

无氰镀金工艺及其展望

张 峰,肖耀坤

(广州杰赛科技股份有限公司,广州 510310)

[摘要] 为了保护工人的身体健康和减少对环境的污染,对镀金工艺中的无氰镀金进行了概述,亚硫酸盐镀金工艺是较有前途和实用价值的无氰镀金工艺,讨论了亚硫酸盐镀金的影响因素及其镀金层的优良特性,并对无氰镀金的前景做出展望。

[关键词] 无氰 亚硫酸盐 镀金

Current Researches and Perspective of Cyanide - free Gold Plating Technology

Feng Zhang, Yaokun Xiao

(GCI Science & Technology Co., Ltd, Guangzhou 510310, China)

Abstract: To protect workers' health and diminish pollution to environment, a cyanide - free gold plating technology is summarized, cyanide - free sulfite gold plating is a hopeful and useful technology. Factors of effecting cyanide - free sulfite gold plating were investigated, and its gold coating characterized by good quality, Perspective of cyanide - free gold plating technology is also described.

Keywords: cyanide - free; sulfite; gold electroplating

1 前言

随着现代科技的迅速发展,电子产品已开始走入了千家万户,优良的电子产品要求金属镀层具有:良好的抗化学腐蚀和不变色特性;高温下抗氧化的特性;良好的物理机械性能;优良的导电性和很小的接触电阻;长期储存后良好的焊接性。金镀层恰恰能满足这些近乎苛刻的要求而成为最佳选择。由于金的昂贵和指标的受控,它不可能用于所有的电子产品中。但在许多关键部件中采用金镀层是必要的。尤其是微电子、小型化、高可靠产品的镀金更是必不可少,所以镀金层质量的好坏将直接影响到产品的性能^[1-3]。

溶液电镀金的方法大致分为三种类型:(1)有氰镀金;(2)微氰镀金;(3)无氰镀金。CN⁻有剧毒,对电镀工人的健康损害很大,同时,排放含 CN⁻的污水、废气也严重污染环境^[4-6]。原国家经贸委 2002 年 6 月 2 日发布的第 32 号令,将“含氰电镀”列入《淘汰落后生产能力,工艺和产品的目录》(第三批)第 23 项,限令 2003 年底淘汰。2003 年 12 月 26 日,国家发改委公布产业结构调整指导目录(征求意见稿),“含氰电镀”位列“淘汰类”第 182 项。在“32 号令”颁布之后,尽管全国各地电镀协会通过各种形式,及时反映了电镀行业的合

理化建议,“指导目录”仍将含氰电镀工艺列入到淘汰类中,显示了政府淘汰“含氰电镀”的决心。含氰电镀问题仅仅依靠政策层面上的解释是不能从根本上解决问题的,最终的出路必然是在工艺技术上率先获得突破。与目前已有的无氰镀金工艺^[7-9]比较,氰化镀金溶液的高稳定性、高利用率、高回收率,符合企业层面上的循环经济模式。从技术进步的角度去分析,无氰电镀是应该倡导的一类新型电镀工艺。它是相对于含氰电镀而言的。具有一定实用价值的无氰镀金工艺是亚硫酸盐型,在添加合适的辅助络合剂后,亚硫酸盐镀金溶液的稳定性有了较大的提高,但与氰化体系相比,其稳定性仍然是不够的,目前鲜有在生产中应用的实例。本文对亚硫酸盐无氰镀金现状进行概述,旨在推进无氰镀金和环境保护的发展。

2 亚硫酸盐无氰镀金配方及工艺条件

2.1 无氰镀金工艺流程

抛光→毛坯预检→水洗→化学除油→水洗→电解除油→水洗→活化→水洗→预镀铜/镍等→水洗→无氰镀金→水洗→烘干→检验。

2.2 亚硫酸盐无氰镀金

亚硫酸盐镀金液,金以 $\text{KAu}(\text{SO}_3)_2$ 的形式加入,络

合剂可用亚硫酸钠或亚硫酸铵。亚硫酸盐镀金工艺是较有前途和实用价值的无氰镀金工艺。这种镀液均镀能力和深镀能力良好,电流效率高(近100%),镀层细致光亮,沉积速度快,空隙少。镀层与镍、铜、银等金属结合力好。镀液中如果加入铜盐或钯盐,硬度可达到

