

Для трехмерных решеток размерностью  $1 \times 2 \times 1$ ,  $1 \times 2 \times 2$  ( $2 \times 2 \times 1$ ) и  $1 \times 3 \times 1$  были вычислены коэффициенты  $A_i$  для функции  $R(p_0)$ . На основе расчета функции был определен порог протекания  $p_c$ , который является вещественным корнем уравнения  $p_c = R(p_c)$ , лежащим в интервале  $[0..1]$ .

Решетка  $1 \times 2 \times 1$ :

$$R(p) = 4p^2(1-p)^{10} + 48p^3(1-p)^9 + 238p^4(1-p)^8 + 616p^5(1-p)^7 + 856p^6(1-p)^6 + 776p^7(1-p)^5 + 493p^8(1-p)^4 + 220p^9(1-p)^3 + 66p^{10}(1-p)^2 + 12p^{11}(1-p) + p^{12};$$

$$p_c = 0,208463.$$

Решетка  $1 \times 2 \times 2$  ( $2 \times 2 \times 1$ ):

$$R(p) = 6p^2(1-p)^{17} + 116p^3(1-p)^{16} + 1017p^4(1-p)^{15} + 5301p^5(1-p)^{14} + 18077p^6(1-p)^{13} + 42257p^7(1-p)^{12} + 70612p^8(1-p)^{11} + 90186p^9(1-p)^{10} + 91664p^{10}(1-p)^9 + 75414p^{11}(1-p)^8 + 50362p^{12}(1-p)^7 + 27130p^{13}(1-p)^6 + 11628p^{14}(1-p)^5 + 3876p^{15}(1-p)^4 + 969p^{16}(1-p)^3 + 171p^{17}(1-p)^2 + 19p^{18}(1-p) + p^{19};$$

$$p_c = 0,13842.$$

Решетка  $1 \times 3 \times 1$ :

$$R(p) = 4p^3(1-p)^{17} + 84p^4(1-p)^{16} + 816p^5(1-p)^{15} + 4818p^6(1-p)^{14} + 19100p^7(1-p)^{13} + 52822p^8(1-p)^{12} + 102940p^9(1-p)^{11} +$$

$$+ 142578p^{10}(1-p)^{10} + 147528p^{11}(1-p)^9 + 118541p^{12}(1-p)^8 + 75520p^{13}(1-p)^7 + 38376p^{14}(1-p)^6 + 15456p^{15}(1-p)^5 + 4842p^{16}(1-p)^4 + 1140p^{17}(1-p)^3 + 190p^{18}(1-p)^2 + 20p^{19}(1-p) + p^{20};$$

$$p_c = 0,373991.$$

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Базарова Ф. Ф. Органические и неорганические полимеры в конструкциях радиоэлектронной аппаратуры.— М.: Сов. радио, 1974 г.
2. Privalko V. P., Novikov V. V. The science of heterogeneous polymers: structure and thermophysical properties.— Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore: J. Wiley, 1995.
3. Proceedings of Sixth International Symposium, "Fractals in physics", Trieste.— 1985.— Amsterdam: North-Holland, 1986.
4. Broadbent S. R., Hammersley J. M. Percolation processes // Proc. Camb. Phil. Soc.— 1957.— Vol. 53.— P. 629—641.
5. Mandelbrot B. B. Fractals, form, chance and dimension.— San Francisco: Freeman and Co., 1977.
6. Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature.— New York: Freeman and Co., 1983.
7. Кокрен У. Методы выборочного исследования.— М.: Мир, 1976.

Е. Л. ЖАВЖАРОВ, д. ф.-м. н. В. М. МАТЮШИН

Украина, Запорожский национальный технический университет  
E-mail: jin@zntu.edu.ua

Дата поступления в редакцию  
19.09 2005 г.

