

文章编号: 1004-0609(2003)06-1414-06

离子束辅助沉积铅薄膜晶粒的择优取向^①

江炳尧¹, 任琮欣¹, 郑志宏¹, 柳襄怀¹, 樊会明², 姚刘聪², 李玉涛², 苏小保²

(1. 中国科学院 上海微系统与信息技术研究所离子束重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院 电子学研究所, 北京 100080)

摘 要: 采用离子束辅助沉积方法 (IBAD) 在 Si(111) 衬底上沉积了铅薄膜。实验发现: 在铅膜生长时, 轰击铅膜的 Ar^+ 离子的能量、入射角度和束流密度对薄膜的晶粒取向有很大的影响。当 Ar^+ 离子的能量为 500 eV、入射角为 75° 、束流密度为 0.9 A/m^2 时, 铅膜为 (110) 择优取向。当束流密度大于 1.2 A/m^2 时, 铅膜以 (002)、(100) 混合晶向为主, 而与 Ar^+ 离子的入射角度无关。讨论了铅膜晶粒取向的转变机制, 认为铅膜晶粒的择优取向, 不是单纯地取决于基于沟道效应的溅射机制, 或取决于基于能量极小原理的表面能最小或表面应力最小的面生长较快的机制, 而是影响薄膜生长的各种因素互相竞争、共同作用, 在非平衡态条件下表面能极小化的结果。

关键词: 离子束辅助沉积; 铅膜; 择优取向

中图分类号: O 484

文献标识码: A

在栅控脉冲行波管的 Mo 质或 W 质栅网表面镀上金属铅膜, 抑制行波管中栅极的热电子发射, 已取得显著效果。模拟二极管试验表明: 在 Mo 质或 W 质阴极表面镀上金属铅膜后, 能明显抑制其电子发射能力^[1]。理论分析和实际检测均证明: 就镀层的质量而言, 如致密度、应力, 尤其是薄膜与基底之间的结合力, 以离子束辅助沉积方法为最佳。因此制备大功率长寿命行波管, 采用离子束辅助沉积方法, 在栅网上沉积铅膜最为合适。实验观察到离子束辅助沉积的工艺参数对铅膜晶粒的择优取向有很大的影响。本文作者研究了轰击铅膜的 Ar^+ 离子的能量、入射角度和束流密度对薄膜晶粒取向的影响, 对离子束影响铅膜晶粒择优取向的机理作了探讨, 并与离子束溅射方法沉积铅膜的晶粒取向作了对比和分析。

1 实验

高能离子束辅助沉积设备为美国引进的 EATON Z-200 离子束混合机。该机高真空系统为分子泵加冷凝泵, 本底真空度可达 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。用电子束蒸发金属铅 (纯度 > 99%), 铅蒸气在样品上的沉积速率约为 0.4 nm/s , 并通过石英振荡器进行

精确控制。用能量为 40 keV 的 Xe^+ 离子束对沉积中的铅膜进行辅助轰击, Xe^+ 离子的束流密度约为 0.19 A/m^2 , 由一个法拉第杯测定。实验设备的工作示意图如图 1 所示。

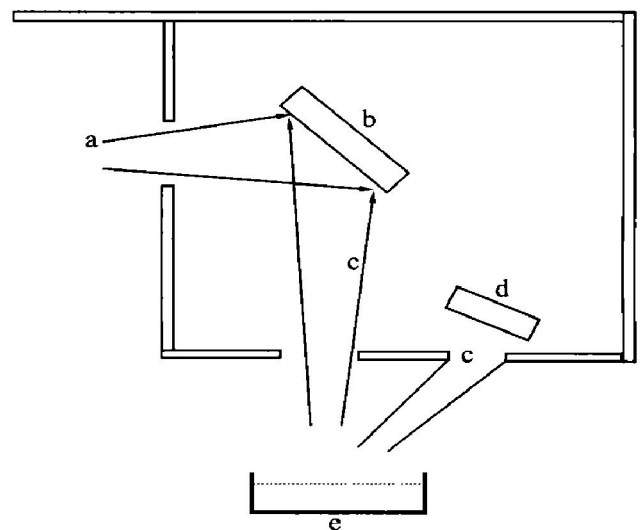


图 1 高能离子束辅助沉积设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of high energy ion beam assisted deposition system

a— Xe^+ ion beam; b—Sample; c—Hf vapor;
d—Thickness monitor; e—Electron beam evaporator

