

# 一种化学还原镀金液复合配位剂的研究

肖忠良, 卢意鹏, 刘姣, 曾鹏, 周朝花, 吴蓉, 吴道新, 曹忠

(长沙理工大学 化学与生物工程学院, 长沙 410114)

**摘要:** **目的** 研究由乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、乙二胺四亚甲基膦钠 (EDTMPs) 和柠檬酸三铵 ( $C_6H_5O_7(NH_4)_3$ ) 组成的复合配位剂, 在不同浓度及 pH 下, 对金沉积速率、镀金液稳定性、金镀层结构及性能的影响。**方法** 用化学镀的方法在树脂基体上先预镀覆 Cu-Ni-Pd 金属层, 然后制备金镀层。采用正交实验法, 研究复合配位剂浓度及 pH 对金层沉积速率、镀金液稳定性、结合力、光亮度的影响。借助扫描电镜及能谱, 分析不同优化组合镀液配方制备的镀层形貌及成分。**结果** 以镀金沉积速率为评价指标时的最优组合为  $A_2C_3D_3B_2$ , 以镀液稳定性为评价指标时的最优组合为  $A_2C_2B_3D_2$ , 以镀层结合力为评价指标时的最优组合为  $A_2D_2B_2C_2$ , 以镀层光亮度为评价指标时的最优组合为  $A_3C_1D_2B_2$ 。将 4 个单一评价指标的最优组合重复实验, 实验结果表明, 当 EDTA-2Na 为 15 g/L、EDTMPs 为 3 g/L、 $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  为 30 g/L、pH 为 6.0 时, 镀液稳定性最高, 可达 6 MTO; 镀层沉积速率最快, 可达  $0.0066 \mu\text{m}/\text{min}$ ; 镀层结合力可达 5 级, 光亮度可达 1 级。**结论** 采用 EDTA-2Na、EDTMPs 和  $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  组成的复合配位剂, 在适当的 pH 下能够提高镀层沉积速度及镀液稳定性, 改善镀层表面形貌。

**关键词:** 化学还原镀金; 复合配位剂; 沉积速率; 稳定性; 结合力; 光亮度

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0263-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.042

## Compound Coordination Agent of Electroless Gold Plating

XIAO Zhong-liang, LU Yi-peng, LIU Jiao, ZENG Peng, ZHOU Chao-hua, WU Rong,  
WU Dao-xing, CAO Zhong

(School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of the compound coordination agent consisting of Disodium Ethylenediamine Tetraacetate (EDTA-2Na), Sodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonic (EDTMPs) and Ammonium Citrate ( $C_6H_5O_7(NH_4)_3$ ) on deposition rate, stability of plating solution as well as structure and properties of gold plating provided with different concentration and pH. The Cu-Ni-Pd metal layer was pre-plated on resin substrate by electroless plating, and then the gold plating was prepared. The effects of concentration and pH of compound coordination agent on deposition rate of gold plating, stability of plating solution, adhesion and brightness were studied by performing orthogonal experiment. Morphology and composition of the plating prepared in different optimized groups of plating solution formula were analyzed with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The optimum combination was  $A_2C_3D_3B_2$  when gold depo-

收稿日期: 2017-02-22; 修订日期: 2017-04-12

**Received:** 2017-02-22; **Revised:** 2017-04-12

**基金项目:** 国家自然科学基金 (31527803, 21501015, 21545010); 湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大成果转化项目 (2015GK1046)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (31527803, 21501015, 21545010), the Hunan Province Strategic Emerging Industry Science and Technology Research and Major Achievement Transformation Project (2015GK1046)

**作者简介:** 肖忠良 (1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向为材料电化学、腐蚀和防护。

**Biography:** XIAO Zhong-liang(1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection, materials electrochemistry.

sition rate was taken as evaluation index,  $A_2C_2B_3D_2$  when the stability of plating solution was taken as the evaluation index,  $A_2D_2B_2C_2$  when the binding force was taken as the evaluation index,  $A_3C_1D_2B_2$  when the adhesion was taken as the evaluation index. The optimum combination of four single evaluation indices was repeated. Provided with 15 g/L of EDTA-2Na, 30 g/L of  $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  and pH of 6.0, the plating deposition rate was the fastest, stability of the plating solution was the highest, up to 6 MTO, adhesion up to level 5, brightness up to level 1. The compound coordination agent consisting of EDTA-2Na, EDTMPS and  $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  in appropriate pH can improve the depositing speed and stability of plating solution, and thereby improve morphology of the plating.

