微颗粒表面磁控溅射镀金属膜实验

沈志刚 俞晓正 徐 政

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083) (北京有色金属研究总院, 北京 100088)

裴喜华

(国家纳米技术产业化基地, 天津 300457)

摘 要: 采用磁控溅射方法,成功地在微颗粒表面沉积了金属铜膜和金属镍膜. 利用光学显微镜(OM)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能谱仪(EDS)、多功能扫描探针显微镜(SPM)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)和光电子能谱仪(XPS)等测试仪器对其表面形貌、膜厚和组份进行了表征. 重点讨论了不同的沉积条件对薄膜结晶的影响,并用 X 射线衍射仪(XRD)对其进行了表征. 结果表明,溅射镀膜时,通过控制微颗粒的运动方式,可以在微颗粒表面镀上均匀性好、附着力强和致密性好的金属膜. 溅射时间越长或溅射功率越大或装载量越少,都有利于薄膜结晶.

关 键 词: 磁控溅射; 金属膜; 微颗粒; 空心微珠; 碳化硅

中图分类号: TB 79; TB 333

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)10-1193-06

Plating metal film on the surface of particles using magnetron sputtering method

Shen Zhigang Yu Xiaozheng

(School of Aeronautic Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Xu Zheng

(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Pei Xihua

(Nanotechnology Industrialization Base of China, Tianjin 300457, China)

Abstract: The metal copper and nickel film was deposited on particles by direct current magnetron sputtering method under different working conditions. The surface morphology, film thickness, chemical composition, film grain size as well as the film crystallization of particles were analyzed by optical microscope (OM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), multimode scanning probe microscope (SPM), inductively coupled plasma-atom emission spectrometer (ICP-AES), X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) and X-ray diffraction (XRD) respectively before and after the plating process. The effects of different sputtering conditions on crystallization of metal films deposited on particles were discussed. The results indicate that the relatively uniform, compact and adhesive metal films were successfully deposited on particles through controlling the motion mode of particles during the sputter deposition. With the increasing of sputtering time or the increasing of sputtering power or the decreasing of the particle loading amount, both crystallization and grain size of metal film were improved.

Key words: magnetron sputtering; metal film; particles; cenosphere; carborundum

收稿日期: 2006-05-22

基金项目: 航空基金资助项目(05H51046); 北京市教育委员会共建项目建设计划资助项目(SYS100060413)

作者简介: 沈志刚(1958-), 男, 江苏无锡人, 教授, shenzhg@buaa.edu.cn.

在块体材料表面镀金属膜的技术已经很成熟[1],本文不再赘述.

在微颗粒(粒径约 1 ~ 100 μm)表面镀金属膜,与在块体材料表面镀金属膜是有很大区别的.因为微颗粒比表面积和表面能都比较大,微颗粒之间容易团聚,且曲率半径很小.所以,要在微颗粒表面真空镀金属膜是有较大难度的,相关的研究也很少.微颗粒材料可以是无机材料、有机材料、生物材料等,形状可以是不规则形、球形、空心微珠、多孔的等.涂层材料包括银、铜、铝、钴、镍等金属材料;涂层厚度为 1 ~ 100 nm;涂层也可以为单层金属膜或各种金属复合膜.

目前,国内外在微颗粒表面镀金属膜,主要采用无极化学镀方法[2-7],相对比较成熟,但这种方法镀膜的质量较差,主要表现在薄膜的均匀性较差,薄膜表面裂痕多,附着力较差,且镀液也会对环境造成影响.

最近,开展了用磁控溅射方法在微颗粒表面镀金属膜的实验研究,已经成功地在空心微珠和碳化硅颗粒表面镀上了铝、银、铜、铁、钴、镍和钛等金属薄膜.本文详细地介绍了磁控溅射方法在微颗粒表面镀金属铜膜和镍膜的实验,通过控制微颗粒的运动方式,使每个微颗粒表面都能镀上均匀、致密、附着力好的金属薄膜,并用多种测试分析仪器对薄膜的质量进行了检测分析.

