

2002-08-28

## Initial Stages of Copper Electrodeposition on Glassy Carbon Electrode

Ling HUANG

Rui ZHANG

Min GU

Fang-zu YANG

Shu-kai XU

Shao-min ZHOU

---

### Recommended Citation

Ling HUANG, Rui ZHANG, Min GU, Fang-zu YANG, Shu-kai XU, Shao-min ZHOU. Initial Stages of Copper Electrodeposition on Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.3295

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/10>

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.

文章编号: 1006-3471(2002)03-0263-06

# 玻碳电极上铜电沉积初期行为研究

黄令\*, 张睿, 辜敏, 杨防阻, 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, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 运用循环伏安和计时安培法研究酸性镀铜溶液中硫酸和 2-巯基苯并咪唑对铜电沉积初期行为的影响. 实验表明铜的电沉积经历了晶核形成过程, 其电结晶按瞬时成核三维生长方式进行, 硫酸对铜的电沉积具有加速作用, 而 2-巯基苯并咪唑对铜的电沉积起阻化作用, 两者均不改变铜的电结晶机理.

**关键词:** 铜电沉积; 电结晶; 硫酸; 2-巯基苯并咪唑

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

最近关于铜的电沉积技术研究已引起电镀工作者的广泛关注, 因为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, 并对部分添加剂的作用机理进行了研究<sup>[1~4]</sup>. 众所周知, 酸性镀铜溶液中硫酸主要起导电作用, 而 2-巯基苯并咪唑是整平剂. 但是硫酸、2-巯基苯并咪唑对酸性硫酸盐体系铜电结晶的初期行为还不很清楚. 本文将运用循环伏安和计时安培法研究铜电沉积的初期行为.

## 1 实验方法

(1) 溶液的组成:  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸铜,  $1.4 \sim 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸,  $1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  2-巯基苯并咪唑, 所用化学试剂均为分析纯, 采用 3 次蒸馏水配制溶液.

(2) 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. 参比电极为汞-硫酸亚汞电极, 辅助电极为铂片, 玻碳电极 ( $d = 3 \text{ mm}$ ) 作研究电极, 实验前依次经 4# 至 6# 金相砂纸、 $0.5 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  粉磨光后, 用 2 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 为研究体系的循环伏安图. 图出实线表示玻碳电极于  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ ,  $1.8 \text{ mol} \cdot$

收稿日期: 2001-04-01, 修订日期: 2002-01-21

\* 通讯联系人: 黄令, E-mail: huangl@jingxian.xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(20073037), 优秀国家重点实验室基金(20023001)及厦门大学科学研究基金资助

$\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线. 图中示出铜在玻碳电极上能发生电沉积, 但没有出现欠电位沉积 (UPD) 现象, 电位低于  $-0.5\text{ V}$  时, 电极上仍有阴极电流流过, 随着电位的负移, 阴极电流逐渐增大. 电位扫描于  $-1.04\text{ V}$  (vs  $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) 后, 反向回扫至  $-0.45\text{ V}$  处, 其阳极电流曲线与阴极电流曲线发生相交, 预示铜的电沉积过程可能经历了晶核形成过程, 体系为扩散控制步骤. 进一步扫描, 于  $-0.32\text{ V}$  处发生了铜的溶出. 实验发现随着体系中硫酸浓度的增加, 铜的阴极还原电流和铜的阳极溶出峰同时增大 (参见图 1 中各伏安曲线), 表明硫酸能加速铜的电极反应, 这也可归因于溶液中氢离子浓度增加使溶液导电性增加之故. 而当于体系中加入 2-巯基苯咪唑后, 其伏安曲线虽与不含 2-巯基苯咪唑的曲线形状相似, 但阴极电流及铜的阳极溶出峰均明显降低, 表明 2-巯基苯咪唑对铜的电沉积过程有阻化作用.

