

图案化金属铜膜的 SIAD 法自组装制备

李星星^{①②}, 蒋美萍^①, 朱贤方^③, 苏江滨^{①③*}

① 常州大学数理学院电子科学与工程系, 常州 213164;

② 湖北汽车工业学院理学院, 十堰 442002;

③ 厦门大学中国-澳大利亚功能纳米材料联合实验室, 厦门大学物理系, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: jbsu@cczu.edu.cn

2012-05-22 收稿, 2013-03-04 接受

常州大学自然科学基金(ZMF02020042)和国家科技计划国际科技合作与交流专项(2008DFA51230)资助

摘要 利用新发展的小入射角沉积(SIAD)技术在玻璃衬底上自组装制备了图案化金属铜膜. 利用金相显微镜(MM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)/选区电子衍射(SAED)/能量弥散 X 射线光谱仪(EDX)以及 X 射线衍射仪(XRD)等技术对所制备的图案化金属铜膜进行了表征. 通过分析对比 SIAD 和垂直入射沉积(NID)铜沉积物的形貌和结构差异, 揭示了图案化金属铜膜的形成机理.

关键词

图案化金属铜膜
小入射角沉积(SIAD)
定向压应力
层-线状生长
自组装制备

1998年 Ebbesen 等人^[1]发现, 在金属薄膜表面刻蚀二维圆孔阵列结构可以实现可见和红外波段光的超常透射现象, 自此, 图案化金属薄膜便引起了研究者的广泛关注. 图案化金属薄膜的类型主要有圆孔阵列^[1]或多孔结构型^[2]、狭缝型^[3,4]、光栅或沟槽型^[5,6]、条型^[7,8]、柱状阵列^[9]、颗粒阵列^[10,11]等. 在这些研究中, 大多数仅停留在理论层次上的计算或模拟, 仅有少数将理论模型和实验结果相结合. 造成这方面的主要原因是, 目前在图案化金属薄膜的可控制备上还存在着各种各样的困难. 目前, 主要采用真空蒸镀结合热处理^[12]、纳米球刻蚀^[13]、电子束刻蚀^[14]、聚焦离子束刻蚀^[15]、软刻蚀^[16]和干涉光刻结合干刻蚀技术^[17]等方法来制备图案化金属薄膜. 这些制备方法虽然各具优点, 但同时也存在着一定的问题. 例如, 真空蒸镀制备的金属纳米结构的形貌和尺寸比较难以控制, 且需长时间的退火处理; 纳米球刻蚀技术较难合成尺寸均一、直径可调的纳米球, 而且目前还无法实现纳米球模板的大面积制备; 电子束和离子束刻蚀技术的制备成本高、制备面积小, 不适合工业化生产; 软刻蚀技术的制备过程复杂、制备

效率较低; 干涉光刻结合干刻蚀技术的制备工艺也较为复杂. 因此, 寻找一种低成本、高效率、工艺简单的图案化金属薄膜制备方法显得尤其重要.

鉴于此, 本文利用新发展的小入射角沉积(SIAD)技术自组装制备了图案化金属铜膜. 通过分析对比 SIAD 和垂直入射沉积(NID)铜沉积物的形貌和结构差异, 揭示了图案化金属铜膜的形成机理.

1 仪器与方法

(i) 仪器. 高真空三靶磁控共溅射镀膜系统(JGP500A)购自沈阳科友真空技术有限公司(中国); 金相显微镜(MM, MV6000)购自南京江南永新光学有限公司(中国); 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)购自日本电子株式会社(日本); 粉末 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500 PC)购自日本理学(日本); 鼓风干燥箱(DHG-9146A)购自上海精宏实验设备仪器公司(中国).

