

2004-02-28

An Electrochemical Study of the Effects of Chelating Agents and Additives on Electroless Copper Plating

Xin GU

Zhou-Cheng WANG

Chang-Jian LIN

Recommended Citation

Xin GU, Zhou-Cheng WANG, Chang-Jian LIN. An Electrochemical Study of the Effects of Chelating Agents and Additives on Electroless Copper Plating[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(1): 14-19.

DOI: 10.61558/2993-074X.1539

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2004)01-0014-06

络合剂和添加剂对化学镀铜影响的电化学研究

谷 新, 王周成, 林昌健*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作主盐, 乙二胺四乙酸二钠盐(Na_2EDTA)作主络合剂, 三乙醇胺(TEA)作辅助络合剂, 2,2'-联吡啶(dipyridine)作添加剂, 组成化学镀铜液体系, 研究络合剂、添加剂对该镀液电化学极化性能的影响, 并结合化学沉积速率考察 TEA 和 2,2'-联吡啶对镀液性能的影响。

关键词: 化学镀铜; 络合剂; 添加剂; 极化; 峰电流值

中图分类号: O 646

文献标识码: A

近年来, 由于电子工业的需求, 化学镀铜技术得到快速发展。虽然有关化学镀铜的研究已有大量报道, 但大都侧重于工艺方面, 诸如添加剂、络合剂或缓冲剂等对镀层形貌和性能的影响^[1~5]。而有关镀液性能的电化学研究相对不多, 且主要集中在以乙二胺四乙酸(EDTA)为单一络合剂或以 EDTA 为主络合剂、酒石酸盐、柠檬酸盐为辅助络合剂, 以及以 2,2'-联吡啶、L-精氨酸和亚铁氰化钾等为添加剂的化学镀铜液等范围之内^[6,7]。

Kondo 等^[8,9]报道了使用三乙醇胺(TEA)兼作络合剂和加速剂, 可在高镀速下获得高质量的镀层, 然而国内对此镀液体系的研究较少, 特别是有关电化学方面的探索还未见有报道。Lin^[4]等曾应用电化学方法对以 EDTA 和 TEA 作复合络合剂的化学镀铜液进行过一些研究, 结果认为, EDTA 对甲醛的阳极极化基本没影响; EDTA 的络合能力比 TEA 的络合能力强得多, 溶液中主要是生成 Cu^{2+} 与 EDTA 的络合物, 但有关 TEA 对阴极极化的影响, 未能作出较明确的结论; 此外也没有就复合络合剂与单一络合剂镀液体系的极化性能进行比较。而董超^[6,7]等的研究发现, EDTA 能抑制甲醛的氧化, 低浓度的 L-精氨酸与 2,2'-联吡啶或亚铁氰化钾组合使用与单独使用 L-精氨酸相比, 前者对甲醛有去极化作用。

针对以上研究^[4,6,7]存在的问题, 本文即以 EDTA 作主络合剂、TEA 作辅助络合剂、2,2'-联吡啶作添加剂, 由此组成化学镀铜镀液体系, 研究其电化学性能, 并对包含复合络合剂或单一络合剂镀液体系的极化性能进行了比较, 成功地检测到 EDTA 对阳极极化和 TEA 对阴极极化的影响, 再结合称重法所测得的镀速变化规律, 讨论了 TEA 和 2,2'-联吡啶对镀液性能的影响。

收稿日期:2003-06-17, 修订日期:2003-08-27

* 通讯联系人, Tel: (86-592) 2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

国家 863 计划(2001AA325100)资助

1 实验方法

镀液基本组成: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (简称 Na_2EDTA), 三乙醇胺(TEA)(78%), 2,2'-联吡啶, HCHO (37%), 表面活性剂, NaOH (调 pH 值), 所用试剂均为分析纯。

化学镀在温度为 $(70 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, pH 值为 12.5 (25°C 的条件下进行, 用称重法测定沉积速率。

极化曲线测定在室温 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), 溶液 pH 为 12.5 (25°C 的条件下进行, 每次实验电解液用量为 50 mL; 常规三电极系统: 工作电极为铜箔 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), 实验前预先在其表面化学沉积约 $4 \mu\text{m}$ 厚的铜, 以确保每次实验表面状态基本一致。对电极为铂电极 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。用于阳极极化曲线测定的电解液为不加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的镀液, 用于阴极极化曲线的电解液为不加 HCHO 的镀液。

