文章编号: 1004-0609(2011)08-1980-08

基于 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的 酸性镀铜工艺及镀层特性

张震,李俊

(华南理工大学 化学与化工学院 广东省高等学校新能源技术重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 锂离子电池用负极集流体铜箔材料目前主要采用电沉积法制备。为制备良好的电解铜箔,采用不同电镀 工艺参数,在基于三乙醇胺(TEA)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA·2Na)双络合体系的 CuSO₄/H₂SO₄溶液中进行镀铜工 艺研究。通过线性扫描、循环伏安、SEM 和 XRD 手段对镀液性质、镀层微观形貌和结构进行测定和表征,并进 行镀层质量重复性实验。结果表明:选择含 P 0.1%的磷铜作为阳极,采取机械搅拌镀液的方式,在 CuSO₄·5H₂O 为 300 g/L、H₂SO₄为 90 g/L、Cl⁻为 40~80 mg/L、TEA 为 3.5 g/L 和 EDTA·2Na 为 5 g/L 中适量添加剂 P 的镀液中,以电流密度为 490 mA/cm²,镀液温度为 40~60 ℃,施镀 5~10 min 能得到良好镀层;添加剂明显降低循环伏安阴 极峰电流,Cu²⁺的还原速度减慢;添加剂提高镀层表面的结晶细化程度,使晶体颗粒变小,致密性提高,镀层质 量变好,整平作用明显,Cu 镀层呈现(111)晶面择优取向;镀速可达 19.4 mg/min,镀层质量有很好的重现性。 关键词:电解铜箔;TEA;EDTA·2Na;镀速;槽电压;择优取向 中图分类号:TQ153.1 文献标志码:A

Acid copper electrodepositing process and coating properties based on system of TEA and EDTA·2Na

ZHANG Zhen, LI Jun

(Key Laboratory of New Energy Technology for Guangdong Universities, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The copper foils for the anode current collectors of lithium-ion battery were prepared by electrodeposition. In order to obtain better electrodeposited copper foils, considering different electroplating technology parameters, the copper electrodepositing process based on the system of TEA and EDTA·2Na was studied in CuSO₄/H₂SO₄ electrolytes. The morphology and structure of coating were characterized by SEM and XRD, and the property of electrolyte was tested by linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry. The reproducibility of coating was also tested. The results show that a good coating can be got in the better condition that is as follows: 0.1% phosphor bronze as the anode, mechanical stirring, CuSO₄·5H₂O (300 g/L), H₂SO₄(90 g/L), Cl⁻(40–80 mg/L), TEA(3.5 g/L), EDTA·2Na (5 g/L), appropriate amount of additive P, current density (490 mA/cm²), bath temperature(40–60 °C) and deposition time(5–10 min). The additives remarkably decrease the cathode peak current of cyclic voltammetry and slow down the reduction rate of copper ions. The additives can improve the crystallization refinement of the coating, reduce crystal particles and raise the compactness, owing to its significantly leveling effect. The copper coating has an orientation along (111) crystal plane. The deposition rate reaches up 19.4 mg/min, and the coating quality has good reproducibility.

Key words: electrodeposited copper foil; TEA; EDTA 2Na; deposition rate; bath voltage; preferred orientation

在锂离子电池中,负极铜箔集流体性能的重要性 在整个电池中仅次于正极材料。在铜箔厚度一定的条 件下,如何提高其抗拉强度、伸长率、致密性、改善 表面粗糙度、厚度均匀性及外观质量等对于获得高性

基金项目: 广东省教育部产学研合作项目(2009B090200036); 广东省科技计划高新技术产业化项目(2009A010100009) 收稿日期: 2010-08-12; 修订日期: 2011-03-28 通信作者: 张 震,教授; 电话: 13533408053; E-mail: chzzhang@scut.edu.cn

1981

能的锂离子电池至关重要。目前,电解铜箔行业最发达的是日本和美国,而我国的研发基础薄弱,国内企业技术进步缓慢,使得我国高档铜箔技术严重依赖于国外^[1-2]。因此,开展高质量、高附加值的锂离子电池专用电解铜箔集流体材料的研究,对降低我国锂电池制造成本、提高电池综合性能和产业技术水平具有重要意义。

