

# 钼合金磁控溅射镀镍薄膜工艺 及后续热处理

洪波, 潘应君, 张恒, 张扬

(武汉科技大学, 武汉 430081)

**摘要:** **目的** 优化钼表面直流磁控溅射镀镍薄膜的工艺, 提出后续热处理方法。 **方法** 设计正交实验, 探究溅射功率、溅射气压、负偏压和沉积时间对镍薄膜沉积速率和附着力的影响, 从而优化工艺参数。利用扫描电镜和平整度仪对最佳工艺参数下制备的薄膜的组织结构进行表征, 并研究后续热处理对薄膜附着力的影响。 **结果** 工艺参数对镀镍薄膜沉积速率影响的主次顺序为: 功率>溅射气压>负偏压; 对薄膜附着力的影响主次顺序为: 负偏压>沉积时间>功率>溅射气压。随溅射功率增大, 沉积速率增大, 薄膜附着力先增后减; 随溅射气压增大, 沉积速率和薄膜附着力均先增后减。负偏压增大对沉积速率影响较小, 但有利于提高薄膜附着力。随沉积时间延长, 薄膜附着力降低。在氢气气氛下进行 850 °C×1 h 的后续热处理, 能够促进扩散层的形成, 明显提高镍薄膜的附着力。 **结论** 最佳镀镍工艺参数为: 溅射功率 1.8 kW, 溅射气压 0.3 Pa, 负偏压 450 V, 沉积时间 10 min。在该条件下制备的镍薄膜厚度达到 1.15 μm 左右, 与基体结合紧密, 表面平整、连续、致密。后续增加热处理工序是提高镍薄膜附着力的有效方法。

**关键词:** 磁控溅射; 镍薄膜; 沉积速率; 附着力; 热处理

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0023-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.005

## Plating Nickel Film on Molybdenum Alloy by Magnetron Sputtering and Follow-up Heat Treatment

HONG Bo, PAN Ying-jun, ZHANG Heng, ZHANG Yang

(Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To optimize the process of plating nickel film on molybdenum disc substrates by direct current magnetron sputtering, and research the follow-up heat treatment. **Methods** Though designing an orthogonal experiment scheme, the effects of sputtering power, sputtering pressure, bias voltage and deposition time on deposition rate and adhesion of nickel film were researched. The organization and structure of nickel film prepared with the optimal parameters were characterized by scanning electron microscope and flatness tester. And the effect of follow-up heat treatment on adhesion of nickel film was also researched. **Results** The results showed that the primary and secondary order of the effects of the parameters on the deposition rate was: sputte-

收稿日期: 2015-04-21; 修订日期: 2015-05-11

Received: 2015-04-21; Revised: 2015-05-11

作者简介: 洪波(1991—), 男, 湖北人, 硕士研究生, 主要研究表面镀膜。

**Biography:** HONG Bo(1991—), Male, from Hubei, Master graduate student, Research focus: surface plating.

通讯作者: 潘应君(1965—), 男, 湖北人, 教授, 主要研究表面技术和粉末冶金。

**Corresponding author:** PAN Ying-jun(1965—), Male, from Hubei, Professor, Research focus: surface technology and powder metallurgy.

ring power, sputtering pressure and then bias voltage. The primary and secondary order of the effects of the parameters on the adhesion was: bias voltage, deposition rate, sputtering power, and then sputtering pressure. With increasing sputtering power, the deposition rate increased and the film adhesion increased at first and then decreased. With increasing deposition time, the deposition rate and film adhesion both increased at first and then decreased. Negative bias had little effect on the deposition rate, but it was beneficial for improving the adhesion of the film. And the film adhesion decreased with the increase of deposition time. The follow-up heat treatment of 1 h incubation at 850 °C in hydrogen atmosphere could obviously increase the film adhesion by promoting the formation of the diffusion layer. **Conclusion** The optimal process parameters of plating nickel film were: sputtering power 1.8 kW, sputtering pressure 0.3 Pa, bias voltage 450 V, deposition time 10 min. The thickness of the film was about 1.15 μm. The film and substrate bounded tightly, and the surface of film was smooth, continuous and dense. The follow-up heat treatment was an effective method to improve the adhesion of nickel film.

