



Evolución de la cristalización y la morfología superficial de películas delgadas de Cu en sustratos de SiO₂/Si tratadas térmicamente

Daniel Hurtado Salinas^{*1}, Angel Bustamante Domínguez¹, Lizbet León Felix^{1,2}, Luis De Los Santos Valladares^{2,3} y Yutaka Majima^{3,4}

¹Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Perú

²Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J.J. Thomson Av., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

³Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Yokohama 226-8503, Japan

⁴CREST-JST, 4259 Nagatsuta-cho, Yokohama 226-8503, Japan

Recibido 20 agosto 2010 — Aceptado 19 setiembre 2010

En este trabajo se estudia la morfología y cristalización de la superficie de películas delgadas de Cu (expuestas al medio ambiente) sobre sustratos de SiO₂/Si. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos mediante el uso de un horno tubular, en un rango de temperaturas comprendidas entre 250°C y 1000°C durante 3 horas para luego ser enfriadas a razón de 1.4°C/min. La cristalización de las muestras luego de los tratamientos térmicos fueron caracterizadas mediante difracción de Rayos X (DRX), mientras que la morfología de la superficie se analizó usando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados obtenidos fueron analizados y encontramos que la temperatura de recocido más óptima que mejora la dirección (111) en la película de cobre y que permite conocer la dinámica de los átomos de la superficie del sistema Cu/SiO₂ con respecto a la temperatura, está comprendida en el rango de 400-500°C. Durante todo el proceso de recocido las superficies de las muestras se oxidan y notamos la presencia de siliciuros de cobre.

Palabras claves: Películas delgadas de Cu, sustratos de SiO₂/Si, MEB, DRX, cristalización, morfología superficial, siliciuros de Cu.

Crystallography and surface morphology evolution of thermally treated Cu thin films on SiO₂/Si substrates

In this work, we study the crystallization and surface morphology of Cu thin films (exposed to environment) growth on SiO₂/Si substrates. The samples was thermally treated using a tubular furnace between temperature range 250-1000°C during an elapsed time of 3 hours, after was cooling to a rate of 1.4°C/min. The crystallization process was measured by X-ray diffraction (XRD), meanwhile the surface morphology was observed with scanning electron microscopy (SEM). The results was analyzed and we found that the optimal temperature of annealing that improve the (111) direction of Cu thin film and permit us to know the temperature dependency of the dynamics of surface atoms on the Cu/SiO₂ system, are the range between 400-500°C. During the annealing an oxidation process on sample surfaces occur and the presence of Cu silicides are detected.

Keywords: Cu thin films, SiO₂/Si substrates, SEM, XRD, crystallization, surface morphology, Cu silicides.

* daniel_8819@hotmail.com

Introducción

A pesar de que el Perú ocupa el segundo lugar de exportación de cobre a nivel mundial, existe poca investigación en nuestro país relacionado a este metal. Las que se encuentran en desarrollo tienen como objetivo el de utilizarlas como bactericidas y descontaminante del agua[1]. Hemos iniciado una prospectiva para darle mayor valor agregado a este metal, una de las posibilidades que se analiza es su utilización en forma de películas delgadas para fines electrónicos. Durante la década de los 70s y de los 80s se han realizado trabajos extensivos con respecto a películas delgadas metálicas sobre sustratos de vidrio para aplicaciones ópticas[2]. Una revisión muy interesante de las propiedades de películas metálicas depositadas sobre sustratos de silicio ha sido reportado por Cros y Muret[3], en dicho trabajo se puede encontrar métodos de preparación de películas delgadas metálicas altamente sofisticados y todos ellos utilizando sistema de ultra alto vacío ($<10^{-9}$ mbar) a fin de lograr películas altamente epitaxiales y evitar la oxidación.

