

文章编号: 1001-3806(2004)01-0026-03

CO₂ 激光液相诱导沉积金属层附着力的研究

陈存华¹, 刘建国¹, 郑家骥¹, 周 崎²

(1. 华中科技大学 化学系, 武汉 430074; 2. 东风汽车公司 工艺研究所, 十堰 442001)

摘要: 在水溶液中, 用 CO₂ 激光诱导沉积的方法在环氧树脂基材上沉积金属银, 并以 Ag 作为活化金属层进行化学镀铜。利用电子探针和原子力显微镜对所得到的金属层进行了微观分析, 结果表明, Cu 金属层的附着力与 Ag 金属层的表面形貌、厚度及基材表面粗糙度等因素有直接的关系。

关键词: 激光诱导; 附着力; 水溶液; 金属沉积;

中图分类号: TG156.99 **文献标识码:** A

The research of adhesion of metal layer deposited on epoxy-resin board by CO₂ laser-induced from a aqueous solution

CHEN Cun-hua¹, LIU Jian-guo¹, ZHENG Jia-shen¹, ZHOU Qi²

(1. Department of Chemistry, HUST, Wuhan 430074, China; 2. Technical Institute, Dongfang Motor Corporation, Shiyen 442001, China)

Abstract: Ag metal layer is deposited on epoxy-resin board by means of CO₂ laser-induced deposition in aqueous solution. Owing to activities of Ag crystallites, Cu layer can be deposited on Ag metal layer quickly. The micro-structure of metal layer is investigated by means of EPMA (electric probe micro-analysis) and DFM (dynamic force microscope). It is concluded that the influenced factors to adhesion of Cu layer are Ag layer surface morphology, Ag layer depth and surface roughness of epoxy-resin board.

Key words: laser-induced; adhesion; aqueous solution; metal deposition

引 言

低廉快速、方便简洁地在环氧树脂基材表面上制造出性能优异的金属线, 是降低传统的印制电路板成本和简化工艺的途径之一。利用激光镀的方式在环氧树脂或 PI 基材上局部金属化, 是改变传统的线路制备工艺关键, 也是该领域内研究的热点^[1~3]。在液相中进行激光诱导金属沉积, 因其设备和工艺简洁明快而倍受青睐。鉴于溶液(如 H₂O 等)的强吸光特性, 短波长的激光器(如氩离子、氦氖及 Nd:YAP 等)更多地使用在实验研究中, 以便溶液中的某种金属离子选择性地吸收能量而沉积。如 514.5nm 的 Ar⁺ 激光器被用来诱导沉积 Cu,

1079.5nm Nd:YAP 激光器被用来诱导沉积 Ni^[4]。由于 CO₂ 激光器的使用普遍性和价格低廉(对于小功率激光器而言)等优点, 研究利用长波长的 CO₂ 激光(波长为 10.6μm)从水溶液中诱导沉积 Ag, Cu 等金属, 无疑是一种新尝试, 也是降低工业化制造成本的途径。研究在水溶液介质中, 以 CO₂ 激光器作为光源, 在环氧树脂板上激光诱导沉积出的金属层与基材附着力的影响因素, 对于制备工艺十分重要。

1 实验部分

实验装置如图 1。内置溶液为 AgNO₃(分析纯)

