

电解液温度和 pH 值对铜电沉积行为及性能的影响

杨西荣¹, 楚小晴¹, 李兆²

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西安航空学院 材料工程学院, 陕西 西安 710077)

摘要: 通过循环伏安 (CV) 和计时电流 (CA) 实验研究了电解液温度和 pH 值对铜电结晶行为的影响, 并采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、三维超景深显微镜和显微硬度计分析了电解液温度和 pH 值对铜电沉积层的相成分、择优取向、微观结构、粗糙度和硬度的影响。结果表明, 铜电结晶过程均为受扩散控制的三维形核生长模式。当电解液温度为 35 °C 时, 铜的电沉积效率最高; 电解液 pH 值为 9 时, 对铜的电沉积促进作用最优。不同电解液温度和 pH 值最终的成核机制均为三维瞬时成核生长。随着电解液温度的升高和 pH 值的降低, 择优取向由(111)晶面转变为(220)晶面。当电解液温度为 35 °C, pH 为 9 时, 可获得具有平整致密、粗糙度和硬度良好的铜电沉积层。

关键词: 铜电沉积; 电解液温度; pH 值; 电化学

中图分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1685-08

随着亚毫米设备的不断普及, 微型管材在生物医疗、汽车航天和消费电子等领域有着广泛的应用^[1-2]。其中, 微型铜管具有良好的导电和导热能力, 在微型天线、太赫兹频率波导以及微系统的热交换器中得到了广泛的应用^[3-4]。传统的管材成型技术在制造微型管材时会存在模具和管材之间的摩擦增大、芯模刚度降低等问题, 从而增加制造难度和成本^[5-7]。Fang 等^[8]通过拉拔工艺制备出外径 1.5~1.8 mm, 壁厚 150 μm 的镁合金微型管材, 但此方法需要经过多次拉拔并且模具加工困难。Zhang 等^[9]通过液胀成型制备出外径 800 μm, 壁厚 40 μm 的微型管材, 但成型过程中会在随机位置发生过早失效。因此, 寻找新的微型管材制备方法十分必要。

电铸技术具有操作简单、设计自由度高且成本低等优点, 因此可以用于制造微型管材^[10]。电铸系统由金属阳极、芯模、电解液、输出电源和一些辅助装置组成, 如图 1 所示。当电源通电后, 电流从金属阳极流出进入电解液, 并通过离子的传递作用进入阴极, 在阴极表面发生还原反应形成金属原子并沉积在芯模表面。与此同时, 阳极发生氧化反应形成金属离子来补充电解液, 使电铸过程得以持续。当芯模表面的沉积层达到需要的厚度时, 将沉积层与芯模分离, 获得电铸零件。Chatzipirpiridis 等^[11]通过电铸技术制备出 Co-Ni 合金微型管材; Guo 等^[12]将电铸技术与 3D 打印

技术结合起来制造出螺旋状微型管材。采用电铸技术生产制备高质量的微型铜管时, 需考虑电铸工艺参数对铜沉积层性能的影响。电流密度、电解液温度和 pH 值等多种因素会影响铜的电沉积效率、微观结构和组织性能^[13]。Gyu 等^[14]研究了电解液温度对铜电沉积层微观结构和组织性能的影响。研究认为当电解液温度为 30 °C 时, 铜电沉积层晶粒属于大晶粒; 电解液温度为 50 °C 时, 铜电沉积层晶粒较小且均匀。Sha 等^[15]研究了电解液 pH 值对铜电沉积层微观结构的影响, 当电解液 pH 值为 0.5~0.7 时, 沉积层表面光滑、晶粒细小。

上述研究主要集中在铜电沉积层的组织结构和性能方面, 而电沉积的初期阶段存在着电结晶过程, 其包括金属原子成核和晶体长大。成核的晶粒数目取决于过电位, 晶粒长大与二维和三维生长过程密切相关, 晶体尺寸也由成核与生长的竞争决定, 进而影响电沉积层的性能^[16], 因此, 电结晶过程长久以来都是人们研究的热点以及难点。Mallik 等^[17]研究了在电解液温度为 20、15、10 和 5 °C 的铜电结晶行为。结果发现在所有温度下, 铜的电结晶均符合三维瞬时成核机制。Luo 等^[18]研究了电解液 pH 值对铜电沉积成核机制的影响。当阶跃电位为 -0.4 V, pH 值为 0.5、2.5、3.5 和 4.5 时均符合 Scharifker-Hills 模型的瞬时成核, pH 值为 1.5 时符合 Scharifker-Hills 模型的连续成核。

收稿日期: 2023-06-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51474170)

作者简介: 杨西荣, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202923, E-mail: lazy_yxr@qq.com

