工作气压对直流磁控溅射 Mo 薄膜的影响

曹德峰[1,2]，万小波[1]，邢丕峰[1]，易泰民[1]，杨蒙生[1]，郑凤成[1]，徐导进[2]，王昆黍[2]，楼建设[2]，孔泽斌[2]，祝伟明[2]
（1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心，绵阳 621900；2. 上海精密计量测试研究所，上海 201109）

[摘 要] 利用直流磁控溅射技术在单晶 Si(110)基底上制备 Mo 薄膜，分析了工作气压对沉积速率、表面质量及微观结构的影响。结果表明：薄膜的沉积速率随压强的增大而增加；低气压下沉积的 Mo 薄膜表面质量较好且结构致密，高气压下沉积的 Mo 薄膜表面质量较差且结构疏松；在工作气压为 0.8 Pa 时，制备的 Mo 薄膜晶粒尺寸与微观应力值最小。

[关键词] Mo 薄膜；直流磁控溅射；工作气压；晶粒尺寸；微观应力
[中图分类号]TG174.444；O484 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)01-0071-04

Effects of Working Pressure on Mo Films by Direct Current Magnetron Sputtering

CAO De-feng[1,2], *WAN Xiao-bo*[1], *XING Pi-feng*[1], *YI Tai-min*[1], *YANG Meng-sheng*[1], *ZHENG Feng-cheng*[1], *XU Dao-jin*[2], *WANG Kun-shu*[2], *LOU Jian-she*[2], *KONG Ze-bin*[2], *ZHU Wei-ming*[2]
(1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. Shanghai Research Institute of Precision Measuring and Testing, Shanghai 201109, China)

[**Abstract**] Mo films were successfully deposited by DC magnetron sputtering on Si substrates. The influences of deposition rate, surface tomograph and microstructure were analyzed. The results show that deposition rate increases with pressure. The film sputtered at low pressure has good crystallization and exhibites dense structure. Under high pressure conditions, the film exhibites bad crystallization and loose structure. At the pressure of 0.8 Pa, the film has lowest value of crysize and microstrain.

[**Key words**] molybdenum films; direct current magnetron sputtering; working pressure; grain size; microstrain

Mo 具有高的热稳定性(高熔点)、高的机械强度以及良好的电学性能(低电阻)，常用作 Cu(In,Ga)Se_2(CIGS)薄膜太阳能电池的背接触层[1—3]。背接触层 Mo 薄膜的优劣会直接影响 CIGS 吸收层薄膜材料的表面形貌和电池使用寿命等，因此显得尤为重要。背接触层材料应具有较高的光反射率、较低的电阻率，并能够抵抗吸收层 CIGS 薄膜沉积过程中的高腐蚀性气氛，这就要求背接触层材料具有较高的纯度，且与基底结合要好。此外，金属 Mo 薄膜材料还在大面积集成电路[4—5]、软 X 射线反射元件[6—7]及 Mo/Si 多层膜软 X 射线[8—9]等领域也得到了广泛应用。

目前，制备 Mo 薄膜的技术有精密车削加工、精密轧制、物理气相沉积、电子束蒸发等，但这些方法均有一定的局限性。由于 Mo 具有硬度大、应力较大和高熔点的特性，采用车削加工、轧制技术和电子束蒸发，难以获得微米量级的薄膜。直流磁控溅射技术制备的薄膜具有纯度高、表面粗糙度低、厚度均匀性好、与基底结合力强等优点，采用该方法能够获得满足太阳能电池背接触层要求的 Mo 薄膜。

1 实验

1.1 样品制备

采用 JGP560 型超高真空复合镀膜机，在不同工作气压(以 Ar 气为工作气体)下沉积 Mo 薄膜。基底选用(110)面单晶 Si，沉积薄膜前依次经过丙酮、酒精和去离子水超声清洗，然后用氮气快速吹干，以除去表面的油污、杂质等，获得较为洁净、活性较高的基底。溅射靶材为纯度 99.99% 的金属 Mo 靶。沉积薄膜时，靶基距为 200 mm，溅射室的本底真空度为 6×10^{-5} Pa，溅射功率为 320 W，选择的工作气压分别为 0.2，0.4，0.8，1.2，1.6，2.0，2.4 Pa，沉积时间均为 1 h。沉积薄膜前，用挡板挡住溅射靶，预溅射 15 min，以除去溅射靶材表面的污染物。

[收稿日期]2012-08-27；[修回日期]2012-10-22
[作者简介]曹德峰(1982-)，男，山西朔州人，硕士，助理工程师，主要从事金属薄膜材料的研究。

