

高性能电解铜箔表面处理工艺探讨

王其伶

山东金宝电子有限公司 山东 招远 265400

摘要: 随着移动5G通信、清洁燃料汽车等高端领域的开发,对电解铜箔产品性能也有了越来越大的需求。表面处理工艺,是生产铜箔产品中至关重要的一种工艺技术,是实现铜箔的安全质量和获取国际先进技术电解铜箔产品的重要手段。本文概括了粗制过程中增味剂的种类及应用情况和工艺发展,着重介绍包括颗粒细化剂、整平剂、光亮剂、表面活性剂和无机盐成分的各种助剂的作用机制以及影响铜箔的形态与性质改变的作用原理,预测当前铜箔的开发走向,为我国自主研发新型铜箔产品工艺提出借鉴。由于电解铜箔是一个工业不可或缺的关键物质,在企业实际进行新型电解铜箔产品制备工艺中,加强表面处理工艺措施对提高产品质量具有十分关键的作用。

关键词: 高性能; 电解铜箔; 表面处理; 工艺技术

引言: 第五代移动通信技术的高速发展,也代表着我国正在开创万物智能互联网时代的新世界。而智能手机和移动通讯终端将成为首批采用5G的电子设备,并在未来三年内将迎来新一轮高增长,与此同时,承载存储器等0.5导体类电子元器件和设备进行电气互连的印制电路板片不仅是电子产品硬件发展中重要环节,而且也将随之进入新的发展机遇期。而电解铜箔则是PCB覆铜板三大最重要的原材料之一,被视为电子信息和电能传递、交流的重要神经网络,在高频高速化的5G时代存在着更高的特性要求,不但强调表面无针孔和折叠、瘦削和柔性曲面,而且需要更小的表面粗糙度。因为高频率信号在信息传递过程中,必然会对导线的粗糙表面形成趋肤效应,从而导致了信息减弱的现象,而当频率由1GHz迅速提高至104GHz之后,铜互连导线的等效趋肤深度便由1.35 μm 迅速下降至40 μm 以下。这在传统铜箔生产过程中,也就是因为铜箔的表面结晶程度、成分和状态等的特征,影响了信息传递。

1 电解铜箔定义

电解铜箔作为电子工业的基本原材料,广泛用于印刷电路板(PCB)和覆铜箔层压板(CCL),用于电子信号传输和电力传输,被称为神经网络(NeuralNetwork)。电解铜箔是以不溶性金属(如铅、钛电镀)为阳极,再以钛辊片为负极的工作方式。通过将硫酸银溶液经过阳极和阴极之间的电池,并利用直流电解,使在钛辊的表面上析出大量银离子,从而获得了酸性电解质溶液中的银离子。然后再将银箔不断地剥离在钛辊表面,然后再进行洗涤、晾干,即得到了成品银箔^[1]。

2 电解铜箔发展史及国内外电解铜箔生产现状

电解铜箔的发明,可分成三个发展期:发展起步的

阶段(1955-1970年),这一时期主要是印刷电路板用铜箔的方式制造,厚度约在70~100 μm 。快速成长期(1970-2000年),这一时期18~35 μm 的铜箔出现在市场并且被日本的铜箔企业垄断。发展成成熟期(2000年至今),主要研究制造高3~5 μm 的铜箔并用于电池,在全球各地也都有不同程度的研究进展。目前我国的进口铜箔大部分为中高端铜箔,而日本出口铜箔的90%以上则为中低端铜箔。对于技术含量和附加值都较大的高密度互连片(简称HDI)内层用铜箔和柔性电路板(简称FPC)的铜箔。对于技术含量和附加值较高的高密度互连板内层用铜箔和柔性电路板(简称FPC)内用的铜箔,基本上都从日本、南韩、中国台湾等地进货。而因为产品工艺精度的因素,我国国内的铜箔制造公司所装备的生箔机,在经历了长期的试验运行以后由于产品的表面性能较差,从而导致铜箔性能逐步降低。

3 在生产过程中可能出现的问题

某些助剂还具有在不同加工温度下的离子选择性效果,甚至与结构相同的化合物还能产生化学反差作用,并且有关添加剂作用机制现在尚不清楚,还不能完全从化学原理上指导生产实践^[2]。

鉴于我国各公司市场竞争关系复杂,其所研究的食品添加剂多为科技保密产物,产品一般以编号的形式代替,另外,由于以往我国大部分铜箔公司的表面处理工艺经常采用含硫氰、锑、锰等的有毒或有害助剂,不利环境保护,也为我国电解铜箔的生产和表面处理工艺发展提出了较高的技术要求。

