

# Исследование механических свойств тонких пленок Ag на кремниевой подложке методом наноиндентирования

© А.В. Панин\*, А.Р. Шугуров\*\*, К.В. Оскомов\*\*\*

\* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

\*\* Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

\*\*\* Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

E-mail: pav@ms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 февраля 2005 г.)

Исследованы механические свойства тонких пленок Ag одинаковой толщины с различным размером зерен. Твердость пленок определялась с использованием методов Оливера–Фарра, из определения работы индентирования, а также путем непосредственного измерения площади отпечатка индентора по АСМ-изображениям. Для исключения влияния подложки на измеренные значения твердости применялась методика определения истинной твердости пленок. Установлено, что твердость пленок Ag уменьшается с ростом среднего размера зерна, в то время как модуль упругости практически не изменяется. Показано, что зависимость предела текучести пленок Ag от размера зерна не совпадает с классическим законом Холла–Петча.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда содействия науке, а также Министерства образования РФ и CRDF в рамках программы BRNE (проект № 016-02).

## 1. Введение

Тонкие металлические пленки широко используются в производстве интегральных схем, магнитных, оптических устройств, микросенсоров и т.п. Несмотря на то что в большинстве применений на первый план выступают электрические свойства тонкопленочных материалов, их механические характеристики также играют значительную роль, поскольку в процессе осаждения и эксплуатации в пленках могут развиваться сильные внутренние напряжения, релаксация которых может приводить к их деформации и разрушению [1–3].

Одним из способов исследования механических свойств тонких пленок является метод наноиндентирования, позволяющий изучить процессы развития как упругой, так и пластической деформации в очень малых объемах, что весьма важно, учитывая малые толщину и размер зерна пленок. В то же время при использовании данного метода возникает ряд трудностей, связанных с тем, что результаты измерений не всегда однозначно соответствуют истинным характеристикам пленки [4–6]. Причиной этого прежде всего является влияние подложки, на которую нанесена пленка, и которая, как правило, имеет совершенно иные механические свойства. Кроме того, существует проблема вдавливания (sink-in) либо наоборот выдавливания (pile-up) материала пленки вдоль граней пирамидки индентора, что приводит к неточностям в определении площади контакта индентора с образцом и как следствие к искажению результатов. Наконец, результат измерений зависит от метода анализа кривых индентирования. Несмотря на значительное число работ в данной области [4–11], проблема измерения механических характеристик тонких

пленок методом наноиндентирования до сих пор не решена.

В настоящей работе проведено сравнение точности и достоверности различных методов анализа данных наноиндентирования с целью корректного определения твердости тонких пленок Ag и исследования влияния размера зерна на их механические свойства.

## 2. Методика эксперимента

Пленки Ag толщиной  $t = 460$  nm наносились на подложки SiO<sub>2</sub>/Si методом магнетронного распыления при комнатной температуре. Размер зерна  $d$  в пленках варьировался путем изотермического отжига на воздухе в течение 1 часа при температурах 150 и 200°C. Это позволило получить пленки одной и той же толщины с различным размером зерна.

Исследования морфологии поверхности пленок Ag с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) показали, что исходная пленка характеризуется мелкозернистой структурой поверхности со средним размером зерен 100 nm. Высота неровностей на поверхности пленки не превышала 50 nm. После отжига при температурах 150 и 200°C средний размер зерен в пленках увеличился до 250 и 400 nm соответственно. При этом максимальная высота неровностей на поверхности образцов достигала 100 nm.

Механические свойства пленок изучались методом наноиндентирования с помощью прибора NanoTest 600. Испытания проводились с использованием трехгранной пирамидки Берковича. Величина твердости пленок определялась по трем различным методикам.

В соответствии с методом, предложенным Оливером и Фарром [12], твердость  $H$  вычислялась из соотношения

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (1)$$

где  $P_{\max}$  — максимальная приложенная нагрузка,  $A$  — площадь контакта индентора с образцом

$$A = 24.5h_c^2 + C_1h_c. \quad (2)$$

Здесь  $C_1 = 1.65 \cdot 10^{-6}$  — константа, описывающая отклонение от идеальной геометрии пирамидки Берковича из-за закругления острья,

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

— глубина контакта индентора с образцом,  $h_{\max}$  — максимальная глубина проникновения индентора,  $S$  — контактная жесткость материала.

