲线 4 是一组对比实验,  $830\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 245\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 509\ \text{cm}^{-1}$  处的 3 个峰值分别对应 BADGE 中环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 的伸缩振动、醚键 (C—O—C) 的伸缩振动和苯环中 (C—C) 的伸缩振动<sup>[27]</sup>;  $1\ 670\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值对应亚胺基团 ( $-\text{NH}-$ ) 的伸缩振动仅出现在曲线 4 中, 同时  $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值对应氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 的弯曲振动在曲线 4 中消失<sup>[28]</sup>。因此, 根据文献 [29] 报道推断, 硫脲分子中的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和 BADGE 中环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 发生化学反应, 氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 转化为亚胺基团 ( $-\text{NH}-$ )。

表 1 不同试剂在丙二醇甲醚中的含量  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

溶液标号	硫脲	乙酸铜	BADGE
A	0.4	0	0
B	0.4	0.2	0
C	0	0	2
D	0.4	0.2	2

曲线 4 中,  $723\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值对应 (C=S) 伸缩振动峰消失, 可能是 (C=S) 在溶液 D 中与 BADGE 发生化学反应。拉曼光谱法被用来进一步研究溶液 D 中官能团的变化。图 5 为溶液 D 挥发掉溶剂丙二醇甲醚得到蓝色沉淀的拉曼光谱图,  $1\ 607\ \text{cm}^{-1}$  处对应苯环中 (C=C) 的伸缩振动峰,  $1\ 252\ \text{cm}^{-1}$  处对应环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 弯曲振动峰,  $1\ 185\ \text{cm}^{-1}$  处对应苯环中 (C—H) 的伸缩振动峰,  $1\ 109\ \text{cm}^{-1}$  处对应醚键 (C—O—C) 伸缩振动峰,  $915\ \text{cm}^{-1}$  处对应环氧基团中 (C—O) 的伸缩振动峰,  $807\ \text{cm}^{-1}$  处对应 ( $\text{CH}_2$ ) 伸缩振动峰, 这 6 个代表性的振动峰表明蓝色沉淀中含有 BADGE<sup>[30-32]</sup>。另外,  $1\ 102\ \text{cm}^{-1}$  处没有检测到 (C=S) 伸缩振动峰, 而  $638\ \text{cm}^{-1}$  处出现一个新的拉曼光谱峰 (C—S—C, 伸缩振动)<sup>[30, 33]</sup>。结合文献 [34] 报道推论, 硫脲分子中的 (C=S) 与 BADGE 中的环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 发生反应生成 C—S—C。



1. 溶液 A 2. 溶液 B 3. 溶液 C 4. 溶液 D

图 4 红外光谱图

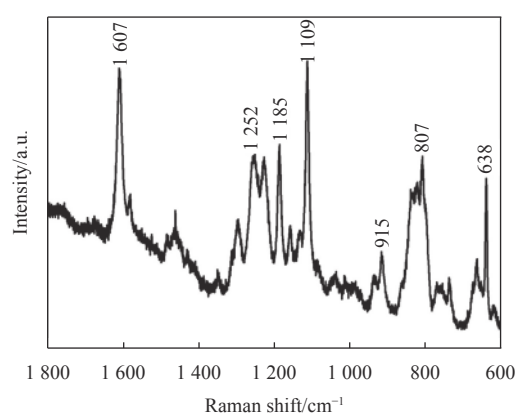


图 5 拉曼光谱图

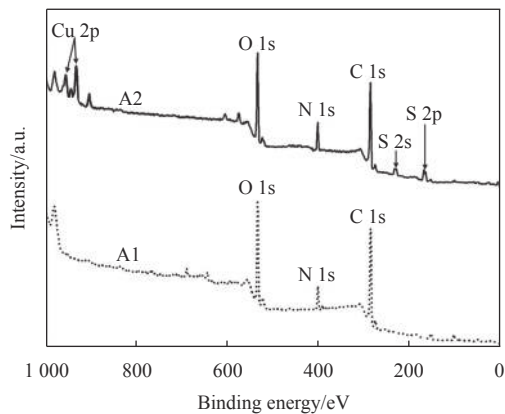
根据上述红外光谱和拉曼光谱的分析结果可知, 硫脲分子中的氨基 ( $-\text{NH}_2$ )、(C=S) 能够与 BADGE 中的环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 发生反应, 分别生成亚胺基团 ( $-\text{NH}-$ ) 和 C—S—C。因此, 硫脲分子通过共价键与 BADGE 结合, 同时 N 和 S 原子核外的孤对电子能够络合吸附  $\text{Cu}^{2+}$ , 使  $\text{Cu}^{2+}$  被固定在 BADGE 上。

