

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.08.002

## 电镀液添加剂成分对钯镀层的影响研究

奚菊芳<sup>1,2</sup>, 武冰鑫<sup>3</sup>, 唐振艳<sup>1,2\*</sup>, 刘朝能<sup>2</sup>, 李江民<sup>2</sup>, 侯文明<sup>1,2</sup>, 戴云生<sup>1,2</sup>

(1. 云南贵金属实验室有限公司, 云南 昆明 650000; 2. 贵研化学材料(云南)有限公司, 云南 昆明 650000; 3. 云南大学 生命科学学院, 云南 昆明 650000)

**摘要:** 采用二氯四氨钯为主盐, 润湿剂A、光亮剂B、稳定剂C为组合添加剂配制成电镀液, 进行侯氏槽测试, 电沉积获得钯镀层。通过设计正交试验对添加剂的组成及含量进行了筛选, 采用扫描电子显微镜、X射线衍射表征了钯镀层的形貌和结构, 考察了添加剂组分及含量对钯镀层表面形貌、微观形貌以及硬度的影响。正交试验研究结果表明: 在电流密度 $0.85\text{ A/dm}^2$ 、镀液pH 8.0、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 施镀20 min的电镀工艺下, 添加剂中稳定剂含量对于电沉积的影响较为明显, 稳定剂含量大的镀层外观和硬度比较好, 而光亮剂和润湿剂起辅助性作用。稳定剂与钯离子络合, 阻止钯离子被还原, 提高了镀液稳定性; 光亮剂吸附在阴极表面, 增大阴极极化值, 形成活性位点, 提高了晶核的生成速度, 能够获得结晶细致紧密的镀层; 润湿剂降低了阴极电沉积过程中产生的氢气气泡附着力, 扩展了低电流区镀层, 提高抗杂质干扰能力使镀层光亮平整。添加剂中各组分的协同提高了镀液整平能力及低电流密度区镀层光亮性, 获得的纯钯镀层阴极电流密度范围更宽。

**关键词:** 钯镀层; 电沉积; 镀液添加剂

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A

## Study on the effect of additive composition of electroplating solution on palladium coating

Xi Jufang<sup>1,2</sup>, Wu Bingxin<sup>3</sup>, Tang Zhenyan<sup>1,2\*</sup>, Liu Chaoneng<sup>2</sup>, Li Jiangmin<sup>2</sup>,  
Hou Wenming<sup>1,2</sup>, Dai Yunsheng<sup>1,2</sup>

(1. Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd., Kunming 650000, China; 2. Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co., Ltd., Kunming 650000, China; 3. College of Life Sciences, Yunnan University, Kunming 650000, China)

**Abstract:** The plating solution was prepared by using dichlorotetrammine palladium as main salt, wetting agent A, brightener B and stabilizer C as combined additives, and Hough cell tests were conducted to obtain a palladium coating by electrodeposition. The composition and content of additives were screened through orthogonal experiments, and the morphology and structure of palladium coatings were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The effects of additive composition and content on the apparent morphology, micro-morphology and hardness of the palladium coating were investigated. The results of orthogonal experimental research show that under the electroplating process with a current density of  $0.85\text{ A/dm}^2$ , a plating solution pH value of 8.0, and a

收稿日期: 2023-11-06

修回日期: 2024-04-08

作者简介: 奚菊芳(1996—), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为贵金属化合物合成和新材料应用,

email: xijufang@ipm.com.cn

\*通信作者: 唐振艳, email: tzy@ipm.com.cn

基金项目: 云南贵金属实验室产业化技术攻关资助项目(YPML2022050210)

plating time of 20 minutes at 50 °C, the stabilizer content in the additive has a more significant impact on electrodeposition. Coatings with high stabilizer levels have better appearance and hardness, while brighteners and wetting agents play an auxiliary role. The stabilizer is complexed with palladium ion to prevent palladium ion from being reduced and improve the stability of the bath. The brightener adsorbed on the cathode surface, increased the cathode polarization value, formed an active site, improved the formation rate of crystal nucleus, and obtained a fine and compact crystalline coating. The wetting agent reduces the adhesion of hydrogen bubbles produced during cathode electrodeposition, expands the coating in the low current region, improves the anti-impurity interference ability and makes the coating bright and smooth. Each component of the additive collaboratively improves the levelling ability of the bath and the brightness of the coating in the low current density area, and the cathodic current density range of the pure palladium coating is wider.

