

## ТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Al — Cu

© 2012 С. Б. Куцев<sup>1</sup>, А. А. Максименко<sup>2</sup>, М. А. Босых<sup>1</sup>, С. А. Солдатенко<sup>1</sup>,  
М. С. Антонова<sup>1</sup>, А. И. Донцов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр.14, 394026 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 17.01.2012 г.

**Аннотация.** Проведено сопоставление твердости наноструктурных пленок Al, Cu и системы Al — Cu. Установлено, что в эквивалентных термических режимах конденсации пленки системы Al — Cu, полученные в результате совместного распыления металлов, имеют твердость выше, чем пленки Al и Cu. Показано, что увеличение твердости гетерофазных пленок системы Al — Cu, сконденсированных при температуре подложке  $T_{\text{п}}=300$  К, по сравнению с однофазными пленками металлов связано с уменьшением размера зерен, а при  $T_{\text{п}}=570$  К — с образованием интерметаллидов.

**Ключевые слова:** пленки, алюминий, медь, наноиндентирование, твердость, структура, фазовый состав, морфология поверхности.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тонким пленкам системы Al — Cu связан с тем, что они перспективны для применения в микроэлектронной технике в качестве тонкопленочной металлизации как наноконкомпозиты с улучшенными механическими свойствами стойкими к электромиграции и морфологической деградации [1].

Методы вакуумных технологий позволяют создавать компактные пленочные наноструктуры, делающие возможной выявление размерного эффекта механических свойств [2—4]. Однокомпонентные металлические наноструктуры образуются в условиях высоких скоростей и низких температур конденсации [5]. Совместная конденсация двух металлов приводит к образованию наноструктур вследствие взаимного торможения процесса рекристаллизации, зарождения интерметаллидных фаз или расслоения взаимно нерастворимых компонентов [6—9]. Одним из наиболее широко используемых методов синтеза пленок системы Cu — Al — магнетронное распыление [6—8]. Известно, что при магнетронном методе нанесения тонких пленок металлов в их составе неизбежно присутствуют элементы, входящие в состав остаточной среды и мишени, такие как: кислород, углерод, азот и водород [10]. Для системы Al — Cu основным активным элементом являлся кислород в силу его наибольшего химиче-

ского сродства к Al. Поэтому этот факт следует учитывать при фазообразовании в пленках Al — Cu и в реальности рассматривать трехкомпонентную систему Al — Cu — O. Пленки этой системы исследованы в ряде аспектов: влияния парциального давления кислорода [11], соотношения Al/Cu на величину электросопротивления [12], соотношения Al/Cu на состав и структуру синтезируемых наноконкомпозитов [12, 13], синтез проводящих прозрачных оксидных пленок данной системы методом быстрой термической обработки [14]. Несмотря на большое количество работ по исследованию свойств синтезированных композиций, практически отсутствуют работы по исследованию их механических свойств.

Цель данной работы — сравнительная оценка твердости нанокристаллических пленок Al, Cu и гетерофазных пленок системы Al-Cu, полученных методом магнетронного распыления.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки Al, Cu и Al — Cu толщиной ~ 1,0 мкм наносили методом магнетронного распыления мишеней соответствующего состава в одинаковых режимах: атмосфера аргона ( $p=0,5$  Па), температура подложки  $T_{\text{п}}=300$  или 570 К, мощность магнетрона 87,5 Вт, исходный вакуум, достигаемый средствами паромасляной откачки,  $2 \cdot 10^{-4}$  Па, ско-

рость конденсации 40 нм/мин. В качестве подложки использовали термически оксидированные пластины (111)Si с толщиной слоя оксида SiO<sub>2</sub> около 0,5 мкм.

Поверхность подложек перед нанесением металла освежали в буферном травителе состава HF:H<sub>2</sub>O=1:10 в течение 2 с, а затем промывали в дистиллированной воде. Толщину пленок измеряли на микроинтерферометре МИИ-4.

