

化学沉积 Co-B 纳米晶合金工艺的研究

A Research on Electroless Deposition of Co-B Alloy Nanocrystalline Coating

舒霞¹, 吴玉程^{1,2}, 张勇², 郑玉春¹, 王文芳¹, 黄新民¹, 李广海²

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009;

2. 中国科学院固体物理研究所, 安徽合肥 230031)

SHU Xia¹, WU Yu-cheng^{1,2}, ZHANG Yong², ZHENG Yu-chun¹,

WANG Wen-fang¹, HUANG Xin-min¹, LI Guang-hai²

(1. Faculty of Materials Sci. and Engrg., Hefei Univ. of Tech., Hefei 230009;

2. Inst. of Solid-State Physics Research, Chinese Academy of Sci., Hefei 230031)

摘要: 采用正交实验法探索了化学沉积钴硼合金纳米晶涂层的制备工艺, 并对其沉积速率进行了研究, 从而得出较优的工艺参数, 同时详细讨论了硫酸钴、酒石酸钠、DMAB(二甲基胺硼烷)、温度等因素对沉积速率的影响。

关键词: 钴硼合金; 化学沉积; 纳米晶; 合金涂层; 制备

Abstract: The preparation process for electroless deposition of Co-B alloy nanocrystalline coating is investigated by using perpendicular method and its deposition rate is also studied, thus obtaining optimum process parameters. At the same time, the effects of $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DMAB, temperature and other factors on deposition rate are discussed in detail.

Key words: Co-B alloy; Electroless deposition; Nanocrystalline; Alloy coating; Preparation

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2004)04-0027-03

1 前言

纳米晶材料^[1]是指晶粒至少在一个方向上一种或几种局部性质(如晶格取向、原子密度、化学成分等)在纳米量级(1~100 nm)调制的晶体材料。当晶粒尺寸进入纳米数量级(1~100 nm)时, 具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 从而展现出许多与常规粗晶材料迥然不同的特性, 在磁介质、催化、滤光、光吸收、医药等方面有着广阔的应用前景, 同时也将推动基础研究的发展。

纳米晶材料的制备方法包括物理和化学方法。物理方法^[2]主要是以高真空乃至超高真空技术为基础的方法, 设备昂贵、工艺过程复杂、作业时间长、成本高、不宜于大面积工件上的沉积。电沉积方法则受制件形状的影响易产生尖角效应, 有厚度不均、孔隙率较高的弱点; 而化学沉积则不受所沉积工件形状的限制, 可以在大面积形状复杂的工件上得到均匀、致密的纳米晶薄膜, 且成本低、设备简单, 是一种较为理想的纳米晶制备方法。

在化学沉积钴基合金的研究过程中发现, 晶粒

尺寸在纳米数量级上的钴基合金具有优良磁特性、电特性。随着电子技术高速发展, 化学沉积钴基合金的研究得到高度的重视。

本文采用正交实验法探索了化学沉积钴硼合金纳米晶的制备工艺, 并对其沉积速率进行了研究。

2 实验

2.1 实验材料

试验用基底材料为 0.2 mm 厚的紫铜箔。化学试剂有酒石酸钠、硫酸铵、硫酸钴、DMAB(二甲基胺硼烷)、氢氧化钠、缓冲剂等。

2.2 配制镀液

以配制 200 mL 溶液为例, 取 100 mL 蒸馏水, 加热至 40 ℃ 左右, 依次溶入称量所得的酒石酸钠、硫酸铵、硫酸钴, 待其完全溶解后, 添加少量稳定剂。另取 50 mL 蒸馏水, 在室温下将称量所得的 DMAB(二甲基胺硼烷)溶于其中, 待两组溶液达均匀状态后, 将 DMAB 溶液缓缓注入前一组溶液中, 边注入边搅拌使之均匀, 最后加入适量蒸馏水及 pH 值调节剂氢氧化钠溶液, 使之接近所要求的体积和 pH 值, 待达到温度后, 再用少量蒸馏水调节至所要求的

体积,即可使用。

2.3 工艺流程

化学处理液清洁表面→热水洗→冷水洗
→10% NaOH(60~65℃)→水洗→1:3(体
积比)H₂SO₄→1:3(体积比)HNO₃→热水洗
→冷水洗→蒸馏水洗→化学镀→热水洗
→冷水洗→蒸馏水洗→烘干

2.4 沉积速率的测定

采用0.2 mm厚的紫铜箔,化学镀2 h,根据增重计算单位面积单位时间内铜箔的增重,计算出沉积速率(mg/cm²·h)。

3 结果与讨论

3.1 配方的优化

根据正交实验方法^[3],选择五因素四水平进行化学沉积纳米晶钴硼系列合金试验,优化化学镀钴硼合金配方。实验的固定因素和水平为:负载因子0.4 dm²/L, pH值7.2,沉积时间2 h。在沉积稳定的前提下,为了获得较高的沉积速率,采用正交实验法L₁₆(4⁵)优化镀液配方。

