

基于铝接触镍活化的铜球化学镀镍-磷合金工艺及其防护性能

周胜名¹, 魏巍¹, 廖万达², 韩振斌¹, 邢国彪², 张兴凯^{2,*}

1. 金川集团股份有限公司, 金昌 737100

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州润滑材料与技术创新中心, 兰州 730000

摘要: [目的] 针对传统活化工艺易刻蚀铜球基体且成本较高的问题, 提出铝接触镍活化后化学镀 Ni-P 合金工艺, 旨在实现不同尺度(亚微米、微米及毫米)铜球表面具有优异防护性能 Ni-P 合金镀层的制备。[方法] 通过铝接触镍活化在亚微米、微米及毫米铜球表面制备了纯 Ni 活化层, 再经化学镀沉积了完整致密 Ni-P 合金镀层。利用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)和聚焦离子束双系统(FIB-SEM)研究了镀层的表面和截面形貌、化学成分及相结构。通过同步热分析仪(TG)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)研究了铜球沉积 Ni-P 合金镀层前后的抗氧化和耐腐蚀性能。[结果] 不同尺度铜球表面均获得了完整、致密且结合良好的非晶态 Ni-P 合金镀层, 镀层呈典型的胞状结构, Ni、P 元素分布均匀, 形成明显的核-壳结构。[结论] 铝接触镍活化可有效避免铜球基体腐蚀, 显著降低活化成本; 所制备的 Ni-P 合金镀层具有优异的抗氧化与耐腐蚀性能。本研究为多尺度铜球表面防护提供了新工艺途径。

关键词: 铜球; 粒径; 镍活化; 化学镀镍-磷合金; 腐蚀防护

中图分类号: TQ153.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2026)04-0001-08

Aluminum-contact nickel activation for electroless Ni-P plating on copper spheres: process and protective performance

ZHOU Shengming¹, WEI Wei¹, LIAO Wanda², HAN Zhenbin¹, XING Guobiao², ZHANG Xingkai^{2,*}

1. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China

2. Innovation Center of Lubrication Materials and Technology (Lanzhou), Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

Abstract: [Objective] To address the issues of substrate etching and high cost associated with conventional palladium activation, an aluminum-contact nickel activation followed by electroless Ni-P plating process was proposed, aiming to prepare protective Ni-P alloy coatings with excellent performance on copper spheres of different sizes (submicron, micron, and millimeter). [Method] A Ni activation layer was firstly deposited on the surfaces of submicron-, micron-, and millimeter-sized copper spheres via aluminum-contact nickel activation, followed by the deposition of continuous and compact Ni-P alloy coatings through electroless plating. The surface and cross-sectional morphologies, chemical composition, and phase structure of the coatings were studied using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM). The oxidation resistance and corrosion resistance of the copper spheres before and after Ni-P alloy deposition were studied through thermogravimetric analysis (TG) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). [Result] Complete, compact, and well-bonded amorphous Ni-P alloy coatings were obtained on copper spheres of all scales. The coatings exhibited a typical nodular structure, with uniform distribution of Ni and P elements, forming a distinct core-shell structure. [Conclusion] The aluminum-contact nickel activation effectively avoids corrosion of copper substrate while significantly reducing activation costs. The prepared Ni-P alloy coatings demonstrate excellent oxidation and corrosion resistance. This study provides a new process route for surface protection of copper spheres across multiple scales.

Keywords: copper sphere; particle size; nickel activation; electroless nickel-phosphorus plating; corrosion protection

收稿日期: 2025-09-29 **修回日期:** 2025-12-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52571116); 甘肃省重点研发计划项目(24YFGC001)。

第一作者: 周胜名(1974-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为金属功能材料。

通信作者: 张兴凯(1987-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为金属功能镀层。

引用格式: 周胜名, 魏巍, 廖万达, 等. 基于铝接触镍活化的铜球化学镀镍-磷合金工艺及其防护性能[J]. 电镀与涂饰, 2026, 45(4): 1-8.

ZHOU S M, WEI W, LIAO W D, et al. Aluminum-contact nickel activation for electroless Ni-P plating on copper spheres: process and protective performance [J]. Electroplating & Finishing, 2026, 45(4): 1-8.

纳米、微米及毫米尺度铜球具有优异的导电、导热、润滑、抗菌、烧结等性能，作为关键功能材料，其应用场景已覆盖电子信息^[1]、催化工程^[2]、新能源^[3]、生物医药^[4]等多个领域。例如在电子封装领域，微/纳米铜球凭借其高堆积密度与低电阻特性，可作为导电浆料填料，替代传统银球以降低电子器件制造成本^[5]。然而，铜的化学活性较高，微/纳米铜球因比表面积大，易与氧气、水发生反应生成氧化亚铜或氧化铜，导致其导电性、催化活性等性能大幅衰减。即使是毫米铜球，在潮湿、酸性或碱性服役环境中也易发生电化学腐蚀，严重影响器件的使用寿命^[6]。因此，对不同尺度铜球进行表面防护，构建兼具抗氧化、耐腐蚀和特定功能的防护镀层，已成为推动其产业化应用的核心技术之一^[7]。

