

玻璃表面化学镀纳米铜膜

张会平¹, 江中浩¹, 刘先黎¹, 连建设¹, 侯旭峰², 李光玉¹

(1. 吉林大学 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130022; 2. 吉林北方彩晶数码电子有限公司, 长春 130033)

摘要:利用化学镀铜工艺,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为镀液添加剂,在未经刻蚀的玻璃表面制备了纳米铜膜。采用 FESEM、SEM 和 XRD 等技术对铜膜表面、断面形貌及晶体结构进行了表征。结果表明,铜膜内团簇尺寸非常细小,晶粒尺寸约为 15.5~28.3 nm,且存在较强的<111>织构。采用四探针法测量铜膜的电阻率,并讨论了电阻率随沉积时间增加而逐渐下降的原因。

关键词:材料表面与界面;化学镀;纳米铜膜;电阻率;玻璃基体

中图分类号:TG174.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5497(2007)01-0011-06

Electroless plating nanocrystalline Cu film on glass substrate

Zhang Hui-ping¹, Jiang Zhong-hao¹, Liu Xian-li¹, Lian Jian-she¹, Hou Xu-feng², Li Guang-yu¹

(1. Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130022, China;
2. Jilin Beifang Caijing Digital Electronics Co., Ltd, Changchun 130033, China)

Abstract: Nanocrystalline Cu films were prepared on an unetched glass substrate by an electroless plating technique with using Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) as an additive in the bath. The morphologies of surface and cross-section and crystalline structure were characterized by FESEM, SEM and XRD. Experimental results show that the nodules in the Cu films are pretty fine, the grain size ranges from 15.5 nm to 28.3 nm, and an enhanced <111> texture exists in the Cu films. The resistivity of the Cu films was examined by four-point probe method. The reason that the resistivity of the Cu films decreases with the increase of the deposition time was discussed.

Key words: surface and interface of materials; electroless plating; nanocrystalline Cu film; resistivity; glass substrate

化学镀铜法最早是由 Narcus 在 1947 年报道的,接着在 1957 年由 Cahill 首次提出商品镀铜溶液,之后化学镀铜法得到了广泛的应用^[1-3]。化学镀铜一般可以用于非金属电镀的底层、印制线路板孔金属化以及电磁屏蔽层等^[4-6]。在玻璃的生产过程中添加有色元素生产彩色玻璃和表面喷

涂有色物质及制备有机膜等,可以极大地丰富其表面装饰效果,但难以在玻璃表面获得良好的导电性能、金属光泽以及镜面效果。目前一般采用物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)在玻璃表面获得铜膜,但是这些方法所需的设备昂贵,工艺复杂,投资大,生产成本高。而相对于上

收稿日期:2006-02-15.

基金项目:“973”国家重点基础研究发展计划项目(2004CB619301);吉林大学“985”工程资助项目;吉林大学创新基金资助项目(419170200014).

作者简介:张会平(1976-),女,博士研究生.研究方向:化学镀纳米薄膜. E-mail: zhanghpzhp@yahoo.com.cn

通讯联系人:李光玉(1962-),男,副教授,博士.研究方向:薄膜涂层及纳米材料. E-mail: guangyu@jlu.edu.cn

述方法,化学镀铜法无需复杂设备,投资少,既可使表面具有良好的导电性,又可使其具有较好的金属光泽和镜面效果,而且为玻璃表面的电镀提供了很好的底层。在光滑的基体表面,特别是在玻璃表面制备连续完整的薄膜是很困难的,一般传统的方法是在玻璃表面先制备一层 $\text{TiN}^{[5-8]}$ 或 $\text{ZnO}^{[9,10]}$ 粘接层来提高膜与基体的附着强度,而且在化学镀前都需要对基体进行刻蚀以提高铜膜与基体的附着强度。该方法工艺较复杂,成本较高,且质量较难控制。因此本文直接对玻璃基体进行较简单的敏化、活化和还原前处理,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为镀液添加剂,在玻璃表面制备了纳米铜膜,并对铜膜表面形貌、晶粒尺寸、织构、结合力以及电阻率进行了初步研究。

