

添加剂甲基紫-Cl⁻作用下铜的快速电结晶过程

张 震, 黄家龙

(华南理工大学 化学与化工学院 广东省燃料电池技术重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 采用线性电势扫描、循环伏安和计时电流等电化学方法研究 40 °C 下甲基紫和 Cl⁻单独存在与同时存在时, 含 315 g/L CuSO₄、110 g/L H₂SO₄ 的高浓度酸铜溶液中 Cu 在铜电极上的电结晶过程。结果表明: 甲基紫和 Cl⁻单独存在或同时存在时 Cu 的电结晶过程较为复杂, 开始先按瞬时成核三维生长方式进行; 随着时间的延长, 逐渐向连续成核三维生长方式进行, 但当成核时间较长时, 其电结晶成核偏离理论模型, 表现出扩散与电化学反应混合控制, 而且甲基紫和 Cl⁻共同作用时更快进入混合控制。甲基紫和 Cl⁻在电沉积过程表现出显著的去极化作用, 且它们的共同作用使 Cu²⁺的扩散系数增大, 明显促进铜的快速电结晶和成核过程。适宜的甲基紫和 Cl⁻浓度, 例如 2.5 mg/L 甲基紫和 20 mg/L Cl⁻, 会增大 Cu²⁺的扩散系数, 同时获得足够大的成核数密度, 对铜电结晶有利。

关键词: Cu; 甲基紫; Cl⁻; 电结晶; 扩散系数

中图分类号: TQ 153.1

文献标志码: A

Fast electrocrystallization of copper in presence of additive methyl violet and Cl⁻

ZHANG Zhen, HUANG Jia-long

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology,
Guangdong Key Laboratory of Fuel Cell Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The copper electrocrystallizations on copper electrode in the concentrated acid CuSO₄ solutions, containing 315 g/L CuSO₄ and 110 g/L H₂SO₄ with methyl violet and Cl⁻ alone or both of them at 40 °C were studied by linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The results show that the electrocrystallizations in the electrolytes above are complex relatively. At beginning, the electrocrystallization processes follows the instantaneous nucleation with three-dimensional growth, and then changes to the progressive nucleation with three-dimensional growth gradually. But the processes would deviate from the theoretical model after longer nucleation time. The deviation suggests that the processes are controlled by both diffusion and electrochemical reaction step. Moreover, the combination of methyl violet and Cl⁻ enable electrocrystallization to run into mixed control faster than methyl violet or Cl⁻. The methyl violet and Cl⁻ have significant depolarization effect in the processes, and increase the diffusion coefficient of Cu²⁺ in the electrolytes cooperatively and facilitate the electrocrystallization and nucleate process of copper notably. An optimum concentration of both methyl violet and Cl⁻, such as 2.5 mg/L methyl violet and 20 mg/L Cl⁻, can increase the diffusion coefficient and get enough nuclear number density on the electrode surface and is beneficial to electrocrystallization.

Key words: Cu; methyl violet; Cl⁻; electrocrystallization; diffusion coefficient

酸性镀铜中添加少量的添加剂就能对镀层的光亮度、结晶晶粒大小、镀层强度、韧性、内应力等产生影响。酸性亮铜的关键在于包括 Cl^- 、有机多硫化物、有机染料、表面活性剂及改性有机物和稀土添加剂在内的组分复杂且配比严格的组合光亮剂的选择与调整。在 20 世纪末,国外筛选出一些用量低但效果良好的染料,复配成染料型酸铜光亮剂。如大和 210、大和 910、安丽特 869、瑞期 869、安美特 210、安美特 510 等复合染料系列以出光快、走位好、整平性能佳而著称^[1-2]。美国专利^[3]报道烟鲁绿 B 或烟鲁黑 R 与藏红 T 的组合用于沉积微米范围下的光亮铜层。日本专利^[4]报道以 Cl^- 、高分子表面活性剂、饱和有机硫化物和有机染料的组合用于沉积微米范围以下的光亮铜层。邓文等^[5]指出,甲基紫染料分子中存在共轭的 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 键,使得甲基紫在阴极上的吸附大大加强,并有效地抑制了铜离子的阴极还原,而具有偶氮基的染料同样存在共轭结构而具有很好的整平效果。刘烈炜等^[6]对酞菁染料(PC)与 Cl^- 的协同效应研究发现,PC 可以形成膜吸附于电极表面阻碍铜的沉积,起到降低电流、细化晶粒、提高镀层性能的作用,而有 Cl^- 存在时,通过 Cl^- 的架桥作用,PC 与 Cu^+ 形成更坚硬、更稳定的吸附膜而取得更好的效果。刘烈炜等^[7]还利用合成的有机染料 AQ (为含有 N, O 等的蒽醌染料)作为酸性镀铜添加剂,在酸性镀铜中获得性能更好的镀层。国内研制的染料复合型光亮剂 GC-668^[8],其酸性镀铜镀层的综合性能完全可以同日本大和 210 等媲美。而甲基紫作为一种酸性镀铜染料型添加剂,研究其在铜电结晶过程的作用具有重要意义。

有关硫酸铜溶液中铜的电化学成核及生长已经有一些研究,GRUJICIC 等^[9]、DANILOV 等^[10]和 CROUSIER 等^[11]的研究重点在于电势、pH、溶液浓度和支持电解质等因素对成核的影响。许家园等^[12]和辜敏等^[13]系统地研究 Cl^- 离子在酸性镀铜溶液中的作用机理;黄令等^[14]、董云会等^[15]、李权^[16]以及 GU 等^[17]分别研究 2-巯基苯咪唑、硫脲和聚二硫二丙烷磺酸钠对铜的电沉积过程的影响;HUANG 等^[18]和辜敏等^[19-21]比较深入地研究 PEG 和 3-巯基-1-丙烷磺酸钠在玻碳电极(GCE)电极上的铜电结晶行为。相对上述文献提到的铜电结晶过程,电解铜箔过程中使用的酸铜浓度较高,阴极电流密度相对较大,体现出快速的铜结晶过程。本文作者采用电化学方法研究高浓度酸铜溶液中甲基紫与 Cl^- 对铜电结晶的影响。

