

# 离子束溅射法薄膜生长中结瘤 微缺陷的生长机理<sup>\*</sup>

张东平<sup>1)†</sup> 齐红基<sup>1)‡</sup> 邵建达<sup>1)</sup> 范瑞瑛<sup>1)</sup> 范正修<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

<sup>2)</sup>中国科学院研究生院, 北京 100864)

(2003 年 5 月 29 日收到, 2004 年 7 月 2 日收到修改稿)

用离子束溅射法制备了铝单层薄膜. 用设计新型夹具和预置种子方法, 对薄膜中结瘤微缺陷的生长过程进行了研究. 在高分辨率光学显微镜和扫描电子显微镜下观察发现, 结瘤在其生长初期呈现出分形的特征. 用分子动力学和薄膜生长的扩散限制聚集模型, 薄膜中结瘤微缺陷成核时的分形现象得到了很好的解释.

关键词: 结瘤微缺陷, 铝薄膜, 扩散限制聚集模型

PACC: 7360D, 8115G

## 1. 引 言

薄膜中的结瘤是由于外界因素引入薄膜中的杂质种子随着薄膜的生长而逐渐形成的一种大小为微米量级的冠状微缺陷. 它的存在一直困扰激光薄膜损伤阈值提高, 是激光器向高功率、大能量方向发展的主要障碍之一. 即使在一般的光学薄膜中, 因为结瘤微缺陷是重要的散射源和吸收源, 其产生的损耗可使光学系统光学性质明显下降. 另外, 结瘤微缺陷的存在, 也常常带来薄膜中局部应力的集中, 严重时可能导致光学器件的失效<sup>[1-3]</sup>. 随着高功率激光的发展, 对于结瘤微缺陷的研究也越来越多, 其中以劳伦斯-利弗摩尔实验室进行的工作较多, 他们通过系列的实验证实, 薄膜中结瘤可以使其中的驻波电场、应力场和温度场均发生改变, 是造成激光损伤的主要原因, 控制薄膜中结瘤微缺陷的形成, 可以明显提高薄膜的损伤阈值<sup>[4-6]</sup>. 由于结瘤具体的几何形貌与激光辐照时薄膜内的驻波电场、温度场以及应力场的分布有密切关系, 所以研究结瘤微缺陷的生长机理, 找出与实际接近的结瘤模型, 对于薄膜中各种场的变化分析十分重要. 它已成为当今薄膜研究中一个活跃的课题, 在一年一度的 Boulder 破坏会议论文集集中, 关于结瘤微缺陷的论文几乎逐年增多. 本文

将对离子束溅射铝单层薄膜中结瘤生长机理进行研究分析.

## 2. 实 验

### 2.1. 基片清洗

实验中为了消除基片表面可能的污染造成的影响, 对基片进行了特别的清洗, 用  $\phi 20\text{mm} \times 1\text{mm}$  的 K9 玻璃作为基片. 首先将基片放入  $50^\circ\text{C}$  的去离子水中浸泡 20min, 然后放入石油醚溶液和去离子水中分别超声清洗 10min, 取出后用高纯的氮气吹干, 并在聚光灯下进行检查, 随后选出合格基片放入玻璃皿中备用. 同时用 NT-1100 型 WYKO 表面轮廓仪对基片表面粗糙度进行测量, 其大小均在 0.5nm 左右, 满足实验要求. 为了便于对薄膜中结瘤微缺陷的生长进行观察, 将粒度为 500 目的抛光粉置于石油醚中, 用超声波使其颗粒充分散开, 制成悬浊液, 等其沉淀片刻后, 取其上部液体涂于基片表面, 石油醚迅速蒸发, 留下抛光剂均匀附于基片表面, 作为预置的结瘤生长的种子. 这种方法得到的种子可以充分小, 所有实验过程是在 1000 级的超净室中完成的.

