

文章编号: 1001-3806(2003)01-0016-03

CO₂ 激光诱导局域化学镀铜的研究

刘建国 陈存华 郑家葵

黄维玲 李亚华

(华中科技大学化学系, 武汉, 430074)

(华中科技大学激光加工国家工程研究中心, 武汉, 430074)

摘要: 利用 CO₂ 激光诱导液相沉积技术, 首次从水溶液中在环氧树脂基体的正面局域沉积出了金属铜线。并运用扫描电子显微镜、电子探针等仪器, 观察到了激光照射后基体上催化沉积活性中心的存在, 分析了所沉积的铜线的微观形貌。

关键词: CO₂ 激光; 激光诱导液相沉积; 正面; 微观形貌

中图分类号: TN248.2⁺2 **文献标识码:** A

Experimental study of CO₂ laser induced locally chemical depositions of copper

Liu Jianguo, Chen Cunhua, Zheng Jiashen

(Department of Chemistry, HUST, Wuhan, 430074)

Huang Weiling, Li Yahua

(National Engineering Research Center for Laser Processing, HUST, Wuhan, 430074)

Abstract: By means of CO₂ laser induced liquid deposition technique, the local deposition of metal copper lines on the right sides of epoxy resin has been achieved from the aqueous solution for the first time. The catalytically active deposition center in the substrates has been observed and the micrographs of deposition copper lines have been also analysed based on scan electronic microscope (SEM), the electronic probe.

Key words: CO₂ laser; laser induced liquid deposition; the right side; micrographs

引言

由于激光具有高能量密度、高单色性以及良好的相干性、方向性等许多无可比拟的优点, 使其在表面处理技术中的应用越来越广泛。在金属、半导体和高聚物上, 进行激光诱导的化学沉积引起了人们的极大注意, 这种工艺在微电子电路的制作及修复中有广泛的应用前景。与传统的化学镀相比, 激光诱导沉积技术具有明显的优越性, 如: 由于激光的作用, 可获得较高的化学沉积速度, 激光诱导反应只发生在光照区, 能实现金属在非金属上无需掩模、微米量级的直接局域镀覆, 可简化工艺, 并节约大量贵重金属, 若引入电脑控制, 可以制作形状复杂、宽度可调的导电路径。

1978 年, IBM 公司首次研究了 Ar⁺ 激光增强

Ni, Au, Cu 的电沉积过程^[1], 此后美、德、日等国相继开展了这方面的研究^[2~5]。经过 20 多年的发展, 激光诱导沉积技术已经取得了巨大的进展。人们已经利用不同波长的 CO₂ 激光、Nd:YAG 固体激光、Ar⁺ 激光、准分子激光等各种激光在多种材料(如聚酰亚胺、有机玻璃、陶瓷、p 型硅等)上沉积出了 Cu, Ni, Au, Pd 等多种金属。

运用 CO₂ 激光进行金属沉积技术的研究, 早期人们主要集中在 CO₂ 激光诱导化学气相沉积 (LCVD) 上, 例如运用 CO₂ 激光由 Ni(CO)₄ 热解沉积出金属 Ni^[6], 由 Fe(CO)₅ 光解热解沉积金属 Fe^[7], 由 Mn₂(CO)₁₀ 热分解沉积 Mn^[8], 用二(乙酰丙酮)合铜在石英上沉积出 Cu^[9] 等。运用 CO₂ 激光进行固相沉积的研究也有报道^[10,11], 运用 CO₂ 激光进行诱导液相沉积的研究, 由于 CO₂ 激光的波长为 10.6 μm, 在此波段内, 水对其有强烈的吸收, 人们早期把注意力主要集中在背面沉积法的研究上^[12,13]。该法是将对 CO₂ 激光透明的材料放在液面上, 将 CO₂ 激光照射在材料背面, 由此在材料背

作者简介: 刘建国, 男, 1973 年出生。硕士研究生。主要从事激光化学应用研究。

收稿日期: 2002-04-09

面沉积出金属。但该方法存在要求材料对 CO₂ 激光透明等明显缺点,使其应用受到了很大限制。而运用 CO₂ 激光诱导进行正面沉积,见诸报道的较少。谢湘华等曾报道了在石英衬底上用 CO₂ 激光诱导沉积醋酸铜的乙醇溶液直写金属铜线^[14],而在水溶液中从正面运用 CO₂ 激光进行诱导沉积的研究未见报道。主要原因可能是人们担心用 CO₂ 激光照射水溶液时,CO₂ 激光会被溶液强烈吸收,CO₂ 激光不能穿透到基体上。目前 CO₂ 激光器技术成熟,价格低廉,且其功率在一定范围内连续可调,如果能够利用 CO₂ 激光实现正面液相沉积,不但可以拓宽 CO₂ 激光的应用领域,克服背面沉积的缺点,而且可以大大降低激光诱导沉积技术的成本。

