无氰电镀用亚硫酸金钠溶液及硬金镀层制备①

张恒星[1,2]
(1.昆明理工大学, 云南 昆明 650031; 2.福建紫金贵金属材料有限公司, 福建 上杭 364200)

摘 要: 在硬金镀层无氰电镀技术基础上,基于乙醇可以反溶剂沉淀出亚硫酸金钠 $Na_3Au(SO_3)_2$,开发了非正王水溶金-Na_2SO_3 络合-乙醇反溶剂沉淀制备 $Na_3Au(SO_3)_2$ 工艺和综合性能良好的无氰电镀硬金配方。基于亚硫酸金钠-亚硫酸钠-EDTA-2Na 体系研究了不同添加剂对镀液和镀层的影响,并对镀液生命周期进行验证。结果表明:加入磷酸二氢钠能提高极限电流密度,但电镀效率显著降低;加入乙二胺能明显提高沉积速度,电流密度 3 mA/cm^2 时,镀层质量仍为光亮。在试验范围内,所得镀层硬度 100HV~140HV,镀层致密、孔隙度较低;电镀电流效率不低于 98%,镀液生命周期达到 6 以上,镀液体系阴极副反应较少。

关键词: 镀金; 无氰电镀; 亚硫酸金钠; 硬金镀层; 添加剂; 生命周期
中图分类号: TQ153 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.035
文章编号: 0253-6099(2026)02-0210-05

Preparation of Sodium Gold Sulfite for Cyanide Free Electroplating and Hard Gold Plating

ZHANG Hengxing[1,2]
(1.*Kunming University of Science and Technology*, *Kunming* 650031, *Yunnan*, *China*; 2.*Fujian Zijin Precious Metal Materials Co.*, *Ltd.*, *Shanghang* 364200, *Fujian*, *China*)

Abstract: Based on cyanide-free electroplating technology for hard gold plating, with ethanol as an anti-solvent for precipitation of sodium gold sulfite ($Na_3Au(SO_3)_2$), a process was developed for preparing $Na_3Au(SO_3)_2$, consisting of non-aqua regia gold dissolution and sodium sulfite complexation and precipitation with ethanol. Then, a cyanide-free formula for hard gold electroplating with good comprehensive performance was optimized. With the sodium gold sulfite - sodium sulfite - EDTA - 2Na as the plating system, the effects of different additives on bath and plating properties were investigated, and the metal turnovers (MTO) of the bath was also verified. The results show that an addition of sodium dihydrogen phosphate can increase the limiting current density but greatly reduce the electroplating efficiency; while an addition of ethylenediamine can obviously improve the deposition rate, and the obtained plating remains bright at the current density of 3 mA/cm^2. In an experiment by employing the proposed electroplating technology with two addititives, a plating was prepared with a microhardness of 100HV－140HV, presenting dense structure with low porosity. The current efficiency of electroplating was above 98% and the MTO of bath exceeded 6. The bath system exhibited weak cathodic reaction.

Key words: gold-plating; cyanide-free electroplating; sodium gold sulfite; hard gold planting; additive; MTO

镀金层耐变色性能强,可作为一种装饰性镀层。同时,镀金层具有耐腐蚀、耐磨损、接触电阻低、可焊性好等优良性能,又可作为功能性、防护性镀层,广泛用于印制线路板、半导体电子元器件和尖端军事设备制造等领域[1]。金镀层的制备工艺可分为有氰镀金和无氰镀金两大类。有氰镀金工艺是以氰化物为络合剂,其金镀层质量和电镀液稳定性较好,但氰化物有剧毒,难以满足安全生产操作和环境保护的相关要求[2]。同时,有氰镀金液中游离的 CN^- 会腐蚀光刻胶,限制其在半导体行业的应用[3]。另外,有氰镀金电流效率偏低,一般在 40%~70%之间。无氰镀金体系分为亚硫酸盐、硫代硫酸盐、柠檬酸盐、海因衍生物、卤化物、乙内酰脲等,不同体系电镀液配方和应用领域也有差别,成熟且已得到产业化应用的是亚硫酸盐无氰镀金体系[4]。目前关于亚硫酸盐无氰镀金体系相关研究较多[5-7]。亚硫酸盐无氰镀金体系主要有以下几点

