

Механизм диффузии Cu вдоль поверхности Si(110)

© А.Е. Долбак, Р.А. Жачук, Б.З. Ольшанецкий[†]

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 23 января 2002 г. Принята к печати 29 января 2002 г.)

Методами электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов исследован механизм диффузии Cu вдоль атомарно-чистой поверхности кремния (110) в диапазоне температур 500–650°C. Показано, что перенос меди вдоль поверхности кремния осуществляется путем ее диффузии через объем кремния и сегрегации атомов меди на поверхность в процессе диффузии. Получены зависимости эффективных коэффициентов диффузии Cu вдоль поверхности Si(110) от температуры. Проводится сравнение результатов, полученных на поверхностях Si(110) с результатами, полученными ранее на поверхности Si(111).

1. Введение

Поверхностная диффузия играет важную роль во многих процессах на поверхности твердого тела. Однако экспериментально она исследована сравнительно мало. Значительный интерес представляют исследования диффузии Cu вдоль атомарно-чистых поверхностей кремния в связи с активным использованием меди при изготовлении микросхем. Ранее мы исследовали диффузию Cu вдоль поверхности Si(111) [1]. В данной работе представлены результаты исследования переноса Cu вдоль поверхности Si(110) методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Особое внимание уделяется вопросу о механизме переноса меди вдоль поверхности кремния. Система Cu/Si для различных ориентаций кремния достаточно хорошо исследована [2–10]. Адсорбция меди на поверхности Si(110) исследовалась методами ДМЭ и ЭОС [10]. Было установлено, что она приводит к формированию на поверхности кремния Si(110) ряда поверхностных структур в зависимости от концентрации меди на поверхности и температуры отжига. Это — структуры 2×1 , 4×5 , 4×3 и 6×6 .

2. Методика эксперимента

Мы проводили эксперименты на образцах кремния (110) *p*-типа с сопротивлением 5–10 Ом·см и размерами $22 \times 5 \times 0.3$ мм³. Для очистки поверхности мы предварительно отжигали образцы при температуре 600°C и при давлении $(1-2) \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст., а затем прогревали их в течение 1–2 мин при 1200°C. Прогрев образцов осуществляли пропусканием переменного тока. Температуру образца *T* контролировали с помощью оптического пирометра. Чистая поверхность имела структуру

$$\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ -2 & 2 \end{pmatrix} [11].$$

Источником меди служила осажденная на атомарно-чистую поверхность кремния полоска меди с резкой

границей (рис. 1). Величина покрытия на полоске составляла около 40 монослоев (МС). Концентрацию Cu измеряли с помощью ЭОС, используя оже-пики Cu MNN (60 эВ) и LMM (920 эВ) и оже-пик Si (92 эВ). Коэффициенты элементной чувствительности брали из [12]. Чтобы определить величину покрытия меди, мы сравнивали наши данные с данными, полученными в [10], где величины покрытия Cu, измеренные с помощью кварцевых микровесов, сопоставлены с соответствующими величинами оже-сигналов Cu и Si. Скорость осаждения меди составляла 0.2 МС/мин.

После прогрева образцов при температурах 500°C и выше на участке поверхности кремния, где была напылена полоска меди, наблюдались картины ДМЭ, соответствующие поверхностной структуре Si(110)- 4×3 -Cu. Это, по-видимому, обусловлено тем, что на поверхности образуются островки Cu₃Si [2–5], между которыми имеются участки поверхности кремния с указанной структурой. Диаметр первичного пучка электронов в оже-спектрометре был около 30 мкм, а в системе ДМЭ — около 0.8 мм.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Эксперименты на грани Si(110) проводились в диапазоне температур 500–650°C. Исследования при температурах ниже 500°C не проводились, потому что

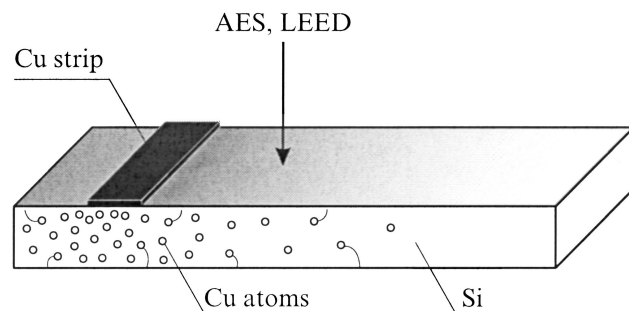


Рис. 1. Схема эксперимента.

