

# 溅射技术对 BT 板表面铜膜结构和电性能的影响

钟利, 陈美艳\*, 刘旋, 张悦, 姚可

(核工业西南物理研究院, 成都 610207)

**摘要:** **目的** 为了对比不同技术制备的导电铜膜的性能, 分别以直流磁控溅射镀膜技术和高功率脉冲磁控溅射镀膜技术在 BT 树脂材料表面沉积铜膜。**方法** 通过检测铜膜的表面微观形貌、化学元素成分、物相结构和孔隙率, 对铜膜的微观状态进行对比和分析, 并结合铜膜的宏观电性能, 对不同镀膜过程中的成膜机理、影响参数及规律展开研究。**结果** 研究证明, 直流磁控溅射铜膜的结晶度更高, 但高功率脉冲铜膜的孔隙率更低、晶粒更细小、相对纯度更高, 虽然高功率磁控膜具有更好的微观性能, 但薄膜的电性能受到晶粒取向、晶界长度等多种因素的影响, 高功率磁控溅射膜中的微观优势并未产生明显作用, 反而呈现出较直流磁控膜更弱的导电性: 经测试, 直流磁控铜膜方阻为  $23 \text{ m}\Omega/\square$ , 高功率脉冲铜膜的方阻为  $337 \text{ m}\Omega/\square$ 。**结论** 采用直流磁控和高功率脉冲磁控技术都能在 BT 板表面镀覆性能优良的铜膜, 从而实现高聚合树脂材料的表面金属化处理, 虽然高功率脉冲铜膜具有更好的微观性能, 但电性能却远不及直流磁控溅射铜膜, 目前在工程实际应用上还不能完全取代直流磁控, 仍需针对膜层物相调控、纯度和电性能等方面展开持续深入的研究。

**关键词:** 高功率脉冲磁控镀膜; 直流磁控溅射镀膜; BT 板; 表面金属化; XPS

**中图分类号:** TQ316.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)08-0227-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.08.021

## Effect of Sputtering Technique on the Structure and Electrical Properties of Copper Films on the Surface of BT Plates

ZHONG Li, CHEN Meiyang\*, LIU Xuan, ZHANG Yue, YAO Ke

(Southwest Institute of Physics, Chengdu 610207, China)

**ABSTRACT:** High-power pulsed magnetron sputtering coating technology (short in HiPIMS) is an advanced surface modification technology which uses pulsed transient high energy current density of the ion beam to form coatings on the surface of the substrate and controls the rate of temperature rise of the substrate and the microscopic properties of coatings by reducing the average power. Therefore, it has received widespread attention and vigorous development in recent years, but its in-depth comparison with the DC magnetron sputtering technology (short in DCMS) is not sufficient yet. Due to the large differences in physical and chemical properties and poor compatibility between the BT resin material and the copper coating, the interface bonding strength is low between the substrate and the coating, which becomes the source of defects such as microcracks in the

收稿日期: 2024-07-11; 修订日期: 2025-02-20

Received: 2024-07-11; Revised: 2025-02-20

基金项目: 中核集团青年英才项目 (2023JZYF-01, 2022JZYF-04); 西物创新行动项目 (202301XWCX003)

Fund: CNNC Young Talent Program (2023JZYF-01, 2022JZYF-04); SWIP Innovation Action Program (202301XWCX003)

引文格式: 钟利, 陈美艳, 刘旋, 等. 溅射技术对 BT 板表面铜膜结构和电性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(8): 227-234.

ZHONG Li, CHEN Meiyang, LIU Xuan, et al. Effect of Sputtering Technique on the Structure and Electrical Properties of Copper Films on the Surface of BT Plates[J]. Surface Technology, 2025, 54(8): 227-234.

\*通信作者 (Corresponding author)

coating. The work aims to study the microscopic and macroscopic properties of copper films deposited on BT resin materials by DCMS and HiPIMS respectively. The BT resin was cut into long rectangles of 20 mm×20 mm×1 mm as the base material and ultrasonically cleaned by acetone and anhydrous ethanol and dried. The base material was cleaned and activated through glow sputtering by a low-energy, wide-amplitude and large-current ion beam generated by the filamentless bar-Hall ion source under the vacuum condition of  $3\times 10^{-3}$  Pa, and then the copper film was deposited by DCMS and HiPIMS respectively. The current of DCMS was 2 A, the peak current and the average power of HiPIMS were 60 A and 400 W correspondingly, and the thicknesses of both copper films were 1  $\mu\text{m}$ . Then, the microstructure of the films was observed by a scanning electron microscope (FEI-NOVA NANO 230 type) and the component was analyzed by the EDS spectrum of each selected point taken by an energy spectrometer (X-MAX5 type). The density of the surface copper film was analyzed by MIP method and the phase composition was investigated by an X-ray diffractometer (EMPYREAN). The bonding strength between the film layer and the base was qualitatively judged by the scratch test and quantitatively characterized by the pull-off test referring to the standard GB/T9286-2021. The square resistance of the thin layer was tested by a dual electric measurement instrument with four probes (RTS-5). Two well-formed metallic copper coatings are successfully deposited on the surface of BT resin material by both DCMS and HiPIMS. The coating deposited by DCMS has higher crystallinity while the coating deposited by HiPIMS has lower porosity, finer grains and higher relative purity. Although the HiPIMS coating has better microscopic properties, the advantage does not have an obvious effect in conductivity because of that the electrical properties is much more affected by a variety of factors in crystallization aspect, such as grain orientation, grain boundary length, etc. The square resistance of the coatings is tested to be 23  $\text{m}\Omega/\square$  for DCMS and 337  $\text{m}\Omega/\square$  for HiPIMS. DCMS and HiPIMS both can be applied and developed on the surface metallization of the BT plate, and the copper coating deposited by HiPIMS shows weaker electrical properties than the copper coating deposited by DCMS although it has better microscopic properties, so HiPIMS could not completely replace DCMS at present in the practical application of the project without a sustained in-depth research of the coating such as phase regulation, purity and electrical properties, etc.