El metal más utilizado en forma de película delgada en electrónica es el oro, por ser este un buen conductor eléctrico y difícil de oxidar. Sin embargo, actualmente el metal conductor más utilizado para fines electrónicos en forma de alambres es el cobre. A pesar de que este metal se oxida fácilmente, resulta ser más económico con respecto al oro. Por otro lado, hoy en día existe un gran interés en la formación de monocapas autoensambladas (*self assembled monolayers* SAMs) de moléculas *tiolides* sobre superficies de metales nobles. Para facilitar la formación de los SAMs se desea que su eje molecular sea perpendicular a la superficie y esto es logrado solo cuando la película de metal noble tiene la orientación preferencial (111)[4].

Obtener Cu cristalizado sobre sustratos de SiO₂ es también de suma importancia en el área de la micro y nanoelectrónica (en especial cuando el sustrato es usado como compuerta, *gate* de un transistor), pero la gran afinidad del cobre con el oxígeno hace que este último forme una capa de óxido sobre el metal disminuyendo el rendimiento de los dispositivos en los que se usan, no obstante debido a que este óxido de cobre formado tiene propiedades semiconductoras, hace que su obtención sea igualmente importante para la fabricación de circuitos electrónicos[5,6].

Existen diversas técnicas para la obtención de Cu(111) epitaxial, tales como *annealing-sputtering* sobre superficies cristalinas, *molecular beam epitaxy* y *pulsed laser deposition*. Una técnica algo más fácil de trabajar y poco explorada es someter las películas de cobre obtenidas por evaporación a tratamientos térmicos en un horno convencional. En el presente trabajo se presenta los primeros resultados de recocido de películas de

cobre mediante dicha técnica a distintas temperaturas.

Experimento

Las muestras fueron obtenidas usando un evaporador Edwards 360, a una presión de 10^{-7} mbar. Similarmenete a como se reporta en las referencias [7] y [8], obleas de SiO₂/Si(100) fueron usadas como sustratos, y el cobre fue depositado sobre estos por evaporización térmica desde un filamento incandescente de tungsteno colocado a 10 cm de los sustratos. El sistema resultante fue Cu(100 nm)/SiO₂(2μm)/Si; durante el proceso de deposición el sustrato se mantuvo a temperatura ambiente para caracterizar la superficie de las muestras luego de realizado el tratamiento térmico *ex situ*.

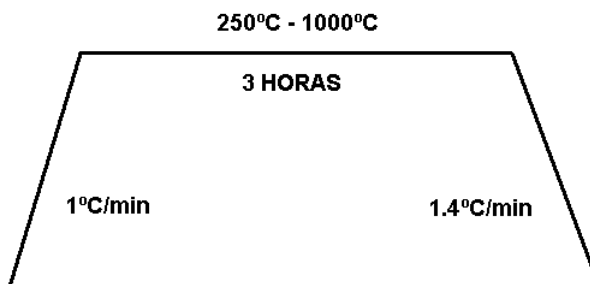


Figura 1: Diagrama de temperatura *versus* tiempo para los tratamientos térmicos de las muestras por horno.

Para los tratamientos térmicos se utilizó de un horno tubular de la marca LENTON LTF-PTF (Modelo 16/610) en flujo de aire a diferentes temperaturas en un rango que va desde 250 a 1000°C durante 3 horas. Las muestras fueron recocidas con una tasa de ascenso de 1°C/min, y luego enfriadas lentamente a razón de 1.4°C/min; esto a fin de minimizar las fuerzas de tensión que podrían desarrollarse en la película delgada durante el enfriamiento. La Fig. 1 es una representación (no a escala) de la variación de la temperatura con respecto al tiempo durante el recocido.

La cristalización de la superficie de las muestras se analizó por la técnica de DRX usando radiación CuK_α ($\lambda = 1.54056$ Å) con un equipo miniflex RIGAKU de configuración compacta, los datos se tomaron entre los ángulos de 10°-60° a un paso de 0.02° a 2 s por paso. Los picos de difracción obtenidos fueron caracterizados usando el software ORIGIN 7.0, mientras que la morfología de la superficie se analizó con ayuda de un MEB modelo XL30 SFEG.

Antes y durante los tratamientos térmicos las muestras se mantuvieron expuestas al medio ambiente, dando lugar a la oxidación de éstas.