**Keywords:** palladium coating; electrodeposition; plating solution additive

钯和钯的合金具有诸多优点,如优异的耐磨性、高导热和导电性,且在半导体封装过程中无需镀锡铅合金等,故被广泛应用于半导体封装引线框架中<sup>[1-3]</sup>。在电镀过程中,钯离子与镀液各组分在电沉积作用下形成原子团簇从而获得钯镀层,镀液中添加剂会对钯镀层的表面形貌、织构、晶粒尺寸和粗糙度等产生很大影响<sup>[4-5]</sup>。镀液添加剂中的有机化合物成分可通过改变电化学极化、镀层结晶形态等方式细化镀层结晶,提高镀层光亮性、整平性及镀液的稳定性<sup>[1, 6-10]</sup>,如吡啶类衍生物可提高镀层出光速度、范围及低电流密度区整平能力,脂肪直链季铵盐可有效降低钯镀层内应力,提高钯镀层延展性等<sup>[4, 11]</sup>,故解析镀液添加剂在钯电沉积中的作用和影响是十分重要的。

本文选择二氯四氨钯为主盐,氯化钾为导电盐,氯化铵为pH缓冲剂,润湿剂A、光亮剂B、稳定剂C作为镀液有机添加剂组分。通过设计正交试验,采用添加剂不同组分含量的镀液进行纯钯的电沉积并对沉积制备出的钯镀层进行表面质量检测,分析镀液添加剂组分对钯电沉积性能的作用及影响。

## 1 实验

### 1.1 镀液组成及工艺参数

在本实验中,镀液添加剂组分中的润湿剂A主要起降低镀液表面张力、使氢气容易逸出而减少针孔的作用;光亮剂B用于提高钯离子在阴极还原时的极化,使镀层细致、均匀、平整、光亮;稳定剂C旨在提高镀液的稳定性。镀钯液的主要成分和主要工

艺参数如表1所示。

表1 电镀钯工艺操作参数

Tab.1 Palladium plating process operating parameters

镀液组成及工艺条件	工艺参数
二氯四氨钯/(g·L <sup>-1</sup> )	13
氯化钾/(g·L <sup>-1</sup> )	90
氯化铵/(g·L <sup>-1</sup> )	8.1
润湿剂A/(g·L <sup>-1</sup> )	0.02~0.08
光亮剂B/(g·L <sup>-1</sup> )	12.0~18.0
稳定剂C/(g·L <sup>-1</sup> )	40.0~70.0
电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )	0.85
施镀时间/min	20
施镀温度/°C	50
镀液pH	8.0
阳极	镀铂钛

使用体积分数为50%的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>或质量分数为50%的氨水调节镀液pH,电镀钯的工艺流程如图1所示。

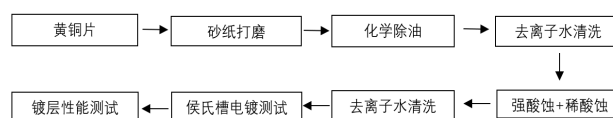


图1 电镀工艺流程

Fig.1 Electroplating process

### 1.2 镀液中添加剂组成

润湿剂、光亮剂、稳定剂为组合添加剂,为研究三种添加剂的影响设计了三因素两水平正交试验。各添加剂的因素水平如表2所示,正交试验如表3所

示,并以未加入任何添加剂的镀液为对比组,选取镀层外观评分作为首评价指标。

表 2 正交试验因素水平表

Tab.2 Factor level table for orthogonal experiments

水平	润湿剂浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	光亮剂浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	稳定剂浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )
i	0.02	10.0	40.0
ii	0.04	14.0	60.0