**KEY WORDS:** magnetron sputtering; nickel film; deposition rate; adhesion; heat treatment

钼的热膨胀系数与硅很相近,并且钼的导电导热性、耐磨性等性能优异<sup>[1]</sup>,所以钼合金片通常作为硅电力电子器件(如晶闸管、二极管等器件)的支撑片<sup>[2]</sup>。但是钼的抗氧化能力很差,在空气中,650 °C以上就会氧化生成易升华的氧化物<sup>[3-4]</sup>。在钼合金表面镀一层镍膜能够有效起到保护作用,提高产品使用寿命<sup>[5]</sup>。目前国内主要采用电镀和化学镀的方法镀镍,但使用的镀液会污染环境<sup>[6]</sup>。磁控溅射技术对基体和靶材的限制小,基体温升高,稳定性高,产生的污染极小,在适当参数下制备的薄膜结构及性能优异<sup>[7-8]</sup>。

目前,关于具体工艺参数对钼合金表面磁控溅射镀镍的影响以及后续热处理改善的研究还相对较少。文中着重分析溅射功率、溅射气压、负偏压及沉积时间对溅射镀镍的沉积速率和薄膜附着力的影响,并根据实际应用要求,通过后续的烧氢热处理对镀镍样品进行改善。薄膜厚度、附着力和组织结构对于镀膜产品在实际应用中的效果和工作寿命有极其重要的影响,因此完善溅射镀膜工艺对研究和实际生产应用具有重要意义。

## 1 实验

### 1.1 镀镍膜

基片为φ47.5 mm×1.5 mm的钼合金圆片。靶材为纯度99.99%的镍靶,镀膜设备为北京泰科诺公司生产的TSU-650型多功能镀膜机。基片镀前处理流程为:浓双氧水中浸泡,氧化表面→硫酸+重铬酸钾混合溶液中浸泡,去除表面氧化物→2道去离子水冲洗→盐酸中浸泡,活化表面→2道去离子水冲洗→快速烘干。

将上述前处理的基片放进溅射腔室内,溅射镀膜时的本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}$  Pa。以溅射功率、溅射气压、负偏压和沉积时间作为变量,设计正交实验组,见表1。通过检测沉积速率和薄膜附着力,得出最佳工艺参数,并检测最佳参数下镀镍薄膜样品的结构和性能。

表1 镀镍正交实验方案

Tab. 1 Orthogonal experiment scheme of plating nickel film

编号	功率 /kW	溅射气压 /Pa	负偏压 /V	沉积时间 /min
1	1.2(1)	0.2(1)	150(1)	5(1)
2	1.2(1)	0.3(2)	300(2)	10(2)
3	1.2(1)	0.4(3)	450(3)	15(3)
4	1.8(2)	0.2(1)	450(3)	10(2)
5	1.8(2)	0.3(2)	150(1)	15(3)
6	1.8(2)	0.4(3)	300(2)	5(1)
7	2.4(3)	0.2(1)	300(2)	15(3)
8	2.4(3)	0.3(2)	450(3)	5(1)
9	2.4(3)	0.4(3)	150(1)	10(2)

注:括号内为对应的水平值。

### 1.2 表征方法

1) 采用X-ray荧光测厚仪测定镍薄膜的厚度,随机测表面5个点,取平均值。

2) 采用胶带拉剥法测试薄膜附着力,测试胶带型号为3M 610。用刻刀在样品表面划100个1 mm×1 mm的方格,将胶带贴于百格位置,并使胶带和薄膜紧密粘贴,再以瞬间力道撕起,检查剩余附着薄膜的面积百分比,以此作为附着力。

3) 采用 NOVA NAND-400 型扫描电镜观察镍膜层的表面及截面形貌,并用其附带的能谱仪检测元素成分。

4) 采用型号为 FlatMaster 200 的平整度仪测量薄膜表面的平整度。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果及分析

2.1.1 测试结果及极差

9 组镀镍样品的膜厚和附着力测试结果见表 2,极差分析见表 3。

表 2 正交实验结果  
Tab.2 Results of orthogonal experiment

编号	膜厚	沉积速率	附着力
	/μm	/(μm·min <sup>-1</sup> )	/%
1	0.348	0.0696	41
2	0.855	0.0855	86
3	1.029	0.0686	60
4	0.972	0.0972	100
5	1.802	0.1201	26
6	0.529	0.1058	91
7	2.028	0.1352	0
8	0.788	0.1576	98
9	1.392	0.1392	20

