

硫氰化物化学镀金工艺的研究*

迟兰洲** 胡文成

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 研究了以硫氰化物为络合剂,次亚磷酸盐为还原剂的新型无氰化学镀金工艺,探讨了各因素对化学镀金镀速的影响关系,并得出最佳配方及工艺条件,在最佳条件下,镀速可达到 $2.95 \mu\text{m/h}$,镀层质量优良。

关键词 无氰化学镀金; 硫氰化物; 镀速; 次亚磷酸盐

中图分类号 TN153.18; TQ153.1

化学镀是在催化表面的作用下^[1],通过氧化还原反应产生金属沉积的过程,与电镀相比,它具有镀层厚度均匀,外观良好,不需要复杂设备和操作简单等优点,随着对超大规模集成电路、元器件线路微型化要求的提高,化学镀技术更是得到了极大的发展,化学镀金由于其优越的镀层性能,成为化学镀的一个重要分枝。

迄今为止的化学镀金工艺有含氰化学镀金^[2,3]和无氰化学镀金^[4]。含氰化学镀金是以氰化物为络合剂,硼氢化物为还原剂,其镀速和镀液的分散性、稳定性都可保证。然而由于氰化物的剧毒性,给操作安全、废液处理及环保带来诸多问题,其应用受到一定限制。

无氰化学镀金大致有亚硫酸盐镀金、卤化物镀金、硫代硫酸盐镀金。亚硫酸盐镀金和硫代硫酸盐镀金均要求 S^{2-} 作还原剂, S^{2-} 被氧化产物是单质硫,它沉积在镀件上将影响镀件质量,阻碍反应的进行。卤化物镀金由于络合能力差,镀液稳定性和分散性难以保证,限制了生产中的应用。文中探讨了硫氰化钾作络合剂的无氰化学镀金。

1 实验原理

在化学镀金溶液中,络合剂的作用是与金离子形成稳定的络合物,使溶液中的金离子稳定在较小的范围。化学镀金溶液中常用络合剂和金离子形成的络合物的pK值,如表1所示

表1 络合剂与金离子的PK值

金离子	络 合 剂				
	NH_3	CN^-	Cl^-	Br^-	SCN^-
Au^+	27.0	38.3	9.42	12.46	17.0
Au^{3+}	30	56	26	31.5	42

从表中可以看出,除 CN^- 外, SCN^- 的稳定常数最大,故选择 SCN^- 作为络合剂是一次可行的尝试。

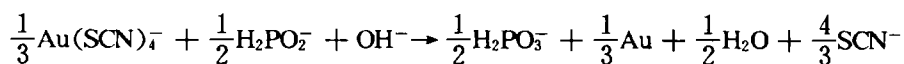
1995年2月24日收稿,1995年3月17日修改定稿

* 电子部预研基金资助项目

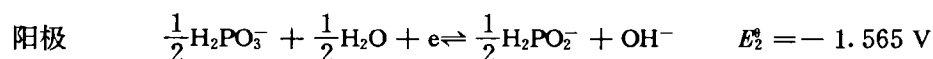
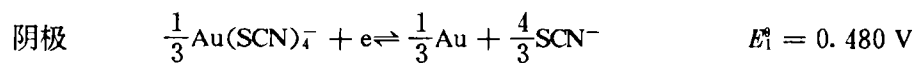
** 男 56岁 大学 副教授

从表中可以看出,除 CN^- 外, SCN^- 的稳定常数最大,故选择 SCN^- 作为络合剂是一次可行的尝试。

以次亚磷酸盐为还原剂、硫氰化物为络合剂的化学镀金,其总反应方程为



从热力学来分析,化学镀金包括一个阴极过程和一个阳极过程。



总反应的标准电位 $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 2.045 \text{ V}$, 自由能变化 $\Delta G = -nFE^\circ = -199.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从 $\Delta G = -RT \ln k^\circ$ 得 $k^\circ = 7.76 \times 10^{34}$, 由此可说明此反应可以进行。

2 实验及实验结果

2.1 工艺流程

实验采用镍件进行化学镀金,为避免置换反应对正交实验的干扰,先在镍基上镀金打底,然后进行实验化学镀金,其工艺流程为

镍件 → 除油 → 浸酸 → 镀金 → 金件 → 正交实验化 → 镀金 → 后处理

2.2 正交实验

本次无氰化学镀金溶液的主要成分有:金盐,硫氰化钾,次亚磷酸钠和氯化铵。各组分的作用为:

