

铜合金薄膜高温行为的电子显微镜观察

程 万 荣 吴 自 勤

(北京大学物理系)

1981年11月16日收到

提 要

本文研究了在碳基上的铜合金蒸发薄膜的高温行为。用 TEM 和 HVEM 的加热台进行了观察并录像。Cu, Cu-Ti 和 Cu-Sn-Ti 薄膜在分别加热到约 640, 700, 750℃ 时,晶粒的衍射衬度开始迅速变化。在分别加热到约 660, 750, 800℃ 时薄膜中空洞迅速扩展,最后形成孤立的小岛。扫描电子显微镜下观察到在石墨和金刚石基底上的薄膜加热到 750—850℃ 时产生球化。在金刚石(100)和(111)面球化的不同形貌可以认为是由于浸润性的不同。用不同曲率下表面扩散的模型对薄膜中空洞的扩展速率进行了计算,得到与实验值数量级一致的结果。

一、前 言

随着薄膜应用的不断扩大,对薄膜的退火行为的研究也日益广泛和深入。但文献多偏重于低温下的行为。Gimpl^[1], Kane^[2], Sharma 和 Spitz^[3-5]等人曾观察了 Au, Ni, Ag 薄膜在高温下的变化,发现了薄膜有空洞生成,空洞不断扩展,空洞连接而将膜分隔成小岛的现象。但这些工作限于几种纯金属,并且没有见到动态观察的报道,也没有将上述现象和薄膜的固态浸润性联系起来研究。本文选择了在液态下和非晶碳的浸润性有很大不同的几种铜合金,蒸发沉积成薄膜,在加热过程中均观察到在“球化”以前有衍射衬度急剧变化和随后膜中空洞产生并迅速扩展的两个阶段。Ti 和 Sn 的加入使上述动态过程发生的温度显著提高,说明固态或固-液态铜合金薄膜与碳膜(及石墨、金刚石)的浸润性和液态铜合金与非晶碳的浸润性的变化一致。文中还对比了在金刚石的不同晶面上球化程度的差异。对以上结果用不同曲率下的表面扩散模型进行了分析。

二、实 验 方 法

在 NaCl 基底上蒸积碳膜后,分别蒸积铜及其合金膜,真空度为 10^{-5} 托。基底保持在室温。Cu-Ti 及 Cu-Sn-Ti 合金薄膜的制备是分别按比例称量所需的纯金属(Cu 的纯度为 99.99%; Ti 的纯度为 99% 以上; Sn 的纯度为 99.9%)放在钨丝绕成的篮形坩埚中,先以小电流使其熔化,再以大电流蒸镀光为止。Cu-Si 合金膜则是直接用 Cu-Si 3wt% 合金蒸镀。还以同样的方法制备了在石墨及金刚石基底上的铜及其合金薄膜。石墨为光

谱纯,预先经 $M 1.5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 粉抛光。

将 NaCl 基底上的薄膜样品放在蒸馏水中,任膜浮起捞在钼网上,放入 JEM6C 电子显微镜(100 千伏)和 JEM1000 电子显微镜(使用电压为 1000 千伏)中,由室温加热至 900°C ,进行了动态观察并配合以选区衍射分析。在 JEM1000 中对动态过程进行了录像。对加热后冷却的样品和经真空热处理后的石墨及金刚石基底上的样品,用扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪进行了形貌观测和成分分析。薄膜厚度用干涉显微镜测定。

三、实验结果

1. 室温下,在碳膜上蒸积的各种铜合金薄膜(成份见表 1),均呈多晶结构。随着温度升高,晶粒不断长大,当加热到表 1 所示的衬度迅速变化的起始温度之前,金属薄膜中晶粒已逐渐长大至数百埃[图 1(见图版 I)]。从图 1 中可看到不少晶粒中有孪晶存在。

表 1 铜合金薄膜衬度连续变化及空洞扩展温度

合 金	Cu	Cu-Ti	Cu-Sn-Ti	Cu-Si
成份 (wt%)		$\text{Cu}_{95}\text{Ti}_5$	$\text{Cu}_{79}\text{Sn}_{17}\text{Ti}_4$	$\text{Cu}_{97}\text{Si}_3$
厚 度 (埃)	~ 1000	~ 1000	~ 1000	~ 1000
衬度迅速变化的起始温度($^\circ\text{C}$)	~ 640	~ 700	~ 750	
空洞开始扩展温度($^\circ\text{C}$)	~ 660	~ 750	~ 800	~ 660

