

УДК 539.216.2:661.685

Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко,
О.П. Павлова, Т.І. Вербицька

ТВЕРДОТІЛЬНІ РЕАКЦІЇ В ПЛІВКОВІЙ КОМПОЗИЦІЇ Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/ Ti(10 нм)/SiO₂(370 нм) НА МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ (001)

Вступ

У сучасній техніці застосування тонкоплівкових композицій відіграє дуже важливу роль. Із зменшенням розмірів функціональних елементів до десятків нанометрів не всі відомі на сьогодні матеріали можуть задовольнити певною мірою вимоги мікроелектроніки. Тому потрібен пошук нових матеріалів, зокрема нанорозмірних плівкових композицій, застосування яких покращить властивості робочих шарів мікроелементів та підвищить надійність і довговічність мікросхем та мікроприладів.

У наш час застосування алюмінію як матеріалу металізації створює цілий ряд проблем, до яких належить електроміграція. При виробництві надвеликих інтегральних схем (НВІС) алюміній замінюють міддю, для якої характерна висока стійкість до електроміграції. Крім того, електроопір міді (1,63 мкОм·см) майже в два рази менший, ніж алюмінію (2,66 мкОм·см), а температура плавлення (1360 К) майже в два рази вища, ніж алюмінію (820 К) [1–3]. Проблемою, що ускладнює використання міді, є її схильність до дифузії в кремнії за підвищених температур. Щоб застосувати мідь як міжз'єднання в НВІС замість алюмінію, необхідно між міддю та кремнієм чи оксидом кремнію вводити додаткові шари, щоб перешкодити взаємній дифузії міді та кремнію підкладки [1–10].

Відомо, що взаємодія між міддю та кремнієм підкладки відбувається в інтервалі температур 420–570 К. У системі Cu–Si спочатку формується проміжний, збагачений на мідь, силіцид Cu₃Si [1]. У статті [2] було показано, що відпал систем Cu/SiO_x/Si на монокристалічному кремнії орієнтації (100) і (111) при температурах 600–750 °С призводить до утворення двох типів силіцидів, збагачених на мідь, – Cu₃Si і Cu₄Si. На кремнії орієнтації (100) після відпалу при 1020 К спостерігався епітаксійний ріст кристалітів силіциду Cu₃Si квадратної і прямокутної форми. У статті [3] створення аморфного прошарку

Ta–Si товщиною 30 нм як бар'єру між плівкою міді товщиною 100 нм і кремнієм підкладки підвищило температуру утворення першого силіциду міді до 845 К, що ефективніше, ніж використання в [5] проміжних тонких шарів Ti/TiN, введення яких змістило температуру початку процесу силіцидоутворення до 820 К. Істотніше підвищення температури початку утворення силіцидів міді (до 955 К) досягнуто в праці [4] завдяки введенню проміжного шару Ta товщиною 100 нм як бар'єру в плівковій композиції Cu(400 нм)/Ta/Si.

Постановка задачі

Метою даної статті було дослідження твердофазних реакцій, що відбуваються в системі в процесі термічних відпалів і визначення ролі дифузійно-контролюючого проміжного шару титану як бар'єру для дифузії міді та кремнію в плівковій композиції Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO₂(370 нм)/Si(001).

Методика експерименту

Плівкову композицію Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO₂(370 нм)/Si(001), що досліджується, було отримано послідовним електронно-променевим осадженням шарів відповідних металів у вакуумі не нижче 10⁻⁴ Па без розвакуування на підкладку кремнію, покриту шаром оксиду товщиною 370 нм. Як підкладка використовувалась пластина нелегованого монокристалічного кремнію орієнтації (001), на якій вологим окисненням було одержано оксид кремнію. Проміжний шар титану товщиною 10 нм було осаджено із швидкістю 0,1 нм/с, шар міді товщиною 200 нм – із швидкістю 0,8 нм/с, верхній шар титану товщиною 200 нм – з швидкістю 0,3 нм/с.