1 材料与方法

实验中使用的玻璃为液晶显示器(LCD)制造中使用的无碱玻璃,厚度为 0.7 mm,将玻璃切割成尺寸为 70 mm×25 mm 的试样片。化学镀铜膜的制备过程如表 1 所示。

表 1 化学镀铜膜制备工艺

Table 1 Process for electroless plating Cu film

步骤名称	成分/(g·L ⁻¹)	条件
1. 超声清洗	丙酮	15 min, 室温
2. 超声清洗	去离子水	15 min, 室温
3. 敏化	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(20)$ $\text{HCl}(40 \text{ mL/L})$	3 min, 室温
4. 清洗	去离子水	1 min, 室温
5. 活化	$\text{PdCl}_2(1)$ $\text{HCl}(10 \text{ mL/L})$	5 min, 室温
6. 清洗	去离子水	1 min, 室温
7. 还原	10% HCHO 水溶液	30 s, 室温
8. 施镀	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(10)$ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6(40)$ $\text{NaOH}(8)$ $\text{Na}_2\text{CO}_3(2)$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(1)$ $\text{HCHO}(37\%)(20 \text{ mL/L})$ 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)(0.2—0.5)	搅拌, 40 ℃ pH 12.0—12.5
9. 清洗	去离子水	1 min, 室温
10. 干燥		室温

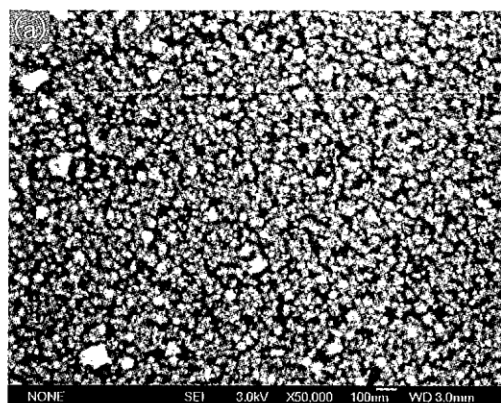
采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500PC, Rigaku, Japan)对铜膜的晶体结构和晶粒尺寸进行标定,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,

JSM-6700F, JEOL, Japan)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600, JEOL, Japan)观察表面和断面的微观形貌。采用接触式膜厚仪(Dektak 16000, Veeco, USA)测定铜膜厚度,采用四探针法(Resitabte-XYMCP, ST50, Mitsubishi Chemical Corporation, Japan)测量铜膜的方块电阻。采用胶带测试法测定结合强度^[6]。

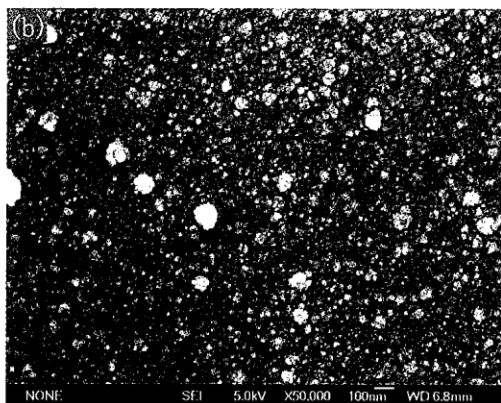
2 结果与讨论

2.1 SDBS 对铜膜表面形貌的影响

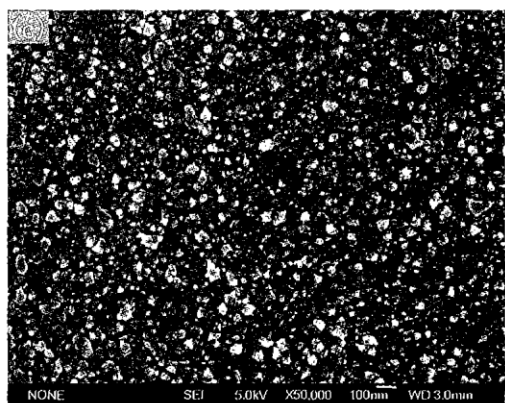
图 1 为含有 SDBS 添加剂不同沉积时间的化学镀铜膜 FESEM 表面形貌,由图 1(a)可以看出,沉积时间为 20 s 时,玻璃基体表面没有完全被铜团簇覆盖,有大量的孔洞存在,有些团簇是连接在一起的,而有些团簇却是孤立的,团簇的尺寸非常小,大约为 20~30 nm,根据文献[7]可知图中的白点是 Pd 的团簇。当沉积时间达到 1 min 时,团簇尺寸并没有显著的增加,但随着沉积时间的增加,玻璃基体表面已经完全被铜团簇覆盖。当沉积时间增加到 5 min 时,出现了团簇的轻微聚集,而且随着沉积时间的继续增加,团簇聚集越



