物理学报 Acta Physica Sinica



界面合金化控制柔性 AI/PI 薄膜应力的研究 蒋钊 陈学康

Study on controlling the stress in flexible Al/PI film by interface alloying

Jiang Zhao Chen Xue-Kang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 216802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.216802 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216802 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

基底表面纳米织构对非晶四面体碳膜结构和摩擦特性的影响研究

Effect of ion-beam surface modification technology on the variation of surface texture 物理学报.2015, 64(3): 036801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.036801

纳米 FePt 颗粒: MgO 多层复合薄膜的外延生长、微观结构与磁性研究

Epitaxial growth micro-structure and magnetic studies of FePt nanoparticles: MgO multi-layer composite thin films

物理学报.2014, 63(16): 166801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166801

高速率沉积磁控溅射技术制备 Ge 点的退火生长研究

Study on the annealing growth of Ge dots at high deposition rate by using magnetron sputtering technique 物理学报.2014, 63(15): 156802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156802

潮湿空气对碘化铯薄膜结构和性质的影响

Influence of air exposure on the structure and properties of cesium iodide film 物理学报.2014, 63(14): 146801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.146801

脉冲敲击技术对PI微球表面粗糙度的影响

Influence of pulse tapping technology on surface roughness of polyimide capsule 物理学报.2013, 62(19): 196801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196801

界面合金化控制柔性Al/PI薄膜应力的研究*

蒋钊† 陈学康

(兰州空间技术物理研究所,真空技术与物理重点实验室,兰州 730010)

(2015年1月21日收到;2015年7月3日收到修改稿)

针对航天器用 MEMS 热控百叶窗存在的柔性薄膜应力问题, 开展界面合金化控制薄膜应力技术研究. 通过给柔性 Al/PI 薄膜体系添加中间层 Sn, 使其合金化, 使晶格产生膨胀畸变, 来引入相反的应力与已经存在的本征压应力相抗衡, 可获得低表观应力的薄膜. 用 SEM 和 EDS 剖面分析验证了 Sn 原子发生了明显的扩散现象, 形成了 Al-Sn 合金层. 这种方法可作为控制薄膜应力的一种新的技术手段.

关键词:柔性薄膜,薄膜应力,界面合金化 PACS: 68.37.-d, 68.55.-a, 01.50.ff, 61.05.-a

DOI: 10.7498/aps.64.216802

1引言

航天器微机电系统 (micro-electromechanical systems, MEMS) 热控百叶窗的微镜阵列采用柔性 Al/PI (polyimide, 聚酰亚胺) 二层薄膜结构, 这种 微结构相对于 MEMS 常用的硅基微结构而言质量 轻, 无脆性, 能够经受航天器所经历的严酷力学环 境. 但是在薄膜应力作用下, 这种微镜会产生严 重的弯曲变形, 根本无法制作出所设计的微镜阵 列. 因此, 如何有效控制薄膜应力成为 MEMS 热 控百叶窗研制中的一个重要问题, 必须采取适当 的措施来消除或减小薄膜中的宏观应力, 使之趋 于 平 整^[1].

由Al/PI薄膜的应力产生机理可知,薄膜的应 力主要源于溅射工艺的喷丸效应,还有薄膜非平衡 生长过程中的生长应力,晶格内的缺陷引起的应力 集中,以及膜基界面的晶格失配引起的界面应力, 这些由沉积过程造成的薄膜内应力的总和效应使 薄膜呈现宏观压应力^[2-5].可以看出薄膜应力产生 的因素比较复杂,从微观机理上根本无法控制薄膜 应力,只能从宏观应力的角度来入手,寻求解决薄 膜应力的技术手段^[6,7]. 目前控制薄膜应力的方法主要有膜层力学匹 配设计、制备工艺调控、后处理应力释放,但都适用 于刚性基底的膜层结构.本文采用界面合金化的方 法控制柔性薄膜应力,其基本思想是在基底和薄膜 之间加入中间层,在一定的条件下,使膜层和中间 层发生扩散,在界面处产生合金相(固溶体),引起 晶格畸变,使界面的体积膨胀,从而会缓解薄膜的



图 1 (网刊彩色) 添加 Sn 层改善薄膜应力示意图 (a) 界面合金化之前; (b) 界面合金化之后

Fig. 1. (color online) Sketch of improving thin film stress by adding middle layer Sn: (a) Before interface alloying; (b) after interface alloying.

