

# ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

*В.А. Бозуш*

## Введение

Современный уровень развития электроники, компьютерной техники и, особенно, микроэлектроники характеризуется высоким уровнем технологии, расширением элементной базы и функциональности изделий, использованием большого числа различных материалов. Каждые два года происходит уменьшение размеров элементов интегральных микросхем в 0,7 раза, степень интеграции увеличивается вдвое каждые 18 месяцев, а скорость устройств увеличивается в два раза каждые три года. Современные интегральные схемы содержат десятки миллионов элементов и работают на частотах выше 1 ГГц, подвергаются воздействию внешних факторов и сами служат источником широкополосного электромагнитного излучения, 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 [1].

Одним из критических технологических процессов, определяющим быстродействие и надежность устройств электроники в целом, в настоящее время является формирование межэлементной металлизации. При снижении размеров металлических межсоединений их свойства изменяются в значительных пределах: удельное электрическое сопротивление начинает расти из-за рассеяния электронов на внешних поверхностях и гра-

ницах зерен, меняются магнитные свойства, снижается коррозионная стойкость и температурная стабильность материалов [2]. В этой ситуации усилия ученых направлены на поиски альтернативных решений и разработку новых материалов. Возрос интерес к исследованиям тонких пленок сплавов металлов как возможной альтернативы существующим материалам.

Использование серебряной металлизации представляется перспективным, так как серебро обладает наиболее низким удельным электрическим сопротивлением при комнатной температуре (1,49 мкОм см), а температура плавления серебра близка к температуре плавления меди. Недостатки тонких серебряных пленок, связанные с их потускнением и высоким удельным сопротивлением, устраняются путем содержания пленок в высоком вакууме, герметизации различными способами, например, с помощью пленок титана [3], а также путем легирования серебра. [4].

Введение вольфрама в электролиты химического серебрения изменяет механизм формирования осадков, улучшает характеристики электролита, что приводит к улучшению также и электрических характеристик на субмикронном уровне.

Метод химического осаждения из водных растворов является одним из наиболее предпочтительных для создания наноразмерных металлических структур в связи с относительной простотой и высокой технологичностью метода, невысокой стоимостью оборудования и возможностью формировать покрытия на подложках сложной геометрии. Последнее совместно с

низкой температурой процесса особенно важно в современных схемах металлизации, где необходимо формировать металлические соединения в узких порах межслойного диэлектрика с низкой диэлектрической постоянной, который в настоящее время имеет низкую температурную стабильность, и не совместим с вакуумными методами. Несмотря на активное применение реакций химического осаждения металлов в различных технологиях, механизм формирования наноразмерных структур и особенности их поведения изучены недостаточно, объем экспериментальных данных по характеристикам пленок сплавов субмикронной толщины ограничен, что обуславливает необходимость проведения исследований в этой области.

#### Экспериментальная часть

Объектом исследования являются тонкие пленки серебра с вольфрамом ( $Ag(W)$ ), полученные химическим осаждением из водного раствора, описанного в работе [5], на поверхности полированного оксида кремния толщиной 20 нм с использованием палладиевой активации. Толщина пленок составляла от 30 до 250 нм. Состав пленок определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной спектроскопии при исследованиях в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения. Для проведения исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа пленки отделялись от подложки на желатиновую реплику, которая впоследствии удалялась. Удельное электрическое сопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом. Пленки после осаждения подвергались термообработке в вакууме не хуже  $10^{-6}$  торр при температуре до  $550^{\circ}C$ , время отжига варьировалось от 5 минут до 4 часов. Анализ микроструктуры пленок проводился методами рентгеноструктур-

ного анализа и электронной микроскопии на подложке и в свободном состоянии.

#### Результаты и обсуждение

Показано, что химически осажденные тонкие пленки серебра, содержащие небольшую добавку вольфрама, по сравнению с химически осажденными пленками чистого серебра обладают повышенной удельной электрической проводимостью в диапазоне толщин до 200 нм, а также повышенной стабильностью при температуре эксплуатации до  $350^{\circ}C$ .

