

磁控溅射制备纳米厚度连续金膜

易泰民, 邢丕峰, 郑凤成, 谢 军, 李朝阳, 杨蒙生

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要:研究了磁控溅射工艺参数对 Au 膜生长速率、表面粗糙度和微观结构的影响。结果表明:当溅射功率低于 200 W 时,溅射功率对薄膜表面粗糙度、微观结构的影响不明显。标定了溅射功率为 20 W 条件下的 Au 膜生长速率,观察了 Au 的生长过程,在 Si 基底沉积的 Au 为岛状(Volmer-Weber)生长模式,Au 膜厚度为 8 nm 时,薄膜开始连续。晶粒尺寸与薄膜厚度的关系研究表明:在生长初期,晶粒尺寸随厚度线性增大;随后,晶粒尺寸增速变缓,直至停滞;趋于 70 nm 时,新晶粒形成取代晶粒长大。

关键词:磁控溅射;表面粗糙度;纳米 Au 膜

中图分类号:TL632.1

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2010)04-0479-05

Preparation of Continuous Gold Nano-films by Magnetron Sputtering

YI Tai-min, XING Pi-feng, ZHENG Feng-cheng, XIE Jun,
LI Chao-yang, YANG Meng-sheng

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: Gold nanometer films were deposited on Si substrates at different condition by magnetron sputtering. Influences of the sputtering power on film growing rate, surface roughness, microstructure were investigated. The influences were neglectable for sputtering power below 200 W. Film growing rate under 20 W was accurately calibrated, and the evolution process of gold film was observed. It shows that the growing model of gold film on Si substrates is Volmer-Weber growth. Films become continuous when thickness reaches 8 nm. At growing early stage of gold film, relationship between grain size and film thickness is linear. Speed of grain growth become slow until stagnation. Grain growth is replaced by new nucleation when grain sizes reach 70 nm.

Key words: magnetron sputtering; surface roughness; nano-gold film

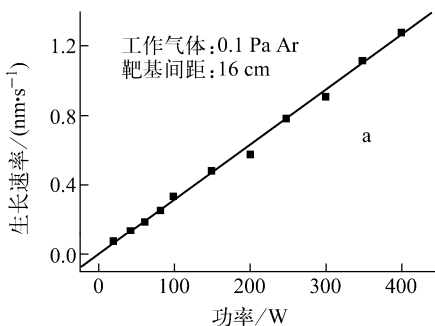
Au 具有良好的导电性和化学惰性,Au 薄膜在现代电子行业中应用非常广泛^[1],国际上非常重视 Au 薄膜方面的研究工作。Au 是一种高 Z 元素,其激光转换成 X 射线的效率

高^[2],在间接驱动激光惯性约束聚变(ICF)研究中,作为点火黑腔有着重要的应用。最新研究表明,在 Au 中加入其它高 Z 金属,如钷、铀等,可增加 Au 腔的辐射不透明度^[3-4],减少

X射线从腔壁的逃离,提高激光转换效率,从而降低实现点火所需的激光能量^[5],这在惯性约束聚变研究中非常有吸引力。Au与高Z金属不易形成大的固溶体,因此,人们巧妙地采用多层膜周期重复“cocktail”结构^[6],以起到掺杂高Z金属元素的目的。“cocktail”结构还可把高Z活泼金属包覆起来^[7],防止高Z金属在后加工以及储存过程中氧化,提高黑腔成活率和寿命。为达到腔壁材料对辐射波的高不透明性,“cocktail”结构中的Au层在具备保护高Z活泼金属的前提下应尽量薄,以达到均匀掺杂的目的。目前,美国通用原子公司(GA)制备的“cocktail”结构黑腔的Au层厚度约为8 nm,高Z金属层厚度为几十纳米^[7]。为产生均匀的软X射线辐射场,必须保证成分均匀混合、厚度精确控制和准确表征。研究纳米级厚度、表面光洁的连续Au膜磁控溅射制备技术显得非常重要。

1 实验

通过超高真空磁控溅射与离子束复合镀膜机制备Au膜。使用 $\phi 75\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 、纯度99.999% Au靶,靶基间距16 cm,溅射室本底真空优于 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。基片采用高纯单晶Si。



将Si基片相继放入丙酮、乙醇、去离子水中,用超声波清洗5 min,经高压N₂气吹干后,快速放入预处理室,并由预处理室通过磁力传送杆传至溅射室。在溅射过程中,基片保持室温。工作气体为99.999%高纯Ar气,流量为15 mL/min(标况),工作气压0.1 Pa。溅射功率为20到400 W不等。

