

文章编号: 1001-3849(2004)04-0007-03

# 以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜

杨防祖, 吴丽琼, 黄 令, 郑雪清, 周绍民

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 研究了以次磷酸钠为还原剂、硫酸镍为再活化剂的化学镀铜工艺和镀层结构, 指出工艺的基本特性。结果表明, 在含有次磷酸钠和硫酸镍的镀液中, 化学镀铜过程可以持续进行并呈现自催化特性; 只有在合适的镀液 pH 范围内才可获得铜镀层; 铜镀层为面心立方结构, 没有明显的晶面择优取向现象, 镀层结构的晶面间距  $d$  和晶胞参数  $a$  与标准 Cu 粉末的相比均较大, 说明铜镀层仍存在应力和缺陷。

**关键词:** 化学镀铜; 次磷酸钠; 硫酸镍; 自催化

**中图分类号:** TQ 153.14 **文献标识码:** A

## Electroless Copper Deposition Using Sodium Hypophosphite as Reductant

YANG Fang-zu, WU Li-qiong, HUANG Ling, ZHENG Xue-qing, ZHOU Shao-min  
(Chemistry Department, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The primary characteristics for the process of electroless copper deposition, using sodium hypophosphite as reducing agent and nickel sulfate as re-activation agent, and the deposit structure were studied. The results showed that in the solution containing sodium hypophosphite and nickel sulfate the copper deposition was sustainable and was presented in self-catalyzation. The deposit could only be obtained in a proper pH range. The deposit was in face-centered cubic structure without obvious crystal face preferred orientation. Its lattice distanced and lattice parameter  $a$  were larger than those of standard copper powder, which indicated that the obtained deposit was still present internal stress and defects.

**Keywords:** electroless copper deposition; sodium hypophosphite; nickel sulfate; self-catalyzation

### 1 前 言

化学镀铜在电子工业中获得广泛的应用。在活化的非导体表面, 可通过化学镀铜形成导电层后进

行电镀。随着电子设备的轻薄短小化和多功能化, 印刷线路板(PCB)日益趋向于细线化、小孔径和高多层化, 这就使得 PCB 的板厚与孔径比一般已达 10 以上, 甚至高达 20 以上, 因此, 十分需要进一步改进

收稿日期: 2003-07-17

作者简介: 杨防祖(1962-), 男, 福建莆田人, 厦门大学化学系副教授。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

化学镀铜溶液的稳定性、沉积速度、镀层物理性质和镀液维护管理等。

铜化学沉积过程复杂,通常包括:还原剂的氧化过程和Cu<sup>2+</sup>离子还原为Cu的过程。当铜镀层厚度超过1 μm时,镀层表面将逐渐失去活性,为了使铜的自催化沉积过程不断延续,镀液中要求含有再活化剂(re-activation agent)如Ni<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>等离子。甲醛是对人体和环境均有害的物质,以甲醛为还原剂的化学镀铜工艺仍存在如沉积速度较低和镀液稳定性不够等问题,因此,它必将被其它还原剂所取代。不同还原剂的化学镀铜工艺、镀层结构及其应用已有报道<sup>[1-13]</sup>。本文以次磷酸钠取代甲醛作为化学镀铜的还原剂,以硫酸镍为再活化剂,初步探索化学镀铜工艺的基本特性,pH值对铜沉积速度、镀液稳定性的影响及镀层结构。

## 2 实验部分

### 2.1 镀液组成、沉积条件及镀前处理

镀液组成及沉积条件:CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 10 g/L,次磷酸钠 30 g/L,柠檬酸钠 15 g/L,硼酸 30 g/L,硫酸镍 0.5~1 g/L,用化学纯试剂和去离子水配制溶液。化学镀铜时镀液温度为65~70。

镀前处理:以2.0 cm × 2.0 cm、厚度为0.1 mm的紫铜片为基体,采用双面镀。把铜片浸入到铬酸溶液水洗 碱液除油 水洗 酸洗 水洗,然后把铜片浸入到钯活化液中活化10 min,取出,在去离子水中轻轻清洗后进行化学镀铜。镀后,镀层经清洗、干燥和称重,进行沉积速度的计算。