Зразки були термічно оброблені у вакуумі не нижче 10⁻³ Па в інтервалі температур 670–1170 К. Тривалість відпалу при кожній температурі становила 1 год. Для ідентифікації фаз використовувався метод рентгенівської дифракції, який дає можливість отримати інтегральну інформацію по товщині плівки. Зміни структури плівок спостерігались методом просвічувальної електронної мікроскопії поперечних перерізів (cross-section). Дослідження морфології утворюваних фаз проводилось за допомогою растрової електронної мікроскопії, а резистометричні – завдяки вимірюванню електроопору з використанням чотиризондового методу.

Результати та їх обговорення

Дані рентгенофазового аналізу плівкової композиції $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ наведені на рис. 1. Після осадження на рентгенограмах наявні фази чистих металів Cu і Ti (рис. 1, а). На електронно-мікроскопічному зображенні поперечного перерізу зразка після осадження $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ чітко видно чотири шари: шар оксиду кремнію, що прилягає до підкладки, шар титану на поверхні оксиду, шар міді і шар титану на поверхні плівки (рис. 2, а). Видно також чітку межу між усіма шарами, що підтверджує відсутність видимої взаємної дифузії при осадженні. Як відомо, титан може вступати в реакцію з оксидом кремнію навіть при кімнатній температурі, оскільки оксиди титану TiO_2 і Ti_2O_3 мають більші значення від'ємних теплот утворення (-218 і -388 ккал/моль, відповідно), ніж SiO_2 (-208 ккал/моль) [7]. Але враховуючи те, що товщина проміжного шару титану невелика (10 нм), ми не спостерігаємо оксиду титану на дифрактограмі після осадження.

За даними рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізів, відпал плівкової композиції при температурі 670 К протягом однієї години практично не змінює дифракційної картини. Як видно з рис. 2, б, міжфазна поверхня між шаром оксиду SiO_2 і плівкою залишається, як і раніше, гладкою. Це означає, що даної температури відпалу недостатньо для протікання реакцій взаємодії міді з кремнієм підкладки. Резистометричний аналіз зразків після відпалу 670 К показав, що електроопір плівкової системи не змінюється порівняно із значенням електроопору плівки після осадження (рис. 3).

Після відпалу при температурі 770 К починається інтенсивне руйнування проміжного шару титану. В тонкоплівковій композиції $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ формуються інтерметаліди міді та титану, а також утворюється оксид Ti_2O_3 (рис. 1, б). Резистометричний аналіз зразків після відпалу при 770 К показав, що електроопір плівкових систем практично не змінюється порівняно із значенням електроопору плівок після осадження (див. рис. 3).

Після вакуумного відпалу при температурі 870 К в тонкоплівковій композиції $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ кількість інтерметалідних фаз Cu_3Ti і Cu_4Ti збіль-

шується (рис. 1, в). Дані електронно-мікроскопічного аналізу зразка плівкової системи після відпалу при 870 К підтверджують висновки про фазовий склад. На електронно-мікроскопічному знімку поперечного перерізу зразка (рис. 2, в) після відпалу при 870 К про твердофазну взаємодію атомів міді і титану з утворенням інтерметалідів свідчить той факт, що міжфазна межа між шаром міді й верхнім шаром титану перестає бути гладкою. Можна припустити, що розміщений під шаром міді тонкий проміжний шар титану (10 нм), вступаючи у взаємодію з шаром оксиду кремнію, утворює окисний шар, який служить дифузійним бар'єром, що перешкоджає реакції між атомами міді і кремнію з утворенням силіцидів. Відпал при температурі 870 К супроводжується значним підвищенням електроопору (див. рис. 3), що пов'язано з утворенням інтерметалідів Cu_3Ti і Cu_4Ti , і ще не приводить до утворення силіцидних фаз.

