



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101394712 B

(45) 授权公告日 2010. 08. 25

(21) 申请号 200710077348. 0

(22) 申请日 2007. 09. 21

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清华 -  
富士康纳米科技研究中心 401 室

专利权人 鸿富锦精密工业（深圳）有限公司

(72) 发明人 林承贤 白耀文 张睿 李文钦

(51) Int. Cl.

H05K 3/42(2006. 01)

C25D 5/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1063395 A, 1992. 08. 05, 全文 .

JP 特开 2004-244674 A, 2004. 09. 02, 全文 .

JP 特开 2006-60160 A, 2006. 03. 02, 全文 .

US 5476580 A, 1995. 12. 19, 全文 .

审查员 赵哲

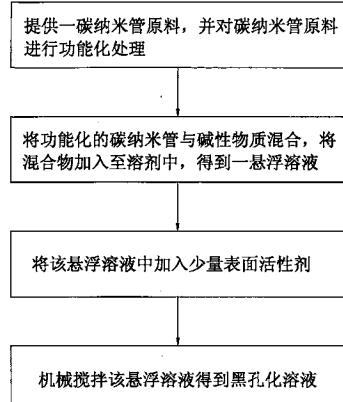
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

黑孔化溶液及其制备方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种黑孔化溶液及其制备方法。该黑孔化溶液包括：碳纳米管，表面活性剂，碱性物质和适量的液体溶剂。其中，碳纳米管经过功能化处理后，在分散剂的作用下稳定地分散于该黑孔化溶液中。该黑孔化溶液的制备方法包括以下步骤：提供一碳纳米管原料，对碳纳米管原料进行功能化处理使碳纳米管表面带有负电荷；将功能化的碳纳米管与一碱性物质混合，将该混合物加入至一液体溶剂中，得到一悬浮溶液；将该悬浮溶液中加入一表面活性剂；以及机械搅拌该悬浮溶液得到黑孔化溶液。



1. 一种黑孔化溶液,包括:导电碳材料,表面活性剂,碱性物质和液体溶剂,其特征在于,所用的导电碳材料为碳纳米管,在碳纳米管的管壁上或端帽处带有亲水性的羧基或羟基。

2. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述碳纳米管的重量比为0.01% -3%。

3. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述碳纳米管为单壁碳纳米管及多壁碳纳米管中的一种。

4. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述碳纳米管的平均长径比大于1000 : 1。

5. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述碱性物质的重量比为0.01% -1%。

6. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述碱性物质为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水或碳酸钾。

7. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述表面活性剂的重量比为0.01% -4%。

8. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠及聚山梨醇酯中的一种或多种。

9. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述液体溶剂为水。

10. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述黑孔化溶液中含有优化剂。

11. 如权利要求10所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述优化剂为硅胶、聚乙烯醇及聚维酮中的一种或多种。

12. 如权利要求1所述的黑孔化溶液,其特征在于,所述黑孔化溶液的PH值为8-11。

13. 一种制备黑孔化溶液的方法,其包括以下步骤:

提供一碳纳米管原料,对碳纳米管原料进行功能化处理使碳纳米管表面带有负电荷;

将功能化的碳纳米管与一碱性物质混合,将该混合物加入至一液体溶剂中,得到一悬浮溶液;

将该悬浮溶液中加入一表面活性剂;以及

机械搅拌该悬浮溶液得到黑孔化溶液。

14. 如权利要求13所述的制备黑孔化溶液的方法,其特征在于,对碳纳米管进行功能化处理,具体包括以下步骤:

将碳纳米管原料在硝酸中回流加热48小时;

将回流加热后的碳纳米管原料经由100nm孔径的过滤膜过滤,得到碳纳米管固体;以及

用去离子水反复洗涤该碳纳米管固体至滤液的PH值为7。

15. 如权利要求14所述的制备黑孔化溶液的方法,其特征在于,对碳纳米管进行功能化处理前,进一步包括对碳纳米管原料进行提纯的过程,具体包括以下步骤:

将碳纳米管原料放在350°C的炉中,在空气流中加热2小时;

将炉中剩余的碳纳米管原料浸泡在36%的浓盐酸中,浸泡1天;

将盐酸浸泡后的碳纳米管原料进行离心分离;

将分离所得的碳纳米管沉淀物用去离子水反复洗涤；以及  
将洗涤后的碳纳米管沉淀物经由0.2mm孔径的聚四氟乙烯膜过滤，得到提纯的碳纳米管。

## 黑孔化溶液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电溶液,特别涉及一种用于印制线路板通孔金属化工艺的黑孔化溶液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 通孔金属化是多层印制线路板制造过程中最关键的工艺环节之一,它对后期线路的形成、上下线路的导通有重大作用。通孔金属化是指各层印制导线在通孔中经过前处理后,用化学镀和电镀的方法使绝缘树脂的孔壁上镀上一层导电金属,从而使各层印制导线相连接的工艺。

[0003] 黑孔 / 镀铜技术(请参见,印制线路板孔金属化电镀工艺,电镀与涂饰,61-65页,12卷3期(1993))提供了一种无化学方法实现通孔金属化技术。采用黑孔 / 镀铜技术实现印制线路板通孔金属化的工艺流程包括:提供一个印制线路板,并通过钻孔获得通孔;对带有通孔的印制线路板进行清洗和整孔处理;对处理后的印制线路板进行黑孔化处理,使得黑孔化溶液涂覆于通孔孔壁上;对黑孔化处理后的印制线路板电镀铜,从而实现印制线路板通孔金属化。

[0004] 目前采用的黑孔化溶液,其成分包括:导电碳材料,表面活性剂,碱性物质和适量的液体溶剂。其中,导电碳材料一般采用细小的炭黑或石墨粒子。在分散剂的作用下,这些炭黑或石墨粒子可稳定地分散于水中。他们经由静电相互作用,被吸附至印制线路板上经整孔工序后的通孔中,形成一层导电层。

[0005] 然而,随着人们对高密度印制线路板的追求,这要求印制线路板厚度不断增加,通孔孔径不断缩小。厚印制线路板的小孔电镀又要求其在吸附较少黑孔化材料的条件下达到相同的导电效果。而目前采用的黑孔化材料炭黑或石墨粒子,已经不能满足上述要求。

[0006] 因此,提供一种含有高导电性碳材料的黑孔化溶液及其制备方法实为必要。

### 发明内容

[0007] 一种黑孔化溶液,其成分包括:碳纳米管,表面活性剂,碱性物质和适量的液体溶剂。其中,采用单壁、双壁或多壁碳纳米管,经过功能化处理后,在分散剂的作用下稳定地分散于碱水中形成。这些碳纳米管经由静电相互作用,被吸附至印制线路板经整孔工序后的通孔中,形成一层导电网络。

[0008] 进一步,该黑孔化溶液中还可以加入适量的优化剂,如硅胶或水溶性聚合物,以提高溶液的粘合性。

[0009] 一种制备黑孔化溶液的方法,其具体步骤包括:提供一碳纳米管原料,并对碳纳米管原料进行功能化处理使碳纳米管表面带有负电荷;将功能化的碳纳米管与一碱性物质混合,将该混合物质加入至液体溶剂中,得到一悬浮溶液;将该悬浮溶液中加入少量表面活性剂;机械搅拌该悬浮溶液,使碳纳米管均匀分散,得到黑孔化溶液。

[0010] 与现有技术相比较,所述的黑孔化溶液中,由于碳纳米管具有高的长径比,所以形

成导电网络所需的碳纳米管的量要小于传统黑孔化溶液中所采用的炭黑或石墨。而且，碳纳米管的导电性要好于炭黑与石墨，所以采用上述黑孔化溶液处理印制线路板，在吸附较少黑孔化材料的条件下可以达到相同的导电效果。另外，碳纳米管的功能化的方法简单，所需的化学原料易得，功能化后所产生的废液易于处理。