表 3 L<sub>4</sub>(2<sup>3</sup>)正交试验表

Tab.3 Orthogonal test table

组号	润湿剂浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	光亮剂浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	稳定剂浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )
对比组	0	0	0
1	0.02	10.0	40.0
2	0.04	10.0	60.0
3	0.02	14.0	60.0
4	0.04	14.0	40.0

1.3 镀片前处理工艺

(1)砂纸打磨:依次用 2000 目、5000 目的砂纸对黄铜哈氏片进行打磨直至黄铜哈氏片没有明显污垢及划痕为止,然后用去离子水进行冲洗。

(2)化学除油:即碱性除油,用去污粉冲洗砂纸打磨后的黄铜哈氏片;

(3)强酸蚀+弱酸蚀:将黄铜哈氏片连续在体积比为 1:2 和 1:5 的盐酸溶液浸蚀 1~3 min,除去表面油污等,并溶去黄铜片表面的氧化层以提升镀层的

结合力。

镀片均采用单面镀,黄铜哈氏片的施镀面积均相同。

1.4 电镀钯层表面质量检测

1.4.1 镀层外观评价

采用目测观察法对镀片外观进行初步评估,评价镀层的性能。通过外观目测方法来检测镀层的表面质量,设计了量化评分标准,如表 4 所示,并依据表 4 确定镀层的外观评分( $P_{外观}$ )。

1.4.2 镀层微观结构评价

采用数显自动转塔显微硬度计检测镀层硬度,并依据式(1)确定镀层硬度评分( $P_{镀层硬度}$ )。

$$P_{镀层硬度}=(HV/HV_{max})\times 100 \tag{1}$$

其中: $HV$ 为镀层的硬度值; $HV_{max}$ 为镀层硬度的最大值。

采用扫描电子显微镜(SEM)观察钯镀层表面形貌,采用 SEM 上匹配的能量色散 X 射线光谱仪分析镀层的元素面分布情况。

采用 X 射线衍射(XRD)分析技术确定钯镀层的晶相结构。

1.4.3 镀层综合评价

正交试验中为了得到优化配方采用综合评分法,评分综合镀层硬度和外观的整体情况,依据式(2)给出镀层的综合得分( $P_{总}$ )。

$$P_{总}=(P_{镀层硬度}+P_{外观})/2 \tag{2}$$

表 4 钯镀层外观量化评分标准

Tab.4 Quantitative scoring criteria for coating appearance

镀层外观	大面积烧焦	小面积烧焦	全部发雾	大面积发雾	小面积发雾	全光亮
面积/dm <sup>2</sup>	0.10~0.20	0.01~0.10	0.20~0.23	0.10~0.20	0.01~0.10	0.20~0.23
综合分数	<50	50~59	60~69	70~79	80~89	80~100

2 电镀钯层表面质量分析

2.1 镀层硬度和外观形貌

图 2 所示是正交试验的镀片镀层宏观照片。对比组未添加任何添加剂组分,镀层低电流密度区发黑且出现漏镀;1 号、4 号镀片高电流密度区镀层发雾,金属镀层光泽一般;2 号和 3 号镀片镀层的直观目测效果最佳,镀层均匀光亮,镀层完整。

镀层硬度检测结果表明,未加添加剂的镀层硬度仅为 280 HV,加入添加剂后钯镀层的硬度均明显

提高,可达到 380~410 HV。根据表 4 给出的钯镀层外观量化评分标准,钯镀层硬度和外观评分如表 5 所示。正交试验极差分析如表 6 所示,通过极差分析可以得出各添加剂组分的添加水平变化对钯镀层综合性能的影响程度。由表 6 可以看出,在实验范围内,经 4 组正交试验和对比组进行对比,添加剂中稳定剂含量对于电沉积的影响较为明显,而光亮剂和润湿剂起辅助性作用,添加剂中各组分通过协同作用可提高镀液整平能力或提高低电流密度区镀层光亮性,获得的纯钯镀层阴极电流密度范围更宽。

