

文章编号: 1001-3849(2006)06-0005-04

超声波化学沉积 Co-Ni-B-Ce合金^① 薄膜工艺的研究

张路长, 宣天鹏, 冯书争

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 研究了超声波条件下工艺参数对 Co-Ni-B-Ce合金化学沉积速度的影响,讨论了温度、声强、超声波频率、镀液组成等对沉积速度的影响。研究发现: 温度、超声波频率、镀液组成对沉积速度有较大的影响。超声波使 Co-Ni-B-Ce化学沉积速度提高 30%,在超声条件下,镀液的稳定性降低。随着声强的增加,镀液容易发生自分解,沉积速度迅速减小。通过对工艺的分析,得出了 Co-Ni-B-Ce合金超声波化学沉积的最佳工艺参数。

关键词: 超声波化学沉积; 沉积速度; 声强; 自分解

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on Ultrasonic Chemical Depositing Co-Ni-B-Ce Alloy Film Process

ZHANG Lu-chang, XUAN Tian-peng, FENG Shu-zheng

(Department of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract The effects of ultrasonic chemical deposition process parameters on deposition rate of Co-Ni-B-Ce alloy film were investigated. Effects of temperature, sound intensity, frequency, concentration of each component in the solution were discussed. The results show that temperature, ultrasonic frequency, concentration of each component in the solution affect chemical deposition rate considerably. Chemical deposition rate of Co-Ni-B-Ce is increased by nearly 30 percent under ultrasonic waves. On the other hand the stability of the solution is decreased under ultrasonic waves. As the sound intensity increases, self-decomposition of the solution becomes easier. As a result, the deposition rate is decreased swiftly. The best parameters of the process are established through analyzing these effects.

Keywords ultrasonic chemical deposition; deposition rate; sound intensity; self-decomposition

引 言

化学沉积 Co-B系合金薄膜具有高的显微硬

度、耐磨性和优良的软磁性能,其制备工艺简单,成本低廉,因此被广泛应用于计算机工业、信息产业等领域^[1]。化学沉积具有许多优点,但其沉积速度缓

① 收稿日期: 2006-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371023)

作者简介: 张路长(1984-),男,山东莘县人,合肥工业大学材料科学与工程学院硕士研究生。

慢,而在提高沉积速度方面进行的研究相对缺乏^[2]。另一方面,沉积速度不仅反映化学沉积的动力学过程,而且直接影响到镀层性能及质量^[3]。由于化学沉积 Co 基合金镀液成分及施镀工艺参数变化的复杂性,其沉积速度受多种因素影响。因此,有必要对化学沉积速度进行深入的研究。随着声化学的发展,超声波在化学工业中的应用逐渐开展起来,超声波作为一种特殊的能量输入形式在化学沉积中的应用,引起各国研究人员的重视。

宣天鹏等在化学沉积 Co-Ni-B 合金的基础上添加稀土元素,制得具有良好软磁性能的含铈镀层,并研究了稀土元素对镀层结构和性能的影响^[4]。研究认为,虽然稀土元素的电极电位较负,难以直接从水溶液里析出。但是在合适的络合剂和过渡族元素的诱导下,可以使稀土金属的电极电位正移,过渡族金属的电极电位负移,从而促使它们的电极电位趋于接近,实现过渡族金属与稀土金属的还原共沉积。本文在化学沉积 Co-Ni-B-Ce 合金薄膜最佳工艺的基础上^[5],研究了超声波化学沉积 Co-Ni-B-Ce 合金薄膜的工艺。

1 实验

1.1 镀液基础配方

镀液基础配方^[5]为: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.7 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.0 g/L; NaBH_4 0.6 g/L; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 65.0 g/L; NH_4Cl 12.0 g/L; 乙二胺 1.2 g/L; 稳定剂 1.0 g/L; θ 60℃; pH 13~14; 装载量 0.8 dm²/L; 稀土元素铈以氯化物形式加入。

