

文章编号:1674-9669(2020)04-0049-07 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.04.008

引文格式:卢建红,阎建辉,涂继国,等.化学镀铜表面烷基膦酸自组装单分子膜的制备及表征[J].有色金属科学与工程,2020,11(4):49-55.

化学镀铜表面烷基膦酸自组装 单分子膜的制备及表征

卢建红^{1,2}, 阎建辉³, 涂继国¹, 王明涌¹

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083; 2. 北京化工大学常州先进材料研究院,江苏 常州 213164;

3. 湖南理工学院化学化工学院,湖南 岳阳 414006)

摘要:通过脉冲恒电位强化技术,在新生的化学镀铜样品表面上制备了烷基膦酸自组装单分子膜,测试了自组装单分子膜的电化学和谱学特性,以及润湿性变化规律。结果表明在 1%烷基膦酸溶液,脉冲恒电位强化制备的自组装膜腐蚀电流较空白样品下降了 98.4%,反应阻抗值相应增加,其自组装膜抑制了铜电极腐蚀反应的阳极过程,使得控制步骤由氧的扩散转变为界面电荷转移;FT-IR 检测证实了样品表面成功组装了烷基膦酸单分子膜,脉冲恒电位强化处理的对应吸收峰相对较大;接触角测试间接印证了烷基膦酸已组装成膜,样品表面的润湿性由亲水性转为疏水性,脉冲恒电位强化处理后自组装单分子膜的接触角 θ 增加了 39°,说明脉冲恒电位强化使组装膜更为致密。

关键词:自组装单分子膜;烷基膦酸;腐蚀;化学镀铜;脉冲恒电位强化处理;电化学

中图分类号:TQ153.1;TF111.52 **文献标志码:**A

Preparation and characterization of Alkyl phosphoric self-assembled monolayers on electroless copper film surface

LU Jianhong^{1,2}, YAN Jianhui³, TU Jiguo¹, WANG Mingyong¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Changzhou Institutes of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, Hunan, China)

Abstract: Self-assembled monolayers of alkyl phosphonic acids were prepared on the surfaces of freshly made-up electroless copper plated samples by pulsed constant-voltage / potentiostatic pulse enhancement in order to analyse the electrochemical, spectral properties and wettability of self-assembled monolayers. Results showed that the corrosion currents of those self-assembled monolayers decreased 98.4% in 1% alkyl phosphonic acid solution, and their electrochemical impedance increased correspondingly, compared with those of blank samples. In that case, self-assembled monolayers inhibited the anodic process of the corrosion reaction, which lead to interfacial charge transfer instead of oxygen diffusion. FT-IR spectroscopy confirmed that the alkyl phosphonic acid monomolecular film was successfully assembled on the surfaces of electroless copper plated samples, and their corresponding absorption peak of became relatively larger after enhanced by the pulsed constant-voltage. Contact angle test indirectly also affirmed that the alkyl phosphonic acid solution was assembled into films, samples' hydrophilic surface converted into hydrophobic, and the contact angle θ of

收稿日期:2020-04-26

基金项目:常州市科技计划项目(CJ20180014)

通信作者:卢建红(1972—),男,博士,研究员,主要从事电化学冶金方面的研究。E-mail: lih7109@126.com

the self-assembled monomolecular films increased by 39° after the pulsed potentiostatic enhancement treatment, indicating that the pulsed potentiostatic enhancement made the assembled film denser.

Keywords: self-assembled monolayers; alkyl phosphonic acid; corrosion; electroless copper plating; pulsed constant-voltage enhancement; electrochemistry

自组装单分子膜 (Self-Assembled Monolayers) 是利用固体表面在稀溶液中吸附有机活性物质而形成的有序分子组织,通过固-液界面间的物理化学作用,在基片上形成化学键连接的、取向紧密排列的有序单分子层膜^[1-3]。由于自组装单分子膜的纳米结构堆积紧密和结构稳定,并且成膜方法简单,对金属尤其是贵金属和有色金属的防腐蚀有良好的防护效果和应用前景,此外通过对单分子膜的头部基团进行改性,使自组装膜层具有减小摩擦及降低磨损、催化、化学与生物传感及电子学的特性,是目前研究热门之一^[4-7]。

