文章编号:1672-6871(2009)02-0004-04

钢基体电沉积 Cu、Ni 膜的残余应力及其在线测量

张　伟[1],孙　娟[2],任凤章[1,3],田保红[1],贾淑果[1]

(1.河南科技大学 材料科学与工程学院,河南 洛阳 471003;2.洛阳理工学院 机电系,河南 洛阳 471023;3.河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室,河南 洛阳 471003)

摘要:采用电沉积法在碳素钢基片上分别沉积 Cu 膜和 Ni 膜,用数码相机拍摄沉积不同膜厚时基片的弯曲状况,并上传到计算机计算出薄膜内的平均残余应力及分布残余应力。结果表明:Cu 膜和 Ni 膜的平均残余应力和分布残余应力均为拉应力;当膜厚较小时(0.5 ~ 3 μm),Cu 膜的平均残余应力和分布残余应力随膜厚的增加急剧降低,随着膜厚的进一步增加两种残余应力都趋于稳定;Ni 膜的平均残余应力随着膜厚的增加而增加,分布残余应力总体趋势是随着膜厚的增加而增加。由实验结果可以认为 Cu 膜内的界面应力为拉应力而 Ni 膜内的界面应力为压应力,与基于 Thomas-Fermi-Dirac-Cheng (TFDC) 电子理论的判断结果一致。

关键词:薄膜;残余应力;在线测量;电子理论

中图分类号:TB43;O484.2;O485　　**文献标识码**:A

0　前言

薄膜材料的力学性能对薄膜器件的质量有重要影响,如:薄膜中的应力会使膜和基体之间的结合力减弱,甚至使厚膜从基体上剥落;会破坏外延膜的完整性,会在薄膜表面产生异常的析出;半导体中的应力影响着半导体的禁带性能;超导体中的应力对转变温度和磁各向异性产生重要影响;薄膜中的应力引起的基体变形又是集成电路技术中非常有害的因素[1]。

通常,薄膜的残余应力可分为热应力和本征应力,热应力是因薄膜和基片的热膨胀系数不同而在温度变化时引起,本征应力则来自于薄膜和基片物理性质的不同,以及薄膜中结构缺陷。本征应力可分为界面应力和生长应力[2]。各种应力产生的机制以及如何对其量化一直是人们研究的焦点[3-4]。

测量薄膜残余应力的方法,主要有基片变形法、鼓泡法和 X-射线衍射法。鼓泡法主要用于测量硅基体上薄膜内的残余应力。X-射线衍射法应用最为广泛,但对于较薄薄膜内的残余应力测量误差较大(如纳米级薄膜)。基片变形法主要是根据薄膜内残余应力造成基片变形情况来确定薄膜内应力状况的,它具有简单、可靠,并能在线测量膜层生长中和膜层生长后的应力特点,受到人们广泛重视。本文设计了一套基片变形法薄膜残余应力在线测量系统。数码相机采集基片变形情况,数码相机与计算机相连,采用 E-rule 等计算软件,在线测量镀膜悬臂梁上薄膜残余应力。该测量系统避免了悬臂梁多次从镀液取出测量挠度的繁琐和测量挠度时薄膜表面空气中氧化的弊端,具有操作更为方便快捷、准确的特点。目前,铁基体上电沉积 Cu 和 Ni 膜的残余应力研究很少,仅有文献[2]和[4]基片变形法研究了铁基体上电沉积 Cu 和 Ni 膜的残余应力,但未实现在线测量。本文用设计的测量系统进行了碳素钢基体上电沉积 Cu 和 Ni 膜的平均残余应力和分布残余应力的在线测量与分析,判断两种膜界面应力的性质,并与基于 Thomas-Fermi-Dirac-Cheng (TFDC) 电子理论的判断结果进行对比。

1　试验方法

采用直流电沉积技术在碳素钢($w_C \approx 1.2\%$)基片制备 Cu,Ni 薄膜。电沉积用纯铜纯镍板作为阳

基金项目:国家自然科学基金项目(50771042);河南省高校科技创新人才基金项目(2009HASTIT023);河南省基础与前沿技术研究计划项目(092300410064)

作者简介:张　伟(1985-),男,河南杞县人,硕士生;任凤章(1964-),男,教授,河南民权人,主要从事界面物理和高温陶瓷等方面的研究.

