

ผลของอันตรกิริยาระหว่างคลอไรด์กับสารเติมแต่งชนิดอื่นต่อการพอกพูนทองแดงด้วยไฟฟ้า

นายณัทกฤษ กิจพิทักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

INTERACTION EFFECTS BETWEEN CHLORIDE AND OTHER ADDITIVES ON COPPER
ELECTRODEPOSITION

Mr Nuttakit kitpitak

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอันตรกิริยาระหว่างคลอไรด์กับสารเติมแต่งชนิดอื่น
	ต่อการพอกพูนทองแดงด้วยไฟฟ้า
โดย	นายณัฏกฤช กิจพิทักษ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์.ดร. นิสิต ตันทวีเชฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้ นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชฐ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวดี พุกษาทร)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. วิณา เสียงเพราะ)

ฉัทฤกษ์ กิจพิทักษ์: ผลของอันตรกิริยาระหว่างคลอไรด์กับสารเติมแต่งชนิดอื่นต่อการพอกพูนทองแดงด้วยไฟฟ้า (INTERACTION EFFECTS BETWEEN CHLORIDE AND OTHER ADDITIVES ON COPPER ELECTRODEPOSITION) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. นิลิต ตันทวิเชษฐ, 89 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารเติมแต่งต่างๆ คือ คลอไรด์ (Cl), Thiourea (TU), Benzotriazole (BTA), Polyethylene glycol (PEG) และ 3-Mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS) และอันตรกิริยาของคลอไรด์กับสารเติมแต่งเหล่านี้ ต่อการพอกพูนทองแดงด้วยกระแสไฟฟ้า โดยผลของไซคลิกโวลแทมเมทริกของสารเติมแต่งต่างๆ พบว่าคลอไรด์ จะช่วยทำให้ปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ง่ายกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ส่วน TU และ BTA จะทำให้ปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ยาก แต่ PEG ที่ความเข้มข้นน้อย (< 300 μ M) จะไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการพอกพูนอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อความเข้มข้นมากขึ้น จะพบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้น ส่วนผลของ MPS ทุกความเข้มข้นจะพบว่าที่ความต่างศักย์ต่ำ ปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดได้ง่าย แต่เมื่อความต่างศักย์สูง ปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้น โดยเมื่อ TU + Cl และ PEG + Cl จะพบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้น ในทางกลับกันเมื่อ BTA + Cl และ MPS + Cl จะพบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้น โดยผลของ SEM และ AFM จะพบว่า TU และ BTA จะได้ผลึกมีขนาดเล็ก ซึ่งจะทำให้ผิวเรียบและเงามากกว่าเมื่อไม่มีการเติมสารเติมแต่ง โดย TU จะมีความคมชัดน้อยกว่า BTA เนื่องจากมีฟิล์มขาวเคลือบพื้นผิวอยู่ ส่วน TU + Cl จะพบว่าผลึกมีขนาดเล็กมากในพื้นที่ผิวที่เรียบซึ่งทำให้พื้นผิวมีความเงาและคมชัดมากแต่จะมีพื้นผิวบางส่วนขรุขระซึ่งสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ส่วน BTA + Cl, PEG + Cl, MPS + Cl ผลึกจะมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อไม่เติมสารเติมแต่ง ซึ่งส่งผลให้พื้นผิวของทองแดงที่พอกพูนได้มีลักษณะหยาบและด้าน ขณะที่ PEG และ MPS จะให้ผลในลักษณะเดียวกันกับเมื่อไม่มีการเติมสารเติมแต่งคือผลึกมีขนาดใหญ่ ผิวด้าน เมื่อพิจารณาลักษณะการเจริญเติบโตของผลึกโดยรวม จะพบว่า BTA จะช่วยลดกระบวนการเจริญเติบโตของผลึก (Grain growth) ซึ่งทำให้ผลึกที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กได้ดีที่สุด รองลงมาคือ TU และ MPS ตามลำดับแต่ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่ำๆ MPS มีแนวโน้มที่จะให้ผลึกที่เล็กและละเอียดที่สุด แต่การมีปฏิกิริยาที่ผิวส่งผลให้เกิดการรวมตัวของปฏิกิริยาให้เป็นผลึกที่ใหญ่เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าสูงๆ ส่วน PEG จะให้ผลในลักษณะเดียวกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง เมื่อศึกษาผลของคลอไรด์กับสารเติมแต่งต่างๆ พบว่ากระบวนการเจริญเติบโตของผลึกจะเกิดในอัตราที่สูงทุกสารเติมแต่งแต่น่าจะมีกลไกที่แตกต่างกันโดยรวม ส่งผลให้ผลึกที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ทำให้พื้นผิวทองแดงหยาบและด้านขึ้น

ภาควิชา...เคมีเทคนิค.....

ลายมือชื่อนิลิต.....

สาขาวิชา...เคมีเทคนิค.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2554.....

5272306523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: COPPER ELECTRODEPOSITION / ADDITIVES

NUTTAKIT KITPITAK: INTERACTION EFFECTS BETWEEN CHLORIDE AND
OTHER ADDITIVES ON COPPER ELECTRODEPOSITION:

ADVISOR: ASST.NISIT TANTAVICHET., Ph.D., 89 pp.

This study investigated the effect of additives such as Chloride (Cl), thiourea (TU), benzotriazole (BTA), polyethylene glycol (PEG) and 3-mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS) and their interactions with Cl ion on copper electrodeposition. Cyclic voltammetry (CV) results indicated that the presence of Cl alone accelerated the electrodeposition process, whereas the presence of TU or BTA alone inhibited it with dose dependence. The presence of PEG alone did not change the CV much at low concentrations (< 300 μM), but at high concentrations the electrodeposition of Cu were found inhibited. The presence of MPS was found accelerating the electrodeposition process at low potentials, but inhibiting it at higher potentials. When Cl was present with other additives, Cl interacted with each additive differently. TU + Cl and PEG + Cl inhibited electrodeposition process, whereas BTA + Cl and MPS + Cl accelerated it. Overall, the copper deposits prepared by DC plating indicated that TU, TU + Cl⁻ and BTA improved the deposit properties, where small grained structures and bright surfaces were obtained. On the other hand Cl⁻, BTA + Cl⁻ and MPS + Cl⁻ worsened the deposit properties, while PEG did not show substantial change from the copper deposit obtained in the plating solution without additive. The qualities of deposits prepared from MPS alone, however, were found depending on the charge density where small and fine grains with smooth deposits were obtained at low charge densities, but coarse structures and rough deposits were produced at high charge densities. Overall, except the TU system, the additions of Cl with other additives were found worsening the deposit structures, but in different ways, the presences of TU and Cl tended to improve the deposit microscopically, but might lead to macroscopically rough deposit surface.

Department ..Chemical Technology.....

Student's Signature.....

Field of study: ..Chemical Technology..

Advisor's Signature.....

Academic year:2012.....

กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุและบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. มะลิ หุ่นสม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวดี พุกษาทร และ ดร. วิณา เสียงเพราะ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

กราบขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจเข้าใจให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษาขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

สุดท้ายขอขอบคุณ คุณกฤตย์ งามเลิศ โภคินและมิตรสหายทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 การพอกพูนด้วยไฟฟ้า.....	4
2.2 การถ่ายเทมวลสาร.....	5
2.2.1 การแพร่.....	5
2.2.2 การพา.....	5
2.2.3 การเคลื่อนที่โดยสนามไฟฟ้า	7
2.3 ปฏิกริยารีดอกซ์.....	8
2.3.1 ปฏิกริยารีดักชัน.....	8
2.3.2 ปฏิกริยาออกซิเดชัน.....	10
2.4 กระบวนการเกิดผลึก.....	10
2.4.1 กระบวนการสร้างนิวเคลียส.....	10
2.4.2 กระบวนการเติบโตของผลึก.....	10
2.5 สารเติมแต่ง.....	13
2.5.1 Brightening agents หรือ Reflectance	13
2.5.2 Leveling agents	13

บทที่	หน้า
2.5.3 Carrying agents หรือ Suppressing agents	13
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งต่างๆ.....	14
2.6.1 คลอไรด์.....	14
2.6.2 Thiourea (TU).....	16
2.6.3 Benzotriazole (BTA).....	18
2.6.4 Polyethylene glycol (PEG).....	20
2.6.5 3-Mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS).....	21
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	22
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	22
3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	22
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	22
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	23
3.5 การเตรียมขั้วเสถียร.....	23
3.5.1 การเตรียมพื้นผิวขั้วเสถียรเพื่อใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้า.....	23
3.5.2 การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์ และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์.....	23
3.5.3 การเตรียมสารละลายของสารเติมแต่ง.....	23
3.6 ขั้นตอนในการทดลองเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง.....	24
3.6.1 การวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	24
3.6.2 การพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (q) คงที่.....	24
3.6.3 การพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (q) ไม่คงที่.....	25
3.7 ขั้นตอนในการทดลองเมื่อศึกษาผลของสารเติมแต่งต่างๆ.....	26
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	27
4.1 ไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	27
4.1.1 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง.....	27
4.1.2 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง.....	29
4.1.2.1 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์.....	30

4.1.2.2	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติม TU.....	31
4.1.2.3	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติม BTA.....	32
4.1.2.4	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติม PEG.....	34
4.1.2.5	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติม MPS.....	35
4.1.3	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์กับสารเติมแต่งต่างๆ...	36
4.1.3.1	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ TU.....	36
4.1.3.2	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ BTA....	37
4.1.3.3	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ PEG....	38
4.1.3.4	ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ MPS....	40
4.2	ลักษณะทางสัณฐานของทองแดงที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่.....	41
4.2.1	การพอกพูนทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง.....	45
4.2.2	การพอกพูนทองแดงเมื่อมีสารเติมแต่งชนิดเดียว.....	45
4.2.3	การพอกพูนของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งต่างๆ.....	48
4.3	ความต่างศักย์ที่วัดได้เมื่อทำการพอกพูนทองแดง ด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่.....	53
4.4	การศึกษากระบวนการเกิดผลึกของทองแดงในสารเติมแต่งต่างๆ.....	57
4.4.1	การเติบโตของผลึกเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง.....	58
4.4.2	การเติบโตของผลึกเมื่อมี TU.....	60
4.4.3	การเติบโตของผลึกเมื่อมี BTA.....	62
4.4.4	การเติบโตของผลึกเมื่อมี PEG.....	64
4.4.5	การเติบโตของผลึกเมื่อมี MPS.....	66
4.4.6	ผลการทดลองเมื่อเปลี่ยนความหนาแน่นประจุไฟฟ้า เมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับสารเติมแต่งต่างๆ.....	68
4.4.6.1	ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ TU.....	68
4.4.6.2	ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ BTA.....	70
4.4.6.3	ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ PEG.....	72
4.4.6.4	ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ MPS.....	74
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	76
	รายการอ้างอิง.....	78

	ญ
บทที่	หน้า
ภาคผนวก ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ.....	83
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	89

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1	
สรุปพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าของการพอกพูนด้วย กระแสไฟฟ้าคงที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 680 วินาที เมื่อใช้ สารเติมแต่งต่างๆ.....	51

สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 แสดงลักษณะการแพร่ของสารจากความเข้มข้นสูงไปยังความเข้มข้นต่ำ.....	5
2.2 แสดงลักษณะการเคลื่อนที่ของประจุลบและบวกในสนามไฟฟ้า.....	7
2.3 แสดงการเติบโตของผลึก a) แสดงการสร้างโดย adatom จะแพร่บริเวณผิวหน้าไปบริเวณขอบแล้วเกิดผลึกขึ้น b) adatom ลงไปที่บริเวณขอบโดยตรง.....	12
2.4 แสดงโครงสร้างเคมีของ (a) Thiourea (b) Formamidinedisulphide (c) ปฏิกริยาระหว่าง Thiourea กับคลอไรด์บนพื้นผิวทองแดง.....	16
2.5 แสดงโครงสร้างเคมีของ a) Benzotriazole b) การดูดซับของ BTA บนพื้นผิวทองแดง.....	19
2.6 แสดงโครงสร้างเคมีของ Polyethylene glycol.....	20
4.1 แสดงผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการพอกพูนทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่งและเมื่อไม่มี $CuSO_4$ ในสารละลายที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที.....	28
4.2 แสดงผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการพอกพูนทองแดง (เฉพาะขาไป) เมื่อไม่มีสารเติมแต่งที่ความเร็วรอบอิเล็กโทโรดแบบจางหมุน 500 และ 1,000 รอบต่อนาที.....	29
4.3 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมีคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	30
4.4 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี Thiourea ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	31
4.5 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี BTA ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	32
4.6 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี PEG ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	34
4.7 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี MPS ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	35
4.8 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	36

ภาพประกอบที่	หน้า
4.9 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	37
4.10 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	38
4.11 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	40
4.12 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า : (a) เมื่อไม่มีการพอกพูน (b) เมื่อไม่ใส่สารเติมแต่ง (c) เมื่อมีคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (d) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ (e) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ (f) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ (g) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์	42
4.13 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง AFM : (a) เมื่อไม่มีการพอกพูน (b) เมื่อไม่ใส่สารเติมแต่ง (c) เมื่อมีคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (d) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ (e) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ (f) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ (g) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์.....	43
4.14 ผลของไซคลิกโวลแทมเมทริกซ์ของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ : (a) เมื่อมีคลอไรด์ (b) เมื่อมี TU และ TU + CI (c) เมื่อมี BTA และ BTA + CI (d) เมื่อมี PEG และ PEG + CI (e) เมื่อมี MPS และ MPS + CI.....	44
4.15 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง SEM : (a) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (b) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 50 เท่า (c) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (d) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (e) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า.....	47

ภาพประกอบที่	หน้า
4.16 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง AFM : (a) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (b) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (c) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์.....	48
4.17 แสดงค่าความต่างศักย์ระหว่างการพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เทียบกับไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการพอกพูนทองแดง โดยที่ (a) การพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ (b) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ : 1) เมื่อไม่มีสารเติมแต่ง 2) เมื่อมีคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ 3) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ และ TU 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ 4) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ และ BTA 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ 5) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ และ PEG 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ 6) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์ และ MPS 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์.....	52
4.18 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้โดยเมื่อไม่มีสารเติมแต่งจากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที.....	58
4.19 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี TU ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที.....	60
4.20 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี BTA ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที	62
4.21 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี PEG ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที	64

ภาพประกอบที่	หน้า
4.22 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี MPS ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้เวลาหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที	66
4.23 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี TU ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้เวลาหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที.....	68
4.24 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี BTA ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้เวลาหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที.....	70
4.25 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี PEG ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้เวลาหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที.....	72
4.26 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี MPS ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้เวลาหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที.....	74

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันการพอกพูนทองแดงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆมากมายโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมการผลิตเส้นทางเดินไฟฟ้า (Interconnect) สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สมัยใหม่ เช่น วงจรไฟฟ้าของโทรศัพท์มือถือและคอมพิวเตอร์ เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าสูง ความต้านทานต่ำ มีความต้านทานต่อการเกิดการอพยพทางไฟฟ้า (Electromigration) สูงเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นที่ใช้ในอดีต เช่น อะลูมิเนียม โดยการผลิตเส้นทางเดินไฟฟ้าทองแดงเพื่อใช้ในการผลิตวงจรรวมไฟฟ้า (Integrate circuit) สามารถทำได้หลายวิธี แต่การผลิตโดยกระบวนการพอกพูนทองแดงด้วยวิธีทางไฟฟ้า นับว่ามีค่าใช้จ่ายแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นวิธีที่มีต้นทุนต่ำและมีความซับซ้อนน้อยเทียบกับวิธีอื่น เช่น การพอกพูนทองแดงโดยวิธี Chemical vapor deposition (CVD) หรือ Physical vapor deposition (PVD) และสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเติมเต็ม (Superfilling) ของชิ้นส่วนทางไฟฟ้าของวัสดุกิ่งตัวนำที่มีปากทางเข้าที่แคบมาก ($<1 \mu\text{m}$) ที่มีความลึกมาก (High-aspect-ratio-structures) เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมผลิตวงจรรวมอิเล็กทรอนิกส์

โดยทั่วไปในการพอกพูนโลหะทองแดงด้วยวิธีทางไฟฟ้ามักทำในสารละลายซัลเฟต เนื่องจากราคาไม่แพง มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยเมื่อเทียบกับการพอกพูนทองแดงจากสารละลายอื่นๆ เช่น โซลันดา โดยทั่วไปการชุบทองแดงโดยไฟฟ้าจากสารละลายซัลเฟตมักมีการเติมสารเติมแต่ง (Additives) ในสารละลายที่ใช้ชุบ (Plating bath) นอกจากทองแดงไอออน และ Supporting electrolyte (ช่วยลดความต้านทานทางไฟฟ้าในสารละลาย) เพื่อให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้งานต่อไป โดยสารเติมแต่งที่เติมลงไปนี้จะปรับปรุงคุณสมบัติของทองแดงที่พอกพูนได้ เช่น คุณสมบัติทางสัณฐาน (Morphology) หรือ โครงสร้าง (Microstructure) การเรียงตัวและการจัดตัวของผลึกทองแดงที่ได้ (Crystal arrangement) การเจริญเติบโตของผลึกทองแดง (Crystal growth) การเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกทองแดง (recrystallization) ขนาดของผลึกทองแดง (Grain size) ความหยาบของผิวทองแดง (Roughness) การกระจายตัวของทองแดง (Uniformity) ตลอดจนคุณสมบัติทางกลและคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญอื่นๆ เช่น ความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) และความแข็ง (Microhardness) ซึ่งเป็นผลจากคุณสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น

ปกติกระบวนการการพอกพูนโลหะบนผิวของอิเล็กโทรดหลังจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนบนผิวหน้าของอิเล็กโทรดแล้วจะผ่านกระบวนการที่เรียกว่ากระบวนการเกิดผลึก (Electrocrystallization) ซึ่งจะเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation process) ของโลหะที่พอกพูนได้และกระบวนการเติบโตตัวของผลึก (Grain growth process) ของโลหะ ซึ่งระหว่างกระบวนการพอกพูนนั้นทั้ง 2 ขั้นตอนจะเกิดขึ้นในลักษณะที่แข่งขันกัน โดยหากกระบวนการสร้างนิวเคลียสเกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการเติบโตตัวของผลึกจะทำให้มีการเกิดนิวเคลียสใหม่เป็นจำนวนมาก ส่งผลให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กและละเอียด ทำให้ทองแดงมีความมันเงา เรียบและมีคุณสมบัติทางกลและทางไฟฟ้าที่ดี ในทางตรงกันข้าม หากกระบวนการเติบโตตัวของผลึกเกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการสร้างนิวเคลียส ทองแดงที่พอกพูนได้จะมีความมันเงาและเรียบน้อยกว่าแบบแรก ซึ่งโดยทั่วไปการเติมสารเติมแต่งในปริมาณที่น้อย (μM) มักจะมีบทบาทในกระบวนการสร้างผลึกของโลหะ

โดยทั่วไปสารเติมแต่งที่ใช้ในการพอกพูนทองแดงด้วยไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น Thiourea (TU), benzotriazole (BTA), polyethylene glycol (PEG), คลอไรด์, 3-Mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS), Gelatin, Aromatic disulphides, Nicotinic acid, Glycine และ Coumarin เป็นต้น โดยในบางกรณีจำเป็นต้องมีการใช้สารเติมแต่งเหล่านี้รวมกันเพื่อจะให้ได้ทองแดงที่พอกพูนได้มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำความเข้าใจถึงบทบาทของสารเติมแต่งต่อกระบวนการพอกพูนทองแดงด้วยไฟฟ้า จากงานวิจัยที่ผ่านมาในอดีตพบว่าคลอไรด์ มักถูกใช้ร่วมกับสารเติมแต่งบางชนิดเพื่อให้ได้ทองแดงที่พอกพูนมีคุณสมบัติที่ดีตามต้องการ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาถึงผลของสารเติมแต่งต่อกระบวนการพอกพูนทองแดงด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี โดยศึกษาผลของคลอไรด์ (Cl⁻) ที่ถูกเติมในสารละลาย โดยมุ่งความสนใจไปที่อันตรกิริยาของคลอไรด์ ไอออน และสารเติมแต่งชนิดอื่นๆ (เช่น Thiourea, BTA และ PEG) ที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนทองแดงโดยวิธีทางไฟฟ้าเคมี โดยมุ่งเน้นในการตอบปัญหาและพยายามหาหลักฐานที่ว่าการเติมคลอไรด์มีผลต่อการทำงานของสารเติมแต่งเหล่านั้นอย่างไร นอกจากนี้ก็จะหาสภาวะที่ดีที่สุดในการพอกพูนทองแดงโดยมีคลอไรด์ และสารเติมแต่งชนิดอื่นๆ เพื่อให้ได้มาซึ่งผิวของทองแดงที่มีความมันเงาที่คมชัดและมีความสม่ำเสมอ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้จริงในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมผลิตวงจรไฟฟ้า เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาและเข้าใจถึงบทบาทของคลอไรด์และอันตรกิริยาของคลอไรด์ที่มีต่อสารเติมแต่งต่างๆ เช่น Thiourea, BTA, PEG และ MPS เป็นต้น ในกระบวนการพอกพูนทองแดงด้วยไฟฟ้า
2. พัฒนาทองแดงที่ผลิตโดยวิธีพอกพูนด้วยไฟฟ้าให้มีคุณภาพมากขึ้น คือ มีความเรียบและเงาขึ้น เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เข้าใจหลักการพอกพูนทองแดงด้วยเคมีไฟฟ้าและผลของอันตรกิริยาของคลอไรด์กับสารเติมแต่งต่างๆ เช่น Thiourea, Benzotriazole, Polyethylene glycol และ 3-Mercapto-1-propanesulfonate sodium salt ที่ใช้ในสารละลายในระหว่างการพอกพูนทองแดง และทราบถึงความสัมพันธ์การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งเหล่านี้เข้ามาเกี่ยวข้อง

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพอกพูนทองแดงด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งชนิดต่างๆ
2. ออกแบบและศึกษาการทำงานของอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
3. ศึกษาการพอกพูนทองแดงด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีที่ภาวะต่างๆ
4. ตรวจสอบขั้วทองแดงที่พอกพูนได้โดย Scanning electron microscopy (SEM) และ Atomic force microscopy (AFM) และวิเคราะห์การพอกพูนทองแดงโดยมีสารเติมแต่งด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น Cyclic voltammetry
5. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง
6. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) (เทพสุต, 2547)

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ และ เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ โดยจะต้องใส่กระแสไฟฟ้าเข้าไปในระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าจะเป็นแบบเซลล์อิเล็กโทรไลติกเนื่องจากปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดได้เอง เซลล์เคมีไฟฟ้าจะอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งเกี่ยวข้องกับ 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน โดยเรียกรวม 2 ปฏิกิริยาว่าปฏิกิริยารีดอกซ์โดยในปฏิกิริยารีดอกซ์การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าจะเป็นการทำให้ไอออนโลหะซึ่งต้องการพอกพูนที่อยู่ในสารละลายไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานผ่านปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด โดยการพอกพูนโลหะด้วยกระแสไฟฟ้ามี่ส่วนประกอบดังนี้

1. แหล่งพลังงานไฟฟ้าหรือเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้า
2. ขั้วไฟฟ้า (Electrode) จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแคโทด (Cathode) จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันและขั้วแอโนด (Anode) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือสารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนอิสระเมื่อหลอมเหลว ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้โดยทั่วไปสารละลายที่ใช้มักจะเป็นสารละลายของโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน

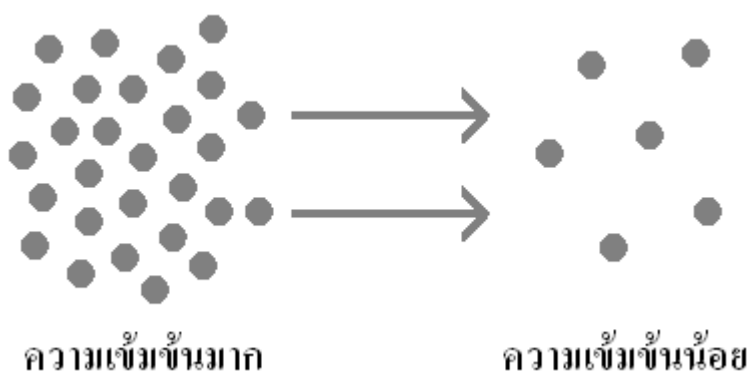
โดยขั้นตอนระหว่างการพอกพูนโลหะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ

1. เกิดการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer)
2. เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox)
3. กระบวนการเกิดผลึก (Electrocrytallization)

2.2 เกิดการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer)

การถ่ายเทมวลสารจากสารละลายไปยังขั้วอิเล็กโทรดที่ต้องการพอกพูนเพื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าบนผิวหน้าส่งผลกับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาซึ่งส่งผลต่อการพอกพูนโลหะ กล่าวคือ เมื่อการถ่ายเทมวลสารมีค่ามากขึ้นจะสามารถใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูนได้มากขึ้นด้วยซึ่งความหนาแน่นกระแสจะส่งผลต่อ โครงสร้างและสัณฐานวิทยาผ่านกระบวนการเกิดผลึก (Electrocrystallization) ที่จะกล่าวต่อไปของการพอกพูนและอัตราการพอกพูน (จากกฎของฟาราเดย์) โดยการถ่ายเทมวลสารของไอออนโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเกิดจาก 3 กระบวนการ คือ การแพร่ (Diffusion), การพา (Convection) และ การเคลื่อนที่โดยสนามไฟฟ้า (Migration)

2.2.1 การแพร่ หมายถึงการถ่ายเทมวลสารจากสารบริเวณที่มีความเข้มข้นของสารสูง ไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นของสารต่ำกว่าจนกระทั่งอยู่ในสภาพสมดุล (Dynamic equilibrium) คือมีการกระจายของมวลสารอย่างสม่ำเสมอ ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 แสดงลักษณะการแพร่ของสารจากความเข้มข้นสูงไปยังความเข้มข้นต่ำ (เทพสุต, 2547)

2.2.2 การพา เป็นการถ่ายเทมวลสาร โดยมีแรงทางกลมากระทำต่อสารละลาย เช่น แรงกลจากการกวนหรือเขย่าสารละลาย หรือ แรงกลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กโทรด เช่น อิเล็กโทรดแบบจานหมุน (Rotating disk electrode; RDE)

การกวนช่วยทั้งการถ่ายเทมวลสารและลดความหนาแน่นชั้นการแพร่ (Boundary layer thickness) โดยการกวนที่นิยมใช้ในการพอกพูน ได้แก่ การหมุนเวียนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยการปั๊ม, การกวนโดยเครื่องกวน, การกวนโดยใช้อิเล็กโทรดแบบจานหมุนและใช้การสั่นด้วยอัลตราโซนิก (Ultrasonic vibration) โดยงานวิจัยนี้จะใช้

ขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนเพราะมีความเสถียรในการกวนและสามารถใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการถ่ายเทมวลสารจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้

อิเล็กโทรดแบบจานหมุนเป็นที่นิยมในการศึกษากระบวนการเคมีไฟฟ้าอย่างมาก โดยเฉพาะการพอกพูนด้วยไฟฟ้า เพราะควบคุมการพาและควบคุมความหนาแน่นชั้นการแพร่ให้มีความหนาที่สม่ำเสมอได้ดี โดยความหนาแน่นกระแสจำกัด (Limiting current density, i_{lim}) ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสำหรับอิเล็กโทรดแบบจานหมุนสามารถหาได้จากด้วยสมการของ Levich (Levich, 1962):

$$i_{lim} = 0.620nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{i,b} \quad (2.1)$$

เมื่อ n คือ จำนวนของอิเล็กตรอนของทองแดงที่เกิดการรีดิวซ์

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,480 คูลอมป์ต่อกรัม โมล

D_i คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารที่ทำปฏิกิริยาซึ่งในงานวิจัยนี้คือ ไอออนทองแดง (ตารางเมตรต่อวินาที)

ω คือ Angular frequency of rotation (หนึ่งต่อวินาที)

หรือ $2\pi f/60$ โดย f คือ ความเร็วการหมุน (รอบต่อวินาที)

ν คือ ความหนืดของสาร (ตารางเมตรต่อวินาที)

$C_{i,b}$ คือ ความเข้มข้นของไอออนทองแดง (โมลต่อตารางเมตร)

จากสมการ 2.1 จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสจำกัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วรอบของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนเพิ่มขึ้น โดยอีกสมการที่สำคัญเกี่ยวกับการถ่ายเทมวลของสารที่ทำปฏิกิริยาในระบบอิเล็กโทรดแบบจานหมุนคือสมการของ Cochran และ Von Karman (Levich, 1962) คือ

$$\delta = 1.62\left(\frac{D_{min}}{\nu}\right)^{1/3}\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \quad (2.2)$$

เมื่อ δ คือ ความหนาชั้นการแพร่ (ไมโครเมตร)

D_{min} คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ต่ำสุดของสารที่ทำปฏิกิริยา

(ตารางเมตรต่อวินาที)

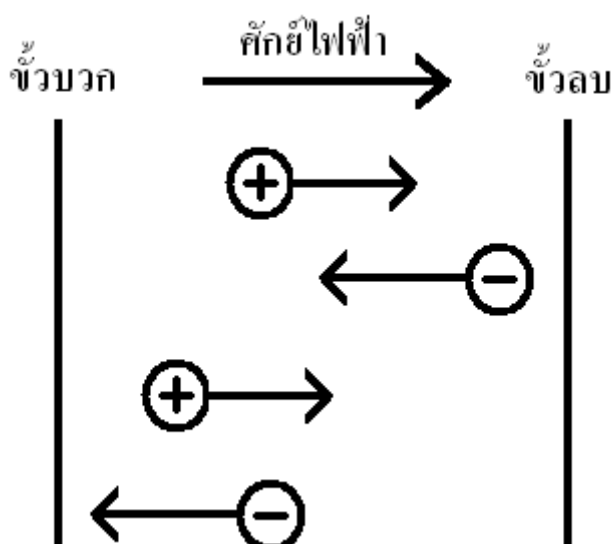
ซึ่งความเร็วของสารละลายในแนวแกนตั้งฉากกับอิเล็กโทรด (Axial velocities, v_z) คือ

$$v_z = -0.05123z^2\omega^{3/2}v^{-1/2} \quad (2.3)$$

และความเร็วของสารละลายในแนวรัศมี (Radial velocities, v_r) คือ

$$v_r = -0.05123rz\omega^{3/2}v^{-1/2} \quad (2.4)$$

2.2.3 การเคลื่อนที่โดยสนามไฟฟ้า เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า ซึ่งแรงจากสนามไฟฟ้าของขั้วสามารถส่งแรงดึงดูดหรือผลักให้ไอออนเคลื่อนที่เข้ามาหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าได้ โดยประจุบวกจะวิ่งเข้าหาขั้วลบ ประจุลบจะวิ่งหาขั้วบวกดังภาพที่ 2.2 โดยความเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคเข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ อีกสาเหตุที่ทำให้การเคลื่อนที่ด้วยสนามไฟฟ้าลดลงคือ เมื่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความเข้มข้นของไอออนเฉื่อย (Inert ions) หรืออิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte) เพียงพอที่จะทำให้ไอออนเฉื่อยนั้นบดบังแรงดึงดูดจากขั้วไฟฟ้าของสารที่ทำปฏิกิริยา

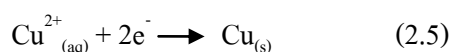


ภาพที่ 2.2 แสดงลักษณะการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบในสนามไฟฟ้า (ทพสุต, 2547)

2.3 ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox)

ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาย่อย คือ ปฏิกิริยารีดักชันกับปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งจะเกิด ณ เวลาเดียวกัน (มักจะเกิดขึ้นคนละขั้ว) โดยปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของเลขออกซิเดชันของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมี

2.3.1 ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดหมายถึงปฏิกิริยาที่สารรับอิเล็กตรอนส่งผลให้สารมีการลดเลขออกซิเดชัน โดยปฏิกิริยารีดักชันจะเกิดที่ขั้วแคโทด โดยในงานวิจัยนี้จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นดังสมการตามกฎฟาราเดย์ดังสมการ

$$r = \frac{i}{nF} \quad (2.6)$$

โดยที่ r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (โมลต่อตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

i คือ ความหนาแน่นกระแส (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,480 คูลอมป์ต่อโมล

