

# 溅射粒子能量对金属 Mo 薄膜表面特性的影响

齐红基 易 葵 贺洪波 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 10 月 17 日收到, 2004 年 6 月 2 日收到修改稿)

利用原子力显微镜研究了不同溅射离子能量对 Mo 薄膜表面形貌的影响. 利用特殊设计的夹具, 在同一真空内完成所有薄膜样品的制备, 减少了多次沉积过程对薄膜生长特性的影响. 对原子力显微镜测量得到的表面高度数据进行相关运算, 从统计角度定量地研究了不同沉积能量下 Mo 薄膜表面特性. 结果表明, 薄膜表面具有典型的分形特征, 在相关运算的基础上给出了表面的分形维数、水平相关长度、界面宽度等参数. 其中, 屏栅电压为 500 V 时制备的薄膜样品与 300 和 700 V 时制备的薄膜样品表面的界面宽度及水平相关长度具有倍数差别, 但三种溅射电压下薄膜表面的分形维数均接近于 2. 分形维数表明 Mo 薄膜生长过程可以用 Mullins 扩散模型来描述. 另外, 采用俄歇测试技术对薄膜深度方向的组分进行了分析.

关键词: 离子束溅射, 钼, 薄膜, 分形

PACC: 8115G, 6115F, 6890, 0555

## 1. 引 言

软 x 射线多层膜反射元件与现代科学技术研究的前沿课题密切相关, 在生物样品的全息和显微术、x 射线照相术、x 射线平板印刷术、x 射线激光及同步辐射测量装置等方面都有非常重要的作用. 用于软 x 射线多层薄膜制备的材料组合很多, 如 Mo/Si<sup>[1]</sup>, W/Si<sup>[2]</sup>, W/C<sup>[3]</sup>, Co/C<sup>[4]</sup> 等. 迄今为止, 由 Mo/Si 两种材料构成的多层薄膜在软 x 射线波段仍占有一定的优势<sup>[5,6]</sup>. 由于 x 射线反射膜的周期厚度仅在纳米量级, 沉积温度、沉积速率、本底真空度、增原子或原子团的能量等众多因素都对 Mo 与 Si 之间的界面特性及 Mo 或 Si 的生长特性产生较大影响, 直接决定多层薄膜的反射率. 软 x 射线薄膜的制备方法很多, 通常有电子束蒸发<sup>[4,5]</sup>、离子束溅射<sup>[7]</sup>、磁控溅射<sup>[2,3]</sup> 等. 相对于电子束蒸发而言, 溅射技术主要具有三方面的优势: 沉积工艺较为稳定、容易实现薄膜厚度的精确控制和制备薄膜具有较高的堆积密度. 因此, 在软 x 射线薄膜制备上, 通常采用溅射沉积技术. 本文利用离子束溅射沉积工艺在不同的溅射电压下制备一系列金属 Mo 薄膜, 利用原子力显微镜 (AFM) 对其表面形貌进行测量, 并对 AFM 图像的高度数据进行数值相关运算. 从统计学角度定量地研究沉积粒子能量对 Mo 薄膜生长界面的影

响, 得到不同溅射能量下制备薄膜表面的界面宽度、分形维数、水平相关长度等参数. 研究发现, 屏栅电压为 500 V 时制备的薄膜样品与 300 和 700 V 时制备的薄膜样品表面的界面宽度及水平相关长度均有倍数差别, 但表面的分形维数均接近于 2. Mo 薄膜生长过程可以用 Mullins 扩散模型来描述.

