



逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

鎳薄膜物理氣相沉積的蒙特卡羅模擬  
A Monte Carlo Simulation of the Physical  
Vapor Deposition of Nickel

作者：曾宏達

系級：電機碩一

學號：M9800491

開課老師：田春林 教授

課程名稱：薄膜技術

開課系所：電機所光電組

開課學年：98 學年度 第 2 學期



## 摘要

以兩步驟的蒙特卡羅法(Monte Carlo Method)，模擬低能量物理氣相沉積(PVD)下的原子，可發展為物理氣相沉積鎳薄膜的二維模型，此近似方法由初始原子撞擊基板並吸附至表面，經多路徑原子擴散，可模擬分析後來表面輪廓與內部原子結構的演進。此方法使用原子嵌入模型(EAM)，可有效測定多個原子擴散路徑的活化能，可用於預測鎳薄膜實際沉積過程中，長度與時間尺度上輪廓/結構的演進，且此建模方式可評估蒸鍍的製程參數影響，例如蒸鍍通量的方向、沉積速率與基板溫度，且由此沉積的形貌/微結構，可用以定義其堆積密度，表面粗糙度與柱狀生長的寬度(近似相關於晶粒的大小)。此模擬結果比對 Movchan Demchishin 的經驗結構區塊模型(SZM)，可作為有效預測薄膜結構演進的模型。

**關鍵字：**蒙特卡羅法(Monte Carlo Method) ，物理氣相沉積(PVD)，結構區塊模型(SZM)

## 目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 研究目的.....	1
1-3 研究方法.....	2
第二章 基本原理.....	3
2-1 原子吸附合併.....	3
2-2 原子擴散模型.....	4
2-2-1 活化的擴散過程.....	4
2-2-2 計算原子跳躍的活化能.....	7
2-3 結構區塊模型 (Structure Zone Model).....	8
第三章 結果與討論.....	10
3-1 動量系統原子結構.....	10
3-2 微結構/微輪廓上的溫度效應.....	12
3-2-1 結構配置、堆積密度與表面粗糙度.....	12
3-2-2 比對模擬與實驗的柱狀晶粒大小.....	16
3-3 微觀結構沉積速率的效應.....	17
3-4 討論.....	19
第四章 結論.....	22

## 圖目錄

圖 2-1	Henderson 模型與動量系統示意圖 .....	3
圖 2-2	原子跳躍路徑示意圖 .....	4
圖 2-3	結構區塊模型(SZM) .....	9
圖 3-1	Henderson 模型與動量系統結構示意圖 .....	11
圖 3-2	Henderson 模型與動量系統模擬比對圖 .....	11
圖 3-3	固定沉積速率，不同沉積溫度的結構配置圖 .....	13
圖 3-4	堆積密度與沉積溫度的相關曲線圖 .....	14
圖 3-5	表面粗糙度與沉積溫度的相關曲線圖 .....	15
圖 3-6	平均的柱狀晶粒大小與沉積溫度相關曲線圖 .....	16
圖 3-7	不同金屬晶粒大小與沉積溫度的相關曲線圖 .....	17
圖 3-8	固定沉積溫度，不同沉積速率下的結構配置圖 .....	18
圖 3-9	沉積速率與物理、機械特性的變化關係 .....	19



## 表目錄

表 2-1 計算二維 EAM 鎳原子跳躍的活化能模型 ..... 7



# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機

電子束蒸鍍法[1]、電阻式熱蒸鍍法[2]，或濺鍍的物理氣相沉積(PVD)，所有的這些製程，原子通量、通量的入射角度、入射原子的動能與基板的溫度，都可獨立去作變化。由於這些參數產生的動量現象，在薄膜生長過程中，會牽涉到原子的凝聚與表面的重建，因此在蒸鍍的製程中，可控制薄膜表面形貌與微結構。然而，許多的製程變數，難以去確認這些沉積情況，製備出令人滿意的薄膜形貌與微觀結構，因此，如何事先預測薄膜生長的形貌與微觀結構，為製程上的重要課題。

## 1-2 研究目的

預測薄膜的形貌與微觀結構，取決於它們的材料系統特性與製程參數，在文獻中 Movchan, Demchishin 與 Thornton，依據他們的製備經驗所得出的結構區塊模型(SZM)[3,4]，可指出不同沉積溫度的製程參數，所獲得真實薄膜的微觀結構，其構成可分為：空隙生長邊界分離的半圓形錐形晶體(區塊 I)；冶金晶粒邊界分離的柱狀晶粒(區塊 II)；向外附生的晶粒，此可等同於完全受退火後的結構(區塊 III)，這些微結構可能包含堆疊出的斷裂結構[5,6]，或其他種類的缺陷結構[7,8]。因此，為提供以原子理論為基礎，以近似薄膜結構

的發展與建模，最終可用以決定任何材料系統的沉積情形，為此我們尋求去建立一個模型，在給定製程的基板溫度、沉積速率、入射角度、原子動量與基板的幾何形狀下，當輸入一個材料系統，即可預測出沉積結果的形貌/微結構。

### 1-3 研究方法

利用 Monte Carlo 法(MC) [9]模擬蒸鍍沉積下薄膜的微觀結構，其中引用 Henderson 模型[10]訂定初始的原子形態，此外系統依據波茲曼統計，模擬原子可能採取移動的動態路徑，以修訂薄膜生長的微觀結構[8-19]。

MC 演算法第一步驟為計算蒸鍍沉積時，腔體內傳遞的濺鍍原子，此簡化的方法，可描述被吸附的原子與基板碰撞過程的結果，此導致初始原子的結構配置；第二步驟的模型，可允許初始沉積後，原子持續不斷的移動，進而更加真實模擬擴散與活化現象相似的情形。

本研究中，提出以低能量沉積(<1.0 eV)，兩階段的 MC 模擬模型，可輸入確切使用的製程參數，在此牽涉到動量系統的使用，定義初始表面原子的結構配置，其次可分析多個所有的擴散路徑。此工作的結果將可顯示與提供，更深入且不同物理氣相沉積過程的看法，包括物理氣相沉積與探討製程參數對薄膜形貌與微結構的影響。

## 第二章 基本原理

### 2-1 原子吸附合併

目前所模擬低能量的製程系統中，由 Henderson 模型修訂入射吸附原子間，動量的交互作用，顯示於圖 2-1。當一個入射原子 O 沿著 cd 方向傳遞，以  $\alpha$  角度入射至基板法線，其原子 F 將初次碰撞於位置 f，以 Henderson 原子模型演進的標準，此原子將可假定移動至最近的位置 B，然而，此方法的結果將會導致非常低的堆積密度。

由實驗中可觀察出，原子在非常小的能量沉積過程中，當原子到達基板後仍然攜帶有相當的能量，舉例來說，Zhou, Johnson 與 Wadley [20]發現，在原子合併為晶粒之前，若鎳原子攜帶 0.1 eV 的熱能，於表面原子引力場可增加高達 1.0 eV 的動能，此相同的現象也可觀察於 Gilmer [21]文獻中。

