

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.08.005

酸性镀铜层晶体生长机理研究

张鹏华¹, 黄元盛^{2*}, 温立哲²

(1. 鹤山市精工制版有限公司, 广东 鹤山 529700; 2. 江门职业技术学院 材料与食品学院, 广东 江门 529090)

摘要: 为了研究电镀铜层晶体生长机制和工艺参数对晶粒形态的影响, 配制了由硫酸铜、硫酸组成的电镀液, 在赫尔槽中进行了镀层的制备, 并采用扫描电子显微镜、超景深显微镜对镀层进行了分析。研究表明, 镀层晶粒生长是通过晶面台阶生长机制和晶界形成的二次晶核再生长机制进行, 新台阶自八面体晶粒向上凸出的顶角位置形成, 并以此为中心沿着向下倾斜的(111)晶面生长; 新台阶开始形成时的生长速度最大, 向下生长速度逐渐变慢, 在下凹晶界处生长速度达到最小值, 最大与最小生长速度相差越大, 晶界下凹深度越大。此外, 基底表面的粗糙化可促进镀层晶粒的粗大化; 当电流密度较小, 阴极极化作用小时, 形核率低, 所得晶粒尺寸较大。本文所获得的生长机理的相关研究结果可以为采用酸性镀铜工艺制备不同要求的铜镀层提供理论指导。

关键词: 电镀铜; 台阶生长机制; 晶粒; 晶界; 二次形核

中图分类号: TQ153.1+4

文献标识码: A

Study on crystal growth mechanism of acid copper plating

Zhang Penghua¹, Huang Yuansheng^{2*}, Wen Lizhe²

(1. Heshan Jingong Plate Making Co., Ltd., Heshan 529700, China; 2. School of Materials and Food, Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China)

Abstract: In order to investigate the crystal growth mechanism of electroplated copper layer and the influence of process parameters on grain morphology, an electroplating solution composed of copper sulfate and sulfuric acid was prepared. The coating was prepared in a Hull cell and analyzed using scanning electron microscopy and ultra-depth microscopy. The research results indicate that the growth of coating grains is carried out through the mechanism of grain plane step growth and the secondary grain nucleus regrowth mechanism formed by grain boundaries. A new step is formed on the upward protruding vertex position of the octahedron grain and grows downwards along crystal face (111). The growth rate is the highest when a new step begins to form, and the downward growth rate gradually slows down. The growth rate reaches its minimum at the concave grain boundary, and the greater the difference between the maximum and minimum growth rates, the deeper the concave depth of the grain boundary. In addition, the roughness of the substrate surface can promote the coarsening of the coating grains. When the current density is low, the cathodic polarization effect is small, the nucleation rate is low, and the formed grain size is large. The relevant research results on the growth mechanism obtained in this article can provide

收稿日期: 2024-10-24

修回日期: 2024-11-12

作者简介: 张鹏华(1990—), 男, 本科, 工程师, 研究方向为电镀新技术开发, email: 807525598@qq.com

通信作者: 黄元盛, email: nightofgz@163.com

基金项目: 广东省科技创新战略专项([2018]352)

引用信息: 张鹏华, 黄元盛, 温立哲. 酸性镀铜层晶体生长机理研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(8): 29-33.

Zhang Penghua, Huang Yuansheng, Wen Lizhe. Study on crystal growth mechanism of acid copper plating[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(8): 29-33.

theoretical guidance for the preparation of copper coatings with different requirements using acidic copper plating process.

