

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЦИНК И ЕГО СПЛАВЫ

Б. В. КУЗНЕЦОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Предложен новый состав электролита. Подобраны условия осаждения качественных (светлых, плотноупакованных, однородных) медных покрытий на цинк и его сплавы. Установлено, что электрохимическое осаждение меди возможно из щелочного раствора, содержащего пропиленгликоль. Введение в раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты стабилизирует электролит при хранении и эксплуатации, а добавка морфолина позволяет получать качественные медные покрытия на цинке и его сплавах в широком диапазоне плотностей тока.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; электролит; медные покрытия; цинк; сплавы цинка; пропиленгликоль; оксиэтилидендифосфоновая кислота.

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COPPER ON ZINC AND ITS ALLOYS

B. V. KUZNETSOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

A new electrolyte composition and deposition conditions of quality (light, densely packed, homogeneous) copper coatings on zinc and its alloys were found. It was established that the electrochemical deposition of copper is possible from an alkaline solution containing propylene glycol. It was shown that the adding of hydroxyethylidene diphosphonic acid in the solution stabilises the electrolyte during operation and storage. The addition of morpholine provided deposition of quality copper coatings on zinc and its alloys in a wide range of current densities.

Keywords: electrochemical deposition; electrolyte; copper coatings; zinc; zinc alloys; propylene glycol; hydroxyethylidene diphosphonic acid.

Введение

Электрохимическое осаждение медных покрытий широко используется в производстве изделий радиоэлектроники и бытовой техники, разнообразных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение и самолетостроение. Достоинствами медных покрытий являются эффективное сцепление практически со всеми металлами, высокие удельная электропроводность и теплопроводность. Медь часто используется для нанесения промежуточного подслоя под покрытия из никеля, хрома и т. д. Для осаждения меди обычно применяются кислые электролиты [1–4]. Однако непосредственное осаждение меди из кислых

Образец цитирования:

Кузнецов БВ. Электрохимическое осаждение меди на цинк и его сплавы. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:64–69.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-64-69>

For citation:

Kuznetsov BV. Electrochemical deposition of copper on zinc and its alloys. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:64–69. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-64-69>

Автор:

Борис Викторович Кузнецов – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Author:

Boris V. Kuznetsov, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sirob@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7196-4163>

растворов на такие активные металлы, как цинк, практически невозможно, поскольку он имеет отрицательный электродный потенциал. В этих условиях на поверхности цинка протекает процесс цементации меди с образованием рыхлого некачественного покрытия, имеющего плохую адгезию к основе. В связи с этим осаждение ведется из щелочных электролитов, где процессы цементации протекают значительно медленнее, особенно в случае образования прочных комплексных соединений меди [5–13]. Другими преимуществами щелочных электролитов являются их высокая рассеивающая способность и возможность получения мелкокристаллической структуры меди [14]. Сегодня чаще встречаются цианидные электролиты. Однако эти растворы крайне токсичны. Актуальной задачей является поиск новых безцианидных электролитов, позволяющих получать качественные медные покрытия с высокой адгезией к основному металлу.

Цель настоящего исследования заключается в разработке нового безцианидного электролита осаждения меди на цинк и его сплавы, изучении процесса электрохимического осаждения меди, установлении микроструктуры получаемых медных покрытий.

Материалы и методы исследования

В качестве подложки для нанесения медных покрытий использовали цинк, сплав ЦАМ 4-1 (цинк, алюминий – 4 %, медь – 1 %) и сплав ЦАМ 4-3. Перед осаждением подложки обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой, травили в 0,1 моль/л растворе серной кислоты в течение 30 с, снова промывали дистиллированной водой и высушивали. Источник питания Б5-78/6 (ОАО «Минский научно-исследовательский приборостроительный институт», Беларусь) применяли для подачи постоянного тока. Плотность тока варьировали в диапазоне 0,2–2,0 А/дм², в качестве анодов использовали электролитическую медь (99,99 %). Наносили медные покрытия толщиной 10 мкм. Выход меди по току определяли гравиметрическим методом (весы Ohaus PA214C, США) с применением закона Фарадея для электролиза. Адгезию меди к цинку или сплавам ЦАМ проверяли методом нанесения сетки царапин (ГОСТ 9.302-88). Адгезия считалась хорошей, если при нанесении сетки царапин отслаивание покрытия не происходило.

