

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2018.12.005

## 铜镀层工艺参数优化的正交实验研究

王晓丽<sup>1,2</sup>, 顾海<sup>2</sup>, 周昭昌<sup>3</sup>, WU Rudder<sup>4</sup>, 黄大志<sup>5</sup>, 周天源<sup>6</sup>

(1. 淮海工学院 江苏省先进材料功能调控技术重点实验室, 连云港 222005; 2. 江苏省3D打印装备及应用技术重点建设实验室, 江苏 南通 226002; 3. 国立台湾海洋大学 机械与机电学系, 中国台湾 基隆 20224; 4. 日本国立材料物质研究所, 日本 筑波 3050047; 5. 淮海工学院 江苏省海洋资源开发研究院, 江苏 连云港 222005; 6. 淮海工学院 计算机工程学院, 江苏 连云港 222005)

**摘要:** 电镀加工技术是非传统的加工工艺, 镀层性质的好坏依赖于电解质的组成、pH、温度、电流密度等因素。基于稳健性设计理论和变量分析, 利用 $L_9$ 正交表实验, 研究了pH和温度对镀层性质的影响。分析了pH和温度对重量、厚度和粗糙度的影响, 得出了电镀加工参数的最优值, 优化的工艺条件为: pH=1、温度 $\leq 40$  °C。优化后的电镀铜层晶粒均匀致密, 表面平整, 质量较佳。通过XRD图谱和高解析光学显微镜分析表面形貌证明了优化的可靠性。该设计为电沉积加工技术的深入研究提供了指导作用。

**关键词:** 电镀; 镀层重量; 厚度; 粗糙度; 正交设计

**中图分类号:** TG174.441

**文献标识码:** A

## Orthogonal Experimental Research on Optimization of Process Parameters of Copper Electroplating

WANG Xiaoli<sup>1,2</sup>, GU Hai<sup>2</sup>, ZHOU Zhaochang<sup>3</sup>, WU Rudder<sup>4</sup>, HUANG Dazhi<sup>5</sup>,  
ZHOU Tianyuan<sup>6</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Function Control Technology for Advanced Materials, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of 3D Printing Equipment and Application Technology, Nantong 226002, China; 3. Department of Mechanical Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung Taiwan 20224, China; 4. National Institute for Material Science, Tsukuba 3050047, Japan; 5. Marine Resources Development Institute of Jiangsu, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China; 6. School of Computer Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

**Abstract:** Electroplating processing technology is an unconventional processing technology. The properties of the coating depend on the composition of the electrolyte, pH, temperature, current density and other factors. Based on the robust design theory and variable analysis, the effects of pH and temperature

收稿日期: 2018-09-26

修回日期: 2018-10-16

**基金项目:** 江苏省先进材料功能调控技术重点实验室资助项目(JKLFCTAM1705); 淮海工学院自然科学基金项目(Z2017007); 江苏省3D打印装备及应用技术重点建设实验室(南通理工学院)开放基金资助项目(2018KFKT05); 南通市3D打印技术及应用重点实验室资助项目(CP12016002); 连云港市科技项目(CG1608); 江苏省重点建设学科资助项目(苏教研[2016]9号)

on the properties of the coating were investigated with  $L_9$  orthogonal experiments. The effects of pH and temperature on weight, thickness and roughness were analyzed, and the optimum values of electroplating processing parameters were obtained. The optimized process conditions were as follows: pH=1, temperature  $\leq 40$  °C. The optimized electroplated copper layer was uniform with dense crystal grains, and the surface was flat with good quality. The reliability of the optimization was demonstrated by XRD pattern and high resolution optical microscopy analysis of the surface topography. This design can provide guidance for in-depth research in electrodeposition processing techniques.

