

烟酸对酸性硫酸盐体系铜电沉积的影响*

黄 令 张 睿 辜 敏 杨防祖 许书楷 周绍民

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 对溶液 A: $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜, $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸, $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯离子, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚乙二醇的溶液, 溶液 B: 在溶液 A 中加入 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 烟酸, pH 为 0.5, 运用循环伏安和计时安培法研究玻碳电极上铜的电沉积行为. 结果表明, 铜的电沉积过程经历了晶核形成过程, 其电结晶按瞬时成核和三维生长方式进行. 烟酸的加入对铜的电沉积具有阻化作用, 但不改变铜的电结晶机理. 沉积层的 X 射线衍射表明 Cu 为面心立方结构, 在烟酸存在下沉积层出现 (220) 高择优取向, 这可能是烟酸在 Cu(220) 晶面上发生强烈吸附作用的结果.

关键词: 铜电沉积, 电结晶, 烟酸, 沉积层结构, 择优取向

中图分类号: O646

随着电子技术的迅速发展, 对作为中间层的铜镀层要求越来越高, 如超大规模集成电路的金属化需要高品质的铜镀层. 人们一直在寻找添加剂以提高镀铜层的光亮度和镀液的深镀能力, 并对添加剂的作用机理进行了研究^[1-3]. 沉积层的结构与沉积层的显微结构有关, 如在金属电沉积过程中, 沉积层常常呈现择优取向现象, 即沉积层中相当数量的晶粒表现出某种共同的取向特征, 具有不同择优取向的沉积层, 性能不同^[4-5]. 烟酸作为镀铜添加剂已有报导^[6]. 但是烟酸对酸性硫酸盐体系铜电沉积层的择优取向和电极过程动力学研究未见报导. 本文采用 X 射线衍射研究铜镀层的择优取向, 运用循环伏安和计时安培法研究铜的电沉积行为.

1 实验方法

(1) 基底材料的预处理: 基底为紫铜片, 其非工作面用过氯乙烯漆绝缘, 沉积之前将其非工作面依次经 4# 至 6# 金相砂纸磨光, 用丙酮清洗, 10% 稀硫酸处理后, 用二次蒸馏水冲洗即可进入实验镀槽进行电镀.

(2) 溶液的组成和沉积条件: 溶液 A 为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜, $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸, 5.0×10^{-5}

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯离子, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚乙二醇的溶液, 溶液 B 为在溶液 A 中加入 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 烟酸. pH 为 0.5, 沉积时的电流密度为 $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 温度为 $27 \text{ }^\circ\text{C}$, 沉积时间 60 min. 所用化学试剂均为分析纯.

(3) 镀层结构在日本理学 RIGAKU 公司的 D/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪上测定, 并根据文献^[7], 计算镀层的织构度.

(4) 循环伏安和计时安培实验在微机控制的 CHI660 电化学工作站(美国 CH Instrument 公司)上进行. 饱和甘汞电极为参比电极, 辅助电极为铂片, 玻碳电极(面积 0.283 cm^2)作研究电极, 实验前依次经 4# 至 6# 金相砂纸、 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ Al_2O_3 粉磨光后, 用二次蒸馏水冲洗和超声波清洗.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安实验结果

图 1 为溶液的循环伏安图. 实线是溶液 A 的循环伏安曲线. 该图表明在玻碳电极上能发生铜的电沉积, 但没有观察到欠电位沉积(UPD)现象. 在电位低于 -0.05 V 时电极上有阴极电流流过, 表明有铜的放电反应发生, 随着电位的负移, 阴极电

2001-11-12 收到初稿, 2002-02-25 收到修改稿. 联系人: 黄令 (E-mail: huangl@jingxian.xmu.edu.cn). * 国家自然科学基金(20073037)和厦门大学科学研究基金资助项目

令 (E-mail: huangl@jingxian.xmu.edu.cn). * 国家自然科学基金

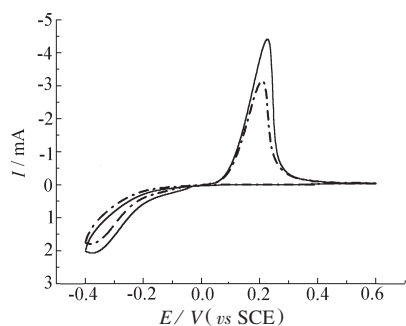


图 1 溶液 A、B 的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms for Cu deposition and dissolution

scan rate $0.03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, solid line: in solution A without nicotinic acid, dashed line: in solution A containing $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicotinic acid

