

薄膜热膨胀系数测试技术研究

石 磊 蒋春磊 陈光海 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

摘 要 热膨胀系数是薄膜的重要热学性能参数,也是薄膜热应力和残余应力计算分析过程中的关键数据。文章基于热诱导弯曲原理,分别采用单基片法和双基片法对氮化钛(TiN)和铝(Al)薄膜的热膨胀系数进行测试,并着重对双基片法的测试误差和适用性进行了分析。研究表明,薄膜在不同材质基底上弹性模量的差异是影响双基片法薄膜热膨胀系数测试精度的重要因素。当不同材质基片上薄膜弹性模量差异较小时,双基片法测得的热膨胀系数与单基片法所获结果基本一致;而当不同材质基片上薄膜弹性模量相差较大时,双基片法将不再适用。此外,文章结合薄膜的形貌、结构和残余应力表征测试,对 TiN 和 Al 薄膜热膨胀系数与其块体材料的差异进行了分析,结果显示残余压应力会导致薄膜热膨胀系数增大,而残余拉应力则具有相反的效果。

关键词 薄膜;热膨胀系数;弹性模量;残余应力

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

The Study of the Testing Technique of Thermal Expansion Coefficient of Thin Films

SHI Lei JIANG Chunlei CHEN Guanghai TANG Yongbing

(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract The coefficient of thermal expansion (CTE) is an important thermal parameter for thin films, which is a critical issue in the calculation and analysis of the thermal stress and residual stress of thin films. In this paper, the CTEs of titanium nitride (TiN) and aluminum (Al) films were measured by single-substrate and dual-substrate method based on the thermally induced bending principle, respectively. Feasibility and tolerance of the dual-substrate method were mainly investigated. The results show that difference in the elastic modulus of films is an important factor affects the calculation accuracy of CTEs tested by the dual-substrate method. When the difference of elastic modulus is small, the CTEs measured by the dual-substrate method agree well with the results by the single-substrate method. The dual-substrate method became inapplicable when there is big elastic

收稿日期: 2017-04-12 修回日期: 2017-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51302238); 广东省创新团队项目(2013C090); 广东省科技计划项目(2014A010105032、2014A010106016、2015A010106008、2014A030310226、2014A030310482); 深圳市科技计划项目(JSGG20140417113430618、JSGG20140417113430647、JSKF20150925163525547、JSGG20150602143328010); 广东省工程中心项目(20151487); 深圳市工程实验室项目(20151837); 中科院院级科研装备项目(yz201440)

作者简介: 石磊, 研究助理, 研究方向为 PVD 硬质涂层制备及应用; 蒋春磊(通讯作者), 博士, 高级工程师, 研究方向为硬质与超硬涂层的制备与性能研究, E-mail: cl.jiang@siat.ac.cn; 陈光海, 硕士, 研究方向为 PVD 硬质涂层制备及性能研究; 唐永炳(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为功能薄膜材料、纳米材料、储能器件及应用等, E-mail: tangyb@siat.ac.cn.

modulus difference of the films on different materials. In addition, the difference of CTE values between the thin film and bulk TiN and Al were also discussed according to the characterizations of the morphology, structure and residual stress of the films. The results also show that the compressive residual stress will increase the film CTE, while the tensile residual stress can decrease the film CTE.

Keywords films; thermal expansion coefficients; elastic modulus; residual stress

1 引 言

薄膜材料因其独特的结构和性质已广泛应用于硬质耐磨防护、腐蚀防护、生物医用器件、电子元器件、大规模集成电路、平板显示器、有机发光器件(OLED)、白光 LED 照明、信息记录与存储、传感器、微机电系统、光伏太阳能器件、半导体芯片等^[1], 涉及高新技术产业的各个领域, 是实现器件轻薄短小化和系统集成化的有效手段。热膨胀是薄膜材料的重要力学行为^[2]。在变温过程中, 由于薄膜与基底热膨胀系数的差异而导致的薄膜热应力^[3], 不仅会影响薄膜器件的性能, 如力学性能^[4,5]、电学性能^[6-9]、光学性能^[10-13]等, 而且会造成器件变形、开裂甚至破坏、失效, 严重影响薄膜器件的性能和使用寿命。因此, 研究薄膜材料热膨胀性能对于优化薄膜器件结构、提高器件热稳定性和使用寿命都具有重要的科学指导意义。大量研究工作表明薄膜热膨胀系数与其块体材料具有较大差异。以氮化钛(TiN)薄膜为例, Mayrhofer 等^[14]的测量值为 $6.9 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 7.2 \times 10^{-6}/\text{K}$, Bielawski^[15]的测量结果为 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, 均与其块体材料的热膨胀系数 $9.35 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[16]存在较大差异。此外, 金属和半导体薄膜也存在类似现象。例如, Janda^[17]制备的铝(Al)薄膜的热膨胀系数为 $32 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 34 \times 10^{-6}/\text{K}$, 远高于铝体材料的热膨胀系数 $\sim 23 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[18]; 而 Takimotoa 等^[19]制备的非晶硅和纳米晶硅薄膜的热膨胀系数约为 $1 \times 10^{-6}/\text{K}$, 却低于硅体材料的热膨胀系数 $2.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[20]。

因此, 在进行薄膜材料热应力计算时不能简单地套用其块体材料的热膨胀系数。为了获得可靠的热应力计算结果必须对薄膜热膨胀系数进行准确测量。由于薄膜材料的尺寸效应限制^[21], 块体材料热膨胀系数的测试方法对薄膜材料并不适用^[22]。

目前, 测试薄膜热膨胀系数的方法有: X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)法^[23]和热诱导弯曲(Thermally Induced Bending, TIB)法^[24]。其中, XRD 法是通过测量不同温度下薄膜的 X 射线衍射图谱, 得到特征峰的 2θ 角随温度的变化关系, 然后根据公式(1)计算薄膜热膨胀系数^[23]。

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \Delta \theta \cot \theta = \alpha \Delta T \quad (1)$$

其中, ε 为应变; d 为晶面间距; Δd 为晶面间距改变量; ΔT 为温度改变量; $\Delta \theta$ 为衍射峰位改变量; α 为热膨胀系数; θ 为布拉格角。

