

生长初期 Ta 膜的表面动态演化行为*

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 11 月 29 日收到 2007 年 3 月 2 日收到修改稿)

用磁控溅射方法在单晶 Si 衬底上沉积膜厚为 15—250 nm 的 Ta 膜. 基于原子力显微镜获得的薄膜表面形貌, 用动力学标度理论量化表征薄膜表面动态演化行为. 结果表明: 当膜厚 $d < 50$ nm 时, 薄膜生长指数 $\beta \approx 0.17$, 而 $d > 50$ nm 后 $\beta \approx 0.45$. 随着 d 增加, 粗糙度指数 α 由 0.24 逐渐增加到 0.69, 且在 $d > 50$ nm 后趋于稳定. Ta 膜的表面动态演化行为揭示了其由小岛聚合结构向连续膜演化的生长过程. 与自阴影等非局域效应引起的非稳定行为不同的是, 当 $d < 50$ nm 时, 薄膜表面动态演化的非稳定行为来源于生长初期的小岛聚合, 表面小岛沿膜面切向的生长优于沿法向的生长. 随着 d 继续增加, 薄膜以连续膜形式生长, 表面动态演化趋于稳定.

关键词: 薄膜, 表面形貌, 生长, 动力学标度

PACC: 7360D, 0630C, 6150C, 7540G

1. 引 言

当膜厚在介观尺度范围内不断减小时, 薄膜材料将表现出与块体材料迥异的微结构与性能特征^[1]. 因此, 近年来引起了人们广泛关注. 为了探究薄膜材料的这种异常行为, 研究者越来越关注其初期生长过程. 随着扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 等技术的发展, 通过观察薄膜表面形貌研究其生长行为的工作得到了深入, 例如, 对薄膜生长初期的原子形核、小岛聚合、连续膜生长等进行直接观察, 并采用简单的粗糙度方法定量描述薄膜生长演化过程等^[2,3]. 但是, 在这些研究中还存在许多亟待解决的问题, 其中之一就是建立更为有效的表面形貌量化表征参数来揭示薄膜的生长行为.

对非平衡态条件下生长的薄膜而言, 其表面形貌通常具有标度特性, 可以用动力学标度理论进行研究. Family 等人^[4]提出了经典的标度公式描述薄膜表面动态演化行为:

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

对上式进行解析得到

$$R_{\text{rms}} \propto t^\beta, \text{ 当 } t/L^{\alpha/\beta} \ll 1 \text{ 时}, \quad (2)$$

$$R_{\text{rms}} \propto L^\alpha, \text{ 当 } t/L^{\alpha/\beta} \gg 1 \text{ 时}, \quad (3)$$

式中 t, L, R_{rms} 分别为薄膜生长时间、系统尺寸、表面均方根粗糙度, 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, $f(x) \propto x^\beta$. α 与 β 分别是粗糙度指数与生长指数, 描述了薄膜表面粗糙度随空间和时间的动态演化行为, 这两个动力学标度参数具有明确的物理含义, 例如, α 值越大表明薄膜局域表面越光滑, β 值越大则表面粗糙度增加速度越快, 反之亦然. 已有的理论与实验研究证实^[5] 相对于传统的粗糙度表征方法, 获取薄膜的表面演化动力学标度参数可以更加深刻地揭示其生长行为细节. 目前, 尽管这一领域的研究工作已有所开展, 但是, 基于这种方法对薄膜生长初期的表面演化及生长行为的研究却非常少.

金属 Ta 因其优异的性能而被广泛应用于抗磨损^[6]、抗腐蚀^[7]与集成电路 Cu 互联的扩散阻挡^[8]等领域. 例如, 作为 Cu 互连的扩散阻挡层, Ta 膜厚度通常在 10—100 nm 量级. 当膜厚处于这一尺度范围, Ta 膜生长初期的表面演化将对其扩散阻挡性能产生重要影响, 进而影响器件的稳定性.

