

硫脲在铜阴极电沉积中的作用^①

董云会 许珂敬 刘曙光 王洪燕

(淄博学院材料系, 淄博 255200)

摘 要 用电位阶跃法, 得出产生光滑铜沉积时硫脲 (TU) 的最佳浓度范围为 10 mg/L。由电解制样, 并对样品进行 X 射线衍射、SEM 测试, 结果表明, 硫脲的存在使沉积表面颗粒细化, 但其浓度大于 20 mg/L 时会造成“突出”生长, 从而显著影响沉积织构及沉积生长类型。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明, 铜沉积中的“硫”主要来自硫脲。

关键词 铜沉积 硫脲 共沉积

中图法分类号 TF114. 5

硫脲 (TU) 作为平整剂被广泛用于铜的电镀和电精炼, 它是一种还原剂, 可与 Cu^{2+} 反应生成二硫化甲脒和 Cu^+ 。硫脲与 CuSO_4 生成 $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 硫脲络合物, 同时也可与 Cu^+ 生成络合物 ($\lg \beta_4 = 15.4$), Cu^+ 还可与二硫化甲脒形成络合物^[1]。硫脲及其生成的各种络合物, 都能在铜电极表面产生吸附^[2-5]。众所周知, 在铜电解精炼中, 沉积铜的质量主要取决于在电解质中维持一个最佳添加剂浓度, 所以了解硫脲的作用机理及其对沉积织构的影响, 以便控制添加硫脲的浓度, 在铜电解精炼中是非常重要的。

本文报导利用循环伏安法, 电位阶跃法, 结合 X 射线衍射、SEM、XPS 等测试和分析技术, 研究硫脲对铜阴极电沉积的影响。

1 实验

1.1 循环伏安法

采用三电极体系, 阳极和阴极均用含铜 99.98% 的纯铜片制备, 电极面积 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$; 参比电极选用饱和硫酸亚汞电极。实验前, 阴、阳极侧背面用树脂涂封, 正面用 1~4

号金相砂纸磨光, 并用丙酮和 10% 稀硫酸先后浸泡数分钟, 除去电极表面油渍及氧化物, 电解温度 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$, 循环伏安扫描速率为 100 mV/s , 扫描范围 $-1.1 \sim +1.9\text{ V}$ 。电化学测量用 PINE 仪器公司生产的 RDF4 型恒电位仪, 配置 3033X-Y 函数记录仪。

电解液组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 165 g/L, H_2SO_4 180 g/L, 硫脲浓度根据需要量添加, 所用试剂均为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制。

1.2 电位阶跃法

电极面积为 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$, 电位阶跃范围 $-0.2 \sim -0.4\text{ V}$, 其它条件同上。

1.3 电解制样

用自制电解槽, 电极面积为 $5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$, 电极安装方式为“阳—阴—阳”, 控制阴极电流密度为 200 A/m^2 , 电解温度、电解液组成同上, 电解液每 3 h 更新 1 槽, 连续电解 48 h, 硫脲用量根据需要添加。

1.4 XRD 测试

用日本理学公司 D/MAX-RC 型多晶转靶 X 射线衍射仪, 对电解样品进行测试, 测试条件为 40 kV , 100 mA , $2^\circ/\text{min}$ 。

1.5 扫描电镜测试

用日立公司所产 HITACHI X-650 作扫描

① 收稿日期: 1998-11-03; 修回日期: 1999-01-11 董云会, 男, 33 岁, 讲师, 硕士

电镜测试。对电极表面 (垂直电力线方向) 进行形貌观察时, 不做表面处理; 而横截面 (平行电力线方向) 形貌观察, 需选用 FeCl_3 (10 g) + HCl (30 mL) + H_2O (120 mL) 配成刻蚀液, 进行化学刻蚀 3 min, 用 2 次蒸馏水冲洗净, 滤纸吸干后进行观察。

1. 6 光电子能谱 (XPS) 测试

用英国 VG 公司所产 ESCALAB MK II 型光电子能谱仪测定铜沉积中“共沉积”硫的价态。 $\text{MgK}\alpha$ X 射线 (1 253. 6 eV) 为激发源, 靶电压 12 kV, 电流 20 mA, XPS 全扫描和高分辨谱的光通能分别为 100 eV 和 50 eV。样品用 4[#] 金相砂纸磨去表面层后立即测定。

