

# 铜的电结晶机理初探(I)

## 在电解铜的基底上铜的电结晶习性

许承晃 黄继泰 朱国清 丁朝木 魏永聪 李华真

(化学化工系材料物理化学研究室)

### 摘 要

本文从晶体生长学的角度出发,利用光学显微镜的一些特殊显像技术,扫描电子显微镜的高分辨率与深景深效能,对铜的电结晶过程的各个阶段,镀层的形貌及其演化成形的历程,进行亚宏观和半微观的观察和摄像记录。所得到的实验结果,揭示了基体材料的表面性状对电结晶过程的影响,提出了以“微晶”为“基元”,按不同结聚形式和取向堆砌成不同宏观晶粒的机理;指出了添加剂影响镀层性状的几个可能途径……。为取得符合各种技术性能要求的镀层,提供选择的方向。

近年来,电结晶机理的研究,已引起相当广泛的兴趣。从最近二三年中有关的国际会议(电化学、晶体生长,材料和外延技术等)的报导中,可以清楚看出,这个问题所以引起各方面重视的原因及其发展的条件和趋势。首先,由于生产和科技的迅速发展,对电镀工艺提出了日新月异的要求。例如:具有各种特殊性能的镀层可促使提高主体材料的使用价值和寿命;直接利用这些具有特殊性能的镀层;在不同的主体材料上(包括合成材料)获得合乎要求的镀层……。因而,迫切要求解决一些机理性的问题,例如:主体材料的表面性状对电结晶过程的影响;电结晶习性及其对镀层性状的影响;电结晶条件对电结晶习性的影响;添加剂的影响机理和选择依据等。应该指出这些机理性问题,对电镀、外延等技术具有极密切的关系。另一方面,电结晶技术不仅可直接利用来生长特殊的金属或合金的单晶,而且,由于电结晶过程的条件易于严格控制和精确测量,有利于晶体生长理论的研究。因而,电结晶技术和机理的研究,就成为晶体生长学科的重要分支之一。

如上所述,不难看出电镀、外延、晶体生长……对电结晶机理的研究提出了要求。同时,这些方面的进展也为电结晶机理的研究,提供了很有价值的理论基础和线索。电结晶机理的深入研究之所以成为可能,还在于一系列实验工具和研究手段的发展和利用。例如:光学显微镜的一系列新的显像技术的出现<sup>[1,2,3]</sup>;高分辨率和深景深扫描电镜的应用;X射线结

构、物相、表面形貌和织构分析；表面微区的能谱或光谱分析；电极过程的精细测定和溶液状态的精确测定等等。

以上所述阐明了本研究课题的目的、基础和实验手段。我们所以要选择铜的电结晶作为具体研究对象，其原因是：i，电镀铜实际应用价值大；ii，与铜的电结晶有关研究范围很广，而且在一些基本问题上，如电镀工艺、电极过程、溶液性质等，已有大量较为成熟的研究成果<sup>[6]~[9]</sup>。这些条件为这个课题的研究提供了基础。

整个课题由三部分组成：(I)在电解铜基底上铜的电结晶习性；(II)某些添加剂对铜的电结晶习性的影响；(III)铜的电结晶机理及改变镀层性状的途径。本文仅发表其中的(I)部分。(II)(III)两部分以后将陆续发表，但其中的某些观点，在本文的讨论中将概要论述。

## 实 验 结 果

### 一、基底材料的表面性状

就电镀的目的而言，镀层是为了保护、装饰和改善基底材料的表面，以达到提高材料使用价值和寿命的目的。但是，就其工艺过程而言，基底材料的性状，特别是电镀前的表面性状，直接影响到镀层的性状。因此，深入系统地研究基底材料的性状，不仅对获得最优镀层具有直接关系，而且对电结晶机理的研究，也是不可缺少的基础。

为了揭示基底铜的表面性状的主要特征，我们采用化学腐蚀，电解腐蚀，化学着色和置换等方法，以达到“暴露”表面性状特征的目的。同时，利用光学显微镜的一些有效的“显像”技术以及扫描电子显微镜的高分辨率和深景深功能，对所“暴露”出的表面进行观察和摄像记录。其结果如下：

