

文章编号: 0253-2239(2004)11-1450-5

溅射过程中粒子能量对钛薄膜表面形貌影响

齐红基 张东平 易 葵 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 借助于原子力显微镜研究了离子束溅射沉积工艺中入射离子能量对制备的 Ti 薄膜表面形貌的影响。对薄膜表面高度数据进行相关运算,发现在此工艺条件下制备的薄膜具有典型的分形特征,利用分形表面高度-高度相关函数的唯象表达形式对不同能量下制备 Ti 薄膜表面的高度相关函数进行拟合,得到了薄膜表面的分形维数、水平相关长度、标准偏差粗糙度等参量。研究发现,入射 Ar 离子能量在 300~700 eV 之间薄膜表面的粗糙度随着沉积粒子的能量增加而增大,分形维数随着入射离子能量的增加而减少。另外,在得到的分形维数基础上对不同溅射电压下 Ti 薄膜的生长机制进行了初步研究。

关键词: 薄膜光学; 钛薄膜; 离子束溅射; 表面形貌

中图分类号: O484 文献标识码: A

The Effect of Particle Energy on Surface Morphology of Titanium Thin Films Deposited by Ion Beam Sputtering

Qi Hongji Zhang Dongping Yi Kui Shao Jianda Fan Zhengxiu

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

(Received 21 August 2003; revised 5 March 2004)

Abstract: Titanium thin films have been prepared on borosilicate glass (BK7) substrates by ion beam sputtering technique with different voltage of sputtering, and the effect of energy process on the surface morphology is studied with the help of atomic force microscopy (AFM). Numerical correlated calculations show that the surface morphology appears to be fractal under these deposition conditions. Based on the fitting of height-height correlation functions of thin films to the phenomenological formula of fractal surface, the parameters such as fractal dimension, lateral correlation length and interface width are all obtained. The results show that the interface width increases but the fractal dimension decreases with the energy of incident Ar ions when the voltage of the sputtering is between 300 V and 700 V. Furthermore, the growth mechanism is studied based on the obtained fractal dimension under the different voltage of sputtering.

Key words: thin film optics; titanium thin film; ion beam sputtering; surface morphology

1 引 言

众所周知,薄膜生长是大量原子或原子团在基片上的沉积过程,其生长过程受到沉积温度、生长速率、本底真空度、沉积在基底表面原子或原子团的能量等众多因素的影响^[1~5]。Pearson、Lissberger、Pulker 等^[6~8]的实验结果表明在薄膜中都或多或少

的存在柱状结构。柱状结构的存在降低了薄膜的致密性,引起薄膜性能的不稳定。大量的研究结果证实薄膜柱状结构的形成是由于沉积在薄膜表面的原子或原子团本身的低能量状态。因此,低的沉积温度和高的沉积速率常导致柱状结构的形成^[9]。为了减少薄膜内柱状结构,增加薄膜的致密性,在薄膜的沉积中引入能量过程,即增大沉积在基底表面原子或原子团能量,溅射过程可以增大沉积粒子的能量,提高薄膜的致密性,在制备薄膜时被大量采

E-mail: qhj@mail.siom.ac.cn

收稿日期:2003-08-21;收到修改稿日期:2004-03-05

用^[10~12]。本文在离子束溅射工艺中使用不同的溅射电压制备一系列金属 Ti 薄膜,利用原子力显微镜 (AFM)对其表面形貌进行测量,并对原子力显微镜扫描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了沉积粒子能量对薄膜生长界面的影响,得到了 Ti 薄膜表面标准偏差粗糙度、分形维数。研究发现,在溅射沉积中入射离子能量在 300~700 eV 之间时 Ti 薄膜表面的标准偏差粗糙度随沉积离子能量增加而增加,分形维数随入射离子能量的增加而减少。在得到的分形维数基础上结合现有的薄膜生长模型对不同溅射电压下薄膜的生长机制进行了初步研究。