2 结果讨论

2. 1 循环伏安法

图 1 为各种硫脲浓度下的循环伏安图 (每次均采用新鲜电极及电解液)。当电解液中硫脲不高于 5 mg/L 时, 阴极峰电流、峰电位 (-0.78 V) 及峰形式与不含添加剂时相近 (图中只画出不含添加剂时的曲线); 当硫脲浓度为 10 mg/L 时, 阴极峰分裂为 2 个峰 (峰电位分别为 -0.60 V, -1.03 V), 分布在不含添加剂时所得阴极峰的两侧; 当硫脲浓度大于 20 mg/L 时重新变为单一阴极峰 (峰电位 -1.03 V), 峰电位与 10 mg/L 时的第二阴极峰接近, 峰电流减少, 这是由于硫脲易在铜电极表面吸附, 以致当添加的硫脲浓度较低时, 电极表面生成的 $[\text{Cu}(\text{TU})_n]^{2+}$ 络合物的量很少, 且主要发生 Cu^{2+} 的直接还原; 当硫脲浓度为 10 mg/L 时, 生成络合物的量增多, 电极表面发生 Cu^{2+} 和 $[\text{Cu}(\text{TU})_n]^{2+}$ 的还原, 所以循环伏安图中出现两个阴极还原峰; 当添加 20 mg/L 硫脲时, 产生大量的 $[\text{Cu}(\text{TU})_n]^{2+}$ 络合物并吸附于电极表面, 电极表面的主要还原形式为 $[\text{Cu}(\text{TU})_n]^{2+}$ 络合物, 因此, 循环伏安图中只出现还原电势较负的一个阴极峰。根据上述测试结果, 我们认为, 在硫脲浓度较低时 (小于 10 mg/L), 硫脲的存在不改变铜沉积

反应的机理; 但硫脲浓度大于 10 mg/L 时, 引起铜沉积反应机理的改变。

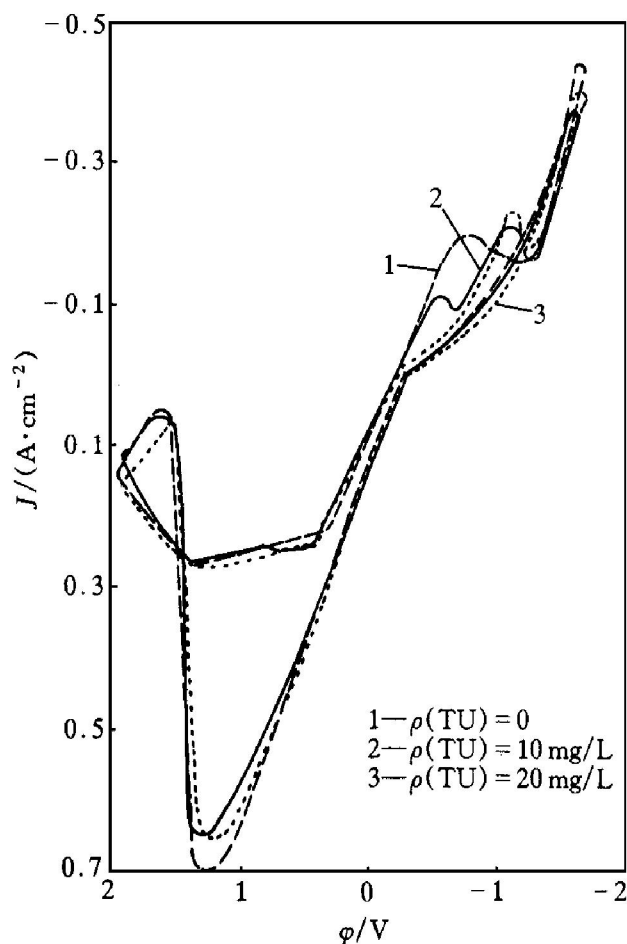


图 1 不同硫脲浓度下的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves at different concentrations of thiourea

2. 2 电位阶跃法

对含不同浓度硫脲的电解液进行电位阶跃测试, 部分测试结果如图 2 所示。Amini 等人^[6, 7]曾利用三维成核理论, 对电位阶跃实验中“瞬间成核”和“持续成核”过程的有关参数、公式进行推导, 得到如下结果:

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

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

式 (1) 为瞬间成核过程, 式 (2) 为持续成核过程。

将测量的 $(I/I_m)^2$ 数据对 t/t_m 作图, 并与按式 (1), (2) 作图得到的理论曲线对比, 如

图 3 所示。结果表明, 电解液中不含添加剂时, 按照它的响应形式, 铜的沉积属“瞬间成核”过程, 这意味着晶核的形成在最初阶段即受到阻滞, 电极表面仅有少量的晶核, 因而易形成大颗粒沉积。当添加硫脲低于 10 mg/L 时, 具有“持续成核”的特征; 当添加硫脲高于 20 mg/L 时, 在暂态上升部分($I < I_m$) 具有持续成核特

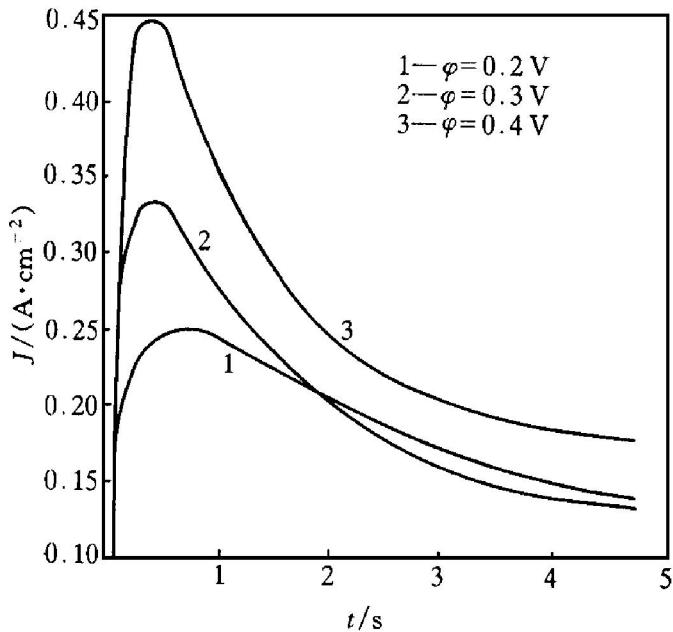


图 2 不同硫脲浓度时的电位阶跃图
Fig. 2 Potentiostatic steps curves at different concentrations of thiourea

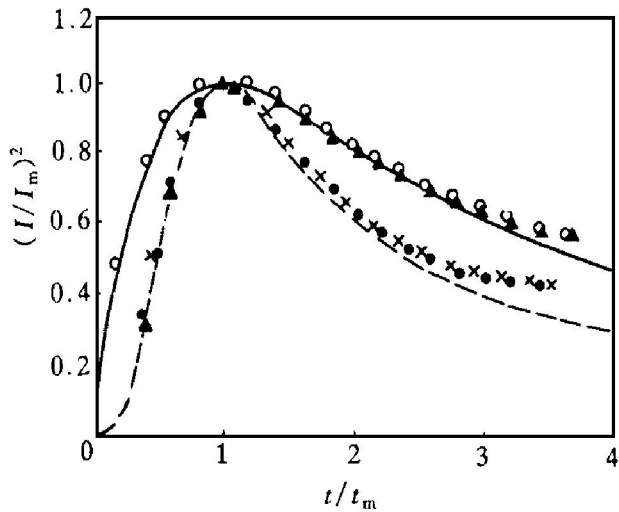


图 3 试验数据的 $(I/I_m)^2 - t/t_m$ 关系
Fig. 3 $(I/I_m)^2 - t/t_m$ plots of test data
○— ρ (TU) = 0; ●— ρ (TU) = 5 mg/L;
×— ρ (TU) = 10 mg/L; ▲— ρ (TU) = 20 mg/L;
Solid line—Instantaneous nucleation;
Dotted line—Progressive nucleation

征, 而下降部分 ($I > I_m$) 则表现为“瞬间成核”特征, 这说明, 由于硫脲的加入, 使铜沉积由“瞬间成核”过程转变为“持续成核”过程, 但硫脲浓度太高时不利于持续成核过程。

由于沉积表面的光滑度主要取决于电极表面的成核密度, 我们利用瞬间成核过程的公式^[6, 7] $N = 1.2564/(t_m \pi k D)$, 计算不含添加剂时的成核密度 N , 利用“持续成核”过程的公式^[6, 7] $N_{\text{sat}} = [AN \infty/(2K'D)]^{1/2}$, 计算含硫脲时的饱和成核密度 N_{sat} , 结果见表 1。

