

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.014

氯离子在局部电化学中对铜电沉积的影响

卿启新*, 黄炎光, 王 晨, 朱 挺

(广西科技大学 自动化学院, 广西 柳州 545006)

摘要: 局部电化学沉积(LECD)制造金属微结构是一种非常便捷和经济的方法。用 20 μm 直径微阳极来研究 Cl^- 浓度在 LECD 上对铜微柱形貌、直径、沉积速率等的影响。 Cl^- 使铜离子先还原为亚铜离子, 然后再还原成铜, 能促使铜微柱沉积速率提高, 进而可调控铜微柱形貌质量, 提高沉积效率。在铜还原过程中氯化亚铜会在铜微柱表面形成, 并发生歧化反应, 使铜微柱表面产生孔隙、粗糙形貌, 而过高 Cl^- 浓度会形成氯化亚铜结晶, 增大铜微柱直径。受高电流密度和高氢离子浓度影响, 在铜微柱内部无法沉淀氯化亚铜。 Cl^- 浓度所以对铜微柱形貌、沉积速率等的影响为 Cl^- 与其它添加剂在 LECD 上协同应用提供了参考。

关键词: 局部电化学沉积; Cl^- 浓度; 铜微柱; 形貌; 沉积速率

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Effect of chloride ions on copper electrodeposition in local electrochemistry

Qing Qixin*, Huang Yanguang, Wang Chen, Zhu Ting

(College of Automation, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: Local electrochemical deposition (LECD) is a very convenient and economical method for manufacturing metal microstructures. The effects of Cl^- concentration on the morphology, diameter and deposition rate of copper microcolumn on LECD are studied by a microanode with a diameter of 20 μm . Cl^- causes the reduction process of copper ions to become cuprous ions, and then to be reduced to copper. Cl^- has the effect of accelerating the deposition of copper microcolumns, thereby regulating the morphology and improving deposition efficiency of copper microcolumn. It also causes the cuprous chloride to cover the surface of copper microcolumn. Due to the disproportion reaction of cuprous chloride, pores and rough morphology are formed on the surface, and the cuprous chloride crystals also increase the diameter of copper microcolumn. Because of high current density and high hydrogen ion concentration, cuprous chloride cannot be formed inside the copper microcolumn. The effect of Cl^- concentration on the morphology and deposition rate of copper microcolumn provides a reference for the synergistic application of Cl^- and other additives on LECD.

Keywords: local electrochemical deposition (LECD); Cl^- concentration; copper microcolumn; morphology; deposition rate

收稿日期: 2023-10-14

修回日期: 2023-11-06

作者简介: 卿启新(1981.8—), 男, 博士, 讲师, email: 616096609@qq.com

基金项目: 惯性测量阵列常值误差在线补偿方法研究(国家自然科学基金 62363001); 局部电化学电沉积制造金属三维微结构(广西科技大学博士基金 22Z30)。

局部电化学沉积(Local electrochemical deposition, LECD)技术利用微阳极为导向驱动金属离子定向还原沉积,以三维微控制平台控制微阳极的移动轨迹,通过层层叠加实现三维金属微结构制造,这与3D打印增材制造技术具有相似性。因此,LECD是一种简易、经济性较好的金属微结构制造方法,在金属微结构制造上具有极其重要的研究意义。

自1995年报道以来,对LECD开展了深入研究,通过该方法制造了微弹簧、弓字形、微墙、合金微柱等结构^[1-4]。Said^[5]构建了LECD沉积生长结构理论模型,通过仿真发现微电极电场和电流密度高度集中在微阳极垂直覆盖区域。同时,对影响LECD沉积金属形貌质量、沉积速率及直径尺寸的参数也有研究报道:增大直流电压能加快金属沉积,但会降低形貌质量、表面平整度^[6];脉冲电压通过占空比进行调节沉积,提高了沉积质量,但降低了沉积效率,增大了金属直径^[7];微阳极沉积步长越大,金属微柱直径会变得越大,且为了维持一定的沉积速率,还需要增大沉积电压^[8];在LECD中金属还原沉积速率过快将导致金属表面出现孢状、分枝等结构,而沉积速率过慢不仅使金属微柱直径尺寸变大,而且沉积时间长、效率低^[9]。因此,为了沉积出形貌质量更好的铜微柱,沉积速率控制是关键。

此外,在LECD上利用不同控制方式能制造复杂的金属微结构。Yeo等^[10]通过电机控制微阳极旋转制造出内径72 μm 、外径112 μm 的高纵深比微镍圆筒柱,随后用压电超声振动加速气泡逸出,不仅增强了镍柱的同心度,而且在频率98 KHz下沉积的镍

