

# 热处理对氮化铝化学镀铜组织性能的影响

郝洋洋<sup>1,2</sup>, 林颖菲<sup>2,3</sup>, 高唯<sup>4</sup>, 郑开宏<sup>2,3</sup>, 王海艳<sup>2,3</sup>, 郑志斌<sup>2,3</sup>, 陈恒<sup>2</sup>

(1.中南大学, 长沙 410006; 2.广东省材料与加工研究所, 广州 510630; 3.梅州粤科新材料与绿色制造研究院, 广东 梅州 514768; 4.新西兰奥克兰大学, 奥克兰 1142)

**摘要:** **目的** 优化化学镀铜氮化铝 (AlN) 基板的综合性能, 掌握热处理对其镀层致密度、界面结合强度和热导率的作用机理, 并对划痕膜层失效行为进行分析。**方法** 采用化学镀铜法实现 AlN 陶瓷基板表面金属化, 对其进行 200~500 °C 热处理。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、激光导热仪, 对 Cu-AlN 基板的物相结构、显微形貌、热学性能进行分析。采用划痕法对镀层结合力进行评价, 并通过划痕形貌对膜层失效行为进行分析。**结果** 未热处理的 Cu-AlN 基板表面存在鼓泡现象, 结合强度为 24.7 N, 热导率为 156.8 W/(m·K)。热处理消除了 Cu-AlN 基板的鼓泡现象, 300 °C 热处理的 Cu-AlN 基板综合性能优异, 表面 Cu 颗粒分布均匀, 结构较为致密, 结合强度为 32.6 N, 热导率达 163.8 W/(m·K); 当 500 °C 热处理时, Cu-AlN 基板表面存在氧化现象, 形成 CuO, 结合强度急剧降低为 18.5 N, 热导率为 161.2 W/(m·K)。Cu-AlN 基板的基膜失效方式为点剥离, 随着载荷的增加, 点剥离增多, 膜层开裂, AlN 逐渐裸露, Cu 膜层磨损形貌宏观上表现为由塑性变形引起的犁沟磨损, 芯部发生拉伸变形, 边界呈现卷曲变形。**结论** 对 Cu-AlN 进行合理热处理, 可改善镀层表面组织与致密度, 提高结合强度和导热性能。

**关键词:** AlN; 化学镀铜; 热处理; 结合强度; 导热性能

**中图分类号:** V261.93+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0288-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.036

## Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of Electroless Copper Plating on AlN Substrate

HAO Yang-yang<sup>1,2</sup>, LIN Ying-fei<sup>2,3</sup>, GAO Wei<sup>4</sup>, ZHENG Kai-hong<sup>2,3</sup>,  
WANG Hai-yan<sup>2,3</sup>, ZHENG Zhi-bin<sup>2,3</sup>, CHEN Heng<sup>2</sup>

(1. Central South University, Changsha 410006, China; 2. Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510630, China; 3. Meizhou Yueke Institute of New Materials and Green Manufacturing, Meizhou 514768, China; 4. University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

**ABSTRACT:** The work aims to optimize the comprehensive performance of electroless copper-plated aluminum nitride (AlN)

收稿日期: 2019-06-25; 修订日期: 2019-10-22

Received: 2019-06-25; Revised: 2019-10-22

基金项目: 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项 (2018GDASCX-0117); 广东省科技计划项目 (2018dr005, 2017A070701029)

Fund: Guangdong Academy of Science Fund (2017GDASCX-0117), Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2018dr005, 2017A070701029)

作者简介: 郝洋洋 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: HAO Yang-yang (1994—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 林颖菲 (1989—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为表面科学工程。邮箱: faye\_lim@126.com

Corresponding author: LIN Ying-fei (1989—), Female, Ph. D., Engineer, Research focus: surface science and engineering. E-mail: faye\_lim@126.com

引文格式: 郝洋洋, 林颖菲, 高唯, 等. 热处理对氮化铝化学镀铜组织性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 288-294.

HAO Yang-yang, LIN Ying-fei, GAO Wei, et al. Influence of heat treatment on the microstructure and properties of electroless copper plating on AlN substrate[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 288-294.

substrate, master the effect of heat treatment on its coating density, interfacial bonding strength and thermal conductivity, and analyze the failure of scratching layer. The surface of AlN substrate was metallized by electroless copper plating and treated thermally at 300~500 °C. The phase, microstructure and thermal properties of the Cu-AlN substrate were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and laser thermal conductivity measurement. The adhesion of the coating was investigated by the scratch method, and the failure behavior of the coating was analyzed by the scratch morphology. The surface of the Cu-AlN substrate not treated thermally was bubbling with a bonding strength of 24.7 N and a thermal conductivity of 156.8 W/(m·K). The heat treatment eliminated the bubbling phenomenon of the Cu-AlN substrate. The Cu-AlN substrate treated thermally at 300 °C had excellent comprehensive properties with uniform distribution of Cu particles on the surface. The microstructure was relatively compacted with 32.6 N bonding strength and 163.8 W/(m·K) thermal conductivity. The surface of the Cu-AlN substrate treated thermally at 500 °C was oxidized to form CuO, and the bonding strength was sharply reduced to 18.5 N with 161.2 W/(m·K) thermal conductivity. The failure mode of Cu-AlN substrate was point peeling. With increasing scratch loading, the point peeling increased, the Cu coating cracked and the AlN base layer appeared to gradually expose. The macroscopic failure of Cu coating exhibited plough trenches caused by plastic deformation. The core of the wear profile was stretched and the boundary was crimped. The reasonable heat treatment of Cu-AlN can optimize its surface microstructure and density of the coating, resulting in the improvement of the bonding strength and thermal conductivity.

