

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.007

电镀硬金的研究现状

王明亮, 杨海燕, 李 明, 杭 弢*

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 硬金镀层由于具有高硬度、高耐磨性和优异的耐蚀性在电子器件和黄金饰品上受到广泛应用。本文概括了电镀硬金的基本原理,总结了钴硬金、镍硬金和无添加硬金等三种常见硬金镀层的电镀工艺及其研究进展,并对其硬度、耐磨性、接触电阻和孔隙率等性能进行综合评价,最后阐述了电镀硬金在电子和装饰领域的应用现状。

关键词: 硬金; 电镀; 耐磨性; 接触电阻

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

Research Progress on Hard Gold Electrodeposition

WANG Mingliang, YANG Haiyan, LI Ming, HANG Tao*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Electroplating of hard gold layers are widely used in electronic devices and gold jewelry, owing to their premium hardness, wear resistance and anti-corrosion properties. In this paper, the basic principle of electroplating hard gold was summarized. The research progress of cobalt hard gold, nickel hard gold and additive free hard gold in three different aspects including electroplating process, properties (i.e. hardness, wear resistance, contact resistance and porosity) and applications in electronics and decoration were also reviewed.

Keywords: hard gold; electroplating; wear resistance; contact resistance

电镀金可以分为电镀软金和电镀硬金,两者的镀层成分都是高纯金。软金为一般所指的纯金,而硬金镀层则含有微量杂质(一般少于1.0 at%),这些杂质促进了金镀层的晶粒细化,从而提高了金镀层的硬度。这些微量的杂质来源于镀液中添加的硬化剂(一般是钴盐或者镍盐)或者金盐自身。除了添加硬化剂之外,电镀硬金镀液的基础配方和软金镀液基本相同。

金的电镀需要络合物的参与,按络合物是否为氰化物,可将镀金分为氰化物镀金和无氰镀金两大类。

类。金与氰络合的稳定性最高, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的稳定常数为 10^{39} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 为 $10^{56[1]}$ 。而金的其他重要络合物如 $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ 的稳定常数为 10^{27} , $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 为 10^{26} ,显著低于金的氰化物。由于稳定性高,氰化物镀液可以在很宽的pH范围内进行金的沉积,且容易得到结合力优良、均匀平整的金镀层,因而氰化物镀金发展最早而且应用最为广泛。而氰化物镀金又以氰化亚金(I)钾为主盐的镀液为主,也是电镀硬金最常用的基础镀液,而氰化金(III)钾作为主盐的镀液在还原过程存在先还原为一价金的中间

收稿日期: 2019-09-11

修回日期: 2019-09-28

通信作者: 杭弢, email: hangtao@sjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(21972091); 国家科技重大专项(2017ZX02519001)

反应的问题,导致三价金还原比一价金还原更耗电^[2],因而氰化亚金钾使用比氰化金钾更广泛。

根据镀液的酸碱性,氰化物镀金液又可分为碱性、中性、酸性三种。典型的三种体系分别是碱性磷酸盐缓冲体系^[3]、中性磷酸盐缓冲体系^[4]和酸性柠檬酸缓冲体系^[5]。酸性镀液往往使用弱有机酸(如柠檬酸等)作为pH缓冲剂,弱有机酸与HCN形成氢键,在pH>3时可以将HCN留在溶液中而不会以剧毒气体的形式逸出,保证了酸性氰化物镀金的安全性;而在碱性镀金液中,氰以离子形式游离存在,不会形成HCN气体逸出,pH缓冲剂一般使用磷酸盐或其他有机物。经过长期的发展,目前使用的镀金配方达数百种,因而能够从中选择特定的镀液以得到不同性能的镀层来满足工业上的各种需求。

在含有钴、镍、铜、铁、银、砷或镉的碱性或酸性的氰化物镀液中都可以产生高硬度的金镀层。目前文献中关于电镀硬金的研究主要集中在钴硬金(Cobalt Hard Gold, CoHG)、镍硬金(Nickel Hard Gold, NiHG)和不使用硬化剂的无添加硬金^[6](Additive Free Hard Gold, AFHG)。三种硬金的镀液均为酸性柠檬酸缓冲镀金体系或者中性磷酸盐缓冲镀金体系。而碱性镀液中因钴、镍的沉积都受到抑制而无法得到硬金镀层^[7],只适用于电镀高纯度的软金或各种颜色的金合金饰品。

硬金镀层具有低接触电阻、高硬度、高耐磨性和高耐腐蚀性的优点,因而非常适合作为电子连接器件的表面镀层。随着电子器件朝着更小尺寸和更高集成度的方向不断发展,硬金作为电接触材料面临着更高的性能要求。如在镀层更薄的情况下保持对铜基底的腐蚀防护能力,以及在更高温的条件下保持接触电阻稳定等。因此,亟需开发更为先进的电镀硬金技术,以提高硬金镀层的物理化学性能。本文综述了电镀硬金的研究现状以及遇到的问题,以期对未来电镀硬金技术的发展提供借鉴。

1 硬金镀层的沉积机理

在氰化亚金钾为主盐的电解液中,氰化亚金络合物 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 在阴极过电位不同的情况下有两种不同的放电过程^[3,8-9]。第一种是在高过电位下 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的直接放电(此处过电位高低的区分标准主要由放电过程的活化能大小决定):



