

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕДНЫХ КОНТАКТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОДЛОЖКАХ Si/SiO₂

© 2022 г. А. И. Воробьева^{а, *}, В. А. Лабунов^{а, *}, Е. А. Уткина^{а, **},
А. А. Ходин^{б, ***}, О. А. Сычева^{с, ****}, Т. И. Езовитова^{с, *****}

^аБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

^бГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника” НАН Беларуси, Минск, Беларусь

^сИнститут общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*E-mail: vorobjova@bsuir.by

**E-mail: outkina@bsuir.by

***E-mail: alhodin@outlook.com

****E-mail: sychova@igic.bas-net.by

*****E-mail: t.ezovitova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Представлены результаты комплексного исследования структурно-морфологических и термодинамических характеристик электрохимических осадков Cu в переходных отверстиях с барьерным слоем TiN в подложках Si/SiO₂ методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Установлена область температур, определяющая термостойкость меди (до 750°C) и область температур (до 886°C), определяющая термостойкость композита в целом как способность сохранять химический состав и упорядоченную структуру при повышенной температуре.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, медь, барьерный слой, трехмерная сборка кристаллов, морфологические и термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S054412692205012X

1. ВВЕДЕНИЕ

Разрабатываемые технологии создания изделий микроэлектроники с проектными нормами в субмикронном диапазоне должны обеспечивать низкую величину электрического сопротивления контактов, высокую термостабильность структур контактной металлизации при термических циклах в области температур 500–800°C, минимальное количество технологических операций для повышения выхода годных изделий [1]. Одним из основных направлений в развитии таких технологий является метод “сквозных отверстий через кремний” (“Through Silicon Via”, TSV-технология, 3D-технология). Наиболее перспективным материалом TSV межсоединений является медь благодаря ряду преимуществ перед алюминием, таких как более низкое сопротивление, стойкость к электромиграции, более высокая скорость переключения элементов интегральных микросхем (ИМС) [2, 3].

Медь для заполнения сквозных или глухих отверстий в кремниевых подложках предпочтительно осаждается методом электрохимического осажде-

ния (ECD, electrochemical deposition). Этот метод является экономически эффективным низкотемпературным процессом с такими преимуществами как высокая скорость осаждения, низкие энергозатраты, возможность обработки больших и профильных подложек [4, 5].

Обычно сначала на кремнии формируют барьерный слой (нитрид кремния, диоксид кремния, титан, нитрид титана и др.). Перед электрохимическим осаждением меди на барьерный слой дополнительно осаждают тонкий затравочный слой меди (seed layer), который формируют методом PVD (physical vapor deposition) или CVD (chemical vapor deposition) [6–8]. Однако, при уменьшении размеров отверстий менее 100 нм затравочный слой становится значительной частью металлизации. В результате были разработаны методы непосредственного осаждения меди на барьерный слой без затравочного покрытия (seedless copper electrochemical deposition, SECD) [9–11].

Технологически, создание такой металлизации и монтаж интегральных схем включает последова-

тельное нанесение на кремниевые пластины пленок разнородных материалов (металлов) с различными электрофизическими свойствами. Требования к таким последовательно наносимым слоям включают: хорошее сцепление с зеркальной поверхностью кремниевых пластин и между собой, мелкозернистость, беспористость, однородность, равномерная толщина, термостойкость.

Механические напряжения, возникающие в многослойных структурах при нагревании из-за различия в величине температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), могут вносить значительный вклад в общую внутреннюю энергию системы [12–14]. Ухудшение термостойкости нанокристаллических композитов (в данном случае электрохимической меди в вертикальных микро-, наноотверстиях) является следствием очень высокой свободной энергии, аккумулированной на границах зёрен, которая приводит к большой движущей силе, способствующей росту зёрен [15].

Термическое поведение любого композита, в нашей работе структур SiO_2/Cu (стенки отверстий) и $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ (дно отверстий), определяется несколькими характеристиками материалов, его образующих: объемная доля, тип микроструктуры и ТКЛР компонентов (составных частей) композита, наличие пустот (незаполненных областей) и дефектов в объеме композитного материала [16].

Метод дифференциально-термического анализа при относительной простоте реализации дает достоверную информацию о термическом поведении образцов в широком интервале температур по заданной программе и является достаточно чувствительным при исследовании структурированных материалов [17].

Практический интерес исследований в этом направлении связан также с тем, что встраивание медных столбиков в химически и термически инертную матрицу из оксида кремния является многоступенчатым процессом, включающим, в том числе, несколько термических операций. Кроме того, в перспективе такие образцы планируется использовать при изготовлении транзисторных структур с каналом на основе графена, а осаждение слоев графена проводится при достаточно высокой температуре. Поэтому задача исследования термодинамических свойств структур SiO_2/Cu (стенки отверстий) и $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ (дно отверстий) является актуальной и необходимой.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является комплексное исследование структурно-морфологических и термодинамических характеристик электрохимических осадков Cu в матрице вертикальных отверстий разного диаметра в подложках Si/SiO_2 с барьерным слоем TiN на дне отверстий. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании 3D микро-, нано-

структур, в микроэлектромеханических системах (МЭМС) и для 3D сборки кристаллов ИМС, в том числе при создании транзисторных структур с каналом на основе графена.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных подложек использовались пластины легированного фосфором монокристаллического кремния *n*-типа марки КЭФ-1.5 (100) с удельным сопротивлением 1.5 Ом см. Последующее осаждение сплошных слоев Ti и TiN , формирование матрицы упорядоченных вертикальных отверстий в оксиде кремния, барьерного слоя на дне отверстий и TiN маски на поверхности пластины осуществляли на ОАО “Интеграл” в кластерной установке вакуумного типа “Endura 5500 PVD” фирмы “Applied Materials”, как описано в патенте [18].

Быстрая термическая обработка (БТО) для формирования силицида титана на границе раздела Si/Ti выполнялась на установке “Heatpulse 8108” фирмы “AG Associates”. В результате проведения отжига пленки Ti на Si в среде азота формировалась структура $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$. Способ позволяет формировать пленки дисилицида титана модификации C54 с высокой электропроводностью. При этом исключается образование модификации типа C49 с низкой электропроводностью. В результате в слое SiO_2 формируются глухие отверстия разного диаметра в виде усеченных конусов с барьерным слоем TiN на дне [18]. Пленки TiN имеют хорошую адгезию к кремнию и, кроме того, обладают высокой твердостью, химической инертностью и термодинамической стабильностью.

Схема и внешний вид фрагмента исходной тестовой структуры экспериментального образца с матрицей глухих отверстий показаны на рис. 1. На одной подложке расположено четыре модуля с матрицей отверстий разного диаметра: 500, 1000, 1500 и 2000 нм (вставка на рис. 1б). Форма отверстий, определяемая рисунком фотолитографической маски, достаточно регулярная и однородная. Глубина отверстий определяется толщиной диэлектрического слоя SiO_2 и составляет 2000 ± 50 нм. Морфология отверстий по глубине трапециевидная, стенки отверстий гладкие. Толщина маски из нитрида титана на поверхности образца равна 110 ± 10 нм, барьерного слоя на дне отверстий 80 ± 10 нм. Процесс изготовления образцов (процесс получения медных контактных переходов) подробно описан в предыдущей работе авторов [19].