仪器为 Atolab (ECO CHEMIE), 扫速 10 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 添加剂 2,2'-联吡啶对化学镀铜液的影响

图 1 分别示出在保持 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L、 $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28 g/L 和 TEA 15 mL/L 不变的条件下, 该镀液体系的阳、阴极极化曲线及其化学镀铜沉积速率随 2,2'-联吡啶浓度的变化关系。

据图 1a 可知, 当镀液中加入了少量 (5 mg/L) 的 2,2'-联吡啶时, 甲醛的氧化峰电流稍许提高, 如其浓度超过 10 mg/L, 则峰电流反而下降, 这和图 1c 中所显示的化学镀沉积速率变化规律相同, 由此可见 2,2'-联吡啶在一定程度上能提高化学镀铜的沉积速率; 与文献[7]的结果基本一致。另据文献[10,11]报道, 有些稳定剂, 诸如 2-巯基苯并噻唑、吡啶、胞嘧啶、腺嘌呤等在化学镀铜液中具有 3 种作用: (i) 在铜表面吸附以降低镀速, (ii) 因含离域 π 电子, 能起提高镀速的作

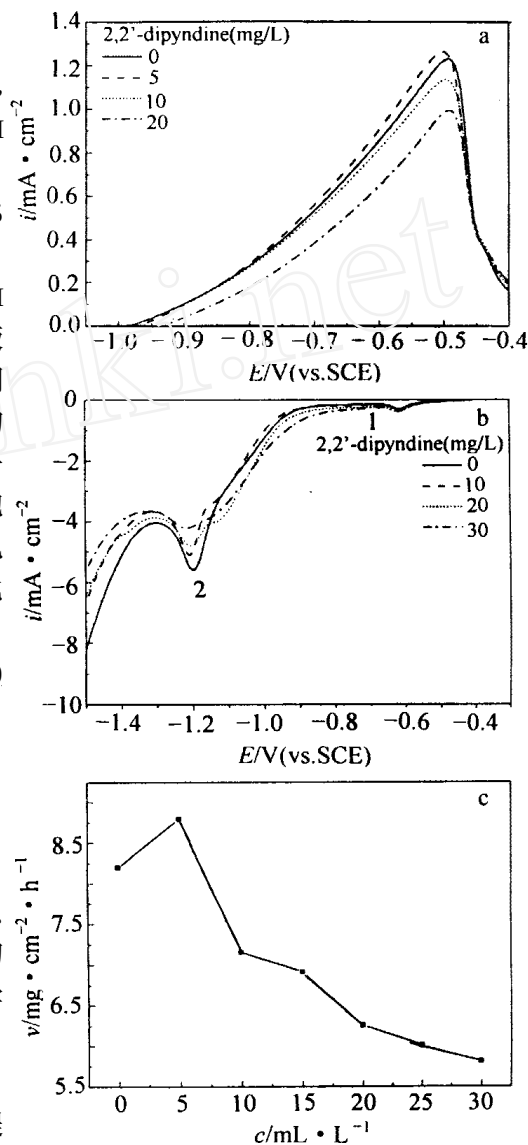


图 1 2,2'-联吡啶浓度对化学镀铜液体系的阳极极化(a)、阴极极化(b)以及化学镀铜镀速(c)的影响

Fig. 1 Influence of 2,2'-dipyridine concentration on polarization behavior of electrolyte and the plating rate for electroless copper plating. curves: a) anodic polarization, b) cathodic polarization; c) plating rate-concentration curves electrolyte compositions: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28 g/L TEA 15 mL/L, 2,2'-dipyridine: note in figure

用, (iii) 与 Cu(I) 形成络合物而稳定镀液. 此处不妨认为, 少量 2,2'-联吡啶的加入是由于离域 π 电子的作用而促使镀速加快的. 然而, 当加入的 2,2'-联吡啶超过 10 mg/L 时, 相应的阳极峰电流反而下降, 则是因为 2,2'-联吡啶相对于水是非极性的, 容易吸附在电极表面并聚集在电极表面的双电层区^[3], 从而阻碍了甲醛的氧化.

由图 1b 可看出, 随着镀液中 2,2'-吡啶浓度的增加, 对应的阴极还原峰(峰 2) 峰电流逐渐减少, 而峰 1 变化不明显. 这也是因为 2,2'-联吡啶吸附在电极表面^[3], 从而阻碍了溶液中其它物种的吸附(主要是 Cu^{2+} -EDTA 和 Cu^{2+} -TEA 络合物), 而电极上 Cu^{2+} -EDTA 络合物的吸附量又比 Cu^{2+} -TEA 的吸附量多, 据此则 2,2'-联吡啶对前者吸附的影响当然更大, 从而导致峰 2 变化较为明显.

