

体心立方金属 W 薄膜晶体取向的膜厚尺寸效应及其表面映射*

汪 渊^{1)†} 宋忠孝²⁾ 徐可为²⁾

1) 四川大学原子核科学技术研究所, 成都 610064)

2) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2006 年 10 月 18 日收到, 2007 年 5 月 25 日收到修改稿)

体心立方 W 膜(110)织构系数 T_{110} 的变化存在非单调的厚度尺寸效应, 这依赖于薄膜中晶粒形核和长大时表面能和应变能的相互作用, 薄膜表面结构演变反映了两者的竞争过程. 应用小波变换结合分形几何描述薄膜表面结构各向异性行为, 用此法构建了薄膜织构系数 T_{110} 与表面结构各向异性的关系, 表明薄膜晶体取向存在表面映射.

关键词: 金属薄膜, 晶体取向, 膜厚, 表面形貌

PACC: 7360D, 6150J

1. 引 言

与整体材料类似, 薄膜中晶粒生长常伴随晶体的择优取向或织构^[1-3], 织构会引起薄膜性能的变化. 如对几种金属薄膜的研究均发现^[4-7], 就(200)和(111)两个织构而言, 残余压应力越大(200)织构越强, 电阻率越大. 反之, 残余张应力越大(111)织构越强, 电阻率越小. 对薄膜晶体取向起源的研究很多^[8-10], 一般认为溅射薄膜的择优晶体取向主要依赖于应变能与表面能之和的最小化^[11]. 然而, 很少有人研究晶体取向对薄膜表面形貌的影响. 尽管薄膜形貌主要受薄膜微结构的控制是共知的事实, 但是两者的关系并不明确, 特别是薄膜晶体取向与表面形貌的量化关系鲜见报道, 更多研究关注的是薄膜表面和界面结构的量化表征^[12, 13], 而忽略了表面结构和内部结构的相关性研究.

薄膜微结构除与成膜工艺有关外^[14-16], 后处理工艺(如退火)也能引起微结构的变化^[17-19]. 由于薄膜厚度很小, 特别是对于超薄薄膜, 当厚度减小到一定范围后, 原子或分子至少在一维方向长程序的消失, 导致材料内部原子或分子能量状态发生变化. 此类变化不但导致薄膜材料结构随尺寸变化出现非单

调的尺寸效应, 而且由于超薄薄膜突出的表面效应, 表面结构也会随之有相应变化, 并进而影响材料性能. 因此, 研究不同厚度沉积膜在退火过程中的晶粒生长和织构变化的尺寸效应及其表面映射有十分重要的意义.

本文以工业用途广泛的体心立方(BCC)结构金属 W 薄膜^[20-22]为例, 研究了不同厚度薄膜晶体取向的尺寸效应以及应变能和表面能的动态竞争对薄膜表面形貌的重要影响. 重点分析了 BCC 结构薄膜晶体取向和表面形貌的关系. 提出了一种小波变换结合分形几何表征薄膜表面形貌的新方法, 并用此法对薄膜表面形貌各向异性行为进行了量化评价. 基于理论分析与实验结果, 建立了 BCC 结构的 W 膜晶体取向和表面形貌各向异性的关系, 这有助于加强对薄膜内部结构和表面结构相关性的理解, 特别是对于一些有特殊用途的超薄薄膜.

2. 薄膜制备及表征

用射频磁控溅射法在单晶 Si(100)基底上制备 W 膜. 表面轮廓仪测量薄膜厚度, 薄膜厚度在 70—460 nm 之间. 溅射完成后, 不同厚度的薄膜在 400 °C 下真空原位退火. 用 JSM-6700F 型场发射扫描电子

* 国家自然科学基金(批准号 50771069)和国家重点基础研究发展规划(批准号 2004CB619302)资助的课题.