**Keywords:** electroplating; coating weight; thickness; roughness; orthogonal design

## 引言

电镀加工工艺方法凭借装置简单、易控制、低成本和低能耗等优点而广泛应用。不同于物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)或溅射等,电镀过程为金属离子的扩散和还原,中间不涉及外力的变化,镀层内部残余应力极小,几乎没有形变产生,也不对工件本身的性能产生影响。对电镀工艺的深入研究,对提高我国在该技术方面的工艺水平具有十分重要的现实意义<sup>[1-3]</sup>。近年来,铜已经取代铝作为电子工业中互连的金属。铜薄膜也用于硬盘读取的多层膜中。在包含PVD、CVD、溅射等在内的各种铜薄膜的沉积方法中,电镀已被证明是成本最低,最适合量产的工艺方法<sup>[4]</sup>。

铜沉积的初始阶段已用于成核机制的基础研究<sup>[5-8]</sup>,电流密度对电镀铜的影响也已有许多文献报道,由法拉第定律可知,电流密度对电镀重量的影响呈线性关系<sup>[9-10]</sup>。除电流密度之外,镀液pH、温度、添加剂种类和含量、搅拌速度和磁场等都对电镀层性质有影响,文献<sup>[11]</sup>从微观角度分析了不同工艺参数对铜纳米晶成核的影响,文献<sup>[12-13]</sup>从电化学角度分析了不同pH溶液对镀铜表面双电层机理的影响,但不同pH和温度条件的电镀铜,是否有氧化物生成以及对镀层表面机械性能的影响研究很少。本文研究的目的是确定最佳的镀液pH和温度条件,以使镀层表面特性最佳。

## 1 实验方法

镀液采用酸性镀铜液,溶液组成为  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (200 g/L) 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (用来调整pH,同时增

加溶液的导电性),镀铜液均采用分析纯试剂和去离子水配制而成。采用正交实验,实验参数因素水平如表1所示。实验基材采用20 mm×15 mm×0.8 mm的黄铜,将工作表面依次使用400#、600#和800#的金刚砂纸研磨光亮,获得合适的表面粗糙度<sup>[14]</sup>。然后用纯度99.8%的酒精超声波震洗5 min,吹干后称重并测量试片厚度。用去离子水清洗后,利用电解脱脂液脱脂,脱脂温度55 °C,电流密度1 A/dm<sup>2</sup>,时间30 s,然后二级去离子水冲洗,后置于10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中超声波进行2 min,以活化工作表面,然后二级去离子水清洗。最后使用电镀胶带(型号:NITTO No.360)固封,仅露出15 mm×10 mm的待镀面。以200 mL的烧杯为镀槽,采用磁石对溶液以恒速100 r/min的转速进行搅拌,以黄铜为阴极,同样研磨条件并酒精震洗5 min后的纯铜片为阳极,20 mm×15 mm×0.8 mm,调整固定装置,使进入溶液的阳极面积大于阴极工作面积的两倍,阳极与阴极之间距离为50 mm。采用直流稳压电源GPS-3303提供恒流输出,电流密度为3.3 A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为35 min,实验过程中采用电磁加热搅拌器,使镀液温度保持恒温,精度为 $\pm 2$  °C。

表1 正交实验影响因素水平

因素	低	中	高
pH	1	2	3
温度/°C	20	40	60

采用KEYENCE公司的VH-Z500R高解析显微镜在3K倍率下观察试片表面形貌,并在500倍率下对同一试片(水平中线、垂直中线和对角线方向)测量表面粗糙度求平均值。利用精度为0.0001 g的AUW220D电子天平测量电镀前后的试片重量。通过X'Pert PRO X光衍射仪测量镀膜的结晶结构。

## 2 结果与讨论

本文采用正交实验设计的方法<sup>[15-18]</sup>,根据 $L_9$ 正交实验设计表,具体的实验参数和结果如表 2 所示,实验包含两个参数(pH 和温度 $\theta$ ),三个水平(低、中和高),共 9 个自由度,重复 2 次实验。根据表 2 的数据,运用正交实验设计方法可分析电镀工艺参数对镀层重量、厚度和表面粗糙度的影响主次及较优水平。其中 $\Delta W_i$ 表示电镀前后重量差, $\Delta T_h$ 为电镀前后膜厚差, $R_a$ 为平均粗糙度。1<sup>st</sup>和 2<sup>nd</sup>分别为第 1 次和第 2 次测量值。