Оппонент к. т. н. В. Е. КУТНИЙ  
(ХФТИ, г. Харьков)

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕДНЫХ ПЛЕНОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

*Показана возможность низкотемпературной модификации в среде атомарного водорода свойств медных пленок, являющихся основой для создания медной металлизации.*

Достаточно важным на сегодняшний день вопросом микроэлектроники и электроники вообще является вопрос надежности и качества металлических пленок — как для нанесения металлизации в виде токопроводящих дорожек внутри интегральных схем (ИС), так и при производстве печатных плат. На качество и надежность металлических пленок, используемых для металлизации, влияют такие параметры пленки как адгезия, геометрия, определяющая электрические параметры пленки, структура пленки и ее однородность.

Тенденция развития микроэлектроники к микроминиатюризации привела к увеличению плотности упаковки ИС, а значит и к уменьшению геометрии пассивных элементов ИС — металлизации. Необходимость высокого быстродействия, стабильности, малых размеров привела к тому, что на смену достаточно технологичной алюминиевой металлизации пришла медная металлизация. Так, проводимость меди в два раза выше, чем у алюминия, и почти в 3 раза выше, чем у вольфрама, к тому же электромиграционные свойства меди в десять раз лучше, чем у алюминия.

Однако медь нельзя наносить таким же способом, как и алюминий. Во-первых, применение медной металлизации требует применения барьерного подслоя, к которому адгезия меди невысока, во-вторых, геометрические размеры медной металлизации меньше, что в совокупности формирует особые требования к технологии нанесения медной пленки. Для улучшения адгезионных свойств пленок используются многослойная металлизация [1] или последующая обработка слоя металлизации в активной среде для улучшения ее свойств [2].

Одним из перспективных направлений, позволяющих проводить целенаправленное изменение свойств поверхности, является воздействие на нее активных газовых частиц, в частности атомарного водорода. Поверхность, будучи центром рекомбинации атомарного водорода в молекулярный, оказывается под воздействием выделяемой при этом энергии (4,48 эВ на 1 акт рекомбинации) [4]. Известно, что такое взаимодействие будет сопровождаться рядом эффектов — диффузией атомов пленки в подложку [4], распылением атомов пленки [5], химической реакцией [6] и т. д. На основании вышеизложенного представляется возможной модификация структурных свойств пленок под воздействием атомарного водорода.

Цель данной работы — на примере системы "медь—кремний" выявить возможное изменение структурных свойств пленок меди под воздействием атомарного

атомарного водорода, изучить процессы взаимодействия атомарного водорода с тонкими металлическими пленками, нанесенными на полупроводниковую подложку.

Исследовались структуры "медь—кремний". Для изготовления структур использовался *n*-кремний с удельным сопротивлением  $\rho=10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и плотностью дислокаций  $10^2 \text{ см}^{-2}$ . Химически полируемая поверхность кристаллов кремния была покрыта слоем природного окисла. Кремний подвергался очистке путем обезжиривания в  $\text{CCl}_4$  с последующей промывкой в деионизированной воде.

Пленка меди наносилась на кристаллы кремния путем термического испарения в вакууме при нагревании подложки до температуры  $100^\circ\text{C}$ . Толщина пленки составляла примерно  $1 \text{ мкм}$ . Как известно, медь при повышенных температурах и контакте с кислородом достаточно быстро окисляется с образованием визуально наблюдаемых цветных пятен окиси. Пленки меди подвергались окислению путем контакта нагретых структур с воздухом. Структура пленки наблюдалась через микроскоп БИОЛАМ-М.

Атомарный водород образовывался путем диссоциации молекулярного водорода в плазме, образованной высокочастотным разрядом. Молекулярный водород выделялся из раствора  $\text{KOH}$  (20%) в дистиллированной воде путем электролиза при плотности тока  $0,01 \text{ А/см}^2$ . Далее водород пропускался через форбаллон для улавливания капель  $\text{KOH}$ , осушительный столбик, заполненный силикагелем, и поступал в рабочую камеру. Концентрация атомов водорода измерялась калориметрическим способом и составляла около  $10^{19} \text{ м}^{-3}$  при давлении в рабочей камере  $20 \text{ Па}$ .

