

激光表面处理对陶瓷基底化学镀铜层结合力的影响

沈艺程, 续振林, 赵雄超, 辜志俊

(中国科学院 福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘要: 通过改变激光扫描间距对陶瓷基底进行表面处理得到不同粗糙度的陶瓷表面, 经化学镀后在该基底上沉积一层金属铜层, 探讨了不同粗糙度表面对所得到的金属镀铜层与陶瓷基底表面结合力的影响。激光扫描间距对陶瓷表面经激光处理后所得的表面粗糙度有很大影响, 当激光扫描间距选择介于 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 之间时能得到粗糙度值相对较高的陶瓷表面。镀层与基底的结合力随着陶瓷表面粗糙度的增加而增大, 试验可得到与陶瓷基底结合力高达 16.5 N/mm^2 的化学镀铜层, 这远远达到普通工业化应用要求。

关键词: 激光处理; 化学镀铜; 粗糙度; 结合力

中图分类号: TN249; TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)04-0028-04

The effect of Laser Treatment on the Bonding Strength Between Ceramic Substrate and Cu Electroless Plating layer

SHEN Yi-cheng, XU Zhen-lin, ZHAO Xiong-chao, GU Zhi-jun

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fuzhou China, 350002)

Abstract: The Ceramic surfaces with different roughness were obtained after laser treatment with different scan space, then a Cu coating was deposited on the substrate by electroless plating technology. In this paper, the effect of roughness of ceramic surface on the bonding strength between ceramic substrate and Cu electroless plating layer was discussed. The scan space of laser showed a great effect on the roughness of ceramic surface. When the scan space of laser was $1 \sim 4 \mu\text{m}$, it was possible to get the ceramic surface with higher roughness. It was also noticed that the bonding strength between ceramic substrate and Cu layer was increasing when the roughness of ceramic surface was enhanced accordingly. In this research, a Cu electroless plating layer with bonding strength 16.5 N/mm^2 was obtained, it exceeded the demand of common industrial application greatly.

Key words: laser process; electroless plating Cu; roughness; binding strength

0 引言

金属化层与陶瓷基底之间的结合强度是陶瓷表面金属化的关键技术指标之一^[1], 化学镀铜层与陶瓷基底之间的结合力也常常用来衡量化学镀件质量的好坏。化学镀层与陶瓷基底结合力表示镀层与基底的结合强度, 即单位表面积的镀层从基底上剥离所需要的力。陶瓷与金属化层之间主要有4种结合力: 延晶作用、扩散作用、形貌作用及键合力, 从冶金学观点看, 陶瓷与金属表面覆盖层之间的交互作用十分微弱, 因此陶瓷表面形貌对镀层结合力有很大影响^[2], 为了尽可能提高陶瓷与金属覆盖层的结合强度, 必须对陶瓷基

体表面进行微加工处理, 适当地增加基底表面的粗糙度和接触面积, 以便获得理想的表面形貌和润湿性能^[3]。试验通过改变激光扫描间距处理陶瓷基底试样以获得不同粗糙度的陶瓷表面, 并探讨不同激光扫描间距处理后的陶瓷表面对化学镀铜层结合力的影响。

1 试验部分

陶瓷表面经激光处理后采用文献[4]的化学镀铜工艺得到金属镀铜层。试验仪器采用德国进口DPL Magic Marker激光微加工处理器(波长: $1.06 \mu\text{m}$, 功率: 3 W , 频率: $0 \sim 50 \text{ kHz}$ 可调), 所用的陶瓷为 $96\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷; 采用时代集团公司TR200手持式粗糙度仪测量陶瓷表面粗糙

