

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.003

表面活性剂对 HEDP 镀铜层致密度的影响

文庆杰^{1*}, 彭华领², 稽海², 廖志祥²

(1. 成都飞机工业(集团)有限责任公司; 四川 成都 610091;

2. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

摘要: 研究了表面活性剂对 HEDP 镀铜层致密度的影响。采用线性电位扫描法研究了铜电沉积的电化学行为, 分别测试了镀液和基体之间的接触角、镀层的粗糙度, 表征了表面活性剂的润湿及整平能力, 采用 XRD 分析了镀层的晶粒尺寸。结果表明: 表面活性剂能够增大阴极极化, 并具有整平作用。且随表面活性剂含量的增加, 镀液与基体表面的接触角减小, 镀层无针孔, 粗糙度降低并具有很高的致密度。当表面活性剂与阴极移动同时作用, 镀层厚度 $8\text{ }\mu\text{m}$ 时孔隙率便可下降为 0。XRD 结果显示, 铜镀层晶粒尺寸为 47.6 nm , 在 (111) 晶面获得高择优取向。

关键词: 羟基乙叉二膦酸; 表面活性剂; 阴极移动; 孔隙率

中图分类号: TQ153.14

文献标识码: A

Influences of Surfactant on the Density of HEDP Copper Plating Layer

WEN Qingjie^{1*}, PENG Hualing², JI Hai², LIAO Zhixiang²

(1. Chengdu Aircraft Industrial (GROUP) Co. LTD; Chengdu 610091, China; 2. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology Institute, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The influences of surfactant on the density of HEDP copper plating was studied. The electrochemical behavior of copper deposition was analyzed by linear potential sweep method, the wetting and leveling ability of the surfactant were analyzed by contact angle measurement and surface roughness measurement, the grain size of copper plating was analyzed by XRD. The results indicated that the surfactant could increase cathodic polarization and had positive effects of leveling. It could be observed that with the increase of the content of the surfactant, the contact angle of the plating solution on the surface of the sample and the roughness of copper plating surface were reduced. The plating surface was smooth and compact without pinholes. Adding the surfactant and applying cathode movement at the same time, as the coating thickness was only about $8\text{ }\mu\text{m}$, the porosity could be decreased to 0. XRD results showed that the grain size was decreased to 47.6 nm , and the (111) crystal surface was highly preferred.

Keywords: HEDP; surfactant; cathode movement; porosity

氰化镀铜由于均镀能力强、镀层细致等优点^[1]广泛应用于电镀行业,特别是对镀层要求较高的航空航天领域。近年来,随着国家对清洁生产要求不断提高,绿色环保的无氰镀铜工艺发展迅速,出现了焦磷酸盐、柠檬酸-酒石酸盐、乙二胺四乙酸(EDTA)等^[2-4]无氰镀铜工艺。然而,由于综合性能指标不及氰化镀铜,这些工艺而无法完全取代氰化镀铜。而HEDP镀铜具有镀液成分简单、性能稳定、电流效率和深镀能力高于氰化镀铜、镀层结合力良好等优点,具有良好的应用前景。

Li等^[5]研究了焦磷酸盐与HEDP双络合剂镀铜液,发现加入HEDP后,虽然电流效率下降但镀层更加细致。研究^[6-8]表明,在HEDP镀铜液中加入聚乙二醇、丁基黄原酸等各种添加剂,可以起到不同程度的增大阴极极化的作用,部分添加剂还可以提高镀液的分散能力。但目前对添加剂提高镀液润湿能力、整平能力的研究较少,降低镀层孔隙率和改善镀层致密度的报导不多。王双明^[9]曾采用脉冲电镀的方法电沉积铜,可降低镀铜层孔隙率,但其工艺较为复杂,电镀设备的成本较高。

本文所研究的镀铜层主要用于钢铁零件防渗碳处理。目前防渗碳处理的氰化镀铜层厚度一般为30~50 μm,有时甚至高达70 μm。镀铜层作为临时保护层,渗碳后需要去除,过厚的铜镀层会造成较大的能源和资源浪费。制备孔隙率低、致密性高的镀铜层是本文研究的关键。因此,研究无氰镀铜工艺中添加剂对镀铜层致密度的影响,制备厚度较小且致密性好的铜镀层作为防渗碳层,以节约能源及资源,具有较大的实用价值和广泛的应用前景。

