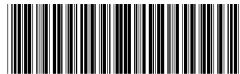


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101736391 A

(43) 申请公布日 2010. 06. 16

(21) 申请号 201010100027. X

(22) 申请日 2010. 01. 22

(71) 申请人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市宁夏路 308 号

(72) 发明人 张来祥 谢洪波 韩云海 马学奎

(74) 专利代理机构 山东济南齐鲁科技专利事务
所有限公司 37108

代理人 王连君

(51) Int. Cl.

C25D 21/18(2006. 01)

C25D 3/48(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法

(57) 摘要

本发明公开了一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法，该方法使用含钙物质的固体物或水溶液作为再生处理剂，具体包括以下步骤：在待处理溶液中加入含钙物质的固体物或水溶液，生成柠檬酸钙沉淀，过滤得到再生柠檬酸电镀金溶液，再生柠檬酸电镀金溶液经调整 pH 值，补加添加剂后即可投入到正常生产中使用。本发明可有效去除柠檬酸电镀金生产过程中不断添加柠檬酸金钾所产生的过剩柠檬酸根，让柠檬酸镀金溶液始终保持良好状态而长期使用；另外，本发明处理柠檬酸电镀金溶液，具有成本低，操作简单等特点。

1. 一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征是包括步骤:

a 在待处理镀金溶液中加入含钙物质的固体物或水溶液;

b 对步骤a中所获取的溶液进行加温,产生柠檬酸钙结晶沉淀,然后过滤,所得滤液即为再生电镀金溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述步骤a中,包括步骤:

a1 将待处理镀金溶液的pH值调整为3~4,然后加入掩蔽剂六亚甲基四胺,搅拌均匀;

a2 向步骤a1中所获取的溶液中加入含钙物质的固体物或水溶液,搅拌一段时间,然后静止,直至多余柠檬酸根全部生成白色沉淀,提取无色透明的上清液。

3. 根据权利要求2所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述步骤a1中:

每升待处理镀金溶液中加入1~10g六亚甲基四胺。

4. 根据权利要求3所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述步骤a2中:

每升待处理镀金溶液中加入10~60g含钙物质的固体物,或加入相当于溶有前述含钙物质的固体物含量的含钙物质的水溶液,其中水溶液的质量百分比浓度为20%~50%;

搅拌时间为20分钟,静止时间为5~10小时。

5. 根据权利要求4所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述含钙物质的固体物为氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化钙或醋酸钙。

6. 根据权利要求5所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述步骤b中:

对步骤a2中所获取的上清液进行加热,温度为60~70℃,搅拌10分钟后静置0.5~1小时,最后过滤得到滤液和滤渣。

7. 根据权利要求6所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述滤渣使用去离子水或蒸馏水清洗1~2次,清洗液作为镀金槽的液位补充液体备用。

8. 根据权利要求1~7任一权利要求所述的一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法,其特征在于:所述步骤b中:

再生镀金溶液经调整pH值,补加添加剂后即可投入到正常生产中使用。

电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电镀金溶液中过量柠檬酸盐的去除方法，特别是涉及一种柠檬酸盐电镀金溶液中过量柠檬酸钾的去除方法。

背景技术

[0002] 黄金具有良好的导电性能和稳定性，广泛用于集成电路引脚、线路板电镀及首饰类装饰电镀。目前国内外广泛使用的镀金工艺中，镀液的金离子来源不使用金阳极，而是添加可溶性金盐。根据金离子补加盐的不同，镀金工艺分为氰化物镀金和柠檬酸镀金两类。前者镀液含有剧毒无机氰化物，属于国家技术导向目录中淘汰工艺；后者由于使用不含氰化物的柠檬酸金钾替代了氰化亚金钾，其溶液不含无机氰化物，镀层性能优良，属于国家推广的清洁生产新工艺。但柠檬酸金钾镀金过程中柠檬酸钾会不断积累。且由于柠檬酸钾溶解度较高，常温（25℃）下可达1000g/l以上，采用冷冻方法难以去除。而柠檬酸钾积累到一定程度会对镀液会产生下列不良影响：

[0003] 第一，镀层粗糙，孔隙率增加。

[0004] 第二，电流密度上限降低，高电流密度区很容易产生“烧焦”现象。

[0005] 第三，镀层分散能力降低，低电流密度区镀层发暗，与其它部位厚度相差明显。

发明内容

[0006] 本发明的任务在于提供了一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法。

[0007] 其技术解决方案是：

[0008] 一种电镀金溶液过量柠檬酸盐去除方法，包括以下步骤：

[0009] a 在待处理镀金溶液中加入含钙物质的固体物或水溶液；

[0010] b 对步骤a中所获取的溶液进行加温，产生柠檬酸钙结晶沉淀，然后过滤，所得滤液即为再生电镀金溶液。

[0011] 上述步骤a中，包括步骤：

[0012] a1 将待处理镀金溶液的pH值调整为3～4，然后加入掩蔽剂六亚甲基四胺，搅拌均匀；

[0013] a2 向步骤a1中所获取的溶液中加入含钙物质的固体物或水溶液，搅拌一段时间，然后静止，直至多余柠檬酸根全部生成白色沉淀，提取无色透明的上清液。

[0014] 上述步骤a1中：每升待处理镀金溶液中加入1～10g六亚甲基四胺。

[0015] 上述步骤a2中：每升待处理镀金溶液中加入10～60g含钙物质的固体物，或加入相当于溶有前述含钙物质的固体物含量的含钙物质的水溶液，其中水溶液的质量百分比浓度为20%～50%；搅拌时间为20分钟，静止时间为5～10小时。