### 2.2. 新型夹具设计

现在虽然有少数实验室已将电子显微镜直接引

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号 2003AA311040)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zdp@siom.ac.cn

入薄膜生长系统,从而实现了对薄膜生长过程的实时观测,但是由于这样的设备价格昂贵、操作复杂,所以很难推广.为了克服这种困难,我们在真空镀膜室内安装了自行设计的一个特殊的基片夹具(已申请专利),从而实现了薄膜生长过程的近似实时观察.图1为该夹具的平面示意图,基片放置在白色圆盘的小圆孔上,黑色的半圆盘是一个挡板,沉积过程中,可以根据需要转动挡板位置.假设初始挡板位置如图1(a)所示,在沉积 $t_1$ 时间后挡板转动到图1(b)位置,这样基片1将被挡住,接着再沉积 $t_2$ 时

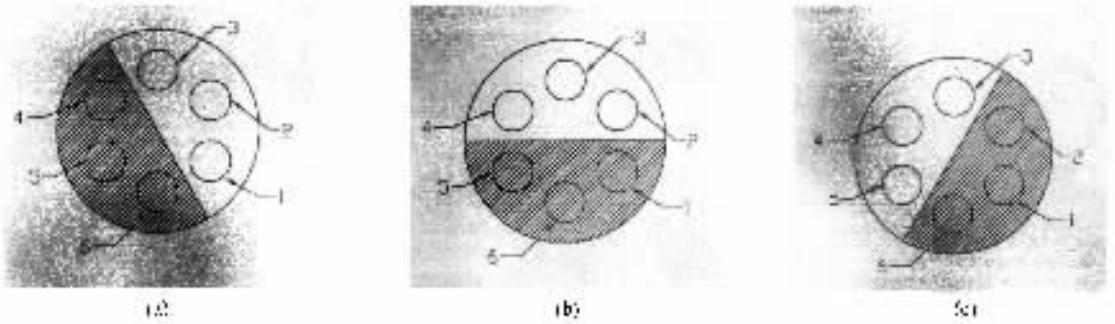


图1 沉积过程中基片和挡板的相对位置示意图

### 2.3. 薄膜制备与性质测试

薄膜是采用离子束溅射沉积方法在室温下生长得到的.靶材为高纯的钨靶,本底真空为 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa,沉积中工作气体为 Ar,流量为 $4.0 \text{ sccm}$ ,工作气压为 $2.0 \times 10^{-2}$  Pa,另外,利用中和灯丝对出射 $\text{Ar}^+$ 进行中和,沉积速率为 $1 \text{ nm/min}$ .实验采用的是考夫曼型离子源,实验时其参数设定为:灯丝电压为 $5 \text{ V}$ ,电流为 $9 \text{ A}$ ;阳极电压为 $55 \text{ V}$ ,电流为 $0.8 \text{ A}$ ;加速栅电压为 $40 \text{ V}$ ,电流为 $20 \text{ mA}$ ;屏栅电压为 $500 \text{ V}$ ,电流为 $41 \text{ mA}$ ;中和电压为 $7 \text{ V}$ .三个样品的沉积时间分别为 $50, 80$ 和 $110 \text{ min}$ ,所以其厚度分别为 $50, 80$ 和 $110 \text{ nm}$ .用扫描电子显微镜(JSM-6360LA) SEM)对实验所得样品的表面形貌进行观察.然后把样品放在 $180^\circ\text{C}$ 和 $220^\circ\text{C}$ , $5 \times 10^{-3}$  Pa的真空室中进行 $30 \text{ min}$ 的热退火处理,并用高分辨率光学显微镜对其形貌进行观察.

### 3. 结果与分析

图2为预置种子的白基片和在不同生长时间下用离子束溅射法生长的钨金属薄膜的 SEM 形貌图,

然后再转动挡板至图1(c)位置,再接着沉积 $t_3$ 时间,那么基片1,2,3的沉积时间分别为 $t_1, t_1 + t_2, t_1 + t_2 + t_3$ .由于样品1,2,3是在同一薄膜生长系统中连续生长完成的,所以样品1,2,3的表面特征可以近似表示样品3生长中在 $t_1, t_1 + t_2, t_1 + t_2 + t_3$ 时刻的表面特征,并且这样能够保证两者在空间和时间的一致性,从而近似实现了对薄膜生长的实时研究.

