

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.12.008

无氰镀金进展概述

杨家强, 金磊, 杨防祖*, 周绍民

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361000)

摘要: 氰化物镀金是目前广泛工业应用的工艺。本文介绍了一价金和三价金无氰镀金工艺研究进展, 综述了无氰镀金体系的组成、操作条件、金沉积机制及优缺点, 展望了无氰镀金工艺的发展方向。

关键词: 无氰; 镀金; 综述; Au(III)镀金

Overview of Cyanide-free Gold Plating Progresses

YANG Jiaqiang, JIN Lei, YANG Fangzu*, ZHOU Shaomin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 36100, China)

Abstract: Cyanide gold plating process is widely used in industrial applications at present. In this paper, research progresses of cyanide-free monovalent and trivalent gold plating are introduced. Composition, operating condition, gold deposition mechanism, advantage and disadvantage of cyanide-free gold plating system are summarized. The development of cyanide-free gold plating is discussed.

Keywords: cyanide-free; gold plating; overview; Au(III) gold plating

金镀层具有优良的导电性和耐腐蚀性, 色泽光亮, 广泛应用于精饰加工、电子工业等领域^[1-5]。金镀层分为软金和硬金。软金纯度极高, 质地柔软, 维氏硬度约为 50~80, 延展性和导电性优良。除了用于装饰业, 软金还广泛应用于电子工业, 如在集成电路(ICs)中用作电子原件引线^[6]。通过在纯金中掺杂其他金属如镍、钴、铁等可得到维氏硬度高达 170~200 的硬金^[7]。硬金具有优良的耐摩擦性和耐腐蚀性, 是连接器、继电器和插拔件的最佳接触材料^[8]。

传统镀金工艺广泛采用氰化物体系。氰化物镀金液稳定性高, 沉积得到的软金和硬金镀层能满

足装饰性和功能性需求。然而, 在微电子工业, 存在氰化物镀金液中游离的 CN⁻ 腐蚀光刻胶的问题^[9]。Au(CN)₂⁻ 的高配位稳定性使金的还原电位较负, 而在该电位下析氢反应也同时进行, 使得沉积电流效率降低^[10]; 特别是, 游离的 CN⁻ 毒性大, 对操作人员的健康、环境和社会安全造成严重威胁。因此, 开发无氰镀金新工艺, 符合可持续发展理念, 具有重要的意义。

电镀金体系有 Au(I) 和 Au(III) 体系。一直以来, Au(III) 镀金体系的实际应用远远低于 Au(I) 镀金体系。本文分别对 Au(I) 镀金体系和 Au(III) 镀金体系进行系统阐述, 综述各个体系的组成、操作

收稿日期: 2019-05-21

修回日期: 2019-07-09

通信作者: 杨防祖, email: fzyang@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(21972118)、创新群体项目(21621091)

条件及优缺点,展望无氰镀金发展方向。

1 Au(I)镀金体系

自1838年英国G.Elkington和H.Elkington发明碱性氰化物镀金以来,所有的镀金体系几乎都是Au(I)体系。在水溶液中,Au⁺必须与配体配位才能稳定存在,CN⁻是最合适的配位剂之一。常见的无氰Au(I)镀金体系有亚硫酸盐体系、硫代硫酸盐体系以及亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系。表1^[11-12]是部分Au(I)配合物的稳定常数及标准电势值,可见CN⁻、SO₃²⁻和S₂O₃²⁻与Au(I)配合物的稳定常数高,易得到颗粒细小、表面光亮的金镀层。此外,Au(I)获得一个电子还原为Au,单位电量沉积的金金属量较Au(III)体系的高,金镀层也不会夹杂Au(I)化合物。然而,镀液不稳定性及镀层可能夹杂硫导致无氰Au(I)镀金体系难以广泛应用。

表1 部分Au(I)配合物的稳定常数及标准电势

配合物	log β	E ₀ (V) vs. NHE
Au(CN) ₂ ⁻	38.7	-0.595
Au(CyS) ₂ ⁵⁻	31.1	-0.144
Au(S ₂ O ₃)(SO ₃) ₂ ⁵⁻	30.8	—
Au(S ₂ O ₃)(SO ₃) ₃ ³⁻	27.1	—
Au(SO ₃) ₂ ³⁻	26.8	0.111
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	26.1	0.153
Au(th) ⁺	22.2	0.380
Au(OH) ₂ ⁻	21.9	0.400
AuOH	20.1	0.506
Au(NH ₃) ₂ ⁺	19.2	0.563
AuI ₂ ⁻	18.9	0.578
Au(SCN) ₂ ⁻	17.5	0.662
AuBr ₂ ⁻	12.4	0.960
AuCl ₂ ⁻	9.2	1.154
Au ⁺	—	1.695

CyS—半胱氨酸离子;th—硫脲。

1.1 氰化物体系

氰化物镀金工艺具有优良的镀液和镀层综合性能,至今仍是工业上广泛应用的镀金体系。氰化物体系具有高稳定性,CN⁻能够与Au⁺配位形成Au(CN)₂⁻,络合稳定常数^[13]高达10³⁸。依据CN⁻浓度高低,氰化物体系分为高氰体系和低氰体系。在高氰体系镀液中,CN⁻除与Au⁺配位,还大量以游离CN⁻的