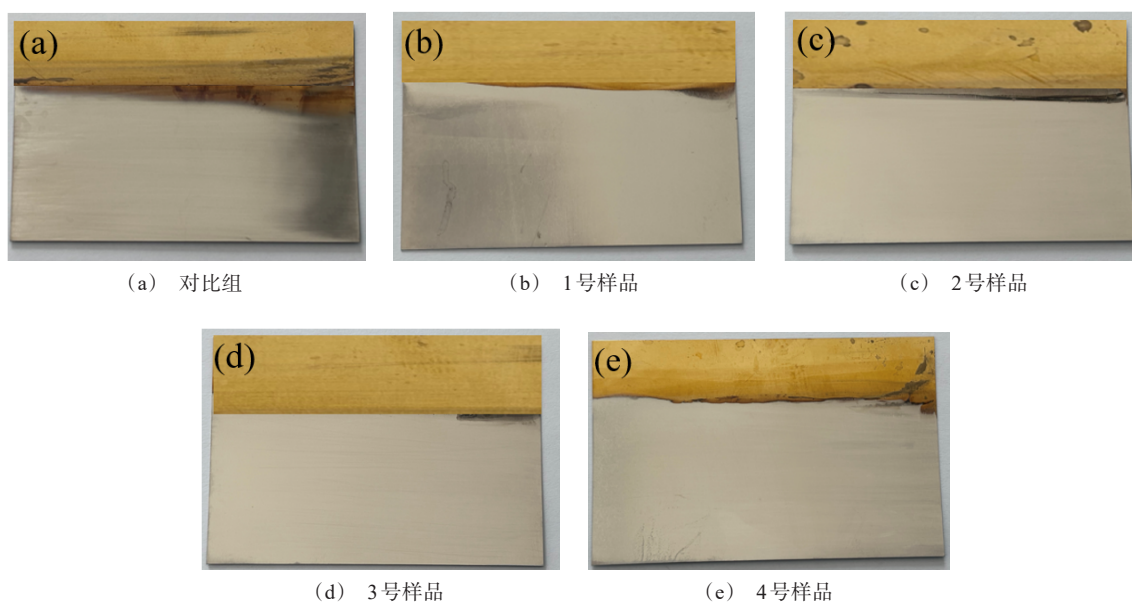


图2 各组正交试验镀片的宏观图

Fig2 Macroscopic images of each orthogonal experimental plating plates

表5 正交试验添加剂对镀层外观的影响

Tab.5 Effect of additive on appearance of coating by orthogonal test

组号	镀层外观	镀层硬度/HV	外观评分	综合得分
对比组	发雾严重,低电流区漏镀。	280	70	69.15
1	镀层完整,表面光亮,小面积发雾	380	75	83.84
2	镀层完整,表面光亮	403	95	96.65
3	镀层完整,表面光亮	410	95	97.50
4	镀层完全,表面光泽一般	390	80	87.56

表6 正交试验极差分析

Tab.6 Orthogonal experiment range analysis

组号	润湿剂	光亮剂	稳定剂	镀层综合得分
1	0.02	10.0	40.0	83.84
2	0.04	10.0	60.0	96.65
3	0.02	14.0	60.0	97.50
4	0.04	14.0	40.0	87.56
均值1	90.670	90.245	85.700	—
均值2	92.105	92.530	97.075	—
极差	1.435	2.285	11.375	—

## 2.2 表面微观形貌分析

图3是以黄铜哈氏片为基底,对正交试验中各组钎镀层进行SEM表征的测试结果。各镀片的前处理条件完全一致,图中出现的纹路属铜片抛光的

划痕。由图3可以看出,未添加任何添加剂的对比组的镀层明显粗糙,致密性差,且有漏镀的情况。添加了添加剂后制备的各镀层的表面形貌较为良好,未见裂纹或针孔,其中3号镀片的表面状态最佳,镀层结晶细致,表面均匀平整。相比而言,1号镀片的晶粒粗大,镀层光亮度一般;2号镀片的致密性良好,表面有少量凹痕,为铜片基底原因;4号镀片表面呈现不均匀的晶粒,结晶粗大,致密性较差。而由于铜片基底有些杂质存在,整平能力有些许差异。