Содержание вольфрама в пленках не превышало 3 атомных %. Установлено, что вольфрам включается в пленку преимущественно в окисленной форме [6].

Зависимость удельного электрического сопротивления пленок  $Ag(W)$  от толщины пленки представлена на рис.1.

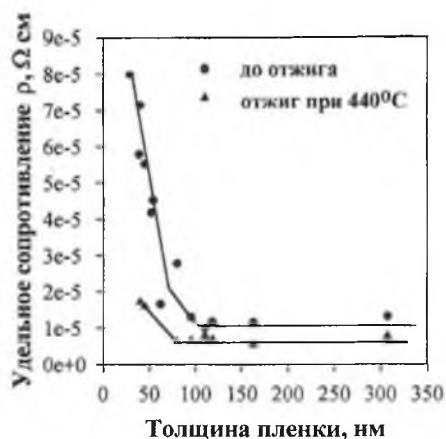


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления пленок  $Ag(W)$  от толщины. Скорость осаждения 1,5 нм/с, содержание вольфрама 0,94 атомных %.

Установлено, что зависимость удельного сопротивления пленок от толщины имеет два характерных участка: плато при толщине более 100 нм и резкое увеличение при толщине менее 100 нм. При этом величина удельного сопротивления значительно

уменьшается в результате отжига и выходит на уровень 4 мкОм см, что однако все еще в несколько раз выше удельного сопротивления объемного серебра.

Временная зависимость удельного сопротивления при изотермическом отжиге при различных температурах (рис.2) позволила установить высокую скорость процесса, что соответствует низкой энергии активации, а также определить пороговое значение температуры термообработки (около 100°C), при котором происходит снижение сопротивления. Была предложена модель структуры пленки, описывающая такое поведение удельного сопротивления, и основанная на заполнении узких наноразмерных каналов между зернами или кластерами серебра. Однако, учитывая низкую энергию активации и наличие пороговой температуры, такой массоперенос не может описываться только поверхностной диффузией [7], что требовало генерации на поверхности быстро мигрирующих поверхностных атомов серебра. Предполагается, что такие

атомы могут получаться в результате низкотемпературного распада тройных соединений серебра, вольфрама и кислорода, при этом методом электронной спектроскопии установлено повышенное содержание последнего на поверхности и границах зерен, а также в более тонких (светлых – рис.3) участках пленок. Исследования, проведенные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (рис.3), показали повышение плотности пленки после отжига и изменение состава границ кластеров. Идентификация фазы на границе кластеров является неоднозначной, но указывает на присутствие соединений серебра с кислородом или вольфрамата серебра в исходном состоянии, и снижением площади таких участков после термообработки.

Остаточный уровень сопротивления, превышающий объемный, связывается с наличием примесей на границах зерен и размерным эффектом при малой толщине пленки.

