

УДК 542.943:548.75:546.56'821

ИК–СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ТЕРМООКСИДИРОВАННЫХ СЛОЕВ Cu-Ti НА КРЕМНИИ

© 2003 г. Л.А. Малевская, Е.С. Логачева, Д.М. Прибытков, С.И. Карпов

Воронежский государственный университет

Методом ИК-спектроскопии изучен состав пленок Cu-Ti на монокристаллическом эпитаксиальном кремнии. Результаты исследования подтверждают данные рентгенофазового анализа, проведенного ранее. Также показано наличие связей С-О в пленке Cu-Ti, которые не были определены методом РФА. Присутствие связей С-О в пленке указывает на несовершенство метода приготовления и хранения пленок Cu-Ti. Показана важность применения метода ИК-спектроскопии в изучении состава пленок Cu-Ti.

ВВЕДЕНИЕ

ИК–спектроскопия – один из наиболее плодотворных современных физических методов исследования строения молекул – все более широко применяется не только в органической, но и в неорганической химии. ИК–спектроскопия не позволяет провести полный анализ сложных гетерогенных систем, однако этот метод очень полезен в неорганическом анализе, особенно если его сочетать с эмиссионным анализом и рентгенографическим исследованием.

В настоящее время алюминиевая металлоразводка в технологии интегральных схем (ИС) заменяется на медную, поэтому все работы, связанные с исследованием термоокисидирования тонких пленок меди и сплавов на ее основе, являются перспективными. В работе [1] была изучена кинетика окисления пленок Cu-Ti с различным содержанием титана в широком диапазоне температур. Показано, что титан существенно повышает температуру окисления меди. В качестве основного метода исследования состава пленок после окисления использовали рентгенофазовый анализ (РФА). При анализе результатов кинетических исследований и РФА возникли некоторые проблемы с идентификацией оксидов меди и титана. В связи с этим представляется интересным использование ИК – спектроскопии для решения этой проблемы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). Высокосовершенная по-

верхность подложки необходима для получения качественных тонкопленочных планарных структур *Cu-Ti*, что позволяет использовать тонкие оптические методы для изучения различных процессов, протекающих в ходе физико-химических модификаций исходных материалов.

Нанесение пленок твердых растворов медь-титан осуществляли на модернизированной установке УВН-2 с помощью магнетронного напыления из композиционной мишени. Перед напылением вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $3 \cdot 10^{-4}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 0,25 Па. Толщина исходных металлических пленок задавалась током разряда и временем напыления. Скорость осаждения составляла от 0,5 до 0,8 нм/с в зависимости от соотношения меди и титана на составной мишени. Затем для всех образцов исследовали количественный состав пленок с помощью микрорентгеновского анализа, при этом погрешность определения состава не превышала 0,1 ат.%. В настоящей работе были получены и изучены пленки следующего состава: 19,21 ат. % Cu – 80,79 ат. % Ti; 21,61 ат. % Cu – 78,39 ат. % Ti; 29,46 ат. % Cu – 70,54 ат. % Ti; 63,95 ат. % Cu – 36,05 ат. % Ti; 78,98 ат. % Cu – 20,02 ат. % Ti.

Окисидирование тонких пленок титан–медь проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в кислороде при атмосферном давлении. Температурно-временные интервалы выбирали таким образом, чтобы пленки имели интерференционную окраску, которые составили 150 – 400° С, 5 – 60 мин, соответственно. Термообработку при T=400° С и давлении кислорода P=0,6 Па осуществляли в установке вакуумного отжига, в которой в качестве источника на-

грева использовали фотонное излучение галогеновых ламп.

Толщину слоев, полученных напылением, определяли по ступенькам и сколам с помощью оптического микроинтерферометра МИИ-4. Структуру и фазовый состав пленок изучали рентгеновской дифракцией на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α , $\lambda=0,154178$ нм) [1].

Спектры в данной работе снимались на инфракрасном фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ, который предназначен для регистрации спектров поглощения или пропускания жидких, твердых и газообразных веществ в средней ИК-области, т.е. в диапазоне $500 \dots 4500$ cm^{-1} .

