

电镀工艺对镍纳米膜微观结构及硬度的影响

王姗姗¹, 祝要民¹, 任凤章^{1,2}, 殷立涛¹

(1. 河南科技大学, 洛阳 471003; 2. 河南省有色金属材料科学与工程重点实验室, 洛阳 471003)

[摘要] 采用直流电沉积法制备纳米晶镍膜, 研究了添加剂 $C_{12}H_{24}NaSO_4$, TJ, GL-100 对镀层微观表面形貌、硬度、晶粒尺寸及织构的影响, 同时探讨了电流密度对硬度的影响。结果表明: 在无添加剂和仅加入 $C_{12}H_{24}NaSO_4$ 时, 改变了镀层晶面的生长速率和晶粒快速的生长方向, 使(200)晶面发生织构; TJ 的添加显著细化晶粒; TJ 和 GL-100 复合添加使镀层晶粒在(111)晶面择优取向生长。3 种添加剂的复合作用, 使镀层表面形貌及硬度达到最佳状态。在电镀条件相同时, 镀层的硬度随电流密度的增加而增加。

[关键词] 纳米晶 Ni 膜; 添加剂; 硬度; 微观形貌; 织构

[中图分类号] TG174.441

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0052-03

Effect of Plating Process on the Microstructure and Hardness of Ni Nano-films

WANG Shan-shan¹, ZHU Yao-min¹, REN Feng-zhang^{1,2}, YIN Li-tao¹

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals, Luoyang 471003, China)

[Abstract] Ni nano-films were obtained by direct current electrodeposition. The effect of $C_{12}H_{24}NaSO_4$, TJ and GL-100 on coating of micro-surface morphology, hardness, grain size and texture, and the relation of between current density and hardness were studied. The results indicate that the growth rate and direction of the crystal surface are changed, and the crystal plane (200) is occurred texture when the electro-bath is absence of additives or only join $C_{12}H_{24}NaSO_4$. The addition of TJ make the grain significant refinement. The coating grains prefer to grow with orientation in the crystal plane (111) when TJ and GL-100 are added in the electro-bath. Surface morphology and hardness of the coating achieve the best condition with adding three kinds of additives. On the same plating conditions, the coating hardness increases with the increasement of current density.

[Key words] nanocrystalline Ni film; additive; hardness; microstructure; texture

金属纳米薄膜材料具有特殊的性能, 广泛应用于工业的多个领域, 尤其在电子工业领域占有非常重要的地位, 例如: 半导体集成电路、光学、电学等。近年来, 金属纳米薄膜材料成为学者研究的热点。

与其他制备纳米晶金属薄膜的方法相比较, 电沉积法具有设备简单, 成本低; 容易大量制备金属、合金和复合材料的纳米膜; 工艺参数易控制等优点^[1]。为了降低电沉积层内应力, 提高阴极极限电流密度, 增大阴极过电位, 通常在镀液中添加适当的添加剂, 从而获得结构致密、表面光亮的沉积层^[2-4]。因此电沉积的工艺条件, 尤其是添加剂和电流密度的选择是制备金属纳米薄膜的关键。目前对于相关方面的研究较少,

王赫莹、宋博等^[5-6]对镁铝及其合金表面电镀镍的电流密度及镀层表面微观形貌等进行了研究, 但未提及镀镍添加剂对镀液及镀层相关性能的影响。本文利用直流电沉积方法, 在不同的工艺条件下, 在铜基体上沉积金属 Ni 薄膜, 研究电沉积工艺对镀膜表面形貌、镀膜层的晶粒度、膜层的织构及硬度的影响。

1 试验

采用直流电沉积法制备 Ni 薄膜。阳极材料为纯镍板 (纯度 99.90%), 选用 1 号电解铜板 (纯度 99.97%~99.99%) 做阴极材料, 剪裁为 50 mm×25

[收稿日期] 2009-11-20; **[修订日期]** 2010-01-19

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (50771042); 河南省基础与前沿技术研究计划 (092300410064); 河南省高校科技创新人才支持计划项目 (2009HASTIT023)