本文采用 AFM 观察膜厚为 15—250 nm 磁控溅射 Ta 膜的表面形貌, 根据动力学标度理论量化表征薄膜表面动态演化行为, 揭示了薄膜由小岛聚合结构向连续膜结构转变的初期生长过程, 并着重探讨

* 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

了小岛聚合阶段薄膜表面动态演化非稳定行为产生的物理机理.

2. 实验方法

用国产 JGP560V 型超高真空磁控溅射设备沉积薄膜. 采用纯度为 99.95% 金属 Ta 为溅射靶材, 衬底材料为精抛光的单晶 Si(111) 基片, 其表面粗糙度小于 0.1 nm. 沉积薄膜前, 将基片分别置于酒精和丙酮中用超声波清洗, 之后通气烘干并立即装入真空室, 采用 Ar 离子清洗数分钟. 薄膜沉积工艺参数如下: 溅射本底真空度 5×10^{-5} Pa, Ar 气流量 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, 溅射气压 0.3 Pa, 溅射功率 100 W, 靶到基片距离 6 cm, 基片温度 500 K, 沉积时间 t 为 3—50 min.

用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察较厚薄膜的断面测定其膜厚, 用 Philips X'Pert PRO SUPER 型 X 射线衍射仪 (XRD) 以小角度扫描模式测定较薄 Ta 膜的膜厚. 对上述两种方法测定的膜厚值进行线性拟合发现, 沉积时间与膜厚呈现较好的线性关系, 并由此确定薄膜的名义膜厚 d .

试样制备完成后立即用 WET-SPM-9500J3 型

AFM 以敲击模式 (tapping mode) 测定薄膜表面形貌, 扫描范围为 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, 分辨率为 512×512 像素. 实验中对同一试样表面的不同区域进行多次测量, 并对实验结果进行平均处理.

3. 结果与讨论

图 1 示出薄膜表面形貌的 AFM 三维图像. 薄膜表面突起的特征尺寸随着沉积时间的增加而逐渐增加, 呈现出动态演化特征. 图 1(a) 为膜厚 $d = 15 \text{ nm}$ 的 Ta 膜的表面形貌, 薄膜表面由不规则几何形态的表面突起构成, 表面突起没有明显的晶粒形态特征. 图 2 示出了对应的 FESEM 表面形貌, 表明薄膜为显著的小岛聚合生长结构. 随着 d 增加至 40 nm, 表面突起逐渐趋于规则, 呈现出显著的晶粒几何形态, 如图 1(b) 所示. 而当 $d > 50 \text{ nm}$ 以后, 薄膜表面均由规则几何形态的突起构成, 形成了具有良好晶粒形态特征的连续膜 (图 1(c) 与 (d)). 可以看出, Ta 膜生长初期是以三维岛状生长模式进行生长, 随后小岛发生聚合形成连续膜. 一般而言, 在 Si 衬底上气相沉积金属薄膜通常会以这种模式进行生长^[9].

