

化学镀铜

在化学镀中，化学镀铜是十分重要的镀种。随着电子工业的发展，特别是电子计算机，电子通信设备，以及家用电器的高速发展，双面和多层印制电路板的需求量很大。而印制板的孔金属化，从导电性、可焊性、镀层韧性和经济性等综合要求来说，非铜莫属。另外其他非金属材料(如塑料、陶瓷等)，化学镀铜应用亦很广泛。今后，非金属材料的金属化方面，化学镀铜的用量约占 90%以上。目前，大规模集成电路芯片制作中，用化学沉铜替代铝互连线，使布线宽度小于 90nm。

化学镀铜液从稳定性划分，可分为低稳定性的化学镀铜和高稳定性的化学镀铜；从沉积速度来分，又可分为低速率和高速率的化学镀铜。前者沉积速率一般为 $2\mu\text{m}/\text{h}\sim 4\mu\text{m}/\text{h}$ ；后者一般为 $10\mu\text{m}/\text{h}$ 。高速率化学镀铜一般用于半加成法或全加成法直接镀厚铜，工艺上已由高温高速发展为低温高速。近年来又出现了差示镀铜法，即印制板上通孔壁上的化学铜层厚度约为复铜层上化学铜层厚度的 3 倍~5 倍，既降低了金属铜的消耗，又降低了成本，称之为化学镀铜发展史上的第四个里程碑。

化学镀铜液一般由铜盐、络合剂、还原剂和稳定剂组成。

第一节化学镀铜的工艺规范

化学镀铜的工艺规范(见表 7—2—1)。

表 7—2—1 化学镀铜的工艺规范

含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 配 方 工 艺 规 范	低稳定性		高 稳 定 性						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	14	10	16	10	10~15	10	15	10	6
酒石酸钾钠($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	40	40~50	14			14			
EDTA 二钠盐			25	45	50	25	45		
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)								15	15
甲醛(HCHO)(37%)/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	25	10~20	15	15	15~25	10			
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)								30	28
硼酸(H_3BO_3)								30	30
氢氧化钠(NaOH)	8		14~15	14	13~15	12			
碳酸钠(Na_2CO_3)	4	10							
氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	4								
硫酸镍								0.5~1.0	0.5
α,α' -联吡啶/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			20	10	100	20	10		
亚铁氰化钾/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			10	100	200	10			
2-巯基苯并噻唑(2-MBT)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				2~5					

(续)

含量/g · L ⁻¹ 配 方	低稳定性		高 稳 定 性						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
工 艺 规 范									
聚甲醛/mol · L ⁻¹ 镍氰化钾/mg · L ⁻¹ 聚乙二醇/mg · L ⁻¹ (相对分子质量 = 1000) 硫脲或 2 - MBT/mg · L ⁻¹							0.5 10 50		0.2
pH 值	12	11 ~ 13	12 ~ 12.5	11.7	12 ~ 12.5	12 ~ 12.5	12 ~ 12.5	9	65
温度/℃	20 ~ 30	室温	28 ~ 35	60	50 ~ 60	40 ~ 50	70	65 ~ 70	9.2
沉积速度/μm · h ⁻¹			2	5		4	7 ~ 10	6	
注:配方 1 ~ 3 适合于塑料电镀,一般镀 20min ~ 30min,配方 4 ~ 7 适合于印制电路板的孔金属化的高稳定性的化学镀铜									

第二节镀液的配制

化学镀铜液均应分成 A、B 两组镀液分别配制,使用前才混合在一起,最后加入稳定剂,调整 pH 值。

A 组包括硫酸铜和甲醛,可用蒸馏水或去离子水先溶解计算量的硫酸铜,然后加入计算量的甲醛。

B 组包括络合剂如 EDTA 钠盐、酒石酸盐;碱性物如氢氧化钠、碳酸钠。先用纯水溶解碱性物质,然后加入络合剂。

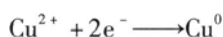
混合时,在搅拌下将 A 组徐徐加入 B 组溶液中,开始可能有氢氧化铜沉淀产生,搅拌中会逐渐溶解,此时铜呈络离子状态存在。将镀液过滤于生产槽中,稀释至总体积,调整 pH 值,最后加入稳定剂,即可使用。

第三节化学镀铜的简单原理

化学镀铜的历程可概括如下:自催化反应



反应(1)中的阴极反应为



阳极反应为



除上述主反应外,还会发生如下副反应



反应(2)为化学镀铜液中均相氧化还原反应,所产生的 Cu₂O 在碱性液中还会发生反应(3)的歧化反应而形成铜原子。氧化亚铜粉和金属铜分散在镀液中将成为镀液自发分解的催化核心,这是化学镀铜液不稳定的根本原因。反应(2)是难以避免的,加入适当的络合剂可使一价铜成为可溶性的络合物,避免 Cu₂O 对的存在和歧化反应(3)的发生。

