

2006-02-28

## In-situ Detection of the Effect of Brighter in the Solution for Nickel and Phosphor Alloy

Jian ZHENG

Ning LI

De-yu LI

Guo-feng CUI

---

### Recommended Citation

Jian ZHENG, Ning LI, De-yu LI, Guo-feng CUI. In-situ Detection of the Effect of Brighter in the Solution for Nickel and Phosphor Alloy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(1): 98-103.

DOI: 10.61558/2993-074X.1707

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss1/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 在线原位观察电镀镍磷合金镀液光亮剂的作用

郑 剑\*, 李 宁, 黎德育, 崔国锋

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 以喷金云母片为基体, 浓度为正常镀液 5% 的电镀镍液作母液, 应用电化学扫描隧道显微镜在纳米尺度范围内在线原位观察光亮剂对镀层微观形貌的影响. 实验发现, 对不加光亮剂的镀液, 所得镀层尽管无光亮性, 但镀后的粗糙度与峰谷值  $H_A$  明显降低; 加有全光亮性光亮剂的镀液, 虽可得到全光亮镀层, 但其粗糙度与峰谷值  $H_A$  却增加了, 半光亮剂对峰谷值与光亮性的影响处于以上两者之间, 证明光亮剂的作用机理不是微观整平作用, 纳米尺度内的微观整平性与镀液的光亮性没有必然的联系.

**关键词:** 电化学隧道显微镜; 光亮剂; 在线原位观测; 微观整平作用; 粗糙度

**中图分类号:** TQ 153. 2

**文献标识码:** A

电化学扫描隧道显微镜 (ECSTM) 的发明发展, 使人们能以小至原子尺度的分辨率现场观察金属电沉积过程之晶体成核并跟踪晶体生长<sup>[1]</sup>, 而且还可以对溶液系统进行实时、原位、三维空间观测, 监测并控制化学反应及其过程<sup>[2]</sup>. 因此 ECSTM 已成为电沉积机理研究的一种重要的实验新技术. ECSTM 的探针又相当于电化学系统的另一个工作电极. 此电极与常规电化学系统的三电极共存于同一电解池之中, 共用参比电极和对电极, 形成另一三电极系统. 这两套三电极系统都由一个双恒电位仪控制. 因此, 探针也同时受电化学系统控制, 既具扫描之功能, 又是一工作电极<sup>[3]</sup>. 由于 ECSTM 能以相当高的分辨率探测表面原子和分子的微观形貌, 测试得到的图像是导体表面各点的高度分布, 据此可利用其高度分布计算镀层表面的微观粗糙度  $R_a$ <sup>[4]</sup> 及其剖面线的分析对比, 进而揭示光亮剂对镀层表面整平能力<sup>[5]</sup> 的影响.

本文使用 ECSTM 在线原位研究溅射的云母金片<sup>[6]</sup> 表面沉积镍后的微观粗糙度与其光亮性<sup>[7]</sup> 之间的关系, 同时比较了 3 种不同组成的镀镍液对表面微观粗糙度的影响.

## 1 实验部分

### 仪器设备

微观粗糙度及剖面线观测: PicoPlus<sup>TM</sup> SPM2100 (M I 公司), 宏观整平性能观测: HiroxMX-5040RZ 体视显微镜.

在线测试实验条件: 参比电极为 Pt, 辅助电极为 Ag, 沉积基底是喷金云母片, PTFE 电解池, 容量为 1. 25 mL.

镀液组成:

镀液 A  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  12. 5 g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1. 5 g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1. 5 g/L

镀液 B 镀液 A + 乙二胺 1 g/L

镀液 C 镀液 A +  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  (稳定剂) 2 mg/L +  $\text{CdSO}_4$  (光亮剂) 2 mg/L

以上, 镀液 A 为正常镍磷电镀液浓度的 5%.

STM 针尖为刻蚀的钨针尖<sup>[9-12]</sup>, 经二步法<sup>[13]</sup> 封装成功 (溶液的干扰电流保持在 0. 05 nA 以下) 后进行测试; 偏转电压 - 300 mV; 扫描电沉积电压 - 0. 5 ~ 0. 0 V; 实验用的药品均为化学纯, 配制溶液用超纯水, 以尽量排除杂质的影响.