由以上16组实验可以基本上反映纳米晶钴硼合金沉积速率的变化规律,通过极差法处理后可以看出极差最大的因素是温度,然后依次是还原剂、络合剂、主盐、缓冲剂。最后得到优化的化学镀Co-B纳米晶工艺配方:CoSO₄·7H₂O 0.12 mol/L, Na₂C₄H₄O₆·2H₂O 0.5 mol/L, DMAB 0.06 mol/L, (NH₄)₂SO₄ 0.4 mol/L, 温度80℃, 负载因子0.4 dm²/L, pH值7.2(用氢氧化钠溶液调节)。

3.2 镀液组成对沉积速率的影响

3.2.1 硫酸钴

在镀液中硫酸钴提供钴离子,钴离子与酒石酸根离子和缓冲剂共同形成络合离子,在DMAB的还原作用下,在制件表面发生氧化还原反应,共析出钴硼合金,由图1可看出,当其他条件不变时,随硫酸钴浓度的增加,沉积速率随之增大。这是因为随钴离子浓度的增加,总的氧化还原电位随之提高,反应自由能变化更向负值方向增大^[4],从而表现为沉积速率的增大;但是当硫酸钴浓度超过0.12 mol/L后,沉积速率开始下降,这可能是因为钴离子浓度过高时,钴离子向工件表面的扩散速度加快,却在某种程度上阻碍了还原剂离子的输送^[5],从而导致沉积速率的下降,所以硫酸钴的浓度应在0.08~0.12 mol/L之间。

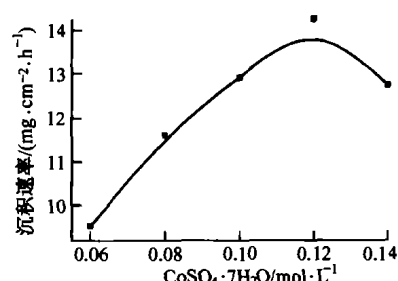


图1 CoSO₄·7H₂O对沉积速率的影响

3.2.2 DMAB

DMAB是一种较强的还原剂,和硼氢化物不同,硼氢化物只能在强碱性条件下使用,而DMAB工作范围很广,可以在微酸性到碱性范围内使用。

由图2可以看出,随DMAB浓度的增加,沉积速率增加很快,这是因为随DMAB的浓度增加,使DMAB的氧化电位得到提高,从而提高了氧化-还原过程中的总电位,使这一过程的自由能降低得更多,增强了DMAB的还原能力,从而表现为沉积速率变大;但是当DMAB的浓度超过0.06 mol/L后,反应较剧烈,超过0.07 mol/L时,可以看到镀液开始发生轻微的分解,并在反应完毕后能在杯底看到黑色沉淀,并且镀层表面光洁度变差,严重时出现起皮现象,考虑到DMAB的价格较贵,应把浓度选在0.03~0.06 mol/L之间。

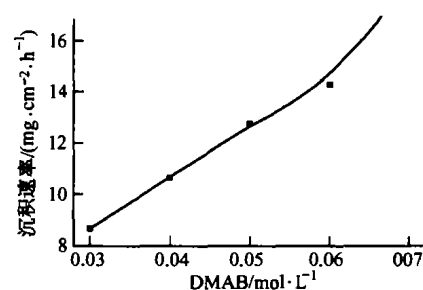
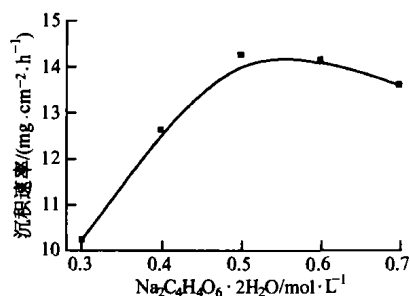


图2 DMAB对沉积速率的影响

3.2.3 酒石酸钠

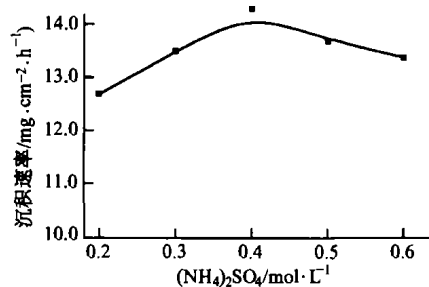
作为镀液中的络合剂,由图3可以看出,当酒石酸钠浓度在0.3~0.5 mol/L时,随酒石酸钠浓度的增加,沉积速率上升很快,这可能是因为一方面酒石酸根离子与钴离子形成络合离子的有效浓度提高,从而提高了沉积速率。另一方面,络合离子吸附到工件表面上,增加了工件表面的活性,从而提高了沉积速率;但是当酒石酸钠浓度超过0.5 mol/L以后,沉积速率开始下降,这是因为过高浓度的酒石酸根离子束缚了钴离子的脱逸,使得络合离子的有效浓度降低,从而导致沉积速率的下降,所以酒石酸钠的浓度应该选在0.3~0.6 mol/L之间。

