

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.04.006

## 组合靶共溅射沉积 Cu-W 复合薄膜的结构与性能

郭中正\*, 闫万珺, 张殿喜, 杨秀凡, 蒋宪邦, 周丹彤

(安顺学院 电子与信息工程学院, 贵州 安顺 561000)

**摘要:** 用嵌入组合型靶材, 采用磁控共溅射方法, 在单晶硅和聚酰亚胺衬底上制备 Cu-W 复合薄膜。分别运用能谱仪、X 射线衍射仪、扫描电镜和原子力显微镜对 Cu-W 复合薄膜的成份、结构及表面形貌进行分析表征。选用微小力测试系统、纳米压痕仪及四探针仪分别测试复合薄膜的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  和裂纹萌生临界应变  $\varepsilon_c$ 、显微硬度  $H$  及电阻率  $\rho$ 。结果表明: 可通过调整组合型靶材环状溅射蚀区内 W 靶所占的面积比, 有效地调控复合薄膜的 W 含量。随 W 靶的面积占比从 6% 增至 30%, Cu-W 复合薄膜的 W 含量从 2.6 at.% 增至 16.9 at.%。W 在 Cu 中的固溶度延展, 复合膜内存在面心立方 (fcc) Cu(W) 亚稳固溶体, 随复合膜中 W 含量增加, W 在 Cu 中的固溶度从 1.7 at.% W 增至 10 at.% W, 复合膜的平均晶粒从 32 nm 减小至 16 nm, 表面光洁度提高。W 含量增加时, 复合膜的屈服强度  $\sigma_{0.2}$ 、显微硬度  $H$  及电阻率  $\rho$  增加, 而裂纹萌生临界应变  $\varepsilon_c$  减小。

**关键词:** 组合靶; 共溅射; Cu-W 复合薄膜

**中图分类号:** TG146.1      **文献标识码:** A

## Structures and properties of Cu-W composite thin films deposited by Co-sputtering of combination targets

Guo Zhongzheng\*, Yan Wanjun, Zhang Dianxi, Yang Xiufan, Jiang Xianbang,  
Zhou Dantong

(School of Electronics and Information Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China)

**Abstract:** Cu-W composite thin films were prepared on single-crystal silicon and polyimide substrates by magnetron co-sputtering method with embedded combination targets. The composition, structure and surface morphology of Cu-W composite thin films were analyzed and characterized using energy dispersive spectrometer, X-ray diffractometer, scanning electron microscope and atomic force microscope, respectively. The yield strength  $\sigma_{0.2}$ , critical strain of crack initiation  $\varepsilon_c$ , micro hardness  $H$  and electrical resistivity  $\rho$  of composite thin films were tested using micro force testing system, nano-indentation instrument and four-point probe, respectively. The results show that the W content of the composite thin films can be effectively controlled by adjusting the area ratio of the W target in the annular sputtering etching zone of the combination targets. As the proportion of W target area increases from 6% to 30%, the W content of Cu-W composite thin films increases from 2.6 at.% to 16.9 at.%. The solid solubility of W in Cu extends and with the presence of face centered cubic (fcc) Cu(W) metastable solid solution in the composite films. As the W content of the composite films increases, the solid solubility of W in Cu increases from 1.7 at.% W to 10 at.% W. The average grain of the composite films decreases

收稿日期: 2023-09-28

修回日期: 2024-03-10

作者简介: 郭中正(1983—), 博士, 副教授, 主要研究方向为金属薄膜材料, email: 1982gzz@163.com

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2019]145 号); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2023]一般 278)资助

from 32 nm to 16 nm, and the surface smoothness improves. When the W content increases, the yield strength  $\sigma_{0.2}$ , microhardness  $H$ , and electrical resistivity  $\rho$  of the composite films increase, while the critical strain of crack initiation  $\varepsilon_c$  decreases.

**Keywords:** combination targets; co-sputtering; Cu-W composite thin films

Cu的塑韧性较佳、导电性和导热性良好,而W的硬度高、热胀系数较低、抗烧蚀性强,因此Cu-W复合材料常兼具二者优势。正由于Cu与W难混溶(其体系的混合焓高于 $+35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),故而Cu-W复合材料的结构与性能易于设计和调控<sup>[1]</sup>。用作高压电触头、电火花加工、电磁导轨、导热与防热、高温耐磨等材料,在电力、机械、航空及军工领域得以广泛应用<sup>[2-4]</sup>。使Cu和W两组元交互均匀分布,以及强化铜/钨界面结合,是获得优质Cu-W复合材料的关键<sup>[5-6]</sup>。

