信息材料与应用技术丛书

Electroplated Copper Column and
Acid Pickling Corrosion inhibitor technology

电子电镀铜柱及其酸洗缓蚀剂技术

陶志华 / 著

科学出版社

信息材料与应用技术丛书

电子电镀铜柱及其酸洗缓蚀剂技术

陶志华 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共 6 章，主要针对电镀前处理（酸洗）和电镀铜柱（定向电镀）制作技术，以电沉积金属和腐蚀电化学理论为基础，陈述了三唑化合物作为酸洗缓蚀剂的评价方法、缓蚀机理等，针对电镀铜柱制作特点系统地阐释了整平剂、加速剂和抑制剂之间的协同交互作用规律以及电镀填盲孔制备原理和工艺特点等。

本书可供从事电镀及材料腐蚀理论和应用研究的科研人员和研究生阅读，也可供相关专业技术人员阅读参考。

图书在版编目（CIP）数据

电子电镀铜柱及其酸洗缓蚀剂技术 / 陶志华著. —北京：科学出版社，2019.6

（信息材料与应用技术丛书）

ISBN 978-7-03-060972-4

Ⅰ. ①电… Ⅱ. ①陶… Ⅲ. ①电子技术－应用－电镀铜 ②铜－金属表面保护－缓蚀剂 Ⅳ. ①TG146.1 ②TG174.42

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 060535 号

责任编辑：张 展 黄 嘉 / 责任校对：杜子昂
责任印制：罗 科 / 封面设计：墨创文化

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2019 年 6 月第 一 版 开本：720 × 1000 1/16
2019 年 6 月第一次印刷 印张：11 1/2
字数：236 000

定价：99.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

序

21 世纪是信息技术飞速发展的年代，以信息科技为核心的知识是最重要的战略性基础资源。电镀与蚀刻是电子封装行业的新贵，横跨信息电子与新材料两大国家战略性新兴产业，处于电子信息产业制造链的前端，是下游电子元器件制造与整机组装行业的基础与先导，对信息通信与消费电子、汽车电子、工业控制、航空航天、军工等领域新产品的设计与性能提升，具有关键支撑作用。

电镀与腐蚀蚀刻及防护技术已经渗透到众多行业，广泛应用于包括半导体封装、印制电路板制造及电子产品表面防护技术在内的民用和国防等领域。电镀与腐蚀蚀刻及防护技术的持续高速发展为中国的信息现代化迎来了美好的今天，未来将更加灿烂辉煌。

该书较系统地讲述了电镀前处理酸洗技术的基本原理及最新的定向微孔电镀铜柱机理，内容涵盖了酸洗缓蚀剂的评价方法、缓蚀机理及定向微孔电镀技术；针对定向微孔电镀铜柱制作特点较为系统地阐释了平整剂、加速剂和抑制剂之间的协同交互作用规律及电镀填盲孔制备原理、工艺特点等。以印制电路板（PCB）为例，其制造工艺从基板到成品，前后要经过上百道工序，流程极为烦琐，其中酸洗及电镀工序是印制电路板制作工艺中常使用的工序。酸洗/微蚀过程中为了防止过腐蚀现象，需要在酸洗液中加入缓蚀剂，以降低腐蚀速率、减缓腐蚀过程。电镀技术包括电镀前表面处理技术，涉及界面化学、电化学、材料学、腐蚀科学及流体力学等多个学科交叉的技术领域，其实用性及工艺性都很强。传统的高密度电路板和集成电路封装基板任意层互连的微埋盲孔互连工艺，以采用导通孔填塞导电胶为主，由于微埋盲孔孔径的缩小（$<80\mu m$），采用填充导电胶在工艺上变得极为困难，且填充导电胶工艺还存在着固化时的收缩及残存气泡等问题，严重影响电子电路电气互连导电的可靠性问题，特别是近年来高密度、高导热及小尺寸的新型电子系统的广泛使用，这种填充导电胶工艺已不能满足电子信息产品高可靠性的要求，这对传统的封装技术及工程提出了挑战。为了适应印制电路板和集成电路封装基板任意层互连性能及可靠性的要求，使用电镀填孔（via filling plating）技术来完成导孔的金属化，从而实现任意层铜互连导电的高可靠性，这已经是现代电子产品制造技术发展的必然趋势。