**KEY WORDS:** AlN; electroless copper plating; heat treatment; bonding strength; thermal conductivity

随着信息技术、电子元件、集成工艺的发展,半导体器件在使用过程中产生的热量逐渐增多,封装基板材料的选择成为提高半导体器件综合性能的关键<sup>[1-3]</sup>。氮化铝 (AlN) 陶瓷以其与芯片 Si 相近的热膨胀系数 ( $4.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )、高的热导率 ( $100 \sim 320 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ )、良好的耐冲击性能、高的绝缘电阻 ( $>10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 和介电强度、低的介电常数 ( $8.5 \sim 10 \text{ MHz}$ ) 和介电损耗 ( $0.0005 \sim 0.001 \text{ MHz}$ )、高强度、高硬度、高弯曲强度 ( $400 \sim 500 \text{ MPa}$ )、化学性能稳定且无毒、可以进行多层布线等优势,成为了集成电路散热基板材料的新宠,目前在微电子器件、高温高功率器件以及高频压电器件等领域有广泛的应用<sup>[4-7]</sup>。

要实现 AlN 陶瓷基板的实用化,必须对其进行金属化处理<sup>[8-9]</sup>。化学镀是实现陶瓷表面金属化的一种常用技术,其在无电流流过的情况下,待镀金属离子在溶液中还原剂 (甲醛) 的作用下,通过可控的氧化还原反应,在具有催化活性的基体表面被还原成金属单质,从而在镀件表面沉积出与基体牢固结合镀

覆层的技术。化学镀工艺简单、成本较低、节能、环保、不需要外加电源即可实现镀覆,可以提高产品的耐蚀性和使用寿命,且可以提高加工件的耐磨导电性、润滑性等特殊功能。目前,化学镀技术已在电子、阀门制造、机械、石油化工、汽车、航空航天等领域得到了广泛的应用<sup>[10-14]</sup>。在 AlN 陶瓷表面化学镀铜已有很广泛的研究,但热处理对 Cu-AlN 组织和性能的研究尚不多见。为此,本文对 AlN 陶瓷采用化学镀铜方法实现其表面金属化,研究热处理对铜层物相结构、微观组织、膜基热导率、膜基结合力的影响规律,并对划痕法下的膜层失效行为进行分析。

## 1 实验

AlN 陶瓷基板化学镀铜前需进行除油、粗化、敏化、活化等预处理<sup>[15-16]</sup>,过程如图 1 所示。将 AlN 陶瓷放于 4% (质量分数) NaOH 溶液中进行碱洗,去除基板表面油污、杂质。粗化的目的是增加陶瓷基

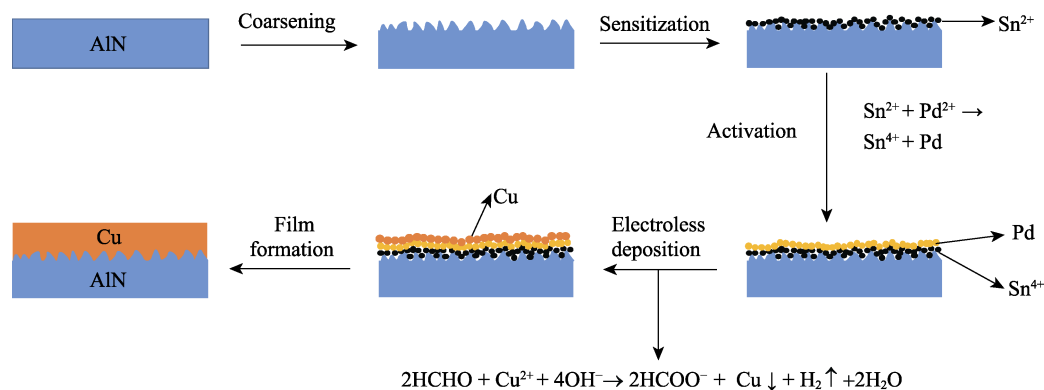


图 1 化学镀铜的过程示意图<sup>[20]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of electroless copper plating<sup>[20]</sup>

板表面的粗糙度,加大膜层与基板间的比表面积,进而增加镀层与基板的结合力,粗化液为 10% (质量分数)  $\text{HNO}_3$ 。敏化的目的是在基板表面吸附一层具有还原性的离子,用于还原具有催化作用的贵金属离子,随后进行活化,在基板表面均匀沉积具有催化作用的贵金属原子层诱发化学镀。敏化液为  $\text{SnCl}_2$  溶液,活化液为  $\text{PbCl}_2$  溶液。预处理后即可进行化学镀,化学镀液的配方为<sup>[17-19]</sup>: 10~15 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 20~30 mL/L 甲醛, 10~15 g/L 酒石酸钾钠, 10~15 g/L  $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ , 10~20 mg/L 2'-联吡啶, 10~20 mg/L 亚铁氰化钾。在  $\text{pH}=12.5$ 、45 °C 的镀液中施镀 1 h, 得到覆铜 AlN 基板后, 对其进行热处理, 热处理工艺为: 在 200~500 °C 高纯 Ar 气氛中保温 1 h。