Resultados y Discusiones

La Fig. 2, muestra el difractograma de rayos X de las muestras de Cu/SiO₂/Si sin tratamiento térmico; donde se observa la presencia predominante un pico de reflexión que corresponde a las fases de óxido de cobre(I), (CuO₂) (PDF N° 3-898), y al óxido de cobre(II), CuO (PDF N° 85-1326), ambos conformando el pico de difracción principal que tiene un máximo en 36.7°, y orientados en la dirección (111); la presencia de óxidos de cobre es debido a la exposición inevitable de las muestras con el medio ambiente. El segundo grupo de picos más intensos se encuentran cerca a 43°, en donde se nota la presencia del material deseado Cu(111).

Un detalle muy interesante que se encuentra cuando se observa con mayor detenimiento el grupo de picos cerca a 43°; es la presencia de siliciuros de cobre. Una ampliación alrededor de este ángulo se muestra en la figura 3, en donde se indica más claramente los siliciuros de cobre encontrados: Cu₁₅Si₄ (PDF N° 23-222, 3-1029), Cu_{6.69}Si (PDF N° 51-915), Cu₅Si (PDF N° 4-841), y Cu₄Si (PDF N° 3-990). La presencia de estos revela la reacción entre la película de cobre y el sustrato de SiO₂ durante el proceso de evaporación. Tener en cuenta que en la evaporación no se ha utilizado ninguna interface adherente entre el cobre y el sustrato tal como se acostumbra a utilizar con otros metales nobles (por ejemplo, al evaporar oro en SiO₂, se usa una interface adherente de titanio[7]; mientras que en el caso de Cu sobre Si se usa una capa adherente de Al[9]), las cuales además actúan como barrera para evitar la interdifusión.

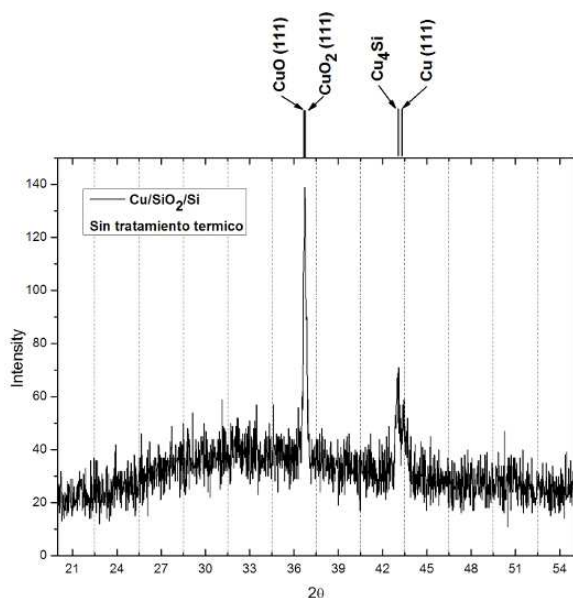


Figura 2: Difracción de rayos X de la muestra Cu/SiO₂ a temperatura ambiente (sin tratamiento térmico).

La capa de SiO₂ actúa como barrera de difusión entre las películas metálicas y sustratos de silicio. Esto ha sido anteriormente estudiado por Ferullo *et al.*[10], quien encontró que a temperaturas mayores de 350°C el cobre se difunde a través del SiO₂ seguido por su interdifusión en el sustrato de Si, pero, en nuestro caso al no haberse realizado un tratamiento térmico previo, la presencia de siliciuros podría deberse a que durante la evaporación, los átomos de cobre al llegar al sustrato obtuvieron la energía suficiente para poder enlazarse con átomos libres de Si presentes en la capa de SiO₂ formando así los siliciuros mencionados anteriormente. Por último, continuando en la figura 3, tenemos una ampliación del difractograma anterior y notamos la presencia de un tercer pico correspondiente al cobre cristalizado, Cu(111) (PDF N° 85-1326). El excesivo ruido de fondo se debería principalmente al corto tiempo de paso (0.01°/s) que se utilizó para analizar las muestras por DRX.