1 实验材料与方法

1.1 铜镀层的制备

电镀铜溶液由碱式碳酸铜14~16 g/L, HEDP(60%水溶液)110~120 ml/L, 碳酸钾35~45 g/L, 表面活性剂0.4~0.8 g/L, 双氧水(30%水溶液)2 ml/L组成,pH 9.0~10.0,温度50~60℃,电镀时采用阴极移动。表面活性剂为一种脂肪醇类非离子型表面活性剂(P),用40 g/L氢氧化钾溶液调节镀液pH。

铜电沉积的工艺流程:砂纸打磨(由粗到细)→冷水洗→除油→热水洗→流动冷水洗→活化→流

动冷水洗→冷水洗→中和→冷水洗→HEDP镀铜→热水洗→流动冷水洗→吹干。

采用有机溶剂除油或化学除油,在30 g/L盐酸溶液中进行活化,然后在40 g/L碳酸钠溶液中进行中和。

1.2 试样

采用尺寸为50 mm×25 mm×1.5 mm的45号钢为镀铜基体,其成分见表1。

表1 镀铜基体材料成分表

成分	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe
wt %	0.42~0.50	0.1~0.3	0.50~0.80	≤0.25	≤0.30	≤0.25	Bal.

1.3 测试方法

采用CHI604D电化学工作站,测试不同铜镀液在55℃时的阴极极化曲线。工作电极为45号钢电极(工作面积1 cm²,环氧树脂密封非工作面),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片,扫描速度10 mV/s。

采用粗糙度法计算镀液整平能力 L ,其中 $L = \frac{R_0 - R_n}{R_n} \times 100\%$, R_0 为基体电镀前的粗糙度, R_n 为电镀后铜镀层的粗糙度,每组试验三个平行试样。

采用贴滤纸法测试镀层孔隙率,试验溶液为铁氰化钾10 g/L,氯化钠20 g/L。滤纸浸透试验溶液后粘贴于镀层表面,时间20 min。以 n 表示孔隙处蓝色斑点数目, S 表示被测镀层面积,孔隙率为 n/S ,每组试验三个平行试样^[10]。

采用FM40MK2 Easy Drop光学接触角测量仪测量镀液与试样表面的接触角,JB-6C粗糙度仪测量铜镀层表面粗糙度。分别采用QUANTA-200型扫描电镜、KH-7700三维数字显微镜观察铜镀层表面、截面的微观形貌及铜镀层的表面三维轮廓。

用D/MAX2200型X射线衍射仪研究HEDP镀铜层的晶粒生长择优取向,平均晶粒尺寸通过Debye-Scherrer公式 $[D_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta)]^{[11]}$ 进行计算。式中, D_{hkl} 是沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径; k 是Scherrer常数,取值为1; λ 是入射X射线波长,Cu靶的 λ 为0.15405 nm; $\theta(^{\circ})$ 为布拉格衍射角, β (弧度)为扣除工具宽度后衍射峰的真实积分宽度。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对阴极极化的影响

图1为HEDP镀铜溶液中加入不同浓度的表面活性剂后测定的铁电极上铜沉积的阴极极化曲线,表2为HEDP镀铜体系1 A/dm²时加入不同浓度添加剂后的电极电位及其变化量。由图1可以看出,极化曲线从-0.6 V开始,阴极电流密度缓慢增大,其过程为双电层充电,主要是游离铜离子或低配位铜络合离子的还原引起的^[12]。当镀铜液中表面活性剂浓度增加时,极化曲线向负移,说明所添加的表面活性剂对铜的还原具有一定的阻碍作用^[13]。其主要原因是表面活性剂具有一定的吸附能力,在阴极表面形成了吸附层而促使其产生了较强的极化作用^[14]。由表2可知,当电流密度为1 A/dm²时,基础镀液中加入0.2 g/L表面活性剂后,电极电位从-1.100 V变为-1.178 V,电位明显负移,增大阴极极化。基础镀液中加入0.4 g/L表面活性剂后,电极电位负移至-1.205 V,当表面活性剂含量为0.8 g/L时,电极电位为-1.273 V,其后几乎不再发生变化,说明表面活性剂在镀液中含量达到0.8 g/L后在阴极表面吸附饱和,对阴极极化的影响达最大。