หรือสามารถเขียนสมการในรูปของน้ำหนักของสารที่เกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ

$$m = \frac{sMIt}{nF} = \frac{sMQ}{nF} \quad (2.7)$$

M คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัม)

s คือ จำนวนโมลของตัวออกซิไดส์ตามสมการเคมี

M คือ มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)

I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)

t คือ เวลา (วินาที)

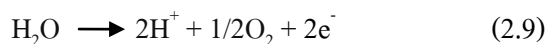
Q คือ ประจุไฟฟ้า (คูลอมป์)

มวลของสารที่คำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีซึ่งหมายความว่า กระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่ให้แก่ระบบจะถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนโลหะทั้งหมด ในทางปฏิบัติปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบไม่ได้ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการทั้งหมด เนื่องจากสูญเสียไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อาทิเช่น การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการวัดประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency, ϕ_c) แสดงดังสมการที่ 2.8

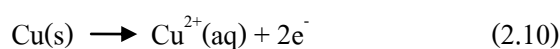
$$\phi_c = \frac{\text{Actual Mass}}{\text{Theoretical Mass}} \quad (2.8)$$

ซึ่งส่งผลให้เกิดสมดุลของไอออนทองแดงในสารละลายตลอดการทดลองภายใต้สภาวะคงที่ (Steady-state) อัตราการถ่ายเทมวลสารสูงสุดจะถูกกำหนดโดยความหนาแน่นกระแสจำกัด (i_{lim}) ซึ่งเป็นค่าที่ความเข้มข้นของไอออนที่ทำปฏิกิริยา (ไอออนทองแดง) ที่บริเวณผิวหน้าของแคโทดลดลงจนถึงศูนย์ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นได้ เนื่องจากการถ่ายเทมวลสารของไอออนที่ทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้าเมื่อเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของทองแดง ส่งผลให้กระแสที่ผ่านไปในนั้นจะถูกใช้ในปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น การเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction) ขึ้น ดังนั้นประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency) ของปฏิกิริยาหลัก (ปฏิกิริยาการพอกพูนของทองแดง) ซึ่งคืออัตราส่วนของประจุที่ใช้ในการพอกพูนกับประจุที่ใช้ทั้งหมดมีค่าลดลงต่ำกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นความหนาแน่นกระแสจำกัดจึงเป็นค่าที่บอกอัตราการพอกพูนที่สูงสุดของปฏิกิริยาหนึ่งๆ โดยทั่วไปเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสในการพอกพูนสูงกว่าค่าความหนาแน่นกระแสจำกัดในการพอกพูนโลหะที่พอกพูนได้จะมีคุณภาพต่ำคือผิวหน้าขรุขระมาก จนถึงมีลักษณะเป็นผงหรือมีการยึดติดผิวที่ไม่ดี ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ความหนาแน่นกระแสใกล้เคียงหรือสูงกว่าความหนาแน่นกระแสจำกัดในการพอกพูน

2.3.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดหมายถึงปฏิกิริยาที่สารเสียอิเล็กตรอน ส่งผลให้ที่สารมีการเพิ่มเลขออกซิเดชัน โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดที่ขั้วแอโนด โดยถ้าเป็นขั้วเฉื่อย (Pt) จะเกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนดังสมการ



แต่ในงานวิจัยนี้ใช้ทองแดงเป็นขั้วแอโนดซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของทองแดงดังสมการ



2.4 กระบวนการเกิดผลึก (Electrocrytallization)

ไอออนทองแดงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเกิดการถ่ายเทมวลสารจากสารละลายมายังผิวอิเล็กโทรดผ่าน 3 กระบวนการที่กล่าวมาแล้วเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้วเกิดกระบวนการเกิดผลึก โดยไอออนทองแดงจะเปลี่ยนเป็นผลึกที่บริเวณแคโทด กระบวนการเกิดผลึกจะมีความสำคัญกับการพอกพูนมากเนื่องจากส่งผลกับโครงสร้างและคุณสมบัติของทองแดงที่พอกพูนได้โดยตรง จึงเป็นที่สนใจของหลายงานวิจัยที่ผ่านมา

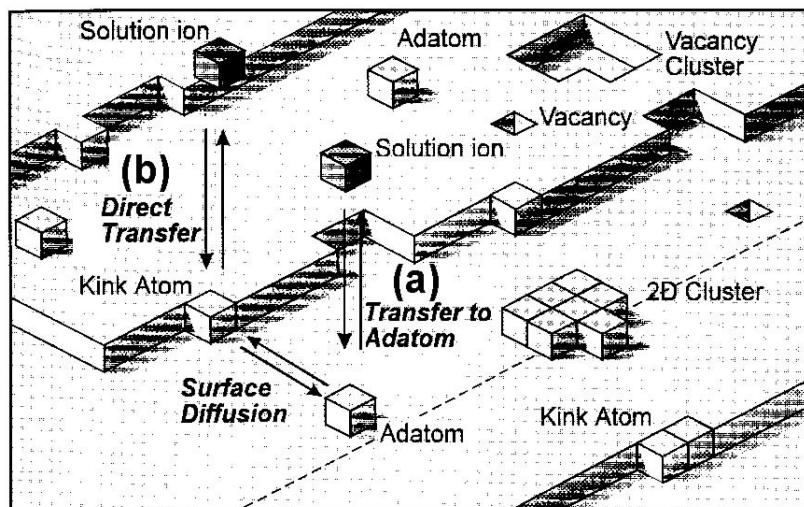
กระบวนการเกิดผลึกจะประกอบด้วย 2 กระบวนการย่อยคือ

2.4.1 กระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation) คือการที่อนุภาคทองแดงที่ฟุ้งกระจายในตัวมาสร้างเป็นนิวเคลียสเล็กๆบนผิวอิเล็กโทรด ซึ่งปกติหากมีการสร้างนิวเคลียสใหม่ของผลึกบนผิวอิเล็กโทรดในอัตราสูงจะส่งผลให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดผลึก (Grain) ที่เล็กเป็นจำนวนมากอัดแน่นกันอยู่

2.4.2 กระบวนการเติบโตของผลึก (Grain growth) คือการที่อนุภาคทองแดงที่ฟุ้งกระจายในตัวมาเกาะบนผลึกทองแดงเดิมที่เกิดขึ้นอยู่ก่อนผ่านขั้นตอนการแพร่บริเวณผิว (Surface diffusion) หรือการเคลื่อนที่ลงมาโดยตรงของ adatom (Direct transfer) ดังภาพที่ 2.3 ส่งผลให้เกิดการเติบโตหรือขยายตัวของผลึกเดิมให้มีขนาดผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยระหว่างกระบวนการพอกพูน Charge transfer-reaction จะมีการก่อตัวเป็น adatom เกิดขึ้น โดยความเข้มข้นของ adatom จะมากขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสูงขึ้น โดยทั่วไป adatom จะสามารถแพร่บนผิวหน้าเพื่อรวมตัวกับผลึกที่สร้างอยู่ก่อนแล้วและรวมตัวเป็น

ผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นดังภาพ 2.3 ซึ่ง adatom สามารถเคลื่อนที่บนผิวไปบริเวณขอบและเกิดผลึกขึ้นตรงนั้น ดังภาพที่ 2.3(a) หรือสามารถที่จะลงมาเกิดผลึกที่บริเวณขอบได้โดยตรง ดังภาพที่ 2.3(b) แต่โอกาสในการเกิดจะน้อยเนื่องจากต้องการพลังงานที่มากขึ้นในการเกิด แต่เมื่อจำนวน adatom มีปริมาณมากขึ้น adatom เหล่านี้จะชอบที่จะสร้างเป็นนิวเคลียสใหม่ (เกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส) แทนที่จะเคลื่อนที่ไปรวมตัวกับผลึกเดิม

กระบวนการเกิดผลึกทั้ง 2 กระบวนการย่อยจะเกิดในลักษณะแข่งขันกัน คือหากกระบวนการสร้างนิวเคลียสเกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการเติบโตตัวของผลึก จะทำให้มีการเกิดนิวเคลียสใหม่เป็นจำนวนมาก ส่งผลให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กและละเอียดอัดแน่น ส่งผลให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีความมันเงา เรียบและมีคุณสมบัติทางกลและทางไฟฟ้าที่ดี (Walker and Benn, 1971) เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่ดีทำให้รูพรุน (Porosity) และความเครียด (Stress) ที่มีค่าน้อย (Mentone, 2000) ในทางตรงกันข้าม หากกระบวนการเติบโตตัวของผลึกเกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการสร้างนิวเคลียส ทองแดงที่พอกพูนได้มีผลึกที่มีขนาดใหญ่และมีโครงสร้างที่หยาบขึ้นทำให้ผิวของทองแดงจะมีความมันเงาน้อยลงหรือด้านและมีความเรียบน้อยกว่าแบบแรกโดยค่าอัตราการแพร่บนพื้นผิวของ adatoms (Surface diffusion rate) และความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential) จะส่งผลกับ 2 กระบวนการย่อยว่ากระบวนการไหนจะเกิดได้ดีกว่ากัน กล่าวคือถ้าอัตราการแพร่บนพื้นผิวของ adatoms เกิดได้ดีกระบวนการเติบโตตัวของผลึกจะเกิดได้ดีส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่และมีโครงสร้างที่หยาบ และหากความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสูงขึ้นจะส่งผลให้กระบวนการสร้างนิวเคลียสใหม่เกิดได้ดีขึ้นดังสมการ Volmer-Weber ส่งผลให้ผลึกมีขนาดเล็กและมีโครงสร้างที่เรียบ



ภาพที่ 2.3 แสดงการเติบโตของผลึก a) แสดงการสร้างโดย adatom จะแพร่บริเวณผิวหน้าไปบริเวณขอบแล้วเกิดผลึกขึ้น b) adatom ลงไปที่บริเวณขอบโดยตรง (Budevski et al., 1996)

สมการ Volmer-Weber (Budevski et al., 1996) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation rate; N) และความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (η)

$$N = A_{3D} \exp\left[\frac{-k_{3D}}{(ze|\eta|)^2}\right] \text{ สำหรับ 3 มิติกระบวนการสร้างนิวเคลียส } \quad (2.11)$$

$$N = A_{2D} \exp\left[\frac{-k_{2D}}{ze|\eta|}\right] \text{ สำหรับ 2 มิติกระบวนการสร้างนิวเคลียส } \quad (2.12)$$

โดยที่ A_{3D} และ A_{2D} เป็น Proportionality constants ของการสร้างผลึกแบบ 3 มิติและ 2 มิติ ตามลำดับ ส่วน k_{3D} and k_{2D} เป็นค่าพลังงานของก๊ิบที่เกี่ยวข้อ (Gibbs energy) ของการสร้างผลึกแบบ 3 มิติและ 2 มิติ ตามลำดับจากสมการข้างต้นจะพบว่าเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเพิ่มขึ้นหรือความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น (โดยผ่านทางความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและความต่างศักย์จาก Butler-Volmer equation จะทำให้อัตราการเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสสูงขึ้นหรือกล่าวได้ว่าเมื่อความต่างศักย์ส่วนเกินมากขึ้นจะส่งผลให้อัตราการสร้างนิวเคลียสใหม่เพิ่มขึ้น ทำให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีเกรนที่เล็กและ โครงสร้างเรียบ ซึ่งทำให้คุณสมบัติของทองแดงดีขึ้น ในทางตรงข้ามเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินน้อยอัตราการเกิดกระบวนการเติบโตตัวของผลึกจะสูงเมื่อเทียบกับอัตราการสร้างนิวเคลียสใหม่ทำให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีเกรนที่ใหญ่และ โครงสร้างขรุขระ ส่งผลให้คุณสมบัติของทองแดงแย่ง

2.5 สารเติมแต่ง (Additives)

จากที่กล่าวมาแล้วหากเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสใหม่ที่มีมากหรือมีการขยายตัวของผลึกที่สร้างอยู่ก่อนแล้วในอัตราที่ช้าจะทำให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีคุณสมบัติทางกายภาพ ทางกล และทางไฟฟ้าที่ดี ดังนั้นจึงได้มีการเติมสารเติมแต่งเพื่อช่วยให้เกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสที่ดีขึ้นหรือยับยั้งกระบวนการเติบโตของผลึก ซึ่งสารพวกนี้มักส่งผลกับการแพร่บริเวณผิวหน้า ทำให้กลไกการเกิดผลึกนั้นเปลี่ยนไป คืออาจจะเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสมากขึ้นหรือน้อยลงหรือมีผลต่ออัตราการเติบโตของผลึก โดยสารเติมแต่งแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

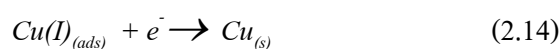
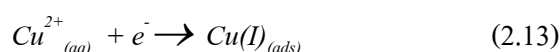
2.5.1 Brightening agents หรือ Reflectance สารนี้ทำหน้าที่ในการขัดขวางกระบวนการเติบโตของผลึก ส่งผลให้ผลึกที่ได้มีขนาดเล็ก ซึ่งเป็นผลให้ได้ผิวที่มีความเงาและการสะท้อนแสงของโลหะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยสารเติมแต่งนี้จะถูกดูดซับไว้ที่ผิวข้อแคโทดและขัดขวางการแพร่ของ adatom ในกระบวนการเติบโตของผลึก ส่งผลให้อัตราการเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสใหม่เพิ่มขึ้นและขนาดของผลึกเล็กลง ซึ่งหากขนาดของผลึกเล็กจะทำให้โลหะที่พอกพูนได้มีความละเอียดและความเรียบมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้โลหะที่พอกพูนได้มีความสว่างหรือสะท้อนมากขึ้น ตัวอย่างสารเติมแต่งประเภทนี้ได้แก่ Thiourea, Benzotriazole, Gelatin

2.5.2 Leveling agents สารนี้ทำหน้าที่ในการทำให้การพอกพูนแต่ละชั้นให้มีความสม่ำเสมอ โดยจะไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิวที่มีการถ่ายเทมวลสารและความหนาแน่นกระแสมาก โดย Leveling agents จะไปเกาะอยู่บริเวณผิวแคโทดที่โผล่ออกมา ซึ่งเป็นบริเวณที่ได้รับความหนาแน่นกระแสสูงกว่าบริเวณอื่นและเกิดการยับยั้งการพอกพูนบริเวณพื้นผิวนั้น Leveling agents จะต่างกับ Brightening agents ตรงที่ Leveling agents จะขัดขวางเฉพาะบริเวณที่มีการถ่ายเทมวลสารและความหนาแน่นกระแสมาก ตัวอย่างสารเติมแต่งประเภทนี้ได้แก่ Glycine, Animal glue, Thiourea

2.5.3 Carrying agents หรือ Suppressing agents สารนี้จะไม่ได้ทำให้โลหะที่พอกพูนได้สว่างหรือเรียบด้วยตัวมันเอง แต่มักจะทำงานร่วมกับตัว Brightening agents หรือ Leveling agents เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของสารเติมแต่งทั้งสองนั้น ซึ่งสารชนิดนี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่มาก แต่การละลาย (Solubility) และการแพร่ (Diffusivity) ที่ต่ำและมีคุณสมบัติในการทำตัวเป็นฟิล์มและควบคุมปริมาณของ Brightening agents หรือ Leveling agents บริเวณ

พื้นผิวแคโทดตัวอย่างสารเติมแต่งประเภทนี้ได้แก่ Polyethylene glycol (PEG), Polypropylene glycol

ปกติหากปฏิกิริยารีดักชันของไอออนทองแดงในสารละลาย CuSO_4 และ H_2SO_4 ที่ไม่มีสารเติมแต่งปฏิกิริยาการพอกพูน-การละลาย (Electrodeposition-electrodissolution) สามารถแสดงได้ดังสมการของ Mattsson และ Bockris (1959):



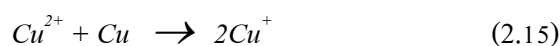
โดยพบว่า การพอกพูนเป็นแบบรอบทิศทาง (Three-dimension) และได้นิวเคลียสไอที่มีขนาดใหญ่ (Schmidt et al., 1996) แต่เมื่อมีการเติมสารเติมแต่งเข้ามาคาดว่ากระบวนการข้างต้นจะเปลี่ยนไปโดยสารเติมแต่งจะไปทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของอิเล็กโทรด(ขั้วแคโทด)หรือทำปฏิกิริยากับไอออนทองแดงรูปแบบต่างๆ โดยได้มีการใช้สารเติมแต่งหลายชนิดในการปรับปรุงคุณสมบัติของทองแดงที่พอกพูนได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสารเติมแต่ง คลอไรด์ (Cl⁻), Thiourea (TU), Benzotriazole (BTA), Polyethylene glycol (PEG) และ 3-mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS) โดยมีงานวิจัยที่ได้ศึกษา ผลของสารเติมแต่งเหล่านี้มาพอสมควรแล้ว แต่การศึกษาอัตราการเกิดของสารเติมแต่ง 2 ชนิดทำหน้าที่ร่วมกันเพื่อให้ได้ทองแดงที่มีคุณสมบัติดีขึ้นยังมีน้อย ดังนั้นจึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งต่างๆ

2.6.1 คลอไรด์ (Chloride)

การใส่คลอไรด์ลงไปในการละลายปริมาณเล็กน้อย (10 ถึง 100 ppm) ถูกรายงานว่าสามารถช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของทองแดงที่พอกพูนได้ (Gauvin and Winkler, 1952; Radisic et al., 2002) โดยในอุตสาหกรรมจะใส่ไปเพื่อป้องกันความไม่สมมาตร (Disproportion) ของไอออนทองแดงที่จะเกิดขึ้น (Goldbach et al., 1998) แต่งานของ Kang และ Gewirth (2003) พบว่าการใส่คลอไรด์ลงไปในการละลายอย่างเดียวยังส่งผลให้ให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีคุณภาพแย่ลง

ในสารละลายที่ไม่มีสารเติมแต่ง ปฏิกิริยาระหว่าง Cupric (Cu^{2+}) และ Cuprous (Cu^+) ที่ผิวหน้าของแคโทด-สารละลายเป็นดังสมการ (Gauvin and Winkler, 1952)



โดยค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant) ของปฏิกิริยาคือ 5.6×10^{-7} (Tindall and Bruckenstein, 1968) ในสภาวะปกติ Cu^+ จะไม่ค่อยเกิดขึ้นแต่เมื่อมีคลอไรด์ไอออนจะพบว่า Cu^+ จะไปเกาะบนผิวทองแดงและเปลี่ยนเป็นฟิล์ม CuCl (Gauvin and Winkler, 1952) ดังสมการ



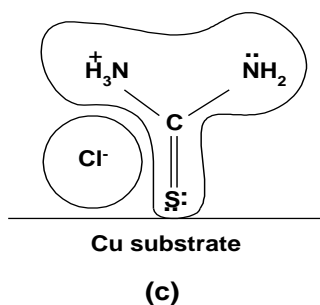
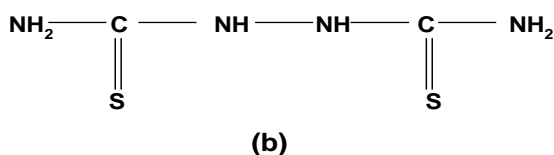
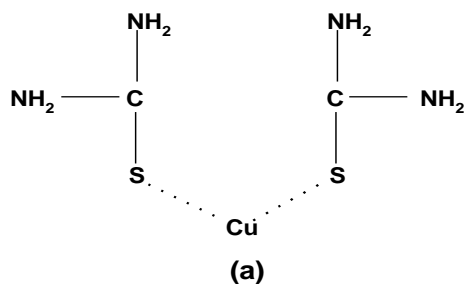
โดย CuCl สามารถทำให้ขนาดผลึกที่มีขนาดเล็กส่งผลให้พื้นผิวส่องสว่าง (Gauvin and Winkler, 1952) ถ้าความเข้มข้นของคลอไรด์เกินค่าความหนาแน่นของคลอไรด์ที่ทำให้ทองแดงมีการก่อตัวของฟิล์ม CuCl ที่สมบูรณ์ (Critical chloride concentration) จะทำให้ CuCl กลายเป็น CuCl_2^- ทำให้ขนาดผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้พื้นผิวดำขึ้นดังสมการ



เมื่อวิเคราะห์ผลจากวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) พบว่าเมื่อใช้คลอไรด์ไอออนเป็นสารเติมแต่งเพียงชนิดเดียวในสารละลายจะทำให้กระบวนการพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้น (Huerta and Pritzker, 2008) และสมบัติทองแดงที่พอกพูนได้ແ່ลง (Tantavichet and Pritzker, 2005) และมีงานวิจัยกล่าวว่าการใส่คลอไรด์ลงไปในสารละลายเพียงอย่างเดียว ช่วยทำให้เกิดการพอกพูนทองแดงได้เร็วขึ้น แต่ไม่ปรับปรุงกระบวนการพอกพูน (Bonou et al., 2002) แต่เมื่อเติมคลอไรด์ไอออนลงไปร่วมกับสารเติมแต่งชนิดอื่นๆแล้ว จะทำให้สมบัติของทองแดงที่ชุบได้โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้าเปลี่ยนไป (ดีขึ้นหรือແ່ลง) ขึ้นกับชนิดของสารเติมแต่งนั้นๆ (Tantavichet and Pritzker, 2005)

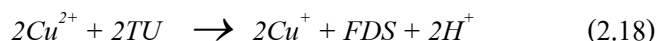
2.6.2 Thiourea (TU)

Thiourea ถูกรายงานว่ามีความสมบัติเป็นสารเติมแต่งชนิด Brightening agent และ Leveling agent โดยกลไกของการพอกพูนทองแดงโดยใช้ Thiourea เป็นสารเติมแต่งได้มีการศึกษาในหลายรายงาน (Szymaszek et al., 1977; Suarez and Olson, 1992; Cofré and Bustos, 1994; Farndon et al., 1995; Campbell et al., 1997; Tarallo and Heerman, 1999) โดยทั่วไปเชื่อว่า Thiourea สร้างพันธะกับพื้นผิวทองแดงผ่านซัลเฟอร์อะตอมที่ไม่เสถียรใน Thiourea ดังภาพ 2.4(a) (Campbell et al., 1997; Papapanayiotou et al., 1998) ไม่ใช่ในโตรเจนอะตอม (Loo, 1982) ซึ่งเชื่อว่า Thiourea จะทำหน้าที่ขัดขวางการแพร่ที่ผิว (surface diffusion) ของ copper adatoms ส่งผลให้ได้ผลึกที่ขนาดเล็ก (Fabricius et al., 1994; Hölzle et al., 1995; Schmidt et al., 1996; Tarallo and Heerman, 1999)

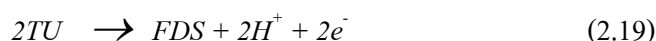


ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างเคมีของ (a) Thiourea (b) Formamidinedisulphide (c) ปฏิกริยาระหว่าง Thiourea กับคลอไรด์บนพื้นผิวทองแดง (Szymaszek et al., 1980)

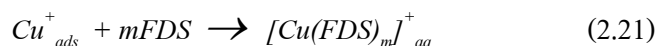
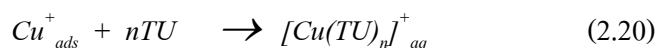
นอกจากนี้ Thiourea ในสารละลายยังสามารถออกซิไดซ์กับทองแดงไอออนสร้างเป็น formamidinedisulphide (FDS) ดังภาพที่ 2.4(b) (Szymaszek et al., 1977; Suarez and Olson, 1992; Farndon et al., 1995; Campbell et al., 1997; Tarallo and Heerman, 1999) ดังสมการ



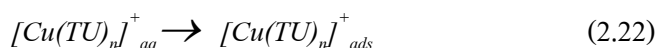
หรือสามารถออกซิไดซ์เป็น FDS ด้วยตัวเองโดยปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer reaction) ดังสมการ



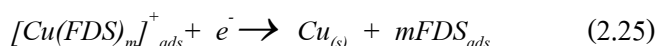
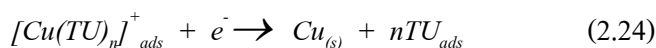
Thiourea และ FDS จะไปเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะกับไอออนทองแดงเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรและไปเกาะบนผิวอิเล็กโทรด (Szymaszek et al., 1977; Farndon et al., 1995; Tarallo and Heerman, 1999) ดังสมการ 2.20 และ 2.21



โดย n และ m เท่ากับ 1, 4 หรือ 6 ซึ่ง $[Cu(TU)_n]^+_{aq}$ และ $[Cu(FDS)_m]^+_{aq}$ ในสารละลายจะเกาะบนผิวอิเล็กโทรดดังสมการ 2.22 และ 2.23



เนื่องจากค่าคงที่ความเสถียร (Stability constants) ของสมการเหล่านี้มีค่ามาก ดังนั้น Thiourea ในสารละลายที่ไม่ถูกออกซิไดซ์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะน้อยมาก (Saurez and Olson, 1992; Tarallo and Heerman, 1999) ปฏิกิริยารีดักชันของทองแดงเกิดผ่านขั้นตอน

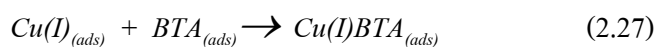


การใส่สารเติมแต่งลงไปไม่มีผลต่อการถ่ายเทมวลสารของการพอกพูนทองแดง โดยการเติม Thiourea ปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่ได้มีค่าลดลง ค่า Open circuit potential (ocp) มีค่ามากขึ้น ซึ่งอธิบายได้ว่า Thiourea นี้จะทำหน้าที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา

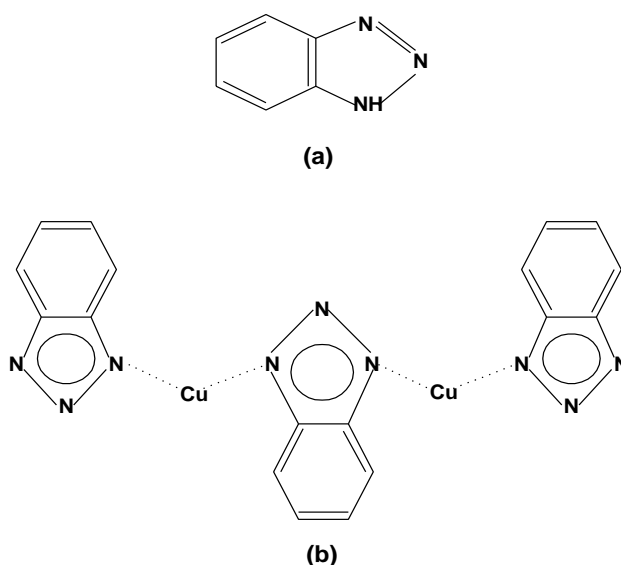
รีดักชันของทองแดงที่ขั้วแคโทด (Farndon et al., 1995; Kang et al., 2008) และพบว่าเมื่อใส่ Thiourea เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความละเอียดและความเรียบของผิวทองแดงที่พอกพูนได้เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Thiourea จะไปขัดขวางการเติบโตของผลึก (Grain growth process) ทำให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดผลึกที่ละเอียดและเล็กลง (Schmidt et al., 1996; Kang et al., 2008) ทำให้ผิวทองแดงมีความส่องสว่าง (Brightness) และมีความมันเงา (Reflection) ที่ดีขึ้น แต่เมื่อพิจารณาในระดับจุลภาค พบว่ามีปมเล็กๆเกิดขึ้น (Tantavichet et al., 2009) ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดฟิล์มขุ่นมัวต่างๆ เคลือบบนผิวชิ้นงานและส่งผลให้สูญเสียความสว่างและมันเงาไปบ้าง และเมื่อใช้คลอไรด์ไอออนร่วมกับ Thiourea ในปริมาณที่เหมาะสม พบว่าคลอไรด์จะเพิ่มประสิทธิภาพของ Thiourea ขึ้น โดยพบว่าทองแดงที่พอกพูนได้มีความส่องสว่างและมันเงาที่คมชัดโดยปราศจากฟิล์มขุ่นมัวต่างๆ แต่ในขณะเดียวกันสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าว่าผิวทองแดงที่พอกพูนได้มีความหยาบ (ระดับมหภาค)หรือผิวทองแดงที่ได้ไม่เรียบ (Tantavichet et al., 2009)

2.6.3 Benzotriazole (BTA)

BTA เป็นสารเติมแต่งชนิด brightening agents เช่นเดียวกับ Thiourea การพอกพูนทองแดงโดยใช้ BTA เป็นสารเติมแต่งจะให้พื้นผิวทองแดงที่เรียบกว่าเมื่อเทียบกับไม่ใส่สารเติมแต่ง คาดว่า Triazole rings ของ BTA ดังภาพ 2.5(a) มีส่วนช่วยในกระบวนการพอกพูนโดยทำให้กระบวนการสร้างนิวเคลียสเกิดได้มากขึ้น Gewirth และคณะวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง AFM (Schmidt et al., 1996; Leung et al., 2000) พบว่าพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้โดยใช้ BTA เป็นสารเติมแต่งจะมีกลุ่มทองแดงเล็กๆกระจายอยู่ทั่วทั้งพื้นผิว ในขณะที่เมื่อไม่มีสารเติมแต่งกลุ่มทองแดงจะมีขนาดใหญ่ โดยกลไกของ BTA ถูกเสนอโดย Farndon et al. (1995) ที่ open circuit potential (OCP) BTA จะไปเกาะบนผิวสารตั้งต้น หลังจากมีการให้กระแส ทองแดงไอออน (Cuprous ions) จะถูกสร้างโดยปฏิกิริยารีดักชันขั้นแรก (Brockris and Mattsson, 1959) และ ทำปฏิกิริยากับ BTA ที่ผิวสารตั้งต้น และสร้างเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ BTA ที่ไม่ละลายน้ำในอัตราส่วน 1:1 (Prall and Shreir, 1964) ซึ่งถูกสร้างโดย Nitrogen-triazole rings ดังภาพ 2.5(b) หลังจากนั้นสารประกอบเชิงซ้อนของ BTA จะถูกรีดิวซ์ไปเป็น copper adatoms ดังสมการ 2.27 ถึง 2.28



โดย copper adatoms นี้จะไปเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation) เป็นกลุ่มเกาะเล็กๆ ขณะที่ BTA จะถูกนำไปใช้ใหม่ดังสมการ 2.28 แต่ Prall และ Shreir (1964) เชื่อว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ BTA จะไม่ถูกรีดิวซ์ต่อไป แต่จะยังคงอยู่ทำหน้าที่ขัดขวางการแพร่ของ copper adatoms บริเวณพื้นผิวต่อไป (Prall and Shreir, 1964; Schmidt et al., 1996; Leung et al., 2000; Biggin and Gewirth, 2001) ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสที่มากขึ้นและทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ละเอียดและพื้นผิวที่พอกพูนได้เรียบ

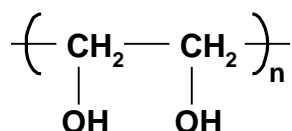


ภาพที่ 2.5 แสดงโครงสร้างเคมีของ a) Benzotriazole b) การดูดซับของ BTA บนพื้นผิวทองแดง (Biggin and Gewirth, 2001)

การเติม BTA ลงในสารละลายพบว่าค่า Open circuit potential (ocp) จะมีค่ามากขึ้น ส่วนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (Exchange current density) จะมีค่าลดลง ซึ่งสรุปได้ว่า BTA ทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของทองแดง (Farndon et al., 1995) ซึ่งจากการศึกษาโดย SEM และ AFM พบว่าการใส่ BTA ลงไปอย่างเดียวยังจะช่วยเพิ่มผลึกทองแดงที่ได้เล็กและละเอียดขึ้น (Schmidt et al., 1996; Tantavichet and Pritzker, 2005) ส่งผลให้ชิ้นงานมีความเงามากขึ้นแต่เมื่อใช้คลอไรด์ไอออนร่วมกับ BTA กลับพบว่าผิวของทองแดงที่ได้สูญเสียความส่องสว่างและมันเงาส่งผลให้ผิวด้านขึ้นแต่โดยรวมชิ้นงาน (ระดับมหภาค) ยังเรียบอยู่ (Tantavichet and Pritzker, 2005)