### 2.2 化学镀铜层结构的X-射线衍射实验

实验在日本理学RIGAKU公司生产的D/max-RC转靶X-射线仪上进行,Cu靶,管电压40 kV,管电流30 mA,狭缝1 DS-1 SS-0.15 mmRS,以石墨单色器滤波,扫描速度6 °/min。所有衍射谱都经过K<sub>α1</sub>、K<sub>α2</sub>分离。镀层结构参数按文献[14]计算。

## 3 结果与讨论

### 3.1 化学镀铜工艺的基本特性

化学镀铜液的基本组成为:铜盐、还原剂、络合剂、稳定剂、表面活性剂和再活化剂等,镀液的组成和含量对镀铜层质量和性能有决定性影响。化学镀铜液中常用的还原剂有二甲基胺硼烷(DMAB)、硼氢化物、乙醛酸、葡萄糖、次磷酸盐和甲醛等。以次磷

酸钠为还原剂的本实验体系,次磷酸钠浓度提高,铜的沉积速度增大。然而,太快的沉积速度将导致镀层粗糙、烧焦。

化学沉积铜过程大量采用的是以EDTA、酒石酸钾钠和柠檬酸钠为单独或混合络合剂的基本溶液组成。实验发现,以柠檬酸钠为络合剂的化学镀铜溶液具有很好的稳定性,镀液温度高于70 °C时仍不会分解。

温度太低或太高都会对沉积速度产生影响,随着温度的提高,铜沉积速度将有所上升,镀层易于形成稳定的晶体结构,内应力变小,韧性提高。但温度提高,副反应也更容易进行,因此,在本实验条件下镀液温度控制在65~70 °C之间。

根据金属对次磷酸盐氧化反应的催化活性递减顺序<sup>[13]</sup>:Au>Ni>Pd>Co>Pt>Cu,铜的催化活性很小。因此,以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜难以实现。只有在实验体系中加入再活化剂,铜的沉积才能自催化和持续进行。在本实验体系中,根据化学镀铜的实验事实,我们推测化学镀铜反应过程可能为:首先,经过钯活化液活化后的基体表面上,Ni<sup>2+</sup>被次磷酸钠还原为Ni,沉积在基体表面,反应如下:

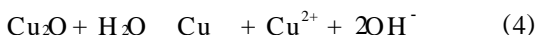
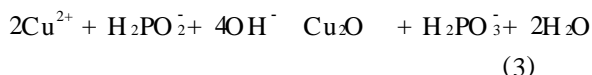


在具有催化活性的Ni的表面,Cu<sup>2+</sup>被次磷酸钠还原为Cu,反应如下:



随着Cu的不断沉积,反应(2)速度将逐渐减小。此时,反应(1)的存在将保证反应(2)的持续进行。结果,反应(1)和反应(2)在沉积过程中反复进行,得到含Ni的Cu镀层。参考镀液中Ni<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup>比值对铜镀层中Ni/Cu比值的影响结果<sup>[4]</sup>,在本实验条件下,镀层中镍的摩尔分数将低于5%,说明镍在镀层中的含量较小。

在沉积过程中,可能伴随着副反应:



反应(3)和(4)导致镀液分解失效。

在本实验条件下,获得的铜镀层为暗红色。必须指出,镀层含磷Ni以及Cu<sub>2</sub>O在镀层中的夹杂,这些都将使铜镀层的性能如镀层电阻率提高<sup>[4]</sup>。

### 3.2 pH值对沉积速度的影响

pH值的大小对铜沉积速度、镀层质量和溶液



稳定性均有较大影响。化学镀铜反应必须控制在一定pH下才能发生。实验发现,镀液pH在7.5时,沉积速度仅为 $0.062 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ,低于7.5时,反应难以发生。在弱碱性条件下,沉积速度随pH的变化关系如图1所示。结果表明,随着pH值的提高,沉积速度线性增大。