第二种是在低过电位下络合物化学吸附到阴极表面再进行放电,其涉及的过程如下,其中 $\text{AuCN}|_{\text{ads}}$ 是被吸附到阴极表面的氰化亚金络合物:



软金的沉积过程为第一种方式,而硬金的沉积则为第二种方式。研究表明^[10-11],在低过电位下,若 $\text{AuCN}|_{\text{ads}}$ 放电过程受到阻碍,被吸附到阴极表面的AuCN将部分残留在金镀层中。如AFHG的沉积就是通过提高金镀层中残留的AuCN含量来达到硬化效果的。Co和Ni在Au基底沉积时发生欠电位共沉积^[8,12],导致反应式(3)的电转移过程活化能提高, $\text{AuCN}|_{\text{ads}}$ 放电受到抑制,因而CoHG和NiHG镀层中也含有少量AuCN,同时还存在Co或Ni的氰化物。如在CoHG镀层中已被证明包含的 $\text{Co}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ^[13]、 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 和/或 $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ ^[4,14];NiHG镀层也包含类似的氰化物,不同硬金的杂质含量^[6,15]见表1。这些镀层中夹杂的微量氰化物会抑制Au晶粒的长大,同时提高形核速率,产生了晶粒细化作用,因而提高了镀层的硬度。Lo^[16]通过对比电镀硬金薄膜与磁控溅射的金薄膜,指出电镀硬金硬化的主要原因是细晶强化,而不是固溶强化、沉淀硬化和应力强化。硬金镀层的硬度与晶粒尺寸的关系遵循Hall-Petch公式。如CoHG的硬度随镀层中Co含量(低于1.2%)的提高而提高,硬度提高的原因不是镀层中钴的氰化物钉扎位错,而是其促进了金镀层晶粒的细化^[13]。此外,硬金中通常含有少量的K元素,但是其对镀层的影响目前尚不清楚^[14]。

表1 不同硬金内的杂质含量(at%)以及晶粒大小和硬度

镀层	杂质含量/(at%)						晶粒大小/ nm	硬度/ HV
	Co 或 Ni	C	H	O	N	K		
CoHG	0.200	0.280	0.040	0.093	0.170	0.280	20~30	140~200
NiHG	0.110	0.160	—	—	—	0.150	20~30	140~200
AFHG	—	0.055	0.010	—	0.030	0.220	25~75	140~180
软金	—	0.010	—	—	—	—	1000~2000	70~80

符号(—)代表没有该数据或该数据非常接近0

受沉积过程的影响,软金和硬金的形核生长也有很大不同。纯金的晶核垂直于基底呈圆柱状生长^[3],不同晶面生长速度差异较大,并且倾向于在已有晶粒表面生长。而硬金受杂质影响,晶粒生长速度减小,而形核速度大大增加,不同晶面生长速度差异不明显。阴极过电位除了影响电镀金的放电过程,还决定了硬金的形核生长方式。在较低过电位下,电镀硬金的形核方式是三维连续形核和直立圆锥生长,而当电位更负时,垂直方向的晶粒生长受到抑制^[17]。

2 硬金的电镀工艺

前述三种常见的电镀硬金的镀液成分、浓度、pH、温度以及电流密度等电镀参数非常相似,都是基于电镀纯金的工艺,但也有各自不同之处。CoHG和NiHG使用的镀液都是柠檬酸型酸性氰化物镀液,因为在pH大于5.0时,Co或者Ni的沉积受到抑制^[7]。AFHG的电镀在中性磷酸盐中进行,因其不需使用Co或者Ni盐作硬化剂。表2总结了这三种硬金的镀液配方及电镀参数^[3,18],在这些电镀条件下得到的硬金,不仅硬度远高于纯软金,且其纯度仍能保持在99%以上。作为镀液主盐的氰化亚金钾浓度越高,电镀可达到的电流密度就越高,即镀速越高。采用低浓度的氰化亚金钾镀液,一般是为了减少电镀工件带出镀液的损失,但是在需要高速电镀时则必须使用高浓度镀液以达到高电流密度。

2.1 钴硬金(CoHG)

CoHG是最早开发的电镀硬金,针对CoHG的研究也是电镀硬金中最多的。目前对CoHG的研究主要集中于包括温度、电流密度和pH在内的电镀条件,硬金镀层中杂质含量以及镀层性能^[19]。Inoue等^[20]研究发现,对于CoHG,电流密度低于20 mA/cm²时,镀层的Co含量随着电流密度的提高而提高。但当电流密度高于20 mA/cm²时,镀层的Co含量随着电流密度的提高而降低。如在较高电流密度(>50 mA/cm²)得到的硬金镀层钴含量约为0.05 wt%,而在较低电流密度(25 mA/cm²)得到的镀层Co含量为0.6 wt%,明显高于高电流密度得到的镀层的钴含量。同时,他们的研究还发现提高镀液的pH或温度会导致镀层中的Co和C含量下降。

