



Electronic Materials

DOW ELECTRONIC MATERIALS
陶氏電子材料
INTERCONNECT TECHNOLOGIES
電子互連技術

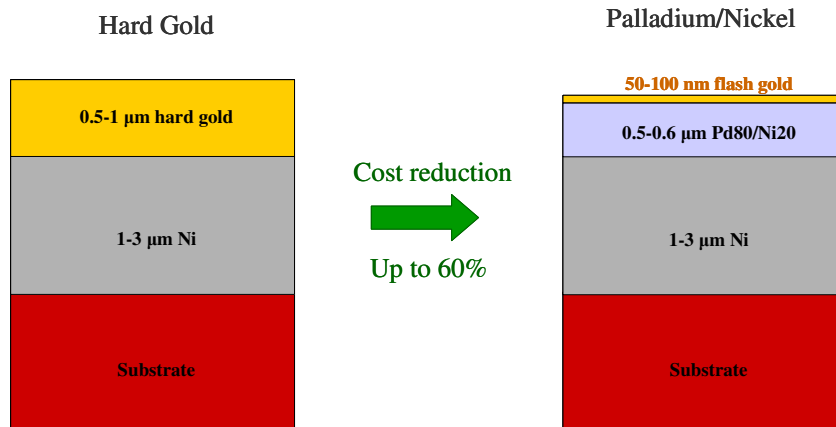
Technical Communications
科技專刊

**PALLAMET™ 600 Low Ammonia, High Speed Palladium-Nickel Electroplating
Bath for Connector Applications: One Year Industrial Practice**

**PALLAMET™ 600 應用於連接器的低氨含量，高速鈀鎳合金電鍍工藝：生產經驗
之我見**

May 2009
2009年5月

本文已發表於 2009 年 3 月 Metal Finishing 雜誌



摘要

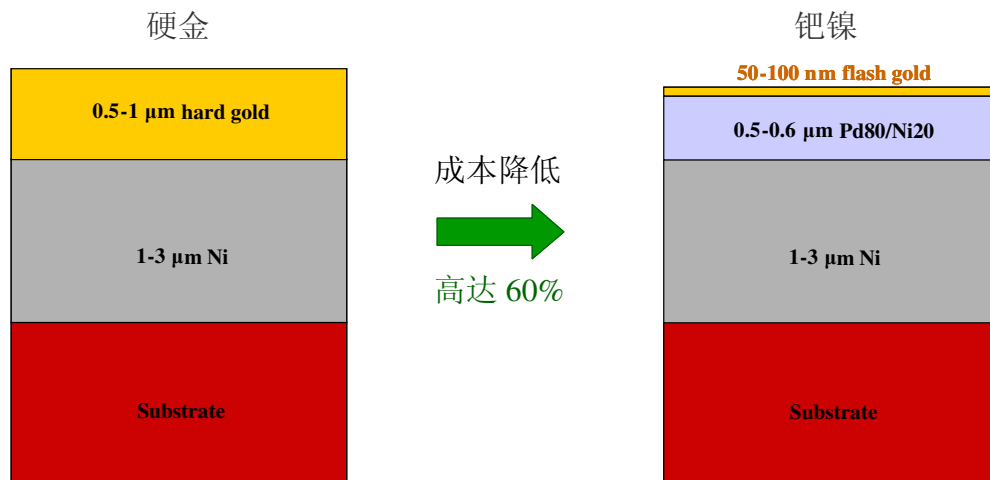
由於金用作電子連接接觸表面鍍層的成本高，鈀鎳合金電鍍已成為最具吸引力的接觸材料的替代品。在 2007 年引入市場的 PALLAMET™ 600 低氨高速鈀鎳合金電鍍工藝，與傳統氨體系電鍍工藝和新的無氨電鍍工藝比較，顯示出相當大的優勢。其鈀鎳鍍

層（80/20，重量比）具有韌性和類似硬金鍍層的接觸電阻。與薄金作頂層組合，鈀鎳鍍層也展現良好的耐腐蝕性和耐磨性。一些小的調整後，經過實際的生產應用和改良，低氨含量 PALLAMET™ 600 電鍍工藝已經得到連接器電鍍行業和最終用戶的認可。

