

· 电镀 ·

柠檬酸钾镀钯新工艺

New Process of Palladium Electroplating from Potassium Citrate Bath

杨防祖 许书楷 姚士冰 陈秉彝 郑雪清 钟晓慧 周绍民

(厦门大学化学系 物理化学研究所, 361005)

摘要 研究在柠檬酸钾和草酸铵镀液体系中镀钯工艺。结果表明,采用本实验室研制的添加剂XP-4和XP-7以及PPS和FF,则可在电流密度 $0.5\sim 3.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 的宽范围内获得全光亮的钯电沉积层。钯沉积的电流效率和沉积速度在镀液中钯含量为 $10\text{g}/\text{L}$ 、 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件下分别可达到 92.0% 和 $0.25\mu\text{m}/\text{min}$,并随电流密度和镀液中钯含量的变化而改变。XP-4和XP-7均阻化钯的电沉积,提高钯电沉积的过电位。它们共存时可使钯电沉积的电位负移达 240mV 。

关键词 钯 电镀 新工艺

Abstract Process of Pd plating from system of potassium citrate and ammonium oxalate is investigated. Results show, with additives of XP-4, XP-7, PPS and FF prepared in our laboratory, full bright Pd electrodeposit can be obtained in wide range of $0.5\sim 3.5\text{A}/\text{dm}^2$ and $40\sim 60^\circ\text{C}$ and at $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ and Pd $10\text{g}/\text{L}$ contg in bath, current efficiency and deposition rate are 92.0% and $0.25\mu\text{m}/\text{min}$ respectively, which will be changed with change of c.d. and Pd content in bath. Both XP-4 and XP-7 inhibit Pd electrodeposition and cause increase of deposition overpotential. Their co-existence can make Pd electrodeposition potential shift to negative value, up to 240mV .

Key words Palladium Electroplating New process

钯电沉积层在电子工业中可以代替硬金作为电插件镀层。这不仅是因为它的某些性能如电导率、可焊性、抗蚀性和耐磨性可与硬金镀层相媲美;而且由于钯和金价格及密度的不同,其价格只有金的三分之一。在高档的镀金饰品中,也可以钯代替镍或钯镍合金作为镀金底层,这不仅可以提高装饰品的档次,而且可避免人与镍接触,因为镍可导致皮炎和其他皮肤病。另外,由于钯的价格昂贵而可望用钯代替。^[1]

1 实验条件

1.1 实验仪器

钯的电沉积实验使用晶体管组合稳压电源和磁力加热搅拌器。电沉积的电流效率采用库仑法^[1]进行测定。

实验在美国Pine仪器公司RDE4双恒电位仪上进行,四川仪器厂3033型X-Y函数记录仪用于记录实验结果。研究电极为玻碳电极(工作面积为 0.19cm^2),铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极(文中电位均相对于此电极),扫描速度为 $50\text{mV}/\text{s}$ 。

1.2 镀液组成和工艺条件

| 镀液组成 | 范围, g/L | 适宜浓度, g/L |
|---|-------------|-----------|
| $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, g/L | 12~25 | 20 |
| $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, g/L | 80~120 | 97.4 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, g/L | 25~60 | 42.6 |
| XP-4, g/L | 0.015~0.040 | 0.03 |
| XP-7, g/L | 0.1~0.5 | 0.3 |
| D_K , A/dm^2 | 0.5~3.5 | 1.5 |
| T , $^\circ\text{C}$ | 40~60 | 50 |
| pH, 氨水或柠檬酸调节 | 6.5~8.5 | 7.0 |
| 阳极 | | 镀铂钛网 |

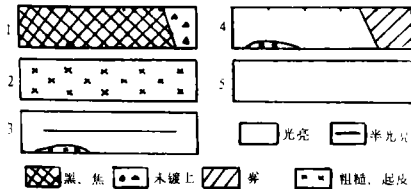
2 结果与讨论

2.1 添加剂对镀层光亮范围的影响

试验中所用添加剂XP-4、XP-7、PPS和FF系杂环有机化合物及其聚合产物。

图1表示添加剂XP-4和XP-7对霍尔槽(267ml)试片上镀层光亮范围的影响。实验温度为 50°C ,沉积时间为 5min ,电流为 0.5A ,溶液搅拌,阴极为经过抛光的黄铜、紫铜或镀覆光亮镍的试片(厚度 0.1mm)。可以看出,镀液中不含添加剂时(试片1),试片高端 $8\sim 9\text{cm}$ 镀