## 2 实验结果与讨论

### 2. 1 镀液的宏观光亮性对比

1) 镍磷镀层表面形状对比

以低碳钢为试片, 分别于上述 A, B, C 3 种镀

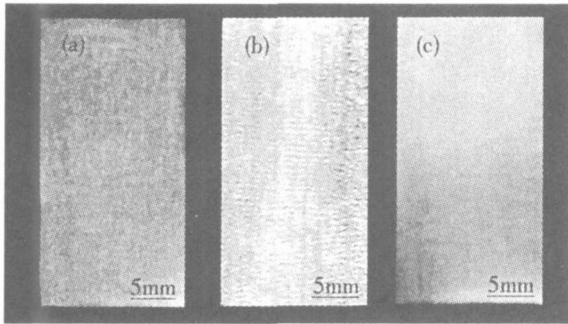


图 1 3种镀液所得试片对比照片

Fig 1 The photos of the deposition from the solutions

a) solution A, b) solution B, c) solution C

液中施镀 1 h,结果如图 1 所示.如图,试片 (a) 表面色泽暗淡,不具有光亮性;试片 (b) 表面具有一定的色泽,且其表面镀层光亮性较 (a) 好,已经达到半光亮;试片 (c) 具有很好的光亮性,其表面镀层已达到全光亮.

2) 镀层金相显微对比

图 2 为使用体视显微镜观察 3 种不同镀镍液得到的镍磷合金镀层的显微照片.

图 2 (a) 的镀层表面有很多大结瘤点,表面非

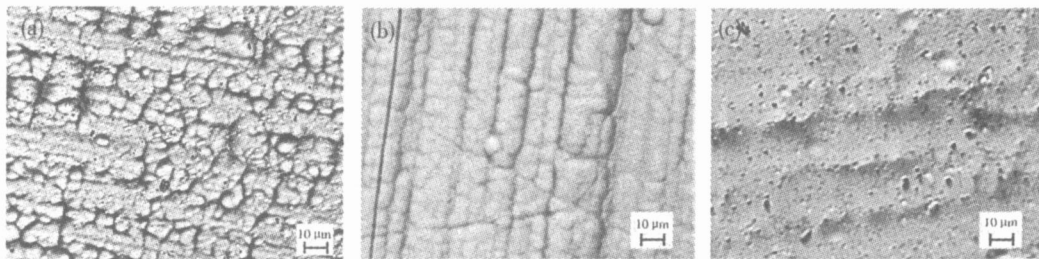


图 2 由 3 种镀镍液所得镀层显微照片对比

Fig 2 Microscope photo of deposition obtained from the three kinds of solution

a) solution A, b) solution B, c) solution C

常粗糙,镀层发黑,光亮性较差;图 2 (c) 显示,该镀层表面出现一些结瘤点,但结瘤点小,而且表面比较光滑,具有较好的光亮性;图 2 (b) 的镀层不出现明显的结瘤点,也具有很好的光亮性.

以上对比可知,对镍磷合金镀液 B 具有较好的整平能力;镀液 A 具有很好的整平能力,所得到的镀层没有明显的结瘤点;而镀液 C 基本没有整平能力.

2 2 不同镀镍液沉积前后的粗糙度及其剖面线

参照文献 [12],对由 3 种不同镀镍液镀得的试片作在线原位测试,并于试片表面取一固定参考点,划其水平的剖面线,比较沉积前后的粗糙度及其峰谷值  $H_{A-v}$  之不同变化:

1) 镀液 A

图 3、图 4 分别示出喷金云母片施镀前和以镀镍液 A 施镀 10 min 后试片的三维 (a) 及二维 (b) 表面形貌.由图 3 可以看到,该喷金云母片施镀前表面具有很好的平整性,其 Z 轴上峰谷值  $H_{A-v}$  不超过 3 nm,表面的粗糙度 Ra 值为 0.227 nm.

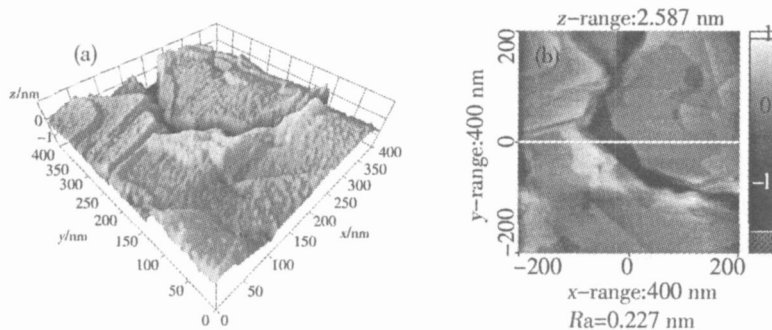


图 3 镀液 A 施镀前喷金云母试片的三维 (a) 和二维 (b) 微观形貌

Fig 3 The 3-D (a) and 2-D (b) surface micro-appearance of the original mica film with gold

