

# 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠对 电沉积铜薄膜性能的影响

谭小生, 王春霞, 曹鑫帅, 张玉清

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

**摘要:** **目的** 研究脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES) 在乙二胺无氰镀铜中的应用效果, 分析对比 AES 对铜离子沉积、生长及镀层性能的影响。**方法** 利用电化学工作站, 分析阴极电沉积过程, 结合多功能腐蚀测量仪, 得到渗氢曲线和 Nyquist 曲线, 比较不同条件下镀层的致密性及耐蚀性, 通过 SEM、金相显微镜, 观察镀层表面与截面的微观形貌, 采用 XRD 分析镀层晶粒取向、尺寸及镀层内应力。**结果** 乙二胺镀铜电沉积过程为三维瞬时成核过程, 受扩散步骤控制, 镀层晶体择优取向为(111)面。在不含 AES 时, 获取的镀层表面粗糙, 晶粒杂乱, 呈棱刺或颗粒状, 内应力较大; 在镀液中引入 AES 后, 扩散系数增大, 微分电容增大, 阴极极化增强, 成核电位负移, 获取的镀层表面变得光滑、细致, 镀层(220)晶面占比由 28.95%减少到 20.61%, 粗糙度由 2.784  $\mu\text{m}$  下降为 1.814  $\mu\text{m}$ 。渗氢曲线与 EIS 测试表明, 镀液引入 AES 后, 获取的镀层对氢渗透的阻挡能力增强, 致密性改善, 镀层耐蚀性明显提高。**结论** AES 表面活性剂在乙二胺镀铜体系中, 对改善镀层微观结构、减少毛刺、提高镀层的致密性和耐蚀性具有显著效果, 可有效提高乙二胺镀铜层的综合性能。

**关键词:** 乙二胺; 镀铜; AES; 表面活性剂; 致密性; 微观形貌; 形核; 粗糙度

中图分类号: TQ153.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)08-0366-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.08.036

## Effect of AES Surfactant on the Performance of Ethylenediamine Copper Plating

TAN Xiao-sheng, WANG Chun-xia, CAO Xin-shuai, ZHANG Yu-qing

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**ABSTRACT:** This work aims to study the application effect of Fatty Alcohol Polyoxyethylene Ether Sodium Sulfate (AES) in ethylenediamine cyanide-free copper plating, analyze and compare the effect of AES on copper ion deposition, growth and coating performance. In this work, electrochemical workstation was used to analyze the cathodic electrodeposition process, combined with the multifunctional corrosion measuring instrument to obtain the hydrogen permeation curve and the Nyquist curve, then the compactness and corrosion resistance of the coating under different conditions were compared. The microscopic morphology of the surface and cross section of the coating was observed by SEM and metallographic microscope, and XRD was

收稿日期: 2020-10-19; 修订日期: 2020-12-25

Received: 2020-10-19; Revised: 2020-12-25

作者简介: 谭小生 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** TAN Xiao-sheng (1995—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 王春霞 (1976—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为电镀、阳极氧化等。

**Corresponding author:** WANG Chun-xia (1976—), Female, Master, Senior engineer, Research focus: metal electrodeposition, anodic oxidation, etc.

引文格式: 谭小生, 王春霞, 曹鑫帅, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠对电沉积铜薄膜性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 366-374.

TAN Xiao-sheng, WANG Chun-xia, CAO Xin-shuai, et al. Effect of AES surfactant on the performance of ethylenediamine copper plating[J]. Surface technology, 2021, 50(8): 366-374.

used to analyze the grain orientation, grain size and internal stress of the coating. The result shows that the ethylenediamine copper plating electrodeposition process followed three-dimensional instantaneous nucleation process and was controlled by the diffusion step, and the preferred orientation of the coating crystal was (111) plane, and the surface of the coating obtained without AES introduced were rough, the crystal grains were disordered, and the grains were thorny or granular, with larger internal stress. After AES was introduced into the plating solution, the diffusion coefficient increased, the differential capacitance increased, the cathodic polarization increased, the nucleation potential shifted negatively, and the coating surface were smooth and fine. The proportion of (220) crystal planes reduced from 28.95% to 20.61%, and the roughness reduced from 2.784  $\mu\text{m}$  to 1.814  $\mu\text{m}$ . In addition, the hydrogen permeation curve and EIS test show that after AES was introduced into the plating solution, the ability to block hydrogen penetration of coating was strengthened, the compactness was improved, and the corrosion resistance of coating was also obviously improved. In summary, the introduction of AES surfactant in the ethylenediamine copper plating system has significant effects on improving the microstructure of the coating, reducing burrs, improving the compactness and corrosion resistance of the coating, and can effectively improve the overall performance of the copper coating.

**KEY WORDS:** ethylenediamine; copper plating; AES; surfactant; compactness; micro-morphology; nucleation; roughness

在镀铜生产中, 为避免氰化物镀铜带来的环境和生产安全等问题, 人们逐渐采用无氰镀铜工艺来替代氰化物镀铜。但无氰镀铜工艺存在镀层结合力不好、易产生铜粉、电流效率低、电流密度范围窄、工艺稳定性不足、阳极易钝化等困难。针对这些问题, 人们普遍从镀液中络合剂的作用机理和相应电镀工艺等角度进行研发。现有无氰镀铜中, 络合剂的研究主要包括焦磷酸盐、有机胺、酒石酸盐、柠檬酸盐、EDTA、HEDP 等。相对而言, 乙二胺镀铜在工业上有一定的应用广泛<sup>[1]</sup>。乙二胺具有 2 个氨基, 可以与二价铜形成稳定螯合物。当  $\text{pH}>7$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  与钢铁基体不发生置换反应。此外, 乙二胺还具有还原性, 有利于活化基体, 提高镀层结合力。但在生产应用中, 乙二胺镀铜工艺还存在电镀时间过长时镀层表面粗糙, 甚至出现毛刺等问题。针对乙二胺镀铜工艺中存在的问题, 有必要通过优化乙二胺镀铜体系中的表面活性剂, 达到改善镀层性能的目的。