1 实验

实验在上海辰华仪器有限公司 CHI660C 型电化学工作站上进行,采用三电极体系,以自制的铜电极 (d 1 mm)作研究电极,每次实验前将研究电极抛光至镜面,用蒸馏水清洗;辅助电极为铂片电极;参比电极为饱和甘汞电极(文中提到的电极电势都是指相对于该电极的电势)。电解液体系为在 315 g/L CuSO_4 , 110 g/L H_2SO_4 基础溶液中加入甲基紫和 Cl^- 以及它们的组合。实验于 40 °C 下进行,溶液处于静止状态,用分析纯试剂和蒸馏水配制。

进行线性电势扫描(LSV)实验时,电势从开路电势向负方向扫描。进行循环伏安(CV)实验时,电势从开路电势向负方向扫描,然后反向,向正方向扫描,完成循环。进行计时电流(CA)测定时,起始电势设定为开路电势,将电极脉冲到一个较高的超电势,记录电流的变化。线性电势扫描与循环伏安曲线的扫描速度均为 10 mV/s。

2 结果与分析

2.1 Cl^- 、甲基紫、甲基紫- Cl^- 作用下 Cu 在铜电极上的极化曲线

图 1 所示为各溶液体系的线性电势扫描(LSV)曲线。从图 1 中可以看出,电势扫描到约 -0.5 V 时电流出现快速上升,此时铜开始沉积,溶液含有不同添加剂时,铜开始沉积的电势有所差别。图 1(a)是铜电极在不同 Cl^- 浓度的电解液中的极化曲线,图中曲线显示,随着 Cl^- 浓度的增大,曲线逐渐向正电势方向移动,去极化作用随着 Cl^- 浓度的增大而逐渐增强。图 1(b)是铜电极在不同甲基紫浓度的电解液的极化曲线,图中曲线同样显示随着甲基紫浓度的增大,曲线逐渐向正电势方向移动,去极化作用随着甲基紫的增大而逐渐增强。图 1(c)是铜电极在甲基紫浓度为 2.5 mg/L 而 Cl^- 不同浓度的电解液的极化曲线,甲基紫与 Cl^- 的协同效应是随着 Cl^- 浓度的增大,去极化作用增大。图 1(d)也表明甲基紫与 Cl^- 协同效应表现出去极化作用。

2.2 Cl^- 、甲基紫、甲基紫- Cl^- 作用下 Cu 在铜电极上的循环伏安行为

图 2 所示为循环伏安(CV)实验结果。图 2(a)中 CV 曲线表明,高浓度酸铜溶液中, Cl^- 对 Cu 的电极

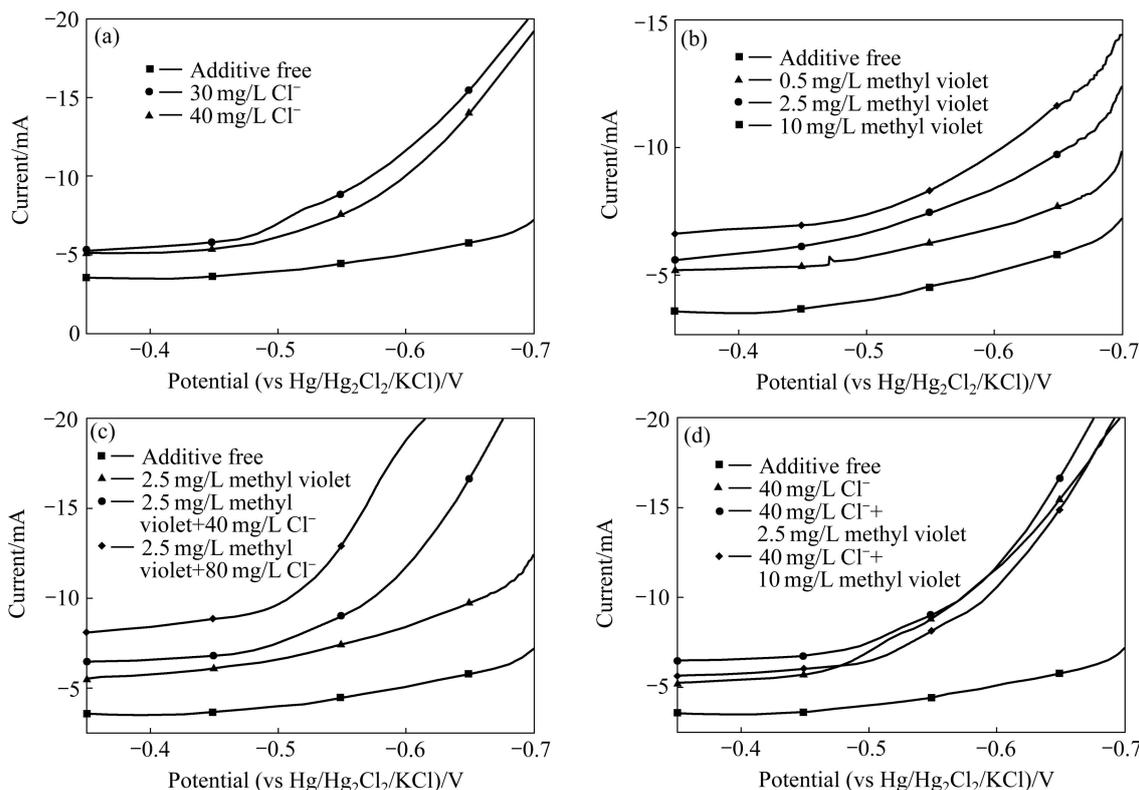


图 1 铜电极在不同添加剂浓度硫酸铜溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig. 1 Linear sweep voltammetry curves of copper electrode in CuSO₄ solutions containing different concentrations of additives: (a) Cl⁻; (b) Methyl violet; (c), (d) Methyl violet+Cl⁻

