

文章编号 1004-924X(2010)10-2185-07

K9 基底细薄铜网上的化学镀镍

刘小涵^{1,2}, 冯晓国¹, 赵晶丽¹, 高劲松¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 中国科学院光学系统
先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:为进一步提高高通光率网栅的电磁屏蔽性能, 满足其环境适应性要求, 针对线宽约 $9\ \mu\text{m}$ 、膜厚约 $0.3\ \mu\text{m}$ 、周期为 $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ 的细薄铜网进行了镀镍工艺实验。首先, 经涂胶、直写、显影、镀铜、去胶等工序, 在 K9 基底上制备出细薄铜网栅试件。然后, 对试件超声波除油, 用 10% 的 HCl 溶液浸泡试件 10~15 s 进行镀前活化处理。接着, 将试件放入按成分要求配制好的化学镀镍溶液中, 在恒温 $85\ ^\circ\text{C}$ 条件下化学镀镍 40~60 min。最后, 从化学镀镍溶液中取出试件, 放入烘箱烘干, 缓慢冷却至室温。实验结果显示: 得到的试件镀层均匀、结合力强; 用同轴法测试网栅化学镀镍后的电磁屏蔽效能达到 32 dBm, 比未镀镍前提高了 11 dBm, 且试件镀镍工艺导致的在 400~800 nm 波段的平均透过率下降小于 1%。这些结果表明, 在细薄铜网上能够镀制较好的镍层, 可以在基本不影响光学透过率的前提下显著提高其电磁屏蔽效能和环境适应性。

关键词:电磁屏蔽; 屏蔽效能; 金属网栅; 化学镀镍

中图分类号: TQ153.12 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20101810.2185

Electroless nickel plating of thin copper mesh on K9 substrate

LIU Xiao-han^{1,2}, FENG Xiao-guo¹, ZHAO Jing-li¹, GAO Jing-song¹

(1. *Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: In order to improve the electromagnetic shielding performance of a high transparency metallic mesh and to enhance its environment resistance, some experiments of electroless Ni plating on a thin copper mesh with a $9\ \mu\text{m}$ line width, $0.3\ \mu\text{m}$ thickness and $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ period were carried out. Firstly, a sample of thin copper mesh on a K9 substrate was fabricated by the processes of coating photoresist, laser direct writing, developing, vacuum coating and removing photoresist. Then, the sample was cleaned by the supersonic wave, and was immersed about 10 s to 15 s by a 10% hydrochloric acid solution to activate the copper. After that, the sample was immersed again by an electroless nickel plating solution prepared according to a standard, and was maintained about 40 min to 60 min on a constant temperature condition of $85\ ^\circ\text{C}$. Finally, the sample was taken out from the solution, and was baked by a cabinet drier. Experimental results indicate that the coating is homogeneous and strong joined, and the average electromagnetic shield effectiveness of the mesh is approximately 32

收稿日期: 2009-12-01; 修订日期: 2010-02-04.

基金项目: 国防科技预研基金资助项目 (No. 10.4.2. ZK1001)

dBm when it is tested by a coaxial test method, which has increased by 11 dBm as compared with that test value before nickel-plating. Furthermore, the optical transmission of the mesh reduces less than 1% from 400 nm to 800 nm after nickel-plating. It is concluded that the nickel can be plated for a thin copper mesh, and can increase fairly the electromagnetic shielding effectiveness of the mesh without effect on the optical transmission.

Key words: electromagnetic shielding; shield effectiveness; metallic mesh; eletroless nickel plating

1 引言

作为一种透明导电薄膜,网栅薄膜可以通过改变结构、材料参数来实现特定的滤波功能。网栅薄膜一般分为两种:一种是网格连通结构,对电磁波的作用等效于一个简单的电感电容并联振荡电路,其电纳是电感性的,称为电感性网栅;另一种是它的互补结构,网格不连续,称为电容性网栅^[1]。前者主要用于实现对透明窗口的电磁屏蔽,在军事上及民事上都具有重要的应用价值^[2-3]。为了消除和减弱电磁干扰,提高透明窗口的屏蔽效能,网栅常采用具有屏蔽性能金属材料(如铜、铝、镍、铁镍合金等)或导电复合材料^[4]。这些材料也可按电导率高和磁导率高分为两种,一般来说,电导率高的材料对高频电磁波屏蔽效果好;磁导率高的材料对低频电磁波屏蔽效果好,而为了实现宽频屏蔽,也常采用多层膜叠加的办法^[5]。

