

研究与探索

铜在磷酸溶液中的电化学抛光研究

黎德育, 夏国锋, 郑振, 王紫玉, 田栋, 王晨, 翟文杰, 李宁

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 通过阳极极化和电化学阻抗谱测试,研究了铜在磷酸溶液中进行电化学抛光的电化学行为。研究发现:随着磷酸浓度的增加,铜在 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 V 四个电位下电化学抛光后的粗糙度都呈现先减小、后增大的趋势,在磷酸质量分数为 55% 时达最低值;EIS 图谱拟合的 R_s 值的变化反映了磷酸盐粘膜层电阻和铜表面氧化膜电阻的变化,此外,随着磷酸浓度的增加,EIS 中第一个容抗半圆的弛豫时间延长,铜的溶解反应速度加快。

[关键词] 铜; 磷酸; 电化学抛光; 粗糙度; 电化学阻抗谱

[中图分类号] TG175

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0001-04

Research on the Copper Electrochemical Polishing in Phosphoric Acid

LI De-yu, XIA Guo-feng, ZHENG Zhen, WANG Zi-yu, TIAN Dong, WANG Chen, ZHAI Wen-jie, LI Ning

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[Abstract] The eletrochemical properties of Cu eletrochemical polishing in phophoric acid solutions has been studied by anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The roughness of Cu firstly decreased, and then increased with the concentration of H_3PO_4 increased at 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V and 0.8 V, and reached the minimum roughness value when the H_3PO_4 concentration was 55%. The R_s value at different potential, fitting results of EIS, suggested the change in the resistance of viscous phosphate and Cu oxide films. With the increase of phosphate concentration, the relaxation time of the first capacitive semicircle extended, and it mean the acceleration in the copper dissolution reaction.

[Key words] copper; phosphoric acid; electrochemical polishing; roughness; electrochemical impedance spectroscopy

铜在磷酸溶液中,表面会产生一种可溶且具有粘性的磷酸盐膜层,该粘膜层能够起到很好的浓度极化作用,可以保护微小凹处不发生溶解,而凸起处发生活性电化学溶解,从而起到优良的抛光效果,因此磷酸是铜电化学抛光溶液中常用的主要成分^[1-3]。早在 1935 年,Jaquet 就开始了铜-磷酸体系的电化学抛光工艺研究,并且于 1950 年实现工业化应用。近些年,随着电子行业的发展,人们开发了铜的电化学机械抛光 (ECMP) 工艺,主要是采用添加了如 PTA^[4-5], BTA^[6-9], TSA^[10], SHA^[11], SDS^[12] 等缓蚀剂的较高浓度磷酸溶液为抛光电解液。目前 ECMP 的研究工作大多集中在铜的电化学抛光用添加剂上,而铜在纯磷酸溶液中的电化学抛光过程对粗糙度的影响及电化学行为的研究鲜有报道。文中主要通过极化曲线^[13]和交

流阻抗谱^[14-16],研究铜在磷酸溶液中的电化学抛光过程,并研究了铜在磷酸溶液中抛光后的粗糙度及表面形貌。

1 实验

以直径 0.4 mm 且涂覆聚氨酯树脂涂层的铜线 (纯度 99.99%) 为工作电极, Hg/Hg_2SO_4 电极为参比电极, Pt 为对电极,进行电化学测试。电解液为 35% ~ 85% (质量分数,全文同) 的磷酸溶液。采用上海辰华 CHI660B 型电化学工作站进行阳极极化曲线和电化学阻抗 (EIS) 曲线的测试。阳极极化曲线扫描速率为 5 mV/s,扫描范围为 -0.5 ~ 1.3 V。EIS 测试频率为 $10^5 \sim 0.4$ Hz。

[收稿日期] 2012-12-12; **[修回日期]** 2013-01-26

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50975058)