[作者简介] 王姗姗 (1986-), 女, 河南开封人, 硕士研究生, 主要攻金属薄膜材料。

mm×1.5 mm。电沉积前对电极材料进行预处理,依次使用 280[#],500[#],1 000[#] 的水砂纸打磨抛光,然后经过丙酮除油和浓盐酸活化处理后,用蒸馏水冲洗。为了保持镀液体系平衡,阴阳极面积比为 1:2,极板间的距离为一定值,在室温下施镀。镀 Ni 液主要组成见表 1。在整个施镀的过程中,镀液 pH 保持在 4~5。

表 1 制备 Ni 膜的电镀液主要成分

Tab. 1 Electro-bath main composition for electroplating Ni film

成分	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃
质量浓度/(g·L ⁻¹)	150	15	15

用 JSM-5610LV 扫描电镜对所制备镀层表面的微观形貌进行观察;镀膜的物相结构、晶粒度及织构分析在 D8X 射线衍射仪上进行。根据 X 射线衍射理论,在晶粒尺寸小于 100 nm 时,随晶粒尺寸的变小,衍射峰宽化变得显著,此时,应力引起的宽化与晶粒尺度引起的宽化相比,可以忽略不计,考虑样品的吸收效应及结构对衍射线型的影响,样品晶粒尺寸可以通过 Scherrer 公式^[5]计算。本实验所制得的薄膜晶粒度满足 Scherrer 公式[(1)式]的使用要求。

$$D_{hkl} = k\lambda(\beta \cos \theta)^{-1} \tag{1}$$

式中: D_{hkl} 为垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径, k 为 Scherrer 常数(通常为 0.89), λ 为入射 X 射线波长($Cu\alpha$ 波长为 0.15 406 nm, $Cu\alpha_1$ 为 0.15 418 nm), θ 为布拉格衍射角($^\circ$), β 为衍射峰的半高峰宽(rad)。

采用 MH-3 型维氏硬度仪测量 Ni 薄膜的硬度。有限元分析表明,当压痕深度等于或略小于膜厚 1/10 时,基体对测试结果没有影响^[6]。为了减小试验误差,分别对每个镀件的硬度测量 8 次,取其平均值。

2 结果和分析

2.1 添加剂对显微硬度的影响

表 2 所示为在相同的电流密度和电镀时间条件下,在含有不同添加剂的镀液中施镀后膜的硬度值。

表 2 采用含有不同添加剂的镀液施镀后镀层的硬度

Tab. 2 The hardness of coating obtained in plating

solution with different additives			
添加剂			硬度/HV
C ₁₂ H ₂₄ NaSO ₄	TJ	GL-100	
			278.5
0.1 g/L			236.5
0.1 g/L	1 g/L		523.5
0.1 g/L	1 g/L	1 mL/L	505.7

由表 2 可以看出,采用不加任何添加剂的镀液施镀时,镀膜的显微硬度值为 HV278.5,当镀液中仅加入 0.1 g/L 的 C₁₂H₂₄NaSO₄ 时,镀件的显微硬度为

HV236.5,比无任何添加剂时有所减小;然而,向镀液中同时添加 0.1 g/L 的 C₁₂H₂₄NaSO₄ 和 1 g/L 的 TJ 时,膜的硬度急剧提高至 HV523.5;当同时向镀液中添加 0.1 g/L 的 C₁₂H₂₄NaSO₄,1 g/L 的 TJ 和 1 mL/L 的 GL-100 时,膜的硬度为 HV505.7。

2.2 添加剂对表面形貌及晶粒度等的影响

对在加入不同添加剂的镀液中制得的薄膜进行显微结构分析,图 1 为在各种镀液中所获得镀层的形貌 SEM 照片。由图 1a 可以看出,在相同扫描条件下,不加任何添加剂时,镀层表面不平整,有小针孔出现;加入 C₁₂H₂₄NaSO₄ 后,镀层的表面质量得到明显的改善,表面粗糙度减小,无针孔,见图 1b;由图 1c 可知,进一步加入 TJ 显著地提高了镀层表面质量,使得镀层的粗糙度明显降低,镀层较为致密;复合加入 3 种添加剂使镀层表面形貌达到最佳状态,表面致密、平整,见图 1d。