350HV。不足之处是镀液稳定性不如含氰镀液,而且硬金耐磨性差,接触电阻变化较大。阳极不溶解,需经常补加溶液中的金。

2.2.1 亚硫酸盐无氰镀金液组成及工艺条件

常见的亚硫酸盐镀金液组成及工艺条件见表1。

表1 亚硫酸盐镀金液组成及工艺条件

镀液组成及工艺条件	配方1	配方2	配方3	配方4
氯化金(AuCl_3)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	5~25	25~35	10~15	8~15
亚硫酸铵[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$]/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	200~300			
亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		120~150	140~180	150~180
柠檬酸铵[$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$]/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		70~90		
柠檬酸钾($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	100~150		80~100	
乙二铵四乙酸(EDTA)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		50~70	40	2~5
磷酸氢二钾(KH_2PO_4)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$				20~35
硫酸钴($\text{CoSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		0.5~1	0.5~1	0.5~1
硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$				0.1~0.2
氯化钾(KCl)/ $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$			60~100	
pH值	8.5~9.5	6.5~7.5	8~10	9~9.5
温度/℃	45~65	20~30	40~60	45~50
阴极电流密度/ $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$	0.1~0.8	0.2~0.3	0.3~0.8	0.1~0.4
阳极	金板	金板	金板	金板

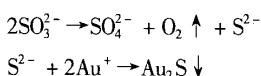
2.2.2 亚硫酸盐无氰镀金各成分及工艺条件影响

(1) 主盐以三氯化金、亚硫酸金钠(钾、铵)形式提供,一般维持金浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 左右。金的补充可直接加入已溶于水($\text{pH}=9$ 左右)的亚硫酸金盐(钾、钠、铵),但亚硫酸金铵(钾)易潮解,需注意保存,防止变质。

(2) 亚硫酸钠(钾、铵)络合剂。游离的亚硫酸根遇空气会被氧化成硫酸根,故需经常补充。亚硫酸盐浓度过低,镀层粗糙、发暗;亚硫酸盐浓度过高,电流效率降低,阴极易析氢。

(3) 柠檬酸钾既是辅助络合剂,又是缓冲剂,可使镀液pH稳定,并可提高镍层与金的结合力。

(4) 温度升高温度有利于扩大电流密度范围,提高沉积速度。温度太高,镀液稳定性降低。由于亚硫酸盐过热会分解出 S^{2-} ,并与 Au^+ 生成棕黑色硫化金 Au_2S 沉淀,其反应式为



槽液加温最好使用水浴间接加温,以防止局部过热导致镀液变浊。

(5) 亚硫酸金钾在pH值大于8.5时稳定,pH值小于8.5, $\text{Au}(\text{SO}_3)^{2-}$ 会分解,产生 Au 和 SO_4^{2-} 。因此电镀过程中应严格控制镀液pH值大于8,这是保证镀液稳定的根本因素。当pH小于6.5时,镀液将随时出现混浊,这时可用氨水或氢氧化钾调整。pH值大于10时,

镀层呈暗褐色,应立即加柠檬酸调整。

镀液使用过程中,由于控制不当,如亚硫酸盐浓度太低、pH值太低、温度太高、酸根及盐类杂质的带入等,致使镀液由透明淡(棕)黄色变成红色(由浅红到紫红)时。可在40~50℃下,用活性碳处理,然后KOH调整pH值为11~12,再用柠檬酸调回,使镀液恢复原色,过滤后便可正常使用。滚镀时可先用3~5倍正常电流冲击1min,然后降至正常电流,滚镀转速为15~20r/min。

(6) 搅拌采用阴极移动或空气搅拌,以防止局部pH值下降,造成镀液不稳定。

(7) 杂质影响镀液中 Cl^- 是污染,它会促使一些杂质进入镀液而影响金镀层性能。

(8) 阳极可采用金、铂或镀铂钛网,不宜使用不锈钢,因镀液中氯离子可使铬变成 Cr^{6+} ,污染镀液,使镀液呈橙黄色。阳阴极面积比为3:1,否则将引起阳极钝化,镀液不稳定。由于阳极是不溶性的,故镀液中金含量将不断消耗,因此要经常添加金盐或含金的补充液。

3 镀液配制及工艺维护

3.1 溶液配制

将计算量的三氯化金(AuCl_3)用蒸馏水配成含金量为20%~25%的溶液,然后用50%的氢氧化钾溶液中和pH值为8~10。此时得到浅酱色的溶液A。中

和反应为放热反应,所以中和要慢,必要时可适当降温(温度<25℃)。中和过程中,溶液由浅黄色透明→不透明橙红色→透明橙红色(pH值为7时透明)→浅酱色;将计算量的亚硫酸铵溶解于50~60℃的热蒸馏水中成溶液B;在不断搅拌下将溶液A缓慢加入溶液B中,则可得浅黄色透明液,继续加热到55~60℃,溶液逐渐变成无色透明液。加入计算量的柠檬酸钾,并稀释至所需的体积,镀液pH值为8.5。若没有三氯化金或雷酸金,可用王水直接溶解金制备三氯化金或雷酸金。雷酸金可直接溶解在亚硫酸铵溶液中。

