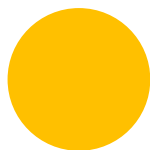


压延铜箔光面黑点及黄点缺陷 产生原因及解决措施

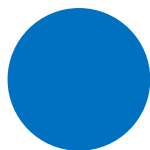
案例制作：甘雪萍 教授
中南大学粉末冶金学院



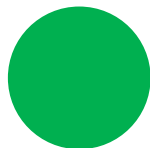
内容提纲



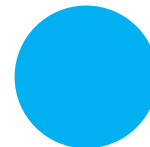
1、案例来源与背景



2、缺陷及分析



3、工艺探究及分析



4、总结与思考



1、案例来源与背景

案例来源：山东省某公司

案例背景：

压延电子铜箔的生产制造要求较高，例如其生产工艺复杂、设备精度要求较高、工序较长等。因此，压延电子铜箔成本较高，目前主要用于对耐折弯及**轮廓粗糙度**指标较高的高性能 FCCL制造业、FPC、新能源汽车使用的锂电池以及部分要求完成高频信号传到的 PCB应用行业中，其市场急需产量变化与这几个行业密切相关。生产黑化表面处理箔的过程中，12 μ m及18 μ m的**黑化处理**箔光面发现有黑点和黄点缺陷，严重影响客户的使用。



◆ 案例背景：

本案例采用的表面处理工艺具体：电解脱脂→酸洗→固化1→粗化1→粗化2→固化2→黑化→镀锌→镀铬。本案例采用的“母材+压延+表面处理”主要工艺流程如图1所示：

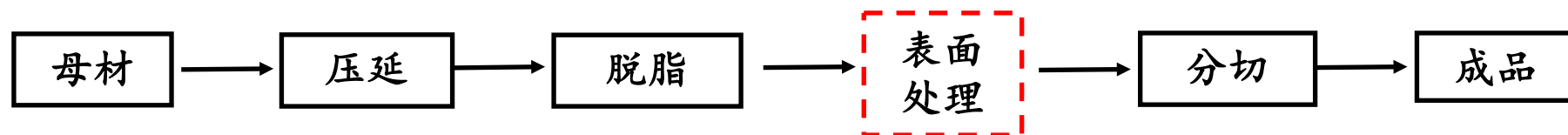


图1 压延铜箔表面处理工艺流程



图2 进口压延轧机



图3 进口表面处理机



➤ **黑点缺陷分析：**光面黑点表现为圆斑状黑色缺陷，在金相显微镜下分别放大50×、100×、200×、500×后发现其形状如液态物质扩散后腐蚀铜箔表面所形成，放大后能明显看出黑点的形成具有阶梯型，部分黑点缺陷形貌如图4和图5所示。