① **收稿日期**: 2025-10-20
作者简介: 张恒星(1991—),男,河南郸城人,硕士,工程师,主要研究方向为有色金属冶炼和贵金属材料。E-mail:zhx1992csu@163.com

优势:① 可以沉积得到纯度高、平整度好、内应力低、延展性良好的金镀层[8];② 亚硫酸盐镀金体系绿色无毒,且不存在与光刻胶之间的兼容性问题[9];③ 亚硫酸盐镀金体系的阴极电流效率接近 100%[10]。目前,国内无氰镀金因制备技术和镀液体系问题,尚未得到广泛推广和大规模使用[11]。基于此,本文开发了非正王水溶金-Na_2SO_3 络合-乙醇反溶剂沉淀制备亚硫酸金钠——$Na_3Au(SO_3)_2$ 工艺和综合性能良好的无氰电镀硬金配方,并以亚硫酸金钠为无氰电镀金盐,通过添加主络合剂亚硫酸钠、辅助络合剂柠檬酸三铵、焦磷酸钾、EDTA-2Na、磷酸二氢钾、乙二胺等制备镀液性能稳定、镀层性能优异的无氰电镀硬金配方,对不同的体系和添加剂进行筛选,并对镀液生命周期进行验证。

1　实验材料及制备方法

1.1　实验原材料

实验原材料包括高纯金(≥99.99%)和 37%浓盐酸、68%浓硝酸、98%浓硫酸,以及氢氧化钠、亚硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠、乙二胺、酒石酸钠水合物、焦磷酸钾水合物等分析纯试剂。

1.2　亚硫酸金钠制备方法

按照金、盐酸、硝酸质量比 10∶30∶7进行溶金,控制温度为 80 ℃。然后用 NaOH 溶液调节 pH 值至 4.0~5.0。按照金、亚硫酸钠物质的量比 1∶6称取亚硫酸钠溶解于去离子水后,加入上述溶液中。按照所得溶液与乙醇体积比 1∶3,将乙醇加入溶液中,即得到 $Na_3Au(SO_3)_2$ 固体沉淀。充分搅拌后,采用有机系滤纸进行过滤,分离得到 $Na_3Au(SO_3)_2$ 固体。对所得 $Na_3Au(SO_3)_2$ 进行 2 遍乙醇淋洗或搅拌洗涤,按目标金含量 50 g/L 用水进行溶解得到亚硫酸金钠溶液。其工艺路线图见图 1。

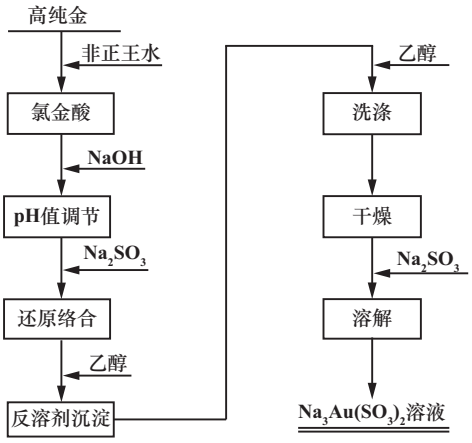


图 1　$Na_3Au(SO_3)_2$ 制备工艺流程

Fig. 1　Preparation process for $Na_3Au(SO_3)_2$

主要化学反应方程式如下:

$$HAuCl_4 + 3Na_2SO_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3Au(SO_3)_2 + 4NaCl + Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (1)$$

$$HAuCl_4 + 4NaOH \longrightarrow Au(OH)_3\downarrow + 4NaCl + H_2O \quad (2)$$

$$Au(OH)_3 + 3Na_2SO_3 \longrightarrow Na_3Au(SO_3)_2 + NaOH + Na_2SO_4 + H_2O \quad (3)$$

