

铝活化塑料表面化学镀铜新工艺研究

梁剑涛 刘祥莹 王煊军

(第二炮兵工程学院 503 教研室,西安 710025)

摘要 介绍一种使用铝粉为活化剂的置换化学镀铜的新工艺,重点探讨了在(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 (ABS) 材料表面制备含铝-环氧树脂活化涂层过程中,铝粉的粒径、含量及涂层厚度等工艺条件对 ABS 镀铜层表面形貌、结合力及导电性的影响。优化设计的工艺可以替代传统的钯活化前处理工艺,且不使用有毒的甲醛还原剂;该工艺适用于各种塑料、金属甚至玻璃等基材表面的化学镀铜。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 化学镀铜 新工艺 铝粉 环氧树脂

塑料表面化学镀铜技术主要用作印制线路板 (PCB) 孔金属化和塑料电磁波屏蔽功能性等,与其它金属化的方法相比,化学镀铜是最经济的方法^[1]。但传统的用甲醛作还原剂的化学镀铜方法存在着严重的化学污染问题,同时化学镀前处理中需要使用价格昂贵的贵金属钯盐作催化活化剂,而且胶体钯还易解胶而失去活性。因此寻求甲醛、钯活化剂的替代品及其相关的新工艺一直是人们的研究热点之一。笔者使用铝粉作活化剂置换化学镀铜的新工艺不使用甲醛,而且可适用于环氧树脂可粘接的各种塑料、金属甚至玻璃等基材的表面化学镀铜,在此将主要探讨在(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 (ABS) 材料表面化学镀前处理过程中,含活性铝粉的环氧树脂涂层的制备工艺对 ABS 镀铜层表面形貌、结合力、导电性等性能的影响,获得了一种镀层平整、导电性高的化学镀铜前处理新方法。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS 基材:规格 8 cm × 6 cm × 0.2 cm,市售;

铝粉:粒径 38.5 ~ 150.0 μm,含量 ≥ 99%,上海化学试剂公司;

环氧树脂 (EP): EP01451-310,西安振华树脂化工有限责任公司;

聚酰胺树脂 (PA): 650 型,福清市中德化工实业有限公司;

二甲苯:分析纯,天津市化学试剂六厂;

正丁醇:分析纯,西安化学试剂厂;

硫酸铜 (CuSO₄):分析纯,西安化学试剂厂;

配合物 A:自制。

1.2 实验仪器与设备

数字式毫欧计: SX1932 型,苏州百神科技有限公司;

数码相机: Digimax i6 型,韩国三星公司;

漆膜铅笔划痕硬度仪: QHQ-A 型,天津材料试验机厂;

涂膜涂布器: QTG-A 型,天津材料试验机厂;

数显真空干燥箱: 876A-2 型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司;

上皿电子天平: FA2104 型,上海精科公司。

1.3 涂层制备及镀铜工艺

制备涂层主要包括 ABS 基材的前处理和胶层化学镀铜两大过程,以及适当的防氧化措施。其中前处理过程包括基材砂纸打磨、碱性除油、配胶、涂胶等。结合本实验实际,化学置换镀铜配方中含有质量分数 10% 的 CuSO₄ 和 10% 的配合物 A;镀铜工艺条件为室温,2 h。

1.4 镀铜层性能测试

(1) 镀铜层表面质量: 要求镀铜层细致均匀,呈粉红略偏黄色;不允许表面有斑点、黑点、气泡、起皮、暗色和镀层脱落等缺陷;

(2) 结合力检验: 参见粘胶带拉伸剥离试验^[2]和锉刀测试^[3]等。通常将结合力分为三个等级: 一级为所有检验均无裂痕或脱落;二级为无裂痕,有少量铜粉脱落;三级为镀铜件弯曲时出现裂痕,粘胶带和锉刀测试中有铜粉脱落;

(3) 硬度测试: 用漆膜铅笔硬度测试仪测试,硬度范围为 6B ~ 6H;

(4) 表面电阻测试: 用数字式毫欧计采用 4 探针法测试涂层表面电阻值。

2 结果与讨论

2.1 涂料配方选择

对非金属材料表面进行化学镀铜时,首先必须

使其表面活化。目前采用的方法是將一些贵金属盐通过还原剂的还原而使产生的贵金属微粒均匀地沉积于非金属材料表面, 形成活化中心, 因而对工艺条件的要求极其苛刻, 且操作过程冗长^[4]。由于铝粉具有良好的还原性, 在涂层表面还能起还原剂的作用, 可代替传统的钯等贵金属活化剂, 故本工艺采用铝粉作活化剂; EP 的多羟基及醚键能与基材相吸引, 有极好的粘接力, 且其本身的各项物理化学性能十分优良, 故可用作涂料的基体。将铝粉与 EP 的混合物涂布于 ABS 基材表面, 代替传统的前处理过程。该涂料除含铝粉、EP 外, 还加入固化剂(PA) 及溶剂二甲苯、正丁醇等。