金属铜具有十分优异的导电导热性及抗电子迁移能力强,是使用最广泛的电子电工材料之一^[8],非导体表面的铜金属化因降低了成本和重量,在零件设计上赋予了更多灵活性和功能性,因此化学镀铜在印制电路板(PCB)、汽车零部件、电磁干扰(EMI)的屏蔽,以及其他通讯产品中广泛应用,特别是用于制作高分辨率的无线频率识别器和柔性电路器等微电子关键器件,是重要的基础工艺之一^[9-11],但新制备的化学镀铜层化学性质较为活泼,易与氧生成 CuO 或 Cu₂O;或与二氧化硫或氮氧化物产生铜盐腐蚀物,这可能造成电路短路、断路、脱焊、过热等故障,为避免铜基体受环境介质的腐蚀,采取了众多技术手段防止铜的腐蚀,其中,自组装单分子膜含极性官能团和/或共轭双键,在铜表面的吸附,可阻断金属表面的活性位点,抑制腐蚀介质对基材的浸蚀^[12-13]。

烷基膦酸是一种相对环保的化合物,一般是指具有 -C-PO(OH)₂ 化学结构,该官能团含有多个配位点,可与许多金属离子形成配合物,如碱土金属、Al 和过渡金属等,生成链状、网状、三维结构的金属离子-有机膦酸化合物,配位能强,可以定向组装^[14],比硅烷、羧酸的自组装膜具有更好的稳定性^[15]。一般的成膜方法是在溶液中浸泡 24 h 或更长时间,成膜过程很难通过常规方法(如超声波、搅拌、加压)缩短成膜时间,采用外加电位方法可以在较短的时间内获得自组装单分子膜,制备的膜层具有致密度高和缺陷少的特点,是一种难得的能够对组装过程实施人为控制的方法^[16],本文采用脉冲恒电位强化成膜的方法在新生化学镀铜层的表面制备有机膦酸自组装单分子膜,测试自组装单分子膜的电化学和谱学特性,以及润湿性变化规律。

1 实验方法

1.1 试剂

辛基膦酸为陶氏化学的工业级产品,磷酸钠、NP-40、丙酮、乙醇和 KOH 为化学纯,去离子水($>16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C)。

1.2 自组装膜样品的制备

纯铜哈氏片或电极按文献 [17] 在化学镀铜液 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 0.05 mol/L ; EDTA 为 0.03 mol/L ; THPED 为 0.025 mol/L ; NaOH 为 0.2 mol/L ; Formalin 为 0.13 mol/L ; 2,2'-dipyridyl 为 8 mg/L ; PEG6000 为 30 mg/L) 镀 5 min 后,立即用无水乙醇在超声波中清洗 20 min,再用丙酮清洗脱水,吹干后将试样放置在 1% 烷基膦酸自组装溶液进行浸渍成膜或加外电压强化成膜,烷基膦酸自组装溶液组成为正辛基膦酸 10 g/L , 导电盐磷酸钠 5 g/L , NP-40 为 5 g/L ,用 KOH 调节溶液的 pH 至 11.0,采用水浴控温方式,温度为 60°C ,用磁力搅拌器搅拌膦酸溶液,搅拌速度为 300 r/min 。

脉冲恒电位强化成膜是将已化学镀铜的试片或电极连接脉冲整流电源正极,负极连接纯铜板,整流电源的脉冲波形如图 1 所示,电压为 1.5 V ,脉冲频率 500 Hz ,占空比 50%,电解时间为 60 min。对比样品 2 个,分别为不加脉冲电压的浸渍样品和不做自组装处理的空白样品。成膜结束后用去离子水清洗,吹干后进行测试。

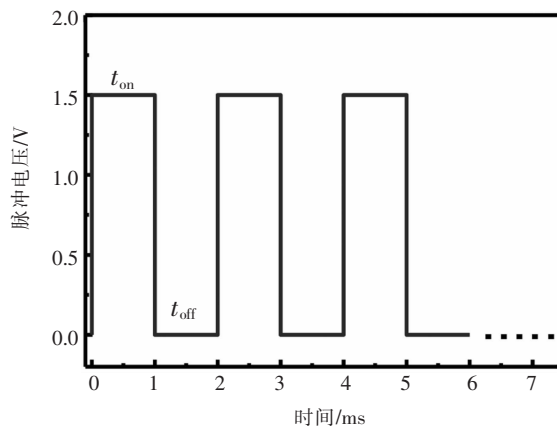


图 1 恒电位组装的脉冲波形

Fig. 1 Pulse waveform for constant-potential assembly

1.3 自组装膜的表征

用 CHI660 E 电化学工作站,采用三电极体系测量,参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为 Pt 电极,将化学镀铜表面形成了自组装膜的电极作为工作电极。极化曲线的电势扫描范围为开路电位(OCP) ± 0.15 V,扫描速率为 2 mV/s,电化学阻抗测试系统仍采用三电极测量体系,在开路电位下进行,交流幅值是 5 mV,扫描频率范围为 $10^5 \sim 0.05$ Hz。