(ii) 方法. 本文制备实验采用高真空三靶磁控共溅射镀膜系统, 直流磁控溅射沉积方式, 以普通玻璃片为衬底, 3英寸(7.62 cm)直径的高纯铜靶(99.99%)

引用格式: 李星星, 蒋美萍, 朱贤方, 等. 图案化金属铜膜的 SIAD 法自组装制备. 科学通报, 2013, 58: 1764-1768

Li X X, Jiang M P, Zhu X F, et al. Self-assembly of patterned copper films by small incident angle deposition (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 1764-1768, doi: 10.1360/972012-846

为靶材. 为了得到干净玻璃衬底, 先将玻璃片置于丙酮中超声清洗 8 min, 然后用 18.2 MΩ cm 的去离子水反复冲洗 3 次, 最后在 100 °C 的烘箱中烘干. 溅射前采用“机械泵+分子泵”的方式将腔室真空抽至 5.0×10^{-4} Pa, 然后通入纯度为 99.999%, 流量为 20 sccm 的高纯氩气, 并调节高阀保证腔室气压维持在 0.2 Pa. 为了增加玻璃衬底上铜原子的扩散能力, 于 150 °C 对衬底进行加热. 沉积时, 先在 100 W 的直流溅射功率下预溅射 10 min 以除去铜靶表面可能的氧化层, 接着移开样品挡板开始沉积. 值得注意的是, 在沉积过程中样品始终不进行旋转. 为了便于分析比较, 在保证上述条件相同的前提下, 分别在入射角度(θ)为 27°(SIAD)和 0°(NID) 时进行了沉积(图 1). 最后利用 SEM, TEM(配有 OXFORD INCA EDX 能谱仪)和 XRD 对所得铜沉积物进行表征与分析.

2 结果和讨论

2.1 微观形貌

图 2 和 3 分别是不同入射角度下铜沉积物的 MM 和 SEM 照片. 其中, 图 2(a)和 3(a), (c)显示的是 $\theta=27^\circ$ 时所制备的 SIAD 铜沉积物的微观形貌. 从图中可以看出, 该铜沉积物为图案化金属铜膜, 由一支支撑铜膜及其表面上的铜线阵列所组成. 该铜膜连续, 厚度约 40 nm (沉积时间为 5 min, 沉积速率约为 8 nm/min); 而铜线长度约 0.1~5 mm, 直径约 100~500 nm, 其表面光滑、径向粗细均匀, “平躺”在支撑铜膜表面且取向一致. 进一步地, 在金相显微镜下观察分析了所得铜线取向与斜入射的铜原子束流方向, 发现铜线的长轴方向垂直于斜入射的铜原子束流. 这就意味着铜线阵列的取向与斜入射的铜原子束流方向存在着内在的联系.

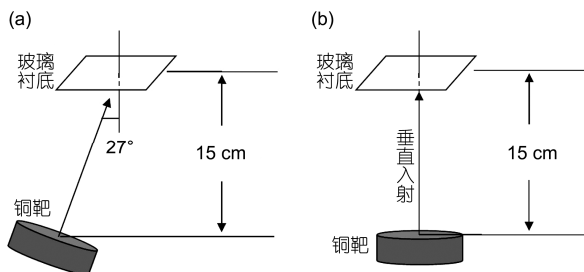


图 1 实验装置示意图
(a) SIAD($\theta=27^\circ$); (b) NID($\theta=0^\circ$)

