

文章编号 :1006-3471(2007)01-0067-05

2,2'-联吡啶和亚铁氰化钾对乙醛酸化学镀铜的影响

申丹丹,杨防祖,吴辉煌*

(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: 以乙醛酸作还原剂、 Na_2EDTA 为络合剂、2,2'-联吡啶和亚铁氰化钾作为添加剂组成化学镀铜体系,研究了两种添加剂对化学镀铜速率、镀层表面形貌、组成和结构的影响.结果表明,添加适量的 2,2'-联吡啶和亚铁氰化钾,不仅提高了镀液的稳定性,而且使沉积速率增加 1 倍.这两种添加剂的同时使用,使镀层颜色变亮,形貌发生变化.所得镀层是多晶铜,没有发现夹杂 Cu_2O .

关键词: 化学镀铜;乙醛酸;添加剂;沉积速率;表面形貌

中图分类号: TQ 513.14

文献标识码: A

化学镀铜已在印刷电路制作等方面得到实际应用^[1].近年来由于大规模集成电路技术的需要,有关化学镀铜技术的改进已引起人们的普遍关注^[2-4].化学镀铜常以还原效果好且价格便宜的甲醛作还原剂.但甲醛是环境有害物质,十分必要寻找其他可替代的还原剂^[5-6].乙醛酸的标准氧化电位为 1.01 V,比甲醛的正,Shacham Diamond Y Y 和 Kim Y S 等已报道了以乙醛酸作化学镀铜还原剂的可行性^[7-8].Honma^[9]研究了以乙醛酸为还原剂、 Na_2EDTA 为络合剂、2,2'-联吡啶为稳定剂的化学镀铜工艺,其结果表明:与甲醛相比较,用乙醛酸作还原剂可提高沉积速率,但镀液的稳定性较差.本课题组^[10]曾细致地研究了以乙醛酸作为还原剂的化学镀铜及其工艺的影响因素.本工作主要研究添加剂 2,2'-联吡啶和亚铁氰化钾之联合使用对乙醛酸化学镀铜液的稳定性、沉积速率和镀层表面形貌的影响,测定镀层的组成及其微观结构,以期进一步揭示添加剂的可能作用.

1 实验部分

1.1 镀液组成及沉积条件

化学镀铜液基本组成: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 28g/L (0.112 mol/L),络合剂 Na_2EDTA 44g/L (0.118

mol/L),乙醛酸 18.4 g/L (0.2 mol/L),2,2'-联吡啶(下用 Bpy 表示)10 mg/L,亚铁氰化钾 10mg/L.溶液 pH 值用 20% NaOH 和 10% H_2SO_4 调节,控制 pH 12~12.5.所用试剂均为分析纯,上述化学镀铜液均用去离子水配制.

化学镀铜基体分别为紫铜片和玻璃片:

1) 2 cm × 2 cm 的紫铜片经过碱洗—水洗—酸洗—水洗—超声波清洗—浸钯活化等步骤的预处理后,置于镀液进行化学镀铜,温度 50 °C,时间 1 h.

2) 1 cm × 2 cm 的普通玻璃砂纸打磨粗糙化后,经碱洗、酸洗、超声波清洗后,浸入含 20 g/L SnCl_2 的盐酸溶液敏化处理 10 min,取出,在去离子水中浸泡 1 min,再放入含 0.2 g/L PdCl_2 的盐酸溶液活化 10 min,然后移入镀液化学镀铜,温度 50 °C,时间 2 h.用水冲洗,晾干后待用.

1.2 沉积速率的测定

沉积速率用常规的称量法测定,使用灵敏度为 0.1mg 的电子天平.称量化学镀前、后样品的质量,化学沉积速率(单位 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)由单位时间内单位基体面积的质量差求得.

1.3 镀层结构组成和表面形貌

用 D/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪(日本

RIGAKU 公司)测定镀层微观结构. Cu 靶 Ka 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 以石墨单色器滤波.

PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe (XPS)能谱仪检测镀层化学组成. X 射线源为单色化 $\text{AlK}\alpha_{1,2}$, 能量 1486.60 eV. 镀层的表面形貌用 XL30ESEM 环境扫描电子显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 添加剂对镀液稳定性和化学沉积速率的影响

化学镀铜的镀液存在容易自发分解的倾向. 实验发现, 当 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 Bpy 两种添加剂共存时, 镀液的稳定性比单独存在一种添加剂时的大为改善, 镀液的寿命明显延长. Hsu 等^[2]曾用 Bpy (20 ~ 100mg/L) 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (57 mg/L) 作为甲醛化学镀铜的稳定剂. 稳定剂通常被认为对金属的化学沉积有抑制作用, 镀液稳定性的提高往往伴随沉积速率的下降. 化学镀铜的沉积速率较低是一个亟待解决的问题. 镀液稳定性和沉积速率的矛盾可通过合适地选择添加剂的浓度得到解决.

图 1a 表示当镀液中含 10 mg/L Bpy 时 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的加入量对沉积速率的影响, 由图可知, 加入 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 能提高沉积速率, 当 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度为 10 mg/L 时沉积速率达到极大值, 为 $0.9 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$, 继续提高 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度, 沉积速率反而下降, 但仍然比单独使用 Bpy 的快. 类似地, 图 1b 示出镀液中含 10 mg/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 时, Bpy 的加入量对沉积速率的影响. 如图, 在 Bpy 浓度 < 5mg/L 的范围内沉积速率随其浓度的增加而提高, 过此,

则沉积速率反而降低, 但也仍然比单独使用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的高. 根据图 1 结果, 合适选择 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 Bpy 的用量, 可望使沉积速率提高 1 倍.

化学镀铜的沉积速率可用混合电位理论得到较好的解释^[11]. 作者初步研究了添加剂用量对 Cu(II) 还原和乙醛酸氧化各自的影响. 实验发现, 若保持一种添加剂的浓度不变, 则另一种添加剂的浓度改变将对 Cu(II) 还原的极化曲线和乙醛酸氧化的极化曲线产生明显的影响, 而且极化曲线形状比较复杂, 有关结果将另文报道. 值得注意的是, 在某一电位区内(如 $-1.0 \sim -1.2 \text{ V, vs. SCE}$), 其阴、阳极的电极反应速率随添加剂浓度的变化规律与本文图 1 的大致相似, 可见该添加剂也是通过影响共轭过程中的阴、阳极分反应而起作用的.

有报道称, 以次亚磷酸钠作还原剂的化学镀铜速率随 Bpy 浓度的增加(从 0 到 50 mg/L)而单调地下降^[12], 其结果虽与图 1 的山峰形关系不同, 但图 1 却与其他同类实验结果^[13-14]相似. 化学镀是一种自催化沉积过程, 添加剂对沉积速率的影响可用竞争吸附加以解释^[13-15]. 添加剂覆盖在沉积基体表面上, 将降低金属离子或还原剂的表面浓度, 从而使沉积速率下降, 当添加剂浓度较大时这种阻塞效应将起主导作用. 但是, 在下列情况下添加剂的吸附可能会提高化学沉积速率^[14] (1) 添加剂的加入有利于提高金属络离子和还原剂的吸附量, 典型的情况是由于吸附物种的电荷符号相反、静电作用增大了带电粒子的紧密堆积 (2) 添加剂与还原剂(如丙酸与次亚磷酸根)形成中间态化合物, 促进了还原剂的氧化 (3) 添加剂含有离域 π 电子, 形成电子传递的桥基, 有利于金属络离子的还原或

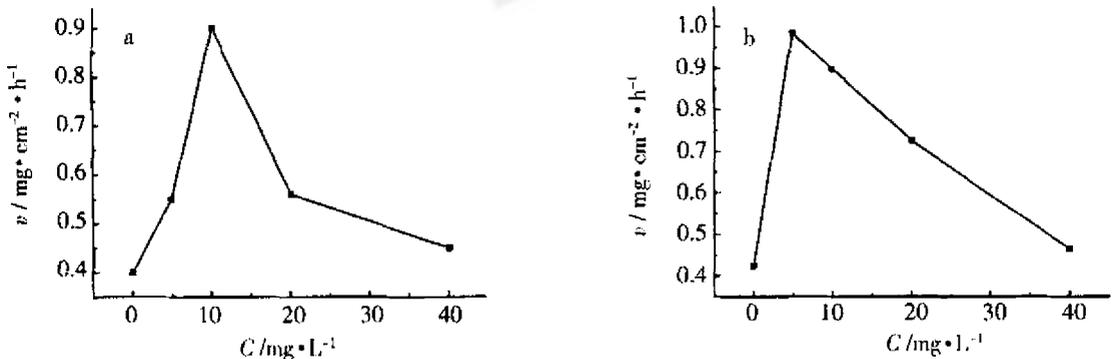


图 1 添加剂浓度对化学镀铜沉积速率的影响

Fig. 1 Effects of additives concentration on the deposition rates for electroless copper plating

a) change $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ concentration in the solution with 10mg/L 2,2'-dipyridyl, b) change 2,2'-dipyridyl concentration in the solution with 10mg/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

还原剂的氧化.但是,上述添加剂的少量存在究竟如何提高铜的沉积速率尚待深入研究.