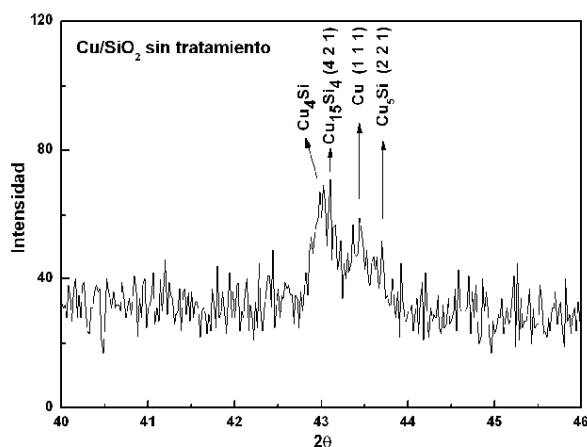


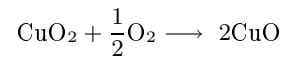
Figura 3: Ampliación del difractograma de rayos X de la muestra Cu/SiO₂ sin tratamiento térmico entre los ángulos 40-46°, para observar los picos correspondientes a Cu y Cu_xSi_y.

Los análisis de rayos X de las muestras Cu/SiO₂ luego de haberse efectuado los tratamientos térmicos, se muestran en la Fig. 4. Los difractogramas han sido normalizados para poder apreciar la evolución de la cristalización de la superficie con respecto a la temperatura. Inicialmente, a 250°C de recocido se observa el predominio de picos bien cristalizados correspondientes al cobre y óxidos de cobre, ambos con orientación (111), como también siliciuros de cobre. A medida que la temperatura se incrementa hasta 400° se observa el incremento en las intensidades de dichos picos y por ende en la cristalización, mientras que a temperaturas que van desde los 500°C hasta los 1000°C se observa una loma amorfa. La explicación cualitativa de la evolución de la cristalización en la película delgada de cobre

conforme se aumenta la temperatura sería que los cristalitas de cobre, óxidos de cobre y siliciuros presentes en la capa de interés se van orientando mejor con el incremento de temperatura hasta los 400°C. Mientras tanto, el recocido a temperaturas mayores de 500°C promueve el incremento de la oxidación y la formación de clústeres basados en cobre sobre la superficie (como se discutirá mas abajo). La cantidad de clústeres aumenta con la temperatura quedando expuesto así el substrato amorfo de SiO₂, para luego ver en el difractograma correspondiente a la muestra sometida a 1000°C que la señal amorfa alcanza en intensidad a los picos orientados de cobre, CuO y Cu₄Si, ocultándolos.

Debido a que los cristalitas de interés son aquellos correspondientes al Cu(111) sin la presencia de óxidos, es importante discutir un poco más acerca de la formación de los óxidos de cobre. A medida que la temperatura se incrementa, los átomos de cobre van adquiriendo mayor movilidad por la energía térmica brindada. Los

átomos localizados en la superficie de la película reaccionan con los átomos de oxígeno del medio para formar más cristales de CuO y CuO₂ con el predominio del primero que se cristaliza a un ritmo lento. La diferencia de intensidades entre estos no es muy notoria y podría pasar desapercibida a simple vista, pero al alcanzar la temperatura de 1000°C, la fase de CuO predomina, esto es, el CuO es obtenido por oxidación del CuO₂ a altas temperaturas según la fórmula:



Luego entonces, de lo descrito arriba, podemos asegurar que la mejor cristalización de la película de cobre mediante la técnica de recocido se obtiene a temperaturas mayores que 400°C y menores que 500°C. Sin embargo se debe considerar en todo momento la presencia de los óxidos en las muestras, en especial si se desea utilizarlas para el autoensamblaje de moléculas sobre su superficie.

