

# 基体对应力诱导的纳米晶 W 膜开裂行为的影响\*

孙浩亮 宋忠孝 徐可为†

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

(2007 年 9 月 20 日收到 2008 年 5 月 5 日收到修改稿)

采用磁控溅射方法同时在 Si(100) 和聚酰亚胺 (PI) 基体上沉积 W 膜, 对比研究不同基体约束对纳米晶 W 膜微观结构及应力诱导的开裂行为的影响. 结果发现, 在两种基体上 W 膜的裂纹形态明显不同. 在 Si 基体上 W 膜的裂纹呈楔形, 而在 PI 基体上 W 膜的裂纹呈半圆柱形凸起于薄膜表面. 这种裂纹形态的差异源于两种基体上 W 膜的变形机理不同. 在刚性 Si 基体上, W 膜的裂纹扩展是通过晶粒平面内的转动实现的, 而在柔性 PI 基体上 W 膜裂纹扩展是通过排列晶粒在平面内、外的转动协调完成的. 分析表明, 两种截然不同的开裂行为与不同基体上薄膜内应力的变化规律、基体对薄膜的异质约束能力密切相关.

关键词: W 膜, 残余应力, 裂纹, 晶粒

PACC: 7360D, 0630L, 6220M, 6150

## 1. 引 言

随着微电子器件集成度日益提高, 薄膜材料的特征尺寸逐渐由微米量级减至亚微米量级甚至纳米量级. 特征尺寸逐渐减小对材料力学性能及微观变形机制的影响引起了学者的广泛关注. 目前对纳米晶材料变形机理的研究多数集中在 Cu, Au, Ag 和 Ni 等面心立方金属上<sup>[1-4]</sup>, 并从理论上和实验上提出了多种晶界协调变形机制(如晶粒旋转<sup>[1]</sup>、晶界滑动<sup>[4]</sup>及晶粒结合生长<sup>[5]</sup>)和位错变形机制<sup>[6-10]</sup>(如层错和孪晶变形等). 而对纳米晶体心立方金属的变形机理鲜有关注<sup>[11-14]</sup>, 对其认识尚需深入. 鉴于 W 膜具有良好的力学性能及其在互联线阻挡层、航天领域的关键零部件及柔性电子器件等领域的广阔应用前景, 对其微观结构及力学行为的研究已成为当前的一个热点. 本文采用磁控溅射方法在单晶 Si 及聚酰亚胺 (PI) 基体上制备了 W 膜, 利用 X 射线衍射 (XRD) 仪和场发射扫描电子显微镜表征了 W 膜的微观结构, 并用激光应力仪测试了 Si 基体上 W 膜的残余应力. 重点研究了不同基体约束对纳米晶 W 膜微观结构及残余应力诱导的开裂行为的影响. 发现了在 PI 基体上纳米晶 W 膜的排列晶粒的变形行

为. 结合微观结构及应力测试结果分析了这种变形方式的形成机理.

## 2. 实验方法

### 2.1. 样品制备

采用 JGP560V 型脉冲磁控溅射方法沉积 W 薄膜. 靶材为直径 75 mm 的金属 W 靶(纯度为 99.95%), 基片为单面抛光的单晶 Si(100) 和美国杜邦公司生产的 125  $\mu\text{m}$  厚的 PI 薄膜. 为了在相同条件下对比研究 W 的微观变形机理, 把 Si 和 PI 基体放置在同一基片台上. 基片放入真空室前经超声波清洗, 溅射前先用 Ar 气(纯度为 99.999%) 反溅射清洗基片, 然后对靶材表面进行预溅射清洗. 溅射沉积时, 基片与靶的距离为 70 mm, 本底真空度小于  $5 \times 10^{-5}$  Pa, Ar 气流量为 20  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 溅射气压为 0.3 Pa, 溅射功率为 200 W, 为获得结构均匀的薄膜, 溅射时基片台以 5 r/min 的速度自转.