2 薄膜样品制备与形貌测量

Ti 薄膜样品制备采用离子束溅射沉积工艺,其实验装置在文献 [13] 中已详细介绍过。宽束 Kaufman 型聚集离子源 (Kaufman-type ion source) 产生的氩离子束用中和器产生的电子中和后,以 45° 角入射到 Ti 靶上,溅射出 Ti 原子或原子团沉积在基片上形成薄膜。Ti 靶固定在水冷工作台上。基底材料为 K9 玻璃,基底的法线方向与靶面夹角为 45°,在镀膜过程中基片不加热且不旋转。本底真空为 1×10^{-3} Pa,注入到离子源的工作气体——氩气的分压为 1×10^{-2} Pa。沉积过程中稳定离子源阴极电压电流、加速栅偏置电压、中和器的电流等参量,调整屏栅的电压来改变沉积在基底表面的原子或原子团能量,详细参量如表 1 所示。

Table 1 The growth time, screen grid voltage and ion beam current of the deposited thin films

| Growth time /min | Screen grid voltage /eV | Ion beam current /mA |
|---------------------|----------------------------|-------------------------|
| 30 | 300 | 29 |
| 30 | 400 | 30 |
| 30 | 500 | 31 |
| 30 | 600 | 35 |
| 30 | 700 | 39 |

薄膜样品制备完成后,立即用原子力显微镜进行表面形貌测量,其型号为 Park 公司生产的 AutoProbe CP,采用接触模式测量,探针的类型为 UL06,针尖直径为 10 nm,边角为 10°。图 1(a)和图 1(b)分别为利用 400 V 和 700 V 的屏栅电压制备 Ti 薄膜样品通过原子力显微镜扫描得到的典型二维表面形貌图像,扫描成像范围 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$,成像的数据点阵为 256×256 。薄膜表面的高度是用图像的灰度来表示,白色表示此位置处高度较大,黑色表示此处高度较小。图像左边的灰度条用来指示图像中的灰度与薄膜表面高度之间的对应关系。图 2(a)和图 2(b)是原子力显微镜测得的上述两样品相应的三维图像。图 3(a)和图 3(b)给出了图 1 中某一横截面的高度曲线。从图 1、图 2 和图 3 可以看出不同的入射 Ar 离子能量制备的薄膜具有不同的表面特征,薄膜表面具有不同尺度的颗粒,且在一定的尺度范围之内,各种不同大小的颗粒均匀分布在表面上,从整体上看,颗粒的平均尺度具有一定差别。另外,表面的粗糙程度也存在着较大差异。

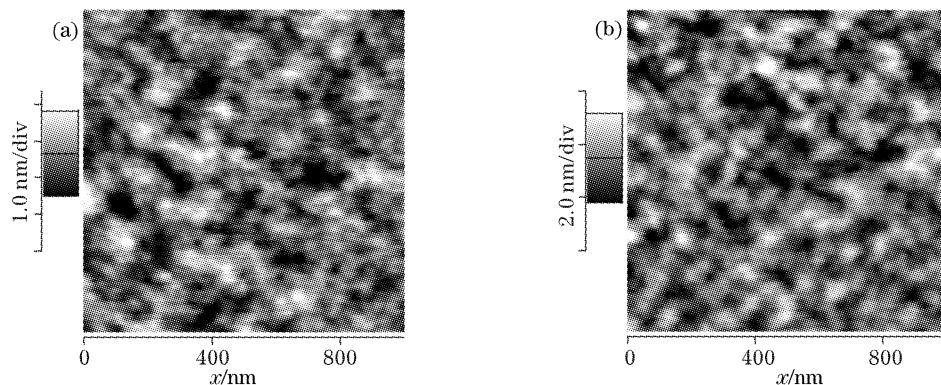


Fig. 1 Two-dimensional AFM image of thin films deposited with the sputtering voltage of 400 V (a) and 700 V (b)