В работе использовали следующие реактивы марки «ч. д. а.»: серную кислоту, сульфат меди, гидроксид натрия, глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль, этилендиамин, этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), триэтаноламин, глицин, лимонную кислоту, сульфаминовую кислоту, оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ), морфолин. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Индивидуальные вещества растворяли в отдельных порциях воды, а затем смешивали полученные растворы.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий электрод, платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. В качестве рабочего электрода использовали медный электрод. Площадь поверхности рабочего электрода составляла 1 см². Циклические поляризационные кривые записывали в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Нидерланды). Скорость развертки потенциала равнялась 50 мВ/с.

Микроструктуру покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия).

Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (ИЦ «Буревестник», Россия). Рентгенограммы записывали со скоростью 1 град/мин. Съемку рентгенограмм проводили с использованием CuK_α -излучения. Линии на рентгенограммах идентифицировали на основании данных картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Все эксперименты проводили при комнатной температуре (20 ± 2) °С.

Результаты и их обсуждение

В качестве прототипа выбрали щелочной электролит, предложенный для осаждения меди авторами работ [15–17]. В состав раствора входили сульфат меди (0,1 моль/л), гидроксид натрия (1,5 моль/л), глицерин (0,6 моль/л). Выбор этого электролита обусловлен простотой приготовления и экологической безопасностью его компонентов. Рассмотрим образование комплекса меди(II) с глицерином (рис. 1).

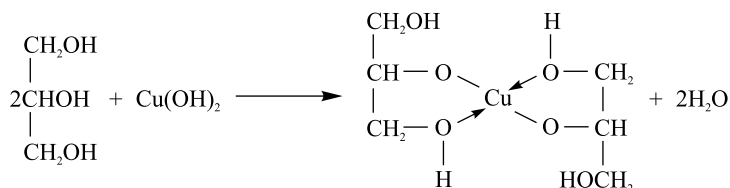


Рис. 1. Образование комплекса меди с глицерином

Fig. 1. Formation of a copper complex with glycerol

Поскольку только две из трех гидроксогрупп глицерина участвуют в образовании комплекса меди(II), можно предположить, что свойства этого комплекса будут похожи на свойства комплексов меди с двухатомными спиртами – этиленгликолем или пропиленгликолем. Для исследования был выбран пропиленгликоль, который широко применяется в промышленности и бытовой химии. В отличие от глицерина пропиленгликоль значительно более дешевый и доступный реактив, а по сравнению с этиленгликолем пропиленгликоль нетоксичен. Анализ показал, что гликолевые комплексы меди(II) устойчивы в интервале pH 8–14 и наиболее качественные медные покрытия осаждаются при pH 12–13. Установлено, что все три гликоля обеспечивают достаточно высокий (более 80 %) выход меди по току в широком диапазоне (от 0,2 до 2,0 А/дм²) используемых плотностей токов.

Обнаружено, что при длительном (более одного месяца) хранении электролиты на основе глицерина, пропиленгликоля и этиленгликоля разлагаются с выделением черного осадка. Методом рентгенофазового анализа установлено, что черный осадок представляет собой оксид меди(II). С целью стабилизировать электролит на основе пропиленгликоля, который был выбран как наиболее перспективный, в него добавляли вещества (2 г на 1 л), образующие устойчивые комплексы с медью. Результаты эксперимента представлены в таблице.

Время начала выпадения осадка
из раствора на основе пропиленгликоля

Precipitation start time for propylene glycol based solution

Добавка	Время, мес.
Нет	1
Лимонная кислота [9]	2
Сульфаминовая кислота [10]	3
Глицин [10]	4
Триэтанолламин [11]	4
Этилендиамин [10]	8
ЭДТА [12]	9
ОЭДФ [13]	более 12

