

# 乙醛酸化学镀铜的电化学研究

吴丽琼, 杨防祖\*, 黄 令, 孙世刚, 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以乙醛酸作还原剂,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为络合剂, 亚铁氰化钾和 2, 2'-联吡啶为添加剂组成化学镀铜液体体系, 应用线性扫描伏安法研究分析了络合剂、添加剂对该镀铜体系电化学性能的影响。结果表明, 络合剂  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  对乙醛酸的氧化和铜的还原有阻碍作用。亚铁氰化钾和过量 (20 mg/L) 的 2, 2'-联吡啶对乙醛酸的氧化起较明显的抑制作用。

**关键词:** 化学镀铜; 乙醛酸; 络合剂; 添加剂; 极化

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

化学镀铜层因其具有优良的均匀性、柔韧性和导电性等而得到广泛关注, 并在电子和计算机以及航空工业等领域得到了应用<sup>[1~3]</sup>。传统的化学镀铜工艺常以甲醛作还原剂, EDTA 和酒石酸钾钠为单独的或混合的络合剂。但甲醛有毒且易挥发, 对人体造成伤害。所以, 寻求可以取代甲醛的还原剂即成为化学镀铜新技术研究的一个重要课题。

关于化学镀动力学过程, 至今提出的沉积机理主要有 4 种理论, 即原子氢机理、氢化物传输机理、羟基-金属离子配位机理及电化学机理<sup>[3]</sup>。电化学机理从混合电位理论出发<sup>[4]</sup>, 认为阳极过程和阴极过程是相对独立的, 可根据电流~电位曲线解释化学镀的阳极和阴极反应。H. Honma 等研究了以乙醛酸为还原剂的化学镀铜方法<sup>[5]</sup>, 然而国内对此镀液体系特别是有关电化学方面的研究很少。本文以乙醛酸作还原剂,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为络合剂, 亚铁氰化钾和 2, 2'-联吡啶为添加剂, 组成化学镀铜液体体系, 研究其电化学性能。应用线性扫描伏安法检测了络合剂、添加剂对阳极极化和阴极极化的影响, 深入剖析了络合剂、添加剂对镀液性能的影响规律。

## 1 实验方法

镀液基本组成:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.12 mol/L,

$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.14 mol/L, 亚铁氰化钾 10 mg/L, 2, 2'-联吡啶 10 mg/L, 乙醛酸 ( $\text{CHOCOOH}$ ) 0.10 mol/L。用 NaOH 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 值, 所有试剂均为分析纯, 实验溶液均用去离子水配制。

极化曲线测定: 使用 CHI-660 电化学综合测试系统 (美国 CH 仪器公司)。溶液温度为  $(50 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ , pH 12 (25 $^\circ\text{C}$ )。三电极体系: 工作电极为铜电极 ( $\phi 2.6\text{ mm}$ ), 每次实验前用 6# 金相砂纸打磨  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光。水洗。超声清洗; 对电极为铂丝; 参比电极为饱和甘汞电极。电解液用量为 50 mL。阳极极化曲线测定时, 镀液不含  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 阴极极化曲线测定时, 镀液不含  $\text{CHOCOOH}$ 。扫描速率均为 20 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜离子浓度的影响

图 1 是上述化学镀铜液体体系于不同  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  浓度下的阴极极化曲线。

如图可见  $i \sim E$  曲线在  $-0.5\text{ V} \sim -0.6\text{ V}$  和  $-1.1\text{ V} \sim -1.2\text{ V}$  之间分别出现还原峰 1 和还原峰 2。随着铜离子浓度的增大, 还原起波电位基本不变, 但峰 1 和峰 2 的峰电位相应负移, 峰电流明显增大。以上表明, 镀液中铜离子浓度的增加能提高化学镀铜的沉积速率。结论与文献 [6] 基本一致。

