

文章编号: 0258-7025(2007)06-0871-05

# 激光热处理对化学沉积 Ni-P 合金薄膜性能的影响

孔德军<sup>1,2</sup>, 张永康<sup>2</sup>, 陈志刚<sup>1</sup>, 张雷洪<sup>3</sup>, 鲁金忠<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 江苏工业学院机械工程系, 江苏 常州 213016  
<sup>2</sup> 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013  
<sup>3</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

**摘要** 用扫描电镜(SEM)观察了化学沉积 Ni-P 合金薄膜/单晶硅基体的结构与颗粒度,利用 X 射线衍射(XRD)技术测试了其化学沉积后的残余应力,测量了激光热处理后残余应力的变化规律,分析了残余应力对磨损性能及界面结合强度的影响。实验结果表明,化学沉积 Ni-P 合金薄膜/硅基体的残余应力均表现为拉应力,经过激光热处理后残余应力发生了变化,由高值的拉应力变为低值的拉应力或压应力;薄膜残余应力对其磨损性能有明显的影响,其磨损量随着残余应力的减小而减小;薄膜与基体结合强度随着残余应力的增大而减小,合理地选择激光热处理参数可以精确地控制薄膜残余应力,提高其结合强度。

**关键词** 薄膜; Ni-P 合金薄膜; 残余应力; 激光热处理; X 射线衍射法; 磨损性能; 界面结合强度

中图分类号 O 484 文献标识码 A

## Effects of Laser Heat Treatment on Properties of Ni-P Alloy Film by Chemical Deposition

KONG De-jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Yong-kang<sup>2</sup>,  
CHEN Zhi-gang<sup>1</sup>, ZHANG Lei-hong<sup>3</sup>, LU Jin-zhong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213016, China  
<sup>2</sup> School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China  
<sup>3</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** The structures and particle size of Ni-P alloy film coated on single crystal silicon substrate by chemical deposition were observed with scanning electron microscope (SEM), and its residual stresses after chemical deposition were measured by X-ray diffraction (XRD). At the same time, residual stresses of Ni-P alloy film coated on silicon substrate by laser heat treatment were measured, and effects of residual stress of the film on wear property and interfacial bonding strength were analyzed. The experimental results showed that residual stresses of Ni-P alloy film coated on silicon substrate by chemical deposition are behaved as tensile stress, its residual stresses vary after laser heat treatment, and high tensile stress is changed into low tensile stress or compressive stress. The effect of residual stress of the film on its wear property is obvious, and its wear extent decreases with fall of residual stress. Bonding strength of the film-substrate system decreases with residual stress increase, and reasonable parameters of laser heat treatment may control residual stress of the film accurately, and increase bonding strength of the film-substrate.

**Key words** thin films; Ni-P alloy film; residual stress; laser heat treatment; X-ray diffraction; wear property; interfacial bonding strength

收稿日期: 2006-09-06; 收到修改稿日期: 2006-12-20

基金项目: 江苏省研究生创新计划(XM05-32), 国家自然科学基金(50405035)和常州市攻关项目(CE2005009)资助项目。

作者简介: 孔德军(1966—), 博士研究生, 主要从事激光加工与 X 射线衍射应力检测技术的研究。

E-mail: kong-dejun@163.com

导师简介: 张永康(1963—), 男, 江苏人, 教授, 主要从事激光与物质相互作用的研究。E-mail: ykzhang@ujss.edu.cn

## 1 引 言

化学沉积方法制备的 Ni-P 非晶合金薄膜具有优良的磁性、耐磨、耐蚀,几乎是目前唯一应用于工业的非晶涂层,这些合金多数镀覆在金属或玻碳基体上<sup>[1~3]</sup>。由于合金中镍组分与硅材料之间良好的结合力,在半导体硅上沉积的镍基合金用于半导体金属接触中金层的底层,可以充分降低贵金属层的厚度,达到节约贵金属用量的目的<sup>[4,5]</sup>。非晶薄膜由于其结构上的特殊性可表现出种种突出的性能,因此对于非晶薄膜的残余应力研究越来越受到重视<sup>[6]</sup>。通过扫描电镜(SEM)研究了激光热处理后 Ni-P 合金薄膜的表面形貌和结构特征,用 X 射线衍射(XRD)法测试了 Ni-P 合金薄膜残余应力,讨论了残余应力的影响因素,并分析了薄膜残余应力的形成原因。

