

文章编号: 1001-3849 (2008) 08-0012-04

次磷酸钠和甲醛为还原剂的 化学镀铜工艺对比

杨防祖, 杨 斌, 黄 令, 许书楷, 姚光华, 周绍民

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:比较并评价了以甲醛和以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺。结果表明,次磷酸钠镀铜液的稳定性高于甲醛镀铜液,次磷酸钠镀液的沉积速率高于甲醛镀液。以甲醛为还原剂的镀层晶粒细小,而以次磷酸钠为还原剂的镀层呈团粒状。甲醛镀铜层铜的质量分数接近 100%,次磷酸钠镀铜层中铜的质量分数为 93.9%,镍的质量分数为 6.1%,镀层为铜-镍合金。以甲醛为还原剂的化学镀铜层的电导率、抗拉强度、延伸率等物理性能均优于次磷酸钠化学镀铜层。

关键词:化学镀铜; 甲醛; 次磷酸钠

中图分类号: TQ153.14 **文献标识码:** A

Comparison between the Electroless Copper Plating Processes Using Sodium Hypophosphite and Formaldehyde as Reductants

YANG Fang-zu, YANG Bin, HUANG Ling, XU Shu-kai,
YAO Guang-hua, ZHOU Shao-min

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The processes of the electroless copper plating using sodium hypophosphite and formaldehyde as reductants were compared and evaluated. The results show that the electrolyte using sodium hypophosphite as reducing agent is more stable than that using formaldehyde as reducing agent; the electroless deposition rate of the sodium hypophosphite solution is higher than that of the formaldehyde bath; the deposit grains are very fine and dense when using formaldehyde as reductant, and the other is of agglomerate morphology; the copper content in formaldehyde's deposit is nearly 100% (wt), and the deposit from sodium hypophosphite bath contains 93.9% (wt) copper and 6.1% (wt) nickel; the conductivity, tensile strength and ductibility of formaldehyde's deposit are better than that from the sodium hypophosphite solution.

Keywords: electroless copper plating; formaldehyde; sodium hypophosphite

引 言

化学镀铜广泛应用于电子、机械、塑料、冶金、石

油化工、陶瓷、航空航天等领域^[1],其中最主要的应用领域是电子工业,以及印刷线路板的导通孔金属化过程。目前,由于成本因素,大量工业化应用的仍

收稿日期: 2007-11-01 修回日期: 2007-11-21
基金项目: 国家科技攻关计划资助项目 (2004BA325C)
作者简介: 杨防祖 (1962-),男,福建莆田人,厦门大学副教授。

然是传统的甲醛化学镀铜工艺。这一工艺存在的主要问题有:溶液必须高碱性(pH > 12以上)^[2]才能发生有效的反应,从而引起镀件基体的腐蚀;镀液稳定性不够好,工业化生产中需要适时更换镀液;甲醛气味对人体有害,且严重污染环境。因此,非甲醛化学镀铜研究应运而生。目前开发的甲醛的替代物有乙醛酸^[3,4]、次磷酸钠^[5~9]、Co()^[10]、Fe()^[11]、二甲基胺硼烷(DMAB)等^[12],其中以次磷酸钠作为还原剂的化学镀铜具有工艺参数范围较宽、镀液寿命长且无有害的甲醛蒸汽挥发等优点,因此,有可能取代甲醛化学镀铜。

本文在前期^[13~15]工作的基础上,从镀液稳定性、循环使用寿命、镀层物理性能(如抗拉强度、延

伸率、电阻率等)及表面形貌等方面对以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺做出评价,并与以甲醛为还原剂的化学镀铜工艺进行比较。

1 实验条件

镀液组成及操作条件见表 1。基体为 2 cm × 2 cm 的不锈钢片,经过铬酸洗液处理 水洗 碱液除油 水洗 酸洗 水洗 称量(碱液除油) 水洗 酸洗 水洗 0.2 g/L Pd²⁺活化液活化 浸去离子水。将活化后的基体置于化学镀铜液中恒温反应一定时间后取出称量,获得反应前后质量差即镀层质量。计算沉积速率,镀层的密度以 8.9 g/cm³ 计。

表 1 甲醛和次磷酸钠化学镀铜的溶液组成及操作条件

工艺	甲醛化学镀铜	次磷酸钠化学镀铜
主盐	CuSO ₄ · 5H ₂ O 10 g/L	CuSO ₄ · 5H ₂ O 10 g/L
还原剂	HCHO (37%) 15 mL/L	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O 30 g/L
络合剂	EDTA · 2Na 40 g/L	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O 23.5 g/L
添加剂	2,2'-联吡啶 25 mg/L	2,2'-联吡啶 15 mg/L
活化剂	—	NiSO ₄ · 6H ₂ O 2 g/L
pH	12.5	9.0
	70	70
t	30 min	30 min

镀液老化实验 向 100 mL 镀液(70)中加入质量浓度为 100 mg/L 的 PdCl₂ 溶液 2 mL,连续搅拌镀液,记录镀液分解(变黑)需要的时间。以镀液分解的时间长短考察镀液老化速度。