Микроструктуру, морфологию поверхности и поперечных срезов структур SiO_2/Cu (стенки отверстий) и $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ (дно отверстий) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на разных стадиях изготовления. Использовали сканирующий электрон-

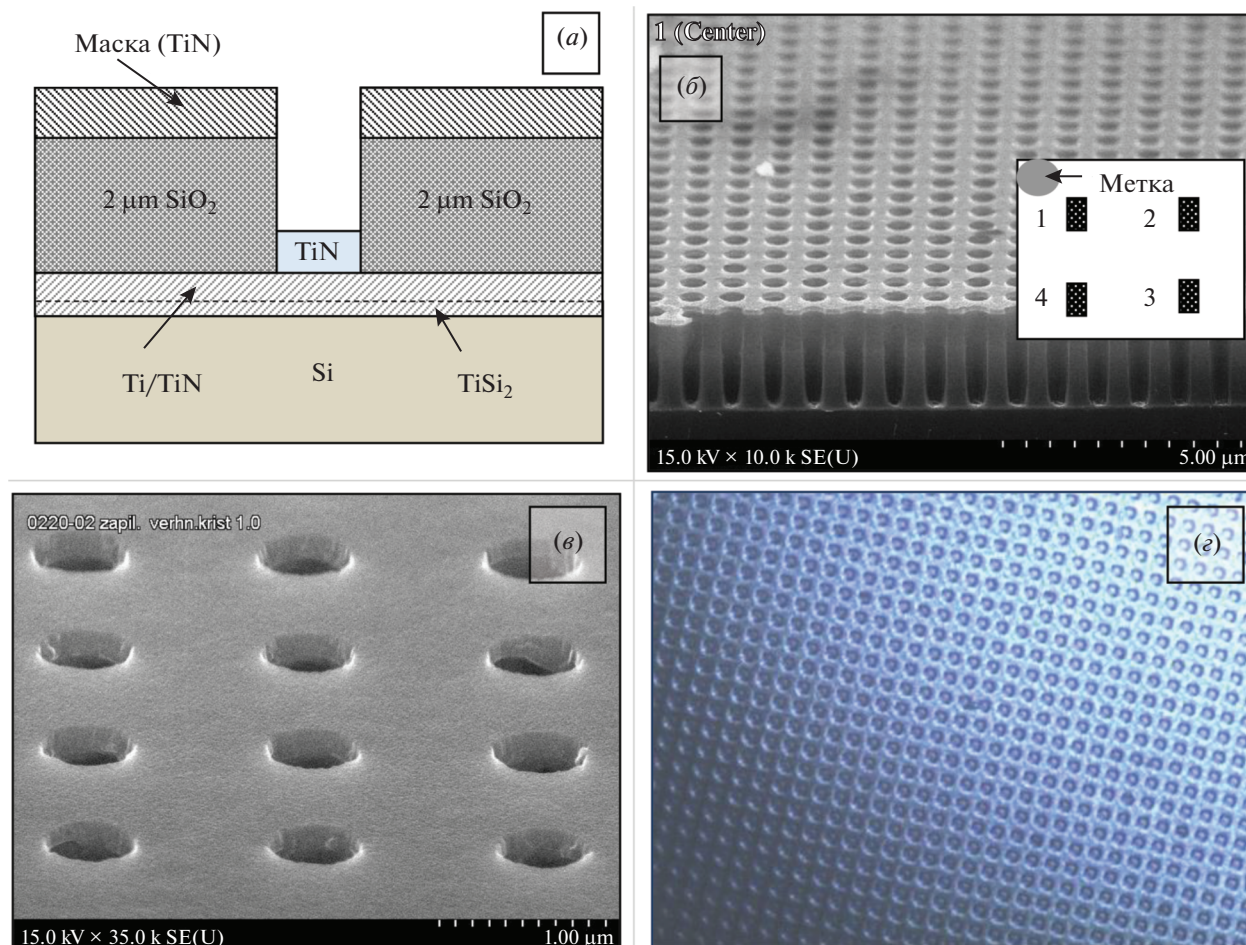


Рис. 1. Схематическое изображение (а), СЭМ фотографии поперечного сечения (б) и поверхности (в) фрагмента исходного экспериментального образца (модуль с диаметром отверстий 500 нм), СЭМ фотография поверхности (г) фрагмента экспериментального образца после осаждения столбиков меди.

ный микроскоп Hitachi S-7800H при нормальной ориентации пучка электронов и под углом к поверхности, увеличение до 130.000, разрешающая способность ~ 10 нм. Особенности локализации меди в отверстиях и на поверхности SiO_2 изучались на срезах образцов, полученных посредством резки и полировки поверхности образцов сфокусированным ионным пучком, на микроскопе LYRA 3 TESCAN при максимальном увеличении 150.000.

Дифференциально-термический (ДТА) и термogravиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx (Германия) с вертикальной загрузкой образцов. Навеску образца весом 30–50 мг помещали в алундовый тигель открытого типа. Измерения проводили в динамической воздушной атмосфере (скорость потока воздуха 50 мл/мин, защитный газ – аргон). Интервал температур – от комнатной до 900°C , скорость нагрева 10–20 град/мин.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны СЭМ изображения сколов образцов SiO_2/Cu и $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ с отверстиями разного диаметра.

Принципиальной разницы в качестве заполнения отверстий данного диапазона диаметров не обнаружено. Как уже отмечалось, на одном кристалле размещались 4 участка (модуля) с отверстиями разного диаметра. В работе [19] показано, что чем ближе столбик металла к поверхности, тем больше плотность тока и скорость осаждения. То есть, в любом случае при подходе металла к поверхности происходит сначала образование наростов (в виде колпачков), а затем распространение металла по поверхности образца. Поэтому после операции электрохимического осаждения проводится очистка поверхности от избытков металла и полировка поверхности подложек, так как в любой конкретной схеме кроме переходных отверстий имеются канавки разной конфигурации и размера.

