

表面活性剂对化学镀镍影响机理的研究

蒋峥瑾¹, 吴道新¹, 肖忠良¹, 李昕¹, 梁奥博¹, 周光华², 黄勇²

(1.长沙理工大学 化学与食品工程学院, 长沙 410114;

2.奥士康科技股份有限公司, 湖南 益阳 413000)

摘要: **目的** 探究十二烷基硫酸钠 (SDS)、十六烷基溴化吡啶 (CPDB) 和 OP-10 3 种表面活性剂在化学镀液中, 对镀镍过程的影响, 改善 PCB 化学镀镍层的不均匀现象。**方法** 通过化学镀试验, 对镀镍层的厚度变化进行研究。利用电化学分析测试, 研究表面活性剂对化学镀镍腐蚀的影响。使用扫描电镜 (SEM) 对镀镍层表面微观形貌进行表征。运用 Forcite 模块中的 COMPASS 力场进行分子动力学计算, 研究表面活性剂分子在镍层表面吸附过程中的能量变化。**结果** 通过化学镀试验, 发现加入适量的表面活性剂能够增加镀镍层的厚度, SDS、CPDB 和 OP-10 能够提高镀镍层的均匀性。电化学测试结果表明, 3 种表面活性剂与 Cu-Ni 表面吸附作用的强弱顺序为 SDS>CPDB>OP-10。通过扫描电子显微镜测试, 发现添加表面活性剂后, 镀层表面平整性良好, 颗粒分布和大小均匀, 均匀性顺序为 OP-10>CPDB>SDS, 与镀速的变化呈负相关。分子动力学模拟计算结果表明, 3 种表面活性剂都能自发地吸附在镍表面, 其温度波动和能量波动都在 25 ps 达到稳定, 吸附稳定。OP-10、CPDB、SDS 吸附模型作用能分别为 -3338.61、-3681.28、-4158.18 kJ/mol。**结论** 在化学镀镍液中加入表面活性剂, 可在一定程度上有效提高化学镀镍层的均匀性, 并且提升镀镍速率。该研究为化学镀镍过程中表面活性剂的选择提供了理论基础。

关键词: 化学镀镍; 表面活性剂; 吸附能; 均匀性

中图分类号: TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0293-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.031

Research on the Effect Mechanism of Surfactant on Electroless Nickel Plating

JIANG Zheng-jin¹, WU Dao-xin¹, XIAO Zhong-liang¹, LI Xin¹,
LIANG Ao-bo¹, ZHOU Guang-hua², HUANG Yong²

(1.School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;

2.Aoshikang Technology Co. Ltd, Yiyang 413000, China)

收稿日期: 2020-09-23; 修订日期: 2021-03-24

Received: 2020-09-23; Revised: 2021-03-24

基金项目: 湖南省战略性新兴产业重大项目 (2019GK4041); 长沙市科技计划项目 (kq1907095); 长沙理工大学专业学位研究生实践创新与创业能力提升项目 (SJCX202081)

Fund: Hunan Province Strategic New Major Project (2019GK4041); Changsha Science and Technology Plan Project (kq1907095); Changsha University of Science and Technology Professional Degree Graduate Practice Innovation and Entrepreneurship Ability Improvement Project (SJCX202081)

作者简介: 蒋峥瑾 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电子精细化学品。

Biography: JIANG Zheng-jin (1997—), Female, Master degree student, Research focus: electronic fine chemicals.

通讯作者: 吴道新 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电子精细化学品、功能材料。

Corresponding author: WU Dao-xin (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: electronic fine chemicals, functional materials.

引文格式: 蒋峥瑾, 吴道新, 肖忠良, 等. 表面活性剂对化学镀镍影响机理的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 293-302.

JIANG Zheng-jin, WU Dao-xin, XIAO Zhong-liang, et al. Research on the effect mechanism of surfactant on electroless nickel plating[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 293-302.

ABSTRACT: The work aims to study the effect of three surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyl pyridinium bromide (CPDB) and OP-10 on the nickel-plating process in electroless plating bath, to improve the unevenness of the PCB electroless nickel plating layer. The thickness change of the nickel plating layer was studied by electroless plating experiment. The effect of surfactants on the corrosion of the electroless nickel plating by electrochemical analysis test. Micro-topography of the nickel plating layer was characterized by scanning electron microscope (SEM). The molecular dynamics calculation was carried out by COMPASS force field in Forcite model to explore the adsorption process of surfactants on the surface of the nickel layer. The results of electroless plating experiments show that adding moderate surfactants can increase the thickness of the nickel-plated layer, and SDS, CPDB and OP-10 can improve the uniformity of the nickel-plated layer. Electrochemical test results demonstrated that the order of the adsorption of the three surfactants on the Cu-Ni layer is SDS>CPDB>OP-10. From the results of scanning electron microscope test, the coating has good flatness, the particle distribution and particle size are uniform after adding surfactant. The order of uniformity: OP-10>CPDB>SDS, which is negatively correlated with the change of plating speed. Molecular dynamics simulation calculation results show that the three surfactants can be spontaneously adsorbed to the surface of nickel, and their temperature fluctuations and energy fluctuations are both stable at 25 ps, and the adsorption is stable. The adsorption energy of OP-10, CPDB and SDS are -3338.61, -3681.28, -4158.18 kJ/mol respectively. Adding surfactants to the electroless nickel plating solution can effectively improve the uniformity of the electroless nickel plating layer and increase the nickel-plating rate. This study provides some theoretical basis for the selection of surfactant in electroless nickel plating.

KEY WORDS: electroless nickel plating; surfactant; adsorption energy; uniformity

化学镀镍层具有高耐腐蚀性、高耐磨性、高均匀性的优点,广泛应用于表面工程和精细加工领域^[1-7]。PCB 裸露的铜层极易被氧化成氧化铜层,致使焊接元件接触不良或者疏松掉落,甚至会损坏电子元件。化学镀镍层通常作为铜层与焊料界面间的阻挡层,在 Ni-Au、Ni-Pd-Au 工艺中起着关键作用,均匀的 Ni 层能够有效地抑制甚至阻碍 PCB 上焊接部位的焊盘氧化问题,延长 PCB 上电子元器件的使用寿命^[8-13]。