采用高分辨 X 射线衍射仪 (Rigaku SmartLab9kw) 和扫描电子显微镜 (HITACHI SU8220) 及附带的 EDS 能谱对镀层成分和表面形貌进行表征。采用激光导热仪 (LFA467) 进行热扩散系数测量, 通过公式  $\lambda = a \cdot c \cdot \rho$  ( $\lambda$  为热导率,  $a$  为热扩散系数,  $c$  为比热容,  $\rho$  为密度) 计算基板热导率。采用 MFT-4000 型多功能材料表面性能试验仪对膜层结合力进行测定, 测试方法为划痕法, 划痕长度为 5 mm, 加载速度为 50 N/min, 最终载荷为 50 N。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层物相与显微组织

图 2 为热处理前后镀层物相结构 XRD 图谱。由图 2 可见, AlN 基板的主物相为 AlN, 存在少量的  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ , 该物相存在的原因是因为 AlN 烧结时加入了烧结助剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 在烧结过程中与 AlN 发生反应, 生成了  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ , 对比 Cu-AlN 图谱, 发现该物质对后期的化学镀铜未造成影响。AlN 化学镀铜层的主晶相为 Cu, 除 Cu 的衍射峰外, 还存在少量氮化铝的衍射峰, 这可能是因为化学镀铜过程中部分细微部位出现孔洞, 露出 AlN 陶瓷基板所致。Cu 衍射峰比较尖锐,

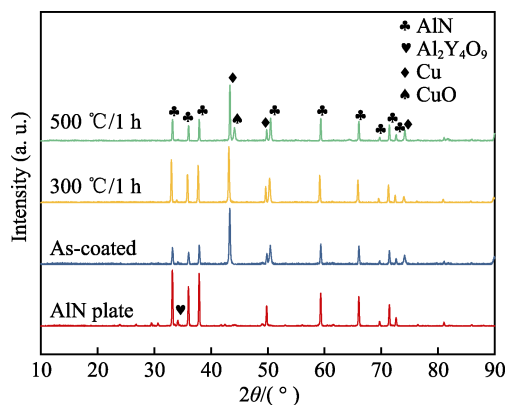


图 2 热处理前后化学镀铜层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of electroless copper plating before and after heat treatment

说明在 AlN 陶瓷基板表面形成的化学镀铜层晶化程度较好。未热处理和 300 °C 热处理后的覆铜 AlN 基板未发现除 AlN、Cu 外物相的衍射峰, 说明 AlN 表面沉积为 Cu 单质, 300 °C 热处理对 Cu 物相无影响。而 500 °C 热处理后的覆铜镀层发现有少量 CuO 衍射峰, 说明镀层发生了轻微氧化, 原因可能是在较高热处理温度下, 高纯氩气中的残余水分发生分解产生氧气, 高温诱使 Cu 镀层发生氧化现象。

图 3 为热处理前后镀铜 AlN 基板的表面微观形貌。从中可以发现, 粗化后的 AlN 陶瓷板 (图 3a) 表面粗糙度增加, 凹坑密集分布, 呈网状结构, 比表面积增加, 有利于后期化学镀铜的基膜结合。图 3b 为未热处理的化学镀铜 AlN 基板, Cu 膜完全覆盖 AlN 基板, Cu 颗粒较小但分布不均匀, 表面较为粗糙, 存在明显的鼓泡现象。这是由于化学镀时, 甲醛还原 Cu 的过程产生氢气, 还原生成的 Cu 单质在表面活化的基板进行沉积, 当沉积速率较快时, 生成的氢气来不及逸出而被束缚于 Cu 膜内, 致使 Cu 膜表面形成大小不一的鼓泡。300 °C 热处理后, AlN 基板表面 Cu 膜的鼓泡现象消失, Cu 颗粒大小均匀, 尺寸略有增大, 分布越发致密, 并连成片状, 发现有少数细小 Cu 颗粒析出附着, 如图 3c 所示。500 °C 热处理的 Cu 膜致密性也较高 (图 3d), 但存在较多 Cu 颗粒析出附着, 与 300 °C 热处理析出的 Cu 颗粒相比呈现长大趋势, 影响了 Cu 膜整体的表面平整度。这是由于在热处理条件下, 原子的活动能力强, 原子间发生相互扩散, 表面 Cu 原子发生重新排布, 氢气逸出, 因此鼓泡现象消失, 形成的 Cu 膜表面致密性提高。另外, Cu 颗粒的表面能较高, 在热处理环境下易发生合并团聚, 故颗粒尺寸有所增大。然而, 表层 Cu 原子的活动性过高, 将使得表层部分 Cu 原子合并形成独立的 Cu 颗粒析出, 并随热处理温度的提高而长大。从总体上看, 热处理将使原子分布更为均匀, 促使铜镀层表面致密度提高。图 3e、f 为 300、500 °C 热处理 Cu-AlN 的能谱, 可发现 300 °C 热处理的 Cu 膜均为 Cu 单质, 未发现氧化现象, 500 °C 热处理的 Cu 膜表面发现含有微量氧元素, 与上述 XRD 分析结果一致。

