

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.007

适用于硅通孔的超薄聚甲基丙烯酸薄膜表面化学镀镍研究

熊立双, 刘 阳, 胡耀芳, 吴蕴雯, 李 明, 杭 弢*

(上海交通大学材料学院, 上海 200240)

摘要: 为适应微电子技术的快速发展和微电子器件尺寸的不断减小, 以硅通孔为核心的三维电子封装中采用超薄有机聚合物作为绝缘层成为发展趋势。因此研究出一种适用于硅通孔的超薄聚合物绝缘层表面金属化的方法具有重要意义。但由于超薄聚合物薄膜表面能和表面粗糙度极低, 通过化学镀的方法在其表面沉积致密的金属层具有很大的挑战。通过在聚合物薄膜表面引入苯胺官能团提高对钯离子的吸附力, 在超薄聚甲基丙烯酸薄膜表面通过化学镀的方法沉积上了一层均匀且致密的镍磷金属层。采用湿法化学接枝硝基苯有机层的方法对超薄聚丙烯酸甲酯薄膜进行表面功能化, 再经过还原处理将硝基苯部分还原为苯胺官能团。苯胺官能团中的氮原子能提供孤对电子, 从而与活化剂钯离子形成稳定络合物。这一方法可推广应用于大多数聚合物薄膜和非导电材料的金属化。

关键词: 超薄聚合物薄膜; 化学镀镍; 聚甲基丙烯酸; 表面功能化; 苯胺

中图分类号: TM211

文献标识码: A

Electroless Nickel Deposition on Ultrathin Poly(methylacrylic acid) Film for Through Silicon via Application

XIONG Lishuang, LIU Yang, HU Yaofang, WU Yunwen, LI Ming, HANG Tao*

(School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: To meet the rapid development in microelectronic technology and the continuous minimizing devices, using ultrathin polymer films as insulating layers in three-dimensional electronic packaging base on through silicon via is the new tendency. Hence, it is of great significance to explore a method for metallization of ultrathin polymer films suitable for through silicon via. However, because of the extremely low surface energy and roughness of ultra-thin polymer films, deposition of dense metal layer on the surface by electroless plating is of great challenge. Herein, by introducing aniline functional groups to increase the adsorption of palladium ions, a uniform and dense nickel-phosphorus metal layer is deposited on the surface of the ultra-thin poly(methylacrylic acid) film by electroless plating. Chemical copolymerization grafting method is applied to functionalize the surface of poly(methylacrylic acid) film with nitrobenzene groups. Then, nitrobenzene groups are reduced to aniline functional groups. The electron lone

收稿日期: 2019-09-19

修回日期: 2019-10-12

通信作者: 杭弢, hangtao@sjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(21972091); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2015CB057200)

pair donating nitrogen-containing aniline functional groups can form stable complex with palladium catalyst. This approach can be extended as a general method for metallization of most polymer films and non-conductive materials.

Keywords: ultrathin polymer film; electroless nickel plating; poly(methylacrylic acid); surface functionalization; aniline

以微通道互连为核心的三维电子封装技术是电子器件小型化和集成化发展的必然选择^[1]。有机聚合物薄膜因其具有介电常数较低、弹性模量较小等优点,是微通道互连绝缘介质的发展方向^[2]。基于水相化学接枝的自组装成膜技术是制备聚合物薄膜的一种创新方法^[2-4]。然而,如何实现硅通孔内纳米级聚合物薄膜表面金属化,是水相化学接枝有机聚合物薄膜应用于三维电子封装所面临的难题。基于自催化氧化还原反应的化学镀工艺则不受器件几何形状限制、成本低廉且台阶覆盖率高^[5,6],是一种可取的超薄聚合物薄膜表面金属化的方法。由于聚合物表面能低,不具有催化活性,采用化学镀沉积金属层通常需要对聚合物表面进行活化处理^[7]。但由于超薄有机绝缘膜厚度仅几十至几百纳米,无法通过增加聚合物薄膜的表面粗糙度从而增强物理键合力的方法^[7-9]来增强聚合物与活化离子及表面金属层的结合力。