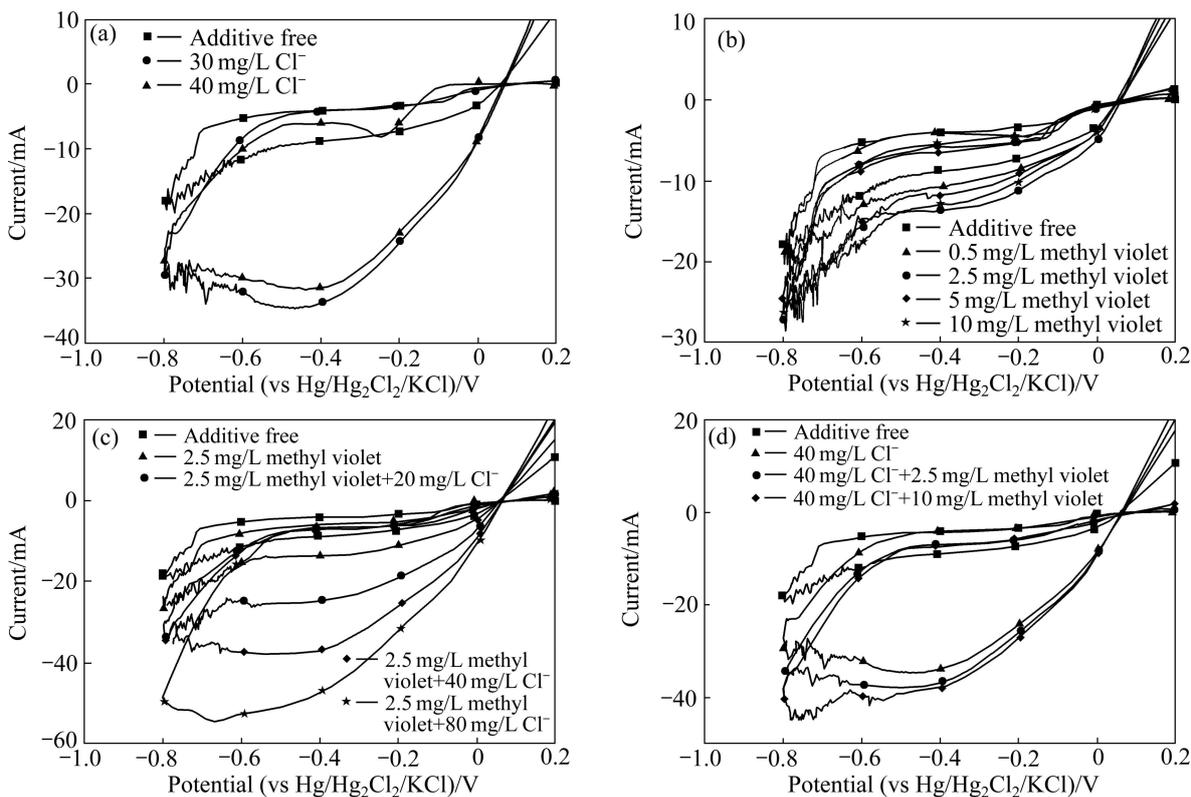


图 2 铜电极在不同添加剂浓度硫酸铜溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry curves of copper electrode in CuSO₄ solutions containing different concentrations of additives: (a) Cl⁻; (b) Methyl violet; (c), (d) Methyl violet+Cl⁻

过程有明显的影响。电解液中不含 Cl^- 离子时, 铜电极的阴极过程铜沉积电流较小。含 Cl^- 离子时, CV 曲线上的峰电流明显增大, 表明 Cl^- 离子对铜的沉积过程具有一定促进作用, 加快铜离子的沉积反应, 这与 Cl^- 离子在低浓度酸铜溶液中相似^[12, 22]。 Cl^- 离子的外层电子轨道容易变形, 很容易与其他粒子发生相互作用, 导致在电极表面发生特性吸附^[22]。特性吸附在电极表面的电负性的 Cl^- 离子能够增加电极对铜离子的吸引作用。所以, 在电解液中加入的 Cl^- 离子使得铜的沉积得到一定的促进, 氯离子在电沉积过程中的这种作用被形象地称为“氯桥”^[12]。同理, 在图 2(b) 曲线中, 当甲基紫的浓度从 0.5 mg/L 增加到 10 mg/L 时, Cu 的沉积电流略微增大, 这说明甲基紫对铜的电沉积也具有促进作用, 且浓度越高, 促进作用越强, 与极化曲线得出的结论是一致的。由图 2(c) 和(d) 可以看出, 将 Cl^- 和甲基紫同时加入酸铜镀液中, 沉积电流大幅度显著增大, 说明 Cl^- 与甲基紫的协同作用大大促进铜电沉积的速度, 这是由于甲基紫与 Cl^- 对 Cu^+ 的协同作用, 或者甲基紫染料分子中存在的共轭键 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 对 Cu^+ 的吸附作用, 加快了铜沉积速度。这与文献[20]认为同时加入甲基紫和 Cl^- 有使铜电沉积减速的作用不同。

从图 2 还可以看出, 在 0~0.1 V 范围, CV 曲线的负向扫描与正向扫描曲线相交于一点, 显示出铜的电沉积过程经历结晶成核过程。

2.3 Cl^- 、甲基紫、甲基紫- Cl^- 作用下 Cu 在铜电极上的电势阶跃行为

恒电势阶跃法是研究电结晶常用的电化学方法, 采用该方法能够得到电流暂态曲线(CTTs), 根据电流暂态曲线特征, 采用相应的分析理论及方法分析 CTTs, 能够得到有关电结晶的信息^[9-14, 17-21, 23-29]。