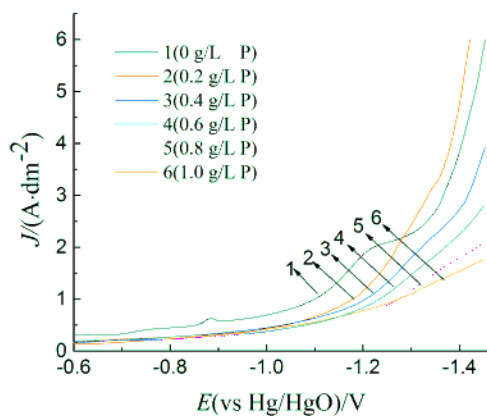


图1 表面活性剂对阴极极化的影响

2.2 表面活性剂对接触角的影响

图2是基础镀液中加入不同浓度表面活性剂后,镀液在试样表面接触角测量结果。由图2可以看出,含表面活性剂的镀液与未加表面活性剂的镀液相比,其与基体之间的接触角明显减小。根据杨氏方程 $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta$ ^[15],对于给定固体材料,液体在

表2 HEDP镀铜体系1 A/dm²时电极电位及电位变化量

添加剂浓度/ (g·L ⁻¹)	电极电位/V	电极电位变化 量/mV
0	-1.100	/
0.2	-1.178	78
0.4	-1.205	105
0.6	-1.234	134
0.8	-1.273	173
1.0	-1.273	173

其表面的接触角 θ 越小,液体的表面张力也就越小。由于HEDP镀铜液中所添加的表面活性剂降低了镀液的表面张力,促使固液界面自由能下降^[16],镀液对阴极界面的润湿能力增强。镀液中加入0.4 g/L表面活性剂后,镀液与试样的接触角为24.48°,加入0.6 g/L表面活性剂后,镀液与试样的接触角为17.61°,当表面活性剂含量为0.8~1.0 g/L时,接触角变小的幅度已经非常小,表明添加剂所能增加的润湿性能已经达到临界状态^[17],镀层表面的吸附量趋于饱和,这与阴极极化所得到的结果基本一致。

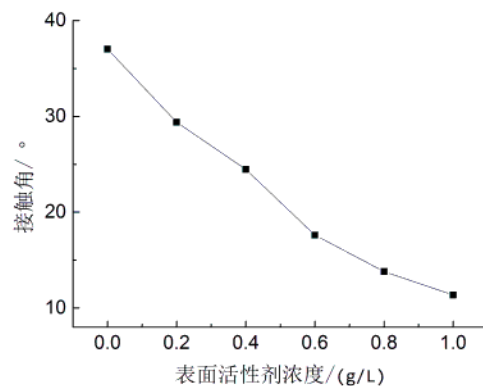


图2 不同表面活性剂浓度下溶液与试样表面的接触角

2.3 表面活性剂对镀层表面粗糙度的影响

表3为电镀30 min制备通镀层的表面粗糙度,镀层厚度6 μm。由表3可知,基础镀液中制备的铜镀层表面粗糙度为0.616 μm,镀液整平能力为42.3%;加入0.4 g/L表面活性剂后,表面粗糙度为0.362 μm,镀液的整平能力提高至66.6%;表面活性剂浓度达到0.6 g/L后,镀液的整平能力增加减缓,表面活性剂浓度0.8~1.0 g/L时,镀液的整平能力约70%。

图3是铜镀层表面的微观三维轮廓。从图3可看出,基础镀液所得铜镀层表面存在麻点及凹陷和

表 3 添加表面活性剂后铜镀层的表面粗糙度

添加剂浓度/ (g·L ⁻¹)	基体粗糙 度/μm	镀层粗糙 度/μm	整平能力/%
0	1.067	0.616	42.3
0.2	1.045	0.416	60.2
0.4	1.084	0.362	66.6
0.6	1.033	0.337	67.4
0.8	1.059	0.322	69.6
1.0	1.038	0.304	70.7