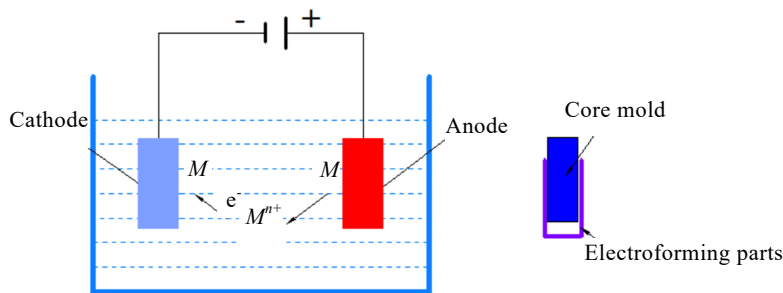


图 1 电铸原理图

Fig.1 Schematic diagram of microelectroforming

本研究通过循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 和计时电流 (chronoamperometry, CA) 试验, 探究电解液温度和 pH 值对铜电结晶行为的影响, 并采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、三维超景深显微镜和显微硬度计分析电解液温度和 pH 值对铜电沉积的相成分、晶面取向、微观结构、粗糙度和显微硬度的影响。

1 实验

在铜的电沉积实验中, 阳极采用 10 mm×5 mm×5 mm 的铜板, 阴极为 $\Phi 0.5$ mm×50 mm 的纯锡芯模。电铸前用砂纸将芯模打磨光滑, 置于丙酮中超声清洗 30 min, 用去离子水清洗; 干燥后浸泡于 50 g/L 的硼酸溶液中 5 s, 清洗烘干后将芯模作为阳极置于 30 g/L 的 H₂SO₄ 溶液中通电 20 s, 电流密度 $i=1$ A/dm², 使芯模表面形成分离层, 清洗烘干后进行电沉积。

沉积实验时, 电解液的配方为焦磷酸铜 65 g/L, 焦磷酸钾 300 g/L, 酒石酸钾钠 20 g/L, 氨水 (25%) 2~3 mL/L。方案一为: pH = 9, 电解液温度分别为 30、35、40、45、50 °C; 方案二为: 电解液温度为 35 °C, pH 值分别为 7.5、8、8.5、9、9.5。

电解液 pH 值采用 2% 稀盐酸和 1% NaOH 溶液调节。所有电解实验均设定电流密度为 30 mA/cm², 沉积 1 h 后取出清洗烘干。方案一用于研究电解液温度对铜电沉积的影响, 方案二用于研究电解液 pH 值对铜电沉积的影响。电沉积实验时, 采用美科电源科技公司出产的电源, DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器加热电解液。

电化学测试均在 CS1350 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极用直径 $\Phi=3$ mm 的玻碳电极。每次实验前将玻碳电极在撒有粒径为 0.05 μ m Al₂O₃ 的专用抛光布上抛光至镜面, 放入无水乙醇中清洗。循环伏安 (CV) 曲线实验的电位区间为 0.5~-1.5 V, 起始扫描电位为 0.5 V, 扫描速率 10 mV/s。计时安培实验的电位为 -1 V。

采用理学 Smart Lab X 射线衍射仪 (XRD) 分析铜电沉积层的相成分和宏观织构; 采用 Gemini SEM 300 扫描电子显微镜观察沉积层的微观相貌; 采用 GX51 金相显微镜测量铜电沉积层的厚度。出于对电铸工艺稳定性的考虑, 在长度为 50 mm 的样品上每隔 5 mm 测量 1 次沉积层厚度, 铜电沉积层的最终厚度为所测数据点的平均值。沉积层厚度位置的测量点如图 2 所示; 采用 RH-2000 三维超景深显微镜测量沉积层的粗糙度; 采用 401MVD 显微硬度计测定铜沉积层的硬度, 加载载荷 0.025 kg, 加载时间 10 s, 测 6 点求平均值。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安实验

循环伏安 (CV) 法是研究金属电沉积过程的常用电化学方法。图 3、图 4 分别为不同电解液温度和 pH 值条件下铜电沉积的循环伏安曲线。由图 3 可以看出, 当电位从负向进行扫描, 在 -0.75 V 左右出现电流密度值逐渐增加的现象, 对应着 Cu²⁺ 的还原, 意味着铜开始沉积, 至 -1.25 V 附近出现铜沉积的还原峰; 正向扫描时, 随着电位正向扫描的持续进行, 出现铜沉积的溶解峰。这与 Lin 等^[19]研究不同醇类添加剂对焦磷酸盐溶液电沉积铜得到的 CV 曲线一致。随着电解液温度的变化循环伏安曲线的形貌特征没有发生明显变化。从局部放大图中可以看出 CV 曲线的正负扫描曲线均出现交点。这是由于在成核过程中需要过电位, 对应的电流密度较小, 而在回扫中没有出现成核过程, 对应的电流密度较大, 因此初始扫描方向的电流密度低于回扫阳极方向的电流密度, 从而在 CV 曲线上形成交点, 说明铜电沉积均通过形核/长大机制形成沉积层, 而不是吸附或电荷转移/扩散^[20]。当电解液温度为 35 °C 时, 阴极峰峰值电流密度最大, 即电沉积过程中的电流效率高。这是因为随着电解液温度的升高使铸液中溶质的溶解度增加, 离子迁移速度加快, 从而提高阴极的电流效率; 当电解液温度过高使氨气易挥发