## 2 实验方法

非晶态 Ni-P 合金薄膜采用化学镀法制备,镀液组分是 1010 g/L 的  $\text{Ni}(\text{CHOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1010 g/L 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 1010 g/L 的  $\text{CH}_3\text{COONa}$  和 1010 g/L 柠檬酸三钠。镀件是硅(100)片(直径 310 cm,电阻率  $8 \sim 138 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ),镀槽温度为 363 K。相应的晶态薄膜是 0.1 MPa  $\text{N}_2$  气保护下,将所制得的非晶薄膜在 773 K 下加温 1 h 获得。

利用 X-350A 型 X 射线应力仪对试样进行残余应力分析,其实验参数为:管电压 22 kV,管电流 6 mA, Cr 靶  $K_\alpha$  辐射,准直管直径  $\phi 2$  mm,阶梯扫描步进角  $0.1^\circ$ ,时间常数 1 s,扫描起始角及终止角分别为  $120^\circ$  和  $70^\circ$ 。Ni-P 薄膜的 X 衍射峰如图 1 所示, Ni-P 薄膜出现了 3 个衍射峰,衍射峰取(222)晶面,应力常数  $K = -998$ 。

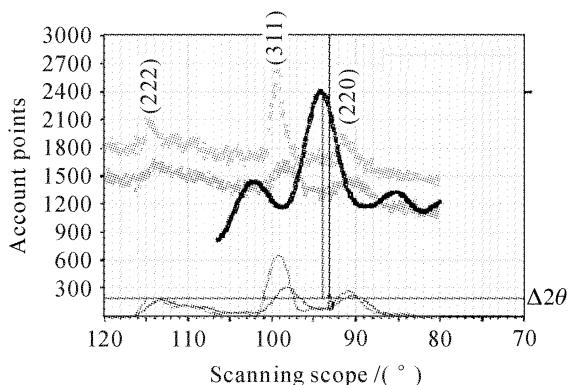


图 1 Ni-P 合金薄膜衍射峰

Fig. 1 Diffraction peak of Ni-P alloy film

## 3 结果与分析

### 3.1 表面形貌

图 2(a)为硅基体上 Ni-P 合金薄膜原始状态的表面形貌。化学沉积的 Ni-P 薄膜是由 Ni 和 P 原子随机排列堆积起来的,还有些微晶区为无定型的非晶态。此时薄膜抵抗局部塑性变形能力差,硬度较低,为 HV500~600 左右。在沉积后进行晶化处理,使非晶态转化为晶态,提高其硬度。

非晶膜不经氧化还原过程直接用  $\text{CO}_2$  激光处理后表面显示出凹坑形貌,这说明非晶膜在温度升高处理过程中,体内的应力变化是导致表面形貌改变的重要原因。非晶 Ni-P 合金薄膜加热到 600 K 附近时,非晶膜的基体中即产生晶核,然后这些晶核逐渐长大形成晶粒。非晶态晶化过程的第一阶段是其非晶纳米相转变为微晶,第二阶段便是微晶长大成为晶粒<sup>[7]</sup>。经 773 K 处理后的 Ni-P 合金薄膜已完成了晶化过程,膜层结构已处于晶态。

图 2(b)为非晶膜中的纳米相结构已转变为晶粒,颗粒尺寸变大,表面较为平坦,有明显的分层结构特征。表面没有棱状的颗粒特征说明非晶 Ni-P 晶化过程是一次晶化过程,即首先生成微晶 Ni,而后生成微晶 Ni 和 Ni-P,稳定相 Ni 从非晶基体中一次完成结晶,此时非晶体内的 P 原子将逐渐富集到其浓度达到形成 Ni-P 时为止,原子结构以四面体或多面体为主。

