

2022-06-28

Electrochemical SERS study of Benzotriazole and 3-mercapto-1-propanesulfonate in Acidic Solution on Copper Electrode

Yin-Fei Shen

Yan-Li Chen

School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China.;
chenyl@cczu.edu.cn

Sheng-Xu Wang

Ye Zhu

Wen-Chang Wang

Min-Xian Wu

Zhi-Dong Chen

School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China.;
zdchen@cczu.edu.cn

Recommended Citation

Yin-Fei Shen, Yan-Li Chen, Sheng-Xu Wang, Ye Zhu, Wen-Chang Wang, Min-Xian Wu, Zhi-Dong Chen.
Electrochemical SERS study of Benzotriazole and 3-mercapto-1-propanesulfonate in Acidic Solution on
Copper Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(6): 2104451.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210445

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss6/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

酸性溶液中苯并三氮唑和 3-巯基-1-丙烷磺酸钠在铜电极表面的电化学 SERS 研究

沈银飞, 陈艳丽*, 王笙戎, 朱 晔, 王文昌, 吴敏娴, 陈智栋*

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用原位电化学表面增强拉曼光谱技术(EC-SERS)研究了酸性溶液中苯并三氮唑(BTAH)、3-巯基-1-丙烷磺酸钠(MPS)及 Cl⁻ 在铜电极表面的竞争吸附行为。在较正电位区间, BTAH 分子在铜电极表面的吸附主要是通过三唑环在铜电极表面形成[Cu(BTA)]_n 聚合物膜; 随着电位负移, 聚合物膜逐渐转化为BTAH 分子形式吸附在铜电极表面。而 MPS 主要是以巯基端吸附在铜电极表面, 其吸附方向的改变使得其在铜表面的拉曼信号呈现出先强后弱的趋势。Cl⁻ 主要是以 Cu-Cl 的形式存在, 占据电极表面的活性位点与 MPS 产生协同作用。当三者复配时是以 BTAH 在电极表面的强吸附性为主导, 且随着电位的负移, BTAH 的拉曼信号呈现出先增强再减弱的趋势, 相较于 BTAH 的强吸附作用, MPS 与 Cl⁻ 在电极表面的吸附强度较弱但依旧可以监测到两者参与竞争吸附的过程。

关键词: 苯并三氮唑; 3-巯基-1-丙烷磺酸钠; 表面增强拉曼光谱; 吸附

1 引 言

铜由于具有较好的电导率和导热性, 优异的物理机械性能以及耐久等特点已被广泛应用于各种设备中, 如微电子器件、管道、传输线和热交换器等^[1-4]。添加剂是电镀铜工艺中的关键因素, 在镀液中加入少量的有机或者无机添加剂会使镀层发生明显变化, 比如提升亮度、平滑度、硬度和延展性等。各种添加剂相互协同但又彼此竞争, 适当浓度的添加剂能保证良好的电镀性能^[5,6]。而添加剂的种类有很多, 作用也各不相同。在选择添加剂时除了考虑添加剂的加入不能过分降低氢在阴极析出的超电势、不能对阳极过程造成不利影响等因素外^[7], 最重要的选择原则是添加剂在金属电沉积的电势范围内, 能够在镀件表面上发生较为理想的吸附, 并且该添加剂在表面的吸附有对金属

电沉积起到适当的阻化作用^[8], 通过电沉积从而形成较为理想的镀层。

另外, 在镀液中常含有多种添加剂共存, 添加剂各个组分之间的吸脱附竞争关系^[9-12]也直接影响到所得镀层的性能。王翀等人^[13]采用计时电流法和电化学阻抗谱图研究了聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)、环氧乙烷环氧丙烷共聚物(EO/PO)、咪唑环氧氯丙烷聚合物(IMEP)在电极表面的竞争关系, 得出了 SPS 吸附量与对流强度无关的结论, 并且验证了 EO/PO、IMEP 在铜电极表面的吸附量不仅与对流强度呈正相关, 同时对电子转移和物质传质过程也有着重要的影响, 基于此结论开发设计出了一种新型快速盲孔填充法, 利用氧化剂扩散传质在孔内外速率的差异, 选择性保留孔底吸附的 SPS, 从而在电沉积过程中大大缩短了填充时

Cite as: Shen Y F, Chen Y L, Wang S X, Zhu Y, Wang W C, Wu M X, Chen Z D. Electrochemical SERS study of benzotriazole and 3-mercaptopropanesulfonate in acidic solution on copper electrode. *J. Electrochem.*, 2022, 28(6): 2104451.

收稿日期: 2021-10-25, 修订日期: 2021-11-26. * 通讯作者, Tel: (86-519)86330239, E-mail: chenyl@cczu.edu.cn, zdchen@cczu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 22178031, No. 51874050)、江苏省高校自然科学基金项目(No. 20KJB150029)、常州市自然科学基金项目(No. CJ20210139, No. CZ20200038)及常州大学技术研究基金(ZMF17020038)资助

间。Wu 等人^[14]研究了添加剂脂肪胺乙氧基磺化物(AESS)、2-巯基苯并咪唑(M)和己基苄基胺盐中间体(PNI)三者相互作用对电沉积的影响,采用计时电流法对添加剂在不同电流密度下的电化学行为进行了定量表征,并进行了电沉积微孔填充实验。结合扫描电子显微镜(SEM)对实验结果进行了分析,实验结果表明三种添加剂均呈现出一定的电位依赖性,并通过研究 AESS 与 M 的相互作用表明,随着 M 浓度的增加,吸附在阴极表面的 AESS 逐渐被 M 所取代;M 和 PNI 在阴极表面也存在竞争关系,在低电位时 PNI 倾向于取代 M,在高电位时 M 倾向于取代 PNI;在高电位和低 AESS 浓度下,AESS 和 PNI 对电镀的抑制具有协同作用。最后通过铜电沉积法对微孔道进行了填充,确定了三种添加剂之间的最佳比例,实现了微孔道的无缺陷填充。综上可知添加剂的吸附竞争研究是目前重点关注的研究领域之一,具有极大的产业化前景。

苯并三氮唑($C_6H_4N_3H$, BTAH)是一种使用得极为普遍的金属腐蚀缓蚀剂^[15],许多学者从 BTAH 的吸附和络合物形成机理研究了 BTAH 的缓蚀作用^[16-18],尤其是在水溶液中其与铜表面的吸附行为和键合结构得到了广泛的研究,一般主要是由于其通过去质子的 N 原子和铜发生强烈的配位作用而在表面形成类似的聚合物膜,即形成 $[Cu(BTA)]_n$ 膜^[19-21]。DM Bastidas 等人^[22]采用了电化学阻抗谱、紫外吸收光谱等技术研究了氯化物溶液中 BTAH 在铜表面的吸附动力学。结果表明,缓蚀率随 BTAH 浓度的增加而增加,BTAH 主要在铜表面发生化学吸附,并通过数据建立起了吸附模型,表明氯化物在 BTAH 成膜过程扮演了重要角色。Andrew A. Gewirth 等人^[23]利用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)研究不同铜晶面上 BTAH 薄膜的形成原理,并讨论膜形成过程的可逆性,通过电位相关的拉曼光谱显示了多晶铜上薄膜的可逆成膜和单晶铜上薄膜的不可逆成膜,得出了 BTA-Cu 低聚合物在多晶铜面上更容易发生阴极降解的结论。

