膜层材料与技术

复合还原剂 SHP 和 HAS 对 Ni-P 表面还原镀金的影响

吴道新，王毅玮，肖忠良，杨荣华，姚文娟

（长沙理工大学 化学与生物工程学院，长沙 410014）

摘 要：目的 研究复合还原剂次亚磷酸钠（SHP）和硫酸羟胺（HAS）对置换镀金过程的影响，拟解决化学镀 Ni-P 层上置换镀金的镍腐蚀和后期沉金困难的问题。**方法** 采用连续加热测试，研究了还原剂对镀液稳定性的影响。利用密度泛函理论对配合物分子进行了计算，对比了反应前后配合物分子结构的福井函数和轨道能级。通过 XRF 测试了金层的厚度，并结合开路电位分析了还原剂对镀层厚度的影响。利用恒电位下电流瞬变对金核生成和成长的影响进行了分析。通过 SEM 对镀层的微观形貌进行了表征；通过 Tafel 测试对镀层的电化学抗腐蚀性进行了分析。**结果** 次亚磷酸钠和硫酸羟胺同时加入不会影响镀液的稳定性，羟胺与腈根的反应降低了 Au^{+}的反应活性。0.05 mol/L 次亚磷酸钠和 0.03 mol/L 硫酸羟胺下能够获得超过 0.09 μm 的镀金层。在次亚磷酸钠的作用下，镀金过程中的镍析出减少，镍层的腐蚀得到有效抑制。成核模式在硫酸羟胺的作用下处于瞬时成核，金核尺寸更大。镍腐蚀的减少以及镀金层厚度的增加，使得整个镀层的抗腐蚀性能得到显著的提高。**结论** 在置换镀金液中同时加入次亚磷酸钠和硫酸羟胺有效地提升了镀金速率，并且降低了镍层腐蚀，改善了化学镀镍金层的质量，有利于提高工业生产效率，并满足 PCB 高致密性和高频化趋势下的新要求。

关键词：化学镀镍；还原镀金；镀金层；还原剂；成核机理；耐蚀性

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2019)10-0301-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.037

Effects of Compound Reducing Agents SHP and HAS on Electroless Gold Plating on Ni-P Surface

WU Dao-xin, WANG Yi-wei, XIAO Zhong-liang, YANG Rong-hua, YAO Wen-juan

(School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410014, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of the reducing agents like sodium hypophosphite (SHP) and hydroxyl sulfate (HAS) on immersion gold-plating, so as to solve the problems of corrosion and difficult deposition in late period of immersion gold-plating on Ni-P layer. The effects of reducing agents on stability of plating bath were studied by continuous heating test.

收稿日期：2019-03-04；修订日期：2019-07-08

Received：2019-03-04；**Revised**：2019-07-08

基金项目：国家工业信息化部、财经部绿色制造系统集成项目；长沙市科技计划项目（Kq1706063）

Fund：Ministry of Industry Informatization and Green Manufacturing System Integration Project of Financial Department, Changsha Municipal Science and Technology Plan (Kq1706063)

作者简介：吴道新（1970—），男，博士，教授，主要研究方向为电子精细化学品、功能材料。

Biography：WU Dao-xin (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: electronic fine chemicals, functional materials.

通讯作者：：肖忠良（1964—），男，博士，教授，主要研究方向为材料合成、化学动力学。邮箱：xiaozhongliang@163.com

Corresponding author：XIAO Zhong-liang (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material synthesis, chemical dynamics. E-mail: xiaozhongliang@163.com

The molecules of compounds were calculated by density functional theory, and the Fukui function and orbital energy level were compared before and after the reaction. Au thickness was tested by XRF, and the effects of reducing agents on plating thickness were analyzed in combination with open circuit potential (OCP). The effects of current transients on nucleation mechanism and growth of Au deposition were analyzed under constant potentials. Micro-topography of plating was characterized by SEM. Tafel test was used to analyze the electrochemical corrosion resistance of layers. The simultaneous addition of SHP and HAS did not affect the stability of plating bath, and the production of amidoxime groups reduced the reactivity of Au^{+}. The thickness of Au layer exceeded 0.09 μm under 0.05 mol/L SHP and 0.03 mol/L HAS. Under the action of SHP, the precipitation of Ni in the gold plating process was reduced, and the corrosion of the Ni layer was effectively suppressed. The nucleation mode turned to instantaneous nucleation after the addition of HAS and the size of the Au grain became larger. The reduction of Ni corrosion and the increase in the thickness of Au layer greatly improved the corrosion resistance of the entire coating. The addition of SHP and HAS increases Au deposition rate and suppresses Ni corrosion, thus improving quality of Ni-Au layer, increasing industrial production efficiency and meeting the new requirements on high density and high frequency of PCB.

KEY WORDS: electroless nickel plating; electroless gold plating; Au layer; reducing agent; nucleation mechanism; corrosion resistance

化学镀镍/置换镀金（EPIG）镀层具有优异的延展性、抗腐蚀性、焊点可靠性和打金线能力[1-2]。但是采用置换镀金工艺，当金层覆盖在镍层上后，镀金的沉积速率下降，且只能通过沉积过程中产生的孔隙进行置换，明显地影响了镀层的抗腐蚀性能[3]。因此，如何提升置换镀金的沉积速率以及降低镍基体的腐蚀，引起了国内外研究者的广泛关注。

