



Cl⁻-BSP-RPE 添加剂存在下 Cu 在铜电极上的电沉积

丁辛城, 张震

(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研究 50 下 Cl⁻、BSP、RPE 单独存在或同时存在时, 在含 320 g/L CuSO₄·5H₂O、110 g/L H₂SO₄ 溶液中, Cu 在铜电极上的电沉积过程, 并通过 SEM 和 XRD 表征无添加剂和添加 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 后得到的铜箔的形貌和结构。结果表明: Cl⁻、BSP 在 Cu 的电沉积过程中起着去极化作用, RPE 随着浓度的增大极化作用逐渐增强; BSP 使成核数密度增大, 但同时会降低铜离子的扩散系数, 添加 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 会增大表观传递系数和扩散系数, 加快 Cu 的电沉积过程; 在 Cl⁻、RPE 以及 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 作用下, Cu 的电沉积都是在开始时接近瞬时成核, 随着时间延长, 向连续成核靠近, 最终偏离理论模型; 而在 BSP 作用下, 始终接近瞬时成核理论。添加 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 可以在 50 高浓度酸铜溶液中快速电沉积得到光亮平整的电解铜箔, 铜镀层呈现(111)晶面较大择优取向。

关键词: 电解铜箔; 聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段化合物; 电沉积; 添加剂; 扩散系数

中图分类号: TQ153.1

文献标志码: A

Electrodeposition of Cu on copper electrode in presence of additive Cl⁻-BSP-RPE

DING Xin-cheng, ZHANG Zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology,

Guangdong Key Laboratory of Fuel Cell Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The copper electrodepositions on copper electrode in the solutions containing 320 g/L CuSO₄·5H₂O and 110 g/L H₂SO₄ with Cl⁻, BSP, RPE alone or combination at 50 were studied by linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and chronoamperometry. The morphology and structure of electrolytic copper foil with additive free and 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE were characterized by SEM and XRD. The results show that Cl⁻ and BSP have depolarization effect in the electrodeposition process, but the polarization effect of RPE increases with the increase of RPE concentration. BSP can increase the nuclear number density, but reduce the diffusion coefficient of Cu ion. 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE can increase the apparent transfer coefficient and diffusion coefficient, and speed up the copper electrodeposition process. At beginning, the electrodeposition process follows the instantaneous nucleation approximately, and then changes to the progressive nucleation with increasing time, but the process would deviate from the theoretical model after longer nucleation time with Cl⁻, RPE, 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE. It will always follow the instantaneous nucleation in the presence of BSP. Bright leveling electrolytic copper foil can be got at high speed with 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE at 50 in the concentrated acid copper sulfate solutions. The resulting copper coating has an orientation along (111) crystal plane.

基金项目: 广东省重大科技专项项目(2011A080402004, 2010B080703034); 广东省产学研合作特派员工作站项目(2012B090900009)

收稿日期: 2014-06-30; 修订日期: 2014-12-08

通信作者: 张震, 教授; 电话: 13533408053; E-mail: chzzhang@scut.edu.cn

Key words: electrolytic copper foil; polyxyethylene-polyoxypropylene glycols; electrodeposition; additive; diffusion coefficient

高性能电解铜箔的研发除了设备的技术进步,开发新型、稳定、易于调控的添加剂同样重要。铜离子浓度和温度是电解铜箔生产的两个重要工艺条件,升高温度和升高铜离子浓度对铜电极体系起到去极化作用^[1]。所以,适当提高电解温度和铜离子浓度能提高电解铜箔生产效率。但许多添加剂,如有机染料型光亮剂,允许液温范围窄,液温上限低,一般不超过30^[2]。因此,探索出中高电解温度、高浓度硫酸铜溶液的优良添加剂具有重要意义。

酸性镀铜溶液中加入 Cl^- 能与 Cu^+ 形成络合物^[3]。 Cl^- 的加入能与体系的其他添加剂有很好的协同作用,能有效地提高镀层光亮性和整平性,改善镀层的质量。在电解铜箔中,丙烷磺酸盐衍生物,如硫代丙烷磺酸盐、二硫代丙烷磺酸盐可以作为光亮剂。苯基聚二硫丙烷磺酸钠(BSP)由于含有苯环,使其有更强的整平能力^[4]。聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段化合物(RPE)是一种特殊的非离子表面活性剂,不仅能和其他聚醚化合物一样提高阴极极化,消除铜镀层产生的针孔、麻纱,而且对其他添加剂有很好的增溶作用。TABAKOVA等^[5]研究表明,由聚氧乙烯EO、聚氧丙烯PO组成结构为 $(\text{EO})_8(\text{PO})_{15}(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{15}(\text{EO})_8$ 的嵌段共聚物,具有较好的亲水亲油平衡以及较高的溶解能力,当它与对硫二丙烷磺酸钠(SPS)混合组成添加剂时,由于SPS能溶于PO形成的内核中,这种添加剂对镀层具有较好的整平能力^[6]。