1.2 实验方法

试样为 20 mm×10 mm×0.03 mm 的铜片。由于铜不能自发起镀,故需引镀。合金一旦开始沉积,便自发地进行下去。所用 AS10200ADT 型超声波发生器(280 W, 40/60 kHz)具有 40 kHz 60 kHz 两种频率,功率在最大功率 40%~90% 间可调;施镀时间为 30 min;使用 FA2004N 型电子分析天平以称量法计算试样的沉积速度。

2 结果与讨论

2.1 温度对沉积速度的影响

图 1 为温度对 Co-Ni-B-Ce 超声波化学沉积速度的影响曲线。

从图 1 可以看出,随着温度的升高,沉积速度逐

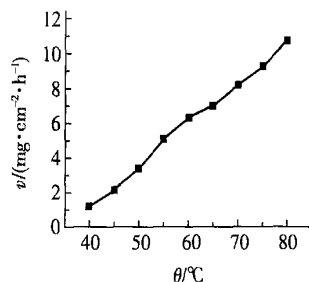


图 1 温度对 Co-Ni-B-Ce 化学沉积速度的影响

渐增加。当温度在 40~45℃ 之间时,沉积速度仅有 1~2 mg/(cm²·h),只有在 55℃ 以上沉积反应才能正常进行。当温度为 70℃ 时,超声波化学沉积速度达到 8 mg/(cm²·h)。随着温度的升高,沉积速度进一步增加。但是,温度过高时,镀层薄膜的表面质量下降。当温度达到 80℃ 时,虽然沉积速度仍有所上升,但镀层表面质量极差。可得:超声波化学沉积 Co-Ni-B-Ce 的最佳温度为 55~65℃。

2.2 声强对沉积速度的影响

图 2 所示为声强对沉积速度的影响曲线。

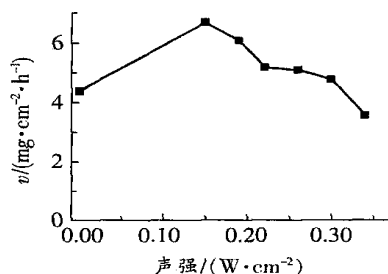


图 2 声强对 Co-Ni-B-Ce 化学沉积速度的影响

声强为声波在单位时间内通过单位面积所携带的能量^[6],其单位为 W/cm²。实验中,计算出单位面积上超声波的功率,即为超声声强。超声波作为一种能量输入方式介入后,化学沉积速度显著提高。但随着声强的增加,沉积速度出现下降。在溶液中,超声波对媒质分子以及液体结构产生巨大影响^[7],从而影响化学沉积过程。对于一个反应体系,存在一个最佳声强值,它可以使该体系获得最大的反应速度^[8]。实验中,随着声强的增加,镀液发生自分解,因而降低了沉积速度。可得,声强为 0.15 W/cm² 时,Co-Ni-B-Ce 超声波化学沉积速度最大。以下实验采用 0.15 W/cm² 的声强值。

2.3 超声波频率对沉积速度的影响

图 3 所示为 40 kHz 60 kHz 超声波对加入不同量稀土化学沉积速度的影响曲线。

图 3 可知:在相同稀土加入量时,40 kHz 超声

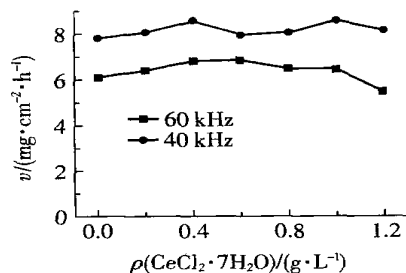


图3 频率对沉积速度的影响

波下的沉积速度高于 60 kHz 下的沉积速度。随着稀土元素加入量的增加沉积速度变化趋势不明显,即在超声波作用下稀土元素的加入对沉积速度的影响较小。稀土元素 Ce 具有较大的核电荷数,较强的吸附能力,可与镀液中钴、镍等金属离子相互降低活性,起到增加镀液稳定性的作用。以下实验采用超声波频率为 40 kHz 声强为 0.15 W/cm^2 。

