

在照相明胶层中金催化的铜无电沉积*

张宜恒 张广祥 闫天堂 俞书勤¹

(中国科学技术大学应用化学系, ¹ 化学物理系, 合肥 230026)

庄思永

(华东理工大学精细化工研究所, 上海 200237)

摘要 利用 X 射线光电子能谱的原位氦离子束溅射和 ESCA 技术, 研究了无电沉积前后照相明胶中硫元素化学形态的变化, 对无电沉积所形成的导电膜进行了深度剖析, 探讨了照相明胶层中金催化的铜无电沉积机理。结果表明: 在酸性条件下 (pH=3.20), 明胶大分子的蛋氨酸亚砷对 Au^{3+} 仍具有较大的还原能力, 明胶大分子的蛋氨酸、蛋氨酸亚砷将 Au^{3+} 最终还原为胶态金, 而蛋氨酸和蛋氨酸亚砷均被氧化为蛋氨酸砷。在无电沉积初期, 胶态金作为催化中心引发铜的无电沉积, 之后的反应为 Cu^{2+} 在新生铜的自催化下的还原沉积。在无电沉积过程的碱性条件下 (pH=12.50), 明胶中的部分蛋氨酸砷又被甲醛还原为蛋氨酸。

关键词: 照相明胶, 还原能力, 铜无电沉积, 深度剖析, 化学形态

超细印刷线路板的制造技术与未来电子器件的设计和制造密切相关。电子印刷线路板 (printed wiring board) 的制作目前主要是用电镀技术完成的。但电镀方法不能用于线宽小于 $100 \mu\text{m}$ 的线路板的制作^[1]。与此相比, 无电沉积技术不仅没有线宽这方面的限制, 而且该技术还具有能够在非导体材料底基上无电沉积导电材料等卓越优势^[2,3]。因此九十年代以来, 美国 IBM 研究中心、AT&T 贝尔实验室等先后致力于无电沉积的机理、动力学过程以及应用方面的研究^[4,5]。他们研制出的无电沉积方法有一个共同特点: 用化学气相沉积 (chemical vapor deposition) 方法在底基上沉积金、钯等贵金属作为无电沉积的催化活性核。这就使得该方法成本昂贵、制作工艺较为

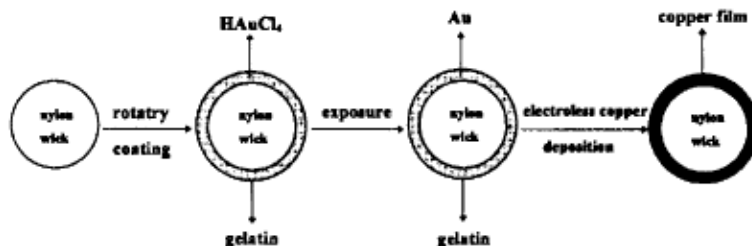


图 1 利用铜无电沉积方法制作尼龙纤维芯电缆流程简图

Fig.1 Schematic diagram for creating nylon cable using electroless copper deposition

复杂. 我们利用照相明胶对 Au^{3+} 的还原性^[6], 首次提出以被明胶还原的胶态金作为活性中心, 催化铜无电沉积制作尼龙纤维芯电缆 (如图 1 所示). 可以预见, 尼龙纤维芯电缆在未来的网络信息传输和电力输运上必将担负起重要作用. 本文采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 的原位氩离子束溅射和 ESCA 技术, 研究了照相明胶层中金催化的无电沉积机理.

1 实验部分

1.1 导电铜膜的制备

为了 XPS 测试方便, 采用照相片基作为底基材料. 将法国 Roussalot 胶 (N51811) 在室温下溶胀, 接着在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下溶解, 然后将胶液涂布在片基上. 干燥后将明胶薄膜样片在氯金酸水溶液 (浓度为 $4.86 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中浸泡 10 min, 常温下干燥后在以 CuSO_4 和 HCHO 为主要成分的溶液中进行无电沉积 (温度 $T=298\text{ K}$, $\text{pH}=12.50$), 即可制备出光亮的导电铜膜. 实验所用的试剂均为国产分析纯级试剂, 水为普通去离子水.