Підвищення температури відпалу до 970 К супроводжується подальшою зміною фазового складу плівкової композиції, що досліджується, і початком твердотільних реакцій силіцидоутворення. На дифрактограмах зразків відсутні рефлекси титану і міді (рис. 1, г). Це означає, що на даному етапі відпалу пройшла повна взаємна дифузія металів осаджених шарів. Треба відзначити, що згідно з [8] дана температура відпалу є температурою, при якій починається руйнування оксиду кремнію. З іншого боку, як відомо з праці [9], шари силіцидів можуть утворюватись на товстих шарах SiO_2 , але при температурах, що на 200–400 К перевищують температури, при яких метал реагує з чистим кремнієм, тобто при 970–1170 К замість 770 К. Зокрема, силіцид Ti_5Si_3 за наявності проміжного товстого шару SiO_2 в системі Ti/Si утворюється при температурі 970 К. Після відпалу при 970 К з'являються рефлекси силіцидних фаз Ti_5Si_3 і TiSi , які існують одночасно з інтерметалідними фазами Cu_3Ti і Cu_4Ti (див. рис. 1, г). Це відбувається після руйнування шару SiO_2 . Треба відзначити, що за даної температури відпалу також відбуваються твердофазні реакції взаємодії міді з кремнієм з утворенням силіциду міді. За даними резистометричного аналізу відпал при 970 К супроводжується деяким зниженням електроопору зразків плівкових композицій (див. рис. 3). Зниження поверхневого електроопору в нашому випадку пояснюється утворенням силіциду міді $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.

