

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.02.002

镀液中金属离子浓度比对化学镀 Ni-Co-P 薄膜的形貌及磁性能的影响

袁静^{1*}, 袁瑞², 冯涛¹, 毛多鹭¹

(1. 青海民族大学 物理与电子信息工程学院, 青海 西宁 810007; 2. 青海大学 化工学院, 青海 西宁 810016)

摘要: 采用化学镀法在硅基底上直接施镀了 Ni-Co-P 磁性薄膜, 通过调整镀液中金属盐浓度比控制镀层中镍、钴含量, 优化薄膜软磁性能。采用 SEM、EDAX、XRD 和 VSM 研究了镀液中不同的镍、钴浓度比对薄膜形貌、成分、厚度、镀速、结构和磁性能的影响。结果表明: 化学镀 Ni-Co-P 薄膜由瘤状 Ni-Co 颗粒组成, 镀态的 Ni-Co-P 镀层由非晶相构成。随着镀液中 Co^{2+} 浓度的增加, 镀层中 Co 元素的含量增多, Ni 元素的含量降低, 但镀层的镀速减缓, 当镀液中 Co^{2+} 含量过高时, 施镀非常困难, 而镀液中金属盐浓度比对镀层中非金属元素 P 的沉积量影响不大。Ni-Co-P 合金薄膜的饱和磁化强度随着镀层中 Co 元素含量的增加有上升趋势, 矫顽力同时呈现下降趋势。当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=2:3$ 时, 制备的 Ni-Co-P 镀层软磁性能最好, 其饱和磁化强度达到 820 emu/cc, 矫顽力仅为 4 Oe。

关键词: 化学镀 Ni-Co-P 涂层; 形貌; 晶体结构; 软磁性能

中图分类号: TG132.2 **文献标识码:** A

Influence of metal salt concentration ratio in plating bath on the morphology and magnetic properties of electroless Ni-Co-P film

Yuan Jing^{1*}, Yuan Rui², Feng Tao¹, Mao Duolu¹

(1. College of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China; 2. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: Ni-Co-P magnetic films were directly plated on the silicon substrate by the electroless plating method, and the content of nickel and cobalt in the coatings was controlled by adjusting the metal salt concentration ratio in the plating solution to optimize the soft magnetic properties of the films. Effects of metal salt concentration ratio on the coating morphology, composition, thickness, deposition rate, structure and magnetic properties of the Ni-Co-P coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion analyzer of X-ray (EDAX), X-ray diffractometer (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that Ni-Co-P coatings are in cellular structure and the coatings are composed of an amorphous phase. The content of Co element in the coating increases and the content of Ni element decreases, but the deposition rate of the coating slows down as the concentration of Co^{2+} in the plating solution increases. When the Co^{2+} concentration is too high, the plating becomes very difficult. But the metal salt concentration ratio in the solution has little effect on

收稿日期: 2021-04-12

修回日期: 2021-06-22

作者简介: 袁静(1985—), 女, 博士, 副教授, email: yuanjing860519@163.com

基金项目: 青海省自然科学基金(2019-ZJ-943Q); 中科院“西部青年学者”项目

the deposition of element P in the coating. The saturation magnetization of the Ni-Co-P alloy film has an upward trend with the increase of the Co element content in the coating, and the coercivity also shows a downward trend. The optimum concentration ratio in the solution is $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=2:3$ in the plating solution, and the Ni-Co-P coating prepared under this condition has the best soft magnetic properties, its saturation magnetization reaches 820 emu/cc, and the coercivity is only 4 Oe.