2.6.4 Polyethylene glycol (PEG)

PEG เป็นสารเติมแต่งประเภท carrying agent โดยโครงสร้างโมเลกุลของ PEG แสดงดังรูป 2.6 PEG เริ่มได้รับความสนใจเมื่อใช้ในการพอกพูนทองแดงแบบไม่มีช่องว่าง (void-free) และการพอกพูนในช่องแคบๆ (Andricacos et al., 1998; Moffat et al., 2000; Taylor et al., 2000; Josell et al., 2001 and 2002; Moffat et al., 2001) อย่างไรก็ตามมีรายงานว่า การใส่ PEG อย่างเดียวไม่เป็นผลดีต่อการพอกพูนทองแดง (Kelly and West, 1998) แต่เมื่อมีการใส่ PEG ร่วมกับสารเติมแต่งอื่น เช่น คลอไรด์ (Hayase et al., 2002) หรือ chloride และ bis(3-sulfopropyl) disulfide (SPS) หรือ 3-mercapto-1-propanesulfonate (Kelly and West, 1999; Huerta and Pritzker, 2008) ซึ่งจะสามารถนำมาใช้ในการพอกพูนทองแดงเพื่อใช้ในกระบวนการเติมเต็ม (Superfilling plating) ได้



ภาพที่ 2.6 แสดงโครงสร้างเคมีของ Polyethylene glycol (Andricacos et al., 1998)

ถึงแม้ว่าจะมีงานวิจัยที่ศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง PEG กับสารเติมแต่งอื่นอยู่มาก (Kelly and West, 1998; Kelly and West, 1999; Kelly et al., 1999; Moffat et al., 2000; Taephaisitphongse et al., 2001; Kang and Gewirth, 2003; Dow et al., 2003) แต่ความสัมพันธ์ทั้งจลนศาสตร์ (Kinetics), กลไกการพอกพูน (Mechanism), สัณฐานวิทยา (Deposit morphology) และกลไกของสารเติมแต่งที่อยู่ในสารละลายยังหาข้อสรุปไม่ได้ กลไกของ PEG และคลอไรด์ (โดยทั่วไป PEG จะให้ประสิทธิภาพดีเมื่ออยู่กับคลอไรด์) ในระหว่างการพอกพูนได้มีการค้นพบว่าฟิล์มของ สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง-คลอไรด์และ PEG จะไปเกาะบนผิวอิเล็กโทรด โดยจะขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ (Stoychev and Tsvetanov, 1996) ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของไอออนทองแดงจากสารละลายไปที่ขั้วแคโทดถูกขัดขวาง (Reid and David, 1987; Stoychev and Tsvetanov, 1996)

โดยผลของสารเติมแต่ง PEG ที่มีต่อกระบวนการพอกพูนทองแดงด้วยเคมีไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) และ Optical microscopy พบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงได้ถูกขัดขวางโดยการพอกพูนจะเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์ต่ำมากขึ้นแต่มีงานวิจัยบางงานบอกว่า PEG จะไม่ส่งผลต่อการพอกพูนทองแดงอย่างเห็นได้ชัด (Kang and Gewirth, 2003; Huerta and Pritzker, 2007; Kelly and West, 1998) แต่เมื่อใส่ PEG และ คลอไรด์ลงในสารละลายพร้อมกันพบว่า PEG และคลอไรด์สามารถทำหน้าที่ร่วมกันในการขัดขวางกระบวนการเติบโตของผลึก

(Huerta and Pritzker, 2007) ซึ่งส่งผลให้ผิวชิ้นงานที่พอกพูนได้จะเรียบและสม่ำเสมอมากกว่าไม่ใส่สารเติมแต่ง หรือ ใส่ PEG หรือ คลอไรด์ อย่างใดอย่างหนึ่ง (Bonou et al., 2002) แต่มีงานวิจัยที่ขัดแย้งบอกว่าการใช้ PEG ร่วมกับคลอไรด์ไอออนจะส่งผลให้ผิวทองแดงที่ได้มีความหยาบระดับจุลภาคมากกว่าการไม่ใส่สารเติมแต่งเลย (Kang and Gewirth, 2003)

2.6.5 3-Mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS)

MPS ซึ่งหลายงานวิจัยเรียกเป็น 3-mercapto-1-propanesulfonic acid (MPSA) และ bis-(3-sodium-sulfopropyl disulfide (SPS) เริ่มได้รับความสนใจเมื่อใช้ในการพอกพูนทองแดงแบบไม่มีช่องว่าง (void-free) และการพอกพูนในช่องแคบๆ เหมือนกับ PEG (Gu and Zhong, 2011) โดยในทางทฤษฎีในทางแคบควรจะให้สารเร่งปฏิกิริยา (Accelerator) แพร่เข้าไปข้างล่างช่องแคบได้มากและสารหน่วงปฏิกิริยาอยู่ปากทางช่องแคบเพื่อทำให้ช่องแคบนั้นถูกพอกพูน โดยสมบูรณ์คือไม่มีช่องว่าง (Kondo et al., 2009) ซึ่งโดยทั่วไปการพอกพูนจะเกิดที่บริเวณขอบมากเนื่องจากการกระจายตัวของกระแส ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาสารเติมแต่งต่างๆ เพื่อให้การพอกพูนเกิดได้อย่างสมบูรณ์

MPS เป็นขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา (Inhibitor) ปานกลางเมื่ออยู่ในสารละลายเพียงตัวเดียว (Guymon et al., 2008) และเมื่อ MPS อยู่ร่วมกับคลอไรด์หรือ PEG จะพบว่าเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนได้เร็วขึ้น (Gu and Zhong, 2011) โดยมีบางงานวิจัยบอกว่า MPS ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการพอกพูน (Pasquale et al., 2008; Moffat et al., 2000)

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

ชื่อสาร	บริษัท
1. คอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	BDH
2. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%) เกรด AR	BDH
3. กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (HCl)	ALDRICH
4. Thiourea (TU)	ALDRICH
5. Benzotriazole (BTA) 99%	ALDRICH
6. Polyethylene glycol (PEG) (MW 3,400)	ALDRICH
7. 3-mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS) 90%	ALDRICH

3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นทองแดงรูปวงกลม เส้นผ่าศูนย์กลาง 0.72 เซนติเมตร พื้นที่หน้าตัด 1 ตารางเซนติเมตร หนา 4 มิลลิเมตร
2. โลหะทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรดร่วม (Counter electrode)
3. แท่งเทฟลอน

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องโพเทนชิโอสแตต (Potentiostat) จากบริษัท Autolab Model : Autolab type III
2. เครื่องชั่งความละเอียด 3 ตำแหน่ง
3. ซ็อนดักสาร 4 แท่ง
4. แท่งแก้วคนสาร 2 แท่ง
5. ไมโครปิเปต 2 อัน
6. โถดูดความชื้น
7. อิเล็กโทรดจานหมุน (Rotating Disk Electrode)
8. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$
9. บีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร 6 ใบ

10. กระดาษทรายเบอร์ 800, 1500, 2000
11. ผงอะลูมิเนียม (Al powder)
12. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) 500, 1000 มิลลิลิตร อย่างละ 1 ใบ
13. เตาอบยี่ห้อ binder MODEL

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของบริษัท Autolab รุ่น PG STATO 30
2. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของบริษัท Jeol รุ่น JSM 6400
3. เครื่อง Nanoscope IV (Atomic Force Microscope; AFM)

3.5 การเตรียมขั้วสเตรท (substrate) และสารละลายที่ใช้ในการทดลอง

3.5.1 การเตรียมพื้นผิวขั้วสเตรทเพื่อใช้ในการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

นำทองแดงทรงกระบอกมาผ่านการเตรียมให้มีรูปเป็นวงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.72 เซนติเมตร (พื้นที่หน้าตัด 1 ตารางเซนติเมตร) หนา 4 มิลลิเมตร จากนั้นนำขั้วสเตรทมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800, 1500, 2000 ตามด้วยผงอะลูมิเนียมตามลำดับ ล้างสะอาดด้วยน้ำกลั่น จากนั้นเก็บขั้วสเตรทไว้ที่โถดูดความชื้นเพื่อรอนำมาใช้งานต่อไป

3.5.2 การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์

เตรียมสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์ โดยตักสารคอปเปอร์ซัลเฟต 25 กรัมและเติมกรดซัลฟิวริก 98% ปริมาณ 28 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร

3.5.3 การเตรียมสารละลายของสารเติมแต่ง

1. เตรียมสารละลาย TU 0.05 โมลาร์ โดยตักสาร TU 0.192 กรัมละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลาย BTA 0.05 โมลาร์ โดยตักสาร BTA 0.298 กรัมละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร
3. เตรียมสารละลาย PEG 0.05 โมลาร์ โดยตักสาร PEG 8.5 กรัมละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร

4. เตรียมสารละลาย MPS 0.05 โมลาร์ โดยตักสาร MPS 0.445 กรัมละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร
5. เตรียมสารละลายคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จากกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

3.6 ขั้นตอนในการทดลองเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง

3.6.1 การวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

1. ทำการติดตั้งชุดทดลองเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสเตท โดยนำขั้วสเตรทที่ได้จากหัวข้อ 3.5.1 ติดตั้งเข้ากับอิเล็กโทรดแบบจานหมุนและต่อเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) โลหะทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรดร่วม (Counter electrode) ใช้ Hg/HgSO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยใช้สารละลายที่เตรียมจากหัวข้อ 3.5.2 โดยความเร็วรอบของขั้วอิเล็กโทรดจานหมุน 500 รอบต่อนาที
2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และ Potentiostat/Galvanostat เข้าโปรแกรม GPES
3. เลือก Method > Cyclic voltammetry (Stair case) > Normal
4. โดยเริ่มวัดค่าความต่างศักย์จาก -0.4 โวลต์ ไปที่ความต่างศักย์ -1.2 โวลต์ และวัดค่าความต่างศักย์กลับไปที่ -0.4 โวลต์ (เทียบจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) โดยใช้อัตราการวัดที่ 0.01 โวลต์ต่อวินาที ซึ่งทำได้โดยเปลี่ยนค่า

Start potential (V)	เป็น -0.4 V
First vertex potential (V)	เป็น -1.2 V
Second vertex potential (V)	เป็น -0.4 V
Step potential (V)	เป็น 0.001 V
Scan rate (V/s)	เป็น 0.01 V/s

5. กด Start และรอเก็บข้อมูล

3.6.2 การพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ (DC plating) เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (q) คงที่

1. ทำการติดตั้งชุดทดลองเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสเตท โดยนำขั้วสเตรทที่ได้จากหัวข้อ 3.5.1 ติดตั้งเข้ากับอิเล็กโทรดแบบจานหมุนและต่อเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) โลหะทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรดร่วม (Counter

electrode) ใช้ Hg/HgSO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยใช้สารละลายที่เตรียมจากหัวข้อ 3.5.2 โดยความเร็วรอบของขั้วอิเล็กโทรดจางานหมุน 500 รอบต่อนาที

2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และ Potentiostat/Galvanostat เข้าโปรแกรม GPES
3. เลือก Method > Chrono method (interval time > 1 s) > Potentiometry (Galvanostatic)
4. โดยทำการพอกพูนด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้เวลา 680 วินาที คิดเป็นค่าประจุไฟฟ้า 20.4 คูลอมป์ซึ่งทำได้โดยเปลี่ยนค่า

interval time (> .1 s)	เป็น 1 s
Number of current steps	เป็น 2
Level 1 Current/A เป็น 0 Duration/s	เป็น 2 s
Level 2 Current/A เป็น -0.28 Duration/s	เป็น 680 s

5. กด Start และรอเก็บข้อมูล
6. นำตัวอย่างของทองแดงที่พอกพูนได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ AFM เพื่อศึกษาขนาดของผลึกต่อไป

3.6.3 การพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้า (q) ไม่คงที่

1. ทำการติดตั้งชุดทดลองเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสเตท โดยนำขั้วสเตรทที่ได้จากหัวข้อ 3.5.1 ติดตั้งเข้ากับอิเล็กโทรดแบบจางานหมุนและต่อเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) โลหะทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรดร่วม (Counter electrode) ใช้ Hg/HgSO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยใช้สารละลายที่เตรียมจากหัวข้อ 3.5.2.1 โดยความเร็วรอบของขั้วอิเล็กโทรดจางานหมุน 500 รอบต่อนาที
2. เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และ Potentiostat/Galvanostat เข้าโปรแกรม GPES 4.9.007
3. เลือก Method > Chrono method (interval time > 1 s) > Potentiometry (Galvanostatic)
4. โดยจะทำการพอกพูนที่ประจุไฟฟ้า 1.5, 3, 4.5 และ 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรทำการพอกพูนที่เวลาต่างๆกันคือ 50, 100, 150 และ 300 วินาทีตามลำดับ ซึ่งทำได้โดยเปลี่ยนค่า

interval time (> .1 s)	เป็น 1 s
------------------------	----------

Number of current steps	เป็น 2
Level 1 Current/A เป็น 0 Duration/s	เป็น 2 s
Level 2 Current/A เป็น -0.28 Duration/s	เป็น 50, 100, 150 และ 300 s ตามลำดับ

5. กด Start และรอเก็บข้อมูล
6. นำตัวอย่างของทองแดงที่พอกพูนได้ไปวิเคราะห์ด้วย AFM เพื่อศึกษาการเจริญเติบโตของผลึกต่อไป

3.7 ขั้นตอนในการทดลองเมื่อศึกษาผลของสารเติมแต่งต่างๆ

การทดลองจะเหมือนกับหัวข้อ 3.6.1 ถึง 3.6.3 โดยเปลี่ยนสารละลายให้มีสารเติมแต่งที่ความเข้มข้นที่ต้องการศึกษา (ภาคผนวก)

บทที่ 4

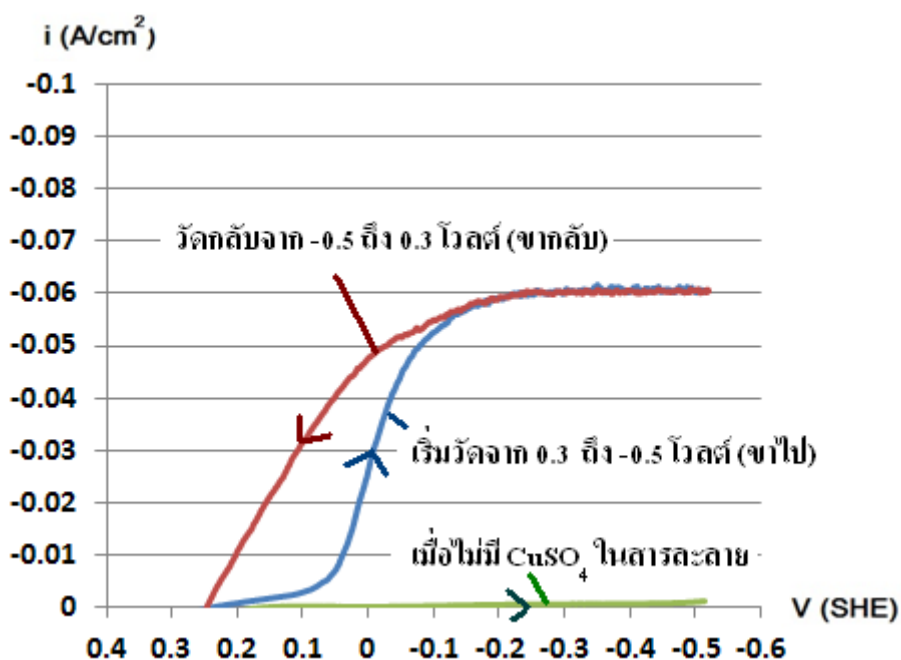
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ไชคลิกโวลแทมเมทรี

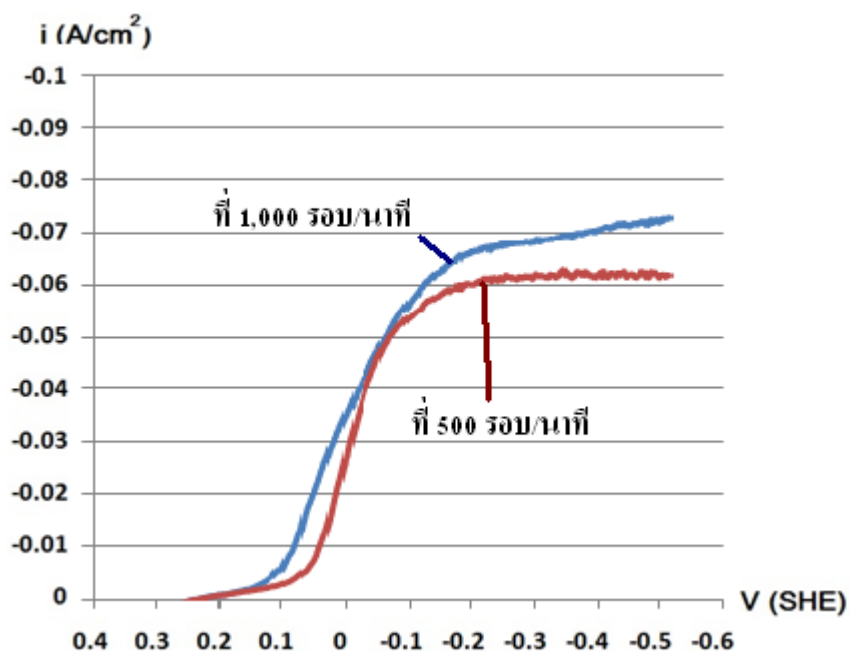
4.1.1 ไชคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง

การทดลองโดยใช้วิธีไชคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ซึ่งทดลองเพื่อเป็นตัวอ้างอิงหลักของการทดลองไชคลิกโวลแทมเมทรีทั้งหมด โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ ความเร็วของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนที่ 500 รอบต่อนาที โดยผลของไชคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.1 ซึ่งเริ่มวัดค่าจาก -0.3 โวลต์ถึง -0.5 โวลต์และวัดกลับมาที่ -0.3 โวลต์อีกครั้งหนึ่ง โดยจะพบว่าที่ความต่างศักย์ประมาณ 0.20 โวลต์ทองแดงเริ่มเกิดการพอกพูน (ดูได้จากค่าความหนาแน่นกระแสที่ลดลงในทิศของโวลแทมโมแกรมขาไป) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า E^0 ของทองแดงที่ 0.334 โวลต์ (ที่ไม่เท่ากันอาจเป็นเพราะผลความต่างศักย์อื่นๆด้วย เช่น สารละลาย หรือ ขั้วอิเล็กโทรด เป็นต้น) โดยทองแดงจะถูกพอกพูนไปเรื่อยๆในอัตราที่ช้าจนถึงความต่างศักย์ประมาณ 0.08 โวลต์ จะเกิดในอัตราที่เร็วขึ้นและเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้นจนถึงประมาณ -0.2 โวลต์ จะมีค่าความหนาแน่นกระแสที่คงที่ประมาณ -0.06 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งแสดงถึงการพอกพูนเกิดด้วยอัตราคงที่เนื่องจากการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer) ของทองแดงจากสารละลายภายนอกมายังขั้วแคโทดไม่ทัน ซึ่งจะได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดในการพอกพูน โดยค่าความหนาแน่นกระแสที่ภายใต้การถ่ายเทมวลสาร เรียกความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (Limiting current density, i_{lim}) โดยการพอกพูนจะไม่สามารถเกิดได้มากกว่าที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดนี้ หากต้องการให้การค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดเพิ่มขึ้น สามารถทำได้โดยเพิ่มความเร็วรอบของอิเล็กโทรดแบบจานหมุน ดังแสดงในภาพ 4.2 ซึ่งแสดงผลของความเร็วรอบของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนในทิศทางขาไป โดยจะเห็นว่าที่ 1,000 รอบต่อนาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดจะสูงกว่าที่ 500 รอบต่อนาที เนื่องมาจากการกวาดที่เร็วขึ้นจะทำให้การถ่ายเทมวลสารเกิดได้ดีขึ้น (Levich, 1962; Tantavichet

and Pritzker, 2005) ทำให้การพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้นด้วย ซึ่งในการทดลองนี้จะกำหนดความเร็วรอบของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนไว้ที่ 500 รอบต่อนาที ซึ่งเป็นค่าต่ำสุดของอิเล็กโทรดจานหมุนที่ใช้ในการทดลอง โดยช่วงความต่างศักย์ -0.1 ถึง 0.25 โวลต์กราฟขากลับเกิดการพอกพูนได้ดีกว่าขาไป (ความหนาแน่นกระแสมากกว่าที่ความต่างศักย์เดียวกัน) จากภาพที่ 4.1 จะสังเกตเห็นได้ว่า กราฟขาไปและขากลับของไซคลิกโวลแทมเมตรีจะแสดงผลไม่เหมือนกัน เนื่องจากเมื่อเริ่มการทดลอง พื้นผิวที่ใช้พอกพูนจะเรียบและเงา แต่เมื่อทดลองไซคลิกโวลแทมเมตรีขาไปจะทำให้พื้นผิวทองแดงเปลี่ยนไป ทำให้ผลขากลับของไซคลิกโวลแทมเมตรีเปลี่ยนไป ดังนั้นหลายงานวิจัยจึงไม่สนใจช่วงขากลับของไซคลิกโวลแทมเมตรี และจะเห็นว่าเมื่อไม่มี CuSO_4 ในสารละลายการพอกพูนจะแทบไม่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นเพราะสารตั้งต้น (ทองแดงไอออน) มีน้อยมาก และการที่เกิดไฮโดรเจนน้อย (เนื่องจากสารละลายมีกรด) อาจเป็นเพราะขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ต่างกันทำให้การเกิดไฮโดรเจนเกิดในช่วงความต่างศักย์อื่น



ภาพที่ 4.1 แสดงผลของไซคลิกโวลแทมเมตรีโมแกรมของการพอกพูนทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่งและเมื่อไม่มี CuSO_4 ในสารละลายที่ความเร็วรอบอิเล็กโทรดจานหมุน 500 รอบต่อนาที

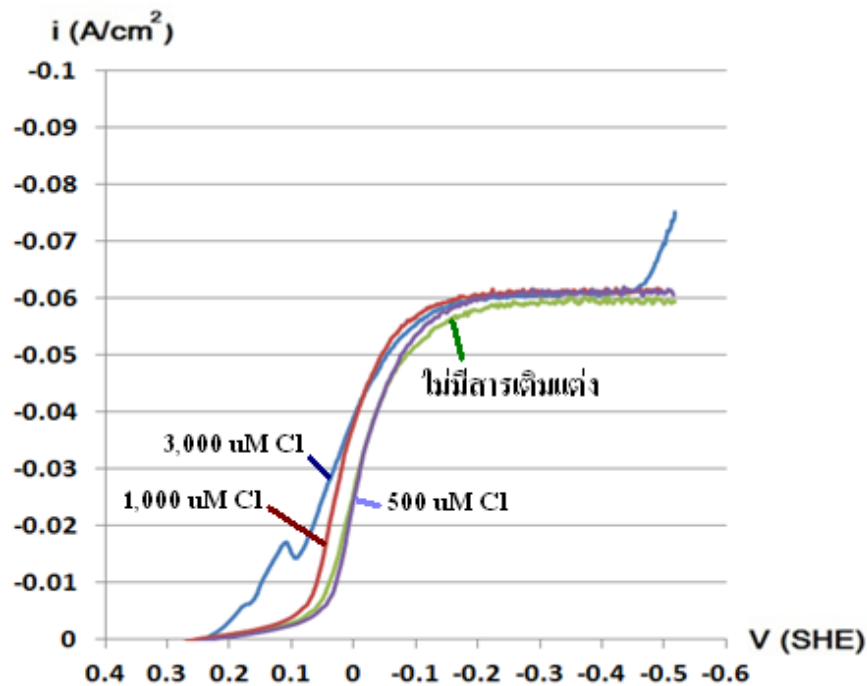


ภาพที่ 4.2 แสดงผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการพอกพูนทองแดง (เฉพาะขาไป) เมื่อไม่มีสารเติมแต่งที่ความเร็วรอบอิเล็กโทรดแบบจานหมุน 500 และ 1,000 รอบต่อนาที

4.1.2 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ

โดยการทดลองนี้จะศึกษาผลของความเข้มข้นของสารเติมแต่งต่างๆ ได้แก่ Cl, TU, BTA, PEG และ MPS โดยใช้สารละลายหลักคือสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์โดยกำหนดความเร็วของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนที่ 500 รอบต่อนาที และวิเคราะห์ผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยเริ่มวัดค่าจาก 0.3 โวลต์ถึง -0.5 โวลต์

4.1.2.1 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์

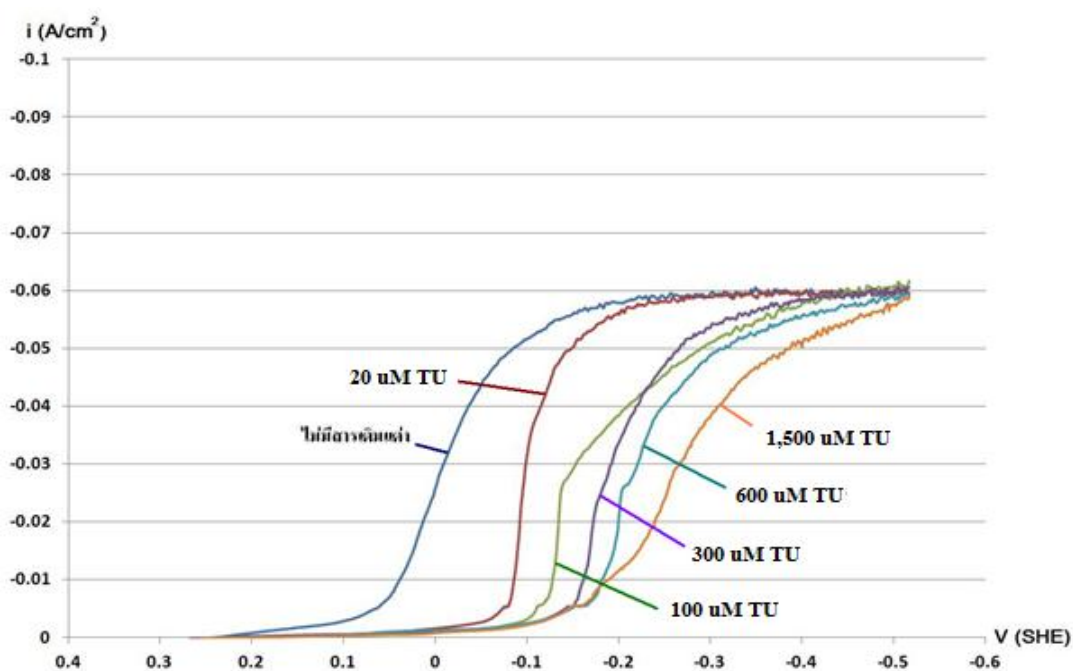


ภาพที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมเมทรี (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมีคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากการทดลองพบว่าเมื่อเติมคลอไรด์ลงในสารละลายแล้วทำการทดสอบด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี จะพบว่าที่คลอไรด์ 100 และ 500 ไมโครโมลาร์กราฟที่จะไม่ต่างกับเมื่อไม่เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจากกราฟสามารถบอกได้ว่าเมื่อเติมคลอไรด์น้อยกว่า 500 ไมโครโมลาร์ จะไม่ส่งผลต่อการพอกพูนทองแดงอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นคลอไรด์เป็น 1,000 ไมโครโมลาร์ จะพบว่ากราฟมีลักษณะเลื่อนไปทางซ้ายจากเมื่อไม่เติมสารเติมแต่ง ซึ่งบอกได้ว่าการพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้น โดยจะสังเกตได้จากที่ความต่างศักย์เท่าเดิมแต่ความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น ซึ่งจากกฎของฟาราเดย์ที่กล่าวว่าความหนาแน่นกระแสแปรผันตรงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปคลอไรด์จะรู้จักกันว่าเป็นสารที่มีความสามารถในการดูดซับที่ผิวสูง (Gauvin and Winkler, 1952) โดยสะพานของทองแดงไอออนกับคลอไรด์ไอออนจะสร้างที่บริเวณผิวอิเล็กโทรดเป็น $(\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}-\text{metal})$ ซึ่งสารนี้มีขนาดช่องว่างเล็กกว่า $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{metal}$ ซึ่งจะสร้างขึ้นเมื่อไม่มีคลอไรด์อยู่ในสารละลาย จากสาเหตุดังกล่าวทำให้ไอออนทองแดงเคลื่อนที่มายังอิเล็กโทรดได้ง่ายขึ้น และทำให้อัตราการถ่ายเทประจุสูงขึ้น (Goldbach et al, 1998) โดยเมื่อสังเกตที่คลอไรด์ 3,000 ไมโครโมลาร์จะพบว่ากราฟจะเลื่อนมาทางซ้ายอย่างเห็นได้ชัด หรือปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้น

(Huerta and Pritzker, 2008) โดยจะเริ่มเกิดการพอกพูนที่ 0.25 โวลต์ และเกิดในอัตราที่เร็วกว่าเมื่อคลอไรด์ความเข้มข้นน้อยกว่า 100 ไมโครโมลาร์จนไปถึงที่ความต่างศักย์ประมาณ -0.2 โวลต์ จะเกิดในลักษณะคงที่โดยที่ความต่างศักย์ประมาณ 0.1 โวลต์จะมีเนินอยู่ ซึ่งอาจเกิดขึ้นเนื่องจากฟิล์มสารประกอบทองแดง-คลอไรด์เกิดการดูดซับได้มากในช่วงแรก และที่ความต่างศักย์ประมาณ -0.45 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือเกิดไฮโดรเจนได้ง่ายขึ้นซึ่งแสดงในภาพที่ 4.3

4.1.2.2 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติม Thiourea (TU)

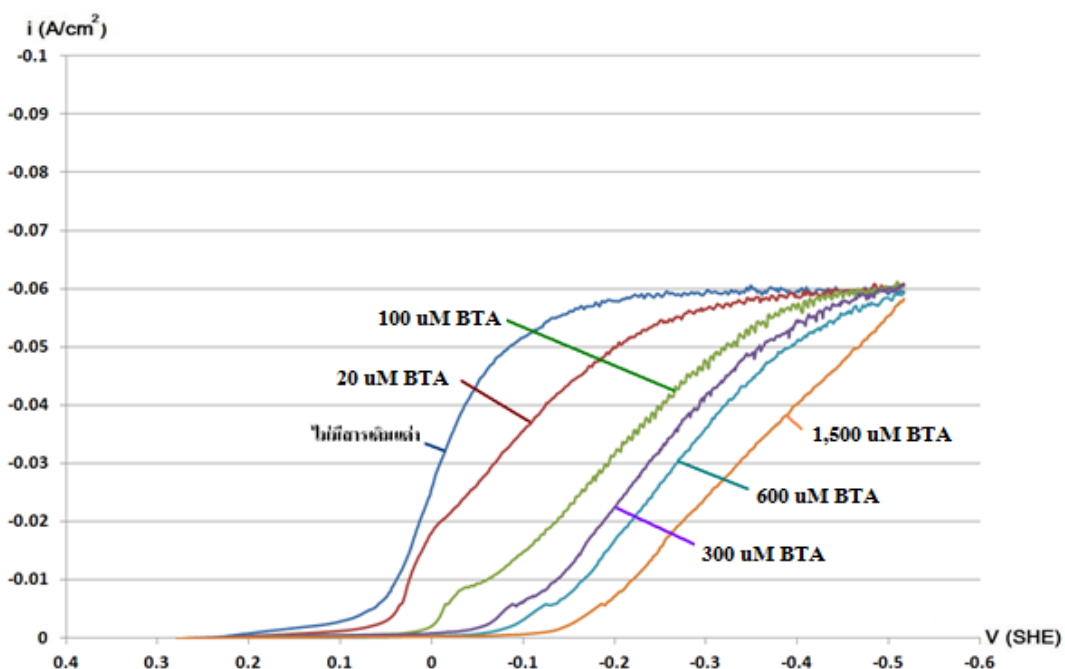


ภาพที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมเมตรี (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี Thiourea ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อ TU ที่ความเข้มข้นระหว่าง 20-1,500 ไมโครโมลาร์จะพบว่ากราฟมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเมื่อไม่เติมสารเติมแต่ง ซึ่งสามารถบอกได้ว่ากลไกการพอกพูนของทองแดงเปลี่ยนไป จากภาพที่ 4.4 แสดงผลของ TU โดยทุกความเข้มข้นของ TU ลักษณะกราฟจะเลื่อนไปทางขวามือของเมื่อไม่เติมสารเติมแต่งทั้งหมด ซึ่งบอกได้ว่าการพอกพูนทองแดงเกิดได้ยากขึ้น โดยจะเห็นว่าเริ่มเกิดการพอกพูนที่ความต่างศักย์ประมาณ 0 โวลต์ ซึ่งเป็นเพราะ TU สร้างฟิล์ม $\text{Cu}(\text{Tu})_n$ ขึ้นมาบริเวณผิวหน้าชิ้นงานดังสมการ 2.22 และ 2.23 และขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูน เมื่อเพิ่มความต่างศักย์เพิ่มมากกว่า 0 โวลต์ (ไปทางติดลบมากขึ้น) จะทำให้ฟิล์มตัวนี้เริ่มสลายไป (Fabricius et al.,

