论文

基于 FIB 和 TEM 的纳米材料中界面分层破坏的实验方法研究与应用

闫亚宾^{①*}, 北村隆行^②, 澄川贵志^②^① 中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621900;^② 日本京都大学机械工程与科学系, 京都 606-8501, 日本

*联系人, E-mail: yanyabin@gmail.com

收稿日期: 2013-07-04; 接受日期: 2013-11-25

中国工程物理研究院科学技术发展基金(编号: 2013B0302043)和国家自然科学基金(批准号: 11302205)资助项目

摘要 本文针对三维尺寸均处于纳米量级的材料与结构中常见的界面分层破坏问题, 利用聚焦离子束技术(FIB)和透射电子显微镜(TEM)开发设计了一套研究纳米材料中界面端部裂纹启裂行为的实验方法. 采用 FIB 成功从宏观多层薄膜材料(硅/铜/氮化硅, Si/Cu/SiN)中切割制备出了由硅基体(Si)和 200 nm 厚铜薄膜(Cu)及 1000 nm 厚氮化硅层(SiN)构成的纳米悬臂梁试样. 利用高精度微小材料加载装置, 在 TEM 中对该试样进行加载实验, 并原位观测了不同试样中 Cu/Si 界面端部裂纹启裂的行为. 通过对启裂瞬时 Cu/Si 界面上临界应力分布的有限元分析发现, 不同尺寸试样中的界面上法向应力与剪切应力均集中在距界面端部 100 nm 的范围内, 且临界法向应力远大于剪切应力. 对应力分布的进一步分析则发现, 距界面端部 5 nm 区域内的法向应力场控制着 Cu/Si 界面的分层破坏过程, 可用于表征界面分层破坏的局部控制准则.

关键词 纳米尺度, 聚焦离子束系统, 透射电子显微镜, 界面, 裂纹启裂, 薄膜

PACS: 62.25.+g, 81.16.-c, 68.37.Lp, 68.35.-p, 68.35.Np, 46.50.+a, 68.55.-a

doi: 10.1360/132013-334

微电子器件和微纳机电系统(MEMS/NEMS)通常含有大量沉积于衬底上的部件, 且它们的三维尺度非常小, 其特征尺寸常处于纳米量级. 这些器件往往由多种材料构成, 如陶瓷、金属、金属间化合物等, 故而双相材料界面不可避免地被引入到了这些纳米尺寸的部件中. 由于在双相界面两侧材料的变形失配会在界面处引起应力集中, 因此界面成为这些微

电子器件中极易发生分层破坏的位置之一^[1–3]. 这些界面的失效经常导致器件报废, 从而直接影响其成品率和使用寿命^[2]. 因此, 为了保证微纳器件/系统的可靠性与耐久性, 十分有必要对这些材料及其结构中的界面的强度特性进行深入系统的研究.

对于纳米部件中界面的分层破坏而言, 非常突出的问题是界面端部的裂纹启裂. 因为在如此微小

引用格式: 闫亚宾, 北村隆行, 澄川贵志. 基于 FIB 和 TEM 的纳米材料中界面分层破坏的实验方法研究与应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 593–598
Yan Y B, Kitamura T, Sumigawa T. A FIB and TEM based experimental method for interface delamination in nanoscale materials and its application (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 593–598, doi: 10.1360/132013-334

的部件中, 结构的一点失效往往意味着整个系统的失效. 尤其是在部件自由表面与界面的交汇处, 即界面端部, 由界面两侧材料变形失配导致的应力集中使得界面分层裂纹常在此处萌生^[4]. 因此, 对纳米部件中界面端部的裂纹启裂行为开展实验研究, 并在实验结果的基础上提出相应的力学判据对准确评价纳米部件的可靠性显得极为重要.

