

Cu/SiO₂/Si(111) 体系中 Cu 和 Si 的 扩散及界面反应*

曹 博 包良满 李公平† 何山虎

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2005 年 6 月 28 日收到 2006 年 7 月 6 日收到修改稿)

室温下利用磁控溅射在 p 型 Si(111) 衬底上沉积了 Cu 薄膜. 利用 X 射线衍射和卢瑟福背散射分别对未退火以及在不同温度点退火后样品的结构进行了表征. 在此基础上, 研究了 Cu/SiO₂/Si(111) 体系的扩散和界面反应. 实验结果表明: 当退火温度高于 450 °C 时出现明显的扩散现象, 并且随着温度的升高, 体系扩散现象会更加显著. 当退火温度低于 450 °C 时没有铜硅化合物生成, 当温度达到 500 °C 时才有铜硅化合物生成.

关键词: 薄膜, 扩散, 界面反应, 硅化物

PACC: 6610C, 6822, 7360D, 8115C

1. 引 言

对硅基底上沉积的金属薄膜扩散和界面反应及退火条件下金属硅化物的形成和变化特点的研究, 具有重要的理论和实际意义. 硅化物可以广泛用于器件封装和互连上, 而 Cu 可以作为器件互连材料 Al 较好的替代品已经引起了人们对于 Cu 和 Si 反应以及沉积在硅基底上 Cu 薄膜结构和界面特性的研究. 由于在热退火情况下 Cu 和 Si 有高的反应度, Cu 容易扩散到硅基底上而导致器件失效、性能变差, 因此有必要在 Cu 与 Si 之间加入一层扩散位垒, 而硅片上存在的自然氧化层就是一个有效的扩散位垒^[1,2]. 本文研究了退火后 Cu/SiO₂/Si(111) 体系界面 Cu 原子行为和铜硅化合物的形成.

2. 实 验

选用电阻率为 8—13 Ω·cm、厚度约 450 μm 的 p 型 Si(111) 作为衬底, 裁成 15 mm × 15 mm 的方块. 硅片表面采用湿法清洗: 首先将硅片放入 3 号清洗液(双氧水:硫酸 = 1:3)煮 30 min, 用纯水冲洗至中性, 再用 2 号清洗液(水:双氧水:盐酸 = 5:2:1)煮 5

min, 纯水冲洗至中性; 然后用王水(盐酸:硝酸 = 3:1)煮 20 min, 用纯净的冷水和热水交替冲洗(冷水冲洗 10 次, 热水冲洗 10 次, 冷水冲洗 15 次), 最后, 用烘箱在 200 °C 下烘干约 2 h. 用椭偏仪测得硅片表面的 SiO₂ 层厚度约为 4 nm.

沉积薄膜时, 本底真空度为 3.0×10^{-2} Pa, 工作真空度 3.0×10^{-1} Pa, Ar 气流量约为 $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 溅射功率为 90 W, 工作电压为 220 V, 工作电流约为 0.42 A, 沉积时间为 10 min. 膜厚控制在 110 nm 左右. 在 Ar 气氛保护下, 样品分别在 230, 350, 450, 500, 600, 650, 700 °C 温度下退火 30 min. 利用北京大学重离子物理研究所 2×1.7 MV 串列静电加速器对退火前后的样品进行卢瑟福背散射(RBS)分析, 入射束为 2 MeV 的 ⁴He⁺, 散射角为 165°, 金硅面垒探测器能量分辨率为 18 keV. 对退火前后的样品也进行 X 射线衍射(XRD)分析, 2θ 角范围为 35°—60°.

3. 实验结果及讨论

Cu/SiO₂/Si(111) 样品在 230 °C 退火前后的 RBS 谱如图 1 所示, RBS 谱中 Si 的标记表示 Si 在表面处和入射 He 离子碰撞后使背散射 He 离子获得的最高能量所对应的道数约为 294 道. 从图 1 可以看出,

* 国家自然科学基金(批准号:10375028)和甘肃省自然科学基金(批准号:ZS-031-A25-032-C)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ligp@lzu.edu.cn

退火前, Cu 的峰高于 350 道而 Si 的峰低于 250 道, 230 °C 退火以后, 谱并没有明显的展宽, 在峰和平台之间没有计数. 350 °C 退火前后的 RBS 谱(见图 2) 也有类似情况发生, 这表明经 230 和 350 °C 退火 Cu 和 Si 原子之间几乎不发生扩散.

