

文章编号: 1001-3806(2008)06-0618-03

## CO<sub>2</sub> 激光诱导条件下的金属沉积层的微观分析

陈存华<sup>1</sup>, 邹恒琪<sup>2</sup>

(1. 华中师范大学 化学学院, 武汉 430079; 2. 东风汽车公司 制造总部, 武汉 430056)

**摘要:** 为了研究低功率 CO<sub>2</sub> 激光诱导条件下, 从水性溶液中诱导金属沉积机理, 利用动态力显微镜分析了金属 Ag 过程中的晶粒分布以及晶体生长概貌; 利用电子探针研究了金属沉积层在环氧树脂表面的横向和纵向沉积现象; 利用 X 射线衍射方法研究了 Ag-Cu 沉积层中的 Cu 晶体生长过程中晶格常数的变化。结果表明, Ag 晶粒在基材表面的沉积规律、生长分布与工艺参量以及激光模式有密切关系; 金属微粒在环氧树脂表面的横向沉积, 直接影响金属层的宽度, 而其纵向沉积直接决定金属层的厚度; 同 Cu 相比, Ag-Cu 层也在 (111), (200), (220) 3 个晶面衍射强度较大, 但点阵常数  $\alpha$  有微小变化, 说明在沉积过程中有少量的杂质原子渗透到 Cu 金属层。

**关键词:** 激光技术; CO<sub>2</sub> 激光; 金属沉积; X 射线衍射分析; 动态力显微镜分析; 电子探针显微分析

**中图分类号:** TG156.99 **文献标识码:** A

## The analysis of metal deposition and micro-crystallites deposited by using CO<sub>2</sub> laser from aqueous solution

CHEN Cun-hua<sup>1</sup>, ZOUHeng-qi<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China; 2. Department of Manufacture, Dongfeng Motor Co. Ltd., Wuhan 430056, China)

**Abstract** In order to study the mechanism of metal deposition from aqueous solution induced by low power CO<sub>2</sub> laser irradiation dynamic force microscope (DFM) was used to analyze the crystallite distribution and its growth of Ag deposition. Electronic probe micro analysis (EPMA) was adopted to analyze the metal deposition on the epoxy surface along the transverse and longitude directions and X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the crystal growth of Ag-Cu deposited by electroless plating. Ag crystallites distribution and its growth varied with the technical parameters. The transverse deposition on the epoxy surface defined the width of metal deposition and the longitude deposition defined its thickness. Although the crystal lattice parameters of Cu deposited on Ag by electroless plating changed little, the crystallites grew in direction of (111), (200) and (220) of crystal because the impurity atom penetrated in the Cu layer in the deposition process.

**Key words** laser technique; CO<sub>2</sub> laser; metal deposition; X-ray diffraction analysis; dynamic force microscope analysis; electronic probe micro analysis

### 引 言

近年来, 随着激光应用范围的拓宽, 激光布线技术成为微电子领域的研究热点。借助激光快速、简洁地在环氧树脂等非金属材料表面上沉积出性能优异的金属导线, 是改进传统的印制电路板线路等制备工艺的有效途径。目前, 研究者多数借助短波长的激光 (如 Ar<sup>+</sup> 离子、氦氖及 Nd:YAG 等) 作为诱导光源, 从液相、固相等介质中诱导沉积金属<sup>[1-4]</sup>, 而利用国产化、价格

低廉的低功率 CO<sub>2</sub> 激光 ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) 从水性盐溶液诱导金属沉积的研究不失为一种新的尝试。作者尝试借助动态力显微镜、X 射线衍射及电子探针等手段, 研究以低功率 CO<sub>2</sub> 激光器为诱导光源, 在环氧树脂表面进行液相沉积的金属层的微观现象。

### 1 实验部分

实验装置如图 1 所示。内置溶液为 AgNO<sub>3</sub> (分析

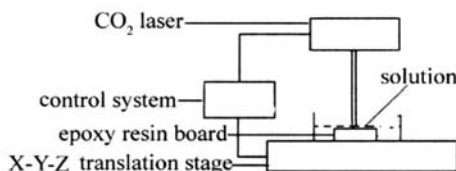


Fig 1 Setup for CO<sub>2</sub> laser induced deposition from aqueous solution

基金项目: 湖北省科委自然科学基金资助项目 (2007ABA058)