4 电解铜箔表面处理工艺

目前,在我国境内所有铜箔生产企业采用的工艺参数与表面处理技术都不一样,但通常都包括了表面粗

化、耐热涂层、抗氧化这三种表面处理技术^[3]。一般来说,原箔指的是工厂制造过来,没有经过任何加工过的箔条,人们又把其称为生箔。预处理指的是用在原箔表面进行预处理后或采用了某种介质后,通过对表面进行化学浸蚀来除去表面氧化层的方法,原箔表面在经制箔设备制备出来之后,经过了相当短的一个贮存阶段之后,其表面就极易产生氧化层,所以在对其表面进行粗化处理以前,就一定是要去除。粗化指的是在特定电解液温度中利用电解的效果,在铜箔毛面(阴极)表面完成了铜沉积的作用,并能够扩大铜箔的毛曲面积,从而使电解铜箔的耐剥离性强度提高。固化则指的是基于粗化的基础上,通过巩固粗化过程,使铜箔的抗剥落性能的增加。合金再镀,指的是在铜箔粗化层上再镀一层其他元素的合金,使铜箔表层不和树脂的加工工艺基体形成直接接触,以改善多层板后的耐热性,和铜箔压制覆铜板以及高温抗剥离强度。而抗氧化处理则一般指将铜箔表面作为负极材料,并采用直流电,在铜箔表面上一层结构复杂的抗氧化膜,使铜箔表层与气体无法直接进行接触,这样达到了抗氧化的目的。有机硅烷处理,指的是在铜箔上涂敷上一层硅烷的化学薄膜,产生了两个效应:一是使其抗氧化的特性得到改善;二是使铜箔与基体的结合力得到了改善^[4]。

5 高性能电解铜箔表面处理工艺分析

5.1 粗化工序

粗化工艺还能够提高铜箔表面的比表面积,从而扩大了铜箔表面与基体之间的有效接触面积,因此还可以在水平上增加抗拉能力。具体过程可区分为粗化和固化工序。具体又可区分为粗化和固化工序。在这种工序中,首先通过调节一定密度下的输出电流,以促进在生箔表面形成沉积铜,接着再利用热硬化流程将其更加强化,从而更有效的提高了铜箔的比表面积,进而提高了树脂用量工序之间在热渗透中的嵌合力,从而改善了各树脂用量工序之间的热结合性等。粗制过程的控制因子也比较大,主要包括增味剂的电流密度^[5]。

5.1.1 添加剂对粗化过程的影响

粗化工序中的添加剂主要有以下几类:

(1) 用颗粒细化剂,可将电解铜箔的粗化结晶过程分为形核和生成两种阶段,形核过程和生成程度对镀层的质量和外形都起着十分关键的影响。但过分的颗粒变细会增加了镀层的漫反射光度,使镀层外形模糊不清而无金属光泽,妨碍整体美观;最主要的问题在于粗大颗粒很容易产生铜粉,因此减少与覆铜箔层板之间的结合力,所以通过微细颗粒能够改善涂层厚度。常见的颗粒

细化剂是利用一些络合体、螯合体等有还原作用的材料,利用物理吸附或化学吸收效应将过电位较小的元素分子转变为过电位较大的络合分子,通过增加阴极极化从而起到细化颗粒的粗糙化值和提高比表面积的效果^[1]。

(2) 整平剂及光亮剂

沉积层的基本构造与表面形态由基底的正电荷位置来确定。在电沉积工艺中,宏观平整物的基底表层在微观下呈现出凹凸不平的待镀状态基底表面存在着一扩散层,在表面塌陷时扩散层的厚度也达到了凸起的位置,而由于振捣剂通过扩散层在表面凹陷时的深度也达到了凸出区域,所以在凸出区域的振捣剂含量较多,从而增大与高压电极反应的极化,也因此降低了晶粒沉降,进而提高了表面的均匀度。电镀工艺中使用的振捣方法剂,主要有2-巯基苯并咪唑、2-四氢噻唑硫酮、亚乙基硫脲、乙撑硫脲和健那绿等染料。

(3) 表面活性剂

表面活性剂在电镀工艺中起着举足轻重的作用。主要功能有以下三个:减少了电镀的表面张力,使阴极的析硫反应更易于进行;将基底表层的污垢分散,起到消除污垢的目的;表面活性剂通常是双亲物质,能在基底上产生双电层,以提高过电位,并细化镀层颗粒。

(4) 无机添加剂氯离子

Cl⁻是影响铜电沉积的主要添加剂,其对铜沉淀的主要影响机制包括:将氯化物离子通过扩散作用吸附到阴极的活性位点上,与铜离子沉淀的活性位点竞争,因而提高了铜沉淀的过电位,达到了抑制铜离子释放的效果;铜的正电沉淀主要有两个过程完成,首先Cu²⁺被进一步还原为Cu⁺,接着再由阴极Cu⁺进一步被还原为Cu, Cu⁺还可和Cl⁻产生不溶性的沉积,并覆盖于阴极上抑制铜的进一步沉淀;然后随着Cl⁻的“桥连”效应,可和某些增味剂的Cu²⁺产生液晶聚合物,使阴极进一步极化,从而控制铜的沉淀,以实现进一步细化颗粒的目的^[2]。

