



脉冲电镀的 理论与应用

向国朴 编著

天津科学技术出版社

343364

脉冲电镀的理论与应用

向国朴 编著



天津科学技术出版社



责任编辑：李国常

脉冲电镀的理论与应用

向国朴 编著

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道130号

天津武清县永兴印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

开本787×1092毫米 1/16 印张9.2 字数290,000

1989年10月第1版

1989年10月第1次印刷

印数：1—5,000

ISBN 7-5308-0746-3/TU·62 定价：6.80元(X)

内 容 简 介

本书系统介绍了脉冲电镀的理论与实践。全书共分十三章。前六章介绍了脉冲电镀的基本理论（基本概念、电化学动力学、电结晶过程、双电层充放电效应、传质及电流分布等）。后六章介绍了脉冲电镀单金属（锌、镉、镍、铬、铁、金、银、铂、锡、钨等）、合金（铜-铜、锡-铅、镍-铁、镍-磷、镍-铬、铬-钨、铬-镍、金-镍、金-钴等）、脉冲阳极氧化及脉冲电加工。最后一章介绍了脉冲电镀电源。

本书可供大专院校电化学专业的师生作为教学参考用书。也可供从事电镀研究与生产岗位的技术人员和操作人员参考。



序

近年来脉冲电镀的发展在提高镀层质量和性能及节约贵金属材料等方面，起了很好的促进作用，引起了国内外广大电镀工作者的重视。随着脉冲电镀工艺不断取得显著的新成果，脉冲电镀的理论也不断地得到一些有价值的新进展。不过目前有关这方面的书籍太少。这本书能及时总结出这方面的成果，并且上升到理论，提炼出规律性的东西是很可贵的。为了进一步在国内开展脉冲电镀的生产与研究工作，广大电镀工作者及大专院校的师生在教学中都迫切需要这方面的参考书籍。向国朴副教授结合自己多年的科研和教学实践，比较系统地总结了脉冲电镀的理论与实践，编著此书奉献同行读者，定将对我国脉冲电镀科学技术的发展与提高，起着重要的推动作用。

郭鹤桐

1989年7月1日

前 言

脉冲电镀技术早在上世纪中叶就已经问世。1862年J.E. Walcott曾因研究脉冲镀铁而获得美国专利。然而自那以后这方面的研究工作陷于完全停顿状态。直到本世纪60年代,随着电子工业的发展对镀金工艺提出了高质量的要求,脉冲电镀技术才又应运而生得以继续发展。从1979年4月至1986年10月先后在美国召开了三次国际脉冲电镀专题讨论会。这对脉冲电镀的理论、应用与设备的发展起到了积极的推动作用。

脉冲电镀利用时间功能作为槽外控制金属电沉积的手段为电镀技术的发展开辟了新的途径。它的突出优点是通过改变脉冲参数来改善镀层的物理化学性能,从而达到节约贵金属和获得功能性镀层的目的。

脉冲电镀技术在我国起步较晚,70年代末期才在高等院校及研究单位开始此项技术的研究工作。作者也正是在这时参与研制了我国第一台脉冲电镀设备——PPS-5多波形脉冲电镀电源。自此之后,作者一直从事这方面理论与应用的研究。本书便是根据作者多年来搜集的国内外资料和研究成果编写而成。

本书的特点是较系统地介绍了脉冲电镀的基本理论。这对全面深入了解脉冲电镀的机理,正确恰当地选择脉冲参数无疑是有益的。另外,书中所搜集的脉冲电镀单金属、合金及阳极氧化的实例较丰富,这也有利于读者学习参考。

本书在编写中,力求做到深入浅出地阐明基本概念,科学系统地介绍实际例子。尽可能反映国内外在这一技术研究与应用中的最新成就。然而作者虽抱有良好愿望,但由于水平有限,加以成稿仓促,错误之处在所难免,尚希国内专家及广大读者批评指正。

在编写此书过程中张永德副教授逐章阅读了原稿并提出了许多宝贵的意见。毛振华、芦志达、杨克立同志在资料搜集方面给予了协助。作者在此向他们表示衷心的感谢。

向国朴

1989年9月于天津大学

目 录

第一章 脉冲电镀的基本概念

- §1-1 什么是脉冲电镀..... (1)
- §1-2 恒电流脉冲与恒电位脉冲..... (2)
- §1-3 周期反向脉冲电镀..... (2)
- §1-4 其它形式的调制电流电镀..... (3)

第二章 脉冲电镀中的电化学动力学

- §2-1 引言..... (5)
- §2-2 双电层的影响..... (6)
- §2-3 表面浓度的影响..... (8)