采用激光直写、真空镀膜等工艺可以较为容易地在光学基底上制作出铜材料的电感性网栅膜,也称为金属网栅膜^[6]。但是,这种工艺制作出来的金属网栅膜有两个缺陷:一是金属铜环境适应性差,容易氧化、腐蚀;二是仅仅依靠真空镀膜机镀制的金属膜太薄,不能满足高电磁屏蔽性能的要求。因此,如何在细薄铜网上电(或化学)镀导电率或磁导率高的材料就成为一个重要的研究课题。考虑到宽频带扩展、环境适应性、工艺可行性等原因,在细薄铜网上采用化学镀或电镀镍层,显然是一种可行的方法。电镀和化学镀两种工艺方法虽然在工业上已经得到了广泛的应用,但在如此细薄铜网上镀上结合牢固、厚度均匀、经久耐用的镍层还未见公开文献报道。因此,本文就细薄铜网上镀镍工艺开展了实验研究,并得到一些较好的实验结果。

2 细薄网栅膜层增厚工艺方案分析

2.1 细薄铜网镀镍工艺难点分析

电镀或化学镀前处理过程中的除油、活化处理工序将消耗部分基材,而铜网较细、薄,易造成腐蚀过度,导致铜网断裂或脱落,因此,需严格控制前处理工艺,既要保证前处理效果,又要保证不会影响铜网的质量。本课题对细薄铜网进行了大量实验,从图 1 与图 2 的对比可以看出:铜层在除油、活化后已经溶解殆尽。由于在 $0.3 \mu\text{m}$ 厚的铜基底上化学镀镍磷合金很困难,因此,在细薄铜网上镀镍需根据具体情况选择合适的工艺。

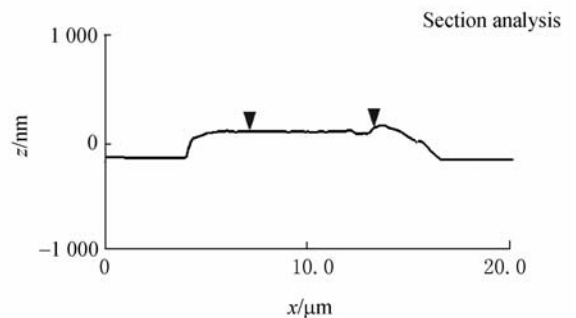


图 1 镀镍前网栅线宽 $9.2 \mu\text{m}$ 且膜厚 $0.29 \mu\text{m}$

Fig. 1 Mesh with a line width of $9 \mu\text{m}$ and a thickness of $0.29 \mu\text{m}$ before nickel-plating

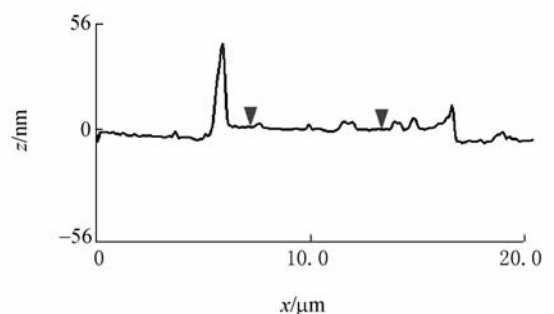


图 2 金属网栅除油活化后的截面图

Fig. 2 Cross-section of mesh after photoresist dissolved

2.2 工艺方案分析

2.2.1 电镀镍工艺分析

由于电镀工艺比化学镀工艺简单,溶液易于管理,可优先考虑用电镀工艺方法。所用溶液成分及工作条件见表 1。

沉积过程中为保证镀液浓度稳定,可采用连续过滤及搅拌装置对镀液进行搅拌和过滤,并间隔一定时间分析化学成分及含量,依据分析结果对镀液进行补充。但随电流密度提高,镀层中磷含量相应降低,从而产生边缘效应过高,甚至“烧焦”,致使镀层色泽不均匀甚至发生脱落现象。由于网栅导电性差,试验中导电处镀层厚,不导电处没有镀层,因此厚度不均匀,结合力不牢,易于脱离。

