

浅谈电容器用金属化膜若干检测问题

张柳燕^{1,2}, 葛新明^{1,2}, 王芳^{1,2}, 耿兰芳¹, 郑军^{1,2}, 杨英¹

(1. 安徽工业大学先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

2. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 薄膜电容器作为基础电力电子元器件广泛应用于能源、军事、医疗等领域。相比于箔式薄膜电容器, 金属化膜电容器具有体积小、损耗低、可靠性高等优异特性。针对目前业内电容器用金属化薄膜在厚度测量、微观结构观察和应力检测等方面存在的一定困难。本文概述了电容器用金属化薄膜在上述方面的研究进展和存在的具体问题, 并给出了相应建议, 为金属化膜电容器的发展提供理论指导。

关键词: 薄膜电容器; 金属化薄膜; 膜厚测量; 微观结构; 应力检测

Discussion on Detection of Metallized Films for Capacitor

ZHANG Liuyan^{1,2}, GE Xinming^{1,2}, WANG Fang^{1,2}, GENG Lanfang¹, ZHENG Jun^{1,2}, YANG Ying¹

(1. Anhui University of Technology, Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Anhui Ma'anshan 243002, China; 2 Anhui University of Technology, School of Materials Science and Engineering, Anhui Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Film capacitor, as a basic electronic component, is widely used in fields such as energy, military and medical treatment. The metallized film capacitor, compared to foil film capacitor, exhibits excellent features such as small size, low loss and high reliability. However, there are currently some difficulties in thickness measurement, microstructure observation and stress detection for metallized films used in capacitors. In this paper, the research progress and existed specific problems of the metallized films for capacitors in above aspects are summarized and corresponding suggestions are proposed in order to provide theoretical guidance for the development of metallized film capacitors.

Keywords: film capacitors; metallized films; film thickness measurement; microstructure; stress detection

0 引言

随着我国电力电子技术的飞速发展, 作为基础元器件的薄膜电容器需求急速增长。根据Paumanok Publication Inc 数据, 2019 年我国薄膜电容器市场规模约为 12.4 亿美金 (87 亿元人民币)^[1]。薄膜电容器又可分为箔式薄膜电容器和金属化膜电容器^[2]。相比于箔式薄膜电容器而言, 以小体积、良好的“自愈”特性以及高安全性著称的金属化膜电容器具有明显的市场优势, 广泛用于家电、照明、通讯等传统行业以及光伏、风电、新能源汽车、工业控制等新兴产业^[3]。

金属化膜电容器是先在聚丙烯、聚酯等高分子

材料上蒸镀一层或几层纳米级的金属膜 (一般为 Al、Zn 或其合金), 然后再通过卷绕、喷金、赋能、装配等工序而制成^[4]。金属化膜电容器在工作过程中, 大量电荷是以静电场能的形式储存在金属化薄膜中, 因而金属化薄膜是电容器的关键部件, 其中有机膜作为介电材料, 金属膜充当电极材料^[2]。目前针对金属化膜电容器的研究主要集中在高介电常数基膜材料研发^[5-6]、有机聚合物表面改性^[7-9]、金属膜-有机膜界面结合性能提升^[10-11]、电容器自愈特性^[12]、电容器老化机理^[13-14]等方面。然而, 作为电容器的核心部件—金属化薄膜, 因其镀层厚度极薄, 基体为柔性, 且不导电, 致使在厚度、成分、微观结构检测以及应力分析等方面均面临较大困难, 而国

内外有关这方面的系统研究和报道较少,从而导致国内多数金属化薄膜及其电容器生产厂家对其精细结构、成膜机理等方面缺乏深入认识,进而难以从成分设计和工艺改进的角度改善薄膜性能,导致国产电容器产品在耐压、载流以及使用寿命等方面与国外先进企业差距较大,高端金属化膜电容器产品始终被国外垄断。Paumanok Publications Inc 统计数据显示^[3],以2015年为例,以日本为首的电容器生产厂商如松下、基美、尼吉康等占据了全球薄膜电容市场的32%。

鉴于上述原因,本文概述了电容器用金属化薄膜在结构和性能检测方面的研究进展以及存在的问题,以期电容器行业从业人员提供理论参考与科学指导。

1 金属镀层厚度检测

金属化薄膜是在介质膜上通过真空蒸镀方式沉积一层纳米级厚度的金属膜,其中,膜层厚度对电容器的性能起到重要作用。当金属膜厚度较厚时,电容器发热低、载流能力强,但自愈性变差;反之,当膜层厚度较薄时,电容器自愈性好,但其载流能力下降,损耗增加。因此,为了兼顾电容器的自愈性和载流性能,需要严格控制金属膜厚度。然而,由于金属膜厚度均为纳米级别,聚丙烯(polypropylen, PP)或对苯二甲酸与乙二醇(poly ethylene terephthalate, PET)基膜为柔性,且不导电,给厚度的精准测量带来了极大的难度。目前行业内普遍采用方块电阻的方法来间接反应薄膜厚度,业内镀膜设备也几乎全部安装了方阻在线测量系统^[15],行业标准(GB/T 24123—2009)^[16]也只对方块电阻提出了要求,并未对金属膜厚度做出明确规定。然而,方块电阻的影响因素复杂,除膜层厚度外,金属膜的微观结构对其也有重要影响。相同方阻下,微观结构致密的金属镀层厚度更薄,载流性能和自愈性能更好。因此,仅用方阻来衡量镀层质量并不科学。