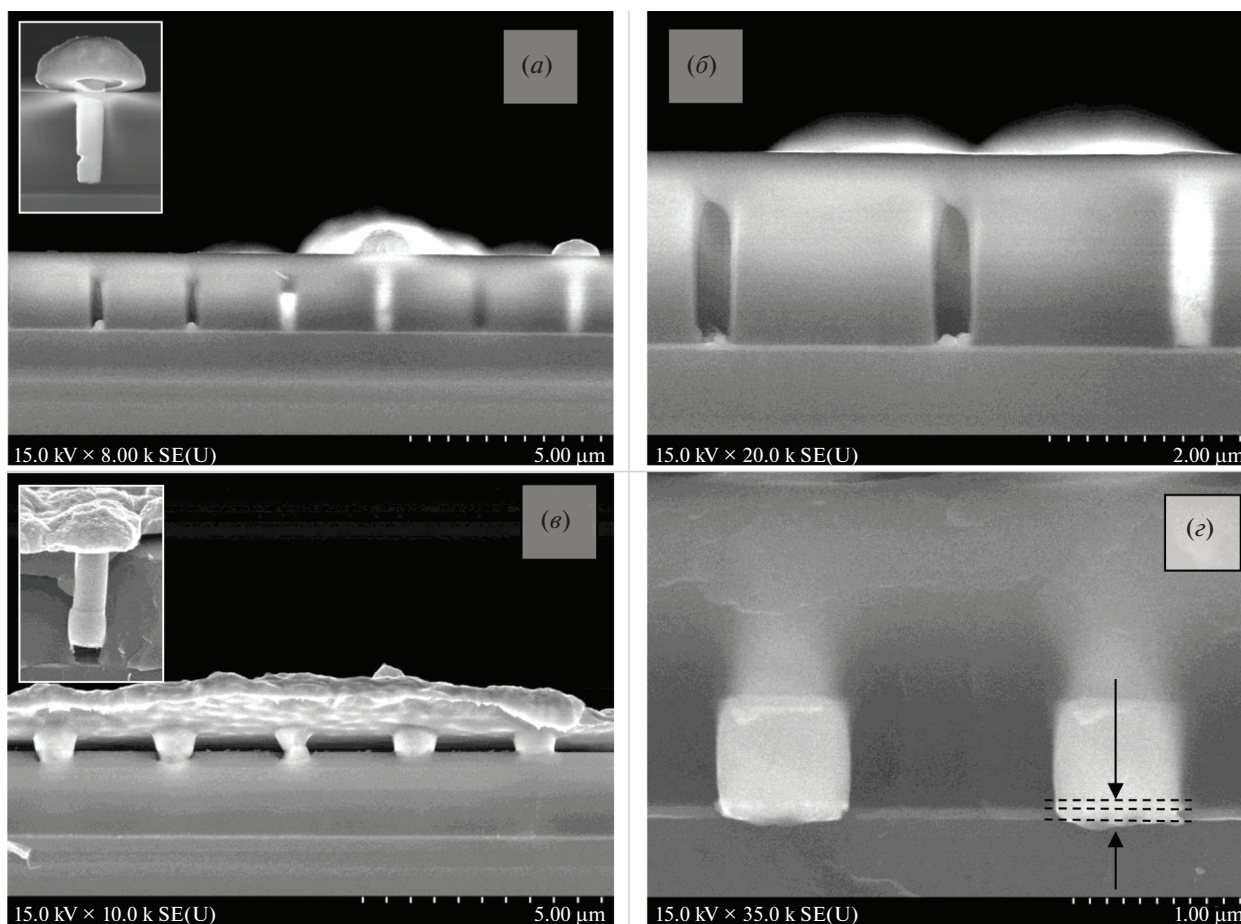


Рис. 2. СЭМ изображения сколов структур SiO_2/Cu и $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ для образцов двух типов (неактивированных – а, б, активированных – в, г).

Анализ СЭМ фотографий сколов неактивированных образцов показывает, что на начальном этапе большинство отверстий заполняются. Основная причина неравномерного заполнения отверстий обусловлена особенностями электрохимического осаждения Cu на гладкую поверхность плохо смачиваемого барьерного слоя TiN .

В образцах, изготовленных с активацией поверхности барьерного слоя TiN , при идентичных условиях осаждения (тип электролита, потенциал -1.6 В, время осаждения 5 мин) металл осаждается во все отверстия равномерно и выходит на поверхность. Над поверхностью маски происходит более интенсивное латеральное разрастание агломератов меди. Столбики меди имеют осевую симметрию, повторяя форму отверстий, но в основании несколько шире. Это связано с тем, что в процессе химической обработки образцов (активации) происходит неравномерное травление стенок отверстий в двухслойном оксиде кремния (рис. 2г). Оксид кремния состоит из двух слоев: нижний слой толщиной 0.6 ± 0.05 мкм получен методом химического осаждения из паровой фазы (CVD), а верхний

толщиной 1.4 ± 0.07 мкм – методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD). PECVD оксид проявляет более высокую химическую стойкость в буферном растворе, используемом для обработки дна отверстий, а CVD-оксид (нижняя часть столбиков) растворяется быстрее, как показано на рис. 2г [19, 20].

Ранее [19] было установлено, что морфология столбиков меди в переходных отверстиях определяется в основном процессом изготовления матрицы (в том числе на этапе активации), а не процессом электрохимического осаждения. Нитрид титана в используемом для активации буферном растворе не растворяется. Кроме того, у основания столбика (рис. 2г) возможно образование смачивающего слоя Cu (толщина прослойки на дне отверстий несколько больше толщины исходного слоя TiN , как показано стрелками).

В процессе активации изменяется также поверхность маски, она становится более шероховатой, поэтому над ее поверхностью происходит более интенсивное латеральное разраста-

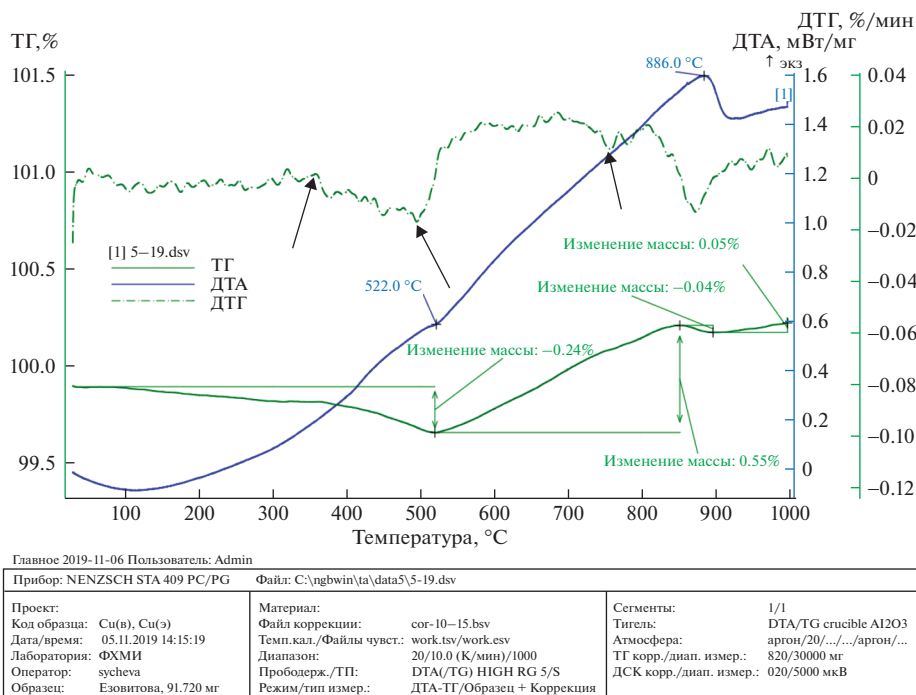


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образцов электрохимически осажженной Cu в переходных отверстиях подложки Si/SiO₂ в аргоне.

ние агломератов Cu, чем в варианте без активации (рис. 2а — без активации, рис. 2в — с активацией поверхности).

Для исследования термодинамических характеристик образцов использовали систему комплексного термического анализа — метод, при котором регистрируется разность температур исследуемого образца и эталона (ДТА), а также изменение массы образца в зависимости от температуры и времени (ТГ). В результате были получены ТГ зависимости изменения массы навески от температуры и времени. Для интерпретации результатов ТГ анализа была проведена обработка ТГ кривых. В частности, производная от ТГ сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой ДТГ, позволила точно установить момент времени и температуру, при которой изменение массы происходит наиболее быстро.

На рис. 3 и в табл. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа. Так как в данных тестовых образцах переходные отверстия имеют разный диаметр, и, следовательно, заполняются с разной скоростью, образование избыточной меди на поверхности неизбежно. Поэтому исследовали образцы с незаполненными до поверхности отверстиями. После промывки в дистиллированной воде и сушки феном проводили ионную очистку поверхности образцов в среде аргона. В результате количество меди в образцах было небольшим (по сравнению с общей массой образца) — только в микроотверстиях. Кроме того, исходные образ-

цы (до осаждения Cu) уже подвергались термической обработке в процессе изготовления матрицы Si/SiO₂ с отверстиями. Поэтому изменение массы в процентах тоже небольшое, но вполне очевидное на полученных зависимостях.

На ТГ зависимостях можно выделить несколько участков потери массы. На первом участке, вплоть до 522 °C происходит постепенное уменьшение массы, что может быть связано сначала (до 200 °C) с потерей физически адсорбированной воды. Далее происходят процессы рекристаллизации меди [21]. Исходный термический оксид кремния представляет собой рентгеноаморфный материал, переходящий в кристаллическую форму только при температуре свыше 1000 °C, то есть не влияет на исследуемый процесс.

Изменения в структуре депозита (Cu), происходящие при температуре до 300 °C, свидетельствуют о протекании в нем релаксационных процессов, связанных, возможно, с формированием новых зерен с большеугловыми границами (например, путем коалесценции субзерен). В сигнале ДТГ, полученном при скорости нагрева 10 град/мин при температуре 130–300 °C, т. е. до начала интенсивного роста зерен, расположены два слабовыраженных эндотермических пика (190 и 250 °C), также указывающие на то, что в данном интервале температур начинается структурная перестройка.