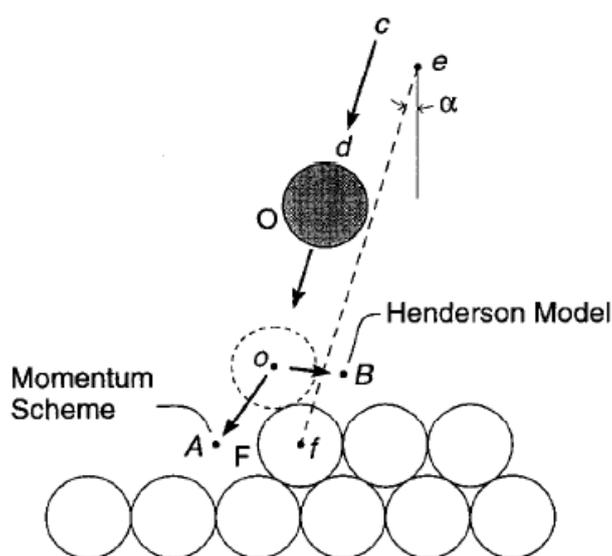


圖 2- 1 Henderson 模型與動量系統示意圖

因此，動量的守恆是一個很重要的考量，當原子著地點為 ef 線段的左邊時(迎面碰撞下)，原子 O 將可更放寬移動到發展位置 A，且依據原子的動能大小，甚至可放寬至距離大於 A 路徑的 B 路徑。此方法可有效模擬在低能量下一個粗糙表面，近似二元的複雜碰撞過程[22]的動量系統。

## 2-2 原子擴散模型

### 2-2-1 活化的擴散過程

實際上，大部份沉積條件下的薄膜微結構，皆需考慮原子的擴散作用，因此，在模擬中必須考慮沉積與擴散的條件，而獲得許多擴散的路徑(例如：原子的座標數目，在此取決於原子跳躍的活化能大小)，在此相關於製程的溫度與沉積速率，可在表面覆蓋而形成一層新的原子前，藉由控制有效時間作快速的擴散過程。圖 2-2，為描述二維原子網絡中，原子可能跳躍的六個方向。

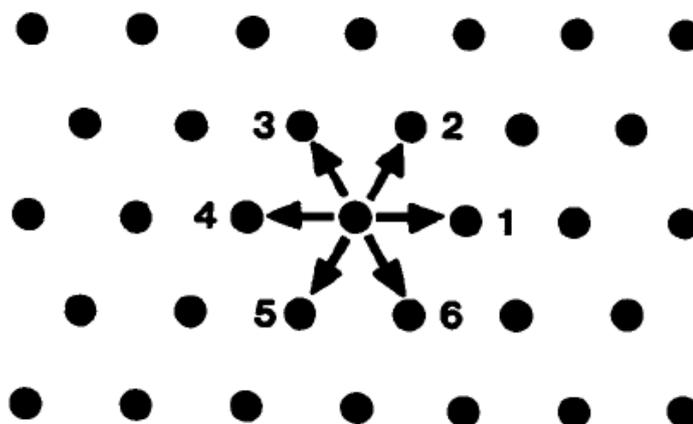


圖 2-2 原子跳躍路徑示意圖

如果以波茲曼序列假定此擴散過程，則每單位時間的原子跳躍概率  $P_i$ ，可由下列給定為：

$$p_i = v_0 e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2-1)$$

其中  $v_0$  為有效的振動頻率( 本研究中皆定為  $5 \times 10^{12}/s$  )， $E_i$  為第  $i$  次原子跳躍路徑的活化能， $k$  為波茲曼常數且  $T$  為絕對溫度。不同的擴散路徑，皆有不同的  $E_i$  值，因此它們也必須有不同的  $P_i$  值。

每單位時間相互的原子跳躍的概率(即公式(2-1))，與每原子的停留時間，可由明確的跳躍型態去移動，且由於不同型態跳躍的概率都是獨立的，系統每單位時間整體的概率，可由任何跳躍的種類來改變其狀態，所以在一個具體配置下，系統停留時間與整體跳躍的可能性是對等的。

下一個擴散階段前，為透過隨機選定所有可能的跳躍路徑，並加權可能發生的相對概率，系統透過離散的原子跳躍路徑，沿此路徑系統累加所停留的時間，並計算此經歷的持續時間，至吸附原子到達後的間隔(或沉積速率)，可確實的模擬原子的擴散過程。

計算初始，為基於沉積速率計算吸附原子到達後的間隔時間，兩個原子間到達的時間間隔，於二維的晶格模型為：

$$\Delta t = \frac{\sqrt{3}a}{2nR} \quad (2-2)$$

其中  $R$  為沉積速率(取決於每單位時間的沉積厚度)， $a$  為最近鄰近位

置的距離， $n$  為在緊密堆積的模擬系統中，原子構成單層的數目，明確來說，更高的沉積速率下，此模型中兩個連續沉積速率的間隔時間會較小，時間週期相關的擴散過程，為透過停留時間  $t_n$ ，在此給定為：

$$t_n = \left( \sum_{i=1}^N p_i \right)^{-1} \quad (2-3)$$

其中  $N$  為不同跳躍型態的數量(如不同的原子跳躍路徑)。在此模型單一的跳躍只可至最近的空缺位置，或在表面的突出點上，如：Schwoebel 原子跳躍[23]，此兩時間的定義(公式(2-2)與公式(2-3))與模擬作連結。

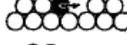
原子落在表面的隨機位置，顯示與表面為一直線，並與撞擊的基板法線夾  $\alpha$  角度，其次使用動態系統作為原子擴散而放寬，此模擬系統原子的設定，於下個原子到達之前，可於表面作擴散後在修訂，如：此時間為  $\Delta t$ ，如果系統相較時間週期  $\Delta t$  的跳躍概率大於 1，則造成跳躍且時間等同於公式(2-3)所計算，減去  $\Delta t$  的停留時間，以致於分配的時間週期中，進一步跳躍的剩餘時間較少，此過程會反覆直到剩餘時間內，作任何跳躍的概率小於 1，在此期間內，無論跳躍型態是如何產生，所有跳躍路徑皆為隨機選定的相對機率，若當剩餘時間接近為 0，則另一個原子將會沉積。

## 2-2-2 計算原子跳躍的活化能

為藉由輸入 MC 的擴散模型作為計算，我們必須先研究二維模型，對所需可能原子跳躍的每個步驟概率  $p_i$ ，以完成計算不同原子擴散路徑的活化能（由初始與最終結構所定義）。

三維的嵌入原子模型(EAM) [24]鎳原子參數，已修訂於密集堆積，且限制於同一平面的二維矩陣中，可用以找出二維平衡的晶格常數與結合能，並實現於靜態的配置計算，對可能跳躍的原子能壁進行追蹤。