**KEY WORDS:** high power pulsed magnetron coating; DC magnetron sputtering coating; BT plate; surface metallization; XPS

表面金属化技术作为电子互连互通的一种先进技术,已广泛应用于智能屏幕显示、电容电感连接、光驱磁头制造、天线通讯、医疗设备调整器、能源及运输工程等领域。其中电子装配中的电路板(Printed Circuit Boards, 简称 PCB)就是极具代表性的一个典型案例。电路板作为搭载电子元件并连通电路、提供支撑的关键零件,已经成为近年研究的热点。

在电路板的制备工艺中,高分子基板(通常为树脂 Bismaleimide Triazine, 简称 BT 板)与金属层的黏接成型是非常关键的步骤。目前,电路板表面金属化的制备工艺主要为胶黏法和热压法<sup>[1-3]</sup>,胶黏法是以 CCD 识别和冲孔方式将铜箔和 BT 板进行定位、组合、烘烤和固化后得到成型基板的技术<sup>[4]</sup>,而热压法是通过在 BT 板上贴附热压胶加固后再冲切成所需形状,并热压到金属片上得到整块基板的方法,这 2 种技术目前都存在制备温度及成本高、厚度过厚(毫米级)的问题,且由于黏接剂的使用降低了整体的导热率,使产品难以满足超精超薄高温电路板的使用需求<sup>[5]</sup>。

学者们<sup>[6-9]</sup>开发了无黏胶剂新型电路板制备技术,通过电镀、化学镀或真空镀膜的方式在 BT 板上直接生长一层金属膜,从而完成由 BT 板/黏接剂/铜箔三层型柔性电路板(3L-FPC)向 BT 板/铜箔二层

型柔性电路板(2L-FPC)的转变,二层型柔性电路板消除了黏接剂和卤素阻燃剂的热阻影响,能够在高达 300  $^{\circ}\text{C}$  的温度下维持较小的变形率,使 PCB 板具有较强的尺寸稳定性和更精细的线路设计可行性。其中,以磁控溅射镀膜技术制备的金属层具有最为理想的精度和纯度。传统直流磁控溅射(DCMS, 以下简称 DC)<sup>[10-11]</sup>依靠磁场增强的辉光等离子体放电,具有离子温度低(能量主峰约为 0.05 eV<sup>[12]</sup>)、沉积速率快等优点,而近年来蓬勃发展的高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS, 以下简称 HIP)技术将直流磁控溅射技术与脉冲功率技术相结合<sup>[13]</sup>,具有离化率高(某些材料可达 90%<sup>[14-17]</sup>)、峰值等离子体密度高(达  $10^{19} \text{ m}^{-3}$ <sup>[18]</sup>)、峰值能量高(能量主峰达 5 eV<sup>[19]</sup>)等特点,可实现载板表面高致密度和高结合强度涂层制备,但等离子体的高度瞬时性和不稳定性影响了 HIP 镀膜的沉积速率<sup>[20-21]</sup>和薄膜物理性能<sup>[22-23]</sup>,再考虑到 BT 载板耐温性能较弱,易在 HIP 镀膜的瞬时高能离子轰击中出现气体解析甚至材料毁损,因此目前以 HiPIMS 技术进行 BT 板金属化的相关研究较少,而针对 BT 板表面以直流磁控和高功率脉冲磁控两种方式镀覆金属膜性能的深入对比尚未见报道。因此,拟分别采用直流磁控溅射镀膜技术和高功率脉冲磁控技术在 BT 板上沉积金属铜膜,对 2 种铜膜的显微结构和电性能展

开对比,以期得到二者间量化区别和不同镀膜技术对涂层性能影响的理论分析。

## 1 试验

### 1.1 材料及涂层制备

基材选用由双马来酰亚胺 (Bismaleimide, BMI) 与氰酸酯 (Cyanate Ester, CE) 树脂合成制得的 BT 板<sup>[24]</sup>, 均匀切割为 20 mm×20 mm×1 mm 的块材。基材经丙酮和无水乙醇超声清洗后烘干。采用核工业西南物理研究院研制的无灯丝条形结构霍尔离子源产生低能、宽幅、大束流的离子束进行辉光溅射清洗和等离子体活化处理后,分别以直流磁控技术和高功率脉冲磁控技术沉积铜膜,其中直流磁控电流为 2 A,高功率脉冲磁控的峰值电流为 60 A,平均功率为 400 W,镀覆铜膜厚度均为 1 μm。

### 1.2 测试

选用美国 FEI-NOVA NANO 230 型冷场发射高分辨扫描电镜 (SEM) 观测涂层的表面和断口形貌,并用配套的牛津 X-MAX5 型 X 射线能谱分析系统 (EDS) 进行微区成分扫描,分析和推测不同镀膜技术对成分的影响规律。采用美国麦克默瑞提克 AutoPore IV 9520 设备以 MIP 法展开测试,以期得到表面铜层的孔隙率。采用 EMPYREAN (By Panalytical) 型 X 射线衍射仪对试样的物相结构进行测试,选择 Cu 为阳极材料,入射角度为 0.9°,扫描范围为 36°~93°,扫描步长为 0.035°,扫描速度为 14.79 ms/step,将得到的 XRD 图谱应用 Jade 软件分析样品的物相组成。采用 Thermo SCIENTIFIC ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 方法检测涂层的物相组成。采用 RTS-5 双电测四探针测试法测量铜膜的薄层方块电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀膜技术对微观形貌的影响