国家自然科学基金委于 2023 年 5 月召开的第 341 期“芯片制造电子电镀表界面科学基础”双清论坛指出，电子电镀与化学镀是支撑芯片制造、三维集成、器件封装及微纳结构加工成型的关键技术之一，具有基础性、通用性和不可替代性^[8]。相较于真空沉积和常规电镀，化学镀作为一种典型的自催化表面处理工艺，因其保形能力强、镀层结合力好、工艺温和、设备成本低等优势，成为在铜球表面制备镍基防护镀层的主要途径之一^[9]。Ni-P 合金镀层不仅可以在不显著影响铜球导电性和电磁屏蔽性的前提下，提升其表面硬度，还能有效提升铜球的抗腐蚀与抗氧化性能。

在铜表面制备 Ni-P 合金镀层的传统工艺中，由于铜对次磷酸无催化氧化活性，因此必须通过活化处理在铜表面形成活化层。目前常用的活化方法为钯活化^[10]，即通过将铜基材浸入含 Pd²⁺的活化液中，利用铜与钯之间的置换反应(Cu + Pd²⁺ → Cu²⁺ + Pd)，在铜表面沉积一层 Pd 活化层。但是该方法存在两大关键问题：一方面，钯的价格高昂，导致钯活化成本较高，限制了该技术在低成本需求场景中的应用；另一方面，钯离子与铜基材间的置换反应伴随基材的溶解刻蚀，对于微/纳米铜球而言，这种刻蚀作用会改变其粒径分布与形貌特征，导致铜球的结构和性能受损^[11-12]。

针对传统钯活化法成本高、易刻蚀微/纳米铜球的问题，开发一种低成本、低损伤的新型活化方法，成为推动化学镀 Ni-P 技术在铜球表面改性领域应用的关键突破口。基于接触电势理论，本论文提出了适用于亚微米、微米及毫米尺度铜球的铝接触镍活化法。通过将铜球与铝球在碱性镍活化液中碰撞接触，利用铜与铝之间的电势差及界面电荷转移，在铜球表面原位形成 Ni 活化层，以替代传统钯活化工艺。该方法无需使用贵金属钯，可大幅降低活化工艺成本；同时，铝接触镍活化过程中铜的溶解量远低于钯活化，能有效避免亚微米、微米铜球的过度刻蚀，保留其原有结构与性能。本研究以不同尺度的铜球为研究对象，探究了铝接触镍活化对铜球表面 Ni-P 合金镀层形貌和性能的影响。本研究不仅为铜球的表面改性提供了一种低成本活化技术路径，也为解决传统钯活化工艺中对铜球的刻蚀问题，对拓展铜球在苛刻服役环境下的应用具有重要的理论意义与实际价值。

1 实验

1.1 铝接触活化铜球化学镀原理

为防止常规钯活化过程对铜球尤其是微/纳米尺度铜球的刻蚀，本文提出采用铝接触镀方法在铜球表面沉积 Ni 活化层，再在其表面沉积 Ni-P 合金镀层的策略。如图 1 所示，在碱性镍活化溶液中，由于铝的标准电极电位显著低于 Cu 和 Ni 的标准电极电位，当铜球与铝球碰撞接触时，两者间会形成原电池，铝球作为牺牲阳极会优先与铜发生氧化反应，释放出电子，避免了铜球的腐蚀，确保了铜球的完整性。同时，释放的电子可以还原溶液中的镍离子并在铜球表面形成纯 Ni 活化层^[13-14]。相关反应如式(1)和式(2)所示。



1.2 铜球化学镀 Ni-P 合金工艺流程

1.2.1 不同尺度铜球预处理

将纯度为 99.9%的超细球形铜粉(直径 0.5 ~ 3.0 μm, 由上海巷田纳米材料有限公司生产)和毫米铜球(平均直径 0.1 mm、1 mm, 由阿拉丁试剂(上海)有限公司生产)在乙醇中超声清洗 60 s, 以去除表面污染物。随后, 用压缩空气干燥。

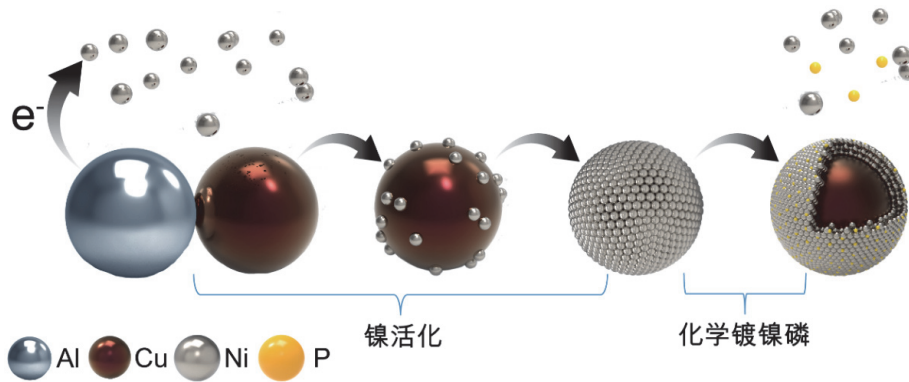


图1 铜球表面铝接触镍活化和化学镀 Ni-P 合金机理示意图

Figure 1 Schematic diagram showing the mechanism of aluminum-contact nickel activation and electroless Ni-P plating on surfaces of copper spheres

