

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25D 7/00 (2006.01)

C25D 15/02 (2006.01)

C23C 18/52 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380104913.8

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523310C

[22] 申请日 2003.10.29

[21] 申请号 200380104913.8

[30] 优先权

[32] 2002.11.1 [33] JP [31] 320407/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013893 2003.10.29

[87] 国际公布 WO2004/040044 日 2004.5.13

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.2

[73] 专利权人 信州大学

地址 日本长野县

[72] 发明人 新井進 遠藤守信

[56] 参考文献

US2001/0025962A1 2001.10.4

CN1348197A 2002.5.8

US2001/0025962 A2 2001.10.4

JP54068727A 1979.6.2

CN1362540 A 2002.8.7

审查员 曹东方

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

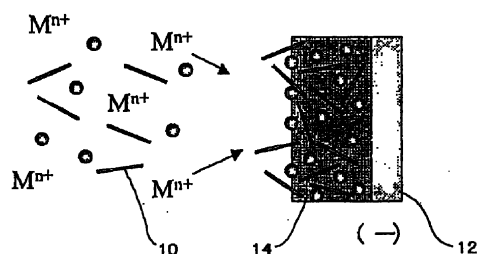
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 13 页

[54] 发明名称

电镀构造物及其制造方法

[57] 摘要

提供了可在常温下使微细碳纤维或其衍生物混入金属中的电镀构造物及其制造方法。本发明的电镀构造物的特征是，微细碳纤维或其衍生物混入了镀膜中。此外，还能够使树脂材料混入镀膜中。衍生物包括对微细碳纤维进行了各种化学修饰而形成的材料或微细碳纤维氟化后的材料。微细碳纤维一般是指直径 200nm 以下、长宽比 10 以上的碳纤维。



1. 电镀构造物的制造方法，其特征在于，在电镀液中添加碳纳管或其衍生物以及由聚羧酸组成的分散剂，利用该分散剂使碳纳管或其衍生物分散于电镀液中，实施镀膜，在基材表面形成混入了碳纳管或其衍生物的镀膜，所述衍生物包括对碳纳管进行了各种化学修饰而形成的材料或碳纳管氟化后的材料。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于所述聚羧酸为聚丙烯酸。

3. 如权利要求2所述的方法，其特征在于所述聚丙烯酸的分子量为3000-40000。

4. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述碳纳管的衍生物为氟化碳纳管。

5. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于还使树脂材料分散于电镀液中，所述树脂材料与碳纳管或其衍生物一起混入镀膜。

6. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述碳纳管或其衍生物的端部从所述镀膜表面突出。

7. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于在所述基材的表面形成包含凹部的抗蚀图形，在所述凹部形成所述镀膜。

8. 如权利要求7所述的方法，其特征在于在形成镀膜之后去除所述抗蚀图形。

9. 含有聚羧酸的电镀液，其特征在于所述聚羧酸用作将碳纳管或其衍生物分散在所述电镀液中的分散剂，所述衍生物包括对碳纳管进行了各种化学修饰而形成的材料或碳纳管氟化后的材料。

10. 如权利要求9所述的电镀液，其特征在于所述聚羧酸为聚丙烯酸。

11. 如权利要求10所述的电镀液，其特征在于所述聚丙烯酸的分子量为3000-40000。

## 电镀构造物及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及电镀构造物及其制造方法。

### 背景技术

被称为碳纳管(carbon nanotube, CNT)或纳米纤维(nanofiber)的微细碳纤维(直径 200nm 以下,长宽比 10 以上)的特征是,碳的基本骨架(6 元环)沿轴向配列,可期待来自该特征的热传导性、电传导性、滑动特性、机械强度等特性良好,被用于广泛用途。

已知各种上述 CNT 的制造方法,但从量产性考虑,比较好的是气相成长法(田中一义编,《碳纳管》化学同人出版,2001 年 1 月 30 日, p.67—77)。

上述微细碳纤维例如作为被混入金属中的复合材料,被用于各种滑动材料和散热材料等。

该复合材料的制法一般是在熔融金属中添加微细碳纤维,然后搅拌混合。

但是,上述方法中,由于金属和微细碳纤维的比重差别较大,因此存在微细碳纤维极难均一地分散于熔融金属中的问题。

另外,微细碳纤维以外的其它混合物的热负荷较大,有时存在不可能进行混合的材料。

因此,本发明是用于解决上述问题的发明,其目的是提供可在常温下使微细碳纤维或其衍生物混入金属中的电镀构造物及其制造方法。

### 发明的揭示

本发明的电镀构造物的特征是,在镀膜中混入了微细碳纤维或其衍生物。衍生物包括对微细碳纤维进行了各种化学修饰而形成的材料或微细碳纤维氟化后的材料。微细碳纤维一般是指直径 200nm 以下、长宽比 10 以上的纤维。

由于可在镀膜步骤中进行,所以使常温下的混入成为可能,能够减轻对混入物的热负荷。

镀膜可以为单一的金属，也可以是合金的镀膜。

此外，也可使粉状、纤维状等微小树脂材料混入。

另外，镀膜可以通过电解电镀形成的被膜，也可以通过非电解镀形成的被膜。

也可以是微细碳纤维的前端从镀膜表面突出的电镀构造物。该电镀构造物可作为场致发射用发射体。

作为微细碳纤维的衍生物，可使用氟化碳纤维。

电子元器件，其配线图案可由上述电镀构造物形成。

可由上述电镀构造物形成的微型齿轮等机械零部件。

此外，上述电镀构造物和异种金属形成的电镀构造物可多层层叠构成层叠体。这种情况下，可作为层叠方向和与其垂直相交的方向(层伸展的方向)的热传导率不同的各向异性热导体使用。

另外，通过将由上述电镀构造物形成的镀层和由异种金属形成的镀层互相对交替地多层层叠，蚀刻除去由该异种金属形成的镀层的边缘部，能够构成前述电镀构造物形成的镀层隔开一定空间多个并列的散热体。

本发明的电镀构造物的制造方法的特征是，在电镀液中添加分散剂和微细碳纤维或其衍生物，利用该分散剂使微细碳纤维或其衍生物分散于电镀液中，实施镀膜，在基材表面形成混入了微细碳纤维或其衍生物的镀膜。

该方法的进一步的特征是，还使树脂材料分散于电镀液中，在基材表面形成同时混入了微细碳纤维或其衍生物和树脂材料的镀膜。

分散剂可采用阳离子系及/或非离子系表面活性剂。

此外，分散剂可采用聚丙烯酸等聚羧酸或其盐。

本发明的电镀液的特征是，包含作为使微细碳纤维分散于电镀液中的分散剂的聚丙烯酸等聚羧酸或其盐。

#### 附图的简单说明

图1为表示分散电镀的原理的说明图。

图2为表示CNT的前端突出的状态的说明图。

图3为形成了光刻胶图案的状态的说明图。

图4为在凹部内形成了电镀构造物的状态的说明图。

图5为除去了光刻胶图案的状态的说明图。

图 6 为微型齿轮的说明图。

图 7 为形成了通路的状态的说明图。

图 8 为形成为多层配线图案的状态的说明图。

图 9 为散热片的说明图。

图 10 为形成了镀膜的状态的碳纤维的说明图。

图 11(a)表示采用基础溶液 1, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 11(a') 为其放大图; 图 11(b) 表示采用实施例 1 的溶液, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 11(b') 为其放大图; 图 11(c) 表示采用实施例 2 的溶液, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 11(c') 为其放大图。

