

电沉积钴钨合金镀液性能的研究

黄丽红¹, 葛洪良²

(1. 中国计量学院生命科学学院, 浙江 杭州 310034;
2. 中国计量学院物理系, 浙江 杭州 310034)

[摘要] 以氨基磺酸钴和钨酸钠为主盐、以柠檬酸盐为络合剂组成电沉积钴钨合金的镀液, 研究镀液中 NH_4^+ 的浓度、 Co^{2+} 离子的络合比、溶液热处理等对镀液性能的影响。结果表明, 在实验条件下, 以柠檬酸盐为络合剂的钴钨合金镀液中, NH_4^+ 可以提高镀液稳定性和镀层含钨量, 添加络合剂及镀液在 80 ~ 90℃ 温度下进行热处理可以明显改善镀液性能和镀层外观。

[关键词] 电沉积; 钴钨合金; 镀液性能

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-366X(2003)03-0019-02

Study on the Bath Behavior of Cobalt-tungsten Deposits

HUANG Li-hong¹, GE Hong-liang²

(1. College of Life Sciences; 2. Physics Department, China Institute of Metrology, Hangzhou 310034, China)

[Abstract] The solution composition for cobalt-tungsten deposition is: cobalt sulphamate and sodium tungstate as the main salts, citrate as the complexing agent. The effects of ammonium concentration, the complex ratio of the Co^{2+} ion and solution heat treatment on the solution behavior are studied in this paper. Under the given experiment conditions, the results show that NH_4^+ and complexing agent can change the alloy film composition, improve solution stability and deposition appearance, and that heat treatment at the temperature of 80℃ ~ 90℃ can improve the solution behavior and increase the current efficiency.

[Keywords] Electrodeposition; Cobalt-tungsten alloy; Bath behavior

0 引言

钴钨合金镀层外观色泽很接近具有装饰性和功能性的代铬层, 具有很好的耐蚀、耐热和耐磨等性能, 并具有良好的磁性能^[1~6], 钴钨合金纳米材料还具有良好的催化特性和吸波特性^[7,8], 这在石油化工、船舶、记录记忆装置及国防工业中有着广泛的应用前景, 并有可能代替部分贵金属电镀。本文以氨基磺酸钴和钨酸钠为主盐、以柠檬酸盐为络合剂组成电沉积钴钨合金镀液, 研究镀液中 NH_4^+ 的浓度、 Co^{2+} 离子的络合比、溶液热处理等对镀液性能的影响。

1 实验方法

用恒电流法制备 CoW 合金薄膜。阳极为纯铂片, 阴极为紫铜片, 工作面积为 6cm × 6cm, 非工作面用环氧树脂绝缘。

镀液主要成分及基本工艺条件:

$\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	25g/dm ³
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28g/dm ³
柠檬酸盐	24 ~ 48g/dm ³
添加剂	6g/dm ³
用 NaOH 调节镀液 pH 值	> 9.0
电流密度	1 A/dm ²
沉积温度	80 ~ 85℃
沉积时间	20min

镀液配置过程(1) $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 溶液的配制(2) 加入络合剂和添加剂(3) 溶液热处理(80 ~ 90℃, 搅拌)1h(4) 调节 pH 大于 9(5) 加入 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) 溶液热处理(80 ~ 90℃, 搅拌)2h(7) 加水稀释至所需体积, 调节 pH 大于 9。

电镀过程镀液用磁力加热搅拌器中速搅拌。沉积所得薄膜用 EDS TV9900 能谱仪测定其成分。

[收稿日期] 2003-03-25

[基金项目] 浙江省自然科学基金青年科技人才专项资金(RC01056)资助项目, 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

[作者简介] 黄丽红(1966-), 女, 浙江永康人, 硕士, 从事化学教学和电沉积合金薄膜的科研工作。

2 结果与讨论

2.1 镀液中 NH_4^+ 浓度的影响

分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为络合剂配置镀液,按所述实验方法分别从每一镀液中沉积得到三个薄膜样品,其成分测定结果见表 1。从镀层成分分析可见:以 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为络合剂代替 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$,