表面活性剂对镀层性能的改善具有显著影响, 但在镀液体系中仅添加一种表面活性剂, 较难达到实际应用条件对镀层性能的需求, 越来越多的学者开始研究 2 种及以上表面活性剂的协同作用<sup>[2]</sup>。唐孝华等<sup>[3]</sup>研究了几种不同类型表面活性剂对镍基纳米复合镀层性能的影响, 认为吸附在纳米颗粒表面的阴离子表面活性剂, 可提高纳米颗粒的润湿性, 减少团聚, 提高镀层沉积初期的形核率, 从而改善镀层的致密性<sup>[4]</sup>。L. Bonoua 等人<sup>[5]</sup>采用电化学测量和椭圆偏振法研究了 PEG 和  $\text{Cl}^-$  对铜镀层的影响。当 PEG 加入到镀液中时, 溶液中铜沉积机理的改变可以用聚合物与电极相互作用来解释。研究发现, 在 2 种添加剂同时存在的条件下, 能获得光亮、致密、均匀的镀层, 沉积物的纹理被改变, 粗糙度显著降低到 0.5  $\mu\text{m}$ 。

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES) 是由 PEG 与脂肪醇缩合而成的醚, 兼具硫酸盐表面活性剂高表面活性和聚氧乙烯型表面活性剂高耐盐的特点<sup>[6]</sup>。作为

一种阴离子型表面活性剂, AES 具有良好的去污、发泡和抗硬水性能, 以及动态吸附和去油污性能, 并且对人体无害, 对环境友好<sup>[7-8]</sup>。当前有关 AES 的研究主要为 AES 的合成分析、性能分析、吸附行为研究以及在洗涤等方面的应用研究<sup>[9-12]</sup>, 未见在电镀生产领域的应用研究报道。

本文针对乙二胺镀铜长时间电镀后镀层粗糙, 甚至出现毛刺的问题, 将 AES 引入到乙二胺无氰镀铜工艺中, 研究 AES 在电极表面的吸附状态, 对离子沉积形核、生长及镀层表面粗糙度、微观结构、防渗氢及耐腐蚀性能的影响。利用 XRD、SEM 分析了沉积不同时间的镀层的表面特征, 对 AES 表面活性剂改善镀层综合性能的效果进行了对比。研究结果对改进镀液体系、提高镀层性能具有重大意义。

## 1 实验

### 1.1 镀层制备

以尺寸为 5 cm $\times$ 5 cm 的工业低碳钢片为阴极, 8 cm $\times$ 5 cm 的电解铜板为阳极。采用基础配方 (硫酸铜 90 g/L, 乙二胺 100 mL/L, 氨三乙酸 7 g/L, 硫酸钠 11.5 g/L), 通过硫酸或氨水调节 pH 至 7~8, 添加 AES 的体积浓度为 5.2 mL/L。

前处理工艺: 阴极试片经 400#、800#、1000#砂纸打磨后, 用流动水洗, 再依次进行除油 (20 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、5 g/L NaOH、10 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 50  $^\circ\text{C}$ , 10 min)、热水洗、酸洗 (20% HCl, 室温)、去离子水洗、活化 (10% HCl, 室温)、去离子水洗。

在电流密度为 2.0 A/dm<sup>2</sup>、室温 (20  $^\circ\text{C}$ ) 条件下沉积不同时间, 得到目标镀层, 然后进行表征分析。

### 1.2 性能测试

采用 Nova Nano SEM-450 观察镀层形貌。用 SDR-990 表面粗糙度仪测试膜层粗糙度。用 D8ADVANCE-

D8X 型 X 射线衍射仪对晶体结构进行表征, 利用 jade-5 分析软件对 XRD 测试结果进行拟合计算, 晶面择优取向由式(1)计算。

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (1)$$

利用 RST-5200 型电化学工作站测试极化曲线。试验采用三电极体系, 工作电极为打磨抛光并用丙酮、酒精擦洗后的低碳钢试片 ( $S=1 \text{ cm}^2$ ), 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极 ( $S=1 \text{ cm}^2$ )。阴极极化曲线测试的扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ , 循环伏安曲线测试的扫描速率为  $20 \text{ mV/s}$ ; 微分电容测试交流频率为  $500 \text{ Hz}$ , 振幅为  $50 \text{ mV}$ ; 交流阻抗测试在  $3.5\% \text{ NaCl}$  溶液中浸泡  $3 \text{ min}$  后进行, 扰动电位为  $5 \text{ mV}$ , 频率范围为  $0.01\sim 100\,000 \text{ Hz}$ 。

电化学渗氢测试装置采用双电解槽装置, 如图 1 所示。电沉积室 (左) 使用 RXN-1510D 直流稳压电源 (PWR), 加入乙二胺镀铜液; 氧化室 (右) 为渗氢电流测量电解池, 使用 CST-120 多功能腐蚀测量仪 (MCFI), 加入  $0.1 \text{ mol/L NaOH}$ 。选用三电极体系, 辅助电极是铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SEC), 氧化室与电沉积室共用厚  $0.45 \text{ mm}$ 、单面镀镍 (采用瓦特镍镀液,  $d=2\sim 3 \mu\text{m}$ ) 的 M300 高强度钢作为工作电极。将 M300 高强度钢镀镍面朝氧化室, 置于氧化室与电沉积室连通口之间, 用橡胶垫和专用夹子夹紧, 使溶液不渗漏。先由氧化室对 M300 钢片进行恒电位极化“抽氢”, 去除试片内部的氢, 设定极化电压  $150 \text{ mV}$ 。当极化电流下降至  $0.5 \mu\text{A/cm}^2$  左右后, 电沉积室开始通电进行电沉积, 电沉积电流密度为  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 时间为  $18\,000 \text{ s}$ 。

