

文章编号: 1001-3849(2012)03-0001-05

## 乙醛酸化学镀铜工艺

杨防祖, 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:** 研究了以乙醛酸为还原剂的化学镀铜工艺、镀层结构和形貌。其镀液组成和操作条件为: 28.0 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 44.0 g/L EDTA-2Na, 10.0 mg/L  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶, 10.0 mg/L 亚铁氰化钾, 9.2 g/L 乙醛酸, pH 为 11.5 ~ 12.5,  $\theta$  为 40 ~ 50 °C。实验结果表明, 化学镀铜溶液较稳定; 镀液温度和硫酸铜质量浓度提高, 铜沉积速率增大; 较高的镀液温度下, 化学镀铜反应的活化能较低, 镀液稳定性下降; 镀液 pH 在 11.5 ~ 12.5 可获得较好的铜镀层; 随乙醛酸和络合剂质量浓度提高, 铜沉积速率变化不大, 但过量的乙醛酸导致镀液的稳定性降低; 铜镀层为面心立方混晶结构, 呈光亮的粉红色块状形貌, 有较高的韧性。

**关键词:** 化学镀铜; 乙醛酸; 镀液稳定性

**中图分类号:** TQ153.14 **文献标识码:** A

## An Electroless Copper Plating Process Using Glyoxylate as Reductant

YANG Fang-zu, YAO Guang-hua, ZHOU Shao-min

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

**Abstract:** An electroless copper plating process using glyoxylate as reductant was developed, structure and surface morphology of the deposit were also studied. The bath composition and operating conditions were: 28.0 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 44.0 g/L EDTA $\cdot$ 2Na, 10.0 mg/L  $\alpha, \alpha'$ -bipyridyl, 10.0 mg/L potassium ferrocyanide, 9.2 g/L glyoxylate, pH 11.5 ~ 12.5, temperature 40 ~ 50 °C. Experimental results showed that: the electroless copper plating bath was quite stable; the copper deposition rate would increased in case of bath temperature and copper sulfate concentration increased; the bath stability would decreased due to lower activation energy of copper deposition in case of higher temperature; the qualified copper coating could be obtained only at a proper bath pH range of 11.5 ~ 12.5; the copper deposition rate would not be affected by concentrations of glyoxylate and complexing agent evidently, whereas excessive content of glyoxylate would cause the bath stability decreased; the copper coating had a FCC mixed crystal structure with blocky grains, pink/bright appearance and good ductility.

**Keywords:** electroless copper plating; glyoxylate; bath stability

### 引言

非导电材料的金属化, 涉及机械粗化、化学除

油、化学粗化、敏化与活化、化学沉积铜以及可能的电沉积铜加厚等一系列复杂的工艺过程。自 20 世纪 50 年代起, 铜化学沉积应用于塑料和陶瓷等非金

收稿日期: 2011-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(20873114, 20833005); 国家重点基础研究发展规划项目(973) (2009CB930703)

属表面处理<sup>[1-2]</sup>、印制线路的孔金属化<sup>[3]</sup>、超大规模集成电路中的硅芯片加工<sup>[4-6]</sup>及柔性线路板喷墨打印金属浆料后的铜加厚<sup>[7-8]</sup>等。传统的仍在大量使用的化学沉积铜是以甲醛为还原剂、EDTA 和酒石酸钾钠为单独或混合络合剂的基本溶液组成<sup>[3,5]</sup>。化学沉积铜镀液和添加剂的作用已有报道<sup>[9-11]</sup>。

众所周知,甲醛有毒且易挥发,对人体和环境有害,已不能满足当前清洁生产和环境保护的要求。目前研究甲醛的替代物有次磷酸钠、二甲基胺硼烷、胂、葡萄糖和乙醛酸等<sup>[12-13]</sup>。如果以次磷酸钠或二甲基胺硼烷为还原剂,铜沉积层中含磷或硼,导致微电子线路电阻的提高。乙醛酸因其标准氧化电位(-1.01 V)与甲醛相近而受到广泛关注<sup>[14-15]</sup>。本文以乙醛酸取代甲醛作为化学镀铜的还原剂,在已有研究基础上<sup>[16-17]</sup>,探索镀液主盐、络合剂、还原剂、pH、反应温度和沉积时间等对铜沉积速率、镀液稳定性的影响,以及镀层的形貌和结构。