[†] E-mail: olshan@isp.nsc.ru

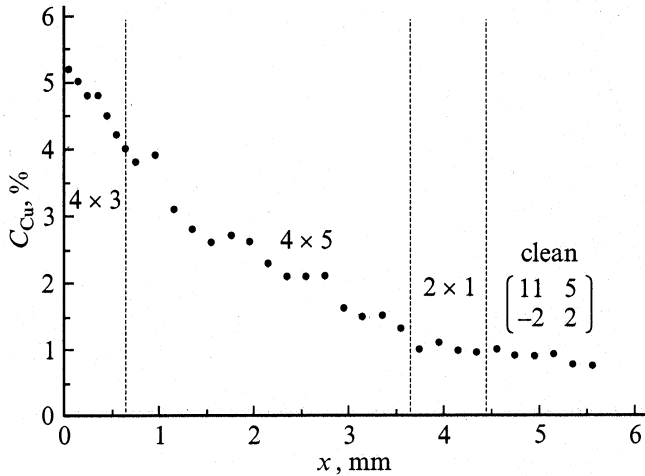


Рис. 2. Типичное концентрационное распределение $C_{Cu}(x)$ на поверхности Si(110) после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 20 ч.

при этих условиях получение диффузионных профилей, разрешимых методом ЭОС, требовало значительного времени отжига. Выше температуры 650°C существенным становится испарение меди с поверхности кремния, что регистрировалось методами ДМЭ и ЭОС по исчезновению структуры Si(110)- 4×3 -Cu и по уменьшению оже-пиков меди на полоске. Для изучения переноса меди мы отжигали образцы при определенной температуре в течение времени t . После охлаждения до комнатной температуры с помощью ЭОС измеряли полученное в результате диффузии распределение концентраций меди $C_{Cu}(x)$ вдоль поверхности кремния (x — расстояние от края полоски меди) и исследовали структуру поверхности методом ДМЭ.

Типичное концентрационное распределение $C_{Cu}(x)$ на поверхности Si(110) после отжига в течение 20 ч при температуре 600°C показано на рис. 2. Там же обозначены формирующиеся на поверхности структуры. Индуцируемую медью поверхностную структуру Si(110)- (6×6) -Cu [10] мы не наблюдали.

Во время отжига образца, т.е. в процессе диффузии, на поверхности Si(110) можно регистрировать оже-пики от Cu, как это было и в экспериментах на Si(111) [1]. Концентрация Cu, измеренная во время отжига в какой-то точке поверхности на расстоянии x от края полоски меди, была равна концентрации, измеренной в той же точке поверхности после быстрого охлаждения образца до комнатной температуры.

Поскольку известно, что Cu обладает большой растворимостью в кремнии и большим коэффициентом диффузии в объеме [13,14], в настоящей работе была поставлена задача определения вклада диффузии Cu через объем кремния в ее перенос вдоль поверхности Si(110). Для этого мы напылили полоску меди шириной 0.2 мм на осевую линию образца, параллельную его длинной стороне, и прогрели образец при 600°C в течение 1 ч. При

таких условиях границы получившегося диффузионного распределения меди не достигали краев образца. После этого с помощью ЭОС мы измерили распределение концентрации меди $C_{Cu}(y)$ (y — расстояние по нормали к длинной стороне от средней линии образца). Затем были проведены аналогичные измерения с тыльной стороны образца. Полученные результаты приведены на рис. 3. Из них следует, что длины диффузионных распределений $C_{Cu}(y)$ и величины концентрации меди примерно одинаковы на обеих сторонах образца. Поскольку при выбранных условиях эксперимента медь не могла попасть на тыльную сторону образца путем диффузии по поверхности, этот результат означает, что перенос меди вдоль поверхности (110) кремния осуществляется путем ее диффузии через объем. Механизм переноса адсорбированных атомов вдоль поверхности кремния путем их диффузии через объем наблюдался ранее при исследовании поверхностной гетеродиффузии Ni на Si [11,15,16]. Но при исследовании переноса Ni вдоль чистых поверхностей кремния в процессе диффузии оже-сигнал от никеля не регистрировался. Распределения Ni появлялись лишь после остывания образца в результате сегрегации Ni на поверхность из-за уменьшения его растворимости в объеме кремния при снижении температуры. Присутствие меди на поверхности кремния во время отжига образца означает, что сегрегация меди и ее захват на поверхности имеют место уже в процессе диффузии. Подобный механизм переноса, включающий диффузию через объем кремния и захват диффундирующих атомов на поверхности в процессе диффузии, характерен для распространения Ni вдоль поверхности кремния, содержащей субмонослойные покрытия адсорбированных атомов Co и Fe [17–19].

