

溅射偏压对 Cu 膜屈服强度的影响*

王 飞 徐可为**

西安交通大学金属材料强度国家实验室, 西安 710049

摘要 用高真空磁控溅射在 Si 片上沉积纯 Cu 膜, 通过纳米压入实验得到薄膜硬度和弹性模量, 模型和数值计算相结合得到薄膜屈服强度. 结果表明溅射偏压对薄膜屈服强度影响较大, 可以使薄膜在比较厚的情况下得到和数百纳米厚的薄膜相似的高屈服强度. 其主要原因是溅射偏压改变了薄膜的晶粒取向和晶粒尺寸.

关键词 Cu 纳米压入 薄膜 屈服强度

多晶薄膜由于具有电子、光学和磁学等优越性能, 广泛应用于微电子和微机电等领域, 但其力学性能对器件的可靠性影响很大. 在集成电路的制作和使用过程中, 薄膜内部产生的高内应力完全可以超过金属薄膜的屈服强度, 导致产生塑性变性, 影响薄膜材料的性能. 因此功能薄膜的屈服强度研究成为当今薄膜研究的热点之一. 薄膜材料的膜厚多在微米或亚微米级, 难以采用常规的力学测试手段. 近年来纳米压入仪得到了广泛关注^[1, 2], 对薄膜材料的硬度和弹性模量有许多研究报告^[3, 4]. 但薄膜材料的屈服强度和硬化指数等塑性指标由于测试困难, 研究不多. 一些实验方法, 如单轴拉伸^[5]、鼓泡法^[6]和纳米压入实验^[7]等相继得到开发, 但均未获公认和普遍应用. 一些学者利用有限元等数值方法进行研究^[8~10], 以期了解薄膜材料的流变性能. 本文利用有限元模型^[10], 通过引入纳米压入加载曲线的幂函数拟合指数的无量纲函数和确定最大压入深度和膜厚的比值, 由纳米压入加载曲线确定 Berkovich 压头钝化量, 根据小体积材料单轴流变原理计算了在 Si 片上 Cu 膜的屈服强度, 得到了 Cu 膜/Si 基材料的屈服强度随溅射偏压的变化规律. 发现溅射偏压可以通过晶粒度和择优取向影响薄膜的屈服强度, 使较厚(1.5 μm)的薄膜具有一般只有极薄的薄膜才具有的高屈服强度. 这为提高集成电路的使用可靠性提供了一条新的思路.

1 实验方法

1.1 试样制备

Cu 膜在 JGP 560 V 磁控溅射镀膜设备上制备. 镀膜前硅片经超声清洗, 为防止 Cu 和 Si 间的扩散, 在 Si 片上先镀上一层厚度约为 100 nm 的 TaN 阻挡层, 然后镀 Cu. 溅射功率 200 W, 本底气压 5×10^{-5} Pa, 工作气压(Ar)1 Pa. 为了考察不同偏压的影响, 镀膜中只改变溅射偏压, 从 -40 ~ -100 V, 保持其他实验参数不变. 利用 SEM 测量 Cu 膜的厚度约为 1.5 μm.

1.2 纳米压入

压入在瑞士 NHT 型纳米压入仪上进行, Berkovich 三棱锥压头. 纳米压入实验按控制压载方式进行, 加载速率为 0.3 mN/s. 每个试样重复 10 次, 硬度和弹性模量据 Oliver 等的方法计算^[2], 并取算术平均值. 最大压力 30 mN, 压入深度为 0.75 μm 左右. 图 1 为典型的纳米压入曲线.

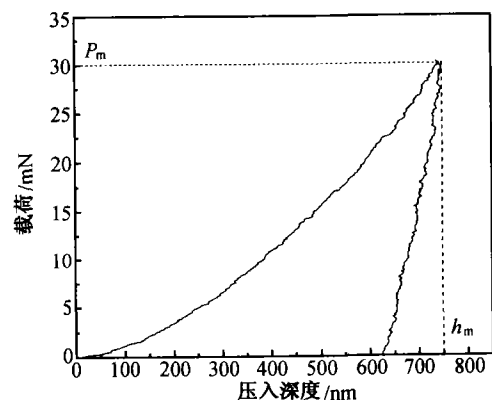


图 1 典型的纳米压入曲线

2003-06-11 收稿, 2003-07-13 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 59931010)

** 联系人, E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn

纳米压入实验得到的 Cu 膜弹性模量和硬度见表 1. 为了尽量避免基体影响, 测量的最大压力降为 10 mN, 压入深度约为 250 nm. 一般认为压入深度为膜厚的 1/10~1/7 可以避免基体的影响. 本文的压入深度约是膜厚的 1/6. 分析表明这样所造成对基体的影响是可以忽略的.