表 1 镀液中 NH_4^+ 对镀液稳定性的影响

原子数 分数	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为络合剂			$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为络合剂			加入 NH_4OH 量($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)			
	1	2	3	1	2	3	0	0.02	0.08	0.10
Co	80.0	80.6	81.0	83.2	84.8	85.8	83.5	83.0	81.0	79.5
W	20.0	19.4	19.0	16.8	15.2	14.2	16.5	17.0	19.0	20.5

2.2 镀液中络合剂的影响

在以柠檬酸盐为络合剂的钴钨合金镀液中,络合剂对钴络合,使其电位变负,与钨离子的沉积电位靠近,从而促使共沉积。因此,络合剂与钴盐的浓度比直接影响着镀液性能和镀层质量。由表 2 可知,若镀液中不含络合剂,镀层外观黑色、脆性,且电镀后溶液变浑浊。实验还表明:在所述工艺条件下,随着络合剂/ Co^{2+} 的比例升高,镀层含钴量上升,如图 1。

表 2 络合剂浓度对镀液性能的影响

络合剂浓度 ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	镀层外观	沉积后镀液状态
40	均匀,深灰色	澄清,透明
32	均匀,深灰色	澄清,透明
24	均匀,深灰色	澄清,透明
0	黑色,脆性	浑浊

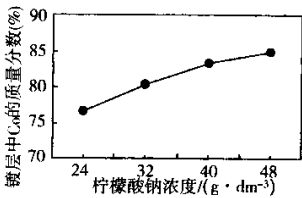


图 1 络合剂浓度与镀层含 Co 量的关系

表 3 镀液未经热处理实验结果

薄膜成分	第 1 次沉积原子数分数(%)	第 2 次沉积原子数分数(%)
Co	89.2	84.5
W	10.8	15.5

2.3 镀液处理过程的影响

配置好的新鲜镀液在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 温度下加热处理

所得薄膜含 W 量明显降低,成分的重复性差(经三次沉积后 W 含量从 16.8% 降到 14.2%),表明镀液稳定性下降。

如果往 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为络合剂的镀液中加入一定量的 NH_4OH ,薄膜含 W 量又将随着加入 NH_4OH 量的增加而升高,如表 1。

1h 以上,可以改善镀液的性能。若不经 1 中配置步骤(3)和(6)的处理而直接进行电镀,钨的共沉积不稳定,也即薄膜组成不稳定,如表 3。且目测镀层厚度明显变薄,说明镀层析出量降低,电流效率下降。

3 结 论

以氨基磺酸钴和钨酸钠为主盐、以柠檬酸盐为络合剂组成电沉积钴钨合金镀液, NH_4^+ 的浓度、 Co^{2+} 离子的络合比可以改变镀层成分、改善镀液稳定性和镀层外观,镀液在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 温度下进行热处理可以明显改善镀液性能,提高电流效率。

[参 考 文 献]

- [1] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京:国防工业出版社,1993.
- [2] Maruthi BN, Ramesh L, Landalt D. Electrodeposition and characterization of Co-W alloys[J]. Plating and Surface Finishing, 1999, 8(3): 85.
- [3] Itakura I, Homma T, Osaka T. A survey of electrodeposited hard magnetic thin film[J]. Electrochim. Acta, 1999, 44: 3707 ~ 3711.
- [5] Jyoko Y, Kashiwabara S, Hayashi Y, et al. Magnetic properties of Co alloy[J]. J. Magn. Mater, 1999, 198: 239 ~ 242.
- [6] Myung N V, Park D Y, Schwartz M, et al. Electrodeposited hard magnetic thin films for MEMS application[J]. Proc. Electrochem. Soc. 2000, 20: 29.
- [7] 张雪泳, 蒋新征. 钴钨合金电镀及其电催化性能研究[A]. 2001 年全国电子电镀年会论文集[C]. 苏州:中国电子学会电镀专业委员会(深圳), 2001. 109 ~ 111.
- [8] 赵国清. 国外隐身材料进展[J]. 宇宙材料工艺, 2000, 30(3): 1.