表2 不同硬金电镀工艺条件比较

	镀液组成/ (g•L ⁻¹)		pH	θ / ℃	J / (A•dm ⁻²)	搅拌
CoHG 或Ni- HG(低 速)	KAu(CN) ₂	8	3.4 ~ 4.2	30	1~2	温和
	柠檬酸	100				
	KOH	40				
	CoSO ₄ (或 Ni ₂ SO ₄)	0.1 ~ 0.5				
CoHG 或Ni- HG(高 速)	KAu(CN) ₂	30	4.2	65	10~40	激烈
	柠檬酸	111				
	柠檬酸钾	74				
	CoSO ₄ (或 Ni ₂ SO ₄)	0.25				
AFHG (低速)	KAu(CN) ₂	25	4.3 ~	25	1~2	温和
	KH ₂ PO ₄	100	4.5			
AFHG (高速)	KAu(CN) ₂	30~ 40	6.5 ~	40	20~30	激烈
	KH ₂ PO ₄	100	7.5			

Cohen等^[21]对CoHG镀层的化学成分进行表征发现,镀层中的Co近70%以金属态与Au固溶存在,而剩下的Co则是以氰化物Co(CN)₆³⁻和Co(CN)₅³⁻的形式存在,这些钴的氰化物起到了细化晶粒的作用。一般在钴硬金镀层中,由于含钴量较少,金属态Co固溶于Au的面心立方结构中,固溶度超过18 at%时才会达到过饱和^[22]。从镀层C含量的角度来看,CoHG镀层中的氮与碳的原子比低于1,约为0.5~0.6^[6,15]。这表明CoHG中除了AuCN、Co(CN)₆³⁻和Co(CN)₅³⁻,还存在额外的含碳夹杂物,其成分尚未明确。硬金中夹杂物的化学性质问题至今仍未得到彻底解决,导致了在对硬金表面的研究如耐磨性研究中仍存在许多不明确之处。

2.2 镍硬金(NiHG)

如前所述,在中性或碱性镀金液中Ni沉积受到抑制,NiHG只有在酸性条件下才能进行沉积,镀液

成分与柠檬酸型 CoHG 镀液非常相似(见表2)。在 NiHG 中的杂质类型和数量与在 CoHG 中发现的杂质没有显著差异。一些研究也证实^[23],由于杂质类似, NiHG 的磨损行为与 CoHG 相当。但由于 Ni 的抗氧化性比 Co 更高,在高温下 NiHG 与 CoHG 相比具有更稳定的接触电阻, NiHG 镀层的接触电阻在 150~200 °C 时较室温没有明显升高。

Okimaka 等^[24-27]在 NiHG 的基础上发展出了非晶 Au-Ni 合金镀层,以满足电子工业对超薄硬金镀层的需求。其中, Yamachika^[24]在典型 NiW 镀液中加入 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 电镀得到非晶镍金镀层,并且发现氰基离子与 Ni 离子络合抑制了 W 的还原,所以镀层几乎不含 W,而 Au 占 Au 和 Ni 原子总和的 42~60%,此外还含有 15~20 at% 的 C 和 2 at% 的 N,来源于氰基和柠檬酸根,碳颗粒的大小为 5~100 nm,正是这些碳颗粒造成镀层由晶态转变为非晶态^[26]。Norihiko^[25]进一步发现,要获得非晶镍金镀层,只需要调节柠檬酸浓度即可,不需要加入 W,也没有促进形成非晶镀层的作用。柠檬酸起到与 Ni 离子络合和 pH 缓冲剂的作用,提高镀液中柠檬酸的含量会使镀层中的 Ni 含量上升^[27]。使用与 Au-Ni 非晶镀层相同的原理,也可以发展出制备 Au-Co 非晶金镀层的方法^[28]。

2.3 无添加硬金 (AFHG)

CoHG 和 NiHG 的脆性较高,不能满足对延展性要求较高的应用场景,而不使用钴或者镍硬化剂的 AFHG 能够解决这一问题^[4,29]。常用的 AFHG 电镀参数见表2。除了表2的中性镀液,在酸性条件下,采用低电流密度也可以得到 AFHG^[18]。AFHG 与纯软金的电镀条件最大的不同在于温度。中性条件下镀软金的温度约为 70 °C^[4],而 AFHG 则在 25 °C 进行沉积。较低的温度抑制了 AuCN 的还原,因此 AFHG 镀层中的残留 AuCN 含量较高温电镀的软金镀层有明显上升。镀层中夹杂了 0.1 % 的 AuCN 纳米晶粒,而 AuCN 中的碳占据了镀层中的碳含量的 50 %~70 %,起到了细化晶粒并提高镀层硬度的作用,而其余的 C 可能以高分子的形式存在^[4]。AFHG 镀液相比于 CoHG 和 NiHG 的优点是,没有添加硬化剂因而无需控制硬化剂浓度,以及中性镀液电流效率更高^[3]。

AFHG 镀液一般使用磷酸盐控制 pH,可以通过

提高电流密度来提高成核速度和抑制晶粒生长。AFHG 晶粒大小为 25~75 nm^[30],稍大于 CoHG 而远小于软金。AFHG 的耐磨性与 CoHG 相比明显较差,这一差异与 AFHG 缺少 CoHG 中含有的 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 有关,但 AFHG 具有较好的抗拉强度、高韧性和更稳定的接触电阻。

