



NH₄F 对化学镀镍液的作用机理及镀层性能的影响

应华根 罗伟 严密*

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

关键词: 氟化铵; 化学镀镍磷; 缓冲能力; 镀层性能

中图分类号: O614.81+3; TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0295-05

Effects of NH₄F on Electroless Ni-P Plating Bath and Properties of Coatings

YING Hua-Gen LUO Wei YAN Mi*

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The deposition rate and buffering capability of electroless Ni-P plating were studied by ammonium fluoride addition. SEM images show that the coating surface is finer when ammonium fluoride is added in the bath. The electrochemical measurements show that the corrosion resistance of the Ni-P coatings from the bath with ammonium fluoride is greatly improved. EDS shows that the distribution of phosphorus of the coating from the bath with ammonium fluoride is much more uniform than the coating from the original bath, and the surface microhardness is also improved. Ammonium fluoride is proved to be an excellent buffering agent.

Key words: ammonium fluoride; electroless Ni-P plating; capability of buffering; properties of coatings

氟元素是周期表中最活泼的非金属元素,有着最强的电负性,氟化物有着特殊的化学性能。关于氟化物在化学镀镍磷工艺中的应用已有报道,在镁基体上化学镀的前处理过程中,常用氢氟酸或氟化氢铵来进行活化处理;硅片表面上的化学镀也通常用 HF 与 HNO₃ 或 HCl 的混酸来活化,使硅片表面产生 Si-H 键。另外,如果在化学镀液中添加少量的氟化钠,则起到加速的作用^[1]。对于氟化物在化学镀镍磷工艺中的报道仅限于此,未见有关氟化物在化学镀中其它作用的研究。鉴于此,本工作以氟化铵为研究对象,对其在弱碱性的条件下对化学镀液的缓冲能力、沉积速度以及所得镀层性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 样品的处理

化学镀的试样为 30 mm × 30 mm × 3 mm 的 45 号钢。样品打磨抛光后,经过超声波除油、酸洗活化,再进行 Ni-P 化学镀。

1.2 化学试剂及施镀工艺

化学镀液的基本配方和工艺参数为:硫酸镍(NiSO₄·6H₂O) 30 g·L⁻¹;次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O) 30 g·L⁻¹;柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 25 g·L⁻¹。氟化铵(NH₄F)的添加范围为 0~25 g·L⁻¹,浓度分别为 0、1、2、3、4、5、10、15、20、25 g·L⁻¹。此外,为做比较,在基本配方的基础上还分别添加丁二酸((CH₂)₂

收稿日期:2006-06-25。收修改稿日期:2006-12-22。

国家自然科学基金资助项目(No.50471041)。

*通讯联系人。E-mail: mse_yanmi@zju.edu.cn

第一作者: 应华根, 男, 31 岁, 博士研究生; 研究方向: 表面处理。

(COOH)₂ 20 g·L⁻¹; 氯化铵(NH₄Cl) 20 g·L⁻¹; 氟化钠(NaF) 20 g·L⁻¹; 无水乙酸钠(CH₃COONa) 20 g·L⁻¹; 硼酸(H₃BO₃) 20 g·L⁻¹。镀液初始的 pH 值调为 8.50, 施镀温度严格控制为(70 ± 1) °C。

1.3 镀层性能测试

用 FEI SIRION 场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析镀层形貌和成分分布。用 HV-1000 型显微硬度仪测定镀层的显微硬度, 加载载荷为 0.98 N, 加载时间为 20 s; 在同一表面随机选取 10 个点, 测量后取平均值。用增重法确定化学镀的沉积速率, 试样称重选用 DT-100 光电天平, 精度 0.1 mg。用 PHS-3B 型 pH 计测量镀液的 pH 值。电化学测试采用英国 Solartron 公司生产的 SI1287 电化学工作站, 测定了镍磷合金镀层在未除氧 3.5mass%NaCl 溶液中的极化曲线。研究电极为面积为 1 cm² 的 Ni-P 合金, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 扫描速度 2 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 氟化铵对化学镀镍磷镀速的影响