收稿日期: 2006-03-15; 修回日期: 2006-04-07

作者简介: 沈艺程(1977-), 男(汉), 福建泉州人, 硕士研究生。

度；用恒宇仪器股份有限公司生产的 HY-938A 90 度剥离强度试验机测量镀层与陶瓷基底的结合力。试验仪器及测量方法如下图：

1.1 陶瓷表面粗糙度的测量

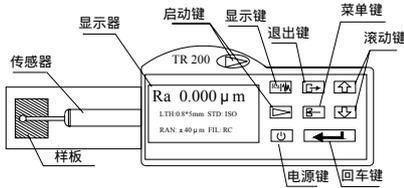


图 1 粗糙度测试仪示意图

Fig.1 The sketch map of apparatus of roughness testing

1.2 镀层结合力的测试

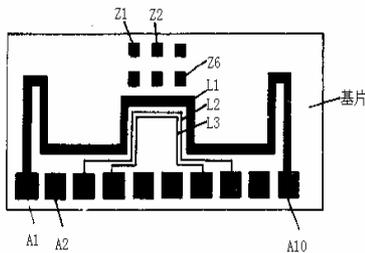


图 2 铜导体加工试验图形

Fig.2 The testing Cu conductor sample

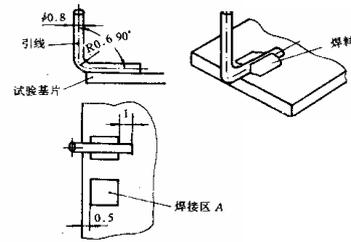


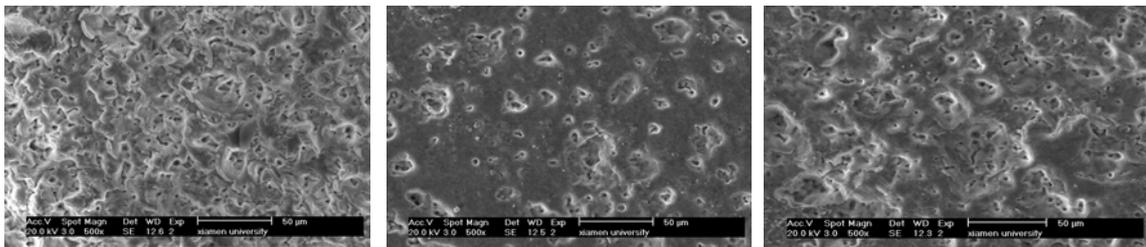
图 3 剥离试验图

Fig.3 The sketch map of peeling-off testing

镀层结合力的测试按照中华人民共和国电子行业标准SJ/T/0455-93 执行。铜导体加工图形见图 2，附着力按剥离试验（图 3）来确定，在 A1~A10 焊区上进行，焊接区A1~A10 的尺寸为：2 mm×2 mm，试验引线采用 0.8 mm 的镀锡引线。将基片预热到(30±5)℃，试验引线用焊剂浸润后，焊接到焊区（如图 3）上，焊接时间(5±1) s。试验上线应弯成(90±1)°，垂直于基片平面，在室温(15~35℃)下贮存 16 h 后进行测量，用拉力机以每分钟 10~20 mm 的恒定速度从垂直基片方向往上拉。

2 结果与讨论

2.1 激光处理对陶瓷表面形貌的影响



(a) 未处理

(b) 0.002mm 线间距

(c) 0.005 mm 线间距

图 4 陶瓷表面形貌图，其中(a) 未处理陶瓷表面 (b) 线间距为 0.002 mm 的激光处理片 (c) 线间距为 0.005 mm 的激光处理片

Fig.4 The morphologies of ceramic surface, (a)ceramic without laser treatment (b)ceramic after laser treatment with 0.002 mm scan space (c) ceramic after laser treatment with 0.005mm scan space

化学镀铜过程包括前处理、化学镀铜，有时还需要进行后处理。陶瓷等非金属材料在化学镀之前，要经过粗化，敏化，活化等前处理工作，文中试验利用激光处理对陶瓷基底进行表面粗化，激光由于其有足够的能量使陶瓷表面热融、汽化、分解，近年来在表面处理领域的应用越来越引起人们的重视。图 4 为激光处理后陶瓷表面

的形貌图，陶瓷表面未经处理前比较平整光滑，经激光处理后陶瓷表面变得比较粗糙，这是由于受高能量密度激光束辐照加热，基底材料表面薄层发生熔化并快速凝固，改变陶瓷表面原组织结构，形成凹凸不平的陶瓷表面，改变了陶瓷表面的粗糙度。图 4 中未经激光处理的陶瓷试片表面(a)对应的粗糙度值为 Ra=0.487 μm,而采用扫描间

距分别为(b)0.002 mm和(c)0.005 mm的激光处理陶瓷表面后所得陶瓷表面粗糙度对应为5.241 μm 和3.752 μm 。表1表明不同激光扫描间距对陶瓷表面粗糙度的影响,采用不同激光扫描间距处理可以得到不同粗糙度的陶瓷表面。激光处理陶瓷表面时,随着激光扫描间距增加,粗糙度也有相应的增加,在扫描间距在2 μm 左右时,有一个最大粗糙度值,后随着扫描间距的继续增加,粗糙度值却逐渐减小。分析原因可能是激光扫描间距过大时,激光对陶瓷表面的刻蚀区域较少,很大一部分的陶瓷表面可能没有进行粗化处理,因此陶瓷表面粗糙度较小,而当激光扫描间距过小时,刻蚀程度过大,陶瓷表面某些区域可能被重叠粗化,过多的粗化使得陶瓷表面的粗糙度反而降低。对于不同型号的激光处理器,其工艺参数应有相应的变化,在试验条件下,当激光扫描间距选择介于1~4 μm 之间时,陶瓷基底经激光处理后能得到粗糙度值相对较高的表面。

