

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.008

非贵金属离子活化硅基表面化学镀镍研究

金会义*, 关敏娟, 徐晓萍, 潘虹

(天津农学院 基础科学学院, 天津 300392)

摘要: 分别以 NiCl_2 和 CuSO_4 试剂作为活化剂, 在硅基表面通过化学镀制备镍膜, 通过 Tafel 曲线、交流阻抗谱、SEM 和 SPM 等测试技术研究镀膜的性能。结果表明: 镍离子和铜离子均可代替贵金属离子作为活化剂在硅基表面化学镀镍, 一次镀膜厚度约 $4\sim 7\ \mu\text{m}$, 两种活化方法的镀膜覆盖比分别为 98.19 % 和 99.88 %。从镀膜均匀性、厚度、平整性和光滑性上比较, 采用 CuSO_4 作为活化剂, 其活化性能优于 NiCl_2 。

关键词: 活化; 硅; 化学镀镍

中图分类号: TQ153.3 文献标识码: A

Study on Electroless Nickel Plating of Non-Noble Metal Ion Activated Silicon Surface

JIN Huiyi*, GUAN Minjuan, XU Xiaoping, PAN Hong

(College of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300392, China)

Abstract: NiCl_2 and CuSO_4 reagents were used as activation reagents respectively to prepare nickel films by electroless plating on silicon substrates. The coating performance was studied by Tafel curve, AC impedance spectroscopy, SEM and SPM. The results showed that both nickel ion and copper ion could replace noble metal ion as activator for electroless nickel plating on the surface of silicon substrate. The thickness of a single coating was about $4\sim 7\ \mu\text{m}$, and the coating coverage ratio of the two activation methods was 98.19% and 99.88 %, respectively. In terms of coating uniformity, thickness, flatness and smoothness, the activation performance of CuSO_4 was better than that of NiCl_2 .

Keywords: activation; silicon; electroless nickel plating

化学镀技术以其工艺简单、节能和镀膜性能良好等优点著称,除了被广泛应用于各类金属材料的表面防护工艺外,在新材料、新防护方面被赋予新的使命。在钢基表面化学镀复合涂层^[1]、在丁腈橡胶表面化学镀镍磷薄膜^[2]以及在金刚石粉表面化学镀镍^[3],这些都是通过在基体表面化学镀膜对材料进行防护,另外还有通过化学镀制备各种催化性能薄膜^[4]也得到一定重视。

随着智能技术的发展,芯片广泛使用在各种机

械设备中,在社会发展中起到越来越重要的作用。芯片制造时金属脚和半导体连接如果是直接焊接的方式,则芯片的可靠性、安全性和长效性降低,车规级芯片一般采用在硅表面镀金属膜的方法解决该问题,镀膜的技术普遍使用化学镀技术。但是,在硅表面镀膜前需要对表面活化,活化剂一般为贵金属离子试剂,如钯^[5-6]、银^[7]、金^[8]等,这无疑会增加芯片制造成本。骆纬国等^[9]采用铜离子对铝基表面活化化学镀镍磷,为非贵金属活化硅基化学镀提供了参考。

收稿日期: 2021-09-04

修回日期: 2021-11-04

作者简介: 金会义(1979—),男,博士,讲师,研究方向:功能材料制备及应用, email: tjujin@126.com

基金项目: 天津市企业科技特派员项目(20YDTPJC01080)

本文分别以氯化镍和硫酸铜为活化试剂,对硅基体进行活化后化学镀镍,研究化学镀镍膜的电化学性能、微观形貌,以评估非贵金属离子活化方法的硅基化学镀镍工艺。

1 实验

1.1 材料与试剂

基体材料为单晶硅片,试样尺寸为 10 mm×10 mm。试样经无水乙醇清洗后,烘干使用。

所用化学试剂主要包括:柠檬酸三钠、氯化铵、次亚磷酸钠、六水氯化镍、五水硫酸铜、氢氟酸(浓度 40%)、氯化钠、氯化钾等,所用试剂除明确规格外均为分析纯。实验中所用水均为去离子水。

