

基于柠檬酸金钾的电镀金工艺研究

李寒松 张刚雷 胡孝昀

(南京航空航天大学机电学院, 南京, 210006)

摘要:针对现有的有氰镀金体系镀液含有有毒的氰化物, 废液污染环境、处理困难等问题, 提出低危害电镀金工艺实验研究。为了极大减少溶液在实验过程中电离出游离态氰离子, 选择柠檬酸金钾作为电镀金溶液配方主盐。在既定的溶液配方基础上, 改变电场、流场、冲液方式、阴阳极间距等参数, 优化实验工艺, 在紫铜基体上进行基础实验, 得到结晶晶粒细致, 与基底结合力高, 表面光亮度好的电镀层。采用原子力量显微镜 (Atomic force microscope, AFM) 测试了基体和镀层的微观形貌, 镀金层有效复制, 基体表面的粗糙度降低。应用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 分析了镀层的组成成份, 并用 WS-97 涂层附着着力划痕试验仪检测了镀层的结合力, 其性能满足行业标准的要求。

关键词:微细制造; 电镀金; 柠檬酸金钾; 结合力; 光亮度

中图分类号: TQ153.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2014)05-0757-06

Study of Gold Electrical Plating Process Based on Gold Potassium Citrate

Li Hansong, Zhang Ganglei, Hu Xiaoyun

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics
& Astronautics, Nanjing, 210006, China)

Abstract: An experimental study on low hazard electric plating process is conducted, in view of the disadvantages of the existing system for cyanide plating, which include containing toxic cyanide of the plating solution, the environment pollution, difficulties in disposing and so on. The gold potassium citrate is used as the main salt in the solution for gold electrical plating, to reduce the free-state cyanide ions ionized from the solution in the experimental process. Based on the established solution, experiments are carried out on the copper substrate. Influences of the electric field, flow field, the style of the flush and the distance between anode and cathode on the plating performance are studied experimentally. With the optimized parameters, rather bright surfaces with smaller crystalline grain size and higher bonding strength are obtained. The microstructure of the surface and the substrate are tested by atomic force microscope (AFM), demonstrating that the gold-plated layer is effectively copied and even the roughness of the substrate surface is reduced. Furthermore, the composition of the plating is tested using scanning electron microscope (SEM) and the plating adhesion is tested by the WS-97 coating adhesion testing instrument, which indicates that the plating performances meet the industry standard.

Key words: micro manufacturing; gold electrical plating; gold potassium citrate; binding force; luminance

黄金镀层具有高导电性、低接触电阻、良好的焊接性能, 它在大气中及一般酸碱条件下都具有良好的化学稳定性及耐蚀性^[1]。这使得金零件或者

镀金产品被广泛应用于电子元器件引线、PCB 板、集成电路、宇宙空间技术和尖端军事设备等要求电学性能参数长期稳定的场合^[2-3]。目前使用历史最

基金项目: 国家自然科学基金(51275233)资助项目; 航空科学基金(2012ZE52068)资助项目。

收稿日期: 2014-05-10; **修订日期:** 2014-07-10

通信作者: 李寒松, 男, 副教授, E-mail: hsl@nuaa.edu.cn。

早、应用最广泛的镀金技术是氰化物镀金^[4]。氰化物镀金溶液主要由金氰配盐和游离氰化物组成,镀液有良好的分散能力和覆盖能力、电流效率高、稳定性好,镀层结晶细致^[5-6]。随着社会的发展,环境保护已经成为人类可持续发展的重要问题之一。氰化物作为剧毒的化学品,对环境和操作人员构成极大的威胁。因此,研究无氰电镀金工艺,并用其来代替氰化物电镀金,是意义深远而又迫在眉睫的。

