

## Cu-Au多层膜力学性能的纳米压痕测试

颜凌云, 郝义征, 包宗贤, 陶 勇, 武鹏飞  
(四川建筑职业技术学院 机电工程系, 四川 德阳 618000)

**摘要:** 采用纳米压痕仪研究了Cu-Au多层膜的硬度、弹性模量及其在压头下的变形行为。结果表明, 随单层膜厚度( $h$ )的减小, Cu-Au多层膜的弹性模量略有减小。Cu-Au多层膜的硬度随单层膜厚度的减小而增加, 当 $h \geq 50$  nm时, 硬度随 $1/\sqrt{h}$ 线性增加; 当 $h < 50$  nm时, 硬度与 $1/\sqrt{h}$ 偏离了原来的线性关系, 且硬度随 $1/\sqrt{h}$ 的增大而增大的趋势开始弱化。在单层膜厚度为25 nm的Cu-Au多层膜的压痕附近, 出现了“挤出”和剪切带。

**关键词:** 金属材料; 多层膜; 硬度; 弹性模量; 变形行为

**中图分类号:** TG146.3<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0001-05

### Nanoindentation Test of Cu-Au Multilayer Film

YAN Lingyun, JIA Yizheng, BAO Zongxian, TAO Yong, WU Pengfei

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, Sichuan College of Architectural Technology,  
Deyang 618000, Sichuan, China)

**Abstract:** The elastic modulus, hardness and deformation behavior around indent of the Cu-Au multilayer film were investigated by using a nanoindenter. It was found that with decreasing individual layer thickness ( $h$ ) the elastic modulus exhibited a slight decrease whereas the hardness of the Cu-Au multilayer film increased. In the case of  $h \geq 50$  nm, the hardness increases linearly with  $1/\sqrt{h}$ . When  $h$  is less than 50 nm, the increase in hardness with  $1/\sqrt{h}$  deviates from the linear relation and shows a weak depth dependence. In addition, the material pile-up and shear bands around the indent in Cu-Au multilayer film with individual layer thickness of 25 nm were also observed.

**Key words:** metal materials; multilayer film; hardness; elastic modulus; deformation behavior

近年来, 多层膜越来越广泛地应用在微电子机械系统(Micro-electro-mechanical systems, MEMS)和集成电路中, 多层膜的力学性能引起了人们极大的兴趣。人们发现, 当将2种强度较低的金属以纳米级厚度进行叠加组成多层膜时, 例如Cu-Ag、Cu-Ni、Ag-Ni等, 其硬度远高于单个组元的硬度<sup>[1-2]</sup>。大量研究表明, 多层膜的硬度随单层膜的厚度减小而增加。但是当多层膜中单层膜的厚度接近几个纳米时, 因材料的不同, 多层膜的硬度会出现增加(Cu-Ni)<sup>[3]</sup>、下降(Nb-Ta)<sup>[4]</sup>和保持不变(Ag-Ni)<sup>[5]</sup>。目前, 已经有不同的机制来解释多层膜的硬度随其单层膜厚度减

小而增加的现象, 这些机制包括: 以位错在界面和晶界处塞积为基础的Hall-Petch模型、以位错镜像力为基础的Koehler模型和以单根位错在两层界面之间弓出为基础的Orowan模型等<sup>[6]</sup>。

为了进一步研究金属多层膜的强度与变形行为, 本研究制备了具有不同单层厚度的Cu-Au多层膜, 采用纳米压痕仪对Cu-Au多层膜的力学性能进行了测试。重点研究Cu-Au多层膜的硬度、弹性模量及变形行为随单层薄膜厚度的变化关系, 并将Cu-Au多层膜的硬度与其它金属多层膜的硬度进行了比较, 探究Cu-Au多层膜的强化机制。