表 3 极差分析  
Tab.3 Range analysis

分析项	沉积速率/(μm·min <sup>-1</sup> )			附着力/%			
	功率	溅射气压	负偏压	功率	溅射气压	负偏压	沉积时间
K <sub>1</sub>	0.0746	0.1007	0.1096	62	47	26	77
K <sub>2</sub>	0.1077	0.1211	0.1088	72	70	59	69
K <sub>3</sub>	0.1440	0.1045	0.1078	39	57	86	29
R	0.0694	0.0204	0.0018	33	22	60	48

注:K<sub>1</sub>,K<sub>2</sub>,K<sub>3</sub> 分别为各因素 1,2,3 水平的测试平均值,R 为极差。

2.1.2 工艺参数对沉积速率的影响

根据表 3 数据可知,各参数对沉积速率的影响由大到小依次为:功率>溅射气压>负偏压。沉积速率随溅射功率的增大而基本呈线性增大。这是因为随着溅射功率的增大,入射氩离子的能量也随之增大,单位时间内溅射出来的靶材原子或者原子团的数量也会增大,所以沉积速率不断增大。

沉积速率随溅射气压的增大而先增大后减小。由气体放电物理学理论<sup>[9-10]</sup>可知,当气体分子的平均直径和温度不变时,溅射气压越大,气体分子的平均自由程就越小,溅射出来的靶材原子与气体分子的碰撞次数就越大,二次电子的发射增强,电流密度增大,溅射能力增大,致使沉积速率增大。但当溅射气压过大时,溅射出来的靶材原子与氩分子碰撞次数过大,使得靶材原子的能量大大损失,同时部分被溅射出来的靶材原子不能到达基体表面,所以沉积速率减小。

沉积速率随负偏压增加呈较小趋势的减小。随着负偏压增大,等离子体区域的正离子能量增大,其对膜层的轰击作用也增强,基片表面一部分松散或与基体结合不牢固的原子会被轰击掉,使膜层减薄;另

外,随着负偏压增大,反溅射效应增强,膜层表面被不断刻蚀,也使得膜层减薄<sup>[11]</sup>;这两方面的共同作用表现为沉积速率降低。

2.1.3 工艺参数对薄膜附着力的影响

根据表 3 数据可知,各参数对薄膜附着力的影响由大到小依次为:负偏压>沉积时间>功率>溅射气压。随着功率和溅射气压在一定范围内增大,薄膜附着力均表现为先增大、后减小的趋势。施加一定的负偏压很明显有利于薄膜附着力的提高,而薄膜附着力随着沉积时间的延长而降低。

在低溅射功率下,辉光放电较弱,成膜速率较慢,薄膜存在较多的孔洞等缺陷,且薄膜较为松散,附着力差。随着溅射功率的提高,溅射出来的靶材原子的能量和数量均增大,有利于薄膜的致密和均匀性。但溅射功率过大时,溅射急剧增强,溅射原子在基片上凝结的核不仅很多,而且处于比较高的能量状态,导致薄膜内部存在较大的内应力<sup>[12]</sup>,附着力下降。

随着溅射气压的提高,溅射原子数量增大,有利于成膜。但溅射气压过大时,会导致溅射原子与气体分子碰撞过大,从而使得其能量降低;同时,溅射原子

受到的散射几率增大,部分溅射原子无法沉积在基体表面,影响成膜;因此,薄膜的附着力降低。

随着负偏压提高,离子能量增大,增强了轰击效果,升高了基体温度,有利于提高靶材原子在基片上的扩展迁移能力,提升了基体表面的镀覆能力;另外,轰击正离子的能量提高,使得部分基体原子被溅射出来并与靶材原子混合沉积在基体表面,从而在基体和膜层之间形成一层钼镍的混合镀层,该混合区随着负偏压的提高而不断宽化,有利于薄膜附着力的增大<sup>[13]</sup>。但是,过大的负偏压会造成反溅射效果而损害膜层<sup>[13]</sup>。