表 1 电镀镍溶液基本组成及工艺条件

Tab.1 Formulation of nickel-electroplating solution and working conditions

类别	成分	含量 /gL ⁻¹	θ/°C	时间	备注
化学除油	NaOH	20	50~60	3~5 min	
	Na ₃ PO ₄	35			
	Na ₂ SiO ₃	20			
物理除油	丙酮		常温	5~10 min	采用超声波工艺
活化	HNO ₃	20%	常温	10~15 s	取浓度单位%
	HCl	10%			
镍磷合金膜层	NiSO ₄ · 6H ₂ O	26	70~85	40~60 min	pH 值为 2~2.5
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20			
	C ₆ H ₅ NaO ₇ · 2H ₂ O	5			
	C ₂ H ₃ NaO ₂ · 3H ₂ O	5			
	NaCl	10			
	Na ₂ SO ₄	20			
	H ₃ PO ₄	25			
	H ₃ BO ₃	20			
复合添加剂	5				
时效 200 °C 恒温 120 min 随炉冷至室温					

2.2.2 化学镀镍工艺分析

化学镀镍工艺在 20 世纪 80 年代有了巨大发展,研究和应用达到了一个新的水平。化学镀是在不加外电源的情况下,利用氧化还原反应在具有催化表面的镀件上获得金属或合金镀层的方法。由于其不受电流的制约,仿真性较好,因此在工业上得到广泛应用^[7]。所用溶液成分及工作条

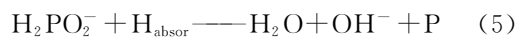
件见表 2。通过大量试验,得到的镀层结合力牢固,厚度均匀,能够满足工程使用要求。

表 2 化学镀镍溶液基本组成及工艺条件

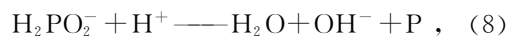
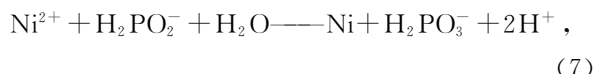
Tab.1 Formulation of electroless Ni plated solution and working conditions

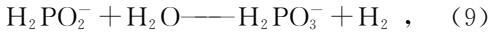
类别	成分	含量 /gL ⁻¹	温度 /°C	时间	备注
化学除油	NaOH	20	50~60	3~5 min	
	Na ₃ PO ₄	35			
	Na ₂ SiO ₃	20			
物理除油	丙酮		常温	5~10 min	采用超声波工艺
活化	HNO ₃	20%	常温	10~15 s	取浓度单位%
	HCl	10%			
镍磷合金膜层	NiSO ₄ · 6H ₂ O	26	85	40~60 min	pH 值为 4.8~6
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20			
	C ₆ H ₅ NaO ₇ · 2H ₂ O	5			
	C ₂ H ₃ NaO ₂ · 3H ₂ O	5			
	复合添加剂	5			
时效 200 °C 恒温 120 min 随炉冷至室温					

由于铜合金在化学镀镍磷合金时是不具备催化活性的金属,除了可以用先闪镀一层薄薄的镍层的方法外,还可以用诱发反应进行活化,也就是在镀液中用一活化的铁或镍丝瞬间接触已经活化过的工件表面,短时间在工件表面沉积上镍层,取出铁丝或镍丝后,沉积反应仍可以继续下去。为了得到均匀的镍层,工艺采用在边缘铜网处夹夹子,夹子一端用铁丝连接并伸出液面,另一端夹在工件上。根据 G. 古祖才特(G. Gutzeit)原子氢理论,存在如下反应^[8]:



根据式(1)~(6),可以看出,在 Ni 沉积的同时还有磷沉积在镀层中,形成镍磷合金,从式(2)、(5)、(6)可以得出:





从式(7)、(8)、(9)可以得出:pH 值低时,有利于式(8)、(9)进行,易得到高磷镀层;pH 值高时,有助于式(7)进行,镍的还原速度升高,磷的还原速度降低,易得到低磷镀层,为磁性。为了提高膜层的电磁屏蔽性能,可尽可能降低磷含量,尽量提高溶液的 pH 值,但是 pH 值高,镍反应速度加快,会生成大量 Ni-P 粉末(如图 3 金属网栅周围的黑色颗粒),颗粒呈大小均匀的球状分布,数量越来越多,脱离基底扩散到镀液中,形成新的自催化活性表面,致使镀液在短期内迅速失效,不仅浪费了资源,而且废液对环境也会产生严重的污染。因此,需要添加稳定剂及选择合理的 pH 值。

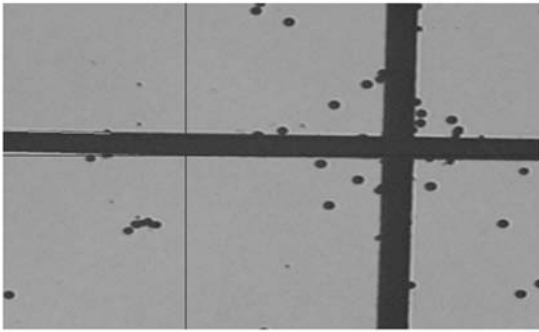


图 3 网栅周围的 Ni-P 粉末($\times 500$)
Fig. 3 Ni-P power around mesh ($\times 500$)

3 化学镀镍的动力学原理

根据固液界面的双电层结构,在一维近似条件下,用费克第二定律描述^[9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (10)$$

式(10)中 C 为镀液中 Ni 颗粒的浓度, D 为扩散常数,平板玻璃网栅做一维近似处理时为常数。初始条件与边界条件为:

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0 & t = 0 \\ C(0, t) = C_0 & t > 0, x = 0 \end{cases}, \quad (11)$$

由上述两个条件可得:

$$C = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] = C_0 \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right], \quad (12)$$

式(12)中, C_0 表示颗粒在固液界面的浓度。

溶液中具有催化活性的金属颗粒有两个来源:一个是从基底扩散到溶液中的 Ni 颗粒;另一

个是测定溶液稳定性加入的氯化钯离子。由于施镀时间很短,镍颗粒比钯颗粒要小得多,可用下式表示:

$$V_d = aC + b = a \left\{ C_0 \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right\} + b, \quad (13)$$

令 $k_1 = aC_0$, $k_2 = L/(2D^{1/2})$, 方程(13)可简化为

$$V_d = k_1 \operatorname{erfc} \left[\frac{k_2}{t^{1/2}} \right] + b, \quad (14)$$

式(14)中, k_1 、 k_2 为待定参数, V_d 为分解体积, b 为溶液在空载条件下加入氯化钯溶液分解所消耗的氯化钯体积。从式(14)可以得出:镀液的稳定性随施镀时间 t 急剧减小,失效越快;因此,在施镀过程中要严格控制温度及 pH 值,镀液局部温度过高,或 pH 值过高,均会使镀液迅速出现黑色沉淀,短时间溶液失效报废。

4 实验及测试

4.1 网栅镀镍实验及结果

用氯化钯测定化学镀镍浴的稳定性。取实验化学镀镍液 50 ml, 盛于 100 ml 试管中, 浸入已经恒温至 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴中, 使试管内溶液面低于恒温水浴液面约 2 cm, 0.5 h 后, 在搅拌下, 使用移液管量取浓度为 100 mg/L^{-1} 的氯化钯溶液 1 ml 于试管内。记录自注入氯化钯溶液至试管内化学镀浴开始出现混浊(沉淀)所经历的时间^[10], 以秒表示。