第三章 脉冲电镀对结晶过程的影响

- §3-1 电结晶过程..... (10)
- §3-2 脉冲电镀中晶体生成与晶核形成的比较..... (10)
- §3-3 脉冲参数对沉积层形貌的影响..... (12)
- §3-4 脉冲电镀对沉积层晶体结构的影响..... (17)
- §3-5 与电结晶过程有关的问题..... (20)

第四章 脉冲电镀中双电层的充放电影响

- §4-1 电容效应..... (22)
- §4-2 充放电时间的计算..... (23)
- §4-3 法拉第电流的变平度..... (27)
- §4-4 法拉第电流受到阻尼的影响..... (28)

第五章 脉冲电镀中的传质

- §5-1 传质对脉冲电镀的影响..... (31)
- §5-2 $N \cdot |b|$ 的双扩散层模型..... (31)
- §5-3 电流或电位阶跃引起阴极附近浓度的变化..... (37)
- §5-4 脉冲极限电流密度..... (39)
- §5-5 脉冲传质对电沉积的实际影响..... (42)

第六章 脉冲电镀的电流分布

- §6-1 电流分布的定性探讨·····(45)
- §6-2 过电位对电流分布的影响·····(47)
- §6-3 脉冲电镀的电流分布·····(48)

第七章 锌和镉的脉冲电沉积

- §7-1 锌和锌合金的脉冲电镀·····(55)
- §7-2 镉的脉冲电镀·····(59)

第八章 镍和铬的脉冲电沉积

- §8-1 镍的脉冲电沉积·····(60)
- §8-2 铬的脉冲电沉积·····(63)

第九章 铈的脉冲电沉积

- §9-1 铈的脉冲电沉积·····(66)
- §9-2 影响铈沉积电流效率的因素·····(67)
- §9-3 铈镀层的光亮度和抗锈蚀能力·····(69)
- §9-4 铈镀层裂纹的形成·····(70)
- §9-5 对铈沉积电流效率曲线的解释·····(70)

第十章 贵金属的脉冲电沉积

- §10-1 引言·····(72)
- §10-2 脉冲电镀金及金合金·····(72)
- §10-3 脉冲镀金的应用·····(85)
- §10-4 脉冲电镀银及银合金·····(88)
- §10-5 脉冲电镀铂、钯·····(91)
- §10-6 脉冲电镀其它铂族金属·····(95)
- §10-7 小结·····(95)

第十一章 合金的脉冲电沉积

- §11-1 引言·····(98)
- §11-2 脉冲电镀黄铜·····(98)
- §11-3 脉冲电镀铜—锡合金·····(99)
- §11-4 脉冲电镀锡—铅合金·····(104)
- §11-5 脉冲电镀镍—铁合金·····(104)
- §11-6 脉冲电镀镍—磷合金·····(105)
- §11-7 脉冲电镀铬—铜合金·····(106)
- §11-8 脉冲电镀铬—钴合金·····(107)

§11-9	脉冲电镀钴—钨合金	(108)
§11-10	脉冲电镀镍—铬合金	(109)

第十二章 脉冲阳极氧化

§12-1	阳极反应简介	(111)
§12-2	铝的阳极氧化	(112)
§12-3	除铝以外其它金属的阳极氧化	(117)
§12-4	脉冲电化学加工	(117)

第十三章 脉冲电镀电源

§13-1	不同调制电流的特性	(120)
§13-2	不同脉冲电镀电源的特性	(121)
§13-3	调节方式	(122)
§13-4	电源的冷却	(123)
§13-5	使用知识	(123)
§13-6	脉冲电源电路	(124)

符号说明

第一章 脉冲电镀的基本概念

§1-1 什么是脉冲电镀

将电镀槽与脉冲电源相连接构成的电镀体系，其所进行的电镀过程就是脉冲电镀^[1]。显然，脉冲电镀与直流电镀的区别在于应用了脉冲电源。典型脉冲电源提供的方波脉冲电流如图1-1所示。从图中看出，脉冲电镀实质上是一种通断直流电镀。所不同者脉冲电镀有三个独立的参数（脉冲电流密度 j_p 、导通时间 T_{on} 和关断时间 T_{off} ）可调，而一般直流电镀只有一个参数（电流或电压）可调。因此，采用脉冲电镀就为槽外控制镀层质量提供了有力的手段。

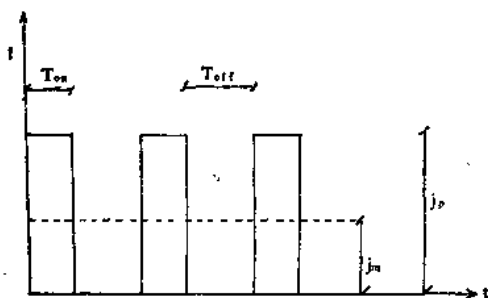


图1-1 方波脉冲电流示意图

脉冲周期 $\theta = T_{on} + T_{off}$ ，而脉冲频率 $f = 1/\theta$ ，导通时间与周期之比为占空比(γ)，占空比百分数($\gamma\%$)可以用下式表示：

$$\gamma\% = \frac{T_{on}}{\theta} \times 100 = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} \times 100$$