BTAH 同时也是镀铜的一种重要添加剂^[16,24,25],研究表明在中性或酸性溶液中加入 BTAH 会生成 $[Cu(BTA)]_n$ 络合物,它在阴极表面活性位点上的吸附阻碍了铜的沉积。Campbell 等^[26]研究了 BTAH 对稀硫酸溶液中铜沉积动力学的影响,研究表明

BTAH 能够抑制铜的沉积。Schmidt 等^[27]研究了铜在金基底上的电沉积,发现 BTAH 的加入强烈抑制了表面扩散和三维岛状生长,大大减小了电沉积过程中形成的核的尺寸和数量,使其表面非常光滑。Kim 等人^[28]研究了 BTAH 在超大规模集成电路铜互连电镀中的影响,证明了 BTAH 作为电镀铜添加剂的功效以及 BTAH 的存在对电镀铜的热处理效果。结果表明,BTAH 通过改变成核和生长步骤,同时呈现出强烈的抑制剂和光亮剂作用。少量的 BTAH 会使阴极沉积峰向负方向移动;随着 BTAH 浓度的提高,由于 BTAH 分子的吸附占据了电极表面的活性位点,抑制了铜离子的表面扩散,降低了电流密度。原子力显微镜(AFM)结果证实 BTAH 的加入会导致晶粒尺寸减小。

与 BTAH 吸附机理不同,巯基(-SH)化合物主要是通过化学成键与一些金属表面形成较强的相互作用^[29],从而形成化学吸附。目前,具有代表性的物质主要有聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)、3-巯基-1-丙烷磺酸钠(MPS)等。国内外对 SPS,MPS 在铜电沉积影响研究已经有很多报道^[30-32]。钟琴等人^[33]应用电化学检测方法和扫描电镜,指出当 MPS 单独作用时,对铜的电沉积起阻化作用,在电解液中加入添加剂 MPS-Cl⁻,对铜的电沉积和电结晶过程都有强烈的促进作用,并且比只含有相同浓度 Cl⁻ 的促进作用更强,且随着 MPS 浓度增加,其阻化作用增强。王义等人^[34]研究了以 MPS 为单组分添加剂在电镀盲孔中的作用机理,在没有 Cl⁻ 的 MPS 单一体系中,阴极极化曲线表明,MPS 加入到基础液后会使得极限扩散电流密度增加,计时电流曲线表明 MPS 加入到基础液后会使得平衡电位较基础液负移,这些均证实 MPS 此时起到了抑制铜离子沉积的作用。在 MPS-Cl⁻ 复合体系中,由于 Cl⁻ 的存在,阴极极化曲线表明 MPS 加入到基础液后会使得极限扩散电流密度减小,计时电流曲线表明 MPS 加入到基础液后会使得平衡电位较基础液正移,这也都表明 MPS 在与 Cl⁻ 共存时起到了加速铜离子沉积的作用。Dow 等^[35]认为 MPS 或是 SPS 能加速电镀铜沉积是因为 MPS 或是 SPS 利用其硫醇官能基吸附在阴极铜表面上,然后其末端的磺酸根阴离子会捕捉镀液中被水合的铜离子,最后再与吸附在阴极表面上的 Cl⁻ 产生交互作用,让电子通过 Cl⁻ 传递给被磺酸根阴离子捕捉的铜离子,进而大幅提升铜离子的电化学还原速率。

尽管有些添加剂已经被用了数十年之久,但它们是如何与金属表面结合或者配合,以及为何仅微量添加剂就会对金属表面或者镀层产生如此深远的影响,却很少受到关注。并且这些添加剂的开发和使用几乎完全是经验性的,有相当一部分的添加剂在复合使用过程中的吸附竞争关系仍然不清楚。研究添加剂与金属表面的相互作用,有助于更深入地了解添加剂的吸附行为以及其相关的表面配位过程,同时也为开发和使用添加剂提供理论指导。本文采用原位电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)研究了 BTAH、MPS 在铜表面的吸附行为,并且研究了 Cl⁻ 存在时对 BTAH 和 MPS 在铜电极表面吸附行为的影响。

2 实验

研究体系采用三电极体系,工作电极用纯度为 99.99%、直径为 2 mm 的铜圆盘电极。测量前经金相砂纸及 1、0.3 和 0.05 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉依次抛光至镜面,然后超声清洗,超纯水冲洗,置于 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液中,控制电位为 -0.4 V 至 +0.4 V 之间跃迁多次得到较好的 SERS 活性。辅助电极为铂环电极,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE),文中所有电位均相对于 SCE 电位。

SERS 测量采用 HORIBA 公司的 LabRAM HR Evolution 型共焦显微拉曼仪上进行,激发光经显微镜头后垂直入射到研究电极表面,散射光经该物镜头被散射形式收集后再送至拉曼仪。用 632.8 nm 的 He-Ne 激光为光源,狭缝宽度为 100 μm ,针孔为 100 μm ,显微镜为 50 倍的长焦镜头,激光功率 0.528 mW,曝光时间 2 s,累计次数 2,采样时间为 90 s。采用的是上海辰华 CHI660E 电化学工作站调控电极电位, JSM-6360LA 型扫描电子显微镜观察实际电镀铜箔片,实验所用溶液均用超纯水配制,所使用的试剂均为分析级。

3 结果与讨论

3.1 硫酸溶液中 BTAH 在铜电极表面的电化学原位 SERS 光谱

图 1(A)为 BTAH 固体的常规拉曼光谱。BTAH 分子的主要特征峰位于 540、632、785、1023、1210、1277、1371、1385 和 1594 cm^{-1} ,它们分别属于三唑环扭曲振动、三唑环面内弯曲振动、苯环呼吸振动、苯环和三唑环伸缩振动、三唑环呼吸振动、C-H 面内弯曲振动、苯环伸缩振动、三唑环伸缩振动和苯环伸缩振动^[36,37]。BTAH 固体的常规拉曼光谱中

可观察到明显的 N-H 面内弯曲振动谱峰(1127 和 1149 cm^{-1})。图 1(B)是 BTAH 在铜电极表面随电位变化的 SERS 光谱,控制起始电位 0.25 V,然后逐渐负移并记录 SERS 光谱。对比 BTAH 固体的拉曼光谱,发现有较大差别,说明 BTAH 在铜电极表面发生了一定作用。其中,苯环呼吸振动谱峰(785 cm^{-1})和三唑环伸缩振动谱峰(1385 cm^{-1})的相对强度在常规拉曼光谱和 SERS 谱中呈现相反的情况,表明 BTAH 的三唑环部分更接近铜电极表面。由图 1(B)可见,随着电位负移,BTAH 的部分谱峰频率、谱峰强度及谱峰的相对强度比均发生了十分明显的变化,其中与三唑环有关的振动谱峰随着电位负移发生明显变化,而与苯环有关的振动谱峰频率发生较小的变化,但强度会随电位发生较大变化,表明随着电位负移,BTAH 在铜电极表面形成的聚合物膜组成和结构发生了变化。BTAH 与铜电极表面作用主要发生在三唑环部分,在较正电位区间易与金属表面作用发生去质子化形成聚合物膜[Cu(BTA)]_n(特征峰位于 1040 cm^{-1})^[38,39]。在初始电位附近,可以清晰地看到表面成膜后的 BTA⁻ 的三唑环以及苯环伸缩振动的频率出现在 1032 cm^{-1} 附近,电位负移到 -0.65 V 时,红移至 1020 cm^{-1} ,与固体的常规拉曼光谱中频率位置十分相近(1023 cm^{-1}),因此认为在较正电位区间形成[Cu(BTA)]_n 聚合物,这与文献报道一致^[40,41]。与此同时,仍会有一些未反应的 BTAH 分子发生共沉积现象,因此可以看到在较正的电位区间有着微弱的 N-H 面内弯曲振动谱峰。此外,N-H 面内弯曲振动谱峰的相对强度比(以 785 cm^{-1} 为内标)随着电位负移显著增强,表明在较负电位以 BTAH 分子形式存在。图 1(C)是三唑环伸缩振动(1385 cm^{-1})和苯环呼吸振动(785 cm^{-1})拉曼谱峰强度随电位变化情况,由图可知三唑环伸缩振动的拉曼峰强在大部分电位区间均强于苯环呼吸振动的强度,这也验证了三唑环更接近电极表面。综上所述,作出了 BTAH 随电位变化的吸附模型示意图,如图 2 所示。

