



不同聚合度壬基酚聚氧乙烯醚在酸性光亮镀铜中的应用

张 震，黄金豆

(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: 为研究壬基酚聚氧乙烯醚($\text{NP}(\text{EO})_n$)可用作酸性光亮镀铜载体光亮剂的原因以及不同聚合度 $\text{NP}(\text{EO})_n$ 对铜沉积过程的动力学参数和沉积层表观形貌的影响, 以 NP-10、NP-15、NP-20、NP-40 配合 Cl^- -DPS 作为 50℃ $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 镀液的添加剂, 采用电势扫描交流阻抗法研究 $\text{NP}(\text{EO})_n$ 在电极表面吸附双电层的形态, 采用线性电势扫描和计时电流法研究 $\text{NP}(\text{EO})_n$ 对电沉积过程的影响, 并采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射表征沉积层的形貌及晶面取向。结果表明: $\text{NP}(\text{EO})_n$ 在电极表面的吸附层阻碍 Cu^{2+} 的扩散, 增强极化, 细化晶粒; 由于 $\text{NP}(\text{EO})_n$ 吸附层亲水链长度不同, 对 Cu^{2+} 的屏蔽程度不同, 对电沉积影响各异; $\text{NP}(\text{EO})_n$ 链长越长, 沉积层的形貌越佳。

关键词: 壬基酚聚氧乙烯醚; 吸附; 电解铜箔; 成核; 形貌

文章编号: 1004-0609(2017)-03-0666-08

中图分类号: TQ 153.1

文献标志码: A

表面活性物质是酸性光亮镀铜中常用的载体光亮剂, 它们能够在电极/溶液界面上特性吸附形成紧密的有机吸附层, 本身可提高镀液超电势, 细化镀层晶粒, 同时又是其他添加剂的良好分散剂^[1-5]。 Cl^- 是常用的整平剂, 容易与 Cu^+ 形成水溶性小的配合物膜, 并吸附在电极表面的微观峰处, 阻碍此处铜沉积^[6-10]。硫代丙磺酸钠(如 SPS 和 DPS)是优良的晶粒细化剂, 并有提高光亮电流密度的作用^[6, 11-13]。因此, 它们经常配合使用以获得性能优良的镀层^[6, 12, 14-15]。

壬基酚聚氧乙烯醚($\text{NP}(\text{EO})_n$)如 NP-10, NP-15, NP-20, NP-40 化学性质很稳定, 且有如下特点: 1) 较高的浊点($62.5\sim 110\ ^\circ\text{C}$)^[16], 在较高温度水溶液中不至于自行析出而使其光亮作用明显降低。2) 适当的 HLB 值($13.2\sim 17.8$)^[16], 分子内的疏水、亲水部分的比例适当, 在溶于水时有足够的表面活性。3) 较宽的吸附电势, 在足够宽广的电势范围内均可在电极表面吸附。本文作者测得其吸附电势大于 $-0.8\ \text{V}(\text{vs SCE})$, 脱附电势比 Cu^{2+} 的析出电势更负。因此, $\text{NP}(\text{EO})_n$ 适用于强酸性高浓度电解液, 可用作理想的酸性光亮镀铜添加剂。

黄全安等^[17]研究了聚氧乙烯型表面活性物质在电极表面的吸附规律, 揭示了吸附层在不同电势下的不同状态。但未见壬基酚聚氧乙烯醚在酸性镀铜方面

的相关研究, 本文作者以 $\text{NP}(\text{EO})_n$ 配合 Cl^- -DPS 为酸性光亮镀铜添加剂, 以研究 $\text{NP}(\text{EO})_n$ 对铜沉积过程及沉积层形貌的影响。

1 实验

1.1 电解液的制备与电化学测试

电解液体系为在含有 $320\ \text{g/L}\ \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $110\ \text{g/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 的基础溶液中分别加入 $1\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 聚合度不同的壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10、NP-15、NP-20、NP-40), $30\ \text{mg/L}\ \text{Cl}^-$ - $5\ \text{mg/L}\ \text{DPS}$ (Cl^- -DPS)以及它们的组合(以 Cl^- -DPS-NP-10、 Cl^- -DPS-NP-15、 Cl^- -DPS-NP-20、 Cl^- -DPS-NP-40 表示), 用分析纯试剂和蒸馏水配制。

电解液体系的电化学实验使用三电极体系测试, 用自制的直径 $1.4\ \text{mm}$ 铜电极作工作电极, 铂片电极作辅助电极; 参比电极用饱和甘汞电极(SCE)。工作电极用砂纸打磨抛光、洗净、吹干待用。实验于 $50\ ^\circ\text{C}$ 静止状态下进行。

