

# 沉积在液体衬底上连续铝薄膜的微观结构\*

陶向明 曾耀武 冯春木 焦正宽 叶高翔

(浙江大学物理系 杭州 310028)

(2000 年 3 月 23 日收到)

研究了沉积在硅油衬底表面的连续铝薄膜的微观结构及其表面形貌. 与沉积在单晶硅表面的铝薄膜相比, 两种铝薄膜均属颗粒结构, 但硅油表面的铝薄膜具有颗粒尺寸较小、大小不均匀、表面起伏较大等特点, 而且在该铝薄膜边缘的下表面, 有一明显的波纹状楔型结构, 其斜率仅为  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ . 实验结果表明, 这一现象是由于液体衬底的热膨胀行为引起的. 此外对样品的晶态也进行了研究.

关键词: 铝薄膜, 液体衬底, 微观结构

PACC: 6855, 6116D

## 1 引 言

薄膜衬底特性对薄膜微观结构和生长机理起着很重要的作用<sup>[1-3]</sup>. 例如, 在一定条件下, 沉积在固体衬底上的金属薄膜呈粗糙表面结构, 且具有无规自相像特征<sup>[4]</sup>. 对于较厚的薄膜, 薄膜表面的粗糙结构可以忽略不计, 因为它不会明显影响薄膜的整体物理特征. 然而对于非常薄的薄膜, 薄膜表面的垂直涨落幅度可以和薄膜的厚度相比较, 薄膜表面的非平整效应就会显得十分明显<sup>[5]</sup>.

迄今为止, 人们对沉积在固体表面的薄膜的下表面形貌研究还很少见报道. 其主要原因有以下两个方面: (1) 由于薄膜的下表面和固体衬底结合得非常紧密, 所以很难从固体表面把薄膜完整地脱离下来. 尽管这个问题可以用在衬底与薄膜之间加入易蚀涂层等方法来解决<sup>[6]</sup>, 但由于此涂层的介入, 这种方法一般不能被直接用来对薄膜的下表面特征及其形成机理进行系统的研究. (2) 通常人们认为由于薄膜是沿衬底自然生长的, 因此薄膜下表面的形貌和固体衬底表面的情况相差不多或基本一致. 事实上, 这种观点并不完全正确, 因为在薄膜的下表面通常有很多缺陷存在, 如空位和晶界等等. 此时, 在小于亚微米尺寸范围内, 薄膜的下表面、衬底的表面, 以及薄膜和衬底之间的界面是三种不同的概念.

本文研究了沉积在硅油衬底表面的金属铝薄膜的微观结构及其表面形貌, 发现了液体衬底动态沉积

的成膜机理.

## 2 实验方法

样品用真空蒸发方法在室温下制备而成. 先将一小滴纯净的扩散泵硅油(DOW CORNING 705, 室温下其蒸气压小于  $10^{-8}$  Pa)置于抛光硅晶体[Si(111)]的表面, 作为样品的液体衬底. 再将液体衬底放入真空室内, 水平固定在蒸发源上方. 为了保证在沉积过程中液体基底不会被蒸发源明显加热, 衬底和蒸发源之间应保持较大的距离. 本实验中此距离为 20 cm. 当真空室中气压降为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下后, 蒸发开始. 蒸发材料铝的纯度为 99.99%. 薄膜名义厚度及其沉积速率用石英晶振测厚仪控制. 样品制好后, 将其从真空室中取出. 铝薄膜衬底的示意图如图 1 所示. 用扫描电子显微镜(SEM)拍摄生长在硅油表面铝薄膜的上下表面的形貌. 为了比较, 本文给出同时生长在硅衬底表面的铝薄膜上表面形貌的 SEM 照片. 用 X 射线衍射仪鉴定样品的晶态. 硅油表面铝薄膜上下表面的获得方法如下: (1) 先用一片干净抛光的硅片轻轻地触碰制备好的铝薄膜的上表面, 将铝薄膜粘下来一部分, 这就相当于把原来薄膜的正表面反转, 故粘下来的这一部分薄膜的暴露表面即为铝薄膜的下表面, 再用丙酮将油渍洗去, 即得到干净的薄膜下表面. (2) 先将一小滴硅油置于抛光硅晶体的表面, 用此油滴将铝薄膜粘下一部分. 此时, 铝薄膜的正表面被反转, 反转后的铝薄膜碎片悬

\* 国家自然科学基金(批准号: 19874016)资助的课题.

