

# 镀液组成对电沉积添加剂协同作用的影响

王芳, 鲁统娟, 贺岩峰

(长春工业大学 化工学院, 长春 130012)

**摘要:** **目的** 研究镀液组成对电沉积添加剂协同作用的影响。**方法** 将阴离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚硫酸钠 (OPES) 与阳离子表面活性剂十二烷基二甲基苄基溴化铵 (BDDAB) 等摩尔混合, 以该阴阳组合体系作为添加剂, 考察锡电沉积中镀液组成对添加剂协同作用的影响。通过测量镀层的碳含量和电镀过程的电流效率, 了解阴阳组合体系添加剂对电沉积的调控性能。**结果** 镀液中甲基磺酸浓度为 0.5 mol/L 时, OPES-BDDAB 混合表面活性剂的抑制效率达到最大值 (71.5%)。抑制效率随锡离子浓度的增加而增加, 达到 0.1 mol/L 后, 抑制效率增加减缓。阴阳离子表面活性剂的配比随阳离子浓度所占比例的减小而增大, 抑制能力变差。OPES-BDDAB 混合体系在浓度为 CMC 值 (0.15 mmol/L) 时得到镀层的碳含量最小 (41.2 mg/L), 且电流效率最大 (96%)。**结论** 镀液组成影响阴阳离子组合体的协同作用效果。碳含量及电流效率的测定结果表明, 通过添加剂分子间的相互作用形成一定的协同作用能力, 有可能改善镀层的质量及对电镀过程的调控能力。

**关键词:** 锡电沉积; 阴阳离子表面活性剂; 电解液组成; 临界胶团浓度 CMC; 抑制效率

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0293-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.047

## Effect of Electrolyte Composition on Synergy of Electrodeposition Additives

WANG Fang, LU Tong-juan, HE Yan-feng

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effect of electrolyte composition on synergy of electrodeposition additives. An anionic surfactant-sodium octylphenol ethoxylate sulfate (OPES) was mixed with a cationic surfactant - dodecyldimethylbenzylammonium bromide (BDDAB) to make the mixed anionic-cationic surfactant as an additive. The effects of electrolyte composition on the synergy of additives were investigated in electrochemical method. Control performance of the mixed anionic-cationic additive on electrodeposition was understood by measuring carbon content and current efficiency. Inhibition efficiency of OPES-BDDAB mixed surfactant reached the maximum (71.5%) when the concentration of methanesulfonic acid in the electrolyte was 0.5 mol/L. The inhibitory efficiency increased with increase of Sn ion concentration, and the increase slowed down after the Sn ion concentration amounted to 0.1 mol/L. The proportion of anionic and cationic surfactants increased with the decrease of proportion of cationic concentration, and the inhibitory ability was poor. The carbon content of OPES-BDDAB

收稿日期: 2017-02-12; 修订日期: 2017-04-27

Received: 2017-02-12; Revised: 2017-04-27

作者简介: 王芳 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为精细化学工程及电化学。

**Biography:** WANG Fang (1991—), Female, Master, Research focus: fine chemical engineering and electrochemistry.

通讯作者: 贺岩峰 (1957—), 男, 教授, 主要研究方向为功能型薄膜电子化工材料及电沉积相关研究。

**Corresponding author:** HE Yan-feng (1957—), Male, Professor, Research focus: functional thin film electronic chemical materials and electrodeposition.

mixture was the lowest (41.2 mg/L) and current efficiency (96%) was the maximum at the concentration of CMC (0.15 mmol/L). The electrolyte composition has effects on the synergy of anionic-cationic complex. Measurement results of carbon content and current efficiency show that both plating quality and control capacity over electroplating process can be improved by certain synergy produced by intermolecular interaction in the additives.

**KEY WORDS:** tin electrodeposition; anionic-cationic surfactant mixture; electrolyte composition; critical micelle concentration CMC; inhibiting efficiency

酸性镀锡已被广泛地应用于电子领域中<sup>[1-2]</sup>, 为了提高镀锡层的表面形貌和性能, 镀液中经常需要使用有机添加剂<sup>[3-4]</sup>。由于存在组分间的协同作用, 添加剂的性能会通过引入其他组分而得到改善。所以, 通常的电沉积添加剂为多组分混合物。添加剂组分间的协同作用与分子间的相互作用关系很大, 可以通过分子间的相互作用改变电沉积添加剂的性能<sup>[5-6]</sup>。另外, 添加剂对电沉积的调控作用可以通过协调分子-分子及分子-基体间的相互作用实现<sup>[6]</sup>。

