

多晶薄膜表面粗化与生长方式转变*

杨吉军 徐可为†

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

(2006 年 5 月 30 日收到, 2006 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用原子力显微镜研究了磁控溅射多晶薄膜表面粗化行为对归一化沉积温度 T_s/T_m (T_s 是沉积温度, T_m 是材料熔点) 的依赖性与薄膜生长方式转变行为. 随着 T_s/T_m 增加, 薄膜表面粗糙度增加, 而表征粗糙度随时间演化特征的生长指数 β 历经了先减小再增加的过程. β 对 T_s/T_m 的依赖关系反映了薄膜生长方式的转变行为, 即薄膜生长依次由随机生长方式向表面扩散驱动生长方式与异常标度行为生长方式转变. 在低于体扩散控制薄膜生长的温度时, 晶界扩散机理导致多晶薄膜的表面粗化的异常标度行为.

关键词: 多晶薄膜, 表面粗化, 温度, 生长

PACC: 7360D, 0630C, 6150, 6855

1. 引 言

近年来, 薄膜表面及其粗化行为引起了许多研究者的关注^[1-3]. 一方面, 随着膜厚不断向亚微米和纳米尺度减小, 薄膜表面对其电学^[4]、磁学^[5]及力学^[6]等性能存在越来越重要的影响; 另一方面, 研究薄膜表面粗化行为还有助于深入理解薄膜生长机理^[7].

一般而言, 对远离平衡态条件制备的薄膜, 其表面形貌通常表现出分形或自仿射特征从而可以用动力学标度理论进行研究. Family 等人^[1]提出了正常标度公式描述薄膜表面动态演化过程

$$u(L, t) = L^\alpha f(t/L^{\alpha/\beta}), \quad (1)$$

式中 t , L , $u(L, t)$ 分别为薄膜生长时间、系统尺寸、表面均方根粗糙度, α 与 β 为动力学标度指数, 标度函数 $f(x)$ 具有如下性质: 当 $x \gg 1$ 时, $f(x)$ 为常数; 当 $x \ll 1$ 时, $f(x) \sim x^\beta$. 因此, 当 L 较小或 t 较大时, $u(L, t) \sim L^\alpha$, 而当 L 较大或 t 较小时, $u(L, t) \sim t^{\beta}$. 其中, 生长指数 β 描述了表面粗糙度随时间的演化速度, 是表征薄膜表面粗化的重要参数. 尤为重要的是, 许多研究者建立了大量的薄膜生长普适方程或模型来求取 β 的理论值, 证实了不同 β 值对应于不同的薄膜生长机理, 如 $\beta = 1/2$ 对应于随机生长模式的薄膜生长过程, $\beta = 1/4$ 对应于线性表面扩散控制

的薄膜生长过程. 我们可以参照这些理论值来分析实验上测定的 β 值, 进而探讨实际薄膜沉积过程中的生长方式^[7, 8].

沉积工艺参数如沉积温度等对薄膜生长机理及其表面粗化行为存在重要影响. 大量文献从实验上研究了非晶薄膜与单晶薄膜的表面粗化行为对沉积温度的依赖性. Smets 等人^[2]系统地研究了非晶氢化硅 (a-Si:H) 薄膜表面粗化与沉积温度的相关性, 发现改变沉积温度会导致薄膜表面粗化行为及其生长机理的转变. Botez 等人^[9]对单晶 Cu 膜表面粗化行为的研究也得出类似的结果, 认为增加沉积温度导致薄膜生长方式转变及 β 值递减. 至今, 就我们所知, 没有人系统地研究过多晶薄膜表面粗化行为对沉积温度的依赖性, 且仅有少量文献研究过多晶薄膜的表面粗化行为, 如 Lita 等人^[10]发现室温下溅射沉积的 Al 膜的 $\beta \approx 0.55$, Chiarello 等人^[11]得到室温下溅射沉积 Au 膜的 $\beta \approx 0.40$, 此外, 其他如 Mo^[12], Pt^[13] 等多晶薄膜也受到了一定程度的关注. 但是, 这些研究较为分散, 测定的 β 值通常在一个较大的范围内变化, 对多晶薄膜的表面粗化行为及其生长机理的理解尚存在不足.

