

基于稳定固溶体团簇模型的含氮铜合金薄膜

郑月红^{1,2}, 张娜¹, 李晓娜², 利助民², 董闯², 喇培清¹

(1.兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2.大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: **目的** 制备结构和性能稳定的含氮铜合金薄膜, 提高铜合金的硬度。**方法** 基于稳定固溶体团簇模型在 Cu-Ni 基合金成分设计方面的研究, 进一步利用 Nb 与 N 相对较大的负混合焓以及 Ni 的作用, 将 N 带入 Cu 中, 达到稳定 N 的目的。采用磁控溅射方法在 N₂/Ar 比为 1/30 的气氛中制备了 Si(100)基 Cu-Ni-Nb-N 四元合金薄膜和参比样品, 并通过电子探针、X 射线衍射仪和透射电子显微镜分别分析了薄膜的成分、结构和膜-基界面, 采用双电测四探针测量仪和超轻微载荷努氏硬度计测量了薄膜的电阻率和硬度。**结果** 与 Cu(N)薄膜相比, 四元合金薄膜具有更好的结构稳定性和更高的硬度。溅射态时, 四元薄膜由铜的纳米柱状晶和少量 NbN 组成, 硬度均在 5 GPa 左右。550 °C/1 h 退火后, 薄膜致密度好, 部分 N 能以 NbN 化合物的形式稳定存在于薄膜中, 大部分薄膜的硬度在 3 GPa 以上, 并且具有较好的导电性。**结论** 采用稳定固溶体团簇模型选择固氮元素, 能够制备出综合性能较好的含氮铜合金薄膜, 为其进一步用于铜及其合金的表面改性奠定了基础。

关键词: 铜合金; 磁控溅射; 合金薄膜; 团簇模型; 硬度; 电阻率

中图分类号: TG174.4; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0075-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.009

Nitrogenous Copper Alloy Thin Films Based on Stable Solid Solution Cluster Model

ZHENG Yue-hong^{1,2}, ZHANG Na¹, LI Xiao-na², LI Zhu-min², DONG Chuang², LA Pei-qing¹

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beam, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: In order to prepare nitrogen-containing copper alloy films with stable structure and performance, and then improve the hardness of copper alloys, the relatively large negative mixing enthalpy between Nb and N and the effect of Ni were utilized to bring N into Cu to achieve the purpose of stable existence of N, which based on previous research of the stable solid solution cluster model in the composition design of Cu-Ni-based copper alloys. Cu-Ni-Nb-N quaternary alloy thin films and

收稿日期: 2020-02-15; 修订日期: 2020-04-15

Received: 2020-02-15; Revised: 2020-04-15

基金项目: 大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室开放课题项目 (KF1803)

Fund: Supported by the Open Project of Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian University of Technology), Ministry of Education (KF1803)

作者简介: 郑月红 (1986—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能薄膜材料的结构和性能。邮箱: zhengyuehong1986@126.com

Biography: ZHENG Yue-hong (1986—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: structure and properties of functional films. E-mail: zhengyuehong1986@126.com

引文格式: 郑月红, 张娜, 李晓娜, 等. 基于稳定固溶体团簇模型的含氮铜合金薄膜[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 75-80.

ZHENG Yue-hong, ZHANG Na, LI Xiao-na, et al. Nitrogenous copper alloy thin films based on stable solid solution cluster model[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 75-80.

reference samples were prepared by magnetron sputtering on Si (100) substrates in an atmosphere where the N_2/Ar ratio was 1/30. Then the composition, structure and film-substrate interface of films were analyzed by EPMA, XRD and TEM, respectively, and the resistivity and hardness was measured by double-electric four-probe instrument and super-light-load Nodule hardness tester. Compared with Cu(N) films, quaternary alloy films exhibit better structural stability and higher hardness. The as-deposited quaternary thin films are composed of nanoscale columnar crystals of copper and a small amount of NbN, and their hardness values are about 5 GPa. After annealing at 550 °C for 1 h, the films show good densification, part of N can exist stably in the form of NbN compound, the hardness of most of the films is above 3 GPa, simultaneously, these films exhibit good conductivity. Therefore, the stable solid solution cluster model can be used to select the nitrogen fixation elements, and the nitrogen-containing copper alloy films with good comprehensive performance can be prepared, which lays a foundation for their further application in the surface modification of copper and its alloys.

