

酒石酸钾钠和 EDTA · 2Na 盐化学镀铜体系

郑雅杰¹, 邹伟红¹, 易丹青², 龚竹青¹, 李新海¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要:研究了酒石酸钾钠(TART)和 EDTA · 2Na 盐双络合化学镀铜体系中各因素对沉铜速度稳定性及镀层附着力的影响。实验结果表明:化学镀铜速度随着络合剂酒石酸钾钠和 EDTA · 2Na 盐浓度以及施镀时间的增加而减小,随着硫酸铜浓度、甲醛浓度、溶液 pH 值和反应温度的增加而增加;添加剂 α, α' -联吡啶、亚铁氰化钾和 PEG-1000 对镀铜速度的影响较小,但对铜镀层外观质量影响较大。其化学镀铜最佳条件为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 16 g/L, EDTA · 2Na 盐为 21 g/L, 酒石酸钾钠为 16 g/L, 甲醛为 5.0 g/L, 亚铁氰化钾为 70 mg/L, α, α' -联吡啶为 8 mg/L, PEG-1000 为 1 g/L, pH 值为 12.75, 镀液温度为 50 °C。在最佳条件下,化学镀铜 30 min 后所得镀层附着力良好、外观红亮且镀速达到 3.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。由扫描电镜照片可见:镀层表面平整、光滑、晶粒细致。

关键词:化学镀铜;沉铜速度;稳定性;ABS 基材

中图分类号:TQ153.14

文献标识码:A

文章编号:1672-7207(2005)06-0971-06

Electroless copper plating system of potassium sodium tartrate and EDTA · 2Na

ZHENG Ya-jie¹, ZOU Wei-hong¹, YI Dan-qing², GONG Zhu-qing¹, LI Xin-hai¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract:Electroless copper plating system of potassium sodium tartrate and EDTA · 2Na was investigated comprehensively. The results indicate that the copper deposition rate decreases with the increase of the concentration of potassium sodium tartrate and EDTA · 2Na and plating time, and increases with the increase of the concentration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and HCHO, pH value and reaction temperature. Although the influences of α, α' -Dipyridyl, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and PEG-1000 additives on the deposition rate are small, those of these additives on the surface qualities of copper film are great. The optimal conditions of the electroless copper plating system are as follows: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is 5.0 g/L, EDTA · 2Na is 21 g/L, potassium sodium tartrate is 5.0 g, HCHO is 16 ml/L, α, α' -Dipyridyl is 8 mg/L, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 70 mg/L, PEG-1000 is 1 g/L, pH value is 12.75, reaction temperature is 50 °C. Plating for 30 min in the bath, the copper deposition rate reaches 3.4 $\mu\text{m}/\text{h}$. The SEM image demonstrates that the surface of copper film is smooth and fine.

Key words:electroless copper plating; deposition rate; stability; ABS substrate

化学镀铜已成为表面处理的主要技术之一,与其他非金属表面金属化的方法相比较,化学镀铜是

最经济、最简单的方法^[1]。随着科学技术及经济的发展,功能性、低成本以及低污染化学镀铜已成为

收稿日期:2005-01-15

作者简介:郑雅杰(1959—),男,湖南常德人,博士,教授,从事湿法冶金、化学镀、环境保护等研究

论文联系人:郑雅杰,男,教授,博士;电话:0731-8876621(O);E-mail:ZZYYJJ01@yahoo.com.cn

研究的热点。目前,市场上广泛应用的化学镀铜体系为酒石酸钾钠和 EDTA·2Na 盐双络合体系,由于其沉铜速度仅为 $1.2 \sim 2.5 \mu\text{m/h}$,镀层约为 $1 \mu\text{m}$,该体系仅适用于化学镀薄铜。对于功能性化学镀铜,其速度要求达到 $6 \sim 9 \mu\text{m/h}$,30 min 内镀层达到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$,该技术称为化学镀厚铜。化学镀厚铜达到材料功能化要求且无需电镀,避免了由于镀层形状不均匀造成镀层表面不均匀电沉积缺陷。因此,快速化学镀铜一直是材料化学的研究重点^[2,3]。F. J. Nuzzl^[4]研究了一系列加速剂,使镀液保持较好稳定性同时还具有较高沉铜速度;D. Vitkavage^[5]研制了一种添加剂可以提高沉铜速度和镀层性能;Kondo 等^[6]研究了三乙醇胺作络合剂的化学镀铜;白栓堂等^[7]用次磷酸钠作还原剂,其镀液沉铜速度、铜层组成及表面形态等方面具有许多特点。在此,作者以 EDTA·2Na 盐和酒石酸钾钠双络合剂化学镀铜体系为研究对象,讨论了各种因素对该体系沉铜速度、稳定性及镀层附着力的影响,在最佳条件下该化学镀铜体系沉铜速度达到 $3.4 \mu\text{m/h}$ 。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

仪器:恒温水槽;数显 pH 计(pHS-25);无油空气压缩机(WM-2H);秒表。

试剂:五水硫酸铜;EDTA·2Na;酒石酸钾钠;甲醛;氢氧化钠;亚铁氰化钾;PEG-1000; α, α' -联吡啶。

1.2 工艺流程

工艺流程为:工件(ABS)→水洗→碱性除油→水洗→粗化→水洗→中和→水洗→预浸→活化→解胶→水洗→化学镀铜。

1.3 工艺条件和配方

a. 除油工艺:碱性清洗剂体积分数为 8%,温度为 65°C ,时间为 5 min。

b. 粗化工艺: CrO_3 质量浓度为 400 g/L, H_2SO_4 质量浓度为 350 g/L,温度为 65°C ,时间为 10 min。

c. 中和工艺: Na_2SO_3 质量分数为 10%,温度为 30°C ,时间为 2 min。

d. 预浸工艺:预浸液质量分数为 100%,温度为 30°C ,时间为 3 min。

e. 活化工序:预浸液质量分数为 95%,盐基胶体钯质量分数为 5%,温度为 30°C ,时间为 5 min。

f. 解胶工艺:解胶液质量分数为 10%,温度为 30°C ,时间为 5 min。

1.4 镀速及附着力的测定

a. 镀速的测试方法:对镀件尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ (长×宽)的 ABS 塑料进行化学镀铜,镀铜 30 min 后按质量法测定镀速^[8],计算公式如下:

$$v = (\Delta m \cdot 10^4) / (\rho \cdot A \cdot t)$$

其中: v 为镀速, $\mu\text{m/h}$; Δm 为镀后增重, g; ρ 为镀铜层密度, g/cm^3 ; A 为镀层面积, cm^2 ; t 为施镀时间, h。

b. 附着力测试:按照国标 GB 5270—85 进行划线、划格试验。

2 结果与讨论

2.1 酒石酸钾钠和 EDTA·2Na 盐浓度对沉铜速度的影响

影响化学镀铜溶液稳定性和沉铜速度的最重要因素是络合剂的含量。用 K 表示酒石酸钾钠与 EDTA·2Na 盐的量之和与硫酸铜的量之比。镀液中当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 12 g/L, 甲醛为 5.0 g/L, 亚铁氰化钾为 20 mg/L, α, α' -联吡啶为 10 mg/L, PEG-1000 为 1 g/L, pH 值为 12.5 及镀液温度为 40°C 时,酒石酸钾钠(TART)和 EDTA·2Na 盐对镀速的影响如图 1 所示。