镀层形貌及性能 用 Philips 公司的 XL30 扫描电子显微镜(SEM)测定镀层表面形貌,并以随机附带的英国 Oxford Instrument 公司生产的 NCA 能谱仪(EDS)测定镀层的表面组成。采用苏州电讯仪器厂生产的 SX1934(SZ-82)数字式四探针测试仪测定镀层的电阻率,镀层从不锈钢基体上剥离后直接测量,每个样品取三个不同位置测量,测量结果取平均值。以 XD 型电子拉力试验机测试镀层的抗拉强度与延伸率。

2 结果与讨论

2.1 循环周期对沉积速率及镀层外观的影响

实验过程中对消耗的反应物进行补充,主要补

加铜盐、还原剂以及再活化剂,并调整镀液的 pH。当镀液中累计补加的铜离子摩尔数与原镀液中铜离子摩尔数相等时,称镀液使用了 1 个周期。

镀液循环使用寿命实验结果如表 2 所示。

结果表明:以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜液稳定性高于以甲醛为还原剂的镀液,即使经过 7 个周期的使用,镀液仍然不发生分解。而甲醛镀液在经过 3 个周期的使用后,烧杯底部便有粉红色铜粉析出,且镀液变浑。以次磷酸钠为还原剂的镀液,其镀速高于以甲醛为还原剂的镀液,且前 5 个周期内的沉积速率较为稳定,适于工业化生产要求。镀层外观结果表明,次磷酸钠化学镀铜液在前 1~4 个使用周期内能够达到光亮的要求,而在 6~7 周期由于反应速率加快,镀层逐渐由光亮变为无光泽、暗、黑。

镀液老化实验结果表明:甲醛为还原剂的镀液经过 12 min 左右变黑,而次磷酸钠为还原剂的镀液经过 18 min 左右变黑。老化实验的结果与循环周期

表 2 镀液循环使用周期对镀速及镀层外观的影响

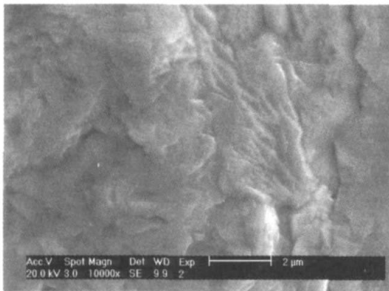
循环数	甲醛镀铜		次磷酸钠镀铜	
	沉积速率 / ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	镀层外观	沉积速率 / ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	镀层外观
1	2.73	光亮	3.96	光亮
2	2.52	光亮	3.78	光亮
3	2.40	光亮	3.90	光亮
4	溶液分解		3.96	光亮
5			3.66	半光亮
6			4.86	无光泽
7			5.88	暗、黑

实验结果一致,均表明次磷酸钠为还原剂的镀液稳定性要高于甲醛为还原剂的镀液。以次磷酸钠为还原剂的镀层表面略带银白色,这是由于镀层中含有少量的镍;而以甲醛为还原剂的镀层为粉红色,光泽

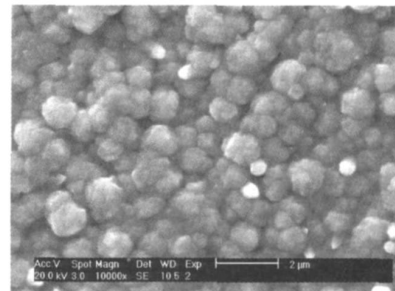
度要优于次磷酸钠化学镀铜层。

2.2 镀层表面形貌

图 1 是分别以甲醛 [图 1(a)] 和次磷酸钠 [图 1(b)] 为还原剂所得到的镀层的扫描电镜照片。



(a) 甲醛为还原剂



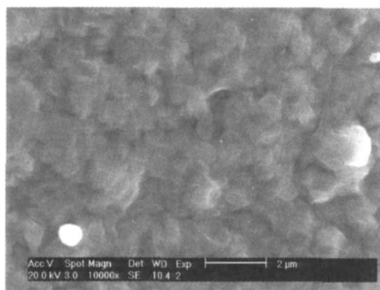
(b) 次磷酸钠为还原剂

图 1 镀层表面形貌

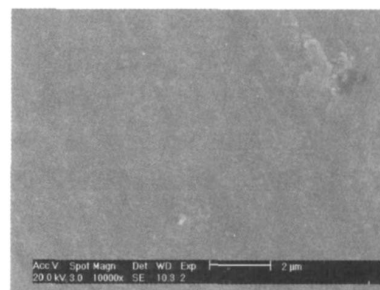
结果表明:以甲醛为还原剂的镀层结晶细小致密。以次磷酸钠为还原剂的镀层呈团粒状,颗粒间间隙比甲醛为还原剂的镀层略大,紧密程度不如甲醛化学镀铜层。