脉冲电镀时通过镀槽的平均电流密度(j_m)等于脉冲电流密度(j_p)与占空比百分数($\gamma\%$)的乘积，可用下式计算：

$$j_m = j_p \gamma\%$$

脉冲电镀所依据的电化学原理主要是利用电流（或电压）脉冲的张弛增加阴极的活化极化和降低阴极的浓差极化，从而改善镀层的物理化学性能^[2]。在直流电镀时，由于金属离子趋近阴极不断被沉积，因而不可避免地造成析氢和浓差极化。而脉冲电镀时，当电流导通时，接近阴极的金属离子充分地沉积；当电流关断时，阴极周围的放电离子又恢复到初始浓度。这样，周期的连续重复脉冲电流主要用于金属离子的还原。如果使用短脉冲（导通时间选在微秒级），则将使用非常大的 j_p ，这将使金属离子处在直流电镀实现不了的极高过电位下沉积，其结果不仅能改善镀层的性质，而且还能降低析出电位较负金属电沉积时析氢等副反应所占的比例。关断时间的存在不仅对阴极附近浓度恢复有好处，而且还产生一些对沉积层有利的重结晶、吸脱附等现象。

通常，导通时间要求由阴极扩散层建立速率和在阴极表面金属离子相反地被消耗速率来确定。而关断时间则要求由受特定镀液离子迁移率控制的阴极扩散层的消失速率来确定。当然，金属离子的迁移速率不仅因金属离子的不同而不同，而且还与溶液的组成、温度、pH、以及所用的添加剂等有关。脉冲频率应由扩散层恢复到它的初始浓度快慢来确定。

脉冲电镀的优点Avila和Brown作了概括如下^[3]：

- (1) 能够得到致密的导电率高的沉积层，这在电子电镀中是极其可贵的。

- (2) 降低浓差极化, 提高阴极的电流密度, 因而有可能提高镀速。
- (3) 消除氢脆, 改善镀层的物理性能。
- (4) 减少添加剂的需要。
- (5) 能够得到高纯度的镀层。
- (6) 采用脉冲电镀所获得的镀层具有较好的防护性能。

脉冲电镀作为槽外控制电极过程的手段为电镀技术的发展开辟了新的途径。但是, 正如 Robert Duva^[4]所说: 它不是一种“万灵药”, 不能满足人们的一切要求, 只有充分认识脉冲电镀的有利方面及其限制, 才能使我们更有效地掌握这门技术。

§1-2 恒电流脉冲与恒电位脉冲

进行脉冲电镀时可以采用恒电流脉冲, 也可以采用恒电位脉冲。采用恒电流脉冲时, 电极反应的速率恒定而电位则随时间变化; 应用恒电位脉冲时, 电极反应的推动力恒定而反应的速率则随时间而变。

恒电位脉冲电镀需要在电镀槽中引进一个参比电极以控制阴极的电位, 即采用三电极系统。它的主要优点是电流效率和合金组成好控制, 另外, 进行操作时无需因镀件的增减而调电流。K.I. POPOV^[5]等从酸性硫酸铜溶液中采用恒电位脉冲电镀对直径为 0.6~1.6mm 的细孔镀铜, 结果获得均匀的镀层。然而, 从应用的观点来说控制电位脉冲电镀是比较困难的。因为参比电极置于槽中的位置要使阴极各点(所有镀件)都保持恒定电位值实非易事。况且, 在电极上要瞬时达到给定电位, 从理论上讲电流应该从无限大值开始, 显然, 由于仪器的限制这是不可能的。另外, 当恒电位脉冲终结时, 需要重新达到起始电位, 如果该电位与电极/溶液界面的静态电位相近, 那么, 沉积金属有可能重新溶解。亦即恒电位脉冲终结时需有一个短暂的反向电流, 这个反向电流有可能使阴极表面钝化。因此, 通常采用恒电流脉冲电镀较多。

恒电流脉冲电镀无需引入参比电极这在实践上比较简单。另外, 如果选择的导通时间合适且溶液电阻可略, 即不受溶液电阻和电容效应的影响, 恒电流脉冲能够瞬间达到很大值。这样就能够充分发挥脉冲电镀对镀层物理化学性能的有利影响。