3.2 工艺维护

为防止银、铜、镍等基体金属与镀液中的氨起作用,产生络离子污染镀液。电镀时要带电入槽,且挂具用的铜棒、铜钩镀上一层金,否则会影响镀层纯度和硬度。

表2 列出不同镀液的金层性能比较

名称	K值	镀层密度/g·cm ⁻³	镀层硬度/mHV ₂₀	内应力/N·mm ⁻²	镀层结构	镀液
纯金	24	17.8	90~105	10~50	等轴状	微氰中性
纯金	24	17.9	90~190	30~70	结晶等轴状	亚硫酸盐
硬金(Au-Co)	23.95~23.97	17.7	120~190	120~240	层状	微氰酸性
1N14	23	17.5	200~240			微氰酸性
2N18	23	17.5	200~240			微氰酸性
3N	23.05	17.8	160~200			微氰酸性
金銀	16	13.5	180~190			氰化碱性
金铜镍合金	18	15.5	140~430			氰化碱性

5 无氰电镀工艺的展望

近年来,微氰镀金液得到了较大幅度的推广,环境的污染得到了一定程度的控制,但并没有从根本上解决问题。氰化物浓度虽低,只要镀金液中含有CN⁻(不论游离CN⁻的含量是高还是低),都是剧毒溶液。使用这类镀金液进行镀金生产,很难保证施工者的生命安全,并不可避免地带来严重的环境污染问题。

解决有氰镀金液剧毒问题的根本出路在于使用本质上不含任何形式CN⁻的无氰镀金液。为此,近百年来无数科技工作者一直致力于无氰镀金技术的研究与应用,但是真正能将无氰镀金技术长期投入使用的单位并不多见。目前无氰镀金技术存在的主要问题是:镀金液性能不稳定,工艺参数范围窄,镀金层色泽不好,生产条件要求高。

络合剂的选择原则是:无氰、无毒、易于降解并可以活化基体;光亮剂选择原则是:能使电流密度的高、低区镀层均匀光亮,分解率低,千安时消耗量小;此外该组合体系还要满足镀液稳定,工艺范围宽,易于操作等要求。完全做到这些要求就可以彻底解决当前无氰镀金技术存在的诸多实际问题。随着科学工作者研究

定期分析金和SO₃²⁻的含量,及时补充调整以保证镀液的稳定性。

若镀液长期使用无效,则可加入适量浓盐酸,使pH值调整至3~4,即可得到土黄色金粉沉淀,过滤并用蒸馏水洗净,烘干。回收金粉可配成雷酸金直接加入镀液使用。

4 镀金层的性能

由表2可以看出不同镀液的金层性能,亚硫酸盐镀金得到的24K金层比氰化镀金得到的24K金层硬度大,但内应力有所上升;亚硫酸盐镀金得到的24K金层比氰化镀金得到的合金镀层内应力小,镀层硬度相当或偏低。相比较而言,亚硫酸盐镀金层的性能甚至优于氰化镀金层的性能。

的不断深入,无氰镀金技术在不久的将来一定可以完全取代有氰镀金并具备有氰镀金在镀液稳定、镀层外观和性能上的优势。

参考文献

- [1] 曹人平,肖士民.无氰镀金工艺的研究.电镀与环保,2006,26(1):11~14.
- [2] 费敬银,辛文利,梁国正等.无氰电刷镀金技术在航天工业中的应用.表面技术,2002,31(5):42~44.
- [3] 陈全寿.再谈亚硫酸盐镀金.表面技术,1998,27(1):46~48.
- [4] 蔡积庆.无氰镀金.电镀与环保,2002,22(1):11~12.
- [5] 马宗耀,费敬银.无氰电镀银工艺的研制及应用.电镀与精饰,1998,20(5):30~32.
- [6] 何建平.无氰电镀工艺的研究现状及解决问题的途径.电镀与涂饰,2005,24(7):42~45.
- [7] 周金凤.微波集成电路(MIC)无氰镀金工艺条件的探讨.表面技术,1997,26(1):46~49.
- [8] 岳兵.钼上无氰镀金.电镀与环保,2005,25(3):34~35.
- [9] 张国鼎,黄道亮,张清海等.碱性无氰镀金工艺的研究.西北大学学报(自然科学版),1994,24(1):31~35.

无氰镀金工艺及其展望

作者: 张峰, 肖耀坤

作者单位: 广州杰赛科技股份有限公司, 广州 510310

相似文献(0条)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_6553353.aspx

下载时间: 2010年4月12日