

тотної поліамплітудної дії. На низці прикладів обґрунтованість запропонованої концепції підтверджена як з математичної, так і з фізичної точки зору.

**Ключові слова:** Нелінійні інерційні ланцюги і системи, концепція керованого динамічного насичення, функціональні ряди Вольтерри – Гаусса, узагальнена миттєва динамічна характеристика, усталений відгук, багаточастотна поліамплітудна дія.

Gulin S. P., Gulin A. S., Dmitrenko V. P., Piza D. M.

CONCEPT OF CONTROLLED DYNAMIC SATURATION FOR MODELING MULTIFREQUENCY STEADY STATE MODES OF MICROELECTRONIC COMPONENTS, STRUCTURES AND DEVICES

The authors propose the concept of controlled dynamic saturation based on the body of mathematics of Volterra – Gauss functional series and dynamic saturation functions, which realizes a generalized approach to investigation and modeling of microelectronic nonlinear inertial circuits and systems in conditions of multifrequency polyamplitude influence. A number of examples prove validity of the proposed concept from both mathematical and physical standpoint.

**Key words:** nonlinear inertial circuits and systems, concept of controlled dynamic saturation, Volterra – Gauss functional series, generalized instantaneous dynamic characteristic, steady-state response, multifrequency polyamplitude influence.

УДК 621.3.049

Жавжаров Є. Л.<sup>1</sup>, Матюшин В. М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Канд. фіз.-мат. наук, доцент Запорізького національного технічного університету  
<sup>2</sup>Д-р фіз.-мат. наук, професор Запорізького національного технічного університету

## ВПЛИВ АТОМАРНОГО ВОДНЮ НА СТРУКТУРИ МЕТАЛ – НАПІВПРОВІДНИК. АДГЕЗІЯ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК

Досліджено вплив атомарного водню на зміну властивостей тонкоплівкових структур Cu-Si. Структури на основі тонких (20–500 нм) плівок міді піддавалися дії атомарного водню при концентраціях  $10^{14}$ – $10^{19}$  м<sup>-3</sup>. Показано, що при такій взаємодії відбувається низькотемпературне відновлення оксиду міді, підвищуються адгезія та когезія плівок міді до підкладок Si.

**Ключові слова:** тонкі плівки, напівпровідник, кремній, атомарний водень, рекомбінація, адгезія, дифузія.

### ВСТУП

Однією з проблем, що існують в тонкоплівковій технології мікро- та наноелектроніки, є адгезія плівок. Найпростішим способом збільшення адгезії є очищення поверхні підкладок від забруднюючих домішок. Адгезія підсилюється, якщо при контакті утворюється хімічний зв'язок або відбувається взаємна дифузія матеріалів.

Для досягнення високої адгезії застосовують різні методи, наприклад, між підкладкою і плівкою наносять спеціальні шари, що мають високий потенціал взаємодії як з підкладкою, так і з плівкою [1]. У якості підшарів в кремнієвій технології найчастіше використовують титан, хром і ванадій. У роботі [2] для підвищення адгезії плівок нікелю до кремнію запропоновано метод акустичної стимуляції, що дозволило збільшити адгезію на третину порівняно із стандартним методом осадження з газової фази. Для підвищення адгезії плівок використовують відпал, що ініціює дифузійні процеси на межі розділу [3], а також складні багатостадійні процеси [4], необхідні для

зміни та поліпшення їх фізичних, електричних та електрофізичних параметрів. Використання відпалу, дії частинок високих енергій [5] може супроводжуватися виникненням ряду негативних явищ, таких як перерозподіл вже введеної домішки в сусідніх ділянках, дифузія фонових домішок на велику глибину, виникнення і зростання паразитних плівок, виникнення значних механічних напруг на гетеромежі. При використанні частинок високих енергій у приповерхневих шарах може виникати і залишатися значна кількість дефектів.

Тому актуальним є створення альтернативних технологій підвищення адгезії плівок широкого кола металів до напівпровідникових підкладок.