[作者简介] 黎德育 (1976—),男,广东紫金人,博士生,主要研究方向为表面处理。

电化学抛光采用 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的铜片(纯度为 99.99%),抛光时间为 10 min。抛光后的表面形貌和粗糙度采用上海精密科学仪器厂生产的 WGL 光电轮廓仪进行测试,粗糙度的数据采用格拉布斯准则进行异常值删除。

2 结果与讨论

磷酸作为电化学抛光液的主要成分,一方面在活性区起到促进铜溶解的作用,另一方面也和铜离子形成阻碍铜溶解的铜磷酸盐粘膜层。当磷酸浓度较低时,抛光液的密度较小,黏度较低,铜离子的扩散比较容易,极限电流平台值较大。当磷酸浓度增加时,抛光液黏度增加,铜离子的扩散变得困难,极限电流值下降^[17-18]。图 1 为铜在不同浓度的磷酸水溶液中的阳极极化曲线,可以看出,随着磷酸浓度的增加,铜在活性溶解区的电流下降,极限电流平台值也逐渐下降。

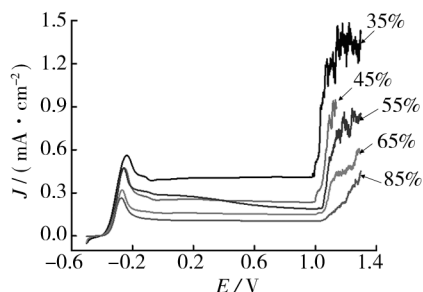


图 1 铜在不同浓度磷酸水溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of Cu in different concentration H_3PO_4

图 2 为铜在不同电位下抛光时,粗糙度随磷酸浓度的变化曲线。可以看到,随着磷酸浓度的增加,铜在 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 V 四个电位下电化学抛光后的粗糙度大致上都呈先减小、后增大的趋势。这是由于当磷酸浓度过低时,抛光液黏度过低,不易形成粘膜层,铜

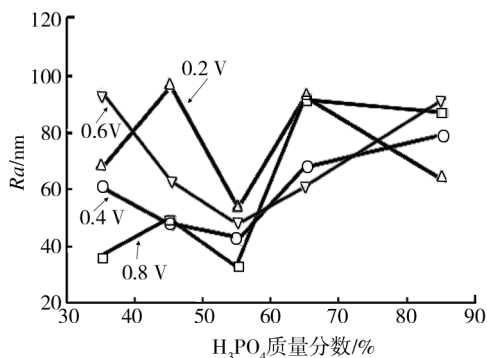


图 2 铜抛光后的粗糙度随磷酸浓度的变化趋势

Fig. 2 Change trend of surface roughness of Cu electropolishing in different H_3PO_4 concentration

的扩散速度较快,而且铜表面微观高低不平处的溶液粘膜电阻差异不够显著,因此不利于达到整平和抛光效果;磷酸浓度过高时,抛光液黏度相对较高,粘膜层过厚,铜扩散较为困难,电化学抛光的速度慢,铜表面微观高低不平处的溶液粘膜电阻差异同样不够显著,抛光效果也较差。实验表明,磷酸质量分数为 55% 时,对铜的抛光效果最好。