Исследуемые структуры помещались на расстоянии  $25 \text{ см}$  от области разряда, что позволило исключить попадание заряженных частиц из плазмы [7]. Время влияния атомарного водорода на структуры при температуре  $300\text{—}500 \text{ К}$  варьировалось от 2 до 20 мин. Через микроскоп БИОЛАМ-М проводился визуальный контроль изменения поверхности окисленной пленки меди в процессе ее обработки атомарным водородом. Изменения фиксировались путем фотографирования поверхности образца через микроскоп.

Также проводилась оценка изменения величины адгезии медных пленок после обработки структуры в среде атомарного водорода. Посредством быстросохнущего клея на основе цианакрилата создавалось клеевое соединение металлического стержня диаметром  $0,5 \text{ мм}$  с поверхностью образца, после чего измерялось усилие отрыва такой системы. Место отрыва стержня фотографировалось через микроскоп.

Исследования показали, что атомарный водород — чрезвычайно активная газовая среда, которая приводит к разным эффектам на поверхности исследуемых структур. Уже после 2 мин обработки структур в среде атомарного водорода интенсивно начинают протекать процессы очистки поверхности кристалла и восстановления окисной пленки меди. Этот процесс наблюдается визуально: темные цветные пятна окиси на поверхности пленки исчезают и уже через 10 мин обработки поверхность получает яркий желтый оттенок, характерный для чистой полированной меди.

Фотографии одного и того же места на поверхности структуры, а именно — границы раздела "медь—поверхность кристалла", сделанные до обработки в среде атомарного водорода (рис. 1, а) и после обработки структуры в течение разного времени  $t$  (рис. 1, б—д), демонстрируют процессы, протекающие на поверхности пленки. Как видно из фотографий, в течение первых 5—10 мин происходит удаление окисной пленки путем ее восстановления или распыления. Для данного кристалла процесс восстановления достаточно интенсивно протекает уже через 5 мин обработки, а после 20 мин окислительный слой практически полностью исчезает.

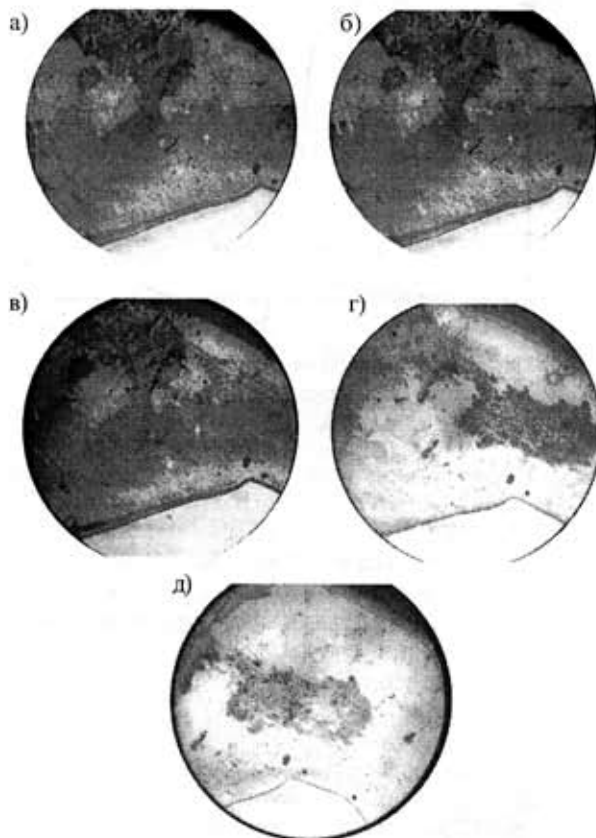


Рис. 1. Процесс восстановления пленки  $\text{Cu}$  под воздействием атомарного водорода:

а —  $t=0 \text{ мин}$ ; б —  $t=3 \text{ мин}$ ; в —  $t=5 \text{ мин}$ ; г —  $t=10 \text{ мин}$ ; д —  $t=20 \text{ мин}$

При исследовании зависимости усилия разрыва клеевого соединения (металлического стержня с пленкой меди) от времени обработки выяснилось, что разрыв соединения может происходить по различным путям (типичное место отрыва представлено на рис. 2). Анализ снимков исследования показал, что процесс отрыва протекал по следующим направлениям:



Рис. 2. Типичное место разрыва клеевого соединения: 1 —  $\text{Cu}$ ; 2 —  $\text{Si}$ ; 3 — остатки клея

1. Отрыв пленки меди от кристалла, характеризующий адгезию  $\text{Cu}$  к кристаллу (видимая площадь на фото — площадь кремния  $S_{\text{Si}}$ ).

2. Разрыв или расслоение пленки меди, характеризующее когезионные свойства пленки (видимая часть пленки меди в месте отрыва —  $S_{Cu}$ ).

3. Отрыв клея, характеризующий адгезионные свойства клея (видимые остатки клея на рисунке —  $S_{кл}$ ).

Чтобы более точно и наглядно зафиксировать процессы изменения свойств пленки от времени обработки ее атомарным водородом, был построен график временной зависимости площади отрыва для каждой из компонент ( $S_{Si}$ ,  $S_{Cu}$ ,  $S_{кл}$ ), по которым происходил отрыв (рис. 3).

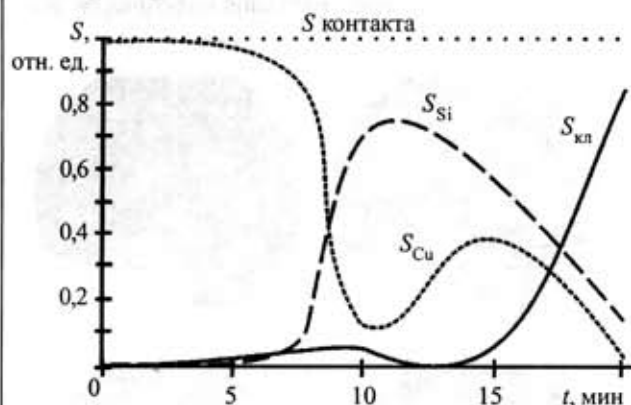


Рис. 3. Изменение характера отрыва от времени обработки атомарным водородом

Как видно из графика, на начальном этапе исследования (время обработки  $t < 10$  мин) разрыв соединения происходит в основном за счет расслоения пленки меди. Далее возникает отрыв пленки от кремния, но с увеличением времени обработки структуры площадь разрыва по компонентам  $Cu-Cu$  и  $Cu-Si(SiO_2)$  стремится к нулю, а сам разрыв происходит преимущественно за счет клея. То есть самым слабым компонентом на момент обработки около 20 мин является сам клей.

На рис. 4 представлена усредненная для серии кристаллов зависимость усилия отрыва от времени обработки структуры в среде атомарного водорода. Как видно из графика, обработка пленки в среде атомарного водорода приводит к увеличению усилия отрыва.

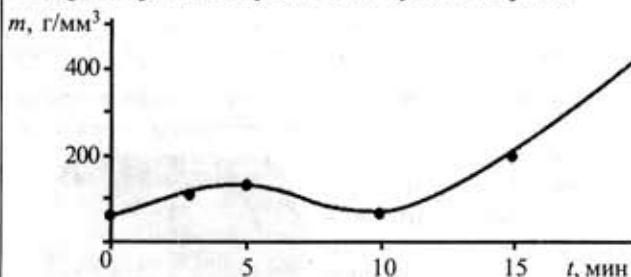
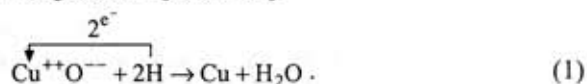


