

离子束辅助沉积薄膜结构的计算机模拟

李梦轩 黄良甫 罗崇泰 刘定权

(兰州物理研究所)

主题词: 真空镀膜、离子束、计算机模拟、薄膜。

内容提要: 利用蒙特卡罗法, 分析了薄膜柱状结构的成因。通过不同工况薄膜生长的计算机模拟, 证明了阴影效应和沉积原子有限迁移是导致柱状结构的原因。采用离子束辅助沉积工艺, 可使膜层聚集密度明显提高, 柱状结构完全消失。

薄膜中广泛存在柱状结构, 其主要特征是膜层由许多大小数百纳米的小柱体紧密聚集在一起, 从基片向外伸展到薄膜的外表面, 柱体间有许多大小数纳米到数十纳米的空隙, 在潮湿气氛中, 柱状体间的空隙因毛细作用会凝聚水和其它杂质, 导致镀膜透镜的中心波长向长波方向漂移。水和其它杂质在柱状体空隙的凝聚还改变了薄膜的表面能, 降低了膜层的附着力和膜层的耐磨损性和抗冷热冲击能力。

60年代末, 随着扫描和透射电镜的发展和运用, 人们开始对薄膜成核过程、生长机理和膜层结构进行深入研究。由于成膜过程是大量沉积粒子的随机过程, 依靠人力很难对其动力学特征进行细致分析。70年代初, 随着计算机技术的发展应用, 开始利用计算机模拟大量沉积粒子的成膜过程, 逐步揭开了薄膜的柱状生长机理。

一、模拟模型和假设

为简化问题, 缩短计算时间, 采用二维刚球模型。虽然实际膜层及原子间相互作用都是三维的, 真实原子与刚球假设也有差异, 但作为计算模型, 二维刚球模型已能反映成膜的生长机制。

我们假设:

(1) 沉积原子、基片原子及入射离子都是半径为 R 的刚球, 在二维面上的投影就是个圆。

(2) 只考虑单元素成膜过程。沉积原子的平均自由程远大于蒸发源到基片的距离。不考虑溅射和再蒸发效应。

(3) 原子逐个随机沉积到基片上, 只有当其与基片原子或先前沉积到基片上的原子碰撞时, 才能进行沉积和迁移。这可由原子的捕捉长度 L 来描述, 如图1(a)、(b)。原子间可能碰撞的截面, 投影在二维面上就是一长度 L , 即捕捉长度。原子垂直入射时, $L=4R$, 斜入射时 $L<4R$ 。原子 L 值的差异直接影响膜层的生长结构。

(4) 只考虑最相邻原子的相互作用。利用松弛模型, 即每次被捕获(沉积在基片上)的原子都进入离其沉积位置最近的势能最低点, 此势能最低点由先沉积到基片上的原子构成。

(5) 不考虑膜原子间及膜与基片原子间的键能差别。由于只考虑了最相邻原子间的作

用，故这二种键能差别不大。

(6) 将离子能量分成二种，低能和高能。低能离子轰击只造成沉积原子向其邻位的迁移；高能离子轰击下，既考虑了迁移，又考虑了撞击填充效应，即被离子撞击的沉积原子可填充下面邻近层的空位。

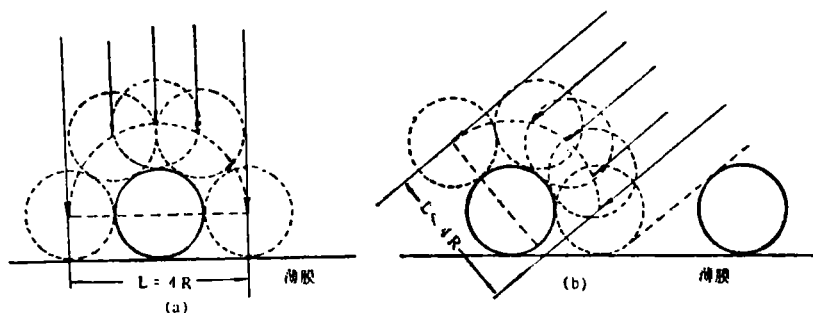


图1 (a) 沉积原子入射角 $\alpha = 0^\circ$ 时，捕捉长度 $L = 4R$ ；(b) $\alpha \neq 0^\circ$ ， $L < 4R$