2　无氰镀金液体系实验

2.1　体系选择

以亚硫酸金钠溶液为金盐,配制亚硫酸金钠-柠檬酸三铵-亚硫酸钠、亚硫酸金钠-亚硫酸铵-焦磷酸钾、亚硫酸金钠-亚硫酸钠-EDTA-2Na 3 种镀液,各镀液 Au 质量浓度均为 10 g/L。3 种镀液的组成及含量见表 1。

表 1　镀液组成及含量

Table 1　Composition and content of baths

组别	药剂	分子式	目标质量浓度/(g·L^{-1})
A	亚硫酸金钠	$Na_3Au(SO_3)_2$	10(以 Au 计)
	亚硫酸钠	Na_2SO_3	80
	柠檬酸三铵	$C_6H_5O_7(NH_4)_3$	200
B	亚硫酸金钠	$Na_3Au(SO_3)_2$	10(以 Au 计)
	亚硫酸铵	$(NH_4)_2SO_3\cdot H_2O$	116
	焦磷酸钾	$K_4P_2O_7\cdot 3H_2O$	290
C	亚硫酸金钠	$Na_3Au(SO_3)_2$	10(以 Au 计)
	亚硫酸钠	Na_2SO_3	80
	EDTA-2Na	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8\cdot 2H_2O$	20

3 种电镀液镀前状态如图 2 所示。电镀液的初始状态均为无色透明状。

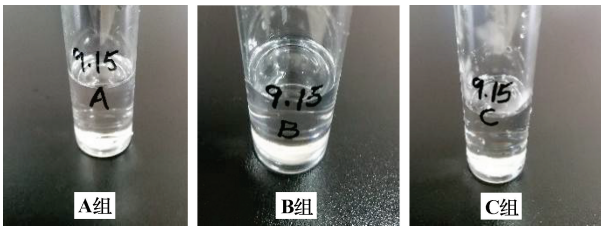


图 2　3 种电镀液镀前状态

Fig. 2　Status of three baths before plating

电镀前,对基体镍片进行前处理。采用 600#~3000#砂纸依次对镍片进行打磨抛光,分别经去离子水、无水乙醇、去离子水三道超声清洗。采用绝缘胶带将镍片背面绝缘,预留试样有效电沉积面积为 1 cm^2。

以电化学工作站为电源,采用镀铂钛网为阳极,并使阳极与阴极的面积比在 2∶1~4∶1之间。沉积工艺参数为:恒定电流、沉积时间 600 s、沉积温度 50 ℃、磁搅

拌转速 300~350 r/min。

3 种电镀液镀后状态如图 3 所示。

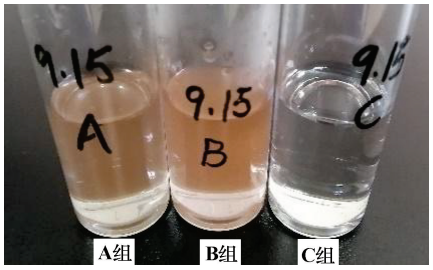


图 3 3 种电镀液镀后状态

Fig. 3 Status of three baths after plating

亚硫酸金钠-亚硫酸钠-柠檬酸三胺体系(A 组)中,电流密度 2 mA/cm^{2}时,镀层光亮;电流密度 4 mA/cm^{2}时,镀层哑光。镀后溶液浑浊,出现析金。

亚硫酸金钠-亚硫酸铵-焦磷酸钾体系(B 组)中,电流密度 2 mA/cm^{2}时,镀层光亮;电流密度 4 mA/cm^{2}时,镀层哑光。镀后溶液浑浊,出现析金。

亚硫酸金钠-亚硫酸钠-EDTA-2Na 体系(C 组)中,电流密度 2 mA/cm^{2}时,镀层光亮;电流密度 4 mA/cm^{2}时,镀层哑光。镀后溶液为无色透明。

综上所述,3 种配方中,只有亚硫酸金钠-亚硫酸钠-EDTA-2Na 体系(C 组)在电镀后溶液仍稳定。因此,选择在该组分配方基础上,通过添加剂来改善镀液极限电流密度及镀层性能。

