

磁控溅射 Mo 薄膜电阻率的原位研究

季 航 赵特秀 王晓平 董 翊

中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

1992 年 10 月 8 日收到

研究了磁控溅射 Mo 薄膜的电阻率与薄膜厚度的关系. 对 Mo 薄膜的电阻率进行了原位测量, 得到电阻率与薄膜厚度的实验曲线. 经拟合计算得到 Mo 薄膜电阻率与薄膜厚度关系的理论曲线. 将实验曲线与理论曲线比较, 结果显示在薄膜厚度较大时, 电阻率与薄膜厚度的关系与 Fuchs-Sondheimer (F-S) 理论基本符合, 如果计入晶粒尺寸对电阻率的贡献则完全符合 F-S 理论. 并得到 Mo 薄膜尚未形成连续性薄膜前的导电机制为热电子发射机制的结论.

PACC: 7360.

一、引 言

近年来金属硅化物被广泛地应用在大规模集成电路 (LSI) 中作为单元的互连、欧姆接触和肖特基势垒. 而金属硅化物的形成及性质与难熔金属的物性密切相关, 因此人们对作为薄膜最重要的电学性质——电阻率特性进行了广泛的研究^[1]. 薄膜的电阻率可以反映薄膜的厚度、薄膜的结晶状况以及杂质和缺陷的状况等^[2].

近年来 Mo/Si 系统不仅在 LSI 和超大规模集成电路 (VLSI) 中得到了广泛的应用, 而且 Mo/Si 多层膜作为同步辐射软 X 射线的反射镜材料具有很好的高温稳定性和界面平整度, 因而 Mo 薄膜的物性引起人们的广泛重视. 对于比较稳定的过渡金属如 Pd, W 等金属薄膜, 其电阻率在真空系统中和在大气中变化不大, 故比较易于研究^[3]. 但对于金属 Mo, 在大气中由于氧吸附等作用的影响, 即使采用溅射 Si 膜覆盖的办法来减少这些影响, 其电阻率与在真空系统中亦相差很大. 而且在大气中 Mo 薄膜经过很长时间才能达到相对稳定的电阻值, 因此研究比较困难, 只有进行原位的真空测量才能真实地反映 Mo 薄膜的电阻率特性. 目前国际上对金属 Mo 薄膜电阻率进行原位研究的文献较少, 国内则还未见此类工作的报道.

我们应用磁控溅射的方法, 在高真空条件下制备 Mo 薄膜, 对不同的薄膜厚度进行了原位测试. 并将实验结果与现有的薄膜电阻率理论进行了比较.

二、实 验

本实验样品的制备采用了超高真空磁控溅射的方法. 装置的设计保证了淀积薄膜的均匀性^[4]. 衬底为光学显微镜用载玻片, 衬底面积为 $25\text{mm} \times 35\text{mm}$. 将衬底和掩膜板进行常规的化学清洗后, 用去离子水冲洗, 再用高纯氮气吹干, 然后在超高真空条件下蒸发银

电极. 蒸好电极后用银浆粘接引线, 并将引线绕成弹簧状, 以保证样品在溅射室中的运动, 然后放入烘箱中在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 1.5 h , 以保证接触的良好. 待冷却后再进行清洗吹干, 将衬底固定在样品托上放入超高真空磁控溅射系统的进样室中, 引线经法兰盘接线柱引出真空系统, 如图 1 所示.

电阻测试采用四引线法, 测量区薄膜的长宽比为 $L/W=25\text{ mm}/10.5\text{ mm}$. 其余部分用掩膜版覆盖.

制备样品的本底真空为 $6\times 10^{-6}\text{ Pa}$, 溅射时的 Ar 气压为 5.0 Pa , Ar 气压由 YZK-2 型压强自动控制仪控制, 可以保证稳定的溅射气压. Mo 靶的纯度为 99.99% , Ar 气的纯度为 99.99% .