**KEY WORDS:** chemical reduction gold plating; compound coordination agent; deposition rate; stability; adhesion; brightness

随着电子产品更新换代的加快,印刷电路板承载信息更快、体积更小、更轻量级发展,对印刷电路板表面处理工艺的要求越来越高<sup>[1-3]</sup>。传统镍金(ENIG)工艺存在镍层严重腐蚀而带来的“黑盘”问题,逐渐被镍钯金(ENEPIG)工艺所替代<sup>[4]</sup>。ENEPIG采用还原镀钯与还原镀金,可降低因置换反应沉金过度剥夺了镍层而导致镍层腐蚀,进一步减少腐蚀导致的电子元器件失效<sup>[5-6]</sup>。

金标准电位为正且较大,在溶液中若以离子形式存在极易被还原,将直接影响镀液寿命、镀速、镀层性能。因此,需加入配位剂与之形成配合物<sup>[7]</sup>。目前,化学镀金体系主要的配位剂有亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫脲类化合物、氰化物等<sup>[8-10]</sup>。但是亚硫酸盐及硫代硫酸盐镀液的稳定性较差,硫脲类化合物分解的副产物会影响后期印刷电路板上的焊锡性能,氰化物因为剧毒而被淘汰。本文研究的有机酸-氢氰根-有机膦酸双层配合物能提高镀层的沉积速率。金盐中解离的微量氢氰根与有机酸配合剂会形成更稳定的配合物,延长镀液的使用周期,提高镀液稳定性,节约成本,且配合物体系无硫,镀金层具有良好可焊性。

本文利用化学镀在镀有铜镍钯的树脂表面制备金镀层,研究以 EDTA-2Na、EDTMPS、 $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  组成的复合配位剂,在不同 pH 下对镀层沉积速率、镀液稳定性、结合力、光亮度、表面形貌和镀层成分的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料及其前处理

采用奥士康科技(益阳)有限公司裁制的  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.01\text{ cm}$  镀铜树脂基板作为镀覆基材料,基板上镍-钯层金属的制备步骤为<sup>[11]</sup>:碱洗除油→纯水洗→酸性清洁剂清洗→纯水洗→微蚀→纯水洗→活化→纯水洗→镀镍→纯水洗→镀钯。

### 1.2 化学镀金

在镀覆好镍层( $4.06 \sim 4.57\text{ }\mu\text{m}$ )、钯层( $0.08 \sim 0.13$

$\mu\text{m}$ )后,立刻进行镀金,镀金装置如图 1 所示。

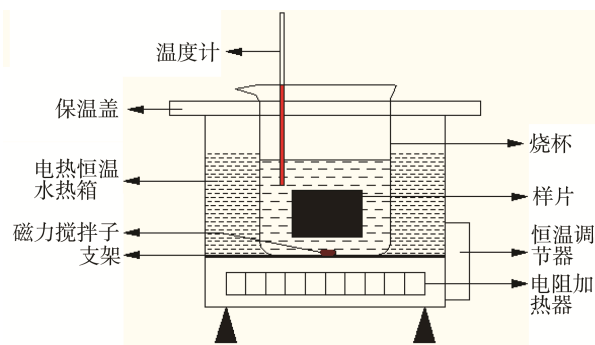


图 1 化学镀金装置

Fig.1 Electroless gold plating device

基础镀金液:氰化亚金钾(以  $Au^{+}$  计)  $0.8\text{ g/L}$ 、次亚磷酸钠  $10\text{ g/L}$ 、DL-苹果酸  $2\text{ g/L}$ 、2-巯基苯并噻唑  $0.004\text{ g/L}$ 、酒石酸锑钾  $0.03\text{ g/L}$ 、OP-10  $0.02\text{ mL/L}$ 。实验所用的复合配位剂根据  $L_9(3^4)$  正交实验配制。溶液均为纯水配制,用稀  $H_2SO_4$ 、稀  $NaOH$  调整 pH 值为  $5.5 \sim 6.5$ ,施镀温度为  $(88 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ ,时间为  $12\text{ min}$ 。

