

水曲柳单板化学镀铜制备电磁屏蔽复合材料的研究

Study on Preparation of Electromagnetic Shielding Composite by
Electroless Copper Plating on Fraxinus Mandshurica Veneer

王立娟, 李 坚, 刘一星

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

WANG Li-juan, LI Jian, LIU Yi-xing

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology

Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

摘要: 以次亚磷酸钠为还原剂, 在水曲柳单板表面化学镀铜制备电磁屏蔽复合材料。研究了镀液温度和 pH 值对镀层成分及电性能的影响。分别采用扫描电镜(SEM)、能谱(EDAX)和 X 射线衍射(XRD)分析化学镀铜单板的表面形貌、镀层成分和晶体结构。用低电阻测定仪和频谱仪分别测定了复合材料的表面电阻及电磁屏蔽效能。实验结果表明, 镀铜单板依然保持木材的孔隙结构, 但表面已完全被镀层所覆盖。施镀过程中, 温度和 pH 值对镀层成分、表面形貌及电性能均有一定的影响。过高或过低的温度和 pH 值对 Cu 的沉积均是不利的。温度和 pH 值分别控制在 70℃ 和 9.8 左右制得的镀铜水曲柳单板的表面电阻率较低, 电磁屏蔽效能较高, 镀层铜为单质铜, 夹杂少量 Ni, P, Cu₂O, 排列相对紧密。横纹和顺纹的表面电阻率分别为 0.139Ω/cm² 和 0.111Ω/cm², 在频率为 10kHz~1.5GHz 范围内, 电磁屏蔽效能约 55~60dB。

关键词: 水曲柳单板; 化学镀铜; 表面电阻率; 电磁屏蔽; 复合材料

中图分类号: TS61 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)04-0056-05

Abstract: Electromagnetic shielding composite was prepared by electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent. Effect of temperature and pH value of plating solution on composition and electrical performance of coatings were investigated. Surface morphology of electroless plated veneers and the composition of the copper coating were observed and determined by scanning electronic microscope(SEM) and energy dispersive X-ray analysis(EDAX). Crystal structure of the coating was investigated by X-ray diffraction(XRD). Low-resistance measuring instrument and spectrum analyzer were used for measuring surface resistance and electromagnetic shielding effectiveness(ESE). The results show that porous structure of wood itself still exists on plated veneer, and the surface of wood veneer is covered by the coating entirely. It is found that temperature and pH value have effects on composition, surface morphology of the coating and electrical performance of the composite in the course of plating. Excessively low or high temperature and pH value are adverse for copper deposition. The surface resistivity and ESE of plated veneer under temperature 70℃ and pH value 9.8 are lower and higher, respectively. Copper is elementary substance mixed a small quantity of nickel, phosphour and cuprous oxide in the coating which is more compact. The resistivity transverse and parallel fiber direction are 0.139Ω/cm² and 0.111Ω/cm², and the ESE is about 55-60dB in the frequencies from 10kHz to 1.5GHz.

Key words: fraxinus mandshurica veneer; electroless copper plating; surface resistivity; electromagnetic shielding; composite

电磁屏蔽是阻止电磁干扰和电磁辐射最为有效的手段之一。电磁屏蔽材料在 30~1000 MHz 频段的电磁屏蔽效能达到 35dB 被认为是有效的屏蔽^[1]。木材作为具有优异环境学特性的生物质材料, 具有明显的

资源优势, 加之优异的材料学特性和天然而美丽的纹理, 是室内装饰、装修中最主要和常用的材料。但木材为电的不良导体, 无法屏蔽电磁辐射和电磁干扰。为了使木材能在要求电磁屏蔽的装饰、装修中得到应用,

