

ФОРМУВАННЯ РЕЛЬЄФУ ПОВЕРХНІ УЛЬТРА-ТОНКОЇ ПЛІВКИ МІДІ

Tsysar M.
V. Bakul Institute for Superhard Materials Kyiv, Ukraine

SURFACE ROUGHENING OF ULTRA-THIN COPPER FILM

Представлені результати досліджень ультра-тонкої плівки міді методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) з напівпровідниковим алмазним вістря. Експериментальні данні порівняні з аналітичними даними, які отримані на основі розробленої фізико-математичної моделі формування рельєфу поверхні під впливом напружено-деформованого стану. Розбіжність між експериментальними даними і моделлю складає лише $\approx 0,5\%$ в латеральному напрямку і $\approx 3\%$ в напрямку вісі z.

Ключові слова: ультра-тонка плівка міді, напружено-деформований стан, скануючий тунельний мікроскоп, алмазне вістря.

Вступ

Якщо дослідження ультра-тонких металевих плівок ще минулого десятиліття викликало зацікавленість дослідників, то зараз це викликає зацікавленість у виробників. Одним з самих перспективних сфер дослідження вважається заміна алюмінію міддю, як металевої складової мікропроцесору [1]. Мідь, як і алюміній, має низький ємнісний опір, що є необхідною вимогою для між компонентних з'єднань високопродуктивних мікропроцесорів.

Останні декілька десятиліть виробники напівпровідникових пристроїв багато експериментували з різними матеріалами, що здатні замінити алюміній при виробництві процесорів, загалом з міддю, золотом та сріблом [2]. Перевага міді перед алюмінієм є в тому, що вона має більш високу електропровідність. Недоліком є той факт, що в умовах виробничого процесу, мідь досить швидко окислюється під впливом вологи на повітрі, оксид міді в свою чергу впливає на кремній. Таким чином, ці матеріали необхідно ізолювати один від одного, проте це ціна, яку варто заплатити.

Використання мідних з'єднань підвищить роботоздатність та знизить енергоспоживання. Все це дозволить збільшити швидкість процесорів, створювати більш інтегровані системи, що неминуче відіб'ється на архітектурі процесорів і комп'ютерів, дасть змогу зменшити розміри, енергоспоживання, рівень шумів і ціну. Наприклад, для 45нм технічного процесу, використання міді знизить використовувану потужність приблизно на 30% [2].

Очевидним є і той факт, що для ультра-тонких плівок с товщиною меншою за товщину Метьюза, стабілізація морфологія поверхні є одним з базових питань [3]. Одним з найбільш важливих є аспект формування рельєфу поверхні тонких плівок, в процесі росту плівки або при термічній обробці. Це пов'язано із тим, що при виробництві необхідно мінімізувати не тільки дефектність, а і шорсткість, оскільки в іншому випадку це буде мати негативний вплив на експлуатаційні характеристики готового мікроелектронного виробу.

Моделювання процесу формування нерівностей поверхні та відповідного СТМ зображення

Процес моделювання здійснювався для пари мідь – скло. На рис.1.а схематично показано кристалічну ґратку матеріалу тонкої плівки з кроком $a_f = 3,6148\text{Å}$, що відповідно наноситься на матеріалі підкладенки рис.1.б, ґратка якого має крок $a_s = 9,3672\text{Å}$. Завдяки тому, що мідь так саме, як і скло SiO_2 в напрямку (100), має гранецентровану кубічну ґратку, невідповідність повністю врівноважується пружною деформацією несумісності:

$$\varepsilon_0 = (a_s - a_f) / a_f, \quad (1)$$

яка для Cu/SiO_2 гетероструктур рівна 1,59%, слід зауважити, що з урахуванням повторюваності структури деформації відбуваються в обох латеральних напрямках.

