

文章编号: 1001-227X(2000)04-0004-04

# 镍、钴、钯镀层的防铜渗性能比较

吴永炘, 文效忠, 杨志雄, 萧祖隆, 李志勇  
(香港理工大学, 香港)

**摘要:**以镍、钴、钯镀层作为铜基体镀金的防渗铜中间层可以有效地防止铜原子扩散到金属表面。采用 SEM、EDAX、XRD 等方法研究铜在该 3 种金属内的扩散机理和扩散系数,探讨了扩散过程与这 3 种金属晶体结构、晶粒大小以及 X-射线衍射特性的关系。

**关键词:**金属扩散; 防铜渗镀层; 镍; 钴; 钯; 电镀

**中图分类号:** TG111.6; TQ153

**文献标识码:** A

## A comparative study on migratory properties of copper in nickel, cobalt and palladium deposits

WU Yong-xin, WEN Xiao-zhong, YANG Zhi-xiong, XIAO Zu-long, LI Zhi-yong  
(Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

**Abstract:** Nickel, cobalt and palladium electrodeposits used as barrier layer between copper basis and gold deposit can effectively reduce migration of copper atom to gold upper deposit. The diffusion mechanism and diffusion coefficient of copper in the three metals were studied by means of SEM, EDAX and X-ray diffraction. The relationship between the diffusion process and the crystalline structure, grain size, X-ray diffraction properties of the three metals were also discussed.

**Keywords:** metal diffusion; copper barrier layer; nickel; cobalt; palladium; electroplating

### 1 前言

铜和铜合金比较容易锻出复杂设计的佩带饰物,如耳环、钮扣、表带、表壳、首饰等等,在这些饰物表面都会电镀装饰性贵金属或贵金属合金。金和铜很容易生成固溶体,而且铜渗透金的速度非常高,当铜渗到金表面时会被空气氧化,金的灿烂颜色就会失

掉。铜表面镀金的工件,一定要镀上一层中间层,减慢铜渗。传统的防铜渗层是利用柱状晶体的半光亮镀镍层阻隔渗透,效果很好。佩带这类饰物在和皮肤接触时,身体发生的汗液,透过金层的晶隙,与中间镍层反应,腐蚀镍层,产生二价镍盐腐蚀物,腐蚀物会引起皮肤过敏症。因此欧盟国家在 90 年代初期制定相关标准,规定凡与皮肤接触的饰物,镍的释出率不能超出  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{w}^{1[1]}$ 。1999 年这些国家又实施了两项新的标准,测定佩带物释出镍量: EN 1811 及 EN 12472。本文报告了铜在镍、钴和钯薄层渗透的机理,

收稿日期: 2000-05-16

作者简介: 吴永炘,男,博士,研究员

以及这三种金属薄层防铜渗透的要求和效能评估。

## 2 实验方法

紫铜试片(约 20 mm×50 mm)化学抛光后,电镀防渗金属层。面层以中性镀金液镀取 1 μm 厚金层。电镀镍、钴和钯采用传统配方<sup>[2]</sup>,镀后试片进行扩散测试。实验方法和数据分析已经发表<sup>[3]</sup>,这里不再重复。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 镍防渗层

金属原子在固相低温下的扩散过程,主要是通过晶界的迁移。晶界的迁移和晶体内迁移同时进行,在不同温度下,它们的速度不同。但在高温情况下,晶体内迁移的速度比晶界迁移快。金属的扩散率一般与温度成正比,log  $D$  与  $1/T$  成线性关系( $D$  为扩散系数,  $T$  为绝对温度)。在很宽的温度范围都能保持线性的关系。

铜—镍的扩散现象与其他金属偶不同,700 °C 以下,晶体内迁移的速度比较慢,所以铜原子在镍的扩散被晶界迁移支配。但 700 °C 以上,晶体内迁移过程增长得特别快,支配大部份迁移过程,出现了一个临界温度。在临界温度以上扩散速率比临界温度以下的扩散速率大 1—2 倍。目前的金属固相扩散理论还未能完全解释这一特性。

如果用标准瓦特电镀镍配方,不添加光亮剂,镀层的晶体呈柱状。加入光亮剂后,镀层的晶体呈块状<sup>[4]</sup>。呈块状的镀层晶体,其实是由无数的细小晶体组成。镍的晶体在高温下重组,块状内小晶体结合成大晶体,热处理时间越长,晶体体积生长越大,因而减少晶界间的数目,相应地,低温晶界间金属迁移减少,因而降低铜扩散系数<sup>[4]</sup>。图

1 为镍镀层晶体的大小与不同浓度下铜的扩散关系。晶体大小是用 X—射线衍射的 Scherrer 方法<sup>[3]</sup> 计算:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