微分电容曲线采用电势扫描交流阻抗法在 AUTOLAB 电化学工作站上测得, 频率 $100\sim 1000\ \text{Hz}$, 扰乱电压 $5\ \text{mV}$ 。线性电势扫描(LSV)实验和计时电流

基金项目: 广东省产学研合作项目(2015B090901030); 广东省产学研合作特派员工作站项目(2012B090900009)

收稿日期: 2016-01-04; 修订日期: 2016-05-26

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

(CA)实验在 CHI 660C 电化学工作站上进行, LSV 从开路电势扫描至-0.7 V, 扫描速度为 10 mV/s。CA 中阶跃电势为-0.5 V。

1.2 电解铜箔的制备与结构和形貌表征

电解铜箔是在 50 ℃电解液中以 700 mA/cm² 的电流密度电解 1 min 制得。

使用德国 Zeiss 公司 Merlin 高分辨场发射扫描电子显微镜对铜箔表面形貌进行观察。使用 D8 Advance X 线衍射仪对铜箔进行 XRD 测试。

2 结果与讨论

2.1 微分电容曲线

图 1 所示为铜电极在电解液(不含铜盐)中的微分电容曲线。由图 1 可看出, NP(EO)_n 在电极/溶液界面特性吸附取代了 H₂O, 使双电层电容的介电常数减小, 并增加电容间距, 因此双电层电容较无添加剂时明显减小^[18]。电极电势在-0.3 V 以后, 微分电容显著增大, 这说明随着电极电势的变化, 电极表面出现两种不同形式的吸附层。NP(EO)_n 在铜电极上的可能吸附行为如图 2 所示, 在零电荷电势(PZC)附近(大约 0~0.3 V 范围), NP(EO)_n 的疏水端与电极接触, 而电极电势更负时(-0.3~0.8 V), 亲水端与电极接触^[17, 19~20]。对于 NP-10、NP-15 和 NP-20, 在电极上吸附分子排列的较为整齐, 而且随着聚合度的增加, 双电层电容的厚度增加, 以至于电容逐渐减小。然而, NP-40 不同, PZC 附近, 亲水链太长, 空间位阻较大, 疏水端在电极表面的排列较为松散, 对电极表面的屏蔽较弱, 水分子

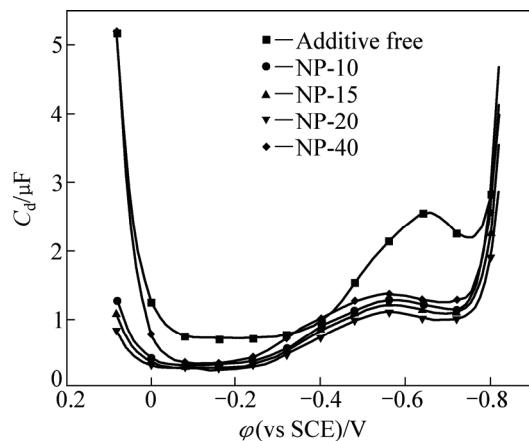


图 1 110 g/L 硫酸溶液中加入 NP(EO)_n 的微分电容曲线

Fig. 1 Differential capacitance curves of sulfuric acid solution (110 g/L) with NP(EO)_n

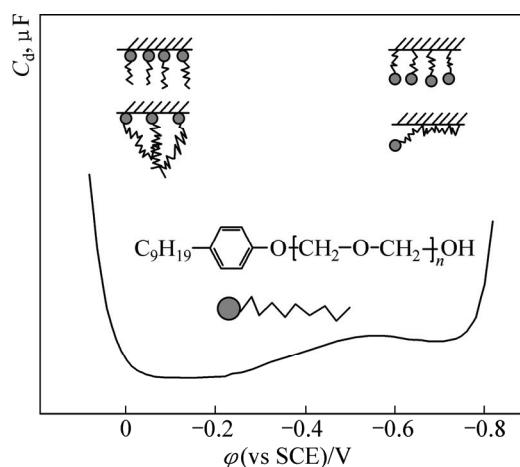


图 2 NP(EO)_n 在铜电极上的吸附行为示意图

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption behavior of NP(EO)_n on copper electrode

较易渗入, 吸附层的介电常数较大, 因此双电层电容较大; 电极电势更负时, 亲水端在电极上可能倾向于平铺吸附, 电容间距减小, 因此, NP-40 的双电层电容较 NP-10、NP-15、NP-20 的稍大。