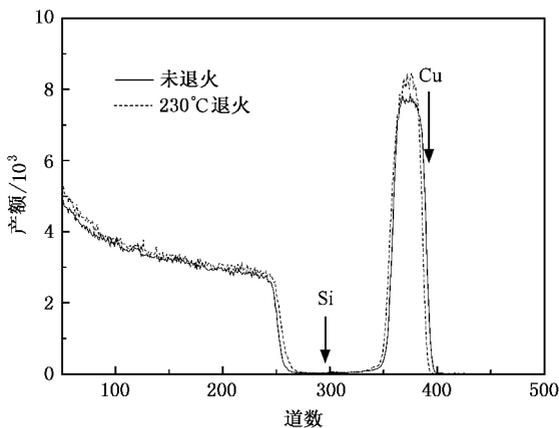


图 1 样品在 230 °C 退火前后的 RBS 谱

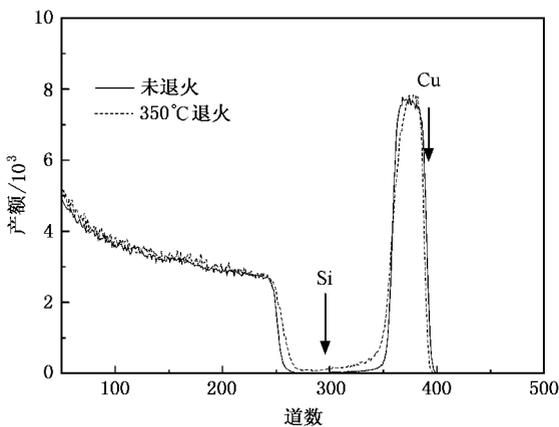


图 2 样品在 350 °C 退火前后的 RBS 谱

图 3 和图 4 分别是 $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 样品在 450 和 500 °C 退火前后的 RBS 谱. 退火以后, Cu 的峰向低能部分明显展宽, Si 的峰向高能部分伸展, 这说明在 450 °C 退火时样品中 Cu 和 Si 原子之间发生了相互扩散, 且 500 °C 退火样品较 450 °C 退火样品更加明显.

图 5 和图 6 分别是 $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 样品在 650 和 700 °C 退火前后的 RBS 谱. 退火以后, Cu 的峰向低能部分展宽更多, Si 的谱向高能部分延伸, 产生了一个小台阶. 在 285 道附近的小台阶是由 Cu 的硅化物薄膜中 Si 引起的. 退火前 Si 在 Cu 膜的后面, 背散射离子峰的高能端明显小于 Si 的标记. 高温退