凸起,加入表面活性剂后,随着表面活性剂浓度的增加,镀层表面逐渐趋于平整。当表面活性剂浓度达到 0.4 g/L 后,镀层表面的凹陷和凸起不再明显。有研究表明,当镀层为几微米乃至更薄时,铜电结晶时镀层会随基体外延生长^[18-19]并随基体材料表面起伏,因而粗糙度偏大;在镀液中加入表面活性剂后,镀液的极化作用变强,游离铜离子及铜络离子放电更加困难,降低了铜在基体表面微观凸起处的沉积速度;而表面活性剂对基体表面的润湿作用促进了镀液在其凹陷处铺展^[20-21],结晶的活性点增加,铜的沉积加快。因此,随着电沉积的进行,基体表面的波谷处得到填充而波峰得到削弱,镀层表面更加平整,表面活性剂具有正整平作用。当表面活性剂含量达到一定值时,镀液整平能力提高变缓,这与表面活性剂增强阴极极化、减小表面张力的趋势相一致。

综合以上试验结果,选择表面活性剂的含量为 0.4 g/L。

2.4 表面活性剂对镀层孔隙率的影响

表 4 为不同电沉积条件下,镀层厚度对孔隙率的影响。图 4 为镀层厚度与孔隙率关系曲线。由表 4 可知,在基础镀液中添加 0.4 g/L 表面活性剂后,由于其对基体及镀层表面的润湿作用,使 10 μm 铜镀层的孔隙率降至 0.8 个/cm²,与基础液相比有较大幅度的降低,继续增加镀层厚度到 14 μm 时,镀层的孔隙率不为 0。试验过程中观察到阴极表面气泡聚集较大后才离开表面,为进一步降低孔隙率,对试样施加阴极移动,使镀层表面的气泡能快速离开。加入阴极移动后,镀层厚度仅为 8 μm 时,孔隙率便下降至 0。这是由于表面活性剂降低

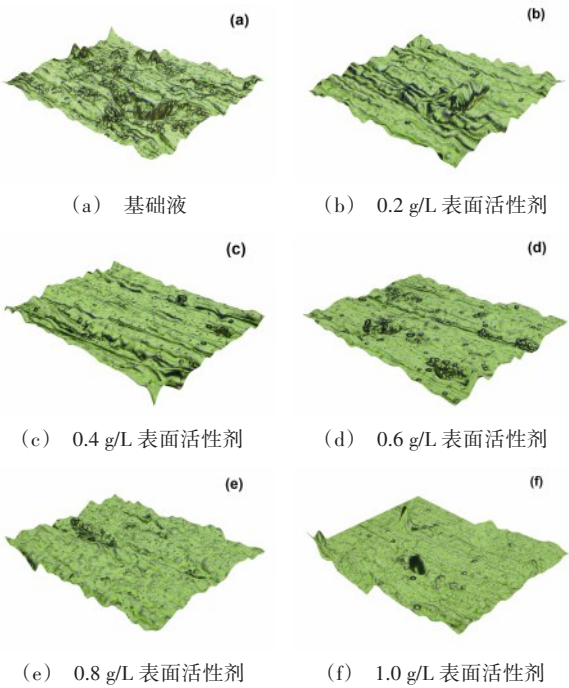


图 3 铜镀层表面的三维轮廓图

了镀液的表面张力和固液界面自由能,镀液能够更好在基体表面铺展;而阴极移动则有效地缩短了氢气泡的滞留时间,减小了氢气泡脱附镀层时的临界尺寸;基体移动过程中对镀液的搅拌作用还可减小镀层表面铜络合离子的浓度梯度和镀液的扩散层厚度,镀层在连续增厚过程中保持成长均匀^[22]。添加剂及阴极移动的共同作用避免使镀层平整致密,孔隙率低,致密度高。表面活性剂对孔隙率的降低起主要作用,阴极移动起辅助作用。

表 4 镀层厚度对孔隙率影响

镀层厚度/ μm	孔隙率/(个·cm ⁻²)		
	基础 镀液	基础镀液+0.4 g/L 添加剂	基础镀液+0.4 g/L 添加剂+阴极移动
2	30	24	22
4	25	15	6
6	21	6	0.9
8	14	1.3	0
10	10	0.8	0
12	3.5	0.2	0
14	1.5	0.2	0

