



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105316722 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201510812642. 6

(22) 申请日 2015. 11. 20

(71) 申请人 无锡市嘉邦电力管道厂

地址 214000 江苏省无锡市惠山区前洲镇兴
洲路 11 号(嘉邦电力管道厂)

(72) 发明人 徐德生

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 潘登

(51) Int. Cl.

C25D 3/50(2006. 01)

C25D 5/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种含四苯基溴化砷鎓的钯电镀液及其电镀方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含四苯基溴化砷鎓的钯电镀液及其电镀方法。其中,该电镀液包含以钯计 5~20g/L 反式二氨基二溴化钯、60~90g/L 溴化铵、70~100g/L 磷酸氢二铵、2~5g/L 3-吡啶磺酸和 1~4mg/L 四苯基溴化砷鎓。本发明以反式二氨基二溴化钯为钯主盐,以四苯基溴化砷鎓作为抗氧化剂,以吡啶二羧酸作为光亮剂盐,由此使获得的镀液具有较好的分散力和深镀能力,阴极电流效率高,镀液性能优异。采用在镀液在碱性条件下电镀获得的镀层的孔隙率低,光亮度高,镀层质量良好。

1. 一种含四苯基溴化砷鎔的钯电镀液,其特征在于,包含以钯计5~20g/L反式二氨基二溴化钯、60~90g/L溴化铵、70~100g/L磷酸氢二铵、0.6~2.4g/L3-吡啶磺酸和1~4mg/L四苯基溴化砷鎔。

2. 根据权利要求1所述的电镀液,其特征在于,包含以钯计10g/L反式二氨基二溴化钯、70g/L溴化铵、80g/L磷酸氢二铵、1.6g/L3-吡啶磺酸和3mg/L四苯基溴化砷鎔。

3. 一种电镀的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 配制电镀液:在水中溶解各原料组分形成电镀液,所述每升电镀液含有以钯计5~20g反式二氨基二溴化钯、60~90g溴化铵、70~100g磷酸氢二铵、0.6~2.4g3-吡啶磺酸和1~4mg四苯基溴化砷鎔;

(2) 以待电镀的基材置入所述电镀液中通入电流,同时施加超声波进行电镀。

4. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述电流为单脉冲方波电流;所述单脉冲方波电流的脉宽为2~5ms,占空比为5~30%,平均电流密度为2~4A/dm²。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中电镀液的pH为7.5~8.5。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中电镀液的温度为45~55℃。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中电镀的时间为3~9min。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中电镀的阳极与阴极的面积比为(1~4):1。

9. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述基材为铜或不锈钢。

一种含四苯基溴化砷鎔的钯电镀液及其电镀方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀钯技术领域,尤其涉及一种含四苯基溴化砷鎔的钯电镀液及其电镀方法。

背景技术

[0002] 钯是类似于金的化学性质稳定的贵金属材料。把镀层具有优良的耐蚀性、耐磨性和电性能等特性,钯比金廉价,因此把镀层已经应用于取代金的电器触点、连接器、IC 引线架和印制板等电子部件中。把镀层应用中遇到的问题有:(1) 钯镀层厚度难以控制,内应力随着镀层厚度的增大趋向于增大,难以获得充分的延展性。(2) 钯镀层加热处理以后的线粘结性和焊料润湿性下降。随着各类电子机器的高性能化和小型轻量化,把镀层的可焊性等对于电子部件来说都是至关重要的特性。

[0003] 中国专利 CN 101839680A 公开了一种电镀钯工艺,该工艺采用丙炔醇等光亮剂。该工艺虽然工艺较为简单,但该镀液的电流效率较低,镀液的性能较差,镀层的质量也不佳。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明一方面提供含四苯基溴化砷鎔的钯电镀液,该电镀液的镀液性能较好,使用该镀液得到的镀层质量较高。