图 3 为铜在 0.4 V 和 0.8 V 电位下,于不同浓度的磷酸水溶液中抛光后的 3D 表面轮廓图。可以看

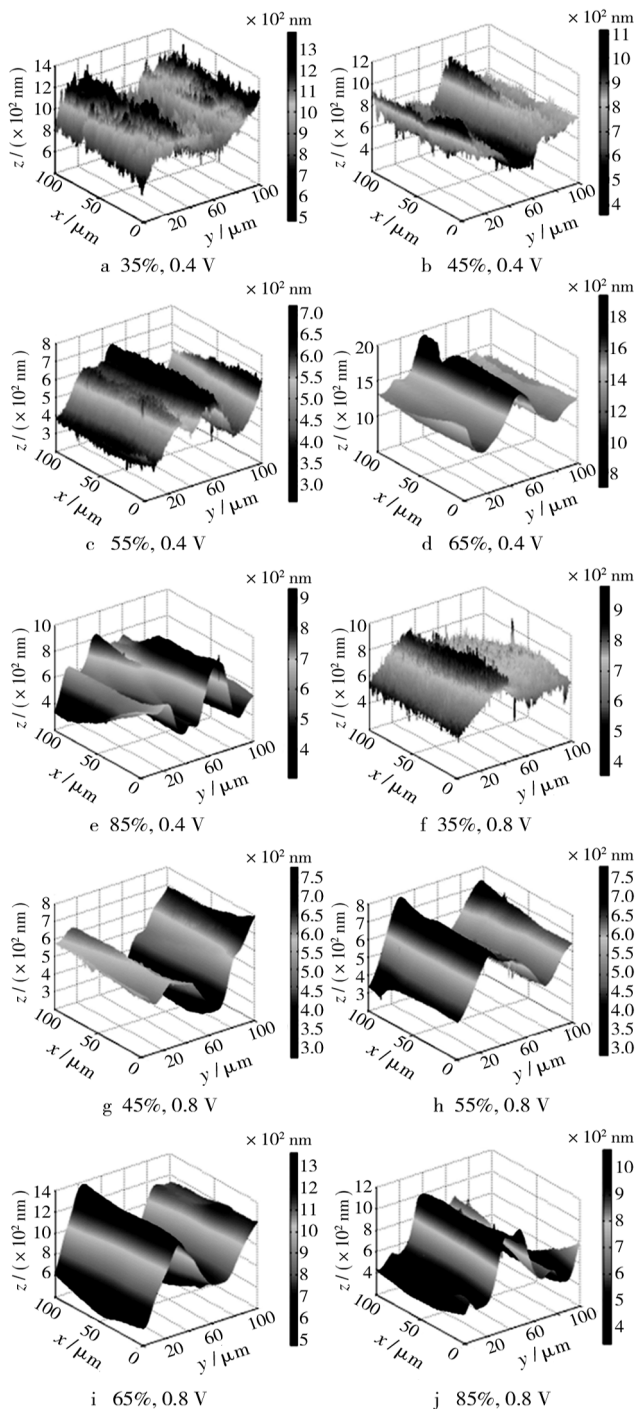


图 3 铜抛光后的表面 3d 轮廓图

Fig. 3 Contour graph of electropolished Cu

出,抛光电位为 0.4 V 时,在低浓度磷酸溶液中,虽然粗糙度较低,但是其微观细小的突起仍未被除去,只有磷酸质量分数达到 55% 以上时,其细小突起才被整平。而在 0.8 V 抛光时,磷酸质量分数为 45%,细小突起就已可以被去除。从 3D 轮廓图可以看到,单纯磷酸抛光,其宏观整平作用仍需加强。

图 4 为铜在 0.2 V 下,于 35% 磷酸溶液中的 EIS 谱图,图 5 为相应的等效电路图,该等效电路能够很好地拟合 EIS 谱图。由于弥散效应的影响,一般采用常相位元件 CPE 来拟合电路中的双电层电容 C_{dl} 。 C_{dl} 可以通过式(1)和式(2)算得^[19],式中的 Z_{CPE} 为常相位元件阻抗值, Y 为复合元件的导纳, ω 为角频率, n 为无量纲指数。

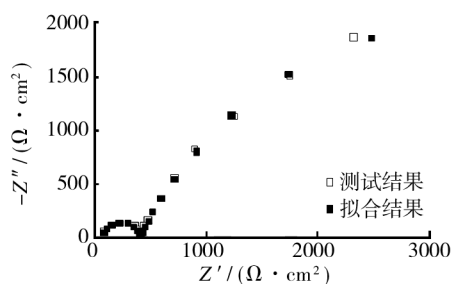


图 4 铜在 35% 磷酸溶液中的 EIS 谱图及拟合结果

Fig. 4 The EIS and fitting results of Cu in 35% phosphoric acid

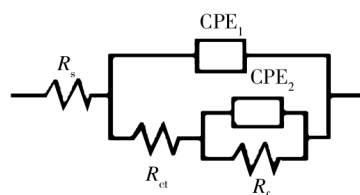


图 5 图 4 中采用的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit used in Fig. 4