## 2.4 XPS 分析

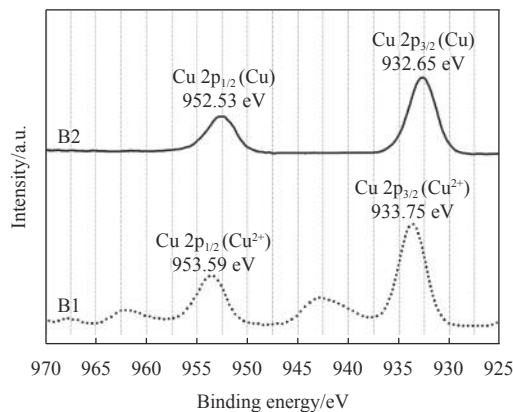
图 6a 为样品 A1 (EP 基材) 和 A2 (兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液固化后的 EP 基材) 的 XPS 全谱图, 从样品 A1 的 XPS 谱图中可以看出, EP 基材元素主要包括 O 1s ( $533.85\ \text{eV}$ )、N 1s ( $402.55\ \text{eV}$ ) 和 C 1s ( $286.85\ \text{eV}$ )<sup>[35]</sup>, 说明实验选用的是固化剂为胺类的常用 EP 基材。样品 A2 放入超声水浴中处理 10 min 后做 XPS 测试, 仍在样品 A2 中检测到 Cu 2p ( $933.75\ \text{eV}$  和  $953.59\ \text{eV}$ )、O 1s ( $533.85\ \text{eV}$ )、N 1s ( $402.55\ \text{eV}$ )、C 1s ( $286.85\ \text{eV}$ )、S 2s ( $229.65\ \text{eV}$ ) 和 S 2p ( $165.95\ \text{eV}$ )<sup>[11, 36]</sup>。根据图 6a 的 XPS 全谱图对比分析表明, 兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液固化后形成的改性层能够与 EP 基材牢固结合, 其作为桥接层有利于提

高 EP 基材与铜导电路径之间的结合力。

图 6b 为样品 A2 中 Cu 2p 的 XPS 谱图,用来表征改性层中铜元素的化合价态。曲线 B1 是等离子处理前的 XPS 谱图,两个峰的位置分别在 953.59 eV 和 933.75 eV 附近<sup>[36]</sup>。曲线 B2 是空气等离子体处理 15 min 后的 XPS 谱图,两个峰的位置分别在 952.53 eV 和 932.65 eV 附近<sup>[37-38]</sup>。根据图 6b 的结果可知,空气等离子体处理 15 min 后可以把改性层中的 Cu<sup>2+</sup>还原为金属 Cu,将其转化为具有启动化学镀铜的活化层。



a. 样品的 XPS 全谱图



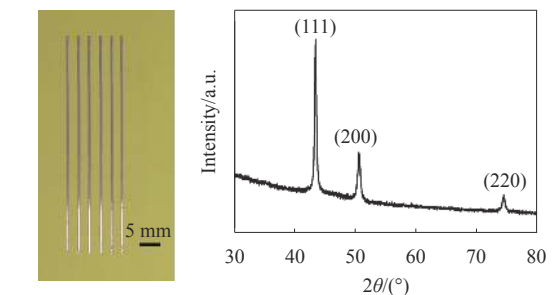
b. 样品中 Cu 2p 的 XPS 谱图

图 6 样品的 XPS 测试图

## 2.5 导电性能分析

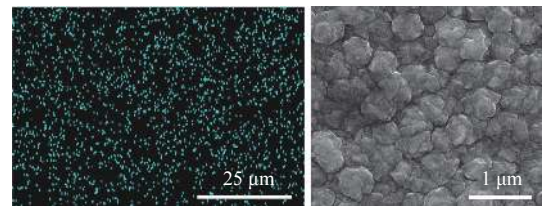
PCB 中铜线路用于电子元器件的互连,其导电性能是重要的参考指标之一。图 7a 为沉积 40 min 铜线路的光学图像,可以看出铜线路宽约为 550  $\mu\text{m}$ ,线路边缘光滑且没有出现渗镀,说明该方法能够在 EP 基材表面制作线宽均匀的铜线路。图 7b 为沉积 40 min 铜线路的 XRD 谱图,3 个布拉格衍射峰的位置在  $2\theta$  角 4.34°、50.7°和 74.2°附近,其分别对应面心立方结构 Cu 的 (111)、(200)