Как видно из представленных данных, наиболее перспективной добавкой является ОЭДФ, стабилизирующая раствор более года. Оказалось, что эта добавка позволяет предотвратить пассивацию медных анодов, происходящую при использовании значительных (более 1 А/дм²) плотностей тока. Это подтверждают данные, полученные при исследовании анодного поведения меди в растворах ОЭДФ [18]. Для улучшения качества медных покрытий добавляли морфолин (0,2 г на 1 л), рекомендуемый для использования в щелочных растворах электрохимического осаждения меди [8]. Установлено, что однородность (отсутствие пятен и равномерность цвета) поверхности медных покрытий, получаемых в присутствии морфолина, улучшается. Важно, что медные покрытия, осаждаемые на цинк и сплавы ЦАМ, имеют хорошую адгезию к основе, т. е. не отслаиваются при нанесении сетки царапин, а также устойчивы при длительном хранении.

Таким образом, предложен новый электролит осаждения качественных медных покрытий на цинк и его сплавы следующего состава: сульфат меди (CuSO₄) – 0,1 моль/л; гидроксид натрия (NaOH) – 1,5; пропиленгликоль (C₃H₈O₂) – 0,6; оксиэтилидендифосфоновая кислота (C₂H₈O₇P₂) – 0,01; морфолин (C₄H₉NO) – 0,002 моль/л.

С целью изучить процессы электрохимического осаждения меди из нового электролита проводили вольт-амперные исследования поведения медного электрода в растворах различного состава. Результаты представлены на рис. 2–5.

Осаждение меди из раствора сульфата меди начинается при потенциале 155 мВ. Катодный ток нарастает до значения –15 мА/см² при потенциале –1000 мВ (см. рис. 2).

Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в щелочном растворе на основе комплекса меди с пропиленгликолем имеет более сложную форму. Осаждение меди начинается при потенциале –660 мВ. Катодный ток плавно нарастает, достигает значения –7 мА/см² при потенциале –1000 мВ (см. рис. 3).

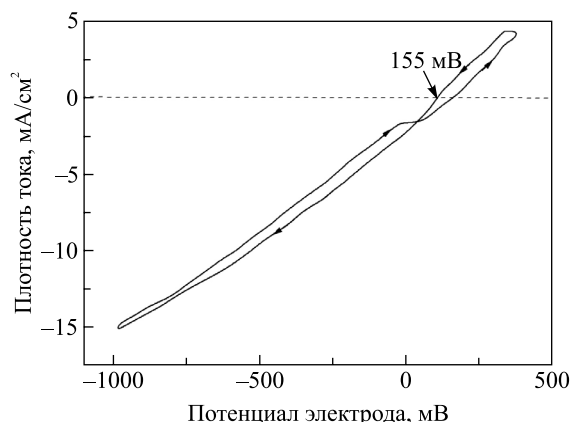


Рис. 2. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $\text{CuSO}_4 - 0,1$

Fig. 2. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $\text{CuSO}_4 - 0.1$

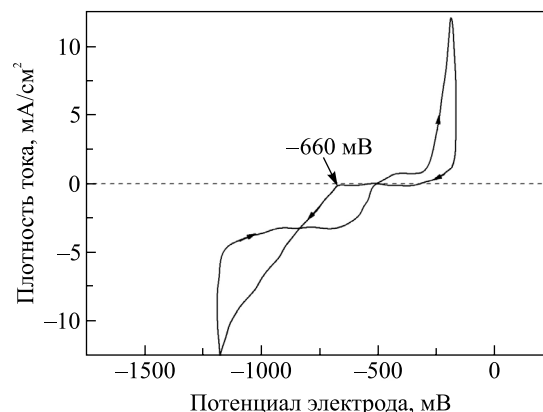


Рис. 3. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $\text{CuSO}_4 - 0,1$; $\text{NaOH} - 1,5$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - 0,6$

Fig. 3. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $\text{CuSO}_4 - 0.1$; $\text{NaOH} - 1.5$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - 0.6$

Данные, представленные на рис. 2 и 3, показывают, что осаждение меди из щелочного раствора на основе пропиленгликоля сопровождается значительным процессом поляризации (смещением потенциала начала восстановления меди в отрицательную область значений с одновременным уменьшением модуля катодной плотности тока). Следовательно, процесс осаждения меди затрудняется, что приводит к формированию более плотного мелкокристаллического покрытия.