图 12(a)、(b) 为图 11(c') 的放大倍率不同的放大图。

图 13(a)表示采用基础溶液 1, 在搅拌下以  $5\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 13(a') 为其放大图; 图 13(b) 表示采用实施例 1 的溶液, 在搅拌下以  $5\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 13(b') 为其放大图; 图 13(c) 表示采用实施例 2 的溶液, 在搅拌下以  $5\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 13(c') 为其放大图。

图 14(a)、(b) 为图 13(c') 的放大倍率不同的放大图。

图 15(a)表示采用基础溶液 1, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 15(a') 为其放大图; 图 15(b) 表示采用实施例 3 的溶液, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 15(b') 为其放大图; 图 15(c) 表示采用实施例 4 的溶液, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 15(c') 为其放大图。

图 16(a)、(b) 为图 15(c') 的放大倍率不同的放大图。

图 17(a)表示采用基础溶液 2, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 17(a') 为其放大图; 图 17(b) 表示采用实施例 5 的溶液, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片; 图 17(b') 为其放大图; 图 17(c) 表示采用实施例 6 的溶液, 在搅拌下以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面

的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图17(c')为其放大图。

图18(a)表示采用基础溶液2,在搅拌下以 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图18(a')为其放大图;图18(b)表示采用实施例5的溶液,在搅拌下以 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图18(b')为其放大图;图18(c)表示采用实施例6的溶液,在搅拌下以 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图18(c')为其放大图。

图19为图18(c')的放大图。

图20(a)表示采用基础溶液2,在搅拌下以 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图20(a')为其放大图;图20(b)表示采用实施例7的溶液,在搅拌下以 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图20(b')为其放大图;图20(c)表示采用实施例8的溶液,在搅拌下以 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图20(c')为其放大图。

图21(a)表示采用基础溶液2,在搅拌下以 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图21(a')为其放大图;图21(b)表示采用实施例7的溶液,在搅拌下以 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图21(b')为其放大图;图21(c)表示采用实施例8的溶液,在搅拌下以 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片;图21(c')为其放大图。

图22(a)、(b)为图21(c')的放大倍率不同的放大图。

图23表示采用实施例9的溶液,在微细碳纤维表面进行非电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片(图23(a)表示镀前,(b)表示镀后)。

### 实施发明的最佳方式

以下,参考附图对本发明的较好实施方式进行详细说明。

本发明中,通过在电镀液中添加分散剂和微细碳纤维或其衍生物,利用该分散剂使微细碳纤维或其衍生物分散于电镀液中而实施镀膜,在基材表面形成在所镀金属中混入了微细碳纤维或其衍生物(以下有时称为微细碳纤维等或简称为微细碳纤维)的镀膜。

图1为分散电镀的模拟图。

CNT 等微细碳纤维 10 或其衍生物利用分散剂的存在被均一分散于电镀液中。电镀过程中最好对电镀液进行搅拌, 这样可使微细碳纤维 10 等不出现沉降地浮游于电镀液中。

通过在此状态下进行电解电镀, 电镀金属在基材 12 表面析出时, 位于基材 12 表面的微细碳纤维 10 等被包入镀膜 14 中, 在基材 12 表面形成金属和微细碳纤维等的复合材料(电镀构造物)。

电镀方法并不仅限于直流电镀, 也可采用电流反向电镀法或脉冲电镀法。

微细碳纤维 10 有一定的斥水性, 很难单独分散于电镀液中。特别是氟化碳纤维就更难分散。

因此, 添加分散剂, 使微细碳纤维等分散于电镀液中。

对分散剂无特别限定, 采用电解电镀时, 可使用阳离子系或非离子系表面活性剂。

作为阳离子系表面活性剂, 例如可采用氯化十六烷基三甲基铵、溴化十六烷基三甲基铵、氯化十六烷基吡啶鎓等。

使氟化碳纤维分散时, 适合采用碘化 N-[(3-全氟辛烷磺酰胺)丙基]-N, N, N-三甲基铵等阳离子系表面活性剂。

作为阴离子系表面活性剂, 适合采用十二烷基硫酸钠、十二烷基酸钠、十四烷基硫酸钠、脂肪酸钠、脂肪酸三乙醇胺盐、烷基苯磺酸钠、一烷基磷酸钠等。

使氟化碳纤维分散时, 适合采用全氟辛烷磺酸、全氟辛烷磺酸盐、N-丙基-N-全氟辛基磺酰基甘氨酸钾盐、磷酸双[2-(N-丙基全氟辛基磺酰氨基)乙基]铵盐、全氟辛酸、全氟辛酸铵等阴离子系表面活性剂。

此外, 非离子系表面活性剂适合采用聚丙烯酸、聚乙二醇、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧乙烯烷胺、烷基聚葡萄糖苷、甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯等。

使氟化碳纤维分散时, 适合采用 N-丙基-N-(2-羟乙基)全氟辛烷磺酰胺、N-聚氧乙烯-N-丙基全氟辛烷磺酰胺、N-(2-羟乙基)-N-全氟辛基磺酰基苯甲胺等非离子系表面活性剂。

这些表面活性剂可单独使用也可并用。

此外, 作为分散剂可采用聚丙烯酸等聚羧酸或其盐。采用聚丙烯酸时, 其分子量较好为 3000~40000, 这样可获得很好的均一分散性。

对电镀液无特别限定，特别理想的是镍镀液、铜镀液。也可以是各种金属的合金镀液。

此外，并不限于电解电镀，也可采用非电解镀。

采用非电解镀时如图 1 所示，所镀金属在基板(基材)12 表面析出时，微细碳纤维等被包卷入镀膜 14 中。

由于微细碳纤维具有高热传导性和高电传导性，因此以上获得的电镀构造物也具有高热传导性和高电传导性。所以，可用于散热板、电材料等各种用途。

另外，如图 2 所示，出现微细碳纤维 10 以前端从镀膜 14 表面突出的状态被固定于镀膜 14 的情况。在镀膜 14 为镀铜膜时，图 2 所示的情况特别明显。

如图 2 所示，大量微细碳纤维 10 前端突出地被固定于镀膜 14 的电镀构造物适合作为场致发射用发射体使用。

对来自碳纳管(CNT)的场致发射(field emission)进行研究，其作为显示器用材料的有用性受到关注。

为了实现该场致发射，必须获得强电场。因此，必须使发射体材料的前端尖锐。从这点看，CNT 的长宽比较大、具备尖锐的前端、化学性质稳定、机械性能强韧、且高温时的稳定性良好，适合作为场致发射的发射体材料使用。

以往，CNT 是通过利用丝网印刷法等将多根 CNT 方向一致地固定于基板上，形成发光装置中的具有较大面积的冷阴极。

但是，如上所述，通过丝网印刷法等使多根 CNT 方向一致并不容易。从这点看，利用本实施方式的镀膜法，由于在镀膜步骤中，将 CNT(微细碳纤维)以竖立状态固定于镀膜，所以能够容易形成具有多个场致发射端的场致发射用发射体。

图 3～图 5 表示微型机械零部件的制造步骤。

如图 3 所示，利用光刻法在基板 12 上形成具有凹部 17 的抗蚀图形 16。然后如图 4 所示，在该凹部 17 内如上所述，形成混入了微细碳纤维 10 的电镀构造物 18，接着，如图 5 所示，通过除去抗蚀图形 16，可在基板 12 上形成柱状电镀构造物 18。从基板 12 剥离电镀构造物 18，如图 6 所示，藉此能够形成极微细的齿轮 20。由于这些电镀构造物 18(20)含有微细碳纤维，所以可成为强度极高、耐久性良好的柱状零部件。