1 空心微珠表面镀金属膜实验

1.1 微颗粒材料

实验所用的微颗粒材料选用 2 种:空心微珠和碳化硅颗粒.空心微珠是一种中空、质轻、耐高温的陶瓷玻璃体材料,平均粒径约 80 μm,密度约 0.334 g/cm^3.

为了保证镀膜的质量,在镀膜之前,必须对微颗粒表面进行清洗预处理,去除油污等杂质.预处理的步骤为:①用清洗液清洗,清洗液需加热到 50℃,共清洗 4 次,每次清洗时间均为 5 min;②在弱碱中预处理,在室温下进行,处理时间为 15 min;③在弱酸中预处理,在室温下进行,处理时间为 15 min.每步处理完之后,再用去离子水清洗 2 次,最后把预处理完的微颗粒放入 105℃的烘箱中烘干,4 h 后取出.

1.2 微颗粒磁控溅射镀膜设备

实验用微颗粒磁控溅射镀膜设备示意图见图 1.本设备是在普通直流磁控溅射镀膜设备的基础上,增加了一个超声波振动发生器(图 1),溅射镀膜时,通过调节样品架的摆动频率和超声波的振动功率,使每个微颗粒都能维持一个良好的分散状态和较好的流动性,使每个微颗粒都有机会充分地暴露其表面,并通过调节真空室内的工作气压、溅射功率、温度和溅射时间等工艺条件,就可以在微颗粒表面沉积上金属薄膜.

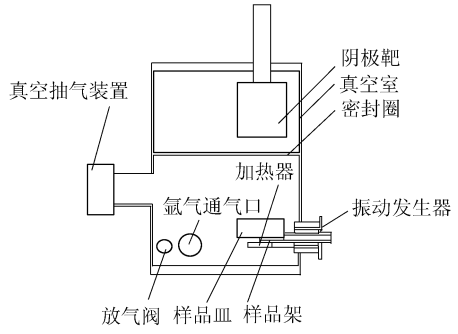


图 1 微颗粒磁控溅射镀膜设备示意图

溅射所用的靶材为纯度达 99.99% 圆形靶,直径 10 cm,厚度为 0.3 ~ 0.5 cm,根据需要选用靶材,安放在接有冷却循环水装置的靶架上,把已预处理好的微颗粒放入到样品架上的样品皿中,真空室内气压抽至 2.0×10^{-3} ~ 3.6×10^{-3} Pa 之后,引入纯度为 99.999% 溅射气体氩气,气体的流速由质量流量计控制,氩气流量为 8 ~ 20 标准 mL/min,溅射气压 4×10^{-1} ~ 9×10^{-1} Pa,溅射功率为 50 ~ 400 W,溅射时间为 10 ~ 180 min,样品温度控制在 20 ~ 300℃.

1.3 分析仪器

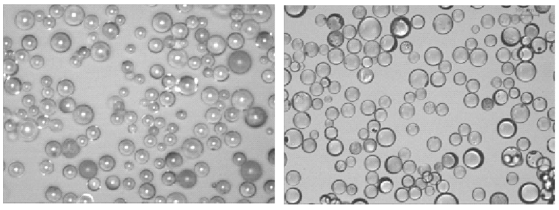
为了分析和表征微颗粒表面薄膜的表面形貌、膜厚度、化学成份、结构及晶粒大小等,采用的分析仪器主要包括:德国 Leica 公司的 DMRXE HC 型光学显微镜(OM)、德国 LEO 公司的 1530 VP 型场发射可变压力扫描电子显微镜(FESEM)、美国 EDAX 公司的 Phoenix DX 60s 型 X 射线能谱仪(EDS)、美国 DI 公司的 Nanoscope 4 型多功能扫描探针显微镜(SPM)、德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线多晶衍射仪(XRD)、美国热电公司 IRIS Advantage 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)、LDG 电子公司的 LDJ9600-1 型振动样品磁强计(VSM)和 Kratos Axis Ultra DLD 多功能光电子能谱仪(XPS)等.