该书的出版必将推动我国电镀与腐蚀领域专业人才的培养和表面精饰行业职工队伍的技术提升。

中山大学化学工程与技术学院教授、院长
国家杰出青年基金获得者



2019 年 2 月

前　言

电镀技术中，镀铜是近年来电子工业最重要的技术之一，可应用在电子工业的诸多领域，如电路板基材的电解铜箔、集成电路内铜金属化工艺、电路板通孔电镀与金属铜柱制作等。一种优良的电镀工艺，不仅要有优良的镀液性能，还要有优良的电镀前材料表面的清洁性能，并且需要在材料的表面清洗过程中避免金属材料的腐蚀等。在过去的几十年里，在铁、铜基材电镀前处理酸洗除锈过程中添加各种各样的有机缓蚀剂是一种行之有效、经济效益显著的防腐方法，并引起了越来越多的科技工作者的关注。铁、铜基材在酸洗过程中的腐蚀行为及缓蚀机理研究已经成为当今缓蚀剂科学的重要课题，直接关系到金属镀层质量可靠性。并且，一些研究表明三唑类衍生物在酸介质中具有良好的缓蚀性能和环境友好特点。因此，本书采用三唑化合物作为缓蚀剂，通过失重测试、电化学测试、表面分析及量子化学计算等多种手段和方法测试了所选化合物的缓蚀性能，并从理论上探讨了缓蚀剂分子与金属表面的作用方式，确立了分子热力学等参数及分子结构同缓蚀效果之间的关系。此外，为了适应高密度互连印制电路板和集成电路封装基板任意层互连性能及可靠性的要求，使用微盲孔电镀铜柱技术来完成导孔金属化，从而实现任意层铜互连。这已成为电镀领域最为活跃、技术最为先进的一个分支。酸性电镀铜柱的核心技术包括整平剂、加速剂和抑制剂三类特殊添加剂的电化学协同机制以及它们的电镀工艺，通过改变化合物结构和镀液中不同组分的配比，搭配不同的电流和镀液搅拌方式，能够达到定向电镀铜柱的效果。因此，深入探讨整平剂、加速剂和抑制剂之间的协同交互作用规律，从理论上阐释各类添加剂不同官能团结构衍生物同沉积金属界面的作用机理，具有重要的意义。

本书共 6 章，各章内容大致如下。第 1 章介绍了电镀的主要工序及其意义、缓蚀剂的作用机理及研究方法、电镀铜柱的研究现状等。第 2 章介绍了苯基三唑化合物作为酸洗缓蚀剂的设计依据、苯基三唑化合物的合成步骤及硫酸介质中缓蚀剂性能评价。第 3 章采用电化学实验、失重实验、扫描电子显微镜及量子化学计算等方法对盐酸体系中的苯基三唑化合物对铁基材的缓蚀行为及机理进行研究，获得了高效的酸洗缓蚀剂。第 4 章通过缓蚀剂在金属表面的吸附热力学、吸附动力学和吸附等温模型等方面来探讨缓蚀剂的吸附规律及其缓蚀作用机制。第 5 章介绍了硫酸介质中苯基三唑化合物对铜基材的缓蚀性能评价。第 6 章从孔底上移的电镀铜柱沉积模式原理出发，采用旋转圆盘电极的电化学方法研究了电镀

液中的整平剂、加速剂、抑制剂和氯离子之间的协同行为及各添加剂的优化浓度，并通过哈林槽电镀后制作金相切片验证了电镀铜柱的效果。

本书出版之际，要特别感谢为我国金属材料腐蚀与防护研究和人才培养做出突出贡献的中国科学院海洋研究所侯保荣院士，以及中山大学化学工程与技术学院院长、国家杰出青年基金获得者李伟华教授，同时感谢重庆大学张胜涛教授和电子科技大学李元勋教授在本书编撰过程中提出的宝贵意见。最后，还要感谢江西国创产业园发展有限公司的大力支持，书中部分工艺方面的实验就是在该公司的“电子装备三防技术院士专家工作站”平台完成，在此表示衷心的感谢！