傅里叶变换红外光谱仪为天津港东科技有限公司的 FTIR-650 型,镜反射方法分析组装修饰后的电极表面,扫描范围为 $600 \sim 4\ 000$ cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} 。

用 XG-CAM 型接触角测定仪上测量样品接触角 θ 。用 50 μL 的注射器点超纯水液滴于样品表面,待液滴形成后于 10 s 内测定液滴在表面所形成的横断面与液滴表面的切线之间的夹角得到接触角,每种样品进行 2 次平行测试,取平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 烷基膦酸自组装膜的电化学分析

图 2 所示为化学铜电极在辛基膦酸溶液中制备的自组装膜在 3.5% NaCl 测试的极化曲线。

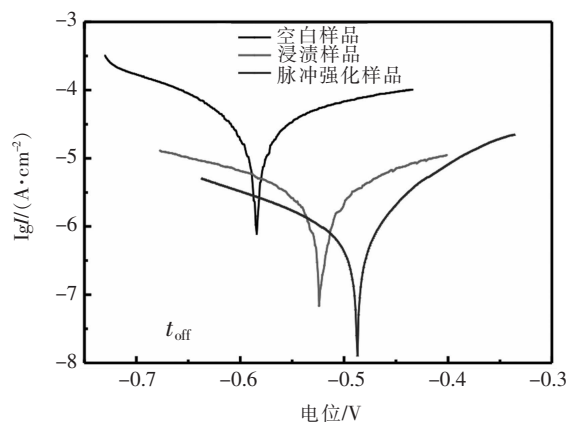


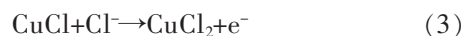
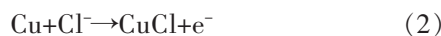
图 2 铜在烷基膦酸溶液不同条件下制备的自组装膜极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of SAMs prepared by different condition in Alkyl phosphonic acid mixed solution

从图 2 可以看出,铜层经过烷基膦酸自组装后,腐蚀电位均呈正向移动,表明试验条件下制备的 SAMs 膜增大了电极的阳极极化,抑制了阳极反应过程^[18-19],在中性 NaCl 测试溶液介质中,铜电极的阴极反应为氧的还原过程,即:



阳极反应为铜的氧化,即:



即阻滞铜原子失去电子的过程,其中浸渍样品的腐蚀电位正移为 0.06 V,样品经过脉冲恒电位强化处理后,腐蚀电位的正移变大,达到 0.097 V。

对极化曲线动电位进行拟合分析,见表 1,其中 E_{corr} 为不同条件下电极的腐蚀电位, I_{corr} 为对应条件下的腐蚀电流密度, η 为缓蚀率,缓蚀率按下式计算^[19]:

$$\eta = \frac{(I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}})}{I_{\text{corr}}^0} \quad (4)$$

式中: I_{corr}^0 、 I_{corr} 分别表示未组装和组装后的 SAMs 的腐蚀电流密度。

由表 1 可知,自组装成膜后样品的腐蚀电流密度下降,浸渍样品从空白样品的 39.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降至 3.63 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,即缓蚀率为 90.9%,采用脉冲恒电位强化,加强了有机膦酸负电荷基团在溶液中的扩散,加速了膦酸与 Cu^+ 结合形成金属表面吸附分子层的反应^[20],这种强化效应使自组装膜的腐蚀电流降为 0.632 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,缓蚀率达 98.4%,明显提高了基材抗腐蚀能力。

表 1 极化曲线的拟合结果

Table 1 Fitting data of potentiodynamic polarization

样品	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta / \%$
空白	-0.584	39.8	—
浸渍处理	-0.524	3.63	90.9
脉冲强化处理	-0.487	0.632	98.4

注:“—”无数据。

电化学交流阻抗谱是指在体系上加一个微小的交流信号扰动,观察体系在稳态时对微扰的跟随情况,它是研究电极过程动力学及电极界面现象的重要手段^[21-23]。对未组装和在不同条件下自组装的化学镀铜电极在 1 mmol/L 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中进行电化学交流阻抗谱测量,结果如图 3 和表 2 所示,其中 R_s 为溶液电阻, R_p 为电荷转移电阻, CPE 为与界面电容相关的常相位角元件, CPE-T 表征电容值大小, CPE-P 为与弥散效应相关的指数。从谱图可以发现,空白电极的阻抗谱包含高频区为扩散控制的直线和低频区内为界面电荷转移控制的半圆形^[24],其等效电路如图 4(a)。