在置换镀金液中加入还原剂[4-6]是一种常见且有效的改性方法。Kato 等[4]的研究中指出，在不存在其他还原剂的时候，硫代硫酸-亚硫酸盐镀金体系中的硫代硫酸盐会被 Ni-B 基体催化氧化。Li 等[5]研究表明，在 Ni-P 基体上使用亚硫酸盐镀金体系进行置换镀金时，当加入硫代硫酸钠后，镀金沉积速率有明显的提升；然而硫代硫酸盐体系在沉金过程中，硫代硫酸根会分解产生 S 单质，并与金进行共沉积，影响焊点的可靠性[7]，降低镀层抗腐蚀性。复合还原剂次亚磷酸钠（SHP）主要用作化学镀镍的自催化还原剂[8]，因而在镍表面化学镀金中可作为基体催化还原剂，能够有效抑制化学镀金中基体金属的腐蚀[9]，且不产生 S 单质；但其在金表面不具有催化氧化性[10]，导致镀金后期沉积较慢的问题无法得到改善。作为非传统化学镀还原剂，复合还原剂硫酸羟胺（HAS）近年来在金纳米的制备上广泛使用，其能够在晶种上有效地增大金纳米尺寸[11-13]，并且在金纳米表面有优异的自催化还原能力[14]，但 HAS 用于镍表面化学镀金的还原剂尚未见报道。

本文在置换镀金液中引入复合还原剂次亚磷酸钠（SHP）和硫酸羟胺（HAS），应用加热测试和密度泛函理论计算，分析镀金液的稳定性；应用电化学测试及 SEM 进行分析，以期得到还原剂对镀金速率、成核模型、微观形貌以及抗腐蚀的影响规律，在保证镀液相对稳定前提下，有效提高反应后期的沉金速率。

1 实验

1.1 化学镀 Ni/Au 处理

采用尺寸为 10 mm×10 mm 的铜片作为基体，依次进行前处理、化学镀镍 (Ni-P)、置换镀金。前处理包括除油、微蚀、活化。化学镀镍采用深圳溢诚电子科技有限公司镀镍药水，施镀温度为(85±2) ℃，镀液 pH=4.5±0.2，施镀时间为 10 min。置换镀金液组成为：金盐 0.8 g/L（以金计），亚硫酸钠 3 g/L，柠檬酸三钠 10 g/L，添加剂 0.02 g/L。施镀温度(88±2) ℃，镀液 pH=6.5±0.2（采用硫酸和氨水进行 pH 调节）。所有溶液均采用蒸馏水配制。金盐采用柠檬酸金钾（丙尔金）代替氰化亚金钾，能够有效地降低镀液中游离的氰根。

1.2 测试及计算方法

对镀液进行稳定性测试。将镀液放在水浴锅中，进行 90 ℃持续加热，镀液无明显变化视为稳定性良好；镀液轻微发红或有少许沉淀产生，其稳定性能满足一般工业生产；而镀液严重发红或有大量沉淀析出附着在槽壁，则镀液不稳定。使用了 X-射线荧光仪（XRF-2000）进行了快速无损的镀层厚度检测，并进行镀速的计算。使用扫描电子显微镜（SEM, JEOL-7600F）对镀层表面进行微观表征。

在 MS 软件包中构建配合物分子结构，并利用该软件中的 Dmol3 模块，在电荷设为+1 的条件下优化分子构型。运用密度泛函理论局域密度近似 LDA-PWC 及+d 轨道极化函数展开的双数值基组（DND），对福井函数和能级轨道进行计算。

使用电化学工作站（上海华辰 CHI900C）进行开路电位（OCP）、计时安培和 Tafel 测试，测试均采用铂电极作为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极。其

中 OCP 测试采用镀镍后的铜片作为工作电极，研究沉金过程中电极电位的变化。计时安培采用镀镍后的铜板作为工作电极，在镀金液中使用−1.0 V 的过电位，研究 SHP 和 HAS 对化学镀金成核的影响。以镀镍后的铜片作为工作电极，采用开路电位，研究沉金过程中电极电位的变化。以镀镍金后的铜片作为工作电极，在 3.5%的 NaCl 溶液中进行 Tafel 测试，研究化学镀处理对铜片抗腐蚀性能的影响。

2　结果与讨论

2.1　还原剂对镀液的影响

2.1.1　镀液稳定性测试

在原有镀金液中加入 0.05 mol/L 次亚磷酸钠、0.05 mol/L 硫酸羟胺以及两者混合溶液进行热稳定测试，其结果如图 1 所示。加入次亚磷酸钠后，镀液发红；加入硫酸羟胺后，镀液无明显变化；而两者混合

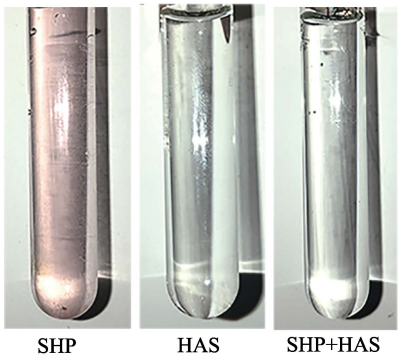


图 1　不同还原剂下镀金液连续加热稳定性测试
Fig.1 Stability test of plating bath with different reducing agents under continuous heating state

加入，也不会对镀液的稳定性产生影响。在组成稳定的镀液中加入还原剂，其稳定性会受到一定的影响，而硫酸羟胺不仅不会影响镀液稳定性，甚至对其有所提升。这可能一方面与硫酸羟胺只在金表面催化氧化有关，在镀液中不会自成核[15-16]；另一方面可能与羟胺和丙二腈的反应有关，如式（1）所示，生成的偕胺肟基团能够更好地吸收游离的金离子[17]。

$$(CN)_2CH_2 + NH_2OH \rightarrow (C(NH_2)NOH)_2CH_2 \quad (1)$$

2.1.2　分子结构分析

为了进一步了解金配合物的性质，通过 Materials Studio 中的 Dmol3 模块对福井函数和能级轨道进行了计算。经过几何结构优化之后的 $Au(CN)_2CH_2^+$、$Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 和 $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 的分子模型如图 2 所示。