与宏观块体材料的传统测试方法不同的是, 在纳米材料的实验中, 试样的微小体积给实验带来了一系列困难, 如试样的固定与夹持、对试样中的界面施加有效载荷以及准确测定相关力学量等. 这些困难导致纳米材料中界面力学性能的数据至今仍很匮乏, 严重阻碍了微电子器件和微纳机电系统的发展与应用. 自 20 世纪 80 年代以来, 针对多层薄膜材料中界面分层破坏的问题, 研究人员提出了众多实验方法^[4-8], 其中较为典型的由拉拔法^[9]、剥离法^[10]、鼓膜法^[11]、划痕法^[12]、压痕法^[13]、弯曲法^[14]等. 研究人员采用上述方法对不同薄膜/基体系统中界面的分层破坏行为及其强度特性进行了大量实验研究. 需要注意的是, 这些实验方法均是采用某一方向尺度为纳米量级而其他方向尺度仍为宏观量级的多层薄膜试样, 因此测得的界面结合强度仍为宏观块体材料的强度特性. 在微电子和微纳机电系统中, 其构成材料与结构的三维尺寸均在纳米量级. 在纳米尺度下, 由于尺寸效应、表面效应等的影响, 材料的力学、物理性质较于宏观块体材料会有显著变化^[15,16]. 因此, 为了准确测定纳米材料中界面的结合强度, 十分有必要发展适用于三维尺寸均为纳米量级的试样中界面端部裂纹启裂的实验方法, 研究由纳米尺度应力集中引起的界面分层破坏的力学判据.

为此, 本文采用聚焦离子束技术(Focused Ion Beam, FIB)从宏观多层薄膜材料中切割加工出纳米量级的悬臂梁试样, 利用特制的高精度微小加载装置在透射电子显微镜中(Transmission Electron Microscopy, TEM)对纳米悬臂梁试样进行加载实验, 开展纳米材料中的界面端部裂纹启裂行为的原位实验研究.

1 实验步骤

1.1 实验材料

本文中的纳米悬臂梁试样是从由硅/铜/氮化硅

(Si/Cu/SiN)所构成的多层薄膜材料中切割而来. 在制备薄膜材料时, 首先采用反向溅射法除去单晶硅(100)基体上的氧化层, 然后采用射频磁控溅射法在 0.67 Pa 的氩气氛围内分别沉积 200 nm 厚的铜薄膜和 1000 nm 厚的氮化硅薄膜, 并在制备期间保持真空氛围.

1.2 纳米悬臂梁试样

图 1 为本研究开展 Cu/Si 界面端部裂纹启裂实验所采用的纳米悬臂梁试样的示意图. 如图 1 所示, 该试样由沉积于 Si 基体上的 200 nm 厚 Cu 薄膜、1000 nm 厚 SiN 薄膜以及在后续 FIB 加工中沉积的惰性保护层金(Au)薄膜和碳(C)薄膜等构成. 其中, 本文的研究目标是介于 Si 基体与 Cu 薄膜之间的界面, 即 Cu/Si 界面. 实验中, 通过高精度微小加载装置中的金刚石加载头将载荷施加在坚硬的 SiN 层上, 使 Cu/Si 界面受到弯矩作用而产生分层破坏. 本文共制备了三个不同尺寸的试样, 其具体尺寸如表 1 所示.

图 2 为纳米悬臂梁试样的主要制备步骤. 在开始制备试样前, 首先将金和碳等惰性层沉积于氮化硅层上用于保护试样在加工过程中免于破坏. 具体制备过程如下. 首先用聚焦离子束(FIB)在多层薄膜材料上切割出边长大约为 10 μm 的微米块(图 2(a)). 然后利用真空吸附玻璃探针提取微米块(图 2(b)), 并将其放置于预先涂有胶水的直径为 0.25 mm 的金线顶

图 1 纳米悬臂梁试样及其加载方式示意图

Figure 1 Schematic illustration of a nano-cantilever specimen and its loading scheme.

表 1 纳米悬臂梁试样的几何尺寸

Table 1 Dimensions of nano-cantilever specimens

Specimen	t (nm)	l_1 (nm)	l_2 (nm)	w (nm)	h (nm)
I1	213	427	1657	654	534
I2	206	127	2370	744	709
I3	194	55	1600	693	722

图 2 纳米悬臂梁试样的制备步骤

Figure 2 Fabrication procedure of the nano-cantilever specimen.

端从而使其牢固粘接(图 2(c)). 最后, 采用聚焦离子束在微米块前部精加工出纳米悬臂梁的形状(图 2(d)). 在加工过程中, 镓离子束的电压控制在 30 kV, 随着加工精度的调整离子束电流控制于 5 pA–5 nA 范围内.

