纳米碳孔金属化直接电镀技术

段远富，高四，张伟，黄锐
（中南电子化学材料所，武汉 430070）

摘要：纳米碳直接电镀的出现对传统的PTH是个挑战，它最大的特点就是替代传统的化学镀铜工艺，利用物理作用形成的导电膜就可以直接进行电镀。工艺程序简便，减少了控制因素，与传统PTH制程相比，使用药品数量减少，生产周期大大缩短，生产效率大幅度提高，环境友好，污水处理费用减少，使印制电路板制造的总成本降低。

关键词：纳米碳；孔金属化；直接电镀
中图分类号：TQ153.1+4　　**文献标识码：**A
文章编号：1672－9242(2013)01－0114－04

Direct Plating Technology for PTH Nano-carbon

DUAN Yuan-fu, *GAO Si*, *ZHANG Wei*, *HUANG Rui*
(South-center Electronic Chemical Material Institute, Wuhan 430070, China)

Abstract: The emergence of nano-carbon direct plating is a challenge to traditional PTH. The characteristic of nano-carbon direct plating is that substitute traditional chemical copper plating and direct plating through conductive film formed by physical effect. The process of nano-carbon direct plating is simplified; controlling factors of the process are reduced; chemical reagents used are less compared with traditional PTH. The process has the advantages of shorter production circle, greatly improved production efficiency, environment friendly, and less waste water treatment costs, which reduces total printed circuit board manufacturing costs.

Key words: nano-carbon; plated through hole; direct plating

采用化学沉铜进行的孔金属化(PTH)工艺，在印制电路上的应用已有50多年。由于这种技术被广泛采用，促进了印制电路工艺的飞速发展。然而，PTH工艺同时也带来了一些不可克服的缺点，例如工艺前处理复杂，易产生质量失控，三废污染严重，生产成本增加等。基于上述原因，国内外的非化学镀铜孔金属化技术不断发展，主要有钯/锡胶体法、高分子导电膜和石墨/炭黑法3种方式[1—2]，前两种方法成本相对较高，后者成本较低，且加工较简单，原材料环保无毒。以碳作为导电层的物质有石墨和炭黑两种[3—5]，石墨导电性好，但颗粒较大，且需加入烯丙基等连接剂，不易清洗；炭黑作为导电层，颗粒较

收稿日期：2012-08-20
作者简介：段远富(1968—)，男，湖北武汉人，工程师，主要研究方向为印制板专用化学材料。

小,多为纳米级别,在基材表面涂布均匀,但导电性好的炭黑本身在水中不易分散,目前人们多对其进行氧化等改性处理,在不影响导电性的同时,以期提高其水溶性[6]。笔者多年来致力于纳米碳孔金属化技术研究,对此技术的改良研发不断寻求新的突破,不仅弥补了PTH工艺所带来的不足,而且超越了石墨孔化技术。

1　纳米碳孔金属化的优点

1)纳米碳孔化液不含有传统的化学镀铜成分,取消甲醛和危害生态环境的化学物质如EDTA,EDTP等在配方中的使用,属于环保型产品。

2)工艺流程简化,效率提升,纳米碳孔化制程只需20 min,代替了极薄而难以控制的中间层(化学镀铜层),从而改善了电镀铜的附着力,提高了PCB/FPC孔金属化的可靠性;可放置3~4 d再电镀。

3)溶液的分析、维护和管理使用程序大幅简化。

4)与传统的PTH相比,操作便捷,生产周期短,用水量少,仅为化学沉铜的10%~15%,废物处理费用减少,从而降低了生产的总成本。

5)设备简单,投资少,产线易于控制,管理成本低。

2　纳米碳孔化技术和工艺

2.1　纳米碳孔化原理

纳米碳孔化是指将精细的炭黑粉浸涂在孔壁上形成导电层,然后进行直接电镀。它的关键技术就是纳米碳溶液成分的构成。将精细的炭黑粉均匀分散在介质内即去离子水中,利用溶液内的表面活性剂使溶液中均匀分布的炭黑颗粒保持稳定,同时具有良好的润湿性能,使炭黑充分被吸附在非导体的孔壁表面上,形成均匀细致、结合牢固的导电层。

2.2　炭黑的吸附反应原理

纳米碳孔化溶液内炭黑表面带有负电荷,钻孔后的孔壁树脂表面也带负电荷,二者相排斥,不能静电吸附,直接影响炭黑的吸附效果。孔壁通过带正电荷的调整剂调节,树脂表面所带的负电荷被中和,甚至还能被赋予正电荷,从而便于炭黑吸附,如图1所示。