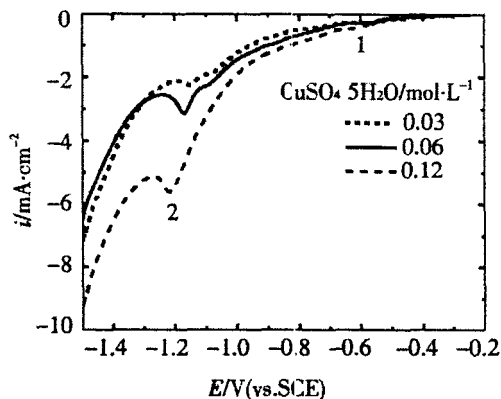


图 1 铜离子浓度对铜阴极还原的影响

Fig 1 Influences of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration on the  $\text{Cu}(\text{II})$  reduction

其主要原因是,铜离子浓度的增加有利于促进铜离子向电极表面传质以及加快电子迁移速率。

从图 1 还可看到,当  $\text{CuSO}_4$  浓度为 0.03 mol/L 和 0.06 mol/L 时,峰 2 呈现双峰;而浓度为 0.12 mol/L 时,峰 2 为一单峰。这可解释为铜离子浓度较小时,沉积速率较慢, $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}$  经过中间产物  $\text{Cu}^+$ ;随着铜离子浓度增大,沉积速率显著提高,双峰重叠,只呈现  $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}$  的还原峰<sup>[7]</sup>。

## 2.2 CHOCOOH 浓度的影响

图 2 是上述化学镀铜液体系于不同 CHOCOOH 浓度下的阳极极化曲线。

由图可见,镀液中不存在乙醛酸时, $i \sim E$  曲线于 -0.3V 附近有一氧化峰,这是铜电极的溶出峰,

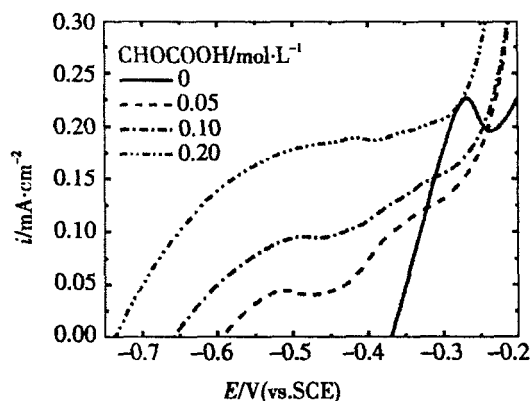


图 2 乙醛酸浓度对其阳极极化的影响

Fig 2 Influences of CHOCOOH concentration on its oxidation

产物为  $\text{Cu}(\text{I})$ <sup>[6]</sup>;镀液中添加乙醛酸后,氧化起电位明显负移,这与乙醛酸的氧化有关。由于该阳极过程包含了乙醛酸的氧化, $\text{Cu}(\text{I})$  的形成以及两者之间的相互影响<sup>[8,9]</sup>,使得阳极极化变化比较复杂。图中氧化电流明显随乙醛酸浓度的增加而上升,表明于溶液中添加乙醛酸可提高化学镀铜的沉积速率。但却导致  $\text{Cu}(\text{I})$  溶出的峰电流减小,这意味着乙醛酸的存在对铜基体的氧化有一定的抑制作用。

## 2.3 络合剂 $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 的影响

图 3 分别示出上述化学镀铜液体系在不同络合剂 ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) 浓度下的阳极、阴极极化曲线。

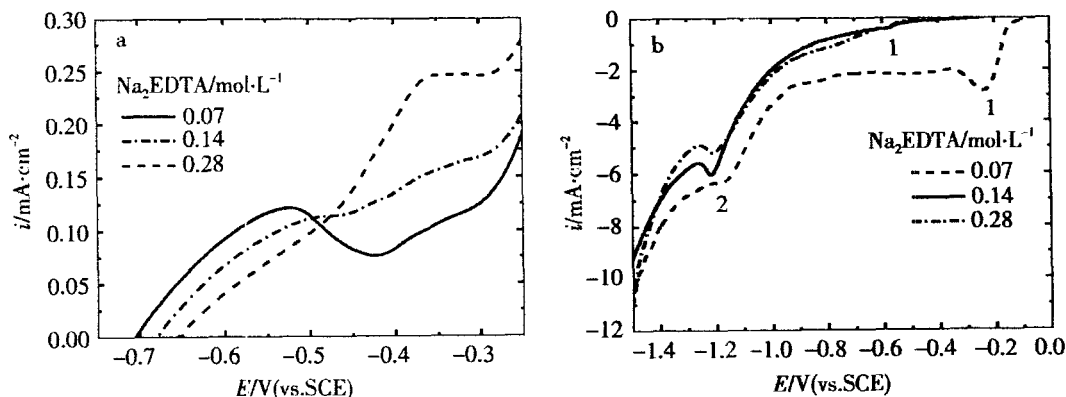
图 3  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  浓度对化学镀铜液体系阳极 (a)、阴极 (b) 极化的影响Fig 3 Influences of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  concentration on the CHOCOOH oxidation (a) and the  $\text{Cu}(\text{II})$  reduction (b)