结合上述的SEM测试结果可知,在阴极电沉积钎的过程中伴随析氢,当析出的氢气吸附在阴极表面上时会导致镀层产生麻点<sup>[12]</sup>,而润湿剂的加入可以降低电镀液的表面张力,减少氢气泡在表面的吸附,进而减少镀层上产生的针孔和麻点<sup>[9-11]</sup>,使镀层



与基体结合更好<sup>[13-16]</sup>。光亮剂和稳定剂共存对于镀层的光泽性和致密性有明显影响,该现象主要是由于有机添加剂吸附在阴极表面,形成活性位点,增大

阴极极化值<sup>[11, 17]</sup>,阻滞 Pd 离子还原的同时使得 Pd 金属结晶晶核数增加,晶体成长速度减缓,最终使得晶粒显著细化,镀层具有光泽。

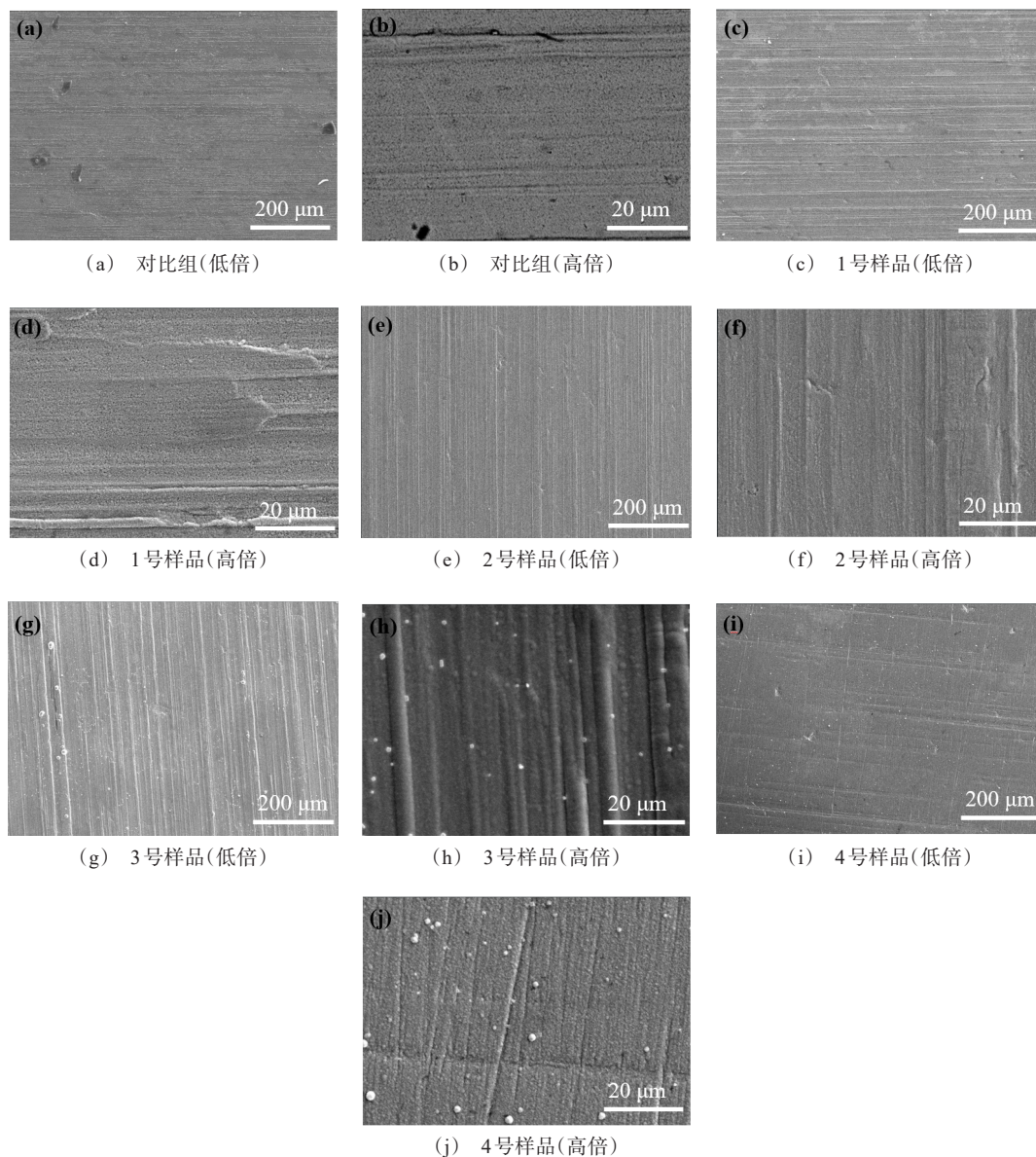


图3 钯镀层的SEM图

Fig.3 SEM images of Pd coatings

镀层成分也是镀层质量检测的指标之一,对钯镀层表面低电流密度区进行EDS点扫,分析检测是否出现漏镀情况,扫描结果如图4所示。由图4可以看出,对比组的Cu含量达到了56.01%,Pd含量仅9.69%,说明出现了漏镀或Pd镀层很薄的情况,镀层粗糙且致密性差,铜基底明显;当稳定剂含量不变,

润湿剂和光亮剂组合,如图4(b)和(e)、图4(c)和(d),Pd含量提高不明显;搭配提高光亮剂和稳定剂的含量,如图4(b)和(d),或者提高润湿剂和稳定剂的含量,如图4(b)和(c),Pd含量相对应有所提高。以上的结果说明添加剂组分间存在协同效应,要获得最佳光亮整平镀层,稳定剂应合理与其他添加剂