有关硫酸铜溶液中Cu的电化学成核及生长已经有一些研究,镀铜研究中常用的电化学方法包括恒电势技术、线性电势扫描法、恒电流技术和交流阻抗等。张震等^[7]通过线性扫描、循环伏安、SEM等手段对基于二乙醇胺和乙二胺四乙酸二钠双络合体系的 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液进行测定和表征。张震等^[8]采用线性电势扫描,循环伏安和计时电流法研究40 甲基紫- Cl^- 在高浓度硫酸铜溶液中电结晶行为。杨天足等^[9]采用线性电势扫描曲线拟合求谷氨酸铜配合物体系的表观传递系数和交换电流密度。采用 Cl^- 、BSP、RPE组合作为中高电解温度、高浓度硫酸铜溶液电解铜箔添加剂尚未见文献报道,对其电沉积过程也未见研究。本文作者采用电化学方法研究 Cl^- -BSP-RPE添加剂存在下、在50 高硫酸铜浓度溶液中铜电沉积过程,采并用SEM和XRD对此添加剂配方快速电沉积得到的电解铜箔的形貌和晶面择优取向进行分析。

1 实验

实验在上海辰华仪器有限公司生产的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(直径1 mm)作研究电极,实验前先用127 μm 砂纸打磨,再用76 μm 砂纸抛光至镜面,最后用蒸馏水清洗;辅助电极为铂片电极;参比电极为饱和甘汞电极。电解液体系为在320 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 110 g/L H_2SO_4 基础溶液中加入 Cl^- 、BSP、RPE(相对分子质量为5800)及它们的组合(以 Cl^- -BSP-RPE表示)。实验于50 下进行,溶液处于静止状态,用分析纯试剂和蒸馏水配制。线性电势扫描(LSV)从开路电势向负方向扫描。循环伏安(CV)从开路电势向负方向扫描,然后反向扫描,完成循环。计时电流(CA)测定时,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的扫描速度均为10 mV/s。采用日立S-3000H型扫描电子显微镜对镀层表面形貌进行观察。XRD分析采用D8 Advance X线衍射仪,Cu靶,Ni片滤波,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速度8 ($^\circ$)/min。

2 结果与讨论

2.1 Cl^- 、BSP、RPE、 Cl^- -BSP-RPE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曲线。由图1可见,当电势扫描到-0.5 V左右时,Cu开始沉积,溶液含不同添加剂时,Cu开始沉积的电势有所差别。图1(a)所示为铜电极在不同 Cl^- 浓度电解液中的极化曲线。随着 Cl^- 浓度的增大,曲线逐渐向正电势方向移动,去极化作用逐渐增强。图1(b)所示为铜电极在不同BSP浓度电解液中的极化曲线,去极化作用随着BSP浓度的增大而逐渐增强。由图1(c)可以看出,随着RPE浓度的增大,极化作用逐渐增强。图1(d)所示为铜电极在不含添加剂和同时加入3种添加剂 Cl^- -BSP-RPE时的极化曲线,加入3种添加剂后,电流明显增强,表明加入这个添加剂配方后,起去极化作用,促进Cu的电沉积。对图1(d)中极化曲线在超电势

