

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電鍍法製備 Co/Cu 多層膜界面特性研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-032-008-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：張裕祺

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 18 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

電鍍法製備 Co/Cu 多層膜界面特性研究

Interfacial Characteristics in Co/Cu Multilayers

Prepared by Electrodeposition

計畫編號：NSC93-2214-E-032-008

執行期間：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人：張裕祺 淡江大學化材系

一、中文摘要

多層膜的巨磁阻效應與磁性及非磁性層的界面特性有關，而由材料的研究經驗可推知界面特性和界面電化學過程亦當有關。本研究用電解拋光的銅為底材進行電化學交流阻抗及極化測量分析，並將鍍膜用掃描式電子顯微鏡，X-光繞射及能量分散式 X-光微分析等方法量測及觀察以探究電極過程對界面相關特徵的影響。

關鍵詞：銅/鈷多層膜，電極動力學，界面

Abstract

The giant magnetoresistance of multilayer is related to the characteristics of the interface between magnetic and nonmagnetic layers. It is known that the interfacial characteristics is also related to the interfacial electrochemical processes. In this project, electropolished copper substrate has been employed to investigate the electrode processes. Electrochemical impedance, SEM, XRD, and EDX were used to examine the influence of the electrode processes on the interfacial characteristics.

Keywords: Cu/Co multilayer, electrode

kinetics, interface

二、緣由與目的

電鍍法製備多層膜因操作簡單、成本低，且可避免被加工之元件因受熱所致之擴散問題，近年來以此技術製備多層膜乃漸受注意，日益漸多。雖然已有若干研究指出界面間的交互混合的可能問題，卻未針對多層膜之界面的相關電化學電極過程加以探討。因為界面狀態基本上與界面動力過程密切相關，而界面狀態的控制則攸關巨磁阻的特性，所以針對 Co/Cu 磁性多層膜之 Cu/Co 界面動力學特性進行研究是一項值得進行的工作。

三、研究方法

- (1) 本實驗所用的電鍍藥品及相關耗材皆為試藥級。所用儀器主要有電化學分析儀器 PARSTAT[®] 2263、場放射掃描式電子顯微鏡 Leo 1530 FESEM、X-ray 繞射分析儀 Bruker/D8 Advance、能量散射光譜儀 EDAX X-Ray Microanalysis Systems。典型實驗裝置為三槽式反應器，電鍍溫度為 30°C，電鍍液未攪拌。所用參考電極為 Ag/AgCl。實驗前銅電極先用各規格砂紙磨

平，再用 0.3 μ m 的氧化鋁粉拋光，之後用超音波震盪洗淨。使用前並分別用 1M 的氫氧化鈉水溶液清洗去除電極表面的油脂，用 5% 的鹽酸水溶液將可能殘存的氧化物溶解，再用鐵弗龍(PTFE)膠帶纏繞銅棒充當為絕緣層。

(2) 電鍍前處理

關於銅底材之處理可分為電解拋光，預鍍銅或預鍍鈷。

(3) 電鍍液調配

本實驗所用的電鍍液乃依 Chassaing[1] 的配方並加以改進，基本上配成下表所示的四種溶液，並用硫酸將 pH 值調至 1.7。實驗前先在電鍍液中通入氮氣 20 分鐘，以除去溶液中的可能溶氧。又研究中亦依實況，調配有關溶液，以測求特定數據。

濃度 (M)	CoSO ₄	CoCl ₂	CuSO ₄	NaCl	H ₃ BO ₃
溶液 1	0	0	0	0.34	0.65
溶液 2	0	0	0.0064	0.34	0.65
溶液 3	0.71	0.19	0	0.34	0.65
溶液 4	0.71	0.19	0.0064	0.34	0.65

本研究之電化學測量分為：

1. 極化曲線之測量

基本以上述溶液進行動電位的掃描測量，電位由 0mV 掃描至 -1200mV，掃描速率為 3mV/sec。由極化曲線推定銅或鈷析出的電位及相關資訊。

2. 電化學交流阻抗的量測

基本上以上述四種溶液分別在 -0.2V，-0.4V，-0.6V，-0.8V，-0.85V，-0.9V 六個電位做定電位電化學交流阻抗量測。頻率由 100kHz 掃描至 0.1Hz，振幅為 5mV。