KEY WORDS: copper alloy; magnetron sputtering; alloy thin film; cluster model; hardness; electrical resistivity

铜材料因为具有良好的导电、导热性能,是应用最为广泛的材料之一^[1-4],但铜及其合金硬度较低,因此该材料不能在高强度条件下服役。提高铜的硬度通常是引入合金元素,但必然会牺牲其低电阻率^[5],况且大多数用于提高铜硬度的合金元素(如Cr、Mo等),在铜中的室温固溶度都很小或不存在^[6],因此这类强化元素的添加量通常为1%左右,对硬度的提高不明显。若大量添加这类元素,采用传统的熔炼方法制备合金时,根本无法固溶或弥散分布在铜中,而是以团状聚集的状态存在,这样会导致合金硬度不均匀,同时大大提高其电阻率。基于此,提高Cu硬度的同时,兼顾其导电性能,最好的方法还是对Cu进行表面处理。

目前,国内外用于铜合金表面强化的技术主要有以下几种:电镀、热喷涂、热化学反应、激光熔覆、辉光放电渗硫等^[7-10]。其中电镀是较为常用的方法。Matsuyama等^[7]在结晶器上制备了Ni-Co-W镀层,从而改善了结晶器的耐磨、耐热及抗热震性能。杨杰等^[8]在纯铜基体表面电镀了Ni-P合金,合金镀层在400 °C热处理后,其硬度比纯铜的硬度提高了接近10倍,并且其磨损体积小,耐磨性好。虽然镀层可以改善表面性能,但该方法存在着镀层生长速度慢、镀层附着性差、制备过程存在环保问题等缺点^[9]。热喷涂技术相较镀层技术,能够极大地提高涂层在基体上的附着性和生长效率,但仍然以机械结合为主,在长期的冷热疲劳作用下,还是容易发生起皮剥落的现象。热化学反应也同样面临涂层与基体结合强度低、涂层致密度不高等问题。激光熔覆和辉光放电渗硫虽然可以避免涂层与基体结合强度低的问题,但是表面改性层的厚度无法控制,况且铜基材料的热导率相对较高,易使激光产生反射现象,因此激光熔覆制备涂层过程难以实现,而渗硫过程中则易产生对人体和环境有害的物质^[10]。

除了上述提到的表面处理方法,在其他的合金体系中(如钢中),较为常用的方法是进行表面高温气体渗氮或低温离子渗氮,来提高表面硬度和耐磨性。

但是铜在渗氮过程中,N首先以间隙固溶的方式进入铜晶格,固溶到一定含量时,生成反 ReO_3 结构的 Cu_3N ^[11-13],随着N含量的增加,铜晶格体积逐渐膨胀,使后续的N很难进入铜内部,从而导致渗氮层很浅。更糟糕的是,氮化形成的Cu-N化合物热分解温度较低,在100~470 °C^[12-17]温度下就会发生分解。而在常规渗氮工艺中,即使是低温渗氮,其温度通常也在480~550 °C。可见传统的渗氮工艺也不适用于纯铜的表面强化。

鉴于合金化和表面处理中存在的问题,本文引入稳定固溶体团簇模型来控制合金元素的含量和分布,再在含氮的气氛中制备薄膜,旨在利用合金元素的亲氮作用,将氮固定在铜中。前期研究中发现,基于稳定固溶体团簇模型设计的Cu-Ni-M(M=Cr、Mo、Nb和Cr+Fe等)合金,当M/Ni比例小于或等于1:12时,难溶元素M以团簇 $[M-Ni_{12}]$ (M原子为中心,Ni原子为壳层)的形式固溶铜中;而当M/Ni比例大于1:12时,可实现合金元素弥散析出。即采用团簇比例的添加方法,通过Ni元素的作用,可将难溶于铜的合金元素均匀分布在铜中。这一合金设计理论在文献[18]中有详细的叙述。在此基础上,可进一步选择亲氮的第三组元M,如Nb(该元素与N的强负混合焓为-174 kJ/mol)^[19],借助M将N弥散均匀分布于铜中稳定存在。

因此本文预采用稳定固溶体团簇模型选择合金元素及其比例,利用Nb与N相对较大的负混合焓以及Ni的作用,在含氮的气氛中,用磁控溅射法制备铜合金薄膜,旨在将N稳定在Cu中,进而得到综合性能优良的含氮铜合金薄膜,为其在铜及铜合金表面的应用奠定基础。