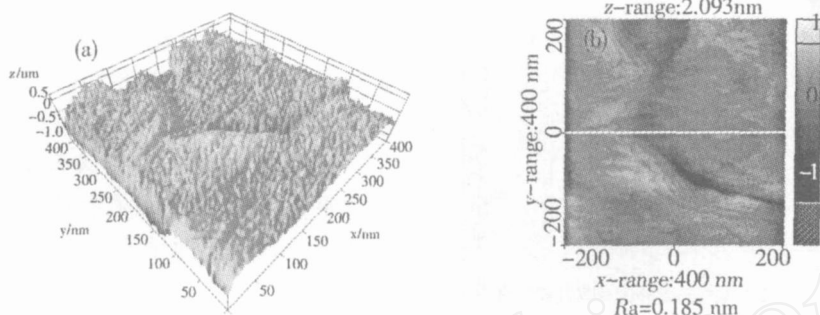


图 4 以镀液 A 施镀 10min 后喷金云母试片的三维 (a) 和二维 (b) 表面微观形貌

Fig 4 The 3-D (a) and 2-D (b) surface micro-appearance of the mica after reacting 10 minutes in solution A

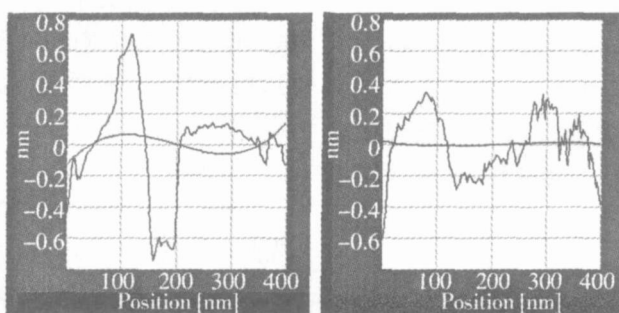


图 5 喷金云母片以镀液 A 施镀前 (a) 和施镀后 (b) 的剖面线对比图

Fig 5 Comparison of the line of the section of the mica between the before deposition (a) and after deposition (b) in solution A

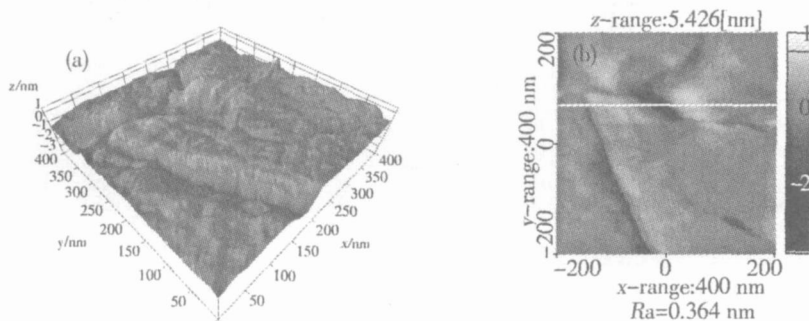


图 6 镀液 B 施镀前喷金云母试片的三维 (a) 和二维 (b) 微观形貌

Fig 6 The 3-D (a) and 2-D (b) surface micro-appearance of the original mica filmed with gold

图 4 显示,原来金表面明显的线状轮廓已变得模糊,其沉积过程形成了层状的沉积层结构,此时的基底峰谷值比原始的喷金云母片要小,其粗糙度  $R_a$  值已经减少至 0.185 nm.

若于图 3 及图 4 图内选择一个固定点 ( $y=0$ ),并于该处做一水平剖面线 (见图 3 (b) 和图 4 (b) 图内白线),然后分析该喷金云母片镍沉积前后的剖面深度分布情况,结果如图 5 所示.

据图 5,沉积前  $z$  轴方向 (高度) 的峰谷值  $H_{A-V}$

为 1.451 2 nm,而沉积后峰谷值  $H_{A-V}$  减少到 0.949 0 nm.由此可见,即使镀镍液不加光亮剂,施镀过程也会使沉积基底的微观表面粗糙度发生很大的变化,表明该镀液也具有微观整平能力.