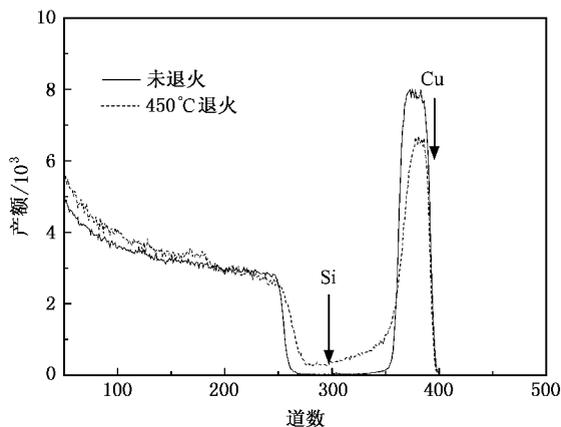


图 3 样品在 450 °C 退火前后的 RBS 谱

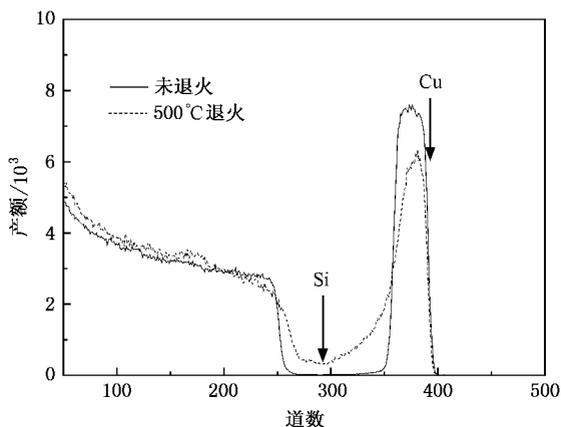


图 4 样品在 500 °C 退火前后的 RBS 谱

火后形成铜硅化合物, Si 已扩散到表面处, Si 峰高能端达到此标记, 但不能超过此标记. 实际上, 此时已经生成了 Cu_3Si , 下面的 XRD 分析可进一步加以证实. 在 Cu/Si 界面上, 在很宽的温度范围内, Cu_3Si 是比较稳定的铜硅化合物.

由于这种扩散过程为反应扩散^[3-5], 所以扩散距离实际是铜硅化合物的厚度, 扩散系数是铜硅化合物的表观扩散系数, 可使用关系式

$$L^2 = Dt$$

估算扩散系数^[6,7]. 这里, L 为扩散距离, D 为扩散系数, t 为退火时间. 在计算谱的展宽时, L 的实验值是由退火前后 Si 峰高能端之间的能量差得出(Si 峰高能端向 KE_0 移动, 表示形成了愈来愈厚的铜硅化合物, 同时表面的 Cu 薄膜愈来愈薄). 在近似认为 Cu 薄膜厚度减小值和形成的铜硅化合物厚度成正比, 约为 1:1.2, 即厚度为 100 nm 的 Cu 转变为厚

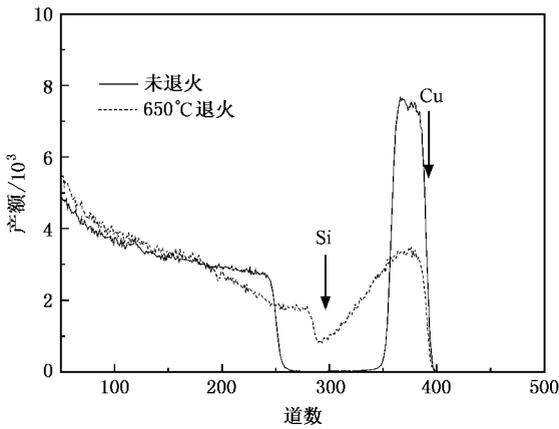


图5 样品在 650 °C 退火前后的 RBS 谱

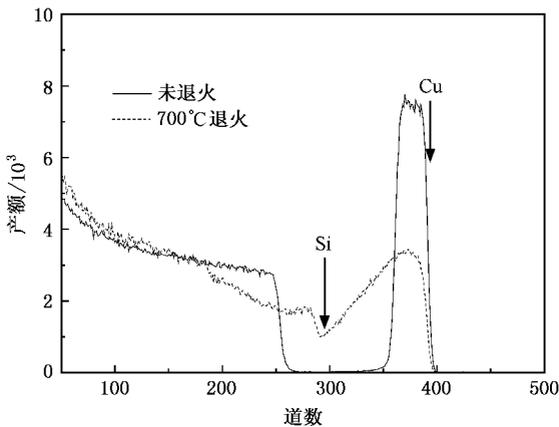


图6 样品在 700 °C 退火前后的 RBS 谱

度为 120 nm 的铜硅化合物的情况下,利用下式计算退火后的扩散距离:

$$L = E[\epsilon]n. \quad (1)$$

这里, E 为退火前后 Si 峰高能端之间的能量差, n 为 Cu 原子密度 ($n = 8.483 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) [ϵ] 为 Cu 的阻止截面因子,定义为^[8]