導言

在電子工業中，電鍍硬金（金鈷，金鎳合金）被作為電子連接接觸材料而使用已有幾十年的歷史，尤其是要求良好的耐蝕/耐磨性和低接觸電阻的高可靠性的應用。過去幾年，在連接器行業電鍍鎳鈀合金（80/20，重量比）受到廣泛的關注，因為其成本較電鍍硬金低而且鍍層性能可與電鍍硬金相比。近年來，黃金價格總在 \$800-1000 美元/金衡盎司的範圍內波動，而鈀金屬的價格則在 \$170-550 美元/金衡盎司內變化。將所有因素考慮進去計算，如黃金，鈀和鎳成本，鍍層的密

度差異和最小厚度要求，使用鈀鎳合金層加薄金層代替硬金層節省費用估計高達 60%（根據 2007 年末資料：金價：\$850 美元/金衡盎司，鈀金屬價：\$350 美元/金衡盎司）。隨著近來金價的持續攀升和鈀金屬價格的滑落，潛在的成本降低將進一步增大。典型的硬金和鈀鎳合金鍍層的結構如圖 1 所示。



圖一：連接器鍍層結構和成本降低的比較（2007 年的資料）

市場上最常見的鈀鎳合金電鍍工藝大多數利用氨水基電解質。不同的電鍍化學品供應商對氨性體系的選擇主要差異在配對離子（氯化物或硫酸鹽）和光亮劑體系。與氯化物為基礎的電解質相比，硫酸鹽的電解質更受歡迎，因為氯會對昂貴的選擇性電鍍設備造成

腐蝕。目前市場上商業化的無氨電鍍工藝十分有限。其主要優勢是高速電鍍條件下無氨電鍍工藝消除了氨氣味，然而，這些產品都是以沉積鍍層的性能和鍍液的穩定性為代價。

新開發的低氨體系電鍍工藝，PALLAMET™ 600 鈀鎳合金電鍍工藝，擁有傳統氨體系電鍍工藝的主要優點，同時，高速電鍍條件下其氨氣味也顯著地減少，這是因為其電鍍液氨含量低的緣故。本文主要對 PALLAMET™ 600 鈀鎳合金電鍍工藝的特性及其超過傳統氨性體系電鍍和無氨體系電鍍的優勢進行描述。對該鍍液的維護和鍍層特性表徵所使用的方法，也根據具體的電鍍和電子行業的使用進行討論。

氨性體系鈀鎳電鍍工藝

對於鈀鎳合金電鍍，氨是一種獨特的絡合劑。儘管 Pd²⁺和 Ni²⁺的還原電位有顯著差異(超過 1V)，但是，在氨體系電鍍液中，在適當的 pH 值範圍內(7-9)，通過調整金屬的濃度可以很容易地達到要求的合金成分。在這種條件下，電鍍電勢或電流密度幾乎不影響鍍層合金成分。其鍍層張應力小，因此鍍層延展性非常好(大於 10%)。鍍液鈀濃度使用水溶的四氨絡合鈀鹽進行補充。使用氨水的另一個好處，是在高速電鍍下，不會積累氨水或其陽極氧化產生，即使補充時不斷引入氨水也不會受影響。因此，整個鍍液性能和壽命是可被保持的。

然而，在高速電鍍時，傳統的氨體系電鍍工藝的高氨蒸汽損失已被確認為一個主要缺點。氨迅速地蒸發損失可能會導致不穩定的鍍液性能，如果氨補充不夠將形成不溶性的化合物。氨的揮發損失，以及經常使用氨氣或氨水補充，勢必會導致環境問題。為了保持恒定鍍液性能，並避免形成不溶性的化合物，傳統的氨體系電鍍液游離氨含量維持在 80-150 克/升，大多數情況下，超過 100 克/公升。此外，由於高氨蒸汽損失，鍍液溫度

是被限定，以減少不愉快的氨氣味，因此，最大的電鍍速度也受到限制。

無氨鈀鎳電鍍工藝

無氨鈀鎳電鍍工藝是最近投放市場。大部分無氨鈀鎳電鍍系統採用胺或多胺來替代氨。儘管此工藝消除了氨氣味，但是，高成本的無氨鈀鹽影響了此工藝的受歡迎程度。無氨鈀鹽，可用於電鍍槽液，但普遍不溶于水，因此通常以濃縮液的方式提供，其絡合劑含量很高。有別於氨體系鍍液，較低蒸氣壓的胺或多胺可能導致絡合劑在鍍液中的積累。胺的碳鏈不能在陽極上完全分解為二氧化碳，即使在陽極電勢非常高的高速電鍍條件下也不能全分解。在使用過程中積累的或部分分解的絡合劑是無氨鈀鎳電鍍系統的主要問題。鈀鎳合金組分對電流密度的高度依賴性源於胺絡合劑的本質屬性，而這是這種體系另一個缺點。此外，筆者認為，無氨體系沉積的鈀鎳鍍層會因其張應力高而導致鍍層延展性減小。

