

文章编号: 0253-2239(2006)06-0943-5

离子束溅射沉积不同厚度铜膜的光学常数研究*

范平^{1,2} 邵建达² 易葵² 齐红基² 范正修²

(¹ 深圳大学理学院, 深圳 518060
² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 利用 Lambda-900 分光光度计对离子束溅射沉积不同厚度 Cu 膜测定的反射率和透射率, 运用哈德雷方程, 并考虑基片后表面的影响, 对离子束溅射沉积的 Cu 膜光学常数进行了计算。结果表明, 在同一波长情况下, 膜厚小于 100 nm 的纳米 Cu 膜光学常数随膜厚变化明显; 膜厚大于 100 nm 后, Cu 膜的光学常数趋于一定值。Cu 膜不连续时的光学常数与连续膜时的光学常数随波长变化规律不同; 不同厚度的连续膜的光学常数随波长变化规律相同, 但大小随膜厚变化而变化。

关键词: 薄膜光学; 光学常数; 铜膜; 离子束溅射

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Optical Constants of Ion Beam Sputtering Deposited Copper Films of Different Thickness

Fan Ping^{1,2} Shao Jianda² Yi Kui² Qi Hongji² Fan Zhengxiu²

(¹ School of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060
² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: The reflectivity and transmittance of ion beam sputtering deposited Cu films of different thickness have been measured by Lambda-900 spectrophotometer. Using Hadley equations, taking into account the correction due to the back surface of the substrate, the optical constants of ion beam sputtering deposited Cu films have been calculated. The results show that the optical constants of Cu films for the same wavelength change evidently along with thickness if the film thickness is less than 100 nm, but reach a certain value if the film thickness is bigger than 100 nm. The relationship between the optical constants of discontinuous Cu films and the wavelength is different from that of continuous Cu films. The relationship between the optical constants of continuous Cu films of different thickness and the wavelength is similar, but the values of the optical constants are different.

Key words: thin film optics; optical constants; Cu film; ion beam sputtering

1 引言

Cu 在低维金属材料中使用较多。Cu 是软 X 射线多层膜中金属层薄膜的常用材料^[1], 也是巨磁电阻多层薄膜常见的组元材料。近年, 由于 Cu 金属膜具有较高的抗电迁移能力和高电导率而作为互连部分被广泛应用于集成电路和微电子仪器, 在极紫外光滤光片和望远镜反射层等方面也有广泛应用^[2~5]。同时, Cu 是一种重要的光电材料, 它与不

同金属、半导体、绝缘体复合可制备具有特殊性能的光电功能薄膜^[6]。一般来说, 材料在薄膜状态下的光学常数(n 和 k) 与大块材料或相对较厚的厚膜有明显差别, 而且强烈地依赖于制备方法和制备工艺, 因此, 掌握和控制薄膜的光学常数是制造优质薄膜的重要环节^[7]。虽然对金属薄膜的光学常数的研究开展得较早^[8~10], 但对于 Cu 膜的很多工作研究的是厚膜^[11~13], 对于不同厚度纳米 Cu 膜的光学常数

* 国家 863 计划(2004AA847060)和深圳市科技计划(200319)资助课题。

作者简介: 范平(1963~), 男, 福建永定人, 深圳大学理学院教授, 博士, 主要从事薄膜物理与薄膜技术方面的研究。

E-mail: fanping@szu.edu.cn

收稿日期: 2005-07-20; 收到修改稿日期: 2005-10-31

研究的报道不多。对离子束溅射沉积 Cu 膜的光学常数的研究更少有报道。因此,对离子束溅射沉积不同厚度 Cu 膜的光学常数进行研究具有重要的意义。

离子束溅射沉积工艺与热蒸发相比,具有溅射所得的粒子能量较高,成膜质量好等优点;而且由于其薄膜的沉积速率可以控制到较慢的状态,易于监控整个沉积过程^[14]。本文根据 Lambda-900 分光光度计对离子束溅射沉积不同厚度 Cu 膜测定的反射率和透射率,运用哈德雷(Hadley)方程^[15],并考虑基片后表面的影响^[16],对离子束溅射沉积的 Cu 膜光学常数进行了计算。讨论了 Cu 膜的光学常数随膜厚的变化及光学常数随波长的变化。结果表明,在同一波长情况下,膜厚小于 100 nm 的纳米 Cu 膜的光学常数随膜厚变化明显;Cu 膜不连续时的光学常数与连续膜时的光学常数随波长变化规律不同。