1.2 XPS 的测试条件

氩离子束溅射和 ESCA 在 PHI-550 型 (美国 Perkin-Elmer 公司) 多功能光电子能谱仪的超高真空 (UHV) 室中原位交替进行, 基础真空优于 $6.66 \times 10^{-8}\text{ Pa}$, 激发源为 $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu=1253.6\text{ eV}$), 光靶功率为 320 W, 通能为 30 eV. 以样品表面污染的 C 1s (结合能为 $284.6 \pm 0.1\text{ eV}$) 作为结合能校正值, 测量金采用 $\text{Au } 4f_{7/2}$ 特征峰, 测量硫采用 S 2p 特征峰. XPS 多重峰的解叠与合成, 谱峰面积的积分等数据处理工作均在谱仪计算机上完成.

2 结果与讨论

2.1 无电沉积前后照相明胶中硫的化学形态变化

2.1.1 空白胶样的硫 XPS 谱

在对空白的明胶样品 (未与 Au^{3+} 反应) 进行 XPS 测试时, 发现硫元素的 XPS 谱峰表现为明显的宽化、非高斯对称包络信号. 由此可以说明照相明胶中的硫元素以多种化学形态存在. 借助计算机对硫的 XPS 谱进行了解叠, 并根据解叠后硫元素各化学形态所对应的谱峰面积计算了各种形态的相对含量. 图 2-a 和表 1 分别给出了相应谱图和结合能数值. 图 2-a 中虚线为相应形态的解叠谱, 实线为实验谱. 解叠后的合成谱与实验谱吻合相当好. 计算机解叠后, 硫元素的 XPS 谱由三个谱峰叠加而成, 表明空白明胶样品中存在三种状态的硫: 状态 I、II、III.

表 1 空白明胶样品中硫元素各化学状态的结合能及其相对含量

Table 1 Binding energy (E_b) and relative content (c) of sulfur in Roussalot gelatin

Chemical states	E_b/eV	c
I	168.1	0.576 4
II	166.2	0.400 9
III	163.3	0.022 7

照相明胶的还原性在感光过程中起着重要作用. 在当今使用惰胶 (已将无机杂质尽可能除去) 的情况下, 明胶的还原性主要表现在大分子链上某些具有还原能力的含硫氨基酸残基上, 其中主要是蛋氨酸的贡献^[6,7]. 通过与蛋氨酸、蛋氨酸亚砷、蛋氨酸砷标准样品 (E_b 分别为 162.8、166.0 和 167.9 eV) 的 XPS 谱图的比较^[8], 我们将图 2-a 中三个状态硫元素的 XPS 谱峰 I、

II、III 分别指认为蛋氨酸砷、蛋氨酸亚砷和蛋氨酸。由表 1 可见, 所使用的明胶中, 绝大部分蛋氨酸均被氧化成了蛋氨酸亚砷和蛋氨酸砷, 这是由于在明胶生产过程中, 蛋氨酸残基上的硫醚基易被氧化所致。