表面及結構之分析分別用 SEM 及 XRD 為之，測定前樣品皆經適當之前處

理。

四、結果與討論

圖 1 和圖 2 為底材預鍍銅和預鍍鈷的極化曲線。由含硫酸銅(溶液 2,4)和不含硫酸銅(溶液 1,3)的曲線比較可以看出在 -0.2V 至 -0.65V 之間，不含硫酸銅的溶液電流為 0，而含硫酸銅的溶液電流密度約為 0.5 mA/cm²，且電流密度值不隨電流密度變化而異顯見銅的析出在此範圍內，已達極限電流區域。又在 -0.7V 以上可以看到含鈷的溶液(溶液 3,4)的電流一直往上升，此當為鈷析出的電位低限。在電位低於 -0.8V 時可以發現溶液 1 和 2 的圖形有輕微電流之振盪現象，推測可能是因為在給定 pH 值有氫氣析出，且電極為向下插入水面，產生的氫氣泡會滯留在電極表面而使電極表面積有所改變，所以呈現振盪現象。

圖 3 為交流阻抗測試結果，由之得知 -0.2V 電位對鍍銅確為質傳控制的。又在 -0.4V、-0.6V 時，底材為鈷的阻抗圖其阻抗較底材為銅的小，此是鈷對氫氣的產生有催化作用之故，因為此範圍有氫氣伴隨產生。圖 4 為溶液 4 在 -0.8V、-0.85V、-0.9V 的阻抗圖譜，圖形皆為壓縮的半圓，顯示反應為部分電荷轉移控制，且隨電位增大阻抗減小。

圖 5~圖 11 為含銅和鈷的電解液(溶液 4)在不同電位於電拋光底材銅電極上所得鍍層的 SEM 圖，鍍膜厚度約為 50nm。SEM 顯示就銅鍍層而言在 -0.2V 和 -0.4V 時鍍層為緻密的，但在 -0.6V 時表面會有許多顆粒狀的突起。可能是因為在較負的電位時成核速率較快，所以表面會形成很多顆粒。又鍍鈷電位範圍之鍍層時表面為部分平整，部分有約 200nm 的顆粒狀物。

表一為 EDX 分析的結果，此表中可以看出電拋光和鍍銅的樣品皆含約 3 At %

的鈷應是儀器固有誤差。又鍍鈷樣品的 EDX 結果，清楚顯示鈷含量隨電位變負而上升。

圖 12 為溶液四在不同鍍銅電位的 XRD 圖，可以明顯看出{200}的繞射峰比{111}為大，表示鍍上去的銅皆為{200}的取向，此和 Szczurek[2]等人所得到的結果一致。

圖 13 為不同鍍鈷電位的 XRD 圖。由圖可知鈷均為{111}的立方堆積。可能是在鍍鈷時有氫氣產生而使得鈷變為面心立方的結構[3]。又圖中銅的繞射峰強度比底材的小很多。是因為由 SEM 知鍍鈷後表面會變粗糙，所以這可能導致將 X 光散射掉使得強度減小。圖 14 為溶液四的不同電位電位和鍍鈷電位組合的脈衝電鍍，每層厚度約為 5nm，脈衝次數為 10 次。圖中可以看到鈷主要仍為{111}的晶面，結構特徵和定電位法所得相同。

五、結論

由電化學化學交流阻抗的結果和動電位電位掃描結果得知多層膜製備時，鍍銅反應機構為質傳控制，鍍鈷的反應機構為部份電荷轉移控制。另外在鍍鈷時發現因有氫氣析出，使鈷的結晶形態變為面心立方的結構。

六、計畫成過果自評

本研究基本上約達成原來預期之目標之 85%，另外 15%則由於鍍層斷面裁製困難，難以製備完整樣品，因而無法用 SEM 和 EDX 檢測。本研究的初步結果對界面電極過程有部分瞭解，但仍需更進一步的檢測，磁阻和界面變化的關係，始可構成完整之學術研究成果。

七、參考資料

- [1] E. Chassaing, A. Morrone, and J. E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, 146, pp. 1794-1797(1999)
- [2] T. Szczurek, T. Rausch, M. Schlesinger, a D. D. Snyder, and C. H. Olk, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (5) 1777-1779 (1999)
- [3] Jack W. Dini, "Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates", Noyes publications, p.156 (1993)