基板材料 BT 树脂是由双马来酰亚胺 (BMI) 与氰酸酯 (CE) 树脂合成制得的,经机加后表面存在微米级别的凸起颗粒或凹陷痕迹以及部分切削加工痕迹,如图 1S1 和图 2S1 所示。经直流磁控镀膜 (见图 1S2 和图 2S2) 和高功率脉冲磁控镀膜 (见图 1S3 和图 2S3) 试验后,基材表面均匀镀覆上一层 1 μm 厚的金属铜膜,铜膜均匀平整,未发现有鼓泡、翘曲、气孔等缺陷,其表面元素成分如图 3 所示。在镀膜过程中,基材表面承受高能金属离子的持续轰击,超过 90% 的微小颗粒发生松动和脱附,仅余浅凹坑残存在表面,而原有的微细凹陷和切削加工痕迹也在铜离子带来的轰击和温升作用下被削弱,因而基材的整体平

整度明显升高。

涂层经放大 100 000 倍后可以看到,直流磁控铜膜表面以类似团簇形态聚集,团簇的尺寸均匀性较差,在 60~421 nm 范围内波动,铜膜表面有轻微隆起和部分残留的尺寸细小、非均匀分布的微粒;高功率脉冲磁控铜膜的团簇尺寸明显变小,约为 14 nm,且形状由边缘圆滑的椭圆形变为形状均匀的块状微粒,同时表面的细小微粒完全消失,因而膜层表面更趋于细腻平整。

直流磁控铜膜和高功率磁控铜膜的表面元素成分差异较小,在单位扫描面积内 Cu 的相对含量均处于主导地位,其中直流磁控膜中 Cu 的质量分数为 91.20%,而高功率磁控溅射膜中 Cu 的质量分数为 91.50%,铜的相对纯度更高,其余元素均为少量的 C 和 O 元素,质量分数分别为 8.05% 和 0.75%、7.99% 和 0.51%,这是由于镀膜过程中高能离子轰击真空室,并与基材、真空室内壁及工件架表面发生弹性碰撞,通过级联碰撞产生大量离位原子,当载能粒子能量达到一定程度时,基材原子被推出晶格位置成为气相逸出,进入真空环境中,并随着镀膜过程沉积到涂层中。

分析其原因如下:高聚物 BT 树脂在切割成型时受到微区应力及热量累积的作用表现出明显的流变特性,即表现出黏性流动和弹性形变的双重行为,具体表现为图 2S1 的状态,在使用磁控及高功率磁控 2 种方法镀膜时,由于金属高能粒子的持续轰击,基材表面温升明显,分子热运动加剧,因而分子间距增大、自由体积增多,导致表面出现流变行为,由于高功率磁控脉冲的瞬时能量明显高于直流磁控,所以在镀膜过程中基材的链段活动程度增加,使分子和链段向“孔穴”跃迁的概率更高,导致基材的缠结与解缠结速率处于失衡状态,在此状态下,材料表面自由链段间的自由体积受到压缩、内摩擦减少,故而在基材和涂层内部积累了更大的残余应力,由于高功率磁控镀膜的脉冲频率较高,基材未能得到足够的弛豫时间,因此,在这种基础上沉积的铜膜表面更容易出现深孔和裂纹。

### 2.2 镀膜技术对铜膜孔隙率的影响

采用压汞法 MIP 分别测定 BT 树脂基材、BT 基板上直流磁控铜膜和 BT 基板上高功率脉冲磁控铜膜的孔隙率,结果如表 1 所示。

BT 树脂基材的孔隙率为 6.57%,直流磁控铜膜和高功率脉冲磁控铜膜的孔隙率分别为 9.47% 和 7.07%,这是因为高功率脉冲磁控技术的离子化率较高,金属离子通量得到大幅提升<sup>[25]</sup>,离子的轰击作用增强,导致在铜膜生长过程中原子迁移率升高,金属原子的形核和横向扩散都更加充分,因而铜膜整体更为致密<sup>[26]</sup>,该结论与 2.1 中的微观形貌及前人的研究结果<sup>[27-28]</sup>相符。