有些研究将木材以各种形态与金属单元复合^[2-4],但比较而言,在木材单板表面镀覆金属是最为有效的方法。由于化学镀可得到均匀连续的镀层,且导电性和电磁屏蔽性能优良,因此,化学镀可以应用于各种木材的处理。近年来,相关的研究主要集中在木材表面化学镀镍方面^[5-10],而针对木材化学镀铜制备电磁屏蔽材料的研究尚未见相关报道。由于金属铜的导电性强,化学镀铜可用于制备电磁屏蔽材料^[11,12]。目前,成熟的化学镀铜采用甲醛作为还原剂,施镀过程中会释放出有毒气体,严重危害人体健康^[13]。本研究以次亚磷酸钠为还原剂,在木材表面化学镀铜,制备木质基电磁屏蔽复合材料。探讨了镀液温度和 pH 值对镀层成分、表面形态和表面电阻率及电磁屏蔽效能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

化学药品:硫酸镍、硫酸铜、次亚磷酸钠、柠檬酸三钠、硼酸、氢氧化钠等,均为分析纯。水曲柳单板为径切板,厚度为 0.6 mm,试件为外径 115 mm、内孔径 12 mm 的有孔圆盘。

1.2 化学镀铜过程

1.2.1 预处理

木材表面孔隙发达、自然粗糙,所以木材化学镀前无须粗化处理。本研究采用盐基胶体钯活化液进行活化、敏化一步法处理,在室温下进行,具体方法见文献[14]。

1.2.2 化学镀铜

化学镀铜液的组成见表 1,镀液的 pH 值用 NaOH 溶液进行调节,采用 BJPH-260 便携式 pH 计测定。将镀后水曲柳单板经多次水洗后置烘箱中低于 50℃烘干,待测。

表 1 化学镀铜镀液组成

Table 1 Composition of the copper plating solution	
Com position	Content/(g·L ⁻¹)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.5
CuSO ₄ ·5H ₂ O	7
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O	12.5
H ₃ BO ₃	30
pH value	Adjust with 5mol/L NaOH solution

1.2.3 镀后单板的形貌观察和成分、性能分析

利用 Quanta 200 型环境扫描电镜(带 EDAX 能谱)进行形貌观察和镀层成分测定;XRD 分析利用 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪,Cu 阳极,石墨单色器,狭

缝:DS 1°,SS 1°,RS 0.3mm;电磁屏蔽效能按照测试标准 SJ20524—95 由 Agilent E4402B 频谱仪和东南大学生产的标准夹具进行测定,测定前,首先在 9kHz~1.5GHz 频率范围内测定夹具自身的衰减值,然后测试试件和夹具对信号的共同衰减值,两者之差即为此试件的电磁屏蔽效能;镀后木材单板的导电性测定参照国家军用标准 GJB2604—1996《军用电磁屏蔽涂料通用规范》中的屏蔽涂层的表面电阻率测量方法,自行设计了镀层表面电阻率的测量方法,详见文献[15]。

2 结果与讨论

2.1 镀液温度的影响

镀液 pH 值恒定为 9.8,温度在 60~80℃范围内,均可以在水曲柳单板表面沉积并获得镀层。图 1 为不同温度下在水曲柳单板表面所得镀层的组成,可见镀层中各组成的质量分数随温度不同有所差异。温度由 60℃升高至 80℃,镀层中 Cu 的质量分数由 94.3%降至 90.79%,而 P 和 Ni 的质量分数分别在 0~0.5%和 5.7%~8.6%范围内变化,总体趋于升高。值得说明的是,以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜过程要比甲醛为还原剂要复杂,其中添加的再活化剂 NiSO₄会使少量金属 Ni 发生沉积,而 Ni 是以 Ni+P 合金的形式沉积的,所以镀层中会含有 P。那么 60℃镀液所得镀层中未检测到 P 的存在,作者认为是镀层中 P 的质量分数太低,仪器未检测到而绝非镀层中不含 P。总体看来,各温度下所得镀层中 P 的质量分数均在很低的范围。