二、模拟工况

利用蒙特卡罗法，在286微机上模拟了不同工况下400个沉积原子的成膜过程，具体工况如下：

(1) 不考虑原子间相互作用（也称无松弛过程），沉积原子垂直基片随机入射，一碰到基片原子或先前已沉积的原子运动就停止，基片不旋转。

(2) 原子相对基片以 α 角（ $0^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ ）入射，其余条件与（1）同。

(3) 考虑原子间相互作用（也称松弛过程），沉积原子与基片原子或先前已沉积的原子碰撞后，找出并迁移至离碰撞点最近的势能最低点，原子垂直入射，基片不旋转。

(4) 原子以 α 角入射，其余与（3）同。

(5) 原子沉积的同时，用离子轰击膜层，沉积原子与入射离子数比为1：1，如图2所示。被低能离子轰击的原子1，通过判定随机数 $\xi > 0.5$ 还是 ≤ 0.5 ，决定往左还是往右迁移。当向右迁移时，通过依次判定6、7、8、9位置是空位还是先前已有原子，决定其迁移的最后位置，如果右部6、7、8、9位置先前皆被填满，就向左边迁移，并判定应该沉积到2、3、4、5中的哪个位置；若2至9皆被填满，原子1就不迁移，惰性离子轰击完原子后就反射回去。其余与（3）、（4）同。

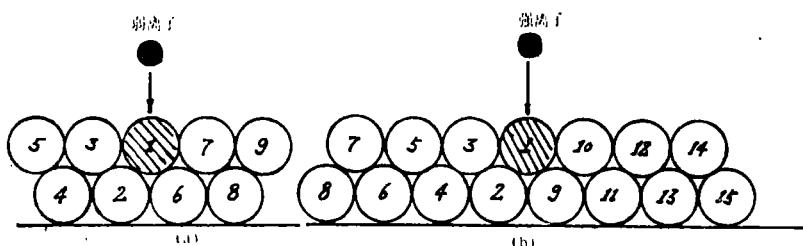


图2 (a) 显示弱离子轰击时，沉积原子1迁移的可能位置；
(b) 显示强离子轰击时，迁移的可能位置

(6) 膜层生长时，受随机入射高能离子轰击，被轰击的原子首先判定其位置下方是否有空位，如有空位就填入下端的空位，若无空位就横向迁移，可供选择的迁移位为图2(b)

中 2~15。其余与 (5) 同。

(7) 考察了基本旋转对膜生长结构的影响。

三、结 果

图 3 至图 6 给出了不同工况下生长结构的模拟结果。由图 3 看出，不考虑原子相互作用时，生长结果是疏松的枝状体结构，枝体的生长是无序随机的。原子斜入射时，枝体生长方向随之倾斜，随着 α 角的增大，枝体分支次数或分支频率也减少，个体长度变长，膜结构更加疏松。枝体生长方向 β 与沉积原子入射方向间遵从正切规则， $\text{tg}\alpha=\frac{1}{2}\text{tg}\beta$ ($0^\circ\leq\alpha\leq\beta$)。

由图 4 看出，考虑原子相互作用时，生长结构与图 3 相似，由于相互作用因素的影响，枝体变粗，结构更致密，类似于柱状生长结构。但与真实膜的柱状结构不同。生长中柱状体分支仍不断随机产生，随 α 角的增大，分支频率显著下降，有明显的柱状生长趋势，生长方向 β 仍遵从正切规则。