2 实验结果与讨论

2.1 空心微珠原材料特性分析

图 2a、图 2b 分别为空心微珠在光学显微镜下的反光和透光照片.从图 2 中可以看出,所用的空心微珠粒度大多在 30 ~ 90 μm 之间,颗粒表面光滑,都呈圆形.从透射照片中可以看出,空心微

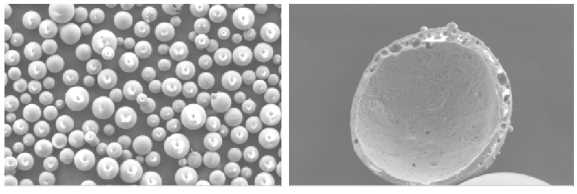
珠的壁很薄,有些空心微珠的壁厚不均匀.



a　反光图像　　b　透射图像

图 2　空心微珠的光学显微镜照片

图 3 是 SEM 照片,图 3a 表明,未镀膜的空心微珠呈灰白色,表面较为光滑,基本无缺陷,为非常规则的球形,颗粒之间几乎无团聚现象,分散性很好. 把空心微珠压碎,通过 SEM 观察,从图 3b 中可看出,样品具有中空结构,小球壁中有许多微孔. 对十几个样本的统计分析得出结论,空心微珠的壁厚不大于颗粒粒径的十分之一.



a　未镀膜空心微珠　　b　压碎的空心微珠断面

图 3　空心微珠的 SEM 照片

实验用的空心微珠是从粉煤灰中分选出来的,其成份较复杂,用 X 射线荧光仪和化学法分析都很难得到良好的分析结果,本文利用电感耦合原子发射等离子光谱法(ICP-AES)对空心微珠的成份进行了分析,其主要化学成份如表 1 所示.

表 1　空心微珠的化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CO_2	K_2O	Fe_2O_3	CaO	其他
质量分数/%	49.7	42.2	1.43	2.7	1.4	0.915	0.727	0.928

图 4 为未镀膜的空心微珠的 X-射线衍射(XRD)谱图,从图中可以看出,空心微珠的衍射图谱主要是莫来石的衍射峰和少部分的石英衍射峰,说明其主要晶体矿物组成为莫来石及少量石英,其余大多为无定型的玻璃相.

2.2　空心微珠表面镀铜膜

1) 表面形貌分析

选铜作为靶材,在本底真空度为 3×10^{-3} Pa,

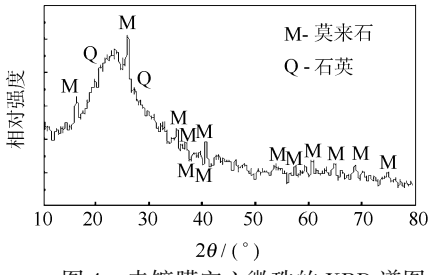


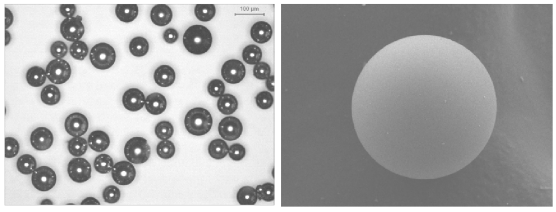
图 4　未镀膜空心微珠的 XRD 谱图

溅射气压 0.6 Pa,气体流量 10 标准 mL/min,基底温度 150℃,镀膜时间为 60 min 时,改变溅射功率得到 5 组镀膜样品,样品号与相应的溅射功率见表 2.