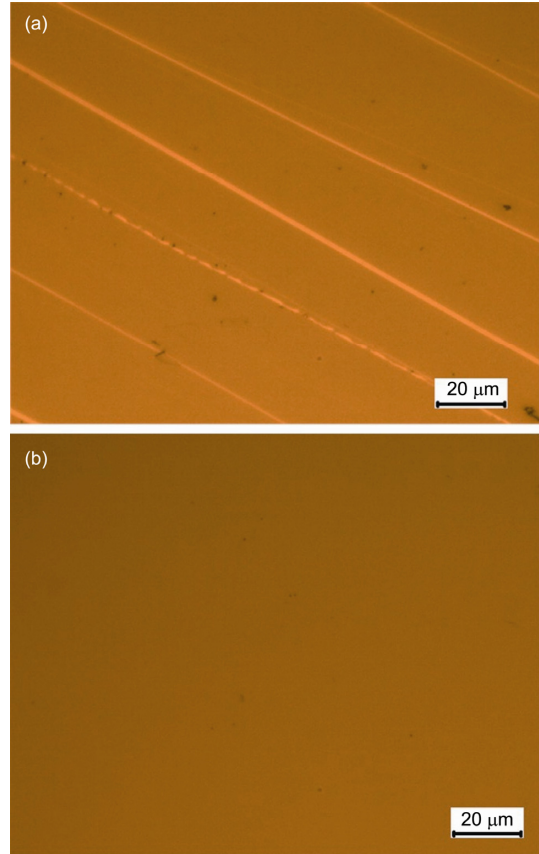


图 2 铜沉积物的 MM 照片
(a) SIAD; (b) NID

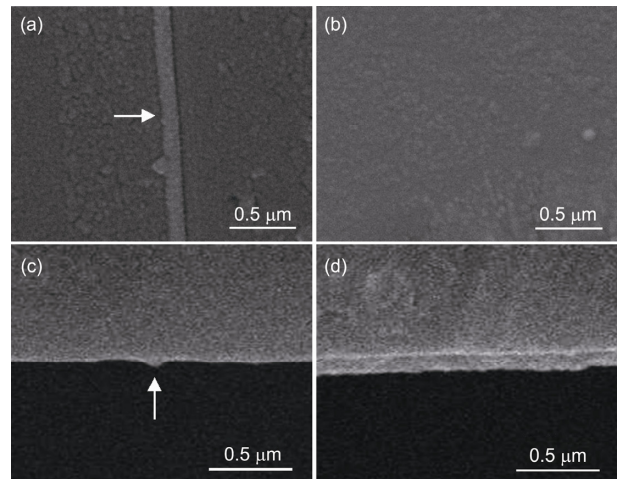


图 3 铜沉积物的 SEM 照片
(a), (c) SIAD; (b), (d) NID. (a)和(b)为 SEM 表面图; (c)和(d)为 SEM 截面图; (a)和(c)中箭头代表铜线

图 2(b)和 3(b), (d)显示的是 $\theta=0^\circ$ 时所制备的 NID 铜沉积物的微观形貌. 由图中可以看出, 该沉积物为

一连续铜膜. 该铜膜连续且表面平坦, 厚度约 130 nm (沉积时间为 6 min, 沉积速率约为 21.7 nm/min).

2.2 化学成分和晶体结构

图 4(a), (b)分别显示了 SIAD 铜沉积物中线状物的化学成分和晶体结构. 其中, EDX 能谱分析进一步确认了铜线的成分, 而 SAED 分析则表明铜线为单晶结构.

图 4(c)显示了 SIAD 和 NID 铜沉积物的晶体结构 (未扣除背底). 二者均表现出较强的(111)择优取向, 而且晶向(111), (200)和(220)在薄膜中所占的比例基本相同. 说明在 SIAD 铜沉积物中, 铜膜作为图案化金属铜膜的主要结构对 XRD 的贡献远大于铜线. 但是, 二者也有区别, NID 铜沉积物的各衍射峰明显强于 SIAD, 这是因为前者的厚度明显大于后者, 而薄膜的晶化程度随膜厚增大而提高.

2.3 形成机理

利用磁控溅射、热蒸发和电子束蒸发等物理气相沉积(PVD)技术制备常规薄膜或表面覆盖层时, 入射的原子束流一般设置为垂直于衬底进行沉积. 通常, 薄膜的生长可以划分为以下 3 种模式: 岛状生长 (island growth, F-vdM)^[18]、层状生长(layer by layer, V-W)^[19]和层-岛状生长(layer plus island, S-K)^[20]. 不同的薄膜生长模式决定了不同的薄膜成膜过程以及膜的表面结构和形貌. 此外, 研究者们还发现, 采用掠射角度沉积(GLAD, 入射角度一般 $\geq 75^\circ$)时, 由于阴影效应(shadowing effect)可能得到多孔的柱状结构薄膜^[21-23]. 然而, 本文采用小入射角度沉积(入射角度为 27°)的图案化金属铜膜不属于上述任何一种薄膜生长模式, 需要利用 SIAD 自身的特点对图案化金属铜膜的形成机理进行深层次的分析.