流逐渐增大. 电位扫描至 -0.4 V (*vs SCE*)后, 反向扫描, 发现阳极方向上的阳极电流高于阴极扫描方向时的阴极电流, 并发生相交, 即在阴极支出现明显的“感抗性的电流环”, 表明铜的电沉积过程经历了晶核形成过程^[8]. 铜的溶出发生在 0.225 V . 图中虚线为溶液 B 的循环伏安曲线, 此时溶液中含有烟酸, 其基本形状与不含烟酸的情况类似. 阴极电流小于溶液中不含烟酸的情况, 阳极溶出峰的峰面积小于不含烟酸的情况. 对比虚、实线发现, 烟酸的加入对铜的电沉积有明显的阻化作用.

2.2 铜在玻碳电极上电沉积的初期行为

图 2 为在溶液 B 中通过计时安培法测定的铜电沉积初期电流随时间变化的暂态曲线. 从该图可知溶液 B 中铜电结晶经历成核过程. 曲线的特征是: 电结晶的初期由于晶核的形成和新相的生

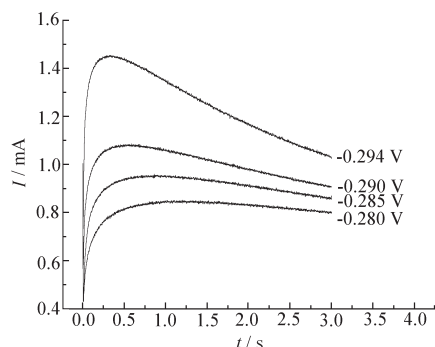


图 2 铜电沉积的电流 - 时间暂态曲线

Fig. 2 Current transients for Cu deposition in solution containing $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicotinic acid

长, 电流逐渐上升, 在电流达到最大值后出现电流衰减, 此时可能发生生长中心的消失和新生长中心的再生. 由于铜的电子传递反应很快, 因此整个电极反应可能表现为扩散控制^[9]. 实验发现, 由于铜的电子传递反应很快, 通过其它方法很难测得电流随时间变化的暂态曲线. 电结晶三维成核过程的瞬时成核和连续成核机理的无因次方程分别为^[10]

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

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad (2)$$

式中 I 为体系的暂态电流, I_m 为最大暂态电流, t_m 为达到 I_m 的时间, D 是扩散系数, N 为晶核数密度

或表面活性位点数. 瞬时成核速率 $k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$;

连续成核

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (3)$$

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k'D}\right)^{1/2} \quad (4)$$

$$I_m = nFK' \quad (5)$$

式中 N_∞ 为饱和晶核数密度. 连续成核速率

$$k' = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$$

K' 表示垂直于基体表面方向的生长速率. 取图 2 中电位为 -0.290 V (*vs SCE*) 的数据作无因次曲线 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 得到图 3, 图 3 中曲线实线分别为电结晶三维成核过程中瞬时成核和连续成核的理论

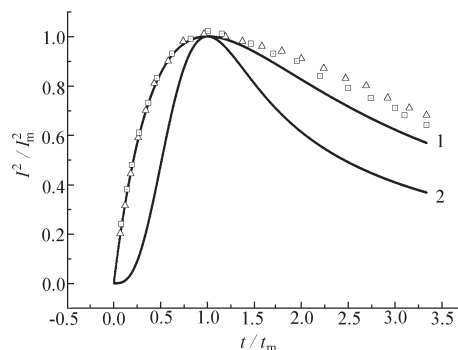


图 3 电流 - 时间暂态无因次曲线

Fig. 3 Non-dimensional plots of $\frac{I^2}{I_m^2}$ vs $\frac{t}{t_m}$ the data in Fig. 2

(□) solution A; (△) solution (B)