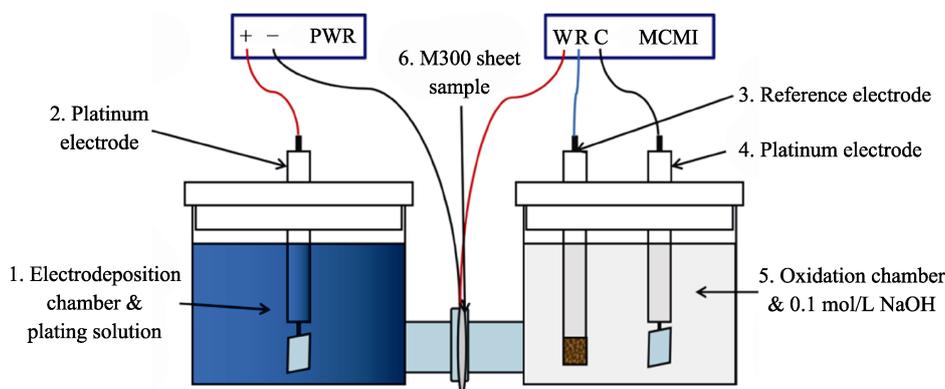


图 1 渗氢装置

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen permeation device

## 2 结果和讨论

### 2.1 吸附行为分析

利用 RST 电化学工作站测试了加入 AES 表面活性剂前后电极表面双电层的微分电容曲线, 分析 AES 对双电层结构的影响, 测试结果如图 2 所示。

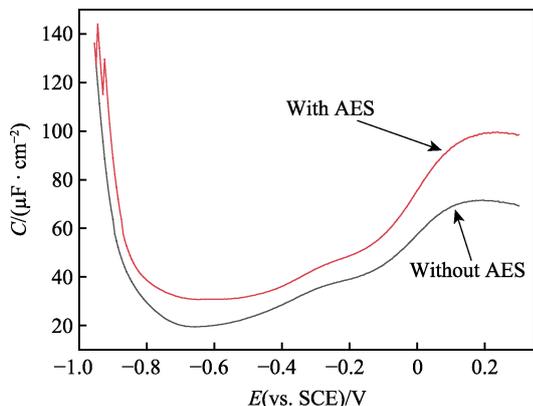


图 2 微分电容曲线

Fig.2 Differential capacitance curves

由图 2 可见, 两种情况下, 零电荷电位  $\varphi_0$  约为  $-0.7 \text{ V}$ 。随着电位远离  $\varphi_0$ , 电极表面微分电容增大。在比零电荷电位更负的电位区间内, 微分电容增大更为明显。电极电位为  $0.1\sim 0.2 \text{ V}$  时, 微分电容出现平台, 表明此时双电层为紧密层结构。在测试电位范围内, 与不含 AES 的微分电容曲线相比, 加入 AES 后, 微分电容值增大。通常, 电解液介电常数增加和双电层厚度下降, 有利于增大界面微分电容。

### 2.2 极化曲线分析

碳钢电极在两种镀液中的阴极极化曲线如图 3 所示。从平衡电位开始向负方向进行线性扫描, 随着电位负移, 在  $-0.75 \text{ V}$  左右出现一个小电流峰, 这是由  $\text{Cu}^{2+}$  沉积放电形成的。随着 AES 的加入, 峰电位负移了约  $0.1 \text{ V}$ , 说明表面活性剂在电极表面阻化离子放电过程, 增强了阴极极化, 有利于得到结晶细致、光滑的镀层。

为研究加入 AES 后镀液电化学反应的变化, 进行了循环伏安测试。含和不含 AES 镀液的循环伏安曲线如图 4 所示。在电位负向扫描时, 不含 AES 的极化曲线的铜离子沉积峰 ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ )  $C_1$  出现在

-1.1 V 左右, 加入 AES 后, 负移至-1.3 V。沉积电位负移, 说明 AES 可增强极化, 细化晶粒, 有利于得到致密性好的镀层。同时, 发现形核环<sup>[13]</sup>也出现负移 (见图 4 插图), 即成核电位负移, 说明 AES 能够影响金属离子的成核生长过程。在回扫过程中, 不含 AES 的曲线中出现了 3 个氧化峰 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>, 其中除 Cu→Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup>之外, 还包含一个未知氧化物的生成反应。有研究认为, 类似这样的阳极电流分裂取决于电极表面的状态, 电极表面的复杂性与其微观结构、表面氧化物的存在以及未知的表面杂质水平有关<sup>[14]</sup>。含 AES 镀液的循环伏安曲线与 A<sub>2</sub> 对应处变为平台, 说明 AES 对改善电极表面微观结构有明显的作用。此外, A<sub>3</sub> 峰值也明显下降, 结合微分电容测试结果分析认为, AES 对铜的溶出过程也有影响。

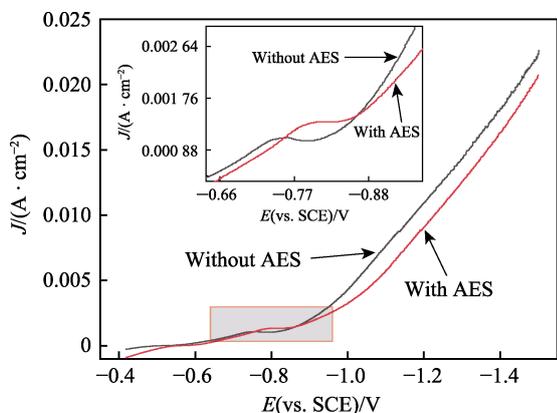


图 3 阴极极化曲线

Fig.3 Graph of cathodic polarization curves

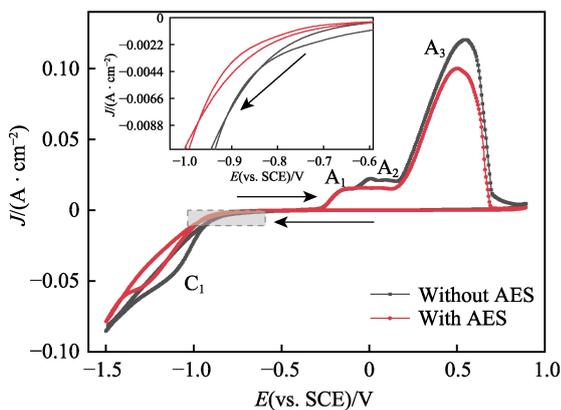


图 4 循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves

### 2.3 电化学形核分析

分别对加入 AES 前后的镀液进行单电位阶跃计时安培测试, 得到  $J-t$  曲线, 如图 5 所示。图 5 表明,  $J-t$  曲线主要为 4 个阶段, 首先电位阶跃出现瞬间电流值迅速增大, 然后迅速减小, 随后逐渐上升, 出现一个电流峰, 最后缓慢下降, 其中的电流峰值随阶跃电位增大而增大。前 2 个阶段由双电层充电形成, 随后 Cu<sup>2+</sup> 沉积放电, 出现电流峰。随着反应进行, 界面

离子浓度下降, 电流减小, 最后趋于平衡。电流值与时间的平方根成良好的线性关系 (如图 6 所示), 表

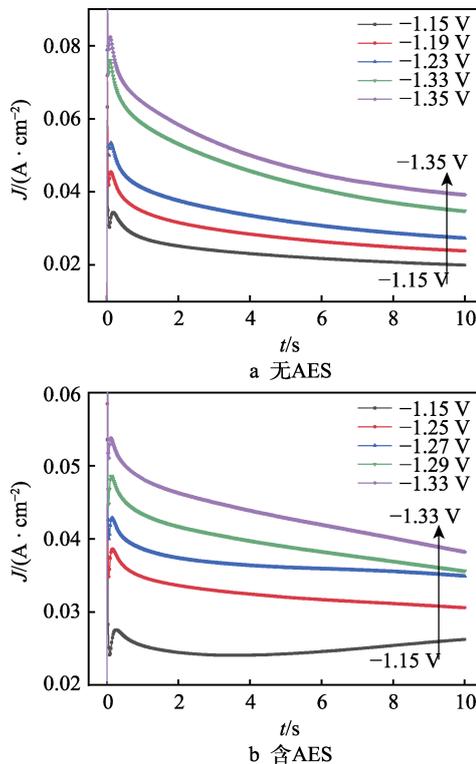


图 5 不同阶跃电位下的  $J-t$  曲线

Fig.5  $J-t$  curves under different step potentials: a) without AES; b) with AES