由探索实验知,EDTA-2Na、 $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  或 EDTMPS 为单一配位剂时,金的沉积速率快,但槽液稳定性差,难以达到 3MTO (MTO 专指槽液使用寿命,即在建浴  $Au^{+}$  质量浓度为  $0.8\text{ g/L}$  的镀覆液情况下,将  $0.8\text{ g/L}$  金析出到基板称作 1 MTO),随着反应进行,槽液呈微红色,且颜色继续加深,直至翻槽。当  $pH < 4.5$  时,槽壁上有一层粉红色的金;当  $pH > 7$  时,镀液十分稳定,但沉积速率慢。此外,单一配位剂在不同 pH 值下镀覆的金层结合力差,镀层颜色暗,不能满足生产需求。由 EDTA-2Na、EDTMPS 和  $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  组成的复合配位剂与溶液中微量的  $CN^{-}$ ,可能形成有机酸-氢氰根-有机膦酸双层配位体。

故本文采用  $L_9(3^4)$  正交体系,以 EDTA-2Na 浓度、EDTMPS 浓度、 $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  浓度和 pH 值为因素,对配位剂及 pH 进行优化,确立了 4 因素 3 水平的正交试验,如表 1 所示。

表 1 4 因素 3 水平正交试验  
Tab.1 Level orthogonal test of 3 factors

水平	EDTA-2Na (A)/(g·L <sup>-1</sup> )	EDTMPS (B)/(g·L <sup>-1</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (C)/(g·L <sup>-1</sup> )	pH(D)
1	10	2	20	5.5
2	15	3	30	6.0
3	20	4	40	6.5

1.3 检测分析

采用韩国微先锋品牌型号为 XRF-2000L 的荧光测厚仪对镀层厚度进行测量，其精确度为  $2.5\times10^{-4}$   $\mu\text{m}$ ，计算出金的沉积速率<sup>[12]</sup>为：

$$v=D/t \tag{1}$$

式中： $v$  为镀层沉积速率 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )； $D$  为镀层厚度 ( $\mu\text{m}$ )； $t$  为施镀时间 ( $\text{min}$ )。

镀液稳定性<sup>[13]</sup>通过周期实验进行评估，即利用镀覆好 Ni-Pd 层的基板进行周期循环实验。镀层结合力<sup>[14]</sup>根据 GB/T 5270—2005<sup>[15]</sup>，利用宽度为 25 mm

左右、具有 8 N 结合力的粘接胶带做金层剥离实验。在粘接面上用加负荷的滚筒排除气泡的同时，仔细使之与实验金镀层粘结，10 s 后，在垂直镀层方向拉拽胶带，使之剥离。根据粘结胶带上所粘金属粉末的多少来判断结合力大小，可分为 5 级。

镀层光亮度<sup>[16]</sup>根据 QB/T 3814—1999<sup>[17]</sup>目测经验评定，对镀层光亮度进行分级，可分为 4 级。此外采用日本日立公司 S-4800 型 SEM 对镀层表面形貌、颗粒大小、均匀性进行分析<sup>[18]</sup>。采用 EDS 对镀层组成进行元素鉴定，确定镀层成分等。以此确定最优的镀金液配位剂配比及 pH。

2 结果与讨论

2.1 正交实验及结果

正交实验的评价指标为镀液稳定性、金层沉积速度 ( $v$ )、结合力及光亮度，实验结果如表 2 所示。

表 2  $L_9(3^4)$ 正交实验结果  
Tab.2 Results of  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment

序号	水平				评价指标			
	A	B	C	D	$v/(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	稳定性 (MTO)	结合力 (级数)	光亮度 (级数)
1	1	1	1	1	0.0029	4.0	3	2
2	1	2	2	2	0.0054	5.0	5	2
3	1	3	3	3	0.0069	4.0	4	3
4	2	1	2	3	0.0064	5.0	4	2
5	2	2	3	1	0.0071	4.5	4	2
6	2	3	1	2	0.0046	6.0	5	1
7	3	1	3	2	0.0035	4	3	1
8	3	2	1	3	0.0032	4.5	3	1
9	3	3	2	1	0.0032	5	3	2