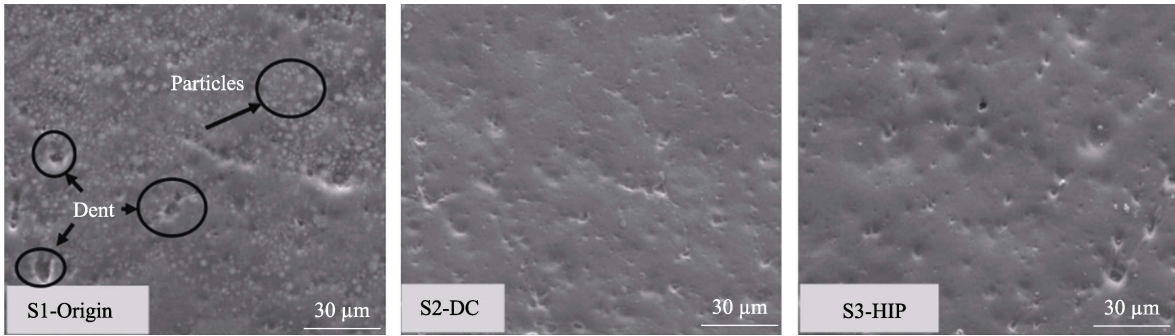


图 1 基材及 Cu 膜的微观形貌  
Fig.1 Microscopic morphology of base materials and Cu films

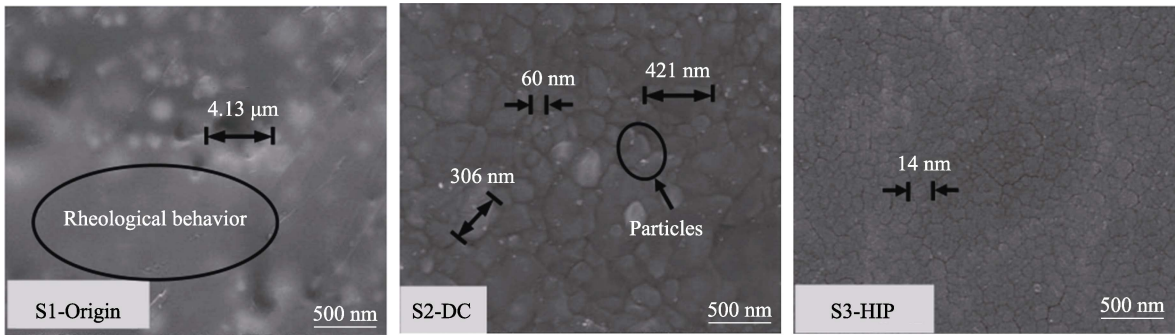


图 2 基材及 Cu 膜的微观形貌  
Fig.2 Microscopic morphology of base materials and Cu films

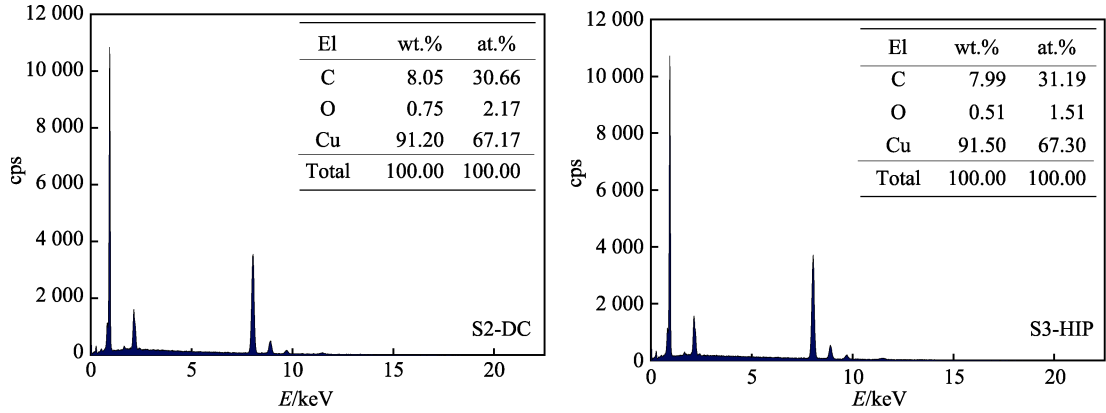


图 3 样品表面 Cu 膜的元素成分  
Fig.3 Element composition of Cu film on sample surface

表 1 基材及 Cu 膜的致密性测试结果  
Tab.1 Densification test results of base materials and Cu films

Material	Porosity/%	Density/(g·mL <sup>-1</sup> )	Average pore size/nm	Total pore volume/(mL·g <sup>-1</sup> )	Total pore area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
S1-origin	6.57	1.82	44.60	0.036	3.250
S2-DC	9.47	1.73	91.37	0.055	2.402
S3-HIP	7.07	1.74	63.22	0.041	2.567

2.3 镀膜技术对铜膜物相结构的影响

分别对直流磁控铜膜和高功率脉冲磁控铜膜进行了 X 射线衍射能谱测试, 由于 Cu 层厚度较薄, 基体的峰谱比较复杂, 所以采用小角掠入射的方式进行检测分析, 如图 4 所示, 并计算强峰的峰位角、晶面

间距、峰高、半高宽及晶粒尺寸等, 其中晶粒尺寸根据 Scheerer 公式<sup>[29-30]</sup>计算:

$$D=K\gamma/\beta\cos\theta$$
 (1)

式中:  $D$  为晶粒尺寸;  $K$  为 Scheerer 常数, 常规取 0.89;  $\gamma$  为射线波长;  $\beta$  为半高宽;  $\theta$  为晶体衍射角。考虑到 Scheerer 公式只适用于球形粒子, 铜是立方体

粒子,因此  $K$  取 0.943,半高宽转化为弧度制 $[(\beta/180)\times 3.14]$ ,计算结果详见表 2。

对比标准卡片 PDF#85-1326 可知:2 种不同技术沉积铜膜的相结构差异较大,其中直流磁控铜膜的整体结晶度较好,沿(111)方向呈现出明显的择优取向,最强衍射峰 Cu(111)的峰强高、半高宽小,峰形尖锐细窄,说明膜层的相对结晶度较好,但高功率脉冲磁控铜膜并未表现出较强的结晶特征,仅在 Cu(111)位置出现了矮且圆钝的特征峰,说明相对结晶度较弱。直流磁控铜膜的 Cu(111)峰面积是高功率脉冲磁控铜膜的 22 倍,半高宽却仅有后者的 27%,表明涂层中 Cu(111)的相对含量明显更高。