2.4 非氰硬金

氰化物镀金目前仍然是最可靠的镀金方式,但是存在几个需要改善的问题,包括氰化物有剧毒、镀层残余应力高、镀液腐蚀光刻胶、析氢反应严重和电流效率较低(通常低于 70 %^[17])等,因而非氰化物镀金的研究对于镀金行业的未来发展具有重要意义。20 世纪 70 年代无氰镀金开始取得重大进展,如今无氰镀金主要有亚硫酸盐(钠盐和铵盐)镀液、硫代硫酸盐镀液、卤化物镀金液以及亚硫酸盐和硫代硫酸盐复合镀液等体系^[31]。其中研究最多、应用最广的是亚硫酸盐镀金,它除了不含剧毒的氰化物外,还具有许多氰化物镀液没有的优点,如电流效率更高和与光刻胶及封装材料兼容。但是单独用亚硫酸盐作配位体的镀液稳定性欠佳,因此镀液中还要引入氨水、乙二胺、柠檬酸盐、酒石酸盐等许多第二或第三配位体才能使镀液稳定。

如图1所示,软金可以通过氰化物或者非氰化物、电镀或者化学镀的方式实现,但是硬金目前在工业上只能通过氰化物电镀的方式实现^[32],因为如前所述硬金的硬化是通过微量 AuCN 和 Co 或 Ni 的氰化物的掺入实现晶粒细化提高硬度的。

近几年也有一些非氰化物电镀硬金的研究,如 Dimitrijević^[32]开发了一种全新的基于巯基三唑的金络合物电解液进行电镀硬金和装饰镀金,这种新型电解液在 pH 为 9 时可以得到平整的硬金镀层,并且镀液可以保持稳定长达九个月。Luo^[33-34]使用一种新的无氰镀液进行 CoHG 的电镀。这种镀液以 NaAuCl_4 为主盐,以 5,5-二甲基海因(DMH)为金的配位剂,加入柠檬酸作为酸碱缓冲剂,钴盐为 Co_2SO_4 , DMH 与 Au 配位形成 $[\text{Au}(\text{DMH})_2]_4$ 。采用这种无氰电镀 CoHG 的镀层相比于普通的 PCB 板接插器的 CoHG 镀层表面更加平整而且硬度更高。因而使用 DMH 作为金的配位剂进行非氰化物硬金电镀具有进一步研究的价值。

由于氰化物的毒性巨大,世界各国先后尝试禁

止氰化物电镀。中国国家发展和改革委员会原计划于2014年底实施消除氰化物镀金的法规,但被推迟实施直到新的无氰镀金技术成熟。无氰镀金(包括硬金)技术亟待取得更大的发展与完善,电镀硬金未来的研究也会聚集在替代氰化物上。

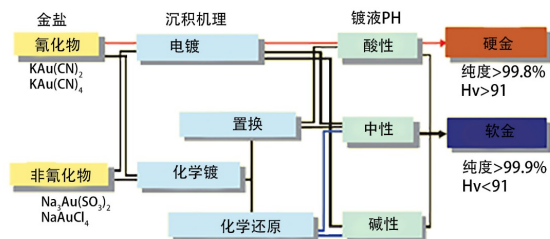


图1 硬金与软金沉积方式的比较

3 性能

电镀硬金作为电子连接器表面镀层,要求其具有高硬度和耐磨性以抵抗接触中的摩擦磨损,低接触电阻以保障其导电能力,高耐腐蚀性和低孔隙率以提高对基底的保护,以下将对硬金的这几方面性能进行介绍。

3.1 硬度与耐磨性

普通纯金镀层的主要缺点是硬度低和耐磨性差,硬金通过Co或Ni硬化剂细化晶粒提高镀层硬度和耐磨性的同时,还保持了较低的接触电阻。如前述表1中,CoHG和NiHG晶粒大小为20~30 nm,而一般软金的晶粒大小为1~2 μm ,明显大于硬金的晶粒大小。含有少于0.1 at%的Co或少于0.4 at%的Ni的硬金镀层硬度即可达到140~200 HV。通过调节镀液pH和电流密度,以牺牲延展性为代价,硬金镀层的硬度甚至可以超过200 HV。硬金镀层的硬度随着镀液Co或Ni浓度的提升而增大,如在杜岩滨等^[35]的研究中,CoHG镀液中 Co^{2+} 的浓度从0.2 g/L升至0.6 g/L,得到的CoHG镀层硬度从150 HV增大到180 HV左右,而NiHG镀液中 Ni^{2+} 的浓度从0.1 g/L升至0.5 g/L,得到的NiHG镀层的硬度从180 HV增大到240 HV。

CoHG镀层的耐磨性和摩擦性能主要取决于共沉积Co的量以及其掺入形式。镀层中存在Co的氰化物被认为是提高CoHG镀层耐磨性的必要条件。在De Doncker的研究中^[36],CoHG的耐磨性与Co的存在状态有关,镀层中以氰化物存在的络合态Co

含量超过0.08 wt%,且固溶于Au的金属态Co含量在0.06 wt%和0.20 wt%之间时,镀层表现出优异的耐磨性和较低的摩擦系数。Celis等^[37]的研究证实了络合态Co与金属态Co的比例是预测硬金镀层耐磨损能力的敏感参数。如图2所示^[37],当络合态Co含量高于金属态Co含量时,CoHG在磨损测试中没有发生磨损,而低于时,则根据晶粒尺寸的不同发生黏着磨损或者磨粒磨损。他们还给出了分别测定络合态Co和金属态Co含量的方法,对于评估CoHG的耐磨性能非常有利。CoHG高耐磨性的原因尚不清楚^[38]。与高耐磨性相对的是,CoHG延展性较差(延展率小于0.4%),且内应力较高(>100 MPa),但这反而是实现CoHG高耐磨性,特别是防止黏着磨损的关键因素。

