

环氧树脂表面化学镀镍层制备及结合力评价

靳鹏, 董世运, 张晓东, 汪笑鹤

(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘要: 采用化学镀的方法在环氧树脂表面制备镍镀层。观察了镀层表面和横截面形貌,研究了温度对镀层的表面形貌、沉积速率和结合力的影响,以及镀液 pH 值对镀层质量和沉积速率的影响,并对镀层与基体的结合力进行了评价。结果表明,环氧树脂化学镀镍的沉积速率随温度的升高而增大,但温度不宜太高,温度太高会增大镀层内部应力,降低镀层结合力。最佳施镀温度为 35 ℃,镀液的最佳 pH 值为 10,制备的镀层表面平整、均匀致密,镀层沉积速率为 12 μm/h,镀层与基体的结合力可达 22.06 N。

关键词: 环氧树脂; 化学镀镍; 制备工艺; 结合力

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-0069-05

Electroless Nickel Plating on the Surface of Epoxy Resin and Evaluation of Plating Adhesion

JIN Peng, DONG Shi-yun, ZHANG Xiao-dong, WANG Xiao-he

(Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Nickel coating was covered on the surface of epoxy resin by electroless plating process. Surface and section morphologies of the coatings were observed. Effects of the solution temperature on morphologies, deposition rate and adhesion were studied. The influence of the solution pH value on quality of the coatings and deposition rate was investigated and the adhesion of the nickel coatings was evaluated. The results showed that the deposition rate increased with rise of the solution temperature. The optimum processing parameters showed that the solution temperature was 35 ℃ and the pH value was 10. With the optimized processing parameters, the electroless deposition rate reached 12 μm/h, and the adhesion of the nickel coating reached 22.06 N.

Key words: epoxy resin; electroless nickel plating; processing parameters; adhesion

0 引言

环氧树脂是一种具有良好粘接、电气绝缘、耐腐蚀、高强度等性能的热固性高分子材料,广泛应用于电子产品行业,作为电子器件和集成电路的封装材料^[1]。但环氧树脂是电绝缘体,对电磁波没有任何屏蔽作用,为了使其具备电磁屏蔽功能,就必须对其进行金属化、导电化处理。化学镀作为塑料表面金属化的有效手段,其镀层均匀性好而且具有良好的耐腐蚀性、耐磨性和电学、磁学性能^[2-6],但是其镀层制备工艺参数直接影响镀层质量和镀层结合力与镀层的服役性能密切相关。目前,对环氧树脂表面化学镀的研究主要集中于工艺优化、镀液成分设计以及镀层质量与性能评价等方面^[7-9]。文中研究了环氧树脂表面低温化学镀镍的制备工艺,考察温度对镀层

的表面形貌、沉积速率和结合力的影响,以及镀液 pH 值对镀层的质量和沉积速率的影响。

1 试验

1.1 试验材料及镀层制备方法

采用环氧树脂薄板作为基体材料,其主要成分为邻甲酚醛环氧树脂,尺寸为:50 mm × 50 mm × 2 mm。在施镀之前,需要对环氧树脂薄板进行前处理,前处理工艺为:除油(NaOH 70 g/L, Na₃PO₄ 30 g/L, Na₂CO₃ 15 g/L, 60 ℃, 30 min) → 水洗 → 粗化(HF 150 mL/L, H₂SO₄ 600 mL/L, 60 ℃, 5 min) → 水洗 → 敏化(SnCl₂ · 2H₂O 10 g/L, HCl 40 mL/L, 25 ℃, 10 min) → 水洗 → 活化(PdCl₂ 0.25 g/L, HCl 10 mL/L, 25 ℃, 5 min) → 水洗 → 还原(NaH₂PO₂ · H₂O 10 g/L, 30 ℃, 10 min) → 水洗。

用碱性化学镀液,镀液主体成分: NiSO₄ · 6H₂O 30 g/L, NaH₂PO₂ · H₂O 30 g/L, Na₄P₂O₇ · 10H₂O 60 g/L, N(CH₂CH₂OH)₃ 100 mL/L。