## 2. Mo 薄膜样品制备及形貌测量

图 1 为制备 Mo 薄膜样品所用的离子束溅射沉积系统示意图. Kaufman 型离子源产生的 Ar 离子束用中和器产生的电子中和后, 以 45°角入射到 Mo 靶材上, 溅射出 Mo 原子或原子团沉积在基底上形成薄膜. Mo 靶固定在水冷工作台上, 基底材料为 BK7 (冕牌) 玻璃. 为了保证薄膜沉积的空间一致性, 在薄膜制备过程中基底以 75 r/min 速率旋转. 本底真空度为  $1 \times 10^{-3}$  Pa, 注入到离子源的工作气体——Ar 气的分压为  $1 \times 10^{-2}$  Pa. 在实验中采用了特殊设计的夹具, 实现了真空室内在线更换基片, 在同一真空内完成所有薄膜样品的制备, 避免了多次沉积对薄膜生长过程的影响. 旋转夹具采用的双轴结构如图 1 所示, 空心转轴 1 与放置基底的夹具 2 相固定, 实心转轴 3 与空心转轴 1 同心, 且与具有 120°缺口的扇形挡板 4 相固定, 三片基片对称地放置在圆形夹具 2 上. 在薄膜制备过程中, 空心转轴 1 与实心转轴 3

固定在一起,两轴在外部传动机构 5 作用下一同旋转,夹具与挡板一起转动,两者保持相对静止,Mo 薄膜材料不断沉积在位于  $120^\circ$  扇形缺口处的基片表面形成薄膜,其他两片基底由于挡板的遮挡薄膜材料无法沉积。因此,当  $120^\circ$  的扇形缺口依次位于不同的基片下面可实现真空室内在线更换基片,在同一真空室内完成不同沉积工艺条件的薄膜样品制备。在薄膜制备中稳定离子源阴极电压电流、加速栅偏置电压、中和器的电流等参数,调整屏栅电压来改变沉积在基底表面原子或原子团能量。薄膜制备完成后用台阶仪测量其厚度。表 1 给出了薄膜制备中屏栅电压、离子束流、薄膜厚度及不同电压下单位束流、单位时间内计算得到的相对溅射产额。

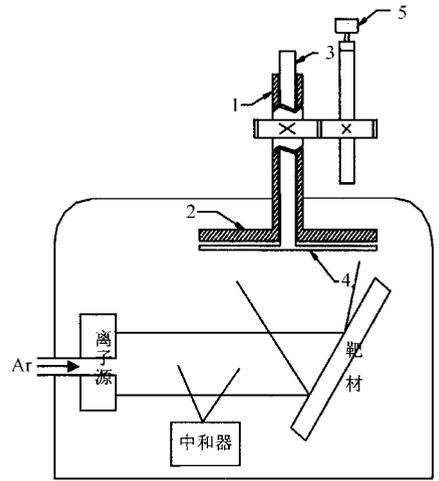


图 1 离子束溅射沉积系统示意图

表 1 薄膜的制备参数及对应的厚度

沉积时间/min	屏栅电压/eV	离子束流/mA	薄膜厚度/nm	相对溅射产额/ $\text{nm} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
30	300	16	5.3	0.011
30	500	19	12.4	0.022
30	700	21	25.8	0.041

