

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2018.12.010

无氰镀银镀层的 XRD 研究

程 娜, 孙 志, 赵健伟

(嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001)

摘要: 针对清洁与安全生产的需求, 近年来无氰镀银技术得到了深入研究。X 射线衍射(XRD)技术广泛用于研究镀层的晶粒尺度和择优取向等信息, 本文以 ZHL-02 新型碱性无氰镀银液为研究主体, 利用 XRD 技术研究了温度、电流密度以及搅拌方式对银镀层结晶状态的影响。对衍射图样分析可知: 在 38.7° 、 44.8° 、 64.9° 和 78.1° 附近出现衍射峰, 分别对应银的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。实验测得的衍射峰位均高于标准值, 说明镀层致密。利用 Scherrer 公式拟合得到结晶颗粒在 15~20 nm。

关键词: XRD; 无氰镀银; 衍射峰; 结晶

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

XRD Study on Cyanide-free Silver Plating Coating

CHENG Na, SUN Zhi, ZHAO Jianwei

(College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: To meet the requirement of clean and safety production, the non-cyanide electroplating of silver has been intensively studied recently. X-ray diffraction (XRD) technology is widely used to study the crystal size and preferred orientation of the coating. In this paper, ZHL-02 new alkaline cyanide-free silver plating solution was taken as the main research, and the effects of temperature, current density and agitation mode on the crystallization state of the silver coatings were studied by XRD technology. The diffraction patterns analysis showed that the peaks at about 38.7° , 44.8° , 64.9° and 78.1° corresponding the silver facets of (111), (200), (220) and (311). The plating layer was more condensed which was demonstrated by the positive shift of the diffraction peaks. The crystal particles in 15~20 nm were obtained by the theoretical fitting with the Scherrer equation.

Keywords: XRD; non-cyanide silver plating; diffraction peak; crystal

引 言

银镀层以其优良的导热、导电、焊接性能而广泛应用于电子、电器、仪器、仪表和照明等制造工业领域^[1]。电沉积银层的许多物理化学性质均与其微观结构密切相关。电结晶的动态过程中, 由于不同晶面的取向生长的速度不同, 从而导致具有明显

微观特征的织构化, 故此表现了独特的性能特征^[2-3]。氰化镀银的结晶状态已有很多报道, 尽管其结晶圆润细腻, 但氰化物带来的弊端限制了其发展应用。近年来, 社会安全与环境保护迫切要求无氰镀银替代氰化镀银, 新工艺的发展和完善依赖于对无氰镀银层性质的基础研究^[4-6]。

金属镀层的不同晶面对其电学行为的影响较

大,而XRD技术可以广泛用于研究镀层的晶粒尺度和择优取向等信息。研究表明,Cu(111)晶面的抗电迁移性能可以达到Cu(200)晶面的4倍^[7],具有树枝状结构的纳米银具有较好的催化活性^[8]。近来,多孔银的制备也获得较大进展,并表现了良好的催化性能^[9]。金属镀层的晶面取向研究可以利用XRD技术实现利用XRD研究2,2-联吡可显著细化镀银层的晶粒^[10];利用XRD研究了不同有机物对碱性无氰镀银的影响^[11]。从XRD数据可以进一步了解镀层结晶颗粒尺寸的改变,直接影响镀层硬度的变化。

银镀层晶面的择优发育状况与电沉积工艺条件、添加剂种类、镀层厚度以及衬底等因素关系密切。特别是不同的配体,即主络合剂对镀层的结晶状态影响显著,因此氰化镀银和无氰镀银的镀层有着显著的不同。本工作针对无氰镀银工艺的不同工作条件制备银镀层,利用XRD技术研究其结构与多种电沉积条件之间的关系。