Keywords: electroless Ni-Co-P coating; morphology; crystal structure; soft magnetic properties

化学镀 Ni-P 合金涂层因具有优异的力学、电磁学和耐蚀性能而被广泛应用于机械、电化学、微电子和半导体领域^[1-3]。基于 Ni-P 二元合金涂层,进一步开发了添加 W、Zn、Cu、Co、Fe 的三元甚至四元合金涂层,这些涂层优化了 Ni-P 二元合金的力学或电磁学性能^[4-6]。

对比 Ni-P 基合金的磁性能来说, Ni-Co-P、Ni-Fe-P 和 Ni-Co-Fe-P 合金的饱和磁化强度一般优于 Ni-P 合金。其中,化学镀 Ni-Co-P 合金经退火后结晶化,可作为磁记录、磁屏蔽等领域的材料,而初镀的非晶态 Ni-Co-P 合金层则具有高磁导率和低矫顽力,是较好的软磁材料。Kim D H 等^[7]在铜片上制备了 Ni-Co-P 合金,发现 Ni-Co-P 合金具有低矫顽力和高矩磁比。毕韶丹^[8]在 A3 钢上制备了化学镀 Ni-Co-P 合金层,发现主盐浓度比、pH 和温度均对合金层的沉积速度和硬度有影响。Liu W L 等^[9]研究了 Ni-Co-P 合金的初期生长行为、镀速和表面形貌随施镀条件的变化,发现当镀层中的镍含量增加时,镀层镀速明显增加,而且镀层中 P 元素的含量与 Ni 元素的含量增长呈现正相关趋势。而单质镍和钴的饱和磁化强度分别为 $544 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $167 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 钴的磁矩比高于镍,所以当镀液中 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的浓度不同时会导致镀层中不同的 Ni 和 Co 成分比,对镀层的磁性能会有较大的影响^[10]。

本实验以化学镀的方法在 Si 基衬底上直接制备 Ni-Co-P 合金层,通过调节镀液中金属离子浓度比实现对镀层中 Ni 和 Co 的调节,制备了一系列 Ni-Co-P 合金镀层,表征了镀层的形貌、结构和磁性能,获得软磁性能最优的 Ni-Co-P 合金,优化了化学镀镀液中 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 的浓度比。

1 实验

1.1 材料

本实验所用基体材料为单晶硅片。硅片切割成

10 mm×10 mm×3 mm 的试样,用去离子水、乙醇超声清洗后直接进行镀前处理。

1.2 工艺流程

化学镀前处理的工艺流程为:试样→除油→粗化→敏化→活化。其中,除油液成分及工艺条件为:配制体积比 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$:去离子水=1:1:6 的溶液,80 °C 水浴加热下处理 10 min。粗化液成分及工艺条件为:配制体积比 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}=10:1$ (NH_4F 含量为 40 g/100 mL) 的溶液,室温处理 5 ~ 10 min。敏化液成分及工艺条件为:0.1 mol/L SnCl_2 +5 mL HCl,室温下超声辅助处理 10 min。活化液成分及工艺条件为:0.1 mol/L PdCl_2 +5 mL HCl,室温下超声辅助处理 10 min。活化完成后,基体用去离子水和乙醇超声清洗后直接进行化学镀。化学镀液的配制如表 1 所示,镀液 pH 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至 9.0,将前处理后的硅基体置于恒温水浴锅上进行化学镀,镀液温度控制在 85 °C,施镀时间为 10 min。化学镀处理后,试样从镀液中取出,水洗、干燥后进行形貌、组织和磁性能的测试。调整化学镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 分别为 4:1、3:2、1:1 和 2:3,在不同金属离子浓度比下制备的 Ni-Co-P 化学镀层分别命名为 N8C2、N6C4、N5C5 和 N4C6。

表 1 化学镀 Ni-Co-P 薄膜镀液成分及实验参数

Tab.1 Composition of electroless Ni-Co-P film plating solution and operating conditions

镀液组分	浓度	施镀条件
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.06 mol/L	温度 85 °C pH=9.0
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40 g/L	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40 g/L	
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1 mol/L	

1.3 结构与性能测试

采用高分辨扫描电子显微镜(Hatchi S-4800)用于表征试样的表面和剖面形貌,加速电压为 5 kV。能量散射 X 射线光谱分析(Genesis XM2)用于分析