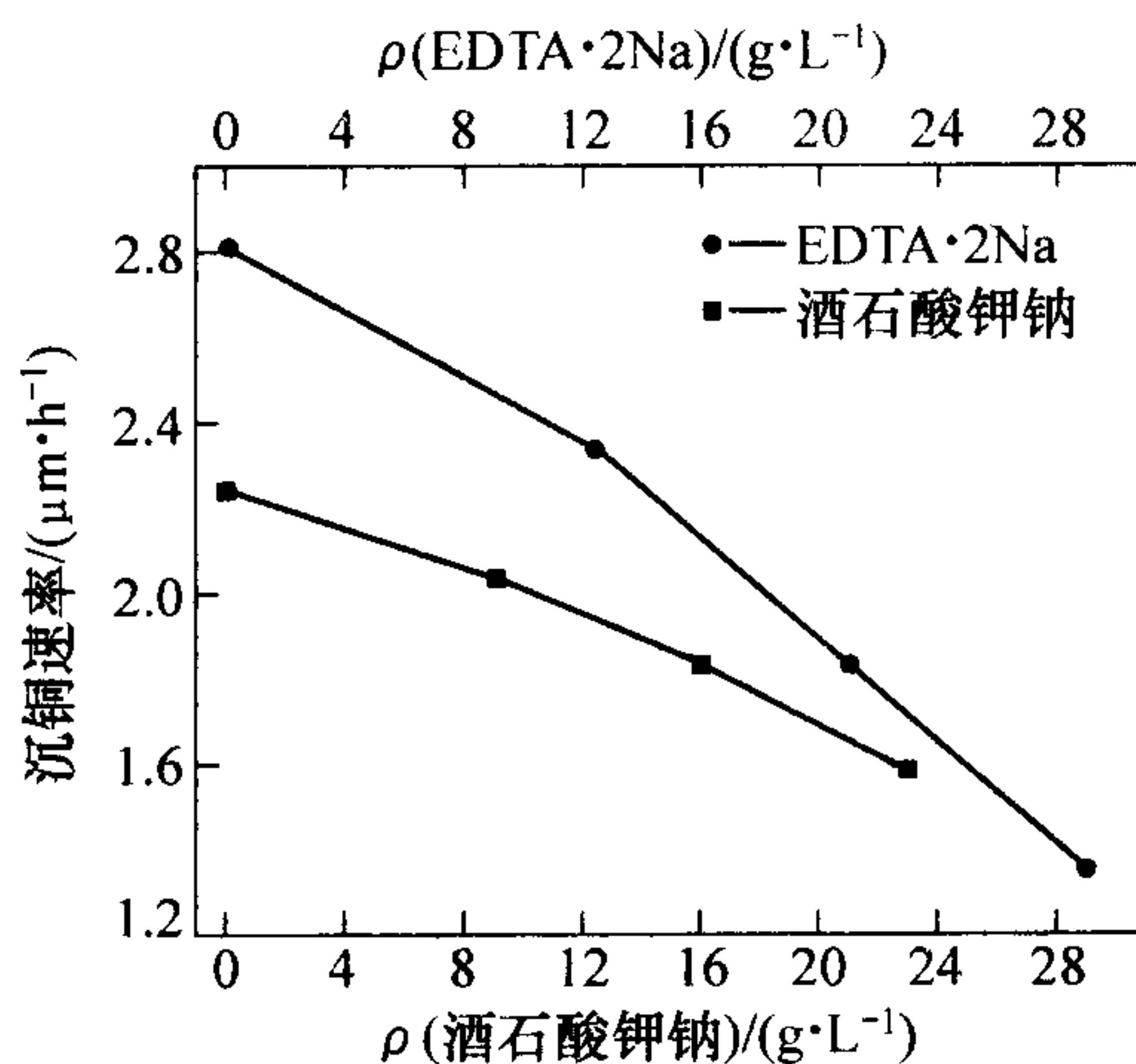


图 1 酒石酸钾钠和 EDTA·2Na 盐质量浓度对镀速的影响

Fig. 1 Influence of TART and EDTA·2Na on deposition rate

由图 1 可知,当 EDTA·2Na 盐质量浓度为 21 g/L,酒石酸钾钠的质量浓度分别为 0, 9.1, 16.0,

23.0 g/L 时,沉铜速度分别为 2.23, 2.03, 1.83, 1.58 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。当酒石酸钾钠质量浓度为 0 ($K=1.18$) 时,沉铜速度快,但镀液稳定性差;酒石酸钾钠浓度为 16 g/L ($K=2.35$) 时,镀速较快,铜层光亮,附着力好;当酒石酸钾钠浓度为 23 g/L ($K=2.85$) 时,镀液稳定性好,但沉铜速度较慢。因此,酒石酸钾钠的适宜质量浓度为 16 g/L。

当酒石酸钾钠质量浓度为 16 g/L, EDTA·2Na 盐的质量浓度分别为 0, 12.4, 21.0, 29.0 g/L 时,沉铜速度分别为 2.81, 2.23, 1.83, 1.35 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。当 EDTA·2Na 盐的质量浓度为 0 ($K=1.18$) 时,沉铜速度快,但镀液稳定性差;EDTA·2Na 盐质量浓度为 29 g/L ($K=2.85$) 时,镀液稳定性好,但沉铜速度慢。所以,EDTA·2Na 盐的适宜质量浓度为 21 g/L ($K=2.35$)。

实验结果表明: K 值越大,沉铜速度越低, K 值越小,沉铜速度越高; $K=2.35$ 时,镀液稳定,镀速较快,镀层光亮,附着力强,这与文献[9]中报道的 K 的适宜范围基本一致。EDTA·2Na 盐对镀速的影响比酒石酸钾钠的影响大,因为 $\lg K_{\text{Cu-EDTA}\cdot 2\text{Na}}$ 和 $\lg K_{\text{Cu-TART}}$ 的值分别为 18.8 和 6.51, EDTA·2Na 盐络合 Cu^{2+} 的能力比酒石酸钾钠的能力强,所以,随着 EDTA·2Na 盐质量浓度减少,镀液中游离 Cu^{2+} 质量浓度增加, Cu^{2+} 与甲醛反应速度加快,致使沉铜速度增加^[9]。