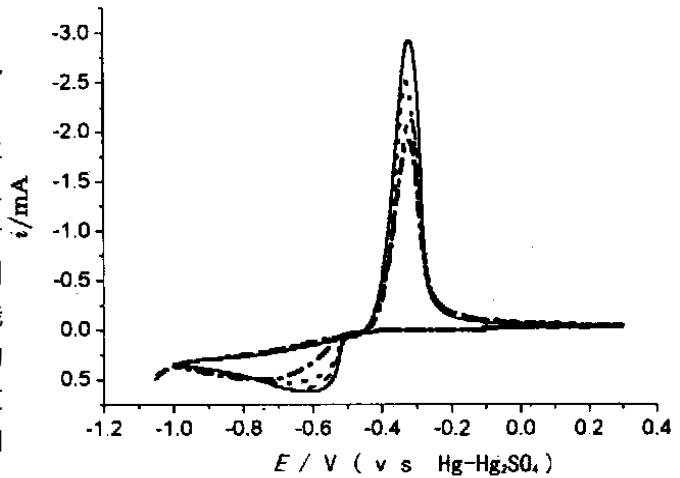


图 1 溶液的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms for Cu deposition and dissolution, scan rate  $0.03\text{ V s}^{-1}$ ,  
 solid line:  $0.05\text{ mol L}^{-1}\text{CuSO}_4, 1.8\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 dotted line:  $0.05\text{ mol L}^{-1}\text{CuSO}_4, 1.6\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 dashed line:  $0.05\text{ mol L}^{-1}\text{CuSO}_4, 1.4\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 dashed dot:  $0.05\text{ mol L}^{-1}\text{CuSO}_4, 1.8\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4,$   
 $1 \times 10^{-3}\text{ g L}^{-1}$  2-mercaptobenzimidazole

## 2.2 玻碳电极上铜电沉积的初期行为

### (1) 硫酸浓度对铜电沉积初期行为的影响

对金属电沉积初期行为研究可得到有关电结晶二维或三维成核动力学、晶体生长及沉积层生长形貌等信息. 图 2 为在  $0.05\text{ mol L}^{-1}\text{CuSO}_4, 1.8\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中通过计时安培法测定的铜在不同过电位下, 其电沉积初期的电流随时间变化暂态曲线. 铜电结晶经历了成核过程. 由于铜的电子传递反应很快, 整个电极反应可能表现为扩散控制<sup>[6]</sup>. 按电结晶三维成核过程的瞬时成核或连续成核机理, 其无因次方程分别为<sup>[7]</sup>:

$$\text{瞬时成核: } \left( \frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1.954}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp[-1.2564(t/t_m)] \right\}^2 \quad (1)$$

$$t_m = \frac{1.2564}{N k D} \quad (2)$$

$$I_m^2 t_m = 0.1629 (n F c)^2 D \quad (3)$$

$$\text{连续成核: } \left( \frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2] \right\}^2 \quad (4)$$

$$t_m = \left( \frac{4.6733}{A N k D} \right)^{1/2} \quad (5)$$

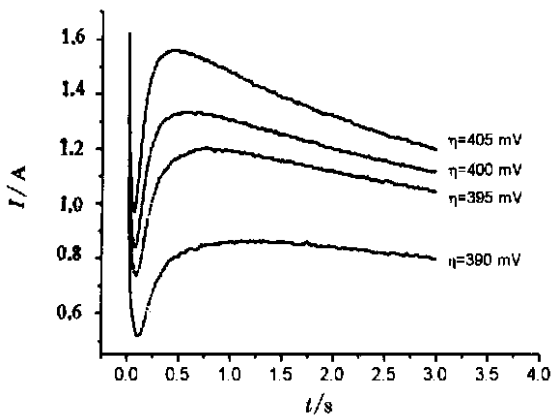


图2 在不同过电位下铜电沉积的电流-时间暂态曲线

Fig. 2 Current transients for Cu deposition at various overpotentials

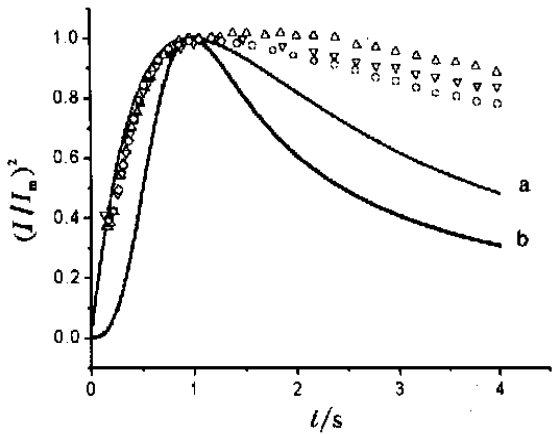


图3 电流-时间暂态无因次曲线

Fig. 3 Non-dimensional  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$  plots of the data in Fig. 2

( ) = 390 mV; (▽) = 400 mV; (△) = 405 mV

取图2数据作无因次曲线  $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$  得图3. 图3中实线a,b分别代表电结晶三维瞬时成核和连续成核过程的理论曲线. 如图所见在所研究的过电位下铜电结晶实验曲线的初期阶段与瞬时成核的理论曲线比较接近,表明该电结晶初期过程按瞬时成核三维生长方式进行. 进一步实验表明,硫酸浓度的改变并不影响铜电结晶机理即如图4所示,此时电结晶仍按瞬时成核三维生长方式进行. 表1列出计时安培实验数据及分析结果,根据该表数据和方程(3)可计算扩散系数,当体系中含  $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  时其扩散系数为  $5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,含  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  时扩散系数为  $6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 从表1还可看到在相同的过电位下,硫酸浓度的增大有利于晶核的形成.