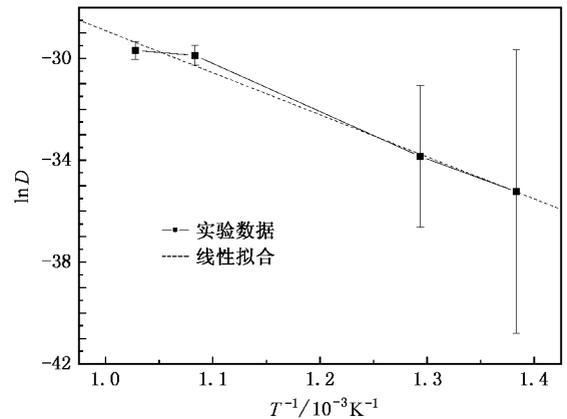
$$[\epsilon] = K\epsilon_{E_0}/\cos\theta_1 + \epsilon_{KE_0}/\cos\theta_2. \quad (2)$$

这里, K 为 Si 的运动学因子, $K \approx 0.5698$; ϵ_{E_0} 和 ϵ_{KE_0} 分别表示当样品的原子密度为 n 时,离子能量为 E_0 和 KE_0 时的阻止截面,用 SRIM-2000 程序计算 $E_0 = 2.00 \text{ MeV}$ 的 $^4\text{He}^+$ 离子在单位深度的 Cu 中的能损约为 $568.58 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$; $KE_0 = 1.14 \text{ MeV}$ 的 $^4\text{He}^+$ 离子在单位深度的 Cu 中的能损约为 $633.31 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$; $^4\text{He}^+$ 离子的入射角 θ_1 为 0° ; 散射离子的探测方向与样品表面法线之间的夹角 θ_2 为 15° . 经计算 $[\epsilon]$ 约为 $116 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2$.

计算得出未退火的 Cu 薄膜厚度约为 120 nm. 在 450 °C 退火时,扩散距离为 9.47 nm,扩散系数为 $4.98 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 500 °C 退火时,扩散距离为 18.92 nm,扩散系数为 $1.99 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 650 °C 退火时,扩散距离为 137.22 nm,扩散系数为 $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 700 °C 退火时,扩散距离为 151.42 nm,扩散系数为 $1.27 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 根据扩散理论,扩散系数的表达式为

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (3)$$

式中, D_0 为扩散常数, ΔE 为表观扩散激活能, k_B 为玻尔兹曼常数. 根据 (3) 式作了温度与扩散系数的关系曲线 (图 7), 计算出扩散激活能约为 1.42 eV, 这一结果是在文献 [4, 9—11] 给出的扩散激活能范围 (0.81—1.81 eV) 内.

图7 温度与扩散系数 D 的关系曲线

当退火温度较低时, Cu 和 Si 之间的扩散不明显. 当退火温度为 450 °C 时, 发生明显的扩散. 这与文献 [12, 13] 报道的内容有所差异, 文献 [12, 13] 指出, 当退火温度在 600 °C 以上时, 才产生明显的扩散. 沉积在再构 Si 表面的 Cu/Si 样品, 当退火温度在 300 °C 左右时, 就产生明显的扩散^[14, 15]. 对于离化 Cu 团簇束在 Si (111) 沉积的薄膜, Cu/Si 界面在 230 °C 退火时就发生扩散^[7]. 而对 Cu/SiO₂/Si (111) 样品, 当退火温度为 450 °C 时才发生明显的扩散. 因为 SiO₂ 薄层的存在, 作为阻挡位垒, 在退火温度低时抑制了 Cu 和 Si 之间的互扩散.

利用 XRD 分析, 以 $\theta-2\theta$ 模式对未退火和退火后的样品进行分析, 研究了体系界面反应硅化物的生成.

由 XRD 谱 (图 8) 可知, 对于未退火的 Cu/SiO₂/Si (111) 样品, 可以看到 Cu 的 Cu (111) 峰和 Cu (200)

峰,这说明已生成了连续的晶体薄膜,而没有铜硅化合物生成. 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下,经过 30 min 退火后除了有 Cu 薄膜外,还生成了 Cu 的氧化物 Cu_2O (图 9),但仍没有铜硅化合物生成.

