

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

以次磷酸钠为还原剂化学镀铜的电化学研究

杨防祖* 杨斌 陆彬彬 黄令 许书楷 周绍民

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

摘要 通过电化学方法研究了以次磷酸钠为还原剂, 柠檬酸钠为络合剂的化学镀铜体系. 应用线性扫描伏安法, 检测了温度、pH 值、镍离子含量对次磷酸钠阳极氧化和铜离子阴极还原的影响. 结果表明, 升高温度能够加速阳极氧化与阴极还原过程; pH 值的提高可促进次磷酸钠氧化, 但抑制铜离子还原; 镍离子的存在不仅对次磷酸钠的氧化有强烈的催化作用, 而且与铜共沉积形成合金. 该合金有催化活性, 使化学镀铜反应得以持续进行.

关键词: 化学镀铜, 次磷酸钠, 再活化剂, 阳极氧化, 阴极还原

中图分类号: O646

Electrochemical Study on Electroless Copper Plating Using Sodium Hypophosphite as Reductant

YANG, Fang-Zu* YANG, Bin LU, Bin-Bin HUANG, Ling XU, Shu-Kai 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, P. R. China)

Abstract The process of electroless copper plating, using sodium hypophosphite as the reductant and sodium citrate as the chelating agent, was studied using linear sweep voltametry. The effects of temperature, pH, and concentration of nickel ion on the anodic oxidation of hypophosphite and the cathodic reduction of copper ion were tested. The results indicated that the higher ultrasonic bath temperature accelerated both the anodic and the cathodic processes. The increasing pH value promoted hypophosphite oxidation, whereas it blocked the reduction of the copper ion. The nickel ion not only intensively catalyzed the hypophosphite oxidation, but also codeposited with the copper ion to form the Cu-Ni alloy. With regard to its catalytic activity, this alloy enabled the continuation of the electroless copper plating reaction.

Keywords: Electroless copper plating, Sodium hypophosphite, Re-active agent, Anodic oxidation, Cathodic reduction

铜镀层具有良好的结合力、较高的导电性以及价格相对低廉, 因而成为微电子工业中印刷电路板及通孔金属化的首选材料^[1-3]. 近年来, 化学镀铜在超大规模集成电路上的应用也已引起人们的重视^[4-5]. 化学镀铜主要包括 Cu(II)的还原与还原剂的氧化, 选择合适的还原剂、添加剂^[4-5]和反应条件如温度、pH 值等对于化学镀反应是否能够顺利进行显得至关重要. 由于甲醛价格低廉且所得镀层中铜的相对含量

高而成为传统化学镀铜工艺的常用还原剂^[6]. 然而, 以甲醛为还原剂的化学镀反应需要在较高的 pH 值下进行^[7], 由于碱的腐蚀作用而对基体有一定限制, 且施镀过程中存在有毒的甲醛蒸汽挥发及镀液稳定性较低等问题, 因而现今倡导使用无甲醛化学镀铜. 目前开发的甲醛替代物有乙醛酸^[8-9]、次磷酸钠^[10-14]、Co(II)^[15]、Fe(II)^[16]、二甲基胺硼烷 (DMAB)^[17]等. 其中以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺因其价格低

Received: April 25, 2006; Revised: June 6, 2006. *Correspondent, E-mail: fzyang@xmu.edu.cn; Tel/Fax: +86592-2181436.

国家科技攻关计划项目(2004BA325C)资助

廉、镀液稳定、反应条件要求不高等特点而备受关注,有望取代甲醛而大规模运用于工业生产中。

化学镀的 electrochemical 机理是基于混合电位理论^[18],认为阳极和阴极过程是相对独立的,可通过 j - E 曲线解释化学镀的阳极和阴极过程,进而对化学镀工艺研究进行现象解释和理论指导.目前,国内外对次磷酸钠化学镀铜的研究,主要体现在对沉积速率、镀层表面结构与形貌以及性能等方面的研究^[10-12,19],而尚未发现对各工艺参数的作用规律及潜在机理进行探讨.本文利用线性扫描伏安法(LSV)检测温度、pH 值以及再活化剂 Ni(II)浓度对次磷酸钠化学镀铜体系中次磷酸钠阳极氧化以及铜离子阴极还原的影响,探讨它们的作用。

1 实验部分

镀液基本组成与反应条件: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.0076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); 采用分析纯试剂和去离子水配制溶液.溶液的 pH 为 9 (用质量分数为 10% 的 NaOH 或体积分数为 10% 的 H_2SO_4 溶液调节),溶液温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$. 在 400 mL 烧杯中装 200 mL 镀液,于恒温槽中施镀.基体为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的不锈钢片.处理过程为,铬酸洗液处理→水洗→碱液除油→水洗→酸洗→水洗→称重→水洗→酸洗→水洗→ $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Pd^{2+} 活化液活化→浸入去离子水→浸入 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中还原→化学镀铜(时间 1 h).

极化曲线测定使用美国 CH Instrument 公司的 CHI 660 电化学综合测试仪.溶液温度为 $(70 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). 采用玻璃三室电解池.三电极体系:工作电极为铜电极($\Phi 7=0 \text{ mm}$),每次实验前用 6# 金相砂纸打磨→ Al_2O_3 粉抛光→水洗→超声清洗;对电极为铂丝;参比电极为饱和甘汞电极.每次实验电解液用量为 50 mL.阳极极化曲线测定时,镀液不含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 阴极极化曲线测定时,镀液不含 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 扫描速率均为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

化学镀铜工艺实验结果表明,室温时,反应难以发生;镀液温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应速率仅为 $2.65 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. 图 1 表示不同温度下次磷酸钠在铜电极上氧化

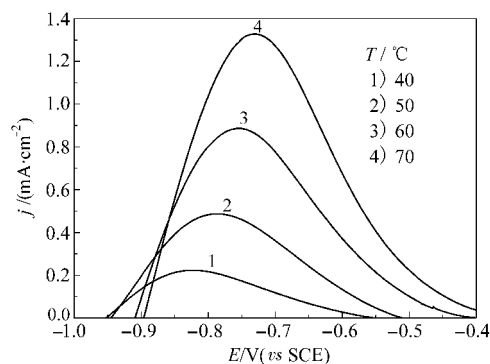


图 1 温度对次磷酸钠阳极氧化的影响

Fig.1 Influence of the bath temperature on the anodic oxidation of sodium hypophosphite

electrolyte: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.0076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9$

的阳极极化过程.结果表明:温度低于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,次磷酸钠氧化的起波电势约为 -0.95 V ,随着温度的升高,起波电势有所正移,但峰电流显著增大, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的峰电流约为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的 7 倍,说明温度的升高将强烈促进次磷酸钠的氧化;室温下化学镀铜反应无法进行源于次磷酸钠氧化电流很小;温度升高,反应物向电极表面的传质速率加快,同时生成物 H_2PO_3^- ($2\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2$) 的解离速率也加快,因此表现为阳极过程的反应速率增大。

图 2 为溶液中铜离子和镍离子单独存在,以及铜离子与镍离子共存时的阴极极化曲线.结果表明:在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 Cu^{2+} -citrate(图 2a)和 Ni^{2+} -citrate(图 2b)均在 -0.1 V 附近出现起波电流,且在 -0.65 V 附近均有一还原峰,说明在化学镀铜过程中 Cu 与 Ni 呈现共沉积特征;随着温度的升高,峰电势正移,峰电流增大,说明升温有助于金属离子的还原。

图 2c 结果表明,与溶液中铜离子和镍离子单独存在时的情况相似,即铜离子和镍离子共存时,也在 -0.1 V 附近出现起波电流并在 -0.65 V 附近出现还原峰.同一温度下,铜离子和镍离子共存时的还原峰电流比它们单独存在时的峰电流均大;且随着温度的升高,还原峰电流增大.这些均进一步表明所获得的镀层为铜镍合金,温度的升高有助于铜离子和镍离子的共沉积.事实上,经过能量色散谱(EDS)分析,在本文的镀液组成和工艺条件下,所获得的化学镀铜层中镍质量分数为 12.3%.值得注意的是,在较低温度时($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$),极化曲线上只有一个在 -0.68 V 附近 Cu-Ni 合金形成的还原峰;而在较高温度时($T=70 \text{ }^\circ\text{C}$),可以很明显地看到在 -0.90 V 附近另有一个

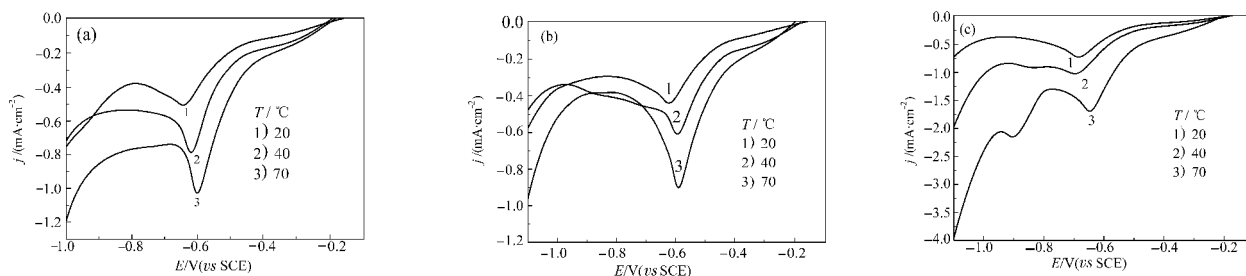


图2 温度对 Cu(II) (a)、Ni(II) (b) 和 Cu(II)、Ni(II)混合物(c) 阴极还原的影响

Fig.2 Effects of temperature on the cathodic reduction of Cu(II) (a), Ni(II) (b), and Cu(II), Ni(II) mixture (c)

pH=9, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.0076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(c) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.0076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

还原峰,推测为,在沉积的铜镍合金表面,铜镍合金的再次电结晶,这从另一方面说明了温度的升高,不仅有利于铜离子与镍离子的还原,而且共沉积的铜镍合金具有催化活性,使化学镀铜反应得以持续进行。

2.2 pH 值的影响

化学镀工艺事实表明,只有 pH 值高于 7 时,化学镀反应才能进行。在 pH=4、6、9 时,次磷酸钠氧化的阳极极化曲线示于图 3a。结果表明,随着 pH 值提高,次磷酸钠的起波氧化电势和氧化峰电势显著负移,峰电流明显增大,阳极反应的速率加快。依据电化学机理^[8],阳极半反应为 $\text{H}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$,增大 pH 值相当于减小生成物 H^+ 的浓度,因而能够加快次磷酸钠的氧化。图 3b 表示 pH=4、6、9 时,铜离子与镍离子共存时的阴极极化过程。在 pH=4 时,铜镍沉积的起波电势约为 -0.02 V ,峰电流约为 $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;随着 pH 值提高,合金的初始还原电势负移,还原峰电流急剧减小。显然,这是由于 pH 值的升高,使 Cu(II)和 Ni(II)与 citrate 的络合能力增强,导致其络离子的解离过程变得困难,阴极极化增大。化学镀总的反应速率由阴阳极两电极反应中较慢的

一个所控制。沈伟^[20]在甲醛化学镀铜的研究中指出,通常在化学镀铜溶液中(在平衡电位时),甲醛氧化的交换电流密度比铜沉积反应的交换电流密度要小 1~2 个数量级,因此无论阴极部分沉积铜的机理如何,化学镀铜反应受氧化过程的动力学控制。本文中,较低 pH 值下,电化学实验结果表明合金的初始还原电势较正,还原峰电流较大,但工艺实验结果说明化学镀总体的反应速率很低;随着 pH 值提高,虽然合金的初始还原电势负移,还原峰电流急剧减小,但阳极反应的速率加快,导致化学镀总体的反应速率增大。这一实验结果也说明了本体系中化学镀铜反应受氧化过程的动力学控制。因此,尽管 pH 值的升高阻碍了铜镍的还原,但促进了次磷酸钠的氧化,化学镀的总反应速率仍然表现为增大。

2.3 硫酸镍浓度的影响

以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜液中,尽管温度和 pH 值对次磷酸钠阳极氧化和铜离子阴极还原有明显的影 响,但溶液中只有含有再活化剂时,化学镀铜反应才能持续进行。图 4a 表示以不同浓度的镍离子作为再活化剂对次磷酸钠氧化的影响。结果表明,当溶液中不含硫酸镍时,极化曲线上不出现次磷

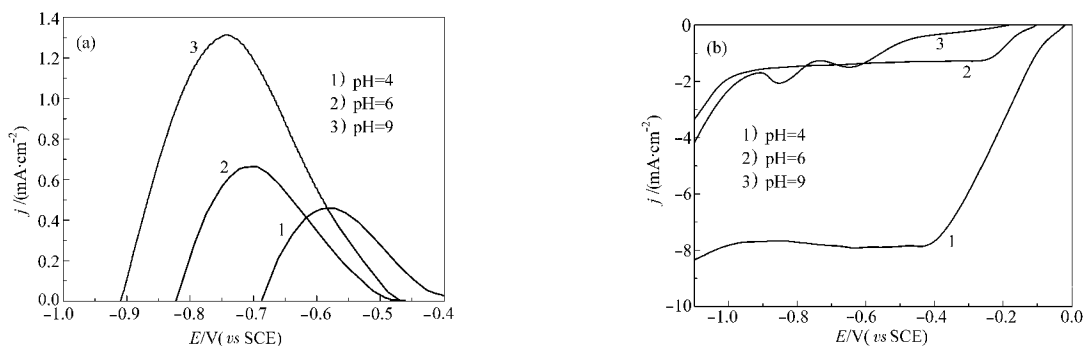


图3 pH 值对次磷酸钠阳极极化(a)和铜镍阴极还原(b)的影响

Fig.3 Effects of pH value on anodic oxidation of sodium hypophosphite(a) and cathodic reduction of Cu(II), Ni(II) mixture (b)

$70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.0076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (a) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

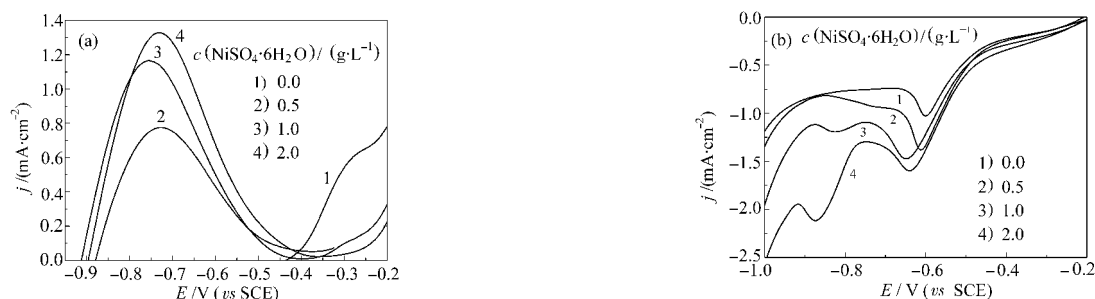


图4 Ni(II)浓度对阳极过程(a)和阴极过程(b)的影响

Fig.4 Influence of the Ni(II) concentration on the anodic (a) and the cathodic (b) processes

pH=9 and $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.051\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (a) $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $0.28\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.040\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

酸钠的氧化峰, 仅在 -0.30 V 附近出现铜电极的溶出峰, 产物主要为 Cu(I) ^[21]. 当溶液中加入硫酸镍后, 起波氧化电势迅速负移至 -0.90 V 附近, 并在 -0.75 V 附近出现一尖锐的氧化峰. 该峰即为次磷酸钠的氧化峰, 且峰电流随着硫酸镍浓度的增大而提高. Ni(II) 离子对次磷酸钠的氧化这一强烈的催化作用, 证实了溶液中若无再活化剂 Ni(II) , 化学镀铜过程无法持续进行. 此外, 当镀液中加入硫酸镍后, 在 -0.30 V 附近Cu电极的溶出现象消失(或是正移), 说明 Ni(II) 对铜电极的氧化具有抑制作用, 也有利于阳极反应的进行.

图4b表示不同 Ni(II) 离子浓度对铜镍阴极还原的影响. 当溶液中不含镍离子时, $j-E$ 曲线仅在 -0.60 V 附近呈现一单峰, 为铜离子的还原峰, 含 Ni(II) 时, $j-E$ 曲线逐渐呈现双峰, 表现为前述的铜镍合金电极表面铜镍合金的再次电结晶. 阴极极化曲线的结果说明, 溶液中硫酸镍含量高于 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 所获得的镀层才能够维持足够的催化活性, 使铜镍合金持续沉积. 化学镀工艺实验结果支持了这一结论, 即硫酸镍含量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沉积速率仅为 $0.11\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 硫酸镍含量高于 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沉积速率迅速增大.

3 结论

化学镀机理的电化学理论研究可以用于指导化学镀工艺的研究. 本文研究结论与相应的化学镀铜工艺研究结果相吻合, 证明了电化学研究方法的可行性. 以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜体系, 各反应参数强烈地影响阴极与阳极过程. 较高的镀液温度同时促进阳极氧化与阴极还原, 提高化学镀铜的沉积速率; pH值的增大将抑制 Cu(II) 的还原, 但有利于次磷酸钠的氧化, 使得总反应速率增大; 只有镍离子再活化剂存在时, 化学镀铜反应才能持续进行, 具体表现在: 它不仅对次磷酸钠的氧化有强烈的催化作用, 阻碍铜电极的阳极溶出, 而且与铜共沉积形成

合金, 该合金有催化活性, 使化学镀铜反应在该活性表面得以持续进行. 有关再活化剂 Ni^{2+} 离子的作用机理有待进一步研究.

References

- Garza, M.; Liu, J. *Appl. Sur. Sci.*, **2004**, *222*: 253
- Shacham-Diamand, Y.; Lopatin, S. *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*(21-22): 3639
- Chu, S. Z.; Sakairi, M.; Takahashi, H. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*(4): 1423
- Wang, Z. L.; Liu, Z. J.; Jiang, H. Y.; Wang, X. W. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **2006**, *24* (2): 803
- Chang, J. S.; Kou, S. C.; Hung, A. *Plating and Surface Finishing*, **2005**, *92* (3): 52
- Silvain, J. F.; Chazelas, J.; Trombert, S. *App. Sur. Sci.*, **2000**, *153* (4): 211
- Hu, G. H.; Yang, F. Z.; Lin, C. J.; Lian, J. M. *Electroplating and Finishing*, **2001**, *20*(1): 1 [胡光辉, 杨防祖, 林昌健, 连锦明. 电镀与涂饰(Diandu yu Tushi), **2001**, *20*(2): 1]
- Honma, H.; Kobayashi, T. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*(3): 730
- Shacham-Diamand, Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, *3*(6): 279
- Touir, R.; Larhzil, H.; Ebtouham, M.; Cherkaoui, M.; Chassaing, E. *J. Appl. Electrochem.*, **2006**, *36* (1): 69
- Li, J.; Kohl, P. A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*(12): C631
- Li, J.; Kohl, P. A. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*(8): C558
- Cheng, D. H.; Xu, W. Y.; Zhang, Z. Y.; Yao, Z. H. *Metal Finishing*, **1997**, *95*(1): 34
- Hung, A.; Chen, K. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136*(1): 72
- Lee, C. H.; Kim, J. J. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **2005**, *23* (2): 475
- Sone, M.; Kobayakawa, K.; Saitou, M.; Sato, Y. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*(2): 233
- Homma, T.; Tamaki, A.; Nakai, H.; Osaka, T. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *559*(1): 131
- Paunovic, M. *Plating*, **1968**, *55*: 1161
- Li, J.; Hayden, H.; Kohl, P. A. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*(11): 1789
- Shen, W. *Materials Protection*, **2000**, *33*(1): 33 [沈伟. 材料保护(Cailiao Baohu), **2000**, *33*(1): 33]
- Lin, Y. M.; Yen, S. C. *Appl. Sur. Sci.*, **2001**, *178*(3): 116