到达一定温度后(表 1),薄膜衬度(主要是晶粒的衬度)发生迅速变化。图 2(见图版 I)是录像后再用相机翻拍下的连续变化照片。

由图 2 三张照片中可以看到晶粒内部有孪晶的晶粒衬度由弱到强、又由强到弱的变化。这种衬度变化将持续到空洞的开始扩展。

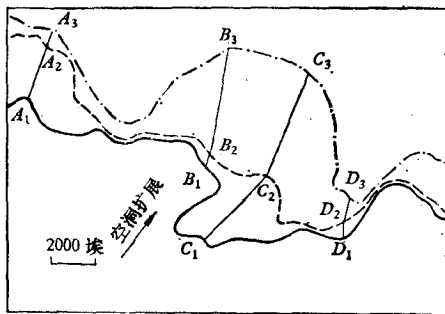


图 5 空间扩展示意图 $50,000\times$
(Cu-Ti, 500 埃, 690°C) (a)–(b) 间隔 7 秒钟;
(b)–(c) 间隔 10 秒钟;
——为 (a); ----为 (b); - - - 为 (c)

2. 随着温度的继续升高(见表 1),在薄膜的某些部位形成的空洞开始不断扩展[图 3(见图版 II)]。最后扩展的空洞相互连接将原膜分隔成若干小岛。这些小岛进一步缩小、聚结、变厚,最后趋于较稳定的等轴圆滑的黑斑[图 4(见图版 II)],黑斑较厚,约为微米数量级,在 1000 千伏下尚不易穿透。

3. 对于 Cu-Ti 薄膜(~ 500 埃),在 JEM 1000 中加热,拍摄了一组空洞扩展初期的连续照片,其示意图如图 5。取若干点测量空洞扩展速率的数量级为表 2 所示。

表 2

路 径	距离(埃)	时间(秒)	实测速率 v_e (埃/秒)
A_1-A_2	2400	7	340
A_2-A_3	800	10	80
B_1-B_2	200	7	30
B_2-B_3	4600	10	460
C_1-C_2	4000	7	570
C_2-C_3	5000	10	500
D_1-D_2	800	7	110
D_2-D_3	1200	10	120

4. Cu-Ti, Cu-Sn-Ti 合金薄膜在聚结过程中形成的空洞处除了碳膜外还有一层薄的多晶膜。电子衍射图上出现许多新环,其中的主要强环可以定为 TiO_2 多晶。

5. 分别将薄膜蒸积在石墨及金刚石(111),(100)不同晶面的基底上,在真空中(10^{-4} 托)缓慢加热至 850°C (或 750°C),加热时间与电子显微镜内加热时间相近(约为 50 分钟),保温 10 分钟后在真空中出炉冷却至室温。在扫描电子显微镜下拍摄了形貌照片并进行了比较。

1) 不同合金成分对浸润性的影响

将同一基底上,同一厚度的不同合金薄膜加热到同一温度(850°C),其形貌照片及粒度分布如图 6 (见图版 III) 所示。

若假定小岛为球冠形状,便可根据小岛顶视直径及薄膜厚度估算出浸润角的数值分别为 $\sim 130^\circ$, $\sim 110^\circ$ 和 $\sim 70^\circ$ (表 3)。在表 3 还列出了液态铜合金在非晶碳上的浸润角。

表 3 铜合金薄膜在石墨上与液态铜合金在非晶碳上的浸润角

温 度 ($^\circ\text{C}$)	基 底	Cu ($^\circ$)	Cu-Ti ($^\circ$)	Cu-Sn-Ti ($^\circ$)
850	石墨	130	110	70
1050	非晶碳	—	—	33
1150	非晶碳	145	90	10

注: 表中 1050°C 及 1150°C 液态合金在非晶碳上的浸润角数据引自文献 [6]。Cu-Ti 合金成份为 Cu 92.3 Ti 7.7 (wt%), Cu-Sn-Ti 合金为 Cu 77.6 Sn 20 Ti 2.4 均与我们的成份相近

