

搅拌条件下电流密度对 Cu 镀层的织构和表面形貌的影响

辜 敏^{a,b*} 黄 令^b 杨防祖^b 姚士冰^b 周绍民^b

(^a 汕头大学化学系 汕头 515063;

^b 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 研究了 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ 电解液分别在静止、机械搅拌和空气搅拌作用下, 电流密度对所获得的铜电沉积层晶体取向和表面形貌的影响. XRD 和 SEM 实验结果都表明, 电流密度是造成 Cu 镀层织构和表面形貌变化的主要原因. 电流密度低于 $6.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时, Cu 镀层呈现 (110) 晶面择优; 高于 $15.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时, 呈现 (111) 晶面择优. 随电流密度提高, Cu 电结晶由侧向生长模式转向向上生长模式. 搅拌作用的加强有利于晶体的生长.

关键词 电沉积, Cu 镀层, 晶体取向, 表面形貌

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)03-0280-05

铜镀层因具有广泛的用途而得到深入研究^[1~10]. 目前, 普遍使用的镀铜体系有氰化物铜镀液、焦磷酸盐铜镀液和硫酸盐铜镀液^[4~6]. Cu 沉积层的织构与电解液的组成和沉积条件、微观结构及表面形貌密切相关, 在很大程度上影响着其性能, 因此受到人们的重视. 有关 Cu 镀层织构的研究大都着重对镀液组成、电解温度、电流密度、电解池等的影响^[7~10], 对搅拌这一操作参数对沉积层结构和表面形貌的影响的研究还少有报道. 本文采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ 电解液, 用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 测试技术探讨不同电流密度下, 不同搅拌操作对 Cu 沉积层的表面形貌和织构的影响.

1 实验部分

电解液组成和实验条件: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $280 \text{ g}/\text{L}$; H_2SO_4 , $80 \text{ g}/\text{L}$. 所有试剂均为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制. 在不锈钢基体上进行电沉积, 工作面积 $3 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ (双面镀), 电沉积前基体依次经过除油, 稀硫酸和浓硝酸处理, 然后依次用水和二次蒸馏水冲洗. 镀液温度 30°C , 电解过程中, 根据电解液流动的强度大小, 镀液分别采用不搅拌、机械弱搅拌和空气强搅拌 3 种方式. 测得在实验范围沉积电流效率约为 10%. 不同电流密度下, 控制沉积时间, 使得到的沉积层厚度基本相同, 约为 $30 \mu\text{m}$. 所获得的铜电沉积层从基体上剥下, 进行 XRD SEM 测试.

镀层的结构: 在日本理学 RIGAKU 公司生产的 D/max-RC 转靶 X 射线仪 (XRD) 上进行, Cu 靶, 管电压 40 kV , 管电流 30 mA , 狭缝 $1^\circ\text{DS}-1^\circ\text{SS}-0.15 \text{ mm RS}$, 以石墨单色器滤波, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$. 所有衍射谱均经过 $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ 分离.

XRD 测定镀层织构常用极图法和反极图法, 本文用 ϑ/θ 扫描的方式, 以晶面 (hkl) 的织构系数 TC (Texture Coefficient) 来表征晶面择优程度^[11]:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\%$$

式中, $I_{(hkl)}$ 、 $I_{0(hkl)}$ 分别表示沉积层试样和标准粉末试样 (hkl) 晶面的衍射线强度, n 为衍射峰个数. 当各衍射面的 TC 值相同时, 晶面取向是无序的, 如果某个 (hkl) 面的 TC 值大于平均值时, 则该晶面为择优取向; 晶面的 TC 值越大, 其择优程度越高. 为避免平行面的影响, 本文 n 取值为 4. 这样, 当 TC 值大于 25% 的该晶面为择优取向晶面.

2001-08-08 收稿, 2001-11-27 修回

国家自然科学基金 (20073037) 和优秀国家重点实验室基金 (20023001) 资助项目

通讯联系人: 辜敏, 女, 1969 年生, 博士; E-mail: mgu@263.net; 主要从事电化学方面的研究

镀层的表面形貌测试: 在日本日立公司生产的 S-520扫描显微镜上进行, 电压为 20 kV.

