

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.09.013

添加剂 MPS 和 SPS 及其与 PEG、Cl⁻ 组合对铜镀层晶面取向的影响

魏泽英, 王文静

(云南中医学院 药学院, 昆明 650500)

摘要:高择优取向的铜镀层具有优异的性能, 镀层晶面择优取向受多种因素的影响, 添加剂是影响铜镀层晶面取向的因素之一。在酸性 CuSO₄ 电解液中分别加入添加剂 MPS(3-巯基-1-丙烷磺酸钠)和 SPS(聚二硫二丙烷磺酸钠), 及其他与 PEG(聚乙二醇)、Cl⁻ 组合的添加剂, 在这系列电解液中, 采用恒电流沉积方法, 在 0.040 A/cm² 和 0.150 A/cm² 两个电流密度下, 制备出了不同取向的铜镀层。X 射线衍射实验结果表明: 高电流密度 0.150 A/cm², 添加 MPS+Cl⁻ 和 SPS+Cl⁻ 得到了(220)全择优取向的 Cu 镀层。而添加 MPS 或 SPS, 或其他添加剂组合, 如 MPS+PEG、MPS+PEG+Cl⁻、SPS+PEG、SPS+PEG+Cl⁻, 得到不同取向择优的镀层。优化添加剂组合是在电沉积过程中尽早实现高择优取向生长的有效方法。

关键词:3-巯基-1-丙烷磺酸钠; 聚二硫二丙烷磺酸钠; 镀层; 电沉积; 晶面取向

中图分类号:O646.5

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2014)09-100-06

Copper coatings crystal orientation under the influence of additives MPS, SPS and their combinations with PEG and Cl⁻

WEI Zeying, WANG Wenjing

(Pharmacy School, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

Abstract: Highly preferred orientation copper coatings show excellent functions. Many factors affect copper coatings' crystal preferred orientation, and additives are one of the factors. Copper coatings were prepared at 0.040 A/cm² and 0.150 A/cm² by constant current, respectively. The electrolytes were acid CuSO₄ solution with additives MPS (3-mercapto propane sodium sulfonate) or SPS (poly-2-sulfur-2-propane sodium sulfonate), and their combinations with PEG (polyethylene glycol) and Cl⁻. X-ray diffraction shows that (220) lattice plane fully preferred orientation is obtained at the higher current density 0.150 A/cm² with the combination of MPS+Cl⁻ or SPS+Cl⁻. But different preferred orientations are obtained with only MPS or SPS, or other combinations, such as MPS+PEG, MPS+PEG+Cl⁻, SPS+PEG, SPS+PEG+Cl⁻. Using different combinations of additives is an effective method to obtain highly preferred orientation lattice planes earlier in the process of electrodeposition.

Key words: MPS; SPS; coatings; electrodeposition; crystal orientation

在金属电沉积过程中, 常常出现晶面择优取向(织构), 即相当数量的晶粒表现出某种共同的取向特征。

收稿日期:2014-07-20

基金项目:云南省应用基础研究计划资助项目(2013FZ089)

作者简介:魏泽英(1964-), 女, 硕士, 云南中医学院副教授, 主要从事物理化学研究, (E-mail)janewei7@hotmail.com。

通讯作者:王文静(1977-), 女, 博士, 云南中医学院副教授, 主要从事仪器分析研究, (E-mail)notoww@163.com。

如果晶粒的取向高度集中于某一方向,则称为高择优取向。高择优取向的镀层具有独特的性能,如 Cu(111)^[1-2]、Zn(110)^[3-4] 和 MgO(111)^[5-6] 择优取向的镀层具有更好的抗腐蚀性能,不同取向的 Cu 镀层的抗拉强度和延伸率也各有所不同,高择优取向的 BiFeO₃ 薄膜具有良好的铁磁性^[7-9]。因此,制备高择优取向的金属镀层一直受到关注。