Одним з перспективних напрямів, що дозволяють проводити цілеспрямовану зміну властивостей поверхні, є дія на неї активних газових часток, зокрема атомарного водню. Поверхня, будучи центром рекомбінації атомарного в молекулярний водень, виявляється під дією енергії, що виділяється при цьому

© Жавжаров Є. Л., Матюшин В. М., 2010

(4,48 eV на 1 акт рекомбінації) [6]. У ряді робіт показано, що ця взаємодія супроводжується такими ефектами як дифузія атомів плівки в підкладку [7], розпилення атомів плівки [8], хімічна реакція [9] і таке інше. На цій підставі видається можливим збільшення адгезії тонких плівок під дією атомарного водню.

Метою роботи є створення нової технології отримання тонкопліткових структур для мікро- та наноелектроніки з підвищеною адгезією плівки до підкладки за допомогою водневої обробки.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення структур Cu-Si використовувалася *n*-кремній з питомим опором  $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , щільністю дислокацій  $10^2 \text{ см}^{-2}$ , орієнтацією (111). Хімічно полірована поверхня кристалів кремнію була покрита шаром природного оксиду. Кремній очищувався шляхом знежирення в  $\text{CCl}_4$  з подальшим промиванням деіонізованою водою. Плівка міді наносилася на кристали кремнію термічним випаровуванням у вакуумі при температурі підкладки 373 К, товщина плівки складала  $\sim 500 \text{ нм}$ , а також при температурах підкладки, близьких до кімнатної, товщина плівок складала  $\sim 20 \text{ нм}$ .

Атомарний водень утворювався шляхом дисоціації молекулярного водню в плазмі, утвореній високочастотним розрядом. Молекулярний водень виділявся з водного розчину КОН (20%) шляхом електролізу при щільності струму  $0,01 \text{ А/см}^2$ . Далі водень пропускався через форбалон для уловлювання крапель КОН, осушений стовпчик, заповнений силікагелем, і надходив до робочої камери. Концентрація атомів водню вимірювалася калориметричним способом і складала близько  $10^{19} \text{ м}^{-3}$  при тиску в робочій камері 20 Па.

Досліджувані структури розміщувалися на відстані 25 см від області розряду, що дозволило виключити потрапляння радикалів гідроксилу та іонів водню [10]. Час впливу атомарного водню на структури варіювався від 2 до 20 хв.

Зміни властивостей плівок міді досліджувалися декількома способами. Проводився візуальний контроль зміни морфології поверхні плівки в процесі її обробки атомарним воднем через мікроскоп Биолам-М та наступним фіксуванням змін шляхом фотографування. Також проводилася оцінка зміни величини адгезії мідних плівок шляхом проведення вимірів зусилля відриву мідної плівки після обробки структури в середовищі атомарного водню. За допомогою швидковисихаючого клею на основі ціанакрилату створювалося клейове з'єднання металевого стрижня діаметром

0,5 мм з поверхнею зразка, після чого вимірювалося зусилля відриву такої системи. Місце відриву стрижня фотографувалося через мікроскоп з метою контролю адгезійних і когезійних властивостей такої системи.

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження показали, що під дією атомарного водню вже після 2 хвилин обробки структури в середовищі атомарного водню інтенсивно починають протікати процеси очищення поверхні кристала і відновлення окисної плівки міді. Процес відновлення досить інтенсивно протікає вже після 5 хвилин обробки, а після 20 хвилин оксидний шар практично повністю зникає. Дослідження залежності зусилля відриву клейового з'єднання (металевого стрижня до плівки міді) від часу обробки показало, що відрив з'єднання може відбуватися різними шляхами. Процес відриву клейового з'єднання може протікати за такими напрямками: відрив плівки міді від кристала, що характеризує адгезію Cu до кристала (площа кремнію  $S_{\text{Si}}$ ); відрив чи розшарування плівки міді, що характеризує когезійні властивості плівки (частина плівки міді в місці відриву  $S_{\text{Cu}}$ ); відрив клею, що характеризує адгезійні властивості клею ( $S_{\text{kl}}$ ) та міцність самого клею.

На рис. 1 представлено графік залежності площі відриву для кожного з компонентів (тобто  $S_{\text{Si}}$ ,  $S_{\text{Cu}}$ ,  $S_{\text{kl}}$ ) від часу обробки.

