

2002-08-28

XRD Study on Highly Preferred Orientation Cu Electrodeposit

Min GU

Fang-zu YANG

Ling HUANG

Shi-bing YAO

Shao-min ZHOU

Recommended Citation

Min GU, Fang-zu YANG, Ling HUANG, Shi-bing YAO, Shao-min ZHOU. XRD Study on Highly Preferred Orientation Cu Electrodeposit[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.3298

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)03-0282-06

高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究

辜 敏^{*1,2}, 杨防祖², 黄 令², 姚士冰², 周绍民²

(1. 汕头大学化学系, 广东 汕头 515063; 2. 厦门大学化学系,
固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用电化学和 XRD 方法在 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中获得 Cu 电沉积层并研究其结构. 结果表明, 在 4.0 A/dm^2 和 15.0 A/dm^2 电流密度下可分别获得 (220) 和 (111) 晶面高择优取向 Cu 镀层; Cu 镀层晶面织构度随厚度提高而增大, 获得 (111) 晶面高择优 Cu 镀层的厚度约是 (220) 晶面的 7 倍, 说明 Cu(220) 晶面比 (111) 晶面是更易保留的晶面, 且低电流密度下铜的电结晶更容易受电沉积条件控制; 较高的沉积电流密度有利于晶核的形成; Cu 镀层存在晶格畸变和晶胞参数的涨大.

关键词: 电沉积; Cu 镀层; 结构

中图分类号: O 646

文献标识码: A

铜镀层具有广泛的用途, 作为内层, 铜镀层可为获得符合质量要求的系列外镀层和降低生产成本提供保证; 铜镀层具有优良的导电能力而应用在电子工业中; 在电化学制备超结构膜的过程中, 高择优取向的铜电沉积层可望取代高价格的单晶作为底层. 有关铜电沉积和电结晶机理、添加剂作用及镀层结构等已有许多报导^[1-8]. 目前, 普遍采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. 镀液中常常加入有机添加剂以提高和改善沉积层的亮度、平整度、硬度和延展性等^[1-3].

Cu 电沉积层的性质取决于其结构. 在电结晶过程中, 铜镀层由于晶面的不同生长速度而导致织构化, 并影响其性能. 铜镀层织构与电解液组成和沉积条件密切相关, 因此受到人们的重视^[3-8]. 本文在不含添加剂的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ 电解液中, 采用恒电流沉积方法, 获得 Cu 电沉积层; 应用 X 射线衍射 (XRD) 实验研究铜镀层织构与电流密度及电解时间 (即镀层厚度) 的关系; 探索晶体的微晶尺寸、晶胞参数和微观应力, 并讨论实验结果.

1 实验方法

镀液组成及工艺条件: 镀液组成: $280 \text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $80 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$. 所用试剂均为分析纯, 溶液用 2 次蒸馏水配制. 沉积条件: 镀液温度为 30°C , 紫铜片为阳极, 不锈钢为阴极, 工作面积 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ (双面), 阴阳极面积比为 1:2, 电沉积时镀液空气搅拌.

收稿日期: 2001-03-05

* 通讯联系人, E-mail: mgu@stu.edu.cn

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

试样制备:不锈钢基体电沉积前依次经过碱除油,稀硫酸和浓硝酸处理,然后经水洗后用二次水冲洗干净.控制电流密度及电沉积时间,使得到的Cu镀层厚度基本相同,约为36 μm.所得铜电沉积层从基体上剥下,进行XRD测试.

铜沉积层XRD测试:XRD实验采用D/max-RC转靶X射线仪(日本理学RIGAKU公司),Cu靶,管电压40 kV,管电流30 mA,狭缝1 DS-1 SS-0.15 mm RS,以石墨单色器滤波,扫描速度8 °/min.所有衍射谱都经过K₁,K₂分离.铜镀层结构的XRD实验结果以下列公式计算结构参数^[1,9]:

1) 织构系数TC:用2θ扫描方式测定沉积层织构,以TC表示晶面(hkl)的织构系数:

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

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;TC值越大,表明晶面择优程度越高.