2.2 添加剂对镀液体系的影响

在亚硫酸金钠-亚硫酸钠-EDTA-2Na三组分稳定体系基础上,探索不同添加剂对镀液体系的影响。分别加入硝酸铈、十二烷基硫酸钠、硫酸钠、苯亚磺酸钠、磷酸二氢钠、乙二胺、十二水合磷酸氢二钠和柠檬酸三胺等添加剂来评估镀层质量、电流密度、沉积速率及镀液稳定性,对应的镀液组成及电镀结果如表 2 所示。Ce^{3+}在镀金液中起到光亮剂的作用,在 C-1 和 C-9 镀液中分别加入 250×10^{-6}和 5×10^{-6}的硝酸铈(Ce^{3+}),结果表明,添加 5×10^{-6}的硝酸铈对镀层几乎无影响。在 C-2 镀液中加入表面活性剂十二烷基硫酸钠,电镀后镀液呈淡紫色。相较于原 C 体系,镀层外观变差。在 C-3 镀液中加入导电盐硫酸钠,镀层外观稍微变差。在 C-4 镀液中加入表面活性剂苯亚磺酸钠,镀层外观稍微变差。在 C-5 镀液中加入缓冲剂磷酸二氢钠,镀液极限电流密度变大,且镀层外观得到改善。在 C-6 镀液中加入辅助络合剂乙二胺,相较于原 C 体系,镀层无明显改善。在 C-7 镀液中,加入缓冲剂十二水合磷酸氢二钠,镀层呈烧焦状,相较于原 C 体系,有恶化的倾向。在 C-8 镀液中加入辅助络合剂柠檬酸三铵,电镀后镀液呈粉红色,主要原因是柠檬酸三铵分解,导致镀液体系不稳定[12]。在沉积速率方面,磷酸二氢钠、十二水合磷酸氢二钠、柠檬酸三铵和硫酸钠的加入使沉积速率降低,即加入添加剂使镀液副反应加大,镀液析氢[13]。硝酸铈、十二烷基硫酸钠、苯亚磺酸钠对沉积速率的影响不大。乙二胺的加入则使沉积速率明显提高。综上所述,加入磷酸二氢钠能提高镀液极限电流密度,而加入乙二胺则能显著提高镀液的沉积效率。

表 2 镀液组成及电镀情况

Table 2 Bath composition and electroplating

组别	药剂名称	质量浓度/(g·L^{-1})	pH 值	电流密度/(mA·cm^{-2})	电镀情况	沉积速率/(mg·A^{-1}·min^{-1})	镀后镀液情况
C-1	硝酸铈	$250\times10^{-6}Ce^{3+}$	7.16	2	光亮	100	无色透明
				4	哑光	73	
C-2	十二烷基硫酸钠	0.2	7.17	2	哑光	110	淡紫色
				4	哑光	105	
C-3	硫酸钠	70	7.02	2	光亮	80	无色透明
				4	哑光	100	
C-4	苯亚磺酸钠	0.5	7.17	2	光亮	90	无色透明
				4	哑光	88	
C-5	磷酸二氢钠	90	5.81	4	光亮	12	无色透明
				6	光亮	23	
C-6	乙二胺	10	9.05	2	光亮	121	无色透明
				4	哑光	120	
C-7	十二水合磷酸氢二钠	42	6.89	4	哑光	43	无色透明
				6	哑光	65	
C-8	柠檬酸三铵	200	6.94	6	哑光	60	粉红色
C-9	硝酸铈	$5\times10^{-6}Ce^{3+}$	7.04	2	光亮	35	无色透明
				4	哑光	75	

3　镀液生命周期验证

配方采用亚硫酸金钠(金质量浓度 10 g/L)-亚硫酸钠(80 g/L)-EDTA-2Na(20 g/L)体系,以磷酸二氢钠(90×10^{-6})和乙二胺(10×10^{-6})为添加剂。每 0.2 生命周期补加金盐 $Na_3Au(SO_3)_2$ 溶液至初始浓度,并调节镀液的 pH 值,每 0.2 生命周期监测镀液的硬度、粗糙度,同时每 1 生命周期监测镀液的波美度及电导率。当镀层的硬度值低于 100HV,采用碘量法测定镀液的 SO_3^{2-} 浓度,并用醋酸钙将镀液的 SO_3^{2-} 沉降至质量浓度 26.4 g/L。