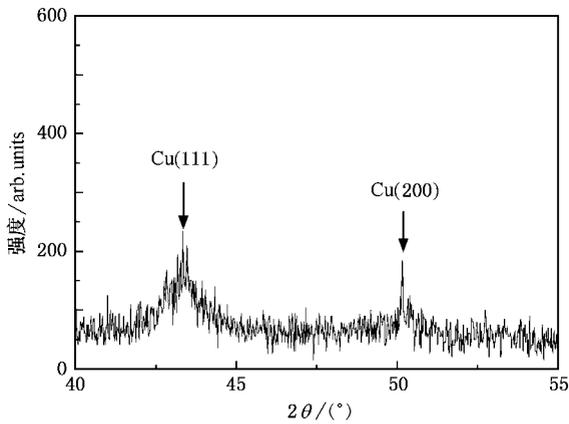


图 8 样品退火前的 XRD 谱

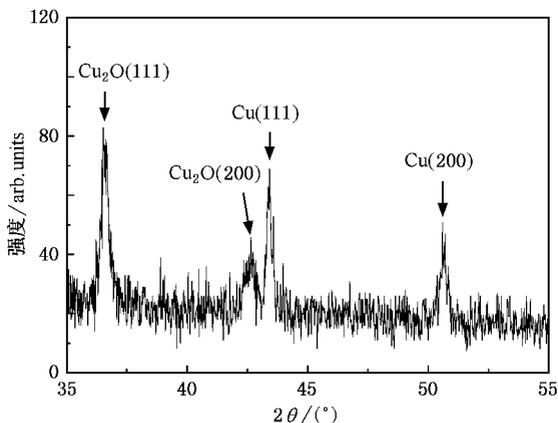


图 9 样品经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后的 XRD 谱

$\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 样品经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后生成了 Cu 的氧化物 Cu_4O_3 和 Cu_2O ,同时生成了铜硅化合物 Cu_3Si (图 10).

图 11 是 $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 样品经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后的 XRD 谱,说明已生成了铜硅化合物 Cu_4Si , Cu_3Si 和 $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$,还有 $\text{CuSiO}_3(214)$. 由于 Cu 薄膜部分氧化,生成了 Cu_2O . Cu 和 Si 反应首先生成 Cu_3Si ,然后 Cu_3Si 与 Cu 反应生成富含 Cu 的相. 样品经 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后的 XRD 谱(图 12)也有类似的结果.

$\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 样品经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后生成了铜硅化合物 Cu_3Si 和 Cu_2O ,而 Cu_4Si 消失(见