2 实验方法

在离子束溅射镀膜真空室中安装一个离子束枪。离子束以 60° 的入射角轰击靶材的表面。基片位于靶材表面的正上方,以尽量避免二次电子等可能带来的影响。采用鞍形场型离子枪,工作气体是 Ar,采用水冷。靶与基片之间设置一挡板,挡板由步进电机控制,沉积过程的开始与结束由挡板的启合为标志^[17]。沉积时的本底真空为 2.9×10^{-3} Pa,溅射过程中的 Ar 气压力为 2.4×10^{-2} Pa,Ar 气标定纯度为 99.99%。靶材采用纯 Cu 材料。基底采用厚度为 1 mm、直径为 30 mm 的 K9 玻璃,采用超声波化学清洗法清洗,镀膜时基片温度为室温。实验中离子束沉积电功率工艺参量分别为:灯丝 5 V、9 A,阳极 61 V、1.1 A,加速栅 40 V、23 mA,屏栅 500 V、50 mA,中和器 7 A。沉积速率是 0.09 nm/s,由测得的厚度除以时间来确定,沉积速率定标样品厚度的测量采用 Alpha-Step 500 台阶仪,该仪器标定的纵向分辨力为 0.5 nm。实验样品厚度由沉积速率乘以沉积时间决定。利用 UN-VIS-NIR Lambda 900 型双光束分光光度计,对不同厚度的 Cu 膜从波长为 350 nm 到 1000 nm 范围的垂直入射光测量了反射率和透射率,测量精度为 0.1%。所有测量在样品制备完成后立即进行。

2 光学常数的计算

金属薄膜的光学常数表示为复折射率 $N = n -$

ik , n 为折射率, k 为消光系数。如果测量时由空气 ($n_0 = 1$) 垂直入射,选用的基底消光系数 $k_g = 0$,基底折射率为 n_g ,则膜厚为 d 以及波长 λ 时的反射率 R 和透射率 T 的哈德雷公式分别为^[15]:

$$R = \frac{A_1 \cosh \alpha + A_2 \sinh \beta - A_3 \cos \beta + A_4 \sin \beta}{B_1 \cosh \alpha + B_2 \sinh \beta - B_3 \cos \beta + B_4 \sin \beta}, \quad (1)$$

$$T = \frac{8n_g(n^2 + k^2)}{B_1 \cosh \alpha + B_2 \sinh \beta - B_3 \cos \beta + B_4 \sin \beta}, \quad (2)$$

其中 $\alpha = 4\pi kd/\lambda$, $\beta = 4\pi d/\lambda$;

$$A_1 = (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_g^2) - 4n^2 n_g,$$

$$A_2 = 2n[n_g(n^2 + k^2 + 1) - (n^2 + k^2 + n_g^2)],$$

$$A_3 = (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_g^2) + 4k^2 n_g,$$

$$A_4 = 2k[n_g(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_g^2)],$$

$$B_1 = (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_g^2) + 4n^2 n_g,$$

$$B_2 = 2n[n_g(n^2 + k^2 + 1) + (n^2 + k^2 + n_g^2)],$$

$$B_3 = (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_g^2) - 4k^2 n_g,$$

$$B_4 = 2k[n_g(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_g^2)].$$

(1)式和(2)式仅表示出射介质为基底时的透射率和反射率。实际应用中,出射介质为空气,测量得到的是透过整个样品的透射率,测的反射率也受基片下表面的影响。这时总反射率和总透射率分别为^[16]

$$R_c = R + \frac{T^2 R_0}{1 - R_0 R_1}, \quad (3)$$

$$T_c = \frac{TT_0}{1 - R_0 R_1}, \quad (4)$$

其中 $R_0 = [(1 - n_g)/(1 + n_g)]^2$ 为基片下表面的反射率, $T_0 = 1 - R_0$ 为基片下表面的透射率, R_1 为由基底向空气入射时薄膜向基底的反射率,它可表示为

$$R_1 = \frac{A_1 \cosh \alpha - A_2 \sinh \beta - A_3 \cos \beta - A_4 \sin \beta}{B_1 \cosh \alpha + B_2 \sinh \beta - B_3 \cos \beta + B_4 \sin \beta}, \quad (5)$$