图 7～图 8 为形成作为电子元器件的一例的多层电路基板的情况的说明图。

如图 7 所示，在下层的配线图案 21 上涂布绝缘性树脂等形成绝缘层 22，利

用激光加工等在该绝缘层 22 形成通孔 23 使配线图案 21 露出于底面，再通过与上述同样的镀膜步骤，在该通孔 23 内形成混入了微细碳纤维的电镀构造物(通路)24。

接着，如图 8 所示，利用光刻法在绝缘层 22 上形成露出通路 24 所需的抗蚀图形 25，再通过与上述同样的镀膜步骤进行非电解镀，然后实施电解电镀(添加法)，形成与通路 24 电连接的由含有微细碳纤维的电镀构造物形成的配线图案 26。这样，就能够形成具备含有微细碳纤维的电镀构造物构成的配线图案的多层电路基板。

上述含有微细碳纤维的配线图案 26 具有良好的电传导性。

也可以不采用添加法，而是通过非电解镀和电解电镀，在整个面形成上述镀膜(电镀构造物)，然后对该镀膜进行蚀刻，形成为所需的配线图案(金属面腐蚀法)。

虽然未图示，但也可在半导体芯片上形成聚酰亚胺树脂层(绝缘层)，在该聚酰亚胺树脂层上利用含有上述微细碳纤维的电镀构造物形成与半导体芯片的电极连接的再配线图案。通过在该再配线图案的适当位置形成外部连接用凸起，再配置半导体芯片的电极位置。

上述情况下的再配线图案不仅具有良好的电传导性，还具有良好的热传导性，因此可成为半导体芯片的散热路径，能够提高散热性。

图 9 表示应用于散热体的例子。

首先，通过电镀由含有上述微细碳纤维的电镀构造物形成的镀层(例如，含 CNT 的镀铜层)31 和与该镀层 31 不同的金属(例如镍)形成的镀层(可以含微细碳纤维也可不含微细碳纤维)32 交替多层层叠构成层叠物。该层叠体本身可作为镀层的层叠方向和与其垂直相交的方向(层伸展方向)的热传导率不同的各向异性热导体使用。特别是镀层 32 中不含微细碳纤维时，由于含微细碳纤维的镀层 31 的热传导率较高，所以成为理想的各向异性热导体。该层叠体也可以是 3 种以上不同金属形成的镀层的层叠体。

该层叠体例如通过蚀刻除去镀层 32 的边缘部，可构成呈含有微细碳纤维的电镀构造物形成的镀层 31 隔开微小空间多个并列的结构(散热体)30。镀层 31 具有极好的散热性，该镀层 31 被多个并列，形成较大的表面积，所以该散热体 30 显现出极高的散热性。

已知 CNT 等微细碳纤维通过氟化可形成为氟化碳纤维。

例如，在如下条件下进行氟化。

即，将微细碳纤维(CNT)填充于镍槽中，再设置于氟化用镍管中，在与氟的反应温度为 340℃、氟分压为 460mmHg、氮分压为 310mmHg 的条件下，使该微细碳纤维与氟反应，形成具有  $C_xF_y$  表示的结构的氟化碳纤维。

为了促进氟化，可采用氟化银等催化剂。

已知该氟化碳纤维具有良好的斥水性。

与上述同样，将该氟化碳纤维与上述同样的分散剂一起添加入电镀液中，使它们均一分散于电镀液中，一边对电镀液进行搅拌一边进行镀膜，与图 1 同样，所镀金属在基材 12 表面析出时，位于基材 12 表面的氟化碳纤维被包入镀膜 14 中，在基材 12 表面形成金属和氟化碳纤维的复合材料(电镀构造物)。

该复合材料也具有良好的斥水性。

此外，通过例如使由特氟隆(注册商标)等含氟树脂等树脂形成的微粉或微细纤维分散于电镀液中而进行镀膜，可将树脂的微粉、微细纤维和氟化碳纤维一起包入到镀膜中。这 3 种材料形成的复合材料也具有良好的斥水性。

此外，也可不用氟化碳纤维，而由上述微细碳纤维，微粉、微细纤维形成的树脂和所镀金属这 3 种材料的混合物形成复合材料。

图 10 表示在微细碳纤维(CNT)10 的表面形成了镀膜 34 的碳纤维。

该镀膜 34 通过使 CNT 与上述同样的分散剂一起分散于非电解镀液中，在 CNT 表面形成非电解镀膜 34。或通过使 CNT10 分散于电镀液中，在 CNT10 表面形成膜厚均一的非电解镀膜 34。

这样在表面形成了金属镀膜的碳纤维的比重也相应地变大，与金属的相适性良好，所以能够使其均一分散于熔融金属中，与金属形成均一的复合材料。此外，可分散于树脂中，与树脂形成复合材料。另外，将表面形成了上述镀膜的碳纤维混入粘合剂树脂中可形成导电性树脂。

## 实施例

### 基础溶液 1

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$  1M

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  0.2M

$H_3BO_3$  0.5M

### 实施例 1

基础溶液 1+

PA5000  $2 \times 10^{-4} \text{M}$

(在溶液中添加 PA5000)

### 实施例 2

基础溶液 1+

PA5000  $2 \times 10^{-4} \text{M}$

CNT 2g/l

(PA5000 为分子量 5000 的聚丙烯酸)

使用上述基础溶液 1、实施例 1 和实施例 2 的溶液, 搅拌下, 以  $2 \text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片分别示于图 11(a)、(a')、图 11(b)、(b')、图 11(c)、(c') (a'、b'、c' 分别为 a、b、c 的放大图, 以下的实施例同样如此)。此外, 图 12(a)、(b) 为图 11(c') 的放大倍率不同的放大图。

从图 11(a)、(a') 可明显看出, 镀镍膜的表面比较粗糙, 但如图 11(b)、(b') 所示, 通过添加聚丙烯酸可使表面变得平滑, 获得具有光泽的镀膜。聚丙烯酸具有 CNT 的分散剂的作用, 同时也起到光泽剂的作用。从图 11(c)、(c') 可明显看出, CNT 被包入镀镍膜中。特别是从图 11(c')、图 12 可明显看出, 镀镍金属在 CNT 表面成长为粒状, 覆盖 CNT, 结果粒状的电镀金属连接起来, 形成 CNT 被包入镀镍膜中的状态。

图 13(a)、(a')、图 13(b)、(b')、图 13(c)、(c') 所示为使用上述基础溶液 1、实施例 1 和实施例 2 的溶液, 搅拌下, 以  $5 \text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片。图 14(a)、(b) 为图 13(c') 的放大倍率不同的放大图。即使象这样改变电流密度, 也能够获得与图 11 所示几乎同样的结果。

### 实施例 3

基础溶液 1+

PA25000  $2 \times 10^{-4} \text{M}$

### 实施例 4

基础溶液 1+

PA25000  $2 \times 10^{-4} \text{M}$

CNT                      2g/l

(PA25000 为分子量 25000 的聚丙烯酸)

实施例 3、实施例 4 除了所用聚丙烯酸的分子量为 25000 之外, 其它与实施例 1 和实施例 2 相同。

图 15(a)、(a')、图 15(b)、(b')、图 15(c)、(c')所示为使用上述基础溶液 1、实施例 3 和实施例 4 的溶液, 搅拌下, 以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片。图 16(a)、(b)为图 15(c')的放大倍率不同的放大图。即使象这样使用分子量为 25000 的聚丙烯酸, 也能够获得与图 11 所示几乎同样的结果。

此外, 即使电流密度变为  $5\text{A}/\text{dm}^2$ , 也可获得同样的结果。

基础溶液 2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$               0.85M

$\text{H}_2\text{SO}_4$                       0.55M

实施例 5

基础溶液 2+

PA5000                       $2 \times 10^{-4}\text{M}$

实施例 6

基础溶液 2+

PA5000                       $2 \times 10^{-4}\text{M}$

CNT                          2g/l

(PA5000 为分子量 5000 的聚丙烯酸)