试样表面化学成分,工作电压为 15 kV。X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX 2500X)用于分析试样物相结构,采用波长为 0.154 nm 的 Cu K α 入射源,扫描角度 2θ 设为 $10 \sim 90^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,试样的软磁性能由振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7304, America)进行测试。

2 结果及讨论

2.1 金属离子浓度比对 Ni-Co-P 镀层的形貌和成分的影响

本实验以 NiSO_4 和 CoSO_4 作为镀液中的主盐,分别向体系中提供 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ,实验中 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 首先与溶液中的络合剂形成了络合离子,络合离子在次亚磷酸钠的作用下被进一步还原成了单质钴和镍,同时伴随着磷析出,这样钴、镍和磷就共同沉积形成了 Ni-Co-P 合金镀层。图 1 是硅基体上不同金属离子浓度比下制备的 Ni-Co-P 镀层的表面形貌

图。从图 1 中可以看出,化学镀后硅基体表面分布着大小不一的瘤状 Ni-Co 颗粒,瘤状物的尺寸在微米至十几微米之间,镀层对基体的包覆较完整,镀层结构致密,不同金属离子浓度比下制备的镀层在形貌上几乎没有差别。图 1(a)显示当镀液中 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的浓度较高(3:2)时,镀层表面的微孔数量较多,而随着镀液中 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的浓度降低,镀层表面的微孔数量减少。其原因可能是:当镀液中 Co^{2+} 浓度较高时,化学镀的沉积速度较慢,镀层的成核率低,镀层表面的缺陷更多。当进一步提高镀液中 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的浓度比至 4:1 时,施镀非常困难,施镀 10 min 后发现没有合金层沉积。随后,对 Ni-Co-P 样品进行了成分测试,测试结果如表 2 所示。测试发现膜层主要由 Ni、Co 和 P 元素构成(少量 Si 元素来源于基体),镀层中 Ni 和 Co 的含量随着镀液中的 Ni 与 Co 离子浓度比而不同,而 P 元素的含量则在 8.1 wt.%~10.5 wt.% 之间浮动。