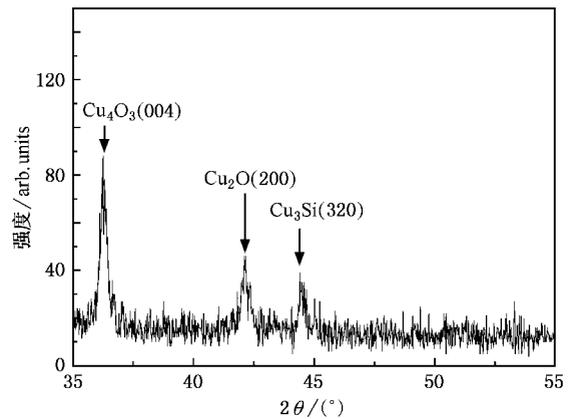


图 10 样品经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后的 XRD 谱

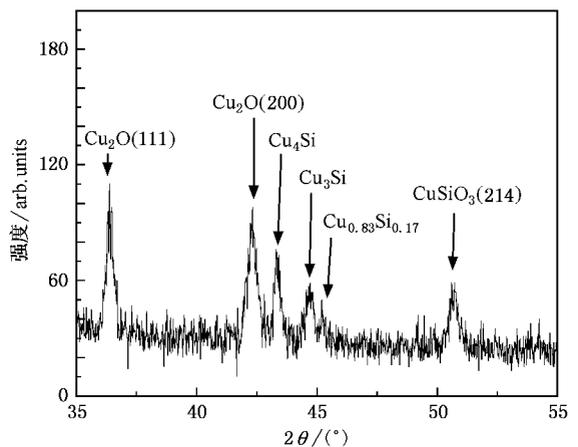


图 11 样品经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后的 XRD 谱

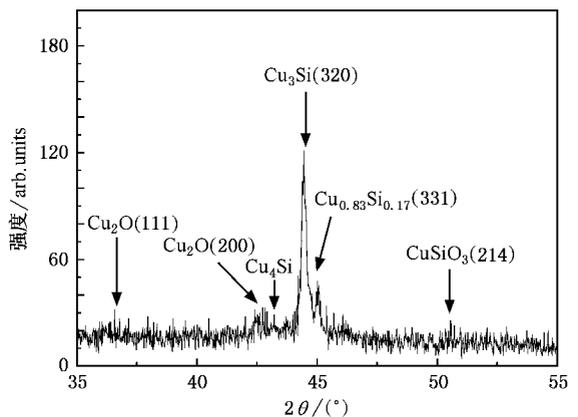


图 12 样品经 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后的 XRD 谱

图 13). 金属硅化物的稳定性是由多种热力学因素决定,这包括生成热、扩散系数和应力等. 生成热 $-\Delta H_f$ 表示硅化物形成所放出的热量,放热的结果

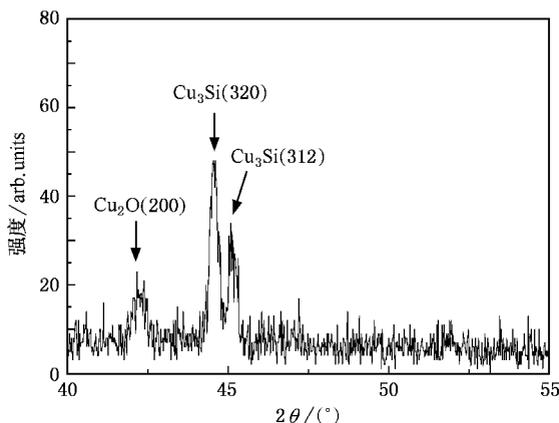


图 13 样品经 700 °C, 30 min 退火后的 XRD 谱

使系统的自由能下降. 生成热 $-\Delta H_f$ 越大, 自由能下降的值也越大, 系统就越稳定. 根据已有的硅化物生成热 $-\Delta H_f$ 数据, 生成热 $-\Delta H_f$ 的值随着硅化物中 Si 的含量的增加而增大, 即富含 Si 的硅化物有着更高的生成热, 这说明富含 Si 的硅化物更加稳定. 因此, 在 700 °C 高温下扩散进一步加剧, 自然会生成更加稳定的 Cu_3Si [1].

对于 $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 体系, 当退火温度在 450 °C 以下时, 没有铜硅化合物生成. 当温度在 500 °C 以及高于 500 °C 时, 有铜硅化合物生成. 在 500 °C 退火时, 生成 Cu_3Si ; 在 600 °C 退火时, 生成 Cu_3Si , Cu_4Si 和 $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$; 在 650 °C 退火时, 生成 Cu_3Si , Cu_4Si 和 $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$; 在 700 °C 退火时, 生成 Cu_3Si . 这比文献 [1, 12, 14] 报道的低了 100—200 °C, 其中的原因须做进一步的分析. 对于 Cu/Si 体系, 在 200 °C 退火时 Cu 和 Si 就可以反应生成硅化物 [2, 4, 16].

由于界面上硅化物形成是扩散控制的过程, 从扩散的理论分析可知, 与 Cu/Si 界面相比, $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面通过扩散形成硅化物的过程需要附加一

定的能量用于穿过扩散位垒—— SiO_2 自然氧化层. 氧化层的存在增加了扩散的势垒, 对硅化物的形成起着扩散阻挡层的作用. 因此, 在相同的温度下 Cu 和 Si 原子难以在界面相遇反应.

在相同的退火温度下, $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面上硅化物不容易成核. 只有当温度较高时, 才能观察到硅化物相. 存在氧化层时, 生成铜硅化合物的温度要比没有氧化层时生成铜硅化合物的温度高 ($\text{Si}-\text{O}$ 键的键能为 425 kJ/mol, 而 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的键能为 222 kJ/mol). 这里的原因是由于 Cu 和 SiO_2 的反应, 当温度较高时热能才可以打破 $\text{Si}-\text{O}$ 键, Cu 和 Si 才可以反应, 而在温度低于 450 °C 时, $\text{Si}-\text{O}$ 键不能断裂, Cu 与 Si 不能发生反应 [17].