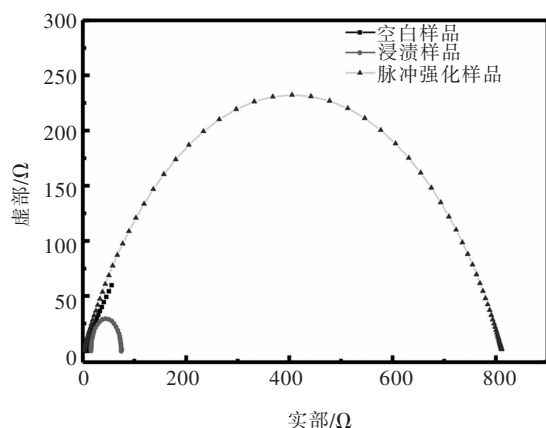


图3 化学铜层在烷基膦酸溶液不同条件下制备的自组装膜在 $K_3Fe(CN)_6$ 测试液中的电化学阻抗 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist plots in $K_3Fe(CN)_6$ testing solution for the bare and modified electroless Cu prepared by different condition in Alkyl phosphonic acid solution

表2 用图4的等效电路拟合图3的电化学数据
Table 2 Electrochemical values of equivalent circuits in

样品	R_s $/(\Omega \cdot cm^{-2})$	CPE-T $/(\text{F} \cdot cm^{-2})$	CPE-P $/(\text{F} \cdot cm^{-2})$	R_p $/(\Omega \cdot cm^{-2})$
空白	2.953	0.051	0.521	35.70
浸渍处理	14.170	8.53×10^{-5}	0.647	89.95
脉冲强化处理	1.495	2.14×10^{-6}	0.663	824.60

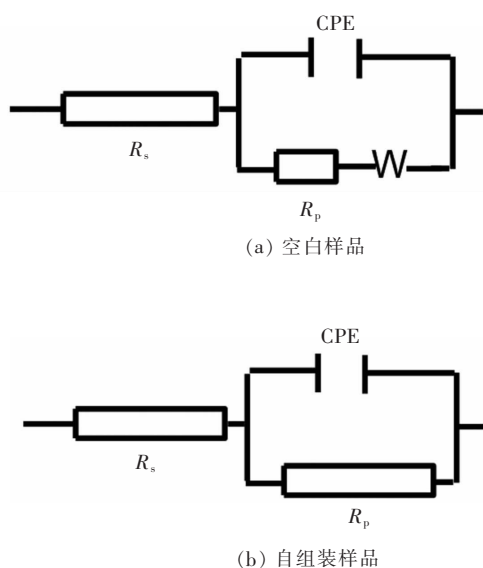


图4 交流阻抗图谱的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit model for EIS

当铜表面经过烷基膦酸自组装成膜后,低频区的半圆形阻抗消失,取而代之的是容抗半圆环,其等效电路如图4(b),直径要大很多,这是由于在 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液中,铜的腐蚀过程受氧的扩散控制,因而空白铜电极在低频区出现 Warburg 阻抗,但当铜电极表面形成自组装膜后,由极化曲线可知自组装膜的存在抑制了铜电极腐蚀反应的阳极过程,使得控制步骤由氧的扩散转变为界面电荷转移,因而低频的 Warburg 阻抗消失,金属耐蚀性常常由电荷传递电阻 $|Z|$ 表示,阻值 $|Z|$ 越大则缓蚀效果越好^[25],从表2可知,空白样品的电荷传递电阻 $|Z|$ 为 35.7Ω ,经浸渍自组装成膜后的电荷传递电阻 $|Z|$ 为 89.95Ω ,而经过脉冲恒电位强化处理后 $|Z|$ 为 824.6Ω ,说明经烷基膦酸浸渍后电极表面形成了组装膜,使容抗环扩大,而脉冲恒电位强化处理后容抗环进一步增大。SAMs 的双电层电容 CPE 也是表征组装膜质量的重要因素,CPE 越小,电荷转移电阻增加,则自组装膜越致密^[26],从表2可知,空白样品的 CPE 为 0.050 F/cm^2 ,经烷基膦酸浸渍自组装后的 CPE 为 $8.53 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$,而经过脉冲恒电位强化处理后 CPE 为 $2.14 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$,说明经烷基膦酸浸渍后电极表面的 SAMs 膜更致密。

