

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИФФУЗИОННЫХ БАРЬЕРОВ

В.А. Цымбал¹, И.Н. Колупаев²

¹*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

²*НТУ «Харьковский политехнический институт»*

Деградация контактов электронной аппаратуры при повышенных температурах связана с активным диффузионным перераспределением компонентов контактно-металлизационной системы (КМС) и фазообразованием на межфазных границах. Одной из систем диффузионных барьеров (ДБ) являются поликристаллические силицидные пленки, в частности, силициды титана. Получение дисилицидов титана ($TiSi_2$), которые по своим параметрам востребованы для условий микроэлектроники из известных силицидов системы Ti-Si, возможно как в результате прямой реакции пленки титана и подложки кремния, так и при осаждении слоя Ti-Si требуемого стехиометрического состава. В статье сделан анализ диффузионной проницаемости поликристаллического и полифазного ДБ и сделаны рекомендации для практических методов повышения блокирующих свойств поликристаллических диффузионных барьеров (ПДБ).

1. ВВЕДЕНИЕ

Деградация контактов электронной аппаратуры при повышенных температурах связана с активным диффузионным перераспределением компонентов контактно-металлизационной системы (КМС) и фазообразованием на межфазных границах. Для подавления таких процессов применяются пленки тугоплавких металлов, их сплавов, а также химических соединений [1]. В исходном состоянии эти пленки имеют аморфную или мелкокристаллическую структуру, что делает их перспективными для использования в качестве диффузионных барьеров (ДБ). В ряде случаев высокое удельное электросопротивление ограничивает их применение. Стремление снизить электросопротивление стабильных КМС заставляет искать пути перехода к поликристаллическим диффузионным барьерам (ПДБ).

Одной из систем ДБ являются поликристаллические силицидные пленки, в частности, силициды титана. Привлекательные характеристики этого материала, известные из кремниевой технологии [2,3], объясняют интерес в более широкой области применений. В то же время необходимо учитывать повышенную диффузионную проницаемость границ зерен (ГЗ) ПДБ, а также возможное разложение силицидов при повышенных температурах. В объеме ПДБ, прилегающем к ГЗ, толщиной $\sim 10\text{Å}$ нарушается не только стехиометрия, но также величина и тип химической связи соединения [4-6]. Этот слой обогащается компонентом состава, имеющим большую диффузионную подвижность.

Для ПДБ на основе силицидов титана таким компонентом является кремний, который оказывается в области ГЗ менее прочно связанным химически с металлом.

Таким образом, ГЗ представляет собой область ПДБ, в которой «свободный» кремний получает возможность взаимодействовать с элементами на межфазных границах ПДБ, образуя такие легкоплавкие соединения, в которых диффузионная подвижность соответствует квазижидкому состоянию. Появляется

специфическая «химическая» активность структурных дефектов ПДБ в контакте с компонентами полупроводниковой подложки, а также со слоем металлизации. Выяснение механизмов деградации пленочных ДБ должно стать основой для выработки практических рекомендаций ее предотвращения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения КМС в качестве основного применялся метод спектроскопии обратного резерфордского рассеяния (РОР). Измерения проводились на электростатическом ускорителе в интервале энергий 0,8...2 МэВ. Разброс энергии частиц не превышал 2 кэВ. Мишени устанавливались в специальное устройство для нагрева в вакуумной камере и прецизионной ориентации относительно пучка. Образцы многослойных КМС на кремнии или арсениде галлия содержали в своем составе слои чистых элементов (кремния, иттербия, молибдена), а также соединений (силицидов, боридов) различной контролируемой толщины (Рис.1).

Анализ данных применения пленок Ti-Si, полученных электронно-лучевым испарением, в качестве ПДБ позволяет сделать следующие выводы:

- кристаллизация пленок, аморфных в исходном состоянии, происходит при $T \sim 1000\text{ K}$ и приводит, преимущественно, к появлению первой фазы Ti_5Si_3 ;
- появление оксидной фазы свидетельствует о том, что подложка является источником кислорода;
- изменение фазового состава наблюдается в случае избытка кремния (подложка) и приводит к образованию дисилицида титана $TiSi_2$;
- применение импульсного нагрева исключает образование оксида при термообработке.