## 1 实验方法

### 1.1 镀液组成、操作条件及工艺流程

镀液组成及操作条件: 28.0 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 44.0 g/L EDTA-2Na, 10.0 mg/L  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶, 10.0 mg/L 亚铁氰化钾, 9.2 g/L 乙醛酸, pH 为 11.5 ~ 12.5 (用 NaOH 或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节)  $\theta$  为 40 ~ 50 °C, 用化学纯试剂和去离子水配制溶液。

化学镀铜工艺流程: 以 2.0 cm × 2.0 cm × 0.2 cm 的紫铜片为基体, 经碱洗(20% NaOH 溶液, 室温) → 水洗 → 酸洗(10% 硫酸溶液, 室温, 30s) → 水洗 → 离子钯液活化(100 mg/L  $\text{PdCl}_2$ , 室温, 2min) → 水浸洗 → 化学镀铜。镀槽为 250 mL 的烧杯, 镀液体积 150 mL, 镀件悬挂于镀液中。镀槽置于 HH-6 数显恒温水浴锅中, 以维持反应温度恒定。

### 1.2 沉积速率的测定

沉积速率用常规的质量法测定, 使用灵敏度为 0.1 mg 的电子天平, 称量镀前和镀后样品的质量差, 化学沉积速率由单位时间、单位基体面积计算求得。

### 1.3 化学镀铜层的结构

化学镀铜层结构检测在 D/max-RC 转靶 X 射线衍射仪(XRD)上进行(日本理学 RIGAKU 公司生产), Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 狭缝

1°DS-1°SS-0.15 mm RS, 以石墨单色器滤波, 扫描速度 6°/min。所有衍射谱都经过  $K\alpha_1, K\alpha_2$  分离。

采用 ITACHI S-4800 扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司生产)观察镀层形貌, 电压 10 kV, 真空度优于 0.1 Pa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学镀铜反应随时间的变化特性

在化学镀铜溶液配方的基础上, 确定 pH 为 12.0  $\theta$  为 40 °C 时, 铜沉积质量随时间的变化示于图 1。结果表明, 铜沉积质量随时间的延长呈线性增加, 即沉积速率基本恒定。假设  $\rho(\text{铜})$  为 8.9 g/cm<sup>3</sup>, 则平均沉积速度为 0.28  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。显然, 沉积速率很低。然而, 本实验镀液表现出良好的稳定性, 化学沉积 120 min 后, 化学镀铜溶液稳定, 镀层表面呈光亮和均匀的紫铜色, 有较高的韧性。

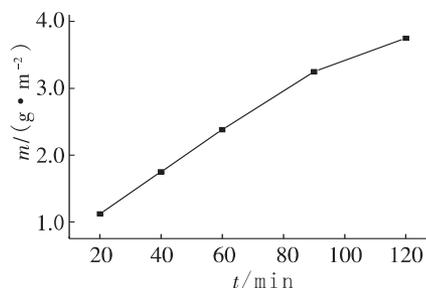


图 1 铜沉积质量随时间的变化

### 2.2 pH 对沉积速率的影响

图 2 为在强碱性溶液中, 乙醛酸化学镀铜沉积速率随 pH 的变化。化学镀铜  $\theta$  为 50 °C,  $t$  为 1 h。由 2 图可知, 以乙醛酸作还原剂, 铜沉积反应需要较高的 pH。实验发现, pH < 11 时化学沉积反应难以发生; pH > 12.5 时, 镀液开始分解; pH > 11 时, 铜沉积速率随 pH 提高迅速增大, 并逐渐趋于稳定。因此, 适宜的 pH 为 11.5 ~ 12.5。