氟化铵的加入量与镀速的关系如图 1, 当氟化铵的添加量小于 2 g·L⁻¹ 时, 镀速随氟化铵添加量的增加而提高; 添加量为 2~10 g·L⁻¹ 时, 镀速随氟化铵添加量的增加而降低, 但仍有加速作用; 当添加量为 10~20 g·L⁻¹ 时, 镀速平缓下降; 此时如果再增加氟化铵的用量, 则镀速迅速下降。在添加 2 g·L⁻¹ 氟化铵时, 沉积速度从 11.7 mg·cm⁻²·h⁻¹ (未添加氟化铵) 升高到 17.4 mg·cm⁻²·h⁻¹, 提高了 49%。

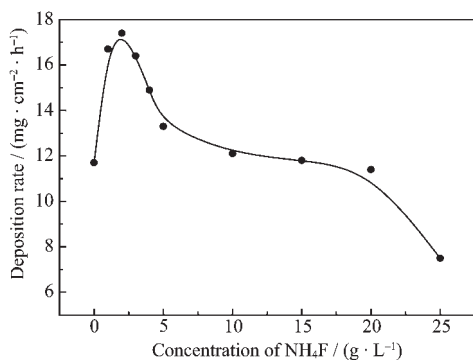


图 1 氟化铵添加量对镀速的影响

Fig.1 Effect of NH₄F concentration on deposition rate

铁基金属本身不具备催化活性, 但因其其在电解液中比镍活泼, 通过溶液中的置换反应在表面沉积出一层比较薄的镍, 因而可以诱发化学沉积过程。依据原子氢理论, 扩散到试样表面的 H₂PO₂⁻ 在催化

和加热的条件下水解放出原子 H, 或由 H₂PO₂⁻ 催化脱氢产生原子 H, 即式(1)、(2)所示的反应^[2]:



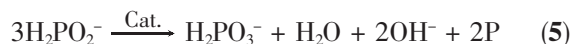
随后 Ni²⁺ 吸收由吸附在金属表面的 H 原子提供的电子而被还原成金属镍, 并沉积在基体表面, 即



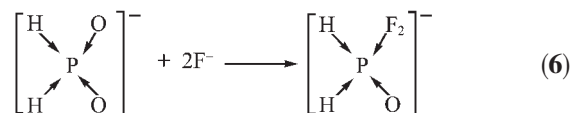
同时 H₂PO₂⁻ 又可被 H 原子还原而沉积出 P, 即



或发生自身氧化还原反应沉积出 P, 即



添加少量的氟化铵能提高镀速, 这是因为铵根离子在化学镀中具有加速作用^[2], 但更重要的是由于 F⁻ 很容易吸附在催化表面, 并与吸附在金属表面上的 H₂PO₂⁻ 相互作用, 使 H₂PO₂⁻ 中氧原子被 F⁻ 取代形成配位化合物, 如式(6)所示,



在空间位阻作用下, H-P 键能减弱, 加速了 H₂PO₂⁻ 的 H-P 键的断裂^[1], 即促进了式(1)、(2)的反应, 从而提供了大量的活泼初生态的原子 H, 进而促进了式(3)、(4)、(5)的反应。F⁻ 被认为是一种电极表面的活化剂, 邵忠财等^[3]认为 F⁻ 能减少界面反应的阻力, 并通过研究发现 F⁻ 能降低基体表面化学镀镍反应的活化能, 根据 Arrhenius 方程, 反应速率常数:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (7)$$