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 真空技术与物理重点实验室基金(批准号: BM0501)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: qqq-128@163.com

压应力,减小曲率,得到趋于平整的薄膜^[8].这种 在Al膜基体中加入大尺寸原子使晶格产生膨胀 畸变来消除薄膜变形的方法,是一种新的想法与 实践.

通过对以上设想的描述,可以在Al膜与PI 基底之间加入中间层Sn,在合金化温度范围内, Al/Sn界面产生合金相,改善由溅射沉积薄膜引起 的本征压应力.

2 Al/Sn 金属薄膜扩散理论研究

由图2可以看出, Al-Sn相图为二元共晶相 图^[9],相反应式为L $\rightarrow \alpha$ + Sn,在一定的温度 下, Sn原子扩散到Al基体中,形成固溶体 α 相,即 少量的Sn溶解在Al基体中,在低于共晶温度228.3 °C时,固相合金的组成为 α 相固溶体和游离态的 Sn相,没有富Sn的固溶体,说明Al原子几乎不扩 散到Sn基体中.Al-Sn二元合金在液相时,Al和Sn 在很大的成分范围内可以相互溶解.





Fig. 2. Al-Sn binary alloy phase diagram.

Sn在Al的溶解度是由溶质和溶剂的原子半径和电负性决定的^[10].对一系列合金系所做的统计表明,当溶质与溶剂原子半径的相对差 ($\left|\frac{d_{密剂} - d_{密质}}{d_{密n}}\right| \times 100\%$)小于10%时,才可能形成溶解度较大甚至无限溶解的固溶体,反之,则溶解度非常有限.在其他条件相近的情况下,原子半径的相对差越大,其溶解度越受限制.原子尺寸差对溶解度的影响是由于溶质原子的溶入会使溶剂的点阵产生局部畸变.两者的尺寸相差越大,则畸变能越高,结构的稳定性越低,从而限制了溶质原子的进一步溶入,使固溶体的溶解度减小.溶质与溶剂元素之间的电负性差别越大,吸引电子能力 越强, 越倾向于生成化合物而不易于生成固溶体, 只有电负性相近的元素才可能具有较大的溶解度. 而Al和Sn的原子半径分别为0.143 nm, 0.158 nm, 相对差为10.5%, 电负性分别为1.61和1.96, 可形 成有限固溶体, 不生成金属间化合物.

在异种材料形成的扩散偶中,低熔点材料的激活能比较低,且原子直径相差不大,一般在15%以内时,易于形成置换式固溶体.由Al和Sn的晶体学参数表1可以看出Sn的熔点比Al低,且原子半径相对差为10.5%.综合这些影响因素,Sn需要扩散的激活能比Al低,故形成置换式固溶体,结构如图3所示.

表1 Al和Sn的晶体学参数 Table 1. crystallographic parameter of Al and Sn.

金属元素	熔点/°C	原子半径/nm	点阵类型	点阵密堆积 因子/%
Al	660	0.143	面心立方	74
Sn	232	0.158	体心四方	61



图 3 (网刊彩色) Al/Sn 界面合金化固溶体结构示意图 Fig. 3. (color online) Sketch of solid solution structure by interface alloying.

在合金化温度范围内, Sn 原子向 Al 基体中扩散, 一部分 Sn 原子向晶内扩散, 在界面形成固溶体, 一部分 Sn 原子向晶界扩散, 以游离态的形式占据 在 Al 膜晶界和缺陷中, 引起界面扩散层体积的横 向膨胀, 在界面上产生切向应力^[11-13].