施镀过程中,用恒温水浴锅控制镀液温度,用搅拌器控制搅拌速度并及时补充镀液主盐成分,使镀液成分保持在设定的范围内,并定期调整镀液的 pH 值,使 pH 值始终保持在 10 左右。

1.2 镀层性能测试及分析

用 Philips Quanta 200 型扫描电子显微镜观察镀层表面形貌,用 OLYMPUS PMG3 型金相显微镜观察镀层横截面形貌,选取 5 个点测出镀层

厚度并计算平均值,然后除以施镀时间作为镀层的沉积速率($\mu\text{m}/\text{h}$)。

用 Revetest Scratch Tester 大载荷划痕仪测试镀层结合力。仪器加载的起始载荷 0.9 N,终止载荷 40 N,载荷增加速率 78.2 N/min,加载方式为线性步进,压头为 Rockwell 型金刚石,曲率半径 200 μm ,压头运动速度 6 mm/min,划痕长度 3 mm。

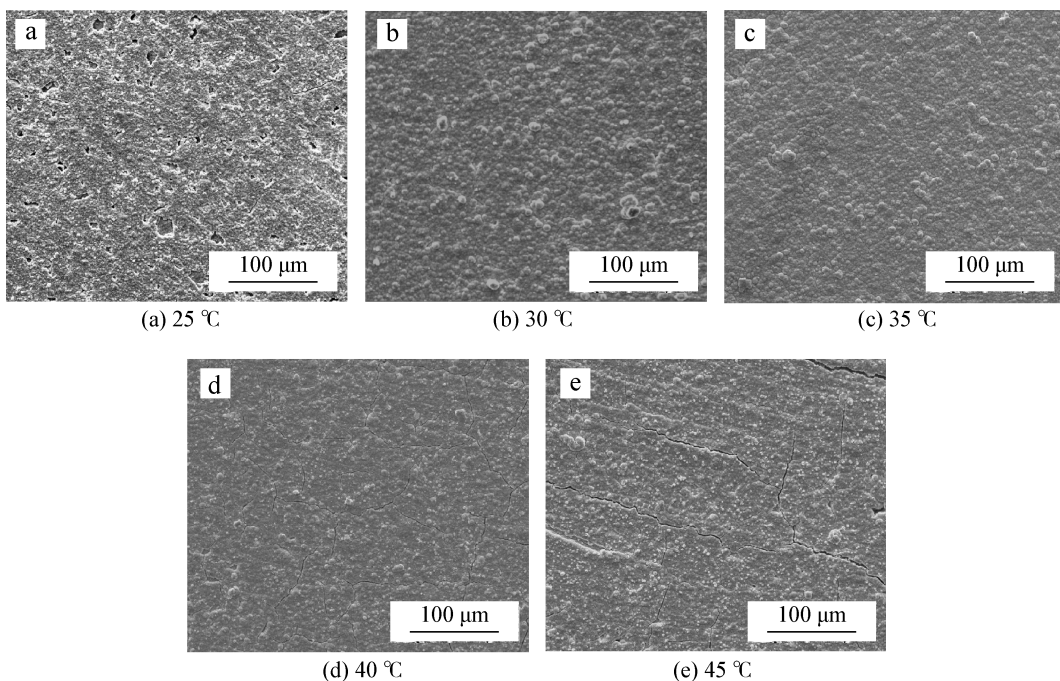


图 1 不同温度下制备的镀层的表面形貌

Fig.1 SEM surface morphologies of the coatings prepared at various temperature

2 试验结果及分析

2.1 温度对镀层表面形貌的影响

在 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 范围内、每隔 5 $^{\circ}\text{C}$ 设置一个温度,在 5 个不同温度条件下制备化学镀镀层(依据图 2 中温度与镀层沉积速率的关系,控制镀层厚度在 15 μm 左右),采用扫描电镜观察各镀层的表面形貌,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出:当施镀温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层表面极为粗糙且有较多孔洞;施镀温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层表面较为平整,出现“菜花状”的胞状结构,但胞状结构大小不均匀且不够致密;施镀温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层表面平整,致密均匀;施镀温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层表面均匀、平整,但有细微裂纹产生。这一方面是因为基体与镍镀层的热膨胀系数不同,热膨胀系数大的基体产生