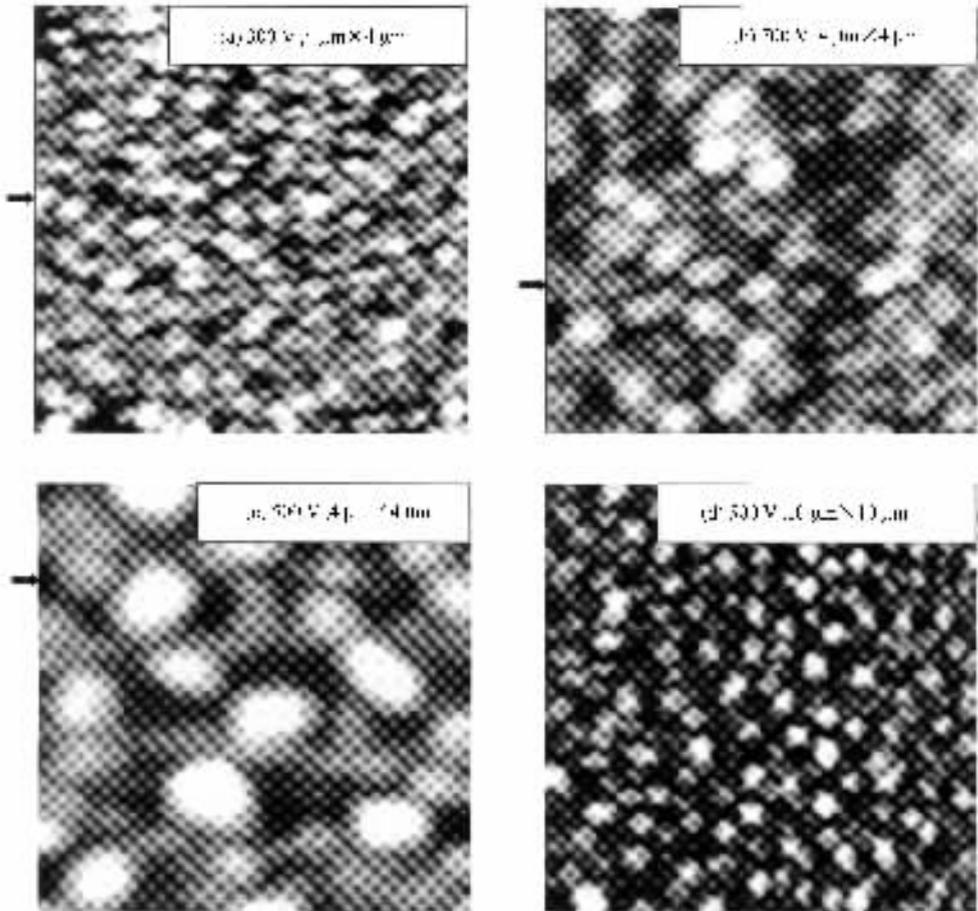


图 2 不同屏栅电压下制备的 Mo 薄膜表面 AFM 图像

薄膜样品制备完成后,立即用 AFM(Park 公司 AutoProbe CP, 探针的类型为 UL06, 针尖直径为 10nm, 边角为  $10^\circ$ ) 的接触模式进行表面形貌测量. 图 2(a) 和 (b) 为 300 和 700 V 屏栅电压下制备的 Mo 薄膜样品表面典型的二维 AFM 图像, 扫描成像范围  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ , 数据点阵为  $256 \times 256$ . 薄膜表面的高度用图像的灰度来表示(白色表示此位置处高度值较大, 黑色表示此位置处高度值较小). 图 2(c) (d) 为 500 V 屏栅电压下制备薄膜表面的 AFM 图像, 其中,

图 2(c) 的扫描范围为  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ , 图 2(d) 的扫描范围为  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . 图 3 分别给出对应于图 2(a), (b) (c) 中箭头指示位置的一维高度起伏曲线. 从图 2 和图 3 可以看出, 不同屏栅电压下制备的薄膜表面具有不同的形貌特征, 300 和 700 V 屏栅电压下制备的薄膜表面起伏和颗粒度较小, 500 V 屏栅电压下制备的薄膜表面起伏及颗粒尺度较大. 另外, 在一定范围之内不同尺度的颗粒均匀分布在薄膜表面上.