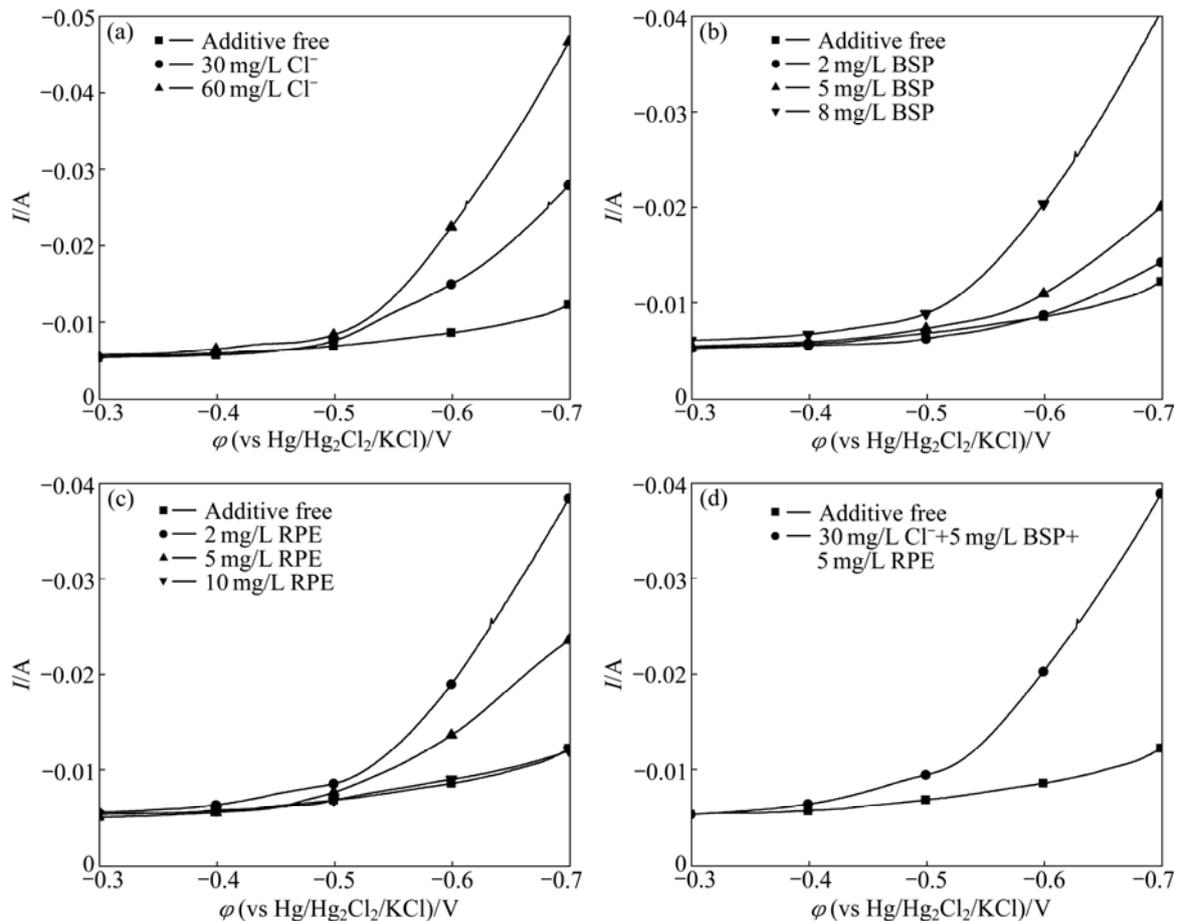


图 1 铜电极在不同添加剂浓度硫酸铜溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig. 1 Linear sweep voltammetry curves for deposition of copper on copper electrode in solutions with different concentrations of additives: (a) Cl^- ; (b) BSP; (c) RPE; (d) 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE

0.03~0.12 V 范围内的数据进行线性拟合,得不加添加剂时 $\eta = -0.1658 + 0.1266 \lg J_0$, 加入添加剂 Cl^- -BSP-RPE 时, $\eta = 0.1265 + 0.092 \lg J_0$ 。用 Tafel 直线方程求得 不加添加剂时表观传递系数 $\alpha = 0.506$, 交换电流密度 $J_0 = 20.34 \text{ A/m}^2$; 加入添加剂后, $\alpha = 0.697$, $J_0 = 23.72 \text{ A/m}^2$ 。表观传递系数的增加,也表明添加 30 mg/L Cl^- + 5 mg/L BSP + 5 mg/L RPE 能促进 Cu 的电沉积过程。

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

图 2 所示为循环伏安扫描的结果。由图 2(a)可见,含 Cl^- 时, CV 曲线上的峰电流较不含 Cl^- 时明显增大,表明 Cl^- 对 Cu 电沉积有一定的促进作用,可加快铜离子的沉积反应。一般认为 Cl^- 在 Cu 的电沉积过程中起氯桥的作用^[10-11], 促进 Cu 的电沉积。在图 2(b)曲线中,随着 BSP 浓度的增大, CV 曲线的沉积峰电流逐渐增大,表明 BSP 对 Cu 的电沉积具有促进作用, BSP 浓度越高,促进作用也越强。多硫化物在酸性光亮镀

铜中起十分重要的作用,是光亮剂不可缺少的成分之一。BSP 对 Cu 的电沉积的促进作用的机理可能与 SPS 类似,一般认为是在铜电极界面上形成了有机络合物,它能在比水合物更正的电极电势条件下迅速地被还原,从而降低了活化能位垒,这种促进作用可能是吸附与络合综合作用的结果^[12]。在图 2(c)中,随着 RPE 浓度的增大,沉积峰电流逐渐减小,表明对 Cu 的电沉积的促进作用逐渐减弱,甚至失去促进作用。RPE 具有较好的溶解分散性,特性吸附能力强。电解液中加入 RPE,会在电极表面吸附,增大铜离子在电极表面的吸附量和吸附速度,从而加快铜离子在阴极的还原^[13]。当加入过量的 RPE,电极表面可能会出现 RPE 的多层吸附,使其在电极表面上形成较厚的界面膜,从而增大阴极局部极化,对 Cu 的促进作用减弱。由图 2(d)可见,当加入组合添加剂后,沉积峰电流比不加添加剂的大,表明此添加剂对比对 Cu 的电沉积有促进作用,这与线性电势扫描得到的结论是一致的。

从图2还可以看出, CV曲线在0~0.1 V范围内, 其负向扫描与正向扫描曲线相交与一点, 表明Cu的电沉积过程经历结晶成核过程。

2.3 Cl⁻、BSP、RPE、Cl⁻-BSP-RPE作用下Cu在铜电极上的电势阶跃行为
由电势阶跃实验, 可以得到电流-时间暂态曲线

(CTTs), 采用相应的分析理论及方法分析CTTs, 可以得到有关电结晶的直接信息^[14-19]。

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)所示为电势阶跃到-0.5 V时, 不同Cl⁻浓度时测得的Cu在铜电极上的CTTs。电结晶的初期由于晶核的形成和新相的生长, 电流逐渐上升, 电流达到最大值后, 出现电流的衰减, 整个电极过程是扩散控