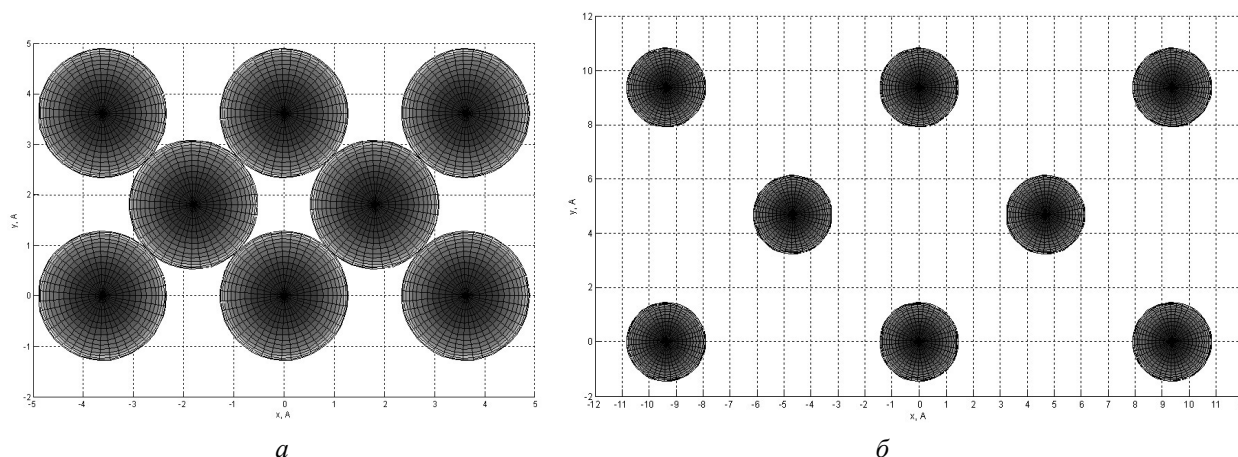


Рис. 1. Модельне зображення а) ґратки недеформованої мідної плівки; б) поверхневого шару SiO₂

Відповідне двохвісне напруження:

$$\sigma_0 = E\varepsilon_0 / (1 - \nu). \quad (2)$$

Згідно припущення, про відсутність концентраторів напруження в плівці Cu/SiO₂ з постійною товщиною, де E та ν модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона матеріалу плівки відповідно. Ці напруження є досить великими у порівнянні з об'ємними для того самого матеріалу. Модуль Юнга для міді рівний 110 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,34. Для плівки Cu/SiO₂ вони складають 2,65 ГПа.

Маючи досить малі розміри та знаходячись в напружено-деформованому стані на поверхні ультра-тонких плівок виник дифузійний масопереніс, що призводить до суттєвої зміни морфології поверхні з плином часу, іноді досить швидко. Переважаюча термодинамічна сила, яка контролює морфологічний розвиток, ця зміна пружної енергії деформації та поверхневої енергії плівки. Досить часто відкидається температурна складова і розрахунок проводиться за сумарною енергією пружної деформації та поверхневої енергії, повної вільної енергії системи. Згідно цього припущення, процес поверхневої дифузії керується функцією хімічного потенціалу:

$$\chi = \Omega(\gamma k + w), \quad (3)$$

де Ω – атомарне число, γ – щільність поверхневої енергії, k – кривизна і w – щільність пружної енергії на поверхні [4]. Ідеально плоска плівка з постійним потенціалом $\chi = \Omega w_0$ повз поверхню при нестабільній рівновазі оскільки система може понизити власну вільну енергію перегрупуванням атомів завдяки масопереносу повз поверхню. Така нестабільність призводить до виникнення нерівностей на поверхні плівки.

Виникнення нерівностей поверхні в ультра-тонких плівках може бути представлено, з урахуванням стабільності плоскої плівки, наприклад, косинус подібною хвилястістю. Ця проблема може бути розглянута, для двовимірної косинус поверхні в умовах розтягу [4 – 6] або для тривимірної хвилястої поверхні при двохвісному напруженому стані [7]. Ці дослідження показали, що існує критична довжина хвилі, яка залежить від деформації невідповідності ґратки ε_0 , як:

$$\lambda_{кр} = \pi(1 - \nu)\gamma / [E(1 + \nu)\varepsilon_0^2]. \quad (4)$$

Критична довжина хвилі для плівки міді буде складати 152 нм.