[0005] 一种含四苯基溴化砷鎔的钯电镀液,包含以钯计 5 ~ 20g/L 反式二氨基二溴化钯、60 ~ 90g/L 溴化铵、70 ~ 100g/L 磷酸氢二铵、0.6 ~ 2.4g/L 3-吡啶磺酸和 1 ~ 4mg/L 四苯基溴化砷鎔。

[0006] 前述优选的配方为,以钯计 10g/L 反式二氨基二溴化钯、70g/L 溴化铵、80g/L 磷酸氢二铵、1.6g/L 3-吡啶磺酸和 3mg/L 四苯基溴化砷鎔。

[0007] 本发明中,四苯基溴化砷鎔因含有 As 原子,其在大气的高温条件下较钯更容易氧化,以对钯电镀层起到较好地抗氧化效果,从而改善钯电镀层的焊料润湿性。

[0008] 于本发明中,3-吡啶磺酸可显著提高钯镀层的光亮性。

[0009] 为本领域技术人员所知晓的是,溴化铵起到导电盐。

[0010] 以磷酸盐为光亮剂。磷酸盐可获得平整、光泽度高、结合力良好的镀层。

[0011] 前述,反式二氨基二溴化钯作为钯主盐。反式二氨基二溴化钯为平面型分子结构,二个氮作为配体分别位于钯中心原子的两侧。相比于氯化钯而言,前者是以络合物形式存在的二价钯,由于二个氮的空间位阻效应,使得其不易与水中氢氧根结合产生氢氧化钯沉淀,降低二价钯离子与阴极的电沉积效率。

[0012] 除了上述成分外,本发明在还可选用合适用量的其它在本领域所常用的添加剂,例如配位剂、表面活性剂等常规助剂,这些都不会损害镀层的特性。

[0013] 本发明另一方面提供一种电镀方法,该方法所采用的电镀液的性能较好,根据该方法制备的镀层质量较高。

[0014] 一种使用上述的电镀液电镀的方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 配制电镀液:在水中溶解各原料组分形成电镀液,所述每升电镀液含有以钡计 5 ~ 20g 反式二氨基二溴化钡、60 ~ 90g 溴化铵、70 ~ 100g 磷酸氢二铵、0.6 ~ 2.4g 3-吡啶磺酸和 1 ~ 4mg 四苯基溴化砷鎓;

[0016] (2) 以待电镀的基材置入所述电镀液中通入电流,同时施加超声波进行电镀。

[0017] 其中,所述电流为单脉冲方波电流;所述单脉冲方波电流的脉宽为 2 ~ 5ms,占空比为 5 ~ 30%,平均电流密度为 2 ~ 4A/dm²。

[0018] 其中,所述步骤(2)中电镀液的 pH 为 7.5 ~ 8.5。

[0019] 其中,所述步骤(2)中电镀液的温度为 45 ~ 55℃。

[0020] 其中,所述步骤(2)中电镀的时间为 3 ~ 9min。

[0021] 其中,所述步骤(2)中电镀的阳极与阴极的面积比为(1 ~ 4):1。

[0022] 其中,所述步骤(2)中,所述基材为铜或不锈钢。

[0023] 本发明中电镀于超声波条件下进行。超声波的施加方式可采用超声波发生器。本发明对超声波发生器的具体型号及结构无特殊要求,可采用市售的。超声波发生器超声波的具体条件,例如超声波功率、频率等,也无特别要求,可根据实际情况来具体选择。

[0024] 单脉冲方波电流定义为在 t_1 时间内通入电流密度为 J_p 的电流,在 t_2 时间内无通入电流,是一种间歇脉冲电流。占空比定义为 $t_1/(t_1+t_2)$,频率为 $1/(t_1+t_2)$,平均电流定义为 $J_p t_1/(t_1+t_2)$ 。同直流电沉积相比,双电层的厚度和离子浓度分布均有改变;在增加了电化学极化的同时,降低了浓差极化,产生的直接作用是,脉冲电镀获得的镀层比直流电沉积镀层更均匀、结晶更细密。不仅如此,脉冲电镀还具有:(1) 镀层的硬度和耐磨性均高;(2) 镀液分散能力和深镀能力好;(3) 减少了零件边角处的超镀,镀层分布均匀性好,可节约镀液使用量。