表 2　空心微珠表面镀铜膜的实验条件

样品号	1	2	3	4	5
溅射功率/W	99	142	187	228	312

2#镀铜膜样品的光学显微镜和 SEM 照片见图 5. 从图 5a 中可看出,颗粒表面呈现较好的金属光泽,颗粒之间的分散更好. 图 5b 中的颗粒颜色比未镀膜的空心微珠明显加深,仍为规则的球形,薄膜表面较均匀、致密,基本上无空隙等缺陷.



a　镀铜金相显微镜照片　　b　放大 2000 倍的 SEM 照片

图 5　空心微珠表面镀铜膜的金相显微镜和 SEM 照片

2) 薄膜厚度分析

为了测量空心微珠表面镀金属膜的厚度,用压片机将 2#镀膜空心微珠在 1×10^3 kg 的力作用下,使其破碎. 图 6 为其断面的背散射 SEM 照片,背散射像的衬度是由元素的原子序数决定的,原子序数越高,背散射信号越强,颜色就越浅. 薄膜由元素铜组成,样品元素主要由 Al,Si 和 O 组成,由于铜的原子序数最高,因而富铜的地方为亮区,铜含量越高,铜膜就越亮. 从图中还可清楚地看到,断面上各处的铜膜厚度相差不大,说明膜的均匀性较好,所测点膜的厚度约为 51 nm;从图中还可以看出,薄膜与颗粒表面间结合良好,且结合界面处有相互穿透,说明薄膜有较好的附着力.

用 ICP-AES 仪器测量了 2#镀铜膜的空心微珠化学成份,测量结果表明,除了含有基底本身的成份外,还有铜,其质量为总质量的 4.2%.

不同镀膜功率时,膜厚度的变化如表 3 所示.

表 3　不同溅射功率下镀膜厚度的比较

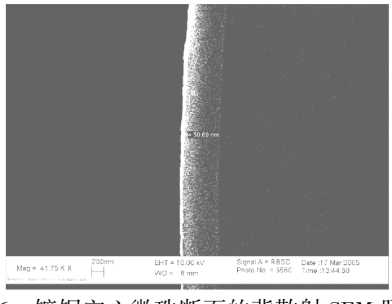


图 6　镀铜空心微珠断面的背散射 SEM 照片

样品号	溅射功率/W	薄膜厚度/nm
1	99	77
2	142	87
3	187	115
4	228	145
5	312	213

注:所镀铜膜的厚度是用扫描电镜观察后取平均值得到的.

3) 薄膜成份的分析

用光电子能谱仪(XPS)对 2#镀膜空心微珠进行了表面元素分析,图 7 为镀铜膜空心微珠 XPS 全谱图. 从图中可以看到,样品表面出现了金属 Cu 的特征峰,同时还出现了 Si,Al,O,C 等元素特征峰,其中 C 和部分 O 为样品暴露于大气后的沾污元素. Si,Al 和其余的 O 为基底空心微珠的特征峰. 这可能由以下 2 方面原因造成:①检测区域的薄膜非常薄或没镀上膜;②检测区域的薄膜与基底已发生渗透. 根据前面 SEM 检测结果(薄膜与基底结合界面部位相互有穿透)判断,该现象应该是第 2 个原因造成的.

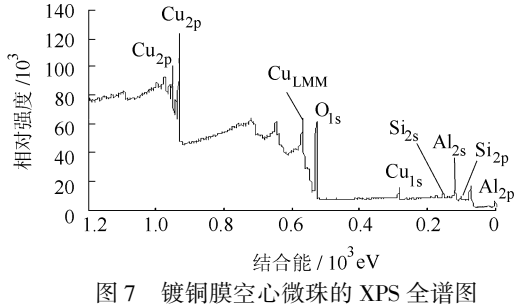


图 7 镀铜膜空心微珠的 XPS 全谱图

4) 薄膜结构的分析

磁控溅射镀膜功率对膜的晶体结构及晶体取向可能会有影响. 为此,在不同的镀膜功率下,对所镀薄膜的结构进行了 XRD 分析. 图 8 中,a) ~ e)分别为不同的镀膜功率下的 XRD 谱图. 可以看出,衍射图谱除了出现了空心微珠原样的一些较弱的衍射峰外,在 2θ 为 43.32°,50.42°和 74.08°的位置上出现了衍射峰,分别与 JADE-SCAN 软件中标准粉末 X 射线衍射卡第 04-0836 号纯金属 Cu 的(111)、(200)及(220)晶面相对应,由此可判断所制备的铜薄膜为面心立方结构.