PALLAMET™600 鈀鎳 - 低氨鈀鎳電鍍工藝

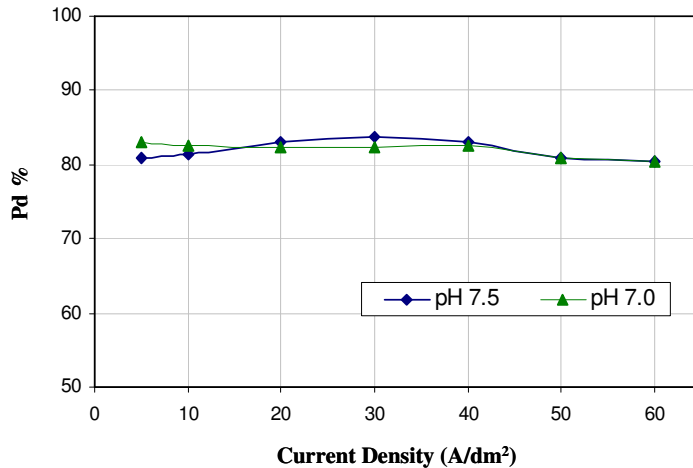
羅門哈斯電子材料(現為陶氏電子材料)獨創的 PALLAMET™ 600 鈀鎳是一種於 2007 年進入市場的無氨高速鈀鎳電鍍工藝。其操作參數如表一。

表一、PALLAMET™ 600 鈀鎳工藝的操作參數(鍍層成分 鈀 80 / 鎳 20)

參數	範圍
鈀	15 – 35 克/公升
鎳	6 – 15 克/公升
鈀鎳比(重量)	2.5 : 1
溫度	50 – 70 °C
pH	7.0 – 7.5 使用氫氧化鈉溶液
電流密度	5 – 60 安培/平方分米
沉積速度	up to 15 微米/分鐘
游離氨	< 10 克/公升

PALLAMET™ 600 鈀鎳與其他傳統氨體系鈀鎳電鍍工藝相比，顯著地降低了氨的含量。從各種量產線收集的資料來看，其含量少於 10 克/公升，大約低於傳統氨體系鈀鎳電鍍液的 10 倍。pH 值 (7.0~7.5) 的鍍液裏氨水存在的主要形式是絡合鈀和鎳。而這個氨含

量使鍍液已具備了傳統氨體系鈀鎳電鍍產品的特點 (如 PALLAMET™ 500 鈀鎳)，如在很寬的電流密度範圍內，鈀鎳合金鍍層成分穩定 (80/20) (圖 2) 和高度韌性的鈀鎳合金鍍層。該合金成分通常可用 XRF 在銅基材上直接分析出鈀鎳合金的比例。



圖二：PALLAMET™ 600 沉積鍍層中鈀含量與電流密度和 pH 值的關係

在著手 PALLAMET™ 600 鈀鎳測試之前，許多客戶都關注其在高速生產條件下，鍍液的穩定性。在氨水含量降低的條件下，此鍍液由一個輔助絡合劑來維持穩定性。由於這種絡合物對 Pd²⁺和 Ni²⁺離子的絡合能力比氨弱，因此，在電沉積時，此絡合物幾乎不影響氨的絡合功能。實踐證明高速電鍍條件下，在不溶性陽極，這個第二絡合劑會漸漸地完全被分解為二氧化碳和其他無害氣體，因而對鍍液的性能和壽命沒有產生不利影響。在不同客戶的生產試驗表明，PALLAMET™ 600 鍍液是化學性質穩定，即使鍍液中游離氨濃度極低下，鍍液仍非常穩定。

在推薦的生產條件下操作 PALLAMET™ 600，幾乎察覺不到氨氣味。此工藝不用氨水作補充劑或使用氨水調整 pH 值。所需氨的含量僅僅來自補充的金屬鹽，主要來自鈀鹽。有兩種水溶性鈀鹽可用於鈀補充，即已經在 PALLAMET™ 500 工藝中使用多年的四氨絡合硫酸鈀，以及新推出的不含硫酸鹽的四氨

絡合鈀 (PALLAMET 特別鈀鹽)。使用 PALLAMET 特別鈀鹽是有益於鍍液的穩定和延長其壽命，因為這種鈀鹽不含硫酸鹽，所以不會產生因硫酸鹽累積而導致鍍液比重過高引起結晶，即所謂的“鹽析”。