成分组合,一旦配比失调,协同效应将变差。

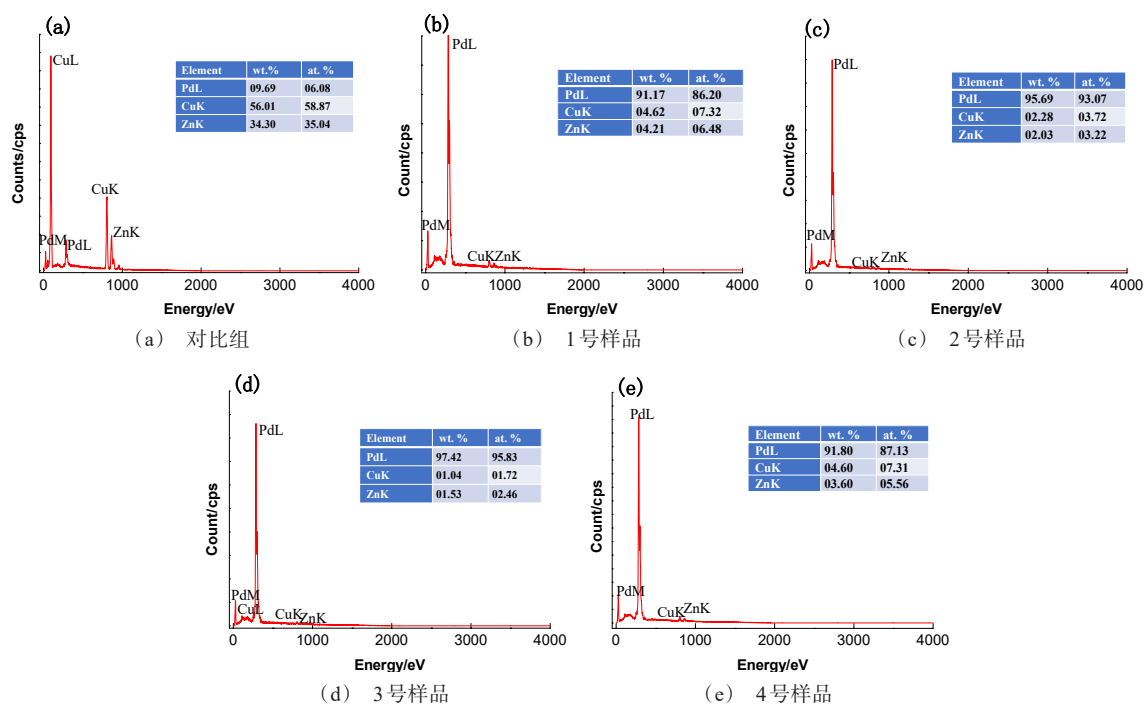


图4 Pd镀层的EDS扫描

Fig.4 EDS scanning of Pd coating

综上,阴极表面往往是不平整的,由于电荷“尖端放电”现象,阴极上积累的负电荷先集中在微观不平的凸起点,从而成为金属离子优先放电的活性点,放电形成金属晶核<sup>[7, 18-19]</sup>,而钯电沉积时晶体生长方向类似于“尖端放电”现象集中在微观不平的某个方向并逐渐长大形成晶核,最终在添加剂成分的协同作用下形成均匀且结晶性好的钯镀层。

### 2.3 钯镀层结构分析

正交试验中所获得的各组钯镀层的XRD实验结果如图5所示。为了保证测试的有效性,测试的钯层为中间镀层(所取的同一位置镀层均光亮)。基底Cu的衍射峰在 $23.5^\circ$ , Pd衍射峰分别在 $43^\circ$ 、 $48^\circ$ 、 $74^\circ$ ,分别对应晶面Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)。