Таким образом, с учетом полученных экспериментальных данных процесс переноса атомов меди вдоль

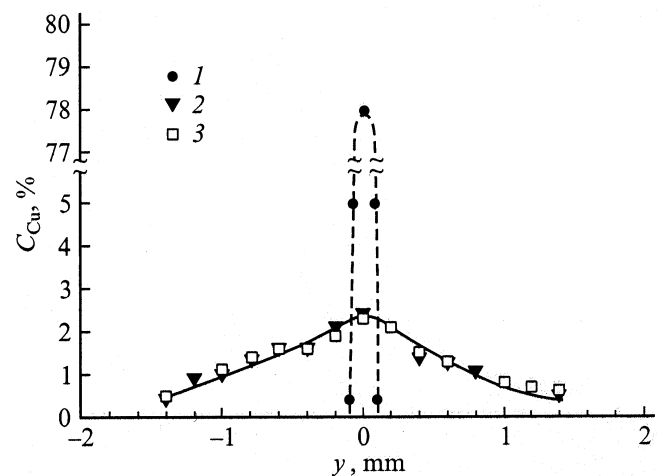


Рис. 3. Концентрационные распределения $C_{Cu}(x)$ на поверхности кремния Si(110) с верхней и тыльной сторон: 1 — после напыления меди на образец при RT; 2, 3 — после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; 2 — лицевая сторона, 3 — тыльная сторона.

чистой поверхности кремния может быть представлен следующим образом. При нагревании образца медь из напыленной на поверхность полоски растворяется в кремнии. В диапазоне температур 500–650°C растворимость Cu в Si составляет $1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [13]. Далее происходит диффузия меди в объеме кремния и сегрегация диффундирующих атомов меди на поверхность.

Такой же эксперимент был проведен и на образце с ориентацией Si(111). На нем также на лицевой и тыльной сторонах получились практически одинаковые распределения меди, хотя форма этих распределений и отличается от распределений, характерных для поверхности Si(110). Следовательно, заключение о переносе Cu на поверхности Si(111) посредством собственно поверхностной диффузии по механизму „развертывающегося ковра“, сделанное нами ранее, исходя из формы распределения $C_{Cu}(x)$ на поверхности Si(111) и наличии оже-сигнала от меди на поверхности кремния во время отжига [1], оказалось неверным.

Процесс переноса меди вдоль поверхности кремния является сложным процессом, включающим в себя растворение меди в объеме кремния, диффузию через объем и сегрегацию на поверхность. Из этого следует, что мы можем говорить лишь об эффективном коэффициенте диффузии меди вдоль поверхности кремния. Кроме того, эффективный коэффициент диффузии может зависеть от толщины образца. Для оценки эффективных коэффициентов диффузии D атомов меди вдоль поверхности кремния в диапазоне 500–650°C было использовано соотношение $D = x^2/2t$. Результаты измерений показаны на рис. 4. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии меди вдоль поверхности кремния (110) может быть представлена выражением $D_{Cu/Si(110)} = 1.56 \cdot 10^2 \exp(-1.42 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^2/\text{с}$. Для поверхности

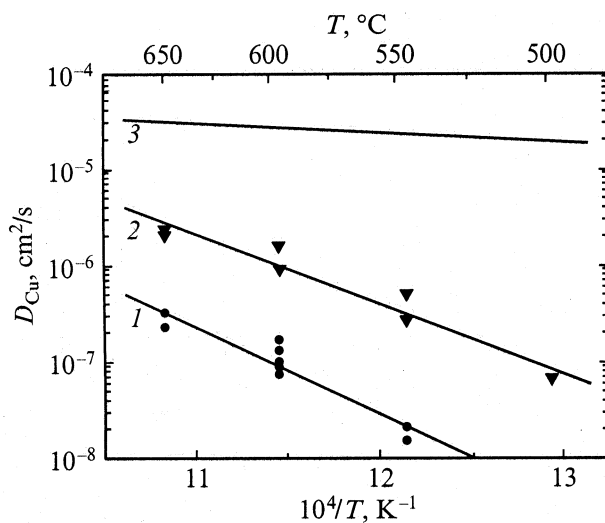


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Cu. 1 — на поверхности Si(111), 2 — на Si(110), 3 — в объеме Si.