Zoo 等^[22]使用高温掠入射 XRD 方法研究了不同基底上银(Ag)薄膜的热膨胀系数, 测试温度为 $25 \sim 225^\circ\text{C}$, 以 Ag(111)衍射峰的峰位变化进行热膨胀系数计算。计算结果表明, 以聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)为基底时, Ag 薄膜热膨胀系数和块体材料的一致; 而在 SiO_2 基底上的热膨胀系数远大于其块体材料的数值。XRD 法具有较高的测试精度, 但由于薄膜材料的晶化程度较低, XRD 衍射峰的峰型较差, 难以精确测量峰位变化, 对于非晶薄膜则根本无法适用。TIB 法是通过测量薄膜-基片系统升温前后的曲率半径变化, 并采用 Stoney 公式^[25]计算得出温度变化产生的热应力 σ_{th} , 然后再根据热应力公式计算

薄膜热膨胀系数。其中 Stoney 公式和热应力公式分别如公式(2)、公式(3)所示。

$$\sigma_{th} = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\nu_s)h_f} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) \quad (2)$$

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T \quad (3)$$

其中, E 、 h 、 ν 和 α 分别为杨氏模量、厚度、泊松比和热膨胀系数; R_0 和 R 分别为薄膜样品沉积前后的曲率半径; s 和 f 分别代表基底和薄膜。

注意到, 必须已知薄膜的弹性模量 E_f 和泊松比 ν_f 才能采用公式(3)进行薄膜热膨胀系数计算。薄膜的弹性模量通常采用纳米压痕法进行测量, 泊松比可近似采用块体材料的数值。当前纳米压痕仪的使用还未得到普及, 薄膜弹性模量的测量也存在一定困难。Blech 和 Wood^[26]采用两种不同基片(s_1 和 s_2)进行薄膜热膨胀系数测试, 由公式(3)可得:

$$\sigma_{s_1} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_{s_1} - \alpha_f) \Delta T \quad (4)$$

$$\sigma_{s_2} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_{s_2} - \alpha_f) \Delta T \quad (5)$$

将公式(4)和(5)联立可以消除双轴弹性模量项 $E_f/(1-\nu_f)$, 薄膜热膨胀系数如公式(6)所示。

$$\alpha_f = \frac{\sigma_{s_1} \alpha_{s_2} - \sigma_{s_2} \alpha_{s_1}}{\sigma_{s_1} - \sigma_{s_2}} \quad (6)$$

Blech 和 Wood^[26]采用该方法对三种不同基底(Si、GsAs、Al)上的类金刚石涂层的热膨胀系数进行测量, 任意两种基底组合的热膨胀系数计算结果基本一致。该方法的一个重要假设是: 不同基底上薄膜具有相同的双轴弹性模量 $E_f/(1-\nu_f)$ 。但事实上, 薄膜在不同基底上的力学性能是存在差异的。该方法是否适用于其他膜系仍需要进一步深入研究。

本文以 TiN 和 Al 薄膜为研究对象, 分别采用 SUS304 和 Si(100)为基底, 利用公式(6)计算薄膜热膨胀系数, 本文称该方法为“双基片

法”。此外, 采用纳米压痕仪分别测试 TiN 和 Al 薄膜的弹性模量, 泊松比近似等于其块体材料的数值, 并采用公式(3)分别计算两种基底上薄膜的热膨胀系数, 这种采用一种基片进行薄膜热膨胀系数计算的方法, 本文称之为“单基片法”。以“单基片法”的测试结果为标准, 通过对比探讨了“双基片法”的误差来源和适用条件。

2 实 验

2.1 薄膜制备

本文采用 V-Tech MF610/610 型多功能离子镀膜系统(如图 1 所示)进行 TiN 和 Al 薄膜的沉积, 采用尺寸为 50 mm×10 mm×0.8 mm 的 SUS304 和 Si(100)片作为基底。沉积前, 分别使用丙酮和无水乙醇对基底进行超声清洗, 然后用干燥氮气(N_2)吹干, 并烘干备用。将基片放入真空腔室, 然后开启真空泵组进行抽真空, 待真空度达到 2×10^{-3} Pa 时通入氩气(Ar)至工作压力为 1.5 Pa, 然后在 -800 V 偏压条件下进行辉光清洗 15 min, 辉光清洗结束后开始进行薄

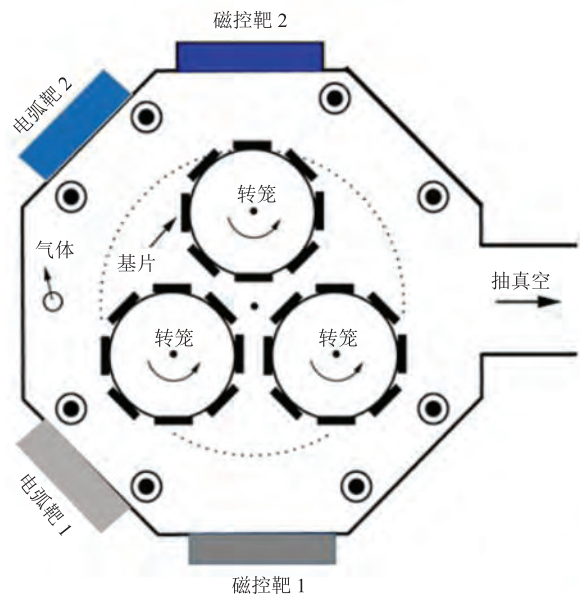


图 1 镀膜系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of coating film system

膜沉积。其中, TiN 薄膜采用电弧离子镀技术进行制备, 靶材为 Ti 靶 ($\Phi 100$ mm, 99.5%), 通入 N_2 进行反应沉积, 工作气压设定为 0.8 Pa, 靶电流为 100 A, 沉积温度和沉积时间分别为 350°C 和 7 min; Al 薄膜采用磁控溅射工艺在室温条件下进行沉积, 靶材为 Al 靶 (300 mm \times 100 mm \times 10 mm, 99.5%), 工作气体为 Ar, 工作气压设定为 0.5 Pa, 沉积时间为 5 min。为了降低残余应力对后续薄膜热膨胀系数测试结果的影响, 两种薄膜沉积时偏压均设为 0。

2.2 薄膜形貌、结构及力学性能测试

薄膜样品的形貌和显微结构采用扫描电子显微镜 (FE-SEM, FEI Nova NanoSEM 450, FEI, Netherlands) 进行表征, 相结构采用 X 射线衍射 (XRD, D/Max 2500PC, Rigaku, Japan) 进行表征, Cu K α 辐射 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$ 。薄膜样品的硬度和弹性模量采用纳米压痕仪 (Nanoindenter, G200, Keysight, USA) 进行测试, 选用连续刚度模式, 最大压入深度为 200 nm。为了分析薄膜样品的致密程度, 本文采用称重法对薄膜样品的密度进行了测试, 称重仪器为高精度电子天平 (BT25S, Sartorius, Germany), 精度为 0.01 mg。

