

А. Б. Попова¹¹ АО «НПП «Радар ммс»»

ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

В статье описан механизм процесса золочения, рассмотрены варианты составов для получения золотых химических покрытий и особенности использования разных видов основы, отмечены достоинства и недостатки различных растворов химического золочения.

Ключевые слова: химическое золочение, восстановление золота, цианистые растворы, цитратные растворы.

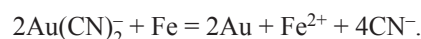
При изготовлении изделий радиоэлектронной техники широко применяются химические металлические покрытия, обладающие уникальным комплексом физико-механических и химических характеристик. Для многих радиоэлектронных деталей финишным металлопокрытием является золото, которое обладает высокой антикоррозийной стойкостью, прекрасной паяемостью, низким переходным сопротивлением, высокой электропроводностью, способностью образовывать низкоплавкую эвтектику. Все это позволяет значительно повысить надежность и срок службы приборов.

В промышленности используется в основном гальванический способ нанесения золотых покрытий. Такой способ обладает рядом недостатков, особенно применительно к производству радиоэлектронных деталей. В связи с миниатюризацией, усложнением конструкции изделий, увеличением сложности рисунка токопроводящих дорожек изделий резко возрастают трудозатраты при монтаже деталей на токопроводящие подвески, представляющие собой громоздкие и дорогостоящие конструкции. Низкая рассеивающая способность электролитов гальванического золочения и большая площадь технологической арматуры, необходимой для монтажа и покрытия всех участков деталей, приводит к значительному непроизводительному расходу золота при подобном способе нанесения золотых покрытий.

Этих недостатков лишен метод химического нанесения золотых покрытий, который является наиболее перспективным при нанесении на миниатюрные, сложнопрофилированные детали. Этот способ отличается высокой равномерностью распределения золота по поверхности деталей и возможность локального покрытия золотом их функциональных участков.

Одним из традиционных способов нанесения относительно тонких золотых покрытий на основы

из более отрицательных, чем золото, металлов – меди, железа, никеля и их сплавов – является процесс контактного золочения. Изделие погружается в раствор соли золота с различными активирующими добавками, золотое покрытие образуется за счет контактного вытеснения золота из электролита металлом основы, например:



Как только вся поверхность изделия покрывается беспористым слоем золота, процесс осаждения, продолжающийся всего несколько минут, прекращается. Покрытия имеют толщину не более 0,2–0,3 мкм с небольшой пористостью.

Для получения покрытий большей толщины растворы золочения должны содержать восстановитель – гидразин, формальдегид, гипофосфит натрия, боргидриды щелочных металлов. В этих случаях осадок формируется не только в результате контактного обмена, но и в результате химического осаждения металла, в основе которого лежит электрохимический процесс восстановления ионов золота до металла и окисления восстановителя. Толщина получаемых таким путем покрытий достигает несколько микрометров.

Растворы химического золочения для удобства можно разделить на группы:

- Щелочные цианистые растворы ($\text{pH} \geq 9$), в состав которых входит (кроме соли золота) едкий калий, способствующий доведению pH электролита до рабочих значений, и цианистый калий, стабилизирующий цианистый комплекс золота. В качестве восстановителей рекомендуется применять аминокбораны, гипофосфит натрия, боргидрид калия.
- Щелочные бесцианистые растворы ($\text{pH} \geq 9$), не содержащие избытка свободного цианида.

Основными компонентами таких электролитов являются соль золота и железосинеродистый калий. В качестве добавок рекомендуется применять тринатрийфосфат с едким натрием и сульфитом натрия, едкий натрий с трилоном Б и сегнетовой солью, трилон Б с гидразин-гидратом, гидроксид аммония с аминами.

в) Кислые и нейтральные растворы ($\text{pH} \leq 8$). В большинстве описанных растворов используется добавка органической, чаще лимонной кислоты, а также цитраты калия, аммония и натрия. Для доведения pH растворов до рабочих значений рекомендуется применять 25%-й раствор аммиака. В качестве восстановителей в таких растворах служат гипофосфит натрия, гипофосфит натрия с боргидридом и активатором – ацетатом кобальта, гидразин-гидратом, производными гидразина.

Из щелочных цианистых растворов химического золочения можно наносить золотые покрытия с относительно большой скоростью и толщиной до 20–25 мкм на основы из серебра, меди, теллура, кобальта, никеля, палладия, платины.

Кинетика выделения золота из цианистых растворов разными восстановителями отличается друг от друга.

С увеличением содержания гидроксида калия с 0,005 до 0,4 моль/л в растворе золочения KCN_4 скорость выделения золота на основе из чистого золота (что моделирует процесс наращивания беспористого золотого покрытия) падает. Повышение концентрации KCN с 0,1 до 0,2 моль/л также снижает скорость золочения.