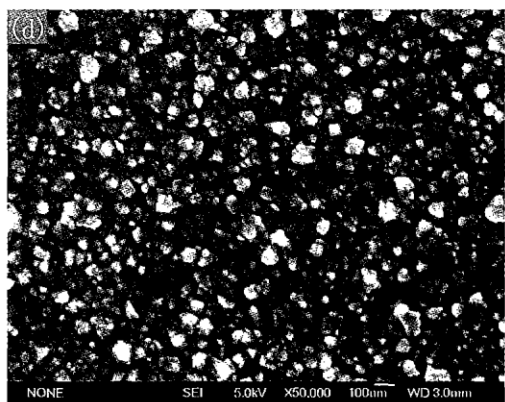
(a) 20 s



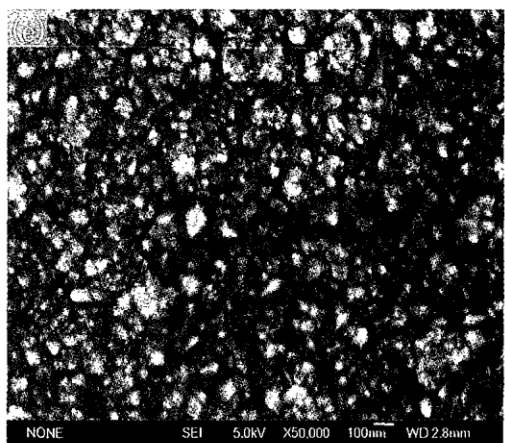
(b) 1 min



(c) 5 min



(d) 10 min



(e) 40 min

图 1 不同沉积时间、添加 SDBS 的化学镀铜膜表面形态

Fig. 1 Surface morphologies by FESEM: electroless plating Cu films after adding SDBS under different deposition time

来越明显,如图 1(c)、(d)和(e)所示。

实验发现,如果镀液中不添加 SDBS,即使沉积时间超过 5 min,也不能在整个基体上形成均一、连续的铜膜,且铜膜表面组织也较粗大,如图 2 所示。根据电化学机理,化学镀铜的沉积过程可表示如下^[2]:

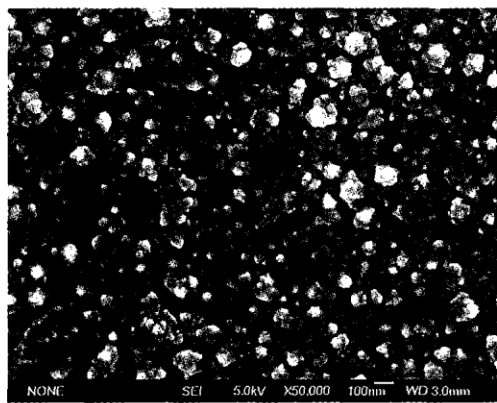
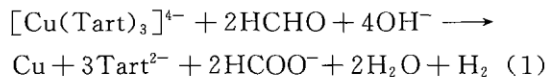
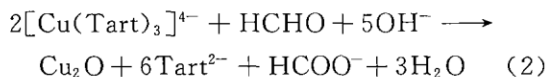


图 2 沉积时间为 5 min 的未添加 SDBS 的化学镀铜膜 FESEM 表面形态

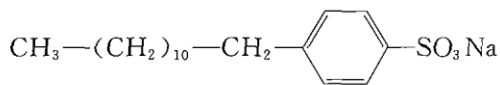
Fig. 2 Surface morphologies by FESEM: electroless plating Cu film without adding SDBS under deposition time of 5 min