反射率 R_c 和透射率 T_c 都是 n, k, d, λ 的函数。通过测量 R_c, T_c 和 d , 利用(3)式和(4)式组成的非线性方程组,进行反演,便可求解 n, k 。求解方法用拟牛顿法,由给定的初始值开始重复计算,使之在设定的计算精度内逐步逼近测量值 R_c, T_c 。全部数值计算由计算机完成。

理论公式是假定金属膜层是平行平板,实际上薄膜较薄时这个假定已不成立,对应的为名义厚度,得到的薄膜光学常数仅是等效薄膜光学常数。

2 结果与分析

图 1(a) 和图 1(b) 是厚度分别为 10.9 nm、21.8 nm、32.8 nm、43.7 nm、65.5 nm、81.9 nm、109.2 nm 和 218.4 nm 的 Cu 膜在波长 350~1000 nm

的范围内的折射率 n 和消光系数 k 。在 Cu 膜较薄时的 n, k 值与较厚时的值随波长的变化规律不同；厚度 $d > 32.8$ nm 后，膜的 n, k 值随波长的变化规律相似， $d = 109.2$ nm 和 $d = 218.4$ nm 时膜的 n, k 值随波长的变化规律接近相同。范平等^[18,19] 提出“可认为在可见光范围同一波长时的反射率和透射率随薄膜厚度变化关系曲线的交点对应的厚度作为特征厚度，该特征厚度是金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的光学特性特征判据”。在图 2 可以看到波长为 600 nm 时的反射率和透射率随 Cu 薄膜

厚度变化关系的交点在 $d_0 = 32.8$ nm。可以认为，Cu 膜不连续时的光学常数与连续膜时的光学常数随波长变化规律不同；不同厚度的连续膜的光学常数随波长变化规律相同，但大小随膜厚变化而变化。图 1(a)中， $d = 10.9$ nm 时在波长为 450 nm 处出现峰值，这是由于等效洛伦兹振子效应引起的^[20]。图 1(a)和图 1(b)中都还可见到，一定厚度后，在波长为 500~600 nm 之间出现特殊拐点，是由于 Cu 的带内跃迁引起的^[7,21]。

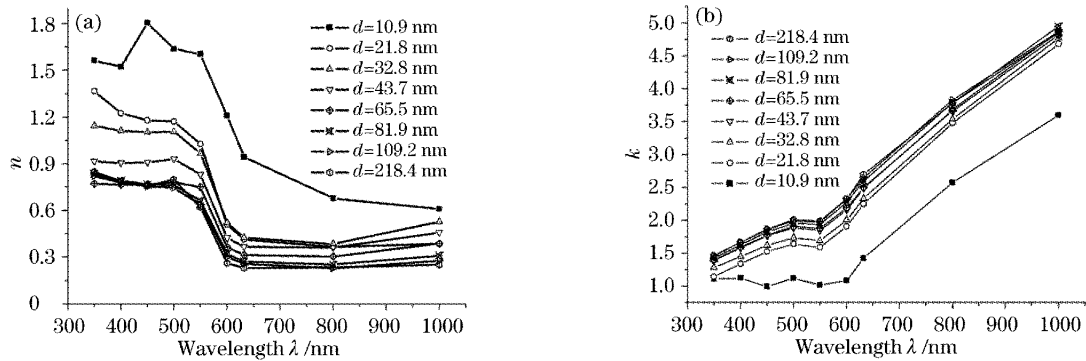


图 1 不同厚度 Cu 膜波长在 350~1000 nm 的(a)折射率 n 和(b)消光系数 k

Fig. 1 Refractive index n (a) and the extinction coefficient k (b) of Cu films of different thickness in the range of wavelength 350~1000 nm

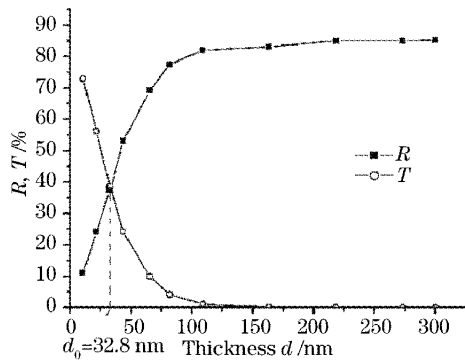


图 2 波长为 600 nm 时的反射率和透射率随 Cu 薄膜厚度变化关系的交点

Fig. 2 Intersection in the curves of relationships between reflectivity, transmittance and thickness of Cu films at the wavelength 600 nm