1.2.2 铝接触镍活化

考虑到铜表面不能直接化学镀 Ni-P, 选用铝接触镀方法在铜球表面制备了 Ni 活化层。铝接触镀镍溶液含有 20 g/L 六水合硫酸镍和 14% (质量分数) 氨水。将洁净干燥的铜球与直径 6 mm 的铝球按 1 : 6 000 的质量比加入镍活化溶液中, 然后一同放入滚镀机中, 设置滚筒转速为 400 r/min, 确保铜球和铝球充分碰撞接触, 以实现铜球表面 Ni 活化层的均匀沉积。沉积 30 min 后, 用去离子水冲洗样品, 并采用压缩空气干燥。

1.2.3 化学镀 Ni-P 合金

在亚微米、微米和毫米尺度铜球表面沉积 Ni 活化层后, 使用化学镀方法制备了 Ni-P 合金镀层。为验证 Ni 活化层的实际应用可行性, 选用安美特 Nichem HP 化学镀 Ni-P 合金溶液, 在 90 °C 下施镀 1 h, 于 Ni 活化层表面获得了光亮的银色 Ni-P 合金镀层, 随后用去离子水清洗并干燥。

1.3 表征与性能测试

采用美国 FEI Apreo 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察不同尺度铜球及其 Ni-P 合金镀层的表面形貌, 采用英国 Oxford Instruments INCA L300QI 能量色散谱仪 (EDS) 分析元素组成。通过德国 Carl Zeiss AG Cross Beam 540 聚焦离子束-扫描电子显微镜双束系统 (FIB-SEM) 分析镀层的截面显微结构; 采用日本 Rigaku SmartLab X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相结构。

采用德国 Netzsch STA449F3 同步热分析仪 (TG) 分析不同样品在升温过程中的质量变化。将化学镀 Ni-P 合金前后的铜球浸于 (25 ± 1) °C 的去离子水中, 微米铜球浸泡 10 d、毫米铜球浸泡 60 d, 采用美国 Agilent 5800 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 分析水中的铜离子浓度, 每组样品取 3 次检测的平均值, 以确保数据的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 不同尺度铜球表面 Ni-P 合金镀层的微观结构和成分

Ni 活化层不仅可以防止铜球在酸性化学镀 Ni-P 合金镀液中被腐蚀, 还可为 Ni-P 合金的沉积提供成核位点, 最终在铜球表面获得完整致密的 Ni-P 合金镀层。图 2a 是原始亚微米铜球的形貌, 可见亚微米铜球为球状结构, 粒径在 100 ~ 900 nm 之间。图 2b 是亚微米铜球上沉积 Ni-P 合金后的表面形貌, 可见 Ni-P 合金镀层均匀、致密而光滑, 并且覆盖完整。从图 2c 和图 2d 给出的 EDS 扫描图像可知, 铜球表面均匀分布着 Ni、P 元素, 总体分布呈球状, 说明利用铝接触镍活化能够在亚微米铜球上化学镀获得完整均匀的 Ni-P 合金镀层。

图 3 所示为微米铜球化学镀 Ni-P 合金镀层前后的微观形貌及化学镀后的元素分布。从图 3a 可知, 原始微米铜球为规则的球体, 表面并不光滑, 粒径为 1.0 ~ 2.8 μm。从图 3b 可知, 微米铜球表面 Ni-P 合金镀层为胞状组织, 这是典型的 Ni-P 合金镀层形貌特征^[15], 整体均匀致密且光滑, 覆盖完整。从图 3c 和图 3d 可知, 微米铜球表面均匀分布着 Ni、P 元素, 整体的分布呈球状。

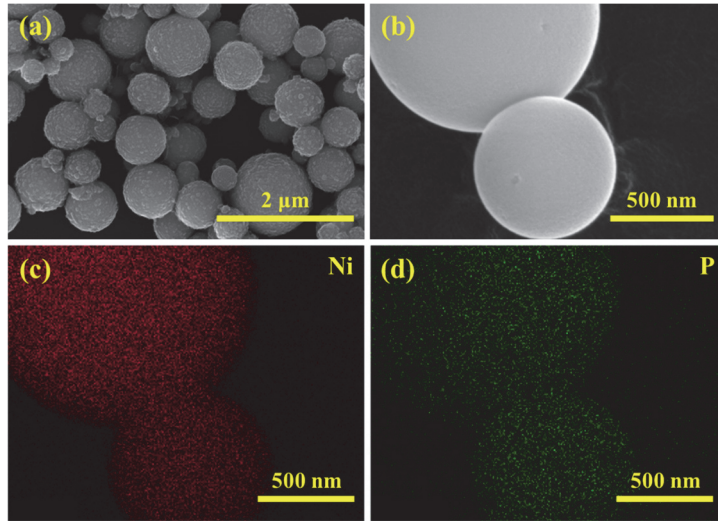


图2 亚微米铜球化学镀 Ni-P 合金前(a)后(b)的微观形貌及后 Ni(c)、P(d)元素分布

Figure 2 Microscopic morphologies of submicron copper spheres before (a) and after (b) electroless Ni-P alloy plating, and the distribution of element Ni (c) and P (d) after plating