Для исследования в электронном микроскопе на просвет часть образцов утоняли со стороны кремниевой подложки сначала методом шар-шлифа до межфазной границы SiO<sub>2</sub>-пленка, а затем методом ионно-лучевого травления (установка Ion Tech Ltd. серии 700) в вакууме  $6 \cdot 10^{-3}$  Па при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе ионного пучка 50—70 мкА до толщины пленки ~100 нм.

Механические свойства пленок исследовали методом наноиндентирования на приборе Nano Hardness Tester с максимальными нагрузками 5 мН (скорость нагружения и разгрузки 4 мН/мин, время выдерживания при максимальной нагрузке 5 с)

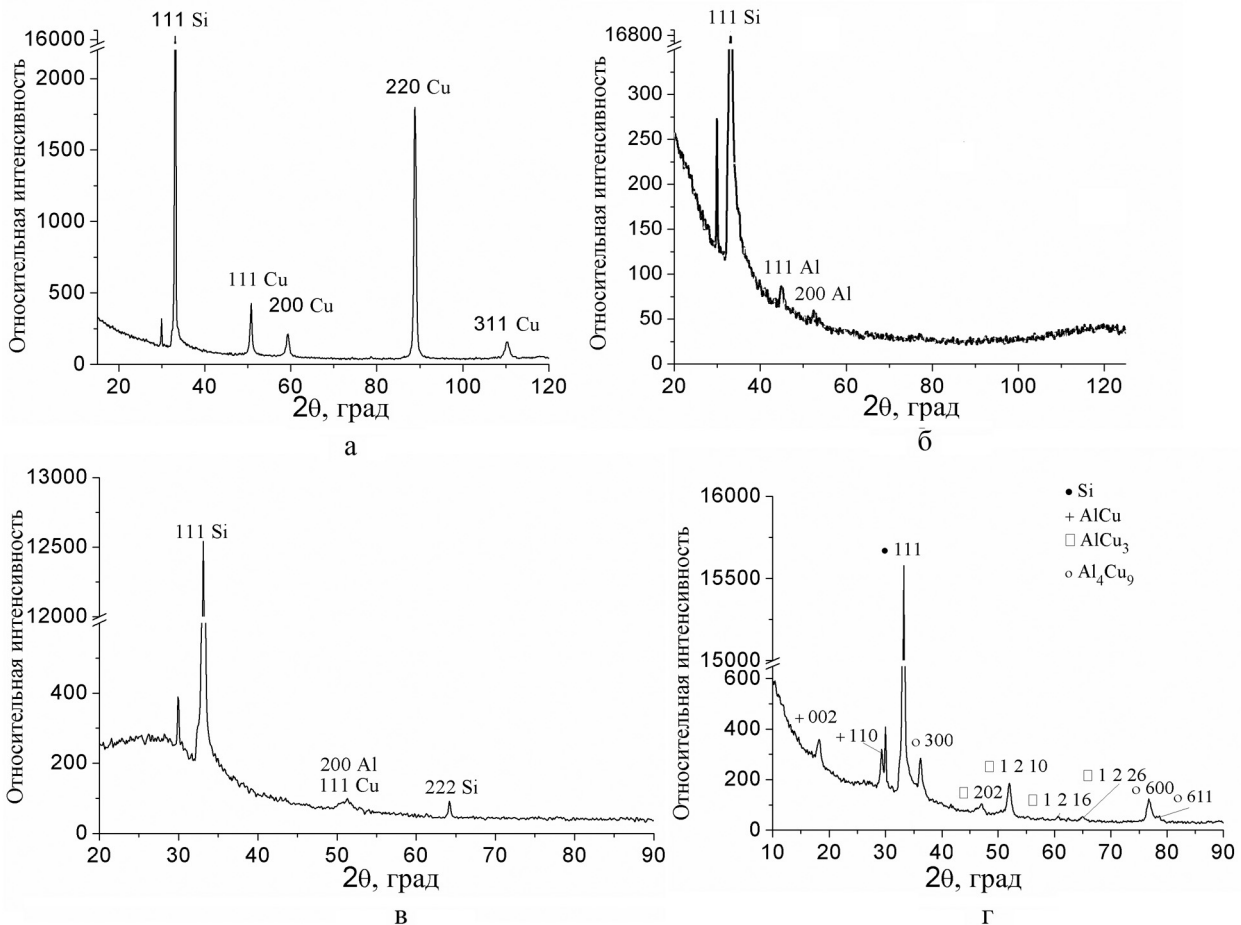
и 50 мН (скорость нагружения и разгрузки 25 мН/мин, время выдерживания при максимальной нагрузке 5 с).