对金属网栅表面在进行化学镀之前采用前处理工艺, 前处理的好坏对化学镀层质量及镀层与基底的结合力起着关键的作用, 其目的是除去镀件表面的油污、氧化皮等, 露出洁净的基体表面, 同时形成无数凹槽、微孔甚至空洞, 以确保化学镀时所需要的“投铆”效果, 前处理直接影响基体与镀层的结合力^[11]。

由于金属网栅线宽超细(约 $9 \mu\text{m}$), 非常薄(约 $0.3 \mu\text{m}$), 前处理(除油、活化)时间要严格控制。时间过长, 铜腐蚀严重, 甚至部分铜已经溶解, 宏观上表现为金属网变为白色或金黄色变淡; 时间过短处理不干净, 表面还有氧化物或有机物质, 影响结合力。

经过大量实验, 针对 K9 基底上细薄金属网栅薄膜, 得到一些基本实验参数, 即: 采用超声波除油, 时间为 $5 \sim 10 \text{ min}$; 采用 10% 的 HCl 溶液

活化处理,时间为 10~15 s;选用表 2 配比及 pH 值。

图 4 是镀镍后的显微照片,可以看到镀层粗细均匀,边缘镀层也很光滑。

图 5 是得到的 Ni-P 膜层横截面图,与基体的结合力比较牢固,价格便宜,镀层质量高。

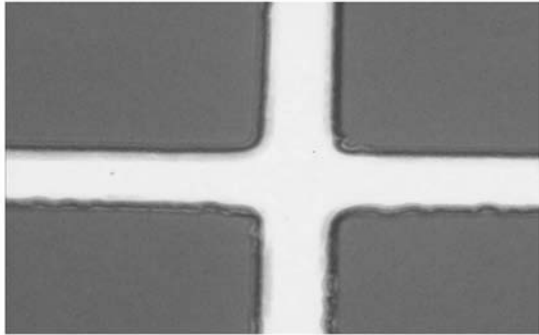


图 4 镀镍后网栅显微镜照片(×500)

Fig. 4 Micrograph of nickel-plating on a thin copper mesh

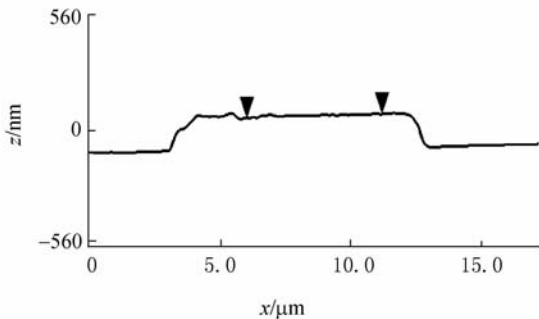


图 5 Ni-P 膜层横截面图

Fig. 5 Cross section of Ni-P coating on a copper mesh

4.2 网栅电磁屏蔽效能实验及结果

采用同轴法(如图 6)对周期 400 μm×400 μm 的金属网栅膜进行了电磁屏蔽效能测试,得到如图 7 所示电磁屏蔽效能曲线。图 7 中曲线



图 6 同轴测试法示意图

Fig. 6 Sketch of coaxial conduction test system

(a)表示的是周期为 400 μm×400 μm、没有镀镍的细薄(线宽约 9 μm、膜厚约 0.3 μm)铜网栅的屏蔽效能曲线,曲线(b)表示的是在周期为 400 μm×400 μm 的细薄铜网栅上化学镀镍磷合金后膜层厚度达到 3.5 μm 的网栅屏蔽效能曲线,图 7 中两条曲线的基底材料均为厚 3 mm 的 K9 玻璃。