2.3 薄膜热膨胀系数测试

本文采用自主设计研发的多功能全自动薄膜应力测试仪 (图 2) 对薄膜热膨胀系数进行测量, 测试原理为热诱导弯曲法。其中, 薄膜样品的曲率半径采用光杠杆法进行测试, 并通过加热装置

进行变温操作。因该方法要求薄膜表面足够光滑, 可以有效反射入射激光, 而不反光或者反光性差的薄膜则无法测量。为此, 本实验所采用的基片均进行了镜面抛光处理。该设备主要由光路及探测系统、真空系统、快速变温及控制系统以及高精度 XY 运动平台控制系统等构成。测试时, 将样品放入真空腔样品槽处, 关闭腔门, 采用机械和分子泵组进行抽真空, 腔内气压小于 3×10^{-4} Pa 后, 通入氩气进行清洗, 反复清洗 3 次, 之后使用光路及探测系统测量样品曲率半径。最后一次氩气清洗后, 当腔内气压再次小于 3×10^{-4} Pa 时, 对样品进行加热, 达到设定温度时保温 5 min 后进行测量, 顺序测试 100°C、200°C 以及 300°C 时的曲率半径。测试薄膜热膨胀系数流程如图 3 所示。“单基片法”和“双基片法”的测试流程分别如图 4 和图 5 所示。

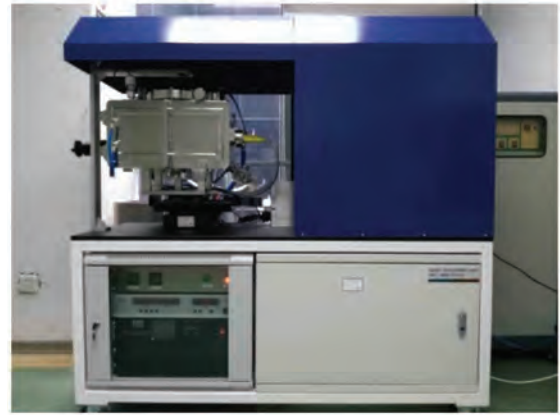


图 2 多功能全自动薄膜应力测试仪实物图

Fig. 2 Photograph of multiple-function automatic film stress tester

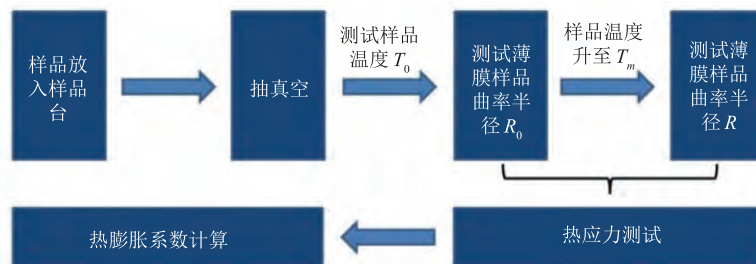


图 3 薄膜热膨胀系数测试流程

Fig. 3 The test flow chart of the film thermal expansion coefficient

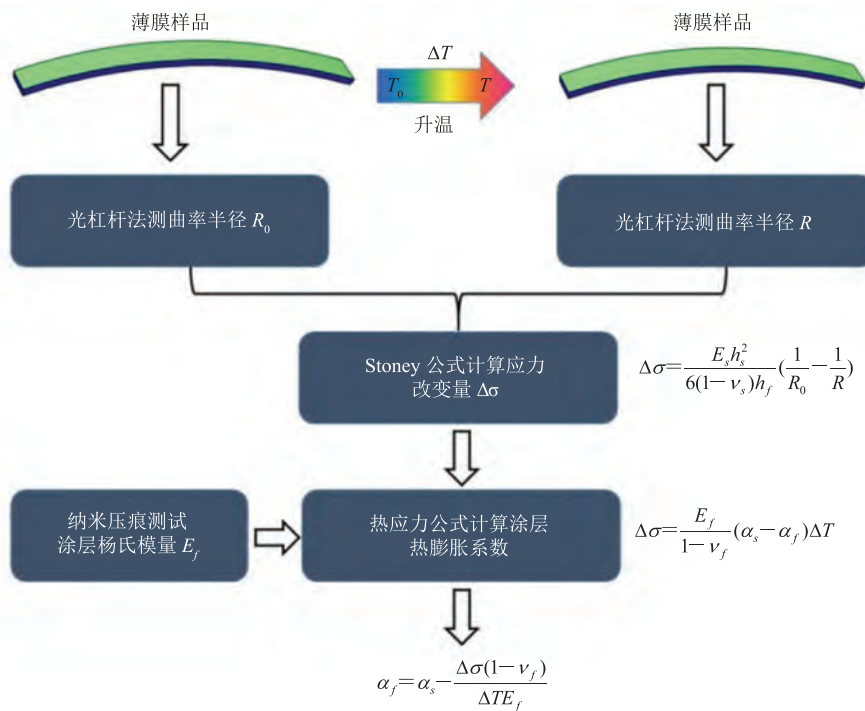


图 4 “单基片法” 薄膜热膨胀系数测试流程

Fig. 4 The testing process of film thermal expansion coefficient using single-substrate method

