

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.05.001

添加剂MPS、DDAC、Cl⁻对铜箔电沉积的影响

王羽¹, 刘励昀¹, 杜荣斌^{1*}, 刘涛¹, 陆冰沪², 李大双²

(1. 安庆师范大学 化学与化工学院, 安徽 安庆 246133; 2. 安徽铜冠铜箔集团股份有限公司, 安徽 池州 247100)

摘要: 本文针对添加剂对铜电沉积机理的影响进行了研究, 并采用控制变量法研究了MPS、DDAC、Cl⁻对铜箔电沉积的影响, 以探索MPS与DDAC对铜箔晶体择优和微观形貌的协同影响作用。结果表明, 在基础镀铜液确定的条件下, MPS单独存在可以增大阴极极化和成核数密度, 减小Cu²⁺扩散系数; DDAC可以增大阴极极化, 其浓度与Cu²⁺扩散系数呈负相关, 与成核数密度呈正相关; Cl⁻本身对阴极极化作用并不明显, 但会改变铜电结晶过程的成核方式。MPS、DDAC和Cl⁻协同作用时, 随着MPS浓度增加, 扩散系数和成核数密度最终趋于一定值, MPS浓度达到10 mg/L后只有(220)晶面择优, 此时镀层平整性最优。

关键词: 电沉积; 极化作用; 成核密度; 择优取向; 微观形貌

中图分类号: TQ153.1+4

文献标识码: A

Effects of Additives MPS, DDAC and Cl⁻ on the Copper Foil Electrodeposition

WANG Yu¹, LIU Liyun¹, DU Rongbin^{1*}, LIU Tao¹, LU Binghu², LI Dashuang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133, China; 2. Anhui Tongguan Copper Foil Group Co., Ltd., Chizhou 247100, China)

Abstract: In this paper, the effect of additives on copper electrodeposition mechanism was studied, and the influence of MPS, DDAC, Cl⁻ on copper foil electrodeposition was studied by using the control variable method, so as to explore the synergistic effect of MPS and DDAC on the crystal preference and micro morphology of copper foil. The results show that under the condition that the basic copper plating bath is determined, the presence of MPS alone can increase the cathodic polarization and nucleation number density, and reduce the diffusion coefficient of Cu²⁺; DDAC can increase the cathodic polarization, and its concentration has a negative correlation with the diffusion coefficient of Cu²⁺ and a positive correlation with the nucleation number density; Cl⁻ itself has no obvious effect on the cathodic polarization, but will change the nucleation mode of copper during the process of electrocrystallization. When MPS, DDAC and Cl⁻ work together, as the MPS concentration increases, the diffusion coefficient and nucleation number density eventually tend to a certain value. When the MPS concentration reaches 10 mg/L, only (220) crystal face is preferred, and the coating has the best flatness.

Keywords: electrodeposition; polarization; nucleation density; preferential orientation; microscopic

收稿日期: 2020-07-27

修回日期: 2020-09-05

作者简介: 王羽, 男, 硕士研究生, Email: 117110480@qq.com

通信作者: 杜荣斌, Email: durb@aqnu.edu.cn

基金项目: 安徽省科技重大专项(18030901069), 安徽省高校学科(专业)拔尖人才学术资助项目(gxbjZD202075)

morphology

铜箔由于其良好的性能已在各行业有了广泛的应用^[1-3],但是在生产高性能电解铜箔时,受多种因素影响,其中包括电解体系、电解温度和时间、电极类型、搅拌速度以及添加剂等^[4-9]。国外已有专利说明DDAC(双癸基二甲基氯化铵)可以作为生产超低轮廓电解铜箔的添加剂使用,但未从机理做出解释,且DDAC是必须与含巯基类化合物协同作用时才会发挥更优的效果;同时Cl⁻是电解铜箔生产必加的添加剂之一^[10-11];含巯基类化合物选取MPS(3-巯基-1-丙烷磺酸钠),因为MPS作为常用的电镀添加剂^[12-15],既可以使结晶细致也可以作为酸性镀铜的光亮剂与Cl⁻协同使用^[16-19]。

因此,本文最终确定选用MPS搭配DDAC与Cl⁻,通过研究这三种添加剂在单独作用时的阴极极化、成核机理等得出各添加剂单独存在时的作用机理。并通过改变MPS的浓度,研究MPS与DDAC协同使用时,对电沉积、晶体择优取向以及微观形貌

的影响。

1 实验部分

电化学测试在上海辰华仪器有限公司生产的CHI920D电化学工作站上进行。采用三电极体系:1 cm × 1 cm的铜电极为工作电极,对电极为同等面积的铂片电极,饱和甘汞电极作为参比电极。实验前先用2000目的砂纸抛光铜电极至镜面并用盐酸去除表面氧化膜,最后用纯水冲洗干净。

铜镀层晶面择优取向分析采用SHIMADZU公司生产的型号为XRD-600的X射线衍射仪,管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描速度是4 °/min,以晶面结构系数TC表征铜镀层晶面择优程度。铜镀层微观形貌用S-3400N扫描电镜表征。Scharifker-Hills成核模型可用于判断成核机理和有关参数的计算。Scharifker-Hills成核模型可用于判断成核机理和有关参数的计算。

表1 Scharifker-Hills成核模型无因次表达式

Tab.1 Non-dimension expressions for instantaneous and progressive nucleation of Scharifker-Hills model

