



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112609217 A

(43) 申请公布日 2021.04.06

(21) 申请号 202011255207.5

(22) 申请日 2020.11.11

(71) 申请人 中铜华中铜业有限公司

地址 435000 湖北省黄石市下陆区陆家铺

(72) 发明人 李楚方 刘新宽 刘平 王佳兴

高克 乔亚峰 张宇智 董振兴

潘菲

(74) 专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限

公司 31253

代理人 刘宁

(51) Int. Cl.

G25D 11/00 (2006.01)

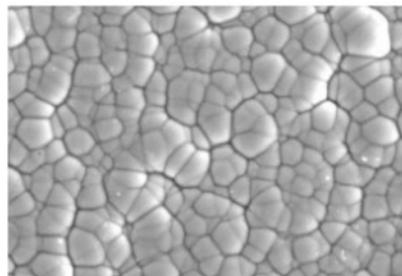
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种黑化液及无氰镀锌无镉电镀黑化工艺

(57) 摘要

本发明涉及压延铜箔加工工艺技术领域,公开了一种黑化液和无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,公开了一种黑化液以水为溶剂,包含质量浓度如下的组分:硫酸锌20g/L-30g/L;氯化锌20g/L-30g/L;焦磷酸钾10g/L-30g/L;乙二胺四乙酸钠5g/L-20g/L;硼酸30g/L-40g/L;双十二烷基二甲基氯化铵5g/L-15g/L;双十二烷基二甲基溴化铵10g/L-20g/L;和表面活性添加剂。并提供一种无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,用以解决现有的压延铜箔黑化工艺流程过于复杂,且其黑化液含有对环境存在严重污染的铬的问题。



1. 一种黑化液,其特征在于,所述黑化液以水为溶剂,包含质量浓度如下的组分:
硫酸锌 20g/L-30g/L;
氯化锌 20g/L-30g/L;
焦磷酸钾 10g/L-30g/L;
乙二胺四乙酸钠 5g/L-20g/L;
硼酸 30g/L-40g/L;
双十二烷基二甲基氯化铵 5g/L-15g/L;
双十二烷基二甲基溴化铵 10g/L-20g/L;
和表面活性添加剂。
2. 根据权利要求1所述的一种黑化液,其特征在于,所述黑化液的PH值介于5~7之间。
3. 无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,使用如权利要求1或2所述的黑化液对压延铜箔进行黑化处理,其特征在于,包括以下步骤:
步骤一:除油污,使用有机溶剂清洗经粗化固化后的红化压延铜箔表面残留的油污;
步骤二:水洗,使用离子水冲洗压延铜箔表面3~5次;
步骤三:酸洗,将压延铜箔浸入10%的硫酸溶液,持续10~30s后取出;
步骤四:二次水洗,使用离子水冲洗压延铜箔表面残留的硫酸溶液;
步骤五:电镀,将经由步骤一至步骤四处理后的压延铜箔放置于盛有所述黑化液的电镀槽的阴极,进行电镀处理;
步骤六:烘干,烘干得到均匀粗糙的黑化铜箔;
步骤七:镀后水洗;
步骤八:涂硅烷耦合剂;
步骤九:烘干,烘干得到均匀粗糙的黑化铜箔。
4. 根据权利要求3所述的无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,其特征在于,所述步骤五中电镀的时间为4s~10s。
5. 根据权利要求3所述的无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,其特征在于,所述步骤五中电镀的电流密度为150A/dm²-250A/dm²。

一种黑化液及无氰镀锌无镉电镀黑化工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及压延铜箔加工工艺技术领域技术领域,尤其涉及一种黑化液及无氰镀锌无镉电镀黑化工艺。

背景技术

[0002] 近年来,压延铜箔产品以其具有良好的延展性、高耐折性等良好的物理性能已成为挠性印制电路板的最为基础材料,主要用于挠性电路板和高频电路板中。为了满足电路板对铜箔耐热性与耐蚀性及可焊性等要求,需要对压延铜箔表面进行处理,即黑化处理和红化处理。红化处理压延铜箔基本是照搬电解铜箔表面处理方法,但通过红化处理的压延铜箔其抗剥性、蚀刻性无法满足挠性印刷电路板的制作要求,因此需要进行表面黑化处理来满足其性能要求。国外的黑化处理技术则一直对国内保密,国内表面处理技术仍有一些弊端存在,技术不够成熟完整。

[0003] 压延铜箔表面处理流程包括电化学除油、粗化处理、固化处理、镀镍钴处理、镀锌处理、防氧化处理、涂硅烷耦合剂处理和烘干处理,通过上述的表面处理流程可以看出,工艺流程较为复杂,因此本专利通过直接镀锌形成光陷阱结构使得铜箔表面发黑,传统工艺中是采用镀锌层钝化发黑的方式,通过氧化还原反应形成胶凝状的铬酸盐膜,吸附或夹附有胶状的细微颗粒的金属银,氧化银或氧化亚铜,由于外观显黑及光的干涉作用,使钝化膜呈现黑色外观,但铬元素是有严重危害,我们实际生产时应该减少使用。