1 实验部分

实验中所用到的试剂均为化学纯或分析纯,溶液配制用水为一次水,样品洗涤用自来水。ZHL-02无氰镀银液^[12-13]购自南京凯安杰表面技术有限公司。工作液中含银14.3 g/L。镀液包括主络合剂、辅助络合剂、导电盐、复合添加剂和pH调节剂,其pH在10.2~10.7。0.1 dm²的紫铜片作为参考镀件,并经过除油-强浸蚀-弱浸蚀镀前处理。镀后未经过任何处理,镀层厚度为10~30 μm。

XRD-6000粉末衍射仪(日本,岛津)。CuK辐射,扫描速度为5°/min,扫描范围为2θ=10~80°。晶面间距 d 可通过布拉格公式计算:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 利用无氰镀银工艺制备样品的外观

利用上述无氰镀银工艺制备的待研究样品的具体工艺条件和样品外观汇总于表1。本研究中共考察了14个样品,包括不同的温度、电流密度、搅拌方式和镀层厚度等几个因素。

从表1可知,采用阴极移动的搅拌方式,当电流密度为2.0 A/dm²时,镀层厚度达到30 μm,外观依然光亮。同等条件下,采用磁子搅拌,镀层厚度10 μm时,外观就呈现半光亮。可见搅拌,即镀液

的扩散方式对电镀效果影响较大。这与ZHL-02工艺的工作电流密度和镀液性能有关。

表1 利用ZHL-02工艺制备样品的条件和样品外观

样品号	θ /°C	J / (A·dm ⁻²)	搅拌方式	δ /μm	样品外观
1	30	0.6	磁子搅拌	10	光亮
2	33	3.3	阴极移动	3	光亮
3	35	0.4	磁子搅拌	10	光亮
4	35	1.0	磁子搅拌	10	光亮
5	40	0.4	磁子搅拌	10	光亮
6	40	1.0	磁子搅拌	10	光亮
7	40	1.6	阴极移动	5	光亮
8	40	2.0	磁子搅拌	10	半光亮
9	40	2.0	阴极移动	30	光亮
10	40	2.2	阴极移动	5	光亮
11	45	0.4	磁子搅拌	10	光亮
12	45	1.0	磁子搅拌	10	光亮
13	45	1.6	磁子搅拌	10	发白,无光泽
14	45	1.6	阴极移动	5	光亮

2.2 镀层厚度对样品XRD衍射图样的影响

图1比较了不同镀层厚度的样品的XRD图样。实验中我们采取控制电镀时间的办法得到不同厚度的样品。厚度的计算公式采用,

$$H = 0.0106 \times J \times t \times \eta \quad (2)$$

其中, h 为样品厚度,μm; J 为电流密度,A/dm²; t 为电镀时间,s; η 为电流效率,系列研究表明该无氰镀银工艺的电流效率为100%。由于在不同的电流密度下,镀层的密度略有不同。但是利用直接的厚度测量,包括利用螺旋测微仪测量真实的几何厚度、利用X射线荧光测厚等均证明上述公式给出估算厚度值满足一般的要求。

从图1中我们可以明显看出,对于镀层较薄的样品,Cu基底的衍射峰非常明显。其峰形尖锐,强度甚至超过银镀层的衍射强度。对于3 μm的样品,铜基底的(111)衍射峰被极大地抑制,标准图谱中Cu(200)衍射峰为(111)的46%,(220)为20%。但是在图1(a)中,(200)衍射峰是(111)的2.4倍,而(220)更增至(111)的5.3倍。在图1(b)中当镀层的厚度达到5 μm时,铜基底的衍射峰明显弱于镀层。其中Cu(111)衍射峰隐约可见,(200)的衍射峰也远远降低到略高于背景噪音。进一步增加镀层的厚度,则基底Cu(111)衍射峰完全消失。(200)和(220)的衍射峰还可以看到。