目前测量薄膜厚度的方法主要有如下几种:

1)台阶法:该方法是先在金属化薄膜表面预制一个台阶,然后采用接触式或非接触式轮廓仪测量台阶高度。该方法比较适用于刚性基体上微米或亚微米级薄膜厚度的测量。对于电容器用金属化薄膜而言,由于镀层厚度很薄,同时PP或PET基膜很薄且为柔性,使得金属化薄膜难以完全平整地固定于试样台上,进而造成测试时试样表面褶皱,且由于试样表面不平整造成的高度差远大于预制的台阶高度,因此采用该方法无法准确测定金属化薄膜的厚度。

2)X射线反射法:X射线全反射(X-ray reflectivity, XRR)是一种无损测厚方法,具有极高的深度分辨率,是测量纳米级薄膜厚度的理想方法。于吉顺等^[17]详述了该方法的测试原理,并对单晶Si片上有机薄膜镀层的厚度进行了精确测定,同时讨论了XRR测定薄膜厚度的影响因素,特别指出了样品表面必须极其光滑和平整,以保证不引起散射或大角度范围的反射;此外,张立超等^[18]也指出XRR测膜厚时,样品所测量的反射率曲线必须是严格的镜面反射。由于金属化薄膜的柔性特性,无法平整地固定于试样台上,因此,该方法也不适用于金属镀层的厚度测量。

3)椭圆偏振法:采用椭圆偏振光谱仪测定薄膜厚度的一种方法,特别适用于纳米级薄膜厚度的测定。该方法通常要求被测的薄膜材料为透光材料,而基体材料则为不透光材料。对于金属化薄膜材料而言,Zn、Al金属层透光性差,而PP、PET材料光透过率又高,从而导致测试时难以获得周期性的反射信号,无法对数据进行有效拟合,因此,该方法并不适用于金属化薄膜的厚度测定。

4)扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测试法:通过扫描电子显微镜(SEM)观察试样横截面来测定薄膜厚度是常用膜厚测试方法之一。Godec等^[14]采用日本电子JSM 6500F型场发射扫描电子显微镜测定了电容器用ZnAl金属化薄膜的厚度,为 (70 ± 20) nm。然而,由于介质膜不导电且膜厚极薄,对扫描电镜的分辨率提出了很高的要求。因此,理论上而言使用扫描电镜可测量出金属膜厚度,但其精确度与仪器本身的分辨率及成像质量密切相关。此外,柔性样品的横截面制备也相对刚性样品困难,制样过程中容易产生损伤。

5)透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)测试法:相对于扫描电镜而言,透射电子显微镜(TEM)具有更小的分辨率和更高的放大倍数,可用来精确测定金属化薄膜的厚度。此外,该方法除获得厚度信息外,还可分析薄膜的微观结构。值得注意的是,尽管采用透射电镜可准确测定薄膜厚度,但由于样品薄区范围小,并不能真实反映薄膜的整体厚度情况,加之透射电镜制样及测试成本高、周期较长,因此该方法并不是膜厚测量的常用方法。此外,对于金属化薄膜样品而言,由于基体为柔性材料,传统的凹坑加离子减薄方法制样困难;采用聚焦离子(focused ion beam, FIB)切割样品时极易因离子能量控制不当而损伤样品,而带冷冻功能的FIB制样费用高昂,因此,采用透射电镜方法来测量金属层的厚度具有较大的局限性。笔

者^[19]采用扫描电镜和透射电镜两种检测手段对比了金属化 ZnAl 膜的厚度。结果显示,采用扫描电镜方法检测到的 ZnAl 膜厚度在 30~50 nm,而采用透射电镜技术探测到的薄膜厚度为 20~25 nm,两者厚度差距较大,这主要是受限于扫描电镜的分辨率所致。此外,喻江涛等^[20]采用划痕法与原子力显微镜相结合的方法,基于纳米薄膜与基体力学性质的差异性,选用合适的工具对薄膜进行刻划,进而产生划透导电薄膜而不影响基体的划痕,而后利用原子力显微镜扫描划痕区域的显微形貌,测量出薄膜厚度。该方法实质上也是通过制造台阶的方式来检测膜厚,对实验人员的操作水准提出了较高要求,即需在一定的正向力作用下,要保证既能划透薄膜又不能损伤基体。此外,此方法对薄膜和基体均有一定要求,更适合于刚性基体上纳米薄膜的测量。王从香^[21]报道了采用 FT-IR 反射-干涉光谱法测定有机薄膜厚度的方法,该方法也必须在光滑、光亮、规则的表面上进行,以减少漫反射的影响,保证反射光有足够的检测强度。因此,同样不适用于电容器用金属化薄膜厚度的测量。刘爽等^[22]采用角分辨 XPS 技术测定了 Si 基体上 PtSi 超薄膜的厚度,庞重军等^[23]采用相同的技术测定了羟基化硅片和新解理云母基底上超薄 Au 膜的厚度($16.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$),然而该方法所涉及的技术细节较多,且对基底平整度要求较高。因此,综上所述,目前行业内尚无针对金属化薄膜中金属层厚度的有效、简便的测试方法,因此,开发出快速、准确、无损的膜厚测量手段和测试设备是薄膜电容器行业亟待解决的问题之一。