由于作者的学术水平和视野有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，热情欢迎读者给予批评指正。

作　者

2019 年 2 月于电子科技大学

目　录

第 1 章　绪论 …… 1
1.1　新兴电镀行业的发展状况 …… 1
1.2　电镀的主要工序及其意义 …… 1
1.3　界面型缓蚀剂作用机理 …… 3
1.3.1　缓蚀剂在金属表面的吸附行为 …… 3
1.3.2　缓蚀剂吸附热力学及动力学 …… 5
1.3.3　缓蚀剂吸附的影响因素 …… 9
1.4　缓蚀作用机理的研究方法 …… 10
1.4.1　腐蚀产物分析法 …… 10
1.4.2　放射化学分析法 …… 11
1.4.3　电化学分析法 …… 11
1.4.4　谱学分析法 …… 14
1.4.5　扫描探针技术 …… 14
1.4.6　可视技术 …… 15
1.4.7　量子化学计算 …… 15
1.5　酸洗缓蚀剂展望 …… 17
1.6　电镀铜柱的研究现状 …… 20
1.7　酸铜电镀添加剂介绍 …… 23
1.7.1　整平剂及其作用 …… 23
1.7.2　加速剂及其作用 …… 24
1.7.3　抑制剂及其作用 …… 24
第 2 章　硫酸介质中苯基三唑化合物对铁基材的缓蚀性能评价 …… 26
2.1　引言 …… 26
2.2　苯基三唑化合物合成及设计依据 …… 27
2.2.1　苯基三唑化合物的设计依据 …… 27
2.2.2　苯基三唑化合物缓蚀剂的合成 …… 27
2.3　实验材料和实验方法 …… 32
2.3.1　实验材料 …… 32
2.3.2　实验方法 …… 32

2.4　酸洗缓蚀剂的动电位极化曲线评价方法 ……39
2.5　酸洗缓蚀剂的交流阻抗谱评价方法 ……43
2.6　失重法及扫描电子显微镜测试 ……50
2.6.1　失重法测试 ……50
2.6.2　腐蚀形貌分析 ……51
2.7　小结 ……53
第 3 章　盐酸介质中苯基三唑化合物对铁基材的缓蚀性能评价 ……55
3.1　引言 ……55
3.2　实验材料和实验方法 ……56
3.2.1　实验材料 ……56
3.2.2　实验方法 ……57
3.3　动电位极化曲线测试结果及讨论 ……58
3.4　电化学阻抗谱测试结果及讨论 ……63
3.5　失重实验数据及讨论 ……69
3.6　腐蚀形貌分析 ……71
3.7　量子化学计算分析 ……72
3.8　小结 ……79
第 4 章　酸介质中苯基三唑化合物在铁基材表面的吸附行为研究 ……81
4.1　引言 ……81
4.2　硫酸介质中缓蚀剂 DOT 在铁基材表面的吸附热力学及吸附动力学研究 ……81
4.2.1　硫酸介质中缓蚀剂 DOT 的吸附热力学研究 ……81
4.2.2　硫酸介质中缓蚀剂 DOT 的吸附动力学研究 ……84
4.3　苯基三唑化合物的吸附等温模型研究 ……86
4.3.1　硫酸介质中缓蚀剂 TMP 在金属表面的吸附等温模型及其参数分析 ……92
4.3.2　盐酸介质中缓蚀剂 DTE 在金属表面的吸附等温模型及其参数分析 ……97
4.4　小结 ……104
第 5 章　硫酸介质中苯基三唑化合物对铜基材的缓蚀性能评价 ……107
5.1　引言 ……107
5.2　实验材料和实验方法 ……109
5.3　硫酸介质中三唑化合物对铜的酸洗缓蚀作用 ……110
5.3.1　动电位极化曲线测试 ……110
5.3.2　交流阻抗谱测试 ……114
5.3.3　吸附等温模型 ……119
5.3.4　腐蚀形貌分析 ……120

5.4　小结 …… 121
第 6 章　电镀铜柱过程中的电镀添加剂协同行为 …… 122
6.1　引言 …… 122
6.2　实验材料和实验方法 …… 123
6.2.1　实验材料及仪器 …… 123
6.2.2　实验方法 …… 124
6.3　PCB 微盲孔电镀铜柱的添加剂协同行为 …… 126
6.3.1　加速剂 SPS 在 PEP-JGB-Cl^-镀液体系中的作用 …… 126
6.3.2　抑制剂 PEP 在镀液体系中的作用 …… 127
6.3.3　Cl^-浓度的优化 …… 131
6.3.4　整平剂 JGB 在镀液体系中的作用 …… 133
6.3.5　盲孔填孔率与凹陷度 …… 135
6.3.6　加速剂 MPS 吸附行为 …… 137
6.3.7　电镀铜柱在 PCB 制程中的作用 …… 139
6.4　小结 …… 141
参考文献 …… 143
附录 1　标准电极电势表（酸、碱） …… 153
附录 2　某些元素的电化当量及有关数据 …… 163
附录 3　电镀常用化学品的性质与用途 …… 167
索引 …… 174