#### 1. 基底铜的蚀像

##### (a) 腐蚀前的预处理：

按金相样品制样要求，用\*1~\*7金相砂纸依次进行表面加工。样品表面要求均匀，平整，光亮（在金相显微镜下放大400倍时，无明显的表面损伤和刻迹）。

加工后的样品要经过除油处理，除油剂的组分为： $\text{NaOH}$  5g/l； $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20g/l； $\text{Na}_3\text{PO}_4$  50g/l； $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  10g/l。样品在除油剂中煮沸三分钟，用蒸馏水冲净再吹干然后进行腐蚀处理。

##### (b) 腐蚀剂的组成及腐蚀条件：

我们曾选用几种不同浓度的酸（ $\text{HNO}_3$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{HCl}$ ， $\text{H}_3\text{PO}_4$ ， $\text{HAc}$ 等）和不同比例的混合酸进行腐蚀试验，比较所得蚀像的特征和图像的清晰程度。同时，我们还比较了铜的电镀工艺中，对镀层影响较好的酸蚀剂。最后我们选择了如下的腐蚀剂和腐蚀条件：

##### 腐蚀剂的组成：

$\text{HNO}_3$  (65%) 1.5体积； $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 1.2体积

$\text{HCl}$  (36%) 0.1体积；水 1体积。

##### 腐蚀条件：

腐蚀液的温度：35° ~ 40℃

腐蚀时间：10~15秒钟

图一<sup>[注1]</sup>的金相显微照片是在上述腐蚀条件下拍摄的蚀像。对图一显示的蚀像,我们感兴趣和必须强调的是:

i、本来“光亮”“平整”的铜样表面,由于腐蚀的结果形成了“整齐”的有直棱和晶面的台阶状态。这一结果说明基底铜的晶粒中存在着两组耐蚀性截然不同的面网。正是由于这两组耐蚀性截然不同的面网对腐蚀的不同效应,形成了图一所揭示的台阶组织状态。

ii、蚀像中二组耐蚀性不同的晶面,它们的表面组织状态,存在着很大的差异。图二是利用扫描电镜(20,000x)拍摄下来的二组晶面。晶面不同的表面状态,明显地揭示了二种不同的腐蚀状态。从这两种不同的腐蚀状态,很容易解释它们耐蚀性的差异。

## 2、基底铜的置换像

根据图一、二所揭示的二组不同的耐蚀性晶面及表面腐蚀状态,可以推想这两组面必然具有不同的化学活性。为了证实这一推断,我们把进行过腐蚀处理的样品,进行置换反应试验。图三(a)是样品在 $Fe^{2+}$ 溶液中取得的置换像;图三(b)是在 $Zn^{2+}$ 溶液中取得的置换像。这些置换图像证实了不同耐蚀性晶面具有完全不同的化学活性。

基底铜的蚀像和置换像,为我们提供了进一步探索铜的电结晶机理和添加剂影响机理的很有价值的线索。

## 二、在酸性溶液中铜的电结晶习性

文献中曾报导一些铜的电结晶习性,如:晶粒的形状,取向等<sup>[7,8]</sup>。但是更深层次的研究,诸如:微晶的形态、结聚状态及其与基底表面性状的关系;晶粒的堆砌形式、演化过程及其与镀层性状的关系;晶面的生长形貌及晶粒的演化等等,仍然缺乏较系统的观察和确切的描述。我们认为,这些属于亚宏观和半微观层次的研究,不仅是探索电结晶机理的直接依据,而且也是研究添加剂影响机理的基础。因此,我们把这项工作作为整个研究课题的核心和基础。同时根据实验所得的初步结果:在基体材料的表面性状对电结晶过程的影响,镀层的性状关系和改造镀层性状的途径等方面,提出了我们的初步看法。

### 1、电结晶初期镀层的表面组织状态

图四(a)显示出初期镀层的二种不同的表面组织状态。这二种不同的表面组织状态分别由二种不同的微晶粒堆砌而成:一种是不具规则外形的片状微晶,按不很规则的方式堆砌〔图四(c)〕;另一种是形状、大小基本相同的棒状微晶,以紧密堆积的方式堆砌〔图四(b)〕