作者简介: 陈存华 (1967-), 男, 副教授, 主要从事金属材料及激光应用技术方面的研究工作。

E-mail: cumhuacher@hotmail.com

收稿日期: 2007-09-20 收到修改稿日期: 2008-01-22

纯)和它的金属盐化合物配制而成的混合溶液。激光器为 15W 的 CO<sub>2</sub> 激光器(华工科技产业公司生产),模式为 TEM<sub>10</sub>。光斑直径控制在 0.1mm~1mm。部分工艺参量由计算机控制。试片为环氧树脂板纤维板(40mm×20mm×1mm,市售,牌号为 3620)。室温下,将表面冲洗干净的试片浸入 AgNO<sub>3</sub> 混合溶液中,由计算机控制激光器,使激光束对试片上部的溶液进行扫描。之后,将试片冲洗干净、晾干,再将试片放入化学镀铜溶液中。借助于动态力显微镜(dynamic force microscope,DFM)SPA-40Q 电子探针显微分析(electronic probe micro-analysis,EPMA)和 X 射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)对 Ag 金属沉积层以及 Ag-Cu 沉积层进行分析。

## 2 结果分析

### 2.1 Ag 沉积层的 DEM 分析

两个方面的因素影响溶液中的金属离子在环氧树脂基材表面的沉积,一个是金属离子在溶液中的还原反应快慢,其次为基材表面的活化状态。这两个因素与激光工艺参量有直接的关系。

借助 DFM 的 3 维立体形貌图可观察被激光扫描后的基材表面状态以及 Ag 颗粒在基材表面的生长和分布。实验证明:在激光束扫描速度一定的情况下,激光功率过低,Ag 颗粒分布松散;如果激光功率过高,基材表层很容易被“汽化”或“碳化”(见图 2),这种过度

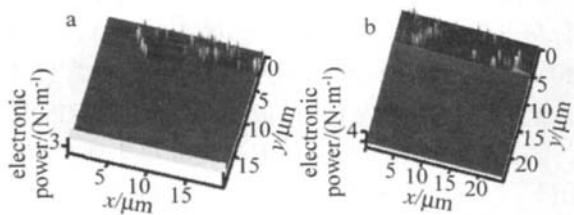


Fig 2 DFM morphology images of Ag metal layer and deposited  
a— $P=2.5\text{W}$ ,  $v=1.15\text{m/min}$ ,  $H=1.0\text{mm}$  b— $P=8.5\text{W}$ ,  $v=1.15\text{m/min}$ ,  $H=1.0\text{mm}$

活化的基材表面与金属颗粒的附着力大减小或完全丧失。控制合适的工艺参量,金属离子在溶液中被还原为金属原子的同时,溶液里面的基材表面也可以得到

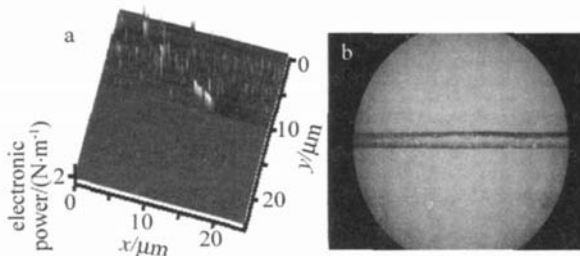


Fig 3 DFM morphology images of Ag deposited by CO<sub>2</sub> laser and Ag-Cu layer by electroless plating

适度的“熔融”而被“活化”,Ag 颗粒在基材局部表面进行较为密集的沉积。图 3a 显示:合适工艺条件下的晶粒分布密度较大,且晶粒在垂直方向的“堆积成长”速度大于水平方向的生长速度。在密集分布的 Ag 沉积层表面进行化学镀 Cu 可以得到密集的铜镀层(见图 3b)。

### 2.2 Ag 沉积层的 EPMA 分析

Ag 微晶粒在基材表面沉积的同时<sup>[5-7]</sup>,也向基材内部纵向渗透,渗透的深度随着激光工艺参量的不同而不同。图 4 是 Ag 沉积层横截面的 EPMA 分析图。

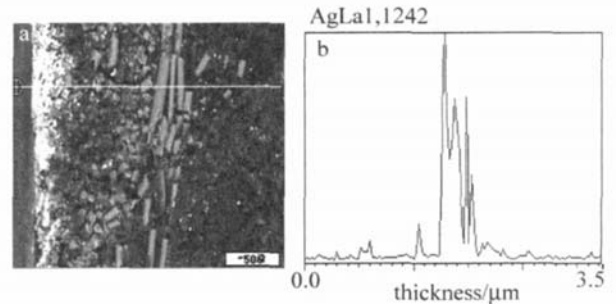


Fig 4 EPMA of Ag layer deposited along vertical section of matrix surface in aqueous solution by using CO<sub>2</sub> laser  
a—surface analysis b—line analysis