沉积时间影响的主要是膜厚,随着膜厚的增大,应力不断积累增大,缺陷也不断积累,当超过一定程度后,附着力明显下降。

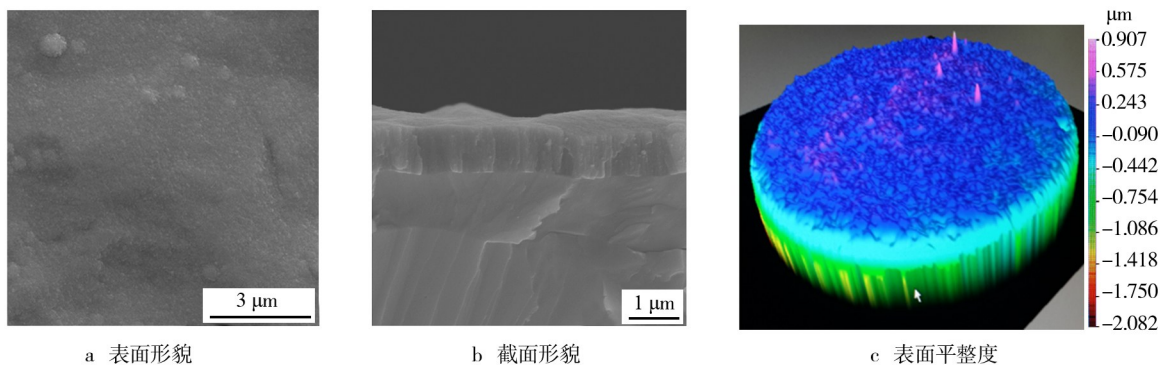


图1 最佳工艺参数下镀镍样品的形貌及平整度

Fig. 1 Morphology and flatness of nickel-plated samples prepared with optimal parameters;

a) surface morphology; b) cross-section morphology; c) flatness

### 2.3 后续热处理改进

从正交实验结果及分析中可以发现,随着薄膜厚度增加,由于应力和缺陷的积累,导致附着力下降。实验中,表2第7组样品的膜层完全脱落。将在溅射功率1.8 kW、溅射气压0.3 Pa、负偏压450 V、沉积时间20 min的条件下获得的镀镍样品编为10号,其膜厚达到约2.1 μm,经过胶带拉剥实验,膜层依旧完全脱落。由此认为,当膜厚超过一定程度后,薄膜附着力表现为极差,而极差的附着力又会在很大程度上影响薄膜的质量和实际工作寿命。

有研究表明,后续热处理可以提高溅射薄膜的附着力<sup>[14-15]</sup>。将10号样品置于电阻炉内,在氢气气氛下,于850℃保温1 h,然后随炉冷却至40℃以下,出炉。经过胶带拉剥法检测,发现薄膜附着力显著增强,同时样品表面颜色也变白,如图2所示。对热处

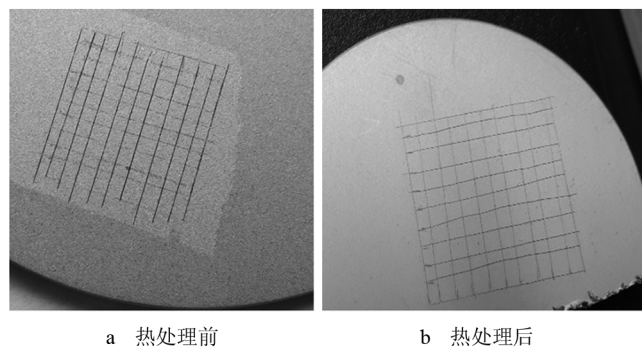
### 2.2 最佳工艺参数下镍薄膜的组织结构

根据正交实验结果及分析,得出最优镀镍工艺参数:溅射功率为1.8 kW,溅射气压为0.3 Pa,负偏压为450 V,沉积时间为10 min。在该条件下制备的镍薄膜厚度约为1.15 μm,表面、截面形貌以及表面平整度见图1。

从图1a可以看出,镍薄膜表面光滑、致密,结构起伏较小,没有孔洞、裂纹等缺陷。图1b中,薄膜连续致密,与基体紧密结合。图1c反应的是表面平整度,可以看出,表面较为平整,只有极少数的突起尖峰,从数据中看出,相对于参考水平面,膜层表面的起伏高度基本都在0.1 μm左右。分析表明,在最优工艺参数下获得的镍薄膜具有较为理想的表面结构。

理前后10号样品的截面分别进行线扫描分析,结果见图3。

对比图3a和b可以发现,经过热处理后,膜层和基体间存在一个钼镍共存区,该区域为扩散区。在热



a 热处理前

b 热处理后

图2 10号样品热处理前后的拉剥实验测试

Fig. 2 Peel test of sample 10 before and after heat treatment: a) before heat treatment; b) after heat treatment