实际上,薄膜生长存在一个局域的平衡过程,沉积在基底表面的原子或原子团不可能在瞬间失去能量,而是在沉积点附近局部区域内扩散一定距离,调整沉积位置。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 Ar 离子能量不同,因此,从 Ti 靶材表面溅射出的 Ti 原子或原子团的能量也不相同,这种差别对于薄膜的成核、生长过程进而对薄膜的微结构都有很大的影响,造成了表面形貌的差异。

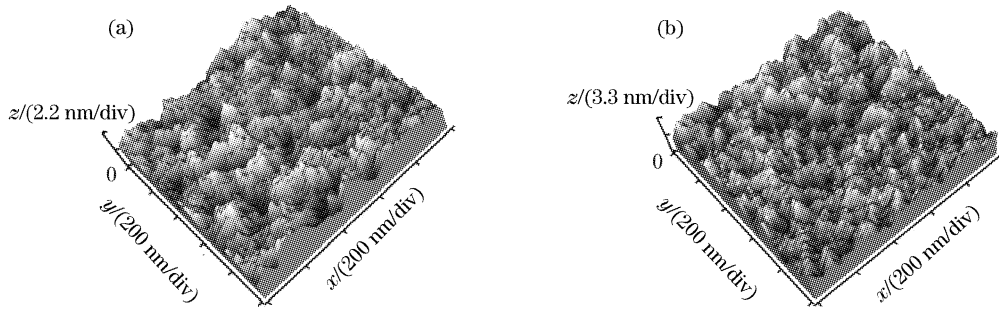


Fig. 2 Three-dimensional AFM image of thin films deposited with the sputtering voltage of 400 V (a) and 700 V (b)

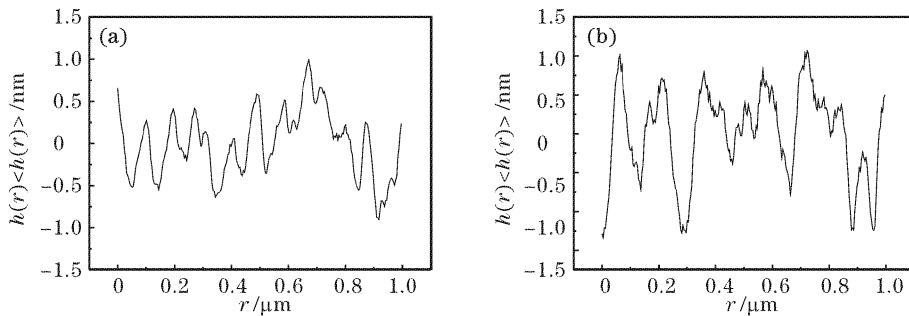


Fig. 3 One-dimensional cross section scan of surface profile of thin films deposited with the sputtering voltage of 400 V (a) and 700 V (b)

3 薄膜表面统计描述

薄膜生长包含着大量的随机过程,这就决定了薄膜表面高度变化也具有随机性,因此,可以从统计角度定量而并非简单性地研究表面形貌特征。原子力显微镜测量表面可以直接得到表面高度的数据,这就更利于得到表面形貌的特征参量。由原子力显微镜图像的高度数据首先可以得到薄膜表面一阶统计特性——高度概率分布函数 $P(h)$ 。图 4 的点画曲线给出了 700 V 屏栅电压下制备 Ti 薄膜表面高度概率直方计数图,实线为其高斯拟合曲线,两

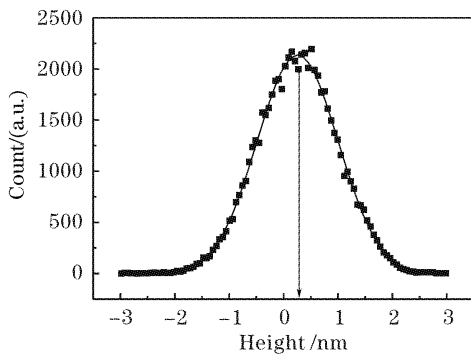


Fig. 4 The surface height histogram and its Gaussian fit for the Titanete thin film prepared under the screen grid voltage of 700 V