### 2.2 镀层结合强度与失效行为

图 4 为热处理前后镀层与基板的结合力, 可见经 200~300 °C 热处理, 镀层结合力得到明显提高, 其中热处理为 300 °C 时达到最高值, 为 32.6 N; 400、500 °C 处理后镀层结合强度呈现下降趋势, 其中 500 °C 处理后镀层结合力降低明显, 为 18.5 N。300 °C 热处理后, Cu 颗粒分布趋于均匀, 镀层致密度提高, 与此同时, 热处理过程中释放了镀层中残余  $\text{H}_2$ , 内应力得到一定的松弛; 另一方面,  $\text{H}_2$  从镀层向外逸出的同时, 使镀层 Cu 颗粒间发生膨胀而相互挤压, 产

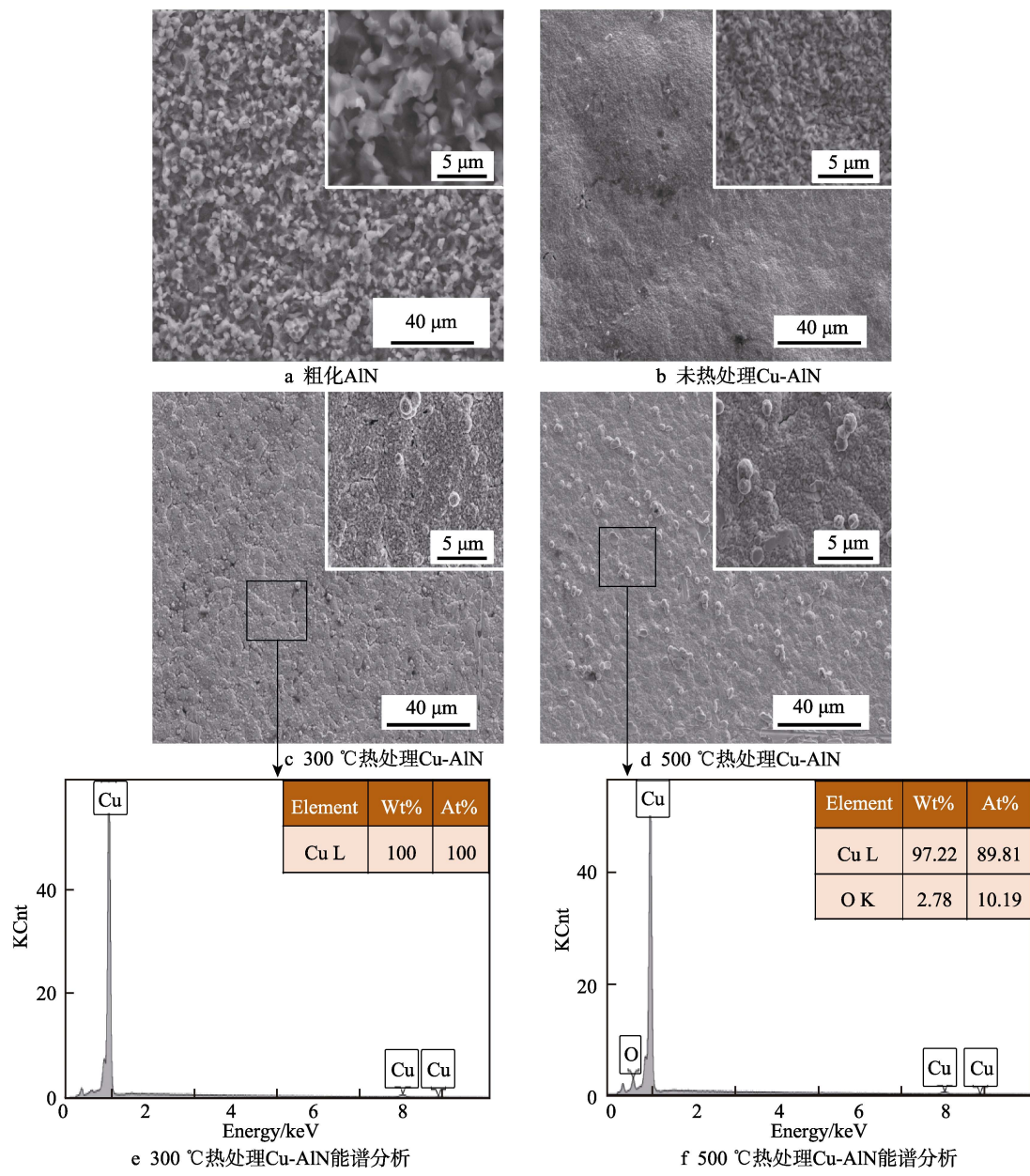


图 3 粗化 AlN 及热处理前后 Cu-AlN 基板形貌  
Fig.3 SEM images of roughing AlN and Cu-AlN substrate before and after heat treatment:  
a) roughing AlN; b) As-coated Cu-AlN; c) Cu-AlN treated at 300 °C; d) Cu-AlN treated at 500 °C;  
e) EDS patterns of Cu-AlN treated at 300 °C; f) EDS patterns of Cu-AlN treated at 500 °C

