

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.007

## 高聚物介质中电沉积铜的试验研究

邢乾锋, 郭钟宁\*, 罗红平

(广东工业大学 机电工程学院 省部共建精密电子制造技术与装备国家重点实验室 广州市非传统制造技术及装备重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用扫描电子显微镜和X射线衍射技术研究以聚丙烯酰胺(PAM)为高分子聚合物介质对硫酸盐镀铜电沉积行为的影响。结果表明,与传统工艺相比,以聚丙烯酰胺为高聚物介质电沉积铜能在较低电压下获得更均匀致密的铜晶粒。在1.0 V电压下,镀层表面主要呈橄榄型锥状,铜镀层的(220)晶面的生长减弱,(111)晶面的生长则增强。

**关键词:** PAM; 高聚物; 电沉积

**中图分类号:** TQ315 **文献标识码:** A

## Research on the Process of Electroforming Copper in Polymer Medium

XING Qianfeng, GUO Zhongning\*, LUO Hongping

(State Key Laboratory of Precision Electronic Manufacturing Technology and Equipment, Guangzhou Key Laboratory of Nontraditional Machining and Equipment, School of Electro-mechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** In this paper, scanning electron microscope and X-ray diffraction techniques were used to study the influence of polyacrylamide (PAM) as the polymer medium on the electrodeposition behavior of sulfate copper plating. The results showed that compared with the traditional process, the use of PAM as the polymer medium for copper electrodeposition could obtain more uniform and dense copper crystal grains at a lower voltage. Under 1.0 V voltage, the surface of the plating layer was mainly olive-shaped cone, the growth of the (220) crystal plane of the copper plating layer was weakened, and the growth of the (111) crystal plane was enhanced.

**Keywords:** PAM; high polymer; electrodeposition

电沉积作为一种制造技术,具有极高的复制精度和重复精度。随着现代技术的迅猛发展,电铸技术在精密模具、航空宇航和微细制造等领域得到了很多重要应用,同时电沉积技术自身也在不断提高,沉积方法也越来越多样化,提高电铸沉积层的性能是目前一项重要研究课题。目前,电化学沉积技术常依赖微量添加剂来改善沉积层表面质量。

聚丙烯酰胺(PAM)是一类重要的水溶性高分子聚合物,化学活性高,能通过接枝或交联改性得到支链或网状结构的聚丙烯酰胺衍生物,已广泛应用于造纸、选矿、采油、冶金、建材、污水处理等行业<sup>[1]</sup>。目前关于以聚丙烯酰胺作为高分子工作液进行电沉积的研究国内外尚未见系统的研究报导。本文研究以高聚物工作液进行电沉积铜,探讨新型工作液对

收稿日期: 2019-12-18

修回日期: 2020-03-19

作者简介: 邢乾锋(1994-),硕士研究生,研究方向为特种加工技术, E-mail: 675936684@qq.com

\*通信作者: 郭钟宁,教授,博士生导师, E-mail: znguo@gdut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51575113)

电沉积过程及镀层质量的影响。

## 1 实验

工作液组成:硫酸铜 120 g/L, 50 %离子度的聚丙烯酰胺 10 g/L, 配置浓度为 1 %的 PAM-CuSO<sub>4</sub>。所用试剂均为分析纯, 溶液用去离子水配制。

基材预处理:阴极和阳极均采用紫铜片, 工作面积为 20 mm×20 mm, 单面沉积, 非电沉积表面用聚酰亚胺绝缘胶带密封。基材电沉积前依次经过碱除油, 稀硫酸处理, 然后经过超声清洗后用水清洗干净。

电沉积工艺:阴阳极面积比为 1:1, 电沉积时工作液通空气搅拌, 搅拌器转速 500 r/min。沉积电压分别为 0.7 V、1.0 V、1.3 V 和 1.5 V, 沉积时间 10 min。沉积完毕后, 样品置于稀硫酸中超声清洗, 然后用水冲洗干净, 然后干燥, 以备检测。