从 XRD 谱图中还可看出,在溅射功率分别为 99 W 和 142 W 时,Cu 在(200),(220)晶面上的衍射峰较弱,但随着溅射功率的增大,Cu 在(111),(200)及(220)晶面上的衍射峰都越来越强. 应用 Scherrer 公式,可以由 X 射线衍射的结果,粗略计算出组成金属薄膜的晶粒直径,Scherrer 公式的表达式为 $D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$, 式中,$D$ 为晶粒尺寸大小;K 为常数;当 β 取衍射峰的半高宽值时 $K=0.89$;λ 是衍射 X 射线的波长,为 0.154 056 nm;β 是最强衍射峰的半高宽(单位为 rad),θ 为半衍射角. 计算得到在 5 个功率所对应的薄膜平均晶粒直径为 12 nm,16.9 nm,20 nm,23.6 nm 和 26.8 nm. 可以看出,随着溅射功率的增大,薄膜的晶粒直径在增大,薄膜的结晶越来越好.

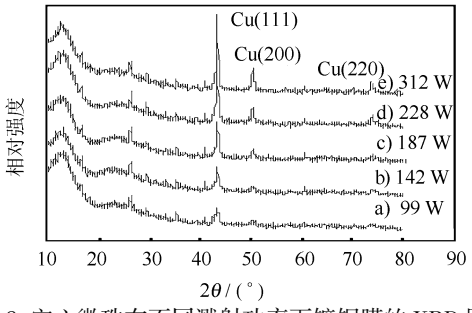


图 8 空心微珠在不同溅射功率下镀铜膜的 XRD 图谱

2.3 空心微珠表面镀镍膜

1) 表面形貌分析

以镍为靶材,选取 3 组共 12 种实验条件,对空心微珠表面进行了镀镍膜的试验. 实验条件说明如下:6# ~ 9#为第 1 组样品,溅射功率分别为 61 W,159 W,308 W 和 320 W,其余条件和 1#样品相同;10# ~ 13#为第 2 组样品,镀膜前空心微珠的装载量分别为 1.6 g,1.4 g,1.2 g 和 1.0 g,其余条件与 8#样品相同;14# ~ 16#为第 3 组样品,镀膜时间分别为 10 min,40 min,50 min 和 70 min,其它条件与 8#样品相同.

图 9 是镀镍膜的空心微珠反光照片,其表面光滑,反光点都集中在圆球的中心. 图 10 是镀镍膜的 SEM 照片,薄膜较均匀,表面上基本看不见大颗粒.

用 SPM 对 7#和 8#样品表面进行检测,图 11 为它们的三维表面形貌照片. 可以发现,利用磁控溅射方法所镀金属镍膜都是以岛状方式生长;随着溅射功率的增大,金属薄膜越粗糙,相应地金属岛就越大.

2) 薄膜厚度和成份分析

与测量铜膜厚度的方法一样,16#样品的背散射 SEM 照片如图 12 所示,从图中可看到,各截面处的镍膜厚度相差不大,薄膜的均匀性较好,所测点薄膜厚度约为 39 nm.