对于 SIAD 情况, 如图 5(a)所示, 当铜原子束流与衬底的法线成 θ 角斜入射时, 入射铜原子的动量 P 可以分解为垂直动量 $P_{\perp}=P\cos\theta$ 和水平动量 $P_{\parallel}=P\sin\theta$. 一方面, 在 P_{\perp} 的作用下, 铜原子入射到衬底表面并被衬底表面所吸附; 另一方面, 在 P_{\parallel} 的牵引下, 吸附到衬底表面上的铜原子均尽可能地沿 P_{\parallel} 方向进行定向迁移、扩散, 因而薄膜中的原子将受到定向压应力的作用, 如图 5(a)中 F 和 F' 所示. 随着铜原子在衬底上的不断沉积, 铜膜厚度不断增加, 铜膜中受到的定向压应力也在不断地积累. 当定向压应力积累到

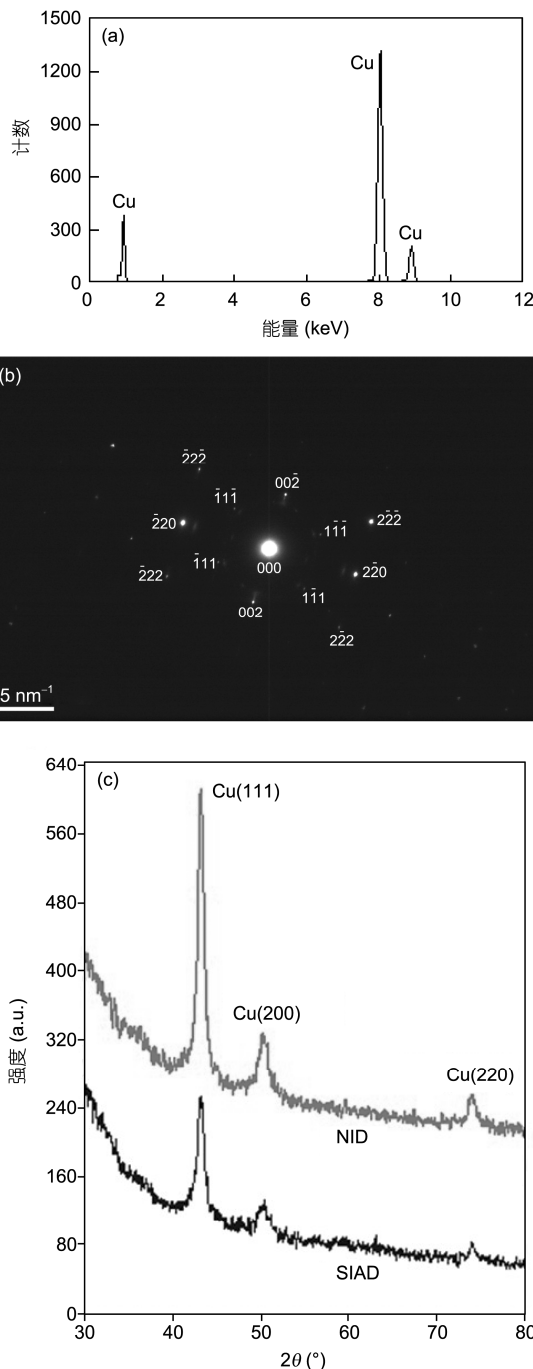


图 4 (a) 铜线的 EDX 能谱; (b) 铜线的 SAED 斑点; (c) 铜沉积物的 XRD 图谱

一定临界值时, 铜膜将通过在其表面形成铜线(图 5(a))来释放薄膜中的内应力, 从而自组装得到了表面为铜线阵列的图案化金属铜膜. 值得注意的是, 模型中的铜线与定向压应力 F 和 F' , 水平动量 P_{\parallel} 以及入射的铜原子束流均互相垂直, 这一点已经在图 2(a)