1 试验

1.1 薄膜的制备

采用JGP450三靶磁控溅射系统,在 $N_2:Ar$ 比为1:30的气氛中制备Si(100)基Cu-Ni-Nb-N四元合

金薄膜(选择 Si 作为基底,是为了方便分析,同时也可以验证含氮薄膜与硅接触时的稳定性)。溅射靶材由纯铜靶(纯度为 99.999%,尺寸为 $\phi 75 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)及粘贴在其溅射区的 Ni-Nb 合金小片(纯度为 99.99%,尺寸为 $\phi 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$)组合而成,通过控制合金小片中的 Ni/Nb 比(1:12、2:12 和 2.5:12)和小片的个数(1、3 和 5),控制薄膜成分。不同 Nb/Ni 比的合金片的制备步骤是:首先采用非自耗真空电弧炉在氩气氛围中熔炼 Nb-Ni 合金锭,接着用铜模吸铸法将合金锭吸铸成直径为 3 mm 的合金棒,再将合金棒切割成厚度约为 1 mm 的小片。薄膜制备时采用射频电源,溅射功率为 100 W,背底真空度低于 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。溅射时通入氮气和氩气的比例为 1:30,总气流量为 30 mL/min,真空度为 $4.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$,预溅射 20 min 后,打开基片上的挡板,正式溅射 30 min,溅射过程中基片温度不高于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。同时制备了纯铜和 Cu(N)薄膜作为参比样品。溅射态薄膜经不同温度(200、300、400、550、600 $^\circ\text{C}$)1 h 的真空退火处理。

1.2 成分、结构和性能的表征

采用电子探针(EPMA-1600)测量薄膜成分。需要注意的是,当合金片为 1 或 3 时,薄膜中的 Nb 含量相应较少,因此测量的误差加大。当合金片为 5 片时,薄膜中的 Nb 含量相应增加,此时 EPMA 可以精确测量其含量,可得到准确的 Ni/Nb 比。合金片较少时的薄膜成分(本文叙述时给出的成分均为实际测量成分),可结合 Ni 含量和准确的 Ni/Nb 比进行校正。

采用 Bruker D8 Discover 型 X 射线衍射仪的掠入射模式(GIXRD, $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda=0.15406 \text{ nm}$,掠入射角为 1°)和操作电压为 200 kV 的 FEI Tecnai G² 20 型透射电子显微镜(TEM)分析薄膜的结构。运用 RTS-9 双电测四探针测量仪和 ET4000M 轮廓仪分别测量薄膜室温面电阻和膜厚。采用轻微载荷努氏硬度计测量薄膜硬度,载荷为 1 g,加载时间为 10 s,每个样品测量 5 次,然后取平均值。

2 结果及分析

表 1 是溅射态 Cu-Ni-Nb-N 四元合金薄膜、参比样品纯 Cu 和 Cu(N)的 EPMA 和厚度结果。由表可知,在 N_2 :Ar 为 1:30 的气氛中制备的薄膜均含有氮,且添加合金元素 Ni 与 Nb 后,薄膜中的含氮量比未添加合金元素的薄膜要高,且氮含量随薄膜中合金元素含量(合金片数)的增加而增加,说明铜薄膜中添加合金元素后,其固氮能力得到提高。当 Ni-Nb 合金片数增加时,Cu 含量下降,Ni、Nb 含量增加。这是因为合金片是贴在 Cu 靶上的,合金片数增多,Cu 的溅射面积减小,而合金的溅射面积增加。薄膜实际测得的 Ni/Nb 比例高于合金小片中的比例,这是由于不同元素的溅射速率有差异造成的^[20]。同时,溅射速率的差异也会导致溅射时间相同时,薄膜的厚度存在差异,Cu-Ni-Nb-N 四元薄膜的厚度在 400~440 nm 之间,而纯铜和 Cu(N)薄膜的厚度相对厚些,分别为 470 nm 和 466 nm。

表 1 溅射态 Cu-Ni-Nb-N 合金薄膜和参比样品纯铜、Cu(N)的 EPMA 和厚度结果
Tab.1 EPMA results and thickness of as-deposited Cu-Ni-Nb-N alloy thin films and reference samples of pure copper and Cu(N)

Design ratio of Ni/Nb	Number of alloy slices	Chemical composition/%				Actual ratio of Ni/Nb	Names	Film thickness/nm
		Cu	Ni	Nb	N			
Pure Cu	—	100	—	—	—	Cu	470	
Cu(N)	—	98.53	—	—	1.47	$\text{Cu}_{98.53}\text{N}_{1.47}$	466	
12:1	1	97.54	0.57	0.03	1.86	$\text{Cu}_{97.54}\text{Ni}_{0.57}\text{Nb}_{0.03}\text{N}_{1.86}$	424	
	3	96.43	1.30	0.07	2.20	$\text{Cu}_{96.43}\text{Ni}_{1.30}\text{Nb}_{0.07}\text{N}_{2.20}$	428	
	5	95.14	2.17	0.12	2.57	$\text{Cu}_{95.14}\text{Ni}_{2.17}\text{Nb}_{0.12}\text{N}_{2.57}$	402	
12:2	1	97.65	0.42	0.05	1.85	$\text{Cu}_{97.65}\text{Ni}_{0.42}\text{Nb}_{0.05}\text{N}_{1.85}$	429	
	3	96.52	1.19	0.15	2.14	$\text{Cu}_{96.52}\text{Ni}_{1.19}\text{Nb}_{0.15}\text{N}_{2.14}$	402	
	5	94.46	2.11	0.27	3.16	$\text{Cu}_{94.46}\text{Ni}_{2.11}\text{Nb}_{0.27}\text{N}_{3.16}$	439	
12:2.5	1	97.38	0.49	0.07	2.04	$\text{Cu}_{97.38}\text{Ni}_{0.49}\text{Nb}_{0.07}\text{N}_{2.04}$	440	
	3	96.09	1.36	0.20	2.35	$\text{Cu}_{96.09}\text{Ni}_{1.36}\text{Nb}_{0.20}\text{N}_{2.35}$	414	
	5	94.01	2.01	0.29	3.69	$\text{Cu}_{94.01}\text{Ni}_{2.01}\text{Nb}_{0.29}\text{N}_{3.69}$	409	