Пленка золота как компонента КМС формировалась конденсацией (без нарушения вакуумных условий) после формирования ПДБ с целью изучения его термической диффузионной стабильности. При этом учитывалось, что технологические требования к барьерным и омическим контактам [1,3] по-разному учитывают последствия термической деградации.

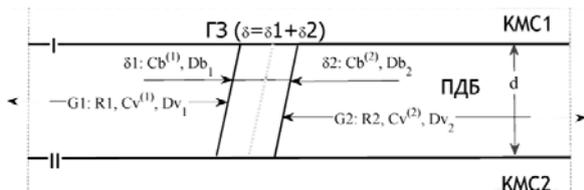


Рис.1. Схема КМС с участием ПДБ. Обозначены: d – толщина ПДБ («внешние» границы I и II); δ – ширина пограничного слоя ($\delta = \delta_1 + \delta_2$); R_1, R_2 – размеры соседних зерен в плоскости ПДБ; D_v и D_b – парциальные коэффициенты диффузии в объеме зерен (v) и в пограничном слое (b); $C_v^{(1)}, C_v^{(2)}$ – концентрации подвижного компонента в соседних зернах ПДБ (G_1 и G_2)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие на внешних границах ПДБ начинается с диффузионного обмена, при котором выходящие на межфазную поверхность границы зерен ПДБ оказываются «слабыми местами», где перемешивание протекает активнее (Рис.2). Фазы Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ не являются «соседями» на диаграмме фазового равновесия – между ними расположены две инконгруэнтные фазы – $TiSi$ и Ti_5Si_4 . В то же время именно эти фазы составляют «равновесный» контакт с чистыми компонентами и «представляют» их в смеси фаз как предельные составы, богатые кремнием ($TiSi_2$) и титаном (Ti_5Si_3) [2].

Одновременно с проникновением золота в ПДБ вдоль его внутренних границ (ГЗ) происходит растворение кремния в золоте. Таким образом, к зернограничным «самодиффузионным» потокам компонентов сплава (Ti и Si) добавляется поток атомов Au , а также появляется эффективный сток в виде пленки золота для свободных атомов кремния, расположенных в ГЗ ПДБ.

Эти факторы влияют на возможное перемещение внутренних межфазных границ и, таким образом, влияют на перенос золота через ПДБ, то есть его эффективность.

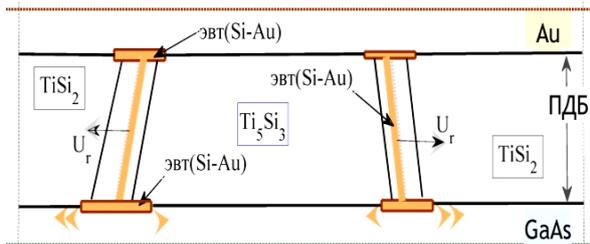


Рис.2. Схема ПДБ с учетом его взаимодействия на внешних границах и перемещения внутренних

Взаимная диффузия в бинарных сплавах с мелкозернистой структурой в условиях, когда перенос осуществляется по ГЗ, связана с различием парциальных подвижностей компонентов в объеме и пограничном слое. Изменение объема зерен, то есть движение границ, задается перераспределением компонентов между объемом и пограничным слоем. Такую модель можно сопоставить ПДБ, учитывая его взаимодействия на внешних границах.

Потеря характеристик ПДБ начинается с насыщения его внутренних границ диффундирующим компонентом – золотом. Это можно описать также в терминах нарастания «осмотического давления» [7], что «приводит границы в возбужденное состояние».

Условие, при котором роль объемной диффузии сводится только к оттоку или притоку компонента из пограничного слоя в объеме зерна, а перенос между внешними границами ПДБ осуществляется по внутренним границам, записывается в виде:

$$\frac{\delta}{R} D_v \gg D_b, \quad (1)$$

где δ – ширина пограничного слоя, $\delta = \delta_1 + \delta_2$; R – размер соседних зерен в плоскости ПДБ; D_v и D_b – парциальные коэффициенты диффузии в объеме зерен и в пограничном слое. Для тонкого ПДБ, когда $d < R_1, R_2$ считается допустимым записать

$$\frac{\delta}{d} D_v \gg D_b. \quad (2)$$

Для пленок силицидов титана в реальных условиях после термообработки величина $(R/d) \sim 10$ для $d < 50$ нм.