者吻合的很好,说明薄膜样品表面为高斯型随机表面。图 4 中的箭头指示位置为拟合出的高斯分布中心对应高度值,在这里我们取平均高度为参考面。可以看出,薄膜表面高度概率分布的极大值并不在平均高度处,这是由薄膜生长过程中存在的非线性效应引起的^[14]。

表面二阶统计特性包括高度自相关函数 $R(r, r+\rho)$ 和高度-高度相关函数 $H(r, r+\rho)$, 它们均可描述表面相邻位置高度值之间的关联,其定义式分别为

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

$$H(r, r+\rho) = 2[w^2 - R(r, r+\rho)] =$$

$$\langle [h(r+\rho) - h(r)]^2 \rangle,$$

其中 $\langle \cdot \rangle$ 表示系综平均, $h(r)$ 表示生长界面上平面坐标为 r 点处位置上的高度, ρ 为相关运算两点之间的空间间隔。在以下的运算中,我们取平均高度处的平面为参考平面,即取 $\langle h(r) \rangle = 0$ 。其中

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

为表面的标准偏差粗糙度。由前面的原子力显微镜图像及讨论可知, Ti 薄膜的生长界面高度变化均可看作为各态历经的平稳随机过程,因此和表面高度有关的各种统计量的系综平均等于空间平均,并且它们与位置坐标 r 无关。所以高度-高度相关函数只

与两点的位置差 ρ 的大小 ρ 有关,则有

$$H(r, r + \rho) = H(\rho) = \langle [h(\rho) - h(0)]^2 \rangle.$$

实际上,在 Ti 薄膜生长过程中有两种机制——沉积过程中的随机噪声和局部区域的平滑效应,两者同时对薄膜形貌形成和演化起作用。沉积过程的随机性是表面高度起伏及界面粗糙化的主要原因,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,而在沉积点附近的局部区域内调整位置,寻找能量的最低点,这使得表面的局部区域趋于平滑。这两种机制造成薄膜表面呈现出分形的特征,对于此种类型的表面,高度-高度相关函数具有下面的渐近表示形式:

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

其中 ξ 为表面的水平相关长度, D_f 为表面分形维数, d 为表面所嵌入空间的维数,对于薄膜表面 $d = 3$ 。在 $\rho \ll \xi$ 时, $H(\rho)$ 正比于 $\rho^{2(d-D_f)}$ 。因此,在对数-对数坐标中,该区域内 $H(\rho)$ 的图形应为一直线,直线的斜率为 $2(d - D_f)$,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, ξ 和 w 等表面参量。

标准偏差粗糙度、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[12]中已经详细介绍过,由于数据点阵为 256×256 ,为了得到较好的统计特性,在进行相关运算时两点之间的距离间隔最大为 150 个数据点。另外自相关函数和高度-高度相关函数的计算均取薄膜样品上四个不同位置处测量图像进行相关运算后取平均。

图 5 给出了指数坐标下屏栅电压为 300 V 和 700 V 时制备的薄膜样品表面的高度数据进行高度-高度相关运算后得到的函数 $H(\rho)$ 的数值。可以看出,当 ρ 较小时,该曲线是呈线性变化的,此线性段的斜率即为 $2(d - D_f)$ 。用直线来拟合此线性段,可以得到薄膜表面的分形维数 D_f 分别为 2.49 和 2.20。当 ρ 较大时, $H(\rho)$ 基本上趋于常量,不随 ρ 的变化而变化,实际上也可以由此计算标准偏差粗糙度。对于具有分形特征的表面,高度-高度相关函数 $H(\rho)$ 可以唯象的表示为 $H(\rho) = 2w^2 \{1 - \exp[-(\rho/\xi)^{2\alpha}]\}^{[15]}$, 在 D_f 和 w 已知情况下,以 ξ 作为变量,在指数坐标下,用上述唯象表示式对由运算得到的高度-高度相关的数值曲线进行拟合,从而得到不同屏栅电压下 Ti 薄膜表面的水平相关长度。对于 300 V 和 700 V 的屏栅电压制备薄膜的高度-高度相关函数的拟合曲线也在图 5 中由实线给出。表 2 给出了不同屏栅电压下制备薄膜