众所周知, 电解铜箔的生产是酸性镀铜的电沉积 过程,影响其性能的因素有很多,如添加剂的种类与 浓度、镀液的组成、电沉积的各种参数等^[3]。一般来 说,如何在镀速较快的前提下获得良好的铜镀层,且 保持镀液具有较好的稳定性,添加剂的作用尤为明显。 近年来,国内有学者^[4-7]研究在化学镀铜液中添加络合 剂 TEA 和 EDTA·2Na 时发现,一定浓度的 TEA 能提 高镀速,但过量会降低镀速; EDTA·2Na 则能提高镀 液的稳定性。国外研究者^[8-9]也从电化学角度就 TEA 和 EDTA·2Na 对化学镀铜过程中电极反应的影响进行 研究。国内外这些研究认为, TEA 和 EDTA·2Na 对化 学镀铜过程及镀层性能有着显著影响。但目前将其作 为双络合体系进行酸性电镀铜工艺的研究则鲜见报 道。因此,本文作者采用直流电沉积技术,在基于 TEA 和EDTA·2Na 双络合体系的CuSO4/H-SO4溶液中进行 镀铜工艺及镀层特性研究,通过研究镀液组成、电流 密度、镀液温度、TEA 和 EDTA·2Na 浓度等因素对镀 速和镀层质量以及槽电压的影响,优化工艺参数,确 定基于 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的较佳工艺条件 和镀液组成,得到沉积速度较快、质量较好的镀层, 最后对所得镀层进行择优取向分析,初步探讨 Cu 电 结晶的机理,这对研究电解铜箔添加剂有一定的借鉴 作用。

1 实验

1.1 主要试剂

CuSO₄·5H₂O,台山市粤侨试剂塑料有限公司; H₂SO₄,广东光华化学试剂厂有限公司;NaCl,台山 化工厂;三乙醇胺(TEA),广东光华化学试剂厂有限 公司;乙二胺四乙酸二钠(EDTA·2Na),广州化学试剂 厂。

1.2 电解制样

用工业纯钛作阴极,工作面积为1cm²,经2000[#] 砂纸打磨→水洗→无水乙醇除油→清洗→稀硝酸腐蚀 液去除表面氧化膜→蒸馏水冲洗→干燥处理。以含磷 量为0.1%的磷铜为阳极,采用直流电沉积技术,在一 定电流密度、镀液温度和机械搅拌镀液条件下镀铜, 镀层经蒸馏水冲洗、干燥,制得铜箔样品。选择工艺 条件范围:镀液温度为30~70℃,电流密度为25~490 mA/cm²。制样选择的镀液组成及浓度范围见表 1。 CuSO₄/H₂SO₄ 溶液预先经活性炭过滤。

1.3 镀速的测定

按质量增加称量法测定沉积速率。计算公式如下: $v=\Delta m/t$ 。式中: v 为沉积速率,即镀速(mg/min); Δm 为镀后质量增加(mg); t 为施镀时间(min)。

1.4 镀液性能测试

1) 电化学测试:采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660C 电化学工作站,对研究电极为 Cu 电极(d= 2 mm),辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电 极的三电极体系进行测试。研究电极依次在金相砂纸 和撒有氧化铝粉末的潮湿细绒布上抛光至镜亮。极化 曲线电势扫描范围 -0.75~0 V;循环伏安测试电势扫 描范围-0.75~0.8 V,扫描速率均为 10 mV/s。

2) 重复性实验:在较佳镀液组成和工艺条件下, 进行重复镀铜实验,测定镀速并目测镀层质量,镀层 平整光亮且基本无缺陷为好,平整但有极少许缺陷为 较好,有较多缺陷为差。

1.5 镀层质量分析

1) 扫描电镜(SEM)分析:采用日立 S-3000H 型扫 描电子显微镜对铜镀层表面形貌进行观察,考察样品 表面的致密程度、微观缺陷以及晶粒大小等特征。

X 射线衍射(XRD)分析:实验仪器为日本岛津
 XD-3A型X射线衍射仪,Cu靶,Ni片滤波,管电压
 kV,管电流 30 mA,扫描速度为 8 (°)/min。以晶面
 (*hkl*)的织构系数 T_c(Texture coefficient)来表征铜镀层

韦
1

 Table 1
 Composition of bath for electrodeposition of copper

$\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho({\rm H}_2{\rm SO}_4)/({\rm g}\cdot{\rm L}^{-1})$	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TEA})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{EDTA·2Na})/(\text{g·L}^{-1})$	Additive P
100-400	30-120	20-100	1.5-14.5	1-7.5	Appropriate amount