1) instantaneous nucleation; 2) continuous nucleation

曲线,从图 3 发现铜电结晶初期的实验曲线与瞬时成核的理论曲线相接近,表明铜电结晶按瞬时成核和三维生长方式进行,这与在硫酸和硫酸铜体系中铜的电结晶机理一致^[9],因此烟酸的加入没有改变铜的电结晶机理.为了进一步考察烟酸在铜电结晶过程中的作用,测定了在不同电位下溶液 A、溶液 B 中铜在玻碳电极上电结晶初期的电流与时间的暂态曲线,并根据暂态电流极大值求出垂直于基体表面方向的晶体生长速率(向外生长速率) K' ,以 K' 的对数对外加电位作图得图 4.从该图可知, K' 的对数值与电位基本呈线性,晶体的生长速率随外加电位的负移而增大,表明外加电位对晶体生长具有显著的影响.当溶液中含有烟酸时,晶体的向外生长速率随外加电位的负移也增大.但烟酸对晶体生长具有阻化作用.

2.3 沉积层的 X 射线衍射和扫描电子显微镜实验结果

图 5 为铜电沉积层的 X 射线衍射结果,曲线 1 为溶液 A 中铜电沉积层的 X 射线衍射图,各衍射线与 Cu 面心立方结构相应的 (111)、(200)、(220)、(311)、(111) 晶面的衍射峰相对应,经计算此时镀层无明显择优取向.曲线 2 为溶液 A 中加入 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 烟酸后铜电沉积层的 X 射线衍射图,从图中发现某些衍射线没有出现,铜镀层具有明显 (220) 结晶学择优取向,根据文献 [7],计算 (220) 晶面的织构度为 90%,表明此时镀层呈现 (220) 高择优取向.不同晶面取向的沉积层其表面能不相等,因此具有不同性能,特别是高择优取向铜沉积层

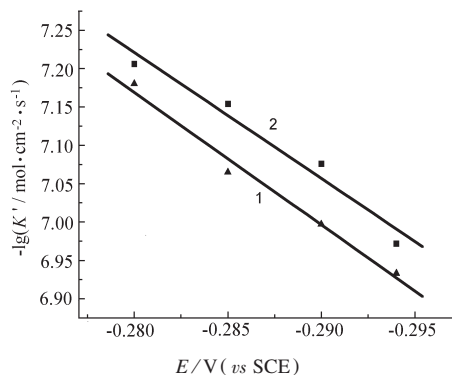


图 4 铜电结晶的晶体生长速率的对数与外加阶跃电位的关系

Fig. 4 Plots of $\lg K'$ versus the applied potential

- 1) in solution A without nicotinic acid
- 2) in solution A containing $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicotinic acid

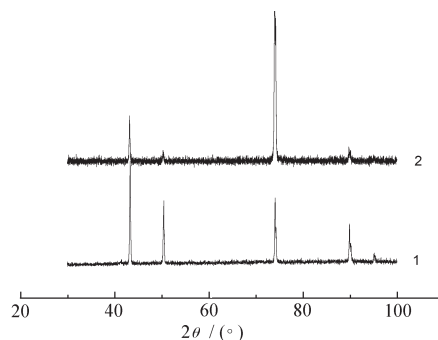


图 5 铜电沉积层的 XRD 结果

Fig. 5 XRD results of Cu deposits

- Curve 1: in solution A without nicotinic acid,
- Curve 2: in solution containing $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicotinic acid

将具有特殊的性能,在高择优取向 (220) 铜沉积层上适合制备磁性超结构膜,可能具有更明显的巨磁阻效应. West^[11]等研究了氯离子、聚乙二醇对铜电沉积过程的影响,认为体系中氯离子单独存在时,能加速沉积反应,当氯离子和聚乙二醇共存时,氯离子能催化聚乙二醇在电极表面吸附,阻化铜的电沉积反应.在解释沉积层出现择优取向时,几何选择理论认为沉积层的择优取向是由于不同晶面的生长速率不同所造成的,通常由于生长速率不同结果是快生长的晶面趋于消失,慢生长面成为保留面,因此在电结晶生长的后期阶段出现择优取向.从实验体系的循环伏安和电位阶跃实验发现烟酸的加入铜沉积层出现 (220) 高择优取向,可能是烟酸在 Cu(220) 晶面上发生强烈吸附作用,阻化 Cu(220) 晶面的生长,此时铜沉积采用向上生长模式,从而获得高择优取向的 Cu(220) 电沉积层.图 6 为电流为 $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时在添加剂作用下铜镀层的扫描电子显微镜实验结果,从该图可知,烟酸的加入可使镀层晶粒细小,从而得到致密的铜镀层.而体系没有烟酸时,镀层表面相对较粗糙且疏松,这可能是因为体系中烟酸的存在阻碍了晶体的继续生长,但有利于新晶核的形成,晶核的形成速率大,从而引起镀层的晶粒细化.