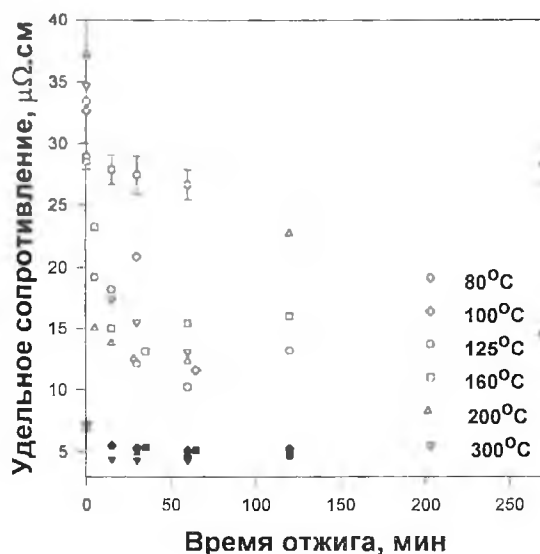
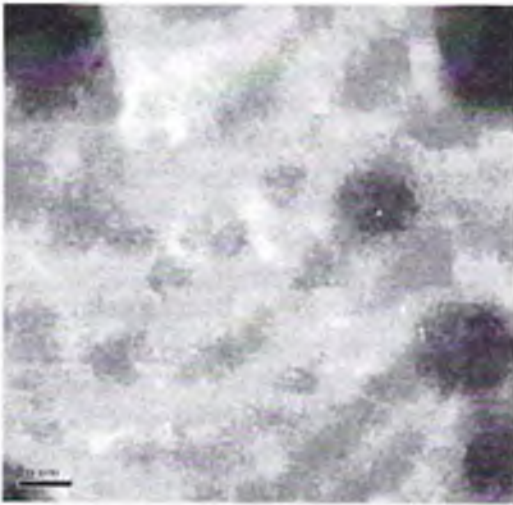
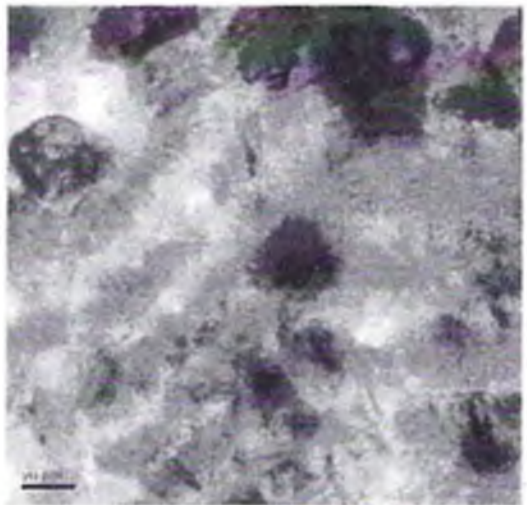


Рис.2. Зависимость удельного электрического сопротивления пленок Ag(W) от времени отжига для различных температур.



(a)



(б)

Рис. 3. Микроструктура тонкой пленки Ag(W) в исходном состоянии (а) и после вакуумного отжига при 350°C в течение одного часа (б).

### Заключение

Разработана технология формирования тонких пленок серебра с вольфрамом на поверхности оксида кремния химическим осаждением из водного раствора. Полученные пленки при толщине до 100 нм обладают высоким удельным сопротивлением, которое значительно снижается в результате низкотемпературного вакуумного отжига. Установлены особенности структуры пленок, заключающиеся в наличии в составе пленки легко разлагающихся соединений серебра и вольфрама с кислородом. Разработана модель топографии пленки, описывающая снижение удельного сопротивления за счет заполнения узких наноразмерных каналов между кластерами серебра. Остаточный уровень сопротивления, превышающий объемный, связывается с наличием примесей на границах зерен и размерным эффектом при малой толщине пленки.

### Литература

1. Valery M. Dubin // *Microelectronic Engineering*, **V.70**, 2-4, 461-469 (2003)

2. G. Steinlesberger, M. Engelhardt, G. Schindler, W. Steinhogel, A. von Glasow, K. Mosig, E. Bertagnolli // *Microelectronic Engineering* **64**, 409-415 (2002)
3. Y. Wang, T.L. Alford // *Appl. Phys. Letters* **74**, N 1, 52-54 (1999)
4. V. Bogush, E. Glickman, A. Inberg, N. Croitoru, Y. Shacham-Diamand. Electrical resistivity of electroless Ag-W thin films // *Microelectronics Engineering*, **70**, 2-4, 495-500 (2003)
5. A. Inberg, V. Bogush, N. Croitoru, V. Dubin and Y. Shacham-Diamand. Novel highly conductive silver-tungsten thin films electroless deposited from benzoate solution for microelectronic applications // *The Journal of Electrochemical Society*, **150** (5), C285-C291, 2003.
6. Богущ В.А. Структурные свойства химически осажденных тонких пленок серебра с вольфрамом // *Доклады БГУИР*, **1**, № 3, 72-77 (2003)
7. E. Glickman, A. Inberg, V. Bogush, G. Aviram, N. Croitoru, Y. Shacham-Diamand On the Mechanism of Annealing Effect in Electrical Resistivity of Sub-100nm Ag ( 1%W ) Films // *Microelectronics Engineering*, **75**, 193-198 (2004).