表1 激光扫描间距对陶瓷表面粗糙度的影响

Table1 The effect of laser's scan space between on the roughness of ceramic surface

扫描间距/ μm	粗糙度/ μm	扫描间距/ μm	粗糙度/ μm	扫描间距/ μm	粗糙度/ μm
0	0.487	2	5.241	10	1.981
0.1	0.620	3	4.539	15	1.562
0.3	1.014	4	4.049	20	1.223
0.5	1.287	5	3.752	50	0.657
0.7	2.616	6	3.250		
0.9	3.287	7	2.614		
1	4.462	8	2.011		

2.2 陶瓷表面粗糙度对镀层结合力的影响

陶瓷与镀层相互作用中,延晶、扩散和键合作用十分微弱,镀层与基体表面结合主要靠机械结合,因此基体形貌对镀层与基体结合力影响尤为突出,为了尽可能提高基体与镀层之间结合力,有必要通过表面处理改善表面形貌,粗化的实质是对陶瓷表面进行刻蚀,使表面形成无数凹槽、微孔,造成表面微观粗糙以增大表面积,以便获得理想的表面形貌和润湿功能,确保化学镀所需要的“锁扣效应”,从而提高镀层与基体结合强度,因此陶瓷表面的粗糙度和镀层与陶瓷基底之间的结合强度有着直接的联系。试验发现陶瓷基底表面经化学沉积一层金属铜层后,其结合力很大程

度取决于陶瓷表面粗糙度。图7表明陶瓷表面粗糙度对金属化学镀铜层与陶瓷表面之间结合力的影响,随着陶瓷表面粗糙度的增加,镀层与基底之间的结合力也随着增加。在试验中,采用不同激光扫描间距处理获得有一定粗糙度的陶瓷表面,经化学镀铜后得到镀层与基底结合力高达16.5 N/mm^2 ,此值远远超过国标要求的5 N/mm^2 ,以及常用含F⁻刻蚀体系所获得的结合力(<10 N/mm^2),完全达到普通工业应用要求。

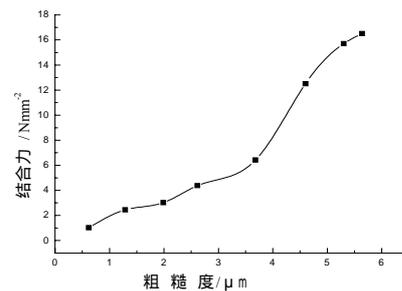


图5 陶瓷表面粗糙度对镀层结合力的影响

Fig.5 The effect of roughness of ceramic surface on the bonding strength between ceramic substrate and Cu electroless plating layer

化学镀的目的在于形成一层结合较牢,均匀连续,厚度合适的导电膜^[6],化学镀铜应用化(如应用于印制电路板制造中)最重要的两项性能是覆盖性和结合力。覆盖性是指化学镀铜层在基体表面形成均匀的和完整的覆盖^[5]。镀层附着强度,通常称为镀层结合力,是指镀层与基体或中间镀层结合的好坏,镀层附着强度的好坏,对所有的金属表面保护层的防护、装饰性能,均有直接的影响,它是金属镀层质量的重要检验指标之一^[7]。长期以来,人们致力于对化学镀铜工艺的研究,但迄今为止仍存在化学镀铜中镀层与基体结合强度不高的问题,这大大限制了化学镀铜在工业中的广泛应用。在试验中发现合理选择激光扫描间距对陶瓷基底进行表面处理,并在性能比较优异的化学镀铜体系中,陶瓷试片经化学镀铜步骤后能得到结合力达到普通工业化应用要求的化学镀铜层,有一定的应用推广价值,这对化学镀铜的更广泛应用有着积极的促进作用。这也说明了陶瓷前处理对镀层质量有着重要影响,镀层质量的好坏与基底前处理的工艺及处理效果有着密不可分的关系,因此也应该相应地加强前处理工艺

在化学镀领域中的研究。

3 结 论

(1) 激光处理陶瓷表面时，激光扫描间距对陶瓷表面粗糙度有很大的影响，随着扫描间距的增加，陶瓷表面粗糙度先增加而后又慢慢减小。试验中，当扫描间距在 2 μm 左右时陶瓷表面粗糙度达最大值。

(2) 在试验化学镀铜工艺条件下，探讨了陶瓷基底表面粗糙度对镀层结合力的影响。镀层与基底之间结合力很大程度取决于陶瓷表面的粗糙度，随着陶瓷表面粗糙度的增加，镀层与基底之间的结合力也相应地增加。试验可得到镀层与基底结合力为 16.5 N/mm²的化学镀铜层，此值远远超过国标要求的 5 N/mm²，以及常用含 F⁻ 刻蚀体系所获得的结合力 (<10 N/mm²)，基本满足普通工业化应用要求。

参考文献：

[1] 李宁, 屠振密. 化学镀实用技术 [M]. 化学工业出版社, 2004, 184-185.