图 3 为薄膜的表面均方根粗糙度 R_{rms} 与 d 的关

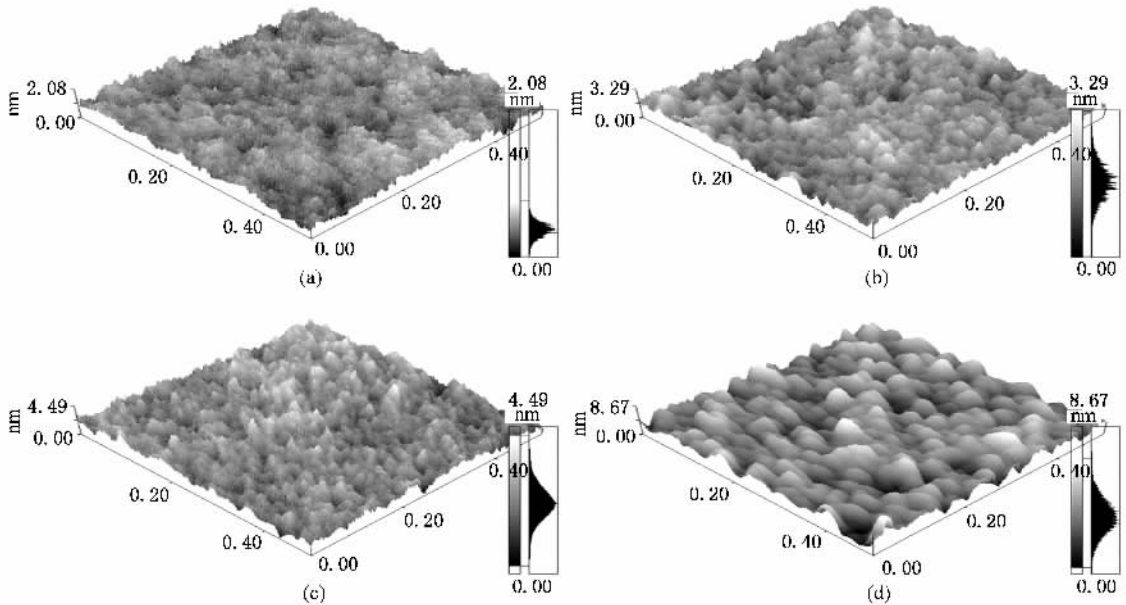


图 1 不同膜厚 Ta 膜表面形貌 (a) 15 nm (b) 40 nm (c) 50 nm (d) 150 nm (横坐标单位 μm)

系曲线. 随着 d 增加, R_{rms} 单调增加, 这归因于表面小岛或晶粒的长大导致了薄膜表面粗糙^[10]. 基于动力学标度理论, 我们进一步量化表征薄膜表面动态演化行为. 根据 (2) 式, 将 R_{rms} 与 d 值 (由于 d 与 t 具

有线性关系) 在双对数坐标下进行线性拟合, 从而得到薄膜生长指数 β (图 3). 薄膜表面动态演化过程由两个阶段构成: 当 $d < 50 \text{ nm}$ 时, $\beta_1 = 0.17 \pm 0.01$; 而当 $d > 50 \text{ nm}$ 时, $\beta_2 = 0.45 \pm 0.05$. 粗糙度指数 α 可

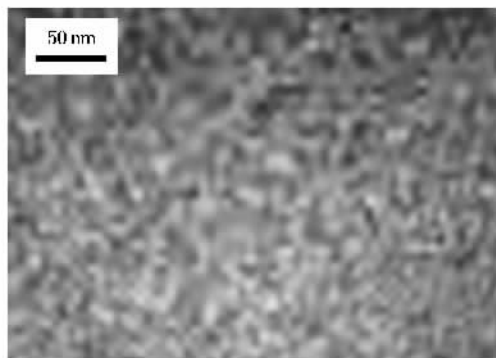


图2 膜厚 $d = 15$ nm 的 Ta 膜 FESEM 表面形貌

以通过计算薄膜表面形貌的高度-高度相关函数 $H(r)$ 来获得^[5],如图4所示.当 $r < \xi$ 时, $H(r)$ 随着 r 的增加而增加,且 $H(r) \propto r^{2\alpha}$,之后,当 r 继续增加时, $H(r)$ 趋于稳定.其中, r , ξ 分别是薄膜表面的横向间距与横向相关长度.因此,在双对数坐标图中计算 $r < \xi$ 时的 $H(r)$ 曲线的斜率 ($\rho = 2\alpha$) 可以得到 α 值(图4内插图).可以看出,随着 d 增加, α 从 0.24 逐渐增加至 0.69,并在 $d > 50$ nm 后, α 趋于稳定.