### 2) 镀液 B (含光亮剂 B)

图 6、图 7 分别为喷金云母片施镀前和以镀镍液 B 施镀 10 min 后试片的三维及二维表面形貌.图 6 显示,该喷金云母片的表面有明显“坑状结构”,其  $z$  轴的峰谷值高度落差不超过 6 nm,表面

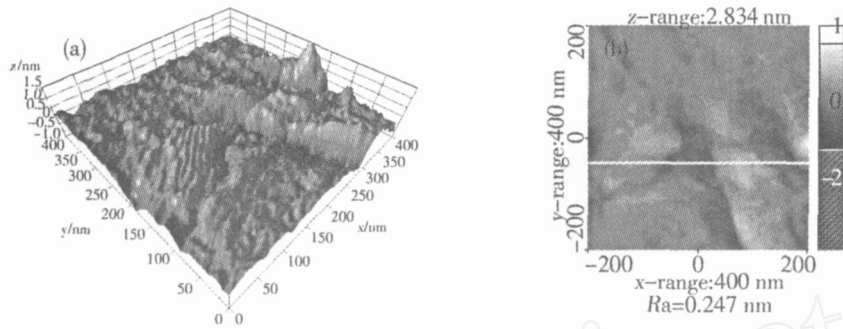


图 7 以镀液 B 施镀 10 min 后喷金云母试片的三维 (a) 和二维 (b) 表面微观形貌图  
 Fig 7 The 3-D (a) and 2-D (b) surface micro-appearances of mica after reacting 10 minutes in solution B

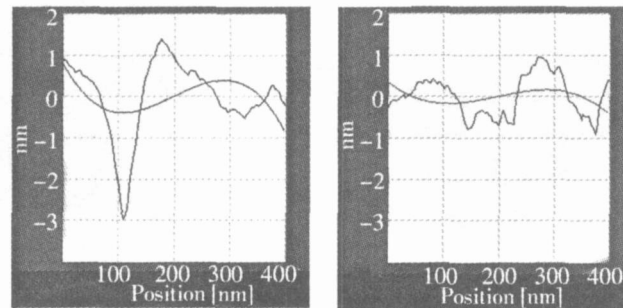


图 8 喷金云母片以镀液 B 施镀前 (a) 和施镀后 (b) 的剖面线对比图  
 Fig 8 Comparison of the line of the section of the mica between the before deposition (a) and after deposition (b) in solution B

的粗糙度值  $R_a$  为 0.364 nm.

图 7 的扫描主要区域较之图 6 大体没有很大变化, 但略有漂移. 由图可见, 左上方区域的“沟壑”已基本消失, “坑状结构”也已不像原来那么明显, 其深度也比图 6 的小得多, 整体落差也由原来的大于 4 nm 降至不超过 2 nm, 粗糙度  $R_a$  值降低为 0.247 nm.

排除热漂移的影响, 在图 6 与图 7 图内选取一参考点作水平剖面线 (见图 6 (a) 和图 7 (b) 的白线), 该试片于镍沉积前后剖面线的深度分布对比如图 8 所示.

据图 8, 沉积前试片表面  $z$  轴方向的峰谷值  $H_{A-V}$  为 5.167 0 nm, 而沉积之后峰谷值  $H_{A-V}$  减至 1.847 3 nm. 显然, 在电沉积过程中该镀液的光亮剂 B 对沉积基底的表面微观形貌有很大的影响, 同时具有较好的微观整平能力.

3) 镀液 C (含光亮剂全光亮镀镍液)

图 9 图 10 分别为喷金云母片施镀前和以镀

液 C 施镀 10 min 后的三维 (a) 及二维 (b) 表面微观形貌. 由图 9 可见, 施镀前的试片表面非常平整且具有很规则的纹理, 大部分区域都存在规则三角形, 仅中间部分存在少量的“小坑”, 金片表面  $z$  轴的落差不超过 3 nm, 粗糙度  $R_a$  值 = 0.213 nm.

图 10 的主要扫描区域也没有很大的变化, 但有些许热漂移, 整个扫描区域的三角状纹理已变得基本看不清, 各三角形边缘的纹理也因为沉积变得不如施镀前的试片那么清晰, 整个扫描区域的粗糙度也变大,  $R_a$  由原来的 0.213 nm 增至沉积后的 0.243 nm.