晶面的择优程度[10]:

$$T_{C(hkl)} = \frac{\left[I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}\right]}{\sum_{i=1}^{n} I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\%$$
(1)

式中: *I*_(*hkl*)和 *I*_{0(*hkl*)}分别表示镀层试样和标准 Cu 粉末的 (*hkl*)晶面的衍射线强度; *n* 为衍射峰个数,为避免平 行面的影响, *n* 取值为 4,即取(111)、(200)、(220)和 (311)晶面进行计算。

3) 镀层耐腐蚀性实验:将在较佳条件下制得的镀 层试样分别浸入 25% NH₃·H₂O、3% HCl 和 3.5% NaCl 溶液 3 h,测定试样腐蚀前后质量变化,以此说明镀层 的耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的酸性镀铜工艺 优化

2.1.1 主盐和酸浓度对镀速和槽电压的影响

在 50 °C、490 mA/cm²、80 mg/L Cl⁻、90 g/L H₂SO₄ 条件下,当 CuSO4·5H2O 浓度从 100 g/L 逐渐增至 400 g/L 时, 槽电压由 1.8 V 逐渐降至 0.7 V, 镀速由 17.8 mg/min 逐渐增至 19.5 mg/min;在相同温度、电流密 度、Cl⁻浓度及 300 g/L CuSO₄·H₂O 条件下,当 H₂SO₄ 浓度从 30 g/L 逐渐增至 120 g/L 时, 槽电压从 1.8 V 逐 渐降至 0.7 V, 镀速从 17.8 mg/min 逐渐增至 19.5 mg/min,表明随着 CuSO4·5H2O 和 H2SO4浓度的增加, 槽电压变小,镀速增加。当 CuSO4·5H2O 和 H2SO4浓 度超过一定范围时,铜的沉积速度增加趋缓。由图 1 所示的电解液阴极极化曲线可见,随 CuSO4·5H2O 和 H₂SO₄浓度的增大 Cu²⁺极限扩散电流升高。表明主盐 $CuSO_4$ 和 H₂SO₄浓度增高有利于提高镀速,但 Cu²⁺浓 度过高,副反应加强,镀液中易产生铜粉,造成镀层 疏松粗糙。H₂SO₄ 是强电解质,适当提高硫酸浓度可 以提高镀液的导电能力和分散能力,使阴极上的电流 分布均匀,但过高的硫酸浓度会降低 CuSO4 在镀液中 的溶解度,并增大对镀槽的腐蚀性。另外,随着氢离 子浓度的增加, 阴极析氢趋势增大, 严重时将导致氢 脆,所以硫酸浓度不宜太高。实验表明, 镀液为 CuSO4·5H2O 300 g/L 以及 H2SO4 90 g/L 时, 镀速较快, 槽压较低,不易析氢,且镀层均匀,外观较好。 2.1.2 Cl⁻对镀速和槽电压的影响

在镀液为 CuSO₄·5H₂O 300 g/L、H₂SO₄ 90 g/L、电 流密度为 490 mA/cm²、施镀温度为 50 ℃情况下, Cl⁻ 浓度由 20 mg/L 逐渐增至 80 mg/L 时, 槽电压由 1.3 V



图1 不同主盐浓度电解液的阴极极化曲线

Fig.1 Cathode polarization curves of different concentrations of main salt for electrolyte

逐渐减至 1.1 V, 镀速由 18.7 mg/min 逐渐增至 19.4 mg/min。因为 CI⁻起促进剂的作用,加快了铜的沉积 速度^[11]。当 CI⁻浓度增至 100 mg/L 时,镀速减小为 18.8 mg/min,铜镀层表面质量变差,这是因为适量的 CI⁻能提高镀层的光亮度和整平性^[11-12],使镀层结晶细化 降低镀层的应力,而过多的 CI⁻会使镀层失去光泽,产生树枝状的条纹。因此,控制 CI⁻浓度在 40~80 mg/L 范围为宜。