表 1 不同偏压下 Cu 膜的弹性模量与硬度

溅射偏压/V	弹性模量/GPa	硬度/MPa
-40	61.9	2656
-60	59.4	2555
-80	62.0	4005
-100	88.7	3693

2 模型分析

理想 Berkovich 压头压入刚性整体薄膜表面时, 最大压入载荷和加载曲线幂函数拟合指数的无量纲函数形式为^[10]

$$\frac{P_m}{E_s h_m^2} = \Phi\left(\frac{\sigma_y}{E_s}, n, \frac{E_f}{E_s}\right), \quad x = \Psi\left(\frac{\sigma_y}{E_s}, n, \frac{E_f}{E_s}\right), \quad (1)$$

由此得到函数间关系为

$$P_m/E_s h_m^2 = e^{\alpha(n)} (\sigma_y/E_s)^{\beta(n)} (E_f/E_s)^{\gamma(n)}, \quad (2)$$

其中 P_m 和 h_m 的物理意义见图 1, E_s 和 E_f 分别为基体和薄膜的 Youngs 模量. σ_y 和 n 分别为薄膜的屈服强度和形变硬化指数. x 为纳米压入加载曲线的幂函数拟合指数.

$$\text{令 } \theta(n) = \theta_1 + \theta_2 n, \quad (3)$$

θ 分别代表 α, β, γ . n 为硬化指数, $\theta(n)$ 的取值分别为 4.0836, -3.3097, 0.9181, -1.1139, 0.0367 和 0.9771.

实验过程中, 金刚石压头由于不可避免的磨损造成尖端钝化, 对这种偏离理想几何的情况必须予以修正. 设尖端相对钝化量为 r (即压头绝对钝化量与最大压入深度的比值), 则最大压入载荷和加载曲线幂函数拟合指数的无量纲函数形式应为

$$\frac{P_m}{E_s h_m^2} = \Phi\left(\frac{\sigma_y}{E_s}, n, \frac{E_f}{E_s}, r\right), \quad x = \Psi\left(\frac{\sigma_y}{E_s}, n, \frac{E_f}{E_s}, r\right), \quad (4)$$

分析表明钝化与理想压头条件下无量纲量 $P_m/E_s h_m^2$ 之比是 r 和硬化指数 n 的函数 $K(r, n)$. 对于不同的 r 和 n , K 的取值见表 2:

表 2 $K(r, n)$ 的取值

n	$K(r, n)$					
	$r=0$	$r=0.02$	$r=0.06$	$r=0.10$	$r=0.15$	$r=0.20$
0	1	1.04	1.11	1.21	1.32	1.47
0.15	1	1.05	1.14	1.24	1.38	1.53
0.30	1	1.05	1.15	1.26	1.40	1.57

进一步计算发现, 通过纳米压入的加载曲线得到的幂函数拟合指数 x 在钝化压头下的数值依赖于 r . 其关系可用下式表示

$$x = L_1(r) + L_2(r) + L_3(r), \quad (5)$$

以上参数中 $L_1(r), L_2(r), L_3(r)$ 可由纳米压入曲线获得, 据此可得到薄膜的硬化指数 n

$$n = \left(\sqrt{L_2^2 + 4L_3(x - L_2)} - L_2 \right) / (2L_3), \quad (6)$$

根据 n 值, 由(3)式可得 α, β, γ , 并由表 2 和插值法确定 K . 最后由(7)式可得到 Cu 膜的屈服强度

$$\sigma_y = E_s \left[\left(P / (E_s h_m^2) \right) / \left(K e^{\alpha} (E_f/E_s)^{\gamma} \right) \right]^{1/\beta}, \quad (7)$$

从(7)式可以看出薄膜的弹性模量在公式中只出现了一次, 即 $(E_f/E_s)^{\gamma}$. 由于薄膜和基体分别为 Cu 和 Si, Si 的弹性模量要大于 Cu, 所以 E_f/E_s 是一个小于 1 的数值. 而由(3)式计算得到 $\gamma < 0.1$, 因此 $(E_f/E_s)^{\gamma}$ 小于 1 但是又十分接近 1. 当 E_f 变化不大时, 其产生的误差是可以忽略不计的. 本文的压入深度是膜厚的 1/6, 对基体的影响是很小的. 以本工作中偏压为 60 V 溅射得到的 Cu 膜为例, 如果弹性模量的误差为 20%, 那么计算得到的屈服强度的误差仅为 4%. 所以弹性模量的变化对屈服强度计算结果影响是很小的, 误差在可以接受的范围内. 因此利用本文的计算方法, 基体对屈服强度的影响是可以忽略的.

