

文章编号: 1001-3806(2005)04-0383-03

CO₂ 激光诱导金属沉积机理研究

陈存华¹, 刘建国²

(1. 华中师范大学 化学学院, 武汉 430079; 2. 华中科技大学 化学系, 武汉 430074)

摘要: 利用低功率 CO₂ 激光, 从水性溶液中诱导沉积金属 Ag 存在物理化学过程。电子探针分析表明, 激光束作用下的金属颗粒在基材表面进行纵向沉积和横向沉积。结果表明, 溶液中的 Ag⁺ 在激光作用下, 发生氧化还原反应生成 Ag。基材表面在激光作用下产生“熔融”现象, 金属颗粒在其表面的沉积存在一个熔融和渗透的过程, 金属颗粒向基材内部渗透并在表面堆积的同时, 也在表面横向渗透沉积。

关键词: CO₂ 激光; 水性溶液; 激光诱导沉积; 沉积机理

中图分类号: TG156.99 文献标识码: A

The mechanism of CO₂ laser-induced metal deposition from aqueous solution

CHEN Cun-hua¹, LIU Jian-guo²

(1. Chemistry Department, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China; 2. Department of Chemistry, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract The physical and chemical processes about CO₂ laser induced deposition of metal Ag from aqueous solution were studied. The process of metal deposition along horizontal and longitudinal orientation were discussed. It is concluded that the Ag granules deoxidized in solution infiltrate into substrate while depositing on surface of substrate.

Key words CO₂ laser; aqueous solution; laser induced deposition; deposition mechanism

引 言

低廉快速、方便简洁地在环氧树脂等基材表面上制造出性能优异的金属线, 可以改进传统的印制电路板线路制备工艺。近年来, 借助短波长的激光(如 Ar⁺ 离子、氦氖及 Nd:YAG 等)作为诱导光源从液相、固相等介质中诱导沉积金属的研究方兴未艾^[1-5]。而利用国产化程度较高、价格低廉的长波长的 CO₂ 激光($\lambda=10.6\mu\text{m}$)从水性盐溶液诱导金属沉积, 无疑是一种新尝试, 也是降低工业化制造成本的途径。文中研究了以 CO₂ 激光器作为诱导光源液相沉积的物理化学过程。

1 实 验

实验装置见图 1。内置溶液为 AgNO₃(分析纯)和别的金属盐化合物配制而成的混合溶液。激光器为 15W 的 CO₂ 激光器(华工科技产业公司生产), 模式为 TEM₁₀。光斑直径控制在 0.1mm~1mm, 部分工艺参

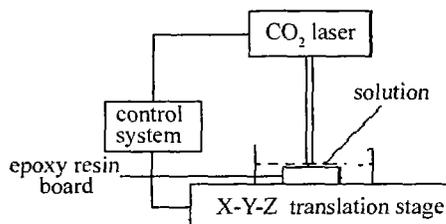


Fig 1 Setup for CO₂ laser induced deposition from aqueous solution

数由计算机控制。试片为环氧树脂板纤维板(40mm×20mm×1mm, 市售, 牌号为 3620)。室温下, 将表面冲洗干净的试片浸入复合溶液中, 控制不同的条件, 对溶液进行扫描, 之后将试片冲洗干净, 晾干。利用电子探针 EPMA 对 Ag 金属沉积层的横向沉积和纵向沉积进行研究。

2 结果分析

2.1 溶液对激光的吸收以及溶液中的化学过程

利用 CO₂ 激光束扫描照射 Ag 盐溶液时, 其能量大部分被溶液吸收, 小部分被反射。由于 Ag⁺ 的光吸收波长在可见光范围之外, 因此, 激光扫描 AgNO₃ 溶液时, 激光束能量主要以水的吸收为主。通过水的红外吸收光谱与 0.1mol/L AgNO₃ 溶液的红外吸收光谱对比(见图 2), 可以看出: (1) 两条红外吸收曲线基本相同, 说明了 CO₂ 激光束能量主要被溶液中的水所吸

作者简介: 陈存华(1967-), 男, 博士, 主要从事表面工程技术方面的研究工作。

E-mail: cunhuacher@hotmail.com

收稿日期: 2004-04-30 收到修改稿日期: 2004-06-10

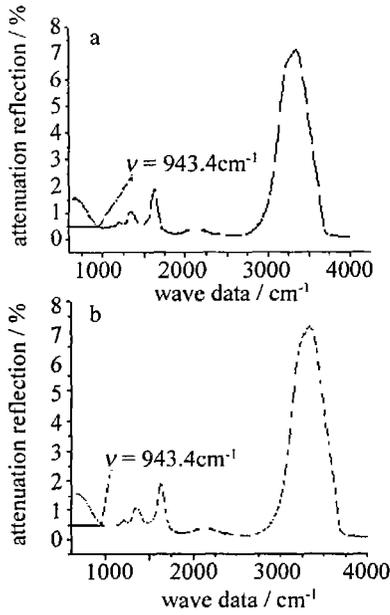
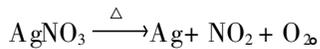