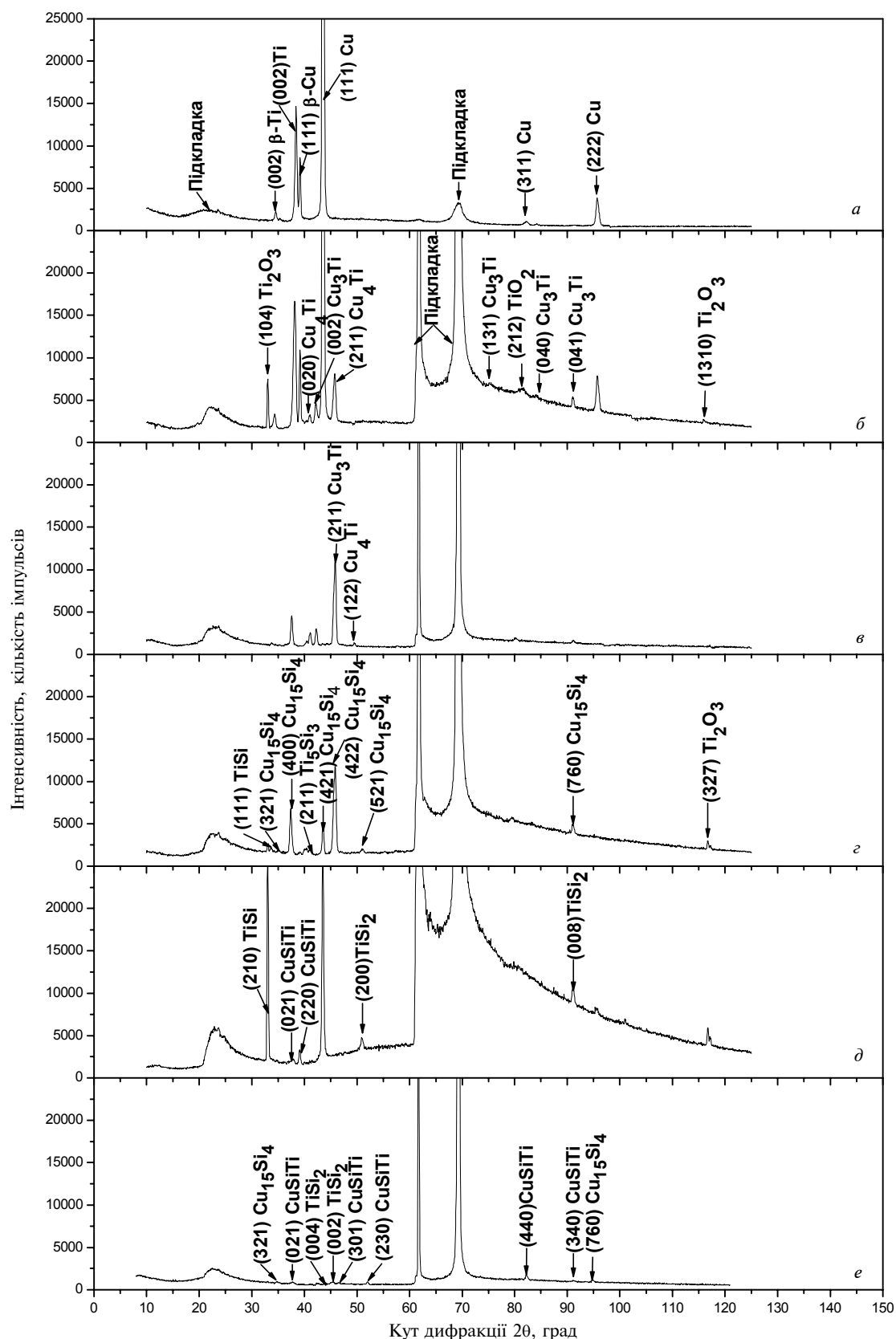


Рис. 1. Зміна спектрів рентгенівської дифракції від зразків плівкової композиції $\text{Ti}(200 \text{ nm})/\text{Cu}(200 \text{ nm})/\text{Ti}(10 \text{ nm})/\text{SiO}_2(370 \text{ nm})/\text{Si}(100)$, одержаних у випромінненні міді: *a* – після осадження; *б, в, г, д, е* – після відпалів у вакуумі протягом однієї години при температурі 770, 870, 970, 1070, 1170K, відповідно

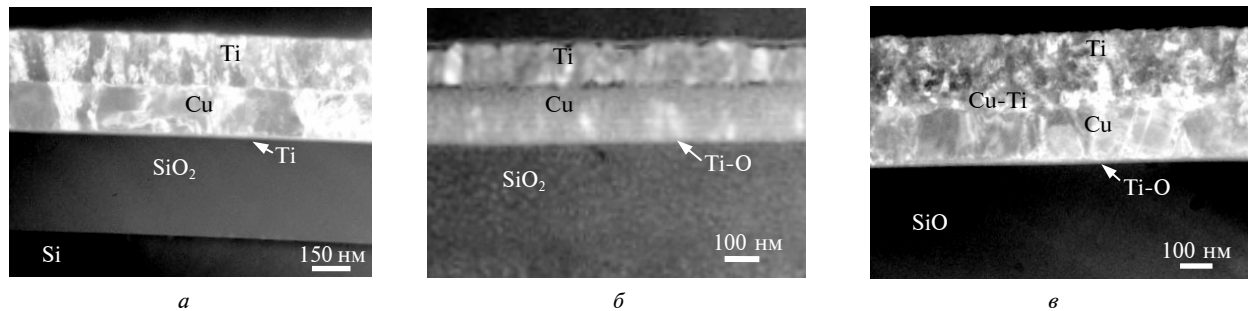


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні знімки поперечного перерізу зразків плівкової композиції $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(100)$: а – після осадження; б, в – після відпалів у вакуумі протягом однієї години при температурі 670 і 870 К, відповідно

Внаслідок інтенсивної взаємної дифузії кремнію і шарів металів (Cu, Ti) подальший розвиток отримують реакції силіцидоутворення:

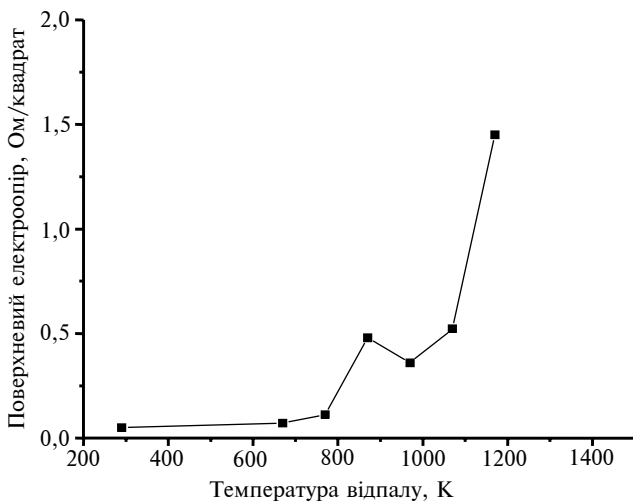


Рис. 3. Залежність електроопору зразків тонкоплівкової композиції $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ від температури відпалу

збільшується кількість силіциду міді $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, а також з'являється силіцид титану TiSi_2 . Процеси фазоутворення під час високотемпературних відпалів супроводжуються різким підвищенням електроопору зразка (див. рис. 3). Подібний ефект спостерігався і в статті [6]. Відпал при 1070 К супроводжується утворенням потрібної сполуки CuSiTi і TiSi_2 (див. рис. 1, д).

За даними резистометрії після відпалу при 1170 К спостерігається подальше підвищення електроопору плівки (див. рис. 3). Дослідження морфології поверхні плівки

після відпалу у вакуумі протягом однієї години при температурі 1170 К методом растрової електронної мікроскопії виявило наявність структури, що наведена на рис. 4. На спільному фоні чітко спостерігаються випуклі утворення прямокутної та круглої форми. Розмір утворень 13 і 7 мкм, що, як встановлено мікрорентгено-спектральним аналізом хімічного складу даних утворень, відповідає фазам $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ і CuSiTi . Мікрорентгеноспектральний аналіз хімічного складу за межами кільця дає можливість припустити наявність силіциду титану – TiSi_2 , що підтверджується і рентгенофазовим аналізом.

Співставляючи результати рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії і резистометрії, можна зробити висновок, що підвищення електроопору зразка після відпалу при 1170 К, яке спостерігається, пояснюється переривчастим, стовпчастим зростанням силіцидних фаз. Про подібний ефект сказано і в статті [6]. Утворення силіциду міді (Cu_3Si) автори [6] пояснюють таким чином. Атоми міді контактують з кремнієм тільки в специфічних місцях на поверхні розділу Ta/Si завдяки при-

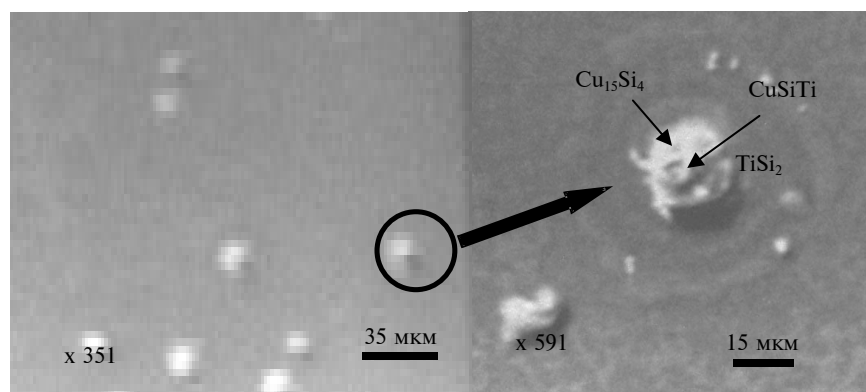
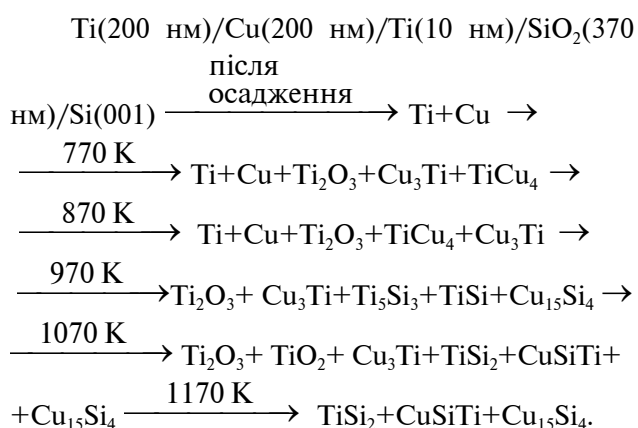