值得注意的是:直流磁控溅射沉积铜膜时生长速度较快,但由于在沉积过程中,涂层受到高能粒子的持续轰击,动能和热交换累积使晶粒内部存在较高的形变储存能,涂层内部处于不稳定的高能状态,在镀膜后的真空保持过程中,部分晶粒以变形储存能为驱动力,自发地再结晶,从而由高能状态转变为较稳定的低能状态,因此直流磁控膜的晶粒相对高功率膜而言更粗大。金属的晶粒变粗则意味着晶粒的各向异性和不均匀性增强,会导致缺口敏感性提高、抗冲击韧性降低,对其使用性能造成不良影响。

除此之外,高功率脉冲磁控铜膜的全谱所有峰位均出现小角度偏移(右移)的现象,这意味着晶格常数变小,这是由于在镀膜过程中,材料在高功率脉冲的瞬间高温下因短链杂质析出、跃迁进入间隙位置引起晶格畸变,以及比主体原子(铜)半径小的杂原子被“掺杂”致使晶胞参数变小等。除此之外,涂层中的宏观残余应力也会引起晶格各向异性收缩,使衍射峰发生位移,因此高功率磁控溅射镀膜样品的整体晶粒非常细小,经计算仅有直流磁控膜的 25%~40%,该结论膜层的微观形态及理论分析完全一致。

2.4 镀膜技术对铜膜化学成分的影响

为了更好地判断 2 种不同技术沉积的铜膜样品中铜元素和氧元素的存在形式及价态,采用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品中的 Cu 2p 和 O 1s 精细谱

分别进行测试分析,如图 5 所示,并分别针对铜元素和氧元素进行了分峰拟合,如图 6 和图 7 所示。

对直流磁控溅射镀铜膜而言,首先通过对钴元素精细谱(Cu 2p)解卷积分析观察到,铜元素图谱中存在 4 个特征信号峰,其中结合能位于 932.91 和 952.7 eV 处的一对信号峰分别归属于  $\text{Cu}^{+}2p_{3/2}$  和  $\text{Cu}^{+}2p_{1/2}$ ,而结合能位于 944.5 和 948.09 eV 处的微弱信号峰分别来自  $\text{Cu}^{+}2p_{3/2}$  和  $\text{Cu}^{+}2p_{1/2}$  的卫星峰,这是因为在光电发射过程中电子跃迁造成的能量损失而产生信号峰,可进一步判断该样品中一价铜的存在;进一步对 S2-DC 膜中的 O 1s 精细谱进行分峰拟合可观察到,氧元素主要以晶格氧(529.67 eV)、氢氧根(530.52 eV)和吸附氧(531.62 eV)3 种官能团形式存在,对应的含量(原子数分数)分别为 28.7%、48.39%和 22.91%,结合铜元素分峰结果分析可知,一价铜在此样品中的存在形式包括氧化态和氢氧化物 2 种,而吸附氧来源于样品表面的物理吸附,推测其成因可能是储存、吸附于 BT 板基材本身的气泡等孔隙中,并在高能等离子体的瞬间热冲击作用下脱附到镀膜气氛中,最终在电场加速作用下沉积进入金属膜中。

对高功率脉冲磁控镀膜中铜元素和氧元素的存在形式及价态进行测试分析,对 Cu 2p 进行分析可知,铜元素的精细谱同样存在 4 个特征信号峰,结合能位于 932.89 eV 和 952.71 eV 处的信号峰分别来源于

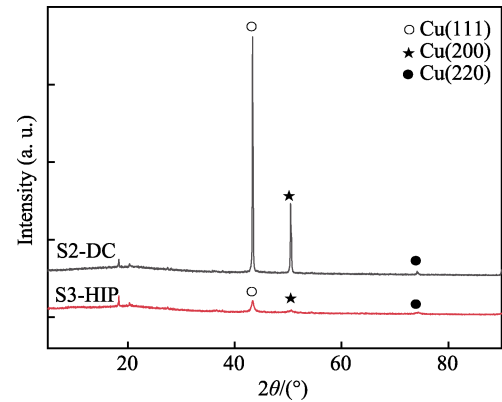


图 4 Cu 膜的 X 射线衍射能谱  
Fig.4 X-ray diffraction energy spectrum of Cu films

表 2 Cu 膜的 XRD 测试及计算结果  
Tab.2 XRD test and calculation results of Cu films

Material	Orientation	2θ/(°)	D/Å	Height	FWHM	D <sub>gs</sub> /nm
S2-DC	(111)	43.349 9	2.085 6	14 805.48	0.096 0	112
	(200)	50.479 8	1.806 5	4 440.56	0.096 0	115
	(220)	74.143 7	1.277 8	181.17	0.144 0	87
S3-HIP	(111)	43.357 1	2.087 9	670.50	0.354 2	30
	(200)	50.584 3	1.804 5	140.23	0.314 9	35
	(220)	74.277 0	1.276 9	81.32	0.787 2	16