这里,我们必须强调一下,这两种不同的表面组织状态,对后续的镀层形貌的演化和性状,具有直接的、决定性的影响。

### 2、几种不同的堆砌形式演变成不同形貌的宏观晶粒

(a)一种典型外形的晶粒的内部堆砌结构。

图五记录了镀层中较常出现的一种具有规则外形的晶粒。图五中的(a)、(b)、(c)分别为晶粒形成过程的不同阶段。图五(c)的晶粒,除顶部晶面尚未“封闭”外,其它晶面已基本完成“封闭”。从其顶面的未“封闭”状态,参照图五(a)、(b)形貌,可以比较肯定地指出,这种规则外形的晶粒,是由不规则片状微晶,按某一特定的堆砌方式演变形成的。

(b)几种不同的堆砌形式及其相应的宏观晶粒形貌。

〔注1〕 本文图一至图八,见135页。

文献中报导的铜的电结晶习性中,大概分为三种类型:即层状的、棱锥状的和块状的<sup>[7]</sup>。从图六的照片中,可以清楚地看到,这些不同的宏观外形,仍然是不规则片状微晶,按不同的堆砌形式演变而成的。

### 3、“完整”晶面的台阶生长和螺旋生长

在电镀过程的后期,也就是说镀层已被各种各样不同形状的宏观晶粒“披盖”后,晶面的生长和演变,基本上按照台阶生长和螺旋生长的机理进行。图七显示出这些生长的方式和外形上的变化,关于这方面的工作我们还将发表文章详细阐述。

## 讨 论

### 一、基体材料的表面性状对电结晶过程的影响

迄今,有关的文献<sup>[8]</sup>一般认为:基体材料对电结晶的初始阶段,具有明显的影响。这种影响表现为镀层晶粒的取向,具有与基体材料结构有关的外延序,而这种影响随着电结晶过程的继续进行而消失。从这种观点出发,可以认为:“镀层的最后状态和基体材料的性状直接关系甚微”。我们认为:不认在理论上或具体工艺上,这个问题都是一个值得认真深入分析的课题。

从以上的实验结果出发我们初步认为: 1, 基体材料的表面性状虽决定于材料的结构和组织,但与预处理的条件也有直接关系; ii, 经预处理后的基体材料的表面性状,直接影响初始镀期微晶的取向和堆砌方式; iii, 由于微晶的形状、取向、堆砌方式的不同,演化成似属无规则外形和取向的多晶层。也就是说,电结晶中、后期所出现的多晶层,仍然是初始镀期微晶形态、取向和堆砌方式的直接演化结果。

我们之所以认为这是一个很重要的问题,不仅在于它具有理论上的探讨价值,更重要的是它在电镀工艺上的实际意义。这些问题,我们将在下面的讨论中详细阐明我们的观点。

### 二、在酸性溶液中铜的电结晶机制<sup>[注2]</sup>

根据以上的实验结果,按亚宏观,半微观层次考察电结晶机制。我们初步认为:在酸性溶液中,铜的电结晶过程可以大致分为下面几个阶段。

#### 1、微晶的形成和取向

图四的图像显示了,电结晶初期,镀层基本上是由两种不同的“微晶”,按不同的取向和堆砌方式交错组成的。我们把“微晶”看成是亚宏观、半微观电结晶过程的结构“基元”,而把整个镀层的演化形成过程,看作是这些不同的“基元”按不同的取向和不同的结聚形式堆砌而成的。就铜的电结晶过程而言,结构“基元”大致可分为两类:一类是棒状微晶,棒的截面半径小于  $100 \text{ \AA}$ , 棒的截面形状为正六边形和正三角形,棒的基本结聚形式是紧密堆积;另一类是不规则的片状微晶,它们的结聚方式没有十分明显的规律。

二种不同的“基元”的取向也有较大的差异,棒状微晶大致有二种取向:一种是垂直于镀层表面〔如图四(a)、(b)所示〕;另一种是平行(或略倾斜)于镀层表面〔如图八(a)、(b)、(c)所示〕。显而易见,垂直于镀层表面而以紧密堆积的结聚方式堆砌而成的镀层组织,