2.3.1 Cl^- 单独作用下 Cu 在铜电极上的电势阶跃行为

图 3(a) 为在 -0.5 V 下不同 Cl^- 浓度时测得的铜在铜电极上的 CTTs。由图 3 中可以看出, 得到的 CTTs 的共同特点是由于晶核的形成和新相的生长, 随着时间 t 的增长, 电流 I 逐渐上升并达到最大值 I_m 后出现衰减, 此时, 整个电极过程表现为扩散控制。这与 SCHARIFKER 等^[27] 导出的扩散控制下的三维多核生长恒电势 $I-t$ 曲线的特征一致, 因此, 利用他们的模型分析实验得到的 CTTs, 能够获得添加剂存在下 Cu 的成核机理、成核数密度、 Cu^{2+} 的扩散系数等。

图 3(a) 中 CTTs 的转换结果见图 3(b)。从图 3(b) 中可以看出, 在电势阶跃刚开始的短时间内, 曲线接

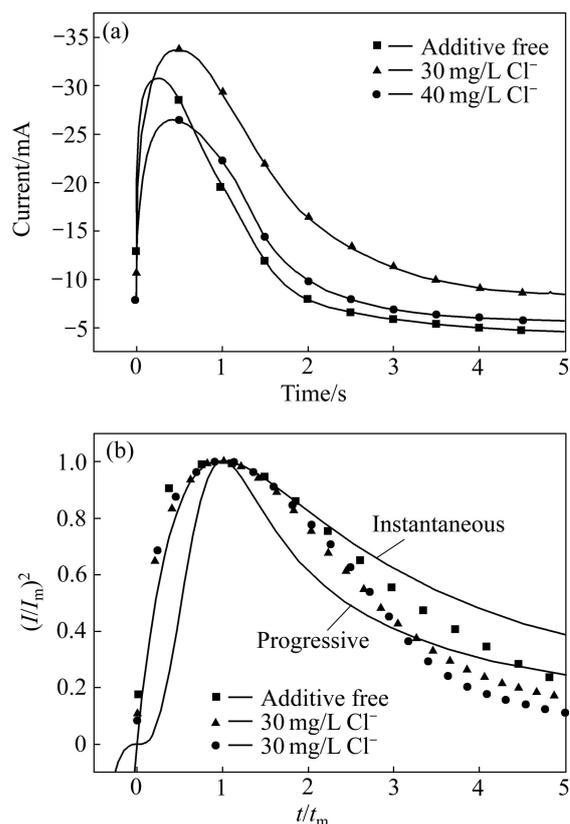


图 3 -0.5 V 下不同浓度 Cl^- 的 CTTs 及对应的无因次 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 图

Fig. 3 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte with different concentrations of Cl^- at -0.5 V(a) and non-dimensional $(I/I_m)^2-t/t_m$ plots(b) corresponding to (a)

近瞬时成核理论曲线, 但当随着时间的延长, 实验曲线逐渐向连续成核理论曲线靠近, 这说明在电势阶跃过程中, 在刚开始的极短时间内生成了大量的晶核, 在随后的一段时间内没有新晶核生成, 电结晶遵循瞬时成核模型, 当过了这段时间后, 电极表面又有新的晶核产生, 电结晶进入连续成核模式。此现象可能与离子的吸附、消耗等过程有关, 其机理目前还不清楚。但成核时间较长时 ($t/t_m > 4.5$) 时, 无因次 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 关系曲线偏离理论计算曲线, 这可能主要由于 SCHARIFKER 模型假设晶核为半球状, 其生长纯粹由扩散控制。事实上, 当 t 很小时, 晶核较细, 该模型符合程度较大; t 较大时, 晶核已经长大到一定尺寸, 此时成核不是纯粹的扩散控制, 而应该是扩散与电化学反应混合控制^[6]。

成核数密度 N 是镀层表面光亮度和平滑度的特征量, N 值越大, 表面越光滑。将 CTTs 实验数据按 SCHARIFKER 瞬时成核模型处理^[27], 计算出成核数密度 N , 结果见表 1。表 1 数据表明, 加入 Cl^- 后, N

表1 -0.5 V下不同Cl⁻浓度时铜在铜电极上的成核数密度*N*与扩散系数*D*Table 1 Nuclear number density *N* and diffusion coefficient *D* of Cu on Cu electrode at different concentrations of Cl⁻ and -0.5 V

Nuclear number density, <i>N</i> /(10 ⁸ cm ⁻²)			Diffusion coefficient, <i>D</i> /(10 ⁻⁸ cm ² ·s ⁻¹)		
0 mg/L	30 mg/L	40 mg/L	0 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
1.18	0.292	0.589	2.65	5.84	3.23

值反而比无添加剂时要小,所以Cl⁻整平效果并不好,但*N*值随着Cl⁻浓度的增加而增大,从而说明高Cl⁻浓度有利于晶核的形成。这可能是因为Cl⁻和Cu⁺形成配合物,在电极表面发生吸附,在低浓度时,吸附在电极上的配合物阻碍铜的成核,使铜在原晶核上进行生长,但随着吸附的配合物的浓度增大后,就可能阻碍在晶核上生长,而有利于晶核的形成。

扩散是物质通过边界层的主要传质形式,Cu²⁺的扩散系数*D*是决定铜沉积电流密度的一个重要的物理化学性质。按Scharifker瞬时成核模型^[27],由CTTs的*I_m²t_m*值计算Cu²⁺的扩散系数*D*,结果如表1所示,数据表明,Cl⁻使得Cu²⁺的扩散系数先增大后降低,这可能是因为一方面Cl⁻与Cu⁺生成的配合离子在低浓度时有利于离子的扩散,使*D*值增大;另一方面,随着浓度的增大,Cl⁻与Cu⁺形成了大体积的配合离子而影响扩散,使*D*值降低。

2.3.2 甲基紫单独作用下Cu在铜电极上的电势阶跃行为

图4(a)与(b)所示分别为在-0.5 V下不同甲基紫浓度时与2.5 mg/L甲基紫在不同电势下测得的铜在铜电极上的CTTs。由图4(a)和(b)可以看出,在电解液中加入甲基紫,增大了CTTs的电流,且随着甲基紫浓度的增大,电流会越来越大,说明甲基紫有利于提高铜电结晶速度。并且随着电势的增大,电流也会随之增大。从图4(a)和(b)中还可以看出,CTTs的电流逐渐上升并达到最大值后出现衰减,这种衰减主要是由于离子扩散控制引起。