和 (220) 晶面<sup>[39]</sup>。另外,3 个尖锐的特征衍射峰表明,铜晶粒结晶度良好,能够有效减小铜的本征电阻,提高铜线路的电导率。图 7c 为改性层(空气等离子体处理 15 min)表面的 mapping 测试图,可以看出作为催化活性中心的铜纳米颗粒(蓝点)均匀分布在改性层表面,这有利于铜晶粒均匀沉积。图 7d 为沉积 40 min 后铜线路表面的 SEM 形貌图,可以看出沉积的铜晶粒结晶均匀,尺寸约为 500 nm,晶粒之间结晶致密且没有孔隙,有利于减小铜线路中晶粒间的接触电阻。



a. 铜线路的光学图像

b. 铜线路的 XRD 谱图



c. 改性层的 mapping 图

d. 铜线路表面的 SEM 图

图 7 不同测试方法表征铜线路的导电性

表 2 为沉积 40 min 铜线路不同参数的测量值,其中, $L$ 、 $W$ 、 $D$ 和  $R$  分别为铜线路的长、宽、厚度和电阻值。根据电阻率公式  $\rho = R \frac{WD}{L}$ ,计算出铜线路电阻率为  $2.62 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ,其电导率可以达到块状铜的 64.1%。

表 2 沉积 40 min 铜线路不同参数的测量值

参数	$L/\text{mm}$	$W/\text{mm}$	$D/\mu\text{m}$	$R/\Omega$
测试值	50.03	0.55	2.35	1.014 2

## 2.6 结合力分析

铜导电路径与 EP 基材之间的结合力是决定 PCB 使用寿命的一个重要指标。百格测试法用来表征铜线路与 EP 基材之间的结合力,图 8a 为 3M 胶带测试前的光学图像,可以看出百格刀切割后的铜层边缘光滑且平整;图 8b 为 3M 胶带测试

后的光学图像,可以看出没有铜层从 EP 基材表面脱落。百格测试结果证明,根据 ASTM D3359 标准,铜线路与 EP 基材之间的结合力达到 5B 等级,表明采用该方法制备的铜导电路路与 EP 基材之间具有强的结合力。

图 8c 为用 AFM 测试 EP 基材表面的粗糙度,结果表明 EP 基材的面粗糙度 ( $S_a$ ) 约为 75 nm,说明 EP 基材表面非常光滑,其很难与改性层之间形成机械锁扣。然而,百格测试结果表明,铜导电路路与 EP 基材之间具有强结合力,说明改性层与 EP 基材之间的结合并不是一种简单的物理结合。图 8d 为 EP 基材的红外吸收光谱图,  $830\text{ cm}^{-1}$ 、 $1245\text{ cm}^{-1}$ 、 $1509\text{ cm}^{-1}$  和  $2970\text{ cm}^{-1}$  处的 4 个峰值分别对应环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 的伸缩振动、醚键 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) 的伸缩振动、苯环中 ( $\text{C}-\text{C}$ ) 的伸缩振动、羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动<sup>[11]</sup>。红外测试结果表明,EP 基材表面有大量的环氧基团 ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ )。值得注意的是,EP 基材表面的环氧基团能够与兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中环氧基团和固化剂 593 中的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 发生反应式 (2)<sup>[29]</sup>; 同时 EP 基材表面的羟基能够与兼容性  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中的环氧基团发生反应式 (3)<sup>[40]</sup>。因此,改性层与 EP 基材之间通过化学反应式 (2) 和式 (3) 生成的共价键牢固地结合在一起。