2 金属膜微观结构检测

金属化薄膜的微观结构与电容器的载流能力、击穿强度、抗氧化性能等密切相关,因此镀层微观精细结构的观察和分析至关重要。目前常用的微观结构检测手段有 SPM、SEM 以及 HRTEM 等,下面将简要介绍一下各个方法的优缺点。

2.1 SPM 方法

扫描探针显微镜(scanning probe microscope,SPM)是扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope,STM)基础上发展起来的各种新型探针显微镜的统称,包括原子力显微镜(atomic force microscope,AFM)、测向力显微镜(lateral force microscope,LFM)和磁力显微镜(magnetic force microscope,MFM)等^[24]。其中,AFM 技术因其具有分辨率高、样品不需要复杂预处理、可获得样品三维图像等独特优势,特别适用于观察聚合物表面的微观结构。Kouicem^[25]和

Brès^[26]等利用该项技术分别研究了等离子体预处理前后聚甲基丙烯酸甲酯(poly methyl methacrylate, PMMA)和聚醚醚酮(poly-ether-ether-ketone, PEEK)聚合物表面形貌的变化情况。笔者所在研究团队前期的研究成果中,采用 AFM 技术对 PP 基膜以及其上蒸镀的 ZnAl 膜进行探针扫描后获得的形貌照片^[19]见图 1。由图 1(a)可知,PP 基膜表面呈现出清晰的纤维状形貌,Nie 等^[27]也观察到了 PP 膜类似的形貌特征;由图 1(b)可知,ZnAl 膜呈现出颗粒状形貌。然而,该技术也存在一些缺点:一是难以获得金属化薄膜截面形貌信息;二是探针在扫描过程中可能因参数设置不当、探针表面污染等造成图像失真,其结果需要与其他测试方法所获得的形貌结果相互验证。

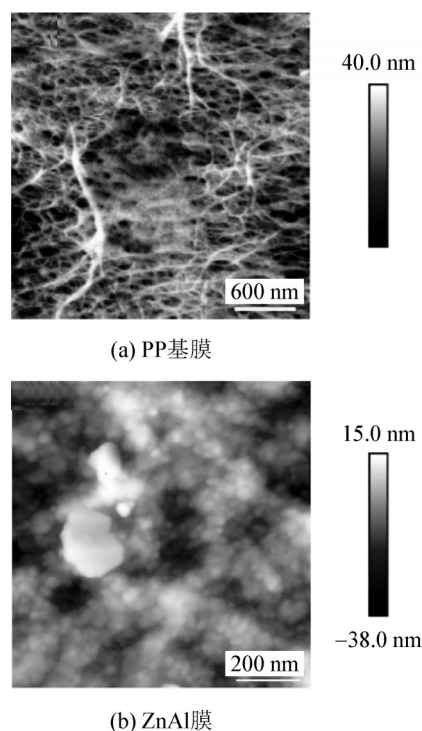


图1 金属化 ZnAl 膜的 AFM 形貌^[19]
Fig. 1 AFM topography of ZnAl metallized film^[19]

2.2 SEM 方法

该方法是观察材料微观结构的常用方法,可观察材料的表面和截面形貌。Godec 等^[14]报道了采用该方法可清晰地观察到 ZnAl 金属化薄膜表面存在着六边形结构的 ZnO;Lee 等^[11]在 PI 基体上先制备 ZrCu 非晶过渡层,而后在其上溅射或蒸发沉积 Zn 金属膜。利用 JEOL-6700 型扫描电镜观察试样表面后发现,磁控溅射 Zn 膜具有颗粒状形貌,而蒸镀 Zn 膜则呈现出六边形结构。值得注意的是,对于金属化薄膜而言,由于基膜导电性比较差,因此试样在观察过程中通常需要采取表面喷金的手段来提升其导电性能。然而,由于金属镀层的厚度较薄,表面喷金层可能会对形貌观察带来一定干扰。此

外,对于截面形貌的观察而言,由于截面样品制备困难,且薄膜厚度较薄,SEM分辨率有限。因此,采用该手段难以清晰观察到金属化薄膜的截面微观结构。相比于热场扫描电镜而言,具有更低入射能量和更高分辨率的冷场扫描电镜在观察金属化薄膜的微观结构时更具优势。