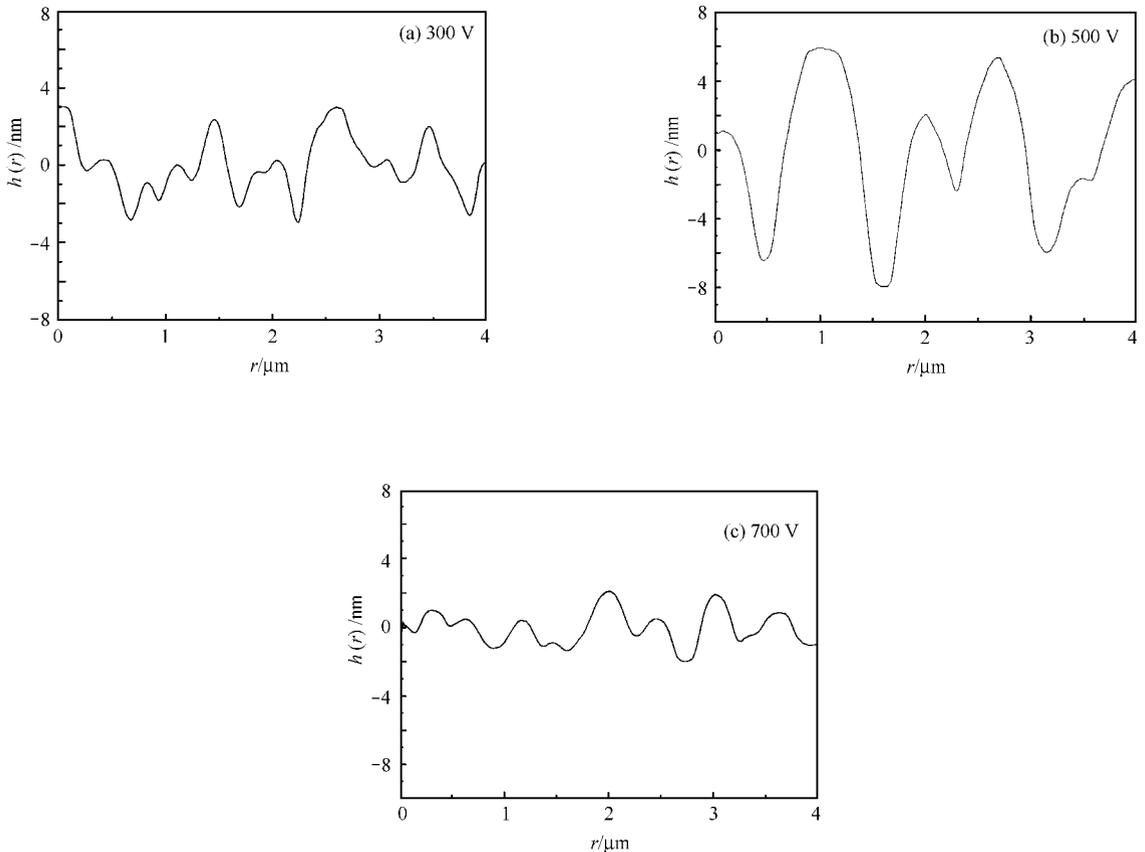


图 3 对应于图 2 箭头指示位置 Mo 薄膜表面的一维高度起伏

由于薄膜生长是一个远离平衡态的过程, 沉积在基底表面的原子或原子团不可能在瞬间失去能量, 而在沉积点附近局部区域内扩散一定距离寻找能量的最低点. 沉积粒子在基底表面的扩散长度与其沿基底表面切向方向的动量分量有关. 在不同的屏栅电压下, 入射到靶面的  $\text{Ar}^+$  离子能量不同, 因此, 从 Mo 靶材表面溅射出的 Mo 原子或原子团的能量也不相同, 这种差别对于薄膜的成核、生长及对薄膜的微结构都有很大的影响, 造成了表面形貌的较大差异.

### 3. 薄膜表面统计描述

在薄膜的制备过程中, 包含着大量原子的吸附、脱附及扩散等动力学及热力学过程, 这些过程具有一定的随机性. 因此, 薄膜表面高度变化也具有一定的随机性, 可以从统计学角度定量地研究表面形貌特征. 在统计描述中, 最直接和最常用的是随机变量的一阶统计特性——高度概率分布函数  $\rho(h)$ , 薄膜表面的峰谷值之间被分为 100 个高度区间, 然后对

位于不同高度区间内的数据点进行计数. 图 4 给出了图 2(d) 表面的高度概率直方计数图. 由图 4 可以看出, 500 V 屏栅电压下制备 Mo 薄膜表面严重偏离了高斯型随机表面. 一般而言, 对于理想的随机过程, 当取样点足够多时, 其概率分布一般接近于高斯分布. 金属 Ti 薄膜的生长研究也得到了同样的结论<sup>[8]</sup>. 上述结果一方面是由于统计的数据点比较少, 仅为 65532 个, 更重要的是在 Mo 薄膜的生长过程中非随机因素(如表面的扩散过程)扮演着重要角色, 另外, 在这些非随机因素中存在着较大的非线性效应<sup>[9]</sup>.

