

非晶 Ni-Cu-P 合金化学沉积过程的多重分形谱研究 *

于会生¹⁾ 孙 霞²⁾ 罗守福¹⁾ 王永瑞¹⁾ 吴自勤²⁾

¹⁾(上海交通大学材料科学与工程学院 , 上海 200030)

²⁾(中国科学技术大学基础物理中心 , 合肥 230026)

(2001 年 9 月 27 日收到 2001 年 10 月 21 日收到修改稿)

用原子力显微镜测定了 Si/TiN/Pd 基体 , 经不同沉积时间得到的非晶 Ni-13.1wt% Cu-9.3wt% P 薄膜的表面形貌 , 得到了 AFM 图像的多重分形谱 . 结果表明 : 随着沉积时间的增加 , 多重分形谱的宽度增加 , $\Delta f / (\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max}))$ 增大 . 说明沉积表面高度分布随着沉积时间的增加 , 不均匀性显著增加 , 镀层在水平和垂直方向生长并逐渐形成连续致密的镀层 . 这与对 AFM 图的观察是一致的 .

关键词 : 多重分形谱 , Ni-Cu-P 合金 , 化学沉积 , AFM 图像

PACC : 0555 , 6116P , 8115L

1. 引 言

化学镀层是一种受到较多关注的材料表面处理方法 , 其中二元 Ni-P 镀层已经在许多工业领域中获得了广泛应用 . 三元合金中 现在国内外研究较多的有 Ni-Co-P , Ni-Cu-P , Ni-W-P 等化学镀体系 , 其中化学沉积 Ni-Cu-P 合金镀层具有良好的导电性、较低的残磁性、较高的热稳定性和耐蚀性^[1-4] , 在许多工程技术领域中有较好的应用前景 . 原子力显微镜是研究化学沉积镀层的形成机理的一种有效的方法^[5,6] . 本文采用原子力显微镜对经过不同时间化学沉积的镀层表面形貌进行了观察 , 得到了镀层原子力图像的多重分形谱 , 对多元化学沉积的机理进行了研究 .

分形具有不依赖于观察尺度的标度不变性 , 它已被广泛用于复杂图形和复杂过程的表征^[7-9] . 多重分形可以用来描述几何图形或物理参量在空间的概率分布 , 它比简单分维可提供更多的信息 (实际上简单分维仅仅是多重分形谱中的一个点) , 常被用于描述其他方法难以描述的具有自相似结构的体系中某些物理量的分布特征 . 王兵等^[10] 对二维衬底上 SOS 模型生长的薄膜表面的研究表明 , 沉积过程可

用多重分形表征 . 李华等^[11,12] 用多重分形分析了固体内部和表面二次电子的空间分布 , 发现一次电子能量、元素的原子序数等引起的二次电子空间分布的差别可以用多重分形谱的参数来表征 .

2. 实 验

基体采用 5mm × 5mm Si(100) 片 . Si 片经过丙酮、蒸馏水和酒精超声波清洗后 , 采用物理气相沉积的方法在其表面沉积一层厚 0.1μm 的高密度的 TiN 薄膜 (0.532Pa 20% N₂). 在化学沉积前 , TiN 膜要经过活化处理 时间为 40s , 活化液 (PdCl₂/HF/CH₃COOH) 的成分与文献[13]中的相似 . 化学镀液的成分为 : NiSO₄ · 6H₂O 15g/L NaH₂PO₂ · H₂O 15g/L CuSO₄ · 5H₂O 0.4g/L , C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O 50g/L , NH₄Cl 40g/L . 镀液 pH 值用氨水调整至 8.5 , 镀液温度控制在 90℃ . 沉积时间为 10 , 40 和 80s 时 , 得到三种化学镀层 .

采用 Nanoscope E 型 (Digital Instruments) 原子力显微镜在恒力模式下观察化学沉积 Ni-Cu-P 镀层的表面形貌 . 图像分辨率为 512 × 512 . 利用图像中的高度分布数据计算其多重分形谱 . 图 1 给出了 Si/TiN/Pd 基体 , 及沉积时间为 10s 40s 和 80s 的 Ni-Cu-P 薄膜的 AFM 图 .

* 国家“九五”科学仪器科技攻关(批准号 96-A23-0-02)资助的课题 .