浮在油滴表面,然后重复上述(1)的过程,用丙酮将油渍洗去后即得到干净的薄膜上表面.

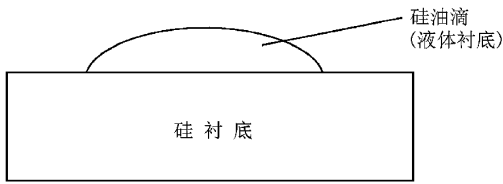
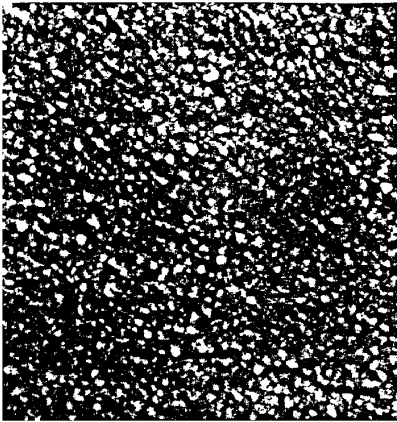


图 1 铝薄膜的结构示意图

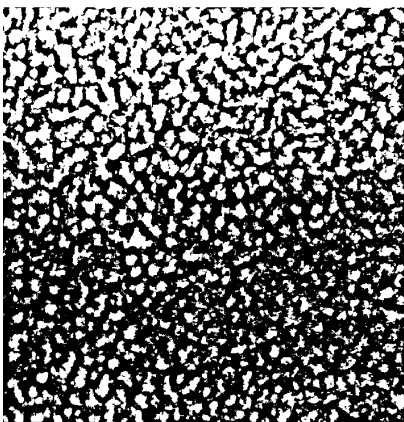
### 3 实验结果

#### 3.1 铝薄膜的微结构

图 2(a)和(b)分别为沉积在硅油衬底和单晶硅 [Si(111)] 表面的铝薄膜上表面的 SEM 照片.从图 2 可以看出,在这个尺寸范围内,两个样品均为颗粒



(a) 硅油表面铝薄膜上表面形貌图



(b) 沉积在抛光硅单晶表面铝薄膜上表面形貌图

图 2 铝薄膜形貌图  $d = 30.0 \text{ nm}$ ,  $f = 0.05 \text{ nm/s}$ ,  $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

结构,但和硅表面的铝薄膜相比较,液体表面的铝薄膜上表面的结构较致密,颗粒大小不均匀,表面起伏较大.作者相信,随着薄膜厚度的增加,液体表面效应渐渐减弱,两种样品上表面的形貌将会逐渐趋于一致.

样品的 X 射线衍射谱如图 3 所示.由图 3 可知,生长在硅晶体表面的铝薄膜具有明显的铝衍射峰(111)面 fcc 结构,这说明此薄膜为铝的多晶态结构,而沉积在硅油表面的铝薄膜没有明显的铝衍射峰(图 3(a)),表明它主要以非结晶态形式存在.为了进一步证实这一推测,对硅油表面的铝薄膜进行了真空退火处理,退火条件为温度  $T = 500^\circ\text{C}$ ,真空度  $P = 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,退火时间为 3 h.结果发现,经过退火处理的薄膜,其 X 射线衍射谱中在同一位置出现了铝的(111)面(图 3(b))衍射峰,这说明在同样条件下,硅油衬底表面极易形成无定形的金属铝结构,真空退火后,逐渐结晶.这一现象对成膜机理