$\text{Cu}^+ 2p_{3/2}$  和  $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ , 结合能位于 944.65 eV 和 947.6 eV 的一对信号峰是典型的一价铜卫星峰的出峰特征, 同样是由于光电发射过程中电子跃迁造成的能量损失而产生的信号峰, 进一步辅助证明该样品中一价铜的存在, 对氧元素图谱进行解卷积分析可观察到氧元素图谱存在 3 个明显的信号峰, 结合能分别位于 529.7、530.56 和 531.57 eV, 分别归属于晶格氧(金属和氧成键)、氢氧根和吸附氧 3 种官能团形式, 结合铜元素分峰结果分析可知, 一价铜在此样品中的存在形式为氧化态和氢氧化物 2 种, 其中吸附氧来源于样品表面的物理吸附, 3 种官能团的含量(原子数分数)分别为 11.6%、75.41%和 12.99%。

值得注意的是, 以 2 种方式沉积铜膜的含氧官能团含量有所不同: 与直流磁控铜膜相比, 高功率脉冲铜膜的晶格氧含量明显更低, 氧更多地以氢氧根( $\text{H}_2\text{O}$ )和吸附氧( $\text{O}_2$ )官能团的形式存在, 说明膜中氧化铜的含量更低, 可以推测膜中铜的相对纯度更高。这是因为在高功率脉冲镀铜的过程中, 瞬时热冲量较高, 样品在热累积作用下产生的温升速度更快, 使吸附的水蒸气等气体更易逸出, 并在等离子体及偏压电场的耦合作用下离化、加速, 从而沉降到基材表面。

## 2.5 镀膜技术对铜膜电性能的影响

采用 RTS-5 双电测四探针测试法测量铜膜的薄层方块电阻。测试时, 探头由 4 根探针将导电薄膜材料引联接到测试仪上, 外端的 2 根探针产生电流场, 内端上 2 根探针测试电流场在这 2 个探点上形成的电势, 并根据安培定律来计算薄膜材料的电阻。具体测试结果见表 3。

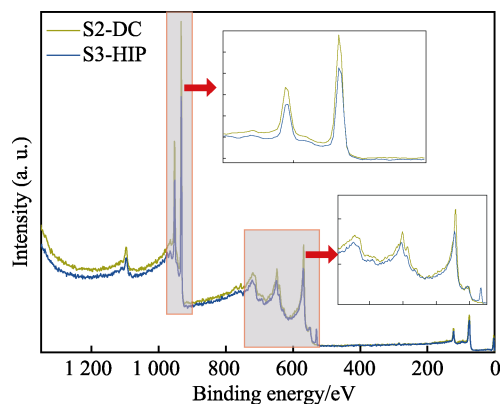


图 5 铜膜的 XPS 全谱

Fig.5 XPS full spectrum of copper films

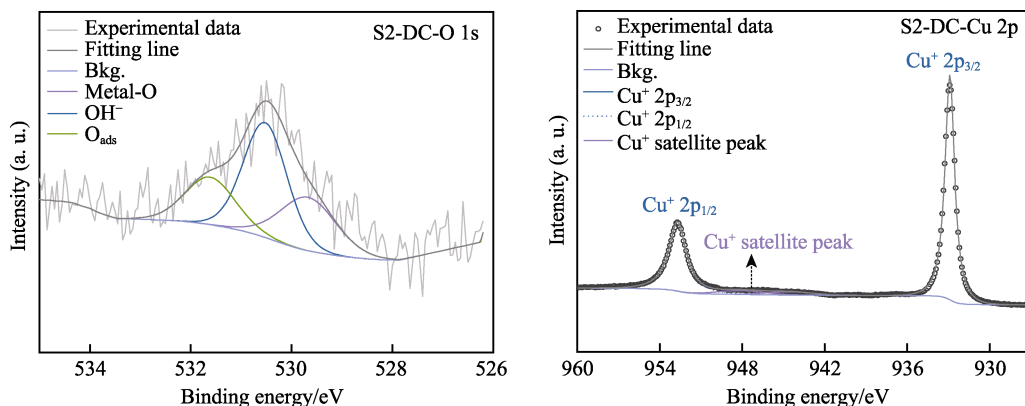


图 6 直流磁控铜膜的 XPS 分峰拟合曲线

Fig.6 XPS split-peak fitting curve of DC magnetron copper film

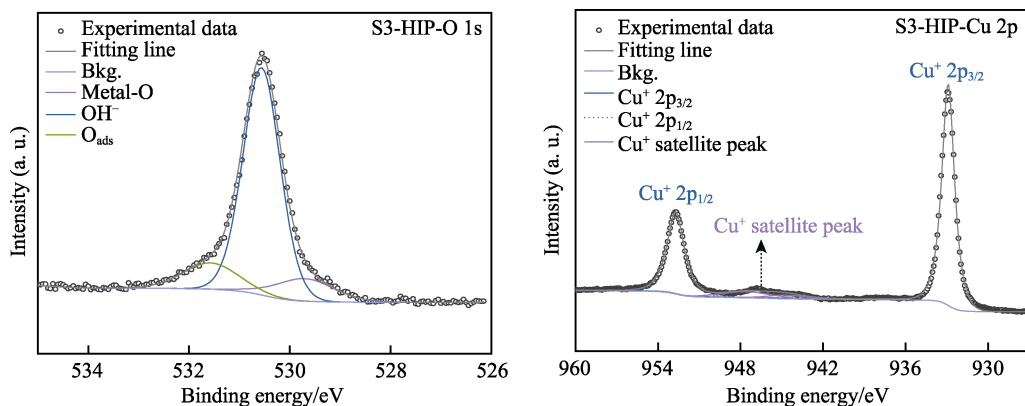


图 7 高功率脉冲磁控铜膜的 XPS 分峰拟合曲线

Fig.7 XPS split-peak fitting curve of high power pulsed magnetron copper film

表 3 铜膜的电性能  
Tab.3 Electrical properties of copper films

Material	Test/(mΩ·□ <sup>-1</sup> )					Average/ (mΩ·□ <sup>-1</sup> )
	①	②	③	④	⑤	
S2-DC	26	24	20	15	28	23
S3-HIP	349	254	203	447	432	337