阴极移动速度对镀层孔隙率亦有一定影响。表 5 为阴极移动速度对镀层孔隙率影响的结果。

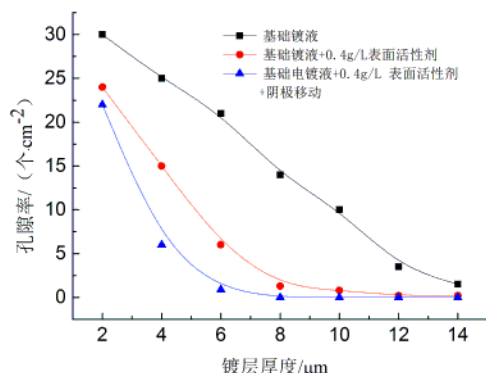


图4 镀层厚度与孔隙率的关系

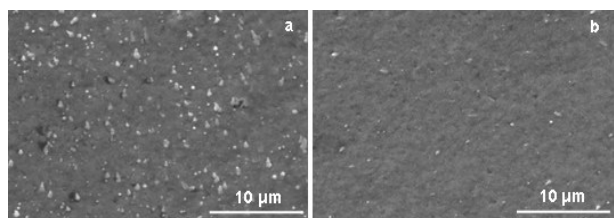
表5 阴极移动速度与镀层孔隙率的关系

阴极移动速度/($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	0	1	2	3	4	5	6
孔隙率/($\text{个}\cdot\text{cm}^{-2}$)	21	19	17.5	15	15	15	15

由表5可以看出,对于厚度为6 μm 的铜镀层,当阴极移动速度为从1 cm/s 增加至3 cm/s 时,镀层孔隙率逐渐降低,移动速度在3~6 cm/s 范围内变化时,镀层孔隙率基本保持不变。其主要原因是当阴极移动速度达到3 cm/s 时,已经接近促使镀层表面的氢气加快泡逸出需要的临界移动速度。因此在HEDP镀铜工艺中选用3 cm/s 左右的阴极移动速度为宜。

2.5 表面活性剂对镀层微观形貌的影响

图5是镀铜层厚度为6 μm 时的表面微观形貌。从图5(a)可看出,在基础镀液中电镀后,铜镀层表面有麻点出现,比较粗糙;图5(b)为加入表面活性剂同时施加阴极移动后所得铜镀层,表面平整无麻点。说明通过加入表面活性剂同时施加阴极移动,使铜在电结晶过程中成长均匀,致密度提高。



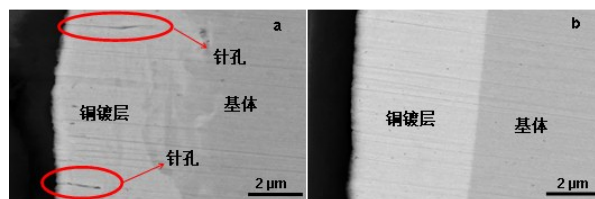
(a)基础镀液

(b)0.4 g/L 表面活性剂

图5 镀铜层的表面微观形貌

图6是镀铜层厚度为6 μm 时的微观截面形貌。

由图6(a)可看出,在基础液中电镀后,6 μm 左右的铜镀层较疏松,镀层与基体结合界面不清晰,而且镀层外表面不平整,内部有针孔(见图6(a)中椭圆框所示)。图6(b)为镀液中加入0.4 g/L表面活性剂,并施加阴极移动共同作用所得铜镀层的截面图。图中显示镀层与基体结合界面清晰,镀层外表面平整,内部无针孔。这个结果与镀层粗糙度和孔隙率降低的规律一致。



(a)基础镀液

(b)0.4 g/L 表面活性剂

图6 镀铜层的微观截面形貌

2.6 表面活性剂对镀层择优取向及晶粒尺寸的影响

图7为基础镀液及加入添加剂的镀液所得厚度为6 μm 镀铜层的XRD图谱。由图7可知,无论是在基础镀液中,还是在加入0.4 g/L表面活性剂后的镀液中制备的铜镀层,均是高择优取向的镀层,沿着(111)晶面择优生长。通过Debye-Scherrer公式 $[D_{hkl}=K\lambda/(\beta\cos\theta)]$ 计算,得到加入0.4 g/L表面活性剂后铜镀层的平均晶粒尺寸为47.6 nm。基础镀液所得铜镀层的平均晶粒尺寸为52.2 nm,添加表面活性剂起到了细化晶粒的作用。