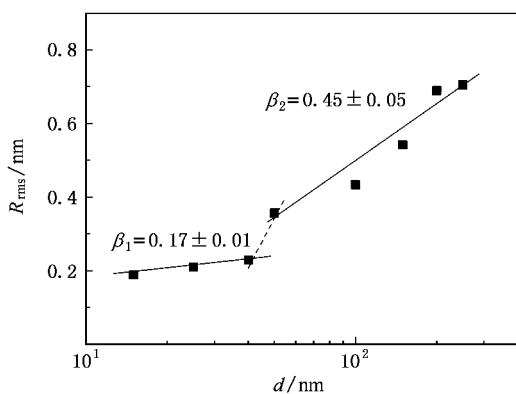


图3 Ta 膜的表面均方根粗糙度 R_{rms} 和生长指数 β 与 d 的关系

对非平衡态条件下生长的薄膜而言,其表面动态演化行为取决于沉积束流随机噪音等粗化机理与表面扩散等平滑机理之间的竞争^[5],当两者达到平衡时,表面演化趋于稳定,相应的动力学标度参数保持恒定.对于 $d > 50$ nm 的连续膜,其 α 值保持不变,薄膜局域表面起伏的几何形态趋于稳定.我们先前的工作^[11]研究了较厚 Ta 膜 ($d > 50$ nm) 的稳态生长行为,证实连续膜的表面动态演化来源于沉积束流噪音与受限制的表面扩散之间的竞争,薄膜生长表现为稳定的晶粒长大过程.而当 $d < 50$ nm 时, α 值不能保持稳定,同时, β 值小于通常的薄膜稳态生长模型预测的值 (0.2—0.5)^[12],薄膜表面动态演化处

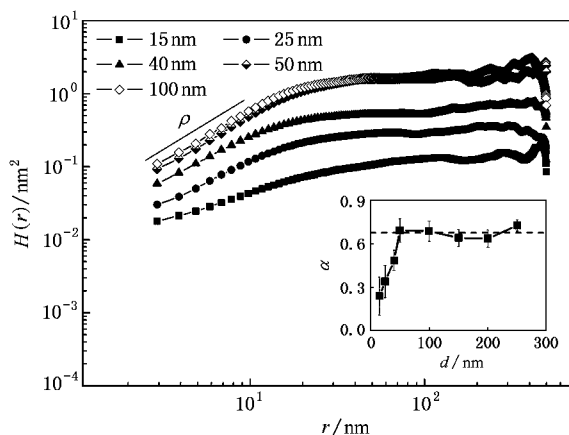


图4 不同膜厚 Ta 膜的高度-高度相关函数 $H(r)$ 与 r 的关系 (内插图为 α 与 d 的关系曲线)

于非稳定状态.结合图1与2,我们不难发现,这种表面动态演化不稳定行为对应于小岛聚合生长阶段.显然, α 与 β 随膜厚的演化趋势揭示了薄膜由小岛聚合结构向连续膜结构生长的演化过程.

鉴于薄膜在小岛聚合生长时产生的这种表面演化非稳定行为,我们进行了如下探讨.

对非平衡态下的薄膜生长而言,自阴影效应^[13]、体扩散^[14]与液相电镀过程中非均匀分布的化学势能场^[15]等非局域效应将会导致薄膜表面动态演化的不稳定行为,薄膜局域表面起伏的几何形态通常随生长过程的进行而不断变化,直至系统最终达到平衡.这种表面起伏的不稳定行为来源于非局域效应影响了薄膜沉积过程中的质量传输方式^[5],使得表面起伏沿膜面切向与法向两个方向的生长速度不再保持稳定^[16].对自阴影的非局域效应而言,在薄膜生长过程中,表面起伏上较高的位置将优先于较低的位置获取沉积粒子,导致表面起伏沿膜面法向的生长增强,而抑止了其沿膜面切向的生长,从而使得表面局域斜率增加,薄膜粗化速度增加^[17].Yu 等人^[18]基于二维弹射沉积模型研究了自阴影效应对表面动态演化行为的影响,发现随着生长过程的进行, α 在 0.57 至 0.35 之间不断变化, β 也异常变大,在 0.52 至 0.64 之间变化.Rechendorff 等人^[19]对倾斜沉积 Ta 膜的实验研究进一步证实了自阴影导致的表面动态演化非稳定行为.除此之外,部分学者也研究了体扩散、非均匀化学势能场等其他非局域效应对薄膜表面演化的影响.这些研究也都证实了表面动态演化的非稳定行为来源于生长过程中质量传输方式的改变,同时,也指出这种非稳定行为通常表现为薄膜表面起伏沿膜面法向的生长优于沿