形态存在。大量游离的CN⁻,不仅对操作人员的健康造成极大威胁,还存在腐蚀光刻胶等问题。在低氰体系中,金盐来自于氰化亚金,无外加其他氰化物盐。但是,随着金电沉积的不断进行,溶液中游离的CN⁻将会逐渐累积。

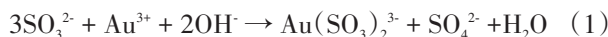
氰化物镀金体系可依据镀液pH的不同分为碱性、中性和酸性体系。碱性体系通常以磷酸盐或柠檬酸盐作导电盐,能够获得优良的金镀层。在酸性和中性体系中,CN⁻与H⁺能形成有毒的挥发性气体HCN,故通常于体系中加入有机弱酸(如柠檬酸)与HCN形成氢键,束缚HCN不以气体形式逸出,从而使得酸性镀金能够安全进行。代表性低氰酸性镀金工艺配方及操作条件如表2所示。

表2 一种微氰酸性镀金工艺配方及操作条件^[14]

镀液组成及操作条件	参数范围
KAu(CN) ₂ /(mol·L ⁻¹)	0.02~0.03
柠檬酸/(mol·L ⁻¹)	0.25
柠檬酸钾/(mol·L ⁻¹)	0.25
添加剂	适量
pH	3.0~6.0
温度/℃	30~60
电流密度/(A·dm ⁻²)	0.1~1.0

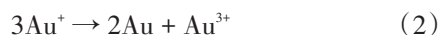
1.2 亚硫酸盐体系

亚硫酸金盐用于镀金发现于1842年,迄今为止仍然是无氰镀金液最主要的主盐原料之一^[3]。亚硫酸金盐来源于亚硫酸钠或亚硫酸钾与氯金酸的反应产物:

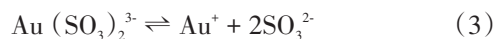


亚硫酸金体系具有比氰化物镀金体系更好的镀液分散能力,电沉积得到的金镀层平整、光亮、延展性好^[5]。

与氰化物镀金工艺相比,Au(SO₃)₂³⁻的稳定常数(10²⁷)比Au(CN)₂⁻的(10³⁹)小12个数量级,配位金离子的还原过电位较小。此外,在酸性条件下SO₃²⁻很快转变为SO₂气体逸出,没有配体稳定的Au⁺将很快发生歧化反应:



即使在碱性条件下,Au(SO₃)₂³⁻的分解仍无法避免:



且 SO_3^{2-} 在溶液中也能被还原为 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$,以及金离子被还原为单质金。因此,亚硫酸盐体系放置2个月即可能发生镀液分解。因此,在实际应用中,亚硫酸盐的不稳定性导致其至今难以完全取代氰化物镀金。

通常情况下,为了提高镀液稳定性,亚硫酸盐体系中金的电沉积都是在 $\text{pH}>8.0$ 下进行,当操作 pH 降至7.0以下,镀液会立刻发生变质。学者针对亚硫酸盐体系酸性稳定性做了部分工作。研究表明^[15],有机胺类化合物例如乙二胺能够提高镀液在 $\text{pH} 5.0\sim 8.0$ 范围内的稳定性。这可能是溶液中生成了胺-亚硫酸根-金配合物所致。Morrissey^[16]也发现,同时加入乙二胺和硝基苯也能提高亚硫酸金镀液在 $\text{pH} 4.0\sim 6.5$ 范围内的稳定性。Mason, Honma等^[17-18]发现2,2'-连吡啶能够抑制亚硫酸盐体系中金的歧化反应。Simon等^[11]也开发了亚硫酸金胺镀金体系。该体系与传统的亚硫酸盐体系相比具有两个优点:(1)不加入任何添加剂,也能直接得到光亮、低硬度、低应力的镀层;(2)不加入任何稳定剂,在 $\text{pH} 6.0\sim 7.0$ 时操作镀液也不会发生变质。此外,在20世纪70年代末,Hypes等^[19]报道了一种基于亚硝酸根-亚硫酸根-金配合物的镀液,其配合物 $\text{Au}(\text{SO}_3)_2(\text{NO}_2)^{4-}$ 比传统的 $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ 更稳定,电流效率高达90%,可得到光亮平整、低应力的镀层。

氰化物镀金和亚硫酸盐镀金的添加剂多采用无机物。例如,Kelly, Gemmler等^[20-21]使用氧化砷作为亚硫酸盐镀金体系的添加剂以改善镀层的显微硬度、微观结构、光亮度 and 应力等综合性能。铈的加入也能得到类似的效果^[22-23]。可以发现,这些添加剂都具有极强的毒性,在实际应用中将会受到严格限制。Hideto等^[24]比较了Pb、Tl、Bi、Ce和W等金属离子对亚硫酸盐镀金层的改善作用。图1是这些添加剂对镀层显微硬度的影响。结果表明,1 ppm Ce⁴⁺能显著提高金镀层的平整度,并降低镀层的显微硬度。