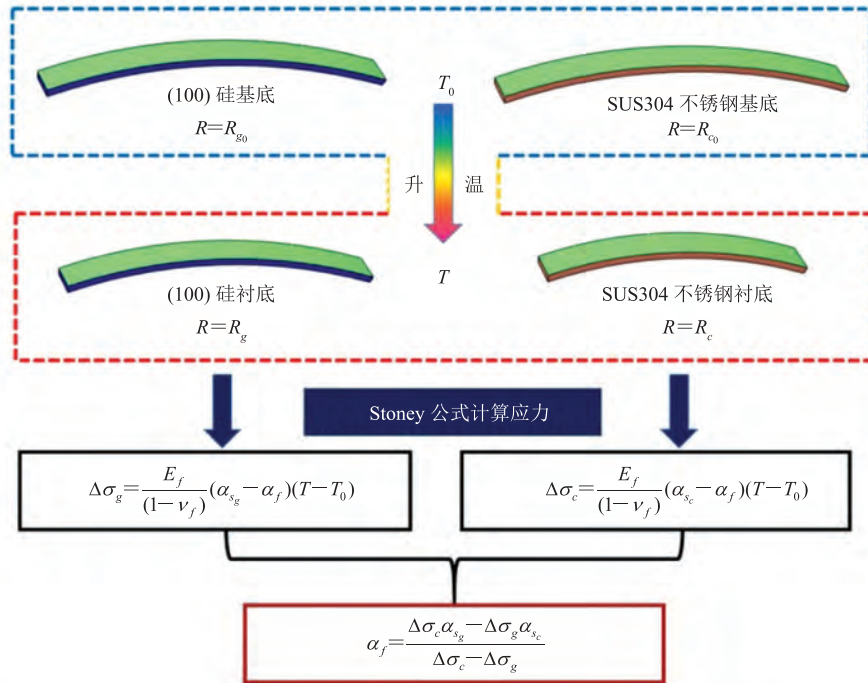


图 5 “双基片法” 薄膜热膨胀系数测试流程

Fig. 5 The testing process of film thermal expansion coefficient using dual-substrate method

3 结果与讨论

3.1 薄膜形貌和显微结构表征

TiN 和 Al 薄膜样品的表面和截面 SEM 形貌如图 6 所示。TiN 薄膜在 SUS304 不锈钢和 Si(100) 两种基底上均呈现出均匀致密的表面形貌(图 6(a)、(b))。与 Si(100) 基底相比,在 SUS304 不锈钢基底表面的 TiN 薄膜的晶粒尺寸更加细小,致密程度也更高。造成这种差异的原因是由于硅基底导电性差,在沉积过程中带电粒子会在硅基底表面累积,并对后续的带电粒子产生一定的排斥作用,降低了沉积粒子能量,导致薄膜致密程度降低。另外,相对较低的粒子能量会降低形核密度,呈现较大的晶粒尺寸。TiN 薄膜在 Si(100) 基底上的截面 SEM 形貌如图 6(c) 所示,呈现致密的柱状结构特征。Al 薄膜在 SUS304 不锈钢基底上团簇结构明显,具有较大的表面粗糙度,如图 6(d) 所示;在 Si(100) 基底上依然存在明显的团簇结构,但表面粗糙度降低。形成 Al 薄膜这种粗糙的团簇状表面形貌,

可能与 Al 高的饱和蒸气压和低的熔点有关。由于 Al 薄膜沉积的靶功率密度较高(8 W/cm^2),虽然没有施加偏压沉积粒子,但是其依然具有较高的动能,并对薄膜表面产生热峰(thermal spike)效应^[27]。其产生的局部高温会导致结合松散的沉积原子发生脱附而蒸发,从而造成粗糙的表面形貌。由于 SUS304 不锈钢基底的导电性能远高于 Si(100) 基底,基底表面不易产生电荷积累效应。与 Si(100) 基底相比, SUS304 不锈钢基底表面沉积粒子具有更高的动能,轰击产生的局部温升效应更加明显。另外,由于 SUS304 的热导率($16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)远低于硅材料的热导率($\sim 150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$),导致表面热量难以及时导出,从而进一步加剧 SUS304 不锈钢基底上 Al 薄膜表面的局部温升效应,加速沉积原子的脱附过程,并最终导致 SUS304 不锈钢基底上的 Al 薄膜呈现出比 Si(100) 基底上更大的表面粗糙度。Al 薄膜在 Si(100) 基底的截面 SEM 形貌如图 6(f) 所示,截面呈现较为疏松的柱状结构,主要原因可能是较高的沉积速率(394 nm/min)和较低的沉积温度($60\sim 100^\circ\text{C}$)导

