

# 1,10-菲绕啉对织物化学镀铜的影响

马春霞, 陈文兴, 吕汪洋, 姚玉元, 赖冬志

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 研究1,10-菲绕啉对织物化学镀铜沉积速率、镀层成分、微观结构、表面形貌和表面电阻的影响。结果表明:添加适量的1,10-菲绕啉可以有效提高沉积速率,表面电阻明显降低,使镀层变得致密均匀,颜色由棕黑色变成亮铜色。添加1,10-菲绕啉还可使镀层中的铜含量增高,改善镀层微观结构,减小晶粒尺寸,可起到细化晶粒的作用,镀层由原来的(111)晶面择优取向转变为(220)和(311)晶面择优取向。

**关键词:** 1,10-菲绕啉; 织物; 化学镀铜; 沉积速率; 表面形貌; 晶体结构

**中图分类号:** TQ153.1      **文献标识码:** A

## 0 引言

随着电子技术和信息技术进步,计算机、手机、微波炉等家用电器的迅猛发展和日益普及,电磁辐射的危害日益严重,柔性电磁屏蔽材料-金属化纺织品受到广泛关注。利用化学镀的方法对织物表面进行金属化处理,是柔性电磁屏蔽材料主要的制备技术之一,因化学镀铜织物具有良好的导电性和价格低廉等优点,是优良的电磁屏蔽材料,广泛应用于微波屏蔽领域<sup>[1-4]</sup>。

为了提高镀液稳定性、改善镀层质量、提高沉积速率等,化学镀铜液中一般都添加了添加剂,其用量一般为每升溶液几十毫克。根据添加剂作用一般又分为稳定剂、加速剂、表面活性剂等。关于添加剂,有大量的文献和专利发表。例如,为稳定镀液,需要加入 $\text{Cu}^+$ 的络合剂和螯合剂,使之生成 $\text{Cu-S}$ 、 $\text{Cu-N}$ 化合物,因此,最适用的是同时有N和S的环状结构化合物。而加速剂则有铵盐、镍盐、氯化物和钨酸盐,表面活性剂则能改善沉积膜的质量<sup>[5]</sup>。1,10-菲绕啉是含N的杂环化合物,可用作稳定剂,改善镀层质量。本工作旨在研究1,10-菲绕啉对织物化学镀铜沉积速率和镀层形貌的影响,测定镀层的组成及微观结构,以期进一步揭示添加剂对织物化学镀铜的可能作用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

织物:市售涤纶织物。

药品:硫酸铜、酒石酸钾钠、乙二胺四乙酸二钠、氢氧化钠、甲醛、硼氢化钠,1,10-菲绕啉,药品均为化学纯;自制助剂;所用水均为去离子水。

### 1.2 制备方法

化学镀铜前需要进行预处理,其一般工艺流程如下:

织物→预处理→烘干→活化→水洗→化学镀铜。

### 1.2.1 织物表面预处理

将涤纶织物剪成 5 cm×5 cm 大小,将其在自制的助剂中浸渍 30 min,在轧车压力为 284 kPa 的情况下,二浸二轧,然后在 60℃下烘 60 min。

### 1.2.2 织物表面活化

把 1 g 硼氢化钠溶解在加有适量氢氧化钠的 100 mL 去离子水中,配制成硼氢化钠的碱溶液。

将预处理过的涤纶织物放入硼氢化钠的溶液中浸泡 5 min,用去离子水洗后将该布浸入硫酸铜溶液中 5 min后取出,再用去离子水漂洗。

### 1.2.3 化学镀铜

将活化后的织物放入化学镀铜溶液中在 40℃下反应 30 min。

化学镀铜溶液配方<sup>[5]</sup>:五水硫酸铜 16 g/L;酒石酸钾钠 14 g/L;乙二胺四乙酸二钠 9.5 g/L;氢氧化钠 14.5 g/L;甲醛 15 mL/L。

### 1.3 测试方法

a)化学镀铜沉积速率:化学镀铜沉积速率用单位时间内沉积的铜镀层厚度表示( $\mu\text{m}/\text{h}$ ),假定镀层密度为 8.9 g/cm<sup>2</sup> 而且厚度均匀,沉积速率通过化学镀前后的质量变化计算得到<sup>[6]</sup>。

$$\nu = \frac{\Delta m}{8.9 \times S} \times \frac{60}{t} \times 10^4 \quad (1)$$