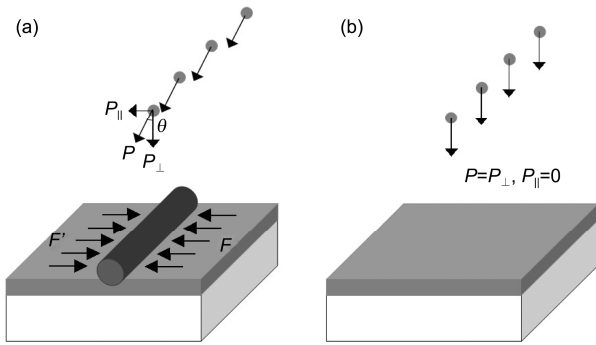


图5 铜沉积物的形成机理示意图

(a) 图案化金属铜膜(SIAD); (b) 表面平坦的铜膜(NID)

的实验中得到了验证. 而对于 NID 情况, 如图 5(b) 所示, 由于入射铜原子没有水平方向的定向动量, 所以其均匀地沉积在非晶玻璃衬底表面上, 仅能进行无规则的热扩散等方式, 因此最终得到的是一表面平坦的铜膜.

虽然 GLAD 与 SIAD 都采用斜角入射沉积, 但由于入射角度大小不同, 所以其成膜机理以及薄膜的表面形貌截然不同. 首先, GLAD 利用的是原子掠射沉积时 ($\theta > 75^\circ$) 在凹凸不平衬底上产生的阴影效应, 而 SIAD 利用的是小入射角度沉积时 (θ 约为 27°) 原子

的水平动量 P_{\parallel} 在 SIAD 膜中产生定向的压应力积累, 阴影效应基本可以忽略不计; 其次, GLAD 得到的是多孔的柱状结构薄膜, 而 SIAD 得到的是表面为铜线阵列的图案化金属铜膜. 由于 SIAD 的 θ 相对较小, 水平动量 P_{\parallel} 也较小, 在室温下较难获得图案化金属铜膜, 因此本实验通过增加衬底温度的方法来增加铜原子的扩散及迁移能力, 从而得到线密度较大的图案化金属的铜膜. 此外, 与传统的岛状生长、层状生长、层-岛状生长模式以及 GLAD 的阴影效应不同的是, 上述 SIAD 的成膜模式应该是一种新的层-线状(layer plus wire)生长模式.

3 结论

采用直流磁控溅射沉积方式, 分别于 $\theta = 27^\circ$ (SIAD) 和 0° (NID) 时在玻璃衬底上制备了铜沉积物, 并利用金相显微镜和扫描电子显微镜对铜沉积物的微观形貌进行了表征. 研究发现, 在 $\theta = 27^\circ$ 时得到的是表面为铜线阵列的图案化金属铜膜; 而在 $\theta = 0^\circ$ 时得到的是表面平坦的金属铜膜. 结合 SIAD 的特点, 对图案化金属铜膜的形成机理进行了探讨, 并在此基础上提出了一种新的层-线状生长模式.