图 3 为扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 拍摄的纳米悬臂梁试样的侧视图与立体图. 可以发现, 利用 FIB 按照上述步骤制得的纳米悬臂梁试样的形状规则、表面平整, 且 Cu/Si 界面端部不存在任何裂纹、孔洞等缺陷.

1.3 加载装置

图 4 为实验采用的微小加载装置 (Nanofactory Instruments AB, SA2000N). 该装置由一个可动试样台和一个带有载荷传感器的金刚石加载头构成, 并整合在透射电子显微镜 (TEM) 的样品杆中. 实验中, 将顶端附有纳米悬臂梁试样的金线置于三维压电驱动的试样台上. 在该加载装置中, 载荷传感器的精度为 0.1 μN , 试样台的三维驱动精度则为 1 nm.

2 数值分析

本文采用商业有限元软件 ABAQUS 对 Cu/Si 界面端部的裂纹启裂行为进行了弹塑性有限元分析 (FEM), 分析裂纹启裂时 Cu/Si 界面上的临界应力分布. 图 5 为纳米悬臂梁试样 II 的典型有限元网格. 该有限元计算模型通过对试样的 SEM 和 TEM 显微图片进行综合分析构建而成. 在划分网格时, 由于 Cu/Si 界面自由端的附近区域存在强烈的应力集中, 故将该区域划分为更细密的网格以保证计算精度.

图 3 纳米悬臂梁试样的 SEM 显微照片

Figure 3 SEM image of a nano-cantilever specimen.

图 4 纳米试样界面分层破坏实验中的加载装置

Figure 4 Mechanical loading apparatus used in interface cracking experiments of nanoscale specimens.

在纳米悬臂梁试样中, 铜薄膜的屈服强度远小于硅基体 ($\sigma_y > 3.4 \text{ GPa}^{[17]}$) 和氮化硅层 ($\sigma_y > 8.4 \text{ GPa}^{[18]}$) 的屈服强度, 所以在加载过程中铜薄膜内会产生弹塑性变形. 本文将之前实验测得的铜薄膜的弹塑性本构关系^[19]用于数值分析中, 如方程(1)所示, 其对纳米量级试样中界面分层破坏问题的适用性已得到了验证.

图 5 数值分析中的典型有限元网格(I1)

Figure 5 Typical finite element meshes for numerical analysis.

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \frac{\alpha \sigma_0}{E} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n$$

其中 σ 和 ε 分别为 Mises 等效应力和等效应变, 参数 $(\sigma_0, n, \alpha)=(345 \text{ MPa}, 3.2, 1.25)$. 表 2 和 3 给出了有限元分析模型中的各部分材料的弹性常数.

3 结果与讨论

图 6 为实验过程中纳米悬臂梁试样 I1 的载荷-时间曲线($P-t$ 曲线)和三个特定载荷水平(图中的 A, B, C 三点)对应的 TEM 显微图片. 如图 6(a)所示, 在加载头接触试样的 SiN 层之后, 施加的载荷单调增大至一个峰值(B 点, $60.67 \mu\text{N}$), 随即迅速降低至零点(C 点).

表 2 材料弹性常数

Table 2 Elastic constants of materials

Material	Young's modulus (GPa)	Possion's ratio
Cu	129	0.34
SiN	197	0.27
Au	78	0.44
C	400	0.30

表 3 硅基体弹性常数

Table 3 Elastic constants of Si substrate

Material	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Si	167.4	65.23	79.57

图 6(b)则表明, 在载荷达到最大值之前, 试样中没有裂纹产生; 而在载荷的最大值之后, 试样中产生了界面裂纹. 也就是说, 当载荷达到点 B 时, 裂纹在 Cu/Si 界面的端部萌生, 并迅速沿着界面扩展. 通过进一步观察 Cu/Si 界面端部, 未发现在界面两侧残存有不同材料, 这证实了实验中的破坏过程为界面分层破坏. 此外, 在其他两个试样的实验中也观察到了相似的界面分层破坏过程. 因此, 我们将载荷的最大值 P_C 定义为 Cu/Si 界面端部裂纹启裂的临界载荷. 表 4 给出了三个试样的临界载荷的具体数值, 可以发现临界载荷的大小强烈依赖于试样的几何尺寸.