化学镀溶液为热力学不稳定体系。化学镀过程中, 总是发生还原剂的氧化反应、金属(络合)离子的还原反应以及可能的析氢反应。对于以乙二胺四乙酸二钠为络合剂的乙醛酸化学镀铜溶液, 则表现为铜离子的还原反应和乙醛酸的氧化反应。由乙醛酸的氧化反应方程式可知, 镀液 pH 将影响氧化过程的电极电位, 从而影响 Cu 的沉积速率。提高镀液 pH, 有利于促进乙醛酸的氧化和提高 Cu

的沉积速率。然而,在碱性介质中,乙醛酸会发生康尼查罗反应(歧化反应)。提高化学镀铜溶液的pH可提高歧化反应的速率,造成乙醛酸的消耗,降低沉积速率和镀液稳定性。

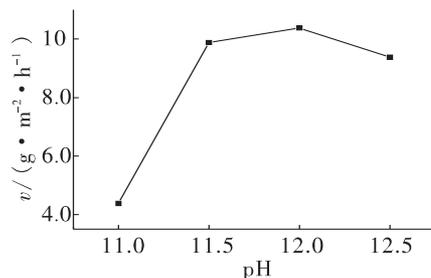


图2 铜沉积速率随pH的变化

### 2.3 温度对沉积速率的影响

化学镀铜可以在常温下进行,但沉积速率很低。温度对铜的化学沉积的影响,如图3所示。结果表明,当 $\theta \leq 50^\circ\text{C}$ 时,铜的沉积速率随温度的升高迅速增大;当 $\theta \geq 50^\circ\text{C}$ 时,随温度的升高,铜的沉积速率增加相对缓慢。尽管在不同温度下获得的铜镀层均呈粉红色,但随着温度提高,镀液的稳定性降低。 $\theta \leq 40^\circ\text{C}$ 时镀液稳定; $\theta \geq 50^\circ\text{C}$ 时镀液有逐渐分解的倾向,并在镀液底部出现铜沉积物。

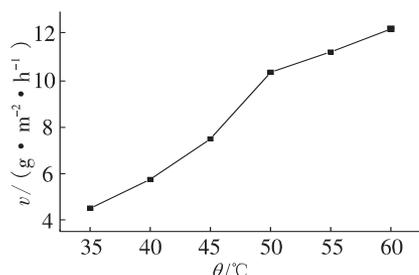


图3 铜沉积速率随温度变化

通过阿伦尼乌斯方程,作铜沉积速率 $K$ 的对数随绝对温度 $T$ 的倒数变化关系,可以计算出铜沉积过程的活化能 $E$ ,实验结果如图4所示。由图4可知 $\theta$ 高于或低于 $50^\circ\text{C}$ 时, $\ln K \sim 1/T$ 分别呈近乎线性关系,根据 $\ln K = \ln A - E/RT$ ( $A$ 为常数, $R$ 为气体常数),斜率为 $k = -E/R$ ,经计算, $\theta$ 高于 $50^\circ\text{C}$ 时 $k_1 = -1.84$ ,低于 $50^\circ\text{C}$ 时的 $k_2 = -5.21$ ,可得 $E_1 = 15.3 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_2 = 43.3 \text{ kJ/mol}$ 。由实验现象和活化能计算结果可知,温度较低时镀液稳定,活化能高,反应速度慢;温度较高时,镀液活化能降低,反应速度加快,发生镀液分解和乙醛酸歧化反应的倾