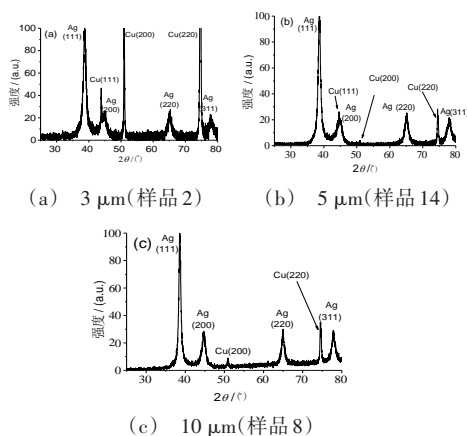


图1 不同镀层厚度对XRD图样的影响

2.3 不同工艺条件制备的样品的XRD谱

图2给出了ZHL-02工艺9个代表性样品的XRD衍射图样。所有这些样品的基本特征相同。即在 $38.7^\circ(2\theta)$ 出现Ag(111)面的衍射峰;在 $44.8^\circ(2\theta)$ 附近出现Ag(200)面的衍射峰;在 $64.9^\circ(2\theta)$ 附近出现Ag(220)面的衍射峰;在 $78.1^\circ(2\theta)$ 附近出现Ag(311)面的衍射峰。当镀层足够厚和致密时,观察不到铜基底的衍射峰。说明ZHL-02工艺得到了纯银镀层。

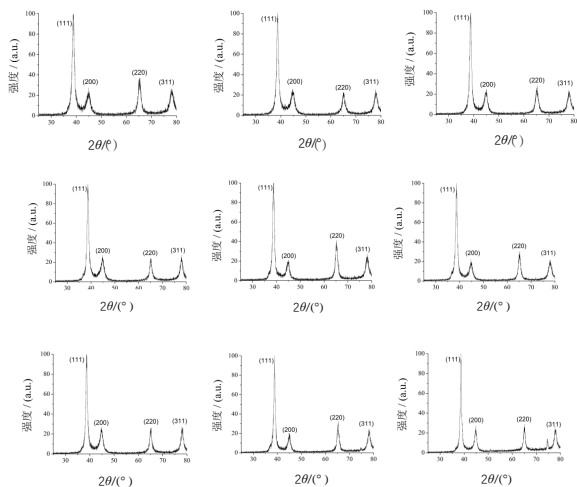


图2 ZHL-02工艺系列样品的XRD衍射图样

对于4个特征指数面,测得的衍射角度均略大于银的块体材料。如果入射X射线与被测晶体样品的原子间距长度相当,则产生布拉格衍射。入射射线会被晶体中的原子镜面散射出去,并依据布拉

格公式所预测,进行相长干涉。对于晶体,入射波被被测晶格平面散射,各相邻晶格平面之间的距离为 d 。而当被各平面散射出的波形成相长干涉时,其相位仍然相同。所以每一波的路径均为波长的整数倍,即 $2d\sin\theta$ 。布拉格定律可用于计算某立方晶系的晶格间距,关系式如下:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

其中, a 为立方晶体的晶格常数,而 h 、 k 及 l 则为布拉格平面的密勒指数,将上式与布拉格定律结合可得:

$$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

对于给定的面指数,例如(111)面,衍射角度 θ 的增加,即意味着晶格常数的减少。也就是说,银镀层的致密度要高于银的块体材料。利用(4)式计算表明, $\alpha_{\text{XRD}}=2.3201 \text{ \AA}$,相比较块体材料 $\alpha_{\text{bulk}}=2.3377 \text{ \AA}$ 减少了0.75%,体积减少了2.24%。

表2给出了银镀层的4个指数面的平均衍射峰位及其与标准峰位的差。4个指数面的 2θ 均高于标准值 $0.60 \sim 0.76^\circ$,再次表明该工艺制备的镀层致密度高。

表2 银镀层4个指数面的衍射峰位的统计
与标准峰位的差

指数面	标准峰位 ($2\theta_{\text{stand}}$)	测量峰位 ($2\theta_{\text{real}}$)	差值 ($2\theta_{\text{real}} - 2\theta_{\text{stand}}$)
(111)	38.11731	38.72 ± 0.10	0.60
(200)	44.27842	44.90 ± 0.15	0.62
(220)	64.42738	65.19 ± 0.12	0.76
(311)	77.47454	78.09 ± 0.13	0.62