镀层的显微维氏硬度控制在 100HV ~ 130HV 之间,基础镀液生命周期与镀层硬度的关系如图 4 所示。3.6 生命周期后,镀层硬度持续下降,为镀液的 SO_3^{2-} 富集造成。4.4 生命周期时,镀层硬度为 87.7HV。4.4 生命周期后,测得 SO_3^{2-} 质量浓度为 77.07 g/L。由前期 SO_3^{2-} 梯度试验可知,镀液 SO_3^{2-} 的富集造成了镀层硬度的持续下降。

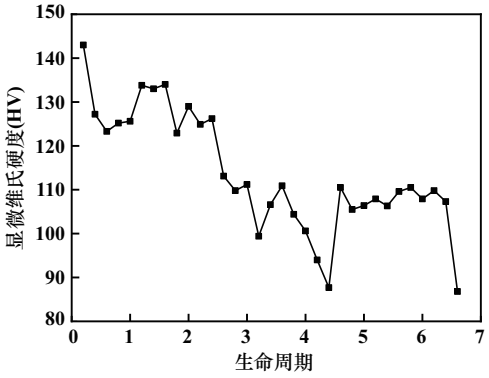


图 4　基础镀液生命周期与镀层硬度的关系

Fig. 4　Relationship between MTO of base bath and plating hardness

利用醋酸钙沉降法,通过计算加入一定量醋酸钙,将镀液的 SO_3^{2-} 沉降至质量浓度 26.4 g/L。过滤除掉亚硫酸钙沉淀,同时采用稀 H_2SO_4 或 NaOH 溶液将镀液 pH 值调节至 6.5 左右。醋酸钙沉降后,镀层的硬度迅速稳定到 100HV 以上。

在整个生命周期过程中,镀层外观光亮,镀层表面无起泡、麻点、裂纹和漏镀等现象。6.8 生命周期镀层及阳极板外观如图 5 所示。6.8 生命周期时,镀液过饱和,有盐析出;同时镀层表面、阳极板上均有白色的盐吸附。

目前,产业化镀液的使用周期一般在 4~5 生命周期,现有体系镀液具有使用寿命长的优势。镀液的波美度和电导率随着电镀的持续进行而逐渐增大。基础镀液电导率和波美度随生命周期的变化如图 6 所示。