1 试验部分

1.1 主要仪器、试剂和试验条件

15W CW CO₂ 激光器, JSM-35C 型扫描电子显微镜, JXA8800R 型电子探针, 市售环氧树脂板(1mm 厚), 银盐溶液, 化学镀铜液组成为: CuSO₄ · 5H₂O(A. R) 60g/L; 酒石酸钾钠(A. R) 188g/L; NaOH(A. R) 125g/L; 37% 甲醛水溶液(A. R) 20 mL/L; 化学镀温度: 25 ± 1, 化学镀时间: 10min。

1.2 试验操作

将环氧树脂板切割成 30mm × 60mm 的试片, 洗去其表面的灰尘, 将其放入银盐溶液中, 控制一定的液面厚度, 用 CO₂ 激光照射, 并同时控制工作台的移动。之后取出试片, 洗去其上面残留的溶液, 将其放入化学镀铜液中进行化学镀, 10min 后取出试片, 放入 40 的恒温烘箱中烘干。

将烘干的试片进行喷金处理, 再用扫描电子显微镜、电子探针进行形貌的观察与分析。

1.3 试验装置

试验装置如图 1 所示。

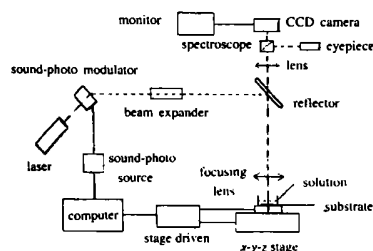


Fig. 1 CO₂ laser-induced liquid deposition experimental set-up

2 结果与讨论

2.1 运用 CO₂ 激光使试片上形成化学镀铜的沉积活性中心

试验发现, 将环氧树脂试片洗去表面的灰尘后, 不需事先进行除油、粗化、敏化等处理, 放入银盐溶液中浸泡数分钟, 不经 CO₂ 激光照射, 直接放入化学镀铜液中, 也可在其上面沉积出铜层, 但所沉积的铜层没有区域选择性。若浸泡后将试片取出用强水流彻底冲洗, 再放入化学镀铜液中, 则根本得不到铜沉积层。假如不将试片浸入银盐溶液中, 而是浸入蒸馏水中, 用 CO₂ 激光照射, 再进行化学镀铜, 发现也根本沉积不出铜。但将环氧树脂试片浸入银盐溶液中, 保持一定的液面高度, 用 CO₂ 激光照射, 之后取出试片用强水流彻底冲洗, 再将试片放入化学镀铜液中, 则在光照区可沉积出紫红色的金属铜线。

将经这样处理的试片在放入化学镀铜液前在 40 下烘干, 在扫描电镜下观察其表面情况。结果发现, 在激光照射区有明显的颗粒状物质存在。如

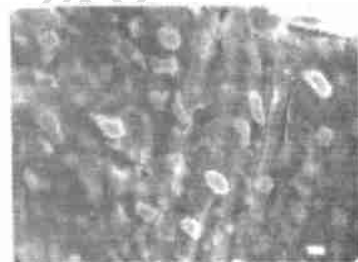


Fig. 2 SEM photograph of sample surface after CO₂ laser shirning (2000 ×)

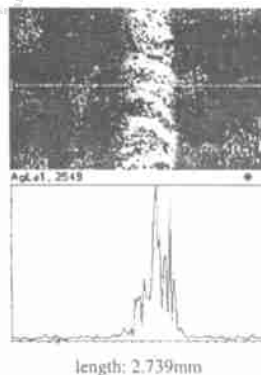


Fig. 3 Electronic probe image of sample surface after CO₂ laser shirning

图 2 所示为其放大 2000 倍的 SEM 照片。而激光未照射的地方没有发现这样的颗粒状物质存在。这些颗粒状物质在试片上呈“孤岛状”分布, 并且不连续或紧密排列, 但它们与试片有一定的结合强度(因强水流冲不掉)。图 3 为其电子探针图像, 可见这些颗粒状物质中含有大量的银。由此可以推断正是这些颗粒状物质的存在才导致进一步的局域镀覆的实现, 这些颗粒状物质是进一步化学镀铜的催化活性中心。铜的沉积可能是先从这些活性中心开始, 之后沉积区逐渐扩大同时沉积厚度逐渐增加, 并最终连接在一起, 形成了沉积铜线的可导电性。

2.2 CO₂ 激光诱导化学沉积的情况

环氧树脂试片在银盐溶液中经激光照射并化学镀铜后所得到的铜线图形如图 4。经估算铜线的厚度大约有几个微米, 且可以导电。通过控制工作台



Fig. 4 Copper line after electroless deposition (about 1 \times)