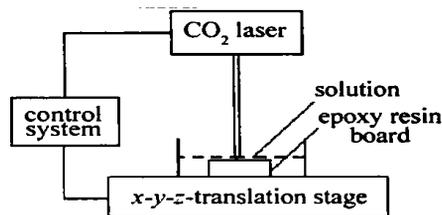


Fig. 1 Setup for CO₂ laser-induced deposition from aqueous solution

作者简介: 陈存华(1967-), 男, 博士, 现从事表面工程技术方面的研究工作。

E-mail: chencunhua@vip.sina.com

收稿日期: 2003-03-03; 收到修改稿日期: 2003-09-01

和别的金属盐化合物配制而成的混合溶液,激光器为 15W 的 CO₂ 激光器(华工科技产业公司生产),模式为 TEM₁₀,光斑直径控制在 0.1mm~1mm,所有工艺参数由计算机控制。试片采用环氧树脂板(40mm×20mm×1mm,市售)。在室温下将表面冲洗干净的试片浸入复合溶液中,控制不同的条件,激光诱导使金属 Ag 沉积在树脂板表面,然后进行化学镀 Cu。利用 EPMA (JXA-8800R) 和 DFM (dynamic force microscope, SPA-400) 对 Ag 金属沉积层的表面形貌、沉积厚度进行研究,金属线与环氧树脂板表面的附着力按拉开法进行测定。样品制备方式如图 2 所示。对 2cm×1cm 的环氧树脂片(2 块)加工处理,按照金属线/层(长为 1cm)的宽窄控制其厚薄,使环氧树脂片的横截面积等同金属线/层的表面积,用 502 胶水按照图 2 连接,在室温下静置 24h 备用。再在材料拉力试验机(日本岛津 SGM-50kN 型)上以 10cm/min 的拉伸速度进行测试。

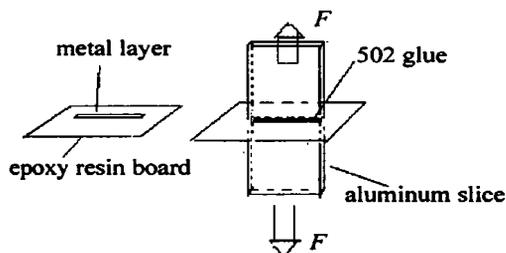
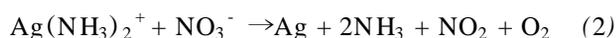


Fig. 2 Measurement of adhesion of Cu layer with epoxy resin board

2 结果与讨论

2.1 Ag 金属层厚度对 Cu 镀层附着力的影响

在非金属基体如环氧树脂板表面上化学镀铜,通常先用 SnCl₂-PdCl₂ 胶体溶液对基材进行活化处理,在其表面形成具有催化活性的弥散 Sn-Pd 胶体微粒,以便 Cu 沉积在基材表面。利用激光诱导的方式将金属 Ag 沉积在基材表面,同样可以使 Cu 沉积在基材表面。在 Ag 的诱导沉积过程中,主要利用激光的能量进行如下的分解反应:



在反应式(1)式中, NH₃ 作为络合剂,起催化剂的作用,银电极电位 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 降低,在溶液中的 Ag⁺ 稳定性增强;在反应式(2)式中,随着激光的照射, NH₃ 逐渐挥发,银电极电位 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 增加, Ag⁺ 的稳定性减弱,金属 Ag 被迅速还原出来,形成微晶而吸附在基体表面。同时,由于基体局部吸收能量而“熔融”,金属微晶逐渐从基体表面向内部渗透,在基体和 Ag

金属微晶层之间形成过渡区,过渡区和金属微晶层的厚薄直接影响后续金属沉积层 Cu 与基材表面的结合力。借助于 EPMA 对 Ag 金属微晶层横截面进行线分析,可以得到其平均厚度。这种厚度的大小可以取决于不同的工艺条件。图 3 是在不同激光功率的工艺条件下所得到的 Ag 金属沉积层的 EPMA 图片,可以看出:随着激光功率的增加,金属层的厚度也增加。这种诱导沉积层对整个金属沉积层的影响是显著的:随着 Ag 微晶层厚度的增加, Cu 金属层与基体的结合力也呈现增大的趋势。如图 4 所示。显然,金属颗粒向基体内部渗透愈深,附着力也愈大。