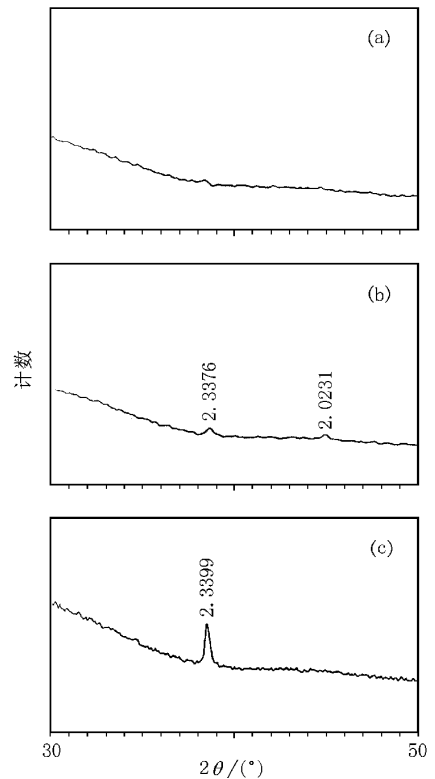


图 3 铝薄膜的 X 射线衍射谱 (a)为硅油表面铝薄膜的 X 射线衍射谱  $d = 200.0 \text{ nm}$ ,  $f = 0.15 \text{ nm/s}$ ,  $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  (b)为样品退火后的 X 射线衍射谱 退火温度  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,退火时间为 3 h (c)为沉积在抛光硅单晶表面铝薄膜的 X 射线衍射谱 条件同图(a)

的研究以及非晶膜的制备十分重要。

### 3.2 动态衬底沉积

实验中发现,在薄膜的下表面的边缘,有一个类似于波纹状的表面形貌结构,如图 4 所示。仔细观察发现,波纹之间的平均间隔为  $10^{-1}$ — $10^1 \mu\text{m}$ ,波纹的轮廓线总体上是沿着油滴的圆周线伸展,这与波纹形貌的形成机理密切相关。

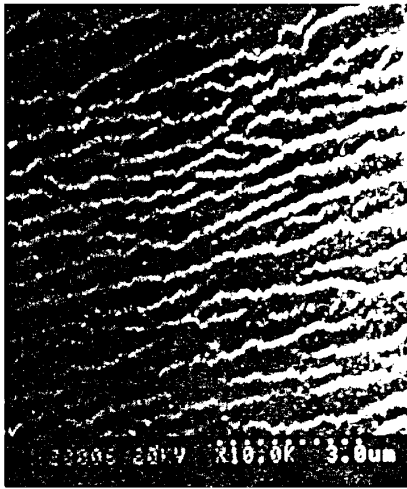


图 4 沉积在硅油表面铝薄膜下表面边缘的波纹状结构  $d = 30.0 \text{ nm}$ ,  $f = 0.05 \text{ nm/s}$ ,  $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

注意到油滴在沉积过程中是逐步膨胀的。将制备好的铝薄膜和硅油一并并用丙酮冲洗干净,用 SEM 来观察生长在硅衬底表面的铝薄膜。SEM 照片显示,每一个样品均有两个明显的圆圈,内圈为沉积前油滴的痕迹,半径为  $r_1$ ,外圈为沉积后油滴的痕迹,半径为  $r_2$ ,如图 5 所示。很显然,在  $r < r_1$  的区域内,沉积过程中始终被油所覆盖,所以没有铝薄膜存在,而在  $r > r_2$  区域,始终未被油层覆盖,所以该区域铝薄膜的厚度等于油面上薄膜的名义厚度。利用光学显微镜,发现在  $r_1 < r < r_2$  之间的区域,薄膜厚度几乎呈线性增长。因此如果薄膜在沉积过程中油滴的半径  $r$  匀速从  $r_1$  增长至  $r_2$ ,则根据  $r_1$ ,  $r_2$  以及薄膜厚度  $d$ ,得到硅衬底表面的楔形铝薄膜的斜率为  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ 。在实验中还发现,对于同一厚度的薄膜,油滴半径的增量 ( $\Delta r = r_2 - r_1$ ) 随着沉积速率  $f$  的增加而减小(如图 6 所示);而如果薄膜的沉积速率  $f$  和名义厚度  $d$  相同,  $\Delta r$  则在  $r_1 = 0.4$ — $2.0 \text{ mm}$  的范围内,  $\Delta r$  与  $r_1$  成正比(如图 7 所示)。