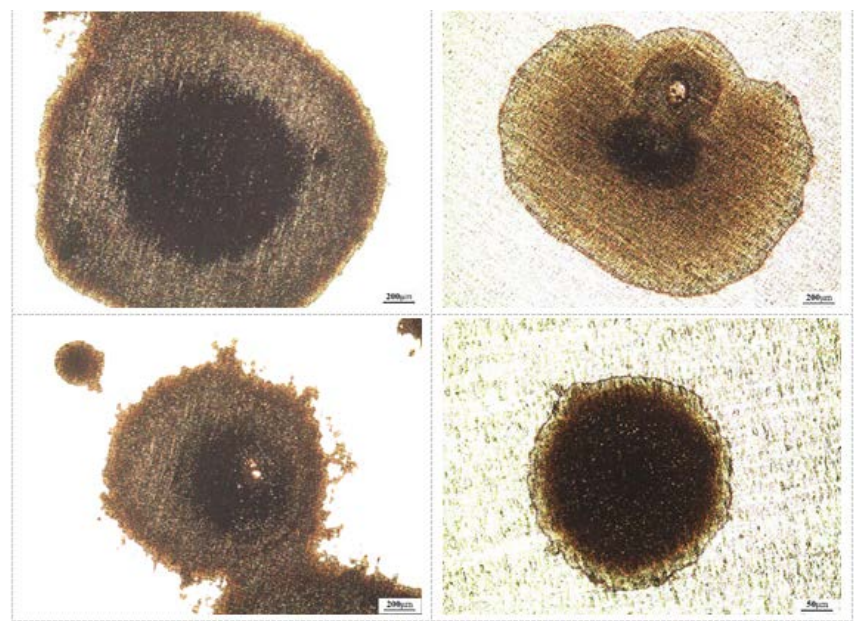


图4 金相显微镜下黑点缺陷形貌

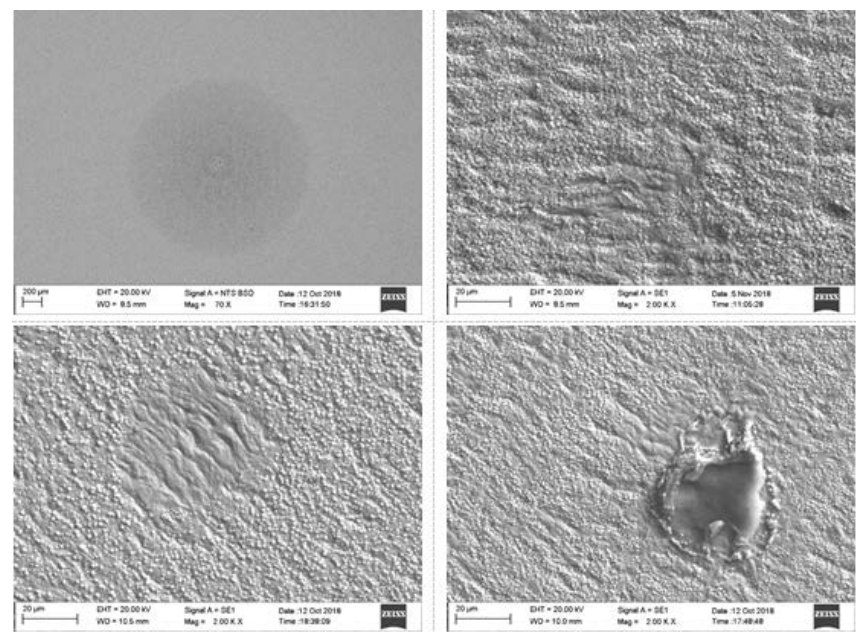


图5 扫描电镜下黑点缺陷表面形貌



黑点缺陷分析:

实际生产过程中发现，与正常铜箔表面形貌（如图7所示）相比存在较大差距。部分黑点缺陷中心位置表现为平滑的表面，未见有异物。部分黑点缺陷中心有形似突起的物质，其大小约20~40 μm ，使用扫描电镜能谱分析异物成分主要为Cu和O元素，同时伴有少量Na（4.1%）和Si（7.5%），疑似污染，见图8。



图6 黑点位置表面形貌



图7 正常铜箔表面形貌



通过扫描电镜EDS（图8所示）分析发现，缺陷处氧含量明显增加，观测区域面扫描及局部面扫描结果显示，氧含量重量百分比在12.6%左右，经换算氧的原子百分比为37%左右，分析认为黑点缺陷主要为氧化铜。