2.2 硫酸铜和甲醛浓度对沉铜速度的影响

其他条件相同,酒石酸钾钠质量浓度为 16 g/L, EDTA·2Na 盐质量浓度为 21 g/L 时,硫酸铜和甲醛浓度对沉铜速度的影响如图 2 所示。

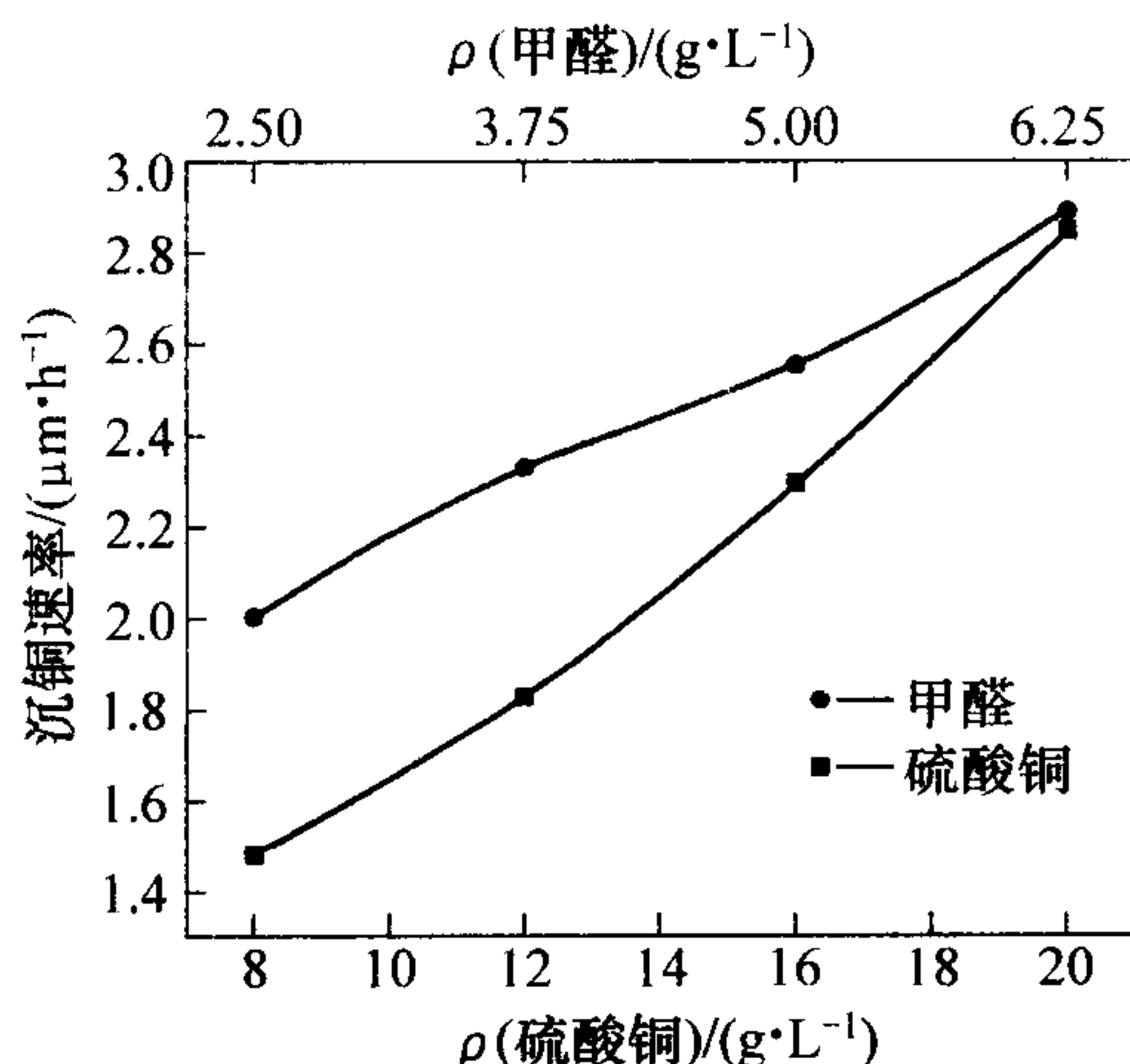


图 2 甲醛和硫酸铜质量浓度对镀速的影响

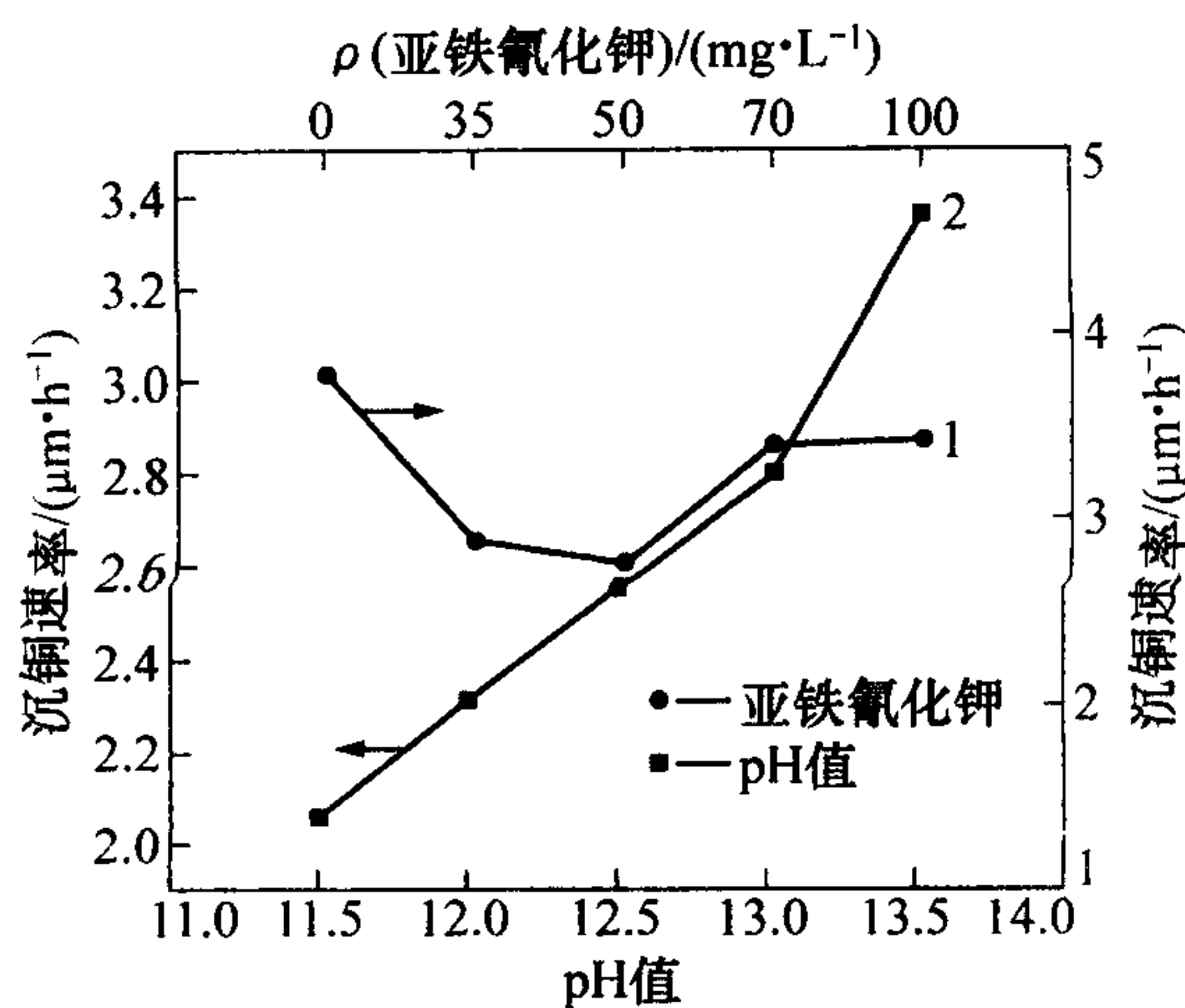
Fig. 2 Influence of HCHO and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on deposition rate