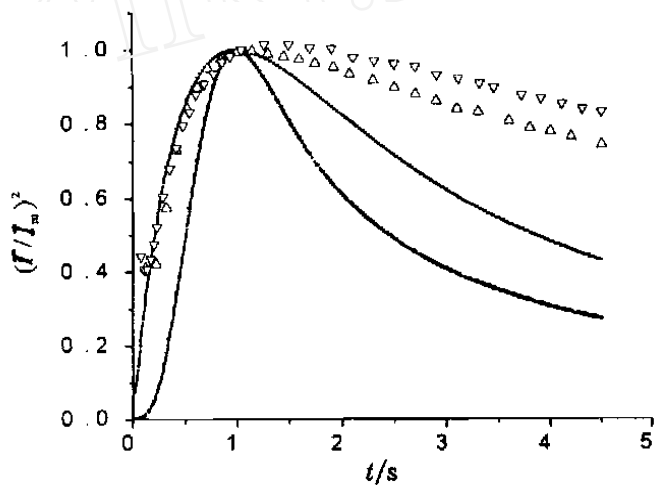


图4 不同硫酸浓度下的电流-时间暂态无因次曲线

Fig. 4 Non-dimensional  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$  plots at various sulphuric acid concentrations

( )  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ; (▽)  $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

表 1 不同硫酸浓度下铜电沉积暂态电流的实验结果

Tab. 1 Analysis of the transient current maxima for electrodeposition of Cu on vitreous carbon electrode at various sulphuric acid concentrations.

$\eta$ / mV	$t_m$ / s	$I_m / 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$	$I_m^2 t_m / 10^{-6} \text{ A}^2 \text{ s cm}^{-4}$	$N / 10^6 \text{ cm}^{-2}$
1.8 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
390	0.73	9.0	59.6	0.9
395	0.71	12.8	115.8	1.0
400	0.46	14.2	92.5	1.5
405	0.40	16.6	109.9	1.7
1.4 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
395	0.81	9.9	79.4	0.9
400	0.69	11.1	85.0	1.0
405	0.64	12.8	104.0	1.1

(2) 2-巯基苯并咪唑对铜电沉积初期行为的影响

图 5 示出 0.05 mol·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>, 1.8 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 × 10<sup>-3</sup> g·L<sup>-1</sup> 2-巯基苯并咪唑溶液的电位阶跃实验曲线对应的无因次  $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$  曲线如图 6 所示, 分析图 5 得出表 2, 从图 6 可知 2-巯基苯并咪唑的加入, 此时曲线的形状与体系不含 2-巯基苯并咪唑的情况类似, 铜电结晶初期按瞬时成核和三维生长方式进行, 但对比图 5 与图 2 的最大电流值发现, 2-巯基苯并咪唑对铜的电结晶具有明显阻化作用, 通过计算此时的扩散系数为 4.0 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, 因此

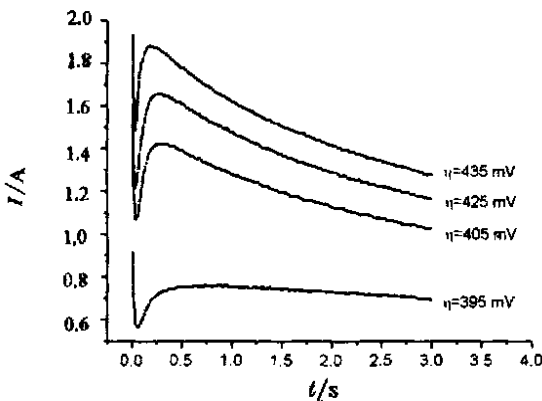


图 5 2-巯基苯并咪唑存在下铜电沉积的电流—时间暂态曲线

Fig. 5 Current transients for Cu deposition in solution containing 1 × 10<sup>-3</sup> g·L<sup>-1</sup> 2-mercaptobenzimidazole