由于无氰电镀金技术难度较大,实验成本较高,使得无氰电镀金工艺的开发落后于市场的需求。从20世纪70年代开始,许多研究机构也对无氰电镀金进行了广泛的研究。亚硫酸盐电镀金、硫代硫酸盐电镀金和柠檬酸盐电镀金是研究较多、工艺相对较成熟的3种电镀液体系。亚硫酸盐电镀金溶液在保护环境和安全性方面,都优于氰化物镀金液。此外,亚硫酸盐镀金液分散能力和覆盖能力好,电流效率高,镀层光亮细致,与铜、镍、银等金属结合牢固,耐酸、抗盐雾性能好。但是,金析出结晶晶粒大,亚硫酸根离子容易被大气中的氧气氧化,导致溶液中的亚硫酸根离子减少,金的活性增大,容易在渡槽内壁等处析出金单质^[7-9]。硫代硫酸盐电镀金溶液成分简单,配制方便,覆盖能力好,镀层细致。但其存在的问题是镀液不够稳定,允许使用的阴极电流密度范围较窄,镀层中含有少量的硫^[10]。

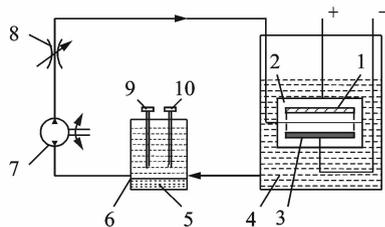
本文采用柠檬酸金钾作为镀金溶液配制的主盐,通过对电沉积机理进行分析,优化电镀实验工艺,得出各个工艺参数对采用柠檬酸盐作为镀金主盐的电镀镀层质量的影响。

1 电镀金实验原理及装置

电镀加工时,阳极用纯金板,与直流电源正极相连,阴极为紫铜基体,经过前处理后,与电源负极相连。将阴阳极放入电镀溶液中,当接通电源时,即可实现对阴极基体表面的电镀。

该电镀金工艺实验装置如图1所示,包括电源控制系统、镀液循环系统、温度控制系统和电镀加工装置。电镀阴阳极用夹具夹固,镀液的搅拌方式为高速冲液。

电镀金采用高速冲液的方式。供液系统由一个计量泵和一个节流阀组成。电镀夹具分正冲和侧冲两种,由上下夹具体构成,阳极固定在上夹具体上,阴极基体固定在下夹具体上,恒定流量的电镀液在阴阳极间流过,实现阴阳极间的镀液实时更换,保证电镀区域内的金离子浓度的动态平衡。



1. 不溶性金片阳极; 2. 夹具体; 3. 阴极基体; 4. 镀液槽; 5. 水浴; 6. 加热槽; 7. 恒流泵; 8. 节流阀; 9. 温控装置; 10. 电子 pH 计

图1 电镀金实验装置系统图

Fig. 1 Systemic diagram of experimental facility of gold electrical plating

2 柠檬酸盐镀金溶液电镀实验

2.1 电镀实验过程

电镀实验包括3大步骤:电镀前处理,施镀和后处理。其工艺流程如下:水洗—化学除油—水洗—酸洗活化—水洗—电镀金—水洗—风干—检验—保存。

前处理:实验采用紫铜片为电镀基体,预施镀表面做镜面抛光处理。基体在加工过程中,表面会沾有很多油污,因此,施镀前要进行化学除油。此外,抛光处理过的基体表面,在空气中容易形成氧化层,所以,在施镀前要进行酸洗去除表面的氧化层,提高镀层与电镀基体的结合力。本实验所选用的活化液为质量分数为5%的稀硫酸溶液。

施镀过程:实验采用K-24K电镀金开缸液为基本液,以柠檬酸金钾为电镀主盐。实验条件为:金含量0.5~4 g/L,温度50~60 °C, pH 5.5~6.9,电流密度0.5~2 A/dm²,搅拌方式为强力冲液。冲液方式分正冲和侧冲两种,如图2所示。