2.3 TEM方法

TEM是精细观察材料微观结构的常用技术,不仅可以获得材料表/截面的微观形貌,还可以通过选区电子衍射或对高分辨图像进行傅里叶变换后得到材料的物相结构信息,此外,利用与之配套的能谱仪也可获得材料的成分信息。Silvain等^[28]采用TEM技术观察了PET上Al膜的微观结构。结果发现,在高结晶度的PET基体上制备的Al膜呈现出柱状晶结构,且膜基界面明锐,结合牢固;当Al膜沉积在低结晶度的PET基体上时,在PET内部可观察到Al的球形析出物,膜基结合力变差。Na^[29]利用TEM观察了金属化Zn膜的微观结构,发现Zn膜呈现出典型的六边形结构。作者对6~9 Ω/□ ZnAl膜的微观结构进行了精细解剖,详见参考文献^[19]。由此可见,采用透射电子显微技术可以很好地获得材料微观结构信息,该方法的缺点已在上一小节中阐明,这里不再赘述。

3 薄膜成分测定

金属化ZnAl膜是常用金属化薄膜种类之一,在Zn膜中添加Al元素主要是为了提高膜层结合力和抗氧化性能,然而过高的Al含量则会降低金属膜的电学性能。因此,金属化ZnAl膜中Al含量通常须控制在5~8 wt%^[30]。由此可见,精确测定金属膜成分对于严格把控金属化薄膜质量至关重要。目前,测定金属化薄膜成分的主要方法有能谱仪测定法、X射线光电子能谱技术以及俄歇电子能谱法等。下文着重介绍一下几种方法的优缺点。

3.1 能谱仪测定法

能谱仪测定法(energy dispersive spectrometer, EDS)被视为常用的元素测定方法之一,是基于不同元素的特征X射线能量差异来进行成分分析。Noh等^[31]采用磁控溅射技术在25 μm厚的PI基膜上先沉积30 nm Ni-Cr金属膜,而后制备厚度为200 nm的Cu膜。对Cu/Ni-Cr/PI多层膜进行剥离实验,用于探究Cu/Ni-Cr/PI多层膜的界面失效机理。采用EDS分析剥离试验后金属膜(Cu/Ni-Cr)以及PI基膜表面的化学成分,发现金属膜表面存在O、Cr、Ni、

Cu元素,占比分别为7.2 at%、1.0 at%、10.7 at%和81.1 at%。PI基膜表面只存在C、O元素,占比分别为78.4 at%和21.6 at%,说明失效界面为Ni-Cr/PI界面。然而,对于测定电容器用金属化薄膜的成分而言,EDS方法则存在诸多不足:首先金属层厚度极薄,一般为20~50 nm,而电子束的穿透深度通常都在微米量级。能谱探测器会接收到大量来自介质膜的信号,只有极少数金属膜的信号,从而造成测试图谱中C、O的含量很高,而Zn、Al的含量很低。若排除C、O元素的影响,只计算Zn、Al元素的含量比,则会因Zn、Al元素信号量不足而导致误差较大。此外,在EDS测试过程中,金属化薄膜常因入射电子束能量过大而导致表面碳化或热收缩,与EDS原理相近的电子探针测试技术(electron probe microanalyser, EPMA)也存在同样的问题。而冷场扫描电镜配备的能谱仪(Cold-FESEM-EDS)由于结构设计差异,与热场电镜相比,同等条件下对样品的热损伤会小一些。

3.2 XPS测试技术

X射线光电子能谱技术(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)克服了EDS测试技术所带来的电子束穿透深度大、难以获得材料表面信息的缺点,是一种先进的现代表面分析测试手段。Kurdi等^[32]利用真空蒸镀的方式在氨气等离子体预处理后的PP基体上沉积3~5 nm的金属Al膜,采用XPS技术测试金属膜表面成分。结果显示,薄膜表面含有C、O、N和Al元素,含量分别为21.3 at%、41.1 at%、1.1 at%和36.5 at%。除检测表面元素含量外,XPS技术还可通过逐层离子剥离的方式获得材料成分沿厚度方向的分布信息。Kubo等^[33]利用XPS逐层剥离技术对PI基膜上厚度为24 nm的Cr金属膜进行成分分析。Cr金属膜表层只存在元素C、O和Cr元素,其中O元素原子百分比含量接近50%,Cr与C元素含量接近。在表层以下深度为10~20 nm的Cr膜中,Cr与O的原子占比为2:1,主要物相为Cr与Cr₂O₃。笔者采用Kratos AXIS SUPRA型X射线光电子能谱仪对6~9 Ω/□金属化ZnAl膜的成分进行了分析,见图2。其中,I区为极表层区,C、O含量高,Zn、Al含量较低;II区为近表层区,C含量明显下降,Zn、Al含量逐渐增加,其中Al含量达到极大值,这主要是由于Al从界面扩散到表面,与氧反应生成致密的氧化铝保护膜,抑制了金属化薄膜的进一步氧化。III区为金属膜区域,Zn、Al元素含量基本平稳;IV为界面区,C含量显著增加,Zn含量明显下降,而Al和O含量也有所增加,说明界