使用上述基础溶液 2、实施例 5 和实施例 6 的溶液, 搅拌下, 以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片分别示于图 17(a)、(a')、图 17(b)、(b')、图 17(c)、(c')。

从图 17(b)、(b')、图 17(c)、(c')可明显看出, 添加了聚丙烯酸时, 在  $2\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度条件下, 镀膜的表面粗糙, 未达到实用的要求。

图 18(a)、(a')、图 18(b)、(b')、图 18(c)、(c')所示为使用上述基础溶液 2、实施例 5 和实施例 6 的溶液, 搅拌下, 以  $5\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片。图 19 为图 18(c')的放大图。从图 18(a)、(a')可明显看出, 镀铜膜的表面较粗糙, 但从图 18(b)、(b')可明显看出, 通过添加聚丙烯酸, 且将电流密度提高为  $5\text{A}/\text{dm}^2$ , 能够使表面变得平滑,

获得具有光泽度的镀膜。另外，从图 18(c)、(c')可明显看出，CNT 被包入镀镍膜中。此外，如图 19 所示，与镀镍的情况不同，镀铜时，电镀金属在 CNT 表面几乎未成长为粒状，而是直接析出于基板上，以 CNT 被卷入该析出镀铜膜内的形态被固定。另外，如图 19 所示，在镀铜膜的表面，明显观察到 CNT 前端从该表面突出。该突出端可起到电场电子释放端的作用。

#### 实施例 7

基础溶液 2+

PA25000  $2 \times 10^{-4} \text{M}$

#### 实施例 8

基础溶液 2+

PA25000  $2 \times 10^{-4} \text{M}$

CNT 2g/l

(PA25000 为分子量 25000 的聚丙烯酸)

使用上述基础溶液 2、实施例 7 和实施例 8 的溶液，搅拌下，以  $2 \text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片分别示于图 20(a)、(a')、图 20(b)、(b')、图 20(c)、(c')。

从图 20(b)、(b')、图 20(c)、(c')可明显看出，即使使用分子量为 25000 的聚丙烯酸，在  $2 \text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度条件下，镀膜的表面也较粗糙，未达到实用的要求。

图 21(a)、(a')、图 21(b)、(b')、图 21(c)、(c')所示为使用上述基础溶液 2、实施例 7 和实施例 8 的溶液，搅拌下，以  $5 \text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度实施电解电镀时的镀膜表面的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片。图 22(a)、(b)为图 21(c')的放大倍率不同的放大图。从图 21(a)、(a')可明显看出，镀铜膜的表面比较粗糙，但从图 21(b)、(b')可明显看出，通过添加聚丙烯酸，且将电流密度提高为  $5 \text{A}/\text{dm}^2$ ，能够使表面变得平滑，获得具有光泽度的镀膜。聚丙烯酸具有 CNT 的分散剂的作用，同时起到光泽剂的作用。从图 21(c)、(c')可明显看出，CNT 被包入镀镍膜中。此外，如图 22 所示，与镀镍的情况不同，镀铜时，电镀金属在 CNT 表面几乎未成长为粒状，而是直接析出于基板上，以 CNT 被卷入该析出镀铜膜内的形态被固定。另外，如图 22 所示，在镀铜膜的表面，明显观察到 CNT 前端从该表面突出。该突出端可起到电场电子释放端的作用。

### 实施例 9

在微细碳纤维 (VGCF: 商品名) 0.2g/l 中添加  $2 \times 10^{-5}$ M 的 PA5000, 利用超声波使 VGCF 分散于纯水中, 用滤纸对其进行过滤后, 将过滤物浸渍于 25℃ 的 10g/l  $\text{SnCl}_2$  + 10ml/l  $\text{HCl}$  溶液中 5 分钟, 再过滤。然后, 将该过滤物在 25℃ 的 100mg/l  $\text{PdCl}_2$  + 10ml/l  $\text{HCl}$  溶液中处理 5 分钟, 再过滤。接着, 于 35℃ 将过滤物在以下组成的非电解镀镍浴液 (利用氨水将 pH 调整为 9) 中进行 15 分钟的非电解镀。

$\text{H}_2\text{SO}_4$                       20g/l

次磷酸钠                    20g/l

柠檬酸钠                    20g/l

处理前 (图 23a) 和非电解镀镍后 (图 23b) 的 VGCF 的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片如图 23 所示。从该图可看出, 在 VGCF 表面涂布了非电解镀镍膜。