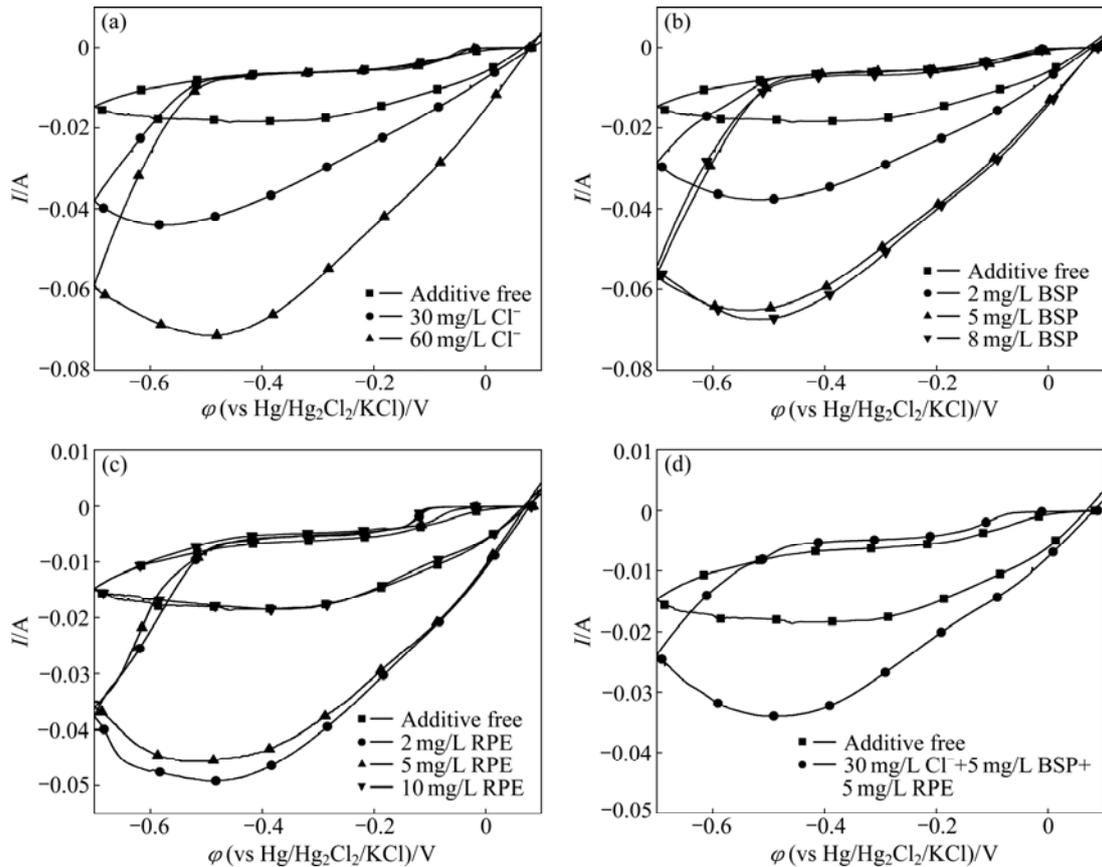


图2 铜电极在不同添加剂浓度硫酸铜溶液中的循环伏安伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms for deposition of copper on copper electrode in solutions containing different concentrations of additives: (a) Cl⁻; (b) BSP; (c) RPE; (d) 30 mg/L Cl⁻+5 mg/L BSP+5 mg/L RPE

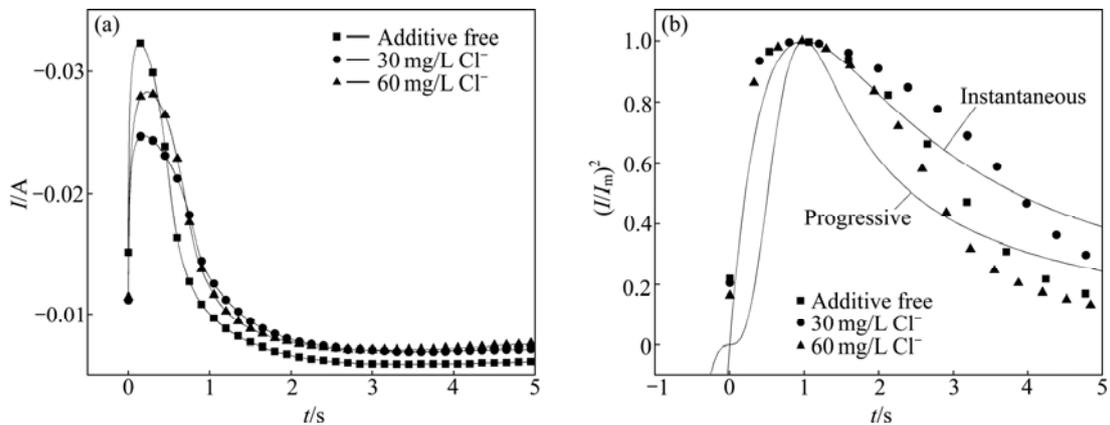


图3 -0.5 V时不同浓度Cl⁻的CTTs (a)及对应的无因次(I/Im)²~t/tm图(b)

Fig. 3 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte at different Cl⁻ concentrations and -0.5 V (a) and corresponding non-dimensional (I/Im)²~t/tm plots (b)