采用称重法研究沉积质量和电流效率; 采用 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜和 D/Max-IX 型 X 射线衍射仪表征沉积层的微观形貌和择优取向。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAM对铜电沉积行为的影响

图 1 为溶液中加入和不加入 PAM 时铜镀层的表面形貌。可以看出, 纯硫酸铜镀液中在低沉积电压 1.0 V 条件下不能在基底上沉积出完整的铜镀层, 沉积电压提高至 1.5 V 时, 可在基底上沉积出完整的镀层, 但其表面较粗糙, 铜结晶颗粒呈较为粗大的不规则块状颗粒, 晶粒孤立且有孔洞。纯硫酸铜镀液中加入浓度 1 %的 PAM 后可在 1.0 V 的低电压下沉积出晶粒均匀致密的铜沉积层。这说明 PAM 介质可极大降低电沉积铜所需的沉积电压, 且能有效改善铜镀层的形貌。

Fabian 等<sup>[2]</sup>采用循环伏安曲线和交流阻抗谱测试证明, 以 PAM 作为微量添加剂 (2 mg/L) 可降低电沉积铜过程的极限电流密度。但 PAM 介质降低电沉积电压的机制尚不完全清楚, 其原因可能是在 PAM-CuSO<sub>4</sub> 工作液中, 铜离子以黏性膜的形式附着在电极表面<sup>[3]</sup>, 从而阻化铜的沉积过程, 提高了铜晶粒的成核速率同时降低其生长速率, 获得更加均匀致密的沉积表面。

### 2.2 电压对电流效率的影响

电流效率是实际产出量与理论析出量的比值:

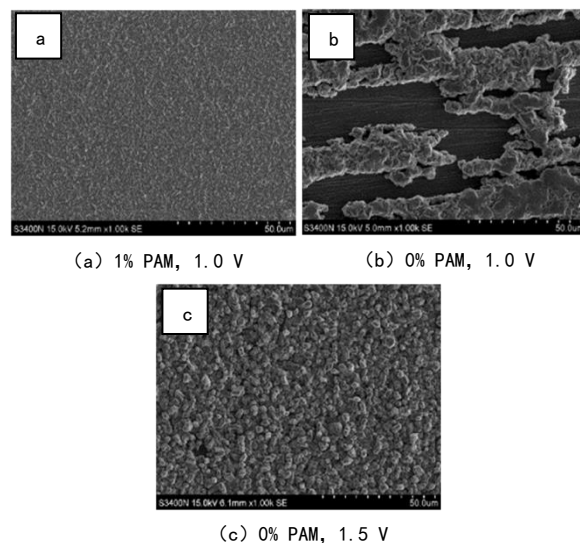


图 1 PAM对铜沉积层表面形貌的影响

Fig.1 Effect of PAM on the surface morphology of copper deposits

$$\eta = \frac{G}{K \cdot I \cdot T} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为电流效率;  $G$  为实际沉积量, g;  $K$  为电化学当量, 2.371 g/(A·h);  $I$  为沉积电流强度, A;  $T$  为沉积时间, h。

检测和计算沉积 10 min 样品的沉积量和电流效率, 结果见图 2。可以看出, 虽然沉积量随着沉积

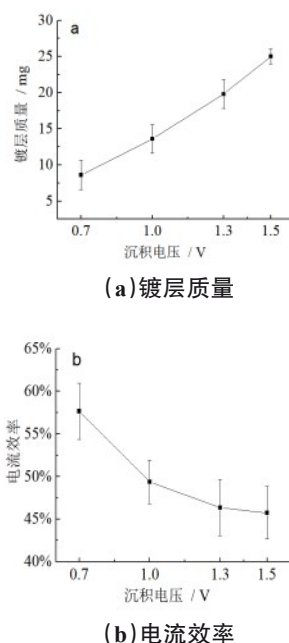


图 2 沉积电压与镀层质量和电流效率的关系

Fig.2 Relationship between deposition voltage and deposition quality and current efficiency

电压的提高而提高,但电流效率却反而下降。这表明在一定浓度范围内 PAM 使得即使是在小电压范围虽然可进行电沉积,同时也由于其电解液本身高黏度的影响使得其沉积电流效率下降。