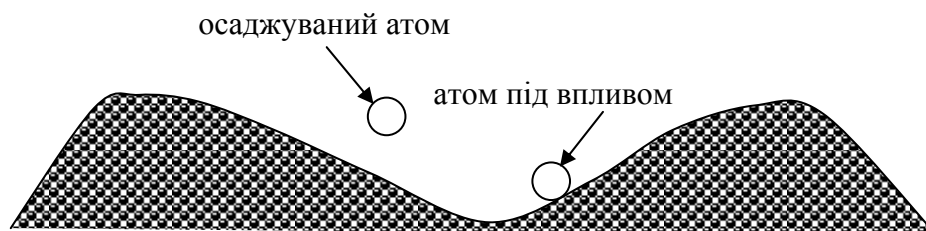


Рис. 2. Атомістична дифузійна хвиля, що виникає в процесі вирощування плівки

Якщо $\lambda < \lambda_{кр}$, хімічний потенціал більший на піках поверхні, ніж у впадинах, тоді процес поверхневої дифузії буде спрямований на вирівнювання хвилястої поверхні переміщуючи матеріал від піку до впадини. Якщо $\lambda > \lambda_{кр}$, тоді хімічний потенціал менший на піках поверхні, ніж у впадинах, і атоми будуть переміщатися з впадин і осаджуватись на піках, що буде ще збільшувати вже існуючі нерівномірності і роблячи поверхню більш рельєфною. В межах чисельного фактору критичної довжини хвилі $\lambda_{кр}$, еквівалентно відношенню

щільності поверхневої енергії γ , що відноситься до одиниці площі, і щільності енергії натягнення w_0 , яка відноситься до одиниці об'єму. Просторовий аналіз показує, що геометрична нерівність еквівалентна відношенню поверхневої і об'ємної величин енергій. Наприклад, у випадку великої довжини хвилі переважно є енергія натягу.

Механізм виникнення нерівностей поверхні в загальному випадку використовується в багатьох інших системах, які визначаються рівновагою енергії натягнення і поверхневої енергії [7]. Однак, таке узагальнення може включати в себе термодинамічні сили, так само можуть використовуватися різні механізми масопереносу. Наприклад, в об'ємних матеріалах, гравітаційна сила може повністю подавляти виникання нерівностей на поверхні [8]. В ультра-тонких плівках, що складаються з декількох шарів атомів, слід враховувати вплив підкладки [9]. В полікристалічних плівках, масопереніс повз границь зерен може повністю змінювати механізм виникнення нерівностей на поверхні.

Моделювання розвитку поверхні під впливом напружень і формування пікоподібних впадин розглядалась кількома дослідницькими групами, було отримано декілька розв'язків для виразів пружності при умові поверхневої дифузії. Одна делей базується на використанні ряду Фур'є, таким чином морфологію поверхні можна описати формулою:

$$h(x, y, t) = \sum_n a_n \cos(2n\pi x/\lambda_{kp}) + \sum_n b_n \cos(2n\pi y/\lambda_{kp}).$$

Тобто ми фактично моделюємо процес стабілізації поверхні, коли поверхнева і об'ємна енергії знаходяться в стані рівноваги. Для цієї формули a_0 та b_0 залишається постійною за рахунок закону збереження маси, тоді як a_n та b_n характеризується зміною рельєфу поверхні.

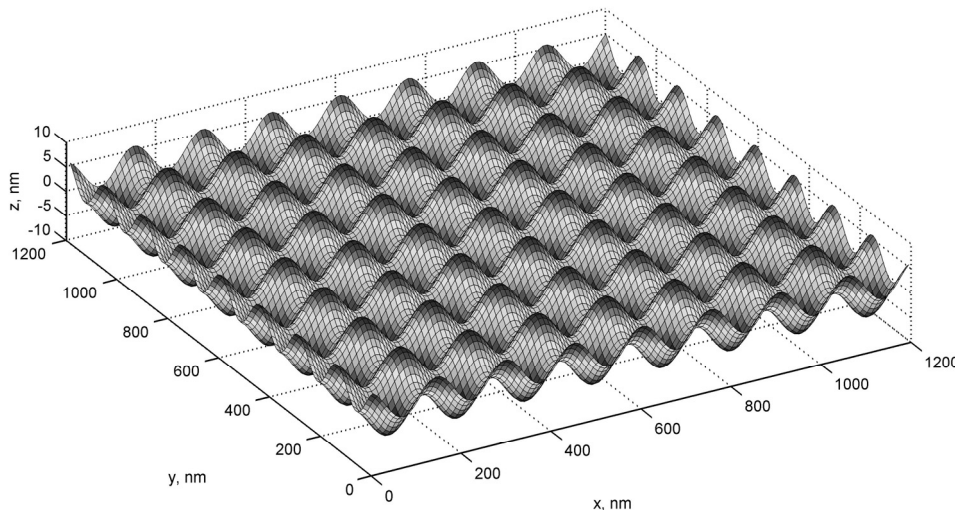


Рис. 3. Модельне СТМ зображення поверхні міді при $V = 200$ мВ, $\Delta z = 2 \text{ \AA}$

значення тунельного струму залежить не тільки від зміни рельєфу, а і від величина роботи виходу електрону. Для заданого значення роботи виходу електрони з міді 4,4eV та алмазу легованого бором 4,6eV побудуємо модельне зображення поверхні міді рис.3.