### 2.1 工艺参数对电镀层电镀重量的影响

本实验以试片阴极电镀前后重量差值 $\Delta W_i$ 作为测量值,根据表 2 的测量结果,进行方差分析,按照式(1)和式(2)计算平方差 SS 和方差总和 $SS_T$ (即各参数的方差总和)。

$$SS = \frac{k}{N \times n} \sum_{i=1}^k T_i^2 - \frac{T^2}{N \times n} \quad (1)$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{T^2}{N \times n} \quad (2)$$

其中: $k$ 为水平数,取值为 3; $T_i$ 为 $i$ 水平下响应总和(各水平平方和); $T$ 为总响应和(所有实测值的和); $N$ 为总个数,取值为 9; $n$ 为重复数,取值为 2。

对镀层重量的影响进行(Analysis of variance, ANOVA)方差分析,按照式(3)和式(4)计算均方差 MS、分布比值 $F$ 值。

$$MS = \frac{SS}{DF} \quad (3)$$

$$F = \frac{MS}{SS_T} \quad (4)$$

式中 DF 为自由度。

$P$ 为 $F_{0.05}$ 分布对应的概率值,计算结果如表 3 所示。画出主效应图,如图 1 所示。

表 2  $L_9$ 正交实验工艺参数及 2 次重复测量结果

实验 标号	pH	$\theta / ^\circ\text{C}$	$\Delta W_i/\text{mg}$		$\Delta T_h/\text{m}$		$R_a/\text{m}$	
			1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>
a	1	20	35.79	35.68	19.2	16.2	3.622878	3.129774
b	1	40	38.14	34.90	20.6	21.0	3.221887	2.944706
c	1	60	33.78	33.44	24.6	21.8	7.681602	7.640419
d	2	20	36.61	39.44	28.0	28.6	3.208535	4.769134
e	2	40	34.72	34.90	24.8	15.2	2.752488	2.886199
f	2	60	36.69	38.63	65.6	62.6	13.32459	15.7878
g	3	20	35.95	35.98	14.2	15.0	5.042001	4.316741
h	3	40	38.57	39.03	20.6	21.8	6.329918	6.856018
i	3	60	36.54	35.86	59.0	58.0	18.82999	19.83686

表 3 镀层重量的 ANOVA 表

来源	DF	SS	MS	$F$	$P$
pH	2	$1.059 \times 10^{-5}$	$5.29642 \times 10^{-6}$	0.098983	0.906098
$\theta$	2	$2.739 \times 10^{-6}$	$1.36941 \times 10^{-6}$	0.025592	0.974757
误差	22	$4.018 \times 10^{-5}$	$1.82621 \times 10^{-6}$	0.034129	1
总和	26	$5.351 \times 10^{-5}$	—	—	—

从图 1 的 pH 和温度对镀层重量均值( $W_A$ )影响的主效应图可以看出,pH 越高,镀铜速度越高,但并不是 pH 越高越好,pH 越高,会导致镀液分解,溶液中含氧量上升,溶液中的氧离子会和镀液中阳极氧化产生的 Cu 离子结合生成 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,使表面颜色发

生变化。各试片标号与工艺参数的关系如表 4 所示,图 2 为镀后的试片表观形貌,下面一排是上一排的重复实验结果,同一实验的重复实验表面上看没有差异,但不同工艺参数的试片镀层颜色有所不同,随 pH 升高镀层表面颜色变深,表示有暗红色的

$\text{Cu}_2\text{O}$ 生成,并且从图3的XRD图谱中可观察到,镀层的主要成分为Cu,优选方向为(111),另外标号为(f)、(h)、(i)的试片有明显的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 成分。由于基材为黄铜,主要为铜和锌的成分,所以XRD图谱中有 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 的成分是正常的。