Cu-W体系复合薄膜兼具优异力学和电学性能,可满足微电子机械系统对结构-功能型薄膜的要求<sup>[7-8]</sup>。溅射沉积是Cu-W薄膜的主要制备手段,溅射工艺及参数的选取对其结构与性能影响显著。许多研究者利用Cu和W双靶溅射共沉积方法制备Cu-W薄膜,Beainou R E等<sup>[9]</sup>探讨了双靶倾角对共沉积W-Cu薄膜柱状晶倾斜度的影响,艾永平等<sup>[10]</sup>考察了双靶溅射沉积Cu-W薄膜的结构与离子束入射能量的关系。报导显示,双靶磁控溅射共沉积的W含量为2.7 at.%~40 at.%的Cu-W纳米晶薄膜中存在固溶度延展现象,且薄膜微观结构、力学性能及热稳定性明显与W含量相关<sup>[11]</sup>。Thomas K等<sup>[12]</sup>证实,双靶磁控溅射共沉积的Cu-W薄膜内,存在含12 at.%~45 at.%Cu的体心立方(bcc)结构亚稳态固溶体,且薄膜硬度明显受控于Cu含量。而Yang M Z等<sup>[13]</sup>发现,双靶共焦磁控溅射Cu-W多层膜内甚至存在共格界面。这些报导与高能束改性、纳米活性结构等可使难互溶Cu-W体系诱生固溶拓展、硬度提高乃至直接合金化的现象,从本质上呈相似性<sup>[14-15]</sup>,更加凸显了Cu-W薄膜的研究价值及应用潜力。当前,探讨Cu-W薄膜的工艺与成分控制,以及结构与性能之间的相关规律深受关注。

迄今,多数研究均采用双靶溅射共沉积方法来制备Cu-W薄膜,即Cu靶和W靶分别置于不同靶位,通常靶位须侧倾,工艺较复杂。文献[16]指出,用两种或多种组元的单质靶,以某种方式构成组合

靶,可制备两组元或多组元薄膜。为此,本文设计W靶嵌入Cu基体靶的组合型靶材,磁控溅射时 $\text{Ar}^+$ 同时轰击组合靶表面的Cu和W,实现Cu和W的共溅射,从而制备Cu-W复合薄膜。改变W靶的面积占比即能调控复合膜的W含量。对复合膜进行结构表征与形貌观察,并测试其力学和电学性能,研究Cu-W复合膜的结构与性能随W含量的变化规律,为其制备工艺改进及应用范围拓展提供实验依据。

## 1 实验

### 1.1 薄膜的制备

制样的设备为MS560E型磁控溅射仪,靶表面的刻蚀区呈环形。考虑以共溅射模式沉积Cu-W复合薄膜,为此设计嵌入组合型靶材,如图1所示。Cu、W靶纯度分别高于99.99%和99.95%。Cu靶为圆片状,尺寸 $\Phi 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ,为待嵌入的基体靶。其刻蚀环宽度为6 mm,面积为 $565 \text{ mm}^2$ ,环的中线直径 $\Phi 30 \text{ mm}$ 。以该中线为圆心,钻出 $\Phi 3.3 \text{ mm}$ 、深4 mm的通孔。孔对称均布,孔数取决于实验需求。W靶则作为嵌入靶,用线切割机将其切为 $\Phi 3.3 \text{ mm}$ 、高4 mm的小圆柱,再嵌入Cu靶的孔内,即构成W靶嵌入Cu基体靶的W-Cu嵌入组合型靶材。显然,W靶的上底面积与环状刻蚀区面积之比即是W靶的面积占比。一个W靶的上底面积为 $8.5 \text{ mm}^2$ ,因此单个W靶的面积占比为1.5%。若将4~20个W靶嵌入Cu靶,则W靶的面积占比相应应在6%~30%范围。背景真空 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,溅射气体为高纯Ar。溅射气压2.5 Pa,靶基距160 mm,靶功率密度 $12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,直流共溅射成膜。以单晶硅和柔性聚酰亚胺为衬底,将衬底置于超声波发生器内,依次用乙醇和去离子水做介质进行清洗,经干燥箱烘干后,安装于衬底座上。沉积薄膜前再用 $\text{Ar}^+$ 束轰击15 min作最后清洗。镀膜时衬底自转(速率为 $15 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),使薄膜厚度和成分均匀。衬底循环水冷,衬底平均温度为313 K。石英晶振仪的探头置于衬底附近,实时监控膜厚,Cu-W复合薄膜的厚度

为 900 nm。为做对比,用纯 Cu 和纯 W 靶( $\Phi 50\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ ),在相同工艺下制备等厚的 Cu 和 W 单质薄膜。