〔注2〕 指亚宏观,半微观机制。

不论是从致密性或平整性来看,都是理想的镀层结构。而其它取向的堆砌结果,虽不失其致密性但却将造成不平整的表面。不规则的片状微晶,其取向和结聚方式,规律性不明显,而且不论是那种取向和堆砌方式,最后的结果都是内部组织结构疏松,外表不规则的多晶表面。

至于微晶形态、出现几率、取向及其与基底材料表面的关系,我们没有取得更直接的实验依据。而就实验过程中的现象推测,我们的印象是:微晶的形态和取向既决定于电镀过程的电化学反应条件,同时也与基底材料的表面性状有关。例如垂直于镀层表面的棒状微晶结聚组织,多出现在图二(c)所示的那种具有规则的腐蚀状态的基底表面上。

## 2、多晶镀层的形成

图四、五、六和图八、的图像,揭示了不同的微晶,按不同的取向和结聚形式,堆砌成各种不同的宏观晶粒,这些晶粒几乎没有任何取向关系组成了多晶镀层。有关文献正是根据这种多晶镀层的状态,而得出了基体材料的性状仅影响初镀期的组织的结论。从我们的实验结果得到的印象是:多晶镀层的表面形态和内部组织状态,仍然取决于微晶的形态、取向和堆砌方式。因此,改变基体材料的表面性状,不仅直接影响初期镀层的组织状态,而且将影响到镀层的最后状态。

我们认为应该特别强调的是:上面所提到过的那种致密、平整的镀层组织,正是由于它的紧密堆积形式,使得它的“延展”速度很慢。最后几乎全部被其它“延展”速度较快的堆积形式所构成的晶粒“覆盖”或“淹没”掉。因此,如何抑制其它堆砌方式的发生和发展,将是改善镀层性状的一个有效途径。

### (3)晶粒的生长

根据图七的图像,我们初步的印象是:宏观晶粒的生长基本上是按照单晶台阶生长机制进行的。关于这方面的工作,我们将另外撰文详细阐述。

## 三、添加剂的作用机理和选择添加剂的参考原则

关于这方面的实验和讨论,我们将在本文的(Ⅱ)(Ⅲ)两部分详细报导。在这里仅概要阐述一下我们的几个基本看法。

我们认为,添加剂对电结晶过程和镀层性状的影响是通过下面几个途径进行的:

- (a)改变基体材料的表面性状(选择性吸附);
- (b)改变微晶之间的结聚力;
- (c)改变微晶的形态;
- (d)改变宏观晶面相对生长速度。

就铜镀层而言,我们选择添加剂的原则就是应当抑制不规则片状微晶的形成和发展。因为这种微晶不论以什么形式结聚,其最后结果都是不理想的镀层,即内部组织疏松,表面凹凸不平的镀层。而我们采取的途径是更加侧重于改变基底材料的性状。

四、由于我们的实验手段比较局限于亚宏观或半微观层次的形貌观察。同时,这些观察的连续性还不够完善;另一方面,有些必要的参照实验和定标实验(如晶面定向和指标化等)数据尚待补充完善。所以,本文仅提出一些初步的论点,进一步的研究工作正在进行中。

## 志 谢

本文承蒙 陈允敦教授、周绍民教授、吴伯俦付教授的支持和指导, 谨致感谢。

## 参 考 文 献

- (1)小松启《日本结晶学会会志》16, 1(74)28-39.
- (2)G.A.Chadwick, *Matallography of phase Transformation* 1st ed.London, 1972.
- (3)R.T.Dehoff, *Matallography*, 8.71.(1975).
- (4)远藤佑二《日本结晶学会会志》16, 1(74)71-73.
- (5)周绍民等《厦门大学学报》19, 1, 54-70(1980).
- (6)方景礼《材料保护》4, 28, (1975).
- (7)Damjanovic A., Paunovic M., Eockris J.O' M., *J.Eletroanal Chem.* 9 (1965).93.
- (8)Nageswar S., *Surface Technology* 5(1977)49, 6(1978)287.
- (9)周绍民, 《金属电沉积机理研究概况》1979.