### 2.3 电压对表面粗糙度的影响

不同沉积电压下沉积时间 10 min 制备的铜镀层的表面粗糙度如图 3 所示。可以看出,铜镀层表面粗糙度随着沉积电压的提高先降低后升高,在 1.0 V 电压下其表面粗糙度最低为 0.203  $\mu\text{m}$ 。这可能是在提高沉积电压的同时,高浓度 PAM 使得沉积层表面晶粒细化,但同时积瘤的生长愈加明显,导致表面粗糙度升高。

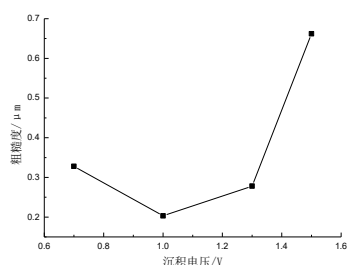


图3 沉积电压与表面粗糙度的关系

Fig.3 Relationship between deposition voltage and surface roughness

### 2.4 电压对铜沉积层表面形貌的影响

镀液加入 1 % 聚丙烯酰胺,在不同沉积电压条件下制备的铜镀层的表面形貌如图 4 所示。可以看出,沉积电压为 0.7 V 时,镀层表面形貌较差,且表面存在与基底纹路相一致的竖型条纹。电压提高到 1.0 V 时,镀层表面平整性开始改善,晶粒尺寸相对均匀且趋于减小。沉积电压继续提高,镀层微观组织结构也逐渐变化。电压为 1.3 V 时,镀层锥状颗粒逐渐消失,晶粒尺寸进一步减小,但沉积层表面开始出现积瘤。电压继续提高至 1.5 V,镀层更加细致,但局部积瘤的生长也趋于明显。

电沉积过程中晶核形成数量和速度及晶体的生长速度共同影响镀层的晶粒尺寸,铜晶粒细化的原因可能是由于在高过电位下,沉积电流密度逐渐提高,一方面提高了 Cu 镀层的生长速度,另一方面也有利于晶核的形成。由电沉积形核理论可知,电沉积的推动力是阴极过电位,临界形核半径  $r_c$  与阴极过电位  $\eta_c$  可用下式表示:

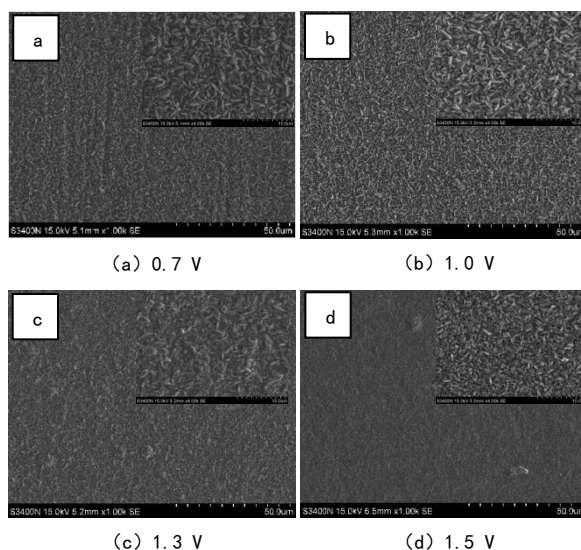


图4 沉积电压对铜镀层表面形貌影响

Fig.4 Effect of deposition voltage on the surface morphology of copper deposits

$$r_c = \frac{\sigma_A}{\rho \cdot n \cdot F \cdot \eta_c} \quad (2)$$

$$\eta_c = a + b \log J_k \quad (3)$$

式中:  $r_c$  为临界形核半径;  $\sigma_A$  为晶界固液界面张力;  $\eta_c$  为阴极过电位;  $F$  为法拉第常数;  $n$  为金属离子的价态数;  $\rho$  为沉积金属密度;  $a, b$  为常数;  $J_k$  为阴极电流密度。

