

(16) 525-529

# 用于微机械器件的 Fe-Ni 合金电镀沉积膜的性能\*

TH-  
TQ15

陈 焱 张轩雄 熊幸果 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

**摘 要** 结合 Si 体微机械技术和电镀技术加工出 Fe-Ni/Cu/Si 复合悬臂梁, 其中 Fe-Ni 膜厚 3  $\mu\text{m}$ , Cu 膜厚 0.2  $\mu\text{m}$ . 利用共振法首次测出在 1.3 Pa 气压下, 复合悬臂梁中 Fe-Ni(Fe 64, Ni 36, 质量分数, %, 下同) 电镀沉积膜的内耗为  $10^{-3}$ . 利用自行设计的微力 / 微位移天平法, 测出 Fe-Ni(Fe 57, Ni 43)/Cu/Si 复合悬臂梁的 Young's 模量为  $1.0 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ . Fe-Ni 电镀沉积膜的内应力随膜中 Fe 含量的增加先是增大然后减小, 在 Invar 合金 (Fe 64, Ni 36) 成分附近达到最大约 300 MPa. Fe-Ni 电镀膜的热膨胀系数与膜中 Fe 含量关系则与内应力相反, 但与合金体材料变化趋势一致, 在 Invar 合金成分附近达到最小, 其值高于相应成分的合金体材料, 约  $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ .

**关键词** 微机械, Fe-Ni 合金电镀沉积膜, 内应力, 热膨胀系数, Young's 模量, 内耗

**中图分类号** TQ153.2, O484.4

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2000)05-0525-05

## CHARACTERISTICS OF Fe-Ni ALLOY DEPOSITS FOR MEMS APPLICATIONS

CHEN Yao, ZHANG Xuanxiong, XIONG Xingguo, WANG Weiyuan

Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

Correspondent: CHEN Yao, Tel: (021)62511070, Fax: (021)62513510, E-mail: sensor@itsvr.sim.ac.cn

Manuscript received 1999-06-25, in revised form 2000-01-18

**ABSTRACT** The Fe-Ni/Cu/Si composite cantilevers were made with the combination of bulk-silicon micromachining technology and electrodeposition technology. Using the composite cantilever, the internal friction and Young's modulus of Fe-Ni deposit were measured. The internal friction of Fe-Ni deposit (Fe 64, Ni 36, mass fraction, %) is about  $10^{-3}$  under resonant frequency 247 Hz and vacuum 1.3 Pa. Based on home-made load-deflection balance method, the Young's modulus of composite cantilever (Fe 57, Ni 43, mass fraction, %) was measured to be  $1.0 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ . Average internal stress of Fe-Ni deposits increases with Fe content up to a maximum of about 300 MPa at 64% Fe, then decreases with Fe content. On the contrary, thermal expansion coefficients (TECs) of Fe-Ni deposits decrease with Fe content down to a minimum of about  $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  near the composition of Invar alloy. TECs of Fe-Ni deposits change with the same trend as those of bulk Fe-Ni alloys, although TECs of Fe-Ni deposits were higher than those of bulk Fe-Ni alloys near the Invar composition.

**KEY WORDS** microelectromechanical system (MEMS), Fe-Ni alloy deposit, internal stress, thermal expansion coefficient (TEC), Young's modulus, internal friction

近年来, Fe-Ni 合金受到了微机械器件工作者的重视<sup>[1,2]</sup>. 一方面, 由于以 Si 微机械加工技术为基础的微电子机械系统 (MEMS) 的发展, 金属的电镀也成为表面微机械加工技术中行之有效的的手段之一; 另一方面, 用电镀的方法制作 MEMS 的金属结构部件大都用 Si 作衬底, 其热膨胀系数与 Si 相差很大, 容易造成 MEMS 系统失效, 而 Fe-Ni 合金 (Fe 64, Ni 36, 质量分数, %, 下同;