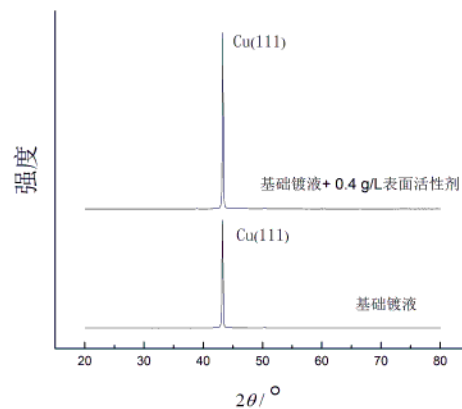


图7 镀铜层X-射线衍射图谱

3 结 论

(1) HEDP镀铜镀层在(111)晶面形成高择优取向,在镀液中加入表面活性剂可增大铜沉积的阴极极化,细化晶粒,铜镀层的晶粒尺寸由52.2 nm降至47.6 nm。

(2)表面活性剂增加了镀液对阴极表面的润湿能力,减小了镀液与基体界面的表面张力,使镀层孔隙率下降,致密度提高。施加阴极移动后有效地缩短了氢气泡的滞留时间,降低了镀层孔隙率。在研究的镀液体系及工艺条件下,铜镀层只需8 μm ,孔隙率即可为0,且表面平整,内部致密。表面活性剂对致密度提高起主要作用,阴极移动起辅助作用。

参考文献

- [1] Mandich N. Cyanide copper plating reinvents itself[J]. Metal Finishing, 2005, 103:30-30.
- [2] 储荣邦,关春丽,储春娟.焦磷酸盐镀铜生产工艺(II)[J].材料保护,2006,39(10):58-66.
- [3] Ballesteros J C, Chainet E, Ozil P, et al. Electrodeposition of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Tartrate[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2011, 6(7): 2632-2651.
- [4] Almeida M R H D, Barbano E P, Carvalho M F D, et al. Electrodeposition of copper-zinc from an alkaline bath based on EDTA[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(1):95-102.
- [5] Li M G, Wei G Y, Li M, et al. Effect of HEDP on copper electroplating from non-cyanide alkaline baths[J]. Surface Engineering, 2014, 30(10):728-734.
- [6] 占稳,胡立新,杜娜.聚乙二醇和2-巯基苯并噻唑在碱性条件下对铜电沉积行为的影响[J].电镀与环保,2011,31(3):7-10.
- [7] Bozzini B, Durzo L, Mele C, et al. Electrodeposition of Cu from acidic sulphate solutions in the presence of polyethylene glycol and chloride ions[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2006, 17(11): 915-923.
- [8] 黄发军,曾冬铭,刘中兴.添加剂丁基黄原酸对碱性羟基乙叉二膦酸体系电沉积铜的影响[J].材料保护,2015,48(4):23-26.
- [9] 王双民.脉冲电镀对铜层空隙率的改善[J].腐蚀与防护,2005,26(3):123.
- [10] 霍栓成.镀铜[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [11] 辜敏,杨防祖,黄令,等.高择优取向铜镀层的电化学形成及其表面形貌[J].物理化学学报,2002,18(11):973-978.
- [12] Barbosa L, Almeida M R H D, Carlos R M, et al. Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2-3):145-153.
- [13] 韩姣,曾振欧,黄巍,等.HEDP溶液体系电沉积铜的电化学行为[J].电镀与涂饰,2015(12):645-649.
- [14] Pasquale M A, Gassal M, Arvia J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(20):5891-5904.
- [15] 王大勇,冯吉才.杨氏方程的能量求解法及润湿角计算模型[J].焊接学报,2002,23(6):59-61.
- [16] 李小兵,刘莹.材料表面润湿性的控制与制备技术[J].材料工程,2008,(4):74-80.
- [17] 董泉玉,李馨.润湿角法确定镀液中润湿剂含量[J].表面技术,1989,(1):47-50.
- [18] 周绍民.金属电沉积[M].上海:上海科学技术出版社,1987.
- [19] Reddy A K N, Devanathan M A V, Bockris J O. Chrono-ellipsometry: a new technique for the study of anodic processes of the dissolution-precipitation type[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1963, 6(1):61-67.
- [20] 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.
- [21] Bico J, Thiele U, Quéré D. Wetting of textured surfaces[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 206(1):41-46.
- [22] 无锡市雪江环境工程设备有限公司.一种HEDP无氰镀铜的电镀液及电镀方法:CN 10463084 A[P].