要得到性能优良的化学镀镍层,添加剂(包括缓冲剂、表面活性剂、光亮剂、络合剂等)是必不可少的^[14-18]。其中,表面活性剂在化学镀工艺中起着很大的作用,化学镀表面处理技术中一般会选择恰当的表面活性剂来增加反应镀速,改善镀层的不均匀现象,以及保持镀液的稳定性。广泛使用的表面活性剂包括十二烷基硫酸盐、十二烷基磺酸盐、聚乙二醇和 OP-10 等^[19-21]。叶涛等^[22]探究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及吐温-80 3 种表面活性剂单独使用及复配使用时,对纳米复合化学镀 Ni-P-TiO₂ 镀层、镀液的影响,并提出阴离子表面活性剂 SDBS 与非离子表面活性剂吐温-80 复配使用时,既能获得较平整的镀层,又能保证镀层中所含粒子数量且粒子分布均匀。Hung-Bin Lee 等^[23]以十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为主,研究了表面活性剂对 PCB 盲孔处化学镀镍金(ENIG)反应的影响,有效地提高了涂层的沉积速率和耐腐蚀性。虽然上述研究中采用表面活性剂都得到了较好的复合镀镍层,但是目前关于表面活性剂对化学镀镍过程的影响机理报道较少。

本文拟选择阴离子、阳离子和非离子等不同种类

的表面活性剂来改善镀镍层的不均匀现象。通过循环伏安(CV)、塔菲尔、计时安培等电化学方法及 Forcite 模块建立金属镍表面的吸附模型,对比分析不同种类的表面活性剂在镍表面的吸附状况,对不同表面活性剂在镍表面的吸附能进行了动力学计算,进而对表面活性剂的选择进行了验证,对表面活性剂对化学镀镍过程的影响机理进行了分析。

1 试验

1.1 基片试样的制备

化学镀镍液基础组成为:硫酸镍 40.0 g/L,柠檬酸钠 25.0 g/L,次亚磷酸钠(SHP) 25.0 g/L,硫酸铵 45.0 g/L,三乙醇胺 25.0 g/L,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na) 2.5 g/L。

使用奥士康科技(益阳)股份有限公司提供的 1 cm×3 cm 的镀铜树脂基板和紫铜片作为基体,进行前处理、化学镀镍。前处理包括除油、水洗、微蚀、活化^[3,24-25]。向低温化学镀镍液中依次添加不同的表面活性剂,将统一进行前处理的铜片放入含有不同表面活性剂的镀镍液中,在 pH 为 7.5、温度为 70 ℃的条件下进行化学镀镍 15 min。所得试样进行厚度、电化学及微观形貌测试。

1.2 表面活性剂的选取

镀镍层经过后处理,利用 X 射线荧光测厚仪(XRF)测试厚度,试验结果如表 1 所示。分析表 1 的数据能够观察到。加入表面活性剂后,溶液中的表面活性剂被基体表面所吸附,引起固液界面的张力下

降,阻碍了镍离子的还原,致使镍层厚度变薄。所以,表面活性剂的浓度通常很小,多数情况下不会使镀液变浑浊。分析表 1 中镀镍层的厚度差,能够大致得出

十二烷基硫酸钠 (SDS)、十六烷基溴代吡啶 (CPDB) 和 OP-10 3 种表面活性剂有助于提高镀层的均匀性,并使用这 3 种表面活性剂做进一步的研究。

表 1 各种表面活性剂对镀镍层厚度的影响
Tab.1 Effects of various surfactants on nickel plating thickness

Surfactant	Concentration/%	The average thickness/ μm	Thickness difference/ μm	Phenomenon of plating solution
Blank	0	2.25	0.38	Clear
OP-10	0.002	2.55	0.11	Clear
TPSO ₃	0.002	2.48	0.20	Clear
Betaine	0.0008	2.36	0.22	Clear
JFC1	0.001	2.15	0.23	Turbid
JFC2	0.001	2.19	0.13	Clear
CTAB	0.002	2.37	0.12	Clear
CPDB	0.002	2.46	0.10	Clear
SDBS	0.002	2.33	0.09	Turbid
SDS	0.002	2.38	0.06	Clear

1.3 镀层厚度测试

在配制好的化学镀镍液中分别添加 SDS、CPDB 和 OP-10,添加量均为 0.001%、0.0015%、0.002%、0.0025%、0.003% (质量分数,全文同)。按照 1.1 节制备镀层试样后,采用 XRF-2000L 型荧光测厚仪测试镀镍层的厚度变化。

1.4 电化学分析

将统一进行化学镀镍前处理的铜片用作工作电极,用铂片作对电极,参比电极为甘汞电极。将三电极分别置于添加有 0.002%OP-10、0.002%CPDB、0.002%SDS 以及不添加表面活性剂的低温化学镀镍液中,在化学镀镍过程中,使用电化学工作站 (上海辰华 CHI760D) 分别进行循环伏安、塔菲尔、计时安培的测试^[26-27]。

1.5 镀镍层表面微观形貌表征

将进行前处理后的铜片分别置于含有 0.002%SDS、0.002%CPDB、0.002%OP-10 和不含表面活性剂的化学镀镍液中,在 pH 为 7.5、温度为 70 ℃条件下化学镀镍 15 min,然后经过后处理,使用扫描电镜 (SEM, JEOL-7600F) 对镀镍层微观形貌进行测试。

1.6 分子动力学计算

1.6.1 Ni 表面的建立

使用 Materials Studio 8.0 软件画出分子结构图。化学镀镍层的晶面通常为 Ni(111)面,所以本文选用 Ni(111)建立吸附模型。最先从晶库中导入 Ni 晶胞,然后将(111)面切割,之后形成参数为 $U=15$ 、 $V=15$ 的超晶胞,设置真空度为 0,得到 Ni(111)面无定形盒子。为了保证结构间无相互作用,最后固定镍面底层。

Ni(111)面如图 1 所示^[28]。

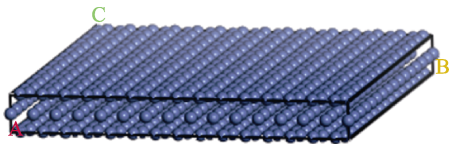


图 1 Ni(111)面
Fig.1 The view of Ni(111)

1.6.2 分子模型的构建与计算

建立分子模型后,选择 DMol3 模块对分子结构进行几何结构的优化。选择密度泛函理论局域密度近似 LDA-PWC 及+d 轨道极化函数展开的双数值基组 (DND) 对分子的几何结构进行优化^[29],完成优化的 3 种表面活性剂 SDS、CPDB、OP-10 以及 H₂O 的分子模型如图 2 所示。

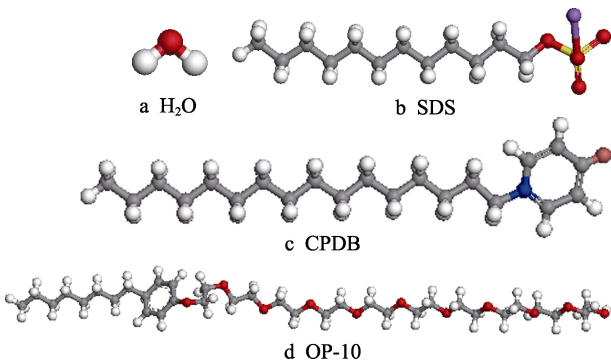


图 2 3 种表面活性剂及水分子的优化构型
Fig.2 Optimization configuration of the molecule of three surfactants and H₂O