1.2 化学镀工艺

预镀液配制:称取 2.24 g 柠檬酸三钠,1.07 g 氯化铵,0.21 g 次亚磷酸钠,0.62 g 六水合氯化镍溶于 20 mL 蒸馏水中。

化学镀流程:先用稀释 20 倍的氢氟酸对硅基体侵蚀 10 s,用去离子水清洗后,采用浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 氯化镍溶液或 0.1 mol·L⁻¹ 硫酸铜溶液分别浸泡活化 10 s,再用去离子水清洗,然后在 90~95 °C 预镀液中镀镍 3 min,用去离子水清洗后烘干,在马弗炉中 600 °C 烧结 3 h。

1.3 测试与表征

电化学测试采用 CHI660E 型电化学工作站,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为待测试样。阳极极化曲线测试以质量分数为 3.5 % 的氯化钠溶液为腐蚀介质,10 mV·s⁻¹ 的扫描速率测试。交流阻抗以饱和 KCl 溶液为电解质,测得的开路电位作为初始电位,频率范围 10⁻¹~10⁵ Hz,振幅为 5 mV,测量数据采用 ZSimpWin 软件拟合。

采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜(SEM)和 CSPM5500 型扫描探针显微镜(SPM)进行微观形貌表征。SEM 测试加速电压 10 kV,表面放大 1000 倍观察,断面放大 3000 倍观察。SPM 测试采用轻敲模式,测量数据采用 Imager 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

在硅基体表面化学镀镍后可观察到试样表面的颜色明显发生变化,呈现银灰色,表明使用 NiCl₂ 和 CuSO₄ 活化后在硅基体表面成功化学镀镍。不同活

化方法制备的镀膜试件的极化曲线见图 1 所示。由 Tafel 外推法原理,对极化曲线进行拟合,所得数据见表 1。从表 1 和图 1 中可以看出,两种活化方法制备的镍膜在氯化钠溶液中腐蚀电位分别为 -0.548 V 和 -0.419 V,腐蚀电流密度分别为 2.749×10⁻⁶ A·cm⁻² 和 6.539×10⁻⁹ A·cm⁻²。用 CuSO₄ 活化比 NiCl₂ 活化硅基片后的镀膜腐蚀电位较正,腐蚀电流密度较小,说明用 CuSO₄ 活化制得的镀膜耐腐蚀性更好。

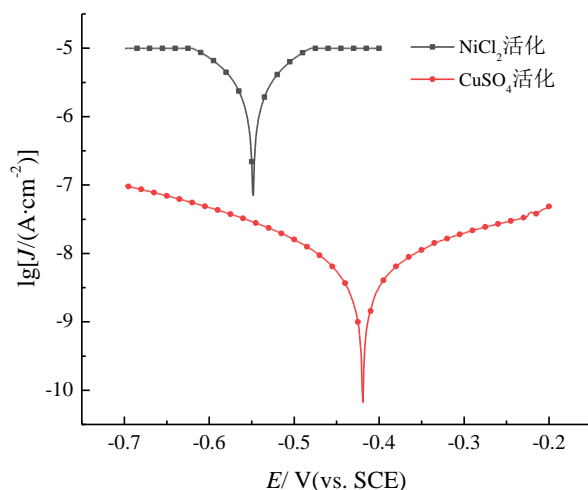


图 1 镀膜试件的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of coated specimen

表 1 极化曲线拟合结果

Tab.1 Fitted results of polarization curves

试件	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
NiCl ₂ 活化	-0.548	2.749×10^{-6}
CuSO ₄ 活化	-0.419	6.539×10^{-9}

2.2 交流阻抗谱分析

图 2 为两种活化方法镀膜试件的交流阻抗谱。可以看出,两种活化方法镀膜的交流阻抗谱均由一个高频区的容抗弧和一段低频区的线段组成,其中 NiCl₂ 活化硅基片后化学镀镍层的容抗弧半径较大, CuSO₄ 活化硅基片后化学镀镍层的容抗弧半径较小。交流阻抗谱拟合的等效电路如图 3 所示,等效电路参数见表 2。从图 3 可以看出,拟合电路由溶液电阻 R_s 、常相角元件 CPE、电荷转移电阻 R_{ct} 和固相扩散的 Warburg 阻抗元件构成。当电极与电解质界面存在非均匀性时可拟合出常相角元件,说明试件具有粗糙、不均匀的表面^[10]。由于化学镀镍层存在空隙,为活性物质提供了有效的扩散途径,当浸入电解质镀膜面积相同时,膜层的空隙率越小,其比表面