1994; Hölzle et al., 1995; Schmidt et al., 1996; Tarallo and Heerman, 1999) และทำให้การพอกพูนของทองแดงเริ่มเกิดขึ้น ซึ่งจะพบว่าความเข้มข้นของ TU ที่มากขึ้นจะส่งผลให้การพอกพูนทองแดงเกิดได้ยากขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4.3 โดยที่ความเข้มข้น TU 20 และ 100 ไมโครโมลาร์ จะเห็นว่าการพอกพูนจะเริ่มเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์ ประมาณ -0.05 และ -0.1 โวลต์ตามลำดับ และเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้นการพอกพูนจะเกิดได้ดีขึ้น โดยจะสังเกตได้ว่ากราฟของ TU 20 ไมโครโมลาร์ที่ความต่างศักย์ประมาณ -0.1 โวลต์จะมีความชันที่มากซึ่งกราฟที่มีความชันมาก สามารถบอกได้ว่า ฟิล์มของสารเติมแต่งบนผิวทองแดงได้สลายตัวไปหมด ทำให้การพอกพูนเกิดอย่างรวดเร็ว เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดย TU ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จะมีช่วงกราฟที่ชันน้อยกว่าที่ TU 20 ไมโครโมลาร์และ TU ที่ความเข้มข้นมากกว่า 300 ไมโครโมลาร์ขึ้นไป จะพบว่ากราฟจะมีความชันน้อยลง ซึ่งอาจบอกได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของ TU มากขึ้นการสลายตัวของฟิล์มบริเวณผิวชิ้นงานจะลดลง จากที่กล่าวมาทำให้พอทราบได้ว่า TU ทำหน้าที่ในการขัดขวางการพอกพูนของทองแดง (Tantavichet and Pritzker, 2005)

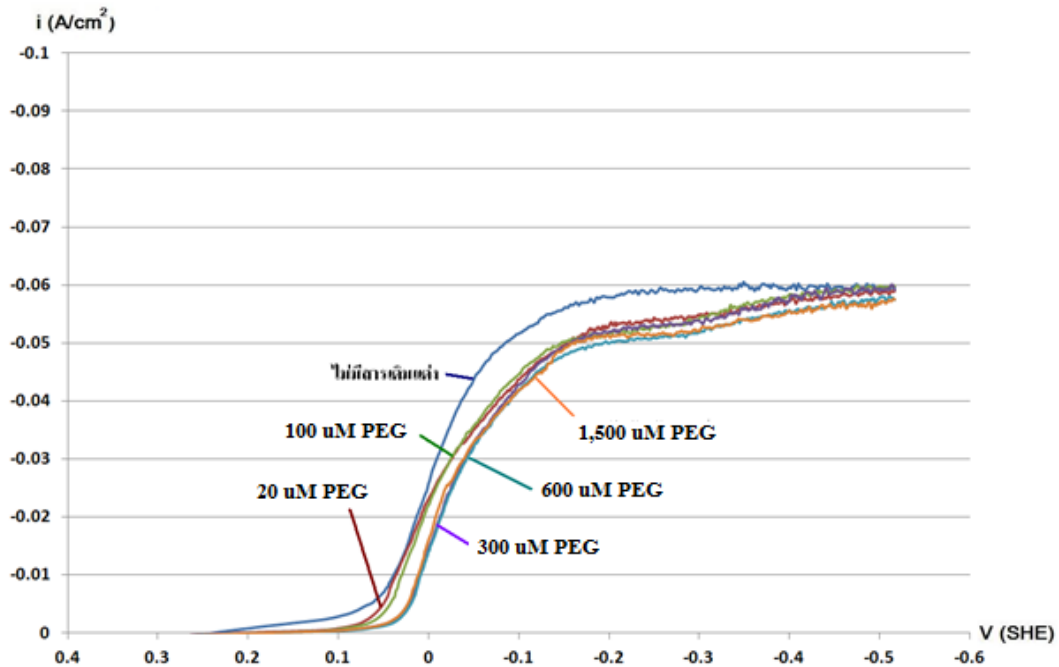
4.1.2.3 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติม Benzotriazole (BTA)



ภาพที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี BTA ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อมี BTA ที่ความเข้มข้นระหว่าง 20-1,500 ไมโครโมลาร์จะพบว่ากราฟของ BTA จะมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ดังภาพ 4.5 และมีลักษณะเลื่อนไปทางขวาด้านกับกราฟของ TU แต่ลักษณะกราฟที่ได้จะแตกต่างกันเล็กน้อยซึ่งจากรูปสามารถบอกได้ว่า BTA ทำหน้าที่ขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูนโดยการสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของ BTA-Cu บนผิวทองแดงและทำหน้าที่ขัดขวางการแพร่ของ Copper adatoms บริเวณพื้นผิว (Prall and Shreir, 1963; Schmidt et al., 1996; Leung et al., 2000; Biggin and Gewirth, 2001) ทำให้การพอกพูนเกิดขึ้นได้ยากขึ้น โดย BTA ที่ความเข้มข้น 20 ไมโครโมลาร์จะเริ่มเกิดการพอกพูนเมื่อความต่างศักย์ 0.05 โวลต์ และเมื่อใช้ความเข้มข้น BTA มากขึ้นจะต้องใช้ความต่างศักย์มากขึ้น เพื่อจะให้การพอกพูนทองแดงเกิดได้ โดยที่ BTA ความเข้มข้น 100, 300, 600 และ 1,500 ไมโครโมลาร์จะต้องใช้ความต่างศักย์ 0, -0.05, -0.08 และ -0.12 โวลต์ ตามลำดับ โดยสังเกตว่ากราฟของ BTA จะเป็นกราฟที่ความชันน้อยเมื่อเทียบกับ TU ซึ่งสามารถบอกได้ว่าตัวฟิล์มของ BTA อาจจะไม่สลายไปแทบจะหมดเหมือน TU ที่กราฟมีความชันมากกว่า ซึ่งอาจทำให้เกิดยับยั้งการพอกพูนของทองแดงไม่ดีเท่า TU จากเหตุผลทั้งหมดทำให้บอกได้ว่า BTA ทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของทองแดง (Farndon et al., 1995)

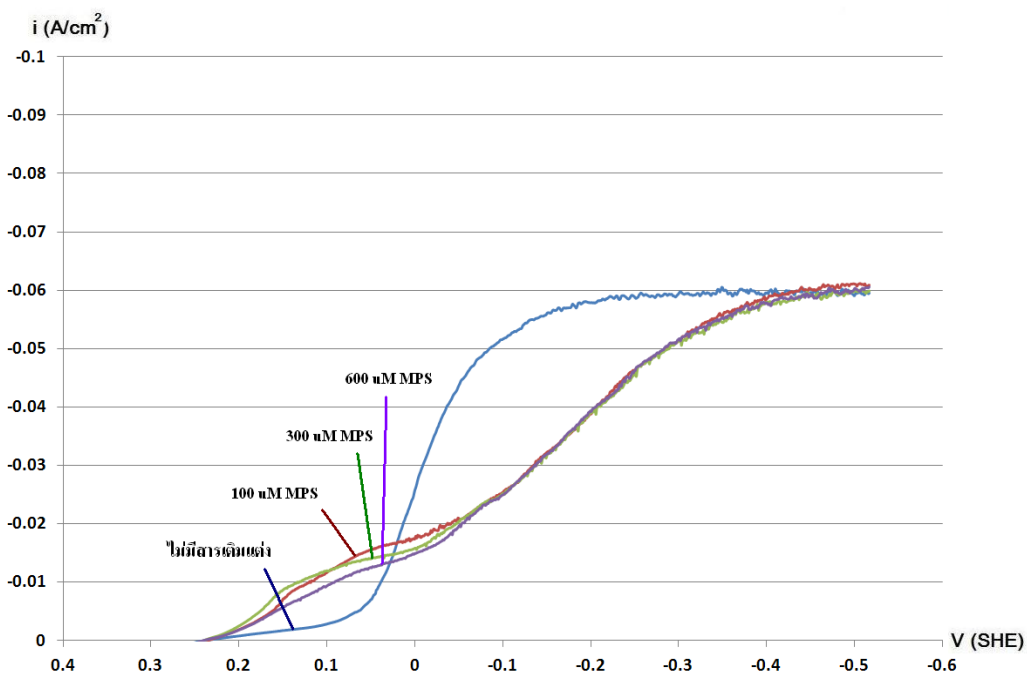
4.1.2.4 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติม Polyethylene glycol (PEG)



ภาพที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี PEG ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อเติม PEG ความเข้มข้น 20 และ 100 ไมโครโมลาร์ลงในสารละลายจะพบว่ากราฟมีลักษณะเลื่อนไปทางขวาของเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่งเล็กน้อย โดยจะสังเกตได้ว่าที่ความต่างศักย์ 0.25 โวลต์ ถึง 0.14 โวลต์ จะยังไม่เกิดการพอกพูน ดังภาพที่ 4.6 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PEG เป็น 300, 600 และ 1,500 ไมโครโมลาร์ จะได้กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ใกล้เคียงกัน โดยกราฟจะเลื่อนไปทางขวามากกว่า PEG ที่ความเข้มข้น 20 และ 100 ไมโครโมลาร์เล็กน้อยแต่ยังมีตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับไซคลิกโวลแทมโมแกรมของไม่มีสารเติมแต่งจากผลข้างต้นทำให้บอกได้ว่า PEG น่าจะมีคุณสมบัติที่ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงน้อยเมื่อเทียบกับ TU และ BTA ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมามอบอกว่า PEG จะไม่ส่งผลต่อการพอกพูนทองแดงอย่างเห็นได้ชัด (Kang and Gewirth, 2003; Huerta and Pritzker, 2007; Kelly and West, 1998)

4.1.2.5 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติม 3-Mercapto-1-propanesulfonate sodium salt (MPS)



ภาพที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบผลของไชคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี MPS ที่ความเข้มข้นต่างๆ

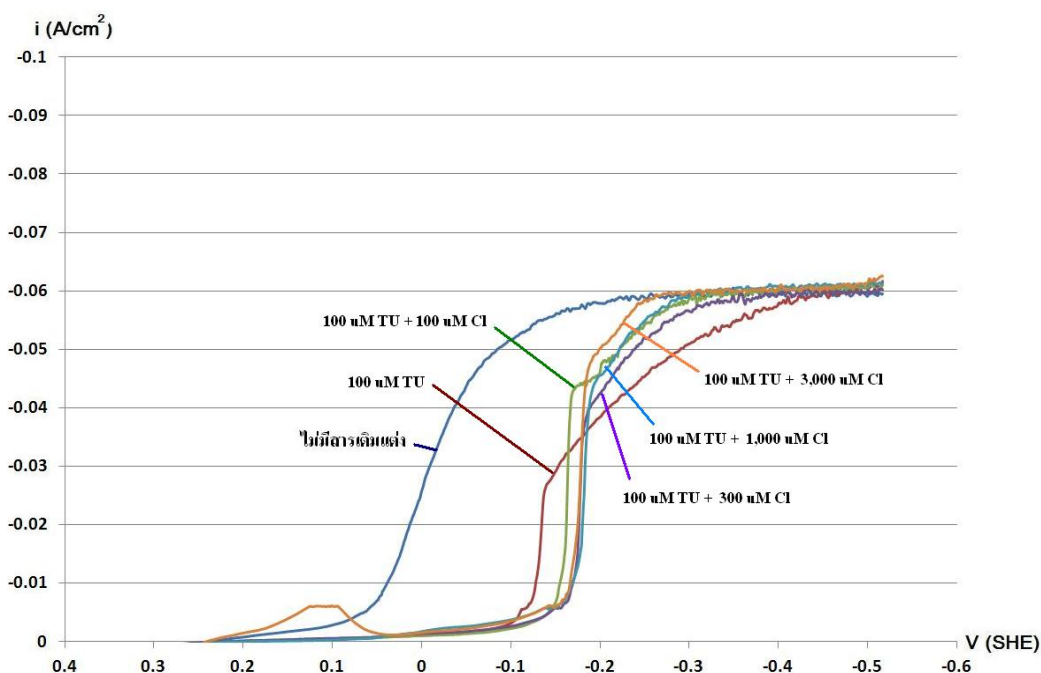
เมื่อเติม MPS ความเข้มข้นตั้งแต่ 100, 300 และ 600 ไมโครโมลาร์จะพบว่า กราฟที่ได้แตกต่างจากสารเติมแต่งทั้งหมดที่กล่าวมา คือสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ช่วง ดังภาพที่ 4.7 โดยช่วงแรก (0.3 ถึง 0.03 โวลต์) เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนได้ดีเทียบกับการไม่มีสารเติมแต่งและช่วงหลัง (0.03 ถึง -0.4 โวลต์) การพอกพูนถูกขัดขวาง จะเห็นว่ากราฟของ PEG ความเข้มข้น 100, 300 และ 600 ไมโครโมลาร์ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกันกล่าวคือเกิดได้ง่ายกว่าไม่มีสารเติมแต่ง โดยเริ่มเกิดการพอกพูนที่ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ในอัตราที่เร็วกว่าเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่ง หรือ MPS ช่วยทำให้ปฏิกิริยาการพอกพูนของทองแดงเกิดได้ชัดเจนที่ความต่างศักย์ประมาณ 0.3 โวลต์การพอกพูนจะเริ่มเกิดได้ยากขึ้นจากฟิล์มของ MPS โดยลักษณะความชันกราฟจะเป็นแบบค่อยๆเกิดการพอกพูนของทองแดงคล้ายกับ BTA ซึ่งบอกได้ว่าฟิล์มของ MPS ค่อยๆสลายไป โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมารายงานว่า MPS ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา (Inhibitor) ปานกลางเมื่ออยู่ในสารละลาย (Guymon et al., 2008) แต่มีงานวิจัยบางงานรายงานว่า MPS ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการพอก

พูน (Pasquale et al., 2005; Moffat et al., 2000) ซึ่งจากการทดลองจึงบอกได้ว่าการใส่ MPS จะช่วยการพอกพูนให้ง่ายขึ้นในช่วงความต่างศักย์ต่ำๆ และที่ความต่างศักย์สูงการพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้น

4.1.3 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์กับสารเติมแต่งต่างๆ

โดยการทดลองนี้จะคงที่ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง คือ TU, BTA, PEG และ MPS ไว้ที่ 100 ไมโครโมลาร์แล้วเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของคลอไรด์จาก 100, 300, 1,000 และ 3,000 ไมโครโมลาร์ โดยใช้สารละลายหลักคือสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์และความเร็วของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนที่ 500 รอบต่อนาที

4.1.3.1 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ TU

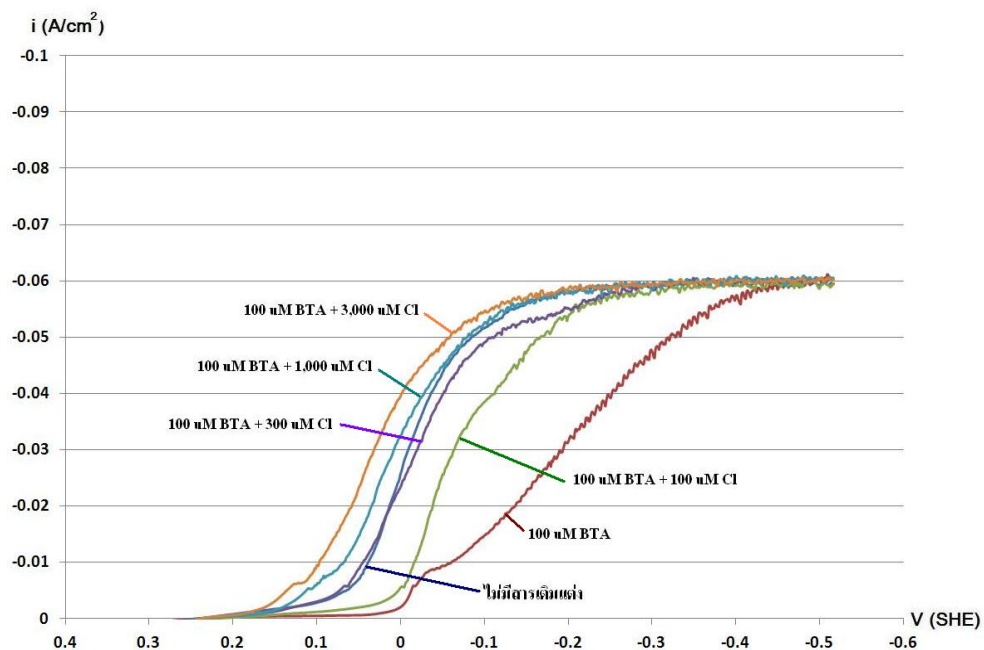


ภาพที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบผลของไชคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากภาพ 4.8 พบว่าเมื่อใส่คลอไรด์ร่วมกับ TU จะพบว่ากราฟเปลี่ยนไปจากเมื่อมี TU อย่างเดียวคือกราฟจะเลื่อนไปทางขวาของ TU 100 ไมโครโมลาร์ มากขึ้นหรือการพอกพูนเกิดได้ยากขึ้นกว่าเดิม และกราฟที่ได้มีช่วงความชันที่มากขึ้นกว่า TU 100 ไมโครโมลาร์ซึ่งเมื่อความต่างศักย์ถึง -0.14 โวลต์ ฟิล์ม TU + Cl จะสลายตัวไปหมดได้เร็วกว่า TU อย่างเดียว ซึ่งอาจทำให้ทองแดงที่พอก

พูนได้มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ TU 100 ไมโครโมลาร์อย่างเดียว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นคลอไรด์เป็น 300, 1,000 และ 3,000 ไมโครโมลาร์ จะพบว่ากราฟทั้ง 3 ตัวนี้มีลักษณะคล้ายกัน คือกราฟจะเลื่อนมาทางขวาจากที่คลอไรด์ 100 ไมโครโมลาร์อีกเล็กน้อย โดยที่ความเข้มข้นคลอไรด์เป็น 3,000 ไมโครโมลาร์ จะพบเนินเกิดขึ้น (ที่ความต่างศักย์ 0.1 โวลต์) ซึ่งน่าจะเกิดขึ้นเนื่องจากการดูดซับของคลอไรด์บนผิวทองแดง ซึ่งอาจไม่เกี่ยวกับ TU เนื่องจากสามารถสังเกตเห็นเนินที่ตำแหน่งเดียวกับเมื่อมีคลอไรด์ในสารละลายเพียงอย่างเดียว (สังเกตจากรูปของคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 3,000 ไมโครโมลาร์ ดังภาพที่ 4.3 โดยจากที่กล่าวมาว่าการใส่คลอไรด์ร่วมกับ TU จะพบว่าการปฏิกิริยาพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้นเล็กน้อยถึงแม้ว่าการใส่คลอไรด์อย่างเดียวจะทำให้ปฏิกิริยาพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้นก็ตาม (Tantavichet and Pritzker, 2005; Tantavichet et al, 2009)

4.1.3.2 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ BTA

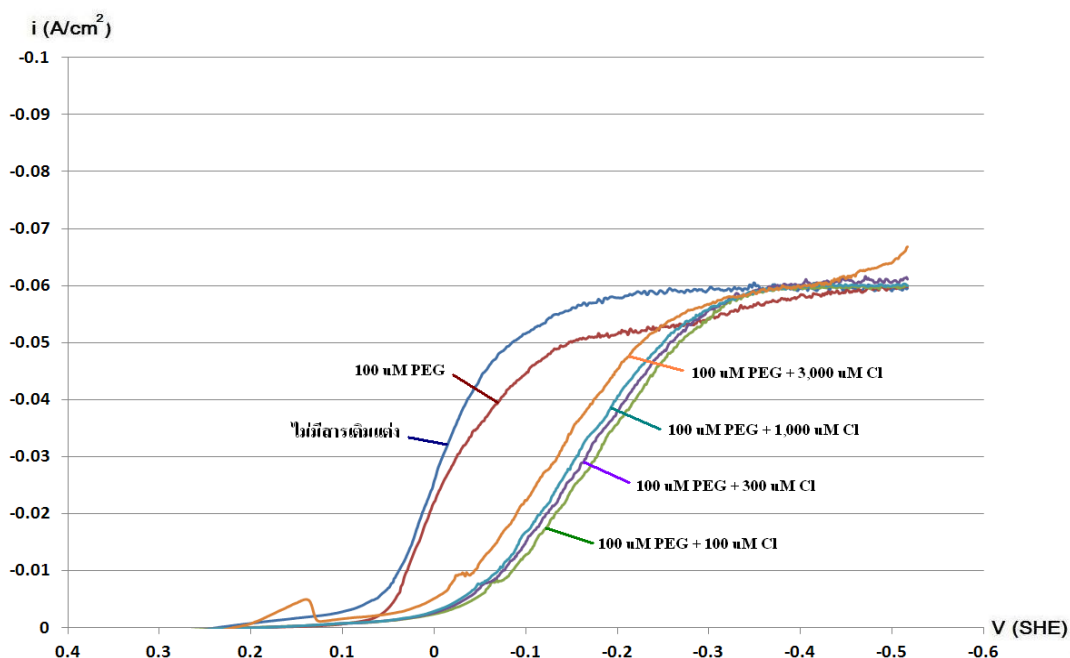


ภาพที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อใส่คลอไรด์ร่วมกับ BTA จะพบว่ากราฟจะเลื่อนไปทางซ้ายมือของการเติม BTA อย่างเดียวหรือการพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้นและลักษณะความชันของกราฟ BTA + Cl จะมีความชันเพิ่ม

มากกว่าเมื่อใช้ BTA อย่างเดียว ดังภาพที่ 4.6 ซึ่งบอกได้ว่าคลอไรด์และ BTA ต่างคนต่างทำงาน หรือไม่มีการร่วมกันทำงาน ดังเช่นกรณีคลอไรด์ และ TU เนื่องจากการเติมคลอไรด์จะมีแนวโน้มที่จะให้กราฟเลื่อนไปด้านซ้าย (ซึ่งคล้ายกับกรณีที่มีแต่คลอไรด์เป็นสารเติมแต่ง) ซึ่งเมื่อเทียบกับกราฟของ TU + CI จะเห็นว่า TU + CI จะขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูน ส่วน BTA + CI จะช่วยให้การพอกพูนให้เกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งถ้าใช้ความเข้มข้นคลอไรด์ที่ 100 ไมโครโมลาร์จะเห็นว่า การพอกพูนจะยังเกิดได้ยากกว่าเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่งแต่เมื่อความเข้มข้นคลอไรด์มากขึ้นเป็น 300 ไมโครโมลาร์จะพบว่าเลื่อนไปทางขวาเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่งเล็กน้อยและเมื่อความเข้มข้นคลอไรด์เป็น 1,000 และ 3,000 ไมโครโมลาร์ กราฟจะเลื่อนไปทางซ้ายจากเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่งหรือปฏิกิริยาการพอกพูนเริ่มเกิดได้ง่ายขึ้น ที่ความเข้มข้นคลอไรด์ 3,000 ไมโครโมลาร์ จะเห็นว่าเหมือนมีเนินเล็กๆเกิดขึ้นเช่นเดียวกับภาพที่ 4.3 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า คลอไรด์ที่มีคุณสมบัติช่วยเร่งปฏิกิริยาการพอกพูนโดยตัวมันเองที่เติมไปพร้อมกับ BTA จะหักล้างประสิทธิภาพ BTA ในการขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูนให้ลดลง ซึ่งขึ้นกับปริมาณคลอไรด์ที่ใส่ลงในสารละลาย (Biggin and Gewirth, 2001)

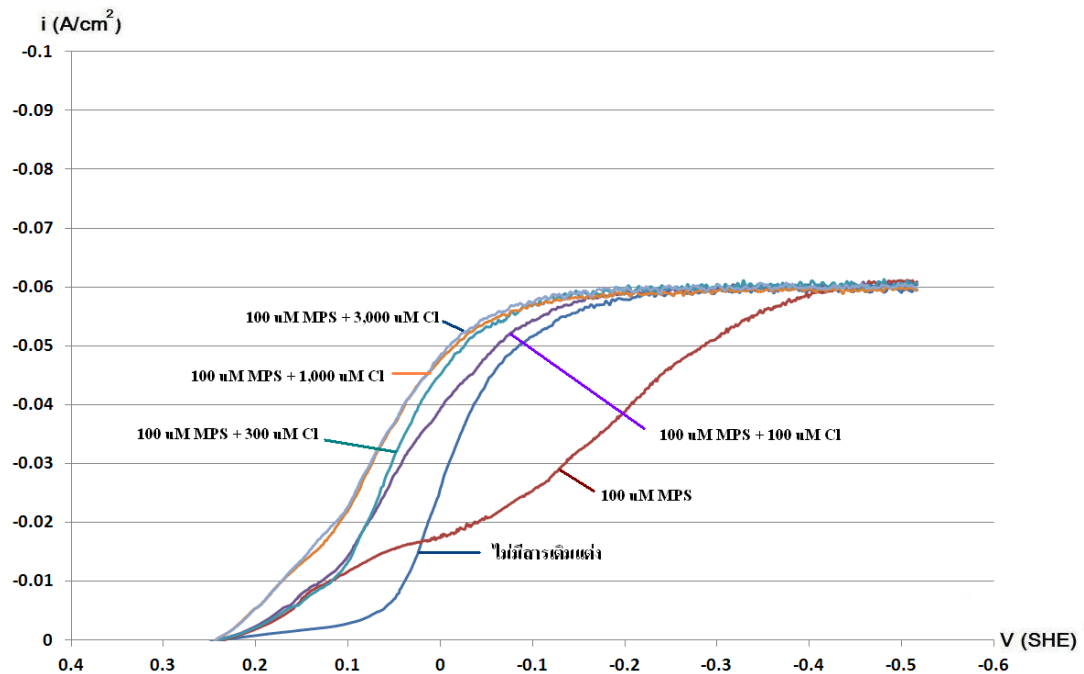
4.1.3.3 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ PEG



ภาพที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมเมตรี (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีรายงานว่า PEG จะมีประสิทธิภาพในการยับยั้งการพอกพูนทองแดง เมื่อมีการใช้ร่วมกับคลอไรด์เท่านั้น (Huerta and Pritzker, 2007) ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.20 คือเมื่อเติมคลอไรด์แม่ในปริมาณ (100 ไมโครโมลาร์) พร้อมกับ PEG จะเห็นว่ากราฟจะเลื่อนไปทางขวาจากเมื่อเติม PEG อย่างเดียวอย่างเห็นได้ชัด หรือปฏิกิริยาการพอกพูนจะถูกขัดขวางมากขึ้นเมื่อเทียบกับการเติม PEG อย่างเดียวและความชันของกราฟจะลดลง ซึ่งทำให้บอกได้ว่า PEG + Cl จะไม่สลายไปอย่างรวดเร็วเมื่อความต่างศักย์มาก โดยจะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์เป็น 100 ไมโครโมลาร์กราฟจะอยู่ขวาสุดแต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของคลอไรด์มากขึ้นเป็น 300, 1,000 และ 3,000 ไมโครโมลาร์กราฟกลับค่อยๆเลื่อนมาทางซ้ายจากความเข้มข้นของคลอไรด์ 100 ไมโครโมลาร์ โดยจะสังเกตเห็นว่าเมื่อใส่คลอไรด์ที่ 3,000 ไมโครโมลาร์ จะมีเนินที่ช่วง 0.15 โวลต์ เหมือนกับ TU + Cl ที่ความเข้มข้นคลอไรด์ 3,000 ไมโครโมลาร์ (ดังภาพ 4.8) และคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 3,000 ไมโครโมลาร์ (ดังภาพ 4.3) จึงกล่าวได้ว่าการเติมคลอไรด์พร้อมกับ PEG จะทำให้ประสิทธิภาพของ PEG ที่ทำหน้าที่ขัดขวางการพอกพูนทำหน้าที่ได้ดีขึ้นแต่เมื่อความเข้มข้นคลอไรด์มากขึ้นอาจจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาการพอกพูนเนื่องจากกราฟเลื่อนไปทางซ้าย (Huerta and Pritzker, 2008)

4.1.3.4 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของทองแดงเมื่อเติมคลอไรด์กับ MPS

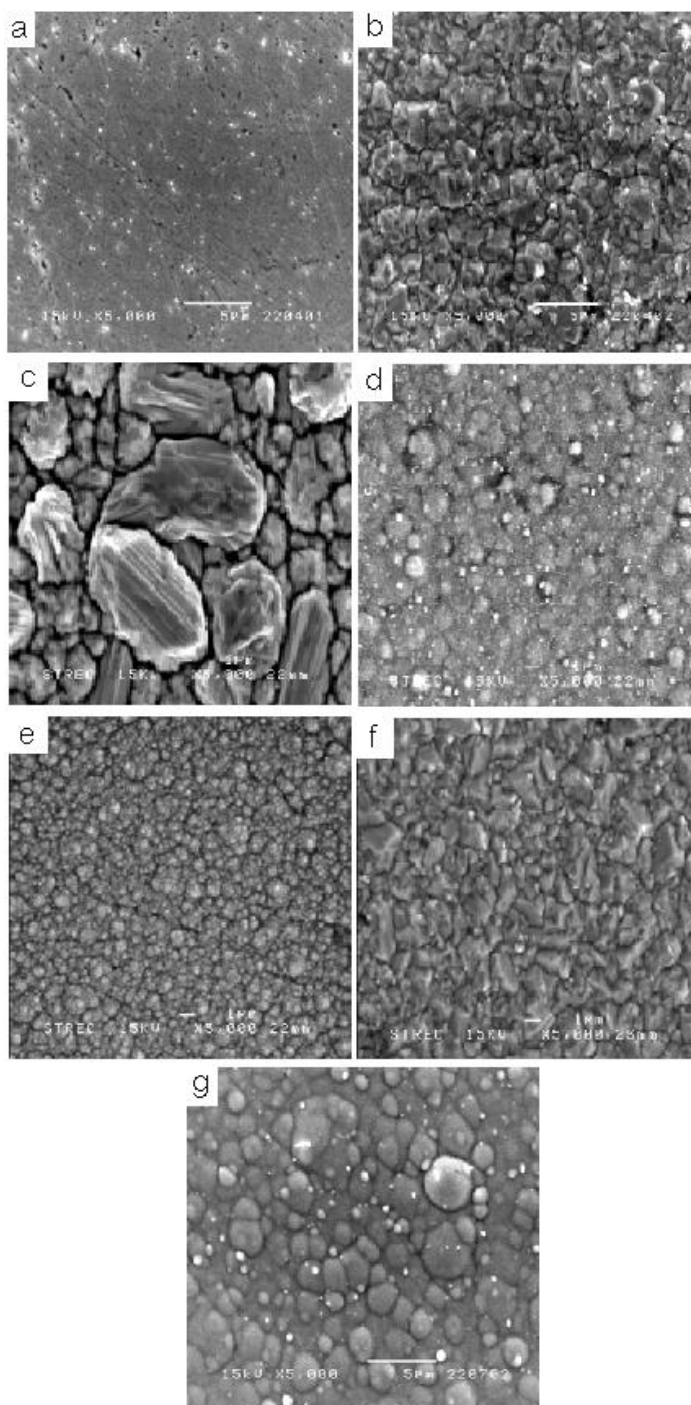


ภาพที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม (เฉพาะขาไป) ของการพอกพูนทองแดงเมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