2.2 镀层的组成与结构

以醛作还原剂的化学镀铜经常遇到镀层夹杂 Cu_2O 等杂质的问题,其后果是使镀层的物理性能劣化.本文对镀层作了 XPS 和俄歇电子能谱(AES)分析,没有发现 Cu(I) 的存在.图 2a 是镀层的 XPS 谱图,出现结合能为 932.7 eV 和 952.5 eV 的两个峰,分别对应于 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{1/2}$ BE(结合能)峰.单质铜的标准 $\text{Cu}2p_{3/2}$ BE 峰位于 932.67 eV, Cu(I) 和 Cu(II) 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 峰分别位于 932.4 eV 和 933.8 eV.图 2a 中的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 峰与 Cu(II) 的标准 BE 束博能相差甚大,可以断定该镀层中不含 Cu(II) .但因单质铜和 Cu(I) 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 很接近,为此本文再应用俄歇峰来判断镀层中铜的存在状态.图 2b 是对应于 CuLMM 的 AES 谱图,已知单质铜的俄歇峰为 KE(动能)918.65 eV,而 Cu(I) 的标准俄歇峰为 916.8 eV^[17].可见图 2(b)与单质铜的 AES 一致^[17].

沉积层夹杂 Cu_2O 的原因是: Cu(II) 发生部分还原或发生歧化反应($\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$)生成了 Cu(I) .在碱性介质中 Cu(I) 转变为 Cu_2O 而沉积在镀层上.本工作中没有发现 Cu(I) 夹杂在沉积层中,可能与添加剂的存在有关. Bpy 本身是络合剂,它与 Cu(I) 离子的络合物积累生成常数 $K_2 = 10^{14.2}$ ^[18], Bpy 的存在能抑制 Cu_2O 的沉积.

图 3 是铜镀层的 XRD 衍射谱图,由衍射峰数据可确定该镀层是面心立方点阵结构的铜,镀层的晶面间距 d 和晶胞参数 a (0.36151 nm)非常接近 d 、 a (0.36150 nm)的标准值.

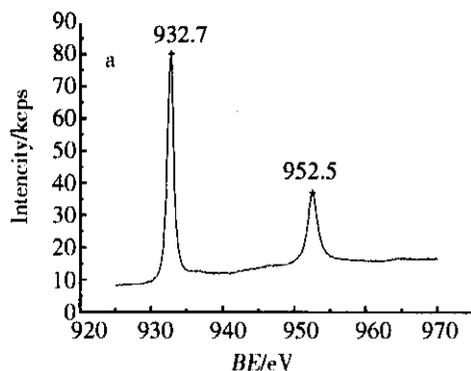


图 2 化学镀铜沉积层的 XPS 谱图($\text{Cu}2p$ X a)和 AES 谱图(Cu LMM X b)

Fig. 2 $\text{Cu}2p$ XPS (a) and Cu LMM AES (b) patterns of the electroless copper deposit