3 添加中间层薄膜应力的计算

添加中间层的薄膜应力属于多层膜应力的范 畴.对于由不同材料组成的多层膜来说,由于各膜 层具有不同的弹性性质和热性质,相互之间的作 用力非常复杂,需要对多层膜的力学模型进行简化^[14-16],进而获得对薄膜应力的近似计算.

在分析过程中,如图4所示,将层2和层3合 成为一个假定层, O_1 为假定层的中性轴, E_0^* , E_2^* 和 E_3^* 分别为假定层、层2和层3的双轴弹性模量 (即 $E_0^* = \frac{E_0}{1-\gamma_0}$). t_0 , t_2 和 t_3 分别为假定层、层2 和层3的厚度,且 $t_0=t_2+t_3$.r为中性层的曲率半 径,b为膜层宽度.在图4中q为中性轴至原点的距 离,设层3上任一纤维至假定层中性轴 O_1 的距离 为(x - q),层2上任一纤维至假定层中性轴 O_1 的 距离也为(x - q).





Fig. 4. Calculation model of thin film stress when adding middle layer Sn.

按照力学平衡条件
$$F = \int_0^{t_0} b\sigma \,\mathrm{d}x = 0,$$

 $F = \frac{b}{r} \left[E_2^* \int_0^{t_2} (x-q) \,\mathrm{d}x + E_3^* \int_{t_2}^{t_2+t_3} (x-q) \,\mathrm{d}x \right]$
=0. (1)

积分并求解

$$q = \frac{E_2^* t_2^2 + E_2^* t_3 (t_3 + 2t_2)}{2(E_2^* t_2 + E_3^* t_3)}.$$
 (2)

弯曲力矩

$$M = \frac{E_0^* J_Z}{r} = \int_0^{t_0} b\sigma x dx$$

= $\int_0^{t_0} b \frac{E_0^*}{r} (x - q) x dx,$
$$M = \frac{b}{r} \bigg[\int_0^{t_2} E_2^* (x - q) x dx + \int_{t_2}^{t_2 + t_3} E_3^* (x - q) x dx \bigg].$$
 (3)

积分并代入q值,化简

$$M = \frac{b}{12r(E_2^*t_2 + E_3^*t_3)} [(E_2^*t_2^2 - E_3^*t_3^2)^2 + 4E_2^*E_3^*t_2t_3t_0^2].$$
(4)

因为
$$E_0^* = \frac{rM}{J_Z} = \frac{12rM}{bt_0^3}$$
,所以
$$E_0^* = \frac{(E_2^*t_2^2 - E_3^*t_3^2)^2 + 4E_2^*E_3^*t_2t_3t_0^2}{t_0^3(E_2^*t_2^+E_3^*t_3)}.$$
(5)

计算出 E_0^* 的值,再代入 Stoney 方程 $\sigma = \frac{E_0^* t_0^2}{6rt_1}$ 求 解应力. 己知 $E_2^* = 4.29$ GPa, $E_3^* = 78.12$ GPa, $t_2 = 2500$ nm, $t_3 = 100$ nm,则求得 $E_0^* = 9.03$ GPa.

4 界面合金化控制Al/PI薄膜应力 实验研究

4.1 实 验

采用二极直流溅射镀膜设备, 先在厚度为25 μm柔性PI基底上制备100 nm的 Sn膜作为中间 层, 再在Sn层上镀制300 nm的Al膜. 镀膜前分别 用丙酮和酒精超声波清洗基底, 然后烘干. 基底温 度为室温, Al靶材和Sn靶材的纯度都为99.99 %, 本底真空度优于 3.5×10⁻³ Pa, 氩气分压为0.4 Pa, 溅射电压为400 V, 溅射电流为0.2 A, 溅射功率为 80 W, Al 膜沉积速率为35.7 nm/min, Sn膜沉积速 率为 128.7 nm/min, 靶/基间距为70 mm.