表3给出各银镀样品的衍射峰位。从本研究所考察的大量样本来看,4个指数面的 2θ 均明显高于标准值,再次表明该工艺制备的镀层致密度高。其中(111)、(200)、(220)和(311)四个晶面的统计结果分别为 38.71 ± 0.09 、 44.88 ± 0.15 、 65.19 ± 0.12 和 78.08 ± 0.13 。总体而言,各个晶面的衍射峰位的标准偏差接近,说明在本文研究的各个操作条件下,XRD基本图样表现出来的差异不大,即镀层的致密性这一特征上各个样品的差异不显著。

表3 利用ZHL-02工艺制备样品的衍射峰位 $2\theta/(^\circ)$

样品号	$\theta/^\circ\text{C}$	$J/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$	$\delta/\mu\text{m}$	(111)	(200)	(220)	(311)
1	30	0.6	10	38.92	45.16	65.28	78.12
2	33	3.3	3	38.74	44.72	65.30	78.00
3	35	0.4	10	38.68	44.90	65.28	78.02
4	35	1.0	10	38.76	45.10	65.30	78.18
5	40	0.4	10	38.72	44.80	65.12	78.02
6	40	1.0	10	38.78	44.79	65.27	78.14
7	40	1.6	5	38.64	44.74	65.10	78.06
8	40	2.0	10	38.58	44.74	64.98	77.82
9	40	2.0	30	38.64	44.98	65.20	78.20
10	40	2.2	5	38.62	44.74	65.18	78.02
11	45	0.4	10	38.66	44.90	65.28	77.98
12	45	1.0	10	38.86	45.14	65.28	78.32
13	45	1.6	10	38.68	44.84	65.04	78.02
14	45	1.6	5	38.68	44.82	65.00	78.28

2.4 ZHL-02工艺推荐条件下样品的XRD衍射图样特征

图3给出了在推荐的工作条件下(38~41 $^\circ\text{C}$, 0.8~1.6 A/dm^2)具有代表性的样品的XRD衍射图样。利用简单的高斯函数,对测量范围内的4个衍射峰做了数据拟合,表4给出了所获得的拟合参数。其中测量获得的衍射峰位均略大于标准值,再次说明镀层的致密度略高于块体银。除此之外,衍射峰的积分面积也与标准的块体材料不尽相同。由表4数据可知(111)面的衍射峰最强。此外,含较高指数面的(220)峰为次强,其积分面积为(111)面的45%。但在标准谱图中(220)晶面衍射峰面积仅为(111)的1/4。高指数面的衍射峰面积占比较大,说明本工艺镀层的表面能较高。表面能高会对样品表面的后处理带来更高的要求,但高能表面也会在表面增强拉曼光谱的增强基底、抗菌材料等方面具有潜在的应用价值。此外,样品(311)的衍射峰面积也略高于(200)晶面。

理论研究表明,衍射峰的峰宽与晶粒的尺寸存在某种定量关系。1918年Scherrer提出了如下公式:

$$D_v = \frac{K\lambda}{\beta_c \cos(\theta)} \quad (5)$$

式中, D_v 即为垂直于反射面方向的晶粒尺寸,下标 v 代表体积权重。 θ 为布拉格角; β_c 为衍射峰的半峰

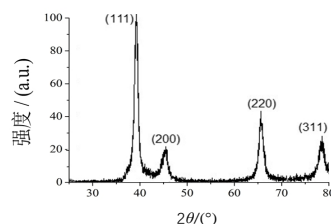
图3 ZHL-02工艺推荐条件(40 $^\circ\text{C}$, 1.0 A/dm^2)样品的XRD衍射图样