图 1 是不同 Ni/Nb 比下 Cu-Ni-Nb-N 合金薄膜和参比样品纯铜、Cu(N)电阻率随退火温度的变化规律。由图可知,与纯铜相比,薄膜中添加合金元素或氮元素后,电阻率明显增加,特别是溅射态薄膜的电阻率,均在 $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。随着退火温度的增加,大部分

薄膜的电阻率先急剧下降,然后上升,在温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时取得极小值。这主要是因为随着退火温度的上升,薄膜中晶粒合并生长,应力消除;同时随着温度的升高,部分固溶在铜中的氮会析出。但是当温度达到 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,部分薄膜的界面存在 Cu-Si 的相互扩散,

形成高阻的 Cu_3Si ，从而使电阻率上升^[21]。

需要注意的是，对于合金含量相对较少的样品，即合金贴片数为 1 时制备的薄膜 ($\text{Cu}_{97.54}\text{Ni}_{0.57}\text{Nb}_{0.03}\text{N}_{1.86}$ 、 $\text{Cu}_{97.65}\text{Ni}_{0.42}\text{Nb}_{0.05}\text{N}_{1.85}$ 和 $\text{Cu}_{97.38}\text{Ni}_{0.49}\text{Nb}_{0.07}\text{N}_{2.04}$)，当温度为 550 °C 时，其电阻率仍然下降，均降低到 6.0~6.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。从电阻率随温度的变化趋势可以初步判断，这一工艺制备的样品，其稳定性和电阻率相对较好。这些薄膜界面是否也存在少量 Cu_3Si 相，还需要进一步的结构分析。

进一步对溅射态和退火态 (1 h, 400、550、600 °C) 纯铜、Cu(N)、 $\text{Cu}_{97.54}\text{Ni}_{0.57}\text{Nb}_{0.03}\text{N}_{1.86}$ 、 $\text{Cu}_{97.65}\text{Ni}_{0.42}\text{Nb}_{0.05}\text{N}_{1.85}$ 和 $\text{Cu}_{97.38}\text{Ni}_{0.49}\text{Nb}_{0.07}\text{N}_{2.04}$ 薄膜进行 XRD 分析，如图 2 所示。由图可知，所有薄膜的衍射谱中都观察到了铜的衍射峰，谱图中 52° 左右处的峰为噪音峰，个别样

品在 600 °C/1 h 退火后，的确出现了明显 Cu_3Si 相的衍射峰，表明膜基界面在该条件下发生了 Cu-Si 的互扩散。对于纯铜薄膜 (图 2a)，当温度上升时，铜的衍射峰会稍微向高角度方向移动，这主要是因为退火后，薄膜中应力消除和缺陷消失。而当铜中添加合金元素和氮元素时 (图 2b—e)，当温度升高，铜的衍射峰也会向高角度方向移动，但移动的幅度明显要大于纯铜薄膜中铜的衍射峰，其主要原因是铜中间隙固溶的氮在温度升高时，会重新释放出来。根据布拉格方程 ($2d\sin\theta=n\lambda$)， λ 为常量时，在应力消除和氮释放后，铜晶格会恢复，晶面间距 (d) 会减小， $\sin\theta$ 必然会上升，即布拉格角 (θ) 也会相应变大，所以在 XRD 谱中，衍射角 (2θ) 会向高角度方向移动。