将优化后的分子模型建成无定形盒子,其几何参数应该和 Ni(111)无定形盒子的参数相同。建立水分子无定形盒子时,设置 200 个水分子。然后将构建的

所有无定形盒子完成结构优化,在 Forcite 模块中进行计算,选用 COMPASS 力场,温度为 343 K (70 °C),时间为 250 ps,步长为 1 fs,系综为 NVT。读取最终的表面活性剂与水分子的能量。几何结构优化后的无定形盒子如图 3 所示。

1.6.3 吸附模型的构建与计算

建立表面活性剂在 Ni(111)上的吸附模型。首先,将 Ni(111)、表面活性剂和水分子从下到上依次进行无定形盒子的叠加,并在 Layer 上选定真空层为 1 nm

厚度,以防止盒子上方出现干扰。然后,将建立的 3 个吸附模型在 Forcite 模块分别完成几何结构的优化,结果如图 4 所示。最后,对优化好的吸附模型采用吸附动力学计算,计算方法同 1.6.2 节,使用公式(1)计算吸附能。

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{organ}} \quad (1)$$

式中: E_{total} 为体系总势能; E_{surface} 为镍表面总能量,固定 Ni(111)面后,其取值可以算作 0; E_{organ} 为表面活性剂与水分子的总能量。

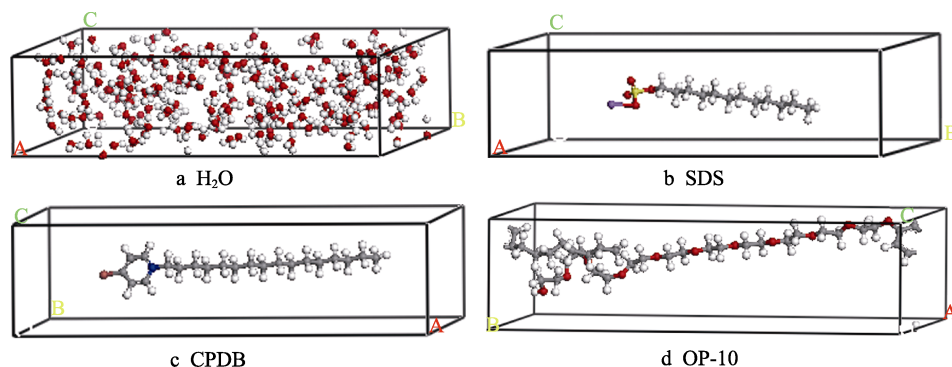


图 3 3 种表面活性剂及 H₂O 分子无定形盒子
Fig.3 Amorphous cell of three surfactants and H₂O

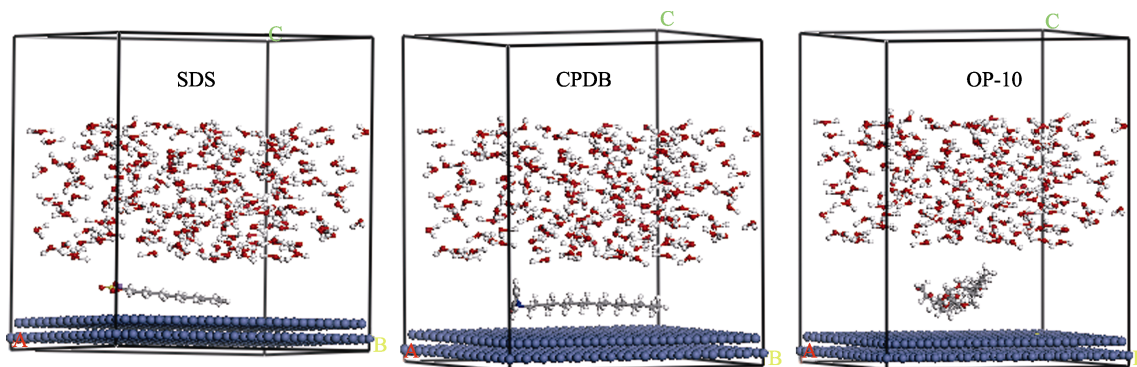


图 4 Ni(111)上 3 种表面活性剂吸附模型
Fig.4 Adsorption model of three surfactants on Ni (111)

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对镀层厚度的影响

XRF 测试镀镍层的厚度,图 5 为测试结果。观察得出,加入表面活性剂后,镀镍层厚度缓慢增加,在添加量为 0.002%时,添加 OP-10 的镀层厚度增加最大,添加 SDS 的最小;而整体上升趋势都不大,添加 OP-10、CPDB 和 SDS 的上升程度分别不超过 0.279、0.212、0.123 μm。因为表面活性剂有润湿作用,能够帮助溶液与待镀金属充分接触,使生成的气泡迅速逃脱,反应能够快速进行。然而当表面活性剂浓度过高时,表面活性剂会在镍表面发生吸附作用,从而限制还原剂在基体表面氧化,阻碍了镍离子的还原,因而减慢了反应速率,降低了镀镍层的厚度。依

照镀镍层厚度升高的程度得出,在镍表面的吸附性能强弱顺序为 SDS>CPDB>OP-10。

从图 6 可以看出,随着表面活性剂浓度的增加,镀镍层厚度的极差下降,说明镀镍层厚度变得更加均匀。从极差变化中分析得出,SDS 的作用最好,添加量为 0.002%时,镀层厚度极差最低,约为 0.055 μm;第二为 CPDB,添加量为 0.002%时,镀层厚度极差最低,约为 0.098 μm;SDS 在添加量为 0.002%时,镀层厚度极差最低,约为 0.11 μm。出现这种现象是受表面活性剂的吸附作用影响。表面活性剂的吸附作用增强,引起固液界面的张力下降,张力下降能促进表面活性剂分子吸附,也能促进溶液中离子与分子的吸附,而聚集成团的表面活性剂分子会吸附在基材表面替代水分子的位置,从而降低次亚磷酸根与水分子氧化反应的机率,进而降低镍离子的还原,细化晶粒大

小,使镀层表面更加均匀。因此,SDS 的吸附作用较大,其效果最好;CPDB 的吸附作用较小;而 OP-10 两亲性的相对强弱可能发生变化,吸附在基材表面所展示的给电子与吸电子效应较大,且由于其较长的链长而形成的空间位阻较大,因而 OP-10 的吸附作用最弱。