电镀硬金使用的硬化剂会给镀层带来一定的内应力。根据Celis等^[37]的研究,CoHG的耐磨性还与内应力有关,而内应力大小又与Co含量有关,当Co含量在0.05 wt%~0.1 wt%之间时,镀层内应力在100~250 N/mm²之间,CoHG的耐磨性最好。当内应力过低时,CoHG发生黏着磨损,内应力过高时发生磨粒磨损。此外,当电镀温度高于室温时,硬金电镀结束后冷却到室温就会由于与基底的热膨胀系数失配而产生热应力。在150 $^{\circ}\text{C}$ 保温可以去除镀层的热应力。

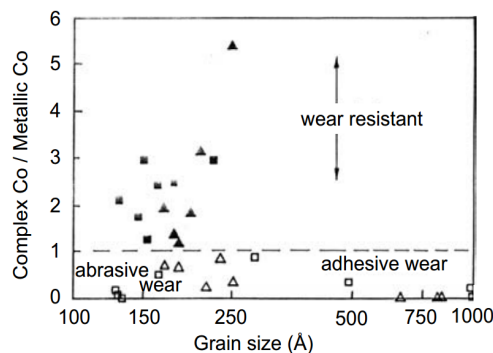


图2 CoHG中络合态Co与金属态Co的比例和晶粒度对耐磨性的影响

NiHG包含的夹杂物类型与含量和CoHG类似,因而其耐磨性与CoHG相近^[14]。Liljestrang等^[23]研究了NiHG的耐磨性与Ni含量的关系。在相同条件的磨损测试中,随着镀层Ni含量逐渐增大,硬金镀层的表面状态从严重磨损变为轻微磨损再到镀层易碎。

相比于CoHG的高耐磨性,AFHG的耐磨性明显较差,只与软金的耐磨性相近。Antler^[39]用Au压头在100 g载荷下对AFHG和CoHG进行了一系列滑动摩擦测试,发现CoHG耐磨性明显高于AFHG。AFHG磨损的主要原因是其高延展性导致容易发生滑移面黏着磨损。然而AFHG的晶粒度和硬度与CoHG相近,表明镀层的耐磨性与其硬度并没有绝对关系。

3.2 接触电阻及其热稳定性

硬金作为电子接触器件,其接触电阻不能过高,并要求能够在温度循环中保持稳定。CoHG的硬度和耐磨性优异,但是其接触电阻的热稳定性远低于软金。CoHG的接触电阻可以在125℃的环境中保持稳定长达400~500 h,但温度一旦超过150℃,其接触电阻就会迅速增大^[40]。而且CoHG接触电阻的热稳定性随着Co含量增大而降低。接触电阻增大的原因是失效过程中镀层表面的金属态Co发生了氧化,形成CoO和CoOH^[41]。

NiHG的接触电阻热稳定性高于CoHG,在150℃甚至200℃仍能保持较长时间电阻稳定。Antler等^[40]在时效后的NiHG表面观测到NiO,因而NiHG时效后接触电阻增大的原因也是金属态Ni发生氧化。图3为Antler等在200℃对CoHG、NiHG和纯金接触电阻的时效稳定性研究^[40],表明NiHG的接触电阻以及其热稳定性的确明显优于CoHG,而以纯金性能最优。他们对时效后的CoHG与NiHG表面氧化层进行X射线-光电子能谱(XPS)分析,发现CoHG的CoO和CoOH氧化层厚度约是NiHG的NiO层的四倍,由此推测这是造成它们的接触电阻热稳定性差异的原因。

开发AFHG最初的目的就是为了解决CoHG接触电阻热稳定性差的问题。Okinaka的实验结果^[38]显示,AFHG的确比CoHG热稳定性更高,然而经过长达一周的150℃时效之后,AFHG的接触电阻还是大幅增加了。AFHG的硬金中包含的Au(CN)在表面的偏聚是高温时效条件下其接触电阻增加的一个原因。这意味着即使硬金中不含Co,其接触电阻热稳定性问题还是得不到很好的解决。

3.3 孔隙率

在电镀材料中,金具有最高的标准电极电位1.498 V,是耐腐蚀性最好的镀层材料,而硬金的耐

腐蚀性仅稍低于软金^[42]。完美的金镀层几乎不存在耐腐蚀性的问题,但镀层中存在的孔隙是影响镀层的保护能力的最大问题。析氢反应是氰化镀金反应过程中的主要副反应,也是影响镀层孔隙率的重要因素。析氢反应越严重,析出气泡在镀层形成越多孔隙,即镀层孔隙率越大。为了节约成本,硬金作为电子接插件表层,镀层厚度约为200 nm。而镀层越薄,一般孔隙率越大,越容易被保护基底的铜或镍暴露到腐蚀环境中,使得镀层的保护能力更弱^[43]。