[0016] 上述含钙物质的固体物为钙的氧化物、氢氧化物、无机盐及有机盐类，优选氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化钙或醋酸钙。

[0017] 上述步骤b中：对步骤a2中所获取的上清液进行加热，温度为60～70℃，搅拌10

分钟后静置 0.5 ~ 1 小时, 最后过滤得到滤液和滤渣。

[0018] 上述滤渣使用去离子水或蒸馏水清洗 1 ~ 2 次, 清洗液作为镀金槽的液位补充液体备用。

[0019] 上述滤液即为再生镀金溶液, 经调整 pH 值, 补加添加剂后即可投入到正常生产中使用。

[0020] 本发明具有如下特点 :

[0021] 1、使用含钙物质作为再生处理剂处理镀金溶液, 可将镀金溶液中的柠檬酸钾最低含量维持在电镀金的容许浓度 250g/L 以下。

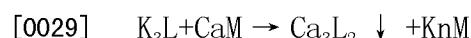
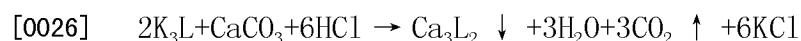
[0022] 2、在加入含钙物质之前加入掩蔽剂—六亚甲基四胺, 具有如下两种作用 : 其一、可消除溶液中残留盐酸、磷酸等无机酸根对镀金溶液性能的影响 ; 其二、可改善柠檬酸钙沉淀物结晶粒度, 过滤后沉淀物含水量与不加六亚甲基四胺相比降低了 15% ~ 20%。

[0023] 3、过滤所得柠檬酸钙沉淀物可以用水洗涤, 收集可溶性金离子回收利用。

[0024] 4、本发明处理柠檬酸电镀金溶液, 成本低, 操作简单, 所得再生镀金溶液无过量钙离子存留。

具体实施方式

[0025] 本发明是在含有较高柠檬酸盐 (柠檬酸钾) 的镀金溶液中加入含钙物质作为再生处理剂。含钙物质在镀金溶液中产生如下反应 :



[0030] 注 : L 代表镀金溶液中柠檬酸根 ; M 为 n 价有机或无机酸根

[0031] 采取的具体操作方法可如下 :

[0032] 1、向待处理镀金溶液中加入盐酸或磷酸, 调整溶液的 pH 值为 3 ~ 4, 然后加入掩蔽剂—六亚甲基四胺, 搅拌均匀 ; 每升待处理镀金溶液中加入 1 ~ 10g 六亚甲基四胺 ; 然后在常温下向所得溶液中加入含钙物质的固体物如 : 氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化钙或醋酸钙等, 具体加入量可根据溶液中柠檬酸根含量而定, 以使柠檬酸根完全反应为宜, 一般每升待处理镀金溶液需加入 10 ~ 60g 含钙物质的固体物 (或以相当于溶有前述含钙物质的固体物含量的含钙物质的水溶液形式加入, 水溶液中含钙物质的质量百分比浓度可以为 20% ~ 50%) ; 搅拌 20 分钟, 然后静止 5 ~ 8 小时, 直至多余柠檬酸钾全部生成白色沉淀, 上清液为无色透明状。

[0033] 2、过滤去除柠檬酸钙沉淀, 提取上清液, 然后将上清液加温至 60、65 或 70℃, 继续搅拌 10 分钟后静置 0.5、0.7 或 1 小时, 再次过滤, 得到滤液和滤渣 ; 滤液即为再生镀金溶液, 滤渣可使用去离子水或蒸馏水清洗 1 ~ 2 次, 清洗液留待作为镀金槽的液位补充液体使用。

[0034] 3、再生镀金溶液经调整 pH 值, 补加添加剂后即可投入到正常生产中使用。

[0035] 下面再结合具体镀金溶液, 进行更进一步说明 :

[0036] 实例 1

[0037] 镀液工艺配方采用市售不含无机游离氰化物的柠檬酸金钾产品和 Technic 电镀厚金添加剂。工艺配方如下：

[0038] 柠檬酸金钾 22g/L；导电盐 90g/L；辅助盐 45g/L；调酸盐 30g/L；光亮剂 A :2ml/L；B :10ml/L pH = 4. 5 ;温度 50℃ ; $D_K 15A/dm^2$ 。

[0039] 按上述工艺条件获得镀层为黄色全光亮。补加柠檬酸钾 100g/L，镀层高电流密度区严重烧焦，低电区镀层发暗。补加光亮剂无效果。按本发明中处理方法，用盐酸调 pH 值；一次性加入六次甲基四胺 8g/L、氯化钙 54g/L，过滤后的再生镀金溶液补加适量光亮剂，镀层质量恢复正常。

[0040] 实例 2

[0041] 工艺配方如下：

[0042] 柠檬酸金钾 20g/L；柠檬酸钾 150g/L；磷酸二氢钾 25g/L；柠檬酸 40g/L；光亮剂 10ml/L ;pH = 4. 5 ;温度 50℃ ; $D_K 15A/dm^2$ 。

[0043] 按上述工艺条件获得镀层为黄色全光亮。补加柠檬酸钾 100g/L，镀层高电流密度区烧焦严重，低电区镀层发暗。补加光亮剂无效果。按本发明中处理方法，用盐酸调 pH 值；一次性加入六次甲基四胺 6g/L、碳酸钙用量 50g/L，过滤后的再生镀金溶液补加光亮剂，镀层质量恢复正常。

[0044] 上述含钙物质的水溶液主要指钙盐的水溶液。