瞬时成核	连续成核
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$ $t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$ $I_m = 0.6382zFDc(kN)^{1/2}$ $I_m^2 t_m = 0.1629(zFc)^2 D$	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2$ $t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2}$ $I_m = 0.4615zFD^{3/4} c(k' AN_\infty)^{1/4}$ $I_m^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D$

其中: I 为电流密度, t 为 I 的对应时间, I_m 为CTTs曲线的最大电流密度, t_m 为 I_m 的对应时间, zF 为沉积离子的摩尔电荷, D 为该离子扩散系数, c 为

该离子浓度, M 、 ρ 为金属沉积相的摩尔质量及密度, N 、 N_∞ 为晶核数密度和晶核最大数密度, A 为成核速度, k 和 k' 为实验体系有关的常数。

表2 电化学测试参数范围

Tab.2 Electrochemical test parameter range

$c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	温度/°C	溶液状态	LSV电位扫描范围/V	CV阶跃电势/V
65	100	45	静止	0~0.75	-0.8

2 实验结果与讨论

2.1 MPS添加剂单独存在时的LSV实验

铜沉积阴极电极反应过程为逐步降价机理进行^[17,20]。第一个过程为 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$,为控制步骤。

在同一电位下,无添加剂的沉积电流密度要高于含有MPS添加剂的沉积电流密度,且MPS浓度越大,沉积电流密度越小,说明MPS的加入具有增大极化作用;且沉积电位相对不加添加剂的沉积电位明显负移,说明MPS可以抑制铜沉积,增大阴极极化。

随着MPS浓度增加,曲线负移趋势缓慢增大,极化作用增强。

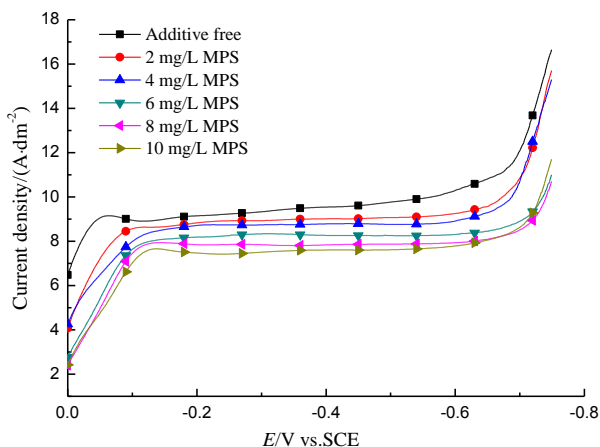
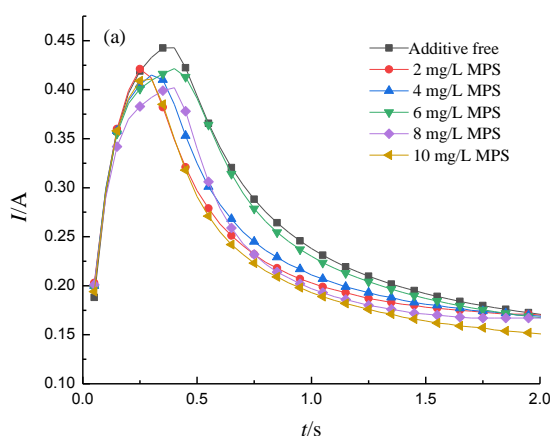


图1 不同含量MPS的LSV曲线

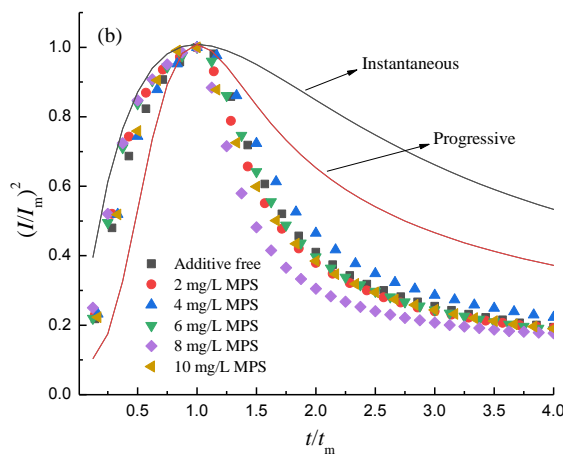
Fig.1 LSV curves of MPS with different contents



(a) MPS的CTTs

2.2 MPS添加剂单独存在时的CA实验

由图2可知,CTTs曲线共同特点是因为新物质的形成和长大,电流逐渐增大至峰值时开始减小,这种减小表现为离子扩散控制,符合Scharifker模型^[21]特点。由图2(a)知MPS的加入减小了沉积电流密度,说明MPS会抑制铜沉积,利于成核。将图2(a)进行无因次转化得到图2(b)。曲线在电沉积刚开始时接近瞬时成核,说明此时铜电沉积成核方式为瞬时成核模式,短时间内边有大量晶核生成,生成的晶核在某一时间同时成型,在这个过程中未产生新核。随后曲线开始接近连续成核,铜电沉积进入连续成核模式,晶核在长大的同时也有晶核继续生成。按Scharifker模型处理数据可得到MPS添加剂单独作用时铜结晶的 Cu^{2+} 扩散系数 D 与成核数密度 N ^[22-24]。