1.3 硫代硫酸盐体系

硫代硫酸盐镀金提出于1913年。 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$

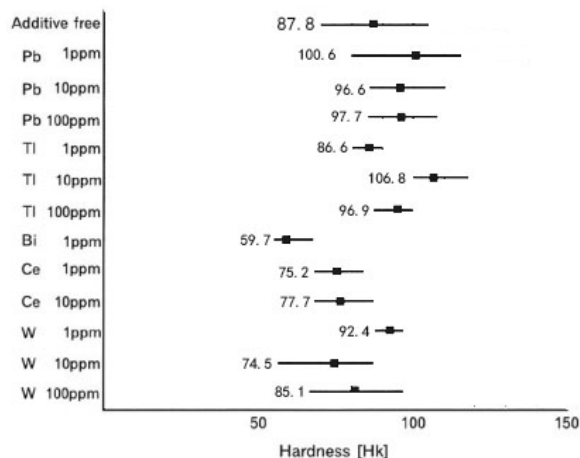
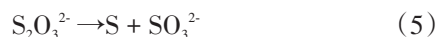


图1 添加剂对金镀层显微硬度的影响^[24]

的稳定常数值为 10^{26} 。然而,硫代硫酸盐体系至今没有引起重视^[25-26],硫代硫酸根稳定性甚至要弱于亚硫酸根, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 变质机制如下:



在中性或酸性条件下, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 也容易分解^[27]:



要制备稳定的硫代硫酸金镀液,必须要保证低浓度的游离 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 以及高 pH (大于9.0),或是加入稳定剂如磺酸。Wang等^[28]提出一种含有硫代硫酸根和碘离子的镀金体系,虽无证据进一步证明碘离子与 $\text{Au}(\text{I})$ 配位,但其溶液稳定性远高于单一的硫代硫酸盐体系。在 $\text{pH} 9.3$,电流密度为 $0.1\sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 时,电流效率接近100%,金镀层半光亮、平整。

除了镀液稳定性,硫代硫酸盐体系所得金镀层质量也较差。微电子工业中,要求高纯度的金镀层以保证导电性。而在硫代硫酸盐体系中沉积的金镀层中有硫的掺杂^[29],影响镀层的导电性和显微硬度。

1.4 亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系

亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系最早应用于化学镀金,Pauraduer和Gadet等^[30-31]将其成功应用于电镀金,且发现即使在不添加任何稳定剂情况下镀液仍具有高稳定性。Osaka等^[31-32]利用亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系,即使镀液中不加入任何稳定剂,在 $\text{pH} 6.0$ 、 60°C 条件下也能顺利在硅片上电沉积软金。该体系的特点是镀液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 浓度

相等,并加入Tl作为光亮剂。由于Tl剧毒,纽卡斯尔大学的研究者们尝试去除Osaka体系中的Tl和 Na_2HPO_4 ,提出了一种组成更为简单的复合体系^[33-34],如表3所示。该复合体系电流效率与亚硫酸盐体系相当,可达98%,能得到结合力好、光亮的金镀层。

表3 亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系镀液组成^[34]

镀液组成及操作条件	Osaka	Newcastle
$\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.06	—
$\text{HAuCl}_4/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	—	0.05
$\text{Na}_2\text{SO}_3/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.42	0.42
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.42	0.42
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.30	—
TlSO_4/ppm	5~30	—
温度/ $^{\circ}\text{C}$	60	60
pH	6.0	6.0

为什么亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系在酸性条件下仍具有优良的镀液稳定性? Green等^[9,11,33]认为,在中性或弱酸性条件下, SO_3^{2-} 会转换为 HSO_3^{2-} , HSO_3^{2-} 抑制 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的分解。同时,体系中金并不只与 SO_3^{2-} 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 配位,而是更倾向于与这两种配体同时配位,如表4所示。所形成的配合物 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$ 和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$ 具有更高的稳定常数。进一步研究发现,复合体系中金的配位形式与溶液pH有很大的关系。图2^[35-36]是当亚硫酸根与硫代硫酸根浓度相等时,各Au(I)配合物浓度随pH变化的关系图。在酸性条件下主要存在的配合物是 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$,而在中性和碱性条件下主要存在配合物是 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$ 。也正是因为亚硫酸盐-硫代硫酸盐体系中金电沉积过程涉及到多种配合物,过程相当复杂,机理尚未被详细阐述。

采用亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系得到的金镀层中有硫的夹杂,硫含量的增加导致镀层的显微硬度升高。镀层应力是单纯亚硫酸金体系金镀层的4~8倍,同时镀层导电性下降^[38]。Osaka等^[29]研究了复合体系中硫夹杂的机理。如图3所示,随着配体总浓度提高,镀层中杂硫量反而下降,显微硬度也随之下降。元素分析表明镀层中钠与硫的原

表4 亚硫酸盐-硫代硫酸盐混合体系主要存在物种及稳定常数^[37]

配合物	$\log \beta$
AuSO_3^-	12.3
AuS_2O_3^-	10.4
$\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	26.8
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	26.1
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$	27.1
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$	30.8