## 《铜的电结晶机理初探(I)》一文的照片



(a)



(b)



(c)

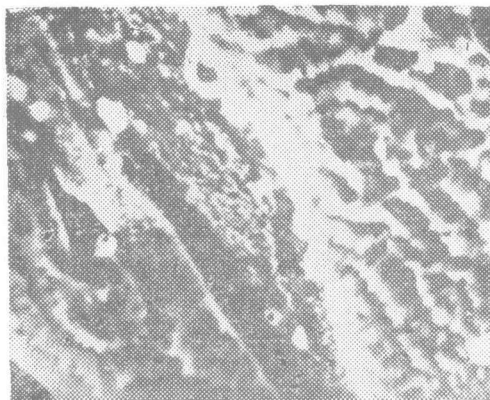


(d)

图一 基体铜的腐蚀象( $\times 450$ )



(a)



(b)



(c)



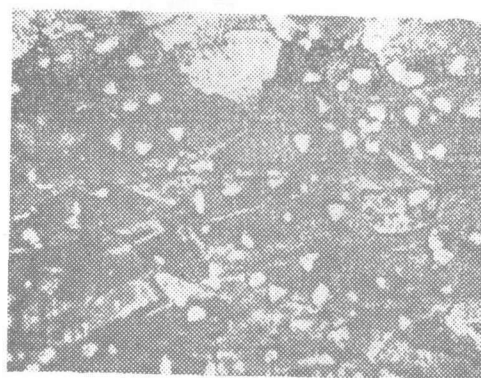
(d)

图二 二种耐蚀性截然不同的晶面的表面组织状态  
(扫描电镜照片 $\times 20,000$ )





(a)

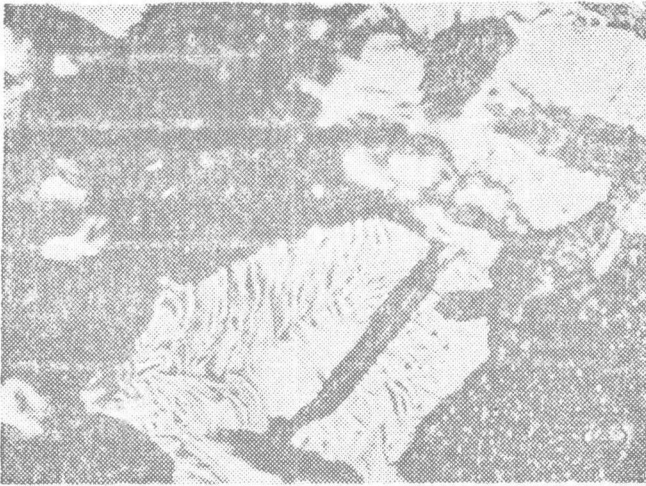


(b)

图三 基体铜的置换像 (×600)

(a) 在  $\text{Fe}^{2+}$  (0.1M) 溶液中的置换象

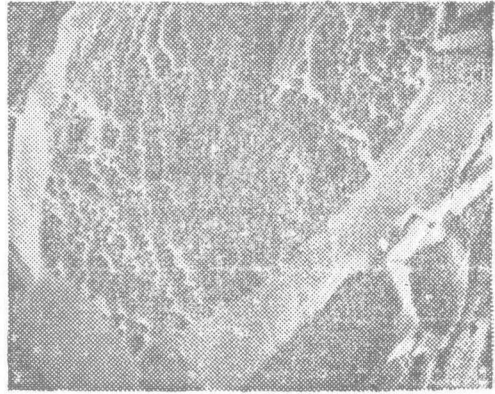
(b) 在  $\text{Zn}^{2+}$  (0.1M) 溶液中的置换象



(a)



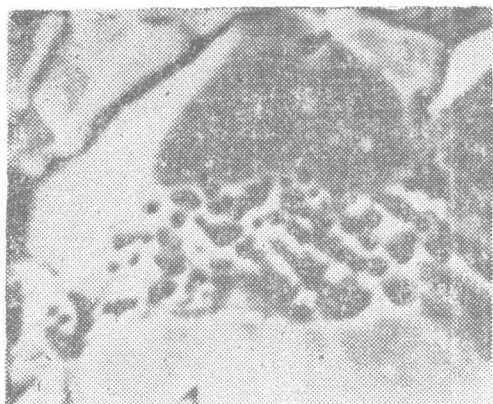
(b)