其中(a)为未镀膜白衬底的 SEM 形貌(b)~(d)为沉积不同时间后的 SEM 形貌.从图2可以看到,白基片上预置的种子形貌与沉积薄膜后种子的形貌有明显区别.在白基片上的种子并没有因为实验中浸过石油醚而呈现某种辐射状,而在沉积薄膜后,结瘤是以预置种子为核心,呈现一定取向的辐射状生长,随着薄膜厚度的增加,其形貌也发生微妙的变化,这种现象至今还未见报道.图2(b)为生长 $50 \text{ min}$ 时形貌,其辐射枝杈较少较细,枝杈形状轮廓形状也不规则,当生长到 $80 \text{ min}$ 时明显看到枝晶轮廓已经成为较规则的圆形,但是在膜面方向没有明显的凹凸感,如图2(c)所示.当长到 $110 \text{ min}$ 时,如图2(d),可以看到在原先辐射状圆形枝杈轮廓之间已经沉积了较多的膜料,并在膜面方向上有明显的凸起.由此我们认为,在枝杈间薄膜的生长较快,此处薄膜生长与其他地方有明显不同,从很多相关文献的报道中给出的结瘤截面图中明显看出,结瘤和周围薄膜间形成一个抛物线形的截面,几乎在薄膜中是个独立体,外力作用下很容易整体脱落<sup>[7]</sup>.也正因为此原因,可以造成在受到强光辐照时,在结瘤处产生传热受阻,使本身种子吸收的热量无法很快传播出去,所以是最容易产生激光损伤的地方.

薄膜生长是一个随机的动力学过程,在没有发生化学反应时其主要包括入射、扩散和成核三个基本过程。(1)气相粒子入射,被表面吸附成为吸附粒子。(2)吸附粒子在表面的扩散。(3)吸附粒子的聚集成核。沉积到衬底上的原子一般不会马上停止运动,通常它会去寻找合适的位置,使得整个系统总能量降至最低。衬底表面的缺陷对薄膜的成核长大有重要影响,通常缺陷点将起到凝聚核的作用<sup>[8]</sup>。因为增

原子和缺陷的结合能常常大于增原子和完美表面的结合能,所以凝聚首先在缺陷位置发生<sup>[9,10]</sup>。当衬底温度较高时,沉积到衬底表面的金属原子排列为密排形状,形成密排结构的条件是沉积原子可以沿着晶核边界迁移。当衬底温度很低和沉积速率很小时,沉积的增原子将有可能不再沿晶核边界迁移,在沉积原子较多时常就表现出分形结构<sup>[11]</sup>。