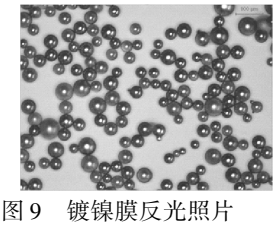


图 9 镀镍膜反光照片

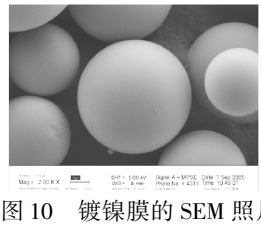
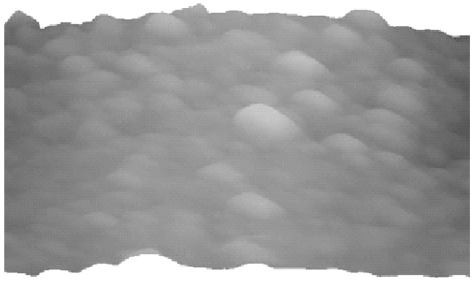
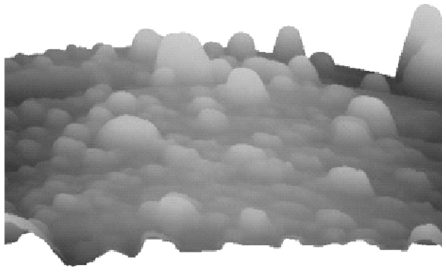


图 10 镀镍膜的 SEM 照片



a　溅射功率为 159 W 时的 SPM 照片



b　溅射功率为 308 W 时的 SPM 照片

图 11　不同溅射功率下镀镍膜空心微珠的三维 SPM 照片

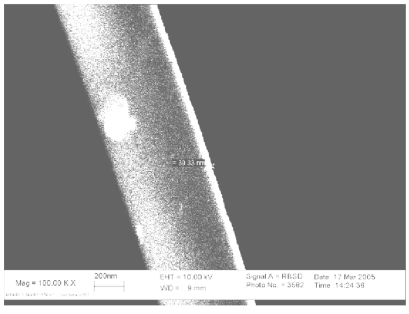


图 12　16#样品的背散射 SEM 照片

不同溅射功率时,6# ~9#样品膜厚度的变化如表 4 所示. 由表 4 可以看出,随着功率的降低,膜的厚度越来越薄,当功率为 61 W 时,镍膜的厚度很难在扫描电子显微镜下观察到,说明其膜已经相当薄. 另外,由于镍是铁磁性金属,在磁控溅射镀膜时,该金属的溅射率较低,而镍的溅射产额也比铜低,100 eV 时,铜的溅射产额为 0.48,而镍的溅射产额为 0.28. 这也说明,在相同时间内,镀铜比镀镍薄膜要厚的主要原因.

表 4　不同溅射功率下镀镍膜厚度的比较

样品号	溅射功率/W	薄膜厚度/nm
6	61	
7	159	25
8	308	42
9	320	45

注:所镀镍膜的厚度是用扫描电镜观察后取平均值得到.

用 ICP-AES 测量了第 3 组样品的化学成份,除了含有基底本身的成份外,其中还有金属镍,14# ~16#质量分数(镍的质量/镀镍空心微珠的质量)分别为 0.48%,1.75%,2.36% 和 3.31%. 从以上结果可以看出,镍的质量分数及膜厚随着溅射时间的增加而增加,图 13 给出了镍膜质量分数与溅射时间的实验关系曲线. 从图 13 中看出,镍的质量分数和溅射时间基本成线性关系.

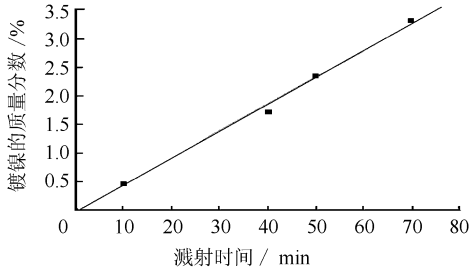


图 13　镀镍膜质量分数随溅射时间的变化图

3) 薄膜的结构分析

为了分析薄膜的晶体结构及晶体取向,分别对 3 组样品进行了 XRD 测试. 图 14 中 a) ~d) 为第 1 组样品的 XRD 谱图. 从图 14d 可以看出,衍射图谱除了出现了空心微珠原样的一些较弱的衍射峰外,在 2θ 为 44.5°,51.6° 和 76.2° 的位置出现了衍射峰,分别与 JADE-SCAN 软件中标准粉末 X 射线衍射卡第 65-0380# 纯金属 Ni 的(111),(200)及(220)晶面相对应. 由此可判断,在此条件下所制备的镍膜为面心立方结构.