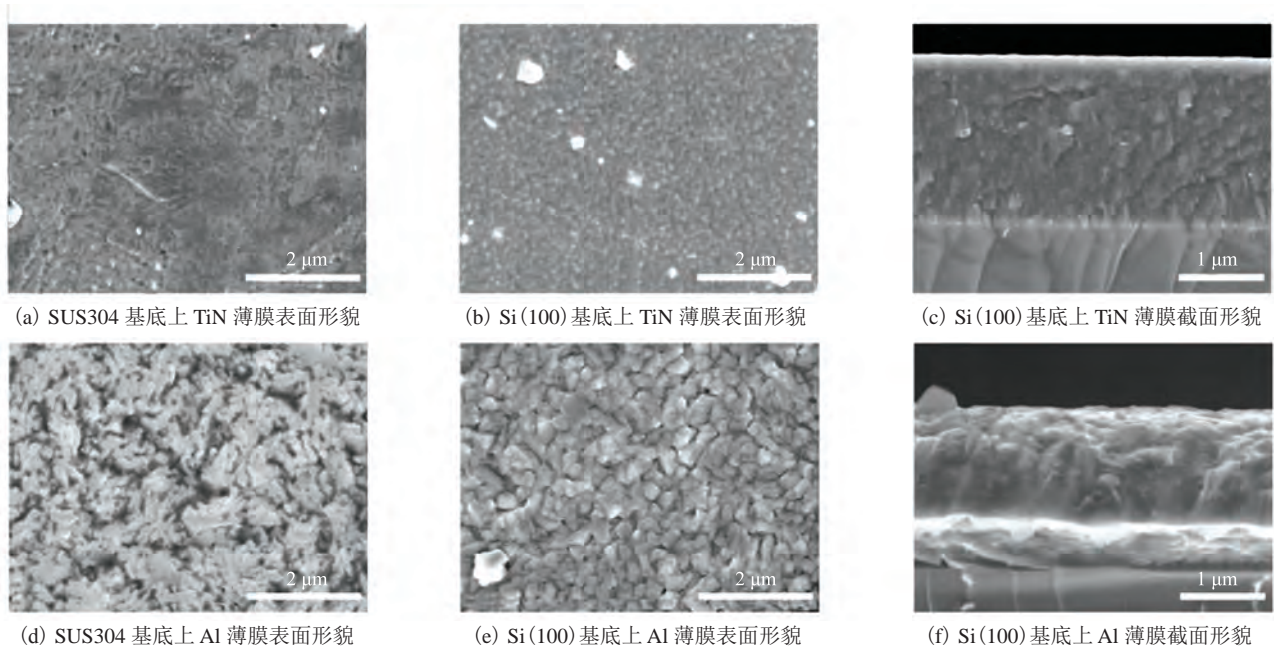


图 6 Al 和 TiN 薄膜的表面和截面 SEM 形貌

Fig. 6 SEM surface and cross-section morphologies of Al and TiN films

致沉积原子来不及充分扩散就固化成膜, 造成结构疏松。

3.2 薄膜样品 XRD 表征

TiN 和 Al 薄膜的 XRD 图谱分别如图 7(a)、(b)所示。TiN 薄膜在两种不同基底上的衍射峰均存在宽化现象(图 7(a)), 表明 TiN 薄膜在两种不同基底上的晶粒尺寸都较小。另外, TiN 薄膜在两种不同基底上均呈现出强的(111)择优取向。这主要是因为(111)面具有最低的应变能, 当 TiN 薄膜厚度较大以及沉积温度较高时, 薄膜生长受应变能主导^[28]。Al 薄膜在两种不同基底上均呈现比较尖锐的衍射峰, 表明 Al 薄膜晶化质量较高, 且具有较大的晶粒尺寸。采用 Scherrer 公式^[29]对 TiN 和 Al 薄膜的晶粒尺寸进行计算。TiN 薄膜在 SUS304 和 Si(100)基底上平均晶粒尺寸分别为 23.4 nm 和 28.3 nm, 而 Al 薄膜在 SUS304 和 Si(100)基底上平均晶粒尺寸分别

为 117.5 nm 和 196.8 nm, 这与 SEM 形貌分析结果吻合良好。

3.3 薄膜致密度测试分析

通过称量镀膜样品前后质量可以测得 TiN 和 Al 薄膜的重量, 然后根据薄膜面积和厚度就可以计算薄膜的密度, 并将计算结果与相应块体材料的密度进行对比, 使用公式 ρ_f/ρ_s 计算薄膜致密程度, 结果如表 1 所示。结果表明, TiN 和 Al 薄膜的密度均低于其块体材料。这主要是由于薄膜制备过程中存在较多的结构缺陷所致。TiN 薄膜具有高的致密程度, 其中在 SUS304 基底上达到 96.7%, 在 Si(100)基底上为 88.7%。TiN 薄膜高的致密程度源于其制备方法的技术特点。本文 TiN 薄膜采用的是电弧离子镀沉积技术。该技术具有高的离化率, 使沉积粒子具有高的动能和扩散能力; 此外, TiN 薄膜较高的沉积温度(350℃)也有利于提高沉积粒子的扩散能力, 高

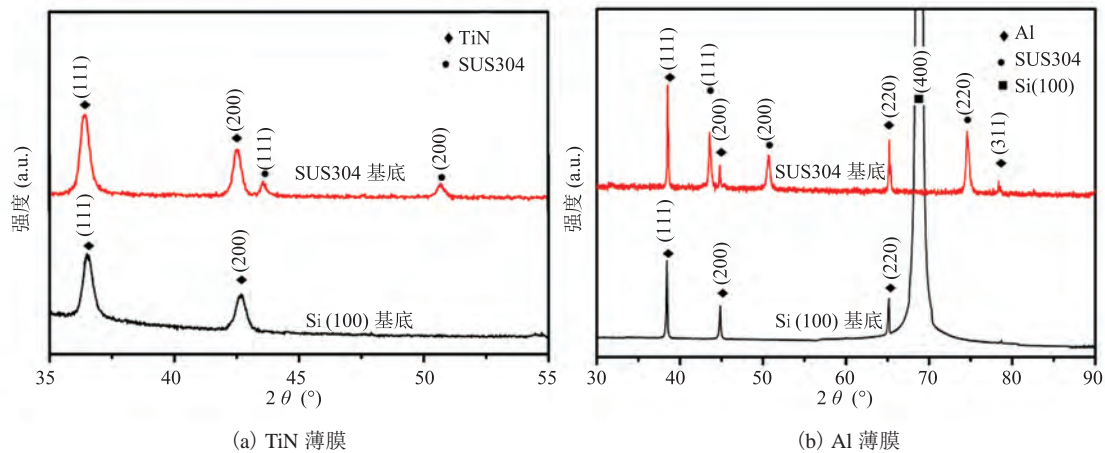


图 7 TiN 和 Al 薄膜在 SUS304 和 Si(100) 基底上的 XRD 图谱

Fig. 7 The XRD patterns of TiN and Al films on SUS304 and Si(100) substrates

表 1 TiN 和 Al 薄膜密度

Table 1 The density of TiN and Al films

薄膜	基底	薄膜密度 ρ_f (g/cm^3)	块体材料密度 ρ_s (g/cm^3)	致密度 (%)
TiN	SUS304	5.22	5.4	96.7
	Si	4.79	5.4	88.7
Al	SUS304	2.15	2.7	79.6
	Si	2.12	2.7	78.5

的粒子扩散能力可有效消除薄膜结构缺陷,提高薄膜致密度。相比之下,Al薄膜的致密程度较低,在两种基底上均不足其块体材料的80%。这种相对疏松的薄膜结构可归因于Al薄膜溅射沉积时低的沉积温度和高的沉积速率,导致薄膜出现结构缺陷。TiN和Al薄膜致密程度的差异与前文SEM形貌分析结果完全吻合,而且TiN和Al薄膜在SUS304不锈钢基底上的致密程度均高于Si(100)基底的计算结果也与SEM形貌分析结果一致。

3.4 薄膜硬度和弹性模量

TiN和Al薄膜的硬度和弹性模量随压入深度的变化关系曲线分别如图8(a)、(b)所示,取曲线的平台值作为薄膜硬度和弹性模量的测试结果(表2)。TiN薄膜在SUS304不锈钢和Si(100)基底上的硬度和弹性模量基本一致。其中在SUS304不锈钢基底上的硬度和弹性模量值稍高于Si(100)基底。这是由于在SUS304不锈钢基底上TiN薄膜具有更高的致密度和低的晶粒尺寸。Al薄膜在SUS304不锈钢和Si(100)基底上的硬度和弹性模量存在较大差异:Al薄膜在SUS304不锈钢基底上的硬度和弹性模量明显高于Si(100)基底上的数值。这一差异主要是由于两种基底材料的导电性不同造成的。SUS304

不锈钢的电导率(约 1×10^4 S/m)远高于Si的电导率数值(约 1×10^{-2} S/m),粒子轰击作用强,有利于提高形核密度,降低晶粒尺寸,同时粒子轰击作用还将有效提高薄膜致密程度。薄膜SEM、XRD和薄膜密度分析结果均证实Al薄膜在SUS304不锈钢基底上比在Si(100)基底上具有更高的致密程度和更小的晶粒尺寸。