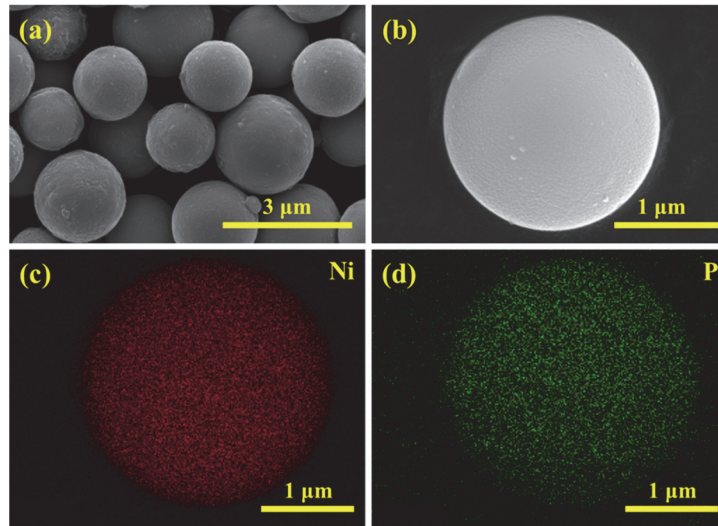


图3 微米铜球化学镀 Ni-P 合金前(a)后(b)的微观形貌及后 Ni(c)、P(d)元素分布

Figure 3 Microscopic morphologies of micron copper spheres before (a) and after (b) electroless Ni-P alloy plating, and the distribution of element Ni (c) and P (d) after plating

图4展示了0.1 mm铜球化学镀 Ni-P 合金镀层前后的微观形貌及其镀后的表面元素分布。0.1 mm铜球表面沉积的 Ni-P 合金镀层光滑致密,属于典型的胞状组织结构, Ni、P元素均匀分布在铜球表面。

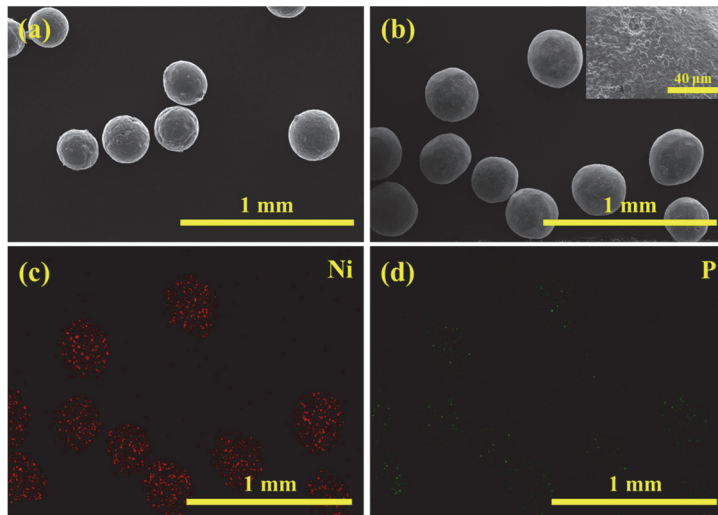


图4 0.1 mm铜球化学镀 Ni-P 合金前(a)后(b)的微观形貌及后 Ni(c)、P(d)元素分布

Figure 4 Microscopic morphologies of 0.1 mm-diameter copper spheres before (a) and after (b) electroless Ni-P alloy plating, and the distribution of element Ni (c) and P (d) after plating

图 5 给出了 1 mm 铜球表面沉积的 Ni-P 合金镀层的表面和截面形貌及元素分布。从图 5a 可以看出, 1 mm 铜球的表面粗糙不平, 并且有被氧化的痕迹。如图 5b 所示, 铜球表面沉积 Ni-P 合金后变得光滑平整而致密, 未出现氧化迹象。图 5c 和图 5d 分别是利用聚焦离子束切割和镶嵌抛光后样品的截面形貌, 可见 Ni-P 合金镀层与铜球基底结合紧密, 并且厚度均匀, 约为 25 μm 。从图 5e-5g 可知, 铜核外侧均匀分布着 Ni、P 元素, 即铜球表面沉积得到一层致密的 Ni-P 合金镀层, 构成了典型的核-壳结构。