在整个沉积过程中,用热电耦测得衬底表面的

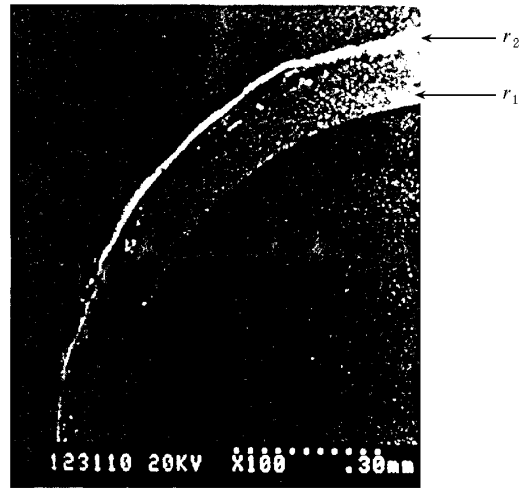


图 5 沉积前后油滴痕迹的 SEM 形貌图  $d = 30.0 \text{ nm}$ ,  $f = 0.30 \text{ nm/s}$ ,  $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

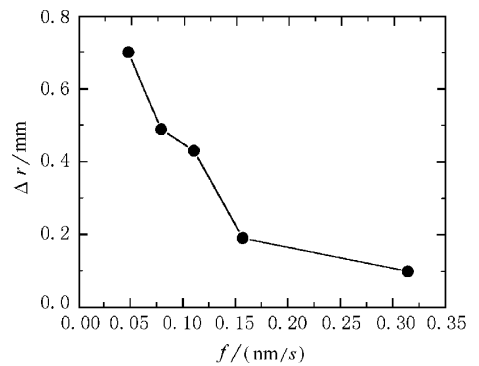


图 6 名义厚度相同,不同沉积速率  $f$  与油滴半径增量 ( $\Delta r = r_2 - r_1$ ) 的关系  $d = 30.0 \text{ nm}$ ,  $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

平均温度变化较小,约为  $0.5^\circ\text{C}$ ,并且这个温度随蒸发源的温度和沉积时间的变化而稍有变化。因此,我们相信,油滴的扩散现象是由于在沉积过程中受钨丝热辐射及铝原子轰击而引起液体衬底局域温度的变化而产生的。

根据上述实验结果,我们认为图 4 中的波纹结构是由于在沉积过程中液体衬底的受热膨胀而产生的。在沉积初期,当油滴被一些铝原子层所覆盖时,由于受热辐照和原子撞击,硅油表面局域温度和总体温度均有所增加,从而使油滴体积开始膨胀,表面张力也随之减小,油滴表面的原子层与硅衬底表面的原子层的连接处由于硅油膨胀而裂开,硅油从开裂处渗出,从而使油滴直径稍大于油面上的铝原子层的直径,此时,铝原子层像盘状物悬浮在硅油表

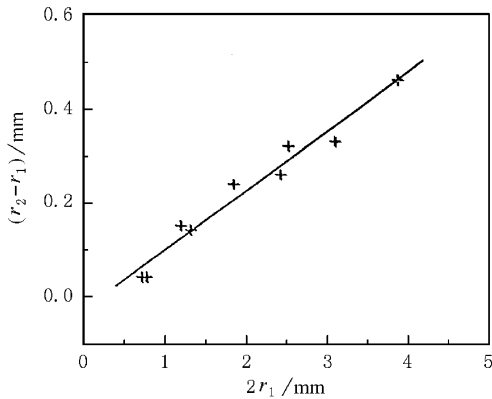


图7 沉积速率和名义厚度相同时,沉积前油滴的半径  $r_1$  与  $\Delta r$  的关系  $d = 30.0 \text{ nm}$ ,  $f = 0.03 \text{ nm/s}$ ,  $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

面.由于此时热蒸发仍在进行,故而盘状铝薄膜周围的油面很快会被其他沉积铝原子所覆盖.这样就形成薄膜边缘的台阶.这一过程会接连不断地持续下去,直至沉积结束.最终形成凸透镜状的硅油表面的薄膜以及孔径状的硅衬底上的薄膜.另一方面,由于铝薄膜在液体衬底上几乎是完全自由的,没有任何内部应力,它可形成自由能极小的非平整表面形貌.而波纹状薄膜的自由能总要比平整薄膜的自由能低<sup>[7]</sup>,因此容易在薄膜的边缘沿膜厚轮廓线形成波纹状结构.不过这种现象不会在固体衬底(如硅晶体)表面的金属薄膜系统中发生,因为此时金属薄膜并不是自由薄膜,它与固体衬底之间存在着较强的相互作用.

