

由电阻率的准静态测量研究薄膜 晶粒的生长动力学

王晓平 赵特秀 季 航 董 翊 卞 波

中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

1992 年 12 月 29 日收到

提出一种用薄膜电阻率的准静态测量来进行薄膜晶粒生长动力学研究的方法. 在超高真空中用直流溅射制备 Pd 膜, 然后测量不同温度下 Pd 膜电阻率与退火时间的关系. 利用二流体模型推算出对应晶粒尺寸大小的变化, 并和 TEM 结果进行比较. 在此基础上进一步分析了退火温度对薄膜中晶粒尺寸变化所起的作用, 拟合出晶粒的生长曲线. 实验结果表明晶粒长大是一种热激活生长过程, 激活能约为 0.53eV.

PACC: 7360

一、引 言

随着大规模集成电路的发展, 元件越来越向小尺寸和浅接触方向发展^[1]. 对电路中用作互连线、欧姆接触和肖特基结的金属进行适当的优选, 无疑是提高器件性能的有效手段之一. 薄膜电阻率是薄膜的重要电学特性, 通过测量电阻率, 可以对薄膜进行检测, 特别是可以得到关于薄膜的结晶状况、杂质和缺陷以及薄膜厚度等重要信息^[2].

由于薄膜生长技术的进一步发展和完善, 以及超薄薄膜在各类工艺中的应用, 使人们更加关注薄膜金属电阻率的研究^[3]. Fuch 等人在玻耳兹曼输运方程的基础上建立了著名的 FS 理论^[4]. Namba 认为薄膜表面的起伏将对电阻率有明显的影响, 并引入表面粗糙度, 进一步发展了 FS 理论^[5]. 虽然这些方法未考虑晶粒间界对电子的散射, 但对较厚薄膜有较好的拟合结果. Mayadas^[6]和 Hoffman^[3]等人提出的晶粒间界散射理论, 克服了以上理论的不足, 对小晶粒尺寸的金属膜的电阻率有较好的结果. 围绕薄膜电导特性、电导机制及其与薄膜质量的关系, 人们开展了广泛的研究, 特别是薄膜电阻率及其温度系数 (TCR) 随薄膜厚度及晶粒尺寸的变化^[7,8]. 而通过薄膜电阻率变化来研究晶粒生长动力学的工作则至今未见报道.

本文应用电阻率的准静态测量来研究薄膜晶粒生长动力学过程. 通过测量在低温退火条件下超薄 Pd 薄膜电阻率随时间的变化规律, 采用晶粒间界散射理论, 计算薄膜晶粒尺寸的变化, 并和 TEM 结果加以比较. 进一步由晶粒尺寸随退火时间的变化曲线, 研究薄膜晶粒长大的动力学过程. 实验结果表明: 晶粒长大是一种热激活过程, 对应的激活能约为 0.53eV. 这种方法将电特性和结构紧密结合, 简单且有较高的灵敏度. 在进一步完善之后, 无疑将是研究薄膜晶化动力学过程的有力工具.

二、实 验

电阻率的测量采用标准的四引线方法. 淀积薄膜前, 在玻璃衬底上先做好 4 个电极. Pd 膜用直流溅射方法制备, 采用高纯钯片作靶材. 本底真空优于 4×10^{-5} Pa, 溅射时氩气气压为 4.0 Pa, 溅射电压为 3KV, 溅射速率控制为 0.01 nm/s, 薄膜厚度为 40 nm. 很低的溅射速率和超薄的膜厚可以获得小晶粒尺寸的薄膜, 使晶界增多, 更适用于电阻率的晶界散射理论. 样品制备完毕后放入真空炉中进行退火, 气压为 1×10^{-2} Pa. 退火温度分别为 315, 352, 385 和 420 K. 同时测量电阻率随退火时间的变化, 每分钟测量一次, 数据由计算机处理.

为获得薄膜中晶粒尺寸的详细结构, 在相同条件下, 用新鲜解理 NaCl 单晶做衬底制备 Pd 膜, 在真空退火后从 NaCl 晶体上取下 Pd 膜, 置于铜网上, 在 H-800 TEM 透射电子显微镜下观察, 加速电压为 200 kV.