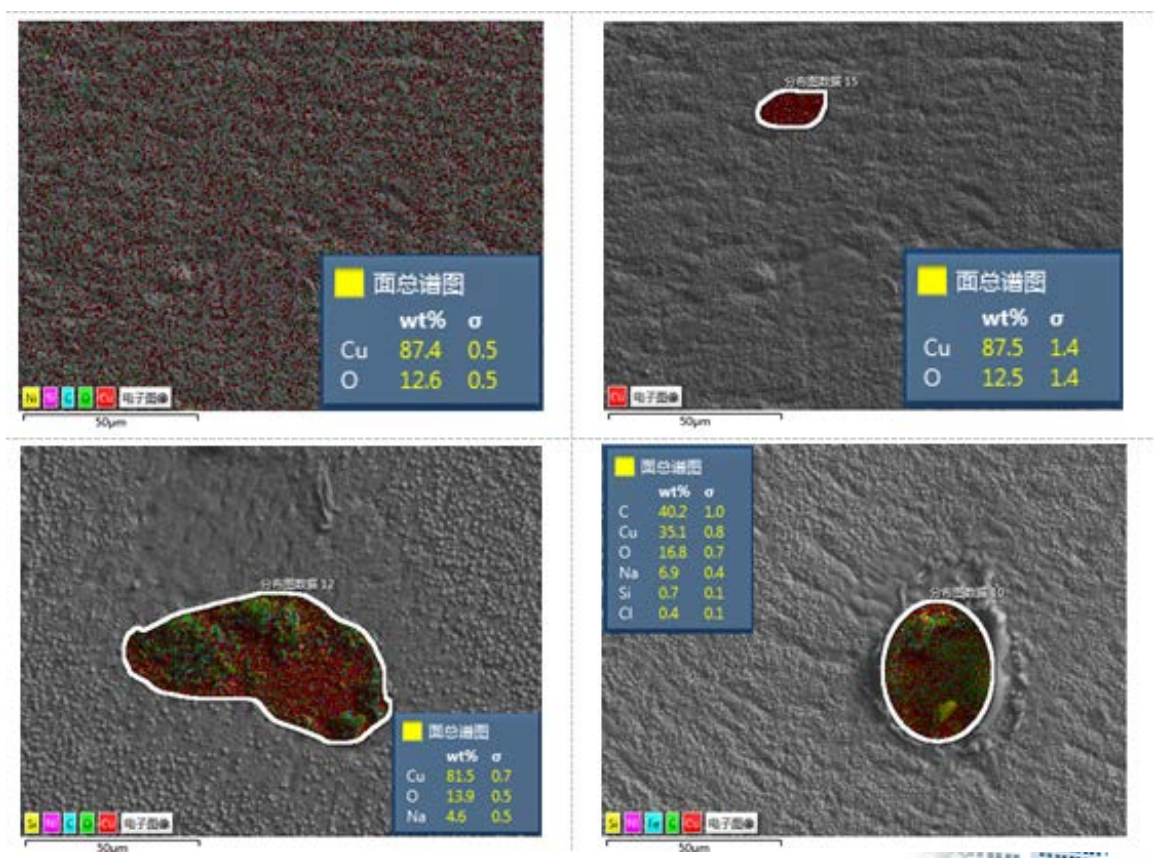


图8 黑点缺陷位置EDS分析结果



➤ 黄点缺陷分析:

在12 μm 和18 μm 黑化箔生产过程中，产生黑点缺陷的同时，伴有黄点缺陷的产生，黄点缺陷表现为黄色圆斑状印记。



图9 黄点缺陷宏观形貌

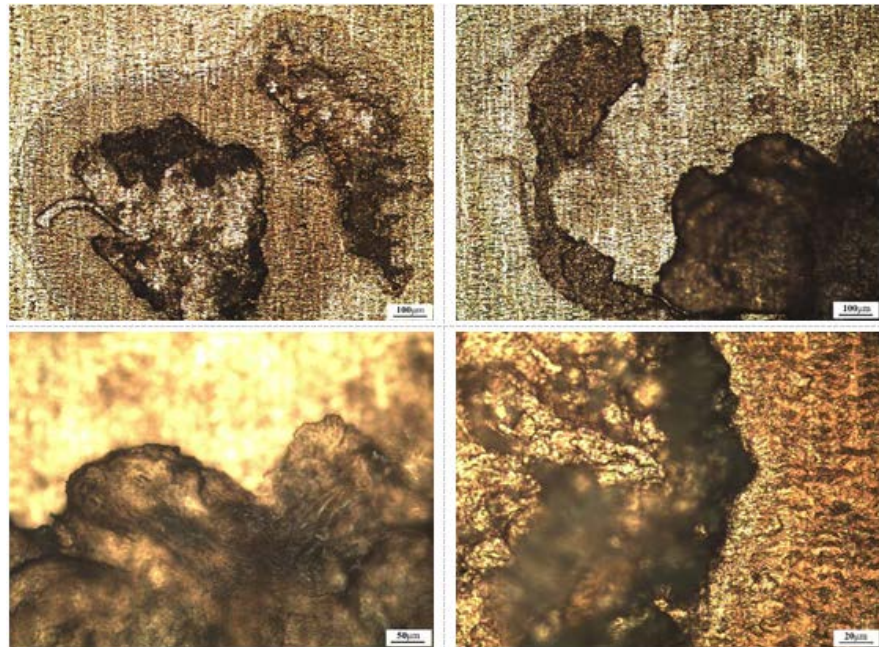


图10 金相显微镜下黄点缺陷形貌



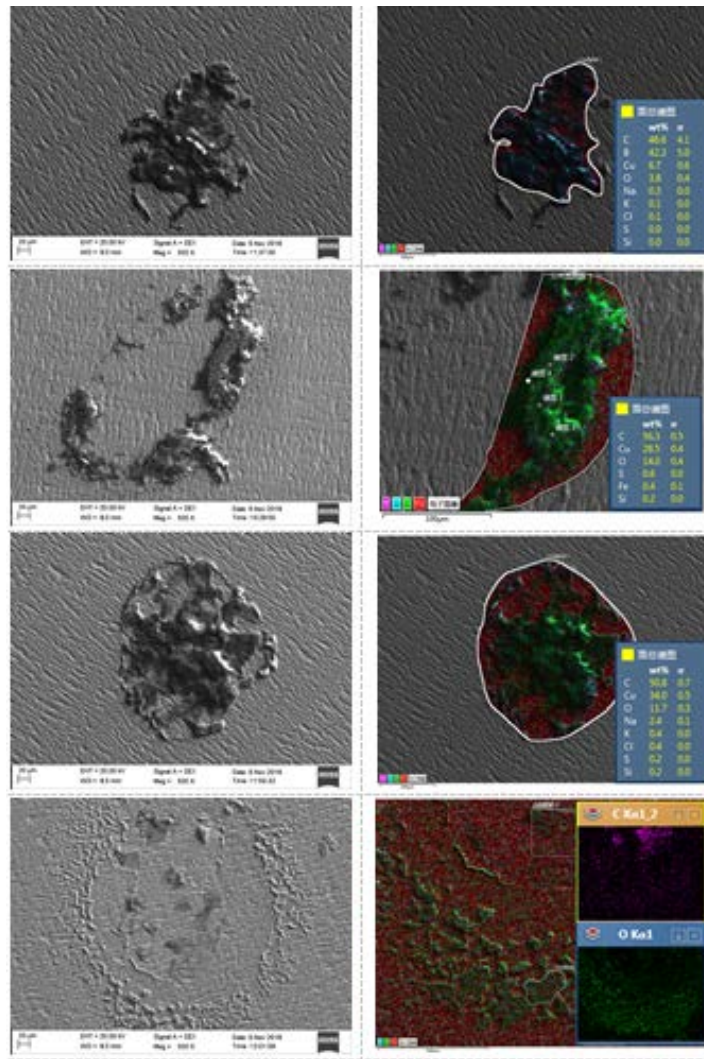


图11 扫描电镜下黄点缺陷形貌及EDS分析结果

在金相显微镜和扫描电镜下观察均发现黄点缺陷中间有明显的异物压入情况，外观形貌如图9、图10和图11所示，从黄点缺陷中心异物的EDS分析结果看，异物疑似碳化物。



影响因素对缺陷影响程度总结

序号	影响因素	结果验证
1	单独黑化(不镀锌)	/
2	单独红化(黑化镀锌电流)	/
3	镀锌溶液 pH值(1)	4900
4	上液管道污染(1)	3800
5	黑化槽溶液内部杂质	1000
6	上液管道污染(2)	891
7	黑化/镀锌槽内部杂质(1)	770
8	酸雾抽风(2)	618
9	精洗水压力	500
10	酸雾抽风(1)	333
11	盖板表面凝结水	250
12	镀锌溶液 pH值(2)	221
13	溶液过滤系统	167
14	未过滤黑化液(1)	35.7

注：上表最后一列为黑点出现的频率，单位为米/个。

将目前验证试验结果按黑点出现的频率制成表。从表中可以看出，降低镀锌溶液pH值、清理处理槽内部及上液管道、增加抽风可不同程度减少黑化箔表面缺陷的产生。

通过工艺因素探究及分析，认为杂质或异物是造成黑化铜箔光面黑点和黄点的主要根源。杂质或异物黏附在铜箔表面，在电场作用下发生复杂电化学反应，从而形成黑点或黄点。



3、工艺研究及分析

3.1 黑化箔黑化处理工艺因素分析

对比红化处理工艺与黑化处理工艺，黑化处理工艺是在红化处理工艺上添加了一步黑化处理，黑点缺陷目前只在黑化处理箔光面产生，因此，首先怀疑黑化处理工艺中的相关参数及设备设施会导致黑点缺陷的产生。讨论分析可能的原因如下：

