

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.006

## 电镀参数对电镀镍层性能的影响

李彭瑞\*, 任春江, 章军云, 陈堂胜

(南京电子器件研究所化合物部, 江苏 南京 210000)

**摘要:** 采用脉冲电流方法制备电镀镍层, 并利用扫描电镜、光学轮廓仪、硬度计等测试方法研究了电镀参数中的溶液温度和 pH 对电镀镍层的表面形貌、粗糙度、显微硬度和 SiC/Ni 刻蚀选择比的影响。结果表明: 当镀液温度在 45~60 °C 时, 镀镍层表面形貌变化不大, 但是随着镀液温度的升高和镀液 pH 的增大, 粗糙度呈先减小后增大的趋势, 显微硬度和 SiC/Ni 刻蚀选择比均呈先增大后减小的趋势。电镀液温度为 55 °C, pH 在 4.0~4.4 时, 可获得具有良好的质量、显微硬度且 SiC/Ni 刻蚀选择比的镍镀层。

**关键词:** 电镀镍; 微观结构; 显微硬度; SiC/Ni; 工艺参数

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Effect of Electroplating Parameters on the Performance of Electroplating Nickel Layer

LI Pengrui\*, REN Chunjiang, ZHANG Junyun, CHEN Tangsheng

(Nanjing Electronic Devices Institute, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** The electroplating nickel layer was prepared by pulse current method, and the effects of solution temperature and pH on the surface morphology, roughness, microhardness and SiC/Ni etching selectivity ratio of electroplating nickel layer were investigated by scanning electron microscope, optical profilometer and hardness tester. The results showed that when the bath temperature increased from 45 °C to 60 °C, the surface morphology of nickel plating layer had little change, but with the increase of bath temperature and pH, the roughness decreased first and then increased, the microhardness and the SiC/Ni etching selection ratio both increased first and then decreased. When the bath temperature was 55 °C and pH was 4.0-4.4, the nickel coatings with good quality, microhardness and etching selectivity ratio of SiC/Ni can be obtained.

**Keywords:** nickel plating; microstructure; microhardness; SiC/Ni; process parameters

碳化硅(SiC)作为第三代宽禁带半导体材料, 具有良好的热导性、宽带隙、大击穿电场等优良特性, 被广泛应用于高温、高频、大功率等电子器件上<sup>[1]</sup>。但是由于碳化硅具有很高的硬度和化学稳定性, Si-C 键合能较大导致湿法刻蚀无法达到要求, 因此针对深孔或高台阶刻蚀多采用感应耦合等离子体(ICP)对 SiC 进行刻蚀, 目前研究人员系统研究了

ICP刻蚀条件、气体组成等各种工艺条件对 SiC 刻蚀的影响<sup>[2-4]</sup>; 其中镍作为刻蚀掩膜层被广泛应用于刻蚀 SiC 中, 因此镍的耐刻蚀性很重要, 在一定程度上决定了刻蚀过程中的 SiC/Ni 的选择比(SiC 刻蚀量与 Ni 刻蚀量的比值), 在同等刻蚀条件下, 镍消耗少, SiC/Ni 的选择比就高, 则所需镍层就薄, 从而减少了工艺时间, 提高了工艺效率。

收稿日期: 2021-09-07

修回日期: 2021-10-15

作者简介: 李彭瑞(1988—), 男, 硕士, 工程师, email: pary\_li@163.com

电镀镍作为防护装饰性镀层、镀银或镀金的扩散阻挡层、镀铬的中间层等被广泛应用于汽车、机械、仪表及日用工业品中。电镀镍的相关工艺条件如阴极电流密度、电解液温度、pH、溶液组成等对镀镍层组织、力学性能的影响都有较多的研究<sup>[5-7]</sup>,其中氨基磺酸盐溶液体系由于工艺范围较宽、电镀镍层的内应力相对较低和综合性能较好而获得广泛研究。电镀镍作为刻蚀掩膜层在 ICP 刻蚀中的研究也有相关报道,根据刻蚀原理,干法刻蚀主要由化学和物理双作用影响,受刻蚀气体粒子与镀层反应速率和粒子对镀层的表面轰击等综合影响。本文采用氨基磺酸盐体系,研究了溶液温度和 pH 对电镀镍层的表面形貌、粗糙度、硬度和 SiC/Ni 选择比的影响,以获得最佳的电镀镍工艺条件。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验

电镀镍采用氨基磺酸盐型,其基本组成为:氨基磺酸镍 450 g/L、硼酸 40 g/L、溴化镍 20 g/L。阴极为 SiC 片,尺寸为 30 mm×30 mm,先将阴极表面清洗干净,然后放入溅射台中溅射一层电镀种子层,通过光刻等工艺获得所需的待镀 SiC 阴极,之后进行电镀镍。电镀镍工艺条件:电镀采用脉冲电源,阴极平均电流密度为 1.4 A/dm<sup>2</sup>,镀液温度为 45 ~ 60 °C, pH 为 3.6 ~ 4.8。