2.2 极化曲线

图 3(a)所示为铜电极在含 NP(EO)_n 的镀液中的 LSV 曲线。NP(EO)_n 使 CuSO₄ 分解电势增加, 而且聚合度越大, 分解电势越负。NP(EO)_n 的浓度很低, 不足以将溶液中的 Cu²⁺转化为络合物参加反应, 因此, 对电极反应的影响无疑与其在电极表面的特性吸附有关^[12, 14, 21]。NP(EO)_n 在电极表面特性吸附, 覆盖了电极表面, 使电极表面的 Cu²⁺浓度较低, 因此, 分解电势较无添加剂时负。NP(EO)_n 疏水端吸附在电极表面, 亲水端朝向溶液, 链长越长对电极表面的掩蔽作用越大, 电极表面 Cu²⁺浓度越低, 分解电势越负。虽然 NP-40 疏水端在界面排列较疏松, 但是其亲水链很长可能会交错重叠, 对于体积较大的水化铜离子的屏蔽也不会减弱。当电极电势比-0.25 V 更负时, 不仅双电层的 NP(EO)_n 吸附形式在转变, 电极表面的状态也随着电极反应的进行而有所变化, 因此过程比较复杂。

图 3(b)所示为铜电极在含有 Cl⁻-DPS-NP(EO)_n 的镀液中的线性电势扫描曲线。由图 3(b)可知, 添加剂 Cl⁻-DPS-NP(EO)_n 使分解电势增加, 进一步说明了添加剂的特性吸附掩蔽了电极, 降低了电极表面 Cu²⁺的浓度。随着扫描电势的增加, 阴极还原电流明显比图 3(a)大, 这是因为 Cl⁻-DPS 吸附在电极表面形成复杂的多元多核络合物, 它可以作为电极和 Cu²⁺之间的“电子桥”, 从而明显提高 Cu²⁺的还原速度^[11~12, 14]。

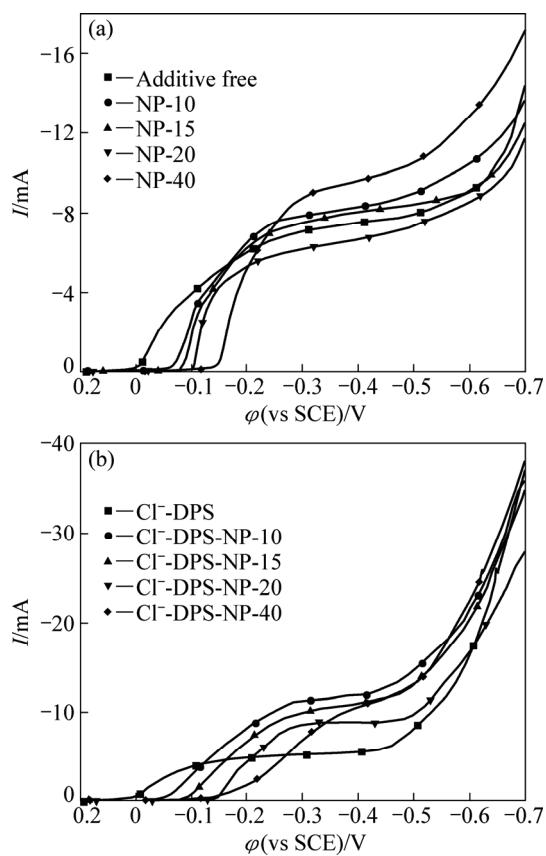


图3 铜电极在含NP(EO)_n和Cl⁻-DPS-NP(EO)_n的镀液中的极化曲线

Fig. 3 LSV curves on copper electrode in electroplating solutions with NP(EO)_n (a) and Cl⁻-DPS-NP(EO)_n (b)

2.3 计时电流曲线

为研究铜电结晶的动力学过程,采用计时电流法在铜电极上施加-0.5 V的阶跃电势得到电流暂态曲线(CTTs)。图4(a)所示为铜电极在含有NP(EO)_n的镀液中的CTTs。电结晶的初期由于晶核的形成和新相的生长,电流逐渐上升达到最大值后衰减,最终趋于恒定^[22]。整个电极过程表现为扩散控制^[23-24]。

SCHARIFKER等^[25]提出了电化学过程中扩散控制的晶体三维生长模型(SH模型)。

三维瞬时成核,

$$(I/I_m)^2 = 1.9542(t/t_m)\{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

三维连续成核,

$$(I/I_m) = 1.2254(t/t_m)\{1 - \exp[2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

将计时电流曲线处理成无因次的(I/I_m)²~(t/t_m)形式,并与SH模型的理论曲线比较,如图4(b)所示。当t/t_m<1, (I/I_m)²~(t/t_m)散点都接近于三维瞬时成核的