另外甲醛在碱性液中还会发生分子间的氧化还原反应,即康尼查罗反应:



此反应是一个可逆反应,反应向右进行则消耗甲醛,而且温度越高,平衡常数越大。为减少甲醛的消耗,可加入反应产物甲醇加以抑制。为防止市售的甲醛聚合加入 11%~12% 的甲醇,但对于反应(4)来说、甲醇含量还应增加,所以常常在化学镀铜液中增加甲醇量。

第四节各组分的作用和工艺参数的影响

(1) 铜盐。提供被沉积的铜离子，可用硫酸铜、醋酸铜或氯化铜等可溶性铜盐。硫酸铜便宜，使用最多。当镀液的 pH 值保持在工艺规范内时，提高铜盐含量，沉积速度有所增加，但镀液自分解的倾向也随之增大。无稳定剂的镀液通常采用低浓度。铜盐浓度一般为 $0.03\text{mol} \sim 0.06\text{mol}$ ，若用硫酸铜相应为 $7.5\text{g/L} \sim 15\text{g/L}$ 。有稳定剂者采用上限或稍高一点。在使用过程中，铜盐的含量会逐步降低，必须经常按分析结果或凭经验(由深蓝色变淡是铜降低的标志)补充。补充成分时一般配成母液，禁止直接添加固体药品。

(2) 还原剂和 pH 值。目前，化学镀铜几乎都以甲醛作为还原剂，而且甲醛的还原能力与镀液的 pH 值关系很大，因为甲醛的电极电位随 pH 值升高而降低：

pH 值	0	9	10	11	12	13	14
电极电位 / V	0.06	-0.62	-0.71	-0.81	-0.87	-0.98	-1.0

所以化学镀铜总是在强碱性溶液中进行，pH 值愈高，则甲醛还原能力愈强，沉积速度愈快，但同时也增加镀液自分解的倾向。通常保持 pH 值为 $11.5 \sim 12.5$ ，超过 13 反应速度过快则镀液极易分解。甲醛的用量与镀液使用温度有关，甲醛用量在低温时稍高一点，例如 $15\text{mL/L} \sim 25\text{mL/L}$ ，温度高时(例如 60°C)可用 $10\text{mL/L} \sim 15\text{mL/L}$ ，这是由于温度高，化学镀铜速度增加之故。此时若还原剂太高，镀液自分解的危险性增大。前述主反应(1)和副反应(2)和(4)都要消耗甲醛，同时提高了镀液的酸度(pH 值下降)，为此，必须按分析或凭经验增加甲醛含量和调整 pH 值，甲醛不足的象征是自槽边嗅得的甲醛气味变淡。

化学镀铜暂时停用(例如过夜)时，为避免镀液自分解消耗，可用浓硫酸将镀液的 pH 值降低到 $9.5 \sim 10$ ，这就可以降低甲醛的还原作用，保持镀液的稳定。当镀液重新使用时，再用氢氧化钠溶液来调整 pH 值至工艺规范值。

由于甲醛有毒，目前已经开始研究次磷酸盐、肼和硼氢化物作还原剂的化学镀铜溶液，提高沉积速率和镀液的稳定性是当前研究的热点。

(3) 络合剂。添加络合剂的目的是防止在碱性中发生氢氧化铜沉淀，将铜离子变成络离子状态。常用的络合剂是酒石酸盐和 EDTA 钠盐。也有用环己二胺四乙酸和乙二胺者。一般采用单一络合剂，也有的采用酒石酸和 EDTA 钠盐混合络合剂的。混合型络合剂稳定性好，长期放置不沉淀，使用温度范围宽，而且成本也比单用 EDTA 钠盐低。使用酒石酸盐和 EDTA 钠盐各有优缺点：酒石酸盐络离子稳定常数不大，只适合在室温下工作的镀液，所得的沉积层韧性较差，但酒石酸盐价廉，成本低；EDTA 钠盐络离子稳定常数大，可在温度较高的镀液中保持其稳定性，而且镀层性能优良，但价格高。两者混合使用可扬长避短。

为保持络合物稳定性，络合剂与主盐的比例很重要，对于酒石酸盐和 EDTA 钠盐，它们的比例分别为 3.5:1 和 2:1。比例过高，沉积速度太慢；比值过低，镀层粗糙。

