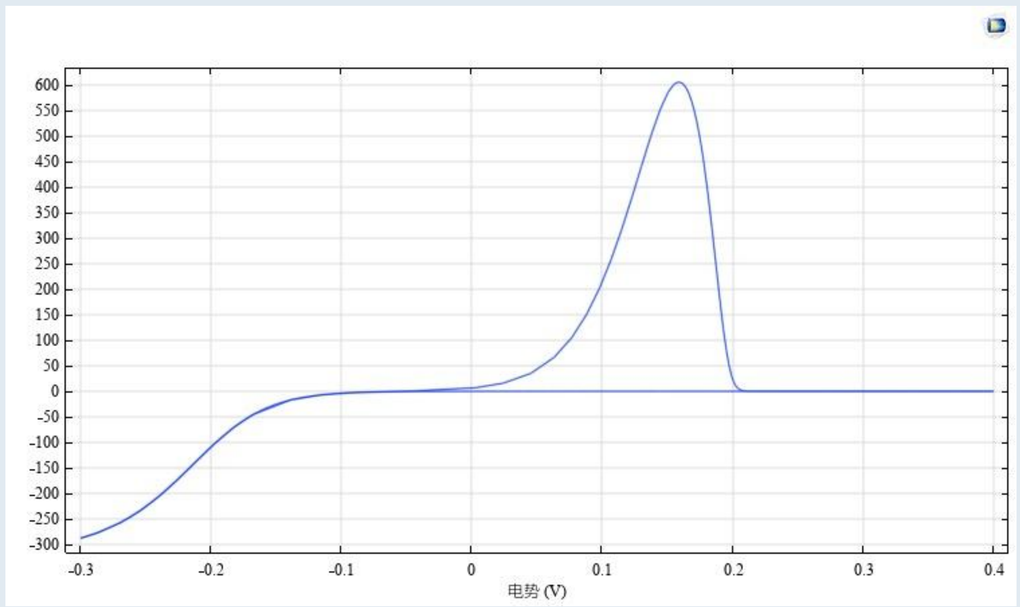


铜电沉积过程的循环伏安行为及传质机制研究

本研究利用COMSOL Multiphysics® 的多物理场模型，将 Butler-Volmer 电极反应与 Nernst-Planck 离子传质耦合，用于解释实验 CV 曲线与电极反应、离子输运和界面浓度之间的对应关系

何灵均、陈思诚、王钧义

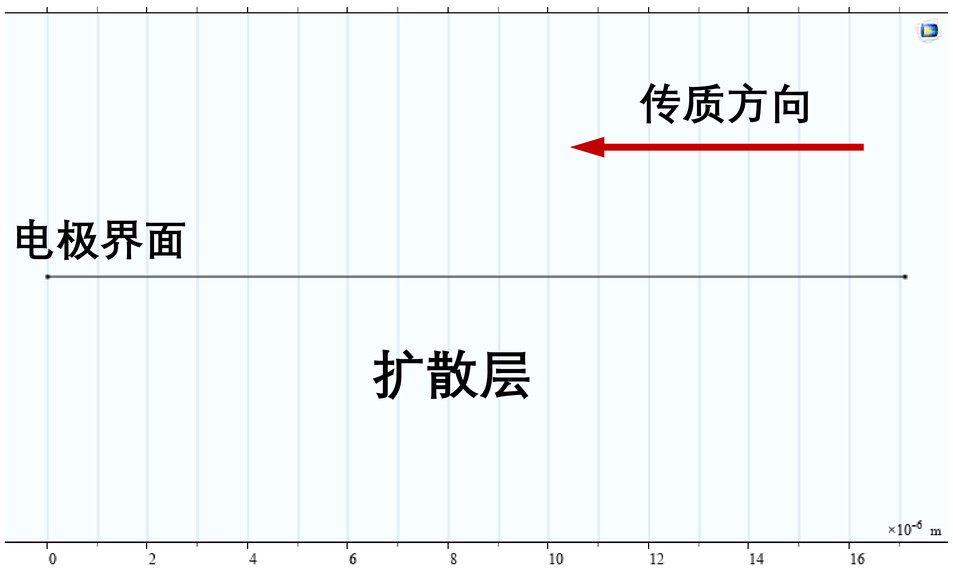
摘要

铜电沉积是集成电路铜互连制造中的关键工艺之一，电极界面的电化学反应与离子传质过程共同决定沉积行为。循环伏安(CV)作为表征电极反应动力学和传质特性的重要电化学手段，其电流响应可用于分析电镀添加剂对电极反应及界面传质行为的影响。