发明内容

[0004] (一)要解决的技术问题

[0005] 本发明实施例提供一种黑化液和无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,用以解决现有的压延铜箔黑化工艺流程过于复杂,且其黑化液含有对环境存在严重污染的铬的问题。

[0006] (二)发明内容

[0007] 本发明实施例提供本发明实施例提供的一种黑化液,黑化液以水为溶剂,包含质量浓度如下的组分:

[0008] 硫酸锌20g/L-30g/L;

[0009] 氯化锌20g/L-30g/L;

[0010] 焦磷酸钾10g/L-30g/L;

[0011] 乙二胺四乙酸钠5g/L-20g/L;

[0012] 硼酸30g/L-40g/L;

[0013] 双十二烷基二甲基氯化铵5g/L-15g/L;

[0014] 双十二烷基二甲基溴化铵10g/L-20g/L;

[0015] 和表面活性添加剂。

[0016] 优选的,黑化液的PH值介于5~7之间。

[0017] 无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,使用上述黑化液对压延铜箔进行黑化处理,包括以

下步骤:

[0018] 步骤一:除油污,使用有机溶剂清洗经粗化固化后的红化压延铜箔表面残留的油污;

[0019] 步骤二:水洗,使用离子水冲洗压延铜箔表面3~5次;

[0020] 步骤三:酸洗,将压延铜箔浸入10%的硫酸溶液,持续10~30s后取出;

[0021] 步骤四:二次水洗,使用离子水冲洗压延铜箔表面残留的硫酸溶液;

[0022] 步骤五:电镀,将经由步骤一至步骤四处理后的压延铜箔放置于盛有黑化液的电镀槽的阴极,进行电镀处理;

[0023] 步骤六:烘干,烘干得到均匀粗糙的黑化铜箔;

[0024] 步骤七:镀后水洗;

[0025] 步骤八:涂硅烷耦合剂;

[0026] 步骤九:烘干,烘干得到均匀粗糙的黑化铜箔。

[0027] 优选的,步骤五中电镀的时间为4s~10s。

[0028] 优选的,步骤五中电镀的电流密度为 $150\text{A}/\text{dm}^2$ - $250\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0029] (三)有益效果

[0030] 本发明的无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,采用了新的黑化原理,直接镀锌形成光陷阱结构使得铜箔表面发黑,而不是采用传统的镀锌层钝化发黑的方式,传统的黑化工艺通过氧化还原反应形成胶凝状的锌铬酸盐膜,吸附或夹附有胶状的细微颗粒的金属银,氧化银或氧化亚铜,由于外观显黑及光的干涉作用,使钝化膜呈现黑色外观。通过新的工艺可以直接一步镀锌达到黑化的目的,且性能良好、黑度均匀,大大的简化了黑化工艺流程。与此同时,可省略掉后期镀铬防氧化处理,从而避免黑化液和电镀液中含有环境污染较大的铬元素。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0032] 图1是本发明实施例中的传统锌镀层SEM图;

[0033] 图2是本发明实施例中的无氰锌镀层SEM图。

具体实施方式

[0034] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0035] 在本发明实施例的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“第一”“第二”“第三”是为了清楚说明产品部件进行的编号,不代表任何实质性区别。“上”“下”“左”“右”的方向均以附图所示方向为准。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体

情况理解上述术语在本发明实施例中的具体含义。

[0036] 需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“连接”应做广义理解,例如,可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连。对于本领域的普通技术人员而言,可以具体情况理解上述术语在发明实施例中的具体含义。

[0037] 图1是本发明实施例中的一种黑化液,黑化液以水为溶剂,包含质量浓度如下的组分:硫酸锌20g/L-30g/L、氯化锌20g/L-30g/L、焦磷酸钾10g/L-30g/L、乙二胺四乙酸钠5g/L-20g/L、硼酸30g/L-40g/L、双十二烷基二甲基氯化铵5g/L-15g/L、双十二烷基二甲基溴化铵10g/L-20g/L和表面活性添加剂。通过调节溶剂水的量,使得黑化液的PH值介于5~7之间。

[0038] 无氰镀锌无镉电镀黑化工艺,使用上述黑化液对压延铜箔进行黑化处理,包括以下步骤:

[0039] 步骤一:除油污,使用有机溶剂清洗经粗化固化后的红化压延铜箔表面残留的油污;

[0040] 步骤二:水洗,使用离子水冲洗压延铜箔表面3~5次;

[0041] 步骤三:酸洗,将压延铜箔浸入10%的硫酸溶液,持续10~30s后取出;

[0042] 步骤四:二次水洗,使用离子水冲洗压延铜箔表面残留的硫酸溶液;