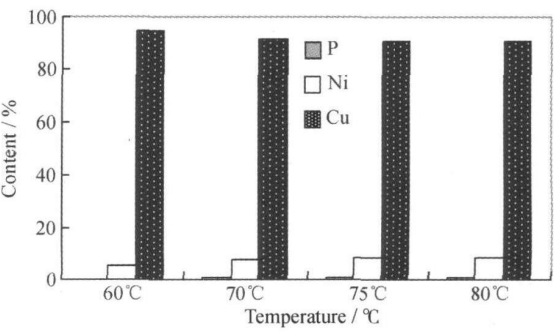


图 1 镀液温度与镀层成分的关系

Fig. 1 Relationship of plating temperature to the content of layers

各温度下所得镀铜水曲柳单板的表面形貌示于图 2。在宏观的各扫描电镜图上,可以看到水曲柳单板表面被镀层所覆盖,但木材自身的孔隙构造依然清晰可见,如木纤维、木射线、导管内壁和薄壁细胞等均镀覆

了均匀的镀层。在微观的各扫描电镜图上, 可见镀层由无数细小的晶粒排列堆积而成, 晶粒形状大多为不规则的圆形, 其中也镶嵌着一些类似犬牙状的晶粒。经比较发现, 60℃下所得镀层中晶粒排列相对疏松, 空隙明显; 而温度 70℃或 75℃下所得镀层中, 晶粒堆积相对紧密, 观察不到晶粒间较大的空隙存在; 但 80℃下所得镀层的紧密程度又有所下降。化学镀铜过程

中, 温度低, 反应速度慢, 使镀层疏松; 温度升高, 有利于沉积反应 $2\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2$ 的进行, 使 Cu 沉积速度加快, 镀层易于形成稳定的晶体结构。但温度过高, Cu 沉积加速的同时, 副反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 也会加剧, 同时 H_2 逸出增加, 二者使镀层紧密度下降。

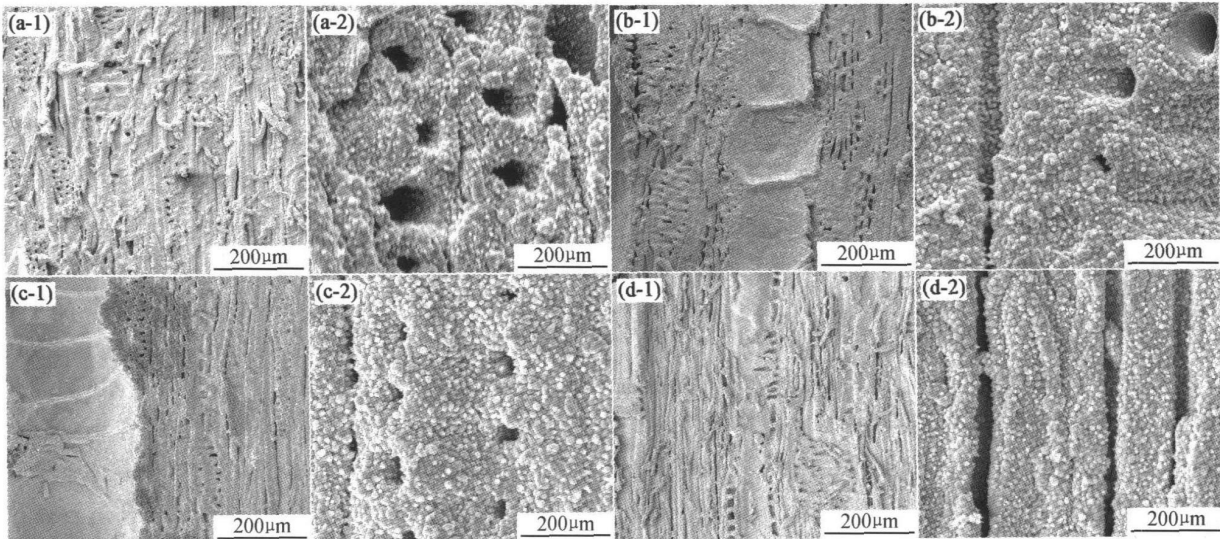


图2 不同温度下制得镀铜水曲柳单板的表面形貌 (a) 60℃; (b) 70℃; (c) 75℃; (d) 80℃ (1) 宏观; (2) 微观
Fig. 2 Surface morphology of copper plated fraxinus mandshurica veneers at various temperature
(a) 60℃; (b) 70℃; (c) 75℃; (d) 80℃ (1) macrophotograph; (2) microphotograph

