

射频溅射 Pd 薄膜的电阻率研究

施一生 赵特秀 刘洪图 王晓平

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

1989 年 12 月 25 日收到

本文研究了溅射 Pd 薄膜的电阻率与膜厚关系和不同溅射功率下 Pd 薄膜电阻率。结果表明, 电阻率与膜厚的关系与现有的薄膜电阻率尺寸效应的理论基本相符, 存在的差异主要是由溅射对衬底温度影响而引起的, 并显示玻璃衬底上生长膜也有择优取向。溅射功率的变化对电阻率有一定的影响。进一步讨论溅射过程中衬底温度变化的问题, 得出膜电阻率随衬底温度变化的定量关系式。

PACC: 7360

一、引 言

近年来, 由于硅化物越来越广泛地在超大规模集成电路中用作欧姆接触、互连和肖特基势垒, 而硅化物的性质又与难熔金属、贵金属等膜的形成及物性密切相关。薄膜的电阻率是薄膜的重要的电学性质之一, 通过测量薄膜电阻率, 可以了解薄膜的结晶状况^[1], 薄膜中所含的杂质和缺陷的状况^[1], 以及可以在一定范围内测出薄膜的物性厚度这一重要的薄膜参数。

薄膜电阻率的理论现已较为完善, 早在 1938 年 Fuchs^[2] 利用玻耳兹曼输运方程并假定费密面是球形的, 电子平均自由程为各向同性, 且认为电子从表面的散射是完全漫反射, 得出了自由电子气的尺寸效应理论。以后 Sondheimer^[3] 进一步研究了薄膜的特性, 较为精确地得出了电阻率与膜厚的关系式, 称为 F-S 关系式, 在实用中常采用下列简化的近似表示式:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{8k} \right) \quad (k > 0.1), \quad (1)$$

$$\rho = \rho_0 \left[\frac{4}{3k(\ln 1/k + 0.423)} \right] \quad (k < 0.1), \quad (2)$$

式中 $k = d/l$, l 为电子平均自由程, d 为薄膜的厚度。在解释膜厚与电阻率之间关系时, 不仅要考虑薄膜中的电子被薄膜的晶格和表面所散射, 而且要考虑电子被杂质和许多固定的缺陷所散射。根据 Mathiessen 定则, 各种散射过程对电阻率的贡献应相加, 因而可得

$$\rho = \rho_0 + \rho_i + \rho_d + \rho_s, \quad (3)$$

式中 ρ_0 , ρ_i , ρ_d 和 ρ_s 分别表示理想单晶、杂质、缺陷和表面对电子散射所引起的对薄膜电阻率的贡献。

Namba^[4] 假定用一维正弦波动来近似地描述表面的粗糙度

$$d(x) = \bar{d} + h \sin \frac{2\pi x}{s}, \quad (4)$$

式中 $\bar{d}$ (见图1)表示薄膜的平均厚度, h 为粗糙度的振幅, s 为表面结构的周期. 并将方程(1)中的 ρ_0 用 ρ_∞ 代替, l 用 l_∞ 代替, ρ_∞ 和 l_∞ 分别表示真实薄膜在不考虑两表面影响时的电阻率和电子平均自由程. Hoffmann^[5] 用计算机拟合的方法, 定量给出这些参数值.

Kinbara 等人^[6]用不同方法对 Au, Cu, Pt 等薄膜的电阻率随厚度的变化进行了研究. Pd 膜是集成器件中用作复合膜的材料之一、而且是形成低肖特基势垒 (0.2eV) 高灵敏的阵列探测元件的材料, 但对 Pd 膜电阻率的研究不多. 我们用射频溅射的方法在超

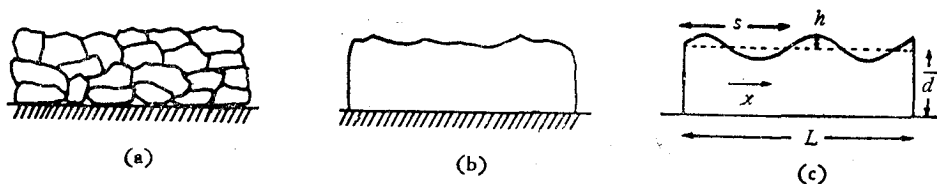


图1 一维正弦波动表面模型 (a) 薄膜的横截面; (b) 真实薄膜; (c) 振幅为 h 的一维正弦波动表面, $\bar{d}$ 为薄膜的平均厚度

高真空条件下, 制作 Pd 薄膜. 本工作对不同厚度的 Pd 膜进行了结晶状况和电学性能研究, 并将实验结果与现有的薄膜电阻率理论进行了比较, 发现较大的差异, 提出了一个较为合理的解释, 并给予半定量的讨论. 由此得出有关用电阻法测量膜厚的注意事项.