如上所述, 本发明能够提供使微细碳纤维或其衍生物混入在所镀金属中的电镀构造物及其制造方法。

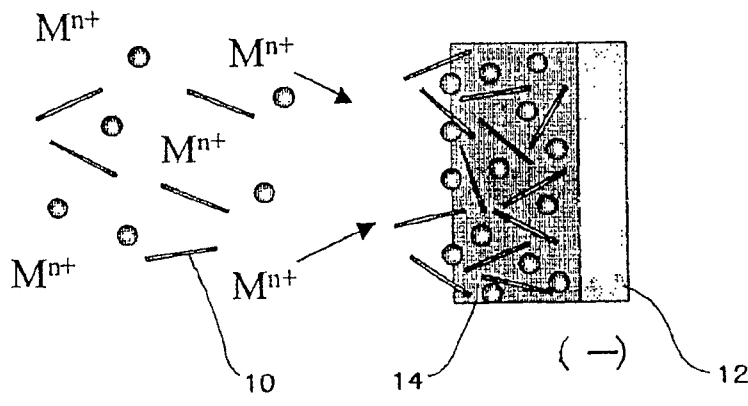


图 1

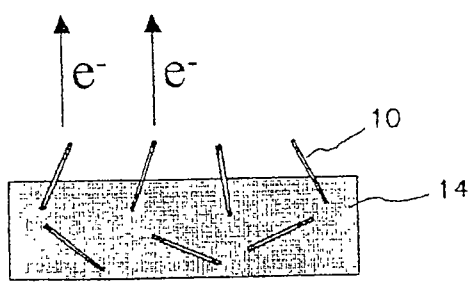


图 2

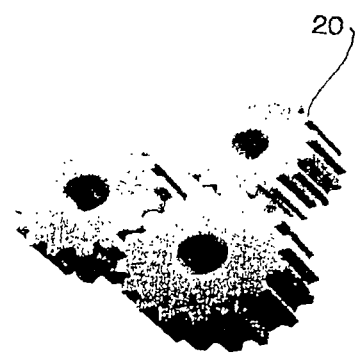


图 6

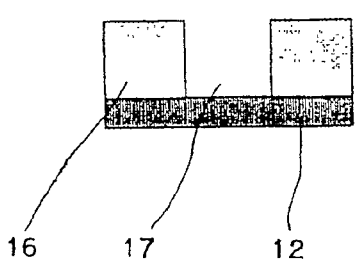


图 3

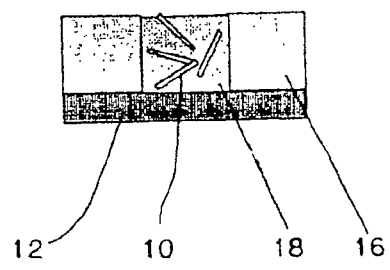


图 4

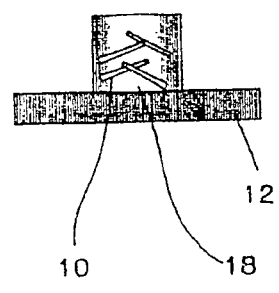


图 5

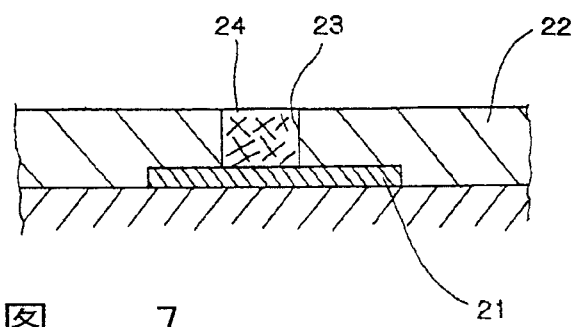


图 7

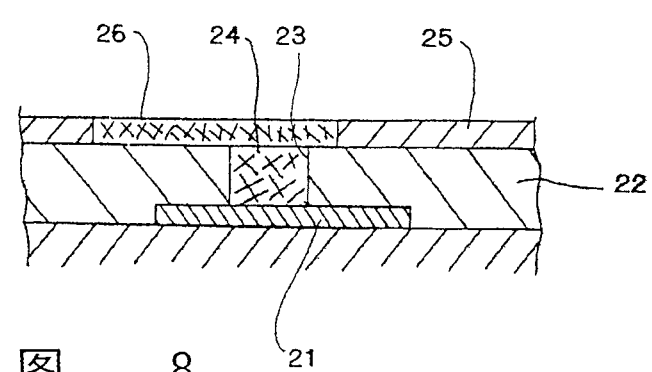


图 8

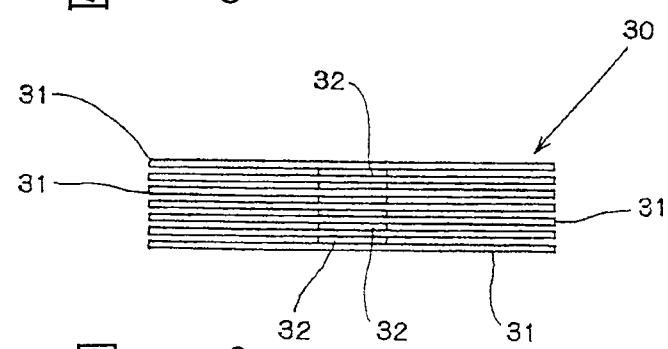


图 9

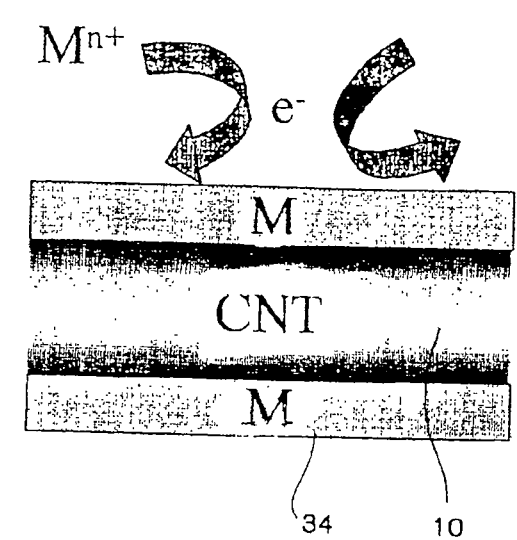


图 10

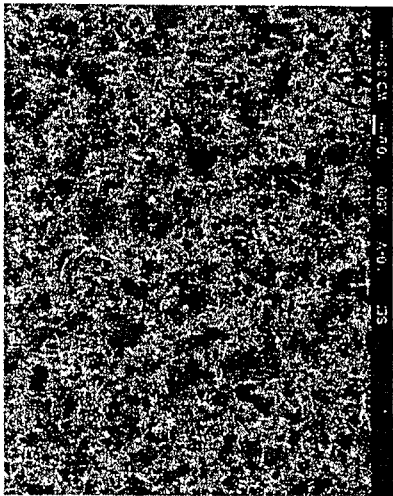


图 11c



图 11c'

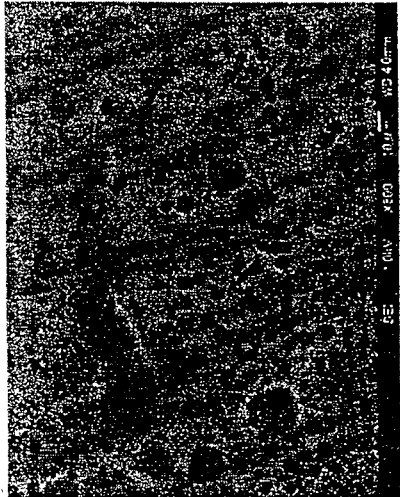


图 11b

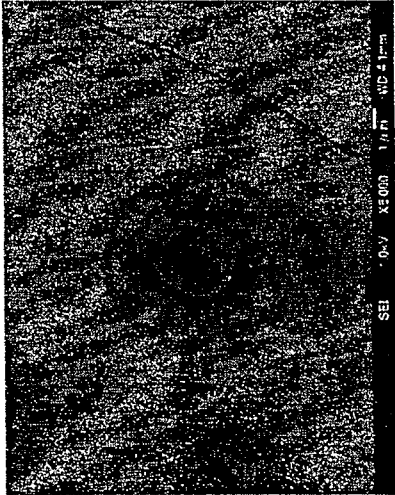


图 11b'

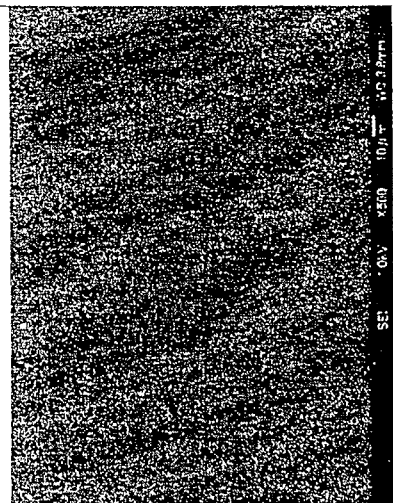


图 11a

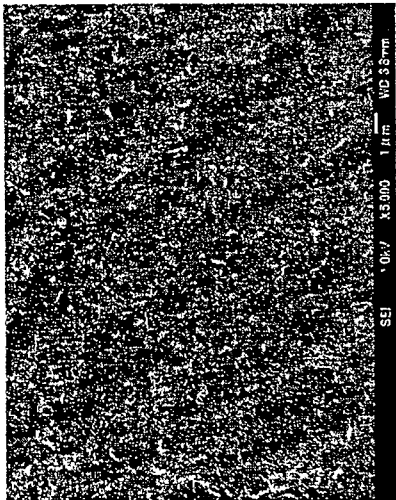


图 11a'



图 12b



图 12a

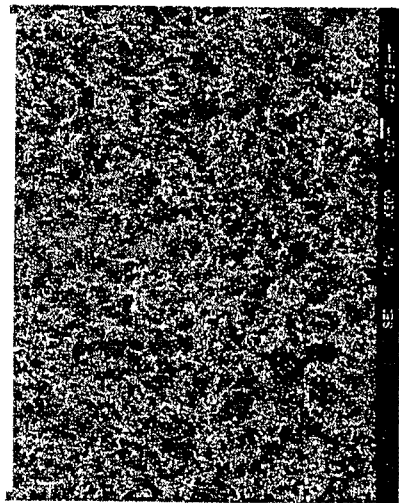


图 13c



图 13c'