图3 为不同温度所得镀铜水曲柳单板的表面电阻率, 由图可知, 温度由 60℃升高至 70℃, 横纹和顺纹表面电阻率分别由 $0.222\Omega/\text{cm}^2$ 和 $0.186\Omega/\text{cm}^2$ 降至 $0.138\Omega/\text{cm}^2$ 和 $0.111\Omega/\text{cm}^2$, 然后温度由 70℃升高至 75℃和 80℃, 横纹和顺纹的表面电阻率有小幅升高。

时所得镀后水曲柳单板的电磁屏蔽效果较佳, 较低的 60℃和较高的 80℃所得镀后单板的效果均不佳。

综合镀液温度对镀层成分、表面形貌、表面电阻率及电磁屏蔽效能, 镀层中 Cu 的含量高, 晶粒排列紧

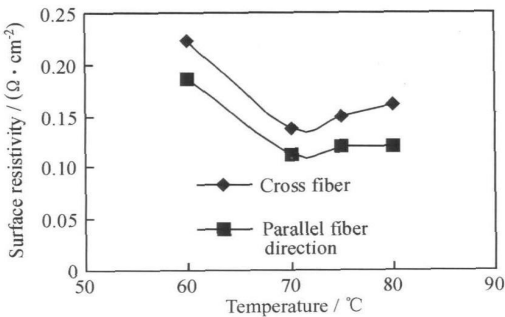


图3 不同温度下制得镀铜水曲柳单板的表面电阻率
Fig. 3 Surface resistivity of copper plated fraxinus mandshurica veneers at various temperature

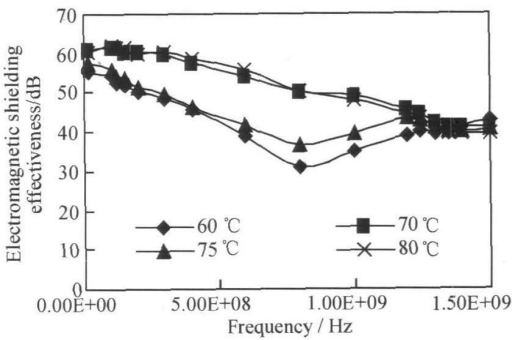


图4 不同温度下制得镀铜水曲柳单板的电磁屏蔽效能
Fig. 4 Electromagnetic shielding effectiveness of copper plated fraxinus mandshurica veneers at various temperature

由图4 的电磁屏蔽效能曲线可以看出, 温度 70~ 75℃

密, 表面电阻率低, 电磁屏蔽效果好。因此, 温度控制在 70℃为宜。

2 2 镀液 pH 值的影响

镀液温度均控制在 65 ℃, 探讨镀液 pH 值的影响。镀液的 pH 值对化学镀铜过程中施镀速度和镀液稳定性有显著的影响。由于 Cu 沉积反应过程中有 OH⁻ 参与反应, 化学镀铜反应必须在碱性条件下进行, 而且随 pH 值的升高, 镀速呈线性增加。图 5 为不同 pH 值镀液所得镀层的组成, 镀液 pH 值在 9.5~10.4 范围内, 镀层中均含有 Cu, Ni, P 三种元素, 质量分数分别在 89.58%~91.82%, 7.88%~9.82% 和 0.30%~0.60% 范围内。

图 6 为不同 pH 值镀液施镀所得镀铜水曲柳单板的表面形貌, 无论从低倍数还是高倍数的扫描电镜图片上都可以看出, pH 值在 9.5~10.4 范围内所得各镀层形貌相差不甚明显。肉眼观察, 各镀层均呈暗棕色, 光亮度不足。说明在此 pH 值范围, 沉积速度过