由图 2 可知,甲醛质量浓度为 3.75 g/L,当硫酸铜质量浓度分别为 8, 12, 16, 20 g/L 时,沉铜速度分别为 1.48, 1.83, 2.33, 2.84 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。硫酸铜质量浓度为 8 g/L 时,沉铜速度慢、镀层发暗;硫酸铜质量浓度为 16 g/L 时,沉铜速度快,镀层外观光亮,附着力强;硫酸铜质量浓度为 20 g/L 时,镀片不易着镀、镀液稳定性差,镀层结晶粗糙,附着力弱。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 适宜质量浓度为 16 g/L。

当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 16 g/L, 甲醛质量浓度分别为 2.5, 3.75, 5.0, 6.25 g/L 时,沉铜速度分别为 2.0, 2.33, 2.55, 2.89 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。甲醛质量浓度为 2.5 g/L 时,镀速较慢,镀层表面有暗纹;甲醛质量浓度为 5.0 g/L 时,沉铜速度较快,镀液稳定,镀层外观较好,附着力强;甲醛为 6.25 g/L 时,沉铜速度快,但镀层附着力弱,外观差,镀层结晶粗糙,镀液不稳定。

2.3 pH 值对沉铜速度的影响

其他实验条件相同,甲醛质量浓度为 5.0 g/L 时,加入质量浓度为 150 g/L 的 NaOH 溶液改变溶液 pH 值。pH 值对沉铜速度的影响如图 3 所示。



1—亚铁氰化钾与沉铜速度的关系曲线;

2—pH 值与沉铜速率的关系曲线

图 3 pH 值和亚铁氰化钾质量浓度对镀速的影响

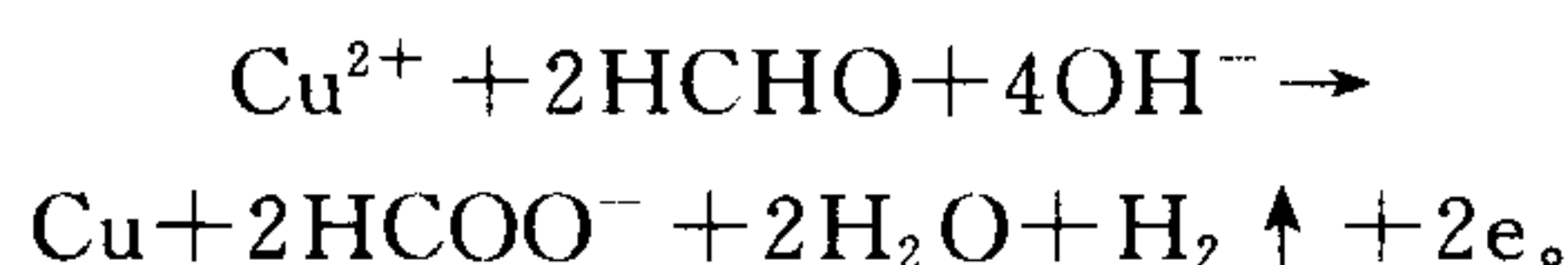
Fig. 3 Influence of pH value and $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ content on deposition rate

由实验可知, $\text{pH} \leq 12$ 时,镀速慢,镀层发暗; $\text{pH} = 12.5 \sim 13.0$ 时,镀液稳定,沉铜速度较快,镀层外观光亮,附着力强; $\text{pH} = 13.5$ 时,镀液中有红色 Cu_2O 析出,镀层表面粗糙。

根据化学原理可知,镀液中 pH 值越高,反应速度越快,在 $\text{pH} > 11$ 时甲醛电极电位 E^θ 与溶液 pH 值存在如下关系:

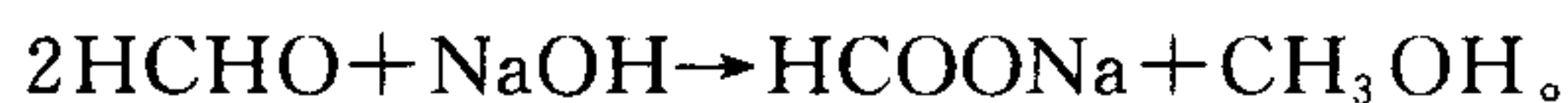
$$E^0 = +0.32 - 0.12\text{pH}.$$

甲醛只有在 $\text{pH} > 11.9$ 时才具有还原能力, 其总反应为:

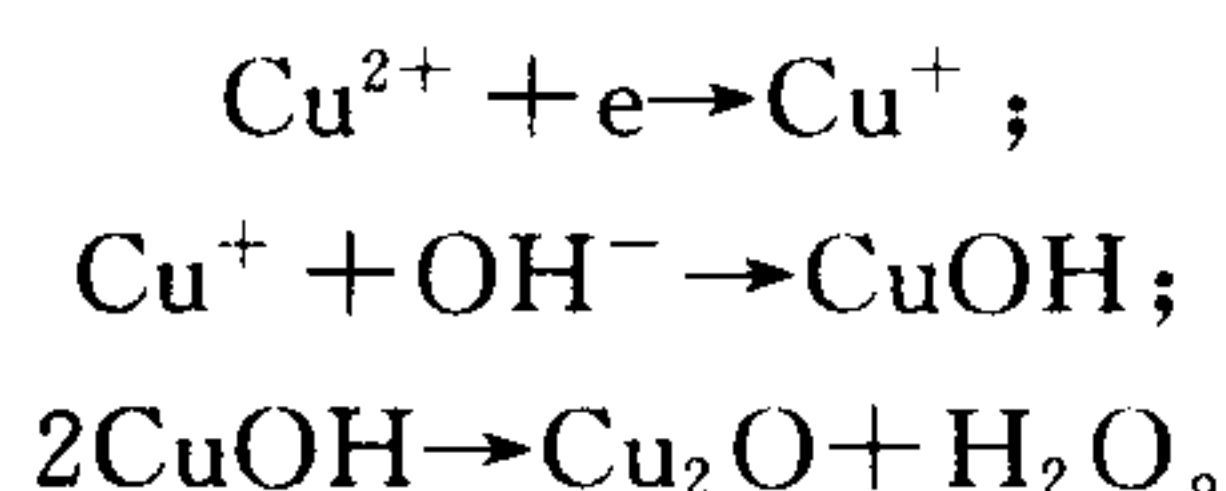


除上述主反应外, 甲醛在化学镀铜过程中还存在以下副反应。

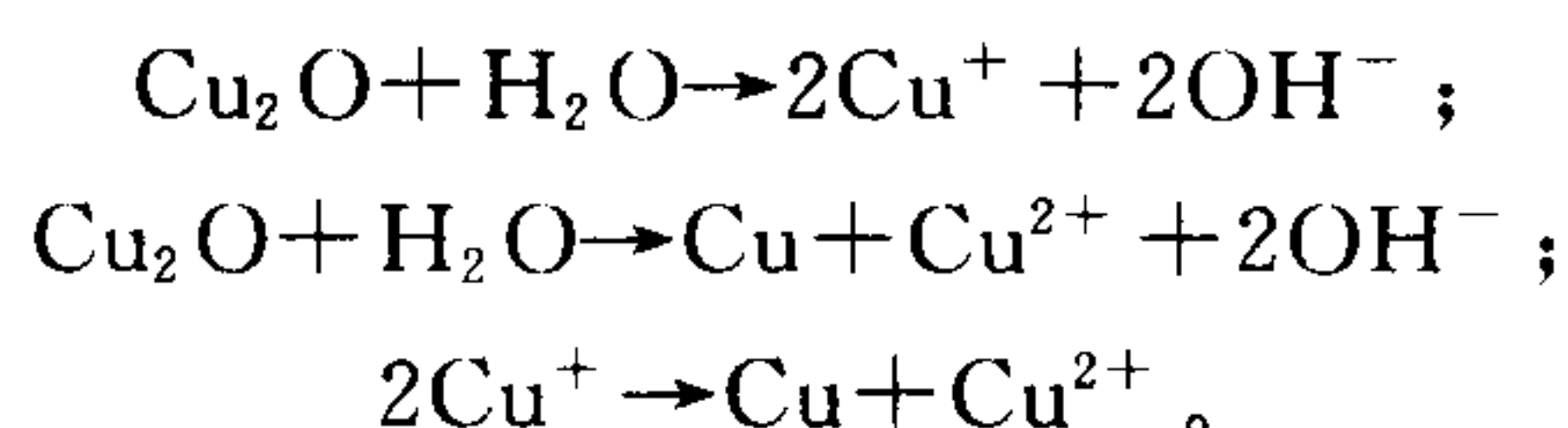
坎尼罗歧化反应:



Cu^+ 的生成:



Cu^+ 的歧化反应:



$\text{pH} > 13.5$ 时镀液稳定性显著下降, 还产生 Cu_2O 颗粒影响镀层质量, 并促使甲醛发生歧化反应。化学镀铜液 pH 值一般控制在 $12 \sim 13$ ^[9]。

2.4 亚铁氰化钾浓度对沉铜速度的影响

其他条件相同, 镀液 pH 值为 12.75 时, 亚铁氰化钾质量浓度对沉铜速度的影响如图 3 所示。

由实验可知, 不加亚铁氰化钾时, 沉铜速度快, 镀液稳定性差, 镀层表面粗糙并有麻点; 亚铁氰化钾质量浓度为 $35 \sim 50 \text{ mg/L}$ 时, 镀层外观明显改善, 附着力增加, 但沉铜速度减慢; 亚铁氰化钾质量浓度为 $50 \sim 70 \text{ mg/L}$ 时, 沉铜速度有所加快, 镀层外观光亮、平整; 继续增加亚铁氰化钾浓度对镀速无明显影响且镀层质量、外观变差。亚铁氰化钾适宜质量浓度为 70 mg/L 。

实验结果表明: 亚铁氰化钾不但有稳定作用, 而且其质量浓度的变化对沉铜速度有明显的影响。其主要原因是亚铁氰化钾能使 Cu^{2+} 的还原峰电位负移并使其极化曲线的极化度增加, 从而阻碍 Cu^{2+} 的还原析出, 沉铜速度减慢而改良镀层质量^[10]。

2.5 α, α' -联吡啶浓度对沉铜速度的影响

当亚铁氰化钾质量浓度为 70 mg/L 及其他实验条件相同时, α, α' -联吡啶质量浓度对沉铜速度的影响如图 4 所示。

由实验可知, 不加 α, α' -联吡啶时, 沉铜速度快, 但镀液稳定性差, 镀层色泽暗淡, 表面粗糙; α, α' -联吡啶质量浓度为 8 mg/L 时, 镀层光亮、平整, 附着力强, 镀液稳定; α, α' -联吡啶质量浓度为 20 mg/L 时, 镀层表面有黑色的斑痕。因此, α, α' -

联吡啶适宜的质量浓度为 8 mg/L 。

实验结果表明: α, α' -联吡啶能使镀液的稳定性和铜层质量得到明显改善^[10, 11]。因为, 在化学镀铜过程中, 甲醛的氧化是控制步骤, α, α' -联吡啶能够抑制甲醛的氧化, 从而降低铜的沉积速率而改良镀层质量^[12]。

2.6 表面活性剂 PEG-1000 质量浓度对沉铜速度的影响

α, α' -联吡啶质量浓度为 8 mg/L 及其他实验条件不变时, 表面活性剂 PEG-1000 质量浓度对沉铜速度的影响如图 4 所示。

实验结果表明: PEG-1000 质量浓度对沉铜速度无明显作用, 其主要作用是改善镀层质量及减小“氢脆”作用。因为化学镀铜的反应伴随着氢气的析出, 镀层中吸附有氢气, 引起氢脆性导致镀层质量下降, 而表面活性剂 PEG-1000 能包覆镀铜副反应产生的 Cu 粉而改善镀层的质量^[9, 13]。从镀层表观质量判断 PEG-1000 适宜质量浓度为 1 g/L 。