### 2.2. 测试方法

采用 7000 S 型 XRD 仪(CuK $\alpha$ ) 和 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜分析 W 膜的晶体结构及微

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2004CB619302) 国家自然科学基金(批准号: 50501035, 50531060, 50771078) 和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-07-0665) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn

观形貌.用 BGS6341 型激光应力仪测试样品镀膜前后的曲率,通过 Stony<sup>[15]</sup>公式计算残余应力.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. W 膜的晶体结构

图 1 为 300 nm 厚的 W 膜在两种基体上的 XRD 谱.由图 1 可以看出,两种基体上的 W 膜均由  $\beta$  相组成,薄膜呈现明显的(200)择优取向.通过计算发现,PI 基体上 W 膜(200)晶面的择优取向度  $K(200)(K(200)+I(210))$  为 0.85,明显高于 Si 基体上 W 膜(200)的择优取向度(0.78).由于 PI 的表面能远低于 Si 的表面能(本文用的单晶 Si(100)基体表面有约 5 nm 厚的无定形  $\text{SiO}_x$ ,对实验结果不会产生明显的影响),导致 W 膜与 PI 基体之间的界面能要低于 W 膜与 Si 之间的界面能,而界面能作为晶体生长的驱动力之一,对于晶体的织构及晶粒尺寸均有重要的影响.同时由于  $\beta$ -W 膜(200)晶面的表面能低于(211)晶面的表面能,使得  $\beta$ -W 薄膜出现了(200)晶面的择优生长.

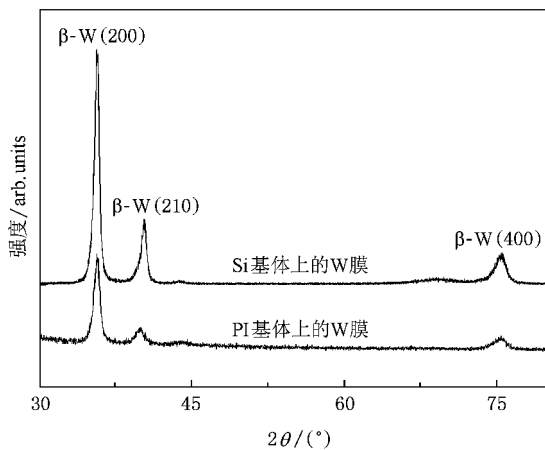


图 1 沉积在 Si 和 PI 基体上的 W 膜的 XRD 谱

实验选用 Voigt 函数单峰分析法计算 W 膜的晶粒尺寸<sup>[16]</sup>.该方法主要是通过分析 XRD 谱的衍射峰,提取半峰宽、积分宽度等信息以获得样品的微应变和晶粒尺寸等结构参量.计算时首先要分离出  $K\alpha_1$  衍射峰,还要去除仪器引起的宽化所产生的影响.对 W 膜(200)取向晶粒尺寸的计算结果表明,300 nm 厚的 W 膜在 Si 基体上的晶粒尺寸为  $18.1 \pm 2.3$  nm,而在 PI 基体上的晶粒尺寸为  $12.5 \pm 1.6$  nm.

#### 3.2. W 膜的表面形貌及裂纹特征

沉积在 Si(100)基体和 PI 基体上 W 膜的微观形貌分别如图 2 和图 3 所示.从图 2(a)可以看出,W 膜具有典型的柱状晶结构.在 Si 和 PI 基体上 W 膜的颗粒均很细小,如图 2(b)和图 3(b)所示.对比图 2 和图 3 可以发现,两种基体上 W 膜的表面均存在一些裂纹,值得注意的是,在两种基体上 W 膜的裂纹形态明显不同.在 Si 基体上 W 膜的裂纹呈楔形,而在 PI 基体上由排列晶粒组成的 W 膜裂纹呈半圆柱形凸起于薄膜表面.通过对裂纹的显微观察和分析可知, Si 基体上 W 膜楔形裂纹扩展是通过晶粒平面内转动实现的(图 2(e)),而在 PI 基体上 W 膜裂纹的扩展则源于排列晶粒在平面内及平面外的协调转动完成的.

#### 3.3. W 膜的残余应力

薄膜的内应力可分为热应力和生长应力.实验用激光应力仪测试了 Si 基体上 W 膜的残余应力,其中 Si 基体上 300 nm 厚的 W 膜的残余应力为 +291.6 MPa(本文中“+”代表张应力,“-”代表压应力).因为薄膜开裂释放了部分应力,导致与文献相比实验制备的 300 nm 厚的 W 膜残余应力较低.沉积过程中用热电偶在线测量 W 膜的温度,测试结果显示沉积结束的瞬间薄膜温度为 80 °C.由于 W 膜与 Si 基体及 PI 基体的热膨胀系数不匹配,导致当 W 膜的温度从刚沉积完(80 °C)降到室温(20 °C)的过程中,薄膜内会产生较大的热应力.薄膜的热应力可以采用下式<sup>[17]</sup>计算:

$$\sigma_{th} = \left\{ \frac{E_f}{1 - \nu_f} \right\} (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0), \quad (1)$$