2 制备参数确定

2.1 功率对Au膜生长速率和表面粗糙度的影响

保持其它条件(工作气体压强、靶基间距等)一致,调节溅射功率20 W到400 W不等,在Si基底上制备Au膜。厚度和表面粗糙度通过Ambios-xp2台阶仪测量,粗糙度评价范围为500 μm ,测试结果示于图1。由图1可见,Au膜生长速率与溅射功率保持很好的线性关系。在溅射功率低于200 W时,Au膜表面均方根粗糙度(RMS)与Si基底的一致,为2~4 nm;溅射功率高于200 W后,表面粗糙度增大,这是因为生长速度过快,沉积原子来不及在表面迁移扩散,新的沉积原子又凝聚,从而导致表面粗化,甚至组织疏松。

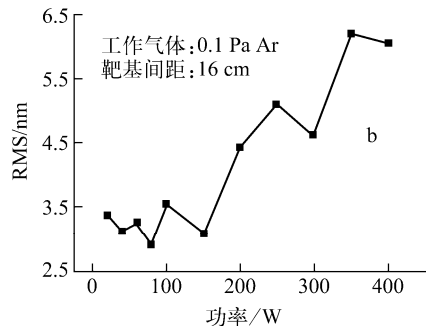


图1 不同功率下Au膜生长速率曲线(a)和表面粗糙度(b)

Fig. 1 Variation of growing rate (a) and RMS of Au film (b) at different sputtering powers

2.2 功率(生长速度)对薄膜结晶结构的影响

采用XRD对20 W功率下生长5 min的Au膜进行研究。所得谱线如图2所示,厚度为24 nm的Au膜各特征峰的相对强度比为 $I(111) : I(200) : I(220) : I(311) = 10 : 3 : 2 : 3$,而Au膜在无择优取向生长时,各特征峰的相对强度比应为 $I(111) : I(200) : I(220) :$

$I(311) = 3.2 : 1.6 : 1 : 1.1$ 。可见,溅射Au具有一定的(111)面择优取向,这归因于(111)面是面心立方结构的最密排面,具有低的表面自由能,在生长过程中优先长大。通过谢乐公式对不同功率下的晶粒尺寸进行计算,结果示于图3。图3表明,不同功率溅射的Au膜平均晶粒尺寸为50~80 nm,功率大于200 W后,晶

粒尺寸有所减小。晶粒尺寸的大小取决于形核速率与晶粒生长速率。功率大时,体系过饱和度大,临界核尺寸减小,形核速度增加,薄膜处于非稳定态,在表面出现结构缺陷的几率较大,因此,薄膜的结构特性相对较差,结晶度较低,导致薄膜晶粒平均尺寸降低。

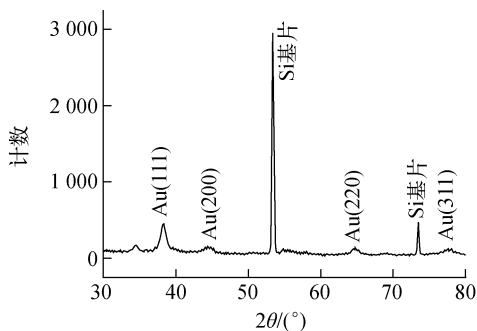


图2 Au膜 XRD谱线
Fig. 2 XRD pattern of Au film

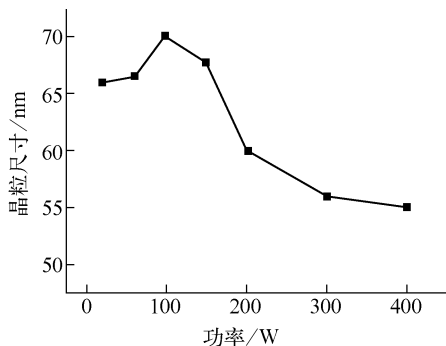


图3 不同功率下 Au 膜的晶粒尺寸
Fig. 3 Grain size of Au film at different sputtering powers

综上所述,磁控溅射制备 Au 膜时,在溅射功率低于 200 W 条件下,沉积 Au 膜表面粗糙度和微观结构受溅射功率影响不大。为实现 nm 级连续 Au 的可控生长,应选取小功率。本工作选取 20 W。

3 生长速度准确标定

为实现 nm 级 Au 膜可控生长,关键是准确标定 Au 膜在 nm 级厚度时的生长速率。在相同的制备条件下,沉积不同时间,采用台阶仪和原子力显微镜(AFM)两种手段测量 Au 膜厚度,对数据进行拟合,结果示于图 4。由图 4 可看出,