层黑焦且疏松,其他部分未镀上;加入XP-4 0.015g/L(试片2),整个镀片出现粗糙和起皮但镀层白;镀液中含XP-4 0.015g/L和XP-7 0.15g/L时(试片3),试片高端下部有小部份的粗糙和起皮,其他部份半光亮;增加XP-4的含量达0.03g/L且XP-7仍为0.15g/L时(试片4),试片高端下部仍有小部份的粗糙和起皮,低端2~3cm出现雾状现象,其余部份全光亮;当镀液中XP-4达0.03g/L、XP-7达0.3g/L时(试片5),整个试片达到全光亮。上述实验结果表明,添加剂XP-4在钯的电沉积过程中起光亮作用,XP-7则具有扩大镀层光亮范围和增光作用。只有当镀液中XP-4和XP-7按一定量和一定比例共存时,由于它们的协同作用,阻化了钯的电沉积,使钯的沉积过电位提高,有利于晶核的形成,导致沉积物晶粒细小而使镀层光亮。实验还表明,在上述添加剂的浓度范围内,镀液温度(40~60℃)和pH值(pH6.5~8.5)在较宽的范围内变化均可获得全光亮的钯镀层,说明添加剂对镀层的外观起主要作用。

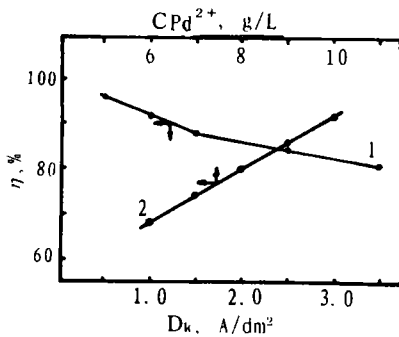


添加剂(g/L): 1. 无添加剂; 2. XP-4 0.015; 3. XP-4 0.015+XP-7 0.15; 4. XP-4 0.03+XP-7 0.15; 5. XP-4 0.03+XP-7 0.3

图1 添加剂对镀层光亮范围的影响

2.2 电流密度和钯含量对沉积电流效率的影响

图2表示不同沉积电流密度和镀液中不同钯含量(电流密度为1.0A/dm²)与沉积电流效率的关系。结果表明,在1.0A/dm²的电流密度下,镀液钯含量从6g/L提高至10g/L,电流效率则从68.8%线性提高至92.0%。电流效率(镀液钯含量为10g/L)随电流密度的提高而



与钯沉积电流效率的关系

图2 电流密度(曲线1)和镀液中钯浓度(曲线2)

下降,即从0.5A/dm²时的96.5%线性下降至1.5A/dm²时的88.3%,然后再线性下降至3.5A/dm²时的81.2%。因此,提高镀液中钯浓度、降低沉积电流密度可提高电流效率。

2.3 电流密度和钯含量对沉积速度的影响

图3表示电流密度(a,钯含量10g/L)和镀液中钯含量(b,沉积电流密度为1.0A/dm²)对沉积速度的影响。结果表明,以钯的密度为12.02g/cm³进行计算,电流密度从0.5A/dm²提高到3.5A/dm²,钯的沉积速度从0.13μm/min线性提高至0.78μm/min;在1.0A/dm²的沉积电流密度下,镀液中Pd²⁺含量从6g/L提高至10g/L,钯的沉积速度从0.19μm/min线性增大至0.25μm/min。可见,提高电流密度和镀液中钯含量可提高沉积速度。

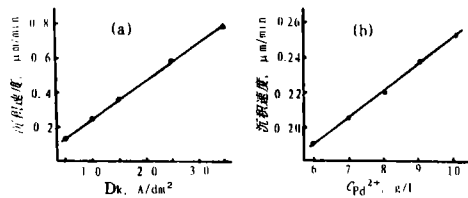


图3 电流密度(a)和钯含量(b)对沉积速度影响

2.4 添加剂对阴极极化的影响

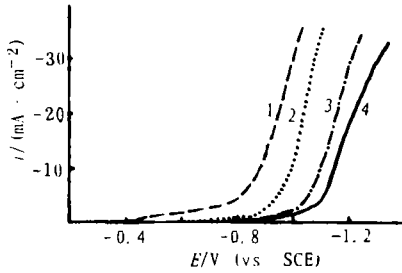
XP-4和XP-7为电镀钯的有效添加剂,XP-4和XP-7对钯电沉积过程中阴极极化的影响,如图4所示。可以看出,镀液中不含添加剂时(曲线1),在-0.45V附近钯逐渐开始电沉积,至-0.85V,沉积电流迅速提高;镀液中单独存在XP-4 0.03g/L(曲线2)或XP-7 0.3g/L(曲线3)时,钯电沉积阴极极化曲线负移,沉积过电位又因添加XP-4和XP-7而提高,沉积电位分别较无添加剂时负移100mV和215mV。可见,XP-4和XP-7均阻化钯的电沉积;当镀液中XP-4 0.03g/L和XP-7 0.3g/L共存时(曲线4),它们对钯电沉积的阻化程度最大,其沉积电位又较无添加剂时负移240mV,证明添加剂XP-4和XP-7协同作用从而阻化钯的电沉积,使沉积物晶粒细小而成为光亮镀层。