据报道,活化离子钯能够与可以提供孤对电子的含氮官能团形成稳定的配合物^[10,12]。因此,通过表面共聚接枝具有含氮官能团的特定单体使聚合物表面改性是改善催化剂吸附且增强金属沉积物附着的有效方法^[12,13]。Ngoc等人^[14]采用重氮自由基引发表面化学接枝四乙烯基吡啶的方法对聚合物薄膜进行表面预处理,利用吡啶基团与钯离子化学吸附作用,在聚合物表面形成了催化种子层。基于重氮自由基引发的聚合物表面化学接枝功能化有机层的方法设备要求低且操作简便,是一种可取的表面共聚接枝的方法。该方法中常采用铁粉作为还原剂使重氮盐还原为芳香自由基,从而引发接枝反应。但由于铁粉很难进入和排出微通道,因此不适用于三维微电子封装中的聚合物绝缘层的表面改性。

本文采用了氢氟酸辅助的表面化学接枝硝基苯有机层的方法对超薄聚甲基丙烯酸薄膜进行表面改性,再通过还原处理在其表面引入苯胺官能

团,以增强薄膜对活化离子的吸附力及与金属层的结合力。在活化步骤中,苯胺官能团能与钯催化剂形成稳定的络合物,从而提高聚合物薄膜对催化剂(钯离子)的吸附性。最后,通过化学镀镍在超薄聚甲基丙烯酸薄膜表面沉积了一层均匀且致密的镍磷金属层。这一方法也适用于大多数聚合物薄膜和绝缘材料的金属化,在三维电子封装中有很好的应用前景。

1 实验

1.1 实验材料

四氟硼酸重氮盐(NBD, TCI, 97%), 甲基丙烯酸(MAA, 国药化学, 99%), 表面活性剂(国药化学, 98.5%), 氟硼酸(HBF₄, 国药化学, 40%), 氢氟酸(HF, 国药化学, 40%), 氯化钯(PdCl₂, 国药化学, 59%), 盐酸(HCl, 国药化学, 37%), 六水合硫酸镍(NiSO₄·6H₂O, 国药化学, 98.5%), 三水合柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇·3H₂O, 国药化学, 99%), 一水合次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O, 国药化学, 99%), 丙酮(国药化学, 99%), 乙醇(国药化学, 99%)。P型单面抛光(1 0 0)的八英寸硼参杂的硅晶圆, 电阻率0.01 - 0.05 Ω·cm。

1.2 工艺过程

1.2.1 聚合物薄膜的制备

通过参考文献^[2]中描述的化学接枝方法将聚甲基丙烯酸薄膜沉积在硅晶圆表面, 具体步骤如下:

用丙酮、乙醇和去离子水分别依次对硅晶圆表面进行超声清洗5 min。再用HF水溶液(3 vt%)对硅晶圆表面进行化学蚀刻1 min, 得到均匀的氢封端的硅表面。然后, 将硅晶圆浸入接枝溶液中, 该接枝溶液组成为: 4 vt% 甲基丙烯酸、2 vt% 氟硼酸、1 vt% 氢氟酸、0.03 mol/L 四氟硼酸重氮盐(NBD)和0.04 mol/L 表面活性剂。30分钟后, 在硅晶圆表面上获得厚度约为118 nm的超薄聚甲基丙烯酸薄膜。

得到的样品在去离子水中超声清洗,并用氮气干燥,再采用金刚石刀切割成尺寸为2 cm×1 cm的样品。

1.2.2 聚甲基丙烯酸薄膜表面预处理

硝基苯有机层共聚接枝溶液组成为:2 wt%氟硼酸、1 wt%氢氟酸、0.03 mol/L 四氟硼酸重氮盐(NBD)、0.04 mol/L表面活性剂。在室温下,将基材浸入硝基苯有机层共聚接枝溶液中进行表面接枝30 min。

然后,将表面接枝了硝基苯有机层的样品置于氯化亚铁溶液中还原30 min。用去离子水清洗样品表面后干燥。

1.2.3 聚甲基丙烯酸薄膜表面活化

在室温下,将还原后的样品浸入氯化钯酸性溶液(含0.5 g/L PdCl₂和30 wt% HCl)中,在持续搅拌条件下活化15 min,去离子水清洗、干燥。

1.2.4 聚甲基丙烯酸薄膜表面化学镀镍

镀液组成:25 g/L的NiSO₄·6H₂O,20 g/L的C₆H₅Na₃O₇·3H₂O和30 g/L的NaH₂PO₂·H₂O,用稀硫酸将其pH值调节到5.5。

在80℃条件下,进行化学镀15 min后,用去离子水冲洗样品并烘干。

1.3 表征

采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Sirion 200),以超高分辨率(UHR)模式,在5 kV下对样品的表面形貌和横截面形貌进行表征,并采用配套的X射线能谱仪(EDS),在10 kV二次电子成像模式下对化学镀得到的镍金属层的组成进行表征。采用接触角测量仪(Kruss, DSA30)对聚合物薄膜的水接触角进行了表征。采用X射线光电子能谱(XPS, Kratos AXIS Ultra)对活化后的样品的化学成分进行了研究。