Keywords: copper plating; step growth mechanism; grain; grain boundary; second nucleating

硫酸-硫酸盐镀铜是一种环保而简单的电镀工艺,在电镀领域中应用广泛。有关酸性镀铜的研究从起初对于酸性镀铜工艺的探索,逐步发展至对稳定剂、整平剂、光亮剂的研发,直至现在已形成较为成熟稳定的酸性镀铜工艺^[1-4],但电镀行业中的研究者们依然在不断追求更加高效的添加剂,不断改进工艺参数^[5-6],以期进一步提高工艺应用效果。王伟等^[7]探索了葡萄糖、可溶性淀粉与十二烷基磺酸钠的复合添加剂,找到了沉积速度达到 $79.35 \mu\text{m/h}$,电流效率达99.24%的最佳组合比例。白坤生等^[8]研究发现,减小电流密度会增加酸性镀铜层柱状晶形成,光亮剂添加越多,越容易使镀层形成柱状晶,并证明柱状晶对线路板电镀层物理性能会产生负面影响。为了进一步简化电镀工艺,减少在酸性镀铜前的预镀碱铜,也有不少研究在探索钢铁直接镀酸铜的工艺。张志梁等^[9]通过向酸性镀铜液中添加组合强表面活性添加剂,使铜离子与铁原子有序进行转换,防止了铜离子直接置换铁导致镀层附着力差的问题,从而实现钢铁零件直接在强酸性镀铜液中进行电镀铜。

近年来,研究者们围绕添加剂在酸性镀铜中的作用机理也开展了较多研究,证明了不同添加剂体系不会改变铜析出形核-生长机理,但会改变成核方式和晶核形成密度^[10]。整平剂主要作用是增大阴极极化,通过调控电场促进微观凸起处吸附更多的整平剂,从而使铜在凸处的析出被抑制,凹处的抑制作用较弱,实现了凹凸位置的沉积速度的差异^[11]。促进剂能够增加镀层的光亮度,细化晶粒;抑制剂通过在阴极表面吸附,增强阴极极化,从而提高镀液的深镀能力^[12]。为了优化电镀铜工艺,近年也有不少研究探讨了整平剂、加速剂、抑制剂等协同作用机制,从而改善镀层的均匀性^[13-16]。此外,也有部分学者利用数值模拟技术开展对电镀铜的研究从而推动电镀铜工艺的优化,如冀林仙等^[17]使用多物理场耦合方法模拟铜沉积,研究了旋转圆盘电极对镀槽中电场、电极表面 Cu^{2+} 浓度及电流密度等的分布情况,发现该方法可准确预测电镀铜体系,从而优化电镀铜工艺,获得生产效率高、成本低、合格率高的PCB电镀铜工艺。虽然有关镀铜层晶体生长机理的研究已有较多报导^[10,18],但对铜晶体的台

阶生长机制、二次形核机理等仍然研究得较少,机理探索不充分,因此,本文针对镀铜晶粒的台阶生长机制和二次形核进行了实验和理论分析研究,以期对铜镀层的制备工艺改进提供理论指导。

1 实验方法

1.1 电镀铜工艺

镀液成分及工艺条件:硫酸铜 250 g/L ,硫酸 65 g/L ,氯化钠 50 mg/L ,电流密度 $0.4 \sim 10 \text{ A/dm}^2$,镀液温度 $15 \text{ }^\circ\text{C} \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$,空气搅拌。基底为赫氏片,无需喷砂处理的赫氏片,需要在剥掉保护塑料膜后,按工艺流程进行前处理和电镀。需要喷砂处理的赫氏片,在剥掉保护膜后,需先进行喷砂再开展后续工艺流程。喷砂机为摇摆式自动喷砂机(东莞市巨臣自动化设备有限公司生产,为定制机),喷砂参数为6个头自动喷砂,用180目的棕刚玉砂,喷头行走速度 3 mm/s ,工件旋转速度 $2\ 400 \text{ r/min}$,喷砂时间 26 s 。

工艺流程:化学除油→热水洗→自来水洗→活化(10 vol%硫酸水溶液)→自来水洗→蒸馏水洗→电镀酸铜→自来水洗→蒸馏水洗→冷风吹干→检测。

1.2 分析仪器及方法

电镀铜层的显微形貌分析使用泰思肯(TESCAN)公司生产的VEGA3 SBE型号扫描电子显微镜、SEC公司生产的SNE3000NB型背散射电子显微镜、基恩士超景深光学显微镜进行分析。