- (1) 黑化处理槽内溶液含有黑色杂质黏附到光面；
- (2) 黑化处理槽供液滤芯滤袋效果不佳，导致杂质过滤不净；
- (3) 黑化处理槽供液管道长期使用，内部残留异物进入处理槽内。



3.2 黑化箔镀锌处理工艺因素分析

33 μm 及以上的黑化铜箔未产生黑点和黄点，因此需要通过试验验证12 μm 、18 μm 黑化铜箔与33 μm 及以上的黑化铜箔处理工艺的不同对黑点和黄点的影响。由于PH值的改变，12 μm 、18 μm 黑化铜箔处理工艺光面镀锌电流由65A调整为55A，而33 μm 黑化铜箔处理工艺光面镀锌电流由25A调整为32A，故推测为黑点缺陷与黑化处理**镀锌电流**有关。讨论分析可能的原因如下：

(1) 镀锌槽内黑色杂质在电场作用下黏附到铜箔光面；而 12 μm 、18 μm 黑化箔表面处理光面镀锌电流较高，可能更容易导致光面黑点缺陷（理论依据尚需进一步分析）；

(2) 镀锌槽供液管道长期使用，内部残留异物进入处理槽内；

(3) 镀锌溶液PH值升高，铜箔经黑化处理后在高碱性环境下发生化学反应，导致黑点缺陷的产生（理论依据尚需进一步分析）；

(4) 有一部分黑化箔光面黑点并非生产结束即产生。而是在生产结束时是红点，放置数小时至一天后变成黑点。若镀锌溶液内 Cu^{2+} 增多，由于 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cu^{+} 的电极电位不同，在镀锌电流作用下，在复杂溶液中， Cu^{2+} 可能只得到一个电子变成 Cu^{+} ，被电镀到铜箔光面， Cu^{+} （氧化亚铜）呈红色，在空气中不稳定，变成氧化铜，产生黑点。



3.3 黑化箔镀铬处理工艺因素分析

镀铬工艺有中央阳极板，分析认为镀铬工艺亦有可能是黑点缺陷的产生原因之一。讨论分析可能的原因如下：

- (1) 镀铬槽内黑色杂质黏附到铜箔光面；
- (2) 镀铬槽供液管道长期使用，内部残留异物进入处理槽内。

3.4 表面处理机列变化因素分析

与红化处理铜箔相比，由于黑化铜箔黑点缺陷主要在光面产生，在整个黑化箔处理工艺中，只有镀锌，铜箔黑化处理增加了黑化处理工艺。黑化溶液、黑化电流等因素的投入在整条机列的运行上会导致相应的变化因素，如机列后段酸雾增加、铜箔经黑化处理后表面残留增加等，经讨论分析可能的原因如下：

- (1) 机列酸雾排风现有风量未能将酸雾完全排出，部分酸雾凝结滴落到铜箔光面，导致光面黑点缺陷产生；
- (2) 黑化处理过程中，铜箔经黑化处理后表面残留的黑化溶液内异物，在现有纯水压力下无法完全冲洗干净，残留在铜箔光面形成黑点缺陷；
- (3) 由于表面处理机列所有处理溶液均有温度要求，溶液蒸发后会在机列盖子上凝结液滴，液滴掉落铜箔表面最终导致黑点缺陷的产生。



鉴于黑点及黄点产生的主要原因是箔材表面黏附的**杂质或异物**，所以采取措施控制杂质或异物的来源至关重要。建议如下：

- (1) 进一步设计试验研究分析黑化处理光面镀锌电流对黑点缺陷的影响，同时试验验证分析镀锌电流、溶液浓度等因素对铜箔高温防氧化性能的影响；
- (2) 对机列处理槽、上液管道、过滤系统定期进行清理，清理周期需相关人员开会讨论，添加到表面处理机列作业指导书中，并监督实施；
- (3) 加强表面处理车间的清洁生产管理；黑化箔生产期间，表面处理机列房间内部尽量减少非生产操作(如转料、人员走动等)；
- (4) 定期检测机列酸雾抽风系统风速，生产黑化箔时，采取必要措施(如定期清理抽风管道、停另一条机列)，以保证风速达到13m/s以上。
- (5) 定期更换电镀液，并彻底清理电镀槽、循环槽、配液槽、上液管道。



谢谢！