同时伴随有如下副反应发生



反应式(1)为主反应,反应式(2)为副反应。反应式(2)产生的 Cu_2O 可以继续被甲醛还原为 Cu 。但由于 Cu_2O 分散于镀液中易成为形核中心, Cu 原子就容易吸附在 Cu_2O 表面,在形成铜膜时就会将 Cu_2O 包裹进去。同时由于反应中有 H_2 产生,如果 H_2 不能完全逸出,存在于铜膜中,这样形成的铜膜较脆,而且降低了铜膜与基体的附着强度。为了避免 Cu_2O 和 H_2 进入铜膜中,在镀液中添加活性剂 SDBS。SDBS 的分子结构式为



由于 SDBS 具有一个极性基,所以它较容易吸附在基体和膜层表面凸处和晶体边缘,使铜膜的晶粒和团簇尺寸减小,提高表面光亮;同时它还吸附在溶液中还原出来的 Cu_2O 颗粒表面,在其外表面形成保护膜,从而阻碍了它的聚沉;另外,多余的 SDBS 的长链会在镀液中连接成网,增加了铜原子聚集的阻力,也使晶粒和团簇尺寸不易长大,提高表面光亮;它还能够降低铜膜表面张力,增加镀液的润湿能力,这样有利于反应过程中产生的 H_2 逸出,避免在铜膜中形成针孔,使膜层更加致密^[1]。

2.2 附着强度和断面显微组织分析

铜膜与玻璃基体之间的附着强度采用胶带法

进行定性测试^[6]。测试结果表明,各种不同沉积时间(20 s~40 min)的铜膜均不能从基体上脱落,铜膜与玻璃基体之间有良好的附着强度。用玻璃刀将沉积时间为 40 min 的试样切断,观察断面的形貌,如图 3 所示。可以看出,膜厚大约为 0.8 μm ,且铜膜与玻璃基体结合紧密,没有任何剥离,这也说明铜膜与玻璃基体之间具有良好的附着强度。

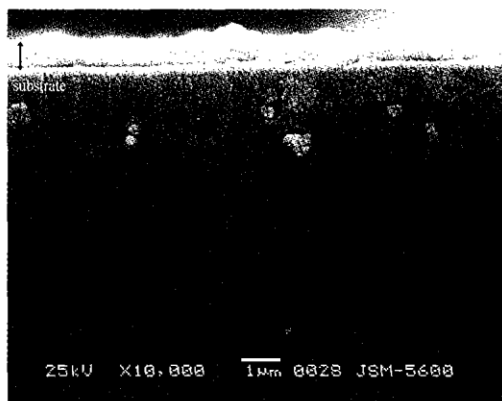


图 3 沉积 40 min 的化学镀铜膜断面 SEM 照片

Fig. 3 Cross-section SEM photo of electroless plating Cu film under deposition time of 40 min

2.3 X 射线衍射分析

图 4 为不同沉积时间铜膜的 X 射线衍射图谱,由图可以看出,随着沉积时间的增加,(111)、(200)和(220)衍射峰的强度都逐渐增强,尤其是(111)峰相对于(200)峰增强得更为明显。利用 Scherrer 方程,根据(111)衍射峰可以计算出铜膜的平均晶粒尺寸,如图 5 所示。在沉积时间低于 10 min 时,晶粒尺寸几乎是线性地由 15.5 nm 增加到 27.2 nm,这说明此时沉积时间对晶粒尺寸

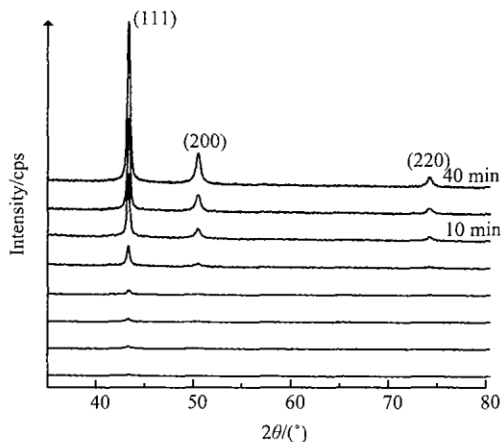


图 4 不同沉积时间的化学镀铜膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of electroless plating Cu film under different deposition time