积就越大,其与电解质的接触就越充分,拟合电阻也就越小。从表2可以看出 CuSO_4 活化后的镀膜电阻小于 NiCl_2 ,说明两种活化方法得到镀膜虽然都有空隙,但是 CuSO_4 活化后化学镀的镍膜致密性优于 NiCl_2 活化。

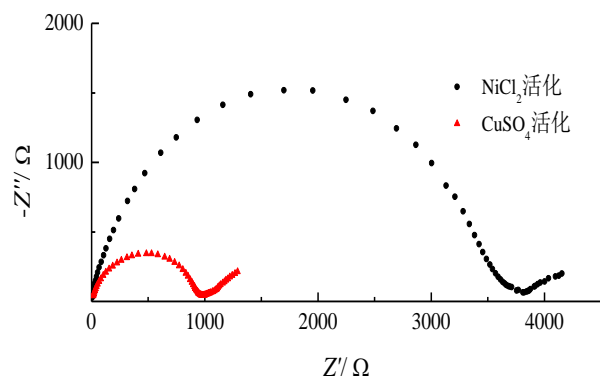


图2 镀膜试件的交流阻抗谱

Fig.2 AC impedance spectra of coated specimen

2.3 SEM分析

图4为两种活化方法活化后镀膜试件的SEM

图。从图4(a)和(c)可以看出,两种活化方法活化后,采用化学镀均在硅基体被侵蚀处覆盖了一定的镀膜, CuSO_4 活化的覆盖率要优于 NiCl_2 活化的,但是两者都还有部分侵蚀区域未覆盖镀膜,说明两者化学镀还都不够充分,需要进一步延长化学镀的时间,并且由于存在未侵蚀区域,为了实现镀膜完整覆盖基体,再次侵蚀、活化和化学镀是非常必要的。从图4(b)和(d)这两个断面图可以看出,两种活化方法活化后经过化学镀在基体上覆盖的镀膜厚度约 $4 \sim 7 \mu\text{m}$ 之间,两者相比 CuSO_4 活化后的镀膜更平整、密实。

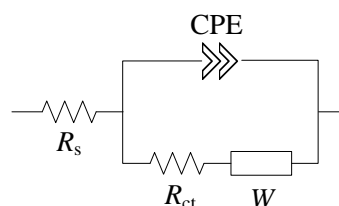


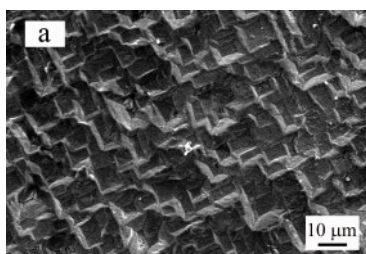
图3 交流阻抗谱拟合等效电路图

Fig.3 Fitted equivalent circuit diagram of AC impedance spectrum

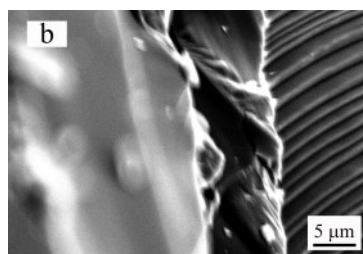
表2 等效电路参数

Tab.2 The parameters of equivalent circuit

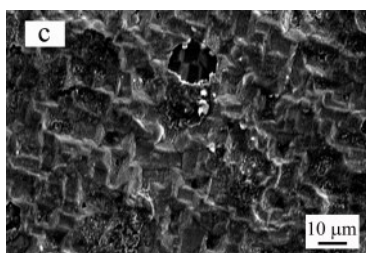
试件	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s})$
NiCl_2 活化	1.504	2.899×10^{-7}	0.8936	3646.0	2.419×10^{-3}
CuSO_4 活化	1.488	4.752×10^{-7}	0.8271	965.4	3.006×10^{-3}