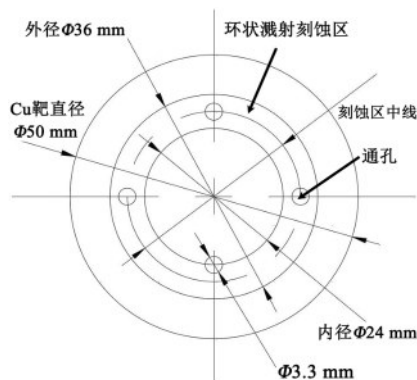


图1 W-Cu 嵌入组合型靶材示意图

Fig.1 Schematic diagram of W-Cu embedded combination targets

## 1.2 薄膜的分析表征

硅衬底上沉积的薄膜用作成分分析、结构表征、形貌观察,以及显微硬度和电阻率测试。复合膜的成分用 AMETEK 能谱仪(EDS)测定,结构分析在 LD-3000 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行, Cu  $K_{\alpha 1}$  线,波长 0.154056 nm。表面形貌观察用 TESCAN VEGA 3 SBU 型扫描电镜(SEM),表面精细观察及光洁度评估选用 SPM-8100 型原子力显微镜(AFM)。运用 G200 型纳米压痕仪测量薄膜显微硬度,连续刚度模式,伯氏压头的压入深度为 150 nm,6 个压入点彼此的间距不小于 80  $\mu\text{m}$ ,结果取均值。沉积于聚酰亚胺上的薄膜用于考察塑性变形行为,拉伸试验选用 MTS Tytron 250 型微力测试系统,加载速率  $10^{-4}\text{ s}^{-1}$ ,总位移量恒定,测定屈服强度  $\sigma_{0.2}$ 。拉伸时动态监测薄膜电阻,电阻突变处所对应的应变为裂纹萌生临界应变  $\epsilon_c$ ,是评估薄膜抗变形损伤能力的重要指标<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu-W 复合薄膜的 W 含量和沉积率随 W 靶面积占比的变化

图 2 表示 Cu-W 复合薄膜中的 W 含量和复合膜的沉积率随 W 靶的面积占比的变化。为做对比,也示出 Cu 和 W 薄膜的沉积率。由图 2 可见,随 W 靶的面积比从 6% 增至 30%, Cu-W 复合膜的 W 含量从 2.6 at.% 逐渐上升至 16.9 at.%,沉积率则从

15.6  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$  逐渐降至 9.1  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,且复合膜的沉积率高于 W 膜 (7.5  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 但低于 Cu 膜 (17.8  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ )。W 膜的沉积率仅为 Cu 膜的 42%,原因在于沉积率主要取决于靶的溅射产额(当其他条件一致时),而溅射产额则受到靶元素的溅射阈值、表面束缚能、晶格离位能、原子序数、原子量以及入射离子能量的综合影响。W 的溅射阈值 (33 eV) 高于 Cu (17 eV), W 的表面束缚能 (8.9 eV) 高于 Cu (3.5 eV), W 的晶格离位能 (27 eV) 也高于 Cu (13 eV); W 和 Cu 的原子序数分别为 74 和 29,原子量分别为 63.55 和 183.85。基于这些参数,考虑到本实验的靶功率密度下,  $\text{Ar}^+$  平均入射能为 115 eV,据 Sigmund 的溅射产额公式<sup>[18]</sup>计算结果表明, W 和 Cu 的溅射产额分别为 0.14 和 0.32,即 W 的溅射产额仅为 Cu 的 44%,显然这将导致 W 膜的沉积率明显低于 Cu。另一方面,在 W-Cu 组合靶的表面上,能量一致的  $\text{Ar}^+$  同时轰击 Cu 基体靶和 W 嵌入靶,当 W 靶的面积比增加时,溅射出的 W 原子比例增多,因此使 Cu-W 复合膜 W 含量提高。但同时,正因为 W 的溅射产额明显偏低,溅射原子(包含 Cu 和 W)束流的总通量将减少,故而使得 Cu-W 复合膜的沉积率呈下降趋势。

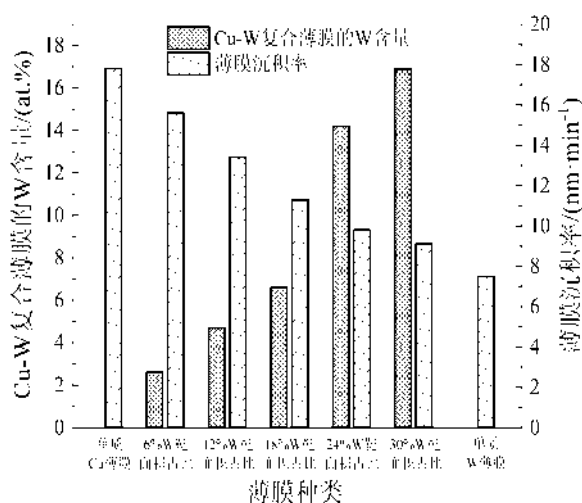


图2 Cu-W 复合薄膜的 W 含量和沉积率

Fig.2 Content of W and deposition rate of Cu-W composite thin films

### 2.2 Cu-W 复合薄膜的 XRD 分析

Cu-W 复合薄膜及 Cu 和 W 单质薄膜的 XRD 谱示于图 3,对于最强峰,用 JADE 软件确定其峰位并做半高宽分析。对比 Cu 标准卡(JCPDS 卡号 04-