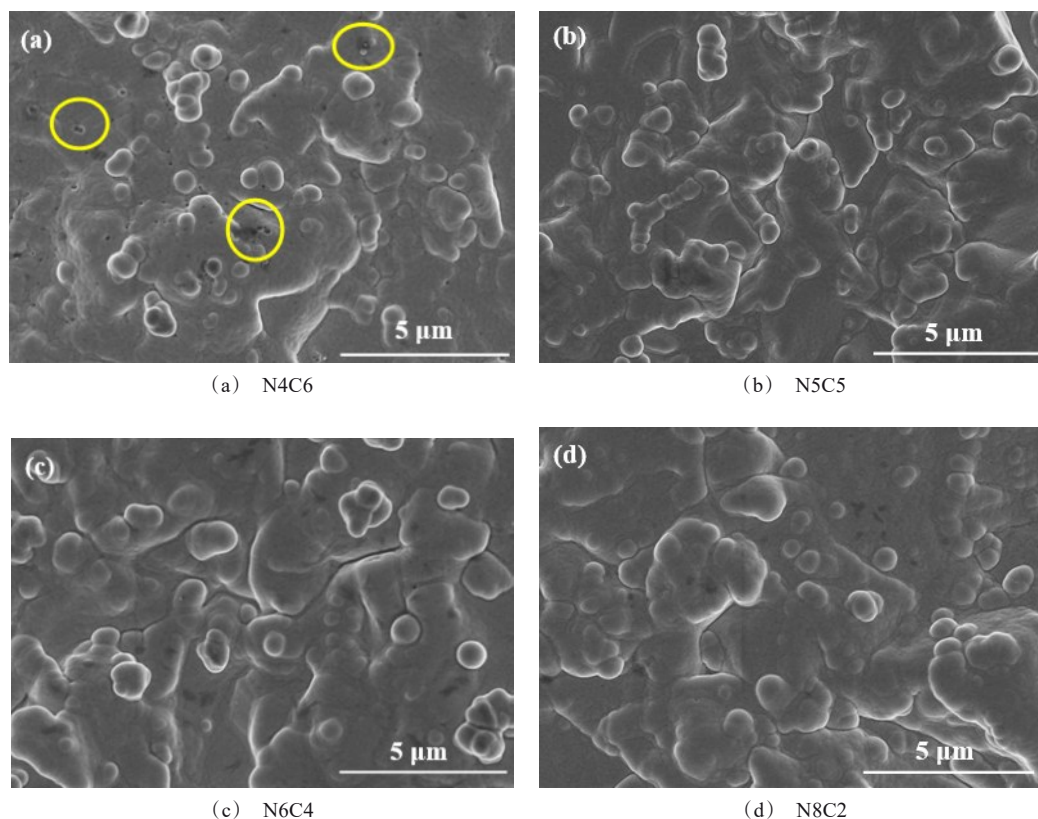


图 1 化学镀 Ni-Co-P 涂层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of electroless Ni-Co-P coatings

表2 化学镀Ni-Co-P薄膜的化学组成

Tab.2 Chemical composition of electroless Ni-Co-P films

样品号	元素组成/(wt.%)			
	Si	P	Ni	Co
N4C6	8.6	8.1	38.9	44.6
N5C5	9.9	9.0	43.3	37.7
N6C4	2.0	9.5	53.7	34.7
N8C2	1.5	10.5	67.0	21.1

图2总结了镀层中的Co含量和Ni含量与镀液中 $[\text{NiSO}_4/(\text{NiSO}_4+\text{CoSO}_4)]$ 的对应关系。总体来说,镀层中Ni元素含量随着镀液中 $c(\text{Ni}^{2+})$ 的增加而增加,而同时Co元素含量则随之减少。当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+})$ 的浓度比为2/3时,镀层中Ni元素含量为38.9 wt.%,而Co元素含量为44.6 wt.%,可以得出镀层中Ni和Co元素含量比为0.87;当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+})$ 浓度比增至比值为1时,镀层中Ni原子含量为43.3 wt.%,而Co原子含量为37.7 wt.%,可以得出镀层中Ni和Co元素含量比为1.15;同样可计算得到当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+})$ 浓度比增至3/2时,镀层中这两种元素含量比为1.55。该结果说明:当镀液中 $c(\text{Co}^{2+})$ 较高时, Co^{2+} 的沉积速度明显低于 Ni^{2+} 的沉积速度,使得镀层中Co含量比小于镀液中 $c(\text{Co}^{2+})$ 的浓度比。但当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+})$ 浓度比增至比值为4时,镀层中这两种元素含量比为3.18,说明当镀液中 Co^{2+} 的浓度较低时, Ni^{2+} 的沉积速度也加快。

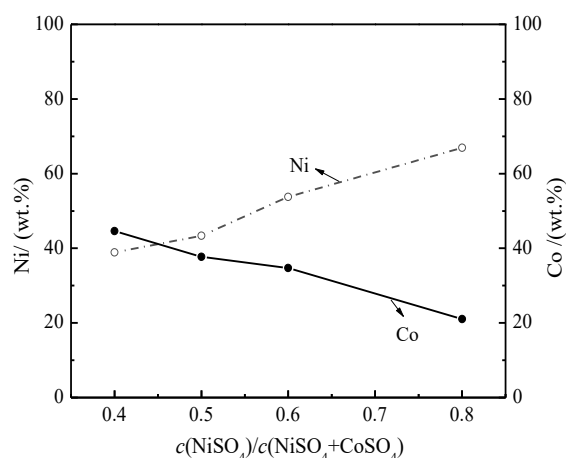
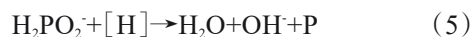
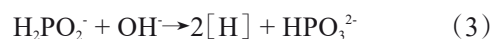
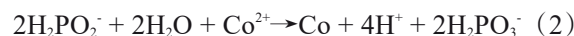
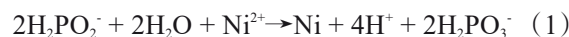


