

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20520071151000

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

柠檬酸盐碱性镀铜工艺、机理及其应用

Process, Mechanism and Applications for Copper Electrodeposition from an Alkaline Citrate Bath

吴伟刚

指导教师姓名: 杨 防 祖 副 教 授

专 业 名 称: 应 用 化 学

论文提交日期: 2 0 1 0 年 8 月

论文答辩日期: 2 0 1 0 年 8 月

2010 年 8 月

Process, Mechanism and Applications
for Copper Electrodeposition from an Alkaline Citrate Bath



A Dissertation Submitted for the Degree of Master of Science

By

Wei-Gang Wu

Supervised by

Associate Professor **Fang-Zu Yang**

College of Chemistry and Chemical Engineering,

Xiamen University,

Xiamen, Fujian, P. R. China

August, 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要	I
Abstract	IV
第一章 绪 论	1
§1.1 电镀概述	1
§1.1.1 电镀发展简史	1
§1.1.2 电镀工艺简介	2
§1.1.2.1 电镀的定义	2
§1.1.2.2 电镀工艺流程	3
§1.1.2.3 电镀工艺规范	4
§1.1.2.4 电镀工艺种类	6
§1.1.3 电镀工业的机遇和挑战	7
§1.2 电镀基本原理	8
§1.2.1 基本概念	8
§1.2.2 镀层基本要求与相关理论	11
§1.2.3 金属电沉积原理	15
§1.2.3.1 络合离子的阴极还原	15
§1.2.3.2 电结晶	17
§1.2.4 添加剂的作用	18
§1.2.4.1 阻化或活化作用	19
§1.2.4.2 整平机理	20
§1.2.4.3 增光机理	21
§1.3 铜与电镀铜	22
§1.3.1 物理化学性质	22
§1.3.2 电极反应	22
§1.3.3 无氰镀铜的提出与解决思路	23

§1.4 无氰镀铜工艺分类与研究进展	25
§1.4.1 水合离子镀铜.....	26
§1.4.2 多聚磷酸盐配离子镀铜.....	26
§1.4.3 有机多磷酸配离子镀铜.....	27
§1.4.4 多元醇配离子镀铜.....	28
§1.4.5 多乙烯多胺配离子镀铜.....	29
§1.4.6 氨水与氨基多羧酸配离子镀铜.....	30
§1.4.7 多羧基酸配离子镀铜.....	30
§1.4.8 卤素配离子镀铜.....	31
§1.4.9 其他配离子镀铜.....	31
§1.4.10 一价铜离子镀铜.....	32
§1.5 本文研究目的和主要内容	32
参考文献	33
第二章 实验方法	41
§2.1 电镀实验条件	41
§2.1.1 试剂与溶液配制.....	41
§2.1.2 电镀工艺流程.....	42
§2.2 工艺探索优化与镀液性能测试	43
§2.2.1 赫尔槽(Hull Cell).....	43
§2.2.2 电流效率和沉积速率.....	45
§2.2.3 分散能力和覆盖能力.....	45
§2.3 镀层表征方法	47
§2.3.1 扫描电子显微镜(SEM).....	47
§2.3.2 X 射线衍射(XRD).....	48
§2.3.3 X 射线光电子能谱(XPS).....	50
§2.4 机理研究方法	52
§2.4.1 电化学研究方法.....	52
§2.4.2 原位表面增强拉曼光谱(<i>in-situ</i> SERS).....	53
§2.5 镀层性能测试	55
§2.5.1 硬度.....	55

§2.5.2 结合力.....	56
§2.5.3 电导率.....	57
参考文献.....	58
第三章 柠檬酸盐碱性镀铜工艺探索.....	60
§3.1 镀液组成与工作条件.....	61
§3.2 铁丝置换反应及其表面活化现象.....	61
§3.2.1 铁丝置换反应.....	61
§3.2.2 铁丝表面的活化现象.....	62
§3.3 赫尔槽实验.....	63
§3.3.1 电镀工艺优化.....	63
§3.3.2 抗杂质能力.....	65
§3.4 电流效率和电沉积速率.....	66
§3.5 深镀能力和镀层结合力.....	68
§3.6 极化曲线.....	68
本章小结.....	69
参考文献.....	69
第四章 柠檬酸盐碱性镀铜工艺应用.....	71
§4.1 镀层表征.....	71
§4.1.1 形貌分析.....	72
§4.1.1.1 电流密度和电沉积时间的影响.....	73
§4.1.1.2 温度和搅拌的影响.....	74
§4.1.1.3 铜离子浓度、pH 值以及添加剂的影响.....	75
§4.1.2 结构分析.....	78
§4.1.3 组分存在状态.....	81
§4.2 在 MEMS 中的应用.....	83
§4.2.1 平面电感的制作.....	85
§4.2.2 平面电感的形貌.....	86
§4.2.3 电感性能测试.....	89
§4.3 在微孔金属化中的应用.....	91