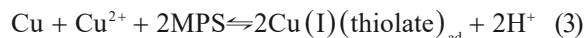
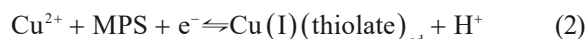
(b) 无因次化 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图

图2 -0.8 V下不同浓度MPS的CTTs(a)及对应的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图(b)

Fig.2 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte at different MPS concentrations and -0.8 V (a) and corresponding non-dimensional curve $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ (b)

由表3可知,含有MPS添加剂的电解液 Cu^{2+} 扩散系数减小,说明MPS可以通过抑制 Cu^{2+} 扩散延缓其沉积,但没有明显的变化规律。从成核数密度值可以看出,加入MPS添加剂后的成核数密度较无添加剂时明显增大,在MPS浓度超过6 mg/L时表现更为显著。主要原因是MPS与溶液中的 Cu^+ 和 Cu^{2+} 形成络合物在阴极表面吸附,抑制晶核生长的同时会增加成核位点。成核数密度 N 可以间接作为铜镀层是否细致或平滑的特征量,所以MPS添加剂的使用可以促进成核,使成核速度大于晶核的生长速度,结

晶会更细致,涉及反应方程式如式(1)~(3)所示:



2.3 DDAC添加剂单独存在时的LSV实验

由图3可知,DDAC的极化曲线与MPS极化曲线整体趋势相同。由于DDAC的加入具有极化作用,使得在同一电位下含有DDAC的沉积电流密度要低于无添加剂的沉积电流密度。浓度在2 mg/L

表3 MPS作用下Cu在铜电极上的扩散系数 D 与成核数密度 N

Tab.3 Diffusion coefficient D and Nuclear number density N of copper electrocrystallization on copper electrode in the presence of MPS

MPS 浓度/(mg·L ⁻¹)	0	2	4	6	8	10
$D/(10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.254	0.996	1.069	1.138	0.818	0.810
$N/(10^6 \text{ cm}^{-2})$	0.589	0.847	0.690	0.649	1.203	1.215

至8 mg/L之间时,随着DDAC浓度的增加,沉积电流密度逐渐减小;并且沉积电位相对于不加添加剂时逐渐负移,说明DDAC可以抑制铜沉积,增大阴极极化,极化程度与DDAC浓度成正比。但是DDAC含量在10 mg/L时,沉积电位正移,可能是因为DDAC过量加速了铜离子和电子的还原过程,所以DDAC的含量只能在一定范围内起增大阴极极化的作用。

2.4 DDAC添加剂单独存在时的CA实验

由图4(a)可知,DDAC的加入使沉积电流密度

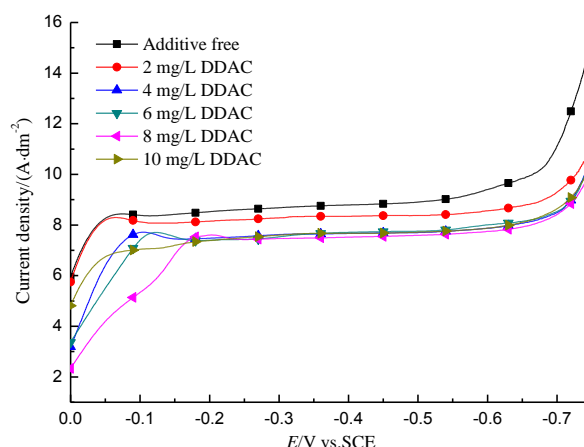
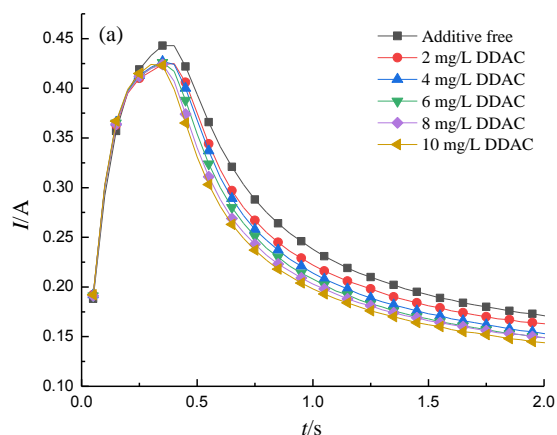


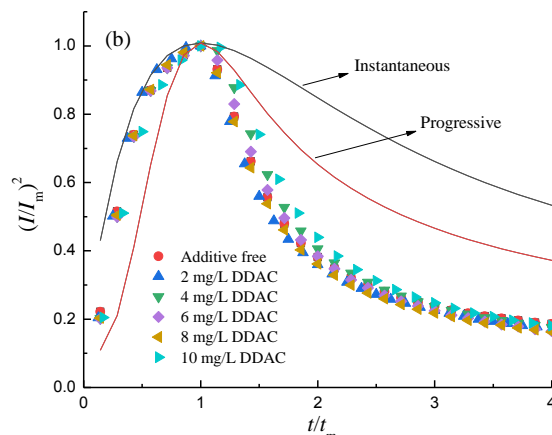
图3 不同含量DDAC的LSV曲线

Fig.3 LSV curves of DDAC with different contents

减小,说明DDAC可以抑制铜沉积。图4(b)显示曲线由瞬时成核向连续成核转变,说明DDAC并不改变铜沉积形核—生长机理。按照Scharifker模型处理数据可得到DDAC添加剂单独作用时铜结晶的 Cu^{2+} 扩散系数 D 与成核数密度 N 。