面处存在 Al 的氧化物富集区;V 为基体区,随着溅射次数的继续增加,C 含量急剧上升,这说明金属化薄膜已被剥离至基体区域。综上可知,金属化薄膜成分从表面到界面是变化的,表面和界面处存在氧化铝的富集,中间部分则以 Zn 元素为主,作者对 6~9 $\Omega/\square$ ZnAl 膜的微观结构进行了精细解剖,详见参考文献[19]。由此可见,采用 XPS 测试技术可半定量地表征金属化薄膜成分沿层深分布情况。

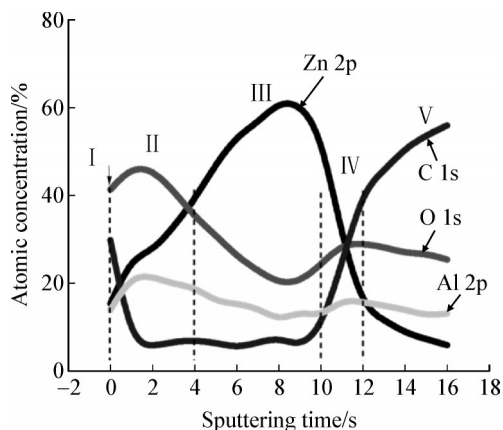


图2 $\Omega/\square$ ZnAl膜 XPS 结果图
Fig. 2 XPS results of 6~9 $\Omega/\square$ ZnAl film

3.3 俄歇电子能谱法

俄歇电子能谱法 (auger electron spectroscopy, AES) 也是成分测定方法之一。在高能电子束与固体样品相互作用时,原子内壳层电子因电离激发而留下一个空位,较外层电子会向这一能级跃迁,原子在释放能量过程中,可以发射一个具有特征能量的 X 射线光子,也可以将这部分能量传递给另一个外层电子,引起进一步电离,从而发射一个具有特征能量的俄歇电子^[34]。Solovyev 等^[35]分别采用脉冲磁控溅射和直流磁控溅射技术在玻璃片上沉积厚度为 80 nm 的 Cu 膜,通过 AES 检测 Cu 膜的化学成分来分析其氧化程度。为了排除表面碳氢化合物和氧化物的影响,在测试之前对试样进行离子束刻蚀清洗。测试结果表明,直流磁控溅射 Cu 膜中氧含量为 7~10 at%,该值约为脉冲磁控溅射 Cu 膜氧含量的两倍。AES 方法同样也适用于测量金属化薄膜的成分。Godec 等^[36]采用自制的蒸发设备在 PP 基膜上沉积了不同 Al 含量(0.8 at% Al 和 3.4 at% Al)的 ZnAl 金属化薄膜,并利用 AES 测量其成分沿厚度变化规律。结果显示,两种 ZnAl 金属化薄膜均含有 Al、Zn、O 和 C 4 种元素。高 Al 样品中,Al 元素变化趋势与 O 元素一致,说明 Al 元素被完全氧化,位于表层的 Zn 元素被氧化,而在金属膜内部的 Zn 元素并未被氧化;而对于低 Al 样品而言,Zn 元

素则在整个薄膜中被完全氧化。这说明提高 ZnAl 金属化薄膜中的 Al 含量有利于防止 Zn 的进一步氧化。

除了 AES,电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)也常用于材料领域的成分检测,可用于七十多种金属元素和部分非金属元素的定性、定量分析。利用此技术对金属化薄膜进行测试时,需要将其放置于一定浓度的盐酸溶液中,由于 Zn、Al 化学性质活泼,可以与盐酸发生反应,而介质膜在盐酸中化学性质保持稳定,因此金属膜将从介质膜上脱落下来,溶解于盐酸溶液中。然而,由于金属化薄膜中含有一定量的氧,而 ICP-OES 无法准确测定氧元素含量,故该方法更适用于测定 Zn、Al 元素比例,而难以准确测量其绝对含量。

4 薄膜应力测定

电容器用金属化薄膜是在柔性基膜上蒸镀一层或几层纳米级别的金属膜,由于金属膜与介质膜热膨胀系数不匹配,且蒸镀过程沉积速率很高,会在金属膜中产生热应力及生长应力。此外,由于卷绕张力的作用,介质膜在拉伸力的作用下也会产生残余应力,严重影响金属化薄膜的平整度和尺寸精度。目前测量薄膜残余应力的方法主要为以下 2 种。

4.1 曲率半径法

曲率半径方法是先测量镀膜前后基板的形变或曲率半径的变化,而后通过 Stoney 公式^[37]计算出薄膜的应力,主要应用于圆形或长方形的基底。Yang 等^[38]在厚度为 500 μm 的 H62 黄铜基体上电镀 10 μm 的 Ni 膜,利用 3D 数字图像相关方法(digital image correlation, DIC)测量镀膜前后的试样曲率,将结果通过扩展的 Stoney 公式计算,得到薄膜的残余应力为压应力,其径向应力和圆周应力大小分别为 215.7 MPa 和 217.4 MPa。然而曲率半径法要求基材为刚性,而金属化薄膜基底为柔性,因此曲率半径法并不适用于测量金属化薄膜的应力。