§1-3 周期反向脉冲电镀

在不同方式的调制电流电镀中, 周期反向脉冲电镀是用得较早而普遍的。它是在正向脉冲(阴极脉冲)后紧接一个反向脉冲(阳极脉冲)。其中, 正向脉冲的持续时间长而反向脉冲的持续时间短。例如, 正向脉冲电流的持续时间为秒级, 则反向脉冲电流的持续时间为百分之一秒或毫秒级。但是, 正、反向脉冲电流的幅度通常是相等的。

在周期反向脉冲电镀的阳极电流部份, 实质上是一个“退镀”过程, 类似于电抛光。即: 将阴极电流脉冲中所获得沉积层的毛刺溶解除去, 改善复杂形状镀层的厚度分布, 从而起到整平作用。必须指出, 由反向脉冲电流所带来的阴极电流效率损失不能简单地从正向和反向的时间来计算, 因为相对于阴极和阳极的电流效率可以是不同的。

周期反向脉冲电镀通常应用于所生镀层易溶于电解液的那些镀种, 否则会使镀层钝化。

在钨沉积时，反向脉冲电流的目的是除去共沉积的氢。不过在多数情况下，反向脉冲电流是改善镀层的厚度分布。应用周期反向脉冲电镀时必须采用周期反向脉冲电镀电源，且输出的正、反向脉冲幅度及持续时间均能独立地调节，这样才能充分发挥这种方法的优越性。

§1-4 其它形式的调制电流电镀

经脉冲信号或其它变信号调制以后的直流电流叫调制电流。用调制电流所进行的电镀即调制电流电镀 (Modulated Current plating)。调制电流电镀一般分四种形式^[6]。除了本章1节和3节中介绍的脉冲电镀 (Pulse plating) 和周期反向脉冲电镀 (Periodic reverse pulse plating) 外，还有不对称交流电镀 (asymmetric A.C. plating) 和交直流叠加电镀 (A.C. Superimposed On D.C. plating)。

不对称交流电镀所应用的调制电流为一不对称的正弦电流，其中，一为阴极电流，一为阳极电流。正弦波电流的频率为市电频率 (50~60Hz)，这样可以简化电源的设计。根据应用情况，电流从正向到反向 (或从阴极到阳极) 流动的比率是可变的，通常为8:1到750:1。