При использовании специальных приставок спектрометр может быть использован для регистрации спектров диффузного и зеркального отражения, нарушенного полного внутреннего отражения и спектров поверхностного поглощения в инфракрасной области. Очень тонкие покрытия на гладких металлических подложках кремния можно исследовать за счет отражения излучения от металлической поверхности, помещая образец в обычную приставку зеркального отражения. Пленки, толщина которых значительно меньше, чем длина волны излучения, не дают спектров поглощения, если излучение направлено перпендикулярно металлической поверхности; это обусловлено возникновением стоячей электромагнитной волны с узловой точкой вблизи отражающей поверхности. Молекулы в узловой точке не взаимодействуют с излучением. Используя скольльзящее падение и многократное отражение, можно получать ИК-спектры монослоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие пленки *Cu-Ti* получали методом магнетронного осаждения на эпитаксиальный кремний, непрозрачный для ИК-излучения, поэтому исследование данных образцов проводили на спектрометре марки ИНФРАЛЮМ ФТ-02, работающем в режиме отражения. На рис. 1 представлен ИК-спектр отражения кремния марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см.

Пленки *Cu-Ti* с процентным содержанием меди от 20 до 80 % отжигали в течение 60 мин при 400°C в установке вакуумного отжига при воздействии фотонного излучения. ИК-спектры этих образцов представлены на рис.2.

Для сравнения с вакуумным отжигом были проведены ИК-спектроскопические исследования пленок *Cu-Ti* того же состава, окисленных в потоке кислорода при атмосферном давлении в печи резистивного нагрева при температуре 360°C в течение 60 мин, рис. 3.

Как известно из литературных данных [2, 3, 4] полосы поглощения, соответствующие связям *Me-O* для титана и меди, лежат в коротковолновой области ИК-спектра, поэтому нами было проведено исследование ИК-спектров в области волновых чисел от 250 до 450 cm^{-1} . После окисления пленки *Cu-Ti* на монокристаллическом кремнии в печи резистивного нагрева в потоке O_2 при атмосферном давлении, времени окисления 60 мин, температуре 400°C , в ИК-спектре (рис. 4) обнаруживаются полосы поглощения 417 , 519 , 672 cm^{-1} , которых нет в ИК-спектре кремниевой подложки и которые соответствуют связи *Ti-O* в рутиле (420 , 460 , 550 , 650 cm^{-1}) (рис. 5) [3, 4]. Анализируя ИК-

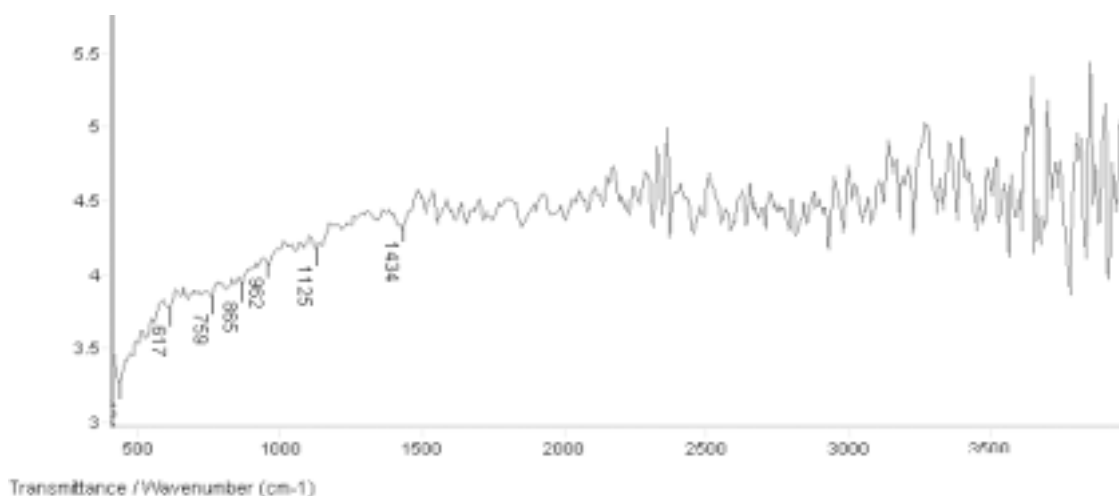


Рис. 1. ИК-спектр отражения кремния марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см

