

电化学沉积

赵朝阳¹⁾

1) 北京科技大学……国家材料服役安全科学中心, 北京 100083

✉通信作者, E-mail:2199474541@qq.com

摘 要 概述了电化学沉积法的发展历史和优点。介绍了电化学沉积法的沉积机理和沉积方法, 工艺条件与参数及其影响因素, 以及电化学沉积和电结晶机理, 络合剂和添加剂在沉积过程中的作用, 电化学沉积新工艺和研究方法, 以及镀层微观结构与性能的关系。最后对电化学未来的研究方向进行了展望。

关键词 电化学沉积; 电结晶; 镀层结构与性能; 薄膜; 涂层材料;

分类号 UNKNOWN

Electrochemical Deposition

ZHAO Zhaoyang¹⁾

1) National Center for Material Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail:2199474541@qq.com

ABSTRACT

Developments and current situation on the studies of electrochemical deposition were outlined. The mechanisms and methods of electrochemical deposition, process condition and parameters and other influencing factors were introduced in this passage. The function of electrochemical deposition, the mechanisms of electrical crystallization, complexing and additive during the process of deposition was also included. New technology and research methods of electrochemical deposition and the relationship between the microstructure and performance of plating.

KEY WORDS electrochemical deposition; electrochemical crystallization; structure and performance of plating; film; coating material

1 前言

电化学沉积是一门古老的技术。金属电化学沉积在 19 世纪早期如 1840 年即已出现银和金的镀覆专利。不久以后又发明了镀镍技术。电镀铬工艺至今也约有一个世纪。科学技术的不断发展和深入, 电化学沉积的研究领域不断拓宽和扩展, 已迅速地发展成为具有重大工业意义的一门技术, 并已获得了巨大的成功。传统的电沉积过程, 如 $\text{Cu}|\text{Ni}|\text{Cr}^{[1\sim4]}$, 强调的是装饰性和防腐性。今天, 具有特殊用途的镀层的研究、开发和应用则已成为核心内容。

现代电化学沉积研究的内容之一是新型、符合质量和技术要求的镀层及其叠层在电子工业中的应用。如线路板、接触器中采用 $\text{Cu}^{[2]}$ 、 $\text{Ni}^{[3]}$, 或化学镀 $\text{Ni-P}^{[5,6]}$, Sn 及其合金^[7,8], 以及 Au 、 Ag 、 Pd 及其合金镀层^[5,9\sim11]; 微电子镀覆^[12]; 半导体材料上镀覆^[13], 以及磁记录介质和磁头中采用的磁性材料镀层^[14]。所获得的镀层及其叠层必须达到符合要求的物理、机械和电性能如密度、硬度、延性、内应力和结合力、抗张强度、表面光洁度、孔隙率、组织结构、电阻率和接触电阻等。

2 电化学沉积法

电化学沉积法既是一种化学过程, 又是一种氧化还原过程。近年来, 应用电化学沉积法成功地制备了金属化合物半导体薄膜、高温超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜及纳米金属多层膜, 使这种新技术更加引起科研人员的高度重视。

电化学沉积法是一种电解方法镀膜的过程, 它研究的重点是“阴极电沉积”。电化学沉积是在含有被镀金属离子的水溶液(或非水溶液、熔盐等)中通直流电, 使正离子在阴极表面放电, 得到金属薄膜^[15]。

2.1 沉积机理

2.1.1 阴极还原沉积机理

阴极沉积是把所要沉积的阳离子和阴离子溶解到水溶液或非水溶液中, 同时溶液中含有易于还原的一些分子或原子团, 在一定的温度、浓度和溶液的 pH 值等实验条件下, 控制阴极电流和电压就可以在电极表面沉积出所需的薄膜。在通电的情况下, 阴极表面首先生成很多 OH^- , 金属离子与其作用生成金属氢氧化物沉淀, 然后在特定温度下金属氢氧化物分解生成金属氧化物。有很多种方法可产生 OH^- , 根据文献报道, 以下 3 种方法最常用:

- 1) $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $E^0 = 0.01\text{V}(\text{SHE})$
- 2) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ $E^0 = 0.413\text{V}(\text{SHE})$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$ $E^0 = 0.01\text{V}(\text{SHE})$