Повышение концентрации боргидрида калия с 0,1 до 0,8 моль/л ускоряет процесс золочения, но растворы становятся менее стабильными.

На кинетику выделения золота сильно влияет температура, увеличение которой на каждые 10°C выше 60°C приводит к двукратному возрастанию скорости осаждения золота. В качестве рабочей температуры растворов рекомендуется температура $75\text{--}80^\circ\text{C}$, выше которой может начаться самопроизвольное разложение электролитов.

Покрытия, полученные из цианистых растворов химического золочения, обладают некоторыми недостатками по сравнению с покрытиями, осажденными из гальванических ванн. Покрытия цианистых растворов более пористые и имеют большую микротвердость, обусловленную наличием в них внутренних напряжений.

К недостаткам цианистых растворов химического золочения относится, прежде всего, их высокая токсичность, что в ряде случаев делает недопустимым их применение. Этими недостатками не обладают железосинеродистые электролиты химического золочения.

Основными компонентами таких электролитов являются дицианоаурат калия, железосинеродистый калий, углекислый натрий. В качестве восстановителей рекомендуется использовать гипофосфит натрия или боргидрид калия.

Недостаточно высокая стабильность любых железосинеродистых электролитов химического золочения является их общим недостатком, поэтому такие растворы могут использоваться только один раз.

В радиоэлектронной технике для металлизации ряда деталей щелочные растворы будут непригодными, так как в них нестойки фоторезисты, стекло, керамика, различные герметики, используемые во многих изделиях. Поэтому наиболее предпочтительными являются кислые электролиты химического золочения.

Основными компонентами этих растворов являются соль золота в виде дицианоаурата калия или золотохлористоводородной кислоты, фосфорная или органические кислоты (лимонная, яблочная и другие), а также различные добавки. В связи с тем, что отечественная промышленность выпускает соль золота только в виде дицианоаурата калия, для практических целей представляют интерес в основном растворы на основе этой соли. В качестве восстановителей рекомендуется применять гипофосфит натрия, гидразин, формалин и другие восстановители.

Наиболее изученными являются растворы золочения с гипофосфитом натрия в качестве восстановителя.

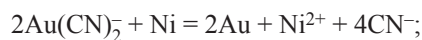
Из растворов химического золочения с гипофосфитом натрия процесс осаждения золота протекает только на основах из электроотрицательных металлов (пермаллой, железо, никель, ковар, химически осажденный сплав никель-фосфор). На основах из электроположительных металлов (олово, золото и др.) процесс осаждения золота не идет.

Скорость осаждения золота из подобных электролитов заметно зависит от материала основы. Большие скорости осаждения наблюдаются на химически осажденном никеле, меньшие – на электролитическом никеле. Аналогично уменьшаются и конечные толщины покрытий. Например, на химически осажденном никеле за час осаждается золотое покрытие толщиной 0,7 мкм, а на пермаллое – только 0,4 мкм.

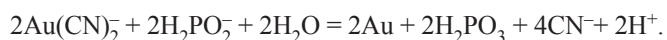
На золотой основе процесс осаждения золота в таких растворах не протекает. Это условие, а также зависимость толщины получаемых золотых покрытий от вида металлической основы обусловлены каталитическим влиянием электроотрицательного металла основы на процесс химического выделения золота.

На макропаре никель-золото (никель и другие отрицательные металлы) с разделенными электродами пространствами, залитыми соответствующими растворами, опытным путем определено, что выделение золота на электроотрицательных основах осуществляется двумя способами:

а) контактным с вытеснением золота:



б) взаимодействием дицианоаурата калия с гипофосфитом на поверхности основы, каталитически активной в отношении реакции окисления гипофосфита. Этот механизм имеет электрохимическую природу и состоит из сопряженных катодной и анодной стадий. Второй механизм можно условно описать уравнением



Последняя реакция, вероятно, имеет более сложный характер, так как всегда сопровождается выделением водорода на погруженном в раствор образце.

Соотношение между двумя механизмами зависит от вида металла основы и от степени перекрытия ее осажденным золотом. В начальный период осаждение золота идет в основном за счет его контактного вытеснения электроотрицательной компонентной основы. При перекрытии золотом значительной части поверхности основы процесс начинает идти преимущественно уже за счет химического восстановления ионов золота гипофосфитом с пространственным разделением катодной и анодной стадий. Последняя протекает на каталитически активных, открытых для нее участках основы. Различия в активности металлических основ к реакциям их анодной ионизации и анодного окисления гипофосфита и являются причиной различных толщин золотых покрытий, образующихся на разных основах.

При перекрытии всей поверхности основы беспористым слоем золота процесс его осаждения прекращается, так как золото не обладает каталитическими свойствами к реакции окисления гипофосфита в данных растворах. Чистота золота, получаемого в таких растворах, достигает 99,9%.