但是, 铝粉在空气中容易与氧气形成致密的氧化膜, 且在传统使用的硫酸等介质下进行化学镀铜时反应很慢, 新生铜也很容易被氧化而使得镀层发黑, 所以很少见到有关铝化学置换镀铜的研究报道。笔者根据铝原子价电子层的缺电子特征(在其三价化合物原子的外层有一个空轨道, 容易与具有孤对电子的分子或离子形成配位化合物^[5]), 选择了一种可与反应生成的铝离子快速络合的配合物 A, 以加速反应的进行, 该配合物还能有效地防止新生铜的氧化。

2.2 涂层制备及镀铜工艺

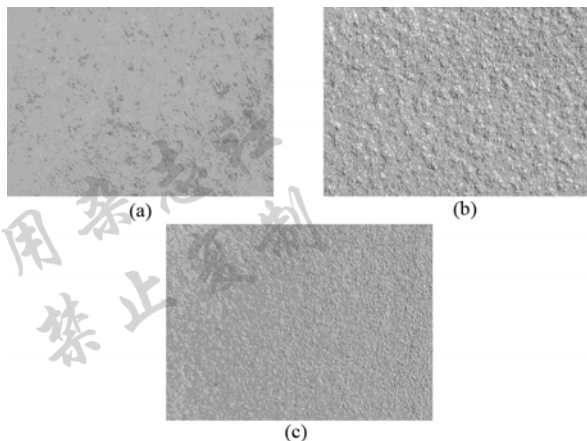
ABS 基材表面经砂纸打磨后具有一定的表面粗糙度, 易使涂料与基材发生化学粘接作用和机械咬合作用, 更加保证涂层与基材具有优良的结合力。除油的目的是清洁 ABS 基材的表面, 增加其与镀层的结合力。除油完毕后需将基材清洗干净。将 EP 和 PA 以 1:1 的质量比混合溶于二甲苯、正丁醇的混合溶剂(体积比为 7:3) 中, 充分搅拌均匀, 按所需比例加入铝粉使之混合均匀。配制过程中要注意溶剂量的把握, 在保证涂层均匀、光滑的情况下尽量减少溶剂的用量, 以免延长固化时间。涂料配制完毕即用涂膜涂布器将涂料按所需厚度涂敷到处理好的 ABS 基材表面, 室温固化 8~10 h 即可进行化学镀铜。

在以往的置换镀铜工艺中, 普遍采用硫酸铜-硫酸镀液体系, 此种镀液与铝的置换反应速度太慢且效果不佳, 本实验中使用配合物 A 解决了这个问题。镀铜工艺过程是先将硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量蒸馏水中, 再加入配合物 A, 配成各 10% 的标准溶液。施镀时将处理并清洗好的 ABS 试片投入镀液中, 适当搅拌, 室温施镀 2 h, 试片表面即可

获得结合力和导电性均良好的镀铜层。此工序简单易操作, 镀液可反复使用, 稳定性好。

2.3 镀铜层的表面形貌

镀铜层的外观是对化学镀铜工艺好坏的最直观评价。其表面要求富有光泽、致密, 针孔少, 平整连续性好。实验过程中未发现镀铜层表面出现斑点、黑点、气泡、起皮、暗色等缺陷。而影响铜镀层表面形貌的主要因素为铝粉在涂料基体中的含量及铝粉的粒径, 操作过程中的涂刷工艺对此也有一定影响。图 1 为不同铝粉含量(粒径 75~150 μm) 的镀铜层外观照片。

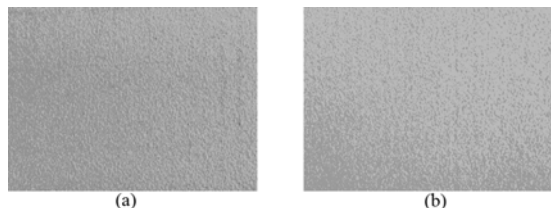


a—铝粉含量 20%; b—铝粉含量 50%; c—铝粉含量 80%

图 1 不同铝粉含量的镀铜层外观照片

由图 1 可看出, 涂料中含有 20% 的铝粉时, 镀铜层极不连续而呈颗粒状; 含有 50% 的铝粉时, 镀铜层外观基本连续, 但很不平整; 而铝粉含量达 80% 时, 镀铜层基本连接成膜且较为平整。由此可见, 较高的铝粉含量是镀铜层外观平整、连续的基本保证。