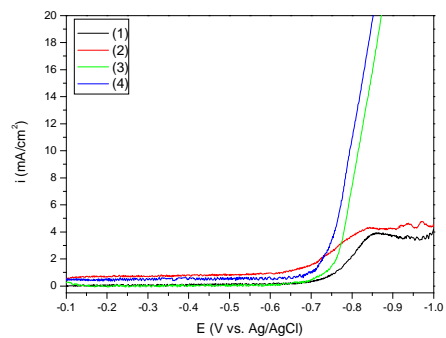


圖 1 底材為預鍍銅的極化曲線(1)溶液 1,(2)溶液 2,(3)溶液 3,(4)溶液 4

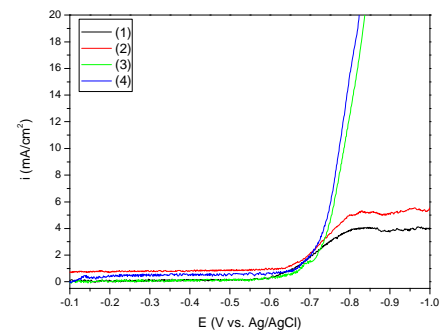
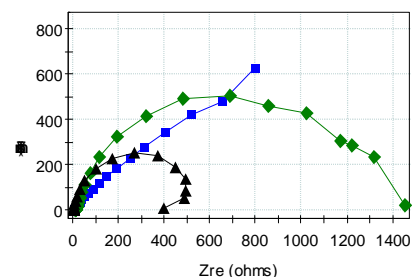
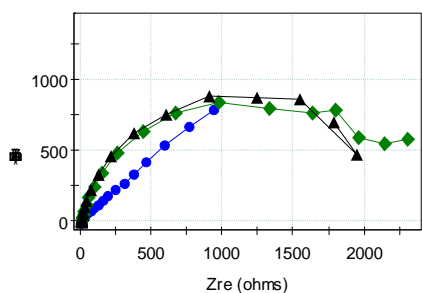


圖 2 底材為預鍍鈷的極化曲線(1)溶液 1,(2)溶液 2,(3)溶液 3,(4)溶液 4



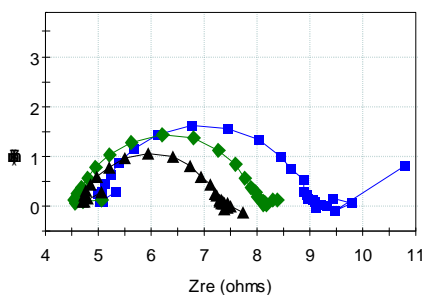
(1)



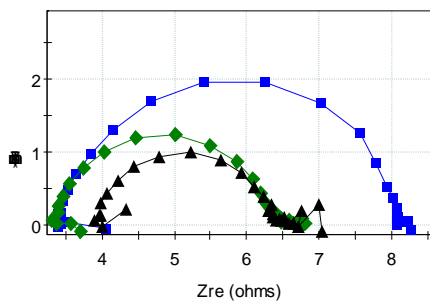
(2)

■: -0.2V ; ◆: -0.4V ; ▲: -0.6V

圖3 溶液二的阻抗圖譜 (1)底材為銅 (2)底材為鈷



(1)



(2)

