

一种无氰化学镀金工艺的研究

吴赣红,李德良,董坤,曹璟

(中南林业科技大学资源与环境学院,湖南 长沙 410004)

[摘要] 为了确定一种无氰亚硫酸金钠化学镀金的最佳工艺条件,并使其具有工业上的可行性,利用镀层厚度测试和镀层结合力测试等性能检测手段,研究了该工艺中镀液组分和操作条件对镀层的影响。结果表明:当溶液中亚硫酸金钠(以金计)为 1~3g/L,亚硫酸钠为 13g/L,按乙二胺/Au=(6~10):1 比例投入,磷酸氢二钾为 30g/L,pH 为 8~9,温度为 50~60℃时,可以得到光亮均匀的镀金层。

[关键词] 无氰化学键;亚硫酸金钠;化学镀金

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0052-03

Technology Research about Non-cyanide Gold Plating

WU Gan-hong, LI De-liang, DONG Kun, CAO Jing

(School of Resource and Environment, CSFTU, Changsha 410004, China)

[Abstract] In order to determine optimum conditions of a cyanide-free sodium gold sulfite electroless gold plating process and make its have industrial possibility, the effects of solution components and operative condition of this cyanide-free electroless gold plating on coating were studied by coating thickness test and coating binding force test. The results show that an optimal condition of the process can prepare a smooth gold coating. The optimized factors are as follows: gold concentration is 1~3g/L; sodium sulfite concentration is 13g/L; molar ration of ethylenediamine and gold ion is (6~10):1, potassium phosphate dibasic concentration is 30g/L, the pH value is 8~9, the temperature is 50~60℃.

[Key words] Non-cyanide electroless plating; Sodium gold sulfite; Electroless gold plating

0 引言

由于镀金层具有优良的化学稳定性、导电性、易焊性及耐高温性能,因此镀金层广泛地应用于印制电路板、半导体器件等电子元器件制造业和装饰品加工业领域中。特别是对于那些由孤立导体和绝缘基材组成的镀件,无法采用电镀法而只能采用无须电源的化学镀金法获得镀金层^[1],因此化学镀金越来越受到重视。

迄今为止采用的化学镀金体系有含氰化学镀金体系和无氰化学镀金体系。含氰化学镀金体系是以氰化物为络合剂,其镀层质量和镀液的稳定性都可得到保证。然而由于氰化物有剧毒性,给操作安全、废液处理和环保等带来诸多问题,因此,其应用受到了一定的限制^[2]。无氰化学镀金体系大致有卤化物镀金体系、亚硫酸盐镀金体系、硫代硫酸盐镀金体系^[3]。无氰镀金液存在着稳定性和镀层品质等方面问题,致使制造成本上升,限制了其在生产中的应用。

经过长时间的试验与筛选,本文提出了一种亚硫酸金钠无氰镀金体系,通过加入一种稳定剂,较好地解决了镀液稳定性问题。采用单因素法进行试验,讨论了镀液组分及操作条件对镀层质量的影响,在此基础上提出了该无氰亚硫酸金钠体系化学镀金的最佳工艺配方。

1 试验方法

1.1 试验药品及设备

试验所用药品:金、硝酸、盐酸、氨水、乙二胺、亚硫酸钠、磷酸氢二钾均为分析纯。

所用试验仪器:台式循环水真空泵(陕西鹏展科技有限公司);pH计(深圳市润兴电子仪器有限公司);恒温水浴锅(江苏金坛精达仪器制造厂);CMI900型 X-RAY 测厚仪(美国 OXFORD INSTRUMENTS 公司)

1.2 工艺流程^[4,5]

除油(50℃,5min)→水洗→微蚀(室温,1min)→水洗→酸洗(室温,1min)→水洗→预浸(室温,30s)→活化(室温,3min)→水洗→化学镀镍(85℃,20min)→水洗→化学镀金→水洗烘干。

1.3 镀层质量的测试^[6,7]

1) 镀层外观检验 采用目测法检测。检查内容包括镀层的颜色、光亮性、均匀性。

2) 镀层结合力检验 用胶带法拉试检测,将 3M 胶带均匀的贴在被测试镀层表面,然后迅速撕下胶带,观察胶带上有无金层掉落。

3) 镀金层的厚度测量 采用 X-RAY 厚度测量仪进行测量。

4) 镀速的计算 单位时间内沉积在基材上镀层的厚度即

[收稿日期] 2008-02-23

[基金项目] 国家教委留学回国人员资助项目(2004184)

[作者简介] 吴赣红(1983-),女,湖北黄梅人,硕士,研究方向为清洁生产。

为镀速。本试验采用 X-RAY 测厚仪测的镀层的厚度比沉积时间求得,其计算公式为: $v = d/t$

其中, v 为镀速, $\mu\text{m}/\text{h}$; d 为镀层厚度, μm ; t 为沉积时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 镀液的配制及基本配方

1) 亚硫酸金钠的制备^[8] 称定量的纯金于烧杯内,用王水溶解后,加热浓缩直至得到桔红色的浓稠物(三氯化金)。加 5 倍体积的去离子水稀释三氯化金,徐徐加入氨水,并搅拌溶液至沉淀(雷酸金)完全生成。在雷酸金沉淀的烧杯内,加入适当的水和 4 倍于金量的无水亚硫酸钠,在电炉上加热到雷酸金完全溶解。冷却,密闭保存,此即为亚硫酸金钠。

2) 镀液的制备 取一定量的亚硫酸金钠,加入适当的磷酸氢二钾、乙二胺、无水亚硫酸钠,并加水至所需体积配成所需浓度的镀液,用 20% 柠檬酸调节 pH 值,以备待用。其基础配方:亚硫酸金钠(以金计)为 $1\text{g}/\text{L}$,无水亚硫酸钠为 $13\text{g}/\text{L}$,按乙二胺/金 = 6:1 比例投入,磷酸氢二钾为 $30\text{g}/\text{L}$,pH 为 8,温度为 55°C 。

2.2 镀液成分及操作条件的影响

研究了镀液各组分及操作条件对镀层质量的影响。其中的单因素试验是改变基础配方中任一操作条件或成分的浓度,其它的操作条件或成分均不变。

2.2.1 亚硫酸金钠浓度对镀层质量的影响

亚硫酸金钠是镀液的主盐,是金离子的供给源。亚硫酸金钠浓度(以金计)对镀速和镀层外观的影响分别见图 1 和表 1。随着亚硫酸金钠浓度的增加,镀速也随之增加。亚硫酸金钠浓度 $< 1\text{g}/\text{L}$ 时,镀层颜色欠佳,镀速较慢;亚硫酸金钠浓度 $> 3\text{g}/\text{L}$ 时,镀速较快,镀层光亮度和均匀性、结合力均开始变差。所以本工艺选择亚硫酸金钠浓度 $1 \sim 3\text{g}/\text{L}$ 。

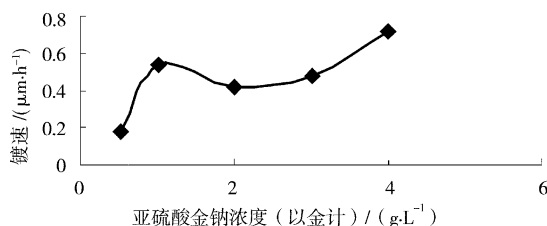


图 1 亚硫酸金钠浓度对镀速的影响

Figure 1 Effect of sodium gold sulfite concentration on gold deposition rate

表 1 亚硫酸金钠浓度对镀层外观的影响

Table 1 Effect of sodium gold sulfite concentration on gold deposit appearance

亚硫酸金钠浓度 (以金计)/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	1	2	3	4
镀层颜色	浅黄色	金黄色	金黄色	金黄色	深黄色
光亮	光亮	光亮	光亮	光亮	半光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	均匀	粗糙
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金	掉金

2.2.2 亚硫酸钠浓度对镀层质量的影响

亚硫酸钠是金的主要络合剂,其作用是保证亚硫酸金络离

子不发生解离而缩短溶液的寿命。亚硫酸钠浓度对镀速及镀层外观的影响分别见图 2 和表 2。从表 2 可知,亚硫酸钠的量过高或过低都会使镀层的光亮度变差,另外从图 2 可知,随着亚硫酸钠浓度的增加,镀速先增大后减小,而亚硫酸钠在 $13\text{g}/\text{L}$ 的时候有一最佳值,综合考虑,选定亚硫酸钠的浓度为 $13\text{g}/\text{L}$ 。

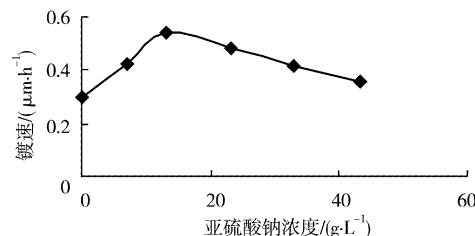


图 2 亚硫酸钠浓度对镀速的影响

Figure 2 Effect of sodium sulfite concentration on gold deposition rate

表 2 亚硫酸钠浓度对镀层外观的影响

Table 2 Effect of sodium sulfite concentration on gold deposit appearance

亚硫酸钠的浓度 / (g/L)	0	13	23	33
镀层颜色	金黄色	金黄色	金黄色	金黄色
光亮	半光亮	光亮	光亮	半光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	均匀
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金

2.2.3 乙二胺浓度对镀层质量的影响

乙二胺在镀液中既是稳定剂,也是辅助络合剂,其对镀速的影响见图 3。从图 3 可以看出,镀速随着乙二胺/金的摩尔比的增大而有所提高,当乙二胺/金的摩尔比在 $6 \sim 15$ 之间时,镀速增长缓慢。表 3 为乙二胺浓度对镀层外观的影响。从表 3 可见,随着乙二胺/金的摩尔比的增大,镀层颜色变深,镀层的光亮度、均匀性和结合力均无明显变化,但是当乙二胺/金的摩尔比为 15 时,溶液容易出现混浊。综合考虑,乙二胺/金的摩尔比宜选择在 $6 \sim 10$ 之间。

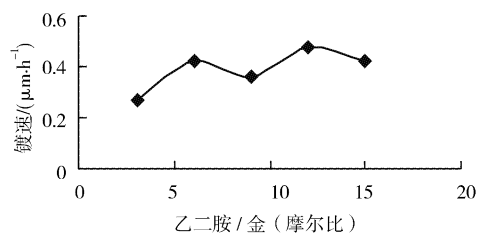


图 3 乙二胺浓度对镀速的影响

Figure 3 Effect of ethylenediamine concentration on gold deposition rate

表 3 乙二胺浓度对镀层外观的影响

Table 3 Effect of ethylenediamine concentration on gold deposit appearance

乙二胺/金(摩尔比)	3	6	10	15
镀层颜色	浅黄色	金黄色	金黄色	金黄色
光亮	光亮	光亮	光亮	光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	均匀
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金

2.2.4 磷酸氢二钾浓度对镀层质量的影响

磷酸氢二钾是 pH 缓冲剂。当镀液的 pH 降低至酸性时,亚硫酸钠发生分解: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。当镀液的 pH 过高时,金容易被还原析出: $2\text{Au}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{Au} + \text{SO}_4^{2-}$

+H⁺。通过磷酸氢二钾的水解调节 pH,使镀液始终保持弱碱性。磷酸氢二钾的浓度对镀速及镀层外观的影响分别见图 4 和表 4。随着磷酸氢二钾浓度的增加,镀速变化不大,镀层颜色、光亮度、均匀性和结合力也均无明显变化。因此,磷酸氢二钾对镀层质量的影响较小。本试验选取磷酸氢二钾的浓度为 30g/L。

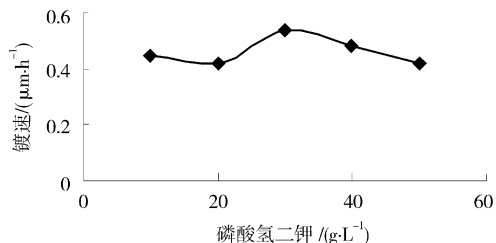


图4 磷酸氢二钾的浓度对镀速的影响
Figure 4 Effect of potassium phosphate dibasic concentration on gold deposition rate

表4 磷酸氢二钾的浓度对镀层外观的影响

Table 4 Effect of potassium phosphate dibasic concentration on gold deposit appearance

磷酸氢二钾含量 / (g·L ⁻¹)	10	20	30	40	50
镀层颜色	金黄色	金黄色	金黄色	金黄色	金黄色
光亮度	光亮	光亮	光亮	光亮	光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	均匀	均匀
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金

2.2.5 pH 值对镀层质量的影响

pH 值不仅对溶液的稳定性会有影响,而且会影响镀层的质量。从表 5 可知,pH 值太高(≥10)或太低(<8)都会影响镀层光亮。另外,从图 5 可见,pH 值太低,镀速太慢,因此,宜选择在 8~9 之间。

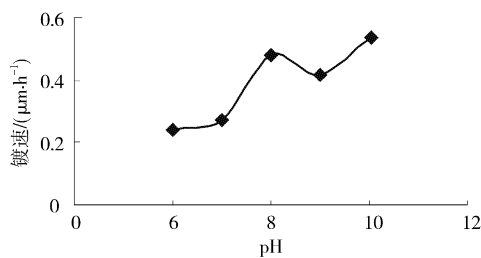


图5 pH 值对镀速的影响
Figure 5 Effect of pH on gold deposition rate

表5 pH 值对镀层外观的影响

Table 5 Effect of pH on gold deposit appearance

pH	6	7	8	9	10
镀层颜色	浅黄色	浅黄色	金黄色	金黄色	深黄色
光亮度	无光亮	光亮	光亮	光亮	半光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	均匀	粗糙
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金

2.2.6 温度对镀层质量的影响

温度对镀速及镀层外观的影响见图 6 和表 6。温度太低,镀速较慢,镀层颜色为浅黄色;温度太高,镀速太快,镀层半光亮且粗糙,结合力也变差。故试验温度宜控制在 50~60℃。

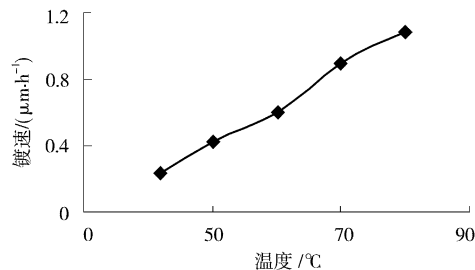


图6 温度对镀速的影响

Figure 6 Effect of Temperature on gold deposition

表6 温度对镀层外观的影响

Table 6 Effect of Temperature on gold deposit appearance

温度/℃	40	50	60	70	80
镀层颜色	浅黄色	金黄色	金黄色	深黄色	深黄色
光亮度	光亮	光亮	光亮	半光亮	半光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	粗糙	粗糙
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金	掉金

2.2.7 沉积时间对镀层质量的影响

图 7 和表 7 分别表示沉积时间对镀速及镀层外观的影响。从表 7 和图 7 中可以看出,在 10min 内,镀层厚度近似直线上升,10~20min 厚度趋于稳定,但是,当沉积时间达到 20min 时,镀层的光亮度、颜色、结合力、均匀性都会变差,因此,宜选择 10~15min。

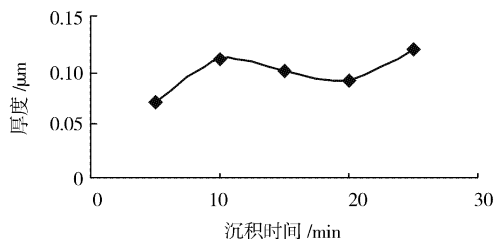


图7 沉积时间对厚度的影响

Figure 7 Effect of deposition time on gold deposition rate

表7 沉积时间对镀层外观的影响

Table 7 Effect of deposition time on gold deposit appearance

沉积时间/min	5	8	10	15	20
镀层颜色	浅黄色	浅黄色	金黄色	金黄色	深黄色
光亮度	光亮	光亮	光亮	光亮	半光亮
均匀性	均匀	均匀	均匀	均匀	粗糙
结合力	无掉金	无掉金	无掉金	无掉金	掉金

3 结 论

1) 研制出了一种亚硫酸金钠化学镀金体系,并且讨论了镀液组分及操作条件对镀层质量的影响。

2) 通过试验得出最佳配方:亚硫酸金钠(以金计)为 1~3g/L,无水亚硫酸钠为 13g/L,乙二胺/Au=(6~10):1 比例投入,磷酸氢二钾为 30g/L,pH 为 8~9,温度为 50~60℃,沉积时间为 10~15min。该工艺可以得到金黄色、光亮均匀、结合力良好的镀金层。

3) 对环境友好。

(下转第 86 页)

· 书讯 ·

镀铬涂层技术

肖合森 孙海 蔡晓兰 编著

◆本书是《表面处理清洁生产技术丛书》中的一本,全面介绍了镀铬涂层从原材料制备到成品质量控制的全部技术要点和规范,主要包括锌铝片制备、镀铬涂料制备、涂覆工艺和设备、涂层质量控制等。

◆书中列举了镀铬涂层在家用电器、紧固件等零件上的应用。提供了镀铬涂层的国内外标准与技术规范。从清洁生产角度,介绍了镀铬涂层生产劳动卫生与废物处理。

◆可供表面技术及电镀企业的工程技术人员和一线工人阅读,也可供从事表面技术研究的科研人员参考。

(书号-01404-7 大32开 192页 18元)



