

Cu 膜的光学特性尺寸效应及最小连续膜厚研究*

范 平^{1,2} 邵建达² 易 葵² 齐红基² 范正修²

(1 深圳大学理学院应用物理系, 广东深圳 518060)

(2 中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研发中心, 上海 201800)

摘 要 采用离子束溅射在 K9 玻璃基底上沉积了不同厚度的 Cu 膜, 利用 Lambda-900 分光光度计, 测量了波长为 310 nm 到 1300 nm 范围内 Cu 膜的反射率和透射率. 选定波长为 310、350、400、430、550、632、800、1200 nm 时对薄膜的反射率、透射率和吸收率随膜厚变化的关系进行研究. 同时, 对 Cu 膜的光学常量也进行了讨论. 结果显示, Cu 膜的光学特性都有明显的尺寸效应. 将波长为 550 nm 时的反射率和透射率随 Cu 膜厚度变化关系的交点对应厚度作为特征厚度, 该厚度可认为是金属 Cu 膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚. 根据这一特征判据, 离子束溅射沉积 Cu 膜样品的最小连续膜厚为 33 nm. 利用原子力显微镜观测了膜厚在特征厚度附近时 Cu 膜的表面形貌.

关键词 薄膜物理学; 光学特性; 尺寸效应; Cu 膜; 最小连续膜厚

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A

0 引言

Cu 在低维金属材料中使用较多, 如 Cu 是软 X 射线多层膜中金属层薄膜的常用材料^[1], 也是巨磁电阻多层薄膜常见的组元材料. 近年, 由于 Cu 金属膜具有较高的抗电迁移能力和高电导率而作为互连部分被广泛应用于集成电路和微电子仪器, 在极紫外光滤光片和望远镜反射层等方面也有广泛应用^[2~5]. 不少文献对 Cu 膜的光学和电学性能进行了研究^[4~6]. 不连续金属薄膜将导致薄膜表面质量的下降, 从而对多层膜的光学特性产生破坏性的影响^[7~9]. 已有实验结果表明^[8], 在短波段软 X 射线多层膜所要求的最优化设计金属层薄膜厚度范围内, 至今尚未能发现有沉积方法使某种材料呈现良好的连续薄膜特性. 金属膜层的不连续问题是沉积短波段软 X 射线多层膜反射镜的一个十分关键的问题. 对于金属薄膜最小连续膜厚的研究, 文献^[10]中提出用在 $R_0 d^2$ (R_0 是薄膜方块电阻, d 是膜厚) 随 d 变化关系曲线的极小值对应的膜厚 d_{\min} 来标识金属薄膜从不连续膜转入连续膜. 文献^[11, 12]应用数字图象处理薄膜的透射电子显微镜 (TEM) 结果的方法研究金属的最小连续膜厚. 但是, 要得到 $R_0 d^2$ (或 ρd , ρ 是薄膜电阻率) 随 d 变化关系曲线的极小值, 则对 R_0 在 d 较薄时的测量准确度要求甚高, 要求厚度间隔要小, 利用 TEM、原子力显微镜

(AFM) 也有一定的困难^[4~6]. 本文在文献^[13, 14]中对金属 Co 和 Mo 薄膜的连续性讨论的基础上, 提出了最小连续膜厚的光学特性特征判据, 得到了金属 Co 和 Mo 薄膜的最小连续膜厚. 为了更好地应用金属 Cu 膜, 本文对金属 Cu 薄膜的光学特性尺寸效应及最小连续膜厚进行研究.