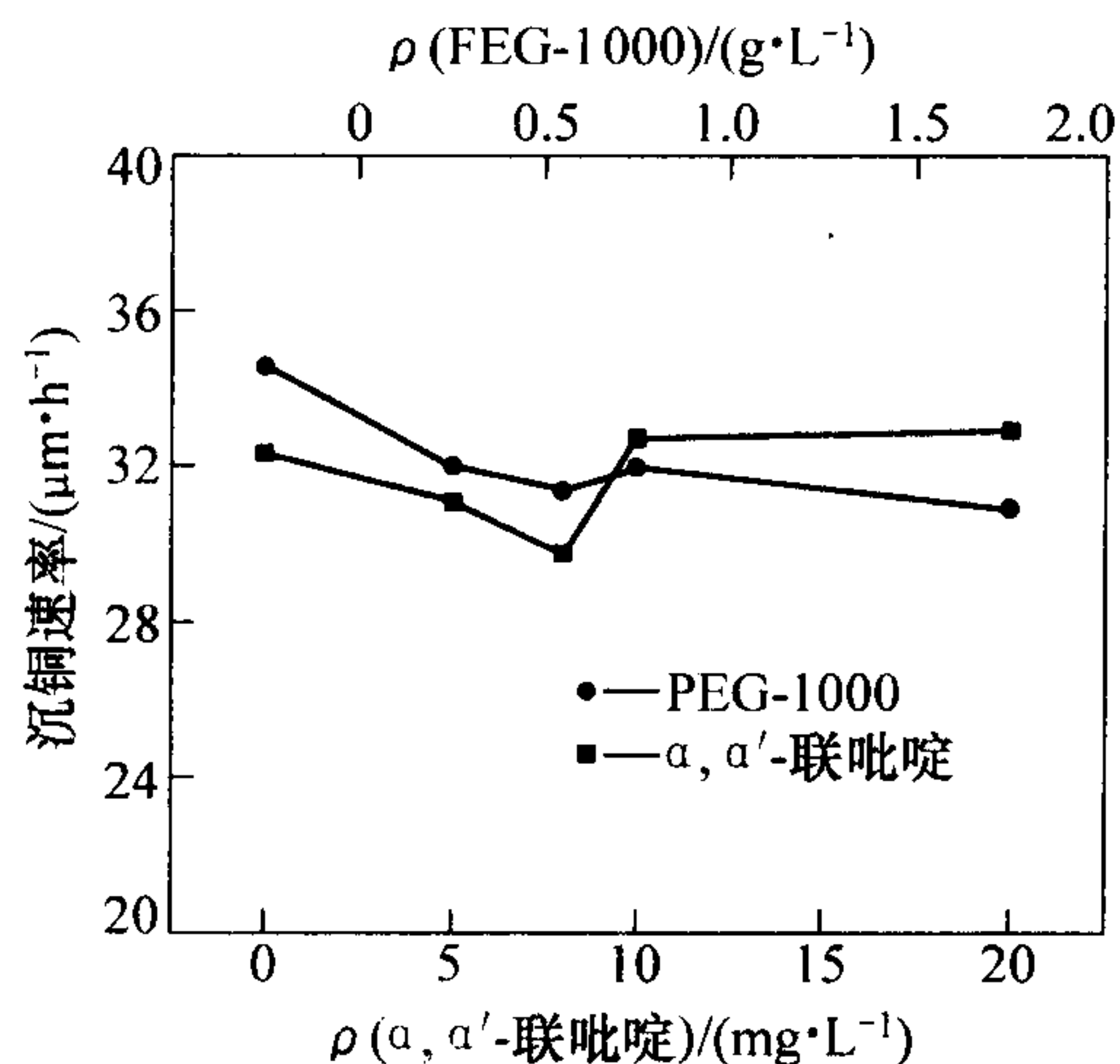


图 4 α, α' -联吡啶和 PEG-1000 质量浓度对镀速的影响

Fig. 4 Influence of α, α' -Dipyridyl and PEG-1000 content on deposition rate

2.7 反应温度对沉铜速度的影响

根据上述实验得到最佳镀铜液组成是: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量为 5.0 g/L , 甲醛为 5.0 g/L , 亚铁氰化钾为 70 mg/L , α, α' -联吡为 8 mg/L , PEG-1000 为 1 g/L , pH 值为 12.75。在此镀液中进行实验, 反应温度对沉铜速度的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 反应温度分别为 $30, 40, 50, 60$ $^{\circ}\text{C}$ 时, 沉铜速度分别为 $2.27, 2.55, 3.43, 4.05$ $\mu\text{m/h}$ 。实验结果表明: 反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 由于沉铜速度较慢而导致镀层发暗; 反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 镀液中产生大量红色 Cu_2O 粉末, 镀液极不稳定; 反应温度为 $40 \sim 50$ $^{\circ}\text{C}$ 时, 沉铜速度较快, 镀层外观

红亮, 镀液稳定。

2.8 施镀时间对沉铜速度的影响

镀液组成不变, 当反应温度为 50 ℃ 时, 施镀时间对沉铜速度的影响如图 6 所示。

由图 6 可知, 施镀时间分别为 5, 15, 30, 60 min 时, 沉铜速度分别为 12.10, 5.56, 3.40, 2.33 μm/h。施镀时间为 5~15 min 时, 镀层表面粗糙, 色泽不光亮。

实验结果表明: 沉铜速度随着施镀时间增加而降低。因为随着施镀时间的增加, 镀液中 Cu²⁺ 和甲醛浓度降低, 镀速下降; 同时, 由于镀层 Cu 的增厚, Cu 原子催化活性也随之降低, 镀速减慢^[14, 15]。因此, 比较镀速时要标明施镀时间。

在上述最佳条件下, 化学镀铜 30 min 后对镀层进行 SEM 分析, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 镀层表面平整, 结晶均匀、细致。