参考文献

- 1 Ebbesen T W, Lezec H J. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 1998, 391: 667-669
- 2 Chen H A, Long J L, Lin Y H, et al. Plasmonic properties of a nanoporous gold film investigated by far-field and near-field optical techniques. *Appl Phys*, 2011, 110: 054302
- 3 Gordon R, Brolo A G. Increased cut-off wavelength for a subwavelength hole in a real metal. *Opt Express*, 2005, 13: 1933-1938
- 4 Pile D F P, Ogawa T, Gramotnev D K. Theoretical and experimental investigation of strongly localized plasmons on triangular metal wedges for subwavelength waveguiding. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 061106
- 5 Hori H, Tawa K, Kintaka K, et al. Influence of groove depth and surface profile on fluorescence enhancement by grating-coupled surface plasmon resonance. *Opt Rev*, 2009, 16: 216-221
- 6 Zhang S, Liu H, Mu G. Electromagnetic enhancement by a periodic array of nanogrooves in metallic substrate. *JOSA A*, 2011, 28: 879-886
- 7 Tanaka K, Tanaka M. Simulations of nanometric optical circuits based on surface plasmon polariton gap waveguide. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1158-1160
- 8 Kusunoki F, Yotsuya T, Takahara J, et al. Propagation properties of guided waves in index-guided two-dimensional optical waveguides. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 1101-1104
- 9 Alouach H, Mankey G J. Texture orientation of glancing angle deposited copper nanowire arrays. *J Vac Sci Technol A*, 2004, 22: 1379-1382
- 10 Andrew W, Barnes W L. Plasmonic materials. *Adv Mater*, 2007, 19: 3771-3782
- 11 Hao J M, Liu X L, Padilla W J, et al. High performance optical absorber based on plasmonic metamaterial. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 251104
- 12 Domn-Mor I, Barkay Z, Filip-Granit N, et al. Ultrathin gold island films on silanized glass morphology and optical properties. *Chem Mater*, 2004, 16: 3476-3483

- 13 Haynes C L, van Duyne R P. Size-dependent nanoparticle optics. *Phys Chem*, 2001, 105: 5599–5611
- 14 Rechberger W, Hohenau A, Leitner A, et al. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Opt Commun*, 2003, 220: 137–141
- 15 Chang C K, Lin D J, Yeh C S, et al. Similarities and differences for light induced surface plasmons in one- and two-dimensional symmetrical metallic nanostructures. *Opt Lett*, 2006, 31: 2341–2343
- 16 Henzie J, Lee M H, Odom T W. Multiscale patterning of plasmonic metamaterials. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 549–554
- 17 Guo H C, Nau D, Radke A, et al. Large-area metallic photonic crystal fabrication with interference lithography and dry etching. *Appl Phys*, 2005, 81: 271–275
- 18 Frank F C, van der Merwe J H. One-dimensional dislocations. I. Static theory. *Proc Roy Soc Lond A*, 1949, 198: 205–216
- 19 Volmer M, Weber A. Nucleation in super-saturated products. *Z Phys Chem*, 1926, 119: 277–301
- 20 Stranski I N, Krastanow L. Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander. *Monatsh Chem*, 1937, 71: 351–364
- 21 Alouach H, Mankey G J. Critical height and growth mode in epitaxial copper nanowire arrays fabricated using glancing angle deposition. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 123114
- 22 Karabacak T, Mallikarjunan A, Singh J P, et al. β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3096–3098
- 23 Karabacak T, DeLuca J S, Wang P I, et al. Low temperature melting of copper nanorod arrays. *J Appl Phys*, 2006, 99: 064304

Self-assembly of patterned copper films by small incident angle deposition

LI XingXing^{1,2}, JIANG MeiPing¹, ZHU XianFang³ & SU JiangBin^{1,3}

¹Department of Electronic Science and Engineering, School of Mathematics and Physics, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

²Department of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China;

³China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials & Physics Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China

In this paper, the small incident angle deposition (SIAD) technique to fabricate patterned copper films is developed. The fabricated patterned copper films are characterized by metallurgical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction. Analysis of morphological and structural differences between copper deposits formed by SIAD and normal incidence deposition reveals the formation mechanisms of the patterned copper films.

patterned copper film, small incident angle deposition, directed compressive stress, layer plus wire growth, self-assembly

doi: 10.1360/972012-846