铜沉积层的结构与电解液的组成和电流密度等电解条件密切相关。在 CuSO₄ 酸性溶液中,不加添加剂可以制备出(220)和(111)晶面高择优取向 Cu 镀层^[10],加入添加剂 PEG 和 Cl⁻ 有利于(220)晶面择优取向。采用含有硫脲添加剂的硫酸盐电沉积体系可以制备出(220)面择优取向的 Cu 镀层,含有明胶则制备出择优取向的 Cu 镀层。镀铜的电解液中,有机添加剂主要有促进剂(如 MPS、SPS)和抑制剂(如 PEG)。钟琴等^[11]研究了 MPS 和 SPS 对铜电沉积的影响,但对在这些添加剂作用下 Cu 镀层的晶面取向却少有研究。因此,笔者研究了在 CuSO₄ 酸性溶液中分别加入 MPS 和 SPS 及其与 PEG 和 Cl⁻ 不同组合对铜镀层晶面择优的影响,制备出全择优取向的(220)铜镀层,并应用 X 射线衍射实验研究了铜镀层结构与电流密度的关系。

1 实验

1.1 样品制备

酸性 CuSO₄ 镀液组成:280 g/L CuSO₄ · 5H₂O,80 g/L H₂SO₄;添加剂及质量浓度:0.010 g/L MPS,0.010 g/L SPS,0.030 g/L PEG(聚合度 6000),0.020 g/L Cl⁻(NaCl)。所用试剂均为分析纯,溶液用二次蒸馏水配制。

电沉积条件:镀液温度为 30 ℃,纯铜片为阳极,铜箔片为阴极,工作面积 1×1 cm²(双面镀),电沉积时镀液空气搅拌。电镀前,铜箔依次经过除油、丙酮和乙醇处理,再经水洗后用二次蒸馏水冲洗干净,控制电流密度及电沉积时间,使得到的 Cu 镀层厚度基本一致,约为 30 μm。

1.2 铜沉积层的 XRD(X-射线衍射)测试

获得的 Cu 镀层进行 XRD 测试确定镀层的晶体取向。XRD 实验在日本理学 RIGAKU 公司生产的 D/max-RC 转靶 X 射线仪上进行,实验条件为:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,狭缝 1°DS-1°SS-0.15 mmRS,以石墨单色器滤波,扫描速度 8°/min,所有衍射谱都经过 K_{a1}、K_{a2} 分离。

以晶面(hkl)的织构系数 TC(Texture Coefficient)来表征晶面择优程度,计算公式见式(1)^[12]。TC 值越大,表明晶面择优程度越高,一般 TC 值 90%以上称为高择优取向,100%称为全择优取向。

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $I_{(hkl)}$, $I_{0(hkl)}$ 分别为沉积层试样和标准铜粉末(hkl)晶面的衍射强度。当各衍射面的 TC 值相同时,晶面取向是无序的;如果某一晶面(hkl)的 TC 值大于平均值 $1/n$ 时(n 为计算时所取的晶面数),则该晶面为择优取向面,其取向垂直于基体表面。

2 结果与讨论

2.1 结果

2.1.1 添加剂 MPS 及其与 PEG、Cl⁻ 共同作用下的镀层取向

在 5 种电解液中制备镀层,电解液的添加剂组合情况见表 1,其质量浓度见 1.1。

表 1 酸性 CuSO₄ 溶液及其含 MPS 等添加剂组合的电解液

电解液	1	2	3	4	5
添加剂组合	无	MPS	MPS+PEG	MPS+Cl ⁻	MPS+PEG+Cl ⁻

在 0.040 A/cm² 下,添加剂 MPS 及其与 PEG、Cl⁻ 共同作用下镀层的 XRD 谱线如图 1 所示。按照式(1)计算出的镀层各晶面的 TC 值如表 2 所示。没有任何添加剂的镀液电沉积镀层的 XRD 谱线见图 1 中的 1 谱线,镀层的(111)晶面的衍射强度最大,单独加入 MPS,(111)面的衍射强度迅速降低,而(220)的择优程度最大,TC₂₂₀由不加添加剂的 17.80%提高到了 52.55%;添加 MPS+PEG,TC₂₂₀变为 41.47%。在 MPS