## 1 材料及实验方法

### 1.1 材料

本实验所用材料为Cu-Au多层膜。多层膜的具体制备方法为,以525  $\mu\text{m}$ 厚的单晶Si为基体,采用磁控溅射方法在Si基体上交替沉积等厚度的Cu膜和Au膜,基压为 $10^{-5}$  Pa。为防止薄膜表面氧化,最上层薄膜以Au薄膜结束。Cu-Au膜的总厚度为1  $\mu\text{m}$ 。实验所采用的几种Cu-Au多层膜的单层膜厚度分别为250、100、50和25 nm。图1给出了单层膜厚度为250 nm的Cu-Au多层膜的横截面扫描电镜照片,从图1可以明显看到多层膜的横截面结构。

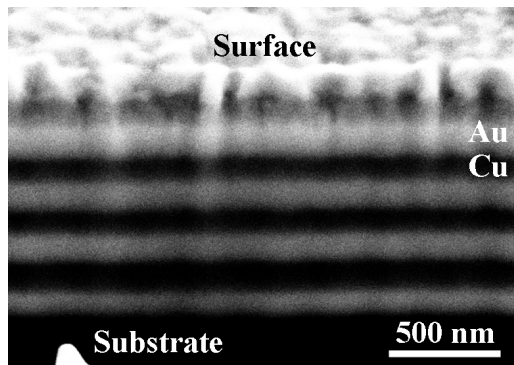


图1 Cu-Au多层膜横截面的SEM形貌

Fig.1 SEM image of cross-section of Cu-Au multilayer film

### 1.2 实验方法

纳米压痕实验在Nanoindenter XP<sup>TM</sup>型纳米压痕仪(美国MTS公司)上进行,压头为具有Berkovich形状的金钢石压头。压头针尖的名义半径约为50 nm。实验采用连续刚度测量模式<sup>[7]</sup>(Continuous Stiffness Measurement, CSM)进行测量。所有压痕实验采用恒加载速率加载方式。样品硬度随压入深度的变化由CSM的方法获得。为了修正系统热漂移,当载荷卸到完全卸载的90%时再保载20 s。实验过程中温度的变化程度小于1℃。为了检查实验结果的重现性及满足实验数据统计的需要,每个样品上所有压痕实验至少重复10次。为了避免压痕应力场的相互影响,相邻压痕之间至少间隔约为10倍压痕尺寸的距离。在实验过程中,压头垂直压入试样表面,压入深度为1  $\mu\text{m}$ 。为了避免基体对Cu-Au多层膜力学性能的影响,实验中弹性模量与硬度的数据均取压头压入深度约为200 nm所测数据的平均值。压痕附近的多层膜的变形行为采用扫描电镜观察。本实验所用的扫描电镜为SEM Leo Supra35型扫描电镜。

## 2 结果及讨论

### 2.1 Cu-Au多层膜的弹性模量

采用纳米压痕仪可以测得材料的约化弹性模量,根据弹性接触理论<sup>[8]</sup>,可以由式(1)计算得到。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1)$$

式中:  $E_r$ 为约化弹性模量,  $S$ 为弹性接触刚度,  $A$ 为压头与材料接触部分的投影面积<sup>[9]</sup>;  $\beta$ 为与压头形状有关的常数,对于不同形状的压头,其数值不同:圆形压头 $\beta=1.000$ ;正三棱锥压头 $\beta=1.034$ ;正四棱锥压头 $\beta=1.012$ 。被测样品的弹性模量从式(2)获得:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

式中:  $E$ 、 $\nu$ 分别为被测样品的弹性模量和泊松比;  $E_i$ 、 $\nu_i$ 分别为压针的弹性模量和泊松比。对于金刚石压头,  $E_i=1141$  GPa,  $\nu_i=0.07$ 。

在本实验中,采用连续刚度测量模式进行测量,纳米压痕仪在测量过程中由上述计算公式自动给出多层膜的弹性模量。图2为Cu-Au多层膜的弹性模量  $E$  和单层膜厚度之间的  $E-1/h$  关系,直线段为线性拟合。