2 结果与讨论

图1为聚甲基丙烯酸薄膜表面接枝硝基苯有机层前后的表面及截面形貌图。由图1(a)和图1(b)可知,表面接枝硝基苯有机层前后的聚合物薄膜的表面形貌均致密且平整。由截面形貌图(图1(c)和(d))可知,聚合物薄膜均匀且致密地沉积在硅晶圆表面,且表面接枝硝基苯有机层功能化后的聚合物薄膜的厚度比初始聚甲基丙烯酸薄膜的膜

厚增加了约12 nm。由此可知,在聚甲基丙烯酸薄膜表面成功地接枝上了一层约为12 nm厚的超薄功能化硝基苯有机层。

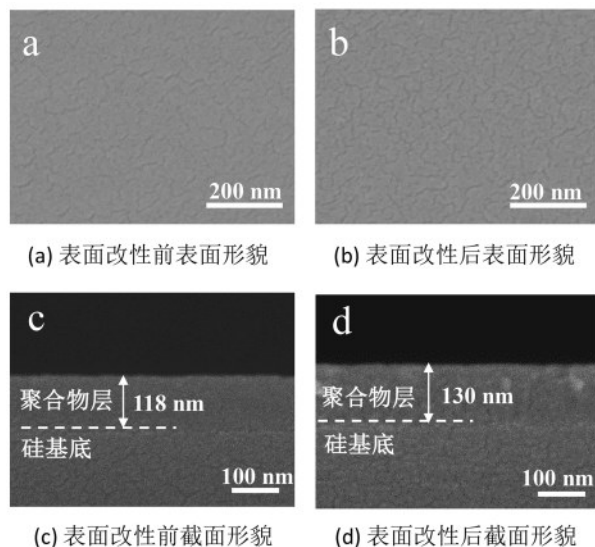


图1 聚甲基丙烯酸薄膜表面功能化前后表面及截面形貌

聚甲基丙烯酸薄膜表面接枝硝基苯有机层的机理图如图2所示。接枝溶液中加入的HF攻击基材的Si基底并释放出电子、氢离子及SiF₄^[2]。释放出的电子被重氮盐所捕获,重氮阳离子被电子还原成硝基苯自由基,进而引发接枝反应。硝基苯自由基接枝到聚甲基丙烯酸薄膜表面形成硝基苯有机层,然后硝基苯自由基继续在硝基的邻位进行接枝反应^[16],从而使有机层的膜厚增加。最后在聚甲基丙烯酸薄膜表面得到了一层厚度约为12 nm的硝基苯有机层。

图3为样品化学镀前的预处理过程示意图。经过湿法化学接枝硝基苯有机层后,聚甲基丙烯酸薄膜表面引入了硝基苯官能团。硝基苯官能团能够被具有还原性的氯化亚铁溶液还原。经还原处理后,硝基苯官能团被部分或全部还原成了苯胺基团。如图4所示,初始的聚甲基丙烯酸薄膜的水接触角为88°,经过接枝处理后,由于硝基苯基团的疏水特性,薄膜的水接触角升高为96°,经过还原处理后薄膜的接触角降低到80°。由于苯胺基团具有亲水性,还原后薄膜的水接触角减小证实了硝基苯基团部分或全部被还原为苯胺官能团^[2]。苯胺基团中的N原子能够提供孤对电子,从而与活化液中的钯离子形成稳定的络合物^[11]。由此增强聚甲基丙