采取低温退火主要为了避免 Pd 和电极间的互扩散及高温时杂质的进入, 而影响电阻率的测量结果. 另外也考虑到高温退火时薄膜的应力较大, 易产生薄膜缺陷并导致缺陷移动. 在低温退火的条件下薄膜晶粒发生缓慢的变化, 更接近准静态过程.

三、结果与讨论

Pd 薄膜在不同的温度下退火, 其电阻率和退火时间的变化关系如图 1. 从图中可见, 电阻率的变化主要依赖于退火温度的高低. 对 315 和 352 K 退火, 在 20 min 内电阻率变化不明显. 随温度的升高, 变化逐渐增大, 到 385 K 时已有明显的变化. 我们知道, 热退火是使薄膜晶粒变化的主要方法之一. 它提供能量使晶粒长大或使薄膜晶化, 这是一种热激活过程. 薄膜电阻率随退火时间的变化正是由于这种热激活过程导致晶粒尺寸的增大, 使晶粒间界减少, 电子和晶界之间的散射作用削弱了, 引起电阻率的降低. 退火温度越高, 晶粒生长就越容易进行, 电阻率变化就快. 因此, 只要从电阻率随退火时间的变化关系曲线求出晶粒尺寸随退火温度及时间的变化, 即可求出热激活过程的激活能.

引言中已经提到薄膜电导理论中考虑到晶界散射的主要有 mayadas 和 Hoffman 两种方法. 前者主要针对晶粒尺寸和电子平均自由程可以比拟的情况, 而后者则主要适用于晶粒尺寸小于电子平均自由程的情况, 并且有清楚的物理意义. 由于我们制备的 Pd 膜厚度只有 40 nm, 特别是溅射速率较低, 所以晶粒较小. TEM 的结果也证实了这点, 因而我们采用 Hoffman 的二流体模型来计算和薄膜电阻率相对应的晶粒尺寸^[3].

二流体模型的主要内容如图 2 所示. 运动中的电子在每个晶粒界面上都将遭到散射. 在 L 路程中将受到 (L/D) 次散射, 这将导致参与导电的有效电子密度降低, 反映为电阻率的变化, 其表达式为

$$\rho = \rho_0 T^{(-L/D)} \quad (1)$$

其中 ρ 为薄膜材料的电阻率, ρ_0 为大块晶体的电阻率, L 为电子的平均自由程, D 为薄膜的平均晶粒尺寸, T 为电子在晶粒间界处的平均穿透系数. ρ_0 取 293 K 时体材料值为

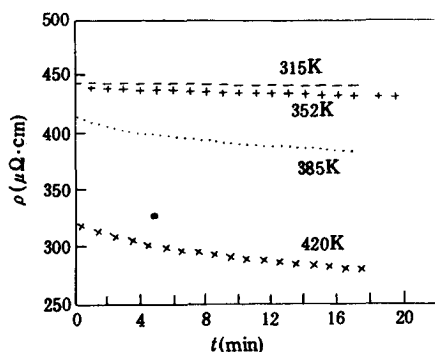


图1 不同退火温度下Pd膜电阻率随退火时间的变化

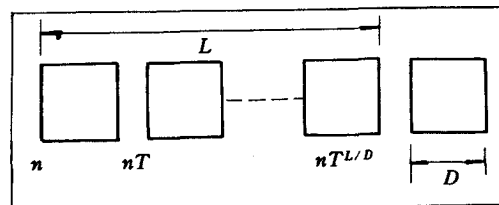


图2 Hoffman 二流体模型示意图

$10.55\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 其电阻率温度系数为 $3.5 \times 10^{-3}/\text{K}^{[9]}$. 对 L 和 T 的值, 参考其它的金属材料^[3,8], 我们取 $T=0.7$, $L=40\text{nm}$. 这两个参数确定后, 由(1)式可导出晶粒尺寸 D , 其值与 TEM 结果相符合.