柱孔隙率最低。Ciou等^[11]设计了基于图像引导定位控制的二维LECD沉积系统,沉积出从0°到51.9°方向角的铜微悬臂;Lin等^[12]用LECD沉积出铜/镍合金微柱,并构建出一个微型热电偶,进行温度测试,误差仅为0.75%;Habib等^[13]在阴阳极之间设置绝缘掩膜版沉积阵列微结构。以上控制方式不仅实现比较复杂,而且只能制造单一的金属微结构。

在LECD上,沉积参数和控制方式对金属微结构制造、形貌与性能的改善已难以达到更高的效果,利用添加剂的作用来提高LECD制造金属微结构的质量具有重要影响。Li等^[14]研究了不同浓度SPS与 Cl^- 对LECD沉积铜形貌及力学性能影响的协同作用,发现微柱杨氏模量和硬度均随SPS浓度的增大而降低,微柱形貌质量逐渐变差,但沉积速率随SPS浓度的增大而加快;El-Giar等^[15]用硫脲来改善微柱沉积质量,获得比较平整、少孔隙的表面形貌;Yang等^[16]用糖精钠的整平作用来改善镍微柱表面沉积质量,抑制了沉积速率,在2 mmol/L时获得最佳沉积形貌。添加剂在LECD上应用研究还比较少,而且几乎都用 Cl^- 配合其它添加剂使用, Cl^- 单独作用效果的研究却没有涉及。

本文主要研究了 Cl^- 浓度在LECD上对沉积铜微柱形貌、沉积速率、直径尺寸等的影响,以揭示 Cl^- 的作用机理,为 Cl^- 与其它添加剂在LECD上协同作用提供参考。

1 实验过程

沉积原理和铜微柱增长过程如图1所示。

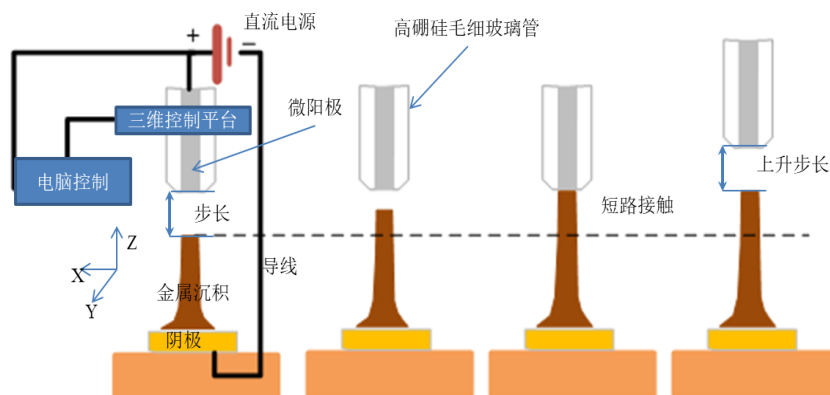


图1 铜微柱沉积增长与过程控制

Fig.1 Growth and process control of copper microcolumns

LECD操作实验平台由微阳极、阴极基板、三维移动控制M-L01(PI纳米位移有限公司),上位机等

组成。利用电化学反应原理,固定在三维移动控制上的直径20 μm 微阳极在电压作用下驱动金属离子

到阴极进行还原,随着金属还原沉积的增长,使微阳极与沉积金属接触短路导致电流超过设定阈值电流,进而上位机控制关闭电源,同时驱动 M-L01 控制微阳极按预设的移动轨迹移动,如此循环沉积出金属微结构。

LECD 沉积铜微柱的电解液组成: CuSO_4 为 0.8 mol/L (国药集团,分析纯), H_2SO_4 为 0.8 mol/L (国药集团,分析纯),以及不同浓度的 KCl (阿拉丁,分析纯)。沉积过程中参数设计:微阳极移动的沉积步长为 5 μm ,沉积电压分别为 3.4 V、3.6 V、3.8 V,沉积高度为 1000 μm 。

2 实验结果

Cl^- 是铜电解液的一种重要组分,其作用是提高阴极表面亚铜离子的浓度、降低极化、加速铜沉积。

在 LECD 电解液中分别添加浓度为 0.2、1.0、10、100 和 1000 mg/L 的 KCl 来研究 Cl^- 浓度对铜沉积的影响。

2.1 0.2 mg/L KCl 和不同电压下沉积的铜微柱

0.2 mg/L KCl 和不同电压下沉积的铜微柱形貌扫描电镜图如图 2 所示,通过 Nano Measurer 测得的铜微柱平均直径与软件采集的沉积速率见表 1。当电压为 3.4 V 时(图 2a),沉积的铜微柱形状不均匀,表面孔隙密集;当电压为 3.6 V 时(图 2b),铜微柱表面粗糙,形状不均匀,有抱状结构;当电压为 3.8 V 时(图 2c),铜微柱形状已非圆柱,抱状与分枝结构严重影响了铜微柱直径。增大沉积电压不仅加快铜离子电迁移,还促使微阳极电解加快,为阴极铜电沉积提供更多的电子,使铜微柱沉积速率加快,过快的沉积速率是导致铜微柱形貌变差的主要原因。