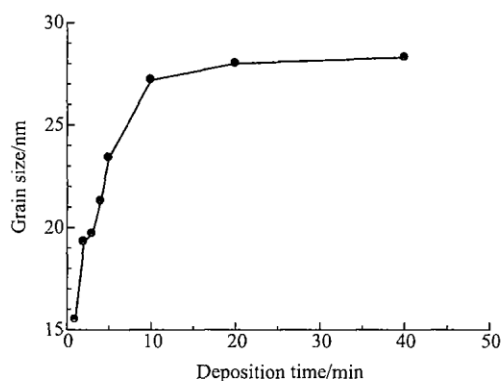


图 5 由 XRD 结果计算得到的化学镀铜膜平均晶粒尺寸与沉积时间的关系

Fig. 5 Relationship between mean grain sizes calculated from XRD results and deposition time of electroless plating Cu film

的影响较大,而当沉积时间超过 10 min 以后,晶粒尺寸随沉积时间的变化不再明显,直到沉积时间达到 40 min 时,始终保持在 28 nm 左右。这是由于玻璃是非晶体,而铜膜是多晶体,这样在铜膜与玻璃基体之间就存在一个非共格界面,为了达到界面能的最小化,就要增加晶粒边界的数目,也就是说在初始铜膜形成过程中会形成较多的晶粒边界,因此,晶粒尺寸非常细小。一旦玻璃表面形成了铜膜,接下来的铜原子就沉积在铜膜表面,而不是玻璃表面,因此界面就变成了共格界面,而不是初始时的非共格界面。由于共格界面能要低于非共格界面能,所以晶粒边界数目减少,晶粒尺寸增大。

图 6 为 $I_{(111)}$ 与 $I_{(200)}$ 峰的衍射强度比 ($I_{(111)}/I_{(200)}$) 与沉积时间之间的关系曲线。由于沉积时

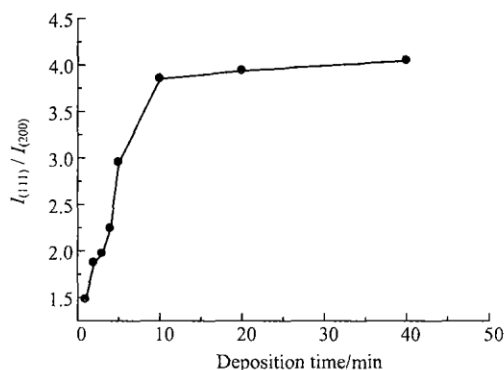


图 6 化学镀铜膜衍射强度比 ($I_{(111)}/I_{(200)}$) 与沉积时间的关系

Fig. 6 Relationship between diffraction intensity ratio ($I_{(111)}/I_{(200)}$) and deposition time of electroless plating Cu film