0836)可知,Cu膜的最强峰源于Cu(111)面,其位置与标准峰位(43.317°)相符。而Cu-W复合膜的最强峰位置相较Cu(111)标准最强峰向低角度偏移。表1列出XRD谱分析结果。可看出随W含量从2.6 at.%增至16.9 at.%,实测最强峰位从43.24°偏向更低的42.85°。据布拉格定律,峰位偏移主要因晶格常数改变所致。W与Cu的原子半径分别为0.13706 nm和0.12781 nm,若部分W以替位的方式存在于Cu晶格而形成面心立方(fcc)Cu(W)亚稳固溶体,将使Cu晶格常数变大,从而使复合膜最强峰位发生偏移。Vegard定律<sup>[19]</sup>估算表明,fcc Cu(W)内W的固溶度从1.7 at.%渐增至10 at.%。相比W膜,Cu-W复合膜都未现W的特征峰。这是由于,除存在于fcc Cu(W)内的W外,另有部分W则是高度弥散于Cu基体内。存在fcc Cu(W)亚稳固溶体源于溅射沉积在动力学上属于高度非平衡过程,故可使Cu和W原子在气相的均混状态得以部分保留。另一方面,随W含量增加,复合膜最强峰的峰形趋于宽化。如表1半高宽分析表明,当W含量在2.6 at.%~6.6 at.%范围时,Cu-W复合膜的晶粒平均尺寸为32~20 nm,呈纳米晶结构,比Cu膜(50 nm)减小了36%~60%;W含量为14.2 at.%~16.9 at.%时,复合膜的晶粒平均尺寸为18~16 nm,仅约为Cu膜的1/3,呈细纳米晶结构(接近W膜的14 nm),说明引入W可使复合膜的晶粒细化。细晶结构源于因W形核而诱生的Cu扩散障碍效应,事实上衬底温度 $T_s$ 与沉积物熔点 $T_m$ 之比( $T_s/T_m$ )值越小,则沉积物在薄膜生长表面上的扩散率越低。W的熔点比Cu高

2337 K,本文衬底温度仅313 K,因此W原子的扩散率明显低于Cu。据双组元金属沉积模式<sup>[20]</sup>,Cu和W原子同时抵达表面后,W倾向于近原位形核并继而限制Cu的扩散。随W含量增加,沉积成膜时W的形核核心对Cu扩散的障碍增强,因此Cu-W复合薄膜的晶粒尺寸减小。此外,本文实验溅射气压偏高(2.5 Pa)、靶基距偏远(160 mm),溅射原子在靶基间输运时与Ar气体原子碰撞几率和累积碰撞次数偏多,能量耗散较大,故此后其在衬底上的扩散能力减弱,也促进了细晶结构的形成。

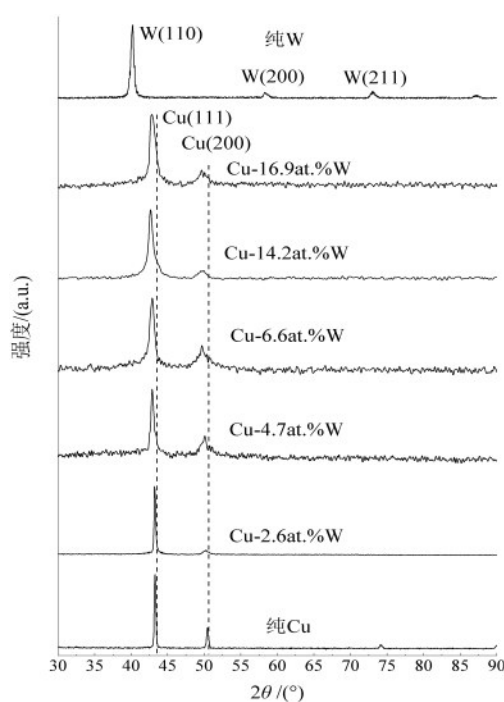


图3 薄膜的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of thin films

表1 Cu-W复合薄膜的XRD谱分析

Tab.1 Analysis of XRD pattern of Cu-W composite thin films

复合薄膜的 W含量/(at.%)	实测最强峰位/(°)	Cu基体相的 晶面间距/nm	fcc Cu(W)中 W的固溶度/(at.%)	晶粒平均 尺寸/nm
2.6	43.24	0.2091	1.7	32
4.7	43.22	0.2092	2.2	25
6.6	43.18	0.2093	2.7	20
14.2	42.89	0.2107	9.1	18
16.9	42.85	0.2109	10.0	16

### 2.3 Cu-W复合薄膜的SEM分析

用扫描电镜观察薄膜形貌,对Cu和W单质薄膜用二次电子成像(SEI)模式,分别如图4(a)和图4(e)所示。考虑到Cu和W的原子序数相差较大,

对Cu-W复合薄膜则运用背散射电子(BSE)成像模式,见图4(b)~图4(d)。图4(a)显示,Cu膜表面呈现柱状晶膜外表层特点,晶界明晰,晶粒较均匀,平均尺寸最大。而如图4(e),W膜晶粒远比Cu膜细

小。图4(b)~图4(d)表明,随W含量提高,复合膜晶粒趋于细化。对比图4(b)与图4(a)可见,Cu-2.6 at.%W复合膜的晶粒明显小于Cu膜。图4(c)表明Cu-6.6 at.%W膜的基体相晶粒尺寸更小,应该指出其BSE像中出现很小的白亮点,对其进行点扫描能谱分析,结果表明W含量仅为6.36 at.%,甚至略