离子束溅射沉积工艺与热蒸发相比, 具有溅射所得的粒子能量较高, 成膜质量好等优点. 而且由于其薄膜的沉积速率可以控制到较慢的状态, 易于监控整个沉积过程, 这使得它在薄膜的许多基础研究中, 诸如岛状态生长、低损耗薄膜的沉积等研究中, 以及在优质超薄膜的沉积中成为一个十分理想的成膜手段^[15~17]. 本文对离子束溅射沉积的不同厚度 Cu 膜, 从波长为 310 nm 到 1300 nm 范围测量反射率和透射率. 选定不同波长时对薄膜的反射率、透射率和吸收率随膜厚变化的关系进行研究. 提出将波长为 550 nm 时的反射率和透射率随 Cu 膜厚度变化关系的交点对应厚度作为特征厚度, 该厚度可认为是 Cu 膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚.

1 实验过程

在离子束溅射镀膜真空室中安装一个离子束枪. 离子束以 60° 的入射角轰击靶材的表面, 基片则位于靶材表面的正上方, 以尽量避免二次电子等可能带来的影响. 离子枪采用鞍形场型离子枪, 工作气体是氩气, 枪体采用水冷. 靶与基片之间设置一挡板, 挡板由步进电机控制, 沉积过程的开始与结束由挡板的启合为标志. 沉积时的本底真空为 $2.9 \times$

* 国家 863 计划 (2004AA847060) 和深圳市科技计划 (200319) 资助

Tel: 0755-26536021 Email: fanping@szu.edu.cn

收稿日期: 2005-07-06

10^{-3} Pa, 溅射过程中的 Ar 气压力为 2.4×10^{-2} Pa. 靶材采用纯 Cu 材料. 基底采用厚度为 1 mm、直径为 30 mm 的 K9 玻璃, 其清洗采用超声波化学清洗法, 镀膜时基片温度为室温. 实验中离子束沉积功率工艺参量分别为: 灯丝 5V、9A, 阳极 61V、1.1A, 加速栅 40V、23 mA, 屏栅 500V、50 mA, 中和器 7A. 沉积速率是 0.09 nm/s, 由测得的厚度除以时间来确定. 定标样品厚度的测量采用 Alpha-Step 500 台阶仪, 该仪器标定的纵向分辨率为 0.5 nm.

利用 Lambda-900 分光光度计, 对不同厚度的 Cu 膜从波长为 310 nm 到 1300 nm 范围垂直入射光测量了反射率和透射率.

2 结果与分析

图 1(a) 和 (b) 是 K9 玻璃基底和厚度分别为 10.9、21.8、32.8、43.7、65.5、81.9、109.2、300.3 nm 的 Cu 膜对波长在 310 nm 到 1300 nm 的范围内的反射率曲线和透射率曲线. 图中可以看到, 在 Cu 膜很薄时, 随着膜厚的增加 Cu 膜对各波长的反射率逐渐增大、透射率逐渐减少. 对同一厚度膜随波长变化的反射率曲线形状、透射率曲线形状与 K9 玻璃基底随波长变化的反射率曲线形状、透射率曲线形状逐渐不同; 一定厚度时, Cu 膜随波长变化的反射曲线形状、透射曲线形状与 K9 玻璃基底的随波长变化反射曲线形状、透射曲线形状完全不同; 一定厚度后, Cu 膜对各波长的反射曲线、透射曲线将不随金属薄膜厚度的增加而变化. 图中在波长 550 nm 到 630 nm 之间出现特殊拐点, 这是由于 Cu 的带内跃迁引起的^[18]. 根据单层金属薄膜在波长一定时的反射率和透射率随膜厚变化关系^[19], 考虑基片的影响, 与实验得到的单层金属薄膜在波长一定时的反射率和透射率随膜厚变化关系进行计算机拟合, 可以得到不同厚度时金属薄膜的光学常量 n 、 k . 理论公式是假定金属膜层是平行平板, 实际上薄膜较薄时这个假定已不成立, 得到的薄膜光学常量仅是等效薄膜光学常量, 对应的为名义厚度. 图 2 是波长为 550 nm 时 Cu 膜的光学常量 n 、 k 随膜厚变化的关系曲线. 薄膜的光学常量的变化反映薄膜结构的变化. 图 2 中可以看到, 膜厚在 100 nm 以上时, 光学常量 n 、 k 已趋于一定值, 很明显, 这时 Cu 膜已是均匀连续膜. 不连续膜和初始连续膜的等效光学常量与均匀连续膜的光学常量不同, 并且光学常量的变化从典型非金属性 n 、 k 值(高 n 值、低 k 值)的材料膜层到典型金属性 n 、 k 值(低 n 值、高 k 值)的材料膜层. 这说明在薄膜生长过程中物理性能经历了介质状态、过渡状态和金属状态三个阶段^[13,14].