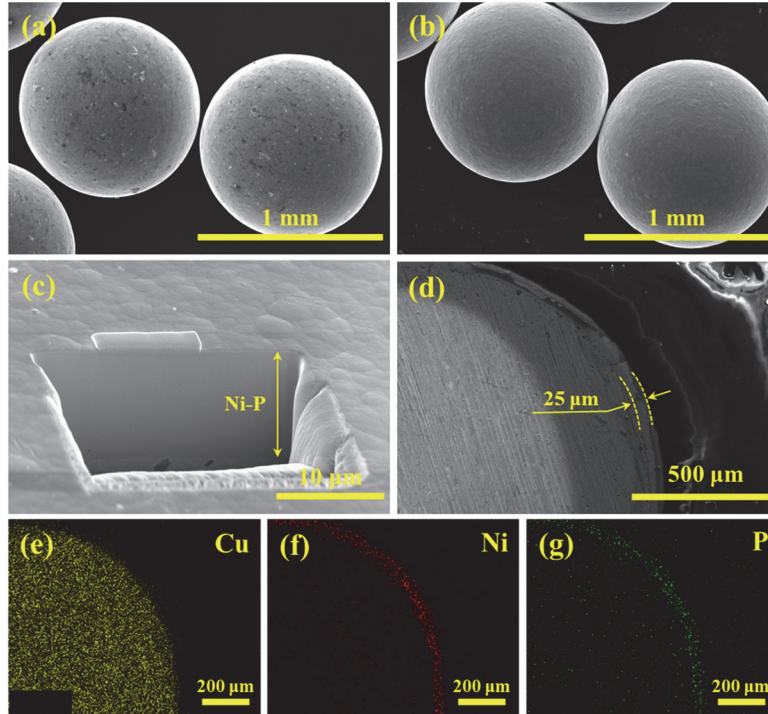


图 5 1 mm 铜球化学镀 Ni-P 合金前(a)后(b)的微观形貌, 镀后截面微观形貌(c, d)及 Cu(e)、Ni(f)、P(g)元素分布
Figure 5 Microscopic morphologies of 1 mm-diameter copper spheres before (a) and after (b) electroless Ni-P alloy plating, cross-sectional micromorphologies after plating (c, d), and distribution of element Cu (e), Ni (f), and P (g)

为分析镀层的相结构, 对化学镀前后的亚微米、微米铜球进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 6 所示。从中可知, 亚微米、微米铜球均存在 Cu 的(111)、(200)和(220)晶面特征衍射峰^[16]。在沉积 Ni-P 合金后, 亚微米、微米铜球样品均在 2θ 为 45° 左右出现了一个宽而弥散的衍射峰, 与非晶态 Ni-P 合金镀层的非晶态(无定形)结构一致^[17]。

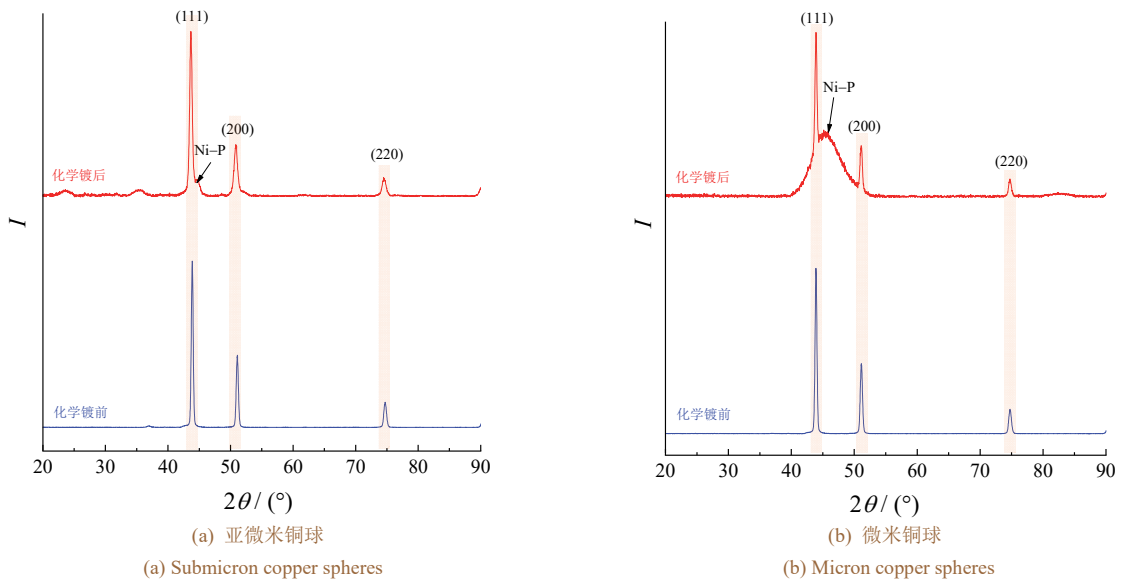


图 6 亚微米铜球和微米铜球化学镀 Ni-P 合金前后的 XRD 谱图
Figure 6 XRD patterns of submicron copper spheres and micron copper spheres before and after electroless Ni-P alloy plating

2.2 亚微米铜球表面 Ni-P 合金镀层的耐蚀性

未化学镀和化学镀 Ni-P 合金亚微米铜球的热重曲线如图 7 所示。从中可以看到, 在温度为 150 °C 时亚微米铜球的质量开始缓慢增大, 至 350 °C 后开始快速增大, 500 °C 时质量累计提高了 22.5%。这是因为铜在空气中加热易发生氧化, 生成 CuO 和 Cu₂O^[18]。亚微米铜球因表面能高和比表面积大, 其氧化反应更显著, 导致其质量增幅较大。相比之下, 化学镀 Ni-P 合金的亚微米铜球在温度为 400 °C 前质量未见明显变化, 升温至 620 °C 时质量仅增加 4.07%, 较未镀亚微米铜球的质量变化率低了 18.43 个百分点。虽然 Ni-P 合金镀层在 400 °C 以上也会氧化生成 NiO、P₂O₅ 等氧化物, 并贡献部分增重, 但整体的增重远低于纯亚微米铜球, 说明 Ni-P 合金镀层能有效抑制铜基体的高温氧化。

