

# Роль распределения напряжений на границе раздела пленка—(барьерный подслоя) в формировании силицидов меди

© А.В. Панин<sup>¶</sup>, А.Р. Шугуров, И.В. Ивонин<sup>+</sup>, Е.В. Шестериков\*

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,  
634021 Томск, Россия

<sup>+</sup> Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

\* Научно-производственная фирма „Микран“,  
634034 Томск, Россия

(Получена 27 апреля 2009 г. Принята к печати 4 мая 2009 г.)

Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, а также энергодисперсионного микроанализа исследован процесс образования силицидов в тонких пленках Cu при термическом отжиге. Показано, что периодическое распределение напряжений, возникающее при повышенных температурах на границе раздела пленка—(барьерный подслоя), может определять характер формирования силицидов меди. Исследовано влияние материала барьерного подслоя и кристаллографической ориентации подложки на плотность распределения и форму кристаллитов Cu<sub>3</sub>Si.

## 1. Введение

Низкое электрическое сопротивление и устойчивость по отношению к электромиграции обуславливают широкое внедрение медной металлизации в современной микроэлектронике, в частности, при производстве сверхбольших интегральных схем [1]. Однако медь обладает слабой адгезией к традиционно используемым кремниевым подложкам, а также легко образует силициды уже при температуре 200°C [2]. Поэтому используются легирующие добавки (Mo, Ag, W и др.) либо барьерные подслоя (Cr, Nb, W, Ta, TaFe, TaNi, TaCo и др.), препятствующие образованию силицидов и тем самым обеспечивающие низкое удельное электрическое сопротивление пленок Cu при повышенных температурах [2–8].

Скорость образования силицидов и плотность их распределения в тонких пленках Cu зависят от температуры и длительности отжига, скорости нагрева, размера зерна, толщины пленки, наличия барьерного подслоя, его материала и толщины и др. В отсутствие подслоя формируется сплошной силицидный слой путем взаимной диффузии атомов Cu и Si. Нанесение барьерного подслоя приводит к локальному характеру образования силицида. Считается, что локальное формирование силицидов обусловлено проникновением металла и полупроводника в местах образования дефектов на границе раздела (барьерный подслоя)—подложка [9].

Одним из факторов, влияющих на характер формирования силицидов в тонких металлических пленках, могут быть напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения (КТР) пленки и кремниевой подложки. Этот фактор должен проявляться более наглядно при наличии барьерного подслоя,

когда затруднена взаимная диффузия атомов пленки и подложки, которая могла бы приводить к релаксации термических напряжений. Известно, что напряжения в значительной степени контролируют диффузионный массоперенос в тонких пленках [10], однако их роль в формировании силицидов в металлических пленках изучена недостаточно. В связи с вышеизложенным целью данной работы заключалась в исследовании влияния термических напряжений на формирование силицидов в тонких пленках Cu на подложке Si с барьерными подслоями Cr и Ag.