§4.3.1 工艺流程与实验条件.....	92
§4.3.1.1 工艺流程.....	92
§4.3.1.1 实验条件.....	93
§4.3.2 SEM 分析.....	94
§4.3.2.1 微孔截面.....	94
§4.3.2.2 镀层形貌.....	96
§4.3.2.3 切片试验.....	97
§4.3.3 电阻和硬度.....	99
本章小结	100
参考文献	100
第五章 柠檬酸盐碱性镀铜的电化学和 SERS 研究	105
§5.1 试验条件.....	106
§5.1.1 电化学试验.....	106
§5.1.2 SERS 试验.....	106
§5.2 阴极过程和阳极过程.....	107
§5.2.1 线性扫描分析.....	107
§5.2.2 循环伏安分析.....	108
§5.2.3 动力学参数.....	110
§5.3 阴极极化曲线.....	113
§5.3.1 铜离子浓度的影响.....	113
§5.3.2 pH 值的影响.....	114
§5.3.3 温度的影响和反应活化能.....	115
§5.4 成核机理研究.....	117
§5.4.1 循环伏安行为.....	117
§5.4.2 电位阶跃行为.....	118
§5.5 SERS 研究.....	120
本章小结	126
参考文献	126

第六章 硝酸钾和 J 在铜电沉积中的作用	131
§6.1 试验条件	131
§6.2 硝酸钾的作用	132
§6.2.1 极化曲线	132
§6.2.2 表面形貌	135
§6.2.3 X 射线衍射	136
§6.2.4 XPS 分析	137
§6.2.5 SERS 分析	140
§6.3 J 的作用	142
§6.3.1 循环伏安曲线	142
§6.3.2 外观和形貌	144
§6.3.3 XPS 分析	145
§6.3.4 SERS 分析	148
本章小结	153
参考文献	153
第七章 本文的创新性与研究展望	157
§7.1 创新性	157
§7.2 研究展望	157
附 录	
在学期间发表的论文与专利	159
致谢	160

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of electroplating	1
1.1.1 Brief history of electroplating	1
1.1.2 Brief introduction of electroplating process	2
1.1.2.1 Definition	2
1.1.2.2 Process flow	3
1.1.2.3 Plating parameters	4
1.1.2.4 Category	6
1.1.3 Chance and challenge in the electroplating industry	7
1.2 Principles of electroplating	8
1.2.1 Basic concepts	8
1.2.2 Requirements of coating and related theories	11
1.2.3 Metal deposition theory	15
1.2.2.1 Reduction of complexing ions	15
1.2.2.2 Electrocrystallization	17
1.2.4 Additive	18
1.2.4.1 Inhibitor and accelerator	19
1.2.4.2 Levelling agent	20
1.2.4.3 Brightener	21
1.3 Copper and copper plating	22
1.3.1 Physical and chemical properties	22
1.3.2 Electrode reaction	22
1.3.3 Non-cyanide copper plating and solving methods	23
1.4 Classification of non-cyanide copper plating and research progress	25

1.4.1 Hydrated ions	26
1.4.2 Polyphosphates	26
1.4.3 Organic phosphonate	27
1.4.4 Polyalcohol	28
1.4.5 Polyethylene polyamine.....	29
1.4.6 Amine and amino-polycarboxlic acid	30
1.4.7 Polyhydroxy acid	30
1.4.8 Halogen	31
1.4.9 Other complexing agents	31
1.4.10 Cuprous ion.....	32
1.5 Objectives and contents of research	32
Reference.....	33
Chapter 2 Experimental methods	41
2.1 Experimental conditions.....	41
2.1.1 Reagents and solutions.....	41
2.1.2 Process flow	42
2.2 Process explore and measurement of bath properties	43
2.2.1 Hull Cell.....	43
2.2.2 Current efficiency and deposition rate	45
2.2.3 Throwing power and covering power	45
2.3 Characterization methods of coating	47
2.3.1 Scanning electron microscope (SEM)	47
2.3.2 X-ray diffraction (XRD)	48
2.3.3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	50
2.4 Methods of investigating mechanism	52
2.4.1 Electrochemical method.....	52
2.4.2 <i>In situ</i> surface-enhanced Raman spectroscopy (<i>in-situ</i> SERS).....	53
2.5 Measurements of coating performances	55
2.5.1 Hardness.....	55
2.5.2 Adhesion strength.....	56
2.5.3 Resistance	57