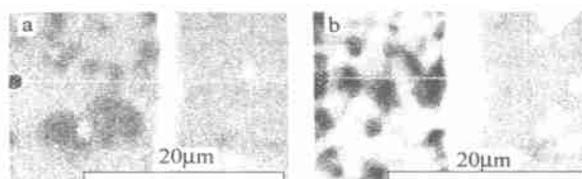


Fig. 3 EPMA morphology of Ag crystallites of different thickness

a—laser power: 3W; thickness: 5.5 μm b—laser power: 3.5W; thickness: 9 μm

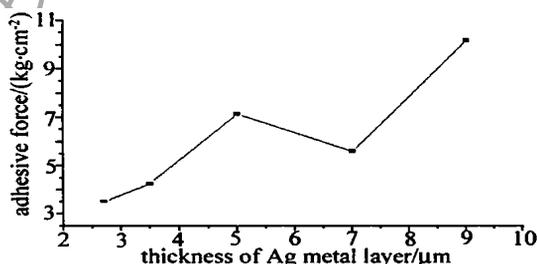


Fig. 4 Curve of adhesion of Cu layer and thickness of Ag crystallites

2.2 Ag 沉积层表面形貌对 Cu 镀层附着力的影响

利用激光诱导的方式使金属 Ag 从水溶液中沉积在环氧树脂基材的表面上,作为具有催化活性的金属层, Ag 微晶层的表面形态对覆盖在其表面的 Cu 镀层的结合力具有重要影响。一般地, Ag 微晶层愈均匀、致密,所得到的 Cu 镀层也愈致密、完整,整个金属层与基材的粘附力也愈大;而在松散、稀疏的 Ag 微晶层的表面所得到的 Cu 镀层,其表面也呈松散状,显然,这种 Cu 镀层与基材的粘附力比较低。 Ag 微晶层的致密性和均匀性受激光功率 P 和光束扫描速度 v 等因素的影响。过高的激光功率密度必然产生过高的局部温度,足以在短时间内使基材和 Ag 沉积层迅速“气化”。图 5 为不同条件下沉积出来的 Ag 微晶层 DFM 三维立体相图。图 6 是在相应 Ag 沉积层表面沉积出来的 Cu 镀层的 EPMA 图片。从图 5 可以看到,在不同的沉积条件下所得到的 Ag 沉积层的形貌差别很大。在致密、均匀

的 Ag 层表面,所得到的铜层也致密均匀,铜层与基材的附着力达到 $10.18\text{kg}/\text{cm}^2$ (见图 6a);在松散的 Ag 层表面,所得到的铜层松散,孔隙较多,铜层与基材的附着力只有 $2.52\text{kg}/\text{cm}^2$ (见图 6b)。故合适的诱导沉积条件,直接影响镀层与基材表面的附着力。

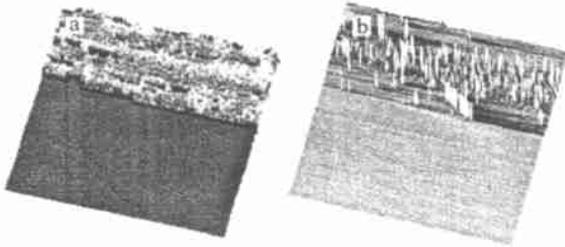


Fig. 5 DFM surface morphology of Ag crystallites deposited by different condition

a — $P=4\text{W}$, $v=0.85\text{m}/\text{min}$ b — $P=2.5\text{W}$, $v=1.4\text{m}/\text{min}$