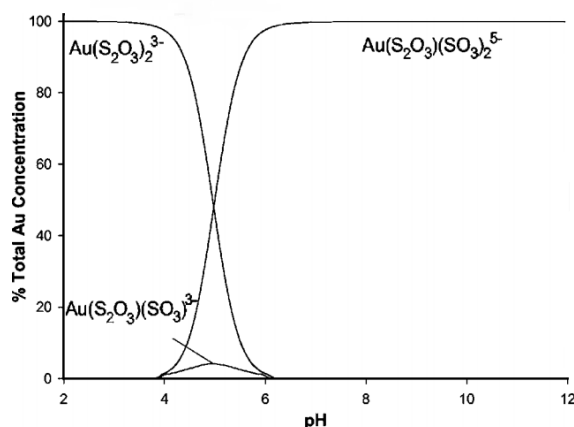
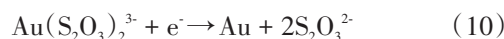
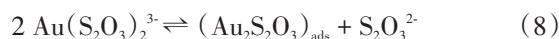


图2 亚硫酸盐-硫代硫酸盐体系中主要Au(I)配合物浓度随pH变化关系图,溶液中含0.05 mol/L HAuCl_4 , 0.42 mol/L Na_2SO_3 和0.42 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[37]

子比仅为0.1:2,因此仅有10%的硫是以 NaAuS_2O_3 的形式引入到镀层中,绝大多数硫来源于 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 还原过程中的吸附态中间体 $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3$,并提出如下 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 还原机理:



目前工业广泛采用的氰化物镀金体系稳定性优良,镀液易于维护,在碱性、中性和弱酸性条件下均可稳定操作,获得的镀层能满足功能性镀金和装饰性镀金的双重需求。但氰化物剧毒,且碱性氰化镀金液易引起碳酸盐累积而黏度提高。亚硫酸盐体系、硫酸硫酸盐体系以及亚硫酸盐-硫代硫酸盐复合体系是一价金无氰镀金的主要工艺。提高这些无氰镀金液的稳定性并避免镀层中硫的夹杂是主要的研究内容之一。

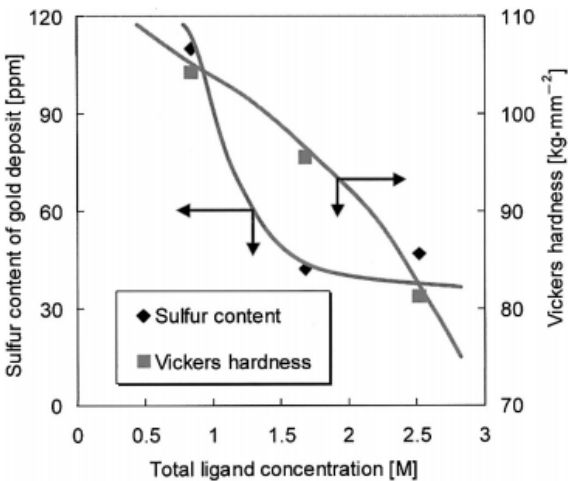


图3 复合体系中配体浓度([SO₃²⁻] + [S₂O₃²⁻], [SO₃²⁻] = [S₂O₃²⁻])对金镀层杂硫量及硬度的影响^[29]

2 Au(III)镀金体系

21 世纪之前,镀金工艺均采用 Au(I)体系,近十几年来有关 Au(III)镀金的工艺才被报道。与 Au(I)镀金工艺相比, Au(III)镀金工艺原料易得, H₂AuCl₄或 NaAuCl₄可直接作为 Au(III)体系的金盐; Au(III)在溶液中稳定存在,镀液稳定性远好于 Au(I)。实际上限制 Au(III)镀金工艺应用的主要问题是: Au(III)还原电位较正(Au⁺、Au³⁺的标准电极电势^[39]分别为+1.69 V 和+1.40 V),一般需与配体形成配合物后才能得到光亮的金镀层; Au(III)还原为 Au 经历 Au(I)过程,导致镀层中可能夹杂 Au(I)化合物;沉积效率较低。目前 Au(III)镀金体系有 5, 5-二甲基乙内酰脲体系、硫三唑体系、次黄嘌呤体系和茶碱体系,这些体系均处于实验室研究阶段,尚未得到应用。

2.1 5,5-二甲基乙内酰脲体系

乙内酰脲衍生物如 1-甲基乙内酰脲(MH), 5, 5-二甲基乙内酰脲(DMH)和 1,5,5-三甲基乙内酰脲(TM_H)均可作为金的配体应用于金的电沉积^[40-42],其中 DMH 体系综合性能最好而被深入研究。DMH 与 Au(III) 配位形成 Au(DMH)₄的稳定常数为 10²¹,在最优操作条件下电流效率接近 100%,镀层平整、色泽光亮、延展性优良^[42-43]。图 4 是 DMH 浓度对镀层微观结构的影响^[44]。可见在一定浓度

范围内晶粒尺寸随着 DMH 浓度的提高而减小,当 DMH 浓度大于 0.30 mol/L 时晶粒尺寸不再发生明显变化。DMH 体系镀液组成及操作条件如表 5 所示。