压应力,而热膨胀系数小的镍镀层产生拉应力。另一方面,最初沉积的化学镀镍层并不是连续的原子层,而是呈零星状的分散状态,当表层被新的粒子所覆盖时,会发生原子重排而改变原子间距,进而产生内应力^[10],当应力大于镀层沉积金属抗拉强度时即产生裂纹;施镀温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层表面极为粗糙、裂纹的数量明显增加且深度、宽度均较大,说明镀层内部有很大的应力。

试验中还发现,当施镀温度高于 45 $^{\circ}\text{C}$ 后,化学镀变得极不平稳,不能形成完整镀层而且镀液易分解。而施镀温度低于 25 $^{\circ}\text{C}$ 后,环氧树脂置于镀液后无任何反应,说明在此温度下,化学镀反应不能发生。由此可见,温度对环氧树脂化学镀镍有很大的影响,当施镀温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 时,可获得无裂纹的致密镀层。

2.2 温度对镀层沉积速率的影响

温度是影响化学反应动力学的重要参数,是影响化学镀镀层沉积速率的最大因素^[11]。为考察温度对环氧树脂化学镀镍沉积速率的影响,分别在不同的温度下进行化学镀反应,施镀时间均为 90 min。试验中发现,当施镀温度为 25 ℃ 时,试样放入镀液约 20 min 后才有较为明显的镀层产生,在整个反应过程中,氢气的析出量少,说明镍沉积量少,沉积速率低。施镀温度为 30 ℃ 时,试样放入镀液 10 min 左右即发生镀层沉积,反应到 40 min 左右时,氢气析出量达到高峰,这说明与 25 ℃ 相比,在 30 ℃ 施镀时,镍沉积量多同时沉积速率较高。施镀温度为 35 ℃ 时,试样放入镀液 5 min 左右即有镀层出现,20 min 后氢气析出量达到高峰,说明镍沉积量与沉积速率进一步提高。当施镀温度超过 40 ℃ 后,试样放入镀液片刻即有大量氢气析出,整个反应过程中氢气析出量很大,反应剧烈。图 2 为不同温度下镀层的沉积速率,从图中可以看出,镀层沉积速率随着温度的升高而增大。这是因为随着温度的升高,离子扩散速度加快,反应活性增强,因而提高了镀层沉积速率,使得在相同施镀时间内,在较高温度条件下制备的镀层厚度较大^[12]。

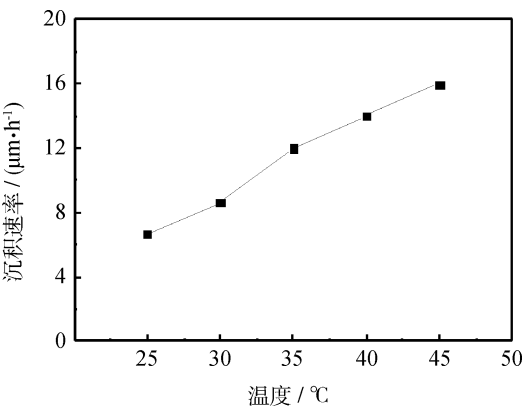


图 2 温度对镀层沉积速率的影响

Fig. 2 Variation of the nickel coating deposit rate with the temperature

2.3 镀液 pH 值对镀层沉积速率的影响

保持施镀温度为 35 ℃,改变镀液的 pH 值,考查镀液 pH 值对化学镀的影响,实验结果如表 1 所示。从表中可以看出,在 pH < 8.5 的条件下,化学镀无反应发生;当 pH > 10.5 后,镀层粗糙,不完整;只有在 9.0 < pH < 10.5 时,才可以在

环氧树脂表面制备出结构连续的镀层。环氧树脂在 pH 不同的镀液中施镀 90 min 后所得镀层的横截面形貌如图 3 所示。测量得出,镀液 pH = 10 时,所得镀层最厚,厚度约为 18 μm;镀液 pH = 9 时,所得镀层最薄,仅为 8 μm 左右。镀液 pH 值与镀层沉积速率的关系如图 4 所示,从图中可以看出,当 pH < 10 时,镀层沉积速率随着 pH 的增大而增大;当 pH > 10 时,镀层沉积速率随 pH 的增大而减小;镀液 pH = 10 时,镀层沉积速率最高,可达 12 μm/h。