式中  $\sigma_{th}$  为热应力,  $E_f$  为薄膜的杨氏模量,  $\nu_f$  为薄膜的泊松比,  $\alpha_f$  为薄膜的热膨胀系数,  $\alpha_s$  为基片的热膨胀系数,  $T_1$  为沉积时的温度,  $T_0$  为应力测试时的温度.在计算时,采用的参数为  $E_f = E_W = 410$  GPa,  $\nu_f = \nu_W = 0.3$ ,  $\alpha_f = \alpha_W = 4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{Si} = 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{PI} = 17.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $T_1$  和  $T_0$  分别为 80 和 20 °C.采用上述参数利用(1)式计算得到的热应力如下:W 膜在 Si 基体上的热应力  $\sigma_{th} = +52.7$  MPa, W 膜在 PI 基体上的热应力  $\sigma_{th} = -456.9$  MPa.由计算结果可以看出,在 Si 基体上的热应力为较小的张应力,而在柔性 PI 基体上的热应力为较高的压应力.结合激光应力仪的测定结果可知,室温下 Si

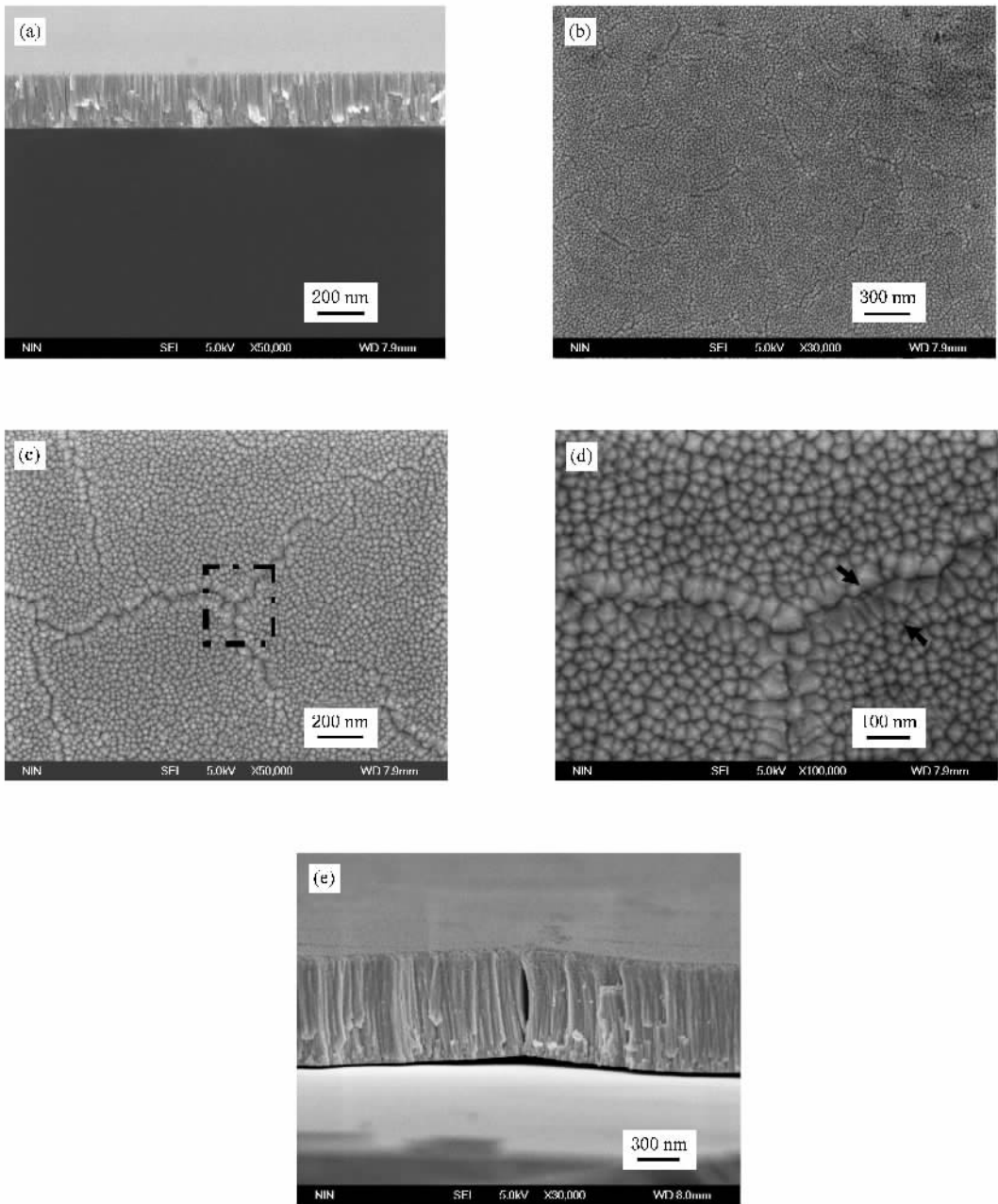


图2 Si基体上W膜的截面、表面形貌及裂纹形态的场发射扫描电子显微镜照片 (a)300 nm厚的W膜截面 (b)300 nm厚的W膜表面形貌及楔形裂纹 (c)1000 nm厚W膜表面的楔形裂纹形态 (d)为(c)图中所示区域的放大 (e)楔形裂纹的截面形貌

基体上W膜的残余应力为张应力,而PI基体上W膜的残余应力为压应力。

当薄膜生长到一定厚度时,由于晶界的收缩,张应力逐渐增大,W膜与Si基体的热膨胀系数相近,膜内的热应力很小,因而内应力主要取决于生长应力(本文制备的W膜生长应力为张应力)。由于Si基体的刚度很大,张应力不易得到释放,当W膜内的张应力达到某一临界值时,就会导致在薄膜表面缺

陷部位或晶界开槽处产生微裂纹,W膜进一步生长时,在张应力作用下,微裂纹通过晶粒平面内的旋转扩展形成了楔形裂纹,如图2(d)和图4(b)所示。当楔形裂纹扩展到膜基界面时,扩展受到基体的抑制,如果残余应力继续增大可能会导致膜基界面分离,如图4(b)所示。