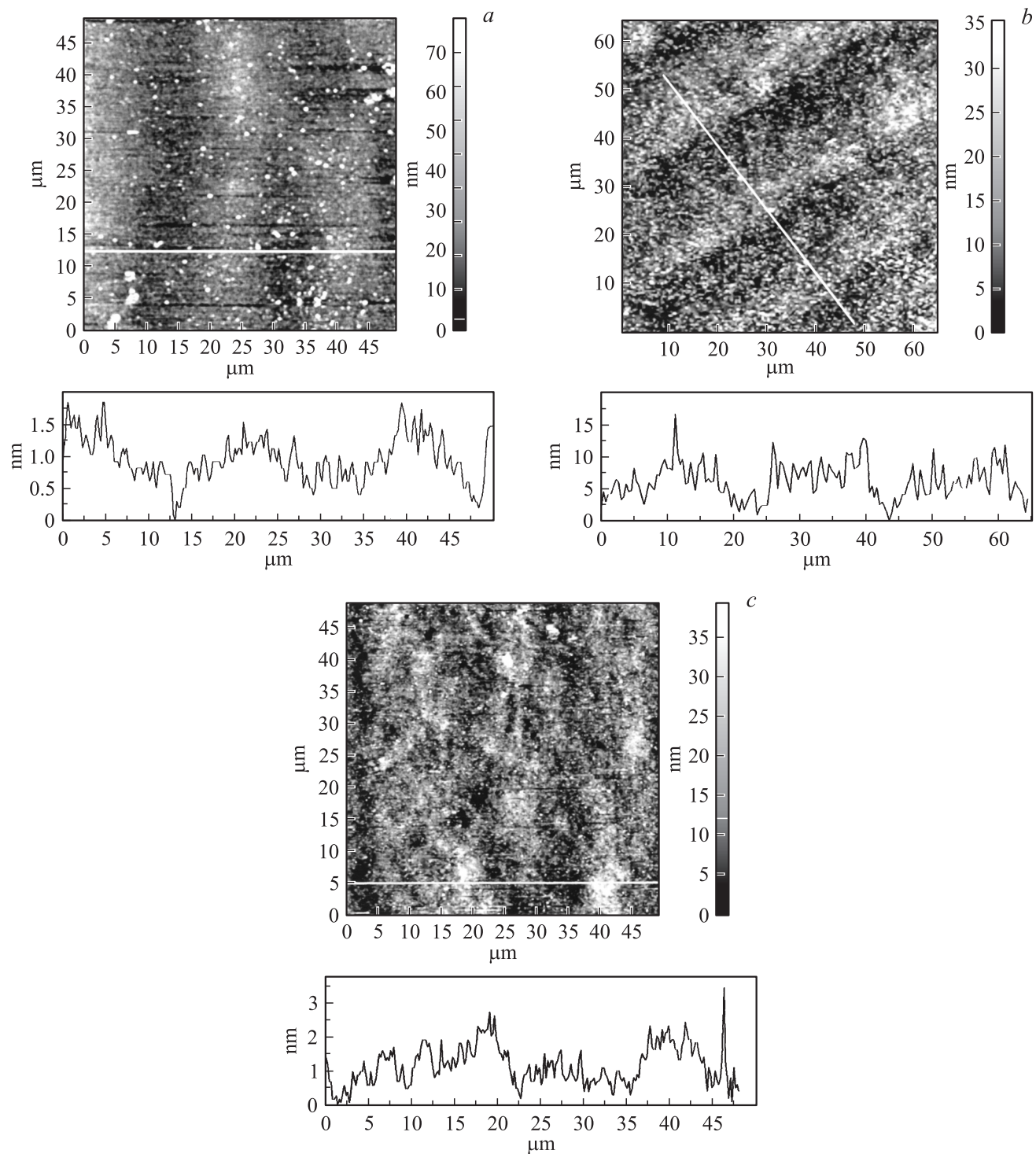
## 2. Методика эксперимента

В работе исследовали тонкие пленки Cu толщиной 500 нм, нанесенные методом магнетронного распыления на подложки Si (100) и Si (111) с барьерными подслоями Cr и Ag при температуре 200°C. Толщина барьерных подслоев составляла 100 нм. Термический отжиг структур Cu/Cr/Si и Cu/Ag/Si проводили в вакууме при температурах от 250 до 650°C в течение 30 мин.

Морфологию поверхностей тонких пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) и растрового электронного микроскопа (РЭМ). АСМ-измерения выполняли на микроскопе Solver HV в атмосферных условиях при комнатной температуре. РЭМ-исследования, а также определение элементного состава приповерхностного слоя методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа проводили с использованием прибора Quanta 200 3D.

Рентгенографические исследования пленок выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с фокусировкой по Брэггу—Брентано в режиме ( $\theta-2\theta$ )-сканирования ( $\theta$  — угол между падающим лучом и отражающей атомной плоскостью). Дифрактограммы получали с использованием CuK $\alpha$ -излучения (длина волны  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ).