金盐:镀液的主盐,提供金离子。

硫氰化钾:镀液的络合剂,与镀液中的金离子形成稳定的络合物,防止镀液的自然分解。

次亚磷酸钠:镀液中的还原剂,将镀液中的金离子还原成金原子并沉积到镀件上。

氯化铵:镀液中的 pH 调节剂,它与加入的碱反应形成 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ 酸碱对,使 pH 值控制在一定范围。另外,它也是辅助络合剂,从表1中可以看出, NH_3 和 Cl^- 可与 Au^{3+} 络合,与 SCN^- 一起形成多元配体金络离子。

在化学镀金工艺中,温度和 pH 值对镀速也有影响,因此本次正交实验选用六因素、五水平表,镀速的测定采用增重法。

正交实验结果如表2所示。

将正交实验结果采用极差法处理,处理结果如表3所示(见后一页)。

从极差法处理表中得到的 R 值表明,对硫氰化物化学镀金镀速影响从大到小的因素排列依次为: $E - C - F - B - A - D$, 其中,影响最为明显的是温度和还原剂次亚磷酸钠,金盐和氯化铵的影响较小。

3 最佳条件的选择

金盐是镀液的主盐,是金离子的供给源,金离子提供越多,则镀速将越大。从实验结果也可以看出,随着金盐浓度的升高,镀速增大,但是总体对镀速的影响较小,综合考虑到成本的原因,宜选取 3.5 g/L 为金盐的最佳浓度值。

硫氰化钾是镀液的络合剂,络合剂的量太小,金离子络合不完全,镀液的稳定性较差,络合剂的量太大,则游离的金离子太少,镀速降低,从实验结果也可以得出这样的结论,所以硫氰化钾的最佳

浓度宜选取 6 g/L。

表2 正交实验结果表

实验号	金盐/g·L ⁻¹	KSCN/g·L ⁻¹	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O/g·L ⁻¹	NH ₄ Cl/g·L ⁻¹	T/℃	pH	镀速/μm·h ⁻¹
1	2.5	3	5	15	30	7.0	1.62
2	2.5	4	10	20	40	7.5	1.71
3	2.5	5	15	25	50	8.0	1.86
4	2.5	6	20	30	60	8.5	2.18
5	2.5	7	25	35	70	9.0	2.40
6	3.0	3	10	25	60	9.0	2.28
7	3.0	4	15	30	70	7.0	2.44
8	3.0	5	20	35	30	7.5	1.83
9	3.0	6	25	15	40	8.0	1.56
10	3.0	7	5	20	50	8.5	1.76
11	3.5	3	15	35	40	8.5	1.74
12	3.5	4	20	15	50	9.0	1.85
13	3.5	5	25	20	60	7.0	2.23
14	3.5	6	5	25	70	7.5	2.48
15	3.5	7	10	30	30	8.0	1.73
16	4.0	3	20	20	70	8.0	2.36
17	4.0	4	25	25	30	8.5	1.75
18	4.0	5	5	30	40	9.0	1.89
19	4.0	6	10	35	50	7.0	2.17
20	4.0	7	15	15	60	7.5	1.92
21	4.5	3	25	30	50	7.5	1.97
22	4.5	4	5	35	60	8.0	2.38
23	4.5	5	10	15	70	8.5	2.20
24	4.5	6	15	20	30	9.0	1.79
25	4.5	7	20	25	40	7.0	1.83

表3 极差法处理表

K	因 素					
	A	B	C	D	E	F
	金盐	KSCN	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	NH ₄ Cl	T	pH
K ₁	9.77	9.97	9.15	10.13	8.72	10.29
K ₂	9.87	10.13	9.85	10.09	8.73	9.91
K ₃	10.03	10.01	10.20	9.75	9.61	9.89
K ₄	10.09	10.18	10.21	10.05	10.99	9.63
K ₅	10.17	9.64	10.52	9.91	11.88	10.21
k ₁	1.954	1.994	1.830	2.026	1.744	2.058
k ₂	1.974	2.026	1.970	2.018	1.746	1.982
k ₃	2.006	2.002	2.040	1.950	1.922	1.978
k ₄	2.018	2.036	2.042	2.010	2.198	1.926
k ₅	2.034	1.928	2.104	1.982	2.376	2.042
R	0.080	0.108	0.274	0.076	0.632	0.132

