

化学镀 Cu/Ni-P 双镀层的制备工艺与性能

吉林大学包装工程系 张丽芳 李文明 刘金玲 任宝林

本文讨论了在 ABS 工程塑料表面, 采用碱性化学镀液获得优质 Cu/Ni-P 双镀层的工艺方法。通过 X 光衍射、XPS 谱及 SEM 等对镀层结构进行了探讨, 重点是对镀层的附着力、导电性及电磁屏蔽性能的研究。

关键词: 塑料化学镀, Cu/Ni-P 双镀层的结构与性能, 电磁屏蔽

Process and Performance of Electroless Cu/Ni-P Double Films

Zhang Lifang Li Wenming Liu Jinling Ren Baolin

(Department of Packaging Engineering, Jilin University)

The paper discussed process for obtaining good Cu/Ni-P double films on surface of ABS plastic by alkaline electroless plating liquid. Structure of the film was studied by X ray diffraction, XPS and SEM. The adhesive force, conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of films were investigated.

Keywords: electroless of plastics, structure and performance of Cu/Ni-P double films, electromagnetic shielding

1 前言

随着电子工业的高速发展, 电磁波对于计算机、医疗仪器、通讯设备、家用电器及各种电子产品的电磁干扰 (EMI) 问题已日益严重起来。由于追求电子装置的轻型化和大批量生产, 普遍采用塑料壳体代替金属, 这对电磁屏蔽是不利的。因此, 迫切要求塑料具有导电性和电磁屏蔽性^[1]。

将塑料与金属复合是制备电磁屏蔽材料的最主要途径, 而塑料化学镀金属膜层屏蔽材料又以工艺简单、屏蔽性能优异而受到人们的青睐。化学镀 Cu/Ni-P 被认为是最有效、最经济的屏蔽 EMI 方法^[2]。第一层化学镀铜, 铜具有良好的导电性, 电磁屏蔽效果极佳, 但铜易被氧化腐蚀, 不能长期使用; 第二层化学镀镍, 由于 Ni-P 镀层的高耐磨、耐蚀及抗氧化能力, 可以保护内部铜层不被氧化, 经久耐用。

塑料化学镀镍有酸性和碱性两种镀液。酸性镀液镀层含量高, 耐磨耐蚀性好; 但镀层内应力大、韧性差, 且通常均在高温条件下施镀, 若镀液低于 65℃ 是很难起镀的。因而使塑料的酸性化学镀镍受到了限制。而碱性镀液镀层尽管含磷量低, 但镀层内应力小且呈压应力, 对提高基体与镀层的结合力有很好地作用。镀层致密光亮, 有很好的装饰性。碱性镀液可在较低温度下工

作, 正适合塑料制件不能承受高温的要求。因此, 碱性化学镀镍在塑料化学镀中获得了较为广泛地应用。另外, 在化学镀铜层上镀镍, 也不宜在高温下进行。因此, 我们是采用碱性化学镀镍。

2 实验部分

2.1 Cu/Ni-P 双镀层材料的制备^[3]

2.1.1 ABS 基片预处理

基片是直径 110mm、厚 3mm。预处理步骤如下: 试片除应力→碱性除油→铬酸硫酸溶液粗化→胶体钨敏化与活化→解胶。

预处理中, 必须使试片全部浸入液体中, 并经常翻动。为防止试片变形, 溶液温度不宜太高。每步处理后, 必需用水彻底清洗试片。

2.1.2 化学镀铜

镀液以硫酸铜为主盐, 酒石酸钾钠及 EDTA 二钠盐为络合剂, 甲醛为还原剂, 造量加入些稳定剂。镀覆温度在 40~50℃, pH 约为 12。

2.1.3 化学镀镍

镀镍液以硫酸镍为主盐, 焦磷酸钠为络合剂, 次亚磷酸钠为还原剂, 加入极少量重金属盐作为稳定剂。施镀温度为 60℃ 左右, pH 在 8~13 范围内, 最佳值是 10