Фазовый состав и субструктуру пленок исследовали методом ПЭМ (ЭМВ-100БР) и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4), морфологию поверхности — методом РЭМ (JEOL JSM-6380) и методом АСМ (Solver P47). Элементный состав по толщине пленок определяли методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС-3).

Погрешность определения концентрации элементов методом оже-электронной спектроскопии составляла 15%, а чувствительность при определении различных элементов — 2 ат. %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок Al и Cu, сконденсированных при  $T_{II}=300$  К, и пленок системы Al — Cu — при  $T_{II}=300$  К и 570 К. Из характера дифрактограмм (а, б) следует, что пленки Cu имеют аксиальную текстуру <110>, а в процессе конденсации Al об-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы пленок: а — Al, б — Cu, сконденсированных при  $T_{II}=300$  К; в и з — Al — Cu, сконденсированных при  $T_{II}=300$  и 570 К соответственно

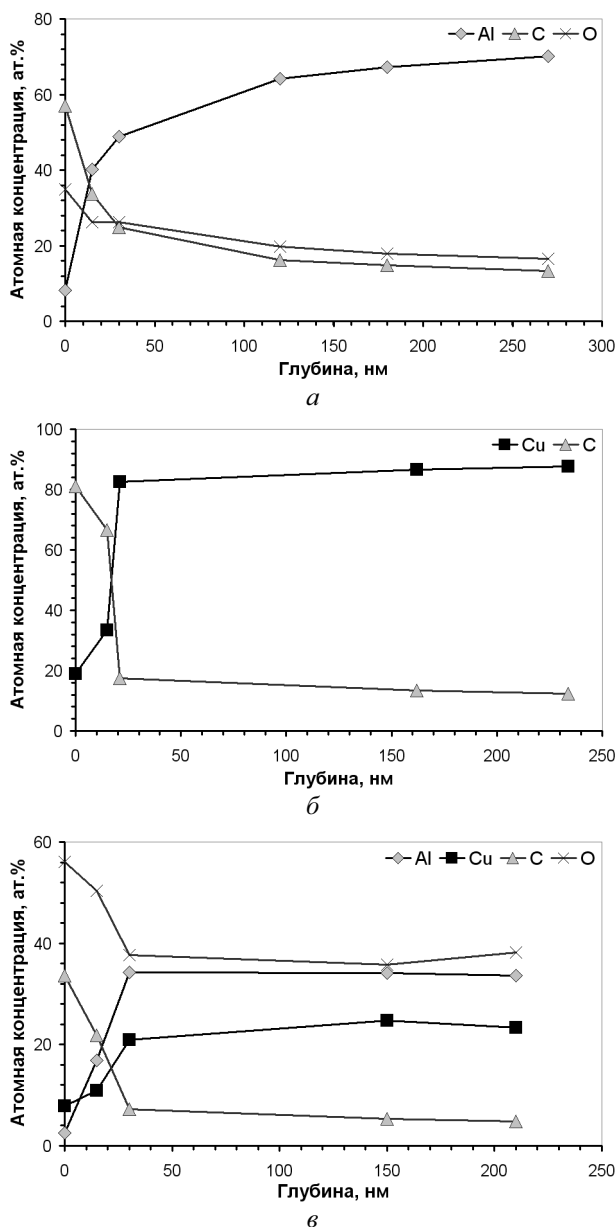


Рис. 2. Концентрационные профили пленок Al, Cu и Al — Cu ( $T_{\text{п}}=300$  К)