2 结果与讨论

2.1 基底对镀层晶粒影响及晶体生长机制分析

为了研究基底粗糙度对镀层晶粒的影响,对赫氏片基底进行了喷砂粗化处理再进行电镀,电镀液温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,电流密度 8 A/dm^2 ,所得镀层使用扫描电子显微进行了形貌分析,结果如图1所示。由图1可见,基底没有粗化和粗化后制备的镀铜层的晶粒尺寸分别是 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ 以及 $75 \sim 90 \mu\text{m}$,很明显基底表面粗糙化促进了镀层晶粒的粗大化。由图1中也可见,晶粒整体轮廓为八面体,八面体的八个面为(111)晶面^[18],但(111)晶面没有完全显露而使整个晶粒形状不规则,表面形成了很多生长台阶,在晶面

没有看见二次晶核的形成,所以铜晶体生长属于台阶生长机制,与文献[18]报道一致。生长台阶以八面体向上凸出的顶角位置为中心向下扩展,所以越靠近八面体凸出顶角位置的生长台阶越小,台阶是从

顶角的位置形成。按照电镀电流密度的尖端效应规律,凸出顶角位置的电流密度是最大的,所以八面体凸出顶角位置最容易形成新的生长台阶。

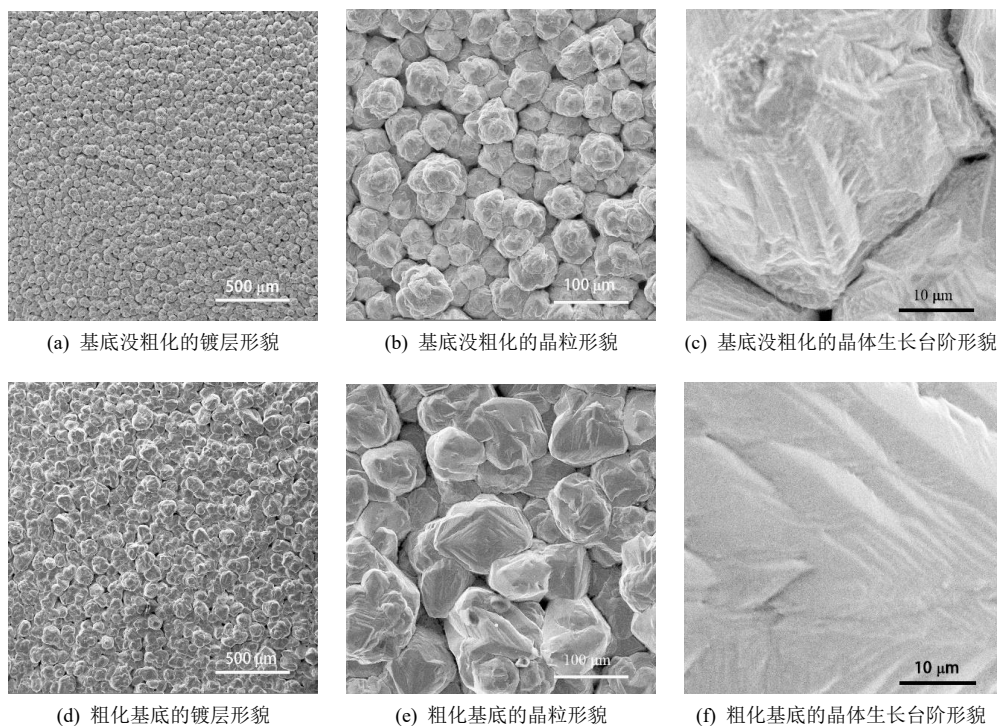


图1 镀铜层晶粒形貌

Fig.1 Morphology of copper-plating coating grain

由上分析可知,八面体晶粒(111)晶面生长主要以台阶生长机制进行,很难形成二次晶核。按照晶体生长规律,铜晶粒是八面体^[7],显露的晶面是(111)面,铜可以在(111)面上形成二次晶核,也可以台阶形式生长。