在膜较厚时,两种测量手段的测量值差别大,这主要是因为 AFM 测量范围小,仅为 20 μm,难以实现对基底的准确找平。由台阶仪测量数据数值拟合出的生长速率为 0.078 nm/s。沉积时间 128 s、目标厚度为 10 nm 的 Au 膜用 X 射线反射(XRR)测量的厚度示于图 5。薄膜厚度由下式^[9]计算:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m} \quad (1)$$

式中:λ 为 X 射线波长;m 为反射级数;θ_m 为反射曲线中第 m 级最大或最小强度所对应的角度。

由式(1)拟合得到薄膜的实际厚度为 9.6 nm,这一结果很好地验证了生长工艺曲线。

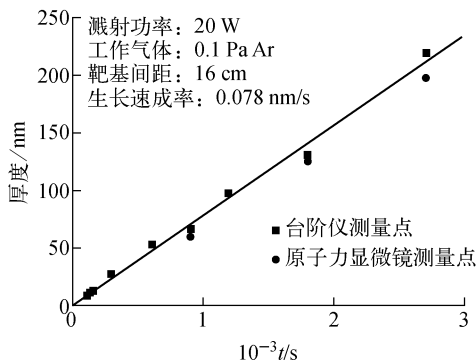


图4 Au膜生长速率曲线
Fig. 4 Curve of growing rate of Au film

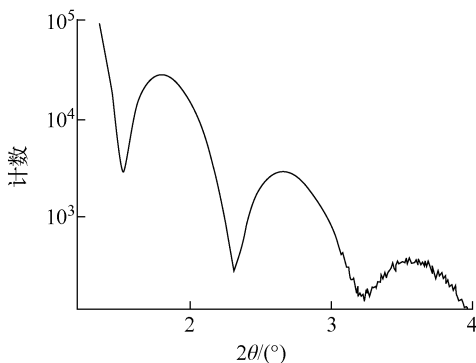


图5 沉积时间 128 s 的 Au 膜 XRR 谱
Fig. 5 XRR pattern of Au film

4 纳米级连续薄膜制备

为确定连续 Au 膜的厚度阈值,在 20 W 条件下沉积不同时间,薄膜目标厚度分别为 3、6、8、10 nm,用扫描电镜观察不同厚度时的表面形貌(图 6)。由图 6 可见,在 Si 基底上沉积的

Au 膜呈岛状生长模式。厚度为 3 nm 时, Au 为典型的岛状, 岛与岛之间存在非常明显的沟道; 厚度达到 6 nm 后, 岛间进一步连接, 沟道变得不明显, 形成基本连续的薄膜, 但存在很多空隙; 厚度达到 8 nm 时, 形成致密的连续薄

膜, 薄膜由不同大小的颗粒连接组成; 厚度为 10 nm 时, 颗粒长大明显, 表面变粗。在 20 W 功率条件下, 8 nm 是连续薄膜的厚度阈值, 可以认为, 厚度大于 8 nm 时即可沉积连续的 Au 薄膜。

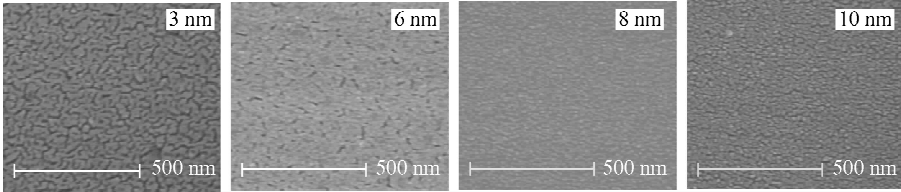


图 6 不同厚度 Au 膜扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of Au films at different thickness

对厚度分别为 8、65、128 nm 的 Au 膜用 AFM 分析它们的表面形貌和表面粗糙度 RMS (图 7)。薄膜由大小均匀的颗粒组成, 8 nm 厚的薄膜已形成连续的致密膜。厚度增加, RMS

随之增加, 但其增长速率明显低于薄膜的厚度增速。RMS 的增大主要归因于薄膜颗粒长大, 从图 7 可清楚观测到颗粒随厚度增加而长大的现象。

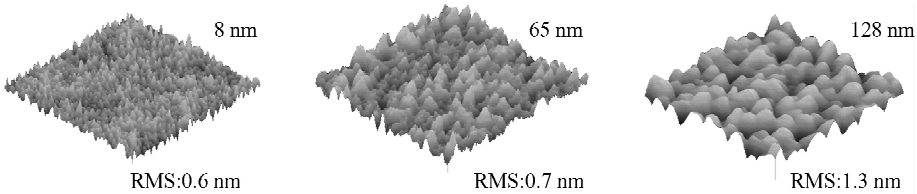


图 7 AFM 测量表面形貌随厚度的变化

Fig. 7 AFM images of Au films at different thickness

5 生长机制探讨

使用两种方法探讨 Au 膜在 Si 基底上的生长机制: 通过高分辨扫描电镜观察薄膜初期形核生成、长大、连续过程; 采用 XRD 测试通过谢乐公式计算薄膜不同生长期的晶粒尺寸。如图 6 所示, 在 Si 基底上沉积的 Au 膜为岛状生长模式, Au 颗粒先在基片上凝结成形核, 随着沉积继续进行, 形核长大, 并逐步连续成膜。在薄膜生长过程中, 晶粒继续长大与新核形成过程共存。