3.2 硫酸溶液中 MPS 在铜电极表面的电化学原位 SERS 光谱

图 3(A)为 MPS 固体的常规拉曼光谱。从图中可以看到,MPS 的特征峰主要位于 529 cm^{-1} (SO₂ 面内摇摆振动)、733 cm^{-1} (CH₂ 面内摇摆振动, HCCC 扭曲振动)以及 1068 cm^{-1} (S=O 伸缩振动)

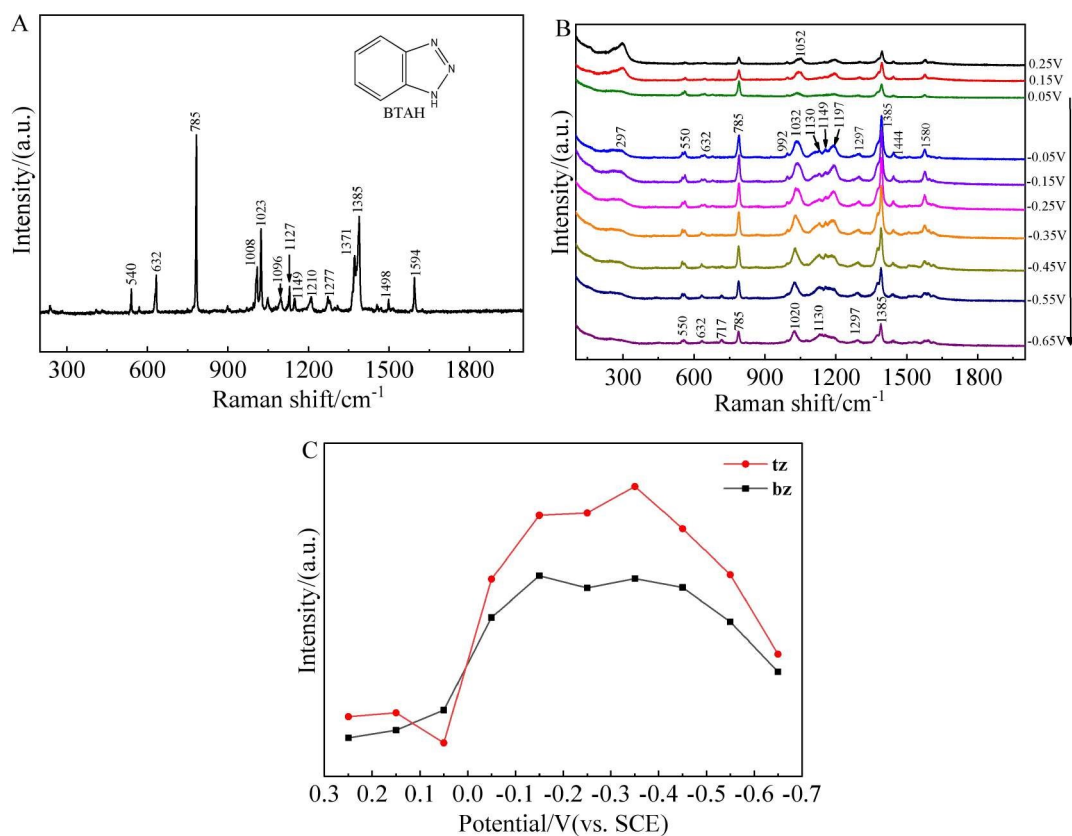


图 1 BTAH 固体的常规拉曼光谱(A)、0.75 mmol·L⁻¹ BTAH + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 在铜电极表面随电位变化的 SERS 光谱(B) 和三唑环伸缩振动谱峰(1385 cm⁻¹)、苯环呼吸振动谱峰(785 cm⁻¹) 的强度随电位的变化情况(C), tz: 三唑环,bz: 苯环。(网络版彩图)

Figure 1 Normal Raman spectrum of BTAH solids (A) and potential-dependent SERS of 0.75 mmol·L⁻¹ BTAH + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ on the copper electrode (B), and variation of intensity with potential (C) for triazole ring (tz) stretching vibration (1385 cm⁻¹) and benzene ring (bz) breathing vibration (785 cm⁻¹). (color on line)

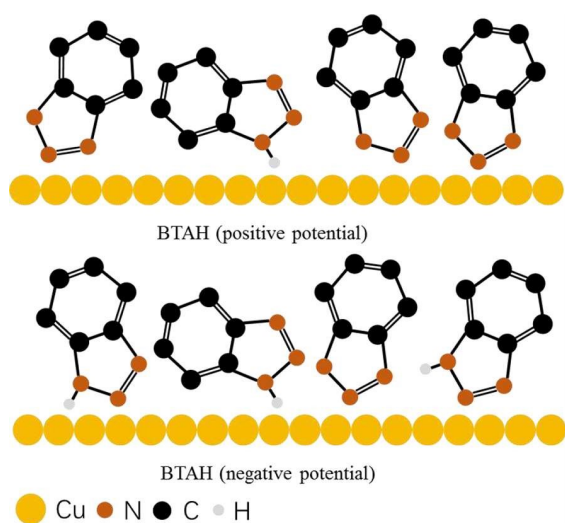


图 2 BTAH 吸附模型示意图。(网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of BTAH adsorption model. (color on line)

等^[42-44]。图 3(B)显示了 MPS 在铜电极表面随电位变化的 SERS 光谱。相较于 BTAH 在电极表面较为复杂的吸附情况, MPS 在铜电极表面的吸附行为则较为简单。在初始电位附近, 位于 733 cm⁻¹ (CH₂ 面内摇摆振动, HCCC 扭曲振动), 1031 cm⁻¹ (C-C 伸缩振动, HCCC 扭曲振动) 的特征峰信号较强, 并且发现随着电位的负移 MPS 的拉曼信号减弱甚至消失, 故推断在较负的电位下, MPS 在铜电极表面的吸附性较差。而位于 260 cm⁻¹ 的拉曼谱峰信号比较明显, 此峰归属为 Cu-S 伸缩振动(通过硫醇键断裂而来), 而另一端的磺酸基团所记录的拉曼信号较弱, 故推测 MPS 是通过巯基端吸附在电极表面, 而磺酸基团则不是 MPS 分子吸附在电极表面的作用基团, 这与文献中报道一致^[44]。图 3(C)可以更直观的看出 MPS 通过 Cu-S 键吸附在电极表面的作用随着电位的负移而减弱。