为排除热漂移的影响, 在图 9 及图 10 图内分别选择一固定点作水平剖面线 (图 9、图 10 图中白线), 该试片于沉积前后的剖面线深度分布对比如图 11 所示.

由图可见, 该试片于镍沉积前后其表面  $z$  轴方向的峰谷值  $H_{A-V}$  仅由 1.483 6 nm 减少到 1.3502 nm, 表明镀液 C 的光亮剂对镀层表面的微观形貌

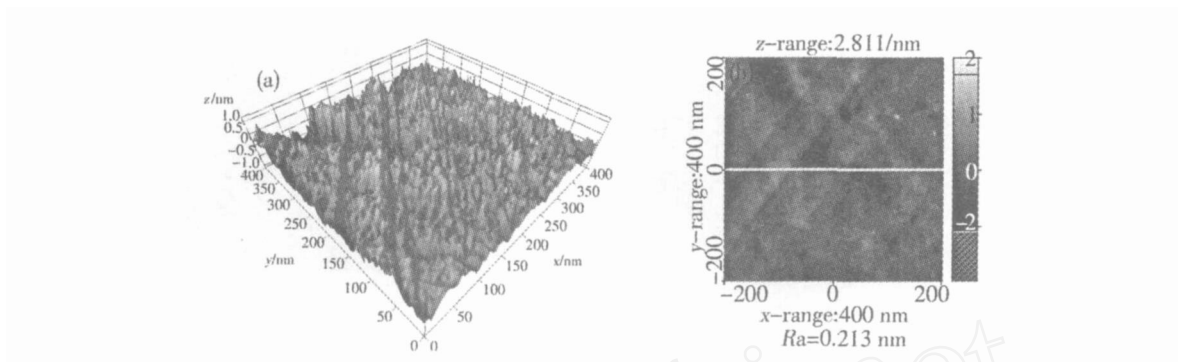


图 9 镀液 C 施镀前喷金云母试片的三维 (a) 和二维 (b) 微观形貌

Fig 9 The 3-D (a) and 2-D (b) surface micro-appearance of the original mica

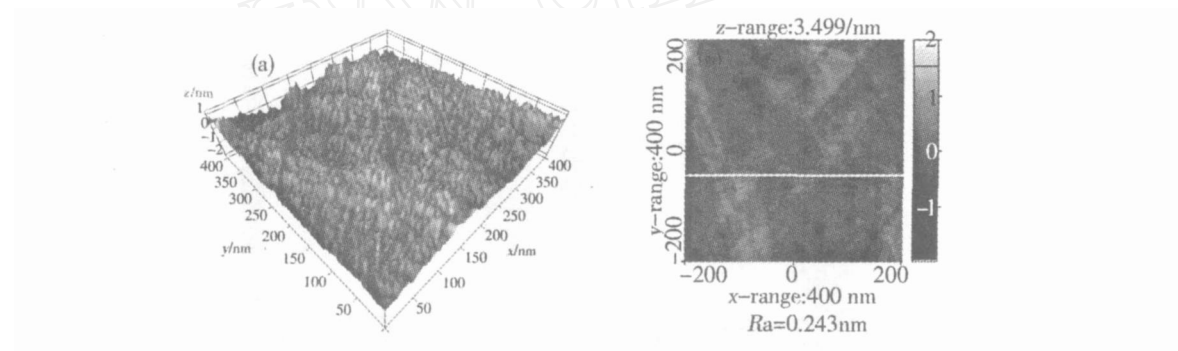


图 10 以镀液 C 施镀 10min 后喷金云母试片的三维 (a) 和二维 (b) 表面微观形貌图

Fig 10 The 3-D (a) and 2-D (b) surface micro-appearance of the mica after reacting 10 minutes in solution C

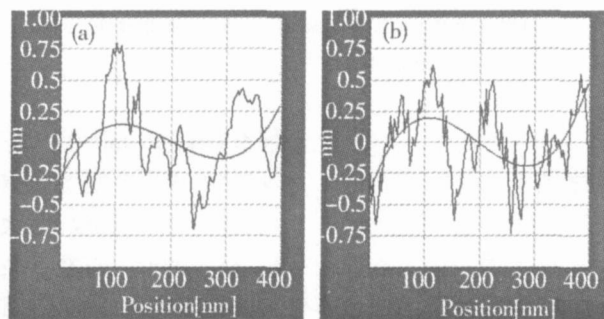


图 11 喷金云母片以镀液 C 施镀前 (a) 和施镀后 (b) 的剖面对比图

Fig 11 Comparison of the line of the section of the mica between the before deposition (a) and after deposition (b) in solution C

影响不大,微观整平效果甚微.