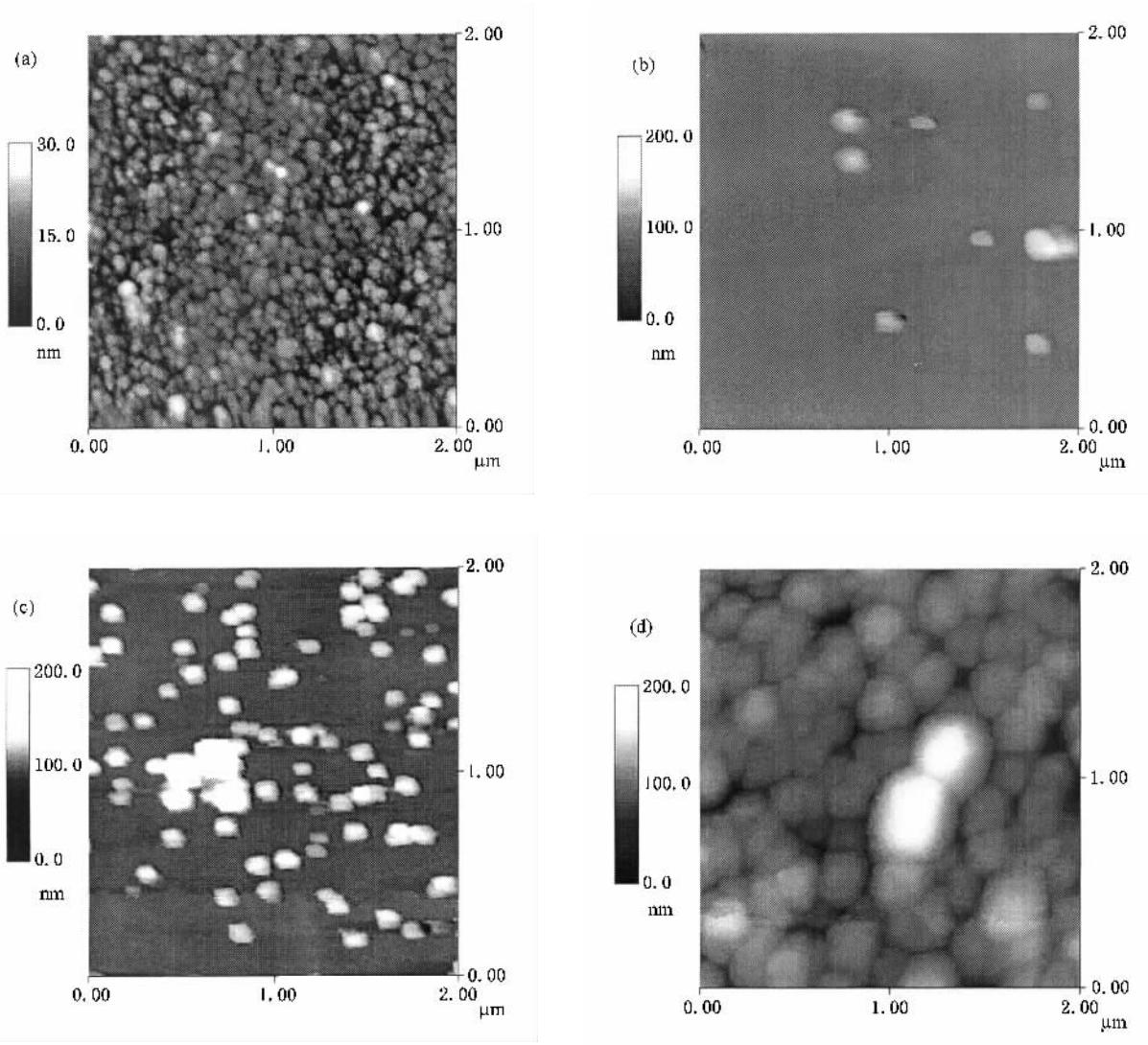


图 1 (a) Si/TiN/Pd 衬底 (b) 10s 后镀层 (c) 40s 后镀层 (d) 80s 后镀层的 AFM 图

3. 多重分形谱的计算

用盒计数法进行多重分形谱的计算, 将 AFM 图按衬底表面或薄膜平均表面划分为许多尺寸为 $l \times l$ 的小盒子, 令 $\epsilon = l/L$ ($L = 512$) ($\epsilon < 1$), P_{ij} 为第 (i, j) 个小盒子中薄膜高度分布概率, 按照以薄膜平均底面为基准面计算高度分布的方法^[14]来计算薄膜的高度分布概率