Наше модельне зображення поверхневого шару міді підтверджується експериментально рис. 4. Як можна побачити із зображення змодельованої поверхні накладання маски тунельного струму фактично немає жодного впливу. Згідно розрахунків перепад висоти для суцільної мідної поверхні без перепадів висоти для режиму при $V = 200$ мВ, $\Delta z = 2 \text{ \AA}$ складає лише 2 \AA .

Результати та обговорення

Як вже зазначалось експеримент проводився на мідній плівці напильній на скло. Плівка міді формувалась на поверхні квадратної скляної пластини розміром 20x20мм методом молекулярно-променевої епітаксії. Для цього використовувалась вакуумна установка ВУ-1А призначена для нанесення покриттів методом резистивного і електронно-променевого випромінювання матеріалів. Температура підкладки при формуванні складала 20°C , швидкість нанесення 1,8нм/хв. Нанесення здійснювалось протягом 10 хвилин, таким чином, товщина шару складала 18нм.

Експеримент по дослідженню плівкового матеріалу здійснювався на скануючому тунельному мікроскопі з напівпровідниковим алмазним вістрям в Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля [11]. Зазначимо, що роздільна здатність тунельного мікроскопу складає 1нм в напрямках x , y , z , цього досить для здійснення поставленої задачі по дослідженню поверхні ультра-тонкої плівки міді на нанорівні.

Після того, як ми змодельовали саму форму, так званий «каркас», слід накласти маску тунельного струму. Значення тунельного струму можна визначити згідно формул John G. Simmons [10]. Формування зображення виконується для режиму постійного струму, оскільки в режимі постійної висоти для поверхні з перепадом висоти більшим за декілька ангстрем тунельний струм буде прямувати до нуля. Для пари вістря – зразок

Метою експерименту було підтвердити теоретичні аспекти формування морфології поверхні ультра-тонких плівок. Набрати статистичні дані та проаналізувати стан поверхні на основі побудованої нами фізико-математичної моделі. Сканування проводилось у режим постійного струму при таких параметрах: полярність «+», напруга зміщення 200 мВ, струм стабілізації 2 нА, час зйомки даних в одній точці 1 мс. Площа сканування змінювалась від 60х60нм до 4080х4080нм. Результатами експериментів стали тривимірні зображення поверхні рис. 4, та цифрові матриці висот.

Точки, в яких знімалися експериментальні дані були розборсані в довільному порядку по всій поверхні зразка. Щоб набрати статистику для кожного зразка було проведено по 5 серій з 10 експериментів. Експериментально було виявлено, що відбувається зміна морфології поверхні, та утворюється так звана хвилястість, це підтверджує факт масо переносу, який визвано напружено-деформованим станом. Припущення про напружено-деформований стан викликаний розбіжністю в кроці ґратки вважається доведеним, оскільки розбіжність між експериментальними даними і моделлю складає лише $\approx 0,5\%$ в латеральному напрямку і $\approx 3\%$ в напрямку вісі z . В якості оцінювальних величин шорсткості були вибрані R_a , R_z , R_t .