图2 不同金属离子浓度比下Ni-Co-P镀层中Ni和Co的含量

Fig.2 The content of Ni and Co in the Ni-Co-P coating under different metal ion concentration ratio

化学镀镍钴合金时,钴元素的标准电位是 -0.277 V ,而镍的标准电位 -0.250 V ,显然钴的标准电位低于镍,所以镀钴比镀镍难,该沉积反应方程式为^[11]:



随着镀液中 Co^{2+} 浓度增大,化学镀反应速率减小,致使镀层的沉积速度较慢,而镀液中过多的 Co^{2+} 甚至阻碍Ni-Co-P镀层的沉积,所以N2C8镀层没有施镀成功。

2.2 金属离子浓度比对Ni-Co-P镀层厚度的影响

图3显示了不同金属离子浓度比下施镀10 min获得的Ni-Co-P镀层的断面图。从图3中可知,Ni-Co-P镀层与基体间有纳米量级的间隙,镀层厚度比较均匀,而且镀层的厚度随着镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+})$ 的浓度比不同而变化。采用Nano Measure软件计算了镀层的平均厚度,结果显示样品N8C2的厚度为 $0.96\text{ }\mu\text{m}$,样品N6C4的厚度为 $0.81\text{ }\mu\text{m}$,样品N5C5的厚度为 $0.61\text{ }\mu\text{m}$,样品N4C6的厚度为 $0.43\text{ }\mu\text{m}$ 。该结果表明:镀层的沉积速度随着镀液中 Co^{2+} 浓度的升高而降低,进一步证明了化学镀钴比化学镀镍困难,钴在镀液中比镍难还原,所以镀液中 Ni^{2+} 的浓度较大时,镀层的沉积速度更快。

图4总结了不同金属离子浓度比下镀层的沉积速率。从图4可知,随着镀液中 Ni^{2+} 浓度的增加,镀层的沉积速率逐渐增快。从计算镀层厚度的标准差可以看出,镀层的平整度也随着镀层变厚而变得更加平整。

2.3 金属离子浓度比对Ni-Co-P镀层结构的影响

图5为不同金属离子浓度比下制备的Ni-Co-P镀层的XRD图。所有Ni-Co-P镀层均在 45° 左右出现一个较宽的馒头峰,表明镀层主要由非晶相构成^[12]。同时发现,随着镀液中 Ni^{2+} 浓度的增大,衍射峰的强度逐渐增强,其原因在于随着镀液中 Ni^{2+} 浓度增大,化学镀反应速度增快,样品沉积量增大而使得衍射峰强度增强。