Из рис. 4 видно, что вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в щелочном растворе на основе пропиленгликоля, содержащем ОЭДФ, также имеет сложную форму. Процесс восстановления меди из раствора начинает протекать при потенциалах отрицательнее -930 мВ. На кривой наблюдается характерный катодный пик в области потенциалов -1100 мВ. При потенциалах отрицательнее -1500 мВ начинает выделяться водород. Сравнение данных, представленных на рис. 3 и 4, показало, что введение в раствор ОЭДФ сопровождается еще большей поляризацией восстановления меди. Следовательно, осаждение меди затрудняется, что способствует получению более плотного покрытия.

На рис. 5 приведена вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в щелочном растворе на основе пропиленгликоля, содержащем ОЭДФ и морфолин.

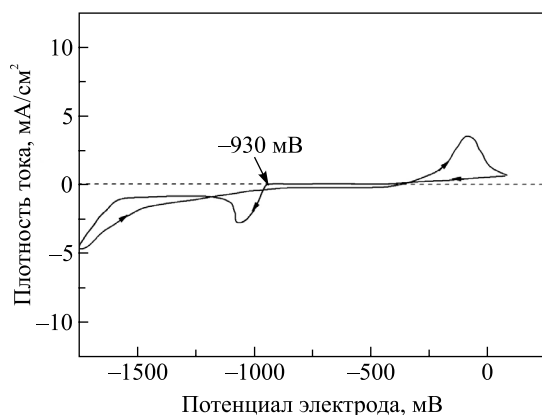


Рис. 4. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $\text{CuSO}_4 - 0,1$; $\text{NaOH} - 1,5$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - 0,6$; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2 - 0,01$

Fig. 4. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $\text{CuSO}_4 - 0.1$; $\text{NaOH} - 1.5$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - 0.6$; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2 - 0.01$

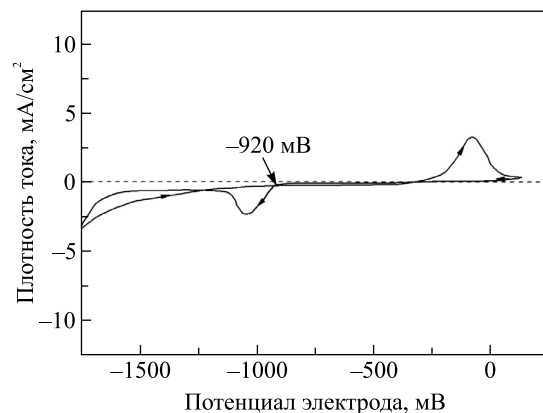


Рис. 5. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $\text{CuSO}_4 - 0,1$; $\text{NaOH} - 1,5$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - 0,6$; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2 - 0,01$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} - 0,002$

Fig. 5. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $\text{CuSO}_4 - 0.1$; $\text{NaOH} - 1.5$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - 0.6$; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2 - 0.01$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} - 0.002$

Сравнение данных, представленных на рис. 4 и 5, позволяет заключить, что введение морфолина в раствор практически не влияет на форму вольт-амперной зависимости. Следовательно, эта добавка не оказывает существенного влияния на процесс осаждения меди.

Снимки поверхности медного покрытия, осажденного из щелочного раствора на основе пропиленгликоля, содержащего ОЭДФ, представлены на рис. 6.