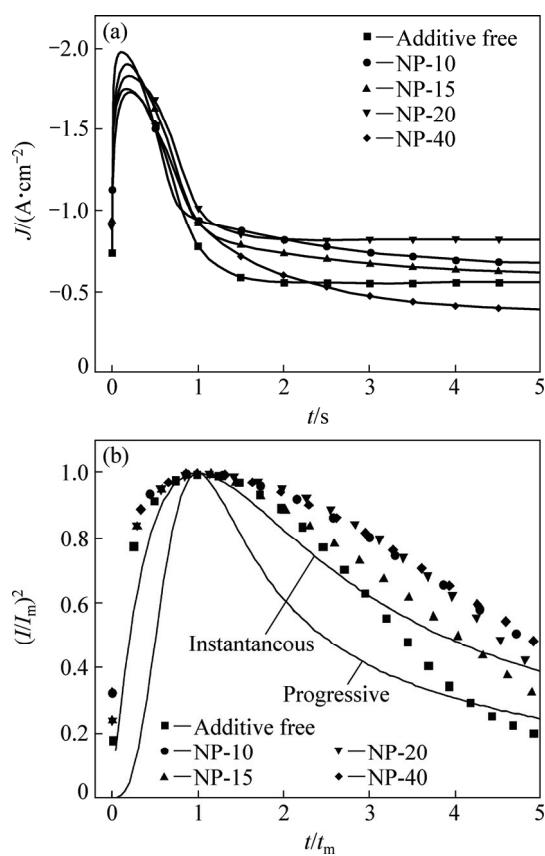


图4 铜电极在含NP(EO)_n镀液中的CTTs及对应的(I/I_m)²~(t/t_m)

Fig. 4 CTTs (a) and corresponding (I/I_m)²~(t/t_m) plots (b) in solutions with NP(EO)_n

理论曲线,因此,认为铜成核机理均符合扩散控制下的三维瞬时成核模型。而当t/t_m>1后,就发生不同程度的偏离,这主要归因于SH模型的理想假设,该模型假设晶核为半球状,其生长仅由扩散控制。事实上,t较大时,晶核已经长大到一定尺寸,动力学因素不能不考虑,此时成核并非仅由扩散控制^[26-27]。

根据SH瞬时成核模型计算出铜的成核数密度N和离子的扩散系数D^[26-31],结果如表1所示。加入NP(EO)_n后,Cu²⁺的扩散系数都较无添加剂时小,成核数密度较无添加剂时大。这再次证明NP(EO)_n易吸附在晶体生长的活性点上,提高阴极极化,抑制晶粒生长,而使铜箔晶粒细化。NP(EO)_n的亲水链吸附在电极表面,而疏水端朝向溶液,NP-10、NP-15、NP-20随着乙氧基数目的增加,亲水链的空间位阻逐渐增加,在电极/溶液界面的吸附层的致密性减小。但是同时亲水链越长就越容易相互交错重叠,对体积较大的水合铜离子向电极表面扩散的阻碍作用就越大。因此,NP-10形成致密的吸附层对Cu²⁺阻碍最大,NP-20吸

附层虽然松散但较长分子链(疏水基及未吸附在电极上的部分亲水链)交错重叠对 Cu^{2+} 的阻碍作用次之, NP-15 吸附层阻碍最小。而 NP-40 由于亲水链的部分平铺吸附, 提高了电极表面的覆盖度, 非常不利于 Cu^{2+} 的扩散, 使其吸附层对 Cu^{2+} 向电极表面扩散的阻碍作用仅次于致密的 NP-10 吸附层。

添加剂 Cl^- -DPS-NP(EO)_n 作用下铜的电结晶亦符合三维瞬时成核机理, 如图 5(b)所示。表 2 中铜的成核数密度 N 和离子的扩散系数 D 随 Cl^- -DPS-NP(EO)_n

表 1 NP(EO)_n 作用下铜的成核数密度 N 与扩散系数 D

Table 1 Nuclear number density N and diffusion coefficient D of copper electrocrystallization in presence of NP(EO)_n

Additive	$D/(10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$N/(10^4\text{cm}^{-2})$
Additive free	6.2956	6.4311
NP-10	4.2419	15.874
NP-15	6.1331	7.6851
NP-20	5.9282	8.0189
NP-40	4.7048	11.6891