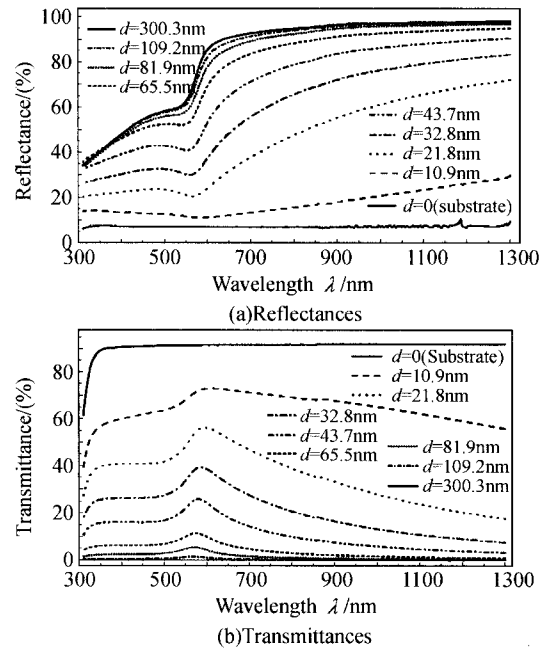


图 1 基底和不同厚度 Cu 膜波长在 310 nm 到 1300 nm 的反射率和透射率曲线
Fig. 1 The reflectances and transmittances of the substrate and Cu films with different thickness in the wavelength range from 310 nm to 1300 nm

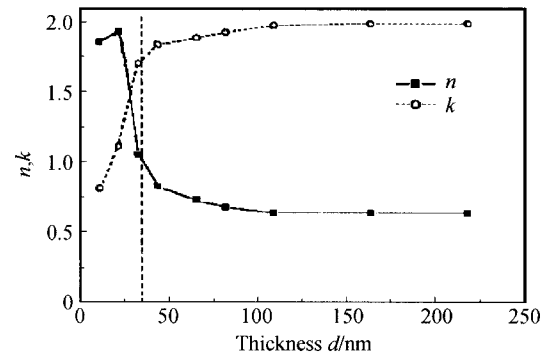


图 2 Cu 膜的光学常量 n 、 k 随薄膜厚度变化的关系曲线
Fig. 2 Relationships between optical constants and thickness of the Cu film

Cu 膜的生长经历了膜结构由不连续膜到连续膜的三个阶段: 岛状膜、网状膜、连续膜^[10~12]. 图 3 (a)、(b) 和 (c) 是选取波长为 310 nm、350 nm、400 nm、430 nm、550 nm、632 nm、800 nm、1200 nm 时对 Cu 膜的反射率、透射率和吸收率随薄膜厚度 d 变化的关系. 吸收率由 $A=1-R-T$ 得出 (A 为吸收率, R 为反射率, T 为透射率). 从实验曲线可以看到: 1) d 在 10 nm~32 nm 左右时, 随金属薄膜厚度增加反射率增长速度较快, 透射率快速降低且在红光和近红外范围降低得更快, 吸收率较高, Cu 膜处在网状膜阶段; 2) d 在 32 nm~65 nm 左右时, 随金属薄膜厚度增加反射率和透射率变化趋于平缓, 在红光和近红外范围反射较大, 出现透射率较快趋于零, 如 1200 nm 时, d 为 65 nm 左右已趋于零. 短波长光的吸收率较大, 长波长光吸收率较小但出现极大值, 之后则随金属薄膜厚度的增加吸收率逐渐减少, 薄