其中: $\nu$ —沉积速率, $\mu\text{m}/\text{h}$ ; $\Delta m$ —称量前后质量差,g; $S$ —基体面积,cm<sup>2</sup>; $t$ —反应时间,min。

b)织物表面电阻:采用 DMR-1C 型方阻仪进行测定,取其两面平均值。

c)镀层微观表面形貌及微区成分:采用 UTRA-55 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)配 X 射线能谱仪(EDS)测定。

d)镀层晶体结构:采用 ARL XTRA X 射线衍射仪(XRD;Cu K $\alpha$  射线;40 kV;100 mA)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 1,10-菲绕啉浓度对化学镀铜沉积速率的影响

图 1 表示镀液中加入 1,10-菲绕啉对化学镀铜沉积速率的影响。由图 1 可知,1,10-菲绕啉浓度对镀铜沉积速率具有明显影响。化学镀铜溶液中未加入 1,10-菲绕啉时沉积速率很慢,小于 5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,镀层呈棕黑色。随着 1,10-菲绕啉浓度的增加,沉积速率呈先升高后下降,在 2 mg/L 时,沉积速率最大约为 20  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。1,10-菲绕啉浓度较低时,增大浓度会提高沉积速率,当达到最大沉积速率后,继续增大浓度,沉积速率则单调下降。这与加速剂的规律相似。目前对添加剂的加速机理有很多不同的看法,添加 1,10-菲绕啉浓度较低时,导致沉积速率上升的原因可能是因为 1,10-菲绕啉是含氮的杂环化合物,结构中含有非定域  $\pi$  键,电荷密度较大,它能以各种取向吸附在催化表面,有可能形成电极,吸附的 1,10-菲绕啉分子和 Cu<sup>2+</sup> 离子所形成的配合物有利于电子的传出。当沉积速率达到最大后,继续添加 1,10-菲绕啉导致沉积速率下降可能是过量的 1,10-菲绕啉吸附在铜表面阻止了 Cu<sup>2+</sup> 的还原,导致反应的速度明显被抑制<sup>[7]</sup>。

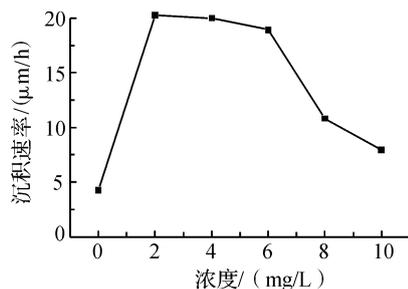


图 1 1,10-菲绕啉浓度对沉积速率的影响

### 2.2 1,10-菲绕啉浓度对镀铜层表面形貌的影响

1,10-菲绕啉浓度对化学镀铜层表面形貌的影响如图 2 所示。由图 2(a)可知,溶液中未加入 1,10-菲绕啉时,镀铜层呈不规则块状结构,晶粒尺寸较大,凹凸不平,存在明显的缝隙,这可能是导致镀铜层呈棕黑色和电阻较高的原因。由图 2(b)可以看出,溶液中加入 2 mg/L 的 1,10-菲绕啉后,镀层晶粒生长方向发生了改变,垂直于基体表面,呈锥体状结构,晶粒细小,致密程度提高,镀层颜色由棕黑色变为亮铜色,这也可能是电阻下降、导电能力提高的主要原因;由图 2(c)所示,当 1,10-菲绕啉浓度为 10 mg/L 时,镀层晶粒较大并发生了团聚,缝隙明显,镀层颜色变暗,甚至有黑斑产生,这可能是由于较高浓度的 1,10-菲绕啉起到稳定剂的作用,加入含 N 的稳定剂,只能获得色泽较暗的镀层<sup>[8]</sup>。

