

# 金属铜薄膜的制备与红外发射率特性研究

吴春, 刘祥萱, 蒋大勇, 梁剑涛, 吴友朋

(西安第二炮兵工程学院, 西安 710025)

**[摘要]** 利用化学镀铜工艺, 以次亚磷酸钠为还原剂, 在普通平板玻璃表面制备了金属铜薄膜。用扫描电子显微镜, X 射线衍射仪, 四探针电阻仪, 红外光谱辐射计等对薄膜的表面形貌、晶体结构和光电特性进行了表征, 重点研究了金属铜膜的红外发射率与波长以及电阻率的变化关系, 并与经典的 Hagen-Rubens 关系式进行了对比。结果表明: 铜膜的发射率随波长的增大而降低, 在特定的波段, 发射率随电阻率的升高而增大。

**[关键词]** 铜薄膜; 化学镀; 电阻率; 红外发射率

**[中图分类号]** TN976

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0034-04

## Preparation of Metal Cu Film and the Research of the Infrared Emissivity Properties

WU Chun, LIU Xiang-xuan, JIANG Da-yong, LIANG Jian-tao, WU You-peng

(The Second Artillery Engineering Institute of Xi'an, Xi'an 710025, China)

**[Abstract]** Metal Cu films were prepared on plate glass by an electroless plating technique with sodium hypophosphite as a reducing agent. The morphologies of surface, crystalline structure and optoelectronic properties were characterized by SEM, XRD, four-point probe resistance test system and infrared spectrum radiometer. The resent paper paid more attention to study the change relation of infrared emissivity and resistivity of metal Cu films as well as the wavelength, and also has been compared with the classics Hagen-Ruben's relation. The result indicates that the emissivity of Cu film reduces along with enlarging of wavelength, at the special band, the emissivity increases along with increasing of resistivity.

**[Key words]** Cu film; electroless plating; resistivity; infrared emissivity

现代高科技战争中, 各种红外探测技术的应用日益广泛, 已成为战场侦测和制导武器所使用的重要手段。随着热红外线威胁的不断升级, 红外隐身技术取得了快速长足的发展<sup>[1]</sup>。红外低发射率材料, 由于其具有使用方便, 无需改变军事目标的形状, 在现有条件下能降低和改变目标自身热辐射特征等优点, 已成为实现目标红外隐身的重要技术途径。其中红外低发射率金属薄膜作为一种颇具潜力的材料受到越来越多的国内外研究者的关注<sup>[2]</sup>。

本文利用化学镀法制备了 Cu 金属薄膜, 常温下对其发射率以及电阻率进行了测试, 探讨了发射率随波长, 电阻率的变化规律, 同时与 Hagen-Rubens 经典关系式进行了模拟对比研究。

## 1 理论分析

### 1.1 红外隐身原理

从红外物理学可知, 物体红外辐射能量由斯蒂芬

—玻耳兹曼定律决定<sup>[3]</sup>:

$$W = \epsilon \sigma T^4 \quad (1)$$

式中:  $W$  为物体的总辐射出射度,  $\sigma$  为玻耳兹曼常数,  $\epsilon$  为物体的发射率,  $T$  为物体的绝对温度。

从公式(1)可以得出, 降低绝对红外辐射强度有 2 个途径<sup>[4]</sup>: 降低目标表面材料的红外发射率和绝对温度。温度相同的物体, 由于发射率的不同, 在红外探测器上会显示出不同的红外图像, 鉴于一般军事目标的辐射都强于背景, 所以采用低发射率材料可显著降低目标的红外辐射能量。另一方面, 不同温度的材料, 当红外发射率不同时, 它们的红外热辐射能量可以相同。这说明, 降低红外发射率可以有效抑制由于温度升高带来的红外辐射能量<sup>[5]</sup>。

### 1.2 金属红外发射率的理论计算公式

金属的红外发射率一直是热红外物理领域研究的一个热点问题, 国内外不少研究者对其进行了理论推导和实验研究, 并且建立了一系列的理论计算模型<sup>[6-10]</sup>。