~11。

因铜本身不具有自催化能力,其电极电位较镍为正,因此,化学镀铜后的试片必需引发起镀镍。本实验是将试片浸入稀酸性氯化钯溶液中浸渍片刻(以水清洗)后镀镍。

2.2 测试

2.2.1 以 D/max-rAX 光衍射仪、VG SCIENTIFIC ESCALAB-MK I 型 XPS 能谱仪及 HITACHI X-650 型 SEM 测定镀层的表观形貌和微结构。

通过 QEZ-I 型漆膜附着力测试仪测膜层结合力。以电桥法测定膜层电阻。

2.2.2 膜层的电磁屏蔽效果是采用法兰同轴装置测定的。在该装置内,电磁波的电场与磁场相互正交且垂直于传播方向。因此,测定结果是试样对垂直入射平面电磁波的屏蔽性能。测量的频率范围是 10kHz ~ 10⁶kHz,动态范围大于 100dB。

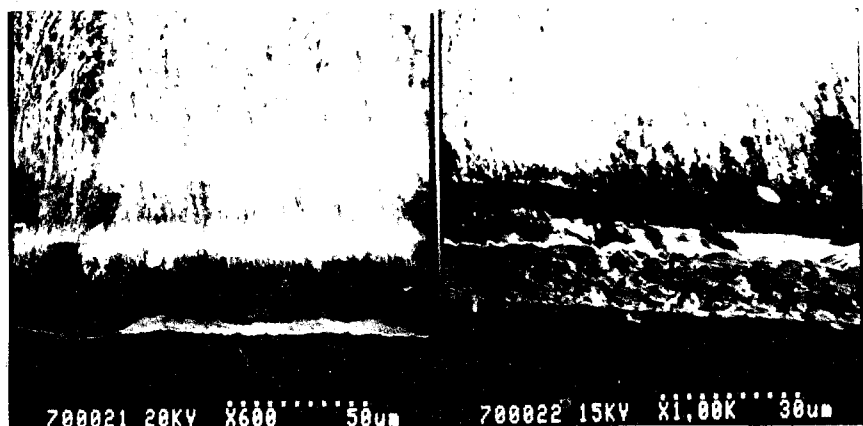
3 结果与讨论

3.1 关键工艺方法

粗化工艺是影响镀层附着力最关键的一步。

由于 ABS 塑料是由硬的、内聚的丙烯腈(A)和苯乙烯(S)混合聚合物及在其中弥散分布的橡胶状丁二烯(B)小球聚合而成。当以铬酸-硫酸溶液浸渍时,表层的 B 组分丁二烯被氧化腐蚀掉,周围的 A 及 S 组分基本没有变化。因而在 ABS 的表层就形成了许许多多的空洞及孔穴结构,同时使塑料表面变成亲水性。当贵金属钯的微粒嵌入这些小孔洞中,化学镀中金属原子首先在这些活性中心被吸附而形成锁扣,保证了镀层与塑料的牢固结合(见图 1)。

粗化的是否成功,试件从胶体钯中取出水洗后就



粗化 10min

粗化 15min

图 1 镀层嵌入塑料基体的 SEM 图(侧面)

可明了。试件成为均匀地浅咖啡色,无任何斑点为佳。若粗化不够,试件表面颜色极淡,孔洞成稀疏状分布;若粗化过度,试件表面呈斑痕状,上述二种情况都会导致镀层附着力下降。粗化液的浓度、温度及粗化时间都直接影响粗化效果。必须根据材料类型和特征来确定。另外也必须注意到粗化液随使用时间增长粗化效果下降的影响。

ABS 的 B 组分含量对镀层附着力影响甚大。B 含量高,粗化会在表面形成过多的孔穴且彼此会连成片;B 组分含量低,表面微孔稀少。因均会导致镀层结合强度降低。一般认为 B 含量为 20% 左右时镀层结合强度最大。这种电镀级 ABS 上的镀层,即使试件损坏也不会脱落。