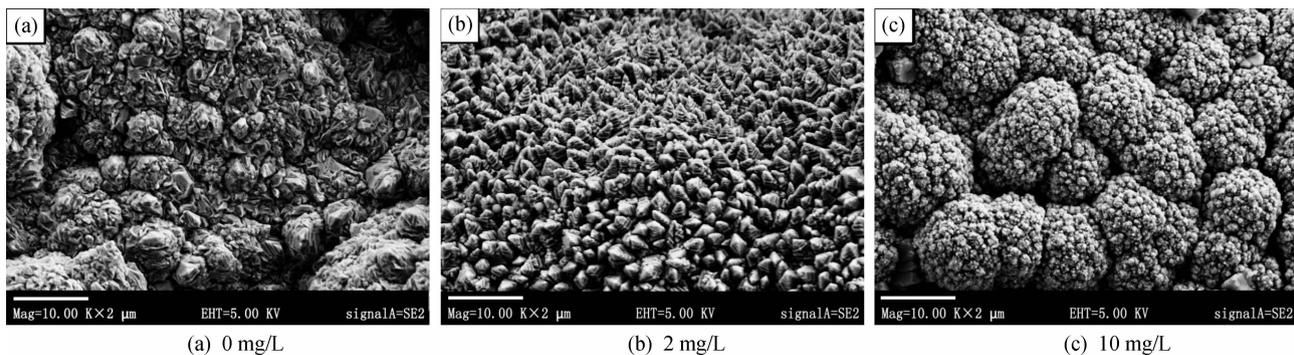


图 2 不同 1,10-菲绕啉浓度下化学镀铜层表面 FESEM 照片

### 2.3 1,10-菲绕啉浓度对镀铜层成分的影响

在活化过程中,采用  $\text{NaBH}_4$  将  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}$ ,使  $\text{Cu}$  成为催化活性中心引发化学镀反应,还原过程中可能会使镀层中含有少量的硼从而形成  $\text{Cu-B}$  合金。不同 1,10-菲绕啉浓度的镀铜层 EDS 图谱如图 3 所示。由图 3 可知,化学镀铜层主要含量是铜且不含有硼,所以镀铜层没有形成  $\text{Cu-B}$  合金。除了铜,还有微量的 C 和 O,这可能是由于镀铜层不致密,有明显的缝隙,而涤纶织物的化学结构中主要是 C、H、O,于是出现了涤纶织物中 C 和 O 的能谱峰。

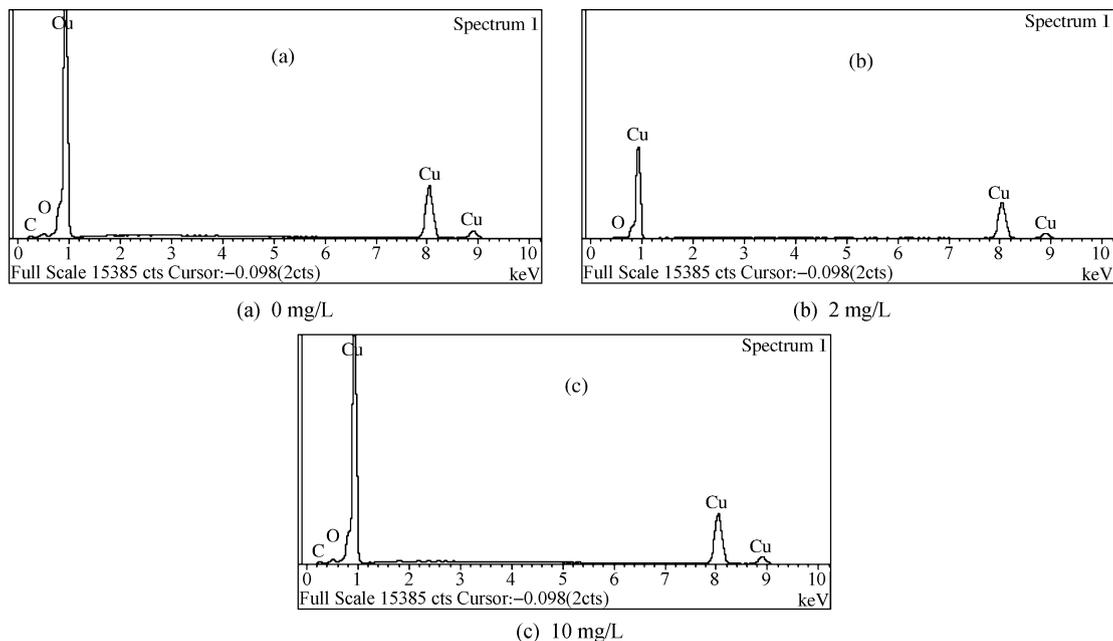


图 3 不同 1,10-菲绕啉浓度下获得的镀铜层 EDS 图谱

不同 1,10-菲绕啉浓度时,化学镀铜层中的成分如表 1 所示。镀液中加入 1,10-菲绕啉,可大大提高铜的含量,未加入 1,10-菲绕啉,铜含量为 94.58%,当加入 2 mg/L 的 1,10-菲绕啉,铜含量达到了 98.47%,说明在此浓度下的 1,10-菲绕啉有利于铜的沉积,镀层致密度提高(如图 2(b))。铜含量增加有利于提高织物铜镀层的导电性能。