表 1 不同硫脲浓度和各种阶跃电位下铜沉积的成核密度

Table 1 Nuclear number densities of deposition of copper at various potential and concentration of thiourea						
ρ (TU) / (mg·L ⁻¹)	Steps potential φ /V	Peak time t_m /s	Peak current J_m / (A·cm ⁻²)	$I_m^2 t_m$ / (A ² ·s·cm ⁻⁴)	N or N_{sat} / cm ⁻²	
0	- 0. 2	0. 65	0. 2188	0. 031	7. 9×10 ³	
	- 0. 3	0. 60	0. 3176	0. 061	8. 5×10 ⁴	
	- 0. 4	0. 55	0. 4008	0. 088	9. 3×10 ⁴	
2	- 0. 3	0. 44	0. 4332	0. 083	2. 1×10 ⁵	
	- 0. 4	0. 43	0. 5536	0. 13	2. 2×10 ⁵	
5	- 0. 3	0. 40	0. 3880	0. 060	2. 8×10 ⁵	
	- 0. 4	0. 38	0. 5256	0. 10	2. 9×10 ⁵	
10	- 0. 3	0. 37	0. 3212	0. 038	9. 4×10 ⁵	
	- 0. 4	0. 35	0. 4472	0. 070	1. 0×10 ⁶	
15	- 0. 3	0. 40	0. 2824	0. 032	5. 2×10 ⁵	
	- 0. 4	0. 33	0. 4328	0. 062	6. 3×10 ⁵	
20	- 0. 3	0. 42	0. 2600	0. 028	4. 7×10 ⁵	
	- 0. 4	0. 39	0. 4280	0. 070	5. 0×10 ⁵	

* N corresponds to ρ (TU) = 0, N_{sat} corresponds to the other ρ (TU)

将不含硫脲时成核密度 N 值与含有硫脲时的饱和成核密度 N_{sat} 比较可知, 由于硫脲的加入, 在低浓度时, 促进晶核的形成, 提高了铜沉积表面的成核密度, 并在 10 mg/L 时得到最大成核密度。当硫脲浓度进一步增大时, 电极表面吸附大量硫脲分子; 这部分硫脲分子与 Cu^{2+} 形成络合物, 不易放电, 且覆盖在电极表面, 阻滞晶核的形成, 使得成核密度减小, 不

利于提高沉积表面的光滑度。

2. 3 铜沉积的 XRD 测试结果

图 4 为各种硫脲浓度时铜沉积样品 XRD 测试图, 有关结果列于表 2。

由表 2 数据可以看出, 在实验条件下, 不含添加剂时, 铜沉积 (220) 晶面的织构系数 TC 最大, 说明铜的电沉积过程中有利于 (220) 晶面择优取向。随着添加的硫脲浓度增加, (220) 晶面的 TC 逐渐减小, 其它晶面的 TC 逐渐增大, 尤其 (111) 晶面的 TC 增幅最大; 当硫脲浓度为 10mg/L 时, (111), (200), (220), (311) 晶面 TC 都相近, 其中 (111) 晶面变为择优取向, 但优势不明显; 在添加 20 mg/L 硫脲时, (111) 晶面变为明显的择优取向。这说明硫脲对铜沉积中 (220) 晶面的生长起抑制作用, 而明显促进了 (111) 晶面的择优取向; 尤其值得注意的是当硫脲浓度为 10 mg/L 时, 多个晶

面的织构系数相近, 没有明显的择优取向。

2. 4 铜沉积的表面形貌

图 5 为各种硫脲浓度时电解制样得到的铜

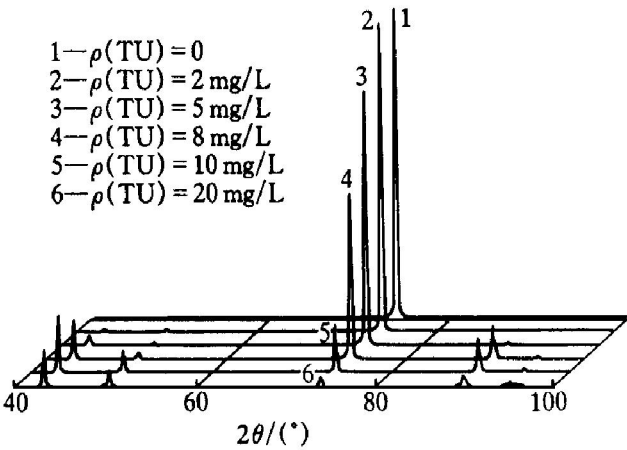


图 4 不同硫脲浓度时铜沉积样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of copper deposit obtained at various concentrations of thiourea