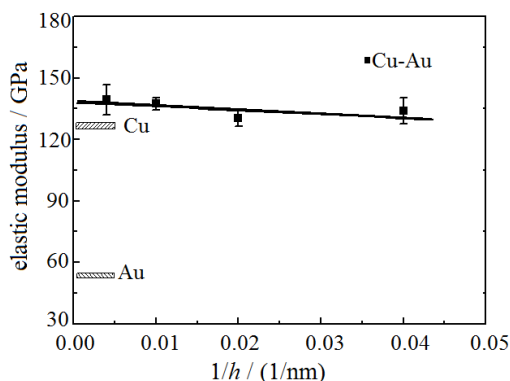


图2 Cu-Au多层膜的弹性模量( $E$ )与 $1/h$ 之间的关系

Fig.2 The relationship between elastic modulus and  $1/h$  of Cu-Au multilayer film

由图2可以看出, Cu-Au多层膜的弹性模量  $E$  随  $h$  的减小略有减小,这一结果与Ruud J A等<sup>[5]</sup>用纳米压痕仪测量Ag-Ni多层膜的弹性模量结果相似。Cu-Au多层膜的弹性模量值为 $136 \pm 5$  GPa。在图2同时给出了Espinosa等<sup>[10]</sup>用挠度实验测量厚度为200、300、500和1000 nm的电子束蒸发均质Cu膜和Au膜

的弹性模量实验结果。Cu膜的弹性模量为125~129 GPa, Au膜的弹性模量为53~55 GPa。

Ruud J A等用纳米压痕技术研究了Ag-Ni多层膜的弹性模量,提出了二元体系金属多层膜弹性模量的混合法则,混合法则具体表示为:

$$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad (3)$$

式中:  $E_1$ 、 $E_2$ 分别为组元1和组元2的弹性模量,  $V_1$ 、 $V_2$ 分别为组元1和组元2在整个二元体系里所占的体积分数。由公式(3)可以看出,二元体系金属多层膜的弹性模量值介于2种组元的弹性模量之间。Ruud J A等测量的Ag-Ni多层膜的弹性模量值很好地符合混合法则。Huang H等<sup>[11]</sup>用单轴拉伸实验测量了Cu-Ag多层膜的弹性模量,其结果也很好符合了混合法则。在本实验里,从图2可以看到,Cu-Au多层膜的弹性模量并没有介于Cu和Au的弹性模量之间,而是略高于Cu薄膜的弹性模量。因此,不符合这种混合法则。

由Ruud J A等人所研究的Ag-Ni体系多层膜和Huang H等人所研究的Cu-Ag体系多层膜可以看出,体系中2种组元(Ag和Ni, Cu和Ag)都是完全不互溶的,多层膜内部两种组元之间界面清晰。而本实验所研究的Cu-Au体系多层膜组元Cu和Au是完全互溶的,对单层膜厚度为250 nm的Cu-Au多层膜的高分辨透射电镜观察表明,在Cu-Au多层膜的Cu/Au界面之间形成一块厚度约为70 nm的互溶区。因此,初步认为Cu-Au多层膜的弹性模量不符合混合法则的原因可能是由于Cu-Au多层膜中出现组元之间互溶,形成互溶区。这一互溶区可能使得其弹性模量高于组元Cu膜和Au的弹性模量。有关Cu-Au多层膜的弹性模量出现反常增加的原因有待进一步研究。

## 2.2 Cu-Au多层膜的硬度

图3为Cu-Au多层膜在压入深度为200 nm时测得的硬度( $H$ )和单层膜厚度 $h$ 之间的 $H-1/\sqrt{h}$ 关系,直线段为线性拟合。从图3可以看出,Cu-Au多层膜的 $H$ 随 $h$ 的减小而增大。图3中左边的3个数据点呈较好的线性关系,这表明,当 $h \geq 50$  nm时, $H$ 随 $1/\sqrt{h}$ 的增大而线性增大,这有些类似于Hall-Petch晶粒尺寸强化的行为;图3中右上角的数据点偏离左边3个数据点所呈现的线性关系,这说明,当 $h < 50$  nm时,虽然 $H$ 随 $1/\sqrt{h}$ 的增大而增大,但 $H$ 与 $1/\sqrt{h}$ 偏离了线性关系,硬度增大的趋势开始减小。