样品表面的详细参量。

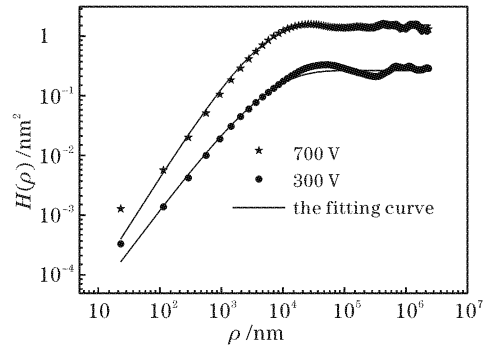


Fig. 5 The scattered data represent the height-height correlation functions of the thin film prepared under the screen grid voltage of 300 V and 700 V, respectively. The solid curve is the best fits of $H(\rho)$

Table 2 Parameters w, D_f and ξ obtained by fitting with above phenomenological presents for the thin films deposited with different voltage of screen grid

| Voltage of Screen Grid /eV | Interface width w /nm | Fractal dimension D_f | Lateral correlation length ξ /nm |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 300 | 0.35 | 2.49 | 22±1 |
| 400 | 0.37 | 2.32 | 37±2 |
| 500 | 0.38 | 2.32 | 31±1 |
| 600 | 0.45 | 2.30 | 55±3 |
| 700 | 0.54 | 2.20 | 34±2 |

在图 5 中,虽然用唯象表示式对得到的高度-高度相关函数拟合的较好,但是在相关距离 ρ 较小时有一定偏差,这种差别来源于原子力显微镜测量时的随机噪声。另外,当相关距离 ρ 较大时高度-高度相关函数值有一些小的波动,并非是常量,这是由于薄膜表面并非理想的分形表面,存在一些尺度较大的结构(大的凸起或凹坑)。

从表 2 中可以看出,随着屏栅电压的增加,即沉积在薄膜表面的原子或原子团的能量的增加,薄膜表面的粗糙度也相应增大,但分形维数却变小,薄膜更接近于二维。粗糙度的增加与分形维数的减小并不矛盾,粗糙度表示大范围内(长程)薄膜表面的粗糙程度而分形维数描述的是薄膜小范围内(短程)高度变化的剧烈程度,在描述薄膜表面时标准偏差粗糙度和分形维数是完全独立的两个参量。随着沉积在薄膜表面原子或原子团能量的增加,沉积原子在薄膜表面的扩散能力增强,相应的表面扩散长度变大,沉积原子可以在更大的范围内调整自己的沉积位置,寻求能量的最小值。另外,沉积原子在薄膜生长方向也可以渗透到更深距离。在这些效应共同作用下,原子或原

子团更容易聚集在一起形成较为粗糙的表面,这与基底温度较高时薄膜表面的粗糙度较大具有类似的形成机制^[16]。但在短程范围内,表面高度的变化比较缓慢。另外,不同的屏栅电压下水平相关长度也有差异,但随电压变化没有明显的规律性。

通过原子力显微镜测量和数值相关运算,我们得到了不同溅射电压下 Ti 薄膜表面的分形维数 D_f 、水平相关长度 ξ 及标准偏差粗糙度 ω 等参量,对离子束溅射工艺不同溅射电压制备薄膜的生长界面做了定量的描述。如前面所述,在短程范围内决定薄膜表面形貌的两种竞争机制——随机噪声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过程。当溅射电压较小时,沉积在表面的原子扩散能力较弱,相对而言局部的随机沉积过程更占优势,因此薄膜局部粗糙,薄膜生长介于 Edwards-Wilkinson 模型^[17] 与随机沉积模型之间,可以用二者的组合表示。当溅射电压较高时,表面的局域变化比较缓慢,薄膜生长可以用 Kuramoto-Sivashinsky 模型^[18] 描述。