2) 晶粒尺寸:若考虑衍射峰宽化由晶粒尺寸细化引起,则其真实的积分宽度 $\Delta 2\theta$ 与晶粒尺寸D的关系可用Scherrer公式表示:

$$D = \frac{K}{\cos \theta} \quad (2)$$

式中, K 为Scherrer常数,取值为1; λ 为X射线波长,对CuK为0.154 05 nm; $\Delta 2\theta$ 为扣除工具宽度后衍射峰的真实积分宽度,单位为弧度; θ 为Bragg角度.

3) 晶胞参数: $a = d \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ (3)

d 为晶面间距, h, k, l 为晶面指数.

4) 微观应力: $\epsilon = (d/d_0) \times E$
 $\epsilon = 1/4 \text{ ctg } E$ (4)

此处 d/d_0 为晶面(hkl)的畸变,也称平均弹性应变, E 为弹性模量, $\Delta 2\theta$ 为衍射峰的半高宽.假定弹性模量 E 不变,则微观应力与 d/d_0 成正比,因此,可从 d/d_0 的变化来反映微观应力的变化.

2 结果与讨论

2.1 Cu镀层织构与镀层厚度的关系

在上述的电解液组成和沉积条件下,并恒定沉积电流密度分别为4.0 A/dm²和15.0 A/dm²,空气搅拌,控制电沉积时间,可以获得不同厚度的Cu沉积层.XRD实验结果表明,铜镀层出现衍射强度不同的表征面心立方结构的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)等晶面衍射峰.在4.0 A/dm²的沉积电流密度下,随着铜电沉积层厚度的增加,(220)晶面衍射峰强度不断提高,而其它晶面衍射强度逐渐减小并消失.图1示出Cu镀层TC₂₂₀值随厚度的变化,显

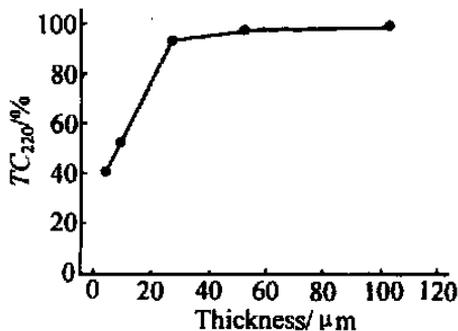


图1 4.0 A/dm²下铜沉积层TC₂₂₀值随厚度的变化

Fig. 1 TC₂₂₀ change by the thickness of Cu electrodeposited at 4.0 A/dm²

然,其(220)晶面织构度随镀层厚度的增大而迅速提高,并逐渐趋于稳定.但如在 15.0 A/dm² 进行电沉积,Cu 镀层则呈现(111)晶面择优,其 TC₁₁₁随镀层厚度的变化如表 1 所示.

表 1 15.0 A/dm² 下铜沉积层 TC₁₁₁值随厚度的变化
Tab. 1 TC₁₁₁ changes by thickness of Cu electrodeposited at 15.0 A/dm²

Deposit thickness/ μm	9.2	36.1	46.7	183.3
TC ₁₁₁ / %	64.6	68.0	75.4	93.8

电沉积时,金属的电结晶基本都遵循处延生长,外延和电沉积条件混合控制的过渡生长以及当镀层足够厚时的完全电沉积条件控制生长^[1].实验表明,沉积层厚度达几个 μm 或更薄时,其电结晶就不再受基体影响^[1,2].可以认为,在 4.0 A/dm² 的本实验条件下,当沉积层厚达 4 ~ 10 μm 时,多晶的基体外延生长影响已经消失,Cu 的电结晶处于过渡生长时期,此际镀层呈现较低的(220)晶面择优取向现象.沉积层厚度增大,Cu 电结晶生长逐渐受电沉积条件完全控制,结果形成(220)晶面明显择优,其晶面衍射强度逐渐增大,同时其它各晶面衍射强度都逐渐减弱,直到消失,此时(220)晶面呈现明显的高择优取向,并随镀层厚度增加,织构度增大.图 1 结果进一步说明,Cu 电沉积层厚度达到 26.3 μm 时已形成(220)晶面高择优,TC₂₂₀ 值达到 94.9%,厚度增至 51.9 μm 和 102.7 μm 时,TC₂₂₀ 分别为 98.5% 和 100.0%.