Другой метод вычисления твердости основан на определении работы, которая совершается в процессе индентирования. В соответствии с этим подходом твердость определяется как [5]

$$H = \frac{kP_{\max}^3}{9W^2}, \quad (4)$$

где  $k$  — постоянная, зависящая от геометрии индентора (для пирамидки Берковича  $k = 0.0408$ ), а  $W$  — работа, совершаемая в процессе индентирования.

Наконец, были проведены непосредственные измерения площади контакта индентора с образцом по АСМ-изображениям отпечатков индентора на поверхности пленок. При этом измеренная площадь отпечатка включала в себя площадь контакта между индентором и выдавленным материалом. Затем по формуле (1) вычислялась  $H$ .

Традиционно, для того чтобы исключить влияние подложки на результаты, получаемые при наноиндентировании тонких пленок, предлагается ограничивать максимальную глубину проникновения индентора так, чтобы она не превышала 10% от толщины пленки. Однако вычисление площади контакта между индентором и образцом по формуле (2) предполагает, что последний имеет идеально ровную поверхность. В случае если пленка имеет шероховатую поверхность и глубина проникновения индентора меньше, чем высота неровностей, реальная площадь контакта может существенно отличаться от расчетной величины, что приведет к значительным погрешностям в определении твердости и модуля упругости. Поскольку в исследуемых пленках Ag максимальная высота неровностей на поверхности достигает 20% от их толщины, максимальную нагрузку выбирали таким образом, чтобы глубина проникновения индентора внутрь пленки превышала высоту неровностей. Исходя из этого максимальная нагрузка составляла от 0.5 до 200 мН.

Модуль упругости образцов определялся по углу наклона кривой разгрузки с помощью следующих соотношений [12]:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (5)$$

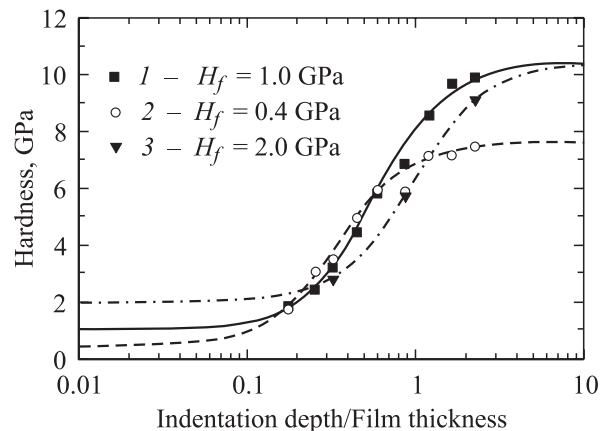
$$E^* = \left( \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{\text{ind}}^2}{E_{\text{ind}}} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где  $E^*$  — эффективный модуль упругости системы пленка-индентор;  $E$  и  $E_{\text{ind}}$ ,  $\nu$  и  $\nu_{\text{ind}}$  — модули упругости и коэффициенты Пуассона материалов пленки и индентора соответственно.

### 3. Результаты и обсуждение

На примере пленки Ag со средним размером зерна  $d = 250$  nm были проведены измерения твердости с помощью описанных выше методов. Результаты представлены на рис. 1 в виде зависимости твердости от глубины проникновения индентора  $h$ , нормированной на толщину пленки  $t$ . Из приведенных данных видно, что независимо от метода расчета величина  $H$  возрастает с увеличением  $h/t$ . При  $h/t = 0.2-0.5$  все методы дают близкие результаты. В то же время при  $h/t > 1, 0$  твердость, определенная по методу работы индентирования (ОРИ), оказывается существенно ниже значений, полученных методом Оливера-Фарра (ОФ) и по АСМ-изображениям.

Наблюдаемая зависимость твердости от глубины проникновения индентора может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, при индентировании композиции пленка-подложка отклик индентора определяется механическими свойствами как пленки, так и



**Рис. 1.** Зависимость твердости пленки Ag со средним размером зерна 250 nm от относительной глубины проникновения индентора. 1 — твердость, определенная методом ОФ; 2 — твердость, вычисленная методом работы индентирования; 3 — твердость, полученная с помощью АСМ-измерений отпечатка индентора. Линиями показана аппроксимация выражения (7) к экспериментальным данным.