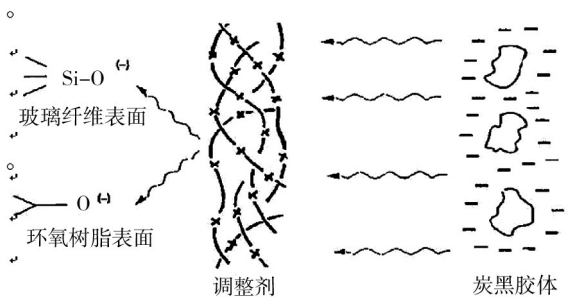


图1　纳米碳吸附模拟

Fig. 1　Simulation of nano-carbon adsorption

2.3　纳米碳孔化溶液构成成分

纳米碳孔化溶液主要由精细的炭黑粉(颗粒直径为0.05~0.1 μm)、液体分散介质即去离子水、表面活性剂等组成,与传统的石墨粉有着明显的区别。

如图2所示,炭黑比传统石墨的粒径要小许多,并且石墨粒径越大,越"疏松"。粒径较小、三维尺寸相近的炭黑可以在孔壁吸附得更均匀细致,与孔壁的结合力更牢固,电镀铜层的可靠性更高。

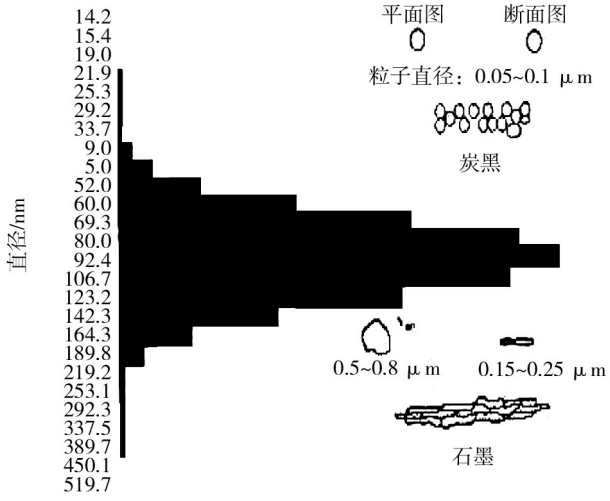


图2　炭黑与石墨比较

Fig. 2　Comparison of carbon black and graphite

2.4　工艺对比

1)纳米碳孔金属化:纳米碳孔化处理→烘干→微蚀→水洗→水洗→烘干。

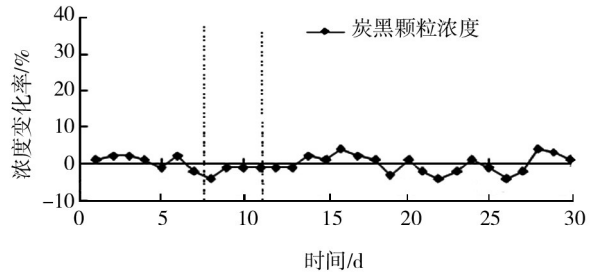
2)化学沉铜:除油→热水洗→水洗→水洗→微

蚀→水洗→水洗→预浸→活化→水洗→水洗→解胶→水洗→水洗→化学沉铜。

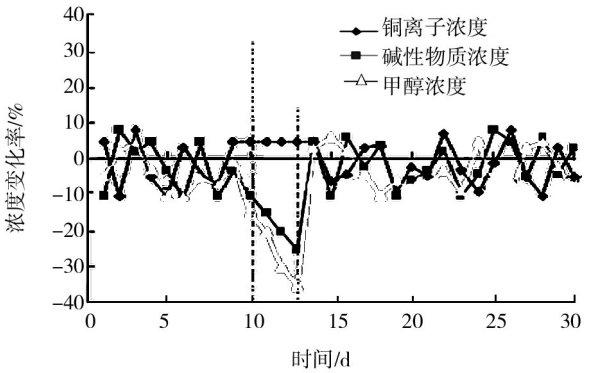
纳米碳孔化较化学沉铜来说少了十多道工序，简化了工艺流程，大大提高了生产效率，全流程耗时约20 min；缩短做板周期的同时也减少了用水量，减少了废水的处理量，环保无污染，从而降低了生产的总成本。

2.5 优越的槽液稳定性

如图3所示，纳米碳孔化制程中炭黑颗粒浓度比较稳定，波动不大，而化学镀铜制程中的铜离子、碱性物质和甲醛的浓度波动很大，这样维护起来较困难，而且维护成本比纳米碳孔化的维护成本要高很多。



a 纳米碳孔化制程



b 化学镀铜制程

图3 物质含量波动

Fig. 3 Fluctuations in material content

2.6 节约人力

通过对纳米碳孔化流程和化学镀铜流程的比较（见表1），不难发现无论是从分析项目、启动活性、槽液保养，还是插架清理方面，纳米碳孔化工艺都可以大大减少人的工作量，从而节约了劳动力。

表1 保养维护

Table 1 Maintenance

	纳米碳孔化流程	化学镀铜流程
分析项目	2项4种化学物质	7项14种化学物质
启动活性	无负载限制	有负载限制
槽液保养	连续使用一年	一星期一次
插架清理	不需要	需要