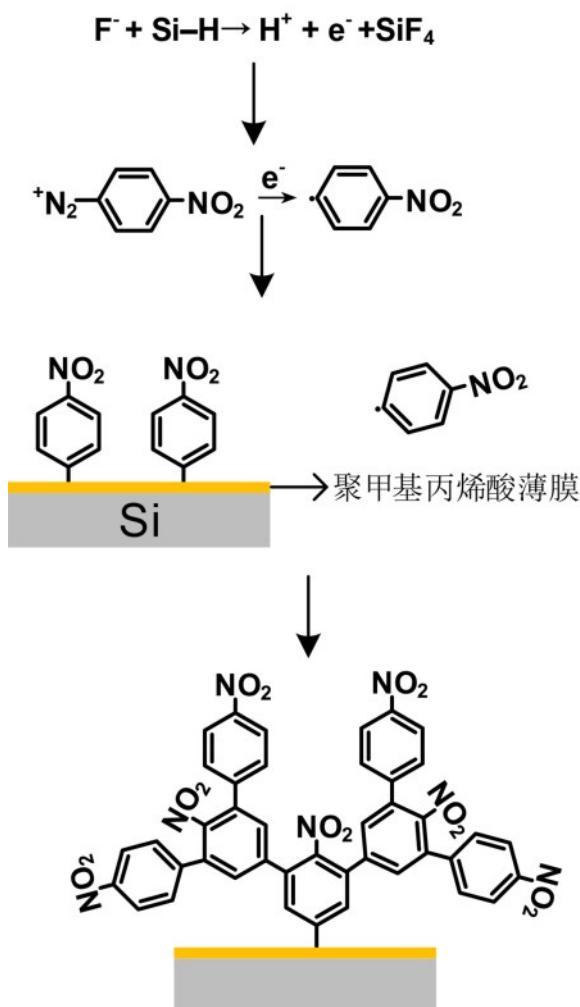


图2 聚甲基丙烯酸薄膜采用硝基苯有机层表面功能化示意图

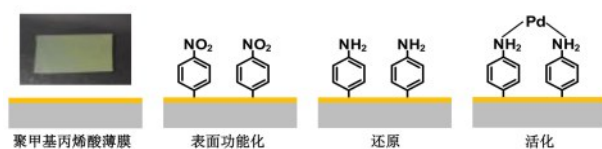


图3 化学镍的前处理过程示意图

烯酸薄膜对活化离子(钯离子)的吸附力。

活化处理是影响聚合物膜化学镀性能和可靠性的关键步骤。由于化学沉积过程仅发生在特定起始位点(催化核),因此钯催化剂的吸附对随后的化学镀镍层的质量有很大影响。钯离子能否均匀地吸附在聚合物表面,直接影响了镀层的致密度及均匀性。图5为经过活化处理后,样品表面的Pd元素的高分辨率XPS谱图。位于338.3 eV和343.5 eV的峰分别对应于Pd²⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2}峰^[13]。由此表

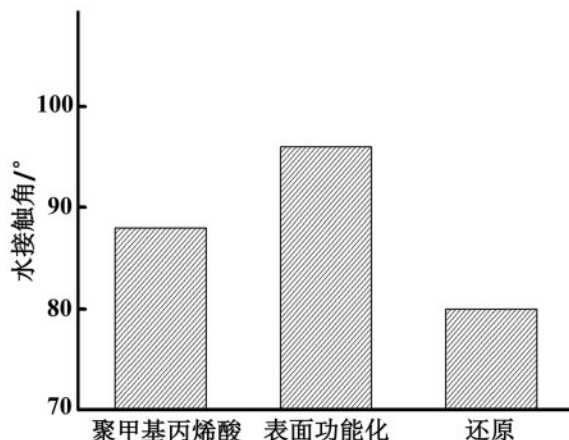


图4 初始、功能化后、还原后的聚甲基丙烯酸薄膜的表面水接触角

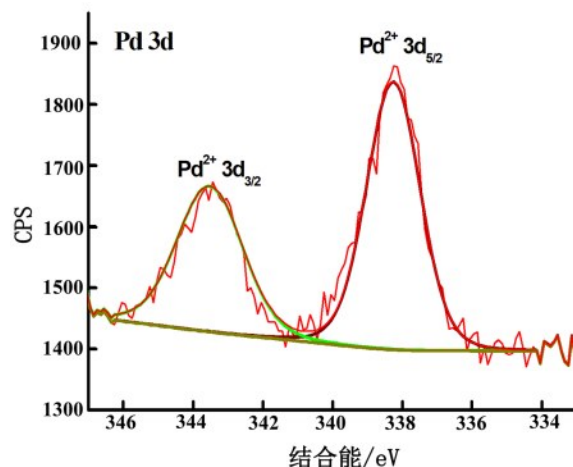


图5 经活化处理后样品表面Pd的高分辨率XPS谱图

明,经活化处理后钯离子成功地吸附在了聚合物薄膜表面。

化学镀镍为自催化反应,聚合物薄膜表面吸附的钯离子被次亚磷酸根离子还原为钯原子后,催化化学镀镍反应的进行^[14]。在钯的催化作用下,镍和磷在聚合物薄膜表面被还原。图6(a)为化学镀后样品的表面形貌图,由图可知,在聚甲基丙烯酸薄膜表面沉积的镍金属层平整且晶粒分布均匀,表面未出现孔隙、脱落等缺陷。图6(b)为化学镀后样品的截面形貌图,可知,接枝在硅晶圆表面的超薄聚甲基丙烯酸薄膜表面生长了一层致密的金属层,且金属层与基底结合良好。由EDS分析可知,金属层为镍磷层,其中磷含量为7.5 at.%。镍磷金属层的厚度约为110 nm,适用于尺寸趋于小型化的以硅通孔为核心的三维电子封装。