另外, 通过对粒径 38.5~150.0 μm 铝粉的试验表明, 当铝粉含量在 80% 时, 粒径为 38.5~50.0 μm 的铝粉所镀出的铜层较为细腻、光滑, 针孔少; 粒径 75 μm 的铝粉也有一定的平整性、连续性; 而粒径 90 μm 以上的铝粉所镀出的铜层则明显粗糙。图 2 为铝粉粒径分别为 38.5 μm 和 50.0 μm 时的



a—铝粉粒径 38.5 μm ; b—铝粉粒径 50.0 μm

图 2 两种较小粒径铝粉的镀铜层外观照片

镀铜层外观照片。与图 1 相比,表面更为细腻、光滑,因此可通过不同铝粉粒径得到不同外观要求的镀铜层。

2.4 镀铜层的结合力

良好的结合力是镀层实现各种用途的基本要求。传统的纯金属表面置换镀铜工艺往往结合力不佳,很难直接应用。本工艺中涂层表面与溶液接触的铝粉表面积远远大于直接作用于纯金属表面,其表面的粗糙性可增强镀层与基材的结合力。

前处理过程影响涂层与镀铜层结合力的主要因素有基材除油、打磨、铝粉含量、粒径及加热等。其中铝粉含量及其粒径对镀铜层结合力的影响很大,可分为下列 3 个等级,见表 1。

表 1 铝粉含量及其粒径对镀铜层结合力的影响

等级类别	铝粉含量 / %				铝粉粒径 / μm		
	50 ~60	60 ~70	70 ~80	80 ~90	150	75 ~50	38.5
一级			✓			✓	✓
二级		✓		✓	✓		
三级	✓						

由表 1 可知,铝粉含量为 80% 左右,粒径较小时,镀铜层结合力较好,可达到一级。由此可见,结合力与镀铜层表面成膜的连续性及致密程度也是密切相关的。

2.5 镀铜层的导电性

非金属表面的金属化,其中一个重要目标就是实现非导体材料表面的导电性能。对于塑料表面的化学镀铜,无论是用于印制线路板孔金属化或是电磁屏蔽等功能,都是利用镀铜层良好的导电性,因此镀铜层的导电性是一项重要的性能指标。图 3 为铝粉含量(粒径 75 ~150 μm)及其粒径(含量 80%)对镀铜层导电性的影响曲线(涂层厚度均为 200 μm)。

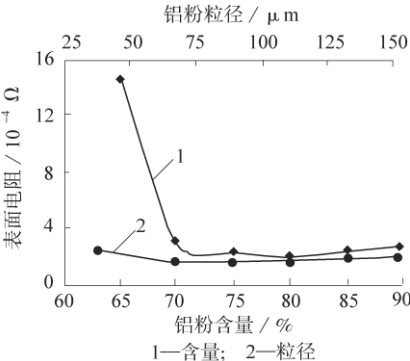


图 3 铝粉含量及其粒径对镀铜层导电性的影响曲线

从图 3 中曲线 1 可见,铝粉含量少于 65% 时,镀铜层几乎不导电,当铝粉含量达到 70% 时,镀铜

层的表面电阻出现突降,随着铝粉含量进一步增加到 80% 时,表面电阻达到最小值,而后再增加铝粉用量时表面电阻不再下降,甚至开始增加。根据 F. Butch 提出的掺合型导电涂料的导电无限网链理论^[6],掺合型导电涂层中的电荷传导有两种方式:一种是粒子物理接触形成电子流动通路而导电;另一种是隧道效应导电,即粒子间接近到十分小的距离时,尽管中间隔有聚合物薄膜,但由于热振动或内部电场作用使载流子也有足够的能量穿透该能位壁垒,由一个粒子运动到另一个粒子而形成电流。本实验中随着涂层中包围在铝粉粒子间的 EP 基体的逐渐变薄,通过隧道效应及物理接触,镀铜层表面逐渐形成一定程度的交错型导电网络。

而图 3 中曲线 2 显示,铝粉粒径为 38.5 ~150.0 μm 时均能制得导电性良好的导电涂层,相比而言,75 μm 左右的铝粉制得的镀铜层导电性最好,表面电阻可达 $1.7 \times 10^{-4} \Omega$ 。