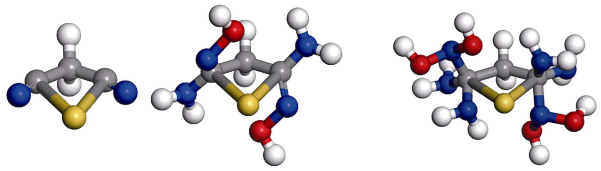


图 2　几何结构优化后的分子示意图
Fig.2 Molecular model after geometric optimization

为了评估 $Au(CN)_2CH_2^+$ 和 $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 的能量行为，对最高占据分子轨道（HOMO）能量和最低未占分子轨道（LUMO）能量进行了计算，如图 3 所示。分子化学活性取决于 HOMO、LUMO 和两者能带差。HOMO 代表提供电子的能力，LUMO 作为电子受体，代表获得电子的能力[19]。从式（1）可看出，$Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 给电子的能力比 $Au(CN)_2CH_2^+$

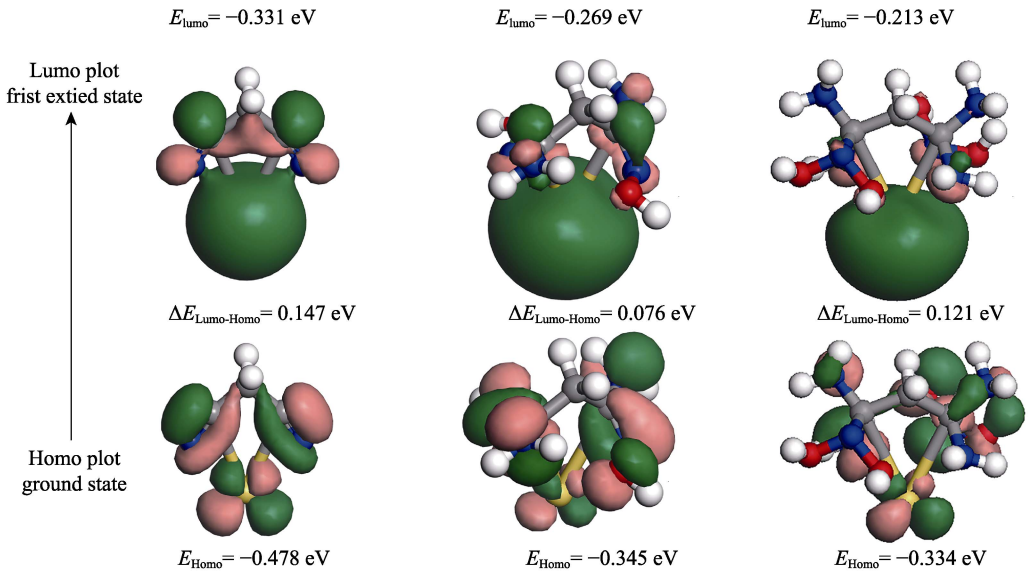


图 3　$Au(CN)_2^-$、$Au(C(NH_2)NOH)_2^-$ 和 $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 的能级示意图
Fig.3 Schematic diagram for energy level of $Au(CN)_2CH_2^+$, $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ and $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$

高，而得电子能力较低，所以前者的 E_{Homo} 小于后者，而后者的 E_{Lumo} 更高。但是 $Au(CN)_2CH_2^+$ 的能带差大于 $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$，其稳定性更好。而当 $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 继续转换为 $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 时，其 E_{Lumo} 与 E_{Homo} 继续升高。相比于 $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$，$Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 能带差变大，但是同样小于 $Au(CN)_2CH_2^+$ 的能带差。因而 HAS 浓度增大时，$Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 和 $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 能在镀液中更稳定存在。

福井函数在化学反应活性和选择性的研究中起着重要作用，它能预测分子中亲核进攻和亲电进攻的取向[18]，根据公式（2）对局部软度（local softness）进行计算，并通过全局亲核攻击取向进行不同分子间对比。不同分子间局部亲核攻击取向越大，其得电子能力越强。配合物分子中 Au 原子的福井函数计算结果如表 1 所示。Mulliken 和 Hirshfeld 两种不同的电荷分析方式得到的结果变化趋势一致，当腈转变成偕胺肟基团后，即发生反应（1）时，金的局部亲核性（S_r^+）会增强，得电子能力变强。而当反应继续进行后，即生成 $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 后（如式（3）所示），金的亲核性降低，其活性受到限制。所以当镀液中加入 HAS 后，羟胺与腈的反应降低了金离子的反应活性，有利于保证镀液的稳定性，同时可能会影响金的沉积速率。

$$S_r = f_r \times S \approx f_r / E_{lumo\text{-}homo} \quad (2)$$

$$(C(NH_2)NOH)_2CH_2 + NH_2OH \rightarrow (C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH \quad (3)$$

表 1 $Au(CN)_2CH_2^+$、$Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ 和 $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 中金 Fukui 函数

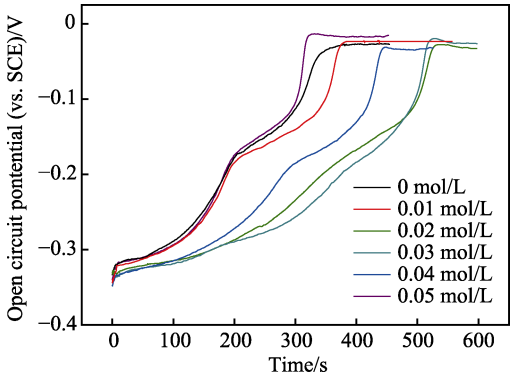
Tab.1 Fukui function of Au on $Au(CN)_2CH_2^+$, $Au(C(NH_2)NOH)_2CH_2^+$ and $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$