Суммарное изменение массы образцов на этом участке составляет около 0.24%. На втором эта-

Таблица 1. Данные по изменению массы при термической обработке образцов

Температурный интервал, °С	Изменение массы, %	Температура перехода, °С
22–100	–0.05	–
100–320	–0.8 (H ₂ O)	320
22–522	–0.24 ¹	522
522–886	0.55	886
100–886	0.79	–
886–900	–0.04	886
900–1000	0.05	925
22–1000	0.88 ¹	522, 886
Количество тепловой энергии, мВт/мГ	1.6	886

¹ Суммарное изменение массы.

пе, в диапазоне температур 522–886°С, происходит быстрое изменение массы на величину 0.55% (суммарное изменение от исходной массы составляет 0.79%). Кроме того, наблюдается явно выраженный экзотермический эффект при температуре 886°С. Эти эффекты более выражены при низкой скорости нагрева, и в последующих циклах нагревания того же образца не наблюдаются, то есть необратимы [17].

Из кривых ТГ и ДТГ видно, что начало фазовых изменений в образце (и в Cu) начинается при температуре выше 860°С. На сегменте нагрева кривой ДТА (на участке 900–1000°С) наблюдается поглощение тепла (эндотермический процесс), которое можно связать с фазовым переходом в кристаллах Cu (плавлением). Пик плавления смещён в область более низких температур (925°С) по сравнению с пиком плавления для макроскопических образцов Cu (1083°С). Наблюдаемые для композита температурные эффекты, скорее всего, обусловлены не свойствами Si/SiO₂ матрицы, а природой осаждаемого в отверстия материала в условиях ограниченного пространства.

Самыми заметными особенностями полученных экспериментальных данных являются следующие: сначала небольшая потеря массы образца (522°С), затем ее рост (до 886°С), то есть наличие двух температурных интервалов (и переходов), связанных с процессами рекристаллизации и окисления, и появление двух интервалов термической стабильности: для депозита Cu и для композита в целом. Не исключено, что после 886°С начинается процесс локального плавления столбиков Cu, несмотря на то, что температура плавления чистой бескислородной массивной меди равна 1083°С.

В начале процесса нагрева, до 150°С, происходит небольшая потеря массы, связанная с удалением физически адсорбированной воды, используемой для промывки образцов [22]. При повышении температуры в диапазоне 200–380°С происходит конкуренция нескольких процессов: потеря мас-

сы вследствие продолжения испарения и начало рекристаллизации кристаллитов Cu (200–330°С). В диапазоне 360–522°С происходит одновременно процесс перестройки кристаллической структуры депозита (Cu) и начинается процесс его окисления по границам зерен (небольшой рост массы и слабо выраженный пик при 500°С), который продолжается в диапазоне от 500 до 760°С [23]. Об этом свидетельствуют несколько точек перегиба при 360, 500 и 750°С на кривой ДТА (показаны стрелками). Несмотря на то, что процесс проводится в аргоне, незначительное окисление по границам зерен, возможно, происходит за счет испарившейся влаги. Тигель, в котором находится образец, небольшой по объему, поэтому такой влаги достаточно.

В работе [24] сообщалось, что электрохимически осажденные пленки Cu толщиной 1.0–1.8 мкм, осажденные на кремниевую подложку с подслоем Ta толщиной 30 нм, начинают окисляться на воздухе (сухое окисление) в диапазоне температур 200–450°С с образованием закиси меди Cu₂O красного цвета. При температуре около 500°С оксид становится черным (это уже оксид меди CuO), и при дальнейшем увеличении температуры до 600°С отслаивается от подложки, точнее, от адгезионного подслоя Ta. Но, поскольку в нашем случае не сплошная пленка Cu, а столбики диаметром 500 нм и высотой 2000 нм и другая атмосфера (аргон и небольшое количество паров воды), то температурный диапазон и степень окисления немного отличаются.

До отжига размер зерен в столбиках Cu имеет величину 100–300 нм в зависимости от условий осаждения и диаметра отверстий. Однако, после достижения температуры 360°С наблюдается заметное уменьшение массы образца из-за быстрого роста зерен (первичная рекристаллизация). Эта температура близка к значениям для электроосажденных пленок Cu, представленным в других публикациях [21, 25, 26].

Теоретически, температура начала рекристаллизации металлов, подвергнутых значительной деформации, составляет некоторую долю от температуры плавления металла: $T_{\text{рекр}} = aT_{\text{пл}}$ (правило А.А. Бочвара [27]). Значение коэффициента a зависит от чистоты металла и степени пластической деформации, в данном случае вызванной существенным различием термоупругих характеристик компонентов композитного материала (модуль Юнга и ТКЛР для меди и оксида кремния). Для металлов технической чистоты, $a = 0.2-0.4$ и понижается с увеличением степени деформации. То есть, для массивной меди технической чистоты температура начала рекристаллизации может находиться в диапазоне от 216 до 433°C: $T_{\text{рекр}} = 0.4T_{\text{пл}} = (0.2-0.4) \times 1083 = 216-433^\circ\text{C}$. Поэтому на практике Cu обычно подвергают двум видам термической обработки: отжигу для уменьшения остаточных напряжений и рекристаллизационному отжигу. Температура начала рекристаллизации бескислородной меди высокой частоты составляет 200–240°C, а электролитической деформированной меди составляет 180–230°C в зависимости от содержания кислорода [28].

Согласно опубликованным данным, активация процессов рекристаллизации в монокристаллической деформированной меди (например, в условиях ограниченного пространства), приводящих к росту размеров зерен, начинается при температуре 350–360°C в зависимости от кристаллографического направления [29]. Авторы предполагают, что при такой температуре образуются парные рекристаллизованные зерна (бимодальная зеренная микроструктура), имеющие когерентную двойную границу. Более мелкие зерна (“близнецы отжига”) были обнаружены внутри более крупных рекристаллизованных зерен. В наших образцах температура начала рекристаллизации в инертной атмосфере (аргоне) равна 320°C. Процесс рекристаллизации усиливается при повышении температуры от 370 до 522°C.

Полиэкстремальный характер ДТГ зависимости также показывает, что одновременно с процессами рекристаллизации происходит процесс окисления Cu на границах зерен за счет кислорода в оксиде кремния [26] и в парах адсорбированной влаги [24]. Но, поскольку изменение массы за счет этих процессов незначительно (эксперимент проводился в аргоне), оно не оказывает существенного влияния на поведение композитной структуры Si/SiO₂/Cu.

Таким образом, температура $T_1 = 500^\circ\text{C}$ соответствует началу интенсивного роста зерен и термоокислительного процесса Cu в композите (кривые ДТА и ДТГ смещаются вверх). Затем начинается процесс термодеструкции композита при температуре $T_2 = 750^\circ\text{C}$ – кривая ДТГ идет вниз.

Область температур T_1-T_2 определяет термостойкость меди. Область температур T_2-T_3 (886°C) определяет термостойкость композита в целом, как способность сохранять химический состав и упорядоченную структуру при воздействии повышенной температуры. В работе [30] установлены примерно такие же значения температуры стабильного существования структуры контактный слой TiSi₂/барьерный слой TiN/Cu – до 750°C, и в контакте SiO₂/Cu – до 875°C.

Фазовые превращения в столбиках Cu, сжимающие кристаллическую решетку на достаточно большую величину при сохранении ее типа (исходной матрицы), приводят также к локальным напряжениям и изменениям в морфологии поверхности и поперечной структуры переходов.

Явно выраженный экзотермический эффект при температуре 886°C связан с несколькими процессами, происходящими в составляющих элементах композита: (1) интенсивным ростом зерен Cu в отверстиях матрицы Si/SiO₂ и (2) началом локального плавления столбиков меди при температуре свыше 886°C. До этой температуры происходит более интенсивный рост зерен, усиливающий механические напряжения в структуре, и плавление начинается при более низкой температуре, чем для технической чистой массивной бескислородной меди (1083°C).