分别把各个因素按单一指标进行分析，再对各个指标的计算分析结果进行综合评定，从而确定各因素各水平的最优组合。

2.2 四因素对镀层沉积速率的影响

由表 3 可知，EDTA-2Na、EDTMPS、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3$ 、pH 四因素的极差分别为 0.0027、0.0009、0.0022、0.0011。由此看出它们对镀金沉积速率的影响大小为： $\text{EDTA-2Na} > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3 > \text{pH} > \text{EDTMPS}$ 。由表 3 的加和平均值知：优选 EDTA-2Na 浓度为第 2 个水平时，镀速最快；依此类推， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3$  浓度为第 3 个水平，EDTMPS 的浓度为第 2 个水平，pH 值为第 3 个水平时，镀速均为最快。综合得知，以镀金沉积速率为评价指标时的最优组合为： $\text{A}_2\text{C}_3\text{D}_3\text{B}_2$ 。

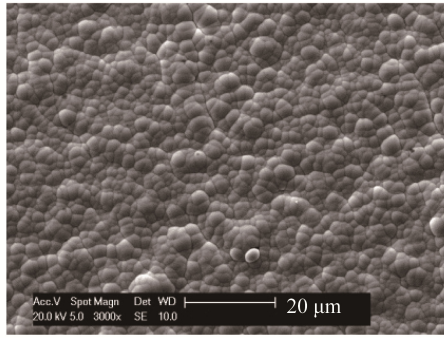
用以上优化组合配方配制成镀金液进行施镀后，用扫描电镜对其形貌进行观察，如图 2 所示。对比褪金前（图 2a）和褪金后（图 2b）可知，褪金前后表

表 3 四因素对沉积速率的影响  
Tab.3 Influence of four factors on deposition rate

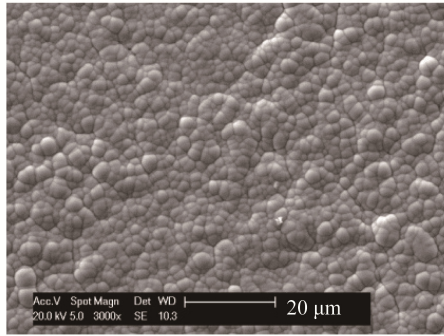
评价 指标	沉积速率/( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ )			
	EDTA-2Na	EDTMPS	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3$	pH
$\text{I}_j/3$	0.0050	0.0043	0.0036	0.0044
$\text{II}_j/3$	0.0060	0.0052	0.0050	0.0045
$\text{III}_j/3$	0.0033	0.0049	0.0058	0.0055
$R_j$	0.0027	0.0009	0.0022	0.0011

注： $\text{I}_j/3$ 、 $\text{II}_j/3$ 、 $\text{III}_j/3$  为各因素同一水平的加和平均值； $R_j$  为极差，反映了各因素对实验结果的影响，可判断各因素的主次顺序。 $R_j$  越大，所对应的因素越重要； $R_j$  越小，所对应的因素越不重要。

面结晶正常，紧密性好，结晶面没有明显裂纹。但褪金前颗粒分布不均匀，胞状颗粒大。这主要是由于金的沉积速率较快，其晶核形成催化中心后，促使晶粒的生长速度加快。



a 褪金前

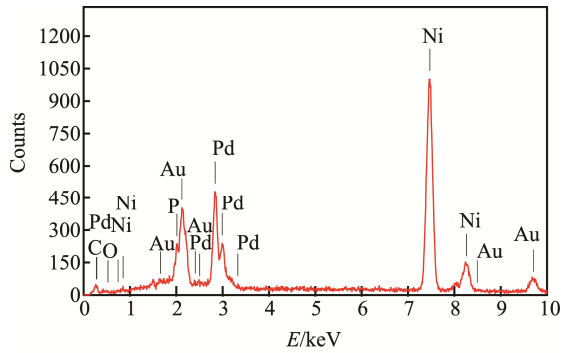


b 褪金后

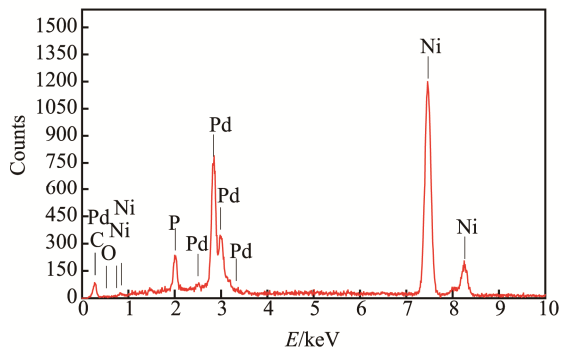
图 2 沉积速率为指标下最优组合试样的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the optimal combination samples with deposition rate as an index: (a) before dissolved gold, (b) dissolved gold