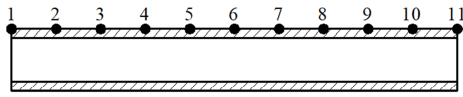


图 2 沉积层厚度测试位置

Fig.2 Test positions of deposited layer thickness

导致电解液不稳定，金属电结晶时的阴极极化过电位作用减弱，形核速率降低，从而使得细化晶粒的效果降低，得到结构疏松且易于溶解的沉积层。

图 4 曲线整体表现为：当电位负向扫描到 -0.75 V 左右出现电流密度值逐渐增加的现象，在 -1.25 V 附近开始出现阴极还原峰；在正向扫描时，均出现了阳极溶解峰。电解液 pH 值的不同并没有改变电沉积铜是由形核/长大机制形成的。当电解液 pH 值为 9 时，CV 曲线的沉积峰电位值最高，说明电解液 pH 值的增加对铜的电沉积起到了促进作用；但当电解液 pH 值过高，对铜的电沉积起抑制作用。这主要是因为电解液 pH 值较低时，焦磷酸盐和铜离子配合作用减弱，阴极极化不明显，使得沉积效率降低；电解液 pH 值过高时，OH⁻浓度大，与 Cu²⁺作用生成氢氧化铜沉淀，夹杂在沉积层中，并且在阳极区会产生氧化亚铜粉末，粉末会吸附在阴极表面，进而降低沉积效率。

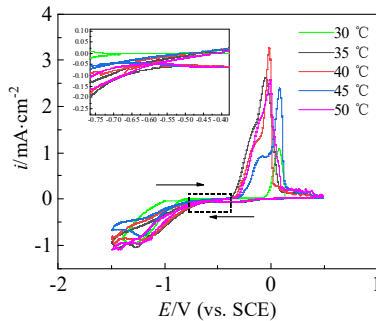


图 3 不同电解液温度下铜电沉积的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of copper electrodeposition at different electrolyte temperatures

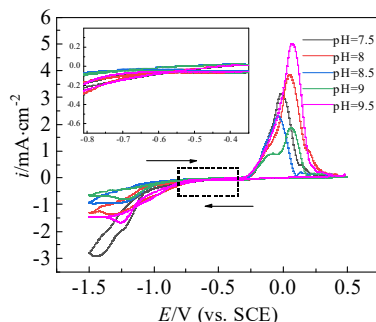


图 4 不同电解液 pH 值下铜电沉积的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of copper electrodeposition at different electrolyte pH values

2.2 计时电流实验

计时电流 (CA) 法是研究电结晶过程中成核模型的有效方法。从循环伏安曲线可知，从 -0.75 V 左右开始出现明显的电结晶现象，因此本实验选择在 -1 V 电势下进行计时电流实验。

图 5a 为不同电解液温度的电流-时间暂态 (CTTs) 曲线。该曲线整体表现为：随着时间的增加电流逐渐增大，达到最大值后逐渐降低，最后趋于平稳。这主要是由于电结晶初期晶核的形成和新相的生成会促使电流增大；随着铜电沉积过程的进行，会伴随着原生长中心的消失和新生长中心的生成，导致电流逐渐减小，直至原生长中心消失速率和新生长中心生成速率相当时，电流基本趋于稳定^[21]。这些曲线特征与典型的扩散控制下铜电沉积的三维成核曲线一致^[22]。由图 5a 可知，当电解液温度为 35 °C 时，最大电流值 I_m 最大，成核速率最快。随着电解液温度的升高，铜电结晶过程中电流-时间暂态曲线的特征没有发生变化，说明电解液温度的变化并不会改变铜的电结晶过程是受扩散控制的三维形核生长模式^[23]。

Scharifker 和 Hills 提出了受扩散控制的 2 种三维成核模型即：瞬时成核，晶核数目不随时间改变，即在结晶过程中随着时间的变化没有新晶核的产生；连续成核，晶核数目随时间改变，即在电结晶过程中随着时间的变化有新晶核连续形成。为了确定成核模型，给出了 2 种成核机制下暂态曲线方程的无因次表达式，式 (1) 瞬时成核、式 (2) 连续成核^[24-26]：

$$\left[\frac{I}{I_m} \right]^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2546 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (1)$$