### 2.4 1,10-菲绕啉浓度对镀铜层晶体结构的影响

采用 X 射线衍射(XRD)对不同 1,10-菲绕啉浓度下获得的镀铜层进行晶体结构分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知,化学镀铜层为面心立方结构,并分别在  $2\theta$  为  $43.9^\circ$ ,  $51.0^\circ$ ,  $74.8^\circ$  和  $90.5^\circ$  时出现(111),(200),(220)和(311)晶面特征衍射峰;XRD 图谱中没有出现  $\text{Cu}_2\text{O}$  的晶面衍射峰,说明其在镀层中的夹杂量很小。

镀层的有效晶粒尺寸可以通过(111),(200),(220)晶面衍射峰的半高宽用 Scherrer 公式进行计

表 1 1,10-菲绕啉浓度对镀层铜含量的影响

1,10-菲绕啉浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	质量百分比/%		
	C	O	Cu
0	4.01	1.41	94.58
2		1.53	98.47
10	3.80	1.31	94.89

算<sup>[9-10]</sup>,取平均值:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (2)$$

式中: $\lambda$ 为Cu K $\alpha$ 射线的波长; $\beta_{1/2}$ 为晶面衍射峰的半高宽; $\theta$ 为衍射角度。计算得到的镀层有效晶粒尺寸列于表2。

表2 不同1,10-菲绕啉浓度下获得的铜镀层晶粒尺寸和特征衍射峰相对强度

1,10-菲绕啉浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	晶粒尺寸/ nm	TC/%			
		(111)	(200)	(220)	(311)
0	20.6	27.1	21.1	26.8	24.9
2	15.0	20.5	16.5	31.2	31.8
10	19.7	26.7	19.3	24.8	29.2

由于Cu镀层各晶面织构系数(TC)反映了镀层各晶面的择优取向,为探讨Cu镀层各晶面的择优取向,可按式(3)计算织构系数(TC):

$$TC = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3)$$

式中: $I(hkl)$ 为实验所得的相对衍射强度; $I_0(hkl)$ 为标准相对衍射强度。计算结果列于表2。

从表2可以看出,溶液中添加1,10-菲绕啉后,镀层的晶粒尺寸随其浓度的增加先减小后增大,当加入2 mg/L的1,10-菲绕啉,镀层晶粒尺寸由未添加时的20.6 nm下降至15.0 nm,继续增加1,10-菲绕啉,镀层的晶粒尺寸又上升,因此加入适量的1,10-菲绕啉可以起到细化晶粒的作用。由图4可以看出,(311)晶面的衍射相对强度明显增强,镀层织构系数(TC)计算结果表明,溶液中未加入1,10-菲绕啉时,镀铜层具有一定的(111)晶面择优取向,溶液中添加2 mg/L的1,10-菲绕啉后,镀层中原来的(111)晶面择优取向明显减弱,(220)和(311)晶面的衍射相对强度明显增强,镀层由原来的(111)晶面择优取向转变为较强的(220)和(311)。

### 2.5 1,10-菲绕啉浓度对镀铜织物表面电阻的影响

1,10-菲绕啉浓度对镀铜织物表面电阻的影响如图5所示。由图5可以看出,镀液中添加2 mg/L的1,10-菲绕啉可以使织物镀层的表面电阻明显下降,导电能力增强;当1,10-菲绕啉浓度为0,镀铜层表面电阻约为23 m $\Omega$ /sq,当1,10-菲绕啉浓度为2 mg/L时,表面电阻可下降为9 m $\Omega$ /sq左右。当1,10-菲绕啉浓度继续增加又会使织物镀层表面电阻增大。这是因为溶液中添加2 mg/L的1,10-菲绕啉时,沉积速度和晶粒成核速度很快,导致晶粒细小,镀层致密,从而表面电阻减小;继续加入1,10-菲绕啉后(如图2(c)所示),镀层变得疏松,缝隙增多,从而导致织物镀铜层表面电阻增大。