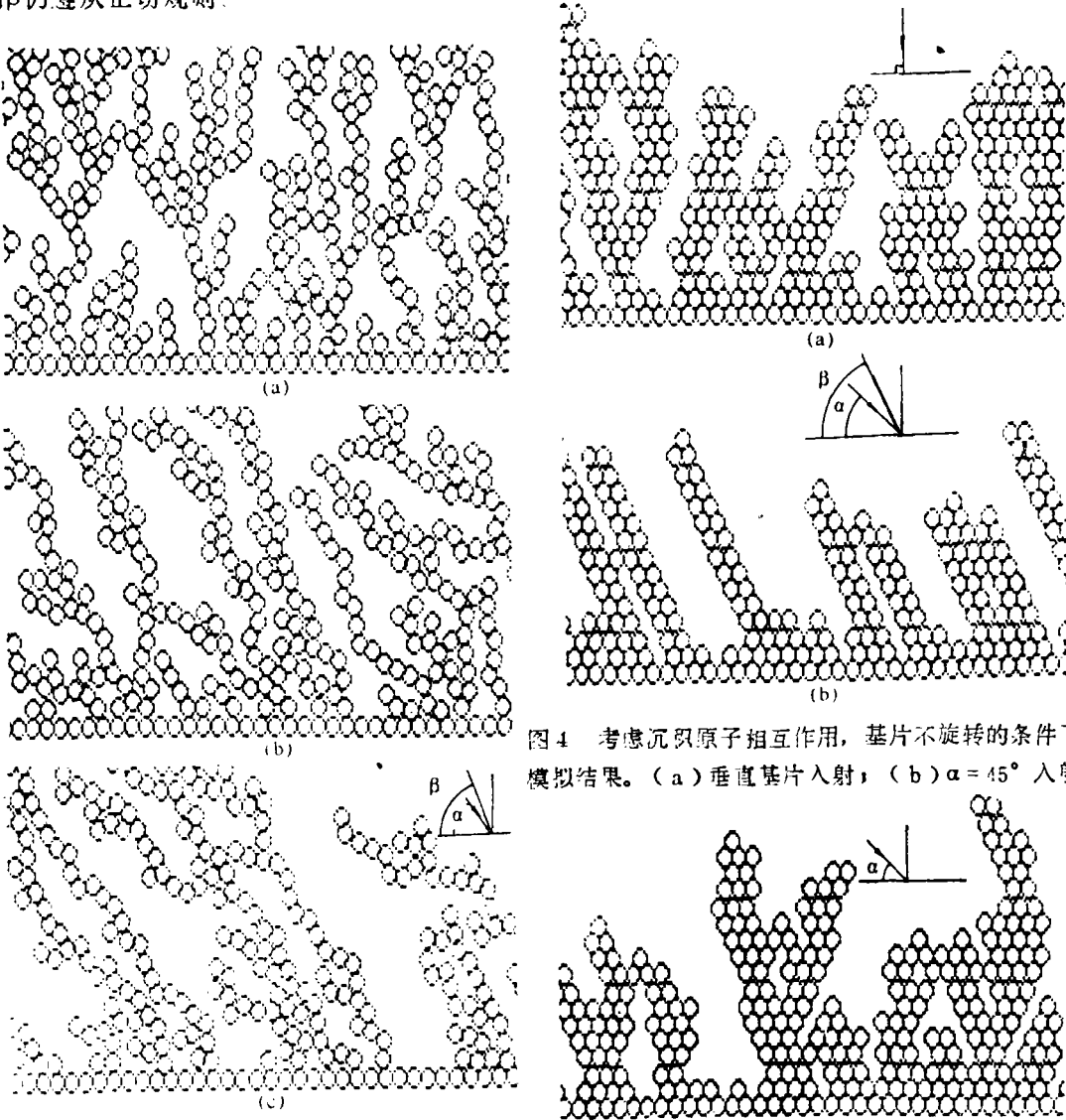


图 4 考虑沉积原子相互作用，基片不旋转的条件下模拟结果。(a) 垂直基片入射；(b) $\alpha = 45^\circ$ 入射

图 8 不考虑沉积原子相互作用，基片不旋转的条件下模拟结果。(a) 原子垂直基片入射；(b) $\alpha = 45^\circ$ 角入射；(c) $\alpha = 60^\circ$ 角入射

图 5 考虑沉积原子相互作用， $\alpha = 45^\circ$ 入射，基片旋转

从图 5 可看出, 原子 45° 角入射的同时旋转基片, 与图 4 (b) 相比, 柱状生长趋势有所减弱。模拟中我们只考虑了沉积一定数目后将基片以中心轴为中心旋转 180° , 这与真实工况有一定差异。真实工况下, 基片旋转是连续的, 膜生长角度也是连续的。