由表 3 可见两者的变化趋势是一致的。对照图 6 可以看出浸润性好的则小岛大而疏,浸润性不好的则小岛小而密。

2) 金刚石不同晶面的各向异性对合金薄膜浸润性的影响

金刚石的外形如图 7(a) (见图版 IV) 所示为六至八面体。它的顶面法线方向具有四重对称,而侧斜面法线方向具有三重对称。利用在扫描电子显微镜中倾动样品,可以测量金刚石顶面和侧斜面的夹角为 55° 。它符合 [100] 与 [111] 方向之间的夹角。从而可以确定金刚石的顶面为 (100) 面,侧斜面为 (111) 面。

同一成份、同一厚度的薄膜在金刚石(100)面上聚结的小岛大而疏,而在(111)面上聚结的小岛密而小[图7及图8(见图版IV)]. 膜在(111)面上的浸润性劣于在(100)面上的浸润性.

四、讨 论

衬度变化、空洞扩展及小岛的聚结发生在远小于熔点的固相区,是固态薄膜中的一个现象. 我们认为以上所观察的结果可以用不同曲率下的表面原子扩散来进行分析.

1. 衬度的迅速变化

由于晶粒很小,使得具体分析每一局部区域衬度的动态快速变化相当困难. 我们只能对大面积的衬度变化作一些设想.

根据薄膜倾动及薄膜被拉伸时可以观察到类似的衬度变化以及我们观察到在空洞生成前开始的衬度迅速变化具有以下几个主要特征: 1) 到达一定的温度才开始发生; 2) 薄膜中晶粒位向发生倾动而造成整个晶粒衬度的变化; 3) 随着衬度的迅速变化薄膜将出现空洞并扩展. 因此我们认为这一过程的可能原因有以下几个.

(1) 在空洞形成之前,表面首先形成凹槽,随着沟槽的迅速加深(见图9),表面张力(方向如图中箭头所示)的垂直整体膜面的分量迅速改变,引起薄膜的局部倾动,造成衬度的迅速变化. 因此沟槽的形成,原子的迅速流动是衬度迅速变化的开始,而衬度的迅速变化必将伴随着空洞形成的结果.

(2) 薄膜与基底或支撑网的膨胀系数不同,因此使膜受到一定的应力. 由于薄膜中大量缺陷的存在,使位错的滑移受到一定的阻碍. 当到达一定温度,使位错攀移能迅速进行,从而大量位错滑移使薄膜范性形变,由于范性形变而造成衬度的改变.

2. 空洞的生成

文献[7]指出,对于弯曲的曲面,表面空位浓度与曲率有关. 我们认为这一结论对表面增原子同样适用. 曲面表面点缺陷浓度 C 与平衡浓度 C_0 (曲率为零时)之比为

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\mp \frac{2\gamma v}{RT\rho}\right) = \exp\left(\mp \frac{2\gamma v\kappa}{RT}\right) \quad (1)$$

上式中对表面空位取-,对增原子取+, γ 为表面能, v 为膜的克分子体积, R 为气体普适常数, T 为绝对温度, ρ 为表面该处曲率半径(表面凸时为正,表面凹时为负), $\kappa = 1/\rho$ 为曲率.

因此,弯曲界面处的空位浓度小于平面处的空位浓度. 薄膜中及表面附近存在的空



图9 膜受表面张力示意图

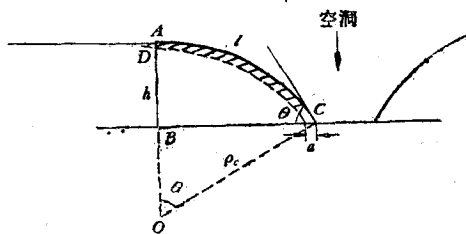


图10 空洞扩展示意图

位或空位团就通过晶界和表面迅速扩散到弯曲的晶界沟槽处, 表面增原子则反向扩散, 使沟槽不断加深, 直至最后形成空洞将两晶粒分开。

3. 空洞的扩展

空洞形成后其剖面如图 10 所示。

根据(1)式, C 点的表面空位浓度低于 D 点, 而增原子浓度则高于 D 点。空位由 D 沿表面扩散至 C , 增原子由 C 扩散至 D , 从而使空洞扩展。当图 10 阴影面积内的原子全部流走时, 则空洞向前扩展了 a 距离。因此空洞的扩展速率由表面点缺陷浓度梯度下的扩散原子流所决定。而薄膜的厚度及薄膜对基底的浸润角又直接与表面点缺陷的浓度梯度有关, 从而直接影响空洞的扩展速率。具体数学推导及计算见附录。(利用了 Cu 的表面扩散数据)计算出的 Cu-Ti 合金薄膜(500 埃)空洞扩展速率的理论值(12—865 埃/秒)和我们所得到的实验值(30—570 埃/秒)数量级相符, 证明这一模型是可能的。