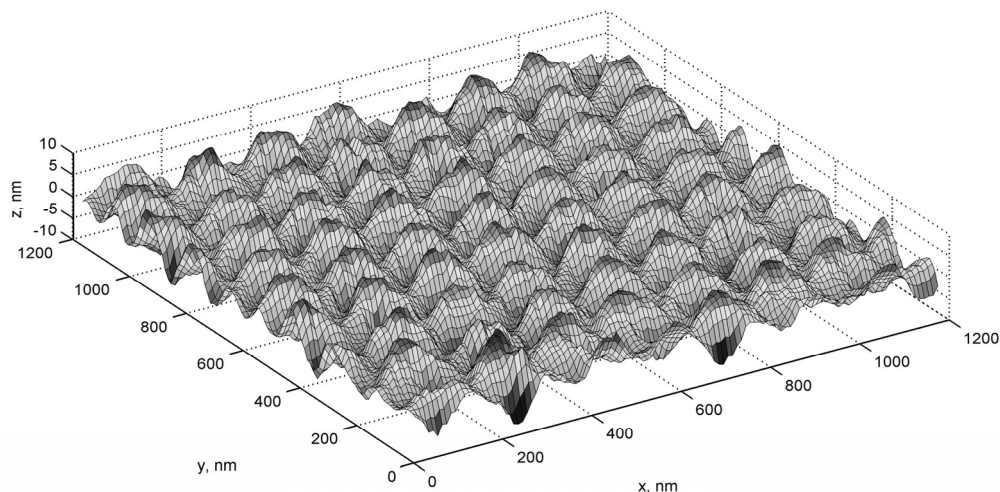


Рис. 4. СТМ зображення поверхні ультра-тонкої плівки міді розмір кадру 1200х1200 нм

Додаткові фільтри для згладжування поверхні не використовувались, тобто результати вимірювання обраховувалось безпосередньо за вихідною матрицею. Також було проведено фрактальний аналіз поверхні. Результати даних експериментів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Величина шорсткості поверхонь ультра тонкої плівки міді при річних площах сканування

Оціночні параметри	Cu				
	1	2	3	4	5
R_a , нм	0,0580	0,0810	0,0650	0,0770	0,0890
R_z , нм	1,7402	1,8204	1,2108	0,1701	0,1760
R_t , нм	17,4544	16,7945	17,7926	16,4208	16,1546

Значення фрактальної розмірності D та співвідношення периметр-площа ρ , а також частота появи характерних структурних особливостей параметрами на поверхні наведені в табл.2. На поверхні зразків було виявлено п'ять груп характерних гофр.

Таблиця 2

Фрактальні параметри та частота появи гофр на поверхні ультра-тонкої плівки міді

№	D	P	N , %
1	1,001	3,445	12
2	1,001	3,545	42
3	1,002	3,677	31
4	1,005	4,691	9
5	1,008	3,712	6

Як ми можемо побачити з табл.2 фактично всі гофри на поверхні мають майже правильну геометричну форму оскільки значення D близьке до одиниці. Розмір дефектів значно більший за мінімальний крок сканування, що дало змогу досить детально всебічно їх вивчити. В деяких випадках можна побачити разові піки та западини, проте ці дефекти можуть бути атомами домішок або забрудненням поверхні.

Висновки

Результати експериментів досліджень показали, що поверхня ультра-тонкої плівки міді за рахунок напружено-деформованого стану стає більш шорсткою. Обрані оцінювальні параметри шорсткості, а саме R_a , R_z , змінюються в межах кількох нанометрів, це підтверджує атомарну гладкість, а от R_t змінюється суттєво. Припущення про зміну форми рельєфу поверхні за рахунок напружено-деформованого стану викликаного

розбіжністю в кроці ґратки вважається доведеним, оскільки розбіжність між експериментальними даними по топографії та модельним представленням поверхні плівки складає лише $\approx 0,5\%$ в латеральному напрямку і $\approx 3\%$ в напрямку вісі z . Аналіз наявних гофр поверхні за допомогою фрактальних методів показав, що топографічна розмірність D знаходиться в межах від 1,001 до 1,008, а відношення периметр – площа 3,445 до 3,712.

Аннотация. Представлены результаты исследования ультратонкой плёнки меди методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с полупроводниковым алмазным остриём. Экспериментальные данные сравнивались с аналитическими данными, полученными на основании разработанной физико-математической модели формирования рельефа поверхности под влиянием напряжённо-деформированного состояния. Расхождение между экспериментальными данными и моделью составляет $\approx 0,5\%$ в латеральном направлении и $\approx 3\%$ в направлении оси z .

Ключевые слова: ультратонкая плёнка меди, напряжённо-деформированное состояние, сканирующий туннельный микроскоп, алмазное остриё.

Abstract. Metal ultra-thin films are widely used in microelectronic devices. Stress-induced morphological instability is the one of the more important defect creation processes in these films. This process related to the tends that roughen film surface by mass diffusion during growth or heat treatment. This article gives an overview of theoretical and experimental studies on copper film surface roughening. It is shown that diffusional atomic flux along the film surface related to the strain caused by lattice mismatch drives in such a way that an initially flat film evolves into an undulating profile with surface valleys with singular stress concentration near the valley tip. The stress concentration at cycloid-like surface valleys caused by roughening is found to create dislocations of various characters that participate in the overall strain relaxation. The experimental data were compared with the analytical data obtained on the basis of the developed physical-mathematical model of the surface formation topography. The discrepancy between experimental data and the model is $\approx 0,5\%$ in the lateral direction and $\approx 3\%$ in the direction of axis z .