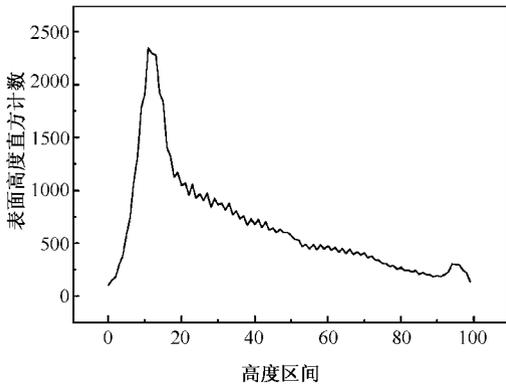


图 4 与图 2(d) 对应的 500 V 屏栅电压下制备的 Mo 薄膜高度概率分布图

表面二阶统计特性如高度自相关函数  $R(r, r + \rho)$  和高度-高度相关函数  $H(r, r + \rho)$  可以描述表面上相邻位置处高度数据之间的关联, 其定义式分别为

$$R(r, r + \rho) = \langle h(r)h(r + \rho) \rangle, \quad (1)$$

$$H(r, r + \rho) = \frac{1}{2} [w^2 - R(r, r + \rho)] \\ = \langle [h(r + \rho) - h(r)]^2 \rangle, \quad (2)$$

其中  $\langle \cdot \rangle$  表示系综平均,  $h(r)$  表示生长界面上坐标为  $r$  点处的高度,  $\rho$  为相关运算两点之间的间隔. 在以下的运算中, 我们取平均高度处的平面为参考平面, 即  $\langle h(r) \rangle = 0$ . 这里,

$$w = [R(r, r)]^{1/2} = \langle h(r)h(r) \rangle^{1/2}$$

为薄膜表面的界面宽度. 由上述测得的 AFM 图像及讨论可知, Mo 薄膜表面的高度变化可作为各态历经的平稳随机过程, 因此与表面高度有关的统计量的系综平均等于空间平均, 并且与位置坐标  $r$  无关. 所以, 高度-高度相关函数只与表面上两点之间的位置差  $\rho$  的大小有关, 即

$$H(r, r + \rho) = H(\rho) = \frac{1}{2} \langle [h(\rho) - h(0)]^2 \rangle. \quad (3)$$

界面宽度  $w$ 、自相关函数  $R(\rho)$  和高度-高度相关函数  $H(\rho)$  的计算方法在文献 [8] 中已做过详细介绍. 由于数据点阵为  $256 \times 256$ , 为了得到较好的统计特性, 在进行相关运算时表面上两点之间的最大间隔为 100.

图 5 是在指数坐标下给出了不同屏栅电压所制备的薄膜样品表面高度-高度相关函数  $H(\rho)$ . 可以看出, 当  $\rho$  较小时, 三条曲线均呈线性变化; 当  $\rho$  较大时,  $H(\rho)$  趋于常量, 不随  $\rho$  的变化而变化. 上述高度-高度相关函数曲线具有分形表面特有的渐近形式, 因此 Mo 薄膜表面具有典型的分形特征.

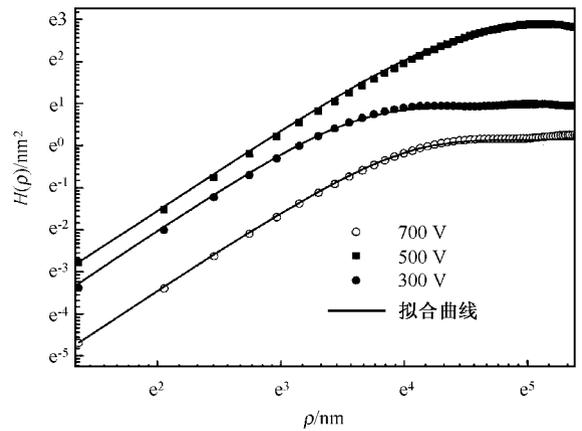


图 5 在 300, 500 和 700 V 屏栅电压下制备的薄膜表面的高度-高度相关函数  $H(\rho)$  曲线是利用高度-高度相关函数的唯象表示形式拟合后所得