[0025] 本发明对待电镀的基材于电镀前的处理方法以及电镀后镀件的处理不加限定,可以采取常规的预处理方法,例如镀前清洗、打磨等。电镀的电极的选择也可采用常规的方法来进行。

[0026] 本发明以反式二氨基二溴化钡为钡主盐,以四苯基溴化砷鎓作为抗氧化剂,以吡啶二羧酸作为光亮剂盐,由此使获得的镀液具有较好的分散力和深镀能力,阴极电流效率高,镀液性能优异。采用在镀液在碱性条件下电镀获得的镀层的孔隙率低,光亮度高,镀层质量良好。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例来进一步说明本发明的技术方案。

[0028] 实施例 1

[0029] 电镀液的配方如下:

[0030]

镀液成分	含量 (g/L)
反式二氨基二溴化钡 (以钡计)	5
溴化铵	60
磷酸氢二铵	70
3-吡啶磺酸	0.6
四苯基溴化砷鎇	0.001

[0031] 施镀工艺条件:单脉冲方波电流的脉宽为 2ms,占空比为 30%,平均电流密度为 2A/dm²;pH 为 7.5,温度为 45°C,电镀时间为 9min。

[0032] 实施例 2

[0033] 电镀液的配方如下:

[0034]

镀液成分	含量 (g/L)
反式二氨基二溴化钡 (以钡计)	20
溴化铵	90
磷酸氢二铵	100
3-吡啶磺酸	2.4
四苯基溴化砷鎇	0.004

[0035] 施镀工艺条件:单脉冲方波电流的脉宽为 0.6ms,占空比为 25%,平均电流密度为 2.5A/dm²;pH 为 7.5,温度为 45°C,电镀时间为 5min。

[0036] 实施例 3

[0037] 电镀液的配方如下:

[0038]

镀液成分	含量 (g/L)
反式二氨基二溴化钡 (以钡计)	12.5
溴化铵	75
磷酸氢二铵	85
3-吡啶磺酸	1.8
四苯基溴化砷鎇	0.0032

[0039] 施镀工艺条件:单脉冲方波电流的脉宽为 0.8ms,占空比为 20%,平均电流密度为 3A/dm²;pH 为 8.5,温度为 55°C,电镀时间为 6min。

[0040] 实施例 4

[0041] 电镀液的配方如下:

[0042]

镀液成分	含量 (g/L)
反式二氨基二溴化钡 (以钡计)	8
溴化铵	67
磷酸氢二铵	76
3-吡啶磺酸	1.5
四苯基溴化砷鎓	0.0025

[0043] 施镀工艺条件:单脉冲方波电流的脉宽为 1ms, 占空比为 15%, 平均电流密度为 3.5A/dm²; pH 为 8.5, 温度为 55°C, 电镀时间为 7min。

[0044] 实施例 5

[0045] 电镀液的配方如下:

[0046]

镀液成分	含量 (g/L)
反式二氨基二溴化钡 (以钡计)	16
溴化铵	80
磷酸氢二铵	90
3-吡啶磺酸	2
四苯基溴化砷鎓	0.0035

[0047] 施镀工艺条件:单脉冲方波电流的脉宽为 0.9ms, 占空比为 5%, 平均电流密度为 4A/dm²; pH 为 8, 温度为 50°C, 电镀时间为 6min。

[0048] 实施例 6

[0049] 电镀液的配方如下:

[0050]

