

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

镀镍层一致性控制工艺研究和镀铜层腐蚀与防护机理研究

李 彦

工作完成日期 2012年3月19日

报告提交日期 2013年6月30日

厦门大学

2013年 06月

镀镍层一致性控制工艺研究和镀铜层腐蚀与防护机理研究

Research on consistency control of nickel plating and investigation
on corrosion mechanism and protection technology of the copper
layer

博 士 后 姓 名：李 彦

流动站（一级学科）名称：化 学

专 业（二级学科）名称：物理化学

研究工作起始时间 2009 年 10 月

研究工作期满时间 2012 年 3 月

厦 门 大 学

2013 年 6 月

厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 课题目的和意义	1
1.1.1 电镀层厚度分布一致性	1
1.1.2 电镀铜层的腐蚀与防护	2
1.2 国内外研究现状	3
1.2.1 镀层厚度一致性研究现状	3
1.2.2 镀铜层腐蚀与防护措施研究现状	4
1.3 主要研究内容和研究方法	6
1.3.1 镀镍层厚度一致性控制工艺研究	6
1.3.2 镀铜层腐蚀与防护措施研究	8
第二章 镀镍层厚度一致性控制工艺研究	11
2.1 实验部分	12
2.1.1 研究对象	12
2.1.2 样品制备	12
2.1.3 实验仪器与方法	13
2.2 结果与讨论	14
2.2.1 镀镍零件分散能力现状研究	14
2.2.2 工艺参数小试	15
2.2.3 工艺中试	21
2.2.4 镀层一致性微观形貌研究	34
2.2.5 实际生产参数调整及效果验证	36
第三章 镀铜层腐蚀与防护措施研究	38
3.1 实验部分	39
3.1.1 研究对象	39
3.1.2 样品制备	39
3.1.3 实验仪器与方法	39
3.2 结果与讨论	40
3.2.1 镀铜零件腐蚀现状研究	40
3.2.2 现有防护技术评估	45
3.2.3 商品化防铜变色剂筛选	46
3.2.4 防铜变色剂的研制	48
3.2.5 防铜变色剂的配方开发	50
3.2.6 自制防铜变色剂中试试验	53

3.2.7 自制防铜变色剂生产线大批量试用.....	54
3.2.8 防铜变色机理研究.....	55
3.3 自制防铜变色效益分析.....	59
3.3.1 经济效益分析.....	59
3.3.1 技术效益分析.....	60
3.3.1 环境效益分析.....	61
第四章 总结与展望.....	63
4.1 镀镍层厚度一致性控制工艺研究.....	63
4.2 镀铜层腐蚀与防护措施研究.....	63
4.3 研究工作展望.....	64
参考文献.....	65
致 谢.....	70
博士生期间发表的学术论文、专著.....	71
博士后期间发表的学术论文、专著.....	73
个人简历.....	74
联系地址.....	75

摘要

电镀技术不仅仅在传统工业中扮演重要角色；在高新技术产业，如现代电子技术、微电子技术、通讯技术及产品制造上发挥愈来愈大的作用。本文在厦门宏发电声股份有限公司电镀车间现有滚镀工艺基础上，针对滚镀镍与滚镀铜工艺，详细研究了镀镍层厚度一致性控制工艺与镀铜层腐蚀与防护机理。

1、通过对镀液组份的研究，发现不同的镀液添加剂对镀液的极化度不尽相同，选择合适的光亮剂从而获得更高的阴极极化度可以提高镀层一致性。通过向镀液添加导电盐，降低镀液电阻率，也能够改善镀层一致性。

2、通过对滚镀生产设备的研究，发现高开孔率的滚镀滚桶能够获得更好的镀层一致性，而整流器的纹波系数、电压浪涌、电流浪涌等参数对镀层一致性无明显影响。

3、通过降低滚镀电流密度，从而获得在低电流区更大的阴极极化度，能够明显改善所获得镀层的一致性，镀层散差与镀层分散能力均明显提高。通过选择合适光亮剂与添加导电盐是进一步提升镀层一致性的技术发展方向。