根据晶体生长系统能量变化规律,在晶粒(111)面形成二次晶核或生长台阶,系统自由能的总增加值(ΔG)^[19]可以按照式(1)进行计算:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (1)$$

式中: ΔG_v 为系统体积自由能增加值; ΔG_s 为系统表面能总增加值。

假设形成的二次晶核和生长台阶的体积相等,则形成二次晶核和形成生长台阶系统自由能的总增加值之差为:

$$\Delta G_{核} - \Delta G_{台} = \Delta G_{s核} - \Delta G_{s台} \quad (2)$$

式中: $\Delta G_{核}$ 为形成二次晶核的总自由能增加值; $\Delta G_{台}$ 为形成台阶的总自由能增加值; $\Delta G_{s核}$ 为形成二次晶核的表面能增加值; $\Delta G_{s台}$ 为形成台阶的表面能增加值。

可见,系统表面能的总增加值的大小,决定了是生成二次晶核还是生长台阶。

由文献[20]可知,表面能大小的影响在于生长台阶的高度,由于台阶/原晶粒表面不存在界面,所以当台阶高度远远小于台阶长和宽之和时,则 $\Delta G_{核} - \Delta G_{台} > 0$,即形成生长台阶比形成二次晶核容易。

当镀液温度比较高、电流密度比较大时,镀液中 Cu^{2+} 的活度很大, Cu^{2+} 在晶粒表面的扩散速度大,附着在晶粒表面的 Cu^{2+} 堆砌高度较小,所以容易以生长台阶的形式生长,而极难形成二次晶核。

二次晶核没有在晶面形成,但却很容易在晶粒间界形成。晶粒生长形成的晶界下凹,在此处形成二次晶核时,增加的表面能极少,即表面能的增量 $\Delta G_s \approx 0$,此时 $\Delta G_{核} = \Delta G_v < 0$,所以在晶界形成二次晶核在热力学上是自发过程,镀层的生长主要是晶界形核并生长,这与文献[20]的报导情况类似。

镀液温度高、电流密度大,晶粒生长速度快,二次晶核一旦形成,立即快速生长,当晶粒间发生碰撞在一起后,在晶界形成新的二次晶核并生长,

而原晶粒生长变慢甚至停止生长,从而导致晶粒间空隙来不及填充。由于二次晶核一般都在晶界形核,并且这个晶界是两晶粒密切接触的位置,二次晶核在该位置形核的能量最低,而在晶粒未接触的位置极难形成新的二次晶核,所以二次形核率较少,晶粒生长后较大。由上分析可见,晶粒生长是否停止主要是看晶粒是否与相邻晶粒发生碰撞接触,其次是否有新的二次晶核的形成并发生继续生长,所以在本文镀液温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 8 A/dm^2 时,(111)晶面的台阶不断形成并快速向前移动;新的二次晶核的形成和快速生长使原晶粒立即停止生长,所以晶粒的(111)面很难生长显露出平整大面积平面。

