

直流、射频磁控溅射制备钌薄膜的微观结构及电学性能分析

沈月¹, 张以棚², 许彦亭¹, 巢云秀¹, 唐可¹, 王传军¹, 闻明^{1*}

(1. 云南贵金属实验室有限公司, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 云南省林业调查规划院, 昆明 650051)

摘要: 为了探索直流和射频磁控溅射制备钌薄膜的微观结构及性能差异, 进而指导薄膜制备工艺优化。采用直流和射频磁控溅射法在 SiO₂/Si(100)衬底上沉积不同时间和温度的钌薄膜; 通过高分辨场发射扫描电镜、X射线衍射仪、原子力显微镜、四探针等方法研究不同溅射电源下制备的钌薄膜的微观结构和电学性能。结果表明, 在相同溅射条件下, DC-Ru 薄膜的结晶性优于 RF-Ru 薄膜; 其厚度大于 RF-Ru 薄膜, 满足 $t_{DC} \approx 2t_{RF}$; 其沉积速率高于 RF-Ru 薄膜, 满足 $v_{DC} \approx 2v_{RF}$ 。然而, 其电阻率却高于 RF-Ru 薄膜, 这主要得益于 RF-Ru 薄膜的致密度较高, 从而降低了电子对缺陷的散射效应。

关键词: 直流磁控溅射; 射频磁控溅射; 钌薄膜; 微观结构; 电阻率

中图分类号: TG146.34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0001-09

Microstructure and electrical properties of Ru films prepared by DC and RF magnetron sputtering

SHEN Yue¹, ZHANG Yipeng², XU Yanting¹, CHAO Yunxiu¹, TANG Ke¹, WANG Chuanjun¹, WEN Ming^{1*}

(1. Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China; 2. Yunnan Institute of Forest Inventory and Planning, Kunming 650051, China)

Abstract: Ru films were deposited on SiO₂/Si(100) by DC or RF magnetron sputtering at different substrate temperatures for the different deposition times. The microstructure and electrical properties of Ru films obtained under two sputtering power sources were studied by using high resolution field emission scanning electron microscope, X-ray diffractometer, atomic force microscope, four probe and so on. The results showed that the crystallization of DC-Ru films was better than that of RF-Ru films under the same sputtering conditions. Its thickness was greater than that of RF-Ru films, satisfying $t_{DC} \approx 2t_{RF}$. With respect to the deposition rate, DC-powered deposition was faster than RF-powered one, meeting $v_{DC} \approx 2v_{RF}$. However, DC-Ru films displayed greater resistivity than DC-Ru films, mainly due to the high density of RF-Ru films. High density is known to reduce the scattering effect of electrons on defects.

Key words: DC magnetron sputtering; RF magnetron sputtering; Ru films; microstructure; resistivity

钌(Ru)作为过渡金属和铂族金属, 因具有良好的热稳定性、高金属功函数、低电阻率、高催化性等特性^[1-2], 被广泛的应用于半导体^[3-8]、磁存储^[9-11]、涂层^[12-14]、催化剂^[15-19]等领域, 成为了现代工业不

可或缺的维他命。目前, 研究人员大多采用不同制备技术(如电化学沉积技术、电子束蒸发沉积技术、原子层沉积技术等)对不同衬底材料(如 Si、SiO₂、玻璃等)及加热温度, 溅射功率, 溅射气体等参数的

收稿日期: 2023-03-09

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划重大科技专项(YPML-2023050207); 云南省科技计划基础研究专项(202201AT070249); 云南省基础研究计划青年项目(2019FD140); 云南省重大科技专项(202102AB080008-4); 云南贵金属实验室科技计划关键技术专项(YPML-2022050216); 云南省科技厅科技人才和平台计划(202205AD160052); 云南省张广平专家工作站(202305AF150171)

第一作者: 沈月, 女, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 溅射靶材及薄膜的制备及性能研究; E-mail: sy@ipm.com.cn

*通信作者: 闻明, 男, 博士, 研究员; 研究方向: 贵金属材料的制备及性能研究; E-mail: wen@ipm.com.cn

调控来研究钌薄膜微观形貌及取向、电阻率、磁学性能等,并探索最佳的制备工艺^[20-22]。例如, Jhanwar 等^[20]采用直流磁控溅射法在 SiO₂ 衬底沉积钌薄膜,研究不同溅射功率对其结构及性能的影响;在高功率下沉积的薄膜可获得更低的电阻率(12.40 μΩ·cm)和更高的迁移率(4.82 cm²/V.s)。Prieto 等^[21]在单晶 Al₂O₃(0001)衬底上沉积钌薄膜,研究不同厚度钌薄膜的微观结构和沟道效应;当厚度大于 35 nm 时薄膜以(0001)面生长,与衬底具有良好的外延关系和较高的晶体质量。然而,从现有文献查阅发现,选用不同溅射电源来探索钌薄膜的微观结构及性能变化的研究甚少。

磁控溅射按照电源不同可分为直流和射频。直流磁控溅射是直流辉光放电,适用于导体。溅射过程中电子与 Ar 原子发生碰撞电离出大量的 Ar⁺和新电子 e,在电场作用下靶材表面会持续不断的受到 Ar⁺的轰击,电子 e 则在靶材周围的等离子区域不断碰撞后最终达到衬底,溅射出来的靶原子沉积到衬底上成膜,如图 1 所示。

射频磁控溅射是射频辉光放电,对导体、半导体和绝缘体均适用。溅射过程中靶材侧的电极由带负电压转为带正电压的一个周期内,靶材表面会经历 Ar⁺和电子 e 轮流轰击^[23-24]。电场中电子 e 除了在运动过程中与 Ar 发生碰撞产生 Ar⁺和新电子 e,还需要在负半周期内向衬底运动,而在正半周期内轰击靶面、中和靶面的正电荷,有效降低击穿电压,如图 2 所示。

根据这两种电源的溅射特点,本文着重研究直流和射频磁控溅射沉积后钌薄膜的微观形貌、取向及电学性能的差异,为磁控溅射技术制备钌薄膜提供更多实验数据,也为钌薄膜的工艺优化提供参考。