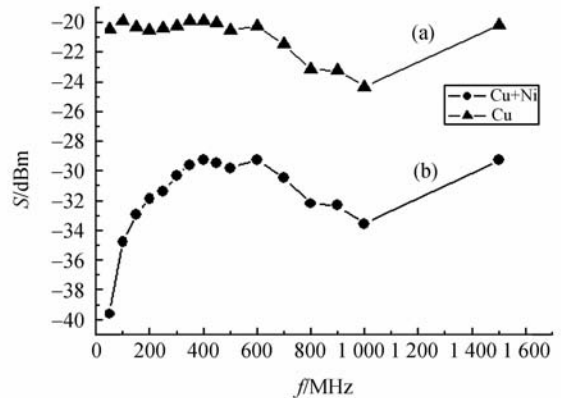


图 7 铜网栅镀镍前后电磁屏蔽效能对比曲线

Fig. 7 Comparison of electromagnetic shielding performance before and after nickel-plating on a copper mesh

从图 7 可以看出,经过化学镀镍的金属网栅屏蔽效能有了显著的提高。进一步研究发现,随着镀层的增厚,网栅面电阻并非线性增加(如图 8),即无限制地增厚网栅是不必要的。

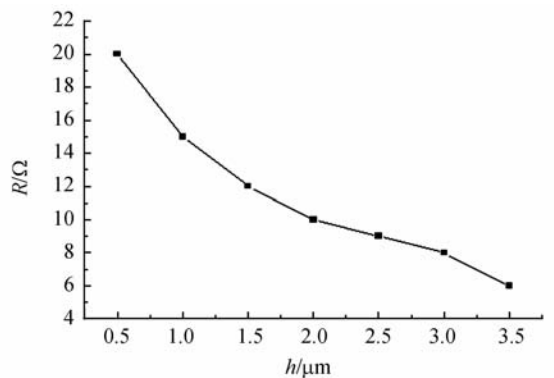


图 8 镀层厚度与电阻的关系图

Fig. 8 Relationship of coating thickness and resistance

4.3 化学镀厚网栅透光率下降测试

电感性网栅膜的光电特性指标是互相矛盾的。为了得知在电磁屏蔽效能已得到较大提高的情况下,化学镀镍工艺对网栅光学透过率影响,本文针对图 7 曲线(b)的相同样品,进行了透光率测

试,见图 9。

从图 9 可以看出,化学镀镍后的网栅样品比基底材料在 400~800 nm 波段上透过率下降小于 5%(K9 基底、线宽 9 μm 、周期 400 $\mu\text{m}\times 400 \mu\text{m}$)。从网栅基本理论可以推出^[12]:线宽为 9 μm 、周期为 400 $\mu\text{m}\times 400 \mu\text{m}$ 不透明材料制作的网栅引起的光学透过率下降约为 4.5%(理论

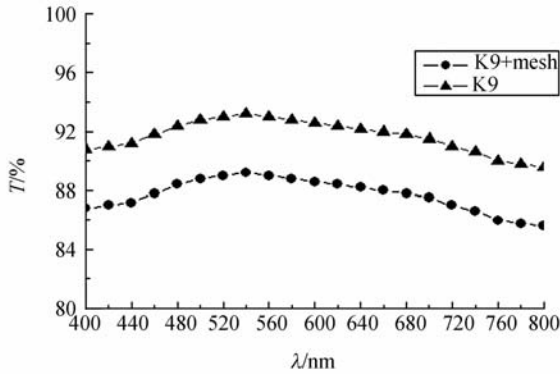


图 9 镀镍网栅的可见光透过率曲线

Fig. 9 Transmission of nickel-plating mesh in visible wave-band

参考文献:

- [1] KOHIN M, WEIN S J, TRAYLOR J D, *et al.*. Analysis and design of transparent conductive coatings and filters [J]. *Opt. Eng.*, 1993, 32(5): 911-925.
- [2] 陆振刚, 谭久彬, 金鹏, 等. 高通光率金属网栅屏蔽效率的等效折射率模型[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(6): 949-954.
- LU Z G, TAN J B, JIN P, *et al.*. Equivalent refractive index model on shielding effectiveness analysis of high transparency metallic mesh [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(6): 949-954. (in Chinese)
- [3] 贾宏燕, 冯晓国, 高劲松. 改变 Y 孔单元排列方式对 FSS 极化稳定性的影响[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(6): 978-982.
- JIA H Y, FENG X G, GAO J S. Influence on polarization independence of frequency selective surface by altering Y slot element arrangement [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(6): 978-982. (in Chinese)