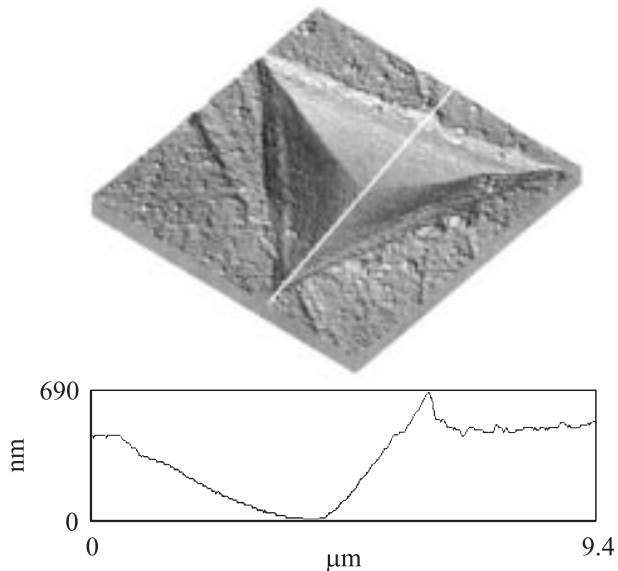


Рис. 2. АСМ-изображение и профилограмма отпечатка индентора на поверхности пленки Ag.  $P_{\max} = 200$  mN.

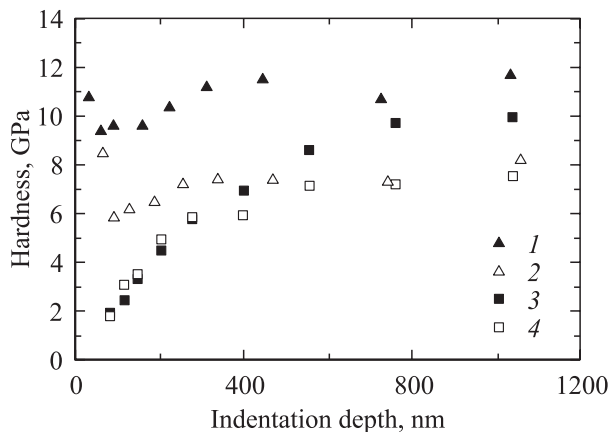


Рис. 3. Зависимость твердости подложки Si (1, 2) и пленки Ag со средним размером зерна 250 nm (3, 4) от глубины проникновения индентора. 1, 3 — твердость, определенная методом ОФ; 2, 4 — твердость, вычисленная методом определения работы индентирования.

подложки, причем с увеличением глубины проникновения индентора вклад подложки становится все более существенным. Во-вторых, рост твердости пленки может происходить вследствие увеличения по сравнению с расчетной величиной реальной площади контакта, возникающего из-за выдавливания материала вдоль граней пирамидки индентора на поверхность пленки (рис. 2).

Однако, как видно из рис. 1, учет увеличения площади контакта индентора с образцом, выполненный при измерении величины  $A$  по АСМ-изображениям, практически не влияет на характер роста  $H$  с ростом  $h/t$ . Кроме того, твердость композиции пленка-подложка возрастает только до тех пор, пока не достигает значения, соответствующего твердости подложки (рис. 3). Таким

образом, именно влияние подложки Si обуславливает рост измеряемых значений  $H$ .

В последние годы было предложено несколько моделей, позволяющих исключить вклад подложки из измеряемой твердости композиции пленка-подложка и тем самым определить истинную твердость пленок. Так, согласно [6], изменение твердости композиции при увеличении глубины проникновения индентора можно описать с помощью следующего соотношения:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \frac{h^2}{at}}, \quad (7)$$

где  $H_c$ ,  $H_s$  и  $H_f$  — значения твердости композиции, подложки и пленки соответственно;  $a$  — параметр, имеющий размерность длины, который в случае пластичных материалов зависит в основном от толщины пленки. Выражение (7) позволяет оценить истинную твердость пленки путем аппроксимации данных, полученных для композиции пленка-подложка, и определения соответствующих значений параметров  $H_f$  и  $a$ .