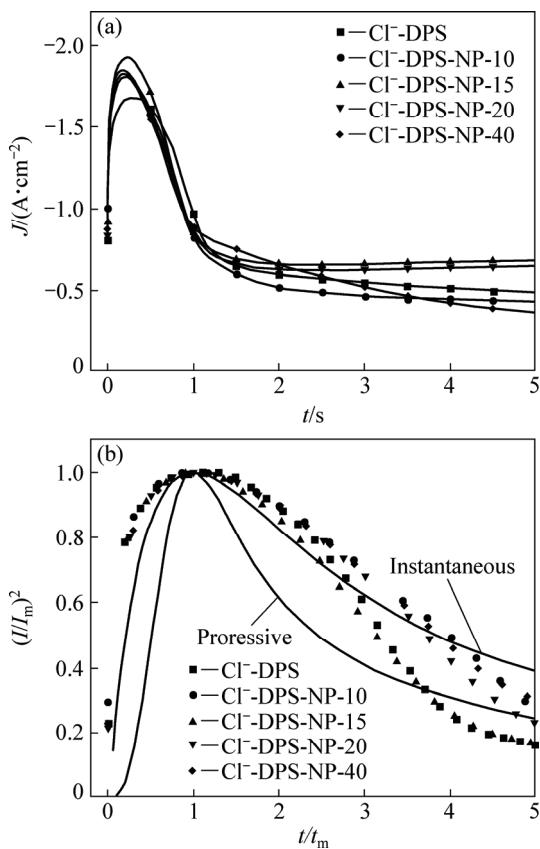


图 5 铜电极在含 Cl^- -DPS-NP(EO)_n 镀液中的 CTTs 及对应的 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$

Fig. 5 CTTs (a) and corresponding $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ plots (b) in solutions with Cl^- -DPS-NP(EO)_n

表 2 Cl^- -DPS-NP(EO)_n 作用下铜的成核数密度 N 与扩散系数 D

Table 2 Nuclear number density N and diffusion coefficient D of copper electrocrystallization in presence of Cl^- -DPS-NP(EO)_n

Additive	$D/(10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$N/(10^4\text{cm}^{-2})$
Cl^- -DPS	7.6277	4.0704
Cl^- -DPS-NP-10	5.9613	8.0654
Cl^- -DPS-NP-15	8.2672	4.5640
Cl^- -DPS-NP-20	6.5240	6.4485
Cl^- -DPS-NP-40	5.8112	8.3214

的变化趋势与表 1 基本相同。 Cl^- -DPS 在电极上与 NP(EO)_n 形成竞争吸附, 势必会减弱 NP(EO)_n 吸附膜对 Cu^{2+} 向电极表面扩散的阻碍作用^[21], 而且 Cl^- -DPS 形成的复杂络合物可以作为电极和 Cu^{2+} 之间的“电子桥”^[11-12, 14], 因此, Cl^- -DPS 的加入提高了铜离子的扩散系数, 促进了晶粒的生长, 降低了成核数密度, 但是并未改变铜电结晶的成核机理。

2.4 铜箔表现形貌表征

Cl^- -DPS-NP(EO)_n 作用下的铜箔表现形貌如图 6 和 7 所示。由图 6 可知, 基础电解液 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 无添加剂时不会得到光亮的铜箔。由图 7(a)可知, 无添加剂条件下, 晶粒尺寸较大, 平整性较差。添加剂 Cl^- -DPS-NP-10 作用下也得不到光亮铜箔, 虽然晶粒尺寸明显减小, 但是表面纹路突出, 平整性也不好。由图 6 可见, 添加剂 Cl^- -DPS-NP-15、 Cl^- -DPS-NP-20 和 Cl^- -DPS-NP-40 作用下的铜箔光亮度逐渐提高, 能够越来越清晰地映射出图中文字, 且铜箔的表面很平整, 看不到突出的晶粒(见图 7(c)、(d)和(e))。

添加剂 Cl^- -DPS-NP-15、 Cl^- -DPS-NP-20 和 Cl^- -DPS-NP-40 作用下铜的成核数密度逐渐增加(见表 2), 可推断铜箔的晶粒尺寸逐渐减小。相应地, 铜箔的平整性逐渐提高, 也越来越光亮。而添加剂

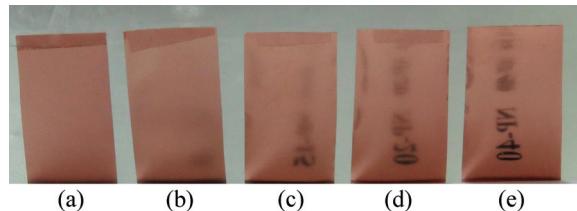


图 6 加入不同添加剂铜箔的照片

Fig. 6 Photos of copper foil from solution with additives: (a) Additive free; (b) Cl^- -DPS-NP-10; (c) Cl^- -DPS-NP-15; (d) Cl^- -DPS-NP-20; (e) Cl^- -DPS-NP-40