表 2-1 計算二維 EAM 鎳原子跳躍的活化能模型

Run	Configurational transition	Bonds (from-to)	Energy (eV)				
1		2-2	0.44	9		5-5	0.70
2		2-3 3-2	0.38 0.91	10		2-5 5-2	Spontaneous Unstable, > 1.30
3		3-3	0.85	11		bulk 3-3 bulk	0.80
4		2-4 4-2	0.31 1.34	12		bulk 5-5 bulk	0.83
5		4-4	0.96	13		2-3 via 2-4 and 4-3	0.57, Reverse 1.06
6		3-4 4-3	0.71 1.21	14		2-3 via 2-1-3	0.66, Reverse 1.15
7		4-5 5-4	0.48 0.93				
8		3-5 5-3	0.20 1.02				

基本的原子跳躍結構可藉由數個鄰近作前後跳躍的原子作定義，接近表面的結構配置，可選定於兩個塊材情況下作比較(路徑 11 與 12)，其中路徑 12，塊材僅是空隙的遷移，路徑 11 為大多數塊材，相似於 3 對 3 的原子同等配置的擴散，此數值結果歸納在表 2-1 中。

每個原子相對移動的擴散路徑，例如：路徑 9 結合鍵解的總數相似於塊材的空隙擴散，可知空隙在第二列的平行表面作移動；路徑 13 與路徑 14 有相同起始與最後的結構，此結構的轉變由在最高平台邊界，原子頂部的原子(如：平台的突出點)，藉由一個原子延伸至平台上，在路徑 13，突出點經由兩個原子同時移動，以致於邊緣位置上面的原子，崩潰而取代下面的原子，其次經原子移動使平臺擴大；在路徑 14 中，為單一原子越過突出點的頂端。由兩者可知因原子因崩潰而擴散的活化能，小於越過原子頂部的能量，路徑 13 與路徑 14 所描述的，皆為 Schwoebel 原子跳躍 [23]，此 Schwoebel 能壁的定義，為不同 Schwoebel 原子跳躍的活化能[25]，即平滑表面兩個鍵解至兩個鍵解的跳躍(路徑 1)，能壁大小為 0.13 eV 或 0.22 eV 之一。

### 2-3 結構區塊模型 (Structure Zone Model)

根據晶粒邊界能量，薄膜的成長過程為依賴製程條件下所提供的能量，包括鍍膜原子的入射角度、工作氣體壓力、外來原子的存在與最重要的基板溫度參數，可預期有效的相關  $T/T_m$  條件，其中  $T$  是基板溫度，而  $T_m$  為鍍膜物質的熔點(K)。

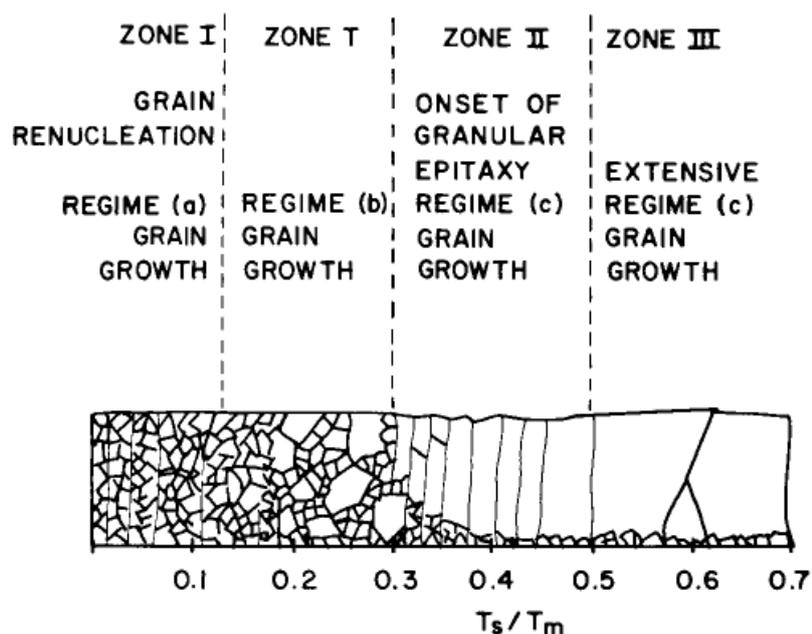


圖 2-3 結構區塊模型(SZM)

文獻中 Hentzell, Grovenor, 與 Smith, 依循基板溫度與鍍膜物質熔點  $T/T_m$ , 將結構區塊模型(SZM) 整理為四個主要區塊, 如圖 2-2。在區塊 I ( $T/T_m < 0.1$ ) 情況下, 有較小的原子表面遷移率, 其初始的晶粒成長, 受晶粒之間的自遮蔽效應而影響重大, 且晶粒邊界並不明顯; 而在區塊 T ( $0.1 < T/T_m < 0.3$ ), 為區塊 I 至區塊 II 的過渡區塊 T, 其自我擴散變得可以去估計, 且薄膜晶粒邊界變得明顯, 為纖維狀的晶粒排列; 當逐漸升溫至區塊 II ( $0.3 < T/T_m < 0.5$ ), 薄膜表面有較佳的遷移率, 可使薄膜晶粒邊界遷移, 與再結晶現象的可能發生, 且晶粒向外附生生長, 發展成圓柱狀的結構; 最後將其升溫至區塊 III ( $T/T_m > 0.5$ ) 的情況下, 薄膜尺度逐漸增大, 由細薄的晶粒, 增長為較厚圓柱狀與等軸晶粒, 此結構也可透過熱退火處理觀察得出。

## 第三章 結果與討論

本研究以兩階段的 MC 模型，模擬相對低溫狀況下，近似低能量製程的動態系統，且在沉積期間模擬撞擊後初始吸附的原子與擴散模型，並忽略解析的現象。所有的計算皆以二維的鎳原子模型參數，橫向邊界的週期，用以考量受限的系統大小，所有模擬計算中，基板為 200 個密集堆積陣列的原子構成，入射角度  $\alpha$  為  $38^\circ$ ，每個所有的運行期間有 8000 個原子，由於此為一個二維的模型，所實際使用的沉積溫度，並不與三維系統相關，因此為作補償，二維空隙形成的能量，相對為三維系統  $2/3$  的數值[27]，因此，在一個均質溫度的情況下，三維系統中，鎳的熔點溫度為 1726K，此相對於二維模型材料熔點溫度  $T_m$  則為 1150K。

### 3-1 動量系統原子結構

動量系統產生的結構模型，與 Henderson 模型有重大的不同，圖 3-1 為顯示此兩種取樣的結構配置，其入射角度皆為  $45^\circ$ ，可觀察在動量系統中，柱狀方向與基板法線的夾角  $\beta$ ，小於 Henderson 的模型，可知在小傾斜角度沉積情況下，動量系統較為符合實際薄膜的生長結構。