(4) 稳定剂。镀液不稳定是化学镀铜的最大缺点。在化学镀中，沉积速度同镀液的稳定性往往是相矛盾的，即沉积速度高的化学镀铜镀液，通常稳定性差。现在已找到若干种组合稳定剂，既可保持镀液稳定又不致于影响沉积速度。

化学镀铜中会发生副反应(2)，这个反应产生氧化亚铜，而且难以避免。由于氧化亚铜进而产生歧化反应生成金属铜微粒，这些微粒分散于镀液中，成为镀液的自催化反应的核心，使铜的反应不是只局限于催化表面，而可在镀液中任何地方发生，从而导致镀液的自分解。根据“软硬酸碱规则”，亚铜属软酸，可与像 CN^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 SCN^- 等软碱离子形成稳定的络合物，或者与含氮含硫的杂环化合物，例如 a. a'-联吡啶、三吡啶、硫脲、巯基苯并噻唑(2-MBT)、菲绕琳等形成络合物，从而阻止亚铜离子的歧化反应，提高其稳定性。

稳定剂单独使用的效果远没有两种以上组合使用好，后者可产生协同效应。为此要选择稳定剂搭配的种类和含量。

A, a'-联吡啶不仅是稳定剂, 而且能增加镀层的光亮度, 但含量不得太高, 通常 10mg / L~20mg / L, 过高严重降低沉积速度。

A, a'-联吡啶常与镍氰化钾或亚铁氰化钾配合使用, 还能提高镀层的平整性和韧性。镍氰化钾含量为 50mg / L~100mg / L; 亚铁氰化钾稍降低沉速, 用量为 10mg / L~100mg / L。

氰化钾单独用能提高稳定性, 但严重降低沉积速度。但与 2-MBT 配合时, 沉积速度可回升。2-MBT 随含量升高, 沉积速度出现最大值, 但继续增加沉积速度将降至零。

所以选择化学镀铜的稳定剂必须互相搭配和严格控制其含量。

(5) 改善镀层性质的添加剂。化学镀铜的脆性可能由氢泡和氧化亚铜的夹杂所致, 因此加入前述的稳定剂, 防止氧化亚铜进入镀层可提高镀层的韧性。在有些配方中还加入非离子型或阴离子型的表面活性剂, 例如聚乙二醇(相对分子质量=1000)、聚氧乙烯烷基酚醚等, 有利于氢气的排放, 防止镀层氢脆。这类高分子化合物还可吸附于镀液中的铜微粒上, 使之失去催化活性, 所以它们同时也是稳定剂, 其量不能多, 以免“毒化”催化表面。

(6) 附加盐。氢氧化钠是造就化学镀铜的碱性条件, 是速度控制因素, 最好的 pH 值范围是 12~13, 过低沉积速度下降; 过高导致镀液自然分解。另外碱性太强, 反应(4)亦加剧。

硫酸镍(或氯化镍)能提高镀层的光泽和加快沉积速度。

(7) 温度。升高温度, 沉积速度显著增加, 但镀液稳定性则显著下降。低稳定性镀液宜在室温下工作。为提高速度, 加有稳定剂的高速镀铜液中还加有强络合剂, 这时可以在较高温度下操作。一般也不应超过 70℃, 因为康尼查罗反应随温度升高而显著增加。若以 22℃ 时反应速度为 1, 49℃ 时为 22, 60℃ 为 33, 这时甲醛的自然消耗大增, 导致组分不稳定, 沉积速率和镀层质量都难以控制。在印制电路板的连续生产中, 应采用自动控温装置, 以确保质量稳定。

(8) 搅拌。化学镀铜液浓度低, 搅拌是必要的。最好使用空气搅拌, 使亚铜离子氧化成可溶性的二价铜, 可以提高镀液的稳定性。

(9) 装载量。槽的装载量关系到生产效率和镀液稳定性。装载少, 镀液稳定性好, 但生产效率低; 装载过多, 镀液稳定性差, 产品合格率亦降低。一般载荷能力为 2dm² / L。

(10) 操作注意事项: 为避免镀液过早失效, 必须及时除去镀液中出现的固体微粒。为此, 宜定期或连续过滤。

化学镀铜最好设有备用槽, 以便定期清理沉积在槽壁上的金属沉积物。镀液过滤于备用槽后, 用 1: 1 硝酸浸泡生产槽以溶解金属沉积物。然后用水彻底冲洗干净, 槽壁不能用钢丝刷等硬物擦洗, 以免磨粗表面。

化学镀铜槽最好用憎水材料(如聚乙烯塑料)制造, 并保持内壁平整光滑, 这样可降低镀液对槽壁的润湿性, 从而减少在其上沉积金属的可能性, 延长镀液的使用寿命。