在反应绝对温度 *T* 不变的情况下, 反应活化能 *E_a* 减小, 则反应速率常数增大, 从而提高了沉积反应的速度。

随着氟化铵添加量的增加, F⁻ 的大量吸附阻碍了 H₂PO₂⁻ 在催化活性表面上的吸附, 另外, 氨和氟离子都能与 Ni²⁺ 在水溶液中形成配合离子^[4],



如式(8)、(9)所示, 随着氟化铵在溶液中量的增加, 溶液中游离的镍离子的量逐渐减少, 而化学镀镍磷的速率可用下面两式表示^[5],

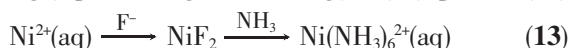
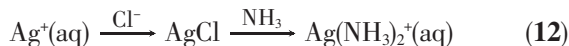
$$V_{\text{Ni}} = k_{\text{Ni}} c_{\text{Ni}^{2+}}^{n_1} c_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}^{n_2} \quad (10)$$

$$V_P = k_P c_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}^{m_1} c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{m_2} c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{n_1} c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{n_2} \quad (11)$$

式中 k_{Ni} 、 k_P 是速率常数, m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 是反应级数, $c_{\text{Ni}^{2+},\text{ads}}$ 、 $c_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$ 、 $c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 分别是吸附在试样表面的各离子(原子)的浓度, 镀速 $V = V_{\text{Ni}} + V_P$ 。随着溶液中 NH_4F 的量的增加, 吸附在试样表面的 H_2PO_2^- 以及游离的镍离子的量的减少, 使得镍磷在基体上的沉积速度下降。

2.2 氟化铵对镀液稳定性的影响

在本实验中, 添加各种浓度 NH_4F 的镀液中均未出现沉淀, 溶液较稳定。但文献^[2]认为: NaF 作为加速剂, 用量超过 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀液的稳定性变差, 会出现沉淀现象, 这是由于 NiF_2 在水中溶解度很小的缘故。本次实验的温度为 70°C , 在 70°C 时, NiF_2 在水中的溶解度也只有 $2.56^{[6]}$, 但实验中并未出现沉淀现象。产生这种结果的原因与在含有 Ag^+ 的溶液中滴加 Cl^- 产生白色沉淀, 再往溶液中加入氨水, 则沉淀溶解的原因相似, 如果这个过程可表示为式(12)^[7], 则往镀液中添加 NH_4F 可表示为式(13):



由于 NH_4^+ 和 F^- 是同时加入溶液中的, 因而沉淀就难以形成。所以添加 NH_4F 的溶液具有较好的稳定性。

2.3 氟化铵对镀液缓冲性能的影响

镀液施镀 1 h 后的 pH 值变化量(减小量), 与氟化铵添加浓度的关系如图 2 所示, 可以看出: 氟化铵添加量低于 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着添加量的增加, pH 值的变化量先有一个很小的上升趋势, 但随着氟化铵添加量的增加, pH 值的变化量迅速降低, 最后逐渐趋于平缓。从总的趋势来看, 镀液 pH 值的变化量随氟化铵的增加而减小, 即镀液的缓冲性能随氟化铵的增加而提高。

氟化铵具有缓冲性能的原因主要是由于氟离子很容易与水发生反应^[8], 即



随着反应的进行, 由式(1)、(3)不断产生的 H^+ 与式(14)、(15)产生的 OH^- 和 O^{2-} 反应, 生成了水, 稳定了 pH 值的变化, 即提高了镀液的缓冲性能。当氟化铵添加量在 $0 \sim 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于其加速作用, 使式(1)、(3)的反应加剧, 产生了大量的 H^+ , 而此时 F^- 的浓度较低, 由式(14)、(15)产生的 OH^- 和 O^{2-} 的量不足

以充分中和 H^+ , 加速作用占主导, 因而 pH 值的变化较大。但随着氟化铵添加量的增大, F^- 的浓度提高, 由式(14)、(15)产生的 OH^- 和 O^{2-} 的量增加, 缓冲性能逐渐提高。