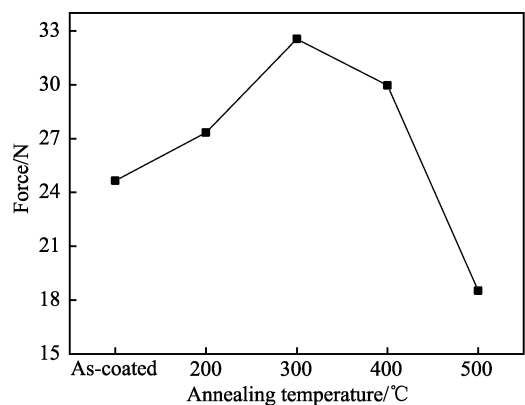


图 4 热处理前后 Cu 膜与 AlN 基板的结合强度  
Fig.4 Bonding strength of Cu-AlN substrate before and after heat treatment

生一定的压应力，使得镀层与基体的结合力得到一定的提高；热处理温度提高，Cu 原子活性增加，氢气向外逸出速率加快，Cu 颗粒发生相互扩散，压应力作用降低，且晶格间因热处理温度的升高而收缩产生拉应力，致使镀层结合力降低<sup>[21]</sup>，因此过高的热处理温度将对镀层结合力产生消极影响。

图 5 为未热处理和 300 °C 热处理后 Cu 镀层的划痕宏观形貌。可以发现，膜层宏观上表现为犁沟磨损形貌，Cu 膜在划擦过程中发生塑性变形，芯部位置受到正应力发生拉伸变形，边界主要受到剪切应力发生卷曲变形，随载荷增加，膜层压痕宽度逐渐增大。当划痕压头压入深度达到膜层极限厚度时，膜层边界横向剪切达到最大，此时压痕宽度稳定，边界仍为卷



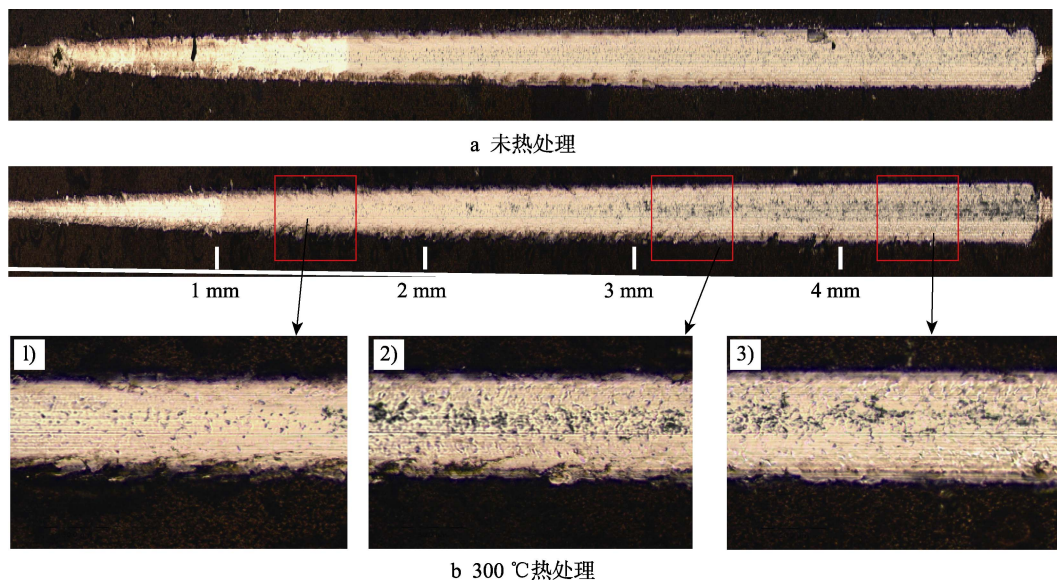


图 5 Cu 镀层的划痕宏观形貌

Fig.5 Macroscopic morphology of scratch on Cu coatings: a) as-coated; b) Cu-AlN treated at 300 °C 1), 2) and 3) morphology of scratch from the front zone, middle zone and end zone treated at 300 °C

曲变形, 但宏观上趋于平整。

图 6 为未热处理和 300 °C 热处理的 Cu 镀层的划痕微观形貌图, 其中①②为划痕前端形貌, ③④为划痕中端形貌, ⑤⑥为划痕后端形貌。由图 6 可见, 在划痕前端处, 膜层在正应力与剪切力作用下, 在划痕内部出现少量斑点式的剥离, 随着载荷的增加, 点剥离增多, 最终呈现大范围密集的点剥离现象, 膜层失效。对比图 6a 和图 6b 可发现, 热处理后, 点剥离的数目减小, 且孔径也有一定程度的缩小, 说明热处理对改善镀层结合力有积极作用。图 7 为 300 °C 热处理的 Cu 镀层划痕处成分情况 (其中图 7a 为图 6b②, 图 7b 为图 6b④的成分分布图), 可发现, 点剥离处为裸露的 AlN 基体, 粗化的 AlN 基体的表面粗糙度增大, 凸处形成的 Cu 膜较薄, 在正应力和剪切应力