实验中, 每溅射 10 s , 将样品转出靶区 90° , 停留一段时间后测量电阻值, 然后再转回靶区. 这一过程由单板机控制步进电机来实现. 在我们的溅射系统中, 各靶区均有屏蔽罩, 这样就消除了磁控靶对样品的影响, 保证了测量的精确性, 同时也消除了由于溅射引起的衬底温度升高而产生的温度效应.

实验中所使用的磁控溅射电源条件为 80 mA , 315 V , 相应的 Mo 溅射速率为 0.5 A/s , 此溅射速率的稳定性也已经预先测定过. 相应的薄膜厚度 d 为

$$d = 0.05 \times t \text{ (nm)}, \quad (1)$$

式中 t 为溅射时间.

三、结果与讨论

将实验结果所得电阻值换算成电阻率: $\rho = RWd/L$, 式中 W 为样品宽度, L 为样品长度, d 为样品厚度. 所得 Mo 薄膜电阻率随薄膜厚度变化的实验曲线示于图 2.

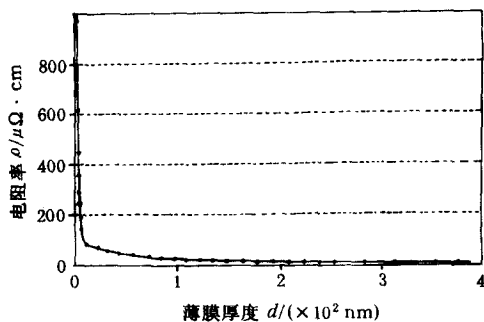


图 2 Mo 薄膜电阻率 ρ 随薄膜厚度 d 变化的实验

曲线 —·— 为 Mo, 80 mA , 315 V

F-S 理论^[5,6]目前仍是薄膜电阻率理论的主要基础. 如图 3 所示, 引入镜面反射率 P , 则漫反射率为 $1-P$, 则 F-S 关系可以用以下近似公式表示:

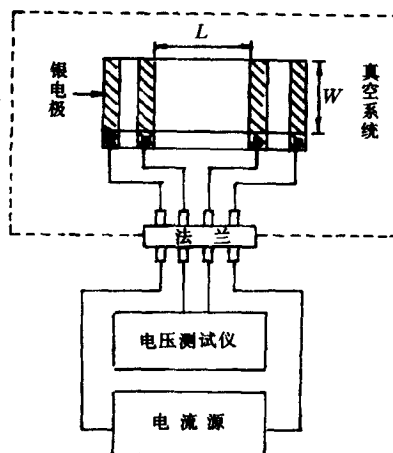


图 1 Mo 薄膜电阻率原位测试装置示意图

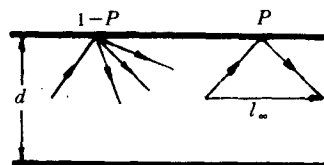


图 3 电子在薄膜中受表面散射的示意图

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8K}(1 - P) \quad (K > 1), \quad (2)$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{4(1 - P)}{3K(1 + P)\ln 1/K} \quad (K < 1), \quad (3)$$

式中 $K = d/l_\infty$, l_∞ 为电子在薄膜中的平均自由程, d 为薄膜厚度. 利用上式以 ρ_∞ 来代替 ρ_0 , ρ_∞ 为薄膜的厚度很大时, 电阻率趋于恒定的电阻率极限值. 以 P, K, ρ_∞ 为拟合参数可得到电阻率与薄膜厚度的关系曲线.

在 F-S 理论上, Mamba^[7] 指出真实薄膜表面与理论假设相差甚远, 存在起伏而不是绝对平行的两个平面, Namba 用一维正弦波动模型来近似地描述表面粗糙度:

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

式中 $\bar{d}$ 为平均薄膜厚度, h 为粗糙度振幅, s 为表面结构的周期, 如图 4 所示:

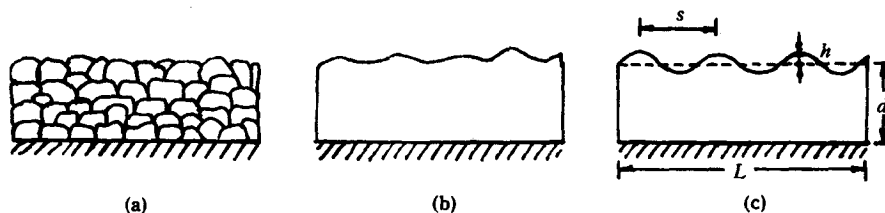


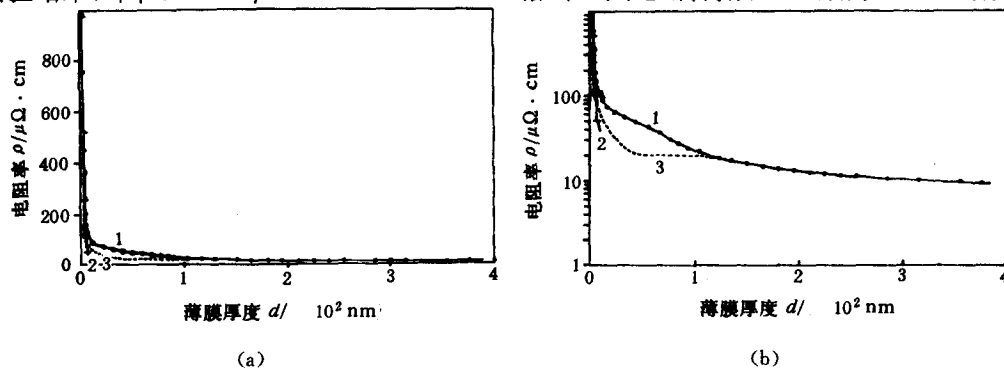
图 4 一维正弦波动模型 (a) 薄膜的横截面; (b) 真实薄膜; (c) 振幅为 h 的一维正弦波动模型

将一维正弦波动模型引入 F-S 关系中, 即将 (4) 式代入 (2), (3) 式中可得到 ρ 作为 x 的函数表达式, 而平均电阻率 $\bar{\rho}$ 即电阻率测量值, 将由下式给出:

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{d}}{L} \int \frac{\rho[d(x)]}{d(x)} dx, \quad (5)$$

式中 L 为薄膜样品的长度.

将 (2) — (4) 式代入 (5) 式中, 以 ρ_∞, l_∞, h 和 p 为拟合参数进行计算机拟合. 参数 ρ_∞ 取实验结果, 即 $\rho_\infty = 9.39 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Hoffmann^[8] 指出, 对于金属薄膜 l_∞ 一般为 10nm 的数量



(a) 为 Mo 薄膜电阻率 ρ 随薄膜厚度变化的实验曲线与理论拟合计算结果的比较; (b) 为观察清楚而改换成对数坐标 曲线 1 为实验所得电阻率曲线 (— 为 Mo, 80mA, 315V); 曲线 2 为热电子发射理论所得拟合曲线 (---); 曲线 3 为 F-S 理论 + 一维正弦波动模型所得拟合曲线 (虚线)

图 5

级,本文取 $l_{\infty}=10\text{nm}$, $h=1\text{nm}$, $P=0.16$, 经计算得到 $\rho-d$ 的曲线,见图 5 中的虚线(曲线 3).

由图 5 结果可以看出,利用 $F-S$ 理论(用一维正弦波动模型加以修正所得理论拟合计算结果,在薄膜厚度较大时($d>120\text{nm}$)与实验结果符合,但在薄膜厚度较小时则存在较大差异.这种差异主要是因为晶界散射的存在和薄膜厚度较小时尚未形成连续的金属薄膜,此时薄膜的导电机理与 $F-S$ 理论的前提不符.即在薄膜尚未形成连续性薄膜及晶界散射的贡献很大时, $F-S$ 理论是不适用的.

对不连续的金属 Mo 薄膜,在我们的实验条件下,溅射速率很低,故 Mo 薄膜的小岛是小尺寸、大间隔的,即小岛的尺寸比小岛间的距离小得多.因此这种薄膜的导电机理不是量子隧道机理,而是小岛到基体导带的热电子发射,电荷被小岛或基体所俘获.在小岛的间隙比自由程大得多的极限情况下,Mo 膜的电导为基体中的块状电导^[9].