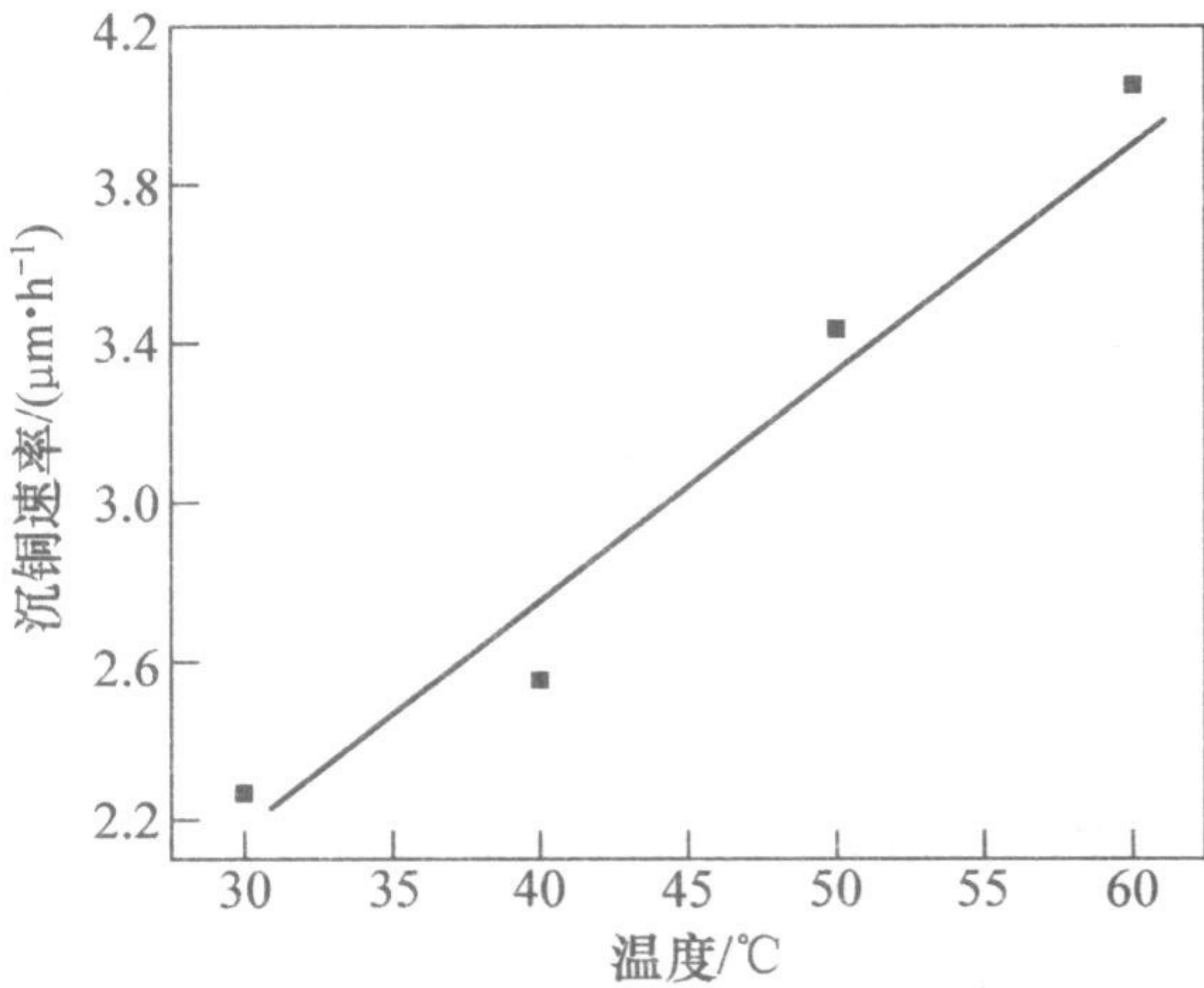


图 5 反应温度对镀速的影响

Fig. 5 Influence of reaction temperature on deposition rate

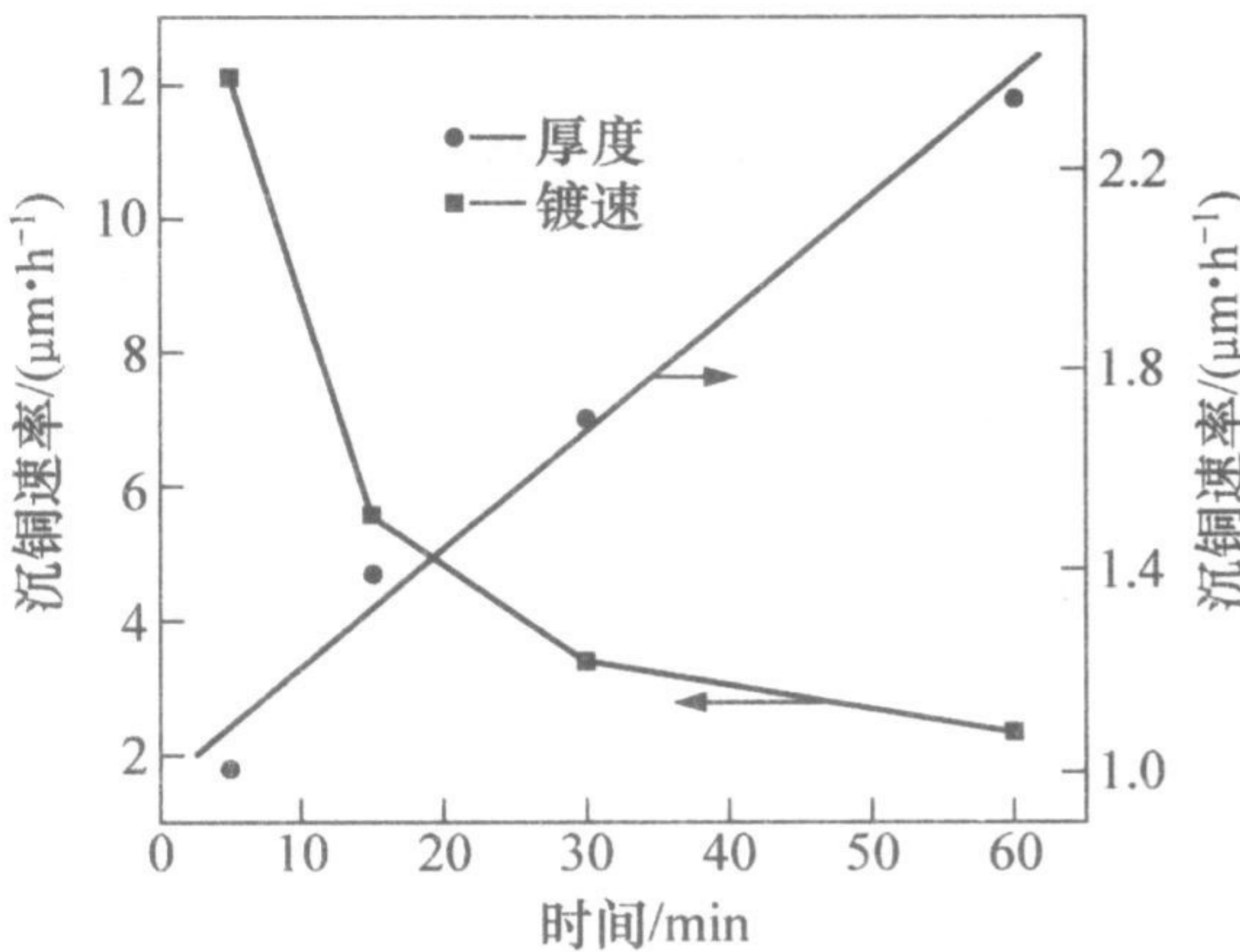
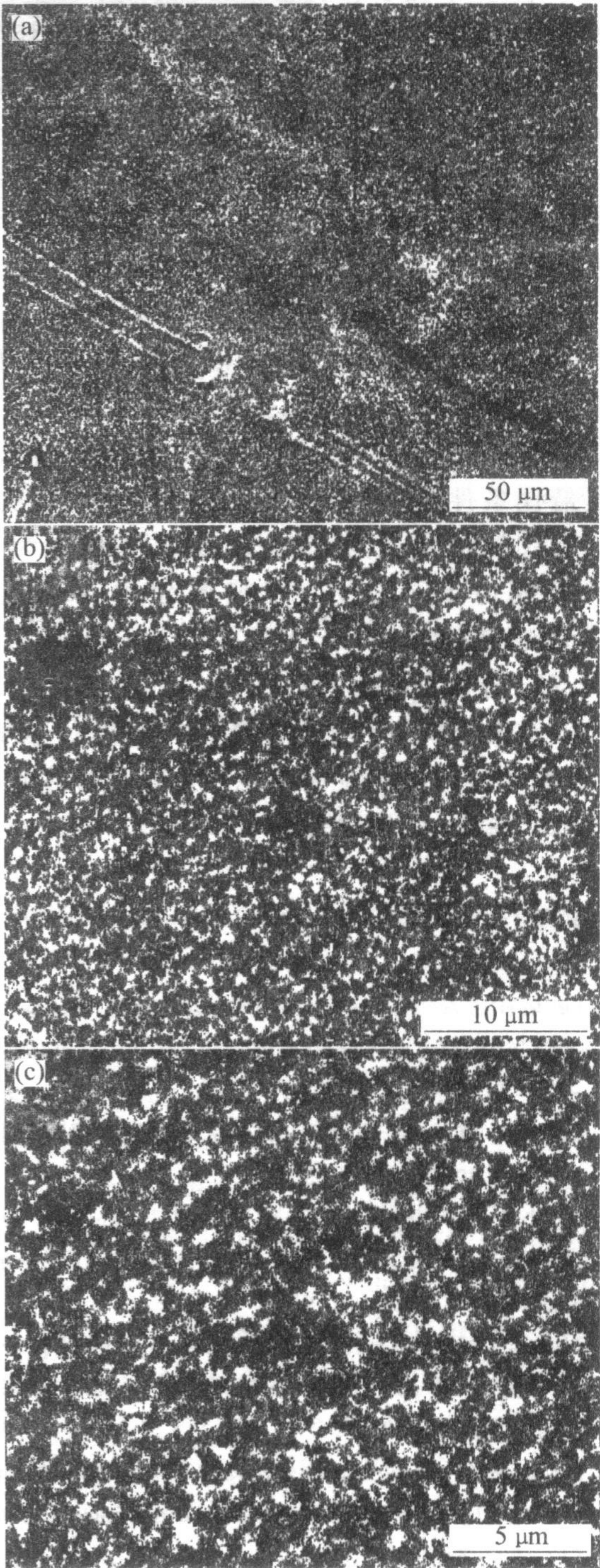