制^[20]。SCHARIFKER 等^[21]提出了电化学过程中扩散控制的晶体三维生长模型, 简称 Scharifker-Hills 模型, 可以通过此模型获得添加剂存在条件下成核机理、成核数密度以及铜离子的扩散系数等。将图 3(a)曲线进行无因次转换得到图 3(b)。从图 3(b)中可见, 在开始阶跃的一段时间内, 曲线接近瞬时成核理论曲线, 随着时间的延长, 曲线逐渐向连续成核理论曲线靠近, 最终偏离理论计算曲线。将 CTTs 实验数据, 按 Scharifker-Hills 模型瞬时成核模型处理^[19], 计算出成核数密度 N 和铜离子的扩散系数 D , 其结果如表 1 所列。 Cl^- 使铜离子的扩散系数先减小后增大, 成核数密度逐渐减小。 Cl^- 浓度较低时, Cl^- 与铜离子发生络合, 形成较大体积的配合物, 从而使铜离子的扩散系数降低, 当 Cl^- 浓度较大时, 可能会改变铜离子的扩散路径, 例如桥连作用, 使铜离子的扩散系数有所增大。“氯桥”的构成会减小双电层电容和降低活化极化, 因而, 降低成核速率, 成核数密度也相应降低^[11]。只加 Cl^- 无法得到光亮的镀层, 因此, Cl^- 需要与光亮剂配合使用。

2.3.2 BSP 单独作用下 Cu 在铜电极上的电势阶跃行为

图 4(a)所示为阶跃到 -0.5 V 时不同 BSP 浓度得到的 Cu 在铜电极上的 CTTs。图 4(a)曲线进行无因次转换得到图 4(b)。从图 4(b)可以看出, 加入 BSP 后, 曲

线始终接近瞬时成核。按 Scharifker-Hills 瞬时成核模型处理, 计算出成核数密度 N 和铜离子的扩散系数 D , 如表 2 所列。加入光亮剂 BSP 后, 其成核数密度比不加添加剂的大, 且随着 BSP 浓度的增大, 成核数密度也逐渐增大, 说明 BSP 的加入有利于晶核的形成。铜离子的扩散系数 D 随着 BSP 浓度的增大逐渐减小。BSP 是一种含硫光亮剂, 能有效提高镀层的光亮度和平滑度。BSP 与铜离子形成络合物, 使其体积增大, 铜离子的扩散系数 D 减小。

2.3.3 RPE 单独作用下 Cu 在铜电极上的电势阶跃行为

图 5(a)所示为阶跃到 -0.5 V 时不同 RPE 浓度得到的 Cu 在铜电极上的 CTTs。图 5(a)曲线进行无因次转换得到图 5(b)。从图 5(b)可以看出, 在开始阶跃的一段时间内, 每条曲线都接近瞬时成核, 随着时间的延长, 曲线逐渐向连续成核理论曲线靠近, 最终偏离理论计算曲线。按照相同的处理方法, 计算出成核数密度 N 和铜离子的扩散系数 D , 如表 3 所示。加入 RPE 后, 成核数密度减小, 而对铜离子的扩散系影响不大。RPE 是特殊的非离子表面活性剂, 吸附在电极表面, 会覆盖一些活性点, 阻碍 Cu 的成核。

2.3.4 Cl^- -BSP-RPE 作用下 Cu 在铜电极上的电势阶跃行为

图 6(a)所示为阶跃到 -0.5 V 时加入 30 mg/L Cl^-+5

表 1 Cl^- 作用下 Cu 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 copper electrocrystallization on copper electrode in presence of Cl^-

Nuclear number density, $N/(10^4\text{ cm}^{-2})$			Diffusion coefficient, $D/(10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$		
Additive free	30 mg/L Cl^-	60 mg/L Cl^-	Additive free	30 mg/L Cl^-	60 mg/L Cl^-
2.069	1.996	0.998	2.696	2.099	3.404

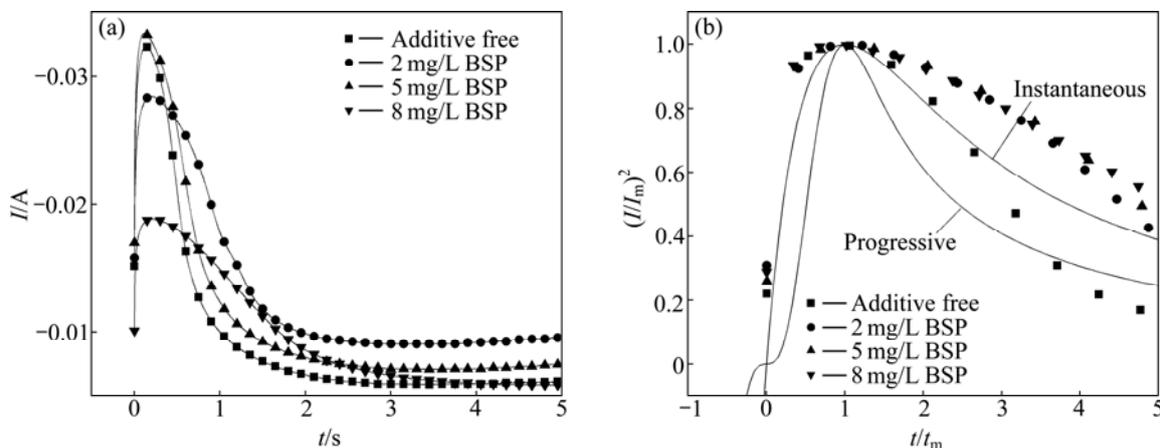


图 4 -0.5 V 时不同 BSP 浓度的 CTTs(a)及对应的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图(b)