又称 Invar 合金) 具有低弹性模量温度系数和低膨胀系数, 其膨胀系数  $\alpha$  与微机械器件中常用的 Si 单晶相近 ( $\alpha_{\text{Si}}$  约  $2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ), 所以是一种理想的电镀合金材料. 然而电镀沉积膜材料有其特殊性, 其性能与冶金体材料相比有何变化值得研究, 加之常规的测试方法不能用于膜材料的性能测试, 所以需同时发展出一套测试薄膜材料性能的有效方法. 本文利用悬臂梁共振法、自行设计的微力 / 微位移天平法和 X 射线衍射技术等对接近 Invar 组分的电镀沉积膜的内耗、Young's 模量、内应力和热膨胀性能进行了测定, 为今后利用 Fe-Ni 合金材料制作 MEMS 器件作准备.

\* 收到初稿日期: 1999-06-25, 收到修改稿日期: 2000-01-18

作者简介: 陈 焱, 女, 1971 年生, 博士生

## 1 实验方法

### 1.1 电镀液组分和 Fe-Ni 沉积膜制备

在抛光的单晶 Si 片上, 用离子束辅助沉积溅射一层厚约  $0.2 \mu\text{m}$  的 Cu 作为电镀种子层, 然后用改进的 Watts 电镀液将 Fe-Ni 合金镀在 Cu 上, 电镀电源为多波形脉冲直流电源, 具体工艺和控制已在前文中报道<sup>[3]</sup>. 改进的 Watts 电镀液组成如下:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10—100 g/L;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1—5 g/L;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10—60 g/L;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 40—50 g/L; 抗坏血酸 3—4 g/L; 糖精 5—10 g/L; 十二烷基硫酸钠 0.2—0.4 g/L; 柠檬酸三钠 15 g/L; 温度 40—70 °C, pH 值 4; 电流密度  $0.5—4.0 \text{ A/dm}^2$ .

电镀膜的成分用 X 射线荧光分析法测定. 文中所有用作测试样品的 Fe-Ni 膜厚均为  $3 \mu\text{m}$ .

### 1.2 测试样品制备

用于沉积膜 Young's 模量和内耗测试的样品, 是一个结合 Si 微机械体加工技术和电镀工艺制成的 Fe-Ni/Cu/Si 的复合梁, 复合梁结构示意图如图 1 所示.

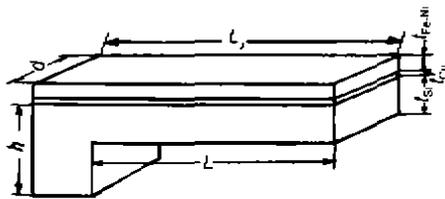
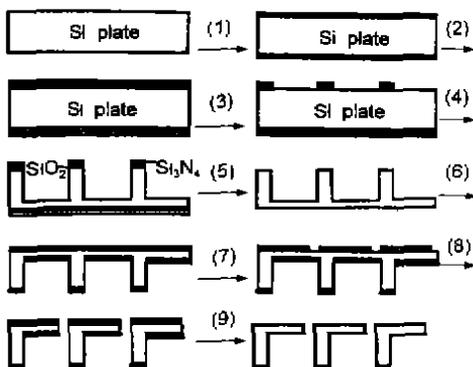


图 1 Fe-Ni/Cu/Si 复合梁示意图

Fig.1 Schematic of Fe-Ni/Cu/Si composite cantilever

单晶硅悬梁工艺流程为:



其中, (1) 为双面湿氧化, (2) 为 LPCVD 沉积  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (3) 为  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  光刻成凹坑图形, (4) 为 KOH 腐蚀 Si 凹坑, (5) 为去除  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (6) 为重新热氧化, (7) 为光刻悬臂梁图形, (8) 为 KOH 腐蚀出悬臂梁, (9) 为除  $\text{SiO}_2$ .