Detail	Mulliken				Hirshfeld			
	f^+	f^-	f^0	S_r^+	f^+	f^-	f^0	S_r^+
$Au(CN)_2^-$	0.549	0.450	0.500	3.734	0.518	0.471	0.494	3.524
$Au(C(NH_2)NOH)_2^-$	0.672	0.144	0.408	8.842	0.610	0.172	0.383	8.026
$Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$	0.695	0.187	0.441	5.744	0.625	0.203	0.141	5.165

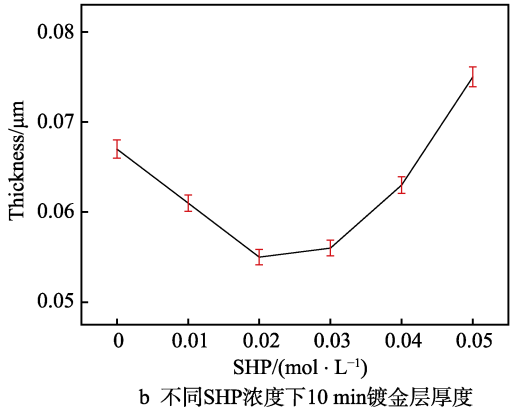
2.2 还原剂对镀金过程的影响

2.2.1 不同浓度 SHP 对化学镀金的影响

在镀液中加入不同浓度的次亚磷酸钠，在镀金过程中进行开路电位的测试，并对施镀之后的金层进行厚度测试，实验结果如图 4 所示。在 Ni-P 表面的沉金过程中，因为金的标准电极电位要高于镍和铜，电极电位会逐渐正移；当金层覆盖 Ni-P 表面之后，反应速率减缓，开路电位保持在一个相对稳定的平台电位。从图 4a 中可以看出，加入 SHP 之后，开路电位的变化趋势一致，而到达平台电位的转换时间发生改变。在较低浓度时，SHP 的加入延缓了转换时间，而超过 0.03 mol/L 后，转换时间缩短；当浓度升高到 0.05 mol/L 后，超过了未加 SHP 的转换时间，这是因为 SHP 在 Ni-P 表面的氧化抑制了 Ni 的析出，因而置换反应速率减缓，达到平台电位的时间延长；而当 SHP 浓度继续升高后，Au 沉积由置换反应逐渐转向还原反应，镀速提高导致转换时间缩短。但是当 Ni-P 层被金层覆盖后，置换镀金和基体催化还原镀金速率较慢，因而在不同浓度的 SHP 下，其平台电位都较为接近。图 4b 中可以看出，施镀 10 min 时金层厚度随 SHP 浓度的变化同转换时间的变化一致，金层厚度先降低后增加。但 SHP 的加入对金层厚度的影响较小，正负变化在 0.01 μm 以内，这与 SHP 作为基体催化还原剂有关。



a 不同SHP浓度下的开路电位



b 不同SHP浓度下10 min镀金层厚度

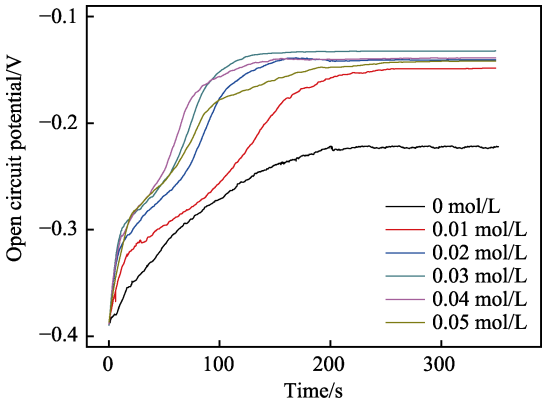
图 4 SHP 对化学镀金的影响

Fig.4 Effects of SHP on immersion gold plating: a) OPC-time curves of immersion gold plating under different concentrations of SHP; b) Au thickness under different concentrations of SHP after 10 min

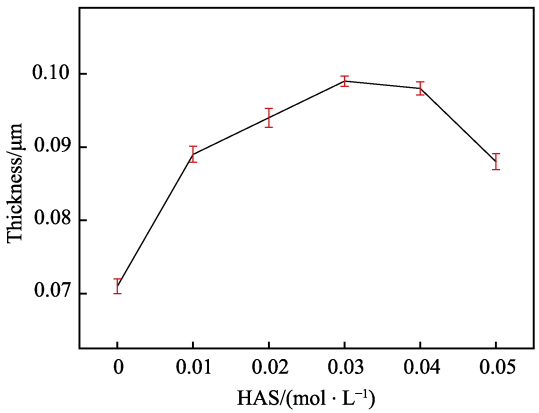
2.2.2　不同浓度 HAS 对化学镀金的影响

为了进一步提高镀金速率，在加入 0.05 mol/L SHP 的镀金液中继续加入 HAS，并进行了开路电位和金层厚度测试。从图 5a 的开路电位可以看出，在没有 HAS 的情况下，镀金液在 200 s 左右达到平衡电位，并且基本稳定在−0.23 V。当加入了 HAS 后，转换时间会缩短，平衡电位也会提升到−0.16~−0.12 V 范围内。其中在 0.03 mol/L 的 HAS 下，平衡电位最高；0.04 mol/L HAS 下的转换时间最短。由于 HAS 在 Au 表面的催化氧化进一步加速了沉积速率，并且提升了镀金层厚度。这可能与成核模式的变化有关，HAS 的加入使得金核的生长速度大于金核的生成速度，因而在镀金层完全覆盖镍层的同时，金层厚度也在增加。