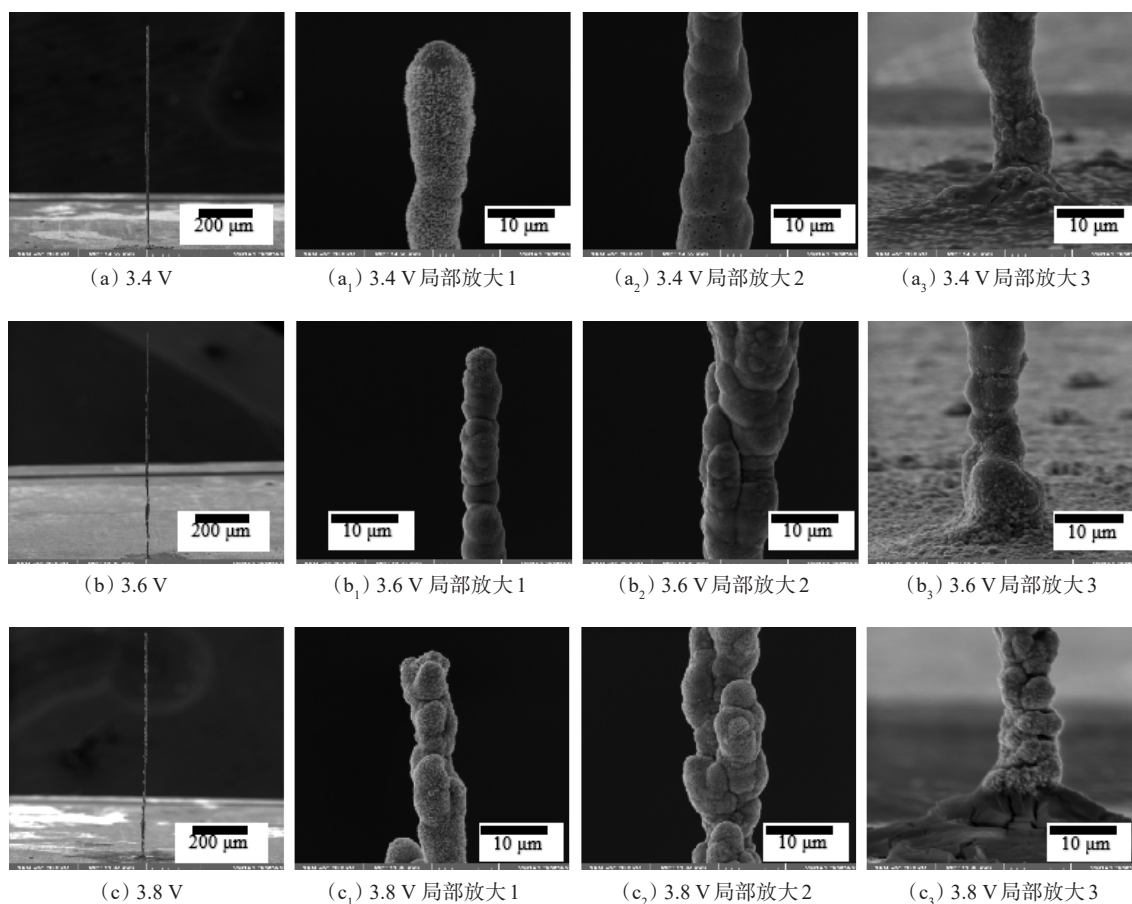


图 2 0.2 mg/L KCl 和不同电压下沉积铜微柱的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of copper microcolumns deposited in 0.2 mg/L KCl at different voltages

表1 不同电压沉积的铜微柱平均直径与沉积速率

Tab. 1 Average diameters and deposition rates of copper microcolumns at different voltages

沉积电压/V	平均直径/ μm	沉积速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
3.4	10.45	0.19
3.6	9.64	1.28
3.8	10.68	4.35

2.2 1.0 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱

1.0 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱平均直径与沉积速率见表2,其形貌图3所示。

表2 不同电压沉积的铜微柱平均直径与沉积速率

Tab. 2 Average diameters and deposition rates of copper microcolumns at different voltages

沉积电压/V	平均直径/ μm	沉积速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
3.4	10.34	0.22
3.6	10.85	1.85
3.8	11.12	5.2

图3(a)铜微柱基底有大颗粒附着物,表面有孔隙;图3(b)铜微柱表面比较平整,孔隙非常少,而图3(c)铜微柱孔隙少,但分枝结构比较大,平均直径增大。对比0.2 mg/L KCl,发现 Cl^- 浓度具有提高铜微柱沉积速率的作用,并且适当提高沉积速率可以改善铜微柱表面形貌。