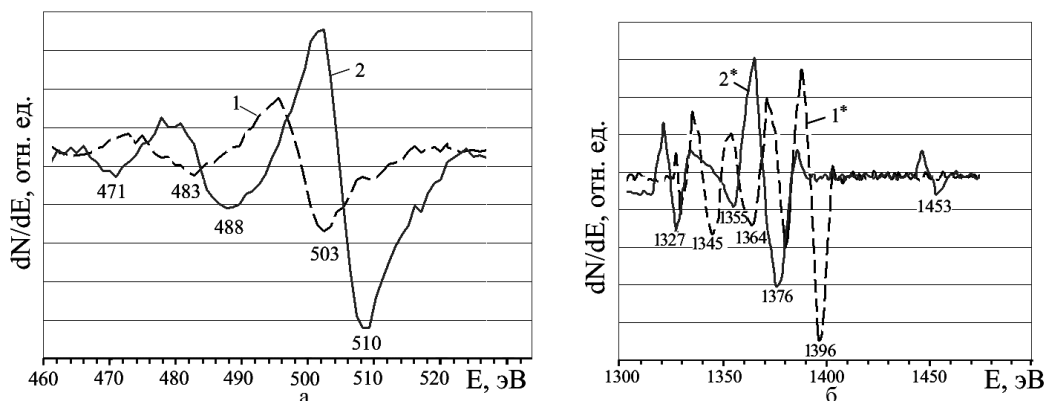
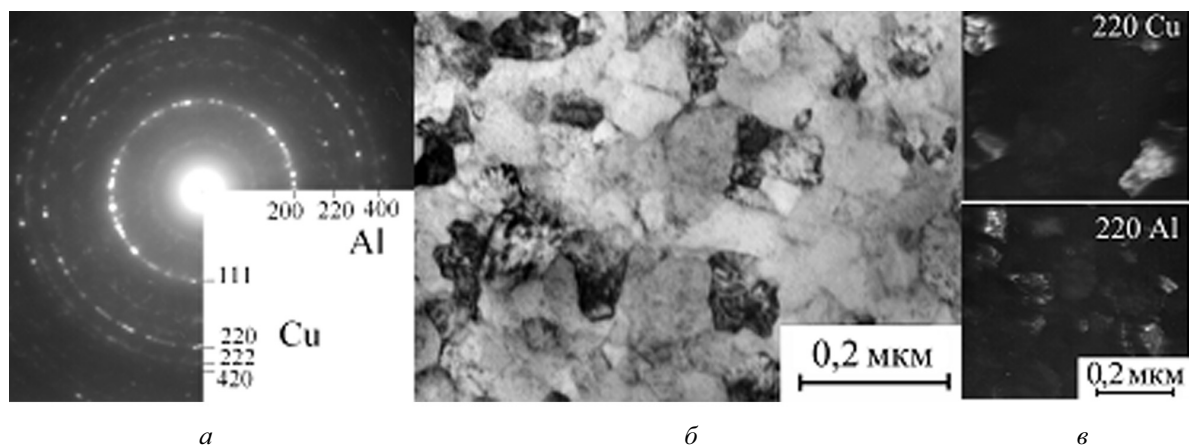


Рис. 3. Фрагменты оже-спектров пленки Al — Cu для диапазона энергий, соответствующих кислороду (а) и алюминию (б): 1 — нехемосорбированный O, 2 — хемосорбированный O; 1' — Al, 2' — Al — O

разуется композит из нанокристаллических зерен Al и, судя по фону малоуглового рассеяния и концентрационному профилю (рис. 2 а), аморфного оксида. На дифрактограмме пленок Al — Cu, сконденсированных при  $T_{\text{п}}=300$  К (рис. 1в), проявляется только пик, соответствующий 111 Cu и 200 Al, а общий ее характер указывает на наличие аморфной фазы, и, как следует из оже-спектров (рис. 3), оксида алюминия, образующегося вследствие наличия в среде остаточного кислорода (исходное давление вакуумной камере выше  $2 \cdot 10^{-4}$  Па) и малой скорости конденсации.