图4(a)与(b)中CTTs的无因次转换结果分别见图4(c)与(d)。从图4(c)和(d)中可以看出,甲基紫单独作用时曲线与图3(b)中Cl⁻单独作用时的相似。在电势阶跃刚开始的短时间内曲线接近瞬时成核理论曲线,但随着时间的延长,实验曲线逐渐向连续成核理论曲线靠近。当成核时间较长时(*t/t_m*>4.5),无因次(*I/I_m*)²-*t/t_m*关系曲线偏离理论计算曲线,且从图4(d)中看出,随着电势的增大(如在-0.7 V下),曲线偏离理论曲线的

程度会更大,此时表现出扩散与电化学反应混合控制。

表2所列将CTTs实验数据按Scharifker瞬时成核模型处理的实验结果。表中数据表明,加入甲基紫后,*N*值比无添加剂时的减少,所以甲基紫的加入使得镀层的整平效果不好,但甲基紫能够加速铜电结晶的过程。在相同的电势下,*N*值随着甲基紫浓度的增加先增大后减小,表明当适量的甲基紫含量(2.5 mg/L)时,*N*值较大有利晶核的形成。此外,从表中可以看出,向电解液中加入甲基紫会增加Cu²⁺的扩散系数,但甲基紫在2.5~10 mg/L浓度范围内对Cu²⁺的扩散系数影响不大。

2.3.3 甲基紫-Cl⁻共同作用下Cu在铜电极上的电势阶跃行为

图5(a)与(b)所示分别为在-0.5 V下不同浓度Cl⁻、2.5 mg/L甲基紫与不同浓度甲基紫、40 mg/L Cl⁻时测得的铜在铜电极上的CTTs。从图5(a)中同样可以看出,在电解液有甲基紫存在时加入Cl⁻,增大了CTTs的电流,且随着甲基紫浓度的增大,电流会越来越大,这说明甲基紫与Cl⁻共同协同效应提高铜电结晶的速度。此外,峰电流(*I_m*)的时间随着甲基紫浓度的增大而延长。从图5(b)中也得出同样的结果。

图5(a)与(b)中CTTs的无因次转换结果见图5(c)与(d)。从图5(c)和(d)中可以看出,甲基紫和Cl⁻共同作用下的曲线与图3(b)中Cl⁻单独作用时的相似,在电势阶跃刚开始的短时间内曲线接近瞬时成核理论曲线,但随着时间的延长,实验曲线逐渐向连续成核理论曲线靠近。当成核时间较长时(*t/t_m*>2.5),无因次(*I/I_m*)²-*t/t_m*关系曲线偏离理论计算曲线,此时表现出扩散与电化学反应混合控制,这说明甲基紫与Cl⁻的共同协同效应促使电结晶过程很快进入混合控制,表明电化学反应速度加快了。

表3与和4所列将CTTs实验数据按Scharifker瞬时成核模型处理的实验结果。数据表明,在2.5 mg/L甲基紫和不同浓度Cl⁻体系中,*N*值比甲基紫单独存在时的减少了;而在相同的电势下,*N*值随着Cl⁻浓度的

增加先减少后增大,说明在 2.5 mg/L 甲基紫与适量的 Cl^- (20 mg/L) 时 N 值较大,有利晶核的形成。从表 3 中还可以看出,随着电解液中 Cl^- 浓度的增大, Cu^{2+} 的扩散系数也逐渐增大,说明甲基紫与 Cl^- 共同作用下, Cl^- 加入量的增大促进了铜的电结晶速率。从表 4 得出,在 40 mg/L Cl^- 和不同浓度甲基紫体系中, N 值比 Cl^- 单独存在时的要小;而在相同的电势下, N 值随

着甲基紫浓度的增大而增大。而从表中还可以看出,在电解液中加入甲基紫使得 Cu^{2+} 的扩散系数明显增大,说明甲基紫与 Cl^- 共同作用下,甲基紫加入量的增大促进了铜的电结晶速率。所以,从甲基紫和 Cl^- 的共同作用来看,甲基紫和 Cl^- 只是加快了铜电结晶的过程,要想获得更高质量光亮铜镀层还应加入光亮剂。