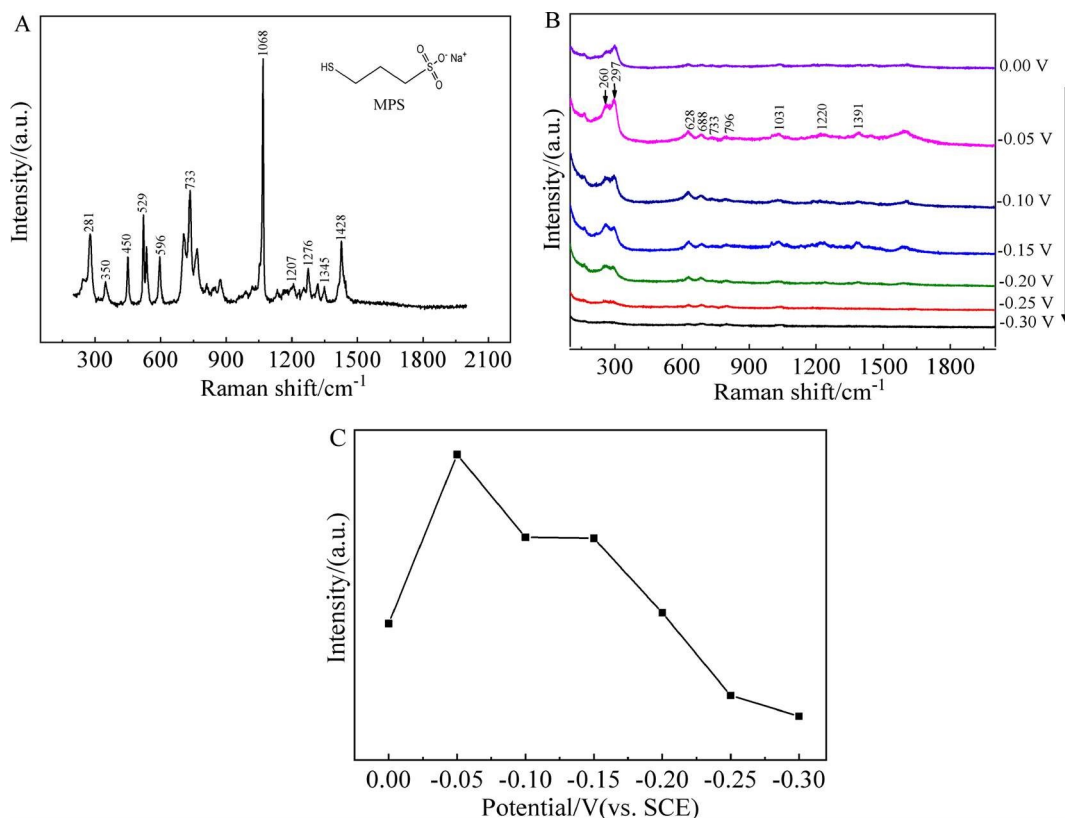


图 3 MPS 固体的常规拉曼光谱(A)、2 mmol·L⁻¹ MPS + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 在铜电极表面随电位变化的 SERS 光谱(B)和 Cu-S 伸缩振动谱峰强度 (260 cm⁻¹) 随电位变化趋势图(C)。(网络版彩图)

Figure 3 Normal Raman spectrum of MPS solids (A) and potential-dependent SERS of 2 mmol·L⁻¹ MPS + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ on the copper electrode (B), and the intensity of Cu-S stretching vibration (260 cm⁻¹) as a function of potential (C). (color on line)

综上所述,作出了 MPS 随电位变化的吸附模型示意图,如图 4 所示。

3.3 硫酸溶液中 BTAH 和 MPS 共存时在铜电极表面的电化学原位 SERS 光谱

图 5 为 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中 BTAH 和 MPS 吸附在铜电极表面随电位变化的 SERS 谱。

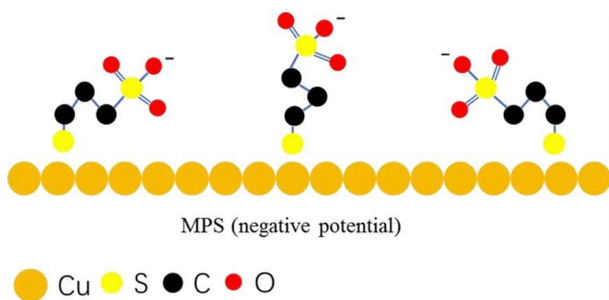


图 4 MPS 吸附模型示意图。(网络版彩图)

Figure 4 Schematic diagram of MPS adsorption model. (color on line)

由图 5 可见,BTAH 与 MPS 共存时,当电位从 0.3 V 负移至 -0.7 V 时两者的谱峰强度、频率及各谱峰的相对强度比均随电位发生变化,表明 BTAH 与 MPS 共存时在铜电极表面分子的组成与结构随电位负移发生了改变。整体来看 BTAH 的特征峰较为强烈且占据主导地位,但依旧可以看出 256、733 和 1272 cm⁻¹ 为 MPS 的分子振动信息,峰归属分别为 Cu-S 伸缩振动,-CH₂ 摇摆振动和 -HCCC 扭曲振动,-HCC 面内弯曲振动。在正电位附近处于 1040 cm⁻¹ 处代表去质子化形成聚合物膜 [Cu(BTA)]_n 依旧存在,且随着电位负移,1040 cm⁻¹ 特征峰先消失后出现,并且观测到了 BTAH 分子的苯环和三唑环伸缩振动特征峰(1022 cm⁻¹)以及明显的 N-H 面内弯曲振动谱峰 (1128 和 1157 cm⁻¹),说明在较负电位下,BTAH 分子和聚合物膜 [Cu(BTA)]_n 共存。因此 MPS 的存在并不阻碍 BTAH 在电极表面成膜的进行,但仍旧会占据一部分吸附位点。图 6 为 BTAH 和 MPS 共吸附在电极

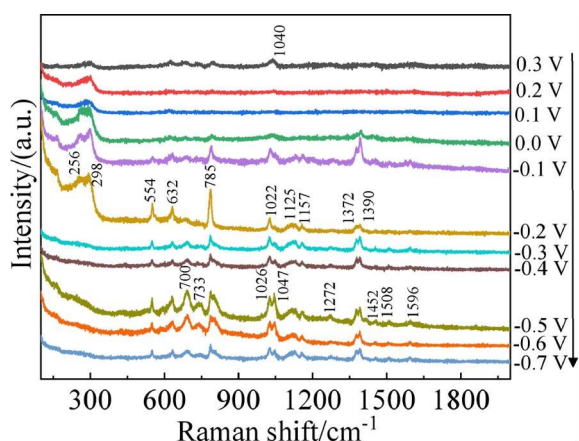


图 5 0.75 mmol·L⁻¹ BTAAH + 2 mmol·L⁻¹ MPS + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 在铜电极表面随电位变化的 SERS 光谱。(网络版彩图)

Figure 5 Potential-dependent SERS of 0.75 mmol·L⁻¹ BTAAH + 2 mmol·L⁻¹ MPS + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ on the copper electrode. (color on line)

表面的模型示意图。

3.4 BTAAH 和 MPS 共存时在铜电沉积中的电化学原位 SERS 光谱

图 7(A)显示了以 1 mV·s⁻¹ 的扫描速率在铜电极上从开路电位(OCP, 约 0.00 V)到 -0.70 V 的线性扫描伏安图(LSV)。电位范围分为三个阶段, 分别表示为“a”、“b”和“c”, 与之对应的电化学原位 SERS 光谱(图 7(B))也对应三个阶段。a 阶段(从