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目 (G2000067207-2); 中国科学院电子学研究所基金资助项目 (3109-07)

收稿日期: 2002-12-16; 修订日期: 2003-03-14

作者简介: 江炳尧 (1947-), 男, 助理研究员。

通讯联系人: 江炳尧, 电话: 021-62511070, 传真: +86-21-62513510; E-mail: cxren@itsvr.sim.ac.cn

实验样品的衬底材料为集成电路所用的抛光 Si (111) 片, 在沉积钪膜前用 Xe^+ 离子束进行轰击清洗, 以去除 Si 片表面吸附的气体, 并同时使 Si 片表面结构无定形化, 以免 Si 片表面的晶格结构影响钪膜的生成。由于轰击钪膜的 Xe^+ 离子对钪膜有溅射作用, 钪膜的实际沉积速率约为 0.3 nm/s 。钪膜的厚度控制在 400 nm 左右。

低能离子束辅助沉积在本所自制的低能离子束混合机上进行。该机高真空系统为分子泵, 本底真空度为 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。用能量为 1.2 keV 的 Ar^+ 离子束轰击金属钪靶(纯度 $> 99\%$), 束流密度约为 6.28 A/m^2 , 被溅射出来的钪原子在样品上的沉积速率约为 0.15 nm/s , 同时用能量为 500 eV 的 Ar^+ 离子束对沉积中的钪膜进行辅助轰击, Ar^+ 离子的束流密度约为 0.9 A/m^2 。由于轰击钪膜的 Ar^+ 离子的溅射作用, 钪膜的实际沉积速率约为 0.10 nm/s , 钪膜的厚度也控制在 400 nm 左右。在沉积钪膜前对样品的衬底 Si 片, 用 Ar^+ 离子束进行轰击清洗, 因 Ar^+ 离子的能量较低, 工艺参数略有不同。实验设备的工作示意图如图 2 所示。

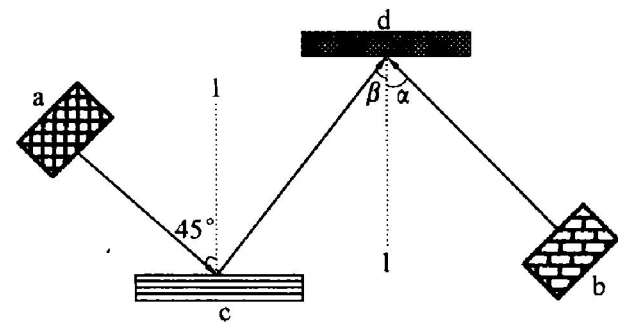


图 2 低能离子束辅助沉积设备的工作示意图

Fig. 2 Schematic diagram of low energy ion beam assisted deposition system

a—Sputtering ion source;
b—Bombardment ion source;
c—Hf target; d—Sample; l—Normal line;
 α —Incidence angle of Ar^+ ions;
 β —Incidence angle of sputtered Hf atoms

离子束溅射方法沉积钪膜, 是在低能离子束混合机的离子束溅射装置上进行。在沉积钪膜前对衬底 Si 片进行离子束轰击清洗, 处理过程同上, 以免钪膜脱落。

为了保证 X 射线衍射 (XRD) 对钪膜晶向分析的一致性, 实验所用的 Si (111) 衬底, 是由 1 片 4 英寸长 (10.16 cm) Si (111) 片划分而得, 以保证 Si (111) 衬底的晶向基本一致。同时在每次 X 射线衍射测量时都对准其 (111) 晶向, 以确保测量条件的

一致性。X 射线衍射仪为德国西门子 D-500 型仪器, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

实验观察到离子束辅助沉积的工艺参数对钪膜晶粒的取向有很大的影响。图 3(a) 所示为纯金属钪材料(熔融材料)的 X 射线衍射谱, 图中 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 等晶面的衍射峰表明钪材料呈多晶随机取向结构。