Кривые зависимости твердости композиции пленка-подложка от глубины проникновения индентора, полученные посредством аппроксимации экспериментальных данных, а также значений истинной твердости пленки Ag, соответствующие данным кривым, приведенным на рис. 1. При проведении аппроксимации использовались следующие параметры:  $H_s = 10.5$  GPa и  $a = 1.55 \cdot 10^{-7}$  m (ОФ),  $H_s = 7.7$  GPa и  $a = 0.56 \cdot 10^{-7}$  m (ОРИ),  $H_s = 10.5$  GPa и  $a = 4.42 \cdot 10^{-7}$  m (АСМ). Как видно из рис. 1, все три метода дают различные значения  $H_f$ .

Для проверки достоверности результатов, полученных разными методами, величину  $H_f$  использовали для вычисления модуля упругости пленок. Комбинируя выражения (1) и (5), получаем для эффективного модуля упругости

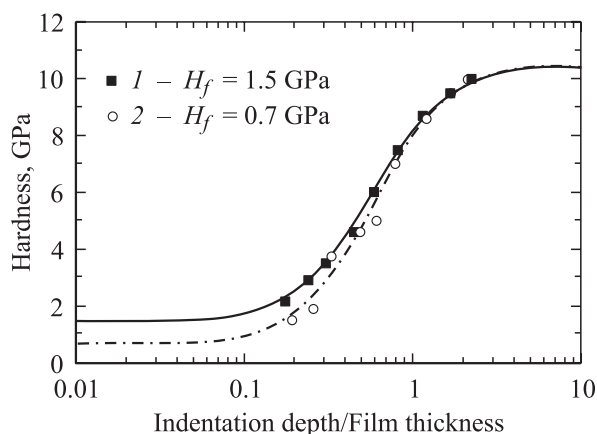
$$E^* = \sqrt{\frac{\pi H}{P_{\max}}} \frac{S}{2}. \quad (8)$$

Путем подстановки в (8) вычисленных значений истинной твердости пленки, было найдено:  $E^* = 93$  GPa (ОФ),  $E^* = 59$  GPa (ОРИ) и  $E^* = 132$  GPa (АСМ). Используя эти значения и параметры  $\nu = 0.37$ ,  $\nu_{\text{ind}} = 0.07$  и  $E_{\text{ind}} = 1000$  GPa, из соотношения (6) получаем  $E = 88$  GPa (ОФ),  $E = 54$  GPa (ОРИ) и  $E = 130$  GPa (АСМ). Непосредственный анализ кривых наноиндентирования с помощью выражений (5) и (6) показал, что при  $h/t \leq 0.5$  модуль упругости пленки Ag составляет 80–89 GPa, что хорошо согласуется с модулем упругости объемного серебра. Поскольку данные значения совпадают только с величиной  $E$ , определенной по методу ОФ, можно заключить, что именно этот метод позволяет получить наиболее достоверные результаты. В связи с этим метод ОФ в сочетании с определением истинной твердости был далее использован для изучения зависимости механических свойств пленок Ag от размера зерна.

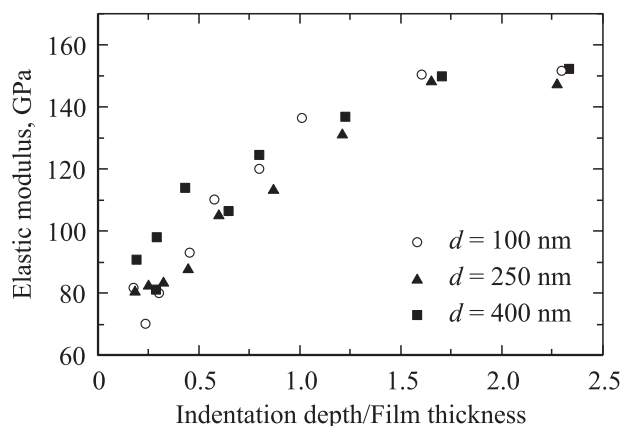
Результаты измерений твердости пленок Ag с размером зерна 100 и 400 nm представлены на рис. 4. При расчете  $H_f$  использовались параметры  $H_s = 10.5$  GPa и  $\alpha = 1.55 \cdot 10^{-7}$  м. Анализ полученных результатов показывает, что с уменьшением размера зерна от 400 до 100 nm истинная твердость пленок Ag возрастает от 0.7 до 1.5 GPa.