结论 薄膜生长是一个远离平衡态过程,界面演化受到原子或原子团的随机沉积与在沉积点附近扩散两种主要机制的制约。由于薄膜沉积的随机性,我们引入了描述随机过程的统计学方法来研究不同溅射电压下形成的薄膜表面形貌特征,在此基础上对薄膜的生长机制进行研究。利用原子力显微镜测量结果,得到了薄膜表面的高度概率分布函数、自相关函数和高度-高度相关函数,并利用具有分形特征表面的高度-高度相关函数唯象表达式对实验中得到的高度-高度相关函数进行拟合,发现二者吻合得较好,这表明薄膜表面具有分形的特征。另外,得到了不同溅射电压下描述表面的参量——分形维数 D_f 、水平相关长度 ξ 和标准偏差粗糙度 ω ,结果表明标准偏差粗糙度随着沉积原子能量的增加而增加,并且薄膜表面的分形维数更接近于理想的二维,薄膜表面的相关长度变化没有明显的规律性。另外,在得到的分形维数基础上对不同溅射电压下薄膜的生长机制进行初步探讨。

参 考 文 献

- Thornton J A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1974, **11**(4): 666~670
- Thornton J A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1986, **A4**(6): 3059~3065
- Zywitzki O, Goedicke K, Morgner H. Structure and properties of Al_2O_3 layers deposited by plasma activated electron beam evaporation. *Surface and Coatings Technol.*, 2002, **151~152**: 14~20
- Jeong Soo Lee, Byung Gil Ryu, Hyun Ja Kwon *et al.*. Texture and cross-sectional microstructure of MgO films grown on silicon dioxide by electron-beam evaporation. *Thin Solid Films*, 1995, **354**(1~2): 82~86
- Pearson J M. Electron microscopy of multilayer thin films. *Thin Solid Films*, 1970, **6**(5): 349~358
- Xiong Deping, Zhang Xiqing, Wang Jing *et al.*. Optical properties of ZnO thin films on SiO_2 substrates deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **3**(3): 179~181
- Lissberger P H, Pearson J M. The performance and structural properties of multilayer optical filters. *Thin Solid Films*, 1976, **34**(2): 349~355
- Pulker H K, Jung E. Correlation between film structure and sorption behaviour of vapour deposited ZnS, cryolite and MgF_2 films. *Thin Solid Films*, 1972, **9**(1): 57~66
- Müller K H. Models for ion-assisted thin film densification. *J. Appl. Phys.*, 1996, **59**(8): 2803~2807
- Drüsedau T P, Neubert T, Panckow A N. The properties of aluminum oxide and nitride films prepared by d. c. sputter-deposition from metallic targets. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163~164**: 164~168
- Yu Zhinong, Seo Jong Wook, Zheng Dexiu *et al.*. Structural and discharging properties of MgO thin films prepared by ion beam-assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163~164**: 398~404
- Larruquert J I, Keski-Kuha R A M. Far ultraviolet optical properties of MgF_2 films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al. *Opt. Commun.*, 2003, **215**(1~3): 93~99
- Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis of titanic thin film prepared by ion beam sputtering. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(4): 480~484 (in Chinese)
- Qi Hongji, Jin Yonghao, Cheng Chuanfu *et al.*. Dynamic scaling behaviour in $(2+1)$ -dimensional Kuramoto-Sivashinsky model. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(5): 622~625
- Sinha S K, Sirota E B, Garoff S. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **38**(4): 2297~2331
- Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis and growth mechanism of Zirconium dioxide thin films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(8): 974~979 (in Chinese)
- Edwards S F, Wilkinson D R. *The Surface Statistics of a Granular Aggregate*. London: Cambridge Univ. Press, Proceedings of the Royal Society, 1982, A381: 17
- Drotar J T, Zhao Y P, Lu T M *et al.*. Numerical analysis of the noisy Kuramoto-Sivashinsky equation in $2+1$ dimensions. *Phys. Rev. (E)*, 1999, **59**(1): 177~185