切向的生长 相应的表面粗化速度得以增强 β 取较大的值 (>0.5).

结合本文研究 我们发现 尽管薄膜在小岛聚合过程中表现出不稳定的表面动态演化行为 但是 表面粗化速度却相对较小 ($\beta \approx 0.17$). 这表明在小岛聚合生长时 薄膜表面动态演化非稳定行为来源于另一种生长方式 即表面小岛沿膜面切向的生长优于沿膜面法向的生长. 目前 文献中对这种生长方式诱导表面动态演化非稳定行为的报道还十分匮乏 这可能是由于大部分的研究者更关注于连续膜生长阶段 而忽视了薄膜生长初期的表面演化. 尽管如此 仍有部分文献指出这一生长方式存在的可能性. Palasantzas 等人^[20]对纳米晶 Cu 膜的研究表明 薄膜表面起伏发生聚合(来自于纳米晶粒的团聚)将导致表面动态演化呈现不稳定行为. Dalakos 等人^[21]研究了薄膜表面再形核机理稳定表面动态演化行为 发现引入阻碍表面起伏法向生长的机理将导致薄膜表面动态演化行为的改变. 这些研究表明 在薄膜生长过程中 抑制薄膜沿法向生长导致的质量传输方式变化 同样可以诱导薄膜表面动态演化非稳定行为.

在小岛聚合生长过程中 随着小岛不断长大 小岛之间开始接触并形成晶界 从表观上合并成一个新的 小岛. 同时 由于晶界的产生而引入了新增的晶界能^[9] 其方向与表面法向相反. 新增的晶界能将驱使表面沉积粒子择优向较低位置的新生晶界处迁移 从而抑制小岛沿法向的生长 进而导致小岛几何形态发生改变. 此外 伴随着小岛聚合长大过程中不断覆盖小岛之间的表面间隙 小岛沿膜面切向的生

长得到相对增强 这些因素共同导致薄膜表面小岛呈现出沿膜面切向比法向更加显著的生长行为 进而使得新聚合小岛的局域表面趋于平滑 α 不断增加 同时 也使得表面粗化速度减缓 β 较小. 这显著区别于自阴影等非局域效应引起的表面动态演化非稳定行为. 值得一提的是 虽然在薄膜生长初期 由于小岛的尺寸较小 严格依赖于几何形态限制的自阴影效应不会起到显著作用^[22] 同时 沉积粒子在表面张力的作用下此时也可能迁移到小岛边缘^[23] 可能减缓小岛沿法向的快速生长. 但是 这种机理并不能诱导小岛沿膜面切向的快速生长^[21]. 可见 小岛聚合生长是导致薄膜表面动态演化非稳定行为的主要物理机理.

4. 结 论

本文基于动力学标度理论研究了磁控溅射 Ta 膜生长初期的表面动态演化行为 结论如下:

(1) 用动力学标度理论量化表征薄膜生长初期的动态演化行为 揭示了薄膜由小岛聚合结构向连续膜结构演化的生长过程. 在小岛聚合生长阶段 生长指数 $\beta \approx 0.17$ 粗糙度指数 α 逐渐增加 在连续膜生长阶段 α 与 β 分别为 0.45 与 0.69.