Процесс массопереноса при больших временах взаимодействия, когда становится заметным вклад объемной диффузии, приводит к перемещению внутренней границы ПДБ со скоростью u_r :

$$u_r = (D_1^v - D_2^v) \frac{D_{эфф}}{D^v} \frac{dc^r}{dx}, \quad (3)$$

где $D_{эфф} = (3\delta/d) \bar{D}^r$; $D_i^r = c_1 D_2 + c_2 D_1$ и для \bar{D}^v , и для \bar{D}^r ; c^r – концентрация подвижного компонента в пограничном слое.

Если времена отжига малы ($t < d^2/\bar{D}^v$),

$$u_r = \frac{D_1^r D_2^v + D_2^r D_1^v}{\bar{D}^v} \frac{dc^r}{dx}. \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) приняты в модели, учитывающей бинарный изолированный поликристалл [8-10]. Концентрация и коэффициенты диффузии относятся к более подвижному (из двух) компоненту, индексы «1» и «2» обозначают соседние зерна. Предполагается, что и в зернах, и в пограничном слое $C_1 + C_2 = 1$. Для анализа диффузионной деградации ПДБ эти допущения пригодны только в первом приближении. В частности, для ПДБ $Ti-Si$ взаимная диффузия по границам зерен включает третий компонент – золото: $1 = C_{Ti}^r + C_{Si}^r + C_{Au}^r$.

Направленное движение границы зависит от соотношения D_1^r и D_2^r , а также градиента концентрации диффузанта между зернами. Факторы, определяющие u_r , прямо связаны с диффузионной проницаемостью ПДБ. Представляется возможным рассматривать и монофазный, и полифазный ПДБ с единой позиции, учитывая, что граница является стоком для подвижного компонента (в системе $Ti-Si$ это кремний). Действительно, диффузия вдоль перемещающейся границы обеспечивает поток атомов кремния и, сопряженный с ним поток атомов золота, т.е. деградацию ДБ. Параметр \bar{D}^v находится в знаменателе и, таким образом, стремление максимально снизить объемную диффузионную проницаемость приводит к ускорению локальной деградации в области ГЗ ПДБ.

Таким образом, можно предположить и рассмотреть несколько вариантов анализа влияния легких путей диффузии, то есть областей локальной деградации ПДБ:

- модель взаимной диффузии в бинарных сплавах с мелкозернистой структурой [5,6];
- модель эстафетной зернограничной диффузии [9];
- модель диффузии вдоль движущихся границ зерен [8,10].

1. Перенос компонентов в полифазной системе определяется, как известно, градиентом химического потенциала, более значительным представляется влияние параметра $D_{\text{эфф}}$, определяющего перенос вдоль границы. Для его снижения приходится находить способы уменьшения ширины приграничной области δ , увеличения толщины ДБ, вводить примеси, которые либо снижают парциальные коэффициенты диффузии, либо «связывают» подвижный компонент, уменьшая величину C_T . Все эти выводы подтверждаются эмпирическими правилами выбора диффузионных барьеров [8].

Принимая во внимание данные о составе зоны твердофазного взаимодействия системы Ti-Si, можно предположить $C_T \sim 0,5$ для кремния. Если учитывать насыщение пограничной области атомами золота, то следует предположить $\overline{D'}$, соответствующим эвтектическому составу системы Au-Si, т.е. $C_T \sim 0,2$. При этом составе и температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ коэффициент взаимной диффузии отвечает квазижидкой прослойке, т.е. $10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Для ПДБ на основе (Ti-Si) $D_{\text{эфф}}$ окажется равным $\sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ в области границы, хотя объемной диффузией можно пренебречь ($\sim 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$).

Таким образом, деградация ПДБ практически не зависит от параметров объемной диффузии. Принцип разделения границы на δ_1 и δ_2 стимулирует рассмотрение ПДБ с точки зрения нестехиометрии соседних фаз. Фаза, обеспечивающая большую подвижность атомов кремния, может иметь его меньшую концентрацию. В итоге появляется кинетический фактор сопоставления диффузионных потоков, стимулирующих перемещения границы в «аномальном» направлении или ее остановку. Применение модели взаимной диффузии в бинарных мелкозернистых сплавах для ПДБ подтверждает актуальность применения соединений, характеризующихся малыми коэффициентами объемной диффузии. Это обеспечивается, обычно, у тугоплавких соединений точного стехиометрического состава. Добавка примесей, тормозящих диффузионный перенос в области границ ПДБ, эффективна в случае локализации этих примесей именно в границах и их химического взаимодействия с подвижным компонентом.