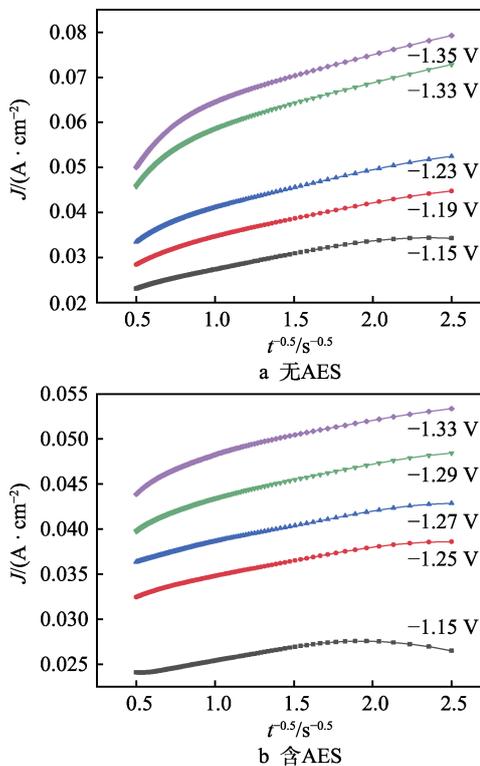


图 6 不同阶跃电位下的  $J-t^{-0.5}$  无量纲关系曲线

Fig.6  $J-t^{-0.5}$  dimensionless relationship curves under different step potentials: a) without AES; b) with AES

明  $\text{Cu}^{2+}$  在电极表面的电沉积过程符合经典的三维成核模式<sup>[15]</sup>。另外,加入 AES 后,相同阶跃电位下的  $J_m$ 、 $t_m$  均有所下降,表明  $\text{Cu}^{2+}$  沉积形核过程受到更大阻力<sup>[16]</sup>。这与图 4 中碳钢在含 AES 的镀液中阴极过程极化增强的结果一致。

Cottrell 方程为:

$$J = -nFD^{0.5}C_0\pi^{-0.5}t^{-0.5} \quad (2)$$

式中:  $J$  为电流密度;  $n$  为电极反应得失电子数 ( $n=2$ );  $C_0$  为溶液本体浓度;  $F$  为法拉第常数;  $D$  为扩散系数。通过图 5 及 Cottrell 方程,计算得到每个阶跃电位下的反应的扩散系数,如图 7 所示。结果表明,加入 AES 后,扩散系数明显增大,平均扩散系数由  $4.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  增大至  $5.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这表明 AES 有利于液相中离子的传输过程,减小了浓差极化,降低了扩散层厚度,提高了电化学极化控制程度,促进了晶粒细化,改善了镀层致密性及平整度,提高了镀层的综合性能。

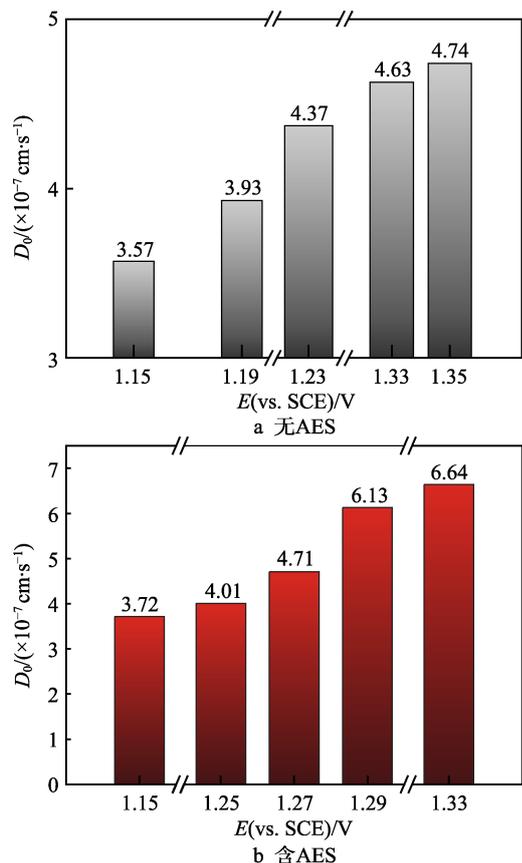


图 7 不同阶跃电位下的扩散系数

Fig.7 Diffusion coefficients at different step potentials: a) without AES; b) with AES

根据 Scharifker 等<sup>[17]</sup>和 Zhou 等<sup>[18]</sup>的理论,成核模型的方程式可分别表示为:

瞬时成核

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1.9542 \frac{t_m}{t} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (3)$$

连续成核

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

式中:  $I_m$  为阶跃曲线中的峰值电流密度;  $t_m$  为阶跃曲线峰值电流密度所对应的时间。结合单电位阶跃计时安培测试结果,根据式(3)、(4)进行拟合,拟合结果如图 8 所示。可见,在实验条件下,短时间内,实验数据拟合结果与瞬时成核理论模型非常接近,表明碳钢电极在不含 AES 和加入 AES 的镀液中为瞬时形核机制。但是当  $t/t_m > 1$  时,两种镀液的  $I/I_m$  值高于模型预测值。Danilov 和 Molodkina 根据溶液的 pH 值和铜的不同浓度,用纯酸  $\text{CuSO}_4$  溶液在玻璃碳上电沉积铜的类似偏差也存在<sup>[14,19]</sup>。他们认为, Scharifker 和 Zhou 的模型最初是针对半球形几何体派生的,实际电流比通过理论预测的要大得多,相当于半球形扩散区重叠形成的平面电极间的非稳态扩散电流。而在平面电极上沉积铜的过程中,半球形扩散区没有完全重叠,沉积物在混合动力学“扩散+放电”的条件下生长<sup>[20]</sup>,导致实际电流密度高于理论值。