### 附图说明

- [0011] 图 1 是本技术方案实施例中黑孔化溶液的制备方法的流程图  
[0012] 图 2 是本技术方案实施例中功能化处理后的碳纳米管的示意图

### 具体实施方式

[0013] 下面将结合附图及具体实施例，对本技术方案提供的黑孔化溶液及其制备方法作进一步详细说明。

[0014] 本技术方案提供一种黑孔化溶液，其成分包括：碳纳米管，表面活性剂，碱性物质和适量的液体溶剂。该黑孔化溶液中，碳纳米管的重量比为 0.01% -3%，表面活性剂的重量比为 0.01% -4%，碱性物质的重量比为 0.01% -1%。进一步，该黑孔化溶液中还可以加入适量的优化剂，如：加入重量比为 0% -0.5% 的硅胶，重量比为 0% -0.2% 的水溶性聚合物，以提高溶液的粘合性。

[0015] 本技术方案实施例中，碳纳米管可以是通过电弧放电法、激光蒸发法或者化学气相沉积法所制备的单壁或多壁的碳纳米管，碳纳米管的长径比大于 1000 : 1。碳纳米管均匀分散在溶液中，在碳纳米管管壁上或端帽处引入亲水性的羧基 (-COOH) 或羟基 (-OH)。该黑孔化溶液中，表面活性剂选自阴离子表面活性剂（如：十二烷基硫酸钠）和非离子表面活性剂（如：聚山梨醇酯）中的一种或多种。表面活性剂包裹在碳纳米管表面，使碳纳米管均匀分散在溶液中。该黑孔化溶液中，所用的碱性物质可以是氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 或碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 等碱性物质。碱性物质的作用主要是提高黑孔化溶液的 PH 值。该黑孔化溶液中，优化剂为非必要成分。加入优化剂可以提高溶液的粘合性，有利于在应用该黑孔化溶液处理印制线路板时，将该黑孔化溶液涂覆在印制线路板通孔表面。该黑孔化溶液中，液体溶剂为水，其中，优选去离子水。该黑孔化溶液的 PH 值为 8-11。

[0016] 请参阅图 1，本技术方案提供一种黑孔化溶液的制备方法，其主要包括以下步骤：

[0017] （一）提供一碳纳米管原料，并对碳纳米管原料进行功能化处理。

[0018] 本实施例中，碳纳米管原料可以是通过电弧放电法、激光蒸发法或者化学气相沉积法所制备的单壁或多壁的碳纳米管，其中优选化学气相沉积法所生长的碳纳米管阵列。碳纳米管阵列中由于碳纳米管定向排列而没有相互缠绕，所以有利于碳纳米管在溶液中分散。碳纳米管的长径比大于 1000 : 1。大的长径比有利于碳纳米管形成导电网络。

[0019] 对上述碳纳米管原料功能化处理分为两个步骤：

[0020] 首先，提纯上述碳纳米管原料。提纯碳纳米管原料又包括以下步骤：

[0021] 将碳纳米管原料放在 350℃的炉中，在空气流中加热 2 小时以除去碳纳米管原料中残留的无定型碳；将炉中剩余的碳纳米管原料浸泡在 36% 的浓盐酸中，浸泡 1 天，除去碳纳米管原料中残留的金属催化剂；将盐酸浸泡后的碳纳米管原料进行离心分离；将分离所得的碳纳米管原料沉淀物用去离子水反复洗涤；再将洗涤后的碳纳米管原料沉淀物经由

0.2mm 孔径的聚四氟乙烯膜过滤,得到提纯的碳纳米管原料。

[0022] 提纯的主要目的是除去碳纳米管原料中残留的无定型碳和金属催化剂等杂质。通过提纯,可以得到纯净的碳纳米管原料。

[0023] 其次,功能化处理。对碳纳米管原料功能化处理又包括以下步骤:

[0024] 将初步提纯过的碳纳米管原料在硝酸中回流加热 48 小时,在管壁上或端帽处引入亲水性的羧基 (-COOH) 或羟基 (-OH);然后将回流加热后的碳纳米管原料经由 100nm 孔径的过滤膜过滤,得到碳纳米管固体;用去离子水反复洗涤该碳纳米管固体至滤液的 PH 值为 7。

[0025] 功能化处理的目的是使碳纳米管表面带有负电荷。在应用该黑孔化溶液处理印制线路板时,带有负电荷的碳纳米管通过静电相互作用可以吸附在印制线路板通孔表面。请参阅图 2,按上述功能化方法处理后的碳纳米管 11,在管壁上或端帽处引入亲水性的羧基 (-COOH) 或羟基 (-OH)。

[0026] 按上述功能化方法处理后的碳纳米管 11,长度方面与未处理前相似,只是表面由于氧化的原因,其粗糙度有所增加。表明以上的处理方法只是在碳纳米管原有的缺陷处发生了氧化反应,并没有在碳纳米管表面引入更多的缺陷,这样对碳纳米管原有的电学性能影响不大。

[0027] (二) 将功能化的碳纳米管与一碱性物质混合,将混合物加入至一液体溶剂中,得到一悬浮溶液。

[0028] 本实施例中,上述碱性物质可以是氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 或碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 等碱性物质。其中,碱性物质主要是用来调节溶液的 PH 值。通过调节碱性物质的重量比,使得到的悬浮液 PH 值在 8-11 之间。考虑到成本和使用方便,溶剂选用水,而且优选去离子水,为的是在以后的电镀工序中减少外来离子的污染。该悬浮液中,碳纳米管的重量比小于 3%。

[0029] (三) 将该悬浮溶液中加入少量表面活性剂。

[0030] 本实施例中,加入表面活性剂旨在增进碳纳米管的表面润湿性能,使相互缠绕的碳纳米管容易分散。所用表面活性剂选自阴离子表面活性剂(如:十二烷基硫酸钠)及非离子表面活性剂(如:聚山梨醇酯)中的一种或多种。

[0031] (四) 机械搅拌该悬浮溶液得到黑孔化溶液。

[0032] 本实施例中,在室温下机械搅拌混合溶液,时间为 20-50 分钟。得到黑孔化溶液。机械搅拌的过程中,表面活性剂包裹在碳纳米管表面,从而使碳纳米管均匀的分散在溶液里。

[0033] 本实施例中,在上述黑孔化溶液中,可以进一步加入优化剂。优化剂为硅胶或水溶性聚合物,如:聚乙烯醇 (PVA)、聚维酮 (PVP)。其中,硅胶的 PH 值为 8-10,水溶性聚合物分子量为 1000-3000。在上述黑孔化溶液中加入优化剂,可以提高溶液的粘合性,有利于黑孔化溶液更好的涂覆在印制线路板通孔表面。

[0034] 本实施例中,进一步提供一种应用上述方法制备的黑孔化溶液实现印制线路板通孔金属化的方法,其具体包括以下步骤:

[0035] (一) 提供一个印制线路板,并通过钻孔获得通孔。印制线路板为覆铜层压板。

[0036] (二) 清洗带有通孔的印制线路板,清除线路板通孔中的油污和其他杂质,中和树

脂表面的电荷,以利于黑孔化溶液在孔壁上完全吸附。

[0037] (三) 将清洗后印制线路板置入上述黑孔化溶液中浸渍,制得黑孔化板。

[0038] 本实施例中,将清洗后的印制线路板浸入黑孔化溶液中,温度保持在 15°C -40°C。浸渍 1-10 分钟。黑孔化溶液均匀地涂覆在印制线路板通孔孔壁上,并与绝缘基层良好接触,得到黑孔化线路板。黑孔化溶液中的碳纳米管由于静电相互作用,被吸附至孔中形成导电网络。由于碳纳米管具有高的长径比,所以形成导电网络所需的碳纳米管的量要小于传统黑孔化溶液中所采用的炭黑或石墨。而且,碳纳米管的导电性要好于炭黑与石墨,所以采用上述黑孔化溶液处理印制线路板,在吸附较少黑孔化材料的条件下可以达到相同的导电效果。所以该黑孔化溶液可以应用于对更厚的印制线路板的孔径更小的通孔进行金属化的工艺中。