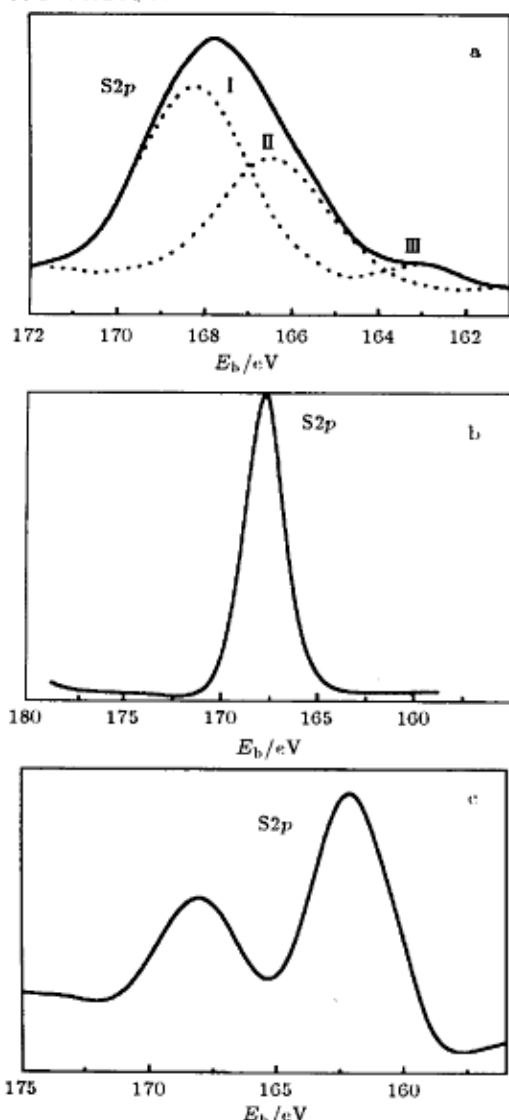


图 2 铜无电沉积前后明胶样品中硫的 XPS 谱
Fig.2 Sulfur XPS spectrum of gelatin before and after electroless copper deposition

a) Before reaction with AuCl₃; b) Reaction 10 min with AuCl₃; c) After 10 min electroless copper deposition; Solid line: experiment spectrum; Dotted line: deconvolution spectrum

2.1.2 照相明胶对 Au³⁺ 的还原反应

图 2-b 为与 AuCl₃ 反应 10 min 后照相明胶的硫 XPS 谱. 此时硫元素以单一化学形态——蛋氨酸砷形式存在 (E_b=168.1 eV). 这表明明胶中的蛋氨酸、蛋氨酸亚砷均被 Au³⁺ 氧化为蛋氨酸砷. 在本实验所使用的照相明胶中蛋氨酸亚砷的含量远远高于蛋氨酸的含量, 由此可以认为蛋氨酸亚砷虽然是蛋氨酸的一种氧化态, 但并不是其完全的氧化态, 它仍保留有一对非共用电子对. 在酸性条件下, 蛋氨酸亚砷对明胶大分子的还原性仍具有较大的贡献.

2.1.3 无电沉积后照相明胶的硫 XPS 谱

无电沉积 10 min 后, 照相明胶中的化学形态有两种形式: 蛋氨酸砷 (E_b=168.2 eV, 相对含量为 0.3229) 和蛋氨酸 (E_b=162.8 eV, 相对含量为 0.6771). 如图 2-c 所示. 这说明在无电沉积过程中, 随着铜的沉积, 明胶中部分蛋氨酸砷又被还原剂 HCHO 还原为蛋氨酸, 并且在碱性条件下 (pH=12.50) 硫元素不再以中间氧化态蛋氨酸亚砷的形式存在. 此时虽然蛋氨酸的相对含量较高, 但明胶大分子并不参与对无电沉积溶液中 Cu²⁺ 的还原, 这可能是由于明胶的还原性受到抑制或破坏. Pouradier^[9] 等认为在酸性条件下, 明胶中的蛋氨酸不仅可以还原 Au³⁺ 为 Au⁺, 而且还可以同 Au⁺ 发生络合. 但在较高 pH 值下, 明胶中的蛋氨酸对 Au³⁺ 不再具有还原性. 这与我们的结果极为类似.

2.2 无电沉积后金、铜的 XPS 谱

2.2.1 被照相明胶还原后金的 XPS 谱

随着 Au³⁺ 将明胶中蛋氨酸、蛋氨酸亚砷氧化为蛋氨酸砷, Au³⁺ 自身被还原为 Au. 其 XPS 谱如图 3-B 所示. 普遍认为明胶还原 Au³⁺ 是一个两步反应^[6]: ① Au³⁺ → Au⁺ (快