1.2　样品表征

用 Talyer CCI6000 型白光干涉仪测试薄膜的厚度,测量模式为 VSI,放大倍数为 5 倍,测量范围为 1.9 mm×0.9 mm,分辨率为 3 nm。用扫描电镜(SEM)观察薄膜的表面形貌。用 Digital Instrument Nanoscope IIIa 型原子力显微镜(AFM)表征薄膜的粗糙度,取样范围为 7 μm×7 μm。用 D8 Discover X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的晶体结构进行表征,以分析薄膜的物相及结晶度,所用 X 射线为 Cu 的 Kα1 线,λ = 0.154 056 nm,扫描范围 35°~135°,步长 0.016°。

2　结果与讨论

2.1　工作气压对 Mo 薄膜沉积速率的影响

制备的 Mo 薄膜,其厚度除以工作时间即可得到沉积速率。图 1 给出了薄膜沉积速率与 Ar 气压强的关系。可以看到,Mo 薄膜的沉积速率随压强的增大而增加。压强为 0.2 Pa 时,Mo 薄膜的沉积速率为 14.52 nm/min;压强增大到 2.4 Pa 时,Mo 薄膜的沉积速率增大到 31.27 nm/min。

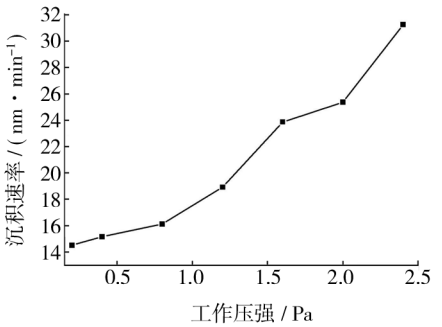


图 1　工作气压与沉积速率的关系

Fig. 1 The relationship between working pressure and deposition rate

Ar 气压强与溅射粒子的平均自由程存在以下关系[10]:

$$\overline{\lambda}=\left[\sqrt{1+\frac{m\pi}{40}}(R+R_{\mathrm{Ar}})^{2}n_{\mathrm{Ar}}\right]^{-1} \quad (1)$$

式中:$\overline{\lambda}$,m,R 分别为溅射 Mo 粒子的平均自由程、原子量和原子半径;n_{Ar},R_{Ar}分别为 Ar 分子密度和 Ar 原子半径。由(1)式可知,当 Ar 气压强低时,n_{Ar}小,从而带电 Mo 粒子的平均自由程较大,从 Mo 靶上溅射出来的 Mo 原子、离子等粒子动能较大,但由于溅射室内气体密度低,Mo 靶受到高能粒子的轰击较少,导致沉积到 Si 基底上的 Mo 粒子少,因此沉积速率较低。随着 Ar 气压强的升高,n_{Ar}增大,从而带电 Mo 粒子的平均自由程减小,从 Mo 靶上溅射出来的 Mo 粒子到达基材时的动能较小,但由于溅射出来的高能带电粒子增多,加大了 Mo 粒子的碰撞几率,因此沉积速率加快。

2.2　工作气压对 Mo 薄膜表面粗糙度的影响

图 2a—e 分别为在 0.2,0.4,0.8,1.2,1.6 Pa 工作气压下所得 Mo 薄膜的 AFM 图像,测得其表面均方根粗糙度依次为 7.925,12.209,14.119,18.495,20.706 nm。AFM 图像表明,低气压下沉积的薄膜表面更光洁,颗粒排列致密、均匀;高气压下沉积的薄膜表面颗粒排列不够致密。