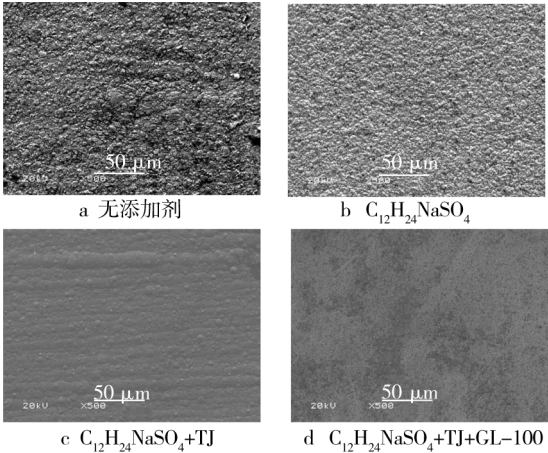


图 1 不同工艺条件下镀层的微观形貌

Fig. 1 The coating microstructure on different process conditions

由图 2 的 XRD 谱线,利用 MDI-Jade 软件,根据 Scherrer 公式,在各种镀液中所获得镀层各个晶面上的晶粒尺寸,结果见表 3。在镀液中无添加剂时所得镀层晶粒粗大,晶粒尺寸最大在(111)晶面达到 47.7 nm;C₁₂H₂₄NaSO₄ 的添加使得镀层的晶粒尺寸有所减小,结合表面形貌照片,见图 1a 和图 1b,镀层表面的致密性得到大大改善,这可能是因为 C₁₂H₂₄NaSO₄ 的加

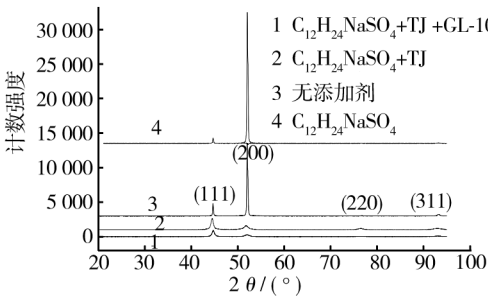


图 2 不同镀液中所获得镀膜的 XRD 分析

Fig. 2 The XRD pattern of coating under different additives

入改善了镀液对镀件的表面润湿作用,从而改善阴极的析氢现象,减少氢气泡在阴极表面滞留,使镍离子还原过程中为镍提供更多的形核核心,晶粒得到一定程度的细化,且降低镀层表面针孔;进一步加入 TJ 则显著地细化了晶粒,晶粒尺寸最大在(111)晶面仅 13.4 nm,TJ 细化晶粒的作用机理是 TJ 分子在沉积层生长时吸附在晶体生长的活性点上,有效地抑制了晶粒的生长,且增大了阴极过电位,从而促进了晶核的形成^[7-8]。再进一步加入 GL-100,晶粒尺寸比加入 TJ 时略有增加,但是结合 SEM 形貌,分析可知,复合添加剂所得镀层的表面更加致密、平整,宏观表面更加光亮,见图 1c 和图 1d。镀层晶粒尺寸比无任何添加剂时显著减小的原因应该归结于糖精的细晶强化机理,GL-100 的作用主要是抵消了添加 TJ 时镀层产生的压应力,提高了镀层表面的光亮度,改善了镀层的表面形貌,使镀层的综合性能达到最佳。因此,复合添加剂的使用,具有明显的协同作用。

表 3 不同添加剂对应镀层不同晶面的晶粒度

Tab.3 The coating grain sizes of different crystal planes corresponding to additives

晶面 指数	晶粒尺寸 / nm			
	无添 加剂	$C_{12}H_{24}NaSO_4$	$C_{12}H_{24}NaSO_4$ + TJ	$C_{12}H_{24}NaSO_4$ + TJ+GL-100
(111)	47.7	42.1	13.4	13.7
(200)	40.4	40.0	9.1	10.1
(220)	40.7	36.4	10.4	13.9
(311)	29.9	16.3	10.0	10.7