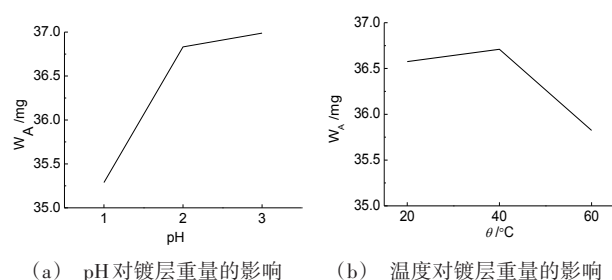


图1 pH和温度对镀层重量影响的主效应图

表4 试片标号与工艺参数的关系

$\theta/^\circ\text{C}$	标号		
	pH=1	pH=2	pH=3
20	(a)	(d)	(g)
40	(b)	(e)	(h)
60	(c)	(f)	(i)

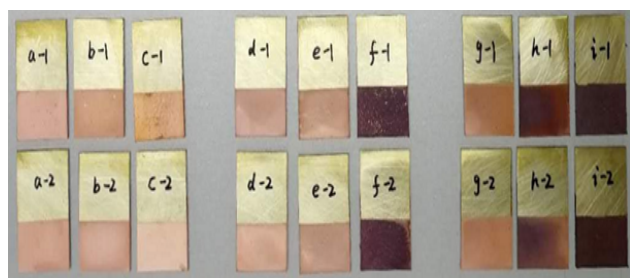


图2 实验试片镀后表现形貌对比

从图1还可看出,溶液温度升高时,镀铜溶液的沉积速度会先增加后下降,在温度40℃时沉积速度最快,镀前后试片增重最多。这是由于随着溶液温度的升高,镀液的稳定性会同时下降,当温度过高时,镀液会迅速分解,所以随着温度的升高镀铜速度有所下降。从镀液稳定性的角度来考虑,一般将操作温度控制在室温中进行,在这种温度下虽然镀速不是很快,但镀液相对稳定,也可以获得满意的铜镀层。

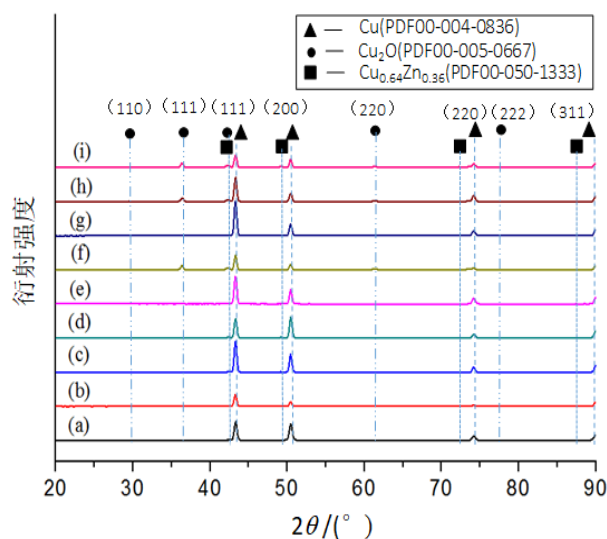


图3 实验试片的XRD图对比

## 2.2 工艺参数对镀层厚度的影响

测量同一直线在相同区域范围内(3.272 mm)五个点的厚度值,求平均,分别得到镀前后的厚度值,计算厚度增量 $\Delta T_b$ ,求得膜厚如表2所示。同理根据所测结果进行方差和均方差分析,得出ANOVA表,并计算各工艺参数的贡献值,如表5所示。从中可以看出,温度对膜厚的影响是主要的。图4为pH和温度对镀层厚度均值( $\text{TH}_A$ )影响的主效应图。

从图4可以看出,温度越高,镀层越厚,但可能会造成镀层微观组织粗大,不利于形成均匀致密的组织。图5为高解析光学显微镜下各试片的表面组织形貌,通过横向对比发现温度越高,晶粒尺寸越大,表面越粗糙;通过纵向对比发现pH越高,晶粒尺寸也越大,不利于形成致密的晶体组织。pH升高膜厚有增加趋势,但当 $\text{pH}>2$ 时,膜厚有减小的趋势,从XRD图谱可以看出,该现象是由镀层表面生成了 $\text{Cu}_2\text{O}$ 造成。