离子束溅射方法沉积钪膜的实验参数为: 用能量为 1200 eV Ar^+ 离子束轰击纯度为 99.5% 的金属钪靶, Ar^+ 离子对钪靶的入射角(离子的入射方向与钪靶表面法线方向的夹角)为 45° , 束流密度约为 6.28 A/m^2 , 被溅射出来的钪原子飞向 Si 衬底的方向与 Si 衬底的法线方向夹角 β 也为 45° (平均值), 如图 2 所示。钪膜的沉积速率约为 0.15 nm/s 。图 3(b) 所示为 Ar^+ 离子束溅射方法在 Si (111) 衬底上沉积钪膜的 X 射线衍射谱, 该谱与纯金属钪材料的有很大的不同, 只有一个微弱的 (110) 面的衍射峰, 表明钪膜晶粒呈微弱的择优取向。

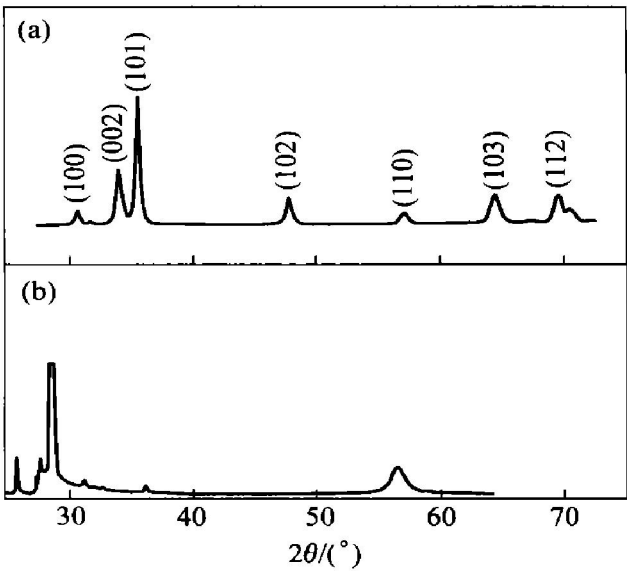


图 3 纯金属钪材料和 Ar^+ 离子束溅射方法沉积钪膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of pure Hf material and Hf films deposited on Si(111) substrates by sputtering method

(a) — Pure Hf material;
(b) —Hf films deposited by sputtering method

若在离子束溅射沉积钪膜的同时(离子束溅射的实验参数同上), 采用低能 Ar^+ 离子束轰击正在

沉积中的铅膜,即低能离子束辅助沉积,铅膜的晶粒取向又有所不同。若辅助轰击的 Ar^+ 离子的能量为 500 eV,入射角 α 为 0° , (在本实验设备中,由于轰击离子源是固定的,用数字式电子水平仪精确调节样品架的水平倾斜角,可精确控制 Ar^+ 离子的入射角), Ar^+ 离子的束流密度约为 0.9 A/m^2 , 在 Si(111) 衬底上所沉积的铅膜的 X 射线衍射谱,如图 4 中曲线(d)所示。微弱的(110)面衍射峰消失了,铅膜呈微弱的(002)择优取向。

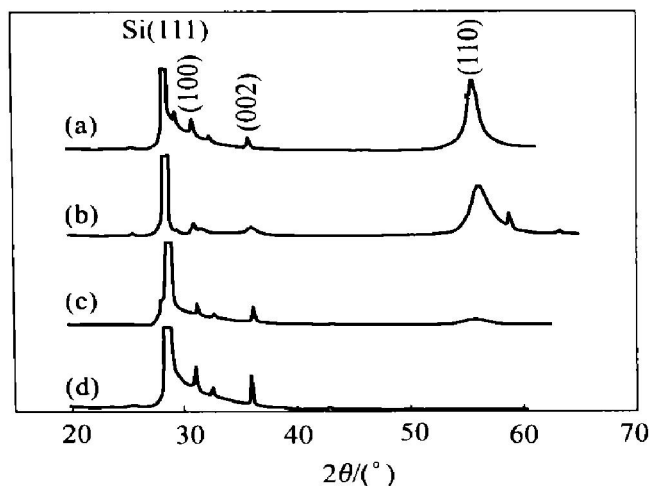


图 4 Si(111) 衬底上不同 Ar^+ 离子入射角时低能离子束辅助沉积铅膜的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of low energy IBAD Hf films deposited on Si (111) substrates with 500 eV Ar^+ ions, 0.9 A/m^2 current density and different incidence angles (a) -75° ; (b) -60° ; (c) -45° ; (d) -0°

若保持离子束溅射及辅助轰击的实验条件,只将辅助轰击的 Ar^+ 离子入射角从 0° 增大到 45° , 铅膜的 X 射线衍射谱将重现一个微弱的(110)面衍射峰;入射角增大到 60° , (110)面衍射峰的强度相应上升;当入射角增大到 75° 时, (110)面衍射峰的强度达到极大值,如图 4(a)所示,铅膜呈(110)择优取向。