На рис. 2 приведены концентрационные профили пленок Al, Cu и Al — Cu ( $T_{\text{п}}=300$  К), полученные методом ОЭС. Поверхность пленки Al обогащена кислородом до 58 ат. % и углеродом до 35 ат. %, в объеме пленки наблюдается уменьшение O и C до 14 и 18 ат. %, соответственно (рис. 2а). В пленках Cu присутствует только углерод, причем содержание его несколько меньше (12 ат. %), чем в пленках Al (рис. 2б).

Приповерхностная область образцов Al — Cu обогащена кислородом и углеродом (до 55—60 ат. % и 30—35 ат. % в максимуме, соответственно), затем наблюдается медленный их спад, и в объеме пленки содержание C составляет около 5 ат. %, а O ~ 35 ат. % (рис. 2в). Концентрация Al и Cu в объеме пленки была около 35 и 25 ат. %, соответственно. Часть алюминия, как в однофазных пленках, так и в пленках Al — Cu находится в связанном состоянии с кислородом (около 20 ат. %), о чем свидетельствуют сдвиги пиков у кислорода и алюминия на оже-спектрах (рис. 3а, б). Относительно высокое содержание в пленках углерода можно объяснить использованием масляных средств откачки вакуумной системы, в которой происходит рост пленок.



**Рис. 4.** Микроэлектронграмма (а), светлопольное ПЭМ изображение (б) и темнопольные ПЭМ изображения в отражениях 220 Cu и 220 Al (в)

Исследование методом ПЭМ (рис. 4) показало, что пленки Al — Cu состоят только из двух кристаллических фаз: Cu и Al. Зерна Cu имеют аксиальную текстуру  $\langle 211 \rangle$ , а Al —  $\langle 001 \rangle$ , о чем свидетельствует присутствие отражений, удовлетворяющих условию зональности для этих осей. Это объясняет и отсутствие наиболее интенсивных пиков 111 фазы Al и 200 Cu на дифрактограмме рис. 1в.

Темнопольный анализ показал, что в приповерхностной области свободной поверхности пленки фаза Cu имеет блочную структуру (размеры блоков достигают 0,1 мкм), состоящую из субзерен размером до 30 нм. Зерна алюминиевой фазы имели размеры 10—20 нм.

Увеличение температуры подложки до 570 K приводит к образованию фаз интерметаллидов состава:  $\text{AlCu}$ ,  $\text{AlCu}_3$  и  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (рис. 1з). Согласно [19] для системы Al — Cu при таких концентрациях металлов 36—38% Al и 22—24% Cu следует ожидать интерметаллиды  $\gamma(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$  и  $\delta$  (структура фазы не расшифрована). Отсутствие этих интерметаллидов может отражать особенности диаграммы состояния тонкопленочных систем: в работе [20] также показано, что в пленках системы Al-Cu при различных концентрациях образуются только фазы  $\text{AlCu}$ ,  $\text{AlCu}_3$  и  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

Исследование рельефа поверхности пленок Al, Cu и Al — Cu (рис. 5) показало, что для пленок Cu перепад высот составлял 37 нм, при этом значение шероховатости не превышало 5,7 нм, для пленок Al — 36,7 нм и 8,2 нм<sup>1</sup>, соответственно.

<sup>1</sup> Авторы благодарят Е. К. Белоногова за помощь в проведении анализа морфологии поверхности пленок методом АСМ.