2.2 主络合剂(EDTA)的影响

图 2 是在保持镀液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 15 g/L、TEA 为 15 mL/L 和 2,2'-联吡啶为 10 mg/L 不变的条件下, 改变 Na_2EDTA 浓度, 按上述实验方法测定的该镀液阳、阴极极化曲线.

图 2a 示出, 该阳极极化曲线于 -0.52 V 附近出现一个大的阳极峰, 另还于 -0.4 V 附近显示一个肩峰, 由此可知, 该电极过程是一个包括甲醛氧化、 Cu(I) 的形成以及两者之间相互影响的复杂过程^[12,13]; 且甲醛的氧化峰电流(约 -0.52 V) 随 Na_2EDTA 浓度的增加而下降, 说明 Na_2EDTA 对甲醛的阳极氧化有阻滞作用, 与文献[5]的结果基本一致.

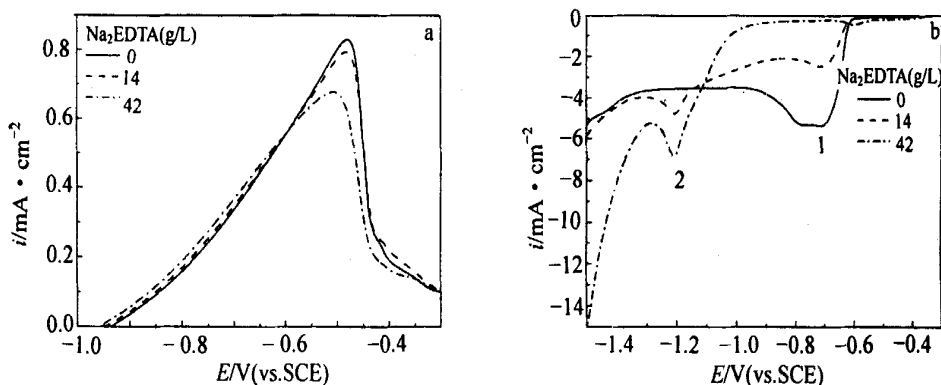


图 2 Na_2EDTA 的浓度对阳、阴极极化的影响

Fig.2 Effect of Na_2EDTA concentration on the polarization behavior of electrolyte for electroless copper plating
curves: a) anodic polarization, b) cathodic polarization

又按图 2b, 当溶液中只以 TEA 作络合剂时(即无 Na_2EDTA), 处在 -1.2 V 左右的还原峰(峰 2)消失, 据此可指认该 -1.2 V 还原峰乃对应于 Cu^{2+} -EDTA 络合物的还原峰^[4]; 而在 -0.7~ -0.8 V 之间出现的宽峰(峰 1), 则可能是来自 Cu^{2+} 的 TEA 络合物^[4]和铜的氢氧化物^[14]两者还原峰叠加而成的. 随着 Na_2EDTA 的加入(14 g/L), 峰 1 明显减弱、并变成一个较尖锐的单峰, 此时铜的氢氧化物的还原峰基本消失, 同时峰 2 出现; 当 Na_2EDTA 浓度为

42g/L 时,峰 1 变得很弱,峰 2 很强,可见此时电极上发生还原反应的主要是 Cu^{2+} -EDTA 络合物.此外,当溶液中不存在 Na_2EDTA 时,则有铜的氢氧化物的出现,这应当和 TEA 的络合能力以及溶液的强碱性有关.

2.3 辅助络合剂(TEA)的影响

图 3 给出:在保持 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L、 $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28 g/L 和 2,2'-联吡啶 10 mg/L 不变的条件下,改变 TEA 的浓度,该镀液体系的阳极、阴极极化曲线以及化学镀铜沉积速率随 TEA 浓度的变化关系.

由图 3a 可知,TEA 的浓度对甲醛的氧化峰电位没有明显的影响,但其峰电流随 TEA 浓度的增加而下降,当 TEA 浓度为 30mL/L 时,峰电流最小,这可能与 TEA 吸附在电极表面阻碍甲醛的氧化有关^[4,15].