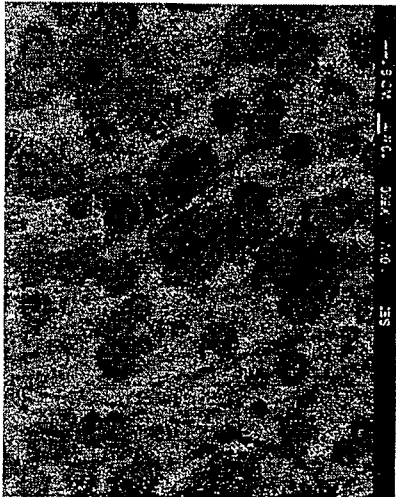


图 13b

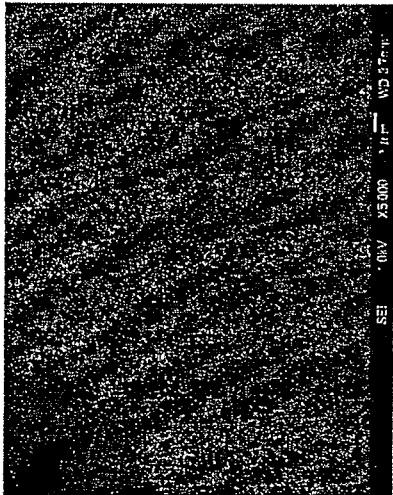


图 13b'

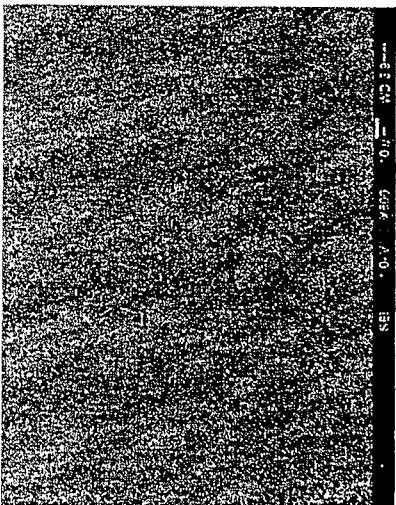


图 13a

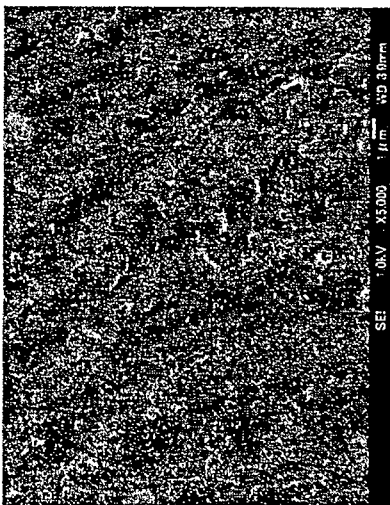


图 13a'



图 14b

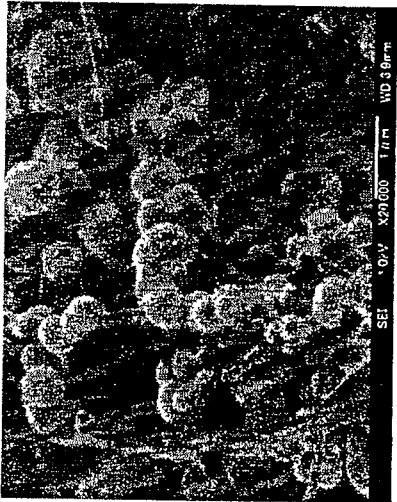


图 14a

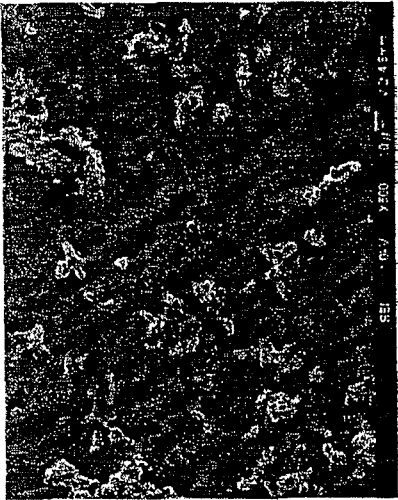


图 15c

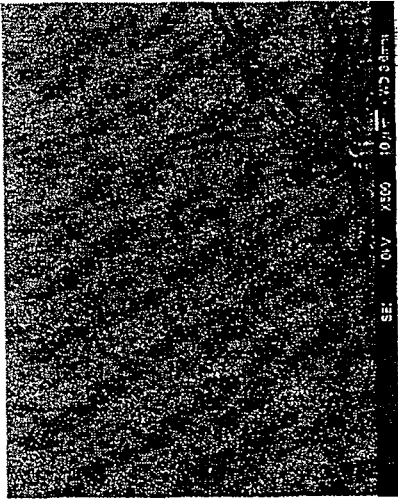


图 15b

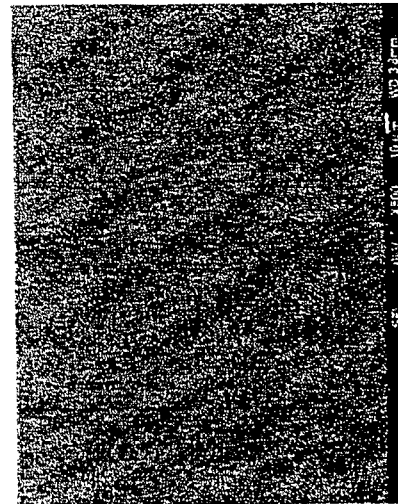


图 15a

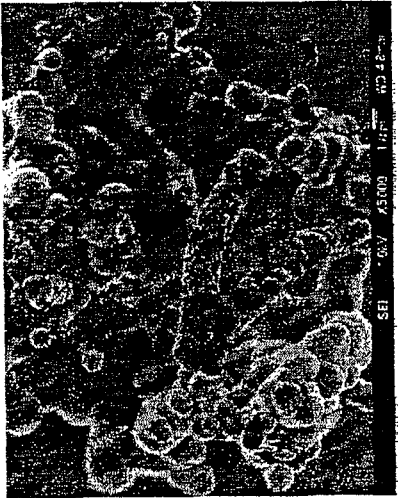


图 15c'

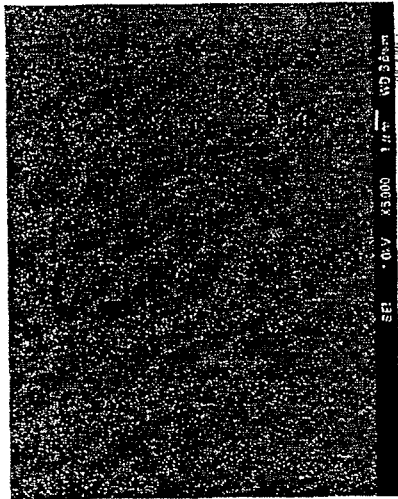


图 15b'

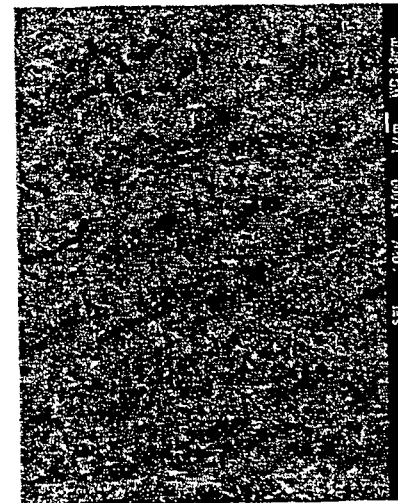


图 15a'