间低于 1 min 时,玻璃的衍射峰掩盖了铜膜的衍射峰,所以无法获得 1 min 以下的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 。由图中可以看出,当沉积时间由 1 min 增加到 10 min 时, $I_{(111)}/I_{(200)}$ 几乎线性地由 1.48 增加到 3.85,直到沉积时间增加到 40 min 时, $I_{(111)}/I_{(200)}$ 都保持在 4.0 左右。自由取向的多晶铜在标准衍射图谱中的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 是 2.17^[7],而本实验所制备的纳米铜膜,当沉积时间超过 4 min 时, $I_{(111)}/I_{(200)}$ 就已经超过 2.17,并且逐渐增加到 4.0 附近,这说明在沉积时间超过 4 min 以后 $\langle 111 \rangle$ 织构开始形成。文献[11]采用其他方法制备的铜膜中也发现了这种增强的 $\langle 111 \rangle$ 织构,并证明在铜的互连线中 $\langle 111 \rangle$ 织构电迁移寿命比 $\langle 200 \rangle$ 织构有很大的提高。实验中所获得的铜膜的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 比在其他基体上所获得的要高,例如 TiN 表面化学镀铜膜的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 为 3.05 左右^[7]。Kozlov 等^[12]在面心立方金属(Cu 和 Ni)的电镀中,当膜厚为 1 μm 以下时,初始织构也为 $\langle 111 \rangle$ 。在沉积的初始阶段,非晶玻璃表面的形核是随机的,并没有形成 $\langle 111 \rangle$ 织构,根据面心立方铜的数据, $\langle 111 \rangle$ 晶粒的平均倾斜边界能要比 $\langle 100 \rangle$ 晶粒稍低一些,所以在随后的铜膜生长过程中, $\langle 111 \rangle$ 晶粒相比其周围的 $\langle 100 \rangle$ 晶粒要生长的迅速一些,从而导致 $\langle 111 \rangle$ 晶粒尺寸比 $\langle 100 \rangle$ 稍大一些。而且由于 $\langle 111 \rangle$ 晶粒具有尺寸优势,在膜层生长过程中,已经长大的 $\langle 111 \rangle$ 晶粒在侵吞 $\langle 100 \rangle$ 晶粒的同时继续长大,最终在铜膜中形成了 $\langle 111 \rangle$ 织构^[13]。

2.4 铜膜厚度与电阻率分析

图 7 为铜膜厚度与沉积时间的关系,从图中可以看出,铜膜厚度与沉积时间为近似线性增加的关系,镀速大约为 21 nm/min。从图 2 的断面形貌也可看出,沉积时间为 40 min 时,铜膜厚度

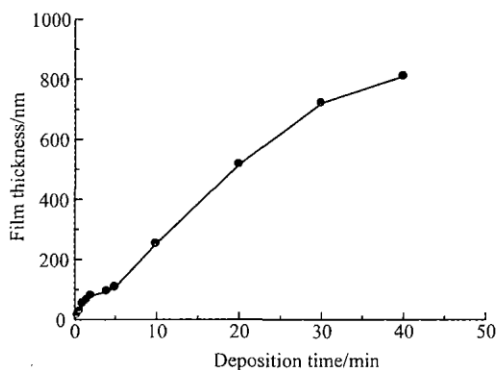


图 7 化学镀铜膜厚度与沉积时间的关系

Fig. 7 Relationship between film thickness and deposition time of electroless plating Cu film

为 0.8 μm 左右,这与图 7 的用接触式膜厚仪测量结果基本一致。

式中: R_s 为方块电阻; d 为膜厚; F 为无量纲几何因子($F \approx 1$)。

由上式,根据实验中测得的方块电阻和膜厚,可以计算出不同沉积时间的电阻率 ρ ,如图 8 所示。可以看出,当沉积时间为 20 s 时,电阻率约为 460 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$;当沉积时间增加至 40 s 时,电阻率快速下降至大约 30 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$;之后电阻率随沉积时间的增加而逐渐下降;当沉积时间达到 4 min 时,电阻率下降至 5.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$;沉积时间超过 4 min 以后,电阻率始终保持在 5.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右。这是因为在较短的沉积时间内,铜团簇还没有完全覆盖住玻璃表面,是相对孤立的,不能形成连续的导电通道,所以电阻率较高。随着沉积时间的增加,玻璃表面的铜团簇继续形核、长大,出现了团簇的聚集,形成连续的导电通道,所以铜膜的电阻率显著下降^[15]。电阻率 ρ 可以根据下式计算^[14]

$$\rho = R_s(d/F)$$

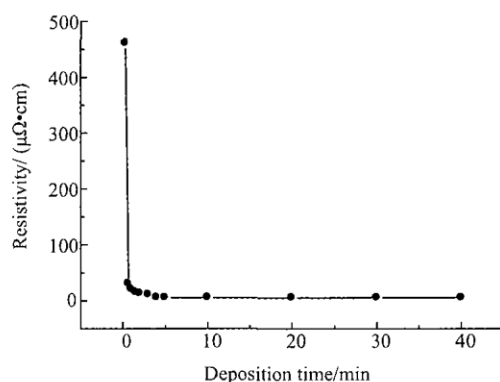


图 8 化学镀铜膜电阻率与沉积时间的关系

Fig. 8 Relationship between resistivity and deposition time of electroless plating Cu film