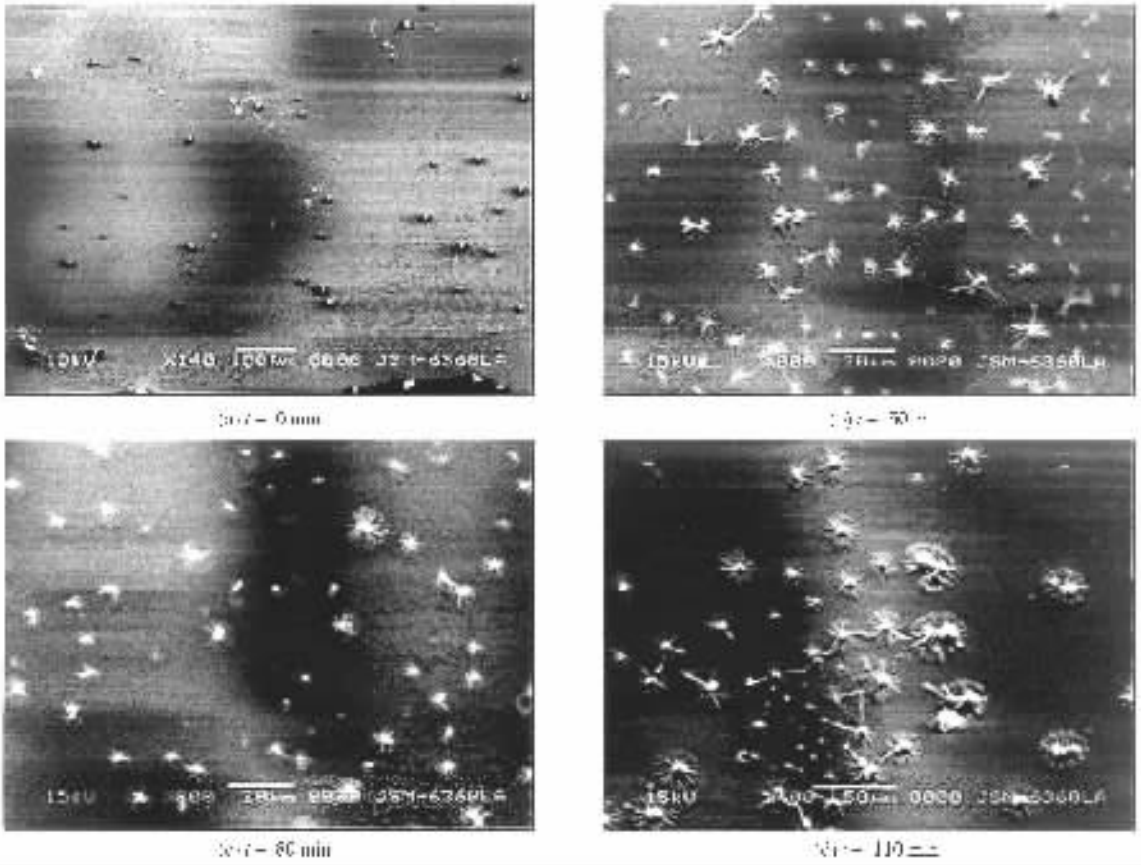


图2 结瘤生长各个不同阶段的 SEM 形貌图

对于实验中的分形现象,我们用薄膜生长的DLA(diffusion limited aggregation)模型来模拟和解释<sup>[12]</sup>。按照 DLA 模型,薄膜成核长大的过程是一个沉积原子在衬底表面随机运动并组合的过程,沉积原子到达衬底表面后,将在表面进行扩散运动,当扩散到某一个核的捕捉半径范围之内时将被俘获,而且相遇即粘附在一起。一般在沉积速率很小和衬底温度很低时,基本满足 DLA 模型的条件。在本实验中,薄膜是在常温下生长的,沉积速率也只有 1nm/min,因此可在图 3 中看到明显的分形结构。图 4 为用 DLA 模型用计算机模拟得到的图形(粒子数为 50000),与图 3 中种子非常小时表现出的分形特征

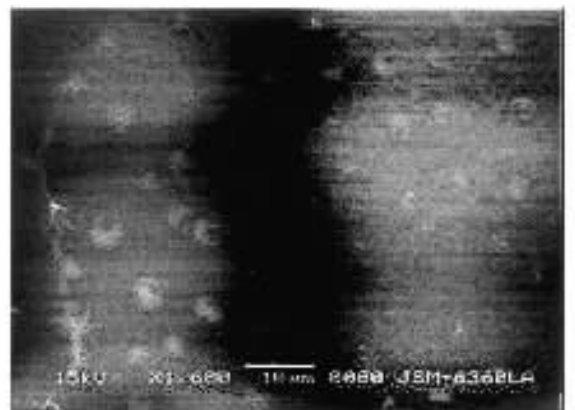


图3 种子很小时得到的结瘤形貌图

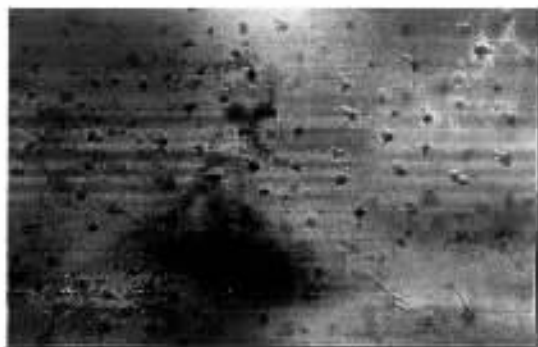
符合较好. 本实验中金属锆原子到达表面时, 首先会被具有较大捕捉半径的预置种子核所俘获, 并且粘结在一起. 随着捕捉沉积原子数的增加, 捕捉半径逐渐增大, 新的增原子在表面扩散时还未到达预置种子核的位置就会与早先捕捉的增原子相遇并粘结, 所以可看到枝杈逐渐伸长, 呈现出辐射状或分形的



图 4 根据 DLA 模型模拟得到的结果



(a) 180°C



(b) 220°C

图 5 样品退火后的显微形貌图(×500)