快, 导致镀层疏松, 表面粗糙, 且其中 Ni 含量增加, 有研究表明, 在镀液中添加亚铁氰化钾可以减慢还原剂的氧化速度, 从而降低沉积速度, 改善镀层结构和表面性貌^[16]。图 7 为不同 pH 值镀液施镀所得镀铜水曲

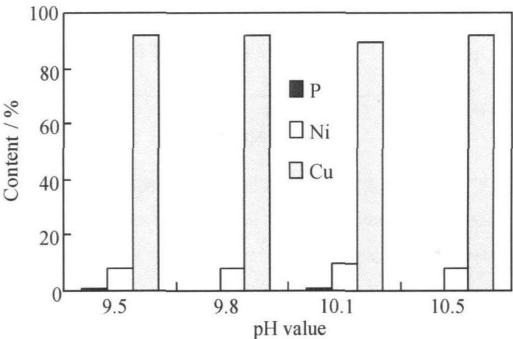


图 5 镀液 pH 值与镀层成分的关系
Fig. 5 Relationship of pH value to compositions of layers

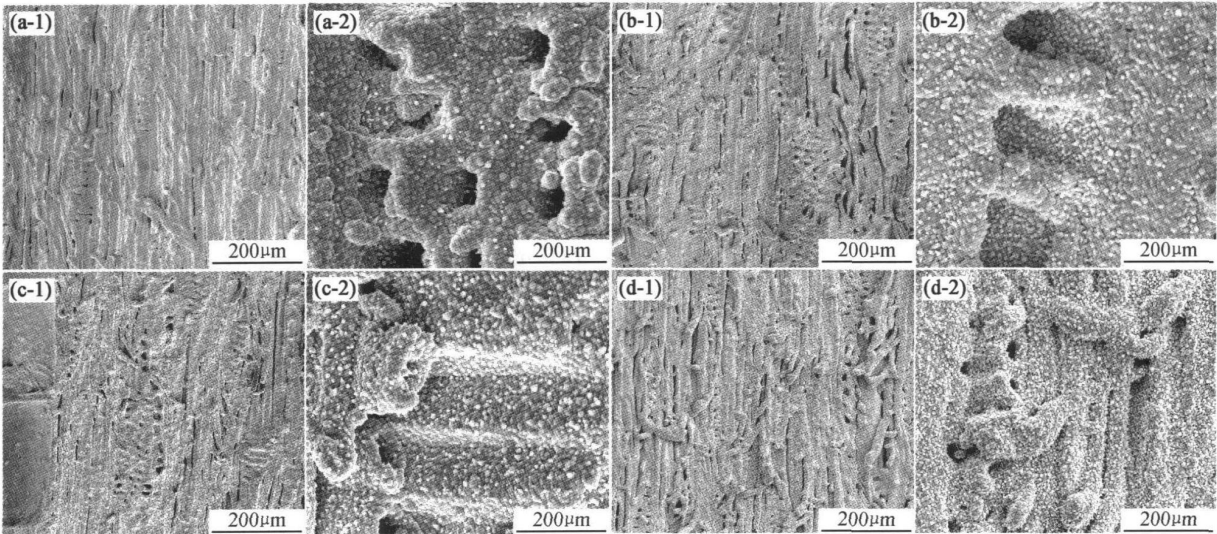


图 6 不同 pH 值条件制得镀铜水曲柳单板的表面形貌 (a) 9.5; (b) 9.8; (c) 10.1; (d) 10.4 (1) 宏观; (2) 微观
Fig. 6 Surface morphology of copper plated fraxinus mandshurica veneers under various pH value
(a) 9.5; (b) 9.8; (c) 10.1; (d) 10.4 (1) macro photograph; (2) micro photograph