图 7(a)和(b)为有限元分析获得的临界载荷作用下 Cu/Si 界面上法向应力与切向应力的分布图. 虽然各试样界面上的应力分布不同, 但在距界面端部 100 nm 的区域内法向应力及剪切应力的分布基本一致.

图 6 试样 I1 (a) 载荷-时间曲线, (b) Cu/Si 界面端部裂纹启裂过程的 TEM 显微图片

Figure 6 (a) Load-time relation and (b) in situ observation of interface fracture of specimen I1.

表 4 Cu/Si 界面端部裂纹启裂的临界载荷

Table 4 Critical loads for crack initiation at Cu/Si interface

Specimen	Critical load, P_c (μN)
I1	60.67
I2	110.47
I3	122.40

图 7 (网络版彩图)临界载荷作用下 Cu/Si 界面上(a)法向应力与(b)剪切应力的分布

Figure 7 (Color online) Distributions of (a) normal stress and (b) shear stress on the Cu/Si interface under the critical load.

这表明该区域内的集中应力场控制着 Cu/Si 界面端部的裂纹启裂行为. 另外, 在界面端处, 法向应力约为 2.0 GPa, 为剪切应力大小的 3 倍 ($\tau \approx 600$ MPa). 因此, 法向应力场是纳米悬臂梁试样中界面分层破坏的主导因素. 特别是在距界面端部 5 nm 范围内, 各试样的法向应力的基本一致, 所以可用该区域内的法向应力场表征 Cu/Si 界面分层破坏的局部控制准则.

值得注意的是, 不同试样中 Cu/Si 界面上的临界应力分布是一致的. 这也说明了本文提出的纳米悬臂梁法对开展纳米试样中界面分层破坏实验的具有优良的重复性与可靠性.

4 结论

本文开发了一套基于聚焦离子束技术(FIB)和透射电子显微镜(TEM)的用于研究纳米材料与结构中界面分层破坏的原位实验研究方法, 并成功开展了纳米悬臂梁试样中 Cu/Si 界面端部裂纹启裂实验, 主要研究结果如下.

(1) 基于聚焦离子束技术(FIB), 设计了制备三维尺寸均为纳米量级的悬臂梁试样的方法, 并成功制备了若干试样.

(2) 在透射电子显微镜中(TEM), 利用微小加载装置, 成功将载荷施加至了纳米悬臂梁试样中的 SiN 层, 使裂纹在 Cu/Si 界面端部启裂. 同时, 原位观测了 Cu/Si 界面分层破坏的过程, 并记录了界面裂纹启裂时的临界载荷等力学量.

(3) 采用有限元法分析了临界载荷作用下不同尺寸试样中 Cu/Si 界面上法向应力与剪切应力的分布. 法向应力与剪切应力均集中在距界面端部 100 nm 的范围内, 且法向应力场主导着 Cu/Si 界面端部的裂纹启裂行为.

参考文献

- Evans A G, Hutchinson J W. The thermo-mechanical integrity of thin films and multilayeres. *Acta Metall Mater*, 1995, 43: 2507–2530
- 许金泉. 界面力学. 北京: 国防工业出版社, 2006
- 孔学东, 恩云飞. 电子元器件失效分析与典型案例. 北京: 国防工业出版社, 2006
- Shang F L, Takayuki K, Hirakata T. Experimental study on interfaces strength of micro/nano-materials and their structures (in Chinese). *Adv Mech*, 2008, 38: 437–452 [尚福林, 北村隆行, 平方宽之. 微纳米材料及其结构的界面强度的实验研究. *力学进展*, 2008, 38: 437–452]
- Zhang S, Sun D, Fu Y Q, et al. Toughness measurement of thin films: A critical review. *Surf Coat Technol*, 2005, 198: 74–84