1 实验

1.1 制备方法

选用纯钌靶(纯度为 99.95%,质量分数,下同)作为阴极靶源,利用磁控溅射沉积系统(型号 JGP-450B),采用射频电源和直流电源的磁控溅射技术在清洗后的 SiO₂/Si(100)衬底上沉积制备钌薄膜。本底真空度和溅射压强分别为 2×10⁻³ Pa 和 3 Pa;功率为 200 W;溅射气体为高纯 Ar(99.999%)。溅射过程中衬底温度为室温(RT)、200 °C、400 °C;溅射沉积时间为 1、5、10、15 min。直流磁控溅射法制备的钌薄膜记为 DC-Ru 薄膜,射频磁控溅射法制备的钌薄膜记为 RF-Ru 薄膜。

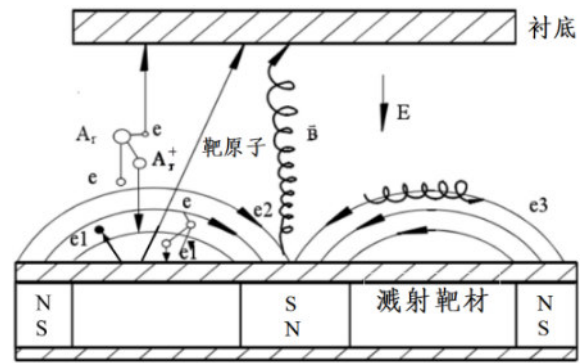
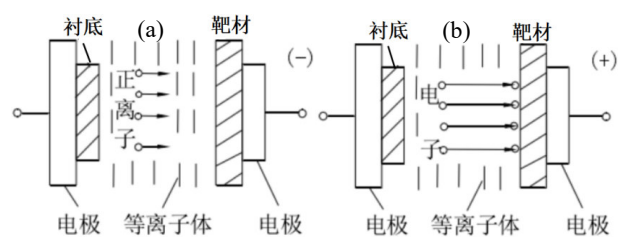


图 1 直流磁控溅射的原理图

Fig.1 Schematic diagram of DC magnetron sputtering



(a). RF 负半周期(RF negative half cycle);

(b). RF 正半周期(RF positive half cycle)

图 2 射频磁控溅射的原理图^[23]

Fig.2 Schematic diagram of RF magnetron sputtering

1.2 表征方法

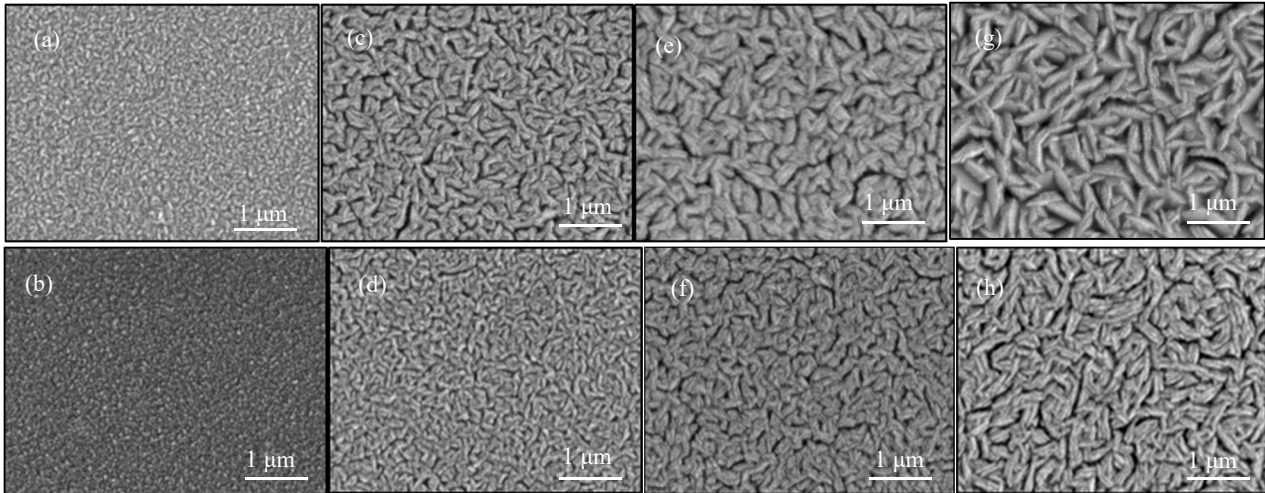
采用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'pert MRI),使用掠射角 1°、扫描速度 4°/min 的测试方法对钌薄膜的物相、晶体结构及取向进行分析;采用 Versa 3D 型高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)观察钌薄膜的微观形貌;采用 Park 型原子力显微镜测量钌薄膜的表面粗糙度和厚度;采用 SZT 型四探针测试钌薄膜的方阻,再根据电阻率=方阻×膜厚,求得电阻率。

2 结果与讨论

2.1 钌薄膜的微观结构分析

2.1.1 钌薄膜随沉积时间变化的微观结构分析

在 200 °C 衬底温度下,分别采用直流和射频磁控溅射制备钌薄膜,在不同沉积时间所得样品的微观结构如图 3 所示;薄膜的表面粗糙度数据如表 1 所列。在沉积初期,钌薄膜形成了均匀分布的三维核岛,颗粒呈近圆形,如图 3(a、b)所示。随着沉积时间的增加,岛状颗粒逐渐扩散迁移,合并成大尺寸岛屿,空白区域被逐渐填充,并伴随再结晶、颗粒长大、取向及缺陷的合并等一系列热力学和动力



DC-Ru films: (a). 1 min; (c). 5 min; (e). 10 min; (g). 15 min; // RF-Ru films: (b). 1 min; (d). 5 min; (f). 10 min; (h). 15 min

图 3 钌薄膜微观形貌随沉积时间的变化(200 °C)

Fig.3 The change of microscopic morphology of Ru films with deposited time (200 °C)

表 1 钌薄膜表面粗糙度(R_a)随沉积时间的变化

Tab.1 The change of surface roughness (R_a) of Ru films with deposited time /nm

样品	1 min	5 min	10 min	15 min
DC-Ru	0.123	0.248	0.315	0.302
RF-Ru	0.063	0.129	0.108	0.127

学过程，圆形颗粒相互挤压、连接形成蠕虫状；随着沉积过程的持续进行，蠕虫状颗粒逐渐增大，如图 3(c~h)所示。对比表 1 数据，薄膜的表面粗糙度则呈先增加后趋于恒定的趋势。其中，DC-Ru 薄膜的颗粒尺寸明显大于 RF-Ru 薄膜；其表面微裂纹较 RF-Ru 薄膜多；其表面粗糙度较 RF-Ru 薄膜大。在直流溅射过程中电场中电子 e 经多级碰撞后达到衬底，并将能量传递给衬底，促使衬底温度升高；而在射频溅射过程中电场中电子 e 仅在负半周期内飞