图 6 (a)、(b) 与图 4 (b) 相比, 低能离子轰击使柱状生长趋势明显减弱, 高能离子轰击使柱状生长趋势完全消失, 膜层中孔洞个数及尺寸明显减小。

四、分 析

热蒸发镀膜过程可概括为蒸发原子以十分之几到几个电子伏的能量与基片上的原子碰撞, 其后大部分原子由于自身拥有的能量要在基片表面进行迁移或扩散, 直到能量逐渐损失被表面势阱捕获, 有极个别的原子会在与表面原子交换能量过程中获得一定能量从表面逸出。通常认为薄膜柱状结构的成因是沉积原子有限迁移和先沉积的原子堆对后续原子的阴影效应。从图 3、图 4 可知, 由于先沉积的原子堆挡在了后续原子的入射方向上, 给后续沉积原子造成了阴影区, 因原子迁移能力有限, 后续原子不能填满这些阴影区, 膜中就形成了孔洞和缺陷。

不考虑原子相互作用下, 原子与入射方向上某一先沉积的原子或基片原子碰撞后就“冻结”在此位置。由于原子无迁移运动, 膜生长中形成的每个枝状体都会造成很大的阴影区。随着入射角 α 的增大, 原子捕捉长度 l 变小, 枝体分支频率也变小, 先生成的枝状体对后入射原子的阴影效应增大, 膜层中的孔洞也就增大。由此可见, 沉积原子迁移范围的大小直接影响着膜结构的生长特征。如果原子在表面的迁移能力很强, 就有可能进入阴影区域, 增加膜层的聚集密度。考虑原子相互作用下, 只对原子施以非常有限的迁移, 膜层生长结构就变成了较粗的柱状体, 膜层聚集密度明显提高。膜层在生长初期会形成结晶核、堆, 然后再发展为独立的小岛和网状结构, 这会在基片表面形成台阶。由于从蒸发源入射到基片上的大部分原子 β 与基片表面间都会有一个夹角 (如图 7), 台阶造成的阴影效应定会使膜层中形成孔洞和缺陷, 诱发柱状生长特征的形成。即使原子垂直入射, 枝状和柱状生长特征仍很明显,