Switzer 等提出的阴极还原沉积机理认为, 在 pH 值小于 7 的溶液中进行阴极电沉积时, 溶液的还原剂(如 H_2O , NO_3^- 等)首先在电极表面还原, 并形成 OH^- 。随后, 溶液中的金属离子或络合物与吸附在电极表面 OH^- 发生反应, 生成金属氢氧化物; 金属氢氧化物进一步脱水生成氧化物薄膜, 如 ZnO 在 NESA 玻璃上的阴极还原沉积过程。

2.1.2 阳极氧化沉积机理

阳极沉积一般在较高的 pH 值溶液中进行, 一定电压下溶液中的低价金属阳离子在阳极表面被氧化成高价阳离子, 然后高价阳离子在电极表面与溶液中的 OH^- 发生反应生成各种薄膜。

大多数情况下, 氧化物电沉积是按阴极还原机理进行的, 只有少数氧化物的电沉积按阳极氧化沉积机理进行, 因此, 对该机理的研究较少。直到目前, 对其认识程度还是落后于阴极还原沉积机理。Dennis Tench 等提出, 在 pH 值较高的溶液中, 一定电压下, 溶液中的低价金属阳离子在电极表面被氧化成高价阳离子, 高价阳离子与电极表面溶液中的 OH^- 发生反应, 可生成氢氧化物或羟基氧化物, 经过进一步脱水即生成氧化物^[3]。

2.2 沉积方法

2.2.1 恒电流法和恒电压法

电化学沉积法制备薄膜、涂层时按其所用电能的供给方式可分为恒电流法和恒电压法。恒电流法是采用恒电流电解, 此法数学模型的理论分析较为简单。但是, 恒电流法电解时, 电极电位容易受外界影响而波动, 因而得不到均匀的镀层, 采用恒电压法可以避免上述问题。恒电压法是将电解时的电极电位恒定在某值, 使镀液中的金属离子发生电化学还原而析出; 当电极电位恒定在另一值时, 镀液中另一种金属离子还原析出。如此交替改变电位, 以形成金属多层膜。

2.2.2 单槽法和双槽法

按沉积设备不同, 电沉积方法分为双槽法、单槽法。双槽法是在含有不同电解质溶液的电解槽中交替电镀得到多层膜的方法。将阴极周期性地在含有不同金属离子的电解槽之间移动, 交替电镀即可获得金属层和金属层周期性分布的多层膜。在双槽法中, 单层厚度可以由电流和控制阴极在每一槽的驻留时间来决定, 因为双槽法需将试样在不同电解槽之间移动, 为避免两镀槽间的相互渗漏和相互污染, 对设备要求较高, 而试样不可避免地将产生表面氧化、溶解以及溶液改变期间的置换反应, 所以现在很少采用。

目前, 多层膜的制备大都采用单槽法。单槽法是将两种或几种活性不同的金属离子以合适的配比加入到同一电解液中, 控制沉积电位或电流, 使其在一定范围内周期性变化, 得到成分和结构周期性变化的膜层。金属离子发生共沉积。实验中可以通过控制溶液中活性金属离子的浓度和电沉积条件, 获得由纯金属层和含定量活性金属的合金层组成的金属多层膜。由于在该方法中, 底材总是浸渍在电解液中, 因而避免了镀液

交叉污染的危险;同时通过控制电源和溶液质等参数可以精确控制膜层结构,从而可实现膜层的功能设计;另外,它可以一次快速地沉积调制波长为 1 nm 的多层膜。

单槽法制备多层膜实际上是一个脉冲电沉积过程,为了获得相邻层的界面成分转变锐利的多层膜,必须保证在较短的脉冲期内获得锐利的电势转换。为了使层间过渡锐化,使用一种三脉冲技术,它是在高电流脉冲后引入一个短时的零脉冲。原位计算机控制及高速电量计将会进一步提高单槽沉积多层膜的质量。因此,单槽法也存在一定的缺陷,在脉冲关断时间内产生置换反应,由电位较正的金属置换电位较负的金属。研究表明,该置换反应形成的中间层将大大影响多层膜界面间组分,为减少这种影响,Joseph Yahalom 等^[16]针对 Fe-Cu 多层膜沉积,提出了如下解决方法:添加氯化物以抑制铁的溶解;添加光亮剂以改善 Cu 层在 Fe 地层上的横向生长;最有效的办法是在电位较负的金属的平衡电位附近沉积电位较正的金属。