З графіку видно, що на початковому етапі дослідження (час обробки  $t < 10 \text{ хв}$ ) розрив з'єднання відбувається в основному за рахунок розшарування плівки міді. При подальшій обробці ( $t_{\text{обробки}} > 7 \text{ хв}$ ) спостерігається відрив плівки від кремнію, але із збільшенням часу обробки структури площа розриву по компонентах Cu-Cu й Cu-Si( $\text{SiO}_2$ ) прагне до нуля,

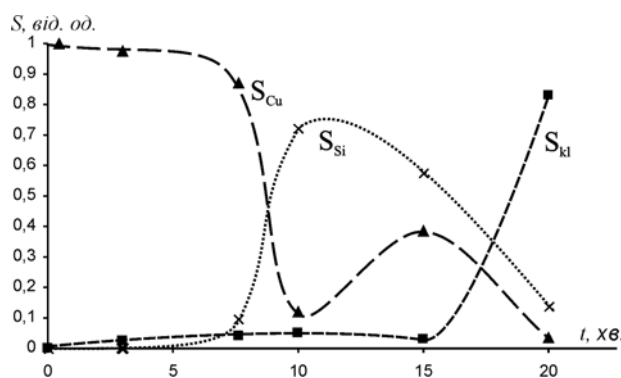


Рис. 1. Зміна характеру відриву від часу обробки атомарним воднем

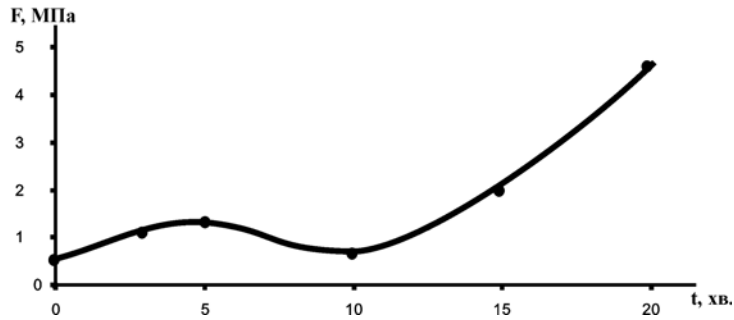


Рис. 2. Залежність зусилля відриву металевого стрижня від часу обробки структури «метал – напівпровідник»

а сам розрив відбувається переважно за рахунок клею. Тобто, найслабшим компонентом на момент обробки ~20 хвилин є клейове з'єднання.

Підрахунок площі відриву, а також експериментальні дані про масу вантажу, необхідного для розриву з'єднання, дозволило побудувати залежність зусилля відриву від часу обробки структури в середовищі атомарного водню з урахуванням площі відриву. На рис. 2 представлена усереднена для серії кристалів залежність зусилля відриву від часу обробки.

Як видно з рисунку, обробка плівки в середовищі атомарного водню приводить до збільшення зусилля відриву. При співвіднесенні графіків, представлених на рис. 1 і 2, можна відмітити, що зі збільшенням часу обробки в середовищі атомарного водню відбувається збільшення зусилля відриву. Таке явище пов'язується зі збільшенням адгезії плівки до кристала, а також збільшенням когезійних властивостей плівки, оскільки при тривалій обробці (понад 15 хв) розрив з'єднання відбувається переважно за рахунок розриву з'єднання «клей – металевий стрижень».

Зазначимо, що на залежності зусилля відриву від часу обробки (рис. 2) спостерігається ділянка спаду, яка відповідає часу обробки структури ~10 хв. Цьому часу відповідає стан, коли відрив відбувається переважно за межею поділу плівка – кремній. Враховуючи результати проведених раніше досліджень [11], відповідальним за це можна вважати процес накопичення водню на межі поділу «плівка – підкладка». Підтвердженням цього факту є графік залежності зусилля відриву плівок міді від часу обробки при менших концентраціях атомарного водню (рис. 3).

В цьому випадку, так само як і для залежності рис. 3, відбувається загальне збільшення адгезії, однак не спостерігається ділянки спаду. Обробка атомарним воднем плівок, отриманих при різних швидкостях наплення, приводить до зміни адгезії вихідної плівки до підкладки.