## 2.3 工艺参数对表面粗糙度的影响

本实验利用高解析光学显微镜KEYENCE (VH-Z500R)对电镀后的试片进行粗糙度测量,在500倍率下,进行三次测量,分别为整个矩形区域(654 m, 498 m)的对角线、水平和垂直中线,然后求平均值,测量值结果如表2所示。同理,对数据利



用正交实验设计方法进行处理,计算方差和均方值,以及各工艺参数对粗糙度的贡献百分比,计算出的 ANOVA 如表 6 所示。各工艺参数(pH、温度和误差  $E_i$ )对镀层表面粗糙度的影响贡献百分比(CP)如图 6 所示。

表 5 镀层厚度的 ANOVA 表

来源	DF	SS	MS	$F$	$P$	贡献值
pH	2	0.0008802	0.000440096	0.081353	0.922101	16.2707
$\theta$	2	0.0031741	0.001587049	0.293373	0.748180	58.6745
误差	22	0.0013554	$6.16083 \times 10^{-5}$	0.011389	1.000000	25.0548
总和	26	0.0054097	—	—	—	100

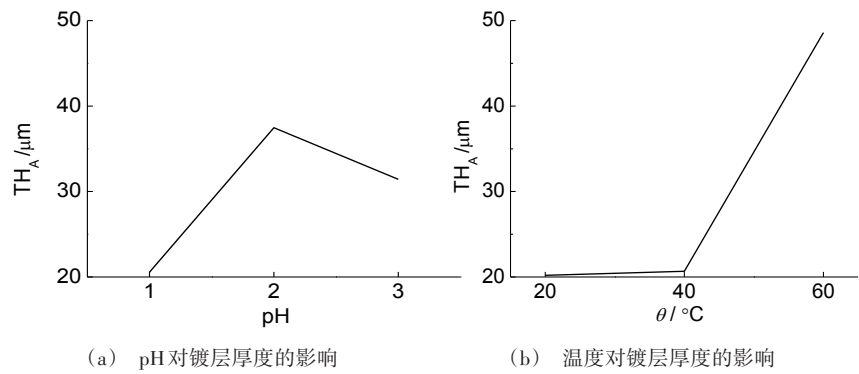


图 4 pH 和温度对镀层厚度影响的主效应图

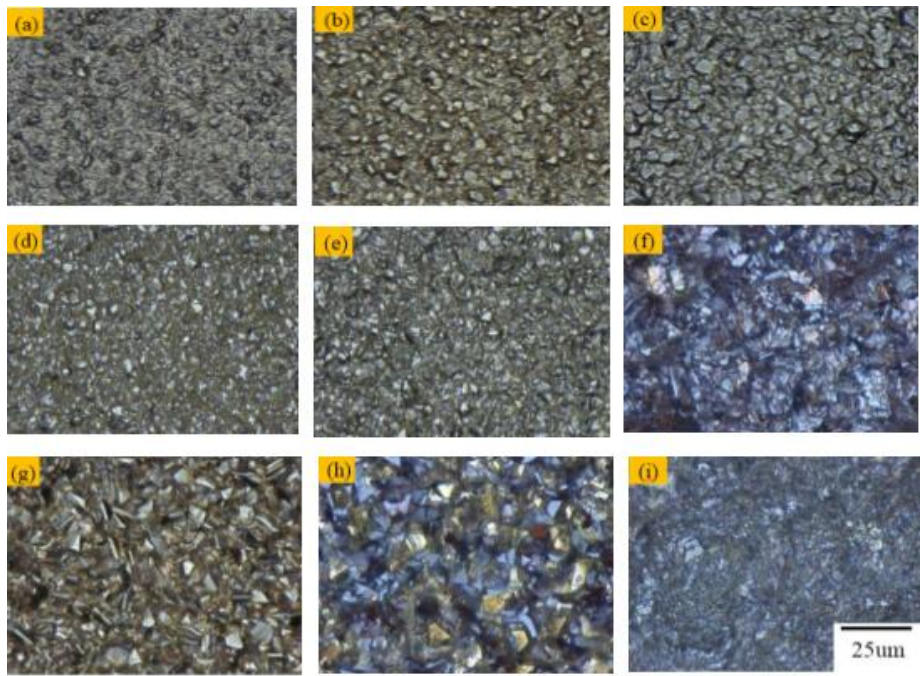


图 5 高解析光学显微镜下各试片的表面显微组织对比