向衬底，显著降低了到达衬底的电子数，由此引起衬底温度的升高低于直流溅射。同时，射频电源促使电子 e 双向运动，降低了单位时间 Ar^+ 轰击靶面的效率。因此，直流溅射时较高的衬底温度促进了沉积原子的迁移，使得颗粒尺寸进一步增大，但其较高的沉积效率导致衬底表面的颗粒来不及重排，局部出现微裂纹，最终导致 DC-Ru 薄膜表面粗糙度大于 RF-Ru 薄膜。

图 4 为薄膜在衬底温度为 200 °C 时随时间变化的 XRD 图谱。由图 4 可见，在沉积时间为 1 min 时， $2\theta=38^\circ$ 和 44° 附近出现了宽化峰，说明该条件下薄膜处于一种短程有序、长程无序结构的热力学非平衡状态，即非晶态，参考图 3(a、b)。DC-Ru 薄膜的结晶性优于 RF-Ru 薄膜，得益于直流溅射的沉积

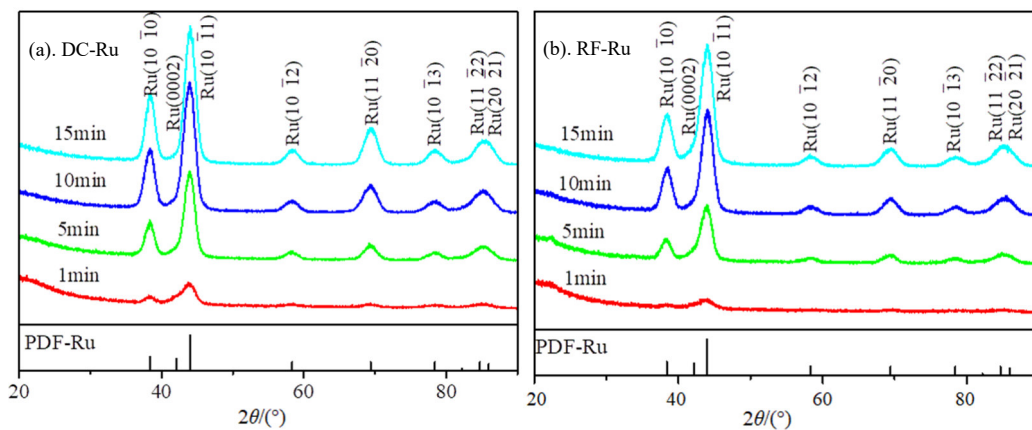


图 4 不同沉积时间下钌薄膜的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Ru films for different deposition time

效率较高, 薄膜临界形核半径和临界形核自由能较低, 促进了薄膜的晶化。随着沉积时间增加至 5 min, 钌的衍射峰逐渐显现, 形成了晶态薄膜。以三强峰强度计算晶面织构系数 TC_{hkl} , 结果如图 5 所示。在沉积初期, 薄膜均沿着(10 $\bar{1}$ 1)面择优生长; 随着时间的增加, (10 $\bar{1}$ 1)面择优生长逐渐减弱, (10 $\bar{1}$ 0)面的生长趋势则越来越强。根据 Wulff 理论^[25], 薄膜由高表面能的(10 $\bar{1}$ 1)面逐渐转为低表面能的(10 $\bar{1}$ 0)面优先生长说明钌薄膜呈先层状而后岛状的复合生长 (Stranski-Krastanov 型) 模式。其中, RF-Ru 薄膜依然沿(10 $\bar{1}$ 1)面择优生长, 而 DC-Ru 薄膜逐渐由(10 $\bar{1}$ 1)面转为沿(10 $\bar{1}$ 0)面择优生长。同时, RF-Ru 薄膜更容易形成沿(0002)面生长的晶粒, 而 DC-Ru 薄膜则几乎无此晶面的生长。薄膜各晶面间距大多大于标准钌样品的面间距(呈拉应力态), 生长较为疏松; 随着沉积时间的延长, RF-Ru 薄膜各晶面间距开始出现小于 DC-Ru 薄膜的现象, 如图 6 所示。说明 RF-Ru 薄膜沿各晶面的生长较 DC-Ru 薄膜致密, 即 RF-Ru 薄膜的致密度优于 DC-Ru 薄膜。

为了对薄膜生长过程做进一步分析, 采用 Williamson-Hall 方法, 以 NBS Silicon-2 样品作为参照, 通过高斯函数 $n=2$ 计算不同沉积时间下钌薄膜的平均晶粒尺寸和微应变, 结果如图 7 所示(因沉积 1 min 时薄膜未形成晶态, 这里不作对比)。

由图 7 可见, 随着沉积时间增加, 薄膜的晶粒尺寸与微应变同步变化。DC-Ru 薄膜晶粒尺寸随微应变的增加而增大, 主要源于沉积原子在 200 °C 衬底温度下获得的能量促进了其扩散运动, 晶粒得以长大; 同时, 晶粒间相互挤压、竞争生长, 促使微应变也出现了增加^[26-27]。然而, RF-Ru 薄膜晶粒尺寸则随微应变减小而减小。这是由于射频溅射的沉积效率较低, 薄膜临界形核半径及临界形核自由能相对较高, 导致沉积初期薄膜晶粒尺寸较大, 微应