2.2 电流密度对镀铜层晶粒形态的影响

使用赫尔槽试验分析了不同电流密度对镀铜层晶粒形态的影响,结果如图2所示。由图2可见,晶粒间存在很多孔洞,晶粒越大孔洞的尺寸越大。

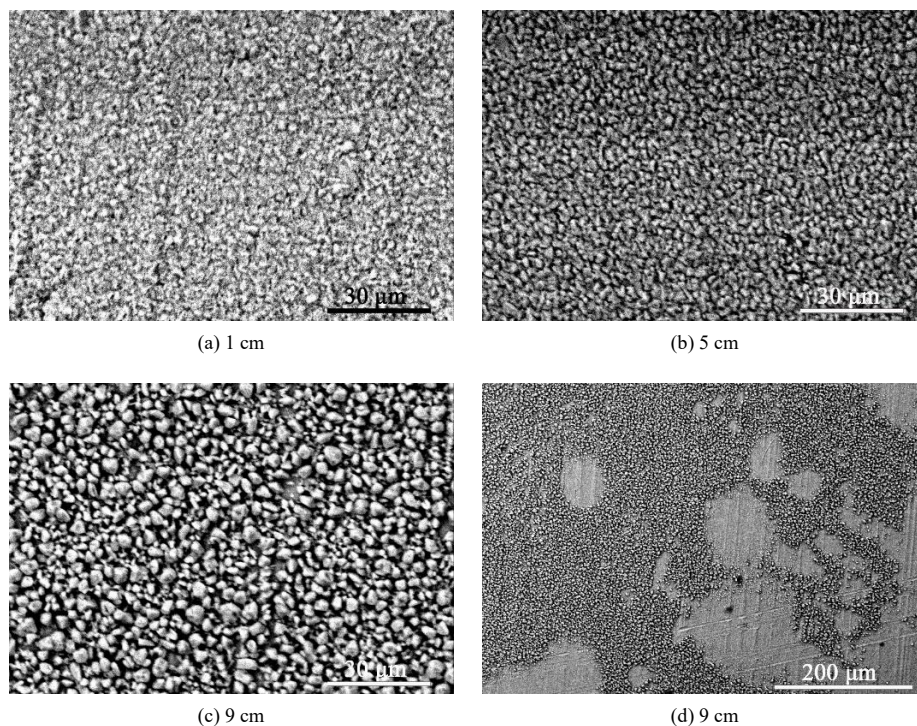


图2 与近端不同距离的镀层 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of coating with different distance to near-end

2.3 电流密度对镀层晶粒间界深度的影响

使用超景深光学显微镜分析了不同电流密度电镀铜制得的镀层晶粒间界深度,选取电流密度 0.4 A/dm^2 和 0.6 A/dm^2 进行分析研究。因为在没有添加剂的情况下,大电流密度和高温会导致晶粒间的孔隙太大,这些孔隙不属于晶界下凹深度,但是会影响测

为了更充分显示出晶粒的形态,使用了标准赫氏试片,在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.5 A 电流下进行电镀。根据 250 mL 赫氏槽阴极电流分布规律可知,距近端距离 1 cm 、 5 cm 和 9 cm 处的电流密度分别是 2.73 A/dm^2 、 0.77 A/dm^2 和 0.06 A/dm^2 。由图2可见,距近端距离 1 cm 和 5 cm 的晶粒尺寸相差不明显,与距近端距离 9 cm 比较, 9 cm 位置的晶粒明显粗大,这是因为距近端距离 9 cm 的电流密度只有 0.06 A/dm^2 ,电流密度小,阴极极化作用小,形核率低,从而导致镀层结晶晶粒粗大^[21-22]。由于赫尔槽试验中镀液温度较低、电流密度较小,晶粒基本都是球状,没有显示出铜八面体晶面的形态。此外,由图2(d)可以看出,在赫氏试片远端,有些位置裸露出基底而没有铜晶粒的生长(见图2(d))。该结果表明,当铜在基底表面初次形核后,要在基底表面进行二次形核需要克服更大的形核能垒,从而很难再次形核^[20]。

量,所以测试选择了较小的电流密度。

测试结果表明,电流密度为 0.4 A/dm^2 时,晶界下凹深度在 $0.1\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ 之间,而电流密度为 0.6 A/dm^2 时,晶界下凹深度在 $0.3\sim 2.2\text{ }\mu\text{m}$ 之间。由2.1节的分析可知,晶粒生长台阶是从八面体向上凸出顶角位置产生,所以该位置是晶粒生成最旺盛之