2.4 主盐质量浓度对沉积速度的影响

图 4 所示为主盐质量浓度对化学沉积速度的影响曲线。

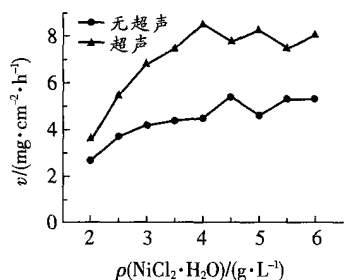


图4 主盐质量浓度对沉积速度的影响

主盐为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其质量比为 7:3。由图可见,当加入主盐较少时沉积速度很小,随着主盐质量浓度的增加,沉积速度迅速增大。络合剂与金属离子生成络合物,随主盐质量浓度的增加,促进金属离子的离解平衡^[3],所以,主盐质量浓度增大到一定值时,沉积速度趋于稳定。此时,无超声下化学沉积速度最大约为 $6 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$;而超声条件下的沉积速度最大约为 $8 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,即其沉积速度提高达 30%。可得,超声波化学沉积中 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的最佳范围分别为 9.4~11.7 g/L 3.5~5.0 g/L。

2.5 还原剂质量浓度对沉积速度的影响

图 5 所示为还原剂 (NaBH_4) 质量浓度对沉积速度的影响曲线。

由图 5 可见,随着硼氢化钠质量浓度的增加,两种情况下的沉积速度均逐渐加快。当其质量浓度增

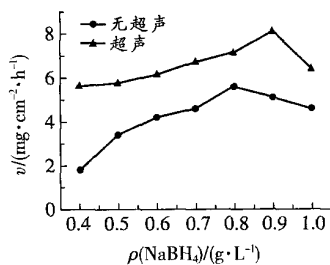


图5 还原剂质量浓度对沉积速度的影响

大到一定值时,沉积速度达到极限值。此后沉积速度迅速下降。这是因为还原剂质量浓度过大时,降低镀液的稳定性,引起镀液的自分解,使沉积速度下降^[6]。一般地,在超声波化学沉积 Co-Ni-B-Ce 的工艺中,硼氢化钠的质量浓度不能高于 0.9 g/L,其最佳范围为 0.7~0.9 g/L。

2.6 络合剂质量浓度对沉积速度的影响

图 6 所示为络合剂 ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 质量浓度对化学沉积速度的影响。

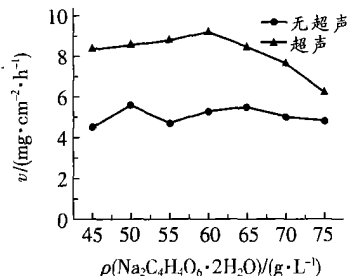


图6 络合剂质量浓度对沉积速度的影响

络合剂的主要作用是主盐的金属离子形成络合物,稳定金属离子,此外还可抑制金属氢氧化物的沉淀。由图 6 可见超声波条件下,络合剂用量与沉积速度关系曲线中有一个最高点,在该质量浓度范围内可以得到较高的沉积速度。络合剂吸附在基体表面后,在超声波的作用下能使还原剂硼氢化钠活性增强,析出量增加,提供较高的反应激活能以提高沉积速度;但随着络合剂质量浓度的增加,镀液中金属离子形成极其稳定的螯合物,从而阻碍了金属离子的还原^[3],因此沉积速度明显下降。而没有超声波作用的化学沉积中,其沉积速度随络合剂质量浓度变化较为平缓。