实验还显示:当薄膜的厚度为  $d = 10\text{--}60 \text{ nm}$  时,沉积在硅油表面的铝薄膜和银薄膜均呈现类似形貌.我们相信,上述动态衬底沉积方法,适用于制备各种金属粗糙膜与楔形膜,它在成膜理论和实际应用方面均是十分有意义的.最近,我们还发现该薄膜系统有诸多奇异特性.如当铝薄膜的厚度小于  $200 \text{ nm}$  时,该铝薄膜系统均表现为绝缘态特性,这与固体衬底表面的铝薄膜的情况大相径庭.有关这方面的研究正在进行之中.

## 4 结 论

本文研究了用真空蒸发方法制备的硅油衬底表面上的铝薄膜的微观结构及表面形貌,所得主要结论如下:

1. 与固体衬底表面的铝薄膜相比,沉积在液体衬底上的铝薄膜易与衬底分离,结构比较致密,颗粒大小不均匀,表面起伏较大,主要以非晶态的形式存在.

2. 薄膜名义厚度相同时,油滴半径的增量 ( $\Delta r = r_2 - r_1$ ) 随着沉积速率  $f$  的增加而减小;沉积速率和名义厚度相同时,  $\Delta r$  则在  $r_1 = 0.4\text{--}2.0 \text{ mm}$  的范围内和  $r_1$  成正比.

3. 硅油表面以及硅衬底表面的铝薄膜边缘均呈楔形结构,斜率约为  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$ .这一现象是由于液体衬底在沉积过程中的热膨胀而产生的.

4. 硅油表面的铝薄膜的下表面成波纹状结构,它是这种几乎自由的薄膜在自由能趋向极小时形成的.

- [1] J. W. Haus, K. W. Kehr, *Phys. Rep.*, **150**(1987) 263.
- [2] M. Sikkens, I. J. Hodgkinson, F. Horowitz, H. A. Macleod, J. Wharton, *Opt. Eng.*, **25**(1986) 142.
- [3] J. Krug, H. Spohn, in *Solids Far from Equilibrium: Growth Morphology and Defects*, edited by C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- [4] G. Palasantzas, J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994) 3564.
- [5] G. X. Ye, Q. R. Zhang, Y. Q. Xu, Z. K. Jiao, X. J. Zhang, X. M. Tao, *Phys. Rev.*, **B52**(1995) 10811; G. X. Ye, Q. R. Zhang, C. M. Feng, H. L. Ge, Z. K. Jiao, *Phys. Rev.*, **B54**(1996) 14754.
- [6] *Surface Disordering: Growth, Roughening and Phase Transitions*, edited by R. Julien, J. Kertesz, P. Meakin, D. E. Wolf (Nova Science, Commack, 1992); P. Meakin, *Phys. Rep.*, **235**(1993) 189.
- [7] D. R. M. Williams, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995) 453.

# SURFACE MORPHOLOGY AND GROWTH MECHANISM OF THE Al FILMS DEPOSITED ON LIQUID SURFACES<sup>\*</sup>

TAO XIANG-MING ZENG YAO-WU FENG CHUN-MU JIAO ZHENG-KUAN YE GAO-XIANG

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China*)

(Received 23 March 2000)

## ABSTRACT

An aluminum film system deposited on the silicone oil drop surfaces by vapor deposition method has been fabricated and its surface morphologies as well as growth mechanism have been investigated by means of scanning electron microscopy. The granular size of Al film on oil surface is smaller than that of Al film on the silicon substrate. It is observed that the granular size distribution is inhomogeneous and the surface fluctuation is moderately large in the film samples. Furthermore, we find that the perpendicular fluctuation of the lower surface is more remarkable than that of the upper surface of the Al film. Near the edge of the silicone oil drop, an anomalous wedge shaped structure with a slope of  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  spontaneously forms and its growth mechanism can be interpreted as the thermal expansion of the liquid substrates.

**Keywords** : aluminum thin film , liquid substrate , microstructure

**PACC** : 6855 , 6116D

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874016).