首先,普朗克辐射定律在金属的热红外发射率的理论计算和实验数据上得到了很好的印证。根据 Fresnel 方程及经典电磁理论,金属表面的相应发射率为:

$$\epsilon_{\parallel}(\theta) = \frac{4n_2 \cos \theta}{(n_2^2 + \kappa_2^2) \cos^2 \theta + 2n_2 \cos \theta + 1} \quad (2)$$

$$\epsilon_{\perp}(\theta) = \frac{4n_2 \cos \theta}{\cos^2 \theta + 2n_2 \cos \theta + n_2^2 + \kappa_2^2} \quad (3)$$

$$\epsilon(\theta) = \frac{1}{2}[\epsilon_{\parallel}(\theta) + \epsilon_{\perp}(\theta)] \quad (4)$$

当  $\theta=0$  时,则为金属表面的法向发射率。为了从金属导体的电学参数估算它的法向发射率,可以利用光学参数  $n$  及  $k$  与电学参数的关系。对于金属材料,因电阻率很小,并可以证明,在波长大于  $5 \mu\text{m}$  时,可以作如下近似:

$$n \approx \kappa = \left( \frac{\lambda \mu_0 C}{4\pi \rho_0} \right)^{1/2} = \left( \frac{30\lambda}{\rho_0} \right)^{1/2} \quad (5)$$

式中:  $\mu_0$  为真空磁导率,  $C$  为真空中的光速。将它代入(3)式则得到金属的法向光谱发射率:

$$\epsilon_n(\lambda) = 1 - \frac{2n^2 - 2n + 1}{2n^2 + 2n + 1} = 1 - \left( 1 - \frac{2}{n} + \frac{2}{n^2} - \dots \right) \approx 36.6 \left( \frac{\rho_0}{\lambda} \right)^{1/2} - 666.7 \frac{\rho_0}{\lambda} \quad (6)$$

式中:  $\lambda$  的单位为  $\mu\text{m}$ ,  $\rho_0$  的单位为  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。这就是金属法向发射率的 Hagen-Rubens 关系式。但是该公式只在长波红外区较为适用,因为在推导这个关系式时,把  $n=k$  作为假设,但在近红外区测量金属的  $n$  和  $k$  时,证明  $n \neq k$ 。

## 2 实验

### 2.1 试样制备

基底用  $6.0 \text{ cm} \times 6.0 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$  的普通平板玻璃,按照工艺流程,依次对其进行除油、粗化、敏化、活化处理。试验选用氢氧化钠溶液作为玻璃基片的除油试剂,粗化液用 20% 的氟化氢溶液,敏化液使用氯化亚锡的盐酸溶液,使用的活化液为氯化钯溶液。然后分别对其进行表面化学镀铜,化学镀铜溶液的基本成分和施镀条件为:硫酸铜 8 g/L;次磷酸钠 30 g/L;硫酸镍 0.6~2.0 g/L;硼酸 30 g/L;柠檬酸钠 15 g/L;亚铁氰化钾  $(0 \sim 6) \times 10^{-6} \text{ g/L}$ ; pH 为 8.5~10.5 (NaOH 或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节);温度为  $60 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 。化学镀铜后先后采用蒸馏水和酒精漂洗,然后用电吹风马上吹干。