$B$ : 衍射线于半峰高度时的宽度

$\lambda$ : X 射线的波长

$\theta$ : 衍射的角度

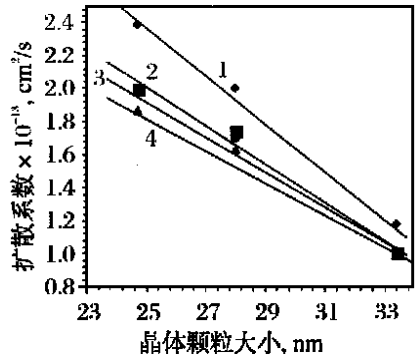


图1 镍镀层晶体的直径与铜扩散系数的关系

1 铜浓度 70% 2 铜浓度 60% 3 铜浓度 50%

根据晶体的大小和形状,或金属迁移的速度等特性来设计防渗层的厚度。在电路板上的镀金焊接点,中间也是镀上一层非晶态或柱体的晶态镍层来防止铜渗,其原理也是一样。

### 3.2 钴防渗层

钴的化学特性和镍很接近,但生理上的影响和物理特性就和镍差别很大。钴对皮肤引发敏感红肿机率,只是镍的百分之一<sup>[6]</sup>。铜在钴的固相溶液里的溶解度非常低,在绝对温度 570~770 K 之间,铜溶于钴之溶解值是 1.8% (原子分数),钴溶于铜之溶解值 < 0.25% (原子分数)<sup>[7]</sup>。低互溶解值对钴作为有效的铜防渗层有很高的利用价值。但钴作为装饰性单金属防渗层,防腐蚀能力不高,镀层与皮肤长期接触,容易被汗液腐蚀,影响饰物的美观。二元钴—磷合金可以增强防腐性能,但仍未能达到要求<sup>[8]</sup>。三元钴合金防腐能力就强得多<sup>[9]</sup>,是理想的

防铜渗镀层。我们正积极开发这类镀层, 将来一定公开研究结果。

因为铜溶于钴的溶解度低, 在铜熔点以下的温度, 溶解度与温度变化不大, 所以工程应用的防铜渗的镍镀层, 在要求高的产品里, 可能会被钴代替。

图2是钴镀层的金相组织, 晶体是呈粒状或柱状。晶体的直径大约是 15.7 nm, 可作为有效的铜防渗层。

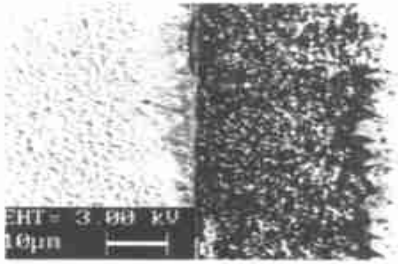


图2 电子扫描显微镜下的钴镀层切面金相组织  
深色部分为钴层

钴镀层的金属晶体呈六角形, 图3显示镀层钴晶的X-射线衍射峰。从峰的形态和方程式(1), 算出(002)峰的晶直径是 15.7 nm, 比一般镍的晶体小, 所以晶界数目比较多, 低温的扩散系数比较大, 但因为铜的溶解度影响, 所以减慢了铜渗过程。

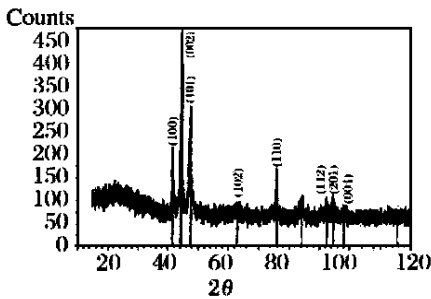


图3 钴镀层的X-射线衍射图  
晶体呈六角形

镀层在高温真空炉进行扩散, 图4显示铜和钴原子在铜-钴偶界面互渗曲线。在 600 °C和 800 °C下处理了 50 h和 6 h, 浓度-距离关系在界面附近非常陡峭, 表示钴镀层是非常有效的防渗层。

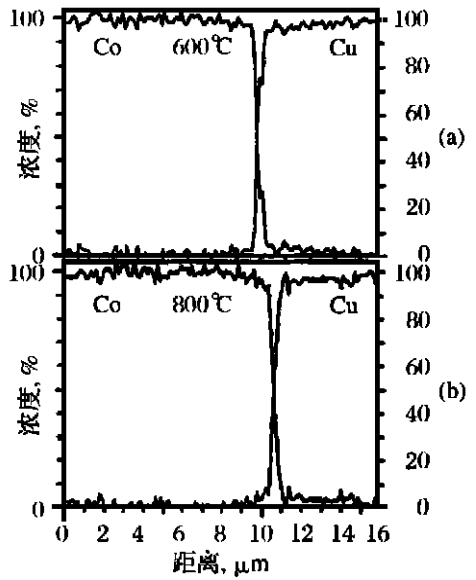


图4 铜-钴偶在(a)600 °C下处理 50 小时;  
(b)800 °C下处理 6 小时后金属浓度与界面距离之变化

从图4可以看出, 铜-钴固相的互相渗透, 因互溶量太少, 所以用传统的分析方法是很难准确地测定扩散系数。铜-钴的互相扩散机理, 在低温条件下是通过晶界扩散。从应用角度来看, 无论铜-钴互相扩散值是多少, 只要低互溶量, 就可以用作非常有效的防渗层。