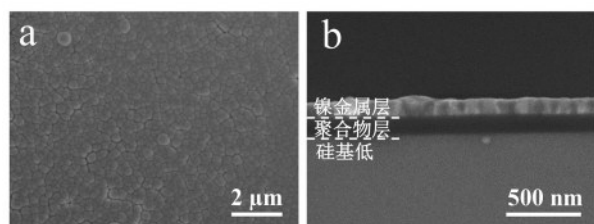


图6 化学镀后样品的(a)表面形貌(b)截面形貌。

4 结 论

本文提出了一种适用于三维电子封装的超薄聚合物薄膜表面金属化的方法。通过化学接枝的方法使超薄聚甲基丙烯酸薄膜表面生长上了一层硝基苯有机层。硝基苯有机层中的硝基苯基团部分被亚铁离子还原成了苯胺官能团。经活化处理后,苯胺官能团与钯离子形成稳定的络合物,钯离子成功地吸附在了聚合物薄膜表面。均匀且致密的镍磷金属层通过化学镀镍的方法沉积在了超薄聚甲基丙烯酸薄膜上。

参考文献

- [1] 王凤娟. 基于硅通孔(TSV)的三维集成电路(3D IC)关键特性分析[D]. 西安电子科技大学, 2014.
- [2] Liu Y, Dong M, Wang T, et al. Design of thermally stable insulation film by radical grafting poly(methacrylic acid) on silicon surface [J]. Applied Surface Science, 2019, 464: 627-635.
- [3] Deniau G, Azoulay L, Bougerolles L, et al. Surface electroinitiated emulsion polymerization: grafted organic coatings from aqueous solutions[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(23): 5421-5428.
- [4] Mevellec V, Suhr D, José Gonzalez, et al. Through silicon via metallization: a novel approach for insulation/barrier/copper seed layer deposition based on wet electrografting and chemical grafting technologies [J]. Materials and Technologies for 3-D Integration, 2009, 1112: 247-255.
- [5] Li L, Ma Y, Gao G, et al. Pretreatment and deposition process of electroless Ni plating on polyimide film for electronic field applications [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, A477: 42-48.
- [6] Li L, Li H. Dopamine deposited rapidly on the surface of PET fabric by UV radiation and electroless nickel plating [J]. Materials Research Innovations, 2025, 19: 173-179.
- [7] Domenech S C, Lima E, Drago V, et al. Electroless plating of nickel - phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films [J]. Applied Surface Science, 2003, 220: 238-250.
- [8] Xu S, Ren L, Liu B, et al. Single-step selective metallization on insulating substrates by laser-induced molten transfer [J]. Applied Surface Science, 2018, 454: 16-22.
- [9] Tomáš Homola, Jindřich Matoušek, Beáta Hergelová, et al. Activation of poly(methyl methacrylate) surfaces by atmospheric pressure plasma [J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(6): 886-892.
- [10] Wang W, Vora R, Kang E, et al. Electroless plating of copper on fluorinated polyimide films modified by surface graft copolymerization with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44: 362-375.
- [11] Bradley T J, Schofield W, Garrod R P, et al. Electroless metallization onto pulsed plasma deposited poly(4-vinylpyridine) surfaces [J]. Langmuir, 2006, 22: 7552 - 7555.
- [12] Wang M, Yan J, Du S, et al. A novel process of electroless nickel plating on PVC with semi-IPN hydrogel pretreatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 577: 270-273.
- [13] Zhang Y, Tan K L, Yang G H, et al. Electroless plating of copper and nickel via a Sn-free process on polyimide films modified by surface graft copolymerization with 1-Vinylimidazole [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148: C574 - C582.
- [14] Vu N P, Duong X T, Ly V A, et al. Electroless nickel plating onto Plexiglas® through simple covalent grafting of vinylpyridine seed layer [J]. Materials Design, 2018, 144: 151-158.