



(21)申请号 201810671534.5

审查员 张海平

(22)申请日 2018.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108441902 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(73)专利权人 厦门大学

地址 361000 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 杨防祖 金磊 刘诚 吴德印

田中群

(74)专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所

有限公司 35204

代理人 张松亭 陈丹艳

(51)Int.Cl.

G25D 3/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液及其应用

(57)摘要

本发明公开了基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液及其应用,电镀液包括一价金盐、配位剂I、配位剂II、pH缓冲剂(兼导电盐)、润湿剂和添加剂。其中,以含有一价金的亚硫酸钠为主盐,以亚硫酸钠为配位剂I,生物碱为配位剂II,以磷酸氢二钾、四硼酸钠、柠檬酸和柠檬酸钾的混合物为pH缓冲剂(兼导电盐),以聚氧有机物为润湿剂,以杂环有机化合物为添加剂。本发明的无氰镀金液稳定,长时间放置,仍旧澄清透明;抗置换能力强,新鲜镍片置于镀液中5min也不会出现置换金层的现象;均镀能力好,在规定的电镀条件下,所获镀金层与基底结合力良好、外观光亮金黄。

1. 基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液, 其特征在于: pH为8.5~12.7, 包括一价金盐、配位剂I、配位剂II、pH缓冲剂、润湿剂和添加剂;

所述一价金盐为含有一价金的亚硫酸钠溶液, 其中一价金离子的质量浓度为10~100g/L;

所述配位剂I包括亚硫酸钠; 所述配位剂I的质量浓度为16~27g/L, 为电镀液中的游离浓度;

所述配位剂II包括胸腺嘧啶、尿嘧啶、胞嘧啶、6-氨基嘌呤、次黄嘌呤、黄嘌呤、可可碱、2-氨基-6-羟基嘌呤及其碱金属盐、铵盐中的至少一种; 所述配位剂II与一价金离子浓度的摩尔比为1.4~15:1, 所述配位剂II的质量浓度为1~10g/L;

所述pH缓冲剂为磷酸氢二钾、四硼酸钠、柠檬酸和柠檬酸钾的混合物;

所述润湿剂包括蓖麻油聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、聚乙二醇辛基苯基醚以及月桂酸聚氧乙烯酯中的至少一种;

所述添加剂包括3-(4-咪唑基)-丙烯酸、2,2'-联吡啶、1-(3-磺丙基)-异喹啉甜菜碱、吡啶-3-磺酸、噻吩羧酸以及菲罗啉中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液, 其特征在于: 所述pH缓冲剂为三水合磷酸氢二钾、十水合四硼酸钠、一水合柠檬酸和一水合柠檬酸钾的混合物, 四者在电镀液中的质量比10:1:1:4~7。

3. 根据权利要求1所述的基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液, 其特征在于: 所述一价金离子在电镀液中的质量浓度为0.4~3.4g/L。

4. 根据权利要求1所述的基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液, 其特征在于: 所述pH缓冲剂的质量浓度为25~120g/L。

5. 根据权利要求1所述的基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液, 其特征在于: 所述润湿剂的质量浓度为10~500mg/L。

6. 根据权利要求1所述的基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液, 其特征在于: 所述添加剂的质量浓度为20~650mg/L。

7. 一价金无氰镀金方法, 其特征在于: 使用权利要求1至6中任一项所述的一价金无氰镀金电镀液, 电镀工艺参数包括电流密度 $0.1\sim 1.2\text{A}/\text{dm}^2$, 镀液温度为 $30\sim 60^\circ\text{C}$, 镀层厚度为 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$, 阳极为镀铂钛网, 电镀时镀液搅拌。

8. 根据权利要求7所述的一价金无氰镀金方法, 其特征在于: 所述电镀液用质量分数为10%柠檬酸或10%氢氧化钾水溶液调节pH值为8.5~12.7。

基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液及其应用

技术领域

[0001] 本发明无氰镀金技术领域,具体涉及基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液及其应用。

背景技术

[0002] 金是金黄色金属,硬度低,延展性好,化学稳定性极高,同时具有优良的导电性和导热性。电镀金工艺已广泛应用于电器、接插件、印制电路板、集成电路等电子元件及装饰、精饰领域。

[0003] 金常见的氧化态为三价和一价。在电还原过程中,三价金首先获得两个电子还原为一价金,再获得一个电子变为单质金;而一价金获得一个电子,无需电还原中间步骤,直接还原为单质金。在不含配位剂的水溶液中,一价金容易发生歧化反应,不能稳定存在,而三价金却较一价金稳定。因此,一价金往往会选择合适的配位剂与之配位而使其稳定存在。相较不含配位剂的三价金溶液,由于一价金溶液中配位剂的存在,金的还原过电位提高,不仅金镀层结晶更为细致,而且金镀层中不易夹杂一价金化合物。