表 2 不同硫脲浓度时铜沉积的 XRD 结果

Table 2 XRD results of copper deposits obtained from different concentration of thiourea		Face of crystal index							
ρ (TU)		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
I (mg·L ⁻¹)									
0	2θ/ (°)	43. 2	50. 32	74. 02	89. 84			136. 44	144. 66
	I/I ₀	1	1	100	1			3	1
	TC/ %	0. 93	0. 93	93. 46	0. 93	0	0	2. 80	0. 93
5	2θ/ (°)	43. 22	50. 34	74. 04	89. 84			136. 46	144. 6
	I/I ₀	1	1	100	1			3	1
	TC/ %	0. 93	0. 93	93. 46	0. 93	0	0	2. 80	0. 93
8	2θ/ (°)	43. 26	50. 38	74. 00	89. 82	95. 24	117. 08	136. 4	144
	I/I ₀	5	2	100	2	1	1	2	1
	TC/ %	4. 38	1. 75	87. 82	1. 75	0. 88	0. 88	1. 75	0. 88
10	2θ/ (°)	43. 18	50. 3	73. 98	89. 8	95. 02	116. 8	136. 4	144
	I/I ₀	24	6	100	22	3	2	5	3
	TC/ %	14. 55	3. 64	60. 61	13. 33	1. 82	1. 21	3. 03	1. 82
15	2θ/ (°)	43. 18	50. 32	74. 00	89. 82	95. 04	116. 84	136. 42	144
	I/I ₀	100	42	83	60	10	7	24	11
	TC/ %	29. 67	12. 46	24. 63	17. 80	2. 97	2. 08	7. 12	3. 26
20	2θ/ (°)	43. 22	50. 36	74. 02	89. 84	95. 06	116. 82	136. 42	144
	I/I ₀	100	49	32	34	15	10	22	19
	TC/ %	35. 59	17. 44	11. 39	12. 08	5. 34	3. 56	7. 83	6. 76

Note: Texture coefficient TC= (I/I₀) / Σ (I/I₀) × 100%

沉积表面 (垂直电力线方向) 的 SEM 照片。图 6 为各种铜沉积横截面 (平行于电力线方向) 的 SEM 照片。

铜沉积表面的 SEM 测试 (图 5) 结果表明, 随着硫脲浓度的增加, 铜沉积表面颗粒逐渐细化, 并在添加 10 mg/L 硫脲时得到最光滑、细致的沉积。硫脲浓度大于 20 mg/L 时, 在沉积表面发生“突出生长”产生“瘤状结晶”, 使沉积表面的粗糙度增大。

图 6 表明, 添加硫脲浓度较低和较高时, 只得到单一生长结构类型的铜沉积; 而硫脲浓度为 10 mg/L 左右时, 得到混合结构类型的铜沉积, 这与 XRD 测试得到的结论是一致的。

2. 5 硫脲的共沉积

对电解样品进行 XPS 宽扫描分析, 结果表明, 在电解液中硫脲浓度低于 10 mg/L 时, 观察不到硫存在; 在硫脲浓度大于 20 mg/L 时, 有硫存在。为了确定硫的来源, 对试样进行高分辨扫描, 得到如图 7 所示的 XPS 谱。结果表明铜沉积中的硫主要来自硫脲 (与图 7 峰 (I) 对应, 结合能为 162. 1 eV) 和 CuS (与图 7 峰 (II) 对应, 结合能为 161. 0 eV), 沉积中的 CuS 很可能是由于在电解过程中硫脲分解产生 S^{2-} 而生成的。这表明, 硫脲在铜的电沉积过程中起平滑作用的同时, 会发生“共沉积”, 且随添加硫脲量的增加, 硫脲“共沉积”现象逐渐加剧, 被“夹杂”的量增大; 同时也表明, 电解质中的 SO_4^{2-} 不易发生“共沉积”。这主要由于