低于该样品平均W含量(6.6 at.%),因此白亮点不是W偏聚相,而是膜表面的微凸起。图4(d)则显示,Cu-16.9 at.%W膜晶粒更加细化,其BSE像衬度不显著,未见明显W偏聚相,这表明其中的Cu和W组元分布均匀,薄膜结构均质化程度较高。

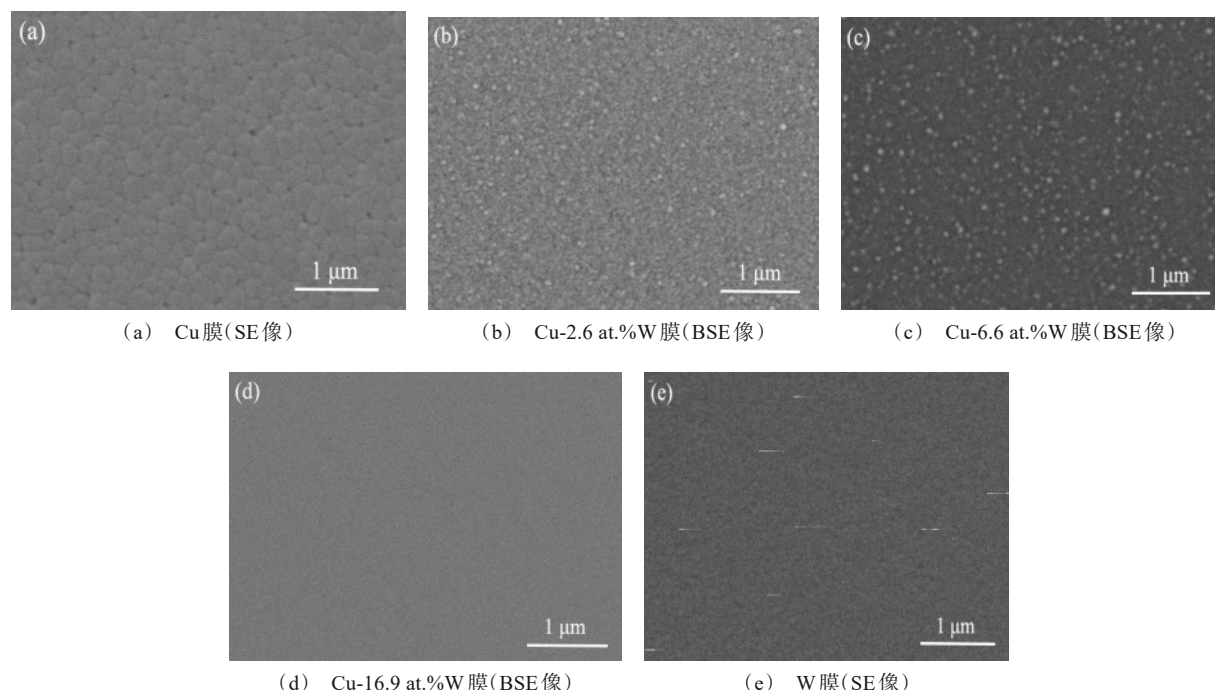


图4 薄膜的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of thin films

## 2.4 Cu-W复合薄膜表面的原子力显微镜分析

Cu-W复合薄膜及Cu和W薄膜表面的原子力显微镜像(AFM)示于图5,扫描选区尺寸( $2 \times 2$ )  $\mu\text{m}^2$ 。AFM测试可获得颗粒平均尺寸、表面光洁度等信息。分析显示,W膜表面的平均颗粒尺寸最小(30 nm)而Cu膜最大(100 nm),含2.6 at.%、6.6 at.%及16.9 at.%W的Cu-W复合膜,表面平均颗粒尺寸分别为48 nm、41 nm及37 nm,即也随W含量提高而减小。而2.2节据XRD谱估算晶粒尺寸,W膜和Cu膜的晶粒尺寸分别为14 nm和50 nm,含2.6 at.%、6.6 at.%及16.9 at.%W的Cu-W复合膜则分别为32 nm、20 nm及16 nm(表1),可见AFM测出的表面平均颗粒尺寸均大于其晶粒尺寸值,且二者变化趋势相同。Roychowdhury T等<sup>[21]</sup>也在磁控溅射的W膜和Cu膜中发现类似现象,并认为这是因

SEM和AFM的统计包括了颗粒,且不易分辨颗粒内的晶界。事实上,AFM成像信号为探针尖端与表面原子之间的作用力,其反映的是表面起伏和表面颗粒信息,而颗粒通常由多个晶粒(微晶体)构成,因此颗粒尺寸一般都大于晶粒。Xie T L等<sup>[22]</sup>对磁控溅射W-Cu膜的研究表明,AFM显示的表面颗粒尺寸变化与XRD谱分析的晶粒尺寸变化规律是相一致的。作者认为,由于AFM观察的表面颗粒包含多个晶粒,而随W含量增加,Cu-W复合膜的晶粒尺寸呈减小趋势,因此相应地,表面颗粒的尺寸也趋减小。实际上,AFM比SEM更能直观且精细地观察薄膜表面形貌。另一方面,AFM像的均方根面光洁度(RMS)分析显示,Cu膜RMS值最大(4.6 nm)而W膜最小(2.5 nm),因此W膜表面比Cu膜平整。含2.6 at.%、6.6 at.%及16.9 at.%W的复合膜的RMS值