图 3 是厚度分别为 32.8 nm、109.2 nm 和 218.4 nm 的连续 Cu 膜在 350~1000 nm 波长范围内的折射率 n 和消光系数 k 与 Cu 厚膜的折射率 n 和消光系数 k ^[7] 的比较。图 3 中可以看到，Cu 膜的 n, k 值随波长的变化规律与 Cu 厚膜相似。

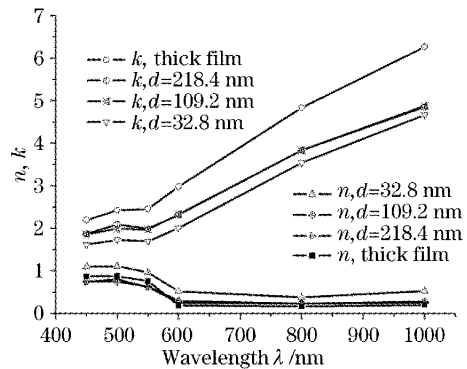


图 3 厚度为 32.8 nm、109.2 nm 和 218.4 nm 的 Cu 膜在 350~1000 nm 波长范围内的折射率 n 和消光系数 k 与 Cu 很厚膜的 n 和 k 的比较

Fig. 3 Comparison of the index n and the extinction coefficient k for Cu films thickness at 32.8 nm, 109.2 nm and 218.4 nm and very thick Cu film in the range of wavelength 350~1000 nm

图 4 是不同波长时 Cu 膜的光学常数 n, k 随膜厚变化的关系曲线。薄膜的光学常数的变化反映薄膜

结构的变化。从图 4 中实验曲线可以看到，1) d 在 10~32 nm 左右时，随金属薄膜厚度增加折射率 n 快速降低，消光系数 k 随金属薄膜厚度增加快速增大。2) d 在 32~100 nm 左右时，随金属薄膜厚度增加折射率 n 和消光系数 k 变化趋于缓慢，3) $d > 100$ nm

时,光学常数 n, k 已趋于一定值,很明显,这时 Cu 膜已是均匀连续膜。不连续膜和初始连续膜的等效光

学常数与均匀连续膜的光学常数不同。因此,膜厚小于 100 nm 的纳米 Cu 膜的光学常数随膜厚变化明显。

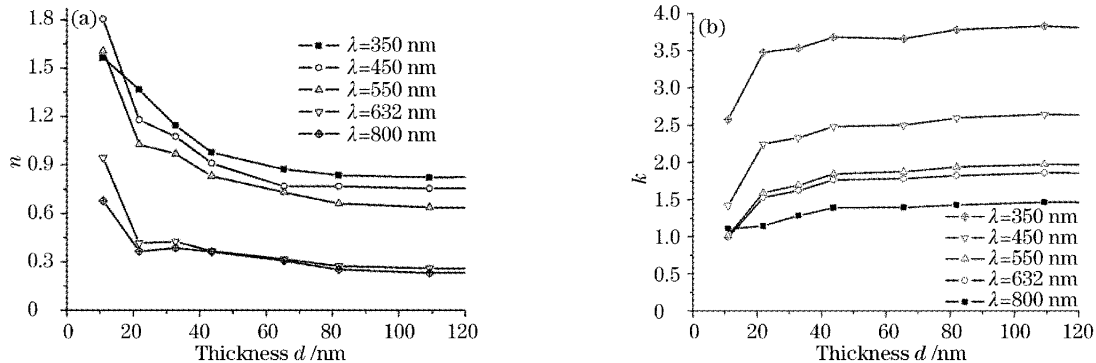


图 4 不同波长光对 Cu 膜的光学常数 n, k 随薄膜厚度变化的关系曲线

Fig. 4 Relationship between optical constants and thickness of the Cu films with different wavelength

沉积过程初期的微粒金属膜光学特性可由等效洛伦兹振子理论^[20]和麦克斯韦-噶尼特理论^[22,23]描述。微粒金属膜的有效介电常量表示为^[20,22]

$$\epsilon = \epsilon_i - \frac{\epsilon_i x [(\epsilon_i - \epsilon_s)(\omega^2 + \omega/\tau) - \omega_p^2]}{A(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau)} + \frac{\epsilon_i x \omega_p^2 f_1}{A(\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\nu_1)} - \frac{\epsilon_i x \omega_p^2 f_1 \omega_0^2}{A(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau)(\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\nu_1)}, \quad (6)$$

