

06

## Порообразование в алюминиевых пленках на макропористом кремнии при высокотемпературном отжиге

© С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, М.Н. Герке

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

E-mail: zimin@uniyar.ac.ru

Владимирский государственный университет

В окончательной редакции 20 июля 2007 г.

Методами атомно-силовой и электронной микроскопии проведено исследование поверхности алюминиевой металлизации, нанесенной на слой макропористого кремния и подвергнутой отжигу при температуре 550°C в течение 10–60 min. Обнаружено, что в результате отжига в пленке алюминия формируются сквозные поры с латеральными размерами 400–1300 nm и происходит рост крупных хиллоков высотой до 1.2  $\mu\text{m}$ , локализованных над краями макропор подложки. Показано, что геометрические параметры крупных хиллоков не зависят от продолжительности отжига.

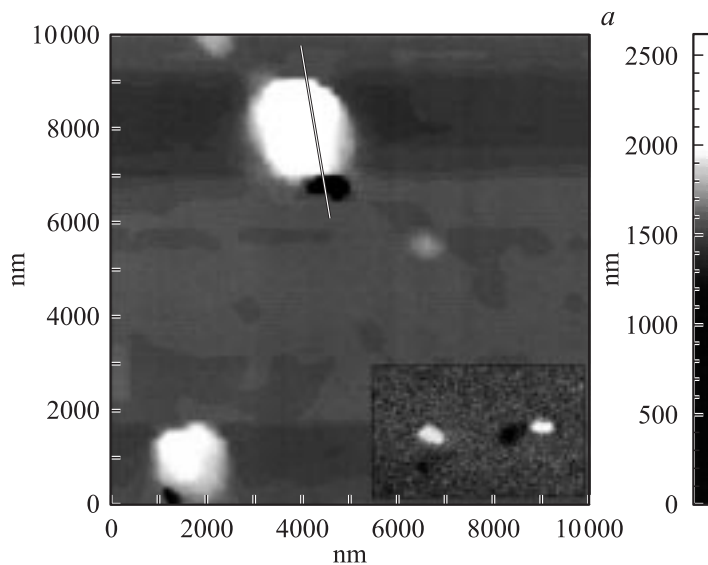
PACS: 68.37.Ps, 81.40.Ef

В современной электронике актуальными являются вопросы создания твердотельных устройств с использованием буферных пористых слоев. В этом случае важно иметь информацию о структурных особенностях пленок, наносимых на пористые основания, и о возможных изменениях структуры таких пленок при различных внешних воздействиях. В технологии кремниевой электроники самым распространенным материалом металлизации является алюминий. Алюминиевые пленки, нанесенные на Si, SiO<sub>2</sub>, обладают характерным свойством в виде выступов (хиллоков, hillocks) микрометровых размеров на поверхности. Подобные выступы формируются в результате механических напряжений как в ходе роста пленки („хиллоки роста“), так и в процессе ее термообработки („хиллоки отжига“). Проведение отжига приводит к модификации поверхности пленок, к росту более крупных „хиллоков отжига“ неправильной формы [1]. Механизмы формирования и особенности структуры выступов на поверхности

алюминиевых пленок подробно исследуются уже не один десяток лет [1–6]. Указывается множество различных факторов, влияющих на параметры хиллоков на Al [1,3,6]. Одним из таких факторов является морфология поверхности, на которой выращивается пленка металла. В последнее время в связи с разработкой нового поколения мембранных медико-биологических сенсорных устройств возникла задача создания качественных межсоединений на поверхности макропористого кремния. Структурные характеристики алюминиевой металлизации на макропористом кремнии приведены в [7], электрические свойства контакта Al/ПК и твердотельные структуры на его основе описаны в работах [8,9]. Целью данной работы являлось исследование микрорельефа поверхности пленок Al, сформированных на слоях пористого кремния (ПК) и подвергнутых высокотемпературному отжигу различной длительности при температуре 550°C.

Слои ПК были получены методом анодного электрохимического травления Унно–Имаи [10] на пластинах монокристаллического кремния, легированного фосфором с удельным сопротивлением  $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$  кристаллографической ориентации (100). Электролитом служил 48%-ный водный раствор плавиковой кислоты. Плотность тока анодирования равнялась  $10 \text{ mA/cm}^2$ , длительность процесса составляла 5–30 min. Толщина полученных пористых слоев изменялась в пределах 5–55  $\mu\text{m}$ , величина гравиметрической пористости равнялась 6–8%. Полученный материал являлся макропористым, с латеральными размерами пор на поверхности 0.5–2.5  $\mu\text{m}$  и их поверхностной плотностью  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Пленки 99.999% Al толщиной 0.95–1  $\mu\text{m}$  наносились на ПК методом термовакуумного напыления и подвергались начальной низкотемпературной термообработке (350°C, 10–30 min) в азотной среде. Высокотемпературный отжиг образцов проводился в азоте в течение 10, 30 и 60 min при температуре  $550 \pm 2^\circ\text{C}$ , что не превышало эвтектической температуры системы Al–Si (577°C). Исследование морфологии поверхности алюминиевых пленок выполнялось с использованием методов электронной (JEOL JSM-5400) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на АСМ-системе SMENA NT-MDT на воздухе в полуконтактном режиме. С целью избежать влияния нелинейных эффектов пьезосканера области сканирования не превышали  $10 \times 10 \mu\text{m}$ .

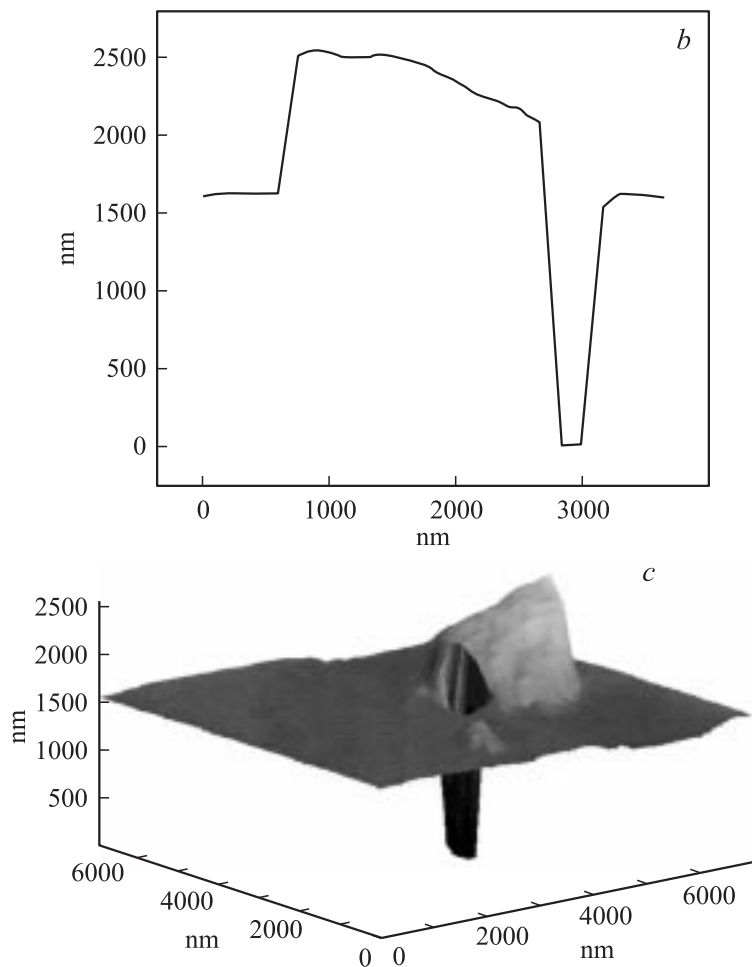
Исследование поверхности алюминиевой металлизации на макропористом кремнии до проведения высокотемпературного отжига было проведено в [7]. Установлено, что пленка металла является сплошной, а



**Рис. 1.** *a* — топографическое АСМ-изображение участка поверхности Al пленки после отжига при температуре 550°С в течение 10 min; на вставке приведено электронно-микроскопическое изображение Al пленки (размер кадра по горизонтали — 14 μm); *b* — профилограмма крупного хиллока и прилегающей поры; сечение показано отрезком на рис. 1, *a*; *c* — трехмерное АСМ-изображение хиллока.