3 结束语

采用化学镀铜工艺直接对玻璃基体进行敏化、活化和还原处理,以 SDBS 作为镀液添加剂,在玻璃基体表面制备了纳米晶粒尺寸的铜膜。SDBS 作为添加剂在镀液中的主要作用就是增加镀液的润湿能力,并促进氢气泡的逸出,使膜层致密无孔。实验证明,沉积时间超过 1 min 才能形成均一、连续且具有纳米晶粒尺寸的铜膜;铜膜与玻璃基体之间具有良好的附着强度。当沉积时间超过 4 min 时,铜膜中会形成明显的 $\langle 111 \rangle$ 织构,

织衍射强度比 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 最高可达 4.0。膜层电阻率随沉积时间的增加而逐渐下降。

参考文献:

- [1] Shacham-diamand Y, Dubin V, Angyal M. Electroless copper deposition for ULSI[J]. Thin Solid Films, 1995, 262 (1/2): 93-103.
- [2] Shacham-diamand Y, Dubin V M. Copper electroless deposition technology for ultra-large-scale-integration (ULSI) metallization [J]. Microelectronic Engineering, 1997, 33 (1/4): 47-58.
- [3] 牛丽媛,李光玉,江中浩,等. 镁合金镀镍磷合金及无铬前处理工艺[J]. 吉林大学学报:工学版, 2006, 36(2):148-152.
Niu Li-yuan, Li Guang-yu, Jiang Zhong-hao, et al. Ni-P deposits and non-chromate pretreatment technology on magnesium alloy[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2006, 36(2):148-152.
- [4] Chong S P, Ee Y C, Chen Z, et al. Electroless copper seed layer deposition on tantalum nitride barrier film[J]. Surface and Coatings Tech, 2005, 198 (1/3):287-290.
- [5] Goh W L, Tan K T. The use of electroless copper seed in electrochemical deposited copper interconnect [J]. Thin Solid Films, 2004, 462/463:275-278.
- [6] Patterson J C, Dheasuna C N, Barrett J, et al. Electroless copper metallization of titanium nitride [J]. Appl Surf Sci, 1995, 91:124-128.
- [7] Ee Y C, Chen Z, Chan L, et al. Effect of processing parameters on electroless Cu seed layer properties [J]. Thin Solid Films, 2004, 462-463: 197-201.
- [8] Liu R S, You C C, Tsai M S, et al. An investigation of smooth nano-sized copper seed layers on TiN and TaSiN by new non-toxic electroless plating[J]. Solid State Communica, 2003, 125(7/8): 445-448.
- [9] Yoshiki H, Hashimoto K, Fujishima A. Area-selective electroless copper deposition using zinc oxide thin films patterned on a glass substrate[J]. Metal Finishing, 1996, 94 (1): 28-29.
- [10] Yang Y A, Wei Y B, Loo B H, et al. Electroless copper plating on a glass substrate coated with ZnO film under UV illumination [J]. Electroanalytical Chem, 1999, 462 (2): 259-263.
- [11] Ryu C, Kwon K W, Loke A L S, et al. Microstructure and reliability of copper interconnects[J]. IEEE Trans Elec Devices, 1999, 46: 1113-1120.
- [12] Kozlov V M, Bicelli L P. Texture formation of electrodeposited fcc metals[J]. Mater Chem and Phys, 2003, 77 (1): 289-293.
- [13] Lee D N, Hur K H. The evolution of texture during annealing of electroless Ni-Co-P deposits[J]. Scripta Materialia, 1999, 40 (12): 1333-1339.
- [14] Dayal D, Finzel H U, WiBmann P. Thin Metal Films and Gas Chemisorption [M] Amsterdam: Elsevier, 1987, 53.
- [15] Radoeva M, Radoev B, Stökelhuber K W. Effect of deposition inhomogeneity on the Ohm resistance of thin electroless copper layers [J]. J Mater Sci, 2003, 38 (12): 2703-2707.