表 1 pH 值对化学镀镀层生成的影响

Table 1 Effects of pH value of plating solutions on formation of electroless plating coatings

pH	现象
pH < 8.5	无镀层产生
8.5 < pH < 9.0	不易形成完整镀层
9.0 < pH < 10.5	镀层完整,光亮致密
10.5 < pH < 11	镀层粗糙疏松
pH > 11	镀层不完整且镀液易分解

2.4 温度对镀层结合力的影响

镀层结合力是考察镀层质量的一项重要指标,实验中,控制镀液 pH 值为 10,分别在不同的温度下制备化学镀层,依据图 2 中温度与镀层沉积速率的关系,控制镀层厚度在 15 μm 左右。得到镀层后,分别用 Revetest Scratch Tester 大载荷划痕仪测试镀层结合力。划痕试验法是一种广泛应用于测量硬质薄膜与基体界面结合强度的检验方法^[13],划痕试验是在载荷恒定增大的方式下,保持压头匀速直线划刻镀层直至镀层完全破坏,通过监测整个过程中声发射信号、摩擦力信号、划痕形貌等变化,标定出镀层破坏时的临界载荷值,并以此临界载荷值作为评价镀层结合力的参数。图 5、图 6 分别为施镀温度为 35 ℃ 时,镀层结合力测试结果和镀层被破坏后的划痕形貌,从图中可以看出,当载荷较小时,镀层的划痕较窄,摩擦力,摩擦因数、声发射信号都比较稳定,此时镀层的破坏主要是轻微的塑性变形。随着载荷的增加,当压头划过后,划痕宽度也明显变宽。当载荷达到 22.06 N 时,声发射信号突然增大,摩擦力和摩擦因数信号也同时出现“拐点”,划痕形貌显示镀层被大面积剥离。说明在

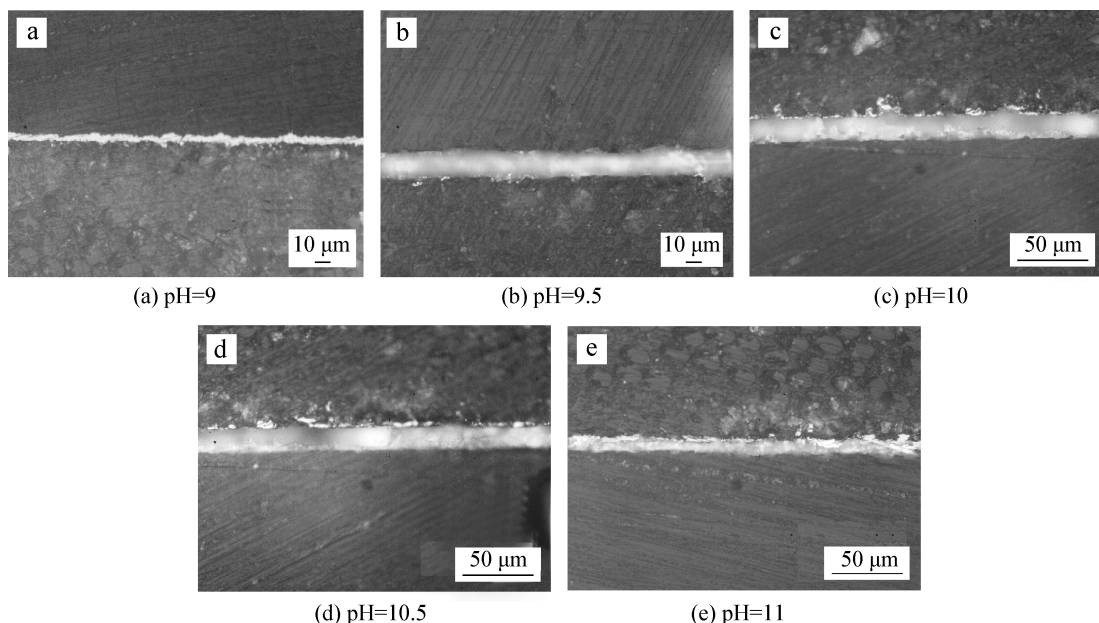


图 3 镀液 pH 值不同时,制备的镀层的横截面形貌

Fig. 3 Metallographic morphologies of the cross section of the coatings prepared with various pH value solutions