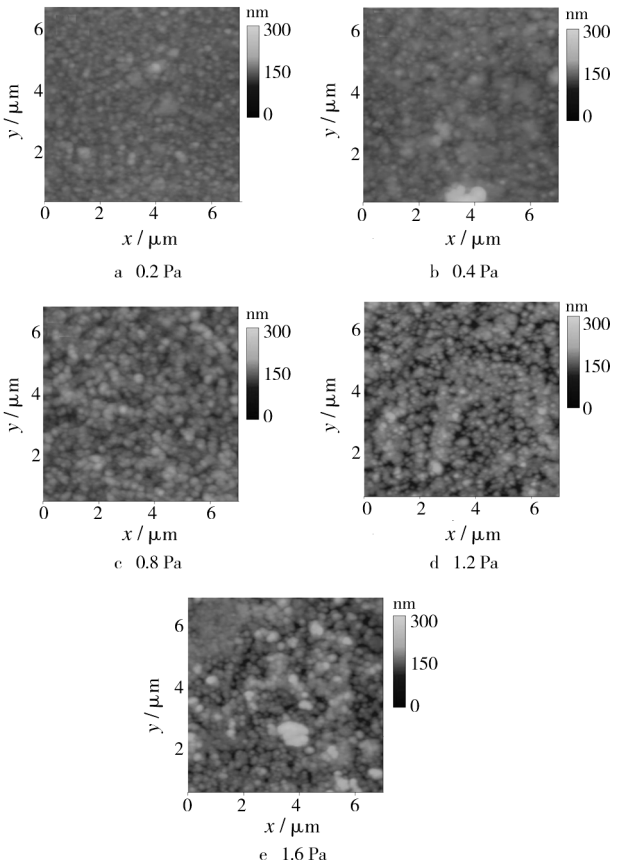


图 2　Mo 薄膜的 AFM 照片

Fig. 2 The atomic force microscope of Mo films

薄膜沉积过程中,Mo 原子在基底表面的扩散长度与其沿基底表面切向分量的动量分量有关[11]。随着工作气压的增大,溅射的 Mo 粒子与 Ar 气之间的散射几率增大,导致溅射原子倾斜速度的分量增加,溅射原子平均动能减少[12],从而使得 Mo 粒子在基底表面的扩散长度减小,成膜速度加快,这就易于形成自由能较低的大颗粒;同时,成膜速度加快使薄膜沉积的随机性增强,因而薄膜表面存在较为明显的高度起伏;此外,高工作气压下沉积的薄膜结构疏松,破坏了相对平整、光滑的表面;这三方面都会导致薄膜表面粗糙度增大。

2.3　工作气压对 Mo 薄膜表面形貌的影响

图 3 为不同工作气压下所得 Mo 薄膜的 SEM 照片,可以看出,Mo 薄膜的表面形貌有很大差异:低工作

气压(不高于 0.8 Pa)下制备的 Mo 薄膜表面较为致密,尤其0.8 Pa 下制备的 Mo 薄膜晶粒细小,分布均匀,晶粒呈蠕虫状;高工作气压下制备的 Mo 薄膜表面疏松,而且晶粒之间存在着数十纳米的孔洞。

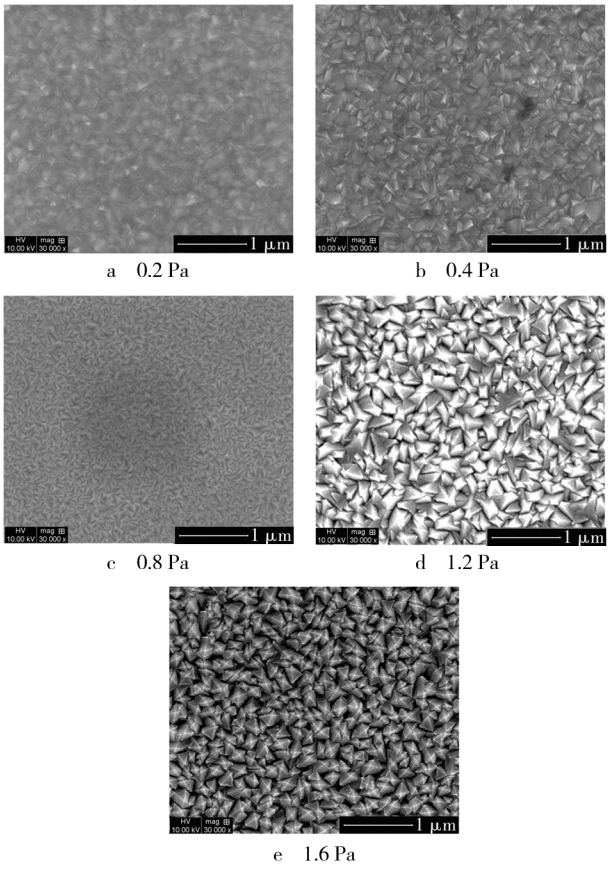


图 3　Mo 薄膜的表面形貌

Fig. 3 The surface tomograph of Mo films

工作气压是通过影响沉积速率、形核率以及沉积粒子的能量,进而影响 Mo 薄膜表面形貌的[13]。在低气压下,Mo 薄膜的沉积速率和形核率较小,而溅射原子的能量大,高能量的原子把一部分能量传递给其它粒子,使得这些粒子在晶格位置上重新排列,晶化强度提高,因此薄膜表面较为致密。随着 Ar 气压强的逐步增大,溅射出来的 Mo 原子与 Ar 离子的碰撞几率增大,气压越高,入射到基底上的粒子受到的碰撞越频繁,粒子的能量越低,导致沉积到基底上的 Mo 原子扩散能力降低,晶粒内缺陷密度很高,因此晶粒边界处的组织明显疏松,晶粒之间存在空洞。薄膜较厚时,表面组织发展为锥形状态,空洞数量增多,出现 e 图所示的现象。