作用下, 易形成点剥离, 后随着载荷的增加, 点剥离范围扩大, 从而使表面 Cu 镀层基膜结合失效。

AlN 表面 Cu 镀层的基膜界面失效过程如图 8 所示, 膜层在划痕压头的作用下逐渐磨损, 压头在划擦过程中将接触到基体凸起的 AlN 颗粒, 此时发生点剥离。当划痕压头下压作用力增加时, 可碰触的基体凸起 AlN 颗粒逐渐增多, 点剥离区域随之扩大, 最终连点成面, 镀层完全剥离失效。

### 2.3 膜基热学性能

图 9 为热处理前后镀铜 AlN 基板的热导率, 可知化学镀铜基板的热导率均低于原始 AlN 基板 (172.8 W/(m·K)), 这是由于 AlN 与 Cu 的理化性质差异较大, 不同于 AlN 的声子传热, Cu 主要靠自由

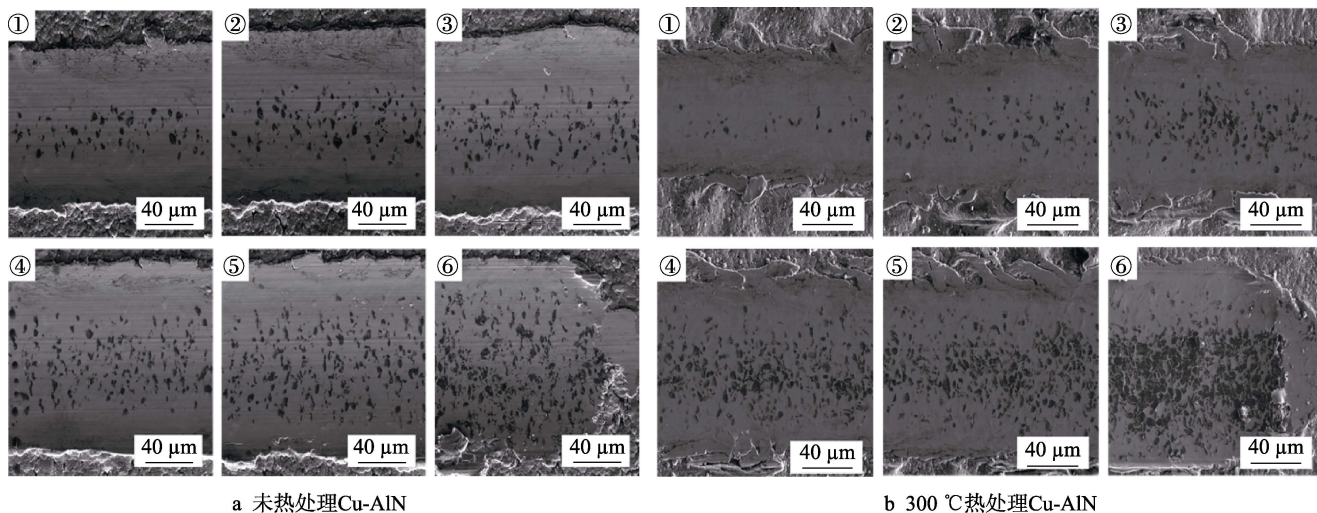


图 6 Cu 镀层的划痕微观形貌

Fig.6 Microscopic topography of scratch on Cu coatings: a) as-coated; b) Cu-AlN treated at 300 °C

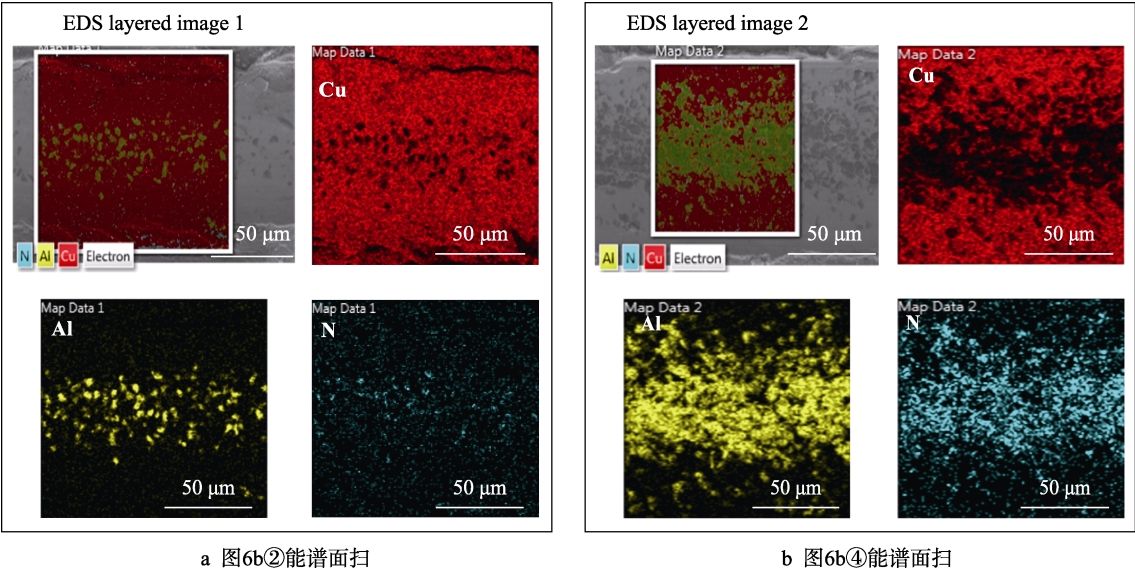


图 7 300 °C 热处理的 Cu 镀层划痕处成分分布  
Fig.7 Component distribution at the scratch of Cu-AlN treated at 300 °C:  
a) map scanning of Fig.6b②; b) map scanning of Fig.6b④