2.2 烷基膦酸自组装膜的 FT-IR 分析

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)具有的高灵敏度、低噪音及不破坏样品,可获得基体表面各种物质的结构特点的界面信号和界面材料化学键的性质^[27-30],是研究 SAMs 膜的重要手段。对于本文研究的自组装膜成膜物质为辛基膦酸,当前少有辛基膦酸 FT-IR 的谱学信息,为此文中先制作辛基膦酸的 FT-IR 标准样谱,按质量比 0.1%的正辛基膦酸与 KBr 混合,研磨后压制成片,然后测定吸收峰,图5所示是正辛基膦酸的 FT-IR 标准图谱,从图5可以看到在 1112 cm^{-1} 、 1227 cm^{-1} 和 2924 cm^{-1} 出现了3个明显的吸收峰, 1112 cm^{-1} 和 1227 cm^{-1} 分别对应的 P-O-C 和 P=O 振动对应的吸收峰^[28],而 2924 cm^{-1} 对应的是 $-CH_2$ 的对称(d^+)和非对称(d^-)的伸缩振动模式对应的吸收峰^[30]。图6是浸渍条件下制备的组装样品的 FT-IR 光谱,从图6可以看到分别在 1109 、 1221 cm^{-1} 和 2919 cm^{-1} 出现了3个吸收峰,和标准样谱基本相对应,表明 $C_8H_{17}-PO_3H_2$ 分子已成功地自组装到铜基底表面,这和辛基膦酸在铜基体上的成膜过程有关,头部基团($-PO_3H_2$)在液/固界面在分子间氢键、范德华力、静电力等分子作用力驱使下,带领整个烷烃分子团从头部锚定铜基体,这种独特的吸附端锚定作用,远高于单层膜在气/液界面的结合力,显著提高表面系统的稳定性^[31]。

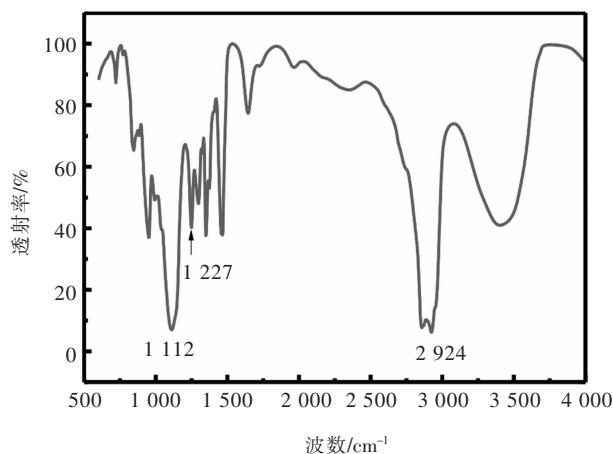


图 5 0.1% 辛基膦酸 FT-IR 标准样图谱
Fig. 5 FT-IR standard spectra of 0.1%
 $C_8H_{17}-O_3PH_2$ SAMs

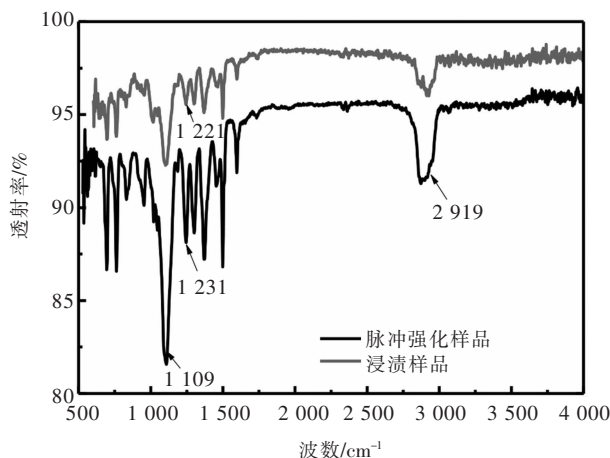


图 6 浸渍与脉冲恒电位条件下组装样品的 FT-IR 光谱
Fig. 6 FTIR spectra of SAMs under immersing and
pulse constant potential condition