表2 TiN和Al薄膜硬度和弹性模量对比

Table 2 The hardness and elastic modulus of TiN and Al films

薄膜	基底	硬度 (GPa)	弹性模量 (GPa)
TiN	SUS304	27.7	427.2
	Si(100)	27.2	419.3
Al	SUS304	1.8	98.2
	Si(100)	1.0	73.0

3.5 薄膜残余应力与热膨胀系数

3.5.1 薄膜的残余应力

使用多功能薄膜应力测试仪测量TiN和Al薄膜样品沉积前后曲率半径,然后代入Stoney公式(2)进行计算。两种基底的弹性模量和泊松比分别为: $E_{\text{SUS304}}=193$ GPa、 $\nu_{\text{SUS304}}=0.3$ ^[30], $E_{\text{Si(100)}}=169$ GPa、 $\nu_{\text{Si(100)}}=0.064$ ^[21],计算结果如图9所示。其中,TiN薄膜为压应力。残余压应力是由于沉积过程中生长应力和热应力共同决定的,生长应力主要是由于离子轰击造成的。

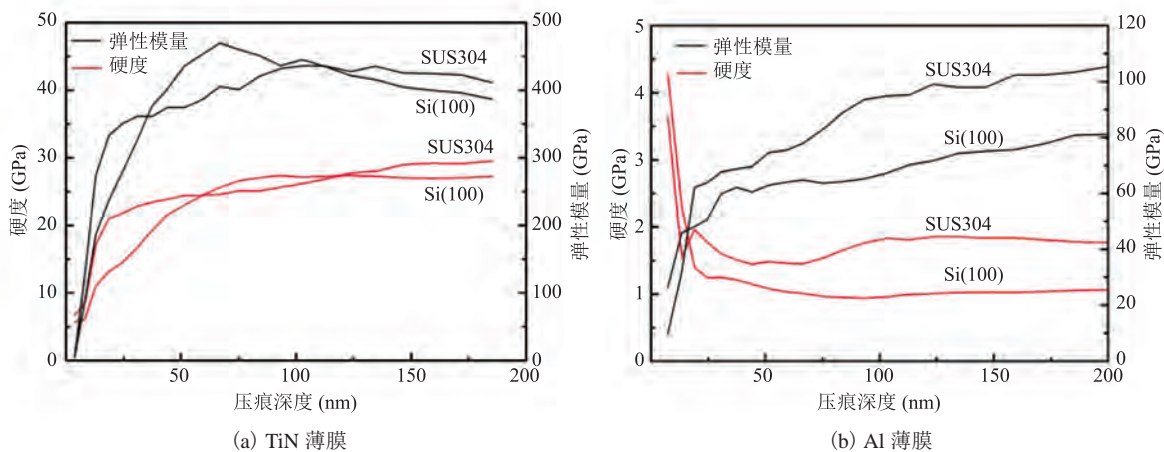


图8 薄膜硬度和弹性模量随压入深度的变化关系曲线

Fig. 8 The XRD patterns of TiN and Al films on SUS304 and Si (100) substrates

由于基底导电性的差异, SUS304 不锈钢基底上 TiN 薄膜受到的离子轰击作用要强于 Si(100) 基底, 生长应力要大于 Si(100) 基底。同时, 由于 SUS304 热膨胀系数大于 TiN, 而 Si(100) 的热膨胀系数低于 TiN, 所以 SUS304 基底上 TiN 的热应力为压应力, Si(100) 基底上为拉应力。综上所述原因, SUS304 不锈钢基底上 TiN 薄膜具有高的残余应力(-5.56 GPa), 是在 Si(100) 基底上的残余应力(-2.47 GPa) 的 2.3 倍。Al 薄膜在两种基底上均为拉应力, 其中在 SUS304 基底上为 0.08 GPa, 在 Si(100) 上约为 0.31 GPa。形成拉应力的原因有多种, 如热应力或结构疏松等。由于 Al 薄膜在沉积过程中粒子轰击温升效应, 沉积温度可以达到 75°C 左右, 根据热应力计算公式(3)可以计算热应力在 SUS304 和 Si(100) 基底上均为拉应力, 大小分别为 0.02 GPa 和 0.08 GPa, 明显低于 Al 薄膜在两种基底上的残余应力。可见, 除了热应力之外, 还存在另外一种重要的拉应力形成因素。由于 Al 薄膜在两种不同基底上均呈现孔隙等疏松的结构特征, 导致薄膜比表面积增加, 薄膜倾向于收缩以降低表面能致使薄膜产生拉应力。相比热应力, 薄膜结构缺陷可能是薄膜拉应力的主要来源。