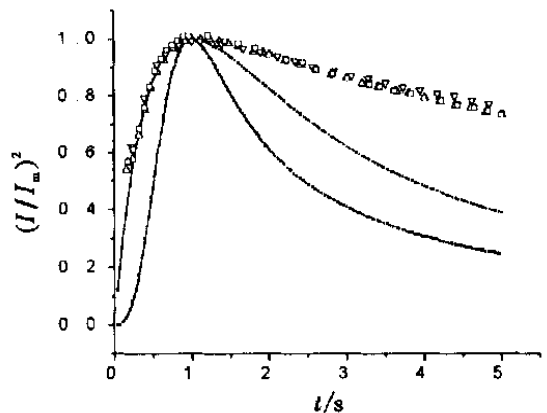


图 6 2-巯基苯并咪唑存在下铜电沉积的电流—时间暂态无因次曲线

Fig. 6 Non-dimensional  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$  plots of the data in Fig. 5  
( $\circ$ ) = 405 mV; ( $\square$ ) = 425 mV; ( $\nabla$ ) = 435 mV

在循环伏安曲线上由于扩散速度的降低而表现阴极还原电流较小,对比表2与表1,不难发现在相同过电位下晶核数密度明显增加,因此体系中加入2-巯基苯咪唑后由于在电极表面发生吸附阻化晶核的生长,有利于晶核的形成,这可能是它在酸性硫酸盐镀铜溶液中用作整平剂的基本原因。

表2 2-巯基苯咪唑存在下铜电沉积暂态电流的实验结果

Tab.2 Analysis of the transient current maxima for electrodeposition of Cu on vitreous carbon electrode in solution containing  $1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  2-mercaptobenzimidazole

$E / \text{mV}$	$t_m / \text{s}$	$I_m / 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$I_m^2 t_m / 10^{-6} \text{ A}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-4}$	$N / 10^6 \text{ cm}^{-2}$
395	0.50	8.0	32.0	2.1
405	0.28	15.2	64.9	3.8
425	0.25	17.5	77.0	4.2
435	0.18	20.0	72.0	5.8

### 3 结 论

1) 酸性镀铜溶液中硫酸能提高体系的扩散系数,表现出对铜的电沉积具有促进作用;2-巯基苯咪唑使体系的扩散系数降低,对铜的电沉积过程具有阻化作用。

2) 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三维生长方式进行,硫酸和2-巯基苯咪唑的存在不改变铜的电结晶机理。2-巯基苯咪唑的加入有利于晶核的形成。

## Initial Stages of Copper Electrodeposition on Glassy Carbon Electrode

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, China)

**Abstract:** Initial stages of copper electrodeposition on glassy carbon electrode from acid sulphate solutions were studied using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The electrolyte solution was a  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  copper sulphate,  $1.4 \sim 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sulphuric acid containing  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  2-mercaptobenzimidazole. Results show that 2-mercaptobenzimidazole produced an inhibition of the copper deposition, probably related to the adsorption, sulphuric acid promote copper electrodeposition. The initial deposition kinetics corresponded to a model including instantaneous nucleation

and diffusion controlled growth. Addition of 2-mercaptobenzimidazole and sulphuric acid did not change the initial nucleation of copper electrocrystallization ,it increased the nucleation rate and the number density of nuclei at the surface.

**Key words :** Copper electrodeposition , Electrocrystallization , Sulphuric acid , 2-mercaptobenzimidazole

## References :

- [1] Plieth W. Additives in the electrocrystallization process[J]. *Electrochim. Acta* ,1992 ,37 :2 115.
- [2] Healy J P ,Pletcher D. The Chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath[J]. *J. Electroanal. Chem.* ,1992 ,338 :155.
- [3] Reid J D ,David A P. Impedance behavior of a sulfuric acid-cupric sulfate/ copper cathode interface[J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1987 ,134 :1 389.
- [4] Kelly J J ,West A C. Copper deposition in the presence of polyethylene glycol[J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1998 ,145 :3 473.
- [5] Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/ growth collision[J]. *Electrochim. Acta* ,1983 ,28 :917.
- [6] Fabricus G ,Kontturi K ,Sundholm G. Influence of thiourea on the nucleation of copper from acid sulphate solutions[J]. *Electrochimia Acta* ,1994 ,39 :2 353.
- [7] Scharifker B ,Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. *Electrochim. Acta* ,1983 ,28 :879.