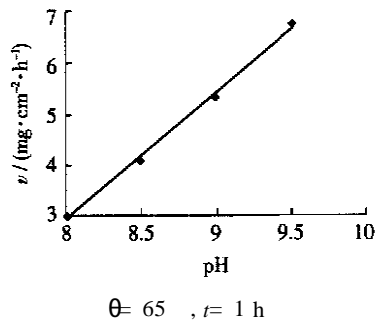


图1 沉积速度随pH变化曲线图

### 3.3 铜化学沉积的自催化特性

含有再活化剂的镀液,化学镀铜可以持续进行。图2结果表明,在所述的镀液组成和沉积条件下,沉积量随时间延长呈线形增大,即沉积速度恒定,说明以次磷酸钠作还原剂的化学镀铜过程呈现自催化特性。

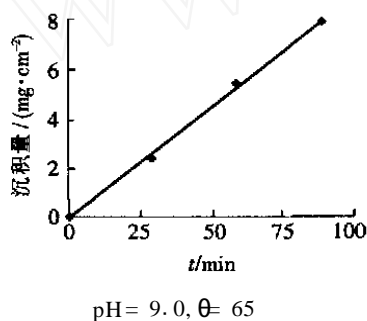


图2 沉积量随时间变化曲线图

### 3.4 铜镀层的结构

以不锈钢为基体,在本实验体系中恒定镀液pH值为9.0,温度为 $65^\circ\text{C}$ ,化学镀铜1.5h后,将镀层与基体剥离,进行XRD实验,结果如图3所示,实验计算结果列于表1。

XRD实验结果表明,铜镀层为面心立方结构,出现(111)、(200)、(220)和(311)等晶面衍射峰。根据实验结果,所获得的镀层结构的晶面间距d和晶胞参数a与标准Cu粉末的结果相比均较大,说明铜镀层存在应力和缺陷,镀层密度比标准值低。铜镀层织构系数(TC)计算结果说明,镀层不存在明显的晶面择优取向现象。尽管 $\text{TC}_{111}$ 值最大,其数值也仅

36.7%。值得注意的是,XRD图中没有出现 $\text{Cu}_2\text{O}$ 及Ni和P的化合物的晶面衍射峰,说明它们在镀层中的夹杂量很小。

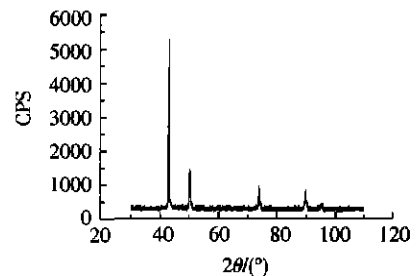


图3 Cu镀层的XRD图

表1 Cu镀层的XRD实验结果

$2\theta / (^\circ)$	d, nm	hkl	$\Delta d$ , nm	a, nm	TC, (%)
43.16	0.209 4	111	0.000 4	0.362 7	36.7
50.30	0.181 3	200	0.000 3	0.362 6	20.0
74.06	0.127 9	220	0.000 1	0.361 8	23.9
89.94	0.109 0	311	0.000 2	0.361 5	19.4

## 4 结论

次磷酸钠可以代替甲醛作为化学镀铜的还原剂;镀液中含有硫酸镍再活化剂时,化学镀铜过程才能持续进行,镀层含镍;化学镀铜过程具有自催化特性;所获得的铜镀层呈暗红色,有条纹和脆性;镀液稳定,在 $65\sim 70^\circ\text{C}$ 下也不分解。铜镀层呈面心立方结构,晶胞参数涨大,存在应力,没有明显的晶面择优取向现象。

### 参考文献

- [1] 蔡积庆. 化学镀铜[J]. 电镀与环保, 1996, 16(3): 11-15.
- [2] 董超, 董根岭, 周婉贞. 添加剂对化学镀铜的影响[J]. 材料保护, 1997, 30(1): 8-10.
- [3] 宋元伟, 赵斌, 孙承绪. 化学镀铜及其在玻璃工业中的应用[J]. 玻璃与搪瓷, 1999, 27(5): 47-51.
- [4] 白拴堂, 王玉娉. 化学镀铜新工艺及在电子工业中应用[J]. 电镀与环保, 1999, 19(4): 5-8.
- [5] 沈伟. 化学镀铜的沉积过程与镀层性能[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 33-35.
- [6] 于海霞, 付俊, 杨瑞霞, 等. 化学方法实现 $\text{GaAs}$ 表面Cu的沉积[J]. 河北工业大学学报, 2000, 29(4): 21-23.