Згідно з [8], під дією атомарного водню можуть ініціюватися процеси дифузії атомів металу в матеріал підкладки. Отже, можна припустити, що і в даному випадку зміна властивостей контакту може бути обумовлена процесами масоперенесення атомів в приповерхневих шарах. Для дослідження цього питання було проведено визначення складу поверхні та мікропрофілювання гетероструктури методом Оже-спектроскопії. Під час профілювання поверхня травилася іонами аргону зі швидкістю ~0,5 нм/хв.

Досліджувалися декілька зразків гетероструктур Cu-Si: контрольна гетероструктура, оброблена на протязі 10 хвилин та 40 хвилин. Товщина плівки складала ~20 нм. З розподілу за глибиною складу контрольного зразку, представленого на рис. 4, можна бачити, що товщина плівки дійсно складає ~20 нм. Поверхня контрольної плівки містить забруднення у вигляді вуглецю та кисню. Оскільки концентрація кисню за глибиною спадає майже до нуля, то кисень може входити

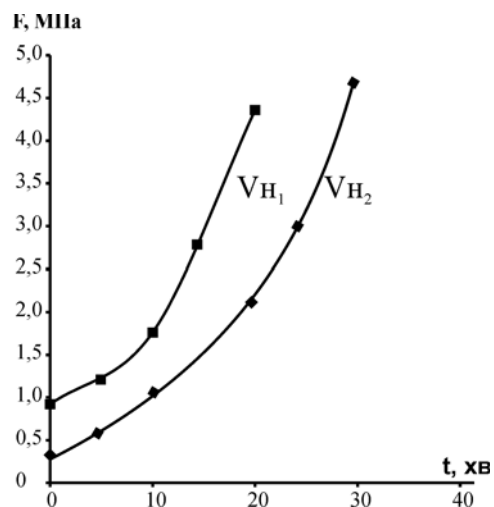


Рис. 3. Залежність зусилля відриву від часу обробки плівок Cu при  $C_n \approx 10^{18} \text{ м}^{-3}$ , отриманих при різних швидкостях наплення  $V_n$  ( $V_{n1} > V_{n2}$ )

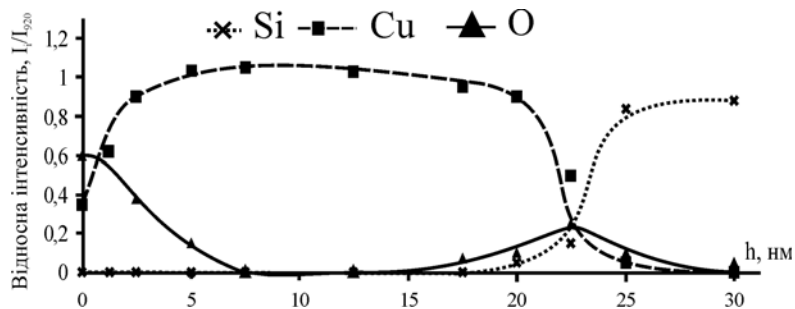


Рис. 4. Домішковий склад приповерхневих шарів контрольного зразка Cu-Si

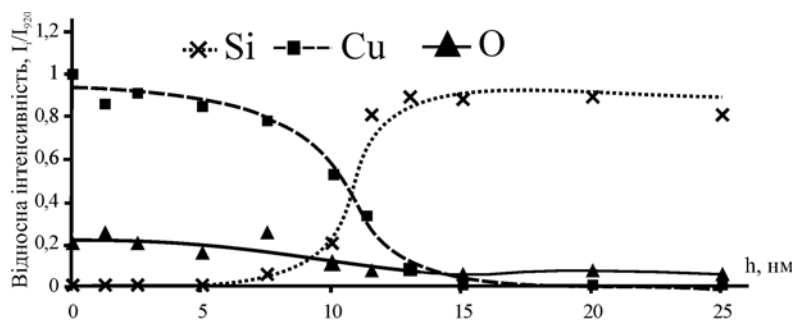


Рис. 5. Домішковий склад поверхневих шарів зразка Cu-Si, обробленого в Н на протязі 40 хв

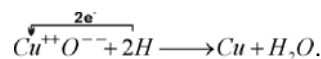
до складу окислу мідної плівки. На межі поділу металева плівка – напівпровідник спостерігається дещо збільшена концентрація кисню, що пов’язується з наявністю тонкого шару природного оксиду кремнію SiO<sub>2</sub>, який встиг утворитися при контакті з атмосферою.