Key words: ultrathin copper film, stress-strain state, scanning tunnelling microscope, diamond tip.

1. Zhengwen L., Antti R., Roy G. Atomic layer deposition of ultrathin copper metal films from a liquid copper amidinate precursor // J. Elect. Soc. – 2006. – **153**, 11. – p.787-794.
2. Yoshihiro N., Shirou O., Hiroshi K. Multilevel interconnect technology for 45-nm node CMOS LSIs // J. Sci. Tech. – 2010. – **46**, 1. – p.120-127.
3. Matthews J., Blakeslee A. Defects in epitaxial multilayers // J. Crys. Grow. – 1974. – 37. – p.118-125.
4. Sun B., Suo Z. A finite element method for simulating interface motion—II. Large shape change due to surface diffusion // Mech. Mat. – 1997. – **45**, 12. – p. 4953-4962.
5. Sébastien B., Harry A., Alexander Ya. The surface of helium crystals // Rev. Mod. Phys. – 2005. – **77**, 1. – p.317–370.
6. Дмитриев А.И., Никонов А.Ю., Псахье С.Г. Молекулярно-динамическое изучение отклика бикристалла меди в условиях сдвигового нагружения // Письма в ЖТФ. – 2010. – **36**, 17. – с.16-22.
7. Yang X., Weinan E. Misfit elastic energy and a continuum model for epitaxial growth with elasticity on vicinal surfaces // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**, 3. – p. 035409- 035425.
8. Gao H. In Modern Theory of Anisotropic Elasticity and Applications / ed. J. Wu, T. Ting, D. Barnett. // Philadelphia: SIAM. – 1991. – p.139.
9. Huajian G. Mass-conserved morphological evolution of hypocycloid cavities: a model of diffusive crack initiation with no associated energy barrier // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1995. – **448**. – p.465-483.
10. Simmons J.G. Generalized formula for the electronic tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // J. Appl. Phys. – 1963. – 34. – p.1793-1803.
11. Lysenko O.G., Novikov N.V., Gontar A.G. Semiconductive diamond tip for combined scanning probe microscopy// Journal of Superhard Materials. – 2006. – **28**, 6. – p.9-18.

REFERENCES

1. Zhengwen L., Antti R., Roy G. Atomic layer deposition of ultrathin copper metal films from a liquid copper amidinate precursor. J. Elect. Soc. 2006. **153**, 11. p.787-794.
2. Yoshihiro N., Shirou O., Hiroshi K. Multilevel interconnect technology for 45-nm node CMOS LSIs. J. Sci. Tech. 2010. **46**, 1. p.120-127.
3. Matthews J., Blakeslee A. Defects in epitaxial multilayers J. Crys. Grow. 1974. 37. p.118-125.
4. Sun B., Suo Z. A finite element method for simulating interface motion—II. Large shape change due to surface diffusion Mech. Mat. 1997. **45**, 12. p. 4953-4962.
5. Sébastien B., Harry A., Alexander Ya. The surface of helium crystals Rev. Mod. Phys. 2005. **77**, 1. p. 317–370.
6. Dmitriev A.I., Nikonov A.U., Psahiy S.G., Technical Physics Letters. 2010. **36**, 17. p.16-22.
7. Yang X., Weinan E. Misfit elastic energy and a continuum model for epitaxial growth with elasticity on vicinal surfaces Phys. Rev. B. 2004. **69**, 3. p. 035409- 035425.
8. Gao H. In Modern Theory of Anisotropic Elasticity and Applications ed. J. Wu, T. Ting, D. Barnett. Philadelphia: SIAM. 1991. p.139.
9. Huajian G. Mass-conserved morphological evolution of hypocycloid cavities: a model of diffusive crack initiation with no associated energy barrier Proc. R. Soc. Lond. A. 1995. **448**. p.465-483.
10. Simmons J.G. Generalized formula for the electronic tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. J. Appl. Phys. 1963. 34. p.1793-1803.
11. Lysenko O.G., Novikov N.V., Gontar A.G. Semiconductive diamond tip for combined scanning probe microscopy. Journal of Superhard Materials. 2006. **28**, 6. p.9-18.