和 MPS+PEG 中加入 Cl^- , (220) 择优取向反而较不加 Cl^- 降低, 即添加 MPS+ Cl^- 和 MPS+PEG+ Cl^- , TC_{220} 分别下降为 6.38% 和 19.92%。与此同时, TC_{200} 增大, 由不加添加剂的 28.67% 提高到了 50.12%; 添加 MPS+PEG+ Cl^- , TC_{200} 成为 43.18%。不同添加剂组合都使 TC_{111} 降低。低电流密度下, MPS 和 MPS+PEG 有利于 (220) 取向的择优, 在其中加入 Cl^- , 有利于 TC_{200} 的择优取向, 但是都达不到高择优取向。

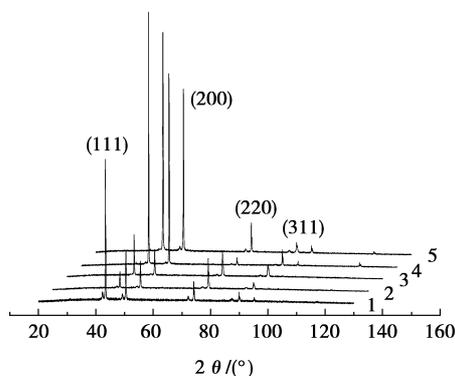


图 1 0.040 A/cm² 下酸性 CuSO₄ 溶液及其含 MPS 等添加剂组合 Cu 镀层的 XRD 图谱

表 2 0.040 A/cm² 下酸性 CuSO₄ 溶液及其含 MPS 等添加剂组合 Cu 镀层各晶面的 TC 值(%)

电解液	TC_{111}	TC_{200}	TC_{220}	TC_{311}
1	34.82	28.67	17.80	18.71
2	6.54	21.26	52.55	19.64
3	12.63	18.61	41.47	27.29
4	30.25	50.12	6.38	13.25
5	26.81	43.18	19.92	10.09

在高电流密度 0.150 A/cm², 添加剂 MPS 及其与 PEG、 Cl^- 共同作用下镀层的 XRD 谱线如图 2 所示, 按照式(1)计算出的镀层各晶面的 TC 值如表 3 所示。添加 MPS+ Cl^- 得到了 (220) 全择优取向的 Cu 镀层, 单独加入 MPS, TC_{220} 由不加添加剂的 27.06% 提高到了 57.94%, 添加 MPS+ Cl^- , TC_{220} 达到 100%, 即得到全择优的镀层。添加剂改变每个晶面的取向程度, 每种添加剂组合对晶面取向作用完全不同。添加 MPS+PEG, TC_{200} 由不加添加剂的 22.73% 提高到 57.51%; 添加 MPS+PEG+ Cl^- , TC_{200} 变为 61.77%。添加剂使 TC_{111} 、 TC_{311} 降低。

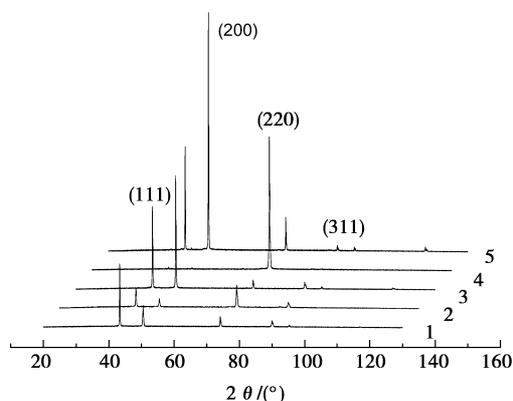


图 2 0.150 A/cm² 下酸性 CuSO₄ 溶液及其含 MPS 等添加剂组合 Cu 镀层的 XRD 图谱

表3 0.150 A/cm² 下酸性 CuSO₄ 溶液及其含 MPS 等添加剂组合 Cu 镀层各晶面的 TC 值(%)

电解液	TC ₁₁₁	TC ₂₀₀	TC ₂₂₀	TC ₃₁₁
1	29.37	22.73	27.06	20.85
2	10.55	11.47	57.94	20.03
3	18.81	57.51	12.17	11.52
4	0	0	100.00	0
5	12.43	61.77	20.71	5.10