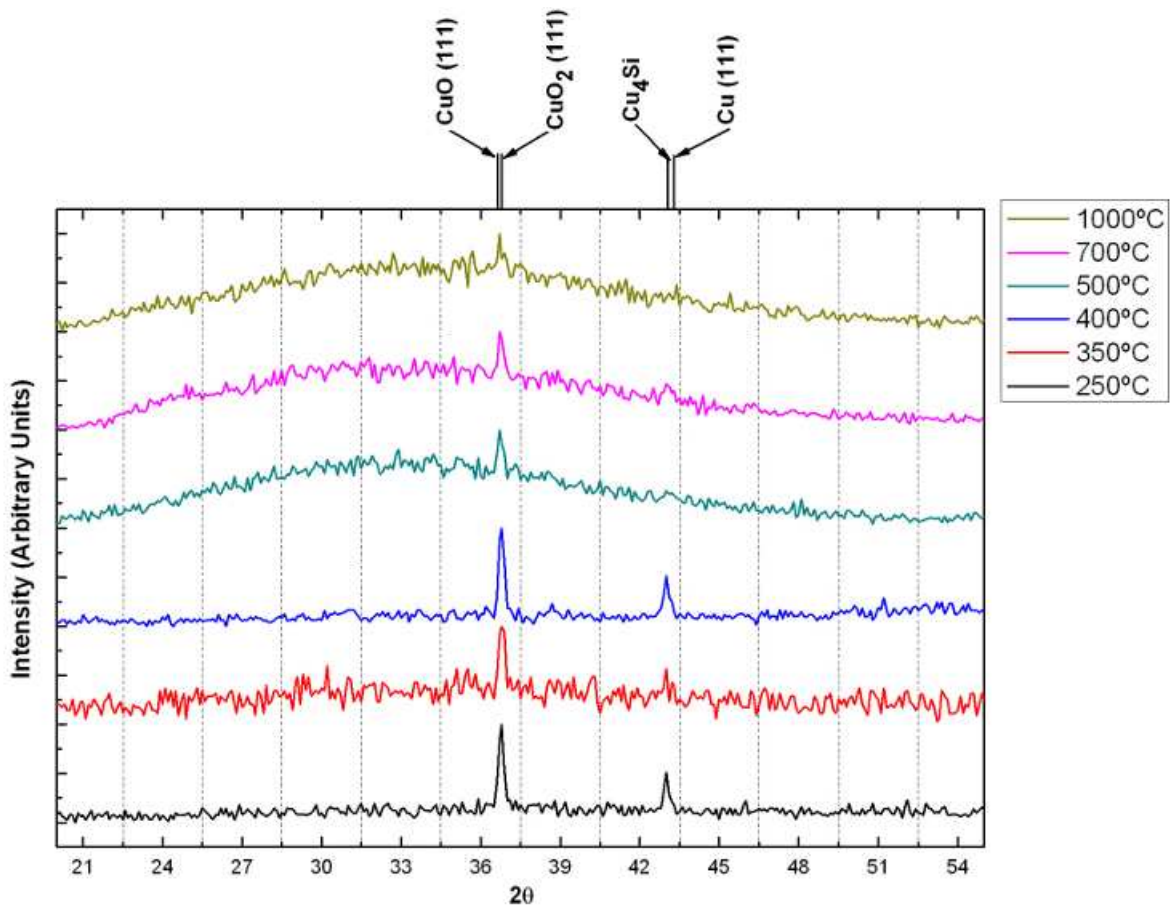


Figura 4: (Color en versión digital) Difracción de rayos X para las muestras Cu/SiO₂ obtenidas luego ser sometidas a un tratamiento térmico por horno a diferentes temperaturas (250-1000°C).