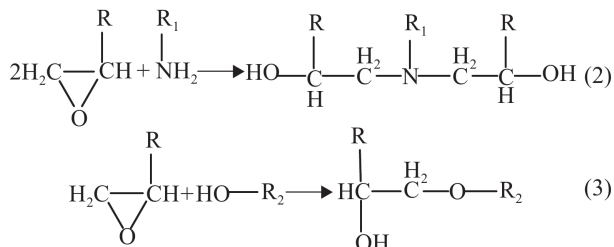


图 8e 中插图是改性层 (空气等离子体处理前) 表面的 SEM 图,能够看出改性层表面比较光滑,图 8e 为经空气等离子处理 15 min 后改性层表面的 SEM 图,可以看出其表面变得凹凸不平,这样沉积的铜层就能够与改性层形成机械锁扣提高结合力<sup>[41]</sup>。另外,结合图 6b 的 XPS 分析结果可知,空气等离子体处理后能够把改性层中的  $\text{Cu}^{2+}$  还原为具有催化活性的金属铜,沉积的铜层会与改性层表面的铜纳米颗粒形成金属键。因此,改性层与铜层通过机械锁扣和金属键牢固地结合在一起。

根据图 8b、8c 和 8d 的分析结果可知,改性层作为桥接层通过物理机械锁扣和金属键把 EP 基材与铜层牢固地结合在一起,分析结果与图 8a 的百

格测试结果一致。

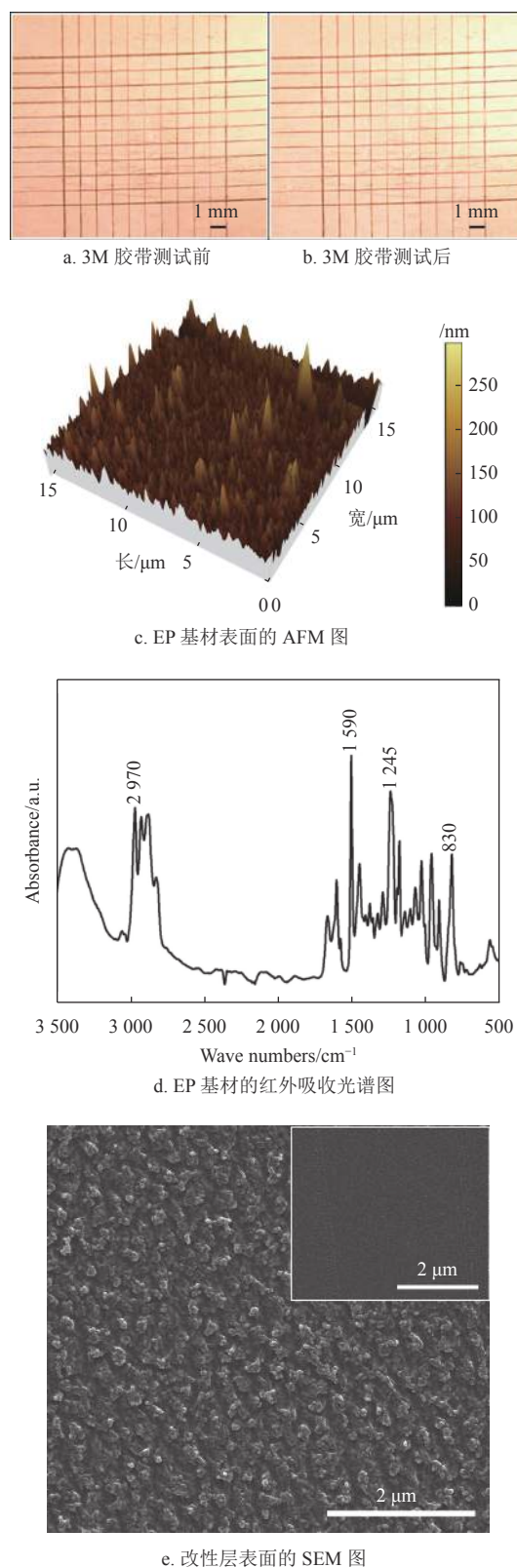


图 8 不同测试方法表征铜线路与 EP 基材之间的结合力

### 3 结束语

本文设计出一种基于 EP 基材兼容的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,

采用选择性化学镀铜法制备了性能优异的铜导电路。主要结论如下: 1) 量子化学计算结果表明, 改性溶液中 n(硫脲):n(Cu<sup>2+</sup>)=2:1 时, 形成的络合物结构最稳定; 2) XPS 测试结果证明, 空气等离子体处理 15 min 后, 改性层中的 Cu<sup>2+</sup>被还原为金属 Cu; 3) 导电性能分析结果表明, 电镀 40 min 后铜线路电阻率低至 2.62×10<sup>-6</sup> Ω·cm; 4) 结合力分析结果表明, 改性层通过物理机械锁扣和金属键把铜线路与 EP 基材牢固地结合在一起, 使结合力达到 5B 等级。总之, EP 基材兼容性改性催化铜导电路径沉积工艺简单、满足绿色生产, 制备的铜线路性能优异, 对其他常用树脂基材表面兼容性改性加成制备 PCB 具有一定的参考价值。