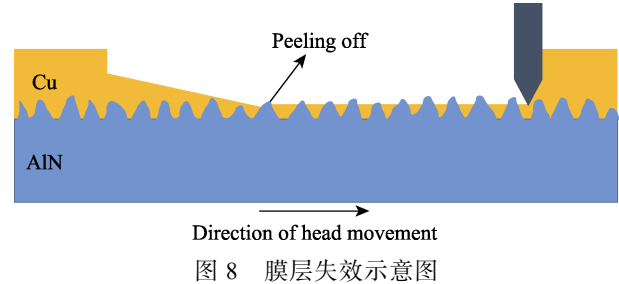


Fig.8 Schematic view of interface membrane failure behavior

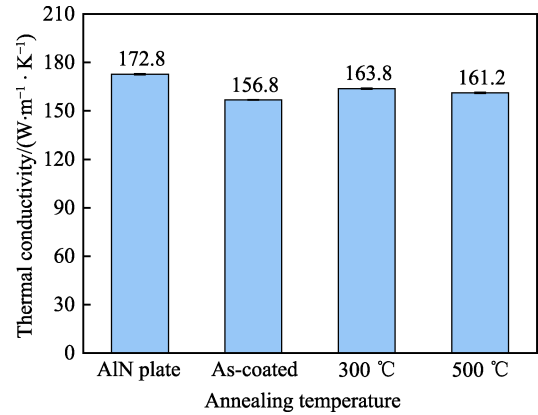


图 9 热处理前后 Cu-AlN 基板热导率  
Fig.9 Thermal conductivity of Cu-AlN substrate before and after heat treatment

电子的运动来进行热传导，两者的导热机制不同，化学镀铜膜与 AlN 基板间存在界面热阻，因此 Cu-AlN 基板的热导率降低。当经过热处理后，镀铜基板的热导率均有不同程度的提高，300 °C 热处理后 Cu-AlN 基板的热导率为 163.8 W/(m·K)，500 °C 热处理后 Cu-AlN 基板的热导率为 161.2 W/(m·K)，推测热处理使 Cu 原子发生相互扩散，表面 Cu 原子分布趋于均匀，致密度提高，缺陷减少，从而提高 Cu-AlN 基板的

热导率。500 °C 热处理的 Cu-AlN 基板热导率降低的原因是由于镀层表面发生了轻微氧化，生成了铜氧化物 (CuO)，热导率仅为 Cu 单质的 1/10，因此相应的 500 °C 热处理的 Cu-AlN 基板热导率发生一定的降低。

### 3 结论

1) 采用化学镀铜工艺实现了 AlN 基片表面金属化，未热处理的 AlN 表铜镀层存在鼓泡现象，经热处理后鼓泡现象消失，铜镀层致密性提高，镀层颗粒分布均匀，然而当热处理温度较高时，铜镀层易发生氧化形成 CuO。

2) 热处理对镀铜 AlN 基板界面结合强度与导热性能均有影响。随热处理温度的提高，镀铜 AlN 基板界面结合强度与导热性能呈先上升后下降，热处理后铜镀层的均匀性与致密性提高，且释放了镀覆过程产生的应力集中，基膜结合力与热导率提高。然而，当热处理温度较高时，镀层发生氧化，镀层颗粒间因热处理温度过高而收缩产生拉应力，因此对镀铜 AlN 基板镀层结合力与导热性能产生消极影响。

3) AlN 基板表面铜镀层在划痕作用下的失效模式为点剥离，AlN 基体裸露，随载荷的增加，膜层划痕宽度逐渐扩大，剥离点增多且最终连点成面，基膜完全剥离失效，Cu 膜层磨损形貌宏观上表现为由塑性变形引起的犁沟磨损，芯部受正应力发生拉伸变形，边界主要受剪切应力发生卷曲变形。