热电子发射的导电机理,是基于不连续薄膜的逸出功比块状金属小得多.根据电子发射机理可知:

$$\rho = \frac{Ak}{qTD} \exp\left(\frac{\Phi - Bq^2/D}{kT}\right), \quad (6)$$

式中 A 为与薄膜形状有关常数, B 为与小岛的尺寸和形状有关的常数, D 为小岛间的距离, Φ 为块状材料的逸出功.对于金属 Mo, $\Phi=4.28\text{eV}$. 在实验中采用每溅射 10s , 然后将样品转出靶区 90° , 再进行真空系统中的原位测量的方法,这样就避免了磁控靶对样品的磁效应所引起的附加电阻,以及由溅射引起的衬底温度变化对电阻率的影响,故可以认为 T 为常数,取 $T=300\text{K}$. 我们的溅射速率为恒定值,在未形成连续性薄膜前可以认为 $D=a/d$, d 为薄膜厚度, a 为常数. 于是得到:

$$\rho = \frac{Akd}{qTa} \exp\left(\frac{\Phi}{kT} - \frac{Bq^2d}{kTa}\right). \quad (7)$$

令 $P=Ak/qTa$, $Q=Bq^2/kTa$, 则(7)式可变为

$$\rho = Pd \exp\left(\frac{\Phi}{kT} - Nd\right). \quad (8)$$

令 $M=P \exp(\Phi/kT)$, 则有

$$\rho = Md \exp(-Nd), \quad (9)$$

式中 M, N 为与薄膜材料和小岛形状有关的常数. 以 M, N 为拟合参数对金属 Mo 薄膜进行计算,取 $M=3.83 \times 10^4 \Omega$, $N=1.027 \times 10^{-1} \text{A}^{-1}$ 得到理论拟合曲线. 结果见图 5 中的曲线 2.

由图 5 可以看出,在 $d<4\text{nm}$ 时,即未形成连续性薄膜时,理论拟合曲线与实验结果基本符合. 在介于 $4\text{nm}<d<120\text{nm}$ 的范围内,理论曲线与实验结果存在差异,我们认为这是未考虑晶界散射的原因,即在此薄膜厚度范围内应该计及晶粒尺寸对电阻率的贡献. 引入描述晶粒尺寸对电阻率贡献参数 a 及表征薄膜系统晶粒尺寸大小与薄膜厚度关系的参数 d , 则晶界散射电阻率的贡献可以用下式表达:

$$\rho_{\text{晶粒}} = (\rho_{\infty} - \rho_0)(1 + ae^{-bd}). \quad (10)$$

取 $a=24.95$, $b=9.95 \times 10^{-3}$ 进行计算,为明显起见,将薄膜厚度 $d<150\text{nm}$ 的部分单独示于图 6 中. 计算结果所得的曲线见图 6 中的曲线 3.

根据 Mathiessen 定则,薄膜系统的总电阻率应为各种散射过程对电阻率贡献累加,即

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{杂质}} + \rho_{\text{缺陷}} + \rho_{\text{表面}}, \quad (11)$$

式中 ρ_0 , $\rho_{\text{杂质}}$, $\rho_{\text{缺陷}}$, $\rho_{\text{表面}}$ 分别表示理想晶体、杂质、缺陷和表面电子散射对电阻率的贡献. 在我们的实验条件下,由于溅射本底真空度为 $6 \times 10^{-6} \text{Pa}$,且 Mo 靶和 Ar 气的纯度均为 99.99%,则 $\rho_{\text{杂质}}$ 远远小于其它散射过程的贡献,故此项可以略去不计. 由于我们的溅射采用磁控靶保证了样品的均匀性,故 $\rho_{\text{缺陷}}$ 应该为晶界散射对电阻率的贡献,用 $\rho_{\text{晶粒}}$ 来代替 $\rho_{\text{缺陷}}$. $\rho_0 + \rho_{\text{表面}}$ 的贡献用 F-S 理论来描述. 于是 Mo 薄膜电阻率可表示为

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{表面}} + \rho_{\text{晶粒}}. \quad (12)$$

按(12)式,将我们的拟合结果相加最后得到 Mo 薄膜电阻率随薄膜厚度变化的理论曲线,见图 6 中的曲线 1. 可见实验结果与理论曲线符合.