图 16b

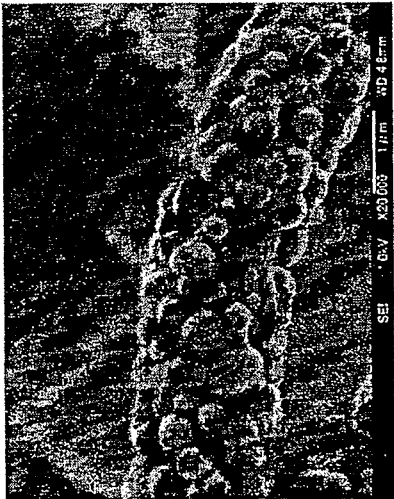


图 16a

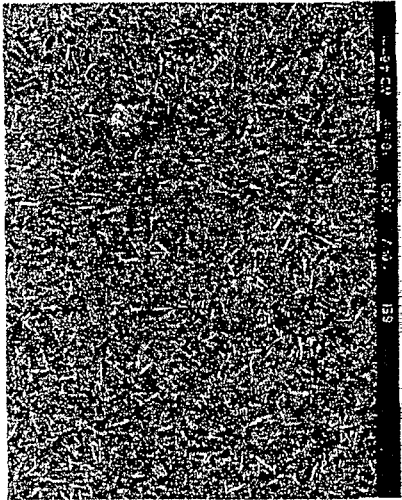


图 17c



图 17c'

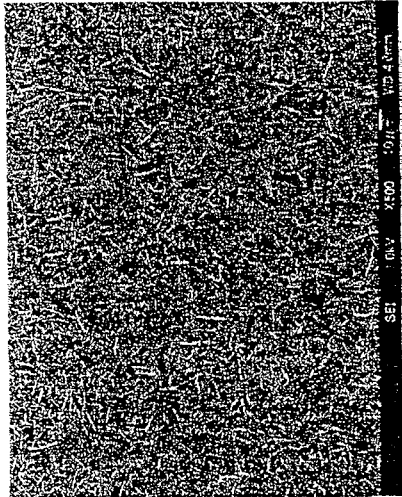


图 17b

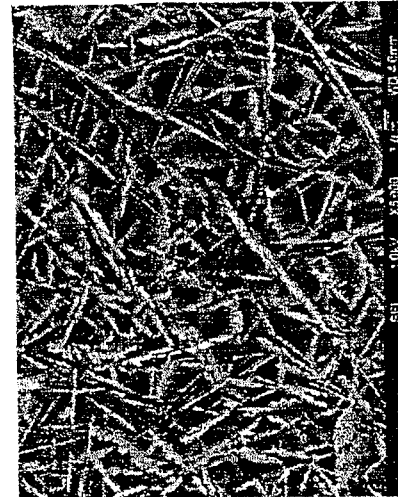


图 17b'

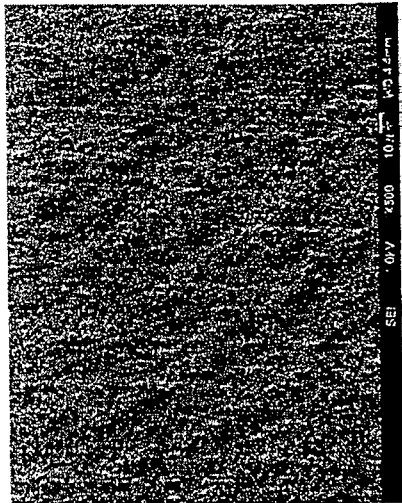


图 17a



图 17a'

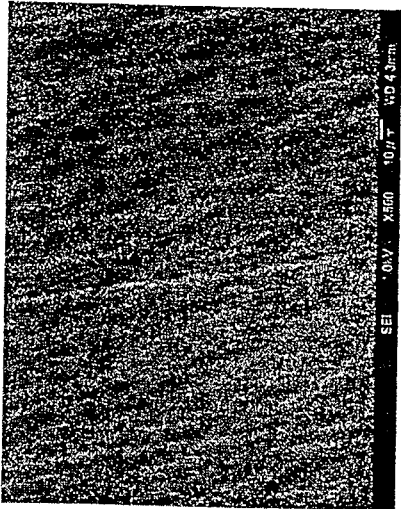


图 18a

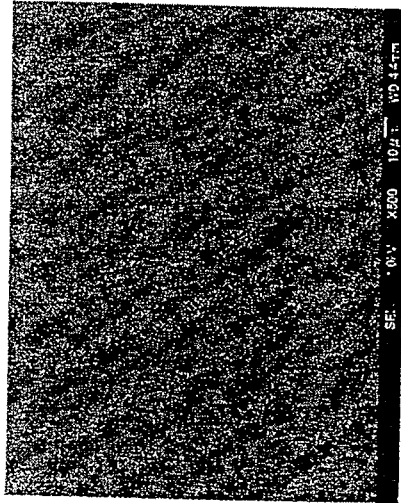


图 18b

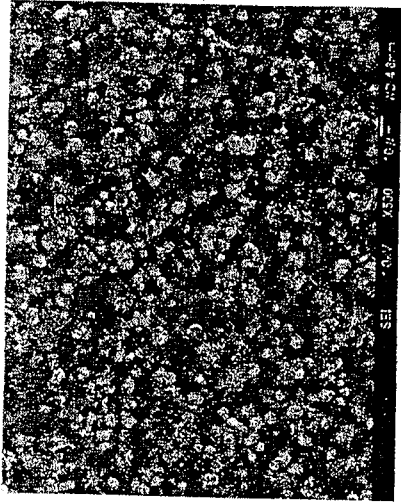


图 18c

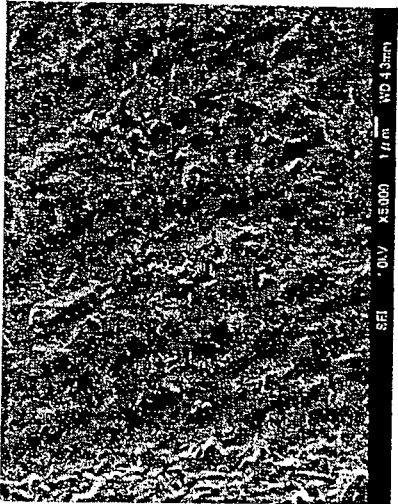


图 18a'

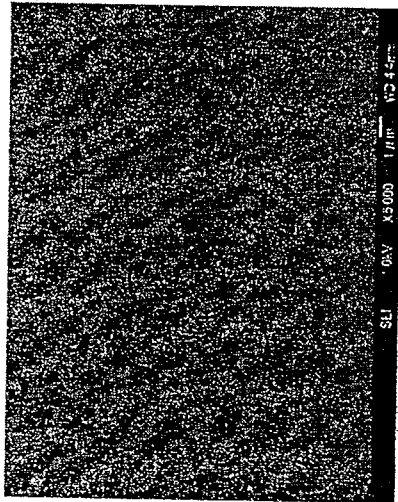


图 18b'



图 18c'

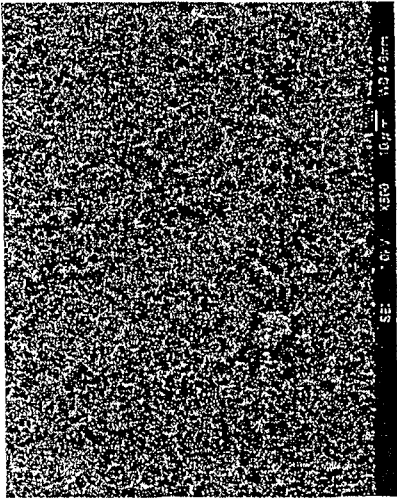


图 20c

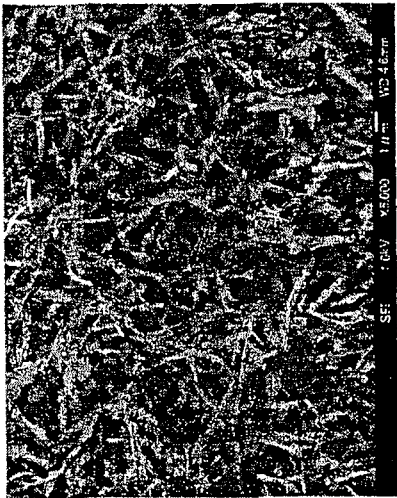


图 20c'