4、在工艺研究基础上，对实际滚镀生产中的电流密度进行了规范，通过批量生产实际验证，镀镍层一致性明显提升，并且解决了镀镍零件大批量镀后发黄问题。

5、通过对滚镀铜生产工艺流程的研究，发现在工艺流程中由于自来水的当使用，导致氯离子带入镀槽并残留于镀层表面，造成镀后铜层发黄问题。通过对水洗环节的改善，有效解决了滚镀铜镀后发黄问题。

6、采用分子自组装膜技术，自主研发了一种环保型的防铜变色剂产品，对六价铬钝化工艺及厦门宏发现有的防护性能不佳的防铜变色剂进行全面替代，一方面显著降低生产成本，并使得镀铜层防变色性能达到技术要求，另一方面全面替代并取消六价铬的使用，表现出卓越的环保与社会效益。

关键词：滚镀，镀镍，镀铜，厚度一致性，腐蚀与防护

Abstract

Electroplating technology play an important role in traditional industry such as electronic technique, microelectronic technique, communication technology. Especially in product manufacturing Electroplating is an essential technology. This literature focus on the barrel plating technology of Xiamen Hongfa Electroacoustic Co.,Ltd. In view of barrel nickel plating and barrel copper plating process, the consistency control of nickel plating and corrosion mechanism and protection technology of the copper layer are deeply researched.

- (1) The plating bath composition studies have found that different additive in the bath with polarizability of different plating solution. Suitable brightener can improve the bath polarization so as to improve the coating consistency. By adding conductive salt to the bath can reduce the plating liquid resistivity to improve coating coherence.
- (2) Through the study on the barrel plating production equipment found opening rate of the plating barrel can obtain better coating consistency. Rectifier ripple coefficient, voltage surge, the surge current and so on had no significant effect on the coating consistency.
- (3) By reducing the plating current density, so as to obtain the cathode polarization at low current area is larger, can significantly improve the consistency of the obtained coating. Coating dispersion and coating consistency increase obviously. Through the selection of a suitable brightener and conductive salt is added to further enhance the technical development direction of coating coherence.
- (4) In the process of research foundation, to reduce current density in plating production, nickel coating thickness uniformity improved significantly.
- (5) Through the study of rolling process in copper, found in the process because of the inappropriate use of tap water, leading to chloride ions into the plating bath and the residue on the surface coating, plating copper layer cause yellowing problems. The water is important to improve the rolling yellow,

effective problem solving copper plating.

- (6) Using molecular self-assembly technology, independent research and development of the copper antitarnish agent products - an environmental protection type, six hexavalent chromium passivation process and the existing protective performance antitarnish agents of copper in Xiamen Hongfa Electroacoustic Co.,Ltd. were fully replace. On one hand, the production cost is greatly reduced, and the copper plating layer anti-tarnish property meets the technical requirements, on the other hand, replace and cancel the use of six valence chromium, show the environmental and social benefit of excellence.

Keywords: Barrel plating, nickel plating, copper plating, coating consistency, corrosion and protection

第一章 绪论

1.1 课题目的和意义

1.1.1 电镀层厚度分布一致性

电镀技术是一种典型的表面处理技术，其发展历史较长、工艺相对成熟、成本低廉，对国民经济和制造业的发展起到重要作用，电镀产品广泛存在于日常生活的方方面面。

电镀从原理而言是采用电化学方法在固体表面电沉积一薄层金属、合金或金属与非金属粉末一起形成复合电沉积层的过程^[1,2]。通过电镀可改变材料表面特性，通常应用于金属表面防护、装饰或应用于实现其他特殊功能，在某些情况下，非其他方法可以替代，是一种经济、方便和有效的改善材料表面特性的手段。

通常，经过电镀处理能改善产品的表面状况或赋予其新的功能。按照电镀行业习惯，电镀主要分为两大类型：（1）防护装饰性电镀；（2）功能性电镀^[1,2,3]。为了达到所期望的镀层性能，对电镀的质量有较多要求，其中最重要的要求是电镀层必须具有符合标准规定的镀层厚度，而且要求镀层分布均匀。

镀层厚度是否均匀、镀层能否覆盖在工件的所有表面上都是十分重要的控制指标。因为这里有所谓水桶的短板决定水桶的容量大小的短板效应，作为防护性镀层往往在镀层最薄处首先生锈；用作装饰性镀层在镀层的最薄处开始漏底，产生锈蚀和破坏装饰性外观。对于功能性镀层大多也有对镀层的均匀性要求，例如对于修复工件被磨损尺寸的镀层，镀层厚度不均匀常常会影响工件的公差配合，或产生锥度、椭圆度等问题。对于具有特殊性能的镀层，不均匀的镀层厚度也常会使其性能变坏^[4]。但是在电镀实际生产过程中，要做到镀层厚度

均匀分布是件颇费周折的事情。为此，有必要深入了解影响镀层厚度均匀分布的各种因素。在控制镀层平均厚度的同时，也能使镀层在工件表面上均匀地分布。

1.1.2 电镀铜层的腐蚀与防护

铜是人类最早发现的古老金属之一。它具有许多可贵的物理化学特性，例如，热导率和电导率都很高，化学稳定性强，抗张强度大，易熔接，耐腐蚀性能优良，可塑性及延展性好，能与锌、锡、铅、锰、钴、镍、铝、铁等金属形成合金。因而被广泛地应用于电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域。电子工业是一个新兴产业，在它蒸蒸日上的发展过程中，不断开发出铜的新产品和新应用领域^[30,31,37]。另一方面，电子材料铜的耐蚀性关系到电子器件的寿命，其腐蚀行为的研究也是不容忽视的。

由于铜制器件主要在大气环境中使用，大气腐蚀是其最主要的腐蚀形式。研究铜在大气中的腐蚀也是最多的^[43-54]。一般认为铜在干燥的空气中不易被氧化，但受到轻微氧化后会生成 Cu_2O 和 CuO ，呈现紫红色。在潮湿的工业污染环境中会进一步被腐蚀形成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 等绿色“铜锈”^[62]。已有的研究表明铜在大气中轻微腐蚀生成 Cu_2O 后，腐蚀速度会大幅度减慢^[63]，说明生成的 Cu_2O 作为保护膜抑制了腐蚀的进行。但是，当大气达到一定湿度，尤其是存在 SO_2 、 H_2S 等情况下，这层氧化膜会被酸性物质所溶解，生成了溶解度更小的碱式硫酸铜等物质。

电子技术是目前经济、国防和社会发展的重要技术基础，金属腐蚀已经成为影响电子器件和设备可靠性的重要因素之一。据统计，由于腐蚀造成的电子器件的失效已占到电子设备总失效的 20% 以上^[37,47,49]。特别是在海洋和工业污染的环境中，微电子设备的腐蚀失效现象尤为严重。铜及其合金材料具有优异的导电性，良好的化学稳定性及力学性能，在电子材料中占有非常重要的地位

[52]。随着电子产业对元器件精密化、微型化要求的提高，铜的耐腐蚀性能也愈加受到研究者的关注。目前国内外已开展了大量有关铜电子材料在服役环境中腐蚀行为的研究，考察各种影响因素，致力于提高的铜及铜合金材料耐腐蚀性能^[55, 56, 57, 58]。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 镀层厚度一致性研究现状

电镀技术又称为电沉积技术，是在被镀工件表面获得金属镀层的主要方法之一。在电镀时，被镀工件作为阴极，与直流电源的负极相连接，待镀金属或不溶性金属板作为阳极与直流电源的正极相连，阴阳极共同置于镀液中形成直流电的回路，在直流电作用下镀液中的待镀金属离子发生电化学反应被还原并沉积到阴极（被镀零件）表面^[5,6,7,8]。根据法拉第定律，在阴极上析出及在阳极上溶解物质的量与通过的电量成正比，如下式：

$$\Delta m = KQ = KIt \quad (1.1)$$

式 1.1 中， Δm 为电化学反应所生成的物质即电沉积的量； K 为比例系数即电化学当量，表示通过单位电量所产生的化学变量； Q 为通过的电量，它等于直流回路中所通过的电流 I 与通电时间 t 的乘积^[7]。

由上述原理可知，被镀金属在阴极表面各个部位上沉积的量取决于电流在阴极（被镀零件）表面上的分布状况。所有影响电流在阴极表面分布的因素都必然影响被镀金属镀层在阴极表面上的沉积分布^[9,10,11,12,13]。

影响电流在阴极表面上分布的因素很多，主要可归纳为两个方面。第一是几何因素影响，包括阳极、阴极和镀槽现状与尺寸；第二是电化学因素、放电离子的扩散速度等元素的影响，它主要由电镀液的特性及对镀液的物理搅动情况决定^[14,15,16]。

1.2.2 镀铜层腐蚀与防护措施研究现状

铜大气腐蚀的研究方法有很多，现在最常用的就是石英晶体微天平^[5,6]。它可以原位测量金属在一定大气氛围中质量的变化，对腐蚀过程进行检测，进一步对腐蚀机理进行研究。除此之外，它还可与其它技术联用进行测量。Wadsak等^[64]使用扫描力显微镜（SFM）、红外反射吸收光谱（IRAS）和石英晶体微天平（QCM）的联用系统对铜大气腐蚀进行了原位测量，研究了大气湿度对铜腐蚀的影响。目前，对铜腐蚀产物的表征手段还常用X射线衍射（XRD）、扫描隧道显微镜（STM）和X射线光电子能谱（XPS）等。

在各种金属腐蚀的防护技术中，缓蚀剂技术由于工艺简单、适用性强而成为最有效和最常用的方法之一。但是缓蚀剂技术有明显的局限性：缓蚀剂被广泛用于液相介质中，因而缓蚀剂必须有一定的溶解度，而且必须达到一定的浓度。传统的缓蚀剂由于毒性较大，给环境造成了污染；同时，由于缓蚀剂用量较小，外界微小的变化就会对体系造成较大的影响，这也给缓蚀机理的研究带来很大的难度^[32-42]。这些因素限制了缓蚀剂的进一步发展。

自组装技术是近 20 年发展起来的一种新型有机超薄膜技术。自组装单分子膜的生成是一个自发的过程，将金属或金属氧化物基片浸入含活性分子的溶液或活性物质蒸气中，活性物质在基片表面发生自发的化学反应，通过化学键自发吸附在基片上形成的取向规整、排列紧密的有序单分子膜，制备方法简单且具有较高的稳定性^[65-70]。SAMs 从结构上可分为三个部分：一是分子的头基，它与基片表面上的反应点以共价键或离子键结合，该反应为放热反应，活性分子会尽可能占据基片表面的反应点；二是分子的烷基链，链与链之间靠范德华力作用使活性分子在固体表面有序且紧密排列，分子链中间可通过分子设计引入特殊的基团和表面结构来获得预期的界面物理化学性质；三是分子末端基团，如 -CH₃、-COOH、NH₂、-SH，-CH₂-CH₃ 等，其意义在于通过选择末端基团以获得不同物理化学性能的界面或借助其反应活性组装多层膜。可选择的分子头基、尾

基结构提供了研究基材与分子界面膜排列和生长、附着、润湿性、腐蚀等现象的良好体系^[71]。

自组装膜近年来在多个领域中广泛应用，如光学、电子学、生物传感学和机械工程学等，金属表面处理和保护是其重要的工业应用方向之一。自组装单层膜或多层膜在金属腐蚀与防护领域的前景广阔，因为它具有以下优点^[72]：

(a) 实验方法简单，自组装膜的形成是一个自发的化学吸附过程，只要将底材浸入含活性分子的溶液或蒸汽中，即可形成。

(b) 单分子膜结构稳定，堆积紧密。

(c) 制备自组装膜过程能耗少，成本低。

(d) 单分子层厚度为纳米级，肉眼不可见，不影响表面视觉效果，不会发生像普通涂层那样的脆裂、老化、变色等状况，适合用于贵金属的防护。

(e) 自组装膜的形成是一个自发的化学吸附过程，自组装膜与金属表面具有很强的粘合力，被保护金属不论任何形状均可以形成自组装膜。

金属铜由于其良好的导热、导电性而广泛地用于化学工业与微电子工业中，因此铜的防腐蚀研究一直倍受重视。分子自组装技术（SAMs）用于铜的防腐蚀研究也是最多的^[73-76]。美国Laibinis等人很早就开展了SAMs的有关研究，并率先应用电化学阻抗谱（EIS）、红外光谱（IR）等技术研究了不同链长的烷基硫醇对金属铜的保护^[77, 78]。Tremont等报道了3-巯基丙基三甲基硅烷在0.1 mol/L KCl中对铜的保护^[79]。为了改善膜的质量，Hsieh等应用不同的表面处理方法对基底铜进行处理，发现应用硝酸对铜进行刻蚀后成膜，烷基硫醇膜的保护能力最好。他们应用电化学、极化曲线法、电量分析法、失重法、XPS测定了膜对铜腐蚀的保护作用^[72]。日本学者Aramaki领导的小组在自组装膜对金属的防腐蚀方面做了大量的工作，先后研究了SAM对铜、铁的保护。陈慎豪等研究了席夫碱自组装膜对铜在NaCl溶液中的腐蚀抑制作用^[65-70]。

随着近年来分子组装技术的迅速发展，有可能利用分子组装的方法在金属表面上制备具有缓蚀功能的有序分子膜。一方面，可以通过分子设计，赋予膜

特定的缓蚀功能，得到更加有效的隔离层；另一方面，这一方法可以人为控制膜的组成，为在分子水平上研究缓蚀机理提供了理想的界面。因而分子组装技术为研究金属腐蚀防护开拓了一种新的途径。

1.3 主要研究内容和研究方法

1.3.1 镀镍层厚度一致性控制工艺研究

电镀过程中施镀零件作为阴极，与直流电源负极连接，镀层金属板作为阳极与直流电源正极连接，共同组成直流电回路，使得镀液中的金属离子被还原并沉积到施镀零件表面。在电镀过程中，在阴极表面不同部位上沉积出金属的多少与通过该部位的电流大小有直接关系，电镀过程中阴极表面上的电流分布决定了镀层厚度的一致性^[4,10-13]。在电沉积过程中，由于电化学因素的影响，在阴阳极上都会产生一定程度的极化。因此，阴极表面上的电流分布必定受到电化学因素的影响。在实际电镀过程中，我们以近阴极表面电流值为 I_1 ，远阴极表面电流值为 I_2 ，这两个电流的比值则直接反应了镀层厚度的一致性。通过欧姆定律换算，得到如下公式^[10]：

$$\frac{I_1}{I_2} = 1 + \frac{\square L}{L_1 + \frac{1}{\rho} \times \frac{\Delta\phi}{\Delta D}} \quad (1.2)$$

式 1.2 中， ΔL 为远近阴极的距离差， L_1 为近阴极距离， ρ 为镀液电阻率， $\frac{\Delta\phi}{\Delta D}$ 为

镀液极化度。显而易见，理想情况下镀层一致性应该满足 $\frac{I_1}{I_2} = 1$ 的条件，即远近

阴极表面镀层厚度是一致的，则式 1.2 中后一项应该等于零，即 $\frac{\square L}{L_1 + \frac{1}{\rho} \times \frac{\Delta\phi}{\Delta D}}$ 等

于零。凡是能够使该项趋近等于零的元素，都可以改善镀层厚度一致性。因此，

本文的研究工作主要围绕以下方面展开。

(1) 几何尺寸因素

即当 $\Delta L \rightarrow 0$ ，使得远、近阴极与阳极间的距离趋于相等，此时 $\frac{I_1}{I_2} \approx 1$ ，阴极

表面的电流分布是完全均匀的，所得到的镀层厚度也是完全一致的。

由此因素入手，一方面需要改变零件尺寸，采用尽可能小尺寸的零件进行电镀，而在本文实际中，厦门宏发的零件均受制于继电器产品设计图纸限制，而无法进行根本性的变更，改变零件尺寸无法实施。

另一方面则需要增加阴阳极距离，即使得 $L_1 \rightarrow \infty$ ，增加阴阳极距离，厦门宏发现有滚镀镍生产均在用全自动滚镀生产线，其镀槽、机架、滚桶支架均为固有模式，无法进行大范围调整，因此本项措施在实际中也无法实施。

综上，在本文的研究过程中，暂不考虑从几何尺寸因素入手对镀层一致性进行研究。

(2) 电化学极化因素

在其他条件不变的情况下， $\frac{\Delta\phi}{\Delta D}$ 越大则式 1.2 的右边第二项将越趋近于零。

$\frac{\Delta\phi}{\Delta D}$ 为镀液的阴极极化度，即阴极极化随电流增大而改变的程度。阴极极化度越大，则其极化曲线的倾斜程度也越大，如式 1.2 中的曲线 1，它能使电流在阴极表面上的实际分布比初次电流分布更为均匀。曲线 2 的阴极极化度较小，它对电流的实际分布均匀性影响也较小。由此可见，影响电流在阴极表面分布的主要是阴极极化度，因此一切直接或间接促使阴极极化度增加的因素都能改善电流在阴极表面的均匀分布。

本文中将评估各种电镀添加剂（光亮剂）和电镀络合物，在加入到电镀液中后，对阴极极化度及镀层一致性的改善。

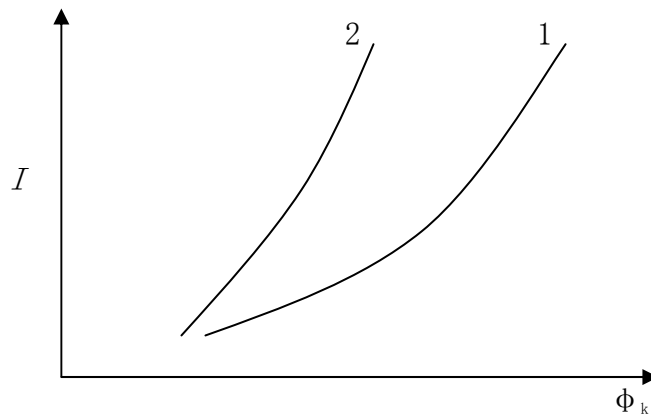


图 1.1 镀液阴极极化度曲线

(3) 降低镀液电阻率

降低电阻率 ρ 也就是增大镀液的导电能力，由式 1.2 可见，当其他条件不变时，降低电阻率 ρ 才会使得 $\frac{I_1}{I_2}$ 的比值减小并趋近于零。而降低镀液电阻率的直接方式，就是在镀液中添加导电盐，这些导电盐只起到降低电阻的作用而不参与电化学反应。本文将针对此项措施开展研究与评估。

1.3.2 镀铜层腐蚀与防护措施研究

铜及铜合金的腐蚀特征包括均匀腐蚀、电偶腐蚀、点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳和脱合金腐蚀^[45,46]。

(1) 均匀腐蚀。铜合金的均匀腐蚀常发生与周围介质的长直接接触，是铜基体的一种均匀减薄，其危害性小，可以用腐蚀失重法来精确量化的评定。

(2) 电偶腐蚀。铜合金的电偶腐蚀主要是指铜与比它更正的金属或合金接触时发生的铜优先腐蚀，由于铜合金的电偶序比较靠后，这种情形很少发生。

(3) 点蚀。铜合金在诸多介质中常发生点蚀，它是一种危害性很大的腐蚀，常造成铜合金表面产生凹坑和空洞，降低其承载能力，造成应力集中。铜合金

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库