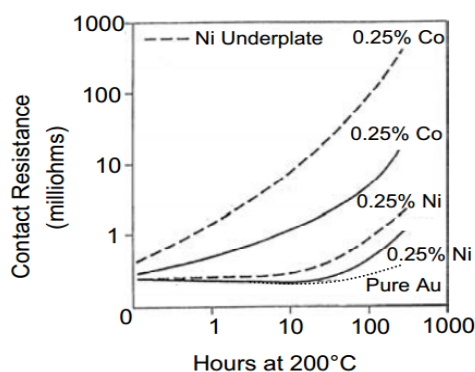


图3 CoHG、NiHG与纯金镀层的接触电阻热稳定性

(基底为铜,虚线为带有2.5 μm Ni阻挡层,实线则没有Ni阻挡层)

Monev等^[44]对电镀硬金的孔隙形成规律进行了研究,他们发现,在弱酸性条件下使用比表1中经典的配方更高浓度(16~20 g/L)的Co或者Ni以及更低电流密度(2~20 mA/cm²)进行电镀,可以得到由于强烈析氢反应形成的具有多孔形貌的硬金镀层。通过截面的扫描电子显微镜分析发现,这些孔形成于镀层结晶初始阶段,然后CoHG镀层的气孔垂直于基底呈通道状长大,而NiHG镀层气孔朝向表面呈锥形不连续地扩展。

刘正伟等^[45]研究了有效降低孔隙率的一些方法。第一,提高镀液的搅拌速率和使用超声波辅助,可以去除附着的氢气气泡^[46],有利于降低孔隙率。第二,使用脉冲电镀,可以通过控制脉冲参数使用更大电流密度提高晶粒大小,还可以提高电流效率降低孔隙率。此外,他们还发现,施加反向脉冲电流可以氧化镀层表面附着的氢气,因而也可以有效降低孔隙率^[47];Byoun等^[48]的实验也验证了这一结论。

未来硬金镀层的一个研究重点是,在降低镀层厚度和减少金用量的同时保证耐腐蚀性与耐磨性。如何有效降低孔隙率将是一个难题,在非水溶剂中如离子液体中镀硬金可以避免析氢反应,有效降低孔隙率,在这方面的研究有望得到高质量的薄镀层。

4 应用

工业镀金的应用70%集中于电子领域。其中,电镀软金被用于芯片背面金属化、热沉材料以及芯片的引线键合焊盘;电镀硬金大多数作为印刷电路板和连接器的电接触表面。除了在电子工业中的用途,硬金还被大量用于珠宝行业制造3D硬金饰品,一种立体薄壁却具有高硬度、高强度和高纯度的金饰品。

4.1 电子用途

CoHG和NiHG等电镀硬金在电子器件中应用非常普遍。其高耐磨性、耐腐蚀性和低电阻是它们得以在高可靠性的可分离连接器件、机械继电器、印刷电路板导电触片等器件中被广泛应用的主要原因。很多连接元件或者导电触片是铜或铜合金基底上镀镍,然后进行预镀金,最后进行硬金的电镀。镍镀层通常作为扩散阻挡层和基板的保护层,提高接触层刚度并提供机械支撑。预镀金指在高电流密度和高浓度金镀液中快速镀一层较薄金镀层,可以确保硬金镀层的结合力。对于可靠性要求不高的应用,硬金镀层厚度通常规定为0.5~1.2 μm ,而在最苛刻的条件中,对硬金厚度的要求可达到5 μm ,厚度越大往往使用寿命更长,但成本也更高。

由于金的价格昂贵,上世纪八十年就开始了寻找取代硬金在电子连接器件用途的材料的研究,其中电镀钯及其合金最有希望替代硬金^[6,49]。钯合金除了价格方面比硬金便宜,其硬度和耐磨性也高于硬金(电镀钯合金努氏硬度为300~325 kg/mm^2 ,而硬金为130~200 kg/mm^2)^[7]。此外,钯和钯合金的接触电阻稳定性也高于硬金。电镀钯在200 $^{\circ}\text{C}$ 经过500 h时效后接触电阻几乎不增大,但是CoHG和NiHG在同样条件下接触电阻都有明显提升,因而电镀钯可以用在航空航天电子上,而硬金不能满足要求。然而,目前在电子连接器件的用途上,硬金仍然是首选。这是因为金的化学性质稳定,耐腐蚀性极好,而电镀钯却不耐强酸的腐蚀。而且金的热

导率远高于钯,有利于电子器件散热。另一方面,电镀钯脆性较高,在应力下容易开裂,也制约了其应用。

金的价格昂贵是镀金技术在电子工业应用的一个重要限制因素,着力于减少硬金镀层中的金含量具有重要的意义。如前述的金含量低于50 wt%的非晶镍金镀层,可以应用到纳米级别的电接触表面,如果能够解决有机杂质导致的耐腐蚀性差的问题,将具有极大的应用价值。

4.2 饰品用途

3D硬金是电镀硬金应用于黄金首饰的名称,也称做硬金或3D千足金。由于纯金比较软,因而纯金首饰需要较大的厚度才能有足够强度保证其不易变形,但这样价格往往在数万元以上,比较昂贵。而纯度较低的18 k金虽然较轻质量就可以达到强度要求,但是由于不是足金不受市场青睐。这种情况下,通过电镀硬金技术制造的3D硬金应运而生,它的硬度能够达到纯软金的四倍以上,可在较轻质量下满足薄壁饰品的强度要求,而且纯度仍达到99.9 wt%以上,价格仅在几百上千就可以有形状较大且造型丰富多样的硬金首饰。电镀得到的往往是立体中空的薄身首饰,可以用较少黄金做出更立体的对象,所以称为3D硬金。