3 纳米碳孔化性能测试

3.1 纳米碳孔化的可靠性项目测试

通过IPC标准对纳米碳孔化后直接电镀的板进行浸锡试验、热冲击试验和焊锡重工测试，见表2。结果均为合格，说明了该纳米碳孔化产品可靠性非常高。

表2 纳米炭孔化可靠性测试

Table 2 Reliability test of nano-carbon hole

测试项目	测试方法及参考标准	次数	测试结果
浸锡试验	IPC-TM-650(2,6,8)	6	合格
热冲击试验	IPC-TM-650(2,6,6)Class A	7	合格
焊锡重工测试	IPC-TM-650(2,4,36)	5	合格

3.2 纳米碳孔化处理后耐热性能测试

如图4所示，8层的FR-4板材在温度为260 ℃、时间为10 s的情况下热冲击7次，孔壁的铜层仍然完好，内层的连接也很好，说明了纳米碳孔化后的电镀铜层的耐热性能非常好。

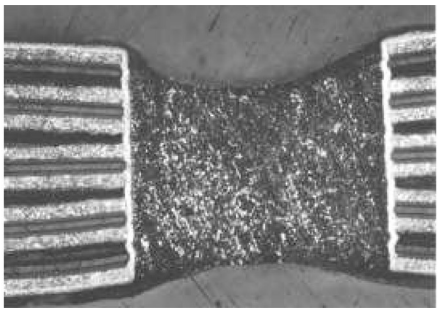


图4 热冲击试验

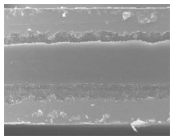
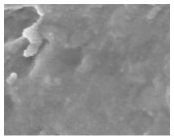
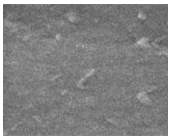
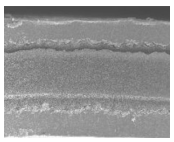
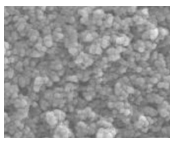
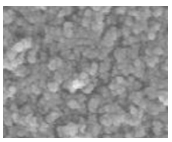
Fig. 4 Thermal shock test

3.3　在FR-4板材上的吸附

在高倍显微镜下对比未处理和纳米碳孔化后的玻璃纤维层和环氧树脂层的表面,结果见表3,可以看到炭黑颗粒的吸附非常均匀细致,这样电镀层也将会非常均匀细致,镀层可靠性高。

表3　纳米碳孔化处理前后形貌

Table 3　Morphology of the nano-carbon hole before and after treatment

	被吸附层	玻璃纤维层	环氧树脂层
纳米碳孔化前			
纳米碳孔化后			

4　纳米碳孔化与化学沉铜后工序比较

1）纳米碳孔化:纳米碳孔化工艺→湿膜印刷(或干膜)→曝光→显影→电镀铜→电镀锡(或电镀镍金)→去膜→蚀刻。

2）化学沉铜:化学沉铜工艺→全板镀铜→湿膜印刷(或干膜)→曝光→显影→图形镀铜→电镀锡(或电镀镍金)→去膜→蚀刻。

从后工序比较,纳米碳孔化工艺省掉全板镀铜,节约成本的同时,大大提高了生产效率。表面不进行全板镀铜,蚀刻线宽控制得到了改善,同时提升了蚀刻品质。

5　结论

纳米碳孔化液已配套生产了多种计算机、通讯雷达、医疗设备等电子产品用印制电路板。使用证明,该工艺完全可以取代传统的化学镀铜孔金属化工艺。工艺的流程、操作、控制、维护极其简便,纳米碳孔化液稳定性好,易调节和维护,无负载限制,该液无毒、无味、无腐蚀,最显著的特点是去除了甲醛,减少了三废污染。大量试验数据表明,经纳米碳孔化处理后的孔壁,其铜箔附着力等技术指标均超过IPC规格。纳米碳孔化工艺既适应小批量进行,又能形成流水线操作,减少占地面积,缩短生产周期,降低生产成本。纳米碳孔化液对尺寸比较大的孔渗透力较好(悬浮液的黏度接近水的黏度),对直径为0.3 mm的孔也能适应。非化学镀铜孔金属化-纳米碳孔化工艺,是印制双、多层板和软板的一个发展方向,有极高的推广和应用价值。

参考文献:

[1]　刘义. PCB孔金属化几种制作工艺的分析[J]. 印制电路信息,2004(6):29—30.

[2]　陈永言,陈松,何正平,等. 介电材料表面金属化技术的发展概况[J]. 材料保护,2001(6):1—3.

[3]　朱民. 非化学镀孔金属化-黑孔化技术应用[J]. 中外技术情报,1992(4):34—35.

[4]　蔡积庆. 孔金属化印制板的黑孔化电镀工艺[J]. 电子工艺简讯,1993(10):13—14.

[5]　陈建良. 黑孔化工艺技术[J]. 印制电路资讯,2008(1):73—75.

[6]　袁霞,房宽骏. 炭黑亲水性改性的研究进展[J]. 化工进展,2007(5):657—663.