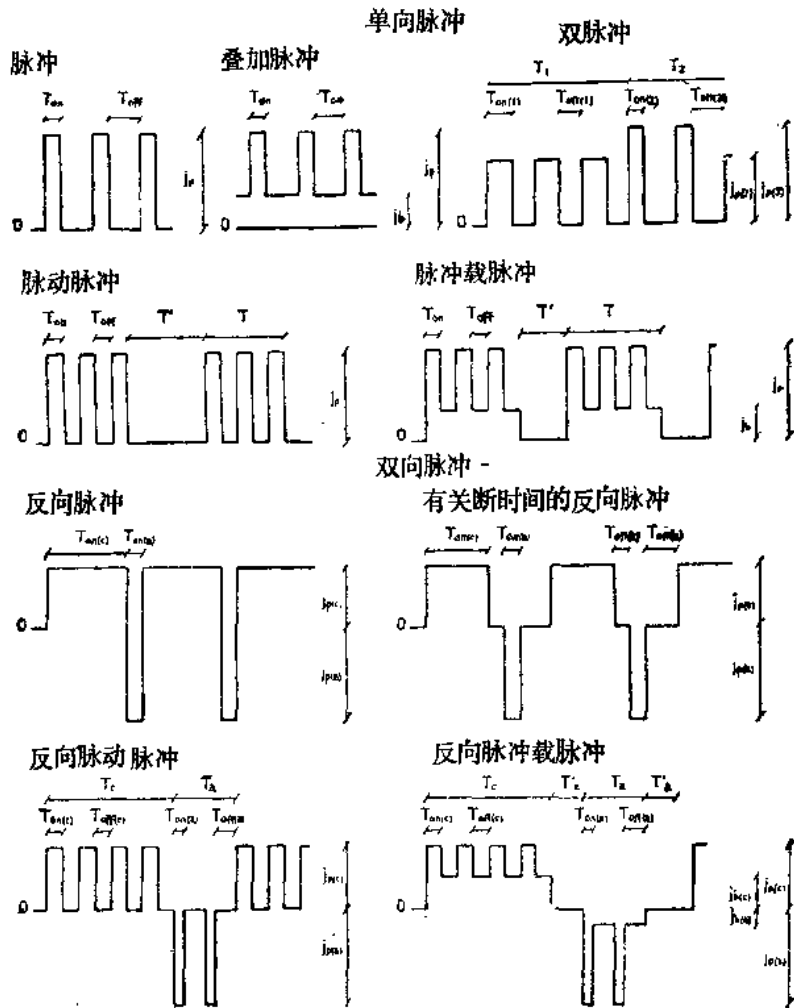


图1-2 一些方波调制电流系统示意图及有关参数

A.M.Liskovets^[7]报导：采用不对称交流电镀增加阴极电流和阳极电流的比值时，发现镀铁的电流效率和显微硬度均增加。

交直流叠加电镀应用的调制电流是在直流基底上叠加一个正弦交变电流。如果正弦交变电流的幅度比直流基底小，那么，叠加后的电流实质上变成了带有纹波的直流。反之，如果正弦交变电流的幅度比直流基底大很多，则叠加后的电流将由这两部分电流的和组成。

随着现代电子技术的发展，各种更复杂的方波调制电流已提出，如图1-2所示^[8]。从图中看出，属于单向脉冲的有：脉冲(pulse)、叠加脉冲(Superimposed pulse)、双脉冲(Duplex pulse)、脉动脉冲(pulsed pulse)、脉冲载脉冲(pulse on pulse)。而属于双向脉冲的有：反向脉冲(pulse Reverse)、具有关断时间的反向脉冲(pulse Reverse with off time)、反向脉动脉冲(pulsed pulse Reverse)、和反向脉冲载脉冲(pulse on pulse Reverse)。图中所表示的参数是独立的，它们的意义可以从本书的符号说明中查到。平均电流密度 j_m 是一个从属参数，可以由脉冲电流密度及占空比百分数计算获得。反向脉冲具有三个不同的平均电流： j_m 、 $j_m(c)$ 和 $j_m(a)$ ，而 $j_m = j_m(a) + j_m(c)$ 。

调制电流电镀早在上世纪中叶就已经问世。1862年J.E.Walcott^[9]曾因采用调制电流镀铁获得了美国专利。然而从那以后这方面的研究工作几乎陷于停顿状态，直到本世纪60年代末随着电子工业的发展，对于电子电镀提出了更高的要求，比如：要求镀层的电阻率低、结合力好、抗蚀性高和耐磨性强，脉冲电镀才又应运复生。从1979年至今相继在美国召开了三次脉冲电镀专题讨论会就脉冲电镀的理论、应用和设备等方面的问题进行了广泛深入的讨论。本书将在以后的章节中就这几方面的问题予以论述。

参 考 资 料

- [1] ROGER A. Olson. 向国朴译《脉冲电镀的应用》，《天津电镀》1981(1):44.
- [2] 向国朴《脉冲电镀的原理与应用》，《工业技术》1987(9):30.
- [3] A.J. Avila and M.J. Brown; Plating, 57, (11): 1105(1970)
- [4] Robert Duva. 向国朴译《脉冲电镀实际应用的可能性和条件》，《电镀与涂饰》1987(1):50.
- [5] K.I. POPOV, D.N. Keča, S.I. Vidojković, B.J. Lazarević, V.B. Milojković; Mathematical Model and Digital Simulation of pulsating Overpotential Copper Electrodeposition, J. Appl. Electrochem., 6, (4): 365 (1976)
- [6] 向国朴《调制电流电镀的几种形式》，《天津电镀》1981(4):1.
- [7] A.M. Liskovets; Preparation of Coatings in an Asymmetric Alternating Current from Flow-Type Electrolytes, Chem. Abstr., 78, (18): 507 (1973)
- [8] J. Cl. Puippe and Frank Leaman: Theory and Practice of pulse plating, Sponsored and published by AESF (1986)
- [9] J.E. Walcott U.S. Pat. 34, 470, Feb. 18, (1862)

第二章 脉冲电镀中的电化学动力学

§2-1 引言

电极反应的特点是电极反应的速率随电极电位而变^[1]。假定维持其它条件不变,仅改变电极电位就可以使电极反应的速率改变许多个数量级。具体地说,电极电位可以通过两种不同的方式来影响电极反应的速率。一种情况是电极上电化学步骤的平衡状态基本上没有受到破坏,因此,由热力学推导出的Nernst公式:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2-1)$$

仍可应用来计算反应离子的表面浓度。式中 E^0 为标准电极电位, a_O 和 a_R 分别表示氧化态和还原态物质的活度,其它符号见本书符号说明。因此,我们就可以通过改变电极电位来改变放