Для проверки данного предположения образцы отжигались в среде, которая может использоваться при осаждении графена. В данном эксперименте тонкие пленки Ni или Cu (катализаторы осаждения графена) не осаждались на поверхность, так как эксперимент проводился с целью исследования термической и химической стойкости многослойной структуры с медными столбиками (контактными переходами). Синтез графена обычно проводят в смеси газов метан/водород/азот при температуре 750–1000°C. Такая же среда использовалась в данной работе при отжиге экспериментальных образцов.

Морфология матрицы с заполненными медью отверстиями после отжига в указанных условиях исследовалась методом СЭМ; результаты показаны на рис. 4.

Согласно полученным данным, поверхность и внутренняя вертикально упорядоченная структура отверстий остаются почти неизменными вплоть до 800°C. Отверстия сохраняют свою форму, размеры и упаковку, но видны участки, в которых сконцентрированы механические напряжения – на границе с SiO₂ и на дне отверстий (граница Si с TiSi₂/TiN). Скорее всего, это связано с тем, что величины ТКЛР дисилицида титана и кремния (на дне отверстий) различаются в 4 раза – у TiSi₂ он существенно выше. Это различие, как показывают ли-

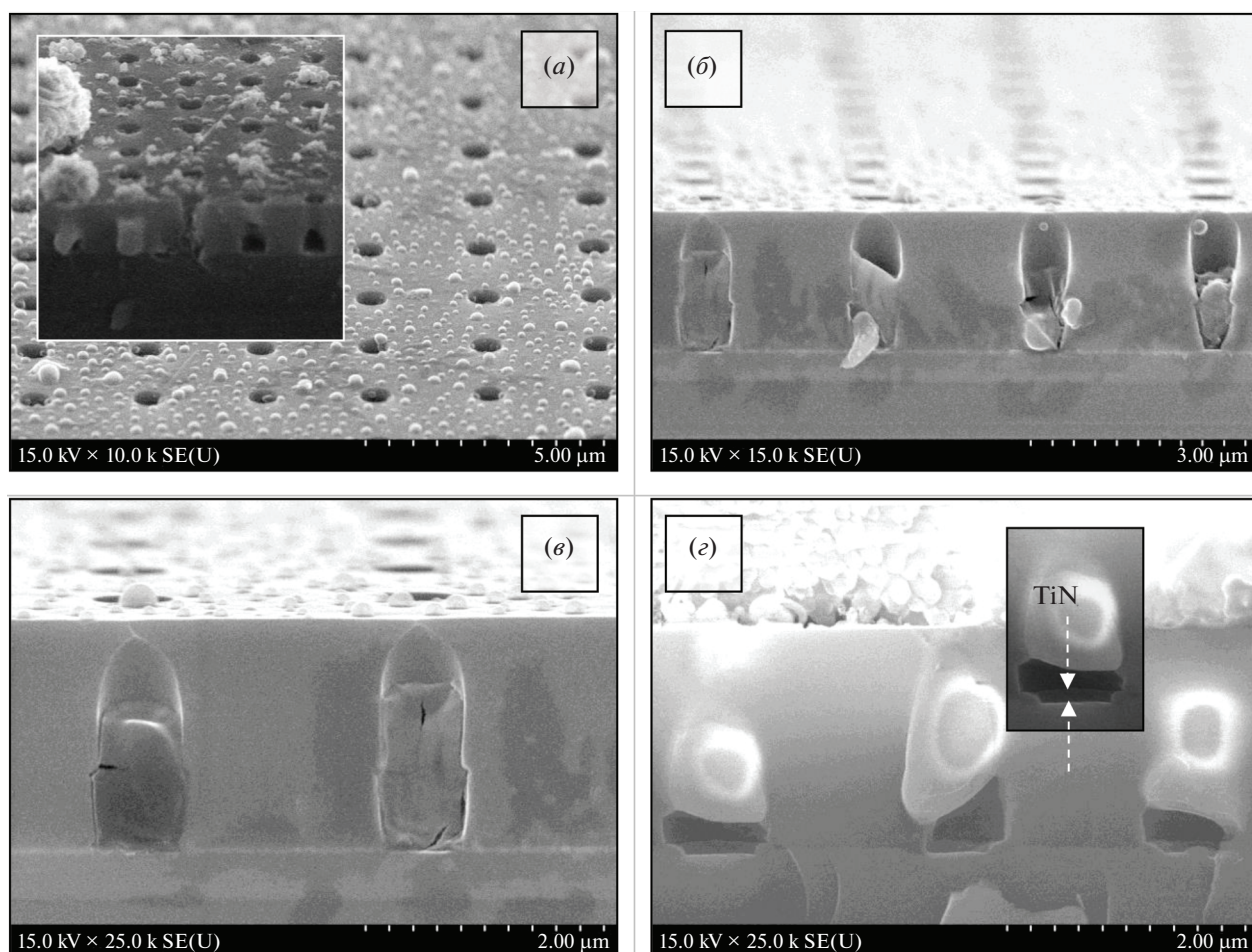


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности (а) и поперечных сколов (б, в, з) экспериментальных образцов (матрица Si/SiO₂ со столбиками Си в переходных отверстиях) на разных участках после отжига при температуре 800°C в среде для осаждения графена.

тературные данные [31], и обуславливает возникновение внутренних напряжений в этих местах.

Исследование зависимости напряжений при комнатной температуре от температуры БТО пленки титана¹ показало, что напряжения носят растягивающий характер и практически линейно увеличиваются от 0.15 до 1.00 ГПа с ростом температуры. Такая величина почти полностью соответствует термическим напряжениям, возникающим в системе дисилицид титана-кремний за счет разницы ТКЛР данных материалов [32, 33]. Это различие и обуславливает возникновение внутренних напряжений на границах раздела.

На рис. 5 представлены СЭМ фотографии поверхности экспериментального образца после отжига при температуре 950°C в среде для осаждения графена.

¹ БТО проводилась в два этапа: сначала при температуре 650°C в течение 30 с, затем при 850°C в течение 30 с.

Образец изготавливался в электролите № 2 (225 г/л CuSO₄·5H₂O + 15 г/л K₂P₂O₇) (участок 4, зазор 1.5 мкм, окно 0.5 мкм, $S_{\text{эфф}}^{\Sigma} = 3.1 \text{ мм}^2$): время активации 25 с, потенциал осаждения меди –1.57 В, время осаждения 5 мин. Из фотографий видно, что при данной температуре наблюдается плавление меди над отверстиями заполненными с избытком (шапочки над отверстиями на рис. 4а).

На рис. 6 приведены СЭМ фотографии поверхности аналогичного образца в процессе отжига от 800°C (I этап) до 950°C (III этап) в среде для осаждения графена. Для сравнения на рис. 6 приведены также СЭМ фотографиями поверхности тонкой пленки Си (толщиной 50 нм) на инертной поверхности Ta–W–N из работы [34]. На фотографиях приведены СЭМ изображения поверхности на разных стадиях процесса плавления Си: область I – начало локального плавления (пленка остается сплошной), область II – усиление (распространение) плавления по всей поверхности

