

文章编号: 1001-3849(2005)03-0019-05

非导体表面金属化

王 建¹, 唐 劲², 梁 辉¹, 冯胜雷¹

(1. 天津大学先进陶瓷及加工技术教育部重点实验室, 天津 300072; 2. 安徽铜峰电子(集团)公司, 安徽 铜陵 244000)

摘要:介绍了非导体表面金属化技术。阐述了化学镀、直接电镀技术 Futuron 工艺、化学还原、接枝共聚表面处理新技术,并分析了近年来在非导体金属化方面关键技术的改进和发展;介绍了非导体金属化技术的应用领域,并对金属化技术的应用前景进行了探讨。

关键词: 金属化; 表面处理; 接枝共聚; 化学还原

中图分类号: TQ153.3 **文献标识码:** A

Surface Metallization of Nonconductors

WANG Jian¹, TANG Jin², LIANG Hui¹, FENG Sheng-lei¹

(1. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology, Tianjin University, Ministry of Education, Tianjin 300072, China; 2. Anhui Tongfeng Electronics (Group) Corporation, Tongling 244000, China)

Abstract The techniques of surface metallization of nonconductors, including electroless plating, direct electroplating, chemical reduction, graft co-polymerization, etc. are introduced. The improvement and development of key techniques in these fields are analyzed. The application prospects of these techniques are discussed.

Keywords metallization; surface treatment; graft co-polymerization; chemical reduction

引 言

当前非导体制品的应用领域越来越广,人们对非导体制品的要求也越来越高。特别是在家电、汽车等行业对非导体制品的美观性和功能性提出了更高的要求,满足这些要求的重要手段之一就是非导体制品的表面加以金属化。非导体表面金属化是利用物理或化学手段使非导体表面性质发生变化,以赋予非导体材料某些特性,如电磁、光学、光电子学及热学等与表层相关的功能特性。非导体表面金属化方法主要有两种:1)湿法;2)干法

1 非导体的表面金属化方法

1.1 金属化湿法技术

湿法技术中最为典型的是电镀和化学镀,这也是比较成熟的两种金属化方法。

1.1.1 化学镀

在非导体电镀中,以塑料电镀所占比重最大,它是用化学镀及其它处理方法在塑料表面形成导电层,然后进行电镀的加工工艺。化学镀前处理工艺主要有以下工序

1)去应力 对于非导体,尤其是对于热固性树

收稿日期: 2004-04-01

作者简介: 王建(1980-),男,河北黄骅人,天津大学先进陶瓷及加工技术教育部重点实验室硕士研究生。

脂而言,它的内部常常存在内应力。最近有人提出在热固性树脂中添加热塑性材料来弥补这个不足^[1]。

2)脱脂 为保证处理效果,可在 50~70℃ 的钢铁零件化学脱脂槽中进行脱脂,也可以用酒精擦拭脱脂。

3)粗化 粗化的目的是提高零件表面的亲水性和形成适当的粗糙度,以保证镀层有良好的附着力。

Gordhanbhai N. Patel^[2]等将聚碳酸酯浸入到有机溶剂中来溶胀表面,然后进行增强处理,用无机酸进行刻蚀处理以达到增强结合力的目的。将基体用胺或者阳离子化合物处理^[3],电镀后镀层有更好的结合力。国外还有人提出了利用等离子处理方法对表面进行改性^[4],使表面引入亲水基。在对半导体化学镀的过程中,等离子处理后活化,可得到具有很好结合力的镀层^[5]。对石英玻璃和陶瓷体进行此处理后可得到具有更好的抗腐蚀特性和好的与基体结合强度的镀层^[6]。

因为半导体的光催化性能,将非导体产品浸入一种悬浮有半导体粉末的液体中光照来形成非导体的表面极性基团,然后在表面进行化学镀^[7]。这样得到的表面结合力好,并且在制备过程中对环境没有污染且没有液体浪费。

4)敏化 敏化处理是使粗化后的零件表面吸附一层有还原性的两价锡离子,以便在以后活化时还原银离子或者钯离子为有催化作用的原子。通过敏化和活化的反复循环可以增加 Sn 和 Pd 的吸附数量^[8]。