[0004] 根据软硬酸碱理论,金离子属于软酸,而含有N、O、S原子的物质通常属于软碱,两者极易通过强相互作用力而结合在一起。最常用的配体为氰根离子,氰化镀金是一成熟的电镀工艺。氰根离子与一价金的配位能力极强,其配位稳定常数可达 10^{38} 。到目前为止,绝大多数的工业生产中,仍然在采用氰化镀金工艺。然而,氰化物是剧毒物质,在生产、运输、加工以及废水处理上存在很大的安全与环境隐患。这就迫使研究者对无氰镀金进行研究和开发。

[0005] 有研究表明,以亚硫酸根为主配位剂,糖精类物质为辅助配位剂的无氰镀金工艺,其特征在于提高了镀液的稳定性,但电流密度为 $0.05\sim 0.25\text{A}/\text{dm}^2$,不能满足工业加工需求。

[0006] 中国专利(CN 105441997 A)公开了一种葡萄糖酸无氰镀金的脉冲电镀液及其电镀方法,以谷氨酸为配位剂及以喹啉酸为助配位剂,直接与三氯化金提供的三价金配位,阴极电流效率高,镀液在碱性条件下电镀获得的镀层的孔隙率低。但上述无氰镀金工艺由于直接使用三价金作为主盐,电镀过程中,电流利用率较低且镀层中可能夹杂一价金中间还原价态化合物。

[0007] 中国专利(CN 101838828 A)公开了一种基于嘌呤类化合物及其衍生物的无氰镀金电镀液及多种适用于该镀金体系的添加剂,其中添加剂为蛋氨酸、L-半胱氨酸、2-巯代巴比妥酸、硫酸铜、硝酸铅、硒氰化钾、酒石酸锑钾中的一种或者几种,其优点在于镀液毒性低或无毒,镀液稳定性好,可操作电流密度范围也宽,但是,镀液选择使用三价金作为主盐;镀液pH为 $10\sim 13$ 下电镀,一方面一价金离子在强碱性下不稳定,另一方面在较强碱性条件易腐蚀仪器设备。

[0008] 中国专利(CN 105316718 A)公开了一种以亚硫酸盐为主配位剂,以碱金属巯基丙磺酸盐为辅助配位剂的亚硫酸盐无氰镀金的脉冲电镀液及电镀方法,碱性条件下电镀获得

的镀层的孔隙率低,光亮度高。但上述无氰镀金工艺中,主配位剂和辅助配位剂均含硫,且使用总量较大,所获镀层易夹杂硫且可能会发脆。

[0009] 总之,现阶段的无氰镀金工艺虽然都有着各自的特点,但同时也存在着不能满足电镀加工的需要缺陷。因此,发明综合性能突出的无氰镀金工艺有着重大的实际意义。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处,提供了基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液及其应用,解决了上述背景技术中薄金电镀、电镀液不稳定、镀层硫夹杂、应力发脆等问题。

[0011] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液,其特征在于:pH为8.5~12.7,包括一价金盐、配位剂I、配位剂II、pH缓冲剂、润湿剂和添加剂;

[0012] 所述一价金盐为含有一价金的亚硫酸钠溶液,为浓缩液,该浓缩液中一价金离子的质量浓度为10~100g/L;相较于三价金,选择一价金的优点在于:电镀过程中,电流库仑利用率高于三价金,无三价金电还原时,镀层中可能夹杂一价金中间还原价态化合物。

[0013] 选择浓缩液的优点在于:其能够作为储存液,亚硫酸根与一价金的配位稳定常数为 10^{27} ,在一定时间范围内(长时间储存,亚硫酸根容易被空气氧化),其可以极大地降低一价金离子发生歧化反应,从而在一定程度上利于存储。

[0014] 所述配位剂I包括亚硫酸钠,其质量浓度为16~27g/L,为电镀液中的游离浓度。在本工艺中,亚硫酸根的质量浓度远低于传统工艺的80~150g/L,很好地避免了硫夹杂于镀层中而可能引起的发脆等问题。