### 2.2 测试方法

薄膜的厚度用 Dektak IIA 型台阶仪测定,方块电阻用 D41-3 型四探针电阻测试仪,得到直流电阻率;采

用 SR5000 型智能化光谱辐射计对薄膜样品进行法向光谱发射率的测试。

## 3 结果与讨论

图 1 为施镀时间 5 min,厚度为 800 nm 铜膜的表面和微观形貌照片。

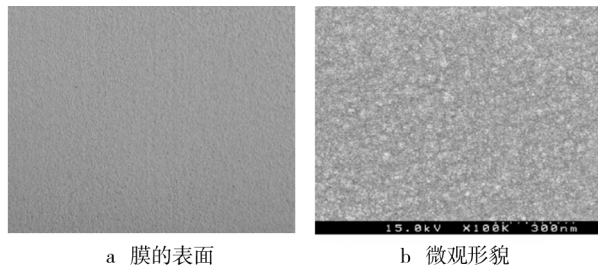


图 1 镀铜膜表面

Fig. 1. The surface photo of Cu film

从图 1 可以看出,铜膜表面呈粉红色,细腻,光亮,微观形貌平整,致密,无明显的针孔,颗粒尺寸大约为  $30 \sim 50 \text{ nm}$ 。

### 3.1 X 射线衍射分析

图 2 为铜膜的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 2 可以看出,铜膜分别在  $2\theta$  为  $43.5^\circ$ ,  $50.6^\circ$  和  $74.2^\circ$  时出现(111)、(200)和(220)晶面衍射峰,且十分尖锐,XRD 图谱中没有出现  $\text{Cu}_2\text{O}$  及 Ni 和 P 的化合物的晶面衍射峰,说明它们在镀层中的夹杂量很小;也没有出现 Cu-Ni 合金晶面衍射峰,说明金属铜是以单质形态存在的。谱图与标准谱图比较,Cu 晶体纯度很高,接近 98%。

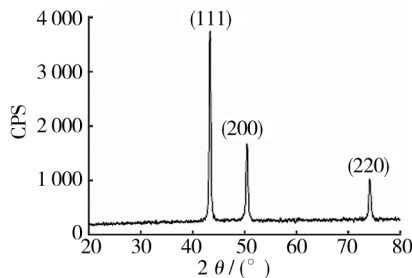


图 2 铜膜的 X 射线衍射(XRD)图谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of Cu film

### 3.2 电学特性和红外发射率研究

#### 3.2.1 薄膜电阻随厚度的变化规律

根据连续金属薄膜电阻率的 F·S 理论和范平等<sup>[11]</sup>对 F-S 理论的修正,薄膜厚度小于一定值时,电阻随厚度减小迅速增大,大于一定值时,电阻随薄膜厚度增加变化不大,不同的金属这个厚度的定值不同,主要取决于能够形成连续、均匀薄膜的最小厚度。由图 3 可以看出可以看出,当薄膜厚度为 20 nm 时,电阻率

约为  $454 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ; 随着薄膜厚度的增加, 电阻率逐渐减小; 当薄膜厚度增加至  $80 \text{ nm}$  时, 电阻率快速下降至大约  $6.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ; 之后电阻率随薄膜厚度的增加始终保持在  $6.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  左右。这可以用经典的尺寸效应来解释: 薄膜厚度在  $0 \sim 20 \text{ nm}$  之间时, 薄膜的直流电阻率极大, 对应薄膜生长的岛状膜阶段, 此时出现了新的导电机制; 薄膜厚度在  $20 \sim 80 \text{ nm}$  之间, 电阻率急剧减小, 对应薄膜生长的网状膜阶段; 薄膜厚度超过  $80 \text{ nm}$  之后, 电阻率缓慢下降, 并趋于定值, 这表明薄膜已经连续<sup>[12]</sup>。

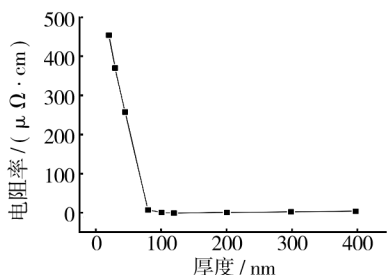


图3 铜膜厚度与电阻率的关系

Fig. 3. Relationship between thickness and resistivity of Cu film

### 3.2.2 薄膜的法向发射率与辐射波长 $\lambda$ 的关系

根据 Hagen-Rubens 关系式可以得出: 对于金属材料一般都具有较低的电阻率, 它们的发射率一般随波长的增大而降低, 即波长越短发射率越高。

为此, 选出厚度为  $120 \text{ nm}$ , 表面平整、光滑的铜膜样品, 在室温下对其在波长为  $5 \sim 24 \mu\text{m}$  的范围内的法向发射率进行了测试, 得出的曲线与 Hagen-Rubens 关系式计算得出的曲线进行了比较。