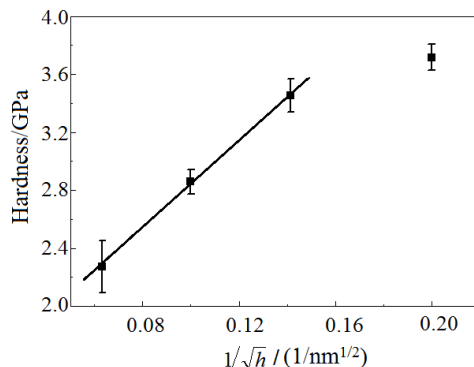


图3 Cu-Au多层膜的硬度( $H$ )和 $1/\sqrt{h}$ 之间的关系

Fig.3 The relationship between hardness and  $1/\sqrt{h}$  of Cu-Au multilayer film

表1给出了Cu、Ag和Au的一些基本物理性质。在表1中,点阵失配度为Cu与Ag和Cu与Au的点阵失配度。图4为Cu-Au多层膜和Cu-Ag多层膜<sup>[7]</sup>的 $H-1/\sqrt{h}$ 关系的比较图,与图3一样,直线段为线性拟合。由于Cu、Ag和Au同是IB族的元素,尤其是Ag和Au具有十分相似的物理化学性质,因此,把Cu-Au多层膜和Cu-Ag多层膜相比较是有意义的。

表1 Cu、Ag和Au的物理性质

Tab.1 Physical properties of Cu, Ag and Au

| 元素 | 点阵常数<br>(a)/nm | 晶体结构 | 原子半径<br>/Å | 点阵失配度<br>(( $a_X - a_{Cu}$ )/ $a_{Cu}$ ) |
|----|----------------|------|------------|------------------------------------------|
| Cu | 0.36146        | fcc  | 1.57       | —                                        |
| Ag | 0.40857        | fcc  | 1.75       | 13%                                      |
| Au | 0.40782        | fcc  | 1.79       | 12.8%                                    |

注:  $X = \text{Ag}$ 和 $\text{Au}$

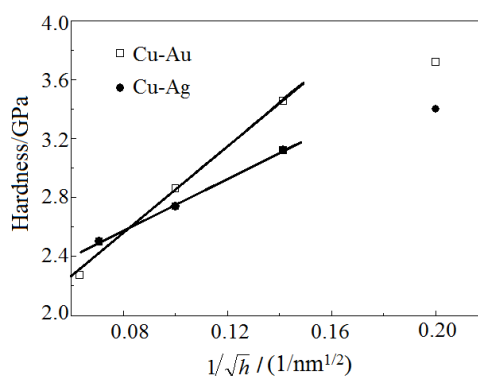


图4 Cu-Au多层膜和Cu-Ag多层膜的 $H-1/\sqrt{h}$ 关系比较图

Fig.4 A comparison of hardness between Cu-Au and Cu-Ag multilayer films as a function of  $1/\sqrt{h}$

由图4可以看出, Cu-Au多层膜和Cu-Ag多层膜有着相似的 $H-1/\sqrt{h}$ 关系。其 $H-1/\sqrt{h}$ 关系都表现出类似的趋势:当 $h \geq 50$  nm时,  $H$ 与 $1/\sqrt{h}$ 的关系表现出为典型的Hall-Petch行为;当 $h < 50$  nm时,  $H$ 与 $1/\sqrt{h}$ 的关系偏离原来的Hall-Petch强化关系, 其硬度 $H$ 随 $1/\sqrt{h}$ 的增大而增大的趋势开始减小。

Cu-Au多层膜和Cu-Ag多层膜的 $H-1/\sqrt{h}$ 关系也有明显的区别。首先, 在 $h \geq 50$  nm时, Cu-Au纳米多层膜的Hall-Petch斜率大于Cu-Ag纳米多层膜的Hall-Petch斜率。其中, Cu-Au多层膜的Hall-Petch斜率为14.8, Cu-Ag多层膜的Hall-Petch斜率为8.8。这说明Cu-Au多层膜因单层厚度减小而引起的强化效应大于Cu-Ag多层膜因单层厚度减小而引起的强化效应。其次, 当 $h \leq 100$  nm时, Cu-Au多层膜的硬度大于Cu-Ag多层膜的硬度。