反应), ② $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}$ (慢反应). 存在慢反应步骤的主要原因是蛋氨酸不仅能与 Au^{3+} 反应, 而且具有络合 Au^+ 的能力^[9]. 我们认为, 由于法国 Roussalot 明胶中蛋氨酸的相对含量极低 (参见表 1), 在与 AuCl_3 反应初期, 蛋氨酸即被氧化, 从而失去络合能力, 这样就使得明胶还原 Au^{3+} 为 Au 的反应成为快反应. 因此, 在我们采用的反应体系中, 明胶与 AuCl_3 反应 10 min 后即可将明胶溶胀吸附的 Au^{3+} 全部还原为 Au . 明胶的存在又使得被还原的 Au 成为胶态金. 这种胶态金即为无电沉积的催化活性中心. Newmiller 等^[10] 认为胶态银更利于物理显影溶液中金属离子的吸附以及还原剂的电子转移过程. Shuman 等^[11] 在研究物理显影的表观动力学时发现: 在其它条件相同时, Au 催化物理显影的速度远远高于 Au^+ 的催化速度, 而物理显影本身即是一种无电沉积方法^[12]. 因此, 选择法国 Roussalot 明胶作为无电沉积的基本介质涂层, 是非常合适的.

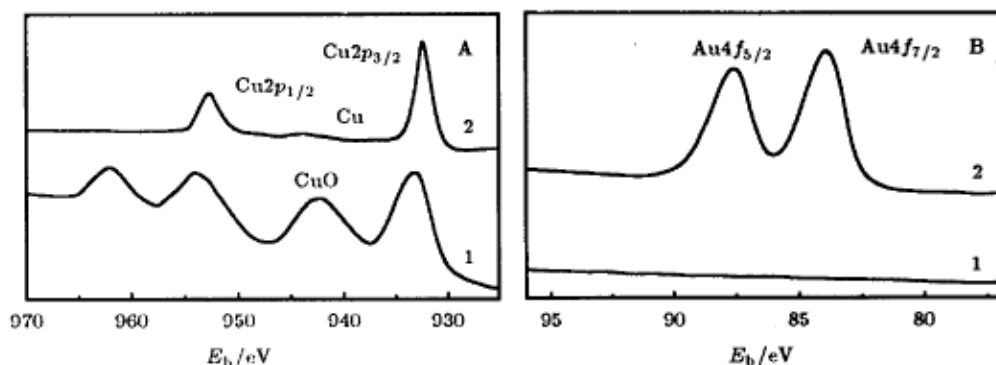


图 3 导电膜表面和体相的化学状态、组成的 XPS 谱

Fig.3 XPS for chemical state and composition on surface and interiority of conductive layer

Panel A. XPS of Cu 2p; Panel B. XPS of Au 4f

Curve 1 Surface; Curve 2 Ar^+ sputter-etching 60 min

2.2.2 样片表面和体相的组成

对无电沉积所形成的样片进行 ESCA, 发现表面仅有铜一种金属元素存在. 图 3-A 中曲线 1 (表面) 为典型的 CuO 2p XPS 谱 (结合能 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 为 933.9 eV), 其 $2p_{3/2}$ 主峰的高结合能端有一个很强的携上峰 (shake-up). 这是由于表面上的铜发生氧化, 配合体氧与铜的 3d 轨道之间发生了明显的电荷转移所致^[13]. 原位交替使用氢离子束溅射和 ESCA, 当溅射时间为 10、20、30、40、50 min 时, 样片中依然仅有铜一种元素存在, 与表面状态所不同的是铜以单原子形式存在 (结合能 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 为 932.7 eV). 当溅射时间达到 60 min 时, 样片中金与铜均以单原子形式共存, 如图 3 中曲线 2 所示. 为了节约篇幅, 在图 3 中仅给出了表面和氢离子束溅射 60 min 后 Au 4f 和 Cu 2p 的 XPS 谱. 在影像区物理显影所形成的导电膜表面银与铜共存, 即新生成的银、铜共同催化铜物理显影的进行^[14]. 在本实验的无电沉积初期, 胶态金首先作为活性核催化溶液中 Cu^{2+} 的还原沉积, 新沉积的铜迅速将胶态金覆盖, 之后的反应即为铜的自催化沉积. 即铜的自催化还原反应占整个沉积过程的主导地位, 胶态金仅仅作作为这个过程的引发催化剂. 这与影像区的无电沉积机理有着显著的区别^[14].