### 3 结 论

1) 对不同的镀镍体系基底的微观粗糙度于沉积前后的变化有很大差异,即使是不含光亮剂的镀镍溶液,也具有一定的微观整平能力;

2) 电镀液的光亮性与微观整平能力没有必然的联系.

### 参考文献 (References):

[1] Xie ZhaoXiong (谢兆雄), Mao BingWei (毛秉伟), Zhuo XiangDong (卓向东), et al In situ studies of copper electrodeposition on HOPG by using ECSTM [J]. Electrochemistry, 1996, 2: 164.

[2] Wan Lijun (万立骏), Wang Chen (王梁), Bai Chunli (白春礼). An introduction to electrochemical scanning probe microscopy [J]. Technology leading edge & Sci-

- ence Comment(科技前沿与学术评论), 2002, (6): 50 ~ 53.
- [3] Zhang Qun Scanning tunneling microscope[J]. Knowledge Lectures, 2002, 29: 47 ~ 49.
- [4] Hu YanLing, Hu RongGang, ShaoM inHua, et al In-situ ECSTM investigation on passivation surface for polycrystalline stainless steel[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2001, 5: 631 ~ 635.
- [5] An M Z(安茂忠). An Electroplating Theories and Technologies [M]. Haerbin: Haerbin Institute of Technology Press 2004.
- [6] Cai XiongWei(蔡雄伟), Xie ZhaoXiong(谢兆雄), Zhuo XiangDong(卓向东), et al Scanning Tunneling Microscopic Studies of Rough Au Surfaces with Atomic Resolution[J]. Electrochemistry, 1997, 3: 21 ~ 25.
- [7] Darrot V, Troyon M, Ebothe J, et al Quantitative study by atomic force microscopy and spectrophotometry of the roughness and brightness of electrodeposited nickel in the presence of additives [J]. The Solid Films, 1995, (165): 557.
- [8] Jens A D Jensen, Per O A Persson, Karen Pantleon, et al Electrochemically deposited nickel membranes process microstructure property relationships[J]. Surface and Coating Technology, 2003, (172): 79 ~ 89.
- [9] Liu Ping(刘平), Yao Pei(姚 鹏). Study on the preparation of tip for scanning tunneling microscopy[J]. Modernistic Instruments, 2003, (6): 30 ~ 32.
- [10] Yu Chang(余昶), Wang Hui(王晖). A chemical method for removing the oxide layer of STM tungsten tips[J]. Vacuum Electronic, 2004, (2): 31 ~ 33.
- [11] Yao Pei(姚 鹏), Li ChunYan(李春艳), Liu Ping(刘平), et al Preparation of STM tips and the improvement on its electrochemical device[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2003, 22: 256 ~ 258.
- [12] Xie ZhaoXiong(谢兆雄), Mao BingWei(毛秉伟), Yang FangZu(杨防祖). In Situ Studies of Highly Oriented Zn-Ni Alloy Electroplating by Using ECSTM. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19: 609 ~ 612.
- [13] Jianwei Liu, XiangYang Chen, MingWang Shao Initial stages of Ni P electrodeposition growth morphology and composition of deposits[J]. Journal of Crystal Growth 2003, (252): 297 ~ 301.

## In-situ Detection of the Effect of Brighter in the Solution for Nickel and Phosphor Alloy

ZHENG Jian<sup>\*</sup>, LINing, LI De-yu, CU I Guo-feng

(Department of Applied Chemistry, Haerbin Institute of Technology, Haerbin 150001, Heilongjiang, China)

**Abstract:** In this work, the gold-plated mica was used for the substrate, the concentration of 5% of normal plating solution for the nickel was used as the mother solution, and the effect for the deposition by the brighter with ECSTM was in-situ detected. The solution for deposition without the brighter has no brightness, though the values of the roughness and the  $H_{A-v}$  have reduced in evidence after deposition; the solution for deposition with the complete brighter although has great brightness, the values of the roughness and the  $H_{A-v}$  have increased after deposition; the solution for deposition with the half brighter has a moderate effect on the  $H_{A-v}$  and brightness. Hence, the brighter effect is not the micro-leveling effect, and the micro-leveling effect has no direct relation with the brightness.

**Key words:** ECSTM, Brighter, In-situ, Micro-leveling effect, Roughness