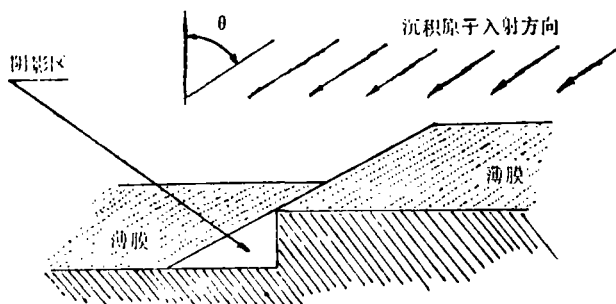


图 7 沉积原子堆形成的台阶, 造成了入射原子的阴影区, 使膜层中形成孔洞和缺陷

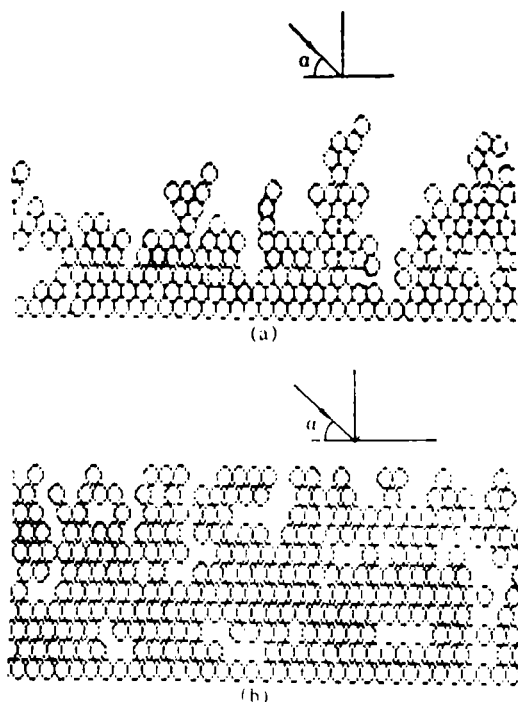


图 6 考虑沉积原子相互作用, 基片不旋转, $\alpha = 45^\circ$ 入射, 离子垂直入射。

(a) 弱离子辅助轰击; (b) 强离子辅助轰击

粗的柱状体, 膜层聚集密度明显提高。膜层在生长初期会形成结晶核、堆, 然后再发展为独立的小岛和网状结构, 这会在基片表面形成台阶。由于从蒸发源入射到基片上的大部分原子 β 与基片表面间都会有一个夹角 (如图 7), 台阶造成的阴影效应定会使膜层中形成孔洞和缺陷, 诱发柱状生长特征的形成。即使原子垂直入射, 枝状和柱状生长特征仍很明显,

薄膜成分俄歇深度定量分析中的若干问题

杨得全

(兰州物理研究所)

主题词: 俄歇分析、定量分析、薄膜、表面技术。

内容提要: 深度分辨率和定量分析精度是薄膜组份深度剖面分析中两个基本物理量。首先从实际应用的角度出发, 讨论了薄膜成分的俄歇深度剖面定量分析中的几个主要问题。其中包括 溅射离子能量、入射角度和样品的化学组成对深度分辨率的影响及其优化。给出了组份溅射深度剖面定量分析方法, 提出了定量分析中进行离子溅射修正、基本效应修正和深度定标的具体方法和措施。

薄膜及其界面上组份分布和化学结构等是决定薄膜力学、机械、光学、电学乃至磁学等性质的主要因素之一, 因此对薄膜组份深度分布的定量分析一直受到重视^[1-5]。

薄膜深度剖面分析是指通过一定的手段(破坏和非破坏)得到薄膜及其界面上组份和化学结构等分布。目前, 用于薄膜微观分析的主要表面分析方法有: 俄歇电子谱(AES), X射线光电子谱(XPS)和二次离子质谱(SIMS)。其中XPS主要用于化学状态的分析。从分析的手段来讲深度剖面分析有两类, 一类是通过改变发射电子角度进行非破坏性分析, 这种方法只限于十分薄的薄膜分析; 另一类是采用离子(通常是惰性气体离子)逐层剥离的破坏性分析方法。目前只有AES和XPS能够借助测量电子发射角度的变化进行非破坏性深度

1991年5月8日收到, 作者邮编730000

如图3(a)、图4(a)。这是因为受原子相互作用和迁移能力有限因素的影响, 先沉积的原子堆会捕捉离它们一定距离内的原子, 使迁移原子不能填满所有的孔洞。枝状、柱状体生长方向 β 与入射方向 α 之间遵从正切规则。

由图5可知, 在原子沉积成膜的同时旋转基片, 可降低基片表面原子堆造成的阴影效应, 减弱膜层的柱状生长趋势。而用几十到几百电子伏的离子轰击正在生长的膜层, 会大大提高沉积原子的迁移能力, 降低原子有限迁移和阴影效应造成的影响。入射离子与原子间的碰撞会产生级联碰撞效应, 使大量原子迁移能力得到提高, 较高能离子的撞击还会使膜层上部的沉积原子直接填充下部的孔洞和缺陷, 增大膜层的聚集密度。实际镀膜中离子束对基片微区的轰击可使成膜初期的临界核增多, 有利于结晶核、堆的细化, 降低阴影效应。同时, 离子束对膜层的轰击还可在成膜初期, 清洗激活基片表面, 并使一部分沉积原子扩散到基片中, 降低了膜层中的应力, 提高了膜的附着力, 镀膜器件的抗湿性、耐磨性都会得到提高。由图6(a)、(b)可知, 在弱、强离子轰击下, 膜层柱状生长趋势明显减弱或消失, 缺陷和孔洞数量和尺寸显著减少。

正是原子有限迁移和阴影效应导致了膜层中的柱状结构。采用离子束辅助轰击沉积工艺, 可提高沉积原子的迁移能力, 降低或消除阴影效应的影响, 使膜层聚集密度明显提高。