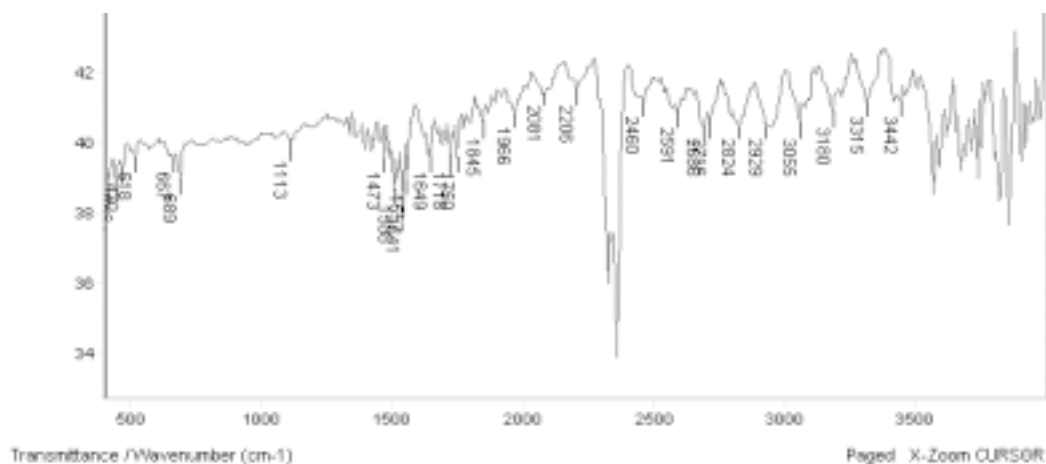


Рис. 2. ИК-спектр тонких пленок Cu-Ti после вакуумного отжига в течении 60 минут при 400 °С

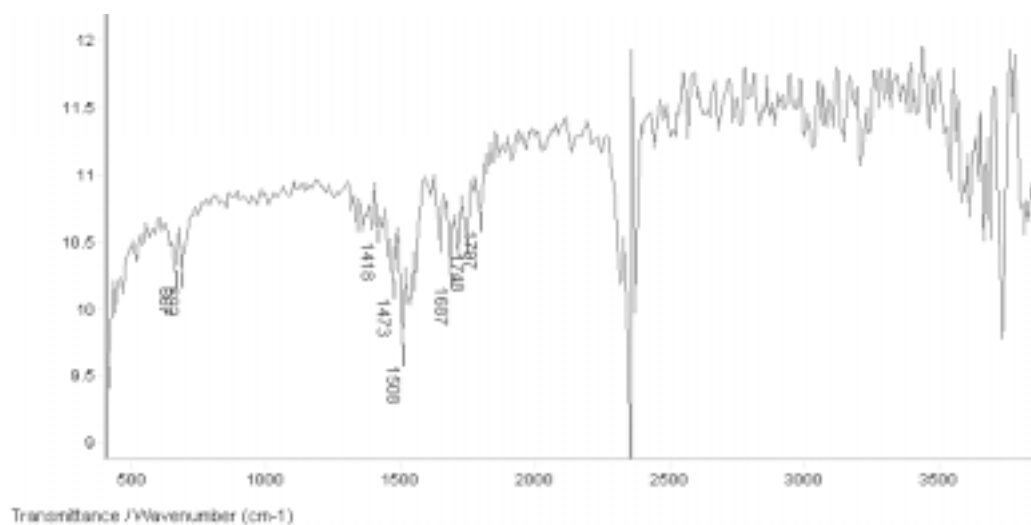


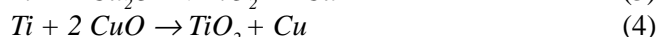
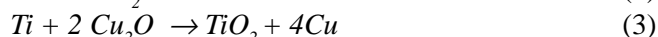
Рис. 3. ИК-спектр пленок Cu-Ti, окисленных в потоке кислорода при атмосферном давлении в печи резистивного нагрева в течении 60 минут при 360 °С

спектр для Cu_2O , представленный на рис. 6 [5], можно полосу поглощения 672 см^{-1} в спектре исследуемого образца отнести к колебаниям связи $Cu-O$. Таким образом, ИК-спектроскопические исследования позволили обнаружить в пленке $Cu-Ti$, обработанной в потоке кислорода при атмосферном давлении, полосы поглощения, соответствующие TiO_2 (рутилу) и Cu_2O . В них также для всех процентных концентраций меди в пленке титана обнаружена полоса в области 2337 см^{-1} , принадлежащая CO_2 .