(a) DDAC的CTTs



(b) 无因次化 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图

图4 -0.8 V 下不同浓度DDAC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 DDAC concentrations and -0.8 V (a) and corresponding non-dimensional curve $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ (b)

由表4可知,随着DDAC添加剂浓度的增加, Cu^{2+} 扩散系数相应降低,表现为负相关。在DDAC浓度达到10 mg/L时, Cu^{2+} 扩散系数明显减小并达到最低。可能是因为DDAC可以吸附在阴极基体表面活性部位点抑制 Cu^{2+} 扩散影响 Cu^{2+} 扩散系数,同时还可以与MPS共同作用表现出较好的协同作用,

使添加剂离子更容易吸附在电极表面。加入DDAC后的成核数密度比无添加剂时增大,且随DDAC浓度的增大,成核数密度相应增大,表现为正相关。整个过程有两段成核数密度显著增加的浓度,分别是超过2 mg/L时和超过8 mg/L时。浓度范围在4~8 mg/L之间时,成核数密度增加趋势较小。所以

DDAC可以促进成核,使成核速度大于生长速度,结晶更细致。

表 4 DDAC作用下Cu在铜电极上的扩散系数 D 与成核数密度 N

Tab.4 Diffusion coefficient D and Nuclear number density N of copper electrocrystallization on copper electrode in presence of DDAC

DDAC 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	2	4	6	8	10
$D/(10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	1.254	1.228	1.020	1.015	1.005	0.862
$N/(10^6\text{ cm}^{-2})$	0.589	0.601	0.827	0.831	0.839	1.141

2.5 Cl^- 添加剂单独存在时的LSV实验

由图5可知, Cl^- 的加入在10~40 mg/L浓度范围内的极化曲线于无添加剂时相比没有明显区别,说明 Cl^- 单独作用时,在此范围内对阴极极化几乎没有影响,但含量达到50 mg/L时,曲线正移的趋势可以说明高浓度 Cl^- 有去极化的作用。

2.6 Cl^- 添加剂单独存在时的CA实验

由图6可知,CTTs曲线共同特点是因为新物质的形成和长大,使得电流逐渐增大至一定值时开始减小,这种减小表现为离子扩散控制,符合Scharifker模型特点。由图6(a)知,添加剂的加入减小沉积

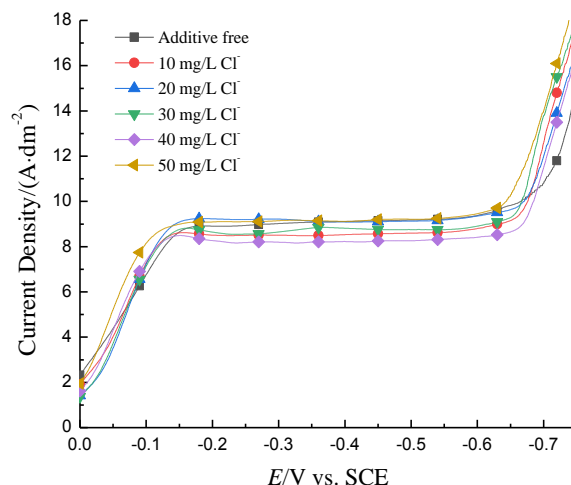
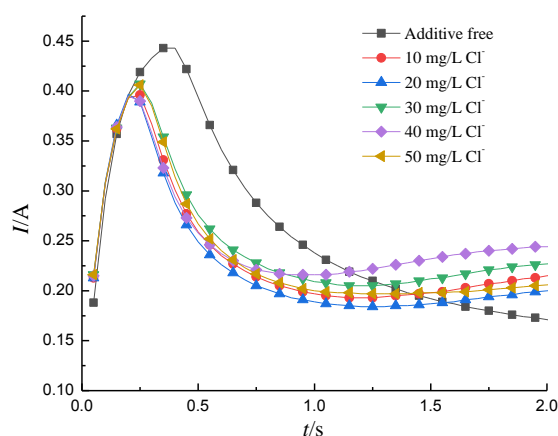


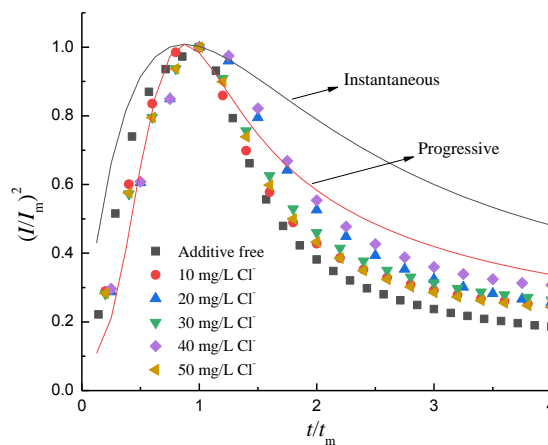
图5 不同浓度 Cl^- 下铜在铜电极上的LSV曲线

Fig.5 LSV curves of copper on copper electrodes under different concentrations of Cl^-