膜进入连续膜初始阶段;3) $d > 65$ nm时,Cu膜的反射率从长波长到短波长光波先后趋于一定值,透射率则不同波长情况不同,但都趋于零,即不随金属薄膜厚度的增加而变化,Cu膜进入均匀连续膜阶段.从图3(a)可以看到 $\lambda = 400$ nm时膜厚 d 约65 nm左右反射率已趋于一定值;4)随金属薄膜厚

度的增加,吸收率在30 nm附近出现吸收峰或拐点,在80 nm附近出现另一拐点.从图3(c)可以看到 $\lambda = 550$ nm时膜厚 d 约30 nm左右吸收率已趋于一定值, $\lambda > 550$ nm的可见光范围吸收率出现极大值.以上实验结果显示,Cu膜的光学特性有明显的尺寸效应.

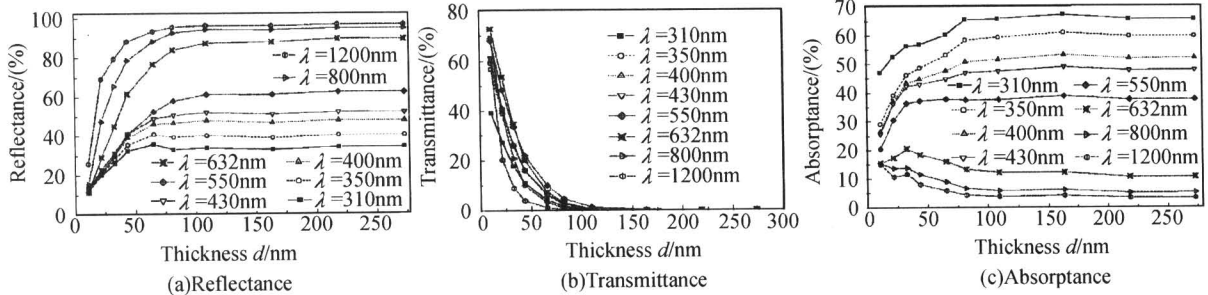


图3 不同波长光对Cu膜的反射率、透射率和吸收率随薄膜厚度变化的关系
Fig. 3 Relationships between reflectance, transmittance, absorbance and thickness of Cu films at different wavelengths

如同金属Co膜和金属Mo膜^[13,14],可以看到,如果对Cu膜在可见光范围同一波长时的反射率和透射率随薄膜厚度变化关系的实验结果曲线作于同一图上,发现反射率曲线与透射率曲线都有一个交点,交点都处在网状膜与连续膜的过渡阶段.不同波长时的交点对应的厚度基本接近(32 nm附近).图4是利用四电极法测量Cu膜的电阻率而得到的 ρd 随 d 变化关系曲线,可以看到 ρd 极小值对应的膜厚 d_{min} 可能在25~40 nm之间.因此,可以取550 nm这一特定光波交点对应的厚度作为特征厚度 d_0 (约33 nm,如图5).该特征厚度可认为是金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚.从图3(c)中可以看到,当 $d > d_0$ 时, $\lambda = 550$ nm时的吸收率已趋于一定值.从图2可知,当 $d < d_0$ 时,折射率 n 随薄膜厚度增大从急剧增大到急剧减少,当中有一个极大值;消光系数 k 随薄膜厚度增大而急剧增大.当 $d > d_0$ 时,折射率 n 随薄膜厚度增大缓慢减少,一定厚度时,趋于一定值;消光系数 k 随薄膜厚度增大缓慢增大,一定厚度时,趋于一定值.Cu薄