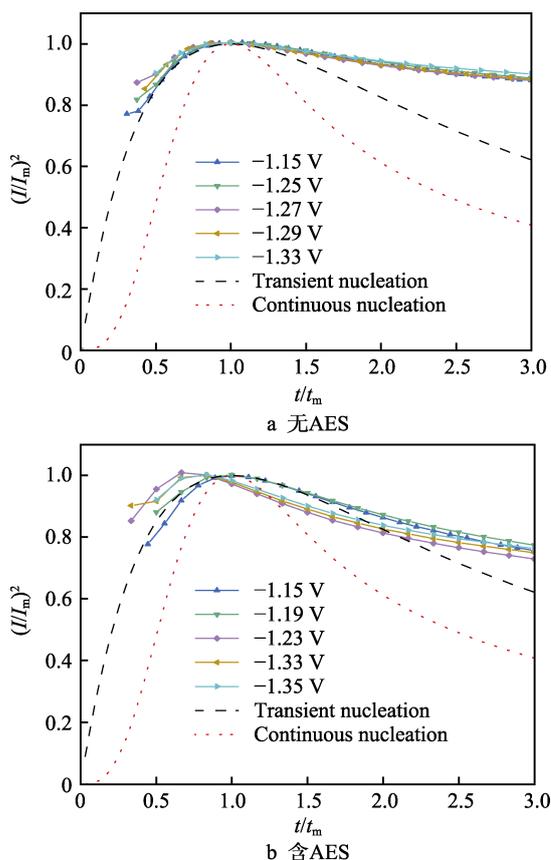


图 8 不同阶跃电位下的理论和实际成核模型曲线

Fig.8 Theoretical and actual nucleation model curves under different step potentials: a) without AES; b) with AES

## 2.4 镀层形貌特征分析

利用 SEM 分别观察碳钢在含和不含 AES 的电解

液中沉积不同时间所得镀层的表面形貌，结果如图 9 所示。在不含 AES 的镀液中，得到的镀层表面形貌见图 9a、b、c。镀层表面呈现较多的碎屑状颗粒，平整度差。这使得原子氢及析出的氢更容易产生吸附，阻碍晶体的正常长大，使晶体产生畸变，形成大小、

形状各异的颗粒，进而增大镀层的粗糙度。同时，由于氢在粗糙表面的过电位小于在光滑表面的值，更容易析氢，在未加入表面活性剂的镀液中，镀层变粗糙的过程容易产生恶性循环，随着沉积时间的增加，镀层的致密性进一步变差。

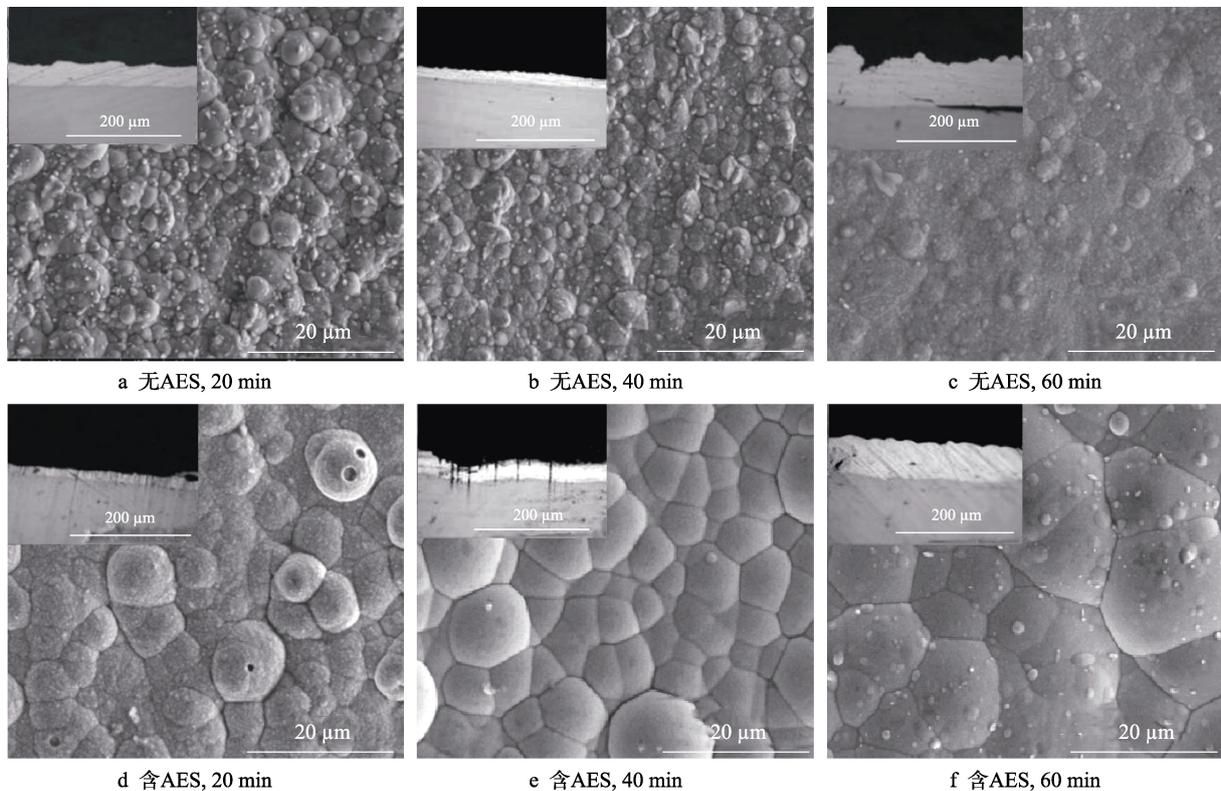


图 9 不同沉积时间镀层微观形貌

Fig.9 Micro morphology of the coatings with different depositing periods: a) without AES 20 min; b) without AES 40 min; c) without AES 60 min; d) with AES 20 min; e) with AES 40 min; f) with AES 60 min

碳钢含在 AES 的镀液中得到的镀层表面形貌见图 9d、e、f。镀层表面较为光滑平整，颗粒大小差异较小，表面没有明显结构缺陷。AES 为复合型表面活性剂，分子内含有许多聚氧乙烯醚键（—O—），醚键中的氧原子容易与水分子缔合，形成氢键。这种表面活性剂的成键特性有利于电镀过程中产生的氢离开电极表面，降低对晶体生长的阻碍，减少晶体生长畸变，改善镀层致密性。另外，表面活性剂的润湿作用有利于镀液在凹陷处铺展<sup>[21]</sup>，有利于  $\text{Cu}^{2+}$  在凹陷处沉积，使镀层更加平整光滑。

