



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103556134 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201310574090. 0

(22) 申请日 2013. 11. 13

(73) 专利权人 湖南省化讯应用材料有限公司

地址 425300 湖南省永州市道县道州工业园
内

(72) 发明人 邱文裕 刘毅 雷正涛

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

C23C 18/18(2006. 01)

C23C 18/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101173352 A, 2008. 05. 07,

CN 101525744 A, 2009. 09. 09,

CN 101956184 A, 2011. 01. 26,

CN 102405306 A, 2012. 04. 04,

CN 103041858 A, 2013. 04. 17,

CN 1460131 A, 2003. 12. 03,

CN 1747626 A, 2006. 03. 15,

JP 特开 2009-117637 A, 2009. 05. 28,

US 2001/0040047 A1, 2001. 11. 15,

审查员 赵睿

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

非电解镀镍的预处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种非电解镀镍的预处理方法,用微蚀液对含铜表面的基底进行清洁与粗化,得到铜表面粗化后的基底;然后将所述铜表面粗化后的基底与前处理组合液接触,得到处理后的含铜表面的基底;所述前处理组合液包括酸、还原剂与水;再用离子钯活化液活化所述处理后的含铜表面的基底。与现有技术相比,本发明用包含酸与还原剂的前处理组合液对基底的铜表面进行接触,前处理组合液可将陷落于铜表面与高分子非镀区之间间隙的含铜离子溶液预先还原成易溶于弱酸的氧化亚铜盐类,其可用钯活化之前的弱酸浸洗清洗干净,进而使离子钯活化液活化时无法形成悬浮钯核或钯的水解氢氧化物,从而可避免出现多余镀镍的问题。

1. 一种非电解镀镍的预处理方法,其特征在于,包括:
 - A) 用微蚀液对含铜表面的基底进行清洁与粗化,得到铜表面粗化后的基底;
 - B) 将所述铜表面粗化后的基底与前处理组合液接触,得到处理后的含铜表面的基底;所述前处理组合液包括酸、还原剂与水;所述接触的温度为 $30^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$,接触的时间为 $180 \sim 300\text{s}$;
 - C) 用弱酸预浸所述处理后的含铜表面的基底后,再用离子钯活化液活化。
2. 根据权利要求1所述的预处理方法,其特征在于,所述前处理组合液还包括湿润剂。
3. 根据权利要求2所述的预处理方法,其特征在于,所述湿润剂选自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂与两性表面活性剂中的一种或多种。
4. 根据权利要求2所述的预处理方法,其特征在于,所述湿润剂的浓度为 $0.1 \sim 10\text{g/L}$ 。
5. 根据权利要求1所述的预处理方法,其特征在于,所述前处理组合液的酸选自硫酸、盐酸、甲苯磺酸与苯甲基磺酸中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述的预处理方法,其特征在于,所述前处理组合液的酸的浓度为 $10 \sim 150\text{g/L}$ 。
7. 根据权利要求1所述的预处理方法,其特征在于,所述前处理组合液的还原剂选自葡萄糖、水合肼与羟胺中的一种或多种。
8. 根据权利要求1所述的预处理方法,其特征在于,所述前处理组合液的还原剂的浓度为 $1 \sim 50\text{g/L}$ 。
9. 根据权利要求1所述的预处理方法,其特征在于,所述步骤B还包括:得到处理后的含铜表面的基底后,进行水洗。

非电解镀镍的预处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学镍金或化学镍钯金表面处理技术领域,尤其涉及非电解镀镍的预处理方法。

背景技术

[0002] 高密度电子构装与电路板技术所要求的不仅是做出更小的孔、更为细密的线路、更平坦的焊垫,而且电路板的最终表面处理必须要能提供可焊接、可打线,并具有能维持低接触电阻等功能。

[0003] 现在,防焊油墨露出的铜面可选择的最终表面处理有化学镍金工艺与化学镍钯金工艺。此两种表面处理工艺都兼具可焊接、可接触导通、可打线与可协助散热等多重功能,能满足多重需求的制程。并且,此两种工艺的处理过程都是在印刷电路板的铜线路或铜焊垫上施镀一层 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的化学镍磷合金,作为阻绝置换金与基底铜之间的金属离子迁移或扩散的屏障层,同时也可避免铜面的氧化影响焊锡性与湿润性。