由图 3 和表 4 可知，褪金前后除了金元素之外，其他元素种类相同。镀层褪金前后氧含量变化不大，



a 褪金前



b 褪金后

图 3 沉积速率为指标下最优组合的 EDS 图

Fig.3 EDS images of the optimal combination samples with deposition rate as an index: (a) before dissolved gold, (b) dissolved gold

说明褪金后钯层表面并没有明显的腐蚀。各金属层中，磷的质量分数在 4%左右，所得金纯度较高。

表 4 试样镀层化学成分

Tab.4 Chemical composition of the sample coating

试样	元素					
	C K	O K*	P K	Ni K	Pd L	Au M
褪金前	12.30	2.21	3.96	41.69	26.52	15.32
褪金后	16.60	1.74	4.43	47.04	30.19	0

## 2.3 四因素对槽液稳定性的影响

由表 5 可知，4 个因素中， $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  和 EDTA-2Na 对槽液稳定性的影响最大，其极差都为 0.83；EDTMPS 对槽液稳定性的影响次之，其极差为 0.67；pH 对槽液稳定性的影响最小，其极差为 0.50。由 EDTA-2Na 和  $C_6H_5O_7(NH_4)_3$  的加和平均值可知，它们均选择第 2 个水平时所对应的槽液稳定性最好，同理，EDTMPS 为第 3 个水平，pH 为第 2 个水平。因此以槽液稳定性为评价指标时的最优组合为  $A_2C_2B_3D_2$ 。

表 5 四因素对槽液稳定性的影响

Tab.5 Influence of four factors on the stability of plating solution

评价指标	稳定性 (MTO)			
	EDTA-2Na	EDTMPS	$C_6H_5O_7(NH_4)_3$	pH
I <sub>j</sub> /3	4.33	4.33	4.83	4.50
II <sub>j</sub> /3	5.17	4.67	5.00	5.00
III <sub>j</sub> /3	4.50	5.00	4.17	4.50
R <sub>j</sub>	0.83	0.67	0.83	0.50

用组合为  $A_2C_2B_3D_2$  配制的镀金液进行施镀，观察其表面形貌和结晶状况。从图 4 可以看出，金表面结晶大小均匀、平整性好、无裂纹，但褪金后钯表面有少量裂纹，说明金层对镍钯层有轻微腐蚀。

根据镀层相对应 EDS 的化学成分(如表 6)可知，褪金后，试样中的氧含量明显增高，说明镍层腐蚀是导致氧含量上升的主要原因。磷的质量分数仅为 2.33%，说明金层纯度高，其对应的镀层结合力和光亮度较好。

表 6 试样镀层化学成分

Tab.6 Chemical Composition of the Sample Coating

试样	元素					
	C K	O K*	P K	Ni K	Pd L	Au M
褪金前	12.62	1.12	2.33	45.54	24.51	13.88
褪金后	13.35	6.25	4.18	48.37	27.85	0



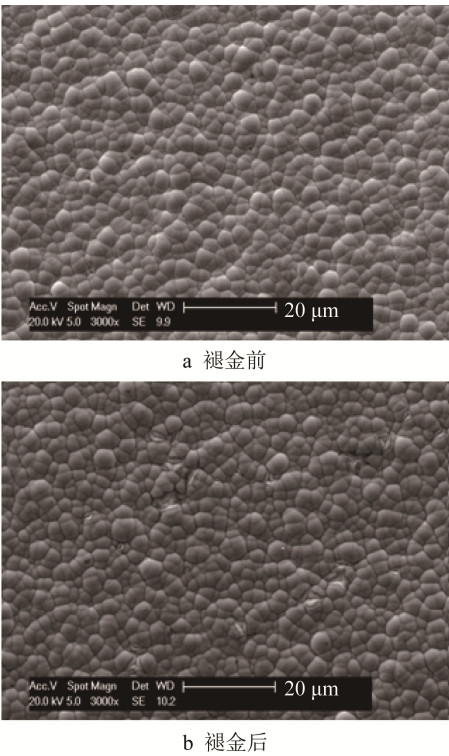


图 4 镀液稳定性为指标下最优组合试样的 SEM 图  
Fig.4 SEM images of the optimal combination samples with the stability of plating solutions as an index: (a) before dissolved gold, (b) dissolved gold