2.5 钯镀层性能及镀液调整

2.5.1 钯镀层性能

钯具有很强的吸氢能力。较厚的钯镀层(>5μm)以及镀层放置一段时间,则易引起镀层本身α、β相结构的转变,^[12~13]产生较大张应力而引起龟裂;由于镀层中的氢不断逸出而导致针孔。因此,上述霍尔槽试片通常高端下部2~3cm处龟裂、产生针孔。经过实验,镀液中加入另一添加剂PPS 0.2g/L,则XP-4和XP-7的含量可分别降低至0.012g/L和0.12g/L,结果不仅可

大大降低钯镀层的张应力,而且镀层光亮度提高。另外,霍尔槽试片钯镀层的低端0.5cm处有时出现暗纹,经过实验,加入添加剂FF 3g/L则可消除上述暗纹。显然,添加剂PPS和FF对镀层外观及质量有改善作用。



1, 无添加剂; 2, XP 4 0.03; 3, XP 7 0.3; 4, XP-4 0.03+XP 7 0.3

图4 添加剂(g/L)对阴极极化的影响

2.5.2 镀液调整

(1)在钯的电沉积过程中添加剂的消耗速度随添加剂本身浓度、温度、电流密度和溶液搅拌强度等各方面因素影响。实验发现,镀液中添加剂PPS和FF的消耗速度较小,当钯电沉积层光亮度降低时,镀液中补加XP-4和XP-7则可提高镀层光亮度。一般电沉积1A·h,XP-4和XP-7的消耗速度分别为0.08~0.012g/L和0.08g/L。

(2)电沉积过程中钯不断消耗,应及时补充,可补加Pd(NH₃)₂Cl₂固体或Pd(NH₃)₄Cl₂溶液,采用柠檬酸调节pH值。实验发现,镀液中柠檬酸钾和草酸铵的容许变化范围较大,在267ml霍尔槽实验过程中,电沉积4A·h后仍可不必补加。

3 结论

本工艺具有下列特点:

(1)采用XP-4、XP-7、PPS和FF等添加剂可在

铜、黄铜和镍等基体上获得全光亮钯镀层。

(2)操作范围较宽。可在40~60℃和0.5~3.5A/dm²的较宽沉积条件下进行钯电沉积。

(3)镀液中钯含量允许变化范围较大。当镀液中钯含量不低于6g/L时,均可获得较好的电沉积层。

(4)钯沉积电流效率较高。镀液中钯含量为10g/L、1.0A/dm²时,电流效率可达到92.0%。

参 考 文 献

- [1] Ronald J Morrissey. *Plating and Surface Finishing*, 1995;82(8):69.
- [2] Joseph A Abys. *Plating and Surface Finishing*, 1995;82(8):67~68.
- [3] J L Martin and M P Tobe. *Metal Finishing*, 1990;88(1):39~41.
- [4] R LE Penven, W Levason and T A Whitfield. *Electrochimica Acta*, 1982;27:897.
- [5] R LE Penven, W Levason and D Pletcher. *J Appl. Electrochem.*, 1992;22:421~424.
- [6] H K Straschil, J A Abbys, E J Kudrak et al. *Metal Finishing*, 1992;90(1):42~47.
- [7] J L Martin, J E McCaskie and M P Toben. U S Patent 4622110(Nov.11, 1986) and 4545868,(Oct.8,1985).
- [8] Fred I Novel, James L Martin and Michael P Toben. *European Patent Application* 0225422 (June 6, 1986).
- [9] Fred I Novel, Sands Point, James L Martin et al. U S Patent 4741 818 (May 5,1988).
- [10] J A Abys et al. U S Patent 4911798 and 4911799.
- [11] 电镀手册编写组. *电镀手册(上册)*. 国防工业出版社, 1977; 671~673.
- [12] S Jayakrishnan and S R Natarajan. *Metal Finishing*, 1991; 89(1):23~25.
- [13] C K Lai, Y Y Wang and C C Wan. *J. Electroanal. Chem.*, 1992;322:267~278.

(收稿日期1996 09 02)



我厂生产酸性镀铜光亮剂SP、M、N,已有十多年历史。电镀效果好,质量稳定,价格低廉,深受用户欢迎。

我厂原名浙江温岭石塘晨曦化学试剂厂、黄岩路东化学试剂厂,现改为浙江台州市路桥电子化工厂,欢迎新老客户惠顾。为了让更多用户了解我厂产品,现推出试用价SP、M、N各100克,价格75元;或SP、M、N各50克,价格40元(每户限购一次)。用于正常生产,价格面议。我厂保证产品质量,款到发货。

浙 江 台 州 市 路 桥 电 子 化 工 厂

地址 浙江台州市路桥区淡里陈

邮编 318050

电话 (0576)2449012, 2447722, 2444885(宅电)

BP 129-8935567

开户行 工行路办 帐号 30204719336

税号 332600200161581