Рис. 4. Зависимость усилия отрыва металлического стержня от времени обработки структуры в среде атомарного водорода

При соотношении графиков, представленных на рис. 3 и 4, можно сказать, что с увеличением времени обработки в среде атомарного водорода происходит увеличение усилия отрыва, что связывается с увеличением адгезии пленки к кристаллу, а также с увеличением когезионных свойств пленки. Так, при об-

работке пленки более 15 мин разрыв соединения происходит в основном за счет разрыва соединения "клей—металлический стержень". Следует отметить, что на кривой рис. 4 наблюдается участок спада усилия на отрыв, соответствующий обработке структуры в течение 10 мин. Очевидно, в процессе воздействия атомарного водорода на пленку меди протекают несколько конкурирующих процессов. То есть кроме процесса восстановления пленки, что наблюдается визуально, происходит еще процесс уплотнения пленки, уменьшения ее пористости, процесс улучшения адгезии пленки к кристаллу, что следует из графика, но также и процесс, уменьшающий усилие отрыва.

Для объяснения зафиксированного явления можно предложить качественную модель взаимодействия атомарного водорода с медной пленкой. Пленка меди (сама медная пленка и окисный слой) до взаимодействия с атомарным водородом достаточно пористая. При отрыве происходит разрыв и расслоение окисного слоя пленки, при этом усилие на отрыв, приведенное на единицу площади отрыва, составляет приблизительно  $86 \text{ г/мм}^2$ . Обработка образцов в среде атомарного водорода приводит к увеличению усилия отрыва более чем в 4 раза (см. рис. 4). При этом увеличение усилия на отрыв на начальном этапе можно связать с восстановлением окисной пленки согласно реакции [8, с. 203]:



Кроме процесса восстановления еще протекает процесс диссипации энергии рекомбинации атомов водорода на поверхности пленки, приводящий к уплотнению пленки, а значит и к увеличению адгезии и когезии пленки. Так, при проведении эксперимента был зафиксирован разогрев кристаллов до температуры порядка  $60^\circ\text{C}$ .

Одновременно с отмеченными процессами протекает процесс, приводящий к уменьшению усилия отрыва. Очевидно, таким процессом может быть процесс диффузии водорода в объем меди, а также к границе раздела "медь—полупроводник". Согласно [9, с. 233], водород растворяется в большинстве металлов, занимая при этом междоузлие в решетке кристалла. При этом растворение водорода вызывает расширение решетки металла. Каждый внедренный примесный атом водорода вызывает сдвиг атомов металла из их равновесных положений, а возникающие перекручивания кристаллической решетки приводят к целому ряду изменений физических свойств металлов.

Таким образом, уменьшение усилия отрыва можно связать с наличием водорода в медной пленке. Очевидно, что с увеличением длительности влияния атомарного водорода на структуры преобладающими можно считать процессы восстановления, согласно (1), а также процессы, сопровождающие диссипацию энергии рекомбинации атомов водорода. Это приводит к переносу частиц и протеканию процессов упорядочения/разупорядочения структуры медной пленки, что сопровождается в общем случае увеличением когезионных и адгезионных свойств пленки меди (рис. 4,  $t > 15$  мин).



## Выводы

Атомарный водород — весьма активная газовая среда, приводящая к протеканию целого ряда процессов на поверхности твердого тела, в том числе пленок. При проведении экспериментальных исследований выявлены особенности взаимодействия атомарного водорода с тонкими пленками меди.

Показано, что пленка меди, достаточно пористая и имеющая слой окисла в начале эксперимента, под воздействием атомарного водорода претерпевает очистку и восстановление окисного слоя согласно химической реакции (1).