横截面(见图 4a)的表面分析表明:在某种条件下,金属颗粒向基材内部渗透,而且随深度的增加,基材内部的 Ag 含量逐渐减少,线分析也表明了这种结果。

关于金属颗粒在基材内部沉积渗透的原理,可以从激光与基材相互作用后,基材本身的变化来解释。环氧树脂基材吸收能量后,表面温度升高。温度对高分子的热运动的影响主要表现在两个方面<sup>[8]</sup>:一是使运动单元活化,使高分子热运动的能量增加。当能量增加到足以克服运动单元以一定方式运动的“位垒”时,运动单元成为活化状态并开始该方式的热运动。另外,温度的升高使聚合物发生体积膨胀,扩大了各种运动单元发生运动所必须的分子间的各种运动空间。

### 2.3 Ag-Cu 沉积层的 EPMA 分析

环氧树脂板是由玻璃纤维和环氧树脂基在 180℃ 的温度下压制而成的热固性复合材料,其玻璃化温度约为 210℃,300℃ 以下使用时性能稳定<sup>[8]</sup>。在实验过程中,激光加热溶液及环氧树脂材料表面时,材料表面温度升高。当表面温度达到玻璃化温度时,环氧树脂基材表面将发生“软化”、“熔融”现象。当局部“熔融”沿横向方向扩展时,溶液中还原出来的金属颗粒也沿着横向沉积<sup>[9]</sup>。

借助 EPMA 分析方法,可以清楚地看出基材表面的 Ag 及 Ag-Cu 沉积层的宏观形貌。图 5a 为 Ag-Cu 的 EPMA 线分析,横坐标为金属线宽度,纵坐标为金属层的厚度。可以看出:Ag-Cu 微晶颗粒除了在激光束扫

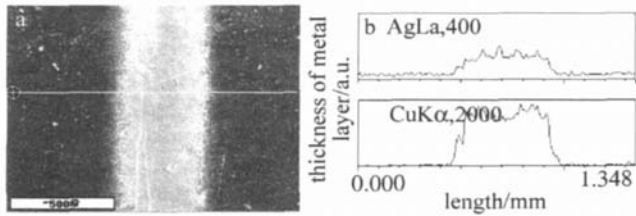


Fig 5 EPMA of Ag-Cu layer deposited on surface epoxy-resin in aqueous solution by CO<sub>2</sub> laser  
a— surface analysis b— line analysis

描方向沉积外,也在垂直扫描方向及平行激光束方向沉积,这两个方向的沉积直接影响沉积层的宽度和厚度。这种横向沉积和纵向沉积可以借助电子探针的面分析和线分析来描述,见图 5a和图 5b。

实验中所使用的激光器模式为 TEM<sub>10</sub>,该模式的激光束能量分布不均匀,不均匀性的能量分布直接影响基材表面“熔融”状态,沉积出的金属颗粒的分布也不均匀。基材材料表面的温度达到玻璃化温度之前,聚合物高分子链段的热运动不足以克服主内旋转“位垒”,处于冻结状态,只有侧基、链节、键长、键角等的局部运动。到达玻璃化温度后,链段开始解冻,分子链的构象开始改变。激光束对环氧树脂扫描过程中,聚合物高分子吸收一定的能量,其表面和内部发生一定的改变,此改变有利于金属原子在聚合物的表面沉积和渗透。

#### 2.4 Ag-Cu沉积层的 XRD 分析

致密、纯净的 Cu 晶粒构成的金属线有更优良的导电性。在金属沉积过程中,利用一定的工艺手段,减少其它金属向 Cu 沉积层中渗透,在研究中需要考虑。金属晶体结构是一定种类和数目的原子按照一定周期在 3 维空间做重复的排列,同时也可以表达为具有一定周期性的电子云密度的连续分布<sup>[10]</sup>。借助 X 射线衍射仪可了解晶体内部晶格常数的变化,判断 Ag-Cu 沉积层不同金属原子相互间的扩散和渗透。