从 XRD 谱图中还可看出,在溅射功率为61 W 时,没有出现镍的衍射峰,说明在此条件下制备的薄膜为非晶态镍;当溅射功率为 159 W 时,只在 2θ 为 44.5°的位置出现了较弱的衍射峰,说明在此条件下制备的镍膜已有结晶,大部分还是为非晶;随着溅射功率的增大,Ni 在(111),(200)及(220)晶面上的衍射峰都越来越强,结晶越来越好.

图 15 中 a) ~d) 为第 2 组样品的 XRD 谱图. 从图 14d 同样可以判断,在此条件下所制备的镍膜为面心立方结构.

从 XRD 谱图中还可看出,4 个样品在 Ni 的(111)晶面都出现了衍射峰,但只有 13#样品出现了 Ni 在(200)及(220)晶面上的衍射峰,别的样品都没出现;随着空心微珠装入量的减少,Ni 在(111)晶面上的衍射峰都越来越强,结晶也越来越好.

图 16 中 a) ~d) 为第 3 组样品的 XRD 谱图.

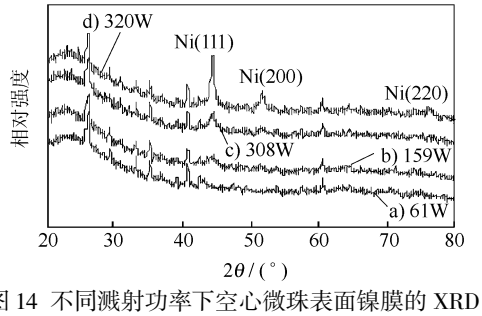


图 14　不同溅射功率下空心微珠表面镍膜的 XRD 图

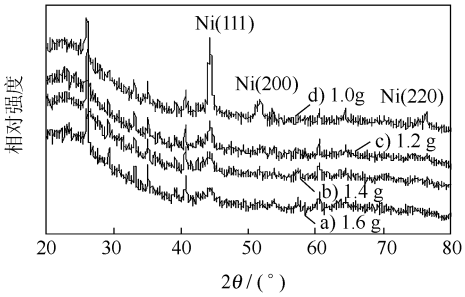


图 15 不同装载量空心微珠镀镍膜后的 XRD 图

从图 16 的 d)同样也可以判断,在此条件下所制备的镍膜为面心立方结构.

从 XRD 谱图中还可看出,在溅射时间为 10 min时,没有出现 Ni 的衍射峰,说明在此条件下制备的 Ni 膜为非晶态;当溅射时间为 40 min 和 50 min 时,只在 2θ 为 44.5°的位置出现了衍射峰,说明在此条件下制备的 Ni 膜也有结晶,但大部分为非晶;随着溅射时间的增加,Ni 在(111),(200)及(220)晶面上的衍射峰都越来越强,结晶越来越好.

通过以上分析可见,增加溅射时间或溅射功率或减少镀膜前空心微珠的装入量,都有利于薄膜形成结晶.