[0004] 由于铜表面无法直接驱动化学镍的沉积反应进行非电解镀镍,因此需先用钯将铜表面活化,利用铜大于钯的离子化趋势,铜溶解后释放的电子使钯离子还原成金属态,于铜表面置换形成薄的钯晶种层,以钯作为化学镍反应的触媒,促使次亚磷酸根氧化。

[0005] 在钯活化与化学镍之间必须充分清洗印刷电路板,以去除可能沾附在非施镀面(如防焊油墨或裸露的线路板基材或光可成像的干膜)的悬浮钯核或钯的水解氢氧化物。这些在非施镀面上沾附的钯金属将可能导致多余的镍沉积,轻微时产生星星点点状的沾镍,严重时将导致铜表面周围长胖或渗镀,更严重将导致线路间或焊垫间的架桥短路,尤其在高密度配线微小焊垫与细线路,这种架桥短路可能使其无法通过 $5^{\circ}\text{C}/85^{\circ}\text{C}$ 相对湿度或高加速温湿度的信赖性测试。

[0006] 为了加强钯活化与化学镍之间的清洗效果,有时会使用 $1\sim 2\%$ 的硫酸作为后酸洗,以辅助溶解那些微弱附着在非镀区上的钯金属,之后再经过两道水洗步骤才进入化学镍步骤。然而,后酸洗必须勤于更换,否则不但无法达到清洗的效果,反而会因累积的钯核悬浮,可能引发非镀区的钯吸附。

[0007] 在非镀区多余镀镍的解决方案,现在主要有以下方法:

[0008] Watanabe 等研究的钯活化溶液,利用氯化铵作为钯的络合物,并且加入阴离子表面活性剂-十二烷基硫酸钠作为湿润剂,络合良好的钯-氯络合物能避免钯活化溶液中产生钯的氢氧化物,同时吸附在铜表面周围绝缘区域的阴离子表面活性剂也会排斥钯-氯络合物的附着(K. Watanabe, T. Nishiwaki, H. Honma, International Society of Electrochemistry-第55届年会, Thessaloniki, 2004年9月19-24)。然而,钯-氯络合物与部分水分子取代的络合物会形成阴离子型配合物,或者是水分子全部取代变成水合阳离子配合物,导致扩散性能减弱,在非镀区形成大型的丛集,造成渗镀,而这些丛集也难以用水去除。

[0009] 专利号为 JP241853 的日本专利公开了一种钯活化液,包含氯离子、钯离子以及含

有置换促进剂,置换促进剂为次亚磷酸盐、亚磷酸盐、水合肼、羟胺、硼烷或甲醛,活化液的酸度规定为0.1以上。但是,置换促进剂具有还原性,易引发钯离子被还原成钯原子悬浮于活化液中,不稳定的钯原子更易引发非镀区的多余镀镍的问题。

发明内容

[0010] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种非电解镀镍的预处理方法,该预处理方法可抑制出现多余镀镍的问题。

[0011] 本发明提供了一种非电解镀镍的预处理方法,包括:

[0012] A) 用微蚀液对含铜表面的基底进行清洁与粗化,得到铜表面粗化后的基底;

[0013] B) 将所述铜表面粗化后的基底与前处理组合液接触,得到处理后的含铜表面的基底;所述前处理组合液包括酸、还原剂与水;

[0014] C) 用弱酸预浸所述处理后的含铜表面的基底后,再用离子钯活化液活化。

[0015] 优选的,所述前处理组合液还包括湿润剂。

[0016] 优选的,所述湿润剂选自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂与两性表面活性剂中的一种或多种。