自组装膜的形成经过 2 个步骤,第 1 步为膜生成阶段,铜电极浸入辛烷基膦酸溶液后,有机膦酸吸附铜电极表面,失去 1 个电子变为 $Cu(I)^{[19]}$,在弱碱性环境中,膦酸基团的 1 个氧参与组装反应,另外 2 个氧未参与反应,化学反应如下^[32-33]:

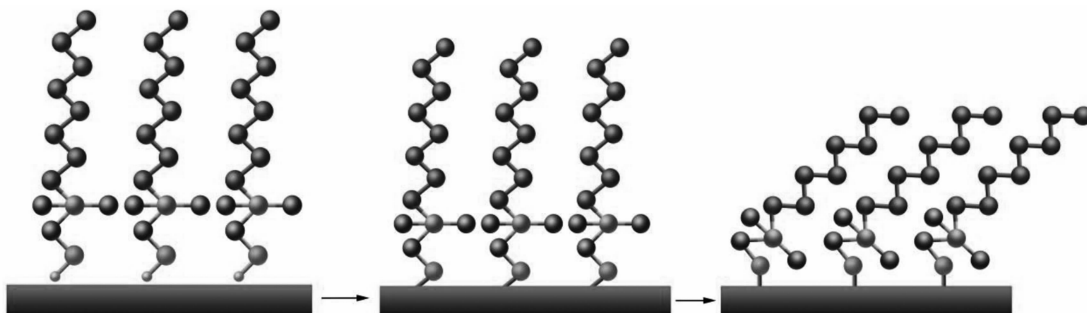


图 7 烷基膦酸自组装成膜示意

Fig. 7 Illustration of Alkyl phosphonic acid self-assembly process

从图 6 可知样品经脉冲恒电位自组装后,样品同样在 FTIR 谱的 1109 、 1231 cm^{-1} 和 2919 cm^{-1} 出现了 3 个吸收峰,表明 $C_8H_{17}-PO_3H_2$ 分子已成功地自组装到铜基底表面,和浸渍样品的图谱比较,脉冲恒电位强化的自组装样品峰值有所增大,这和自组装过程中施加了脉冲恒电位信号有关,如反应式 5 所示,在碱性环境中辛基膦酸以负电荷离子态 ($C_8H_{17}-PO(OH)O^-$)形式存在于溶液中,自组装过程铜电极连接正极,加速负电荷离子的扩散和迁移,在一定时间内铜电极表面吸附的有效物质较不施加电压的样品要多,因此辛基膦酸的吸收峰信号相对要强一些。

2.3 烷基膦酸自组装膜接触角的测量

接触角滴定技术是表征表面润湿性的实用分析

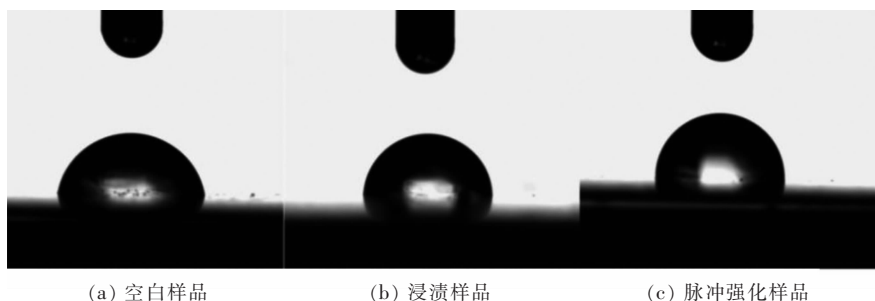


第 2 步为烷基膦酸膜稳固成熟阶段,速率相对较慢,需较长时间膜厚才达极限值,这与表面膜的结构无序性、膜分子间作用力大小、膜分子在基底表面的流动性等因素有关^[34-35],成膜过程如图 7 所示。

技术,可跟踪短时间内表面润湿性的变化,以推测吸附膜层的结构^[36-38]。图 8 所示是不同表面状态的铜电极的静态水滴接触角测量图,图 8(a)为空白样品(未经组装的化学铜层表面),其静态水滴接触角 θ 为 74° ,表现为典型的亲水性;图 8(b)为铜电极浸渍在 1% 辛基膦酸后制备的自组装样品,其静态水滴接触角 θ 由之前的小于 90° 转变为 107° ,已表现为疏水性,这和形成的最外层的自组装膜的辛基膦酸结构有关,其尾部基团为 $-CH_3$,亚甲基中间为 $-CH_2-$,2 种基团的表面自由能都较低,因而疏水性表现好^[39-40];图 8(c)为铜电极在 1% 辛基膦酸用脉冲恒电位强化处理得到的样品,其静态水滴接触角 θ 为 113° ,则表现为较好的疏水性,表明脉冲恒电位强化处理比未经强化处