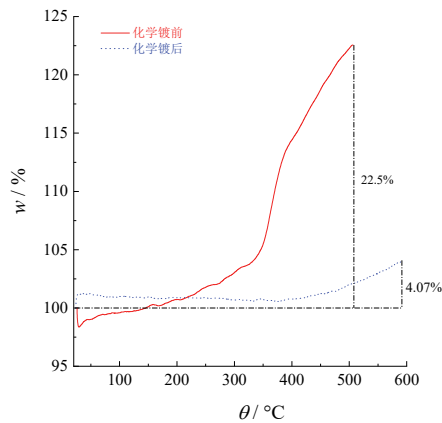


图 7 亚微米铜球化学镀 Ni-P 合金前后的热重曲线

Figure 7 Thermogravimetric curve of submicron copper spheres before and after electroless Ni-P alloy plating

2.3 微米铜球表面化学镀 Ni-P 合金后的耐蚀性

分别将未镀和化学镀 Ni-P 合金镀层的微米铜球置于 25 °C 去离子水中浸泡 10 d, 然后通过电感耦合等离子体发射光谱测定水中的铜离子浓度。结果显示, 浸泡微米裸铜球的水中铜离子质量浓度达 2.36 mg/L, 而浸泡沉积 Ni-P 合金微米铜球的水中未检出铜离子, 表明 Ni-P 合金镀层可显著抑制铜基体腐蚀, 证实了 Ni-P 合金镀层对微米铜球的优异防护能力。

图 8 展示了微米裸铜球和沉积 Ni-P 合金镀层微米铜球在去离子水中浸泡 10 d 后的表面形貌和元素分布。从图 8a-8c 可以看出, 微米裸铜球浸泡 10 d 后表面出现蚀坑与沟槽, 表明其表面氧化膜在持续成核-剥落过程中驱动了铜的溶解; 图 8d-8f 显示, 沉积 Ni-P 合金镀层的微米铜球表面仍保持致密的胞状形貌, 未形成贯穿扩散通道, 且 Ni 和 P 元素保持均匀连续的分布, 证明 Ni-P 合金镀层能够有效阻断水介质渗透, 实现对铜球基体的长期保护。

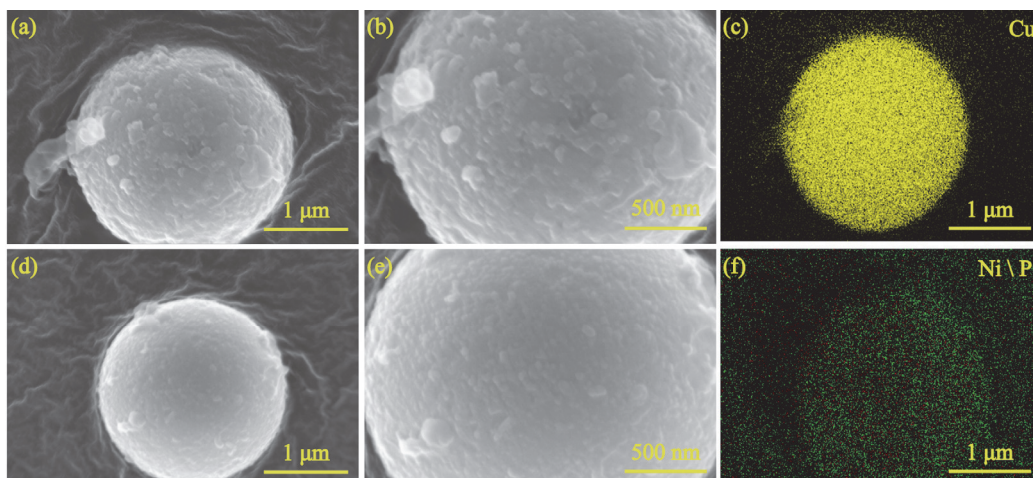


图 8 微米裸铜球 (a-c) 及沉积 Ni-P 合金的微米铜球 (d-f) 在去离子水中浸泡 10 d 后的表面形貌及元素分布

Figure 8 Surface morphology and elemental distribution of bare micron copper spheres (a-c) and micron copper spheres electroless plated with Ni-P alloy (d-f) after immersion in deionized water for 10 days

2.4 毫米铜球表面化学镀 Ni-P 合金后的耐蚀性

为进一步考察铜球沉积 Ni-P 合金镀层前后的实际抗氧化性能和耐腐蚀性能, 分别将未镀和化学镀 Ni-P 合金的 1 mm 铜球置于 25 °C 去离子水中浸泡 60 d, 然后通过电感耦合等离子体发射光谱测定水中的铜离子浓度。结果显示, 浸泡裸铜球的水中铜离子质量浓度高达 18.4 mg/L, 表明铜球在水中发生了氧化并释放铜离子。浸泡沉积 Ni-P 合金铜球的水中未检出铜离子, 表明 Ni-P 合金镀层能有效防止铜球的氧化腐蚀。