2.3 电解质体系

电化学沉积法按其所用的溶液种类可以分为水溶液电沉积、非水溶液电沉积和熔盐电沉积。水溶液电沉积是在水中溶解可溶于水的金属盐,电解该溶液进行薄膜沉积。通常说的电镀就是指这种水溶液的电沉积制备金属薄膜。非水溶液电沉积是在有机溶剂和无机溶剂中溶解金属盐,电解该溶液制备薄膜,目前制备超导氧化物薄膜多采用这种方法。熔盐电沉积是通过加热熔化金属盐类,然后电解熔化盐的方法来得到薄膜。研究表明,水溶液、有机溶剂和水-有机混合溶剂等 3 种体系均可作为薄膜的电解质溶液,它们有各自的优缺点和用途,其选用方法主要取决于要制备何种组成结构和性质的薄膜。

2.3.1 水溶液

把所需要沉积的阳离子和阴离子溶解在水溶液中,同时溶液中含有易于还原的一些分子或原子团,在一定的温度、浓度和 pH 值等条件下,控制电流和电压可在电极表面沉积出各种氧化物薄膜,大部分溶液体系为水溶剂体系。一般来讲,在水溶液体系中得到的沉积层较厚,沉积物容易聚集成较大的颗粒,而且由于水被还原放出氢气,沉积层呈多孔状,例如,铁电陶瓷和电致变色薄膜就主要在水溶液体系中沉积。

2.3.2 有机溶剂

将所需沉积的阳离子和阴离子溶解在有机溶剂中,再添加一些促进沉积的添加剂,即形成了有机溶液体系,该方法一般用于制备在水溶液中无法实现的或沉积效果不太好的氧化物薄膜。相对于水溶液体系,有机溶液体系研究和开发比较少,常用的有二甲亚砜、二甲基甲酰胺、乙腈等有机溶剂。例如,在有机溶液体系中,氧化物沉积层非常薄而且均匀,即可得到纳米级颗粒的精细氧化物薄膜。

2.3.3 水-有机混合溶剂

在有些氧化物的电化学沉积中,用单一的水溶剂或有机溶剂均得不到满意的氧化物薄膜,主要原因要么是金属离子在水溶液中不稳定,要么是有机溶剂中缺少合适的还原剂,为了扬长避短,人们采用了水-有机混合溶剂体系,克服了两者的缺点,并成功地制备出了相关氧化物。例如,在电化学沉积 ZrTiO_4 与光电陶瓷 TiO_2 等含钛氧化物时,由于 Ti 离子在水溶液中不能稳定存在,会形成胶体钛盐,因此采用了水—有机混合溶液,使 Ti 离子能稳定存在于溶液中^[17]。

2.4 影响因素

薄膜电沉积的影响因素相当复杂,薄膜性能不仅取决于基体种类、电压、电流、温度、溶剂、溶液及 pH 值浓度、溶质浓度,而且还受溶液离子强度、电极表面状态等因素的影响。

2.4.1 电流和电位

各种薄膜只能在一定范围的电位和电流条件下才能得到,因为每种物质的氧化物还原均在一定条件下才能发生。通常过电位越大,沉积时所需电流密度也越大,恒电流沉积时过电位随时间延长而逐渐增大;恒电位沉积时,电流密度随时间延长而逐渐变小,无论是恒电流还是恒电位沉积,氧化物沉积量随时间延长逐渐增加。但只有在电化学沉积初期与理论值比较接近,以后随时间推移,二者偏差越来越大。

2.4.2 浓度

氧化物的沉积量受溶液浓度影响较大,在其他条件相同时溶液主盐含量越高氧化物沉积量就越大。此外,溶液浓度还对镀层的表面形貌、结构、组成及其他性质都有很大的影响。例如,在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液中进行阴极电化学沉积时,当 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.2~0.5mol/L 时,沉积层主要是由金属 Pb 构成,溶液浓度为 0.05~

0.10 mol/L 时, 沉积层则主要是由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 构成; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度低于 0.02 mol/L 时, 沉积层主要由 β - PbO 构成, 随着溶液中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的降低, 沉积层的颜色也相应地呈现连续变化。

