

# 用CVS分析仪监控酸性电镀铜溶液

胡文强 易家香 周仲承 王克军 杨盟辉 黄革

(中南电子化学材料所, 湖北 武汉 430070)

**摘要** 循环伏安剥离分析是目前印制线路板业界广泛采用的一种分析技术, 其结果可以作为离线或在线添加有机添加剂的依据, 保障镀液的品质。本文对电镀铜中的有机添加剂和CVS技术的电化学原理进行了介绍, 对运用CVS分析仪测试电镀添加剂浓度的方法和步骤进行了介绍, 介绍了两则运用CVS分析仪分析调整电镀铜镀液的实例。

**关键词** 循环伏安剥离分析仪; 有机添加剂; 酸性镀铜液; 抑制剂; 光亮剂

中图分类号: T-1, TN41 文献标识码: A 文章编号: 1009-0096 (2013) 01-0027-03

## Monitoring acid copper plating solution using CVS instrument

HU Wen-qiang YI Jia-xiang ZHOU Zhong-cheng WANG Ke-jun YANG Meng-hui HUANG ge

**Abstract** As an analyzing instrument, Cyclic Voltammetric Stripping is being widely used in PCB factories. The results gave by CVS can be used as direction for the monitoring of acid copper plating solution and the guarantee of the copper coating. In this article, at first, the working principles of the additives in acid copper plating solution and the CVS instrument were introduced. Then, the method and operating steps of using CVS to determine the concentrations of the additives were suggested. At last, two examples of using CVS to monitor the acid copper plating solution were presented.

**Key words** CVS; Additives; Acid Copper Plating; Analyzing and Adjusting

酸性电镀铜镀液的基本成分包括 $H_2SO_4$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cl^-$ 和有机添加剂等: 前三种物质可以通过化学分析的方法对其含量进行监测和管控; 而有机添加剂多为聚合物, 其含量难以通过简单的化学分析的方法进行确定。在早先的操作中, 一向以一种基于操作经验为主的霍尔槽(Hull)实验的方法, 做为管理与添加的工具。但由于此种方法仅能提供酸性电镀铜镀液中有机添加剂整体效果的定性参考, 而不能提供有效的定量信息, 且此种方法依赖于操作人员的实践经验, 由不同的人员操作, 结果可能相差较大, 无法准确地对镀铜液中的有机添加剂进行监控和添加。CVS(Cyclic Voltammetric Stripping, 循环伏安剥离)分析仪能够精确地测定镀液中有机添加剂的浓度<sup>[1]</sup>, 让操作者可随时监测镀液中各种有机添加剂的浓度, 以确保电镀

液的使用效果, 因此, CVS技术在半导体以及印制电路板行业得到了广泛采用。运用CVS分析仪, 对使用CS-14-E系列酸性电镀铜添加剂的几个厂家所提供的电镀铜溶液进行了光亮剂和抑制剂浓度的分析, 结合电镀铜镀层变化情况, 对如何使用CVS分析仪监测和管控电镀铜溶液提出了几点建议。

### 1 实验原理

#### 1.1 有机添加剂在电镀液中的作用

酸性电镀铜液的有机添加剂大致可分为三类<sup>[2]</sup>: 光亮剂、抑制剂和整平剂。光亮剂(Brightener)在氯离子协助下会产生一种“去极化”或降低“过电位”的作用, 因而会出现加速镀铜的效应, 故又称

加速剂,且其还会影响铜原子的结晶方式,得到更为细腻的铜结晶,使得镀层变得平滑光亮。抑制剂(Carrier)会协助光亮剂向镀面各处分布,故称为载运剂,其在反应中会呈现“增极化”或增加“过电位”的作用,抑制铜的沉积速度,故又称为抑制剂,同时还可以降低镀液表面张力,增加其湿润效果,于是又常称为润湿剂。整平剂(Leveller)带有很强的正电性,很容易被吸着在被镀件表面电流密度较高处(即负电性较强处),与铜离子竞争沉积位置,降低铜原子在高电流处沉积的速度,但又不影响低电流区的镀铜,使原本不平的表面变得平坦,因而称为整平剂。以上各类添加剂必须组合使用,搭配恰当,才能镀出镜面光亮、整平性能和韧性良好的镀铜层。