图 9 展示了未镀和化学镀 Ni-P 合金镀层的 1 mm 铜球在去离子水中浸泡 60 d 后的表面形貌和元素组成。由图 9a-9b 可以看出, 铜球浸泡 60 d 后表面发生了严重腐蚀, 呈现疏松多孔结构。图 9c 显示, Cu 元素分布并不均匀, 表明铜球表面氧化产物发生了不均匀沉积和剥落^[9]。从图 9d-9e 可知, 沉积有 Ni-P 合金的铜球浸泡 60 d 后, 镀层略有腐蚀, 表面出现一些细小孔洞。从图 9f 可以看出, Ni、P 元素在表面仍保持均匀致密分布, 表明腐蚀仅局限于镀层表层, 未深入铜基体。该结果与浸泡液中未检出铜离子的现象相符, 共同说明 Ni-P 合金镀层有效隔绝了铜基体的腐蚀。可见, 通过铝接触镍活化与化学镀 Ni-P 合金工艺, 可在铜球表面获得完整、致密的镀层, 从而显著提升其抗氧化与抗腐蚀性能。

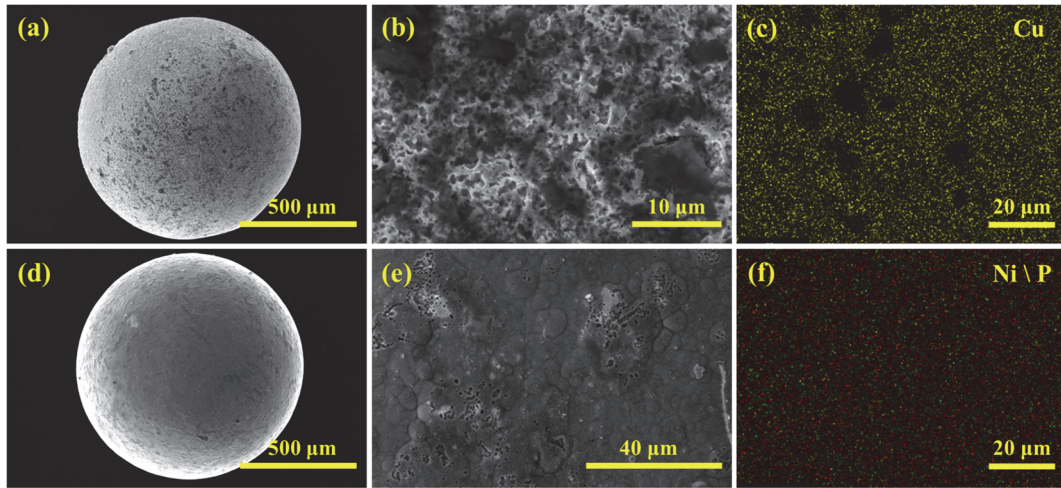


图 9 1 mm 裸铜球(a-c)及沉积 Ni-P 合金的 1 mm 铜球(d-f)在去离子水中浸泡 60 d 后的表面形貌及元素分布
Figure 9 Surface morphology and elemental distribution of bare 1 mm-diameter copper spheres (a-c) and 1 mm-diameter copper spheres electrolessly plated with Ni-P alloy (d-f) after immersion in deionized water for 60 days

3 结论

针对不同尺度铜球提出了铝接触镍活化 + 化学镀 Ni-P 合金的复合工艺, 主要结论如下:

- 1) 在铝接触镍活化过程中, 铝作为牺牲阳极可避免铜基体在酸性环境下被腐蚀, 并在铜球表面形成均匀的纯 Ni 活化层, 为后续 Ni-P 合金的沉积提供了有效界面。
- 2) 在经过活化处理的亚微米、微米及毫米级铜球表面, 通过化学镀工艺均可获得完整、致密且结合良好的 Ni-P 合金镀层。镀层呈典型的胞状形貌和非晶态结构, Ni、P 分布均匀, 表明该工艺对不同尺度基体均具有良好的适应性。
- 3) Ni-P 合金镀层具有优异的阻隔与防护效果, 能有效抑制铜球高温氧化和在水中的腐蚀。

综上所述, 本研究提出的铝接触镍活化结合化学镀 Ni-P 合金工艺, 不仅有效避免了传统钯活化对铜基体的刻蚀问题, 而且能够在亚微米至毫米不同尺度铜球表面获得完整致密的 Ni-P 镀层, 为高性能铜基功能材料的制备与应用提供了新的工艺途径。

参考文献:

- [1] 柯鑫, 谢炳卿, 王忠, 等. 第三代半导体互连材料与低温烧结纳米铜材的研究进展[J]. 无机材料学报, 2024, 39 (1): 17-31.
KE X, XIE B Q, WANG Z, et al. Progress of interconnect materials in the third-generation semiconductor and their low-temperature sintering of copper nanoparticles [J]. Journal of Inorganic Materials, 2024, 39 (1): 17-31.
- [2] 叶淳懿, 杨洋, 郭学贤, 等. 钯铜纳米电催化剂的制备方法及应用[J]. 化学进展, 2022, 34 (9): 1896-1910.
YE C Y, YANG Y, WU X X, et al. Preparation and application of palladium-copper nano electrocatalysts [J]. Progress in Chemistry, 2022, 34 (9): 1896-1910.