图 6 施镀时间对镀速和厚度的影响

Fig. 6 Influence of time on deposition rate and thickness



放大倍数: (a)—500; (b) —3 000; (c)—5 000

图 7 最佳条件下铜镀层的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of copper film under the best conditions

3 结 论

a. 化学镀铜速度随着酒石酸钾钠量的增加而降低, 当 EDTA · 2Na 盐质量浓度为 21 g/L 时, 酒石酸钾钠从 0 增加到 23 g/L, 其镀速从 2.23 μm/h 降

到 $1.58 \mu\text{m/h}$; 化学镀铜速度随着 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 盐量的增加而降低, 当酒石酸钾钠质量浓度为 16 g/L 时, $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 盐质量浓度从 0 增加到 29 g/L , 其镀速从 $2.81 \mu\text{m/h}$ 降到 $1.35 \mu\text{m/h}$; $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 盐对镀速的影响大于酒石酸钾钠的影响; 化学镀铜速度随着硫酸铜、甲醛、溶液 pH 值和反应温度的增加而增加, 随着施镀时间的增加而降低。

b. 添加剂 α , α' -联吡啶、亚铁氰化钾、PEG-1000 对镀速的影响不大, 但对镀层的质量及外观有较大影响。

c. 酒石酸钾钠和 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 盐双络合体系镀铜液最佳条件是: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 16 g/L , $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 盐为 21 g/L , 酒石酸钾钠为 5.0 g/L , 甲醛为 5.0 g/L , 亚铁氰化为 70 mg/L , α , α' -联吡啶为 8 mg/L , PEG-1000 为 1 g/L , pH 值为 12.75, 施镀温度为 50°C 。

d. 在最佳条件下获得的镀层外观红亮, 表面平整, 晶粒细致, 化学镀铜液稳定, 附着力达到 GB 5270—85 标准, 镀速达到 $3.4 \mu\text{m/h}$ 。

参考文献:

- [1] Deckert C A. Electroless copper plating a review: part I [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1995, 82(2): 48 - 50.
- [2] 熊海平, 萧以德, 伍建华, 等. 化学镀铜的进展[J]. *表面技术*, 2002, 31(2): 5 - 6.
XIONG Hai-ping, XIAO Yi-de, WU Jian-hua, *et al.* Development of electroless copper plating [J]. *Surface Technology*, 2002, 31(2): 5 - 6.
- [3] Mandich N V, Krulik G A. The evolution of process: fifty years of electroless nickel [J]. *Metal Finishing*, 1992, (5): 25 - 27.
- [4] Nuzzi F J. Accelerating the rate of electroless copper plating [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1998, 73(1): 52 - 54.
- [5] Vitkavage D, Paunovic M. Maximum rate of the cathodic reaction in electroless copper deposition [J]. *Metal Finishing*, 1983, 73(4): 48 - 50.
- [6] Kondo K, Shikawa J I. Electroless copper plating in the presence of excess triethanol amine [J]. *Electrochem Soc*, 1990, 137(6): 1859 - 1860.
- [7] 白拴堂, 王玉婷. 化学镀铜新工艺及其在电子工业中的应用[J]. *表面技术*, 2000, 29(6): 41 - 46.
BAI Shuan-tang, WANG Yu-ping. A new electroless copper plating technique and the application in electronic industry [J]. *Surface Technology*, 2000, 29(6): 41 - 46.
- [8] 伍学高, 李铭华. 化学镀技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1985.
WU Xue-gao, LI Ming-hua. *Electroless Plating Technology* [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1985.
- [9] 李 宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
LI Ning. *Practical Electroless Plating Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [10] 董 超, 董根岭, 周完贞, 等. 添加剂对化学镀铜的影响[J]. *材料保护*, 1997, 30(1): 91 - 93.
DONG Chao, DONG Gen-ling, ZHOU Wan-zhen, *et al.* The effect of additives on electroless copper plating [J]. *Materials Protection*, 1997, 30(1): 91 - 93.
- [11] Yuri L, Roger P, Karen M. New plating bath for electroless copper deposition on sputtered barrier layers [J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, 50: 441 - 447.
- [12] Oita M, Matsuoka M. Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing α , α' -Bipyridyl [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(9): 1435 - 1440.
- [13] LIN Yi-mao, YEN Shi-cher. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 178(1 - 4): 116 - 126.
- [14] Hanna F, Hamid Z A, Aal A A. Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(1 - 2): 104 - 109.
- [15] 张邦维, 胡望宇, 王玲玲, 等. 施镀工艺参数对化学镀沉积速率的影响[J]. *电镀与环保*, 1999, 19(5): 15 - 22.
ZHANG Bang-wei, HU Wang-yu, WANG Ling-ling, *et al.* Effects of plating process parameters on electroless deposition rate [J]. *Electroplating and Pollution Control*, 1999, 19(5): 15 - 22.