4. 关于 Sn, Ti 在铜合金薄膜聚结过程中的作用

Sn, Ti 的添加, 降低了铜合金的浸润角, 改善了固态铜合金薄膜与碳基的浸润性, 减少了聚结的驱动力, 从而减缓了聚结过程, 使空洞扩展发生的温度较高。

由杨氏方程(图 11)

$$\gamma_c = \gamma_x \cos \theta + \gamma_{x+c}, \quad (2)$$

其中 γ_c 为碳基的表面能; γ_x 为合金的表面能; γ_{x+c} 为合金与碳基界面的界面能。由(2)式可见, γ_x 及 γ_{x+c} 变小都会使 θ 变小。

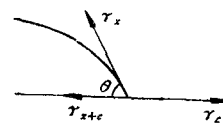


图 11 浸润角与表面能关系示意图

Sn 是低表面能元素, 在 1100°C Sn 的液体表面能为 480 尔格/厘米², 它大大小于 Cu 的表面能 1280 尔格/厘米²[6]。它的添加可能主要是通过降低铜合金的表面能来改善浸润性。而钛的添加可能是通过钛在界面的富集(由于钛对碳的亲和能力强)与碳基生成碳化物[6]从而使界面能降低来改善浸润性。

5. 金刚石不同晶面上薄膜球化的各向异性

金刚石的(111)面为原子密排面, 表面能低于(100)面, 平行于(111)面的各层晶面间相互连接作用较弱, 即形成(111)表面后, 单位面积的悬挂键数目少于(100)面(见文献[10])。设薄膜覆盖表面后, 其表面悬挂键与合金原子相连接所释放的能量为 ΔE 。则单位面积释放总能为 $n\Delta E$ (n 为单位面积悬挂键数目)。因此

$$\gamma_{x+c} = \gamma_x + \gamma_c - n\Delta E. \quad (3)$$

(3)式代入(2)式, 得

$$n\Delta E = \gamma_x(\cos \theta + 1). \quad (4)$$

由于(111)面的 n 少于(100)面(假定 ΔE 近似相同), 则由(4)式 θ 角较大, 即膜与此面的粘接浸润性不好。在球化形貌上便表现为在(111)面上球形小岛密而小, 而在(100)面上小岛疏而大。

6. 本文对于薄膜的聚结球化过程进行了观察, 从原子扩散的角度给予了解释, 并且把聚结球化发生的温度、速度及形貌和薄膜对基底的浸润性联系起来。因此可以通过对薄膜高温下球化的观察来比较薄膜对基底如金刚石的浸润性和附着能力。

高巧君老师及有色金属研究总院刘安生、李永洪同志及本校电子显微镜室张存珪等同志曾给予大力帮助,谨此致谢。

附 录

1. 原子在弯曲表面稳恒流动时, C 点的曲率半径 ρ_c 及 C 点与 D 点的路程 l 与膜厚 h 及浸润角 θ 的关系。

曲面的剖面如附录图 1 所示。现求原子在表面稳恒流动扩散下的曲线形状 $y(x)$ 。

为避免复杂的微分方程求解, 采用近似解法, 将 l 分为若干等份, 以曲率线性变化的折圆弧(附录图 1) 作为曲线的近似解。

设将 l 分为 n 等份, $\Delta l = l/n$ 。

$$\begin{aligned} \text{因 } C(x) &= C_0 \exp\left(\mp \frac{2\gamma v}{RT\rho(x)}\right) = C_0 \exp\left(\mp \frac{2\gamma v}{RT} \kappa(x)\right) \\ &\approx C_0 \mp C_0 \frac{2\gamma v}{RT} \kappa(x) \quad \left(\text{通常 } \frac{2\gamma v}{RT} \kappa(x) \text{ 较小}\right), \end{aligned}$$

$$\text{故 } \frac{dc}{dl} = \mp C_0 \frac{2\gamma v}{RT} \frac{d\kappa}{dl}.$$

原子沿表面稳恒流动时, $dc/dl = \text{常数}$, 由上式即 $d\kappa/dl = \text{常数}$ 。

由附录图 1, $\kappa_0 = 0$; $\kappa_1 = \frac{\Delta\theta_1}{\Delta l}$; $\kappa_2 = \frac{\Delta\theta_2}{\Delta l}$; ... (κ_1 为第一段圆