根据(1)式可得到薄膜中晶粒尺寸在不同退火温度下随时间的变化, 结果如图3中各点所示. 由图3中可见在315K下, 晶粒尺寸基本不变. 随温度升高, 变化逐渐增大. 此外在低温退火下, 晶粒尺寸变化范围不大, 约在3.9到4.9nm之间, 所以设穿透系数为一常数是可以接受的. TEM的结果如图4(见图版1)所示. (a)为Pd薄膜退火前的形貌和电子衍射结果, (b)为420K退火40min后的形貌和电子衍射结果, 两者之间变化不大, 退火后衍射环略微明锐一些. 从形貌来看, 薄膜中晶粒间界是非常明显的, 因而采用晶粒间界散射理论来说明小晶粒薄膜的电导特性是十分合理的. 此外, 有些晶粒较大, 有些则较小, 所以在Hoffman的理论中引入平均晶粒尺寸来描述晶粒的大小. 从电子显微镜的结果中得到平均晶粒尺寸约为5.0nm. 我们算得的晶粒大小与TEM结果相当一致.

由 $D-t$ 关系, 可进一步研究晶粒生长过程. 热退火时晶粒尺寸的长大, 我们采用扩散反应生长机制来讨论^[10], 引入热反应激活能来描述这个过程. 拟合的一般方程式为

$$D^2 + AD = B(t + \tau), \quad (2)$$

其中, B 为扩散控制生长模式的生长速率常数, A 为反应控制生长模式的生长速率常数, 它们只是温度的函数. D 为晶粒尺寸, t 为退火时间, τ 为开始退火前晶粒尺寸的约化退火时间. 用此方程来拟合我们的结果, A, B, τ 各拟合对应值见表1. 拟合曲线用图3中细线表示. 从图3中可见, 用扩散反应生长机制来描述晶粒尺寸的长大有很好的拟合效果. 对于我们的样品, 晶粒尺寸约在4至5nm之间, 所以由表1可知(2)式等号左边第一项远小于第二项. 作为一级近似, (2)式可写为

$$D = B/A(t + \tau), \quad (3)$$

即成为典型的反应控制生长模式. 由于属于热激活过程, 所以生长速率系数可写成

$$B/A = (B/A)_0 \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

表 1

退火温度(K)	A(nm)	B(nm ² /min)	τ (min)	$\ln(B/A)$
315	156.0	0.0163	38787	-9.166
352	166.0	0.1678	4126	-6.897
385	183.3	0.941	844	-5.272
420	223.5	2.90	368	-4.345

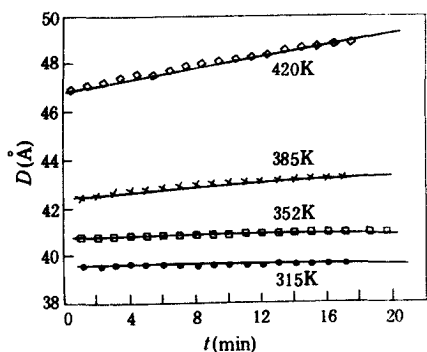


图 3 不同退火温度下 Pd 膜晶粒尺寸随退火时间的变化 点为实验点;细线为按(2)式的拟合结果

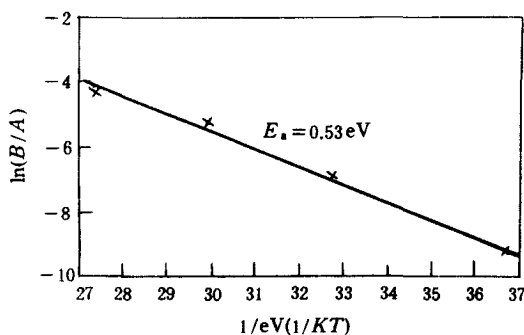


图 5 晶粒生长速率随温度的变化

其中 T 为退火温度, E_a 为生长激活能. 图 5 为 $\ln(B/A)-1/kT$ 曲线. 由斜率可得到 $E_a = 0.53\text{eV}$. 在低温退火时, 扩散主要沿晶粒间界进行, 扩散激活能较小^[11]. 由小晶粒形成的薄膜中有大量的晶粒间界可作为扩散途径, 从而使晶粒生长过程主要由反应控制, 晶粒尺寸的变化必然导致晶粒自由能的变化. 假设 r_1, r_2 分别为晶粒 1 和晶粒 2 的尺寸大小, 则根据 VWBD 理论^[12], 晶粒的自由能分别为