化学镀铜液稳定性较差,必须精心配制与维护

材料工程

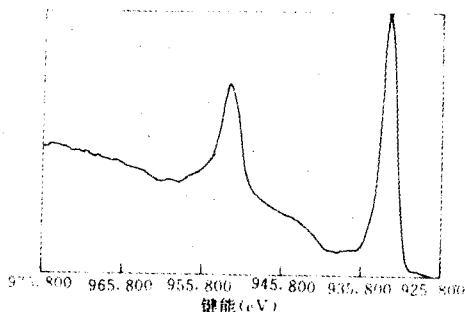
配制镀铜液时所有固体样品都应分别用热蒸馏水(或去离子水)溶解,待完全溶解并冷却后,在搅拌下首先混合铜盐与络合剂溶液,然后加入氢氧化钠溶液,再加入稳定剂溶液。使用前过滤并调整 pH 到规范值,最后加入需要量的甲醛。

为抑制化学镀铜中氧化亚铜的生成,必须加入亚铁氰化钾、 $\alpha\alpha'$ -联吡啶、甲醇等稳定剂。加入量要严格控制,否则会导致沉积速度减慢甚至停止反应。镀液需经常进行过滤,及时除去固体微粒。由于甲醛必须在 pH > 11 的碱性溶液中才有还原作用,为了补充使用过程中 $[\text{OH}]^-$ 的不断损耗,需随时加入氢氧化钠溶液。为了抑制镀液的自然分解,温度不宜过高。实验中,我们控制温度在 40~50℃。镀液的装载量不超过 3dm³/l,否则会因反应过于剧烈导致镀液分解。

若镀液暂停使用一段时间,可用硫酸调整 pH 至 9 以下,这样可大大降低甲醛的还原作用。待重新使用时,再调整 pH 至规范值。

3.2 镀层结构与性能

3.2.1 Cu 铜层



改变化学镀铜液的成分、pH 及温度等,一般只会变化镀层的沉积速度、杂质含量及外观等,镀层基本上均是纯铜层。优质铜层颜色呈粉红透黄、颗粒均匀、光洁质密,其 XPS 谱及 SEM 图如图 2。

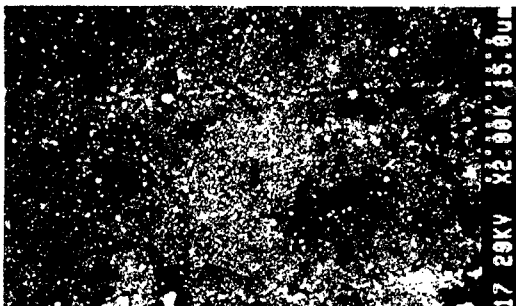


图 2 Cu 镀层的 XPS 谱 (a) 及 SEM (b) 图

a. XPS 谱

b. SEM 图

测量铜层电阻率为 $1.83\mu\Omega \cdot \text{cm}$,与冶炼金属铜或理想铜层电阻率 ($1.67\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 相比还是有一定差距的。铜层与塑料基体附着力达一级划痕标准。

3.2.2 Ni-P 镀层

绝大多数化学镀镍液都是以次亚磷酸钠为还原剂。在镍被还原过程中,磷也被还原出来并与镍共同沉积在镀层上,因此化学镀镍层是以 Ni-P 合金形式存在。改变镀液成分、pH 值及温度等都会改变镀层结构,尤其是镀层的含量。含磷量直接影响镀层的晶化程度。化学镀镍层^[4]的含磷量通常可在 3~10% 范围内变化,含磷量低于 8% 时,通常是微晶与非晶的混合物,且呈磁性。含磷量高于 8% 的镀层为非晶镀层,呈现弱磁性或无磁性。碱性化学镀镍液沉积出镀层的含磷量为 4~7%。实验中调整镀液 pH 值范围在 8.7~13.0,所得镀层的性能列于表 1。