分子间的相互作用包括氢键、范德华力、 $\pi$ - $\pi$  堆积、疏水作用及静电作用等<sup>[7-8]</sup>。将阴离子与阳离子表面活性剂进行组合, 会涉及分子的静电相互作用。将阴离子与阳离子表面活性剂进行组合是一种新的自组装体系, 会带来许多性能上的优势, 因此近年来得到了广泛的关注。将阴阳离子组合表面活性剂体系应用于电沉积中, 比单阴或单阳离子表面活性剂的效果更好, 如影响镀层的形貌、使晶粒尺寸减小等<sup>[9-11]</sup>。

镀液组成对电沉积镀层的形貌和状态有不同程度的影响<sup>[12-16]</sup>。本文采用阴阳离子表面活性剂组合体系作为锡电镀添加剂, 在已经研究了阴阳组合体系分子结构影响的基础上<sup>[6]</sup>, 重点考察镀液组成对电沉积添加剂协同作用的影响。

## 1 试验

### 1.1 镀液的配制及电镀实验

#### 1.1.1 镀液的配制

基础液为甲基磺酸体系含锡溶液, 其中甲基磺酸为 0.5 mol/L (SYT810, 德国巴斯夫公司), 甲基磺酸锡为 0.1 mol/L (SYT820, 上海新阳半导体材料有限公司)。

阴离子表面活性剂为本实验室合成的辛基酚聚氧乙烯醚硫酸钠 (OPES)<sup>[6]</sup>, 阳离子表面活性剂为十二烷基二甲基苄基溴化铵 (BDDAB) (购于日本东京化成工业株式会社)。根据混合体系总浓度计算出所需阴、阳离子表面活性剂溶液的质量, 加入基础电解液中配制成阴阳离子表面活性剂混合体系。

#### 1.1.2 电镀实验

锡电镀实验在 1 dm<sup>3</sup> 的电镀槽中进行, 采用

IT6123 型高速高精度可编程电源 (Itech Electronics), 电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>, 温度为 25 °C。采用不锈钢片 (70 mm×45 mm) 作为电镀基质材料, 电镀前后称量, 用于测量电流效率, 剥下镀层用于测试碳含量。

### 1.2 电化学测试

#### 1.2.1 电极预处理

工作电极是直径为 2 mm 的金盘电极 (美国 CHI 公司)。金电极在专用抛光垫上用 0.05  $\mu$ m 的氧化铝粉 (美国 CHI 公司) 进行抛光处理, 并用去离子水清洗。每次实验前, 用循环伏安法 (-0.4 ~ 1.5 V, 0.1 V/s) 在 0.5 mol/L 稀硫酸溶液中对电极进行电化学抛光, 直至前后两次循环伏安曲线完全重合为止。

#### 1.2.2 循环伏安实验

电化学实验在 CHI660D 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 上进行, 采用常见的三电极系统进行测试。其中工作电极为金盘电极, 辅助电极为铂丝电极 (美国 CHI 公司), 参比电极为饱和甘汞电极 (美国 CHI 公司)。测试状态为静态, 实验条件为: 从负电位开始扫描, 初始电位 0 V, 电位范围 -1.2 ~ 0 V, 扫描速率 0.05 V/s。

### 1.3 测试及表征方法

碳含量采用 CS800 型碳硫分析仪 (德国 Eltra 公司) 测定。电流效率为电沉积时得到的锡镀层的实际质量与由 Faraday 定律计算的理论质量之比, 实际锡镀层质量为不锈钢基体在电沉积前后的质量差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抑制效率

循环伏安 (CV) 曲线的峰电流密度反映了添加剂对锡在阴极沉积的抑制能力。采用抑制效率 ( $I_E$ ) 作为有机分子在阴极上抑制能力的一个指标<sup>[6]</sup>。 $I_E$  按式 (1) 计算。

$$I_E = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $J_0$  为无添加剂时电流密度的峰值； $J_1$  为加入添加剂时电流密度的峰值。

OPES-BDDAB 混合体系和单表面活性剂 OPES、BDDAB 浓度不同时，得到的 CV 曲线的还原峰电流密度随表面活性剂浓度的变化关系见文献[6]。混合体系和单表面活性剂的临界胶团浓度（CMC）和抑制效率（ $I_E$ ）如表 1 所示。

表 1 各表面活性剂的临界胶团浓度（CMC）和抑制效率（ $I_E$ ）  
Tab.1 Critical micelle concentration (CMC) and inhibitory efficiency ( $I_E$ ) of the surfactants