若保持辅助轰击 Ar^+ 离子的入射角为 75° , 而束流密度从 0.6 A/m^2 逐步增大到 1.8 A/m^2 , (110)面衍射峰的强度从小变大再变小。可见铅膜晶粒的择优取向不仅与辅助轰击的 Ar^+ 离子的入射角有关,还与轰击铅膜的 Ar^+ 离子的束流密度相关,如图 5 所示。

对离子束轰击下薄膜中晶粒择优生长的解释,有基于沟道效应的溅射理论^[2, 3]、再结晶理论^[4]和能量极小原理^[5-7]。基于沟道效应的溅射理论认为:薄膜中低指数轴沟道对准离子入射方向的晶粒,由

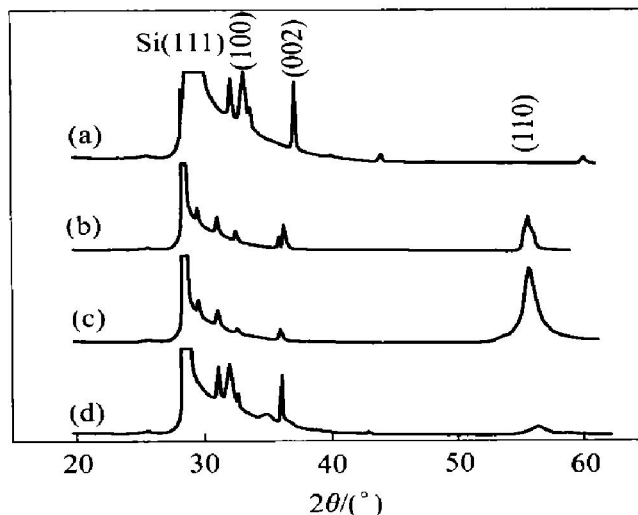


图 5 不同束流密度时低能离子束辅助沉积铅膜的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of low energy IBAD Hf films deposited on Si (111) substrates with 500 eV Ar^+ ions, 75° incidence angles and different current densities

(a) -1.8 A/m^2 ; (b) -1.2 A/m^2 ;
(c) -0.9 A/m^2 ; (d) -0.6 A/m^2

于沟道效应其溅射率较其它晶粒小,生长较快,因此数量占优;而其它的晶粒由于其溅射率较大,生长受到抑制,最终被生长较快的晶粒替代。从另一角度看,溅射率最低的晶面相对于溅射率较高的晶面,生长速度较快,薄膜生长到一定厚度后,生长速度较快的晶面将占据薄膜的大部分表面;因此生长较快的晶面择优。能量极小原理认为:表面能最小或表面应力最小的面将择优生长,也就是薄膜晶粒的某个晶面的表面能最小,该晶面择优生长。即在平衡态条件下,某个晶面的表面能最小。再结晶理论一般适用于解释高能离子束辅助沉积时(轰击离子的能量大于 30 keV)薄膜的择优生长。对于离子束辅助沉积,一般认为薄膜晶粒的取向决定于影响薄膜生长的各种因素的互相竞争,哪个因素占优,晶粒就按那个因素控制的方式生长。

本研究采用 Monte Carlo 方法模拟了低能 Ar^+ 离子注入单晶铅所引起的级联碰撞过程^[8, 9],求得 Ar^+ 离子入射单晶铅低指数晶面的溅射率和沉积的能量,如表 1 所示。

表 1 中, α 为离子的入射角, D 为原子面密度, R_p 为入射离子的投影射程, ΔR_p 为入射离子的标准偏差, Y 为铅材料的溅射率, E 为入射离子的平均沉积能量。在离子入射角增大时,由于反射效应,反射离开靶表面的离子增多,离子的平均沉积能量下降。

表 1 500 eV Ar⁺ 离子入射单晶钪时低指数晶面的溅射率和淀积能量

Table 1 Sputtering yields and deposited energy of low index plane of Hf crystal at 500 eV Ar ⁺ ion incidence						
$\alpha / (^{\circ})$	Index	D / nm^{-2}	R_p / nm	$\Delta R_p / \text{nm}$	Y	E / eV
0	(001)	11.0312	0.5044	0.5684	0.8801	457.39
	(100)	6.1851	0.4935	0.5770	0.9474	462.11
	(110)	7.1420	0.5148	0.5692	0.8085	458.39
75	(001)	11.3012	0.3018	0.1899	1.1083	264.34
	(100)	6.1851	0.3103	0.1906	1.035	256.34
	(110)	7.1420	0.2876	0.1867	1.1125	271.64