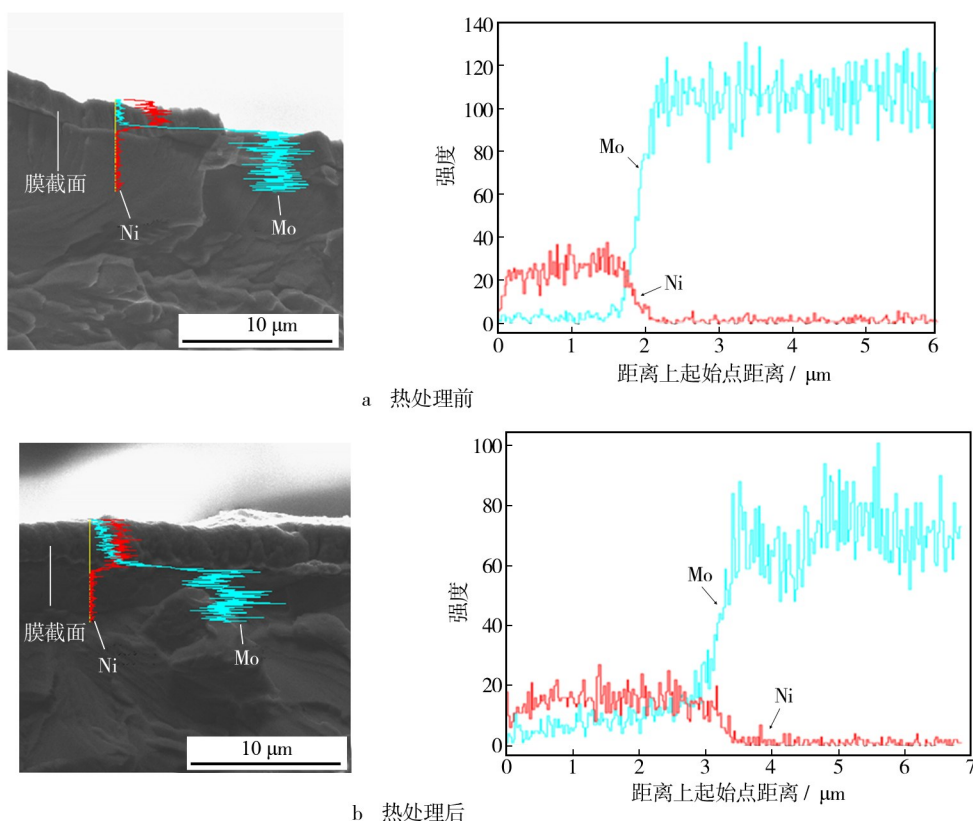


图3 10号样品热处理前后截面线扫描结果

Fig. 3 Cross-section line scanning results of sample 10 before and after heat treatment: a) before heat treatment; b) after heat treatment

处理过程中,表面镍薄膜不断向基体扩散渗透,形成了金属间化合物或者固溶体,使得膜层与基体间的结合由原来的机械结合转变为金属键结合,从而大大提高了薄膜与基体的结合力。

### 3 结论

1) 磁控溅射镀镍薄膜的工艺参数对沉积速率的影响主次顺序为:功率>溅射气压>负偏压;对薄膜附着力的影响主次顺序为:负偏压>沉积时间>功率>溅射气压。

2) 磁控溅射镀镍薄膜的最佳参数为:溅射功率1.8 kW,溅射气压0.3 Pa,负偏压450 V,沉积时间10 min。该条件下获得的薄膜厚度约为1.15 μm,与基体结合紧密,表面平整、连续、致密。

3) 氢气气氛下850℃×1 h的热处理机制能促进镀镍膜样品界面处扩散层的形成,从而显著提高薄膜与基体的结合力。

### 参考文献

[1] 王德志,程仕平,潘叶金. 热处理温度对钼钨丝组织与性

能的影响[J]. 金属热处理,2003,28(5):12—14.

WANG De-zhi, CHENG Shi-ping, PAN Ye-jin. Effect of Heat Treatment Temperature on the Microstructure and Properties of Mo-La Wires [J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(5):12—14.

[2] 刘军民. 我国钼资源现状及对策[J]. 中国有色金属, 2009(4):60—61.

LIU Jun-min. Present Situation and Countermeasures of Molybdenum Resources in China [J]. Nonferrous Metals of China, 2009(4):60—61.

[3] 臧纯勇,汤慧萍,王建永,等. 钼金属高温抗氧化能力的研究概况[J]. 热加工工艺,2008,37(24):125—128.