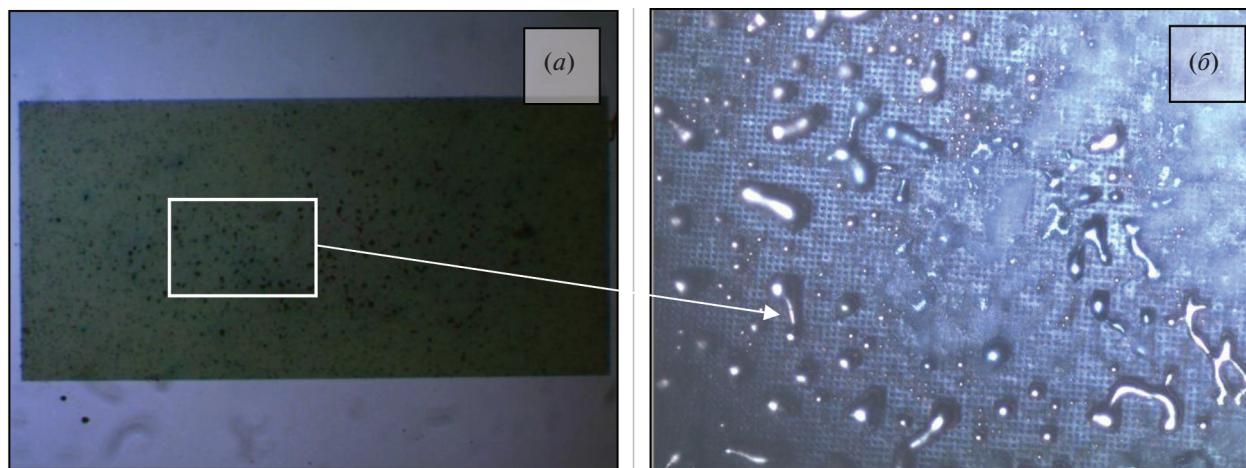


Рис. 5. СЭМ фотографии поверхности экспериментального образца (матрица Si/SiO₂ со столбиками Cu в переходных отверстиях) после отжига при температуре 950°C в среде для осаждения графена.

(и растекание Cu), область III – образование капель Cu, диспергирование.

Представленные результаты подтверждают данные ДТА и ТГА измерений (рис. 3): температура начала плавления Cu (экзотермический пик на ДТА кривой) в переходных отверстиях композитной структуры SiO₂/Cu (стенки отверстий) и Si/TiSi₂/TiN/Cu (дно отверстий) равна 886°C, температура плавления Cu (эндотермический пик на ДТА кривой) равна 925°C. Температура плавления-диспергирования, согласно представленным на рис. 5 и рис. 6 данным, находится в диапазоне 900–950°C и составляет ~925°C, то есть ниже температуры плавления макроскопических образцов Cu (1083°C) на 158°C. Пик плавления сместился в область более низких температур (900–950)°C. Температура плавления тонкой пленки Cu (толщина ~50 нм) на инертной поверхности Ta–W–N снизилась на 250 до 833°C [34].

В настоящей работе детально рассматриваются причины снижения температуры плавления тонких пленок Cu и механизм плавления-диспергирования при более низкой температуре (размерные эффекты в пленках нанометровой толщины). В нашем случае смещение температуры существенно меньше, и механизм снижения температуры плавления, скорее всего, связан с различием в термоупругих характеристиках составляющих композитной структуры (1), а также с тем, что столбики Cu находятся в условиях ограниченного пространства (2) в глухих отверстиях диаметром 500 нм и глубиной 2000 нм. Но есть и общие черты, свойственные процессам плавления металлов: сначала происходит локальное плавление и растекание по поверхности с последующим диспергированием (собираем в капли). Диспергирование является энергетически выгодным процессом уменьшения

суммарной энергии объекта за счет снижения абсолютной поверхностной энергии (снижение энергии системы за счет оптимизации формы) [34, 35].

Таким образом, результаты термодинамических исследований показывают, что первичная рекристаллизация депозита – столбиков Cu в отверстиях не приводит к значительным изменениям морфологии пористой структуры до температуры около 750–800°C. То есть, матрица Si/SiO₂ почти не изменяет своих формообразующих свойств. Более значительные изменения происходят со столбиками Cu. В основном они отслаиваются от дна отверстий, то есть нарушается адгезия к барьерному слою. Возможно, что это является результатом разрушения образца при формировании скола для СЭМ съемки, поскольку на изображении имеются столбики, явно сохранившие свое положение в отверстиях. Размер (диаметр) столбиков, очевидно, несколько увеличился.

Спекание и плавление меди наблюдается на поверхности (не внутри столбиков!) при более низкой температуре 886°C. Температура плавления бескислородной меди высокого качества равна 1083 ± 0.1°C (1358 K), электрохимической меди немного ниже – до 900°C из-за наличия примесей из электролита осаждения [28, 35]. Происходящие изменения в морфологии столбиков вызваны, скорее всего, различиями в термоупругих характеристиках материалов композитной структуры. Кроме того, на поведение заключенных в поры матрицы частиц, в отличие от их поведения в свободном состоянии, существенное влияние оказывают межфазные границы “матрица – кристалл”. Например, для металлических частиц в матрице пористого материала может наблюдаться не только понижение, но и повышение температуры плавления [36]. Это противоречит теоретическим представлениям, разработанным для сво-

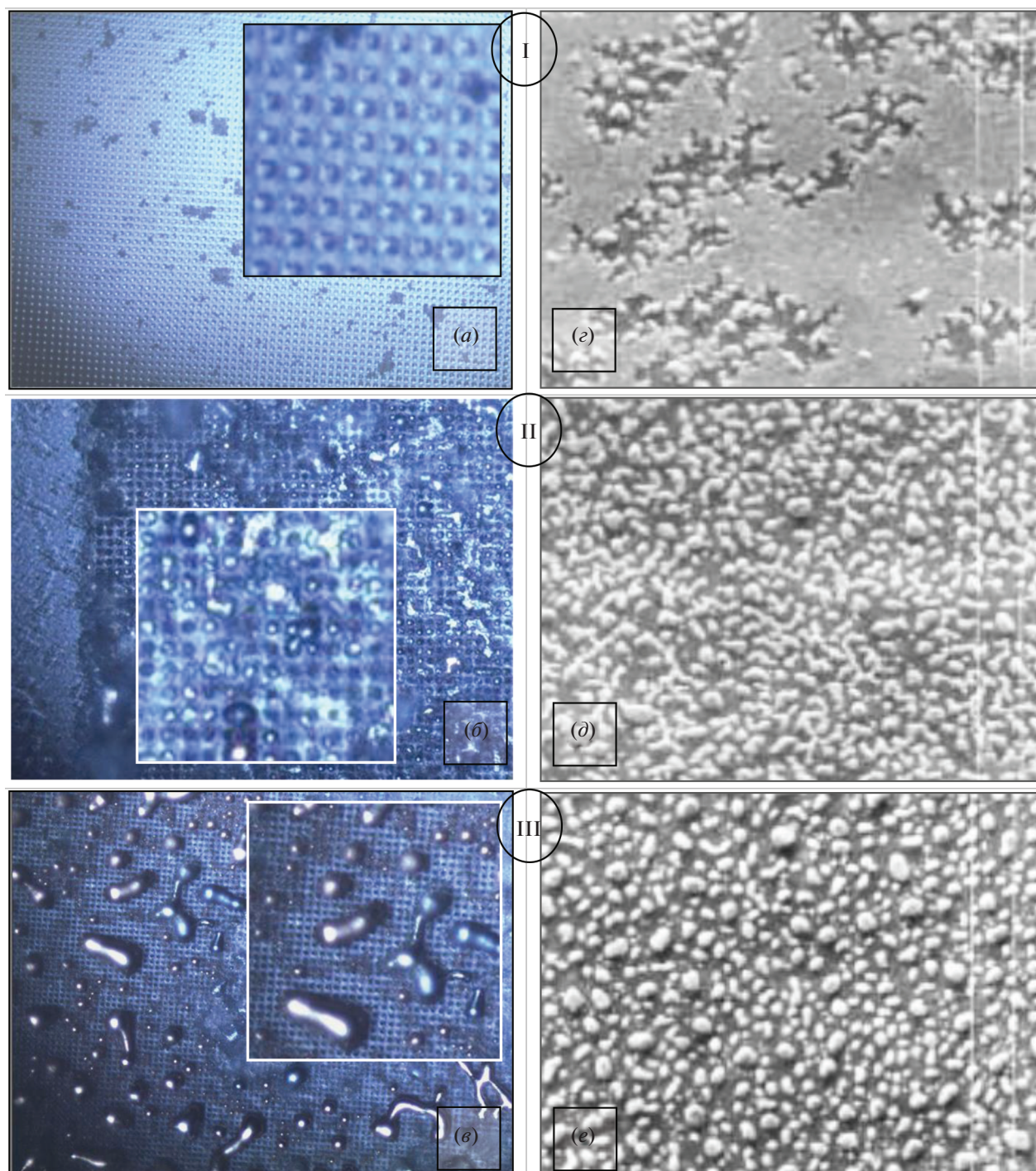


Рис. 6. СЭМ фотографии поверхности экспериментального образца после отжига при температуре 950°C в среде для осаждения графена (*a*, *b*, *в*) в сравнении с образцом тонкой пленки Cu на инертной поверхности Ta–W–N (*z*, *d*, *e*) [34]: I этап – начало локального плавления, II этап – распространение плавления по всей поверхности образца, III этап – диспергирование Cu.

бодных частиц, и требует введения дополнительных параметров, учитывающих, в частности, механические напряжения [13]. Механические напряжения, возникающие при нагревании вследствие (1) различия ТКЛР матрицы и частицы, и (2) аномального

увеличения размеров кристаллитов в условиях ограниченного пространства (в узких каналах переходных отверстий), могут также давать существенный вклад в общую энергию системы. Считается, что ухудшение термостойкости нанокри-

Таблица 2. Термоупругие характеристики компонентов композитной структуры Si/SiO₂/Cu

Параметр	Cu	SiO ₂	Si
Модуль Юнга, E , ГПа	121.0	71.4	130.91
Коэффициент Пуассона (ν)	0.3	0.16	0.28
ТКЛР, 10^{-6} K^{-1}	17.3	0.5	2.6
Температура плавления, °C	1083 ± 0.1 (1358 K)	—	1420 (1693 K)

Таблица 3. Модуль Юнга меди при различных температурах [37]

Температура, °C	27	38	95	149	204	260
Модуль Юнга, E , ГПа	121.00	120.48	117.88	115.24	112.64	110.00

сталлических материалов является следствием очень высокой свободной энергии, аккумулированной на границах зерен, которая приводит к большой движущей силе, способствующей росту зерен [13, 15].

Известно, что термическое поведение любого композита (композитной структуры Si/SiO₂/Cu в нашем случае) определяется несколькими характеристиками образующих композит материалов, такими как объемная доля каждого элемента, тип микроструктуры и ТКЛР компонентов композита, наличие пустот (незаполненных областей) и дефектов в объеме композитного материала [16].

В табл. 2 и 3 представлены термоупругие характеристики компонентов композитной структуры: модуль Юнга (E), коэффициент Пуассона (ν), ТКЛР для кремния, оксида кремния и меди из разных источников (при разной температуре) [37, 38].

Из таблиц видно, что такие параметры как модуль Юнга и ТКЛР составляющих композита существенно различаются и зависят от температуры, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных результатов. Кроме того, в электрохимической меди в условиях неизотермического отжига наблюдается аномальный рост зерен. Такие эффекты и являются причиной отслаивания и изменения размеров столбиков Cu. Поэтому, при выборе метода и условий осаждения графена на поверхность структурированных образцов, кроме обеспечения атомарно гладкой поверхности образцов, необходимо учитывать и представленные экспериментальные результаты.

В работах [37, 39] рассматриваются проблемы термомеханической надежности TSV отверстий при высокотемпературной обработке. Из-за уникальной особенности структуры TSV отверстий и большого различия ТКЛР между кремниевой подложкой, материалом диэлектрического слоя и металлическим столбиком, могут возникнуть большие внутренние напряжения, которые приводят к различным проблемам надежности, таким как когезионное растрескивание и/или расслоение (отслоение) на границах раздела. Результаты термоме-

ханического анализа TSV отверстий, полученные теоретически с использованием модели конечных элементов FE (2-D Finite Element fracture model) и экспериментально методом дифракция рентгеновских лучей XRD [37] свидетельствуют о том, что большие градиенты напряжений и пластическая деформация возникают на дне гальванических столбиков Cu вблизи границ раздела (по периметру дна отверстия).

Теоретический анализ показал, что вероятность G формирования трещин в местах стыка глухих и сквозных отверстий с матрицей Si/SiO₂ возрастает с увеличением аспектного отношения (*a.o.*) отверстий и диаметра сквозных отверстий при фиксированном аспектном отношении. Однако, при высоких значениях *a.o.* для идеальных (без пустот и дефектов) столбиков, величина G может выравняться (уравниваться) с увеличением *a.o.*

В глухих отверстиях на дне столбиков Cu (по краю, границе дна отверстия) могут возникать большие механические напряжения, приводящие к пластической деформации Cu. Эти теоретические результаты сопоставимы с экспериментальными XRD данными. Сделано также предположение, что образование трещин быстрее произойдет на верхней границе Cu площадки (край отверстия на поверхности, скорее всего, разрушится первым). FE анализ трещин не только подтверждает наличие критических мест, но также показывает, что механизмы разрушения будут представлять собой расслоение (образование трещин) на поверхности раздела Cu/SiO₂, а также когезионное растрескивание диэлектрического слоя.

Проведенные нами термодинамические и СЭМ исследования также показали возможность отслоения столбиков Cu от дна отверстий. Однако, в матрице Si/SiO₂ трещин и расслоений не обнаружено. Скорее всего, это связано с тем, что образцы уже подвергались термической обработке до осаждения Cu (БТО). Подробно такие операции описаны в предыдущей статье. Кроме того, можно предположить, что в поликристаллических столбиках Cu с размером зерна около 200 нм между кри-

сталлитами имеется достаточно пространства для компенсации напряжений в Si/SiO₂ решетке (матрице) во время термообработки [40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье представлены результаты комплексного исследования структурно-морфологических и термодинамических характеристик электрохимических депозитов Cu в переходных отверстиях с барьерным слоем в подложках Si/SiO₂ методами сканирующей электронной микроскопии и дифференциально-термического анализа.

Исследованы морфологические особенности наноструктур Si/SiO₂/TiN/Cu, Si/TiSi₂/TiN/Cu, изготовленных локальным электрохимическим осаждением Cu в обычных промышленно используемых электролитах меднения. Структурно-морфологические исследования показали, что морфология столбиков Cu в переходных отверстиях определяется в большей степени процессом изготовления матрицы (в том числе на этапе активации), чем процессом электрохимического осаждения. Определены причины отсутствия осадка Cu в некоторых отверстиях.

Результаты термодинамических исследований показали, что первичная рекристаллизация депозита (столбиков Cu в отверстиях) не приводит к значительному изменению морфологии пористой структуры до температуры около 750–800°C. То есть, матрица Si/SiO₂ почти не изменяет своих формообразующих свойств в этом температурном диапазоне. Более значительные изменения происходят со столбиками Cu. Спекание и плавление Cu наблюдается на поверхности (не внутри столбиков) при более низкой температуре 886°C, чем температура плавления бескислородной меди высокого качества (1083 ± 0.1°C) и электрохимической меди (до 900°C) из-за наличия примесей в депозите из электролита осаждения. Установлено, что происходящие изменения в морфологии столбиков вызваны различиями термоупругих характеристик материалов композитной структуры.

Установлено, что температура $T_1 = 500^\circ\text{C}$ соответствует началу интенсивного роста зерен и термоокислительного процесса Cu в отверстиях, затем начинается процесс термодеструкции композита при температуре $T_2 = 750^\circ\text{C}$. Область температур T_1 – T_2 определяет термостойкость меди. Область температур T_2 – T_3 (886°C) определяет термостойкость композита в целом как способность сохранять химический состав и упорядоченную структуру при повышенной температуре.

Полученные результаты могут быть полезны при определении условий синтеза графена на кремниевых подложках с медными TSV контактными переходами.

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы “Фотоника, опто- и микроэлектроника”, подпрограмма “Микро- и наноэлектроника” Министерства образования Республики Беларусь.