[0017] 优选的,所述湿润剂的浓度为0.1~10g/L。

[0018] 优选的,所述前处理组合液的酸选自硫酸、盐酸、甲苯磺酸与苯甲基磺酸中的一种或多种。

[0019] 优选的,所述前处理组合液的酸的浓度为10~150g/L。

[0020] 优选的,所述前处理组合液的还原剂选自葡萄糖、水合肼与羟胺中的一种或多种。

[0021] 优选的,所述前处理组合液的还原剂的浓度为1~50g/L。

[0022] 优选的,所述步骤B中接触的温度为20℃~50℃,接触的时间为60~500s。

[0023] 优选的,所述步骤B还包括:得到处理后的含铜表面的基底后,进行水洗。

[0024] 本发明提供了一种非电解镀镍的预处理方法,用微蚀液对含铜表面的基底进行清洁与粗化,得到铜表面粗化后的基底;然后将所述铜表面粗化后的基底与前处理组合液接触,得到处理后的含铜表面的基底;所述前处理组合液包括酸、还原剂与水;再用离子钯活化液活化所述处理后的含铜表面的基底。与现有技术相比,本发明用包含酸与还原剂的前处理组合液对基底的铜表面进行接触,前处理组合液可将陷落于铜表面与高分子非镀区之间间隙的含铜离子溶液预先还原成易溶于弱酸的氧化亚铜盐类,其可用钯活化之前的弱酸浸洗清洗干净,进而使离子钯活化液活化时无法形成悬浮钯核或钯的水解氢氧化物,从而可避免出现多余镀镍的问题。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种非电解镀镍的预处理方法,包括:

[0026] A) 用微蚀液对含铜表面的基底进行清洁与粗化,得到铜表面粗化后的基底;

[0027] B) 将所述铜表面粗化后的基底与前处理组合液接触,得到处理后的含铜表面的基底;所述前处理组合液包括酸、还原剂与水;

[0028] C) 用弱酸预浸所述处理后的含铜表面的基底后,再用离子钯活化液活化。

[0029] 本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制,为市售即可。

[0030] 其中,所述微蚀液为本领域技术人员熟知的微蚀液即可,可为硫酸-过硫酸钠体系也可为硫酸-双氧水体系,并无特殊的限制。所述含铜表面的基底为本领域技术人员熟知的基底即可,可为印刷线路板,并无特殊的限制。微蚀液对含铜表面的基底进行清洁与粗化后,含二价铜离子高的微蚀液容易形成铜氧化物或铜氢氧化物,这些含二价铜离子高的溶液陷落在铜表面与高分子非镀区之间的空隙或间隔,难以用水性彻底清洗干净,后续当将此基底浸镀于离子钯活化液时,在钯离子游离态高的情况下,会催化上述二价铜盐快速还原成纳米铜颗粒,并随之使钯离子与纳米铜颗粒置换析出钯原子,与纳米铜颗粒表面包覆形成纳米铜(核)/钯(壳)双金属颗粒,后续化学镍会因钯的催化在此形成化学镍沉积,形成多余渗镀。

[0031] 其中所述铜表面为位于基底上的铜线路或铜焊垫;所述高分子非镀区为位于基底包含防焊油墨、裸露的基材或光可成像的干膜。

[0032] 得到铜表面粗化后的基底后,将其与前处理组合液接触,得到处理后的含铜表面的基底。其中,所述前处理组合液包括酸、还原剂与水;所述酸可为无机酸也可为有机酸,并无特殊的限制,优选为无机酸或有机酸中的一种或多种,更优选为硫酸、盐酸、甲苯磺酸与苯甲基磺酸中的一种或多种;所述酸在前处理组合液中的浓度优选为10~150g/L,更优选为20~50g/L;所述还原剂为本领域技术人员熟知的具有还原性的化合物即可,并无特殊的限制,本发明中优选为葡萄糖、水合肼与羟胺中的一种或多种;所述还原剂在前处理组合液中的浓度优选为1~50g/L,更优选为10~30g/L。

[0033] 包含酸与还原剂的前处理组合液可将陷落于铜表面与高分子非镀区之间间隙的含铜离子溶液预先还原成易溶于弱酸的氧化亚铜盐类,其可用钯活化之前的弱酸浸洗清洗干净,进而使离子钯活化液活化时无法形成悬浮钯核或钯的水解氢氧化物,从而可避免出现多余镀镍的问题。

[0034] 按照本发明,所述前处理组合液优选还包括湿润剂,可降低铜表面粗化后的基底的浸润表面张力,本发明中优选为非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂与两性表面活性剂中的一种或多种;所述湿润剂在前处理组合液中的浓度优选为0.1~10g/L,更优选为0.5~8g/L,再优选为1~5g/L。

[0035] 所述铜表面粗化后的基底与前处理组合液接触,其中,所述接触的温度优选为20℃~50℃,优选为30℃~40℃;所述接触的时间优选为60~500s,更优选为180~300s。

[0036] 本发明优选得到处理后的含铜表面的基底后,进行水洗。所述水洗的水质选自去离子水、离子交换纯水或逆渗透纯水。水洗可清表面除残余的前处理组合液,彻底清除残余于处理后的含铜表面的基底上的前处理组合液是必要的,否则前处理组合液中的还原剂带入离子钯活化液中,易引起钯活化液的过量消耗与钯析出现象。