## 3 结论

a)添加1,10-菲绕啉对沉积速率有明显的影响,沉积速率随1,10-菲绕啉的浓度增大先上升后下降,在低浓度时可以显著提高铜的沉积,高浓度时可抑制铜的沉积,1,10-菲绕啉的适宜浓度范围是2~6 mg/L左右。镀层颜色由棕黑色变为亮铜色;表面电阻明显下降,从未加1,10-菲绕啉时的23 m $\Omega$ /sq下降为9 m $\Omega$ /sq左右。

b)添加2 mg/L的1,10-菲绕啉不仅可改善镀层的微观组织结构,使镀层呈有规则的锥体状结构,并增加镀层中铜的含量,而且影响晶粒生长,减小晶粒尺寸,起到了细化晶粒的作用。

c)镀铜层呈面心立方结构,添加1,10-菲绕啉后,镀层由原来的(111)晶面择优取向转变为(220)和(311)晶面择优取向。

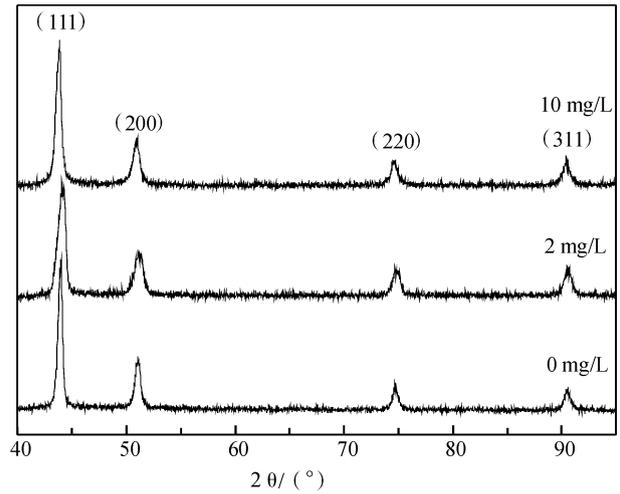


图4 不同的1,10-菲绕啉浓度下获得的镀铜层XRD图谱

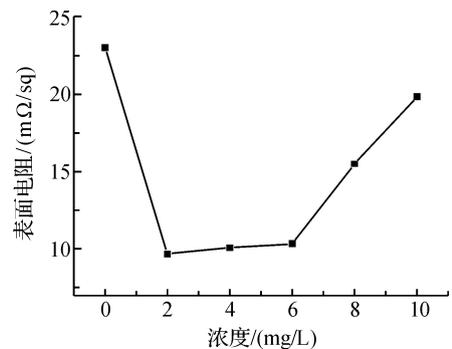


图5 不同的1,10-菲绕啉浓度对镀铜织物表面电阻的影响

**参考文献:**

- [1] 姚 淳, 郭祥玉. 电磁屏蔽技术探讨[J]. 电源技术应用, 2005, 8(4): 36-41.
- [2] 王乐军, 丁兆涛, 吕翠莲, 等. 防辐射织物与服装的开发[J]. 产业用纺织品, 2002, 20(10): 12-14.
- [3] 商思善. 电磁波屏蔽织物的产生与发展[J]. 现代纺织技术, 2002, 10(4): 48-52.
- [4] Eun Gyeong Han, Eun Ae Kim, KyungWha Oh. Electromagnetic inter-ference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics[J]. Synthetic Metals, 2001, 123: 469-476.
- [5] 李 宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 6, 245-268.
- [6] 甘雪萍. 亚铁氰化钾对次亚磷酸钠为还原剂化学镀铜的影响[J]. 材料工程, 2009(4): 39-43.
- [7] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 306-307.
- [8] Farid H. Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating[J]. Mater Lett, 2003, 58: 104-109.
- [9] Cullity B D. Elements of X-radiodiffraction[M]. London: Addison-Wesley, 1988: 253-255.
- [10] Fierro J L F. Spect Roscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts, Part: B[M]. The Netherlands: Elsevier, 1990: 45-47.

## The Effect of 1,10-Phenanthroline on Electroless Copper Plating on the Fabric

MA Chun-xia, CHEN Wen-xing, LV Wang-yang, YAO Yu-yuan, LAI Dong-zhi

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The influences of 1,10-phenanthroline on the deposit rate, structure, morphology and surface resistance are investigated. It is found that adding an optimum amount of Phenanthroline to the plating solution will not only increase significantly the deposition rate of the copper deposits, but also decrease markedly the surface resistance, while the color of the deposits changes from dark-brown to copper-bright with improved uniformity. The content of Cu in the deposits also increases slightly and the microstructure is improved with the addition of Phenanthroline. Smaller crystallite size and preferred orientation of (220) and (311) plane are obtained by the addition of Phenanthroline to the bath.

**Key words:** 1,10-phenanthroline; fabric; electroless copper plating; deposition rate; surface morphology; crystal structure

(责任编辑: 许惠儿)