Surfactant	CMC/(mmol·L <sup>-1</sup> ) <sup>[6]</sup>	$I_E$ /%
OPES-BDDAB	0.15	71.5
OPES	0.08	54.83
BDDAB	0.8	83.23

选择 CMC 值 0.15 mmol/L 下的 OPES-BDDAB 阴阳离子组合表面活性剂作为研究体系，分别改变电解液中甲基磺酸（MSA）和甲基磺酸锡（MSA-Sn）的浓度以及阴阳离子表面活性剂的配比，研究电解液组成在锡电沉积中对添加剂协同作用的影响。

2.2 不同酸浓度和盐浓度的电解液

实验溶液按阴阳离子表面活性剂等摩尔比配制。图 1 为抑制效率随甲基磺酸浓度变化的曲线。由图 1 可知，抑制效率随酸浓度的变化存在最大值，即甲基磺酸浓度为 0.5 mol/L 时，OPES-BDDAB 混合体系的抑制效率最大（71.5%）；低于 0.5 mol/L 时，抑制效率逐渐降低；大于 0.5 mol/L 时，抑制效率有降低的趋势。这可能是因为甲基磺酸分子具有一定的促进阴阳组合体协同作用的能力，所以随着甲基磺酸浓度的提高，阴阳组合体系的抑制效率提高。BDDAB 具有阳离子头基—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—，而 OPES 具有阴离子头基 O—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>，二者是通过静电相互作用形成阴阳组合体。由于 H<sup>+</sup>与阴离子头基也可能存在相互作用，所以随着酸浓度的增加，H<sup>+</sup>对阴阳组合体的干扰增大，降低了阴阳组分的协同作用。这表明体系的酸浓度影响阴阳组合体的协同作用。

图 2 为抑制效率随甲基磺酸锡浓度变化的曲线。由图 2 可知，随着电解液中甲基磺酸锡浓度的增加，抑制效率随之增加，当甲基磺酸锡的浓度大于 0.1 mol/L 后，抑制效率增加减缓。甲基磺酸锡的浓度较低时，电沉积造成阴极附近的 Sn<sup>2+</sup>浓度快速降低，使阴极产生严重的析氢，从而导致测得的抑制效率值降低。所以，随着锡离子浓度的提高，抑制效率增加。但是，锡离子本身也是阳离子，当锡离子浓度过高时，溶液中额外的锡离子也会对阴阳组合体的结合产生一定的干扰。所以，高锡离子浓度时，抑制效率呈增加减缓的趋势。

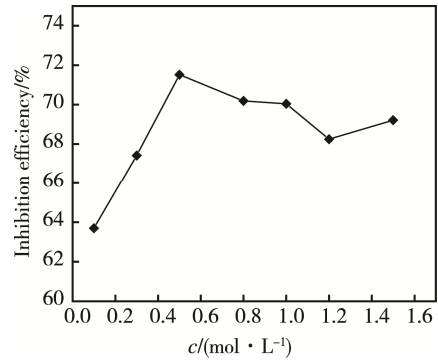


图 1 抑制效率随甲基磺酸（MSA）浓度的变化曲线  
Fig.1 The variety curve of inhibition efficiency with the concentration of methanesulfonic acid (MSA)

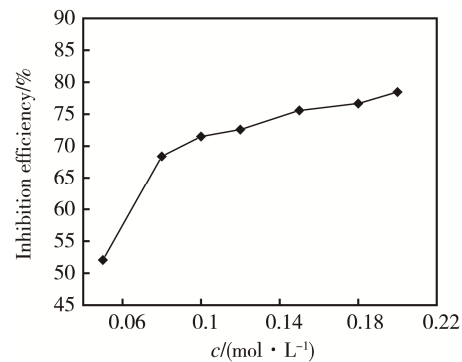


图 2 抑制效率随甲基磺酸锡（MSA-Sn）浓度的变化曲线  
Fig.2 The variety curve of inhibition efficiency with the of concentration tin methanesulfonate (MSA-Sn)

2.3 不同阴阳离子表面活性剂配比的影响

图 3 为阴阳离子表面活性剂配比的影响。这是在锡阴阳离子表面活性混合体系总浓度（0.15 mmol/L）不变的情况下，在基础液中加入不同配比的阴阳离子表面活性剂得到的。由图 3 可以看出，在阳离子表面活性剂 BDDAB 浓度所占比例较大的混合体系中，随着 BDDAB 浓度的增加，抑制效率随之增加。而当阴离子表面活性剂 OPES 浓度所占比例较大时，随着 OPES 浓度的增加，抑制效率逐渐减小。