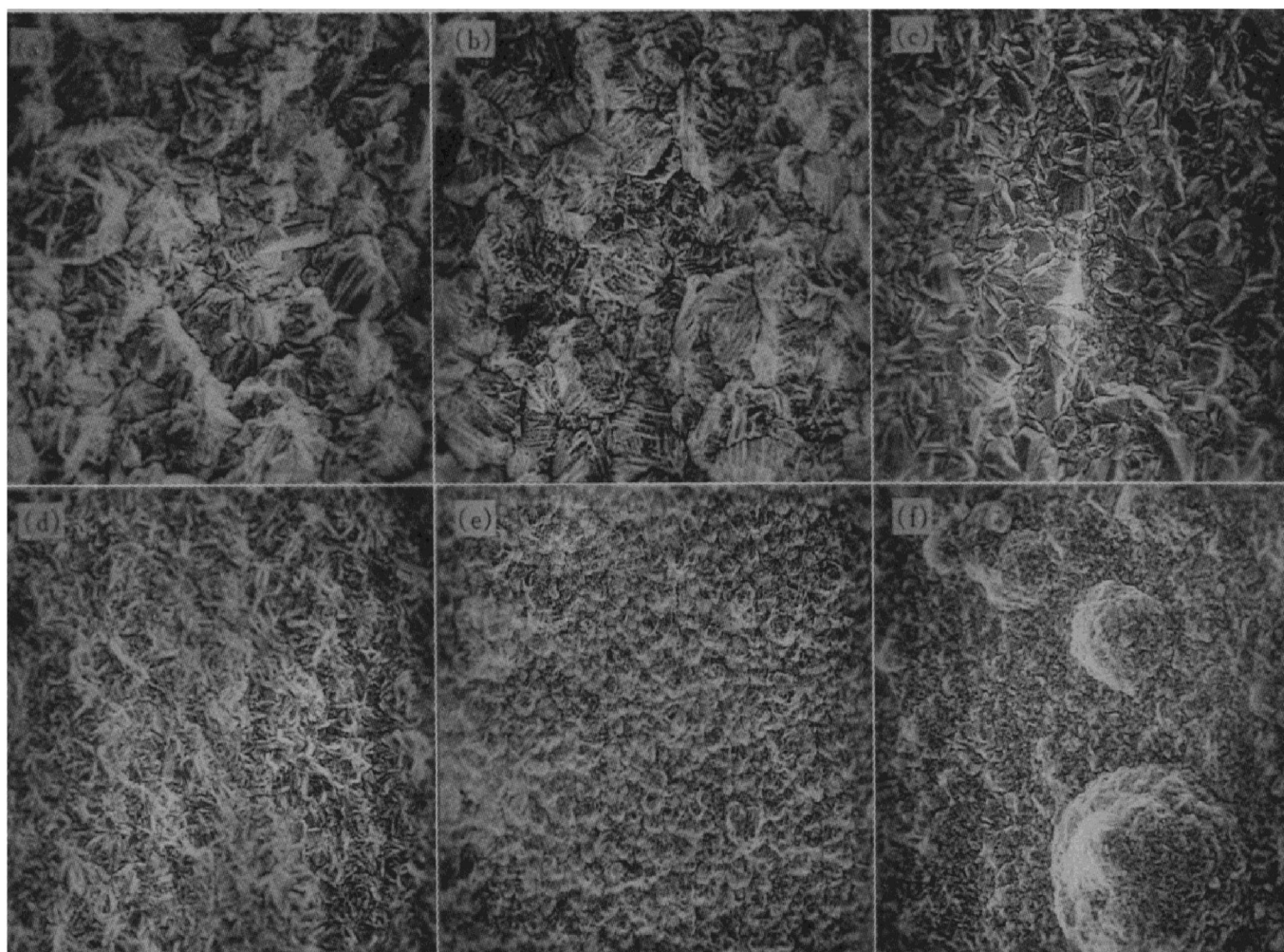


图 5 不同硫脲浓度时得到的铜沉积表面的 SEM 照片

Fig. 5 Scanning electron micrographs for front side of copper deposit obtained at different concentrations of thiourea ($\times 500$)

- (a) $-\rho(TU) = 0$; (b) $-\rho(TU) = 2 \text{ mg/L}$; (c) $-\rho(TU) = 5 \text{ mg/L}$; (d) $-\rho(TU) = 10 \text{ mg/L}$;
(e) $-\rho(TU) = 15 \text{ mg/L}$; (f) $-\rho(TU) = 20 \text{ mg/L}$



图 6 不同硫脲浓度时铜沉积的横截面 SEM 照片

Fig. 6 Scanning electron micrographs for cross-section of copper deposit obtained at different concentrations of thiourea (× 500)