把制备好的Al/Sn/PI薄膜样品放置在真空干燥箱内,温度调节至200°C.热处理温度越高,扩散速率增大,越有利于Sn原子的扩散,但是金属Sn具有良好的延展性,在较高的温度下会产生很大的塑性变形,使Sn层与基底的附着力(范德华力)减小,导致高温时界面应力的释放,这样薄膜冷却到室温后会产生更大的热应力,带来更大的弯曲变形.所以为了保证较高的扩散速率,且不产生界面应力的释放,经过实验验证,温度调节至200°C为宜.在此温度下,样品放置10 min后,在室温下测量薄膜在热处理前后的薄膜应力,用SEM观察热处理后Al/Sn剖面的微结构形貌,并用EDS(能量分散光谱仪)测试Al/Sn剖面的成分分布.

4.2 结 果

图5至图7给出了Al/Sn/PI薄膜样品热处理 前后的弯曲变形照片及微观轮廓形貌测量结果. 通过实验数据和实验现象表明,给Al/PI薄膜添 加中间层 Sn, 在一定的温度下, 让 Sn 扩散至 Al基体中, 可以对薄膜应力产生影响. 在热处理之前, Al/Sn/PI薄膜的应力为压应力, 样品微观轮廓形貌的横向扫描 (*X* 方向)距离为1.714 mm, 弯曲的

拱高为29.5 μm, 应力大小为272.1 MPa. 在热处理 之后, 样品微观轮廓形貌的横向扫描 (X 方向) 距离 不变, 弯曲的拱高减小为8.87 μm, 薄膜应力减小为 81.9 MPa.



图 5 (网刊彩色) Al/Sn/PI 薄膜样品热处理前后的照片 (a) Al/Sn 界面合金化之前; (b) Al/Sn 界面合金化之后

Fig. 5. (color online) Al/Sn/PI film sample images before and after heat treatment:(a) before Al/Sn interface alloying; (b) after Al/Sn interface alloying.



图 6 (网刊彩色) 热处理前样品的三维、二维微观轮廓形貌 Fig. 6. (color online) sample profile morphology of microscopic 3D and 2D before heat treatment.

4.3 讨论

4.3.1 界面合金化对 Al/PI 薄膜应力的影响

由实验结果可知,加入Sn层的Al/PI薄膜,在 热处理条件下,薄膜应力得到大幅度的缓解.这是 由于金属薄膜之间的扩散机理,即置换扩散机理. 在一定的温度压力条件下,由热力学第三定律^[17] 可知,在封闭体系中,外界提供一定热量,破坏了 体系能量的平衡,为达到热力学平衡条件,吉布斯 自由能的减小为扩散提供了驱动力.而Sn原子具



图 7 (网刊彩色) 热处理后样品的三维、二维微观轮廓形貌 Fig. 7. (color online) sample profile morphology of microscopic 3D and 2D after heat treatment.

有较低的激活能,更容易运动到新的点阵位置,意 味着高的扩散能力和通量,所以Sn层中的空位和 间隙原子先自发扩散至Al/Sn的界面,以降低体系 的吉布斯自由能.再者,固相扩散服从菲克第一定 律^[17],当材料的温度升高时,原子的扩散系数和通 量也随之增加,随着空位和间隙原子的聚集,在界 面和薄膜内部产生了原子浓度梯度,原子向着浓度 梯度降低的方向继续扩散,Sn原子逐渐扩散至Al 基体中.Sn原子在Al基体的扩散过程中存在晶界 扩散和晶内扩散.晶内扩散是因为在Al基体中存 在着晶体缺陷,这些缺陷位置往往势垒较低,Sn原 子就可以越过晶界,扩散至晶格内,占据在晶格点 阵的阵点处,生成置换固溶体.原子间的作用势能 发生改变,引起晶格畸变,合金相的晶格参数比Al 晶格参数大,使界面处Al基体体积发生膨胀,沿界 面产生横向的切应力.切应力与薄膜本征压应力 作用方向相反,应力相互作用抵消,宏观应力减小. 晶界扩散是因为Sn原子活动能力有限,无法克服 晶界的束缚进入晶格,而只能沿着晶界和一些宏观 缺陷(如孔洞、沟道)扩散,最终以游离态的形式占 据在这些位置,使薄膜结构趋于致密,降低了界面 能,减小了界面处的应力,同时也会引起界面扩散 层体积的横向膨胀,抵消本征压应力.