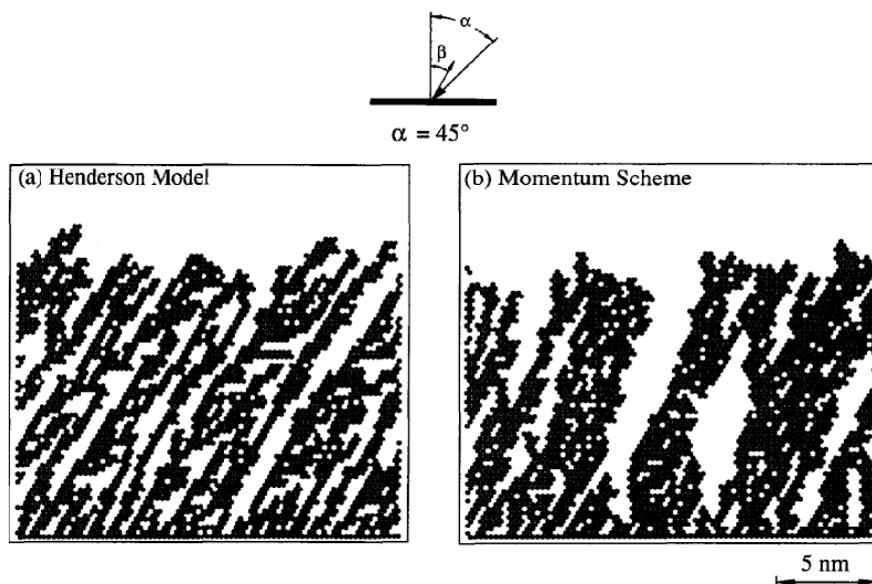


圖 3-1 Henderson 模型與動量系統結構示意圖

兩模型沉積角度  $\beta$  與入射角度  $\alpha$  的趨勢可顯示於圖 3-2(a)；由堆積密度(定義為沉積範圍內，扣除量測的基板，整體的表面膜層數與晶格位置空缺原子的比例，假若完全堆積，則密度為 1) 曲線，與入射角度為關係式，圖 3-2(b) 可看出動量系統所產生的結構，當  $\alpha$  小於  $30^\circ$  時，比起 Henderson 模型產生的結構，有更大的堆積密度；當  $\alpha$  接近  $50^\circ$  時，兩者模型的堆積密度趨勢接近，因此動量系統，可提供一個預測薄膜堆積密度，且原子內部放寬的原子模型[12,28-31]

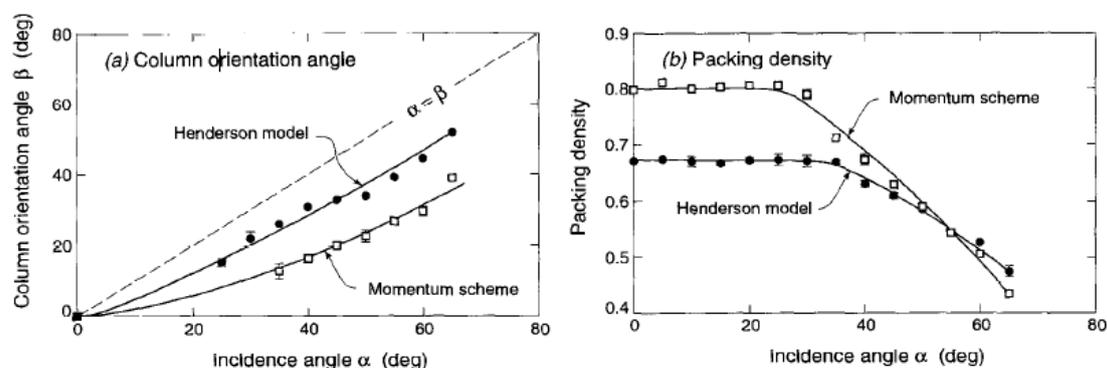


圖 3-2 Henderson 模型與動量系統模擬比對圖

### 3-2 微結構/微輪廓上的溫度效應

薄膜結構的基板溫度效應，可透過模擬三個不同的沉積速率與沉積溫度，研究薄膜堆積密度、表面粗糙度與柱狀結構寬度的基本物理特性。在某些模擬中，採用原子追跡，表示沉積內部結構的演進，且藉由薄膜演進，指出可能的發生機制，此原子追跡為一組具體週期時間內沉積過程的原子，當原子到達生長的面，首先將會吸附，而後取決它的局部結構，並與電腦實驗的情況擴散至某些範圍，其發展的形貌，皆可藉由追蹤原子的移動而觀察出。

#### 3-2-1 結構配置、堆積密度與表面粗糙度

首先我們研究在固定沉積速率  $10 \mu\text{m}/\text{min}$  下，四種不同沉積溫度的結構配置，如圖 3-3 所示。在  $250 \text{ K}$  相當低溫度( $T/T_m = 0.22$ )下，有低的堆積密度(堆積密度=0.79)，與空隙沉長的邊界，可發現為 SZM 模型中的區塊 I 結構，如圖 3-3(a)，此是由於自遮蔽效應所形成[4]，當增加溫度至  $300 \text{ K}$  ( $T/T_m = 0.26$ )圖 3-3(b)，可知空隙邊界幾乎消失(堆積密度=0.97)，且內部的柱狀邊界可更加的被確定，透過追蹤表面輪廓的原子作論證，表面仍然相當的粗糙。進一步增加溫度至  $400 \text{ K}$  ( $T/T_m = 0.35$ )為完整緻密的柱狀結構(堆積密度=1)，如圖 3-3(c)可觀察出與 SZM 模型典型區塊 II，為相似刻面的表面，其塊

材內部的柱狀邊界，可藉由原子追蹤輔助觀察得出，圓柱狀的晶粒，於起始沉積時，可傾向入射的通量方向，且在整個模擬運行中保持近似的寬度。在最高溫度 550 K ( $T/T_m = 0.48$ )圖 3-3(d)時，表面變的相當平坦，且由追蹤的原子顯示，圓柱狀晶粒的寬度快速增加。