先介绍制作单晶硅梁的工艺. 所用材料是双面抛光的硅片 (厚约  $500 \mu\text{m}$ ). 在双抛硅片上热氧化厚  $0.2 \mu\text{m}$  的  $\text{SiO}_2$ , 再用 LPCVD 沉积  $0.2 \mu\text{m}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作掩模. 光刻

出悬臂梁背面凹坑图形, 然后在 50%KOH 溶液 (50 °C) 中腐蚀深约  $455 \mu\text{m}$ : 去除掩模, 重新热氧化, 第二次光刻出悬臂梁结构正面图形, 然后在 KOH 溶液中腐蚀释放出悬臂梁, 最后去除  $\text{SiO}_2$ . 测量 Young's 模量和内耗的样品是在单晶硅梁表面, 用离子束辅助沉积  $0.2 \mu\text{m}$  的 Cu 膜作为电镀种子层, 将 Fe-Ni 合金镀在 Cu 膜上, 由此形成的 Fe-Ni/Cu/Si 复合悬臂梁. 这种复合梁的支承块宽且厚, 支承处的能量耗散可以忽略不计, 非常适合测试薄膜材料的内耗性能.

### 1.3 Young's 模量测试装置

Young's 模量测试装置是基于微力 / 微位移原理<sup>[4]</sup>自行设计、开发的. 装置由可施加微力的探针台和用于测量微力、微位移的精密天平组成. 探针台可使探针在 X, Y, Z 三个方向上定位. 长焦距显微镜用于观察样品接触, 便于操作. 在微力作用下, 悬臂梁发生微小位移, 此时力 - 位移之间存在线性关系, 即

$$y = -FL^3 / (3EJ_2) \quad (1)$$

式中,  $E$  为材料的 Young's 模量,  $J_2$  为悬臂梁的惯性矩,  $L$  为悬臂梁的长度. 测试装置的力分辨率取决于天平的灵敏度, 位移分辨率取决于天平结构常数. 在本装置中力分辨率为  $1 \mu\text{N}$ , 位移分辨率优于  $5 \mu\text{m}$ . 为减小来自探针非刚性造成的位移误差, 可先在不样品情况下测得位移测量的系统误差, 然后在实际测量中将它扣除.

### 1.4 其他性能测试

Fe-Ni 合金沉积膜的内应力用 X 射线平移法测定. 先测出 Cu/Si 片、Fe-Ni/Cu/Si 片的弯曲曲率, 再结合 Stoney<sup>[5]</sup> 方程计算出内应力. 测试用样品为电镀结束后再放置 2100 h 的样品. Fe-Ni 合金沉积膜的膨胀系数用 X 射线衍射法测定. 将 4 种不同成分的 Fe-Ni 合金沉积膜从 Si 基底上剥离, 然后置于旋转靶高温 X 射线衍射仪中测量从室温至  $T=400 \text{ °C}$  的衍射图谱<sup>[6]</sup>, 计算出各个温度下的点阵常数进而算出热膨胀系数, 同时也给出了合金膜的相组成.

沉积膜内耗用共振法测定<sup>[7]</sup>. 本文利用静电激励使复合梁产生振动, 然后用电容传声器检测电容. 测试时的真空度为  $1.3 \text{ Pa}$ .

## 2 实验结果

### 2.1 沉积膜内应力

Fe-Ni 合金电镀沉积膜的内应力是张应力. 图 2 是在不同沉积条件下, Fe-Ni 电镀沉积膜张应力随沉积膜成分的变化关系. 其中也给出了另一作者的结果<sup>[8]</sup>. 可见, 当电流密度在  $1.6—3.0 \text{ A/dm}^2$  之间变化时, 张应力主要由沉积膜成分决定. 随着 Fe 含量的增加, 张应力增大. 在 Invar 合金成分附近张应力达到峰值  $230—330 \text{ MPa}$ . 当 Fe 含量继续增加时, 张应力不断减小. 在相同组分下, 随

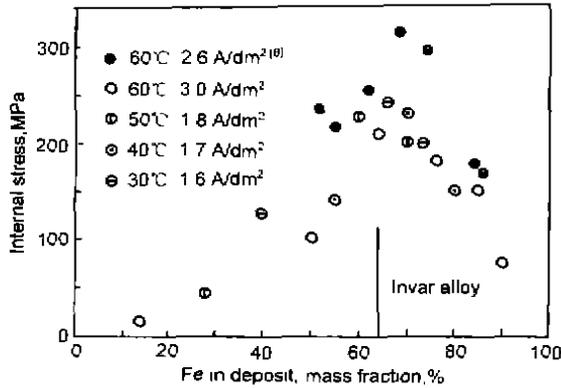


图 2 合金成分和沉积条件对电镀 Fe-Ni 沉积膜张应力的影响  
Fig.2 Dependence of internal stress on deposit composition and deposition condition