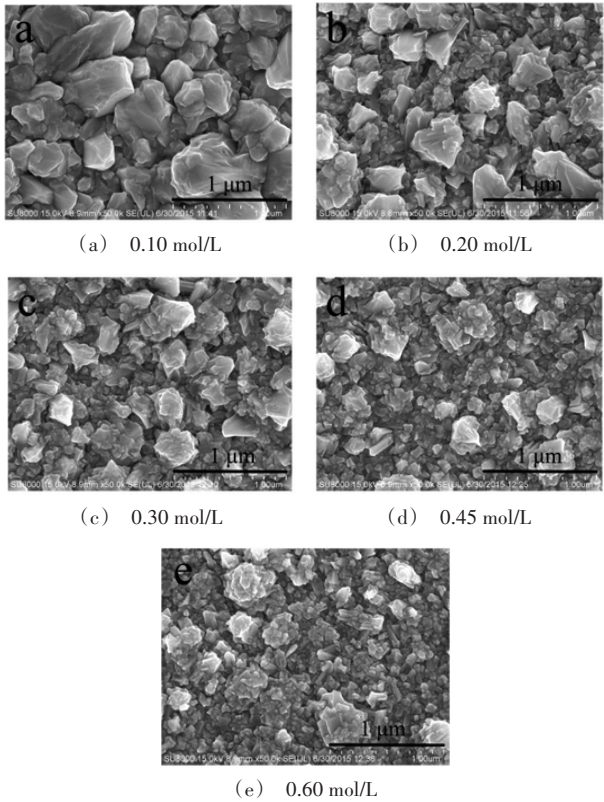


图4 DMH 浓度对金镀层形貌的影响^[44]

表5 DMH 体系镀液组成及操作条件^[42]

镀液组成及操作条件	镀液 A	镀液 B
H ₂ AuCl ₄ /(mol·L ⁻¹)	0.02	0.02
DMH/(mol·L ⁻¹)	0.08	0.08
Na ₃ PO ₄ /(mol·L ⁻¹)	0.20	—
柠檬酸钠/(mol·L ⁻¹)	—	0.20
柠檬酸/(mol·L ⁻¹)	—	0.10
pH	8.0	8.0
温度/℃	60	60

Yang 等^[45]通过老化实验测试了 DMH 体系的稳定性,老化后(大于一周)的镀液外观上与新配制镀液无明显差别。同时,老化后的镀液与新配制镀液在金电极上的循环伏安曲线特征相似,表明 DMH 体系稳定性高。DMH 分子的 2N 和 4N 均有配位能力,则 Au(DMH)₄有 12 种可能的结构,理论计算说

明以 $2\text{N}(4)\text{-Au}$ 形成的 $\text{Au}(\text{DMH})_4$ 分子是最稳定的结构^[44]。

2.2 硫三唑体系

Dimitrijević 等^[46-47]报道了硫三唑镀金体系。体系中 $\text{Au}(\text{III})$ 与两个硫三唑分子和一个甘氨酸分子配位。借助紫外-可见吸收光谱和电化学方法证明当 $\text{pH}=9.0$ 时,该配合物具有最高的稳定性。作者将硫三唑体系和氰化物体系在进行了对比^[12],实验结果表明当金镀层厚度为 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 时,两种体系中的得到的金镀层的表面粗糙度、显微硬度及结合力没有明显差异,硫三唑体系在装饰性镀金上具有应用前景。

2.3 次黄嘌呤体系

Chen 等^[48]报导了以富含N原子的次黄嘌呤作为配位剂的无氰镀金体系,通过加入添加剂PEI(聚乙烯亚胺)和SUMO(一种含硫化合物),获得光亮致密的金镀层,电流效率高达95%,详细镀液组成及操作条件如表6所示。未加入PEI-1800时,金镀层呈疏松、灰色;加入适量PEI-1800后金镀层为光亮的金黄色。图5为不同PEI-1800含量下镀层的SEM图。未加入PEI-1800时,晶粒直径约为450 nm且排列松散;加入PEI-1800后,晶粒直径减小至150 nm且紧密堆积。借助X光电子能谱(XPS)技术揭示镀层内几乎无有机物掺杂,为纯金镀层。镀液放置9个月无沉淀析出,并且放置两个月后的镀液与新配制的镀液在玻碳电极上的循环伏安曲线无明显区别,表明次黄嘌呤体系镀液稳定性较高。

2.4 茶碱体系

与次黄嘌呤类似,茶碱(THP)也是生物碱,拥

表6 次黄嘌呤体系镀液组成及操作条件^[48]

镀液组成及操作条件	参数范围
$\text{HAuCl}_4/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.03
次黄嘌呤 $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.18
$\text{KOH}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.00
PEI-1800/ppm	60
SUMO $/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	10
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25
pH	14.0