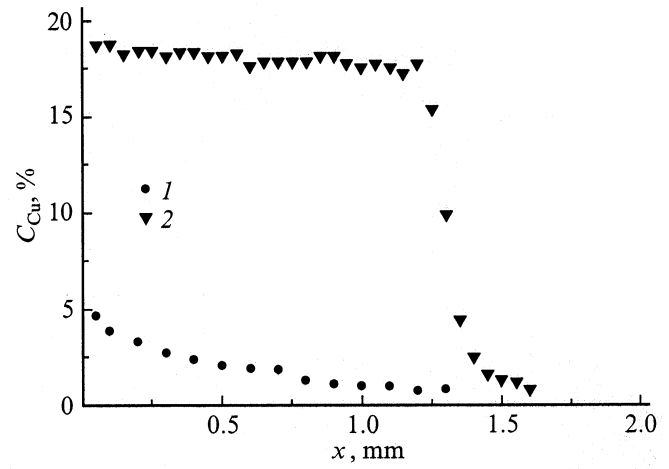


Рис. 5. Распределения $C_{Cu}(x)$ на поверхности кремния, полученные после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$: 1 — Si(110), $t = 20 \text{ ч}$, 2 — Si(111), $t = 15 \text{ ч}$.

Si(111) эта зависимость может быть описана соотношением $D_{Cu/Si(111)} = 1.52 \cdot 10^3 \exp(-1.77 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^2/\text{с}$.

Известно, что объемный коэффициент диффузии Cu в кремнии в зависимости от температуры имеет вид $D_{Cu} = 3.0 \cdot 10^{-4} \exp(-0.18 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^2/\text{с}$ [14] и при 600°C составляет $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Как следует из данных на рис. 4, измеренные коэффициенты переноса Cu вдоль поверхностей Si(111) и (110) не одинаковы и меньше коэффициента диффузии в объеме при соответствующих температурах. Поскольку перенос атомов меди вдоль поверхности происходит через объем кремния, различие концентрированных распределений $C_{Cu}(x)$ и измеренных эффективных коэффициентов диффузии вдоль поверхностей Si(111) и Si(110) связано с особенностями процесса сегрегации атомов Cu на эти поверхности и свойствами индуцированных медью поверхностных фаз. Зависимость процесса сегрегации Cu от ориентации поверхности кремния отмечалась, например, в работе [10]. Из измеренных нами при одинаковой температуре зависимостей $C_{Cu}(x)$ (рис. 5) видно, что концентрация меди на поверхности Si(110) плавно уменьшается с увеличением расстояния от источника. Вблизи источника она составляет около 5 атомных процентов по данным ЭОС. На поверхности Si(111) зависимость $C_{Cu}(x)$ имеет резкую границу и мало изменяется с изменением x . Концентрация C_{Cu} на этой грани достигает величины около 18 ат%. Здесь уместно отметить, что при субмонослойных покрытиях кремния атомами металла величина оже-сигнала от адсорбированных атомов определяется главным образом концентрацией равномерно распределенных адсорбированных атомов, которые входят в состав поверхностных фаз, образующихся на поверхностях кремния. После завершения формирования поверхностной фазы с максимальным содержанием адсорбированных атомов может иметь место зарождение трехмерных островков дисилицидов. Но оже-сигнал от атомов, во-

дящих в трехмерные островки, значительно ниже, чем от такого же количества равномерно распределенных атомов из-за меньшего отношения площади поверхности к объему. Образование трехмерных островков силицидов на поверхности кремния наблюдалось, например, при адсорбции атомов Cu, Ni и Co [10,11,20].

Различие формы $C_{Cu}(x)$ на поверхностях Si(110) и Si(111) связано, по-видимому, с тем, что на поверхности Si(110) образуются несколько поверхностных фаз, а именно (4×3) , (4×5) и (2×1) , а на поверхности Si(111) — только одна (5×5) .