收稿日期:2008-12-20

极，碳素钢作为阴极，阴极基体尺寸为 44 mm ×3 mm × 0.09 mm。阴极与阳极面积之比为 1:（2～3）。电沉积前，基体经过抛光、热碱水除油、酒精清洗和非镀膜面用胶带（厚为 0.05 mm）粘贴保护。碳素钢基片一端装在夹具上做成悬臂梁试样，如图 1 所示。电沉积前基片基本处于平直状态。电沉积镀膜前基片还需经表面弱酸活化，电沉积时悬臂梁上下垂直悬挂在镀液内。沉积薄膜的厚度用沉积时间来控制，电沉积温度为室温。

电沉积溶液为光亮镀镍和光亮镀铜电解液，所需的 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，H_3BO_3，$C_{12}H_{26}SO_4Na$ 等药品均为分析纯试剂，其中 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 分别是镀镍和镀铜电解液的主盐，为电沉积提供金属离子并增加镀液的导电率；H_3BO_3 是缓冲剂，用来调整电沉积液的 pH 值；$C_{12}H_{26}SO_4Na$ 为润湿剂或针孔防止剂，能改善电沉积液对电极表面的润湿性能，使氢气不易吸附在电极表面上，从而减少或消除针孔的发生。

所设计的在线测量系统如图 2 所示。电镀液内悬臂梁的变形情况由高像素（1 000 万像素）数码相机采集，采集的图像上传到计算机，用 E-rule 软件求得悬臂梁镀膜前后挠度的变化。

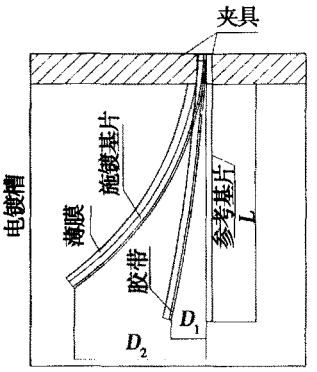
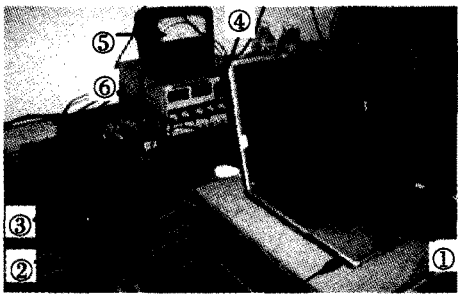


图 1　悬臂梁原理



①计算机；②数码相机；③电镀池及镀液；
④电源；⑤电流表；⑥数字时间继电器

图 2　残余应力在线测量系统

在碳素钢基片上分别电沉积厚度为 10 μm 的 Cu 膜和 Ni 膜[5]。电沉积薄膜的厚度用时间来控制，做此实验前先求出在某一电流下电沉积薄膜表面光泽、质地均匀的电流大小，然后根据电沉积时间的长短和厚度的大小计算出电沉积速率，本实验中采用的电沉积镍和铜的电沉积速率都为 2.7 nm/s，再根据此电沉积速率来确定薄膜厚度，用数码相机随时拍摄下电沉积不同厚度薄膜时的基片弯曲状况，上传到计算机。

2　结果和讨论

2.1　平均残余应力和分布残余应力测试原理

实验前先确定镀膜的基片长度 L，然后施镀，施镀基片若向镀膜一面弯曲，表明镀膜内的平均残余应力为拉应力；若向贴胶带一面弯曲表明镀膜内的平均残余应力为压应力[6]。胶带较薄且其弹性模量较小，对膜内的残余应力的影响可忽略不计。本实验中规定镀膜内的平均残余应力为拉应力时悬臂梁的挠度为正。

施镀之前参考基片实际长度为 L（与镀膜的基片长度相同），放入镀液未镀薄膜时系统测得的参考基片长度 L_1，被施镀基片与参考片弯曲距离为 D_1（见图 1）；施镀过程中薄膜某一厚度下系统测得参考基片长度为 L_2（镀膜过程中由于相机位置变动或悬臂梁位置变动使 L_2 可能不同于 L_1），被施镀基片与参考基片弯曲距离为 D_2。设 D_3 为镀薄膜前实际弯曲距离，D_4 为薄膜某一厚度下的实际弯曲距离。根据等比定理有

$$\frac{L}{D_3}=\frac{L_1}{D_1} \text{ 和 } \frac{L}{D_4}=\frac{L_2}{D_2} \tag{1}$$

设 D 为被施镀基片因受到薄膜内的残余应力而造成实际弯曲距离的变化值，则 $D=D_4-D_3$。将 D 带入 Berry 等人[7]修订的 Stoney 公式[8-9]，薄膜内残余应力的存在使膜与基片复合体产生一定程度的

弯曲变形。根据弹性力学理论，依据镀膜前后悬臂梁的曲率半径的变化，可求得残余应力的表达式为

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{3(1-\nu_s^2)l^2} \cdot \frac{D}{t_f} \tag{2}$$