2. Диффузия вдоль движущихся границ зерен характерна для широкого круга явлений, протекающих в многокомпонентных системах при относительно низких температурах [10]. Одним из выражений, связывающих параметры этого процесса в ситуации, соответствующей схеме (Рис.2), является:

$$D_r = v_r \Delta N (d^2 n^r / dz^2), \quad (5)$$

где n^r – двумерная концентрация примеси в границе; ΔN – различие концентрации в соседних зернах ПДБ (G1 и G2). По оценке [10] $d^2 n^r / dz^2 \sim n^r / d^2$, величины n^r и ΔN можно записать в виде $\Delta N = \Delta C^r \cdot \delta d$ и $n^r = C^r \cdot \delta$. В результате для подвижной D_r за время отжига границы

$$D_r = \frac{\Delta C C^r}{td} \delta^3. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) описывают процесс обмена на одной «внешней» границе ДБ. Распределение золота вдоль другой межфазной границы ДБ является вполне вероятным процессом. Таким образом, происходит насыщение как внутренних, так и внешних границ ПДБ подвижным компонентом (диффузантом) в меру его растворимости в области грани-

цы δ (см. Рис.2). Оказываются сопряженными процессы ускоренной «двумерной» диффузии, приводящие к выравниванию состава в области границ ДБ, причем как внешних, так и внутренних. Завершение этого процесса должно приводить, во-первых, к пространственному разделению слоя золота, во-вторых, к образованию в этих слоях сплава золота с одним из компонентов ДБ (в данном случае с кремнием), что обеспечивает максимальную диффузионную подвижность. Если считать, что критерием диффузионной подвижности выступает температура плавления, то состав «квазижидкой» прослойки на границах зерен должен быть эвтектическим (квазиэвтектическим [11]). Можно предположить очевидный путь увеличения эффективности ДБ за счет количественного накопления слоев ПДБ. В таком многослойном ПДБ границы слоев, расположенные параллельно его внешним границам, выступают как кинетические препятствия переносу через ДБ, одновременно снижая вероятность локальной деградации ПДБ.

3. Комбинированная модель [9] барьерно-эстафетной зернограничной диффузии также может быть применена для переноса примеси по внутренней границе ПДБ. Модель предполагает критическую концентрацию примеси в границе, связанную с ее шириной. Преимущество этой модели состоит в том, что она рассматривает границу зерна, заполненную препятствиями для «легкой» диффузии. Это состояние границы достигается на поздних стадиях отжига, после сегрегации примеси в области границы. Перенос в таких условиях включает «выход» подвижного компонента из границы в область объема зерен, т.е. за счет локальной объемной диффузии, и последующее «возвращение» в границу после обхода препятствия. Таким образом, деградация барьера после некоторой «стабильной» выдержки может носить ускоренный характер.

Диффузионная проницаемость поликристаллического и полифазного ДБ связана со спецификой зернограничной диффузии, трудно поддающейся модельному рассмотрению. Стремление снизить проницаемость идеальной части ПДБ приводит к возрастанию относительного вклада легких путей диффузии и увеличивает неоднородность деградации барьера в целом. Активность диффузионных процессов, сопряженных с перемещением внутренних границ ПДБ, непосредственно определяет эффективность его барьерных свойств.

Это дает основание для рекомендации практических методов повышения блокирующих свойств ПДБ. Сюда относятся: 1) легирование материала ПДБ химически активной примесью, выделяющейся на границах при отжиге в виде соединений (оксидов, нитридов и т.п.); 2) применение многослойных ДБ (12).