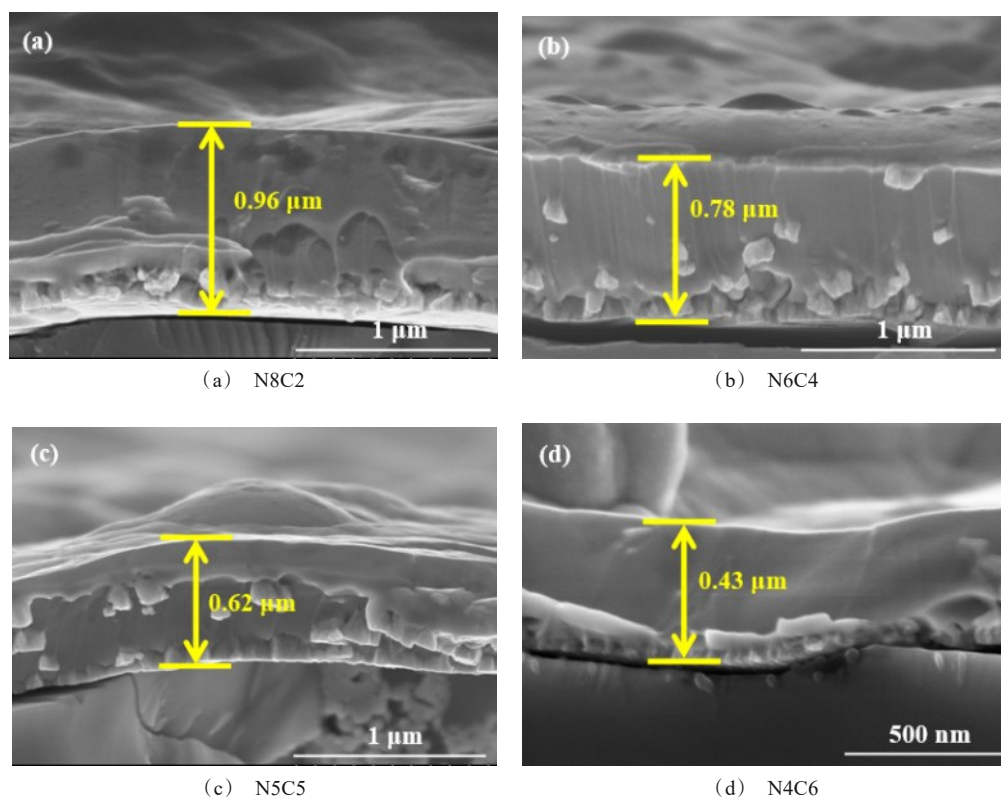


图 3 Ni-Co-P 化学镀层的断面形貌图

Fig.3 Cross-section morphology of Ni-Co-P chemical coating

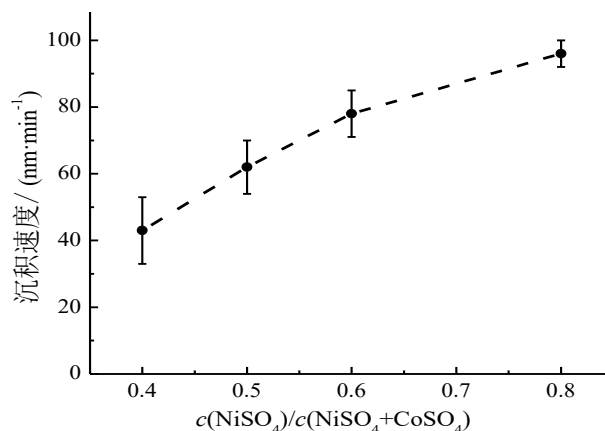


图 4 不同金属离子浓度比下 Ni-Co-P 化学镀层的镀速

Fig.4 Deposition rate of Ni-Co-P coating under different metal ion concentration ratio

2.4 金属离子浓度比对 Ni-Co-P 镀层磁性能的影响

本实验对镀液中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 浓度比不同的 4 个 Ni-Co-P 镀层进行了磁性能的测试,测试结果如图 6 所示。结果显示,化学镀 Ni-Co-P 薄膜的矫顽力(H_c)较低,整体呈现软磁性能,而且当镀层中 Ni 和 Co 含量不同时,镀层的饱和磁化强度(M_s)差异较大。其

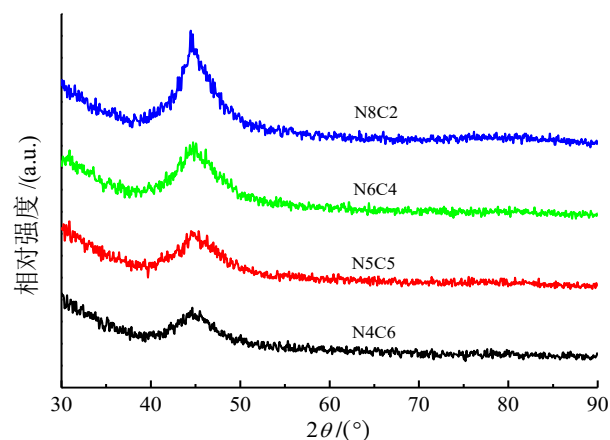


图 5 Ni-Co-P 化学镀层的 XRD 谱图

Fig.5 XRD pattern of Ni-Co-P chemical coating

中,N4C6样品的饱和磁化强度为 820 emu/cc,N5C5样品的饱和磁化强度降至 578 emu/cc,N6C4样品的饱和磁化强度进一步降低至 330 emu/cc,最后 N8C2样品的饱和磁化强度降至 281 emu/cc。总之,Ni-Co-P 镀层的饱和磁化强度随着镀液中 Co^{2+} 浓度的增加而上升,所以提高镀液中 Co^{2+} 浓度能够优化镀