- 6 Volinsky A A, Moody N R, Gerberich W W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates. *Acta Mater*, 2002, 50: 441–466
- 7 Yang B Q, Chen G N, Zhang K, et al. A review on measurement methods for interfacial bonding strength between coating and substrate (in Chinese). *Adv Mech*, 2007, 37: 67–79 [杨班权, 陈光南, 张坤, 等. 涂层/基体材料界面结合强度测量方法的现状与展望. *力学进展*, 2007, 37: 67–79]
- 8 Lu M Y, Xie H T, Huang H. Characterisation of interfacial adhesion of thin film/substrate systems using indentation-induced delamination: A focused review. *Key Engng Mater*, 2012, 533: 201–222
- 9 Turunen M P K, Marjamäki P, Paajanen M, et al. Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallization/epoxy interface. *Microelectron Reliab*, 2004, 44: 993–1007
- 10 Wei Y G, Hutchinson J W. Interface strength, work of adhesion and plasticity in the peel test. *Int J Fract*, 1998, 93: 315–333
- 11 Xiao L H, Su X P, Wang J H, et al. A novel blister test to evaluate the interface strength between nickel coating and low carbon steel substrate. *Mat Sci Engng A Struct*, 2009, 501: 235–241
- 12 Steinmann P A, Tardy Y, Hintermann H E. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin Solid Films*, 1987, 154: 333–349
- 13 Lu M Y, Xie H T, Huang H. Characterisation of interfacial adhesion of thin film/substrate systems using indentation-induced delamination: A focused review. *Key Engng Mater*, 2012, 533: 201–222
- 14 Shang F, Kitamura T, Hirakata H, et al. Experimental and theoretical investigations of delamination at free edge of interface between piezoelectric thin films on a substrate. *Int J Solids Struct*, 2005, 42: 1729–1741
- 15 Zhang T H, Yang Y M, Zhao Y B, et al. Measurement of mechanical properties of MEMS materials (in Chinese). *Adv Mech*, 2002, 32: 545–562 [张泰华, 杨业敏, 赵亚涛, 等. MEMS 材料力学性能的测试技术. *力学进展*, 2002, 32: 545–562]
- 16 Becker Jr T L, McNancy J M, Cannon R M, et al. Limitation on the use of the mixed-mode delamination beam test specimen: Effect of the size of the region of K-dominance. *Mech Mater*, 1994, 25: 291–308
- 17 Nix W D. Mechanical properties of thin films. *Metall Mater Trans*, 1989, 20: 2217–2245
- 18 Lee K S, Wuttiaphan S, Hu X Z, et al. Contact-induced transverse fractures in brittle layers on soft substrates: a study on silicon nitride bilayers. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81: 571–580
- 19 Takahashi Y, Hirakata H, Kitamura T. Quantitative evaluation of plasticity of a ductile nano-component. *Thin Solid Films*, 2007, 516: 1925–1930

A FIB and TEM based experimental method for interface delamination in nanoscale materials and its application

YAN YaBin^{1*}, KITAMURA Takayuki² & SUMIGAWA Takashi²

¹ Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

² Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

To investigate the interface delamination in three-dimensional components in the nano-size, an experimental method is developed for the crack initiation at interface edge in nano-materials by using the focused ion beam (FIB) and the transmission electron microscopy (TEM). With FIB, a nano-cantilever specimen consisting of 200-nm-thick copper (Cu) layer and 1000-nm-thick silicon nitride (SiN) layer on a silicon (Si) substrate is fabricated from a macroscale multi-layered material (Si/Cu/SiN) with the proposed method. By using a minute loading apparatus, the loading experiment is conducted in TEM, and the crack initiation at the edge of Cu/Si interface in different specimens is *in situ* observed. The detailed stress fields at crack initiation are analyzed with the finite element method, and both normal and shear stresses concentrate at the region of 100 nm from the interface edge in all specimens. In addition, the normal stress is much larger than the shear one. A close observation on stress fields shows that the normal stress field at the area 5 nm away from interface edge produces the local criterion for crack initiation at the edge of Cu/Si interface in nanoscale components.

nanoscale, focused ion beam, transmission electron microscopy, interface, crack initiation, thin films

PACS: 62.25.+g, 81.16.-c, 68.37.Lp, 68.35.-p, 68.35.Np, 46.50.+a, 68.55.-a

doi: 10.1360/132013-334