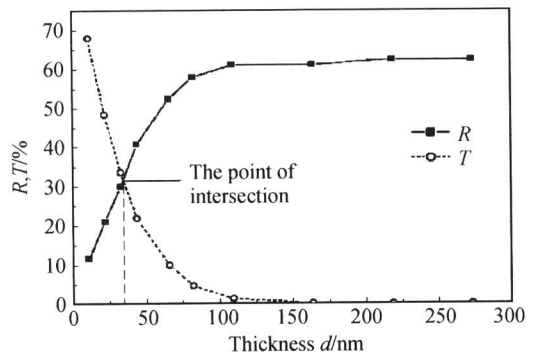


图5 波长为550 nm时的反射率和透射率随Cu薄膜厚度变化关系的交点
Fig. 5 The point of intersection in the curves of relationships between reflectance, transmittance and thickness of Cu films at the wavelength is 550 nm

膜的光学常数 n, k 也具有明显的尺寸效应.

图6是利用型号为SPA300HV的AFM观察得到的厚度为32.8 nm的Cu膜表面形貌像.图6

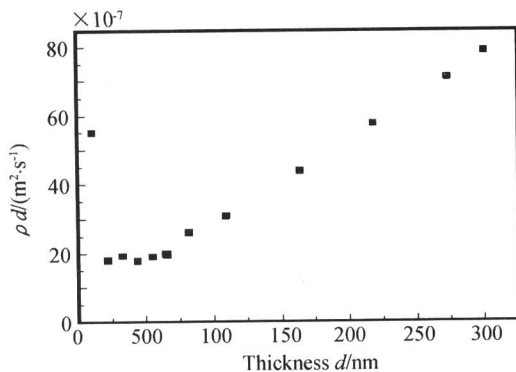


图4 Cu膜 ρd 随 d 变化的关系
Fig. 4 The ρd versus d of Cu films

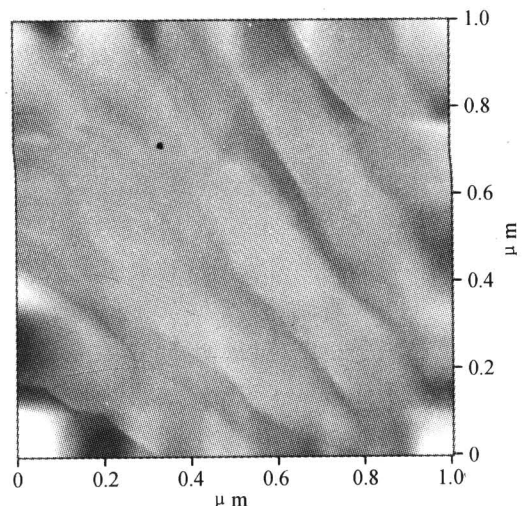


图6 Cu膜厚度为32.8 nm时的AFM表面形貌像
Fig. 6 AFM topography images of Cu films with thickness at 32.8 nm

已呈现连续膜的表面形貌像,基底都被金属 Cu 覆盖. 特征厚度 d_0 只是一个参考判据. 由此可知,本文制备条件下离子束溅射沉积 Cu 膜的最小连续膜厚为 33 nm. 金属薄膜的最小连续膜厚将随制备工艺和条件的不同而不同^[10].