图 3a 示明, 增加  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  浓度, 导致乙醛酸起波氧化电位略向正移, 氧化电流减小, 而  $\text{Cu}(\text{I})$  溶出的峰电流则增大, 说明  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  对乙醛酸的氧化起阻碍作用, 而对基体铜的氧化则有促进作用。

图 3b 给出, 当  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  浓度为  $0.07 \text{ mol/L}$  时, 在  $-0.21 \text{ V}$  和  $-1.13 \text{ V}$  附近分别出现明显的还原峰 1 和还原峰 2; 随着  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  的浓度增大, 峰 1 的峰电位明显负移, 峰电流显著减小; 同时, 峰 2 变成一尖锐的单峰。可以认为, 峰 1 是游离  $\text{Cu}^{2+}$  的还原峰, 而峰 2 是  $\text{Cu}^{2+}\text{-EDTA}$  络合物的还原峰<sup>[6]</sup>。当  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  浓度较低 ( $0.07 \text{ mol/L}$ ) 时, 因与  $\text{Cu}^{2+}$  离子络合不完全, 溶液中游离  $\text{Cu}^{2+}$  浓度较大, 故峰 1 较突出; 增加  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  浓度, 则还原步骤主

要是  $\text{Cu}^{2+}\text{-EDTA}$  络合物的还原, 故相应的峰 2 就显得突出。

## 2.4 添加剂 2,2'-联吡啶的影响

图 4 分别是上述化学镀铜液体系在不含亚铁氰化钾情况下, 于不同 2,2'-联吡啶浓度下的阳极、阴极极化曲线。

图 4a 给出, 当镀液中 2,2'-联吡啶浓度增大至  $20 \text{ mg/L}$  时, 乙醛酸氧化起波电位和氧化峰电位均明显正移, 且氧化峰电流显著下降; 由此可知, 溶液中添加过量的 2,2'-联吡啶会抑制乙醛酸的氧化。这可能是 2,2'-联吡啶在电极表面上吸附, 掩蔽了电极表面的催化活性中心, 从而阻止成核反应<sup>[10]</sup>所致。

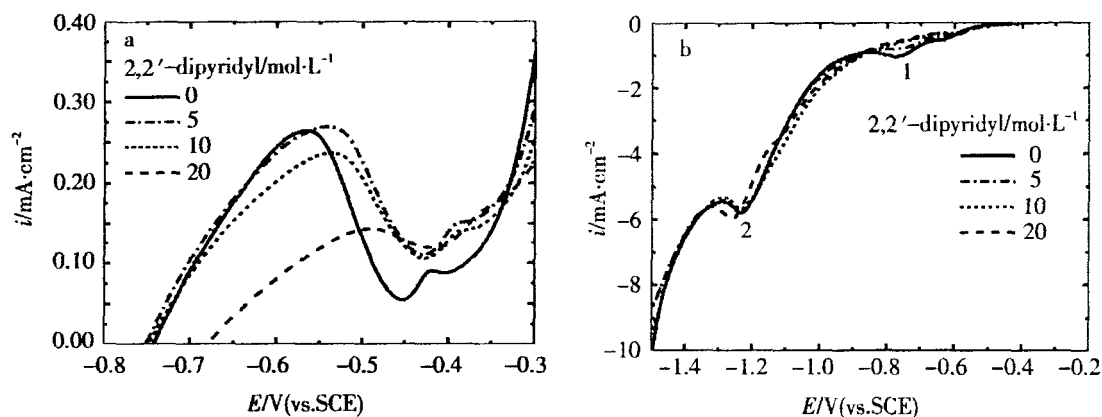


图 4 2,2'-联吡啶浓度对化学镀铜液体系的阳极 (a)、阴极 (b) 极化的影响

Fig 4 Influences of 2,2'-dipyridine concentration on the CHOCOOH oxidation (a) and the  $\text{Cu}(\text{I})$  reduction (b)