### 1.2 测试方法

采用 Nova NanoSEM 650 型扫描电子显微镜(SEM)观察电镀镍层的表面形貌;采用 Sensofar S NEOX 3D 光学轮廓仪测量电镀镍层的表面粗糙度,每个试样测量 5 次,取其平均值;采用 Microtech MX7 型数显硬度计测定其显微硬度,取 5 次测定结果的平均值;采用 Dektak XT 型台阶仪测量电镀镍层刻蚀前( $D_1$ )、后( $D_2$ )的厚度,并用扫描电子显微镜测量 SiC 刻蚀后深度  $H$ ,然后计算 SiC/Ni 的选择比即  $[H/(D_1-D_2)]$ ,其中  $D_1$ 、 $D_2$  和  $H$  单位皆为  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀液温度对镀镍层表面形貌的影响

图 1 为不同镀液温度下的电镀镍层表面形貌,此时 pH 为 4.0±0.1。从图 1 中可以看出:当镀液温度由 45 °C 升高到 60 °C 时,镀液温度对镀镍层表面形貌影响不大。这是因为随着镀液温度的升高,一方

面在一定程度上提高了阴极极限电流密度,起到间接细化晶粒的作用<sup>[7]</sup>,另一方面温度的升高促进了晶粒的长大,易形成粗晶,弱化了镀层的致密性,两者综合作用使得镀层表面形貌变化不大。

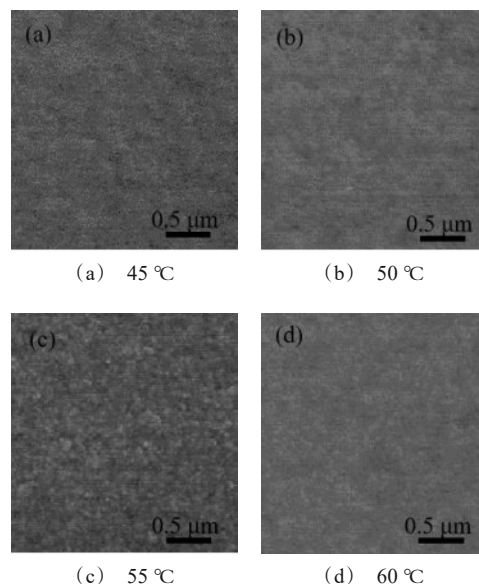


图 1 不同镀液温度下的镀镍层表面形貌  
Fig.1 Surface morphology of electroplating Ni prepared at different temperatures

### 2.2 镀液温度对镀镍层粗糙度的影响

表 1 为不同镀液温度下的镀镍层粗糙度。由表 1 结果可知:镀镍层粗糙度随着镀液温度的升高呈先减小后增大的趋势。传统电沉积理论认为镀层粗糙度的大小主要受过电位和晶粒大小支配,晶粒尺寸小的镀层表面粗糙度较低<sup>[8]</sup>。由图 1 可知,温度由 45 °C 升到 50 °C 时镀层的晶粒细化,因此粗糙度逐渐减小;当镀液温度继续升到 60 °C 时镀镍层的粗糙度却逐渐变大,这是温度升高易形成粗晶,同时较高的温度促进了氨基磺酸根离子在阳极的氧化反应,氧化产物在阴极进一步被还原生成硫等副产物<sup>[9]</sup>,进而被夹在镀层中,两者综合作用使得粗糙度增大。

### 2.3 镀液温度对镀镍层性能的影响

图 2 为镀液温度对镀镍层的显微硬度和刻蚀 SiC/Ni 选择比的影响。从图 2 中可以看出:随着镀液温度的升高,镀镍层的显微硬度和 SiC/Ni 的刻蚀选择比均呈先增大后减小的趋势。材料的力学性能与材料的微观组织、晶粒大小和材料致密度等密切相关。由 Hall-Petch 关系<sup>[10]</sup>可知,镀层的硬度与平

均晶粒尺寸呈反比,平均晶粒尺寸越小,镀层的硬度越高,由图1知晶粒尺寸随着镀液温度升高而减小,因此相应的硬度也随之变大;当镀液温度升到60℃时,镀层易生成粗晶,同时氨基磺酸根离子的氧化分解产生的副产物夹杂到镀层中,从而使得镀镍层显微硬度降低。结合图1可知,当镀液温度升到55℃时其镀镍层晶粒较小,缺陷少,导致刻蚀等离子体对Ni层的刻蚀量少,从而提高刻蚀SiC/Ni的选择比;当镀液温度升高到60℃时,氨基磺酸根离子在阳极表面氧化分解生成的硫等副产物变多,影响了镀镍层粗糙度和硬度,使得镀镍层缺陷增多,质量变差,导致了Ni易被刻蚀,降低了SiC/Ni的刻蚀选择比。