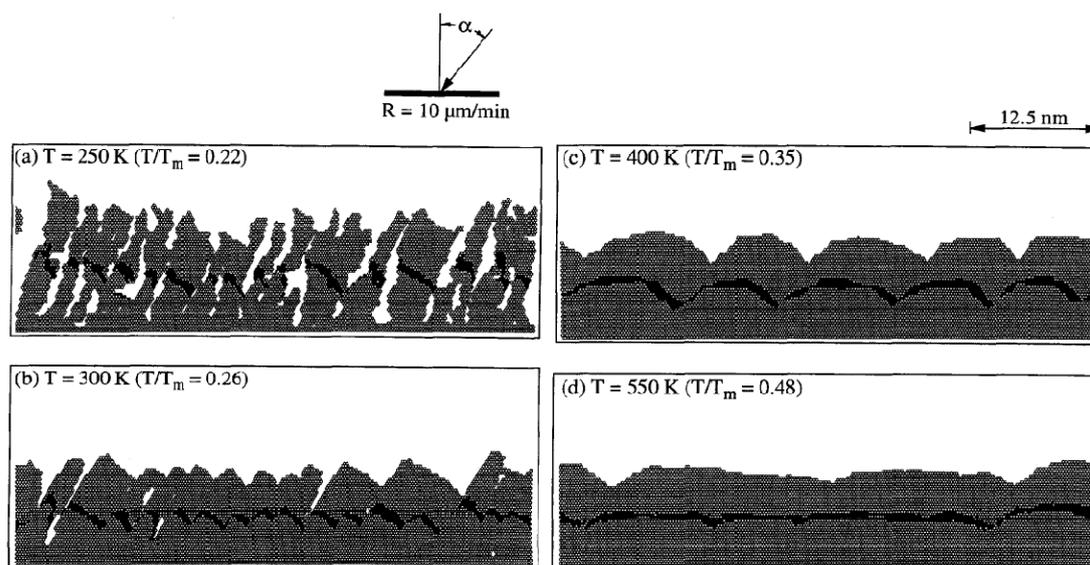


圖 3-3 固定沉積速率，不同沉積溫度的結構配置圖

在沉積速率( $10 \mu\text{m}/\text{min}$ )的堆積密度，可表示為溫度的函數，由圖 3-4 表示，此擬合曲線顯示出三個區域，當溫度在 150 K 以下，多孔的結構有相當固定的密度，大約為 0.68，當溫度大約在 350 K 以上時，則可得到完全緻密的結構，此兩溫度之間的過渡區域，轉變溫度  $T_r$  定義為完全緻密化的開始，標記為多孔圓柱狀結構轉變到完全緻密的柱狀結構，此與區塊 I 至區塊 II 柱狀邊界的特性差異一致[16]。在  $10 \mu\text{m}/\text{min}$  沉積速率下， $T_r = 350 \text{ K}$  ( $T/T_m = 0.3$ )時，透過吸附的原子遷移率與沉積速率作定義，界定溫度可足以填補自遮蔽

的區域與吸附原子的遷移率，此遮蔽區域正比於生長速率  $R$ ，依賴於沉積速率。

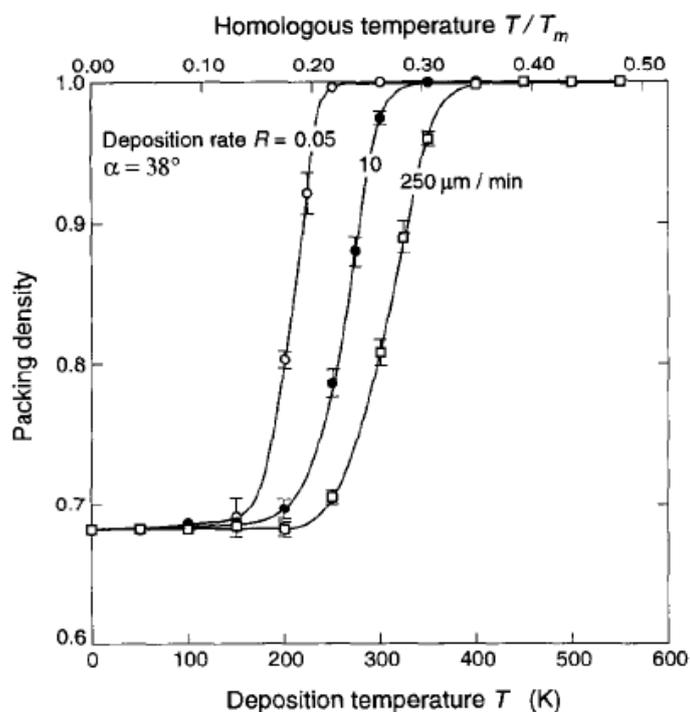


圖 3-4 堆積密度與沉積溫度的相關曲線圖

較高(250 $\mu\text{m}/\text{min}$ )與較低沉積速率(0.05 $\mu\text{m}/\text{min}$ )的模擬結果，也繪製於圖 3-4 曲線中，可知較快沉積速率，可視為過渡區域平移至較高的溫度( $T_r/T_m=0.35$ )；較慢的沉積速率則平移至較低的溫度( $T_r/T_m=0.24$ )，當沉積速率增加，此過渡區域則可發生在更高的溫度。區塊 I-II 的過渡區塊也可觀察於 Muller [32]，其二維計算堆積密度的分析形式，雖然在較高的溫度下，但也為使用 Henderson 模型，用以計算活化位能。

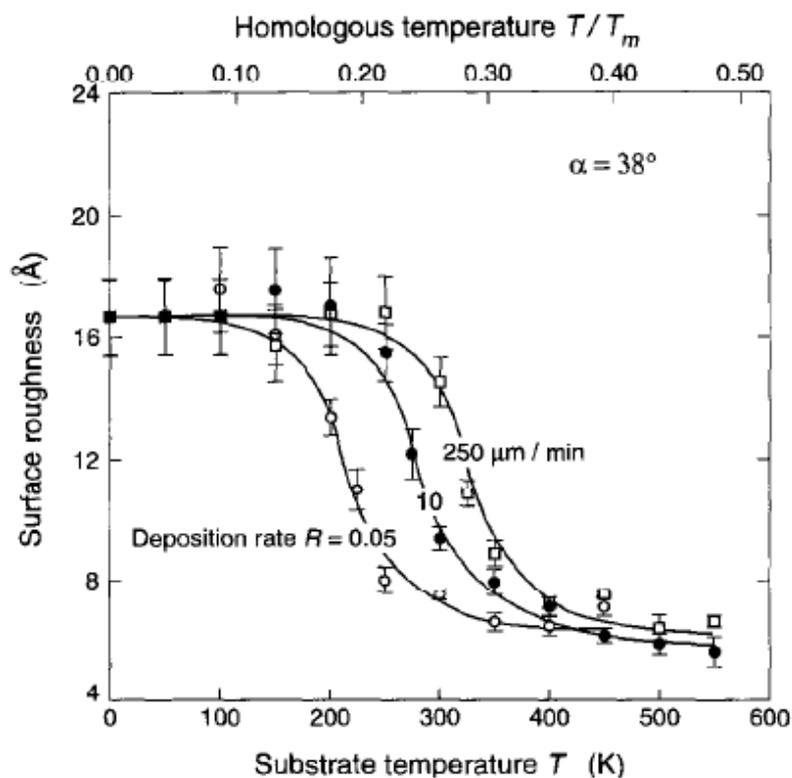


圖 3-5 表面粗糙度與沉積溫度的相關曲線圖

我們可知表面形貌(或粗糙度)也隨製程參數而改變，且也已知顯示為過渡現象[3]，圖 3-5 顯示此表面粗糙度與溫度效應的預測，可觀察出，低溫時粗糙度可近似為一個常數，且隨著溫度增加而減少，最後接近於 6 埃數值下達到飽和。在沉積速率  $10 \mu\text{m/min}$  下，此粗糙度的過渡區域與堆積密度的曲線一致，此粗糙度於 150 K 以下有最大值(開始緻密化)，而在 350K 以上完全緻密化後有最小值，因此，表面粗糙度也可提供測量區域 I 至 II，過渡區塊的一種替代方法。