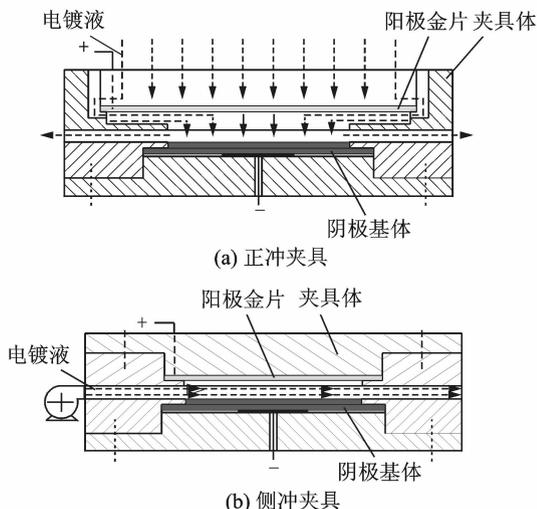


图2 正冲、侧冲夹具示意图

Fig. 2 Schematic diagram of jigs

2.2 镀层性能测试

镀层的外观检测采用最基本、最常用的检测方法,即裸目观测的方式评价镀层表面状态。为了便于比较,制定了如表1所示的评分标准。

表1 镀层表面质量评价标准表

Tab.1 Standard table of plating surface quality

等级	I	II	III	IV	V	VI
宏观状态	镀层发黑	红色浮灰	土黄色	金黄色	半光亮	镀层光亮

中国科学院兰州化学物理研究所兰州中科凯华科技开发有限公司研发的WS-97涂层附着力划痕试验仪,加荷范围:0.01~100 N 自动连续加荷,精度0.1 N,尖端半径 $R=0.2\text{ mm}$ ^[11]。划痕法测结合力绝大多数都是以临界载荷 L_c 的大小来评定镀层结合力^[12]。但Jindal^[13]等人在研究划痕法测结合力时建议计算镀层开始剥落时的平均应力 σ_A ,其公式为

$$\sigma_A = \frac{8L_c}{\pi d^2} \quad (1)$$

式中: L_c 为临界载荷; d 为划痕宽度。

文献[14]在研究划痕实验测镀层结合力时,根据临界载荷和划痕形貌首先提出了结合力计算公式

$$F_c = \frac{KAH}{\sqrt{R^2 - A^2}} \quad (2)$$

式中: K 为经验常数,实验中取 $K=1$; H 为基体硬度; R 为压头半径; $A=(\frac{L_c}{\pi H})^{\frac{1}{2}}$ 为划痕半宽。

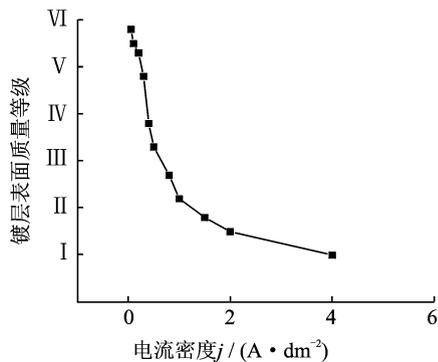
使用扫描探针显微镜(Scanning probe microscope, SPM)(Dimension Edge, Bruker, Germany)测试基体和镀金层的微观表面形貌。利用发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)(S-3 400 N, Hitachi, Japan)进行能谱定性和定量分析。

2.3 实验结果与讨论

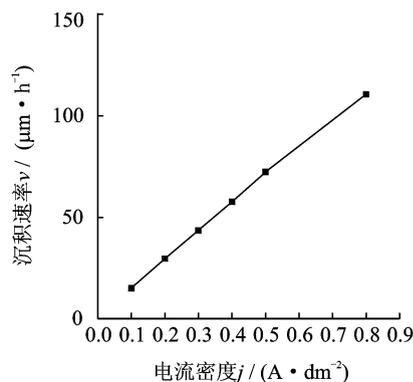
2.3.1 电流密度对电沉积层的影响

当电镀的电压为20 V,镀液流量为300 ml/min,阴阳极间的间距为4 mm,溶液温度为55 °C, pH=6.2,同时采用侧冲的冲液方式时,电流密度对电镀层表面质量的影响,电流密度对电沉积速率的影响及电流密度对镀层与基体结合力的影响如图3所示。