2.3 10 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱

10 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱如图4所示,平均直径和沉积速率见表3。电压3.4 V沉积的铜微柱比较均匀平整,底部颗粒粗大,局部有孔隙;电压3.6 V沉积的铜微柱表面形状不均匀,有孔隙和泡状结构;电压3.8 V沉积的铜微柱发生断裂,表面非常粗糙。10 mg/L KCl沉积的铜微柱平均直径随电压增大而减小,沉积速率对比1.0 mg/L KCl进一步提高,表明增大 Cl^- 浓度对铜沉积仍具有加速作用,而且在3.8 V电压下的加速作用更明显。同

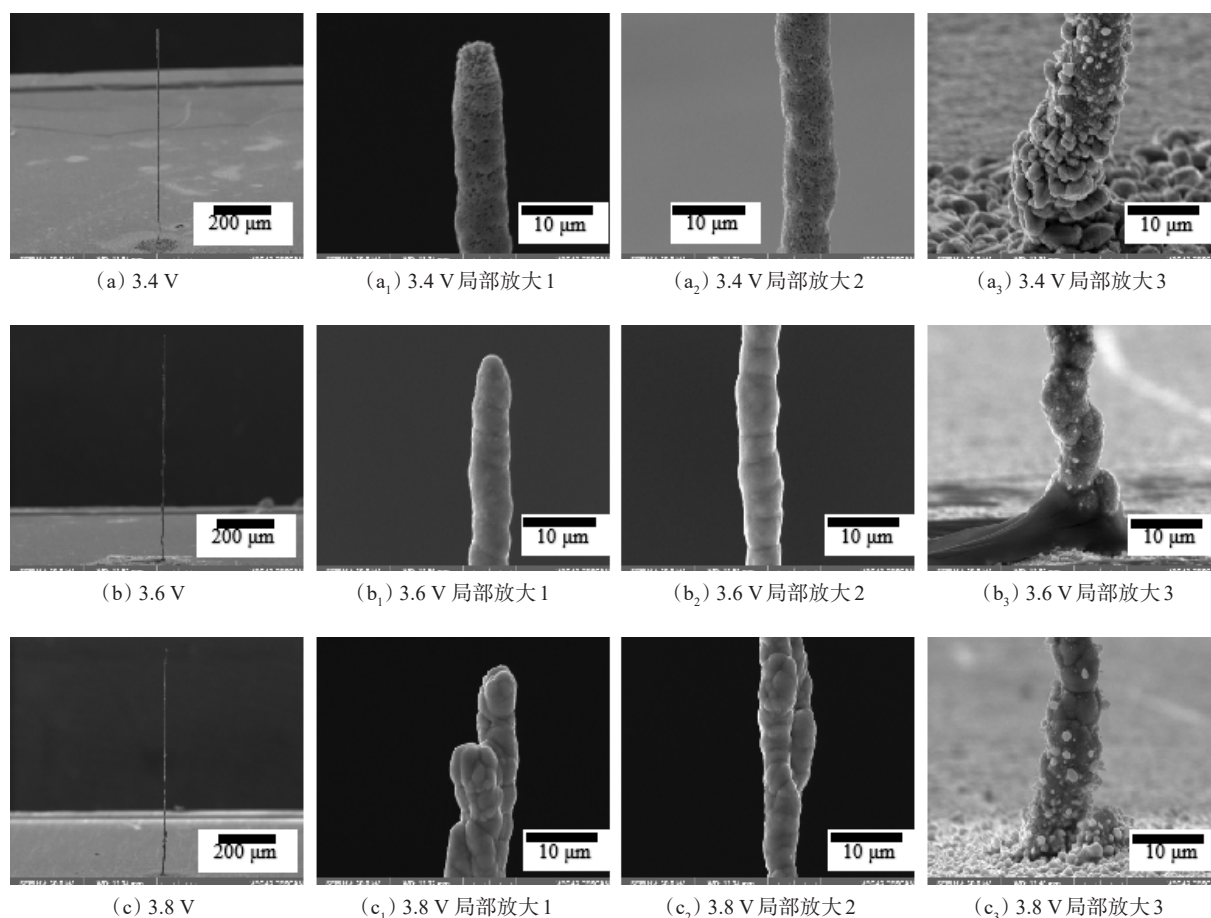


图3 1.0 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱扫描电镜图

Fig.3 SEM images of copper microcolumns deposited in 1.0 mg/L KCl at different voltages