2.1.3 镀液温度对镀速的影响

在镀液为 CГ 80 mg/L, H₂SO₄ 90 g/L, CuSO₄·H₂O 300 g/L, 电流密度为 490 mA/cm²条件下, 镀液温度 从 30 ℃逐渐升高至 60 ℃时, 镀速从 17.8 mg/min 逐 渐增至 19.4 mg/min。因为粒子运动速率随温度升高逐 渐加快, 阴极表面催化活性点数量增多, 从而促进金 属离子的沉积速率加快。若温度继续升高至 70 ℃, 镀 速变为 19.6 mg/min 时, 粒子运动速率进一步加快, 粒子在表面停留时间缩短, 不利于镀层的形成及与基 体的结合,导致镀层易从基体表面脱落, 镀层的结合 力变差, 镀层质量下降。实验表明, 施镀温度较佳范 围为 40~60 ℃。

2.1.4 电流密度对镀速和槽电压的影响

在镀液为 CГ 80 mg/L、H₂SO₄ 90 g/L、CuSO₄·H₂O 300 g/L、施镀温度为 50 ℃情况下,电流密度从 25 mA/cm²逐渐增至 490 mA/cm²时,槽电压从 0.1 V逐 渐增至 1.2 V,镀速也从 0.9 mg/min 逐渐增至 19.2 mg/min。这是因为一方面电流密度越大,阴极超电势 越大,成核速度就越大,电沉积层晶粒越细,孔隙率、 缺陷和裂纹减少,因而镀层表面会变光滑;另一方面, 较高的镀速可提高生产效率。虽然较大电流密度能够 细化电沉积铜晶粒,但是,过高的电流密度会使镀层 烧焦变暗。综合考虑,选择电流密度为 490 mA/cm²。 2.1.5 TEA 和 EDTA·2Na 对镀速和槽电压的影响

图 2 所示为镀液为 C⁻ 80 mg/L、CuSO₄·5H₂O 300 g/L、H₂SO₄ 90 g/L、电流密度为 490 mA/cm²、施镀温 度为 50 ℃时 TEA 和 EDTA·2Na 对镀速和槽电压的影 响。由图 2(a)知, 镀速随 TEA 浓度增大而升高。这可 能是当 TEA 浓度较大时,其可作为镀铜的加速剂所产 生的结果^[8–9]。但 TEA 浓度过大,会因镀速过快造成 镀液不稳定。由图 2(b)知,镀速和槽电压随 EDTA·2Na 浓度的增大而降低,其主要原因可能是由于 Cu²⁺与 EDTA 形成络合物之后,体积变大,阻碍了 Cu²⁺接近 电极表面具有反应能力的活性点,使镀速降低;也可 能是由于络合剂浓度增加,较多的 Cu²⁺被紧密络合, 镀液中游离的 Cu²⁺减少,从而降低铜的沉积速率。另 外,当 EDTA·2Na 为 1 g/L 时,镀层外观较差,表面 粗糙不光亮;当 EDTA·2Na 为 2 g/L 时,镀层外观变 好,表面较平整但不够光亮;当 EDTA·2Na 为 5 g/L





Fig.2 Effects of TEA (a) and EDTA·2Na (b) concentrations on deposition rate and bath voltage

和 7.5 g/L 时,镀层外观较好,表面平整。根据实验结果,确定 TEA 的适宜浓度为 3.5 g/L, EDTA·2Na 的适 宜浓度为 5 g/L。

2.1.6 搅拌对镀速和槽电压的影响

表 2 所列为 CuSO₄·5H₂O 300 g/L、H₂SO₄ 90 g/L、 Cl⁻ 80 mg/L 镀液中搅拌与镀速和槽压的关系。由表 2 可知,搅拌对镀层质量影响较大,因为搅拌具有以下 几种作用:1) 使接触阴极表面的溶液浓度尽可能与本 体浓度一致,以保证有足够的 Cu²⁺离子发生反应,从 而提高沉铜速度;2) 使停留在阴极表面的气泡迅速脱 离逸出液面,以减少镀层针孔,提高镀层质量。此外, 搅拌还可以使镀层厚度均匀。因此,搅拌能够降低镀 液的浓差极化,降低槽电压,提高电流密度,加快沉 积速度,细化电沉积金属晶粒,减少孔隙率、缺陷和 裂纹,提高镀层的均匀性,从而改善镀层表面质量。

表2 搅拌对镀速和槽电压的影响

Table 2	Effect	of stirring	on deposition	rate and bath	voltage
---------	--------	-------------	---------------	---------------	---------