[0043] 步骤五:电镀,将经由步骤一至步骤四处理后的压延铜箔放置于盛有黑化液的电镀槽的阴极,进行电镀处理;电镀的时间为4s~10s,电镀的电流密度为150A/dm²~250A/dm²。

[0044] 步骤六:烘干,烘干得到均匀粗糙的黑化铜箔。

[0045] 采用新的黑化原理后,工艺流程简化为:化学除油-水洗-酸洗-水洗-粗化固化处理-酸洗-水洗-镀锌黑化-水洗-涂硅烷耦合剂-烘干

[0046] 通过新的工艺可以直接一步镀锌达到黑化的目的,且性能良好黑度均匀,可省略掉后期镀铬防氧化处理。

[0047] 相比于传统黑化方式,电镀流程也得到了简化,传统工艺包括镀铜、镀镍、镀锌、钝化四道工序,传统工艺中铜箔表面需要多次镀铜,之后镀镍,镀锌钝化发黑,造成工艺过程过于复杂,本申请的新工艺可以由镀铜之后直接镀锌发黑,省略了多余的镀镍和最后钝化的过程,简化了工艺流程,节约生产成本,减小对环境的污染。

[0048] 带来流程简化和黑化液组分改变的根本原因在于本申请的及时方案采用了新的黑化工艺原理:传统工艺是通过复杂的氧化还原反应形成胶凝状的锌铬酸盐膜,吸附或夹附有胶状的细微颗粒的金属银,氧化银或氧化亚铜,由于外观显黑及光的干涉作用,使钝化膜呈现黑色外观。

[0049] 而本申请的方案是通过电镀方式,给与阴极工件一定电流和时间,通过形成光陷阱结构使得镀层发黑。

[0050] 传统工艺中铜箔发黑是由于物质黑引起的,而专利中镀锌发黑是通过形成一定光陷阱结构,使得光难以逃逸出去,镀层变黑,相比于传统工艺,避免了高危害铬元素的使用,对环境及废液处理问题有极大改善作用。

[0051] 通过扫描电子显微镜可以观察到两种工艺中锌镀层的结构图的不同之处,具体参见图1传统锌镀层SEM图和图2无氰锌镀层SEM图,通过图1中传统锌镀层SEM图为典型的胞状

晶结构,晶粒生长完整,晶粒表面光洁,不存在绒面结构,晶粒彼此连结在一起,形成致密的镀层,是由于电镀时间长,晶粒粗大,晶粒生长完整。镀层表面较为平整,偶有的凸起也为光洁的近似球面状。通过图2无氰锌镀层SEM图分析,黑化镀锌层表面凹凸不平,晶粒与晶粒之间会有一定间隔,并且晶粒柱高度不一,通过形成一定晶粒间距和高度差可形成光陷阱结构,光入射到光陷阱结构中很难逃逸出去,因此镀层显现出黑色。

[0052] 综上所述,可以看出通过根本黑化原理的创新,本申请的黑化液和黑化工艺能够大大简化压延铜箔的黑化工艺流程,并减小黑化液对环境的污染。

[0053] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

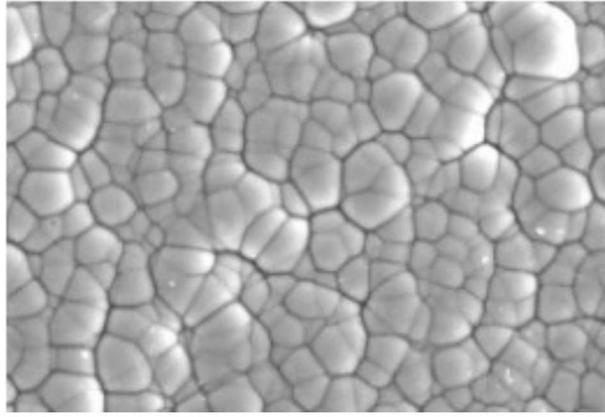


图1

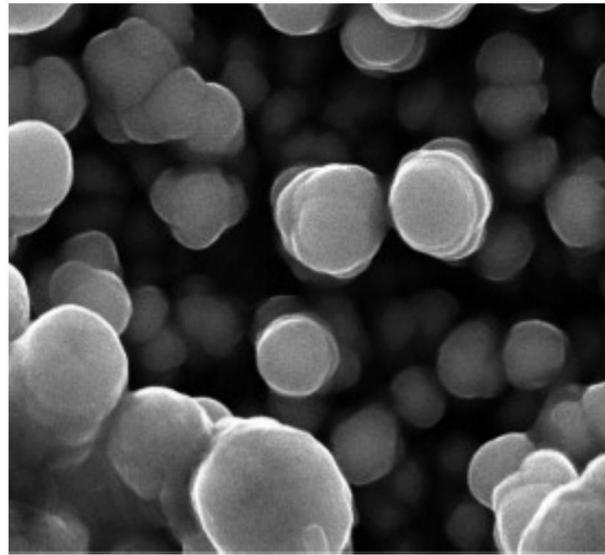


图2