2.4 四因素对镀层结合力的影响

由表 7 的极差值可知，4 个因素对镀层结合力影响的大小依次为：EDTA-2Na > pH > EDTMPS > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。由表 7 的 4 个因素不同水平的加和平均值可知：EDTA-2Na、pH、EDTMPS 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的浓度分别都取第 2 个水平时，镀层的结合力最佳，即对镀层结合影响最佳的组合为 A<sub>2</sub>D<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>。

表 7 四因素对镀层结合力的影响  
Tab.7 Influence of four factors on the adhesion

评价 指标	结合力（级数）			
	EDTA-2Na	EDTMPS	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	pH
I <sub>j</sub> /3	4.00	3.33	3.67	3.33
II <sub>j</sub> /3	4.33	4.00	4.00	4.33
III <sub>j</sub> /3	3.00	4.00	3.67	3.67
R <sub>j</sub>	1.33	0.67	0.33	1.00

用优化组合 A<sub>2</sub>D<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 进行施镀，在扫描电镜下观察其表面形貌和结晶状况。由图 5 可以看出，金层和钯层的结晶均匀性好，平整性好，致密且没有裂纹。说明此优化组合镀金液所制得的金层对镍钯层没有攻击，所得的金层性能优良。

根据镀层相对应 EDS 的化学成分(如表 8)可知，褪金前后，除 Au 外，其他元素一致，没有引入其他杂质；褪金前后，氧的含量基本一致，说明金层没有腐蚀镍钯层。

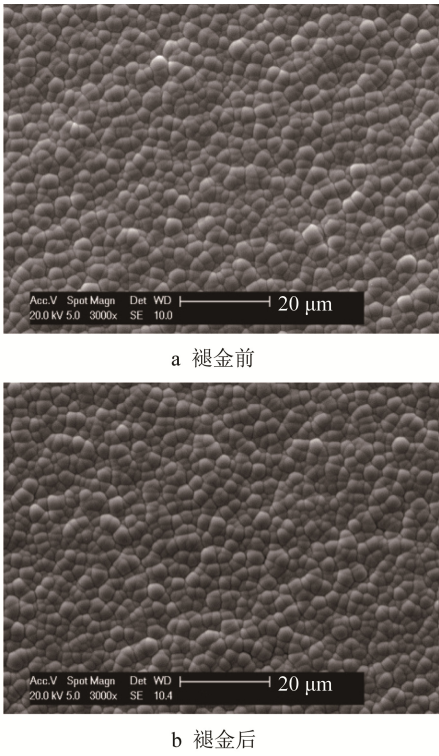


图 5 镀层结合力为指标下最优组合试样的 SEM 图  
Fig.5 SEM images of the optimal combination samples with the adhesion as an index: (a) before dissolved gold, (b) dissolved gold

表 8 试样镀层化学成分  
Tab.8 Chemical composition of the sample coating

试样	元素						wt%
	C K	O K*	P K	Ni K	Pd L	Au M	
褪金前	13.30	1.27	2.31	43.84	25.02	14.26	
褪金后	16.21	2.29	2.85	49.03	29.62	0	

2.5 四因素对镀层光亮度的影响

由表 9 的极差知，4 个因素中，EDTA-2Na 的浓度对镀层光亮度的影响最大，EDTMPS 的浓度对镀层光亮度的影响最小，C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 pH 值对镀层光亮度的影响一样大。综合这 4 个因素可知：最优组合为 A<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>B<sub>2</sub>。

表 9 四因素对镀层光亮度的影响结果  
Tab.9 Influence of four factors on the brightness of Au coating

评价 指标	光亮度（级数）			
	EDTA-2Na	EDTMPS	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	pH
I <sub>j</sub> /3	2.33	1.67	1.33	2.00
II <sub>j</sub> /3	1.67	1.67	2.00	1.33
III <sub>j</sub> /3	1.33	2.00	2.00	2.00
R <sub>j</sub>	1.00	0.33	0.67	0.67

用以上优化组合配制成镀金液施镀，对其褪金前后表面形貌进行分析。由图 6a 可知，褪金前表面整体结晶均匀性、平整性良好，有部分漏镀现象。由图 6b 可知，同一位置褪金后的结晶面完整，说明漏镀不是由钯层或镍层腐蚀引起的，而是镀金液自身引起。