<sup>¶</sup> E-mail: pav@ispm.s.tsc.ru



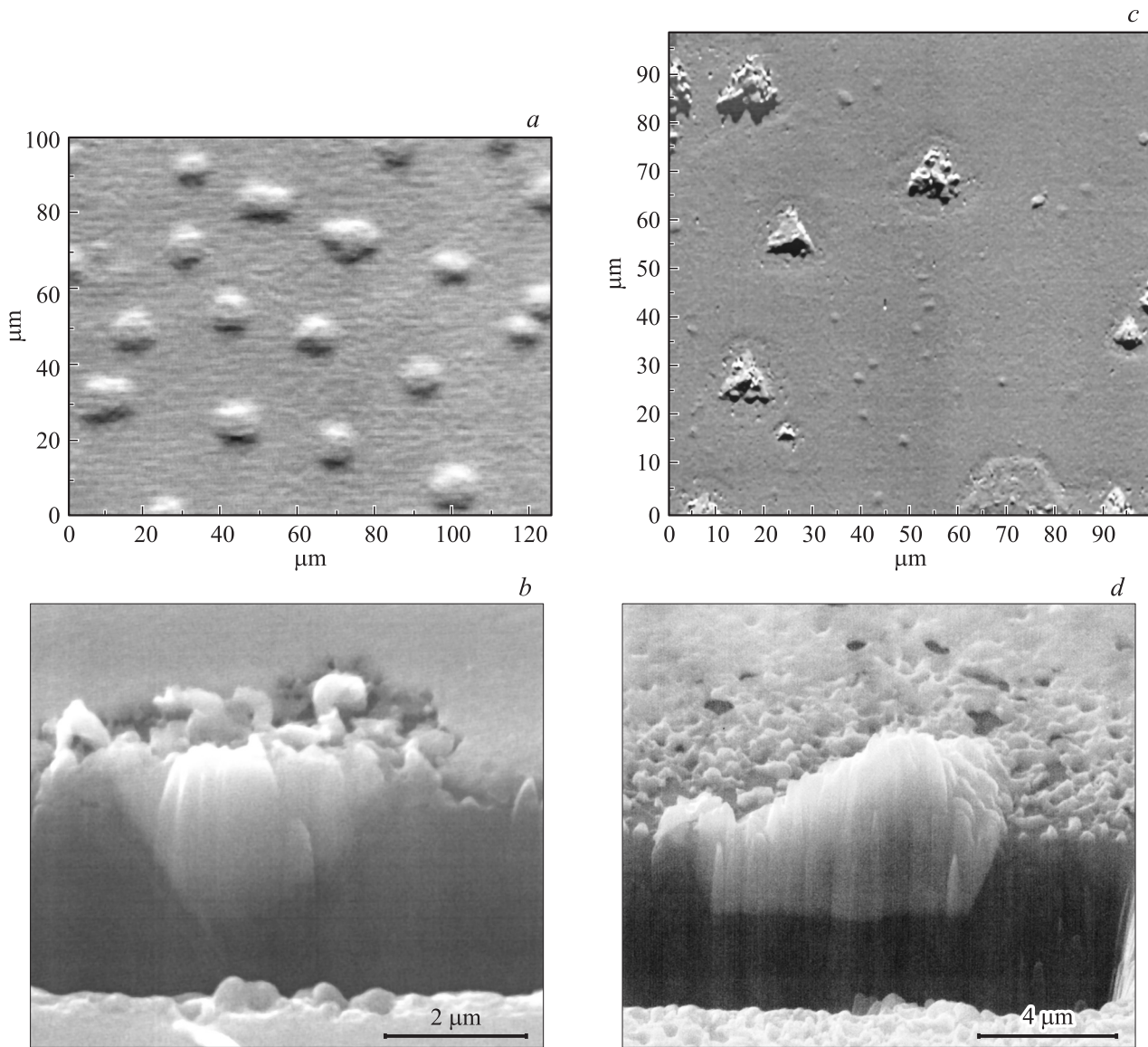
**Рис. 1.** АСМ-изображения пленок Cu/Cr (*a*), Cu/Ag (*b*) и Cr (*c*), нанесенных на подложки Si (100) (*a, c*) и Si (111) (*b*).

Результаты обрабатывали с помощью программы полно-профильного анализа Powdercell 2.

### 3. Результаты эксперимента

АСМ-исследования показали, что на поверхности пленок Cu, нанесенных на подложки Si с промежуточными

подслоями Cr и Ag, формируется складчатый рельеф (рис. 1, *a, b*). Период складок составляет  $\sim 20$  мкм независимо от материала подслоя, а их высота варьируется от 1 (у пленок Cu/Cr) до 5–7 нм (у пленок Cu/Ag). Появление складок на поверхности пленок Cu является следствием морфологии поверхности промежуточного подслоя (рис. 1, *c*).



**Рис. 2.** Распределение дефектов и их поперечные сечения в пленках Cu/Cr на подложке Si(100) (*a, b*) и Cu/Ag на подложке Si(111) (*c, d*).