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

式中， I 和 I_m 分别表示电流及最大电流； t 和 t_m 分别表示与之对应的实验时间。

通过式 (1)、式 (2) 将图 5a 中的数据进行无因次转化并与 Scharifker-Hills 提出的瞬时和连续成核机制对比，可得到不同电解液温度下铜电沉积的形核机制 (图 5b)。由于一般情况下理论模型都是在假设各种限制条件下的理想状态，实际并不存在。Scharifker-Hills 理论成核模型也是如此，因此本研究认为实验曲线接近于哪种模型就认为该实验条件下的电结晶符合哪种成核模型。

由图 5b 可知，随着电解液温度的升高，铜电沉积的无因次曲线始终在 Scharifker-Hills 模型曲线的附近，说明铜的电沉积过程符合受扩散控制的三维形核

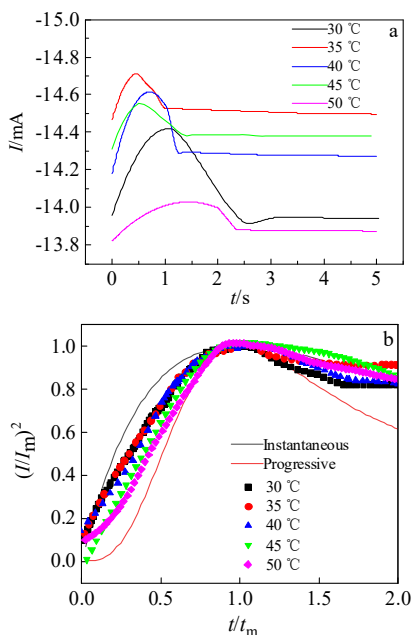


图 5 不同电解液温度的电流-时间暂态曲线及无因次处理后与理论成核/生长模型的对比

Fig.5 Current-time transient curves at different electrolyte temperatures (a); comparison with the theoretical nucleation/growth model after dimensionless treatment (b)

过程。当 $t/t_m < 1$ 时，随着电解液温度的升高，电沉积铜的成核模式逐渐由瞬时形核转变为连续成核，这是因为随着电解液温度的升高；沉积过电位降低，基体表面能量较低的活性位点成核逐渐困难。当 $t/t_m > 1$ 时，形核模式最终都倾向于瞬时成核。

图 6a 为不同电解液 pH 值的电流-时间暂态 (CTTs) 曲线。由图 6a 可知，随着电解液 pH 值的增加，最大电流值 I_m 增加，成核速率渐增加；当电解液 pH 值为 9 时， I_m 值最大；随着电解液 pH 值的持续增加， I_m 值逐渐降低。电解液 pH 值并没有影响铜电结晶过程中的 CTTs 曲线的特征，也没有改变铜电结晶过程是受扩散控制的三维形核生长模式。

不同电解液 pH 值的无因次转化曲线与 Scharifker-Hills 理论成核模型的对比结果如图 6b 所示。由图 6b 可知，随着电解液 pH 值的升高电沉积铜的无因次曲线始终在 Scharifker-Hills 模型曲线附近，说明铜的电沉积过程符合受扩散控制的三维成核生长过程。当 $t/t_m < 1$ 时，随着电解液 pH 值的升高，铜电沉积的成核模式逐渐由连续成核转变为瞬时成核；当 $t/t_m > 1$ 时，成核模式都很好地拟合了瞬时成核的曲线。

综上，电解液温度和 pH 值只影响 $t/t_m < 1$ 间的成核模式，对于 $t/t_m > 1$ 的成核模式基本没影响。成核模式的改变与电极表面状态有关。随着电沉积反应的进

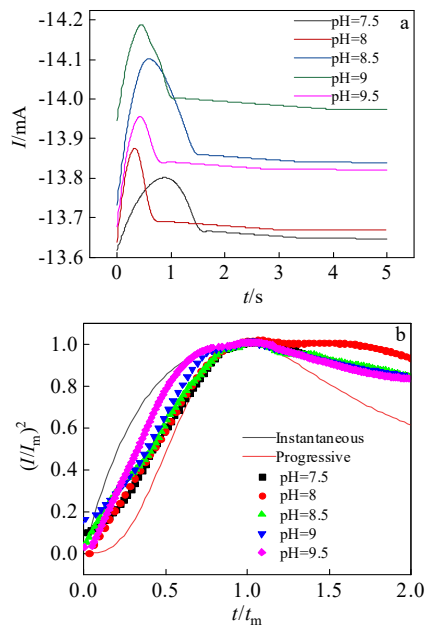


图 6 不同电解液 pH 的电流-时间暂态曲线及无因次处理后与理论成核/生长模型的对比

Fig.6 Current-time transient curves at different electrolyte pH values (a); comparison with the theoretical nucleation/growth model after dimensionless treatment (b)