处,而晶粒生成最慢位置是下凹晶界位置。电流密度越大,顶端位置和下凹晶界位置的生长速度相差越大,因而导致电流密度大的晶界下凹深度较大。

3 结论

(1) 镀层晶粒生长是通过晶面台阶生长机制和晶界形成的二次晶核再生长机制进行。新台阶从八面体晶粒向上凸出的顶角位置形成,并以此为中心沿着向下倾斜的(111)晶面生长;新台阶开始形成时的生长速度最大,向下生长速度逐渐变慢,在下凹晶界处达到生长速度最小值,而最大与最小生长速度相差越大导致晶界下凹深度越大。

(2) 基底表面粗糙化促进了镀层晶粒的粗大化;当电流密度较小,阴极极化作用小,形核率低,所得晶粒尺寸较大。

(3) 镀层晶粒生长机制的揭示,可以为获得致密镀层或表面平滑镀层等不同应用场景的酸性镀铜提供理论指导。

参考文献

- [1] 吴群英,刘智敏,张翼飞,等. 浅谈电镀铜工艺及其添加剂的研究进展[J]. 信息记录材料, 2022, 23(4): 62-64.
- [2] 陈平,夏良,贺京峰,等. 高速电镀铜技术在先进封装金属互连中的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2024, 61(7): 60-67.
- [3] 武锦辉. 高整平酸性光亮镀铜工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- [4] 傅佳夏. 酸性光亮镀铜工艺研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- [5] 邹浩斌,谭超力,熊伟,等. 酸性镀铜添加剂开发及应用技术[J]. 电化学, 2022, 28(6): 11-21.
- [6] 李立清,王义,安文娟. 酸性硫酸盐镀铜添加剂研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(11): 20-23.
- [7] 王伟,董彦杰. 酸性镀铜电解液中复合添加剂对电解沉积铜的影响[J]. 安庆师范大学学报(自然科学版), 2019, 25(1): 93-98.
- [8] 白坤生,李思周,陈凯. 酸性镀铜柱状结晶成因及其对

- PCB性能的影响[J]. 印制电路信息, 2019, 27(1): 31-34.
- [9] 张志梁,张迎. 钢铁基体无预镀直接强酸性镀铜工艺[J]. 材料保护, 2021, 54(7): 89-92.
 - [10] 刘励昀. 酸性镀铜高效添加剂的作用机理研究[D]. 安徽: 安庆师范大学, 2021.
 - [11] 武锦辉,刘鑫宁,吴波,等. 酸性镀铜整平剂的应用现状及展望[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 77-87.
 - [12] 汪松. 印制板深孔酸性电镀铜添加剂的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
 - [13] Tao Z H, He W, Wang S X, et al. Synergistic effect of different additives on microvia filling in an acidic copper plating solution [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(8): D379-D384.
 - [14] Takahashi K M, Gross M E. Transport phenomena that control electroplated copper filling of submicron vias and trenches [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(12): 4499-4503.
 - [15] 王海振,胡旭日. 酸性镀铜添加剂对生产锂离子电池用双面光电解铜箔的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(8): 335-337.
 - [16] Broekmann P, Fluegel A, Emnet C, et al. Classification of suppressor additives based on synergistic and antagonistic ensemble effects [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(13): 4724-4734.
 - [17] 冀林仙,聂合贤,苏世栋,等. 基于多场耦合的旋转圆盘电极法研究酸性镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(9): 437-444.
 - [18] Guo J L, Shen S B, Zhao Y S, et al. Growth of single-crystalline particles of metallic copper[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 451: 132-138.
 - [19] 卢光照,侯增寿. 金属学教程[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 48-53.
 - [20] 黄元盛,刘正义,邱万奇. CVD 金刚石薄膜二次形核机制的研究[J]. 材料科学与工程, 2001(1): 50-52.
 - [21] 陆春艳. 无氰 Au-Sn 共沉积镀液性能与电镀工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
 - [22] 冯立明,王玥. 电镀工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 28-32.