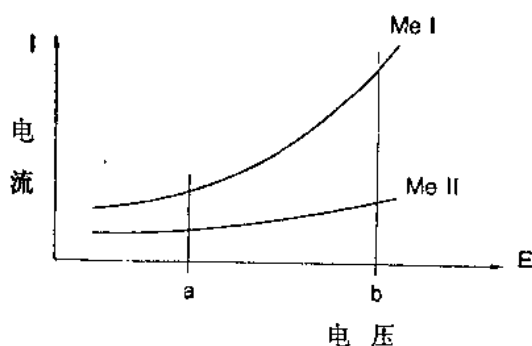


图2-1 两个具有不同动力学竞争反应的电流-电压曲线

电压从a到b增加时,反应I (MeI)和反应II (Me II)电流效率产生的变化。

电金属离子的表面浓度,从两间接地控制电极反应的速率。这就是电极电位通过“热力学”方式来影响电极反应的速率。另一种情况是电化学步骤本身的反应速率比较小,以致成为整个电极反应的控制步骤。若改变电极电位,就改变了电化学步骤和整个电极反应的速率。这就是电极电位通过“动力学方式”来影响电极反应的速率。本章主要讨论后一种情况,即在脉冲电流作用下电化学反应的动力学问题。

在脉冲电镀中,因为瞬时脉冲电流密度较大,所以引起电极电位随时间的变化也较大,而导致电极反应的速率增大。与直流电镀相比,在导通时间内脉冲电镀的沉积速率明显地增加。

在合金共沉积或氢共沉积的电镀中,竞争反应动力学在竞争反应中起作用。今以合金电沉积为例如图2-1所示。镀定金属I (MeI)比金属II (Me II)的极化曲线($I = f(E)$)斜率增加得快,则金属I的电流效率将随脉冲电流密度的增加而增加。同样,在伴随有氢气析出的金属沉积中,如果金属沉积极化曲线的斜率比析氢极化曲线的斜率增长得快,那么,金属沉积的电流效率亦将随脉冲电流密度的增加而增加。

但是,在用短脉冲进行电镀时,氢的吸脱附效应对电流效率产生难以预料的影响。例如,已经吸附在电极上的氢可以在关断时间内脱附,在下一个脉冲开始后又建立一个新的氢吸附层,这样势必消耗一定的电量。因而即使从金属沉积的极化曲线的斜率来看电流效率应该是

增加的，然而实际金属沉积的电流效率却明显下降。这种情况在从含有钴的酸性镀硬金溶液中沉积金时得到了说明〔2〕。

电流效率同样也可能被关断时间内金属物质的吸附所影响。例如，用直流电沉积铈时，铈从7价离子还原，它的还原电位比氢离子负得多，因而对铈来说，电流效率通常很低（低于10%）。然而，用短脉冲进行脉冲电镀时，其电流效率可增至60%。原因是1价铈离子的还原电位比氢离子稍负，因此，在关断时间内1价铈离子能吸附于电极上。如果导通时间和脉冲电流密度近似符合还原1价铈形成单原子层所需要的电量，那么，铈的电流效率本质上是增加的（见第九章）。

有关脉冲电镀中传质方面的研究资料较多。在脉冲和周期反向电镀中，Cheh〔3,4〕详细说明了极限电流密度的概念并应用Nernst扩散模型估算了物质传递速率。Ibl〔5〕提出了近似模型来描述脉动扩散层。Viswanathan等人〔6〕用旋转圆盘电极研究了脉冲电解中的物质传递，取得了理论和实验一致的结果。

与脉冲电镀中的传质研究比较起来，在脉冲电镀中动力学方面的研究却很少。脉冲电解对反应动力学有两方面的影响。第一，所加电流密度在脉冲开始和终结时的急剧变化引起双电层状态的变化。双电层的充放电对控制电镀速率的法拉第电流产生影响。第二，金属离子表面浓度的变化，既影响到金属沉积的动力学方面也影响到沉积层的结构方面。

§2-2 双电层的影响

当施加于电极的电流瞬间从一个值变到另一个值时，其电极电位和双电层的状态也相应发生变化。瞬间过程所加的总电流是法拉第电流与非法拉第电流（电容电流）之和，

$$j = j_F + j_C \quad (2-2)$$

此处 j 是总电流密度， j_C 是非法拉第电流密度， j_F 是法拉第电流密度，它代表电化学反应的速率。对于一个暂态过程：

$$j_C = C \frac{d\eta_s}{dt} \quad (2-3)$$

式中 C 是双电层电容， η_s 是电极表面电位， t 是时间。由式 (2-3) 看出，直流电镀的非法拉第电流是零，而脉冲电镀中双电层充放电电流却是相当明显的。如果电镀体系不包括副反应，那么，当脉冲开始时损失的那部分法拉第电流在脉冲终结时可以再生，从而维持电镀中百分之百的电流效率。

Cheh, Linford和Wan研究了脉冲条件下从硫酸铜溶液中沉积铜的电流效率〔7〕。他们提出了 Cu^{2+} 离子在阴极上分步还原的模式来解释电流效率的降低。其反应过程如下：