行，玻碳电极表面的离子逐渐覆盖并趋于饱和，没有形成新的形核位点，使得最终形核模式均为三维瞬时成核。

2.3 X 射线衍射分析

对铜电沉积试样进行 XRD 检测后，可通过标准卡片对比和衍射峰强度计算确定铜电沉积的成分和织构。由于实际电沉积的芯模尺寸无法满足 XRD 的测试需求，因此将 XRD 测试样品的芯模等比例放大了 4 倍。图 7、图 8 分别为不同电解液温度和 pH 值的铜电沉积 XRD 图谱和织构系数。由图 7a、图 8a 可知，不同电解液温度和 pH 值下电沉积铜均出现 (111)、(200)和(220)衍射峰，并没有出现其他杂峰，分析确定电沉积层为面心立方 (fcc) 铜，且无其他杂质。由公式 (3) 计算沉积层的织构系数 (TC)，并以此确定其择优取向。

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中， $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别表示沉积层试样和标准粉末(hkl)晶面的 X 衍射相对强度， n 为衍射峰个数^[27]。

当各衍射面的 TC 值相同时，晶面取向无序；当某个衍射面的 TC 值大于平均值 $1/n$ ，则该晶面为择优取向面，其取向垂直于基体表面。TC 值越大，择优取

向程度越高^[28]。由图 7b 可知，(200)晶面的 TC 值始终在平均值以下，所以无论电解液温度如何变化(200)晶面始终不表现择优取向。随着电解液温度的升高，择优取向的最大值逐渐从(111)晶面转移到(220)晶面，说明电解液温度对电沉积铜的择优取向有影响。

沉积层择优取向的形成是晶面的生长方向、生长速度和沉积层生长模式竞争的结果。若铜晶面采取向上生长方式，择优取向晶面为(220)晶面，得到的沉积层表面较粗糙；若采取侧向生长方式，择优取向晶面为(111)晶面，得到的沉积层表面较平整。

由图 8b 可知，(200)晶面 TC 值始终最小，不表现择优取向。随着电解液 pH 值的增加，择优取向的最大值逐渐从(220)晶面转移到(111)晶面，说明 pH 值的变化会影响电沉积层晶体的生长方向，从而影响沉积层的平整度。

2.4 微观形貌分析

图 9、图 10 分别为不同电解液温度和 pH 值下制备电沉积铜的 SEM 形貌。由图 9 可知，随着电解液温度的升高，沉积层表面的缺陷逐渐减少，晶粒更加细致；当电解液温度为 35 °C 时（图 9b），沉积层表面光滑、平整且无针孔；随着电解液温度持续升高电沉

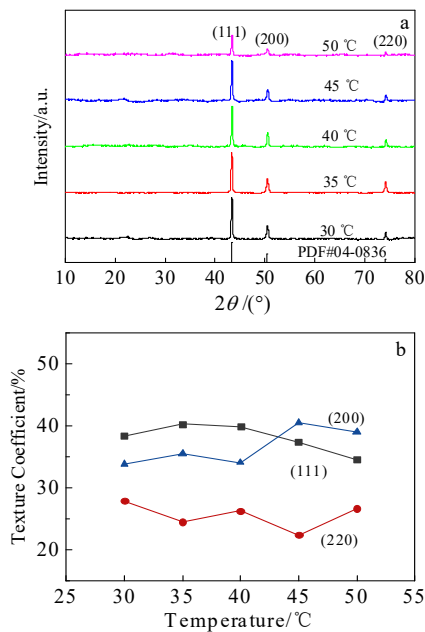


图 7 不同电解液温度下电沉积层表面的 XRD 图谱及沉积层晶体取向随电解液温度变化曲线

Fig.7 XRD patterns of the electrodeposited layer surface at different electrolyte temperatures (a); change curves of the crystal orientation of the deposited layer with the temperature of the electrolyte (b)

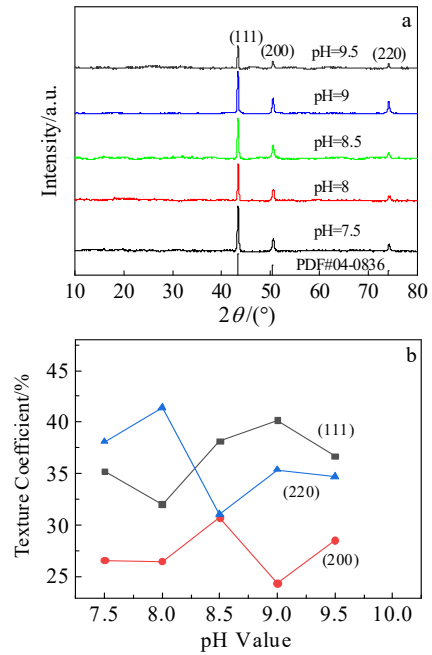


图 8 不同电解液 pH 下电沉积层表面的 XRD 图谱及沉积层晶体取向随电解液 pH 变化曲线

Fig.8 XRD patterns of the electrodeposited layer surface at different electrolyte pH values (a); change curves of the crystal orientation of the deposited layer with the pH of the electrolyte (b)