二、实 验

本实验采用了超高真空射频溅射淀积的方法制作薄膜. 使用光学显微镜的载玻片为样品的基片, 基片的面积为 $25 \times 40 \text{ mm}^2$, 样品基片进入真空室前, 作常规的化学清洗, 再用热去离子水冲洗, 后用高纯氮气吹干. 基片进入真空室后, 在真空室中放置了 2h, 然后再淀积薄膜, 溅射时基底未加热. 制备样品时的本底真空度为 $6.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 溅射时 Ar 气压为 5.0Pa, 由气压控制仪自动控制, 可得到相当稳定的溅射气压, Pd 靶的纯度为 99.99%, Ar 气的纯度为 99.99%.

薄膜电阻率的测量用 D41-5/ZM 型四探针测试仪, 探针为直线型, 间距为 1mm, 测量时的工作电流为 1mA, 仪器的输入阻抗为 $1 \text{ M}\Omega$.

X 射线衍射分析在 Eeigerflex D/mex-ra 转靶 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.544 \text{ \AA}$, 分析时工作电压为 40kV, 电流为 70mA.

所用射频溅射电源的溅射功率可连续调节, 相应薄膜的淀积速率可以从 $0.5 \text{ \AA/s}$ 到 $8 \text{ \AA/s}$ 连续变化. 薄膜的厚度测量是在 6JA 型干涉显微镜上完成的, 使用单色光进行测

量, 波长为 $\lambda = 5400 \text{ \AA}$, 并用台阶仪、称重法进行了比较测量, 结果表明在测量误差范围内, 干涉法还是相当精确的。对于几百埃厚的膜, 用干涉法测得的溅射速率进行推测, 用台阶仪进行校正, 两者结果一致。

三、结果与讨论

1. 薄膜的电阻率与膜厚的关系

电阻率随膜厚变化的实验结果如图 2 中曲线 3 所示, 图 2 中虚线 1 为一直线, 表示当薄膜中的电子在两个表面的散射是完全弹性反射, 即镜面反射时, 并认为样品是理想的单晶薄膜的情况下的电阻率, 即与体电阻率相同。图 2 中虚线 2 为 F-S 关系式所示的曲线, 给出考虑尺寸效应后的连续金属薄膜的电阻率, 图 1 中参考了体材料 Pd 中的数据, 并假设在理想单晶薄膜中电子的平均自由程为 $500 \text{ \AA}$ 。这里需要说明的是, 溅射过程中的衬底并未加热, 但由于受到溅射粒子的碰撞, 衬底温度随溅射时间而增加, 约几分钟内可达到一个稳定值, 此值一般依溅射功率大小而定, 在 $50-100^\circ\text{C}$ 之间。