Полученные данные ИК-спектроскопических исследований мы можем сравнить с результатами рентгенографического анализа тех же образцов, представленных в таблице 1. Пленки $Cu-Ti$ после термообработки в потоке кислорода содержат оксиды титана: $\beta-TiO$, Ti_3O_9 , Ti_2O_3 . Известно [6], что при температуре 400°C титан окисляется до низших оксидов Ti_2O и TiO и только при температуре 600°C образуется оксид титана в структуре рутила TiO_2 . Добавление в пленки титана меди до 60

ат. % ускоряет процесс окисления титана, и уже при температуре до 400°C формируются оксиды титана в высших степенях окисления.

Данные ИК-спектроскопических и рентгенофазовых исследований позволяют предположить, что при окислении пленок медь-титан имеют место следующие процессы:



Таким образом, образующиеся сначала оксиды меди отдают свой кислород титану, благодаря чему становится возможным окисление титана при более низкой температуре, чем если бы окислялся чистый титан.

Методом РФА в пленках $Cu-Ti$ после термического отжига TiO_2 нами не был обнаружен, но ИК-спектры этих пленок содержат полосы поглощения, соответствующие рутилу, что подтверждает представленный нами механизм протекания окисления.

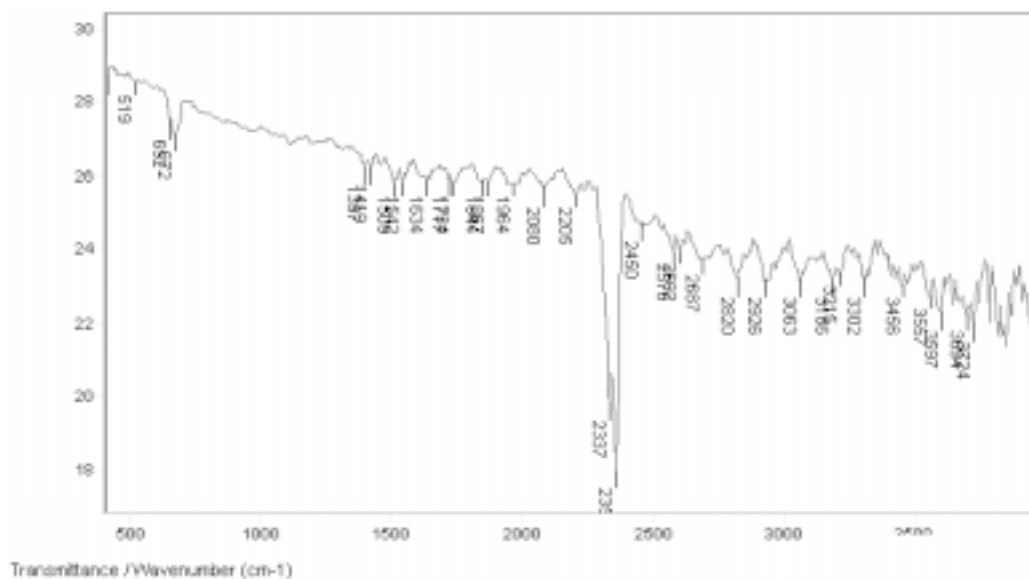


Рис. 4. ИК-спектр пленок Cu-Ti, окисленных в потоке кислорода при атмосферном давлении в печи резистивного нагрева в течении 60 минут при 400 °С

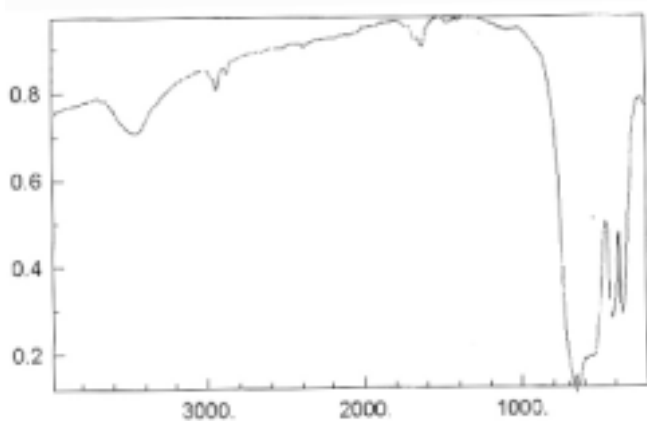


Рис. 5. ИК-спектр рутила (TiO₂)