图 3b 中,阴极极化曲线也出现两个峰,与 -0.62 V 峰电位相对应的是 Cu^{2+} -TEA 络合物的还原峰(峰 1);另一峰的电位约为 -1.2 V,此系 Cu^{2+} -EDTA 络合物的还原峰(峰 2)^[4].如图可见,当镀液中不含 TEA 时,峰 1 基本消失,峰 2 最高,随着 TEA 含量的增加,峰 1 越来越明显,峰 2 有下降趋势.这是由于电极表面吸附的 Cu^{2+} 的 TEA 络合物与 Cu^{2+} 的 EDTA 络合物竞争吸附所致.

据图 3a,TEA 会阻碍甲醛的氧化,而按图 3c,则 TEA 能在一定程度上提高镀速,据此可认为,TEA 的加速作用是因为 Cu^{2+} -TEA 络合物的还原电位比 Cu^{2+} -EDTA 络合物的正,亦即前者较之后者易被还原.又因为单一的 TEA 络合剂体系较之复合络合剂体系不稳定;而在复合络合剂体系中,当 TEA 的浓度超过一定值时,镀速反而下降(见图 3c).有鉴于此,为了获得较高的镀速和良好的镀液稳定性,应当合理选择适宜的复合络合剂及其恰当的配比.

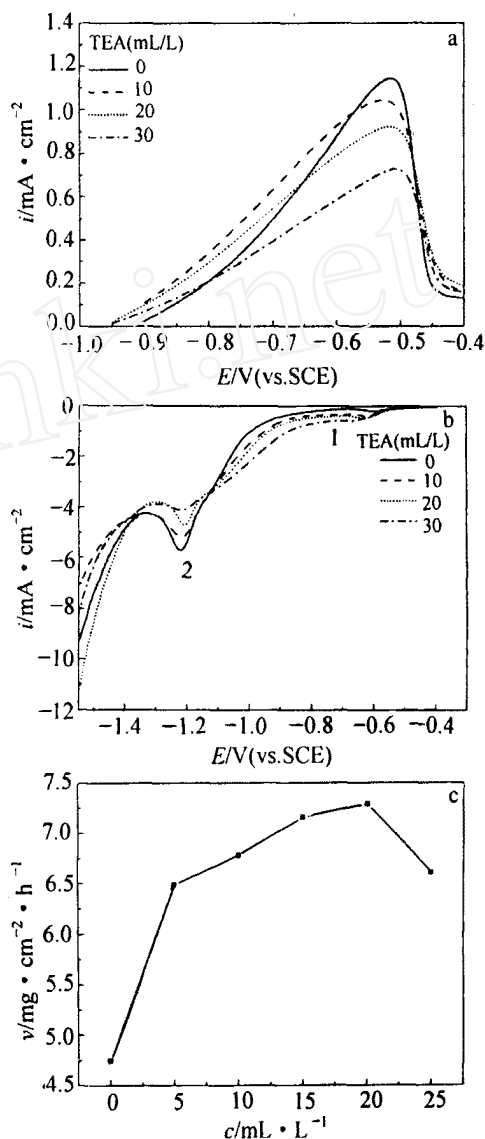


图 3 TEA 的浓度对阳、阴极极化及镀速的影响
Fig. 3 Effect of TEA concentration on the polarization behavior of electrolyte and plating rate for electroless copper plating a) anodic polarization curves, b) cathodic polarization curves, c) plating rate-concentration curves

3 结 论

主络合剂 Na_2EDTA , 辅助络合剂 TEA 及添加剂 2,2'-联吡啶对化学镀铜液的阳、阴极极化行为的影响分别如下:

1) 阳极极化: Na_2EDTA , TEA 和 2,2'-联吡啶对甲醛的氧化峰电位的影响均不大, 但随着 Na_2EDTA 浓度的增加, 峰电流明显下降, 说明 Na_2EDTA 对甲醛的氧化有阻滞作用; 而 TEA 也会因吸附在电极表面而阻碍甲醛的氧化, 降低峰电流值; 镀液中加入少量 (如 5 mg/L) 的 2,2'-联吡啶能促进甲醛的氧化, 提高峰电流值, 但如 2,2'-联吡啶浓度偏高则反而阻碍甲醛氧化、降低峰电流值.