Рис. 4. Морфологія поверхні зразків плівкової композиції $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ після відпалу 1170 К протягом однієї години

роді дифузії короткого замикання (short-circuit), яка, за припущенням, є механізмом проникнення міді крізь шар танталу. В цих місцях відбувається зародження силіциду Cu_3Si . Утворення Cu_3Si пов'язане з великим об'ємним розширенням ($\sim 150\%$), що веде до релаксації і виникнення внутрішніх точкових дефектів. Після початкової стадії утворення подальше зростання Cu_3Si супроводжується формуванням стовпчиків. Проникнення міді через шар танталу і формування силіциду міді допомагає звільнити атоми кремнію, які витрачаються на утворення TaSi_2 .

Процеси фазоутворення в досліджуваній плівковій композиції під час термічних відпалів у вакуумі не нижче 10^{-3} Па в інтервалі температур 670–1170 К можна зобразити такою схемою:



Таким чином, з наведених результатів випливає, що теплової енергії відпалу лише при 970 К достатньо для розриву зв'язків Si–O в плівці оксиду SiO_2 . Це призводить до участі в твердотільних реакціях кремнію оксиду і кремнію підкладки з утворенням силіцидів $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$,

CuSiTi і TiSi_2 . У тонкоплівковій композиції $\text{Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO}_2\text{(370 нм)/Si(001)}$ утворення силіциду міді змістилося в бік більш високих температур (до 970 К). Це пов'язано із застосуванням дифузійно-контролюючого проміжного шару титану завтовшки 10 нм у комбінації з шаром оксиду SiO_2 завтовшки 370 нм. В результаті реакції $\text{Ti+SiO}_2 = 2\text{TiO} + \text{Si}$ утворюється окисний шар титану як в процесі осадження, так і в процесі термообробки, який є додатковим ефективним дифузійним бар'єром для дифузії атомів міді і підвищує температуру утворення силіциду міді до 970 К [9, 10]. Істотний бар'єрний внесок зробила також велика товщина оксиду.

Висновки

Використання проміжного шару титану завтовшки 10 нм у комбінації з шаром оксиду завтовшки 370 нм дало можливість підвищити в плівковій композиції $\text{Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO}_2\text{(370 нм)/Si(001)}$ температуру появи першої силіцидної фази міді ($\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$) до 970 К. Відпал при 1070 К супроводжується утворенням потрібної сполуки CuSiTi і силіциду TiSi_2 .

Дослідження властивостей додаткових шарів, що вводяться в плівкові композиції як дифузійно-контролюючі проміжні шари, дасть змогу сформувати стабільні нанорозмірні плівкові композиції, збільшити їх температурно-часову стійкість, стійкість до електроміграції, що буде сприяти подальшому розвитку нанотехнологій.

Висловлюємо подяку професору К.-Н. Ту (Department of Materials Science and Engineering, University of California at Los Angeles, Los Angeles, USA) за надані зразки.