3 实验结果及讨论

计算得到的 Cu 膜屈服强度变化见图 2, 可以看出随偏压升高, Cu 膜的屈服强度呈增大趋势, 最大值达到 431 MPa, 最小值为 197 MPa. 表明溅射偏压

可以较大范围地改变薄膜的屈服强度.

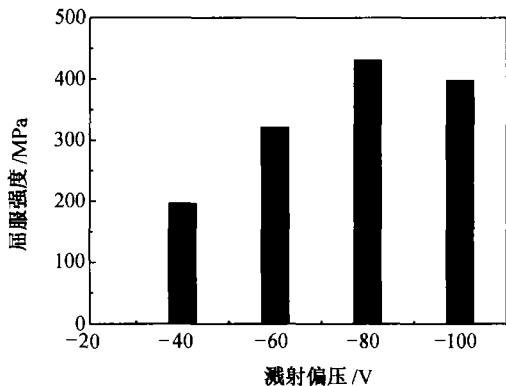


图2 不同偏压下Cu膜的屈服强度

对各种工艺条件下的Cu膜进行X射线衍射分析(见图3),按(111)和(200)晶面衍射强度之比定义晶体取向度^[11].结果见表3.

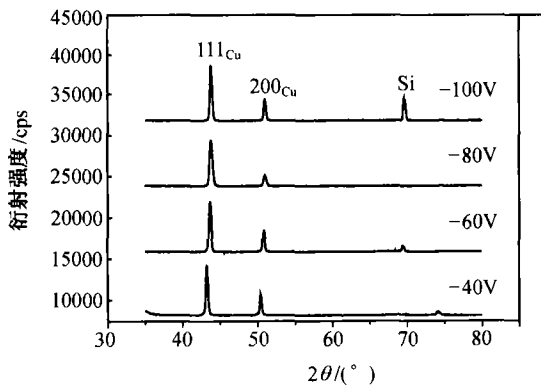


图3 不同偏压下Cu膜的XRD图谱

表3 不同偏压下Cu膜(111)和(200)晶面衍射强度比及其半高宽

溅射偏压/V	$I(111)/I(200)$	半高宽(111)	半高宽(200)
-40	2.53	0.28	0.24
-60	2.33	0.40	0.36
-80	4.13	0.44	0.48
-100	2.56	0.360	0.400

从表3可以看出,Cu膜111和200晶面的衍射强度和半高宽均受溅射偏压影响.张建民等^[12]在多晶薄膜屈服强度的研究中,提出了晶粒取向强化因子 $C_{(hkl)} = \sin\varphi / (\cos\varphi\cos\lambda)$ 和晶粒尺寸强化因子 $\mu_f \ln(d/b) / (d\sin\varphi)$,并给出了薄膜屈服强度的计算方程.结果表明薄膜的屈服强度与晶粒111取向强化因子成正比,当111晶粒取向越多而200取向越少,薄膜的屈服强度就越大.通过表3可以看出,

溅射偏压为-80V时,Cu膜的111与200峰的积分强度比最大,所以就晶粒取向强化因子这点来说,-80V时应该具有最高的屈服强度.此外,尺寸效应的影响也使薄膜的屈服强度与块体材料有显著差异.主要是因为多晶薄膜的晶粒更为细小.衍射峰的半高宽与晶粒尺寸有关,半高宽较大可以定性地认为多晶体的晶粒尺寸较小.表3表明衍射峰半高宽随偏压增大而增大,变化规律与 $I(111)/I(200)$ 的相似,在偏压为-80V时达到最大值,对应的屈服强度为最大.综合以上两个方面,可以很好地解释图2中的结果.比较溅射偏压为-40和-60V的Cu膜,它们的111与200峰的积分强度比基本相同,但是-60V溅射偏压下具有更细小的晶粒尺寸,所以-60V比-40V溅射偏压得到的Cu膜的屈服强度大.同理可以说明-100V溅射偏压下薄膜屈服强度低于-80V的数值.-60和-100V时的情况稍有异常,这可能是由于溅射偏压达到-100V时导致了薄膜其他微观结构的变化,如轰击粒子渗入Cu膜时,由于偏压过大产生反溅射等.