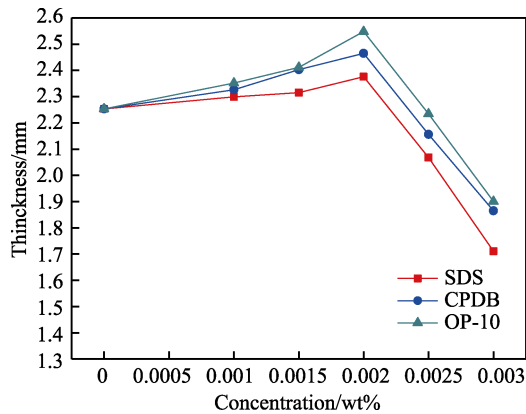


图 5 镍层厚度与表面活性剂浓度关系曲线 (化学镀镍温度 70 ℃, 时间 15 min)
Fig.5 Relation curve of nickel layer thickness and surfactant concentration (temperature 70 ℃, time 15 min)

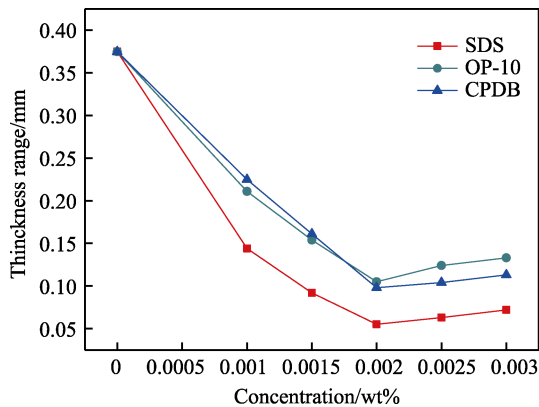


图 6 镍层厚度极差与表面活性剂浓度关系曲线 (化学镀镍温度 70 ℃, 时间 15 min)
Fig.6 Relation curve of nickel layer thickness range and surfactant concentration (temperature 70 ℃, time 15 min)

2.2 电化学分析

2.2.1 循环伏安测试

为了探究表面活性剂对化学镀镍层的影响,在化学镀镍过程中进行循环伏安测试,图中箭头表示线性扫描的方向。从图 7 中可知,随着表面活性剂的加入,镍离子的还原峰电流略微增大,峰电位正移,这说明表面活性剂对镍离子的阴极还原有一定的促进作用。同时在阳极次亚磷酸根的氧化过程中,由于溶液中的表面活性剂吸附在基材表面,使得少许氧化反应无法进行,所以其阳极氧化过程受阻。从图 7 中可以观察到 SDS 与 CPDB 的还原峰电流接近,且 OP-10 的还原峰电流降低最多。因此,OP-10 对镍离子沉积速度

的促进作用大于 SDS 与 CPDB,这与图 5 中加入表面活性剂会适当地增加镀速的结论相吻合。

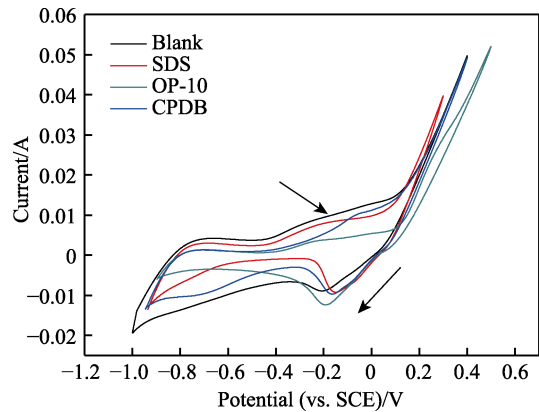


图 7 不同表面活性剂下化学镀镍过程的循环伏安图 (扫描速率 100 mV/s)
Fig.7 Cyclic voltammogram during electroless nickel plating on Cu surface with different surfactants (scan rate 100 mV/s)

2.2.2 塔菲尔测试

塔菲尔的测定结果如图 8 所示。可知随着表面活性剂的添加,开路电位正移,阳极部分塔菲尔曲线变化略微大于阴极部分塔菲尔曲线变化。从表 2 可知,没有加入表面活性剂时, I_a^0 为 1.20 mA, I_c^0 为 1.18 mA, 比加入表面活性剂后阴极与阳极交换电流密度要高, 阳极塔菲尔斜率变化较大, 这说明表面活性剂的加入对化学镀镍的阳极氧化反应过程有抑制作用。而阴极塔菲尔斜率基本不变, 表明其对阴极反应, 即化学镀镍的还原过程基本无影响。这与 2.2.1 节分析结果一致。

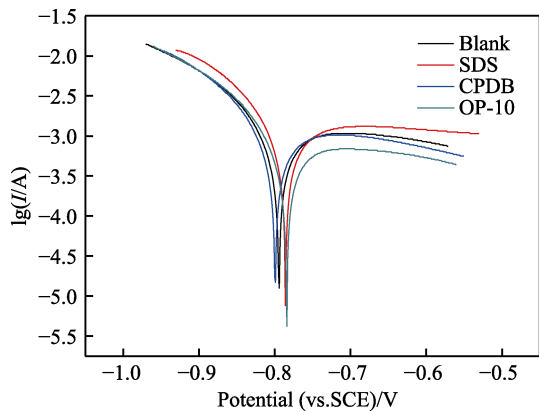


图 8 不同表面活性剂下镀镍层的 Tafel 曲线
Fig.8 Tafel curve of nickel plating under different surfactants

表 2 塔菲尔曲线的参数
Tab.2 Tafel parameters

Surfactant	$B_a/(V \cdot \text{dec}^{-1})$	$B_c/(V \cdot \text{dec}^{-1})$	I_a^0/mA	I_c^0/mA
Blank	1.51	12.67	1.20	1.08
SDS	2.92	11.20	0.85	0.92
CPDB	3.31	10.81	0.98	1.00
OP-10	2.06	10.22	0.94	0.98

2.2.3 计时安培测试

常使用公式(2)^[24,30]对试验测出的电流进行处理,去除双电层充电电流能够得到还原电流,作 $I-t$ 曲线,如图 9a 所示。从图 9a 中发现,所有的曲线均出现随着晶核的生成和镀层金属相的生长,电流密度飞速上升。电流密度在达到最高值后,会在电极表面的扩散控制作用下缓慢下降,最终趋于平衡状态。随着表面