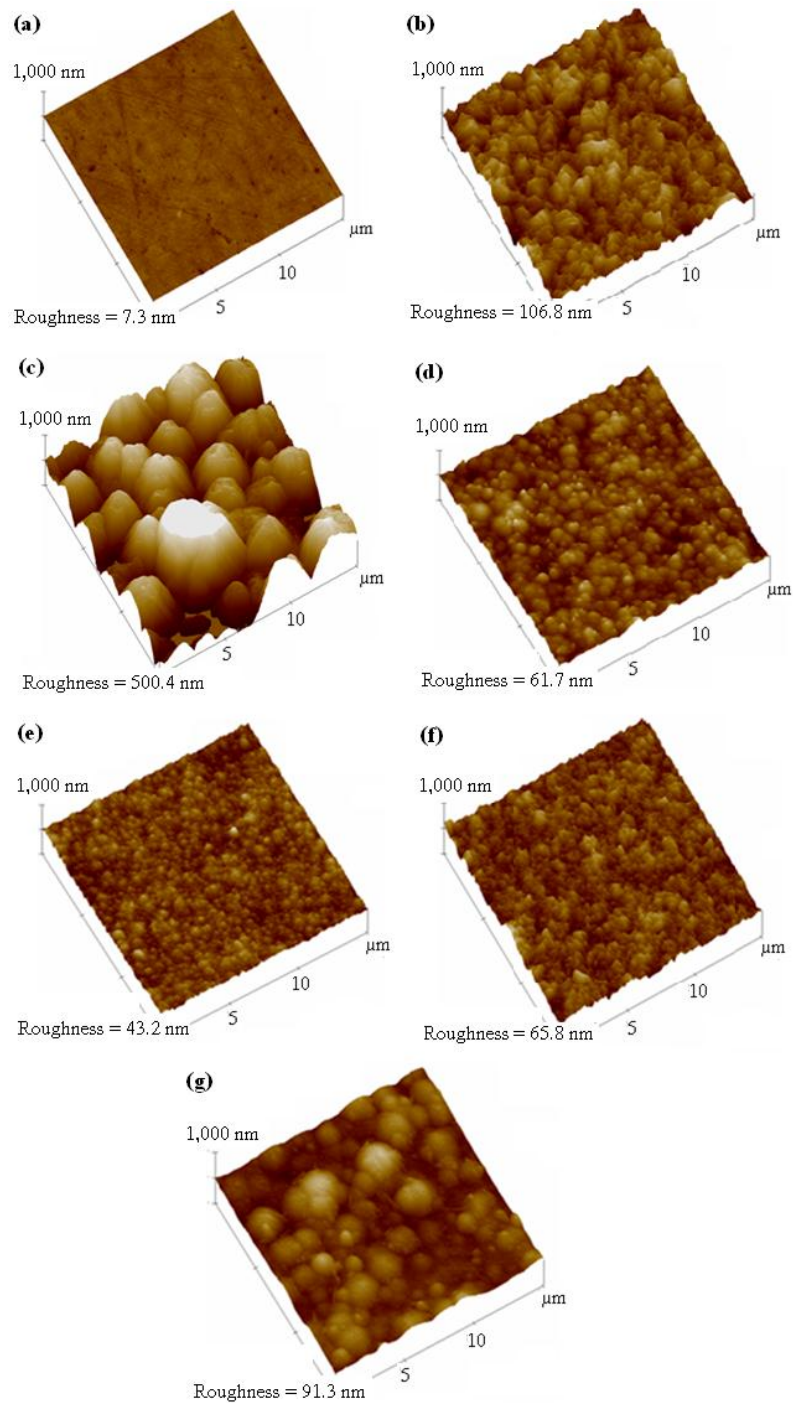
เมื่อเติมคลอไรด์พร้อมกับ MPS จะพบว่ากราฟที่ได้จะเลื่อนไปทางซ้ายของการเติม MPS อย่างเดียว หรือปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดขึ้นได้ง่ายขึ้นตลอดช่วง CV โดยการเติมคลอไรด์ความเข้มข้น 100 และ 300 ไมโครโมลาร์ในช่วงความต่างศักย์ 0.25 ถึง 0.1 โวลต์จะได้กราฟเหมือนกับการเติม MPS อย่างเดียว แต่หลังจากนั้นการพอกพูนจะยังเกิดขึ้นต่อไปซึ่งเมื่อเทียบกับการเติม MPS อย่างเดียวที่จะช่วยขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูนเมื่อความต่างศักย์มากกว่า 0.02 โวลต์ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นคลอไรด์มากขึ้นเป็น 1,000 และ 3,000 ไมโครโมลาร์จะได้กราฟเหมือนกันโดยกราฟจะเลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับกราฟของ MPS + Cl⁻ กับคลอไรด์จะได้ว่าที่ MPS + Cl⁻ เมื่อคลอไรด์ความเข้มข้น 3,000 ไมโครโมลาร์ ปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดขึ้นได้ดีกว่าเมื่อคลอไรด์อย่างเดียวก่อนที่ความเข้มข้น 3,000 ไมโครโมลาร์ (ดังภาพ 4.3) ดังนั้นกล่าวได้ว่าการเติมคลอไรด์ลงไป ในสารละลายที่มี MPS จะทำให้ความสามารถในการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนของ MPS หดไปและส่งผลให้การพอกพูนในอัตราที่เร็วขึ้นตามแนวโน้มของไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่มีคลอไรด์อย่างเดียว (Gu and Zhong, 2011)

4.2 ลักษณะทางลักษณะพื้นฐานของทองแดงที่พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ (DC plating)

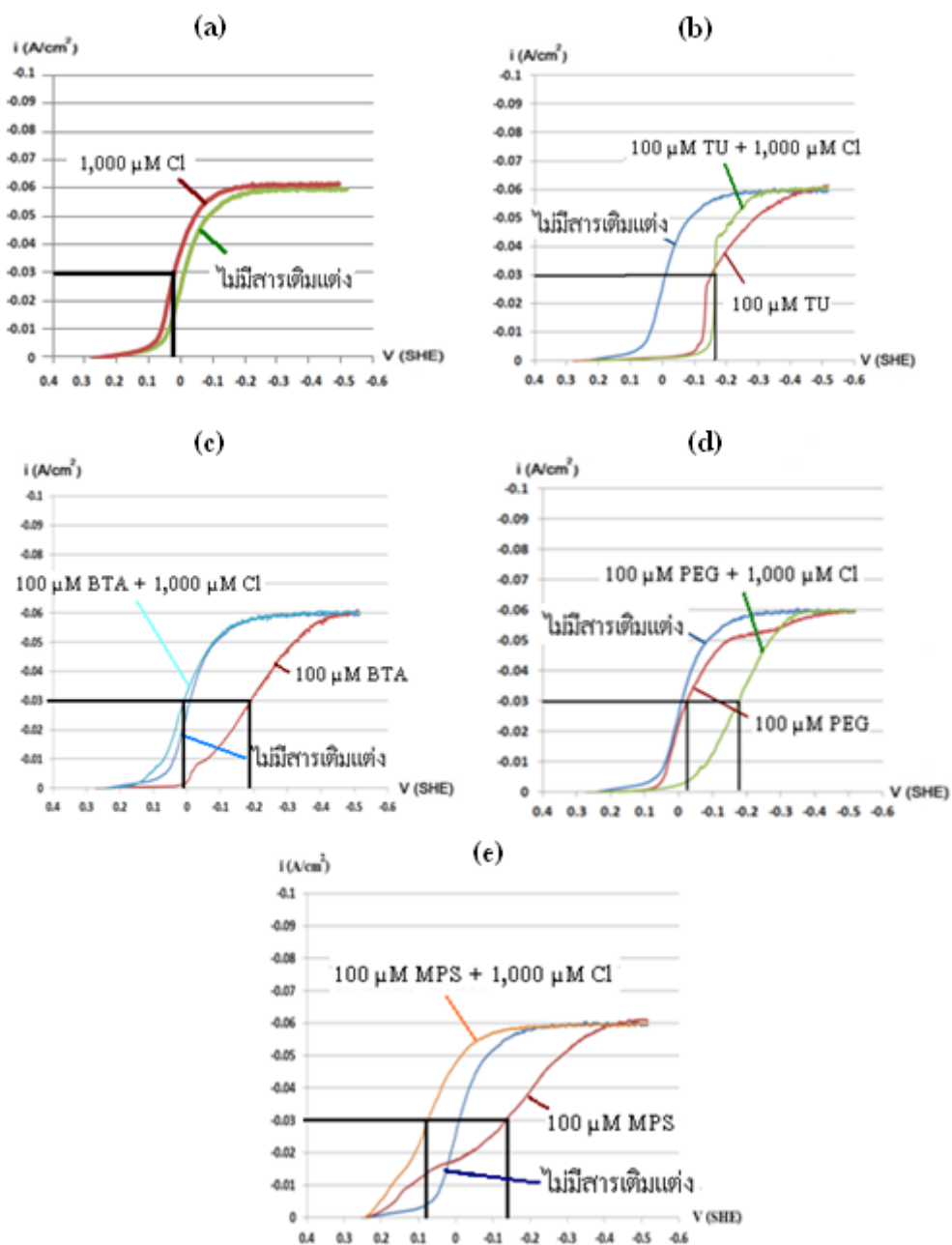
โดยในการทดลองนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนย่อยคือ ส่วนแรกศึกษาผลสารเติมแต่งชนิดเดียว โดยใช้สารเติมแต่งต่างๆคือ คลอไรด์, TU, BTA, PEG และ MPS ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ว่ามีผลต่อลักษณะของทองแดงที่พอกพูนได้อย่างไร ส่วนที่สองศึกษาอันตรกิริยาของคลอไรด์กับสารเติมแต่ง TU, BTA, PEG และ MPS ว่าคลอไรด์ทำให้การพอกพูนของสารเติมแต่งเหล่านั้นเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร โดยสารเติมแต่งในส่วนนี้ทุกตัวจะใช้ความเข้มข้นที่ 100 ไมโครโมลาร์ทั้งหมด โดยใช้ความเข้มข้นของคลอไรด์คงที่ที่ 1,000 ไมโครโมลาร์ โดยการพอกพูนทั้ง 2 ส่วนจะทำการกำหนดความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และพอกพูนเป็นเวลา 680 วินาที ซึ่งคิดเป็นค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ (q) เท่ากับ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยสารละลายหลักที่ใช้คือสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ ความเร็วของอิเล็กโทรดแบบจานหมุน 500 รอบต่อนาที และนำทองแดงที่พอกพูนได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ AFM โดยภาพของ SEM แสดงดังภาพที่ 4.12 จะบอกลักษณะทางกายภาพและขนาดของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้ใหญ่หรือเล็ก ส่วนภาพของ AFM แสดงดังภาพ 4.13 จะบอกได้ถึงลักษณะพื้นผิวในรูปแบบ 3 มิติ ของผลึกทองแดงเป็นอย่างไร และสามารถบอกค่าความขรุขระของทองแดงที่พอกพูนได้ ซึ่งส่งผลต่อความเงาของพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้ โดยในหัวข้อนี้จะนำผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีในหัวข้อ 4.1 มาร่วมพิจารณาด้วย



ภาพที่ 4.12 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ จากเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า : (a) เมื่อไม่มีการพอกพูน (b) เมื่อไม่ใส่สารเติมแต่ง (c) เมื่อมีคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (d) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ (e) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ (f) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ (g) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์



ภาพที่ 4.13 ภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูน โดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง AFM : (a) เมื่อไม่มีการพอกพูน (b) เมื่อไม่ใส่สารเติมแต่ง (c) เมื่อมีคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (d) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ (e) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ (f) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ (g) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์



ภาพที่ 4.14 ผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ : (a) เมื่อมีคลอไรด์ (b) เมื่อมี TU และ TU + Cl (c) เมื่อมี BTA และ BTA + Cl (d) เมื่อ PEG และ PEG + Cl (e) เมื่อมี MPS และ MPS + Cl

4.2.1 การพอกพูนทองแดงเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง

โดยจากภาพที่ 4.12 และ 4.13 เป็นภาพของ SEM และ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ ซึ่งขนาดของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้จะส่งผลต่อค่าความขรุขระ (Roughness) ของพื้นผิว กล่าวคือ ถ้าภาพของ SEM ได้ผลึกทองแดงที่มีขนาดใหญ่ค่าความขรุขระที่ได้จากภาพ AFM จะมีค่ามาก ซึ่งค่าความขรุขระนี้จะส่งผลต่อความเงาและความเรียบของทองแดงที่พอกพูนได้ โดยทองแดงที่เงาและเรียบจะมีคุณสมบัติดีกว่าทองแดงที่ด้านและผิวหยาบ โดยจากภาพที่ 4.12 (a) จะเห็นว่าทองแดงที่ไม่มีสารเติมแต่งพื้นผิวจะมีลักษณะเรียบและส่องสว่าง การสะท้อนแสงดีคล้ายกระจกเงาซึ่งเมื่อพิจารณาภาพ AFM ที่ภาพ 4.13 (a) จะเห็นว่าพื้นผิวจะเรียบและมีค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 7.3 นาโนเมตร เมื่อพิจารณากรณีที่ไม่มีสารเติมแต่งพบว่าผลึกทองแดงที่ได้จากการพอกพูนจะมีลักษณะใหญ่ ดังภาพ 4.12 (b) หรือเกิดกระบวนการเติบโตของผลึกได้ดีกว่ากระบวนการสร้างนิวเคลียสใหม่ ทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งส่งผลต่อค่าความขรุขระที่ได้จากภาพ AFM ดังภาพ 4.13 (b) จะเห็นว่าค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 106.8 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตผิวหน้าด้วยตาเปล่าจะพบว่าพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้จะมีลักษณะด้านไม่มีความมันเงา

4.2.2 การพอกพูนทองแดงเมื่อมีสารเติมแต่งชนิดเดียว

เมื่อพอกพูนโดยใช้คลอไรด์ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์จะพบว่าผลึกมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ดังภาพ 4.12 (c) ซึ่งบอกได้ว่าคลอไรด์ช่วยทำให้การเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้นเมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิวของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมีคลอไรด์ จะพบว่าผลึกมีลักษณะที่หยาบประกอบด้วยผลึกสูงใหญ่อยู่ทั่วบริเวณผิวหน้า ดังภาพ 4.13 (c) ซึ่งทำให้เมื่อสังเกตผิวหน้าด้วยตาเปล่าพบว่า ผิวจะมีลักษณะด้านและผิวหยาบกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งอย่างเห็นได้ชัด โดยค่าความขรุขระจะเพิ่มอย่างมากเป็น 500.4 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อพิจารณาผลจากไซคลิกโวลแทมเมทรีของคลอไรด์ที่ 1,000 ไมโครโมลาร์ ดังภาพ 4.14 (a) แล้ว พบว่าคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์จะช่วยให้ปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งอาจหมายถึงการเจริญเติบโตของผลึกมากขึ้นทำให้ผลึกของทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ขึ้น

เมื่อพอกพูนโดยใช้ TU 100 ไมโครโมลาร์ เป็นสารเติมแต่งจะพบว่าขนาดผลึกโดยรวมจะเล็กกว่าไม่มีสารเติมแต่งดังภาพที่ 4.12 (d) และจากภาพที่ 4.13 (d) เป็นภาพถ่าย AFM ของ TU 100

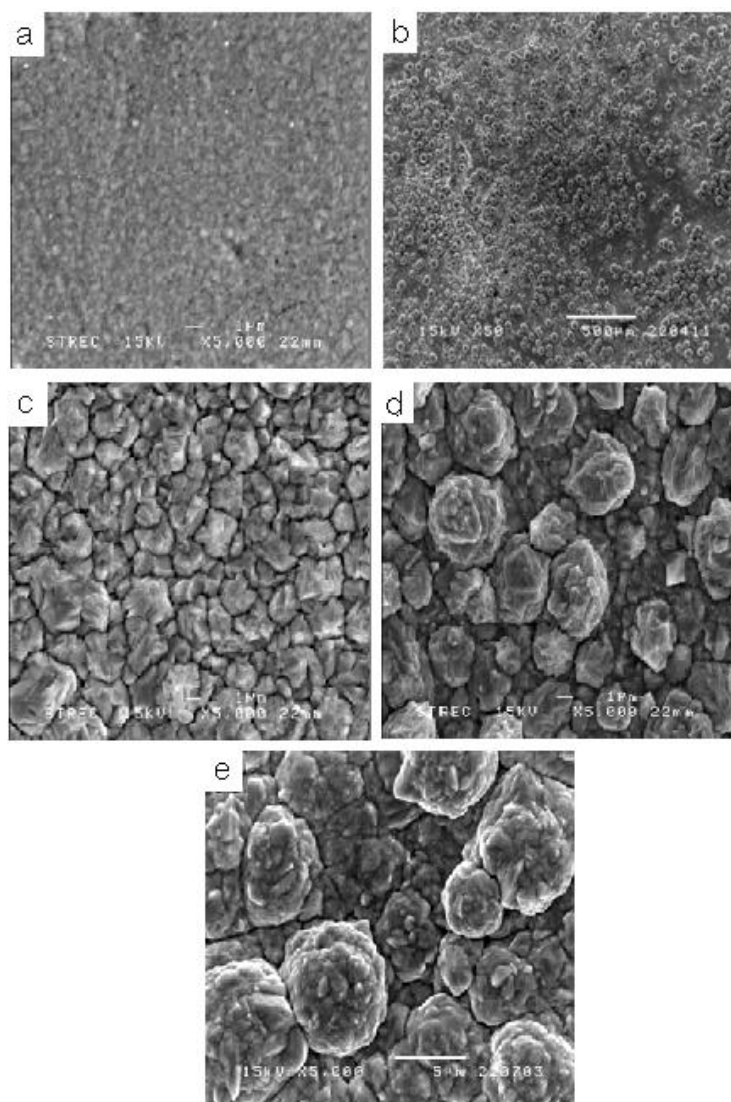
ไมโครโมลาร์จะพบว่าพื้นผิวมีความขรุขระน้อยกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง โดยค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 61.7 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของ TU ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากภาพที่ 4.14 (b) จะพบว่ากราฟจะเลื่อนมาทางขวาของเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ซึ่งสามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงเกิดได้ยากขึ้นหรือการเจริญเติบโตของผลึกอาจเกิดได้ยากขึ้น ซึ่ง TU น่าจะสร้างฟิล์มขึ้นมาขัดขวางการแพร่ที่ผิวของ adatom ทองแดงทำให้การเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ยากขึ้น ส่งผลให้ขนาดของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็ก (Schmidt et al., 1996; Kang et al., 2008) จากการสังเกตพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้ด้วยตาเปล่า จะพบว่าพื้นผิวมีลักษณะเงามากกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งแต่จะพบฟิล์มขุ่นขาวบางๆเคลือบอยู่ที่ผิวหน้า (Tantavichet et al., 2009) ทำให้การสะท้อนแสงลดลง ซึ่งเมื่อพิจารณารูป SEM และ AFM พบว่าผลึกทองแดงมีปุ่มยื่นออกมาหรือจะมีผลึกใหญ่และเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งพื้นผิวทองแดง ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุของฟิล์มขุ่นซึ่งช่วงที่ทำการทดลองที่ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะอยู่ในช่วงความชันที่สูงของไซคลิกโวลแทมเมทรีดังภาพ 4.14 (b) ซึ่งฟิล์มของ TU อาจะสลายทำให้บางจุดที่ TU สลายไปแล้วเกิดการเจริญเติบโตของผลึกได้ดี และบางจุดที่ TU ยังไม่สลายเกิดการขัดขวางการเจริญเติบโตของผลึก ทำให้ผลึกที่ได้จึงมีขนาดใหญ่บ้างเล็กบ้าง

เมื่อพิจารณาผลของ BTA ต่อการพอกพูนทองแดงภาพที่ 4.12 (e) จะเห็นว่าผลึกของทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กมากกว่า TU โดยมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆอัดแน่นโดยมีความสม่ำเสมอ (Uniform) มากกว่า TU เมื่อพิจารณาภาพ AFM ดังภาพ 4.13 (e) จะเห็นว่าความเรียบของพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้จะเรียบกว่าของ TU โดยค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 43.2 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลให้เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า พื้นผิวมีความเงาและการสะท้อนแสงมากกว่า TU และไม่มีฟิล์มขุ่นขาวเคลือบผิวหน้าอยู่เหมือน TU ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของ BTA ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากภาพที่ 4.14 (c) จะพบว่ากราฟจะเลื่อนมาทางขวาของเมื่อไม่มีสารเติมแต่งหรือปฏิกิริยาการพอกพูนถูกขัดขวาง ทำให้การเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้น้อยลงและกราฟมีความชันน้อยกว่า TU ซึ่งทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดที่สม่ำเสมอ จากผลึกทองแดงที่มีขนาดเล็ก พื้นผิวมีความขรุขระน้อยและจากผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูน สามารถบอกได้ว่า BTA ขัดขวางการเจริญเติบโตของผลึกได้ดี (Schmidt et al., 1996; Tantavichet and Pritzker, 2005)

จากภาพที่ 4.12 (f) เป็นภาพทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ PEG 100 ไมโครโมลาร์ เป็นสารเติมแต่งซึ่งเมื่อสังเกตจะเห็นว่าผลึกจะมีขนาดใหญ่กว่า TU และ BTA แต่เล็กกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งเล็กน้อย เมื่อพิจารณาภาพ AFM ของ PEG ดังภาพ 4.13 (f) จะเห็นว่าลักษณะผลึกจะคล้ายกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่งแต่ขนาดผลึกจะเล็กมากกว่า โดยค่าความขรุขระที่วัดได้ใกล้เคียงกับ TU แต่น้อยกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง โดยค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 65.8 นาโนเมตร ทำให้เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าพื้นผิวด้านมากกว่า TU แต่ด้านน้อยกว่าเมื่อไม่มีสารเติม ซึ่งจากผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของ PEG ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์จากภาพที่ 4.14 (d) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะพบว่า การพอกพูนจะเกิดได้ยากกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งเล็กน้อยซึ่ง PEG อาจช่วยขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูนและการเจริญเติบโตของผลึกได้น้อยเมื่อเทียบกับ TU และ BTA ที่ความเข้มข้นเดียวกัน ดังนั้น PEG จะไม่ส่งผลต่อการพอกพูนทองแดงอย่างเห็นได้ชัด (Kang and Gewirth, 2003; Huerta and Pritzker, 2007; Kelly, 1998)

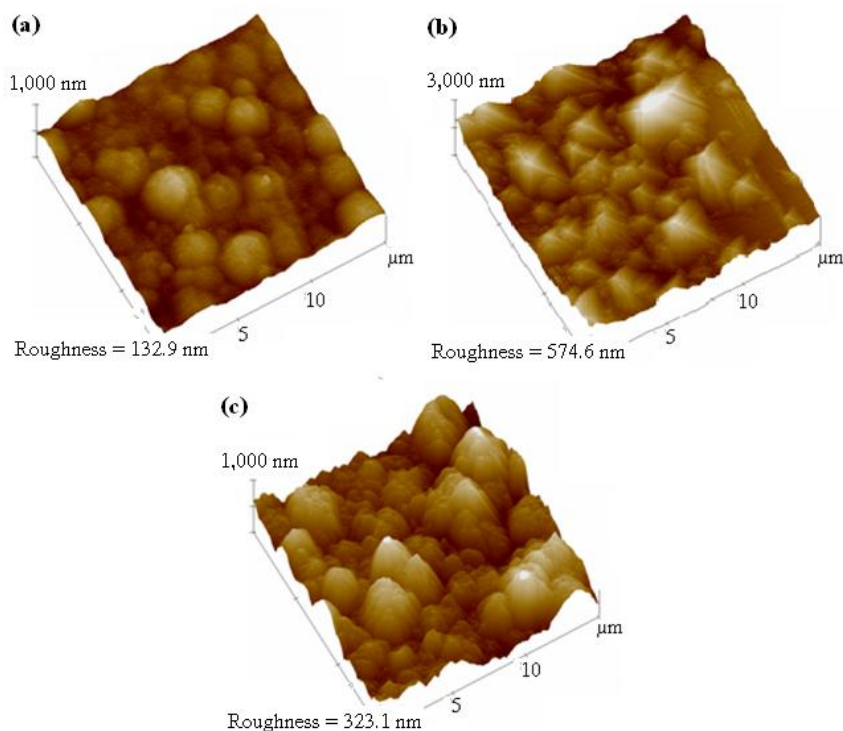
จากภาพ 4.12 (g) แสดงภาพ SEM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ MPS 100 ไมโครโมลาร์เป็นสารเติมแต่ง จะสังเกตว่าขนาดของผลึกทองแดงของ MPS จะใหญ่กว่า TU, BTA และ PEG อย่างเห็นได้ชัดซึ่งเมื่อสังเกตจากภาพ AFM ของ MPS จะพบว่าพื้นผิวประกอบไปด้วยผลึกที่มีขนาดใหญ่และเล็กกระจายปะปนกันทั่วไป ซึ่งอาจจะมาจากสาเหตุที่ว่า การยับยั้งของการเจริญเติบโตของผลึกอาจเกิดขึ้นบางจุด ส่งผลให้บริเวณดังกล่าวประกอบไปด้วยผลึกที่เล็ก ส่วนบางจุดอาจไม่ได้ถูกยับยั้งส่งผลให้บริเวณดังกล่าวประกอบไปด้วยผลึกขนาดใหญ่ โดย ค่าความขรุขระมีค่าน้อยกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งแต่มากกว่า TU และ PEG ซึ่งค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 91.3 นาโนเมตร เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าพื้นผิวมีความด้านใกล้เคียงกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ซึ่งเมื่อพิจารณาผลจากไซคลิกโวลแทมเมทรี ดังภาพ 4.14 (e) จะพบว่า มีทั้งช่วงขัดขวางการพอกพูนและมีช่วงช่วยเพิ่มการเจริญเติบโตของผลึก หรืออาจมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อการเจริญเติบโตของผลึกอีก เช่น กลไกของสารเติมแต่งที่จะช่วยทำให้ adatom ทองแดงเคลื่อนที่ไปบริเวณขอบผลึกทองแดงเก่าได้ดีขึ้นหรือกระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งจากการทดลอง MPS เป็นสารเติมแต่งที่ทำให้การเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น

4.2.3 การพอกพูนของทองแดงเมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งต่างๆ



ภาพที่ 4.15 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง SEM:

- (a) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า
- (b) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 50 เท่า
- (c) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า
- (d) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า
- (e) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า



ภาพที่ 4.16 แสดงภาพถ่ายของทองแดงที่พอกพูน โดยใช้กระแสคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อมีคลอไรด์และสารเติมแต่งต่างๆจากเครื่อง AFM : (a) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (b) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์ (c) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์ และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์

เมื่อพิจารณาผลของคลอไรด์ที่มีต่อสารเติมแต่งต่างๆต่อการพอกพูนทองแดงด้วยค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าคงที่ 20.4 คูมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตภาพ SEM และ AFM โดยรวมแล้วจะแตกต่างกับเมื่อมีสารเติมแต่งอย่างเดียว โดยจากภาพที่ 4.15 (a) และ (b) เป็นภาพของ SEM ของ TU + Cl ที่กำลังขยาย 5,000 และ 50 เท่าตามลำดับจะเห็นว่าภาพที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ผลึกของทองแดงที่พอกพูนได้จะมีความละเอียดมากกว่าผลึกทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ TU หรือ BTA เป็นสารเติมแต่งอย่างเดียวแต่เมื่อพิจารณาภาพที่กำลังขยาย 50 เท่าจะเห็นว่าผิวทองแดงที่พอกพูนได้จะขรุขระมากซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าโดยจะมีส่วนที่เรียบและส่วนที่เป็นก้อนผลึกทองแดงขนาดใหญ่ ซึ่งเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าแล้วจะพบว่าพื้นผิวของ TU + Cl นี้จะมีพื้นผิวที่ขรุขระส่วนหนึ่ง (ซึ่งเกิดจากเม็ดกลมดังภาพที่ 4.15 b) และพื้นผิวที่เงาและส่องสว่างอีกส่วนหนึ่ง

(ซึ่งเกิดจากพื้นที่เรียงดังภาพที่ 4.15 a) ซึ่งเมื่อเทียบกับการใส่ TU อย่างเดียว ซึ่งพื้นผิวที่พอกพูนได้ จะมีความเงาแต่พบฟิล์มชั้นขาวเคลือบอยู่ที่ผิว ทำให้ความคมชัดลดลง แต่เมื่อใส่คลอไรด์พร้อมกับ TU จะพบว่าฟิล์มขาวบางจะหายไปทำให้พื้นผิวที่พอกพูนได้มีความเงาและคมชัดมากขึ้นซึ่ง โครงสร้างจะมีความสม่ำเสมอ ละเอียดอัดแน่นและไม่มีปุ่มหรือเนินโผล่ขึ้นมาจากผิว (ภาพที่ 4.15 a) โดยของ TU+ CI ไม่สามารถวิเคราะห์โดย AFM ได้เนื่องจากพื้นผิวมีความขรุขระ มากเกินที่เครื่องจะสามารถวัดได้ ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของ TU + CI ดัง ภาพที่ 4.14 (b) จะพบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนจะถูกขัดขวางมากขึ้นเมื่อใช้ TU + CI เป็นสารเติมแต่ง (กราฟเลื่อนมาทางขวามากกว่า TU อย่างเดียว) โดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดตรงที่กราฟมีความชันมากซึ่งการเพิ่มความต่างศักย์เพียง เล็กน้อยจะมีผลต่อฟิล์ม TU + CI อย่างมากและอาจจะไปส่งผลกระทบต่อกระบวนการเจริญเติบโตของผลึก ทำให้พื้นผิวที่พอกพูนได้ของ TU + CI มี 2 ส่วนคือส่วนที่เรียบและส่วนที่ขรุขระโดยทั่วไปถ้า ปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ดีส่วนใหญ่จะไปเพิ่มกระบวนการเจริญเติบโตของผลึกให้ดีขึ้น ซึ่งทำให้ ได้ผลึกทองแดงที่ได้มีขนาดใหญ่และส่งผลให้พื้นผิวทองแดงที่ได้หยาบ ในทางกลับกันถ้าปฏิกิริยา การพอกพูนเกิดได้ไม่ดีกระบวนการเจริญเติบโตของผลึกจะเกิดได้น้อยลง ส่งผลให้ผลึกที่ได้มี ขนาดเล็กและพื้นผิวทองแดงที่ได้จะเรียบและเงา

จากภาพ 4.15 (c) แสดงภาพ SEM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ BTA + CI เป็นสารเติม แต่ง ซึ่งเมื่อเทียบกับภาพ SEM ของ BTA อย่างเดียวดังภาพ 4.12 (e) จะพบว่าขนาดของผลึก ทองแดงจะมีขนาดใหญ่ขึ้นหรือสามารถบอกได้ว่ากระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น และเมื่อสังเกตจากภาพ AFM จะเห็นว่าความขรุขระของ BTA + CI จะเพิ่มเป็น 132.9 นาโนเมตร ดังภาพ 4.16 (a) ซึ่งมีค่ามากกว่าใกล้เคียงกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง ซึ่งเมื่อสังเกตพื้นผิวทองแดงที่ พอกพูนได้ด้วยตาเปล่าจะพบว่าพื้นผิวมีลักษณะด้านมากกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง แต่ด้านน้อยกว่า พื้นผิวที่พอกพูนได้เมื่อใช้คลอไรด์อย่างเดียว ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของ BTA + CI ดังภาพที่ 4.14 (c) จะพบว่ากราฟของ BTA + CI จะเลื่อนมาทางซ้ายของ BTA อย่างเดียว แต่ยังอยู่ทางขวาของเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง หรือปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดง่ายขึ้นเมื่อเทียบกับ BTA อย่างเดียวแต่เกิดได้ยากกว่าเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่ง ซึ่งจากผลของไซคลิกโวลแทมเมทรี BTA + CI ควรจะเกิดการเจริญเติบโตของผลึกได้น้อยกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง แต่จากภาพของ SEM และ