Ю.Н. Макогон, С.И. Сидоренко, Е.П. Павлова,
Т.И. Вербицкая

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЛЕНОЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ $\text{Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO}_2\text{(370 нм)}$ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ (001)

Методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов (cross-section), растровой электронной микроскопии и резистометрии исследованы твердотельные реакции в пленочной композиции

Yu. M. Makogon, S.I. Sidorenko, O.P. Pavlova,
T.I. Verbitska

THE SOLID-STATE REACTIONS IN $\text{Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(100 нм)/SiO}_2\text{(370 нм)}$ FILM COMPOSITION ON THE MONOCRYSTALLINE SILICON (001)

By employing the methods of X-ray diffraction, transmission electron microscopy of cross-sections, scanning electron microscopy and resistometry measurements, we examine the solid-state reactions in the $\text{Ti(200 нм)/Cu(200нм)/Ti(10нм)/SiO}_2$

Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO₂(370 нм) на монокристаллическом кремнии ориентации (001). Исследуемая пленочная композиция была получена последовательным электронно-лучевым осаждением слоев элементов в вакууме не ниже 10⁻⁴ Па без развакуумирования на подложку кремния со слоем оксида на поверхности. Вакуумные отжиги образцов проводились в температурном интервале 670–1170 К на протяжении одного часа. Установлено, что первая силицидная фаза меди Cu₁₅Si₄ формируется после отжига в вакууме при температуре 970 К; отжиг при 1070 К сопровождается образованием тройного соединения CuSiTi и TiSi₂.

(370nm) film composition on the monocrystalline silicon of (001) orientation. The film composition under study is obtained by consecutive electron-beam deposition of elements layers in a vacuum of about 10⁻⁴ Pa without breaking a vacuum on the substrate of silicon with an oxide layer on the surface. The vacuum annealing of specimens is carried out in the 670–1170 K temperature range for 1 hour. We establish that the first Cu₁₅Si₄ silicide copper phase is formed after annealing at 970 K for 1 hour. Annealing at 1070 K is accompanied by formation of ternary CuTiSi compound and TiSi₂.

1. *Properties of Metal Silicides* / Edited by Karen Maex and Marc Van Rossum // *Emiss. Datareviews Series*. – 1995. – N 14. – 350 p.
2. Benouattas N., Mosser A., Raiser D. et al. Behaviour of copper atoms in annealed Cu/SiO₂/Si systems // *J. Appl. Surf. Sci.* – 2000. – **153**. – P. 79–84.
3. Lee Y.-J., Suh B.S., Park C.-O. Co-sputter deposited Ta-Si diffusion barrier between Si and Cu: the effects of Si content on the barrier property // *J. Thin Solid Films*. – 1999. – **357**. – P. 237–241.
4. Laurila T., Zeng K., Kivilahti J.K. et al. Chemical stability of Ta diffusion barrier between Cu and Si // *Ibid.* – 2000. – **373**. – P. 64–67.
5. Youn Tae Kim, Chi-Hoon Jun, Dae Yong Kim. Barrier properties of TiN/TiSi₂ bilayers formed by two-step rapid thermal conversion process for Cu diffusion barrier // *Ibid.* – 1999. – **347**. – P. 214–219.
6. Jangwoong Unm J., Hyeongtag Jeon. TiN diffusion barrier grown by atomic layer deposition method for Cu metallization // *J. Appl. Phys.* – 2001. – **40**. – P. 4657–4660.
7. Boltovets N.S., Kashin G.N., Konakova R.V. et al. Study of interactions between phases that occur during formation of Au-Ti-SiO₂ thin-film systems // *Proc. of the 12th International Symposium "Thin Films in Electronics"*. – 2000. – P. 199–200.
8. Поут Дж., Ту К., Мейер Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. – М.: Мир, 1982. – 576 с.
9. Сидоренко С.И., Макогон Ю.Н., Павлова Е.П. и др. Исследование твердофазных реакций в пленочной системе Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO₂(370 нм) на кремнии // *Сб. докл. "Тонкие пленки в оптике и электронике"*. – 2003. – С. 56–60.
10. Макогон Ю.М., Сидоренко С.И., Павлова О.П., Вербицька Т.І. Фазоутворення у плівковій композиції Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(100 нм)/SiO₂(370 нм) на монокристалічному кремнії орієнтації (001) // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2008. – № 4. – С. 103–107.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
30 червня 2009 року