20 W 下制备 Au 膜晶粒尺寸与薄膜厚度的关系曲线示于图 8。由图 8 可见, 在生长初期, 晶粒尺寸随厚度基本是线性增大, 此时的薄膜很薄, 晶粒很小, 自由表面积(顶部的面积)与晶界面积的比值还很小, 晶粒生长的主要驱动力为晶界表面能, 薄膜处于正常晶粒生长过程

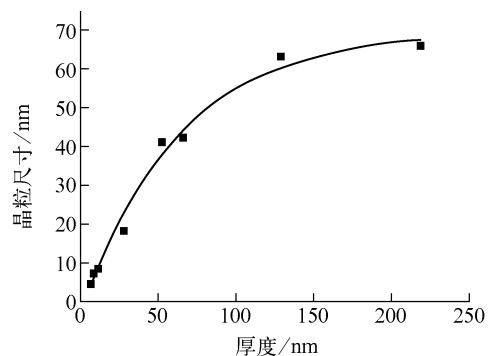


图 8 20 W 下制备 Au 膜晶粒尺寸与薄膜厚度的拟合曲线

Fig. 8 Simulation of Au film grain size and film thickness at 20 W

中, 薄膜厚度增加主要与晶粒的长大有关; 当膜厚增加到一定程度后, 自由表面的影响越来越显著, Au 膜处于晶粒生长停滞过程, 晶粒尺寸

不再增大,且基本趋于 70 nm,新的形核速率已高于晶粒长大速率,沿底层晶粒的纵向生长已停止,在旧的晶粒上生长出了新的形核,薄膜厚度增长主要源于新的晶粒形成和长大。

6 结论

Au 薄膜的生长速率与溅射功率呈现良好的线性关系,当溅射功率低于 200 W 时,溅射功率对薄膜表面粗糙度、微观结构的影响不明显。在 20 W 功率条件下,Au 的生长速率为 0.078 nm/s,8 nm 是生成连续薄膜的厚度阈值。在 Si 基底上沉积的 Au 膜属于岛状生长模式,在成膜初期阶段,旧核长大速率高于新核形成速率;随着厚度进一步增加,新晶粒的成核速率大于旧核长大速率,晶粒的生长尺寸逐步趋向一稳定值,为 70 nm。磁控溅射沉积 Au 膜具有非常明显的(111)面取向优势。

在 20 W 功率条件下,可实现纳米级厚度、表面粗糙度小于 1 nm 的超光洁连续 Au 薄膜可控生长。

参考文献:

- [1] BOSE M, BASE D K, BOSE D N. Study of aluminum and gold as the gate electrode material on silicon nitride based MIS devices[J]. Appl Surf Sci, 2001, 171: 130-135.
- [2] 张钧,常铁强. 激光核聚变靶物理基础[M]. 北京:国防工业出版社,2004.

- [3] ORZECHOWSKI T J, ROSEN M D, KORNBLUM H N, et al. The rosseland mean opacity of a mixture of gold and gadolinium at high temperatures[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3 545-3 548.
- [4] JONES O S, GLENZER S H, SUTER L J, et al. Measurement of the absolute hohlraum-wall albedo under ignition foot drive conditions[J]. Phys Rev Lett, 2004, 93: 65 0021-65 0025.
- [5] JONES O S, SCHEIN J, ROSEN M D, et al. Proof of principle experiments that demonstrate utility of cocktail hohlraums for indirect drive ignition[J]. Physics of Plasmas, 2007, 14: 56 311-56 322.
- [6] WILKENS H L, NIKROO A, WALL D R, et al. Developing depleted uranium and gold cocktail hohlraums for the national ignition[J]. Physics of Plasmas, 2007, 14: 56 310-56 315.
- [7] HUND J F. Inertial confinement fusion target component fabrication and technology development support: GA Annual Report, GA-A25242 [R]. California: General Atomics, 2005.
- [8] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京:清华大学出版社,2008.
- [9] TERADA S, MURAKAMI H, NISHIHAGI K. Thickness and composition measurement for thin film with combined X-ray technique[C] // The 10th Annual IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop (ASMC). Boston MA: [s. n.], 1999.