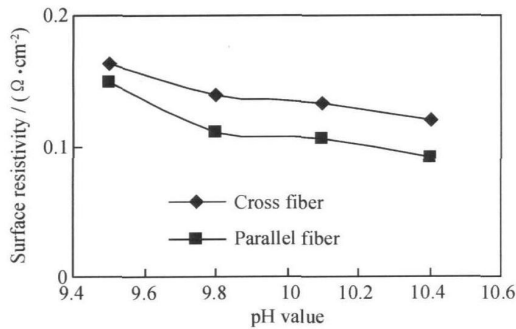


图 7 不同 pH 值条件制得镀铜水曲柳单板的表面电阻率
Fig. 7 Surface resistivity of copper plated fraxinus mandshurica veneers under various pH value

柳单板的表面电阻率, 可见横纹和顺纹的表面电阻率随 pH 值的升高而降低, 但 pH 值超过 9.8 时, 降幅很小。结合图 8 中的电磁屏蔽效能曲线发现, 镀铜水曲柳单板的电磁屏蔽效能随着镀液 pH 值的升高而先增加而后有小幅降低, 镀液的 pH 值为 9.8 时获得的镀铜单板在 10kHz~1.5GHz 频率范围内, 电磁屏蔽效能约 55~60dB。采用 X 射线衍射 (XRD) 对镀铜水曲柳单板进行晶体结构进行分析, 样品的化学镀铜温度为 70℃, pH 值为 9.8, XRD 图谱见图 9 所示。图 9 说明镀铜层为面心立方结构, 分别在 2θ 为 43.08, 50.12, 74.04 和 89.76° 处出现 Cu (111), Cu (200), Cu (220)

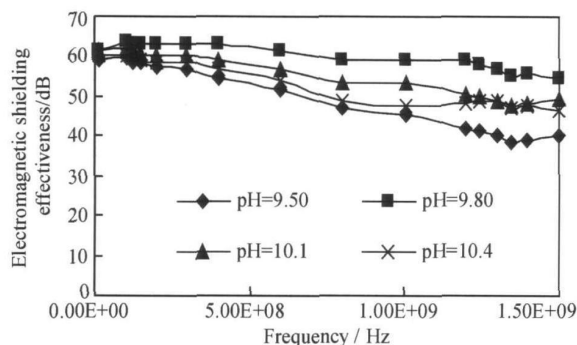


图 8 不同 pH 值条件制得镀铜水曲柳单板的电磁屏蔽效能

Fig. 8 Electromagnetic shielding effectiveness of copper plated fraxinus mandshurica veneers under various pH value

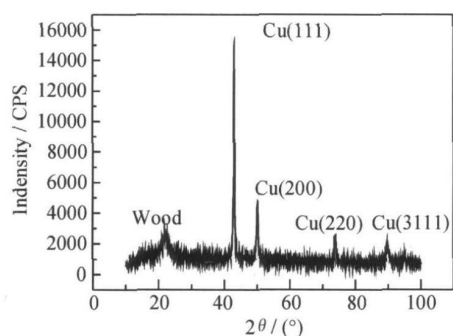


图 9 化学镀铜水曲柳单板的 XRD 曲线

Fig. 9 XRD pattern of copper plated fraxinus mandshurica veneer

和 Cu(311) 晶面衍射峰, XRD 谱图中没有在 2θ 为 36° 左右出现 Cu_2O 的晶面衍射峰^[17], 同时也无 Ni 和 P 的化合物和 Cu-Ni 合金的晶面衍射峰, 说明 Cu_2O , Ni, P 在镀层中的夹杂量不大, 也说明金属 Cu 是以单质形式存在的。另外, 在 2θ 为 22.36° 出现的衍射峰为木材中纤维素的 002 晶面衍射峰, 峰强度较低, 表明镀层较厚。

3 结论

(1) 温度和 pH 值分别控制在 70°C 和 9.8 左右制得的镀铜水曲柳单板的镀层排列相对紧密, 且其中 Ni 和 P 的总含量低于 8.6%, 表面电阻率较低, 电磁屏蔽效能较高。横纹和顺纹的表面电阻率分别为 $0.139\ \Omega/\text{cm}^2$ 和 $0.111\ \Omega/\text{cm}^2$, 在频率为 $10\text{kHz}\sim 1.5\text{GHz}$ 范围内, 电磁屏蔽效能约 55~60dB。