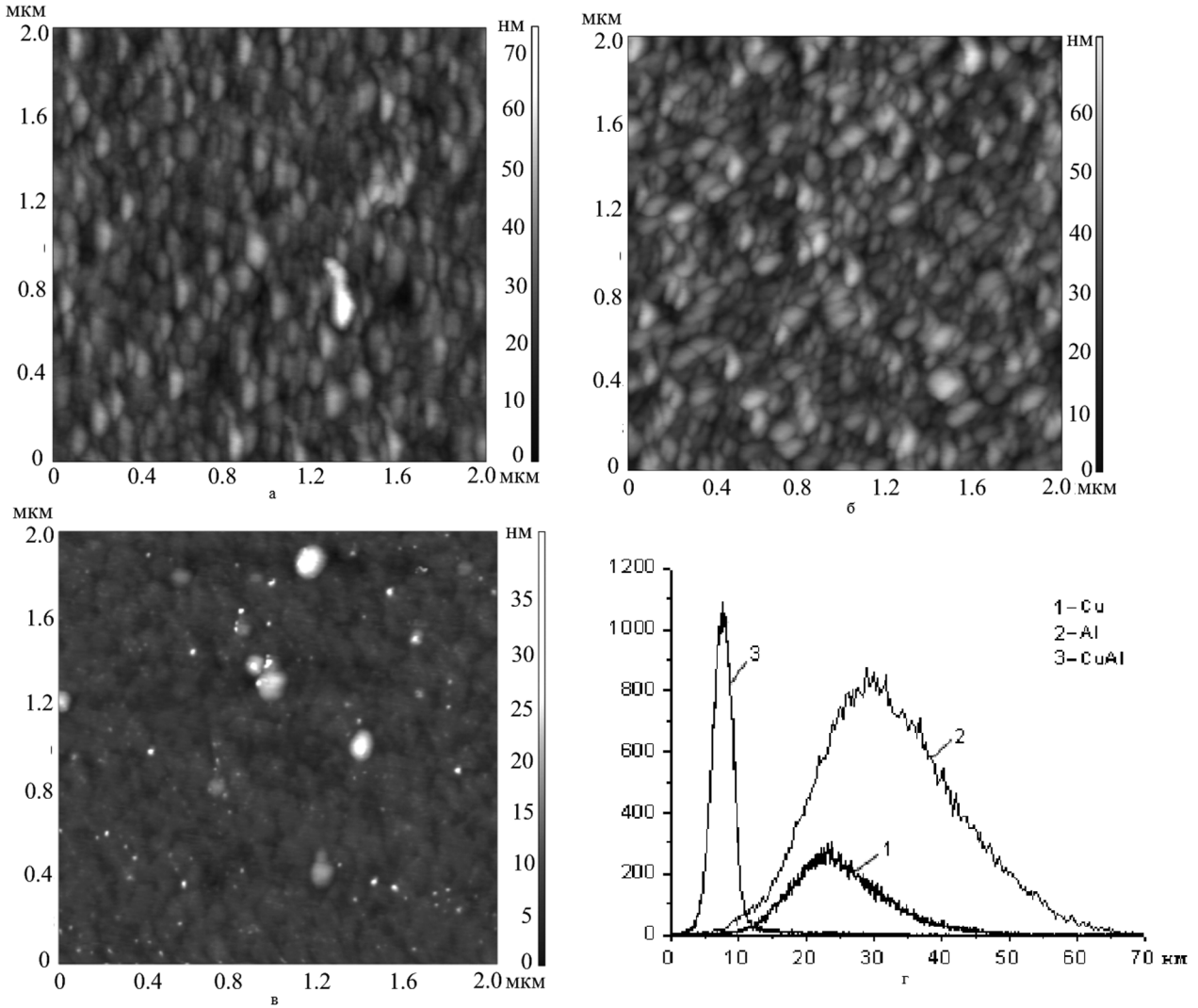
В случае двухфазных пленок разброс высот составлял 20,4 нм, а шероховатость — 1,5 нм, что отражает уменьшение размера зерен пленок, сконденсированных из двух компонентов; латеральный размер зерен пленок Al и Cu составлял 40—50 нм, а пленок Al — Cu не превышал 10 нм.

Методом наноиндентирования были исследованы механические свойства полученных пленок. На рис. 6 приведены кривые изменения глубины внедрения индентора в поверхностный слой пленок Al, Cu и Al — Cu по усредненным результатам серии измерений при двух нагрузках. Исходя из характера кривых, следует, что деформация образцов в процессе наноиндентирования для всех исследуемых структур носит упруго-пластический характер, свойственный компактным наноструктурам. В табл. 1 и 2 приведены средние значения твердости по Мейру (H), модуля Юнга (E) и доли упругой составляющей в работе индентирования ( $\eta$ ) для пленок Al, Cu и Al — Cu.