图 7 为 pH 和温度对镀层表面粗糙度均值( $R_{aa}$ )影响的主效应图,从图中可以发现,pH 越高,表面粗糙度值越大,形成的微观组织晶粒尺寸越大,与

图 5 分析的结果一致;同时温度越高,尤其是高于 40 ℃时,表面粗糙度急速上升,对应图 2 中的(f-1、f-2)和(i-1、i-2),试片颜色明显变暗黑色,从 XRD

图谱中可以看出,由于 $\text{Cu}_2\text{O}$ 生成量较多而造成,同时形成的镀层表面高低差较大,如图8所示,虽然镀层重量下降,但镀层厚度快速增加,导致粗糙度变大。

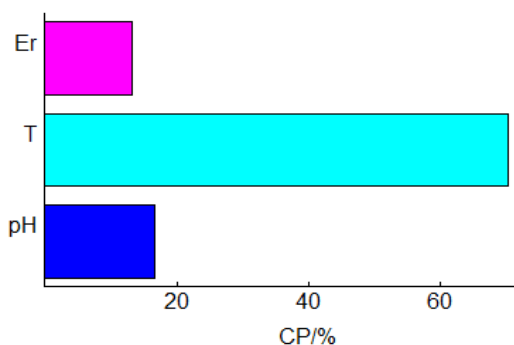


图6 各工艺参数对镀层表面粗糙度的影响贡献百分比

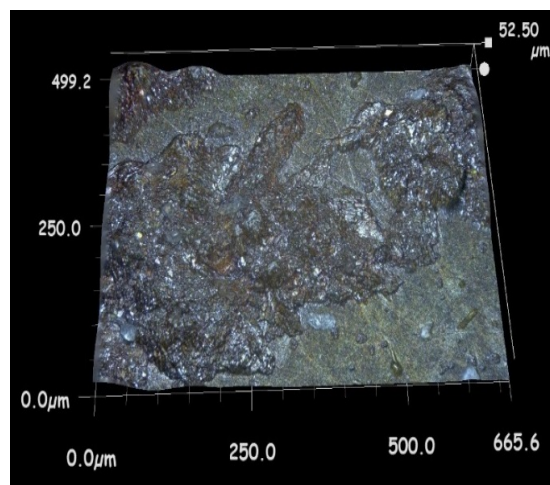
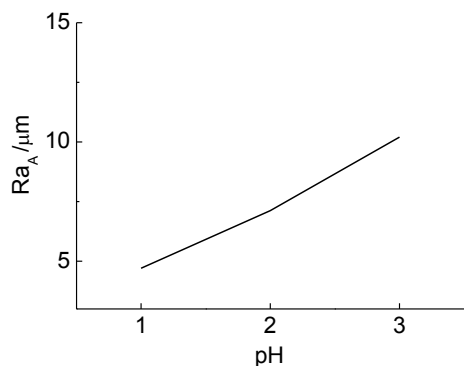


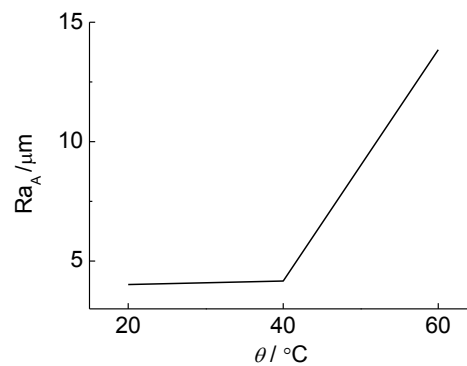
图8 试片(i)镀层表面高低差形貌

表6 镀层粗糙度的ANOVA表

来源	DF	SS	MS	<i>F</i>	<i>P</i>	贡献值
pH	2	91.029956	45.5149780	0.083723	0.919932	16.74469
$\theta$	2	381.11295	190.5564743	0.350523	0.707597	70.10459
误差	22	71.491911	3.2496323	0.005978	1.000000	13.15072
总和	26	543.63482	—	—	—	100