При одной и той же температуре за сравнимое время отжига формирование фазы Si(111)- (5×5) успевает завершиться на всем протяжении получившегося распределения меди, а фаза Si(110)- (4×3) формируется только на небольшом участке распределения хотя содержание меди в ней меньше, чем в фазе Si(111)- (5×5) . Из этого следует, что коэффициент сегрегации меди в процессе диффузии на поверхность Si(111) больше, чем на поверхность Si(110). Нельзя исключить вероятность и того, что по мере увеличения на поверхности Si концентрации Cu коэффициент ее сегрегации уменьшается.

4. Заключение

Методами электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов исследован механизм диффузии Cu вдоль поверхности Si(110). Установлено, что перенос меди осуществляется путем ее диффузии через объем кремния и сегрегации диффундирующих атомов меди на поверхность в процессе отжига. Эффективные коэффициенты диффузии Cu вдоль поверхностей кремния меньше соответствующих коэффициентов диффузии Cu в объеме кремния. Измеренные значения эффективных коэффициентов диффузии Cu вдоль поверхности Si(110) превышают соответствующие значения на поверхности Si(111). Различие эффективных коэффициентов диффузии на этих гранях связано с отличиями процесса сегрегации. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что в процессе диффузии меди коэффициент ее сегрегации на поверхность Si(111) больше, чем на поверхность Si(110).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16844) и Федеральной программы Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации „Поверхностные атомные структуры“.

Список литературы

- [1] А.Е. Долбак, Р.А. Жачук, Б.З. Ольшанецкий. ФТП **35**, 1063 (2001).
- [2] E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan, J.M. Layet. Surf. Sci., **154**, 267 (1985).
- [3] M. Mundschau, E. Bauer, W. Telieps, W. Swiech. J. Appl. Phys., **65**, 4747 (1989).

- [4] S.A. Chambers, J.H. Weaver. J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 1929 (1985).
- [5] L. Calliari, F. Marchetti, M. Sancrotti. Phys. Rev. B, **4**, 521 (1986).
- [6] H. Dallaporta, A. Cross. Surf. Sci., **178**, 64 (1986).
- [7] R.J. Wilson, S. Chiang, F. Salvan. Phys. Rev. B, **38**, 12 696 (1988).
- [8] D.D. Chamblis, T.N. Rhodin. Phys. Rev. B, **42**, 1674 (1990).
- [9] J. Nichols, F. Salvan, B. Reihl. Phys. Rev. B, **34**, 2945 (1986).
- [10] T. Ikeda, Y. Kawashima, H. Itoh, T. Ichinokawa. Surf. Sci., **342**, 11 (1995).
- [11] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.I. Stenin, S.A. Teys, T.A. Gavrilova. Surf. Sci., **218**, 37 (1989).
- [12] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. Mac-Donnald. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* [Phys. Elec. Ind. Inc.] (Minnesota, 1972).
- [13] Eicke R. Weber. Appl. Phys. A, **30**, 1 (1983).
- [14] Andrei A. Istratov, Ch. Flink, H. Hieslmair, Eicke R. Weber. Phys. Rev. Lett., **81**, 1243 (1998).
- [15] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.A. Teys. Phys. Low-Dim. Structur., **11/12**, 41 (1999).
- [16] M.Y. Lee, P.A. Bennett. Phys. Rev. Lett., **75**, 4460 (1995).
- [17] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, R.A. Zhachuk. Phys. Low-Dim. Structur., **9/10**, 97 (1998).
- [18] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий, С.А. Тийс, Р.А. Жачук. Письма ЖЭТФ, **66**, 611 (1997).
- [19] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий, С.А. Тийс. Письма ЖЭТФ, **69**, 423 (1999).
- [20] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.A. Teys. Surf. Sci., **373**, 43 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Mechanism of Cu diffusion along Si(110) surface

A.E. Dolbak, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The mechanism of Cu diffusion along clean Si(110) surface has been studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction in the temperature range from 500 to 650°C. It has been shown that the Cu transport along a Si(110) surface occurs by the diffusion of Cu atoms through Si bulk and the segregation of Cu atoms to the surface during the diffusion process. The temperature dependence of the effective diffusion coefficients of Cu at clean Si(110) surfaces has been measured. A correlation was made between the results for a Si(110) surface and those obtained previously at a Si(111) surface.