在 15.0 A/dm² 进行沉积的实验条件下,Cu 镀层厚度为 9.2 μm 时,其 TC₁₁₁ 值虽达 64.6%,但只在 183.3 μm 厚度下才形成织构度为 93.8% 的(111)晶面高择优.于 15.0 A/dm² 下获得的(111)晶面高择优取向 Cu 镀层厚度约是 4.0 A/dm² 下(220)晶面高择优取向 Cu 镀层厚度的 7 倍,说明 Cu(220)晶面比(111)晶面是更易保留的晶面,且低电流密度下铜电结晶时基体处延生长影响更小.可见,在不同电流密度下,为获得不同晶面的高择优取向镀层乃至相同晶面

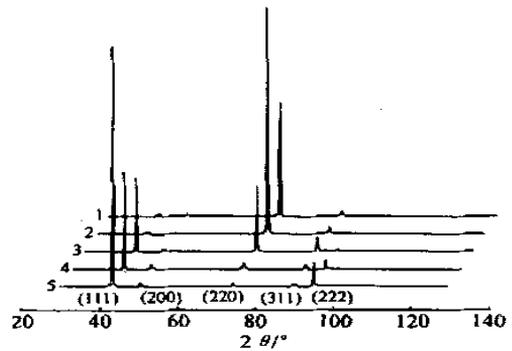


图 2 不同电流密度得到 Cu 镀层的 XRD 图
Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of electrodeposits obtained at various current density.
1) 3.0 A/dm²; 2) 6.0 A/dm²; 3) 9.0 A/dm²; 4) 12.0 A/dm²; 5) 15.0 A/dm²

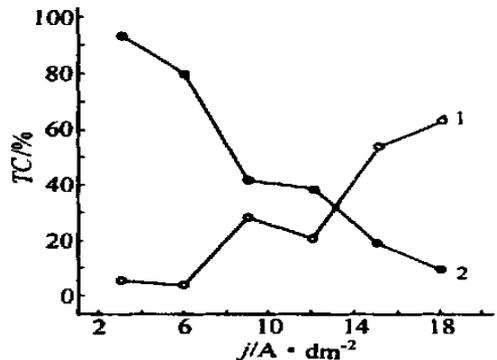


图 3 Cu 镀层 TC₁₁₁(曲线 1)和 TC₂₂₀(曲线 2) 随电流密度的变化
Fig. 3 TC₁₁₁(curve 1) and TC₂₂₀(curve 2) of Cu deposit changes by current densities

的高择优取向镀层其所必须的镀层厚度均有所不同. 即如本文体系, 3.0 A/dm^2 , Cu 镀层厚度为 $36 \mu\text{m}$ 时, TC_{220} 达到 93.2% ; 而在 6.0 A/dm^2 下时, 镀层厚度同样为 $36 \mu\text{m}$ 时, TC_{220} 仅有 73.8% , 厚度增至 $84 \mu\text{m}$, TC_{220} 值才达 96.4% .