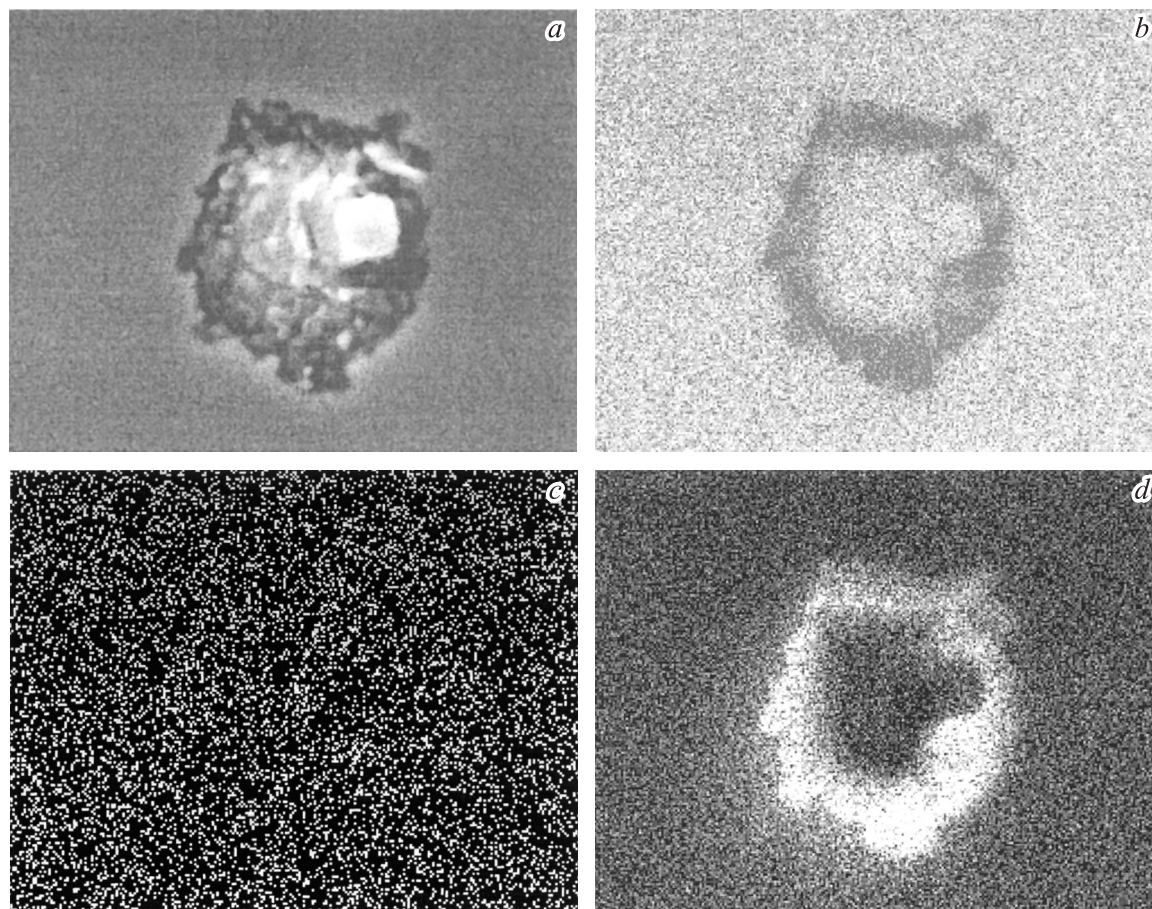
После отжига пленок Cu/Cr при 550°C и Cu/Ag при 450°C на их поверхности наблюдается возникновение дефектов с латеральными размерами 5–15 мкм (рис. 2). В случае пленок Cu/Cr имеет место упорядоченное распределение дефектов по поверхности с периодом ~ 20 мкм, в то время как на поверхности пленок Cu/Ag дефекты расположены случайным образом. Размеры дефектов не изменяются при повышении температуры отжига вплоть до 650°C, а их геометрическая форма не зависит от материала подложки и определяется кристаллографической ориентацией кремниевой подложки. В пленках, нанесенных на Si(100), формируются прямоугольные дефекты, которые проникают глубоко внутрь кремниевой подложки (~ 3 мкм), а их поперечное сечение имеет треугольную форму (рис. 2, *a, b*). На поверхности пленок Cu, выращенных на Si(111), наблюда-

ются треугольные пирамиды высотой ~ 3 мкм, которые проникают внутрь подложки на глубину около 2 мкм (рис. 2, *c, d*).

Независимо от материала подложки вокруг дефектов имеет место истощение материала пленки (рис. 3, *a, b* и 4, *a, b*). Исследование распределения элементов промежуточных подслоев свидетельствует о значительном накоплении серебра вблизи дефекта (рис. 4, *c*), в то время как перераспределения хрома не происходит (рис. 3, *c*).

Как видно из таблицы, внутри дефектов наблюдается существенное увеличение содержания кремния и уменьшение содержания меди. Отметим, что увеличение интенсивности сигнала кремния вокруг дефекта (рис. 3, *d* и 4, *d*) обусловлено истощением медной пленки, а не локальным увеличением концентрации кремния.





**Рис. 3.** РЭМ-изображение дефекта на поверхности пленок Cu/Cr на подложке Si (100) (a) и карты распределения Cu (b), Cr (c) и Si (d) в окрестности дефекта.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что в процессе отжига пленок Cu происходит изменение их фазового состава. Как видно из рис. 5, на дифрактограммах исходных пленок присутствуют только рефлексы меди. После отжига при температуре 450°C на дифрактограммах пленок Cu/Cr не обнаруживается заметных изменений, в то время как у пленок Cu/Ag значительно снижается интенсивность рефлексов Cu и появляются рефлексы Ag, а также пик Cu<sub>3</sub>Si. На дифрактограммах пленок Cu/Cr пики Cu<sub>3</sub>Si фиксируются только после отжига при температуре 550°C.