2.4　工作气压对 Mo 薄膜结构的影响

图 4 为不同工作气压下所得 Mo 薄膜的 XRD 谱图。分析发现,不同工作气压下沉积的 Mo 薄膜均在 $2\theta=69.29°$处出现了 Si(110)基底衍射峰。各衍射峰的位置和相对强度与标准卡片 JCPDS(42-1120)基本一致,这表明沉积的 Mo 为体心立方结构。在 2θ 约为 40.54°处出现的衍射峰最强,其晶面为(110)面,这表明薄膜在(110)面有择优取向。

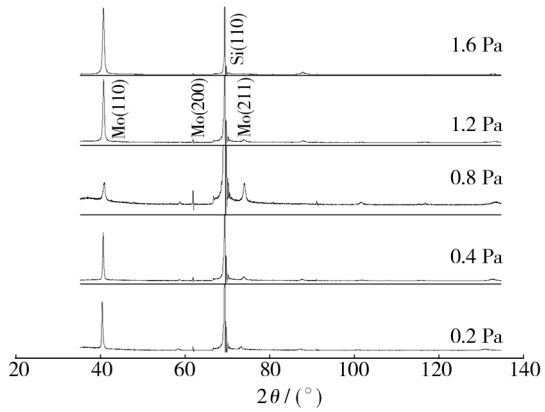


图 4　Mo 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 The XRD spectra of Mo films

为了确定制备薄膜的最优参数,对不同工作气压下沉积的 Mo 薄膜进行全谱拟合,应用 EVA 软件完成物相鉴定,用 TOPAS 软件进行定量分析,得到薄膜的晶粒尺寸、微观应力(应变量与面间距的比值 $\Delta d/d$)及晶格常数,见表 1。由表 1 数据可知,随着工作压强的增大,薄膜晶粒尺寸及微观应力基本上呈先减小、后增大的趋势,当工作气压为 0.8 Pa 时,薄膜的晶粒尺寸和微观应力值最小。Mo 薄膜的晶格常数标准值为 0.314 72 nm,结合表 1 中 Mo 膜的晶格常数可知:气压低于 0.8 Pa 时,晶格常数比标准值大,这表明薄膜存在压应力;气压高于 0.8 Pa 时,晶格常数比标准值小,薄膜表现为拉应力[14]。这是由于平均自由程 λ 与气压 P 的乘积为常数,在较低的工作气压下,溅射到基底表面的 Mo 粒子的平均自由程大,能量较高,与薄膜表面碰撞时会把薄膜表面的原子从阵点位置碰撞离位,并进入间隙位置,产生钉扎效应[15],从而使薄膜中产生空位等缺陷,表现为压应力。随着 Ar 气压强的增大,粒子的平均自由程减小,能量也减小,钉扎效应减弱,压应力减小,甚至当压强增加到一定程度时,钉扎效应消失;此外,由于粒子的能量较低,使沉积的薄膜结构比较疏松,孔洞数量增多;同时,Ar 气压强的增大使薄膜沉积速率加快,膜料沉积的随机性大大增强;这

表 1　Mo 薄膜的晶粒尺寸与微观应力

Tab.1 The crysize and microstrain of Mo films

工作气压/Pa	晶粒尺寸/nm	微观应力	晶格常数/nm
0.2	47.6	0.503	0.317 12
0.4	51.2	0.404	0.314 90
0.8	13.1	0.079	0.314 48
1.2	30.7	0.460	0.314 33
1.6	33.4	0.495	0.314 54

几方面的原因共同导致了拉应力的出现。

3　结论

工作气压对 Mo 薄膜的结晶质量和表面质量起着重要的作用。在 0.2 ~ 2.4 Pa 范围内,随着工作气压增大,薄膜表面粗糙度增加,微观应力、晶粒尺寸均呈现先减小、后增大的变化趋势。在工作气压为 0.8 Pa 时,制备的薄膜晶粒细小,微观应力值最小。

[参 考 文 献]

[1] GORDILLO G, GRIZALEZ M, HERNANDEZ L C. Structural and Electrical Properties of DC Sputtered Molybdenum Films [J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 1998, 51(3/4): 327.

[2] ASSMANN L, BERNEDE J C, DRICI A, et al. Study of the Mo Thin Films and Mo/CIGS Interface Properties [J]. Appl Surf Sci, 2005, 246(1/2/3): 159.