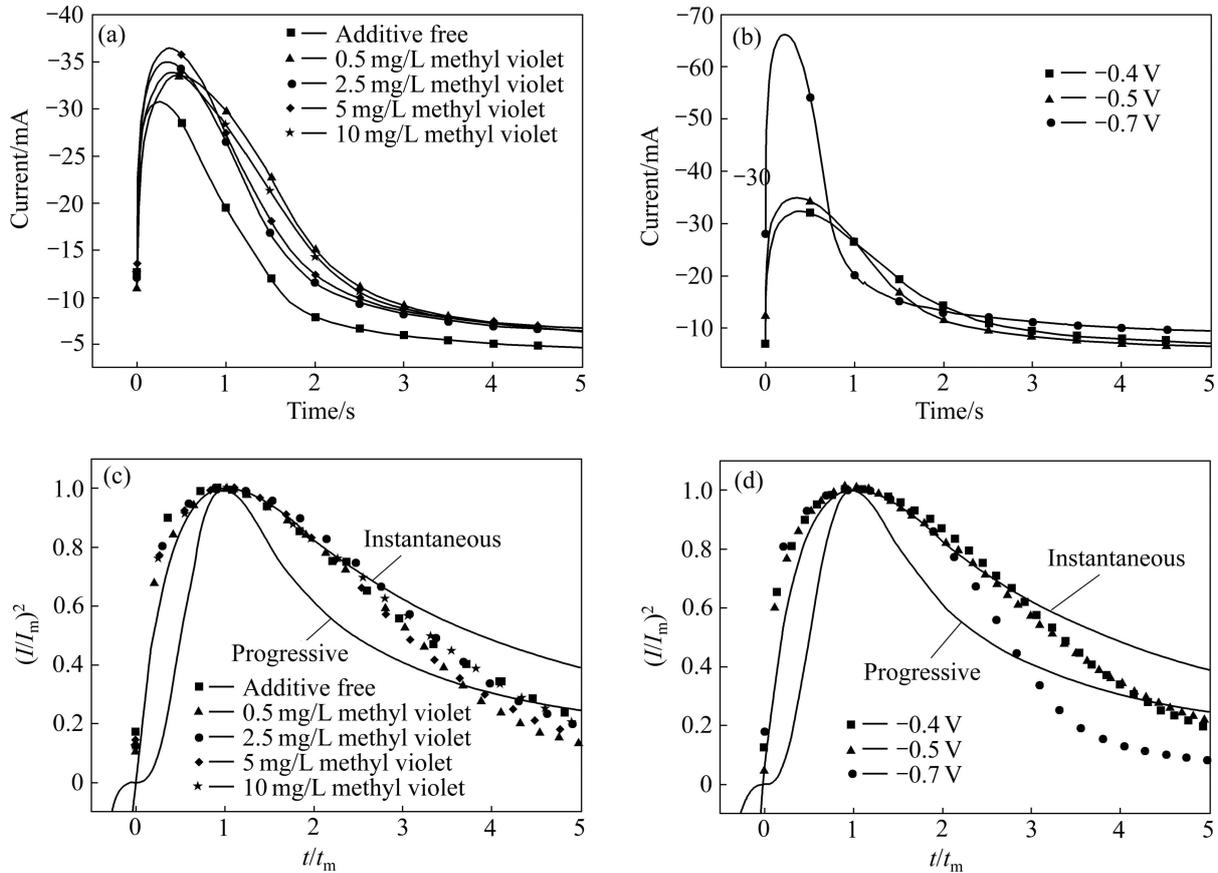


图 4 CTTs 与甲基紫浓度和阶跃电势的关系图及对应的无因次 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 图

Fig. 4 Relationship between CTTs and concentrations of methyl violet(a) and potential(b) and non-dimensional $(I/I_m)^2-t/t_m$ plots(c), (d) corresponding to (a) and (b), respectively

表 2 不同甲基紫作用下铜在铜电极上的成核数密度 N 与扩散系数 D

Table 2 Nuclear number density N and diffusion coefficient D of Cu on Cu electrode at different concentrations of methyl violet (MV)

E/V	Nuclear number density, $N/(10^8 \text{ cm}^{-2})$					Diffusion coefficient, $D/(10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$				
	0 mg/L	0.5 mg/L	2.5 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	0 mg/L	0.5 mg/L	2.5 mg/L	5 mg/L	10 mg/L
-0.4	-	-	0.526	-	-	-	-	4.16	-	-
-0.5	1.18	0.287	0.623	0.480	0.460	2.65	6.33	4.14	4.91	4.66
-0.7	-	-	0.417	-	-	-	-	9.56	-	-