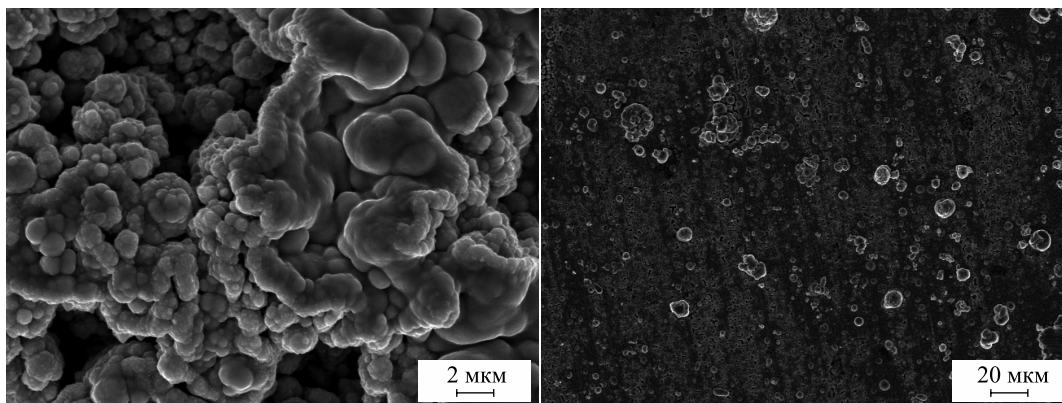


Рис. 6. Микроструктура поверхности меди, осажденной из щелочного раствора на основе пропиленгликоля, содержащего ОЭДФ

Fig. 6. Microstructure of the surface of copper deposited from an alkaline solution based on propylene glycol with hydroxyethylidene diphosphonic acid

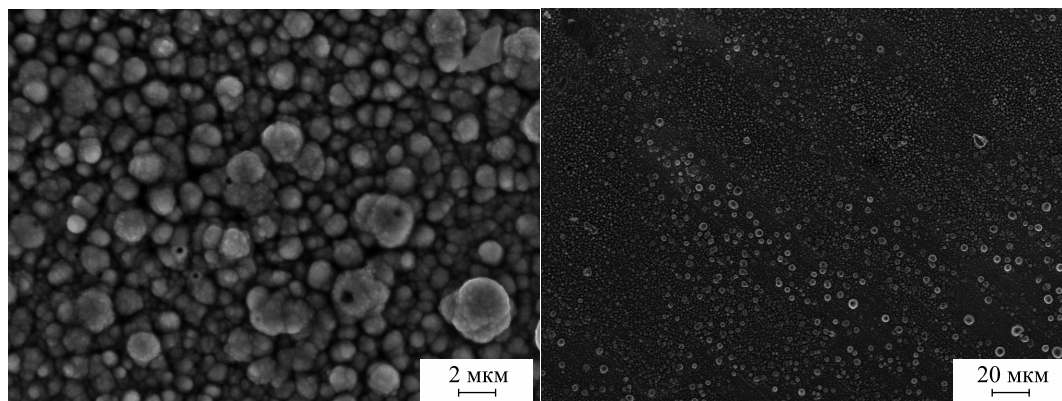


Рис. 7. Микроструктура поверхности меди, осажденной из щелочного раствора на основе пропиленгликоля, содержащего ОЭДФ и морфолин

Fig. 7. Microstructure of the surface of copper deposited from an alkaline solution based on propylene glycol with hydroxyethylidene diphosphonic acid and morpholine

Из рис. 6 видно, что морфология поверхности достаточно неоднородна, частицы имеют неправильную форму, некоторые из них образуют агломераты. Поверхность формируют как мелкие, так и крупные частицы. Средний размер наиболее часто повторяющихся зерен составляет 2–3 мкм. Присутствуют большое количество пор размером от 0,1 до 0,4 мкм.

Введение в раствор морфолина существенно сказывается на морфологии поверхности меди. Как видно из рис. 7, поверхность становится однороднее, а отдельные частицы имеют более округлую форму. Средний размер зерен уменьшается и составляет 0,5–1,5 мкм. Количество пор сокращается, что свидетельствует о получении более плотноупакованного медного покрытия.

Заключение

Установлено, что из щелочного электролита, содержащего пропиленгликоль, возможно осаждение меди на цинк и его сплавы. Получаемые покрытия имеют высокую адгезию к основе, не отслаиваются при нанесении сетки царапин, устойчивы при длительном хранении. Однако щелочной раствор на основе пропиленгликоля неустойчив при длительном хранении. Кроме того, при эксплуатации происходит пассивация медных анодов, что препятствует стабильной работе электролита.

Показано, что введение в раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты в количестве 2 г/л стабилизирует электролит при хранении и препятствует пассивации медных анодов при эксплуатации.

Найдено, что введение в раствор добавки морфолина в количестве 0,2 г/л позволяет осаждать светлые, плотноупакованные, однородные медные покрытия при плотности тока от 0,2 до 2,0 А/дм², при этом выход меди по току составляет более 80 %.