### 3-2-2 比對模擬與實驗的柱狀晶粒大小

以往已廣泛研究，鎳薄膜晶粒大小與製程參數之間關係[27]，因此在實驗中，使用相同  $0.06 \mu\text{m}/\text{min}$  的沉積速率，平均的柱狀結構大小與基板溫度之間關係表示於圖 3-6 中，在基板溫度約 200K 或以下溫度時，此圓柱狀結構大小不會有重大的改變，但在 250K 以上會快速增加。

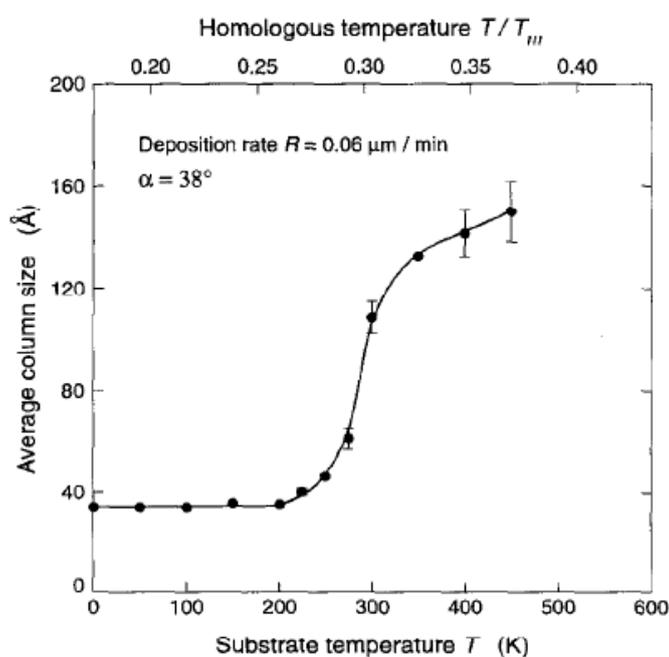


圖 3-6 平均的柱狀晶粒大小與沉積溫度相關曲線圖

將實驗結果與文獻[27]作比，圖 3-7(a)顯示所有基板溫度觀察範圍內的晶粒大小，可觀察到最大與最小晶粒尺寸的差異隨溫度而增加，可看出計算與所觀察最小晶粒大小為合理一致性，這表明使用活化製程的原子擴散，與相對較大系統尺度的模擬方法，可有效預測微結構/形態。在圖 3-7(b)表示，當沉積溫度由熔點溫度作為刻度，

許多金屬的晶粒大小可折疊至主要的曲線，此表示可由鎳模型的擬合作為預測。

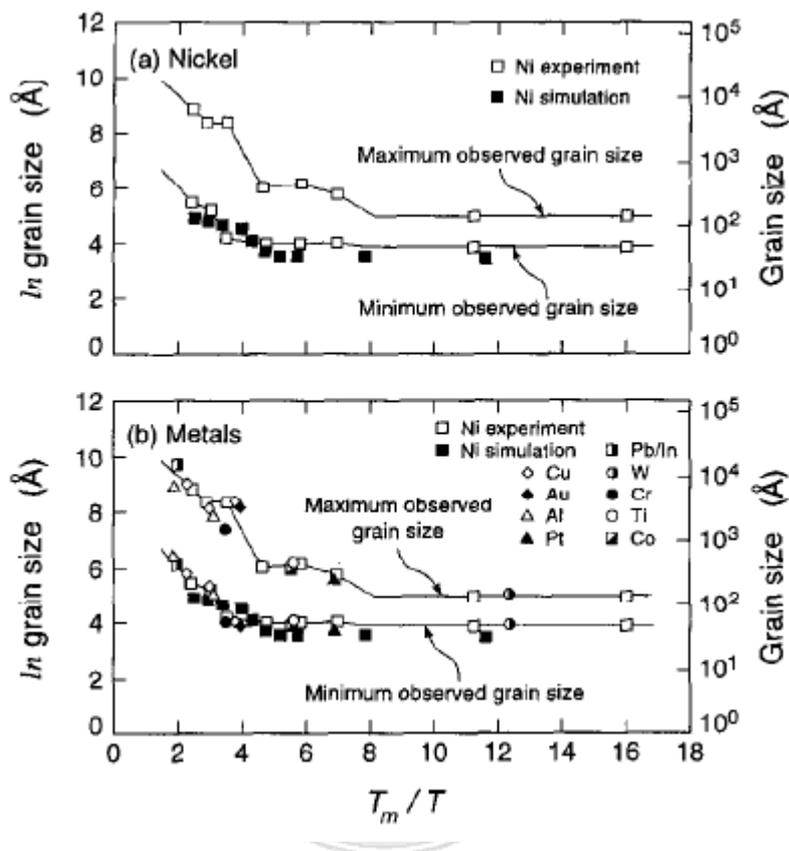


圖 3-7 不同金屬晶粒大小與沉積溫度的相關曲線圖

由 Grovenor 的文獻方法[27]，其晶粒大小與均質溫度的關係，是以  $T_m$  與塊材擴散的活化能作為刻度，由於目前計算中只有少許的塊材擴散，這些結果與他們的數據呈現出一致性，可表示以  $T_m$  與表面擴散的活化能為刻度[33]，在低溫下也可控制微結構的發展。

### 3-3 微觀結構沉積速率的效應

由研究中已得出些許沉積速率，在薄膜結構上的影響，更詳細的觀點可藉由使用不同沉積速率下，且固定基板溫度與系統大小來

獲得，圖 3-8 為沉積在 350K 下實驗的結構配置，在圖 3-8(a)顯示，在 250  $\mu\text{m}/\text{min}$  的快速沉積速率下，有相當多孔隙的柱狀結構(堆積密度=0.96)；在 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  的一般高沉積速率 JVD<sup>TM</sup>/DVD 的製程中，導致有相似刻面的表面輪廓，且完全緻密的柱狀結構，如圖 3-8(b)；在圖 3-8.(c)中顯示，進一步減少沉積速率至 0.5  $\mu\text{m}/\text{min}$  時，可產生相似於刻面表面，且柱狀晶粒增大的結構；最後在相當低的 0.05  $\mu\text{m}/\text{min}$  的沉積速率下(一般濺鍍製備的典型沉積速率)，可產生進一步擴大柱狀大小的結構，顯然於圖 3-8(d)。