经测试，DC 膜的方块电阻为 23 mΩ/□，HIP 膜为 337 mΩ/□，后者是前者的 14.6 倍，说明直流磁控溅射膜的导电性能远优于高功率磁控脉冲膜。

值得注意的是，虽然高功率脉冲磁控膜的含氧量更低、铜膜的纯度相对更高，且膜层也更为致密，但其并未具有更好的导电性。分析其原因如下：铜的导电性是通过自由电子在晶格中定向移动实现的，其导电能力的强弱与电子流动有很大的关系，当自由电子受到晶格原子振动引起的散射作用时，电阻也就随之产生，其中发生散射的概率与电子位移距离的平方成正比，在 2 种膜中，由于高功率磁控溅射镀膜技术制备的晶粒更加细小，仅有磁控涂层晶粒的 25%~40%，因此拥有不同取向的晶粒更多、晶界总长度更长，而晶界集中了滑移和断裂，晶界所占比例越高则位错移动时阻力越大、材料抵抗变形的能力越强，即表现为在电子定向运动时造成的阻碍更大，在宏观上将整体的导电性能带来不利影响。除此之外，不仅电子与点阵振动相互作用是固体电阻的起因，点阵的不完整性，如缺陷、杂质的存在也破坏了严格的周期性势场，将进一步增加剩余电阻，对比 2 种膜的微观结构，由于 HIP 膜中存在更多由于高能瞬时热冲击导致的短链断裂、杂质元素偏析、原子跃迁和晶格畸变等缺陷，使偏离正常周期性点阵位置的晶体原子数量更多，因此也导致 HIP 膜的电阻升高；最后，通常认为不同取向的晶面表面能各不相同，而(111)面的表面能是最低的，DC 膜中的(111)择优取向使膜易于在应力作用下沿平面方向发生塑性变形而使应力得到松弛，同时在膜的垂直方向具备高变形抗力，有利于克服“电子风”效应造成的不利影响，从而有效改善薄膜的导电效果，最终呈现出较强的导电性能。综上所述，HIP 膜中微小的纯度差异并未能产生明显的优势，最终呈现出的导电性较直流磁控膜更弱。

3 结论

1) 采用直流磁控和高功率脉冲磁控技术都能在 BT 板表面镀覆完整的铜膜，从而赋予高聚合树脂材料导电性能，实现非金属材料的表面金属化处理。

2) 以直流磁控镀膜技术制备的铜膜沿(111)面择优取向；以高功率脉冲磁控镀膜技术制备的铜膜未出现明显的结晶，但具有更低的孔隙率、更细小的晶粒结构和更高的纯度。

3) 直流磁控铜膜的方阻为 23 mΩ/□，高功率脉

冲铜膜为 337 mΩ/□，是前者的 14.6 倍，HIP 膜的电性能远不如 DC 膜。虽然，以高功率脉冲镀膜技术在 BT 板等复合材料表面制备的铜膜具有一定的优势，但劣势也是客观存在的，目前尚不能完全取代直流磁控薄膜技术，还需针对膜层纯度、导电性、物相结构调控等方面展开持续深入的研究。

参考文献：

[1] 李梦竹. 电路板用聚醚醚酮树脂基复合材料制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.  
LI M Z. Preparation and Properties of Polyether Ether Ketone Resin Matrix Composites for Circuit Boards [D]. Changchun: Jilin University, 2020.

[2] 林钢. 印制电路板中加成法制备技术进展分析[J]. 新型工业化, 2021, 11(12): 231-232.  
LIN G. Progress Analysis of Additive Process Preparation Technology in Printed Circuit Board[J]. The Journal of New Industrialization, 2021, 11(12): 231-232.

[3] 朱梦, 吴道新, 肖忠良, 等. 镍钎金电路板封孔膜的制备及性能研究[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(2): 58-61.  
ZHU M, WU D X, XIAO Z L, et al. Preparation and Properties of Sealed Film in PCB-ENEPIG[J]. Fine Chemical Intermediates, 2016, 46(2): 58-61.

[4] 张跃平. BGA 封装结构温循环载荷下力学响应研究[D]. 北京: 中国运载火箭技术研究院, 2021.  
ZHANG Y P. Study on Mechanical Response of BGA Packaging Structure under Temperature Cycling Load[D]. Beijing: China Academy of Launch Vehicle Technology, 2021.

[5] 杨万均, 肖敏, 何德洪. 军用电子部件失效分析[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 56-58.  
YANG W J, XIAO M, HE D H. Failure Analyses of Military Electro-Parts[J]. Surface Technology, 2003, 32(6): 56-58.

[6] 胡立新, 占稳, 寇志敏, 等. PCB 上化学镀银的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 45-48.  
HU L X, ZHAN W, KOU Z M, et al. Study on Electroless Silver Plating on PCB[J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 45-48.

[7] SULKA G D, JASKUŁA M. Effect of Sulphuric Acid and Copper Sulphate Concentrations on the Morphology of Silver Deposit in the Cementation Process[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(27): 6111-6119.

[8] ZARKADAS G M, STERGIOU A, PAPANASTASIOU G. Influence of Citric Acid on the Silver Electrodeposition from Aqueous AgNO<sub>3</sub> Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(25/26): 5022-5031.