电流密度,说明 Cl^- 的加入抑制铜沉积。图6(b)说明 Cl^- 的加入使曲线靠近连续成核,说明此体系下 Cl^- 不改变铜电结晶形核—生长形式,却改变了成核方式,使铜电沉积转换为连续成核模式。按照Scharifker模型处理数据可得到 Cl^- 添加剂单独作用下的铜结晶的 Cu^{2+} 扩散系数 D 与饱和晶核数密度 N_∞ 。



(a) Cl^- 的CTTs



(b) 无因次化 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图

图6 -0.8 V 下不同浓度 Cl^- 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 at different Cl^- concentrations and -0.8 V (a) and corresponding non-dimensional curve $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ (b)

由表5可知,加入 Cl^- 时 Cu^{2+} 的扩散系数明显减小,并呈现减小 \rightarrow 增大 \rightarrow 减小 \rightarrow 增大的交替变化,且减小或增大的程度没有较大差别。可能原因是 Cl^-

与 Cu^+ 形成的配合物体积较大,减小了 Cu^{2+} 扩散系数。但随着 Cl^- 的浓度增加,形成的氯桥作用会改变铜离子的扩散路径进而使 Cu^{2+} 扩散系数增大。加入

Cl⁻的饱和晶核数密度明显大于不加添加剂的的成核密度数。饱和晶核数密度 N_s 表示晶核在基体某些特定点位上形成的数量, N_s 数值越大,表明基体表面上会形成较多的晶核数,镀层表面就会越光亮,所以Cl⁻的含量不仅可以促进成核同时会影响光亮性。

表5 Cl⁻作用下Cu在铜电极上的扩散系数 D 与饱和晶核数密度 N_s

Tab.5 Diffusion coefficient D and saturation nuclear number density N_s of copper electrocrystallization on copper electrode in presence of Cl⁻

Cl ⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	0	10	20	30	40	50
$D/(10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.254	0.393	0.316	0.415	0.313	0.413
$N_s/(10^6 \text{ cm}^{-2})$	0.589	4.861	7.593	4.602	7.632	4.625

2.7 MPS-DDAC-Cl添加剂协同作用时的LSV实验

由图7可知,复合添加剂的极化曲线起始阶段会有接近零的微弱电流产生,这种现象可能是双电层的影响。当电极与电解液接触时,两相之间会形成双电层。其电荷密度会随着电极电势作出相应的变化,此时外电路有部分电流会作为双电层的充电电流,待充放电电流耗尽或者没有达到影响程度时,电流大幅度升高,表现为法拉第电流。图中复合添加剂的加入使极化作用显著增大,但没有明显的规律,主要原因是大分子添加剂在阴极基体表面吸附,覆盖阴极表面活性点进而提高阴极极化。覆盖度可用公式(4)计算^[25]。

$$\theta = 1 - \frac{J}{J_0} \quad (4)$$

其中: J 为相同电位下含有添加剂的电流密度; J_0 为相同电位下不加添加剂的电流密度。

因为表面活性点的吸附受到电极电位的影响,因此以小电位 $E = -0.114 \text{ V}$ 时的电流密度进行计算。DDAC和Cl⁻固定含量为6 mg/L和20 mg/L,改变MPS含量。由表6知,复合添加剂协同作用时在MPS浓度为8 mg/L时,覆盖度较小,其余浓度均可以大面积覆盖铜电极,延缓电沉积,提高阴极极化。原因是DDAC被作为一种阳离子表面活性剂加入,它可以降低基体表面张力,使Cl⁻和MPS与Cu²⁺或Cu⁺形成的配合物更容易吸附在电极表面。MPS-

DDAC-Cl三者之间的协同作用,由于MPS含量变化,会不同程度地影响整个体系的吸附情况以及双电层的充电电流,导致极化曲线和覆盖度无规律变化。

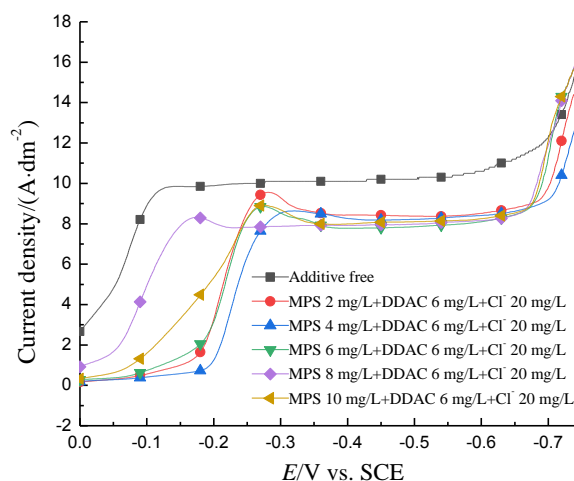


图7 复合添加剂下铜在铜电极上的LSV曲线

Fig.7 LSV curves of copper on copper electrodes under different concentrations of compound additives