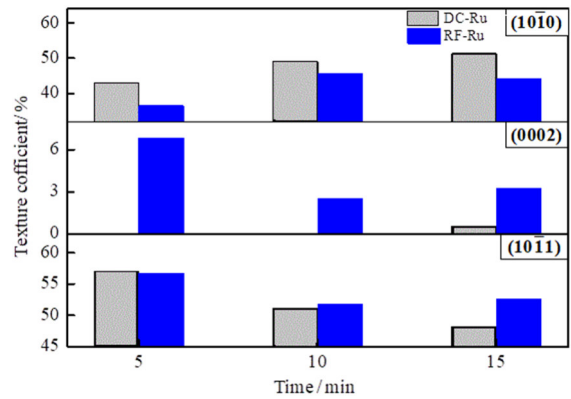


图 5 不同沉积时间的钌薄膜的晶面织构系数 TC_{hkl}

Fig.5 Texture coefficients (TC_{hkl}) of Ru films for different deposition time

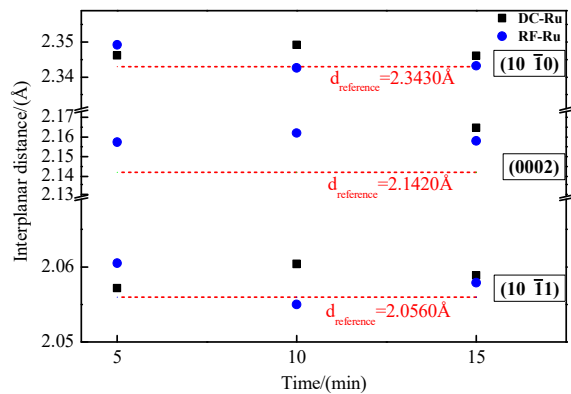


图 6 不同沉积时间的钌薄膜的晶面间距

Fig.6 The interplanar distance of Ru films for different deposition time

力也较大。随着沉积时间增加, 晶粒形核与长大行为相互竞争, 当继续长大所需的能量逐渐大于晶胚形核所需的能量时, 形核速率得以提高, 晶粒尺寸逐渐减小。晶粒长大趋势的弱化降低了微应变, 因此出现了微应变和晶粒尺寸同步降低的趋势^[26, 28]。

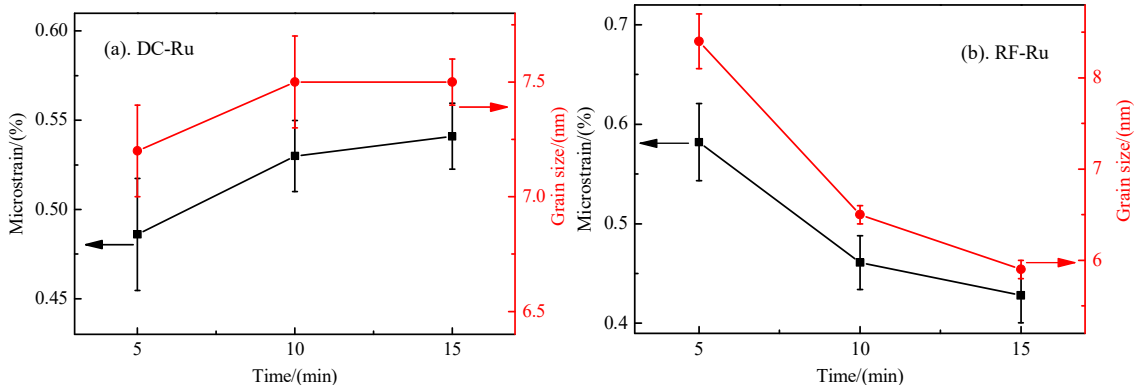


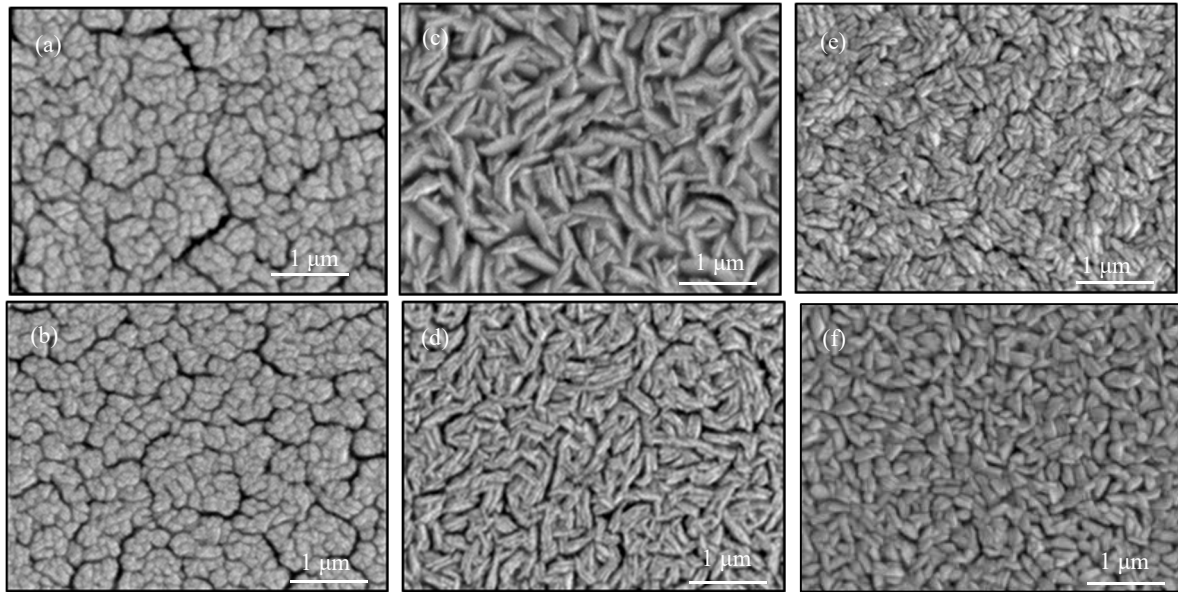
图 7 钌薄膜的微应变和晶粒尺寸随时间的变化

Fig.7 The trend of microstrain and crystallite size of Ru films

2.1.2 钌薄膜随衬底温度变化的微观结构分析

不同衬底温度下溅射 15 min 后钌薄膜的微观

形貌如图 8 所示, 对应的表面粗糙度数据列于表 2。



DC-Ru films: (a). RT; (c). 200 °C; (e). 400 °C; // RF-Ru films: (b). RT; (d). 200 °C; (f). 400 °C

图 8 不同衬底温度下沉积 15 min 的钌薄膜微观形貌

Fig.8 Micromorphology of Ru films deposited for 15 min at different substrate temperatures

表 2 不同衬底温度下的钌薄膜表面粗糙度 R_a

Tab.2 Surface roughness (R_a) of Ru films at different substrate temperatures

temperatures	/nm		
样品	RT	200 °C	400 °C
DC-Ru	0.513	0.302	0.498
RF-Ru	0.385	0.127	0.256