[0037] 用弱酸预浸所述处理后的含铜表面的基底,所述弱酸为离子钯活化液中相同的酸,弱酸预浸后不经水洗直接进入离子钯活化液中,可维持钯活化液中的酸度,同时也可使其在进入钯活化液前保持铜表面的新鲜状态(无氧化物)。

[0038] 用离子钯活化液进行活化,其中所述离子钯活化液为本领域技术人员熟知的离子钯活化液即可,并无特殊的限制。本发明中所述离子钯活化液优选包含无机或有机酸、钯盐与表面活性剂;所述无机或有机酸优选为盐酸、硫酸、甲基磺酸与苯甲基磺酸中的一种或多种;无机或有机酸的浓度优选为10~200g/L,更优选为20~100g/L;所述钯盐优选为氯

化钡、硫酸钡与醋酸钡中的一种或多种；其中钡离子在离子钡活化液中的浓度优选为 10 ~ 100mg/L,更优选为 20 ~ 50mg/L；所述表面活性剂为本领域技术人员熟知的表面活性剂即可,并无特殊的限制。

[0039] 本发明中离子钡活化液活化的温度优选为 20℃~ 35℃,更优选为 25℃~ 30℃；活化的时间优选为 30 ~ 500s,更优选为 120 ~ 300s。

[0040] 用离子钡活化液活化之后,即可进行本领域技术人员熟知非电解镀镍,即在钡离子活化液活化的铜表面进行实施化学镍。

[0041] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的非电解镀镍的预处理方法进行详细描述。

[0042] 以下实施例中所用的试剂均为市售。

[0043] 实施例 1

[0044] 将具有 150 μm 铜线路与防焊油墨的印刷电路板基板依次经过以下处理：在含化学纯硫酸 15ml/L 与柠檬酸 10g/L 的溶液中 40℃ 浸泡 5min 进行酸洗除油,用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,双水洗之后,将基板在含化学纯硫酸 25ml/L 与过硫酸钠 80g/L 的微蚀液中 30℃ 浸泡 1.5min 进行微蚀处理,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,继而在 40℃ 条件下用含有化学纯级硫酸 90g/L、硫酸羟胺 25g/L 与水的前处理组合液浸泡 4min,去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,用 7.5ml/L 化学纯硫酸溶液常温下对基板进行预浸酸 1min,用含氯化钡 25mg/L (钡离子约 15mg/L) 与化学纯硫酸 15ml/L 的离子钡活化液 25℃ 活化 3min,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,最后用化学镍磷合金镀液(深圳市化讯应用材料有限公司,化学镍 EN-52 系列)于 84℃ 浸镀 20min,沉积出约 3.5 μm 左右的沉积镍磷合金(磷含量约 8%),得到沉积镍磷合金的基板。

[0045] 利用光学显微镜对实施例 1 中得到的沉积镍磷合金的基板进行分析,发现铜线路周围完全没有多余镀镍渗出的现象。

[0046] 实施例 2

[0047] 将具有 150 μm 铜线路与防焊油墨的印刷电路板基板依次经过以下处理：在含化学纯硫酸 15ml/L 与柠檬酸 10g/L 的溶液中 40℃ 浸泡 5min 进行酸洗除油,用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,双水洗之后,将基板在含化学纯硫酸 25ml/L 与过硫酸钠 80g/L 的微蚀液中 30℃ 浸泡 1.5min 进行微蚀处理,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,继而在 30℃ 条件下用含有化学纯级硫酸 100g/L、硫酸羟胺 15g/L 与水的前处理组合液浸泡 4min,去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,用 7.5ml/L 化学纯硫酸溶液常温下对基板进行预浸酸 1min,用含氯化钡 25mg/L (钡离子约 15mg/L) 与化学纯硫酸 15ml/L 的离子钡活化液 25℃ 活化 3min,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,最后用化学镍磷合金镀液(深圳市化讯应用材料有限公司,化学镍 EN-52 系列)于 84℃ 浸镀 20min,沉积出约 3.5 μm 左右的沉积镍磷合金(磷含量约 8%),得到沉积镍磷合金的基板。