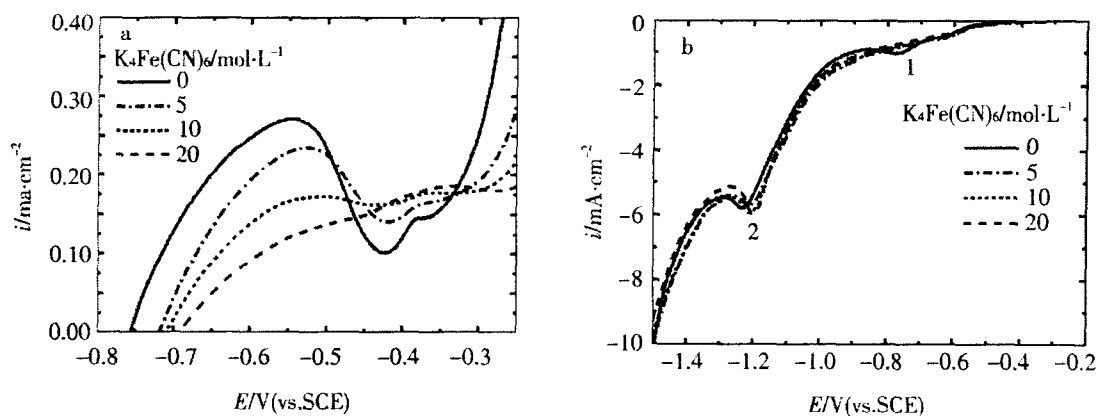


图 5 亚铁氰化钾浓度对化学镀铜液体系的阳极 (a)、阴极 (b) 极化的影响

Fig 5 Influences of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  concentration on the CHOCOOH oxidation (a) and the  $\text{Cu}(\text{I})$  reduction (b)

图 4b 示明,当镀液中不含 2,2'-联吡啶时,其阴极极化曲线在  $-0.5\text{ V} \sim -0.8\text{ V}$  区间出现一个对应于  $\text{Cu}^{2+}$  经过中间产物  $\text{Cu}^+$  还原为  $\text{Cu}$  的双峰(图中以峰 1 表示)。随着 2,2'-联吡啶浓度的增加,峰 1 逐渐变成单峰且峰电流减少,这是由于 2,2'-联吡啶会与中间物  $\text{Cu}^+$  络合,因而  $i \sim E$  曲线仅显示与  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  还原过程相对应的电流峰<sup>[11]</sup>。对于  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA 络合物的还原峰(图中以峰 2 表示),当 2,2'-联吡啶浓度达到  $20\text{ mg/L}$  时,其峰电流有略微的增大,可能的原因是:当镀液中含有一定量的 2,2'-联吡啶时,其分子中的离域  $\pi$  电子能促进  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA 络合物的还原<sup>[12,13]</sup>。

## 2.5 添加剂亚铁氰化钾的影响

图 5a,5b 分别示出不含 2,2'-联吡啶的上述化学镀铜液体系,其阳极、阴极极化随亚铁氰化钾浓度的变化关系。

阳极极化(图 5a)表明,随着亚铁氰化钾浓度的增大,乙醛酸的氧化起波电位正移,氧化峰电流减小,这说明亚铁氰化钾的加入会抑制乙醛酸的氧化,即起较明显的负作用。

对阴极极化(图 5b),亚铁氰化钾的作用与 2,2'-联吡啶相似,即当镀液中不含亚铁氰化钾时, $i \sim E$  曲线于  $-0.5\text{ V} \sim -0.8\text{ V}$  之间显示的峰 1 呈双峰形状,加入亚铁氰化钾后,就转变为单峰模样。如图,当亚铁氰化钾浓度大于  $10\text{ mg/L}$  时,峰 2 的峰电流也略微增大,表明加入适量的亚铁氰化钾对  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA 络合物的阴极还原有促进作用。