分别为 4.4 nm、4.1 nm 及 3.6 nm,说明添加 W 可使 Cu-W 复合膜的表面光洁度得以提高,这明显与 W

先行形核,且其核心对 Cu 原子的扩散产生阻碍密切相关。

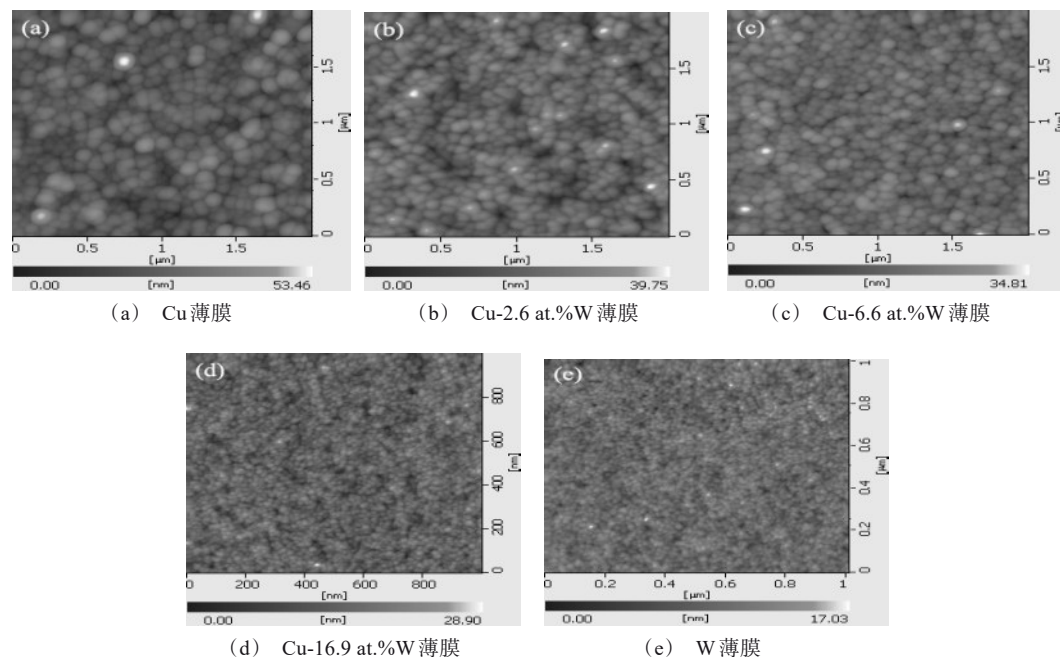


图 5 薄膜表面的原子力显微镜像

Fig.5 AFM surface morphology images of thin films

## 2.5 Cu-W 复合薄膜的性能

Cu-W 复合薄膜属结构—功能型材料,性能评估是其得以应用的依据。图 6 为 Cu-W 复合膜及 Cu 和 W 膜的力学和电学性能测试结果。考虑到常温时 W 为脆性(高于 200 °C, W 才开始从脆性向韧性转变),因此并未对 W 膜进行拉伸试验。由图 6(a) 可看出, Cu 膜的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  值仅 0.29 GPa, 含 2.6 at.%W 的 Cu-W 复合薄膜即增至 0.37 GPa, 说明添 W 使屈服强度提高, 且复合膜屈服强度随 W 含量增加而逐渐增强, Cu-16.9 at.%W 膜达 0.88 GPa。原因在于复合膜中 W 引起的细晶强化, fcc Cu(W) 亚稳固溶体的存在产生亚稳相强化, 以及 W 弥散于 Cu 基体而引起的弥散强化效应。图 6(b) 表明, Cu 膜的裂纹萌生临界应变  $\epsilon_c$  值高达 3.1%, 而 Cu-2.6at.%W 膜即降至 1.81%, 表明含少量 W 即可使复合膜的  $\epsilon_c$  值下降。这是因 W 脆性强, 故即使其含量很低, 复合膜内萌生裂纹的源头即明显增多所致<sup>[23]</sup>。然而随 W 含量增多, 复合膜  $\epsilon_c$  值减小幅度却变缓, 原因在于此时 W 与塑性 Cu 的相互弥散均布程度提高, 图 4(d), 这相当于裂纹源尺寸变小, 从而使  $\epsilon_c$  值下降趋