При порівнянні профілів розподілу елементів в гетероструктурах Cu-Si контрольного (рис. 4) та обробленого в Н (рис. 5) зразків можна бачити, що обробка атомарним воднем приводить до зменшення товщини плівки, оскільки границя поділу спостерігається вже на глибині ~10 нм.

Крім того, на глибині більшій ніж у контрольного зразка спостерігається наявність міді, тобто можна казати про дифузію атомів міді в приповерхневі шари Si. Це пояснює зміну адгезії тонких металевих плівок до напівпровідникових підкладок під дією атомарного водню.

Для пояснення отриманих експериментальних залежностей можна запропонувати таку якісну модель взаємодії атомарного водню із структурами на основі тонких плівок Cu. Плівка міді (сама мідна плівка та, якщо є, окисний шар), отримана без додаткового нагріву підкладки, до взаємодії з атомарним воднем досить пухка і має невелику адгезію, зусилля відриву складає менше 1 МПа. Обробка зразків у середовищі атомарного водню приводить до збільшення зусилля

відриву. При цьому збільшення зусилля на відрив на початковому етапі можна пов’язати із збільшенням когезії плівки та відновленням окису відповідно до реакції [12]:



Одночасно з відновленням, за рахунок дисипації енергії рекомбінації атомів водню на поверхні плівки, протікає процес її ущільнення, що приводить до збільшення адгезії і когезії плівки. Так, при проведенні експерименту відбувається розігрів структур до температур ~330–350 К. На початкових стадіях обробки при концентраціях атомарного водню не менше  $\sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$  протікає конкуруючий для зазначених процесів процес, що приводить до зменшення зусилля відриву. Таким процесом є процес розчинення і дифузії водню в об’єм міді до межі розділу «мідь – підкладка». Відповідно до роботи [13], водень розчиняється в більшості металів, займаючи при цьому міжвузлове положення в ґратці. Крім того, внаслідок зрощення зерен, яке відбувається в напрямку від поверхні до підкладки, на межі плівка – підкладка може концентруватися певна кількість пор з воднем. Таким чином, зменшення зусилля відриву можна пов’язати з воднем в мідній плівці та на межі поділу мідь – кремній. Із збільшенням три-

валості дії атомарного водню на структури або при концентраціях  $< \sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$  домінуючими можна вважати процеси відновлення окису міді за умови його присутності, процес ущільнення мідної плівки під дією енергії рекомбінації та масоперенесення в приповерхневих шарах підкладки, що супроводжуються в загальному випадку збільшенням когезійних і адгезійних властивостей плівки міді ( $t > 15 \text{ хв}$ ).

## ВИСНОВКИ

Дослідження структур металевої плівки – підкладки показали, що дія атомарного водню приводить до модифікації не лише властивостей плівки, але і властивостей контакту металевої плівки – підкладки та властивостей кремнієвих підкладок, які входять до складу гетероструктур.

На поверхні металевих плівок за наявності оксиду відбуваються хімічні реакції відновлення окислів металів. Дисипація енергії рекомбінації атомарного водню в молекулярний приводить до:

– розігріву структури (температура залежить від підкладки, на якій розміщується кристал);

– протікання реакцій відновлення окису, очищення поверхні та процесу розпилення металевої плівки, що супроводжується збільшенням когезії плівок та зменшенням їх товщини;

– ініціалізації процесу масоперенесення в приповерхневих шарах підкладки, що приводить до збільшення адгезії плівок при їх обробці понад 15 хв (збільшення зусилля відриву в  $\sim 6$  разів).

Дисипація енергії рекомбінації стимулює розпилення плівки, перш за все на межах контакту, там, де плівка має меншу товщину. Одночасно з процесами, викликаними дисипацією енергії рекомбінації, виникає дифузія водню крізь металеву плівку та процес розчинення водню в об'ємі плівки.