## 3 结 论

1) 阳极极化:乙醛酸浓度增大促进自身的氧化。溶液中  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 、亚铁氰化钾和过量的 2,2'-联吡啶( $20\text{ mg/L}$ )对乙醛酸的氧化起阻碍作用。

2) 阴极极化:出现两个还原峰:(1)在  $-0.5\text{ V}$  附近可能是游离  $\text{Cu}^{2+}$  的还原峰 1;(2)在  $-1.2\text{ V}$  附近是  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA 络合物的还原峰 2。硫酸铜浓度增大促进自身的还原。 $\text{Na}_2\text{EDTA}$  阻碍铜的还原。溶液中无 2,2'-联吡啶时,峰 1 为双峰;溶液中加入 2,2'-联吡啶后,峰 1 逐渐变为一单峰;一定量的 2,2'-联吡啶( $20\text{ mg/L}$ )对  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA 络合物的阴极还原有促进作用。亚铁氰化钾对阴极极化的影响与 2,2'-联吡啶的作用相似。

## 参考文献 (References):

- [1] Yosi Shacham - Diamand, Sergey Lopatin Integrated electroless metallization for ULSI [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 3639 ~ 3649.
- [2] Garza M, Liu J. Adhesion behavior of electroless deposited Cu on Pt-Ta silicate and Pt/ $\text{SO}_2$  [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 222: 253 ~ 262.
- [3] Jiang Xiao - Xia (姜晓霞), Shen Wei (沈伟). The fundamentals and practice of electroless plating [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 13 ~ 19.
- [4] Paunovic M. Electrochemical aspects of electroless deposition of metals [J]. *Plating*, 1968, 55: 1 161 ~ 1 167.
- [5] Honma H, Kobayashi T. Electroless copper deposition presence using glyoxylic acid as a reducing agent [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141 (3): 730 ~ 733.
- [6] Lin Yi - Mao, Yen Shi - Chem. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 178 (3): 116 ~ 126.
- [7] Vas kelis A, Jus ke nas R, and Jac iauskien J. Copper hydride formation in the electroless copper plating process in situ x - ray diffraction evidence and electrochemical study [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43 (9): 1 061 ~ 1 066.
- [8] Bindra P, Roldan J. Mechanism of electroless metal plating [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132 (11): 2 581.
- [9] Burke L D, Ahem M J G, Ryan T G. An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high pH [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137 (2): 553.
- [10] Jun Li, Harley Hayden, Paul A Kohl. The influence of 2,2'-dipyridyl on non - formaldehyde electroless copper plating [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1 789 ~ 1 795.
- [11] Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing 2,2'-dipyridyl [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42 (9): 1 435 ~ 1 440.
- [12] Nuzzi F J. Accelerating the rate of electroless copper plating [J]. *Plat & Surf Finish*, 1983, 70 (1): 51 ~ 54.
- [13] Hung A. Effects of thiourea guanidine hydrochloride on electroless copper plating [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132 (5): 1 047 ~ 1 049.

## An Electrochemical Study of Electroless Copper Plating Using Glyoxylic Acid as Reducing Agent

WU Li-Qiong, YANG Fang-Zu<sup>\*</sup>, HANG Ling, SUN Shi-Gang, ZHOU Shao-Min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of  
Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The electroless copper plating using glyoxylic acid as a reducing agent,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  as a chelating agent and  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and 2,2'-dipyridyl as additives was studied. The effect of chelating agent and additives on the polangation behaviors of copper reduction and glyoxylic acid oxidation were analyzed by linear sweep voltammetry. The results mainly demonstrated that the chelating agent hindered both the oxidation of glyoxylic acid and the reduction of copper complexing ions. It has revealed that  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and 2,2'-dipyridyl (with the content over than 20 mg/L) both played negative actions on the oxidation of glyoxylic acid.

**Key words:** Electroless copper plating, glyoxylic acid, Chelating agent, Additives, Polarization

www.cnki.net