(a) $-\rho(\text{TU}) = 0$; (b) $-\rho(\text{TU}) = 2 \text{ mg/L}$; (c) $-\rho(\text{TU}) = 5 \text{ mg/L}$; (d) $-\rho(\text{TU}) = 10 \text{ mg/L}$;
(e) $-\rho(\text{TU}) = 15 \text{ mg/L}$; (f) $-\rho(\text{TU}) = 20 \text{ mg/L}$

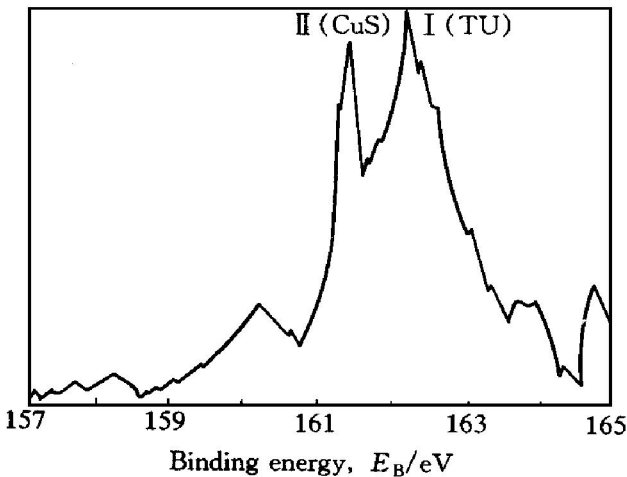


图 7 添加硫脲 20 mg/L 时铜沉积的高分辨 XPS 谱图

Fig. 7 Added thiourea of 20 mg/L, high resolution capacity XPS spectrum of copper deposit

硫脲在铜电极表面的吸附性较 SO_4^{2-} 要强。

3 结论

根据以上实验结果, 可以认为, 在电解液中添加硫脲时, 影响铜沉积的成核过程, 由“瞬间成核”变为“持续成核”, 增大电极表面的成核密度。在添加 10 mg/L 硫脲时, 得到最大成核密度, 而成核密度愈大, 则形成晶核的临界尺寸愈小, 愈有利于铜沉积表面的光滑性。成核密度增大, 造成了铜沉积生长结构类型的多样化, 最终导致铜沉积中晶面择优取向的优势减弱, 形成了一种没有明显择优取向的

晶体生长方式,在此条件下得到的沉积表面最光滑细致;当硫脲浓度过大时 ($> 20 \text{ mg/L}$),硫脲及其络合物,在铜电极表面形成一层吸附膜,降低成核密度,并促进 (111) 晶面的择优取向,改变沉积物生长类型,造成沉积表面的某些部位发生“突出生长”,使沉积表面粗糙度增加。硫脲在影响铜沉积过程的同时,由于它在铜电极表面的吸附性较强,所以会发生共沉积现象,且浓度越大,“共沉积”越严重。

REFERENCES

1 Suarez D F and Olson F A. J Appl Electrochem,

1992, 22: 1002– 1010.

2 Farndon E E and Walsh F C. J Appl Electrochem, 1995, 25: 574– 583.

3 Brown G M and Hope G A. J Electroanal Chem, 1995, 380: 161– 166.

4 Cofre P and Bustos A. J Appl Electrochem, 1994, 24: 564– 568.

5 Afifi S E and Elsayed A A. Journal of Metals, 1987, 39 (2): 38– 41.

6 Gunawardena G, Scharifker B *et al.* J Electroanal Chem, 1982, 138: 225– 239.

7 Scharifker B. Electrachimica Acta, 1983, 28 (7): 879– 889.

INFLUENCE OF THIOUREA ON CATHODIC ELECTRODEPOSITION OF COPPER

Dong Yunhui, Xu Kejing, Liu Shuguang and Wang Hongyan

Department of Materials Science and Engineering, Zibo college, Zibo 255200, P. R. China

ABSTRACT The smooth copper deposition has been investigated by potentiostatic steps method, and the obtained optimum concentration of thiourea in electrolyte is 10 mg/L . The results of XRD and SEM for electrolysis sample showed that the thiourea makes the grains fine on deposit surface, and obviously affects the texture and growing structure type of copper deposit when the concentration of thiourea is more than 20 mg/L . The results of XPS analysis showed that the “sulphur” in copper deposit is of thiourea origin.

Key words copper thiourea codeposition

(编辑 吴家泉)