## 4. 小 结

本文为了避免实验中寻找结瘤的困难, 采用在基片表面预置种子的方法作为结瘤生长的形成核, 并利用设计的新型夹具, 实现对离子束溅射锆薄膜中结瘤微缺陷的形成过程的近似实时观察. 研究发现了在沉积速率和衬底温度都很低时, 金属锆薄膜

结构. 再随着时间的增加, 枝杈越来越长, 将有越来越多的沉积原子直接沉积在枝杈之间, 在那里由于比其他区域有较大的俘获率, 一般不会再发生迁移, 所以可看到在枝杈间有明显的凸起.

对样品分别在 180°C 和 220°C 真空下进行了 30min 热退火处理, 其结果如图 5 所示. 可以明显看到, 原先那种辐射状的枝杈明显减少和减弱. 这是由于在热退火过程中, 原先在枝杈位置的原子获得足够的能量后, 将可能脱离原先的位置, 在整个衬底表面上重新寻找能量最低的位置, 并沉积下来.

从以上结瘤生长的初期形貌还可以看到, 结瘤的生长机理与劳伦斯-利弗摩尔实验室给出的结瘤生长模型有所不同, 在那个模型中, 膜料一层一层依次沉积在种子上面而形成冠状结构, 其截面形状是一个以种子为圆心的同心圆. 而在本实验中, 从结瘤的 SEM 图像可以看到, 其首先是在以种子为核形成的辐射状的枝杈内部区域里沉积的, 然后在其上逐渐生长, 所以按此方式生长的结瘤应该比劳伦斯-利弗摩尔实验室给出的模型具有较大的直径.

中结瘤生长初期形貌呈现分形的特征, 且经高温退火时, 分形特征明显减弱. 本文从分子动力学的角度用薄膜生长成核的 DLA 模型对此现象进行了模拟和解释.

感谢中国科学院上海光学精密机械研究所李抒智老师和郭聚平老师在扫描电子显微镜测量方面给予的帮助和有益的讨论.

- [ 1 ] Tench R J *et al* 1994 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2808  
 [ 2 ] Reichling M *et al* 1994 *Opt. Eng.* **33** 1334  
 [ 3 ] Daring A *et al* 2002 *Appl. Opt.* **41** 3118  
 [ 4 ] Deford J F *et al* *Proc. SPIE* **1848** 455  
 [ 5 ] Sawicki R H *et al* *Proc. SPIE* **2428** 333  
 [ 6 ] Koldunov M F 1998 *Quantum Electron.* **28** 269  
 [ 7 ] Brillson L J 2001 *J. Vac. Sci. Technol.* **19** 1762  
 [ 8 ] Ye G X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **49** 1900 ( in Chinese ) [ 叶高翔  
 [ 9 ] Jin J S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2144 ( in Chinese ) [ 金进生  
 [ 10 ] Tait R N *et al* 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 935  
 [ 11 ] Wu Z Q and Wang B 2001 *Growth of Thin Films* ( Beijing :Science  
 [ 12 ] Witten T A *et al* 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400

## Mechanism of nodule growth in ion beam sputtering films \*

Zhang Dong-Ping<sup>1,2)†</sup> Qi Hong-Ji<sup>1,2)</sup> Shao Jian-Da<sup>1)</sup> Fan Rui-Ying<sup>1)</sup> Fan Zheng-Xiu<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China )

<sup>2)</sup>( Graduate School , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100864 , China )

( Received 29 May 2003 ; revised manuscript received 2 July 2004 )

### Abstract

Zirconium single-layer films were prepared by ion beam sputtering method. By using a novel designed substrate holder in pre-planting seeds method , the growth process of the nodular defects in thin films was studied. With the help of high resolution optical microscopy and electron scanning microcopy , the phenomenon that the nodules nucleation exhibits fractal characters in their initial growth period was observed. By using the molecular dynamics theory and diffusion limited aggregation model of film growth , the fractal phenomenon of the nodule nucleation was well explained.

**Keywords :** nodular defect , zirconium films , diffusion limited aggregation model

**PACC :** 7360D , 8115G

\* Project supported by the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2003AA311040 ).

† Corresponding author. E-mail : zdp@siom.ac.cn