活性剂的加入,图中的电流峰值逐渐下降,电流密度随之变小。依据吸附作用的强弱,从电流密度与峰值的减小出发,初步得到电流密度和电流峰值的降低顺序为 OP-10>CPDB>SDS,即吸附作用强弱为 SDS>CPDB>OP-10。

$$I_{dl} = K_1 \exp(K_2 t) \quad (2)$$

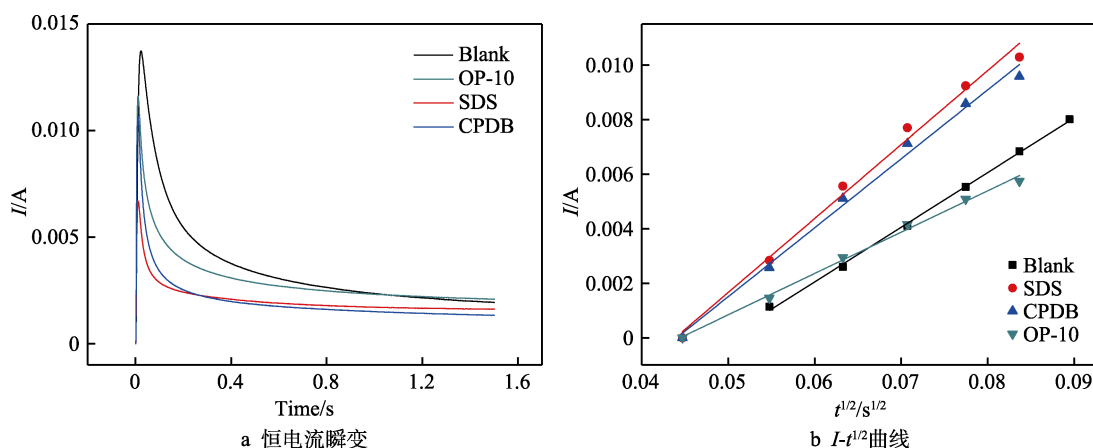


图9 不同表面活性剂下化学镀镍过程的恒电流瞬变及 $I-t^{1/2}$ 曲线

Fig.9 Potentiostatic current transients during electroless nickel plating on Cu surface with different surfactant (a) and $I-t^{1/2}$ plots of the rising parts of the current transients (b)

图 9b 中 $I-t^{1/2}$ 曲线呈线性,表明本试验成核过程遵循 Scharifker-Hills 模型^[31]的三维半圆球成核模式。图 10 为经过无量纲化处理后作出的 $(I/I_m)^2$ 和 t/t_m 曲线,结果表明,在镀液中添加表面活性剂未影响成核模型,所有的曲线均处于连续成核模式。连续成核下,晶体长大到一定程度又成为新的生长点,并不断延续进行,其沉积速率较瞬时成核生长过程中无新的晶核生成的沉积速率稍慢。加入表面活性剂后,成核弛豫时间 t_m 慢慢缩短,成核速率会越来越快,即反应镀速也随之增加。因此,表面活性剂的加入没有改变连续成核模式,反应速度略有上升的趋势,这与镀速的变化相对应。

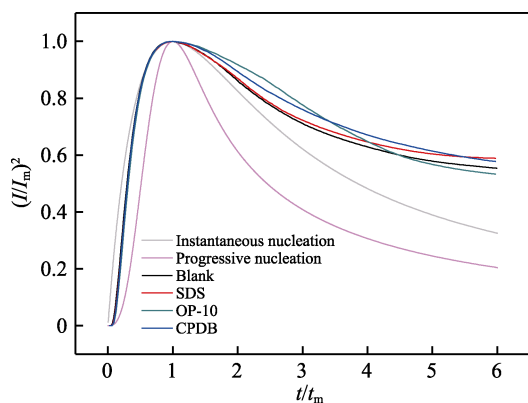


图10 无量纲处理后 $(I/I_m)^2 - t/t_m$ 曲线

Fig.10 Non-dimensional plots of $(I/I_m)^2 - t/t_m$ for the current transients

2.3 表面活性剂对镍层微观形貌的影响

使用扫描电镜对镀镍层微观形貌进行观察,如图 11 所示。与未添加表面活性剂(图 11a)的镀镍层相比,添加表面活性剂(图 11b—d)的镀镍层表面结晶正常,致密性好,没有明显裂纹和明显漏镀;成核模型仍为连续成核,晶粒饱满。但未添加表面活性剂的颗粒分布、颗粒大小(0.6~2.9 μm)很不均匀。相比之下,添加表面活性剂的镀层表面平整性良好,颗粒分布和颗粒大小(1.9~3.1 μm)更加均匀。同时,添加表面活性剂后的镀镍层均匀性顺序为 OP-10>CPDB>SDS,这与镀速的变化负相关,可能是由于晶核形成催化中心后,促使晶粒的生长速度加快,从而导致形成的颗粒大小存在差异。

2.4 表面活性剂在 Ni 层的吸附模型

对 3 种表面活性剂的吸附模型进行计算,结果如图 12 所示。从图 12 中可以观察到,绝大部分的水分子与表面活性剂分子都吸附在 Ni(111)表面。另外,从俯视图中能够看到,在 Ni(111)面上,水分子吸附的位点较均匀,但是在表面活性剂吸附位点周围的 Ni(111)面上,存在一圈无水分子的吸附,这与 SDS、CPDB 和 OP-10 三者的链长较长而存在一定的空间位阻有关,所以表面活性剂具有疏水性。

图 13 是表面活性剂分子吸附模型的温度波动曲线和能量波动曲线。在温度波动曲线中,3 种表面活

性剂分子迅速达到平稳状态，而在能量波动曲线中，表面活性剂分子在 25 ps 左右就保持平稳状态，在非

常短的时间达到吸附平衡，说明这三种表面活性剂分子都能容易地吸附在 Ni(111)表面。

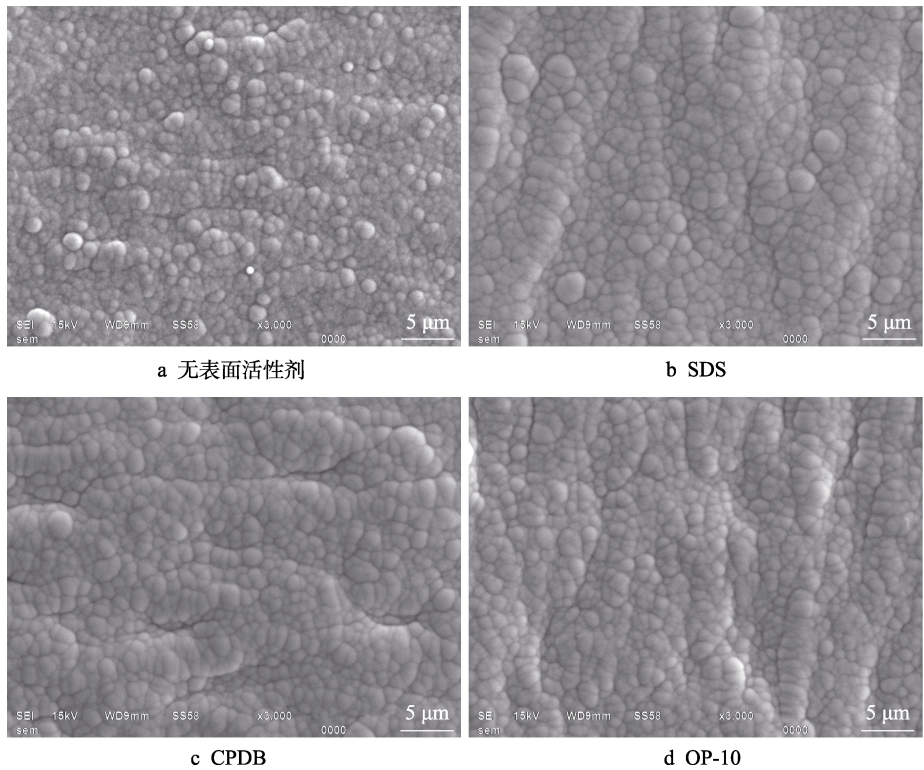


图 11 不同表面活性剂下化学镀镍 15 min 后表面形貌图

Fig.11 SEM of Ni surface after 15 min electroless nickel plating with different surfactants: (a) no surfactant, (b) SDS, (c) CPDB, (d) OP-10