在 x - y - z 3 个方向的移动,可以得到任意形状和宽度的铜线图形。经初步试验表明,运用 CO_2 激光不但可以在环氧树脂上沉积出金属,而且也可以在有机玻璃、塑料等基体上从其正面沉积出金属。金属的沉积速率与 CO_2 激光的激光功率、光斑直径、扫描速度、试片上液面的厚度等有直接关系(全文另行发表)。而且试片在银盐溶液中用 CO_2 激光照射,取出用强水流冲去残留的特殊处理液,将试片在室温下放置几天后,再放入化学镀铜液中,在试片上仍能够局域沉积出所需的铜线。

2.3 沉积铜线的微观形貌分析

对沉积的铜线运用扫描电子显微镜进行微观形貌分析。图 5 为放大 2000 倍的 SEM 照片,可以看出,在铜线的某些地方存在一些明显的缺陷,

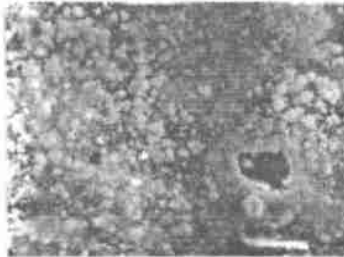


Fig. 5 SEM photograph of copper line (2000 \times)



Fig. 6 SEM photograph of the boundary of copper line (300 \times)

而且在不同的地方沉积层的厚度不均匀,有的地方沉积得多一些,有的地方少一些,有的地方甚至没有来得及沉积上铜。这样的一条长 6cm、宽约 0.05cm

的铜线,用万用表测其电阻大约为 3 Ω 。而通过计算,一条长 6cm、宽 0.05cm、厚度为 1 μm 的纯铜导线,其电阻应为 2.16 Ω 左右。可见用 CO_2 激光诱导沉积的铜线电阻稍大,这一方面可能是因为上面所

说的铜线上有缺陷,沉积厚度不均匀,另一方面沉积的铜线中可能存在某些杂质原子。

图 6 是沉积出的铜线的边缘放大 300 倍的 SEM 照片。可以看出,铜线边缘不光滑、不规则,存在一些“毛刺”,所有这些现象都需要在以后的研究中进行改进。

3 结 论

(1) 运用 CO_2 激光可以在基体上从正面液相沉积出金属,且沉积的金属具有区域选择性;(2) 使用银盐溶液,在沉积前不需要对基体进行除油、粗化、敏化等预处理,简化了工艺;(3) 用 SEM、电子探针观察到了激光照射后试片上化学镀铜催化活性中心的存在;(4) 所沉积的铜线有较好的导电性,但运用 SEM 发现内部有缺陷存在,且铜线边缘有“毛刺”,需要进一步改进工艺。

参 考 文 献

- [1] Von Gutfeld R J, Tynan E E, Melcher R L *et al.* A P L, 1979, 35 (9): 651 ~ 653.
- [2] Mogyrosi P, Matei T D. Applied Surface Science, 1989, 36: 157 ~ 161.
- [3] Hirsch T J, Miracky R F, Lin C. A P L, 1990, 57 (13): 1357 ~ 1359.
- [4] Bauer A, Ganz J, Hesse T *et al.* Applied Surface Science, 1990, 46: 113 ~ 120.
- [5] Zouari I, Lapique F, Calvo M *et al.* Chemical Engineering Science, 1990, 45 (8): 2467 ~ 2474.
- [6] Allen S P, Jan R Y, Mazuk S M. J A P, 1985, 58 (1): 327 ~ 331.
- [7] Jackman R B, Foord S S. J A P, 1986, 59 (6): 2031 ~ 2034.
- [8] 王悟敏, 侯惠奇, 秦启宗. 复旦学报(自然科学版), 1993, 32 (3): 294 ~ 299.
- [9] 茅敦民, 连志睿, 金忠锴 *et al.* 量子电子学, 1995, 12 (2): 165 ~ 168.
- [10] 陆雪标, 张 杰, 潘世民 *et al.* 中国激光, 1990, 17 (2): 95 ~ 98.
- [11] 张谊华, 滕玉美, 陶 玉 *et al.* 激光杂志, 1994, 15 (3): 130 ~ 134.
- [12] 钟晓萍, 任学高. 表面技术, 1994, 23 (3): 108 ~ 112.
- [13] 陆 超, 陆雪标, 邱明新 *et al.* 中国激光, 1990, 17 (10): 627 ~ 629.
- [14] 谢湘华, 张谊华, 方尔梯 *et al.* 应用激光, 1996, 16 (6): 252 ~ 254.