时,Cl⁻浓度加速沉积导致铜微柱质量开始变差。

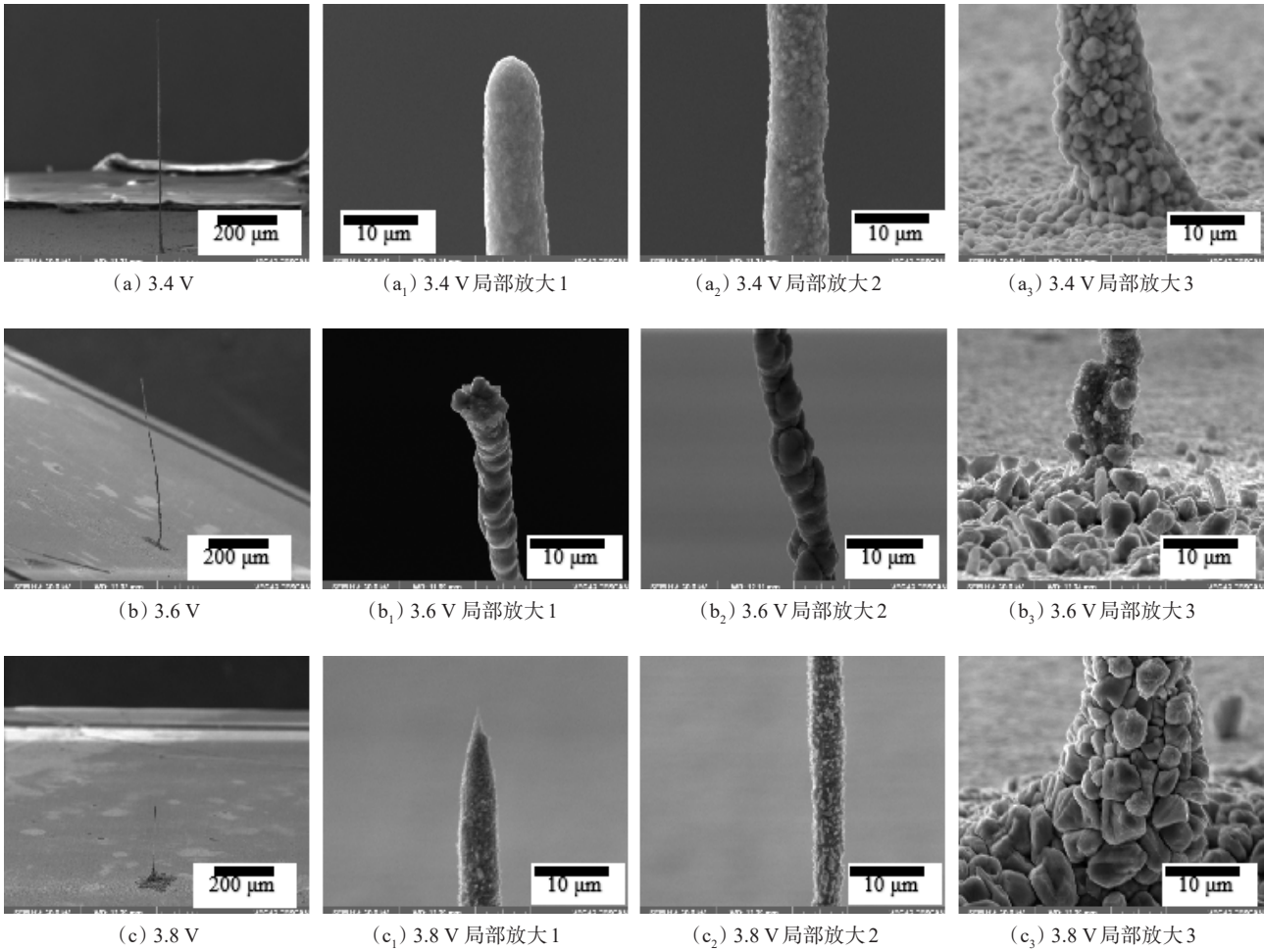


图 4 10 mg/L KCl 和不同电压下沉积的铜微柱扫描电镜图
Fig.4 SEM images of copper microcolumns deposited at different voltages

表 3 不同电压沉积的铜微柱平均直径与沉积速率
Tab. 3 Average diameters and deposition rates of copper microcolumns at different voltages

沉积电压/V	平均直径/ μm	沉积速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
3.4	12.02	0.23
3.6	7.97	2.3
3.8	6.7	8.67

2.4 100 mg/L KCl 和不同电压下沉积的铜微柱

100 mg/L KCl 和不同电压下沉积的铜微柱平均直径与沉积速率见表 4, 其形貌如图 5 所示。
电压 3.4 V 沉积的铜微柱表面有大片孔隙, 非常粗糙; 电压 3.6 V 沉积的铜微柱表面也多孔隙, 粗糙;