Значения модуля упругости исследуемых пленок приведены на рис. 5. Величина  $E$  практически не зависит от размера зерна и при глубине проникновения индентора, не превышающей 30% толщины пленки, составляет  $\sim 80$  GPa. При дальнейшем увеличении  $h$  наблюдается асимптотическое стремление  $E$  к значению модуля упругости кремниевой подложки.

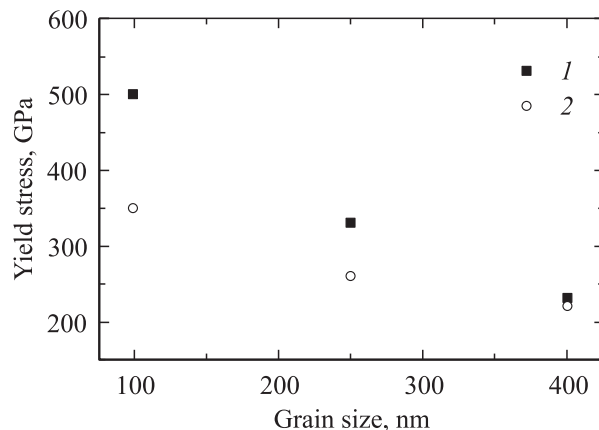
Метод наноиндентирования не позволяет непосредственно из эксперимента определить точное значение предела текучести  $\sigma_y$  исследуемых образцов. Тем не менее его можно оценить с помощью соотношения Тейбора [13], согласно которому  $\sigma_y \approx H/3$ . На рис. 6 показана



**Рис. 4.** Зависимость твердости пленок Ag со средним размером зерна 100 (1) и 400 nm (2) от относительной глубины проникновения индентора. Линиями показана аппроксимация выражения (7) к экспериментальным данным.



**Рис. 5.** Зависимость модуля упругости пленок Ag с различным размером зерна от относительной глубины проникновения индентора.



**Рис. 6.** Зависимость предела текучести пленок Ag от среднего размера зерна. 1 — данные эксперимента; 2 — расчетные значения, полученные с помощью модели Никса–Фрейнда и соотношения Холла–Петча.

зависимость  $\sigma_y(d)$  для пленок Ag. Следует отметить, что полученные значения на порядок превышают величину предела текучести для объемного серебра.

Основными факторами, обуславливающими более высокую прочность тонких пленок по сравнению с аналогичными объемными материалами, являются малый размер зерен и ограничения, накладываемые подложкой на движение дислокаций в пленке. Последнее приводит к тому, что прочностные характеристики тонких пленок зависят от их толщины. Для описания данной зависимости обычно используется модель Никса–Фрейнда [1,14]. В соответствии с этим подходом минимальное напряжение, необходимое для начала движения дислокаций в монокристаллической пленке, нанесенной на подложку, записывается в виде

$$\sigma_y = 3.464 \frac{b}{2\pi(1-\nu)t} \frac{\mu_f \mu_s}{\mu_f + \mu_s} \ln\left(\frac{\beta t}{b}\right), \quad (9)$$

где  $b$  — вектор Бюргера пленки;  $\mu_f, \mu_s$  — модули сдвига пленки и подложки соответственно;  $\beta$  — постоянная. В случае поликристаллических материалов влияние размера зерна на прочностные характеристики традиционно описывается соотношением Холла–Петча

$$\sigma_y = \sigma_{y,0} + k_{HP} d^{-1/2}, \quad (10)$$

где  $\sigma_{y,0}$  — компонента предела текучести, не зависящая от размера зерна (т.е. предел текучести для монокристалла, определяемый, например, выражением (9)),  $k_{HP}$  — коэффициент Холла–Петча.