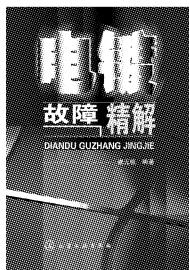
电镀故障精解释

谢无极 编著

◆顺利处理电镀故障是电镀技术人员和电镀企业技术水平的标志之一。但是目前不但电镀故障频频发生,而且常常得不到及时有效的处理,更无法进行预防。

◆作者一直从事电镀生产管理、技术开发和业务咨询,成功处理了大量的电镀故障,二十年来积累了数千个电镀故障及处理案例。这本书就是这些实践经验的结晶。

◆书中以简明的形式,对各镀种的故障现象的各种可能的原因进行了分析,提出了对应的处理方法,对电镀生产一线的管理和操作人员有所帮助。

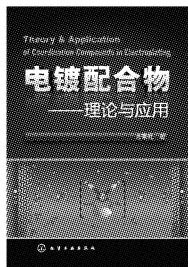


◆在阐述故障产生的原因时,本书注重理论性和实践相结合,这对从事电镀工艺开发人员和电镀研究技术人员进行合理设计和开发都大有裨益。

(书号-01011-7 B5开 280页 48元)

电镀配合物——理论与应用

方景礼著



本书为方景礼教授最新著作。应用现代配位化学中最重要的多元配合物的概念,阐明电镀溶液中各种成分的作用原理及其对镀层性能的影响,介绍各种水合金属离子的结构及其电化学动力学性质,介绍各种配位剂的性能,介绍以调节金属离子电极反应速度为核心的电镀溶液配方设计的要点。这些都是开发和改进电镀新工艺的关键信息。

本书从实际应用出发,详细说明电镀配合物或配位剂在电镀前处理(如抛光)、各种金属电镀与化学镀、电镀后处理工艺(如电镀层防变色或无铬钝化)等表面技术中的具体应用,包括如何选用配位剂、常用配位剂的应用效果以及各种因素对配位剂应用的影响等。为镀液的进一步改进提供了珍贵资料。

(书号 01107-7 B5开 精装 720页 96元)

化学工业出版社 网上书店: www.cip.com.cn

地址:北京市东城区青年湖南街13号(100011)

购书咨询:010-64518888, 64518800

如要出版新著,请与编辑(段志兵)联系。

电话:010-64519271 E-mail: dzb@cip.com.cn

(上接第26页)

- [2] 穆柏春,张丽娟,谷志刚. 耐热防腐蚀复相陶瓷涂层的研究[J]. 材料保护,1997,30(6):24-25
- [3] 金华兰,韩丽华. 镁及其合金表面化学改性技术[J]. 轻合金加工技术,2005,(12):29-33

(上接第54页)

[参考文献]

- [1] 蔡积庆. 无氰化学镀金[J]. 电镀与环保,1997,17(3):14-16
- [2] 陈全寿. 再谈亚硫酸盐镀金[J]. 表面技术,1998,27(1):46-48
- [3] 迟兰洲,胡文成,陈瑞生. 无氰化学镀金镀速及稳定性的研究[J]. 表面技术,1994,23(1):12-15
- [4] 方景礼. 印制板的表面终饰工艺系列讲座第五讲——印制板化学

- [4] Yan Dianran. The corrosion behavior of plasma spray Al_2O_3 ceramics coating in dilute HCl solution[J]. Surface and Coatings Technology, 1997,89:191-195
- [5] 花国然,黄因慧,赵剑锋. 激光重熔改性等离子喷涂陶瓷涂层的组织及其耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报,2004,14(6):934-938

镀镍/置换镀金新工艺[J]. 电镀与涂饰,2004,8(4):34-40

- [5] 胡文成,迟兰洲. 印制电路全板镀金新工艺[J]. 电子科技大学学报,1995,24(6):658-661
- [6] 张景双,石金声,石磊,等. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京:化学工业出版社,2003.1-9
- [7] 王丽丽. 置换型化学镀金液[J]. 电镀与精饰,2001,23(6):31-34
- [8] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.87-89

欢迎邮购第三届中国重庆涂料涂装学术大会《论文集》

第三届中国重庆涂料涂装学术大会已于2008年5月14~16日在重庆顺利召开并圆满闭幕!在国内国外同行朋友高度关注与热情参与下,大会收集论文近40篇,内容十分丰富。现剩有少部分《论文集》(国家图书馆收录),欢迎索取。工本费与邮资费共50元。

联系电话:023-68792121 13983074591

重庆市涂料涂装行业协会