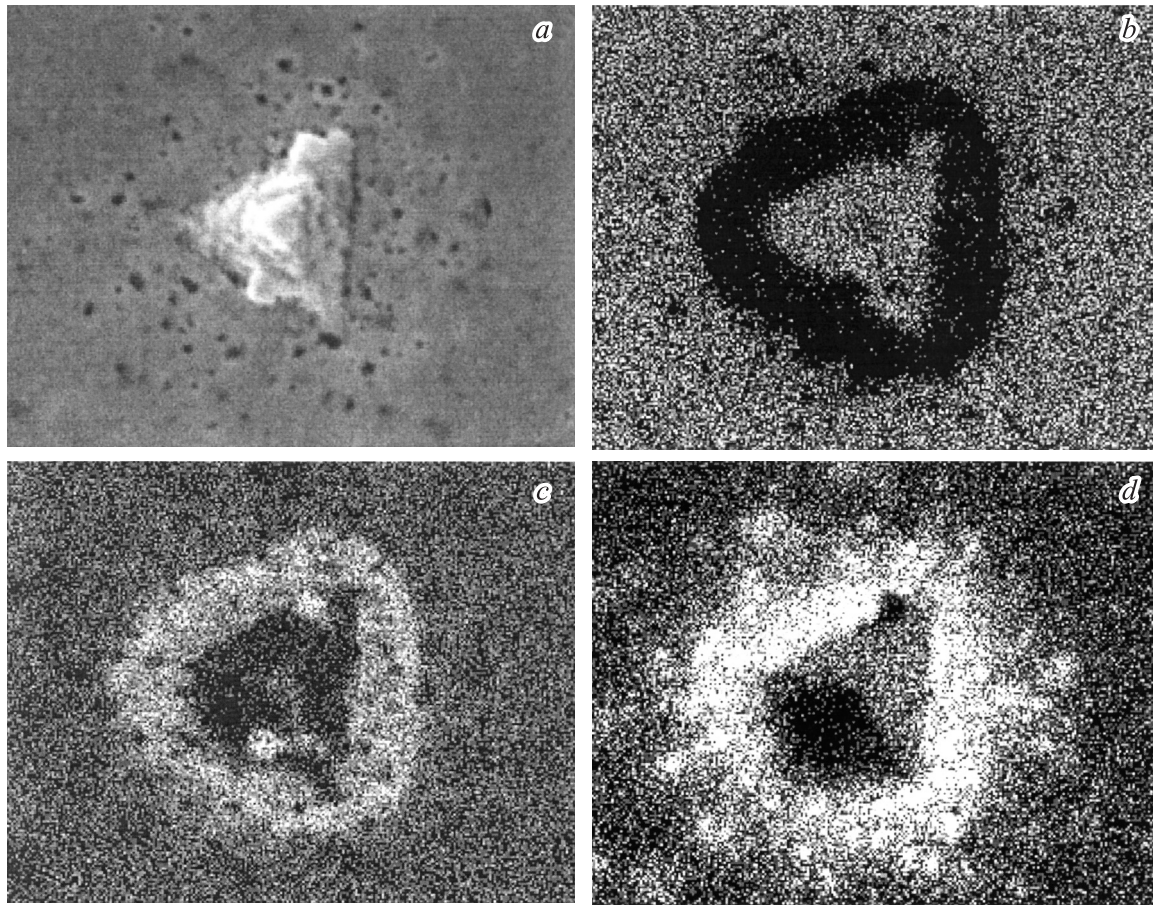
Содержание химических элементов в пленках Cu/Cr и Cu/Ag, подвергнутых термическому отжигу, ат%

Элемент	Пленка Cu/Cr, отжиг 550°C		Пленка Cu/Ag, отжиг 450°C	
	ровная пленка	дефект	ровная пленка	дефект
Cu	95	67	81	68
Cr	2	4	—	—
Ag	—	—	9	2
Si	3	29	10	30

#### 4. Обсуждение результатов эксперимента

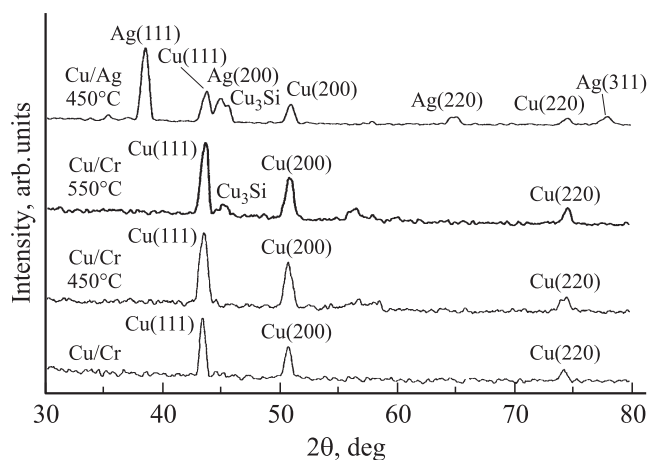
При изменении температуры из-за различия КТР возникает несоответствие между поперечными размерами пленки и подложки, так как в свободном состоянии они испытывали бы различные степени деформации. Однако, поскольку они жестко связаны друг с другом, пленка сжимается или растягивается так, чтобы соответствовать размеру подложки. При этом в пленке и подложке развиваются напряжения противоположного знака, обуславливая возникновение градиента напряжений на границах раздела между ними. Поскольку в исследуемых образцах между пленкой и подложкой нанесен промежуточный подслоя, то в зависимости от его материала резкое изменение напряжений происходит либо на границе раздела пленка–(барьерный подслоя), либо на границе раздела (барьерный подслоя)–подложка. Пленки Cu наносили на подложку при температуре 200°C, поэтому при последующем охлаждении в них возникли биаксиальные растягивающие напряжения, величина которых, по данным рентгеновской дифракции, составляет ~ 300 МПа. При нагревании образцов в пленках Cu



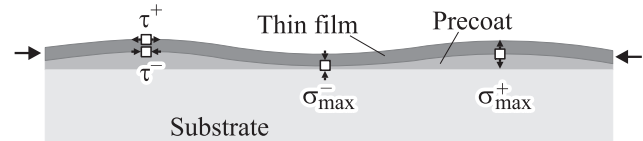


**Рис. 4.** РЭМ-изображение дефекта на поверхности пленок Cu/Ag на подложке Si (111) (a) и карты распределения Cu (b), Ag (c) и Si (d) в окрестности дефекта.