积铜表面开始出现一些针孔以及明显的胞状结构。这是由于电解液温度过低会降低离子的扩散系数，使离子迁移速度变慢，导致铜的电结晶速度变慢，沉积层晶粒粗大；电解液温度过高会加速焦磷酸盐水解生成正磷酸盐，并加快氨的挥发，从而使得溶液的电导率下降、稳定性降低，导致沉积层的表面质量下降。

由图 10 可知，随着电解液 pH 值的升高铜电沉积表面的针孔逐渐减少，表面质量逐渐改善。当电解液 pH 值为 9.0（图 10d）时，沉积层表面无针孔、颗粒尺寸均匀、表面平整致密；随着电解液 pH 值继续增加，沉积层表面晶粒粗大，出现针孔、积瘤等缺陷。这是由于当电解液 pH 值过低时，焦磷酸盐与铜离子配合作用减弱，电解液不稳定，并且加速了焦磷酸盐的水解，导致电沉积层易出现针孔、颗粒尺寸不均匀等现象；电解液 pH 值过高时，电解液中 OH⁻的含量高，容易形成氢氧化铜和铜粉，沉积在阴极表面使沉积层结晶粗糙疏松。

2.5 粗糙度分析

由金相显微镜测得不同电解液温度的铜电沉积层厚度分别为：40、42、48、43、47 μm；不同电解液

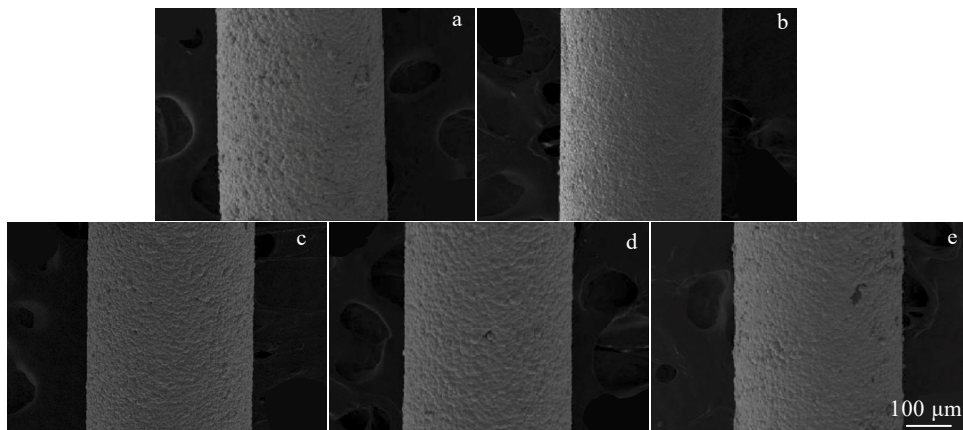


图 9 不同电解液温度下铜沉积层的微观形貌

Fig.9 Micro-morphologies of copper deposits at different electrolyte temperatures: (a) 30 °C, (b) 35 °C, (c) 40 °C, (d) 45 °C, and (e) 50 °C

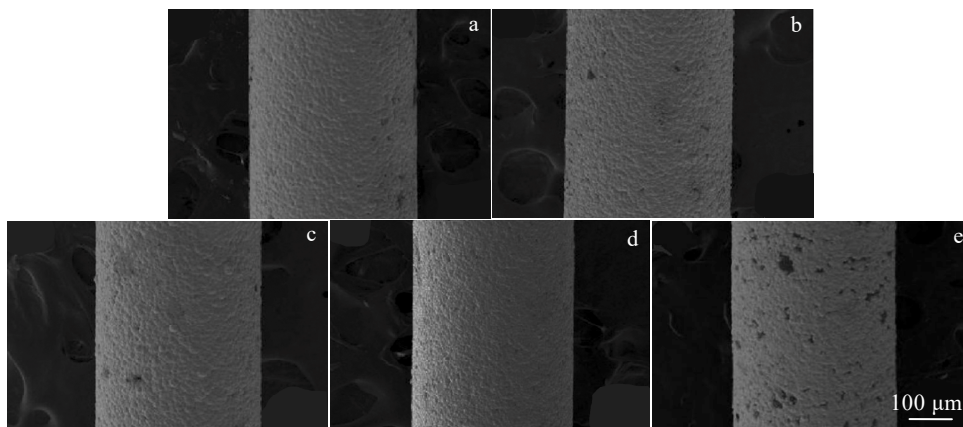


图 10 不同电解液 pH 值下铜沉积层的微观形貌

Fig.10 Micro-morphologies of copper deposits under different electrolyte pH values: (a) 7.5, (b) 8.0, (c) 8.5, (d) 9.0, and (e) 9.5

pH 值的电沉积铜厚度分别为：41、40、45、42、41 μm。图 11、图 12 分别为不同电解液温度和 pH 值条件下铜电沉积的粗糙度分布。由图 11 可知，当电解液温度为 35 °C 时，粗糙度最小，约为 0.9 μm。随着电解液温度的升高，电解液的分散能力和阴极电流效率得到提升，使沉积层表面质量得到改善；但当电解液温度过高，电解液的稳定性也会下降，从而导致沉积层质量降低^[29]。