从表 1 可知: 当 Ar⁺ 离子的入射角为 0° 时, (110) 面的溅射率最小, 但是钪膜却呈微弱的(002) 择优取向; 当 Ar⁺ 离子的入射角为 75° 时, (110) 面的溅射率为最大, 但是钪膜却呈(110) 择优取向, 明显不符合基于沟道效应的溅射理论, 钪为六方晶体结构, (001) 面的表面能最小; 当入射角为 0° 时, 钪膜呈(001) 面择优生长, 符合能量极小原理; 当入射角为 75° 时, 钪膜却呈(110) 择优生长, 比较难以解释。关于此可参阅 Navarro 等^[10, 11] 用射频溅射定向沉积方法制备高度择优取向 AlN 薄膜的报道。

在离子束辅助沉积中, 荷能离子对沉积膜的轰击引起大量原子的位移, 造成严重的晶体损伤。此外, 荷能离子对沉积膜的轰击, 将其大量的动能淀积在沉积膜的表面, 使膜的表面温度升高, 薄膜表面大量的原子都具有一定的动能, 退火作用也就相当强劲, 极大地增强了晶体恢复损伤的能力。若入射离子对晶体的损伤速率超过了晶体恢复损伤的速率, 沉积薄膜将呈无定形结构。若晶体恢复损伤的速率超过了入射离子对晶体的损伤速率, 抵消了离子对晶体溅射率各向异性, 离子对不同晶面溅射率的差异也就无足轻重, 基于沟道效应的离子束轰击诱导薄膜定向生长的作用也就随之消失。

从表 1 可知: Ar⁺ 离子对各种晶面溅射率的差异太小, 不足影响各种晶面的生长速率, 也就对晶粒的择优生长不起主导作用。

离子束溅射方法沉积的钪膜晶粒, 呈微弱的(110) 择优取向。考虑到离子束溅射沉积的钪原子具有 0.1~20 eV 的能量, 可能在该条件下, 晶粒的(110) 面, 生长较快, 因此钪膜晶粒呈微弱的(110) 择优取向。若在钪膜生长的同时引入 Ar⁺ 离子束辅助轰击, 当 Ar⁺ 离子的入射角为 0° 时, 由于晶体恢复损伤的速率大于 Ar⁺ 离子对晶体的损伤速率, (001) 面的表面能最小, 因此钪膜呈(001) 择优取向; 当 Ar⁺ 离子的入射角为 75° 时, 由于离子入射

角的增大, 而轰击 Ar⁺ 离子的总束流值保持为 3 mA, 在钪膜表面的实际 Ar⁺ 离子束流密度仅为 0° 入射时的 1/4, 同时由于 Ar⁺ 离子的射程($R_p + \Delta R_p$) 大为减小, 离子沉积的动能也很大程度地减少, 而且集中在钪膜表面极浅的区域(见表 1)。Ar⁺ 离子对钪膜的损伤减小一半, 对钪膜晶粒择优取向生长的直接影响不大^[12, 13]。离子的动能沉积在钪膜表面极浅的区域, 可能只起到了加速(110) 面生长的作用(类似外延生长), 因此钪膜呈(110) 面择优取向。Ar⁺ 离子的入射角为 75° 时, 其射程小于 60° 时的射程, 能量更集中, 因此入射角为 75° 时, 钪膜(110) 面择优取向的程度优于 60°。但是当 Ar⁺ 离子的束流密度超过 0.9 A/m² 之后, Ar⁺ 离子对钪膜的损伤增大, 离子沉积的能量增大, 使膜的表面温度大大升高, 导致(001) 和(100) 晶面的生长速率超过了(110) 晶面的生长速率, (110) 晶面的 X 射线衍射峰随之消失(见图 5)。