表6 复合添加剂存在时的电极覆盖度

Tab.6 Electrode coverage in the presence of composite additives

MPS 浓度/(mg·L ⁻¹)	0	2	4	6	8	10
θ	—	0.929	0.952	0.905	0.371	0.787

2.8 MPS-DDAC-Cl添加剂协同作用时的CA实验

由图8(a)分析可知,添加剂的加入更容易达到电流峰值,且减小沉积电流密度,说明复合添加剂会抑制铜沉积,利于成核。图8(b)中曲线先是靠近瞬时成核曲线,随着反应继续进行,在到达最高点附近逐渐靠近连续成核曲线,说明在起始时间段内成核方式为瞬时成核模式,此时有大量的晶核生成,在晶核长大的过程中且并无新核生成。随后铜电沉积进入连续成核模式,晶核会随着反应的进行持续生成并长大,整个电结晶过程主要受扩散控制。按照Scharifker模型处理可得到复合添加剂作用时的铜结晶的Cu²⁺扩散系数 D 与成核密度数 N 。

由表7知,复合添加剂可以通过吸附在电极表面减小Cu²⁺扩散系数抑制其沉积。在其他含量不变,MPS浓度在4~6 mg/L范围内,Cu²⁺扩散系数逐渐减小,此时呈负相关。若继续提高MPS的浓度,

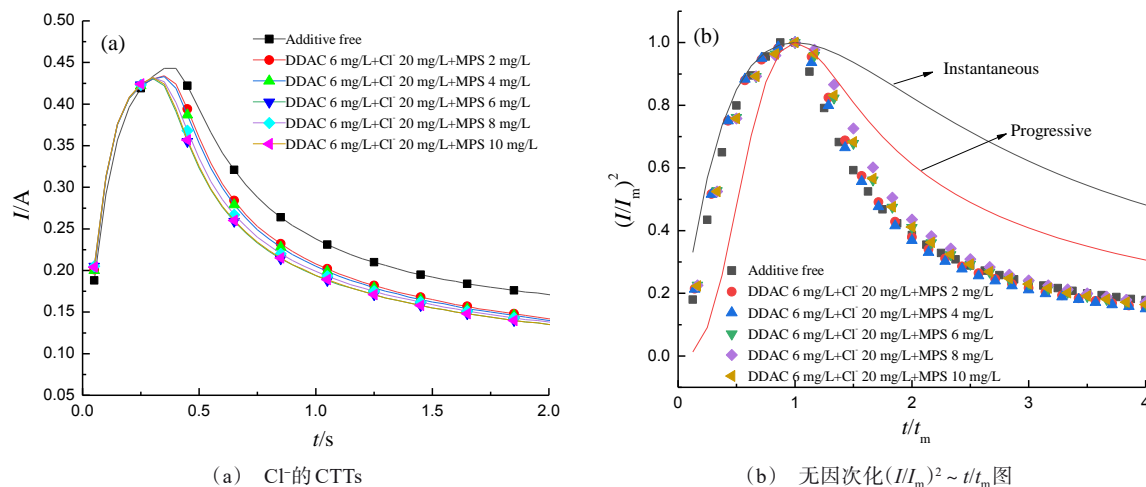


图 8 -0.8 V 下复合添加剂的 CTTs (a) 及对应的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图 (b)

Fig.8 CTTs in acid cupric sulphate electrolyte at composite additives and -0.8 V (a) and corresponding non-dimensional curve $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ (b)

对 Cu^{2+} 扩散系数影响不大,最后数值会趋于稳定。同时复合添加剂的加入可以提高成核数密度,在 MPS 浓度为 6 mg/L 时,成核密度达到峰值,若继续提高 MPS 的浓度,成核数密度会微弱减小直至趋于稳定,此时 MPS 含量的提高对成核没有表现出更显著的作用。

表 7 复合添加剂下 Cu 在铜电极上的扩散系数 D 与成核数密度 N

Tab.7 Diffusion coefficient D and nuclear number density N of copper electrocrystallization on copper electrode in presence of compound additives

MPS 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	2	4	6	8	10
$D/(10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.254	1.053	1.048	0.890	0.895	0.895
$N/(10^6 \text{ cm}^{-2})$	0.589	0.801	0.805	1.106	1.009	1.009

2.9 择优取向以及 SEM 分析

若某晶面 TC 值大于 $1/n$ (n 为峰的个数),则该晶面表现为择优取向面,且垂直于基体,TC 值越大,择优程度越高。若各晶面的 TC 值都相同,则晶面的择优度是无序的,即晶面取向无序。几何生长理论^[26]表示不同晶面之间相互竞争导致出现择优取向,快生长的晶面最后会成为点消失;慢生长的晶面面积会越来越大,成为宏观保留面。由图 9 可知,(200)晶面的 TC 值始终在平均值以下,所以无论添加剂如何变化(200)晶面始终不表现择优取向。晶

面(111)与(220)TC 值呈负相关,因为铜为面心立方结构,晶体在成核时的成核能与成核速度成反比,而(220)晶面成核能小于(111)晶面,所以(111)晶面 TC 值增大时,(220)晶面 TC 值必然减小。

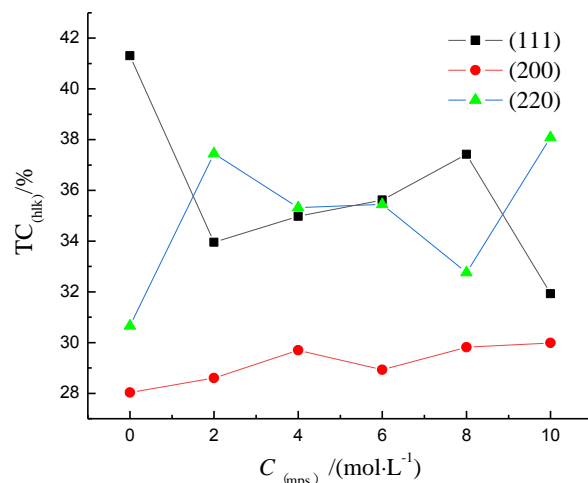


图 9 $6 \text{ mg/L DDAC} + 20 \text{ mg/L Cl}^-$ + 不同浓度 MPS 的镀层各晶面 TC 值

Fig.9 TC value of each crystal plane of $6 \text{ mg/L DDAC} + 20 \text{ mg/L Cl}^- + \text{MPS}$ with different concentrations