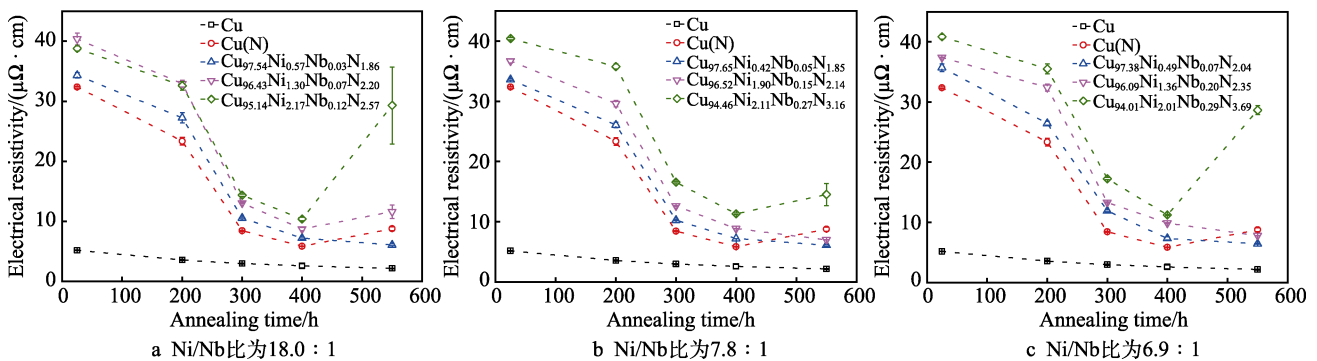


图 1 不同 Ni/Nb 比的 Cu-Ni-Nb-N 合金薄膜和参比样品纯铜、Cu(N)电阻率随退火温度的变化规律

Fig.1 Electrical resistivity evolution of Cu-Ni-Nb-N alloy thin films and reference samples of pure copper and Cu(N) as functions of annealing temperature: a) ratio of Ni/Nb of 18.0:1; b) ratio of Ni/Nb of 7.8:1; c) ratio of Ni/Nb of 6.9:1

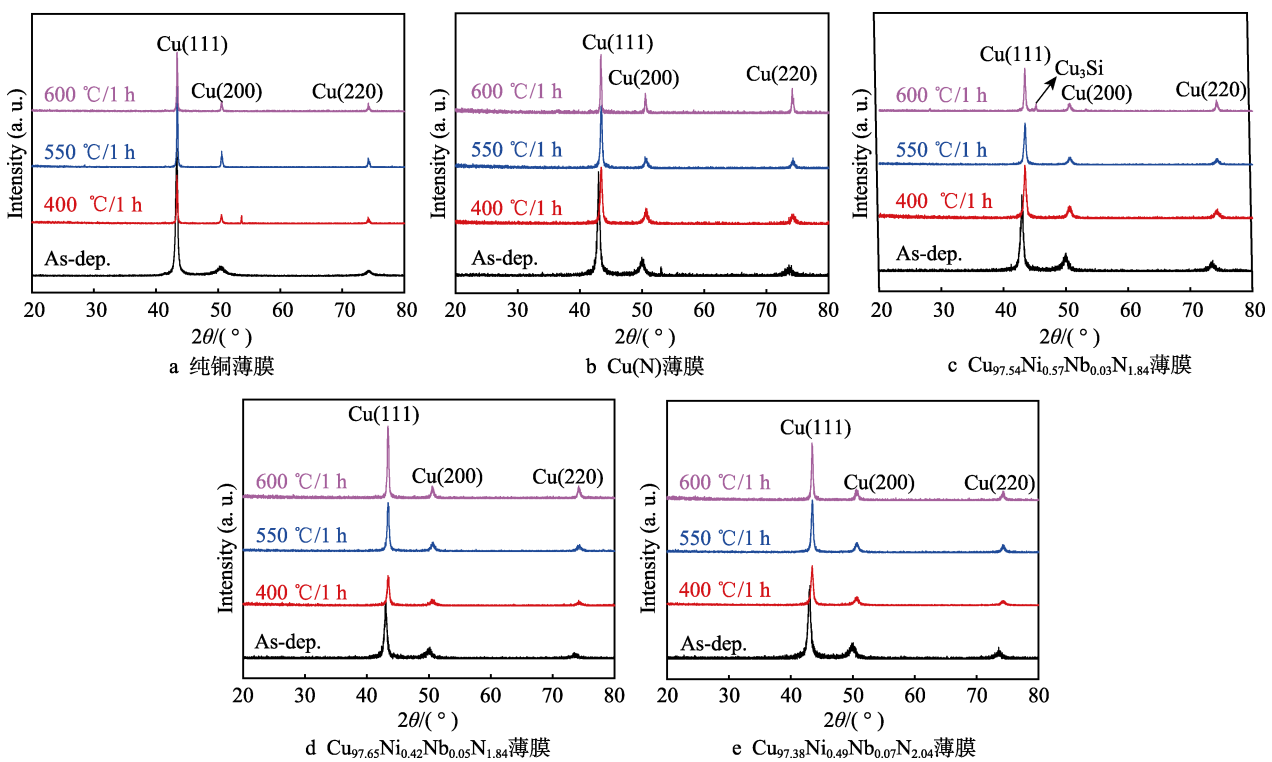
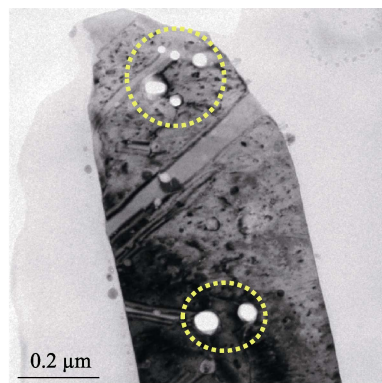