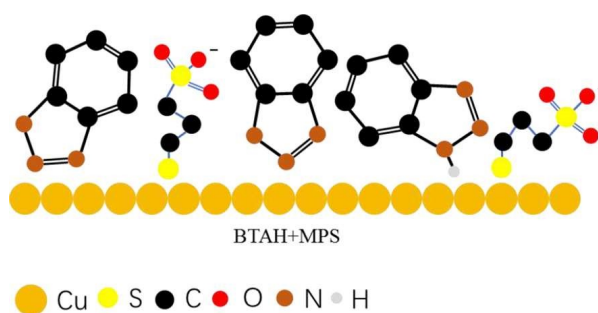


图 6 BATH+MPS 吸附模型示意图。(网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram of BTAAH and MPS co-adsorption model. (color on line)

OCP 到 -0.14 V), SERS 强度也几乎保持不变, 可能是这段时间几乎没有铜的沉积, 铜表面的 SERS 活性位点保持不变。而在 b 阶段(-0.14 V 到 -0.35 V), 与 a 阶段相比, SERS 信号有着较大的增强, 可能原因是 BTAAH 在铜电极表面的迅速成膜导致, 尽管 BTAAH 的强吸附性占据了大多活性位点, 但依旧可以看到 Cu-S 伸缩振动的存在, 即 MPS 以巯基端吸附在铜电极表面。在 c 阶段(-0.35 V 到 -0.70 V), 到较负的电位, 电极表面出现了少量气泡, 原因可能是出现了明显的析氢反应。与之对应的 SERS 强度逐渐减弱, 可能是由于随着负电位的增加以及电沉积的原因, 原本粗糙的铜电极表面重新生成铜镀层, 导致粗糙度减小从而减弱了 SERS 信号^[45]。此外, 在起始电位附近三唑环伸缩振动谱

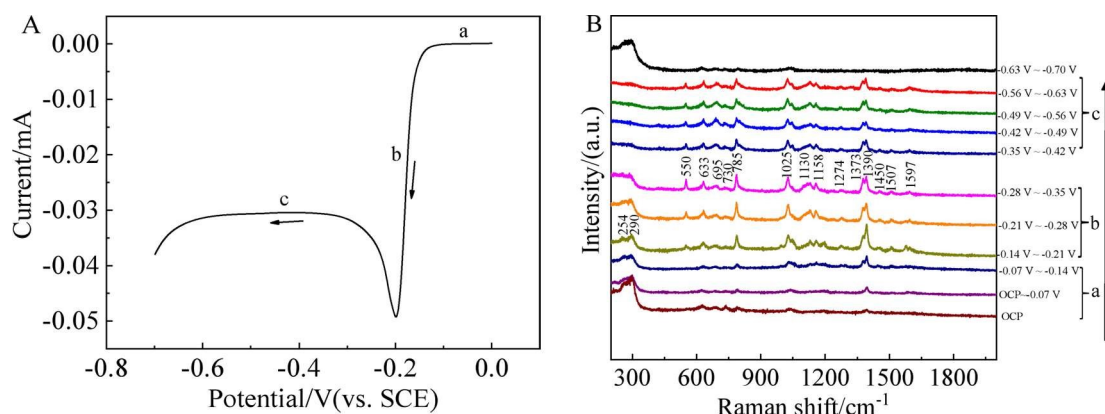


图 7 (A)铜的沉积伏安图(扫速: 1 mV·s⁻¹); (B)BTAAH 和 MPS 共存时铜电沉积过程的电化学原位 SERS 光谱。镀液: 20 mmol·L⁻¹ CuSO₄ + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.75 mmol·L⁻¹ BTAAH + 2 mmol·L⁻¹ MPS。(网络版彩图)

Figure 7 (A) Deposition voltammogram of copper (scan rate: 1 mV·s⁻¹); (B) Electrochemical *in-situ* SERS spectra of copper electrodeposition in the presence of both BTAAH and MPS. Bath: 20 mmol·L⁻¹ CuSO₄ + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.75 mmol·L⁻¹ BTAAH + 2 mmol·L⁻¹ MPS. (color on line)

峰(1385 cm^{-1})比苯环呼吸振动谱峰(785 cm^{-1})强度较强,故推测 BTAH 是以三唑环更贴近铜电极表面的形式倾斜吸附。而随着电位的负移, 785 和 1385 cm^{-1} 两个振动谱峰的强度基本保持一致,故认为 BTAH 分子是平躺吸附在电极表面。

3.5 BTAH 和 MPS、Cl⁻共存时在铜电沉积中的电化学原位 SERS 光谱

图 8(A)显示了铜电极在含 BTAH、MPS 和 Cl⁻ 的电镀液中的 LSV 图。Cl⁻ 的存在会和 MPS 起到强烈的促进作用,图 7(A)与图 8(A)的铜沉积峰电位(-0.20 V 与 -0.22 V)没有很大的差别,故认为 BTAH 在电极表面瞬时吸附成膜占据了主要活性位点,Cl⁻ 同 MPS 竞争吸附铜电极表面的活性位点,导致沉积电位差别不大。同样的,在 a 阶段(从 OCP 到 -0.09 V),SERS 强度几乎没有变化,与图 7(B)存在不同的是,在起始电位附近没有观察到 Cu-S 伸缩振动的存在,出现此现象的原因可能是由于 Cl⁻ 以 Cu-Cl 伸缩振动(288 cm^{-1})吸附占据了 MPS 的电极表面活性位点。在 b 阶段(从 -0.09 到 -0.36 V),观察到 BTAH 分子的 SERS 谱峰的强度显著增强,并且出现了 Cu-S 伸缩振动的特征峰(为 245 cm^{-1}),推测 MPS 与 Cl⁻ 竞争吸附且以巯基端吸附在电极表面(只观察到巯基端较强的 SERS 信号)。MPS 利用其巯基端吸附在阴极铜面上,然后与吸附在阴极表面上的 Cl⁻ 产生协同作用,互相竞争活性位点。而在 c 阶段 SERS 呈现出减弱的趋

势,原本粗糙的铜电极在电沉积过程中表面重新生成铜镀层,从而减弱了 SERS 信号。

图 9 是为了探究该复配添加剂体系实际的电镀情况,在铜箔片上(代替铜电极)电沉积铜的 SEM 图。其中,图 9(A)为初始基底的 SEM 图,图 9(B)为不含添加剂即镀液为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 体系下的 SEM 图,从图中可以看到相比于初始基底有明显的一层铜镀层沉积在铜箔片上,且铜镀层颗粒偏大且松散,原因可能是在没有添加剂的情况下,溶液中出现 Cu^+ 导致大量的铜单质在阴极表面团聚成粒径大的铜结晶^[46]。图 9(C)是在含添加剂 BTAH 与 MPS 的情况下电沉积铜,观察到形成了较为致密的铜镀层,MPS 与抑制剂 BTAH 共同作用导致,形成了相对较为致密的铜镀层。而图 9(D)则为 BTAH、MPS 和 Cl⁻ 三者复配,可以看到在镀层表面出现了一些细小铜颗粒,推测可能是 Cl⁻ 占据电极表面活性位点与 MPS 产生协同作用导致,在局部促进了铜的沉积,而 BTAH 占据的电极表面抑制铜的沉积。