图 10 为图 9 中每种复配添加剂对应的 SEM 图。从图中看出无添加剂时铜箔微观表面有很多杂乱无序的尖锐颗粒。加入复配添加剂后由图 10(b)、图 10(c)、图 10(d)以及图 10(e)可以看出尖锐颗粒减少,整体致密性也较无添加剂变好,但是表面出现很

多较大圆形颗粒。图 10(f)则最为平整且无明显颗粒,说明此时的添加剂浓度为较优组合。

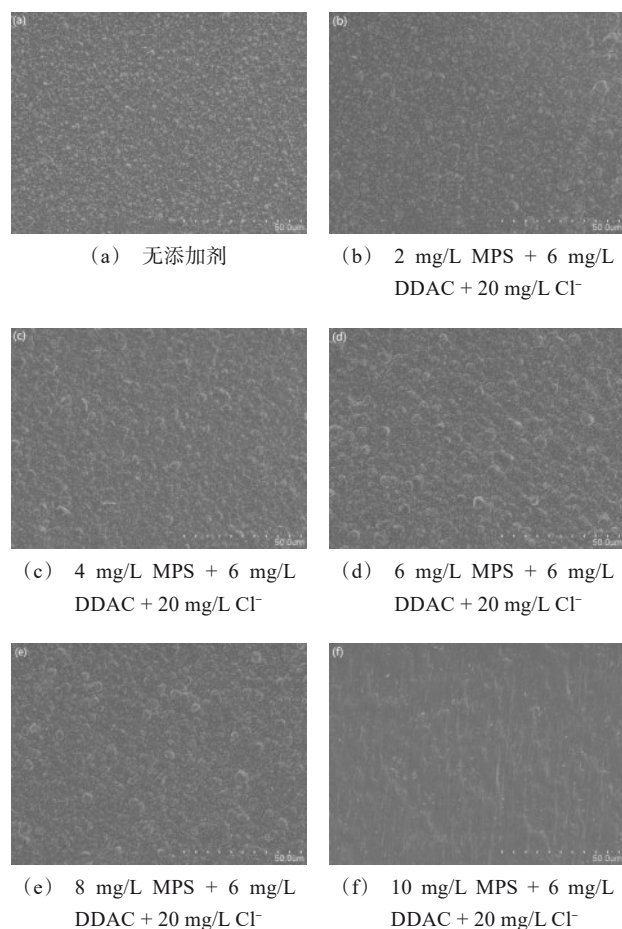


图 10 6 mg/L DDAC + 20 mg/L Cl⁻ + 不同浓度 MPS 的镀层 SEM 图

Fig.10 SEM images of 6 mg/L DDAC + 20 mg/L Cl⁻ + MPS with different concentrations

此处需要说明的是 MPS 浓度在 8 mg/L 和 10 mg/L 时,复合添加剂下 Cu 在铜电极上的扩散系数与成核数密度的数值是相同,但沉积出的铜层形貌呈现出很大的差别。由于多种添加剂的电化学沉积过程机理复杂,镀层微观形貌不仅仅由扩散系数和成核数密度决定,结合表 5 知浓度为 8 mg/L 时覆盖度明显小于 10 mg/L,覆盖度的不同可能是造成微观形貌不同的原因之一。无添加剂时,TC₍₁₁₁₎ = 41.31%, TC₍₂₂₀₎ = 30.66%;较优组合添加剂的 TC₍₁₁₁₎ = 31.93%, TC₍₂₂₀₎ = 38.08%。无添加(111)晶面表现为择优取向转变成(220)晶面择优。除了成核能影响

之外,另一个重要原因是添加剂协同作用的影响。复合添加剂的加入既可以降低基体表面张力和吸附活性点,还可以吸附在特定晶面上。当 MPS 浓度达到 10 mg/L 时,添加剂的协同作用会吸附在(220)晶面,使(220)晶面生长缓慢,面积逐渐扩大成为宏观保留面。

3 结论

(1) MPS 和 DDAC 都具有增大阴极极化的作用, MPS 浓度越高,极化作用越强; DDAC 浓度增加至 10 mg/L 时,极化作用减小;低浓度 Cl⁻ 对阴极极化不表现显著影响,高浓度 Cl⁻ 有去极化的作用;当加入复合添加剂 6 mg/L DDAC、20 mg/L Cl⁻、MPS 时,可以大幅度提高阴极极化,但极化作用受到 MPS 浓度的影响; DDAC 可以影响双电层电流,增大电极表面覆盖度。