4.2 X 射线衍射法

X 射线衍射法是一种常用的非破坏性测量方法,此方法基于布拉格定律和弹性理论,计算出晶面间距的变化量,再根据弹性力学定律计算应力值^[34]。常用测定应力的方法为 $\sin^2\psi$ 法。一般选择若干 ψ 角,测定衍射角 $2\theta_\psi$,根据布拉格定律计算相应的应变,应变公式^[39]为

$$\varepsilon_{\psi}^{\{hkl\}} = \ln\left(\frac{d\psi}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta_{\psi}}\right) \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{(1/2)S_2^{\{hkl\}}} \frac{\partial \varepsilon_{\psi}^{\{hkl\}}}{\partial \sin^2\psi} \quad (2)$$

式中: ψ 为任意选取的衍射晶面法线与试样表面法线的夹角(晶面衍射法线方位角); θ_{ψ} 为有应力状态下的衍射角; $\{hkl\}$ 为选取的晶面; d_0 为无应力状态的晶面间距; $d\psi$ 为指定 $d\psi$ 所对应方位上的晶面间距; θ_0 为无应力状态下的衍射角; σ 为应力; $(1/2)S_2^{\{hkl\}}$ 为材料中 $\{hkl\}$ 晶面的 X 射线弹性常数, 计算应变与 $\sin^2\psi$ 的斜率即可得到应力值。Wei 等^[40]采用离子束溅射法在 125 μm 的聚酰亚胺薄膜上沉积 300 nm 厚的 Ni 金属薄膜, 在计算 Ni 金属膜的残余应力时, 选取 $\psi=0^\circ, 40^\circ, 48^\circ, 85^\circ$ 4 个角, 2θ 选定的角度为 44.5° , 选取 $\{111\}$ 晶面, 将测量结果带入应变和 $\sin^2\psi$, 计算得出的应力为 -1.03 GPa 。此外, Hommel 等^[41]也采用此方法, 利用磁控溅射技术在 125 μm 的 PI 基底沉积 700 nm 厚的 Cu 膜, 计算经过退火处理后的 Cu 膜的残余应力为 -50 MPa 。对于金属膜的应力测量而言, 采用此方法需要考虑的是, 一般 X 射线对薄膜的有效穿透深度大多为 $4 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$, 对于低于 $4 \mu\text{m}$ 厚度的样品, X 射线衍射信息会减弱^[42]。电容器用金属化薄膜厚度为几十纳米, 测试时可能因金属膜衍射信号不足进而给分析带来困难, 笔者建议采用 X 射线小角掠射来获取薄膜应力^[43-44]。除此之外, 由于基底为柔性薄膜, 在样品制备和测量过程中, 需要保持样品表面平整, 避免给金属膜和介质膜的应力测量带来困难。

5 结语

随着金属化薄膜电容器在光伏、风电、新能源汽车等领域的广泛应用, 业内对其服役性能提出了更高的要求, 这就要求制造厂商对电容器的核心部件—金属化薄膜的成分、微观组织等进行深入研究, 以期改进沉积工艺, 提高产品性能。本文总结了电容器用金属化薄膜在厚度、成分、微观结构检测以及应力分析方面的研究现状以及存在的问题, 具体结论如下:

1) 对于金属膜厚度测量而言, 现有的台阶法、X 射线反射法、椭圆偏法等均无法准确测量金属化薄膜的厚度, 而 SEM、TEM 测量方法制样繁琐, 目前业内急需一个准确、快速测量金属化薄膜厚度的方法;

2) 对于微观结构检测而言, SPM、SEM 以及 HRTEM 法均可对金属化薄膜的表面形貌进行观

察; 对于截面形貌而言, SEM 技术受限于自身分辨率, 难以获取清晰的截面形貌信息; HRTEM 在获得截面形貌的同时, 还可以获得样品成分分布信息, 但存在制样及测试成本高昂问题;

3) EDS 方法因其穿透深度大、电子束能量高等问题并不适用于金属化薄膜成分的精确测定; ICP-OES 方法适用于测定薄膜中 Al、Zn 元素比例; XPS 和 AES 技术不仅可测试薄膜表面成分, 还可获得薄膜成分沿厚度方向分布信息, 是较佳的成分测试方法。

就薄膜应力测定而言, 柔性的金属化薄膜衬底不符合曲率半径法的测试要求; 而 X 射线衍射法穿透深度大、对试样平整度要求高, 也给金属化薄膜的应力测量带来不小挑战。开发新的适用于金属化薄膜的应力测量方法至关重要。