弧曲率; κ_2 为第二段圆弧曲率; ...)

$$\text{因 } \frac{\Delta\kappa}{\Delta l} = \text{常数},$$

$$\text{故 } \kappa_1 - \kappa_0 = \kappa_2 - \kappa_1 = \dots = \kappa_n - \kappa_{n-1};$$

$$\kappa_2 = 2\kappa_1; \kappa_3 = 3\kappa_1; \dots \kappa_n = n\kappa_1;$$

$$\text{即 } \Delta\theta_2 = 2\Delta\theta_1; \Delta\theta_3 = 3\Delta\theta_1; \dots \Delta\theta_n = n\Delta\theta_1;$$

$$\theta = \Delta\theta_1 + \Delta\theta_2 + \dots + \Delta\theta_n = \frac{n(n+1)}{2} \Delta\theta_1;$$

$$\kappa_n = \frac{\Delta\theta_n}{\Delta l} = \frac{n\Delta\theta_1}{\frac{l}{n}} = 2 \frac{\theta}{l};$$

$$\rho_c = \rho_n = \frac{1}{2} \frac{l}{\theta}. \quad (\text{A. 1})$$

h 与 l 应满足如下关系(见附录图 2):

$$\Delta y_1 = \Delta l \sin \Delta\theta_1;$$

$$\Delta y_2 = \Delta l \sin (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2);$$

$$\vdots$$

$$h = \Delta y_1 + \Delta y_2 + \dots + \Delta y_n$$

$$= \frac{l}{n} \sum_{j=1}^n \sin \frac{j(j+1)}{n(n+1)} \theta. \quad (\text{A. 2})$$

已知 h, θ 即可由 (A.2) 式求出 l (可设 n 为 100), 从而求出各小段圆弧的 ρ_i , 作出圆弧曲线及各点的曲率。

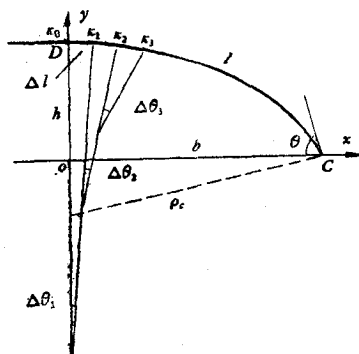
2. 空洞扩展速率的计算及浸润角的影响

给定 h 和 θ 后即可由 (A.1) 和 (A.2) 式得到 l 和 ρ_c 。从而图 10 中 D 点和 C 点的浓度差为

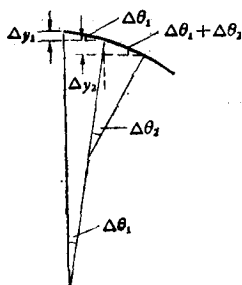
$$C_D - C_C = \Delta n = C_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2\gamma v}{RT\rho_c}\right) \right] = \exp(-\Delta u_f/kT) \left[1 - \exp\left(-\frac{2\gamma v}{RT\rho_c}\right) \right], \quad (\text{A. 3})$$

其中 Δu_f 为表面点缺陷形成能。

所以表面相邻格点(原子间距为 a)上点缺陷的浓度差为 $\frac{\Delta n}{l} \cdot a$ 。



附录图 1 空洞处薄膜剖面折圆弧近似解



附录图 2 附录图 1 的局部放大图

在 l 线上任一点, 每秒钟由 D 向 C 沿 l 流过表面的空位或由 C 向 D 流过的原子个数 n 为

$$n = \frac{1}{4} \nu \exp(-\Delta u_m/kT) \left| \frac{\Delta n}{l} \cdot a \right|, \quad (\text{A.4})$$