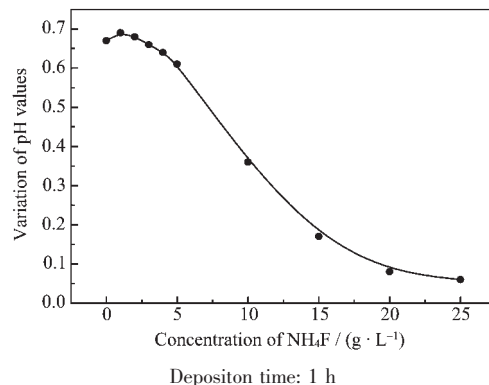


图2 镀液 pH 值变化量与氟化铵添加浓度的关系

Fig.2 Variation of pH values of plating bath as a function of NH_4F concentration

表 1 列出了在基本配方中分别添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同缓冲剂, 在施镀 1 h 后的 pH 值的变化量。图 1, 镀液中添加 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟化铵时, 镀速有较大的下降, 因而采用添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的缓冲性能作为比较。从表中可以看出氯化铵也具有一定的缓冲作用, TSN 等人^[9]在实验中也以氯化铵作为缓冲剂。对比各常用缓冲剂的缓冲性能, 氟化铵在镀液中的缓冲性能明显优于其他缓冲剂。

表 1 基本配方中分别添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同缓冲剂, 在施镀 1 h 后镀液的 pH 值变化量

Table 1 Variation of pH values of plating bath by addition of different buffering agents with concentration of $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ after being plated for an hour

Buffering agents	Variation of pH values
NH_4F	0.08
NaF	0.19
H_3BO_3	0.26
$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	0.28
CH_3COONa	0.31
NH_4Cl	0.37
Without buffering agent	0.67

镀液的缓冲性能越好, pH 值越稳定, 镀层的磷含量分布也就越均匀。在其他条件不变的条件下, 基本配方中未添加氟化铵与添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟化铵, 所得镀层的底层与表面层的磷含量分布如表 2 所示, 其中底层为最开始沉积的镀层, 表面层是最

后沉积的镀层,镀层的厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 。可以看出,氟化铵的添加,显著提高了镀液的缓冲性能,镀层的磷含量分布均匀。这是因为镍的沉积产生了大量的 H^+ , H^+ 浓度的增加促进了式(4)、(5)的反应,同时抑制了式(3)的反应,因而镀层中磷的相对含量增加。随着沉积反应的进行, H^+ 浓度的增加, pH 值下降,镀层的磷含量也逐渐增加,造成在垂直于镀层的方向上,磷含量呈梯度分布。

表2 镀层中底层与表面层的磷含量分布

Table 2 Distribution of phosphorus of deposits (mass%) on bottom and surface layer

	Without NH_4F	NH_4F ($20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Bottom layer	4.52	4.70
Surface layer	6.44	4.82

2.4 氟化铵对镀层表面形貌及显微硬度的影响

图3所示的是未添加氟化铵(a)和添加 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化铵(b)的镀液中所得镀层的表面形貌。镍磷合金形核长大遵循二维晶核长大模型,随着镀层的生长和增厚,逐渐形成了圆丘状的胞状物^[10]。