表4 在推荐的工艺条件下镀银层的衍射峰的高斯拟合参数

指数面	拟合峰位 $2\theta/(^\circ)$	半峰宽 $/(^\circ)$	积分面积	标准谱峰高比
(111)	38.780	0.4311	100	100
(200)	44.790	0.7939	31.72	40
(220)	65.270	0.5383	45.46	25
(311)	78.141	0.7176	35.66	26

宽,以弧度为单位; $K=0.9$ 是一个常数; λ 为入射X射线的波长,本研究中利用的是 CuK_α 射线,是 $\text{K}_{\alpha 1}$ (1.5406 \AA)与 $\text{K}_{\alpha 2}$ (1.5444 \AA)按照大约1:1比例混合,因此可以约等于1.54 \AA 。则计算可以得到(111)、(200)、(220)和(311)的晶粒尺寸分别为20、11、18和14 nm。其他因素导致的衍射峰宽化计入,因此该粒径尺寸值相对偏小。沿着不同晶面的晶粒尺寸与衍射峰的积分面积有相同的顺序,说明晶粒的生长各向异性不明显,这与扫描电镜的观察一致。图4给出了推荐工艺条件下镀层的截面图和表面形貌图。从其截面图可以看出,镀层中的晶粒形状圆润,没有尖锐、清晰的边界。断裂面不规则,从而表现了脆性断裂的特征。从高分辨c图可以观察到断裂的边缘是由连续不断的圆润晶粒构成。从该截面图中,也可以估计出晶粒的尺寸。统计结果表明,晶粒在40~50 nm,与原子力显微镜统计研究的颗粒尺寸分布一致。观察也表明,镀层中银晶粒具有较多的粘连特征,表面镀层经过了熔融再晶化的过程。d~f给出了不同尺度镀层的表面形貌。从高分辨的f图中可以观察到细腻而圆润的晶粒结构,其尺寸在20~40 nm,与从XRD衍射峰半峰宽得到的晶粒尺寸相当,且没有明显的各向异性。这些均表明,ZHL-02工艺具有结晶细腻,晶界连续的结构特点,从而镀层硬度高,抗变色能力强。

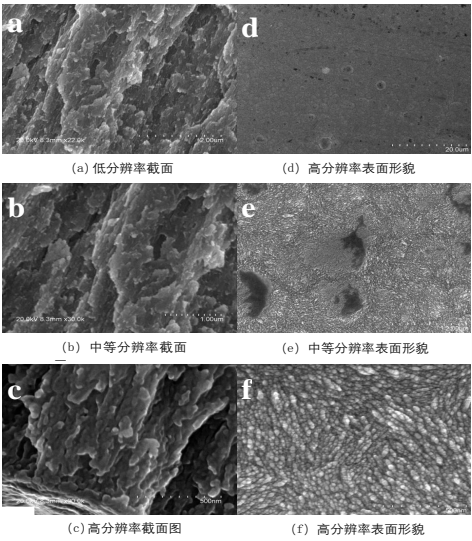


图 4 推荐工艺条件下的样品表面的(a~c)截面图，(d~f)表面形貌图

2.5 不同温度对镀层 XRD 衍射图样的影响

图 5 给出了不同温度对样品 XRD 衍射图样的影响。利用高斯函数对每个峰拟合确定其峰位、相对峰面积和半峰宽。利用半峰宽并结合 Scherrer 公式(式 5)得到每个晶面的颗粒尺寸。具体结果汇总于表 5。比较表 5 我们可以看出峰位和相对积分面积没有明显的变化规律。但是半峰宽,即对应晶面的晶粒尺寸表现了明显的温度依赖性。升高温度使衍射峰的半峰宽减少,由此计算得到的晶粒尺寸随温度升高而增加。仔细比较还可以发现,30 ~ 35 °C 晶粒尺寸变化最为明显。例如(111)面的衍射,此温度变化导致晶粒尺寸增加了 3.0 nm,但是 35 ~ 40 °C 仅增加了 0.7 nm,40 ~ 45 °C 增加了 0.9 nm。其他晶面也有类似的特点。可见,在推荐的工艺温度区间(35 ~ 43 °C),镀层表现了良好的一致性,当超出此范围,镀层性质明显变化,导致其性能下降。