Расчетные значения  $\sigma_y$  исследованных пленок Ag, полученные с помощью выражений (9) и (10), представлены на рис. 6. При вычислении использовались следующие параметры материалов пленки и подложки:  $\mu_{Ag} = 27$  GPa,  $\mu_{Si} = 66.5$  GPa,  $b = 2.89$  Å,  $\nu = 0.37$ ,  $\beta = 2.6$ ,  $k_{HP} = 0.083$  MN/m<sup>-3/2</sup> [15]. Из рис. 6 видно, что оценка предела текучести из данных наноиндентирования хорошо согласуется с расчетной величиной только

для пленок Ag с размером зерна 400 nm. Для пленок с  $d = 100$  и 250 nm наблюдается расхождение между экспериментальными и расчетными данными, которое увеличивается с уменьшением размера зерна.

Как известно, для объемных материалов при уменьшении размера зерна от 1  $\mu\text{m}$  до 30 nm зависимость Холла–Петча отличается от классической тем, что показатель степени при  $d$  изменяется от  $-0.5$  почти до нуля [16,17]. Наблюдаемый рост предела текучести исследованных пленок Ag с уменьшением размера зерна наоборот имеет более резкий характер, чем  $\sigma_y \sim d^{-1/2}$ . Подобный эффект более интенсивного упрочнения с уменьшением размера зерна ( $\sigma_y \sim d^{-1}$ ) по сравнению с объемными материалами ранее наблюдался в тонких пленках Al [18].

#### 4. Заключение

Методом наноиндентирования проведено измерение твердости и модуля упругости тонких пленок Ag на подложке Si. Показано, что в случае высокой шероховатости поверхности пленок возможно использование нагрузки, при которой глубина проникновения индентора превышает 10% от толщины пленки. При этом применение метода ОФ в сочетании с вычислением истинной твердости позволяет корректно определить механические характеристики тонких пленок на подложке. Проведенные исследования показали, что твердость пленок Ag уменьшается с ростом среднего размера зерна, в то время как модуль упругости остается постоянным.

Данные наноиндентирования использованы для определения предела текучести пленок. Показано, что для пленок Ag с размером зерна 400 nm экспериментальная оценка предела текучести хорошо согласуется с величиной, полученной с помощью модели Никса–Фрейнда и соотношения Холла–Петча. Для пленок с меньшим размером зерна наблюдается значительное расхождение между экспериментальными и расчетными данными.

#### Список литературы

- [1] W.D. Nix. *Met. Trans.* **20A**, 2217 (1989).
- [2] R.P. Vinci, E.M. Zielinski, J.C. Bravman. *Thin Solid Films* **262**, 142 (1995).
- [3] T.L. Alford, L. Chen, K.S. Gadre. *Thin Solid Films* **429**, 248 (2003).
- [4] R. Saha, W.D. Nix. *Acta Mater.* **50**, 23 (2002).
- [5] J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, S.J. Bull, R.I. Davidson. *Surf. Coat. Technol.* **137**, 217 (2001).
- [6] A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page. *Surf. Coat. Technol.* **99**, 171 (1998).
- [7] T.Y. Tsui, C.A. Ross, G.M. Pharr. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **473**, 57 (1997).
- [8] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren, P. Sandstom, Д.В. Штанский. *ФТТ* **42**, 9, 1624 (2000).
- [9] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников. *ЖТФ* **75**, 4, 91 (2005).
- [10] Я.М. Сойфер, А. Вердян. *ФТТ* **45**, 9, 1621 (2003).
- [11] R. Saha, Z. Xue, Y. Huang, W.D. Nix. *J. Mech. Phys. Sol.* **49**, 1997 (2001).
- [12] W. Oliver, G. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 6, 1564 (1992).
- [13] D. Tabor. *The hardness of metals*. Clarendon Press, London (1951). 175 p.
- [14] L.B. Freund. *J. Appl. Mech.* **54**, 553 (1987).
- [15] T.H. Courtney. *Mechanical behavior of materials*. McGraw-Hill, N.Y. (1990). 710 p.
- [16] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *Успехи механики* **2**, 1, 68 (2003).
- [17] В.А. Поздняков. *ФММ* **96**, 1, 114 (2003).
- [18] R. Venkatraman, J.C. Bravman. *J. Mater. Res.* **7**, 8, 2040 (1992).