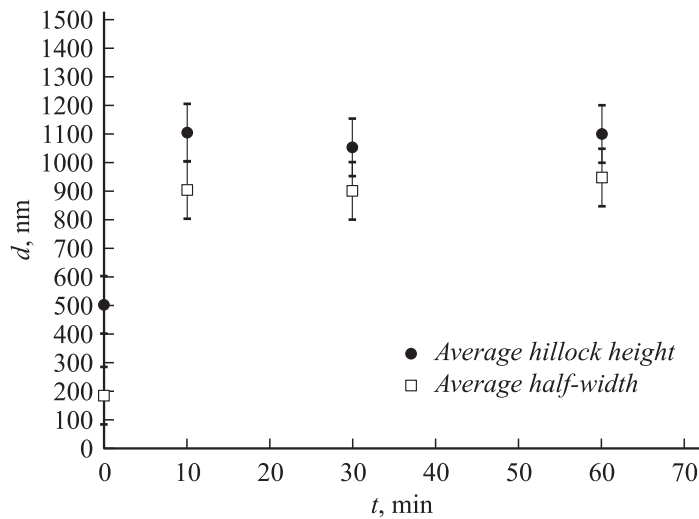
на ее поверхности присутствуют крупные хиллоки высотой 400–600 nm с поверхностной плотностью до  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ , локализованные на краях ямок глубиной до 150–180 nm. Было показано, что крупные хиллоки возникают над местами выхода макропор на поверхность ПК, а сопутствующие ямки представляют собой нависающие над этими порами мостики.

Микрорельеф поверхности алюминиевой металлизации значительно изменился после проведения отжига 550°С в течение 10 min. Эти изменения связаны с увеличением размеров хиллоков и с разрушением мостиков металла над порами ПК. На рис. 1, *a–c* представлены типичное топографическое АСМ-изображение участка поверхности пленки, профиль крупного хиллока и его трехмерное АСМ-изображение.



**Рис. 1** (продолжение).

Высота данного хиллока составляет около  $1\ \mu\text{m}$ , ширина у основания  $2.2\ \mu\text{m}$ . Из рис. 1, *b* видно, что глубина образующейся в результате разрушения Al мостика поры равна  $1600\ \text{nm}$ , латеральный размер на поверхности  $470\ \text{nm}$ . Таким образом, глубина поры на  $0.6\ \mu\text{m}$  превышает



**Рис. 2.** Зависимость геометрических параметров хиллоков от длительности отжига при температуре  $550^{\circ}\text{C}$ .

толщину пленки Al и, следовательно, продолжается в ПК. Необходимо отметить, что максимальная измеренная глубина ограничена возможностями АСМ-системы (расходом пьезопривода) и глубина может быть большей. При данных режимах отжига средняя высота крупных хиллоков составила  $1100\text{ nm}$ , средняя полуширина  $900\text{ nm}$ . Хиллоки имеют сложную неправильную форму, причем их вершина, как правило, располагается со стороны, противоположной углублению (рис. 1, *c*). Электронно-микроскопические исследования подтвердили наличие пор в алюминии (вставка на рис. 1, *a*) и показали, что плотность комплексов „хиллок–пора“ на различных участках Al пленки варьируется в пределах  $(3 - 10) \cdot 10^5\text{ cm}^{-2}$ .

Для образцов, подвергнутых более длительному отжигу при температуре  $550^{\circ}\text{C}$  в течение 30 или 60 min, общая картина поверхности алюминиевой пленки не претерпела значительных изменений по сравнению с отжигом продолжительностью 10 min. Плотность крупных хиллоков осталась постоянной, не изменились и геометрические характеристики выступов. На рис. 2 приведена зависимость геометрических параметров

крупных хиллоков от времени термообработки при температуре 550°С. Очевидно постоянство высот и латеральных размеров хиллоков при данных условиях отжига. Полученный результат соответствует известным экспериментальным данным [3,4] о том, что формирование „хиллоков отжига“ происходит на коротком начальном этапе термообработки и в дальнейшем идет только их внутренняя перекристаллизация без изменения геометрических параметров.