2.6 不同电流密度对镀层 XRD 衍射图样的影响

系列实验表明,ZHL 工艺可以通过控制搅拌方式在较大的电流密度区间获得光亮镀层。图 6 给出了在 40 °C 下,不同的电流密度制备样品的 XRD 图样^[7]。对每个衍射峰的高斯拟合结果汇总于表 6。图 6(d)为磁子搅拌,其外观发白,光泽度差。其余样品均外观光亮。对比这些光亮的样品可以发现(111)衍射的晶粒尺寸在 16~20 nm,彼此之间并无明显的差异。其余各面的晶粒较小,彼此之间也无明显差异。说明在 0.4~2.2 A/dm² 范围内,光亮镀层的结晶均细腻圆润,且彼此之间差异小。对于光

泽度差的样品,其晶粒的尺寸明显增加。

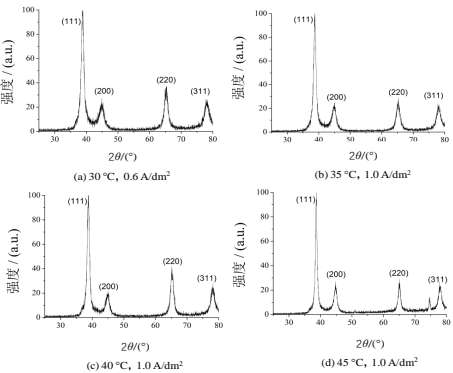


图 5 不同的镀液温度对镀层 XRD 衍射图样的影响

表 5 镀液温度对镀层 XRD 衍射峰特征的影响

条件	指数面	峰位 2θ / (°)	积分面积	半峰宽 / (°)	晶粒尺寸 / nm
30 °C 0.6 A/dm ²	(111)	38.805	100	0.5285	16.3
	(200)	44.751	38.14	1.0482	8.18
	(220)	65.271	40.65	0.6341	14.9
	(311)	78.155	35.91	0.8762	11.7
35 °C 1.0 A/dm ²	(111)	38.755	100	0.4469	19.3
	(200)	44.801	38.76	0.8443	10.2
	(220)	65.215	35.57	0.6618	14.2
	(311)	78.103	34.31	0.7770	13.2
40 °C 1.0 A/dm ²	(111)	38.780	100	0.4311	20.0
	(200)	44.793	31.72	0.7939	10.8
	(220)	65.270	45.46	0.5383	17.5
	(311)	78.142	35.66	0.7176	14.3
45 °C 1.0 A/dm ²	(111)	38.828	100	0.3933	21.9
	(200)	44.911	33.10	0.7208	11.9
	(220)	65.265	38.11	0.5053	18.6
	(311)	78.152	37.74	0.6685	15.4

3 结 论

从系列样品的 XRD 实验结果,可以得到以下结论:

- (1)ZHL-02 工艺可以获得纯粹的银镀层,其致密度高,结晶细腻。
- (2)在推荐的工艺温度下,镀层结晶好,超过此范围其结晶状态发生较大变化。
- (3)在推荐的工艺电流密度范围内控制操作条件可以获得光亮镀层,其晶粒小,结晶状态佳。
- (4)镀液的搅拌方式对在工艺范围内获得光亮镀层起到重要作用。