[3] 赵志明,丁宇,曹智睿,等. GICS 薄膜太阳能电池用 Mo 背电极的制备与结构性能研究[J]. 材料导报 B, 2011, 25(6): 74—77.

[4] IWATA S, YAMAMOTO N, KOBAYASHI N, et al. A New Tung-sten Gate Process for VLSI Applications [J]. IEEE Trans Electron Devices, 1984, 31(9): 1174.

[5] SHAH P L. Refractory Metal Gate Processes for VLSI Application[J]. IEEE Trans Electron Devices, 1979, 26(4): 631.

[6] KINOSHITO H, KURIHARA K, MIZOTA T, et al. Sort X-ray Reduction Lithography Using Nultilayer Mirrors [J]. J Vac Sic Tech B, 1989(76): 1648.

[7] THIEME J, GLEBER S, MITREA G, et al. Microscopy and Spectromicroscopy with Soft X-ray [J]. Optics Precisiion Eng, 2007, 15(12): 1878.

[8] 王洪昌,王占山,秦树基,等. 软 X 射线 Mo/Si 多层膜反射率拟合分析[J]. 光学学报, 2003, 23(11): 1362—1365.

[9] 涂昱淳,宋竹青,黄秋实,等. 磁控溅射制备横向梯度分布的 Mo/Si 周期多层膜[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(9): 2419—2422.

[10] 李学丹,万学英,姜祥祺,等. 真空沉积技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.

[11] 齐红基,易葵,贺洪波,等. 溅射粒子能量对金属 Mo 薄膜表面特性的影响[J]. 物理学报, 2004, 53(12): 4398—4404.

[12] 张茂国,陈华. 磁控溅射法制备硅钼薄膜及其性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1158—1161.

[13] KLABUNDE F, LOHMANN M, BLASING J, et al. The Influence of Argon Pressure on the Structure of Sputtered Molybdenum: from Porous Amorphous to a New Type of Highly Textured Film[J]. J Appl Phys, 1996, 80(11): 6266—6273.

[14] 吴永刚,曹二华,王占山,等. X 射线激光自支撑 Mo 滤光膜的制备及特性研究[J]. 光学仪器, 2001, 23(5/6): 144—148.

[15] 朱继国,丁万昱,王华林,等. Ar 气压强对直流脉冲磁控溅射制备 Mo 薄膜性能的影响[J]. 微细加工技术, 2008(4): 35—38.

(上接第 55 页)

[参 考 文 献]

[1] XIAO Feng-juan, ZHANG Ying, YUN Li-jiang. Electrophoretic Deposition of Titanium/Silicon-substituted Hydroxyapatite Composite Coating and Its Interaction with Bovine Serum Albumin [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2009, 19: 125—130.

[2] FATHI M H, HANIFI A, MORTAZAVI V. Preparation and Bioactivity Evaluation of Bone-like Hydroxyapatite Nanopowder[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 201: 536—542.

[3] VELASCO-ORTEGA Eugenio, JOS Angeles, CAMEAN Ana M, et al. In Vitro Evaluation of Cytotoxicity and Genotoxicity of a Commercial Titanium Alloy for Dental Implantology [J]. Mutation Research, 2010, 702: 17—23.

[4] 王周成,倪永金,黄金聪. 悬浮液粉体含量对电泳沉积羟基磷灰石涂层的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(5): 626—630.

[5] HAMAGAMI Jun-ichi, ATO Yuki, KANAMURA Kiyoshi. Macroporous Hydroxyapatite Ceramic Coating by Using Electrophoretic Deposition and then Heat Treatment [J]. Jounal of Ceramic Society of Japan, 2006, 114(1): 51—54.

[6] XIAO Xiu-feng, LIU Rong-fang, TANG Xiao-lian. Electrophoretic Deposition of Silicon Substituted Hydroxyapatite Coatings from n-butanol-chloroform Mixture [J]. J Mater Sci: Mater Med, 2008, 19: 175—182.

[7] 易健宏,唐新文,罗述东,等. 微波烧结技术的进展与展望[J]. 粉末冶金技术, 2003, 2(6): 351—354.

[8] SIDDHARTHAN A, SAMPATH KUMAR T S, SESHADRI S K. In Situ Composite Coating of Titania-hydroxyapatite on Commercially Pure Titanium by Microwave Processing[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 1755—1763.

[9] BAI Yu, NEUPANE Madhav Prasad, PARK Il Song, et al. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes-hydroxyapatite Nanocomposites on Titanium Substrate [J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30: 1043—1049.

[10] 黄紫洋,刘榕芳,肖秀峰. 电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(6): 591—597.