Библиографические ссылки / References

1. Pasquale MA, Gassa LM, Arvia AJ. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta*. 2008;53(20):5891–5904. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.073.
2. Kang Moo Seong, Kim Soo-Kil, Kim Keeho, Kim Jae Jeong. The influence of thiourea on copper electrodeposition: adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation. *Thin Solid Films*. 2008;516(12):3761–3766. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.069.
3. Dudin PV, Reva OV, Vorobyova TN. High rate of copper electrodeposition from the hexafluorosilicate bath. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(20):3141–3146. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.062.
4. Ibrahim MAM, Bakdash RS. New non-cyanide acidic copper electroplating bath based on glutamate complexing agent. *Surface and Coatings Technology*. 2015;282:139–148. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.024.
5. Ramírez C, Bozzini B, Calderón JA. Electrodeposition of copper from triethanolamine as a complexing agent in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 2022;425:140654. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140654.
6. Lin Chaoyu, Hu Jiaping, Zhang Jinjiu, Yang Peixia, Kong Xiangwei, Han Guofeng, et al. A comparative investigation of the effects of some alcohols on copper electrodeposition from pyrophosphate bath. *Surfaces and Interfaces*. 2021;22:100804. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100804.
7. Lin Chun-Cheng, Hu Chi-Chang, Lu Yi-Ting, Guo Ren-Hau. Reconsider the depolarization behavior of copper electrodeposition in the presence of 3-mercaptopropylsulfonate. *Electrochemistry Communications*. 2018;91:75–78. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.05.003.
8. González Mercado GV, González CJ, Oliva MI, Brunetti V, Eimer GA. Morphology of copper deposits obtained by metallic electrodeposition. *Procedia Materials Science*. 2015;8:635–640. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.119.
9. Lizama-Tzec FI, Canché-Canul L, Oskam G. Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath. *Electrochimica Acta*. 2011;56(25):9391–9396. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.023.
10. Drissi-Daoudi R, Irhzo A, Darchen A. Electrochemical investigation of copper behaviour in different cupric complex solutions: voltammetric study. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003;33(3–4):339–343. DOI: 10.1023/a:1024191404595.
11. Zheng Jingwu, Chen Haibo, Cai Wei, Zhou Jie, Qiao Liang, Jiang Liqiang. Mechanisms of triethanolamine on copper electrodeposition from 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 2017;164(12):D798–D801. DOI: 10.1149/2.0091713jes.
12. Aravinda CL, Mayanna SM, Muralidharan VS. Electrochemical behaviour of alkaline copper complexes. *Journal of Chemical Sciences*. 2000;112(5):543–550. DOI: 10.1007/bf02709287.
13. Pecequillo CV, Panossian Z. Study of copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath prepared with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid through cyclic voltammetry technique. *Electrochimica Acta*. 2010;55(12):3870–3875. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.113.
14. Hamid ZA, Aal AA. New environmentally friendly non-cyanide alkaline electrolyte for copper electroplating. *Surface and Coatings Technology*. 2009;203(10–11):1360–1365. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.11.001.
15. De Almeida MRH, Carlos IA, Barbosa LL, Carlos RM, Lima-Neto BS, Pallone EMJA. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(7):763–773. DOI: 10.1023/a:1020182120035.
16. Sekar R, Jagadesh KK, Ramesh Babu GNK. Electrodeposition and characterisation of copper deposits from non-cyanide electrolytes. *Surface Engineering*. 2015;31(6):433–438. DOI: 10.1179/1743294414y.00000000400.
17. Sivasakthi P, Sekar R, Ramesh Babu GNK. Electrodeposition and characterisation of copper deposited from cyanide-free alkaline glycerol complex bath. *Transactions of the IMF*. 2015;93(1):32–37. DOI: 10.1179/0020296714z.000000000196.
18. Zheng Jingwu, Zheng Biao, Ying Yao, Qiao Liang, Jiang Liqiang, Zhang Cheng. Anodic behavior of copper in 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid (HEDPA) baths. *Advanced Materials Research*. 2012;472–475:3–7. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.472-475.3.

Получена 24.07.2022 / исправлена 09.08.2022 / принята 09.08.2022.
Received 24.07.2022 / revised 09.08.2022 / accepted 09.08.2022.