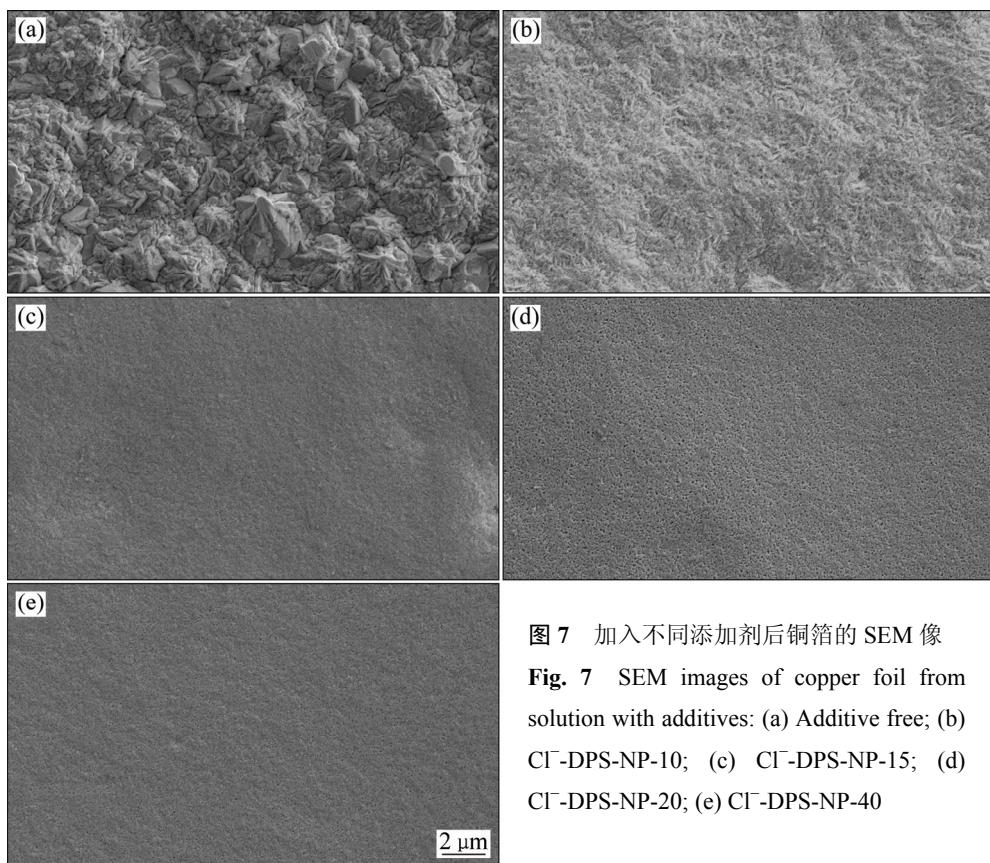


图7 加入不同添加剂后铜箔的SEM像

Fig. 7 SEM images of copper foil from solution with additives: (a) Additive free; (b) Cl^- -DPS-NP-10; (c) Cl^- -DPS-NP-15; (d) Cl^- -DPS-NP-20; (e) Cl^- -DPS-NP-40

Cl^- -DPS-NP-10 作用下的铜箔成核数密度很大,但是其表观形貌欠佳。由此可见,成核数密度(晶粒尺寸)并不是决定铜箔的光亮度和平整性的唯一因素。

2.5 电解铜箔 XRD 分析

图8所示为加入 Cl^- -DPS-NP(EO)_n 的铜箔的XRD谱。 Cu 属面心立方晶系,镀层若呈现(111)晶面择优

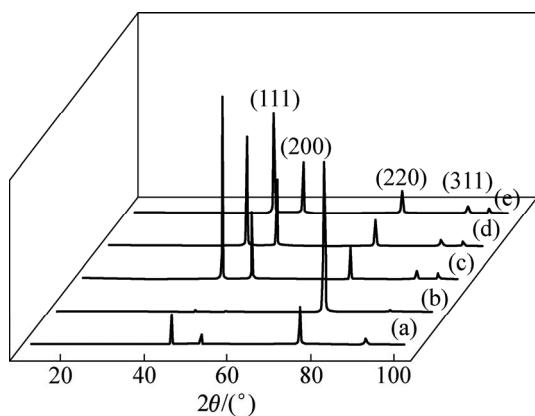


图8 加入不同添加剂的铜箔的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of copper foil from solution with additives: (a) Additive free; (b) Cl^- -DPS-NP-10; (c) Cl^- -DPS-NP-15; (d) Cl^- -DPS-NP-20; (e) Cl^- -DPS-NP-40

取向会比较平整,而(220)晶面择优取向时则相反^[28, 32]。相比无添加剂铜箔, Cl^- -DPS-NP-15, Cl^- -DPS-NP-20, Cl^- -DPS-NP-40 的加入使(220)晶面的织构系数 $T_{\text{C}(220)}$ 明显减小,(111)晶面的织构系数 $T_{\text{C}(111)}$ 有所增加,如表3所示。即 Cl^- -DPS-NP-15、 Cl^- -DPS-NP-20 和 Cl^- -DPS-NP-40 会使铜箔的平整性较无添加剂时有所提高,与图7相符。这是由于添加剂在镀层表面特定晶面选择性吸附,抑制了(220)晶面的生长,有利于新的结晶在其他位置产生,使镀层晶粒变细,表面变为平坦^[33]。但是 Cl^- -DPS-NP-10 的镀层几乎是(220)全择优取向,这也解释了该镀层虽晶粒较细,但是不平不亮的原因。