层的饱和磁化强度^[13-14]。但当镀液中的 Co^{2+} 含量过高时,镀层的镀速严重减缓甚至施镀失败,所以需要合理地选择镀液中 Co^{2+} 的浓度。

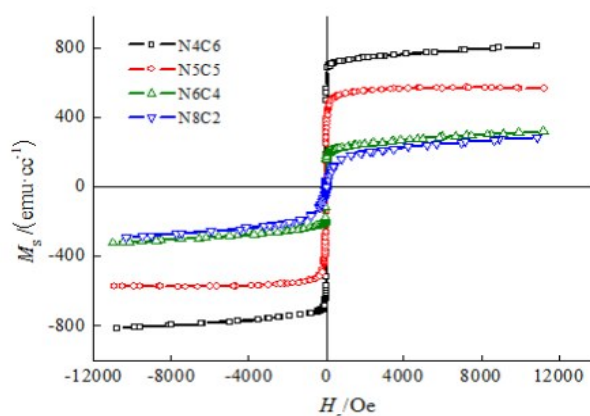


图6 Ni-Co-P化学镀层的磁滞曲线

Fig.6 Magnetic hysteresis curves of Ni-Co-P chemical coating

为了进一步研究镀层中Co含量对薄膜磁性能的影响,镀液中 $[\text{NiSO}_4/(\text{NiSO}_4+\text{CoSO}_4)]$ 的浓度比与镀层饱和磁化强度和矫顽力的对应关系,如图7所示。

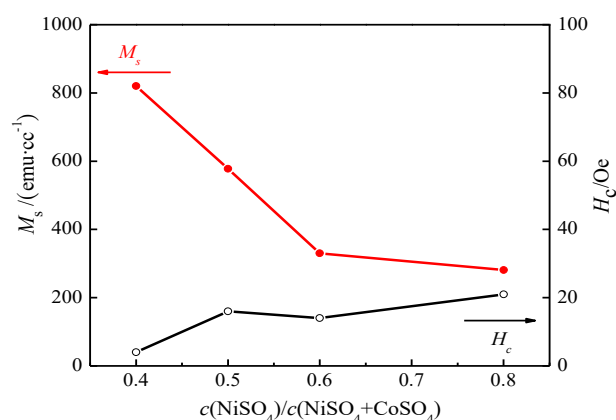


图7 不同金属离子浓度比下Ni-Co-P化学镀层饱和磁化强度和矫顽力关系图

Fig.7 Saturation magnetization and coercivity of Ni-Co-P coating under different metal ion concentration ratio

从图7可以发现,随着镀液中 Co^{2+} 浓度增大,镀层的饱和磁化强度逐渐升高,而矫顽力逐步下降,样品N4C6具有最高的饱和磁化强度和最低的矫顽力,其软磁性能最优。分析原因在于单质钴的饱和磁化强度高于单质镍,所以镀液中 Co^{2+} 浓度较高时,获得的镀层中的Co含量较高,使得镀层的饱和磁化

强度得到提升。而影响矫顽力的因素较为复杂,其大小不仅与镀层的成分有关,还与镀层的相结构有关。实验表明,当镀层中Co含量较大时,镀层的矫顽力较小,可能是因为Co含量较高的Ni-Co-P镀层的非晶化程度增强,使其畴壁位移的阻碍小。总之,通过化学镀法可以在硅基体上制备具有较高饱和磁化强度和较低矫顽力的软磁薄膜。

3 结论

(1)采用化学镀法在硅片基体上直接施镀了Ni-Co-P薄膜,薄膜厚度、沉积速率和镀层中Ni元素的含量均随着镀液中 Ni^{2+} 浓度增加而增加,而镀层中Co元素含量则随着镀液中 Ni^{2+} 浓度增加而减小。镀态的Ni-Co-P合金薄膜均为非晶相。