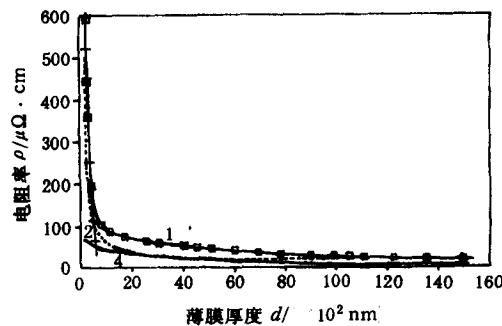


图 6 $d < 150 \text{nm}$ 的 Mo 薄膜电阻率 ρ 随薄膜厚度 d 变化的实验曲线与理论曲线的比较. 曲线 1 为最后得到的理论拟合曲线; 曲线 2 为热电子发射理论所得拟合曲线; 曲线 3 为 F-S 理论 + 一维正弦波动模型所得拟合曲线; 曲线 4 为晶粒尺寸对电阻率的贡献; □ 为实验点

在 $4 \text{nm} < d < 120 \text{nm}$ 范围内,我们看到随着晶粒的长大,电阻率有明显的变化,这说明电阻率对薄膜结晶状况的反应是比较灵敏的.

四、结 论

对于磁控溅射金属 Mo 薄膜,其电阻率随薄膜厚度的变化可分为三个部分. 在薄膜厚度 $d < 4 \text{nm}$ 时,薄膜为不连续膜,其导电机制为热电子发射机制. 薄膜厚度在 $4 \text{nm} < d < 120 \text{nm}$ 范围内对电阻率的主要贡献为晶粒尺寸的影响. 薄膜厚度 $d > 120 \text{nm}$ 时,对电阻率的主要贡献为体散射和表面散射的贡献. 电阻率的变化灵敏地反应了薄膜系统的结晶状况.

[1] H. Hoffmann, *Advances in Solid State Physics*, **22**(1982), 255.

[2] 王力衡等译,薄膜(北京,电子工业出版社,1988),第 150 页.

[3] 施一生等,物理学报, **11**(1990), 1803.

- [4] J. L. Vossen, *Thin Film Processes*, (1978), p. 76.
- [5] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **34**(1938), 100.
- [6] E. H. Sondheimer, *J. Appl. Phys.*, **80**(1950), 401.
- [7] Y. Namba, *J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 1326.
- [8] H. Hoffmann, *Advances in Solid State Physics*, **22**(1982), 261.
- [9] 恽正中等, 半导体及薄膜物理(北京, 国防工业出版社, 1981), 第 206 页.

AN IN-SITU STUDY OF ELECTRICAL RESISTIVITY OF MAGNETRON SPUTTERING Mo FILM

JI HANG ZHAO TE-XIU WANG XIAO-PING DONG YI

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

(Received 8 October 1992)

ABSTRACT

In this paper, we report the in-situ study of the dependence of electrical resistivity of magnetron sputtering Mo film on the thickness. We measured the electrical resistivity of Mo film by vacuum measurement. After theoretical computer fitting, we obtained the theoretical curve of the dependence of resistivity of Mo film on the thickness. We compared the theoretical curve with the experimental curve, the results show that when the thickness is large, there is a very small diversity between the theory of Fuchs-Sondheimer of resistivity and the present thickness dependence of electrical resistivity. If the effect of grain boundary is considered, the result will agree with the Fuchs-Sondheimer theory very well in small thickness. We also found that the process of conductance is the thermal electron emission, when the film is not a successive film.

PACC: 7360