表3 铜箔(111)和(220)晶面的织构系数

Table 3 Texture coefficient of (111) and (220) crystal plane

Additive	$T_{\text{C}(111)} / \%$	$T_{\text{C}(220)} / \%$
Additive free	10.42	61.79
Cl^- -DPS-NP-10	6.86	94.01
Cl^- -DPS-NP-15	31.56	30.47
Cl^- -DPS-NP-20	23.76	31.40
Cl^- -DPS-NP-40	24.68	32.22

3 结论

1) NP(EO)_n改善铜箔表观形貌的作用显著, 由于它在电极/溶液界面上特性吸附阻碍铜离子向电极表面的扩散, 增加极化, 细化晶粒, 致使镀层光亮整平。

2) NP(EO)_n在电极/溶液界面的吸附层有两种形态: PZC附近, 疏水端与电极接触, NP(EO)_n随着聚合度增大对电极的掩蔽作用增大, 使CuSO₄分解电势增大; 电势更负时, 亲水端与电极接触, 吸附层对Cu²⁺扩散的阻碍作用从大到小依次为NP-10、NP-40、NP-20、NP-15, 使Cu²⁺扩散系数依次增加, 成核数密度依次减小。

3) 晶粒尺寸不是决定铜箔光亮整平性能的唯一因素, 晶面取向也会影响铜箔的形貌。Cl⁻-DPS-NP-10不能得到光亮整平的电解铜箔。NP-15、NP-20和NP-40配合Cl⁻-DPS使用均可获得光亮整平的电解铜箔, 而且随聚合度增加, 其光亮度和平整性越来越高。

REFERENCES

- [1] WANG An-yin, CHEN Biao, FANG Lei, YU Jian-jun, WANG Li-min. Influence of branched quaternary ammonium surfactant molecules as levelers for copper electroplating from acidic sulfate bath [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108: 698–706.
- [2] KIM S K, JOSELL D, MOFFAT T P. Cationic surfactants for the control of overfill bumps in Cu superfilling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(12): C826–C833.
- [3] HATCH J J, WILLEY M J, GEWIRTH A A. Influence of aromatic functionality on quaternary ammonium levelers for Cu plating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(6): D323–D329.
- [4] STOYCHEV D. On the role of poly(ethylene glycol) in deposition of galvanic copper coatings[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1998, 76(2): 73–80.
- [5] GALLAWAY J W, WEST A C. PEG, PPG, and their triblock copolymers as suppressors in copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(10): D632–D639.
- [6] PASQUALE M A, GASSA L M, ARVIA A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 5891–5904.
- [7] VEREECKEN P M, BINSTEAD R A, DELIGIANNI H, ANDRICACOS P C. The chemistry of additives in damascene copper plating[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 2005, 49: 3–18.
- [8] SOARES D M, WASLE S, WEIL K G, DOBLHOFER K. Copper ion reduction catalysed by chloride ions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 532: 353–358.
- [9] CHIU Y D, DOW W P, LIU Y F, LEE Y L, YAU S L, HUANG S M. Copper underpotential deposition on gold in the presence of polyethylene glycol and chloride[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6: 3416–3426.
- [10] DOW Wei-ping, HUANG Her-shu, YEN Ming-yao, CHEN Hsiang-hao. Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition II. Studies using EPR and galvanostatic measurements[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(2): C77–C88.
- [11] TAN Min, GUYSMON 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.
- [12] WALKER M L, RICHTER L J, MOFFAT T P. Potential dependence of competitive adsorption of PEG, Cl⁻, and SPS/MPS on Cu. An in situ ellipsometric study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(5): D277–D282.
- [13] TAN M, HARB J N. Additive behavior during copper electrodeposition in solutions containing Cl⁻, PEG, and SPS[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(6): C420–C425.
- [14] WILLEY M J, WEST A C. SPS adsorption and desorption during copper electrodeposition and its impact on PEG adsorption[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(3): D156–D162.
- [15] MENDEZ J, AKOLKAR R, LANDAU U. Polyether suppressors enabling copper metallization of high aspect ratio interconnects[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(11): D474–D479.
- [16] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [17] 黄全安, 周运鸿, 查全性. 聚氧乙烯型表面活性物质在电极表面的吸附规律[J]. 材料保护, 1965(1): 11–18.
- [18] HUANG Quan-an, ZHOU Yun-hong, CHA Quan-xing. Adsorption law of polyoxyethylene type surfactants on the surface of electrode[J]. Materials Protection, 1965(1): 11–18.
- [19] 章葆澄. 微分电容法在电镀技术中的应用[J]. 包装工程, 1982(4): 47–49.
- [20] ZHANG Bao-cheng. Application of differential capacitance method in electroplating technology[J]. Packaging Engineering, 1982(4): 47–49.
- [21] 祖延兵, 颇佳伟. 全氟表面活性剂对电极反应的影响—非离子型全氟表面活性剂与碳氢链表面活性剂的比较[J]. 材料保护, 1997, 30(12): 8–10.
- [22] ZU Yan-bin, PO Jia-wei. Effects of perfluorinated surfactants on electrode reaction — Comparation of non-ionic perfluorinated