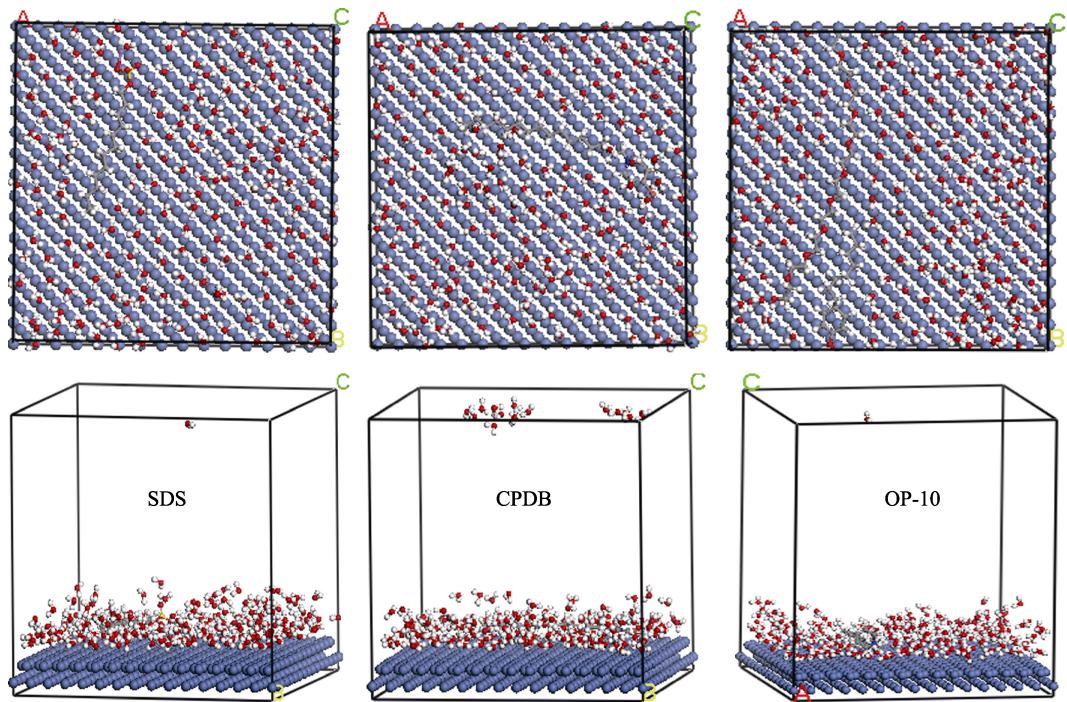


图 12 动力学计算后 Ni(111)上表面活性剂吸附模型

Fig.12 Adsorption model of surfactant on Ni(111) after dynamics calculation

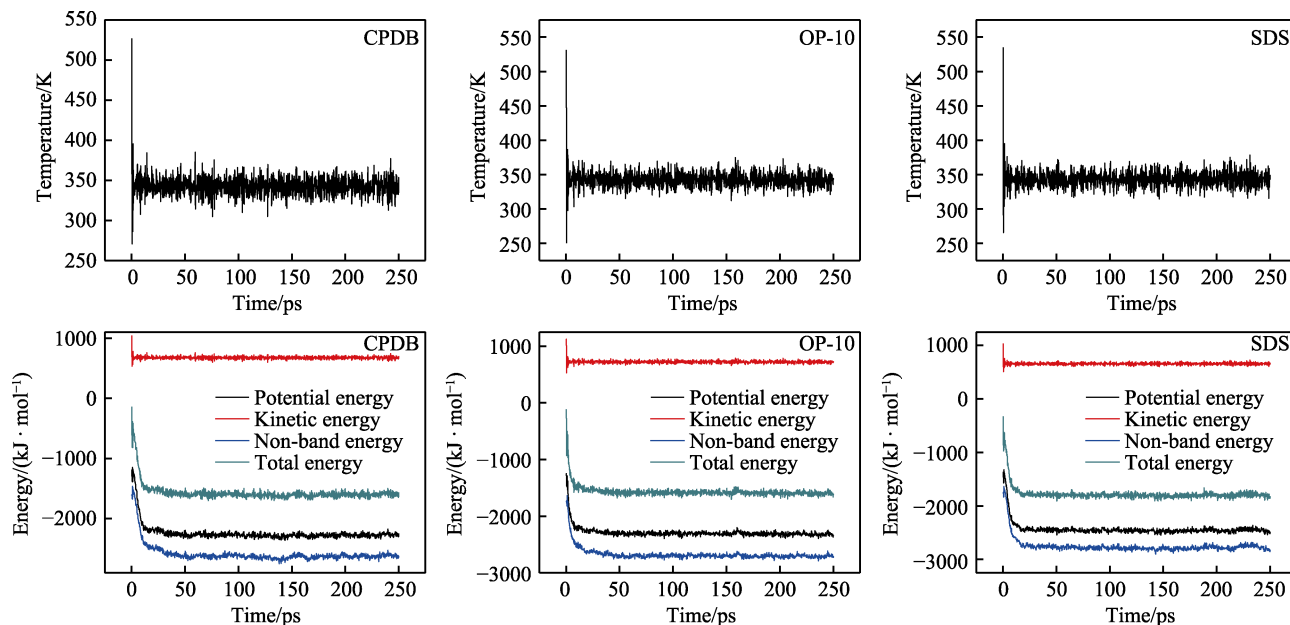


图 13 3 种表面活性剂在 Ni(111) 面的吸附模型的温度波动以及能量波动曲线

Fig.13 Temperature fluctuation and energy fluctuation curves of three surfactants in the adsorption model of Ni (111)