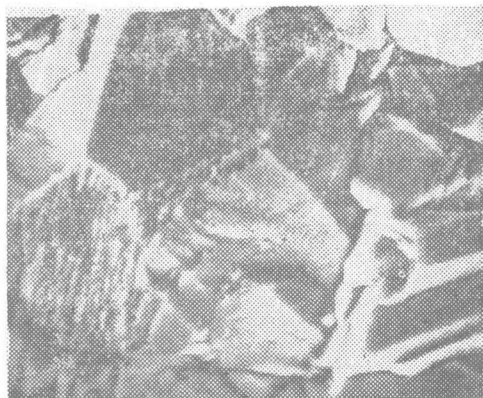
(c)

图四 初镀期镀层的组织状态

(a) 二种典型的镀层组织状态 ( $\times 20,000$ )(b) 垂直于镀层表面的棒状微晶的堆砌组织状态 ( $\times 6,000$ )(c) 不规则片状微晶的堆砌组织状态 ( $\times 40,000$ )



( a )



( b )



( c )

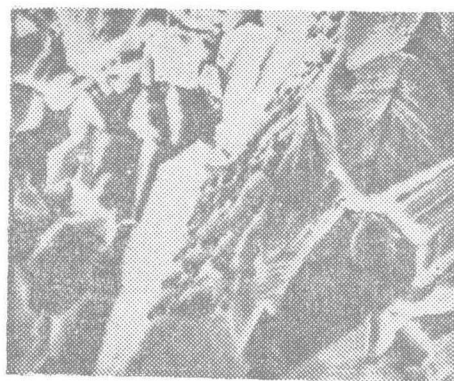
图五 片状微晶堆砌成规则晶粒的范例

( a ) ( b ) 堆砌成形的初、中期状态 (  $\times 20,000$  )

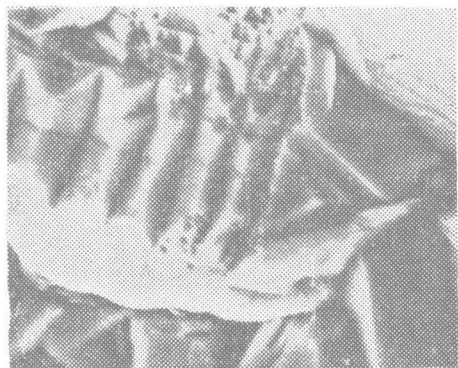
( c ) 堆砌成形的后期状态 ( 仅剩下顶部一个晶面尚未“封闭” ) (  $\times 40,000$  )



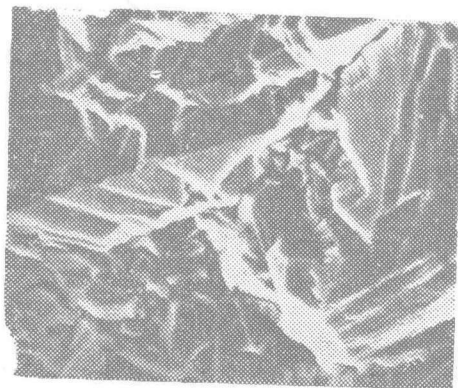
(a)



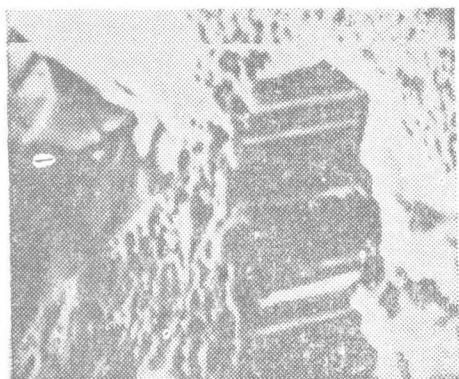
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

图六 片状微晶按不同的堆砌方式形成各种各样的宏观外形 ( $\times 10,000$ )