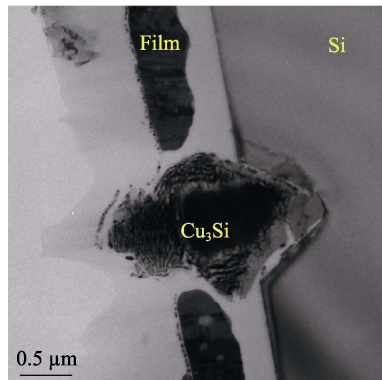
图 2 薄膜溅射态和退火态 (1 h, 400、550、600 °C) 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of films in the as-deposited and annealed states (for 1 h at 400, 550 and 600 °C)

前文提到, Cu-N 分解的温度范围是 100~470 °C, 因此退火温度高于 470 °C 时, 固溶的氮绝大部分会从薄膜中释放出来, 因此对于高于分解温度处理的薄膜, 其结构和性能需要更深入的分析。但 XRD 结果显示, 部分样品在 600 °C/1 h 退火后出现了界面扩散, 所以接下来将着重分析 550 °C/1 h 退火后的薄膜。图 3 为该条件下处理的参比样品 Cu(N) 的 TEM 形貌和膜基界面。由图 3a 可知, Cu(N) 薄膜中出现了很多纳米级的孔洞, 这主要是因为退火温度达到 550 °C 时, 超过了 Cu-N 化合物的分解温度, 薄膜中固溶的氮释放出来, 导致宏观上薄膜的疏松多孔。从图 3b 可知, 膜基界面处已经产生了倒三角形的 Cu₃Si 相, 该相附近的薄膜均从基底上分离。类似的 Cu-Si 互扩散现象也有报道^[22], 且与文献[18,21,23]报道的铜合金相比, 在铜中直接添加氮元素, 对薄膜稳定的提高



a TEM形貌



b 膜基界面

图 3 550 °C/1 h 退火后参比样品 Cu(N) 的 TEM 形貌和膜基界面

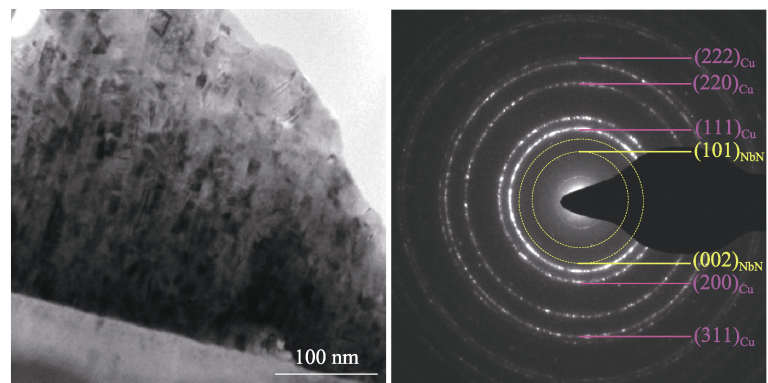
Fig.3 TEM morphology (a) and film/substrate interface (b) of reference sample Cu(N) after annealing at 550 °C for 1 h

由结构分析可知, 在 550 °C/1 h 退火后, 四元含氮铜合金薄膜相比 Cu(N) 薄膜, 其结构稳定性和致密性都表现优异。进一步对其硬度的变化进行分析, 图 5 给出了溅射态和 550 °C/1 h 退火后 Cu-Ni-Nb-N 合金薄膜和参比样品纯 Cu、Cu(N) 的硬度变化。由图可知, 对于纯铜薄膜, 溅射态时由于纳米晶和应力的影响, 其硬度为 2.81 GPa, 但在 550 °C/1 h 退火后, 由