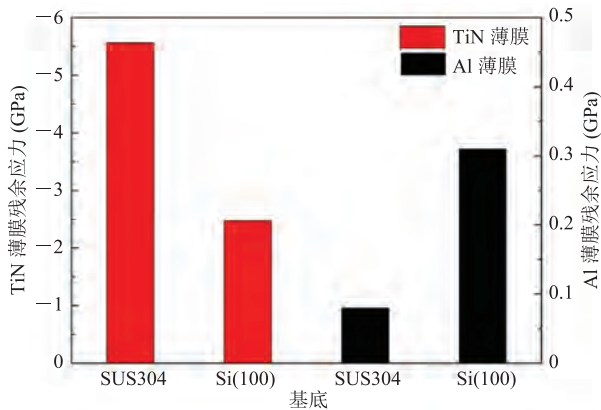


图 9 TiN 和 Al 薄膜残余应力

Fig. 9 Residual stress of TiN and Al films

3.5.2 薄膜的热膨胀系数

采用本文所述“单基片法”并根据图 4

所示流程分别计算 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数。曲率半径测试温度点设定为 20°C、100°C、200°C、300°C, 然后分别计算 $\Delta T = 100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 80^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T = 200^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 180^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T = 300^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 280^\circ\text{C}$ 时的热应力改变量 $\Delta\sigma$, 并绘制 $\Delta\sigma - \Delta T$ 曲线, 结果如图 10 所示。TiN 和 Al 薄膜的 $\Delta\sigma - \Delta T$ 数据均呈现出良好的线性关系, 说明 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数在 20~300°C 的温度范围内基本为恒定值。通过线性拟合可以计算得出直线斜率 $E_f(\alpha_s - \alpha_f)/(1 - \nu_f)$, 然后将纳米压痕法测得的薄膜弹性模量(表 2)、薄膜的泊松比 ($\nu_{\text{TiN}} = 0.22^{[21]}$, $\nu_{\text{Al}} = 0.33$) 和基底的热膨胀系数 ($\alpha_{\text{SUS304}} = 18.4 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{\text{Si(100)}} = 6.0 \times 10^{-6}/\text{K}^{[21]}$) 代入公式(2)和(3)便可计算得出 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 采用“单基片法”在两种不同基底上计算得到的 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数基本一致, 表明在准确获知薄膜 $\Delta\sigma - \Delta T$ 数据和弹性模量的条件下, “单基片法”可以获得可靠的热膨胀系数结果。通过与相应块体材料热膨胀系数对比发现, TiN 薄膜在两种不同基底上的热膨胀系数均大于其块体材料的数值, 且在 SUS304 不锈钢基底上的热膨胀系数大于在 Si(100) 基底上的数值; 而 Al 薄膜在两种不同基底上的热膨胀系数均小于其块体材料的数值, 且在 Si(100) 基底上的热膨胀系数低于在 SUS304 不锈钢基底上的数值, 造成这一现象的原因可能与薄膜高的残余应力有关。De Lima 等^[31]发现残余应力对薄膜热膨胀系数具有重要影响, 处于压应力状态的薄膜有自发膨胀的趋势: 当发生受热膨胀时, 薄膜的体积膨胀量除了晶格非简谐振动的贡献外, 还有压应力释放贡献的膨胀量, 最终导致薄膜热膨胀系数大于块体材料的数值; 反之, 当薄膜残余应力为拉应力时, 薄膜的热膨胀系数小于块体材料的数值。结合 TiN 和 Al 薄膜残余应力的测试结果(图 9), 本

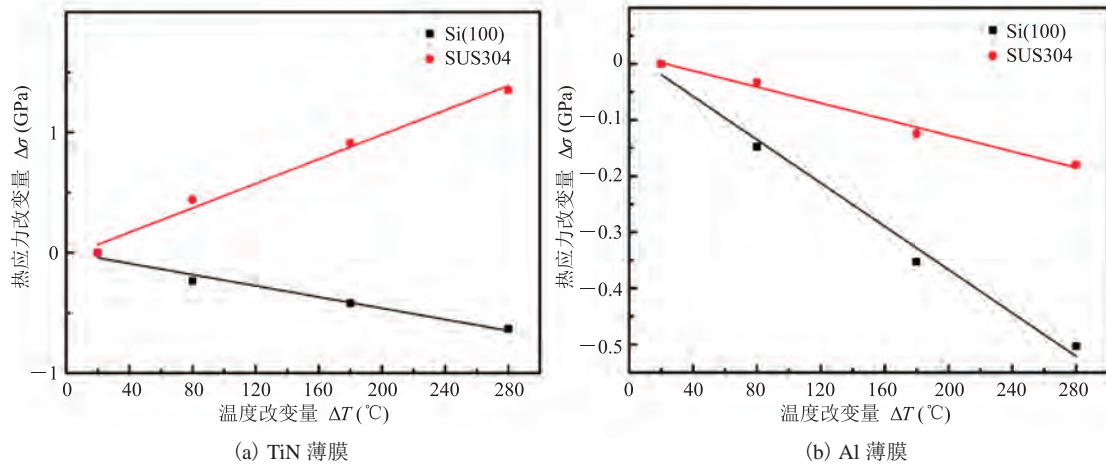


图 10 TiN 和 Al 薄膜在 SUS304 不锈钢和 Si(100) 基底上的 $\Delta\sigma-\Delta T$ 曲线

Fig. 10 $\Delta\sigma-\Delta T$ curves of TiN and Al film on SUS304 stainless steel and Si(100) substrates

表 3 采用“单基片法”和“双基片法”测得的 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数以及相应块体材料热膨胀系数

Table 3 Thermal expansion coefficients TiN and Al films measured by single-substrate and dual-substrate method, and thermal expansion coefficients of TiN and Al bulk materials

薄膜	单基片法		双基片法	相应块体材料
	SUS304 基底	Si 基底	SUS304+Si 基底	
TiN	$10.29 \times 10^{-6} / \text{K}$	$9.72 \times 10^{-6} / \text{K}$	$9.85 \times 10^{-6} / \text{K}$	$9.10 \times 10^{-6} / \text{K}$
Al	$22.78 \times 10^{-6} / \text{K}$	$21.48 \times 10^{-6} / \text{K}$	$26.01 \times 10^{-6} / \text{K}$	$23.60 \times 10^{-6} / \text{K}$

文测得的 TiN 和 Al 薄膜与相应块体材料热膨胀系数的差异, 以及在两种不同基底上的差异都得到了很好的解释。

采用“双基片法”并根据图 5 所示流程分别计算 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数, 结果如表 3 所示。该结果表明, “双基片法”计算得到的 TiN 薄膜的热膨胀系数与“单基片法”的测量结果基本一致, 并且数值大于相应块体材料的热膨胀系数, 说明对于 TiN 薄膜而言, “双基片法”可以获得比较可靠的结果。而采用“双基片法”计算得到的 Al 薄膜热膨胀系数明显大于“单基片法”的测试结果, 且大于相应块体材料数值, 与“单基片法”的测试分析结果不符, 说明“双基片法”对 Al 薄膜并不适用。分析原因主要是因为“双基片法”成立的一个重要假设前提是在两种不同的基底上, 薄膜具有相同的双轴弹性模

量。本文采用纳米压痕法测得的 TiN 薄膜在两种不同基底上的弹性模量基本一致(表 2), 因此采用“双基片法”计算得到的 TiN 薄膜热膨胀系数与“单基片法”的测试结果一致性良好。而 Al 薄膜在两种基底上的弹性模量差异较大(表 2), 因此“双基片法”得到的热膨胀系数结果存在较大计算误差。由以上分析可知, “双基片法”薄膜热膨胀系数测试结果的可靠性严重依赖于两种不同基底上薄膜弹性模量的差异, 因此“双基片法”测量薄膜热膨胀系数需谨慎使用。