#### 参考文献：

[1] 陈毕达, 甘贵生. LED 封装基板研究新进展[J]. 精密成

- 形工程, 2018(1): 132-141.  
CHEN Bi-da, GAN Gui-sheng. New development of packaging substrate for LED[J]. Journal of netshape forming engineering, 2018(1): 132-141.
- [2] 张伟儒, 郑彧, 李正, 等. 半导体器件用陶瓷基片材料发展现状[J]. 真空电子技术, 2017(5): 20-23.  
ZHANG Wei-ru, ZHENG Yu, LI Zheng. Development status of ceramic substrate materials for semiconductor devices[J]. Vacuum electronics, 2017(5): 20-23.
- [3] 方军, 花刚, 傅仁利, 等. 大功率白光 LED 封装结构和封装基板[J]. 封装技术, 2013, 38(2): 140-147.  
FANG Jun, HUA Gang, FU Ren-li, et al. Structure and substrate for high power white LED package[J]. Packaging technologies, 2013, 38(2): 140-147.
- [4] 吴朝晖, 程浩, 章军, 等. 大功率 LED 封装基板技术与发展现状[J]. 半导体光电, 2016, 37(1): 1-6.  
WU Zhao-hui, CHENG Hao, ZHANG Jun, et al. High-power LED package substrate technology and development status[J]. Semiconductor optoelectronics, 2016, 37(1): 1-6.
- [5] ZHANG P, FU R, TANG Y, et al. Morphology of thick film metallization on aluminum nitride ceramics and composition of interface layer[J]. Ceramics international, 2015, 41(10): 13381-13388.
- [6] 王超, 彭超群, 王日初, 等. AlN 陶瓷基板材料的典型性能及其制备技术[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1729-1738.  
WANG Chao, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Typical properties and preparation technologies of AlN packaging material[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2007, 17(11): 1729-1738.
- [7] WEI Xin, XU Hai-xian, ZHAN Jun, et al. Comparative studies on microstructures, strengths and reliabilities of two types of AlN direct bonding copper substrates[J]. Ceramics international, 2018, 44: 18935-18941.
- [8] 王稚阳.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷化学镀铜及化学镀后电镀镍工艺及机理研究[J]. 贵州化工, 2006, 31(6): 15-16.  
WANG Zhi-yang. The technic principle of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic chemical plating with Cu and electroplating with Ni[J]. Guizhou chemical industry, 2006, 31(6): 15-16.
- [9] 谢建军, 王宇, 汪瞰, 等. 直接敷铜工艺制备 Cu/AlN 材料的界面结构及结合性能[J]. 机械工程材料, 2017(1): 61-64.  
XIE Jian-jun, WANG Yu, WANG Tun et al. Interface structure and bonding properties of Cu/AlN material fabricated by direct bonded copper process[J]. Materials for mechanical engineering, 2017(1): 61-64.
- [10] 朱焱. 表面活性剂在陶瓷化学镀铜工艺中的作用[J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 76-82.  
ZHU Yan. The role of surfactant in the electroless copper plating on ceramics[J]. China surface engineering, 2012, 25(1): 76-82.
- [11] 由劲博, 龙晋明, 朱晓云, 等. 氧化铝陶瓷局部活化及选择性化学镀铜的研究[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(2): 91-97.  
YOU Jin-bo, LONG Jin-ming, ZHU Xiao-yun, et al. Study of local activation and selective electroless copper plating of alumina ceramics[J]. Materials science & technology, 2015, 23(2): 91-97.
- [12] 张鹏飞, 傅仁利, 钱斐, 等. 化学镀铜对厚膜敷铜陶瓷基板敷铜层的影响[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(2): 39-42.  
ZHANG Peng-fei, FU Ren-li, QIAN Fei, et al. Effect of electroless copper plating on copper film of thick film ceramic substrate coated copper[J]. Electronic components and materials, 2014, 33(2): 39-42.
- [13] WANG H, JIA J, SONG H, et al. The preparation of Cu-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders by electroless plating[J]. Ceramics international, 2011, 37(7): 2181-2184.
- [14] KIM J, WEN S H, JUNG D Y, et al. Microstructure evolution during electroless copper deposition[J]. IBM Journal of research & development, 2010, 28(6): 697-710.
- [15] 杨海鲸, 朱晓云, 龙晋明, 等. 不同活化处理工艺对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基体化学镀铜的影响[J]. 热加工工艺, 2018(2): 173-179.  
YANG Hai-qiong, ZHU Xiao-yun, LONG Jin-ming, et al. Influence of different activation process on electroless plating copper of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic substrate[J]. Hot working technology, 2018(2): 173-179.
- [16] MA H, LIU Z, WU L, et al. Study of a pre-treatment process for electroless copper plating on ceramics[J]. Thin solid films, 2011, 519(22): 7860-7863.
- [17] NIAZI A R, LI S K, WANG Y C, et al. Parameters optimization of electroless deposition of Cu on Cr-coated diamond[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 136-145.
- [18] 刘鹏, 杨伏良. 氧化锆陶瓷中温化学镀镍三元络合剂的研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 66-70.  
LIU Peng, YANG Fu-liang. Study on ternary complexing agent for medium-temperature electroless nickel plating on zirconia ceramics[J]. Surface technology, 2014, 43(5): 66-70.
- [19] 郑强, 蔡苇, 陈飞, 等. 氧化铝陶瓷基板化学镀铜工艺优化[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 212-216.  
ZHANG Qiang, CAI Wei, CHEN Fei, et al. Process optimization of electroless copper plating on alumina ceramics substrate[J]. China surface engineering, 2017, 46(4): 212-216.
- [20] BEYGI H, SAJJADI S A, ZEBARJAD S M. An optimization analysis on electroless deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu core-shell nanostructures[J]. Applied surface science, 2012, 261: 166-173.
- [21] 雪金海, 王元刚, 吴蒙华. 热处理温度对纳米 Ni-TiN 复合镀层的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 35-36.  
XUE Jin-hai, WANG Yuan-gang, WU Meng-hua. Effect of heat-treatment temperature on Ni-TiN nanocomposite coating[J]. Material protection, 2010, 43(9): 35-36.