向增大。不同的 $k_1$ 和 $k_2$ 值,说明在不同的温度范围,铜化学沉积的反应机制可能发生了变化。

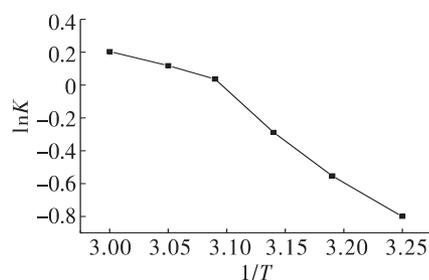


图4  $\ln K \sim 1/T$  曲线图

### 2.4 硫酸铜、乙醛酸和络合剂对沉积速率的影响

化学镀铜 $\theta$ 为 $50^\circ\text{C}$ , $t$ 为1h,硫酸铜质量浓度对铜沉积速率的影响如图5所示。由图5可以看出,镀液中较高的铜离子将促进铜在基体表面的扩散,使铜离子在基体表面的沉积速率增大。镀液中足够量的铜离子是获得较高沉积速率的基本保证,但根据实验现象发现,硫酸铜浓度过高,镀液的稳定性降低。因此,镀液中 $c(\text{Cu}^{2+})$ 为 $0.15 \text{ mol/L}$ 较为适宜。

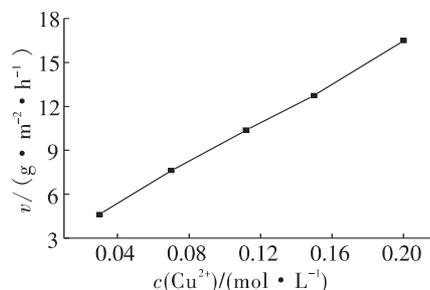


图5  $c(\text{Cu}^{2+})$ 对沉积速率的影响

乙醛酸和络合剂EDTA浓度对沉积速率的影响结果如表1所示。由表1可以看出,铜化学沉积速率并未因镀液中乙醛酸浓度的改变而发生明显的变化。显然,过量的乙醛酸对反应速度没有影响。然而,乙醛酸浓度提高,不仅促进其歧化反应,而且导致镀液的稳定性降低。镀液 $\theta$ 为 $50^\circ\text{C}$ , $c$ (乙醛酸)为 $0.25 \text{ mol/L}$ 时,镀液容易分解。

保持镀液中的硫酸铜质量浓度不变,改变络合剂的质量浓度,所得镀层质量基本保持不变。说明络合完全后,铜的沉积速率并不因络合剂质量浓度的增大而减小;适当游离络合剂的存在,对铜的沉积没有影响。

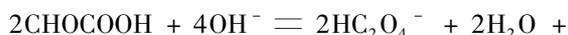
表 1  $c$ (乙醛酸)和 $\rho$ (络合剂)对沉积速率的影响

$c(\text{CHOCOOH}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$\rho(\text{EDTA}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$v / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
0.05	11.0	44.0	10.4
0.10	11.0	52.1	10.8
0.15	10.4	62.5	10.5
0.20	10.4	83.4	9.9
0.25	9.3	—	—

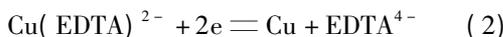
### 2.5 反应机理初探

在实验中,铜化学沉积时发生的主要反应,

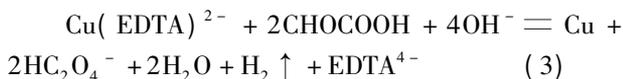
阳极反应:



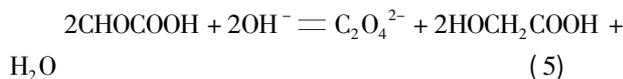
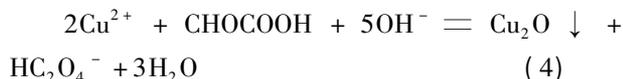
阴极反应:



总反应:



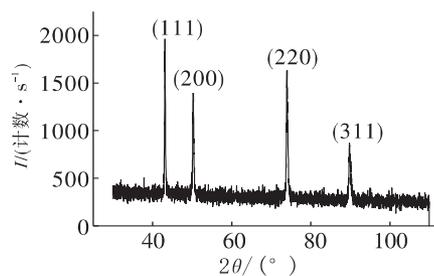
可能发生的副反应:



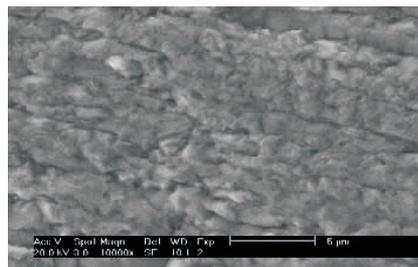
由化学反应方程式(1)可以看出,铜化学沉积过程中伴随着大量析氢过程。根据铜沉积速率不随还原剂质量浓度变化而改变的事实,推测反应机理可能为乙醛酸催化脱氢使二价铜发生还原。镀液中发生的副反应,如生成 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,乙醛酸和 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的歧化反应,使镀液稳定性下降。

### 2.6 镀层的结构与形貌

以不锈钢为基体化学镀铜后,将镀层与基体剥离,对镀层进行XRD和SEM测试,结果如图6所示。由图6(a)XRD谱图表明,铜镀层为面心立方结构,出现(111)、(200)、(220)和(311)晶面衍射峰,多个晶面衍射峰的出现,说明铜镀层为混晶结构,没有出现除铜之外物质的晶面衍射峰。结合镀层外观为光亮粉红色,说明铜层纯度较高,镀层中不含杂质或杂质质量很少。由图6(b)SEM照片表明,铜镀层表面由块状物构成,团块之间存在界限。



(a) XRD图谱



(b) SEM照片

图 6 铜镀层结构与表面形貌

## 3 结 论

乙醛酸可以取代甲醛作为化学镀铜的还原剂,所得镀层呈光亮的粉红色,有较高的韧性,工艺较稳定。发展乙醛酸化学镀铜新技术,无疑具有实际应用价值。本文成功地实现了以乙醛酸为还原剂的化学镀铜,揭示了镀液组分及沉积条件的影响以及镀层的结构和形貌,为取代甲醛化学镀铜、获得性能更加优良的化学镀铜新工艺提供坚实的基础。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 胡光辉, 杨防祖, 林昌健, 等. 陶瓷基上化学镀铜 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(2): 1-4.
- [3] Steinhauser E. Potential low-cost palladium-alternatives for activating electroless copper deposition [J]. Circuit World 2010, 36(3): 4-8.
- [4] Cho S K, Lim T, Lee H K et al. A study on seed damage in plating electrolyte and its repairing in Cu damascene metallization [J]. Journal of the electrochemical Society, 2010, 157(4): D187-D192.
- [5] Lee C H, Kim A R, Koo H C et al. Effect of 2-mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid in superconformal Cu electroless deposition [J]. Journal of the electrochemical So-