5)活化 一般使用氯化钯经还原得到钯原子来进行活化。Ping-wen Yen 等^[9]提出室温下使用醋酸钯在甲醇中还原得到钯原子的方法,大大提高了活化速度。Yutaka Tsuru 等^[10]在 ABS 塑料表面上使用镍与铜的胶状氢氧化物,并用蒸发沉淀金属锌的方法来替代钯活化,加强了镀层与基体的剥离强度,而且其活化速度加快。

敏化后,因为敏化液容易被氧化,需清洗彻底。因此,在 20 世纪 80 年代后期推出了一种新方法,开始用胶态钯直接活化^[11]。这不仅简化了工艺,同时提高了效率。在预处理方面 H₂O₂ 可提高预处理液的稳定性^[12]。

以上处理均使用了贵金属钯,从经济角度考虑,近来有人提出了不使用催化金属化学镀,而是将经过刻蚀的基体依次在含有 Cu 的复合溶液,含有氧

化剂的溶液,含有 Ni 的复合溶液以及还原溶液中浸泡再进行化学镀^[13],这样可得到有较好的外观和结合力。同时有人也提出了利用半导体粉末,例如 TiO₂ 来进行催化^[14]。

通过接枝共聚,将与金属结合较好的聚合物与基体发生共聚,不但使得共聚后基体特性并未发生大的变化,而且提高了金属与共聚层的结合力,加速金属沉积速度,因此这是一种很有发展前景的方法。以 FEP(氟化乙丙烯)为例^[15],含氟聚合物的化学惰性使得其与金属的结合力很差。通过与 4-乙烯吡啶,2-乙烯吡啶共聚,经 90 s 氩等离子预处理,再化学镀铜可得到结合力很好的镀层。同时,此种嫁接共聚后在 PdCl₂ 活化时不用 SnCl₂ 敏化,既简化了处理过程,又降低了成本。紫外诱导接枝共聚可以使得多种官能团嫁接到聚合物表面^[16],结合力是受共聚单体类型和表面共聚度影响的,例如当聚四氟乙烯由大量功能单体进行表面共聚可以大大提高与金属的结合力。

有些化学镀液液的 pH 很重要,而且 pH 调节剂还可以起到络合的作用^[17],一般在非导体化学镀中,例如要得到高导电的玻璃纤维,在对其进行化学镀镍过程中,镀液应该选择碱性的^[18],这样可以减少镀层中磷的含量,提高导电性能。在镀液中加入表面活化剂可提高镀层硬度、耐磨性,降低镀层孔隙率,改善镀层在不同腐蚀介质中的耐蚀性^[19]。化学镀中采用超声波处理可以加速镀覆速度,如在环氧树脂的化学镀过程中利用超声波还可以使结合力提高 20%~30%^[20]。

1. 1. 2 直接电镀

几年前由 Atotech 公司发展了塑料镀覆技术,推出了不需化学镀而直接金属化的新工艺——Futuron 工艺^[21]。新型的 Futuron 工艺是塑料经相类似的活化前的工序后,在专利活化剂中沉积 Pb-Sn 复合层。随后在专利溶液中将锡置换为铜,使其具有导电性。水洗后,工件直接电镀酸性光亮铜或光亮镍。活化液中含有被氯化亚锡覆盖的钯锡胶体复合物,这种胶体粒子带负电,当活化时,便吸附于经粗化处理、具有极性基因的塑料表面上。

1. 1. 3 化学还原金属化技术

随着研究工作的深入,特别是各种微观表面测试技术的发展,人们开始逐渐认识到在涂层与金属界面存在化学键的作用。其对界面的作用强度往往

起决定性的影响^[22]。于是近年来,提出了一种新的称为化学还原的非导体表面金属化方法。该技术根据所需达到的目的选择添加的金属盐种类,最终制品可制成任意形状,表面金属层又有优良的导电性,所以有着广泛的应用前景。

在聚合物金属化中还原金属法是通过金属盐与聚合物之间形成化学结合,主要是形成螯合物,将金属离子带入到聚合物中,然后再将金属离子还原成金属原子。这样在基体表面就形成了一层金属层,对于金属的镀覆速度会大大提高,并对镀层与基体之间的结合力有明显的提高。Chin-Chao Yen等^[23]用还原金属的方法,采用混合与浸泡两种方式在聚酰胺表面形成金属螯合物。对于以上螯合物的还原方法^[24]有:

1) 氢化物转移反应 如采用硼氢化钠水溶液来还原

2) 溶解金属还原法 将螯合物放入含有金属粉末的酸溶液中进行还原。

3) 接触氢化法 在钯活化的情况下将螯合物与乙醇溶液放入充满氢的瓶中,室温摇动 1~5 h

Toriyama, Naoki等^[25]对沉积在基体上的金属镀层,是使用原子态 H作为还原剂来对金属离子进行还原而得到的。在金属化过程中还原剂浓度,还原温度是很重要的^[26]。当浓度过小时,还原程度不够,金属微粒不足以包覆整个表面,电阻较大。

1.2 金属化干法技术

干法主要有真空蒸镀,金属转移镀等。

真空蒸镀是在 $1.3 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^3$ Pa 的真空加热镀层材料,使它在极短时间内蒸发,蒸发了的镀膜材料分子沉积在基材表面形成镀膜层。真空镀膜基材必须具备的条件:

1) 和镀膜材料应有良好的结合力。结合力的大小和复合材料中的树脂基体的分子结构有关,也和镀膜金属材料有关。通过表面处理和上底涂料可提高基材和镀膜金属的结合力。

2) 真空镀膜时放气量要小。

3) 热稳定性好,不易受热而变形。高温热固型树脂能够承受真空镀膜时的热作用,再加上增强材料的存在,一般不会发生热变形。

在提高镀膜与基材结合力方面选择与金属结合较好的涂层蒸镀在材料表面。这种方法得到的金属膜层非常均匀^[27]。

金属转移镀是用金属喷涂法在模具工作表面喷涂一层金属,再在金属喷涂层上铺覆复合材料预浸料,然后热压固化,复合材料制件成型脱模后,金属喷涂层将转移到复合材料制件表面。它的优点是所需设备简单,不受零件形状和尺寸的限制,表面金属层的粗糙度由模具形面保证。以膜镀 ACM(先进复合材料)为例^[28],该方法是在模具上直接喷涂金属,然后再胶接成型 ACM,再把金属转移到 ACM上。现在国外都是先在精密模具上喷一层高分子转移膜,再在膜上喷涂金属,成型 ACM。高分子转移膜配方要求成型后厚薄均匀,有较好强度。要求既能在模具上有一定的附着力,能在转移膜上喷金属不至于使膜产生鼓泡、翘起、脱落和撕裂等,又要在喷涂的金属上成型 ACM后使转移膜与模具容易分离,而且还能方便地从喷涂金属上去除,这也是研究该高分子转移膜的关键。使用加入了表面活性剂和缓蚀剂的水溶性聚乙烯醇作转移膜主体很好的满足了以上要求。

在金属转移镀中脱膜剂也是很重要的。复合材料成型所用脱模剂分为油膏石蜡型、薄膜型和溶液型三类。从模具赋形性和金属喷涂方面考虑,宜采用溶液型脱模剂。采用配方^[29]: 聚乙烯醇 3.7%, 表面活性剂 H 1.6%, 水 44.2%, 缓蚀剂 A 2.4%, 酒精 44.2%, 缓蚀剂 B 0.2%, 甘油 3.7%。提高了转移金属层表面的平整度和粗糙度,由于该脱模剂的防锈性和可剥性还可推广应用于制件的运输和储存过程的保护,以免制件表面被沾污和划伤。

2 金属化的应用

非导体的金属化已经得到了广泛的应用,其原因非导体金属化后使其兼有金属和非导体的一些优点,用非导体如树脂、陶瓷等代替金属件,既可具有金属的外观,又可以减轻产品质量,节省金属,对于树脂还可以使用一次注塑成型来提高劳动生产率和降低成本,并且非导体的抗蚀能力要高于金属导体镀件。金属化后可提高防老化性、抗化学溶剂性、耐磨性和耐热性等。

非导体的金属化应用可分为两大类,一类是装饰性应用,一类是功能性应用。装饰性应用在国内外都十分广泛,从日用轻工业产品、电子仪表工业到汽车制造业中都有大量的应用。

在功能性上的应用有以下方面:

- 1)对印刷电路板进行加工;
- 2)制作天线导体,对仪器仪表等进行电磁屏蔽;
- 3)晶片的金属化可以防止晶片上吸附粒子、油污;
- 4)在半导体装配技术上更是应用广泛,特别是用于制作多相变化电极或者可变电阻记忆器件。例如:可制作成有记忆性能的硫化物等^[30];
- 5)在雷达等军事电子装备中有的地方需要透过电磁波,如雷达罩,其透过率越大越好,而且不产生畸变,有的要求反射电磁波,如雷达天线反射面,有的要求吸收电磁波,如具有隐身功能的先进复合材料等。一般经过增强的树脂基复合材料都有很好的电磁波透过率,若用于天线反射体就要对其表面进行金属化;
- 6)在电容器绝缘瓷套中也有广泛的应用

3 前景展望

对于非导体的金属化将接枝共聚与化学还原两种方法结合起来,这样不仅可以简化工序,也可以得到良好的镀层结合力。对于表面憎水的树脂金属化方面,在树脂固化过程中添加能与树脂结合较好,并能提高表面亲水性能的添加剂,也对非导体的可镀性有很好的促进作用。随着工业的发展,非导体金属化技术将更加成熟化,对镀层与基体结合方面也会有长足的发展,非导体的金属化研究与应用将更加广泛

参考文献:

- [1] Fan Lianhua, Wong C P. Thermosetting and thermoplastic bisphenol A epoxy/phenoxy resin as encapsulant material [A]. IEEE. 2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces [C]. Chateau Elan Braselton Georgia IEEE, 2001. 230-235.
- [2] Gordhanbhai N, Patel, Somerset. pre-swelling and etching of plastics for plating [P]. US Pat 4941940, 1990-07-17.
- [3] Takagi, Susumu, Katayama, *et al.* Pretreatment methods for electroless plating and electrically conductive materials thereby [P]. JP Pat 2001-301462, 2001-09-28.
- [4] Seung-kyun, Ryu, Su, *et al.* Plating method of metal film on the surface of polymer [P]. US Pat

20030165633 A1, 2003-09-04.

- [5] Kim, Min. Method for forming metal interconnections using electroless plating [P]. US Pat 2003040177, 2003-02-27.
- [6] Takahashi, Koyata. Coating of quartz glass and ceramics parts for semiconductor manufacture by thermal plasma spraying after blasting surface treatment of substrates [P]. EP Pat 1310466, 2003-05-14.
- [7] Honma, Hideo, Kawahara, *et al.* Method of plating nonconductor product [P]. JP Pat 2002-JP8655, 2002-08-28.
- [8] Yamagishi, Kenji, Yae, *et al.* Adsorbates formed on non-conducting substrates by two-step catalyzation pretreatment for electroless plating [J]. The Surface Finishing Society of Japan, 2003, 54(2): 150-154.
- [9] Yen Ping-wen, Chou Tse-chuan. Formation of palladium metal active sites on styrene-divinylbenzene copolymer catalyst by alcohol reduction at room temperature [J]. Applied Catalysis, 1999, 182(5): 217-223.
- [10] Yutaka Tsuru, Kouji Mochinaga, Yashichi Ooyagi, *et al.* Application of vapor-deposited carbon and zinc as a substitute for palladium catalyst in the electroless plating of nickel [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 169(1): 116-119.
- [11] 顾朝霞. ABS及ABS合金的电镀工艺 [J]. 兰化科技, 1997, 15(1): 38-43.
- [12] Sekiguchi, Junnosuke, Imori, *et al.* Agent for conducting pretreatment for electroless plating and electroless plating method using the agent [P]. JP Pat 2003193245 A2, 2003-07-09.
- [13] Katayama, Junichi, Maeda, *et al.* Catalyst application on resin substrate before electroless plating [P]. JP Pat 2003041375, 2003-02-03.
- [14] Tanaka, Kenji, Asami, *et al.* Electroless plating of magnesium and magnesium alloy [P]. JP Pat 2003231979, 2003-08-19.
- [15] Yang G H, Neoh K G. Thermal and Electroless deposition of copper on poly (Tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films modified by surface graft copolymerization [J]. Transactions on Advanced Packaging, 2002, 25(3): 365-373.
- [16] Wu S Y. Surface modification of poly films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated [J]. Transactions on Advanced Packaging, 1999, 22(2): 214-220.