Reference	58
Chapter 3 Process explore	60
3.1 Bath composition and operating conditions	61
3.2 Replacement reaction and surface activation	61
3.2.1 Replacement reation.....	61
3.2.2 Surface activation.....	62
3.3 Hull Cell test	63
3.3.1 Optimization of plating parameters	63
3.3.2 Anti-impurity.....	65
3.4 Current efficiency and deposition rate	66
3.5 Covering power and adhesion strength	68
3.6 Polarization curve	68
Summary	69
Reference	69
Chapter 4 Coating characterization and its applications	71
4.1 Coating characterization	71
4.1.1 Morphology.....	72
4.1.1.1 Effects of current density and depostion time.....	73
4.1.1.2 Effects of temperature and agitation	74
4.1.1.3 Effects of Cu^{2+} concentration, pH and additive	75
4.1.2 Structure	78
4.1.3 Component.....	81
4.2 Application in MEMS	83
4.2.1 Fabrication of planar inductor.....	85
4.2.2 Morphology of planar inductor	86
4.2.3 Electronic performance	89
4.3 Application in PCB	91
4.3.1 Process and experimental conditions	92
4.3.1.1 Process flow	92
4.3.1.1 Experimental conditions	93

4.3.2 SEM analysis	94
4.3.2.1 Cross section of micropore	94
4.3.2.2 Morphology of coating	96
4.3.2.3 Cross section test.....	97
4.3.3 Hardness and resistance	99
Summary	100
Reference	100
Chapter 5 Electrochemical and SERS studies	105
5.1 Experimental conditions	106
5.1.1 Electrochemical experiment.....	106
5.1.2 SERS experiment	106
5.2 Cathodic and anodic processes	107
5.2.1 Linear sweep voltammetry (LSV)	107
5.2.2 Cyclic voltammetry (CV)	108
5.2.3 Kinetic parameters	110
5.3 Cathodic polarization curves	113
5.3.1 Effect of Cu ²⁺ concentration	113
5.3.2 Effect of pH.....	114
5.3.3 Effect of temperature and activated energy	115
5.4 Nucleation mechanism	117
5.4.1 Cyclic voltammetry (CV)	117
5.4.2 Chronoamperometry (CA).....	118
5.5 SERS study	120
Summary	126
Reference	126
Chapter 6 Effects of nitrate and J during copper deposition	131
6.1 Experimental conditions	131
6.2 Effect of nitrate	132
6.2.1 Polarization curves.....	132
6.2.2 Surface morphology.....	135

6.2.3 XRD analysis	136
6.2.4 XPS analysis	137
6.2.5 SERS analysis	140
6.3 Effect of J	142
6.3.1 Cyclic voltammetric curves	142
6.3.2 Appearance and morphology	144
6.3.3 XPS analysis	145
6.3.4 SERS analysis	148
Summary	153
Reference	153
Chapter 7 Innovation and outlook	157
7.1 Innovation	157
7.2 Outlook	157
Addenda	
Publications list during author's master study	159
Acknowledgement	160

摘要

铜镀层具有优良的均匀、柔韧和导电等物理化学性能,被广泛地应用于防渗碳处理、表面处理、电子和信息工业等领域。传统的且目前仍在广泛应用的剧毒氰化镀铜工艺已不能满足环境保护和清洁生产的要求,因而促进了无氰镀铜新工艺的研发。目前已被报道的无氰镀铜工艺多达数十种,但它们均有各自的缺点,难以大面积推广、完全取代氰化镀铜工艺。其中,最主要的缺点是钢铁基体与铜镀层间的结合力较差。其主要原因在于,(1)铁易与铜离子发生置换反应,形成疏松的置换铜层;(2)钢铁件表面极易在空气或水溶液中发生钝化。这意味着要想获得结合力好的镀层,就必须同时解决“置换铜”和“钢铁钝化”这两个问题。