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y} (j\omega)^{-n} \quad (1)$$

$$Y = C_{dl}^n (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n} \quad (2)$$

在不同抛光电位、不同磷酸浓度的条件下进行 EIS 测试,通过图 5 中的等效电路拟合测试曲线,并以拟合后的 R_s 、 $C_{dl}R_{ct}$ 和 n_1 对磷酸浓度作图,如图 6—8 所示。

R_s 值包括接线电阻、电解液电阻、阳极极化形成的磷酸盐粘膜层电阻和电极表面形成的氧化膜电阻四部分,其中的接线电阻和电解液电阻值一定,因此 R_s 值的变化反映了磷酸盐粘膜层电阻和氧化膜电阻的变化。从图 6 可以看出,随着磷酸浓度的增加, R_s 值增大。这是因为磷酸浓度越高,抛光液黏度值越大,粘膜层越厚,粘膜层电阻越大,因此 R_s 值越大。磷酸浓度一定时,随着抛光电位的增加, R_s 值也增大。在浓度一定的磷酸溶液中,不同抛光电压下的铜电极极限电

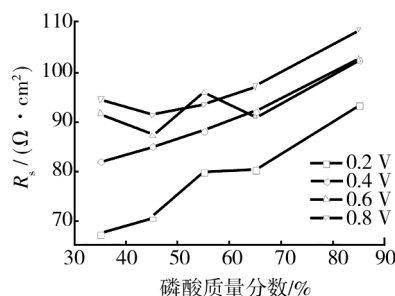


图 6 R_s 值随磷酸浓度的变化

Fig. 6 The value of R_s along with the change of phosphoric acid concentration

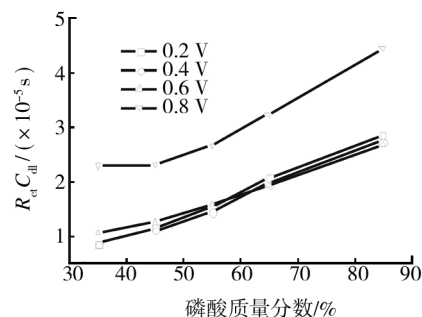


图 7 $C_{dl}R_{ct}$ 随磷酸浓度的变化

Fig. 7 The value of $C_{dl}R_{ct}$ along with the change of phosphoric acid concentration

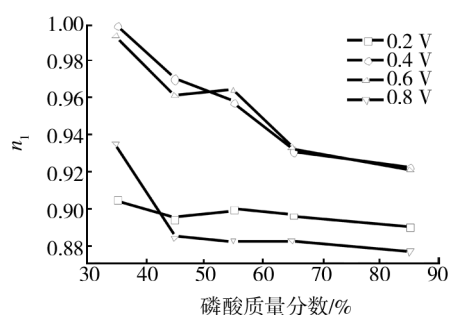


图 8 n_1 随磷酸浓度的变化

Fig. 8 The value of n_1 along with the change of phosphoric acid concentration

流值都相同,而与所施加的电压大小无关,因此粘膜层引起的电阻值一定, R_s 值的变化主要是由不同抛光电位下氧化膜电阻的不同引起的^[20]。

$R_{ct}C_{dl}$ 为铜电化学反应弛豫时间,该值越小,铜溶解反应越快^[21]。从图 7 可以看到,磷酸浓度一定时,抛光电位从 0.2 V 增至 0.6 V, $R_{ct}C_{dl}$ 变化不大,而达到 0.8 V 时, $R_{ct}C_{dl}$ 显著增加,说明铜的溶解反应速度显著下降。从图 6 中已知,在相同条件下,抛光电位为 0.8 V 时,铜电极的表面电阻 R_s 较大,所以此时铜的溶解速度下降, $R_{ct}C_{dl}$ 反而增加。