AFM บอกได้ว่าขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับไม่มีสารเติมแต่งและ BTA อย่างเดียว ซึ่งสามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ยาก กระบวนการเจริญเติบโตของผลึกไม่จำเป็นต้องเกิดได้น้อยลง ดังนั้นสามารถบอกได้ว่าคลอไรด์ที่ใส่ลงไปร่วมกับ BTA จะหักล้างผลของ BTA ระหว่างการพอกพูนโดยจะช่วยทำให้กระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ผลึกของทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ขึ้น

เมื่อพิจารณาผลของ PEG + CI ดังภาพที่ 4.15 (d) จะพบว่าขนาดของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้จะมีขนาดใหญ่กว่า PEG อย่างเดียวจากภาพ 4.12 (f) และเมื่อพิจารณาภาพ AFM ที่ความสูง 3,000 นาโนเมตร (ถ่ายที่ความสูง 1,000 นาโนเมตรไม่ได้) จะบอกได้ว่าความสูงและใหญ่ของผลึกทองแดงที่ใช้ PEG + CI เป็นสารเติมแต่งมีค่ามากและค่าความขรุขระจะเพิ่มขึ้นจากการใช้ PEG อย่างเดียวเป็น 574.6 นาโนเมตรดังภาพ 4.16 (b) ซึ่งเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าพื้นผิวที่พอกพูนได้มีความด้านพอๆกับการใช้คลอไรด์อย่างเดียว ซึ่งเมื่อพิจารณาผลจากไซคลิกโวลแทมเมทรี จากภาพ 4.14 (d) ของ PEG + CI จะพบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้นเมื่อเทียบกับการใส่ PEG อย่างเดียว แต่จากภาพของ SEM และ AFM จะได้ว่าการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้นเมื่อใช้ PEG + CI ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าคลอไรด์ที่ใส่ลงไปร่วมกับ PEG นั้นช่วยทำให้กระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้นซึ่งขัดแย้งกับผลไซคลิกโวลแทมเมทรีซึ่งเมื่อพิจารณาจากผลไซคลิกโวลแทมเมทรีแล้วผลึกทองแดงที่พอกพูนได้ควรจะมีลักษณะที่มีขนาดเล็ก ละเอียดและผิวควรมันเงา จึงกล่าวได้ว่าผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีอาจจะไม่สามารถสรุปผลของลักษณะทองแดงได้เสมอไป

จากภาพ 4.15 (e) แสดงภาพ SEM ที่พอกพูนได้เมื่อใช้ MPS + CI เป็นสารเติมแต่ง ซึ่งเมื่อเทียบกับ MPS อย่างเดียวจะพบว่าขนาดของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ขึ้น หรือกระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งเมื่อสังเกตภาพ AFM ของ MPS + CI ดังภาพ 4.16 (c) จะพบว่าผลึกทองแดงมีขนาดใหญ่และสูงมากกว่า MPS อย่างเดียวและความขรุขระเพิ่มเป็น 323.1 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตพื้นผิวดูด้วยตาเปล่าจะพบว่ามีความด้านใกล้เคียงกับคลอไรด์อย่างเดียว ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีของ MPS + CI ดังภาพที่ 4.14 (e) จะพบว่ากราฟจะอยู่ทางซ้ายมือของ MPS อย่างเดียวและเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่ง ซึ่งบอกได้ว่าปฏิกิริยาการ

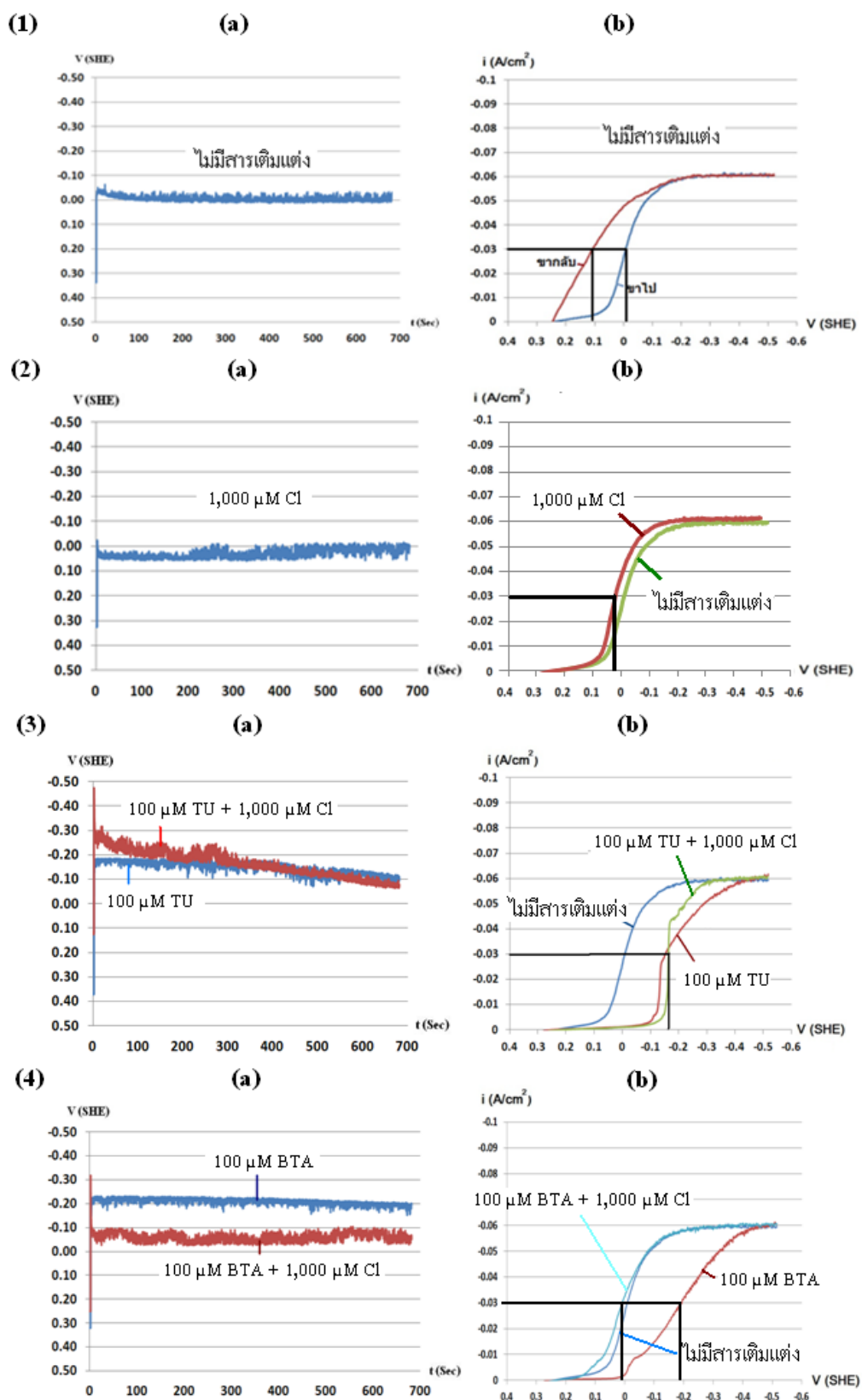
พอกพูนเกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการเจริญเติบโตของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้ดีขึ้น ทำให้ทราบว่าคลอไรด์ที่เติมร่วมกับ MPS จะทำให้กระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น

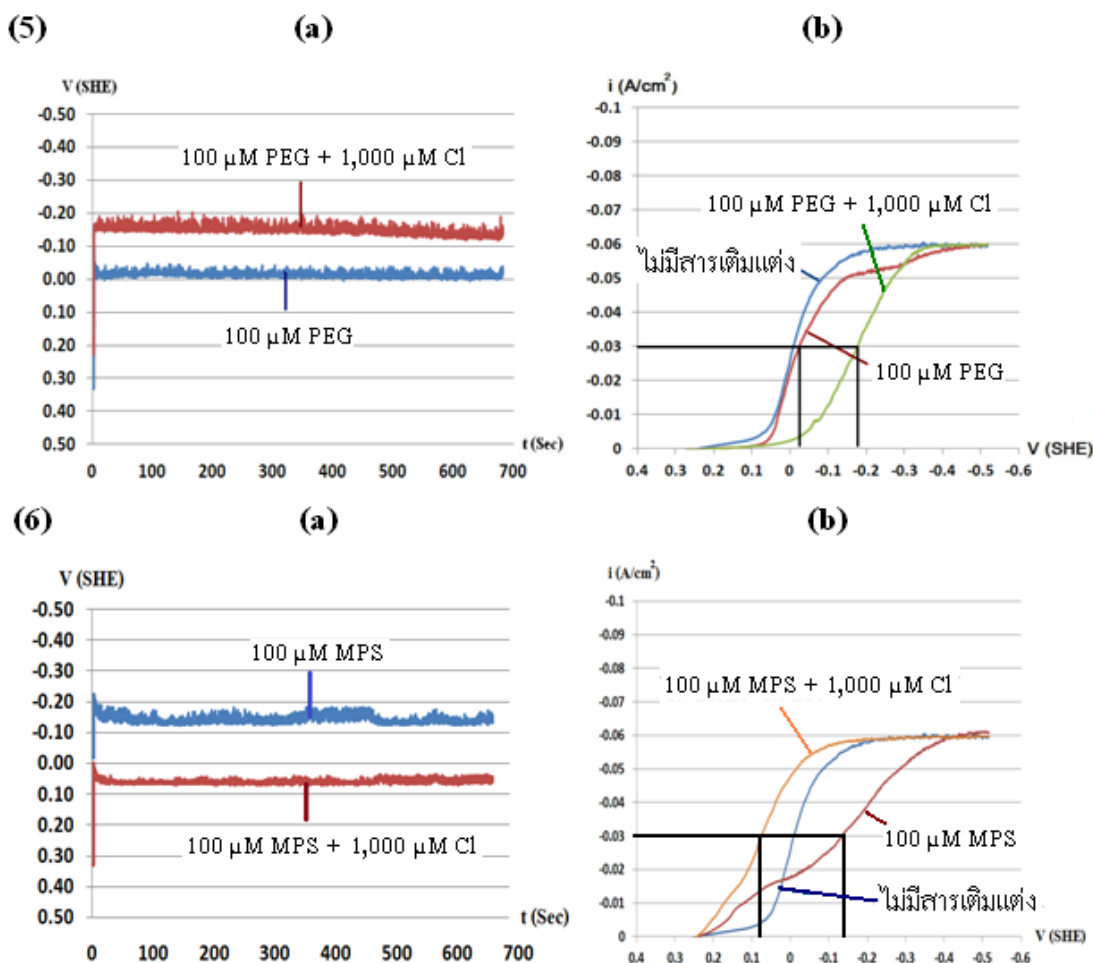
ตารางที่ 4.1 สรุปพื้นที่ผิวทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเป็นเวลา 680 วินาที เมื่อใช้สารเติมแต่งต่างๆ

สารเติมแต่ง	ลักษณะที่เห็น		ค่าความขรุขระ (นาโนเมตร)	
	ไม่มีคลอไรด์	มีคลอไรด์	ไม่มีคลอไรด์	มีคลอไรด์
W/O	ผิวด้าน, เรียบ	ผิวด้านมาก, หยาบ	106.8	500.4
TU	ผิวเงาแต่ความคมชัดน้อย, เรียบ	มีความคมชัด, ผิวขรุขระบางส่วน	61.7	-
BTA	ผิวเงามีความคมชัด, เรียบ	ผิวด้าน, หยาบ	43.2	132.9
PEG	ผิวด้าน, เรียบ	ผิวด้านมาก, หยาบ	65.8	574.6
MPS	ผิวด้าน, เรียบ	ผิวด้านมาก, หยาบ	91.3	323.1

โดยตารางที่ 4.1 แสดงผลสรุปของพื้นที่ผิวทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าของการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเป็นเวลา 680 วินาที เมื่อใช้สารเติมแต่งต่างๆ โดยจะเห็นว่า BTA จะให้ทองแดงที่ดีที่สุด รองลงมาคือ TU โดย PEG และ MPS จะให้ผลในลักษณะเดียวกับเมื่อไม่ใช้สารเติม ส่วนเมื่อเติมคลอไรด์และคลอไรด์กับสารเติมแต่ง BTA, PEG และ MPS จะได้ทองแดงผิวด้านมากขึ้นกว่าเดิม โดยการเติมคลอไรด์กับ TU จะได้ทองแดงที่ผิวมีความคมชัด แต่พื้นผิวมีที่ขรุขระบางส่วน โดยค่าความขรุขระจะเป็นดังตาราง ซึ่งส่งผลต่อความเงาของทองแดงที่พอกพูนได้ ซึ่งสังเกตได้ว่า BTA จะให้ค่าความขรุขระต่ำสุด คือ 43.2 นาโนเมตร

4.3 ความต่างศักย์ที่วัดได้เมื่อทำการพอกพูนทองแดงด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่





ภาพที่ 4.17 แสดงค่าความต่างศักย์ระหว่างการพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 680 วินาที (ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) เทียบกับ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการพอกพูนทองแดง โดยที่ (a) การพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ (b) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมเมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ : 1) เมื่อไม่มีสารเติมแต่ง 2) เมื่อมีคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์

3) เมื่อมี TU 100 ไมโครโมลาร์ และ TU 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์

4) เมื่อมี BTA 100 ไมโครโมลาร์ และ BTA 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์

5) เมื่อมี PEG 100 ไมโครโมลาร์ และ PEG 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์

6) เมื่อมี MPS 100 ไมโครโมลาร์ และ MPS 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์

จากภาพที่ 4.17 แสดงความต่างศักย์ตลอดการพอกพูนทองแดงโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 680 วินาที โดยจะเก็บผลทุกๆ 1 วินาที เปรียบเทียบกับผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารเติมแต่งต่างๆ โดยหัวข้อ 4.3 จะใช้ยืนยันผลที่ได้จากการพอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและผลไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ทำการทดลองในหัวข้อ 4.1 มีความสอดคล้องกัน โดยจะเห็นว่าการพอกพูนทองแดงในสารละลายที่ไม่มีสารเติมแต่งจะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ 0 โวลต์ ซึ่งตรงกับค่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขาไป ดังภาพ 4.17 (1,b) โดยจะเห็นว่าที่ขากลับของไซคลิกโวลแทมโมแกรมจะอยู่ที่ประมาณ 0.1 โวลต์ ซึ่งไม่ตรงกับผลของการพอกพูนทองแดงโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ ดังนั้นเราจึงไม่สนใจผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมขากลับของการพอกพูนทองแดง ซึ่งผลจากกราฟของไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่มีความชันมาก ความต่างศักย์ที่เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อยส่งผลต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอย่างมาก ซึ่งจะส่งผลต่อกระบวนการสร้างนิวเคลียสหรือกระบวนการเจริญเติบโตของผลึกดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งจากภาพ 4.17 (2,a) ที่การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ ที่ปริมาณคลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลลาร์จะพบว่าการพอกพูนจะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ 0.05 โวลต์ ซึ่งเมื่อสังเกตจากผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมก็จะได้ใกล้เคียงกันคือ 0.03 โวลต์ดังภาพ 4.17 (2,b)

สารเติมแต่งตัวต่อไปที่น่าสนใจมากที่สุดคือ TU ซึ่งจากภาพ 4.17 (3,a) จะเห็นว่าความต่างศักย์ของ TU 100 ไมโครโมลลาร์การพอกพูนทองแดงด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ จะลดลงอย่างต่อเนื่องอย่างเห็นได้ชัดหลังจาก 400 วินาที ในส่วนของ TU + CI ก็เช่นเดียวกันคือความต่างศักย์ลดลงเมื่อการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ดำเนินไป ซึ่งน่าจะมาจากการที่ความเข้มข้นของ TU ในสารละลายมีค่าลดลง เนื่องจาก TU จะไปเกาะที่ผิวแคโทดและช่วยขัดขวางการพอกพูนและจะติดและสะสมอยู่ที่ผิวชิ้นงานเลยไม่เปลี่ยนกลับไปเป็น TU ดั้งเดิม (Szymaszek et al., 1977; Farndon et al., 1995; Tarallo and Heerman, 1999) ซึ่งจากสมการ 2.22 ถึง 2.23 จะเห็นว่า TU เกิดเป็นสารเชิงซ้อนและอยู่บนผิวของชิ้นงานเลย ดังนั้นความเข้มข้น TU ในสารละลายจึงลดลง (Szymaszek et al., 1977; Farndon et al., 1995; Tarallo and Heerman, 1999) โดยความต่างศักย์ที่เริ่มเกิดการพอกพูนของ TU คือ -0.15 โวลต์ และ TU + CI คือ -0.25 โวลต์ซึ่งค่าของ TU จะสอดคล้องกับผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมแต่ TU + CI จะมีค่าความต่างศักย์สูงกว่าผลไซคลิกโวลแทมโมแกรม ซึ่งอาจ

เป็นเพราะคลอไรด์ช่วยทำให้ TU เกาะที่ผิวอิเล็กทรอนิกส์ได้ดี ในช่วงแรกทำให้ได้ความต่างศักย์สูงขึ้น ในช่วงแรก

สารเติมแต่งตัวถัดมาคือ BTA ซึ่งจะแสดงดังภาพ 4.17 (4,a) การพอกพูนจะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ -0.2 โวลต์และ BTA + CI จะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ 0.15 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม โดยเมื่อสังเกตความต่างศักย์ของ BTA + CI ในภาพที่ 4.17 (4,a) เมื่อพิจารณาความต่างศักย์ตลอดการพอกพูนจะเห็นว่าความต่างศักย์ค่อนข้างจะคงที่ไม่ลดลงเหมือน TU และ TU + CI ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า BTA น่าจะไม่หายไปจากสารละลาย ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการ 2.27 ถึง 2.28 ว่า BTA จะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนของ BTA และทองแดงขึ้นและจะเปลี่ยนกลับมาเป็น BTA ดังเดิมเมื่อทองแดงเกิดเป็นผลึกพอกพูนที่ผิวชิ้นงานดังนั้น BTA จึงน่าจะไม่หายไปจากสารละลาย

ส่วนภาพที่ 4.17 (5,a) จะแสดงผลของ PEG โดยพบว่า การพอกพูนทองแดงจะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ 0 โวลต์ และ PEG + CI จะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ -0.15 โวลต์ซึ่งได้ผลความต่างศักย์ของไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใกล้เคียงกันคือ PEG ที่ -0.01 โวลต์และ PEG + CI ที่ -0.18 โวลต์ เมื่อพิจารณาความต่างศักย์ตลอดการพอกพูนจะเห็นว่าความต่างศักย์จะคงที่ตลอดการพอกพูน แต่กลไกการพอกพูนของ PEG ในสารละลายยังหาข้อสรุปไม่ได้แม้จะมีงานวิจัยที่ศึกษาผลของ PEG อยู่มาก (Kelly and West, 1998; Kelly and West, 1999; Kelly et al., 1999; Moffat et al., 2000; Taephaisitphongse et al., 2001; Kang and Gewirth, 2003; Dow et al., 2003) ดังนั้นจึงบอกได้เพียงว่า PEG น่าจะไม่หายไปจากสารละลาย (จากการทดลองดังภาพ 4.17 (5,a) ที่ความต่างศักย์ตลอดการพอกพูนคงที่)

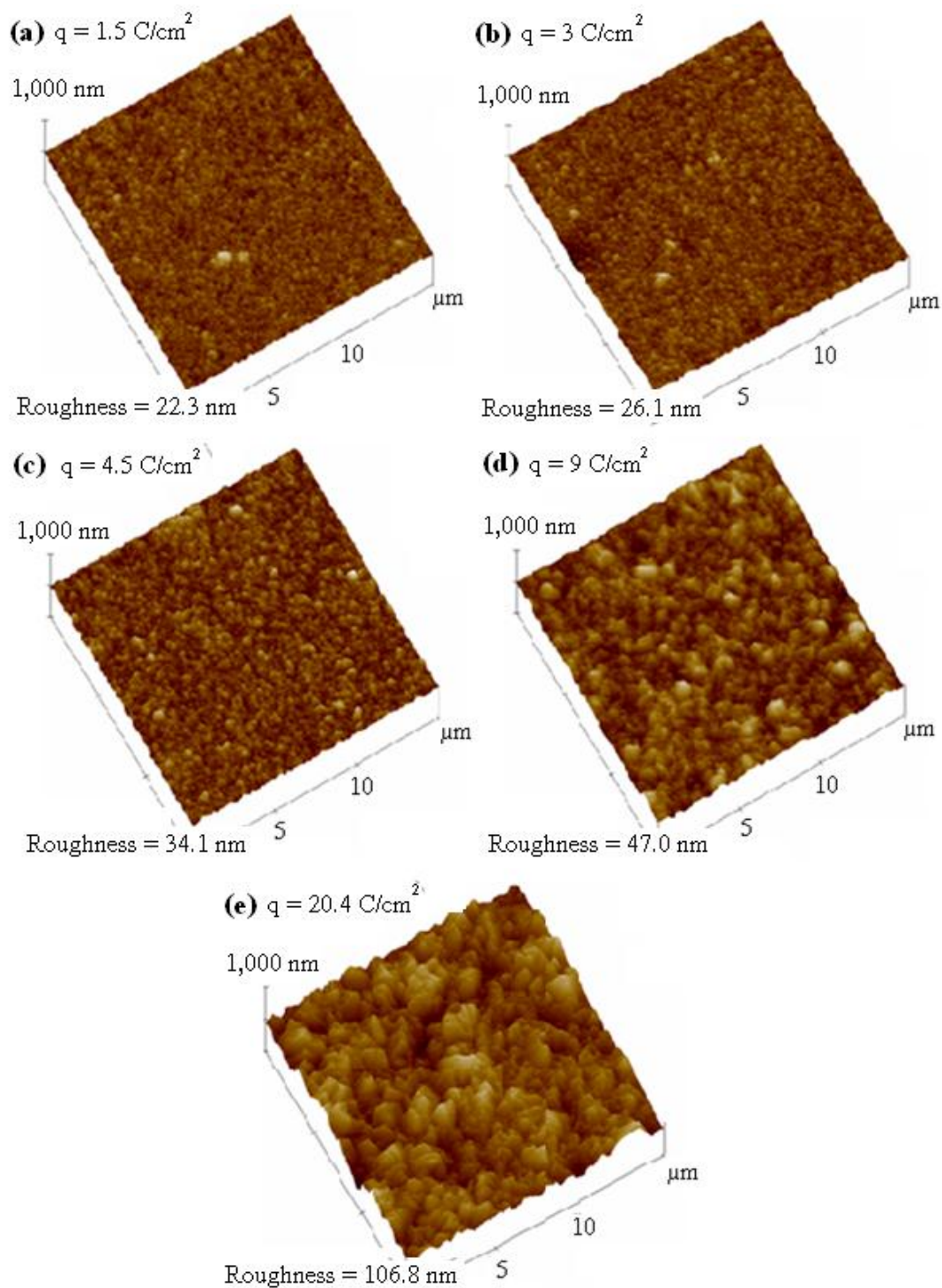
จากภาพ 4.17 (6,a) สังเกตได้ว่า MPS จะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ -0.15 โวลต์และ MPS + CI จะเกิดที่ความต่างศักย์ประมาณ 0.08 โวลต์ซึ่งได้ผลใกล้เคียงกับผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม เมื่อพิจารณาความต่างศักย์ตลอดการพอกพูนจะเห็นว่าความต่างศักย์จะคงที่ตลอดการพอกพูน ซึ่ง MPS ยังไม่มีกลไกการพอกพูนที่เกิดขึ้นอย่างแน่นอน ดังนั้นจึงบอกได้เพียงว่าความเข้มข้นของ MPS น่าจะไม่ลดลงเมื่อการพอกพูนดำเนินไปซึ่งโดยทั่วไปความต่างศักย์ของการพอกพูนที่กระแสไฟฟ้าคงที่กับความต่างศักย์ของไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเดียวกันควรมีค่าที่ใกล้เคียงกัน หรือเป็นในแนวโน้มนเดียวกัน

4.4 การศึกษากระบวนการเกิดผลึกของทองแดงในสารเติมแต่งต่างๆ

โดยในการทดลองนี้จะศึกษาลักษณะการเจริญเติบโตของผลึกเมื่อไม่มีสารเติมแต่งและเมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆคือ TU, BTA, PEG และ MPS โดยความเข้มข้นของสารเติมแต่งทุกชนิดเท่ากับ 100 ไมโครโมลาร์ทุกสาร โดยใช้ความหนาแน่นกระแสที่ 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่เวลาต่างๆคือ $50, 100, 150$ และ 300 วินาที ซึ่งเทียบเป็นค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า $1.5, 3, 4.5$ และ 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับสารละลายหลักที่ใช้คือสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ ความเร็วของอิเล็กโทรดแบบจานหมุนที่ 500 รอบต่อนาที และนำทองแดงที่พอกพูนได้ที่ประจุต่างๆไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AFM และจะนำผลของค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มาพิจารณาด้วย ซึ่งทำให้เห็นได้ว่าลักษณะการเจริญเติบโตของผลึกของทองแดงที่พอกพูนโดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ในสารละลายที่มีสารเติมแต่งต่างๆ

4.4.1 การเติบโตของผลึกเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง

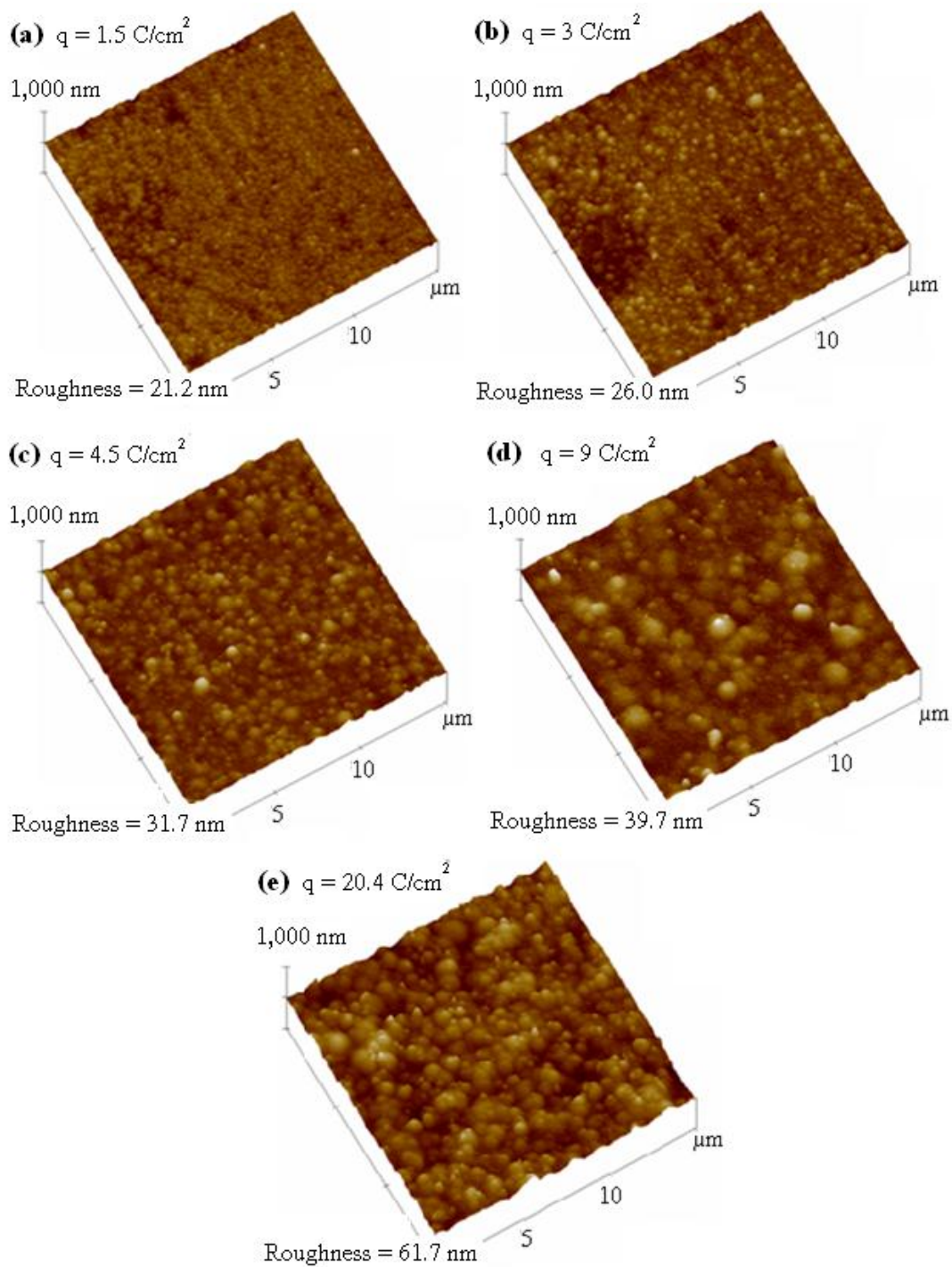
จากภาพที่ 4.18 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อไม่มีสารเติมแต่งที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5, 3, 4.5, 9 และ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งค่าความขรุขระของการพอกพูนจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยมีค่าเท่ากับ 22.3, 26.1, 34.1, 47 และ 106.8 นาโนเมตรตามลำดับ โดยสังเกตว่าการพอกพูนในช่วงแรกที่มีความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5, 3 และ 4.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร การพอกพูนจะเกิดในรูปแบบของกระบวนการสร้างนิวเคลียสที่ผิวขั้วอิเล็กโทรด ทำให้ได้ผลึกทองแดงที่มีขนาดเล็กและเมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้ามากขึ้น (9 และ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) จะเห็นว่าการพอกพูนเกิดในลักษณะรอบทิศทาง (Three-dimensional) โดยมีการรวมให้เกิดผลึกที่ใหญ่ขึ้นหรืออาจกล่าวได้ว่าเกิดกระบวนการเติบโตของผลึกคือ adatom ทองแดงใหม่มาเกาะผลึกเดิมที่มีอยู่ก่อนหน้าทำให้ได้ผลึกใหม่ที่ใหญ่ขึ้น โดยกระบวนการเติบโตของผลึกเกิดได้ดีเนื่องมาจากการแพร่ที่ผิวของ adatom ทองแดงเกิดได้ดี (Schmidt et al, 1996) ซึ่งทำให้พื้นผิวทองแดงมีความหยาบมากขึ้นเมื่อความหนาแน่นประจุเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.18 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้โดยเมื่อไม่มีสารเติมแต่งจากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.2 การเติบโตของผลึกเมื่อมี TU