(2) 对 pH 值为 9.8, 温度 70°C 条件下制备的镀铜水曲柳单板进行分析, 发现镀层中的金属铜为单质铜, 且镀层较厚, 使得木材中纤维素 002 晶面的衍射峰强度相对较低。

(3) 在水曲柳表面化学镀铜制备了电磁屏蔽材料, 但该材料表面具有 Cu 的颜色, 但光亮度和金属感不

足, 需在进一步的研究中调整或添加镀液成分, 使镀层中 Ni 和 P 的含量更低, 镀层更紧密, 从而改善镀层外观, 进一步降低表面电阻率并提高电磁屏蔽效能。

参考文献

- [1] 梁韶华. 导电高分子材料在电磁屏蔽的效能分析[J]. 钦州学院学报, 2006, 21(6): 55-58.
- [2] 刘贤森, 傅峰. 电磁屏蔽功能胶合板的研究[J]. 木材工业, 2007, 21(3): 21-23, 35.
- [3] CELZARD A, TREUSCH O, MARECHE J F, et al. Electrical and elastic properties of new monolithic wood-based carbon materials[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 63-70.
- [4] 张显权, 刘一星. 不锈钢纤维/木纤维复合中纤板的研究[J]. 木材工业, 2005, 19(2): 12-16.
- [5] NAGASAWA CHOHACHIRO, KUMAGAI YAOMI, URABE KEI. Electro-conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of nickel-plated veneer[J]. Journal of Wood Science, 1991, 37(2): 158-163.
- [6] NAGASAWA CHOHACHIRO, KUMAGAI YAOMI. Effects of wood species on electro-conductivity and electromagnetic shielding properties of electrolessly plated sliced veneer with nickel[J]. Journal of wood science, 1994, 40(10): 1092-1099.
- [7] NAGASAWA CHOHACHIRO, KUMAGAI YAOMI, URABE KEI, et al. Electromagnetic shielding particleboard with nickel-plated wood particles[J]. Journal of Porous Materials, 1999, (6): 247-254.
- [8] 王立娟, 李坚, 刘一星. 木材单板表面化学镀镍[J]. 精细化工, 2006, 23(3): 231-233.
- [9] WANG Li-juan, LI Jian, LIU Yi-xing. Preparation of electromagnetic shielding wood-metal composite by electroless nickel plating[J]. Journal of Forestry Research, 2006, 17(1): 66-69.
- [10] 王立娟, 李坚, 刘一星. 化学镀镍桦木单板的镀层成分分析及性能研究[J]. 林业科学, 2005, 41(5): 118-122.
- [11] 田庆华, 闫剑锋, 郭学益. 化学镀铜的应用与发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(4): 98-101.
- [12] GAN Xue-ping, WU Ya-ting, LIU Lei, et al. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 7018-7023.
- [13] 杨防祖, 吴丽琼, 黄令. 以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(4): 7-10.
- [14] 张永峰, 马玲俊, 郭为民. 等. 非金属化学镀的活化工艺[J]. 材料开发与应用, 2000, 15(2): 30-34.
- [15] 王立娟, 李坚, 刘一星. 化学镀法制备电磁屏蔽木材 Ni-P 复合材料研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 4(3): 296-299, 304.
- [16] 甘雪萍, 仵亚婷, 刘磊. 以次亚磷酸钠为还原剂涤纶织物化学镀铜研究[J]. 功能材料, 2007, 38(5): 782-786.
- [17] 侯亚平, 易丹青. 金刚石化学镀铜工艺[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(5): 16-19, 27.

基金项目: 黑龙江省在站博士后资助项目(LRB05-321)

收稿日期: 2007-09-17; 修订日期: 2007-12-19

作者简介: 王立娟(1971—), 女, 副教授, 博士, 主要从事生物质复合材料和精细化学品的研究, 联系地址: 东北林业大学材料学院(150040)。E-mail: donglinwlj@163.com