Из стандартных кислых растворов химического золочения с гипофосфитом получить относительно толстые золотые покрытия (2–3 мкм) на любых основах из электроотрицательных металлов не представляется возможным.

Растворы химического золочения с гипофосфитом, работающие в области значений pH = 6,5–7,0, обладают высокой стойкостью и при корректировке

по золоту и гипофосфиту служат длительное время. При уменьшении pH до 4 их стойкость снижается, и через несколько часов работы они разлагаются с выпадением осадка в объеме раствора.

Для получения более толстых золотых покрытий в кислый раствор химического золочения с гипофосфитом предложено вводить добавки дихлорида кобальта и тиомочевины.

Однако при проверке оказалось, что при нагревании такого раствора до рекомендованной температуры он разлагается с выпадением осадка золота. Причиной нестабильности является гипофосфитный компонент, исключение которого из рецептуры раствора привело к стабилизации последнего.

Наибольшее влияние на скорость золочения оказывает тиомочевина, при отсутствии которой скорость золочения на химически осажденном никеле довольно мала. При введении в раствор тиомочевины 150 г/д в течение 1,5-часового процесса удается получить желтые матовые золотые покрытия толщиной в 3,5 мкм. Последующая выдержка образцов в растворе уже практически не изменяет толщины покрытий.

Заключение

Большое количество работ по созданию растворов химического золочения свидетельствует о значительном внимании практиков к этому методу нанесения золотых покрытий. Реакция окисления восстановителей, применяемых чаще других в таких растворах на металлических основах, имеет электролитический характер и значительно заторможена, особенно на золоте. Одним из затруднений в разработке промышленных растворов химического золочения является невыясненность механизма электролитического торможения процесса.

Из рекомендованных растворов химического золочения каталитическая активность золота по отношению к процессу наблюдается только в цианистых растворах с боргидридом и диметиламинобораном, а также в кислых растворах с гидразинным восстановителем. Такие растворы могут быть использованы для нанесения относительно толстых малопористых золотых покрытий. В остальных растворах золочения процесс выделения золота протекает или по механизму контактного вытеснения, или по соединенному с ним механизму реагирования восстановителя (на основе из отрицательного металла), который прекращается после перекрытия поверхности основы малопористым слоем золота. На максимальную толщину получаемых покрытий влияют металл основы и активирующие добавки раствора. Они же не позволяют получать относительно толстые покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курноскин, Г.А., Дьяконов, В.А., Флеров, В.Н. Осаждение золота из гидразинного электролита химического золочения // Известия вузов СССР. Химия и химическая технология. – 1980. – № 6. – С. 742–744.
2. Курноскин Г.А., Флеров В.Н., Шульпин Г.П. Химическое золочение в электронной технике // Технология, организация производства и оборудования. – 1985. – № 12. – С. 2–7.
3. Пат. 386285 (США). Electroless Gold Plating on Ref Ractory metals. Richard Keut Tru eblood. Lencadia, Galif., assignor to Geramic System. Sun Diego, Calif.
4. Грилихес, С.Я., Тихонов, К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. – СПб.: Химия, 1990.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Попова Анна Борисовна, инженер-технолог, АО «НПП «Радар ммс»», Санкт-Петербург, ул. Новосельковская, д. 37, e-mail: popova_ab@radar-mms.com.

For citation: Radiopromyshlennost. – 2016. – № 2. – P. 75–78.

А.В Попова

CHEMICAL METHOD OF COATICATION OF A GOLD COATING ON RADIOELECTRONIC UNITS

The mechanism of a gold coating method is described and variants of compositions used for gold coating application are considered. The features of using of various types of basis are considered, advantages and disadvantages of various types of chemical gilding solutions are noted.

Keywords: chemical gilding, gold reduction, cyanic solutions, citrate solutions.

REFERENCES

1. Kurnoskin, G.A., D'yakonov, V.A., Flerov, V.N. Osazhdenie zolota iz gidrazinnogo elektrolita himicheskogo zolocheniya // Izvestiya vuzov SSSR. Himiya i himicheskaya tehnologiya. – 1980. – № 6. – S. 742–744.
2. Kurnoskin G.A., Flerov V.N., Shul'pin G.P. Himicheskoe zolochenie v elektronnoi tehnike // Tehnologiya, organizaciya proizvodstva i oborudovaniya. – 1985. – № 12. – S. 2–7.
3. Pat. 386285 (SShA). Electroless Gold Plating on Ref Ractory metals. Richard Keut Tru eblood. Lencadia, Galif., assignor to Geramic System. Sun Diego, Calif.
4. Grilihes S. Ya., Tihonov K.I. Elektroliticheskie i himicheskije pokrytiya. Teoriya i praktika. – SPb.: Himiya, 1990.

AUTHOR

Popova Anna, process engineer, «NPP “Radar mms”» JSC, 37, Novosel'kovskaya st., Saint-Petersburg, e-mail: popova_ab@radar-mms.com.