- [17] 章兆兰,张博. 低温化学镀镍的研究及其应用 [J]. 陕西师范大学学报, 1998, 26(4): 71-73.
- [18] 鲍红权,刘强华. 化学镀金属导电纤维制备与性能研究 [J]. 玻璃纤维, 1997, (4): 2-5.
- [19] 刘国勤,李延祥. Ni-Co-P/SiC镀层和 SiC表面金属化 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(9): 381-383.
- [20] Touyeras F, Hihn J Y, Doche M L, *et al.* Electroless copper coating of epoxide plates in an ultrasonic field [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8: 285-290.
- [21] 陈亚. 高品质塑料电镀技术新进展 [J]. 电镀与环保, 1999, 19(3): 3-5.
- [22] 宋玉芬,姚树人. 涂层与基体金属附着力的研究进展 [J]. 材料保护, 1999, 32(9): 21-22.
- [23] Huang Chuen-Jung, Yen Chih-chao, Chang The-chou, *et al.* Studies on the preparation and properties of conductive polymers IV. novel method to prepare metallized plastics from metal chelates of polyamides [J]. Appl Polym Sci, 1991, 42(8): 2267-2277.
- [24] Yen Chih-chao, Chang The-chou. Studies on the preparation and properties of conductive polymer. I. novel method to prepare metallized plastic from metal chelate of poly (vinyl alcohol) [J]. Applied Polymer Sci, 1990, 40(1): 53-66.
- [25] Toriyama, Naoki (Japan). Electroless plating by reducing metal ion on substrate surface [P]. JP Pat 2002363762, 2002-12-18.
- [26] 刘光炳,湛虹. 金属化的高分子薄膜制备与导电性能 [J]. 材料保护, 1998, 31(6): 3-4.
- [27] 敖辽辉. 高精度碳纤维复合材料天线金属化技术 [J]. 电讯技术, 1999, 39(2): 84-86.
- [28] 夏文干,杨洁. 先进复合材料金属化研究的必要性探讨 [J]. 电讯工程, 2001, (1): 17-26.
- [29] 吴利英,高建军. 复合材料转移法金属化脱模剂工艺研究及应用 [J]. 胶体与聚合物, 2001, 23(4): 172-173.
- [30] Klein, Rita J (USA). Electroplating and electroless plating of metal in the manufacture of programmable RAM device [P]. US Pat 2003052330, 2003-03-20.

河北省永年县施庄电镀助剂厂

一、BZ-16型、18型宽温氯化钾(钠)镀锌添加剂

本品可在 0~60℃得到优良镀层,具有出光快、深镀能力好、镀层白净、适应电流密度范围宽,消耗量是老光亮剂的一半。

二、最新推出 HT 高效节能氯化钾(钠)镀锌光亮剂

添加量:HT 光亮剂 2~4 mL/L、HT 柔软剂 2~4 mL/L。产品特点:1)本产品消耗低、出光快、不发黄、无斑点,外观十分白净,且不易变色。2)镀液成分浓度相对降低,减少了带出量。

三、JD-1 宽温镀锌光泽剂

本品适用于氯化钾(钠)镀锌添加剂的配制,工作温度可在 0~65℃调配。产品特点:平整性突出,特别对低电流密度区覆盖强,深受用户好评。

JD-2 镀锌高温载体

用本品配制氯化钾(钠)添加剂,工作温度在 0~95℃调配。适用于 24 h 连续工作,不需要冷却设备。

四、961 金属清洗剂

本品 pH 值 8~9,呈弱碱性,无毒,操作简便。是老工艺有机溶剂除油的理想替代品,并大大降低了成本。

五、991 四合一除油粉

产品特点:可靠性高,在除油的同时能很快将锈及氧化皮剥离,基本不产生气体,不挂灰,保持金属本色。比老工艺(先除油再除锈)综合成本低 50%以上。

六、HD-1 镀锌蓝白钝化剂

超低铬成膜,外观十分蓝亮,操作工艺简便,成本是自配的 1/2,深受用户欢迎。

七、苯叉丙酮、邻氯苯甲醛

向您提供:

好的质量,低的价格

厂址:河北省永年县开发区育文路东段

联系人:单华林 邮编:057150

电话传真:0310-6882065

手机:(0)13931062108