本文研究工作得到运城学院博士科研启动项目 (YQ-2021009) 和运城学院学科建设经费的支持, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] KIM J Y, JEONG S J, CHO Y J, et al. Eco-friendly manufacturing strategies for simultaneous consideration between productivity and environmental performances: A case study on a printed circuit board manufacturing[J]. *J Clean Prod*, 2014, 67: 249-257.
- [2] ELBADAWI M, ONG J J, T. POLLARD T D, et al. Additive manufacturable materials for electrochemical biosensor electrodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(10): 2006407.
- [3] SU Z P, YANG Y, HUANG Q B, et al. Designed biomass materials for "green" electronics: A review of materials, fabrications, devices, and perspectives[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 125: 100917.
- [4] HAN W B, LEE J H, SHIN J W, et al. Advanced materials and systems for biodegradable, transient electronics[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(51): 2002211.
- [5] KHAN Y, THIELENS A, MUIN S, et al. A new frontier of printed electronics: Flexible hybrid electronics[J]. *Adv Mater*, 2019, 32(15): 1905279.
- [6] GHOSH S. Electroless copper deposition: A critical review[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 669: 641-658.
- [7] MILLER M S, DAVIDSON G J E, SAHLI B J, et al. Fabrication of elastomeric wires by selective electroless metallization of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(1): 59-64.
- [8] HU M J, GUO Q Q, ZHANG T Y, et al. SU-8-induced strong bonding of polymer ligands to flexible substrates via in situ cross-linked reaction for improved surface metallization and fast fabrication of high-quality flexible circuits[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(7): 4280-4286.
- [9] PARK S J, KO T J, YOON J, et al. Copper circuit patterning on polymer using selective surface modification and electroless plating[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 1678-1684.
- [10] ZHANG J H, ZHOU T, WEN L. Selective metallization induced by laser activation: Fabricating metallized patterns on polymer via metal oxide composite[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10): 8996-9005.
- [11] WANG Y F, HONG Y, ZHOU G Y, et al. Compatible Ag<sup>+</sup> complex-assisted ultrafine copper pattern deposition on poly(ethylene terephthalate) film with micro inkjet printing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(47): 44811-44819.
- [12] ZHANG F T, XU L, CHEN J H, et al. Electroless deposition metals on poly(dimethylsiloxane) with strong adhesion as flexible and stretchable conductive materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(2): 2075-2082.
- [13] LI P, ZHANG Y K, ZHENG Z J. Polymer-assisted metal deposition (PAMD) for flexible and wearable electronics: Principle, materials, printing, and devices[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(37): 1902987.
- [14] DUCERE J M, GOURSOT A, BERTHOMIEU D. Comparative density functional theory study of the binding of ligands to Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>: Influence of the coordination and oxidation state[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(2): 400-408.
- [15] LIU A, REN X F, AN M Z, et al. A combined theoretical and experimental study for silver electroplating[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 3837.
- [16] KAUSHIK R, SAKLA R, KUMAR N, et al. Multianalytes sensing probe: Fluorescent moisture detection, smartphone assisted colorimetric phosgene recognition and colorimetric discrimination of Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions[J]. *Sensor Actuat B Chem*, 2021, 328: 129026.
- [17] ATMANI H, ZAZOULI S, BAKKARDOUCH F E, et al. Insights into interactions of cellulose acetate and metal ions (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ag<sup>+</sup>) in aqueous media using DFT study[J]. *Comput Theor Chem*, 2021, 1202: 113322.
- [18] 王跃峰. 柔性基材表面改性催化铜沉积的研究与应用 [D]. 成都: 电子科技大学, 2020.  
WANG Y F. Research on surface modification of flexible substrates to trigger copper deposition and its application in flexible electronics[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [19] WANG Y F, HONG Y, ZHOU G Y, et al. Mechanism of a catalytic silver(I)-complex: Assisted electroless deposition of inductance coil on poly(ethylene terephthalate) film[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2020, 31(11): 8165-8173.
- [20] THOMAS E, VIJAYALAKSHMI K P, GEORGE B K. Kinetic stability of imidazolium cations and ionic liquids: A frontier molecular orbital approach[J]. *J Mol Liq*, 2019, 276: 721-727.
- [21] LAI Z Q, WANG S X, WANG C, et al. Computational analysis and experimental evidence of two typical levels for acid copper electroplating[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 273: 318-326.
- [22] JIANG D E, DAI S. Circumacenes versus periacenes:

- HOMO-LUMO gap and transition from nonmagnetic to magnetic ground state with size[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 466: 72-75.
- [23] AIHARA J I. Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103(37): 7487-7495.
- [24] CARRASCO F, LACORTE P T, BRICENO K, et al. Fourier transform IR and differential scanning calorimetry study of curing of trifunctional amino-epoxy resin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(4): 1524-1535.
- [25] MISHRA A K, CHATTOPADHYAY D K, SREEDHAR B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2006, 55(3): 231-243.
- [26] SELVARAJU K, VALLUVAN R, KUMARARAMAN S. A new metal-organic crystal: Potassium thiourea chloride[J]. *Mater Lett*, 2007, 61(3): 751-753.
- [27] GONZALEZ M G, CABANELAS J C, BASELGA J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake[J]. *Infrared Spectrosc Mater Sci, Eng Technol*, 2012, DOI: 10.5772/36323.
- [28] LEE J R, JIN F L, PARK S J, et al. Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant[J]. *Surf Coat Tech*, 2004, 180: 650-654.
- [29] SBIRRAZZUOLI N, MITITELU A, VINCENT L, et al. Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures[J]. *Thermochim Acta*, 2006, 447(2): 167-177.
- [30] ROCKS J, RINTOUL L, VOHWINKEL F, et al. The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy[J]. *Polymer*, 2004, 45(20): 6799-6811.
- [31] MERAD L, COCHEZ M, MARGUERON S, et al. In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy[J]. *Polym Test*, 2009, 28(1): 42-45.
- [32] HARDIS R, JESSOP J L, PETERS F E, et al. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2013, 49: 100-108.
- [33] CHYLINSKA M, SZYMANSKA M, ZUDNEK A. Imaging of polysaccharides in the tomato cell wall with Raman microspectroscopy[J]. *Plant Methods*, 2014, 10(1): 1-9.
- [34] BORDWELL F G, ANDERSEN H M. The reaction of epoxides with thiourea[J]. *J Am Chem Soc*, 1953, 75(20): 4959-4962.
- [35] WANG H G, MENG F B, HUANG F, et al. Interface modulating CNTs@PANi hybrids by controlled unzipping of the walls of CNTs to achieve tunable high-performance microwave absorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(12): 12142-12153.
- [36] SVINTSITSKIY D A, KARDASH T Y, STONKUS O A, et al. In situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(28): 14588-14599.
- [37] BIESINGER M C, LAU L W, GERSON A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 257(3): 887-898.
- [38] JO Y E, YU D Y, CHO S K. Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition[J]. *J Appl Electrochem*, 2020, 50(2): 245-253.
- [39] 王跃峰, 王新海, 寻钺, 等. 环氧树脂表面改性催化铜导电线路沉积研究[J]. *电子元件与材料*, 2021, 40(12): 1234-1239.
- WANG Y F, WANG X H, XUN Y, et al. Research on surface modification of epoxy resin substrates to catalyze copper circuits deposition[J]. *Electronic Components and Materials*, 2021, 40(12): 1234-1239.
- [40] LI C Y, LIAO Y C. Adhesive stretchable printed conductive thin film patterns on PDMS surface with an atmospheric plasma treatment[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(18): 11868-11874.
- [41] CHEN Y M, CHEN Y Z, WANG J Z, et al. Enhancing adhesion performance of sputtering Ti/Cu film on pretreated composite prepreg for stacking structure of IC substrates[J]. *Compos B Eng*, 2019, 158: 400-405.

编辑 叶芳