因为W膜与PI基体的热膨胀系数相差很大,当温度变化时在薄膜内部产生了很大的热应力,所

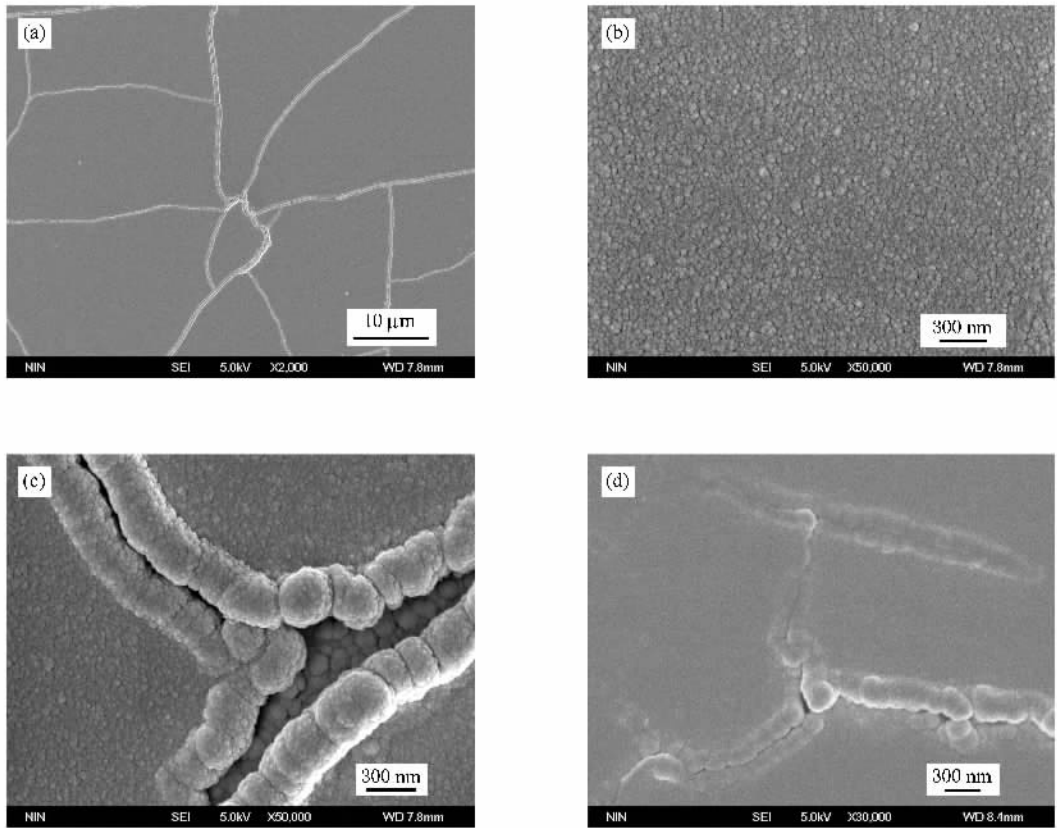


图 3 柔性 PI 基体上 W 膜表面及裂纹形貌的场发射扫描电子显微镜照片 (a)PI 基体 W 膜表面的裂纹形态 (b)为(a)图中 W 膜未开裂区域的表面形貌 (c)为(a)图中所示 W 膜开裂区域的放大 (d)互相平行的排列晶粒形态

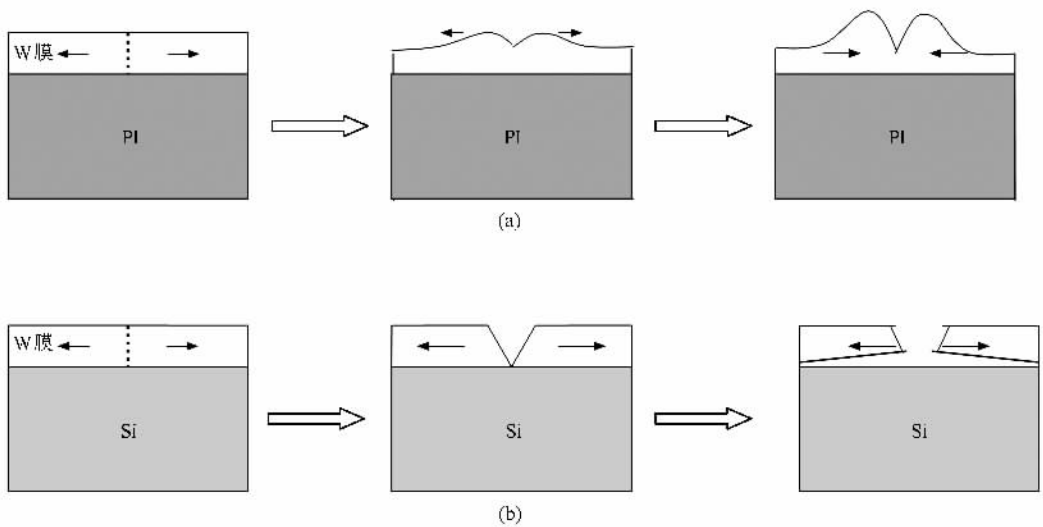


图 4 在 PI 基体和 Si 基体上 W 膜裂纹的形成、扩展过程示意图 (a)PI 基体上 W 膜的半圆柱形裂纹形成、扩展过程, (b)Si 基体上 W 膜的楔形裂纹形成、扩展过程

以柔性 PI 基体上 W 膜内应力的演化取决于生长应力和热应力的共同作用.部分生长应力通过 W 膜与 PI 基体的协调变形得到释放,但由于基体约束,薄

膜的內应力不会被完全释放.柔性基体上的 W 膜生长初期处于张应力状态,当张应力大于薄膜的屈服强度时,就会导致在薄膜表面晶粒之间的开槽处产

生微裂纹,如图 3(a)和图 4(a)所示.在薄膜从刚沉积完时的温度降到室温的过程中,由于热膨胀系数的巨大差异会导致 W 膜内部产生较大的热应力(压应力).由于 W 膜晶粒尺寸很小,晶界所占体积分数很高,晶界滑动及晶粒旋转易于发生,在张应力(生长应力)和压应力(热应力)共同作用下使得 W 膜裂纹通过排列晶粒在平面内、外的协调变形得到扩展.一方面,薄膜受到基体的压应力作用,促使裂纹通过排列晶界变形进一步扩展.另一方面,柔性基体受到薄膜的张应力作用,产生了垂直于界面的变形,这种变形反过来又会促进排列晶界向平面外运动,导致排列晶粒明显突出于整个 W 膜平面,使得在柔性基体上排列晶粒协调变形成为 W 膜开裂变形的主导模式.裂纹通过晶粒在平面内、外的协调变形实现扩展依赖于裂纹处晶粒生长时表面能和应变能的相互作用,裂纹的表面形态演变反映了两者的竞争过程.以上分析表明,PI 基体的柔性、W 膜具有细小的晶粒以及薄膜内较大的热应力是产生排列晶粒变形的

重要条件.