- 2022, 34 (9): 1896-1910.
- [3] 陈杰, 樊正阳, 毛华明, 等. 镀银铜纳米颗粒的制备与应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36 (增刊 1): 21090201.
CHEN J, FAN Z Y, MAO H M, et al. Progress in the preparation and application of silver-plated copper nanoparticles [J]. Materials Reports, 2022, 36 (Suppl.1): 21090201.
- [4] FAN X Z, YAHIA L, SACHER E. Antimicrobial properties of the Ag, Cu nanoparticle system [J]. Biology, 2021, 10 (2): 137.
- [5] BOBSIN A, RODRIGUES T C, FERNANDES I J, et al. Copper and silver microparticles for high-performance conductive inks in electronic chip shielding [J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 315: 129007.
- [6] XIA X P, XIE C S, CAI S Z, et al. Corrosion characteristics of copper microparticles and copper nanoparticles in distilled water [J]. Corrosion Science, 2006, 48 (12): 3924-3932.
- [7] 余凤斌, 郭涵, 曹建国, 等. 镀镍铜粉的制备及性能表征[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30 (7): 21-23.
YU F B, GUO H, CAO J G, et al. Preparation and characterization of nickel-coated copper powder [J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30 (7): 21-23.
- [8] 程俊, 戴卫理, 高飞雪, 等. 芯片制造电子电镀表面科学基础——第 341 期“双清论坛”综述[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53 (10): 1803-1811.
CHENG J, DAI W L, GAO F X, et al. Fundamentals of interface science for electronically electroplated in chip manufacturing: a review of the 341st “Shuangqing Forum” [J]. Scientia Sinica Chimica, 2023, 53 (10): 1803-1811.
- [9] 朱康杰, 张涵, 赵珩宇, 等. 间歇超声搅拌辅助化学镀制备核壳型镍包铜粉[J]. 电镀与涂饰, 2024, 43 (9): 12-25.
ZHU K J, ZHANG H, ZHAO H Y, et al. Preparation of core-shell nickel-coated copper composite powder by electroless plating with the assistance of alternative ultrasonic vibration and mechanical stirring [J]. Electroplating & Finishing, 2024, 43 (9): 12-25.
- [10] 赵万成, 吴波, 黎德育, 等. 基于铜镍逆置换的 PCB 化学镀镍的无钯活化瞬时启镀工艺[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44 (4): 48-52.
ZHAO W C, WU B, LI D Y, et al. Palladium-free activation by copper/nickel galvanic replacement for instantaneous initiation of electroless nickel plating on PCB [J]. Electroplating & Finishing, 2025, 44 (4): 48-52.
- [11] ZHANG X K, QIAN Q Y, QIANG L, et al. Comparison study of gold coatings prepared by traditional and modified galvanic replacement deposition for corrosion prevention of copper [J]. Microelectronics Reliability, 2020, 110: 113695.
- [12] ZHANG X K, ZHOU Y, ZHANG B, et al. An improved galvanic replacement deposition method for synthesis of compact palladium coatings on copper substrates [J]. Materials Letters, 2017, 197, 75-78.
- [13] ZHANG X K, ZHANG J Y. A new concept for electroless nickel plating: aluminium as reducing agent [J]. RSC Advances, 2016, 6 (36): 30695-30698.
- [14] DAI G X, WU S P, HUANG X X, et al. Research on the coating formation of Al-induced electroless plating on metallic surfaces [J]. Journal of Materials Science, 2023, 58 (8): 3768-3789.
- [15] 刘类翔, 任璐, 简玮, 等. 耐腐蚀性化学镀镍基镀层的研究进展[J]. 表面技术, 2025, 54 (10): 32-46.
LIU L X, REN L, JIAN W, et al. Research progress of corrosion resistant electroless nickel-based coatings [J]. Surface Technology, 2025, 54 (10): 32-46.
- [16] 张玮, 张永平, 和晓才, 等. 球磨时间对微细铜粉粒度和形貌的影响[J]. 粉末冶金技术, 2025, 43 (2): 185-190.
ZHANG W, ZHANG Y P, HE X C, et al. Effect of ball milling time on the particle size and morphology of fine copper powders [J]. Powder Metallurgy Technology, 2025, 43 (2): 185-190.
- [17] 宿辉, 张迎, 原小寓, 等. 2024 铝合金直接化学镀镍工艺及镀层性能[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42 (1): 24-30.
SU H, ZHANG Y, YUAN X Y, et al. Direct electroless nickel plating on 2024 aluminum alloy and properties of the coating [J]. Electroplating & Finishing, 2023, 42 (1): 24-30.
- [18] 方亚超, 杨聪庆, 黄惠, 等. 化学-电化学协同反应制备电子级超细铜粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52 (1): 300-307.
FANG Y C, YANG C Q, HUANG H, et al. Study on preparation of electronic grade ultrafine copper powder by chemical-electrochemical synergistic reaction [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52 (1): 300-307.
- [19] HULTQUIST G, GRAHAM M J, SZAKALOS P, et al. Hydrogen gas production during corrosion of copper by water [J]. Corrosion Science, 2011, 53 (1): 310-319.

【 编辑：周新莉 】