图 5b 为施镀 10 min 时，不同浓度 HAS 下的镀金层厚度，其变化趋势与图 5a 中平台电位的变化趋势一致。镀金层厚度随着 HAS 的添加而增大，但当超过 0.03 mol/L 时，镀层厚度开始下降。这种现象由偕胺肟基团的生成引起，由于 HAS 浓度的增大，使得反应（1）右移，因而 $Au(C(NH_2)_2N(OH)_2)_2CH_2^+$ 能够较稳定地存在于镀液中，此时 Au^+ 亲电性的降低使镀速减慢。但 0.03 mol/L HAS 在 0.05 mol/L SHP 的基础上，继续提升金层厚度（接近 0.03 μm），使得镀金层厚度达到 0.09 μm 以上，而且镀金液稳定性不会受到影响，很好地解决了置换镀金后期沉金速度慢的弊端。



a 不同HAS浓度下开路电位



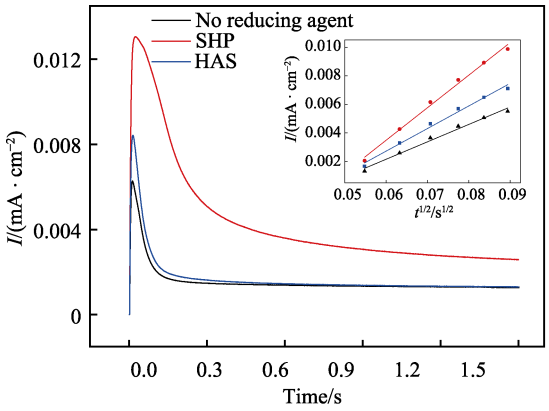
b 不同HAS浓度下10 min镀层厚度

图 5　HAS 对化学镀金的影响

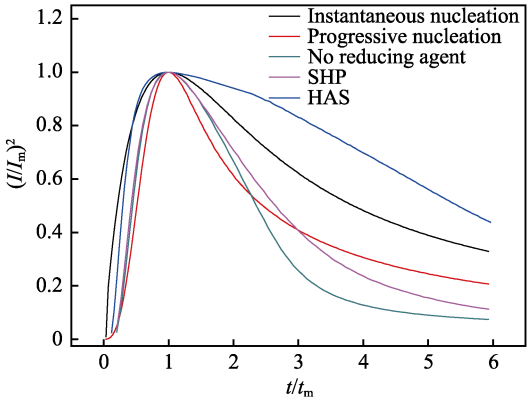
Fig.5 Effects of HAS on immersion gold plating: a) OPC-time curves of immersion gold plating under different concentrations of HAS; b) Au thickness under different concentrations of HAS after 10 min

2.2.3　成核模型的分析

通过恒电位下电流瞬变，对不同还原剂下金核成长和生成进行了分析[20]，在扣除双电层充电电流后，*I-t* 曲线如图 6a 所示。由图可知，电流密度随晶核的形成和新相的生长而急剧上升，达到最大值后，电流密度在扩散控制下降低并趋于平稳。加入 0.05 mol/L SHP、0.03 mol/L HAS 后，因为金沉积速率的提升，会使得电流密度的峰值增大。通常可以通过 I/t^n 曲线的线性关系来确定成核模型，而当 n=1/2 或者 3/2 时，可以通过扩散控制生长模型推导出三维成核机理。从图 6a 的插图可以看出，当 n=1/2 时，I-$t^{1/2}$ 具有明显的线性关系，因而可以通过 Scharifker-Hills'模型来建立三维成核机理。对所有的电流变化进行无量纲化处理后，绘制 $(I/I_m)^2$-t/t_m 曲线，同时绘制瞬时成核和连续成核理论曲线进行对比，用以确定成核机理，如图 6b 所示。瞬时成核和理论成核曲线由公式（4）和（5）



a 不加还原剂、0.05 mol/L SHP以及0.03 mol/L HAS下镀金过程中的恒电流瞬变(插图为I-$t^{1/2}$曲线)



b 经过无量纲处理后的$(I/I_m)^2$-t/t_m曲线

图 6　还原剂对成核模型的影响

Fig.6 Effects of reducing agents on nucleation mechanism: a) potentiostatic current transients during plating process without reducing agent, with 0.05 mol/L SHP and with 0.03 mol/L HAS, inset: I-$t^{1/2}$ plots of the rising parts of the current transients; b) non-dimensional plots of $(I/I_m)^2$-t/t_m for the current transients

计算得出。

$$(I/I_m)^2=1.9542(1-\exp(-1.2564(t/t_m)))^2/(t/t_m) \quad (4)$$

$$(I/I_m)^2=1.2254(1-\exp(-2.3367(t/t_m)))^2/(t/t_m) \quad (5)$$

在瞬时成核下，晶核生长速度、沉积速度较快；而连续成核时，不断有新的晶核生成，沉积层均匀，此时沉积速度较慢。从图 6b 可以看出，在没有还原剂的情况下，其成核方式接近于连续成核；加入 0.05 mol/L SHP 后，成核方式并未发生变化。而加入 0.03 mol/L HAS 后，成核方式处于瞬时成核区域，此时晶核生长速度快。这证明了之前关于图 5a 中平台电位变化的猜想，而加入 SHP 后，因为成核模式未发生变化，所以平台电位相接近。