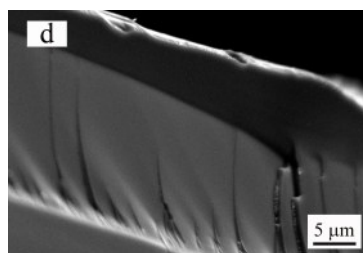
(a) NiCl_2 活化镀膜试件表面



(b) NiCl_2 活化镀膜试件断面



(c) CuSO_4 活化镀膜试件表面



(d) CuSO_4 活化镀膜试件断面

图4 镀膜试件的SEM图

Fig.4 SEM images of coated specimen

2.4 SPM分析

图5为硅基体及镀膜试件SPM三维图。从图5(a)和(b)可以看出,硅基体表面平整,侵蚀后凹凸明显,将图(c)和(d)与其对比,明显可以看出在硅基体被侵蚀的凹陷处覆盖镍膜,NiCl₂活化镀膜试件表面粗糙,CuSO₄活化镀膜试件表面相对致密、粗糙度较小,说明NiCl₂活化镀膜未完整覆盖硅基表面,CuSO₄活化镀膜试件的覆盖效果要优于NiCl₂活化镀膜试件。

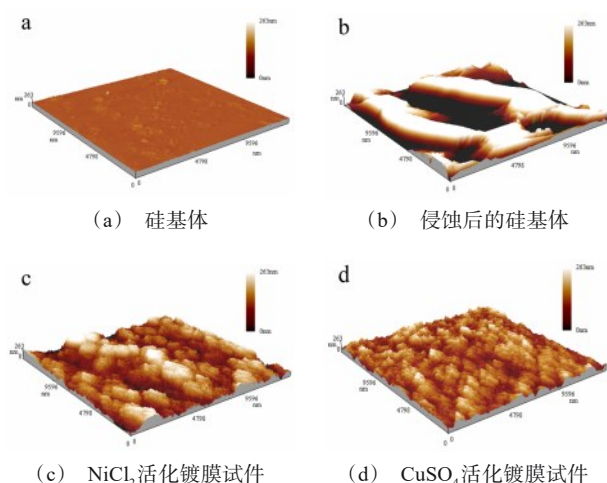


图5 硅基体及镀膜试件的SPM三维图

Fig.5 SPM 3D diagram of silicon substrate and coated specimen

不同高度所占测试面积的比例如图6所示。从图6(a)可以看出,硅基体表面凸起分布在22~50 nm之间,比例最高的为32 nm,所占比例仅为4.85%,说明硅基体表面比较平整。从图6(b)可以看出,侵蚀深处0 nm高度所占面积比例为28.01%,未侵蚀区域的261.73 nm高度所占面积比例为27.35%,凹凸对比非常明显,侵蚀效果显著。从图6(c)可以看出,NiCl₂活化镀膜试件表面261.73 nm高度占比为1.02%,120 nm高度为镀膜的面积比例极值,达到0.35%。261.73 nm高度区域为未侵蚀区域,如将0~261.73 nm之间高度区域计算为镀膜覆盖区,则镀膜覆盖比例为98.19%。图6(d)与(c)相比,0 nm和261.73 nm两个高度的面积比例分别为0.03%和0.09%,均低于NiCl₂活化后镀膜,镀膜覆盖比例为99.88%,镀膜面积极值出现在129 nm左右,此高度面积比例为0.55%,因此CuSO₄活化后镀