сначала происходит релаксация растягивающих напряжений, а после того как температура отжига превысит температуру нанесения пленок на подложку, в них развиваются сжимающие напряжения. Соответственно подложка находится под действием растягивающих на-



**Рис. 5.** Дифрактограммы пленок Cu/Cr на подложке Si (100) и Cu/Ag на подложке Si (111) до и после отжига при различных температурах, указанных на рисунке.



**Рис. 6.** Схема распределения нормальных ( $\sigma$ ) и касательных ( $\tau$ ) напряжений в тонкой пленке и на границе раздела подложка–(барьерный подслоя) при сжатии.

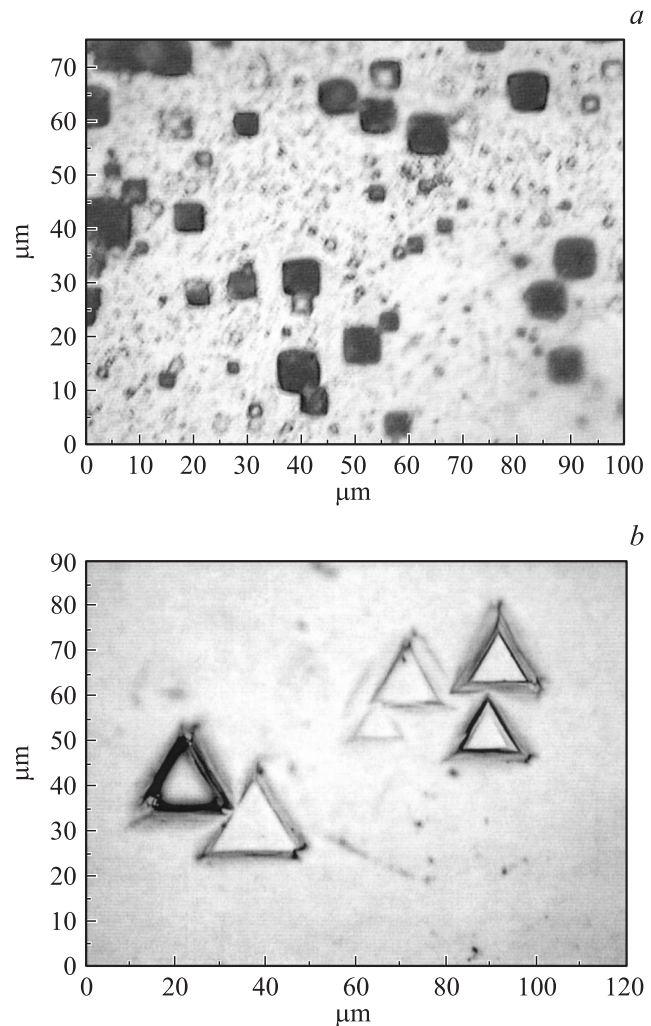
пряжений. Так как Cr и Si имеют близкие значения КТР, а КТР Ag и Cu также сопоставимы, в системе Cu/Cr/Si максимальный градиент напряжений возникает на границе раздела Cu/Cr, а в системе Cu/Ag/Si — на границе раздела Ag/Si.

Поскольку после осаждения пленок Cu на барьерный подслоя Cr их поверхность характеризуется складчатым рельефом, в процессе термического отжига под действием сжимающих напряжений вдоль границы раздела пленка–(барьерный подслоя) формируется периодическое распределение нормальных и касательных напряжений (рис. 6). В вершинах складок напряжения нормальные к границе раздела пленка–подслоя изменяются

от нуля на поверхности пленки до максимального растягивающего значения вблизи границы раздела [11,12]. В области впадин развиваются нормальные сжимающие напряжения, величина которых также максимальна вблизи границы раздела. Напряжения в плоскости пленки тоже неоднородны. Изгибающий момент стремится увеличить амплитуду складок, поэтому в области максимума в верхней части пленки касательные напряжения могут быть растягивающими, а вблизи границы раздела остаются сжимающими. Распределение напряжений на границе раздела пленка–(барьерный подслоя) определяет места, где происходит образование силицидов, а также кинетику поступления атомов Cu к месту реакции.