第1章 绪 论

1.1 新兴电镀行业的发展状况

在人类社会进入21世纪以后，电子工业已经成为信息化社会的支柱产业，与电子工业相关的制程技术现在和将来都会是热门技术。电镀是一种表面加工方法，它是利用电化学方法将金属离子在经除油除锈后的金属表面还原为金属，并沉积在金属或非金属制品的表面上，形成符合要求的平滑致密的金属覆盖层。对于电子工业而言，电镀不仅是一种表面加工工艺，也是电子产品制造的重要生产技术组成部分[1]。以电镀铜技术为例，其在芯片、封装基板、印制电路板（printed circuit board，PCB）等制造中应用相当广泛，并有希望应用于发光二极管（light emitting diode，LED）、太阳能电池板制造等领域。电镀过程中通过改变化合物结构和镀液中不同组分的配比，搭配不同的电流和镀液搅拌、循环方式，能够实现定向电镀的效果，达到通孔加厚、填孔、填沟槽等各种电镀铜柱的目标。例如，盲孔金属化是实现PCB层与层之间电气互连的有效手段，更是高密度互联（high density interconnection，HDI）板发展的关键技术之一。新兴电镀行业相关的电子产品制程与常规的装饰、防护性电镀相比，在种类、功能、精度、质量和电镀方法等方面均有不同，技术要求非常高。从芯片上的大马士革铜互连电镀技术，封装中电极凸点电镀技术，引线框架的电镀表面处理到印制电路板的层间通孔、盲孔互连技术、接插件的各种功能电镀等，这些电镀技术已渗入整个微电子行业，且在微机电系统（MEMS）、微传感器等微器件的制造中还在不断地发展[2]。一些用其他工程技术或工艺难以解决的难题，可以通过电镀技术加以解决。例如，微电子制造中的集成电路封装基板的微纳沟槽的孔金属化技术，就是将宏观的沟槽填孔电镀形成的电沉积场非均匀分布技术用于微型电子电气互连制造的领域。

1.2 电镀的主要工序及其意义

通常来说，电镀、化学镀、转化膜等表面处理工艺具有一个共同的特点，就是在金属或非金属基材表面上形成覆盖层所进行的电化学或化学反应，都是在基材表面和化学溶液之间的界面处完成的，因此基材表面覆盖层的质量既受制于化

学溶液组成和操作条件，又受制于基材的表面质量。在电子工业中，以印制电路板制造工艺为例，从基板到成品，前后要经过上百道工序，流程极为复杂，其中酸洗（除锈）工序是印制电路板制作工艺中必不可少的一个工序[3]，以印制电路板电镀工序为例，其主要流程为：上板、除油、水洗、酸洗（除锈）、水洗、预浸、镀铜、水洗、酸洗（除锈）、镀锡、水洗、下板等。其中，除油除锈属于电镀前处理工序。通常情况下，油污在基材表面的存在会使电镀膜镀覆不上或使得镀层附着力降低，如微量的油污造成镀层结合不牢，而产生起皮、起泡等现象。同时，油污还会污染电解液，影响镀层的结构及镀层的其他性能，所以必须清洗干净。酸洗（除锈）的目的在于除去预镀印制电路板金属表面的锈垢、氧化膜及其他锈蚀，并使印制电路板金属表面活化。一般来说，化学除锈也称为浸蚀，是用酸或碱溶液对金属制品进行浸蚀处理，用酸液除锈也常称为酸洗，除锈主要是使制品表面的锈层通过化学作用和浸蚀过程所产生氢气泡的机械剥离作用而被除去。由于化学浸蚀成本低、操作简便，在预镀基材表面的除油除锈及活化处理中应用广泛。对一般金属制品多用酸洗除锈，对两性金属可用碱洗除油除锈。通常除化学浸蚀外，还有电解浸蚀。酸洗液常用的有盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氨基磺酸等无机酸，以及柠檬酸、EDTA 等有机酸[4]。