从图4中可以看出, 实验曲线与理论计算曲线基本吻合, 但还是存在较小差异。原因可解释如下: 金属薄膜的光学常数(折射系数  $n$ 、消光系数  $k$ )与金属块材的光学常数存在差异, 因而在红外波段的反射和吸收特性也存在一定差异。但是与金属块材相似, 都具有较高的消光系数, 在红外波段具有较高的反射率。对于金属薄膜, 其光学常数与块体材料基本相同, 所以在红外发射率也应该基本一致<sup>[13-15]</sup>。

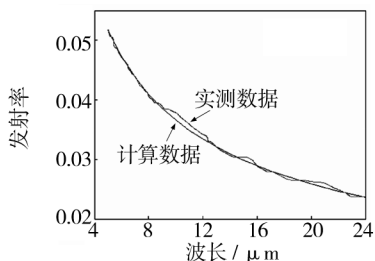


图4 铜膜法向发射率随波长的变化关系

Fig. 4 Relationship between normal emissivity and wavelength of Cu film

### 3.2.3 铜膜的法向发射率与电阻率的关系

对不同电阻率的几个试样在  $10 \mu\text{m}$  处进行发射率测试, 得到的发射率与电阻率关系曲线见图5, 同时根据 Hagen-Rubens 公式画出了理论曲线进行对比。从图4中看出, 试验值比理论值稍小, 其中存在一个奇异点, 可能是由于仪器测试误差所致。

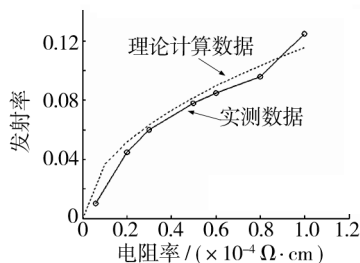


图5 铜膜法向发射率随电阻率的变化关系

Fig. 5 Change relationship between normal emissivity and resistivity of Cu film

在特定的波段, 金属材料的发射率随电阻率的升高而增大, 即电阻率越大发射率也就越大。从图5可以看出, 电阻率低的金属铜膜有较低的红外发射率。这是由于随着金属电阻率的降低, 金属的  $n$  和  $k$  都随之提高, 同时穿透深度也随之降低, 辐射在金属表面的反射增加, 从而降低了其表面发射率。

## 4 结论

1) 利用传统的化学镀法在玻璃基底上沉积不同厚度的金属铜膜, 对其表面形貌和晶体结构进行了分析。铜膜的颗粒尺寸大约为  $30 \sim 50 \text{ nm}$ , Cu 晶体纯度很高, 接近  $100\%$ 。

2) 薄膜厚度为  $20 \text{ nm}$  时, 电阻率约为  $454 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ; 随着薄膜厚度的增加, 电阻率逐渐减小; 当薄膜厚度增加至  $80 \text{ nm}$  时, 电阻率快速下降至大约  $6.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ; 之后电阻率随薄膜厚度的增加始终保持在  $6.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  左右。

3) 制备的金属铜膜具有较低的红外发射率, 通过对影响发射率的2个因素(波长和电阻率)的实验研究, 得出: 铜膜的发射率随波长的增大而降低, 在特定的波段, 发射率随电阻率的升高而增大。

4) 发射率的试验曲线与经典的 Hagen-Rubens 关系式绘制的曲线基本吻合, 说明铜膜已经具备了金属块材的某些光学性质, 同时也说明了 Hagen-Rubens 关系式的正确性。

降低红外发射率是实现红外隐身的一条重要途径, 实验证明, 可以通过改变金属铜膜的电学特性来调整其红外发射率。低发射率金属薄膜用于隐身的主要瓶颈是与其他波段的隐身兼容问题, 若能突破此瓶颈,

低发射率金属薄膜可以直接应用于多种武器装备的红外隐身技术中。

[参 考 文 献]

- [1] 李世祥. 光电对抗技术[M]. 长沙:国防科技大学出版社, 2000.
- [2] 刘世良. 红外隐身技术与热隐身材料的研究进展[J]. 飞航导弹, 1994, 4(15): 55—59.
- [3] 胡传忻. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] Culler Gregory D, Nottingham. Infra-red Reflective Coverings: USP, 5955175[P]. 1999.
- [5] 刁训刚, 郝维昌, 王天民, 等. 低发射率薄膜的红外隐身特性研究[J]. 宇航材料工艺, 2007, (5): 39—42.
- [6] Davisson C, Weeks J R. The Relation between the Total Thermal Emissive Power of a Metal and Its Electrical Resistivity[J]. J Opt Soc Am, 1924, (8): 581—605.
- [7] Parker W J, Abbott G L. Theoretical and Experimental Studies of the Total Emittance of Metals, in Symposium on Thermal Radiation of Solids, S. Katzoff, Ed[R]. U S

Govemment Printing Office, Washington, D C, 1965, NASA SP—55.