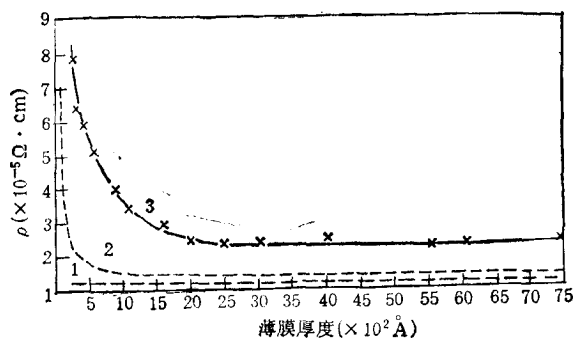


图 2 薄膜的电阻率 ρ 与膜厚的关系 1 为单晶体电阻率; 2 为 F-S 曲线; 3 为实验曲线

实验曲线与 F-S 理论曲线有一定差异, 原因可能主要有两个: 第一, 由于膜厚小于 $2000 \text{ \AA}$, 溅射时间在 10min 以内。前面已经提到, 溅射的衬底温度需要几分钟才能达到稳定值, 在这几分钟内衬底温度是在不断地升高。膜薄, 溅射时间短, 衬底温度较低, 因而晶粒较小, 空洞和缺陷也多, 所以电阻率大。可见由于受衬底温度的影响薄膜的电阻率随着膜厚的减小而增大的趋势比理论预言的要大, 这一点可以从 X 射线衍射峰半高宽度得到证实。图 3 给出面心立方晶体 Pd 的 (111) 面的衍射峰半高宽度和积分强度与 Pd 膜厚度之间的关系。从图 3 中可见, 膜厚小于 $2500 \text{ \AA}$ 时 Pd(111) 面的衍射峰半高宽度随膜厚度变小而变宽。当样品的晶粒变小时, X 射线衍射峰半高宽度要发生宽化。如果用 λ 表示单色 X 射线的波长, θ 为入射束与某一组晶面所成的掠射角, D 为垂直于这组反射面方向的晶粒尺度, 则衍射半高宽度 β 可由下式表示:

$$\beta = k\lambda/D \cos \theta, \quad (5)$$

其中 k 为常数。因此图 2 所示结果表明, 当膜厚小于 $2500 \text{ \AA}$ 时, 膜在淀积过程中, 由于

受衬底温度等影响,导致薄膜的电阻率相应上升。从图 3 中还可以看出,当溅射时间大于 10min,即膜厚大于 2500 Å 时,薄膜的晶粒大小与膜厚无关,因此从溅射开始到衬底温度为稳定值所需的时间在 10min 左右。图 2 实验结果的样品制作条件是,溅射功率为 500 W,溅射速率为 4.1 Å/s。第二,在 F-S 理论中,薄膜的表面是两个性质完全相同的完全漫反射面,而实际情况是两个面的性质完全不一样,一个是玻璃与 Pd 的界面,另一个是

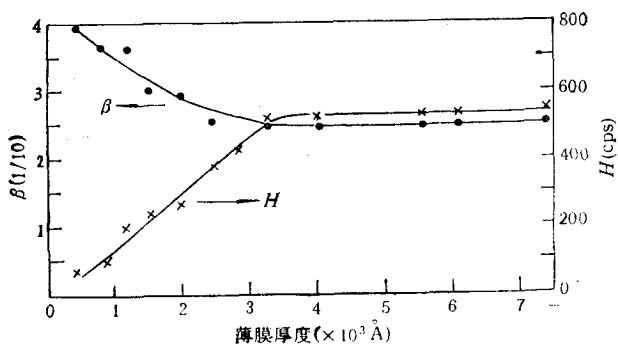


图 3 面心立方结构的 Pd(111) 衍射线半高宽度 β 和强度 H 与薄膜厚度的关系

Pd 的表面,而且电子在这两个面的散射可能是部分的完全漫反射,部分的完全弹性散射(镜面反射),也有可能介于两者之间,所以理论与实验曲线发生偏差,这一点在文献[7]中提及到。图 2 中还显示,当膜较厚时,膜的电阻率与膜厚无关,但大于体电阻率,这是因为 Pd 膜是多晶膜有空洞和缺陷存在。当膜厚小于 2500 Å 时,膜的电阻率随着膜厚的减小而增大的变化趋势,在膜厚为几百埃时与理论曲线一致。对于多晶 Pd 薄膜一般认为电子平均自由程为 200 Å^[8],当膜厚小于 200 Å 时,变化趋势非常快,这符合 F-S 理论,当电子的平均自由程大于膜厚,电阻率增大很快。

图 4 为 Pd 薄膜 X 射线衍射谱,衍射谱显示 Pd 膜生长开始时,首先生长成与界面平行的面是 Pd(111) 面,随着厚度的增加(200)面和(220)面的衍射峰相继出现,膜厚增加到 2500 Å 左右时,(111)的衍射峰强不再增强(如图 3 所示),而(200)面和(220)面的衍射峰在增强。暂且认为玻璃衬底的表面是一个平面, Pd 是以原子或原子团的形式溅射到衬底上的,膜成核开始,首先形成与玻璃平面重合的晶面为(111),因为形成(111)面的能量最低。当膜长厚后,膜的表面开始变粗糙,重新长成的晶粒的(111)面不一定与玻璃面平行,因而就出现(200)面和(220)面的衍射峰。当膜厚长到 2500 Å 左右时, Pd 膜表面足够粗糙,新长成的晶粒的(111)面与玻璃面平行的概率很小,而(200)面和(220)面与玻璃面平行的机会增多,因而此时(111)面的峰强不再增强,(200)面,(220)面的衍射峰强继续增强。