(2) MPS、DDAC 和复合添加剂均不改变铜的成核方式,为瞬时成核; Cl⁻ 使铜电结晶转变为连续成核模式,减小 Cu²⁺ 扩散系数,增加饱和成核数密度; MPS 单独作用可以减小 Cu²⁺ 扩散系数,增加成核数密度。在含量超过 6 mg/L 时,成核数密度与 MPS 浓度呈正相关; DDAC 单独作用可以使 Cu²⁺ 扩散系数减小,成核数密度增加。 DDAC 浓度与 Cu²⁺ 扩散系数负相关,与成核数密度正相关;复合添加剂可以减小 Cu²⁺ 扩散系数,增加成核数密度。 DDAC 和 Cl⁻ 浓度不变,当 MPS 浓度增加到 8 mg/L 时,扩散系数和成核数密度最终都趋于稳定值。

(3) DDAC 和 Cl⁻ 分别固定为 6 mg/L 和 20 mg/L 时,增加 MPS 的浓度可以改变镀层晶面的 TC 值, MPS 浓度在 2~6 mg/L 之间,晶面(111)和晶面(220)都呈现择优取向, MPS 浓度达到 10 mg/L 后只有(220)晶面择优,此时镀层平整性最优。

参考文献

- [1] 袁孚胜. 中国电解铜箔市场现状及发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(5): 19-22.
Yuan F S. Status and development trend of China's electrolytic copper foil market[J]. Design and Research of Nonferrous Metallurgy, 2019, 40 (5): 19-22 (in Chinese).
- [2] Yen M H, Liu J H, Song J M, et al. Electrochemical corrosion properties of commercial ultra-thin copper foils [J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(8): 5150-

- 5157.
- [3] Lawler J, Koratkar N, Garofalo J, et al. Analysis of deposition methods for lithium-ion battery anodes using reduced graphene oxide slurries on copper foil[J]. *Journal of manufacturing science and engineering: Transactions of the ASME*, 2018, 140(9): 1-9.
- [4] Seakr R. Microstructure and crystallographic characteristics of nanocrystalline copper prepared from acetate solutions by electrodeposition technique[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27: 1423-1430.
- [5] Popvo K I, Djokic S S, Nikolic N D, et al. Morphology of electrochemically and chemically deposited metals [M]. New York: Springer, 2016.
- [6] Sekar R. Synergistic effect of additives on electrodeposition of copper from cyanide-free electrolytes and its structural and morphological characteristics[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27: 1665-1676.
- [7] Yuan L, Ding Z Y, Liu S J, et al. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27: 1656-1664.
- [8] Chang T R, Jin Y, Wen L, et al. Synergistic effects of gelatin and convection on copper foil electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 245-254.
- [9] Tomoyuki F, Keiichiro T, Yasuhiro N, et al. Influence of thickness on tensile property of copper foil[J]. *Key Engineering Materials*, 2018, 4700(1548): 19-24.
- [10] Sunghee Y, Morton S, Cefet al. Rotating ring-disk electrode studies of copper electrodeposition effect of chloride ion and organic additives[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1994, 81(12): 65.
- [11] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [12] Kim J J, Kim S K, Yong S K. Catalytic behavior of 3-mercaptopropyl sulfonic acid on Cu electrodeposition and its effect on Cu film properties for CMOS device metallization[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 542(1): 61-66.
- [13] Gu M, Zhong Q. Influence of MPS concentration on copper electrocrystallisation from acidic sulphate electrolyte with MPS additive systems[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2014, 89(4): 187-193.
- [14] Gu M, Zhong Q. Effect of 3-mercaptopropyl sulfonate sodium salt composite additive on electrodeposition of copper[J]. *Material Protection*, 2011, 44(4): 11-14.
- [15] Chiu Y D, Dow W P, Krug K, et al. Adsorption and desorption of Bis-(3-sulfopropyl) disulfide during Cu electrodeposition and stripping at Au electrodes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(40): 14476-14487.
- [16] 三井金属矿业株式会社. 电解铜箔的制造方法、该制造方法得到的电解铜箔、使用该电解铜箔得到的表面处理铜箔以及使用该电解铜箔或该表面处理铜箔得到的覆铜层压板[P]. 中国, CN101297067 A, 2008-10-29.
- [17] Pasquale M A, Gassa L M, Arvia A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 5891-5904.
- [18] Tan M, Guymon C G, Wheeler D R. The Role of SPS, MPSA and chloride in additive systems for copper electrodeposition[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154: 78-81.
- [19] Wang C, Zhou G Y, Wang S X, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 147: 95-102.
- [20] Vereecken P M, Binsted R A, Deligianni H, et al. The chemistry of additives in damascene copper plating[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 2005, 49(1): 3-18.
- [21] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879-889.
- [22] Ren P, Dai N, Deng H Y, et al. Growth kinetics and microstructures of Cu nanofilms on Mo substrate by electrodeposition[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(1): 9-14.
- [23] Fabricius G, Kontturi K, Sundholm G. Influence of thiourea on the nucleation of copper from acid sulphate solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39: 2353-2357.
- [24] Zhao Y, Deng F X, Hu L F, et al. Electrochemical deposition of copper on single-crystal gallium nitride (0001) electrode: Nucleation and growth mechanism[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 537-542.
- [25] 钟琴. 添加剂 MPS、PEG、Cl⁻对铜电沉积的影响研究[D]. 重庆大学, 2010.
- [26] 周绍民. 金属电沉积原理与研究方法[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987: 254.