[9] MAY M, GONZALEZ S, ILLAS F. A Systematic Density Functional Study of Ordered Sulfur Overlayers on Cu(111) and Ag(111): Influence of the Adsorbate Coverage[J]. Surface Science, 2008, 602(4): 906-913.

- [10] 杜元甲, 董树荣, 邵净羽. 基于磁控溅射技术的电磁屏蔽层研究[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 75-76.  
DU Y J, DONG S R, SHAO J Y. Study on Anti-EMI Metal Films by Magnetic Sputtering[J]. Surface Technology, 2006, 35(4): 75-76.
- [11] 李镰池, 吴爱民, 宋欣忆, 等. 磁控溅射制备  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  薄膜工艺研究[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 190-197.  
LI L C, WU A M, SONG X Y, et al. Preparation Process of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  Thin Film by Magnetron Sputtering [J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 190-197.
- [12] KERSCH A, MOROKOFF W, WERNER C. Selfconsistent Simulation of Sputter Deposition with the Monte Carlo Method[J]. 1994, 75(4): 2278-2285.
- [13] HELMERSSON U, LATTEMANN M, BOHLMARK J, et al. Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): A Review of Technology and Applications[J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1/2): 1-24.
- [14] KOUZNETSOV V, MACÁK K, SCHNEIDER J M, et al. A Novel Pulsed Magnetron Sputter Technique Utilizing very High Target Power Densities[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2/3): 290-293.
- [15] BOHLMARK J, ALAMI J, CHRISTOU C, et al. Ionization of Sputtered Metals in High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005, 23(1): 18-22.
- [16] KOZÁK T, VLČEK J, KOS Š. Transport and Ionization of Sputtered Atoms in High-Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(10): 105203.
- [17] GUDMUNDSSON J T, LUNDIN D, BRENNING N, et al. An Ionization Region Model of the Reactive Ar/O<sub>2</sub> High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge [J]. Plasma Sources Science and Technology, 2016, 25(6): 065004.
- [18] GUDMUNDSSON J T, ALAMI J, HELMERSSON U. Spatial and Temporal Behavior of the Plasma Parameters in a Pulsed Magnetron Discharge[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(2/3): 249-256.
- [19] HECIMOVIC A, BURCALOVA K, EHIASARIAN A P. Origins of Ion Energy Distribution Function (IEDF) in High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) Plasma Discharge[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(9): 095203.
- [20] MISHRA A, KELLY P J, BRADLEY J W. The Evolution of the Plasma Potential in a HiPIMS Discharge and Its Relationship to Deposition Rate[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2010, 19(4): 045014.
- [21] ROSS A E, SANGINÉS R, TREVERROW B, et al. Optimizing Efficiency of Ti Ionized Deposition in HIPIMS[J]. Plasma Sources Science Technology, 2011, 20(3): 035021.
- [22] MITSCHKER F, PRENZEL M, BENEDIKT J, et al. Time-Resolved Measurement of Film Growth during Reactive High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HIPIMS) of Titanium Nitride[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(49): 495201.
- [23] PURANDARE Y P, EHIASARIAN A P, STACK M M, et al. CrN/NbN Coatings Deposited by HIPIMS: A Preliminary Study of Erosion-Corrosion Performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(8): 1158-1162.
- [24] 祝大同. PCB 基板材料用 BT 树脂[J]. 热固性树脂, 2001, 16(3): 38-43.  
ZHU D T. bismaleimide-Triazine Resin Used for Pcb Laminate[J]. Thermosetting Resin, 2001, 16(3): 38-43.
- [25] 谷佳宾, 李建勇, 李刘合, 等. 溅射技术对 TiN 涂层结构和力学性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 160-169.  
GU J B, LI J Y, LI L H, et al. Effect of Sputtering Technology on Microstructure and Mechanical Properties of TiN Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 160-169.
- [26] HOVSEPIAN P E, SUGUMARAN A A, PURANDARE Y, et al. Effect of the Degree of High Power Impulse Magnetron Sputtering Utilisation on the Structure and Properties of TiN Films[J]. Thin Solid Films, 2014, 562: 132-139.
- [27] BOBZIN K, BRÖGELMANN T, KRUPPE N C, et al. Influence of DCMS and HPPMS in a DCMS/HPPMS Hybrid Process on Plasma and Coating Properties[J]. Thin Solid Films, 2016, 620: 188-196.
- [28] TILLMANN W, GRISALES D, STANGIER D, et al. Influence of the Etching Processes on the Adhesion of TiAlN Coatings Deposited by DCMS, HiPIMS and Hybrid Techniques on Heat Treated AISI H11[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 125075.
- [29] 戴超华, 成震今, 周君儒. 全谱拟合法与谢乐公式计算铂纳米晶粒尺寸探讨[J]. 冶金分析, 2022, 42(12): 72-76.  
DAI C H, CHENG Z J, ZHOU J R. Discussion on Calculation of Platinum Nanocrystal Size by Rietveld Refinement and Scherrer Formula[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(12): 72-76.
- [30] 刘娟丽, 吴蓉, 祖一丹, 等. 采用 Rietveld 精修, 谢乐公式以及 Williamson-Hall 法分析不同煅烧温度 TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸[J]. 化工管理, 2023(13): 151-155.  
LIU J L, WU R, ZU Y D, et al. Crystalline Size of TiO<sub>2</sub> at Calcination Temperature with by Rietveld Refinement, Debye-Scherrer and Williamson-Hall Method[J]. Chemical Engineering Management, 2023(13): 151-155.