而 $\omega_0^2 = B/A$ 就是等效洛伦兹振子共振频率,其中

$$A = (1-x)L_m + (1-L_m + xL_m)\epsilon_i,$$

$$B = (1-x)L_m\omega_p^2,$$

ϵ_i 为金属微粒周围介质的介电常量,对于玻璃基底时, $\epsilon_i = (\epsilon_s + 1)/2$; ϵ_s 是玻璃的介电常量; x 为金属微粒的体积百分比; L_m 为金属微粒的退极化因子,它与粒子的形状有关; ω 是入射光频率; ω_p 为金属的等离子体振荡频率; τ 为金属中类自由电子的弛豫时间, f_1, ω_1, ν_1 分别为束缚电子第一带间跃迁的洛伦兹振子的强度、共振频率和阻尼系数。对(6)式综合分析可知,微粒金属膜的光学常数与金属微粒的形状、体积比、类自由电子运动及束缚电子跃迁密切相关^[20]。

进一步沉积,薄膜形成进入网状膜阶段;初期,这些通道较窄,空间较大,通道形成很迅速,这时折射率 n 迅速减少,消光系数 k 迅速增加。形成网络后通道形成速度减慢,通道加宽,基底裸露空间变小,这种网络中含有大量的空洞^[24]。光波经金属微粒和空洞发生多次反射和散射,能充分发挥各种吸收作用,薄膜的光学性质则逐渐呈现 Cu 的光学特性,这时,折射率 n 缓慢减少,消光系数 k 缓慢增加。如果通道已经比较宽,基底裸露空间也较小,空洞逐渐被填充,则达到连续膜初期,这时薄膜仍然有较大的透射率,光学常数随波长变化规律将不随膜厚变大而变化,但大小仍随膜厚变化而变化。继续蒸积,薄膜增加厚度,并将达到均匀连续膜。形成连续膜后,

随着薄膜内的晶粒度变得越来越大^[25],造成单位体积内的晶界的减少,导致晶界对光波的散射作用减弱,结果使薄膜对光波的吸收率逐渐趋于一定值,金属薄膜的反射率趋于一定值、透射率趋于零,即将不随金属薄膜厚度的增加而变化。这时折射率 n 和消光系数 k 趋于一定值。Cu 薄膜对各波长的光学常数将与 Cu 厚膜的光学常数相近。由于薄膜结构从光学角度看比厚膜的结构稀薄,因此,两者的折射率 n 和消光系数 k 是不同的。

3 结 论

在同一波长情况下,纳米 Cu 膜的光学常数随膜厚变化明显;膜厚大于 100 nm 后,Cu 膜的光学常数趋于一定值。离子束溅射沉积 Cu 膜不连续时的光学常数与连续膜时的光学常数随波长变化规律完全不同;不同厚度的连续膜的光学常数随波长变化规律相同,但大小随膜厚变化而变化。

致谢 金永浩先生在光学常数计算程序上给予了帮助,在此特表谢意。

参 考 文 献

- 1 Shao Jianda, Yi Kui, Fan Zhengxiu *et al.*. Theoretic design of multilayers for soft X-rays (1~30 nm)[J]. *Chin. J. Lasers*, 1999, **A26**(12): 1127~1132 (in Chinese)
- 邵建达, 易 葵, 范正修等. 常用材料软 X 射线多层膜的全波段设计[J]. *中国激光*, 1999, **A26**(12): 1127~1132