2. 不同溅射功率对薄膜电阻率的影响

图 5 给出在相同薄膜厚度的情况下,不同溅射功率对薄膜电阻率的影响,由图 5 可见,随着溅射功率的增加,电阻率减小,即随着溅射功率的增加膜的空洞减少,晶粒尺寸增

大, 这可以从图 5 衍射峰半高宽度随着功率的增加而减小得到证实. 图 6 为相应的不同溅射功率的淀积膜的 X 射线衍射谱.

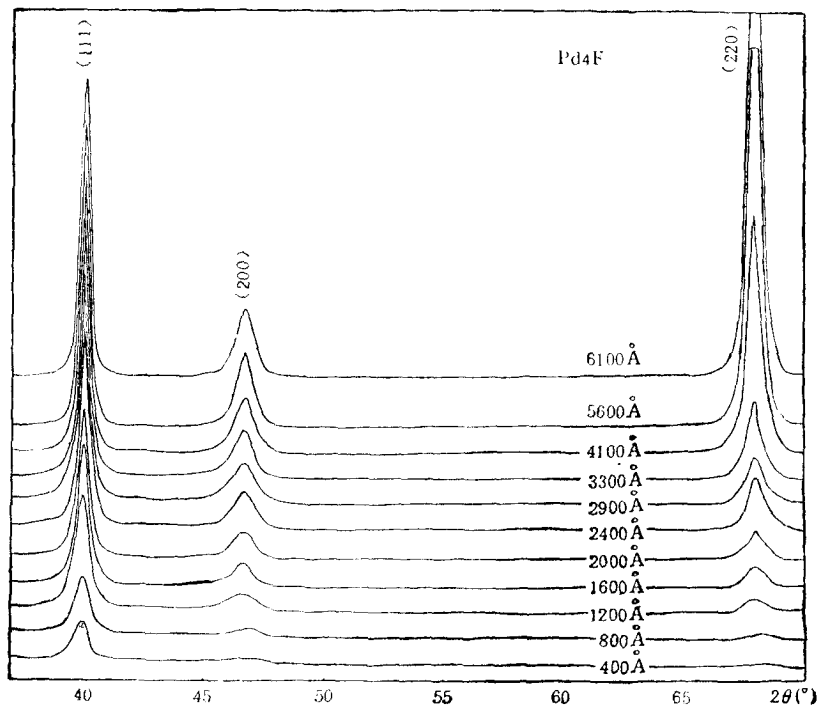


图 4 不同厚度 Pd 薄膜 X 射线衍射宽度与强度的比较

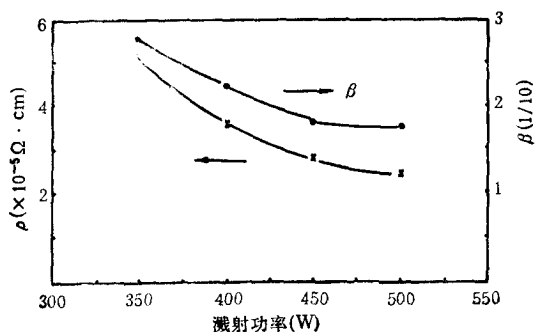


图 5 相同膜厚 Pd 膜的电阻率 ρ 和 Pd(111) 面的衍射峰半高宽度 β 与溅射功率的关系

形成膜电阻率随着溅射功率增强而减小的原因可能主要有两点: 第一, 膜厚都是 $1000 \text{ \AA}$, 所用的溅射时间都在 5 min 左右, 在此时间内, 衬底温度是在不断地上升, 且没有达到一个稳定值, 所以溅射功率大所淀积的膜, 对应的衬底温度相对来说要高一点, 因而膜中的晶粒大, 空洞也少, 电阻率相应变小. 同理, 功率小溅射膜对应的电阻率大. 第二,