薄膜表面的分形特征与薄膜生长过程密切相关. 在 Mo 薄膜生长过程中有三种机制可以完全描述薄膜表面生长动力学及热力学过程: 一是膜料沉积的随机性, 二是增原子在局部区域内的扩散平滑效应, 三是不稳定沉积位置处原子或原子团的脱附. 这三种机制同时对薄膜形貌及其演化起作用, 一方面沉积过程的随机性引起了薄膜表面高度起伏, 使界面粗糙化; 另一方面, 溅射出的原子或原子团在基片沉积后不能立刻冷却下来, 而是在沉积点附近的局部区域内调整位置, 寻找能量的最低点或者从不稳定沉积位置处脱附, 无论是寻找能量的最低点或从不稳定沉积位置处脱附均使表面局部区域趋于平滑<sup>[10]</sup>. 在上述三种机制共同作用下, 物理气相沉积薄膜表面常常呈现出分形特征, 对于此种类型的表面, 高度-高度相关函数具有渐近表示形式<sup>[11]</sup>,

$$H(\rho) = \begin{cases} C\rho^{2(d-D_f)} & \rho \ll \xi, \\ 2w^2 & \rho \gg \xi, \end{cases} \quad (4)$$

其中  $\xi$  为表面的水平相关长度,可以区分相关运算的短程与长程,  $D_f$  为表面分形维数,与粗糙度指数  $\alpha$  之间满足关系:  $D_f = d - \alpha$ ,  $d$  为表面所嵌入空间的维数,对于二维的薄膜表面  $d = 3$ . 在(4)式中,若  $C$  与时间无关,薄膜生长为静态生长,否则薄膜生长为动态生长<sup>[11]</sup>. 从(4)式可以看出,当  $\rho \ll \xi$  时,  $H(\rho) \propto \rho^{2(d-D_f)}$ , 因此,在对数-对数坐标中,该区域内  $H(\rho)$  为一直线,直线的斜率为  $2(d - D_f)$ ,直线的截距近似为  $C$ . 当  $\rho \gg \xi$  时,  $H(\rho)$  趋于常量  $2w^2$ . 因此,从薄膜表面的高度-高度相关函数中可以得到  $D_f$ ,  $\xi$  和  $w$  等表面参数及与生长过程有关的参数  $C$ .

对于具有分形特征的表面,高度-高度相关函数  $H(\rho)$  和自相关函数  $R(\rho)$  可以唯象地表示为<sup>[12]</sup>

$$H(\rho) = 2w^2 * [1 - \exp[-(\rho/\xi)^{2\alpha}]], \quad (5)$$

$$R(\rho) = \exp[-(\rho/\xi)^{2\alpha}]. \quad (6)$$

在  $D_f$  和  $w$  已知情况下,以  $\xi$  作为变量,在指数坐标下用上述唯象表示式对不同屏栅电压下薄膜表面的高度-高度相关函数曲线进行拟合,可以得到不同屏栅电压下 Mo 薄膜表面的水平相关长度  $\xi$ . 拟合结果在图 5 中由实线给出. 表 2 给出了 300, 500 及 700 V 屏栅电压下制备的薄膜样品表面详细参数.

表 2 不同屏栅电压下薄膜表面的界面宽度  $w$ 、分形维数  $D_f$ 、水平相关长度  $\xi$  及  $C$

屏栅电压 /eV	界面宽度 $w$ /nm	分形维数 $D_f$	水平相关长度 $\xi$ /nm	$C$
300	1.10	2.01	$32 \pm 1$	0.034
500	2.83	2.04	$70 \pm 1$	0.062
700	0.75	2.04	$47 \pm 2$	0.009

从图 5 及表 2 可以看出,屏栅电压对薄膜表面参数影响很大. 相对于 300 和 700 V 的屏栅电压, 500 V 的屏栅电压制备 Mo 薄膜表面的界面宽度和水平相关长度均具有较大值. 这与上述 AFM 测量结果的定性分析一致. 薄膜的分形维数  $D_f$  接近于 2, 相应的粗糙度指数  $\alpha$  接近于 1, 与相同工艺条件下 Ti 薄膜表面具有较大差别<sup>[8]</sup>. 由于分形维数接近于 2, 即薄膜局域表面较为平滑, 薄膜更接近于二维.