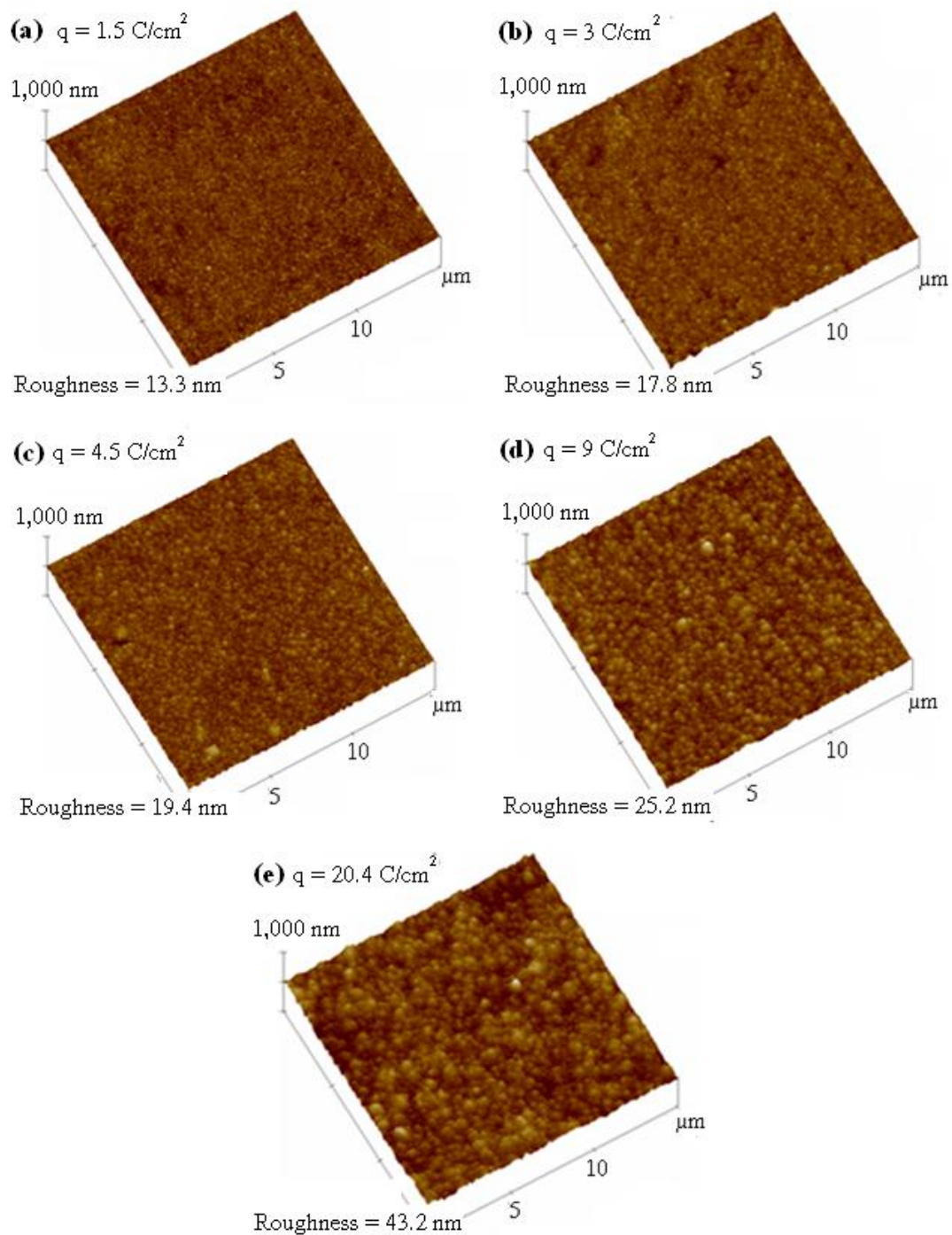
ภาพที่ 4.19 แสดงถึงการพอกพูนทองแดงเมื่อเติม TU ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5, 3, 4.5, 9 และ 20.4 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามเวลาเป็น 21.2, 26, 31.7, 39.7 และ 61.7 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งสังเกตได้ว่าช่วงแรกที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5 และ 3 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation) ทำให้ได้ผลึกที่มีขนาดเล็ก โดยจะเริ่มสังเกตเห็นปุ่มขนาดที่สูงเริ่มโผล่ขึ้นมาจากพื้นผิวโดยรวมอยู่บ้างและที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4.5 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร การพอกพูนจะเริ่มเกิดในลักษณะรอบทิศทาง (Three-dimensional) ทำให้ได้ผลึกที่พอกพูนได้ใหญ่ขึ้นและปุ่มเนินจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 9 และ 20.4 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าการสร้างปุ่มที่มีขนาดเล็กเพิ่มขึ้นกระจายตามปุ่มเนินมีขนาดใหญ่ (Schmidt al., 1996) โดยรวมผลึกของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อเติม TU จะมีขนาดเล็กกว่าเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่ง ทำให้พื้นผิวของทองแดงที่พอกพูนได้มีความเงาว่าเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แต่ความคมชัดน้อย เพราะมีฟิล์มขาวบางเคลือบอยู่ที่ผิวหน้า (Tantavichet et al., 2009) ซึ่งอาจเกิดปุ่มผลึกทองแดงที่ยื่นโผล่ขึ้นมาเหล่านี้ โดยจากผลึกทองแดงที่พอกพูนได้ที่เล็กกว่าสามารถบอกได้ว่าการพอกพูนลักษณะรอบทิศทางเกิดได้น้อยกว่าทองแดงที่พอกพูนโดยไม่ใช้สารเติมแต่ง ซึ่งหมายถึง TU ช่วยขัดขวาง adatom ของทองแดงที่แพร่บนผิวอิเล็กทรอนิกส์ที่จะมาเกิดกระบวนการเติบโตของผลึกได้ดีกว่าเมื่อไม่ใช้สารเติมแต่ง โดยเมื่อพิจารณาผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ TU ดังภาพที่ 4.14 (b) จะพบว่าปฏิกิริยาการพอกพูนจะเกิดได้ยากขึ้นเมื่อเทียบกับไม่ใช้สารเติมแต่ง หรืออาจกล่าวได้ว่า TU ช่วยทำให้ปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ยากขึ้น (Farndon et al., 1995; Kang et al., 2008)



ภาพที่ 4.19 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี TU ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.3 การเติบโตของผลึกเมื่อมี BTA

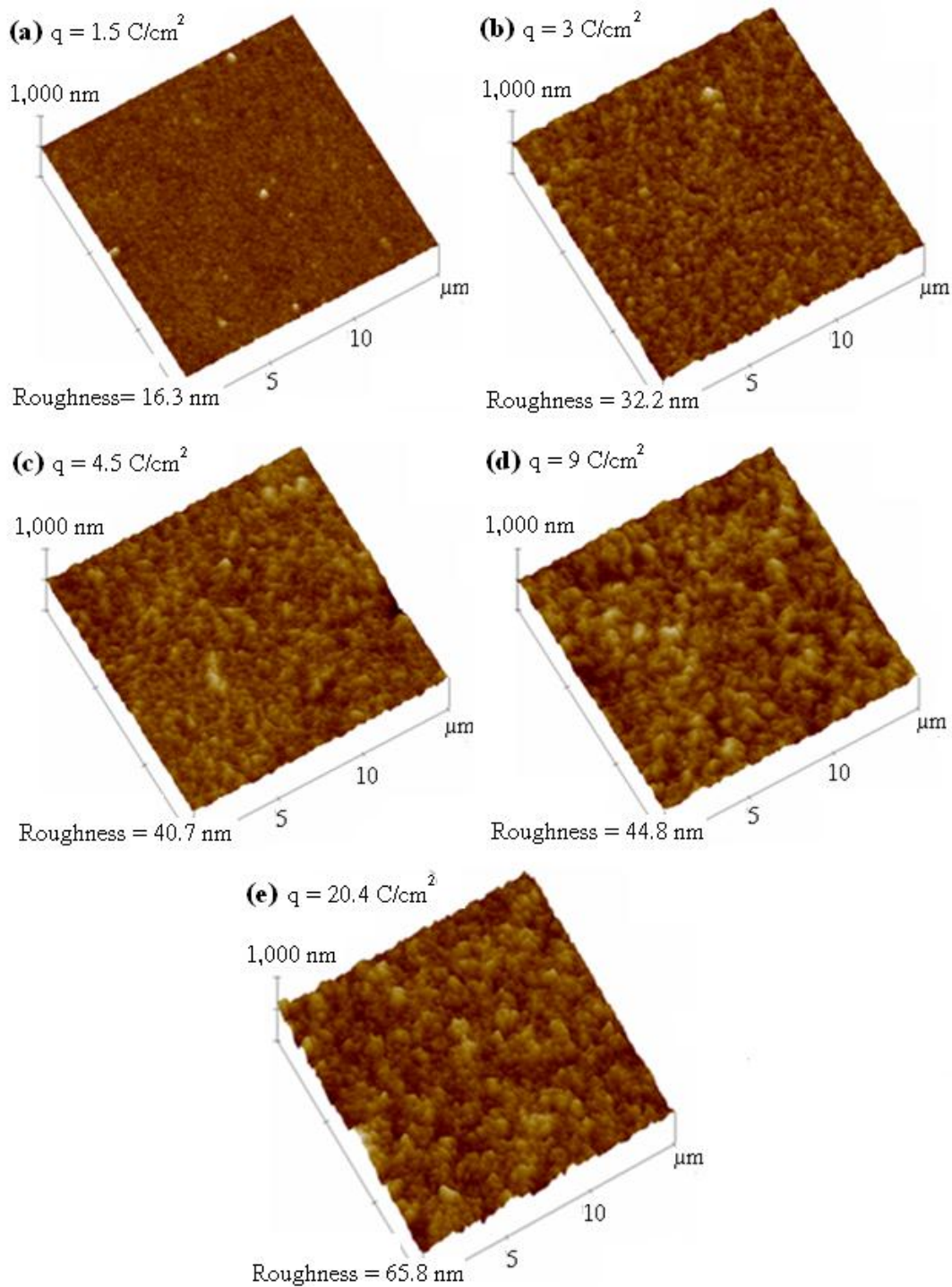
จากภาพที่ 4.20 แสดงภาพของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ BTA เป็นสารเติมแต่งที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5, 3, 4.5, 9 และ 20.4 คูมอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นที่ได้จะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเป็น 13.3, 17.8, 19.4, 25.2 และ 43.2 นาโนเมตร ตามลำดับ จากภาพจะสังเกตเห็นได้ว่าทุกค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าผลึกที่พอกพูนได้จะมีขนาดเล็กและมีความละเอียดมากกว่าผลึกที่พอกพูนโดยใช้ TU เป็นสารเติมแต่งเพราะมีการเติบโตของผลึกแบบเป็นเนื้อเดียวตลอดระยะเวลาที่พอกพูนโดยไม่สังเกตเห็นปุ่มที่โผล่สูงขึ้นมาดังเช่น กรณี TU ซึ่งบอกได้ว่าการพอกพูนเกิดในลักษณะรอบทิศทาง (Three-dimensional) ใต้น้อย หรือกระบวนการเติบโตของผลึกเกิดได้ยาก จึงบอกได้ว่า BTA ทำหน้าที่ขัดขวางการแพร่ที่ผิวของ adatom ทองแดงและทำให้เกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation) มากขึ้น (Schmidt et al., 1996) เมื่อเทียบกับ TU และเมื่อไม่ใส่สารเติมแต่งจะพบว่าขนาดของผลึกของ BTA จะเล็กกว่าของ TU และเมื่อไม่ใส่สารเติมแต่ง จากค่าความขรุขระของ BTA ที่น้อยกว่า TU และเมื่อไม่ใส่สารเติมแต่งจะได้ว่าเมื่อสังเกตพื้นผิวที่พอกพูนได้ด้วยตาเปล่าจะพบว่า BTA จะให้พื้นผิวที่เงาและมีความคมชัดมากกว่า TU จากผลวิเคราะห์คลื่นอิเล็กตรอนของ BTA ดังภาพที่ 4.14 (c) ว่า BTA ทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของทองแดง (Farndon et al., 1995) ซึ่ง BTA จะสร้างฟิล์มของสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นและทำหน้าที่ขัดขวางการพอกพูน ทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็ก โดย BTA จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงและเมื่อการพอกพูนดำเนินไป สารประกอบเชิงซ้อนนี้จะเปลี่ยนกลับไปเป็นทองแดง adatom กับ BTA ดังสมการ 2.27 ถึง 2.28 จากภาพที่ 4.17 (4,a) จะเห็นว่ากราฟการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ ความต่างศักย์ตลอดการพอกพูนของ BTA จะมีลักษณะลดลงเล็กน้อย โดยมีผลการวิจัยรายงานว่า BTA จะเกาะอยู่ที่ตัวชิ้นงาน (Prall and Shreir, 1963; Mirkova et al., 1994; Leung et al., 2000) ซึ่ง BTA นี้อาจจะอยู่บนผิวหน้าและเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังสมการ 2.27 ทำให้พบว่า BTA อยู่บนผิวชิ้นงาน จากภาพที่ 4.17(4,a) ที่ความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงน้อยมาก BTA จึงไม่น่าเกาะแบบถาวรเหมือนของ TU ที่ความต่างศักย์ลดลงอย่างเห็นได้ชัดดังนั้นจากการทดลองใช้ BTA เป็นสารเติมแต่ง ได้ลักษณะทองแดงที่มีความเงาและความคมชัดดีกว่าการใช้ TU เป็นสารเติมแต่งที่ได้พื้นผิวที่ปราศจากความคมชัด จึงบอกได้ว่า BTA เป็นสารเติมแต่งที่ดีกว่า TU



ภาพที่ 4.20 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี BTA ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.4 การเติบโตของผลึกเมื่อมี PEG

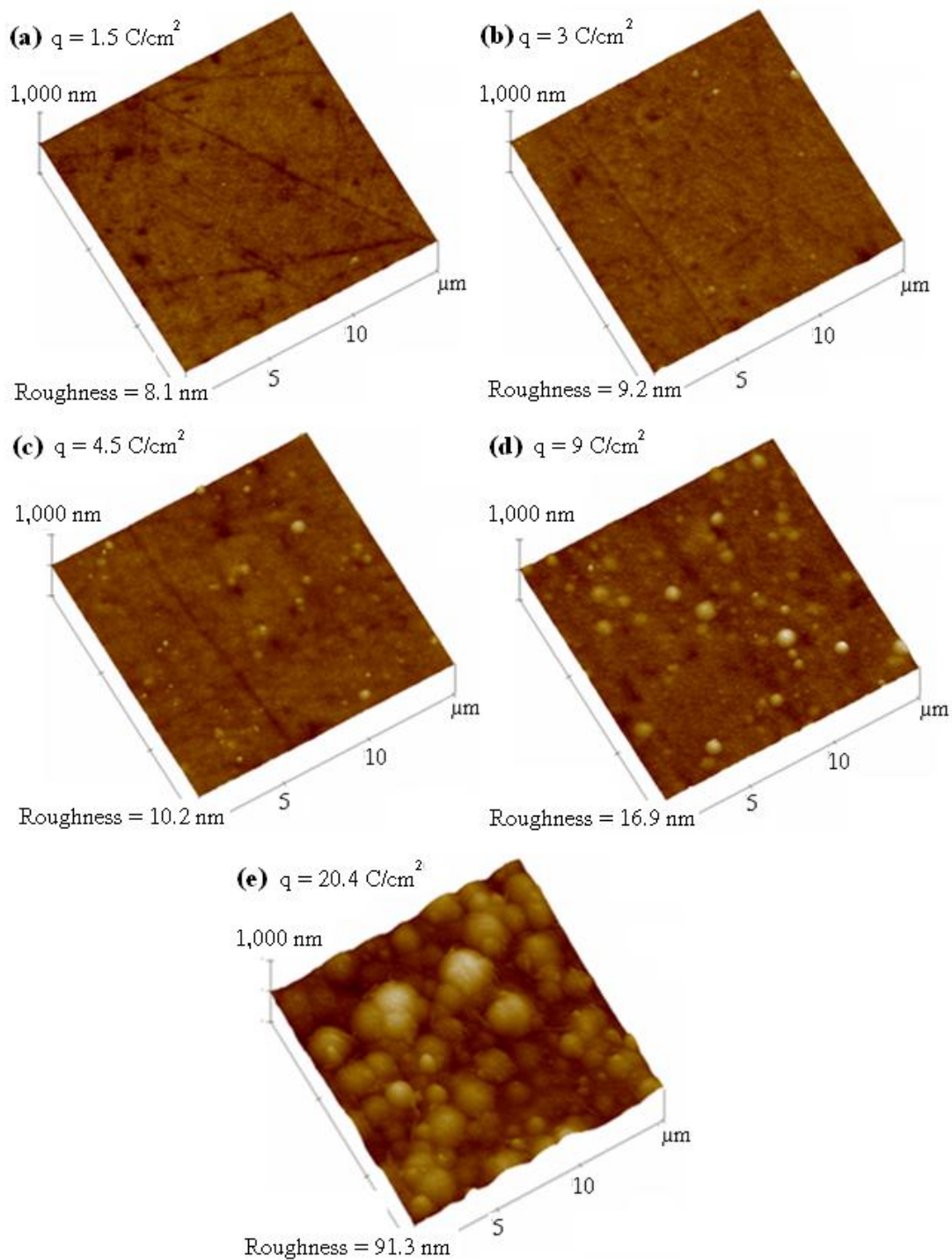
เมื่อพิจารณาภาพ 4.21 แสดงผลการพอกพูนทองแดงเมื่อมี PEG เป็นสารเติมแต่ง ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5, 3, 4.5, 9 และ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเท่ากับ 16.3, 32.2, 40.7, 44.8 และ 65.8 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่าที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5 และ 3 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส (Nucleation) ทำให้ได้ผลึกทองแดงที่มีขนาดเล็ก ดังภาพที่ 4.21 (a) และ 4.21 (b) เมื่อพิจารณาความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ 4.5, 9 และ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังภาพ 4.21 (c) ถึง 4.21 (e) จะเห็นว่าการพอกพูนเกิดในลักษณะรอบทิศทาง (Three-dimensional) โดยจะเกิดกระบวนการเติบโตของผลึก (Grain growth) ทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งพื้นผิวโดยรวมที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าต่างๆมีความคล้ายกับไม่ใช่สารเติมแต่งแต่ขนาดผลึกของ PEG จะเล็กกว่าเล็กน้อย ทำให้เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าพื้นผิวมีลักษณะด้านน้อยกว่าเมื่อไม่ใช่สารเติม แต่ผิวด้านมากกว่า TU และ BTA ซึ่งจากผลของไซคลิกโวลแทมเมตรีดังภาพที่ 4.14 (d) สรุปได้ว่า PEG มีส่วนในการขัดขวางการเจริญเติบโตของผลึกเล็กน้อยโดยไม่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการพอกพูนทองแดงอย่างเห็นได้ชัด (Kang and Gewirth, 2003; Huerta and Pritzker, 2007; Kelly, 1998) โดยความสัมพันธ์ทั้งจลนศาสตร์ (Kinetics), กลไกการพอกพูน (Mechanism), สัณฐานวิทยา (Deposit morphology) และกลไกของสารเติมแต่งที่อยู่ในสารละลายยังหาข้อสรุปไม่ได้ ถึงแม้ว่าจะมีงานวิจัยที่ศึกษาผลของ PEG อยู่มากก็ตาม (Kelly and West, 1998a; Kelly and West, 1999; Kelly et al., 1999; Moffat et al., 2000; Taephaisitphongse et al., 2001; Kang and Gewirth, 2003; Dow et al., 2003) โดยจากภาพ 4.17 (5) จะสังเกตว่าความต่างศักย์ต่อการพอกพูนทองแดงที่ไม่เหมือนกับ TU ที่ความต่างศักย์จะลดลงเมื่อการพอกพูนดำเนินไป ซึ่งทำให้บอกได้ว่า PEG น่าจะไม่ได้ไปสะสมในผิวชิ้นงานเหมือน TU (Kang and Gewirth, 2003) โดยรวมจึงสามารถบอกได้เพียงว่ากลไกการขัดขวางการพอกพูนของ PEG จะไม่เหมือนกับของ TU เนื่องจากลักษณะทางโครงสร้างเมื่อเติม PEG จะไม่เหมือนกับเมื่อเติม TU หรือ BTA แต่จะมีลักษณะคล้ายกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่งตลอดระยะเวลาที่ศึกษา ซึ่งหมายความว่า PEG เป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพน้อยกว่า TU และ BTA ที่ทำให้ทองแดงที่พอกพูนได้มีพื้นที่มากกว่า



ภาพที่ 4.21 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี PEG ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.5 การเติบโตของผลึกเมื่อมี MPS

เมื่อพิจารณาจากภาพ 4.22 แสดงการพอกพูนทองแดงเมื่อมี MPS เป็นสารเติมแต่งโดยค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าที่ใช้คือ 1.5, 3, 4.5, 9 และ 20.4 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นที่ได้เท่ากับ 8.1, 9.2, 10.2, 16.9 และ 91.3 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่าที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5, 3, 4.5 และ 9 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรผลึกทองแดงจะมีขนาดเล็กมาก ซึ่งส่งผลให้ได้ผิวทองแดงที่มีความหนาแน่นน้อยมากหรือเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียสทำให้ผลึกทองแดงที่ได้มีขนาดเล็กแต่จะพบปุ่มหรือเนิน โผล่ขึ้นมาจากพื้นผิวที่เรียบ หลังจากค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 4.5 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรแต่ยังมีขนาดเล็กอยู่ แต่จะพบว่าปริมาณมากขึ้นและใหญ่ขึ้นเมื่อค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้ามากขึ้น (9 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) แต่ยังคงพบว่าพื้นผิวมีผิวที่เรียบมากเมื่อเทียบกับสารเติมแต่งตัวอื่นๆ ที่ค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเดียวกัน (ไม่เกิน 9 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) แต่เมื่อค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้ามากกว่า 9 คุลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แล้วจะพบว่า ปุ่มเกิดการรวมตัวเป็นปุ่มที่ใหญ่ขึ้น จนได้พื้นผิวที่หยาบกว่าเติมสารเติมแต่งตัวอื่น และเมื่อค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 20.4 คุลอมป์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะได้ผิวที่มีลักษณะคล้ายกับเมื่อไม่ใช้สารเติมกล่าวได้ว่า MPS อาจจะช่วยทำให้การแพร่ที่ผิวของ adatom ทองแดงเกิดได้ดีขึ้น ทำให้เกิดกระบวนการเติบโตของผลึกได้ดี ซึ่งเมื่อพิจารณากราฟของไซคลิกโวลแทมเมตรีดังภาพที่ 4.14 (e) ซึ่งสรุปได้ว่า MPS ขัดขวางปฏิกิริยาการพอกพูน (Guymon et al., 2008) แต่จากผล AFM ที่ได้จะเห็นว่าขนาดของผลึกทองแดงที่พอกพูนได้จะใหญ่ ซึ่งอาจบอกได้ว่า MPS ไปเพิ่มกระบวนการเติบโตของผลึกและทำให้กระบวนการสร้างนิวเคลียสเกิดได้น้อยลง ซึ่งไม่เหมือนกับ TU และ BTA ที่ช่วยลดกระบวนการเติบโตของผลึกและเพิ่มอัตราการเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส

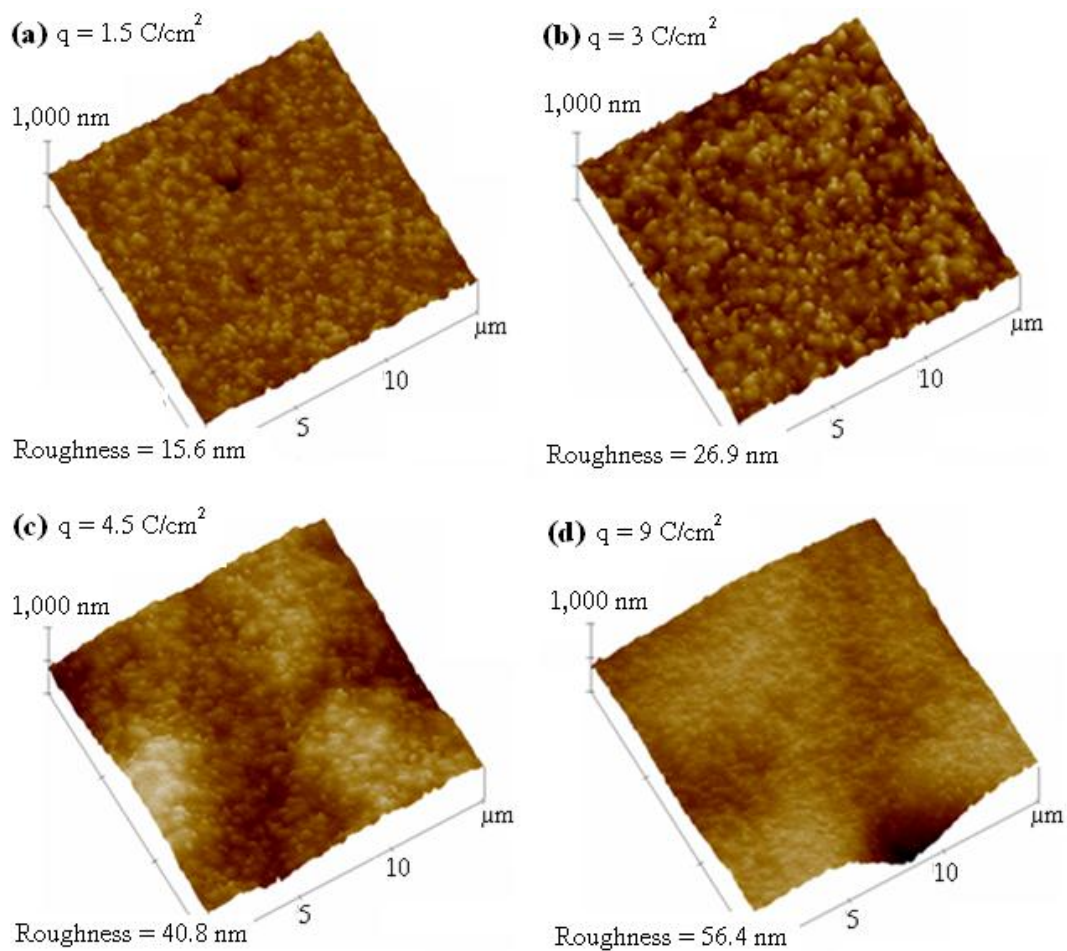


ภาพที่ 4.22 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี MPS ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.6 ผลการทดลองเมื่อเปลี่ยนความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับสารเติมแต่งต่างๆ

4.4.6.1 ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ TU

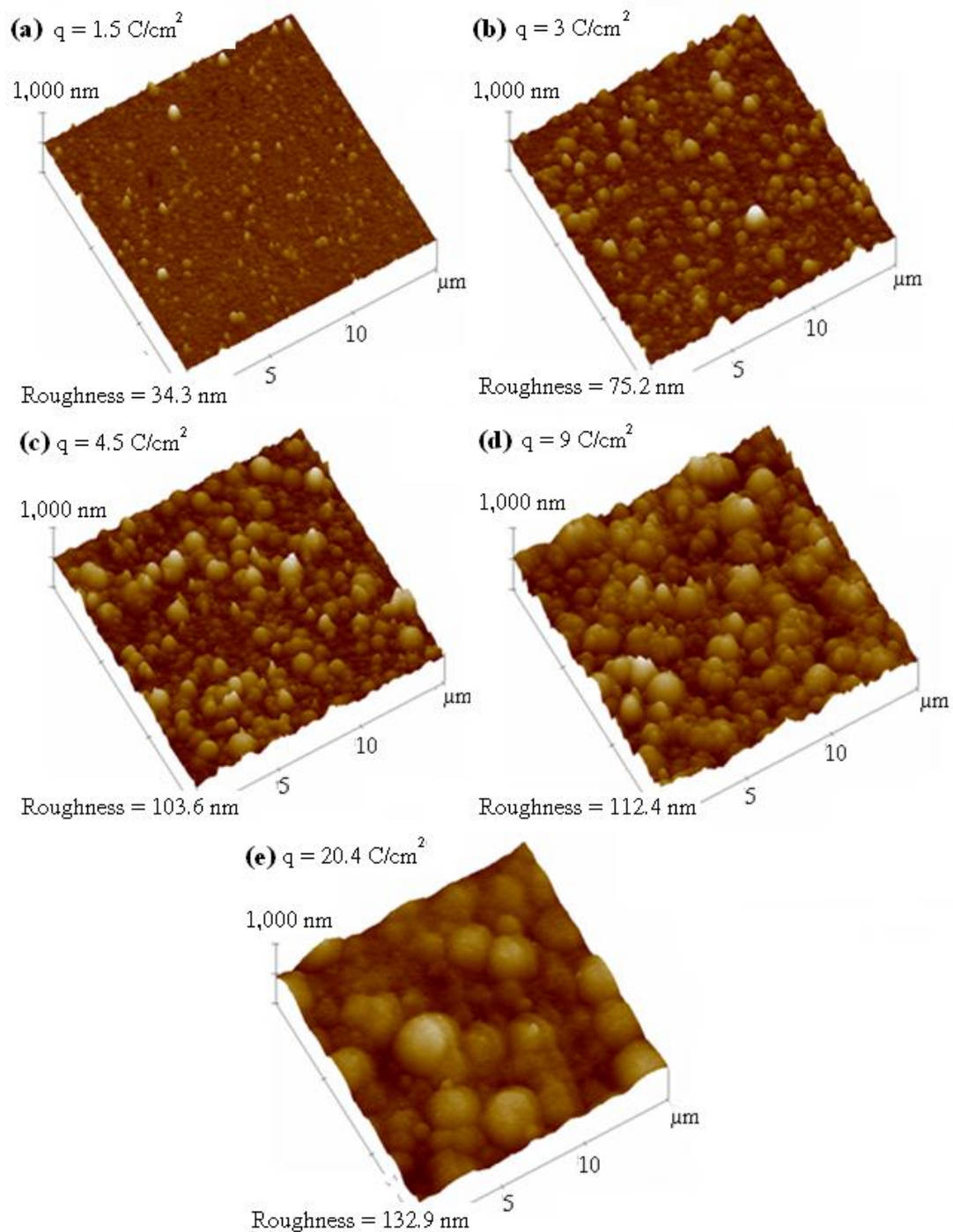
จากรูปที่ 4.23 เมื่อใช้ TU + CI เป็นสารเติมแต่งจะพบว่าที่ความหนาแน่นความจุไฟฟ้า 1.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดกระบวนการสร้างนิวเคลียส ทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวโดยค่าความขรุขระอยู่ที่ 15.6 นาโนเมตร ซึ่งจะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเติม TU อย่างเดียวเพราะไม่มีปุ้มนิน ซึ่งบอกได้ว่า TU + CI ชัดขวางกระบวนการเกิดผลึกได้ดีกว่าการเติม TU อย่างเดียว ดังรูป 4.23 (a) และที่ความหนาแน่นความจุไฟฟ้า 3 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าผลึกทองแดงจะมีความสูงขึ้น โดยลักษณะคล้ายการเติม TU อย่างเดียว ซึ่งค่าความขรุขระจะมีค่าใกล้เคียงกับการเติม TU อย่างเดียวคือ 26.9 นาโนเมตร ดังรูป 4.23 (b) และที่ความหนาแน่นความจุไฟฟ้า 4.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรจะเห็นว่าผลึกเล็กมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้นโดยค่าความขรุขระคือ 40.8 นาโนเมตร ที่ความหนาแน่นความจุไฟฟ้า 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าผลึกจะรวมตัวกันมากขึ้นทำให้พื้นผิวจากภาพ 4.23 (d) โดยรวมมีความเรียบมากขึ้น จากรูปจะเห็นว่า TU + CI จะให้ผลึกโดยรวมที่เรียบกว่า TU อย่างเดียว แต่เมื่อสังเกตค่าความขรุขระจะเห็นว่ามีความมากกว่า TU อย่างเดียว ซึ่งอาจเป็นเพราะมีหลุมใหญ่กระจายบางจุดทั่วพื้นผิว ซึ่งอาจเป็นสาเหตุทำให้ค่าความขรุขระมากกว่า โดยค่าความขรุขระของ TU + CI ที่ความหนาแน่นความจุไฟฟ้า 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตรเป็น 56.4 นาโนเมตร ที่ความหนาแน่นความจุไฟฟ้า 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ทดสอบด้วยเครื่อง AFM ไม่ได้เนื่องจากพื้นผิวของทองแดงมีความขรุขระมากเกินไป ซึ่งจากภาพ SEM ของ TU + CI ดังรูป 4.15 (b) จะเห็นว่าผลึกทองแดงมีขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วผิวชิ้นงาน และมีบางช่วงพื้นผิวมีลักษณะเรียบซึ่งทำให้พื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้มีความขรุขระบางที่และบางที่พื้นผิวทองแดงเงาและคมชัดเงา จากการทดลองอาจกล่าวได้ว่าอันตรกิริยาของคลอไรด์กับ TU น่าจะเป็นผลให้ปุ้มนินเกิดขึ้นเมื่อเติม TU อย่างเดียวหายไป แต่ผลึกโดยรวมของ TU + CI ใหญ่กว่า TU อย่างเดียว (แต่ไม่มีปุ้มนินทำให้พื้นผิวบางที่มีความเงาและคมชัด)



ภาพที่ 4.23 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี TU ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที

4.4.6.2 ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ BTA

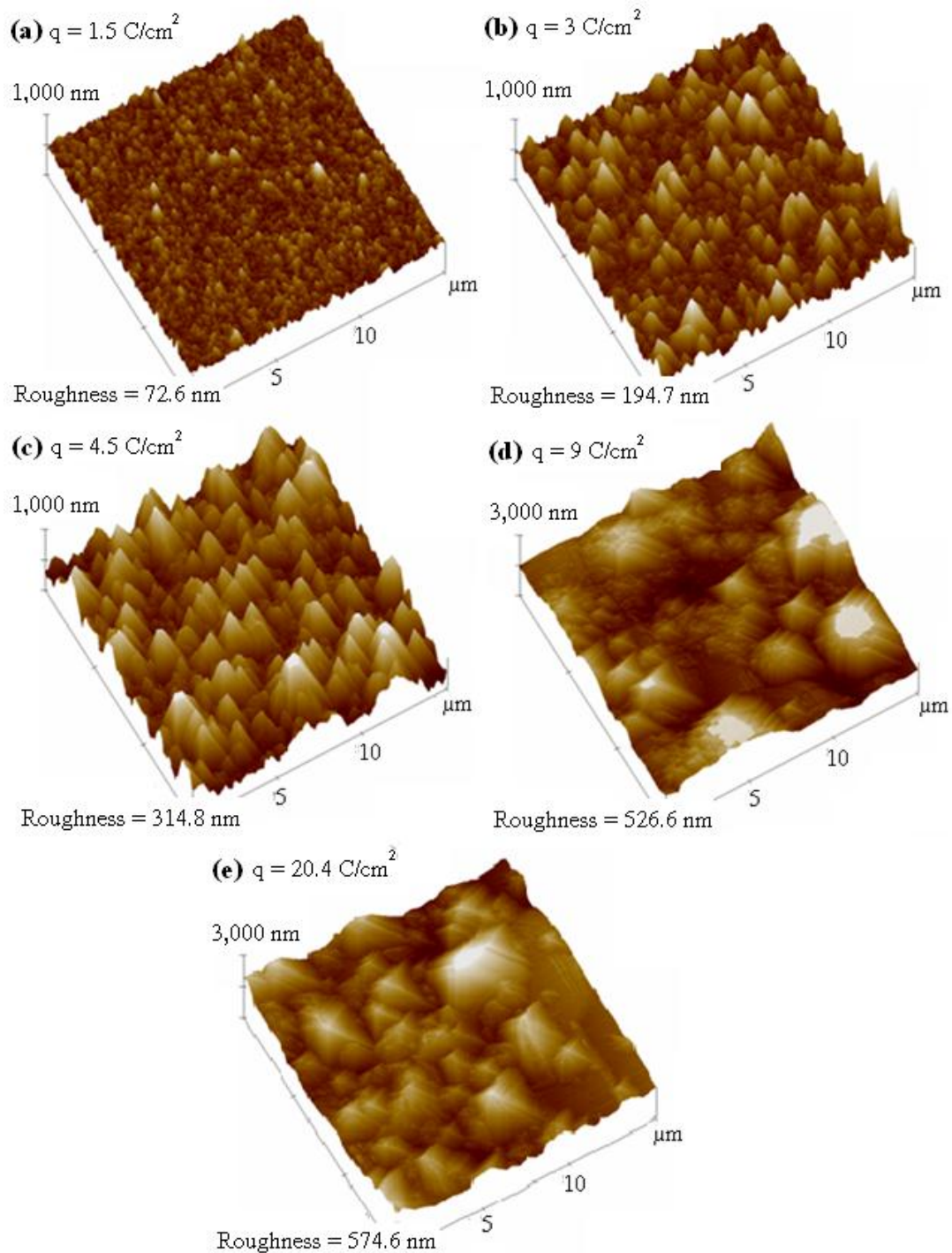
เมื่อพิจารณาการเจริญเติบโตของผลึกเมื่อมี BTA + Cl ในสารละลาย จากรูปที่ 4.24 (a) เป็นภาพของ AFM ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะพบว่าการพอกพูนจะเกิดในลักษณะการสร้างนิวเคลียส ทำให้ได้ผลึกทองแดงที่มีขนาดเล็กกระจายทั่วพื้นผิว และมีความขรุขระ 34.3 นาโนเมตร และเมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 3, 4.5 และ 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะสังเกตเห็นว่าผลึกทองแดงที่พอกพูนได้จะใหญ่และหนาขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเป็น 75.2, 103.66 และ 112.4 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากกระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดี และที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้จะรวมตัวและใหญ่ขึ้น โดยมีความขรุขระ 132.9 นาโนเมตรจะเห็นว่าขนาดผลึกทองแดงที่พอกพูนได้ของ BTA อย่างเดียว ดังภาพ 4.20 จะมีขนาดเล็กและมีความเรียบ (ความสม่ำเสมอของผลึก) มากกว่า BTA + Cl ซึ่งจะมีปฏิกิริยากระจายตัวเป็นจำนวนมาก เริ่มตั้งแต่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งต่างจาก TU + Cl ที่จะให้ผลึกที่เล็กและผิวหน้าหนาแน่นน้อยกว่า ดังนั้นจึงบอกได้ว่าคลอไรด์ที่เติมลงพร้อมกับ BTA ช่วยทำให้การแพร่บริเวณที่ผิวของ adatom ทองแดงเกิดได้ดี โดยบดบังความสามารถของ BTA ที่ช่วยขัดขวางการเจริญเติบโตของผลึกทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่



ภาพที่ 4.24 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี BTA ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.6.3 ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ PEG

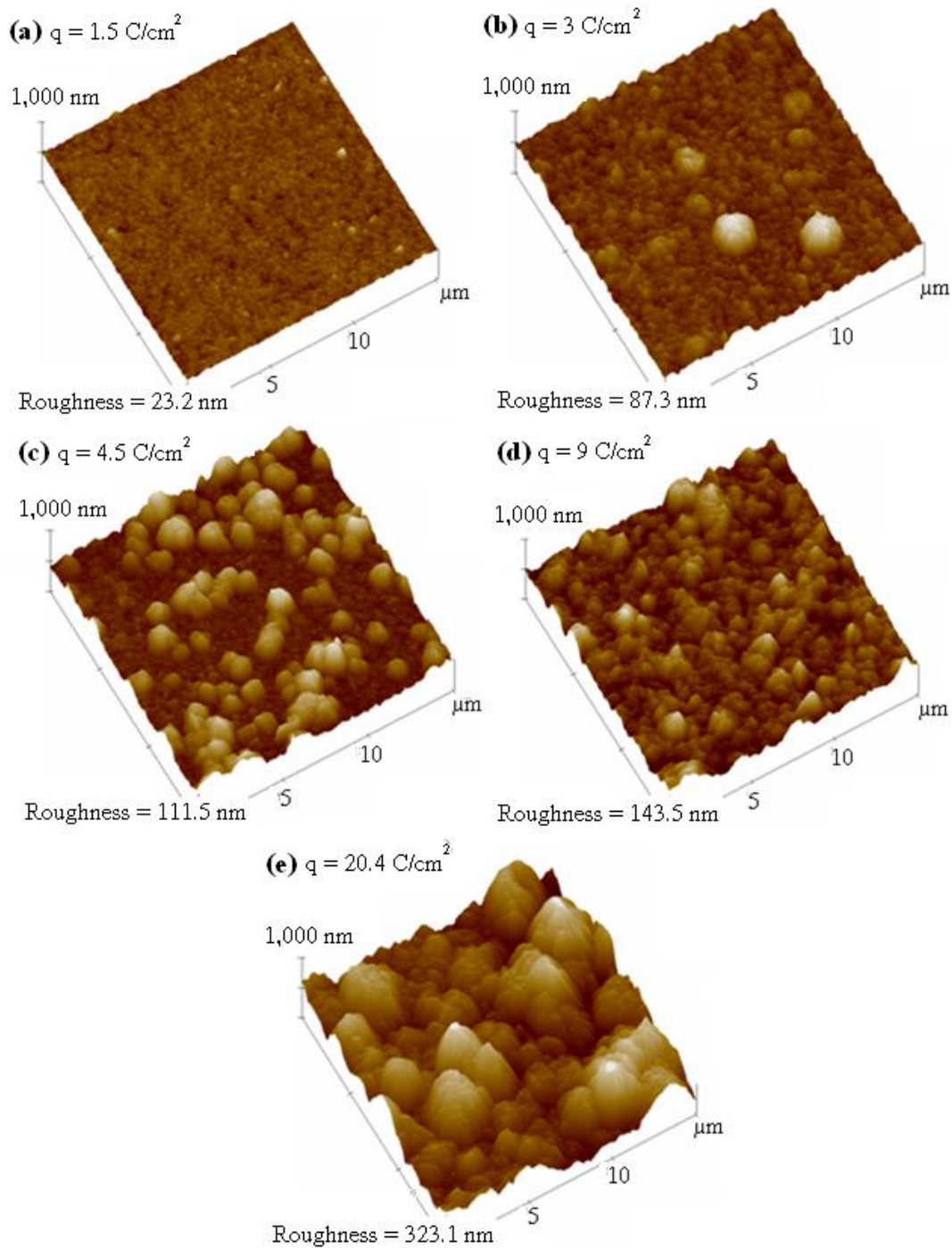
จากภาพที่ 4.25 (a) เป็นการเติม PEG กับคลอไรด์ที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะพบว่าการพอกพูนจะเกิดในลักษณะการสร้างนิวเคลียส ทำให้ได้ผลึกทองแดงที่กระจายทั่วพื้นผิวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีความหยาบ 72.6 นาโนเมตร ซึ่งมากกว่าไม่เติมสารเติมแต่ง เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 3 และ 4.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าผลึกทองแดงที่พอกพูนได้จะเป็นแท่งรูปทรงปริสมัดแหลมปกคลุมพื้นผิวน้ำและมีความสูงมาก โดยมีค่าความขรุขระเท่ากับ 194.7 และ 314.86 นาโนเมตร และเมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 9 และ 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าขนาดของปริสมัดจะใหญ่ขึ้นจนต้องถ่ายภาพที่ความสูง 3,000 นาโนเมตร โดยค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 526.6 และ 574.6 นาโนเมตร ซึ่งหยาบกว่าไม่เติมสารเติมแต่งและใกล้เคียงกับการเติมคลอไรด์อย่างเดียว จากลักษณะผลึกที่ได้ทำให้บอกได้ว่าการพอกพูนเกิดแบบลักษณะรอบทิศทางแบบเป็นรูปทรงปริสมัดซึ่งไม่เหมือนกับของ TU + CI ที่ผลึกจะเล็กและสูงแหลม และของ BTA + CI ที่ผลึกจะใหญ่ในลักษณะกลม และเมื่อเทียบกับการใส่ PEG อย่างเดียวจากภาพที่ 4.21 จะเห็นว่าขนาดผลึกของทองแดงที่พอกพูนได้จาก PEG อย่างเดียวจะมีขนาดเล็กและความเรียบของพื้นผิวจะเรียกว่า PEG + CI ซึ่งเกิดจากการเจริญเติบโตของผลึกที่มาก (เหมือนการเติมคลอไรด์อย่างเดียว) จากงานวิจัยบอกว่าพื้นผิวทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อใช้ PEG + CI จะแยกแยะว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง (Kang and Gewirth, 2003)ซึ่งทำให้บอกได้ว่าเมื่อคลอไรด์ที่เติมลงไปพร้อมกับ PEG จะช่วยทำให้การเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้ผลึกที่ได้ใหญ่และพื้นผิวที่พอกพูนได้จะหยาบขึ้น



ภาพที่ 4.25 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี PEG ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

4.4.6.4 ผลเมื่อมีคลอไรด์ร่วมกับ MPS

การเติม MPS กับคลอไรด์จะเห็นว่าขนาดของผลึกที่พอกพูนได้จะเล็กในช่วงความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 1.5 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.26 (a) โดยความขรุขระเท่ากับ 23.2 นาโนเมตร ซึ่งจะได้พื้นผิวที่คล้ายกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่งแต่ไม่เหมือนกับการเติม MPS อย่างเดียวที่จะให้พื้นผิวที่เรียบและเมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น 3, 4.5 และ 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าจะเริ่มมีผลึกขนาดใหญ่มากขึ้นเมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นโดยจะมีปุ่มขนาดใหญ่กระจายทั่วพื้นผิว ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติม MPS อย่างเดียวที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 3, 4.5 และ 9 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ผลึกที่เกิดขึ้นจะเล็กกว่าของ MPS + CI อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งบอกได้ว่าคลอไรด์ที่เติมลงไปพร้อมกับ MPS จะช่วยเพิ่มการเจริญเติบโตของผลึก โดยค่าความขรุขระของ MPS + CI จะเพิ่มเป็น 87.3, 111.5 และ 143.5 นาโนเมตร ตามลำดับและที่ความหนาแน่นประจุไฟฟ้า 20.4 คูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ผลึกจะรวมตัวใหญ่ขึ้นเป็นก้อนสูงๆ ซึ่งจะคล้ายกับเมื่อใช้คลอไรด์ 1,000 ไมโครโมลาร์เป็นสารเติมแต่งอย่างเดียวกันแต่ความสูงจะน้อยกว่า โดยค่าความขรุขระจะอยู่ที่ 323.1 นาโนเมตรจะเห็นว่าผลึกที่พอกพูนได้จะสูงและใหญ่กว่าเมื่อเติม MPS อย่างเดียว โดยผลึกจะคล้ายกับการเติมคลอไรด์อย่างเดียวกันแต่ความสูงและใหญ่ของผลึกจะน้อยกว่า



ภาพที่ 4.26 ภาพ AFM ของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมี MPS ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์และคลอไรด์ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์จากเครื่อง AFM โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 0.03 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หลังการพอกพูน a) 50 วินาที b) 100 วินาที c) 150 วินาที d) 300 วินาที e) 680 วินาที

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลของไซคลิกโวลแทมเมทรีเมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ

การเติม Cl, BTA + Cl และ MPS + Cl ส่งผลให้ปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงเกิดได้ง่ายขึ้น ในขณะที่ TU, BTA, TU + Cl และ PEG + Cl ปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงจะเกิดได้ยากขึ้น ส่วน PEG ถ้าเติมในปริมาณน้อย (<300 μ M) ปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงจะได้ลักษณะเดียวกับเมื่อไม่มีการเติมสารเติมแต่ง แต่ถ้าปริมาณมากขึ้นปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงจะเกิดได้ง่ายขึ้น ส่วนการเติม MPS ปฏิกิริยาการพอกพูนทองแดงจะเกิดได้ง่ายขึ้นเมื่อความต่างศักย์น้อยและปฏิกิริยาการพอกพูนเกิดได้ยากขึ้นเมื่อความต่างศักย์มาก

5.1.2 ลักษณะการเจริญเติบโตของผลึกและลักษณะพื้นผิวของทองแดงที่พอกพูนได้เมื่อมีสารเติมแต่งต่างๆ

การเติมคลอไรด์ส่งผลให้การเจริญเติบโตของผลึกมากกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่มาก ส่งผลให้พื้นผิวด้านมาก การเติม TU และ BTA ยังยับยั้งการเจริญเติบโตของผลึก ทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดเล็ก ส่งผลให้พื้นผิวเงา แต่ TU จะมีฟิล์มขาวบางเคลือบอยู่ที่ผิวหน้า ทำให้ความคมชัดน้อยลง ในขณะที่ BTA ไม่มีฟิล์มขาวบาง การเติม PEG จะได้ลักษณะเหมือนกับเมื่อไม่มีสารเติมแต่ง คือการเจริญเติบโตของผลึกมาก ทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้พื้นผิวด้าน ส่วนการเติม MPS ทำให้การเจริญเติบโตของผลึกน้อยกว่าเมื่อไม่มีสารเติมแต่งแต่มากกว่า TU และ BTA

การเติม TU + Cl ส่งผลให้การเจริญเติบโตของผลึกจะแบ่งออกเป็น 2 แบบคือเกิดได้ดีที่ผิวบางส่วนทำให้ผลึกที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ และเกิดได้ไม่ดีทำให้ผลึกที่พอกพูนได้มีขนาดเล็ก ซึ่งส่งผลให้พื้นผิวที่พอกพูนได้มีทั้งส่วนที่เงาและคมชัดและส่วนที่ผิวด้านและขรุขระ ส่วน BTA + Cl, PEG + Cl และ MPS + Cl การเจริญเติบโตของผลึกมากขึ้น ทำให้ผลึกทองแดงที่พอกพูนได้มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้พื้นผิวด้านมากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทำการทดลองความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าอื่นๆ เมื่อพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ โดยจะส่งผลต่อการเจริญเติบโตของผลึกอย่างไร
2. ทดลองเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารเติมแต่งและคลอไรด์ที่ใช้พอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าคงที่ โดยอาจจะใส่คลอไรด์ให้น้อยลงเนื่องจากคลอไรด์ทำให้กระบวนการเจริญเติบโตของผลึกเกิดได้ดี

รายการอ้างอิง

- มนนภา เทพสุด. ปฏิบัติการเคมีทั่วไป. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยศรีปทุม, 2547
- Andricacos, P. C., Uzoh, C., Dukovic, J. O., Horkans, J. and Deligianni, H. Damascene copper electroplating for chip interconnections. IBM J. Res. Develop 42 (1998) : 567-573.
- Biggin, M. E. and Gewirth, A. A. Infrared Studies of Benzotriazole on Copper Electrode Surfaces: Role of Chloride in Promoting Reversibility. Electrochem. Soc 148 (2001) : 339-347.
- Bockris, J. O'M. and Mattsson, E. Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system. Trans. Faraday Soc 55 (1959) : 1586-1601.
- Bonou, L., Eyraud, M., Denoyel, R. and Massiani, Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: Direct current study supported by non-electrochemical measurements. Electrochim. Acta 47 (2002) : 4139-4148.
- Budevski, E., Staikov, G. and Lorenz, W. J. Electrochemical Phase Formation and Growth, VCH, New York, NY (1996).
- Campbell, S. A., Farndon, E. E., Walsh, F. C. and Kalaji, M. Electrochemical and spectroscopic studies of the influence of thiourea on copper deposition from acid sulphate solution. Trans. IMF 75 (1997) : 10-17.
- Cofré, P. and Bustos, A. J. Voltammetric behaviour of the copper(II)—thiourea system in sulphuric acid medium at platinum and glassy carbon electrodes. App. Electrochem 24 (1994) : 564.
- Dow, W.P., Huang, H.-S. and Lin, Z. Interactions Between Brightener and Chloride Ions on Copper Electroplating for Laser-Drilled Via-Hole Filling. Solid-State Lett 6 (2003) : 134.
- Fabricius, G., Kontiri, K. and Sundholm, G. Influence of thiourea on the nucleation of copper from acid sulphate solutions. Electrochim. Acta 39 (1994) : 2353-2357.
- Farndon, E. E., Walsh, F. C. and Campbell, S. A. Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions. J. App. Electrochem 25 (1995) : 574-583.

- Gauvin, W. H. and Winkler, C. A. The Effect of Chloride Ions on Copper Deposition. J. Electrochem. Soc. 99 (1952) : 71.
- Goldbach, S., Messing, W., Daenen, T. and Lapique, F. Coupled effects of chloride ions and branch chained polypropylene ether LP-1™ on the electrochemical deposition of copper from sulfate solutions. Electrochim. Acta. 44 (1998) : 323-335.
- Gu, M. and Zhong, Q. Copper Electrocrystallization from acidic sulfate electrolyte containing MPS additives. J. App. Electrochem. 41 (2011) : 765-771.
- Guymon, C.G., Harb, J.N., Rowley, R.L. and Wheeler, D.R. MPSA effects on copper electrodeposition investigated by molecular dynamics simulations. J.Chem. Phys. 128 (2008) : 044717-044729.
- Hayase, M., Taketani, M., Aizawa, K. and Hatsuzawa, T. Copper bottom-up deposition by breakdown of PEG-Cl inhibition. Electrochem. Solid-State Lett., 5 (2002) : C98-C101.
- Hölzle, M. H., Apsel, C. W., Will, T. and Kolb, D. M. Copper deposition onto Au(111) in the presence of thiourea. J. Electrochem. Soc., 142 (1995) : 3741-3749.
- Huerta, M.E. and Pritzker, M.D. Voltammetric study of the inhibition effect of polyethylene glycol and chloride ions on copper deposition. J. Electrochem. Soc., 155 (2008) : D332-D339
- Josell, D., Wheeler, D., Huber, W. H. and Moffat, T. P. Superconformal electrodeposition in submicron features. Phys. Rev. Lett., 87 (2001) : 016102/1-016102/4.
- Josell, D., Baker, B., Witt, C., Wheeler, D. and Moffat, T. P. Via filling by electrodeposition superconformal silver and copper and conformal nickel. J. Electrochem. Soc., 149 (2002) : C637-C641.
- Kang, M. and Gewirth, A. A. Influence of additives on copper electrodeposition on physical vapor deposited (PVD) copper substrates. J. Electrochem. Soc., 150 (2003) : C426-C434.
- Kang M.S., Kim S.O., Kim K. and Kim J.J., The influence of thiourea on copper electrodeposition: Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation. Thin solid Films, 516 (2008) : 3761-3766.
- Kelly, J. J. and West, A. C. Copper deposition in the presence of polyethylene glycol: I. Quartz crystal microbalance study. J. Electrochem. Soc. 145 (1998) : 3472-3476.

- Kelly, J. J. and West, A. C. Leveling of 200 nm features by organic additives. Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) : 561-653.
- Kelly, J. J., Tian, C. Y. and West, A. C. Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition. J. Electrochem. Soc. 146 (1999) : 2540-2545.
- Kondo, K., Nakamura, T. and Okamoto, N. High-aspect ratio copper-via filling for three dimensional chip stacking. J. App. Electrochem. 39 (2009) : 1789
- Leung T. Y. B., Kang, M., Corry, B. F. and Gewirth, A. A. Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition. Influence of triazole ring substitution. J. Electrochem. Soc. 147 (2000) : 3326-3337.
- Levich, V. G., "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962).
- Loo, B. H. Molecular orientation of thiourea chemisorbed on copper and silver surfaces. Chem. Phys. Lett. 89 (1982) : 346-350.
- Mattsson, E. and Bockris, J. O'M. Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system. Trans. Faraday Soc. 55 (1959) : 1586-1601.
- Mentone, P. F., AESF 5th International Pulse Plating Symposium, June 29-30 (2000).
- Moffat, T. P., Bonevich, J. E., Huber, W. H., Stanishesky, A., Kelly, D. R., Stafford, G. R. and Josell, D. Damascene Copper electroplating for chip interconnections, IBM Journal of Research and Development. J. Electrochem. Soc. 147 (2000) : 4524-4535.
- Moffat, T. P., Wheeler, D., Huber, W. H. and Josell, D. Superconformal electrodeposition of copper. Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) : C26-C29.
- Papapanayiotou, D., Nuzzo, R. N. and Alkire, R. C. Adsorption of Thiourea on Copper Electrodes Monitored by in-situ Infrared-Spectroscopy. J. Electrochem. Soc. 145 (1998) : 3366-3373.
- Pasquale M.A., Gassa, L.M. and Arvia, A.J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. Electrochim. Acta 53 (2008) : 5891-5904.
- Prall, J. K. and Shreir, L. L. A Study of Benzotriazole as an Addition Agent for Acid. Copper Sulphate Solutions. Trans. Inst. Metal Finish. 41 (1964) : 29-39.

- Radisic, A., West, A. C. and Searson, P. C. Influence of additives on nucleation and growth of copper on n-Si(111) from acidic sulfate solutions. J. Electrochem. Soc. 149 (2002) : C94-C99.
- Reid, J. D. and David, A. P. Effects of Polyethylene Glycol on the Electrochemical Characteristics of Copper Cathodes in an Acid Copper Medium. Plat. Surf. Fin. 74 (1987) : 66-70.
- Schmidt, W. U., Alkire, R. C. and Gewirth, A. A. Mechanic study of copper deposition onto gold surfaces by scaling and spectral analysis of in situ atomic force microscopic images. J. Electrochem. Soc. 143 (1996) : 3122-3132.
- Stoychev, D. and Tsvetanov, C. Behaviour of poly(ethylene glycol) during electrodeposition of bright copper coatings in sulfuric acid electrolytes. J. App. Electrochem. 26 (1996) : 741-749.
- Suarez, D. F. and Olson, F. A. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea. J. App. Electrochem. 22 (1992) : 1002.
- Szymaszek, A., Biernat, J. and Pajdowski, L. Polarographic studies on the effect of thiourea on deposition of copper in the presence of 2M H₂SO₄. Electrochim. Acta 22 (1977) : 359-364.
- Szymaszek, A., Pajdowski, L. and Biernat, Polarographic studies of the effect of halide ions on the copper electrodeposition process from 2M H₂SO₄ solutions containing other inhibitors. J. Electrochim. Acta 25 (1980) : 985-96.
- Taephaisitphongse, P., Cao, Y. and West, A. C. Electrochemical and Fill Studies of a Multicomponent Additive Package for Copper Deposition. J. Electrochem. Soc. 148 (2001) : C492-C497.
- Tantavichet, N. and Pritzker, M.D. Effect of plating mode, thiourea and chloride on the morphology of copper deposits produced in acidic sulphate solutions. Electrochim. Acta (2005) : 1849-1861.
- Tantavichet, N., Damronglerd, S. and Chailapakul, O. Influence of the interaction between chloride and thiourea on copper electrodeposition. Electrochim. Acta 55 (2009) : 240-249.

- Tarallo, A. and Heerman, L. Influence of thiourea on the nucleation of copper on polycrystalline platinum. J. App. Electrochem. 29 (1999) : 585-591.
- Taylor, E. J., Sun, J. J. and Inman, M. E. Charge modulated electrochemical deposition of copper for electronic interconnect applications. Plat. Surf. Fin. 87 (2000) : 68-73.
- Tindall, G. W. and Bruckenstein, S. Determination of heterogeneous equilibrium constants by chemical stripping at a ring-disk electrode: Evaluation of the equilibrium constant for the reaction copper + copper(II) \rightarrow 2 copper(I) in 0.2M sulfuric acid. Analyt. Chem. 40 (1968) : 1402-1404.
- Walker, R. and Benn, R. C. The effect of benzotriazole on the hardness of copper electrodeposits. Electrochim. Acta 16 (1971) : 1081-1088.
- Yoon, S., Schwartz, M. and Nobe, K. Rotating ring-disk studies of Cu anodes: effect of chloride ions and organic additives. Plat. Surf. Fin. 82 (1995) : 64-70.

ภาคผนวก

ภาคผนวก

ตัวอย่างการคำนวณ

การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ

$$\text{วิธีคิด} \quad N \times V = \frac{g}{M} \times 1000 \quad (1)$$

เมื่อ N คือ ความเข้มข้นสารละลาย (โมลต่อลิตร หรือ โมลาร์)

V คือ ปริมาตรสารละลาย (มิลลิลิตร)

g คือ น้ำหนักสาร (กรัม)

M คือ มวลโมเลกุลของสาร (กรัมต่อโมล)

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad (2)$$

เมื่อ N_1 คือ ความเข้มข้นสารละลายชนิดที่ 1 (โมลต่อลิตร)

V_1 คือ ปริมาตรสารละลายชนิดที่ 1 (ลิตร)

N_2 คือ ความเข้มข้นสารละลายชนิดที่ 2 (โมลต่อลิตร)

V_2 คือ ปริมาตรสารละลายชนิดที่ 2 (ลิตร)

1. การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต 0.1 โมลาร์และกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์

คอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 250 กรัมต่อโมล

เตรียมคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร

$$\text{จากสมการ (1) จะได้} \quad 0.1 \times 1000 = \frac{g_{\text{CuSO}_4}}{250} \times 1000$$

$$g_{\text{CuSO}_4} = 25 \text{ g}$$

ต้องเตรียมคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ปริมาณ 25 กรัม

ความเข้มข้นสารละลายกรดซัลฟิวริกเท่ากับ 17.8 โมลาร์

จากสมการ (2) จะได้

N_1 คือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ต้องการเตรียมเท่ากับ 0.5 โมลาร์

V_1 คือ ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ต้องการเตรียม

เท่ากับ 1,000 มิลลิลิตร

N_2 คือ ความเข้มข้นสารละลายกรดซัลฟิวริกเท่ากับ 9.38 โมลาร์

V_2 คือ ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริก เท่ากับ V_2 ลิตร

$$\text{จะได้ } (0.5) \times (1000) = 17.8 \times V_{H_2SO_4}$$

$$V_{H_2SO_4} = 28.1ml$$

ต้องเตรียมกรดซัลฟิวริกปริมาตร 28.1 มิลลิลิตรพร้อมกับคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ปริมาณ 25 กรัม ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนได้ 1,000 มิลลิลิตร

2. การเตรียมสารละลาย TU 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

TU มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 76.12 กรัมต่อโมล

$$\text{จากสมการ (1) จะได้ } 0.05 \times 50 = \frac{g_{TU}}{76.12} \times 1000$$

$$g_{TU} = 0.19g$$

ต้องเตรียม TU ปริมาณ 0.19 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร

3. การเตรียมสารละลาย BTA 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

BTA มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 119 กรัมต่อโมล

จากสมการ (1) จะได้
$$0.05 \times 50 = \frac{g_{BTA}}{119} \times 1000$$

$$g_{BTA} = 0.297 \text{ g}$$

ต้องเตรียม BTA ปริมาณ 0.297 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร

4. การเตรียมสารละลาย PEG 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

BTA มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 3400 กรัมต่อโมล

จากสมการ (1) จะได้
$$0.05 \times 50 = \frac{g_{PEG}}{3400} \times 1000$$

$$g_{PEG} = 8.5 \text{ g}$$

ต้องเตรียม PEG ปริมาณ 8.5 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร

5. การเตรียมสารละลาย MPS 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

BTA มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 178 กรัมต่อโมล

จากสมการ (1) จะได้
$$0.05 \times 50 = \frac{g_{MPS}}{178} \times 1000$$

$$g_{MPS} = 0.445 \text{ g}$$

ต้องเตรียม MPS ปริมาณ 0.445 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร

6. การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตและกรดซัลฟิวริกที่มีสารเติมแต่ง

6.1 ตัวอย่างการเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตและกรดซัลฟิวริกที่มีสารเติมแต่ง TU 600 ไมโครโมลาร์

จากสมการ (2)
$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad \text{โดย}$$

N_1 คือ ความเข้มข้นของ TU ที่ต้องการเตรียมเท่ากับ 600 ไมโครโมลาร์

V_1 คือ ปริมาตรสารละลาย TU ที่ต้องการเตรียมเท่ากับ 50 มิลลิลิตร

N_2 คือ ความเข้มข้นสารละลาย TU เท่ากับ 0.05 โมลาร์

V_2 คือ ปริมาตรสารละลาย TU เท่ากับ V_2 ลิตร

$$\text{จะได้ } (600 \times 10^{-6}) \times (50 \times 10^{-3}) = 0.05 \times V_2$$

$$V_2 = 600 \times 10^{-6} L$$

นำสารละลาย TU 0.05 โมลาร์ จากข้อที่ 2 เท่ากับ 600 ไมโครลิตร เติมลงในสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตและกรดซัลฟิวริกจากหัวข้อที่ 1 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณที่ต้องเติมของสารเติมแต่งที่ความเข้มข้นต่างๆ

สารเติมแต่ง	ปริมาณที่ต้องเติม (ไมโครลิตร) ลงในสารละลายในหัวข้อ 3.5.2 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร			
	100 ไมโครโมลาร์	300 ไมโครโมลาร์	600 ไมโครโมลาร์	1,000 ไมโครโมลาร์
คลอไรด์	50	150	300	500
TU	100	300	600	1,000
BTA	100	300	600	1,000
PEG	100	300	600	1,000
MPS	100	300	600	1,000

ตารางที่ 2 แสดงปริมาณที่ต้องเติมของคลอไรด์และสารเติมแต่งที่ความเข้มข้นต่างๆ

ปริมาณที่ต้องเติม (ไมโครลิตร) ลงในสารละลายในหัวข้อ 3.5.2 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร				
สารเติมแต่ง	100 ไมโครโมลาร์	300 ไมโครโมลาร์	600 ไมโครโมลาร์	1,000 ไมโครโมลาร์
คลอไรด์	50	150	300	500
TU	100	-	-	-
BTA	100	-	-	-
PEG	100	-	-	-
MPS	100	-	-	-

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายณัทกฤษ กิจพิทักษ์ เกิดวันที่ 3 ธันวาคม 2529 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนบดินทรเดชา (สิงห์ สิงหเสนี) จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาคเคมีวิศวกรรม คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2552