(2)化学镀制备的Ni-Co-P合金薄膜的饱和磁化强度随着镀层中Co含量的增加而增加,而矫顽力随着镀层中Co含量增加而呈现降低趋势,镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=2:3$ 条件下制备的镀层N4C6的软磁性能最优,其饱和磁化强度达到820 emu/cc,矫顽力仅为4 Oe。

参考文献

- [1] Czagány M, Baumli P, Kaptay G. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel [J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 160-169.
- [2] Ghavidel N, Allahkaram S R, Naderi R, et al. Corrosion and wear behavior of an electroless Ni-P/nano-SiC coating on AZ31 Mg alloy obtained through environmentally-friendly conversion coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 382: 125156.
- [3] Zhan X, Daniil M, Liu X Y, et al. Effect of tungsten alloying on magnetic properties of amorphous Ni-P [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 742-749.
- [4] Zhang Q, Ning L P, Wang C Y, et al. Fabrication and characterization of bio-based shielding material with dissimilar surface resistivity prepared by electroless Ni-Fe-P alloy plating on bamboo [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 21064-21078.
- [5] Majumdar G, Biswas N, Pramanik A, et al. Optimization of mass deposition and surface roughness for ternary Ni-

- Cu-P electroless coating using VIKOR method[J]. Advances in Materials and Processing Technologies, 2017, 3 (2): 186-195.
- [6] Zhou P, Cai W B, Yang Y B, et al. Effect of ultrasonic agitation during the activation process on the microstructure and corrosion resistance of electroless Ni-W-P coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 103-115.
- [7] Kim D H, Aoki K, Takano O. Soft magnetic films by electroless Ni-Co-P plating[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1995, 142: 3763-3767.
- [8] 毕韶丹. 化学镀 Ni-Co-P 合金的工艺控制因素[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 46-47.
- [9] Liu W L, Chen W J, Tsai W J, et al. Effect of nickel on the initial growth behavior of electroless Ni-Co-P alloy on silicon substrate[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 3843-3848.
- [10] 庞建锋. 粉煤灰漂珠/镍-钴-磷磁性复合材料的制备与表征[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(11): 23-27.
- [11] Liu C M, Tseng Y C, Chen C, et al. Superparamagnetic and ferromagnetic Ni nanorod arrays fabricated on Si substrates using electroless deposition [J]. Nanotechnology, 2009, 20: 1-7.
- [12] 卑多慧, 宣天鹏. 化学镀 Co-Ni-P 薄膜的组织 and 生长机理研究[J]. 材料保护, 1999, 3(32): 1-4.
- [13] Sankara Narayanan T S N, Selvakumar S, Stephen A. Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: Preparation and characteristics[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 172(2-3): 298-307.
- [14] Rivero G, Garca M. Magnetic and structural properties of electrodeposited Co-Ni-P amorphous ribbons[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, 177 (181): 119-120.

新书讯

《电子电镀技术 第二版》

由刘仁志编著的《电子电镀技术》将于 2023 年 3 月由化学工业出版社出版发行。这是在 2008 年第一版基础上根据近年电子电镀技术的新发展做出的修订版。作者通过自己从事电子电镀多年的经历,以新的视角对电子电镀的常识做了通俗的讲解,在基础内容中增加了量子电化学相关内容。全书内容涉及电镀基本知识和各种电子电镀技术,包括通用电子电镀工艺、专用的电子电镀工艺,如印制线路板电镀、电子连接器电镀、线材电镀、微波器件电镀、塑料电镀、纳米电镀等。在介绍各种工艺的同时还对技术应用做了说明。对需要了解电子电镀技术的读者是一本信息量较大的读物。适合从事电子电镀的专业人员和教师、学生阅读,也可以做为相关专业的教材。其中有些章节的末尾对该领域的技术动向和发展趋势做了预测,提出了一些新课题和新设想,对科研人员具有参考价值。