CS-14-E酸性电镀铜添加剂由三种成分<sup>[3]</sup>组成:CS-14-E、CS-14-Em和CS-14-EC,获得的镀铜层表面非常光亮、镀层应力低、延展性好。其中电镀铜光泽剂CS-14-E在开缸、镀液处理后和补加时使用,电镀铜开缸剂CS-14-Em在开缸、镀液处理后使用,电镀铜调整剂CS-14-EC仅在新镀开缸时使用。在使用过程中,主要监测CS-14-Em和CS-14-EC的含量,使二者浓度和比例始终在规定范围之内,电镀铜镀液就很稳定,电镀出的铜镀层具有非常好的延展性。

## 1.2 CVS测定原理

CVS法是电化学分析的一种,利用加在电解质溶液上的电势使溶液中的电极发生氧化-还原反应,并通过参比电极,测出反应程度<sup>[1]</sup>。CVS分析仪有一个带有三个电极(铂金电极、参比电极、辅助电极)的电化学工作站,在分析过程中,铂金电极的电位(相对于参考电极的电位)由分析仪的自动程序所控制,以固定的速度在负电位极限和正电位极限之间扫描。在扫描的过程中,分析仪会记录相对于各个电位时,通过铂金电极的电流。电位和电流相对的关系,会显示在分析仪的电位图上。

当添加剂的浓度较小时,抑制剂的曲线和预混添加剂(类似一般生产线的镀液,同时含有光亮剂和抑制剂)的曲线是重叠的,在这个区域,光亮剂对Ar值的影响极为有限,所以镀液中的光亮剂不会对测量抑制剂的精确度造成影响,分析仪就是利用这一个低浓度的区域,使用DT(Dilution Titration,稀释滴定)法来计算镀液中抑制剂的有效浓度。当浓度增高,抑制剂达到饱和时,光亮剂的曲线和预混添加剂的曲线渐趋重叠。分析仪在这个较高浓度的区域,使用MLAT(Modified Linear Approximation

Technique,改良线性趋近法)法来计算光亮剂的有效浓度,其精确度不会受到镀液中所含抑制剂的影响。

## 2 实验方法

### 2.1 仪器及试剂

CVS分析仪(法国MPC微脉冲电镀概念有限公司,如图1),包括微电脑处理机一台,平台(1~2)台,及参比电极、铂金电极和铜电极。

五水硫酸铜、盐酸、硫酸,均为分析纯;

CS-14-E电镀铜系列添加剂,由中南电子化学材料所提供。

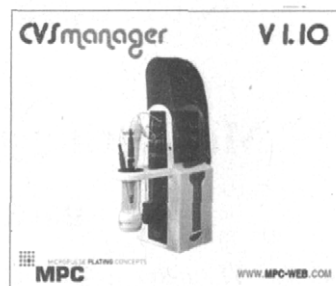


图1 实验中使用的CVS分析仪图片

### 2.2 DT法测定抑制剂CS-14-Em

#### 2.2.1 溶液的配制

(1) 底液(VMS)的配制。

称取70克的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于200 ml水中,再缓缓加入100 ml浓硫酸,冷却后加入50 mg的 $\text{Cl}^-$ ,最后用去离子水稀释到1 L。

(2) 标准液的配制。

分别量取15 ml的CS-14-Em,5 ml的CS-14-EC,倒入1 L的容量瓶中,用VMS底液定容至1 L。

#### 2.2.2 标准曲线的制定

将CVS分析仪打开预热后,按照下面的程序进行标准曲线的绘制。

(1) 选择分析程序DT1或DT3,用VMS底液将电极调至Ar误差值小于0.1%。

(2) 取100 ml的VMS底液置于平台上,旋转电极,测量Ar(0)值,然后用移液枪加入50  $\mu\text{l}$ 的标准液,测量Ar值,再逐次加入50  $\mu\text{l}$ 的标准液,分别测出其Ar值,直至Ar/Ar(0)比率在DT1程序下小于0.3,或在DT3程序下小于0.5,导出检查系数,标准曲线已建立。CVS分析仪自带的应用程序将自动绘制出添加量-Ar值曲线图,典型的标准曲线如图2所示。

### 2.2.3 工作液中CS-14-Em的测定

标准曲线绘制后,按照下面的操作进行CS-14-Em浓度的测定:

(1) 选定分析程序,选择制定好的标准曲线并保存。

(2) 取100 ml的VMS底液于测试台上,测量Ar(0)值;用移液枪向VMS底液中加入50  $\mu$ l的工作液样品,测量Ar值;后逐次加入50  $\mu$ l工作液样品,测出其不同的Ar值,直至Ar/Ar(0)比率在DT1程序下小于0.3或在DT3程序下小于0.5,即可得出工作液中CS-14-Em的值。