Важным практическим результатом проведенных исследований явилось обнаружение явления образования пор в алюминиевой пленке непосредственно над макропорами ПК при термообработке 550°С, приводящее к нарушению целостности металлизации. Для выяснения причин такого явления необходимо рассмотреть физические процессы, происходящие в системе „пленка–подложка“ при повышении температуры. Формирование хиллоков в ходе высокотемпературных процессов является следствием разницы температурных коэффициентов линейного расширения алюминиевой пленки и кремниевой подложки. Для Al данный коэффициент составляет  $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что на порядок больше, чем для Si. В ходе нагрева подложка не дает металлической пленке расширяться, в результате чего в последней возникают сжимающие напряжения. Механические напряжения приводят к диффузии на поверхность отдельных зерен металла, которые и формируют хиллоки [2,3]. Известно, что местом зарождения хиллока является участок пленки, слабо связанный с подложкой, который выгибается вверх. При достижении пленкой критических растяжений она разламывается, и зерна металла выходят на поверхность, образуя вершину выступа. При этом хиллоки по поверхности распределяются достаточно равномерно, так как вокруг каждого из них формируется область релаксированных механических напряжений [5].

Ситуация зарождения хиллоков в пленке металла на пористом основании совершенно иная. Роль участка пленки, слабо связанного с подложкой, естественным образом выполняют поры. Поэтому локализация крупных алюминиевых хиллоков происходит над краями пор ПК, а плотность выступов коррелирует с плотностью пор, выходящих на поверхность подложки. При высокотемпературном отжиге пленка Al над кремнием под воздействием подложки сжимается, а ее участки над порами находятся в свободном состоянии. Таким образом, максимальные механические сжимающие напряжения возникают в пленке металла именно над границами пор ПК, что способствует процессу укрупнения

уже существующих хиллоков. Участки пленки над порами, первоначально нависающие мостиками, разрываются в самом слабом месте — на краю поры, приводя к образованию комплексов „хиллок—пора“ в алюминиевой пленке.

Измерения электрических параметров металлизации показали, что после высокотемпературного отжига в течение 10 min удельное сопротивление Al уменьшилось с 6 до  $4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , оставаясь при последующем увеличении времени термообработки постоянным. Наблюдаемые изменения соответствуют общей тенденции уменьшения удельного сопротивления алюминиевых пленок при термообработке [1], что связано с отжигом точечных дефектов и увеличением размера кристаллитов. Параллельным процессом роста удельного сопротивления за счет формирования пор в данном случае можно пренебречь, поскольку при пористости материала 6–8% увеличение не должно превышать 15% [11].

Результаты данной работы показывают, что стандартная для кремниевой микроэлектроники процедура высокотемпературного отжига алюминиевой металлизации в инертной среде при температурах 530–560°C имеет свои особенности для случая пористых кремниевых оснований. Особенности деформационных явлений в системе „пленка—подложка“ приводят к образованию сквозных пор в металлической пленке, латеральные размеры которых составляют до  $\sim 1.3 \mu\text{m}$ . Высоты крупных хиллоков, локализованных у дефектных участков, возрастают в 2–3 раза по сравнению с неотожженными поверхностями и достигают 1–1.2  $\mu\text{m}$ . Порообразование в алюминиевой металлизации является в общем случае нежелательным явлением, поскольку в твердотельных структурах с макропористыми слоями возможно неуправляемое изменение электрических свойств объема ПК и контакта Al/ПК при проникновении паров воды и молекул окружающей среды.

## Список литературы

- [1] *D'Heurle F., Berenbaum L., Rosenberg R.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 502–511.
- [2] *Bacconier B., Lormand G., Papapietro M.* et al. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 11. P. 6483–6489.
- [3] *Ericson F., Kristensen N., Schweitz J.-A.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. N 1. P. 58–63.

- [4] *Smith U., Kristensen N., Ericson F.* et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1991. V. 9. N 4. P. 2527–2535.
- [5] *Kim D.-K., Heiland B., Nix W.D.* et al. // *Thin Solid Films.* 2000. V. 371. N 1–2. P. 278–282.
- [6] *Kim D.-K., Nix W.D., Vinci R.P.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. N 2. P. 781–788.
- [7] *Зимин С.П., Горлачев Е.С., Герке М.Н.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2007. № 10. С. 1–3.
- [8] *Зимин С.П.* // *ФТП.* 2000. Т. 33. В. 3. С. 359–363.
- [9] *Properties of porous silicon* / Ed. L. Canham. Malvern: DERA, 1997. 400 p.
- [10] *Imai K., Unno H.* // *IEEE Trans. on Electron. Dev.* 1984. V. ED-31. P. 297–302.
- [11] *Кучис Е.В.* Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.