3D硬金饰品的制造以涂抹了导电层的蜡件模型为基底,在电镀液中进行电镀,由于最后产品是镀层而基底蜡件被融化,因而这种工艺也被称为电铸^[50]。硬金饰品厚度通常约为0.2~0.4 mm,电铸大约需要一天。然后从电镀液里取出钻孔,加热将蜡融化并清洁内部焗干,经加工打磨之后,便可制成一件3D硬金产品。

晶粒细化同样是电铸法获得硬化千足金的关键。3D硬金生产公司都有自己专利的硬化剂配方,在镀液中微量添加,其成分并不仅仅局限于钴和镍,银、铜、铈、铈甚至一些稀土化合物都是非常好的晶粒生长抑制剂,同时还可以提高金属强韧性。镀液其它成分主要包括 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、导电盐、pH缓冲剂(磷酸盐或者柠檬酸盐)等。除了保证晶粒大小,还有两点也非常重要,一是复杂结构的首饰电铸是否能够保证其保形性,二是长时间电镀的电流效率以及镀液稳定性是否可以进一步提高。

3D硬金目前应用中还存在一些缺点,如工艺不够成熟,产品质量对工艺参数非常敏感,成品率不足70%,导致成本较高,还有缺乏“硬千足金”的

国家标准,以及使用氰化物镀液电镀具有一定生产隐患等问题^[51]。3D硬金作为饰品相比硬度更重要的性能是强韧性,即抵抗变形能力,以满足薄壁厚的各种形状的要求,比如作为镶嵌宝石的宝托^[52]。但目前多数3D硬金具有一定脆性,强韧度仍需要提高。因而,业界应更多研究过电位、镀液的化学成分、络合剂结构变化、镀液温度和电流密度等电镀参数对3D硬金镀层的微观组织结构和相应强度的影响,以期优化工艺从而提高其性能。

5 结论与展望

电镀硬金因为其高耐磨性和耐腐蚀性等优良性能被广泛应用于电子工业和装饰领域。硬金发展至今仍然围绕着氰化物镀液,但是氰化物镀液有剧毒,而且电镀效率较低。发展或者无氰化物镀硬金体系是硬金将来的研究方向。目前亚硫酸和硫代硫酸体系镀液镀金的性能在不断提高,但是却尚未有在这样的体系中添加硬化剂镀硬金的研究。此外,非水溶液镀硬金也有广阔的发展前景。近年来,离子液体镀金被发现有多项优势,比如无污染、电流效率高和电化学窗口大,使用离子液体进行镀硬金的研究值得期待。

参考文献

- [1] Dimitrijevic S, Rajcic-Vujasinovic M, Trujic V. Non-cyanide electrolytes for gold plating - a review [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(5): 6620-6646.
- [2] Wilkinson P. Understanding gold plating [J]. Gold Bulletin, 1986, 19(3): 75-81.
- [3] Kohl P A. Electrodeposition of gold [M]. John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [4] Nakahara S. Inclusions in electroplated additive-free hard gold [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128(2): 284-288.
- [5] 方景礼. 电镀配合物:理论与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [6] Okinaka Y, Hoshino M. Some recent topics in gold plating for electronics applications [J]. Gold Bulletin, 1998, 31(1): 3-13.
- [7] Corti C, Holliday R. Gold science and applications [M]. CRC Press, 2012.
- [8] Eisenmann E T. Kinetics of the electrochemical reduction of dicyanoaurate [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1978, 125(5): 717-723.
- [9] Bindra P. The effect of base metal ions on the electrochemical and structural characteristics of electrodeposited gold films [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(12): 3616-3626.
- [10] Mac Arthur D M. A study of gold reduction and oxidation in aqueous solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(6): 672-677.
- [11] Bozzini B, Mele C, Romanello V. Time-dependent in situ SERS study of CN⁻ adsorbed on gold [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 592(1): 25-30.
- [12] Liang D, Zangari G. Underpotential codeposition of Au-Ni alloys: the influence of applied potential on phase separation and microstructure [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(12): D3020-D3026.
- [13] Abrahams S C, Zyontz L E, Bernstein J L. Cobalt cyanaurate: crystal structure of a component from cobalt-hardened gold electroplating baths [J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 76(11): 5458-5462.
- [14] Holmbom G. Incorporation of gold cyanide in electrodeposited gold [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(3): 787-788.
- [15] Antler M. Gold plating for the electronics industry [J]. Gold Bulletin, 1975, 8(3): 86-87.
- [16] Lo C C, Augis J A, Pinnel M R. Hardening mechanisms of hard gold [J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(11): 6887-6891.
- [17] Li Y G, Lasia A. Nucleation and crystal growth in gold electrodeposition from acid solution Part II: Hard gold [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(8): 853-863.
- [18] Datta M, Osaka T, Schultze J W. Microelectronic packaging [M]. Florida: CRC press, 2004.
- [19] Okinaka Y. "Polymer" inclusions in cobalt-hardened electroplated gold [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1978, 125(11): 1745-1750.
- [20] Inoue K, Sasaki N, Sasadaira T, et al. The Relationship between microstructure and the thermal equilibrium diagram of Au-Co alloy electrodeposit [J]. Materials Transactions, 2006, 47(6): 1546-1549.
- [21] Cohen R L. Characterization of cobalt-hardened gold electrodeposits by Mössbauer spectroscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126(9): 1608-1618.
- [22] Monev M, Pfund A, Beck G, et al. Effect of current density on composition and structure of electrodeposited Au-Co alloy coatings [J]. Transactions of the IMF, 2013, 90(6): 305-310.