## 4. 结 论

对比研究了两种基体对纳米晶 W 膜的微观结构及应力诱导的裂纹形态的影响.在两种基体上 W 膜的裂纹形态明显不同,在 Si 基体上 W 膜的裂纹呈楔形,而在 PI 基体上 W 膜的裂纹呈半圆柱形凸起于薄膜表面.这种裂纹形态的差异源于两种基体上明显不同的变形机理.在柔性 PI 基体上 W 膜裂纹的开裂是通过排列晶粒在平面内及平面外的转动完成的,而在刚性 Si 基体上, W 膜的裂纹扩展只是通过晶粒平面内的转动实现的.分析表明, W 膜两种截然不同的裂纹形态与两种基体上 W 膜内应力的变化规律、基体对薄膜的异质约束能力密切相关.柔性 PI 基体易于变形、W 膜具有细小的晶粒以及薄膜内较大的热应力是柔性基体上 W 膜出现排列晶粒变形的重要条件.

- [ 1 ] Shan Z W , Stach E A , Wierzchowski J M K , Knapp J A , Follstaedt D M , Mao S X 2004 *Science* **305** 654
- [ 2 ] Youssef K M , Scattergood R O , Murty K L , Koch C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 929
- [ 3 ] Wang Y M , Ma E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2750
- [ 4 ] Schiøtz J , Jacobsen K W 2003 *Science* **301** 1357
- [ 5 ] Jin M , Minor A M , Stach E A , Morris J J W 2004 *Acta Mater.* **52** 5381
- [ 6 ] Yamakov V , Wolf D , Phillpot S R , Mukherjee A K , Gleiter H 2004 *Nat. Mater.* **3** 43
- [ 7 ] Swygenhoven H V , Derlet P M , Frøseth A G 2004 *Nat. Mater.* **3** 399
- [ 8 ] Chen M W , Ma E , Hemker K J , Wang Y M , Cheng X 2003 *Science* **300** 1275
- [ 9 ] Liao X Z , Zhou F , Lavermia E J , He D W , Zhu Y T 2003 *Appl.*

*Phys. Lett.* **83** 632

- [ 10 ] Liao X Z , Zhao Y H , Srinivasan S G , Zhu Y T , Valiev R Z , Gunterov D V 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 592
- [ 11 ] Wei Q , Jia D , Ramesh K T , Ma E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1240
- [ 12 ] Frederiksen S L , Jacobsen K W , Schiøtz J 2004 *Acta Mater.* **52** 5019
- [ 13 ] Wang Y M , Hodge A M , Biener J , Hamza A M , Nieh T G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 101915
- [ 14 ] Zhang G P , Zhu X F , Tan J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 041920
- [ 15 ] Stoney G G 1909 *Proc. R. Soc. Lond. A* **32** 172
- [ 16 ] Klug H P , Alexander L E 1974 *Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* ( New York : Wiley )
- [ 17 ] Chen G P 1993 *Physics and Technology of Film* ( Nanjing : Southeast University Press ) p159 [ 陈国平 1993 薄膜物理与技术(南京:东南大学出版社)第 159 页 ]

# Effect of substrate constraint on stress-induced cracking of sputtered tungsten thin film<sup>\*</sup>

Sun Hao-Liang Song Zhong-Xiao Xu Ke-Wei<sup>†</sup>

( State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials ,Xi'an Jiaotong University ,Xi'an 710049 ,China )

( Received 20 September 2007 ; revised manuscript received 5 May 2008 )

## Abstract

A comparative investigation was performed on the stress-induced surface cracking of tungsten films sputter deposited on polyimide (PI) and Si substrates. Microscopic observations suggest that with the same film thickness, two different types of cracking behaviors were observed. Wedge-shaped cracks are formed on the surface of film deposited on the Si substrate. However, the cracks of film deposited on the polyimide consist of aligned grains. The localized plastic deformation in the nanocrystalline W film on polyimide is mediated by the alignment of grains, which results from the grain rotation along the in-plane and out-of-plane directions. However, on the Si substrates the wedge-shaped cracks originate from the in-plane rotation of grains. The analysis implies that the different deformation behaviors are associated with the evolution of stress in the film and the substrate constraint.

**Keywords :** W thin film, residual stress, cracks, grain

**PACC :** 7360D, 0630L, 6220M, 6150

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2004CB619302 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50501035, 50531060, 50771078 ) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China ( Grant No. NCET-07-0665 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn