

МАТЕРИАЛЫ**СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ
ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА С ВОЛЬФРАМОМ**

В.А. БОГУШ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 12 ноября 2003*

Описана методика формирования и особенности элементного состава и микроструктуры тонких пленок серебра с вольфрамом. Осаждение производилось на поверхность активированного палладием полированного оксида кремния химическим восстановлением из водных растворов. Использование аммиачно-ацетатного или бензоатного комплекса серебра обеспечивает высокую стабильность электролитов. Изучались кинетика осаждения, структурные и электрические свойства тонких пленок в диапазоне толщин от 30 до 200 нм. Обсуждается влияние вольфрама на механизм формирования осадков. Показано, что серебряные пленки, содержащие 0,4–0,6 ат. % вольфрама, обладают повышенной электрической проводимостью и коррозионной стойкостью, что объясняется более плотной структурой осадков вследствие сегрегации вольфрама на границах зерен. Обсуждается возможное применение разработанных методик для формирования проводящих и защитных слоев в изделиях электронной техники и микроэлектронике.

Ключевые слова: серебро, вольфрам, химическое осаждение, металлизация, тонкие пленки.

Введение

Быстрое развитие электроники, компьютерной техники и особенно микроэлектроники связано с необходимостью миниатюризации устройств, повышения их быстродействия и расширения функциональных возможностей. Согласно теории Мура, каждые два года происходит уменьшение размеров элементов интегральных микросхем в 0,7 раза, степень интеграции увеличивается вдвое каждые 18 мес, а скорость устройств увеличивается в два раза каждые три года [1]. Современные интегральные схемы содержат десятки миллионов элементов и работают на частотах выше 1 ГГц, при этом к ним предъявляются высокие требования по надежности и стабильности работы. Переход на 30 нм технологию ожидается уже в ближайшие 10 лет, однако темпы развития часто лимитируются возможностями материалов и схемотехники, что требует разработки новых технологий, конструктивных решений и интеграции новых материалов.

Одним из критических технологических процессов, определяющим быстродействие и надежность устройства в целом, в настоящее время является формирование межэлементной металлизации. Постепенный переход от алюминиевой металлизации к сплавам алюминий–медь, а затем к использованию электрохимической технологии осаждения меди позволил повысить быстродействие цепей и максимальную плотность рабочего тока за счет снижения удельного электрического сопротивления межсоединений (1,71 мкОм·см для меди вместо 2,65 мкОм·см для алюминия). Кроме того, надежность цепей с медной металлизацией также была улучшена за счет снижения скорости электромиграции [2].

При дальнейшем снижении размеров межсоединений удельное электрическое сопротивление металлизации, а соответственно и время задержки начинают расти из-за рассеяния

электронов на внешних поверхностях соединительных линий и границах зерен в тонких пленках [3–5]. Значимую роль играют дефекты кристаллической решетки, наличие примесных атомов и пр., что снижает как удельную электрическую проводимость соединений, так и их надежность. В этой ситуации усилия ученых направлены на поиски альтернативных решений и разработку новых материалов. Например, предложено использовать угольные нанотрубки и проводящие полимеры, удельное электрическое сопротивление которых не повышается с уменьшением размеров, как в металлах. Снова возрос интерес к исследованиям тонких серебряных пленок как возможной альтернативы медной металлизации в будущем [6–8].

Использование серебряной металлизации представляется перспективным, так как серебро обладает наиболее низким удельным электрическим сопротивлением при комнатной температуре (1,49 мкОм·см) [9], а температура плавления серебра близка к температуре плавления меди, что позволяет предположить примерно равное сопротивление электромиграции. Недостатки тонких серебряных пленок, связанные с коррозией (потускнением) и их высоким удельным сопротивлением, можно устранить путем содержания пленок в высоком вакууме [7], герметизации различными способами, например, с помощью пленок титана [6], а также путем легирования серебра и получения систем серебро–вольфрам [10–12]. Тонкие пленки серебра, содержащие небольшую добавку вольфрама, могут быть получены методом химического осаждения из водных растворов, что является предпочтительным в связи с относительной простотой метода, невысокой стоимостью оборудования и возможностью покрывать изделия сложной формы. Последнее особенно важно для современных схем металлизации, где необходимо формировать металлические соединения в узких порах межслойного диэлектрика. К сожалению, несмотря на активное применение реакций химического осаждения серебра для производства зеркал и в фотоделе, механизм осаждения изучен недостаточно [13], а объем экспериментальных данных по осаждению и электрическим характеристикам пленок субмикронной толщины на основе серебра ограничен, что обуславливает необходимость проведения исследований в этой области.