温度增高，沉积膜张应力略有减小。值得指出的是纯铁或纯镍的沉积膜的张应力远低于合金沉积膜张应力。

2.2 热膨胀特性

图 3 给出了电镀 Fe-Ni 沉积膜的线膨胀系数随成分的变化关系。计算时，均以室温 (20 °C) 为标准。作为对比，体材料的膨胀系数曲线 [9] 和用激光干涉法以及 X 射线法测定的 Fe-Ni 合金电镀沉积膜的膨胀系数曲线 [2,10] 也同时给出。可见，电镀膜材料的膨胀系数变化趋势与体材料相近。体材料的膨胀系数曲线在 Invar 合金成分附近 (Fe 64—69)，存在一个极小值，电镀膜材料的膨胀系数同样行于其它成分的热膨胀系数，但比体材料略高。

表 1 示出 X 射线衍射法测得的 Fe-Ni 合金 (Fe 38—69) 的相组成和文献结果 [10,11]。值得注意，未经过退火处理的 Invar 合金成分附近的沉积膜是 bcc 和 fcc 两相的混合物，而经过退火处理后呈现出单一的 fcc 相，而且

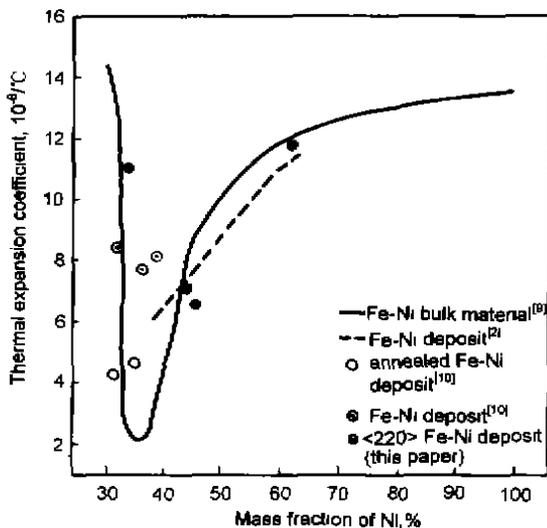


图 3 Fe-Ni 合金成分对电镀 Fe-Ni 合金沉积膜膨胀系数的影响  
Fig.3 Effects of Fe-Ni alloy composition on thermal coefficients of expansion of deposits

表 1 电镀 Fe-Ni 沉积膜 Fe 含量、相组成及热膨胀系数  
Table 1 Content of iron, phases and thermal expansion coefficients of electrodeposited Fe-Ni alloy

Mass fraction of iron,%	Phase	$\alpha, 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
68.0 <sup>[10]</sup>	fcc + bcc	8.4
66.4	fcc + bcc	11.0
64.0 <sup>[10]</sup>	fcc + bcc	7.7
65.0* <sup>[10]</sup>	fcc	4.6
69.0* <sup>[10]</sup>	fcc	4.2
56.0	fcc	7.0
54.4	fcc	6.5
37.6	fcc	11.5
100(iron) <sup>[11]</sup>	bcc	12.0
0 (nickel) <sup>[11]</sup>	fcc	13.0

\* Annealed at 680 °C

其热膨胀系数接近体材料。随着 Fe 含量不断减小 (Fe 38—56)，未经过退火处理的沉积膜也呈现出单一的 fcc 相，其热膨胀系数与相应成分的体材料非常接近。这些结果也可从图 3 中看出。