其中 $1/4$ 是考虑到表面点缺陷向四个方向跳跃, ν 为点缺陷振动频率, Δu_m 为点缺陷的迁移能。

当图 10 阴影面积内的原子全部流走时, 则空洞向前扩展了 a 距离,

$$v_l = a \cdot \frac{n}{(a \times l)/a^2} = \frac{na^2}{l}. \quad (\text{A.5})$$

将 (A.1), (A.3), (A.4) 式代入 (A.5) 式得

$$v_l = \frac{1}{4} \frac{a^3}{l^2} \nu \exp\left(-\frac{\Delta u_m + \Delta u_f}{kT}\right) \left| 1 - \exp\left(\mp \frac{4r\nu\theta}{RTl}\right) \right|. \quad (\text{A.6})$$

由 (A.6) 式可见, 浸润性好, 浸润角 θ 小时 (此时 l 变大), 则 v_l 小。

我们以 $\theta = \pi/2$, $k = 500$ 埃来估算空洞扩展速率的数值。对 Cu-Ti 合金薄膜, 因 Ti 含量很少, 以 Cu 的数值近似替代: $\nu = 6.023 \times 1.18$ 厘米³/克原子; $r = 1500$ 尔格/厘米² (根据 Cu 在 1078°C 的表面能为 1280 尔格/厘米²[6], 在 500°C 表面能为 1670 尔格/厘米²[13]); $T = 1000\text{K}$; $\nu = 10^{13}$ /秒; $a = 2 \times 10^{-8}$ 厘米。

根据文献 [9] 的 Δu_m 和 Δu_f 的数值, 代入 (A.4) 式计算, 结果见附录表 1。

附录表 1 Cu 晶体不同表面空洞扩展速率 (理论值)

晶 面	(111)		(110)		(100)	
迁 移 方 式	空位	增原子	空位	增原子	空位	增原子
Δu_m (千卡/克分子)	15.1	0.6	7.0	1.36	3.9	5.7
Δu_f (千卡/克分子)	19.3	22.8	11.7	13.8	11.3	23.5
v_l (埃/秒)	0.05	11.95	125	740	740	0.65
v_l (埃/秒)	12		865		741	

与表 2 对照, 在数量级上符合一致。

参 考 文 献

- [1] M. L. Gimpl, A. D. Memaster & N. Fuschillo, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 3572.
- [2] W. M. Kane, J. P. Spratt & L. W. Hershinger, *J. Appl. Phys.*, **37**(1966), 2085.
- [3] S. K. Sharma, J. Spitz, *Thin Solid Films*, **65**(1980), 339.
- [4] ———, *Thin Solid Films*, **67**(1980), 109.
- [5] ———, *Thin Solid Films*, **66**(1980), L51.
- [6] R. Standing, M. Nicholas, *J. Mater. Sci.*, **13**(1978), 1509.
- [7] 吉岡正三, 金属表面科学 I 朝仓书店, (1969), p.12.
- [8] N. A. Gjostein, *Trans TMS-AIME*, **221**(1961), 1039.
- [9] J. M. Blakely, *Surface Physics of Materials*, II(1975), 286.
- [10] John, F. Nicholas, *An Atlas of Models of Crystal Surface*, (1965), p. 146; p. 150.

THE TEM AND SEM OBSERVATIONS OF THE HIGH TEMPERATURE BEHAVIOURS OF COPPER ALLOY FILMS

Cheng Wan-rong Wu Zi-qin

(*Department of Physics, Peking University*)

ABSTRACT

The high temperature behaviours of evaporated thin films of copper alloys (Cu-Ti, Cu-Sn-Ti, Cu-Si) on carbon substrate have been studied in heating stage of TEM and HVEM and recorded by a video tape recorder. The diffraction contrast of the grains in Cu, Cu-Ti and Cu-Sn-Ti films begins to vary rapidly at about 640, 700 and 750°C respectively. The vacant areas in these films expand rapidly above about 660, 750 and 800°C. Finally the isolated islands are formed. The balling of these films on graphite and diamond substrate has been observed by SEM after heating to 750—850°C. The different morphology of the balling on the surfaces of diamond (100) and (111) is due to the different wetting abilities. The expansion rates of the vacant areas in these films have been calculated by using the model of surface diffusion under different curvatures. The calculated values agree with experimental results in the order of magnitude.