- and hydrogenated surfactants[J]. Materials Protection, 1997, 30(12): 8–10.
- [20] CHA C S, ZU Y B. The behaviors of perfluorinated surfactants at platinum-electrode[J]. Russ J Electrochem, 1995, 31(8): 796–801.
- [21] JIN Ying, SUI Yan-fei, WEN Lei, YE Fang-miao, SUN Ming, WANG Qing-mei. Competitive adsorption of PEG and SPS on copper surface in acidic electrolyte containing Cl⁻[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(1): D20–D27.
- [22] BOLZÁN A E. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid[J]. Electrochimica Acta, 2013, 113: 706–718.
- [23] HEERMAN L, TARALLO A. Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients[J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(2): 85–89.
- [24] GARFIAS-GARCIA E, ROMERO-ROMO M, RAMIREZ-SILVA M T, PALOMAR-PARDAVE M. Overpotential nucleation and growth of copper onto polycrystalline and single crystal gold electrodes[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(4): 3102–3114.
- [25] SCHAIKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28: 879–889.
- [26] 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.
- [27] GU Ming, ZHONG Qing. Copper electrocrystallization from acidic sulfate electrolyte containing MPS additive[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2011, 41(7): 765–771.
- [28] 丁辛城, 张震. Cl⁻-BSP-RPE 添加剂存在下铜的电沉积过程[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 816–823.
DING Xin-cheng, ZHANG Zhen. Electrodeposition of copper in presence of additive Cl⁻-BSP-RPE[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 816–823.
- [29] REN P, DAI N, DENG H Y, ZHANG J X. Growth kinetics and microstructures of Cu nanofilms on Mo substrate by electrodeposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(1): D9–D14.
- [30] FABRICUS G, KONTTURI K, SUNDHOLM G. Influence of thiourea on the nucleation of copper from acid sulphate solutions[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39: 2353–2357.
- [31] ZHAO Yu, DENG Feng-Xiang, HU Li-Feng, LIU Yong-Qiang, PAN Ge-Bo. Electrochemical deposition of copper on single-crystal gallium nitride (0001) electrode: Nucleation and growth mechanism[J]. Electrochimica Acta, 2014, 130: 537–542.
- [32] 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 electrodepositing process and coating properties based on system of TEA and EDTA·2Na[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1980–1987.
- [33] 翁敏, 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.
WENG Min, XIAN Xiao-hong. The preparation of copper electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(3): 378–382.

Application of NP(EO)_n with different polymerization degrees in acid bright copper plating

ZHANG Zhen, HUANG Jin-dou

(Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province,

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To study the reason why nonylphenol ethoxylates (NP(EO)_n) can be used as the brightener in acid bright copper plating and effect of NP(EO)_n with different polymerization degrees on kinetic parameters of copper deposition and morphology of deposits, NP-10, NP-15, NP-20 and NP-40 were used with Cl⁻-DPS as additives in CuSO₄-H₂SO₄ at 50 °C. Adsorption morphology of NP(EO)_n in electric double layer on electrode and influence of NP(EO)_n on electrodeposition were studied by potential scan electrochemical impedance spectroscopy, linear sweep voltammetry and chronoamperometry, respectively. The morphology and crystal orientation of deposits were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The results show the adsorption layer of NP(EO)_n on electrode blocks the diffusion of Cu²⁺, enhances the cathode polarization and refines the grain size. NP(EO)_n shows different effects on electrodeposition due to the different length of hydrophilic chain. In general, the longer the length of NP(EO)_n chain, the better the morphology of deposit.

Key words: nonylphenol ethoxylates; adsorption; electrolytic copper foil; nucleation; morphology

Foundation item: Project (2015B090901030) supported by the Program of Industry-University-Research Institute Collaboration of Guangdong Province, China; Project (2012B090900009) supported by the Program of Enterprise Sic-Tech Commissioner Workstation of Guangdong Province, China

Received date: 2016-01-04; **Accepted date:** 2016-05-26

Corresponding author: ZHANG Zhen; Tel: +86-13533408053; E-mail: chzzhang@scut.edu.cn

(编辑 龙怀中)