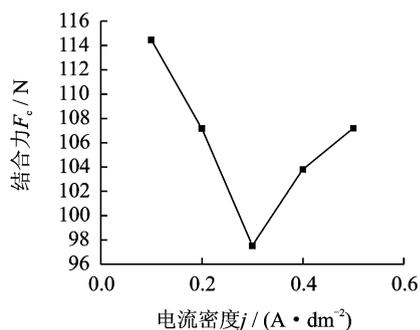
由图3(a)可知,随着电流密度值的增大,基



(a) 电流密度与镀层表面质量关系曲线图



(b) 电流密度与沉积速率关系曲线图



(c) 电流密度与结合力关系曲线图

图3 电流密度对电沉积层的影响

Fig.3 Influence of current density on electric sediments

底上的镀层光亮程度越来越差。当电流超过0.5 A/dm²时,镀层表面颜色较暗,甚至有烧焦的现象。电镀层的沉积速率和电流密度值呈近似的线性关系,如图3(b)所示。随着电流密度值的增大,单位时间内的沉积速率在逐渐增加。镀层与基体的结合力的检测受到很多因素的影响,在本实验中,镀层厚度是一个比较大的影响因素,随着电流密度的增加,单位时间内的沉积速率同比例增加,导致采用大电流密度做出的样件,在检测结合力时,厚度对结合力检测结果产生了影响。随着电流密度

的增大,电结晶的晶粒尺寸较大,沉积层致密度降低,导致了结合力的下降;随着镀层厚度的增加,镀厚成为了结合力检测的主导因素,出现了如图3(c)所示的变化曲线,即结合力先下降,后上升的趋势。

由上可知,当电流密度增大时,电结晶速度增加,沉积速度加快,晶粒变大,镀层与基体结合力、镀层表面光亮变差,电流密度过大,镀层发黑,被烧焦。实验结果研究表明,在兼顾沉积速率和镀层与基底结合力的基础上,电流密度为 0.2 A/dm^2 时,电镀层质量较好。

2.3.2 镀液更换速度对电沉积层的影响

设定电流密度为 0.2 A/dm^2 ,电压为 20 V ,阴阳极间的间距为 4 mm ,溶液温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.2$,同时采用侧冲的冲液方式时,镀液流量对镀层质量的影响,镀液流量对电沉积速率的影响及镀液流量对镀层与基体结合力的影响如图4所示。