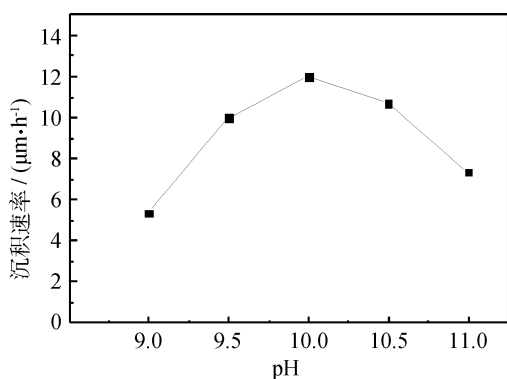


图 4 镀液 pH 值对镀层沉积速率的影响

Fig. 4 The variation of plating rate with the pH value of plating solution

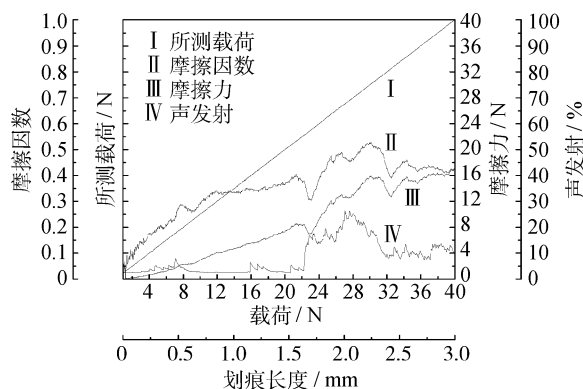


图 5 镀层与基体结合力测试结果

Fig. 5 The result of plating adhesion test

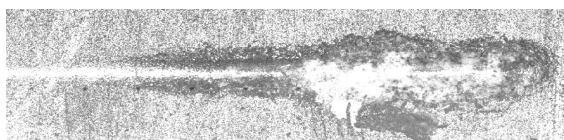


图 6 镀层被破坏后的划痕光学形貌 (200 ×)

Fig. 6 The morphology of plating after scratch test (200 ×)

此载荷下,压头已将镀层完全破坏,此载荷即为镀层与环氧树脂界面附着失效的临界载荷^[14-15]。而当载荷继续增大时,压头与环氧树脂直接接触,使环氧树脂塑性变形快速增大,故声发射强度和摩擦力均处于较高的状态。但由于镀层自身的影响相对降低,因此声发射强度和摩擦力增大的趋势变缓。

图 7 给出了在不同施镀温度条件下所制备的镀层与基体结合力的变化曲线。从图 7 可以看出,当温度低于 35 ℃ 时,镀层结合力随着温度的升高而增大;当温度大于 35 ℃ 时,镀层结合力随着温度的升高而减小;在 35 ℃ 时,镀层结合力最好,临界载荷达到 22.06 N。这主要是因为施镀温度为 35 ℃ 时,镀层表面平整,均匀致密,内应力小,所以结合力大;而温度低于 35 ℃ 后,由于镀层表面粗糙疏松,组织不够致密,因而结合力变小;温度高于 35 ℃ 后,镀层表面裂纹数量增多且深度、宽度加剧,说明镀层内部应力较大,所以镀层结合力减小。