由图 12 可知，随着 pH 值的升高铜电沉积层的粗糙度逐渐降低；当 pH 为 9 时，粗糙度最低；随着 pH 值的持续增加，粗糙度也逐渐增大。这是因为当 pH 过低时，铜不能沉积在阴极表面只能析出氢气，阴极表面析氢现象相对严重；随着 pH 值的增加，析氢现象逐渐减弱，相应的沉积层粗糙度降低；当 pH 值过高时，阳极会发生钝化，并且电解液中会出现氢氧化铜沉淀，导致沉积层粗糙度增加。

2.6 硬度分析

图 13、图 14 分别为不同电解液温度和 pH 值条件下铜电沉积层的硬度分布。由图 13 可知，当电解液温度为 35 °C 时，硬度(HV)值最大为 2155.02 MPa。这是因为随着电解液温度的升高，扩散系数逐渐增加，阴极表面的形核率得到提升，沉积层晶粒细化，硬度值增加；当电解液温度过高会降低阴极极化，使晶粒的成核速率降低，导致晶粒粗大、显微硬度降低。由图 14 可知，当 pH 值为 9 时，硬度值最大。这可由电解液 pH 值对沉积层粗糙度的影响规律加以解释。由图 10 可知，随着电解液 pH 值的增加，沉积层的粗糙度逐渐降低，沉积层中的空穴、空位等缺陷减少，从而导致沉积层硬度增加，当电解液 pH 值过高时，沉积层表面粗糙度增加，晶粒粗大，导致沉积层硬度减小。

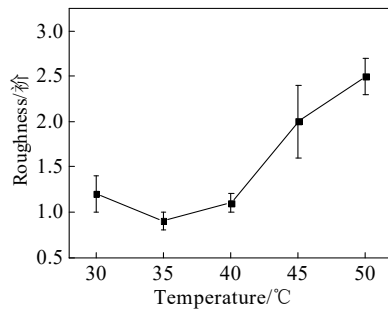


图 11 不同电解液温度下铜沉积层粗糙度

Fig.11 Roughness of copper deposition layer at different electrolyte temperatures (pH=9)

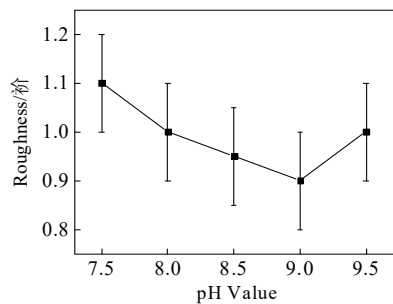


图 12 不同电解液 pH 值的铜沉积层粗糙度

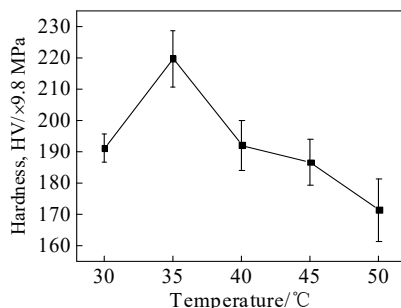
Fig.12 Roughness of copper deposition layer at different electrolyte pH values ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$)

图 13 不同电解液温度下铜沉积层的硬度

Fig.13 Hardness of copper deposition layer at different electrolyte temperatures (pH=9)

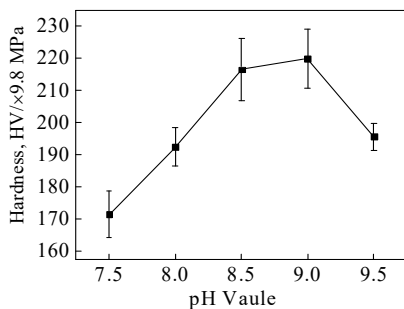


图 14 不同电解液 pH 值铜沉积层的硬度

Fig.14 Hardness of copper deposition layer at different electrolyte pH values ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3 结论

1) 铜电结晶是受扩散控制的三维形核生长模式。当电解液温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 阴极峰的峰值电流最大, 铜的电沉积效率最高。当电解液 pH 值为 9 时, 沉积峰电位值最大, 对铜的电沉积促进作用最优。

2) 铜电沉积的形核模式会随着电解液温度和 pH 值的改变而发生变化。当 $t/t_m < 1$ 时, 随着电解液温度的升高或 pH 值的降低, 铜电沉积的成核模式逐渐由瞬时成核转变为连续成核; 当 $t/t_m > 1$ 时, 则成核模式基本不受电解液温度和 pH 值变化的影响, 均为瞬时成核。