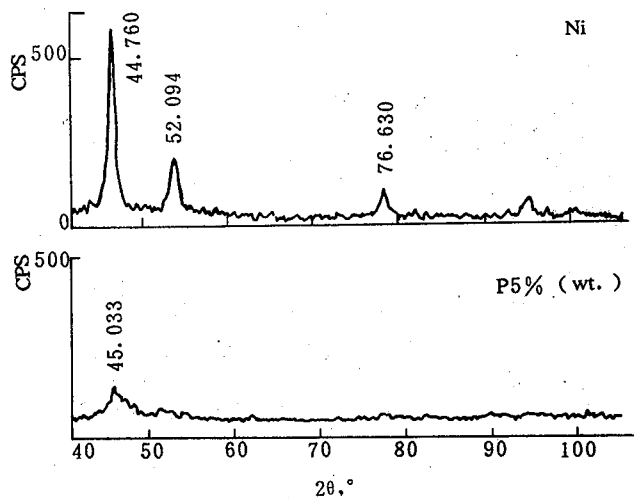


图 3 Ni 与 Ni-P 镀层的 X 射线衍射图

Ni 层是采用 watts 镀液镀出

表 1 镀层性能

试片	镀液 pH	含磷量, %	电阻率 $\rho_v, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	结晶态	磁性
1	8.7	7.7	120	微晶	有
2	10.2	6.1	105	微晶	有
3	10.7	6.0	105	微晶	有
4	13.0	4.1	78.5	微晶	有

表 1 中的镀层含磷量是斜镀层化学处理后以光度法测定,而磁性能是定性测定的。镀层的 X 射线衍射图和 XPS 谱分别示于图 3 和图 4。

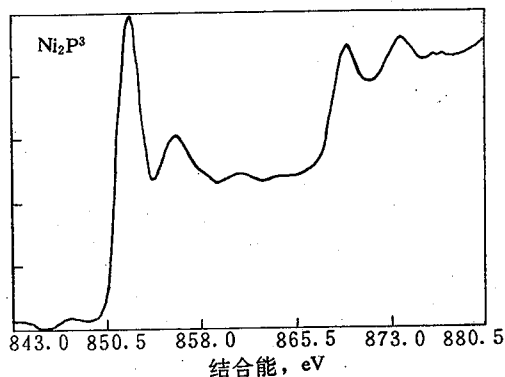


图 4 Ni-P 镀层的 XPS 谱

含磷量 5% (wt) 的镀层已明显出现具有非晶态特征的拓宽了的衍射峰,与电镀纯镍晶态镀层的明显分离。

的衍射峰是截然不同的。

从Ni-P镀层的XPS谱及XPS数据库可知, Ni_2P_3 给出的是结合能为852.2eV的 Ni^0 与856.1eV Ni^{2+} ,如图4。由此可知, Ni-P镀层是Ni与 Ni_2P 的混合物。

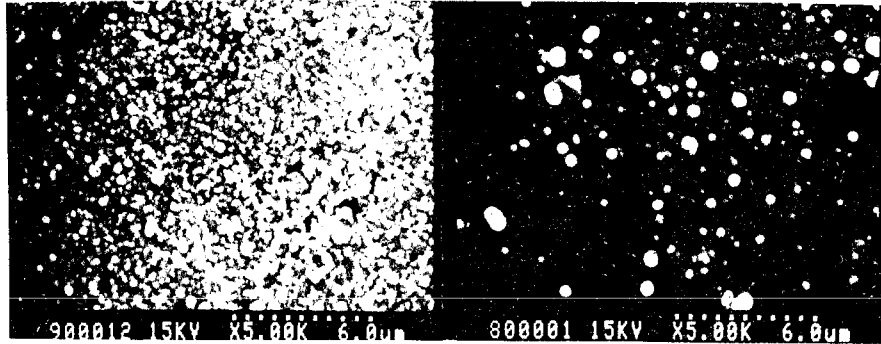
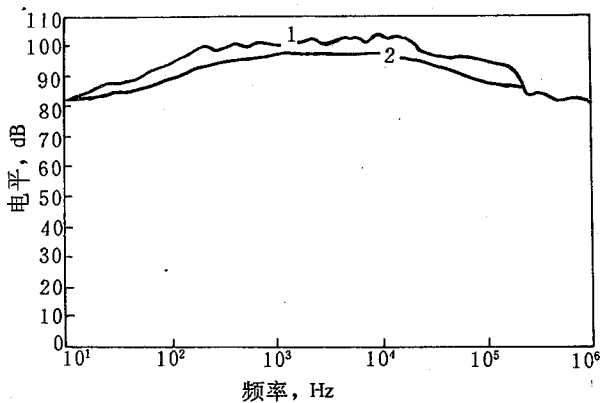


图5 Ni-P镀层的SEM图
a. P6% (pH=10.7) b. P4.1% (pH=13.0)