他们认为：在直流电镀中，反应式 (2-4) 和反应式 (2-5) 是按同样的速率进行。因此，亚铜离子产生的速率正好等于它消耗的速率，故铜沉积的电流效率是100%。然而在脉冲电镀中他们认为反应式 (2-4) 的速率相当大于反应式 (2-5)，并且产生了歧化反应：



显然反应式 (2-5) 速率的减小和歧化反应式 (2-6) 的产生都将使铜沉积的电流效率降低。为

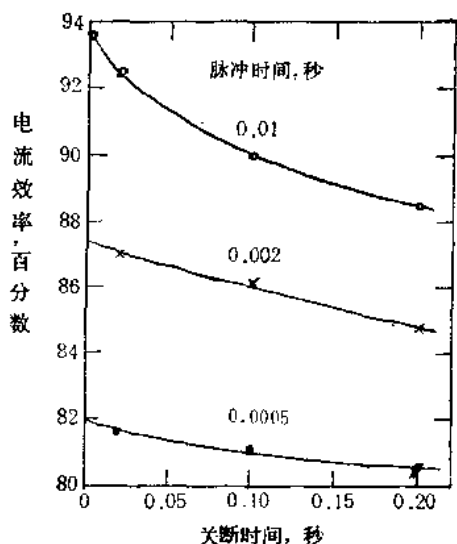


图2-2 脉冲镀铜时电流效率随关断时间的变化
低值 (80.4-82%)。

了证明上面提出的模式，他们具体地测定了铜沉积的电流效率，并用实验确证了提出的模式。在测定铜电流效率的电解槽中放入1M CuSO_4 溶液，一个由马达控制旋转速度的圆盘阴极、铜阳极和铜参比电极放于电解槽中。然后把铜电解槽与银库仑计 (1M AgNO_3) 串联起来连接到脉冲电源上。脉冲时间范围为0.005到0.1秒，阴极电位在-100至-300毫伏之间（相对于铜参比电极），平均电流密度为40mA/cm²。由银库仑计阴极获得的银重量和铜电解槽中阴极获得的铜重量比较以测定效率。测定的结果如图2-2、图2-3和图2-4所示。

从图2-2、图2-3和图2-4中看出：脉冲导通时间比起脉冲之间的关断时间，阴极旋转速度和阴极过电位对电流效率有更大的影响。0.0005秒的短脉冲比起0.01秒的较长脉冲来减少电流效率到一个较

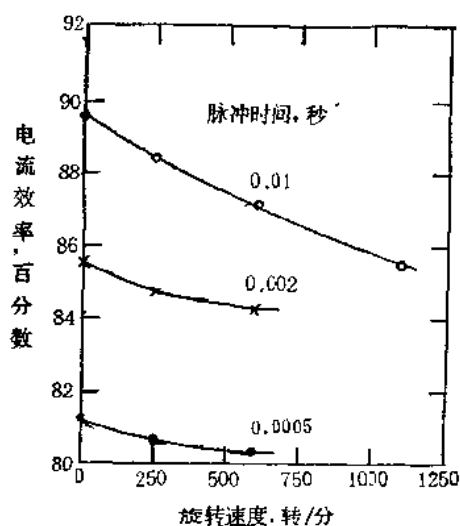


图2-3 脉冲镀铜时电流效率随阴极旋转速度的变化

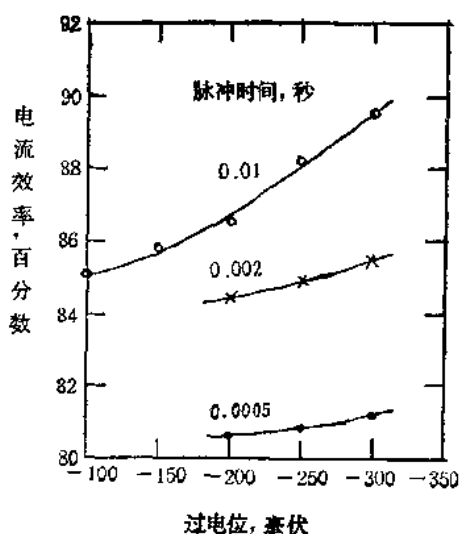


图2-4 脉冲镀铜时电流效率随过电位的变化

为了证明前面提出的模式，他们采用三个不同的实验进行验证。

1. 在脉冲电镀导通时间为0.1秒，关断时间为3.9秒时，使用氮气除氧的氯化铜溶液，电流密度为2mA/cm²，在24小时内观察到氯化亚铜沉淀形成。在直流电镀时，电流密度为1mA/cm²进行10小时观察不到沉淀的生成。因而证明了在脉冲条件下反应式 (2-4) 的速率大于反应式 (2-5)。