Fig 2 The infrared spectrogram of water and 0.1 mol/L AgNO₃ a—the infrared spectrogram of water b—the infrared spectrogram of 0.1 mol/L AgNO₃

收,金属离子和其它物质对这种吸收的影响较小;(2)在波长 $\lambda = 10.6\mu\text{m}$ 或频数 $\nu = 943.4\text{cm}^{-1}$ 处,纵坐标的衰减反射值约为 0.5%,即表明有大于 99% 的入射光被银盐溶液所吸收或穿透。根据能量守恒定律:入射光的能量等于反射光、吸收光和透射光能量的总和。

在 CO₂ 激光束的作用下,溶液吸收能量且温度升高,溶液中的金属离子在一定条件下发生如下的变化:



在通常情况下,AgNO₃ 溶液极不稳定,见光容易分解。实验中,加入 NH₃ 络合剂,以提高溶液的稳定性。显然,金属银离子的稳定性是通过氧化还原反应过程中,银离子络合物的形成对电极电位的影响来实现的。根据能斯特公式^[6]: $E = E^0 + \frac{0.059}{1} \lg[\text{Ag}^+]$,可以看出:溶液中 [Ag]⁺ 越小,电极电位 E 减小;当溶液中的 Ag⁺ 被络合而变得更小时,即 [Ag]⁺ < 10⁻¹M 时, $\frac{0.059}{1} \lg[\text{Ag}^+]$ 向负值方向转化。对于金属阳离子来说, E 值越小,其氧化性变得愈弱。因此,络合物的形成对氧化性金属离子来说,起了稳定的作用。

当激光束照射溶液, NH₃ 被分解、挥发,溶液中的 [Ag]⁺ 增加,金属 Ag⁺ 的电极电势 E 增加。对于氧化性的金属阳离子而言, E 的增加意味着 Ag⁺ 氧化性的增强,其稳定性降低,这种稳定性的降低有利于 Ag⁺ 被还原为 Ag。经过 NH₃ 的络合作用,可以使 AgNO₃ 溶液在激光诱导沉积过程中的稳定性大大增强。

2.2 基材表面的熔融与金属颗粒沉积

环氧树脂属于非金属导体,在其表面和内部没有

自由电子移动,金属原子能够在其表面上沉积是由于激光能量的影响。CO₂ 激光束扫描溶液时,溶液下面的环氧树脂基材表面也吸收能量并转变为热量,通过热传导在基材内部扩散,形成横向和纵向的能量分布,从溶液中还原出来的金属微粒沿着纵向和横向在基材表面沉积、渗透。图 3 是环氧树脂基材表面的 Ag 沉积层全貌。

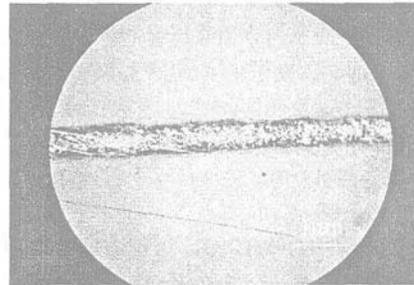


Fig 3 The picture of Ag layer deposited on epoxy-resin board by CO₂ laser

环氧树脂板是由玻璃纤维和环氧树脂基在 180°C 的温度下压制而成的热固性复合材料,其玻璃化温度 $T_g \approx 210^\circ\text{C}$, 300°C 以下使用时性能稳定^[5]。在实验过程中,激光加热溶液及环氧树脂材料表面时,材料表面温度升高。当表面温度达到玻璃化温度时,环氧树脂基材表面将发生“软化”、“熔融”现象。当局部“熔融”沿横向方向扩展时,溶液中还原出来的金属颗粒也沿着横向沉积。这种横向沉积可以借助电子探针的面分析 (surface analysis) 来描述。由图 4a 可以看出,

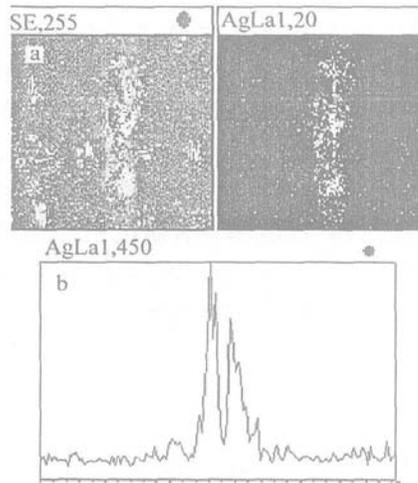


Fig 4 EPMA of Ag layer deposited along landscape orientation of matrix surface in aqueous solution by using CO₂ laser a—surface analysis b—line analysis

Ag 微晶颗粒在激光束扫描方向沉积的同时,也在垂直扫描方向进行横向沉积,这种沉积直接影响沉积层的宽度。实验过程中所使用的激光器模式为 TEM₁₀, 该模式的激光束能量分布不均匀,不均匀性的能量分布直接影响基材表面“熔融”状态,沉积出的金属颗粒的分布也不均匀,利用电子探针的线分析 (line analysis) 来描述。图 4b 的纵坐标表示金属含量,横坐标表示金