通过 AFM 测量和数值相关运算,我们得到了不同溅射电压下 Mo 薄膜表面的分形维数  $D_f$ 、水平相关长度  $\xi$  及界面宽度  $w$  等参数,对离子束溅射工艺条件下不同溅射电压制备 Mo 薄膜的表面进行定量描述. 如上所述,在短程范围内决定薄膜表面形貌的两种竞争机制——增原子随机沉积和平滑效应可以

达到平衡,表现为表面形貌自相似的随机分形特征,可以用分形维数  $D_f$  来描述. 因此,分形维数基本能反映薄膜生长过程中动力学行为. 从分形维数看,不同的溅射电压下 Mo 薄膜表面的原子或原子团均具有较强的扩散能力,薄膜生长可以用 Mullins 扩散模型<sup>[13]</sup>来描述. 这与同一种工艺条件下 Ti 薄膜的生长机理有很大差别. 在 Ti 薄膜的生长中当溅射电压较小时,薄膜生长介于 E-W(Edwards-Wilkinson)模型<sup>[14]</sup>与随机沉积模型之间. 当溅射电压较高时,表面的局域变化比较缓慢,可以用 Kuramoto-Sivashinsky 模型<sup>[15]</sup>描述.

## 4. 讨 论

为了进一步分析制备 Mo 薄膜表面成分,我们采用了俄歇分析技术对放置在干燥箱里 6 个月后的样品做了深度剖析. 图 6 为薄膜内部深度方向上主要成分的百分含量. Ar 离子刻蚀的速度约为 14 nm/min. 从图 6 可以看出,在薄膜内部 N 和 O 的含量比较稳定,这主要是在薄膜制备过程中以分子或离子形式混入了少量的 N 及 O 元素. 薄膜内部 N 和 O 元素的存在对金属 Mo 生长过程有一定的影响,但金属 Mo 在薄膜内占有较大比重,是薄膜的主要成分,主导着薄膜的生长过程. 另外,从图 6 还可以看出,薄膜表面 O 的含量较高,且在薄膜深度方向迅速下降,这说明 Mo 薄膜在放置过程中表面被空气中游离态的 O 所氧化,形成较为稳定的纳米尺度氧化层. 薄膜表面的氧化过程在原子尺度范围内改变着薄膜表面,但表面的氧化为均匀氧化,相对于 Mo 薄膜而言表面的氧化层很薄,可以认为是制备 Mo 薄膜表面的复形. 另外,测试用的 AFM 仅能分辨

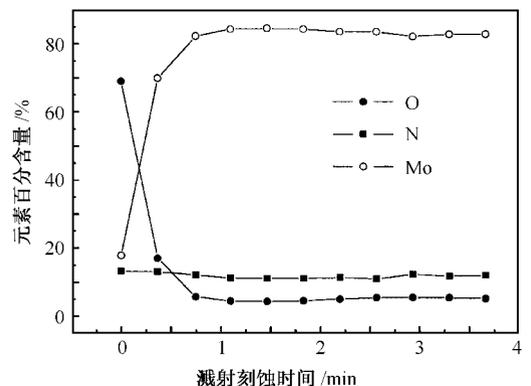


图 6 Mo 薄膜深度方向 N, O 及 Mo 的含量

几十甚至上百个原子构成的整体,不能对原子尺度进行分辨,因此在定量研究薄膜表面时氧化层的影响可以忽略。

## 5. 结 论

薄膜生长界面演化受增原子的随机沉积、局域扩散及反蒸发等几种因素的制约。由于原子或原子团在沉积、扩散及脱附过程中存在一定的随机性,引入了描述随机过程的统计学方法来研究薄膜表面的形貌特征。利用特殊设计的夹具,在一次真空中使用不同的屏栅电压制备了一系列金属 Mo 薄膜,并且