等摩尔比时，带相反电荷的表面活性剂通过阴离

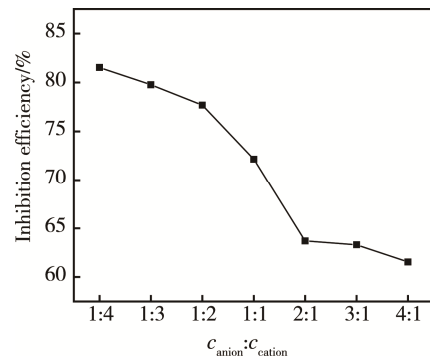


图 3 抑制效率随阴阳离子表面活性剂配比的变化曲线  
Fig.3 The variety curve of inhibition efficiency with the anionic-cationic surfactant ratio

子与阳离子的相互作用而使电荷中和,不呈电性。当它们在阴极上吸附时,其行为类似于双链两性表面活性剂。当阳离子表面活性剂 BDDAB 所占比例较大时,存在多余的阳离子 BDDAB。由于静电作用,阳离子在阴极上有较强的吸附,体系的抑制能力得到提高。但是当阴离子表面活性剂 OPES 的浓度相对较大时,体系中 OPES 有剩余。由于 OPES 的抑制效率较低,所以在总浓度一定的情况下,体系的抑制效率会随着 OPES 的浓度增加而降低。

## 2.4 镀层碳含量及电流效率

以 OPES-BDDAB 阴阳离子表面活性剂组合体作为模型体系,研究阴阳离子协同作用对镀层碳含量和电流效率的影响。测定得到 BDDAB 和 OPES 单表面活性剂的浓度为 CMC 值时,镀层的碳含量和电流效率分别为 99.4 mg/L、35.6%, 69.6 mg/L、93.9%。阴阳组合体的碳含量和电流效率如图 4 所示。

由图 4 可知,随着 OPES-BDDAB 混合体系总浓度的增加,碳含量减小到最小值 41.2 mg/L,以后又有所增加。而电流效率则随 OPES-BDDAB 混合体系总浓度的增加而快速增大,达到最大值(96%)后略有降低。可以看出,碳含量的最小值和电流效率的最大值均出现在体系 CMC 值的浓度处,即在 CMC 值附近,采用阴阳组合体作为添加剂,体系达到最佳状态,可以得到低碳含量的镀层,并且电镀过程具有高电流效率。

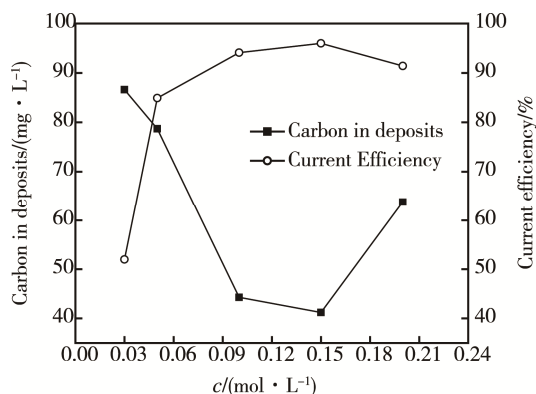


图4 碳含量和电流效率随阴阳离子表面活性剂混合体系总浓度的变化曲线

Fig. 4 The variety curves of carbon content and current efficiency with the total concentration of anionic-cationic surfactant mixture systems

对比单表面活性剂的情况可见,阴阳表面活性剂组合体具有很大的优势。与单阴离子表面活性剂相比,形成阴阳组合体改善了它对电沉积的抑制能力<sup>[6]</sup>;与单阳离子表面活性剂相比,虽然单阳离子表面活性剂对电沉积具有很强的抑制作用,但是它的镀层具有很高的碳含量,而且采用它作为添加剂时,电沉积的电流效

率非常低。这表明,通过添加剂分子间的相互作用形成一定的协同作用能力,有可能改善镀层的质量及对电镀过程的调控能力。

## 3 结论

1) 镀液组成影响阴阳离子组合体的协同作用效果。当甲基磺酸浓度为 0.5 mol/L 时, OPES-BDDAB 混合表面活性剂的抑制效率达到最大值(71.5%), 酸浓度增加或减少都会影响其对电沉积的抑制作用。镀液中,甲基磺酸锡浓度也会影响阴阳组合体的抑制能力。此外,阴阳离子表面活性剂的配比也会影响其协同作用。