[0015] 配制电镀工作液过程中,镀液中若游离的亚硫酸根浓度低于规定值,需外加补充。

[0016] 所述配位剂II为生物碱物质,包括胸腺嘧啶、尿嘧啶、胞嘧啶、6-氨基嘌呤、次黄嘌呤、黄嘌呤、可可碱、2-氨基-6-羟基嘌呤及其碱金属盐、铵盐中的至少一种;所述配位剂II与镀液中一价金浓度的摩尔比为1.4~15:1,其质量浓度为1~10g/L。生物碱配位剂II具有杂环芳香结构,其中在N或O原子上有着裸露的孤对电子,不仅能与一价金配位,提高电镀液的稳定性,而且其可以吸附于阴极表面,阻化一价金的电还原过程,从而提高一价金阴极还原过电势,细化镀层晶粒和改善镀层质量。当配位剂II质量浓度低于1g/L时,不能够有效地改善镀液稳定性,当质量浓度高于10g/L时,阴极析氢反应加剧。

[0017] 所述pH缓冲剂为磷酸氢二钾、四硼酸钠、柠檬酸和柠檬酸钾的混合物;

[0018] 在本发明一较佳实施例中,所述pH缓冲剂为三水合磷酸氢二钾、十水合四硼酸钠、一水合柠檬酸和一水合柠檬酸钾的混合物,四者在电镀液中的质量比10:1:1:4~7。四者的混合物既作为缓冲剂,也作为导电盐(使用总量大)。磷酸氢二钾、四硼酸钠、柠檬酸和柠檬酸钾混合物的加入,能够使得pH值在电镀金过程中稳定在8.5~12.7,pH值过高,电镀仪器设备易腐蚀;pH值过低,亚硫酸根还原性增强,镀液在电镀过程中会析出黑色金纳米颗粒。此外,柠檬酸和柠檬酸钾的存在也能使获得的镀金层呈现柠檬黄外观。

[0019] 所述润湿剂包括蓖麻油聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、聚乙二醇辛基苯基醚以及月桂酸聚氧乙烯酯中的至少一种;在本发明一较佳实施例中,所述润湿剂为聚氧有机物,其质量浓度为10~500mg/L。当电镀液中没有润湿剂存在,镀层会出现大量针孔,加

入润湿剂后,镀层平整无针孔。

[0020] 所述添加剂包括3-(4-咪唑基)-丙烯酸、2,2'-联吡啶、1-(3-磺丙基)-异喹啉甜菜碱、吡啶-3-磺酸、噻吩羧酸以及菲罗啉中的至少一种。在本发明一较佳实施例中,所述添加剂为杂环有机化合物,其质量浓度为20~650mg/L。添加剂的加入,一方面其能够解决电镀液中不存在添加剂时而引起的镀层发雾情况,另一方面其吸附于阴极表面,作为电子桥,与一价金配位,并而诱导一价金还原沉积。此外,添加剂也能够使镀层光亮,更加致密。

[0021] 一价金无氰镀金方法,使用上述的一价金无氰镀金电镀液,电镀工艺参数包括电流密度 $0.1\sim 1.2\text{A}/\text{dm}^2$,镀液温度为 $30\sim 60^\circ\text{C}$,镀层厚度为 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$,阳极为镀铂钛网,电镀时镀液搅拌。

[0022] 在本发明一较佳实施例中,所述电镀液用质量分数为10%柠檬酸或10%氢氧化钾水溶液调节pH值为8.5~12.7。

[0023] 本技术方案与背景技术相比,它具有如下优点:

[0024] 1. 本发明适合薄金电镀,厚度为 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$;

[0025] 2. 亚硫酸盐和生物碱与一价金离子复合配位,结合特定组成和含量的pH缓冲剂兼导电盐、润湿剂和添加剂,保证了电镀液环保和稳定性;

[0026] 3. 使用较低含量的亚硫酸盐,避免了镀层硫夹杂、应力发脆等问题;

[0027] 4. 允许电流密度范围宽,在该电流密度范围内,所获镀层与基底结合力良好、外观金黄。

附图说明

[0028] 图1为本发明实施例2镀层的SEM形貌图(放大10000倍)。

[0029] 图2为本发明实施例2镀层的EDS谱图及元素组成。

具体实施方式

[0030] 基于生物碱复合配位的一价金无氰镀金电镀液,pH为8.5~12.7,包括一价金盐、配位剂I、配位剂II、pH缓冲剂、润湿剂和添加剂;

[0031] 所述一价金盐为含有一价金的亚硫酸钠溶液,为浓缩液,该浓缩液中一价金离子的质量浓度为 $10\sim 100\text{g}/\text{L}$,将该浓缩液加入于电镀液后,电镀液中一价金离子的质量浓度为 $0.4\sim 3.4\text{g}/\text{L}$ 。