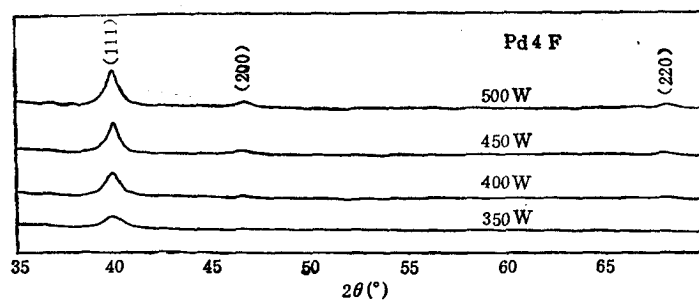


图 6 同一厚度不同溅射功率的 Pd 膜的 X 射线衍射峰宽度与强度比较

溅射功率的变化直接影响了晶粒的尺寸,我们知道^[7],在薄膜的淀积速率很高时,晶粒尺寸反而随淀积速率的增大而变小。在本实验中,溅射功率变化时,淀积速率在 $3 \text{ \AA/s}$ 左右变化,并不算很大,在这个淀积速率附近,对应的溅射功率较大时,溅射的 Pd 粒子的速度较大,在接触衬底后,粒子的切向速度较大,易于晶粒的生长,因而晶粒的尺寸也较大,空洞也少,电阻率相应变小。反之亦然。

3. 薄膜的电阻率与衬底温度的关系

前面已经讨论过图 2 中两条曲线的差异。用 Namba 的“一维正弦波动”表面模型计算 Pd 膜电阻率,将方程(3)代入方程(1)和(2)得出电阻率 ρ 为 x 的函数,再求平均电阻率 $\bar{\rho}$,文献[8]中给出

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{d}}{L} \int_0^L \frac{\rho[d(x)]}{d(x)} dx, \quad (6)$$

式中 L 为薄膜样品的长度, $d(x)$ 由方程(3)给出, $\rho[d(x)]$ 由方程(3)代入方程(1)和(2)中得出。方程中的参数 $\rho_\infty = 2.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 由实验结果拟合,文献[9]中指出对于 Pd, Pt 等薄膜取 $l_\infty = 200 \text{ \AA}$, $h = 20 \text{ \AA}$, 将这些参数代入方程(6),作方程(6)的 $\bar{\rho}-\bar{d}$ 曲线,如图 7 中虚线所示。结果显示,理论曲线与实验曲线还是存在一定的差异,可以认为这差异主要来自 ρ_d 随衬底温度变化。在一般情况下可以认为,电阻率与衬底温度是线性关系,衬底温度随溅射时间成指数规律变化,而在溅射速率一定的情况下,溅射时间与膜厚成线性关系,因而电阻率可以表示成

$$\rho'_\infty = (\rho_\infty - \rho_0)(1 + ae^{-b\bar{d}}) + \rho_0, \quad (7)$$

式中 ρ'_∞ 表示受衬底温度影响的电阻率(仍然不考虑薄膜的两表面对电阻率的影响)。参数 a 和 b 由实验结果拟合,参数 a 与薄膜性能有关(包括薄膜材料的种类,淀积薄膜的条件等),薄膜的结晶状况决定了参数 a 的大小,参数 b 决定于制膜系统的热容量, b 越大,系统达到稳定状态越快。由实验结果拟合得, $a = 2.0$, $b = 1.5 \times 10^{-3}$ 。将方程(7)代入方程(6),再作 $\bar{\rho}-\bar{d}$ 曲线,如图 7 中曲线 4 所示,图 7 中 $\times \times \times$ 点为实验结果,此理论曲线与实验结果重合得相当好,这充分说明电阻率受衬底温度的影响遵循方程(7)的变化规律。

综上所述根据 Mathiessen 定则(见方程(3)),可把 Pd 薄膜的电阻率分成三部分,

定则中 ρ_i 这一项表示电子受杂质散射引起的电阻率, 在 $6.2 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的本底真空度, 99.99% 纯度的 Pd 靶材料和纯度为 99.99% 的 Ar 气的条件下淀积的 Pd 薄膜, 一般认为晶界散射对电阻率的贡献占主要地位, 杂质散射引起的电阻率相对前者可忽略不计^[10]. 图 7 中曲线 1 为单晶体材 Pd 的电阻率 $\rho_0 = 1.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$; 曲线 3 为缺陷散射引起的电阻率 $\rho_d = (\rho_\infty - \rho_0) \cdot (1 + ae^{-b\delta})$, 其中 a 和 b 见方程(7); 曲线 2 为表面散射引起