Tripathi A^[22] 研究了 HEPD 抛光液中 CPE_1 的 n_1 值和粗糙度的关系,认为 CPE_1 偏转角度的大小 n_1 表

征了固液界面的均匀程度,界面越均匀,粗糙度越小。因此,可以通过 n_1 的大小来判断抛光后试片表面的粗糙度情况, n_1 值越大,粗糙度值越小。如图 8 所示,随着磷酸浓度的增加, n_1 值减小,而且在相同条件下,抛光电压为 0.4 V 时的 n_1 偏大。结合图 3,随着磷酸浓度的增加,抛光后的铜表面微观上越来越平滑,因此 n_1 越来越小;结合图 2,抛光电压为 0.4 V 时的抛光效果最好,粗糙度值相对较低,因此 n_1 偏大。另外,根据文献[23]的论述,除了表面的粗糙度会影响 n_1 值外,电流分布不均匀性、电极的多孔性、电极表面离子吸附等均有影响。随着磷酸浓度的增加,粘膜层增厚,粘膜层电阻增大引起的电流局部微观分布差异增大,因此 n_1 值下降,也就是说,磷酸浓度变化引起的电流分布不均的影响比粗糙度的影响大。

3 结论

1) 磷酸浓度的增加和阳极极化电位的增加有利于微观整平,对宏观的整平能力也有加强作用,特别是在 55% 磷酸溶液中,铜表面的粗糙度能达到最低值。

2) 通过研究铜在磷酸溶液中的 EIS 谱图,发现 R_s 值的变化与磷酸盐粘膜层电阻和铜表面氧化膜电阻的变化有关。随着磷酸浓度的增加,弛豫时间延长,铜的溶解反应速度加快。

[参 考 文 献]

- [1] 刘万方,朱建明,王观国,等. 磷酸在表面处理技术上的应用[J]. 表面技术,1997,26(5):39—40.
- [2] 郭贤焰,肖鑫,易翔,等. 铜及铜合金化学抛光及钝化的研究[J]. 表面技术,2001,30(2):35—36.
- [3] 马胜利,葛利玲. 电化学抛光机制研究与进展[J]. 表面技术,1998,27(4):1—3.
- [4] COJOCARU P, MUSCOLINO F, MAGAGNIN L. Effect of Organic Additives on Copper Dissolution for E-CMP[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(11):2187—2189.
- [5] GOVINDASWAMY S, TRIPATHI A, SUNI I I, et al. 5-phenyl-1-H-tetrazole as a Low-pH Passivating Agent for Copper Chemical Mechanical Planarization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(7):H459.
- [6] ZHAI W J, YANG Y Z. Screening Test of Phosphoric Acid-BTA Slurries for Copper ECMP Based on Static Inhibition Efficiency[J]. Advanced Materials, Pts 1-4, 2011, 239/240/241/242:920—923.
- [7] LIN J-Y, WEST A C. Adsorption-desorption Study of Benzotriazole in a Phosphate-based Electrolyte for Cu Electrochemical Mechanical Planarization [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(7):2325—2331.
- [8] SHATTUCK K G, WEST A C. An Investigation of Phosphate Based ECMP Electrolyte Performance on Feature Scale Planarization[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(10):1719—1724.
- [9] SHATTUCK K G, LIN J, COJOCARU P, et al. Characterization of Phosphate Electrolytes for Use in Cu Electrochemical Mechanical Planarization[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(28):8211—8216.
- [10] LOWALEKAR V P. Oxalic Acid Based Chemical Systems for Electrochemical Mechanical Planarization of Copper[D]. Arizona: University of Arizona, 2006.
- [11] HUANG W, TAMILMANI S, RAGHAVAN S, et al. Dissolution of Copper Thin Films in Hydroxylamine-based Solutions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/3/4):365—372.
- [12] LI D, LI N, XIA G, et al. Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on Copper Anodic Dissolution in Phosphoric Acid Solution[J]. Int J Electrochem Sci, 2012, 7:9271—9277.
- [13] VENKATESH R P, RAMANATHAN S. Electrochemical Characterization of Cu Dissolution and Chemical Mechanical Polishing in Ammonium Hydroxide-hydrogen Peroxide Based Slurries[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(4):767—776.
- [14] BABIĆ R, METIKOŠ-HUKOVIĆ M, JUKIĆ A. A Study of Copper Passivity by Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(4):B146.
- [15] CHANG S-C, SHIEH J-M, HUANG C-C, et al. Microleveling Mechanisms and Applications of Electropolishing on Planarization of Copper Metallization [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2002, 20(5):2149.
- [16] NAGENDRA PRASAD Y, VINOD KUMAR V, RAMANATHAN S. Electrochemical Impedance Spectroscopic Studies of Copper Dissolution in Arginine-hydrogen Peroxide Solutions[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 13(9):1351—1359.
- [17] BARCIA O E, MATTOS O R, PEBERE N, et al. Anodic Dissolution of Metals under Mass Transport Control [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(7/8):1385—1391.
- [18] VIDAL R, WEST A C. Copper Electropolishing in Concentrated Phosphoric-acid. 2. Theoretical Interpretation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(8):2689—2694.
- [19] DOMÍNGUEZ-CRESPO M, TORRES-HUERTA A, BRACHETTI-SIBAJA B, et al. Electrochemical Performance of Ni-RE (RE=Rare Earth) as Electrode Material for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1):135—151.