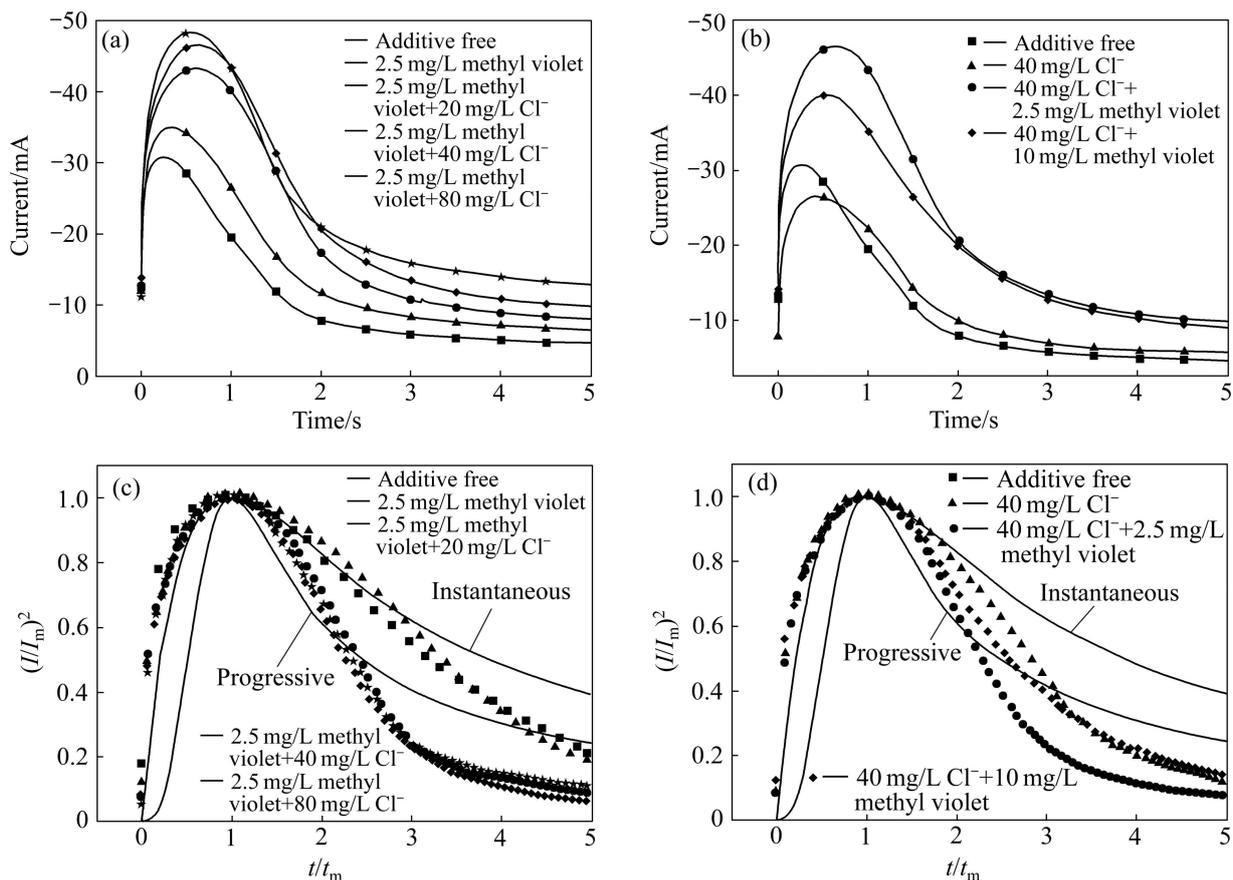


图5 -0.5 V下甲基紫与Cl⁻作用下的CTTs及对应的无因次(I/I_m)²-t/t_m图

Fig. 5 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte with both methyl violet(a) and Cl⁻(b) at -0.5 V and non-dimensional (I/I_m)²-t/t_m plots(c), (d) corresponding to (a) and (b), respectively

表3 -0.5 V下2.5 mg/L甲基紫和不同浓度Cl⁻时铜在铜电极上的成核数密度N与扩散系数D

Table 3 Nuclear number density N and diffusion coefficient D of Cu on Cu electrode at -0.5 V and 2.5 mg/L methyl violet with different concentrations of Cl⁻

Nuclear number density, N/(10 ⁸ cm ⁻²)					Diffusion coefficient, D/(10 ⁻⁸ cm ² ·s ⁻¹)				
Additive free	0 mg/L	20 mg/L	40 mg/L	80 mg/L	Additive free	0 mg/L	20 mg/L	40 mg/L	80 mg/L
1.18	0.623	0.121	0.092	0.105	2.65	4.14	1.16	1.43	1.39

表4 -0.5 V下40 mg/L Cl⁻和不同浓度甲基紫作用下铜在铜电极上的成核数密度N与扩散系数D

Table 4 Nuclear number density N and diffusion coefficient D of Cu on Cu electrode at -0.5 V and 40 mg/L Cl⁻ with different concentrations of methyl violet

Nuclear number density, N/(10 ⁸ cm ⁻²)				Diffusion coefficient, D/(10 ⁻⁸ cm ² ·s ⁻¹)			
Additive free	0 mg/L	2.5 mg/L	10 mg/L	Additive free	0 mg/L	2.5 mg/L	10 mg/L
1.18	0.589	0.092	0.174	2.65	3.23	1.43	8.99

3 结论

1) 从LSV、CV、CA实验结果得知,在含315 g/L

CuSO₄、110 g/L H₂SO₄的高浓度酸铜溶液中,在甲基紫在0.5~10 mg/L浓度范围内,Cl⁻在20~80 mg/L浓度范围内,甲基紫与Cl⁻在铜电沉积过程中表现出显著的去极化作用,能促进铜快速电结晶。

2) 在酸性硫酸铜溶液中, 甲基紫与 Cl^- 共同作用使 Cu^{2+} 的扩散系数增大, 对铜的电结晶过程具有明显的促进作用。

3) CA 实验结果表明, 甲基紫与 Cl^- 单独或共同作用下, 铜的电沉积过程都经历了晶核形成过程, 其电结晶过程较为复杂, 刚开始符合 Scharifker 理论模型, 先按瞬时成核、三维生长方式进行, 而随着时间的延长, 逐渐向连续成核、三维生长方式进行, 但成核时间较长时, 其电结晶成核偏离 Scharifker 理论模型, 表现出扩散与电化学反应混合控制, 而且甲基紫与 Cl^- 共同作用时比单独作用时电结晶成核更快地进入混合控制, 说明甲基紫与 Cl^- 的协同效应加快了电化学反应步骤速度。

4) 一定浓度范围内的甲基紫与 Cl^- 组合, 例如 2.5 mg/L 甲基紫和 20 mg/L Cl^- , 能使酸性镀铜溶液中 Cu^{2+} 的扩散系数增大, 同时获得足够大的成核数密度, 有利于提高铜电结晶速度和晶核的形成。