式中 σ 为膜内的平均残余应力；E_s 为基片的杨氏模量；ν_s 为基片的泊松比；t_s 和 t_f 分别为基片和薄膜的厚度。若测得同一种膜一系列膜厚 $t_{f(n)}$（$n = 1,2,3,\cdots$）下的平均残余应力 σ_n，那么，厚度 $\Delta t_{f(n)}$（$= t_{f(n)} - t_{f(n-1)}$）膜层内的平均残余应力 $\sigma_n^{(a)}$ 为

$$\sigma_n^{(a)} = \frac{\sigma_n t_{f(n)} - \sigma_{n-1} t_{f(n-1)}}{t_{f(n)} - t_{f(n-1)}} \tag{3}$$

若 $\Delta t_{f(n)}$ 很小，则 $\sigma_n^{(d)} \approx \sigma_n^{(a)}$，即

$$\sigma_n^{(d)} \approx \frac{\sigma_n t_{f(n)} - \sigma_{n-1} t_{f(n-1)}}{t_{f(n)} - t_{f(n-1)}} \tag{4}$$

式中 $\sigma_n^{(d)}$ 为膜厚 $t_{f(n)}$ 处的残余应力（称为分布残余应力）。

由式(4)就可近似地求得膜内的残余应力分布。

2.2 实验结果

实验中在线测量 Cu，Ni 膜一系列厚度下的悬臂梁自由端镀膜前后距离的变化值如表 1 所示，由公式(3)和(4)求得的膜内平均残余应力和分布残余应力如图 3 和图 4 所示。

表 1 Cu，Ni 膜弯曲距离变化值

沉积时间/s	185	370	555	740	925	1110	1295	1480	1665	1850	2035	2220	2405	2590	2775
薄膜厚度/μm	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
D_{Cu}/mm	0.29	0.82	1.09	1.17	1.21	1.27	1.35	1.41	1.51	1.56	1.60	1.61	1.62	1.62	1.62
D_{Ni}/mm	0.36	0.95	1.54	2.21	3.06	4.10	5.13	6.34	7.35	9.21	10.4	11.7	12.8	13.8	15.1

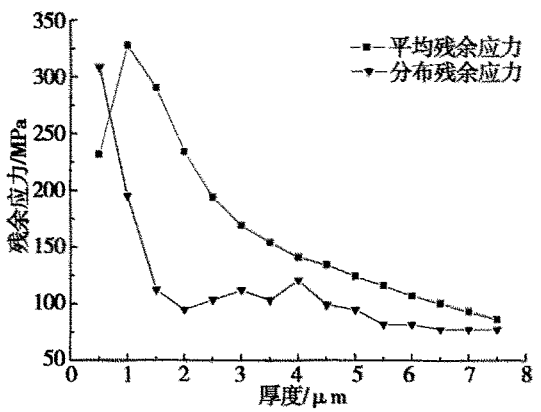


图 3 Cu 膜内残余应力

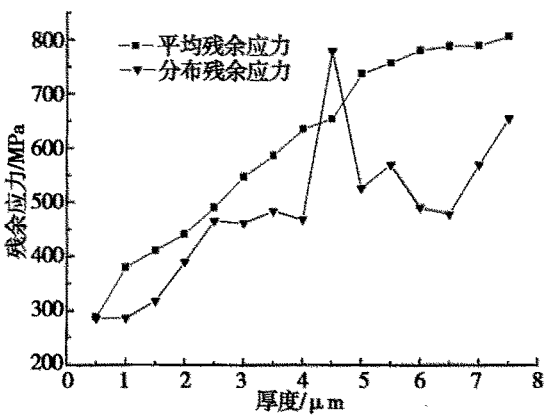


图 4 Ni 膜内残余应力

从表 1 可以看出，电沉积 Cu 膜的基片的弯曲距离变化值起初是随着电沉积厚度的增加而迅速增加，而后是变化不大基本稳定在 1.62 mm，即膜厚达到 6 μm 以后基本不再增加；而 Ni 膜的基片的弯曲距离变化值却是一直在增加。这也充分表明了两种薄膜的残余力的不同。

从图 3 和图 4 可以看出，两种膜的平均残余应力和分布残余应力均为拉应力。在厚度 1～7.5 μm 范围内，Cu 膜的平均残余应力是随着膜厚的增加而减小，这种趋势在膜较薄时（1～3 μm）表现的尤为明显，在 0.5 μm 到 1 μm 之所以增大，可能是刚开始电沉积时薄膜不均匀或没有相互连结造成的。Cu 膜的分布残余应力是随着膜厚的增加而减小，最后趋于稳定；Ni 膜的平均残余应力随着膜厚的增加而增加，分布残余应力总体趋势是随着膜厚的增加而增加。