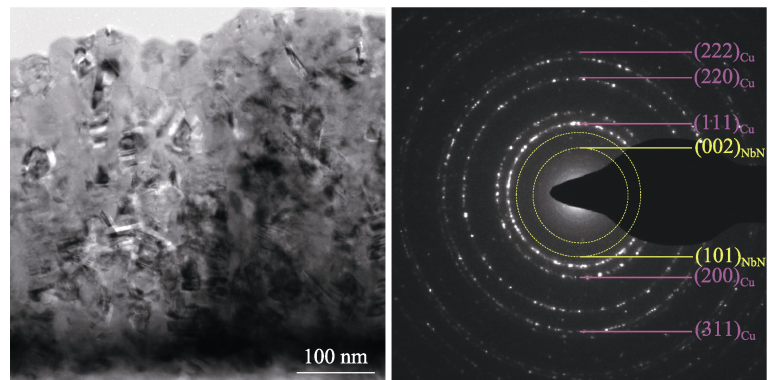
作用不大。

图 4 是溅射态和 550 °C/1 h 退火后 Cu_{97.65}Ni_{0.42}Nb_{0.05}N_{1.85} 薄膜的 TEM 形貌和膜区的选区电子衍射花样。溅射薄膜的形貌 (图 4a) 显示, 薄膜由柱状晶组成, 其尺寸为几纳米到十几纳米, 明显小于不添加氮元素时柱状晶的尺寸 (~20 nm)^[18,22]。由溅射态薄膜对应的选取电子衍射花样也可知, 薄膜主要由铜的纳米晶以及少量的 NbN 纳米晶组成。

当 Cu_{97.65}Ni_{0.42}Nb_{0.05}N_{1.85} 薄膜经 550 °C/1 h 退火后 (图 4b), 柱状晶完全消失, 但晶粒仍为纳米晶。需要特别注意的是, 与 Cu(N) 薄膜相比, 该四元合金薄膜在退火后, 膜区仍然比较致密, 并不存在纳米级的孔洞。膜区对应的选取电子衍射花样也显示, 薄膜仍主要由铜的纳米晶组成, 而 NbN 纳米晶的衍射环也仍然存在, 说明氮能够稳定存在于薄膜中。



a 溅射态



b 550 °C/1 h 退火后

图 4 溅射态和 550 °C/1 h 退火后 Cu_{97.65}Ni_{0.42}Nb_{0.05}N_{1.85} 薄膜的 TEM 形貌和膜区的选区电子衍射花样

Fig.4 TEM morphologies and selected area electron diffraction (SAED) patterns of as-deposited (a) and 550 °C/1 h annealed (b) Cu_{97.65}Ni_{0.42}Nb_{0.05}N_{1.85} films

于晶粒的合并成长和应力的消失, 其硬度下降到了 1.9 GPa。对于 Cu(N) 薄膜, 其溅射态的硬度明显高于纯铜薄膜, 但是 550 °C/1 h 退火后, 其硬度也下降到 2.7 GPa, 并且由于该薄膜在退火后的致密性较差, 硬度的误差相对较大。对于四元含氮薄膜, 所有薄膜的硬度均在 5 GPa 左右, 且在 550 °C/1 h 退火后, 大部分薄膜的硬度仍在 3 GPa 以上。

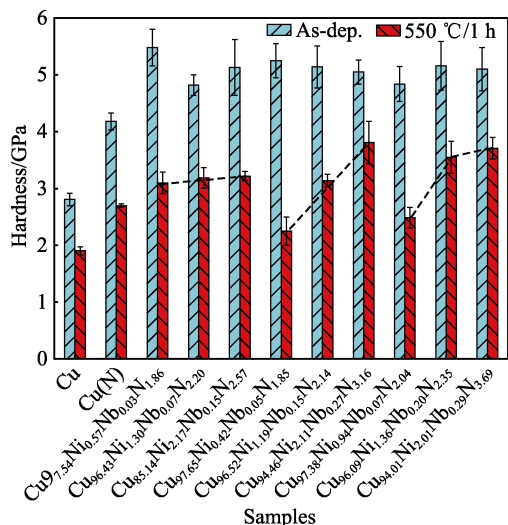


图5 溅射态和550 °C/1 h退火后Cu-Ni-Nb-N合金薄膜和参比样品纯铜、Cu(N)的硬度

Fig.5 Hardness of as-deposited and 550 °C/1 h-annealed Cu-Ni-Nb-N alloy thin films and reference samples of pure copper and Cu(N)

3 结论

1) 基于稳定固溶体团簇模型,选择合适的固氮元素,通过磁控溅射方法能够制备出含氮的铜合金薄膜。

2) 与Cu(N)薄膜相比,退火后的Cu-Ni-Nb-N四元合金薄膜具有更好的结构稳定性和更高的硬度。

3) 溅射态时,四元薄膜由铜的纳米柱状晶和少量NbN组成,硬度均在5 GPa左右。550 °C/1 h退火后,薄膜致密度好,部分N能以NbN化合物的形式稳定存在于薄膜中,大部分薄膜的硬度仍在3 GPa以上,并且薄膜具有较好的导电性。

参考文献:

[1] HU C K, HARPER J M E. Copper interconnections and reliability[J]. *Materials chemistry and physics*, 1998, 52(1): 5-16.