Авторы благодарны сотрудникам ОАО “Интеграл” за помощь при изготовлении экспериментальных образцов, оказанную в рамках совместного проекта данной ГНТП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yi-Lung Cheng, Chih-Yen Lee, Yao-Liang Huang.* Noble and Precious Metals – Properties, Nanoscale Effects and Applications. Chapter.10. Copper Metal for Semiconductor Interconnects. IntechOpen. 2018. 430 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69142>
2. *Wolf M.J., Dretschkow T., Wunderle B. et al.* High aspect ratio TSV copper filling with different seed layers // in: ECTC: Electronic Components and Technology Conference, 27–30 May 2008, Lake Buena Vista, FL (IEEE, 2008). P. 563–570.
3. *Radisic A., Lühn O., Philipsen H.G.G. et al.* Copper plating for 3D interconnects // Microelectron. Eng. 2011. V. 88. P. 701–704. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.06.030>
4. *Electroless Plating: Fundamentals & Applications / Ed. by Mallory G.O., Hajdu J.B.* Orlando.: American Electroplaters and Surface Finishers Society. 1990. 273 p.
5. *Toimil-Molares M.E., Buschmann V., Dobrev D. et al.* Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 62–65. <https://doi.org/10.1002/chin.200118218>
6. *Edelstein D., Heidenreich J., Goldblatt R. et al.* Full copper wiring in a sub-0.25 μm CMOS ULSI technology // Proc. IEEE Int. Electron Dev. Meeting. 1997. New York: IEEE. P. 773–776.
7. *Edelstein D.C., Sai-Halasz G.A., Mii Y.J.* LSI on-chip interconnection performance simulations and measurements // IBM J. Res. Dev. 1995. V. 39. P. 383–401. <https://doi.org/10.1147/rd.394.0383>
8. *Song C., Wang Z., Chen Q., et al.* High aspect ratio copper through-silicon-vias for 3D integration // Microelectron. Engin. 2008. V. 85. P. 1952–1956. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.05.017>
9. *Radisic A., Cao Y., Taephaisitphongse P. et al.* Direct copper electrodeposition on TaN barrier layers // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 (5). P. C362–C367. <https://doi.org/10.1149/1.1565137>
10. *Moffat T.P., Walker M., Chen P.J. et al.* Electrodeposition of Cu on Ru barrier layers for damascene processing // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153 (1). P. C37–C50. <https://doi.org/10.1149/1.2131826>
11. *Park Kye-Sun, Kim Sunjun.* Seedless copper electrodeposition onto tungsten diffusion barrier // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. D609–D613. <https://doi.org/10.1149/1.3491351>
12. *Mei Q.S., Lu K.* Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // Progress in Mater.

- Sci. 2007. № 52. P. 1175–1262.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.01.001>
13. *Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A. et al.* Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 19394–19401.
<https://doi.org/10.1039/C4CP02436B>
 14. *Shilyaeva Yu., Gavrilov S., Dudin A. et al.* Anodic aluminium oxide templates for synthesis and study of thermal behaviour of metallic nanowires // *Surface and Interface analysis*. 2015. (wileyonlinelibrary.com)
<https://doi.org/10.1002/sia.5892>
 15. *Андреевский Р.А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
 16. *Huber T., Degischer H.P., Lefranc G. et al.* Thermal expansion studies on aluminium-matrix composites with different reinforcement architecture of SiC particles // *Compos. Sci. Technol.* 2006. V. 66. P. 2206–2217.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.012>
 17. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
 18. *Турцевич А.С., Колос В.В., Адашкевич С.В.В. и др.* Способ формирования пленки дисилицида титана на кремниевой подложке. Патент ВУ № 16839, С1. 2013.02.28.
 19. *Воробьева А.И., Лабунов В.А., Уткина Е.А., Грапов Д.В.* Металлизация переходных отверстий в кремниевых пластинах для создания трехмерных микроструктур // *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 1. С. 1–11.
<https://doi.org/10.31857/S0544126921010105>
 20. *Mikolajunas M., Kaliasasa R., Andrulevicius M. et al.* A study of stacked PECVD silicon nitride films used for surface micromachined membranes // *Thin Sol. Films*. 2008. V. 516 (23). P. 8788–8792.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.063>
 21. *Shiliang Wang, Xiaolin Huang, Yuehui He et al.* Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer graphene // *Carbon* 2012. V. 2. P. 21–25.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.063>
 22. *Ponder S.M., Darab J.G., Bucher J., Caulder D., Craig I., Davis L. et al.* Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants // *Chem. Mater.* 2001. V. 13(2). P. 479–86.
<https://doi.org/10.1021/cm000288r>
 23. *Liu X.M., Zhou Y.C.* Electrochemical synthesis and room temperature oxidation behavior of Cu nanowires // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20(9). P. 2371–8.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0288>
 24. *Yao Zhi Hu, Rahul Sharangpani, Sing-Pin Tay.* In situ rapid thermal oxidation and reduction of copper thin films and their applications in ultralarge scale integration // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148 (12). P. G669–G675.
<https://doi.org/10.1149/1.1413480>
 25. *Li Jian, Shacham-Diamand Y., Mayer J.W.* Copper deposition and thermal stability issues in copper-based metallization for ULSI technology // *J. of MRS-bulletin*. 1993. V. 98. № 6. P. 18–21.
[https://doi.org/10.1016/0920-2307\(92\)90011-O](https://doi.org/10.1016/0920-2307(92)90011-O)
 26. *Benito N., Flores M.* Evidence of mixed oxide formation on the Cu/SiO₂ interface // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 18771–18778.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06563>
 27. *Горелик С.С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 211 с.
 28. *Хеснер Ф.* Рекристаллизация металлических материалов / под ред. Хеснера Ф. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
 29. *Tatsuya Okada, Hirofumi Tai, Minoru Tagami.* Early-stage recrystallized grains in copper single crystals deformed in tension along <111> direction // *Materials Transactions*. 2017. V. 58. № 4. P. 574–579.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016455>
 30. *Васильев А.Г., Орликовский А.А.* Контактные TiSi₂ и барьерные TiN слои для систем металлизации СБИС // *Микроэлектроника*. 2002. Т. 31. № 1. С. 9–15.
 31. *Chen C.H., Yamaguchi T., Sugawara K.I., Koga K.* Role of stress in the self-limiting oxidation of copper nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109(44). P. 20669–20672.
<https://doi.org/10.1021/jp0546498>
 32. *Анищик В.М., Горушко В.А., Пилипенко В.А. и др.* Физические основы быстрой термообработки и оборудование. Создание многоуровневой металлизации. Мн.: Бел. гос. ун-т. 2000. 144 с.
 33. *Мьюрарка Ш.* Силициды для БИС. Перевод с англ. В.В. Баранова; Под ред. Чистякова Ю.Д. М.: Мир, 1986. 176 с.
 34. *Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Аммосов Р.М.* Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди // *ФТТ*. 2007. Т. 49. вып. 1. С. 172–178.
 35. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. 311 с.
 36. *Mei Q.S., Lu K.* Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Progress in Mater. Sci.* 2007. № 52. P. 1175–1262.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.01.001>
 37. *Liu Xi, Chen Qiao, Dixit Pradeep, Chatterjee Ritwik et al.* Failure mechanisms and optimum design for electroplated copper through-silicon vias (TSV) // *IEEE 2009 Electron. Compon. and Technol. Conf.* 2009. P. 624–629.
 38. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
 39. *Ramm P., Wolf M.J., Klumpp A., Wieland R. et al.* Through silicon via technology – processes and reliability for wafer-level 3D system integration // *2008 IEEE Electronic Electron. Compon. and Technol. Conf.* 2008. P. 241–246.
<https://doi.org/10.1109/ECTC.2008.4550074>
 40. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta. Mater.* 2000. V. 48. P. 1–29.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)