Экспериментальная часть

Пленки серебра с вольфрамом автокаталитически осаждали на поверхность полированного оксида кремния из водных растворов при комнатной температуре. Поверхность оксида кремния перед осаждением отмывалась от органических и неорганических загрязнений в растворах, приведенных в [11], а затем проводилась активация раствором на основе ацетатного комплекса палладия в течение 2 мин.

Для осаждения тонких пленок серебра с вольфрамом предложено использовать электролиты на базе 2 комплексов серебра: первый формируется на основе буферного раствора аммиака с уксусной кислотой, а второй — на основе бензойной кислоты. Для введения в состав растворов осаждения вольфрама использовали растворимую соль вольфрамовой кислоты. Использование прочных комплексов серебра обусловило необходимость применения гидразина гидрата (см. таблицу) в качестве восстановителя. Качество осадков, их плотность и степень покрытия поверхности может варьироваться за счет применения различных блескообразующих и смачивающих поверхностно-активных добавок. Для приготовления растворов использовали реактивы химической чистоты.

Рабочее значение pH находилось в диапазоне 10–11,54 для аммиачно-ацетатного раствора и в диапазоне 9,07–9,25 для бензоатного раствора соответственно. После каждого этапа образцы промывались деионизованной водой с удельным электрическим сопротивлением не хуже 18 МОм·см.

Разработанные растворы обладают высокой стабильностью, не требуют специальных условий хранения и позволяют получать осадки с хорошей адгезией к подложке, низким электрическим сопротивлением и повышенной микротвердостью [11, 14].

Полученные пленки анализировали методами оптической микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа. При определении элементного состава производили удаление поверхностного загрязненного слоя. Толщину пленок измеряли путем создания ступенчатой тестовой структуры, величина которой определялась

профилометром. Удельное электрическое сопротивление измерялось линейным четырехзондовым методом с использованием установки, разработанной компанией Lucas/Signatone™. После осаждения пленки отжигали в вакууме не хуже 10^{-6} торр при различных температурах, время отжига составляло 1 ч. Для проведения тестов на коррозионную стойкость образцы выдерживались при повышенной температуре на воздухе в течение 1 ч, после чего производилось измерение удельного сопротивления пленок при комнатной температуре.

Состав растворов для осаждения тонких пленок серебра с вольфрамом

Назначение	Используемое вещество	Концентрация, г/л (М)	
		Аммиачно-ацетатный раствор	Бензоатный раствор
Источник Ag	AgNO ₃	5,4 (0,032)	5 (0,029)
Источник W	Na ₂ WO ₄	0–10 (0–0,034)	0–20 (0–0,068)
Комплексообразователь	25% NH ₄ OH	43 (1,22)	—
	CH ₃ COOH	30 (0,5)	—
	C ₇ H ₆ O ₂	—	40 (0,328)
Восстановитель	N ₂ H ₄	0,45 мл/л (0,09)	0,45 мл/л (0,09)
Добавки	Сахарин	0–0,1 (0–0,0005)	—
	Трилон Б	5–15 (0,017–0,051)	—
	NH ₄ CH ₃ COO	—	20 (0,26)

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследований изучали стабильность электролитов и кинетику осаждения пленок (рис. 1). Показано, что растворы, приготовленные на основе аммиачно-ацетатного или бензоатного комплексов серебра, имеют высокую стабильность как при хранении, так и в процессе осаждения пленок. Реакция объемного восстановления серебра начинается только при формировании в растворе свободных каталитических центров кристаллизации, что происходит уже после осаждения покрытий. Растворы характеризуются высокой скоростью осаждения в диапазоне от 0,2 до 1,5 нм/с, которая зависит от наличия в растворе вольфрамата натрия. Показано, что Na₂WO₄ является катализатором химического осаждения пленки из бензоатного электролита и замедляет скорость осаждения из аммиачно-ацетатного. Роль вольфрамата в электрохимическом механизме формирования покрытия еще до конца не ясна, и предполагается, что такой эффект может быть обусловлен участием непосредственно ионов WO_x в реакции образования комплексных соединений серебра, смещением потенциала реакции или влиянием вольфрамата на транспорт реагирующих веществ и взаимодействием с продуктами реакции осаждения.