$$P_{ij}(\epsilon) = h_{ij} / \sum h_{ij}, \quad (1)$$

h_{ij} 是从基准面得到的高度值, 对 Si/TiN/Pd 基体和 Ni-Cu-P 薄膜都选相同深度(400nm)处的平面为基准面. 如果高度分布符合多重分形, 则有

$$P_{ij}(\epsilon) \propto \epsilon^{\alpha}, \quad (2)$$

$$N_a(\epsilon) \propto \epsilon^{-f(\alpha)}. \quad (3)$$

α 一般称为奇异指数, 它反映了分形体各个小盒子尺寸 ϵ 下高度分布概率随 ϵ 变化的各个子集的性质, α 愈大, 子集的概率愈小(因为 $\epsilon < 1$). $N_a(\epsilon)$ 为分形体上以 α 标记的子集中具有相同概率的盒子数, 一般 $N_a(\epsilon)$ 随 ϵ 的减小而增大. 这里 $f(\alpha)$ 是 α 子集的分形维数. 可以采用统计物理中常用的矩表示法求 $f(\alpha) - \alpha$, 定义 q 阶配分函数 $\chi_q(\epsilon)$ 为

$$\chi_q(\epsilon) = \sum P_{ij}(\epsilon)^q = \epsilon^{q f(\alpha)}, \quad (4)$$

$$\tau(q) = \lim[\ln \chi_q(\epsilon) / \ln \epsilon], \quad (5)$$

即从 $\ln \chi_q(\epsilon) / \ln \epsilon$ 的斜率中得到 $\tau(q)$ 曲线, 一般把 $\tau(q)$ 称为质量指数. q 被称为权重因子, 可以从 $-\infty$ 到 $+\infty$. 作下列勒让德变换可得

$$\alpha = d[\tau(q)]/dq, \quad (6)$$

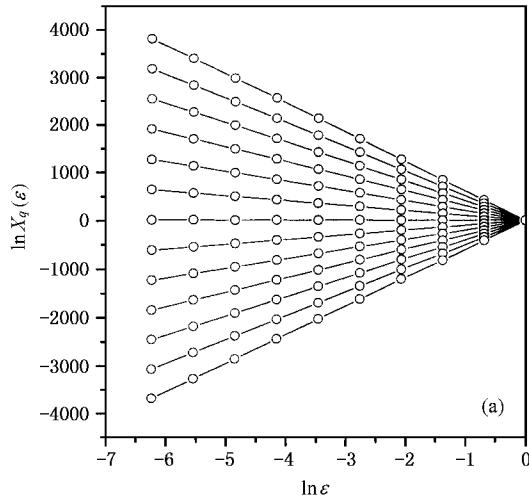
$$f(\alpha) = \alpha q - \tau(q). \quad (7)$$

实际计算中 q 值不可能是无限大的,可以通过 α 和 $f(\alpha)$ 随着 q 值的增大而趋向饱和值来确定 $|q|_{\max}$ 。王兵等^[10]研究沉积过程时取 $|q|_{\max} = 150$, 李华等^[11,12]计算固体内部和表面二次电子的空间分布时取 $|q|_{\max} = 9$, $|q|_{\max}$ 取决于分布概率, 分布概率越窄, 要求的 $|q|_{\max}$ 越大, 本文取 $|q| \leq 300$ 。多重分形谱的宽度为 $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$), 最大概率子集 ($\alpha = \alpha_{\min}$) 和最小概率子集 ($\alpha = \alpha_{\max}$) 对应的分形维数的差值为 Δf ($\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max})$)。

4. 结果与分析

4.1. 标度不变性和多重分形谱

图 1 是 Si/TiN/Pd 基体和经过 10s、40s 和 80s 不同时间沉积得到的 Ni-Cu-P 镀层的 AFM 图像, 由于



较高的含 P 量^[15], Ni-13.1wt% Cu-9.3wt% P 是非晶镀层。最初, Ni-Cu-P 合金在 Pd 颗粒上呈胞状沉积, 随着沉积时间的增加, 胞状颗粒在水平和垂直两个方向长大, 逐渐形成连续镀层。AFM 图像中随机高度分布如果很好地符合标度不变性, 即可用多重分形的方法来描述。