对比高、低不同电流密度下不同电解液得到的 Cu 镀层取向,可以看出:相同电流密度下,电解液的组成不同,得到的 Cu 镀层其择优取向是不同的,反之亦然。要得到高择优 Cu 镀层,添加剂和电流密度的影响同样重要。

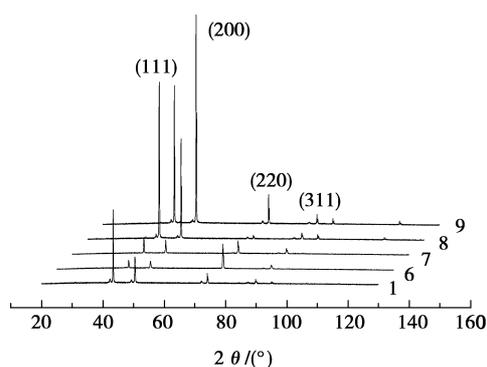
2.1.2 添加剂 SPS 及其与 PEG、Cl⁻ 共同作用下的镀层取向

在 5 种电解液中制备镀层,电解液的添加剂组合情况见表 4,其质量浓度见 1.1。

表4 酸性 CuSO₄ 溶液及其含 SPS 等添加剂组合的电解液

电解液	1	6	7	8	9
添加剂组合	无	SPS	SPS+PEG	SPS+Cl ⁻	SPS+PEG+Cl ⁻

在 0.040 A/cm² 下,添加剂 SPS 及其与 PEG、Cl⁻ 共同作用下镀层的 XRD 谱线如图 3 所示,按照式(1)计算出的镀层各晶面的 TC 值如表 5 所示。在低电流密度 0.040 A/cm²,没有择优取向,但是添加剂改变每个晶面的取向程度,每种添加剂组合的晶面取向完全不同。在低电流密度 0.040 A/cm² 下单独添加 SPS,使(220)取向程度从不加添加剂的 17.80%增大到 66.45%;添加 SPS+PEG 使得(220)取向程度增加到 43.63%。对比表 2 和表 5 可知,SPS 和 MPS 及其与 PEG 作用对 Cu 镀层取向的影响非常类似。添加 SPS+Cl⁻ 和 SPS+PEG+Cl⁻,TC₂₀₀由不加添加剂的 28.67%分别提高到了 48.69%和 55.58%。但添加剂使 TC₁₁₁降低。这个规律也与 MPS 体系类似。

图3 0.040 A/cm² 下酸性 CuSO₄ 溶液及其含 SPS 等添加剂组合 Cu 镀层的 XRD 图谱表5 0.040 A/cm² 下酸性 CuSO₄ 溶液及其含 SPS 等添加剂组合 Cu 镀层各晶面的 TC 值(%)

电解液	TC ₁₁₁	TC ₂₀₀	TC ₂₂₀	TC ₃₁₁
1	34.82	28.67	17.80	18.71
6	5.48	10.77	66.45	17.31
7	10.66	20.50	43.63	25.21
8	34.81	48.69	6.02	10.48
9	17.02	55.58	19.10	8.30

在高电流密度 0.150 A/cm^2 下添加剂 SPS 及其与 PEG、 Cl^- 共同作用下镀层的 XRD 谱线如图 4 所示,按照式(1)计算出的镀层各晶面的 TC 值如表 6 所示。在高电流密度 0.150 A/cm^2 , 单独添加 SPS, TC_{220} 由不加添加剂的 27.06% 提高到了 38.25% , 添加 SPS+ Cl^- , (220) 的取向程度达到了 100% , 即得到了全择优的镀层。添加 SPS+PEG 和 SPS+PEG+ Cl^- , TC_{200} 由不加添加剂的 22.73% 分别提高到 34.79% 和 61.80% 。添加剂使 TC_{111} 、 TC_{311} 降低。