- ciety 2009 ,156( 6) : D207-D210.
- [6] Chou Y H ,Sung Y ,Liu Y M ,et al. Defect-free copper filling using nonisothermal electroless deposition with fluorocarbon surfactant [J]. Journal of the electrochemical Society 2008 ,155( 12) : D791-D797.
- [7] Huang S C ,Tsao T C ,Chen L J. Selective electroless copper plating on poly(ethylene terephthalate) surfaces by microcontact printing [J]. Journal of the electrochemical Society 2010 ,157( 4) : D222-D227.
- [8] Moebius A ,Elbick D ,Weidlich E R ,et al. Plasma-printing and galvanic metallization hand in hand-A new technology for the cost-efficient manufacture of flexible printed circuits [J]. Electrochimica Acta 2009 ,54( 9) : 2473-2477.
- [9] Duda L. Effect of isomeric dipyritydyls on electroless copper deposition from EDTA solutions [J]. Plating & Surface Finishing ,1998 ( 7) : 60-63.
- [10] Wu H Y ,Kang E T ,Neoh. Electroless deposition of copper on surface modified poly( tetrafluoroethylene) films from graft copolymerization and silanization [J]. Langmuir 2000 ,16: 5192-5198.
- [11] Hsu D T ,Iskandar M ,Shi F G ,et al. Compatibility of the low-dielectric-content poly(arylether) with the electroless copper deposition solution [J]. Journal of the Electrochemical Society ,1999 ,146( 12) : 4565-4568.
- [12] 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.
- [13] Steinhäuser E ,Stamp L ,Brandt L. Chemical “kick start” for the autocatalytic formaldehyde-free electroless copper plating process [J]. Circuit World ,2010 ,36( 2) : 20-23.
- [14] Shacham-Diamand ,Yosi Y. Electroless deposition using glyoxylic acid as reducing agent for ultralarge-scale integration metallization [J]. Electro-Chem. Solid-State Lett. 2000 ,3( 6) : 279-282.
- [15] Honma H ,Kobayashi T. Electroless copper deposition process using glyoxylic acid as a reducing agent [J]. Journal of the Electrochemical Society ,1994 ,141( 3) : 730-733.
- [16] 吴丽琼 杨防祖 黄令,等. 乙醛酸化学镀铜的电化学研究 [J]. 电化学 2005 ,11( 4) : 402-405.
- [17] 申丹丹 杨防祖 吴辉煌. 2-2'联吡啶和亚铁氰化钾对乙醛酸化学镀铜的影响 [J]. 电化学 ,2007 ,13( 1) : 67-69.

### 经验交流

## 活性炭在净化镀液中的使用

活性炭是一种多孔结构物质,是将原料用氯化物和酸浸渍后经低温碳化,再灼烧活化或将纯炭在气体介质中高温活化制得。1 g 活性炭的粉末表面积高达 500 ~ 1 500 m<sup>2</sup>,具有优异的吸附性能。在净化各类电镀溶液中,其主要作用是去除油脂、有机杂质及各类添加剂的分解产物等。使用活性炭净化镀液应注意以下几点:

1) 选用适合的活性炭产品。市场上出售的活性炭有颗粒状和粉末状两类,使用颗粒状活性炭过滤较方便,但处理效果远不及粉末状活性炭,其原因是粉末状比颗粒状的比表面积要大得多,使用时应根据镀液污染程度来选择。

2) 活性炭中应不含对镀液有害的杂质离子。目前,制造活性炭的原料主要是木、煤和硬壳坚果类(如椰子)的果壳。实践证明:在镀液净化中,以硬壳类为原料制造的活性炭优于用煤为原料制造的活性炭产品。劣质的活性炭常含较多的锌等杂质,不宜使用。如用含锌杂质的活性炭用在镀液净化处理中,则会造成更恶劣的污染结果(此类

事例并不鲜见)。

3) 用量要充分。对有机杂质污染程度不同的镀液,应采取适当的投入量,一般为 2 ~ 5 g/L,如用量不足,则处理效果欠佳。也可用小工艺试验槽或赫尔槽通过小试确定活性炭的用量。

4) 被处理镀液的  $\theta$  和 pH 要适当。多数镀液采用  $\theta$  为 55 ~ 70 °C、pH 为 5 ~ 6 条件下处理效果好。在处理全过程中  $\theta$  和 pH 应保持恒定。

5) 搅拌要充分、均匀。采用循环过滤和压缩空气进行间歇强力搅拌为宜,如采用人力操作搅拌,应不间断地在镀槽中各处进行,不可留有死角。 $t_{\text{搅拌}}$  一般应在 2 ~ 4 h。

6) 静置时间。吸附过程完成后,应将镀液静置一段时间再进行过滤, $t_{\text{静置}}$  为 6 ~ 12 h;充分沉淀后,过滤 2 ~ 3 次,直至镀液中无残留炭粉,镀液呈本体颜色(无炭黑色)为止。

7) 防止脱附。采用活性炭连续循环过滤的电镀工艺,活性炭吸附饱和时,应及时清理更换滤芯中的活性炭,防止发生脱附,杂质重新污染镀液。