图 10 是为了深入探究含 Cl⁻ 的复配添加剂体系实际的电镀情况,在铜箔片上(代替铜电极)电沉积铜的 SEM 图,沉积电压分别为 -0.09 、 -0.27 、 -0.54 、 -0.70 和 -0.80 V 。由图可知,在电压为 -0.09 V (图 8(B)中 a 阶段),表面没有出现细小铜颗粒,而随着电位的负移可以看到在 -0.27 V (图 8(B)中 b 阶段), -0.54 V (图 8(B)中 c 阶段)出现了越来越

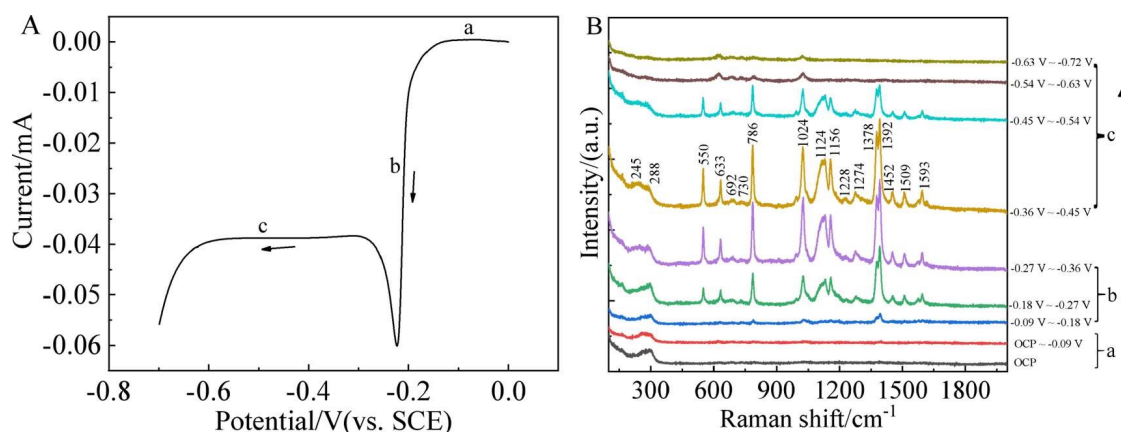


图 8 (A) 铜的沉积伏安图(扫速: $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$);(B) BTAH、MPS 和 Cl⁻ 共存时铜电沉积过程的电化学原位 SERS 光谱。镀液: $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.75\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ BTAH} + 2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MPS} + 2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cl}^-$ 。(网络版彩图)

Figure 8 (A) Deposition voltammetric curve of copper (scan rate: $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (B) Electrochemical *in-situ* SERS spectra of copper electrodeposition in the simultaneous presence of BTAH, MPS, and Cl⁻. Bath: $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.75\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ BTAH} + 2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MPS} + 2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cl}^-$. (color on line)

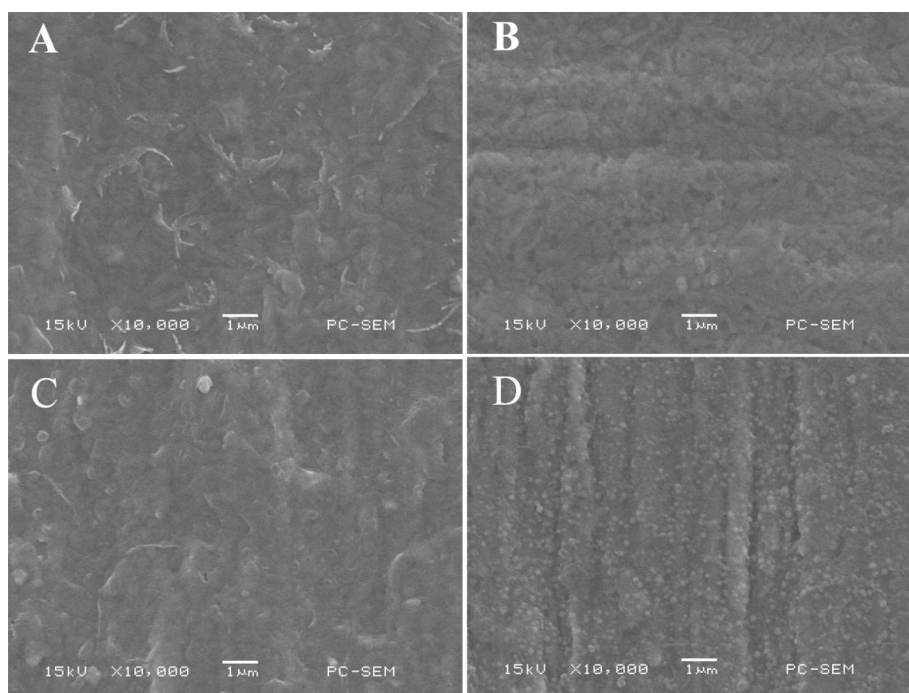


图 9 铜箔片上电沉积铜的 SEM 图($V = -0.2$ V)。镀液: (A) 铜箔; (B) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; (C) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTAH} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MPS}$; (D) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTAH} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MPS} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ 。

Figure 9 SEM images of electrodeposited copper on the copper foil under various conditions ($V = -0.2$ V). Bath: (A) the copper foil only; (B) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; (C) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTAH} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MPS}$; (D) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTAH} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MPS} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$.

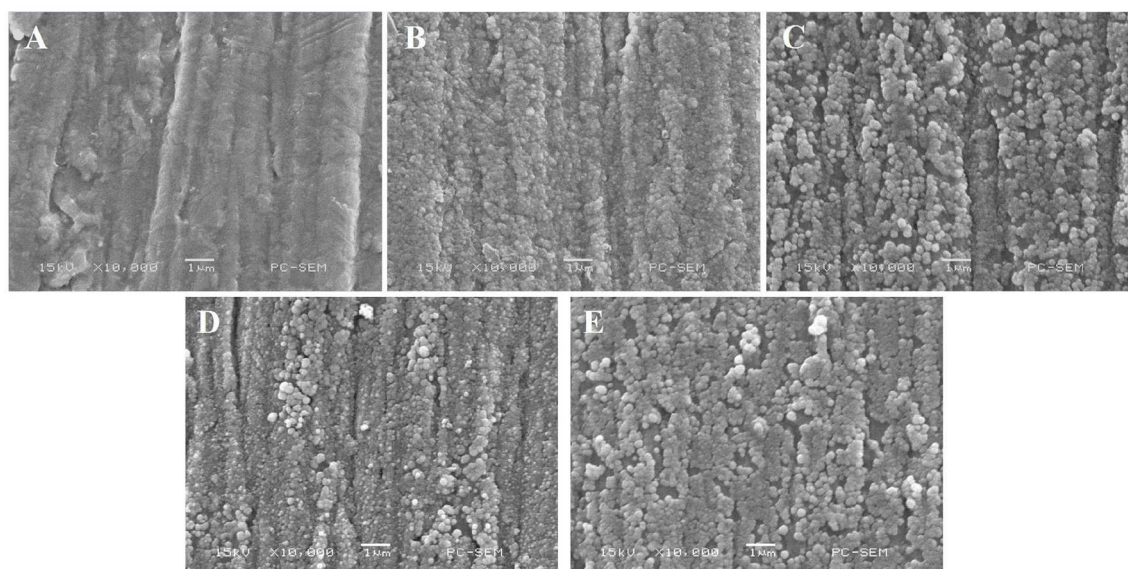


图 10 铜箔片上电沉积铜的 SEM 图 ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTAH} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MPS} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$)。电压: (A) -0.09 V; (B) -0.27 V; (C) -0.54 V; (D) -0.70 V; (E) -0.80 V。

Figure 10 SEM images of electrodeposited copper on the copper foil ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTAH} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MPS} + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$) at different voltages: (A) -0.09 V; (B) -0.27 V; (C) -0.54 V; (D) -0.70 V; (E) -0.80 V.