本文利用磁控溅射方法制备 Cu 和 Ta 两种多晶薄膜, 研究了其表面粗化行为对归一化沉积温度 T_s/T_m (其中 T_s 是沉积温度, T_m 是材料熔点) 的依赖

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2004CB619302)和国家自然科学基金(批准号: 50471035)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn

性及薄膜生长方式.由结构区域模型(SZM)^[14]可知,相对于绝对温度值,选择 T_s/T_m 作为变量能够更准确地揭示薄膜表面演化行为及其生长机理对温度的依赖性.Cu与Ta分别是具有较低和较高的熔点的材料,当实验中基片加热的绝对温度范围受到限制时,选择这两种材料有利于拓宽 T_s/T_m 值的研究范围.此外,这两种材料具有重要的应用背景,比如作为集成电路中的互连导线与扩散阻挡层等.

2. 实验方法

用JGP560V型超高真空磁控溅射设备沉积薄膜.采用纯度均优于99.95%的金属Cu与Ta为溅射靶材,衬底材料为Si(111)单晶基片,在丙酮溶液中超声波清洗基片之后通气烘干.随后装入真空室.溅射本底真空度为 5×10^{-5} Pa.沉积薄膜前通入Ar气.溅射清洗靶材与基片.两种薄膜沉积工艺相同:Ar气流量 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$,溅射气压 0.3 Pa ;溅射功率 100

W靶-基片距离 6 cm .沉积束流垂直基片表面入射,且基台以 30 r/min 速度旋转,以消除薄膜生长过程中的阴影效应^[13].沉积温度 T_s 为 350 K 到 700 K .Cu与Ta的熔点分别为 1356 K 与 3269 K .相应的 T_s/T_m 值分别为 0.27 — 0.52 与 0.11 — 0.21 .用JSM-6700F型场发射扫描电镜(FESEM)观测薄膜断面来确定膜厚 d .用WET-SPM-9500J3型原子力显微镜(AFM)以敲击模式(Tapping mode)测定薄膜表面形貌.扫描范围从 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 到 $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$.图像分辨率为 512×512 像素.对图像进行“平滑”以消除试样放置时可能存在的倾斜效应.随后采用设备自带的软件计算薄膜表面均方根粗糙度 $u(L, t)$.最后,根据动力学标度理论采用公式 $u(L, t) \sim t^\beta$ 求得薄膜的生长指数 β .

3. 结果与讨论

图1示出了典型的Cu膜与Ta膜的三维表面形貌

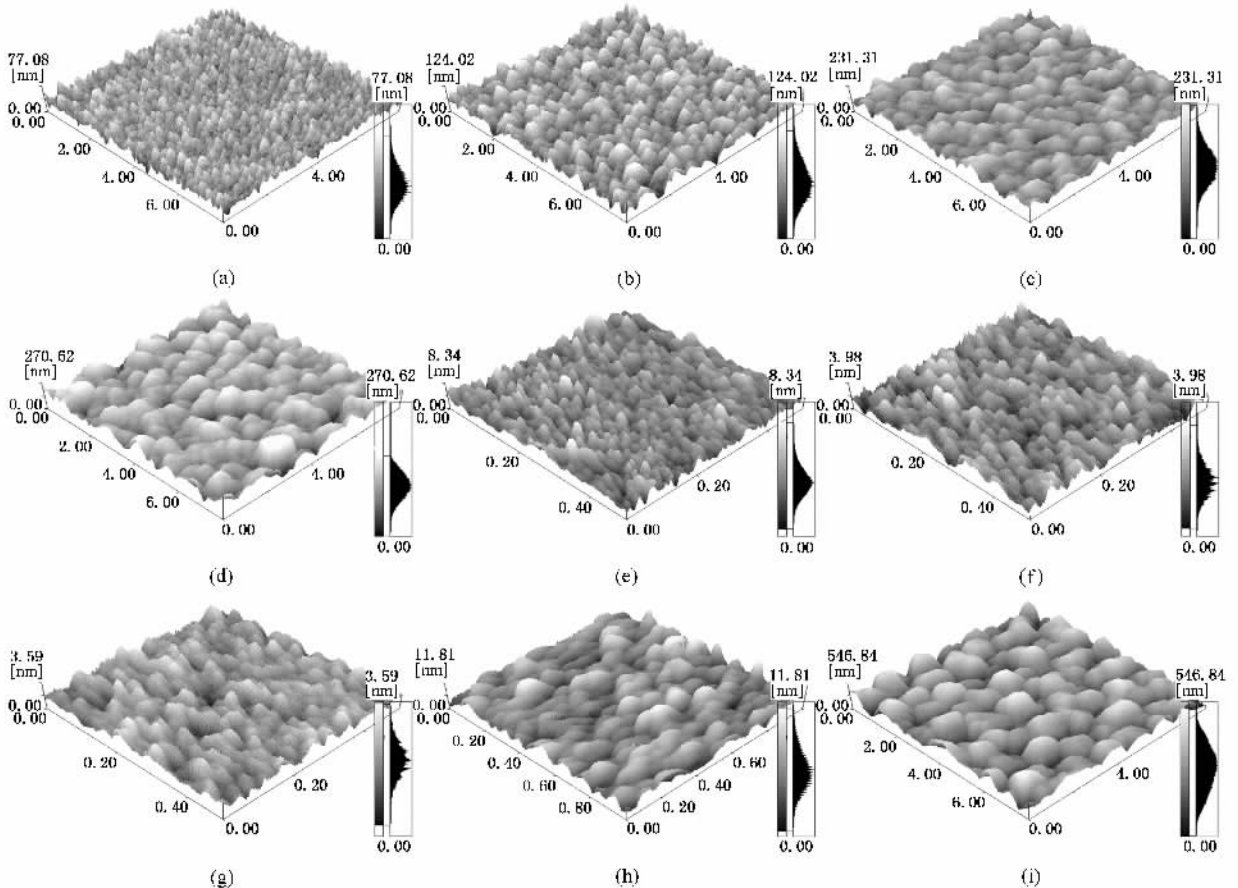


图1 典型的Cu膜与Ta膜三维表面形貌的AFM图像 (a)~(d)对应膜厚 d 依次为 50 nm , 100 nm , 200 nm , 300 nm 的Cu膜, $T_s/T_m = 0.41$; (e)Ta膜, $T_s/T_m = 0.11$, $d = 230 \text{ nm}$ (f)Ta膜, $T_s/T_m = 0.13$, $d = 250 \text{ nm}$ (g)Ta膜, $T_s/T_m = 0.21$, $d = 230 \text{ nm}$ (h)Cu膜, $T_s/T_m = 0.31$, $d = 300 \text{ nm}$ (i)Cu膜, $T_s/T_m = 0.52$, $d = 220 \text{ nm}$ (图像扫描长度单位 μm)

貌 AFM 图像.所有薄膜表面均由分布均匀的小丘构成.对相同温度下沉积的薄膜而言,随着膜厚 d 增加,薄膜表面小丘不断长大(如图 1(a)–(d),Cu 膜, $T_s/T_m = 0.41$),显示了随生长时间变化的表面粗化行为.其他沉积温度条件下制备的薄膜也具有类似的生长行为.图 1(e)–(i)为不同 T_s/T_m 值的薄膜生长表面形貌,尽管膜厚存在轻微差异,但不难发现随着 T_s/T_m 增加,表面小丘尺寸增加,从表象上观察,薄膜的生长表面演化存在对归一化沉积温度的依赖性.图 1 也给出了 AFM 图像的高度分布统计图,显示了正态分布特征,表明这些 AFM 图像能全面地表征薄膜表面高度变化^[15].

根据 AFM 图像计算了不同 T_s/T_m 条件下沉积薄膜的表面均方根粗糙度 $w(L, t)$,如图 2 所示.可以看出,一方面,随着膜厚增加, $w(L, t)$ 值不断增加,显示了薄膜表面的生长粗化行为特征;另一方面,随着 T_s/T_m 增加,薄膜的 $w(L, t)$ 值呈增加趋势.对于较小的 $T_s/T_m (< 0.27)$,薄膜的 $w(L, t)$ 值较小,反之,较大的 $T_s/T_m (> 0.41)$ 条件下制备的薄膜具有粗糙的表面. SZM 理论^[14]指出,当 $T_s/T_m < 0.3$ 时,薄膜为非等轴柱状晶形态,沉积粒子具有较弱的迁移能力;当 $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ 时,薄膜为等轴柱状晶形态,其生长过程取决于表面扩散机理;而当 $T_s/T_m > 0.5$ 时,薄膜的生长过程由体扩散机理决定且形成等轴晶结构.我们认为,对于以(非)等轴柱状晶形态生长的薄膜,晶粒在膜面排布平整,薄膜表面不会具有较大的粗糙度,反之,随着 T_s/T_m 增加至体扩散机理占据主导作用时,薄膜将向等轴晶形态转变,晶粒在膜面上排布的不平整导致了表面上晶粒间高度差增加,这将导致表面粗糙度的显著增加.值得注意的是,本文中薄膜的 $w(L, t)$ 明显增加时对应的 T_s/T_m 值(0.41)小于 SZM 模型预测的临界值(0.5).这是因为沉积粒子能量、杂质及膜厚等因素对 SZM 模型的临界转变 T_s/T_m 值存在影响,传统的 SZM 理论是基于厚膜(几个 μm 到数十个 μm 的膜厚)的研究而建立的,而本文研究的薄膜的厚度均小于 $1 \mu\text{m}$,膜厚降低将导致 T_s/T_m 临界值下降^[16,17],此外,增加沉积粒子轰击能量也将使得 T_s/T_m 临界值^[14]减小.

本文进一步研究了薄膜表面动态粗化过程的标度行为对 T_s/T_m 的依赖性.我们根据公式 $w(L, t) \sim t^\beta$ 在 $\log[w(L, t)] - \log[d]$ 坐标系中对数据(图

2 进行线性拟合,从而确定了 β 值.图 3 示出了薄膜生长指数 β 与归一化沉积温度 T_s/T_m 的关系,虚线表征了 β 值的演化趋势.其他相关文献的研究结果也示于图 3 中,可以看出,它们与本文实验结果具有较好的一致性.随着 T_s/T_m 增加,的变化历经了两个阶段:当 $T_s/T_m < 0.27$ 时, β 由 0.49 逐渐降低至 0.34;而当 $T_s/T_m \geq 0.27$, β 由 0.45 逐渐增加至 0.85.这表明了随着归一化沉积温度增加,薄膜表面粗化的标度行为发生了变化,相应的薄膜生长方式

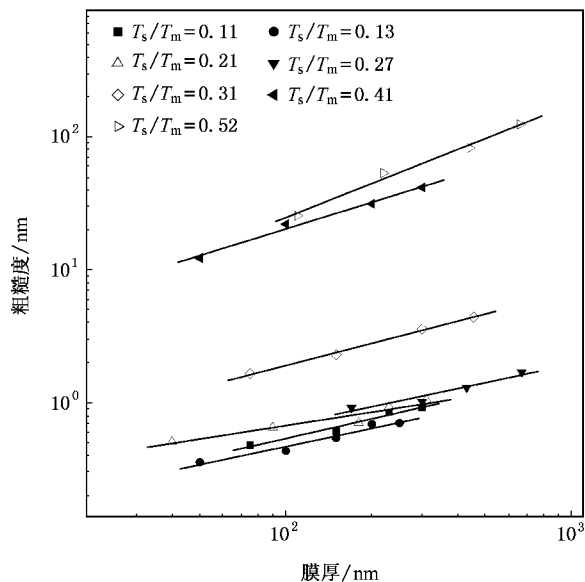


图 2 不同的归一化沉积温度条件下沉积薄膜的表面粗糙度随膜厚的变化

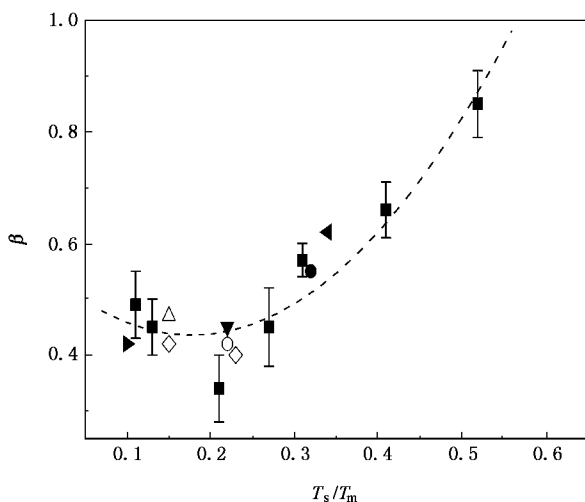


图 3 薄膜生长指数与归一化沉积温度的演化关系.本文实验结果(■)及其他文献的实验结果(▲,化学气相沉积 Cu 膜^[31]; ●,溅射 Al 膜^[10]; ◇,溅射 Au 膜^[11]; ◀,溅射 Mo 膜^[12]; △,蒸发沉积 Pt 膜^[13]; ▼,蒸发沉积 Au 膜^[18]; ○,溅射 Cu 膜^[19])

发生了连续性转变。

基于对实际薄膜生长过程的研究,许多研究者建立了不同的普适生长方程或模型来描述薄膜生长及其表面粗化行为。最简单的薄膜生长方式是随机生长模式^[7],描述了沉积粒子具有较弱迁移能力的薄膜生长过程。这种生长方式多出现在较低温度或较高沉积速率条件下的薄膜沉积过程。对二维生长表面而言,由随机生长方式推导出 $\beta = 1/2$ 。此后,在随机生长方式的基础之上,针对实际薄膜生长过程中通常存在着沉积粒子的表面扩散,有人提出了整合表面扩散机理的生长方式,包含线性与非线性表面扩散驱动生长两类,它们描述了沉积粒子具有不同迁移能力的薄膜生长过程^[20]。对二维表面生长来说,线性与非线性表面扩散驱动生长模式得到的 β 分别为 $1/4$ 与 $1/5$ 。最近的研究^[21-23]表明,薄膜还存在具有异常标度行为的生长方式,相应的 $\beta > 0.5$,与现有的生长模型推导的结论 ($\beta \leq 0.5$) 存在矛盾。这种异常标度行为生长方式的出现是由于通常的薄膜生长模型对某些生长机理或质量传输方式未能加以全面考虑,如非正交的沉积粒子入射角引起的阴影效应^[21]与体扩散机理^[23]等。其中,对体扩散这种质量传输方式而言,目前还没有建立一个普适的生长模型来描述其对表面粗化标度行为的影响,且许多相关的物理机理尚未澄清。但是,部分实验研究证实了这种质量传输方式的确导致了薄膜生长的异常标度行为,测定得到的 β 值在大于 0.5 的较大范围内变化。Huo 等人^[23]研究了工艺参数对电沉积 Cu 膜表面形貌演化的影响,证实了体扩散将导致表面演化的异常标度行为,测定的 β 值在 0.55 到 0.85 之间变化。Vazquez 等人^[3]对化学气相沉积(CVD)Cu 膜表面粗化行为的研究也得到类似的结论。

结合上述理论,本文分析了依赖于沉积温度的多晶薄膜生长方式的转变行为。当 $T_s/T_m = 0.11$ 时,薄膜的 β 值等于 0.49,其生长过程为随机生长方式,这归因于在温度较低时,沉积粒子的迁移性能较弱,在薄膜生长表面的迁移受到限制,因此,薄膜表面粗化行为来自于沉积粒子束流的随机噪音;随着 T_s/T_m 增加,沉积粒子的表面迁移能力增强,可以在生长表面进行迁移,这使得薄膜生长方式逐渐转化为表面扩散驱动的生长方式。表面扩散能力的增强通常导致了沉积粒子对生长表面缺陷如孔洞的填充,以及在表面张力作用下由生长表面化学势高的位置(如表面上的凸处)向化学势低的位置(表面上

的凹处)迁移^[24],从而使得生长表面趋于平滑。相应的薄膜表面粗化过程受控于由沉积束流的随机噪音引起的粗化效应与由沉积粒子表面扩散导致的平滑效应之间的竞争。值得一提的是,本文的 β 值并不能降低至表面扩散驱动生长方式预测的理想值($1/4$ 或 $1/5$)。这是因为在薄膜生长过程中可能还存在其他质量运输机理如体扩散等的影响,因此未能得到理想的 β 值^[2]。继续增加 T_s/T_m ,尤其是当 $T_s/T_m > 0.31$ 时, β 大幅增加(> 0.5),薄膜生长表现为异常标度行为的生长方式。前述基于 SZM 理论对薄膜粗糙度的分析表明,当 $T_s/T_m > 0.41$ 时体扩散机理才对薄膜生长起到主控作用,而上述实验结果表明在相对较低的沉积温度下,薄膜生长就出现异常标度生长方式,二者存在不一致性。这表明多晶薄膜表面粗化的异常标度行为除了受到体扩散机理控制以外,还受到了其他质量传输机理的影响,本文对此进行了分析。

对多晶薄膜而言,其生长过程中主要存在表面扩散、晶界扩散、体扩散等几种质量传输机理,而薄膜的表面粗化行为依赖于这些质量传输机理^[7]。就我们所知,以往对薄膜表面粗化行为的研究并未考虑晶界扩散机理。一方面,大部分的实验研究主要是针对结构相对简单的单晶或者非晶薄膜,这两种薄膜并不存在沿晶界的质量传输;另一方面,鉴于建立模型时存在较大困难,通常的薄膜生长方程或模型并未考虑晶界扩散。Rabkin^[24]等人研究了多晶薄膜的表面演化,他们证实沿晶界的质量运输(晶界扩散)会影响薄膜表面形貌及其演化。同时,与体扩散比较,晶界扩散的激活能较小^[25],在相对较低的温度下,沿晶界质量传输更容易发生。因此,我们认为,在低于体扩散机理控制薄膜生长的沉积温度时,薄膜中晶界扩散机理的激活增加了体系的质量运输途径,薄膜生长方式不再局限于仅受到表面扩散机理的作用。沿晶界的质量传输机理的增强可能导致了薄膜表面生长的不稳定性^[26],进而导致了表面粗化的异常标度行为。

本文进一步通过与非晶薄膜表面粗化行为的对比研究证实了上述分析。Smets 等人^[2]系统地研究非晶薄膜的表面粗化行为,薄膜生长的温度范围为 $0.22 < T_s/T_m < 0.46$,没有包含体扩散机理控制薄膜生长的温度区间,得到的 β 值由 0.5 单调降低至 0.06。这一研究表明,当体扩散机理没有对薄膜生长起支配作用时, β 值不会出现增加的趋势。而本文对

多晶薄膜表面粗化行为的研究发现,在小于体扩散机理控制多晶薄膜生长的临界温度下,薄膜表面粗化就表现了异常标度行为.这进一步证实了在相对较低温度下,更易被激活的晶界扩散机理导致了多晶薄膜表面粗化的异常标度行为.

随着薄膜沉积温度继续增加($T_s/T_m > 0.41$),晶界扩散与体扩散都将对薄膜表面粗化行为产生重要的影响,在本文中我们很难进一步区分这两种质量传输机理对薄膜表面粗化异常标度行为的贡献.从上述分析可以看出,尽管晶界扩散和体扩散机理均能导致表面粗化的异常标度行为,但是,二者在影响表面粗化的物理机理可能存在差别,这有待我们后续工作进一步研究.

4. 结 论

(1) 基于动力学标度理论以归一化沉积温度

T_s/T_m (从 0.11 到 0.52)为变量研究了磁控溅射方法制备的 Cu 与 Ta 薄膜的表面粗化行为及其生长方式的转变行为.

(2) 随着 T_s/T_m 的增加,薄膜表面粗糙度呈单调增加趋势,以(非)等轴柱状晶结构生长的薄膜表面较为平滑,而以等轴晶结构生长的薄膜表面显著粗化.

(3) 随着 T_s/T_m 的增加,表征薄膜表面粗化行为的生长指数 β 历经了先减小再增加的过程,这反映了薄膜生长方式的转变行为,即依次从由随机生长方式向表面扩散驱动生长方式及异常标度行为的生长方式转变.

(4) 在低于体扩散控制薄膜生长过程的温度时,多晶薄膜的晶界扩散机理导致了表面粗化的异常标度行为.

- [1] Family F, Vicsek T 1985 *J. Phys. A* **18** L75
- [2] Smets A H M, Kessels W, Sanden M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 865
- [3] Vazquez L, Albella J M, Salvarezza R C, Arvia A J 1995 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1285
- [4] Tang W, Xu K W, Wang P, Li X 2003 *Microelectron. Eng.* **66** 445
- [5] Iwatsubo S, Takahashi T, Naoe M 1999 *Thin solid films* **343-344** 67
- [6] Takadoum J, Bennani H H 1997 *Surf. Coat. Technol.* **96** 272
- [7] Meakin P 1998 *Fractal, Scaling and Growth Far From Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, MA)
- [8] Liu Z W, Gu J F, Sun C W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1965 (in chinese) [刘志文、谷建峰、孙成伟、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 1965]
- [9] Botez C E, Miceli P F, Stephens P W 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125427
- [10] Lita A, Sanchez J E 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7692
- [11] Chiarello R P, You H, Kim H K, Roberts T, Kempwirth R T, Miller D, Gray K E, Vandervoort K G, Trivedi N, Phillipot S R, Zhang Q J, Williams S, Ketterson J B 1997 *Surf. Sci.* **380** 245
- [12] Wang J, Li G, Yang P, Cui M Q 1998 *Europhys. Lett.* **42** 283
- [13] Dharmadhikari C V, Ali A O, Suresh N, Phase D M, Chaudhari S M, Ganesan V, Gupta A, Dasannacharya B A 2000 *Solid State Commun.* **114** 377
- [14] Knepper R, Messier R 2001 *Proc. SPIE* **4467** 87
- [15] Maksumov A, Vidu R, Palazoglu A, Stroeve P 2004 *Colloid and Interface Science* **272** 365
- [16] Barna P B, Adamik M 1998 *Thin Solid Film* **317** 27
- [17] Messier R, Giri A P, Roy R A 1984 *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 500
- [18] Vazquez L, Salvarezza R C, Herrasti P, Vara J M, Arvia A J 1996 *Surf. Sci.* **345** 17
- [19] Buzio R, Gnecco E, Boragno C, Valbusa U, Piseri P, Barborini E, Milani P 2000 *Surf. Sci.* **444** L1
- [20] Lai Z W, Das Sarma S 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2349
- [21] Yu J, Amar J G 2002 *Phys. Rev. E* **66** 021603
- [22] Auger M A, Vazquez L, Cuerno R, Castro M, Jergel M, Sanchaerz O 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045436
- [23] Huo S, Schwarzacher W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 256
- [24] Rabkin E, Klinger L 2005 *Acta. Mater.* **53** 629
- [25] Xia L F, Zhang Z X 1989 *Diffusion in Metals* (Harbin: Publishing House of Harbin Institute of Technology) p137 [夏立芳、张振信 1989 金属中的扩散 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社) 第 137 页]
- [26] Amar J G, Lam P M, Family F 1993 *Phys. Rev. E* **47** 3242

Surface roughening and growth mode transition of polycrystalline thin films^{*}

Yang Ji-Jun Xu Ke-Wei[†]

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

(Received 30 May 2006 ; revised manuscript received 29 June 2006)

Abstract

Surface roughening of Cu and Ta polycrystalline thin films deposited by magnetron sputtering at different homologous temperature T_s/T_m (T_s and T_m are the substrate temperature and the material melting point , respectively) have been studied using atomic force microscopy . With increasing T_s/T_m , the surface roughness of the films increased and growth exponent first increased and then decreased . The observed temperature dependence of growth exponent indicates a transition of growth modes from random growth at lower T_s/T_m through surface diffusion-dominated growth at intermediate T_s/T_m to anomalous scaling growth at higher T_s/T_m . We also found that the surface roughening of the films reflects the anomalous scaling behavior when the value of T_s/T_m is lower than 0.41 , which implies that the boundary diffusion mechanism plays an important role in the scaling behavior of surface roughening .

Keywords : polycrystalline films , surface roughening , temperature , growth

PACC : 7360D , 0630C , 6150 , 6855

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2004CB619302) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471035) .

[†] Corresponding author . E-mail : kwxu@mail.xjtu.edu.cn