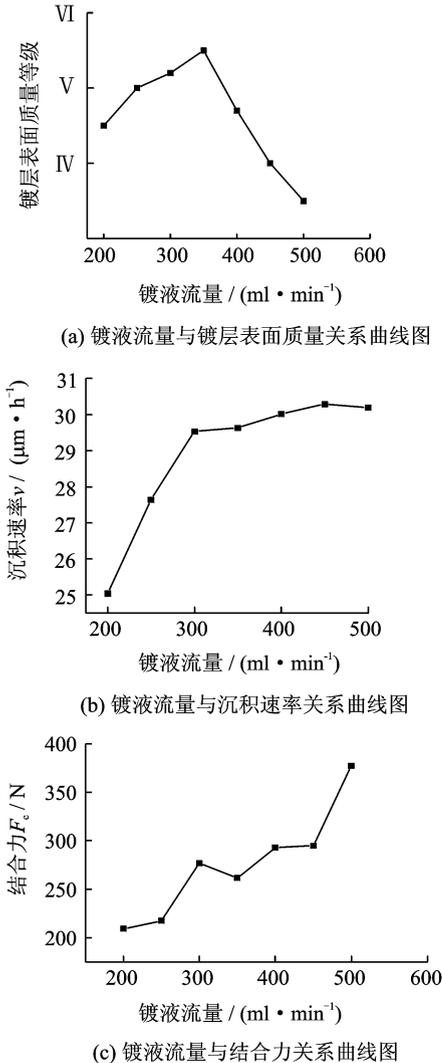


图4 镀液流量对电沉积层的影响

Fig. 4 Influence of plating solution velocity on electric sediments

随着流量的增加,阴阳极间被消耗的金离子得到的补充速度更快,金离子浓度处于动态平衡状态,镀层的光亮度变好,镀层与基体的结合力也逐渐在增加,如图4(a,c)所示。当流量超过 350 ml/min 时,镀层表面会产生流痕,流量越高,流痕现象越严重。镀液流量很低时,金离子得不到及时补充,导致电沉积速率较低,随着流量的增加,阴阳极间消耗的金离子能够得到及时补充,时刻处于动态平衡状态,沉积速率逐渐增加,流量超过 300 ml/min 后,沉积速率增加不再明显,如图4(b)所示。

2.3.3 冲液方式对电沉积层的影响

设定电流密度为 0.2 A/dm^2 ,电压为 20 V ,镀液流量为 300 ml/min ,阴阳极间的间距为 4 mm ,溶液温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.2$,不同冲液方式对镀层质量和镀层与基体结合力的影响,如图5所示。

由图5可见,较正冲的冲液方式,侧冲的冲液方式下,镀层更光亮,表面质量好,镀层与基体的结合力高。但是,高速冲液条件下,侧冲的冲液方式镀层容易形成流痕,这是侧冲冲液方式的一个缺点。