2.4.3 pH 值

在水溶液中进行电化学沉积薄膜时, pH 值直接影响了电极上进行的电化学反应及随后在电极表面上进行的化学反应。通常, 只有在一定的 pH 值范围内, 各种薄膜才能在电极表面上沉积。当溶液的 pH 值不同时, 从同一种溶液中可以沉积出组成和结构完全不同的氧化物产物。例如: 在含有钙离子和磷酸根离子的溶液中, 在 Ti 基体上沉积钙磷生物陶瓷时, pH 值大于 7, 沉积产物主要为羟基磷灰石化合物(HAP); pH 值小于 7, 沉积层为含两个水的磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); pH 值在 6.4~6.8, 沉积产物为含 8 个钙的磷酸钙化合物 $[\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6]^{[18]}$ 。

3 电化学沉积的应用

3.1 防护-装饰性镀层

传统的防护-装饰性 Cu|Ni|Cr 电沉积的研究不断深入, 应用范围不断扩大。作为内层, Cu 和 Ni 的电沉积层已获得更加广泛的应用。许家园等^[19]研究结果指出, 酸性镀铜镀液中 Cl^- 离子加速 Cu^{2+} 离子的放电反应并使后者按两个单电子步骤进行; 铜沉积层呈立方结构 Cu, 镀液中过量的 Cl^- 也使镀层包含 CuCl , Cu 电沉积层中含有 CuCl 导致其电化学活性降低。经过努力, 一些科研组获得一种新型的光亮镀铜整平剂, 整平能力优于国内大量使用的 210 型酸铜添加剂。

3.2 代铬镀层

铬(VI)毒性大, 是造成环境污染最严重和对人体健康危害最大的有害重金属之一。代铬镀层的研究已引起人们的重视。Ni-W、Ni-W-B 和 Ni-W-P 合金可以作为符合部分性能要求的代铬镀层。黄令等人的研究结果表明, 在以柠檬酸铵为络合剂的溶液中, 可以获得与基底结合牢固, 光亮且平整的 Ni-W、Ni-W-B 和 Ni-W-P 合金镀层。

3.3 高择优取向电沉积层

金属和合金在电沉积过程中, 电沉积层中有相当数量的晶粒表现出某种共同的取向特征, 即产生择优取向现象。用高择优取向电沉积层替代单晶材料, 如应用于制备超结构多层膜的基底镀层, 无疑具有重要价值。

3.4 贵金属及其合金镀层

钯及其合金与金的某些性能相近, 具有导电性好、化学稳定性高、白色外观以及抗蚀、耐磨和可焊等优良特性。它们在装饰行业和电子工业等领域得到了广泛的应用。在钯的电沉积中氢与钯极易共沉积, 从而吸附、渗透和溶解于沉积层中, 由于沉积层 α 、 β 相结构的变化和氢脆必然导致镀层产生高内应力, 出现针孔和龟裂, 严重影响钯镀层的物理和化学性能。杨防祖等利用自行研制的添加剂, 可在柠檬酸钾和草酸铵体系、电流密度 0.5~3.5 A/dm²、温度 40~60°C 的宽范围内获得平整、光亮、电流效率达到 92% 的钯电沉积层。钯镀液有极佳的分散能力和覆盖能力。含有光亮剂的镀液中所获得的钯电沉积层氢含量较无添加剂的显著提高, 适当的表面活性剂可极大降低镀层氢含量。

3.5 纳米结构电沉积层

采用电沉积技术制备纳米级微晶尺寸合金和超结构多层膜比物理方法有更加优越的特点, 如可在常温下操作, 可以简单地通过控制电流或电位和镀液的浓度来控制电沉积层的组成和膜的厚度。

3.6 可焊性镀层

Sn 及其合金作为可焊性镀层已获得广泛和深入的研究与应用。镀液中 Sn^{2+} 离子的水解和氧化而严重地影响着其稳定性和镀层性能。姚士冰等^[20]研究锡镀液中 Ce^{3+} 离子的作用, 结果证明电镀锡时并不发生 Ce 与 Sn 的共沉积, Ce^{3+} 离子的主要作用是阻止镀液中 Sn^{2+} 离子的水解和氧化, 达到稳定镀液的作用, 因而得到的 Sn 镀层纯度提高, 结构缺陷减少, 且降低表层氧含量, 改善 Sn 镀层的可焊性。

牛振江等对无铅可焊性锡和锡合金电沉积进行了研究, 合成了一类新的钒化合物稳定剂, 通过自然氧化和加速氧化的测试, 表明该稳定剂对酸性镀锡溶液有很好的稳定作用, 可使镀液的使用寿命提高 5 倍以上。