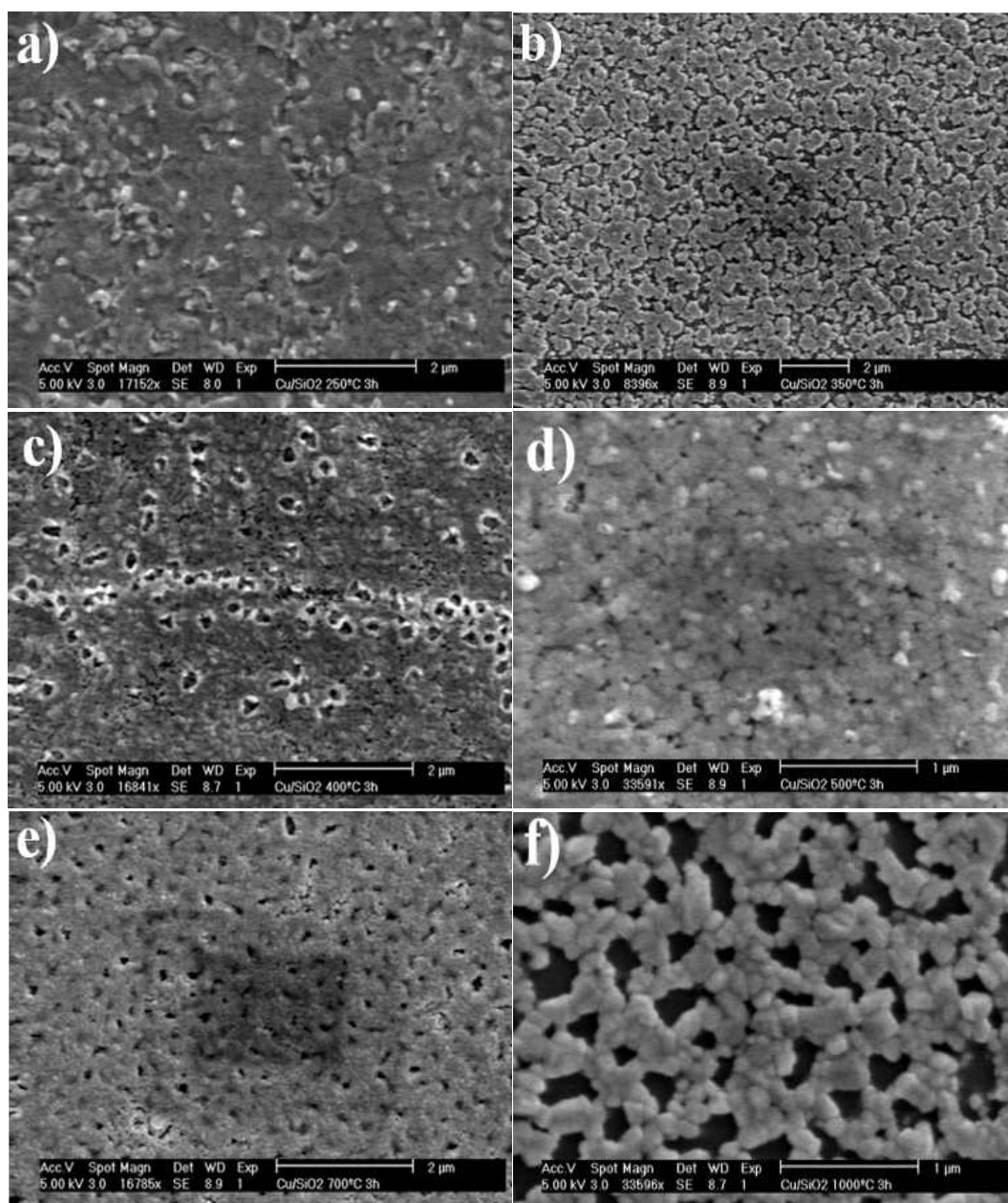


Figura 5: Imágenes por SEM de las muestras luego de un tratamiento térmico por horno: (a) 250°C, (b) 350°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 700°C y (f) 1000°C.

Por otro lado, conforme apreciamos en el difractograma, a 250°C el pico de difracción que corresponde al compuesto Cu_4Si prevalece en comparación con los demás siliciuros y se cristaliza notablemente. A medida que se incrementa la temperatura los átomos de cobre adquieren la energía suficiente para poder disociar al SiO_2 , y así unirse a los átomos de Si para formar los

demás siliciuros de cobre. Esto también ha sido comprobado por otros autores que muestran, que realizando tratamientos térmicos de las muestras por 1 hora [11], la disociación del SiO_2 por parte del cobre se da alrededor de los 450°C [12-14]. En nuestro caso el tiempo de tratamiento térmico se realizó por un periodo más prolongado (3 horas), pudiendo ser éste el motivo por