3.2.3 Cu/Ni-P双镀层的电磁屏蔽性能

实验所得双镀层的铜层厚为2-5 μm , 镍-磷层较薄, 只有0.5~1 μm 。镀层厚指的是双面镀层厚度之和, 以重量法求出的镀层厚度。图6是Cu/Ni-P双镀层的屏蔽效果。



曲线1- $\text{Cu}_5/(\text{Ni-P})_1$, 曲线2- $\text{Cu}_2/(\text{Ni-P})_1$
图6 ABS/Cu/Ni-P材料的屏蔽曲线

对于膜层型屏蔽材料, 电磁屏蔽效率通常可通过下面几式计算^[5]:

$$\text{SE (dB)} = R + A + B$$

式中: SE—膜厚的屏蔽效率,

R—膜层反射衰减,

A—膜层吸收衰减,

B—膜层内部多次反射修正项。

$$R \text{ (dB)} = 168 - 10 \lg (f \mu_r / \sigma_r)$$

$$A \text{ (dB)} = 1.31t (f \mu_r \sigma_r)^{1/2}$$

图5是含磷量为6%和4.1%镀层的SEM图。由于本实验所用镀液的最佳pH为 10.5 ± 0.5 , 因而含磷为6%的镀层有很快的沉积速度, 且颗粒较小; 当pH=13.0时, 沉积速度较慢, 且有比较多的大颗粒出现。

$$B \text{ (dB)} = 20 \lg (1 - e^{-2t/\delta})$$

$$\delta = (\pi f \mu_r \sigma)^{-1/2} \times 10^2$$

式中: f—电磁波频率, Hz,

μ_r —膜层材料的相对磁导率,

σ_r —膜层材料相对铜的电导率,

t—屏蔽层厚度, cm,

δ —电磁波对屏蔽层的穿透深度, cm。

由于铜镀层具有良好的导电性, 而Ni-P镀层的导电能力远不如Cu层。因此, 作为双镀层屏蔽材料, 其屏蔽作用主要是化学镀铜层。在表2的计算中, 也只是计算的铜层的屏蔽, 而对Ni-P层不予考虑。

表2 Cu/Ni-P双镀层的屏蔽效果

f (kHz)	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
R (dB)	128	118	108	98	88	78
A (dB)	0.02	0.08	0.25	0.8	2.5	7.9
B (dB)	-44.8	-34.9	-25.0	-15.6	-7.1	-1.5
SE _{ca} (dB)	83.2	83.2	83.3	83.2	83.4	84.4
SE _{me} (dB)	83	89	97	97	89	82
SE _{me} -SE _{ca}	-0.2	5.8	13.7	13.8	5.6	-2.4

从表2可以看出, 薄膜的屏蔽主要是反射衰减作用。吸收是很小的, 而多次反射修正项, 由于膜层很薄, 多次反射相位相差很小, 结果使能量彼此叠加而使之成为一较大的负值, 起着抵消单次反射衰减的作用。反射衰减只与反射面的导电、导磁性及电磁波的频率有关,

(下转第15页)

表1 密度功能梯度材料的性能测试

层次	1	2	3	4	5	6
密度 (g/cm ³)	6.646	6.614	6.501	6.379	6.215	6.028
硬度 (kg/mm ²)	121.5	95.21	91.25	84.32	78.38	68.58
抗弯强度 (kg/mm ²)	850.0	766.7	700.0	650.0	558.3	341.7
磨耗比	0.742	1.478	2.723	4.407	16.43	19.59
腐蚀量 (g)	0.517	0.712	0.914	1.223	1.837	2.250
电阻 (10 ⁻⁴ Ω)	7.334	7.685	7.785	7.860	8.040	8.741

从表1可得出:随着硬脂酸锌的增加即孔隙率的增加,材料各层的密度近连续降低,形成密度梯度材料;该材料的硬度、抗弯强度、耐磨性、耐蚀性随密度的下降而逐渐减小,呈现梯度性;该材料的电阻随密度的减小而近连续增大,呈现电阻方面的梯度。