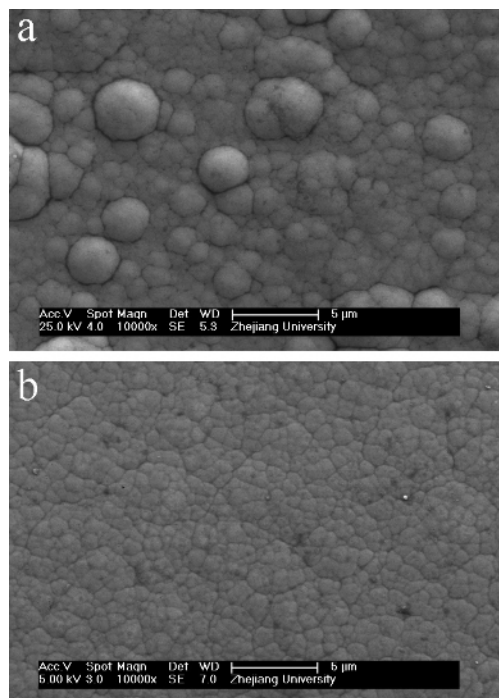


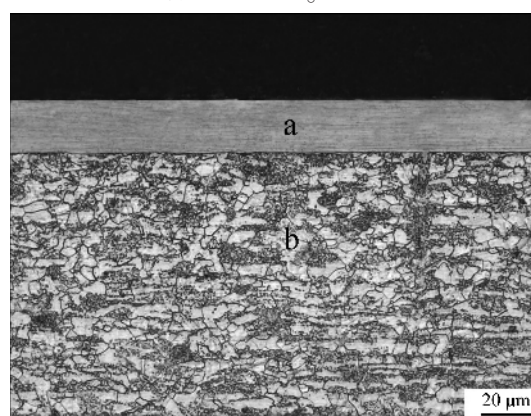
图3 镀液中未添加氟化铵(a)和添加 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化铵(b)所得镀层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of deposits: (a) without NH_4F ; (b) with the addition of $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NH}_4\text{F}$

由图3可以看出,氟化铵的添加对镀层表面形貌产生了明显的影响。未添加氟化铵时,所得镀层胞状物粗大,排列松散;添加了 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化铵后,

镀层表面胞状颗粒明显变得细小,并且排列致密。同时测得未添加氟化铵时所得镀层的表面显微硬度为 $537\ \text{HV}$,而添加 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化铵的镀层的表面显微硬度为 $618\ \text{HV}$ 。这是由于氟化铵能显著提高镀液的缓冲性,镀层生长的环境基本不变,形核率保持稳定,所得镀层的成分分布和结构更加均匀,表面胞状颗粒的形状和尺寸起伏较小,因此镀层的组织均匀致密,显微硬度也得到提高。

图4是添加 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化铵溶液中得到的镀层的截面形貌,从图中可以看出,镀层非常致密、而且镀层与基体的结合也很紧密。



(a) coating, (b) substrate

图4 添加 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化铵的镀层的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional micrograph of coating with the addition of $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NH}_4\text{F}$

2.5 氟化铵对镀层耐腐蚀性的影响

测量添加不同含量氟化铵所得的镍磷镀层在 $3.5\text{mass}\%$ NaCl 溶液中的极化曲线如图5所示。采用 Tafel 外延法对图中各极化曲线进行拟合,所得

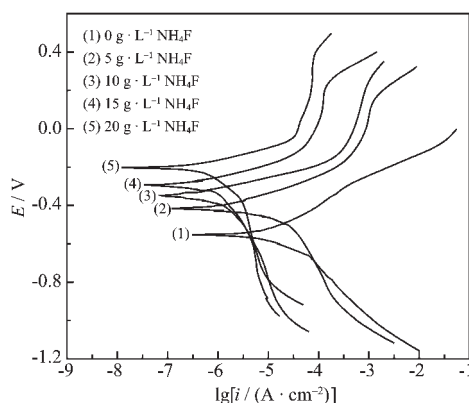


图5 添加不同浓度氟化铵所得 Ni-P 镀层在 $3.5\text{mass}\%$ NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of Ni-P deposits with the addition of NH_4F in bath of $3.5\text{mass}\%$ NaCl

自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 的数据列于表3中。可以看出,随着氟化铵添加浓度的增加,所得镀层的自腐蚀电位 E_{corr} 明显正移,且自腐蚀电流密度 I_{corr} 逐渐降低。依据 Faraday 定律,腐蚀速度与腐蚀电流密度之间存在如下关系^[11]:

$$v = \frac{MI_{\text{corr}}}{nF} \quad (16)$$

式中 v 为腐蚀速度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); M 为腐蚀金属的原子量; n 为化合价; F 为法拉第常数。因此,从表3中可以计算出:添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟化铵的镀液中得到的镀层比未添加氟化铵的镀液中得到的镀层的腐蚀速度减小了一个数量级。