本研究利用COMSOL Multiphysics®软件建立了铜电沉积循环伏安过程的多物理场模型，采用Butler–Volmer方程描述$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$的电极反应，并结合 Nernst–Planck方程对电解液中Cu^{2+}等离子的扩散和电迁移过程进行耦合描述。通过引入实验条件下的电极面积(1.9635E-5 m^2)、扫描速率(0.005 V/s)参数，对模型进行校准，使模拟CV曲线与实验结果在电流响应和变化趋势上具有较好的对应关系。

因此，本研究目的在于：

建立实验 CV 响应与电极反应动力学、离子传输行为及界面浓度变化之间的联系，进一步分析铜电沉积过程中动力学与传质过程对 CV 特征的影响，为理解铜电沉积界面的传质机制提供数值模拟依据，并为后续研究电镀添加剂对界面反应和离子传输行为的调控作用奠定基础。



方法 (Methods)

本研究基于COMSOL Multiphysics®平台，耦合了以下物理场接口来模拟电沉积过程：

三次电流分布 (Tertiary Current Distribution): 用于模拟铜电沉积过程。模型通过 Butler–Volmer 方程描述电极表面的电化学反应动力学，并结合 Nernst–Planck 方程耦合离子的扩散与电迁移过程，实现电极反应与电解液传质行为的联合模拟。

研究目标

建立实验 CV 曲线与电极反应、离子输运和界面浓度之间的对应关系，为分析电镀添加剂对界面反应及传质过程的影响提供数值模拟基础。

图1. 本研究采用的一维几何模型。 模型描述电极界面附近的扩散层区域，包括电解液体相与电极界面。反应过程中，Cu^{2+}等反应离子由体相溶液向电极界面传输，并在电极表面发生电化学反应，从而形成相应的电流响应。

结果

交换电流密度的影响

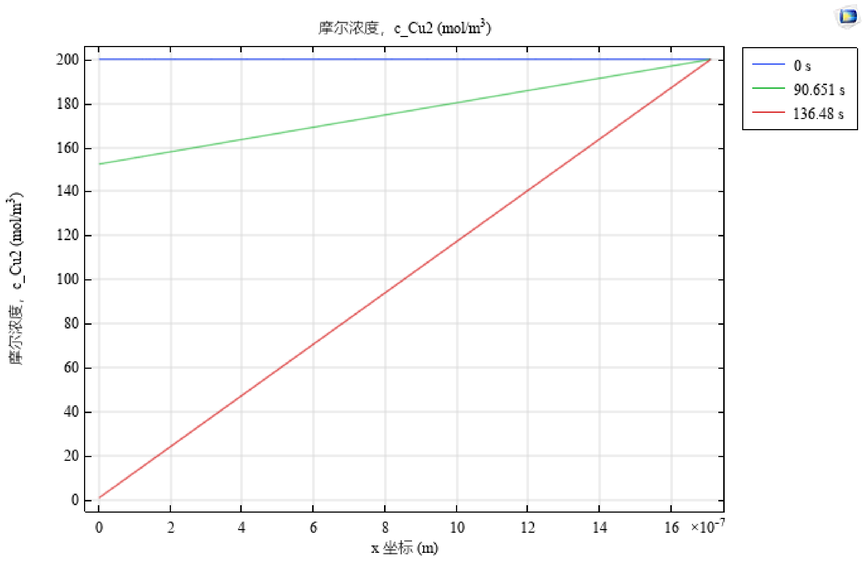
研究发现，交换电流密度主要影响电极反应动力学速率。

机理分析: 交换电流密度增大时，在相同过电位下电极反应速率提高，Cu^{2+}在电极表面的消耗加快。当界面反应速率超过溶液中Cu^{2+}的补充速率时，表面浓度迅速降低并形成明显的浓差极化，使CV曲线逐渐由动力学控制转变为扩散控制，表现为电流增长受限

扩散层厚度的影响

扩散层厚度决定了体相溶液与电极表面之间的传质距离和浓度梯度。

机理分析: 扩散层增厚时，Cu^{2+}传质距离增加、浓度梯度减小，扩散通量降低，因此界面更容易发生Cu^{2+}耗尽，使反应较早进入传质控制并降低峰电流。相反，减小扩散层厚度可以增大浓度梯度并提高Cu^{2+}向界面的扩散通量。当计算区域减小至纳米尺度、接近双电层特征尺度时，局部电势梯度和电迁移作用相对更加显著，同时传质距离大幅缩短，因此模型中的浓差极化会明显减弱。



不同反应时间铜离子浓度分布图

参考文献

M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901-4934, 2013.