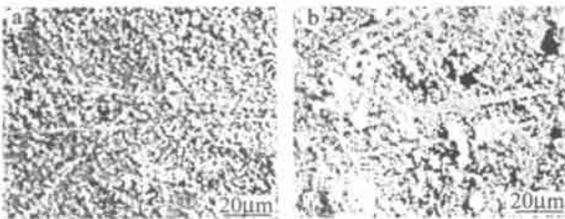


Fig. 6 EPMA surface morphology of Cu deposited on the Ag by electroless plating

a — $F=10.18\text{kg}/\text{cm}^2$ b — $F=2.52\text{kg}/\text{cm}^2$

3 基材表面粗糙度对 Cu 镀层附着力的影响

衬底表面和相邻区域的物理和化学结构、表面的几何形状如平整度、波纹度、粗糙度对一种界面层的形成及附着力的影响十分重要。对于金属材料而言,表面本身的化学成分几乎与整块材料不同,表面的前期处理如抛光和切割等工序,不仅改变材料的表面的力学结构,也改变表面的化学结构;对于非金属材料而言,尤其是环氧树脂类聚合物,其表面的化学成分与整块材料差别不大,表面比较平滑、光洁(见图 7a),其表面镀膜的附着力较小,但是,如果其表面粗糙度提高,可显著地改善附着力。对于环氧树脂等高分子聚合物的表面处理,可以采用传统的方法处理,也可以采用激光活化处理。传统的方式是利用碱液脱脂,再用酸液粗化,可得到粗糙度合适的基材表面(见图 7b)。利用激光对环氧树脂表面粗化处理,也可以提高粗糙度(见图 7c),由于激光同基材相互作用的过程中,容易使基材气化,同化学粗化法相比,得到的表面粗糙度较低。从化学热力学来考虑,表面粗糙度愈大,对于光的反射愈弱,表面愈光滑,光的反射愈强,对于反应式(2)式而言,能量的快速聚集和吸收,可以促使反应向右进行,金属

Ag 可以在短时间内还原并吸附、镶嵌在基材的表面。利用原子力显微镜进行动态扫描,可以得到表面粗糙形貌(见图 7)和粗糙度的有关数据(见表 1)。从图 7 可以看出,未经任何方式处理的表面,其形貌较为平滑;而经过脱脂和酸液粗化处理的表面,由于强酸溶液的脱水“腐蚀”作用,环氧树脂板的表面显得粗糙却很细致,同经过激光处理的表面相比,差别很大。表 1 为不同粗糙度表面上的镀膜与基材的附着力。

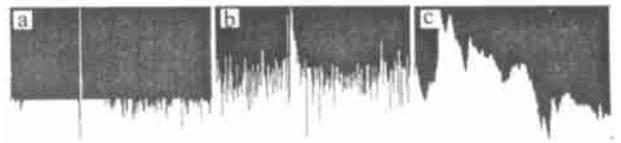


Fig. 7 DFM surface morphology of same substrate activated by different method

a — original surface b — activated in chemical solution c — activated by laser beam

Table 1 The adhesion of metal layer & the different roughness value of surface

number	content	
	roughness value/nm	adhesion / ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	8.00×10^0	0.047
2	1.48×10^2	1.58
3	4.02×10^2	2.31
4	5.946×10^2	2.98

从表中可以看出,随着粗糙度的增加,基材表面上的金属镀膜与基材的附着力也增加。在具体的研究工艺中,可以采用化学处理法,也可以利用激光处理。由于激光诱导沉积金属的同时,也在对基材表面进行粗糙化处理,从简化工艺的角度出发,去掉化学粗化,也可以少一道表面前处理工序,只是附着力有所下降。

4 结论

在溶液里,利用 CO_2 激光在环氧树脂表面上诱导沉积金属层附着力的影响因素有活化层厚度、金属活化层的表面形貌以及基材的表面形貌。

(1) 随着金属活化层厚度的增加,后续化学镀所得到的镀膜与基材的附着力也随着增加。(2) 环氧树脂表面诱导沉积出的金属活化层的表面形貌对整个镀膜的附着力有重要的影响。控制合适的激光工艺参数,可以沉积出均匀、致密的活化层,其后续镀膜与基材之间的附着力也随着提高。(3) 基材的

(下转第 35 页)

光光强较高的点, e 光占优势的时间会较长。对此现象的解释是: 激光初始状态的功率分配使得模竞争中“优势”的分配有某种倾向性。在无回馈时, 设置了 o 光、e 光功率的大小关系。反馈后, 尽管会出现由一个模的频率分裂变成 3 个模的频率分裂, 分裂后的 o 光、e 光各自的功率总值仍基本上保持原有的大小关系。这样, 谁的功率大, 谁占“优势”的时间会相对较长。从以上的分析可以看出, 在等光强点 o 光和 e 光的反馈曲线中, 曲线形状比较对称, 规律性较强。