При низких температурах взаимная растворимость Cr и Cu, а также Cr и Si в твердом состоянии составляет менее 0.1%, поэтому промежуточный подслоя Cr препятствует взаимной диффузии Cu и Si. Однако при достижении температуры 450°C хром начинает реагировать с Si, образуя силицид хрома CrSi<sub>2</sub> [9]. В наших экспериментах рентгеновская дифракция не выявила формирования фазы силицида меди после отжига пленок при 450°C, несмотря на то что диффузия Si в CrSi<sub>2</sub> при температурах выше 300°C протекает достаточно легко [13]. По-видимому, это обусловлено тем, что медь не проникает через CrSi<sub>2</sub> вплоть до температуры 500°C [13]. Поэтому в процессе отжига при 450°C весь поступающий из подложки кремний расходуется на формирование силицида хрома, и для образования силицида меди требуется более длительное время. Повышение температуры отжига до 550°C приводит к тому, что не только кремний, но и медь проникает в барьерный слой.

Нормальные сжимающие напряжения поддерживают поток атомов Cu через барьерный слой в области минимума изгиба границы раздела, приводя к формированию кристаллитов Cu<sub>3</sub>Si в виде четырехугольных пирамид, направленных в глубь кремниевой подложки (рис. 2, b). Касательные растягивающие напряжения в области максимумов изгиба обеспечивают поток атомов Cu по поверхности пленки к месту зарождения силицида, вызывая истощение меди вблизи дефекта. Существенное увеличение объема пленки за счет формирования кристаллитов Cu<sub>3</sub>Si приводит к релаксации сжимающих напряжений в их окрестности [14]. Этим объясняется тот факт, что размер пирамидальных дефектов не увеличивается с повышением температуры отжига. Предложенный механизм, связывающий локализацию мест формирования силицидов в пленках Cu/Cr с распределением напряжений на границе раздела пленка–(барьерный подслоя), подтверждается тем, что среднее расстояние между силицидами совпадает с периодом складчатости на поверхности исходных пленок. Следует также отметить, что периодическое распределение силицидов на поверхности пленок Cu/Cr не является следствием исходного распределения дефектов упаковки в кремниевой подложке, о чем свидетельствует случайный характер образования ямок травления (рис. 7, a).



**Рис. 7.** Оптические изображения ямок травления на поверхности подложек Si(100) (a) и Si(111) (b).

В отличие от пленок Cu/Cr максимальный градиент напряжений в системе Cu/Ag/Si имеет место на границе раздела Ag/Si. Вследствие гладкой поверхности исходной кремниевой подложки данная граница раздела является ровной, поэтому сжатие пленки не приводит к периодическому распределению нормальных и касательных напряжений. Кроме того, в системе Cu/Ag атомы Cu и Si легко диффундируют в Ag уже при температуре 250°C [15,16], т.е. релаксация сжимающих напряжений может осуществляться посредством изменения фазового состава пленок. В результате местá формирования силицидов определяются наличием дефектов упаковки в кремниевой подложке (рис. 7, b), и распределение силицидов на поверхности пленки носит случайный характер. В процессе формирования кристаллитов Cu<sub>3</sub>Si серебро вытесняется из них, поскольку оно не вступает в реакцию ни с Si, ни с Cu. В результате наблюдается обогащение серебром области вблизи дефекта, а также формирование небольших кристаллитов Ag на поверхности силицидов (рис. 4, c).

В зависимости от ориентации подложки вершина пирамиды  $\text{Cu}_3\text{Si}$  направлена либо внутрь подложки, либо в сторону свободной поверхности. Поскольку процесс образования силицида контролируется скоростью отрыва атомов кремния от его кристаллической решетки, рост силицида можно рассматривать как аналог анизотропного травления подложки. Известно, что скорость травления монокристаллического Si в направлении  $\langle 111 \rangle$  может быть в 100 раз меньше, чем в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Поэтому в процессе отжига пленок на подложке Si  $\langle 100 \rangle$  силицид формируется в виде кристаллитов с прямоугольным основанием, боковые стенки которых образуют четырехугольную пирамиду с гранями  $\{111\}$  под углом  $54.7^\circ$  к поверхности. Рост аналогичных кристаллитов  $\text{Cu}_3\text{Si}$  в виде четырехугольных пирамид, погруженных в подложку Si  $\langle 100 \rangle$ , наблюдался ранее в [17]. В случае подложки Si  $\langle 111 \rangle$  отрыв атомов происходит послойно с образованием террас. Как следствие, кристаллиты силицида имеют форму треугольных пирамид с плоским основанием, ограниченным в кремнии плоскостями  $\{100\}$ .