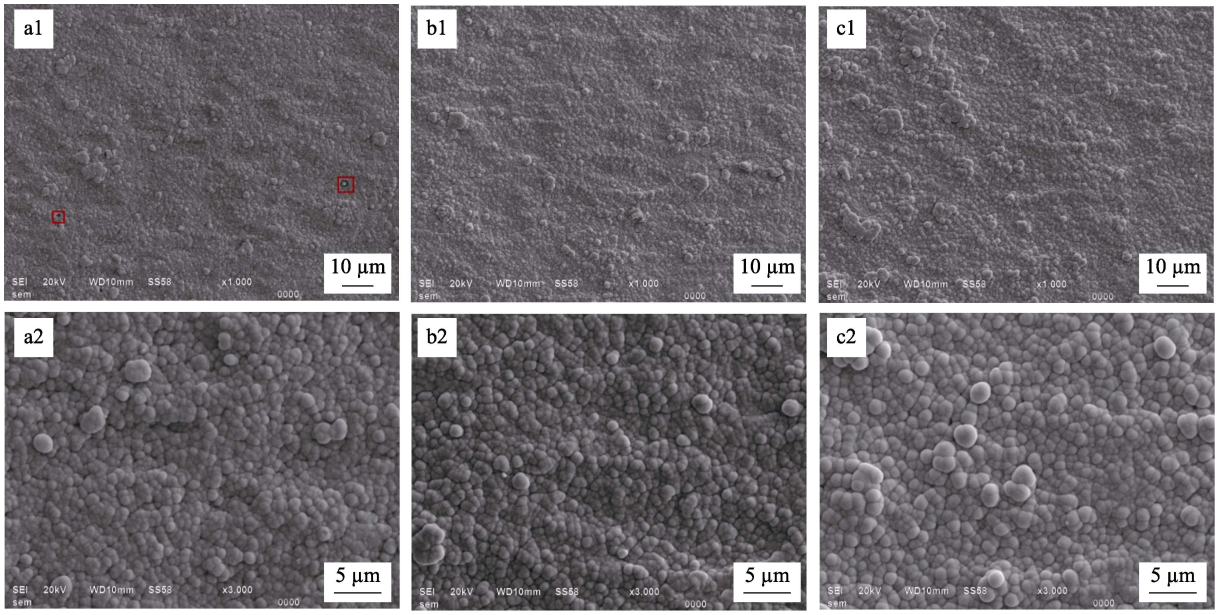
2.3 镀层分析

2.3.1 金层表面形貌

对不同还原剂下镀金层的表面形貌进行了表征，用以分析还原剂对沉积过程的影响。图 7a1、b1、c2 为不同还原剂下的镀金层低倍 SEM 图。可以看出，镀金层已经完全覆盖在镍层上，但未加还原剂的金层表面出现明显的黑点，存在严重的镍腐蚀问题，而加入还原剂后并未发现腐蚀问题。同时可以看出，由于金核的生长，金粒出现融合，并且在加入 0.03 mol/L HAS 后更加明显。这是由成核方式的转变引起，HAS 的加入使得成核方式由连续成核转换为瞬时成核，金核生长速度更快。在镀金层的高倍 SEM 中（图 7a2、b2、c2），0.05 mol/L SHP 和 0.03 mol/L HAS 复合还原剂下的金核尺寸更大；而只加入 0.05 mol/L SHP 时，由于成核模式并未改变，因而与未加还原剂所镀金层 SEM 一致，金核尺寸较小。

2.3.2 镍层表面形貌

对不同还原剂镀金后褪金的 Ni-P 层进行表面及横切面形貌表征，用以分析镍在镀金过程中的腐蚀。对比图 8a1、b1、c1 的 Ni-P 层表面形貌可以看出，在未加还原剂进行镀金后，镍层出现较多的腐蚀小孔，而且有较明显的晶间腐蚀；而在加入 SHP 之后，镍层无腐蚀小孔出现，晶间腐蚀减少；继续加入 HAS 后，镍层表面形貌并无较大变化，说明其不会影响镍腐蚀。由于未加还原剂进行镀金时严重的镍腐蚀问题，在图 8a2 的镍层横切图中出现细小裂缝，严重影响了整个镀层的性能；图 8b2、c2 的 Ni-P 层横切图未发现这一问题。这与之前讨论一致，SHP 的加入抑制了镀金过程中的 Ni 析出，从而减少了镍腐蚀问题。



a 无还原剂下金层SEM (a1为1000×，a2为3000×)　b 0.05 mol/L SHP下金层SEM (b1为1000×，b2为3000×)　c 0.05 mol/L SHP和0.03 mol/L HAS下金层SEM (c1为1000×，c2为3000×)

图 7 不同还原剂下 10 min 镀金层 SEM

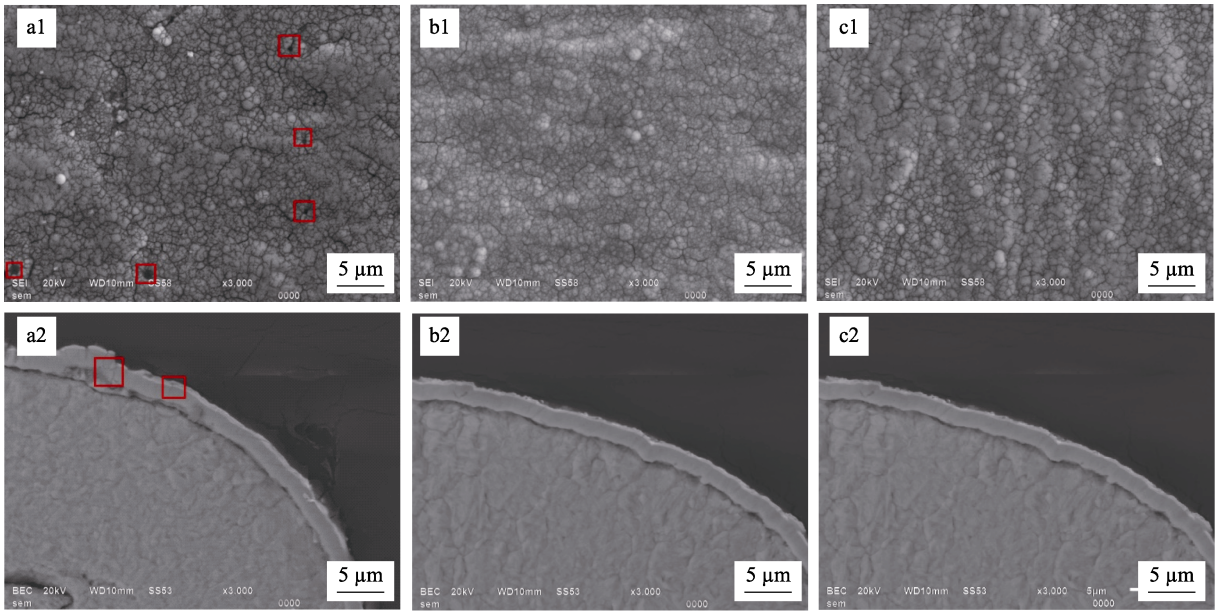
Fig.7 SEM of Au layers plated for 10 min under different reducing agents: a) SEM of Au layer under no reduceing agent (a1: 1000×, a2: 3000×); b) SEM of Au layer under 0.05 mol/L SHP (b1: 1000×, b2: 3000×); c) SEM of Au layer under 0.05 mol/L SHP and 0.03 mol/L HAS (c1: 1000×, c2: 3000×)