进行 AFM 的形貌测量。通过数值运算得到薄膜表面的高度概率分布函数、高度-高度相关函数。利用分形表面高度-高度相关函数的唯象表示式可以对实验中得到的相关函数曲线进行很好的拟合,这说明薄膜表面具有分形特征。同时,得到了不同溅射电压下薄膜表面的参数——分形维数  $D_f$ 、水平相关长度  $\xi$  和界面宽度  $w$ ,其中,屏栅电压为 500 V 时制备的薄膜样品与 300 和 700 V 时制备的薄膜样品表面的界面宽度及水平相关长度具有倍数差别,但是 Mo 薄膜表面的分形维数均接近于 2。此外,利用俄歇技术对制备 Mo 薄膜深度方向成分进行了分析,并对 Mo 薄膜的生长机制进行了初步探讨。

- [ 1 ] Slaughter J M , Schulze D W , Hills C R *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 2144
- [ 2 ] Mertins H C , Schaefer F , Grimmer H *et al* 1998 *Appl. Opt.* **37** 1873
- [ 3 ] Shao J D , Fan Z X , Yin G J *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 2015  
( in Chinese ] 邵建达、范正修、殷功杰等 1994 物理学报 **43** 2015 ]
- [ 4 ] Abdali S , Tarrío C , Christensen F E *et al* 1996 *SPIE* **2805** 66
- [ 5 ] Louis E , Yakshin A E , Görts P C *et al* 2000 *SPIE* **3997** 406
- [ 6 ] Montcalm C , Grabner R F , Hudyma R M *et al* 1999 *SPIE* **3676** 710
- [ 7 ] Grigonis M , Knystautas E 1997 *Appl. Opt.* **36** 2839
- [ 8 ] Qi H J , Cheng C F , Yuan J M *et al* 2003 *Acta Opt. Sin.* **23** 480

( in Chinese ] 齐红基、程传福、袁景梅等 2003 光学学报 **23** 480 ]

- [ 9 ] Qi H J , Jin Y H , Cheng C F *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 622
- [ 10 ] Qi H J , Huang L H , Tang Z S *et al* 2003 *Thin Solid Films* **444** 146
- [ 11 ] Zhao Y P , Wang G C , Lu T M 2001 *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface : Principles and Applications* Celotta R , Lucatorto T ed ( New York : Academic Press )
- [ 12 ] Sinha S K , Sirota E B , Garoff S 1998 *Phys. Rev. B* **38** 2297
- [ 13 ] Mullins W W 1957 *J. Appl. Phys.* **28** 333
- [ 14 ] Edwards S F , Wilkinson D R 1982 *Proc. Royal Soc. ( London ) A* **381** 17
- [ 15 ] Drotar J T , Zhao Y P , Lu T M *et al* 1999 *Phys. Rev. E* **59** 177

# The effect of sputtering particle energy on surface characteristics of Mo thin films

Qi Hong-Ji Yi Kui He Hong-Bo Shao Jian-Da

( *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 ,China* )

( Received 17 October 2003 ; revised manuscript received 2 June 2004 )

## Abstract

Using the atomic force microscopy , we have studied the effect of sputtering particle energy on the growth and microstructures of Mo thin films prepared on borosilicate glass ( BK7 ) substrates with ion beam sputtering technique . With specially designed fixture , all samples were prepared in the same run , which diminished the effect of multi-runs on the growth of thin films . Furthermore , the morphology of Mo thin films was studied quantitatively based on numerical analysis . The morphology of Mo thin films is typically fractal , and the surface parameters of thin films such as fractal dimensions , lateral correlation length and interface width are all obtained . Compared with the thin films prepared under the screen grid voltages of 300 and 700 V , the interface width and lateral correlation length of the thin films prepared under the screen grid voltage of 500 V show two times large difference . All the fractal dimensions of thin films are near 2 and the growth process of Mo thin films can be described using Mullins diffusion model . Besides , by using the technique of Auger electron spectroscopy , the atomic concentrations can be obtained in the depth profile .

**Keywords** : ion beam sputtering , molybdenum , thin film , fractal

**PACC** : 8115G , 6115F , 6890 , 0555