对于上述2种多层膜, 当 $h \geq 50$  nm时, 其硬度和单层膜厚度 $h$ 之间的关系都出现了类似Hall-Petch模型描述的强化行为。Hall-Petch关系是用来描述材料中晶粒尺寸对屈服强度的影响, 表示为:

$$\sigma = \sigma_0 + k/\sqrt{d} \quad (4)$$

式中:  $\sigma_0$ 是位错在基体金属中运动的总阻力, 亦称摩擦阻力, 决定于晶体结构和位错密度;  $k$ 是度量晶界对强化贡献大小的钉扎常数, 或表示为滑移带端部的应力集中系数;  $d$ 为平均晶粒直径<sup>[12]</sup>。由式(4)可以看出, 当晶粒尺寸减小时, 材料的屈服强度明显升高。这种屈服强度升高的物理机制表现为晶界对位错运动的阻碍作用。晶粒尺寸越小, 晶界处位错塞积对位错阻力越大, 导致屈服强度的升高。对于本研究的多层膜, 薄膜的硬度 $H$ 与薄膜厚度 $h$ 仍然可以借用Hall-Petch关系来描述:

$$H = H_0 + k/\sqrt{h} \quad (5)$$

此时,  $H_0$ 是位错在多层膜中运动的总阻力;  $k$ 是度量多层膜界面对强化贡献大小的阻碍常数;  $h$ 是多层膜中单层膜的厚度。说明多层膜中的位错变形机制主要是薄膜中Au/Cu界面对位错的阻碍和约束作用。

当 $h < 50$  nm时, 由于 $h$ 太小, 难以形成位错塞积, 这种类似的Hall-Petch模型也就不再适合用来解释其 $H-1/\sqrt{h}$ 关系。这时, 多层膜中的位错变形机制主要是单根位错在两层界面之间弯曲弓出, 形成贯穿位错, 这些位错的运动需要增加外力以克服形成界面位错的阻力。随着进一步减小 $h$ , 位错可能穿过界面, 或界面位错的运动使得多层膜的强度偏离了原来的 $H-1/\sqrt{h}$ 之间的线性关系。

### 2.3 Cu-Au多层膜的变形行为

当纳米压痕仪的压头压入Cu-Au多层膜时, 在压头的作用下, Cu-Au多层膜发生了明显的塑性变形, 图5为单层膜厚度为25 nm的Cu-Au多层膜压痕表面的SEM照片。从图5可以看出: ① 在压坑周围均出现明显的“挤出”。由于压坑的3个面大小相近, 说明压头对样品的加载均匀。② 压坑附近和压痕面上出现半圆形剪切带。

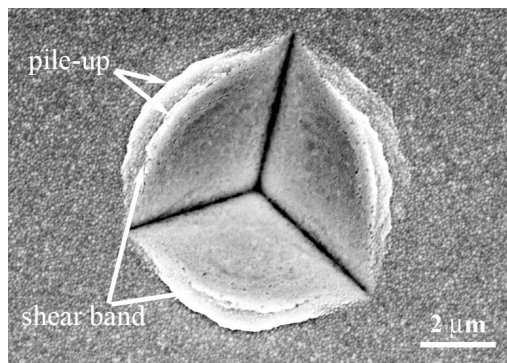


图5 单层膜厚度为25 nm的Cu-Au多层膜压痕表面的SEM照片

Fig.5 SEM image of the indent in the Cu-Au multilayer film with individual layer thickness of 25 nm

对于某些纳米晶材料( $<100$  nm)和超细晶材料( $<300$  nm), 其塑性变形的的主要方式是剪切带变形。在外加应力的作用下, 纳米晶材料和超细晶材料中的塑性变形是通过晶粒转动和晶界滑移来协调, 这使得局部晶粒取向趋于一致, 形成局部织构。当外加应力继续增大时, 晶粒转动和晶界滑移的协调能力下降, 导致材料的应变硬化能力下降, 最后在局部形成剪切带<sup>[13]</sup>。