酸对电子电路及含铜、铁等非贵金属的电子元器件均有腐蚀作用，如单质铁在无机酸的浸蚀下腐蚀非常严重，所放出的氢气会向金属内部扩散，使被洗设备发生氢脆，腐蚀反应所析出的大量酸性气体，会使劳动条件恶化。通常在酸洗时要加入缓蚀剂，保护金属基材表面不被腐蚀的同时减少酸的使用量，避免损坏电子电路及元器件基材等。缓蚀剂是指那些用在金属表面起防护作用的物质，加入微量或少量这类化学物质就可使金属材料在该介质中的腐蚀速率明显降低，同时还能保持金属材料原来的物理机械性能不变。选择一种质量好的缓蚀剂是酸浸的重要环节，而了解各类缓蚀剂的缓蚀性能可以更好地进行酸洗除锈时被镀覆材料的防腐与清洗工作[5]。

实际上，电镀过程中化学浸蚀对电镀质量而言具有非常重要的作用，但镀层质量还需要考虑电镀时电镀基材的特性，因此电镀时其工序通常并不相同。以 PCB 化学镀铜层电镀铜和铁基层镀铜为例进行说明。

（1）PCB 化学镀铜层电镀铜主要包括图形电镀法和全板电镀法，其工艺流程大致如下（忽略水清洗步骤）[3]。①图形电镀法：覆铜箔板→钻孔→去毛刺→表面清洁处理→弱腐蚀→活化→化学镀铜→除油→除锈→活化→全板镀铜（硫酸盐镀铜）→蚀刻电镀图形成像→图形电镀铜→镀锡铅或镍金→退除抗蚀剂→蚀刻→热熔→涂阻焊剂；②全板电镀法：覆铜箔板→钻孔→去毛刺→表面清洁处理→弱腐蚀→活化→化学镀铜→除油→除锈→活化→全板镀铜（硫酸盐镀铜）→贴膜或网印→蚀刻→退除抗蚀剂→涂阻焊剂→热风整平或化学镀镍金。

（2）铁基层镀铜工艺。在铁件上常采用的硫酸盐光亮镀铜工艺过程为：磨光→抛光→化学除油→热水清洗→冷水清洗→强腐蚀→冷水清洗→电化学除油→热水清洗→冷水清洗→酸洗→冷水清洗→浸稀氰化钠→氰化物镀铜→焦磷酸盐镀铜→回收→冷水清洗→镀酸性光亮铜→冷水清洗。

通常来说，在铁基材上电镀铜，得到的镀铜层属于阴极电镀层，容易发生置换反应影响镀铜层的结合力。不同镀铜体系的平衡电位如表 1.1 所示。以氰化物镀铜为例，在氰化物络合下，铜平衡电位由标准电位 0.337 V 负移至–0.614 V，而铁的稳定电位为–0.619 V，两者之间的电位差非常小（$\Delta\phi$仅为 0.005 V），在这种情况下，置换反应几乎不会发生[6]。而硫酸盐镀铜不能用于在铁基材上直接镀铜，因其 $\Delta\phi$高达 0.78 V，会迅速在铁基材表面形成置换铜层从而影响镀层与基材之间的结合力，因此需要在铁基材上预先进行氰化物预镀铜层，然后再进行焦磷酸盐或硫酸盐镀铜。电镀作为一种应用极为广泛的表面材料加工工艺，并不是每一种基材和镀层都可以相互搭配，基材、镀层材料及其电镀工序的选择是有技巧的，酸洗等材料的表面处理也直接关系到后续电镀工艺的质量。

表 1.1 不同镀铜体系的平衡电位

体系	氰化物镀铜	焦磷酸盐镀铜	硫酸盐镀铜	柠檬酸盐镀铜
铜平衡电位/V	–0.614	–0.044	0.337	–0.214
铁稳定电位/V	–0.619	–0.42	–0.44	–0.41
$\Delta\phi$/V	0.005	0.375	0.78	0.196

1.3 界面型缓蚀剂作用机理

1.3.1 缓蚀剂在金属表面的吸附行为

依据缓蚀剂同腐蚀体系中的金属界面发生作用时改变金属表面状态的情况不同，Lorenz 等[7, 8]将缓蚀剂分为相间型缓蚀剂（interphase inhibitor）和界面型缓蚀剂（interface inhibitor）两大类。相间型缓蚀剂也称为成膜型缓蚀剂，相间型缓蚀剂理论主要适用于中性腐蚀介质中，通常认为缓蚀剂在同金属表面接触时发生电极反应或同金属电极的腐蚀产物螯合生成难溶的化合物而在金属表面形成了三维新相。界面型缓蚀剂在腐蚀体系中的金属表面仅仅是形成了一活性吸附点且在金属表面并没有出现前面所述的三维新相，界面型缓蚀剂也称为吸附型缓蚀剂，其理论主要适用于酸性腐蚀体系中。界面型缓蚀剂起缓蚀作用的可能机理如下。