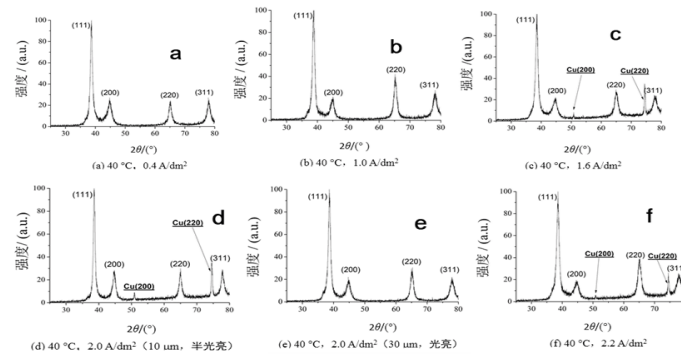


图6 不同的电流密度对镀层XRD衍射图样的影响

表6 不同电流密度对镀层XRD衍射峰特征的影响

条件	指数面	峰位 2θ / (°)	积分面积	半峰宽 / (°)	晶粒尺寸 / nm
40 °C 0.4 A/dm ²	(111)	38.696	100	0.4405	19.6
	(200)	44.680	51.78	1.0523	8.15
	(220)	65.109	28.11	0.5705	16.5
	(311)	78.019	31.38	0.6543	15.7
40 °C 1.0 A/dm ²	(111)	38.780	100	0.4311	20.0
	(200)	44.793	31.72	0.7939	10.8
	(220)	65.270	45.46	0.5383	17.5
	(311)	78.142	35.66	0.7176	14.3
40 °C 1.6 A/dm ²	(111)	38.557	100	0.5079	17.0
	(200)	44.550	33.85	0.9467	9.06
	(220)	65.059	32.09	0.6543	14.4
	(311)	77.921	23.31	0.7006	14.7
40 °C 2.0 A/dm ² 10 μm(半光)	(111)	38.607	100	0.3156	27.3
	(200)	44.702	39.30	0.5237	16.4
	(220)	64.980	31.21	0.4437	21.2
	(311)	77.889	34.74	0.5278	19.4
40 °C 2.0 A/dm ² 30 μm(光亮)	(111)	38.671	100	0.4549	18.9
	(200)	44.696	36.30	0.9255	9.26
	(220)	65.152	35.28	0.5689	16.6
	(311)	78.028	33.42	0.7780	13.1
40 °C 2.2 A/dm ²	(111)	38.596	100	0.5223	16.5
	(200)	44.562	28.53	0.9324	9.20
	(220)	65.151	47.38	0.6378	14.8
	(311)	78.024	33.20	0.8887	11.5

参考文献

[1] 罗明良, 蒲春生, 卢凤纪, 等. 纳米技术及材料在环保中的应用与展望[J]. 化工新型材料, 2001, 29(7): 27-28.

[2] Lu L, Shen Y, Chen X, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. Science, 2004, 304: 422-426.

[3] Scholl A, Stöhr J, Lüning J, Stohr J et al. Observation of antiferromagnetic domains in epitaxial thin films [J]. Science, 1993, 259: 658.

[4] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium [J]. Acta Materialia, 1997, 45(10): 4019-4025.

[5] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(4): 427-556.

[6] Erb U. Electrodeposited nanocrystals: Synthesis, properties and industrial applications [J]. Nanostructured Materials, 1995, 6(5-8): 533-538.

[7] 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.

[8] 祝佳杰, 冯裕栋, 蔡儒婷, 等. 树状Ag的电化学沉积及对H₂O₂电催化性能的研究[J]. 杭州电子科技大学学报, 2015, (6): 103-107.

[9] 邵克让, 李建娇, 安兴才, 等. Ag⁺/Ag/ZnO多孔纳米结构纤维材料的制备及可见光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(7): 1523-1528.

[10] 肖文涛, 王为. 2, 2-联吡啶光亮剂对5, 5-二甲基乙内酰脲无氰镀银性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(4): 98-100.

[11] 高昀莽, 赵健伟. 部分有机物对ZHL-O₂碱性无氰镀银工艺的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(7): 359-364.

[12] 赵健伟. 无氰镀银工艺[C]//上海市电子电镀学术年会论文集, 上海: 上海市电子学会电子电镀专业委员会, 2010.

[13] 赵健伟. 集成电路引线框架的无氰镀银工艺[C]//全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集, 上海: 中国电子学会电子制造与封装技术分会, 2011: 176-179.