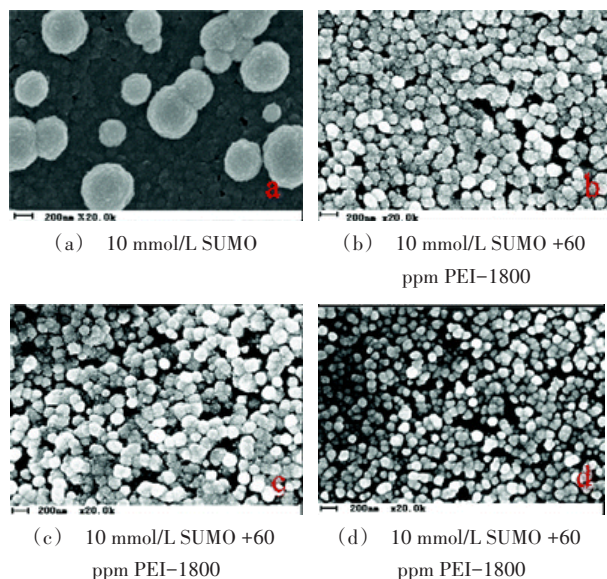


图5 PEI-1800浓度对镀层微观形貌的影响^[48]

有2个O原子和4个N原子,也是一种较理想的金属离子配体。Jin 等^[49-50]首次提出利用茶碱作为 $\text{Au}(\text{III})$ 配位剂的无氰镀金新工艺。通过茶碱- $\text{Au}(\text{III})$ 无氰镀金新工艺,可在 $0.1\sim 1.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 宽广电流密度范围内获得光亮、结晶致密的黄色金镀层。XPS表征显示镀层中无其他元素夹杂,为纯金镀层。

Jin 等^[49-50]还详细研究了茶碱与 $\text{Au}(\text{III})$ 的配位行为及配位离子的电极过程。首先通过紫外可见吸收光谱研究茶碱与 $\text{Au}(\text{III})$ 的配位行为。氯金酸溶液、茶碱溶液、摩尔比为1:2的氯金酸与茶碱混合溶液以及摩尔比为1:4的氯金酸与茶碱混合溶液的紫外-可见吸收光谱表征示于图6。紫外-可见吸收光谱阐明 $\text{Au}(\text{III})$ 与茶碱以摩尔比为1:2配位,并生成了新的物质。

随后,通过拉曼光谱确认茶碱与 $\text{Au}(\text{III})$ 发生配位。拉曼谱图表明,向THP溶液中加入氯金酸后,茶碱分子的C-N与 $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ 振动强度改变,表明茶碱分子的N原子与 $\text{Au}(\text{III})$ 发生配位。密度泛函理论计算配合物能量及成键键能,进一步指出具体的配位原子是茶碱分子(N7H 形式)中咪唑环内的N9原子(N9-Au 键能更高)。

最后,Jin 等^[50]在已发明以茶碱为配位剂的无氰镀金新技术基础上,电化学实验检测了茶碱- Au

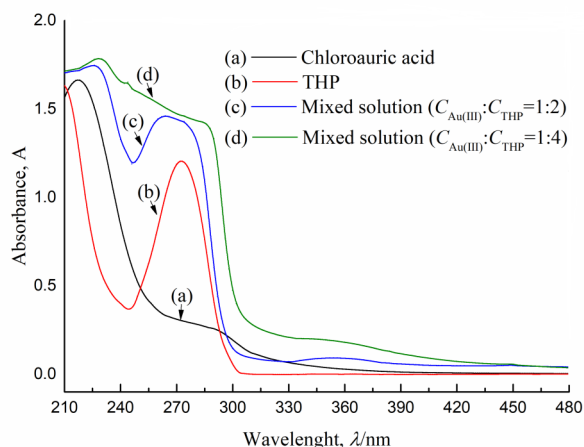


图6 紫外可见吸收光谱: (a) 氯金酸($C_{\text{Au(III)}} = 0.12 \text{ mmol/L}$); (b) THP ($C_{\text{THP}} = 0.12 \text{ mM}$); (c) 摩尔比为1:2的混合溶液($C_{\text{Au(III)}} = 0.12 \text{ mmol/L}$, $C_{\text{THP}} = 0.24 \text{ mmol/L}$); (d) 摩尔比为1:4的混合溶液($C_{\text{Au(III)}} = 0.12 \text{ mmol/L}$, $C_{\text{THP}} = 0.48 \text{ mmol/L}$)^[50]

(Ⅲ)配位离子的阴极还原行为。金电极上Au(Ⅲ)及茶碱-Au(Ⅲ)配位离子的伏安曲线如图7所示。研究表明,Au(Ⅲ)在0.42 V和0.24 V处出现两个还原峰;茶碱-Au(Ⅲ)配位离子分别在-0.22 V和-0.49 V处出现两个还原峰;它们分别对应Au(Ⅲ)的两步电还原,首先还原为Au(I),再由Au(I)还原为Au。Au(Ⅲ)与茶碱配位后两步还原电位均明显负移。