对比镀层截面图（见图 9 插图，插图中下方区域为基体，中间区域为镀层）发现，随着时间的增加，镀层表面逐渐变粗糙，不含 AES 的镀液所得镀层更加明显，并在 60 min 时出现明显毛刺。在含 AES 的镀液中所得镀层，截面界线相对光滑，在较长的沉积时间内，保持了良好的平整性。可以说明，AES 能够使镀层表面更加光滑细致，减少镀层缺陷。

在镀液中沉积不同时间得到镀层，并测试其粗糙度，结果如图 10 所示。结果表明，随着沉积时间的

增加，含和不含 AES 的镀液所得镀层的粗糙度分别从  $0.757 \mu\text{m}$  增大到  $2.784 \mu\text{m}$  和从  $0.685 \mu\text{m}$  增大到  $1.814 \mu\text{m}$ 。加入表面活性剂后，镀层粗糙度一直低于无表面活性剂镀液所得镀层。综上所述，AES 对镀层粗糙度也有明显的降低作用，并随沉积时间的延长而更加明显。

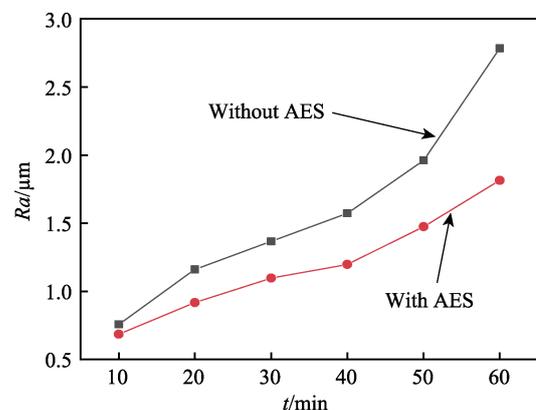


图 10 镀层粗糙度变化  
Fig.10 Change of coating roughness

## 2.5 镀层晶体结构分析

碳钢基体试片在含和不含 AES 镀液中沉积不同时间, 所得镀层和镀铜毛刺的 X 射线衍射测试结果如图 11 所示。由图 11a 可见, 镀层与毛刺的铜晶体主要在(111)、(200)、(220)三个晶面方向上生长。此外, XRD 衍射图上没有其他杂质衍射峰的出现, 表明其中可能不含氧化铜和氧化亚铜等杂质<sup>[22]</sup>。由图 11b 可知, 毛刺中的铜(220)晶面占比为 34.98%, 明

显大于镀层(220)晶面占比的 28.95%和 20.61%。这是由于晶体结构的周期性排列在晶体表面被切断, 而不同晶面作为表面时的断键数目不同<sup>[23]</sup>, 表面活性也不一样。(220)面为高指数晶面, 面间距较小, 原子相对作用力更大, 具有更高的活性, 在一定条件下, 晶体在(220)面生长得较快, 最后形成凸起、毛刺, 甚至铜须。镀层的凸起与毛刺会严重影响镀层的耐蚀性及致密性, 因此减少(220)晶面的生长, 有利于防止镀层产生孔隙、凹洞, 得到更加光滑、致密的镀层。

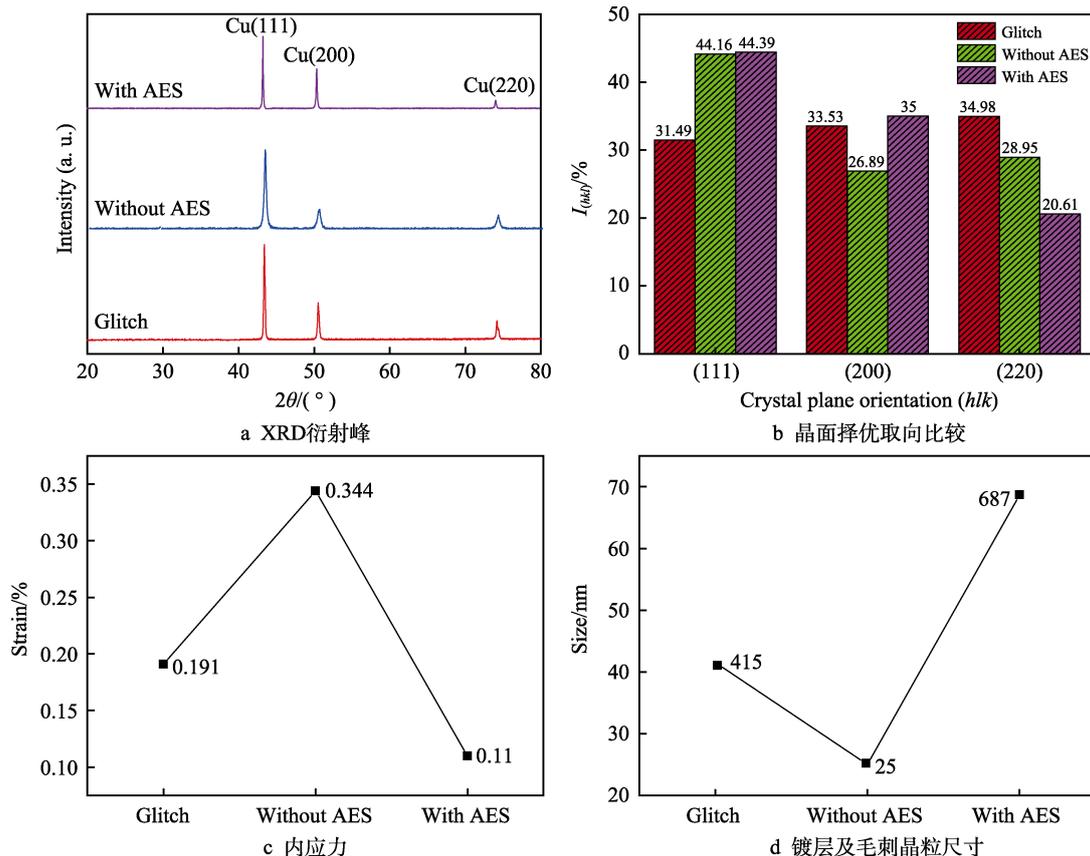


图 11 XRD 测试结果

Fig.11 XRD test results: a) XRD diffraction peak pattern; b) comparison of preferred orientation of crystal plane; c) internal stress; d) coating and burr grain size