2) 阴极极化: 溶液中主要有两种 Cu^{2+} 的络合物还原: (i) Cu^{2+} -TEA 络合物约在 - 0.5 ~ - 0.6 V 还原, TEA 的加入能明显增加该还原峰的峰电流, 在一定浓度范围内提高镀速, 过量则镀速反而下降, (ii) Cu^{2+} -EDTA 络合物在 - 1.1 ~ - 1.2V 还原, Na_2EDTA 的加入能大大增加该还原峰的峰电流; 2,2'-联吡啶的加入能显著降低与 Cu^{2+} -EDTA 络合物相对应还原峰电流, 但对 Cu^{2+} -TEA 络合物还原峰的影响不明显; TEA 的加速作用主要因为 Cu^{2+} -TEA 络合物的还原电位比 Cu^{2+} -EDTA 络合物的正, 即前者较后者易被还原这一性质有关.

3) 由称重法测得的化学镀铜速率与采用电位扫描法测定化学镀铜液体体系的阳、阴极极化行为, 两者之间的实验结果有良好的关联性.

An Electrochemical Study of the Effects of Chelating Agents and Additives on Electroless Copper Plating

GU Xin , WANG Zhou-Cheng , LIN Chang-Jian *

(State Key Lab. of Phys. Chem. Solid Surf. , Dept. of Chem. ,
Dept. of Mat. Sci. and Eng. , Xiamen Univ. , 361005, China)

Abstract: In this study, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (Na_2EDTA), triethanolamine (TEA), and 2,2'-dipyridine were adopted as chelating agents or additives in the electrolyte for electroless copper plating, and formaldehyde (HCHO) was as the reducing agent. Linear sweep voltammetry was applied to analyze the polarization behavior. The peak current of formaldehyde oxidation which increased by the addition of 2,2'-dipyridine is beneficial to formaldehyde oxidation in a specific range of concentration, While TEA decreased the peak current of formaldehyde oxidation. Two cathodic peaks due to copper(II) reduction of TEA chelation and copper(II) reduction of EDTA chelation were examined. EDTA increased the reduction peak current of Cu-EDTA and decreases that of Cu-TEA, While TEA increased the reduction peak current of Cu-TEA, and it decreased that of Cu-EDTA. The addition of 2,2'-dipyridine also

decreases the reduction peak current of Cu-TEA. The experimental results are in agreement with the results obtained by weight gain measurement.

Key words: Electroless copper plating, Chelating agents, Additives, Polarization, Peak current.

References:

- [1] Matsuoka M, Yoshida Y, Iwakura C, et al. The effects of aeration and accumulation of carbonate ions on the mechanical properties of electroless copper coatings [J]. J Electrochem Soc., 1995, 142(1): 87~91.
- [2] Lin W H, Chang H F. Effect of chelating agents on the structure of electroless copper coating on alumina powder [J]. Surf. and Coatings Tech., 1998, 107: 48~54.
- [3] Kou S-C, Hung A. Effect of 2,2'-dipyridine on borate-buffered electroless copper deposition [J]. Plat & Surf Finish, 2003, 90(3): 44~47.
- [4] Lin Y M, Yen S C. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating [J]. Appl. Surf. Sci., 2001, 178: 116~126.
- [5] Kou S C, Hung A. Effect of buffer on electroless copper deposition [J]. Plat & Surf Finish, 2002, 89(2): 48~52.
- [6] Dong C, Dong G L, Zhou W Z, et al. Polarization characteristics of electroless copper plating baths containing complexing agents [J]. Materials Protection, 1996, 29(9): 7~9.
- [7] Dong C, Dong G L, Zhou W Z, et al. A study on the effects of the additives electroless copper deposition by electrochemical method [J]. Materials Protection, 1997, 30(1): 8-10.
- [8] Kondo, Koji, Murakawa, et al. Electroless copper plating solution and process for electrolessly plating copper [P]. U. S. Pat. 4834796, 1989.
- [9] Kondo, Koji, Amakusa, et al. Electroless copper plating solution and process for formation of copper film [P]. U. S. Pat. 5039338, 1991.
- [10] Nuzzi F J. Accelerating the rate of electroless copper plating [J]. Plat & Surf Finish, 1983, 70(1): 51~54.
- [11] Hung A. Effects of thiourea guanidine hydrochloride on electroless copper plating [J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132(5): 1 047~1 049.
- [12] Bindra P, Roldan J. Mechanism of electroless metal plating (II. Formaldehyde oxidation) [J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132: 2 581-2 589.
- [13] Burke L D, Ahern M J G, Ryan T G. An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high pH [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 553~561.
- [14] He J B, Lin J X. A study of anodic process of copper in NaOH solution [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1996, 2: 290~293.
- [15] Kondo K, Ishida N, Ishikawa J, et al. Kinetics of electroless copper plating in the presence of excess triethanolamine [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, 65: 1 313~1 316.