表1 不同镀液温度下的镀镍层粗糙度

Tab.1 Surface roughness of electroplating Ni prepared at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	45	50	55	60
粗糙度/nm	24.77	16.52	21.05	26.08

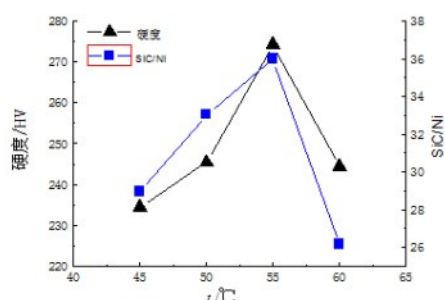


图2 镀液温度对镀镍层的显微硬度和SiC/Ni刻蚀选择比影响

Fig.2 Effects of temperature on microhardness and SiC/Ni etching selection ratio of electroplating Ni

## 2.4 pH对镀镍层表面形貌的影响

图3为不同pH下的镀镍层表面形貌,温度为55℃。从图3可以看出:当pH小于4.4时随着pH增大其晶粒尺寸逐渐变小、表面逐渐致密平整。随着pH增大, $\text{OH}^-$ 离子浓度增大,阴极逐渐形成氢氧化镍并夹杂在镀层中,影响了镀层质量;但是当溶液pH过低会引发镀层表面针孔和阳极钝化等问题,不易得到表面理想的样品<sup>[11]</sup>。因此电镀溶液须选择适当的pH。

## 2.5 pH对镀镍层粗糙度的影响

从表2中可以看出,镀镍层粗糙度随pH呈先降低后增加趋势。传统电沉积理论认为镀层粗糙度的

大小主要受过电位和晶粒大小支配,晶粒尺寸小的镀层表面粗糙度较低<sup>[8]</sup>,因此其粗糙度随着pH增大而逐渐减小;当pH大于4.4时,阴极形成的氢氧化镍等夹杂在镀层表面,使得粗糙度增大。

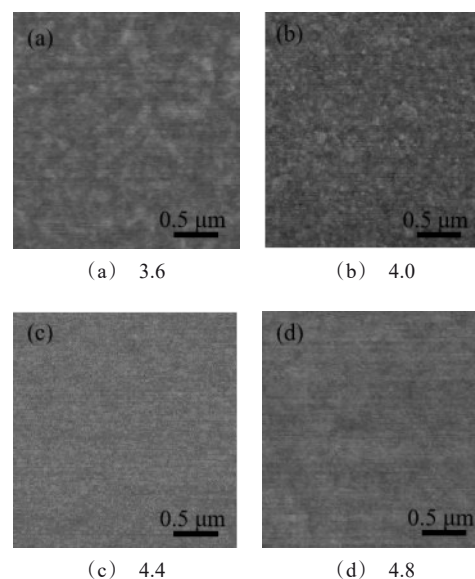


图3 不同pH下的镀镍层表面形貌图

Fig.3 Surface morphology of electroplating Ni prepared at different pH

表2 不同pH下的镀镍层粗糙度

Tab.2 Surface roughness of electroplating Ni prepared at different pH

pH	3.6	4.0	4.4	4.8
粗糙度/nm	23.80	21.05	20.30	23.43

## 2.6 pH对镀镍层性能的影响

从图4中可以看出:镀镍层的显微硬度和刻蚀SiC/Ni选择比均随着pH增大呈先增大后减小趋势。当pH从3.6逐渐增大到4.4时,由图3知镀层表面越来越致密,且晶粒越来越小,根据Hall-Petch关系可知,硬度则越来越大。当pH大于4.4时,粗糙度增加,镀层中的空隙、空位等缺陷会导致硬度下降<sup>[12]</sup>。这说明适当的pH不仅可以有效阻止阴极附近氢气的形成,而且还可以有效阻止氢氧化镍的形成,从而有效阻止氢气、氢氧化镍等物质进入到镀镍层中破坏镍层的组织结构。镀镍层结构随着pH增大先细化后疏松,以及镀镍层显微硬度随着pH增大先变大后减小,使得SiC/Ni的刻蚀选择比先增大后减小。



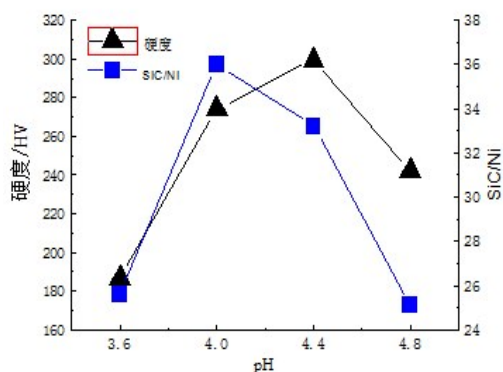


图4 pH对镀镍层的显微硬度和刻蚀 SiC/Ni 选择比影响  
Fig.4 Effects of pH on microhardness and SiC/Ni etching selection ratio of electroplating Ni layer