[0032] 目前,市场上无销售亚硫酸金钠固体药品。以一价金离子的质量浓度 $10\text{g}/\text{L}$ 为例配置上述浓缩液,步骤如下:

[0033] ①500mL规格的烧杯中,加入20.8g氯金酸(含金约10g)和200mL去离子水,溶解;加入60mL浓度为25~28%的氨水溶液,此时,析出黄色无定型沉淀物“雷金”。

[0034] ②将烧杯放入水浴锅中,保持温度为 $90^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$,搅拌15min,以挥发除去过量的氨。在此过程中,需常用去离子水将附着于烧杯壁的少量“雷金”冲入本体溶液中,防止雷金爆炸。

[0035] ③随后,采用真空抽滤的方法,过滤沉淀物,并用约 70°C 的去离子水2L反复多次洗涤沉淀物,除去沉淀物中的氯离子。

[0036] ④在2000mL规格的烧杯中,加入900mL去离子水和180~290g无水亚硫酸钠,维持

90℃并持续搅拌,逐渐加入“雷金”沉淀物,亚硫酸钠逐渐完全溶解,生成亚硫酸金钠,溶液近乎无色透明。

[0037] ⑤保持总体积在950mL左右。真空抽滤,收集滤液,将滤液转移至1000mL规格的容量瓶中,并用去离子水定容至1000mL。所得溶液即为含金量为10g/L的亚硫酸金钠溶液。

[0038] 所述配位剂I包括亚硫酸钠;所述配位剂I的质量浓度为16~27g/L,为电镀液中的游离浓度。

[0039] 所述配位剂II包括胸腺嘧啶、尿嘧啶、胞嘧啶、6-氨基嘌呤、次黄嘌呤、黄嘌呤、可可碱、2-氨基-6-羟基嘌呤及其碱金属盐、铵盐中的至少一种;所述配位剂II与一价金离子浓度的摩尔比为1.4~15:1,所述配位剂II的质量浓度为1~10g/L。

[0040] 所述pH缓冲剂为三水合磷酸氢二钾、十水合四硼酸钠、一水合柠檬酸和一水合柠檬酸钾的混合物,四者在电镀液中的质量比10:1:1:4~7;所述pH缓冲剂的质量浓度为25~120g/L。

[0041] 所述润湿剂包括蓖麻油聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、聚乙二醇辛基苯基醚以及月桂酸聚氧乙烯酯中的至少一种,其质量浓度为10~500mg/L。

[0042] 所述添加剂包括3-(4-咪唑基)-丙烯酸、2,2'-联吡啶、1-(3-磺丙基)-异喹啉甜菜碱、吡啶-3-磺酸、噻吩羧酸以及菲罗啉中的至少一种,其质量浓度为20~650mg/L。

[0043] 本发明以配制1000mL为例进行上述电镀液的配制,具体步骤为:

[0044] ①准确称量总质量浓度为25~120g/L的pH缓冲剂(兼导电盐)后,加入400mL的去离子水,搅拌,溶解;

[0045] ②取浓缩液(含金10g/L)100mL,加入到①中,并调节pH值在8.5~12.7范围内;

[0046] ③准确称量配位剂(II)10g并溶解于200mL去离子水中,取20~200mL加入①中;

[0047] ④向①中继续加入润湿剂10~500mg和添加剂20~650mg,并搅拌溶解均匀;

[0048] ⑤加入适量去离子水至1000mL,且用质量浓度为10%柠檬酸或10%氢氧化钾水溶液调节pH值在8.5~12.7范围内。

[0049] 一价金无氰镀金方法,使用上述的一价金无氰镀金电镀液,电镀工艺参数包括电流密度0.1~1.2A/dm²,镀液温度为30~60℃,镀层厚度为0.1~0.8μm,阳极为镀铂钛网,电镀时镀液搅拌。所述电镀液用质量分数为10%柠檬酸或10%氢氧化钾水溶液调节pH值为8.5~12.7。

[0050] 以铜片作为基底材料,工艺流程为:超声波除油(50~70℃,时间3~5min)→水洗→酸洗(质量浓度5%的稀硫酸,20~40s)→水洗→去离子水洗→电镀镍→水洗→去离子水洗→电镀金。

[0051] 采用本发明所述的电镀液组成及其操作条件,以镀铂钛网为阳极,镍片为阴极,电镀时镀液搅拌,分别采用三种不同的电镀液组分及电镀工艺参数,均能获得理想镀金层,具体实施条件及获得镀层的性能如下表所示:

[0052] 表1配置1000mL的电镀液

	实施例	1	2	3
[0053]	含金 10 g/L 的一价金盐浓缩液 (mL)	50	100	200
	配位剂 II (g/L)	胸腺嘧啶 1.0	次黄嘌呤 2.0	黄嘌呤 5.0
	pH 缓冲 剂/导电盐 (g/L)	三水合磷酸氢二钾	50	50
		十水合四硼酸钠	5	5
		一水合柠檬酸	5	5
		一水合柠檬酸钾	35	20
	润湿剂(mg/L)	80	120	200
	添加剂(mg/L)	2,2-联吡啶 100	吡啶-3-磺酸 140	菲罗琳 340
	电流密度(A/dm ²)	0.4	0.5	0.7
	pH 值	11.2	9.0	10.0
	浴温(°C)	35	40	43
	电镀金时间(min)	20	20	20
	膜厚(μm)	0.356	0.393	0.422
	膜外观	柠檬黄	柠檬黄	柠檬黄

[0055] 通过目视法观察金镀层的外观颜色,在工艺允许范围内镀层为柠檬黄;镀层厚度由X-Ray测厚仪得到;通过扫描电子显微镜(SEM),观察镀层的微观形貌。

[0056] 本领域技术人员可知,当本发明的技术参数在如下范围内变化时,可以预期得到与上述实施例相同或相近的技术效果:

[0057] 当基底采用洁净的铜、铜镍合金,洁净的电镀铜层、电镀镍层,或洁净的化学镀铜层、化学镀镍层时,得到的结果与上述实施例结果相同。

[0058] 以上所述,仅为本发明较佳实施例而已,故不能依此限定本发明实施的范围,即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖的范围内。

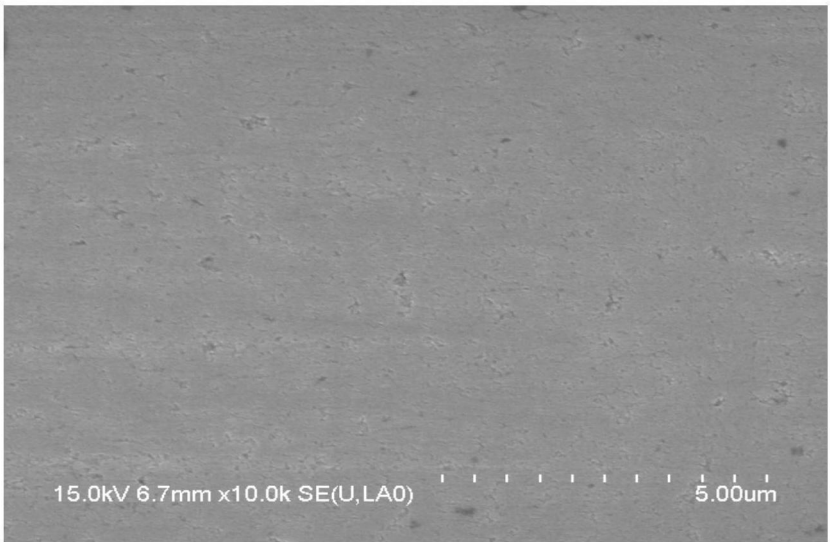


图1

元素	重量百分比	原子百分比
Au M	100.00	100.00
总量	100.00	

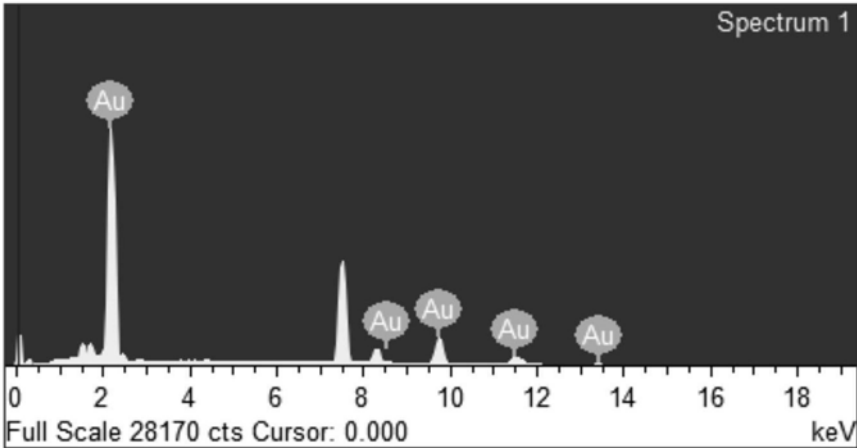


图2