- [23] Liljestrand L G, Sjogren L, Revay L, et al. Wear resistance of electroplated nickel-hardened gold [J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1985, 8(1): 123-128.
- [24] Yamachika N, Musha Y, Sasano J, et al. Electrodeposition of amorphous Au - Ni alloy film [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(13): 4520-4527.
- [25] Togasaki N, Okinaka Y, Homma T, et al. Preparation and characterization of electroplated amorphous gold - nickel alloy film for electrical contact applications [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(5): 882-887.
- [26] Inoue T, Sato K, Yokoshima T, et al. Microstructure of electrodeposited nano-crystalline Au-Ni alloy films [J]. Ecs Transactions, 2011, 33(37): 27-34.
- [27] Yokoshima T, Takanaka A, Hachisu T, et al. Mechanical and electrical properties of Au-Ni-C alloy films produced by pulsed current electrodeposition [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(11): D513-D518.
- [28] Kato M, Senda K, Musha Y, et al. Electrodeposition of amorphous gold alloy films [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(1): 11-15.
- [29] Reinheimer H A. Carbon in gold electrodeposits [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(4): 490-500.
- [30] Okinaka Y. Structure of electroplated hard gold observed by transmission electron microscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123(9): 1284-1289.
- [31] Kato M, Okinaka Y. Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications [J]. Gold Bulletin, 2004, 37(1-2): 37-44.
- [32] Dimitrijević S, Rajčić-Vujanović M, Alagić S, et al. Formulation and characterization of electrolyte for decorative gold plating based on mercaptotriazole [J]. Electrochimica Acta, 2013, 104(1): 330-336.
- [33] Luo G, Li D, Yuan G, et al. Communication—a cyanide-free electrolyte for hard gold (Au-Co) electrodeposition utilizing DMH as complexing agent [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(3): D107-D109.
- [34] Ren X, An M. Theoretical and experimental studies of the influence of gold ions and DMH on cyanide-free gold electrodeposition [J]. RSC Advances, 2018, 8(5): 2667-2677.
- [35] 杜岩滨, 李卫平, 朱立群, 等. 钴离子和镍离子用量对电镀硬金层显微硬度和电接触性能的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(13): 637-640.
- [36] De Doncker R, Vanhumbeeck J. Cobalt in gold electrodeposits [J]. Transactions of the IMF, 2017, 63(1): 59-63.
- [37] Cels J P, Roos J R, Van Vooren W, et al. Cobalt hardened gold layers for electrical connectors: Optimization of wear properties [J]. Transactions of the IMF, 2017, 67(1): 70-72.
- [38] Okinaka Y. Significance of inclusions in electroplated gold films for electronics applications [J]. Gold Bulletin, 2000, 33(4): 117-127.
- [39] Antler M. Sliding wear of metallic contacts [J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1981, 4(1): 15-29.
- [40] Antler M. Gold plated contacts: effect of thermal aging on contact resistance [M]. Electrical Contacts - 1997 Proceedings of the Forty-Third IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. 1997: 121-131.
- [41] Schubert R. Secondary ion mass spectrometric analysis of cobalt-hardened gold electroplate surfaces [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128(1): 126-131.
- [42] Song J, Wang L, Zibart A, et al. Corrosion protection of electrically conductive surfaces [J]. Metals, 2012, 2(4): 450-477.
- [43] 刘正伟. 硬金镀层的研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2011, 33(7): 13-17.
- [44] Monev M, Bretzler R, Tatchev D, et al. Nanosized structural features of electrodeposited Au - Co and Au - Ni alloy coatings [J]. Transactions of the IMF, 2017, 95(5): 255-260.
- [45] Liu Z, Zheng M, Hilty R D, et al. Effect of morphology and hydrogen evolution on porosity of electroplated cobalt hard gold [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): D411-D416.
- [46] Liu Z, West A C. Modeling of galvanostatic pulse and pulsed reverse electroplating of gold [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(9): 3328-3333.
- [47] Liu Z, Zheng M, Hilty R D, et al. The effect of pulse reversal on morphology of cobalt hard gold [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(5): 2546-2551.
- [48] Byoun Y M, Noh Y T, Kim Y G, et al. Characterization of pulse reverses electroforming on hard gold coating [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2018, 18(3): 2104-2108.
- [49] 杨防祖, 黄令, 姚士冰, 等. 钽及其合金的电沉积 [J]. 电镀与精饰, 2002, 24(2): 20-27.
- [50] 杜中文. 首饰用千足硬金综述 [J]. 超硬材料工程, 2010, 22(2): 54-57.
- [51] 冯丽芸, 郅素琴. 解惑硬金技术之殇 [J]. 中国黄金珠宝, 2012, 12(5): 72-75.
- [52] 袁军平, 李卫, 王昶, 等. 电铸硬千足金饰品变形问题探讨 [J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(1): 26-29.