图 6 是 Ag-Cu 结晶层的 XRD 衍射图。3 个衍射

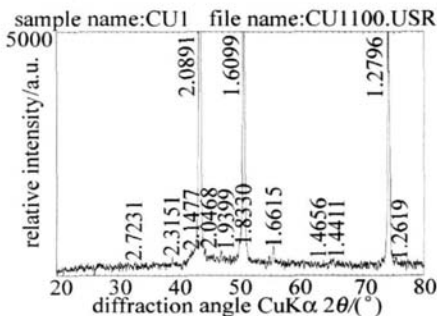


Fig 6 XRD spectra of Cu layer deposited on Ag crystallites by electroless plating

峰分别为 (111), (200), (220) 的衍射峰。根据衍射图所提供的面间距  $d$  的有关数据以及下列公式<sup>[10]</sup>:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

可以计算立方晶系点阵中 (111) 晶面点阵常数  $a$  式中,  $h, k, l$  为晶面指数。

$$\text{对于 Ag-Cu 沉积层: } 2.0891 = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$a_{\text{Ag-Cu}} = 3.61832$$

$$\text{对于标准 Cu 金属层: } 2.08800 = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$a_{\text{Cu}} = 3.61641$$

根据上述的  $a$  数值可以看出:与标准金属铜的点阵常数  $a$  比较,在 Ag 催化活性中心表面沉积的 Cu 层的  $a_{\text{Ag-Cu}}$  有微弱的变化,这种点阵常数变化的原因可能如下:(1)在化学沉积过程中,金属沉积层比较薄,Ag 原子或其它金属原子向 Cu 金属层内部渗透;(2)在 Ag-Cu 界面处,Ag 原子可能取代 Cu 晶体点阵上的 Cu 原子。由于几种金属的原子半径分别为:  $R_{\text{Cu}} = 117\text{pm}$ ,  $R_{\text{Ag}} = 134\text{pm}$ ,  $R_{\text{Pt}} = 128\text{pm}$ ,部分 Cu 原子被取代后,铜晶体的晶格常数  $a$  值发生了变化。

### 3 结论

(1)借助于动态力显微镜的 3 维立体形貌图对 Ag 沉积层分析表明:Ag 金属颗粒在基材表面的分布与激光工艺参量有直接的关系,在合适的工艺条件下,基材表面因得到适度的“活化”;Ag 微晶层分布密集而均匀,Ag 颗粒呈柱状。

(2)Ag 作为催化活性中心进行化学沉积铜可以得到密集的 Ag-Cu 镀层。通过 XRD 对 Ag-Cu 沉积层进行分析表明:该镀层的铜晶体在 (111), (200), (220) 3 个晶面的衍射强度较强,且晶体点阵常数有微小变化,说明有极少量的 Ag 原子渗透到铜沉积层中。

(3)借助 EPMA 的面分析和线分析表明:在激光作用下,金属及在环氧树脂表面上的沉积存在同时进行的几个过程,垂直激光束的横向沉积决定金属线的宽度,平行激光束的沉积扩散直接影响金属线的厚度。

#### 参考文献

- [1] KORDAS O, LEPPAVUORI S, GEORGE T F, *et al*. Palladium thin film deposition on polyimide by CW Ar<sup>+</sup> laser radiation for electrodeless copper plating [J]. *Thin Solid Films* 2001, 384(3): 185-188.
- [2] KORDAS K, NANA IL, BALIK K, *et al*. Palladium thin film deposition from liquid precursors on polymers by projected excimer beams [J]. *Applied Surface Science* 2000, 168(1): 66-70.
- [3] KOLEV K, JADIN A, BENBAKOURA S, *et al*. Excimer laser induced modification in PMMA/N-acetylacetone films for selective metallization [J]. *Applied Surface Science* 1999, 139(6): 434-438.
- [4] HUA Zh Y, LUO W A. Surface analysis [M]. Shanghai Fudan University Press 1989. 145-166 (in Chinese).
- [5] CHEN C H, ZHEN J Sh, LIU J G. Research of CO<sub>2</sub> laser induced metal deposition from aqueous solution [J]. *Plating and Surface Finishing* 2003 90(5): 84-90.