3 结论

在法国 Roussalot 明胶中, 蛋氨酸砷和蛋氨酸亚砷的相对含量远远高于蛋氨酸的相对含量. 在酸性条件下, 蛋氨酸亚砷对明胶大分子的还原性具有较大的贡献. 蛋氨酸、蛋氨酸亚砷可以将 Au^{3+} 还原为胶态金, 而其自身最终被完全氧化为蛋氨酸砷. 胶态金作为活性核催化溶液中 Cu^{2+} 的无电沉积, 新沉积的铜迅速将胶态金覆盖并且继续自催化铜的无电沉积. 因此, 在导电膜表面仅有铜元素以氧化态的形式存在, 而在较深的体相中 (氩离子束溅射 60 min) 金与铜以单原子形式共存.

参 考 文 献

- 1 Shigematsu K, Kondo K, Hayakawa K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(4): 1340
- 2 Nakahara S, Mak C Y, Okinaka Y. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140(2): 533
- 3 Rye R R, Ricco A J. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140(6): 1763
- 4 Baum Thomas H. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(1): 252
- 5 Mishra K G, Paramguru R K. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(2): 510
- 6 Zhang Yiheng, Zhuang Siyong, Han Xinmin, et al. *J. Imaging Sci. & Tech.*, 1994, 38(2): 125
- 7 Peng Zhenghong, Yan Tiantang, Peng Bixian. *J. Imaging Sci. & Tech.*, 1994, 38(2): 172
- 8 Zhang Yiheng, Li Jie, Yan Tiantang, et al. *Guangxue Kexue Yu Guanghuaxue*(感光科学与光化学), to be published
- 9 Ponradier J, De Cugnac-Pailliotet A, Gadet M C. *Photographic Gelatin*, Edited by Cox R J, London, 1972, p.175
- 10 Newmiller R J, Pontius R B. *Photogr. Sci. Eng.*, 1961, 5(5): 283
- 11 Shuman D C, James T H. *Photogr. Sci. Eng.*, 1971, 15(1): 42
- 12 Jonker H, Van Beek L K H, Dippel C J, et al. *J. Photogr. Sci.*, 1971, 19:96
- 13 Wagner C D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979, p.20
- 14 Zhang Yiheng, Zhuang Siyong, Wu Jianping. *J. Imaging Sci. & Tech.*, 1995, 39(1): 76

Electroless Copper Deposition Catalyzed by Gold in Photographic Gelatin Layer*

Zhang Yiheng Zhang Guangxiang Yan Tiantang Yu Shuqin¹

(Department of Applied Chemistry, ¹Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Zhuang Siyong

(Research Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The changes of chemical states of sulfur element in photographic gelatin before and after electroless depositions are studied using *in situ* Ar⁺ beam sputtering and ESCA scanning techniques of X-ray Photoelectron Spectroscopy in this paper. The depth distributions of copper and gold within electrically conductive layer produced by electroless copper deposition are carried out, and the mechanism of electroless copper deposition catalyzed by gold in photographic gelatin is investigated. The results indicate that under acidic condition (pH=3.20), methionine sulfone in gelatin macromolecule still having relatively high reducing power and methionine of gelatin macromolecule, which are both oxidized to methionine sulfoxide, reduce Au³⁺ finally to colloidal gold which is the catalytic center of electroless copper deposition at the initial stage of reduction. Afterwards the reduction deposition of Cu²⁺ continues because of the autocatalysis of new-formed copper. Under basic condition (pH=12.50) in the process of electroless deposition, methionine sulfoxide in gelatin is partly reduced to methionine by reductive agent HCHO.

Keywords: Photographic gelatin, Reducing power, Electroless copper deposition, Depth profiling, Chemical state

Received 1998-01-12, revised 1998-03-26. Correspondent: Zhang Yiheng. * The Project Supported by NSFC