(a) pH对镀层表面粗糙度的影响



(b) 温度对镀层表面粗糙度的影响

图7 pH和温度对镀层表面粗糙度影响的主效应图

### 3 结论

(1) 在镀液组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (200 g/L) 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 电流密度为 $3.3 \text{ A/dm}^2$ , pH为1~3和镀液温度20~60 °C的工艺条件下, pH和温度对镀层重量、厚度、镀层表面粗糙度和微观组织均有很大影响。提

高pH, 镀层重量和膜厚在一定范围内有增加的趋势, 但使得表面粗糙度增加, 晶粒粗大, 不利于形成致密组织。温度在20~40 °C之间时, 随温度的升高, 镀层重量和厚度也有增加趋势, 但高于40 °C时由于形成了高低差较大的组织形貌, 虽然镀层重量下降, 但镀层厚度快速增加, 导致粗糙度变大。

(2)为提高镀层表面质量,得到组织致密的微观组织形貌,优化的工艺条件为:pH=1、温度 $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。优化后的电镀铜层晶粒均匀致密,表面平整,质量较佳。

### 参考文献

- [1] 刘志东. 特种加工(第2版)[M]. 北京:北京大学出版社, 2017: 5.
- [2] 陈劲松, 黄因慧, 刘志东, 等. 喷射电沉积快速成形的定性实验研究[J]. 中国机械工程, 2006, 17(13): 1408-1411.
- [3] 范晖, 赵阳培, 王善奎. 射流电沉积工艺优化对铜镀层形貌及微观结构的影响[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(8): 1-5.
- [4] Grujicic D, Pesic B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(18): 2901-2912.
- [5] Grujicic D, Pesic B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(22): 4426-4443.
- [6] Radisic A, West A C, Searson P C. Influence of additives on nucleation and growth of copper on n-Si (111) from acidic sulfate solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(2): C94-C99.
- [7] Wu S, Yin Z, He Q, et al. Nucleation mechanism of electrochemical deposition of Cu on reduced graphene oxide electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(32): 15973-15979.
- [8] Jinsong C. Copper casting layer prepared by jet electroforming [J]. *Materials Transactions*, 2013, 54(8): 1528-1531.
- [9] Lin C T, Lin K L. Effects of current density and deposition time on electrical resistivity of electroplated Cu layers[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2004, 15(11): 757-762.
- [10] Ibanez A, Fatas E. Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191(1): 7-16.
- [11] Natter H, Hempelmann R. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, bath temperature, and pH [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(50): 19525-19532.
- [12] Grujicic D, Batric P. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(18): 2901-2912.
- [13] Majidi M R, Asadpour-Zeynali K, Hafezi B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(3): 1119-1126.
- [14] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. Cu-金刚石复合镀层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3414-3421.
- [15] Chen H J, Chang S N, Tang C W. Application of the Taguchi method for optimizing the process parameters of producing lightweight aggregates by incorporating tile grinding sludge with reservoir sediments [J]. *Materials*, 2017, 10(11): 1294.
- [16] Surace R, Filippis L A C D, Ludovico A D, et al. Application of Taguchi method for the multi-objective optimization of aluminium foam manufacturing parameters [J]. *International Journal of Material Forming*, 2010, 3(1): 1-5.
- [17] Narayanan M K, Shashikala H D. Application of Taguchi method for optimization of process parameters of melt-quenching technique for microhardness [J]. *Advanced Science Letters*, 2016, 22(1): 250-252.
- [18] Montgomery D C. Design and analysis of experiments, 8th edition[M]. Wiley, 2012.