由于沉积面积一致,电流密度与电压呈正比,即电压越高电流密度越高。由式(2)和式(3)可知阴极电流密度越高,则阴极过电位越高,临界形核半径越小,晶核越容易形成,沉积层越细致。

### 2.5 铜沉积层的 XRD 测试

镀液加入 1 % 聚丙烯酰胺,在不同沉积电压下制备的铜镀层的 XRD 衍射谱图如图 5 所示。可以看出铜镀层主要表现为 (111)、(200) 和 (220) 晶面织构化。铜镀层不同晶面的衍射强度随着沉积电压的改变而变化。在  $2\theta$  为  $43.3^\circ$  处的 (111) 晶面衍射强度随着沉积电压的提高先增强后减弱,  $50.4^\circ$  处的 (200) 晶面的衍射强度随沉积电压的提高趋于减弱,而  $74.1^\circ$  处的 (220) 晶面则随着沉积电压提高先减弱后增强。

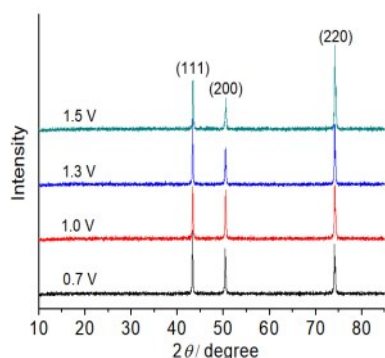


图5 不同电压的铜镀层的XRD图

Fig.5 XRD patterns of copper deposits obtained at different deposition voltages

表1 各镀层XRD谱图的 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 值Table 1  $I_{(220)}/I_{(111)}$  value of XRD spectrum of different coatings

电压/V	$I_{(111)}$	$I_{(220)}$	$I_{(220)}/I_{(111)}$
0.7	3855	5920	1.535
1.0	4314	4927	1.142
1.3	4553	5975	1.312
1.5	4023	8534	2.121

采用XRD谱图 $I_{(220)}$ 与 $I_{(111)}$ 的强度之比来评价沉积电压对铜沉积择优生长行为的影响,计算各镀层XRD谱图的 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 比值,结果如表1。在沉积电压1.0 V时, $I_{(220)}/I_{(111)}$ 值最小为1.142,在此电压下铜沉积过程主要以(111)晶面生长为主,这有助于获得形貌更加平整光亮的铜镀层。辜敏等<sup>[3]</sup>采用 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 镀液在 $9 \text{ A/dm}^2$ 电流密度下获得(220)和(111)晶面择优取向的Cu镀层,与其相比,在含PAM介质

的镀液中可以以更低的电流密度获得以(111)晶面择优的铜镀层。由于高聚物工作液黏性大、流动性差的特点,进一步提高沉积电压会造成析氢现象,因此难以用电沉积条件控制获得单一晶面高择优的沉积层。

### 3 结论

(1)PAM可以有效降低铜电沉积电压,并获得晶粒均匀细致的镀层。

(2)镀液中加PAM提高了电解液的黏度,使得铜电沉积的电流效率下降。

(3)Cu镀层晶面择优取向随沉积电压变化而转变。沉积电压1.0 V时,镀层以(111)晶面生长为主。

### 参考文献

- [1] 麦永发,朱宏,林建云,等. 阳离子聚丙烯酰胺的重要研究技术进展[J]. 高分子通报,2012(8):105-110.  
Mai T F, Zhu H, Lin J Y, et al. Important technical progresses of cationic polyacrylamide[J]. Polymer Bulletin, 2012(8): 105-110 (in Chinese).
- [2] Fabian C P, Ridd M J, Sheehan M E, et al. Modeling the charge-transfer resistance to determine the role of guar and activated polyacrylamide in copper electrodeposition [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156 (10): D400-D407.
- [3] 辜敏,杨防祖,黄令,等. 高择优取向铜镀层的电化形成及其表面形貌[J]. 物理化学学报, 2002(11):973-978.  
Gu M, Yang F Z, Huang L, et al. The formation of copper electrodeposits with highly preferred orientation and their surface morphology[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2002(11): 973-978 (in Chinese).