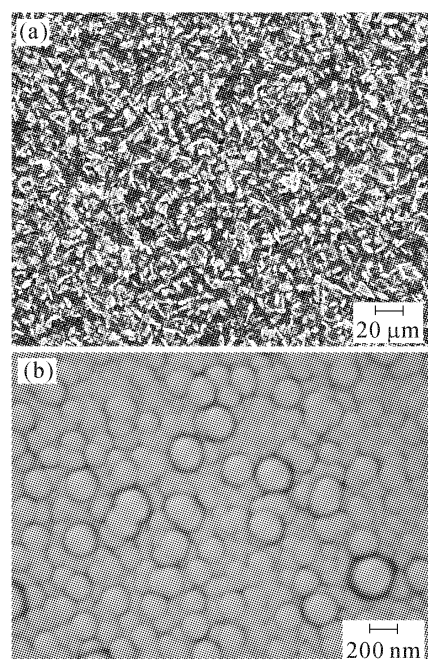


图 2 Ni-P 合金薄膜晶化态的表面形貌图

Fig. 2 Morphologies of Ni-P alloy film in crystallized state

### 3.2 激光功率对 Ni-P 合金薄膜硬度的影响

实验用 NEL-2500A 轴向快速流动工业 CO<sub>2</sub> 激光器对 Ni-P 合金薄膜进行热处理,其工艺参数为:功率 200~500 W,扫描速度 6 mm/s,光斑尺寸  $\phi 3.5$  mm,处理时 Ar 气保护。将 Ni-P 合金薄膜分别经激光功率为 200 W, 250 W, 300 W, 350 W, 400 W, 450 W, 500 W 下扫描后,测得的表面显微硬度值如图 3 所示。在激光功率为 350~450 W 下扫描的薄膜硬度表现为最高。这与添加微粒本身的硬度有关,添加微粒硬度越高,硬化效果越显著<sup>[8]</sup>。

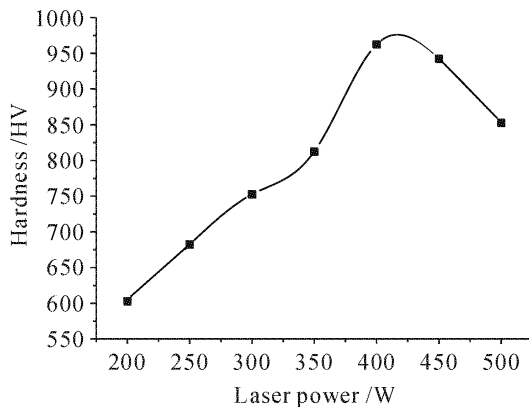


图 3 激光功率对 Ni-P 薄膜硬度的影响

Fig. 3 Effects of laser power on Ni-P film hardness

### 3.3 激光热处理对残余应力的影响

#### 3.3.1 激光功率的影响

不同激光功率作用下 Ni-P 合金薄膜残余应力的变化规律如图 4 所示。随着激光功率的升高, Ni-P 薄膜中的残余应力是先降低再升高,在激光功率为 400 W 左右时,残余应力表现为压应力。在热处理过程中,基体与薄膜的热胀系数不同会造成拉应力,且功率越高,冷却过程中引入的热拉应力就越大。同时,随着功率的提高, Ni-P 薄膜的马氏体转变温度也逐渐提高,则当薄膜冷却至室温时,马氏体相变表现为放热过程<sup>[7]</sup>,因此功率高的试样中马氏体相较多,由于马氏体相变体积膨胀效应产生的拉