理的自组装膜具有更好的疏水性,这和前面极化曲线和交流阻抗测试的结论是一致的,即脉冲恒电位强化

处理使得最外层的单分子膜排列更致密,单位面积的疏水基(-CH₃)密度更大,因而体现出更好的疏水性。



(a) 空白样品 (b) 浸渍样品 (c) 脉冲强化样品

图8 铜电极表面的水滴接触角测量图示

Fig. 8 Contact angle photographs of the water droplets on copper surfaces

3 结论

1)采用脉冲恒电位强化技术,在新生的化学镀铜样品表面上制备了烷基膦酸自组装单分子膜,电化学测试显示该自组装膜腐蚀电流较空白样品下降了98.4%,自组装膜抑制了铜电极腐蚀反应的阳极过程,使得控制步骤由氧的扩散转变为界面电荷转移,对应的阻抗模值有较大幅度增加,双电层电容CPE降低,表明脉冲恒电位强化技术制备的自组装膜较浸渍方法有更好的抗腐蚀能力;

2)FT-IR测试表明,C₈H₁₇-PO₃H₂分子已成功地在自组装到铜基底表面,脉冲恒电位强化处理的对应吸收峰信号要强于浸渍方法;

3)接触角结果证实了铜电极因有C₈H₁₇-PO₃H₂组装膜,表面润湿性由亲水性变为疏水性,接触角 θ 由74°增至113°,说明脉冲恒电位强化使组装膜有更好抗腐蚀性,自组装膜更为致密。

参考文献:

[1] QIANG Y, FU S, ZHANG S, et al. Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper[J]. *Corros Sci*, 2018, 140(8): 111-121.

[2] 尹焕才, 陆一泓, 陈名利. 巯基-金自组装单层膜在生物分析检测领域的技术应用及缺陷与改进方法[J]. *材料导报*, 2016, 30(23): 127-133.

[3] 杨生荣, 任嗣利, 张俊彦, 等. 自组装单分子膜的结构及其自组装机理[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(3): 470-476.

[4] 卢建红, 甄崇礼, 沈玉, 等. 自组装单分子膜的研究现状及展望[J]. *材料保护*, 2018, 151(8): 114-119.

[5] KAREL L E, MEHRING P, CACIUC V, et al. Self-assembled monolayers of methylselenolate on the Au 111 surface: a combined STM and DFT study[J]. *Surf Sci*, 2014, 619: 67-70.

[6] 马玉聪, 樊保民, 郝华, 等. 十八胺基分子组装体在碳钢表面的作用机理与模拟[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(1): 96-107.

[7] 陆冰沪, 李大双, 李琳穗, 等. 铜箔表面硅烷化处理及其耐腐蚀性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(1): 54-59.

[8] 程时杰. 先进电工材料进展[J]. *中国电机工程学报*, 2017, 37(15): 4273-4285.

[9] LIU C C, CHENG J, LI X, et al. Laser-induced silver seeding on filter paper for selective electroless copper plating[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1348-1355.

[10] PAWAR P, ANASANE S, BALLAV R, et al. Experimental study of electro-less copper coated on ABS material used for tooling in EDM machining process[J]. *J Produ Eng*, 2016, 19(2): 27-32.

[11] WANG Y, NI L J, YANG F, et al. Facile preparation of a high-quality copper layer on epoxy resin via electroless plating for applications in electromagnetic interference shielding[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 48: 12769-12776.

[12] QIANG Y J, ZHANG S T, YAN S, et al. Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution[J]. *Corros Sci*, 2017, 126(9): 295-304.

[13] WU J J, CAI C, ZHOU Z, et al. Low-cost mussel inspired poly(catechol/polyamine) coating with superior anti-corrosion capability on copper[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 463(2): 214-221.

[14] ZHANG J A, PAN M, YANG R, et al. Structure, biological and electrochemical studies of transition metal complexes from N₂S₂N' donor ligand 8-(2-pyridinylmethylthio) quino-lone [J]. *Polyhedron*, 2010, 29(1): 581-591.

[15] 王海人, 屈钧娥, 张强, 等. 膦酸自组装膜在铝合金表面的吸附及缓蚀行为[J]. *表面技术*, 2011, 40(1): 40-43.

[16] 刁鹏, 梅岗, 侯群超, 等. 恒电位组装的硫醇单层膜的电化学性质[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(3): 291-295.