$\ln\chi_q(\epsilon) - \ln\epsilon$ 曲线族的线性范围称为标度范围。理想的规则多重分形的 $\ln\chi_q(\epsilon) - \ln\epsilon$ 曲线有严格的线性关系。图 2(a) 是沉积时间为 80s 后得到的 Ni-Cu-P 镀层 AFM 图像的 $\ln\chi_q(\epsilon) - \ln\epsilon$ 曲线族。该曲线在 $q = \pm 300$ 时的相关系数为 1.0000, 可以看出该曲线有很好的线性关系, 表现出很好的标度不变性。对于另外两种镀层和 Si/TiN/Pd 基体来说也是一样的。也就是说标度范围接近 3 个数量级。如果 AFM 图像的分辨率可以进一步提高, 线性范围预期还可以提高。因此多重分形可以用来对 Ni-Cu-P 合金的沉积过程进行定量的表述。

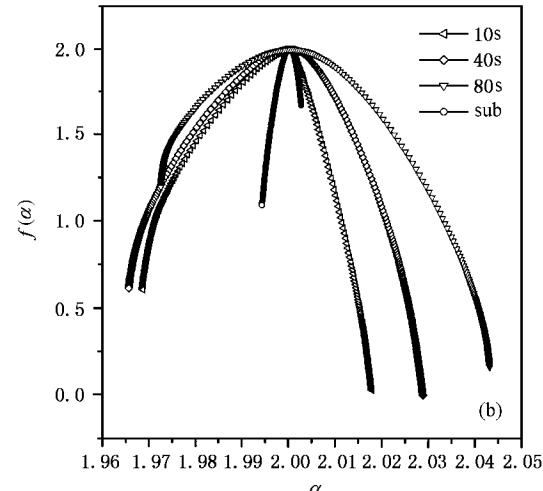


图 2 (a) 80s 后镀层的 $\ln\chi_q(\epsilon) - \ln\epsilon$ 曲线 (b) 三个 Ni-Cu-P 样品及基体的多重分形谱

图 2(b) 是得到的基体及不同镀层的 $f(\alpha) - \alpha$ 曲线。可以看出 $f(\alpha) - \alpha$ 曲线很光滑, 各 $f(\alpha)$ 曲线的形状和宽度不同。基体 Si/TiN/Pd 的 $f(\alpha)$ 曲线的宽度最小, 随着沉积时间的增加, Ni-Cu-P 镀层的 $f(\alpha)$ 曲线宽度显著增加, α_{\max} 也逐渐增大。基体 $f(\alpha) - \alpha$ 曲线呈向右的钩状, 而 Ni-Cu-P 镀层的 $f(\alpha) - \alpha$ 曲线呈向左的钩状。

4.2. Ni-Cu-P 镀层的多重分形谱

表 1 列出了试样的方均根 r_{rms} 粗糙度 σ 和相应的多重分形谱的参数。由(2)式, α_{\min} 愈小, 最大的分

布概率 P_{\max} 愈大; α_{\max} 愈大, 最小的分布概率 P_{\min} 愈小, 即生长概率分布的均匀程度可用 $\Delta\alpha$ 表示 ($P_{\max}/P_{\min} \propto \epsilon^{-\Delta\alpha}$)。 $\Delta\alpha$ 愈大表示生长概率分布愈不均匀。从表 1 可以看出, 随着沉积时间的延长, $\Delta\alpha$ 增大, 表明试样表面高度分布不均匀性显著增加。这与对 AFM 图的观察是一致的, 也与 r_{rms} 粗糙度相吻合。还可看出, 不同镀层的分形谱的 α_{\min} 相差不大, 而 α_{\max} 随沉积时间的延长, 有较大的增加。镀层在水平和垂直方向生长, 图 1(b) 中胞状颗粒很少, 胞的大小约为 130nm, 而图 1(d) 中镀层颗粒多而致密, 大

表1 图2中多重分形谱的参数

	σ/nm	α_{\min}	$f(\alpha_{\min})$	α_{\max}	$f(\alpha_{\max})$	Δf	$\Delta \alpha$
10s	7.58	1.969	0.607	2.018	0.029	0.578	0.049
40s	12.68	1.966	0.615	2.029	0.0	0.615	0.063
80s	19.86	1.972	1.194	2.043	0.165	1.029	0.071
Si/TiN/Pd-sub	3.12	1.994	1.089	2.002	1.669	-0.580	0.008