(下转第24页)

### 4 典型故障分析

#### 4.1 零件无树脂膜或树脂膜不完整

主要是由于电泳树脂过程中零件与挂具导电不良,另外电泳树脂溶液中固体组分过低,树脂成分失调也会导致涂膜不均或涂不上。

#### 4.2 带内腔(特别是内腔结构比较复杂)的零件内腔露出白底;

这种现象是由于染黑过程中染黑溶液没有充满零件内腔而导致局部染不上色,最简便易行的措施是在染色过程中稍移动一下工件(或挂具),避免剧烈运动,否则容易导致零件与挂具接触松动而在电泳树脂时导电不良。

#### 4.3 树脂膜起泡

树脂膜起泡容易出现在零件的凹部,由于零件在升温烘干前没有将所挂水分晾干;升温过快导致水分沸腾而产生的针孔状气泡,在电泳后清洗不净,零件粘附较多树脂溶液时会加剧气泡的产生。

#### 4.4 树脂膜粗糙

1)氧化过程中导电不良的零件在氧化溶液中置换铜或粘附铜粉等机械杂质而导致树脂膜表面粗糙;

2)染色溶液受到污染,零件染色过程中粘附杂质导致零件表面粗糙,在染色溶液配制过程中染料溶解不充分也会导致染黑后表面粗糙;

3)电泳树脂溶液出现故障,树脂变质出现白絮状结块或超滤系统工作不正常,电泳树脂溶液受电解质污染而导致树脂膜粗糙;

4)电泳树脂时操作条件不当:树脂溶液温度过高或过低,电泳电压过高都会导致膜层粗糙

#### 4.5 膜层光亮度差

1)由于零件底层粗糙,零件前处理过程中过腐蚀或氧化过程中操作不当而导致的氧化膜粗糙;

2)树脂膜太薄,应在工艺允许范围内,提高树脂溶液温度和工作电压,延长电泳时间;

3)树脂溶液固体组分过低,树脂溶液受到污染,因维护保养不当等导致树脂变质,都会使膜层光亮度差。

### 5 不合格膜层的退除

退除树脂膜:用质量分数为 50%~ 100% HNO<sub>3</sub> 溶液。退除氧化膜:用质量浓度为 50~ 100 g/L NaOH 溶液,50~ 60 。

(上接第 9 页)

[7] 胡光辉,杨防祖,林昌健,等.陶瓷基体上化学镀铜[J].电镀与涂饰,2001,20(2):1-4.

[8] Honma H, Kobayashi T. Electroless copper deposition process using glyoxylic acid as a reducing agent[J].J Electrochem Soc, 1994, 141(3): 730-733

[9] Chu S Z, Sakairi M, Takahashi H. Copper electroless plating at selected areas on aluminum with pulsed ND-YAG laser[J].Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1423-1434

[10] Shacham Diamand, Yosi Y. Electroless copper deposition using glyoxylic acid as reducing agent for ultralarge-scale integration metalization [J].Electro-

chem Solid-state Lett, 2000, 3(6): 279-282

[11] Lee Chwan-ying, Huang Tzuen-his. Electroless plating of copper on a semiconductor chip using hypophosphite as a reducing agent [P]. US pat: 6046107, 2000-04-04

[12] Yu Allen S, Steffan Paul J. Electroless plated semiconductor vias and channels [P]. US pat: 6291332, 2001-09-18

[13] 陈秉彝,姚士冰,周绍民.新型化学镀铜工艺研究[J].材料保护,1991,24(5):4-6.

[14] 辜敏,黄令,杨防祖,等.搅拌条件下电流密度对Cu镀层的织构和表面形貌的影响[J].应用化学,2002,19(3):280-284.

## 开户银行更名通知

户名:天津市电镀工程学会 帐号:0302040209108821597

开户行:原天津工商行李家台分理处 更名为中国工商银行天津市新开路支行