图 11c 和图 11d 为晶粒尺寸与微观应力测试结果。加入 AES 后, 晶粒尺寸增大, 内应力减小。加入 AES 后(220)晶面占比下降, 说明 AES 能抑制(220)晶面的生长, 进而减少毛刺的形成, 有利于得到光滑细致的镀层。这可能是由于 AES 在更容易形成晶核的活性位点产生吸附, 导致成核率降低, 沉积的铜离子更多地作用于晶核长大。另外, 离子的液相传质过程加快也有利于晶体生长变大, 因此晶体尺寸增加。同时, 晶粒尺寸越小, 析氢催化活性越高<sup>[24]</sup>, 即晶粒尺寸的增大也可以在一定程度上降低析氢催化活性, 对减少析氢有利。加入 AES 后, 晶粒变大, 对减少析氢的影响、提高镀层致密性也有一定效果。类似于锡晶须的生长被认为是为了减轻作用在锡层内的应力<sup>[25]</sup>, 加入 AES 后, 内应力降低, 可能也有利于减少毛刺。

## 2.6 渗氢曲线分析

以 M300 高强度钢为基体, 利用双电解槽体系对加入 AES 前后的镀层进行渗氢曲线测试, 分析防渗氢效果, 得到的  $J-t$  曲线如图 12 所示。图 12 表明, 在电沉积前的恒电位氧化阶段, 不含 AES 与含 AES 镀液的渗氢曲线上, 恒电位极化电流密度分别在 2900、4350 s 时下降至 0.47、0.41  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 之后开始进行电沉积。在不含 AES 镀液的渗氢曲线中, 恒电位极化电流很快上升至 1.65  $\mu\text{A}$ , 随后逐渐下降, 在 18 000 s 时下降至 0.5  $\mu\text{A}$  左右; 在含 AES 镀液的渗氢曲线中, 恒电位极化电流也很快上升到 1.17  $\mu\text{A}$ , 随后缓慢下降。对比可知, 加入 AES 后, 氢渗透通量明显减少。这是因为, 在不含 AES 的镀液中, 所

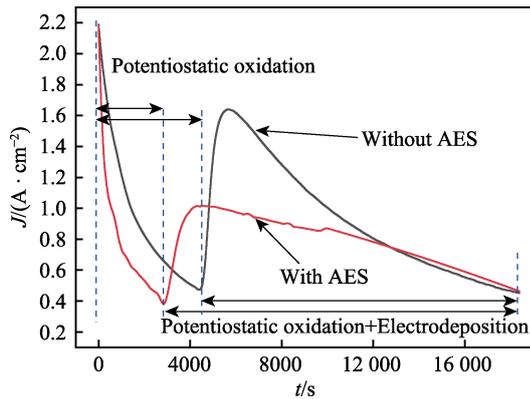


图 12 渗氢曲线测试  
Fig.12 Hydrogen permeation curve test

得的镀层晶粒分布杂乱,存在多种凸起、孔隙等结构缺陷,对氢的渗透不能起到很好的阻挡作用,因此极化电流快速增大。加入 AES 后,结构缺陷消除,沉积层更加致密,且光滑平整,对氢渗透阻挡能力变强。

### 2.7 电化学阻抗谱分析

利用 EIS 阻抗谱表征镀层的耐蚀性,在含和不含 AES 的镀液中沉积不同时间得到的镀层阻抗谱如图 13 所示。Nyquist 曲线呈单一容抗弧,其形状稍偏离标准半圆弧,这是因为镀层表面结构并非理想平面。

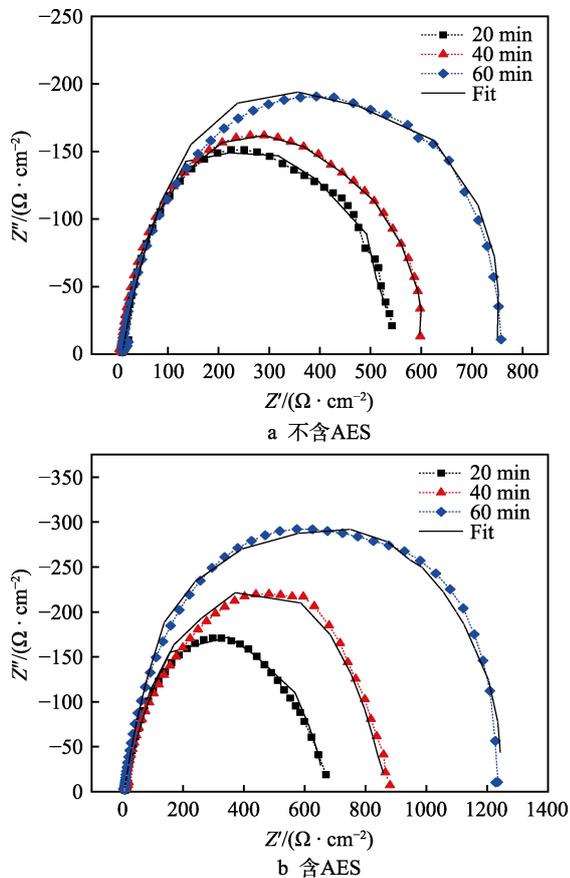


图 13 沉积不同时间的镀层的 Nyquist 曲线  
Fig. 13 Nyquist curves of the coatings deposited for different periods: a) without AES; b) with AES

容抗弧的大小反映了镀层的耐蚀性,图 13a、b 中圆弧的半径随沉积时间的增加而增大。图 13a 中,阻抗从  $520 \Omega/\text{cm}^2$  增大至  $755 \Omega/\text{cm}^2$ ; 图 13b 中,阻抗由  $649 \Omega/\text{cm}^2$  增大至  $1231 \Omega/\text{cm}^2$ 。这是因为随着镀层厚度增加,对基体的保护增强,耐蚀性提高。对比可知,随着表面活性剂的加入,相同沉积时间下, AES 的加入能够明显改善镀层的致密性,提高其耐蚀性能。

采用图 14 的等效电路,用 Zview 软件拟合,拟合曲线见图 13 中相应黑色实线,拟合数据见表 1。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_t$  为电荷转移电阻, CPE 为常相位角元件。相关参数之间的关系可以用式(5)表示,

$$Z_{\text{CPE}} = (1/Y_0) \times \omega^{-n} \quad (5)$$

式中:  $Y_0$  为比例系数;  $Z$  为阻抗;  $n$  为弥散系数;  $\omega$  为角频率。

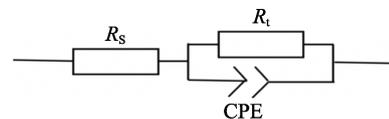


图 14 等效电路拟合  
Fig.14 Equivalent circuit fitting diagram

表 1 交流阻抗谱拟合参数结果  
Tab.1 Results of fitting parameters of AC impedance spectrum

Bath	t/min	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE-}Y_0/(\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE-}n(0 \sim 1)$
Without AES	20	10.48	520.91	0.2876	0.739
	40	8.81	602.56	0.2183	0.674
	60	10.29	755.97	0.1882	0.737
With AES	20	9.07	649.75	0.2638	0.785
	40	8.63	837.24	0.1668	0.799
	60	7.01	1231.15	0.1789	0.743