el cual a partir de 250°C ya tenemos Cu₄Si cristalizado, verificando la reacción entre la capa de cobre y el sustrato cuando se incrementa la temperatura. La explicación de la loma amorfa que aparece en los difractogramas a partir de 500°C ocultando los picos de difracción anteriormente descritos esta relacionada con la oxidación de la superficie. La oxidación está relacionada con el crecimiento de los cristalitas de siliciuros que aumentan debido a la gran energía que obtienen los átomos de Cu para unirse a más átomos de Si del sustrato de SiO₂. Según los resultados obtenidos por Cros y Muret[15], después de trabajar con películas delgadas de Cu/Si(100) sin una capa interfacial de SiO_x, el oxígeno se enlaza con los átomos de Si de los siliciuros para formar una nueva capa superficial de SiO₂. Desde un punto de vista termodinámico, los enlaces metal-Si (Cu₄Si), son más débiles que los enlaces Si-Si, haciendo más fácil la oxidación del silicio en presencia de siliciuros[12].

Para obtener información sobre el cambio en la morfología de las superficies de las muestras luego de los tratamientos térmicos, recurrimos a la MEB. En la Fig 5 son mostradas las imágenes por MEB de las muestras tratadas térmicamente, gracias a éstas se puede ver en detalle los clústeres que han sido formados durante los procesos térmicos. En la Fig. 5a, a 250°C, se muestra la superficie de cobre fundida de color gris y observamos que comienza una tendencia a la aglomeración debido a la coalescencia entre los átomos de cobre; en esta etapa también podemos notar lo que parecen ser unos pequeños granos, correspondientes al óxido de cobre cristalino (el color blanco es debido a la presencia del oxígeno), estos granos ya se habrían formado justo después de la deposición y antes de los tratamientos térmicos pues las muestras se encontraban expuestas al medio ambiente, lo cual concuerda con lo observado en el difractograma de la figura 2. A 350°C, Fig. 5b, se aprecia la formación de islas correspondiente al óxido de cobre cristalino que ya se encontraba definido en la etapa anterior, mientras que la superficie que va quedando al descubierto estaría compuesta de cobre y en su gran mayoría de Cu₄Si que es la capa que está más cerca al sustrato y en contacto con los átomos de Si de éste. A la temperatura de 400°C, Fig 5c, los granos cubren toda la superficie y los cristalitas correspondientes al óxido de cobre cristalino (color blanco) aumentan en número. Sin embargo al llegar a 500°C, Fig 5d, las muestras se encuentran cubiertas por una superficie amorfa y de un color mas claro correspondiente tal vez a la unión de más átomos de oxígeno, por tanto, podemos afirmar que dicha superficie se encuentra oxidada, asimismo se observa una parte oscura que corresponde al sustrato de SiO₂, En la Fig 5e, se nota nuevamente la superficie con granos cristalinos pero cubiertos y oxidados por el oxígeno. Al llegar a 1000°C, Fig 5f, los granos se distribuyen en for-

ma de racimos en 3D sobre la superficie y se tratan de agrupar, aglomerándose entre sí y dejando descubiertas ciertas partes del sustrato, esto indica que a temperaturas altas los clústeres tratan de formar alguna simetría. Sin embargo, como se mencionó en el correspondiente análisis de DRX, a ésta temperatura la cantidad de óxidos en los clústeres aumenta enormemente, además la gran aglomeración de clústeres deja expuesta grandes zonas del sustrato SiO₂.