由图 8 可见, 随着温度升高, 薄膜的致密度不断提高, 颗粒呈现先增后减的趋势。不同衬底温度下制备的钌薄膜表面形貌的差异主要来源于溅射沉积粒子表面扩散、再结晶、衬底表面特征等因素的相互竞争^[2, 29]。在室温下, 薄膜呈圆形颗粒, 存在较多裂纹。当衬底温度较低时, 临界形核自由能较小, 形核数目较多且来不及长大, 因此颗粒尺寸较为细小; 加之, 低衬底温度下原子迁移率较小, 表面重排困难, 导致薄膜表面较为粗糙, 且裂纹较多, 如图 8(a、b)所示。随着衬底温度升高至 200 °C, 颗粒尺寸逐渐长大且转为蠕虫状; 由于沉积原子在衬底上的迁移率随温度升高而增大, 裂纹逐渐减少, 薄膜表面趋于平滑, 粗糙度随之降低。温度继续升高至 400 °C, 衬底上做热运动的原子能量也增大, 沉积原子达到衬底时传递给其他原子的能量大幅减小, 使得衬底表面更多位置会形成稳定的晶核, 形核密度不断增加; 加之, 此温度已超过了薄膜的再

结晶温度, 出现了薄膜的再结晶现象, 最终使得颗粒趋于细化且形成细小致密的米粒状。

根据表 2 数据, 薄膜的表面粗糙度呈先减后增的趋势。其中, 当温度 ≤ 200 °C 时, DC-Ru 薄膜的颗粒尺寸明显大于 RF-Ru 薄膜; 这与不同电源溅射过程中引起衬底温度不同程度的升高有关。温度升高至 400 °C, DC-Ru 薄膜的颗粒尺寸逐渐小于 RF-Ru 薄膜; 这可能与不同溅射电源的沉积效率差异引起的沉积原子扩散迁移时间不同有关。

图 9 为溅射沉积 15 min 的钌薄膜随衬底温度变化的 XRD 图谱, 计算得到的晶面织构系数、晶面间距分别如图 10、11 所示。在室温下, 薄膜已基本形成了晶态, DC-Ru 薄膜的结晶性优于 RF-Ru 薄膜; DC-Ru 薄膜沿(10 $\bar{1}$ 0)面择优生长, 而 RF-Ru 薄膜则无明显的择优生长, 如图 10 所示。随着衬底温度升高, DC-Ru 薄膜的择优生长由(10 $\bar{1}$ 0)面转为(10 $\bar{1}$ 1)面; RF-Ru 薄膜由无择优生长转为沿(10 $\bar{1}$ 1)面择优生长, 但该薄膜(10 $\bar{1}$ 1)面择优生长强度小于 DC-Ru 薄膜, 最终导致 RF-Ru 薄膜的表面粗糙度小于 DC-Ru 薄膜(表 2)。同时, 薄膜随温度升高促进了(10 $\bar{1}$ 1)面的择优生长, 导致表面粗糙度再次增大。由图 11 可知, 薄膜各晶面的晶面间距大多呈现先增加后减小的趋势。当衬底温度达到 400 °C 时, 薄膜各晶面间距基本小于标准钌样品的各晶面间距(呈

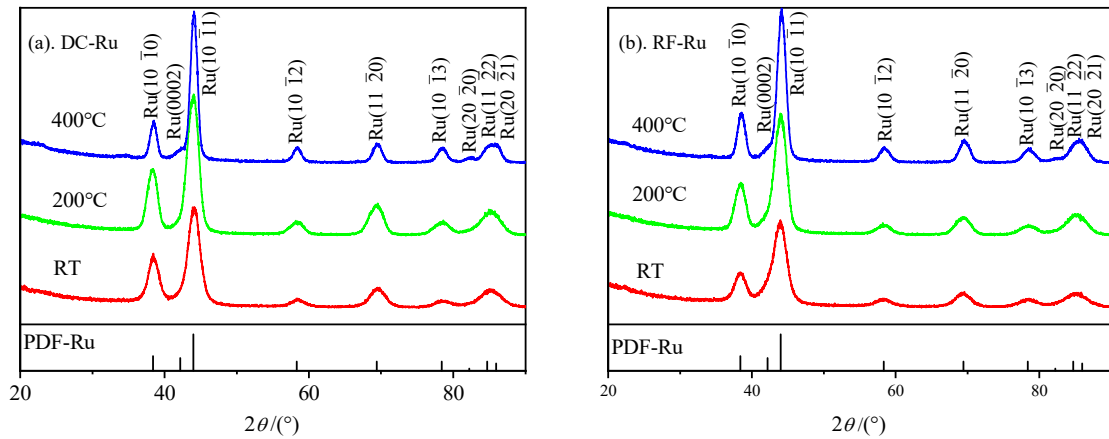


图 9 不同衬底温度下的钌薄膜 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of Ru films at different substrate temperatures

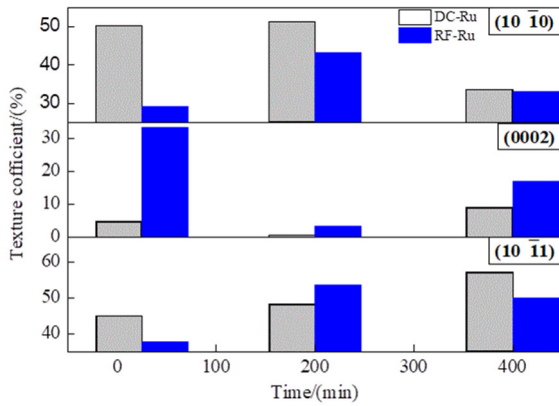
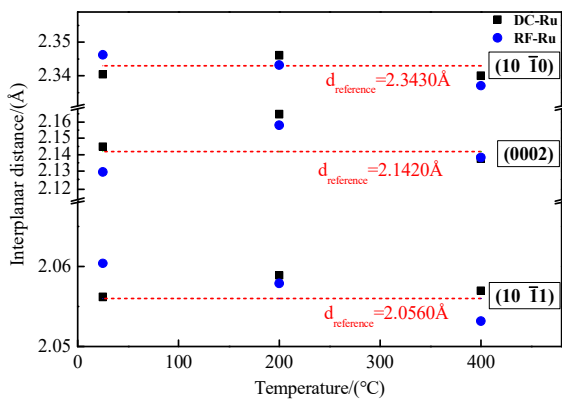
图 10 不同衬底温度下钌薄膜的晶面织构系数 TC_{hkl} Fig.10 Texture coefficient TC_{hkl} of Ru films at different substrate temperatures