多的铜小颗粒,这与图 8(B)电化学原位 SERS 光谱规律一致,表面吸附的添加剂分子影响着铜电沉积过程,铜的小颗粒说明所处的位点发生促进铜电沉积过程。在很负电位下(-0.70 V、-0.80 V),铜小颗粒没有消失,且发现了明显的铜镀层,故而也能验证在较负电位下,拉曼信号强度基本都消失,是由于有新的铜镀层,抹平了粗糙的铜电极,从而致使 SERS 信号减弱。

4 结论

本文利用原位电化学表面增强拉曼光谱研究了酸性溶液中 BTAH、MPS 以及 Cl^- 在铜电极表面的竞争吸附关系。结果表明,酸性溶液中 BTAH 在较正的电位区间主要是通过三氮环与铜形成 $[\text{Cu}(\text{BTA})]_n$ 聚合物吸附在铜表面,在较负的电位区间主要以 BTAH 分子的形式存在;MPS 是通过巯基端吸附在铜电极表面,在 BTAH 的强吸附作用下仍旧以 Cu-S 键形式吸附,占据部分电极表面的活性位点。在铜电沉积过程中,BTAH 与 MPS 共存时并未产生协同效应,其吸附机理没有改变;而 Cl^- 则以 Cu-Cl 键的形式吸附在相应的活性位点与 MPS 存在协同作用。通过 SEM 结果进一步验证了 BTAH、MPS 以及 Cl^- 的吸附行为对在铜箔上进行电沉积铜的影响,BTAH 与 MPS 共存吸附时所起到是抑制铜沉积的作用,而 BTAH、MPS 以及 Cl^- 共存时产生的共吸附作用,会使得局部位点出现促进铜沉积的现象。

参考文献(References):

- [1] Frost G, Ladani L. Development of high-temperature-resistant seed layer for electrodeposition of copper for micro-electronic applications[J]. *J. Electron. Mater.*, 2020, 49(2): 1387-1395.
- [2] Lee P T, Chang C H, Lee C Y, Wu Y S, Yang C H, Ho C E. High-speed electrodeposition for Cu pillar fabrication and Cu pillar adhesion to an ajinomoto build-up film (ABF)[J]. *Mater. Des.*, 2021, 206: 109830.
- [3] Shi X B, Yan W, Yang Z G, Ren Y, Shan Y Y, Yang K. Effect of Cu alloying on strain capacity of Cu-bearing pipeline steels[J]. *ISIJ Int.*, 2020, 60(4): 792-798.
- [4] Mahdi J M, Lohrasbi S, Ganji D D, Nsofor E C. Simultaneous energy storage and recovery in the triplex-tube heat exchanger with PCM, copper fins and Al_2O_3 nanoparticles [J]. *Energy Conv. Manag.*, 2019, 180: 949-961.
- [5] Jin L(金磊), Yang J Q(杨家强), Yang F Z(杨防祖), Zhan D P(詹东平), Tian Z Q(田中群), Zhou S M(周绍民). Research progresses of copper interconnection in chips[J]. *J. Electrochem.*(电化), 2020, 26(4): 521-530.
- [6] Yin L(殷列), Wang Z L(王增林). Behavior of copper electrodeposition in copper electroplating solution with different PEG molecular weight[J]. *J. Electrochem.*(电化), 2008, 14(4): 431-435.
- [7] Zhang L M(张立茗), Fang J L(方景礼), Yuan G W(袁国伟), Shen P(沈品华). Practical plating additive[M]. China: Chemical Industry Press, 2007.
- [8] Wang Q, Tan B M, Gao B H, Tian S Y, Han C Y, Yang L. Study on the adsorption and inhibition mechanism of 1,2,4-triazole on copper surface in copper interconnection CMP[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, 8(6): P313-P318.
- [9] Jin Y, Sui Y F, Wen L, Ye F M, Sun M, Wang Q M. Competitive adsorption of PEG and SPS on copper surface in acidic electrolyte containing Cl^- [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160(1): D20-D27.
- [10] Hai N T M, Huynh T T M, Fluegel A, Arnold M, Mayer D, Reckien W, Bredow T, Broekmann P. Competitive anion/anion interactions on copper surfaces relevant for Damascene electroplating[J]. *Electrochim. Acta*, 2012, 70: 286-295.
- [11] Shen J, Luo W, Dong W H, Li M. Seventeenth International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), August 16-19, 2016[C]. Wuhan, China: IEEE, 2016.
- [12] Lee M H, Kim M J, Kim J J. Competitive adsorption between bromide ions and bis(3-Sulfopropyl)-Disulfide for Cu microvia filling[J]. *Electrochim. Acta*, 2021, 370: 137707.
- [13] Wang C(王翀), Peng C(彭川), Xiang J(向静), Chen Y M(陈苑明), He W(何为), Su X H(苏新虹), Luo Y Y(罗毓瑶). Research and application of copper electroplating in interconnection of printed circuit board[J]. *J. Electrochem.*(电化), 2021, 27(3): 257-268.
- [14] Wu H Y, Wang Y, Li Z Y, Zhu W H. Investigations of the electrochemical performance and filling effects of additives on electroplating process of TSV[J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1): 9204.
- [15] Finsgar M, Milosev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review[J]. *Corrosion Sci.*, 2010, 52(9): 2737-2749.
- [16] de Moraes A C M, Siqueira J L P, Barbosa L L, Carlos I A. Voltammetric study of the influence of benzotriazole on copper deposition from a sulphuric plating bath[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39(3): 369-375.
- [17] Wei P J(韦萍洁), Yuan Y X(袁亚仙), Xu M M(徐敏敏),