参考文献

- [1] 王平阳. 薄膜电容龙头, 新能源、新基建推动新成长[R/OL]. 东吴证券, 1-4[2021-04-21] extension://idghocb-bahafpfhjnfhpbfbmpeghmmp/assets/pdf/web/viewer.html?file=ht ps% 3A% 2F% 2Fpdf.dfcw.com% 2Fpdf2FH3_AP 202104 211486855944_1.pdf%3F1619022633000.pdf.
- [2] 陈永真, 李锦. 电容器手册[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [3] 吴若飞, 程雅琪. 薄膜电容器领军者, 受益于下游景气度提升[R/OL]. 东北证券股份有限公司.[2021-03-21] https://www. hangyan. co/reports/2529951214972437988.
- [4] VALENTINE N, AZARIAN M H, PECHT M. Metallized film capacitors used for EMI filtering: A reliability review[J]. Microelectronics Reliability, 2019, 92(1): 123-135.
- [5] DANG Yu, WANG Yao, DENG Yuan, et al. Enhanced dielectric properties of polypropylene based composite using Bi_2S_3 nanorod filler[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(3): 216-220.
- [6] FENG Q K, ZHANG Y X, LIU D F, et al. Dielectric and energy storage properties of all-organic sandwich-structured films used for high-temperature film capacitors[J]. Materials Today Energy, 2022, 29(8): 101132.
- [7] GUPTA B, HILBORN J, HOKKENSTEIN C, et al. Surface modification of polyester films by RF plasma[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(5): 933-1170.
- [8] 方志, 章程, 胡建杭, 等. 空气中介质阻挡放电对聚丙烯进行表面改性的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(5): 404-409.
- [9] FANG Zhi, ZHANG Cheng, HU Jianhang, et al. Surface modification of polypropylene films deposited by dielectric barrier discharge in air[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2008, 28(5): 404-409.
- [9] 尹婷. 气体放电等离子体对电容器膜表面改性的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.

- [10] PHUKU P, BERTRAND P, ADHESION P D. Microstructure and composition of thermally evaporated aluminium thin layers on polyethylene terephthalate films[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 200(2): 263-274.
- [11] LEE C J, HSIEH C H, HUANG H S, et al. Improved mechanical properties of sputtered and evaporated Zn films deposited on a flexible substrate with an adhesive layer of amorphous ZrCu film[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(1): 5-8.
- [12] 章妙. 金属化膜电容器自愈特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [13] MAKDESSI M, SARI A, VENET P. Metallized polymer film capacitors ageing law based on capacitance degradation[J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54(9/10): 1823-1827.
- [14] GODEC M, MANDRINO D, GABERSCEK M. Investigation of performance degradation in metallized film capacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273(5): 465-471.
- [15] 曹源, 张志. 在柔性基底上沉积金属薄膜厚度的在线测量[J]. *机械制造与自动化*, 2007, 36(5): 86-88.
- CAO Yuan, ZHANG Zhi. Research of online measuring thickness of plated film, depositing on the flexible material[J]. *Machine Building & Automation*, 2007, 36(5): 86-88.
- [16] 电容器用金属化薄膜: GB/T 24123—2009 [S]. 2009.
- Metallized film for capacitors: GB/T 24123—2009 [S]. 2009.
- [17] 于吉顺, 陆琦, 肖平, 等. X射线反射(XRR)对薄膜样品厚度的研究[J]. *功能材料*, 2008, 39(2): 199-201.
- YU Jishun, LU Qi, XIAO Ping, et al. X-ray reflection analysis on the thickness of films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(2): 199-201.
- [18] 张立超. 纳米级薄膜厚度的精确测量[J]. *光机电信息*, 2010, 27(10): 45-49.
- ZHANG Lichao. Accurate determination of thicknesses for nanometer thin films[J]. *OME Information*, 2010, 27(10): 45-49.
- [19] YANG Y, HUANG H, WANG F, et al. Study on microstructure and its correlation with sheet resistance of Zn-Al metallized film[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(8): 1051-1058.
- [20] 喻江涛, 李明伟, 王晓丁, 等. 一种测量纳米薄膜厚度的新方法[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2007, 30(6): 35-38.
- YU Jiangtao, LI Mingwei, WANG Xiaoding, et al. Method of measuring the thickness of nano-scale thin film[J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 2007, 30(6): 35-38.
- [21] 王从香. 薄膜混合电路中有有机薄膜厚度的快速测定[J]. *电子工艺技术*, 2004, 25(3): 112-114.
- WANG Congxiang. Determine the thickness of organic films in hybrid integrated circuit[J]. *Electronics Process Technology*, 2004, 25(3): 112-114.
- [22] 刘爽, 宁永功, 张毅, 等. PtSi超薄膜厚度的一种检测方法研究[J]. *物理学报*, 2001, 50(8): 1447-1450.
- LIU Shuang, NING Yonggong, ZHANG Yi, et al. Study on a method of the thickness measurement of ultra-thin PtSi film[J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(8): 1447-1450.
- [23] 庞重军, 白明武, 严洁, 等. 角分辨XPS测定极薄金膜的厚度和覆盖率[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, 25(3): 349-352.
- PANG Chongjun, BAI Mingwu, YAN Jie, et al. Film thickness and coverage rate of extremely-thin gold films determined by angle-resolved XPS[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2007, 25(3): 349-352.
- [24] 张锐. 现代材料分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [25] KOUICEM M M, TOMASELLA E, BOUSQUET A, et al. An investigation of adhesion mechanisms between plasma-treated PMMA support and Aluminum thin films deposited by PVD[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 564(8): 150322.
- [26] BRËSL, SANCHOT A, RIVES B, et al. Fine-tuning of chemical and physical polymer surface modifications by atmospheric pressure post-discharge plasma and its correlation with adhesion improvement[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 362(3): 388-396.
- [27] NIE HY, WALZAK M J, MCINTYRE N S. Draw-ratio-dependent morphology of biaxially oriented polypropylene films as determined by atomic force microscopy[J]. *Polymer*, 2000, 41(6): 2213-2218.
- [28] SILVAIN J F, EHRHARDT J J, LUTGEN P. Interfacial analysis of Aluminum and Copper thin films evaporated on polyethylene-terephthalate[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 195(1/2): L5-L10.
- [29] NA J G. New method to predict corrosion characteristics of Zn-metallized thin films for film capacitors[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a Vacuum Surfaces & Films*, 1995, 13(6): 2739-2741.
- [30] 袁伟刚, 姚睿, 吴向英. 提高铝金属化膜抗氧化能力的研究[J]. *电子元件与材料*, 2009, 28(11): 36-38.
- YUAN Weigang, YAO Rui, WU Xiangying. Study on oxidation resistance improvement of Zn-Al metalized film[J]. *Electronic Components & Materials*, 2009, 28(11): 36-38.
- [31] NOH B I, YOON J W, JUNG S B. Fabrication and adhesion strength of Cu/Ni-Cr/polyimide films for flexible printed circuits[J]. *Microelectronic Engineering*, 2011, 88(6): 1024-1027.
- [32] KURDI J, ARDELEAN H, MARCUS P, et al. Adhesion properties of aluminium-metallized/ammonia plasma-treated