图 11 不同衬底温度下钌薄膜的晶面间距

Fig.11 The interplanar distance of Ru films at different substrate temperatures

压应力态), 说明此时薄膜为致密结构的生长, 且 RF-Ru 薄膜的致密生长优于 DC-Ru 薄膜。

显微结构分析采用 Williamson-Hall 方法, 钌薄膜的平均晶粒尺寸和微应变随温度变化, 如图 12 所示。随着温度升高, 薄膜的微应变逐渐降低, 温度的升高促进了沉积原子在衬底上的扩散运动, 从而促进了晶粒尺寸和结晶度的增加^[26, 30]。然而, 从 RT 升高至 200 °C 过程中 RF-Ru 薄膜出现了晶粒尺寸随微应变的降低而减小的趋势, 如图 12(b)所示, 这一反常现象意味着在高微应变下产生了晶粒的细化。当射频电源周期变化时, 原子在溅射过程中与双向运动的电子 e 的碰撞机率增加, 导致沉积原子的能量损失较大, 与衬底原子碰撞后的能量较低、扩散能力有限。因此, 结晶过程中晶粒尺寸相应减小, 但不会影响微应变的变化趋势。随着温度升高至 400 °C, 沉积原子与衬底原子碰撞后的能量有所增加, 使得薄膜晶粒尺寸显著增大。而此温度下直流溅射时单位时间内达到衬底的原子较多, 沉积原子来不及扩散迁移就与连续不断的新沉积原子碰撞形成晶粒。因此, DC-Ru 薄膜晶粒尺寸稍小于 RF-Ru 薄膜。

2.2 钌薄膜的厚度及沉积速度分析

在 200 °C 衬底温度下薄膜厚度随着沉积时间的延长而增加, 如图 13 所示。由图 13 可知, 在相同沉积时间下, DC-Ru 薄膜厚度大于 RF-Ru 薄膜, 且 $t_{DC} \approx 2t_{RF}$ 。根据每增加 5 min 的沉积速率加权平均值计算薄膜的平均沉积速率, DC-Ru 薄膜和 RF-Ru 薄膜的平均沉积速率分别为 22.64、11.20 nm/min。因此, 在 200 °C 下, DC-Ru 薄膜沉积速率高于 RF-Ru 薄膜, 满足 $v_{DC} \approx 2v_{RF}$ 。在溅射功率相同时, 射频磁控溅射过程中 Ar^+ 仅在负半周期内轰击靶面, 使得相同周期时间内轰击靶面的 Ar^+ 较少; 再者, Ar^+ 动

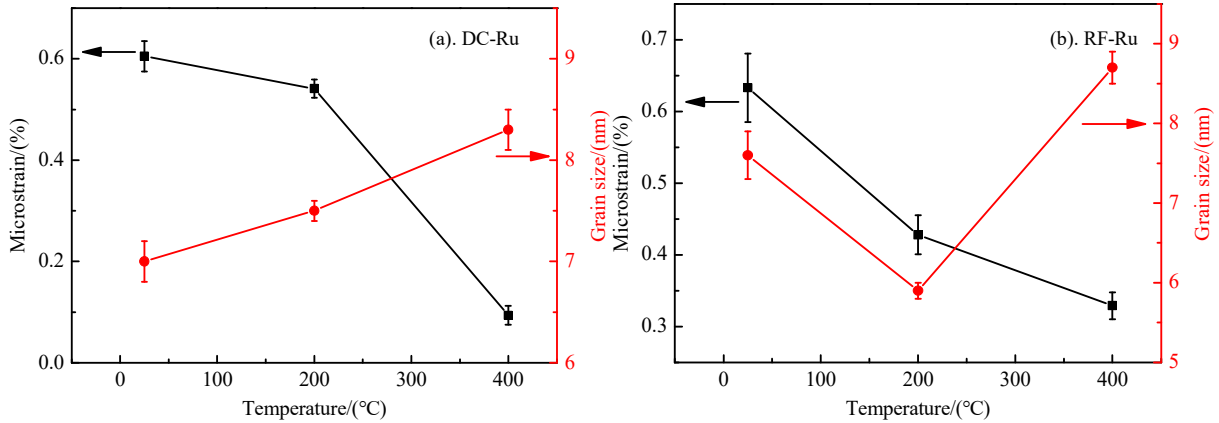


图 12 不同衬底温度下钌薄膜的微应变和晶粒尺寸

Fig.12 The microstrain and crystallite size of Ru films at different substrate temperatures

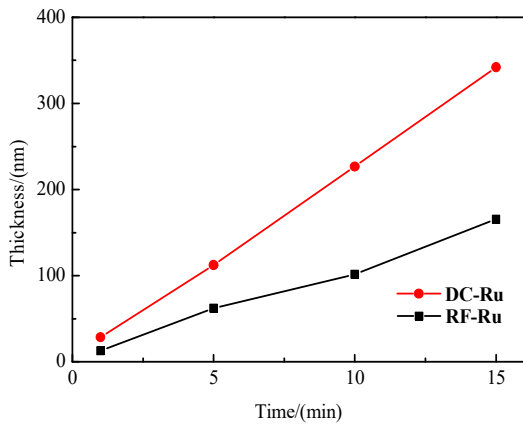


图 13 不同钌薄膜的溅射时间-厚度关系图(200 °C)

Fig.13 Relationship between the sputtering time and thickness of Ru films

能远大于电子 e 的动能，导致电子在 RF 正半周期内轰击靶面后脱离靶材束缚的原子较少，最终导致沉积到衬底上的薄膜厚度较薄。随着衬底温度升高，沉积 15 min 的薄膜厚度逐渐变薄，如图 14 所示。

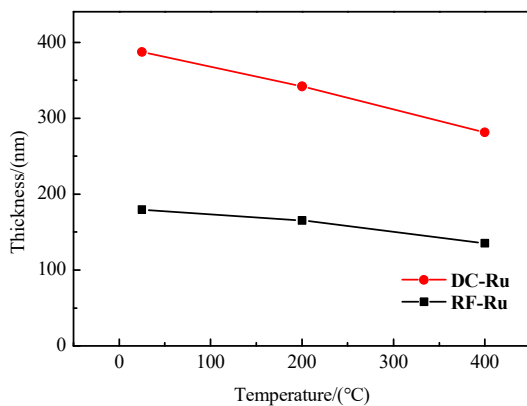


图 14 不同钌薄膜的衬底温度-厚度关系(15 min)