2 结果与讨论

2.1 镀层结构

硫酸盐体系中得到的 Cu 沉积层的特征择优取向晶面是 (110) 和 (111), 很少观察到其它取向^[7-10]; 而且在低电流密度时, 得到的是 (110) 晶面择优取向的沉积层; 在高电流密度下得到 (111) 晶面择优取向的沉积层^[7-9], 本文在空气搅拌、机械搅拌和不搅拌状态下, 电流密度对所获得的 Cu 电沉积结构的影响结果与之一致, 结果如图 1 和表 1 所示. 文献 [9] 和 [10] 已经分别对低电流密度下得到 (110) 晶面和电流密度增大引起的择优取向由 (110) 转化为 (111) 晶面做出了解释, 认为在低电流密度下, (110) 面的交换电流密度是 (111) 面的 5 倍, 使得具有 (110) 面的晶粒生长速度高于 (111) 晶面, 这样, 导致在镀层表面具有 (110) 晶面的晶粒所占的比例增大, 出现 (110) 择优晶面^[9]; 择优晶面的改变是因为经过了双重孪生作用: (110) → (411) → (877) → (111)^[10]. 本文的实验结果还表明, 在中等电流密度下 (9.0 A/dm²), 镀层的各晶面织构系数接近, 明显处于低择优取向的状态. 根据本文实验结果, 可以认为, Cu 择优取向的形成不仅归因于晶面的生长方向及生长速度不同, 而且还与结晶体生长模式的竞争结果有关^[11]. 如果晶粒生长的某个模式占优势, 则镀层容易出现择优. 在电沉积电流密度相对较低时, Cu 的电结晶生长主要采取侧向生长模式, 结果导致 (220) 晶面高择优取向; 基体不影响 Cu 最终的电结晶生长模式. 而在高电流密度下, Cu 的电结晶生长主要采取向上生长模式, 从而形成 (111) 晶面的高择优取向. 但是如果这两种生长模式都不占优势, 即电结晶向上生长和侧向生长共存, 则难以使镀层形成晶面高择优. 因此, 电流密度的变化导致了生长模式的逐渐改变, 从而使择优取向逐渐转化.

表 1 实验结果还表明, 电流密度是决定镀层晶体取向的主要因素. 在相同电流密度和不同方式搅拌状态下, 获得的镀层尽管取向程度 (即织构系数 TC 值) 有所不同, 但择优取向晶面一致. 由此, 在其它条件相同时, 要得到某一晶面高择优取向的镀层需要最佳的电流密度值. 在低电流密度时, 各搅拌方式下的 TC_{110} 值较高, 随着电流密度的增大, 电沉积过程受浓差控制影响程度增大, 影响 Cu^{2+} 离子向电极界面的传质和电结晶过程, 结果 TC_{111} 值较低, 这也就意味着获得 (111) 晶面高择优取向镀层时所需的镀层厚度要更大.

表 1 由 XRD 结果计算的 Cu 沉积层的 TC_{110} 和 TC_{111} 值

Table 1 The TC_{110} and TC_{111} values of Cu electrodeposits calculated from XRD results

Current density/ (A·cm ⁻²)	TC_{110}			TC_{111}		
	Air stirring	Mechanic stirring	Without stirring	Air stirring	Mechanic stirring	Without stirring
1.0	54.1	25.0	27.5	19.3	26.3	23.8
3.0	93.4	87.1	95.5	5.6	1.7	19.1
6.0	79.5	60.7	53.4	3.6	9.5	11.9
9.0	41.8	49.5	17.8	20.9	16.2	50.5
15.0	19.1	12.4	15.5	54.1	62.2	51.9

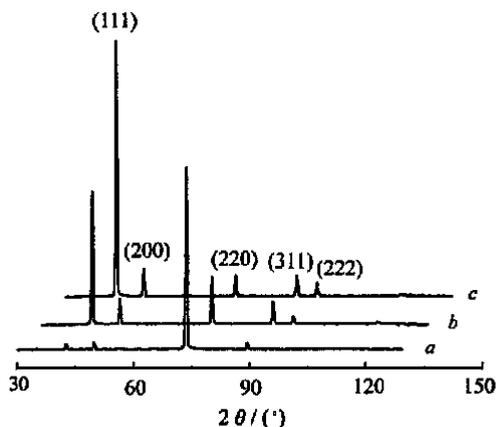


图 1 不锈钢面上 Cu 镀层的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Cu electrodeposited on stainless steel I under air stirring

Current density of plating bath (A/dm²):
a. 3.0; b. 9.0; c. 15.0

Reddy 等^[12,13]认为电沉积层择优取向的形成可分为 3 个阶段, 即在基体外延生长效应消除、形成无序取向这一过渡状态后, 才形成择优取向.