次亚磷酸钠是镀液的还原剂,还原剂的量太小,则金的析出速度较低,还原剂过高,镀液易发生分解,镀速将下降,从实验结果得出次亚磷酸钠的最佳浓度为 20 g/L。

氯化铵是辅助络合剂和 pH 值调节剂,对镀速的影响总的趋势是减小,但幅度较小。从实验结果也看出对镀速的影响最小,宜选取 15 g/L 为最佳值。

温度对化学反应速率的影响较明显,随着温度的升高,反应速度加快,对化学镀金来说沉积速度将增大。从实验也可以看出温度对镀速影响最大,温度越高,镀速增大,但温度过高,将严重影响镀液的稳定性,所以,温度选择 70 °C 为宜。

从化学镀金总的反应方程式来看, OH^- 作为反应物参加化学反应,按道理 pH 值越高,镀速将越大,但是实验结果却是随着 pH 值升高,镀速降低,这主要是 pH 越高, OH^- 浓度增大,镀液稳定性降低,使镀速降低。另外,如果 pH 值过低, OH^- 浓度太小,镀速也将减小,所以 pH 值的最佳值宜选取 7。

通过正交实验的结果及对各因素的具体讨论,可以得出硫氰化物化学镀金的最佳配方及工艺条件:

金盐	3.5 g/L	KSCN	6 g/L	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g/L
NH_4Cl	15 g/L	温度	70 °C	pH 值	7

将上述配方在最佳工艺条件下进行施镀,得到的镀速为 2.95 $\mu\text{m}/\text{h}$,镀液稳定性良好,且镀层质量优异,连续施镀可达到五个周期。

4 结 论

文中通过正交实验研究了以硫氰化物为络合剂,次亚磷酸钠为还原剂的无氰化学镀金镀速与各因素的影响关系,在综合考虑镀速、镀液稳定性和节约的原则,得出最佳配方及工艺条件:

金盐	3.5 g/L	KSCN	6 g/L	$\text{NaHPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g/L
NH_4Cl	15 g/L	温度	7 °C	pH 值	7

在该条件下镀速可达 2.95 $\mu\text{m}/\text{h}$,镀液稳定,镀层质量优良,连续施镀可达到五个周期。

参 考 文 献

- 1 伍学高编著. 化学镀技术. 成都:四川科技出版社,1985,11:1~6
- 2 Mathe Zoltan. Electroless of autocatalytic gold plating. Metal Finishing, 1992, 90(1):33~40
- 3 Okinaka Y. Electroless gold deposition using borohydride or dimethylamine borane as reducing agent. Plating, 1970, 57(9):914~920
- 4 迟兰洲,胡文成,陈瑞生. 无氰化学镀金镀速及稳定性的研究. 表面技术, 1994, 23(1):12~15

Study on Technology of Electroless Gold Plating Using Thiocyanate as Chelate

Chi Lanzhou Hu Wencheng

(Dept. of Appl. Chem., UEST of China Chengdu 610054)

Abstract Electroless gold plating using sodium hypophosphite as reducing and potassium thiocyanate as chelate is studied in this paper. Electroless gold plating bath which contains AuCl_3 , KSCN , NH_4Cl and $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is developed through orthogonal experiment. This bath is excellent in service life, stability, plating rate and deposit surface in optimum conditions when AuCl_3 , KSCN , NH_4Cl , $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are 3.5 g/L, 6 g/L, 15 g/L and 20 g/L, pH7 respectively and the temperature is 70°C.

Key words electroless gold plating; thiocyanate; plating rate; hypophosphite

编辑 徐培红

[illegible]

·科研成果介绍·

直接序列扩频通信检测与参数估计

主研人员:郭伟 余敬东 张国平 李少谦 洪福明 夏超时 李牧

首次提出了 DS/SS 信号的数字滑动窗积分自相关检测模型,利用该模型建立的实验系统,对信噪比在 -10 dB 左右仍能实现检测和参数估计,具有理论和实际应用价值。首次提出了 DS/SS 信号无损窄带干扰自适应抑制技术,研制出多功能直扩信号源和干扰、噪声源,该多功能信号源能输出码长、码速可调的直扩信号,以及信噪比和信干比可调的直扩、干扰、噪声混合信号,供科研实验用。

34GDS—4型光纤传输设备

主研人员: 张志清 李乐民 邱培曦 吕道富 唐绍淑 曾大章 薛光盛 黄宋耀 李致启 张翔

倪道友 赵岳均 张 驿 徐寄森

实用化三次群光纤通信系统是国家“七·五”攻关项目。该系统在保定—北京、蚌埠—水家湖、南京—芜湖、南昌—向塘等地区应用,用户反映很好。电子科技大学承担了关键技术—线路编解码与上、下区间通信以及全线监控等研制,包括快速帧同步、复接、分接、码速调整与恢复、微机监控等。

科 卜