Conclusiones

Inmediatamente luego de la deposición se pudo obtener Cu(111), sin embargo, el inevitable contacto de las muestras con el medio ambiente durante todo el proceso generó dos fases adicionales de óxido de cobre coexistentes: CuO (estructura cúbica $a=4.24 \text{ \AA}$) y CuO₂ (estructura cúbica $a=4.25 \text{ \AA}$). Además, la interacción de los átomos de cobre de la película delgada con los átomos de Si libres pertenecientes al sustrato de SiO₂ permitió la inesperada formación de siliciuros de cobre, especialmente al incrementar la temperatura de recocido. Se esperó que el tratamiento térmico mejoraría la cristalización de Cu(111) en comparación a los demás compuestos. Esto en efecto sucedió toda vez que la temperatura de recocido fuera menor que 500°C. Sin embargo, el efecto de cristalización fue acompañada con el incremento de óxidos y la formación de siliciuros. A partir de 500°C, la diferencia de valores en la tensión superficial de cobre (1375 erg/cm²) con respecto a la del silicio (875 erg/cm²) produce la coalescencia de los átomos de cobre, a fin de que la energía de la superficie del sistema se minimice. Debido a esto, los átomos adquieren la movilidad suficiente para su migración superficial; esto es reflejado en la formación de granos de forma tridimensional como se aprecia en las imágenes de MEB. Además, a partir de esta temperatura la superficie del sustrato de SiO₂ va quedando al descubierto. Los datos obtenidos en este trabajo son muy importantes pues revelan que al emplear la técnica de recocido para la cristalización *ex situ* de superficies de cobre, se debe considerar temperaturas entre 400°C y 500°C. Nuestro grupo de investigación se encuentra actualmente diseñando un sistema en el cual las muestras son encapsuladas en vacío dentro una ampolla de cuarzo, esto permitirá la cristalización de la película de cobre en la dirección (111) sin la formación de óxidos durante los tratamientos térmicos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Vicerrectorado Académico de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos UNMSM) a través del Programa de

Iniciación Científica 2009 (PIC N.º 9). Luis De Los Santos V. agradece al *Japan Society for the Promotion of Science*, JSPS, por el contrato postdoctoral concedido (Contrato N.º PE10027). Lizbet León agradece al *TFM Group* del *Cavendish Laboratory* por el financiamiento

parcial de su estadía en Cambridge. Los autores agradecen además al Dr. Aldo Guzmán de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM por las valiosas discusiones durante el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

- [1] Diario el Comercio, Lima, Perú, página B18, jueves 11 de Febrero (2010).
- [2] H.K. Pulker; *Coatings On Glass*, segunda edición, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1999).
- [3] A. Cros y P. Muret; *Properties of noble-metal/silicon junctions*, Mater. Sci. Rep. **8**, 271 (1992).
- [4] Cristina Wong; *System design of a molecular communication network*, www.urop.uci.edu/surf-it/2006_summer/17_presentation.ppt.
- [5] A.E. Rakshani; Solid-State Electron. **29**, 7 (1986).
- [6] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas y D. Davazoglou; J. Phys.: Conf. Ser. **10**, 182 (2005).
- [7] Luis De Los Santos V., D. W. Lee, J. W. Seo, Lizbet León F., Angel Bustamante D., S. Suzuki, Y. Majima, Th. Mitrelias, A. Ionescu y C.H.W. Barnes, Surf. Sci. **603**, 2978 (2009).
- [8] Luis De Los Santos V., Angel Bustamante D., Lizbet León F., Thanos Mitrelias, Adrian Ionescu, Justiniano Quispe M. y Crispin H.W. Barnes, J. Mat. Sci. Ing. **4**, 1 (2010).
- [9] Ilia Platzman, Reuven Brenner, Hossam Haick y Rina Tannenbaum, J. Phys. Chem. C, **112**, 1101 (2008).
- [10] R.M. Ferullo, G.R. Garda, P.G. Belelli, M.M. Branda y N.J. Castellani; J. Mol. Struct. (Theochem) **769**, 217 (2006).
- [11] N. Benouattas, A. Mosser, D. Raiser, J. Faerber y A. Bouabellou; Appl. Surf. Sci. **153**, 79 (2000).
- [12] J.D. Mac Brayer, R.M. Swanson y T.W. Sigmon; J. Electrochem. Soc. **133**, 1242 (1986).
- [13] Y. Shacham-Diamand, A. Dhedia, D. Hoffstetter y W.G. Oldham; J. Electrochem. Soc. **140**, 2427 (1993).
- [14] Chin-An Chang, J. Appl. Phys. **66**, 1163 (1989).
- [15] A. Cros, O. Aboelfotoh y K.N. Tu, J. Appl. Phys. **67**, 3328 (1990).