基体取向 \longrightarrow 无序取向 \longrightarrow 择优取向

电流密度一定, 镀层厚度增大

Reddy 理论说明了只有足够厚度的镀层才形成择优取向. 本文实验结果进一步说明, 相同足够厚度镀层的择优取向因电流密度的改变而转化, 经过了如下过程:

一种择优取向 \longrightarrow 无序取向 \longrightarrow 另一种择优取向

镀层厚度一定, 电流密度增大或减小

由此看出, 一种择优取向的形成要经过无序取向的过渡状态, 一种择优取向转化为另一种择优取向也要经过无序取向的过渡状态. Reddy 等的结果表明, 在消除基底的影响后, 镀层在一定厚度范围是不择优的; 本实验结果表明, 在一定的电流密度范围内 Cu 镀层也不能够择优. 由控电流密度方法获得的镀层, 电流密度决定了镀层的晶面择优取向. 在一定的电流密度下, Cu 电沉积过程中, 各晶面的生长速度接近, 结果将导致镀层呈无序晶面取向.

2.2 镀层形貌

在相同的电流密度下, 采用不同的搅拌方式, 镀层表面形貌类似, 但也存在差别, 如图 2~ 图 4 所示. 图 2 为 1.0 A/dm^2 不同搅拌状态下 Cu 镀层的 SEM 图. 随着搅拌程度的增强, 镀层表面颗粒粒度增大, 在空气搅拌状态下获得的镀层表面出现层状晶粒. 不搅拌时, 表面颗粒呈现大小在 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 的粒状, 镀层致密, 处于无明显择优取向; 机械搅拌时, 表面颗粒主要为粒状, 少量呈现薄层状; 空气强搅拌时, 晶粒则呈现较多有规则的薄层状, 此时镀层呈现 (110) 择优晶面 (见表 1). 一般认为, 如所得的沉积晶体高度大于宽度, 如形状为柱状或类似于柱状, 则晶体为向上生长模式; 如所得的沉积晶体宽度大于高度, 如形状为片状、针状或类似于针状, 则晶体为侧向生长模式^[12, 13]. 由此, 在 1.0 A/dm^2 时, 获得的 Cu 镀层晶体采取侧向生长模式, 加强对镀液的搅拌则有利于晶体的侧向生长, 层状晶粒增多并使 (110) 晶面织构系数增大.

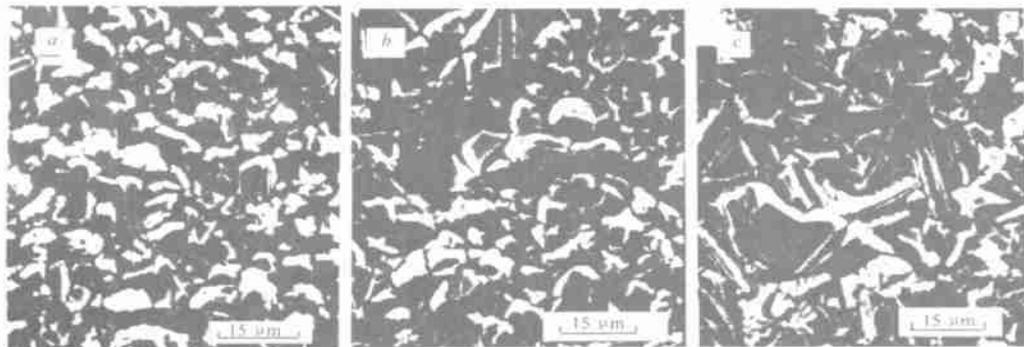


图 2 Cu 镀层的 SEM 图

Fig. 2 SEM photos of Cu electrodeposits

a. without stirring; b. mechanic stirring; c. air stirring. Current density 1.0 A/dm^2

图 3 为 6.0 A/dm^2 时不同搅拌下所得 Cu 镀层的 SEM 图: 不搅拌时, 表面颗粒相互连接, 交织; 机械搅拌时, 交连网上有少量的粒径较大的颗粒出现; 空气搅拌时, 则出现大量的颗粒, 颗粒较大, 约在 $10 \sim 18 \mu\text{m}$ 之间. 结合表 1, 此时 3 种镀层都呈现 (110) 择优取向, 且织构度随镀液搅拌作用的增强而增大.