2.2 Cu 镀层织构与电流密度的关系

改变 Cu 沉积电流密度, 控制电沉积电量使获得的镀层度均为 $36 \mu\text{m}$ 左右, XRD 实验结果, 如图 2 所示, 由图可见, Cu 镀层主要表现为 (220) 和 (111) 晶面织构化. 图 3 示出 Cu 镀层 (111) 晶面织构系数 (曲线 1) 和 (220) 晶面织构系数 (曲线 2) 与电流密度的变化关系. 显然, 铜镀层的择优取向面及其织构度都随电流密度的改变而变化, 在低和高的电流密度下可分别获得 (220) 和 (111) 面择优取向 Cu 镀层, 而且随着电流密度的提高, (220) 晶面织构度逐渐减小, 而 (111) 晶面择优取向程度逐渐增大. 值得注意的是, 在 $9.0 \sim 12.0 \text{ A/dm}^2$ 电流密度范围内, 所获得的 Cu 镀层其 TC_{220} 和 TC_{111} 的差值最小, 说明此时各晶面的 TC 值相近, 镀层处于无明显单一晶面择优的结构.

从硫酸盐体系中得到的 Cu 沉积层的特征择优取向晶面是 (220) 和 (111), 而其它的择优取向面则很少观察到^[5~8], 对此目前还没很好解释. 据文献[6~8]报道, 在低和高过电位下, 可分别得到 (220) 和 (111) 晶面择优的沉积层, 本文结果与之一致. 总之, 对在硫酸盐体系铜电沉积的过程, 较低沉积过电位即较低电流密度下有利于获得原子排列较疏松的 (220) 晶面高择优; 高过电位即高电流密度下有利于获得原子排列紧密的 (111) 晶面高择优; 但在 9.0 A/dm^2 电流密度下, 即使厚度达到 $109 \mu\text{m}$, TC_{111} 也仅 61.2% . 文献大多认为, 电沉积层不同晶面的织构化主要归因于过电位. 因而当沉积电流密度介于 4.0 A/dm^2 (低) 和 15.0 A/dm^2 (高) 两者之间即 9.0 A/dm^2 左右范围内, Cu 镀层同时存在 (220) 和 (111) 晶面择优, 难以形成单一晶面高择优. 例如在 9.0 A/dm^2 电流密度下, 镀层厚度 $36 \mu\text{m}$, TC_{220} 为 30.1% .

2.3 Cu 电沉积层的晶粒尺寸、晶胞参数和晶格畸变

不同电流密度下获得的 Cu 镀层的晶粒尺寸、晶胞参数和晶格畸变如表 2 所示. Cu 电沉积层的晶粒尺寸取决于电结晶时的成核速度和生长速度. 成核速度快, 则晶粒尺寸小. 沉积电流密度提高, 意味着过电位增大, 因此一方面导致 Cu 电结晶生长速度的增大, 另一方面也有利于晶核的形成. 在本实验条件下, Cu 沉积层厚度为 $36 \mu\text{m}$ 时, 沉积电流密度提高, 所获得的 Cu 镀层晶粒尺寸呈减小趋势, 说明电流密度增大更有利于晶核的形成.

表 2 不同电流密度下获得的 Cu 镀层的结构参数

Tab. 2 Structure parameters of Cu deposit obtained at different current density

$j/\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	1.0	3.0	6.0	9.0	15.0
D_{220}/nm	94.5	98.5	87.7	77.3	54.5
a/nm	0.3628	0.3625	0.3626	0.3628	0.3626
d/d	0.0738	0.0911	0.0980	0.0896	0.0802

电沉积层中只存在微观应力时,由于整个晶粒处于平衡状态,则晶粒中某部分受张应力,而另一部分受压应力,受张应力的点阵参数大于正常值,其 Bragg 角减小;受压应力的点阵参数偏小,其 Bragg 角增大.表 2 d/d 结果指出,得到的 Cu 镀层均存在应力.晶胞参数可用于研究电沉积层的相界、宏观弹性应力、确定密度和热膨胀系数等.表 2 还说明,不同电流密度下得到的 Cu 镀层晶胞参数 a 值相近,但都比标准粉末 Cu 的晶格参数 0.361 5 nm 大.