度为  $590^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$  时的吸收率  $\delta = 51.0\%$ 。使用德国马尔 S2 型表面粗糙度测量仪测得试样表面粗糙度为  $0.563\mu\text{m}$ , 试样表面的轮廓线见图 8 波谷数目  $N = 92$

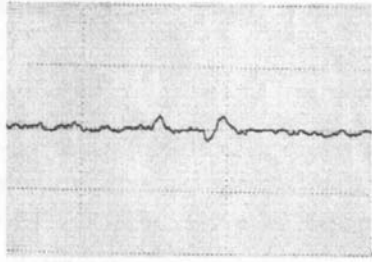


Fig 8 Contour line of measured surface

测量尺寸为  $L = 299.6\mu\text{m}$ , 代入 (2) 式的表面粗糙计算

公式得:  $\tan\theta = \frac{8R_a N}{L} = \frac{8 \times 0.563 \times 92}{299.6} = 1.3831$ , 得:  $\theta =$

$0.3007\pi$ 。由于  $\frac{3\pi}{10} \leq \theta \leq \frac{\pi}{3}$ , 光为全部 2 次反射, 部分 3 次反射, 则吸收率为:  $A = \delta + (1 - \delta)\delta + (1 - \delta)^2\delta \times \frac{\cos 5\theta}{\cos\theta} = 10.03\%$ 。

这与实验所得的吸收率  $10.38\%$  的相对误差为  $3.37\%$ , 实验值与理论值基本相吻合, 说明了上面所述的材料表面粗糙度对激光吸收率的计算模型是可以应用与实际材料表面的计算。

## 6 结 论

(1) 等效处理材料的表面轮廓线, 并建立了表面粗糙度对激光吸收率影响的计算模型。本模型不管是对金属材料还是非金属材料都是适用的。

(2) 表面粗糙度对光的入射角有很大的影响, 有很多材料的激光吸收率都与激光入射角相关, 特别是非金属材料。作者利用等效处理的表面粗糙度计算模

型可求出激光入射角度, 根据入射角与吸收率的对应关系可方便地计算出非金属材料的激光吸收率。

(3) 采用集总参量法测得 3Cr13 不锈钢在  $590^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$  时的激光吸收率, 用菲涅耳公式及表面粗糙度计算得出理论吸收率值, 与理论值基本吻合, 验证了计算模型的正确性。

(4) 所建立的数学模型为激光热处理过程中更好地控制工件温度提供了理论依据, 并为激光热处理的数学模拟提供了更为便利的激光吸收率计算方法。

## 参 考 文 献

- [1] LIU J NIX W, HE A Zh Reciprocity between laser and material physics [M]. Beijing China Machine Press 1996 18-25( in Chinese).
- [2] CHEN Q H. Reciprocity between laser and material & thermal simulation [M]. Kunming Yunnan Science and Technology Press 2001 41-62( in Chinese).
- [3] GUO Y J LIU Ch Sh, HE Ch L, et al 89-1 coating for laser surface hardening [J]. Laser Technology, 2002 26(4): 252-254( in Chinese).
- [4] ZU D L. Electrodynamics [M]. Beijing Tsinghua University Press 2006 169-178( in Chinese).
- [5] TAN L K. Wavelength roughness and light scattering [J]. Optoelectronic Technology & Information, 2003 16(2): 37-39( in Chinese).
- [6] LIU X Ch, SHAO T M. Lumped method for the measurement of laser absorptance of materials [J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(5): 856-859( in Chinese).
- [7] HUNAG Y L, YANG F H, LIANG G Y, et al Using in situ technique to determine laser absorptivity of Al alloys [J]. Chinese Journal of Lasers 2003 30(5): 449-453( in Chinese).
- [8] WEI H Zh, LI J R. Measurement of optical component absorption [J]. Laser Technology, 1999 23(5): 284-287( in Chinese).
- [9] ZOU D N, LEI Y P, LIANG G Y, et al Determination of laser absorptivity of metal by numerical calculation technique and triangle error method [J]. Acta Metallurgical Sinica, 2001 37(7): 737-740( in Chinese).
- [10] TAN Zh, GUO G W. Thermo physical properties of engineering alloys [M]. Beijing Metallurgical Industry Press 1994 130-131( in Chinese).
- [6] CHEN C H.  $\text{CO}_2$  laser-induced Ag deposition on epoxy resin from aqueous solution [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology 2003, 31(3): 108-110( in Chinese).
- [7] CHEN C H. The mechanism of  $\text{CO}_2$  laser-induced metal deposition from aqueous solution [J]. Laser Technology, 2005, 29(4): 383-385( in Chinese).
- [8] YU X H. Macromolecule chemistry [M]. Nanjing Nanjing University Press 1994 15-33( in Chinese).
- [9] CHEN C H. The research for adhesion of metal layer deposited on epoxy-resin board by  $\text{CO}_2$  laser induced from aqueous solution [J]. Laser Technology, 2004 28(1): 26-28( in Chinese).
- [10] YANG Y X. X-ray analysis [M]. Beijing Traffic University Press 1989 71-88( in Chinese).

(上接第 620 页)