

УДК 539.23

ДЕКОРИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Л.Ю. РОЩИН, А.В. БОНДАРЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 11 апреля 2017

Аннотация. Представлены результаты, отражающие основные аспекты экспериментальных исследований по выявлению закономерностей формирования и изучению структурных и оптических свойств наноструктурированных пленок меди, получаемых методом химического осаждения на пористый кремний из растворов солей меди и фтористоводородной кислоты для их применения в процессе декорирования поверхности кремниевых структур.

Ключевые слова: мезопористый кремний, наноструктурированные пленки меди, химическое осаждение.

Abstract. The results of experimental study of formation regularities, structural and optical properties of nanostructured copper films chemically deposited on porous silicon from solutions of copper sulfate and hydrofluoric acid are presented. Application of the developed solution for the copper deposition on porous silicon in the decoration process of silicon structures are demonstrated.

Keywords: porous silicon, nanostructured copper films, chemical deposition.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 106, No. 4, pp. 37–42
**Decoration of silicon structures by chemical deposition
of nanostructured copper films on porous silicon**
L.Yu. Roshchin, A.V. Bondarenko

Введение

Современное микроэлектронное производство характеризуется очень высокой степенью изученности и отработки всех составляющих его технологических операций. Несмотря на это, практически после каждой технологической операции проводится контроль качества ее выполнения. Одними из важных контрольных операций микроэлектронного производства являются операции определения толщин эпитаксиальных и диффузионных слоев, формируемых на поверхности кремниевых подложек. В лабораторной и производственной практике используется несколько методов измерения толщины эпитаксиальных и диффузионных слоев, различающихся по физическому принципу измерений, информативности и точности. Выбор метода, его метрологические показатели и диапазон применимости определяются целым рядом факторов, учитывающих свойства объекта контроля, возможность реализации на нем физического принципа метода измерений, степенью разрушающего воздействия на измеряемый образец.

Часто для контроля толщин диффузионных и эпитаксиальных слоев в кремниевой подложке эксплуатируются особенности формирования пористого кремния (ПК) в процессе декорирования электронно-дырочных и концентрационных переходов [1]. При анодной обработке полупроводниковых структур в темноте области кремния, обладающие дырочной проводимостью, становятся пористыми, приобретая темную окраску, в отличие от областей электронной проводимости, которые не анодируются и не меняют свой цвет. Такая селективность процесса анодирования областей дырочной проводимости обусловлена высокой

концентрацией дырок, ответственных за растворение кремния. Однако перманентное уменьшение размеров элементов интегральных микросхем (ИМС), сопровождающееся формированием тонких областей электронно-дырочных и концентрационных переходов, затрудняет процесс их идентификации. Широко известен метод декорирования с применением растворов солей меди, из которых на поверхность полупроводниковых структур осаждаются наноструктурированные пленки меди, морфология которых зависит от типа проводимости подложки. Однако этот прием также сталкивается с проблемами, вызванными малыми размерами областей электронно-дырочных и концентрационных переходов, и не обеспечивает достаточно высокого контраста. Можно ожидать, что совмещение анодирования кремния и последующего осаждения меди позволит существенно повысить контрастность декорирования, так как развитая удельная поверхность ПК способствует осаждению большего количества меди.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей формирования наноструктурированных пленок меди методом химического осаждения на ПК из растворов солей меди и фтористоводородной кислоты, а также изучению структурных и оптических свойств полученных пленок для оптимизации процесса декорирования поверхности кремниевых структур.

Методика эксперимента

На начальном этапе были проведены предварительные исследования по выбору типа монокристаллического кремния (с-Si) для дальнейших исследований. Для этого были использованы пластины с-Si электронного и дырочного типов проводимости, удельное сопротивление которых варьировалось в пределах 0,01–0,03 Ом·см для сильно легированного кремния (n^+ - и p^+ -Si) и 10–24 Ом·см для слабо легированного кремния (n^- - и p^- -Si). Пластины с-Si имели кристаллографическую ориентацию поверхности (100) и (111). На образцы пластин кремния осаждалась медь из водного раствора 0,1 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HF (46 %). Состав раствора был выбран на основании анализа литературных данных [2–4]. При выборе типа с-Si учитывались уровень блеска полученной пленки меди и прочность ее сцепления с кремниевой подложкой. Пленки меди на n^+ -Si (111) демонстрировали наилучшую адгезию к кремнию, поэтому этот тип кремния был использован в качестве подложки для проведения основных экспериментов.

Слои ПК были сформированы методом электрохимического анодирования кремниевых пластин электронного типа проводимости с кристаллографической ориентацией поверхности (111). Диаметр пластины составлял 100 мм, удельное сопротивление – 0,01 Ом·см. Анодирование проводилось во фторопластовой ячейке, которая обеспечивала площадь анодируемой области 3 см². Плотность тока анодирования составляла 60 мА/см². Для анодирования был использован раствор, состоявший из HF (46 %), дистиллированной H₂O и C₃H₇OH, смешанных в соотношении 1:3:1. Время анодной обработки составляло 2 мин. После анодирования на поверхность ПК производилось осаждение наноструктурированной пленки меди путем выдержки образцов в водных и водно-спиртовых растворах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HF (46 %).

Пористость слоев ПК оценивалась гравиметрическим методом путем взвешивания образцов до и после анодирования с помощью аналитических весов Sartorius CP 225 D и измерения их толщины на микроскопе METAM LB-32.

Для изучения структуры образцов применялся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ-анализ образцов проводился с использованием микроскопа Hitachi S-4800. Данный микроскоп обеспечивает разрешение до 1 нм. Количественная оценка структурных параметров пленок меди осуществлялась при помощи графического редактора *ImageJ*, который позволил построить гистограммы распределения островков меди по диаметрам и определить степень покрытия медью поверхности монокристаллического кремния и внешней поверхности ПК. При изучении оптических свойств наноструктурированных пленок меди на ПК регистрировались спектры отражения при длинах волн падающего излучения от 200 до 1100 нм с использованием спектрофотометра MC 122 Proscan Special Instruments. Регистрация спектров производилась с шагом длины волны падающего излучения в 2 нм. Абсолютная погрешность установки длины волны не превышала 0,5 нм.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимального состава раствора для осаждения меди так же, как и на этапе предварительных экспериментов, учитывались уровень блеска полученной пленки меди и прочность ее сцепления с подложкой c-Si. При концентрациях от 0,5 до 0,05 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ время осаждения меди до момента отделения пленки составляло от 1,5 до 5,5 мин. В то же время в растворе с концентрацией 0,025 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отделение пленки меди происходило только при 10 мин. Также с уменьшением концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ поверхность пленки меди визуально становилась более блестящей. Дальнейшее уменьшение концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до 0,01 М позволило получить пленки с максимальной толщиной не более 250 нм даже при продлении времени выдержки до 30 мин. Это обусловлено обеднением раствора ионами Cu^{2+} у поверхности подложки. Таким образом, из всех использованных концентраций $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для проведения контролируемого процесса осаждения и получения качественных пленок меди на c-Si была выбрана концентрация 0,025 М. Таким же образом была определена концентрация HF. Было установлено, что оптимальным объемным соотношением водного раствора 0,025 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HF (46 %) является 200:1. Смесь такого состава в дальнейшем будет называться рабочим раствором для осаждения меди.

На рис. 1 представлены РЭМ изображения поверхности монокристаллического кремния после выдержки в растворе для осаждения меди в течение 4, 30 и 180 с. Видно, что на поверхности монокристаллического кремния происходит зарождение островков меди, их увеличение в размерах и последующее слияние в квазисплошную медную пленку.

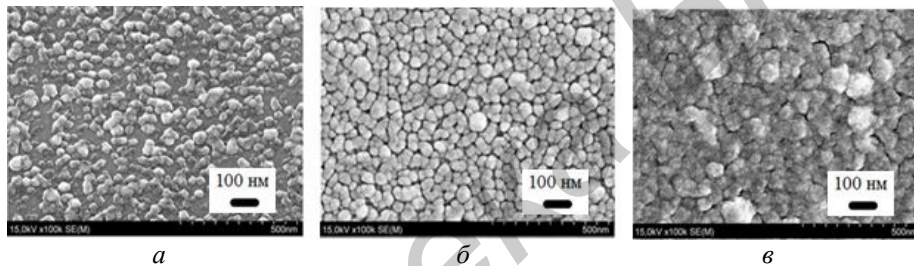


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности c-Si после выдержки в рабочем растворе в течение 4 с (а), 30 с (б), 180 с (в)

На рис. 2 представлены гистограммы распределения островков меди по диаметрам, рассчитанные при анализе РЭМ фотографий. Видно, что огибающая кривая каждой гистограммы имеет один максимум, который смещается вправо при увеличении времени выдержки. Это говорит о равномерном росте среднего диаметра островков в процессе осаждения. При этом также наблюдается перераспределение островков по размерам в сторону увеличения: если на стадии зарождения преобладали островки с диаметром 20–40 нм, то на стадии их слияния большая часть островков имела размеры 60–80 нм. Таким образом, осаждение меди на c-Si происходило через начальное образование зародышей металла, в дальнейшем разросшихся в пленку, то есть по механизму роста островковых пленок.

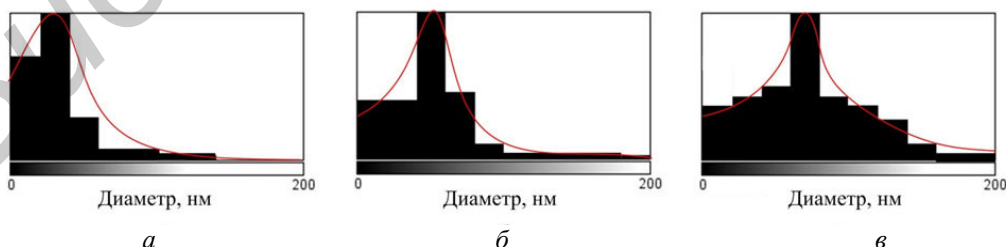


Рис. 2. Гистограммы распределения островков меди по диаметрам для образцов c-Si после их выдержки в рабочем растворе в течение 4 с (а), 30 с (б), 180 с (в)

Рассмотрим случай подложки ПК (рис. 3). Изображение исходного ПК (рис. 3, а) необходимо для реального представления структуры поверхности, на которой протекал процесс осаждения меди. Видно, что входы в каналы пор исходного ПК имеют форму, близкую к окружности, и относительно равномерно распределены по поверхности. Полученный образец

является представителем мезопористых материалов согласно классификации IUPAC [5]. Пористость ПК варьировалась в пределах 50–60 %, средний диаметр пор составлял 30 нм, а толщина пористого слоя достигала 5–7 мкм. Анализ РЭМ изображений показал, что на ПК медь также осаждалась в виде островков (рис. 3, б–г). Причем количество островков на начальной стадии зарождения было на три порядка выше, чем на монокристалле кремния. Это, по-видимому, говорит о значительно большем числе центров зарождения островков меди на наноструктурированной поверхности ПК по сравнению с с-Si.

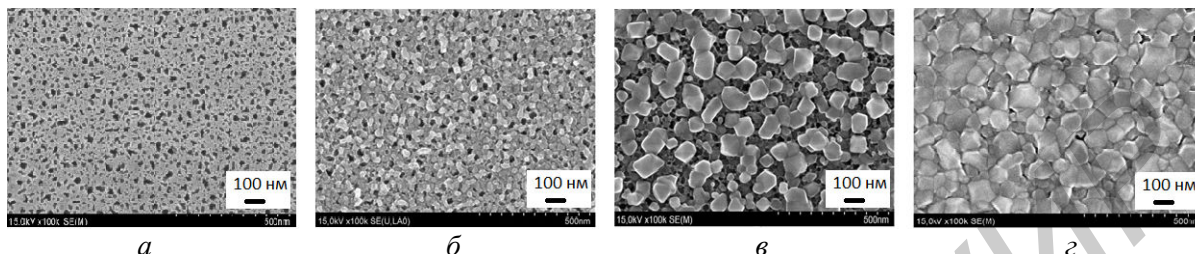


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности ПК до (а) и после (б–г) выдержки в рабочем растворе в течение 4 с (б), 30 с (в), 180 с (г)

При анализе РЭМ изображений ПК после осаждения меди и гистограмм (рис. 4) можно сказать, что в процессе слияния границ первично зародившихся островков произошло их разделение в местах выхода каналов пор на поверхность и образование отдельных медных агломератов, а не сплошной пленки. Механизм осаждения Фольмера-Вебера характеризуется тем, что сила взаимодействия между атомами осадка и подложки меньше, чем между атомами осаждаемого вещества [6]. То есть осаждаемое вещество плохо смачивает подложку. Поэтому происходит образование поверхностно ограниченных островков осаждаемого материала, а не последовательный рост слоев его атомов. В случае ПК, связь между атомами меди и атомами внешней поверхности кремниевого остова была еще меньше, чем при использовании с-Si.



Рис. 4. Гистограммы распределения островков меди по диаметрам для образцов ПК после их выдержки в рабочем растворе в течение 4 с (а), 30 с (б), 180 с (в)

Внешняя поверхность ПК представляла собой сетку, состоящую из наноплоскостей (рис. 3, а). При разрастании островков меди выходил за границы таких плоскостей, и связь атомов меди и кремния становилась значительно меньше. По-видимому, это и обуславливало коалесценцию первичных островков меди в отдельные агломераты. Необходимо также обратить внимание на то, что диапазон диаметров островков в области первого пика на гистограмме, соответствующей стадии коалесценции в агломераты, сильно не изменился по сравнению с диапазоном пика на гистограмме, характеризующей начальную стадию осаждения. Очевидно, после образования медных агломератов открылась свободная поверхность ПК, на которой произошло зарождение новой партии островков меди.

Для повышения смачиваемости поверхности ПК в рабочий раствор для осаждения меди было добавлено 8 объемных частей C_3H_7OH . При использовании спиртового раствора процесс осаждения меди сопровождался более активным выделением пузырьков газа (водорода) из пор, чем при использовании рабочего раствора. Полученные пленки меди отличались большей насыщенностью цвета, блеском и прочностью сцепления с подложкой, чем покрытия, осажденные из раствора, не содержащего спирт. На рис. 5 представлено РЭМ изображение поверхности образца ПК, выдержанного в растворе с добавлением спирта в течение 180 с. Видно, что медная пленка состоит из разделенных медных агломератов с выраженной кристаллической гранкой. Причем размеры агломератов на порядок превышают размеры

островков меди, осажденных при таких же условиях из раствора, не содержащего спирт. Возможно, активное выделение водорода препятствовало слиянию островков меди в сплошную пленку. Наличие четких граней и крупные размеры медных агломератов должны обеспечивать их хорошую отражающую способность, что могло явиться причиной повышенного блеска полученной пленки.

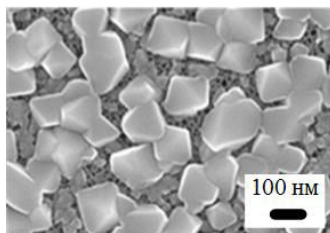


Рис. 5. РЭМ изображение ПК после выдержки в спиртовом растворе в течение 180 с

Для изучения отражающей способности пленок меди были проведены эксперименты по регистрации их спектров отражения. На рис. 6 представлены спектры отражения образцов c-Si и ПК, выдержанных в растворах для осаждения меди в течение 180 с.

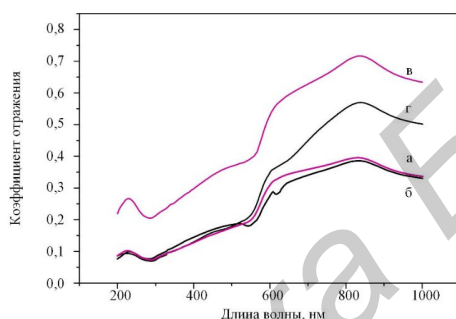


Рис. 6. Спектры отражения образцов после осаждения меди на c-Si (а, в) и ПК (б, г) из рабочего (а, б) и спиртового растворов (в, г)

Можно видеть, что добавление спирта в раствор для осаждения меди способствовало увеличению отражающей способности образцов почти в два раза. Этот эффект было предложено использовать на этапе декорирования сферических шлифов, поверхность которых химически окрашивается визуализации границы эпитаксиального или диффузионного слоя. Шероховатая поверхность таких шлифов должна покрываться медью в химическом процессе таким же образом, как и ПК. В Филиале «Транзистор» ОАО «Интеграл» для окрашивания шлифов использовались водные растворы HF (конц.) либо сернокислой меди (0,1 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 об. % HF (46 %)). На рис. 7, а, б представлены фотографии шлифов эпитаксиальных структур, которые были окрашены в таких растворах.

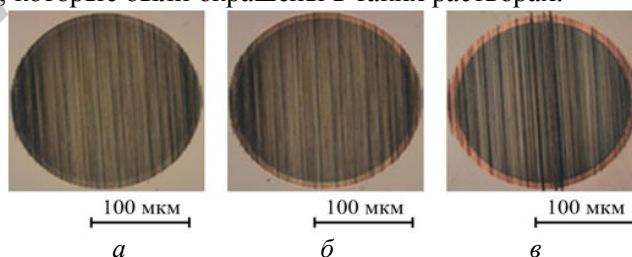


Рис. 7. Фотографии сферических шлифов эпитаксиальных структур n^+/p -типа после декорирования в растворах: 46 % HF (а); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + HF (46 %) (б); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + HF + $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (в)

Структуры состояли из сильно легированного эпитаксиального слоя толщиной 2 мкм и удельным сопротивлением 0,03 Ом·см, сформированного на поверхности низколегированной подложки КДБ-12. На рис. 7, в приведена фотография сферических шлифов эпитаксиальных структур, окрашенных в спиртовом растворе, разработанном в процессе выполнения настоящей работы. Из рисунка видно, что разработанный раствор обеспечивает более высокий цветовой контраст по сравнению с ранее используемыми растворами. Установлено, что для декорирования в спиртовом растворе достаточно однократного окрашивания в течение 30 с.

Заклучение

Представленные в настоящей работе материалы отражают основные аспекты экспериментальных исследований по выявлению закономерностей формирования и изучению свойств медных пленок, формируемых химическим осаждением меди на ПК.

Использование рассмотренных методов анализа структурных и оптических свойств экспериментальных образцов позволило получить информацию о закономерностях химического осаждения меди на монокристаллический и ПК, а также о структуре и коэффициенте отражения медных пленок.

Разработанный состав спиртового раствора для осаждения меди на ПК позволяет повысить контрастность окрашивания сферических шлифов эпитаксиальных, диффузионных слоев и поверхности кремниевых структур при анализе в технологии изготовления полупроводниковых приборов и ИМС. Благодаря полученным результатам расширены возможности выявления границ электронно-дырочных и концентрационных переходов в исследуемых образцах за счет обеспечения селективности и повышения контрастности декорирования участков кремниевых структур.

Список литературы / References

1. Whoriskey P.J. Two chemical stains for marking p-n junctions in silicon // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29. P. 867–868.
2. Morinaga H., Suyama M., Ohmi T. Mechanism of metallic particle growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical processing // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, № 10. P. 2834–2841.
3. Impact of the electrochemical properties of silicon wafer surfaces on copper outplating from HF solutions / I. Teedinck [et al.] // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, № 10. P. 3323–3327.
4. Lee M.K., Wang H.D., Wang J.J. A Cu seed layer for Cu deposition on silicon // Solid-State Electron. 1997. Vol. 41, № 5. P. 695–702.
5. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) / J. Rouquerol [et al.] // Pure and Applied Chemistry. 1994. № 66 (8).
6. Surface Science: An Introduction / K. Oura [et al.]. Berlin: Springer, 2003.

Сведения об авторах

Рошин Л.Ю., магистрант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Бондаренко А.В., к.т.н., заместитель проректора по научной работе Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники
тел. +375-33-633-16-54;
e-mail: leonid-13-99@mail.ru;
Рошин Леонид Юрьевич

Information about the authors

Roshchin L.Yu., master student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Bondarenko A.V., PhD., deputy vice-Rector for research of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-33-633-16-54;
e-mail: leonid-13-99@mail.ru;
Roshchin Leonid Yur'evich