[2] 沈伟, 彭德全, 沈晓丹. Al₂O₃陶瓷表面金属化 [C]. 第六届全国化学镀会议论文集, 2002, 9-10.

[3] 彭德全, 沈晓丹. Al₂O₃陶瓷表面金属化 [J]. 材料保护, 2005, 38(3): 9-11.

[4] 续振林, 郭琦龙, 沈艺程, 等. 陶瓷表面无敏化活化法微细化学镀铜 [J]. 电化学, 2005, 11 (2): 193-198.

[5] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 国防工业出版社, 2000.

[6] 陈永言, 陈松, 等. 介电材料表面金属化技术的发展概况 [J]. 材料保护, 2001, 34(6): 1-3.

[7] 张景双, 石金声. 电镀溶液与镀层性能测试 [M]. 化学工业出版社, 2003.

[1] 李宁, 屠振密. 化学镀实用技术 [M]. 化学工业出版社, 2004, 184-185.

[3] Moskowitz L N. Application of HVOF Thermal Spraying to Solve Corrosion Problems in the Petroleum—An Industry Note [J]. Journal of Thermal Spraying Technology. 1993(1):21-29.

[4] WANG Zhi-ping. Residual stress evaluation of thermal sprayed coatings by a modified method [J]. China Welding, 1998, 7(2):130-138.

[5] 高阳. 节能高效等离子喷涂设备的开发和喷涂组织 [J]. 中国表面工程, 1999, 12(2):24-27.

[6] 廖恒成, 张春燕, 等. 离子喷涂与先进材料研制 [J]. 材料研究导报, 1999, 13(2):119-124.

[7] RUSSO L, DORFMANN M. A structural evaluation of HVOF sprayed NiCr2-Cr3C2 coatings [A]. Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference [C]. A. Ohmori: Japan High Temperature Society, 1995. 681-687.

[8] 王志平, 董祖玉, 李丽. 热喷涂涂层残余应力的测试与分析 [J]. 焊接学报, 1999, 20(4):278-283.

作者地址：山东省青岛市长江西路66号 266555
 黄岛开发区 中国石油大学研究生院
 Tel : (0532) 86980922
 E-mail: lifangpo@163.com

[2] 沈伟, 彭德全, 沈晓丹. Al₂O₃陶瓷表面金属化 [C]. 第六届全国化学镀会议论文集, 2002, 9-10.

[3] 彭德全, 沈晓丹. Al₂O₃陶瓷表面金属化 [J]. 材料保护, 2005, 38(3): 9-11.

[4] 续振林, 郭琦龙, 沈艺程, 等. 陶瓷表面无敏化活化法微细化学镀铜 [J]. 电化学, 2005, 11 (2): 193-198.

[5] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 国防工业出版社, 2000.

[6] 陈永言, 陈松, 等. 介电材料表面金属化技术的发展概况 [J]. 材料保护, 2001, 34(6): 1-3.

[7] 张景双, 石金声. 电镀溶液与镀层性能测试 [M]. 化学工业出版社, 2003.

作者地址：福州市杨桥西路 155 号 350002
 中科院福建物质结构研究所（姚元根组）
 Tel: 13600816397 (0591)83792359
 E-mail: yichengshen@126.com

[5] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 国防工业出版社, 2000.

[6] 陈永言, 陈松, 等. 介电材料表面金属化技术的发展概况 [J]. 材料保护, 2001, 34(6): 1-3.

[7] 张景双, 石金声. 电镀溶液与镀层性能测试 [M]. 化学工业出版社, 2003.

(上接第 24 页)

Materials, Special Tech. Pub. 1975, 567: 152.

[6] Brennen C E. Cavitation, Bubble Dynamics [M]. New York: Oxford University Press, 1995: 91.

[7] John R Blak, Giles S Keen, Robert P Tong. Acoustic cavitation: the fluid dynamics of non-spherical bubbles [J]. Phil. Trans.R. Soc.Lord A, 1999, 357: 251-267.

[8] 黄继汤. 空化与空蚀的原理及应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.

[9] Hammit F G. Mechanical Cavitation Damage Phenomena and Corrosion-Fatigues [C]. UMICH Report, No 03371- 7-T, University of Michigan, 1971.

[10] 段昌国. 水轮机沙粒磨损 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1981.

[11] Verstak A, Baranovski V. Deposition of carbides by activated combustion HVOF spraying [C]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2004: 551-555.

作者地址：北京海淀区学院路 30 号 100083
 北京科技大学腐蚀防护中心
 Tel: (010) 62399707 13691369843
 E-mail: ssnabi@126.com