结合镀层微观应力和晶胞参数的测定结果,说明 Cu 镀层呈现张应力、镀层必然产生缺陷和晶格扭曲、密度减小;所有这些都阐明铜电沉积层并未处于稳定状态,即具有较高的活性,这是造成电沉积铜较冶炼铜活性高的重要原因.

3 结 论

在低(4.0 A/dm²)和高(15.0 A/dm²)电流密度下可分别获得(220)和(111)晶面高择优取向 Cu 电沉积层.当电沉积电流密度介于以上两者之间(如 9.0 A/dm²左右)时,Cu 镀层同时存在(220)和(111)晶面择优,即难以形成单一晶面高择优.镀层晶面织构度随厚度增大而提高.Cu(220)晶面比(111)晶面是更容易保留的晶面,在低电流密度下,铜的电结晶受基体外延生长影响更小.相同镀层厚度下,沉积电流密度提高,有利于晶核的形成,镀层微晶尺寸减小.镀层存在的晶格畸变及晶胞参数的涨大均表明铜镀层处于非稳定态.

XRD Study on Highly Preferred Orientation Cu Electrodeposit

GU Min^{1,2}, YANG Fang-zu², HUANG Ling², YAO Shi-bing², ZHOU Shao-min²

(1. Chemistry Department of Shantou University, Shantou 515063, China;

2. Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005 China)

Abstract: Copper electrodeposit was obtained in CuSO₄ + H₂SO₄ electrolyte solution by electrodeposition and its structure was studied by XRD. The results showed that copper electrodeposits with the highly preferred orientations of (220) and (111) could be obtained at current density 4.0 A/dm² and 15.0 A/dm², respectively. The texture coefficient (TC) values were increased by thickness of Cu deposits. The thickness would be, to obtain Cu electrodeposit with (111) highly preferred orientation, about 7 times of that of (220) highly preferred orientation, which indicated that (220) face was easier to be remained than (111) face and that electrocrystallization of Cu at low current density would be easier controlled by electrodeposition condition. The higher deposition current density was benefit to nuclei formation. The Cu deposit was presented in the distortion and increase of crystal lattice.

Key words: Electrodeposition, Cu deposit, Structure

References :

- [1] Zhou Shao min. Electrodeposition of Metal-Principle and Methods[M]. Shanghai :Shanghai Press of Science and Technology ,1987.
- [2] Tan Qi xian. The Principle and Technology of Electrodeposition[M]. Tianjin :Tianjin Science and Technology ,1993.
- [3] Abd El Rehim S S ,Sayyah S M ,El Deeb M M. Electroplating of copper films on steel substrates baths[J]. Applied Surface Science ,2000 ,165 :249 ~ 254.
- [4] Surnev Sv ,Tomov I. Orientation distributions by recovery behavior in electrodeposited copper layers at room temperature[J]. J. Appl. Electrochem. ,1989 ,19 :752 ~ 757.
- [5] Lee D N ,Kang S ,Yang J. Relationship between initial & recrystallization textures of copper electrodeposits [J]. Plating & Surface Finishing ,1995 ,3 :76 ~ 79.
- [6] Rashkov St ,Stoichev D S ,Tomov I. Influence of current density and temperature on the morphology and preferred orientation of electrodeposited copper coating[J]. Electrochim. Acta ,1972 ,17 :1 955 ~ 1 964.
- [7] Fukunaka Y ,Doi H , Kondo Y. Structure variation of electrodeposited copper film with the addition of an amount of H_2SO_4 [J]. J. Electrochem. ,1990 ,137(1) :88 ~ 93.
- [8] Ye X P ,Bonte M De ,Celis J P , et al. Role of overpotential on texture ,morphology and ductility of electrodeposited foils for printed circuit board application[J]. J. Electrochem. Soc. ,1992 ,139(6) 1 592 ~ 1 599.
- [9] Huang Sheng tao. The X-ray Study for Solid State[M]. Beijing :Press of Advanced Eeducation ,1985.