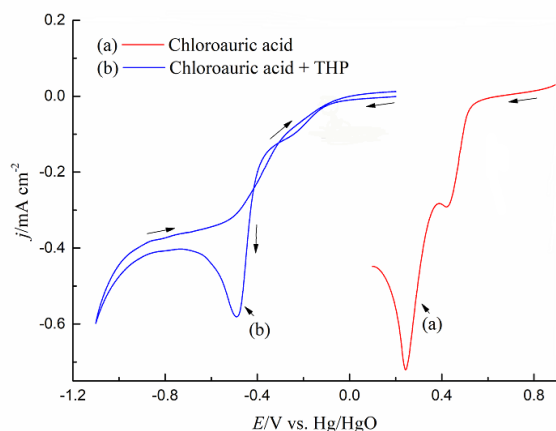


图7 茶碱-Au(Ⅲ)配位离子的伏安曲线,扫描速率10 mV/s: (a) 氯金酸溶液($C_{\text{Au(III)}} = 2.43 \text{ mmol/L}$); (b) 氯金酸与茶碱混合溶液($C_{\text{Au(III)}} = 2.43 \text{ mmol/L}$, $C_{\text{T}} = 14.58 \text{ mmol/L}$)^[50]

无氰Au(Ⅲ)镀金液稳定。生物碱或杂环化合

物应是一类Au(Ⅲ)新型配位剂。直接以原料简单、易得的氯金酸为Au(Ⅲ)镀金主盐原料来源,具有重要的工业意义。无氰Au(Ⅲ)镀金工艺尚处于研发和发展阶段,Au(Ⅲ)体系应成为无氰镀金重要的研发方向之一。

3 结论

无氰镀金新技术,不仅要保证镀层质量,还要保证镀液稳定性及工艺可操作性。传统的亚硫酸盐和硫代硫酸盐无氰镀金因镀液稳定性和镀层可能夹杂硫等问题而难以普及应用。无氰镀金新技术的研发重点在于筛选新型配位剂和添加剂。基础理论研究不仅可以阐明金沉积机制、镀液组分和添加剂的作用,而且可以促进发展新无氰镀金技术。

根据5,5-二甲基乙内酰脲、巯三唑、次黄嘌呤和茶碱Au(Ⅲ)镀金体系报道,可以得到光亮的黄金镀层,且镀液稳定性优于Au(I)无氰镀金体系。生物碱或杂环化合物应是一类Au(Ⅲ)新型配位剂。直接以原料简单、易得的氯金酸为Au(Ⅲ)镀金主盐原料来源,具有重要的工业意义。Au(Ⅲ)体系应成为无氰镀金重要的研发方向之一。

参考文献

- [1] Okinaka Y, Hoshino M. Some recent topics in gold plating for electronics applications[J]. Gold Bulletin, 1998, 31(1): 3-13.
- [2] Watanabe H, Hayashi S, Honma H. Microbump formation by noncyanide gold electroplating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(2): 574-579.
- [3] Dauksher W J, Resnick D J, Johnson W A, et al. A new operating regime for electroplating the gold absorber on x-ray masks[J]. Microelectronic Engineering, 1994, 23(1-4): 235-238.
- [4] Tsai D M, Lin B T. Defect detection of gold-plated surfaces on PCBs using entropy measures[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2002, 20(6): 420-428.
- [5] Kato M, Okinaka Y. Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications[J]. Gold

- Bulletin, 2004, 37(1-2): 37-44.
- [6] Wilkinson P. Understanding gold plating[J]. Gold Bulletin, 1986, 19(3): 75-81.
- [7] Sun W, Ivey D G. Development of an electroplating solution for codepositing Au-Sn alloys[J]. Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 1999, B65(2): 111-122.
- [8] Okinaka Y. Significance of inclusions in electroplated gold films for electronics applications[J]. Gold Bulletin, 2000, 33(4): 117-127.
- [9] 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): D687-D696.
- [10] Bures J. Cyanide gold-plating bath with luster-forming additives: CS134362[P].
- [11] Green T A. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications [J]. Gold Bull. (London, U. K.), 2007, 40(2): 105-114.
- [12] 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.
- [13] Bozzini B, D'urzo L, Mele C, et al. Au electrodeposition in presence of self-assembling organics: in situ study by sum frequency generation and surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2010, 88(3): 130-143.
- [14] Yang F, Yang L, Wu D, et al. Method for pulsed plating of nano-thick dense gold thin film on AFM silicon tip: CN103757675A[P].
- [15] Rapson W S, Groenwald T. Gold Usage [With Reference to the Use of Gold in Industry] [M]. Academic, 1978: 366.
- [16] Morrissey R J. A versatile non-cyanide gold plating system[J]. Plat. Surf. Finish., 1993, 80(4): 75-79.
- [17] Mason D. Precious metals plating. Part 1: time for gold sulfite?[J]. Plat. Surf. Finish., 1986, 73(4): 18-33.
- [18] Honma H, Kagaya Y. Gold plating using the disulfiteaurate complex[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(9): L135-L137.
- [19] Hydes P C, Middleton H. The sulfite complexes of gold. Their chemistry and applications in gold electrodeposition [J]. Gold Bulletin, 1979, 12(3): 90-95.
- [20] Kelly J J, Yang N, Headley T, et al. Experimental study of the microstructure and stress of electroplated gold for microsystem applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(6): C445-C450.
- [21] Gemmler A, Keller W, Richter H, et al. High-performance gold plating for microdevices [J]. Plat. Surf. Finish., 1994, 81(8): 52-58.
- [22] Christie I R, Cameron B P. Gold electrodeposition within the electronics industry [J]. Gold Bull. Gold Pat. Dig., 1994, 27(1): 12-20.
- [23] Josell D, Levin I, Moffat T P. Morphological Transitions during Au Electrodeposition: From Porous Films to Compact Films and Nanowires [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(12): D556-D567.
- [24] Watanabe H, Hayashi S, Honma H. Microbump formation by noncyanide gold electroplating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(2): 574-579.
- [25] Okinaka Y. Significance of inclusions in electroplated gold films for electronics applications [J]. Gold Bull. (London, U. K.), 2000, 33(4): 117-127.
- [26] Kato M, Okinaka Y. Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications[J]. Gold Bull. (London, U. K.), 2004, 37(1-2): 37-44.
- [27] Sullivan A M, Kohl P A. Electrochemical study of the gold thiosulfate reduction[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(5): 1686-1690.
- [28] Wang X, Issaev N, Osteryoung J G. A novel gold electroplating system: gold(I)-iodide-thiosulfate[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(3): 974-981.
- [29] Osaka T, Kato M, Sato J, et al. Mechanism of sulfur inclusion in soft gold electrodeposited from the thiosulfate-sulfite bath[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(10): C659-C662.