薄膜沉积过程初期,岛不断长大,岛对基底的覆盖面逐渐增大,这时薄膜反射率增加、透射率减少,吸收率逐渐增大,膜对各波长的反射、透射性质与 K9 玻璃基底的反射、透射性质相似,金属薄膜处在介质状态. 薄膜沉积过程进一步发生岛的接合^[20],很多岛接合起来形成随机走向的通道,在各通道之间是裸露基底的空间,薄膜形成进入网状膜阶段;初期,这些通道较窄,空间较大,通道形成很迅速,这时吸收率则逐渐呈现 Cu 的吸收特性,薄膜反射率迅速增加,透射率迅速减少,特别是近红外光透射率减少得更快. 形成网络后通道形成速度减慢,通道加宽,基底裸露空间变小,这种网络中含有大量的空洞^[20]. 光波经小岛和空洞发生多次反射和散射,能充分发挥各种吸收作用,薄膜的反射率由小变大、透射率由大变小,膜对各波长的反射、透射性质与 K9 玻璃基底的反射、透射性质逐渐不同,薄膜处在过渡状态. 本文实验结果表明,可见光范围反射率与透射率在某一厚度时相等,说明通道已经比较宽,基底裸露空间也较小,空洞逐渐被填充,达到连续膜初期. 通常以为 90% 或者更多的基底被覆盖,仅有很窄的沟道形成的空洞,这时薄膜形成过程进入了连续膜阶段^[20]. 这就是为什么本文将可见光范围反射率与透射率相等时对应的特征厚度作为金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的一个特征判据. 继续蒸积,薄膜增加厚度,并将达到均匀的连续膜. 形成连续膜后,随着薄膜内的晶粒度变得越来越大^[21],造成单位体积内的晶界的减少,导致晶界对光波的散射作用减弱,结果使薄膜对光波的吸收率逐渐趋于一定值,金属薄膜的反射率趋于一定值、透射率趋于零,即将不随金属薄膜厚度的增加而变化. 这时金属膜对各波长的反射、透射和吸收性质将与块状材料的反射、透射和吸收性质相近,金属薄膜处在金属状态.

3 结论

1) Cu 膜的光学特性和光学常量都有明显的尺寸效应. Cu 膜生长过程物理性能经历了介质状态、过渡状态和金属状态三个阶段. 薄膜结构经历了岛状膜、网状膜和连续膜三个阶段.

2) 将波长为 550 nm 时 Cu 膜的反射率和透射率随膜厚变化关系曲线的交点对应的厚度作为特征

厚度. 该厚度可认为是 Cu 薄膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚. 得到本文制备条件下离子束溅射沉积 Cu 膜的最小连续膜厚为 33 nm.

3) 利用 AFM 观测膜厚为 32.8 nm 的 Cu 膜的表面形貌已表现为连续薄膜的表面形貌像.

参考文献

- 邵建达,易葵,范正修,等. 常用材料软 X 射线多层膜的全波段设计. 中国激光, 1999, **A26**(12): 1127~1132
Shao J D, Yi K, Fan Z X, et al. *Chinese J Lasers*, 1999, **A26**(12): 1127~1132
- Glichman E, Nathan M. On the unusual electromigration behavior of copper interconnects. *J Appl Phys*, 1996, **80**(7): 3782~3785
- Schneider G, Hambach D, Niemann B, et al. In situ x-ray microscopic observation of the electromigration in passivated Cu interconnects. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**(13): 1936~1940
- Du H, Lee S W, Gong J, et al. Size effect of nano-copper films on complex optical constant and permittivity in infrared region. *Mater Lett*, 2004, **58**(6): 1117~1120
- Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals. *Phys Rev*, 1972, **B6**(2): 4370~4372
- Paik N. Characteristics of Cu films prepared using a magnetron sputter type negative ion source (MSMIS). *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect*, 2005, **B229**(3-4): 436~442
- 邵建达,易葵,范正修,等. 不连续金属薄膜对短波长软 X 射线多层膜反射特性的影响. 中国激光, 1998, **A25**(4): 309~312
Shao J D, Yi K, Fan Z X, et al. *Chinese J Lasers*, 1998, **A25**(4): 309~312
- 邵建达,易葵,范正修,等. 短波长软 X 射线多层膜高级次峰设计与制备. 物理学报, 1997, **46**(11): 2258~2266
Shao J D, Yi K, Fan Z X, et al. *Acta Physica Sinica*, 1997, **46**(11): 2258~2266
- 张德恺,胡晓云,李婷,等. TiO₂ 纳米薄膜微观结构及光学性能研究. 光子学报, 2004, **33**(8): 982~985
Zhang D K, Hu X Y, Li T, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8): 982~985
- Evans B L, Xu S. The nucleation and growth of thin films. *Proc SPIE*, 1990, **1324**: 90~102
- Xu S, Evans B L. Nucleation and growth of ion beam sputtered metal films. *J Mat Sci*, 1992, **27**(11): 3108~3117
- Xu S, Evans B L, Flynn D I, et al. The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing. *Thin Solid Films*, 1994, **238**(1): 54~61
- 范平,齐红基,易葵,等. 离子束溅射沉积 Co 膜光学特性的尺寸效应研究. 真空科学与技术学报, 2004, **24**(2): 81