$$G_i = 4\pi(\sigma r_i^2 + gr_i^3/3), \quad (i = 1, 2)$$

其中 σ 为晶粒和真空的表面自由能, g 为晶粒单位体积的自由能, 它是一个与凝聚能相当的量, 所以具有负值. 设晶粒 1 长大, 晶粒 2 减小, 则根据质量守恒, $4\pi r_1^2 dr_1 = -4\pi r_2^2 dr_2$, 则总自由能改变为

$$dG = dG_1 + dG_2 = 8\pi\sigma r_1(1 - r_1/r_2)dr_1.$$

设 $r_1 > r_2$, 且有 $dr_1 > 0$, 所以 $dG < 0$, 即总自由能减小. 我们认为晶粒 1 长大的前提是晶粒 2 减小, 并逐渐被晶粒 1 吞并. 当晶粒 2 减小时其自由能 G_2 将增大, 这是一个需克服的势垒. 此外当 Pd 原子脱离晶粒 2 时, 必须克服金属键的作用, 这是另一个需克服的势垒. 我们得到的激活能可能正反映了这两个势垒的联合作用结果.

四、结 论

我们在超高真空系统中用直流溅射的方法制备 Pd 膜, 然后测量不同温度下 Pd 膜电阻率与退火时间的关系. 利用二流体模型推算出对应的晶粒尺寸大小, 与 TEM 的结果符合得很好. 在此基础上, 进一步分析了薄膜中晶粒尺寸长大过程随退火温度的变化, 拟合

出晶粒的生长曲线,并认为晶粒的长大是一种热激活生长过程. Pd 在晶粒生长过程中主要由生长反应控制,晶粒生长激活能约为 0.53eV . 它和晶粒自由能的变化及晶粒中金属键作用的强弱有关. 实验结果表明,用薄膜的电学特性测量来进行薄膜晶粒尺寸生长的动力学研究是一种可行的新方法.