属宽度,可以看出,在基材表面的不同位置,金属颗粒的含量不相同,在接近边缘的位置,金属含量少,这是由于金属原子熔融区向外渗透所致。

Ag 微晶粒在基材表面沉积的同时,也向基材内部纵向渗透,渗透的深度随着激光工艺参数的不同而不同。图 5 是在一定激光功率条件下所得到金属沉积层的横截面 (cross section) 的 EPMA (电子探针) 分析图片。横截面的面分析 (见图 5a) 表明,在某种条件下,金属颗粒向基材内部渗透,而且随深度的增加,基材内部的 Ag 含量逐渐减少,线分析也表明了这种结果。

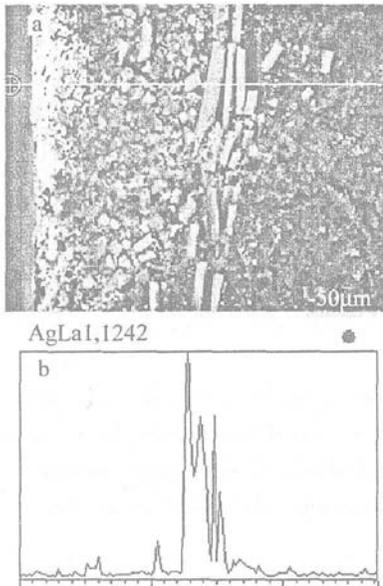


Fig 5 EPMA of Ag layer deposited along vertical section of matrix surface in aqueous solution by using CO₂ laser a— surface analysis b— line analysis

关于金属颗粒在基材内部渗透的原理,可以从激光与基材相互作用后,基材本身的变化来解释。环氧树脂基材吸收能量后,表面温度升高。温度对高分子的热运动的影响主要表现在两个方面:一是使运动单元活化,使高分子热运动的能量增加。当能量增加到足以克服运动单元以一定方式运动的“位垒”时,运动单元成为活化状态并开始该方式的热运动。另外,温度的升高使聚合物发生体积膨胀,扩大了各种运动单元发生运动所必须的分子间的各种运动空间。

基材材料表面的温度达到玻璃化温度 T_g 之前,聚合物高分子链段的热运动不足以克服主内旋转“位垒”,处于冻结状态,只有侧基、链节、键长、键角等的局部运动。到达玻璃化温度后,链段开始解冻,分子链的构象开始改变。激光束对环氧树脂扫描过程中,聚合物高分子吸收一定的能量,其表面和内部发生一定的改变,这种改变有利于金属原子在聚合物的表面沉积和渗透。

对于聚合物玻璃化转变机理,FOX 和 FLORY 的自由体积理论^[6]认为:固体聚合物体积由两部分组成,一部分是被分子占据的体积,成为已占体积;另一部分是未被占据的自由体积。自由体积以“孔穴”的形式分散在聚合物中间。正是由于自由体积的存在,分子链才可以通过转动和位移而调整构象。该理论认为,当聚合物冷却时,自由体积逐渐减少,当到达某一温度时,自由体积达到一个最低值,这时,聚合物进入玻璃态。在玻璃态以下,由于链运动被冻结,自由体积也被冻结并保持一恒定值,自由体积“孔穴”的大小及其分布也基本维持恒定。如果增加表面的温度,自由体积“孔穴”增加,其分布也逐渐变得稠密。从溶液中还原出来的金属原子除了吸附在表面外,还可以渗透到这些“孔穴”中。这种渗透的深度直接影响沉积层厚度。

3 结 论

激光诱导液相沉积过程中充满了物理和化学过程。化学过程主要以热分解沉积占主要作用,它是由溶液局部温度升高超过金属化合物的分解阈值而引起的,该过程主要发生在液相环境中,而物理过程主要指基材表面的“熔融”活化以及金属渗透沉积:(1)激光扫描溶液时,溶液吸收能量并使溶液温度升高,溶液里的金属离子在一定温度下发生化学反应而被还原为金属原子;(2)在激光作用下,基材表面发生局部“熔融”现象,金属颗粒在局部范围内横向渗透的同时,也向基材深处渗透。横向渗透影响沉积线的宽度,纵向渗透影响金属线的厚度。

参 考 文 献

- [1] CHEN C H, ZHEN J H, LIU J G *et al* Research of CO₂ laser induced metal deposition from aqueous solution [J]. *Plating and Surface Finishing* 2003, 90(5): 84~90.
- [2] KORDAS K, LEPPÄVUORI S, UUSMÄKI A *et al* Palladium thin film deposition on polyimide by CW Ar⁺ laser radiation for electroless copper plating [J]. *Thin Solid Films* 2001, 384: 185~188.
- [3] KORDAS K, NÄNÄIL, BALIK *et al* Palladium thin film deposition from liquid precursors on polymers by projected excimer beams [J]. *Applied Surface Science* 2000, 168: 66~70.
- [4] KOLEV K, JADN A, BENBAKOURA S *et al* Excimer laser induced modification in PMMA/N-acetylacetone films for selective metallization [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 139: 434~438.
- [5] 余学海, 陆云. 高分子化学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1994: 15~33.
- [6] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 285~290.