2) 碳含量及电流效率的测定结果表明,通过添加剂分子间的相互作用而形成一定的协同作用能力,有可能改善镀层的质量及对电镀过程的调控能力。

## 参考文献:

- [1] 庄瑞舫. 电镀锡和可焊性锡发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(2): 38—43.  
ZHUANG Rui-fang. Development of Electroplating Tin and Solderable Tin[J]. Electroplating & Finishing, 2000, 19(2): 38—43.
- [2] 贺岩峰, 鲁统娟, 王芳. 电子工业用锡及锡基合金电镀技术: 现状及展望[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(4): 217—222.  
HE Yan-feng, LU Tong-juan, WANG Fang. Tin and Tin Alloy Electroplating in Electronic Industry: Present Status and Prospect[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(4): 217—222.
- [3] ZAVARINE I S, KHASELEV O, ZHANG Y. Spectroelectrochemical Study of the Effect of Organic Additives on the Electrodeposition of Tin[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(4): C202—C207.
- [4] KELLY J, NOGAMI T, STRATEN O, et al. Electrote Additive Chemistry and Feature Size-Dependent Impurity Incorporation for Cu Interconnects[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(10): D563—D569.
- [5] HUA Han-yong, WANG Wen-jing, SHI Xiu-min, et al. Effects of the Intermolecular Interactions between Phthalic Acid and Surfactants on Electrodeposition of Tin[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 161(4): D190—D194.
- [6] WANG Fang, LU Tong-juan, HE Yan-feng. Synergistic Effects of Organic Additives Based on the Intermolecular Interactions on Electrodeposition of Tin[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(5): D194—D200.
- [7] BARTELS L. Tailoring Molecular Layers at Metal Sur-

- faces [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 87—95.
- [8] HAN Bo, LI Zhi-hai, LI Chen, et al. From Self-assembly to Charge Transport with Single Molecules—An Electrochemical Approach [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2009, 287: 181—255.
- [9] IBRAHIM Magdy A M, OMAR Enam M A. Synergistic Effect of Ninhydrin and Iodide Ions during Electrodeposition of Zinc at Steel Electrodes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 226: 7—16.
- [10] SHARMA A, DAS K, FECHT H J, et al. Effect of Various Additives on Morphological and Structural Characteristics of Pulse Electrodeposited Tin Coatings from Stannous Sulfate Electrolyte[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 516—522.
- [11] NAYANA K O, VENKATESHA T V. Synergistic Effects of Additives on Morphology, Texture and Discharge Mechanism of Zinc during Electrodeposition[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 663: 98—107.
- [12] 李具康, 陈步明, 黄惠, 等. 甲基磺酸锡光亮镀锡工艺研究[J]. *电镀与涂饰*, 2010, 29(10): 5—8.
- LI Ju-kang, CHEN Bu-ming, HUANG Hui, et al. Study on the Process of Bright Tin Electroplating with Tin Methanesulfonate[J]. *Electroplating & Finishing*, 2010, 29(10): 5—8.
- [13] 林燕, 江小勇, 魏喆良. 甲基磺酸盐体系下铜粉浸镀锡工艺的研究[J]. *表面技术*, 2014, 43(2): 89—94.
- LIN Yan, JIANG Xiao-yong, WEI Zhe-liang. Technology of Immersion Tin Plating onto Copper Powder in Methyl Sulfonate System[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(2): 89—94.
- [14] 曹强, 汤智慧, 程宗辉, 等. 300M 钢刷镀镉性能及在某型飞机起落架修理中的应用[J]. *装备环境工程*, 2016(1): 39—44.
- CAO Qiang, TANG Zhi-hui, CHENG Zong-hui, et al. Performance of Electric-brush Plating Cadmium on 300M Steel and Application in Landing Gear Repair for a Certain Type of Aircraft[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016(1): 39—44.
- [15] 杨余芳, 衷明华, 黄俊生. 化学镀锡反应动力学特性研究[J]. *表面技术*, 2014, 43(6): 64—68.
- YANG Yu-fang, ZHONG Ming-hua, HUANG Jun-sheng. Dynamic Characteristics of Electroless Tin Plating Reaction[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(6): 64—68.
- [16] ERILEIDE C R, ALCIDES de O W N, CARLOS A M-H, et al. The Effect of Type of Self-assembled System and pH on the Efficiency of Corrosion Inhibition of Carbon-steel Surfaces[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 1308—1315.