## 5. Заключение

В работе предложен механизм, связывающий распределение напряжений на границе раздела пленка–(барьерный подслоя) с периодическим характером формирования силицидов в тонких пленках Cu. Вследствие шероховатости поверхности барьерного подслоя Cr, в процессе отжига вдоль границы раздела пленка–(барьерный подслоя) формируется периодическое распределение нормальных и касательных напряжений. Нормальные сжимающие напряжения в области минимума изгиба границы раздела стимулируют диффузию атомов Cu через барьерный слой, а растягивающие касательные напряжения усиливают поступление атомов Cu к месту образования силицида. В случае пленок Cu/Ag периодическое распределение напряжений и деформаций на границе раздела пленка–(барьерный подслоя) не возникает, поэтому места формирования кристаллитов  $\text{Cu}_3\text{Si}$  в пленках Cu/Ag определяются наличием дефектов упаковки в кремниевой подложке.

Геометрическая форма и ориентация кристаллитов  $\text{Cu}_3\text{Si}$  зависят от кристаллографической ориентации подложки. По аналогии с анизотропным травлением направление роста кристаллитов  $\text{Cu}_3\text{Si}$  определяется скоростью отрыва атомов кремния, диффундирующих к месту образования силицида, от подложки. На подложке Si  $\langle 100 \rangle$  формируются силициды меди в виде четырехугольных пирамид, вершина которых направлена внутрь подложки, а на подложке Si  $\langle 111 \rangle$  — в виде треугольных пирамид с вершиной в направлении свободной поверхности.

Представленные результаты получены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования (ТМЦКП).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ТМЦКП К.В. Иванову и О.В. Евтушенко за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (проекты № 3.6.1.1 и № 1), гранта РФФИ № 08-01092013-ННС\_а и гранта президента РФ МД-2413.2008.8.

## Список литературы

- [1] B. Li, T.D. Sullivan, T.C. Lee, D. Badami. *Microelectron. Reliab.*, **44** (3), 365 (2004).
- [2] Y.K. Ko, J.H. Jang, S. Lee, H.J. Yang, W.H. Lee, P.J. Reucroft, J.G. Lee. *J. Mater. Sci.*, **38**, 217 (2003).
- [3] J.P. Chu, C.H. Lin, Y.Y. Hsieh. *J. Electron. Mater.*, **35** (1), 76 (2006).
- [4] S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Ito, M. Murakami. *J. Electron. Mater.*, **36** (3), 258 (2007).
- [5] Y. Ezer, J. Härkönen, S. Arpiainen, V. Sokolov, P. Kuivalainen, J. Saarihahti, J. Kaitila. *Physica Scripta*, **T79**, 228 (1999).
- [6] S.Y. Jang, S.M. Lee, H.K. Baik. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **7**, 271 (1996).
- [7] J.S. Fang, T.P. Hsu, G.S. Chen. *J. Electron. Mater.*, **35** (1), 15 (2006).
- [8] Y. Shacham-Diamand. *J. Electron. Mater.*, **30** (4), 336 (2001).
- [9] *Тонкие пленки — взаимная диффузия и реакции*, под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: *Thin Films — Interdiffusion and Reactions*, ed. by J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer (N. Y., John Wiley and Sons, 1978)].
- [10] L.B. Freund, S. Suresh. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution* (Cambridge, Cambridge University Press, 2003).
- [11] X.-Y. Gong, D.R. Clarke. *Oxid. Met.*, **50** (5–6), 355 (1998).
- [12] M.Y. He, A.G. Evans, J.W. Hutchinson. *Acta Mater.*, **48**, 2593 (2000).
- [13] J.O. Olowolafe, J. Li, J.W. Mayer. *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6207 (1990).
- [14] W. Schröter, V. Kevder, M. Seibt, H. Ewe, H. Hedemann, F. Riedel, A. Sattler. *Mater. Sci. Eng.*, **B72**, 80 (2000).
- [15] J.H. Zhao, M. Zhang, R.P. Liu, X.Y. Zhang, L.M. Cao, D.Y. Dai, H. Chen, Y.F. Xu. *J. Mater. Res.*, **14** (7), 2888 (1990).
- [16] S. Hong, S. Lee, Y. Ko, J. Lee. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **766**, 119 (2003).
- [17] D. Vale, G. Weber, B. Gillet. *Oxid. Met.*, **35** (5–6), 415 (1991).

Редактор Т.А. Полянская



## The role of stress distribution at the film-barrier layer interface in formation of copper silicides

A.V. Panin, A.R. Shugurov, I.V. Ivonin<sup>+</sup>,  
Ye.V. Shesterikov\*

Institute of Strength Physics and Materials Science,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
634021 Tomsk, Russia

<sup>+</sup> Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

\* Research and Production Company „Micran“,  
634034 Tomsk, Russia

**Abstract** Silicide formation in thin copper films subjected to thermal annealing has been studied using atomic force microscopy, scanning electron microscopy, *X*-ray diffraction and energy dispersive *X*-ray spectroscopy. It is shown that periodical stress distribution developing at the film-barrier layer interface under elevated temperatures can govern the character of copper silicide formation. The effects of different barrier layers and crystallographic orientation of the substrate on distribution density and form of Cu<sub>3</sub>Si crystallites have been investigated.