При исследовании элементного состава пленок было установлено, что осадки состоят в основном из серебра с небольшим содержанием вольфрама и кислорода (рис. 2). Исследования, проведенные методами просвечивающей электронной микроскопии, имеют лишь качественный характер и не позволяют количественно охарактеризовать состав пленок из-за невысокой чувствительности метода. Присутствие на спектре пленки пиков меди обусловлено наличием медной решетки, выполняющей функцию держателя образца 50 нм пленки Ag(W), отделенной от подложки.

Для количественного анализа концентрации элементов в пленке серебра с вольфрамом и исследования зависимости элементного состава пленок от толщины покрытия (рис. 3) использовали метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Результаты анализа показывают, что тонкие пленки имеют повышенную концентрацию как вольфрама, так и кислорода, причем отношение концентрации атомов кислорода к концентрации атомов вольфрама стабилизируется на уровне ~3 при толщине пленок более 70 нм. Такая зависимость может быть обусловлена изменением характера и скорости реакции на начальном этапе осаждения, связанным с переходом от каталитического механизма, когда реакция восстановления серебра катализируется атомами палладия и осаждаемая пленка имеет неоднородную островковую (пористую) структуру,

к автокаталитическому осаждению серебра. Начальный этап характеризуется индукционным периодом, во время которого возможна сорбция окисленного вольфрама и кислорода на поверхности пленки и границах зерен, что объясняет повышенное удельное электрическое сопротивление пленок серебра с вольфрамом на толщинах менее 100 нм.

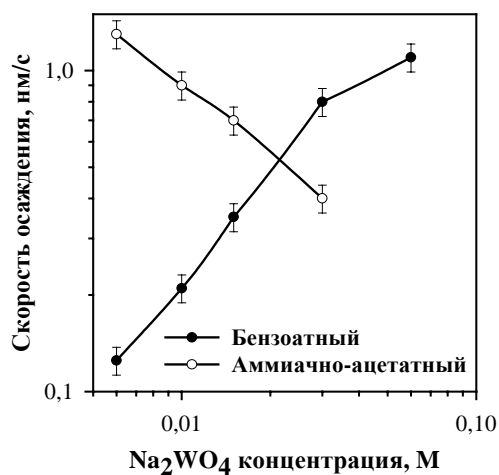


Рис. 1. Скорость осаждения пленки Ag(W) в зависимости от концентрации Na₂WO₄

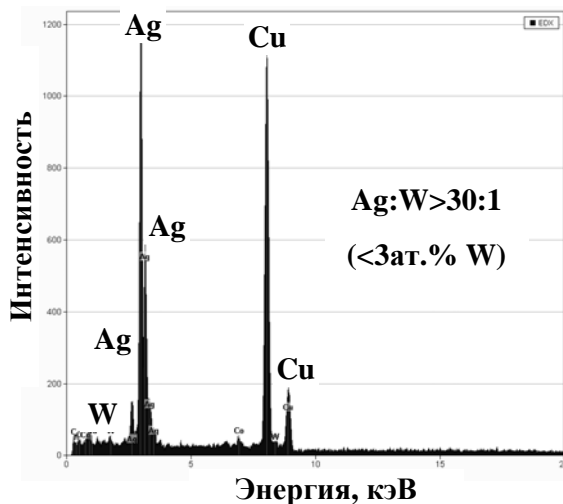


Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального анализа пленки Ag(W)

Детальные исследования микроструктуры пленок были проведены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4, 5). Показано, что пленки имеют поликристаллическую структуру с размером зерна порядка толщины пленки, что является характерным для тонких металлических пленок. После вакуумного отжига наблюдается рост зерен в 1,5–2 раза.