2. 利用浊度计测定亚铜离子形成胶体铜的混浊度，所用电流密度为40mA/cm²。结果发现：在直流条件下电解10小时和没有电解的溶液比较浊度没有变化。而在脉冲条件下（导通时间0.1秒，关断时间3.9秒）混浊度从1.59增至1.72，指示出有胶体铜的积累，同样证明了在脉冲条件下反应式 (2-4) 的速率大于反应式 (2-5)。

3. 在稳态条件下, 维持阴极一个低的恒定过电位 0—50 毫伏(相对于铜参比电极), 当阴极旋转速度从 100 转/分增加到 2100 转/分时, 观察到电流的衰减和效率的降低。这是因为低电位、高速搅拌时阴极周围 Cu^+ 离子浓度减小, 产生歧化反应速率降低的结果。这与前面假定的反应式 (2-4) 的速率大于反应式 (2-5) 是一致的。

Wan 等在定性确定铜沉积过程的分步还原模式基础上进一步作了定量的论述。他们用 j_1 表示反应式 (2-4) 的电流密度, j_2 表示反应式 (2-5) 的电流密度, 而总的电流密度 j 是 j_1 与 j_2 之和。 j_1 和 j_2 的大小受反应物的浓度和电极过程的动力学因素控制。设想一个脉冲具有如下的特性, 脉冲时间为 1 秒, 所加的电流密度为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。设在第一个 0.1 秒期间, 反应式 (2-4) 比反应式 (2-5) 的速率要快, 并且取 j_1 的平均值是 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$, j_2 的平均值是 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。随着脉冲的延续 j_1 和 j_2 之间的差别减小, 这是由于界面上的 Cu^{2+} 离子浓度减少而 Cu^+ 离子的浓度增加导致了两个反应速率的变化。又设在第二个 0.1 秒之间 j_1 的平均值是 $1.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 而 j_2 的平均值是 $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$, 余下的 0.8 秒维持 j_1 和 j_2 都是 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 。就 1cm^2 电极面积而言, 假定电流效率是 100%, 则在 1 秒钟内沉积铜的总电量是 $(2\text{mA}/\text{cm}^2 \times 1\text{cm}^2 \times 1\text{s})/2$, 即 1×10^{-3} 库仑。根据提出的假设被沉积铜的总量所对应的电量是 $[(0.5 \times 0.1) + (0.8 \times 0.1) + (1.0 \times 0.8)]\text{mA}\cdot\text{S}$, 亦即 0.93×10^{-3} 库仑。所以铜沉积的电流效率是 93%。

根据这个假设模式的计算可以说明电流效率对脉冲条件的依赖关系。例如, 假若脉冲时间减小到 0.5 秒, 那么电流效率则是 $[(0.5 \times 0.1) + (0.8 \times 0.1) + (1.0 \times 0.3)] / [2 \times (0.5/2)] \times 100\%$, 即 86%。同样, 如果关断时间延长, 在每个周期的开始, 界面的 Cu^{2+} 离子浓度会上升而 Cu^+ 浓度会下降, 从而导致了两个反应之间反应速率的差别更进一步增大, 电流效率更进一步的降低。

§2-3 表面浓度的影响

电极反应的速率和电沉积的结构取决于反应物的表面浓度。对于简单反应体系, 脉冲电镀中表面浓度的变化导致沉积过程的过电位随时间的变化。在上节中已经论述, 对于包括两个连续反应步骤的复杂体系, 采用脉冲电解有利于反应顺序中的第一个反应, 结果导致了电流效率的下降。脉冲电流对电镀过程动力学影响的定量认识需要对反应速率取决于表面浓度这一点有一个详细的了解, 而表面浓度本身又随传质面变。对于简单电化学反应, 应用能斯特扩散模型, Cheh 已得出了计算反应物表面浓度的理论公式^[3]。最近, Cheng 和 Cheh 应用数值技术取得了对于多级反应体系表面浓度的计算结果。原则上, 对于各种条件下的电镀体系, 我们可以应用表面浓度的数值来求取动力学参数。不过, 把传质、动力学和脉冲特性结合起来造成理论和实验上处理问题的难度。因此, 今后在这方面新的探索将会受到高度重视。

参 考 资 料

- [1] 查全性《电极过程动力学》科学出版社, (1976)
- [2] N. Ibl, J. Cl. puipe and H. Angerer; Surface Technology, 6: (4): 287 (1978)
- [3] H.Y. Cheh; journal Electrochemical Society, 118, (4): 551 (1971)
- [4] H.Y. Cheh; journal Electrochemical Society, 118, (7): 1132 (1971)