图3 Na₂C₄H₄O₆ · 2H₂O对沉积速率的影响

3.2.4 硫酸铵

硫酸铵在镀液中既充当缓冲剂,又充当络合剂的作用。一方面,它有效地抑制了pH值的下降,使得在相当长的一段时间内保证沉积速率的平稳。另一方面,它又和酒石酸根离子一起络合了钴离子,保证反应的平稳进行,由图4可看出,随硫酸铵浓度的增加,沉积速率出现先升后降的趋势。

在这一点上,它和络合剂(酒石酸钠)的作用有些相似。但总体上对沉积速率的影响不大,所以硫酸铵的浓度应该选在0.2~0.5 mol/L之间。

图4 (NH₄)₂SO₄对沉积速率的影响

3.3 工艺条件对沉积速率的影响

3.3.1 温度

由图5可看出,随温度的升高,沉积速率上升很快,可见反应对温度比较敏感。但是当温度超过85℃后,镀液开始出现分解,反应完毕后,反应烧杯底部出现黑色沉淀,所以温度应该控制在50~80℃之间。

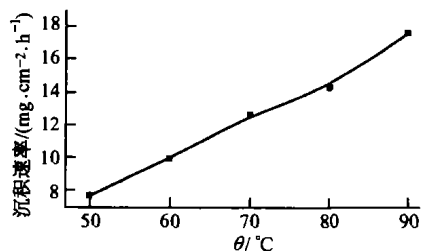


图5 温度对沉积速率的影响

3.3.2 负载因子

配制500 mL镀液,将其平均装在5个烧杯内,在相同的条件下,每个烧杯内放入1~5片20 mm ×

10 mm × 0.2 mm 经预处理的铜箔,沉积2 h后,测各组增重,以推算沉积速率。

由图6可看出,在负载因子为0.4 dm²/L时,沉积速率较大;当负载因子超过1.2 dm²/L后,沉积速率下降很快。所以,负载因子应在0.4 dm²/L~1.2 dm²/L之间。

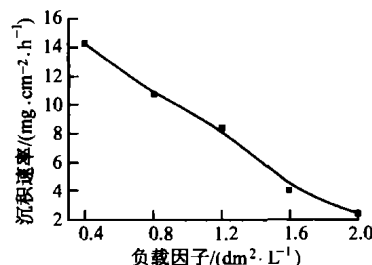


图6 负载因子对沉积速率的影响

3.4 纳米晶合金镀层的评价

在铜基底上沉积6~8 μm的钴硼合金镀层,镀层表面光亮平整,通过锉刀45°角挫动镀层,使基底暴露,未发现起皮现象,说明镀层与基底结合较好。TEM观察沉积态钴硼合金的衍射花样为多晶衍射花样,晶粒非常细小;经XRD峰的半高宽和谢乐公式计算可知,晶粒尺寸在18 nm左右。钴硼合金与室温下α-Co具有相同的H.C.P结构。室温下硼在钴中的溶解度为1%左右,所以室温时纳米晶钴硼合金是硼在钴中的过饱和固溶体。

4 结论

通过以上分析,可知化学沉积纳米晶钴硼合金的较优配方及工艺参数:CoSO₄ · 7H₂O 0.08~0.12 mol/L, Na₂C₄H₄O₆ · 2H₂O 0.3~0.6 mol/L, DMAB 0.03~0.06 mol/L, (NH₄)₂SO₄ 0.2~0.5 mol/L, 温度50~80℃, pH值7.2(用氢氧化钠溶液调节),负载因子0.4~1.2 dm²/L。

参考文献:

- [1] Cahn Rw. Materials Science-Nanostructured Materials [J]. Nature, 1990, 348(6300): 389-390.
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 辽宁科学技术出版社, 1994.
- [3] 丁汉哲. 试验技术[M]. 机械工业出版社, 1983. 155.
- [4] 周荣廷. 化学电镀的原理与工艺[M]. 国防工业出版社, 1975. 49.
- [5] Chang YH, Lin CC, Hung MP, et al. The Micro-Structure and Magnetic-Properties of Electroless-plated Co-B Thin-Films [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(5): 985-988.