(2) 在小岛聚合生长阶段 薄膜表面动态演化呈现出不稳定行为. 与自阴影效应等非局域效应导致的非稳定行为不同的是 这种非稳定行为来源于小岛聚合过程中表面小岛沿膜面切向的生长优于沿法向的生长.

- [1] Tanimoto H, Fujiwara K, Mizubayashi H 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 620
- [2] Zhai G J, Yang J S, Chen X B, Wang X S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 215 (in Chinese) [翟光杰、杨建树、陈显邦、王学森 2000 物理学报 **49** 215]
- [3] Thomas L, Jauberteau I, Jauberteau J L, Cinelli M J, Aubreton J, Catherinot A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1634
- [4] Family F, Vicsek T 1985 *J. Phys.* **A 18** L75
- [5] Meakin P 1998 *Fractal, Scaling and Growth Far From Equilibrium* (Cambridge: Cambridge University Press, MA) p20—145
- [6] Gladczuk L, Patel A, Demaree J D, Sosnowski M 2005 *Thin Solid Films* **476** 295
- [7] Chuang J C, Chen M C 1998 *Thin Solid Films* **332** 213
- [8] Loh S W, Zhang D H, Li C Y, Liu R, Wee A T S 2004 *Thin Solid Films* **462** 240
- [9] Smith, Donald L 1995 *Thin Film Deposition: Principles and Practice* (New York: McGraw-Hill) p119
- [10] Lindström T, Isidorsson J, Niklasson G A 2001 *Thin Solid Films* **401** 165
- [11] Yang J J, Xu K W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1110 (in Chinese) [杨吉军、徐可为 2007 物理学报 **56** 1110]
- [12] Barabasi A L, Stanley H E 1995 *Fractal Concepts In Surface Growth* (Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge) p287—289
- [13] Pelliccione M, Karabacak T, Lu T M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 146105
- [14] Huo S, Schwarzacher W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 256
- [15] Hasan N M, Mallett J J, Filho S G S, Pasa A A, Schwarzacher W 2003 *Phys. Rev. B* **67** 081401
- [16] Yim S, Jones T S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 161305

- [17] Auger M A , Vázquez L , Cuerno R , Castro M , Jergel M , Sánchez O 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045436
- [18] Yu J , Amar J G 2002 *Phys. Rev. E* **66** 021603
- [19] Rechendorff K , Hovgaard M B , Chevallier J , Foss M , Besenbacher F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 073105
- [20] Palasantzas G , Koch S A , Hosson J Th M De 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1089
- [21] Dalakos G T , Plawsky J P , Persans P H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205305
- [22] Messier R , Yehoda J E 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 3739
- [23] Freund L B , Suresh S 2003 *Thin Film Materials Stress , Defect Formation and Surface Evolution* (Cambridge : Cambridge University Press) p641—678

Surface dynamic evolution of Ta film growth in the initial stage^{*}

Yang Ji-Jun Xu Ke-Wei[†]

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

(Received 29 November 2006 ; revised manuscript received 2 March 2007)

Abstract

Tantalum thin films with thicknesses varying from 15 to 250 nm were grown on silicon substrates by magnetron sputtering. Surface morphology of the films was investigated by atomic force microscopy. Then the film surface dynamic evolution was analyzed within the framework of dynamic scaling theory. The results show that the growth exponent β is about 0.17 for the films thinner than 50 nm and 0.45 for thicker films. With the increase of film thickness , the roughness exponent α increases from 0.24 to 0.69 and remains constant for the films thicker than 50 nm. The dynamic surface evolution reveals the growth transition from island coalescence to bulk film growth. Surface islands prefer lateral growth to vertical growth during island coalescence.

Keywords : thin film , surface topography , film growth , dynamic scaling

PACC : 7360D , 0630C , 6150C , 7540G

^{*} Project supported by the National Basic Research Program 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