表 4 不同电压沉积的铜微柱平均直径与沉积速率
Tab. 4 Average diameters and deposition rates of copper microcolumns at different voltages

沉积电压/V	平均直径/ μm	沉积速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
3.4	10.92	0.28
3.6	9.88	2.78
3.8	8.02	10.2

电压 3.8 V 沉积的铜微柱有大量孢状与分枝结构, 发生断裂。对比 10 mg/L KCl 沉积, 100 mg/L KCl 仍表现为加速铜沉积作用, 但铜微柱表面孔隙变得严重, 已影响了铜微柱沉积形貌及结构, 表明 Cl⁻ 浓度对铜沉积的加速过快, Cl⁻ 浓度已过量。

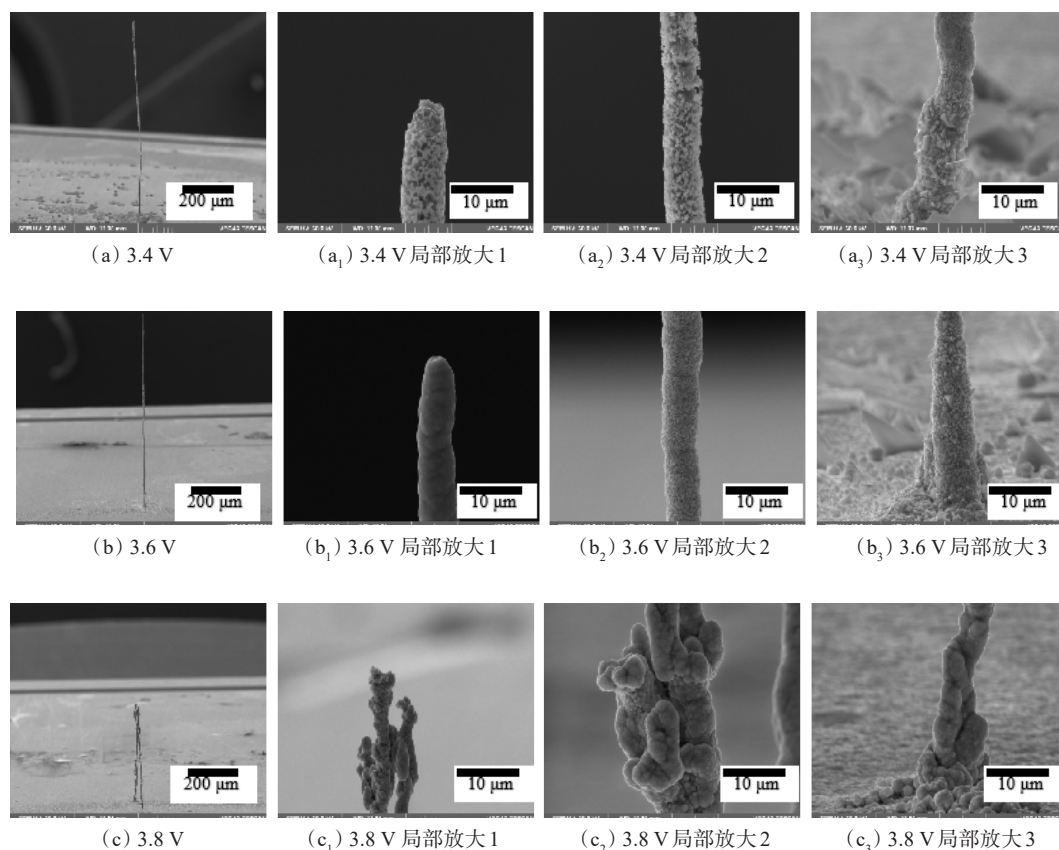


图5 100 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱扫描电镜图

Fig.5 SEM images of copper microcolumns deposited in 100 mg/L KCl at different voltages

2.5 1000 mg/L KCl和不同电压下沉积的铜微柱

1000 mg/L KCl 沉积的铜微柱如图6所示, 沉积平均直径与沉积速率见表5。电压3.4 V沉积的铜微柱表面粗糙, 有孔隙, 有片状晶体; 而电压3.6 V沉积的铜微柱表面同样有片状晶体, 表面更粗糙, 形貌更差; 电压3.8 V沉积的铜微柱表面有絮状形貌和分枝结构。

对比其它浓度沉积的铜微柱, 1000 mg/L KCl 沉积的铜微柱因表面晶体导致其平均直径均变大, Cl^- 对铜沉积仍具有加速作用, 但在3.8 V沉积速率减小, 表明 Cl^- 浓度加速作用被抑制, 晶体状副产物表明 Cl^- 已严重过量。