- 2 E. Glichman, M. Nathan. On the unusual electromigration behavior of copper interconnects[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(7): 3782~3791
- 3 G. Schneider, D. Hambach, B. Niemann *et al.*. In situ X-ray microscopic observation of the electromigration in passivated Cu interconnects [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (13): 1936~1940
- 4 H. Du, S. W. Lee, J. Gong *et al.*. Size effect of nano-copper films on complex optical constant and permittivity in infrared region[J]. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(6): 1117~1120
- 5 P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical constants of the noble metals[J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4370~4379
- 6 Sun Zhaoqi, Cai Qi, He Yuping *et al.*. A study on the optical constant of Cu bulk and Cu films [J]. *J. Anhui University Natural Science Edition*, 2004, **28**(2): 28~33 (in Chinese)
孙兆奇,蔡琪,何玉平等. Cu块材及Cu膜的光学常数研究[J]. *安徽大学学报(自然科学版)*, 2004, **28**(2): 28~33
- 7 Gu Peifu. *Coating Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990. 93~251 (in Chinese)
顾培夫. 薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990. 93~251
- 8 D. N. Jarrett, L. Ward. Optical properties of discontinuous gold films[J]. *J. Phys D: Appl. Phys.*, 1976, **9**(10): 1515~1527
- 9 R. H. Doremus. Optical properties of thin metallic films in island form[J]. *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**(7): 2775~2781
- 10 G. Rasigni, P. Rouard. On the variation with wavelength of the optical constants of thin metallic films[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1966, **53**(5): 604~612
- 11 L. G. Schulz. The optical constants of silver, gold, copper and aluminum[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**(5): 357~368
- 12 H. Fhrenreich, H. R. Philipp. Optical properties of Ag and Cu [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **128**(4): 1622~1629
- 13 S. Robertr. Optical properties of copper[J]. *Phys. Rev.*, 1960, **118**(6): 1509~1519
- 14 Shao Jianda, Fan Zhengxiu, Wang Runwen. Deposition rate of IBS deposited Pt films at different substrate temperatures[J]. *Chin. J. Lasers*, 1996, **23**(10): 893~896 (in Chinese)
邵建达,范正修,王润文. 离子束溅射铂膜沉积速率的温度效应[J]. *中国激光*, 1996, **23**(10): 893~896
- 15 Dwight E. Gray. *American Institute of Physics Handbook* [M]. New York: McGraw-Hill, 1963. 6~103
- 16 Louis Harris, Arthur L. Loeb. Evaluation and analysis of optical and electrical constants of thin films as functions of reflectance and transmission data by electronic digital computation[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **45**(3): 179~188
- 17 Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis of titanic thin film prepared by ion beam sputtering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 480~484 (in Chinese)
齐红基,程传福,袁景梅等. 用离子束溅射方法制备的钛薄膜表面形貌分析[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 480~484
- 18 Fan Ping, Qi Hongji, Yi Kui *et al.*. Size effect of the optical properties of Ion-beam sputtering deposited Co films [J]. *J. Vacuum Science and Technology*, 2004, **24**(2): 100~104 (in Chinese)
范平,齐红基,易葵等. 离子束溅射沉积Co膜光学特性的尺寸效应研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2004, **24**(2): 100~104
- 19 Fan Ping, Shao Jianda, Yi Kui *et al.*. Optical properties and the minimal continuous thickness of molybdenum nano-films [J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(7): 977~981 (in Chinese)
范平,邵建达,易葵等. 纳米Mo膜的光学特性及最小连续膜厚研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(7): 977~981
- 20 Xu Jingjiang, Tang Jinfa. Studies on optical properties and microstructure of extremely thin films (1)—Relation of optical constants and microstructure [J]. *Laser & Infrared*, 1990, **20**(1): 31~36 (in Chinese)
徐静江,唐晋发. 极薄薄膜光学特性与微结构的研究(1)—光学常数和微结构的联系[J]. *激光与红外*, 1990, **20**(1): 31~36
- 21 Mark Fox. *Optical Properties of Solids* [M]. New York: Oxford University Press, 2001. 47~69
- 22 Zhang Xu, Xue Zengquan, Wu Quande. Optical properties of very thin films of metal Ag[J]. *Acta Optica Sinica*, 1987, **7**(7): 629~635 (in Chinese)
张旭,薛增泉,吴全德. 金属银极薄薄膜的光学特性[J]. *光学学报*, 1987, **7**(7): 629~635
- 23 R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts *et al.*. Optical properties of granular silver and gold films[J]. *Phys. Rev. B*, 1973, **8**(8): 3689~3701
- 24 Xue Zengquan, Wu Quande, Li Hao. *Physics of Thin Film* [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1991. 20~28 (in Chinese)
薛增泉,吴全德,李浩. 薄膜物理[M]. 北京:电子工业出版社, 1991. 20~28
- 25 Wen L S, Huang R F, Guo L P *et al.*. Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN multilayers[J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, **126**(1~3): 200~202