2.3 分析讨论

两种膜均在室温下电沉积制备，其膜内应力为本征应力，本征应力由界面应力和生长应力构成，随着镀膜厚度的增加，界面应力影响逐渐减弱，主要表现为生长应力。从图 3 来看，Cu 膜的分布残余应力

在薄膜厚度较大(6 μm 以上)时随膜厚变化不大,且值较小。这说明 Cu 膜的生长应力较小,也说明在薄膜厚度较小(2 μm 以下)时较大的分布残余应力主要由界面应力决定。那么,在 Cu 膜的界面应力应为拉应力。从图 4 来看,Ni 膜的分布残余应力在薄膜厚度较大(6 μm 以上)时值较大,且随薄膜厚度变化也不是太大。这说明 Ni 膜内的生长应力较大,且为拉应力。Ni 膜的分布残余应力在薄膜厚度较小(2 μm 以下)时相对于薄膜厚度较大时的值较小。分布应力由是界面应力与生长综合作用的结果,由此可以推断出 Ni 膜内的界面应力为压应力。

根据 TFDC[10] 理论,当不同材料复合或在基体上生长薄膜时,每种材料自由态的表面电子密度一般都不相等,要满足界面电子密度连续的条件,就会造成材料的形变,在材料中产生内应力;要使得表面电子密度相等,原子状态就要改变,原子间发生电子转移,从而导致原子间的内应力。自由态表面电子密度大的一侧材料内部形成压应力,而自由态表面电子密度小的一侧材料内部形成拉应力。Fe,Cu,Ni 的自由态表面电子密度分别为 $2.766\times10^{29}m^{-3}$,$0.934\times10^{29}m^{-3}$,$3.195\times10^{29}m^{-3}$。根据界面电子密度连续的条件,在 Fe 基体 Cu 膜系统中,Cu 膜内界面应力表现为拉应力。而在 Fe 基体 Ni 膜系统中,Ni 的电子密度大于 Fe 的电子密度,Ni 膜内界面应力表现为压应力。以上说明,由实验结果分析得到的 Fe 基体上 Cu 膜和 Ni 膜内的界面应力性质与基于 Thomas-Fermi-Dirac-Cheng (TFDC) 电子理论的判断结果一致。

3 结论

(1)Cu 膜和 Ni 膜的平均残余应力和分布残余应力均为拉应力;

(2)当膜厚较小时(0.5 ~ 3 μm),Cu 膜的平均残余应力和分布残余应力随膜厚的增加急剧降低,随着膜厚的进一步增加两种残余应力都趋于稳定;Ni 膜的平均残余应力随着膜厚的增加而增加,分布残余应力总体趋势也是随着膜厚的增加而增加;

(3)由实验结果可以认为 Cu 膜内的界面应力为拉应力而 Ni 膜内的界面应力为压应力,与基于 Thomas-Fermi-Dirac-Cheng (TFDC) 电子理论的判断结果一致。

参考文献:

[1] 程开甲,程漱玉. 薄膜内应力的分析和计算[J]. 自然科学进展,1998,8(1):20 - 29.

[2] 任凤章,郑茂盛,周根树,等. 不锈钢和 Ti 基体上 Cu、Ag、Ni 膜中的内应力研究[J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(7):706 - 709.

[3] zheng M,Su Y J,Chen L Q,et al. Frictional Effects of Interface Bonding Energy in Blister Testing[J]. Theor Appl Fract Mech,1999,32:75 - 80.

[4] 任凤章,周根树,赵文轸,等. 悬臂梁法测量不锈钢基体上铜膜和银膜残余应力[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(6):478 - 480.

[5] 李武会,任凤章,苏娟华,等. 电沉积 Cu/Ni 多层膜硬度与调制波长关系的研究[J]. 河南科技大学学报:自然科学版,2008,29(3):1 - 4.

[6] 黎德育,李 宁,皱忠利. 电镀材料和设备手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.

[7] Berry B S,Pritchet W C. Internal Friction in Thin Layer Microelectronic Materials[J]. Applied Physics,1990,67(8):3661 - 3668.

[8] Kusaka K,Hanabusa T,Inoko F,et al. Effect of a Plasma Protection Net on Residual Stress in AlN films Deposited by a Magnetron Sputtering System[J]. Thin Solid Films,1996,290 - 291:248 - 253.

[9] Koch R. Intrinsic Stress of Ultrathin Epitaxial Films[J]. Applied physics A,1999,69:529 - 536.

[10] Cheng Kaijia,Cheng Shuyu. Internal Stresses in Thin Films[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics,2001,37:19 - 27.