（1）阻化效应：有机缓蚀剂分子有选择性地在腐蚀体系中的金属表面进行吸附，这种选择性取决于金属表面腐蚀反应的活性中心位置分布，这种选择性的吸附使这些反应的活性中心位置上的反应活性降低，增加了腐蚀反应的活化能，减少了活性中心的数量，使腐蚀速率迅速降低。同覆盖效应相比，活化中心位置的吸附属于特定金属表面区域的定位吸附，定位吸附就是缓蚀剂优先吸附在表面活性高的位置上。因此可以认为金属表面那些活性中心位置集中的地方的缓蚀剂表面覆盖度大，缓蚀剂的选择性是通过增加析氢反应质子放电过电位抑制阴极过程[9]，或其与阳极反应中间产物结合为稳定难溶的表面配合物抑制阳极过程[10]来体现的。低覆盖度时的缓蚀作用是以阻化效应为主的[11]。

（2）覆盖效应：在腐蚀体系中的缓蚀剂吸附在研究金属表面上时，金属的阳极溶解和阴极析氢反应过程均不能进行，这种缓蚀作用是最完善的，通常认为高覆盖度及成膜时的缓蚀作用是以覆盖效应为主的[12]。

（3）Ψ_1 效应：缓蚀剂分子的界面吸附改变了界面双层的结构及分散层电位 Ψ_1，从而减弱了腐蚀反应。这种缓蚀作用称为 Ψ_1 效应。Aramaki 等[13]认为阴离子对 $HClO_4$ 中铁的缓蚀是通过 Ψ_1 效应实现的。Ekilik 和 Sergeeva[14]认为苯并咪唑阳离子对盐酸中铁的缓蚀也与 Ψ_1 效应有关。

（4）催化效应：缓蚀剂在腐蚀体系中对金属溶解反应的抑制效应实际上就是一个负催化效应过程[15]，这种负催化效应通常认为是在吸附过程中提高了研究电极表面的阳极反应或是阴极反应的活化能，从而起到抑制阳极反应或抑制阴极反应的作用，如果负催化效应能同时提高阴阳极反应的活化能，这些负催化效应就能同时阻滞阴极和阳极反应过程。

酸性介质中的缓蚀剂同所研究试样表面的作用机制可追溯到 20 世纪 20 年代[16]，近年来有一些新的发展[17]，因研究角度的侧重点和理论着力点上的差异，科研工作者先后提出的有关研究电极表面腐蚀速率得到抑制的缓蚀剂理论主要包括尖端突变理论、软硬酸碱理论（SHAB）、修饰理论、吸附理论[18]以及钝化理论[19]等。但总的来说，酸性介质中缓蚀剂的作用机制为吸附活性覆盖效应已被大多数科研工作者认可[20]。吸附理论认为缓蚀剂分子在研究电极表面发生吸附过程可能存在着物理吸附或是化学吸附或是物理化学吸附共同作用的过程。可能的吸附方式包括化学吸附、离子交换（或离子对）吸附、氢键吸附、π 电子极化吸附（π 电子易与带正电的金属固体表面发生吸附）、色散力作用、憎水吸附[21]。吸附过程可能是其中的一种或是几种吸附方式同时发生。Quraishi 等[22]在研究噻唑衍生物在盐酸介质中对碳钢的缓蚀行为时认为芳香类缓蚀剂可能的抑制金属腐蚀机理有：芳香杂环衍生物所含有的 π 电子及其分子结构中所含有的电负性较高的氮、硫杂原子等产生的孤对电子都有可能同带正电的金属固体表面发生吸附，此外，芳香类缓蚀剂在腐蚀体系中的质子化过程可能引起带正电的质子同金属表面的负电荷相互吸引。

不同的吸附作用方式常常因缓蚀剂的种类、浓度、金属表面的状况以及腐蚀液等情况而异。以腐蚀介质不同为例，Morad 和 Sarhan[23]在研究二茂铁衍生物在盐酸和硫酸两种腐蚀介质中的缓蚀行为时认为盐酸介质中的氯离子在带正电的金属表面的特性吸附作用，使得金属表面聚集过多的氯离子而带负电荷，质子化的二茂铁衍生物由于静电作用而得以发生物理吸附作用［图 1.1（a)]；同盐酸中的氯离子相比，硫酸介质中的硫酸根离子由于竞争吸附，二茂铁衍生物中的氧原子的孤对电子可以更多地直接吸附在带正电的金属表面［图 1.1（b)]。

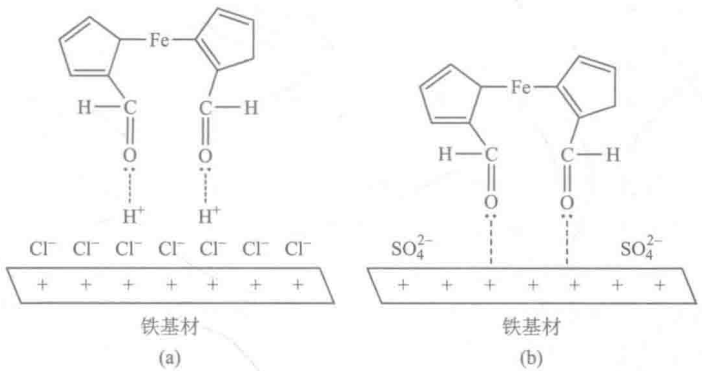


图 1.1 不同腐蚀介质中二茂铁衍生物作为缓蚀剂在碳钢表面发生吸附作用图

腐蚀体系中的缓蚀剂分子在金属试样表面的吸附，不仅改变了腐蚀过程的电极界面反应动力学[24]，还影响到金属的表面状态。因此，利用先进的腐蚀体系检测设备及计算机辅助技术，从微观角度阐释缓蚀剂分子在金属表面上的吸附行为及分子间协同作用机理，建立缓蚀剂的量子化学定量构效关系（quantitative structure-activity relationship，QSAR)，从而为指导缓蚀剂分子的设计与开发应用提供可靠依据。

1.3.2 缓蚀剂吸附热力学及动力学

1. 缓蚀剂吸附热力学

有机缓蚀剂分子中大多数含有以 N、O、S、P 为中心原子的极性基团，这些电负性较高的活性基团均具有一定的供电子能力，易于在金属表面形成配位键而发生化学吸附。缓蚀剂分子结构中通常包含多个活性官能团，一般认为腐蚀体系中吸附发生时极性基团倾向于同金属表面原子发生吸附，而非极性基团远离金属表面并且做定向排列，以起到隔离水分子同金属表面的接触从而形成疏水保护层的作用。此外，缓蚀剂分子的立体结构的空间位阻、分子中极性基团的数目等也

对缓蚀性能有重要影响，通常认为空间位阻小有利于吸附。极性基团多，缓蚀剂分子能以多中心方式吸附从而可增大覆盖度。同腐蚀体系中发生物理吸附时吸附粒子的取向性易变相比，化学吸附的粒子在界面层的取向通常被认为是固定的。腐蚀体系中典型的吸附形态有[21]：曲线型，缓蚀剂粒子呈曲线状吸附于金属表面；水平型，缓蚀剂分子呈水平状平卧于金属表面；垂直型，缓蚀剂分子垂直于金属表面；倾斜型，介于水平型与垂直型之间。其中水平型和曲线型吸附因缓蚀剂分子的空间结构特点易于实现多点吸附。通常来说，在缓蚀体系中缓蚀剂在金属表面的吸脱附过程随着时间的流逝总会趋于一个相对稳定的状态，此时可以认为腐蚀体系中吸脱附达到平衡，科研人员尝试通过这种稳态条件确定表面缓蚀剂吸脱附量同缓蚀剂浓度之间的关系，并以此为基础对腐蚀体系中的缓蚀剂吸附过程进行合理的物理化学上的解析，判断此缓蚀体系同何种吸附等温模型更为吻合，以便获取缓蚀剂吸附热力学参数变化规律及吸附层的一些重要物理化学性质。依据不同的腐蚀体系和实验条件，缓蚀剂在金属表面吸附的等温模型具有不同的形式，目前文献中大量采用的 Langmuir 吸附等温模型[25]认为吸附层是缓蚀性吸附粒子的单分子层，吸附在金属表面上的缓蚀剂分子之间没有相互作用力，此外还假定金属表面对于吸附过程是“均匀”的，没有哪个位置特别容易吸附（优先吸附）。在这种理想的状况下，认为其缓蚀机理是覆盖效应，符合 Langmuir 吸附等温模型的金属表面上各处的吸附概率相等，在满足覆盖效应的前提条件下，通常认为其缓蚀效率等于缓蚀剂分子在金属表面的覆盖度。Langmuir 吸附等温式见式（1.1）。

$$Kc=\frac{\theta}{1-\theta} \tag{1.1}$$

式中，K 为吸附平衡常数；c 为缓蚀剂浓度；θ 为表面覆盖度。

从符合 Langmuir 吸附等温式条件中不难发现其忽略了以下事实：所研究的缓蚀剂含有多个活性吸附中心，即由一个缓蚀剂分子以几个链节吸附在金属表面上，而缓蚀剂要吸附在酸溶液中的金属表面上，必须首先把吸附位置上的水分子排挤掉，但一个缓蚀剂分子在金属表面发生吸附时能取代（排挤掉）多少个水分子并未考虑。Flory、Bockris 和 Swinkels 等在 Langmuir 吸附等温式的基础上，分别提出了 Flory-Huggins 吸附等温式［式（1.2）］[26]和 Bockris-Swinkels 吸附等温式［式（1.3）］[27]，对 Langmuir 吸附等温式进行了修正。

$$Kc=\frac{\theta}{x(1-\theta)^x} \tag{1.2}$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^x}\cdot\frac{[\theta+x(1-\theta)]^{x-1}}{x^x}=Kc \tag{1.3}$$

式（1.2）和式（1.3）仍属于 Langmuir 吸附等温式的范畴，当缓蚀剂取代水分子的个数 x 为 1 时，Bockris-Swinkels 吸附等温式可以还原为 Langmuir 吸附等温式。

在许多情况下，金属表面并不是真正均匀的，吸附活性也并非处处相同。通常认为活性高的位置被吸附的缓蚀剂分子覆盖后，缓蚀剂吸附粒子在其余位置上的吸附就要困难一些。也就是说，吸附活性高的位置，吸附容易进行，缓蚀剂覆盖度高的部分，活化能位垒提高了。为了反映这种吸附活性的不均匀性对吸脱附平衡的影响，Temkin 描述了表面吸附活性的不均匀性对吸附-脱附平衡过程的影响，提出了如下的吸附等温式[28]：

$$\frac{\theta}{1-\theta}\exp[f(\theta)]=Kc \tag{1.4}$$

$f(\theta)$是 θ 的某种函数，作为粗略近似：

$$f(\theta)=f\theta \tag{1.5}$$

式（1.5）等号右边 f 为吸附自由能参数且是一个正值的常数。

当缓蚀效率较高时，也就是吸附的缓蚀剂的覆盖度比较高时，吸附的缓蚀剂分子之间的距离很小，它们之间的相互作用力一般不能忽略。Frumkin[29]从 Langmuir 吸附等温式着手，在兼顾缓蚀剂分子彼此之间的相互作用力的基础上，提出了如下的吸附等温式：

$$\frac{\theta}{1-\theta}\exp(-2\alpha\theta)=Kc \tag{1.6}$$

式中，α 为吸附粒子之间的作用力参数。当 $\alpha<0$ 时，吸附的粒子之间存在相互排斥力；$0<\alpha<2$ 时，吸附粒子之间存在相互吸引力；当 $\alpha<0$ 时，就不容易区分 Frumkin 吸附等温式和 Temkin 吸附等温式了，通常认为在低的覆盖度条件下服从 Temkin 吸附等温式，在比较高的吸附覆盖度下服从 Frumkin 吸附等温式。

考虑到吸附的缓蚀剂在覆盖度比较高的时候，吸附的缓蚀剂分子之间的距离很小，它们之间的相互作用力一般不能忽略的情况，可以对 Flory-Huggins 和 Bockris-Swinkels 吸附等温式进行进一步的修正[30, 31]。

$$Kc=\frac{\theta}{(1-\theta)^x\exp(x-1)}\exp(-f\theta) \tag{1.7}$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^x}\cdot\frac{[\theta+x(1-\theta)]^{x-1}}{x^x}\exp(-f\theta)=Kc \tag{1.8}$$

此外，缓蚀剂分子吸附于金属表面时，其吸附层进行的吸附是单层还是多层吸附现象有赖于通过 El-Awady 动力学-热力学模型来进行判断[32]。