ZANG Chun-yong, TANG Hui-ping, WANG Jian-yong. Research Survey on Oxidation Resistance of Molybdenum at High-temperature [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(24):125—128.

[4] ROUHANI M, HOBLEY J, SUBRAMANIAN G S, et al. The Influence of Initial Stoichiometry on the Mechanism of Photochromism of Molybdenum Oxide Amorphous Films [J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2014, 126(6):26—35.

[5] LIU W L, CHIEN W T, JIANG M H, et al. Study of Nd:YAG Laser Annealing of Electroless Ni-P Film on Spiegel-iron Plate by Taguchi Method and Grey System Theory [J].

- Journal of Alloys and Compounds, 2010, 495(1): 97—103.
- [6] AL-KANDARY S, ALI A A M, AHMAD Z. Morphology and Thermo-mechanical Properties of Compatibilized Polyimide-Silica Nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(6): 2521—2531.
- [7] FRACH P, GLOESS D, BARTZSCH H, et al. Advanced Key Technology for Magnetron Sputtering and PECVD of Inorganic and Hybrid Transparent Coatings [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(11): 3105—3108.
- [8] BARTZSCH H, FRACH P, GOEDICKE K. Anode Effects on Energetic Particle Bombardment of the Substrate in Pulsed Magnetron Sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(2): 244—250.
- [9] 程守洙, 江之永. 普通物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.
- CHENG Shou-zhu, JIANG Zhi-yong. General Physical[M]. Beijing: Higher Education Press, 1982.
- [10] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.
- XU Xue-ji, ZHU Ding-chang. Gas Discharge Physical[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1996.
- [11] 冯光光, 刘崇林, 卢龙. 基体负偏压对膜层形貌与性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(14): 103—105.
- FENG Guang-guang, LIU Chong-lin, LU Long. Effect of Substrate Negative Bias Voltage on Morphology and Properties of Film[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(14): 103—105.
- [12] 张光耀, 高原, 张焱, 等. 磁控溅射功率对引线支架表面沉积 W 组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 33—36.
- ZHANG Guang-yao, GAO Yuan, ZHANG Yan. Effect of Magnetron Sputtering Power on the Structure and Properties of Deposition W on the Surface of Lead Frames [J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 33—36.
- [13] 李忠厚, 宫学波, 郭腾腾, 等. 基体偏压改变对镁合金 Ti/TiN 膜质量的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 88—91.
- LI Zhong-hou, GONG Xue-bo, GUO Teng-teng, et al. Effect of Change of Bias Voltage on the Quality of Ti/TiN Film on Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 88—91.
- [14] THOMA M. Plating on Titanium[J]. Plating & Surface Finishing, 1983, 70(1): 96—98.
- [15] 夏益祥, 李荻. 钛合金镀后热处理对镀层结合力的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(5): 388—390.
- XIA Yi-xiang, LI Di. Effect of Heat Treatment on Adhesion of Nickel-plated Coating on Surface of Titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(5): 388—390.
- 
- (上接第 12 页)
- WANG Jin-dong, LI Ying, XIA Fa-feng. Effect of Current Density on Microstructure and Microhardness of Ni-SiC Coatings[J]. Functional Materials, 2014, 45(18): 18096—18098.
- [20] 邹森. 电镀工艺主要参数对氨基磺酸镍镀层的影响[J]. 电子工业专用设备, 2011, 40(8): 44—46.
- ZOU Sen. Effect of the Main Process Parameters on the Nickel Coating of the Nickel Sulfamate[J]. Electronic Industrial Specialized Equipment, 2011, 40(8): 44—46.
- [21] EBRAHIMI F, AHMED Z. The Effect of Current Density on Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33: 733—739.
- [22] 熊俊良, 付明, 张红波. 氨基磺酸镍电铸层产生针孔、麻点的原因分析及工艺改进[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(17): 744—747.
- XIONG Jun-liang, FU Ming, ZHANG Hong-bo. Analysis of Formation Causes of Pinhole and Pit in Sulfamate Electroformed Nickel Coating and Process Improvement[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(17): 744—747.
- [23] 薛玉君, 刘红彬, 兰明明, 等. 超声条件下脉冲电沉积 Ni-CeO<sub>2</sub> 纳米复合镀层的高温抗氧化性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1599—1604.
- XUE Yu-jun, LIU Hong-bin, LAN Ming-ming, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Ni-CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings by Pulse Electrodeposition under Ultrasound Condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1599—1604.