[17] LU J H, WANG M Y, DENG X M, et al. Evaluation of K₃Fe(CN)₆ on deposition behavior and structure of electroless copper plating[J]. *Electrochemistry*, 2019, 87(2): 214-219.

[18] 陈振宇, 黄礼平, 黄玲, 等. 硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究[J]. *表面技术*, 2012, 41(2): 1-4.

[19] 徐群杰, 万宗跃, 印仁和, 等. 3-氨基-1,2,4-三氮唑自组装膜对黄

- 铜的缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 115-120.
- [20] ILONA F, JUDIT T, GABOR P, et al. Kinetics of self-assembled layer formation on iron[J]. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 2335-2340.
- [21] 周坤, 蒋中英. 混合自组装膜的电化学行为研究[J]. 苏州大学学报(自然科学版), 2011, 27(4): 47-52.
- [22] TAKESHI I, NOBUYOSHI A, SATORU K, et al. Fabrication of 3D interdigitated array electrode consisting of Au nanoparticles and its application for biosensing[J]. *Electrochemistry*, 2012, 80(5): 305-307.
- [23] SERGIO K, LAURO T, KUBOTA. Electrochemical behavior of self-assembled DNA-gold nanoparticle lattice films[J]. *Electrochem Comm*, 2018, 90(5): 51-55.
- [24] 白英奇, 王春涛, 李波, 等. L-半胱氨酸自组装膜对铜的缓蚀功能研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2011, 34(4): 621-626.
- [25] 徐群杰, 周国定, 陆柱. 缓蚀剂对铜作用的激光扫描微区光电化学研究[J]. 化学学报, 2000, 58(9): 1079-1085.
- [26] 杜伟, 李佳佳, 万俐, 等. 十八硫醇自组装膜对青铜的缓蚀作用[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3249-3254.
- [27] CHEN S, XIANG B, CHEN S, et al. Synthesis and surface characterization of self-assembled monolayers of thiazoles incorporating hydrocarbon and fluorocarbon chains on copper substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456(10): 25-36.
- [28] QIAO L G, SHI W F. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-benzyltetrazole[J]. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29(6): 670-683.
- [29] AAMI A A, EBRALIDZE I, DICKSON S E, et al. Characterization of hydroxyphenol-terminated alkane thiol self-assembled monolayers: Interactions with phosphates by chemical force spectrometry[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 393: 352-360.
- [30] 姚凤凤, 侯春风, 杨志永, 等. 烷基硫醇/金自组装单分子膜表面上金属沉积特性研究进展[J]. 物理学进展, 2004, 24(4): 469-490.
- [31] CAMILLONE N, CHIDSEY C E D, LIU G Y, et al. Substrate dependence on the surface structure and chain packing of dodecyl mercaptan self-assembled on the (111), (110), and (100) faces of single-crystal golds[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(5): 4234-4245.
- [32] ABRAHAM U. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. *Chem Rev*, 1996, 96: 1533-1554.
- [33] 李华, 任浩, 张维维, 等. 新型二维有机膦酸镍化合物的合成、晶体结构与气体吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(1): 28-31.
- [34] LAONGNUAN S, ANDREW C, JAMISON T, et al. Stability: a key issue for self-assembled monolayers on gold as thin film coatings and nanoparticle protectants[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2011, 390: 1-19.
- [35] NEAL D S, THOMAS M M, TERRY A M. Structure dependent viscoelastic properties of C9-alkanethiol monolayers[J]. *Tribol Lett*, 1999(7): 67-71.
- [36] BRUNO G N, AARON P, KENDRA L W, et al. Controlling Interfacial properties of lithium-ion battery cathodes with alkylphosphonate self-assembled monolayers[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(10): 1-12.
- [37] LESSEL M, BAUMCHEN O, KLOS M, et al. Self-assembled silane monolayers: an efficient step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces[J]. *Surf Interface Anal*, 2015, 47(5): 557-564.
- [38] TIAN Z T, MARCONNET A, CHEN G. Enhancing solid-liquid interface thermal transport using self-assembled monolayers[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 1-4.
- [39] 王芳, 王茜, 王亚斌, 等. 铝合金表面三嗪二硫醇和硅烷纳米复合薄膜的制备及表征[J]. 功能材料, 2011, 42(3): 432-435.
- [40] 李杰, 刘玉德, 高东明, 等. 激光加工结合自组装制备铝合金超疏水表面[J]. 中国材料进展, 2015, 34(6): 462-466.