Анализ элементного состава зерен и границ зерен пленки серебра с вольфрамом (рис. 5)

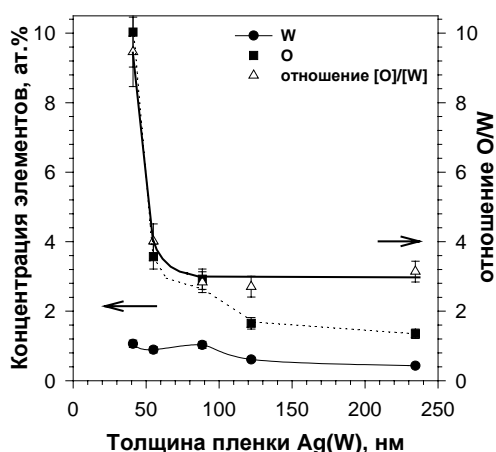
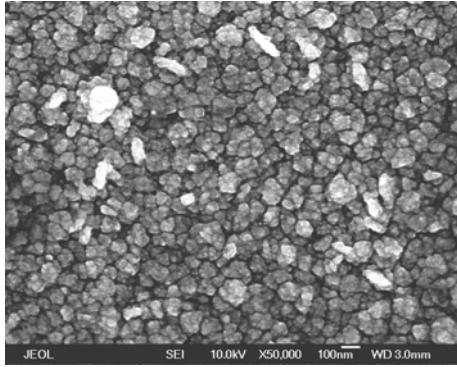
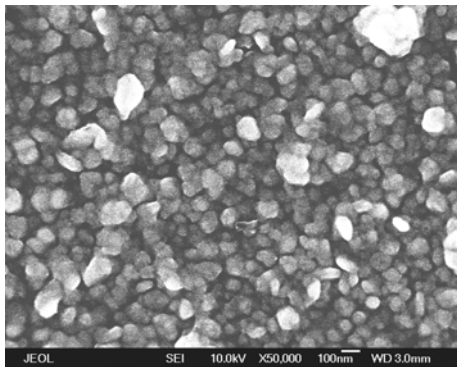


Рис. 3. Зависимость состава пленки Ag(W) от толщины

показал, что зерно состоит из серебра, имеет кристаллическую структуру, характерную для серебра (111) кубической модификации, и не содержит примесей. С учетом имеющихся на текущий момент данных, что ни вольфрам, ни его соединения с кислородом не растворяются в кристаллической решетке серебра, полученные осадки должны иметь многофазную структуру. В то же время следует отметить, что отдельной фазы, включающей вольфрам, в пленке обнаружено не было. Установлено, что концентрация вольфрама на границе зерна гораздо выше, чем в пленке в целом. Полученные результаты позволяют предположить, что включение вольфрама в состав серебряной пленки происходит за счет сегрегации нескольких монослоев, содержащих связанный с кислородом вольфрам различной степени окисления, на границах зерен. Такая сегрегация лимитирует рост зерен в процессе осаждения пленки, что приводит к уменьшенному размеру зерна по сравнению с чистой серебряной



а



б

Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленки Ag(W): а — до отжига, б — после вакуумного отжига при 350°C

пленкой, а также блокирует диффузию атомов по границам зерен, что способствует повышенной коррозионной стойкости пленки за счет замедленного транспорта реагирующих веществ из окружающего пространства в объем пленки. В этом случае скорость деградации пленки связана с объемной диффузией через кристаллическую решетку зерен, скорость которой при комнатной температуре на несколько порядков ниже, чем скорость диффузии по границам зерен. Кроме того, замедленная зернограничная диффузия выражается в слабом росте зерен при вакуумном отжиге (рис. 4) и повышенном сопротивлении электромиграции.

Одним из наиболее важных параметров металлизации для межэлементных соединений СБИС является ее удельное электрическое сопротивление. Удельное электрическое сопротивление химически осажденных пленок Ag(W), измеренное при комнатной температуре четырехзондовым методом, имеет ярко выраженную зависимость от толщины, которую можно условно разбить на две области (рис. 6). Первая область толщин более 60 нм характеризуется постоянным значением удельного электрического сопротивления, которое определяется параметрами осаждения, особенностями поверхности, кристаллической структуры и элементарным составом пленки. Было установлено, что минимальное значение удельного сопротивления пленок серебра с вольфрамом, осажденных на поверхность оксида кремния, достигается при концен-

трации вольфрама 0,4–0,6 ат.% и составляет 3–4 мкОм·см для отожженных в вакууме при температуре 350°C пленок.