■: -0.8V ; ◆: -0.85V ; ▲: -0.9V

圖4 溶液四的阻抗圖譜 (1)底材為銅 (2)底材為鈷

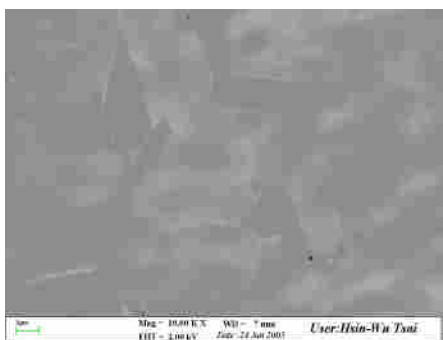


圖5 電拋光後的銅



圖6 電位-0.2V,300 秒



圖7 電位-0.4V,300 秒

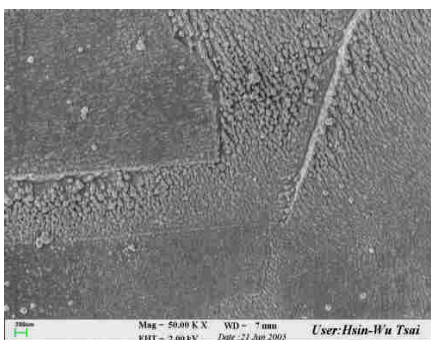


圖8 電位-0.6V,300 秒

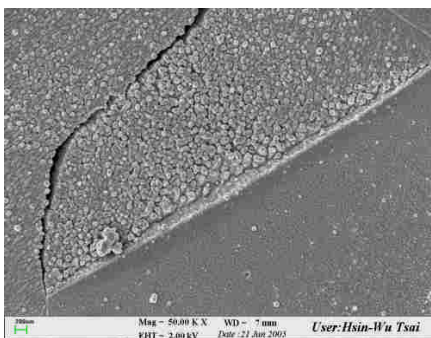


圖9 電位-0.8V,10.8 秒

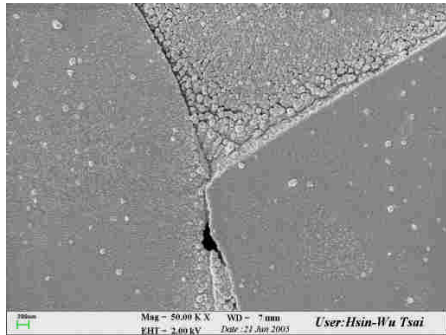


圖 10 電位-0.85V,5.8 秒

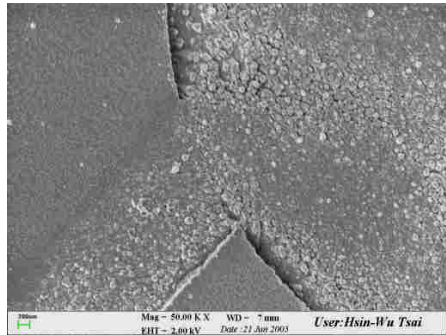


圖 11 電位-0.9V,3.5 秒

表一 不同電位的 EDX 結果

電位	元素	Co	Cu	C	O
銅底材	At%	3.92	74.23	13.88	5.55
-0.2V	At%	3.14	72.02	18.17	4.96
-0.4V	At%	3.62	72.84	18.34	4.14
-0.6	At%	3.05	70.85	18.49	5.87
-0.8	At%	15.13	57.62	19.86	6.32
-0.85	At%	16.35	56.51	18.37	5.76
-0.9V	At%	17.96	57.37	18.00	5.69

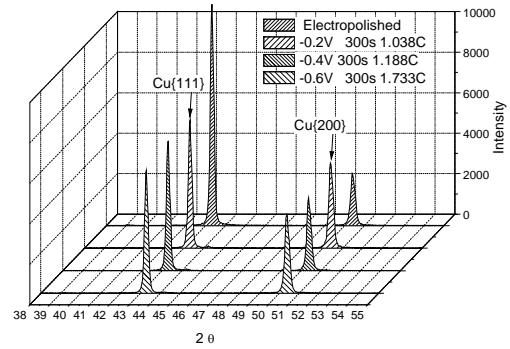


圖 12 溶液四在不同鍍銅電位的 XRD 圖

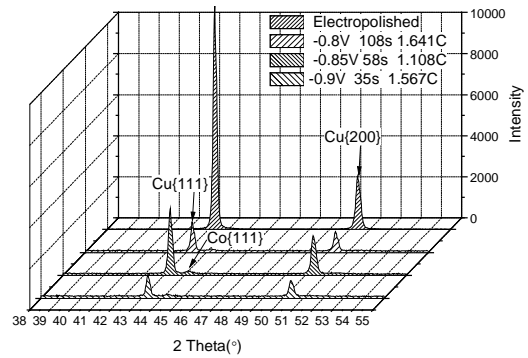


圖 13 溶液四在不同鍍鈷電位的 XRD 圖

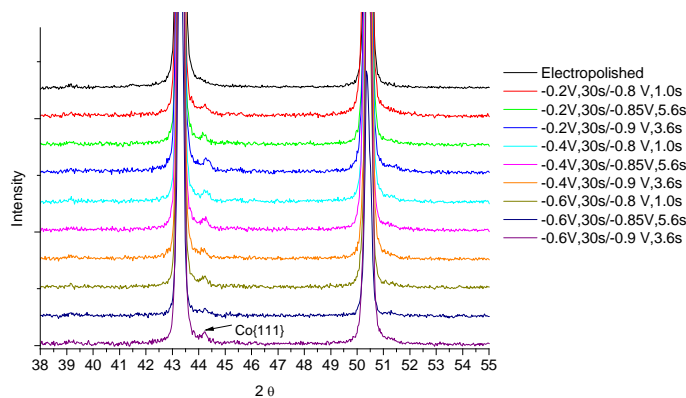


圖 14 溶液四的不同電位電位和鍍鈷電位組合的脈衝