值)。因此,镀镍工艺引起的网栅透过率下降小于 1%。

4 结 论

本文通过对金属网栅化学镀镍磷合金工艺方法的研究,分析了对细薄铜网栅镀镍的工艺特点和难点,通过比较分析,选择了化学镀镍工艺。介绍了化学镀液组成和动力学原理,摸索出适合细薄铜网上镀镍的工艺参数。采用同轴法测试了网栅化学镀镍前后的电磁屏蔽效能曲线,并通过测试镀镍网栅光学透过率,得出镀镍工艺对网栅透过率下降的影响小于 1%的结论。采用金属网栅化学镀镍磷合金的工艺方法,在平板铜网栅上镀上了满足工程要求的镍磷合金,得到了光学透过率下降小于 5%、屏蔽效能达到 32 dBm 的金属网栅。相比镀镍前的细薄铜网栅,镀镍后电磁屏蔽效能提高了 11 dBm,为今后在红外材料上制作高通光率、高电磁屏蔽效率的金属网栅奠定了技术基础。

- [4] 吴秀珍, 李宏. 表层导电型屏蔽材料的研究现状与进展[J]. *电子材料与电子技术*, 2008, (2): 23-27.
- WU X Z, LI H. Research and development of surface conductive shielding materials [J]. *Electronic Material & Electronic Technology*, 2008, (2): 23-27. (in Chinese)
- [5] MIAS C, TSOKONAS C, OSWALD C. An investigation into the feasibility of designing frequency selective windows employing periodic structures [R]. *Technical Reports AY3922, The Nottingham Trent University, Burton Street, Nottingham, NG1 4BU, U. K.*, 2002.
- [6] 冯晓国, 方梁, 孙连春. 金属网栅结构参数设计与制作[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(1): 59-64.
- FENG X G, FANG L, SUN L C. Characteristic dimension design and fabrication of metallic mesh [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(1): 59-64. (in Chinese)
- [7] 廖西平, 夏洪均. 化学镀镍技术及其工业应用[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2009, 26(4): 399-402.

LIAO X P, XIA H J. Analysis of the technology of electroless nickel plating and its application in industries[J]. *Chongqing Technol. Business Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2009, 26(4):399-402. (in Chinese)

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

JIANG X X, SHEN W. *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000. (in Chinese)

- [9] 李葵英. 界面与胶体的物理化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.

LI K Y. *Physical Chemistry of interface and colloid* [M]. Haerbin: Publishing house of Haerbin

Industry university, 1998. (in Chinese)

- [10] CHEONG W J, LUAN B L, SHOESMITH D. The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 229(1-4):282-300.

- [11] 杨丽,张玉梅. 无机粉末的化学镀 Fe-Ni 合金[J]. 新技术新工艺, 1997, (1):37-39.

YANG L, ZHANG Y M. Electroless Fe-Ni plating on inorganic powder [J]. *New Technology & New Process*, 1997(1):37-39. (in Chinese)

- [12] WHITBOURN L B, COMPTON R C. Equivalent-circuit formulas for metal grid reflectors at a dielectric boundary [J]. *Appl. Opt.*, 1985, 24(2):217-220.

作者简介:



刘小涵(1978—),女,吉林长春人,博士研究生,主要从事雷达隐身薄膜材料的研究。E-mail: liuxiaohanciomp@sohu.com



赵晶丽(1962—),女,吉林长春人,高级实验师,主要从事光刻复制工艺的研究。E-mail: fxg74@163.com

通讯作者:



冯晓国(1974—),男,吉林长春人,博士,副研究员,1998年于吉林工业大学获得工学学士学位,2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得理学博士学位,主要从事光学精密仪器设计和雷达隐身薄膜材料的研究。E-mail: fxg74@163.com

导师简介:



高劲松(1968—),男,吉林白城人,博士,研究员,博士生导师,1989年于浙江大学获得学士学位,2005年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光学薄膜前沿技术研究。E-mail: gaojs@ciomp.ac.cn