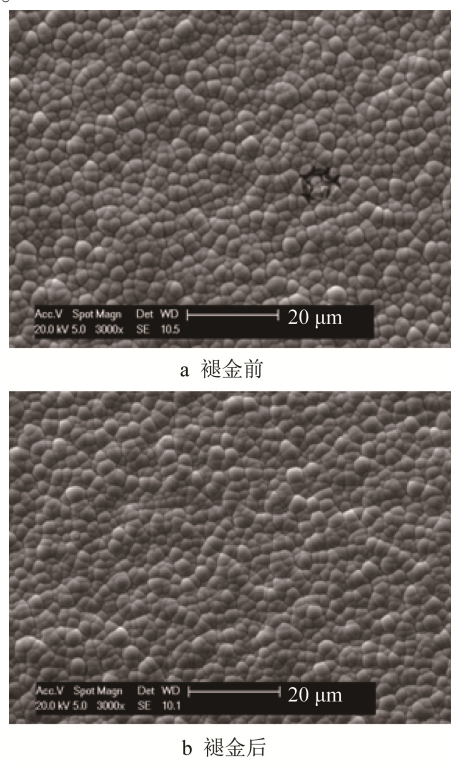


图 6 镀层光亮度为指标下最优组合试样的 SEM 图  
Fig.6 SEM images of the optimal combination samples with the brightness of Au coating as an index: (a) before dissolved gold, (b) dissolved gold

根据镀层相对应 EDS 的化学成分（如表 10）可知，除 Au 外，其他元素种类一致，氧的含量变化不大，说明镍钯层没有被腐蚀。褪金前磷的质量分数为 2.94%，说明所得金层较纯。

表 10 试样镀层化学成分  
Tab.10 Chemical composition of the sample coating  
wt%

试样	元素					
	CK	OK*	PK	Ni K	Pd L	Au M
褪金前	16.34	0.49	2.94	45.72	22.02	12.49
褪金后	17.43	1.15	4.23	51.61	25.58	0

2.6 综合评价指标分析

将 4 个因素对 4 个评价指标单独进行分析，排列出主次影响因素，分别得出不同评价指标的最优组合，如表 11 所示，将最优组合重复试验，得到表 12 的结果。槽液稳定性是化学镀金的前提，所以组合

A<sub>2</sub>D<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 为综合最优组合，其槽液稳定性可达到 6MTO，镀层沉积速率为 0.0066 μm/min，镀层结合力级数为 5 级，光亮程度为 1 级。

表 11 单一评价指标最优配方组合  
Tab.11 The optimal combination under the single evaluation index

组合	因素			
	A/(g·L <sup>-1</sup> )	B/(g·L <sup>-1</sup> )	C/(g·L <sup>-1</sup> )	D/(g·L <sup>-1</sup> )
A <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	15	3	40	6.5
A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> B <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	15	4	30	6.0
A <sub>2</sub> D <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	15	3	30	6.0
A <sub>3</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	20	3	20	6.0

表 12 综合评价指标下各最优配方的实验结果  
Tab.12 The results of optimal formula experiment under comprehensive evaluation index

组合	评价指标			
	$v / (\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	稳定性 (MTO)	结合力 (级数)	光亮度 (级数)
A <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	16.31	4.5	3	2
A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> B <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	15.03	5.0	4	2
A <sub>2</sub> D <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	15.56	6.0	5	1
A <sub>3</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	14.21	5.0	5	1

3 结论

1) 由 EDTA-2Na、EDTMPS 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 组成的复合配位剂与溶液中微量的 CN<sup>-</sup>，在 pH 为 5.5~6.5 范围内形成较稳定的配合物，可能为有机酸-氢氰根-有机膦酸双层配位体，从而提高了与金配合物的稳定性。

2) 复合配位剂中 EDTA-2Na 是最主要的因素，它决定了化学镀金的沉积速度、稳定性、结合力和光亮亮度。

3) 筛选出最优的化学镀还原镀金配位剂配比为：EDTA-2Na 15 g/L，EDTMPS 3 g/L，C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 30 g/L，pH 值 6.0。

参考文献：

[1] 李家明, 徐淑庆, 梁铭忠, 等. 化学镀工艺在电子工业中的应用现状[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(1): 20—24.  
LI Jia-ming, XU Shu-qing, LIANG Ming-zhong, et al. Application Status of Electroless Plating Process in Electronic Industry[J]. Plating and Finishing, 2016, 38(1): 20—24.