4. 结 论

存在扩散位垒时, 对于 $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 体系, 当退火温度高于 450 °C 时才产生明显的扩散, 随着温度的升高扩散进行得更加明显. 在 450 °C 退火时, 扩散系数为 $4.98 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 在 500 °C 退火时, 扩散系数为 $1.99 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 在 650 °C 退火时, 扩散系数为 $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 在 700 °C 退火时, 扩散系数为 $1.27 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 沉积 Cu 薄膜前存在于 Si 表面的自然氧化层, 在退火温度低于 450 °C 时, 能有效地抑制 Cu 和 Si 之间的扩散. 在较高温度退火时, Cu 和 Si 反应生成铜硅化合物, 当退火温度在 450 °C 以下时, 没有铜硅化合物生成. 当退火温度在 500 °C 时, 生成 Cu_3Si ; 在 600 °C 退火时, 生成 Cu_3Si 和生成富含 Cu 的 Cu_4Si 和 $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$; 在 650 °C 退火时, 生成 Cu_3Si , Cu_4Si 和 $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$; 在 700 °C 退火时, 生成 Cu_3Si , 而 Cu_4Si 消失.

[1] Benouattas N, Mosser A, Raiser D et al 2000 *Appl. Surf. Sci.* **153** 79

[2] Chang C A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 566

[3] Wu Z Q, Wang B 2001 *Film Growth* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [吴自勤、王兵 2001 薄膜生长(北京: 科学出版社)]

[4] Stolt L, Dheurle F M 1990 *Thin Solid Films* **189** 269

[5] Stolt L, Dheurle F M, Harper [] 1991 *Thin Solid Films* **200** 147

[6] Poate J M, Turner P A, Debonte W J et al 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 4275

[7] Takaoka G H, Fujita K, Ishikawa J et al 1989 *Nucl. Instr. Meth. B* **37/38** 882

[8] Ding F R, Ban Y, Xia Z H 2004 *Radiation Physics* (Beijing: Peking University Press) (in Chinese) [丁富荣、班勇、夏宗璜 2004 辐射物理(北京: 北京大学出版社)]

[9] Chromik R R, Neils W K, Cotts E J 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4273

- [10] Hong S Q , Comrie C M , Russel S W *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **71** 308
70 3655
- [11] Becht J G M , Van Loo F J J , Metselaar R 2001 *Reac. Solids* **6** 45
- [12] Sekar K , Satyam P V , Kuri G *et al* 1993 *Nucl. Instr. Meth. B* **73** 63
- [13] Sekar K , Satyam P V , Kuri G *et al* 1992 *Nucl. Instr. Meth. B*
- [14] Nakahara T , Ohkura S , Shoji F *et al* 1990 *Nucl. Instr. Meth. B* **45** 467
- [15] Zhou J B , Gustafsson T , Garfunkel E 1997 *Surf. Sci.* **372** 21
- [16] Cros A , Abolfotoh O M , Tu K N 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 3328
- [17] Chang C A 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 1163

Diffusion and interface reaction of Cu and Si in Cu/SiO₂/Si(111) systems^{*}

Cao Bo Bao Liang-Man Li Gong-Ping[†] He Shan-Hu

(*School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China*)

(Received 28 June 2005 ; revised manuscript received 6 July 2006)

Abstract

The Cu thin films were deposited on p-type Si(111) substrates by magnetron sputtering at room temperature. The diffusion and interface reaction of Cu/SiO₂/Si(111) systems were studied for different annealing temperatures by X-ray diffraction(XRD) and Rutherford backscattering(RBS). We obtained some useful results in the following aspects: The onset temperature of interdiffusion was 450 °C for the Cu/SiO₂/Si(111) systems. With the increase of annealing temperature, the interdiffusion was more apparent. There were no copper silicides formed below annealing temperature of 450 °C for the Cu/SiO₂/Si(111) systems. The onset temperature of silicification was 500 °C. Copper silicides were formed on the samples after annealing at 500 °C.

Keywords : thin film , diffusion , interface reaction , silicides

PACC : 6610C , 6822 , 7360D , 8115C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10375028) and the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No. ZS-031-A25-032-C).

[†] Corresponding author. E-mail: lligp@lzu.edu.cn