Вторая область на графике (рис. 6) относится к пленкам с толщиной менее 60 нм и ха-

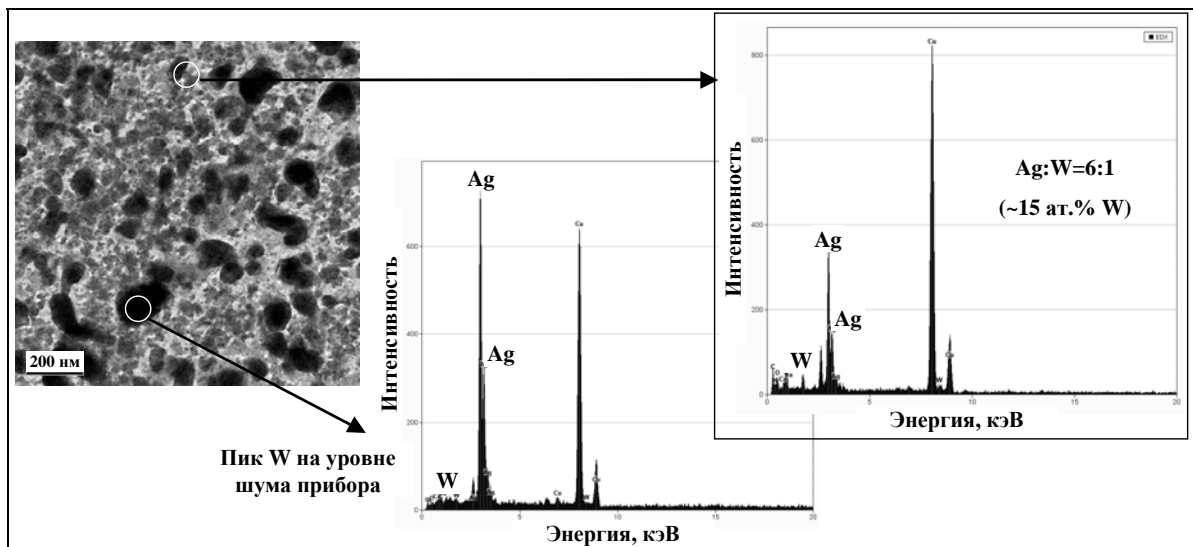


Рис. 5. Результаты анализа структуры тонкой пленки Ag(W) методом просвечивающей микроскопии

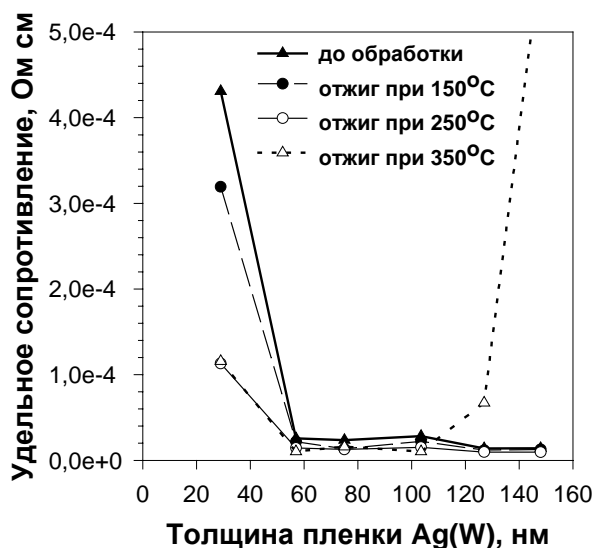


Рис. 6. Удельное сопротивление пленок Ag(W) при отжиге на воздухе

ные характеристики позволяют использовать тонкие пленки серебра с вольфрамом как в качестве проводящих покрытий для межэлементной металлизации с улучшенной эффективной электропроводностью, так и в качестве защитных и буферных покрытий в технологии микроэлектроники при использовании серебряной металлизации.

Заключение

Разработана технология химического осаждения тонких пленок серебра с вольфрамом на поверхность полированного оксида кремния, включающая подготовку поверхности, использование палладиевой активации, непосредственно осаждение и вакуумный отжиг. Предложено использовать аммиачно-ацетатный и бензоатный комплексы серебра для обеспечения стабильности электролитов и получения мелкокристаллических осадков. Изучались кинетика осаждения, структурные и электрические свойства тонких пленок серебра с вольфрамом в диапазоне толщин от 30 до 200 нм. Предполагается, что механизм включения вольфрама в серебряную пленку имеет механический, а не электрохимический характер. Показано, что пленки имеют поликристаллическую структуру, характеризующуюся повышенной концентрацией окисленного вольфрама на границах зерен. Установлено, что серебряные пленки, содержащие 0,4–0,6 ат. % вольфрама, обладают высокой электрической проводимостью и коррозионной стойкостью. Полученные характеристики позволяют использовать тонкие пленки серебра с вольфрамом как в качестве проводящих покрытий для межэлементной металлизации, так и в качестве защитных и буферных покрытий в технологии микроэлектроники.