Диссипация энергии рекомбинации атомарного водорода в молекулярный приводит к небольшому разогреву кристалла (температура зависит от подложки, на которой лежит кристалл). При этом инициируется протекание процессов упорядочения/разупорядочения структуры медной пленки, сопровождаемое увеличением когезионных и адгезионных свойств пленки меди. Так, обработка свыше 15 мин приводит к увеличению усилия отрыва примерно в 5 раз.

Процессом, конкурирующим с процессами улучшения адгезионных и когезионных свойств пленок меди, можно считать процесс наводороживания пленки. Однако при обработке структуры свыше 15 мин преобладающими можно считать процессы, улучшающие когезионные и адгезионные свойства пленок меди.

Таким образом, показана возможность низкотемпературной модификации в среде атомарного водорода свойств медных пленок, являющихся основой для создания медной металлизации.

## ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Pat. 6423201 USA. Method of improving the adhesion of copper / Mandrekar Tushar.— 23.07 2002.
2. Pat. 6171661 USA. Deposition of copper with increased adhesion / Zheng Bo, Chen Ling, Mak Alfred, Chang Mei.— 09.01 2001.
3. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел.— К.: Наукова думка, 1973.
4. Matyushin V. M., Martynyuk R. V. Influence of defect generation on low-temperature diffusion on Au in Ge under the influence of atomic hydrogen // Functional materials.— 2001.— Vol. 8, N 2.— P. 401—403.
5. Матюшин В. М. Вплив атомарного водню на процеси масопереносу з тонких металевих плівок в системах з обмеженою розчинністю / Автореф. дис. ... докт. фіз.-мат. наук.— Харківський Фізико-технічний інститут.— 2004.
6. Матюшин В. М. Низкотемпературная диффузия индия в германии, стимулированная атомарным водородом // ФТП.— 2001.— Т. 35, вып. 3.— С. 301—304.
7. Волькенштейн Ф. Ф., Горбань А. Н., Соколов В. А. Радиалорекомбинационная люминесценция полупроводников.— М.: Наука, 1976.
8. Глинка Н. Л. Общая химия.— Л.: Химия, 1982.
9. Водород в металлах. Т. 1 // Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькея.— М.: Мир, 1978.

## НОВЫЕ КНИГИ

**Урличич Ю. М., Данилин Н. С., Белослудцев С. А. Многоплановые инженерно-физические исследования электронной компонентной базы для космоса (МИФИ ЭКБ).— М.: МАКСПресс, 2005.— 200 с.**

В монографии впервые в Российской Федерации представлена информация о современных методах и инструментальных средствах физико-технологического анализа космической электронной компонентной базы.

Материалы отражают мировой уровень космической индустрии и получены в результате выполнения совместных проектов РосКосмоса (ФГУП «Российский НИИ космического приборостроения») и Европейского космического агентства в течение 1993—2005 гг., включая программы Европейского сообщества (ЕС) — Тасис (Takis), фирм Великобритании — IGG, Spur, Испании — Tecnologica и Германии — Astrium.

Материал монографии будет полезен для разработчиков и испытателей аппаратуры космического приборостроения, аспирантов ВУЗов данного профиля, сотрудников ракетно-космической индустрии.



**Смольский С. М., Филиппов А. И. Три шага к профессии: наука, диссертация, педагогика.— Одесса: «Нептун-Технология», 2005.— 128 с.: ил. 4, табл. 1.**

Цена 3\$ (без стоимости доставки)

Авторы работы показывают, что выполнение любого научного исследования, подготовку научных статей, отчетов и написание диссертации следует производить в определенной логической последовательности действий, которую можно назвать алгоритмом научного исследования. При этом указывается не только то, что следует сделать, но и как, какими средствами. Авторы указывают пути приобретения мастерства и в педагогической деятельности, реализующейся на грани знаний и искусства.

Книга предназначена, в основном, для молодых исследователей, соискателей ученых степеней магистра и кандидата наук и начинающих педагогов вузов.

Справки по e-mail: tkea@odessa.net и по тел. (048) 728-18-50.