2.3 Young's 模量

图 4 为 Fe-Ni/Cu/Si 复合梁的力 - 挠度特性曲线图。梁的尺寸如下： $L=15\text{ mm}$ ， $d=4.5\text{ mm}$ ， $L_1=22\text{ mm}$ ， $h \approx 500\text{ }\mu\text{m}$ ，Si 梁厚度  $t_{\text{Si}}=26\text{ }\mu\text{m}$ ，Cu 层厚度  $t_{\text{Cu}}=0.2\text{ }\mu\text{m}$ ，Fe-Ni 金属层厚度  $t_{\text{Fe-Ni}}=2\text{ }\mu\text{m}$ 。由直线斜率和梁的尺寸可算出 Fe-Ni(Fe 57, Ni 43)/Cu/Si 复合材料的 Young's 模量为  $1.0 \times 10^{11}\text{ N/m}^2$ 。类似组分 (Fe 55—70) 体材料的 Young's 模量为  $(1.33\text{—}1.50) \times 10^{11}\text{ N/m}^2$  [9] 或  $1.40 \times 10^{11}\text{ N/m}^2$  [12]。考虑到电镀沉积膜缺陷较多、较疏松以及本文中复合材料界面的存在，其 Young's 模量较体材料略小。

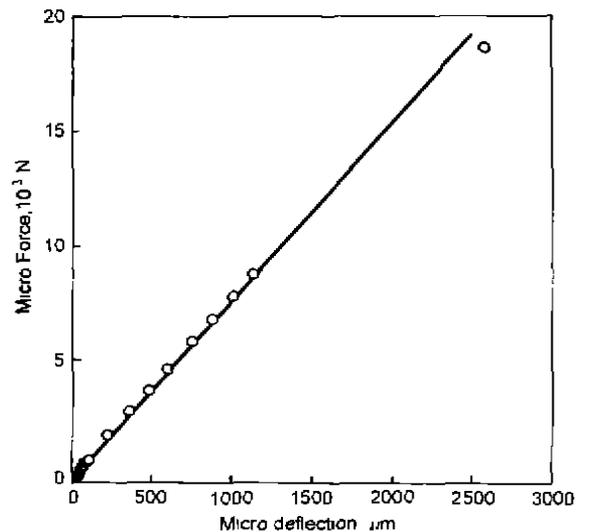


图 4 (Fe57-Ni43)/Cu/Si 复合梁的力 - 挠度特性曲线  
Fig.4 Relationship of (Fe57-Ni43)/Cu/Si composite cantilever between micro force and micro deflection

## 2.4 内耗特性

图 5 为 (Fe64-Ni36)/Cu/Si 复合梁的内耗图谱, 复合梁的尺寸为  $L=16\text{ mm}$ ,  $d=4.5\text{ mm}$ ,  $L_1=22\text{ mm}$ ,  $h\approx 500\text{ }\mu\text{m}$ ,  $t_{\text{Si}}=45\text{ }\mu\text{m}$ ,  $t_{\text{Cu}}=0.2\text{ }\mu\text{m}$ ,  $t_{\text{Fe-Ni}}=3\text{ }\mu\text{m}$ . 为用于以下计算, 图中也给出了单晶 Si 悬臂梁和 Cu/Si 复合梁的内耗图谱. 可见, 合金沉积前单晶 Si 梁的内耗在整个实验温度范围内处于  $10^{-6}$  的量级, 且由于热弹性耗散而随温度的升高稍有增大. 在单晶 Si 梁上表面沉积  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  Cu 膜后, Cu/Si 复合梁的内耗仍近似于单晶 Si 梁, Cu 膜的影响可忽略. 但是, 在 Cu 膜上镀  $3\text{ }\mu\text{m}$  的 Fe-Ni 合金沉积膜后, 内耗大大增加, 在  $313\text{ K}$  附近出现一个峰值.