Stirring method	Bath voltage/V	Deposition rate/ (mg·min ⁻¹)	Coating quality
Without stirring	1.4	17.8	Worse
Mechanical stirring	1.0	19.2	Better

2.1.7 阳极对镀速和镀层质量的影响

由表 3 可知,在镀液为 CuSO₄·5H₂O 300 g/L、 H₂SO₄ 90 g/L、Cl⁻ 80 mg/L、TEA 3.5 g/L、EDTA·2Na 5 g/L,适量添加剂 P,电流密度为 490 mA/cm²,施镀 温度为 50 ℃情况下,使用含少量磷的铜阳极对镀速影 响较小,但使镀层变好。只要进行搅拌并控制硫酸浓 度不至于过低,电流密度略高些,镀层片区的不光亮 和麻砂状即可克服,从而得到较好的镀层。使用磷铜 能形成致密黑色磷膜,防止 Cu⁺溶入槽液形成沉淀, 同时催化 Cu⁺转化为 Cu²⁺。因此,选择含磷 0.1%的磷 铜作为阳极效果较好。

2.1.8 沉积时间对镀速和槽电压的影响

在与表 3 相同实验条件下, 沉积时间对镀速和槽 压的影响如见图 3 所示。由图 3 可看出, 随着施镀时

表3 阳极对镀速和镀层质量的影响

Anode	Deposition rate/ (mg·min ⁻¹)	Coating quality
Copper	19.4	General
0.1% phosphor bronze	19.6	Better



图 3 沉积时间对镀速和槽电压的影响

Fig.3 Effect of deposition time on deposition rate and bath voltage

间的延长, 镀速下降, 槽电压略有升高, 这可能是由 于施镀时间的延长, 阳极黑色磷膜变厚, 导致钝化加 强, 因此, 适宜沉积时间为 5~10 min。

2.1.9 较佳工艺条件及镀液组成的确定

通过对 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的酸性镀铜 工艺进行优化,综合考虑上述因素确定较佳工艺条件: 镀液温度为 40~60 ℃,电流密度为 490 mA/cm²,以含 P 量为 0.1%的磷铜作阳极,机械搅拌镀液。较佳镀液 组成见表 4。

表4 较佳镀液组成

 Table 4
 Better composition of bath

$ ho(\mathrm{CuSO_4}\text{-}\mathrm{5H_2O})/(\mathrm{g}\text{-}\mathrm{L}^{-1})$	$ ho(\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4)/(\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	$ ho(Cl)/(mg \cdot L^{-1})$
300	90	40-80
$ ho(TEA)/(g'L^{-1})$	$ ho(ext{EDTA·2Na})/(ext{g'L}^{-1})$	Additive P
3.5	5	Appropriate amount

2.1.10 重复性实验

为了进一步验证上述较佳工艺条件及镀液组成的 可行性,按较佳工艺条件和镀液组成,对镀速和镀层 质量进行重复性实验,其结果见表 5,表明镀层质量 和镀速重现性好,镀液较为稳定。

2.1.11 镀层耐腐蚀性实验

将在较佳工艺条件及镀液组成下得到的镀层试样 分别浸入 25% NH₃.H₂O、3% HCl 和 3.5% NaCl 溶液 3 h 进行耐腐蚀性实验,并与不加任何添加剂得到的试 样进行对比,其结果如表 6 所列,表中 m_1 为腐蚀前质量; m_2 为腐蚀后质量, $\Delta m = m_1 - m_2$ 。

表5 重复性头验数据

Table 5	Experimental	data of re	producibility
---------	--------------	------------	---------------

Sample No.	Coating quality	Deposition rate/(mg·min ⁻¹)
1	Better	19.4
2	Better	19.2
3	Good	19.1
4	Good	19.2
5	Better	19.3
6	Better	19.3

	瓜头短
--	-----

 Table 6
 Testing results of coating corrosion resistance in different media

Media	Electrodepositing condition	m_1/g	<i>m</i> ₂ /g	$\Delta m/g$
25%	Without additive	2.208 9	2.204 6	0.004 3
NH ₃ .H ₂ O	Better composition of bath	2.214 8	2.211 7	0.003 1
30/2	Without additive	2.254 0	2.253 5	0.000 5
HCI	Better composition of bath	2.211 3	2.210 6	0.000 7
3.5%	Without additive	2.288 9	2.288 6	0.000 3
NaCl	Better composition of bath	2.248 5	2.248 3	0.000 2