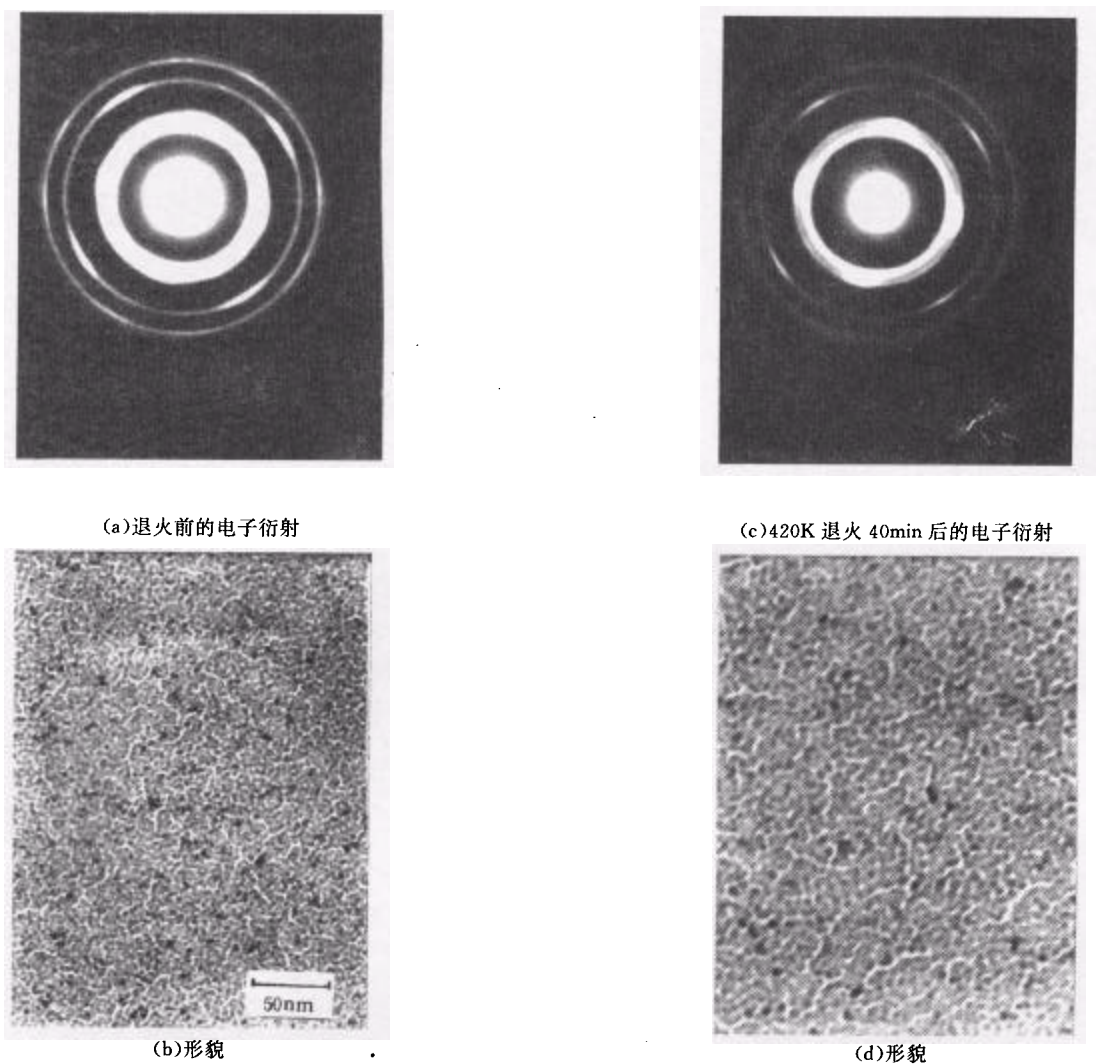


图 4 退火前后 Pd 膜晶粒尺寸的 TEM 观察结果

- [1] S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Applications*, New York, London, (1983).
- [2] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, Mcgraw-Hill Book Company.
- [3] *Advances in Solid State Physics*, Edited by P. Grosse Aachen, p. 255.
- [4] K. Fuchs, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **34**(1938), 100;
E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**(1952), 1.
- [5] Y. Namba, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 1710.
- [6] A. F. Mayadas, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 4241.
- [7] K. L. Chopra and L. C. Bobb, *Acta Metallurgica*, **12**(1964), 807.

- [8] J. W. C. Devries, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **17**(1987), 1945.
- [9] 饭田修一等编, 物理学常用数表(日), 科学出版社, 北京, 1987.
- [10] VLSI Electronic Microstructure Science, edited by Norman G. Einspruch *et al*, Vol. 6, Chapter 6.
- [11] 黄昆、韩汝琦, 固体物理学, 高等教育出版社, 北京, 第 548 页.
- [12] J. P. Hirth and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation*, Macmillan, New York.

STUDY ON GRAIN GROWTH KINETICS OF THIN FILMS BY MEANS OF QUASI-STATE MEASUREMENT OF RESISTIVITY

WANG XIAO-PING ZHAO TE-XUE JI HANG DONG YI BIAN BO

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

(Received 29 December 1992)

ABSTRACT

A method for studying grain growth kinetics of thin films by means of quasi-state measurement of films resistivity is proposed. Pd films is prepared by d c sputtering in ultra-high vacuum, and relationship between resistivity of Pd films and annealing time is measured at different temperatures. The change of grain size of Pd films can be calculated by using the two-fluid model and can be compared with results of TEM. It is found that annealing temperature plays an important role in grain growth process and grain growing curve is imitated. The experiment results indicate that grain growth process is thermal activated and the activation energy is about 0.53eV.

PACC:7360