图 4、图 5 分别示出不同铝粉粒径(含量 80%)与不同含量(粒径 75 μm)下涂层厚度对镀铜层导电性的影响。

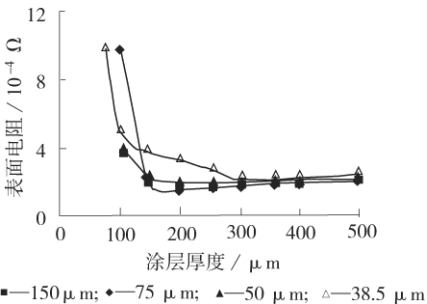


图 4 不同粒径下涂层厚度对镀铜层导电性的影响

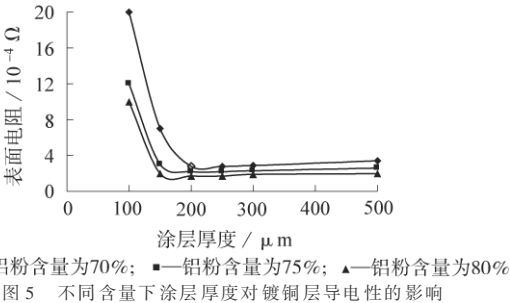


图 5 不同含量下涂层厚度对镀铜层导电性的影响

从图 4、图 5 可以看出,当涂层厚度为 150 ~500 μm 时,一般能通过化学镀得到导电性较好的铜层。铝粉粒径越大,一般要求的涂层厚度越厚,因为铝粉在表面的排列呈上下交错型,为满足涂层宏观的平整性,避免施镀后出现漏洞,一般厚度应大于等于最大粒径的 2 倍。但涂层太厚时,不利于涂层中溶剂的挥发而延长其固化时间,加剧铝粉的氧化和沉降,

引起涂层导电性下降, 且成本也高。所以要使镀铜层的导电性良好, 在前处理过程中需首先保证铝粉含量在 80% 左右, 在兼顾表面质量和导电性的情况下选用粒径为 50 ~75 μm 的铝粉, 并保持涂层厚度为 150 ~200 μm 。

2.6 镀铜层的性能

表 2 列出铝粉粒径 50 μm 、含量 80%、涂层厚度 150 μm 下镀铜层的几项重要性能指标测试结果及其结论。

表 2 镀铜层性能测试结果

项 目	表面质量	结合力	硬度 (H)	表面电阻 / Ω
测试结果	色泽一致, 厚度均匀, 较光滑、致密	可达一级	>6	2×10^{-4}
结论	外观及表面质量良好	满足电磁屏蔽性能的基本要求	符合应用中的基本要求	导电性良好, 理论上电磁屏蔽性能良好

3 结论

(1) 本工艺可代替传统的塑料表面化学镀前处理方法, 具有操作简便、沉铜速度快、结合力好等优点, 应用于工业上可简化工序、提高效率、降低成本。

(2) 影响镀铜层表面质量及微观平整度的主要因素为铝粉粒径, 而涂料配比中铝粉含量及其粒径能在一定程度上影响镀铜层结合力, 其中铝粉含量的影响最大。

(3) 当铝粉粒径为 50 ~75 μm 、含量为 80%、涂层厚度为 150 ~200 μm 时, 得到的镀铜层结构与性能较佳, 成本较低。

(4) 本工艺制得的镀铜层质量可靠, 结合力、导电性良好, 有进一步研究和工业化应用的价值。

参考文献

[1] 李能斌, 罗韦因, 刘钧泉, 等. 化学镀铜原理、应用及研究展望 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 47-50.

[2] 王丽丽. 化学镀镍工艺 [J]. 电镀与精饰, 2002, 24(3): 41-43.

[3] 张景双, 金声, 石磊, 等. 电镀溶液与镀层性能测试 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 87.

[4] 梁志杰. 现代表面镀膜技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 4.

[5] 天津大学普通化学教研室. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1986: 132.

[6] 连宁, 范顺宝. 电磁屏蔽导电涂料 [J]. 电子工艺技术, 1990 (5): 33-34.

NEW TECHNIQUE OF ALUMINUM ACTIVATED ELECTROLESS COPPER ON PLASTIC SURFACE

Liang Jiantao, Liu Xiangxuan, Wang Xuanjun

(Staff Room 503 of The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT A kind of new technique on replacement electroless copper used aluminum powder as the activating agent is provided, and how the content, particulate diameter of aluminum powder and coat thickness influence the surface quality, adhesion strength and the electric capability in the process of producing Al-epoxy resin activated coating on acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer (ABS) surface are mainly discussed. The optimized technique can substitute traditional technique of Pa-pretreatment without using poisonous reducing agent formaldehyde, and it can be used on many kinds of materials such as plastics, metals and glass.

KEYWORDS acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, electroless copper, new technique, aluminum powder, epoxy resin

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷 (环保阻燃剂)、四溴双酚 A (适于 ABS)、聚溴化苯乙烯 (PBS-64HW) (适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物 (BC-58、BC-52) (适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯 (无卤阻燃 PC 用) 系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45 (245)、TBM6 (300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠 (塑料用)、硫化铋 (粉/块)、铋锭。
阿托菲纳 (阿科玛) 指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS (E-920, C223) /ACR (D440, D320) 和三元共聚增韧剂 (聚酯或尼龙专用) (AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802 (100085) 电话: 010-82895069 82895074
http://www.starbetter.com E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com
广州办事处: 东圃商业大厦 A-515 (510660) 电话: 020-82308865 28876060
上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415 (200063) 电话: 021-62164991 51272622