- [8] Rarnanathan K G, Yen S H. High-temperature Emissivities of Copper, Aluminum and Silver[J]. Opt Soc Am, 1977, 67(1): 32—38.
- [9] Estalote E A, Rarnanathan G. Low-temperature Emissivities of Copper and Aluminum[J]. Opt Soc Am, 1977, 67(1): 39—43.
- [10] Ramanathan K G, Yen S H, Estalote E A. Total Hemispherical Emissivities of Copper, Aluminum and Silver[J]. Appl Opt, 1977, 16(11): 2810—2817.
- [11] 胡小草, 刁训刚, 郝雷. 大面积柔性基底  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  多层膜的制备及其光电和红外发射特性[J]. 稀有金属, 2008, 32(3): 300—305.
- [12] 唐兆麟, 黄荣芳, 闻立时. 超薄金属膜电阻率尺寸效应[J]. 材料研究学报, 1997, 11(4): 438—440.
- [13] 程曙霞, 等. 光洁金属表面方向发射率的一种计算方法[J]. 材料研究学报, 2002, 16(3): 23—26.
- [14] 苏文礼. 真空镀金属膜厚度及光学常数的测量[J]. 计测技术·光学计量, 1999, (16): 28—29.
- [15] 孙兆奇, 蔡琪, 何玉平, 等. Cu 块材及 Cu 膜的光学常数研究[J]. 安徽大学学报, 2004, 28(2): 28—39.

(上接第 23 页)

耐磨性能随载荷的增加逐渐减小, 在较高摩擦速率(0.84 m/s)下试样的摩擦系数比较高, 比在低摩擦速率(0.42 m/s)下测定的摩擦系数高 17% 左右。

3) 在光学显微镜照片下, 可以明显观察到经过相同距离的滑动摩擦后, 经 PTFE 处理的铝合金硬质阳极氧化膜的磨痕, 比普通硬质阳极氧化膜的磨痕要平整、光滑, 说明 PTFE 涂层起到了良好的润滑效果。

[参 考 文 献]

- [1] 王祝堂. 铝材及其表面处理手册[K]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1995.
- [2] Tsuneo Kadooda. Process for Surface Treatment of Aluminum Article: Us, 4465562[P]. 1984—08—14.
- [3] Minoru Aramaki. Method of Forming Coating Film of

Fluoroesim by Physical Bapor Deposition: Us Pat: 4863762[P]. 1989—09—05.

- [4] 邹洪庆, 刘爱民, 吴厚昌, 等. 铝及铝合金含氟聚合物协和涂层技术研究[J]. 材料保护, 2002, 35(10): 9—11.
- [5] 郑宇飞, 旷亚非, 周海晖, 等. 铝高压阳极氧化制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PTFE 复合氧化膜[J]. 电镀与环保, 2005, 25(6): 41—43.
- [6] 胡继星, 韩仙虎. 铝合金聚四氟乙烯复合膜的摩擦学性能[J]. 合成润滑材料, 2005, 32(3): 7—9.
- [7] 彭成允, 张智富, 张春艳, 等. 铝合金表面自润滑涂层研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(1): 16—18.
- [8] 刘世永, 张会臣, 高学敏, 等. 6063 铝合金复合硬质阳极氧化及摩擦行为研究[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(4): 42—44.
- [9] 邹洪庆, 吴厚昌, 吕基成, 等. 铝合金材料氟聚合物协和涂层处理能力: 中国, 1687488[P]. 2005—10—26.
- [10] 袁海兵, 黄承亚, 谢刚, 等. 铝合金硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 46—48.