从无添加剂和仅加入 $C_{12}H_{24}NaSO_4$ 时镀层的 XRD 图谱中可以看出, 2θ 角在 52° 附近出现较强的衍射峰,对应于面心立方镍的(200)晶面,与标准的镍 PDF 卡片对比发现,镀镍层在(200)面上择优取向显著,说明晶粒以(200)晶面为密排面沉积,晶粒在(200)晶面发生织构。而复合添加剂的加入使镀层的(111)和(200)晶面衍射峰明显宽化,表明晶粒尺寸显著降低,同时改变了晶面的生长速率和晶粒快速的生长方向,改善了晶粒的择优取向生长,镀层形成(111)晶面织构,见图 2。

2.3 电流密度对硬度的影响

相同镀液,不同电流密度条件下进行相同时间的电镀,对镀层进行硬度测量,所得结果见图 3。由图 3 可知,随着电流密度的增大,镀件的显微硬度明显呈现增加趋势。这主要是因为阴极过电位随着电流密度的增加而增大,相同时间生成的晶核数量增加,造成堆积,晶粒没有足够的时间长大,使晶粒细化,导致镀层结晶致密,引起晶界密度增加,限制了位错的运动,从而增加硬度。

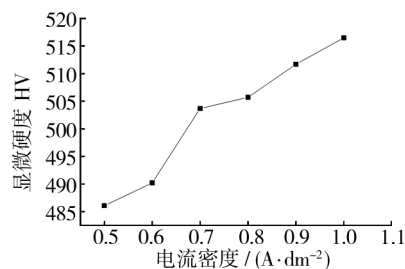


图 3 电流密度与显微硬度的关系

Fig.3 The relationship between the current density and micro-hardness

3 结论

1) $C_{12}H_{24}NaSO_4$ 的加入明显消除了镀层表面的针孔,一定程度上减小了晶粒尺寸;TJ 的添加提高了阴极过电位,阻碍晶粒长大,显著细化晶粒;GL-100 的添加提高了镀层光亮度,改善了镀层的表面质量。复合添加剂的使用,使镀层表面更加致密、平整。

2) 在无添加剂和仅加入 $C_{12}H_{24}NaSO_4$ 时,改变了镀层晶面的生长速率和晶粒快速的生长方向,使(200)晶面发生织构。 $C_{12}H_{24}NaSO_4$, TJ 和 GL-100 的复合添加可以使镀层在(111)晶面择优取向生长。

3) 在其它电镀条件相同的情况下,随电流密度的增加,镀层的硬度提高。

[参 考 文 献]

- [1] Clark D, Wood D, Erb U. Industrial Applications of Electrodeposited Nanocrystals[J]. Nanostruct Mater, 1997, (9): 755—758.
- [2] 荆天辅, 乔桂英, 熊毅, 等. 添加剂对喷射电沉积纳米晶镍的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(7): 16—17.
- [3] 刘雁红, 迟玉中, 宋永峰. 有机添加剂对电沉积 Ni-Fe 纳米合金的影响[J]. 天津科技大学学报, 2006, 21(4): 9—13.
- [4] Youseef K, Koch C C, Fedkiw P S. Influence of Additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc Chloride Electrolytes[J]. Electrochem Soc, 2004, 151: 103—111.
- [5] 王赫莹, 李德高. 镁及镁合金表面电镀镍工艺的研究[J]. 表面技术, 2004, 33(5): 48—49.
- [6] 宋博, 翁占坤, 肖作江, 等. 提高铝合金上电镀镍层结合强度的研究[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 25—27.
- [7] 范雄. 金属 X 射线学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [8] Wang H L, Chang M J, Hon M H. Determination of Thin Film Hardness for a Film/substrate System[J]. Ceramics International, 2001, 27: 385—389.
- [9] 渡边澈. 非晶态电镀方法及应用[M]. 于维平, 李获, 译. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992.
- [10] Ebrahimi F, Bourne G R, Kelly M S, et al. Mechanical Properties of Nanocrystalline Nickel Produced by Electrodeposition[J]. Nanostruct Mater, 1991, 11(3): 343—350.