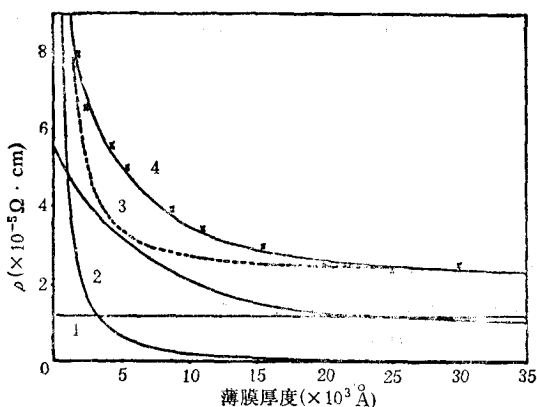


图 7 薄膜的各种电阻率 ρ 与膜厚的关系 1 为单晶体电阻率; 2 为薄膜表面电阻率;
3 为薄膜缺陷电阻率; 4 为薄膜的总电阻率;为正弦波动模型电阻率;
××××为实验结果

的电阻率, 由“一维正弦波动”模型的 F-S 理论给出; 曲线 4 为总的电阻率. 总之, 当膜厚小于 200Å 时, 对膜电阻率的主要贡献为 ρ_s ; 膜厚在 200Å 到 2000Å 之间的膜对膜电阻率的主要贡献为受衬底温度影响的体缺陷电阻率; 膜厚大于 2000Å 的膜对膜电阻率的主要贡献为体电阻率和体缺陷电阻率.

四、结 论

衬底温度的变化对淀积薄膜的晶粒尺寸及电阻率等影响较大, 电阻率受衬底温度的变化规律为指数形式. 在“热”衬底上淀积的薄膜将有助于晶粒长大, 空洞减少, 可进一步降低薄膜的电阻率. 但对于“热”衬底, 溅射开始也会受溅射粒子的碰撞使衬底温度有所变化, 可能影响的时间较短. 由此可见, 使用电阻法测膜厚时要排除衬底温度变化的干扰. 淀积在玻璃衬底上的薄膜生长时晶粒的晶面也有择优取向, 一般说来能量最低的晶面首先长成, 且平行于界面. 溅射淀积薄膜的溅射功率对薄膜的晶粒尺寸有一定的影响, 这可能与蒸发淀积薄膜的情况有所不同.

本校结构分析开放实验室基金资助的课题.

- [1] 王力衡等译, 薄膜, 电子工业出版社, 北京, (1988), 150 页.
- [2] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **34**(1938), 100.
- [3] E. H. Sondheimer, *Advan. Phys.*, **1**(1952), 1.
- [4] Y. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 1326.
- [5] H. Hoffmann, *Advances in Solid State Physics*, Printed in Germany-West, (1982), p. 255.
- [6] A. Kinbara and K. Ueki, *Thin Solid Films*, **12**(1972), 63.
- [7] 恽正中等, 半导体及薄膜物理, 国防工业出版社, 北京, (1981), §5-3.
- [8] G. Fischer, H. Hoffmann and J. Vancea, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 6065.
- [9] H. Hoffmann and J. Vancea, *Thin Solid Films*, **85**(1981), 147.
- [10] C. E. Wickersham, Jr., J. E. Poole and K. E. Palmer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1339.

A STUDY ON ELECTRICAL RESISTIVITY OF RF SPUTTERING Pd FILMS

SHI YI-SHENG ZHAO TE-XIU LIU HONG-TU WANG XIAO-PING

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 25 December 1989)

ABSTRACT

In this paper, we report the study of the dependence of electrical resistivities of sputtering Pd films on their thicknesses and electrical resistivities of sputtering Pd films under different sputtering power. The results show that there is a small diversity between the latter theory of "size effects" and results of the thickness dependence of electrical resistivity. This diversity is due to effect of temperatures of the substrates. It shows that there is optimization during depositing on glass, and sputtering power would affect the electrical resistivity. After discussing the problem of substrate temperatures, we obtained a quantitative formula for the substrate temperature dependence of electrical resistivity.

PACC: 7360