[0048] 利用光学显微镜对实施例 2 中得到的沉积镍磷合金的基板进行分析,发现铜线路周围完全没有多余镀镍渗出的现象。

[0049] 实施例 3

[0050] 将具有 150 μm 铜线路与防焊油墨的印刷电路板基板依次经过以下处理：在含化学纯硫酸 15ml/L 与柠檬酸 10g/L 的溶液中 40℃ 浸泡 5min 进行酸洗除油,用去离子水常温

洗涤两次,每次洗涤 1min,双水洗之后,将基板在含化学纯硫酸 25ml/L 与过硫酸钠 80g/L 的微蚀液中 30℃浸泡 1.5min 进行微蚀处理,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,继而在 40℃条件下用含有化学纯级硫酸 100g/L、葡萄糖 10g/L 与水的前处理组合液浸泡 4min,去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,用 7.5ml/L 化学纯硫酸溶液常温下对基板进行预浸酸 1min,用含氯化钪 25mg/L (钪离子约 15mg/L) 与化学纯硫酸 15ml/L 的离子钪活化液 25℃活化 3min,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,最后用化学镍磷合金镀液(深圳市化讯应用材料有限公司,化学镍 EN-52 系列)于 84℃浸镀 20min,沉积出约 3.5 μm 左右的沉积镍磷合金(磷含量约 8%),得到沉积镍磷合金的基板。

[0051] 利用光学显微镜对实施例 3 中得到的沉积镍磷合金的基板进行分析,发现铜线路周围有轻微的多余镀镍渗出现象,并有断断续续的不连续镀层,此可能是由于该前处理组合液中葡萄糖还原力稍弱所致。

[0052] 实施例 4

[0053] 将具有 150 μm 铜线路与防焊油墨的印刷电路板基板依次经过以下处理:在含化学纯硫酸 15ml/L 与柠檬酸 10g/L 的溶液中 40℃浸泡 5min 进行酸洗除油,用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,双水洗之后,将基板在含化学纯硫酸 25ml/L 与过硫酸钠 80g/L 的微蚀液中 30℃浸泡 1.5min 进行微蚀处理,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,继而在 40℃条件下用含有甲基磺酸 50g/L、水合肼 20g/L 与水的前处理组合液浸泡 4min,去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,用 7.5ml/L 化学纯硫酸溶液常温下对基板进行预浸酸 1min,用含氯化钪 25mg/L (钪离子约 15mg/L) 与化学纯硫酸 15ml/L 的离子钪活化液 25℃活化 3min,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,最后用化学镍磷合金镀液(深圳市化讯应用材料有限公司,化学镍 EN-52 系列)于 84℃浸镀 20min,沉积出约 3.5 μm 左右的沉积镍磷合金(磷含量约 8%),得到沉积镍磷合金的基板。

[0054] 利用光学显微镜对实施例 4 中得到的沉积镍磷合金的基板进行分析,发现铜线路周围完全没有多余镀镍渗出的现象。

[0055] 比较例 1

[0056] 将具有 150 μm 铜线路与防焊油墨的印刷电路板基板依次经过以下处理:在含化学纯硫酸 15ml/L 与柠檬酸 10g/L 的溶液中 40℃浸泡 5min 进行酸洗除油,用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,双水洗之后,将基板在含化学纯硫酸 25ml/L 与过硫酸钠 80g/L 的微蚀液中 30℃浸泡 1.5min 进行微蚀处理,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,继而在 40℃条件下用含有甲基磺酸 50g/L、水合肼 20g/L 与水的前处理组合液浸泡 4min,去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,用 7.5ml/L 化学纯硫酸溶液常温下对基板进行预浸酸 1min,用含氯化钪 25mg/L (钪离子约 15mg/L) 与化学纯硫酸 15ml/L 的离子钪活化液 25℃活化 3min,再用去离子水常温洗涤两次,每次洗涤 1min,最后用化学镍磷合金镀液(深圳市化讯应用材料有限公司,化学镍 EN-52 系列)于 84℃浸镀 20min,沉积出约 3.75 μm 左右的沉积镍磷合金(磷含量约 8%),得到沉积镍磷合金的基板。

[0057] 利用光学显微镜对比较例 1 中得到的沉积镍磷合金的基板进行分析,发现铜线路周围发生了类似毛边长胖的多余镀镍渗出现象,渗出宽度约 30 ~ 40 μm。

[0058] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。