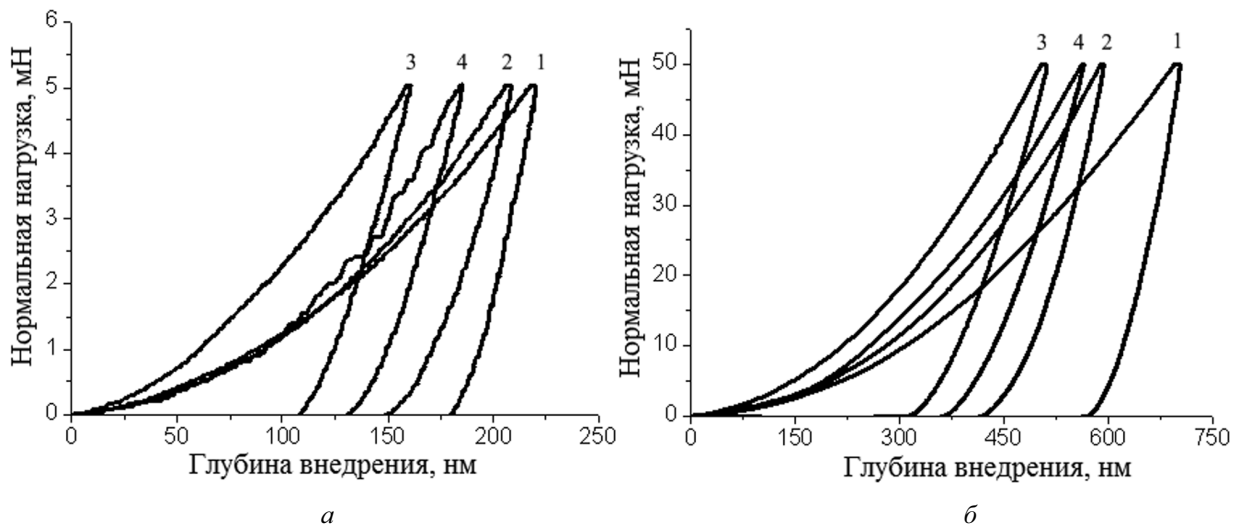
Величины модуля упругости для пленок Cu, полученных в данной работе, несколько выше, чем для массивных образцов меди (120—130 ГПа) и пленок Cu (110—130 ГПа) [21, 22], а для пленок Al E превышает почти в два раза данные массивных образцов Al (70 ГПа) и на одну треть для пленок (60—90 ГПа) [23], что связано с особенностями элементного состава исследованных пленок, а также с нанокристаллической субструктурой пленок. В работе [24] было показано, что при добавлении в матрицу Al наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит увеличение модуля упругости.

Как видно из табл. 1 и 2, твердость гетерофазных пленок Al — Cu, независимо от максимальной нагрузки, в 1,5—2 раза больше, чем у пленок Al и

ТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Al — Cu



**Рис. 5.** Сканы АСМ (*а, б, в*) и гистограммы распределения высоты рельефа поверхности (*г*) пленок Al (*а*), Cu (*б*) и двухфазных пленок Al — Cu (*в*), сконденсированных при  $T_{II}=300$  К



**Рис. 6.** Диаграммы зависимости глубины проникновения индентора от величины нагрузки для пленок Al (кривая 1), Cu (кривая 2), Al — Cu (кривая 3), сконденсированных при  $T_{II}=300$  К, и Al — Cu (кривая 4), сконденсированных при  $T_{II}=570$  К, для максимальной нагрузки 5 мН (*а*) и 50 мН (*б*)

**Таблица 1.** Механические свойства пленок Al и Cu, сконденсированных при  $T_{II}=300$  К

Пленка	Al		Cu	
	5	50	5	50
максимальная нагрузка, мН	5	50	5	50
H, ГПа	4,8	5,8	3,8	3,7
E, ГПа	115.9	157.6	161.5	153.7
$\eta$ , %	31	33	19	20