本论文开发了一种新型柠檬酸盐碱性无氰镀铜工艺,可用于钢铁基体上直接镀铜。着重研究了电镀工艺参数对镀层形貌、结构和组分存在状态的影响,并探索了本工艺在微机电系统(MEMS)和电路板孔金属化等方面的应用。运用电化学和原位表面增强拉曼光谱(*in situ* SERS)等技术系统研究了电沉积铜的反应机理、成核机理以及络合剂(Cit_3^- , J)、添加剂(NO_3^-)等在电极表面的吸附行为。主要研究内容和结果如下:

1、新型柠檬酸盐碱性无氰镀铜工艺探索

赫尔槽实验表明,柠檬酸盐碱性无氰镀铜的最优工艺为:氯化铜 16.1 g/L,柠檬酸钾 76.6 g/L,胺化合物(J) 0.19 mol/L,硼酸 30 g/L,导盐 0.38 mol/L,氢氧化钾 16.0 g/L,添加剂 1 4.0 g/L,添加剂 2(有机胺类化合物) 0.01 mL/L。温度 45 °C, pH 8.5 (KOH 调节),镀液搅拌,电流密度 1.5 A/dm²。

镀液具有活化钢铁表面且不发生铜置换的特点,保证镀层与基底具有优良的结合力;镀液深镀能力达 100%,电流效率 90%左右;镀液中存在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 杂质时,镀液发生浑浊现象,但过滤后仍可正常使用。

本工艺可在宽广电流密度范围内得到致密光亮的镀层,且与基底结合力良好;钢铁(管)件经预镀铜后于 200 °C、1 小时烘烤、自然冷却至室温后,不发生起皮现象。极化曲线研究表明,柠檬酸钾和辅助络合剂是使镀液极化增强和防止置换反应发生的关键;添加剂 1 的加入可提高允许的正常沉积电流密度。

综上所述,本工艺适用于钢铁和铜及其合金件的预镀铜打底,有望一步取代

氰化镀铜和焦磷酸盐镀铜两道工序。

2、铜镀层表征及其应用

在合适工艺条件下(Cu^{2+} 6 g/L, pH 值 7~8.5, 电流密度 1~2 A/dm², 温度 45 °C, 搅拌, 添加剂), 铜镀层的颗粒细小致密、呈团粒状(颗粒尺寸在 0.4~1.6 μm), 且表面平整; 镀层为面心立方多晶结构的单质铜, 不含其他杂质; 镀层微晶尺寸随电流密度提高和温度下降而减小, 0.5 A/dm² 时镀层的平均微晶尺寸最大, 为 44.06 nm; 铜镀层为非织构镀层, 择优取向不明显, 3 A/dm² 时, TC_{111} 最大, 为 52.58%。

柠檬酸盐体系铜电沉积工艺成功地应用于微机电(MEMS)加工工艺, 制作了平面电感。所得铜镀层平整致密, 铜线边缘整齐锐利且没有发生桥接和脱落的情况。平面电感有效的最大 Q 值为 12.75, 基本达到了设计要求。

XNFC 非甲醛化学镀铜和新型柠檬酸盐碱性无氰镀铜工艺可分别应用于印刷电路板(PCB)的微孔导电化处理和微孔镀层加厚。本工艺中, 铜晶粒能够完全镀覆化学镀时产生的微小漏镀区域。通过电沉积加厚, 可得到连续的、厚度均匀的孔壁镀层, 大大增强了印刷电路板上下层互连的导电性能。电沉积 50 min 时, 微孔镀层电阻为 7.5 mΩ, 基本满足了电子工业的要求。

3、铜电沉积的机理研究

铜络合离子的还原与铜的氧化过程都是分布进行的, $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu}$, 且 Cu(II) 与 Cu(I) 之间的转换是个慢步骤。由于络合剂的作用, 铜电沉积的起波电位明显负于金属铜和铁的标准电极电位, 可以满足在钢铁基体上直接镀铜的要求。阳极铜氧化溶解不完全, 电镀生产时需鼓入空气搅拌, 使得 Cu(I) 完全氧化成 Cu(II) 。

随着铜离子浓度的增大、pH 值的降低以及温度的升高, 铜电沉积反应的阴极极化减小, 铜的沉积电位正向偏移。动力学研究表明, 铜电沉积反应的交换电流密度为 1.55×10^{-6} A/cm², 阴极传递系数为 0.15, 铜络合离子的扩散系数为 9.5×10^{-6} cm²/s。过电位由 0.84 V 增大到 0.96 V 时, 铜电沉积反应的表观活化能由 30.50 kJ/mol 下降到 13.16 kJ/mol, 同时电极反应由扩散和电化学联合控制转变为完全的扩散控制。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库