将密度梯度材料抛光腐蚀表面后,用金相显微镜观察其金相组织。从图像可以看出,虽然各层密度不同,但金相组织基本相同,与铁基制品金相组织类似。从抛光未腐蚀的样品表面观察到各层孔隙由小逐渐变大,呈连续变化,从而导致其密度也呈近连续变化。而且,从其金相像片还发现该梯度材料层与层间的界线已消失。这是由烧结的扩散运动所引起,扩散运动受烧结温度、颗粒大小和烧结时间等因素的影响,其中起首要作用的是烧结温度,烧结过程中原子扩散速度随温度升高而显著增大。该材料在烧结过程中由于温度较高,烧结时间较长,所以扩散运动相当激烈,由于这种扩散运动使两层之间相互扩散,使得界面消失。从梯度材料的测试结果可知,梯度材料的特性与均一材料和复合材料有类似之处,也有明显区别。均一材料的物理、化学、力学性能是均匀的;复合材料由于存在界面,在界面两侧其性能相差很大;而梯度材料由于成分从一侧到另一侧呈梯度变化,并且无特定界面,从而使得该材料的性能平稳变化,因此缓和了表层和底层之间的应力,不致产生剥离、脱落和破坏,而且在两侧利用其密度不同的优点。因此,密度梯度材料具有许多其它材料所无法比拟的长处,从而使其成为一种新颖独特的材料,具有广阔的应用前景。

4 应用前景

密度梯度功能材料的应用领域主要有宇航工业、生物医学工程、电子工程、光学工程、化学工程等。用于宇航工业,可解决高速飞行器中的热应力缓和。它通过材料的梯度变化,使性能平稳变化,缓和了高温下表面材料工程

与底层之间热膨胀失配导致的热应力;用于生物医学工程,可制作人造牙齿、关节等,就人造牙齿而言,牙根部分采用不同密度的材料,由外向里气孔减少,以适应人体和提高牙齿的强度;用于电子工程,可通过调整材料的组成,使其密度梯度化,从而PZT等压电陶瓷的压电系数和温度系数等性能可以得到最恰当的分配,获得性能更佳电子元件。我们相信,随着密度梯度功能材料的进一步研究和开发,将在越来越多的领域中得到应用。

5 结论

(1)成功地试制出了密度梯度功能材料,其抗弯强度、硬度、耐磨性、耐腐蚀性等随密度近连续下降而逐渐减小;电阻随密度减小而缓慢增大,呈现物理、化学和力学性能的梯度性。

(2)在烧结过程中存在相当激烈的扩散运动,使得界面消失,从而使该材料的性能从一侧到另一侧呈平稳变化,使制品不易产生剥离、脱落现象。

参考文献

1. 赵伟彪等, 功能材料, 1993, 24 (3): 277~281
2. 陈炳贻, 材料工程, 1993, 7: 45~47

(上接第41页)

而与膜层厚度无关。因此,如不考虑增加膜层数结构复杂的代价,只要增加反射面数就可得到高屏蔽作用。但这要求各反射膜层不能互相连结在一起,其间至少需留出一充以空气或介质材料的小空间。膜层的厚度 t 小于电磁波波长 λ 的四分之一时(即 $t < \lambda/4$ 的膜层屏蔽),总屏蔽效果与频率无关。在上表中的是高频率 10^6kHz , $\lambda/4 \approx 3.5\mu\text{m}$,而 $t = 2\mu\text{m}$ 。因而总的屏蔽趋于一常数。而对于 $t = 5\mu\text{m}$ 的屏蔽膜,在电磁波的频率小于 10^6kHz ,屏蔽仍保持常量,但在大于 10^6kHz 范围,屏蔽值将随频率而变化。

一般情况下,屏蔽效果的计算值总是高于测量值^[6]。但我们上表中的结果恰与之相反,其原因主要有二:其一是在计算中我们将双面膜层厚度之和一并考虑,而在实测中是多了一个反射作用;其二是计算中忽略了Ni-P层的屏蔽作用。在目前的测试条件下,二者相差10dB是正常的,由此可以得出,化学镀Cu/Ni-P双镀层的屏蔽效果计算值与实际测量值是相符的。

ABS塑料化学镀Cu/Ni-P镀层有良好的电磁屏蔽功能,屏蔽效果已达到(部分超过)美国FCC军用标准及德国的VDE标准。镀层附着力达到一级划痕水平。

参考文献(略)