- ed polypropylene: Spectroscopic analysis (XPS, EXES) of the aluminium/polypropylene interface[J]. Applied Surface Science, 2002, 189(1/2): 119-128.
- [33] KUBO Y, SONOHARA Y, UEMURA S. Changes in the chemical state of metallic Cr during deposition on a polyimide substrate: Full soft XPS and ToF-SIMS depth profiles[J]. Applied Surface Science, 2021, 553(7): 149437.
- [34] 周玉. 材料分析方法3版[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [35] SOLOVYEV A A, SEMENOV V A, OSKIRKO V O, et al. Properties of ultra - thin Cu films grown by high power pulsed magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2017, 631(6): 72-79.
- [36] STONEY G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. Proceedings of the Royal Society A-mathematical Physical and Engineering Sciences, 1909, 82(553): 172-175.
- [37] YANG D, ZHANG X, ZHU J. Noncontact and full-field measurement of residual and thermal stress in film/substrate structures[J]. SURFACES, 2021, 4(1): 89-96.
- [38] 程时美. 不同X射线残余应力测定方法的原理与应用[J]. 理化检验: 物理分册, 2021, 57(11): 13-19.
- CHENG Shimei. Principle and application of different X-Ray residual stress measurement methods[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2021, 57(11): 13-19.
- [39] WEI He, RENAULT P O, BOURHIS E L, et al. Cyclic testing of thin Ni films on a pre-tensile compliant substrate[J]. Materials Science and Engineering, 2017, 695(5): 112-119.
- [40] HOMMEL M, KRAFT O, ARZT E. A new method to study cyclic deformation of thin films in tension and compression[J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(6): 2373-2376.
- [41] 林晓坤. 晶圆薄膜应力测量系统设计与实现[D]. 上海: 华东师范大学, 2022.
- [42] 王宁, 王超群. 薄膜表面和界面应力的X射线衍射分析(下)[J]. 硬质合金, 2011, 28(4): 267-270.
- WANG Ning, WANG Chaoqun. Surface and interface stress analysis of thin film by X-ray diffraction[J]. Cemented Carbide, 2011, 28(4): 267-270.
- [43] 徐可为, 高润生, 于利根, 等. 薄膜应力测定的X射线掠射法[J]. 物理学报, 1994, 43(8): 1295-1300.
- XU Kewei, GAO Runsheng, YU Ligen, et al. Thin film stress evaluation by a glancing X ray beam[J]. Acta Physica Sinica, 1994, 43(8): 1295-1300.
- 作者简介:**
- 张柳燕(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向金属化薄膜的制备及性能提升。E-mail: 1685190032@qq.com。
- 葛新民(1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为复合热控薄膜的设计及制备。
- 王芳(1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向金属化薄膜的设计及优化。
- 耿兰芳(1982—), 女, 讲师, 主要研究方向为纳米级薄膜的制备及性能研究。
- 郑军(1983—), 男, 教授, 主要研究方向为超润滑薄膜材料性能与界面的探究。
- 杨英(1983—), 女, 高级实验师, 通信作者, 主要研究方向为薄膜材料性能与界面的探究。E-mail: 95107603@qq.com。