小约为260nm。随着沉积时间的延长, P_{\min} 减小, 而 α_{\max} 增大。

$f(\alpha_{\max})$ 描述最小概率(最小高度)元素数目($N_{P_{\min}}(\epsilon) = N_{\alpha_{\max}}(\epsilon) \propto \epsilon^{-f(\alpha_{\max})}$), 而 $f(\alpha_{\min})$ 描述最大概率(最大高度)元素数目($N_{P_{\max}}(\epsilon) = N_{\alpha_{\min}}(\epsilon) \propto \epsilon^{-f(\alpha_{\min})}$)。 Δf 对应最大概率和最小概率的比值:
 $N_{P_{\max}}(\epsilon)/N_{P_{\min}}(\epsilon) = \epsilon^{-\Delta f}$ 。 $\Delta f > 0$ 表明试样高度分布较大程度上取决于高度最大的那些点, 反之也然。基体多重分形谱的 Δf 小于零, 而镀层多重分形谱的 Δf 都大于零, 并随着沉积时间的延长而增大。Ni-Cu-P合金在Pd颗粒上呈胞状沉积, 随着沉积时间的增加, 胞状颗粒在水平和垂直两个方向长大, 并逐渐形

成连续镀层。因此随着沉积时间的延长, 镀层最大概率(最大高度)元素数目增加 Δf 也随之增大。

5. 结 论

我们用原子力显微镜测定了Si/TiN/Pd衬底, 经不同沉积时间得到的Ni-13.1wt%Cu-9.3wt%P薄膜的表面形貌, 得到了AFM图像的多重分形谱。结果表明随着沉积时间的增加, 多重分形谱的宽度增加 Δf 增大。说明沉积表面高度分布随着沉积时间的增加, 不均匀性显著增加, 镀层在水平和垂直方向生长并逐渐形成连续致密的镀层。

- [1] Hur K H, Jeong J H and Lee D N 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 2037
- [2] Krasteva N, Fotty V and Armanov S 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 2864
- [3] Nawafune H, Uegaki T, Mizumoto S, Ishikawa M and Nakamura T 1998 *Trans. IMF* **76** 231
- [4] Wang Y W, Xiao C G and Deng Z G 1992 *Plat. Surf. Finish.* **79** 57
- [5] Homma T, Tanabe M, Itakura K and Osaka T 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 4123
- [6] Schmidt W U, Alkire R C and Gewirth A A 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 3122
- [7] Vazquez L, Salvarezza R C, Herrasti P et al 1994 *Phys. Rev. E* **49** 2 1507
- [8] Sun X and Wu Z Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2126 (in Chinese)
- [9] Luo M B, Ye G X, Tao X M, Xu J M and Jiao Z K 2000 *Chin. Phys.* **9** 414
- [10] Wang B, Wang Y and Wu Z Q 1995 *Solid State Commun.* **96** 69
- [11] Li H, Ding Z J and Wu Z Q 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13 554
- [12] Li H, Ding Z J and Wu Z Q 1996 *Phys. Rev. B* **53** 16 631
- [13] Dubin V M 1992 *J. Electrochem. Soc.* **139** 633
- [14] Sun X, Xiong G, Fu Z X and Wu Z Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 854 [孙霞、熊刚、傅竹西、吴自勤 2000 物理学报 **49** 854]
- [15] Yu H S, Luo S F and Wang Y R 2001 *J. Mater. Engin.* **213** 30 (in Chinese) [于会生、罗守福、王永瑞 2001 材料工程 **213** 30]

Multifractal of the deposition process of amorphous electroless Ni-Cu-P alloy^{*}

Yu Hui-Sheng¹⁾ Sun Xia²⁾ Luo Shou-Fu¹⁾ Wang Yong-Rui¹⁾ Wu Zi-Qin²⁾

¹⁾ School of Material Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

²⁾ Center for Fundamental Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 27 September 2001 ; revised manuscript received 21 October 2001)

Abstract

The surface topographies of Si/TiN/Pd substrate and amorphous electroless Ni-13.1wt% Cu-9.3wt% P alloy deposited in various time were measured with an atomic force microscope(AFM). Multifractal spectra $\mathcal{J}(\alpha)$ show that the longer the deposition time , the wider the spectrum , and the larger the $\Delta\mathcal{J}(\Delta f = \mathcal{J}(\alpha_{\min}) - \mathcal{J}(\alpha_{\max}))$. It is apparent that the nonuniformity of the height distribution increases with increasing deposition time , and the nodules of Ni-Cu-P alloy grow in both horizontal and vertical directions . These results show that the AFM images can be characterized by the multifractal spectra .

Keywords : multifractal , Ni-Cu-P alloy , electroless deposition , AFM

PACC : 0555 , 6116P , 8115L

* Project supported by the Tackle Key Item of the National Ninth-five-year Plan of China (Grant No. 96-A23-0-02).