从表 4 数据可以看出,三种试样的 R_c 值相差不大,两种硅烷膜的 CPE_1-T 比未钝化镀锌板低 1 个数量级,未改性硅烷膜的 R_c 值明显高于镀锌板,氟钛酸改性硅烷膜的 R_c 值更大。这说明经复合硅烷钝化处理后,镀锌板表面不平整的部位得到很好的填充,氟钛酸改性后,引入的无机组分 Ti^{4+} 在加热固化过程中形成 TiO_2 颗粒,均匀地填充在硅烷膜的空隙中,使整个膜层更加均匀致密^[13-15],能有效抑制膜层表面的微电化学反应,从而耐腐蚀性能得到很大提高。镀锌板、未改性硅烷膜、氟钛酸改性硅烷膜的 CPE_2-T 值依次减小,说明电化学反应的能力减弱; R_{ct} 值依次明显增大,说明膜层对电荷转移的阻碍能力明显增大,氟钛酸改性硅烷膜的 R_{ct} 值相对于镀锌板提高了 125 倍。由以上分析可知,硅烷复合钝化可使镀锌板表面形成一层优良的钝化膜,经氟钛酸改性后,膜层更加致密,对腐蚀介质的阻抗能力更强,耐腐蚀性能更加优良。

3 结论

对热镀锌板进行氟钛酸改性的硅烷钝化,钝化膜厚度为 $5.2\ \mu m$,硬度为 3H,附着力测试中膜层被剥离面积为 3%,表明得到的膜层能满足工业生产要求。经过 72 h 的中性盐雾试验后,氟钛酸改性硅烷膜表面被腐蚀的面积仅为 3%~5%。电化学 Tafel 极化曲线和交流阻抗测试结果也同样表明,氟钛酸改性硅烷钝化液处理热镀锌板得到的膜层表面更加致密,对腐蚀介质的阻碍能力更强,耐腐蚀性能更优。

本文所配制的钝化液完全无铬,可满足欧盟 RoHS 指令要求,符合工业生产目标,有望替代传统的铬酸盐钝化技术。

[参 考 文 献]

[1] 彭天兰,满瑞林,徐斌,等. 硅烷 γ -APS 协同稀土镧钝化镀锌钢板的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(5): 350—352.
[2] 何世权,钟辉,刘飞,等. 热浸镀锌钢板钼酸盐复合钝化膜的耐腐蚀性能[J]. 兰州理工大学学报,2011,37(1):14—16.