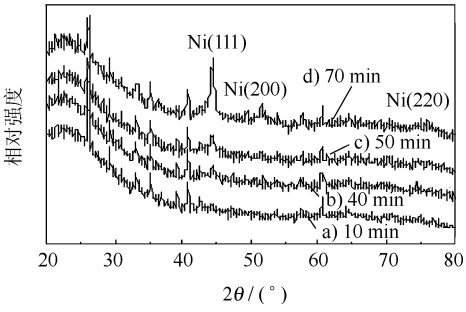


图 16 不同溅射时间下镀镍膜空心微珠的 XRD 图

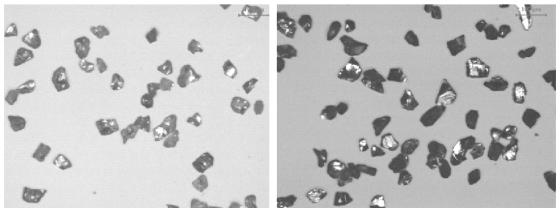
3 碳化硅颗粒表面镀膜实验

碳化硅是一种硬度高、高温强度大、抗蠕变、耐蚀、抗氧化、热膨胀系数小、热传导率高的无机材料. 实验所用的碳化硅颗粒密度为 3.114 g/cm^3. 实验条件与 1$^{\#}$样品实验条件相同. 主要实验和分析结果如下.

1) 表面形貌分析

在加热 150℃,镀膜时间 60 min,镀膜功率为 252 W 的条件下,对平均粒径为 60 μm 的碳化硅颗粒进行了镀镍实验,其实验结果如图 17 所示. 可以看出,经过镀膜以后,碳化硅表面已经镀上了均匀的镍膜,并且镀膜过程中,碳化硅颗粒能保持良好的分散状态.

2) 表面成份分析



a 镀膜前 b 镀膜后

图 17 平均粒径为 60 μm 的碳化硅颗粒镀膜前后的比较

图 18 为碳化硅颗粒镀膜前的某微区域的 X 射线能谱仪(EDS)照片,它表明,在未进行镀膜前,颗粒的主要成份为 SiC,同时含有极少量的 O 元素,但无 Ni 的存在. 图 19 为碳化硅颗粒镀镍膜后某微区域的 X 射线能谱仪(EDS)照片,从图中可以看出,有 Ni 的特征峰,但同时还出现了 Si,C 和 O 的特征峰,这是因为薄膜较薄的缘故. 但已经表明,碳化硅表面已经镀上了镍膜.

同时,利用 ICP-AES 测量了该样品的化学成份,除了含有碳化硅本身的成份外,其中还有金属 Ni,其质量分数为 0.63%.

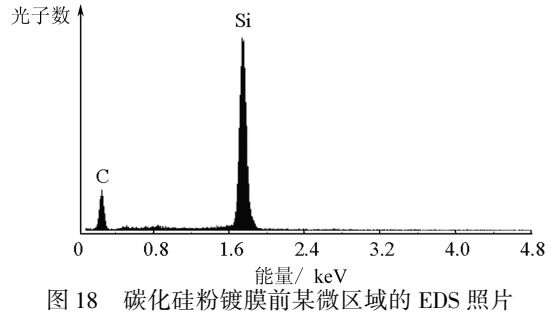


图 18 碳化硅粉镀膜前某微区域的 EDS 照片

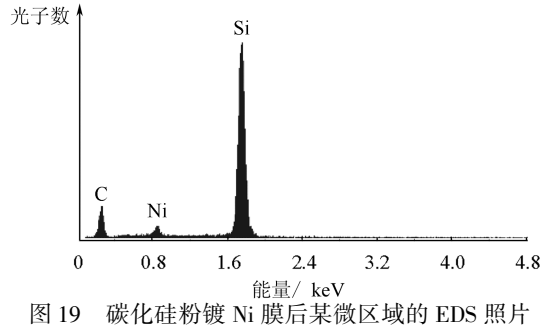


图 19 碳化硅粉镀 Ni 膜后某微区域的 EDS 照片

4 结 论

1) 本文用磁控溅射的方法,成功地在空心微珠表面镀上了金属铜膜和镍膜. 实验表明:通过控制空心微珠颗粒的运动,使每个微颗粒都能等概率地暴露其表面,从而在每个微颗粒表面都能镀上均匀、致密、附着力好的金属薄膜.

(下转第 1204 页)