膜效果要优于NiCl₂活化。从出现面积比例极值的高度比较,CuSO₄活化后镀膜的厚度总体高于NiCl₂活化后镀膜。

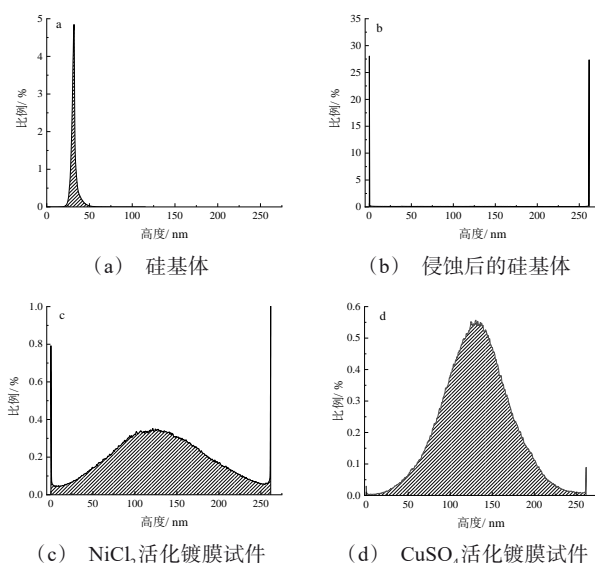


图6 硅基体及镀膜试件的SPM高度分析图

Fig.6 SPM height analysis diagrams of silicon matrix and coated specimen

3 结论

(1)在硅基表面化学镀镍工艺中,NiCl₂和CuSO₄均可代替贵金属离子盐作为活化试剂,两者一次镀膜厚度为4~7 μm。

(2)使用CuSO₄作为活化剂比NiCl₂作为活化剂所镀镍膜更为致密,粗糙度也较小,在氯化钠溶液中耐腐蚀性更好。

(3)为了实现基体镀膜全覆盖,两种活化方法均需继续侵蚀、活化、施镀。

参考文献

- [1] 许斌,钱建才,项运良,等. 钢基镍磷合金PTFE复合涂层耐磨耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 261-268.
Xu B, Qian J C, Xiang Y L, et al. Study on wear resistance and corrosion resistance of electroless Ni-P plating with PTFE composite coating on steel substrate [J]. Surface Technology, 2021, 50(9): 261-268 (in Chinese).
- [2] Vasconcelos B, Serra R, Oliveira J C, et al. Durable electroless deposited Ni-P films on NBR for dynamic con-

- tacts. Characterization and tribological performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 423: 127579.
- [3] 汤英童, 杨长城. 金刚石粉表面化学镀镍工艺改进及镀层显微分析[J]. 光学与光电技术, 2021, 19(5): 75-81.
- Tang Y T, Yang C C. Improvement of the electroless nickel plating technology and surface microstructure analyses of the coating on diamond powder [J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2021, 19(5): 75-81 (in Chinese).
- [4] Wang J Y, Chi Y H, Huang J H. Electroless plating of high-performance composite Pd membranes with EDTA-free bath [J]. Materials, 2021, 14(17): 4894.
- [5] 韩翔, 李轶, 吴文刚, 等. 用于MEMS的单晶硅上无电镀铜、镀镍工艺[J]. 半导体学报, 2005, 26(5): 1059-1064.
- Han X, Li Y, Wu W G, et al. Electroless copper and nickel plating on single-crystal silicon for MEMS applications [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(5): 1059-1064 (in Chinese).
- [6] 胡睿, 熊晓玲, 王关全, 等. 基于自组装单分子层技术的单晶硅表面化学镀镍工艺优化[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 32-34+77.
- Hu R, Xiong X L, Wang G Q, et al. Process optimization for electroless nickel plating of single crystal silicon based on self-assembly monolayer [J]. Materials Protection, 2010, 43(9): 32-34+77 (in Chinese).
- [7] 蒋利民, 眭俊, 霍盛, 等. 单晶硅表面硝酸银活化化学镀镍工艺[J]. 材料保护, 2013, 46(6): 43-45+65.
- Jiang L M, Sui J, Huo S, et al. Electroless nickel plating process for single crystal silicon involving silver nitrate activation [J]. Materials Protection, 2013, 46(6): 43-45+65 (in Chinese).
- [8] 马洪芳, 王艺涵, 邢振宁, 等. 硅基体表面无钯活化化学镀镍工艺[J]. 材料保护, 2011, 44(10): 48-50.
- Ma H F, Wang Y H, Xing Z N, et al. Palladium-free activation process for electroless nickel plating on silicon substrate [J]. Materials Protection, 2011, 44(10): 48-50.
- [9] 骆伟国, 甘伟星, 周天燊, 等. Cu^{2+} 处理对化学镀Ni-P镀层抗腐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(9): 25-30.
- Luo W G, Gan W X, Zhou T S, et al. Influence of Cu^{2+} pretreatment on the corrosion resistance of electroless plated nickel-phosphorus film [J]. Plating and Finishing, 2021, 43(9): 25-30 (in Chinese).
- [10] Marcelin S, Pébère N, Régner S. Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution [J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1): 32-40.