† E-mail: wyuan@scu.edu.cn

显微镜 (SEM) 观测表面形貌。

3. 薄膜表面形貌各向异性结构的量化表征

图 1 所示为 180 nm 厚样品经离散小波变换后

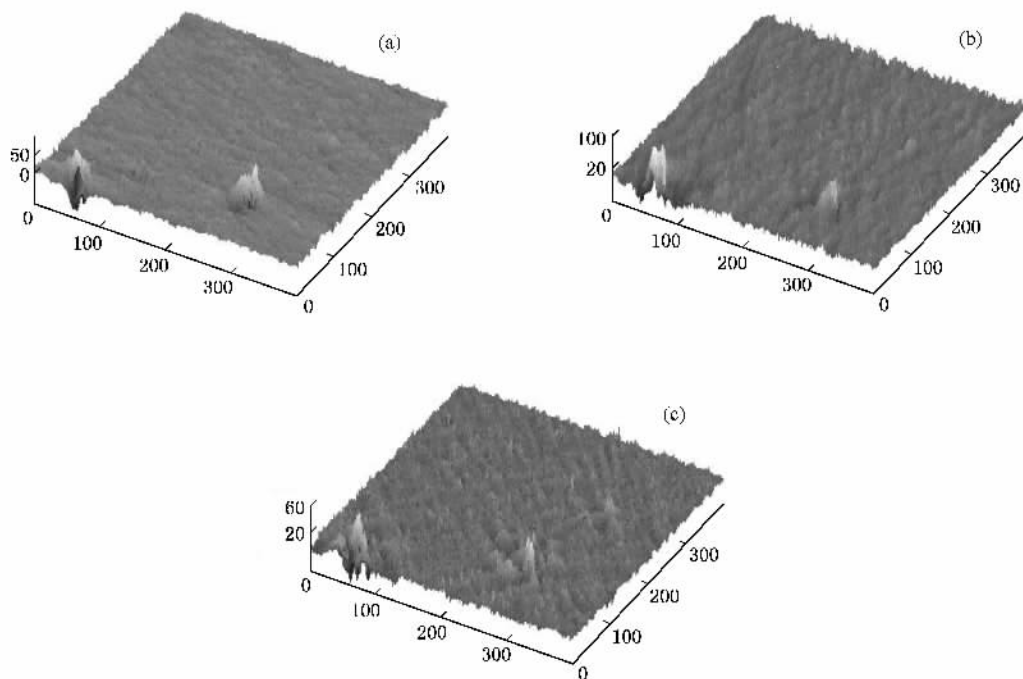


图 1 180 nm 厚样品经小波分解后不同方向的形貌 图中坐标单位为像素。(a) 水平方向 (b) 垂直方向 (c) 对角线方向

子图, 计算各子图分形维数及标准差。分形维数标准差越大, 意味着薄膜表面结构的各向异性程度较大, 因此样品形貌各向异性程度可用子图像的分形维标准差量化。分形维计算采用 Fourier 功率谱密度法, 分形维数值通过 $\lg(S(k)) / \lg k$ 的斜率得出, 其中 $S(k)$ 为功率谱密度, k 是频率, 分形计算前不对图像进行其他处理, 具体算法参见文献 [23]。

4. 结果及讨论

4.1. 退火 W 膜的晶体取向

金属 W 膜的晶体结构有两种, 包括亚稳的立方 A15 β 相和稳态 BCC 结构的 α 相。研究表明气相沉积 W 膜相结构强烈依赖于沉积条件, 常规溅射工艺条件下制膜常优先获得亚稳 A15 β 相而不是稳态 α 相 [24-26]。但亚稳相势能较高, 若有足够能量克服势垒, 将不可逆地进一步转变为稳定相。这种类型相变

生成的不同方向形貌子图, 从中可以看出相应方向样品表面形貌的结构特征信息。若薄膜表面形貌结构特征呈现各向同性, 则各子图应基本相同, 但图 1 显示 W 薄膜表面形貌呈现明显的各向异性。

为定量描述薄膜形貌的各向异性结构, 用分形几何概念分析薄膜表面形貌经小波变换分解后所得

通常只需退火处理 [27], 或在膜下先沉积种子层以提供适当原子排布获得 BCC W 晶体结构 [28] 等方式, 使 A15 β -W 转变为 BCC α -W。因此, 为研究薄膜厚度与晶体结构的关系, 本文将不同厚度沉积态 W 膜在 400 °C 下真空原位退火。

X 射线衍射 (XRD) 结果表明所有退火 W 膜样品均为 BCC 结构, 表现为强烈的 α -W (110) 择优取向 (如图 2 所示), 这表明 β -W 转变为 α -W 的相变的确发生了。与较厚薄膜相比, 低于 180 nm 薄膜 (110) 取向相对强度较弱, 这表明随膜厚增加薄膜晶体结构发生了变化。W 膜织构可用织构系数 T_{hkl} 表示 [29],

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{0,hkl}}{n^{-1} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_{0,hkl}}}$$

这里 I_{hkl} 代表 (hkl) 晶面的相对衍射强度, n 为所研究的 (hkl) 晶面数, $I_{0,hkl}$ 为 (hkl) 晶面的理论衍射强度。织构系数 T_{hkl} 值越大, 表明 (hkl) 择优取向越强, T_{hkl} 可半定量地表征 (hkl) 取向晶粒的生长趋势。

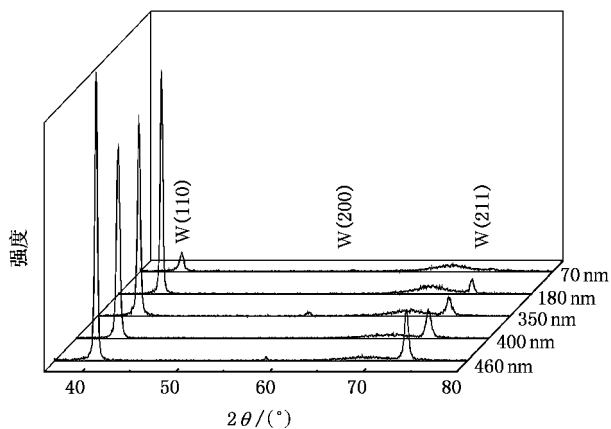


图2 不同厚度退火W膜的XRD谱

图3所示为 α -W织构系数随膜厚的变化趋势. 织构系数 T_{110} 起初随膜厚的增加而增加, T_{211} 则随之降低,而当膜厚超过180 nm后, T_{110} 单调减少, T_{211} 呈上升趋势.显然,退火W膜存在某个临界薄膜厚度,薄膜(110)择优取向在此前后呈现两种不同变化趋势.

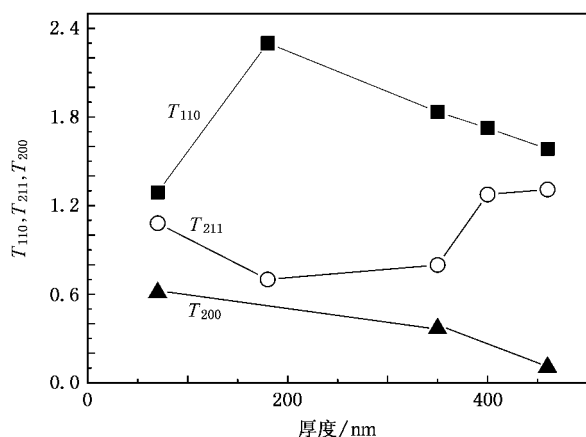


图3 W膜织构系数与薄膜厚度的关系

若忽略其他能量项(如界面能等),薄膜总能量常被认为是应变能和表面能之和^[30].表面能和应变能的蓄积是一个竞争过程,前者在厚度较薄的膜中占优势,而后者在厚膜中起支配作用^[31].因此,退火时BCC α -W的形核与长大可看作是受表面能和应变能动态平衡的控制,薄膜晶体取向主要由两者竞争所决定^[11].

大多数金属都存在能量的各向异性,并且不同晶面表面能的各向异性会导致薄膜的择优取向^[32].为减少系统总能量,表面能最小的特定取向晶面就会在薄膜中占统治地位^[33].张建民等^[34]在对BCC

结构金属各晶面表面能的计算发现,BCC W各晶面表面能大小顺序依次为 $E_{(110)} < E_{(211)} < E_{(100)}$.因此在400 $^{\circ}\text{C}$ 下退火加热时,对于厚度较薄的W膜,表面能最小的(110)取向晶粒应该优先生长,进而导致较高的体积分数.而且为保持表面能最小,随薄膜厚度增加会有更多的(110)取向的晶粒形核长大.正如图3所示,织构系数 T_{110} 增加,而 T_{211} 随膜厚增加却先呈现下降趋势.

随着薄膜厚度的进一步增长(膜厚超过200 nm),表面能影响下降,而应变能对于晶粒取向变得更为重要.已证实取向和应力间存在某种因果关系^[35],薄膜择优取向常依赖于最小应变能.W膜在退火加热过程中, β -W转变为BCC α -W,在随后的冷却过程中,由于应变能的作用,晶粒会发生“转动”以降低应变能,这种转动常会导致晶粒的择优取向.然而,由于金属W是弹性各向同性,因此应变能密度与晶粒取向无关,其热应变和应变能无取向依赖性^[31].故随薄膜厚度增加,尽管应变能对晶粒取向的影响权重随之加大,但为了减少总的应变能,晶体的转动并非仅倾向于某个取向,而是使其他晶体取向与(110)取向竞争,导致W膜择优取向下降.如图3所示,当薄膜厚度继续增加时, T_{110} 随膜厚增加而下降,而 T_{211} 则随膜厚增加而升高.总体而言,织构系数 T_{110} 和 T_{211} 均呈现非单调的厚度尺寸效应.

4.2. 退火W膜表面结构各向异性与择优取向

不同厚度退火薄膜的SEM照片如图4所示.从图4可见,薄膜表面结构特征随膜厚增加的演变.对厚度很薄的薄膜,表面有许多尺寸均匀的细小颗粒.随着厚度的增长,颗粒逐渐变大.当薄膜厚度超过临界厚度(180 nm)后,颗粒尺寸未见明显改变,如图4(c)(d)(e)所示.这很可能是应变能与表面能的竞争机制造成的.

对厚度相对较薄的薄膜,BCC α -W的形核长大主要受表面能控制,因而随厚度增加,晶粒长大消除自由表面,以降低总表面能.而较厚薄膜(超过180 nm)的晶粒尺寸基本一致,很可能是因为此时晶粒尺寸受应变能控制,依靠减少自由表面降低表面能对BCC α -W的形核长大并无重要作用.由此,可以认为不同厚度BCC W膜表面结构的演变反映了表面能和应变能的动态平衡过程,表面能对厚度很薄的薄膜表面结构有重要影响.

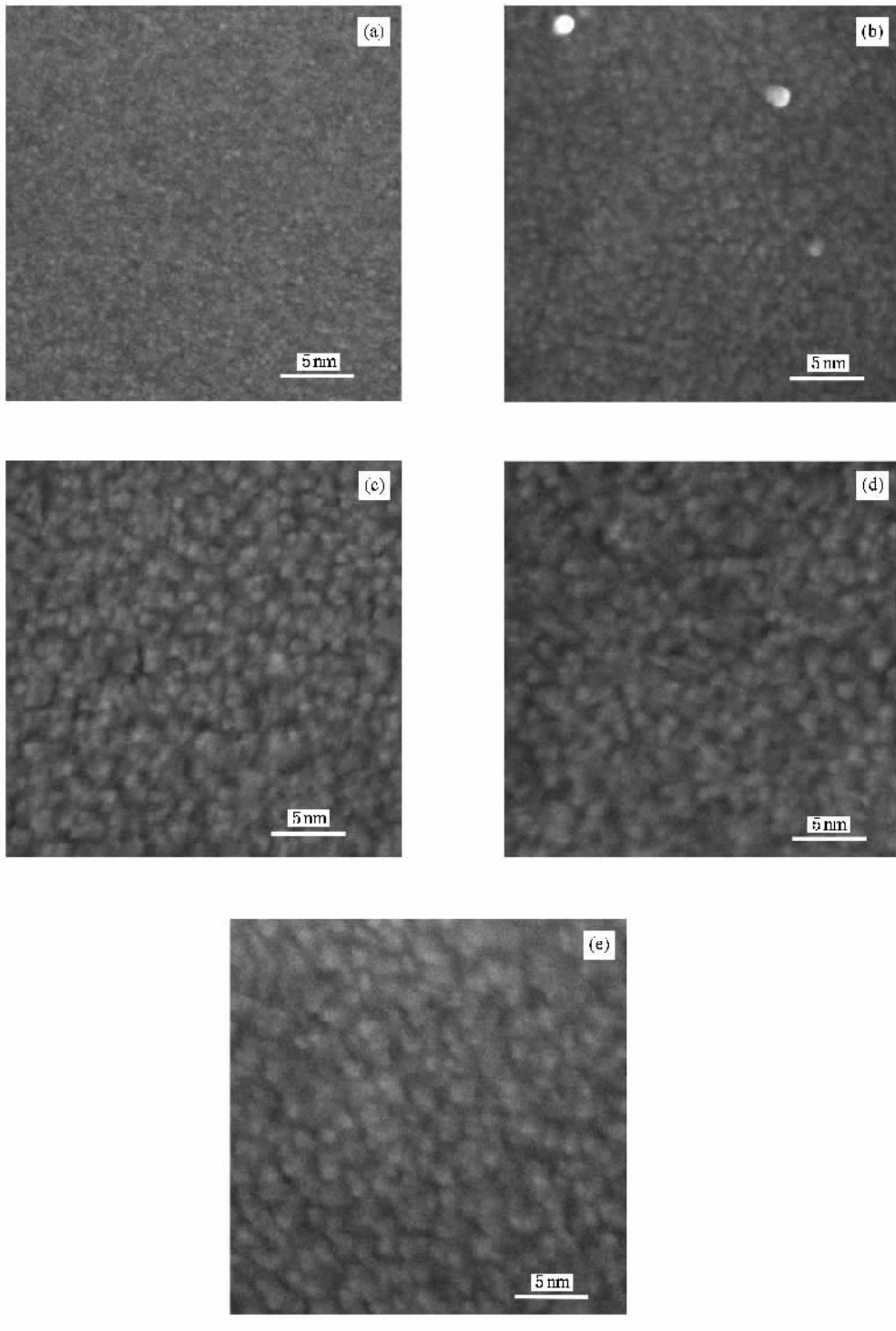


图 4 不同厚度 W 膜表面形貌的 SEM 照片 (a)70 nm ,(b)180 nm ,(c)350 nm ,(d)400 nm ,(e)460 nm

图 5 所示为用本文工艺制备的退火 W 膜表面结构随膜厚变化示意图,其中每个样品表面结构图中各图案面积比例与相应的晶向织构系数比相对应,表示样品中不同取向晶粒的相对数量.薄膜可能存在一个临界厚度,小于临界厚度时薄膜主要受表面能控制,大于临界厚度时薄膜主要受应变能控制.

如图 5 所示,临界厚度区域对应的 $T_{110} = 3$,即薄膜只有(110)单个取向存在,此时表面能对 W 膜的影响已趋于极致,整个薄膜由表面能最小的(110)取向晶粒组成.有趣的是,织构系数为 $T_{110} = 1$ 时的状态,此时 W 膜中(110)、(211)和(200)取向的衍射强度与其理论衍射强度一致,即与各向同性、无应力

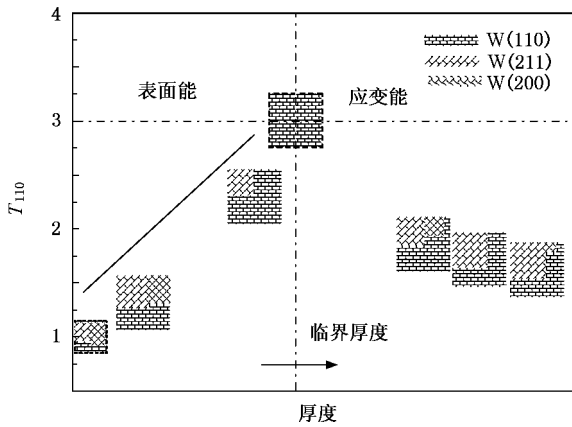


图5 W膜表面结构随膜厚变化示意图

的W金属粉末样品的衍射强度一致.观察图5可以发现,这种情况可能只存在于小于临界厚度区域的部分,因为厚膜中应力对取向影响较大.由图5可以看出,此时薄膜厚度很小,可能在十几纳米到几十纳米之间.

由图5还可以发现薄膜表面结构随织构系数和厚度增加的变化,因此本文采用小波变换结合分形几何概念的方法^[23]定量描述BCC W薄膜表面结构各向异性.通过对表面结构各向异性的研究,探讨取向与薄膜表面结构的相关性.从图6可以看出,分形维标准差对BCC α -W相择优取向有依赖性,分形维标准差(即薄膜表面结构各向异性程度)基本随织构系数 T_{110} 呈线性增长,这意味着薄膜晶体取向与表面形貌之间的确存在相关性.

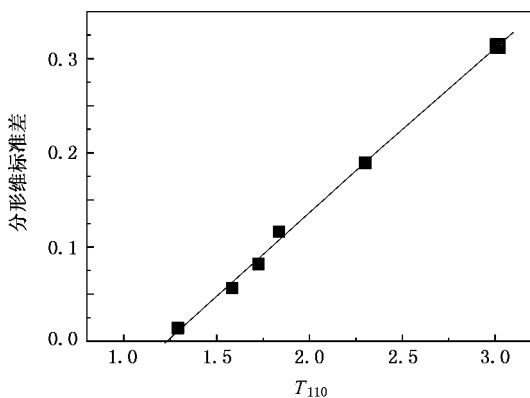


图6 样品不同方向子图分形维标准差与 α -W(110)织构系数的关系

文献^[36]证实薄膜表面粗化会优先沿一些确定方向以岛状颗粒或山脊状结构形式出现,并且退火会促使薄膜表面结构朝其他方向旋转.这主要是由

于表面扩散以及晶粒生长导致表面结构产生各向异性变化,这种转变不依赖于长程化学有序,很容易通过结构弛豫完成^[37].实际上,BCC W膜物理结构和晶体结构的形成都依赖于与扩散相关的原子的热效应.因此,通过对表面结构各向异性建模,可探讨表面形貌与择优取向的相关性.

BCC W膜(110)织构的加强表明,在平行于薄膜表面的方向上,(110)取向的晶粒比其他取向的晶粒更优先生长.Lee^[38]也认为,当薄膜厚度增加时具有择优取向的晶粒会沿着一个生长方向定向生长,进而使薄膜形成织构.薄膜晶粒形核后,若有足够的表面扩散,具有低能量晶体取向的晶粒生长更快.对于BCC α -W相结构,代表择优取向的晶粒,亦即(110)取向的晶粒要比其他取向晶粒优先生长.很明显,这意味着织构系数 T_{110} 越大,沿一个方向生长的(110)取向的晶粒越多,从而导致薄膜表面结构各向异性程度越大.

当BCC W膜织构系数 $T_{110} = 3$ 时,由图6的拟合曲线可得分形维标准差为0.3143,结合图5可以推断,此时薄膜表面结构相对各向异性程度最大.对于可能存在的薄膜 $T_{110} = 1$ 时的情况,此时薄膜厚度很薄,很可能无法成连续薄膜,所以图6中显示的演变趋势(110)织构系数不会为1;表面结构相对各向异性程度最低时,即分形维标准差为零,对应 $T_{110} = 1.231$.由此可见,本文所提出的小波变换结合分形几何的方法定量描述BCC W薄膜表面结构各向异性是有效的.

由以上所述可认为,表面结构各向异性行为对薄膜织构系数的变化敏感.利用离散小波变换与分形几何结合的方法,不但很容易探查薄膜表面结构各向异性行为的变化,进而推断薄膜微结构的改变,甚至可能“察觉”到薄膜和超薄薄膜某些功能特性的转变.

5. 结 论

本文主要考察了不同厚度BCC W膜晶体取向和表面形貌演变.研究结果表明:在薄膜生长早期阶段,具有最低表面能的晶面,即(110)面处于支配地位,比其他晶面生长得更快,导致(110)择优取向.然而,当膜厚超过临界厚度时,应变能开始起主导作用.随膜厚的增加,(110)择优取向程度下降,(211)取向渐强.BCC结构薄膜晶体取向存在厚度尺寸效

应,依赖于表面能和应变能的动态竞争.

使用小波变换结合分形理论的方法研究表面形貌,发现 BCC 结构薄膜表面结构各向异性程度随织构系数 T_{110} 的增加而加重.薄膜织构的改变不仅反

映内部结构变化,而且也反映了表面结构各向异性行为.由此得出结论,薄膜晶体结构变化存在表面映射,表面能和应变能的动态竞争对薄膜表面结构有重要影响.

- [1] Ohmi T , Saito T , Otsuki M , Shibata T 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 1089
- [2] Tracy D P , Knorr D B 1993 *J. Electron. Mater.* **22** 611
- [3] Longworth H P , Thompson C V 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 3929
- [4] Huang T C , Lim G , Parnigiani F , Kay E 1985 *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2161
- [5] Roy R A , Cuomo J J , Yee D S 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 1621
- [6] Bai P , Yang G P , Lu T M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 198
- [7] Choi H M , Choi S K 1998 *Thin Solid Films* **322** 298
- [8] Witt F , Vook R W 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 709
- [9] McKenzie D R , Yin Y , McFall W D , Hoang N H 1996 *J. Phys. : Condens. Matter* **8** 5883
- [10] Dobrev D 1982 *Thin Solid Films* **92** 41
- [11] Choi H M , Choi S K 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 3348
- [12] Vladimir T I 2003 *Thin Solid Films* **428** 56
- [13] Tersio S C , Kleinke M U , Gorenstein A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4922
- [14] Sit J C , Vick D , Robbie K , Brett M J 1999 *J. Mater. Res.* **14** 1197
- [15] Robbie K , Shafai C , Brett M J 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3158
- [16] Thornton J A , Hoffman D W 1989 *Thin Solid Films* **171** 5
- [17] Ohmi T , Saito T , Otsuki M , Shibata T 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 1089
- [18] Tracy D P , Knorr D B 1993 *J. Electron. Mater.* **22** 611
- [19] Longworth H P , Thompson C V 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 3929
- [20] Veprcek S , Reiprich S 1995 *Thin Solid Films* **268** 64
- [21] Onuki J , Nihei M , Suwa M , Goshima H 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1028
- [22] Hong J S , Kim Y T , Min S K 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2366
- [23] Wang Y , Li X H , Chen Y H , Xu K W 2005 *J. Mater. Res.* **20** 151
- [24] Weerasekera I A , Shah S I , Baxter D V , Unruh K M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3231
- [25] Rossnagel S M , Noyan I C , Cabral C Jr 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 2047
- [26] O'Keefe M J , Grant J T 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 9134
- [27] Vink T J , Walrave W , Daams J L C , Dirks A G 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 988
- [28] Huang J Y 2003 *Ph. D. Dissertation* (Utah : The University of Utah)
- [29] Ganne T , Crepin J , Serror S , Zaoui A 2002 *Acta Materialia* **50** 4149
- [30] Pelleg J , Zevin L Z , Lungo S 1991 *Thin Solid Films* **197** 117
- [31] Witt F , Vook R W 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 2773
- [32] Thompson C V 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 763
- [33] Ahlgren T , Keinonen J , Maex K , Plamans R , Mouroux A , Zhang S L , Petersson C S 1998 *Surf. Coat. Technol.* **99** 274
- [34] Zhang J M , Ma F , Xu K W 2003 *Surf. Interf. Anal.* **35** 662
- [35] Zhang J M , Xu K W , Ji V 2001 *Appl. Surf. Sci.* **180** 1
- [36] Ozakan Cengiz S , Nix W D , Gao H J 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3247
- [37] Nastasi M , Saris F W , Hung L S , Mayer J W 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 3052
- [38] Lee H J 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 4037

The surface mapping and crystal orientation of body-centered cubic thin metal tungsten films of different thickness^{*}

Wang Yuan^{1)†} Song Zhong-Xiao²⁾ Xu Ke-Wei²⁾

¹⁾ *Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*

²⁾ *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

(Received 18 October 2006 ; revised manuscript received 25 May 2007)

Abstract

Body-centered cubic (BCC) W films of different thickness were deposited on S(100) substrate by magnetron sputtering and then annealed in vacuum at 400 °C for an hour. An investigation of the crystalline orientation and surface morphology evolution of the annealed W thin films suggests that the change of film texture coefficient T_{110} depends on the competition between the strain and surface energy. The surface structure evolution of annealed W thin films of different thickness reflects the competition between the strain energy and the surface energy. In addition, the correlation between the texture coefficient T_{110} and the surface structure anisotropy of the thin films is established by an approach of integrating the discrete wavelet transform and fractal geometry concepts.

Keywords : metal thin film , crystal orientation , thickness , surface morphology

PACC : 7360D , 6150J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771069) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2004CB619302).

[†] E-mail : wyuan@scu.edu.cn