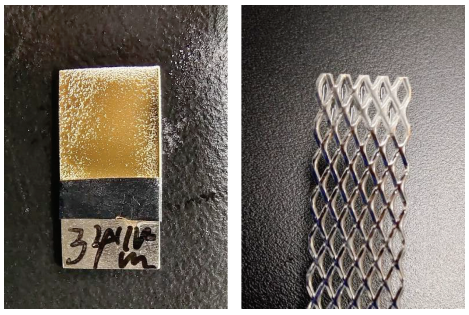


图 5　6.8 生命周期镀层及阳极板外观

Fig. 5　Appearance of plating and anode plate after 6.8 MTO

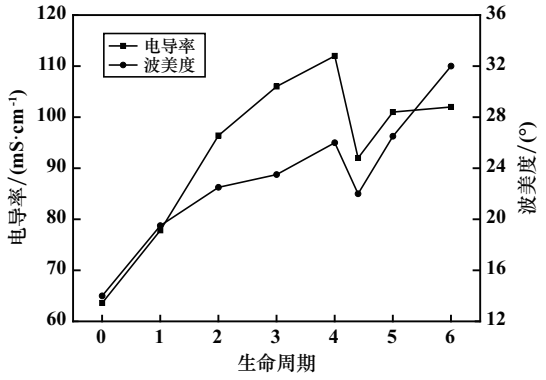


图 6　基础镀液电导率和波美度随生命周期的变化

Fig. 6　Variation of conductivity and Baume degree of base bath with MTO

电镀进行至 4 生命周期时,波美度由初始状态的 14°升至 26°,电导率由初始状态的 63.6 mS/cm 升至 112.0 mS/cm。随着电镀的进行,$Na_3Au(SO_3)_2$ 持续补加,镀液中 SO_3^{2-}、SO_4^{2-} 及其他离子富集,造成镀液密度及电导率增大。4.3 生命周期时,通过醋酸钙沉降镀液的 SO_3^{2-},镀液中 SO_3^{2-} 质量浓度由 77.07 g/L 降至 24.60 g/L。沉降后镀液的波美度降为 22°,电导率降为 92.0 mS/cm。随着电镀的持续进行,镀液波美度和电导率又逐渐上升。在 6 生命周期时,镀液波美度为 32°,对应的电导率为 102.0 mS/cm。

基础镀液电流效率与生命周期的关系见图 7。整个生命周期测试过程中,阴极电流效率均大于 98%。阴极副反应较少,镀层致密,孔隙度较低,生命周期达到 6 以上。

4　结论

1) 基于乙醇可以反溶剂沉淀出 $Na_3Au(SO_3)_2$,开发了非正王水溶金-Na_2SO_3 络合-乙醇反溶剂沉淀制备 $Na_3Au(SO_3)_2$ 工艺。以亚硫酸金钠溶液为金盐,配制亚硫酸金钠-亚硫酸钠 EDTA-2Na 镀液。

2) 镀液体系中添加5×10^{-6}硝酸铈对镀层几乎无

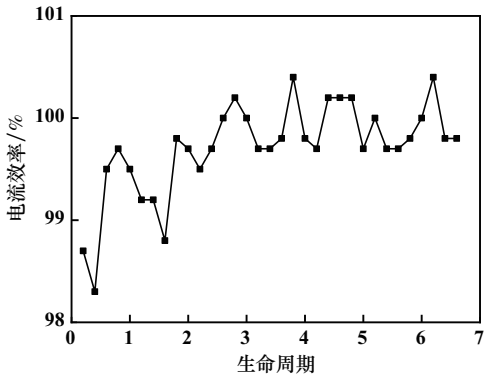


图7 基础镀液电流效率与生命周期的关系

Fig.7 Relationship between current efficiency of basic bath and MTO

影响,加入磷酸二氢钠能提高镀液极限电流密度,而加入乙二胺则能显著提高镀液沉积效率。

3) 采用亚硫酸金钠(金质量浓度 10 g/L)-亚硫酸钠(80 g/L)-EDTA-2Na(20 g/L)体系,以磷酸二氢钠(90×10^{-6})和乙二胺(10×10^{-6})为添加剂,制备的镀层硬度 100HV~140HV,镀层致密、孔隙度较低;电镀电流效率不低于98%,镀液生命周期达到6以上,镀液体系阴极副反应较少。

参考文献(References):

[1] 张宁,李哲,任长友,等. 亚硫酸盐无氰体系电镀金凸块性能的影响因素[J]. 电镀与涂饰, 2024,43(11):1-7.
ZHANG Ning, LI Zhe, REN Changyou, et al. Factors affecting the properties of gold microbumps electroplated in a cyanide-free sulfite-based bath[J]. Electroplating & Finishing, 2024,43(11):1-7.

[2] 衷水平,徐婷钰,陈江濠,等. 乙二胺添加剂对无氰亚硫酸盐体系电沉积金的影响[J]. 铜业工程, 2024(4):44-54.
ZHONG Shuiping, XU Tingyu, CHEN Jianghao, et al. Effect of ethylenediamine additive gold electroplating in cyanide-free sulfite bath[J]. Copper Engineering, 2024(4):44-54.

[3] 焦玉,李哲,任长友,等. 应用于封装凸块的亚硫酸盐无氰电镀金工艺[J]. 电镀与涂饰, 2024,43(5):39-45.
JIAO Yu, LI Zhe, REN Changyou, et al. Cyanide-free sulfite-based gold electroplating for microbump fabrication in packaging[J]. Electroplating & Finishing, 2024,43(5):39-45.