图 2 是从不锈钢片上剥离后与基体相连一面的镀层的 SEM 图,有趣的是,以次磷酸钠为还原剂 [图

2(b)] 的镀层更加致密,在放大 10 000 倍的电镜下,看不出镀层颗粒之间的间隙,镀层颗粒非常细小;而以甲醛为还原剂的镀层 [图 2(a)] 与镀覆 2 h 后的镀层 [图 1(a)] 无明显的区别。显然,化学镀反应初期,次磷酸钠化学镀铜层的致密程度很高。



(a) 甲醛为还原剂



(b) 次磷酸钠为还原剂

图 2 化学镀初期的镀层表面形貌

镀层组分实验结果表明:以甲醛为还原剂的镀层中铜的质量分数接近 100%,而以次磷酸钠为还原剂的镀层中铜的质量分数为 93.9%,镍的质量分数为 6.1%,镀层为铜-镍合金。

2.3 镀层物理性能

表 3反映了分别以甲醛和次磷酸钠为还原剂,所得镀层的电阻率、抗拉强度和延伸率。表中的每个数据均为三个不同样品测定结果的平均值。结果

表 3 镀层的物理性能

工艺	电阻率 / ($\mu \cdot \text{cm}$)	抗拉强度 / ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	延伸率 / %
甲醛镀铜	3.06	167.8	27.0
次磷酸钠镀铜	10.59	143.0	21.3

3 结 论

次磷酸钠化学镀铜液的稳定性和沉积速率均高于甲醛镀液;以甲醛为还原剂的镀层晶粒细小,而以次磷酸钠为还原剂的镀层呈团粒状;甲醛化学镀铜层铜的质量分数接近 100%,而次磷酸钠化学镀铜层中铜的质量分数为 93.9%,镍的质量分数为 6.1%,镀层为铜-镍合金;以甲醛为还原剂的化学镀铜层的电导率、抗拉强度、延伸率等物理性能均优于次磷酸钠化学镀铜层,因此,次磷酸钠化学镀铜工艺更适宜应用于对导电性要求相对较低的行业。本研究工艺仍需不断改进和完善。

参考文献:

- [1] 田庆华,闫剑锋,郭学益. 化学镀铜的应用与发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(4): 38-41.
- [2] Masahiro Oita, Masao Matsuoka, Chiaki Iwakura. Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing 2, 2'-dipyridyl[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(9): 1435-1440.
- [3] Honma H, Kobayashi T. Electroless copper deposition process using glyoxylic acid as a reducing agent[J]. Journal of Electrochemical Society, 1994, 141(3): 730-733.
- [4] Shacham-Diamand Y. Electroless copper deposition using glyoxylic acid as reducing agent for ultralarge scale integration metallization[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2000, 3(6): 279-282.
- [5] Tourir R, Larhzil H, Ebnouhami M, et al. Electroless deposition of copper in acidic solutions using hypophosphite reducing agent[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(1): 69-75.
- [6] Li J, Kohl P A. The acceleration of nonformaldehyde

表明:以甲醛为还原剂的铜镀层物理性能均优于以次磷酸钠为还原剂的镀层。显然,次磷酸钠化学镀铜层中镍的存在导致了镀层物理性能的下降。因此,以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺更适宜应用于装饰性或对导电率要求相对不高的行业领域。

Gan^[16]等报道了次磷酸钠化学镀铜液中加入亚铁氰化钾,可以降低镀层的电阻率。显然,本工艺仍需不断改进。

electroless copper plating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(12): C631-C636

- [7] Li J, Kohl P A. The deposition characteristics of accelerated nonformaldehyde electroless copper plating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(8): C558-C562.
- [8] Cheng D H, Xu W Y, Zhang Z Y, et al. Electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent[J]. Met Finish, 1997, 95(1): 34-37.
- [9] Hung A, Chen K M. Mechanism of hypophosphite-reduced electroless copper plating[J]. J. Electrochem. Soc., 1989, 136(1): 72-75.
- [10] Lee C H, Kim J J. Effects of Pd activation on the self annealing of electroless copper deposition using Co(II)-ethylenediamine as a reducing agent[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2005, B23(2): 475-479.
- [11] Sone M, Kobayakawa K, Saitou M, et al. Electroless copper plating using Fe²⁺ as a reducing agent[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2): 233-238.
- [12] Honma T, Tamaki A, Nakai H, et al. Molecular orbital study on the reaction process of dimethylamine borane as a reductant for electroless deposition[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 559(1): 131-136.
- [13] 杨防祖,杨斌,陆彬彬,等. 以次磷酸钠为还原剂化学镀铜的电化学研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(11): 1317-1320.
- [14] 杨防祖,吴丽琼,黄令,等. 以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(4): 7-10.
- [15] 杨防祖,杨斌,吴丽琼,等. 次磷酸钠化学镀铜-镍合金的研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7): 1-3.
- [16] Gan Xueping, Wu Yating, Liu Lei, et al. Effects of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ on electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent[J]. J. Appl. Electrochem., 2007, 37(8): 899-904.