3 结论

在酸性硫酸盐体系中加入烟酸对铜的电沉积具有明显的阻化作用,有利于铜晶核的形成,从而可获得光亮的具有高择优取向的 (220) 铜沉积层,此时铜的电沉积过程经历了晶核形成过程,其电结晶机理按瞬时成核和三维生长方式进行.

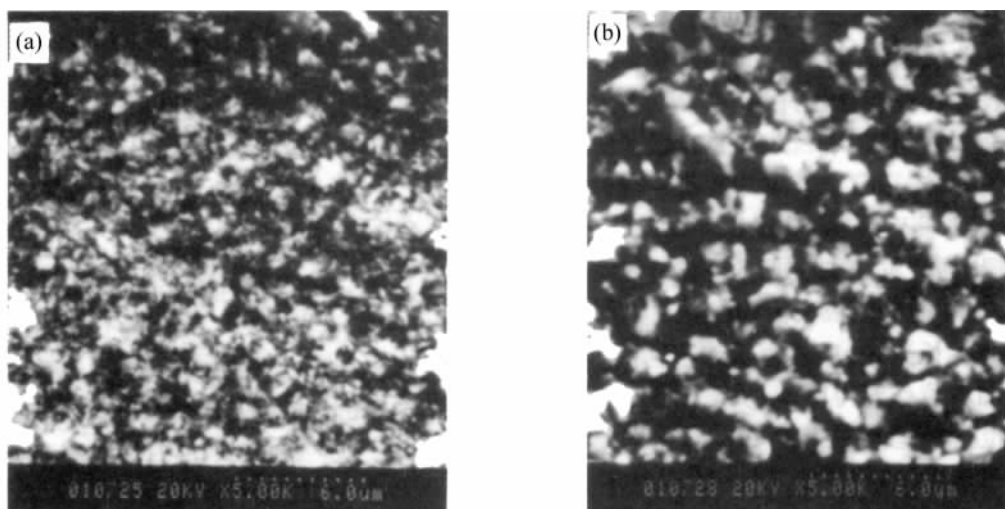


图 6 铜镀层的扫描电子显微镜图

Fig. 6 SEM microphotographs of copper deposits ($\times 5000$)

a) in solution A without nicotinic acid

b) in solution containing $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicotinic

References

- Plieth W. *Electrochim. Acta*, **1992**, **37**: 2115
- Stoychev D, Tsvetanov C. *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, **26**: 714
- Reid J D, David A P. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**: 1389
- Tang P T, Watanabe T. *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, **25**: 347
- Yamashita H, Yamamura T, Yoshimoto K. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**: 2238
- Krumm R, Guel B, Schmitz C, Staikov G. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 3255
- Huang L, Yang F Z, Xu S K, Zhou S M. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2001**, **79**(4): 136
- Fletcher S. *Electrochim. Acta*, **1983**, **28**: 917
- Fabricus G, Kontturi K, Sundholm G. *Electrochim. Acta*, **1994**, **39**: 2353
- Scharifker B, Hills G. *Electrochim. Acta*, **1983**, **28**: 879
- Kelly J J, West A C. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 3473

Effects of Nicotinic Acid on Copper Electrodeposition in Acid Sulphate*

Huang Ling Zhang Rui Gu Min Yang Fang-Zu Xu Shu-Kai Zhou Shao-Min

(Department of Chemistry, Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen 361005)

Abstract Initial stages of electrodeposition of copper on glassy carbon electrode from $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ copper sulphate electrolyte solution containing $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicotinic acid are studied using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results show that nicotinic acid (NA) produces an inhibition of copper deposition, probably related to the adsorption of nicotinic acid. The initial deposition kinetics corresponds to a model including instantaneous nucleation and diffusion controlled growth. The X-ray diffraction results indicate that copper deposits exhibit face-centered cubic structure and (220) highly preferred orientation. Nicotinic acid produces uniform and smooth surfaces of copper deposit.

Keywords: Copper electrodeposition, Electrocrystallization, Nicotinic acid, Structure of the deposits, Preferred orientation