图 4 为 15.0 A/dm^2 时不同搅拌下 Cu 镀层的 SEM 图: 三者表面颗粒都呈现六棱锥状, 与机械搅拌结果相比, 镀液不搅拌和空气搅拌时, 镀层表面颗粒相对较小, 约为 $8 \mu\text{m}$, 同时可以看到许多正在集拢、形状不规则的小颗粒. 结合表 1 可以认为, 在电沉积过程中, Cu 镀层晶体采取向上生长模式. 机械搅拌时, Cu 镀层表面的六棱锥状晶粒较大且较规则. 因此其 (111) 晶面的织构度较高.

比较图 2~ 图 4 的 a b 和 c 各图可以看到, 电流密度是决定镀层表面形貌的主要因素. 相对而言,

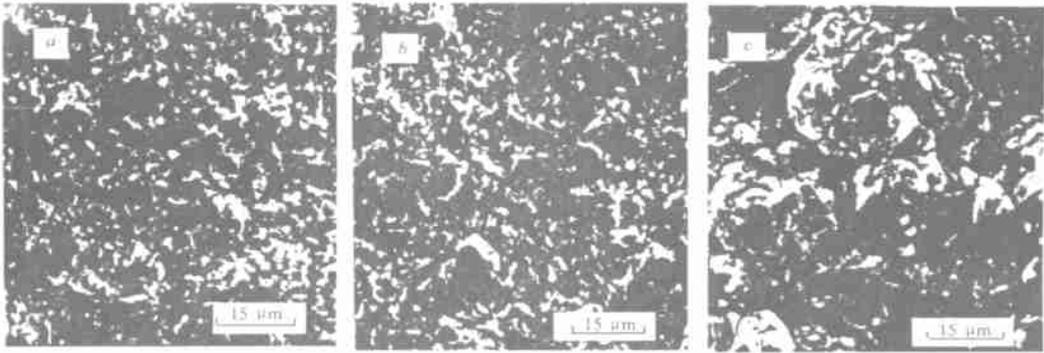


图 3 Cu 镀层的 SEM 图

Fig. 3 SEM photos of Cu electrodeposits

a. without stirring; b. mechanic stirring; c. air stirring. Current density 6.0 A/dm^2

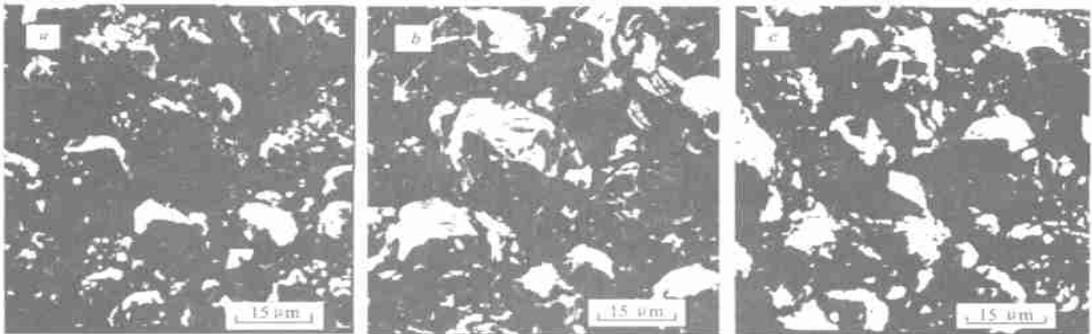


图 4 Cu 镀层的 SEM 图

Fig. 4 SEM photos of Cu electrodeposits

a. without stirring; b. mechanic stirring; c. air stirring

搅拌(传质过程)对沉积层的晶体取向和形貌影响较小. 在上述不同的搅拌状态下, 电流密度提高, 镀层表面形貌都由侧向生长模式逐渐转化为向上生长模式. 以空气搅拌尤为明显, 低电流密度, 如 1.0 A/dm^2 , 表面颗粒大都呈现片状, 为明显的侧向生长模式; 在中等电流密度下, 为过渡状态, 镀层颗粒聚集成为大的向上生长的颗粒, 以及大量未聚集起来的小颗粒; 高电流密度, 如 15.0 A/dm^2 下, 颗粒形状逐渐转变为规则的六棱锥形状, 由该形状可推测, 择优面是 (111) 面, 这与 XRD 的结果一致.

