

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Cu-N

Е.Е. Шманай, Е.Д. Мицкевич, Ю.А. Федотова, И.А. Зур, А.А. Харченко

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Бобруйская 11, Минск 220030, Беларусь, ouik9970@gmail.com, fcfvvv12@gmail.com,  
julia@hep.by, zur.ilya01@gmail.com, xaatm@mail.ru

Исследована взаимосвязь фазового и химического состава покрытий в системе Cu-N, а также их электросопротивление в зависимости от режимов осаждения (время напыления  $t_{\text{напыл}}$  и проток азота  $\Gamma(\text{N}_2)$ ). Покрытия синтезированы методом импульсного магнетронного распыления на подложки монокристаллического кремния. Рентгеноструктурный анализ подтвердил формирование кубической фазы  $\text{Cu}_3\text{N}$  с линейными размерами зерен от 15 до 19 нм; увеличение доли азота и времени напыления привело к увеличению постоянной решетки от 0.3808 до 0.3841 нм и микронапряжений от 0.0014 до  $0.0022 \cdot 10^{-4}$ . Элементный анализ показал повышение содержания азота на 3.5% при его максимальном протоке, но снижение на 10% с увеличением времени напыления. Удельное электросопротивление покрытий, измеренное в продольной геометрии, увеличивается от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  Ом·м при увеличении протока азота.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ; элементный состав; морфология; электросопротивление, нитрид меди; магнетронное распыление.

## STRUCTURAL PHASE COMPOSITION AND ELECTRICAL RESISTANCE OF COATINGS IN THE Cu-N SYSTEM

Y. Shmanay, Y. Mitskevich, J. Fedotova, I. Zur, A. Kharchanka

Institute of Nuclear Problems, Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus, ouik9970@gmail.com, fcfvvv12@gmail.com,  
julia@hep.by, zur.ilya01@gmail.com, xaatm@mail.ru

The present study investigates the relationship between the phase and chemical composition of coatings in the Cu-N system, as well as their electrical resistance depending on the deposition modes (i.e. sputtering time and nitrogen flow rate). The synthesis of the coatings was accomplished through the utilisation of pulsed magnetron sputtering on single-crystal silicon substrates. X-ray structural analysis confirmed the formation of a cubic  $\text{Cu}_3\text{N}$  phase, with grain sizes ranging from 15 to 19 nm. An increase in the nitrogen content and deposition time led to an increase in the lattice constant from 0.3808 to 0.3841 nm, and in microstresses from 0.0014 to  $0.0022 \cdot 10^{-4}$ . Elemental analysis demonstrated a 3.5% increase in nitrogen content at maximum flow, but a 10% decrease with increasing deposition time. The electrical resistance of the coatings, measured in longitudinal geometry, increases from  $1 \cdot 10^{-4}$  to  $1 \cdot 10^{-3}$  Ohm·m with increasing nitrogen flow.

**Keywords:** XRD, EDX, morphology; copper nitride; magnetron sputtering.

### Введение

Благодаря высокой электропроводности, термостабильности и устойчивости к электромиграции, медь и ее соединения широко применяется в микроэлектронике. Однако ее использование осложнено несовершенствами кристаллической структуры после электрохимического осаждения, коррозией (с образованием изолирующих оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и склонностью к диффузии в кремний и диэлектрики – например  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1], что приводит к образованию

глубоких ловушек в запрещенной зоне Si [2]. Для предотвращения загрязнения полупроводника применяются буферные слои (например, напыление вольфрама W или нитрида титана TiN в контактных колодцах) [3].

Нитрид меди  $\text{Cu}_3\text{N}$  рассматривается как перспективный материал для буферных слоев, благодаря сочетанию химической стабильности, совместимости структурных свойств с медью и контролируемыми электрофизическими характеристиками.

Кубическая кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{N}$  может способствовать улучшению текстуры осаждаемой меди и снижению дефектности на границе раздела, одновременно с этим, обеспечивая барьер для диффузии меди.

Целью данной работы является исследование структурно-фазового состава и удельного электросопротивления  $\text{Cu}_3\text{N}$  в зависимости от условий синтеза.

### Результаты и их обсуждение

Синтез покрытий производился методом магнетронного распыления с использованием импульсного источника: частота – 10 кГц; длительностью импульса – 10 мкс; ток магнетрона – 0.1 А; подложка – монокристаллический кремний  $\text{Si}_{\text{мн.кп.}}$  (100). Время синтеза  $t_{\text{напыл}}$  варьировалось от 5 до 70 минут. Коэффициент протока азота ( $\Gamma(\text{N}_2)$ ) составил 83 и 89%.

По результатам рентгенофазового исследования можно заключить, что в состав покрытия входит кубическая фаза нитрида меди  $\text{Cu}_3\text{N}$  (PDF #1010167) (рис. 1), которой соответствуют линии отражения на углах  $2\theta = 23.31^\circ, 33.19^\circ, 40.95^\circ, 47.65^\circ, 69.67^\circ, 84.11^\circ$  и  $88.79^\circ$ .

С увеличением  $t_{\text{напыл}}$  и  $\Gamma(\text{N}_2)$  возрастает постоянная решетки (a), что может быть связано с внедрением  $\text{N}_2$  в решетку  $\text{Cu}_3\text{N}$  (образование нестехиометрического  $\text{Cu}_{3-x}\text{N}_x$ ) и повышением микронапряжений ( $\varepsilon$ ), таблица 1. При  $\Gamma(\text{N}_2) = 89\%$ , усиливается интенсивность линий отражения (100) и также появляется линия отражения от плоскости (110).