- Yao J L(姚建林), Gu R A(顾仁敖). Electrochemical and surface enhanced Raman spectroscopic studies of benzimidazole on nickel electrode[J]. *J. Electrochem.*(电化学), 2014, 20(4): 349-352.
- [18] Antonijevic M M, Milic S M, Petrovic M B. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles[J]. *Corrosion Sci.*, 2009, 51(6): 1228-1237.
- [19] Li F T, Wang Z K, Jiang Y Y, Li C L, Sun S Q, Chen S G, Hu S Q. DFT study on the adsorption of deprotonated benzotriazole on the defective copper surfaces[J]. *Corrosion Sci.*, 2021, 186: 109458.
- [20] Thomas S, Venkateswaran S, Kapoor S, D' Cunha R, Mukherjee T. Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: a molecular orientational study[J]. *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, 2004, 60(1-2): 25-29.
- [21] Chant H Y H, Weaver M J. A vibrational structural analysis of benzotriazole adsorption and phase film formation on copper using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Langmuir*, 1999, 15(9): 3348-3355.
- [22] Bastidas D M. Adsorption of benzotriazole on copper surfaces in a hydrochloric acid solution[J]. *Surf. Interface Anal.*, 2006, 38(7): 1146-1152.
- [23] Honesty N R, Gewirth A A. Shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy (SHINERS) investigation of benzotriazole film formation on Cu(100), Cu(111), and Cu(poly)[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2012, 43(1): 46-50.
- [24] Cao P G(曹佩根), Yao J L(姚建林), Zheng J W(郑军伟), Gu R A(顾仁敖), Tian Z Q(田中群). Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2002, 18(1): 100-104.
- [25] Armstrong M J, Muller R H. *In situ* scanning tunneling microscopy of copper deposition with benzotriazole[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(8): 2303-2307.
- [26] Farndon E E, Walsh F C, Campbell S A. Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25(6): 574-583.
- [27] Schmidt W U, Alkire R C, Gewirth A A. Mechanic study of copper deposition onto gold surfaces by scaling and spectral analysis of *in situ* atomic force microscopic images[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(10): 3122-3132.
- [28] Kim J J, Kim S K, Bae J U. Investigation of copper deposition in the presence of benzotriazole[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 415(1-2): 101-107.
- [29] Zhao S H, Pang K N, Wang X J, Xiao N. Function of sulfhydryl (-HS) group during microvia filling by copper plating[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167(11): 112502.
- [30] Li Z, Tan B Z, Shi M H, Luo J Y, Hao Z F, He J, Yang G N, Cui C Q. Bis-(sodium sulfoethyl)-disulfide: A promising accelerator for super-conformal copper electrodeposition with wide operating concentration ranges[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167(4): 042508.
- [31] Song S J, Choi S R, Kim J G, Kim H G. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on copper electrodeposition in the presence of bis-3-sulfopropyl-disulfide[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, 11(12): 10067-10079.
- [32] Schultz Z D, Feng Z V, Biggin M E, Gewirth A A. Vibrational spectroscopic and mass spectrometric studies of the interaction of bis(3-sulfopropyl)-disulfide with Cu surfaces[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(2): C97-C107.
- [33] Zhong Q(钟琴). Effect of additives MPS, PEG, Cl⁻ on electrodeposition of copper[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [34] Wang Y(王义). Study on the properties and mechanism of copper microvia filling additive[D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [35] Dow W P, Li C C, Lin M W, Su G W, Huang C C. Copper fill of microvia using a thiol-modified Cu seed layer and various levelers[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(8): D314-D320.
- [36] Gu W, Fan X M, Yao J L, Ren B, Gu R A, Tian Z Q. Investigation on surface-enhanced Raman scattering activity on an *ex situ* ORC roughened nickel electrode[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, 40(4): 405-410.
- [37] Yuan Y X, Han S Y, Wang M, Yao J L, Gu R A. Raman spectroscopic studies on surface coordination mechanism of benzotriazole and triphenylphosphine with metals[J]. *Vib. Spectrosc.*, 2009, 51(2): 162-167.
- [38] Yao H L, Yuan Y X, Gu R A. Negative role of triphenylphosphine in the inhibition of benzotriazole at the Cu surface studied by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 573(2): 255-261.
- [39] Graff M, Bukowska J, Zawada K. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of 1-hydroxybenzotriazole adsorbed on a copper electrode surface[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 567(2): 297-303.
- [40] Yao J L, Ren B, Huang Z F, Cao P G, Gu R A, Tian Z Q. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48(9): 1263-1271.
- [41] Yuan Y X(袁亚仙), Yao J L(姚建林), Gu R A(顾仁敖). Electrochemical surface enhanced Raman spectroscopic studies on the adsorption of benzotriazole at Cu electrode

- in non-aqueous solution[J]. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), 2006, 64(4): 273-277.
- [42] Kudelski A. Structures of monolayers formed from different HS-(CH₂)₂-X thiols on gold, silver and copper: Comparative studies by surface-enhanced Raman scattering[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2003, 34(11): 853-862.
- [43] Pasquale M A, Bolzan A E, Guida J A, Piatti R C V, Arvia A J, Piro O E, Castellano E E. A new polymeric [Cu(SO₃(CH₂)₃S-S(CH₂)₃SO₃)(H₂O)₄]_n complex molecule produced from constituents of a super-conformational copper plating bath: Crystal structure, infrared and Raman spectra and thermal behaviour[J]. *Solid State Sci.*, 2007, 9(9): 862-868.
- [44] Schmitt K G, Schmidt R, Von-Horsten H F, Vazhenin G, Gewirth A A. 3-mercapto-1-propanesulfonate for Cu electrodeposition studied by *in situ* shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, density functional theory calculations, and cyclic voltammetry[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(41): 23453-23462.
- [45] Lin Z B, Tian J H, Xie B G, Tang Y A, Sun J J, Chen G N, Ren B, Mao B W, Tian Z Q. Electrochemical and *in situ* SERS studies on the adsorption of 2-hydroxypyridine and polyethyleneimine during silver electroplating[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(21): 9224-9229.
- [46] An W J(安文娟). Study on effect of sulfur and nitrogen-containing additives on roughness of acid electroplated copper and its mechanism[D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.

Electrochemical SERS study of Benzotriazole and 3-mercapto-1-propanesulfonate in Acidic Solution on Copper Electrode

Yin-Fei Shen, Yan-Li Chen*, Sheng-Xu Wang, Ye Zhu, Wen-Chang Wang,
Min-Xian Wu, Zhi-Dong Chen*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China.)

Abstract: Since the development of acid copper plating technology, the role of additives is indispensable. In addition to the main salt copper sulfate and supporting electrolyte sulfuric acid, suppressors, accelerators, levelers and chlorine ions (Cl⁻) are also required to be added into the plating solution. Appropriate additive system can have a significant impact on the coating or the plating solution, which can help improve the quality of the coating and increase the brightness of the coating. Through electrochemical measurement, vibrational spectroscopy, scanning probe microscopy, molecular dynamics simulation and other methods, researches have a deeper understanding in the adsorption configuration of some additives on the copper electrode surface and the changes in the electroplating process. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a powerful technique that yields vibrational information with ultra-high sensitivity. Enhancements of up to 10¹⁰ have been achieved in some systems, which provides sensitivity up to single molecule level. Therefore, SERS technique is one of the main methods to study the adsorption structure and mechanism of additives. In this paper, the competitive adsorption behaviors of benzotriazole (BTAH), 3-mercapto-1-propanesulfonate (MPS) and Cl⁻ in an acidic solution on the copper electrode were investigated by *in-situ* electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS). It was found that in the positive potential range, the adsorption behavior of BTAH molecules was mainly through the formation of [Cu(BTA)]_n polymer film on the copper electrode surface by the triazole ring; with the negative shift of the potential, the polymer film was gradually transformed into the BTAH molecular. The MPS was mainly adsorbed on the copper electrode by the sulfhydryl end. Cl⁻ mainly existed in the form of Cu-Cl, and the active sites occupying the surface of the electrode had a synergistic effect with MPS. The electroplating process on the copper foil also verified the strong adsorption of BTAH, and the presence of small copper particles on the copper foil also confirmed that MPS and Cl⁻ have a synergistic effect, which promotes the local deposition of copper. As the only technical method that can realize nano-level electronic interconnection, electronic electroplating is the main direction of future research. Related additive basic research is also indispensable. In the process of copper electroplating, the interfacial competitive adsorption of additives and their mechanism of action need more in-depth study. It is hoped that this study will play an important guiding role in the development of electroplating additives and the improvement of electroplating technology in the future.

Key words: benzotriazole; 3-mercapto-1-propane sulfonate; surface enhanced Raman spectroscopy; adsorption