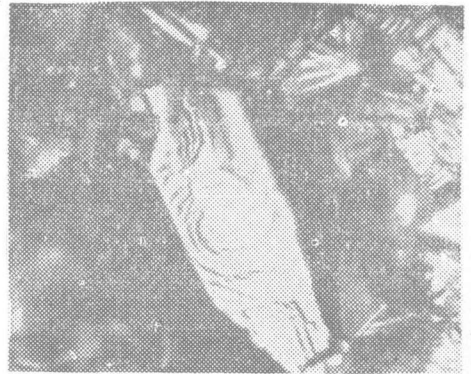
( a )



( b )



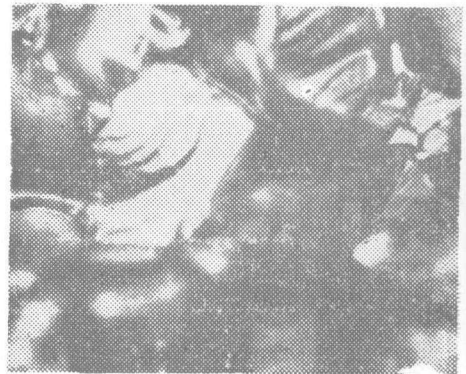
( c )



( d )



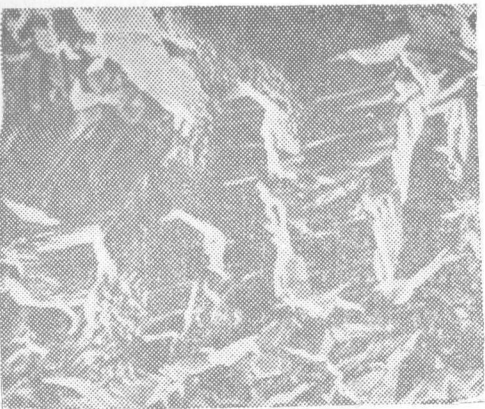
( e )



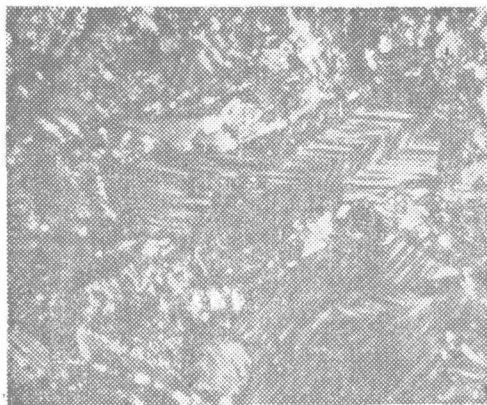
( f )

图七 电结晶后期宏观晶粒的台阶生长 (  $\times 4,000-10,000$  )





(a) ( $\times 20,000$ )

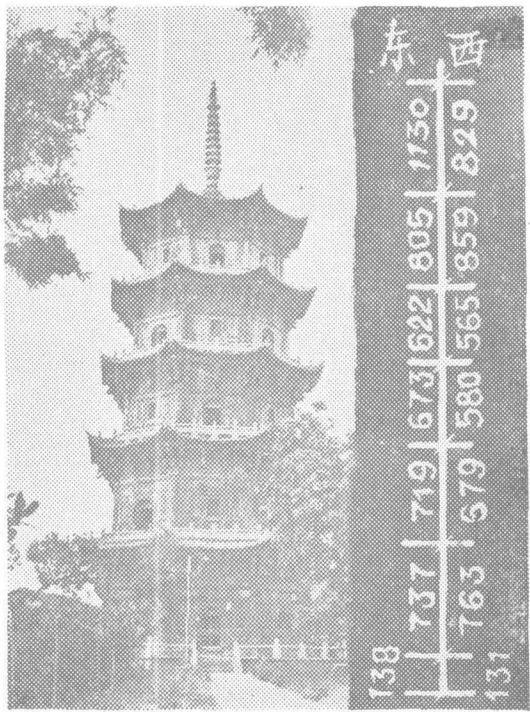


(b) ( $\times 450$ )



(c) ( $\times 450$ )

图八 棒状微晶按不同的取向堆砌成不同的表面宏观形态



图一 东、西塔外形尺寸