本实验中的Cu/Au纳米多层膜中的晶粒尺寸约为60~120 nm, 所得多层膜为具有纳米尺寸晶粒的材料。特别是在单层薄膜厚度为25 nm的多层膜中, 最小尺寸由单层膜的厚度控制。不论是晶粒尺寸还是薄膜厚度, 由于这些尺寸接近纳米量级, 导致材料内部位错萌生和运动受到了阻碍和约束, 作用在位错上驱动位错运动所需要的切应力将随晶粒尺寸和薄膜厚度的减小而增加(如图4), 尤其是小晶粒中的晶界和薄膜中的界面导致了位错的塞积, 薄膜将出现明显的应变硬化。随着塑性变形的进一步增加, 位错难于开动, 导致多层膜的应变硬化能力下降, 材料出现像纳米晶材料中出现的塑性剪切带变形。

### 3 结论

(1) Cu-Au多层膜的弹性模量随单层膜厚度 $h$ 的减小略有减小。其弹性模量值约为 $136\pm 5$  GPa, 高于Cu膜的弹性模量(125~129 GPa)和Au膜的弹性模量(53~55 GPa)。

(2) Cu-Au多层膜的硬度 $H$ 随 $h$ 的减小而增大。当 $h\geq 50$  nm时, 随着 $h$ 的减小, 多层膜的硬度增加与 $1/\sqrt{h}$ 成线性关系; 当 $h<50$  nm时, 硬度 $H$ 与 $1/\sqrt{h}$ 偏离了原来的线性关系, 且硬度随 $1/\sqrt{h}$ 的增大而增大的趋势开始减小。

(3) 单层膜厚度为25 nm的Cu-Au多层膜在压头的作用下, 压痕附近出现“挤出”, 塑性变形表现为剪切带变形方式。

### 参考文献:

- [1] Wood J T, Griffin Jr A J, Embury J D, et al. The influence of microstructural scale on the combination of strength and electrical resistivity in copper based composites[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996, 44(5): 737-750.
- [2] Anderson P M, Li C. Hall-Petch relations for multilayered materials[J]. Nanostructured Materials, 1995, 5(3): 349-362.
- [3] Cammarata R C, Schlesinger T E, Kim C, et al. Nano-indentation study of the mechanical properties of copper-nickel multilayered thin films[J]. Applied Physics Letters, 1990, 56(19): 1862-1864.
- [4] Bayot D, Degand M, Devillers M. Synthesis and characterization of homo- and heterobimetallic niobium V and tantalum V peroxo-polyaminocarboxylato complexes and their use as single or multiple molecular precursors for Nb-Ta mixed oxides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(9): 2635-2642.
- [5] Ruud J A, Jervis T R, Spaepen F. Nanoindentation of Ag/Ni multilayered thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75(10): 4969-4974.
- [6] Misra A, Krug H. Deformation behavior of nano-structured metallic multilayers[J]. Advanced Engineering Materials, 2001, 3(4): 217-222.
- [7] 张海霞, 张泰华, 郇勇. 纳米压痕和划痕法测定氧化硅薄膜材料的力学特性[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(7): 245-248.  
Zhang Haixia, Zhang Taihua, Huan Yong. Nano-indentation and nanoscratch measurements on the mechanical properties of SiO<sub>2</sub> film[J]. Micronano-electronic Technology, 2003, 40(7): 245-248.
- [8] Bolshakov A, Pharr G M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(4): 1049-1058.
- [9] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展与应用[J]. 力学进展, 2002, 32(3): 349-364.  
Zhang Taihua, Yang Yemin. Developments and applications of nano-hardness techniques[J]. Advances in Mechanics, 2002, 32(3): 349-364.
- [10] Espinosa H D, Prorok B C, Peng B. Plasticity size effects in free-standing submicron polycrystalline FCC films subjected to pure tension[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52(3): 667-689.
- [11] Huang H, Spaepen F. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers[J]. Acta Materialia, 2000, 48(12): 3261-3269.
- [12] 束德林. 金属力学性能[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995: 15-18.  
Su Delin. Mechanical Properties of Metals[M]. Beijing: China Machine Press, 1995: 15-18.
- [13] Wei Q, Jia D, Ramesh K T, et al. Evolution and micro-structure of shear bands in nanostructured Fe[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(7): 1240-1242.