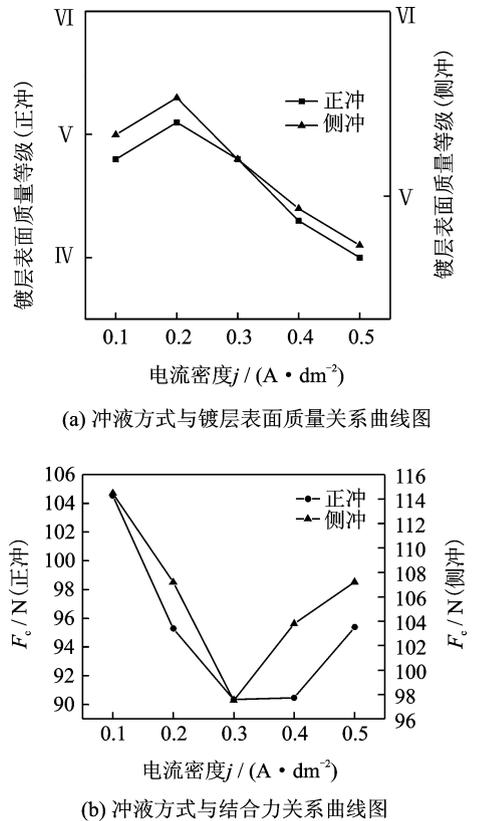


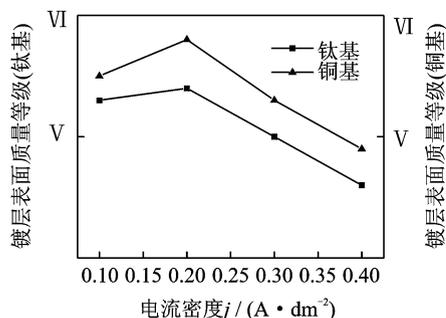
图5 冲液方式对电沉积层的影响

Fig. 5 Influence of liquid way on electric sediments

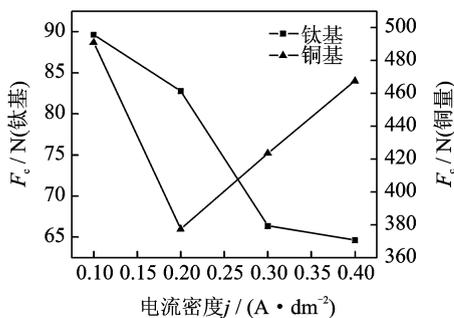
2.3.4 不同基体对电沉积层的影响

设定电流密度为 0.2 A/dm^2 ,电压为 20 V ,镀液流量为 300 ml/min ,阴阳极间的间距为 4 mm ,

溶液温度为 55 °C, pH=6.2, 同时采用侧冲的冲液方式时, 不同基体对镀层质量和镀层与基体结合力的影响, 如图 6 所示。



(a) 不同基体与镀层表面质量关系曲线图



(b) 不同基体与结合力关系曲线图

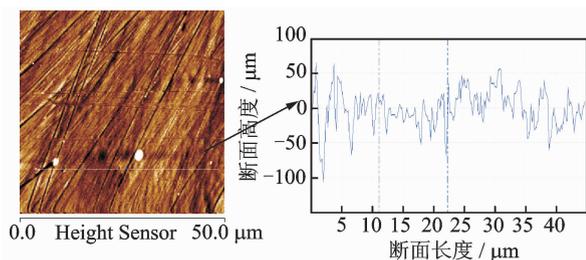
图 6 不同基体对电沉积层的影响

Fig. 6 Influence of basal bodies on electric sediments

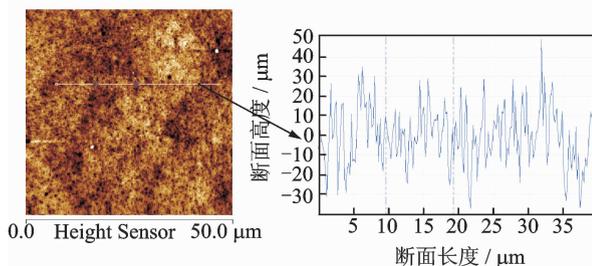
在所有影响镀层表面质量的参数中, 基体材料不是主要的影响因素, 如图 6 (a) 所示, 钛基表面的镀层表面质量与铜基表面的镀层表面质量相差无几。由于基体表面都采用相同的前处理, 均镜面抛光过, 镀前表面质量相近, 电镀层与基体的机械结合力相近, 无差别。此外, 镀层与基体的接触界面, 产生组分间的相互扩散, 镀层与基体之间因为范德华力结合在一起, 在界面两侧的原子之间, 甚至可能形成化学键, 均提高了镀层与基体的结合力。如图 6 (b) 所示, 钛基体表面镀层的结合力较铜基体表面镀层的结合力差, 原因是钛在空气中极易氧化, 生成致密的氧化膜, 使得氧化膜存在于镀层与基体间, 降低了镀层与基体的结合力。

2.3.5 镀金层对基体表面质量的影响

扫描探针量显微镜 (Scanning probe microscope, SPM) 扫描一系列的基体和镀层表面如图 7 所示, 基体表面粗糙度 Ra 为 $0.0178 \mu m$, 镀金层的粗糙度 Ra 为 $0.0172 \mu m$, 如表 2 所示, 对比发现, 镀层能够复制基体表面粗糙度, 甚至降低基体粗糙度。



(a) 基体断面分析图



(b) 镀层断面分析图

图 7 镀层表面粗糙度分析图

Fig. 7 Roughness analysis graphics of plating surface

表 2 基体表面和镀层表面的粗糙度分析数据

Tab. 2 Roughness analysis data of platings and basal bodies

位置	R_{max} / nm	Rz / nm	Rms / nm	Ra / nm	图像 $Ra / \mu m$	图像 $R_{max} / \mu m$
基体	90.11	26.77	35.76	15.16	0.0178	0.77
镀层	53.85	30.29	15.56	9.60	0.0172	0.56

2.3.6 镀金层成份分析

SEM 能谱对镀层组成成份分析如图 8 所示, 由于基体是紫铜, 所以能谱图检测出了铜元素。除了铜元素之外, 只有金元素, 如表 3 镀层成份含量数据表, 说明镀层为高纯度的镀金层。