缓。图 6(c) 显示, W 膜的显微硬度  $H$  值 22.6 GPa 远高于 Cu 膜的 2.6 GPa, 这源于 W 的本征硬度远高于 Cu。Cu-2.6 at.%W 膜  $H$  值 4.1 GPa 即明显高于 Cu 膜, 随 W 含量增加, Cu-16.9 at.%W 膜  $H$  值达 6.5 GPa。原因在于, 高硬度的 W 在复合薄膜内弥散分布, 且添加 W 的细晶化效应增加了强度并促进硬度提高。图 6(d) 则表明, Cu 膜的电阻率  $\rho$  值  $4.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  远低于 W 膜的  $23.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 这是由于 Cu 的本征电阻率低于 W。Cu-2.6 at.%W 膜  $\rho$  值  $12.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  即是 Cu 膜的近 2.8 倍, 随 W 含量增多, Cu-16.9 at.%W 膜  $\rho$  值进一步增至  $48.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 甚至比 W 膜高两倍多。原因在于, 添 W 使复合膜晶粒细化, 这明显增加晶界的密度, 从而导致电子的晶界散射增强、自由程缩短<sup>[24]</sup>。且 Cu 基质膜的导电性对杂质极敏感, 添 W 的掺杂效应也对电子自由程有负贡献, 因此 Cu-W 复合膜的电阻率随 W 含量增多而明显增大。

总体上, Cu-W 复合薄膜的力学和电学性能均明显受 W 含量的影响。相较 Cu 膜, 当 W 含量在 2.6 at.%~6.6 at.% 范围时, 复合膜的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  提高

1.3~2.6倍,硬度 $H$ 提高1.6~2.1倍,裂纹萌生临界应变 $\varepsilon_c$ 则降低42%~67%,电阻率 $\rho$ 增加2.8~5.2倍。W含量为14.2 at.%~16.9 at.%时,性能变化更显著, $\sigma_{0.2}$ 和 $H$ 分别进一步提高到2.9倍和2.4倍以上, $\varepsilon_c$ 的降低率超过71%, $\rho$ 增加8.4倍以上。显然这是因其呈细

纳米晶结构(见2.2节),使得屈服强度更强、硬度更高,但细晶结构所伴随的高晶界密度却使电阻率明显增大。同时,因脆性W含量较多,致其裂纹萌生临界应变值进一步下降。

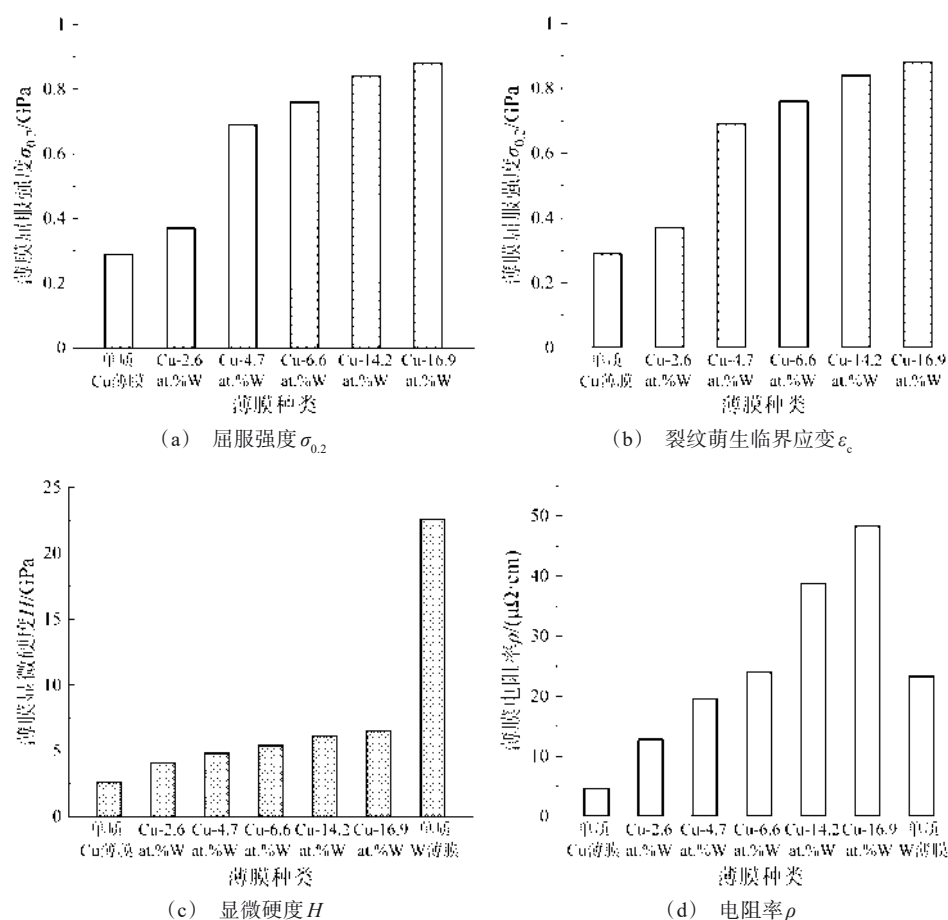


图6 薄膜的性能

Fig.6 Properties of thin films

### 3 结论

用组合靶磁控共溅射工艺制备了Cu-W复合薄膜,考察了W靶的面积占比对复合膜成分的影响,着重对Cu-W复合膜作结构分析、形貌观察及表面光洁度评价,并测试其力学和电学性能,得出以下主要结论:

(1) Cu-W复合薄膜的W含量与组合型靶材的W靶的面积占比呈正相关,随W靶的面积占比从6%提高到30%,复合膜的W含量从2.6 at.%逐渐增至16.9 at.%。复合膜的沉积率与W的面积占比呈

负相关。

(2) Cu-W复合薄膜的结构明显受W含量的影响,复合膜中存在 fcc Cu(W)亚稳固溶体。随W含量从2.6 at.%提高到16.9 at.%,fcc Cu(W)中W的固溶度从1.7 at.%W增至10 at.%W,复合膜的平均晶粒尺寸从32 nm逐渐减小到16 nm,表面趋于光洁平整。

(3) W含量对Cu-W复合薄膜的性能影响显著,随W含量从2.6 at.%增加到16.9 at.%,复合膜的屈服强度由0.37 GPa提高到0.88 GPa,而裂纹萌生临界应变则从1.81%下降至0.83%,显微硬度由



4.1 GPa 提高到 6.5 GPa, 电阻率则从  $12.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  增至  $48.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

### 参考文献

- [1] 陈安琦, 霍望图, 董龙龙, 等. 先进铜钨复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2021, 40(2): 152-160.
- [2] 邓澄, 蒋梦龙, 周圣丰. 激光增材制造纯钨及钨铜复合材料的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(7): 804-809.
- [3] Cao L J, Hou C, Tang F W, et al. Wear-resistance enhancement of nanostructured W-Cu-Cr composites[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 106: 105673.
- [4] 张棣尧, 袁磊, 于景坤. 薄带连铸结晶辊涂层研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 94-99.
- [5] 邓楠, 梁淑华, 李建强. 基于机器学习的间歇式电沉积制备 W@Cu 核-壳粉体模型的构建与应用[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(1): 20-27.
- [6] Zhao Z, Tang F W, Hou C, et al. Uncover the mystery of interfacial interactions in immiscible composites by spectroscopic microscopy: A case study with W-Cu[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 126: 106-115.
- [7] Zhao J T, Zhang Y Z, Yuan H Z, et al. Alloying effects on ductility of nanostructured Cu-X (X=Zr and W) thin films[J]. Scripta Materialia, 2018, (152): 146-149.
- [8] Chu J P, Lin C H, John V S. Barrier-free Cu metallization with a novel copper seed layer containing various insoluble substances[J]. Vacuum, 2009, 83(3): 668-671.
- [9] Beainou R E, Martin N, Potin V, et al. W-Cu sputtered thin films grown at oblique angles from two sources: Pressure and shielding effects[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, (343): 153-159.
- [10] Ai Y P, Xie S K. Cu-W film structure influenced by  $\text{Ar}^+$  energy and low-energy beam flow bombard during preparation by two-ion-beam sputtering[J]. Surface Review and Letters, 2020, 27(11): 2050002.
- [11] Zhao J T, Zhang J Y, Hou Z Q, et al. The W alloying effect on thermal stability and hardening of nanostructured Cu-W alloyed thin films[J]. Nanotechnology, 2018, 29(19): 195705.
- [12] Thomas K, Taylor A A, Raghavan R, et al. Microstructure and mechanical properties of metastable solid solution copper-tungsten films[J]. Thin Solid Films, 2017, 64: 82-89.
- [13] Yang M Z, Xie T L, Fu L C, et al. Electric transmission behavior of self-assembled Cu-W nano multilayers[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2021, 31: 25-32.
- [14] 田爽, 田娜娜, 张从林, 等. 脉冲电子束作用下 Cu-W 互不固溶体系固溶拓展研究[J]. 核技术, 2022, 45(12): 120501.
- [15] 王寒玉, 李彩, 赵臻, 等. 基于纳米活性结构的不互溶 W-Cu 体系直接合金化及其热力学机制[J]. 金属学报, 2023, 59(5): 679-692.
- [16] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 524-527.
- [17] Niu R M, Liu G, Wang C, et al. Thickness dependent critical strain in submicron Cu films adherent to polymer substrate[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(16): 161907.
- [18] 陈明, 王君, 陈长琦, 等. 基于 Sigmund 理论的溅射产额计算及分析[J]. 真空, 2007, 44(2): 44-46.
- [19] 潘金生, 全健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 101-102.
- [20] Bangert H, Eisenmenger-Sittner C, Bergauer A. Deposition and structural properties of two-component metal coating for tribological applications[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 80(1): 162-170.
- [21] Roychowdhury T, Shah D, Jain V, et al. Multi-instrument characterization of HiPIMS and DC magnetron sputtered tungsten and copper films[J]. Surface and Interface Analysis, 2020, 52(7): 433-441.
- [22] Xie T L, Fu L C, Gao B L, et al. The crystallization character of W-Cu thin films at the early stage of deposition[J]. Thin Solid Films, 2019, 690(30): 137555.
- [23] Wang Y L, Wang B E, Liang S H, et al. Simulation of meso-scale accumulated damage and induced crack behaviors of Cu-W alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(6): 1469-1473.
- [24] Wang X R, Wei S Z, Pan K M, et al. Electrical conductivity models and theoretical value calculation of W-Cu alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(1): 33-38.