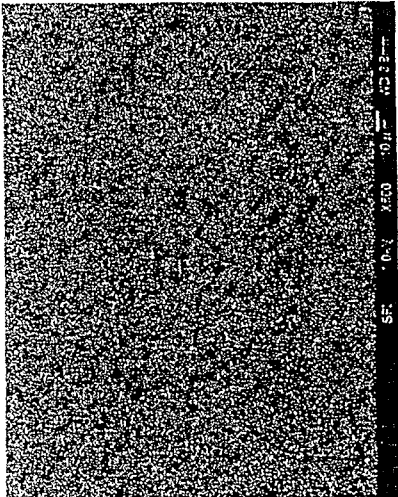


图 20b

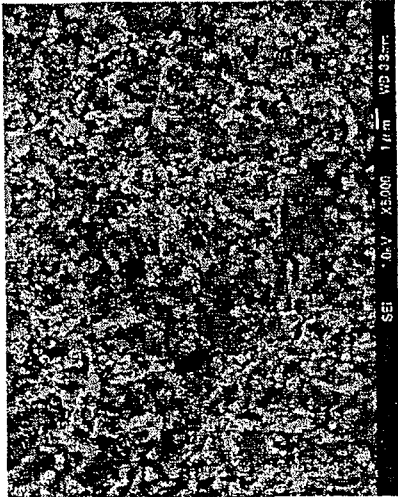


图 20b'

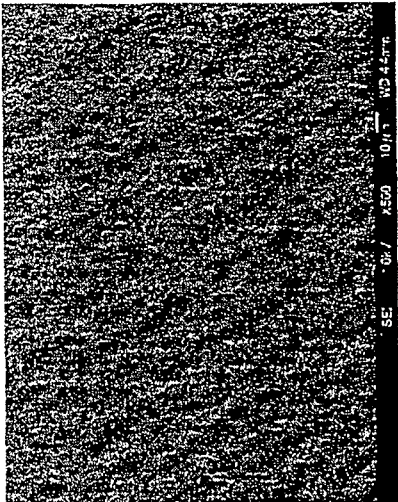


图 20a

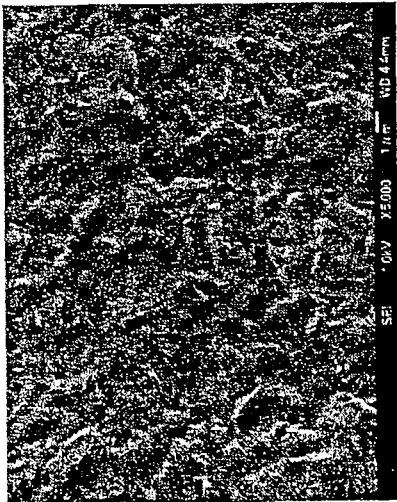


图 20a'

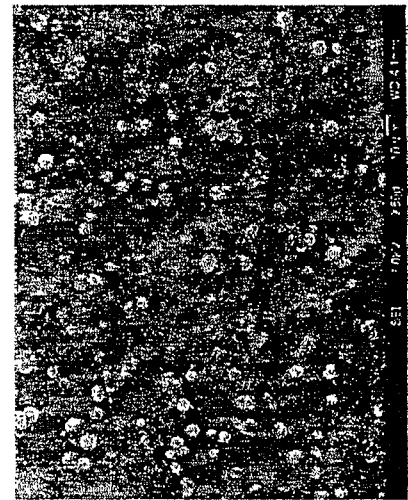


图 21c



图 21c'

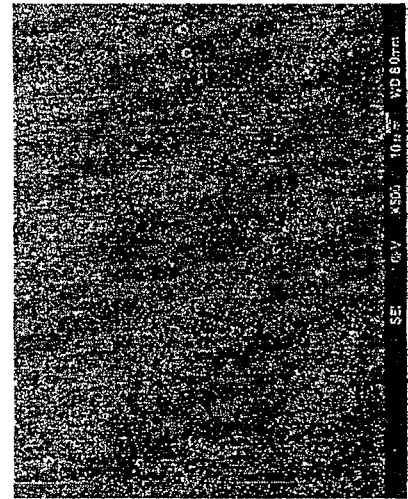


图 21b

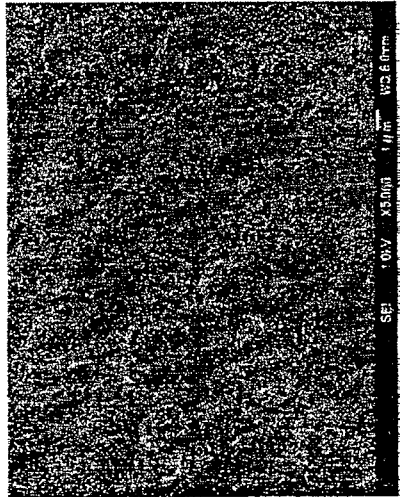


图 21b'

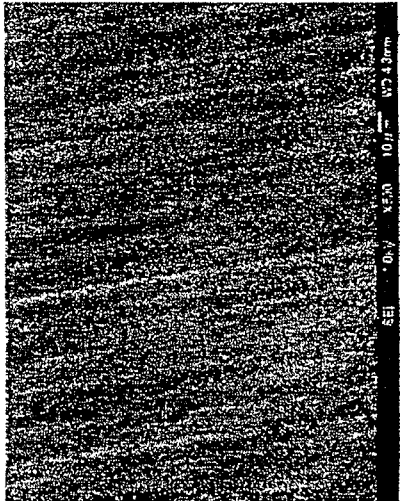


图 21a



图 21a'



图 22b



图 22a



图 19

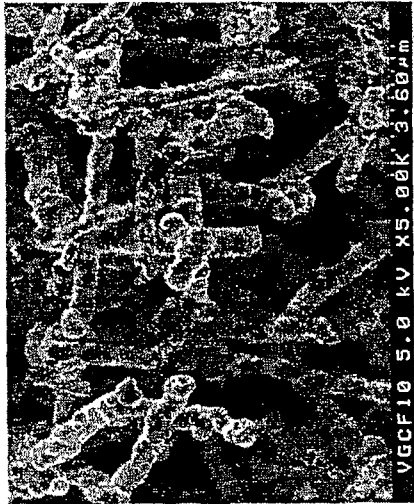


图 23b

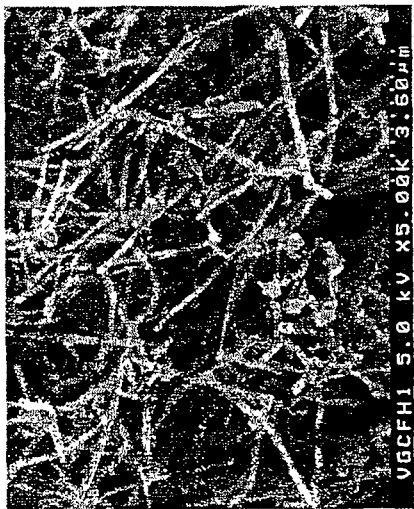


图 23a