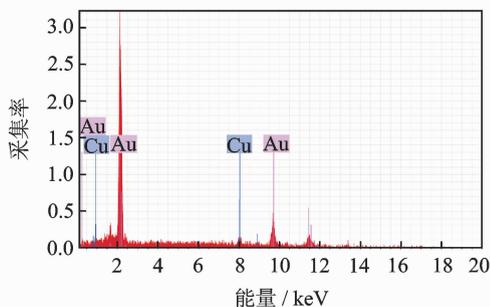


图 8 镀层能谱分析图

Fig. 8 Energy spectrum of plating

表 3 镀层主要成份表

Tab. 3 Mian ingredients of plating

成份	Au	Cu	总和
质量百分比/%	95.23	4.77	100
原子百分比/%	86.55	13.45	100

3 结 论

(1) 经过正交试验, 确定了柠檬酸金钾电镀金最优的工艺参数为: 电压为 20 V, 电流密度为 0.2 A/dm^2 , 镀液流量为 300 ml/min, 阴阳极间的间距为 4 mm, 溶液温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.2$ 。同时采用侧冲的冲液方式。

(2) 铜基体上镀金, 镀层为金黄色, 镀层均匀、细致, 表面没有起泡、发乌、色泽不匀等现象。

(3) 对镀层的硬度、结合力、耐腐蚀性等性能进行测试, 镀层与基体结合力满足行业标准的要求。

参考文献:

- [1] 李贤成. 无氰亚硫酸钠镀金工艺[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(9): 31-32.
Li Xiancheng. Technics of non-cyanide gold plating with sodium sulfite[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(9): 31-32.
- [2] 杨维生. 化学镀镍金在印制电路板制造中的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(2): 24-26.
Yang Weisheng. Application of electroless nickel and immersion gold in the manufacturing of the printed circuit board[J]. New Chemical Materials, 2002, 30(2): 24-26.
- [3] 邓清田, 刘俊, 王俊峰. 印刷线路板中的选择性化学镀金技术[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(5): 27-29.
Deng Qingtian, Liu Jun, Wang Junfeng. Technology of selective eletroless mickel plating & gold immersion for printed circuit board[J]. Eletroplating & Finishing, 2003, 22(5): 27-29.
- [4] Law H H, Gabrlel N E. A new process for recovering gold as potassium gold cyanide[J]. American Chemical Society, 1986, 25(2): 352-354.
- [5] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001: 168-170.
- [6] Green T A. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications[J]. Gold Bulletin, 2007, 40(2): 105-114.
- [7] Mulloni V, Iannacci J, Bartali R, et al. Gold-based thin multilayers for ohmic contacts in RF-MEM switches [J]. Microsystem Technologies, 2012, 18(7/8): 965-971.
- [8] Okinaka Y, Hoshino M. Some recent topics in gold plating for electronics applications [J]. Gold Bulletin, 1998, 31(1): 3-13.
- [9] 嵇永康, 周延伶, 古藤田. 贵金属和稀有金属电镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [10] Amutha K, Shakkthivel P, Vasudevan T. Electrodeposition of gold from acidic thiosulfate-sulfite bath containing EDTA and citric acid as complexing agents [J]. Electroplating and Finishing, 2007, 26(8): 1-6.
- [11] 华敏奇, 袁振海. 划痕试验法对特殊薄膜系结合力的检测与评价[J]. 分析测试技术与仪器, 2002, 8(4): 218-225.
Hua Minqi, Yuan Zhenhai. Experiment and evaluation of coalescent properties of some special film-substrate systems by scratching method [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2002, 8(4): 218-225.
- [12] 葛继平, 郑林, 王学芝, 等. 划痕法测 Ni-P 合金镀层结合力的研究[J]. 热加工工艺, 1996(6): 34-36.
Ge Jiping, Zheng Lin, Wang Xuezhi, et al. Investigation on measurement of binding force of Ni-P plating by scratch test [J]. Hot Working Technology, 1996(6): 34-36.
- [13] Jindal P C, Quinto D T, Wolfe G J. Adhesion measurements of chemically vapor deposited and physically vapor deposited hard coatings on WC-Co substrates [J]. Thin Solid Films, 1987, 154(1/2): 361-375.
- [14] Benjamin P, Weaver C. Measurement of adhesion of thin films [J]. Proceedings of the Royal Society A, 1960, 254(1277): 163-176.