[4] 陈苏伟,解坤宪,曹秀芳,等. 高厚度均匀性晶圆双面电镀金技术[J]. 半导体技术, 2020,45(10):796-800.
CHEN Suwei, XIE Kunxian, CAO Xiufang, et al. Double-sided gold electroplating technology for wafers with high thickness uniformity[J]. Semiconductor Technology, 2020,45(10):796-800.

[5] 肖江,张超,张伟,等. 温度和电流密度对亚硫酸盐电镀金的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022,41(1):1-5.
XIAO Jiang, ZHANG Chao, ZHANG Wei, et al. Effects of temperature and current density on gold electroplating in a sulfite-based bath[J]. Electroplating & Finishing, 2022,41(1):1-5.

[6] 曾铭,吕泽满,吴博,等. 亚硫酸盐体系无氰化学镀金工艺优化及镀层性能[J]. 电镀与涂饰, 2021,40(23):1753-1757.
ZENG Ming, LYU Zeman, WU Bo, et al. Optimization of cyanide-free electroless gold plating in sulfite-based bath and coating properties[J]. Electroplating & Finishing, 2021,40(23):1753-1757.

[7] 杨家强,金磊,李威青,等. 亚硫酸盐无氰电沉积金新工艺及机制[J]. 电化学, 2022,28(7):89-96.
YANG Jiaqiang, JIN Lei, LI Weiqing, et al. Electrodeposition mechanism and process of a novel cyanide-free gold sulfite bath[J]. Journal of Electrochemistry, 2022,28(7):89-96.

[8] 王翀,向静,林亚宁,等. 亚硫酸无氰镀金技术在电子互连中的应用研究[J]. 印制电路信息, 2023,31(5):51-54.
WANG Chong, XIANG Jing, LIN Yaning, et al. Application of sulfite cyanide-free gold plating in high-density gold interconnects[J]. Printed Circuit Information, 2023,31(5):51-54.

[9] 李冰,李宁,谢金平,等. 亚硫酸盐体系置换镀金的性能表征及工艺优化[J]. 电镀与涂饰,2016,35(9):444-448.
LI Bing, LI Ning, XIE Jinping, et al. Characterization of gold coating plated by immersion in sulfite-based bath and process optimization[J]. Electroplating & Finishing, 2016,35(9):444-448.

[10] 唐定. 无氰金盐亚硫酸金钠中氯离子的脱除研究[J]. 黄金, 2023,44(3):93-96.
TANG Ding. Study on removal of chlorine ions from cyanide-free gold salt sodium gold sulfite[J]. Gold, 2023,44(3): 93-96.

[11] 田苗,瞿敏妮,沈赟靓,等. 低金含量镀液的无氰金电镀研究[J]. 实验室研究与探索, 2020,39(6):52-55.
TIAN Miao, QU Minni, SHEN Yunliang, et al. Non-cyanide gold electrodeposition with low gold content electrolyte[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2020,39(6):52-55.

[12] 牛振江,胡钟霆,陈萍,等. 柠檬酸盐体系低温化学镀镍的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005,24(9):9-11.
NIU Zhenjiang, HU Zhongting, CHEN Ping, et al. Study on low temperature electroless nickel plating from citrate bath[J]. Electroplating & Finishing, 2005,24(9):9-11.

[13] 李立清,冯罗,吴盼旺,等. 新型次磷酸钠体系化学镀铜添加剂及其对镀液和镀层性能的影响[J]. 表面技术,2020,49(7):329-337.
LI Liqing, FENG Luo, WU Panwang, et al. Novel electroless plating copper additives for sodium hypophosphite system and its effect on the properties of plating bath and coating[J]. Surface Technology, 2020,49(7):329-337.

引用本文:张恒星. 无氰电镀用亚硫酸金钠溶液及硬金镀层制备[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):210-214.

ZHANG Hengxing. Preparation of sodium gold sulfite for cyanide free electroplating and hard gold plating[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):210-214.