在LECD上, 浓度 Cl^- 对沉积铜微柱的影响表现在下面几个方面: (1) Cl^- 浓度越高, 铜微柱沉积越快; (2)铜微柱表面存在孔隙; (3)相同电压下, 铜微柱表面形貌随 Cl^- 浓度增大经历了从差变好再变差的过程, 电压3.4 V下沉积铜微柱最佳 Cl^- 浓度为

10 mg/L, 3.6 V下为1.0 mg/L; (4) Cl^- 在铜还原沉积中存在副反应产物。

采用能谱分析仪对100 mg/L KCl和3.6 V下沉积的铜微柱表面和截面进行元素分析。铜微柱样品用去离子水和无水酒精浸泡清洗、干燥后进行能谱分析见表6, 从铜微柱侧表面中部和底部检测到氯元素, 分别占比为23.22%和28.30%, 而铜微柱顶部与内部氯元素占比为0.00%。原因是 Cl^- 参与了化学反应生成难溶于水的氯化亚铜, 并附着在铜微柱表面, 而铜微柱顶部与内部由于微阳极高电流密度和高氢离子浓度的影响, 氯化亚铜无法形成。

由于氯化亚铜的存在, 推测 Cl^- 对铜微柱沉积的加速作用机理为: Cl^- 浓度增高, 促使铜的还原反应路径从铜离子直接还原成铜变成铜先还原为亚铜离子, 然后亚铜离子还原成铜的过程。 Cl^- 浓度增大, 加速亚铜离子的转化, 进而加速铜沉积, 这与 Cl^- 离子的“氯桥”加速机理相一致^[17-18]。铜微柱形貌变化

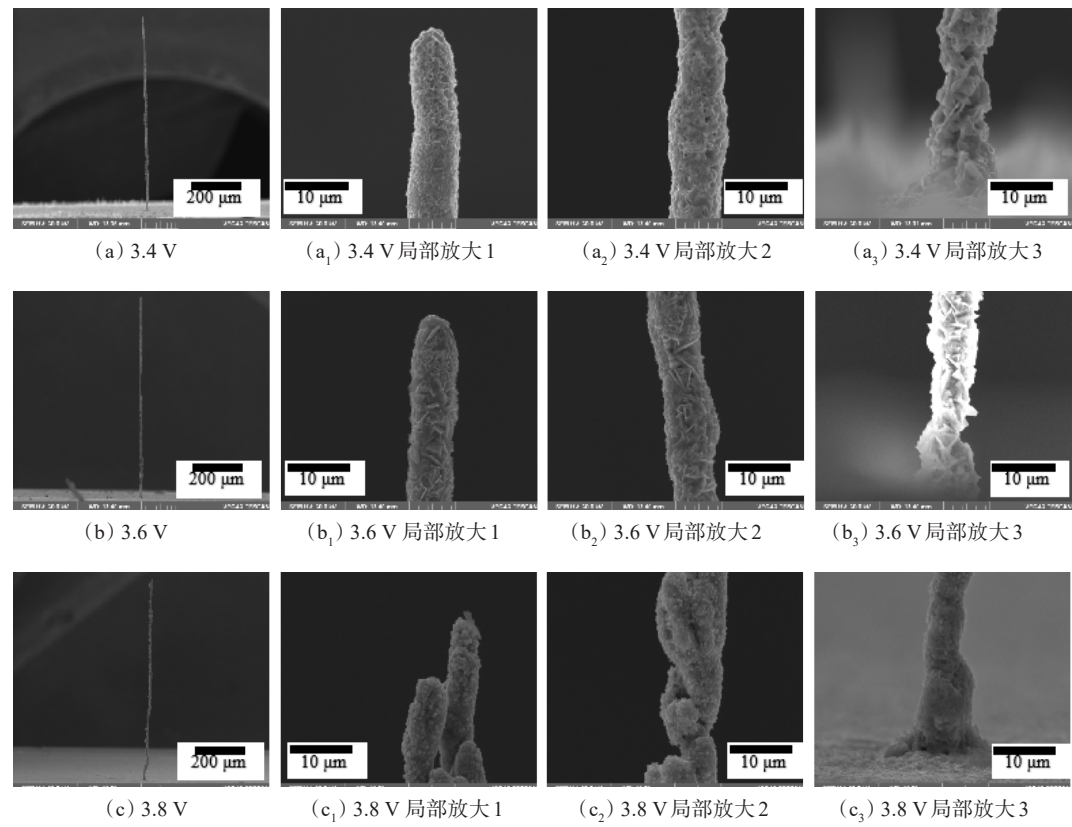


图 6 1000 mg/L KCl 和不同电压下沉积的铜微柱扫描电镜图

Fig.6 SEM images of copper microcolumns deposited in 1000 mg/L KCl at different voltages

表 5 不同电压沉积的铜微柱平均直径与沉积速率

Tab. 5 Average diameters and deposition rates of copper microcolumns at different voltages