2.7 缓冲剂质量浓度对沉积速度的影响

图 7 所示为缓冲剂 (NH_4Cl) 质量浓度对沉积速度的影响曲线。氯化铵作为缓冲剂加入镀液中可以使镀液 pH 维持在正常范围内。

如图 7 所示,当氯化铵质量浓度较低时,缓冲能

力弱,沉积速度较快;随着缓冲剂质量浓度升高,超声波化学沉积速度逐渐下降。而无超声化学沉积速度受缓冲剂变化影响很小。

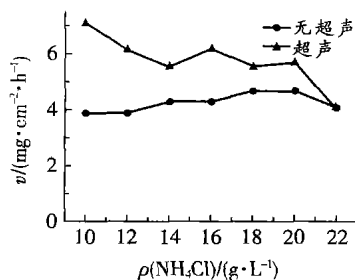


图 7 缓冲剂质量浓度对沉积速度的影响

3 结 论

1) 超声波条件下, Co-Ni-B-Ce 化学沉积速度提高达 30%。但是随着声强增加, 化学沉积镀液稳定性下降进而发生自分解, 使沉积速度迅速下降。

2) 在一定范围内, 随着温度、主盐质量浓度、还原剂质量浓度的升高, 超声波化学沉积速度增加; 超声波的介入使得镀液各组分对沉积速度的影响变得非常明显。

3) 通过对工艺过程的分析, 得到超声波化学沉积最佳工艺参数: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.7 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.0 g/L; NaBH_4 0.7 g/L; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 65.0 g/L; NH_4Cl 14.0 g/L; θ 60°C; pH 13~14; 超

声频率 40 kHz, 声强 0.15 W/cm²。

参考文献:

- [1] 章磊, 宣天鹏, 黄芹华. 钕对化学镀 Co-Ni-B 合金层结构与性能的影响 [J]. 稀土, 2003, 24(3): 20-21.
- [2] Park Y S, Lee T H, Kwon S C. Study on the effect of ultrasonic waves on the characteristics of electroless nickel deposits from an acid bath [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153: 245-251.
- [3] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 61-71.
- [4] 宣天鹏, 章磊, 黄芹华. 稀土铈对化学沉积 Co-Ni-B 合金镀层结构和性能的影响 [J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 399-401.
- [5] 冯书争, 宣天鹏, 朱云丽. 稀土镧对化学镀 Co-Ni-B 合金沉积速度的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(9): 12-16.
- [6] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992. 9-99.
- [7] 高叔轩, 刘贵昌, 张茹芝, 等. 超声波化学镀的研究进展 [J]. 表面技术, 2004, 33(2): 1-3.
- [8] 应崇福. 超声学 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 332-333.
- [9] 曾跃, 姚素薇. 电镀磁性镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1999. 47-48.

欢迎订阅

《电子工艺技术》

《电子工艺技术》是我国唯一的电子行业生产技术的综合性科技期刊, 创刊于 1980 年, 该刊集众多专业为一体, 突出工艺特色, 凡是与电子产品生产过程相关的技术, 都是该刊的报道范围。内容包括国内外电子工业生产动态, 基础理论研究和科技成果介绍及科研生产中所急需的新技术、新材料、新工艺、新设备及引进消化吸收经验等。辟有 SMT/PCB 新工艺新技术、LCD 技术、国外工艺文献导读、市场信息与新产品开发及技术讲座等栏目。内容着重于先进性和实用性。

《电子工艺技术》为双月刊, 创刊于 1980 年, 是我国的中文核心期刊, 国内外公开发行, 是一本集技术性、学术性于一身, 融广告、商情、行业信息于一体的综合性专业权威期刊。读者面已覆盖国内外电子行业及相关专业、大专院校及科研院所等单位。电子工艺天地大, 一刊在手睹精华。

◆ 大 16 开, 双月刊, 每册定价: 10.00 元, 全年 60.00 元

◆ 国内发行代号: 22-52

◆ 国外发行代号: BM 4439 ◆ 全国各地邮局均可订阅

◆ 编辑部地址: 太原市 115 信箱 (030024)

◆ 电话: (0351) 6523813 6520409

◆ 传真: (0351) 6520409

◆ 电子信箱: gytech@public.ty.sx.cn

◆ 网址: www.ersuo.com/technology_magazines.asp