2.3.3 电化学抗腐蚀性测试

图 9 是不同镀层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线，具体参数如表 2 所示，包括腐蚀电位、腐蚀电流、Tafel 斜率和腐蚀极化电阻，并通过公式（6）、（7）对镀层的孔隙率进行计算[21]。

$$R_p=\frac{\beta_a\beta_c}{2.3J_{corr}(\beta_a+\beta_c)} \quad (6)$$

$$\rho=\frac{R_{pm}}{R_p}\times 10^{-\left|\frac{\Delta\varphi}{\beta_{am}}\right|} \quad (7)$$



a 无还原剂下Ni-P层表面形貌图(a1)以及横切图(a2)　　b 0.05 mol/L SHP下Ni-P层表面形貌图(b1)以及横切图(b2)　　c 0.05 mol/L SHP和0.03 mol/L HAS下Ni-P层表面形貌图(c1)以及横切图(c2)

图 8　对不同还原剂下镀金层褪金后 Ni-P 层表面形貌图以及横切图

Fig.8 Surface micro topography and cross-sectional micro topography of Ni-P surface after EG plating: a) surface micro topography (a1) and cross-sectional micro topography (a2) of Ni-P surface under no reducing agent (3000×); b) surface micro topography (b1) and cross-sectional micro topography (b2) of Ni-P surface under 0.05 mol/L SHP (3000×); c) surface micro topography (c1) and cross-sectional micro topography (c2) of Ni-P surface under 0.05 mol/L SHP and 0.03 mol/L HAS (3000×)

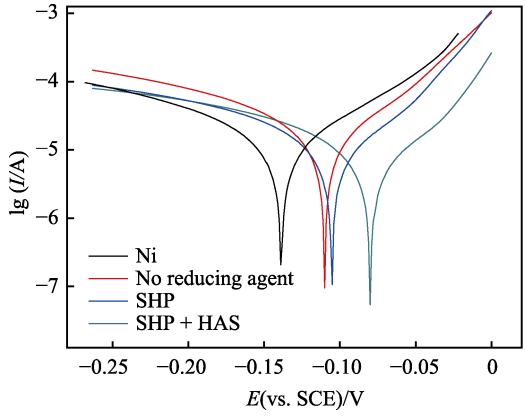


图 9　镀镍层和不同还原剂下镀金层的 Tafel 曲线

Fig.9 Tafel curves of Ni layer and Au layers immersed under different reducing agents

表 2　不同镀层的 Tafel 参数

Tab.2 Tafel parameters of different layers

Samples	φ/V	J_{corr} /(μA·cm^{-2})	β_a	β_b	R_p/Ω	ρ
Ni	−0.139	15.61	0.077	0.211	1483	—
No reducing agent	−0.110	15.54	0.051	0.184	1117	0.5576
SHP	−0.105	9.93	0.047	0.204	1658	0.3236
SHP + HAS	−0.080	7.67	0.051	0.223	2302	0.1104

式中，R_p 为极化电阻，$\Delta\varphi$ 为镀金层与镍基体之间的平衡电位差，J_{corr} 为相应镀层的腐蚀电流密度，β_a 和 β_c 分别为阳极、阴极 Tafel 斜率。

在 Tafel 曲线中可以看出，进行化学镀金之后，平衡电位发生正移，且阳极的氧化电流降低，说明化学镀金提升了镀层的抗腐蚀性。对比不同还原剂下的镀金层可以看出，加入 SHP 后，镀金层的抗腐蚀性进一步加强，从之前的 SEM 中也可以看出镀层的表面形貌更佳；而同时加入 SHP 和 HAS 后，镀金层的抗腐蚀再一次加强，这与镀金层厚度的增加有关。因而从表 2 中可以得出，相较于未加还原剂时，复合还原剂下的镀层孔隙率迅速减少，极大地提高了原置换镀金的抗腐蚀性。

3　结论

为了提高 Ni-P 层上化学镀金的沉积速率和抗腐蚀性，在化学镀金液中加入了次亚磷酸钠和硫酸羟胺，对镀液稳定性、沉积速率、表面微观形貌以及抗腐蚀性进行了研究和分析，结果如下：

1）同时加入次亚磷酸钠和硫酸羟胺不会影响镀金液的稳定性，因为硫酸羟胺不会导致金的自成核，同时羟胺和腈根的反应会影响 Au^+的反应活性。

2）次亚磷酸钠的加入，有效地抑制了 Ni-Au 的置换反应，减少了镀金过程中镍的腐蚀问题。

3）硫酸羟胺的加入，因为其在金表面的催化氧化，提升了镀金速率，从而引起成核模式的改变，影响了镀金层的表面形貌。

4）结合镍腐蚀的抑制和金层厚度的增加，镀层的抗腐蚀性得到极大地提高。

综上所述，复合还原剂克服了 Ni-P 表面被金层

覆盖后金沉积的困难，沉积速率和耐腐蚀性的提高有利于提高工业生产效率，满足 PCB 的高致密性和高频化的趋势。

参考文献：

[1] CHAILLOT A, VENET N, TEGEHALL P E, et al. Enepig finish: An alternative solution for space printed circuit boards (PCB)[C]//2013 Eurpoean microelectronics packaging conference. Grenoble: IEEE, 2014.

[2] 林金堵. PCB 焊接盘表面涂(镀)覆层简要概括[J]. 印制电路信息, 2016(8): 30-34.
Lin Jin-du, The brief summary of the finish in PCB soldered tray[J]. Printed circuit information, 2016(8): 30-34.

[3] KIM K H, YU J, KIM J H. A corrosion couple experiment reproducing the black padphenomenon found after the electroless nickel immersion gold process[J]. Scripta materialia, 2010, 63(5): 508-511.

[4] KATO M, SATO J, OTANI H, et al. Substrate (Ni)-catalyzed electroless gold deposition from a noncyanide bath containing thiosulfate and sulfite[J]. Journal of the electrochemical society, 2002, 149(3): 164.

[5] LI B, LI N, LUO G, et al. Acceleration effect of $Na_2S_2O_3$ on the immersion gold plating on Ni-P surface from a sulfite based electrolyte[J]. Surface and coatings technology, 2016, 302: 202-207.

[6] SULLIVAN A M, KOHL P A. Electrochemical study of the gold thiosulfate reduction[J]. Journal of the electrochemical society, 1997, 144(5): 1686.

[7] MONLEVADE E F D, PENG W. Failure mechanisms and crack propagation paths in thermally aged Pb-free solder interconnects[J]. Journal of electronic materials, 2007, 36(7): 783-797.

[8] TANG X, WANG J, WANG C, et al. A novel surface activation method for Ni/Au electroless plating of acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(6): 1382-1388.

[9] 李冰. 钯催化亚硫酸体系镀金工艺与性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
LI Bing. Preparation and performance of Pd-catalyzed electroless gold deposition form sulfite based bath[D]. Harbin: Harbin institute of technology, 2016.

[10] VOROBYOVA T N, POZNYAK S K, RIMSKAYA A A, et al. Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath[J]. Sufrace and coatings technology, 2004, 176(3): 327-336.

[11] WANG P, SONG Y, ZHAO Y, et al. Hydroxylamine amplified gold nanoparticle-based aptameric system for the highly selective and sensitive detection of platelet-derived growth factor[J]. Talanta, 2013, 103(21): 392-397.

[12] YAO L, YU X, ZHAO Y, et al. An aptamer-based chemiluminescence method for ultrasensitive detection of platelet-derived growth factor by cascade amplification combining rolling circle amplification with hydroxylamine-enlarged gold nanoparticles[J]. Analytical methods, 2015, 7(20): 8786-8792.

[13] RAHMAN M R, SALEH F S, OKAJIMA T, et al. pH dependence of the size and crystallographic orientation of the gold nanoparticles prepared by seed-mediated growth[J]. Langmuir, 2011, 27(8): 5216-5135.

[14] CHOUDHARY V R, JANA P, BHARGAVA S K. Reduction of oxygen by hydroxylammonium salt or hydroxylamine over supported Au nanoparticles for in suit generation of hydrogen peroxide in aqueous or non-aqueous medium[J]. Catalysis communications, 2007, 8(5): 811-816.

[15] YOUNG J K, NIXON A V, SATYANARAYAN A, et al. Au sslet decoration and coupling on chalcogenide substrates for near-infrared and short-wave infrared optical responses[J]. Particle & particle systems characterization, 2014, 31(9): 948-954.

[16] KANG S K, KIM Y, HAHN M S, et al. Aspect ratio control of Au nanorods via temperature and hydroxylamine concentration of reaction medium[J]. Current applied physic, 2006, 6(S1): 114-120.

[17] DOGAN N A, HONG Y, OZDEMIR E, et al. Nanoporous polymer microspheres with nitrile and amidoxime functionalities for gas capture and precious metal recovery from E waste[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2019, 7(1): 123-128.

[18] RAJI M, MUHAMED R R, MUTHU S, et al. Synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV-Visible), NLO, NBO, HOMO-LUMO, fukui function and molecular docking study of (E)-1-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene) semicarbazide[J]. Journal of molecular structure, 2017, 1141: 284-289.

[19] GIL D M, IESTARD M E D, ESTEVEZ-HERNANDEZ O, et al. Quantum chemical studies on molecular structure, spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis), NBO and Homo-Lumo analysis of 1-benzyl-3-(2-furoyl)thiourea[J]. Spectrochimica acta part a: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2015, 145: 553-562.

[20] LIN Z B, XIE B G, CHEN J S, et al. Nucleation mechanism of silver during electrodeposition on a glassy carbon electrode from a cyanide-free bath with 2-hydroxypyridine as a complexing agent[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2009, 633(1): 207-211.

[21] WANG Y, LIU H, BI S, et al. Effects of organic additives on the immersion gold depositing from a sulfite-thiosulfate solution in an electroless nickel immersion gold process[J]. RSC advances, 2016, 6(12): 9656-9662.