由表 1 可知,随着镀层沉积时间的增加,镀层厚度增加,阻抗值增大。加入表面活性剂后,在各个时间段得到的镀层 EIS 阻抗值也明显大于加入 AES 前的镀层阻抗值。结合拟合结果中的弥散系数,  $n$  越大,越接近理想电容,即电极表面越光滑。由表 1 结果可知,在含 AES 镀液中得到的镀层的  $n$  值均高于不含 AES 镀液得到的镀层,表明镀层更加致密光滑,这与 SEM 观察结果一致。

### 3 结论

- 1) 镀铜液中加入 AES 后,碳钢表面电沉积铜过程极化增强,有利于促进结晶细化,提高镀层的致密性。
- 2) 镀液中加入 AES,没有改变碳钢表面铜离子的瞬时成核机制,但提高了电极表面铜离子的扩散系数,有利于铜晶粒的生长过程。
- 3) 无氰镀铜液中加入 AES 后,铜镀层的致密性和表面平整性得到改善,相应耐蚀性得到提高。

## 参考文献:

- [1] 秦足足, 李建三, 徐金来. 国内外无氰镀铜工艺研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(3): 149-152.  
QIN Zu-zu, LI Jian-san, XU Jin-lai. Research progress of cyanide-free copper electroplating at home and abroad[J]. Electroplating & finishing, 2015, 34(3): 149-152.
- [2] 孟媛媛, 阚洪敏, 崔世强, 等. 镍基纳米复合镀层的研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(2): 2039-2044.  
MENG Yuan-yuan, KAN Hong-min, CUI Shi-qiang, et al. Research progress of Ni-based nanocomposite coatings[J]. Journal of functional materials, 2020, 51(2): 2039-2044.
- [3] 唐孝华, 黄维刚, 卫广赛, 等. 表面活性剂对镁合金 Ni-P-nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 化学复合镀层组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(2): 116-118.  
TANG Xiao-hua, HUANG Wei-gang, WEI Guang-sai, et al. Effect of surfactant on microstructure and properties of Ni-P-nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coating[J]. Hot working technology, 2013, 42(2): 116-118.
- [4] 郝亚莉, 杨文忠, 尹晓爽, 等. 表面活性剂对 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 15-21.  
HAO Ya-li, YANG Wen-zhong, YIN Xiao-shuang, et al. Effect of surfactants on the properties of electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings[J]. Surface technology, 2016, 45(6): 15-21.
- [5] BONOU L, EYRAUD M, DENOYEL R, et al. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: Direct current study supported by non-electrochemical measurements[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(26): 4139-4148.
- [6] ZAKI N N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 1997, 125(1): 19-25.
- [7] 张瑶, 付美龙, 侯宝峰, 等. 耐温抗盐型嵌段聚醚类阴-非两性离子表面活性剂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(3): 485-491.  
ZHANG Yao, FU Mei-long, HOU Bao-feng, et al. Preparation and performance evaluation of polyether anionic-nonionic surfactant with temperature resistance and salt tolerance[J]. Oilfield chemistry, 2018, 35(3): 485-491.
- [8] 高欢泉, 于文. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐产品性能及在日化产品中的应用[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(2): 10-15.  
GAO Huan-quan, YU Wen. Properties of fatty alcohol polyoxyethylene ether sulfates and application in daily chemical products[J]. Detergent & cosmetics, 2008, 31(2): 10-15.
- [9] WANG Wan-xu, LI Jian-bo, YANG Xiao-yi, et al. Synthesis and properties of a branched short-alkyl polyoxyethylene ether alcohol sulfate surfactant[J]. Journal of molecular liquids, 2015, 212: 597-604.
- [10] FENG Ning, ZHAO Ting, ZHAO Yong-hong, et al. Adsorption and aggregation behavior of aliphatic alcohol polyoxyethylene ether phosphate with different ethylene oxide addition numbers[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2020, 586: 124215.
- [11] LI Ming, GU Shi-yu, LI Yue, et al. Research on the influence of sodium fatty alcohol polyoxyethylene ether sulfate on the microstructure and properties of Portland cement[J]. Construction and building materials, 2019, 224: 214-225.
- [12] 吴美娜, 李磊, 夏咏梅, 等. 蛋白酶在洗衣液中的稳定性改良[J]. 日用化学工业, 2019, 49(2): 103-107.  
WU Mei-na, LI Lei, XIA Yong-mei, et al. Improvement of proteases stability in liquid laundry detergent[J]. China surfactant detergent & cosmetics, 2019, 49(2): 103-107.
- [13] TANG Jing, TIAN Xiao-chun, ZHOU Fu-qing, et al. Mechanism of Au electrodeposition onto indium tin oxide[J]. Acta physico-chimica sinica, 2011, 27(3): 641-646.
- [14] BOLZÁN A E. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid[J]. Electrochimica acta, 2013, 113: 706-718.
- [15] 林伟芬, 陈念嘉, 游乐星, 等. 希瓦氏菌 MR-1 影响玻碳表面电沉积 Cd 的机理[J]. 化学学报, 2018, 76(7): 543-548.  
LIN Wei-fen, CHEN Nian-jia, YOU, et al. Shewanella oneidensis MR-1 affects the mechanism of Cd electrodeposition on glassy carbon electrode[J]. Acta chimica sinica, 2018, 76(7): 543-548.
- [16] PEREIRA N M, FERNANDES P M V, PEREIRA C M, et al. Electrodeposition of zinc from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent: Effect of the tartrate ion[J]. Journal of the electrochemical society, 2012, 159(9): D501-D506.
- [17] SCHARIFKER B R, MOSTANY J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site[J]. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1984, 177(1-2): 13-23.
- [18] 周绍民. 金属电沉积: 原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.  
ZHOU Shao-ming. Principle and method of metal deposition[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [19] GRUJICIC D, PESIC B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(18): 2901-2912.
- [20] DANILOV A I, MOLODKINA E B, POLUKAROV Y M. Initial stages of copper electrocrystallization on a glassy-carbon ring-disk electrode from sulfate electrolytes of various acidity: A cyclic voltammetry study[J]. Russian journal of electrochemistry, 2002, 38(7): 732-742.
- [21] KIJLSTRA J, REIHS K, KLAMT A. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2002, 206(1-3): 521-529.