REFERENCES

- [1] 袁诗璞. 酸铜染料型光亮剂的优缺点[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(5): 59-62.
YUAN Shi-pu. Advantages and disadvantages of dye type brightener of sulfate copper electroplating[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(5): 59-62.
- [2] 李俊, 张震. 电解铜箔添加剂研究进展[J]. 化学研究, 2010, 21(6): 91-95.
LI Jun, ZHANG Zhen. Research progress of additives for electrolyzing copper foil[J]. Chemical Research, 2010, 21(6): 91-95.
- [3] SRINIVAS T R, TRAGER L. Bath and process for the electrodeposition of micromachinable copper and additive for said bath: US 4551212[P]. 1985-11-05.
- [4] KK. Sulfuric acid copper plating liquid for plating of wafers, comprises preset amount of copper sulfate pentahydrate, chlorine, sulfuric acid, surface active agent, saturated organic compound and organic dye: JP 2000248397-A[P]. 1999-02-26.
- [5] 邓文, 刘昭林, 郭鹤桐. PCB 酸性光亮镀铜添加剂[J]. 电镀与精饰, 1995, 17(4): 39-42.
DENG Wen, LIU Shao-lin, GUO He-tong. Additive for PCB acid bright copper plating[J]. Electroplating & Finishing, 1995, 17(4): 39-42.
- [6] 刘烈炜, 郭飒, 田炜, 赵志祥, 杨志强. 酞菁染料与氯离子协同效应在酸性镀铜中的作用[J]. 材料保护, 2002, 35(5): 22-24.
LIU Lie-wei, GUO Feng, TIAN Wei, ZHAO Zhi-xiang, YANG Zhi-qiang. Synergistic effect of chloride ion and copper phthalocyanine in acid copper plating[J]. Materials Protection, 2002, 35(5): 22-24.
- [7] 刘烈炜, 吴曲勇, 卢波兰, 杨志强. 有机染料对酸性镀铜电沉积的影响[J]. 材料保护, 2004, 37(7): 4-7.
LIU Lie-wei, WU Qu-yong, LU Bo-lan, YANG Zhi-qiang. Effect of organic dye on acidic copper electroplating[J]. Materials Protection, 2004, 37(7): 4-7.
- [8] 高斌, 程良. 浅谈酸性镀铜光亮剂[J]. 电镀与环保, 2003, 23(3): 13-14.
GAO bin, CHENG Liang. Discussion on acid-copper plating brightener[J]. Electroplating & Pollution Control, 2003, 23(3): 13-14.
- [9] GRUJICIC D, PESIC B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(22): 4426-4443.
- [10] DANILOV A I, MOLODKINA E B, BAITOV A A, POBELOV I V, POLUKAROV Y M. Initial stages of copper electrocrystallization on a glassy-carbon ring-disk electrode from sulphate electrolytes of various acidity: Potentiostatic current transients[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2002, 38(7): 743-754.
- [11] CROUSIER J, BIMAGHRA I. Electrodeposition of copper from sulphate and chloride solutions[J]. Electrochimica Acta, 1989, 34(8): 1205-1211.
- [12] 许家园, 杨防祖, 谢兆雄, 周绍民. 酸性镀铜液中 Cl^- 离子的作用机理研究[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1994, 33(5): 647-651.
XU Jia-yuan, YANG Fang-zu, XIE Zhao-xiong, ZHOU Shao-min. The investigation of the effect of Cl^- ions on copper plating in acidic baths[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 1994, 33(5): 647-651.
- [13] 辜敏, 杨防祖, 黄令, 姚士冰, 周绍民. 氯离子对铜在玻碳电极上电结晶的影响[J]. 化学学报, 2002, 60(11): 1946-1950.
GU Min, YANG Fang-zu, HUANG Lin, YAO Shi-bin, ZHOU Shao-min. Effect of chloride ion on electrocrystallization of copper on glass carbon electrode[J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(11): 1946-1950.
- [14] 黄令, 张睿, 辜敏, 杨防祖, 许书楷, 周绍民. 玻碳电极上铜电沉积初期行为研究[J]. 电化学, 2002, 8(3): 263-268.
HAUNG Lin, ZHANG Rui, YANG Fang-zu, XU Shu-kai, ZHOU Shao-min. Initial stages of copper electrodeposition on glassy carbon electrode[J]. Electrochemistry, 2002, 8(3): 263-268.
- [15] 董云会, 邹爱红. 硫脲对铜阴极电沉积表面光滑度的影响[J]. 山东建材学院学报, 1998, 12(4): 311-314.
DONG Yun-hui, ZOU Ai-hong. Influence of thiourea on the cathodic electrodeposition of copper of the nuclear number density[J]. Journal of Shangdong Institute of Building Materials, 1998, 12(4): 311-314.
- [16] 李权. 聚二硫二丙烷磺酸钠对铜电沉积过程的表面作用机

- 理研究[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 1999, 22(1): 71-73.
- LI Quan. Study on surface action mechanism of sodium polydithio dipropyl sulfonate for copper electrodeposition[J]. Sichuan Normal University: Natural Science, 1999, 22(1): 71-73.
- [17] GU M, HUANG L, YANG F Z, YAO S B, ZHOU S M. Influence of chloride and PEG on electrochemical nucleation of copper[J]. Transactions of the Institution of Metal Finishing, 2002, 80(6): 168-171.
- [18] HUANG L, YANG F Z, XU S K, ZHOU S M. Electrochemical nucleation and growth of copper on HOPG in presence of PEG and chloride ions as additives[J]. Transactions of the Institution of Metal Finishing, 2006, 84(1): 47-51.
- [19] 辜敏, 鲜晓红. (110)晶面全择优取向 Cu 镀层的制备及其条件优化[J]. 物理化学学报, 2006, 22(3): 378-382.
- GU Min, XIAN Xiao-hong. The preparation of copper electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation[J]. Acta Physical Chimica Sinica, 2006, 22(3): 378-382.
- [20] 辜敏, 李强, 鲜晓红, 卿胜兰, 刘克万. PEG-Cl⁻添加剂存在下的铜电结晶过程研究[J]. 化学学报, 2006, 65(10): 881-886.
- GU Min, LI Qiang, XIAN Xiao-hong, QING Sheng-lan, LIU Ke-wan. Electrocrystallization of copper in the presence of PEG-Cl⁻ additive[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 65(10): 881-886.
- [21] 钟琴, 辜敏, 李强. 添加剂 3-巯基-1-丙烷磺酸钠对铜电沉积影响的研究[J]. 化学学报, 2010, 68(17): 1707-1712.
- ZHONG Qin, GU Min, LI Qiang. Studies on the influence of sodium 3-mercaptopropanesulphonate additives on copper electrodeposition[J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68(17): 1707-1712.
- [22] 邓文, 刘昭林, 项民, 郭鹤桐. 酸性镀铜体系的交流阻抗研究[J]. 电化学, 1998, 4(2): 152-158.
- DENG Wei, LIU Shao-lin, XIANG Min, GUO He-tong. Studies on impedance of acid-copper electroplating system[J]. Electrochemistry, 1998, 4(2): 152-158.
- [23] ORELLANA M, DELRI'O R, SCHREBLER R, CORDOVA R. A potentiostatic and atomic force microscopy study of the nucleation and growth[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(47): 17541-17550.
- [24] GRUJICIC D, PESIC B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(18): 2901-2912.
- [25] FLEISHMANN M, THIRSK H R. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1959, 1(2/3): 146-160.
- [26] TAN M, GUYMON C, WHEELER D R, HARB J N. The role of SPS, MPSA, and chloride in additive systems for copper electrodeposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(2): D78-D81.
- [27] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [28] BUDEVSKI E, STAIKOV G, LORENZ W J. Electrocrystallization nucleation and growth phenomena[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2559-2574.
- [29] KONDO K, YAMAKAWA N, TANAKA Z, HAYASHI K. Copper damascene electrodeposition and additives[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 559: 137-142.

(编辑 李艳红)