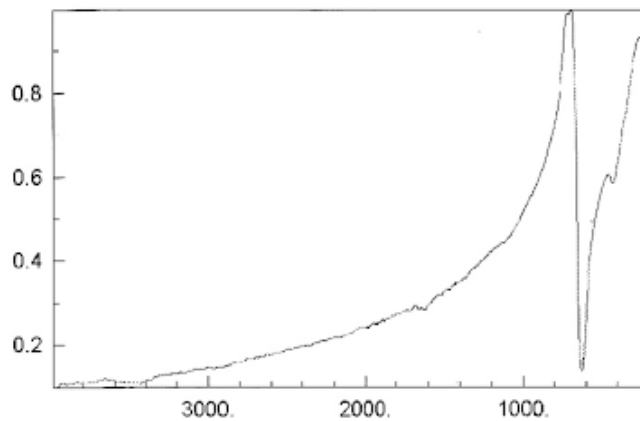


Рис. 6. ИК-спектр Cu₂O

Таблица 1.

Пленки Ti-Cu на кремнии. Результаты РФА (до и после термического окисления пленок в кислороде при атмосферном давлении)

Номера образцов	Состав исследуемых пленок, ат. %Cu	Обнаруженные фазы			
		До окисления	После термического окисления		
			150 °С	250 °С	400 °С
1	19,21	Ti, аморфная фаза титана	Ti, β-TiO, аморфная фаза титана	Ti, β-TiO, аморфная фаза титана	Ti ₅ O ₉ , Cu ₃ Ti, Ti, β-TiO, CuTi ₂
2	21,61	Cu ₃ Ti, аморфная фаза титана	β-TiO, аморфная фаза титана	—	β-TiO, CuTi ₂
3	29,46	Cu ₃ Ti, аморфная фаза титана	аморфная фаза титана	аморфная фаза титана	аморфная фаза титана, Cu ₃ Ti, β-TiO, Ti ₅ O ₉
4	63,95	Мелкодисперсная медь	Мелкодисперсная медь, Cu ₃ Ti, Ti ₅ O ₉	Мелкодисперсная медь, Cu ₃ Ti, Ti ₅ O ₉	Мелкодисперсная медь, Cu ₃ Ti, Ti ₅ O ₉ , Ti ₂ O ₃
5	79,98	Мелкодисперсная медь	Мелкодисперсная медь	Мелкодисперсная медь, Cu ₃ Ti, Ti ₅ O ₉	—

Наличие в спектрах полосы, соответствующей CO₂, связано с методикой нанесения пленок магнетронным способом, который допускает попадание частичек масла диффузионного насоса в

область напыления пленок. В дальнейших работах следует учесть попадание масла и усовершенствовать методику нанесения пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ИК–спектрах пленок *Cu–Ti* после термического отжига при температуре 350° С в потоке кислорода обнаружены полосы, соответствующие оксиду титана в структуре рутила TiO_2 (417, 519 cm^{-1}), и Cu_2O (672 cm^{-1}). Эти данные подтвердили модель окисления пленок *Cu–Ti* и механизм влияния титана на кинетику окисления меди, предложенную ранее [1].

Таким образом, данная работа показала возможность использования метода ИК–спектроскопии на отражение для исследования системы *Cu –Ti*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малевская Л. А., Прибытков Д. М., Долгополова Э. А.* Термическое окисление тонких пленок медь-титан // Конденсированные среды и межфазные границы, 2001 г, т.3, № 4, с. 388-390.
2. *Spitzer W.G., Miller R.C., Kleinman D.A. at all.* Far Infrared Dielectric Dispersion in $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ and TiO_2 // P. 1710-1721.
3. *Smith A.L.* The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra in Carver, C.D., editor, The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Edition, The Coblenz Society: Kirkwood, MO, 1982, pp 1-24. A PDF file of this article is available (reproduced with permission of the Coblenz Society).
4. *D. E. Gray*, ed., American Institute of Physics Handbook, Third Edition, McGraw Hill: New York, 1972.
5. *Chase, M. W., Jr.*, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.
6. *Логачева В.А., Назаренко И.Н., Якимова Ю.Ю.* Окисление пленок титана в структуре $Si/SiO_2/Ti$ // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 203 –206.