[0039] (四) 干燥黑孔化板,涂覆在印制线路板表面的黑孔化溶液形成一黑色薄膜。

[0040] (五) 进行去膜处理,将铜层表面的黑色薄膜除去。

[0041] (六) 对上述黑孔化板进行电镀铜。

[0042] 本实施例中,以吸附了碳纳米管的印制线路板作为阴极进行电镀作业,电镀作业在常规酸性电镀槽中进行。结果为通孔被金属化,得到金属化印制线路板。由于碳纳米管优异的导电性,电镀铜时获得相同的镀层厚度所用的时间少于采用传统黑孔 / 镀铜技术所用的时间。

#### [0043] 实施例

[0044] 将碳纳米管原料放在 350°C 的炉中,在空气流中加热 2 小时以除去碳纳米管原料中的无定型碳。然后将炉中剩余的碳纳米管原料浸泡在 36% 的浓盐酸中 1 天后离心分离,所得的沉淀用去离子水反复洗涤。经由 0.2mm 孔径的聚四氟乙烯膜过滤得到提纯的碳纳米管原料。将提纯过的碳纳米管原料 80mg 在 2.6M 的硝酸中回流加热 48 小时后,经由 100nm 孔径的过滤膜过滤后,得到碳纳米管固体。用去离子水反复洗涤至滤液的 PH 值为 7。称量一定量的上述功能化后的碳纳米管和一定量的碳酸钾。将上述碳酸钾和功能化后的碳纳米管混合,加入到一定量的去离子水中,再加入少量十二烷基硫酸钠。控制溶液中碳纳米管的重量比为 1%。通过调节碳酸钾的重量比,控制溶液的 PH 值为 10。在室温下,机械搅拌 30 分钟得到黑孔化溶液。

[0045] 提供一个印制线路板,并通过钻孔获得通孔。将钻孔后的印制线路板放入减洗槽中浸泡 5 分钟,减洗槽温度为 40°C。取出后用水冲洗,再放入离子水槽中浸泡,并立即取出放入酸洗槽中浸渍 2 分钟。酸洗槽温度为室温。取出后用水冲洗,再放入离子水槽中浸泡,并立即取出放入上述黑孔化溶液,在室温下浸渍 4 分钟后制得黑孔化板。取出该黑孔化板,用烘干箱将其烘干,烘干温度为 105°C。将烘干后的线路板冷却到室温后,用浓度为 0.5% 的硫酸弱腐蚀液浸泡 50 秒,黑孔化板表面的黑色薄膜成片脱落。取出并用水冲洗后即可进行电镀作业。将去膜后的黑孔化板放入电镀槽中作为阴极电镀铜。电镀时,电流密度为 8A/dm<sup>2</sup>,电镀时间保持在 5 分钟,镀层厚度为 100 μ m。