为了与一般激光反馈实验比较, 做了一般 He-Ne 激光反馈的实验。实验装置与图 1 中不同的是去掉了激光器谐振腔中的石英晶体片 Q 以及渥拉斯顿棱镜 S 和其中的一个光电探测器。在尾光输出功率为 0.1mW 的条件下, 测得的反馈曲线如图 6 所示。

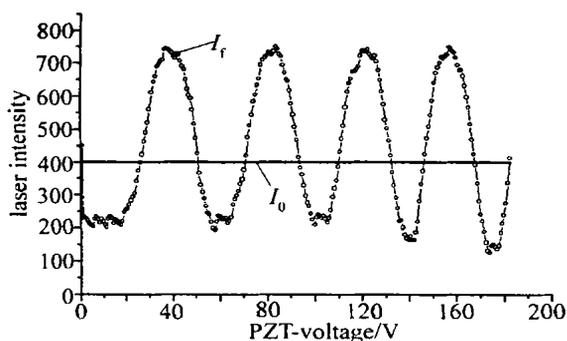


Fig. 6 Feedback curves of ordinary He-Ne laser

比较图 3~图 6 可以看出, 无论是垂直偏振光的反馈还是一般的光反馈, 反馈曲线都是有规律的

变化。在一个周期中(腔外反射镜移动半波长), 垂直偏振光的反馈曲线中最大与最小值的变化次数是一般激光反馈曲线中变化次数的 2 倍。垂直偏振光反馈输出激光强度的幅值是 1200 左右, 而一般激光反馈输出激光强度的幅值是 500~600 左右。如果能把垂直偏振光的反馈用于位移测量, 分辨率能够成倍地提高; 用于扫描显微镜, 扫描显微镜的轴向分辨率也能成倍地提高。

3 结 论

研究了垂直偏振光的自混合干涉, 由于垂直偏振光的模竞争效应, 在等光强点的垂直偏振光的反馈曲线中, o 光和 e 光占优的时间相同, 曲线具有较对称的形状, 并且曲线在一个周期中的峰值变化次数是一般激光反馈曲线的 2 倍, 变化幅度也是一般激光反馈曲线的 2 倍。如果能用于测量领域, 分辨率可以成倍地提高。

参 考 文 献

- [1] PAN M. Opt Lett, 1997, 22(3): 166~169.
- [2] SPENAER P S, SHORE K A. Quantum Semiclass Opt, 1997, 9(5): 819~830.
- [3] NAUMENKO A V, LOIKO N A, TUROVETS S I, J O S A, 1998, B15(2): 551~561.
- [4] SHIBATA T, SHINOHARA S. IEEE Tran Instrum Meas, 1996, 45(2): 499~503.
- [5] BOSCH T, SERVAGENTN, CHELLALIR *et al.* IEEE Tran Instrum Meas, 1998, 47(5): 1326~1329.
- [6] ROOS P A, STEPHENS M, WIEMEN C E. Appl Opt, 1996, 35(34): 6754~6761.

参 考 文 献

- [1] 扬绮琴, 童叶翔. 电镀与精饰, 1999, 18(2): 47~50.
- [2] 王 建, 郁祖湛. 电镀与精饰, 1999, 21(2): 1~4.
- [3] HUANG F, LOU Q H, DONG J X. Applied Surface Science, 2001, 174: 1~6.
- [4] KORDAS K, BALI K, LEPPAVUORI S *et al.* Applied Surface Science, 2000, 154/155: 399~404.

(上接第 28 页)

表面粗糙度也是影响镀膜附着力的重要因素。粗糙度愈小, 附着力愈差。对于不同的材料, 选择不同的表面粗化处理工艺, 可以使基材表面的粗糙度(RMS)控制在合适的范围内, 镀膜附着力可以达到较高的数值。