Благодарность. Автор благодарит Х. Москович за помощь в исследовании тонких пленок методом просвечивающей электронной микроскопии, а также профессоров И. Шахама, Е.Е. Гликмана и к.х.н. А.С. Инберг за поддержку и обсуждение результатов работы.

рактируется резким увеличением удельного сопротивления, которое в некоторых случаях составляет десятки раз, что не может быть объяснено в рамках существующих теорий электрической проводимости сплошных тонких металлических пленок [3, 4]. Исследования зависимости удельного сопротивления пленок от температуры отжига в вакууме [15] и на воздухе показали, что такая зависимость, вероятнее всего, связана с несплошной, пористой структурой пленки. Снижение удельного сопротивления в результате отжига связано с "залечиванием" открытой пористости, характерной только для тонких пленок.

В результате изучения изменения удельного сопротивления тонких пленок Ag(W) на воздухе установлено, что электрические характеристики пленок не ухудшаются при отжиге до 350°C, в то время как аналогичные пленки чистого серебра деградируют уже при 150°C. Полученные

STRUCTURE PROPERTIES OF ELECTROLESS DEPOSITED SILVER WITH TUNGSTEN THIN FILMS

V.A. BOGUSH

Abstract

This paper presents deposition technology, composition and microstructure features of silver with tungsten thin films. The deposition was performed on palladium activated silicon oxide surface by electroless method. Using of ammonia-acetate or benzoate silver complexes provides high stability of electrolytes. The deposition kinetics, structure and electrical properties of thin films were studied in the thickness range from 30 to 200 nm. Influence of tungsten on the mechanism of deposition is discussed. It's shown that silver films containing 0.4–0.6 atom % of tungsten have demonstrated the increased electrical conductivity and corrosion stability. This observation may be explained by higher deposits density due to tungsten grain boundaries segregation. Possible applications of developed technology for interconnect and protective layers deposition in electronics and microelectronics were discussed.

Литература

1. *Dubin V.M.* // Microelectronic Engineering. 2003. Vol.70, N.2–4. P.461–469.
2. *Davis J.A., Venkatesan R., Kaloyeros A., et al.* // Proceedings of the IEEE. 2001. Vol.89, N 3. P.305–324.
4. *Ohring M.* The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, 1992.
5. *Mayadas A.F. and Shatzkes S.* // Phys. Rev. B, 1970. Vol.1. P.1383–1389.
6. *Steinlesberger G., Engelhardt M., Schindler G., et al.* // Microelectronic Engineering. 2002. Vol.64. P.409–415.
7. *Wang Y., Alford T.L.* // Appl. Phys. Letters. 1999. Vol.74, N1. P.52–54.
8. *Hauder M., Gstottner J., Hansch W., and Schmitt-Landsiedel D.* // Appl. Phys. Letters. 2001. Vol.78, N 6. P.838–840.
9. *Moffat T.P., Baker B., Wheeler D., et al.* // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol.149, N.8. P.C423–C428.
10. Физические величины: Справочник / Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. М., 1991.
11. *Inberg A., Ginsburg E., Shacham-Diamand Y., et al.* // Microelectronic Engineering. 2003. Vol.65. P.197–207.
12. *Shacham-Diamand Y., Inberg A., Sverdlov Y. and Croitoru N.* // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol.147, N.9. P.3345–3349.
13. *Inberg A., Bogush V., Croitoru N., et al.* // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol.150, N5. P.C285–C291.
14. *Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. Мн., 1987.
15. *Bogush V., Inberg A., Croitoru N., Dubin V., Shacham-Diamand Y.* // Thin Solid Films. 2003. Vol.426. P.288–295.
16. *Glickman E.E., Bogush V., Inberg A., et al.* // Microelectronic Engineering. 2003. Vol.70, N2–4. P.495–500.