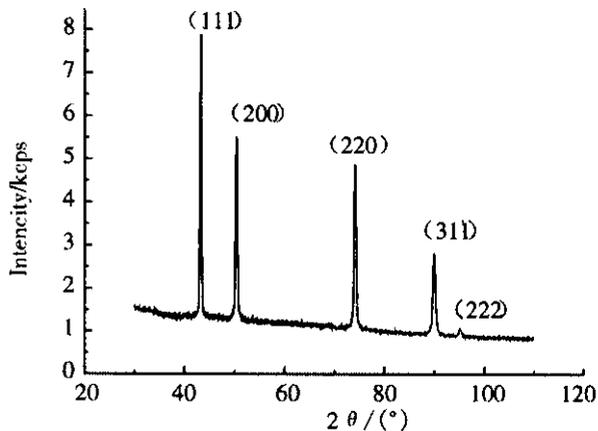


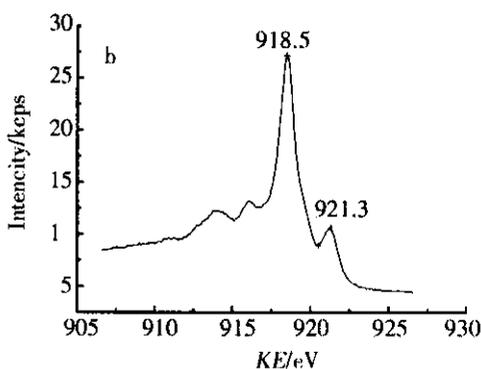
图 3 化学镀铜沉积层的 XRD 衍射谱图

Fig. 3 XRD plot of the electroless Cu deposit

2.3 镀层的表面形貌

实验发现,若镀液的其他组分不变,但不含添加剂 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$,所得镀层外观呈暗灰色,添加 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 后变为光亮的粉红色.另一方面,若镀液中不含 2'-联吡啶,镀层外观呈暗红色,添加 2'-联吡啶后镀层变亮.光亮的镀层往往具有较好的物理和机械加工性能.

两种添加剂共存时沉积层的结晶状况也发生显著变化.即如图 4 所示,镀液不含 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 沉积物呈方块状.加入 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 后沉积物呈球状.块状沉积物的形成表明各晶体方向的生长速率不同,但原因何在尚不能做出具体的解释.镀液中不含 Bpy 时,沉积物颗粒较大,表面较粗糙.两种添加剂的共存使晶粒变小,镀层平整,致密.



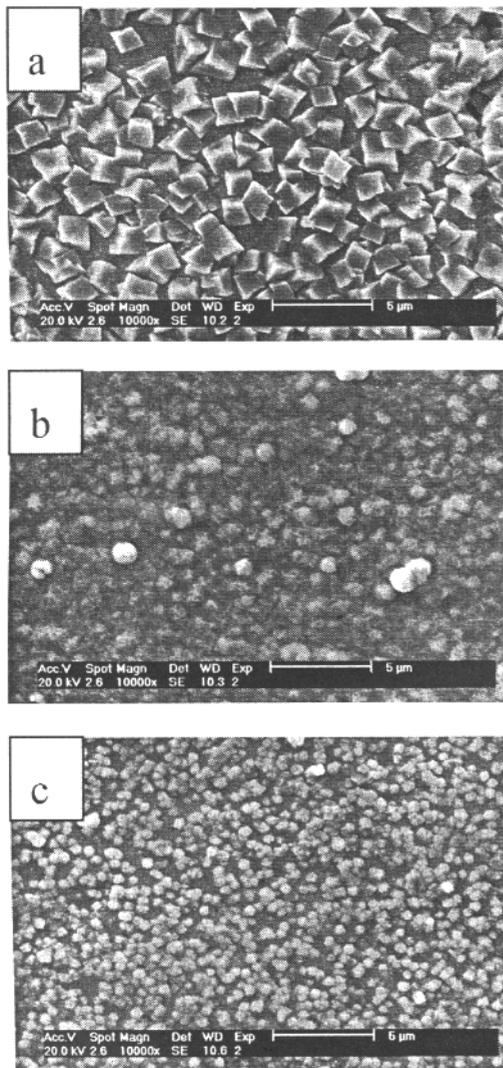


图 4 化学镀铜层的 SEM 图像

Fig. 4 SEM micrographs of copper deposits from baths
 a) only containing 10 mg/L 2,2'-dipyridyl,
 b) only containing 10 mg/L $K_4Fe(CN)_6$, c)
 containing both 10 mg/L 2,2'-dipyridyl and 10
 mg/L $K_4Fe(CN)_6$

3 结 论

选择合适添加剂 2,2'-联吡啶和亚铁氰化钾的浓度,可以显著增大乙醛酸化学镀铜的速率,并提高镀液的稳定性.同时加入这两种添加剂,使镀层颜色变亮,形貌发生变化.所得的镀层是面心立方点阵结构的多晶铜,没有发现夹杂 Cu_2O .添加剂的用量虽小,但却能产生明显的动力学效应和形态学效应.