4 与国内外相似研究的对比分析

目前在国内还鲜有关于薄膜材料热膨胀系数的研究报道, 主要原因可能是测试手段的缺乏, 而国外对薄膜热膨胀系数的研究已有报道。如

Mayrhofer 等^[14]采用“单基片法”测得 TiN 薄膜的热膨胀系数为 $6.9 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 7.2 \times 10^{-6}/\text{K}$, 低于本文 TiN 薄膜热膨胀系数的测试结果和相应 TiN 块体材料的数值, 造成这一差异的原因主要与 TiN 薄膜的显微结构特征有关。Mayrhofer 等^[14]采用的沉积方法为磁控溅射, 由于该工艺离子化率低, 沉积原子能量和扩散能力不足会导致薄膜产生孔隙等结构缺陷, 在热膨胀过程中这些结构缺陷可以吸收一部分体积膨胀, 从而降低了薄膜的热膨胀系数。Janda^[17]采用“双基片法”测得 Al 薄膜的热膨胀系数为 $32 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 34 \times 10^{-6}/\text{K}$, 远高于本文的测试结果以及 Al 块体材料的热膨胀系数。这有可能是因为两种不同基底上 Al 薄膜弹性模量差异较大造成的计算误差。

5 结 论

本文在 SUS304 和 Si(100) 基底上分别使用电弧离子镀和磁控溅射技术制备了 TiN 和 Al 薄膜。通过自主研发的多功能薄膜应力测试仪, 基于热诱导弯曲法分别采用“单基片法”和“双基片法”对 TiN 和 Al 薄膜的热膨胀系数进行了测试。通过对测试结构的分析、讨论可得到以下结论。

(1) “双基片法”薄膜热膨胀系数测试结果的可靠性严重依赖于薄膜在两种不同基底上弹性模量的差异: 当弹性模量差异较小时可以得到可靠的测试数据, 而当弹性模量差异较大时则会导致较大的计算误差;

(2) 薄膜残余应力是影响薄膜热膨胀系数的重要因素: 残余压应力有利于增大薄膜热膨胀系数, 而残余拉应力则具有相反的效果。

参 考 文 献

- [1] Zhang S. Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties [M]. Singapore: Science Press, 2012.
- [2] Fang W, Lo CY. On the thermal expansion coefficients of thin films [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2000, 84(3): 310-314.
- [3] Fang W, Wickert JA. Determining mean and gradient residual stresses in thin films using micromachined cantilevers [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1996, 6(3): 301-309.
- [4] Huang YC, Chang SY, Chang CH. Effect of residual stresses on mechanical properties and interface adhesion strength of SiN thin films [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4857-4861.
- [5] Kumon RE, Hurley DC. Effects of residual stress on the thin-film elastic moduli calculated from surface acoustic wave spectroscopy experiments [J]. Thin Solid Films, 2005, 484(1-2): 251-256.
- [6] Izumi H, Adurodija FO, Kaneyoshi T, et al. Electrical and structural properties of indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(3): 1213-1218.
- [7] Kumar N, Wilkinson TM, Packard CE, et al. Design of low surface roughness-low residual stress-high optoelectronic merit a-IZO thin films for flexible OLEDs [J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(22): 809-817.
- [8] Lee JW, Park CS, Kim M, et al. Effects of residual stress on the electrical properties of PZT films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(4): 1077-1080.
- [9] Morito K, Suzuki T. Effect of internal residual stress on the dielectric properties and microstructure of sputter-deposited polycrystalline (Ba, Sr)TiO₃ thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(10): 5199.
- [10] Yoon SG, Kim YT, Kim HK, et al. Comparison of residual stress and optical properties in Ta₂O₅ thin films deposited by single and dual ion beam sputtering [J]. Materials Science and Engineering, 2005, 118(1-3): 234-237.
- [11] Zhao Y, Yang H, Yang B, et al. Effects of uniaxial stress on the electrical structure and optical

- properties of Al-doped *n*-type ZnO [J]. Solar Energy, 2016, 140: 21-26.
- [12] Harriman TA, Bi Z, Jia QX, et al. Frequency shifts of the E₂ high Raman mode due to residual stress in epitaxial ZnO thin films [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(12): 1904.
- [13] Yamamoto N, Yamada T, Miyake A, et al. Relationship between residual stress and crystallographic structure in Ga-doped ZnO film [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(9): J221.
- [14] Mayrhofer PH, Kunc F, Musil J, et al. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings [J]. Thin Solid Films, 2002, 415(1): 151-159.
- [15] Bielawski M. Residual stress control in TiN/Si coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12): 3987-3995.
- [16] Pierson HO. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications [M]. New York: Noyes Publication, 1997.
- [17] Janda M. Elasticity modulus E_f and temperature expansion coefficient α of aluminium thin films measured by a new method [J]. Thin Solid Films, 1984, 112(3): 219-225.
- [18] Hidnert P, Krider HS. Thermal expansion of aluminum and some aluminum alloys [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1952, 48(3): 209-220.
- [19] Takimoto K, Fukuta A, Yamamoto Y, et al. Linear thermal expansion coefficients of amorphous and microcrystalline silicon films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 299-302(2): 314-317.
- [20] Lyon KG, Salinger GL, Swenson CA, et al. Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340 K [J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48(3): 865-868.
- [21] Hayashi H, Saitou T, Maruyama N, et al. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5-6): 613-619.
- [22] Zoo Y, Adams D, Mayer JW, et al. Investigation of coefficient of thermal expansion of silver thin film on different substrates using X-ray diffraction [J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1-2): 170-174.
- [23] Gadre KS, Alford TL. Crack formation in TiN films deposited on Pa-*n* due to large thermal mismatch [J]. Thin Solid Films, 2001, 394(1-2): 124-129.
- [24] Champi A, Lacerda RG, Viana GA, et al. Thermal expansion dependence on the sp² concentration of amorphous carbon and carbon nitride [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 338-340(12): 499-502.
- [25] Janssen GCAM, Abdalla MM, Keulen FV, et al. Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(6): 1858-1867.
- [26] Blech IA, Wood P. Linear thermal-expansion coefficient and biaxial elastic modulus of diamondlike carbon films [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces and Films, 1993, 11(3): 728-729.
- [27] Hooda S, Khan SA, Satpati B, et al. Thermal spike effect in sputtering of porous germanium to form surface pattern by high energy heavy ions irradiation [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(20): 233109-233126.
- [28] Pelleg J, Zevin LZ, Lungo S, et al. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates [J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1-2): 117-128.
- [29] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. Modified scherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD [J]. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012, 2(2): 154-160.
- [30] Amaya-Roncancio S, Restrepo-Parra E. Finite elements modeling of multilayers of Cr/CrN [J]. Microelectronics Journal, 2008, 39(11): 1336-1338.
- [31] De Lima MM, Lacerda RG, Vilcarrromero J, et al. Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(9): 4936-4942.