沉积电压/V	平均直径/ μm	沉积速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
3.4	12.74	0.31
3.6	13.78	3.7
3.8	19.24	8.3

表 6 能谱分析检测铜微柱各部位元素含量

Tab. 6 Element percentage in various parts of copper microcolumns detected by EDAX

位置	Cu/wt. %	Cl/wt. %
顶部	100.00	0.00
中部	76.78	23.22
底部	71.70	28.30
内部	100.00	0.00

主要是 Cl⁻加速作用使铜离子还原沉积超过了对应电压下的沉积速率,过快沉积速率导致铜微柱形貌质量变差,因此 Cl⁻浓度可通过调控铜沉积速率来改善铜微柱表面形貌质量,提高沉积时间效率。由于

沉积的铜微柱直径小于微阳极直径,在铜微柱顶部到侧面的电场强度分布由强变弱,导致 Cl⁻与亚铜离子反应在铜微柱表面生成氯化亚铜难溶物,所以在 1000 mg/L KCl 沉积的铜微柱表面有大量片状晶体物质。但是,氯化亚铜在强酸性条件下会发生歧化反应,生成单质铜和铜离子,这就是铜微柱表面有孔隙与铜微柱内部无法沉积氯化亚铜的原因。

3 结语

在 LECD 电沉积中,Cl⁻具有加速铜电沉积、影响铜微柱平均直径及表面形貌等作用,可根据 Cl⁻作用选择需要的 Cl⁻浓度,或与其它添加剂协同作用,以有效控制和改善 LECD 沉积金属微结构,这对其性能和应用具有重要意义。

参考文献

[1] Madden J, Lafontaine S, Hunter I. Fabrication by electro-deposition: building 3D structures and polymer actuators [C]. International Symposium on MICRO Machine and

- Human Science. 1995.
- [2] Seol S, Kim J, Je J, et al. Three-dimensional (3D) polypyrrole microstructures with high aspect ratios fabricated by localized electropolymerization[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(9): 3071-3074.
- [3] Madden J, Hunter I. Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1996, 5(1): 24-32.
- [4] Pané S, Panagiotopoulou V, Fusco S, et al. The effect of saccharine on the localized electrochemical deposition of Cu-rich Cu-Ni microcolumns[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(9): 973-976.
- [5] Said R. Microfabrication by localized electrochemical deposition: experimental investigation and theoretical modelling[J]. *Nanotechnology*, 2004, 14(5): 523-531.
- [6] Wang F, Xiao H, He H. Effects of applied potential and the initial gap between electrodes on localized electrochemical deposition of micrometer copper columns[J]. *Science Report*, 2016, 6(1): 26270.
- [7] Lin J, Chang T, Yang J, et al. Localized electrochemical deposition of micrometer copper columns by pulse plating[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(6): 1888-1894.
- [8] Wang F, Sun J, Liu D, et al. Effect of voltage and gap on micro-nickel-column growth patterns in localized electrochemical deposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): D297-D301.
- [9] Wang F, Bian H, Xiao Y. Fabrication of micro-sized copper columns using localized electrochemical deposition with a 20 μm diameter micro anode[J]. *ECS Journal of Solid State Science & Technology*, 2019, 8(4): P223-P227.
- [10] Yeo S, Choo J, Sim K. On the effects of ultrasonic vibrations on localized electrochemical deposition[J]. *Journal of Micromechanics & Microengineering*, 2002, 12(3): 271-279.
- [11] Ciou Y, Hwang Y, Lin J. Fabrication of two-dimensional microstructures by using micro anode guided electroplating with real-time image processing[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2014, 3(7): 268-P271.
- [12] Lin J, Chang T, Yang J, et al. Fabrication of a micrometer Ni-Cu alloy column coupled with a Cu microcolumn for thermal measurement[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(1): 015030.
- [13] Habib M, Gan S, Rahman M. Fabrication of complex shape electrodes by localized electrochemical deposition [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(9): 4453-4458.
- [14] Wang F, Li Y, He H, et al. Effect of bis-(3-sulfopropyl) disulfide and chloride ions on the localized electrochemical deposition of copper microstructures[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): D419-D424.
- [15] El-Giar E, Said R, Bridges G, et al. Localized electrochemical deposition of copper microstructures[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(2): 586-591.
- [16] Yang J, Lin J, Chang T, et al. Localized Ni deposition improved by saccharin sodium in the intermittent MAGE process[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(2): 025015.
- [17] Nagy Z. Chloride ion catalysis of the copper deposition reaction[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142(6): 56-60.
- [18] Xu Jiayuan, Yang Fangzu, Xie Zhaoxiong, et al. The investigation of the effect of Cl^- ions on copper plating in acidic baths[J]. *Journal of Xiamen University: Natural Science*, 1994, 33(5): 647-651.