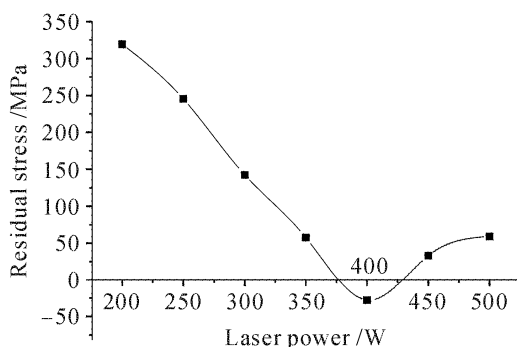


图 4 Ni-P 薄膜残余应力和激光功率的关系

Fig. 4 Residual stress of Ni-P film versus laser power

应力释放就较多<sup>[8]</sup>。

当激光功率升高时,马氏体相变效应造成的拉应力<sup>[9]</sup>释放程度要超过热胀系数差异造成的热拉应力升高程度,所以总体表现为残余应力随功率升高而降低;当功率超过 400 W 后,热胀系数差异造成的热拉应力升高将超出马氏体相变效应造成的拉应力释放,导致残余拉应力升高。

#### 3.3.2 薄膜厚度方向上的残余应力

用 XF-1 电解抛光机对 250 W 激光功率作用下的薄膜表面抛光,抛光液为高氯酸饱和溶液;用 CT-A 型电脑智能测厚仪测量每次抛光深度为 0.1  $\mu\text{m}$ ,用 X 射线衍射法分别测出不同厚度的薄膜残余应力, Ni-P 薄膜残余应力与膜厚的关系如图 5 所示。结果表明,在基体和薄膜材料的结构和力学参数等相同的条件下,随着薄膜厚度的增加,残余应力不断减小。 Ni-P 薄膜的制备过程也就是 Ni, P 原子在基体上沉积的过程。薄膜的生长过程主要有<sup>[10]</sup>核生长型、层生长型和层核生长型。而在半导体表面上形成的金属薄膜通常呈层核生长型模式,晶格不匹配和热不匹配造成的应力主要是在基体与薄膜的界面附近区域中。因此在沉积过程中,靠近基体的薄膜粒子完成形核长大并形成几个原子层的连续膜层后,不匹配的影响逐渐减弱,而在这几个单原子层之上的成膜粒子便以层生长型模式逐层继续生长,其受热不匹配及晶格不匹配的影响也就逐渐减小。因此当薄膜沉积完成并经晶化退火后,应力在薄膜厚度方向上形成一个由界面向外表面逐渐减小的应力梯度。薄膜厚度越大,其应力的平均值就越小。

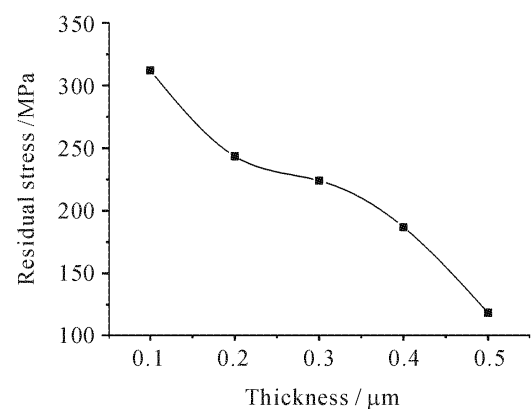


图 5 残余应力和 Ni-P 薄膜厚度的关系

Fig. 5 Residual stress versus thickness of Ni-P film

测试结果表明,化学沉积条件下制得的 Ni-P 薄膜的残余应力几乎都为拉应力。可认为其残余应力主要是因为薄膜与硅基体的晶格不匹配和热胀系数

不匹配等原因造成的<sup>[11,12]</sup>。由于 Ni-P 薄膜和硅之间没有任何匹配关系的非共格晶界,即由晶格不匹配造成的弹性畸变是少量的;而 Ni-P 薄膜与硅的热胀系数却相差近 3 倍(前者为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,后者为 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),导致在非晶态薄膜的热处理冷却过程中, Ni-P 薄膜收缩明显大于硅基底的收缩,从而造成 Ni-P 薄膜中的残余拉应力。如果 Ni-P 薄膜在热处理过程中产生马氏体相变,其相变的体积膨胀效应将会使薄膜中的残余拉应力得到部分释放。

### 3.4 残余应力对磨损性能的影响

激光作用下不同残余应力的 Ni-P 合金薄膜用 M-2000 型摩擦磨损试验机做磨损实验。实验载荷为 150 N,转速为 200 r/min,磨损时间为 1 h。两试样磨损好后,用丙酮溶液将试样表面彻底洗干净。烘干后,再在电子天平上测出其质量。实验测得的激光热处理后不同残余应力下薄膜的磨损量百分比如表 1。