[3] 王雷,刘常升,安成强. 镀锌层无机组分与有机物复合无铬钝化研究进展[J]. 电镀与精饰,2011,33(3):22—26.
[4] 刘洪锋,何明奕,王胜民,等. 热镀锌层钛盐钝化膜耐蚀性能的研究[J]. 材料热处理技术,2011(18):138—140.
[5] 王典,刘建国,殷跃军,等. 钛添加剂对无铬达克罗防护性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(4):426—428.
[6] 郑利云,曹发和,刘文娟,等. Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程,2011,8(4): 8—15.
[7] BAJAT J B, MILOSEV I, JOVANOVIĆ Z, et al. Studies on Adhesion Characteristics and Corrosion Behaviour of Vinyltriethoxysilane/Epoxy Coating Protective System on Aluminium[J]. Applied Surface Science,2010,256:3508—3517.
[8] 刁显珍. 二氧化钛薄膜材料的制备及其性能研究[J]. 功能材料,2011,42(增刊2):280—281,26.
[9] KONG G, LIU L Y, LU J T, et al. Corrosion Behavior of Lanthanum-based Conversion Coating Modified with Citric Acid on Hot Dip Galvanized Steel in Aerated 1 M NaCl Solution[J]. Corrosion Science,2011,53:1621—1626.
[10] LAVIGNE O, DUMONT A, NORMAND B, et al. The Effect of Nitrogen on the Passivation Mechanisms and Electronic Properties of Chromium Oxide Layers[J]. Corrosion Science, 2011,53:2087—2096.
[11] 曾恩,张三平,周学杰,等. 热镀锌板表面硅烷处理耐蚀性能的研究[J]. 装备环境工程,2010,7(1):22—25.
[12] GONZÁLEZ S, GIL M A, HERNÁNDEZ J O, et al. Resistance to Corrosion of Galvanized Steel Covered with an Epoxy-polyamide Primer Coating[J]. Progress in Organic Coating, 2001,41:167—170.
[13] SUEGAMA P H, MELO H G, RECCO A A C, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel Protected with Single and Bi-layer of Silane Films Filled with Silica Nanoparticles[J]. Surface & Coatings Technology,2008,202:2850—2858.
[14] RANGANATHA S, VENKATESHA T V, VATHSALA K. Development of Electroless Ni-Zn-P/Nano- TiO_2 Composite Coatings and Their Properties[J]. Applied Surface Science, 2010,256(24):7377—7383.
[15] SHIBLI S M A, CHACKO F. Development of Nano TiO_2 -incorporated Phosphate Coatings on Hot Dip Zinc Surface for Good Paintability and Corrosion Resistance[J]. Applied Surface Science,2011,257:3111—3117.

(上接第 4 页)

[20] VAN GILS S, LE PEN C, HUBIN A, et al. Electropolishing of Copper in H_3PO_4 [J]. Journal of the Electrochemical Society,2007,154(3):C175.
[21] KUNG T-M, LIU C-P, CHANG S-C, et al. Effect of Cu-ion Concentration in Concentrated H_3PO_4 Electrolyte on Cu Electrochemical Mechanical Planarization[J]. Journal of the Electrochemical Society,2010,157(7):H763.

[22] TRIPATHI A, SUNI I I, LI Y, et al. Cu Electrochemical Mechanical Planarization Surface Quality[J]. Journal of the Electrochemical Society,2009,156(7):H555.
[23] JORCIN J-B, ORAZEM M E, PÉBÈRE N, et al. CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Electrochimica Acta,2006,51(8/9):1473—1479.