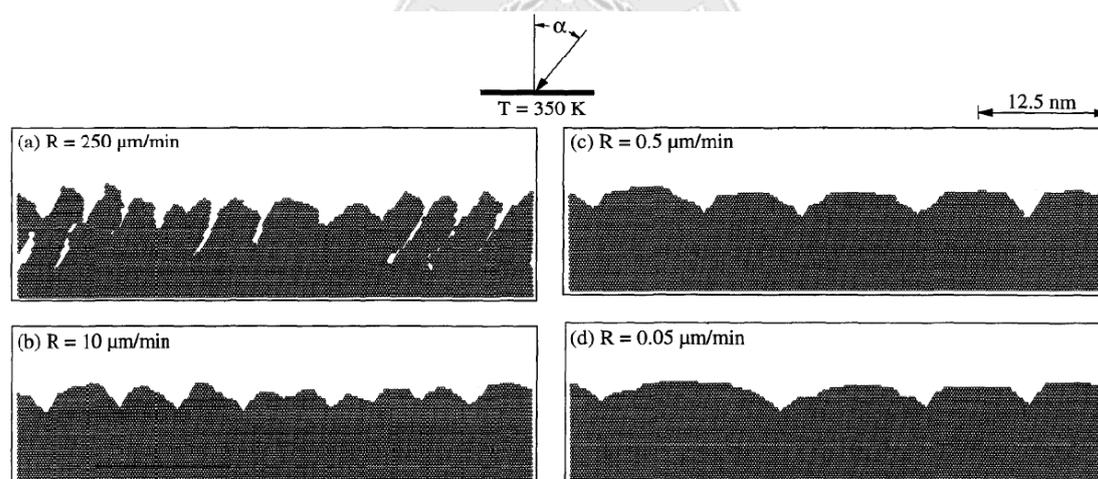


圖 3-8 固定沉積溫度，不同沉積速率下的結構配置圖

這些相應變化的堆積密度，表面粗糙度與柱狀大小隨沉積速率的變化繪圖於圖 3-9 中，由多孔柱狀結構轉變至完全緻密的柱狀結構，為發生在約 50  $\mu\text{m}/\text{min}$  的沉積速率下，如圖 3-9(a)，此相似於上述所觀察，由於改變基板溫度的過渡階段。

在表面粗糙度數值中，顯示相當範圍的沉積速率為一個高的平

坦區，此高的平坦區可歸因為圖 3-8，相似於存在表面的刻面輪廓，雖然柱狀大小隨沉積速率而改變，然而在此研究中作為表面粗糙度量測的表面高度標準差，依舊相當的固定，此柱狀大小與沉積速率的變化闡述於圖 3-9(c)中，在較高速率下是相當固定。

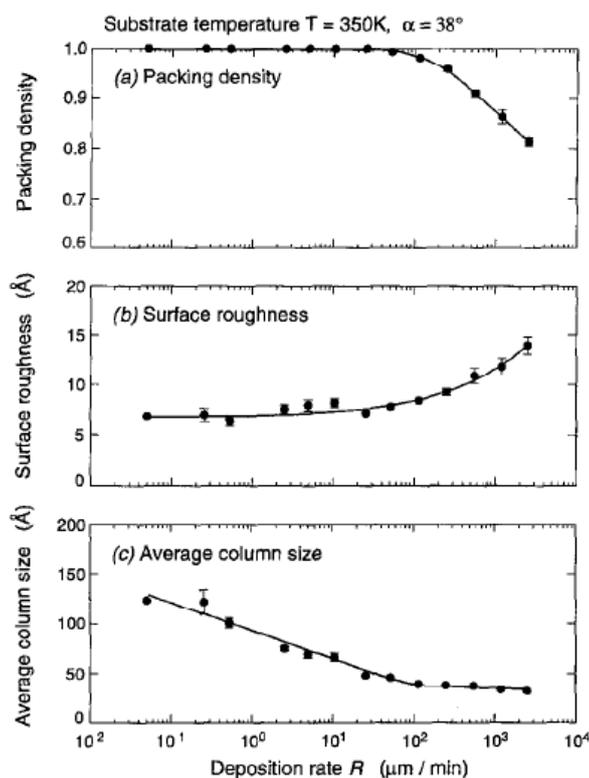


圖 3-9 沉積速率與物理、機械特性的變化關係

### 3-4 討論

上述所討論，為低能量沉積與廣範圍下，基板溫度與沉積速率的原子演進過程，隨沉積速率與基板溫度的堆積密度與粗糙度，或是通量角度，在相對高溫的結合現象，其結構的轉變，皆可由此模型作表示，這些的觀察可解釋為原子受熱活化，導致原子表面擴散，

而與內部碰撞效應的研究。

雖然在目前研究所使用的，為鎳原子的活化能參數，此模型結果僅應用於此金屬，可指出物理氣相沉積時，所觀察的行為形態，但也可應用於多種廣泛的金屬上，由氣相沉積的實驗結果表示，無論所使用的金屬與晶體結構，皆有一般的形態，顯示於圖 3-7(b)，然而此晶粒大小的變化可為  $T_m/T_s$  的函數(其中  $T_m$  為金屬熔點， $T_s$  為基板溫度)，同時由結果可知，10 種元素是非常相似的，其中也包括各種不同體心立方(BCC)，六角形(HCP)與面心立方(FCC)的金屬薄膜結構，與目前模擬的結果，與 SZM 模型的發展結構，顯示為相同的形態。

此模擬可確定 SZM 模型，蒸鍍沉積過程中，受限原子重新排列的結果，當沉積溫度夠低，相對於沉積速率，吸附原子的殘留時間，相對大於原子到達的間隔時間，如此一來，在表面覆蓋更多原子前，可放寬原子受限與擴散的作用。由於原子最終會停留於接近它到達的位置，其增長主要是透過傳遞至基板而沉積原子，尤其是原子到達基板的方向，此結果表示自遮蔽效應與空隙網絡的發展非常的重要，因此在區域 I 的結構，一般為低密度貧乏排列的晶體所構成的表徵，有非常粗糙的表面與非常小的柱狀結構大小，每個柱狀結構，基本上有數個較小，次柱狀的類似方向排列，此反映可觀察於實驗

[27,34-37]與電腦模擬中，我們發現此類型的多孔隙結構(由於吸附原子受限的排列)難以被消除[30,38]，甚至當薄膜受到沉積後的退火處理，由於整體的結構網絡於先前就已經確定，因此這些孔隙往往只會改變其外型。

吸附原子在表面位置，隨溫度增加而剩餘時間減少，當溫度增加，此多孔的柱狀結構開始轉變為完全緻密的柱狀結構，並由明顯緻密且內部結晶的邊界所分離，此過渡可反映在圖 3-4 堆積密度曲線，與圖 3-5 的粗糙度曲線。