Fig.14 Relationship between the substrate temperatures and thickness of Ru films

根据薄膜的非自发形核理论和毛吸理论(热力学界面能理论)，随着衬底温度升高，相变过冷度减小，薄膜的临界形核自由能和临界形核半径增大，形核变得困难^[25]；同时，沉积原子的迁移率随衬底温度的升高而变大，促使薄膜沿平行于衬底生长的速度大于垂直生长的速度，薄膜越来越致密。再者，在较高的衬底温度下沉积原子会出现较高的脱附率，使得其结构发生改变，厚度有所减小。由以上因数共同作用，薄膜的形核速率逐渐降低，呈变薄的趋势。其中，DC-Ru 薄膜厚度大于 RF-Ru 薄膜，满足 $t_{DC} \approx 2t_{RF}$ 。

2.3 钌薄膜的电学性能分析

在 200 °C 衬底温度下，随着沉积时间延长，衬底上沉积的原子越来越多，晶格中的缺陷减少，晶粒尺寸增大，薄膜的致密度越来越高，电荷传输越来越畅通，薄膜电阻率呈逐渐减小的趋势，如图 15 所示。

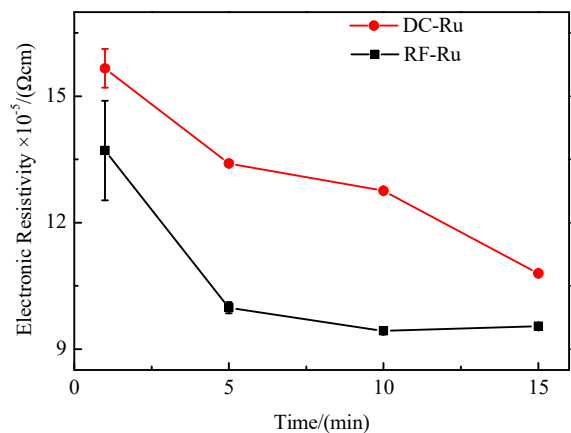


图 15 不同薄膜的溅射时间-电阻率关系(200 °C)

Fig.15 Relationship between the sputtering time and resistivity of the films

其中, RF-Ru 薄膜的电阻率低于 DC-Ru 薄膜。由于薄膜电阻率在很大程度上取决于载流子(本文主要为电子)的运动^[31], 主要受晶格热振动导致的声子散射、电子界面或表面散射、缺陷或杂质散射为同一块钌靶材溅射成膜, 此处不考虑声子散射和杂质散射对电阻率的影响。在沉积初期, 薄膜非常薄, 厚度接近于钌在室温的电子平均自由程 $\lambda_{Ru}=6.7\pm 0.3$ nm^[33], 表面对电子散射的影响很大; 因 RF-Ru 薄膜的表面粗糙度远小于 DC-Ru 薄膜, 使得 RF-Ru 薄膜的表面散射作用较小。然而, RF-Ru 薄膜的结晶性低于 DC-Ru 薄膜, 其薄膜内部缺陷相对较多, 使得 RF-Ru 薄膜的缺陷散射作用稍大。此时, 薄膜电阻率受缺陷散射和表面散射的共同影响; 但表面散射起主要作用, 使得 RF-Ru 薄膜的电阻率低于 DC-Ru 薄膜。随着沉积时间增加, 薄膜形成晶态, RF-Ru 薄膜的致密度优于 DC-Ru 薄膜, 使得 RF-Ru 薄膜中缺陷散射的作用较小; RF-Ru 薄膜的晶粒尺寸逐渐减小, 且接近于 λ_{Ru} , 导致其界面散射增大; 而 RF-Ru 薄膜的表面粗糙度明显小于 DC-Ru 薄膜, 使得 RF-Ru 薄膜的表面散射较小。此时, 薄膜电阻率受缺陷散射、界面散射和表面散射的多因素影响; 且缺陷散射起主要作用, 所以 RF-Ru 薄膜的电阻率仍低于 DC-Ru 薄膜。

沉积 15 min 的钌薄膜随着衬底温度升高而越来越致密, 缺陷密度越来越小, 原子排列倾向于长程有序的状态, 电荷传输阻碍减少, 使得其薄膜电阻率呈减小的趋势。其中, RF-Ru 薄膜的电阻率低于 DC-Ru 薄膜, 如图 16 所示。由于 RF-Ru 薄膜的致密度优于 DC-Ru 薄膜, RF-Ru 薄膜中缺陷散射作用较小; 加之, RF-Ru 薄膜的表面粗糙度明显小于

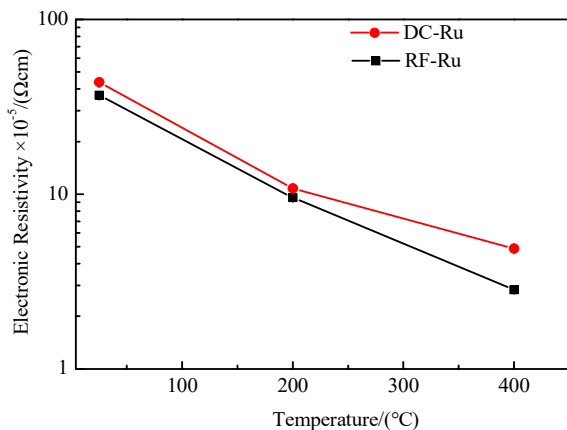


图 16 不同薄膜的衬底温度-电阻率关系(15 min)

Fig.16 Relationship between the substrate temperature and resistivity of the films

DC-Ru 薄膜, 使得 RF-Ru 薄膜中表面散射作用也较小。而界面散射受晶粒尺寸影响较大, 室温下两种薄膜的晶粒尺寸稍大于 λ_{Ru} , 随着温度升高, RF-Ru 薄膜的晶粒尺寸经历了小于 DC-Ru 薄膜且小于 λ_{Ru} 后又大于 DC-Ru 薄膜且大于 λ_{Ru} 的过程, 其界面散射作用也呈先增后减的趋势。由于缺陷散射起主导作用, RF-Ru 薄膜的电阻率始终低于 DC-Ru 薄膜。400 °C 下射频磁控溅射 15 min 制备的钌薄膜, 其电阻率可达 2.84×10^{-5} Ω·cm 接近于钌块体的电阻率 (7.1×10^{-6} Ω·cm)。因此, 随着沉积时间增加或是温度升高, RF-Ru 薄膜电阻率均低于 DC-Ru 薄膜。因此, 钌薄膜的电阻率与溅射电源的选择密切相关。