Fig. 4 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte at different BSP concentrations and -0.5 V (a) and corresponding non-dimensional $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ plots (b)

表 2 BSP 作用下 Cu 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 copper electrocrystallization on copper electrode in presence of BSP

Nuclear number density, $N/(10^4 \text{ cm}^{-2})$				Diffusion coefficient, $D/(10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
Additive free	2 mg/L BSP	5 mg/L BSP	8 mg/L BSP	Additive free	2 mg/L BSP	5 mg/L BSP	8 mg/L BSP
2.069	1.568	3.230	6.251	2.696	2.727	2.229	0.571

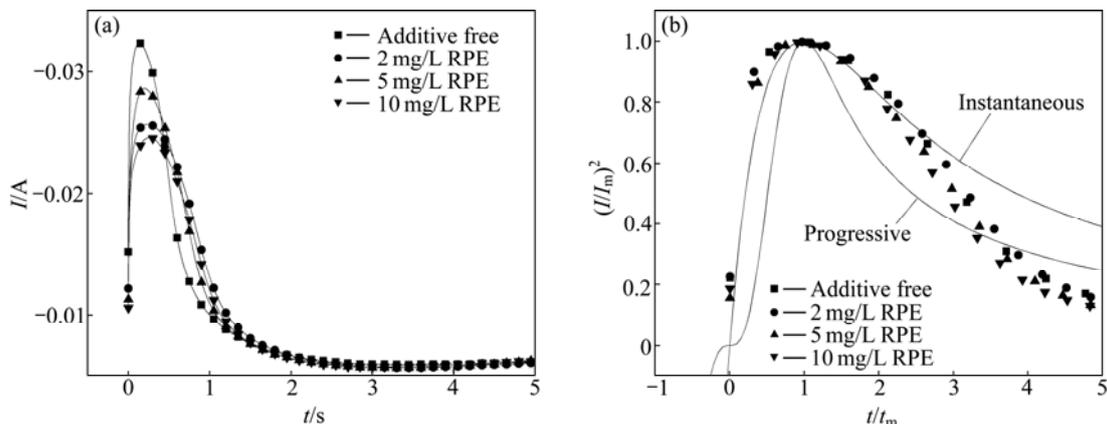


图 5 -0.5 V 时不同浓度 RPE 的 CTTs (a)及对应的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图(b)

Fig. 5 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte at different RPE concentrations and -0.5 V (a) and corresponding non-dimensional $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ plots (b)

表 3 RPE 作用下 Cu 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 copper electrocrystallization on copper electrode in presence of RPE

Nuclear number density, $N/(10^4 \text{ cm}^{-2})$				Diffusion coefficient, $D/(10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
Additive free	2 mg/L RPE	5 mg/L RPE	10 mg/L RPE	Additive free	2 mg/L RPE	5 mg/L RPE	10 mg/L RPE
2.696	1.216	1.301	1.159	2.696	2.794	3.012	2.743

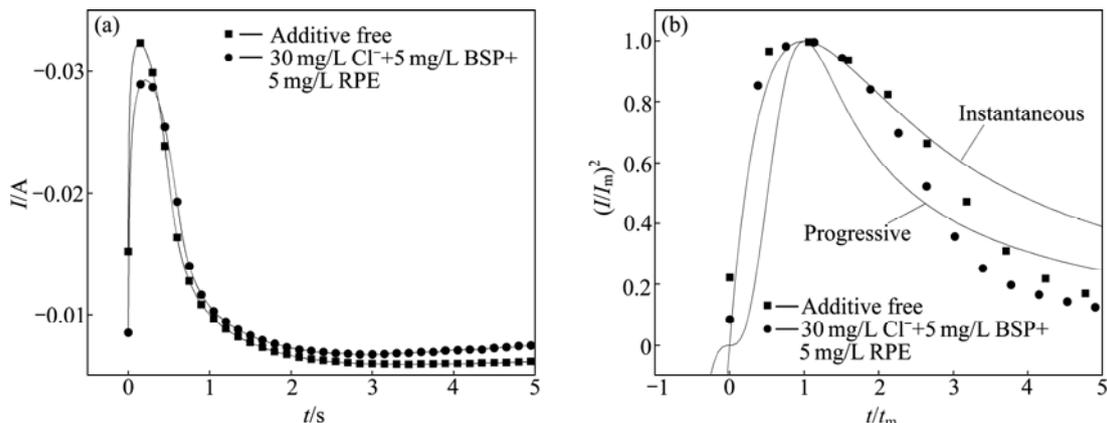


图 6 -0.5 V 时 Cl^- -BSP-RPE 的 CTTs (a)及对应的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图(b)