- [30] Pouradier J. Absorption spectra of cyanines in solution [J]. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1964, 61(7-8): 1107-14.
- [31] Osaka T, Kodera A, Isato T, et al. Electrodeposition of soft gold from a thiosulfate-sulfite bath for electronics applications [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(10): 3462-3469.
- [32] Kim M, Yokoshima T, Osaka T. Formation and analysis of high resistivity electroless NiReB films deposited from a sodium citrate bath [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11): C753-C757.
- [33] Liew M J, Roy S, Scott K. Development of a non-toxic electrolyte for soft gold electrodeposition: an overview of work at University of Newcastle upon Tyne [J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(4): 376-381.
- [34] Green T A, Liew M J, Roy S. Electrodeposition of Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Microelectronic Applications [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(3): C104-C110.
- [35] Green T A, Roy S. Speciation Analysis of Au(I) Electroplating Baths Containing Sulfite and Thiosulfate [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): C157-C163.
- [36] Perera W N, Senanayake G, Nicol M J. Interaction of gold(I) with thiosulfate-sulfite mixed ligand systems [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358(7): 2183-2190.
- [37] Green T A, Roy S. Speciation analysis of Au(I) electroplating baths containing sulfite and thiosulfate [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): C157-C163.
- [38] Osaka T, Okinaka Y, Sasano J, et al. Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2006, 7(5): 425-437.
- [39] Trasatti S J B, Bioenergetics. Standard Potentials in Aqueous Solution. : A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (Editors). Marcel Dekker, Basle, New York, 834 pp., US\$29.95 [J], 1987, 17(2): 319-320.
- [40] Ohtani Y, Sugawara K, Nemoto K, et al. Investigation of hydantoin derivatives as complexing agent for gold plating [J]. *Hyomen Gijutsu*, 2004, 55(12): 933-936.
- [41] Ohtani Y, Saito T, Sugawara K, et al. Coordination equilibria of hydantoin derivatives with gold ions [J]. *Hyomen Gijutsu*, 2005, 56(8): 479-480.
- [42] Ohtani Y, Sugawara K, Nemoto K, et al. Investigations of bath compositions and operating conditions of gold plating using hydantoin-gold complex [J]. *Hyomen Gijutsu*, 2006, 57(2): 167-171.
- [43] Sato J, Kato M, Otani H, et al. Substrate (Ni)-catalyzed electroless gold deposition from a noncyanide bath containing thiosulfate and sulfite II. Deposit characteristics and substrate effects [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(3): C168-C172.
- [44] Ren X F, An M Z. 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.
- [45] Xiaowei Y, Maozhong A, Yunwang Z, et al. Electrochemical behavior of gold (III) in cyanide-free bath with 5, 5'-dimethylhydantoin as complexing agent [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58: 516-522.
- [46] Dimitrijevic S, Rajcic-Vujasinovic M, Alagic S, et al. Formulation and characterization of electrolyte for decorative gold plating based on mercaptotriazole [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 330-336.
- [47] Dimitrijevic S, Stevic Z, Rajcic-Vujasinovic M, et al. The influence of novel organic gold complex on photore-sist layers of printed circuit boards [J]. *Metall. Mater. Eng.*, 2015, 21(4): 269-275.
- [48] Chen J S, Fang Y M, Qiu Q Y, et al. Electrodeposition of bright gold-a green path using hypoxanthine as a complexing agent [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(9): 2339-2343.
- [49] Yang F Z, Jin L, Liu C, et al. Cyanide-free gold-plating solution based on heterocyclic alkaloid coordinated trivalent gold and application thereof: CN108754553A [P].
- [50] Jin L, Liu C, Yang F Z, et al. Coordination behavior of theophylline with Au(III) and electrochemical reduction of the complex [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 304: 168-174.