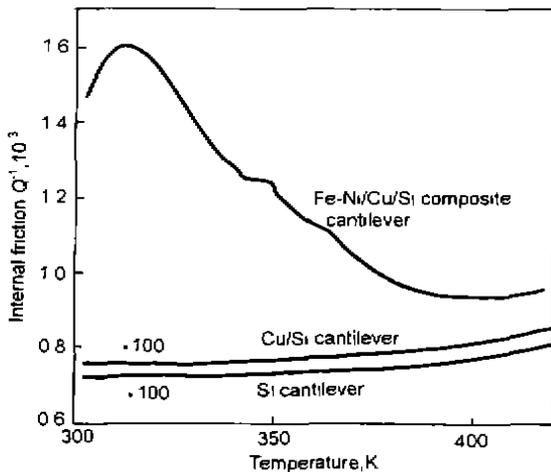


图 5 (Fe64-Ni36)/Cu/Si 复合梁内耗图谱

Fig.5 Relationship of Fe64-Ni36 deposit/Cu/Si composite cantilever between internal friction and temperature under resonant frequency 247 Hz and vacuum 1.3 Pa

## 3 讨论

(1) 图 2 的结果只是反映了膜中内应力 (或本征应力) 随膜成分和电镀条件的变化关系. 实验中已经排除了各种外应力 (或非本征应力), 如衬底、微裂纹和时效等的影响. 当膜厚小于  $50\text{ nm}$  时, 膜中 Ni 和 Fe 组分沿纵向分布不均匀, 加上膜与衬底晶格失配, 严重影响了膜中应力 [13]. 本文所用膜厚  $3\text{ }\mu\text{m}$ , 即膜中微裂纹开始衍生的临界厚度 [14], 远超过膜的应力受衬底影响的厚度. 事实上本文 SEM 下未观察到微裂纹. 电镀 Fe 膜的晶粒尺寸在沉积后  $20\text{ h}$  内减小. 在随后  $2100\text{ h}$  内增大, 然后不再变化 [15]. 本文的内应力数据都是在膜样品放置  $2100\text{ h}$  后测得, 可以排除晶粒尺寸对应力的影响, 所以图 2 的应力只是膜的内应力. 图中文献 [8] 的数据 (合金膜厚  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) 与本文结果相符也说明实验和推论的可靠性.

(2) 图 3 说明, 不同测试方法测出的电镀合金膜的热膨胀系数变化规律与体材料相近, 即在 Invar 合金成分附近的膨胀系数低于其他成分的膨胀系数. 不同之处是电镀

Invar 合金膜的膨胀系数要稍高于 Invar 合金体材料的膨胀系数, 结合图 2 结果, 电镀合金膜的内应力在 Invar 合金成分附近有极大值, 随电镀温度升高略有减小. 据此可以肯定, 如对电镀合金膜进行退火处理, 可以减小其内应力和热膨胀系数, 并使后者接近体材料. 文献 [10] 的结果证实退火的电镀膜材料的热膨胀系数比未退火的样品低, 但是否仍具有较体材料宽的组分范围则有待以后研究.

(3) 曾用微力/微位移天平法测定过 (110) 单晶 Si 梁的力-挠度特性曲线, 算得 Si 的 Young's 模量为  $(1.58-1.64)\times 10^{11}\text{ N/m}^2$  [4], 与文献报道结果非常接近. 因此本文测得的 Fe-Ni/Cu/Si 复合材料的 Young's 模量有其可靠性. 但用微力/微位移法测试还无法解析出 Fe-Ni 电镀沉积膜本身的 Young's 模量, 有待以后研究.

(4) 据文献 [12], 复合梁的内耗有如下关系

$$Q_{f/s}^{-1} = Q_s^{-1} + 3Q_f^{-1} \left( \frac{t_f E_f}{t_s E_s} \right) \quad (2)$$

其中  $Q^{-1}$  是内耗,  $t$  是厚度,  $E$  是材料 Young's 模量; 下标 f/s 代表复合梁, f 代表 Fe-Ni 沉积膜, s 代表 Si 悬臂梁. 本实验中, Si 悬臂梁的内耗大约是复合梁的 1%, 所以式 (2) 可简化为

$$Q_{f/s}^{-1} = 3Q_f^{-1} \left( \frac{t_f E_f}{t_s E_s} \right) \quad (3)$$

根据图 5 中沉积膜和 Si 梁的具体尺寸, 以及文献报道  $E_f = (1.33-1.50)\times 10^{11}\text{ N/m}^2$  [9] 或  $1.40\times 10^{11}\text{ N/m}^2$  [12],  $E_s = 1.60\times 10^{11}\text{ N/m}^2$  [4], 可计算出在  $1.3\text{ Pa}$  气压下 (Fe 64-Ni 36) 沉积膜的内耗值约为  $10^{-3}$ .