参考文献 (References) :

- [1] Jiang Xiao-Xia(姜晓霞), Shen Wei(沈伟). The fundamentals and practice of electroless plating[M]. Beijing : National Defence Industry Press , 2000 : 13-19.
- [2] Hsu H H , Lin K H , Lin S G , et al. Electroless copper deposition for ultralarge-scale integration[J]. J Electrochem Soc , 2001 , 148(1) : C47-53.
- [3] Shacham Diamand Y , Inberg A , Sverdlov Y , et al. Electroless processes for micro- and nanoelectronics [J]. Electrochimica Acta , 2003 , 48 : 2987-2996.
- [4] Web E , Witt C. Integration of thin electroless copper films in copper interconnect metallization[J]. J Appl Electrochem , 2004 , 34(3) : 291-300.
- [5] Sone M. Electroless copper plating using $Fe(II)$ as a reducing agent[J]. Electrochimica Acta , 2004 , 49(2) : 233-238.
- [6] Vaskelis A , Norkus E , Jaciauskiene J. Kinetics of electroless copper deposition using cobalt(II)-ethylenediamine complex compounds as reducing agents[J]. J Appl Electrochem , 2002 , 32(3) : 297-303.
- [7] Shacham Diamand Y Y. Electroless copper deposition using glyoxylic acid as reducing agent for ultralarge scale integration metallization[J]. Electrochemical and Solid State Letters , 2000 , 3(6) : 279-282.
- [8] Kim Y S , Kim H I , Cho J H , et al. Electroless copper on refractory and noble metal substrates with an ultrathin plasma-assisted atomic layer deposited palladium layer[J]. Electrochimica Acta , 2006 , 51(12) : 2400-2406.
- [9] Honma H. Electroless copper deposition process using glyoxylic acid as a reducing agent[J]. J Electrochem. Soc , 1994 , 141(3) : 730 ~ 733.
- [10] Wu Liqiong(吴丽琼), Yang Fangzu(杨防祖), Huang Ling(黄令), et al. An electrochemical study of electroless copper plating using glyoxylic acid as reducing agent[J]. Electrochemistry(in Chinese) , 2005 , 11(4) : 402-406.
- [11] Djokić S S. Electroless Deposition of Metals and Alloys [M]// Modern Aspects of Electrochemistry vol. 35 (eds. Conway B E , White R E). New York : Kluwer/ Plenum , 2002 : 51-133.
- [12] Jun Li. The acceleration of nonformaldehyde electroless copper plating[J]. J Electrochem Soc , 2002 , 149(12) : C631-C636.
- [13] Jun Li , Harley Hayden. The influence of 2,2'-dipyridyl on non-formaldehyde electroless copper plating[J]. Electrochimica Acta , 2004 , 49(11) : 1789 ~ 1795.

- [14] Feldstein N , Lancsek T S. A new technique for investigating the electrochemical behavior of electroless plating baths and the mechanism of electroless nickel plating [J]. J Electrochem Soc , 1971 , 118(6) 869-874.
- [15] Hu Guanghui(胡光辉) , Wu Huihuang(吴辉煌) , Yang Fangzu(杨防祖). Effect of additives on electroless deposition rate[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese) , 2004 , 20(3) 327-330.
- [16] Kondo K , Kojima K , Ishida N , et al. Effects of 2,2'-dipyridyl on electroless copper deposition in the presence of excess triethanolamine[J]. J Electrochem Soc , 1993 , 140(6) :1598-1601.
- [17] Briggs D , Seah M P. Practical surface analysis , X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Vol 1 , Wiley , 1990. 608.
- [18] Dean J A , Lange N A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. 15th ed , New York : Mc Graw-Hill Book Co , 1999.

Effect of 2,2'-dipyridyl and $K_4Fe(CN)_6$ on Electroless Copper Plating Using Glyoxylic Acid as Reducing Agent

SHEN Dan-dan , YANG Fang-zu , WU Hui-huang*

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

Abstract :The electroless copper plating was studied in a bath consisting of glyoxylic acid as reducing agent , Na_2EDTA as complexing agent , both 2,2'-dipyridyl and $K_4Fe(CN)_6$ as additives , focused on the influence of the additives on the deposition rate , as well as on the composition , structures and surface morphology of the deposits. It was found that adding an optimum amount of 2,2'-dipyridyl and $K_4Fe(CN)_6$ to the bath will not only improve the stability of the bath , but also increase the deposition rate by 100 % . The simultaneous addition of both additives causes the deposits to bright appearance and the change in morphology. The deposits were proved to be polycrystalline copper , in which no Cu_2O was detected.

Key words : electroless copper plating ; glyoxylic acid ; additives ; deposition rate ; surface morphology