表 1 激光热处理后薄膜磨损量的百分比  
Table 1 Percentages of film wear extent by laser heat treatment

Residual stresses /MPa	Before test /g	After test /g	Film wear /%
330	15.6778	15.6761	0.0108
240	16.2042	16.2028	0.0086
150	15.4892	15.4884	0.0077
75	16.1357	16.1449	0.0005
-30	15.6421	15.6415	0.0038
60	16.2413	16.2406	0.0043
40	15.8234	15.8229	0.0032

由表 1 可知,薄膜残余应力对其磨损性能有明显的影 响,磨损量百分比随着残余应力的减小而减小,减小薄膜中残余应力有利于提高耐磨性,因而可以通过激光热处理调整薄膜残余应力,以达到提高其耐磨性的目的。

### 3.5 残余应力对界面结合强度的影响

采用划痕法测量了不同激光功率作用下的残余应力对 Ni-P 合金薄膜结合强度的影响,其结合强度用刚好划透薄膜所施的临界载荷  $L_c$  来表征。仪器为 WS-97 型自动划痕试验机。压头尖端半径 200  $\mu\text{m}$ ,加载速度 50 N/min,终止载荷 100 N,扫描速度 4 mm/min,划痕长度 4 mm。薄膜结合强度与残余应力的测试结果如图 6 所示。

由图 6 可知,临界载荷  $L_c$  随着薄膜残余应力的

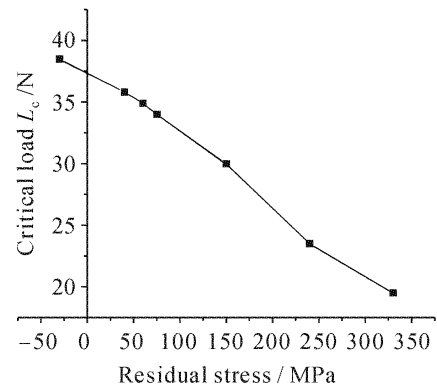


图 6 残余应力与临界载荷的关系

Fig. 6 Residual stress versus critical load

增大而减小。小的薄膜应力预示着其有较好的附着性。只有薄膜与基体间结合应力大于薄膜残余应力,才能保证膜基界面的良好结合<sup>[12]</sup>。无论是拉应力作用,还是压应力作用,都会在界面产生剪应力。而当剪应力大于薄膜与基体界面间附着力时,薄膜就会发生开裂、翘曲或脱落等现象。残余应力越小,膜基结合强度越大,这是因为薄膜与基体材料不同,表面残余应力的存在阻碍了裂纹的产生与扩展<sup>[13]</sup>。然而对于基体表面的薄膜,无论是压应力还是拉应力都将对膜基结合强度产生不利的影 响,都会降低膜基结合强度<sup>[14]</sup>。因此在薄膜制备过程中要求获得残余内应力最小的薄膜,以尽量减小膜内残余应力的影响,提高薄膜与基体的结合强度。

## 4 结 论

化学沉积条件下制得的 Ni-P 薄膜残余应力几乎都为拉应力,其影响因素为基体与薄膜的物性参数,且随着薄膜厚度增加,残余应力不断减小,薄膜厚度越大,其应力平均值就越小。

Ni-P 薄膜残余应力随着激光热处理功率增加,是先降低再升高,在激光功率为 400 W 左右时,其残余应力表现为压应力,有利于提高薄膜与基体结合强度。

薄膜残余应力对其磨损性能有明显的影 响,其磨损量随着残余应力减小而减小。

Ni-P 薄膜与基体结合强度随着薄膜残余应力增大而减小,减小薄膜残余应力有利于提高其界面结合强度。

## 参 考 文 献

- 1 Zhang Guoqing, Yao Suwei, Guo Hetong *et al.*. Electroplating and characterization of amorphous nickel-phosphorus film on