3) 随着电解液温度的升高或 pH 值的降低, 择优取向由(111)晶面转变为(220)晶面。当温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 9 时, 沉积层表面无针孔、颗粒均匀且粗糙度最小(约 $0.9\text{ }\mu\text{m}$), 硬度(HV)最大(约 2155.02 MPa)。

参考文献 References

- [1] Amani S, Faraji G. *Metals and Materials International*[J], 2019, 25(5): 1341
- [2] Furushima T, Manabe K I. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*[J], 2018, 67(1): 1834
- [3] Alexander S, Luigi B, Bram L et al. *Journal of Micromechanics and Microengineering*[J], 2018, 28(3): 1
- [4] Mehrpouya M, Emamian S. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*[J], 2017, 48 (3-4): 1
- [5] Aleš J, Karel T, Jiří N et al. *Key Engineering Materials*[J], 2018, 784(1662-9795): 21
- [6] Jorge D P, Jonathan U, Hernan V et al. *Ceramics International*[J], 2020, 46(3): 2602
- [7] Khandani S T, Faraji G. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2019, 72(10): 2851
- [8] Fang G, Ai W J, Sander L et al. *Materials Science & Engineering C*[J], 2013, 33(6): 4381
- [9] Zhang H G, Zhang N, Fang F Z. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2021, 165: 103717
- [10] Peng Zhaowei(彭昭伟), Li Weizhou(李伟洲), Peng Chengzhang(彭成章) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1593
- [11] Chatzipirpiridis George, Avilla Eva, Ergeneman Olgac et al. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2014, 50(11): 1
- [12] Guo S Z, Gosselin F, Guerin N et al. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*[J], 2013, 9(24): 4118
- [13] Xu Yangtao, Dai Jingmin, Pei Liang et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(10): 3387

- [14] Gyu W T, Park E W, Lee M H *et al.* *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*[J], 2009, 47(4): 256
- [15] Sha J J, Lu Z Z, Zu Y F *et al.* *The 21st International Conference on Composite Materials*[C]. Xi'an: ICCM, 2017: 683
- [16] Diao Shuzhi(刁术志), Wang Yiyong(王一雍), Jin Hui(金辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2020, 49(8): 2765
- [17] Mallik A, Ray B C. *Materials Research*[J], 2013, 16(2): 539
- [18] Luo Z B, Su Y C, Yue S X *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2021, 25(5): 1611
- [19] Lin C Y, Hu J P, Zhang J Q *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2021, 22: 100804
- [20] Nikoli N D, Stevanovi S I, Brankovi G. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(12): 3274
- [21] Herbert B. *Transactions of the Electrochemical Society*[J], 2019, 88(1): 263
- [22] Bahar J, Lghazi Y, Youbi B *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2021, 25(6): 1889
- [23] Kondo K, Murakami T, Shinohara K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(4): 75
- [24] Scharifker B, Hills G. *Electrochimica Acta*[J], 1983, 28(7): 879
- [25] Paula S, Luis E B, Elisa V *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 793: 119
- [26] Gao B, Feng Z B, Wang L *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2019, 853: 113563
- [27] Ning D D, Zhang A, Murtaza M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 1245
- [28] Pavithra C L P, Sarada B V, Rajulapati K V *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2015, 15(9): 4448
- [29] Baker E A, Hemsley S, House J R. *Transactions of the IMF*[J], 2017, 55(1): 129

Effects of Electrolyte Temperature and pH Value on Behavior and Properties of Electrodeposited Copper

Yang Xirong¹, Chu Xiaoqing¹, Li Zhao²

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract: The effects of temperature and pH value of electrolyte on the electrochemical crystallization behavior of copper was investigated through cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) experiments. The effects of electrolyte temperature and pH value on the phase composition, preferred orientation, microstructure, roughness, and hardness of copper electrodeposited layers were analyzed by XRD, SEM, three-dimensional ultra depth of field microscopy and microhardness tester. The results indicate that the copper electrocrystallization process is a three-dimensional nucleation and growth mode controlled by diffusion. When the electrolyte temperature is 35 °C, the electrodeposition efficiency of copper is the highest; when the pH value of the electrolyte is 9, the promotion effect on copper electrodeposition is optimal. The final nucleation mechanism of copper deposition layer at different electrolyte temperatures and pH values is three-dimensional instantaneous nucleation growth. With the increase in electrolyte temperature and the decrease in pH value, the preferred orientation changes from (111) crystal plane to (220) crystal plane. When the electrolyte temperature is 35 °C and pH is 9, a flat, dense, rough and hard electrodeposited copper layer can be obtained.

Key words: electrodeposited copper; electrolyte temperature; pH value; electrochemical

Corresponding author: Yang Xirong, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202923, E-mail: lazy_yxr@qq.com