4.3.2 Al/Sn/PI薄膜微结构与成分分析

图 8 和图 9 给出了热处理后 Al/Sn/PI 薄膜剖 面结构的 SEM 图像和 EDS 图谱.从 SEM 图像中 可以明显看出薄膜剖面微观组织结构的变化,发生 了扩散现象.在靠近膜/基界面处呈连续致密分布 的组织结构是 Sn 扩散至 Al 基体中形成的共晶体





Fig. 8. (color online) SEM images of section structure of Al/Sn/PI film after heat treatment: (a) Data acquisition image; (b) microstructure image.





Fig. 9. (color online) EDS graph of film section after heat treatment.

(合金), 即α相(Al-Sn固溶体)和Sn相共存. 随着 薄膜厚度沿膜表面方向的增加,出现了尺寸较大、 具有几何构型的Al晶粒.从EDS 图谱中可以观察 到沿膜厚方向的成分分布,纵坐标的计数值和质 量百分含量正相关. 以薄膜表面为初始位置, Al含 量随着膜厚的增加先增大后减小,约在0.09 μm处 达到最大值,这与表面形成了一定量的氧化铝有 关. 当膜厚增加至Al膜本身的厚度约0.3 µm 时, 含量趋近于零值, 表明 Al 原子没有扩散到 Sn 基体 中. 而Sn的含量一开始就随着膜厚的增加而增大, 然后增大到一定程度再减小,说明Sn存在浓度梯 度,大部分Sn原子聚集在膜厚为0.16—0.26 µm之 间,是因为发生了扩散,而且有少量的Sn原子沿晶 界扩散到膜层表面. 在膜厚为0.18—0.22 μm之间, Al 含量高于Sn含量, Al的凸峰和Sn的凹谷相交, 此时在合金相中的α固溶体最多,此处引入的晶格 畸变也最大.含量当膜厚约为0.25 μm时, Sn在合 金相中的含量达到最大. 随着厚度继续增加, 由于 Sn原子的扩散, Sn含量逐渐减小.

5 结 论

本文首次提出了界面合金化控制薄膜应力的 方法.给Al/PI薄膜体系添加中间层Sn,在一定的 合金化温度下,Sn原子扩散至Al基体中,形成合金 相.在合金相中,由于大尺寸Sn原子的掺入,改变 了晶格参数,使晶格产生膨胀畸变,沿界面产生横 向的切应力,与薄膜本征压应力相互作用抵消,薄 膜总的宏观应力减小,在表观上改善了应力造成的 变形.

通过测量薄膜合金化前后的应力,表明应力发 生明显减小.对热处理的Al/Sn/PI薄膜截面进行 SEM和EDS表征分析,表明Sn原子发生了明显的 扩散现象,形成了合金相.

给金属薄膜添加中间层金属,使其合金化,可 以有效改善薄膜应力,可作为控制薄膜应力的一种 新的技术手段.

参考文献

 Yu Y T, Yuan W Z, Qiao D Y 2005 Microfabrication Technology 46 46 (in Chinese) [虞益挺, 范伟政, 乔大勇 2005 微细加工技术 46 46]