Виявлені ефекти – ущільнення, підвищення адгезії – можуть бути основою для технології низькотемпературного нанесення тонких плівок з поліпшеними параметрами.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Верещака А. С.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А.С. Верещака, И. П. Третьяков // М.: Машиностроение, 1986. – С. 41.
2. *Муминов Р. А.* Акустостимулированная адгезия пленок никеля к кремнию / Р. А. Муминов, А. В. Каримов, Х. Х. Исмаилов, Б. И. Заверюхин // Поверхность. – 2000. – № 10. – С. 92.
3. *Наумов В. В.* Исследование влияния низкоэнергетической ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок / В. В. Наумов, В. Ф. Бочкарев, О. С. Трушин, А. А. Горячев, Э. Г. Хасанов, А. А. Лебедев, А. С. Куницын // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, вып. 8. – С. 92–97.

4. Пат. 6423201 США, МПК{7} С 23 С 28/02. Method of improving the adhesion of copper / Applied Materials, Inc., Mandrekar Tushar (US). – № 09/644968 ; заявл. 23.08.2000 ; опубл. 23.07.2002 ; НПК 205/186.
5. Пат. 9936955 США, МПК{6} H01L21/3205. Plasma annealing of substrates to improve adhesion / Chang Mei, Chen Ling, Liao Marvin, Littau Karl A, Smith David C, Chern Chyi, Tseng Jennifer, Applied Materials Inc. (US). – № 08/498990 ; заявл. 28.02.97 ; опубл. 22.02.99.
6. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности / К.Хауффе. – М.: Иностранная литература, 1962. – 320 с.
7. *Matyushin V. M.* Influence of defect generation on low-temperature diffusion on Au in Ge under the influence of atomic hydrogen / V. M. Matyushin, R. V. Martynyuk // Functional materials. – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 401–403
8. *Матюшин В. М.* Вплив атомарного водню на процеси масопереносу з тонких металевих плівок в системах з обмеженою розчинністю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра фіз.-мат. наук: спец. 01.04.13 «Фізика металів» / В. М. Матюшин. – Харків, 2004.
9. *Матюшин В. М.* Низкотемпературная диффузия индия в германии, стимулированная атомарным водородом / В. М. Матюшин // ФТП. – 2001. – Т. 35, В. 3. – С. 301–304.
10. *Волькенштейн Ф. Ф.* Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников / Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. – М.: Наука, 1976. – 278 стр.
11. *Жавжаров Е. Л.* Модифікація параметрів тонких плівок міді під дією атомарного водню / Е. Л. Жавжаров, Н. А. Антонченко, В. М. Матюшин // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2008. – Вип. 42. – С. 39–46.
12. *Глинка Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка // М.: Наука, 1982. – 720 с.
13. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькея. В 2 т. Т. 1. – М.: Мир, 1978. – 475 с.

Надійшла 22.01.2010  
Після доробки 19.02.2010

Жавжаров Е. Л., Матюшин В. М.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛ – ПОЛУПРОВОДНИК. АДГЕЗИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Исследовано влияние атомарного водорода на изменение свойств тонкопленочных структур Cu-Si. Структуры на основе тонких (20–500 нм) пленок меди подвергались действию атомарного водорода с концентрацией  $10^{14}–10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Показано, что при таком воздействии происходит низкотемпературное восстановление окиси меди, повышается адгезия и когезия пленок меди к подложкам Si.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, полупроводник, кремний, атомарный водород, рекомбинация, адгезия, диффузия.

Zhavzharov E. L., Matyushin V. M.

## THE INFLUENCE OF ATOMIC HYDROGEN ON METAL – SEMICONDUCTOR STRUCTURES. ADHESION OF THIN METAL FILMS

The influence of atomic hydrogen on the change of thin-film Cu-Si structures properties has been investigated. The structures based on thin (20–500 nm) films of copper were exposed to the action of atomic hydrogen of  $10^{14}–10^{19} \text{ м}^{-3}$  concentration. It is shown that under such action low-temperature recovery of copper oxide takes place, adhesion and cohesion of copper films to silicon substrate increases.

**Key words:** thin films, semiconductor, silicon, atomic hydrogen, recombination, adhesion, diffusion.