考虑到 Ar⁺ 离子的入射角增大后, 在样品表面实际束流密度的减小, 因此以 0° 入射作为对比, 结果见图 6。从图 6 可见: 束流密度从小至大, 钪膜的 X 射线衍射谱非常类似, 钪膜呈(002) 择优生长。在束流密度很小的情况下, 钪膜呈(002) 择优生长, 与 75° 入射时截然不同, 这说明表面能极小不是唯一决定因素。钪膜晶粒的择优取向不是单纯地取决于基于沟道效应的溅射机制, 或取决于基于能量极小原理的表面能最小或表面应力最小的面生长较快的机制, 而是影响薄膜生长的各种因素互相竞争和共同作用。在离子轰击作用下, 离子不断沉积大量的能量, 导致薄膜表面大量的原子处于运动、振动状态, 有可能改变各种晶面的表面能, 从而改变各种晶面的生长速率, 某个晶面的表面能最小, 该晶面将择优生长。因此可以认为, 钪膜晶粒的择优取向是非平衡态条件下表面能极小化的结果。

为了提高钪膜与基底的粘附力, 可采用高能离子束辅助方法沉积钪膜, 即用电子束蒸发钪材料,

同时用高能氩离子束(40~ 50 keV) 辅助轰击钨膜。图 7 所示为在 Si(111) 衬底上制备的钨膜的 X 射线衍射谱。

由图 7 可知: 高能、低能离子束辅助沉积钨膜的 X 射线衍射谱非常类似, 高能离子的轰击对钨膜的损伤非常严重, 但是钨膜仍呈(002)、(100) 混合晶向生长, 可见退火作用非常强劲。

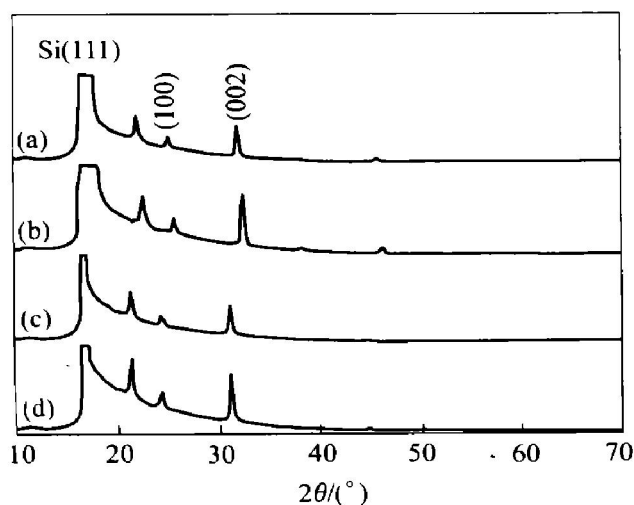


图 6 不同电流密度时低能离子束辅助沉积钨膜的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of low energy IBAD Hf films deposited on Si (111) substrates with 500 eV Ar^+ ions, 0° incidence angles and different current densities

(a) -0.9 A/m^2 ; (b) -0.48 A/m^2 ;
(c) -0.36 A/m^2 ; (d) -0.18 A/m^2

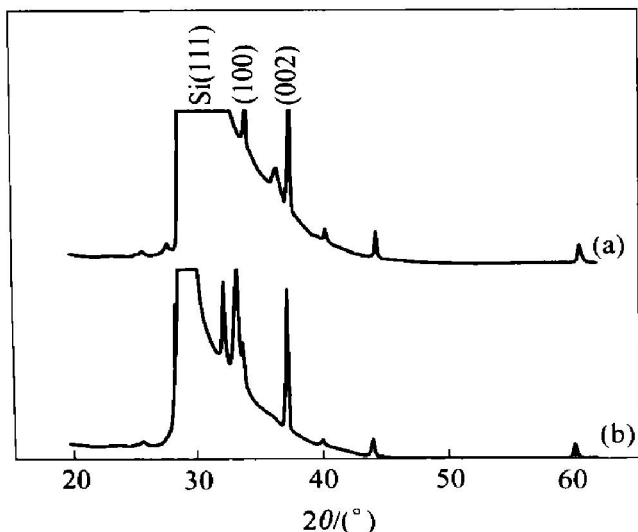


图 7 高能(a)和低能(b)离子束辅助沉积钨膜的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of Hf films on Si(111) substrate deposited by IBAD with high energy(a) and low energy(b)