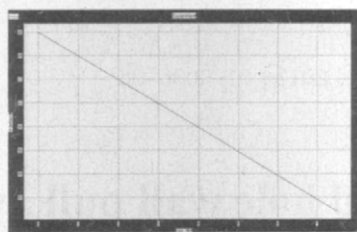


图2 抑制剂Ar/Ar(0)值标准曲线

### 2.3 MLAT法测定CS-14-Ec

#### 2.3.1 溶液的配制

(1) 饱和溶液的配制。

量取30 ml的CS-14-Ec于1 L的容量瓶中,用VMS底液定容至1 L。

(2) 10%EC标准液的配制。

量取10 ml的CS-14-EC于100 ml的容量瓶中,用去离子水定容至100 ml。

#### 2.3.2 工作液中CS-14-Ec的测定

(1) 选择MLAT分析程序,用VMS底液将电极调至Ar误差值小于0.1%。

(2) 取95 ml的饱和溶液于测试台上,加入5 ml工作液,测量Ar(0)值;加入10%EC标准液200  $\mu$ l,测量Ar(1)值;再加入10%EC标准液200  $\mu$ l,测量Ar(2)值,即可得出工作液中CS-14-EC的值。

### 2.4 实验中的注意事项

(1) 每次实验之前,一定要快速活化电极20次,以确保分析结果的准确性。

(2) 更换测试方法时,务必用5%的氢氧化钠溶液清洗电极,之后再快速活化电极20次。

(3) 在DT法测试中,必须用标准液来验证校准曲线是否正确,如果标准液测试结果为(13.5~16.5) ml/L,则说明标准曲线正确,方可对镀液进行测试。

(4) 在DT法测试中,有时由于镀液中的CS-14-

Em含量很低,按50  $\mu$ l的进样量可能无法完成测试,这时需要加大进样的体积,才能得到正确结果。

(5) 更换新的VMS底液,或更换标准液时,需重新做标准曲线。

## 3 分析实例

采用上面的分析测定方法,对使用CS-14-E酸性镀铜光亮剂的几个厂家提供的样品进行了抑制剂和光亮剂的含量分析。

(1) 某厂家在使用中发现,PCB在电镀一铜后,经常出现板面发雾,经赫尔槽调整光剂含量,未出现明显改善。将镀液取样进行CVS分析,光亮剂的含量如下:Ec:0.5685 ml/L;Em:16.5 ml/L;而两种光剂的正常浓度范围分别为:Ec:(0.4~0.6) ml/L;Em:(8~12) ml/L。将两种光剂的含量调整到正常范围后,板面镀层恢复致密光亮。

(2) 某厂家在PCB生产中发现,PCB在电镀一铜后,虽然板面镀层仍较光亮,但是延展性测试总是不合格,经赫尔镀实验也无法调整光剂含量。将镀液取样进行CVS分析,光亮剂的含量如下:Ec:0.3344 ml/L;Em:4.513 ml/L;将两种光剂的含量调整到正常使用范围后,电镀铜后的板面亮度稍增加,延展性测试也全部合格。

## 4 结论及展望

从上面的分析可以看出,使用CVS分析仪可准确测定镀液中有有机添加剂的含量,把添加剂的浓度维持在最佳参数值,使铜镀层的延展性、抗拉强度等达到最佳状态。尤其是当镀液老化后,各添加剂之间比例严重失调时,使用CVS分析仪进行监控,能够按需要进行补加,避免了更换镀液带来的经济损失。

但是,由于CVS分析仪的价格偏高,仪器维护也稍为精细和复杂,在中小型的PCB生产厂家中基本上还尚未普及,这种监测电镀液的方法还未得到推广。随着PCB制造技术的发展进步以及生产厂家对镀层要求的提高,CVS分析技术也必将进入大量的中小型PCB生产厂家,在电镀镀液的使用和维护中发挥重要作用。**PCI**

### 参考文献

- [1] 林振庭等.用于监控电镀液CVS技术[J].电子工业专用设备,2007(145):14-17.
- [2] 傅琼利. CVS技术在监控电镀铜液中的运用[J].印制电路信息,2010(2):65-69.
- [3] 中南电子化学材料所产品说明书(2012版): 89-92.

### 作者简介

胡文强,工程师,从事PCB专用化学药水的研发和技术服务工作。