**Таблица 2.** Механические свойства пленок Al — Cu, полученных при различных  $T_{II}$ 

$T_{II}$ , К	300		570	
	5	50	5	50
максимальная нагрузка, мН	5	50	5	50
H, ГПа	10,0	9,0	8,4	9,7
E, ГПа	142.5	140.3	159.1	147.6
$\eta$ , %	41	46	32	46

Cu, полученных при  $T_{II}=300$  К. При этом доля упругой составляющей в работе индентирования повышается. Очевидно, что повышение твердости в гетерофазных пленках Al-Cu по сравнению с однофазными Al и Cu связано с увеличением дисперсности зеренной структуры, а пленок системы Al-Cu, полученных при  $T_{II}=570$  К, — с образованием интерметаллидов.

### ВЫВОДЫ

Показано, что высокая дисперсность субструктуры пленок системы Al — Cu обусловлена их гетерофазностью.

Установлено, что в эквивалентных термических режимах конденсации пленки толщиной около 1 мкм системы Al — Cu, полученные в результате совместного распыления металлов, имеют твердость выше, чем пленки на основе Al и Cu. Уве-

личение твердости гетерофазных пленок системы Al — Cu, сконденсированных при  $T_{II}=300$  К, по сравнению с однофазными пленками металлов, связано с уменьшением размера зерен фаз Al и Cu, а при  $T_{II}=570$  К с образованием нанодисперсных интерметаллидов.

Величины модуля упругости исследованных пленок превышают величины массивных однокомпонентных металлов, что обусловлено особенностями их примесного элементного состава, а также нанокристаллической субструктурой.

*Работа поддержана грантом РФФИ №11-08-01257-а.*

*Авторы благодарят академика РАН В. М. Иевлева за полезные замечания при обсуждении результатов данной работы.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., et al. // Nature. 1997. V. 389. P. 939.
2. Lee K., Song I., Park S G. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 1459.
3. Ding D., Cai W., Long M., et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 1578.
4. Андриевский Р. А., Глезер А. М. // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 50.
5. Андриевский Р. А., Глезер А. М. // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 91.
6. Иевлев В. М., Бузова С. В., Трусов Л. И. и др. // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. С. 412—413.
7. Ievlev V. M., Shvedov E. V., Ampilogov V. P., et al. // The Phys. of Metals and Metallography. 2000. V. 90. № 2. P. 159—163.
8. Иевлев В. М., Бугаков А. В. // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 1999. Вып. 1.5. С. 61—68.
9. SreeHarsha K. S. Principles of physical vapor deposition of thin films. 2006. Elsevier. P. 1160.
10. 11 Lan W., Zhang M., Dong G., et al. // Mater. Sci. Eng. 2007. V. B 139. P. 155.
11. 12. Ong C. H., Gong H. // Thin Solid Films. 2003. V. 445. P. 299.
12. 13. Tsuboi N., Itoh Y., Ogata J., et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. 351.
13. 14. Shy J. H., Tseng B. H. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 2123.

*Кущев Сергей Борисович* — д.ф.-м.н., профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией электронной микроскопии и электрографии кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Kushev Sergey B.* — grand PhD (physical and mathematical science), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Максименко Александр Александрович* — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208735, e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Босых Максим Александрович* — аспирант, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: makcbosikh@list.ru

*Солдатенко Сергей Анаольевич* — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и электронографии кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Антонова Мария Сергеевна* — аспирант, физико-технический факультет, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: antonova@vsu.ru

*Донцов Алексей Игоревич* — ассистент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: dontalex@mail.ru

*Maksimenko Alexander A.* — PhD (physical and mathematical science), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208735, e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Bosikh Maxim A.* — the post-graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: makcbosikh@list.ru

*Soldatenko Sergey A.* — PhD (physical and mathematical science), senior scientific employee, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Antonova Maria S.* — the post-graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: antonova@vsu.ru

*Dontsov Alexey I.* — teacher of Department of Materials and Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735; e-mail: dontalex@mail.ru