3 结论

离子束辅助沉积 (IBAD) 方法在 Si(111) 衬底上沉积钨膜时, 轰击钨膜的离子的能量、入射角度和束流密度对薄膜的晶粒取向有大的影响。当辅助轰击 Ar^+ 离子的能量为 500 eV、入射角为 75° 、束流密度为 0.9 A/m^2 时, 钨膜为(110) 择优取向。当束流密度大于 1.2 A/m^2 时, 钨膜以(002)、(100) 混合晶向为主, 而与 Ar^+ 离子的入射角度无关。钨膜晶粒的择优取向不是单纯取决于基于沟道效应的溅射机制, 或基于能量极小原理的表面能最小或表面应力最小的面生长较快的机制, 而是影响薄膜生长的各种因素互相竞争和共同作用在非平衡态条件下表面能极小化的结果。总之, 离子束辅助沉积在总体上是一个非平衡态过程, 可以打破在平衡态条件下薄膜生长的一般规律。

致谢: 上海市计量测试技术研究院张龙生老师在 X 射线衍射测量和分析方面给予了具体的指导和帮助, 在此表示衷心感谢!

REFERENCES

- [1] Bradley R M, Harper J M E, Smith D A. Theory of thin film orientation by ion bombardment during deposition[J]. J Appl Phys, 1986, 60(12): 4160-4164.
- [2] Bradley R M, Harper J M E, Smith D A. Summary abstract: theory of thin film orientation by ion bombardment during deposition[J]. J Vac Sci Technol A, 1987, 5(4): 1792-1793.
- [3] Dobrev D. Ion beam induced texture formation in vacuum condensed thin metal films[J]. Thin Solid Films, 1982, 92(1-2): 41-53.
- [4] Ensinger W. Growth of thin films with preferential crystallographic orientation by ion bombardment during deposition[J]. Surf Coat Technol, 1994, 65(1-3): 90-105.
- [5] Smidt F A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films[J]. Inter Mater Rev, 1990, 35(2): 61-128.
- [6] Oh U C, Je J H. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films[J]. J Appl Phys, 1993, 74(3): 1692-1696.
- [7] Biesack J P, Haggmark L G. A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets[J]. Nucl Instr and Meth, 1980, 174(1-2): 257-269.

- [8] Ziegler J F. Ion Implantation Science and Technology (2nd Ed)[M]. Washington: Academic Press, 1988. 3 - 61.
- [9] Ziegler J F. Ion Implantation Science and Technology [M]. London: Academic Press, 1984. 3 - 61.
- [10] Navarro A R, Rivera W O, Ruiz J M, et al. Preparation of highly oriented polycrystalline AlN thin films deposited on glass at oblique angle incidence[J]. J Mater Res, 1997, 12(7): 1689 - 1692.
- [11] Navarro A R, Rivera W O, Ruiz J M, et al. Development of preferred orientation in polycrystalline AlN thin films deposited by sputtering system at low temperature [J]. J Mater Res, 1997, 12(7): 1850 - 1855.
- [12] Parmigiani F, Kay E, Huang T C, et al. Optical and electrical properties of thin silver films growth under ion bombardment [J]. Phys Rev B, Condensed Matter, 1986, 33(2): 879 - 888.
- [13] Ziemann P, Kay E. Correlation between the ion bombardment during film growth of Pd films and their structure and electrical properties[J]. J Vac Sci Technol A, 1983, 1(2): 512 - 516.

Preferred crystal orientation of Hf films prepared by ion beam assisted deposition

JIANG Bing-yao¹, REN Cong-xin¹, ZHENG Zhi-hong¹, LIU Xiang-huai¹,
FAN Hui-ming², YAO Li-cong², LI Yu-tao², SU Xiao-bao²

(1. Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
2. Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Hf films were synthesized by ion beam assisted deposition (IBAD). The influence of ion bombardment during deposition on the preferred orientation of films was studied. Hf film grains exhibit preferred (110) orientation when the growing film is bombarded by 500 eV Ar⁺ ions at an incident angle of 75° and a current density of 0.9 A/m². When the current density is beyond 1.2 A/m², the Hf films exhibit mixed (002) and (100) orientation and which is not concerned with the ion incident angle. The reason for the preferred orientation of Hf film was discussed. It is considered that the preferred orientation of Hf films does not simply depend on the channeling effects of ions, or the grain surface energy, but it is the result of mutual competition and actions of several factors, which influences the crystallographic orientation of thin films in the non-equilibrium growth conditions.

Key words: ion beam assisted deposition (IBAD); Hf film; preferred orientation

(编辑 龙怀中)