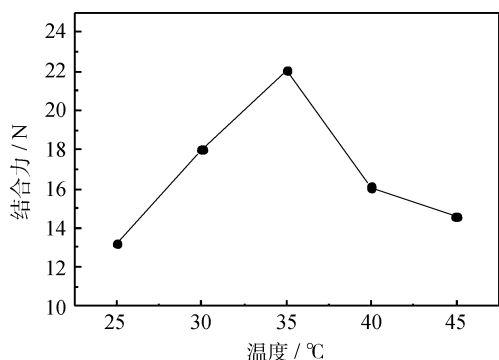


图7 温度对镀层结合力的影响

Fig. 7 The variation of plating adhesion with the temperature

3 结论

(1) 环氧树脂化学镀镍的沉积速率随着温度的升高而增大,但温度不宜太高,温度太高会使镀层裂纹增多,内部应力增大,结合力减小。施镀温度应控制在 35 °C,在此温度条件下,化学镀反应平稳,镀层沉积速率较高,制备的镀层表面平整,组织均匀致密且内部应力小。

(2) 环氧树脂化学镀镍时,应控制镀液 pH 值为 10,在此 pH 下,镀液稳定,制备的镀层完整、均匀致密且沉积速率高(当温度为 35 °C 时,镍沉积速率可达 12 $\mu\text{m}/\text{h}$)。若镀液 pH 值高于或低于 10,均会造成镀层质量的下降和沉积速率的降低。

(3) 采用 Revetest Scratch Tester 大载荷划痕仪测试了环氧树脂镀层结合力。结果表明,在施镀温度为 35 °C,镀液 pH 值为 10 的工艺条件下,制备的镀层的结合力可达 22.06 N。

参考文献

- [1] 罗刚. 电子器件灌封材料的现状及发展趋势[J]. 实验科学与技术, 2010, 8(3): 20-22.
- [2] 钟良, 刘传慧, 刘继胜. 多层电磁屏蔽镀层制备工艺研究[J]. 制造技术与机床, 2008(11): 82-83.
- [3] 范建凤, 刘俊峰. PVC 塑料上微波辅助化学镀镍[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(6): 463-465.
- [4] 杨锋, 周少雄, 孙永红. 化学镀在电磁屏蔽中的应用[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 70-74.
- [5] Yu Xiao-jiao, Zhang Xun-ya, Fan Wei, et al. Technology of electroless copper plating on ABS plastics[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(5): 10-12.
- [6] Domenech S C, Lima J E, Drago V, et al. Electroless

plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films[J]. Applied Surface Science, 2003, 220(1): 238-250.

- [7] 何万强, 汪晖, 王文昌, 等. 应用镍/铜胶体催化的环氧树脂化学镀镍[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(3): 17-19.
- [8] 吴晓恩, 胡明, 田斌, 等. 化学镀中环氧树脂封装材料粗化的研究[J]. 材料保护, 2006, 39(12): 19-22.
- [9] 张天才, 涂兴文, 王信, 等. 环氧树脂基复合材料表面金属化处理及其性能探讨[J]. 包装工程, 2009, 30(9): 64-66.
- [10] 王显彬, 谢华. 化学镀 Ni-P 合金镀层内应力的研究[J]. 电镀与环保, 2006, 26(3): 25-27.
- [11] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 83-85.
- [12] 李传友, 王群, 王澈, 等. 化学镀法制备 Ag/Al 复合粉末[J]. 功能材料, 2010, 41(9): 1525-1528.
- [13] 孙丽丽, 代伟, 张栋, 等. Cr 掺杂及 Cr 过渡层对类金刚石薄膜附着力的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 26-28.
- [14] 瞿全炎, 邱万奇, 曾德长, 等. 划痕法综合评定膜基结合力[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(2): 184-187.
- [15] 朱晓东, 米彦郁, 胡奈赛, 等. 膜基结合强度评定方法的探讨[J]. 中国表面工程, 2002, 15(4): 28-31.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号
 装甲兵工程学院再制造技术重点实验室
 Tel: (010) 6671 8541
 E-mail: jinpeng1301@163.com

100072

• 学术动态 •

购买《轻合金的表面工程》

《轻合金的表面工程》(Surface Engineering of Light Alloys)一书,由英国伯明翰大学董汉山教授编著,详细介绍了用于轻合金的各种先进表面工程技术及其应用,主要涵盖铝合金、镁合金和钛合金。由于该书在国内没有出售,读者如有意购买,只能国外网站上订购。

推荐网址:

<http://www.amazon.co.uk/Surface-Engineering-Light-Alloys-Aluminium/dp/1845695372>

(刘晓亭 供稿)