由表 6 可知,样品腐蚀前后质量变化均较小,说 明在较佳工艺条件及镀液组成下,添加剂在 3 h 内不 会对所得镀层在上述腐蚀介质中的腐蚀速度产生较大 影响。

2.2 铜沉积机理分析及镀层的结构表征

2.2.1 镀液循环伏安曲线分析

对表 4 较佳组成的镀液进行循环伏安扫描,并与 无添加剂时进行对比,其结果如图 4 所示。曲线 a 和 b 分别表示无任何添加剂的和较佳组成镀液的循环伏 安曲线。由曲线 b 可知,其阳极峰和阴极峰电流值相 对较低。阳极峰电流降低可能是添加剂的吸附引起的, 阴极则可能是添加剂络合和吸附共同引起的。有机添 加剂吸附在电极表面,对金属离子的还原起到阻滞作 用,金属还原过程受到一定程度抑制,此时镀层结晶 细化并达到光亮的效果。由此可推断铜的沉积可分两步,分别为金属的结晶成核与成长,其反应式如下:

$$Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^{+}$$
 (2)

$$Cu^+ + e \longrightarrow Cu$$
 (3)

当加入有机添加剂以后,式(2)进行较慢,控制整 个阴极的进行速度,此时金属结晶的成核数增加而成长 速度减缓,就可以得到结晶细化并光亮的镀层^[13-14]。 曲线 a 在较负电势处出现锯齿波动可能是由于电极表 面析氢引起的。



图4 镀液循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of bath

2.2.2 镀层 SEM 分析

图 5(a)所示为无添加剂时所得镀层的 SEM 像。由 图 5(a)可见, 镀层表面凹凸不平, 晶粒较大, 且颗粒 分布不均匀, 致密性较低, 晶粒之间存在大量的缝隙。 图 5(b)和(c)所示则分别为 3.5 g/L TEA 和 5 g/L EDTA·2Na 单独作为添加剂成分时镀层的表面情况, TEA 明显改善镀层质量, 镀层表面颗粒分布较均匀, 晶粒较细, EDTA·2Na 对晶粒细化有一定作用, 但均 匀性均不及 TEA。图 5(d)所示为较佳组成镀液时所得 镀层的 SEM 像。镀层质量有显著的改善,颗粒结晶 细化程度有较大提高, 晶粒间距进一步缩小, 致密性 有所改善, 且颗粒分布更加均匀, 晶粒大小比较均一。 由此可知,基于 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的较佳 组成镀液中的添加剂对镀层表面质量起着积极性影 响,具有一定的光亮和整平作用,TEA和 EDTA·2Na 作为双络合体系对铜镀层具有较好的协同作用。但镀 层的光亮度仍然不够理想,因为真正光亮的镀层,并 没有明显的结晶颗粒,而是非常细微的结晶镀层。光 亮剂的作用在于金属离子获得电子还原时,不按结晶 成长的程序长大,而是可以连续不断地还原为金属原 子并组成光亮的金属镀层[15]。

2.2.3 镀层 XRD 分析

图 6 所示分别为钛基体、无添加剂、较佳组成镀 液时所得镀层的 XRD 谱。表 7 所列为对应于图 6 铜



图 5 镀层的 SEM 像

Fig.5 SEM images of copper electrodeposits: (a) Without additive; (b) 3.5 g/L TEA; (c) 5 g/L EDTA·2Na; (d) Better composition of bath

镀层 XRD 晶面分析结果。当各衍射面的 $T_{\rm C}$ 值相同时, 晶面取向是无序的,如果某个(hkl)面 T_c 值大于平均值 (25%),则该晶面呈现择优取向。Tc 值越大,说明择 优取向程度越高。由表 7 知,样品的晶面生长情况发 生了明显变化,无添加剂时,(220)晶面择优取向程度 最大, T_{C(220)}值达 31.9%; 但在较佳组成镀液下, (111) 晶面呈现最大择优取向, T_{C(11)}值高达 39.5%。目前, 解释电沉积层形成晶面择优取向的理论主要有两种, 即二维晶核理论和几何选择理论^[16]。在 Cu 的电沉积 过程中,因为氢在 Cu 上的吸附热很低,所以可不考 虑氢原子在其上的吸附^[17],结果 Cu 的电结晶过程将 采取"自由生长"。按照这两个理论预测,如果面心立 方晶格 Cu 采取侧向生长,亦即最紧密堆积的原子平 面平行于基体, Cu 镀层呈现(111)晶面择优取向, 镀层 会平整; 若采取向上生长, 亦即最紧密堆积的原子平 面垂直于基体, Cu 镀层呈现(220)晶面择优取向, 镀 层结晶颗粒相对较大,不平整。无添加剂的 T_{C(220)}= 31.9%, 而含添加剂时, T_{C(220)}=22.8%, T_{C(111)}=39.5%, (220)晶面无择优取向,(111)晶面呈现较大择优取向, 从而说明在较佳组成镀液下所得镀层表面会比较平 整,与 SEM 实验结果相符。