3 结论

1) 在沉积初期, DC-Ru 薄膜的结晶性能优于 RF-Ru 薄膜。随着沉积时间增加, 薄膜颗粒逐渐由圆形转为蠕虫状, 颗粒尺寸增大。DC-Ru 薄膜由 (10 $\bar{1}$ 1) 面转向沿 (10 $\bar{1}$ 0) 面择优生长, 而 RF-Ru 薄膜始终沿 (10 $\bar{1}$ 1) 面择优生长。随着衬底温度升高, 薄膜由颗粒状演变为蠕虫状后又转为米粒状, 颗粒尺寸先增大后减小。DC-Ru 薄膜的颗粒尺寸由起初的大于 RF-Ru 薄膜后转为小于 RF-Ru 薄膜。DC-Ru 薄膜由 (10 $\bar{1}$ 0) 转向 (10 $\bar{1}$ 1) 面的择优生长, 而 RF-Ru 薄膜由无择优生长转为沿 (10 $\bar{1}$ 1) 面择优生长。

2) 薄膜厚度随沉积时间增加而逐渐增加, 而随温度升高而逐渐减小。其中, DC-Ru 薄膜厚度大于 RF-Ru 薄膜, 满足 $t_{DC}\approx 2t_{RF}$; DC-Ru 薄膜沉积速率高于 RF-Ru 薄膜, 在 200°C 时满足 $v_{DC}\approx 2v_{RF}$ 。

3) 随着时间和温度的变化, RF-Ru 薄膜的电阻率始终低于 DC-Ru 薄膜。薄膜电阻率主要受缺陷散射、界面散射和表面散射的影响。当薄膜为非晶态时, 表面散射起主导作用; 当薄膜形成晶态后, 缺陷散射起决定作用。

4) 钌薄膜的颗粒尺寸、表面粗糙度、结晶性能、平均晶粒尺寸、微应变、沉积厚度、沉积速率及电学性能均与溅射电源的选择密切相关。

参考文献:

- [1] ZHANG R Y, GUO J M, WANG C J, et al. Microstructure evolution of ruthenium during vacuum hot pressing[J]. Johnson Matthey Technology Review, 2021, 65(4): 584.
 - [2] 沈月, 余登德, 王书明, 等. 磁控溅射沉积钌薄膜的微观结构及生长过程[J]. 贵金属. 2020, 41(3): 44-52.
- SHEN Y, YU D D, WANG S M, et al. Microstructure and

- growth of ruthenium films deposited by magnetron sputtering[J]. *Precious Metals*, 2020, 41(3): 44-52.
- [3] FIGUERA J D L, MCCARTY K F, BARTELL N C. Metastable misfit dislocations during thin-film growth: The case of Cu on Ru(0001)[J]. *Surface Science*, 2019, 682: 43.
- [4] LEE S J, KIM S H. Effects of annealing on the properties of atomic layer deposited Ru thin films deposited by NH_3 and H_2 as reactants[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 612: 122-127.
- [5] EMMEZ J, BOSCOBOINIK A, TENNEY S, et al. Oxidation of the Ru(0001) surface covered by weakly bound, ultrathin silicate films[J]. *Surface Science*, 2016, 646: 19-25.
- [6] 陈柯辛. 基于非晶硅钌薄膜的光电突触器件研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
- CHEN K X. Optoelectronic synapse devices based on a $\text{Si}_{1-x}\text{Ru}_x$ thin films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2022.
- [7] JIMENEZ O A R, NODA R L, PORTELLES J, et al. The effect of temperature and bias on the energy storage of a Ru/YSZ/Ru thin-film device[J]. *Energy*, 2022, 253: 124199.
- [8] LIZARRAGA E, JOHN R J, SOLORIO F, et al. YSZ thin film nanostructured battery for on-chip energy storage applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 28: 101220.
- [9] IM B, KIM S J, KIM S H, et al. Influence of additives upon Cu thin film growth on atomic-layer-deposited Ru layer and trench-filling by direct electrodeposition[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 251-256.
- [10] 许俊华, 薛雅平, 鞠洪博, 等. 负偏压对磁控溅射制备 Ru 薄膜微结构、膜基结合力及耐腐蚀性能的影响[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 30(5): 430-434.
- XU J H, XUE Y P, JU H B, et al. Effects of the negative bias on the microstructure, adhesion strength and corrosion resistance properties of Ru films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 30(5): 430-434.
- [11] MOYO F, MERWE J W V D, WAMWANGI D. Enhanced adhesion of anticorrosion ruthenium films deposited by RF sputtering on 304L stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 438: 128381.
- [12] HWANG S M, CARAY A A, LEE W I, et al. High density plasma reactive ion etching of Ru thin films using non-corrosive gas mixture[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 587: 28.
- [13] DU H L, CAO D R, CHU X M, et al. Tuning microwave magnetic properties of composition gradient FeCoB/Ru/FeCoB trilayer films[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 458: 200-203.
- [14] KOLESNIKOV A G, OGNEV A V, STEBLIY M E, et al. Nanoscale control of perpendicular magnetic anisotropy, coercive force and domain structure in ultrathin Ru/Co/W/Ru films[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 454: 78-84.
- [15] CATTANEO S, STUCCHI M, GABRIEL M V, et al. Ru supported on micro and mesoporous carbons as catalysts for biomass-derived molecules hydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 357: 143-151.
- [16] AUSRA B, ISABEL P S, ELISA G R. Screen-printed GPH electrode modified with Ru nanoplates and PoPD polymer film for NADH sensing: Design and characterization[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 300: 316-323.
- [17] KARABULUT A, DERE A, DAYAN O, et al. Silicon based photodetector with Ru(II) complexes organic interlayer[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 91: 422-430.
- [18] MEGERSA D D, KIM Y, KIM N, et al. Ru/graphene hybrid film catalyst for NaBH_4 hydrolysis reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022, 47(35): 15687.
- [19] XU D, ZHANG Y, GUO Q. Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(9): 5929-5946.
- [20] JHANWAR P, KUMAR A, VERMA S, et al. Effect of sputtering power on the growth of Ru films deposited by magnetron sputtering[C]//*International Conference on Emerging Technologies*, AIP Publishing LLC, 2016: 1724.
- [21] PRIETO J E, TRAPERO E M, PRIETO P, et al. RBS/Channeling characterization of Ru(0001) and thin epitaxial Ru/ Al_2O_3 (0001) films[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 582: 152304.
- [22] WANG C L, ZHANG S H, LI S D, et al. Improvement of high-frequency properties of Co_2FeSi heusler films by ultrathin Ru underlayer[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(4): 046202.