~85

- Fan P, Qi H J, Yi K, *et al.* *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2004, **24**(2): 81~85
- 14 范平, 邵建达, 易葵, 等. 纳米 Mo 膜的光学特性及最小连续膜厚研究. *中国激光*, 2005, **32**(7): 977~981
Fan P, Shao J D, Yi K, *et al.* *Chinese J Lasers*, 2005, **32**(7): 977~981
- 15 邵建达, 范正修, 王润文. 离子束溅射铂膜沉积速率的温度效应. *中国激光*, 1996, **23**(10): 893~896
Shao J D, Fan Z X, Wang R W. *Chinese J Lasers*, 1996, **23**(10): 893~896
- 16 张大伟, 洪瑞金, 范树海, 等. 离子辅助沉积中离子束流密度的作用. *光子学报*, 2005, **34**(3): 477~480
Zhang D W, Hong R J, Fan S H, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3): 477~480
- 17 朱勇, 沈伟东, 叶辉, 等. 磁控反应溅射 SiN_x 薄膜的研究. *光子学报*, 2005, **34**(1): 154~157
- Zhu Y, Shen W D, Ye H, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(1): 154~157
- 18 Fox M. *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press, 2001. 47~69
- 19 Harris L, Loeb A L. Evaluation and analysis of optical and electrical constants of thin films as functions of reflectance and transmission data by electronic digital computation. *J Opt Soc Am*, 1954, **45**(3): 179~188
- 20 薛增泉, 吴全德, 李浩. 薄膜物理. 北京: 电子工业出版社, 1991. 20~28
Xue Z Q, Wu Q D, Li H. *Physics of Thin Film*. Beijing: Electronic Industry Press, 1991. 20~28
- 21 Wen L S, Huang R F, Guo L F, *et al.* Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN multilayers. *J Magn Magn Mater*, 1993, **126**(1~3): 200~202

Size Effect of the Optical Properties and the Minimal Continuous Thickness of Copper Films

Fan Ping^{1,2}, Shao Jianda², Yi Kui², Qi Hongji², Fan Zhengxiu²

¹ Department of Applied Physics, School of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060

² R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

Received date: 2005-07-06

Abstract Cu films of different thickness were deposited on K9 glass using ion beam sputtering. The reflectance and transmittance of Copper films in the wavelength range from 310 nm to 1300 nm have been measured by Lambda-900 spectrophotometer. Relationships between reflectance, transmittance, absorptance and thickness of Cu films in the wavelength selected 310, 350, 400, 430, 550, 632, 800, 1200 nm have been discussed. The optical constants of Cu films have also been discussed. The results show that the optical properties of Cu films have obvious size effect. There is a point of intersection, which is located in the relationship curves of between reflectance, transmittance and thickness of Cu films at wavelength 550 nm. The corresponding thickness of this point of intersection can be thought of as the minimal continuous thickness of the growth of metallic films from discontinuous to continuous. According to this characteristic criterion, the minimal continuous thickness of Cu films prepared by ion beam sputtering is 33 nm. The topography images of Cu films near the minimal continuous thickness were observed by using atomic force microscopy (AFM).

Keywords Physics of thin films; Optical properties; Size effect; Copper films; Minimal continuous thickness



Fan Ping was born in Nov. 1963, and obtained Ph. D. degree from Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. He is a professor of the Applied Physics Department of Shenzhen University. He is studying on physics of thin films.