镀液成分	含量 (g/L)
反式二氨基二溴化钡 (以钡计)	10
溴化铵	70
磷酸氢二铵	80
3-吡啶磺酸	1.6
四苯基溴化砷鎓	0.003

[0051] 施镀工艺条件:单脉冲方波电流的脉宽为 0.7ms, 占空比为 10%, 平均电流密度为 3.5A/dm²; pH 为 8, 温度为 50°C, 电镀时间为 5min。

[0052] 参照以下方法对实施例 1 ~ 6 的镀液进行分散能力测试:

[0053] 镀液的分散能力采用远近阴极法 (Haring-Blue 法) 测定。测定槽采用美国 Kocour 公司的 Hull Cell 267ml 型号的赫尔槽, 内部尺寸为 150mm×50mm×70mm。阴极选用厚度为 0.5mm 的铜片, 工作面尺寸为 50mm×50mm; 阳极为带孔电镀用镍板; 施镀电流 1A, 电镀时间 30min。

[0054] 镀液的分散能力计算公式为:

[0055] 镀液的分散能力 = $[K - (\Delta M_1 / \Delta M_2)] / (K - 1)$ (结果以百分率表示);

[0056] 式中 K 为远阴极到阳极的距离与近阴极到阳极的距离之比, 本测试中 K 取 2; ΔM_1 为近阴极上电镀后的增量 (g); ΔM_2 为远阴极上电镀后的增量 (g)。

[0057] 参照以下方法对实施例 1~6 的镀液进行深镀能力测试:

[0058] 采用内孔法测定。阴极选用内径 110mm, 管长为 50mm 的铜管, 一端封闭。测试时, 管口与阳极的距离固定在 80mm, 试验电流 0.2A, 电镀时间 30min。按照以下公式计算:

[0059] 深镀能力 = 内孔镀层长 / 管长 (结果以百分率表示)。

[0060] 参照以下方法对实施例 1~6 的镀液进行电流效率测试:

[0061] 采用铜库仑计法测定。将待测试的阴极和铜库仑计洗净吹干后用电子秤称重, 然后将两阴极同时置入电镀槽中, 通电 10~30min, 取出并洗净吹干后用电子秤称重。按照以下公式计算:

[0062] 电流效率 = $(1.186 \times \text{待测阴极质量}) / (\text{铜库仑计质量} \times \text{待测阴极沉积金属的电化当量}) \times 100\%$ 。在这里, 电化当量 = 摩尔质量 ÷ (沉积离子化合价 × 26.8), 单位为 $\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。本测试中, 二价钯电化当量为 $1.985 \text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0063] 参照以下方法对实施例 1~6 的镀液进行镀速测试:

[0064] 采用质量法测定沉积速率。用灵敏度为 10^{-4} 的电子天平称量样品电镀前后的质量。由单位时间、单位面积的质量差获得沉积速率, 按下面公式计算:

[0065] 镀速 = $(\text{镀覆后试样质量} - \text{镀覆前试样质量}) / (\text{待镀试样表面积} \times \text{施镀时间})$ 。每个数据重复测量三次取其平均值。

[0066] 参照以下方法对实施例 1~6 的镀层的结合力进行测试:

[0067] 采用划线划格的方法测定镀层的结合力, 具体为: 将电沉积镀层用一把刀口为 30 度的硬质钢划刀划相隔 2mm 的平行线或 1mm^2 的正方形格子。观察划线的镀层是否翘起或剥离。划线时应掌握好力度, 一刀就能划穿镀层, 到达基体金属。采用急冷法测定镀层的结合力, 具体为: 将镀好的试片放在马弗炉中加热至 300℃ 保温 30min 取出立即浸入 10℃ 的冷水中骤冷, 观察镀层是否出现气泡和脱皮现象。

[0068] 参照以下方法对实施例 1~6 的镀层进行韧性测试:

[0069] 将镀层剥离下来, 弯曲至 180°, 并挤压弯曲处, 观察镀层是否出现断裂。

[0070] 参照以下方法对实施例 1~6 的镀层进行孔隙率测试:

[0071] 孔隙率大小将直接关系到镀层的耐蚀性能, 采用贴纸法按 GB5935-86 标准检测。10g/L 的铁氰化钾溶液和 20g/L 的氯化钠溶液作为孔隙率测试用的腐蚀溶液。操作步骤为: 将镀层表面去油擦拭干净后, 用浸透腐蚀溶液的滤纸紧贴在镀层表面, 二者不能有间隙。用玻璃棒或脱脂棉棒沾腐蚀溶液充分润湿滤纸, 每间隔 1min 补充一次溶液, 5min 后将滤纸揭下, 用蒸馏水冲洗干净后晾干, 记录孔隙点数。放在洁净玻璃板上晾干, 数蓝点的个数。代入下面公式计算空隙率:

[0072] 孔隙率=斑点的个数 / 被测面积 (个/cm²) ;

[0073] 在计算孔隙数目时,按斑点直径大小作如下计算:腐蚀点直径小于 1mm,每点以一个孔隙计;大于 1mm 而小于 3mm 每点以三个孔隙计;大于 3mm 而小于 5mm,每点以十个孔隙计。

[0074] 参照以下方法对实施例 1 ~ 6 的镀层进行整平性测试:

[0075] 将用 200 目砂纸打磨均匀后的试片用美国 Kocour 公司的 Hull Cell 267ml 型号的赫尔槽在 3A/dm²直流电流密度于 25℃ 温度下进行电镀 10min,然后观察试片是否有擦痕。

[0076] 参照以下方法对实施例 1 ~ 6 的镀层进行走光能力测试:

[0077] 采用采用美国 Kocour 公司的 Hull Cell 267ml 型号的赫尔槽在 3A/dm²直流电流密度于 25℃ 温度下进行电镀 10min 后,观察镀层的表面光度。

[0078] 实施例 1 ~ 6 及对比例的镀层及镀液的性能的测试结果如下:

[0079]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
分散能力 (%)	75.9	77.4	79.0	77.5	82.0	84.5
深镀能力 (%)	76.0	77.3	79.5	78.8	81.1	83.4
电流效率 (%)	76.5	76.0	78.3	76.7	79.0	80.5
走光能力	光亮	光亮如镜	光亮	光亮如镜	光亮如镜	光亮如镜
整平性	低电流密度区 0.5mm 轻微擦痕	低电流密度区 0.2mm 轻微擦痕	无擦痕	无擦痕	无擦痕	无擦痕
镀速 ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.305	0.325	0.336	0.330	0.386	0.405
孔隙率 (个/cm ²)	1	1	1	0	0	0
结合力 (划格法)	轻微脱落	无脱落	无脱落	无脱落	无脱落	无脱落
结合力 (急冷法)	无气泡、无脱皮	无气泡、无脱皮	无气泡、无脱皮	无气泡、无脱皮	无气泡、无脱皮	无气泡、无脱皮
韧性	无断裂	无断裂	无断裂	无断裂	无断裂	无断裂

[0080] 由上表可以看出,实施例 1 ~ 6 中,从镀液及镀层的综合测试效果考虑,实施例 6 的配方镀液的分散能力、深镀能力、电流效率和镀速,镀层的孔隙率及结合力较其它的实施例要好。因而,该配方为本发明的优选配方,其对应的优选施镀条件为单脉冲方波电流的脉宽为 0.7ms,占空比为 10%,平均电流密度为 3.5A/dm²;pH 为 8,温度为 50℃,电镀时间为 5min,阳阴面积比为 3:1。

[0081] 应该注意到并理解,在不脱离后附的权利要求所要求保护的本发明的精神和范围的情况下,能够对上述详细描述的本发明做出各种修改和改进。因此,要求保护的技术方案的范围不受所给出的任何特定示范教导的限制。

[0082] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理,而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释,本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式,这些方式都将落入本发明的保护范围之内。