(5) 在 MEMS 和传统的仪器仪表领域中, 常用机械品质因子  $Q$  来描述元器件的能量损耗特性, 即阻尼特性. 针对元器件不同的功能, 对其机械品质因子的要求也不一样, 有的需要  $Q$  值高, 有的需要  $Q$  值低. 决定  $Q$  值的能量损耗机制可大致归结为: (a) 周围环境能量损耗; (b) 承载基座能量损耗; (c) 材料的内耗. 环境和承载基座的能耗可以通过改进元器件的结构设计来调整, 而材料内耗只由选材决定, 是元器件的固有品质. 所以, 了解所用材料的内耗特性显得非常重要. 不同的能量损耗机制可用相应的机械品质因子  $Q_i$  来描述. 这样, 元件总的机械品质因子  $Q_{\text{tot}}$  可表示为 [16]

$$\frac{1}{Q_{\text{tot}}} = \sum_i \frac{1}{Q_i} \quad (4)$$

显然, MEMS 或元件总的机械品质因子  $Q_{\text{tot}}$  必然低于所用材料的机械品质因子. 本文结果显示, Fe-Ni 沉积膜在 Invar 成分附近可以做到具有与单晶 Si 相近的热膨胀系数, 内耗较高, 机械品质因子较低约为  $10^3$ , 满足低膨胀系数和低机械品质因子的要求. 如何制备低膨胀系

数、高机械品质因子的材料，有待以后研究。

感谢通用汽车公司张世加和邱霞虹博士在实验中给予有益的指导，以及南京大学物理系严峰博士在内耗测试中的帮助。

#### 参考文献

- [1] Hirano T, Fan L S, Gao J Q, Lee W Y. *J MEMS*, 1998; 7: 149
- [2] Toshiki H, Fan L S. *SPIE Proc*, 1996; 2879: 252
- [3] Chen Y, Wang W Y. *J Funct Mater Devices*, 1999; 5: 147  
(陈 焱, 王清源. 功能材料与器件学报, 1999; 5: 147)
- [4] Xiong X G, Zhou Q, Lu D R, Wang W Y. *SPIE Procee*, 1997; 3223: 294
- [5] Stoney G G. *Proc Roy Soc*, 1921; A82: 172
- [6] Guo C L, Guo R F, Huang Y H. *Chin Sci Bull*, 1996; 41(9): 851  
(郭常霖, 郭荣发, 黄月鸿. 科学通报, 1996; 41(9): 851)
- [7] Kurl H. *Stress Wave in Solid*. Beijing: Science Press, 1958: 122  
(考尔斯基 H. 固体中的应力波. 北京: 科学出版社, 1958: 122)
- [8] Grimmett D L, Schwartz M, Nobe K. *J Electrochem Soc*, 1993; 140: 977
- [9] Group of "Hardbook of Expansion Alloys". *Handbook of Expansion Alloys*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1979: 19  
(膨胀合金手册编写组. 膨胀合金手册. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 19)
- [10] Grimmett D L, Schwartz M, Nobe K. *J Electrochem Soc*, 1993; 140(4): 973
- [11] Weast R C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 59th ed, D193, CRC Press, 1978: 564
- [12] Pelosin V, Badawi K F, Branger V. *Appl Phys Lett*, 1995; 66(6): 691
- [13] Henstock M E, Spencer-Timms E S. *Trans Inst Met Finish*, 1963; 40: 179
- [14] Czerwinski F. *Thin Solid Film*, 1996; 280: 202
- [15] Safranek W H. *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*. 2nd ed, Orlando, Florida, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986: 211
- [16] Tilmans Harrie A C, Elwenspoek M, Fluitman Jan H J. *Sens Actuators*, 1992; A30: 35