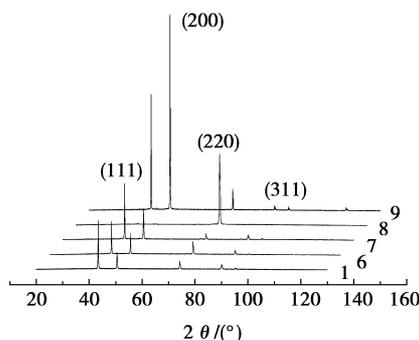


图 4 0.150 A/cm^2 下酸性 CuSO_4 溶液及其含 SPS 等添加剂组合 Cu 镀层的 XRD 图谱

表 6 0.150 A/cm^2 下酸性 CuSO_4 溶液及其含 SPS 等添加剂组合 Cu 镀层各晶面的 TC 值(%)

电解液	TC_{111}	TC_{200}	TC_{220}	TC_{311}
1	29.37	22.73	27.06	20.85
6	18.38	25.87	38.25	17.50
7	28.47	34.79	18.78	17.96
8	0	0	100.00	0
9	16.89	61.80	16.08	5.23

2.2 讨 论

不加添加剂,厚度要达到 $102.7 \mu\text{m}$, TC_{110} 才能够达到 100% ^[13]。在高电流密度 0.150 A/cm^2 下添加 MPS+ Cl^- 和 SPS+ Cl^- 得到了在镀层厚度约为 $30 \mu\text{m}$ (220) 全择优取向的 Cu 镀层, 这表明适当的添加剂可以使择优取向提前。

几何选择理论认为, 择优取向是由于不同晶面的生成速度不同所造成的。通常由于晶面生长的速度不同, 快生长的晶面趋于消失, 慢生长的晶面则保留下来, 随着电沉积的继续, 显露于镀层表面的具有慢生长晶面的晶粒所占的比例增大, 于是在电结晶的最后阶段就出现择优取向现象^[10,14-15]。单独添加 MPS 使 (220) 取向程度从不加添加剂的 17.80% 增大到 52.55% , 充分说明 MPS 吸附于 Cu 的 (220) 晶面, 阻止该晶面的生长, 导致该晶面成为保留面。MPS 与 PEG 或/和 Cl^- 的相互作用同样导致 (220) 晶面生长受阻。MPS 与 PEG 或/和 Cl^- 的作用与电流密度有很大的关系, 高电流密度下, MPS+ Cl^- 吸附 (220) 晶面作用最强, 导致 TC_{220} 达到 100% , 即得到全择优的镀层, SPS+ Cl^- 亦得到全择优镀层^[16]。但低电流密度下, 添加剂 MPS+ Cl^- 反而使 (220) 取向程度降低, 由没有添加剂的 17.80% 降为 6.38% , SPS+ Cl^- 作用类似。

3 结 论

添加 SPS、MPS 及其与 PEG 和/或 Cl^- 组合可以提高 Cu(220) 晶面的取向, 取向程度与添加剂的组合有关, 也与电流密度有关。低电流密度 0.040 A/cm^2 下, 虽然 Cu(220) 晶面取向度增大, 但是得不到高择优取向。在高电流密度 0.150 A/cm^2 下添加 MPS+ Cl^- 和 SPS+ Cl^- , 在厚度约为 $30 \mu\text{m}$ 得到了 (220) 全择优取向的 Cu 镀层, 证明了优化添加剂组合是在电沉积过程中尽早实现高择优取向生长的有效方法。

金属镀层晶面的择优取向受多种因素的影响, 研究各种因素对镀层晶面取向的影响, 了解晶面取向随这些因素的变化规律, 最终实现高择优薄镀层是今后的研究方向。

参考文献:

- [1] 方华,丁俊杰,姜赫. 不同晶面择优取向铜镀层在氯化钠溶液中的耐腐蚀性[J]. 电镀与涂饰,2013, 32(1): 42-44.
FANG Hua, DING Junjie, JIANG He. Corrosion resistance of copper coatings with different preferred orientations in sodium chloride solution[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(1): 42-44.
- [2] Zhang M Z, Wang Y, Yu G W, et al. Formation of copper electrodeposits on an untreated insulating substrate[J]. Journal of Physics, 2004, 16(4): 16-19.
- [3] 杜楠,舒伟发,赵晴,等. (110)晶面全择优取向镀锌层的制备及其耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报,2013, 23(2): 426-433.
DU Nan, SHU Weifa, ZHAO Qing, et al. Preparation of zinc electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation and its corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2013, 23(2): 426-433.
- [4] Hae S C, Hyeong J K. Effects of additives on the preferred orientation of Mn-Zn ferrite thin films deposited by ion beam sputtering[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(10): 1282-1284.
- [5] 崔荣洪,于志明,何宇廷,等. 超声电沉积铜薄膜的耐腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2010, 22(3): 169-172.
CUI Ronghong, YU Zhiming, HE Yuting, et al. Study on corrosion resistance for ultrasonic electrodeposition of copper film[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(3): 169-172.
- [6] 曹晓燕,叶辉. 溶胶-凝胶生长(111)择优取向的 MgO 薄膜[J]. 浙江大学学报:工学版,2005, 39(4):461-464.
CAO Xiaoyan, YE Hui. Growth of highly (111) orientated MgO films by Sol-Gel method [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2005, 39(4): 461-464.
- [7] Chen Y, Miao J, Zhang X. Enhanced electric and magnetic properties of the epitaxial (Ba_{0.5} Sr_{0.5}) TiO₃/BiFeO₃ multiferroic heterostructure[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2012, 48(11): 3418-3421.
- [8] Cheng M, Tan G, Xia A, et al. Preparation and electrical properties of BiFeO₃ films on FTO/glass substrate by chemical solution deposition[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(2): 250-252.
- [9] Wang Y, Li Z, Lin Y H, et al. Magnetic-electric behaviors in BiFeO₃ films grown on LaNiO₃-buffered Si substrate[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106: 073917-073924.
- [10] 辜敏,杨防祖,黄令,等. 高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究[J]. 电化学,2002, 8(3): 282-287.
GU Min, YANG Fangzu, HUANG Ling, et al. XRD study on highly preferred orientation Cu electrodeposit [J]. Electrochemistry,2002, 8(3): 282-287.
- [11] 钟琴,辜敏,李强. 添加剂 3-巯基-1-丙烷磺酸钠对铜电沉积影响的研究[J]. 化学学报, 2010, 68(17): 1707-1712.
ZHONG Qin, GU Min, LI Qiang. Studies on the influence of sodium 3-mercaptopropanesulphonate additives on copper electrodeposition[J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68(17): 1707-1712.
- [12] 王震东,赖珍荃,范定环,等. 高择优取向 Mo 薄膜的直流磁控溅射制备及其电学性能[J]. 光子学报,2011, 40(9): 1342-1345.
WANG Zhendong, LAI Zhenquan, FAN Dinghuan, et al. Fabrication and electrical properties of highly preferred orientation Mo thin film by DC magnetron sputtering[J]. Acta Photonica Sinica, 2011, 40(9): 1342-1345.
- [13] 辜敏,杨防祖,黄令,等. 高择优取向铜镀层的电化学形成及其表面形貌[J]. 物理化学学报,2002, 18(11): 973-978.
GU Min, YANG Fangzu, HUANG Ling, et al. The formation of copper electrodeposits with highly preferred orientation and their surface morphology[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2002, 18(11): 973-978.
- [14] Zhang Q B, Hua Y X. Effects of [HMIM]HSO₄ and [OMIM]HSO₄ on the electrodeposition of zinc from sulfate electrolytes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(8): 1185-1192.
- [15] Zhang Q B, Hua Y X. Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-[BMIM]HSO₄ on zinc electrodeposition from acidic sulfate electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(2): 261-267.
- [16] 张桂凯,李炬,陈长安,等. HR-2 钢表面在 AlCl₃-EMIC 熔盐中电沉积铝镀层的织构和形貌[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 81-85.
ZHANG Guikai, LI Ju, CHEN Changan, et al. Preferred orientation and their surface morphology of aluminium coatings electrodeposited on HR-2 steel in AlCl₃-EMIC ionic liquid[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 81-85.