- single crystal silicon [J]. *Chemical Industry and Metallurgy*, 1997, **18**(2):176~179  
张国庆,姚素薇,郭鹤桐等. 单晶硅上电沉积 Ni-P 非晶薄膜及其表征[J]. 化工冶金, 1997, **18**(2):176~179
- 2 Wu Yucheng, Liu Yu, Zheng Yuchun *et al.*. Deposition microstructure and properties of amorphous NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite [J]. *Journal of Hefei University of Technology*, 1999, **22**(1):44~47  
吴玉程,刘玉,郑玉春等. 非晶态 NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的沉积组织与特性研究[J]. 合肥工业大学学报, 1999, **22**(1):44~47
- 3 Min Chieh Chou, Ming Der Ger, Shih Tsung Ke *et al.*. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **92**:146~151
- 4 Liu Qiming, Gan Fuxi. Changes of properties and structure in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> semiconductor films induced by light illumination [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(10):925~928  
刘启明,干福熹. 非晶 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 半导体薄膜在激光作用下的性能及结构研究[J]. 中国激光, 2002, **A29**(10):925~928
- 5 Chen Yuqiu, Luo Huiqian, Sun Peizhen. Ni-P compound chemical deposition on cold die steel [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2001, (5):40~42  
陈钰秋,罗慧倩,孙培祯. 工模具钢表面 Ni-P 化学复合镀[J]. 金属热处理, 2001, (5):40~42
- 6 Wang Deying, Xu Youron, Zhang Haoming *et al.*. Preparation technology, structures and properties of Ni-P, Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorphous electrodeposits [J]. *Journal of Functional Materials Contents*, 1998, **29**(5):502~505  
王德英,徐有容,张浩民等. 电沉积 Ni-P, Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非晶态合金及其结构、性能研究[J]. 功能材料, 1998, **29**(5):502~505
- 7 E. S. Puchi, M. H. Staia, H. Hintermann *et al.*. Influence of Ni-P electroless coating on the fatigue behavior of plain carbon steels [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **290-291**:370~375
- 8 Fu Guangsheng, Chu Lizhi, Zhou Yang *et al.*. Influence of pulse repetition rate on morphology of nanocrystalline silicon film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1254~1257  
傅广生,褚立志,周阳等. 激光脉冲频率对纳米 Si 晶薄膜形貌的影响[J]. 中国激光, 2005, **32**(9):1254~1257
- 9 Wei Shiqiang, Wang Xiaoguang, Yin Shilong *et al.*. Annealing crystallization and catalytic performances of ultrafine NiB and NiP amorphous alloys [J]. *Chinese J. Catalysis*, 2001, **22**(2):113~118  
韦世强,王晓光,殷士龙等. NiB 和 NiP 超细非晶态合金的退火晶化行为及催化性能[J]. 催化学报, 2001, **22**(2):113~118
- 10 Zone-Ching Lin, Wun-Ling Lai, H. Y. Lin *et al.*. Residual stresses with different tool flank wear lengths in the ultra-precision machining of Ni-P alloys [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, **65**:116~126
- 11 Yu Jian, Cao Yang, Sun Yaru. Composite chemical NiP-ZrB<sub>2</sub> plating [J]. *Surface Technology*, 2006, **35**(1):53~54  
于锦,曹阳,孙雅茹. NiP-ZrB<sub>2</sub> 化学复合镀研究[J]. 表面技术, 2006, **35**(1):53~54
- 12 Chen Zhaojiang, Fang Jianwen, Wang Zhihai. Thermal characterization of film-on-substrate systems by laser photothermal reflectance technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3):385~390  
陈赵江,方健文,王志海. 激光光热反射技术对薄膜热物性的表征[J]. 中国激光, 2006, **33**(3):385~390
- 13 Y. C. Zhou, Z. Y. Yang, X. J. Zheng. Residual stress in PZT thin film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **162**:202~211
- 14 Wolfgang Haiss, Richard J. Nichols, Jürgen Kurt Sass. In situ monitoring of intrinsic stress changes during copper electrodeposition on Au (III) [J]. *Surface Science*, 1997, **338**:141~149