另外,在硫酸盐体系中得到的 Cu 沉积层的特征 择优取向是(220)和(111),很少观察到其它择优取向晶 面^[18-20]。这可能是因为添加剂一般都是吸附于电极表 面,且在不同晶粒的不同晶面上进行选择性吸附,抑 制原先优先结晶的晶面^[21]。而在基于 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的较佳组成镀液中添加剂的联 合作用下,由于络合物的形成和络合物在铜电极表面 较强的吸附作用,改变 Cu 电结晶的机理,导致了图 6 中(111)、(200)、(220)和(311) 4 个晶面衍射峰不同程 度的增强。



图6 不同镀层的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of different electrodeposits: (a) Titanium matrix; (b) Without additive; (c) Better composition of bath

表7 🕅	寸应于图	6	铜镀层	XRD	结果
------	------	---	-----	-----	----

 Table 7
 XRD results of Cu electrodeposits corresponding to Fig.6

Parameter	W	Without additive			Better composition of bath			
hkl	111	200	220	311	111	200	220	311
$T_{\mathrm{C}(hkl)}/\%$	29.8	21.7	31.9	16.5	39.5	21.1	22.8	16.7

3 结论

1)选择含 P 0.1%的磷铜作为阳极, 采取机械搅拌 镀液的方式, 在 CuSO₄·5H₂O 为 300 g/L、H₂SO₄ 为 90 g/L、Cl⁻为 40~80 mg/L、TEA 为 3.5 g/L、EDTA·2Na 为 5 g/L, 含适量添加剂 P 的镀液中,以电流密度为 490 mA/cm²、镀液温度为 40~60 ℃、施镀 5~10 min 能得到良好镀层。镀速可达 19.4 mg/min,镀速和镀层 质量均具有很好的重现性。

2) 添加剂明显降低循环伏安阴极峰电流, Cu²⁺的 还原速度减慢。

3) 基于 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的较佳组成镀液中的添加剂能使镀层表面结晶细化程度提高,使晶体颗粒变小,致密性提高,镀层质量变好,整平作用明显,Cu镀层呈现(111)晶面择优取向。

REFERENCES

 李玉萍. 坚持技术优先,大力发展我国高档电解铜箔[J].世 界有色金属,2002(4):8-11.

LI Yu-ping. Persisting in advanced tech preference and strenuously developing domestic high-class electrolytic copper foils[J]. World Nonferrous Metals, 2002(4): 8–11.

[2] 黄 洁. 铜箔的生产技术及发展趋向[J]. 铜业工程, 2003(2): 83-84.

HUANG Jie. Technology of copper foil manufacturing and its development tendency[J]. Copper Engineering, 2003(2): 83-84.

- [3] 张世超, 叶 凡, 蒋 涛. 电解铜箔力学性能的主要影响因素[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(S1): 167-173.
 ZHANG Shi-chao, YE Fan, JIANG Tao. Influential factors for main mechanical properties of electrolytic copper foil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(S1): 167-173.
- [4] WANG X, LI N, YANG Z F, WANG Z L. Effects of triethanolamine and K₄[Fe(CN)₆] upon electroless copper plating[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(9): D500–D502.
- [5] 郑雅杰,李春华,邹伟红.三乙醇胺和 EDTA·2Na 盐双络合体 系快速化学镀铜工艺研究[J].材料导报,2006,20(10):

第21卷第8期

159-162.

ZHENG Ya-jie, LI Chun-hua, ZOU Wei-hong. Study on electroless copper plating technology of high plating rate in triethanolamine and EDTA-2Na dual-chelating-agent system[J]. Materials Review, 2006, 20(10): 159–162.