區域 II 的結構受表面擴散所控制，因此，膜層的原子會失去它們到達的入射方向，此直接的效應，為柱狀結構隨溫度增加而變大，如圖 3-3(b)-(d)，此區塊 II 一般存在有相似刻面的表面，也可透過固定溫度而改變沉積速率，獲得區塊 II 的結構，顯示於圖 3-8，此外區域 II 的粗糙度可接近為一個常數，圖 3-9(b)即可定義此範圍。

區塊 III 的情況發生在更高的溫度下，塊材擴散主導了所有的過程，以致於原子失去所有最初與其相關凝結的沉積情況，在本研究中並未對區塊 III 作建模，部份原因是由於擴散速率的活化特性，在本質上需要花費更多的計算，且區塊 III 由於熱應力與基板的穩定性有關，不太可能應用在高等的應用上。

## 第四章 結論

本研究中，提出二步驟的 Monte Carlo 方法，顯示低能量沉積，廣範圍沉積情況有合理且可靠的模擬，此模型結合低原子能量(<1.0 電子伏特)的動態系統，以近似原子撞擊基板的瞬間，產生內部的堆積密度與柱狀的方向角度，可近似於實驗結果的數值，且優於先前使用 Henderson 模型所計算的結果。使用固態擴散的基本動態考量，可發展出多擴散路徑的模組，提供基本連結沉積速率與吸附原子的擴散過程，該示例為採用嵌入原子的方法，用以計算不同原子結構作擴散作用的活化能。

此兩階方法可模擬低能量沉積，廣物理實際的沉積參數，此方法提供一個實際的方法，以提供許多物理氣相沉積過程方面的模擬，尤其它能夠測定蒸鍍過程的影響，例如沉積的通量密度(沉積速率)、通量角度、與基板溫度對沉積的微結構/微輪廓，例如堆積密度、表面粗糙度、柱狀大小。

雖然本研究使用的是二維的模型，此模擬結果論證多孔隙柱狀結構，轉變至完全緻密的柱狀結構，與 SZM 模型有一致結果，此過渡階段的轉變，可發現發生於當沉積速率增加，與較高沉積溫度的情況，模擬中柱狀的寬度似乎也與晶粒大小有關，且溫度與晶粒寬度的依賴性，與許多實驗結果金屬的晶粒大小數值接近，使用此

Monte Carlo 法，模擬原子表面擴散活化過程，可有效預測薄膜微觀結構與微觀輪廓的演進。



## 參考文獻

- [1]. R. F. Bunshah, J. Var. Sci. Technol. 11, 633, 1974.
- [2]. J. F. Butler. J. Vat. Sci. Technol. 7, S52, 1970.
- [3]. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28, 83, 1969.
- [4]. J. A. Thornton, Ann. Rec. Mater. Sci. 7, 239, 1977.
- [5]. R. W. Vook and F. Witt, J. Vat. Sci. Technol. 2, 49, 1965.
- [6]. S. D. Dahlgren, J. Vat. Sci. Technol. 11, 832, 1974.
- [7]. K. L. Chopra, Thin Film Phenomena. McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
- [8]. H. J. Leamy, G. H. Gilmer and A. G. Dirks, in Current Topics in Materials Science 6 (edited by E. Kaldis), p. 309. North-Holland, Amsterdam, 1980.
- [9]. B. W. Dodson, Critical Reviews in Solid State and Materials Science 16, 115, 1990.
- [10]. D. Henderson, M. H. Brodsky and P. Chaudhari, Appl. Phys. Lett. 25, 641, 1974.
- [11]. H. J. Leamy, G. H. Gilmer and A. G. Dirks, in Current Topics in Materials Science 6 (edited by E. Kaldis), p. 309. North-Holland, Amsterdam, 1980.
- [12]. D. Henderson, M. H. Brodsky and P. Chaudhari, Appl. Phys. Lett. 25, 641, 1974.
- [13]. G. H. Gilmer, in Handbook of Crystal Growth 1 (edited by D. T. J. Hurle), p. 583, 1993.
- [14]. J. B. Adams, A. Rockett, J. Kieffer, W. Xu, M. Nomura, K. A. Kilian, D. F. Richards and R. Ramprasad, J. Nuclear Materials 216, 265, 1994.
- [15]. X. W. Zhou, R. A. Johnson and H. N. G. Wadley, accepted for publication in Acta Metall. et Mater. M. Schneider, Ivan K. Schuller and A. Rahman. Phys. Rev. B36, 1340, 1987.
- [16]. K. H. Muller, J. Appl. Phys. 62, 1796, 1987.
- [17]. C. C. Fang, F. Jones and V. Prasad, J. Appl. Phys. 74, 4472, 1993.
- [18]. G. H. Gilmer, M. H. Grabow and A. G. Bakker. Mater. Sci. and Engr.

- B6, 101, 1990.
- [19].K. H. Muller, Phys. Rec. B35, 7906, 1987.
- [20].X. W. Zhou, R. A. Johnson and H. N. G. Wadley, to be published.
- [21].G. H. Gilmer and C. Roland, Radiation Effects and Defects in Solids 13&131, 321, 1994.
- [22].W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [23].R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. 37, 3682, 1966.
- [24].R. A. Johnson, Phys. Rev. B39, 12,554, 1989.
- [25].A.-L. Barabasi and H. E. Stanley, Fractal Concepts in Surface Growth. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [26].H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor, and D. A. Smith, J. Vac. Sci. Technol. A 2, pp.218-219, 1984.
- [27].C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell and D. A. Smith, Acta Metall. 32, 773, 1984.
- [28].S. Kim, D. J. Henderson and P. Chaudhari, Thin Solid Films 47, 155, 1977.
- [29].J. S. Gau and B. Liao, Thin Solid Films 176, 309, 1989.
- [30].Y. G. Yang, R. A. Johnson and H. N. G. Wadley, unpublished work.
- [31].N. G. Nakhodkin and A. 1. Shaldervan, Thin Solid Films 10, 109, 1972.
- [32].K. H. Muller, J. Appl. Phys. 58, 2573, 1985.
- [33].N. G. Nakhodkin and A. 1. Shaldervan, Thin Solid Films 10, 109, 1972.
- [34]. J. A. Thornton, SPIE Vol. 821 Modeling of Optical Thin Films, 95, 1987.
- [35].A. G. Dirks, R. A. M. Wolters and A. E. M. De Veirman, Thin Solid Films 208, 181, 1992.
- [36].Y. Shigesato, I. Yasui and D. C. Paine, J. Metals. 47, 47, 1995.
- [37].R. Messier and J. E. Yehada, J. Appl. Phys. 58, 3739, 1985.
- [38].K. H. Muller, J. Vu. Sci. Technol. A3, 2089, 1985.
- [39]. Y. G. YANG, R. A. JOHNSON and H. N. G. WADLEY, Acta

鍍薄膜物理氣相沉積的蒙特卡羅模擬

mater. 45. 4, pp. 1455-1468, 1997.