[2] 方景礼. 21 世纪的表面处理新技术[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 1—3.  
FANG Jing-li. New Technology of Surface Treatment in 21 Century[J]. Surface Technology, 2005, 34(6): 1—3.

- [3] 刘宏. 印制电路板在板级跌落冲击的易损度探究[J]. 包装工程, 2015, 36(17): 84—86.  
LIU Hong. Vulnerability of Printed Circuit Board in Level Drop Impact[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(17): 84—86.
- [4] 黄辉祥, 陈润伟, 刘彬云, 等. ENIPIG 工艺介绍及其优点[J]. 印制电路信息, 2014(3): 46—49.  
HUANG Hui-xiang, CHEN Run-wei, LIU Bin-yun, et al. ENIPIG Process Introduction and Its Advantages[J]. Printed Circuit Information, 2014(3): 46—49.
- [5] CONSEIL-GUDLA H, JELLESEN M S, AMBAT R. Printed Circuit Board Surface Finish and Effects of Chloride Contamination, Electric Field, and Humidity on Corrosion Reliability[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 56: 1—9.
- [6] BACIOR M, SOBCZAK N, SIEWIOREK A, et al. Effects of PCB Substrate Surface Finish, Flux, and Phosphorus Content on Ionic Contamination[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(2): 754—758.
- [7] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 344—355.  
LI Ning. Operative Technology of Chemical Plating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 344—355.
- [8] 唐娇, 盛国军, 李德良, 等. “金-硫氰酸根”配合物的合成及沉金性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 60—62.  
TANG Jiao, SHENG Guo-jun, LI De-liang, et al. Synthesis of Aurous-thiocyanate Complex and Study on Its Gold Deposition Properties[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 60—62.
- [9] LI B, LI N, LI D, et al. Novel Pd-catalyzed Electroless Au Deposition Method Using a Sulfite Solution[J]. RSC Advances, 2016, 6(41): 34797—34800.
- [10] LEE D J, HUH S H, KIM C S, et al. Corrosion Behavior of Electroless Nickel/Immersion Gold Plating by Interfacial Morphology[J]. Electronic Materials Letters, 2015, 11(4): 695—701.
- [11] 吴赣红, 李德良, 董坤, 等. 一种无氰化学镀金工艺的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 52—54.  
WU Gan-hong, LI De-liang, DONG Kun, et al. Technology Research about Non-cyanide Gold Plating[J]. Surface Technology, 2008, 37(3): 52—54.
- [12] WON Y S, PARK S S, LEE J, et al. The pH Effect on Black Spots in Surface Finish: Electroless Nickel Immersion Gold[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(1): 56—61.
- [13] ESTRINE E C, RIEMER S, VENKATASAMY V, et al. Mechanism and Stability Study of Gold Electrodeposition from Thiosulfate-Sulfite Solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(12): 687—696.
- [14] 周泽翔, 程海斌, 薛理辉, 等. 改善化学镀层结合力的方法及其检测手段[J]. 材料导报, 2006, 20(2): 79—81.  
ZHOU Ze-xiang, CHENG Hai-bin, XUE Li-hui, et al. The Methods of Improving and Checking Adhesion of Coating Electroless-plated[J]. Materials Review, 2006, 20(2): 79—81.
- [15] GB/T 5270—2005, 金属基体上的金属覆盖层电沉积和化学沉积层附着强度试验方法评述[S].  
GB/T 5270—2005, Metallic Coatings on Metallic Substrates-Electrodeposited and Chemically Deposited Coatings Review of Methods Available for Testing Adhesion [S].
- [16] 曹立新, 石金声, 石磊, 等. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 7—11.  
CAO Li-xin, SHI Jin-sheng, SHI Lei, et al. Electroplating Solution and Coating Performance Test[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 7—11.
- [17] QB/T 3814—1999, 轻工产品金属镀层和化学处理层的外观质量测试方法[S].  
QB/T 3814—1999, Surface Examination Method of Metal Deposits and Conversion Coating for the Light Industrial Products[S].
- [18] WANG Y, LIU H, BI S, et al. Effects of Organic Additives on the Immersion Gold Depositing from a Sulfite Thiosulfate Solution in an Electroless Nickel Immersion Gold Process[J]. RSC Advances, 2016, 6(12): 9656—9662.