Fig. 6 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte of Cl^- -BSP-RPE at -0.5 V (a) and corresponding non-dimensional $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ plots (b)

mg/L BSP+5 mg/L RPE 和不加添加剂得到的 Cu 在铜电极上的 CTTs。图 6(a)曲线进行无因次转换得到图 6(b)。从图 6(b)可以看出，加入添加剂配方和不加添加剂都是在开始阶跃的一段时间内，曲线接近瞬时成

核，随着时间的延长，曲线逐渐向连续成核理论曲线靠近，最终偏离理论计算曲线。由图 6 数据计算的成核数密度 N 和铜离子的扩散系数 D 如表 4 所列。由表 4 可知，加入组合添加剂后，铜离子的扩散系数增大，

表 4 Cl^- -BSP-RPE 作用下 Cu 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 copper electrocrystallization on copper electrode in presence of Cl^- -BSP-RPE

Nuclear number density, $N/(10^4 \text{ cm}^{-2})$		Diffusion coefficient, $D/(10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	
Additive free	30 mg/L Cl^- + 5 mg/L BSP + 5 mg/L RPE	Additive free	30 mg/L Cl^- + 5 mg/L BSP + 5 mg/L RPE
2.069	1.279	2.696	3.107

成核数密度减小, 但成核数密度保持在较高水平上, 有利于表面平整。此添加剂配方能加快铜电沉积的过程, 能得到更光亮的镀层, 可以适当加大光亮剂的用量。

2.4 SEM 测试

图 7(a)所示为在电解温度 50、电流密度为 500 mA/cm^2 条件下无添加剂时所得到的镀层的 SEM 像。由图 7(a)可见, 镀层表面凹凸不平, 结晶不均匀, 致密性较低。图 7(b)所示为电解温度 50、电流密度为 500 mA/cm^2 条件下加入 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 时镀层的表面情况, 快速电沉积镀层表面很平整, 致密性和光亮性也较好。

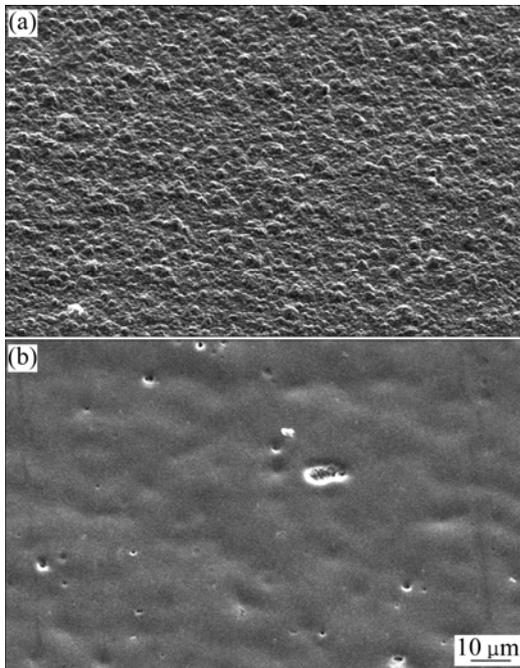


图 7 电解温度 50、电流密度为 500 mA/cm^2 时不同添加剂镀层的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of copper electrodeposits with different additives at temperature of 50 and current density of 500 mA/cm^2 : (a) Additive free; (b) 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE

2.5 XRD 分析

图 8 所示为无添加剂和加入 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 时所得镀层的 XRD 谱。表 5 所列为对应图 8 铜镀层晶面的分析结果。如果面心立方晶格 Cu 采取侧向生长, 亦即最紧密堆积的原子平面平行于基体, Cu 镀层呈现(111)晶面择优取向, 镀层会平整; 若采取向上生长, 亦即最紧密堆积的原子平面垂直于基体, Cu 镀层呈现(220)晶面择优取向, 镀层结晶颗粒相对较大, 不平整^[7]。无添加剂时, 晶面织构系数

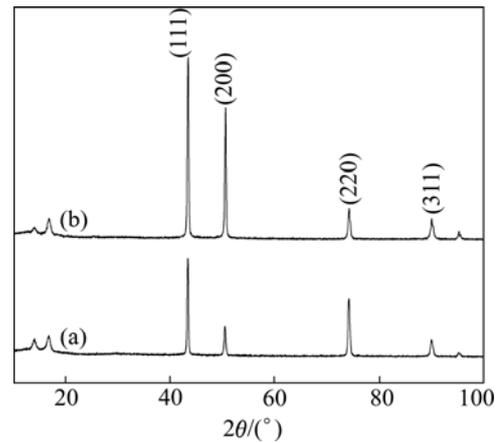


图 8 不同镀层的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of different electrodeposits: (a) Additive free; (b) 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE

表 5 对应于图 8 铜镀层 XRD 结果

Table 5 XRD results of Cu electrodeposits corresponding to Fig. 8

Additive	hkl	$T_{C(hkl)}/\%$
Free	111	15.8
	200	12.6
	220	49.5
	311	22.1
30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE	111	26.7
	200	29.9
	220	23.0
	311	20.4

$T_{C(220)}$ 为 49.5%, $T_{C(111)}$ 为 15.8%; 而加入添加剂时, $T_{C(220)}$ =23.0%, $T_{C(111)}$ =26.7%, (220)晶面无择优取向, (111)晶面呈现较大择优取向, 从而说明加入添加剂镀液所得镀层表面会比较平整, 这与 SEM 结果相符。