通过分子动力学计算,读取出了 OP-10 分子能量为 335.53 kJ/mol, CPDB 分子能量为 69.47 kJ/mol, SDS 分子能量为 -457.12 kJ/mol, 水分子的能 -5768.4 kJ/mol, OP-10 吸附模型的总势能是 -8771.48 kJ/mol, CPDB 吸附模型的总势能是 -9380.21 kJ/mol, SDS 吸附模型的总势能是 -10 383.71 kJ/mol。使用公式(1)分别算得 OP-10、CPDB、SDS 吸附能为 -3338.61、-3681.28、-4158.18 kJ/mol。说明 3 种表面活性剂都能自发地吸附在镍表面,且吸附作用能较大,SDS 吸附作用能最大,与之前试验结果一致。

2.5 镍沉积机理初探

在化学镀镍液中添加表面活性剂的影响机理如图 14 所示。由于化学镀液本身是一个不稳定的体系,

在体系中增加颗粒会增加其不稳定性,将导致镀镍过程中镍离子在表面分散不均匀。同时,由于铜表面本身经过打磨,仍存在显微不平整,最终导致表面平整度增加,见图 14a。

当镀镍液中含有表面活性剂时,表面活性剂中的 N、O 等原子易与表面铜离子形成配合物,从而吸附于铜表面的凸起处,形成完整的吸附层,一定程度上阻隔镍离子从铜/镀液界面获得电子(即阴极反应);相反,在凹陷处,表面活性剂形成的吸附膜不完整,阻隔作用小,使得镍离子在铜基材表面凹陷处更容易靠近 Cu 表面,更容易得电子还原为镍原子而沉积。因此,镍在铜表面凹陷处的沉积速率高于凸起处,成核速率更快,凹凸面高度差缩小,获得均匀平整的镀镍层,见图 14b。

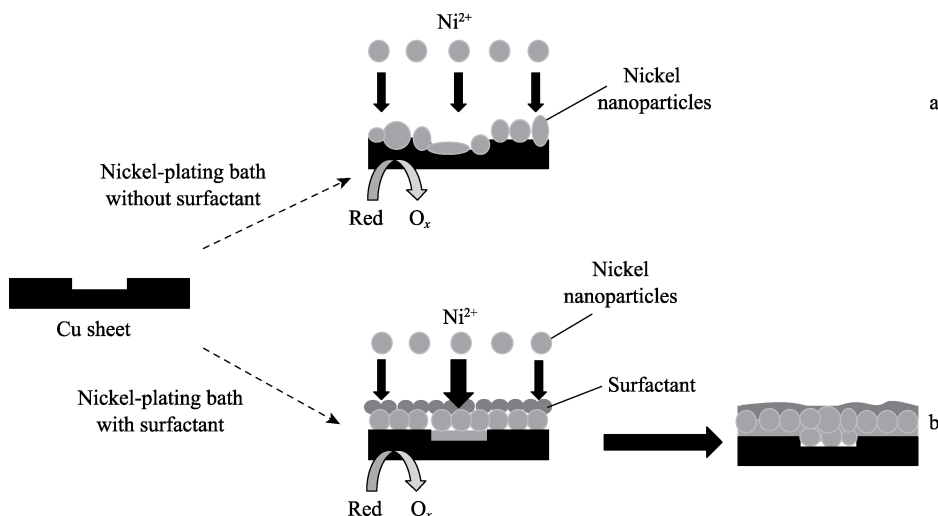


图 14 表面活性剂对铜基材上化学镀镍机理的影响

Fig.14 Effects of surfactant on mechanism for nickel plating on copper

3 结论

1) 通过化学镀试验, 发现加入适量的表面活性剂能够增加镀镍层的厚度, SDS、CPDB 和 OP-10 能够提高镀镍层的均匀性, 添加 0.002% 的 SDS 时, 镍层厚度极差最小。

2) 通过电化学测试, 3 种表面活性剂与 Cu-Ni 表面的吸附作用强弱顺序为 SDS>CPDB>OP-10。进一步研究其成核机理发现, OP-10、CPDB 和 SDS 均没有改变镍沉积的连续成核模式。

3) 通过扫描电子显微镜测试发现, 添加表面活性剂后的镀层表面平整性良好, 颗粒分布和颗粒大小均匀, 均匀性顺序为 OP-10>CPDB>SDS, 与镀速的变化呈负相关。

4) 通过对 3 种表面活性剂的 Ni(111) 吸附模型进行分子动力学模拟计算, 发现 3 种表面活性剂都能自发地吸附在镍表面, 其能量波动都在 25 ps 达到稳定, 吸附稳定。OP-10、CPDB、SDS 吸附模型的作用能分别为 -798.71、-880.69、-994.78 kcal/mol。与之前的试验结果一致, SDS 的吸附作用能最大, CPDB 其次, 而 OP-10 最小。

参考文献:

- [1] 邹建平, 刘贤泽, 邢秋菊, 等. 中低温化学镀镍工艺的新进展[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(5): 23-26.
ZOU Jian-ping, LIU Xian-ze, XING Qiu-ju, et al. New development of the technology of middle and low temperature electroless nickel plating[J]. Electroplating & finishing, 2009, 28(5): 23-26.
- [2] 李兵, 李宁, 周保平, 等. 环保型低温快速化学镀镍磷合金新技术原理及研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(10): 116-126.
LI Bing, LI Ning, ZHOU Bao-ping, et al. New technology principle and research progress for environmental rapid electroless Ni-P plating at low temperature[J]. Materials protection, 2019, 52(10): 116-126.
- [3] 何海良. 印制线路板化学镀镍工艺及应用[J]. 当代化工研究, 2020(13): 127-128.
HE Hai-liang. Electroless nickel plating on printed circuit board and its application[J]. Modern chemical research, 2020(13): 127-128.
- [4] KWAK B S, CHOI W H, NOH Y H, et al. Nickel-coated glass/epoxy honeycomb sandwich composite for broadband RCS reduction[J]. Composites part B: Engineering, 2020, 191: 107952.
- [5] PARAMESWARAN M, XIE D, GLAVINA P G. Fabrication of nickel micromechanical structures using a simple low-temperature electroless plating process[J]. Journal of the electrochemical society, 1993, 140(7): L111-L113.
- [6] 周荣廷. 化学镀镍的原理与工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1975.
- [7] ZHOU Rong-ting. Principle and technology of electroless nickel plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1975.
- [8] HUANG Zhao-hong, NGUYEN T T, ZHOU Yu-jie, et al. A low temperature electroless nickel plating chemistry[J]. Surface and coatings technology, 2019, 372: 160-165.
- [9] 肖忠良, 卢意鹏, 刘姣, 等. 一种化学还原镀金液复合配位剂的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 263-269.
XIAO Zhong-liang, LU Yi-peng, LIU Jiao, et al. Compound coordination agent of electroless gold plating[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 263-269.
- [10] 姚俊合. PCB 铜电路表面无钯活化及化学镀镍的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
YAO Jun-he. The study of palladium free activation and electroless nickel plating for PCB copper circuit surface [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019.
- [11] HU Chao, XU Min-jie, ZHANG Jun, et al. High corrosion resistance of electroless Ni/Ni-B coating from fluoride-free baths on AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 770: 48-57.
- [12] LIM H P, OURDJINI A, BAKAR T A A, et al. The effects of humidity on tin whisker growth by immersion tin plating and tin solder dipping surface finishes[J]. Procedia manufacturing, 2015, 2: 275-279.
- [13] ZHOU Y, YANG P, YUAN C, et al. Electrochemical migration failure of the copper trace on printed circuit board driven by immersion silver finish[J]. Chemical engineering transactions, 2013, 33: 559-564.
- [14] RAMIREZ M, HENNEKEN L, VIRTANEN S. Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and organic solderability preservatives (OSP) with lead-free solder[J]. Applied surface science, 2011, 257(15): 6481-6488.
- [15] 黄草明. 香豆素添加剂对低温碱性化学镀镍-磷的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(5): 12-14, 23, 85.
HUANG Cao-ming. Influence of coumarin additive on deposition rate as well as microstructure and performance of electroless Ni-P alloy coating in alkaline bath at low temperature[J]. Materials protection, 2012, 45(5): 12-14.
- [16] 李兵, 李宁, 周保平, 等. 化学镀镍的电化学原理与实现低温快速化学镀镍的方法[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(15): 833-842.
LI Bing, LI Ning, ZHOU Bao-ping, et al. Electrochemical mechanism of electroless nickel plating and methods of realizing rapid electroless nickel plating at low temperature[J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(15): 833-842.
- [17] 龚妙毅. 低温化学镀镍溶液及工艺条件的影响[J]. 科技创新与应用, 2013(31): 14.
GONG Miao-yi. Low temperature electroless nickel plating solution and the influence of process conditions[J]. Technology innovation and application, 2013(31): 14.
- [18] 李宁, 黎德育, 翟淑芳, 等. 化学镀镍液的长寿命技术

- [J]. 电镀与精饰, 2001, 23(1): 18-22.
- LI Ning, LI De-yu, ZHAI Shu-fang, et al. Technologies to prolong the bath life of electroless nickel plating[J]. Plating and finishing, 2001, 23(1): 18-22.
- [18] 闫晓慧. 化学镀镍磷专利技术综述[J]. 科技视界, 2015(23): 319-322.
- YAN Xiao-hui. Summary of patented technology of electroless nickel and phosphorus plating[J]. Science & technology vision, 2015(23): 319-322.
- [19] CZAGÁNY M, BAUMLI P. Effect of surfactants on the behavior of the Ni-P bath and on the formation of electroless Ni-P-TiC composite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2019, 361: 42-49.
- [20] 黄燕滨, 王期超, 巴国召, 等. 表面活性剂对化学复合镀镍-磷-石墨烯镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(23): 1219-1222.
- HUANG Yan-bin, WANG Qi-chao, BA Guo-zhao, et al. Effect of surfactant on properties of electrolessly plated nickel-phosphorus-graphene composite coating[J]. Electroplating & finishing, 2016, 35(23): 1219-1222.
- [21] 杨晨, 刘定富. 表面活性剂对化学镀镍的影响[J]. 电镀与环保, 2015, 35(2): 17-20.
- YANG Chen, LIU Ding-fu. Influence of surfactants on electroless nickel plating[J]. Electroplating & pollution control, 2015, 35(2): 17-20.
- [22] 叶涛, 刘定富, 沈岳军, 等. 三种表面活性剂对纳米复合化学镀 Ni-P-TiO₂ 的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(7): 1-4.
- YE Tao, LIU Ding-fu, SHEN Yue-jun, et al. Effect of three types of surfactants on nanocomposite electroless plating Ni-P-TiO₂[J]. Plating & finishing, 2018, 40(7): 1-4.
- [23] LEE H B, CHEN Kun-lin, SU Jun-wei, et al. The use of surfactants and supercritical CO₂ assisted processes in the electroless nickel plating of printed circuit board with blind via[J]. Materials chemistry and physics, 2020, 241: 122418.
- [24] 吴道新, 王毅玮, 肖忠良, 等. 复合还原剂 SHP 和 HAS 对 Ni-P 表面还原镀金的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 301-308.
- WU Dao-xin, WANG Yi-wei, XIAO Zhong-liang, et al. Effects of compound reducing agents SHP and HAS on electroless gold plating on Ni-P surface[J]. Surface technology, 2019, 48(10): 301-308.
- [25] 唐春华. 现代镀覆技术 第二部分——化学镀镍(续 4)[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(9): 540-545.
- TANG Chun-hua. Modern plating technologies: Part II — Electroless nickel plating: Practical processes[J]. Electroplating & finishing, 2020, 39(9): 540-545.
- [26] YAO Wen-juan. Acceleration effects of hydroxylamine sulfate on electroless gold plating on Ni-Pd surfaces[J]. International journal of electrochemical science, 2019: 9633-9646.
- [27] 吴道新, 杨荣华, 肖忠良, 等. 硫酸铈铵对甲烷磺酸浸镀银结晶过程的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 266-272.
- WU Dao-xin, YANG Rong-hua, XIAO Zhong-liang, et al. Effect of ceric ammonium sulfate sulphate on crystallization process of immersion silver plating in methane sulfonic acid system[J]. Surface technology, 2019, 48(9): 266-272.
- [28] 欧阳新平, 罗浩江. 低温化学镀镍研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(3): 42-45.
- OUYANG Xin-ping, LUO Hao-jiang. Development of low temperature electroless nickel plating[J]. Electroplating & finishing, 2000, 19(3): 42-45.
- [29] 肖忠良, 曾鹏, 周朝花, 等. 化学镀锡中光亮剂 PPS、咪唑和 HD 在 Sn 表面的吸附作用实验与模拟研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 270-276.
- XIAO Zhong-liang, ZENG Peng, ZHOU Zhao-hua, et al. Adsorb-ability experimental and simulation study of PPS, imidazole and HD on the Sn surface in electroless tin plating[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 270-276.
- [30] 杨洪, 杜力, 朱朝宽, 等. 非均相沉淀法制备 PLZT 富锆陶瓷及其电击穿性能研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2018, 35(2): 78-86.
- YANG Hong, DU Li, ZHU Chao-kuan, et al. Fabrication of Zr rich PLZT ferroelectric ceramics by heterogeneous precipitation method and their dielectric breakdown properties research[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (natural science edition), 2018, 35(2): 78-86.
- [31] BOLZÁN A E. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid[J]. Electrochimica acta, 2013, 113: 706-718.