此外,除以上两类添加剂之外,还具有一个环保型添加剂-无镉添加剂。实验结果表明,可采用加入硫酸钛和钨酸钠的方式,来取代原来含有砷增味剂的应用,这个方式能够使外观得到很大的改变,但是所得的银箔剥离强度没有满足使用条件,这个助剂的使用还有待进行试验的证明。在该试验平台上,有关研究改良方法程序和技术参数,取得效果很好的粗化层,另外,铜箔的剥离强度比以往有显著地改善,是一个安全有效的铜箔污水处理技术方法。

5.1.2 电流密度对粗化过程的影响

有研究者利用试验方法探究电流密度的通过密度变

化对粗化过程产生的影响效果。试验结果显示,在所规定的电流密度区域内,通过合理的添加电流密度,能够有效得改善晶体的完整性,从而促使晶态结构更加趋于规整化,进而促进硬度增加^[1]。

这种处理工艺可以增加铜箔的耐热性,但完成焊接工序时,由于高温产生的能量散失比较大。树脂的处理工艺中的金属会在高温的条件下发生热裂解反应,并由此形成大量的金属基本类型,从而造成铜箔与基体之间的直接分离,从而大大降低剥离强度。而使用该处理工艺可以在铜箔的表面形成一个保护膜,从而避免了铜箔与基体之间的直接碰撞,从而增加了剥离强度。

5.3 抗氧化工序

抗氧化处理主要是指利用光化学和电化学的手段,在铜箔表层形成了高密度的具有复杂性的抗氧化膜,从而使铜箔表面无法直接地和气体进行接触。在众多的金属表面处理工艺中,目前应用面积最大的方法便是金属钝化法,这种工艺的基本原理即是对金属铜箔表层进行电解处理,又或是加入相应含量的金属于化学药剂溶液中,而使金属表面加以钝化,从而形成保护层。为适应环保的需要,经过分析对钼酸钠的各种增味剂浓度、电流密度、钝化过程的深度等数据进行了分析,并通过实验确定处理方法的技术条件,经处理后的铜箔可以达到表面光洁、常温稳定性能较优良的,以满足人们的需要^[4]。

6 展望

6.1 目前而言,已有的PCB用电解铜箔产品在对其表面处理中,大都存在着工艺过程多、流程长的特点,这不仅使产品的生产成本增加,而且也对产品的质量形成了约束。根据生产过程特点对表面技术进行优化处理,利用与生箔技术相结合,研制效率高、消耗少的小流程“一体机”生产技术,在能够使成本有效减少的同时得到新型铜箔生产。

6.2 根据超低轮廓铜箔、锂电池铜箔等产品高性能的市场需求,公司正在积极探索和开发更加合理、科学、

有效的特种复合增味剂制品,并对目前的电解铜箔等产品品质做了更加科学合理的调整与升级。

6.3 为满足消费电子产品轻量化、小型化的功能要求下,超小型铜箔和介于12 μm 之下的薄型铜箔已经越来越多的被采用,但是对于使铜箔拥有很高的表面均匀度、延展性以及抗氧化、耐热的高性能特征,常规的铜箔表面处理工艺已经几乎是没办法解决的了^[5]。采用金属表面载体层方法制造超薄银箔虽然仍是目前较为主要的一些生产方式方式的重要特征,但是寻求一个无污染、廉价、无残留、可剥离的金属表面剥离层材料及其制造工在目前来说仍是研究的关键,此外快速效果较好、工作条件相对柔和、金属表面镀层结晶细致而牢固的表面处理工艺也仍是一个非常关键的研究内容。

结语

随着消费电子产品不断的向轻型化趋势演变,低保护层和厚度的薄型铜箔的应用也是日益广泛,但是想要使铜箔拥有良好的外表平整度、常温保持良好的外表延展性,就需要对外表处理的方法加以改变。目前,铜箔表面处理工艺的制备技术和设备是需要改进和研究的重点,进一步开发新的制造设备,提升和改进工艺技术和控制策略是铜箔表面处理的技术热点和研究方向。

参考文献

- [1]郑衍年.铜离子和杂质离子浓度对电解铜箔组织性能的影响研究[J].世界有色金属,2016(24):185-186.
- [2]杨祥魁,徐树民,王维河,等.高频电路用铜箔表面微细处理技术的研究[C]//中国覆铜板技术·市场研讨会.2016.
- [3]孙云飞,杨祥魁,徐策,等.电解无轮廓铜箔用混合添加剂及其制备电解铜箔的方法:,CN106637308A[P].2017.
- [4]张世超,石伟玉,白致铭.铜箔表面粗化工艺的研究[J].电镀与精饰,2005,27(5):1-3.
- [5]樊斌锋,王建智,韩树华,等.电解铜箔的黑色化工艺[J].电镀与环保,2016,36(6):34-36.