镀层表面晶粒的形状和数量由成核、生长速度两方面决定, 即不仅取决于电流密度, 而且与传质速度有关. Cu 的沉积中, 电荷迁移速度很快, 晶体生长速度是由 Cu 离子的传质速度控制的^[13]. 低电流密度时, Cu 电结晶为瞬时成核, 表面成核数目少, 晶体大小由离子传质速度决定, 因为低电流密度下的晶体采取侧向生长, 所以随搅拌加强, 晶粒增大并呈现薄层状(见图 2); 电流密度增大, 生长模式向向上生长模式转化, 表面颗粒开始聚集为类似柱状颗粒, 并且随搅拌的增强颗粒增大(见图 3); 随着电流密度的提高, 成核和晶体生长速度都增大, 表面颗粒生长呈现明显的向上生长模式(见图 4).

虽然晶体取向和形貌没有直接联系, 但是从 XRD 和 SEM 结果的对比, 不难发现, 某个晶面取向择优度高的镀层, 其表面颗粒排列较有序, 而且表面晶体呈现该晶面的特征, 如 (110) 为高择优晶面时(图 3d), 晶体为长方形形状; 如 (111) 为高择优晶面时, 则呈现六棱锥状.

参 考 文 献

- 1 ZHOU Shao-Min (周绍民). Electrodeposition of Metal—Principle and Methods(金属电沉积——原理与研究方法)[M]. Shanghai(上海): Shanghai Press of Science and Technology(上海科技出版社), 1987: 242
- 2 Abd E I, Rehim S S, Sayyah S M, *et al.* *Appl Sur Sci* [J], 2000, **165**: 249

- 3 Fabricius G, Kontturi K, Sundholm G. *J Appl Electrochem* [J], 1996, **26**: 1 179
- 4 Suarez D F, Olson F A. *Appl Electrochem Soc* [J], 1992, **22**: 1 002
- 5 Rashkov St, Stoichev D S, Tomov I. *Eletrochim Acta* [J], 1972, **17**: 1 955
- 6 Surnev Sv, Tomov I. *J Appl Electrochem* [J], 1989, **19**: 752
- 7 Lee D N, Yang S K. *Plat & Surf Finish* [J], 1995, **3**: 76
- 8 Fukunaka H, Doi H, Kondo Y. *J Electrochem Soc* [J], 1990, **137**(1): 88
- 9 Ye X P, Bonte De M, Celis J P. *J Electrochem Soc* [J], 1992, **139**(6): 1 592
- 10 Rashkov St, Atanasov N. *Electrodep Surf Treat* [J], 1975, **3**: 105
- 11 HU ANG Sheng-Tao(黄胜涛). X-ray Spectroscopy for Solid State Material(固体 X射线学) [M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1985: 274
- 12 Reddy A K N, Rojagopalan. *J Electroanal Chem* [J], 1963, **6**: 141
- 13 Reddy A K N, Rojagopalan. *J Electroanal Chem* [J], 1963, **6**: 159

Effects of Current Density and Bath Agitation on the Surface Morphology and Texture of Cu Electrodeposits

GU Min^{a, b*}, HU ANG Ling^b, YANG Fang-Zu^b, YAO Shi-Bing^b, ZHOU Shao-Min^b

^a Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063;

^b State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract The texture and surface morphology of Cu electrodeposited on stainless steel at different current densities from H₂SO₄+ CuSO₄ electrolyte solution under unstirring, mechanical agitation and air agitation condition have been studied by means of XRD and SEM technique. The results showed that the surface morphology and crystal orientation of Cu electrodeposits varied mainly with the current density used in deposition: at *c. d.* < 6.0 A/dm² (110) orientation was found to be favorable. When *c. d.* > 15.0 A/dm², (111) orientation was preferred, and no obvious crystal orientation was observed at medium current density. Increase in current densities made the Cu electro-crystallization varied from lateral to outward growth modes.

Keywords electrodeposition, Cu deposit, crystal orientation, surface morphology