- [2] Shao S Y 2004 Ph. M. Dissertation (Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics) (in Chinese)
 [邵淑英 2004 硕士学位论文 (上海: 上海光学精密机械研究 所)]
- [3] Fan Y D, Zhou Z F 1996 Mater. Sci. Eng. 14 5 (in Chinese) [范玉殿, 周志烽 1996 材料科学与工程 14 5]
- [4] Wang Q X 2005 Acta Phys. Sin. 54 3757 (in Chinese)
 [王庆学 2005 物理学报 54 3757]
- [5] Zhang J M, Zhang Y, Xu K W 2005 Chin. Phys. B 5 1006
- [6] Shao S Y, Fan Z X 2003 Thin Solid Films 445 59
- [7] Leplan H, Geenen B X, Robic J Y, Pauleau Y1995 Appl. Phys. 78 962
- [8] Paniago R, Soares E A, Pfannes H D, Siervo A D, Landers R 2004 Surface Science 560 2734
- [9] Askeland D R (translated by Liu H K) 1988 Materials Science and Engineering (Vol.1) (Beijing: China Astronautic Publishing House) pp200-214 (in Chinese) [唐纳 德 D R 阿斯克兰 著 (刘海宽译) 1988 料科学与工程(上 册)(北京: 宇航出版社) 第 200—214 页]
- [10] Fang H Y, Feng J 2005 The Interface Behavior in The Process of Material Connection (Harbin: Harbin Insti-

tute Technology Press) pp125-140 (in Chinese) [方洪渊, 冯吉才 2005 材料连接过程中的界面行为(哈尔滨:哈尔滨 工业大学出版社) 第125-140页]

- [11] Liao X Z, Zou J, Cockayne D J H 1999 Phys. Rev. B 60 5605
- [12] Hadjisavvas G, Kelires P C 2005 Phys. Rev. B 72 075334
- [13] Eisenmenger S C, Bangerta H, Tomastikb C 2003 Thin Solid Films 433 97
- [14] Luo Y Q 1989 Electromechanical Components 9 22 (in Chinese) [罗玉清 1989 机电元件 9 22]
- [15] Perry A J, Albertsue J, Martin P J 1996 Thin Solid Films 81 17
- [16] Gu P F, Zheng Z R, Zhao Y J, Liu X 2006 Acta Phys. Sin. 55 6459 (in Chinese) [顾培夫,郑臻荣,赵永江,刘旭 2006 物理学报 55 6459]
- [17] Xu R, Jing T F 2003 Thermodynamics and Kinetics of Materials (Harbin: Harbin Institute Technology Press) pp10-13, 216-233 (in Chinese) [徐瑞, 荆天辅 2003 材料热 力学与动力学(哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社)第10-13, 216-233页]

Study on controlling the stress in flexible Al/PI film by interface alloying^{*}

Jiang Zhao[†] Chen Xue-Kang

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Space Technology Institute of Physics, Lanzhou 730010, China)

(Received 21 January 2015; revised manuscript received 3 July 2015)

Abstract

Micro-eletromechanical system (MEMS) thermal-control shutters for spacecraft are fabricated by using the flexible Al/PI film, because of its light mass, no brittleness and withstanding severe mechanical environment (mechanical environment adaptability) in space. But the stress in the film would be able to bend the shutters too much to fabricate shutter array. Therefore, how to control the thin film stress is an important problem and it is necessary for flat shutters to take some measure to remove or reduce the thin film stress. This internal stress in the thin film formed intricately during the deposition process would make the film exhibit macroscopic compressive stress. So it is difficult to control the thin film stress micro-mechanically, but macro-mechanically. According to the results of the current study, the controlling technology of thin stress is commonly applicable to rigid substrates. In this paper, the flexible Al/PI film may be controlled by interface alloying. We put forward a way of adding Sn layer to the flexible Al/PI film, which makes Al/Sn interface to be alloyed as a measure to control the stress. In the alloy phase, lattice expansion and distortion results in the emergence of transverse shearing stress. The intrinsic compressive stress can be canceled out by the transverse shearing stress and the apparent stress in the films decreases consequently. The Sn atoms diffusion behaviour is proved to form Al-Sn alloying layer by SEM and EDS. This method can be used as a new technology of controlling thin film stress.

Keywords: flexible film, thin film stress, interface alloying

PACS: 68.37.-d, 68.55.-a, 01.50.ff, 61.05.-a

DOI: 10.7498/aps.64.216802

^{*} Project supported by the Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, China (Grant No. BM0501).

[†] Corresponding author. E-mail: qqq-128@163.com