На полученных дифрактограммах также наблюдаются дифракционные линии малой интенсивности при значении угла  $2\theta=42.52^\circ$ , соответствующие оксиду меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Оценка размеров областей когерентного рассеяния ( $D^{\text{OKP}}$ ) показала, что они составили в среднем  $17 \pm 3$  нм для всех исследованных покрытий. Размер зерен, определенных с использованием метода Вильсона-Холла ( $D^{\text{B-X}}$ ), составил в среднем  $19 \pm 5$  нм [4].

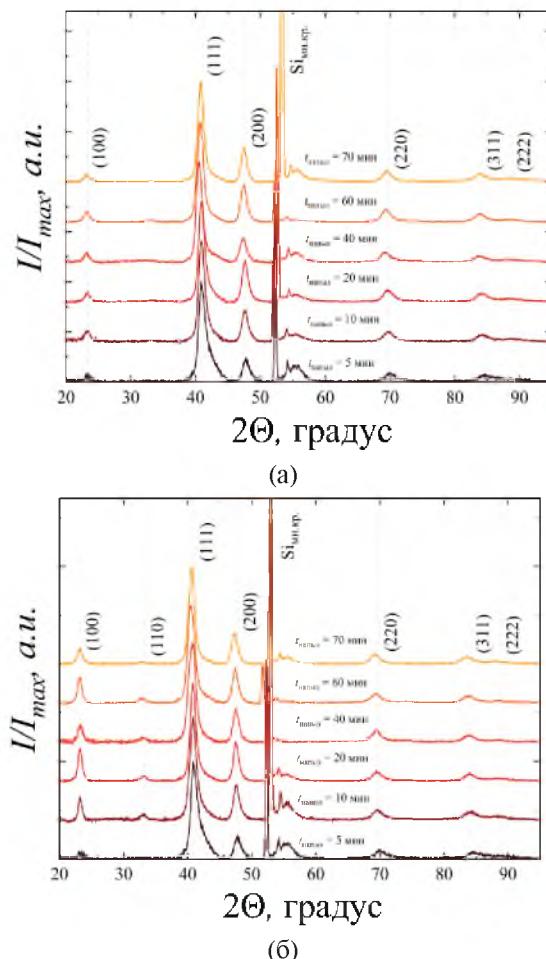


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий нитрида меди  $\text{Cu}_3\text{N}$ , синтезированных при  $t_{\text{напыл}}$  в диапазоне от 5 до 70 минут при протоке азота  $\Gamma(\text{N}_2)$  равном 83% (а) и 89% (б)

На основании результатов элементного анализа установлено, что увеличение  $\Gamma(\text{N}_2)$  от 83 до 89% приводит к повышению массовой доли азота в покрытии в среднем на 3.5 %. В то же время, увеличение  $t_{\text{напыл}}$  с 5 до 70 мин вызывает снижение массовой доли азота в среднем на 10 %. Максимальное содержание кислорода  $\text{O}_2$  в исследованных покрытиях не превышало 1.8 %, а углерода  $\text{C}$  – 10%.

### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления структурных свойств и удельным электросопротивлением  $\text{Cu}_3\text{N}$  за счет изменения параметров осаждения.

Методом импульсного магнетронного распыления на кремниевых подложках по-

Табл. 1. Рассчитанные значения постоянной решетки  $a$ , размеры областей когерентного рассеяния  $D^{\text{OKP}}$ , размеры зерен  $D^{\text{B-X}}$ , микронапряжений  $\varepsilon$  и измеренное удельное электросопротивление

Образец	$a$ , нм	$D^{\text{OKP}}$ , нм	$D^{\text{B-X}}$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\rho$ , Ом·м
$t_{\text{напыл}} = 70 \text{ мин.}$ $\Gamma(\text{N}_2) = 89\%$	$t_{\text{напыл}} = 5 \text{ мин.}$ $\Gamma(\text{N}_2) = 83\%$				
$0.3841 \pm 0.004$	$0.3827 \pm 0.002$	$0.3833 \pm 0.003$	$0.3808 \pm 0.001$		
$17 \pm 5$	$19 \pm 4$	$17 \pm 8$	$14 \pm 5$		
$15 \pm 3$	$19 \pm 3$	$16 \pm 13$	$17 \pm 8$	$0.014$	$\approx 1 \cdot 10^{-4}$
				$0.022$	$\approx 1 \cdot 10^{-3}$
				$0.0051$	$\approx 1 \cdot 10^{-4}$
				$0.0061$	$\approx 1 \cdot 10^{-3}$

лучены покрытия с кубической фазой  $\text{Cu}_3\text{N}$  и размером зерен от 15 до 19 нм.

Установлено, что увеличение времени напыления и коэффициента протока азота приводит к возрастанию постоянной решетки (до 0.3841 нм) и микронапряжений, что связано с внедрением азота в решетку  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Повышение протока азота увеличивает его содержание в покрытии на 3,5%, тогда как увеличение времени напыления – снижает на 10%. Удельное электросопротивление покрытий составило от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$ .

Можно заключить, что  $\text{Cu}_3\text{N}$  представляет интерес как потенциальный материал для буферных слоев в микроэлектронике, сочетающий химическую стабильность, совместимость с медью и контролируемые электрические характеристики.

### Библиографические ссылки

1. Shacham-Diamand Y., Dubin V., Angyal M. Electroless copper deposition for ULSI. *Thin Solid Films*; 1995; 262(1-2): 93-103.
2. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Москва: РИПО, 1983. 652 с.
3. Наливайко О.Ю. Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии. Минск: Интегралполиграф, 2013. 784 с.
4. Balzar D., Audebrand N., Daymond M., Fitch A., Hewat A., Langford, F. et al. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Applied Crystallography* 2004; 37(6): 911-924.