从图3可以看出在各个溅射偏压下Cu膜的屈服强度远大于块体Cu的屈服强度 $\sigma_y \approx 100$ MPa,表明薄膜与块体材料在强度方面存在显著差异.张建民等的实测结果表明,随着Cu膜厚度的增加,其屈服强度降低,1.5 μm 厚Cu膜的屈服强度约为210MPa,与本文溅射偏压-40V时的屈服强度相近.文献[1]对Al膜的研究表明,膜厚0.2 μm 的屈服强度达到了400MPa,随膜厚增大,屈服强度不断降低,当膜厚为1 μm 时降到了200MPa左右.本文结果表明随溅射偏压升高,Cu膜的屈服强度相应升高,而且Cu膜在比较厚的情况下也能具有和非常薄的薄膜相似的比较高的屈服强度.

4 结论

(1) 纳米压入测试结合有限元数值计算得到的关系式可以用来评估薄膜的屈服强度,但实验时必须对金刚石压头的尖端钝化量进行修正.这一方法可以较好地反映薄膜屈服强度随工艺参数的变化.

(2) 溅射偏压对薄膜材料的晶粒取向和晶粒尺寸影响显著.在偏压较低时,随着溅射偏压的升高,Cu膜的屈服强度增大.

(3) 溅射偏压可以使薄膜在比较厚的情况下得到和数百纳米厚的薄膜相似的高屈服强度.

致谢 感谢西南交通大学石心雨老师在纳米压入试验中和西安交通大学汪渊博士在Cu膜制备过程中给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 Doerne M F, et al. Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrates curvature techniques. *J Mater Res*, 1986, 1: 845
- 2 Oliver W C, et al. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res*, 1992, 7: 1564
- 3 Saha R, et al. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, 2002, 50: 23
- 4 Checheni N G, et al. Nanoindentation of amorphous aluminum oxide films I. The influence of the substrate on the plastic properties. *Thin Solid Films*, 1995, 261: 219
- 5 Reed D T, et al. A new method for measuring the strength and ductility of thin films. *J Mater Res*, 1993, 8: 1542
- 6 Griffin A J, et al. Mechanical properties and microstructures of Al-1% Si thin film metallizations. *Thin Solid Films*, 1987, 150: 237
- 7 Friedrich C, et al. Measurement of the hardness of hard coatings using a force indentation function. *Thin Solid Films*, 1996, 290-291: 216
- 8 Chen Y M, et al. A hybrid method for determining material properties from instrumented micro-indentation experiments. *J Mater Res*, 1994, 9: 1314
- 9 Huber N, et al. Determination of Young's modulus by spherical. *J Mater Res*, 1997, 12: 2459
- 10 Ma D J, et al. Numerical simulation for determining the mechanical properties of thin metal films using depth-sensing indentation technique. *Thin Solid Films*, 1998, 323: 183
- 11 吴刚主编. 材料结构表征及应用. 北京: 化学工业出版社, 教材出版中心, 2002. 270~271
- 12 Zhang J M, et al. The yield strengths of polycrystalline thin films. *J Adv Mater*, 2002, 34: 51



国家自然科学基金研究专著
《BANT网络计划技术》任世贤等 编著
科学出版社 定价: 36.00元

BANT网络是网络曲线模型和网络数学模型具有同一性的网络计划技术。本书系统介绍了9种BANT网络计划技术及其应用, 主要内容是: 通过基本网络(即简单网络)介绍BANT网络的基本构图方法(即BANT画法)和基本计算方法(即BANT算法)、定性相容辨识和定量相容辨识、虚工作自动生成及其计算、网络单元结构分析和时标网络; 在基本网络计划技术的基础上, 阐明了BANT肯定型和非肯定型网络各种计划类型的特定画法和算法; 论述了BANT网络的优化理论和实际优化方法。本书赋予了各种复杂网络(例如搭接网络, 最短操作时间网络)以简明的方法。本书具有理论的创新性和技术的实用性。

本书的读者对象为高等院校工程和管理类专业的大学生、研究生和教师以及具有中等以上文化水平的工程技术人员和项目管理人员。本书是项目管理、工程建设监理和工程咨询从业人员案头上优秀的参考书籍之一。