[0046] 另外,本领域技术人员还可在本技术方案精神内作其它变化,当然这些依据本技术方案精神所作的变化,都应包含在本技术方案所要求保护的范围内。

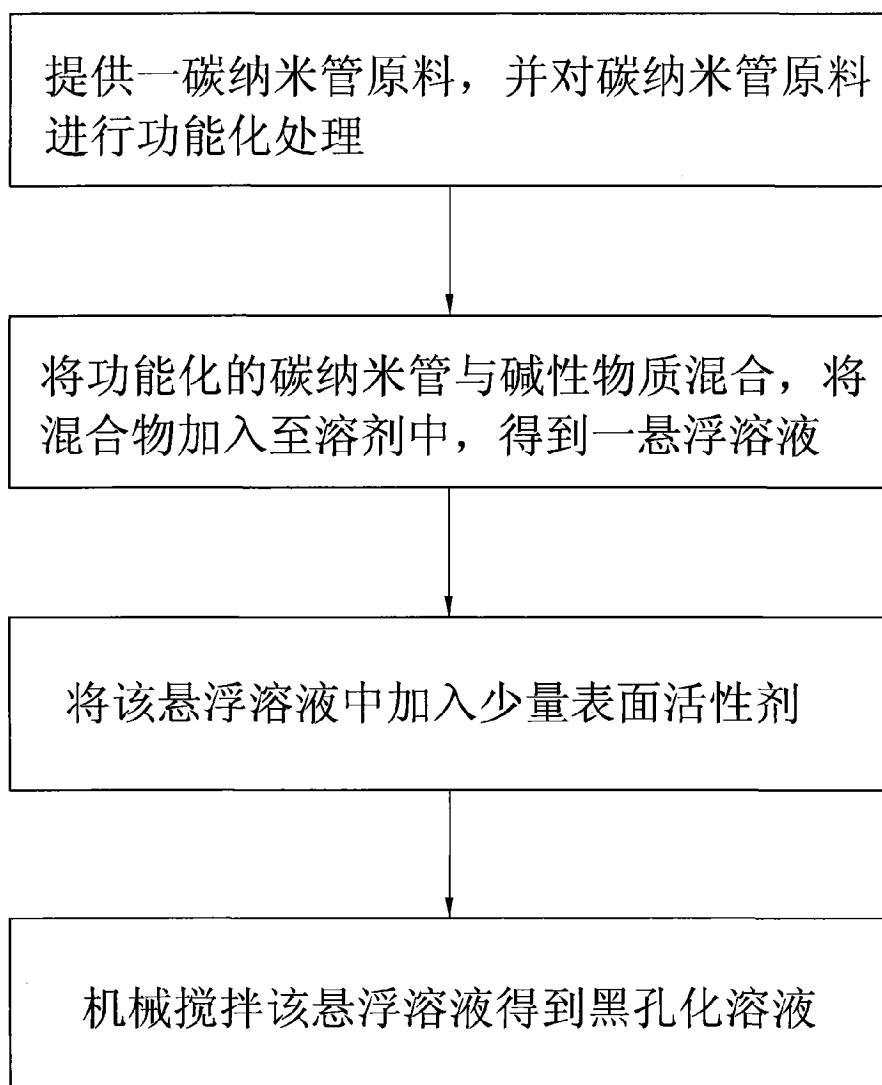


图 1

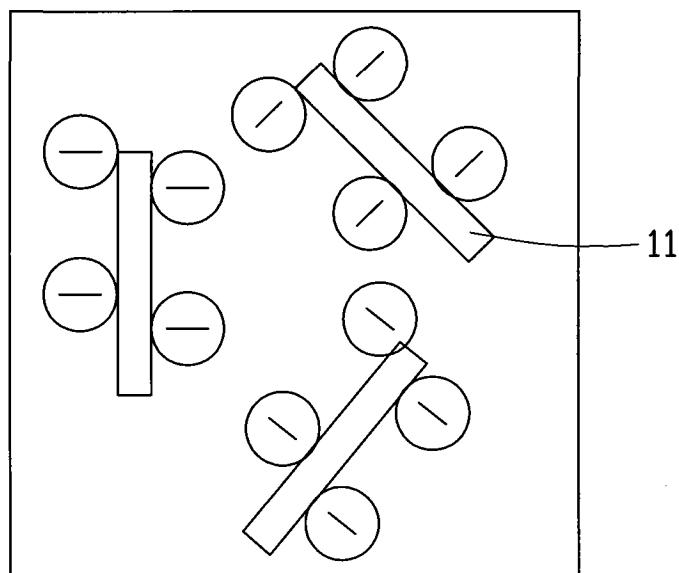


图 2