从图5中可看出,除了铜、钯的衍射峰以外,没有第三种物质的衍射峰, Pd镀层明显表现出晶体的特征<sup>[12]</sup>,镀层以晶体形式存在。钯镀层晶面以Pd(220)取向为主,虽然晶面的绝对衍射强度大小有所不同,但其相对衍射强度大小相近。提高光亮剂和稳定剂的含量,4个样品图谱基本相同,说明添加剂含量对于镀层物相没有影响,结合SEM测试结果和

钯镀层光亮程度,3号镀片的表面状态最佳,镀层结晶细致,表面均匀平整,添加了添加剂的4个样品,各镀层的表面形貌均较为良好,光亮且未见裂纹或针孔,此实验结果与文献<sup>[20]</sup>指出的镀层光亮是由于其晶面具有择优取向现象所致相同,晶面取向良好的镀层具有更好的光泽度和均匀度。

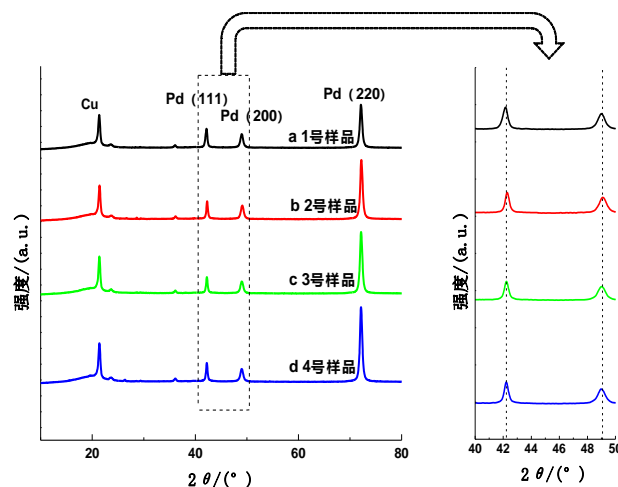


图5 Pd镀层的XRD图

Fig.5 XRD pattern of Pd coating

### 3 结论

在本实验镀液组成和电沉积条件下,相比于未添加任何添加剂组分的镀液,润湿剂、光亮剂和稳定剂的加入细化了镀层晶粒,该镀液配方获得的钯镀层结晶细致、表面均匀平整,其添加剂组分间存在协同效应:

(1)光亮剂和稳定剂共存对于镀层的光泽性和致密性有明显作用,其吸附在阴极活性位点表面,增大阴极极化值,使得晶粒显著细化,镀层具有光泽;

(2)加入润湿剂后,镀液的表面张力下降,扩展低电流区镀层,防止或减少漏镀,具有良好的光亮平整作用及抗杂质干扰能力;

(3)加入稳定剂后可提高镀液的稳定性,消除钯镀层应力,防止镀层产生裂纹。

### 参考文献

- [1] Seo B S, Han J Y, Lee K Y, et al. Electroless Pd deposition on a planar porous stainless steel substrate using newly developed plating rig and agitating water bath[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(1): 266-272.
- [2] Hosseini J, Bodaghi A. Preparation of palladium nanoparticles-titanium electrodes as a new anode for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(4): 795-800.
- [3] Kitiwan M, Atong D. Characteristic of palladium coated tubular alumina composite membrane for hydrogen separation[J]. Key Engineering Materials, 2010, 434-435: 510-513.
- [4] Lee J W, Ju J B, Kim J D. Electrodeposition of palladium on the copper lead frame: Electrode reaction characteristics and the effects of primary additives [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(6): 960-964.
- [5] 汤广瑞, 何美凤, 仵亚婷. 添加剂对于水溶液中电沉积锌镁合金的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 19-22.
- [6] 张立著. 实用电镀添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 47-49.
- [7] 袁诗璞. 电镀知识三十讲[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 34-37.
- [8] 马忠信, 朱志强. 通用电镀添加剂及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2003(2): 25-26.
- [9] Lee H, Yu T Y, Cheng H K, et al. Impurity incorporation in the Cu electrodeposit and its effects on the microstructural evolution of the Sn/Cu solder joints[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(7): 457-462.
- [10] Endo N, Kaneko Y, Dezawa N, et al. Collectable single pure-Pd metal membrane with high strength and flexibility prepared through electroplating for hydrogen purification[J]. Inorganics, 2023, 11(3): 111.
- [11] López J R, Flore L, Méndez P F, et al. Effect of boric acid, sodium nitrate, and sodium dodecyl sulfate as additives on the hydrogen permeation during nickel electroplating on palladium electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(6): 062516.
- [12] Choi, B, Son I. Acid palladium-nickel electroplating using ethylenediamine as complexing agent[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(7): 4276-4281.
- [13] Siaki S, Saadatinasaab M A, Seyyedaadjadi S A, et al. Effect of plating bath hydrodynamic on the morphology of palladium layer electrolessly deposited on porous ceramic support [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016, 13(12): 2203-2209.
- [14] 刘仁志. 电镀添加剂解析[J]. 表面工程与再制造, 2022, 22(5): 15-22.
- [15] Cui Z L, Bai X F. Structure-controlled synthesis of palladium concave nanocubes via CTAB-assisted reduction for methanol electro-oxidation[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(11): 4808-4819.
- [16] Zhang Y M, Guo H Y, Cao J, et al. Research progress of palladium-plated copper bonding wire in microelectronic packaging[J]. Micromachines, 2023, 14(8): 1538.
- [17] Pujari M, Agarwal A, Uppaluri R, et al. Role of surfactant-induced chromia barriers on performance characteristics of Pd composite membranes[J]. Chemical Engineering Communications, 2020, 207(2): 253-262.
- [18] Lee H, Chen C M. Impurity effects in electroplated-copper solder joints[J]. Metals, 2018, 8(6): 388.
- [19] Tang J L, Zuo, Y, et al. Study on corrosion resistance of palladium films on 316L stainless steel by electroplating and electroless plating[J]. Corrosion Science, 2008, 50(10): 2873-2878.
- [20] Oniciu L, Muresan L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(7): 565-574.