[6] 郑雅杰, 邹伟红, 易丹青, 龚竹青, 李新海. 四羟丙基乙二胺
 和 EDTA·2Na 盐化学镀铜体系研究[J]. 材料保护, 2006, 39(2):
 20-24.

ZHENG Ya-jie, ZOU Wei-hong, YI Dan-qing, GONG Zhu-qing, LI Xin-hai. Electroless copper plating in the presence of THPED and EDTA-2Na as the dual-chelating agent[J]. Materials Protection, 2006, 39(2): 20–24.

- [7] 李春华. 三乙醇胺和 EDTA·2Na 双配合体系快速化学镀铜研究[D]. 长沙:中南大学, 2007.
 LI Chun-hua. Study on electroless copper plating technology of high plating rate in triethanolamine and EDTA·2Na dual-chelating-agent system[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [8] KONDO K, MURAKAWA K, ISHIDA N, ISHIKAWA J, NOMOTO K, ISHIKAWA F. Process for electrolessly plating copper and plating solution therefor: US4935267[P]. 1990–06–19.
- [9] KONDO K, AMAKUSA S, MURAKAWA K, KOJIMA K, ISHIDA N, ISHIKAWA J, ISHIKAWA F. Electroless copper plating solution and process for formation of copper film: US 5039338[P]. 1991–08–13.
- [10] 郑精武, 蒋梅燕, 乔 梁, 姜力强, 盛嘉伟, 张 诚. CO₃²⁻对 羟基乙叉二膦酸镀铜液的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(9): 1733-1738.

ZHENG Jing-wu, JIANG Mei-yan, QIAO Liang, JIANG Li-qiang, SHENG Jia-wei, ZHANG Cheng. Influence of CO₃²⁻ on copper electrodeposition from 1-Hydroxyethylidene-1,1- diphosphonic acid baths[J]. Acta Physical Chimica Sinica, 2008, 24(9): 1733–1738.

- [11] 辜 敏,李 强,鲜晓红,卿胜兰,刘克万. PEG-CF添加剂存 在下的铜电结晶过程研究[J]. 化学学报, 2006, 65(10): 881-886.
 GU Min, LI Qiang, XIAN Xiao-hong, QING Sheng-lan, LIU Ke-wan. Electrocrystallization of copper in the presence of PEG-CF additive[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 65(10): 881-886.
- [12] YOKOI M, KONISHI S. Interaction of Cl- and brightener

components in copper plating from an acid sulphate bath[J]. Metal Finishing, 1983, 34(8): 434-439.

- [13] 冯立明. 电镀工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
 FENG Li-ming. Electroplating technology and equipment[M].
 Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [14] YU R L, LIU Q M, QIU G Z, FANG Z, TAN J X, YANG P. Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1280–1284.
- [15] 刘仁志. 电镀添加剂技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社,2009.

LIU Ren-zhi. Technology question and answer of electroplating additives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

[16] 周绍民.金属电沉积-原理与研究方法[M].上海:上海科学 技术出版社, 1987: 242.

ZHOU Shao-min. Metal electrodeposition-principle and research method[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 242.

 [17] 辜 敏,杨防祖,黄 令,姚士冰,周邵民.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 Fang-zu, HUANG Ling, YAO Shi-bing, ZHOU

Shao-min. The formation of copper electrodeposits with highly preferred orientation and their surface morphology[J]. Acta Physical Chimica Sinica, 2002, 18(11): 973–978.

- [18] ZHU Z W, ZHU D, QU N S. Synthesis of smooth copper deposits by simultaneous electroforming and polishing process[J]. Materials Letters, 2008, 62(8/9): 1283–1286.
- [19] ZHAO H J , LIU L, WU Y T, HU W B. Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(6): 1210–1217.
- [20] DUDIN P V, REVA O V, VOROBYOVA T N. High rate of copper electrodeposition from the hexafluorosilicate bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(20): 3141–3146.
- [21] 辜 敏, 鲜晓红. (110)晶面全择优取向 Cu 镀层的制备及其条件优化[J]. 物理化学学报, 2006, 22(3): 378-382.
 GU Min, XIAN Xiao-hong. The preparation of copper electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation[J]. Acta Physical Chimica Sinica, 2006, 22(3): 378-382.

(编辑 李艳红)