电化学和光谱分析结果显示,起稳定作用主要是低价的钒化合物,低价钒化合物可有效地消除镀液中的溶解氧,防止镀液中亚锡离子的氧化。稳定剂还可改善酸性锡镀液的性能,提高电流效率,提高镀层的表面质量,使镀层表面更均匀致密,减小了表面的氧化层厚度,有利于提高镀层的可焊性。

4 结语

电化学沉积法制备薄膜和涂层材料开辟了制备复合材料的新途径,由于该技术制备的复合材料具有显著的优点,正日益受到世人关注。目前,用电化学方法沉积的薄膜和涂层的品种不断增多,随着对沉积工艺改进和对反应机理的深入研究,薄膜和涂层的性能将不断提高,应用范围将不断扩大。

电沉积法虽然工艺简单,但影响因素却相当复杂,薄膜性能不仅决定于电流、电压、温度、溶剂、溶液的 pH 值及其浓度,还受到溶液的离子强度、电极的表面状态等因素的影响,尤其是用电沉积法制备理想的、复杂组成的薄膜材料较为困难。另外,对于基体表面上晶核的生成和长大速度不能控制,制得的化合物半导体薄膜多为多晶态或非晶态,性能不高。因此如何采用该方法制备高性能、高质量的薄膜及涂层材料将是今后研究的重点。

参 考 文 献

- [1] Jack Horner. Cyanide Copper Plating[J]. Plating& Surface Finishing, 2000, 87(8): 34.
- [2] Allen C Hamilton Jr, CEF-SE. Acid Sulfate& Pyrophosphate Copper Plating [J]. Plating& Surface Finishing, 2000,87(8): 22-24.
- [3] George A Dibari. Nickel Plating[J]. Plating& Surface Finishing, 2000, 87(8): 50-53.
- [4] James H Lindsay Jr, AESF Fellow. Decorative & Hard Chromium Plating [J]. Plating & Surface Finishing, 2000,87(8): 38-40.
- [5] James P Langan. High-density Interconnection Surface Finish Issues[J]. Plat.& Surf. Finish., 2000, 87(3): 52-53.
- [6] Donald Baudrand CEF. Electroless Processes[J]. Plating& Surface Finishing, 2000,87(8): 42-44.
- [7] Joseph A Abys. EC&S. The Effect of Carbon Content on the Solderability/Reflowability of Tin& Tin-Lead Electrodeposits[J]. Plat.& Surf. Finish., 2000,87(3): 50-51.
- [8] Michael Carano. Tin Plating[J]. Plating& Surface Finishing, 2000,87(8): 64-65;66-67.
- [9] Alan Blair. Gold Plating[J]. Plating& Surface Finishing, 2000,87(8): 46-48.
- [10] Alan Blair. Silver Plating[J]. Plating& Surface Finishing, 2000,87(8): 62-63.
- [11] Joseph A Abys. Palladium Plating[J]. Plating& Surface Finishing, 2000,87(8): 57-58.
- [12] 夏传义.微电子镀覆发展动态[J].电镀与涂饰,2000, 19(4): 48-53.
- [13] Nao Takano, Daisuke Niwa, et al. Tetsuya Osaka. Nickel deposition behavior on n-type silicon wafer for fabrication of minute nickel dots[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(20): 3 263-3 268.
- [14] Tetsuya Osaka, Takayuki Homma. Electrochemically deposited thin films for magnetic recording devices[J]. The Electrochemical Society, Interface, 1995, 4(2): 42-46.
- [15] 陈光华,邓金祥,等.纳米薄膜制备技术与应用.北京:化学工业出版社,2004
- [16] 石雷,刘为民.电化学沉积法制备纳米金属多层膜的研究进展.润滑与密封, 2003(5):78~ 80
- [17] 刘光如,李家俊,等.用电化学方法合成羟基磷灰石涂层的研究进展.材料保护, 2004,37(7):36~ 40
- [18] 杨防祖,等.电化学沉积研究.厦门大学学报(自然科学版).2001, 40(2):418~ 426
- [19] 许家园,杨防祖,谢兆雄,周绍民.酸性镀铜液中 Cl⁻离子的作用机理研究[J].厦门大学学报(自然科学版), 1994,33(5): 647-651.
- [20] Mikolaj Donten, Henrikas Cesiulis, Zbigniew Stojek. Electrodeposition and Properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(20): 3389-3 396.