### 3.3 钯防渗层

自从欧共体国家颁布 94/27/EEC 指引以后, 所有与皮肤直接接触的饰物, 都要符合镍释出率的限制。因此饰物制造商有改用钯为镍的代用品。钯是贵金属之一, 价格比一般的有色金属或黑色金属昂贵得多。1994年钯价格大约 100 美元/两(金衡, 1两 = 31.1025 g), 自 1990 年初以来, 钯的价格一直上升。俄罗斯是主要钯生产国, 由于某国基金组织倒卖钯, 俄罗斯停止出口钯, 导致钯的价格在公元 2000 年初, 升至 800 多美元/两, 虽然最近钯价有回落的趋势, 但以目前的钯价格, 一般制造商都认为过高, 如果找不到钯代用品的话, 相信很多制造饰物的厂商要面临结业。

钯镀层作为防铜渗层, 防腐蚀能力高, 防铜渗能力和镍的接近, 色泽光亮, 还可以当作装饰表面层用。但是钯的亲氢气能力很强, 在电镀过程, 吸收氢气, 引至镀层产生内应力, 因而脱落。近年好几种钯络合物发展成新的电镀原材料, 得出的镀层应力少, 含氢量低, 钯层可以镀得比较厚。但这类镀液比较昂贵, 未能普及。

图5显示钯—铜在300℃温度下互相渗透, 钯和铜在金属界面的浓度—距离曲线没有镍和铜的那么陡, 防铜渗能力没有镍高, 但已能满足装饰性防铜渗镀层的要求。和其他金属扩散过程一样,  $\log D$  和  $1/T$  的关系是线性, 如图6显示。

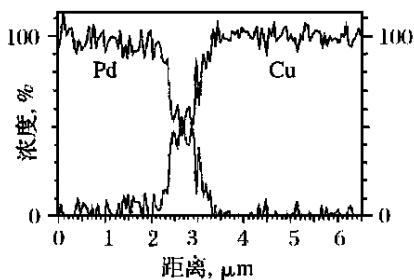


图5 钯—铜偶在300℃下处理90小时后金属浓度与界面距离之变化

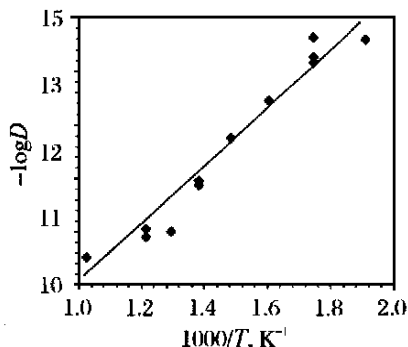


图6 扩散系数的对数( $\log D$ )与绝对温度的倒数( $1/T$ )的线性关系

## 参考文献:

- [1] 吴永炳, 杨利坚, 周金满, 黄俊达. 防扩散的新工艺方向[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(4): 14.
- [2] 曾华梁等. 电镀工艺手册[M], 第二版. 北京: 机械工业出版社, 1997. 188—192, 291—292, 301.
- [3] 吴永炳, 文效忠, 杨志雄, 萧祖隆, 李志勇. 镀层中基体金属扩散系数的测定[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(4): 29—31.
- [4] Chow K M, Ng W Y, Yeung K M. Barrier properties of Ni, Pd and Pd—Fe for Cu diffusion[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 105: 56—64.
- [5] Cullity B D. Elements of X—ray diffraction[M]. 2nd Ed. Reading, Mass, Addison—Wesley Pub Co Inc, 1978. 284.
- [6] Basketter D A, Barnes E G, Allenly C F. Do transition metals in household and personal products play a role in allergic contact dermatitis in the environmental treat to the skin[M]. Marks R and Plewig, G. (Ed). London: Martin Dunity, 1992. 215—217.
- [7] Sidorenko S I. A model of diffusion in two—component systems containing a layer of vacuum—condensed cobalt[J]. Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metallurgy (English Translation, Allerton Press, Inc.), 1987, (4), 138—143.
- [8] 吴永炳, 张家乐. 化学镀Co—W—P三元合金的研究[J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(1): 11—15.
- [9] Wing—yan Ng et al. Cobalt and its alloys as potential replacements for palladium as barrier coatings for copper/ brass base metals[A]. Hong Kong Polytechnic University. the Asian Industrial Technology Congress' 99[C]. Hong Kong, 26—29 April 1999.