3 结论

1) 从 LSV 和 CV 实验结果可知, Cl^- 、RPE、BSP 均在铜电沉积过程中起去极化作用, RPE 的去极化作用随其浓度的增大而减小; Cl^- 和 BSP 的去极化作用随着浓度的增大而增大。

2) Cl^- 、RPE、30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 作用下, Cu 的电沉积都是在开始一段时间后接近瞬时成核, 随着时间的延长向连续成核靠近, 最终偏离理论模型, 而在 BSP 作用下, Cu 的电沉积始终接近瞬时成核理论。

3) BSP 能提高成核数密度, 并随浓度的增大成核数密度值也越大, 但同时会降低铜离子的扩散系数。添加 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 能增大铜离子的扩散系数和表观传递系数, 加快铜电沉积过程。

4) 从 SEM 像中可以看出, 添加 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 可以在 50 高浓度酸铜溶液中快速电沉积, 得到的镀层光亮平整致密性良好。XRD 分析表明, 加入 30 mg/L Cl^- +5 mg/L BSP+5 mg/L RPE 时, (111)晶面呈现较大择优取向。

REFERENCES

- [1] 吕玉国, 李 坚, 黄 娟. 铜离子浓度和温度对铜电沉积极化作用的影响[J]. 矿冶, 2010, 19(3): 81-84.
LÜ Yu-guo, LI Jian, HUANG Juan. Effect of copper ion concentration and temperature on electrolytic copper polarization [J]. Mininc & Metallurgy, 2010, 19(3): 81-84.
- [2] 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.
- [3] PRADHAN N, KRISHNA P G, DSA S C. Influence of chloride ion on electrocrystallization of copper[J]. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(3): 56-58.
- [4] 刘烈伟, 张燕清, 杨志强. 无染料酸性镀铜添加剂的发展状况[J]. 材料保护, 2006, 39(6): 38-40.
LIU Lie-wei, ZHANG Yan-qing, YANG Zhi-qiang. The development of no dye additives for acidic copper electroplating[J]. Materials Protection, 2006, 39(6): 38-40.
- [5] TABAKOVA N, POJARLIEFF I, MIRCHEVA V, STEJSKAL J. The role of micelles of multiblock copolymers of ethylene propylene oxide in ion transport during acid bright copper electroprogressive deposition[J]. Macromol Symp, 2004, 212: 467-472.
- [6] 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 of additives for electrolyzing copper foil[J]. Chemical Research, 2010, 21(6): 91-95.
- [7] 张 震, 李 俊. 基于 TEA 和 EDTA·2Na 双络合体系的酸性镀铜工艺及镀层特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1980-1987.
ZHANG Zhen, LI Jun. Acid copper electrodeposition process and coating properties based on system of TEA and EDTA·2Na[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1980-1987.
- [8] 张 震, 黄家龙. 添加剂甲基紫- Cl^- 作用下铜的快速电结晶过程[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1723-1731.
ZHANG Zhen, HUANG Jia-long. Fast electrocrystallization of copper in presence of additive methyl violet and Cl^- [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1723-1731.
- [9] 杨天足, 雷存茂, 刘 伟, 窦爱春, 张杜超, 刘伟峰. Cu()在谷氨酸根配合物体系中的电沉积[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(2): 305-311.
YANG Tian-zu, LEI Cun-mao, LIU Wei, DOU Ai-chun, ZHANG Du-chao, LIU Wei-feng. Copper() electrodeposition behavior in system of glutamine[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(2): 305-311.
- [10] 辜 敏, 杨防祖, 黄 令, 姚士冰, 周绍民. 氯离子对铜在玻璃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-ming. Effect of chloride ion on electrocrystallization of copper on glass carbon electrode[J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(11): 1946-1950.
- [11] 周绍民, 张瀛洲, 姚士冰, 许家园, 蔡加勤, 陈秉彝, 方加福, 许书楷. 某些光亮酸性镀铜添加剂的作用机理[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1980, 1(1): 54-70.
ZHOU Shao-ming, ZHANG Lei-zhou, YAO Shi-bin, XU Jia-yuan, CAI Jia-qin, CHEN Bin-yi, FANG Jia-fu, XU Shu-kai. The mechanisms of some additives for bright acid copper electroplating[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 1980, 1(1): 54-70.
- [12] 张立茗, 方景礼, 袁国伟, 沈品华. 实用电镀添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 269-288.
ZHANG Li-min, FANG Jing-li, YUAN Guo-wei, SHEN

- Pin-hua. Practical electroplating additive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 269–288.
- [13] ONICIU L, MURESAN L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electro deposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(7): 565–574.
- [14] 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.
- [15] DANILOVA I, MOLODKINAE B, BAITOV A, POBECOV I V. 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.
- [16] 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.
- [17] ORELLANA M, DELRIO 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.
- [18] 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.
- [19] GU Ming, ZHON Qing. Copper electrocrystallization from acidic sulfate electrolyte containing MPS additive[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2011, 41(7): 765–771.
- [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] SCHAIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879–889.

(编辑 李艳红)