表3 极化曲线拟合所得的 E_{corr} 和 I_{corr} 数据

Table 3 E_{corr} and I_{corr} abstracted from polarization curves

	$E_{\text{corr}} / \text{mV (vs SCE)}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
$\text{NH}_4\text{F} (0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	-553	0.304
$\text{NH}_4\text{F} (5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	-416	0.123
$\text{NH}_4\text{F} (10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	-348	0.072
$\text{NH}_4\text{F} (15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	-294	0.033
$\text{NH}_4\text{F} (20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	-202	0.011

镀层表面胞状物的中心处和边缘区存在着成分差异,中心处磷含量较高,而边缘区的磷含量较低^[12]。由于胞状物不同区域磷含量的变化,导致不同部位产生了化学电位差,加剧了电化学腐蚀。而且磷含量起伏越大,局部化学电位差也越大,由此产生的电化学腐蚀就越严重。而添加氟化铵后,镀液缓冲性能显著提高,所得镀层表面胞状物细小致密、磷含量分布均匀,所以电化学腐蚀减弱,耐腐蚀性能增强。

3 结 论

(1) 镀液中添加氟化铵的量小于 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氟化铵有加速作用;添加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的镀速最大;当添加量达到 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀速显著降低。

(2) 镀液中添加氟化铵的量在 $2 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀

液的缓冲性能随氟化铵添加量的增加而提高;添加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,其缓冲性能优异,明显高于其他缓冲剂;并且所得镀层的磷含量分布均匀,表面胞状组织细小、致密,显微硬度为 618 HV。

(3) 镀液中添加氟化铵的量小于 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀层的耐腐蚀性随氟化铵添加量的增加而增加。

参考文献:

- [1] Gutzzeit G. *Plating*, **1960**,1:63~70
- [2] JIANG Xiao-Xia(姜晓霞), SHEN Wei(沈伟). *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating*(化学镀理论及实践). Beijing: National Defence Press, **2000**.
- [3] SHAO Zhong-Cai(邵忠财), TIAN Yan-Wen(田彦文), ZHAI Yu-Chun(翟玉春), et al. *Wuji Cailiao Xuebao*(Journal of Inorganic Materials), **1999**,14(3):397~402
- [4] HUA Tong-Wen(华彤文), GAO Pan-Liang(高盘良), CHEN Jing-Zu(陈景祖), et al. *Foundations of College Chemistry*(大学基础化学). Beijing: College Education Press, **2003**.6
- [5] Malecki A, Micek-Ilnicka A. *Surface and Coatings Technology*, **2000**,123:72~77
- [6] David R L, Grace B, Lev I B, et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis CRC Press, **2004**.
- [7] JIE Nian-Qin(揭念芹). *Foundations of Chemistry I* (基础化学 I). Beijing: Science Press, **2000**.9
- [8] TIE Jun(铁军), QIU Zhu-Xian(丘竹贤), LU Gui-Min(路贵民), et al. *Youse Jinshu*(Nonferrous Metals), **1994**,46(2):49~51
- [9] Sankara Narayanan T S N, Selvakumar S, Stephen A. *Surface and Coatings Technology*, **2003**,172:298~307
- [10] ZHANG Heng-Hua(张恒华), ZHANG Xiao-Yan(张小燕), CHEN Da-Ming(陈大明), et al. *Shanghai Daxue Xuebao*(Journal of Shanghai University), **1998**,4(3):269~274
- [11] ZHAO Mai-Qun(赵麦群), LEI A-Li(雷阿丽). *Corrosion and Protection for Metal*(金属的腐蚀与防护), Beijing: National Defence Press, **2002**.
- [12] YAN Mi(严密), ZHANG Xiao-Xing(张小星), WU Lei(吴磊). *Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao*(Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection), **2006**,26(2):100~102