[2] MITSUSHIO M, MIYASHITA K, HIGO M. Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al[J]. *Sensors and actuators A: Physical*, 2006, 125(2): 296-303.

[3] AUWAL S T, RAMESH S, YUSOF F, et al. A review on laser beam welding of copper alloys[J]. *International journal of advanced manufacturing technology*, 2018, 9-12: 1-16.

[4] LI Z D, LIN C G, CUI S. Development of research and application of copper alloys with high strength and high conductivity[J]. *Advanced materials research*, 2014, 1053: 61-68.

[5] LANFORD W A, DING P J, WANG W, et al. Alloying of copper for use in microelectronic metallization[J]. *Materials chemistry and physics*, 1995, 41(3): 192-198.

[6] 戴永年. 二元合金相图集[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

DAI Y N. Binary alloy phase diagrams[M]. Beijing: Science Press, 2009.

[7] MATSUYAMA T, OTA T. Continuous casting model for steel and its manufacturing method: Japan, 218346[P]. 2000-09-12.

[8] 杨杰. 铜基电镀Ni-P合金工艺和性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

YANG J. Research on the process and properties of Ni-P alloy deposit by electro plating on copper[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.

[9] 祁文华. 结晶器铜板镀层剥落原因分析及改进[J]. 梅山科技, 2010(1): 34-36.

QI W H. Cause analysis of the peeling of the plating layer on mould copperplate and its improvement[J]. *Meishan technology*, 2010(1): 34-36.

[10] 洪昌, 朱才进, 谢春生, 等. 水平连铸结晶器铜合金内套表面强化工艺及性能研究[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(14): 115-119.

HONG C, ZHU C J, XIE C S, et al. Surface strengthening process and properties of Cu alloy mold of level continuous caster[J]. *Material & heat treatment*, 2011, 40(14): 115-119.

[11] WANG D, NAKAMINE N, HAYASHI Y. Properties of various sputter-deposited Cu-N thin films[J]. *Journal of vacuum science & technology A*, 1998, 16(4): 2084-2092.

[12] ZHANG G, LU Z, PU J, et al. Structure and thermal stability of copper nitride thin films[J]. *Indian journal of materials science*, 2013(2): 1-6.

[13] ASANO M, UMEDA K, TASAKI A. Cu₃N thin film for a new light recording media[J]. *Japanese journal of applied physics*, 1990, 29(10R): 1985-1986.

[14] GONZALEZARRABAL R, GORDILLO N, MARTINGONZALEZ M S, et al. Thermal stability of copper nitride thin films: The role of nitrogen migration[J]. *Journal of applied physics*, 2010, 107(10): 103513.

[15] MARUYAMA T, MORISHITA T. Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media [J]. *Applied physics letters*, 1996, 69(7): 890-891.

[16] MAYA L. Copper nitride thin films prepared by DC sputtering[C]// *Materials Research Society Symposium Proceedings*. [s. l.]: Cambridge University Press, 1993.

[17] NOSAKA T, YOSHITAKE M, OKAMOTO A, et al. Thermal decomposition of copper nitride thin films and dots formation by electron beam writing[J]. *Applied surface science*, 2001, 169: 358-361.

[18] LI X N, ZHAO L R, LI Z, et al. Barrierless Cu-Ni-Nb thin films on silicon with high thermal stability and low electrical resistivity[J]. *Journal of materials research*, 2013, 28(24): 3367-3373.

[19] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials transactions*, 2005, 46(12): 2817-2829.

[20] LAEGREID N, WEHNER G K. Sputtering yields of metals for Ar⁺ and Ne⁺ ions with energies from 50 to 600 eV [J]. *Journal of applied physics*, 1961, 32(3): 365-369.

[21] LI X N, DING J, WANG M, et al. Application of cluster-plus-glue-atom model to barrierless Cu-Ni-Ti and Cu-Ni-Ta films[J]. *Journal of vacuum science & technology A*, 2014, 32(6): 061510.

[22] LI X N, LIU L J, ZHANG X Y, et al. Barrierless Cu-Ni-Mo interconnect films with high thermal stability against silicide formation[J]. *Journal of electronic materials*, 2012, 41(12): 3447-3452.

[23] LI X N, WANG M, ZHAO L R, et al. Thermal stability of barrierless Cu-Ni-Sn films[J]. *Applied surface science*, 2014, 297: 89-94.