### 3 结论

(1)随着镀液温度的升高(45 ℃至 60 ℃),镀镍层表面形貌变化不大。随着镀液 pH 的增大,镀层表面先致密后变疏松。镀镍层粗糙度随温度和 pH 的增加呈先减小后增大的趋势,镀镍层的显微硬度和 SiC/Ni 的刻蚀选择比均呈先增大后减小的趋势。

(2)选择电镀液温度为 55 ℃,pH 在 4.0 ~ 4.4 间,可获得质量良好且 SiC/Ni 刻蚀选择比高的镍镀层。

### 参考文献

- [1] Bhatnager M, Baliga B J. Comparison of 6H-SiC, 3C-Si, and Si for power devices[J]. IEEE Trans Electron DEV, 1993, 40(3): 645-655.
- [2] 刘海琪, 王泉慧, 焦刚, 等. GaN 功率 MMIC 背面通孔工艺优化及可靠性分析[J]. 固体电子学研究进展, 2011, 31(5): 438-488.  
Liu H Q, Wang Q H, Jiao G, et al. Via-hole etch process optimization and reliability analysis for GaN power MMIC [J]. Research & Progress of SSE, 2011, 31(5): 438-488 (in Chinese).
- [3] 崔海波, 梁庭, 熊继军, 等. 碳化硅 ICP 刻蚀速率及表面形貌研究[J]. 仪表技术与传感器, 2015, 392(9): 1-7.  
Cui H B, Liang T, Xiong J J, et al. Study on etch rate and surface morphology of silicon carbide by ICP [J]. Instrument Technique and Sensor, 2015, 392(9): 1-7 (in Chinese).
- [4] 商庆杰, 王敬松, 高渊, 等. SiC 基芯片背面通孔刻蚀工艺研究[J]. 半导体技术, 2016, 41(7): 527-531.  
Shang Q J, Wang J S, Gao Y, et al. Study on the backside

via hole etch process of SiC-based chips [J]. Semiconductor Technology, 2016, 41(7): 527-531 (in Chinese).

- [5] 孙林, 谢新根, 程凯, 等. 电镀参数对薄膜电路镀镍层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 28-33.  
Sun L, Xie X G, Cheng K, et al. Effects of electroplating parameter on the performance of nickel-plating layer on thin film circuits [J]. Plating and Finishing, 2018, 40(8): 28-33 (in Chinese).
- [6] 吕镖, 胡振峰, 汪笑鹤, 等. 电流密度对镍镀层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 66-71.  
Lv B, Hu Z F, Wang X H, et al. Effect of current density on the microstructure and properties of plated nickel coating [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(4): 66-71 (in Chinese).
- [7] 李家明, 史忠丰, 蔡成翔. 平行冲刷给液电沉积镍层的显微硬度研究[J]. 电镀与环保, 2014, 34(1): 13-15.  
Li J M, Shi Z F, Cai C X. An investigation on microhardness of nickel coating electrodeposited by parallel flushing electrolyte [J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(1): 13-15 (in Chinese).
- [8] 吕镖, 汪笑鹤, 胡振峰, 等. 温度对柔性摩擦辅助电沉积镍镀层组织结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(7): 1706-1712.  
Lv B, Wang X H, Hu Z F, et al. Effect of temperature on microstructure of flexible friction assisted electrodeposited Ni coating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(7): 1706-1712 (in Chinese).
- [9] 张海燕, 曾良宇. 氨基磺酸盐阳极分解历程探讨[J]. 材料保护, 1985, (5): 37-41.  
Zhang H Y, Zeng L Y. Mechanism of anodic decomposition in sulfamate solution [J]. Journal of Materials Protection, 1985, (5): 37-41 (in Chinese).
- [10] 邹章雄, 项金钟, 许思勇. Hall-Petch 关系的理论推导及其适用范围讨论[J]. 物理测试, 2012, 30(6): 13.  
Zou Z X, Xiang J Z, Xu S Y. Theoretical derivation of Hall-Petch relationship and discussion of its applicable range [J]. Physics Examination and Testing, 2012, 30(6): 13 (in Chinese).
- [11] Qian J Q, Li H T, Li P R. Effect of technology parameters on microstructure and properties of electroforming nickel layer [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(7): 1758-1762.
- [12] El-Sherik A M, Erb U, Palumbo G, et al. Deviations from Hall-Petch behavior in as prepared nanocrystalline nickel [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 27 (9): 1185-1188.