現有連接器的生產條件下，在電鍍鈀鎳之前使用活化槽可確保鈀鎳層與鎳層之間完好的結合力。PALLAMET 酸性預鍍鎳與已經在行業測試過的幾種活化液相比，其展示出更為可靠的活化性能。成本低於預鍍鈀和預鍍金的 PALLAMET 酸性預鍍液，用於鈀鎳電鍍之前，即使沒有中間沖洗步驟也不會把任何不相關的化學品帶入鈀鎳電鍍槽。經常地更換 PALLAMET 酸性預鍍液可進一步確保其他不相關的化學品不會被帶入昂貴的鈀鎳槽而造成槽液污染，從而有效地延長鈀鎳槽的壽命。關於鈀鎳層與鎳層的結合力，可用以下方法測試：將電鍍後的連接器引腳以盡可能小的半徑彎曲 180°，然後在顯微鏡下檢查彎曲區域，如沒有任何鈀鎳層從鎳層剝離，表示其結合力夠好。

下表二為 PALLAMET™ 600 鈀鎳合金電鍍工藝的標準工序。生產試驗表明，該工藝可應用於各種選擇性卷式電鍍技術，如深度控制，電刷鍍，噴鍍，點鍍。

表二：PALLAMET™ 600 標準工序

步驟	工序
1.	浸泡清洗或電解清洗
2.	活化
3.	光亮或半光亮鎳
4.	PALLAMET 酸性預鍍
5.	PALLAMET 600
6.	薄金(小於0.1微米)

鈀鎳鍍層的特徵

各種連接器製造商都一致認為取代金層的鈀鎳合金的最佳比例為 80%鈀比 20%鎳（重量比）。如上所述，PALLAMET™ 600 在操作電流密度 5–60 安培/平方分米內都可實現這

個最佳的合金成分。根據不同的應用，通過改變槽液金屬的濃度，鈀鎳合金成分還可以進行調整。PALLAMET™ 600 鈀鎳鍍層的性能如下表三。

表三：PALLAMET™ 600 鈀鎳鍍層性能

外觀	白色和光亮	
鈀含量	80% ± 5, 可調整	
密度	11 克/立方釐米	
硬度	320-450 HV	
延展性	> 8%	ASTM B 489-85 (2003)
接觸電阻	< 5 mΩ 於 5cN	DIN EN 60512
孔隙性	通過 (有薄金層)	ASTM B-735-06

鈀鎳合金鍍層是光亮的和具高度延展性的。此工藝不需添加任何光亮劑可達到令連接器行業滿意的光亮度。對於特殊高光亮度要求的客戶，可以添加 PALLAMET™ 600 光亮劑。從實驗觀察和實際生產報告，PALLAMET™ 600 光亮劑對鍍層延展性和鍍層的結合力沒有負面影響。PALLAMET™ 600 光亮劑另一個功能是增強槽液對污染的容忍程度，尤其是對來自預鍍金缸的氰化物污染。

最常用於連接器金鍍層孔隙度測試的方法是硝酸蒸汽測試（ASTM B-735-06）。鈀鎳合金鍍層不同于金鍍層，因為鈀和鎳的自然屬性，鈀鎳合金鍍層會與硝酸蒸汽反應形成棕色薄膜。然而，如果鍍一層薄金（50-100nm）於鈀鎳鍍層上，那麼就足以抵禦硝酸蒸汽的腐蝕。有人認為，鍍層要獲得良好的孔隙率測試結果，金層電鍍參數比鈀鎳層的電鍍參數更為關鍵。

總結

PALLAMET™ 600 鈮鎳電鍍工藝兼具傳統氨體系及無氨體系的優點。因為此鍍液的氨含量極低，所以生產環境中的氨氣味大幅減少。此外，PALLAMET™ 600 鈮鎳不需使用任何的氨水調整鍍液 pH 值。此工藝保留了傳統氨體系電鍍工藝的良好特性和鈮鎳電鍍層的優良性能。生產試驗表明，該

PALLAMET™ 600 鈮鎳電鍍適用於各種選擇性卷式電鍍技術，儘管其氨的含量低，但是鍍液的化學性質穩定。作為硬金電鍍的低價替代技術，PALLAMET™ 600 鈮鎳合金鍍層的性能充分地得到最終用戶的認可。

Wan Zhang, Margit Clauss, Jonas Guebey and Felix Schwager 是電子互連技術部門研發團隊的成員，目前在瑞士 Lucerne 分部工作。

TM 為陶氏化學公司（“DOW”）或其關聯公司之註冊商標。