Применение поликристаллических ДБ вызывает необходимость дополнительных мер для снижения влияния легких путей диффузии. Таким образом, технологическая простота получения ПДБ должна быть оптимальным образом дополнена операциями, повышающими однородность взаимодействия материала ДБ на его внешних границах: легированием ПДБ малоподвижными примесями, локализующимися в границах; выбором материала ДБ, не образующего легкоплавких соединений с компонентами контакта; технологией создания многослойных ПДБ.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ спектров РОР с учетом практических результатов (эмпирических правил) и теоретических представлений позволяет сделать следующие выводы.

1. ГЗ и МФГ выступают как эквиваленты в смысле легких путей диффузионного переноса.

2. Многофазные ДБ дают возможность отличить перенос по ГЗ и МФГ по различию δ , т.е. по эффективности «отсоса» в зерна различных фаз. «Упорядоченность» ГЗ и МФГ допускает внутренний фазовый переход, аналогичный твердофазной аморфизации – это может снизить диффузионный перенос.

3. Критерий стабильности диффузионного барьера совпадает с критерием подвижности его высокоугловых границ – а только такие границы, за исключением гетероэпитаксиальных, отделяют области ДБ различного состава. Можно считать, что чем слабее взаимодействие фаз ПДБ, тем более диффузионно проницаема МФГ. МФГ фаз, которые являются соседями на равновесной диаграмме фазового равновесия, как раз такой пример.

4. Движение высокоугловых границ и условие прерывистого распада твердого раствора в области границ зерен имеют общую природу. Значит, остановка границы зерна ДБ (например, путем выделения в них частиц другой фазы), обеспечение условия этого распада и появление новой фазы контролируются одинаковыми причинами, которые приводят к стабилизации ДБ.

5. В тройных силицидных системах, как варианте ПДБ, следует отметить три технологически желательные ситуации фазового состава: 1) смесь фаз (зерна основной фазы + сплошная прослойка по ГЗ, только чтобы связь через границу была сильной); 2) тройной силицид, «несводимый» к бинарным (квазибинарный раствор); 3) аморфная тройная система, в которой отсутствуют легкие пути диффузионного переноса.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Украины профессору В.В. Слезову за активное участие в обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.V. Morgan, H. Thomas, W.T. Anderson, et al. High Temperature Metallisation for GaAs Device Processing // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988, v.110, p.531-536.
2. S.P. Murarka. Self-aligned Silicides or Metals for VLSI Applications // *J. Vac. Sci. Technol.* 1986, v.B4(6), p.1325-1331.
3. Z. Lilienthal-Weber. Structure and Electrical Properties of Metal-GaAs interfaces // *SPIE*. 1986, v.623, p.237-243.
4. M. Clement, J.M. Sanz, J.M. Martinez-Duart. Concentration Profiles and Electrical Properties of Tantalum and Titanium Silicides Contact on GaAs // *Vide, Conches, Mines*. 1987, v.42, №236, p.161-169.
5. А.М. Гуров, А.Н. Гусак. К описанию эффекта взаимной диффузии и эффекта Киркендалла в сплавах с мелкозернистой структурой // *ФММ*. 1988, т.66, в.1, с.34-40.
6. А.М. Гуров, А.Н. Гусак. О тонкой термодинамической структуре интерметаллических фаз // *Металлофизика*. 1988, т.10, №4, с.116-117.
7. Н.И. Афанасьев, Ю.Р. Колобов. *Режим зернограничной диффузии и условия реализации прерывистого выделения фаз в сплавах*: Препринт ВИНТИ, Томск, 1989.
8. K.-N. Tu, J. Tersoff, T.C. Chou, C.Y. Wong. Chemically Induced Grain Boundary Migration in Doped Polycrystalline Silicon Films // *Solid St. Comm.* 1988, v.66, №1, p.93-97.
9. В.В. Покропивный, В.В. Скороход. Комбинированная модель границ зерен и барьерно-эстафетный механизм зернограничной диффузии // *Докл. АН УССР*. 1987, №12, с.68-71.
10. А.Н. King. Diffusion Induced Grain Boundary Migration // *J. Vac. Sci. Technol.* 1987, v.19/3, p.766-777.
11. И.Н. Колупаев. Модель квазиэвтектики для описания начальных этапов взаимодействия в контактных системах // *Функциональные материалы*. 2001, №2, с.37-39.
12. В.А. Цымбал, И.Н. Колупаев. Исследование термической стабильности контактов на арсениде галлия методом обратного резерфордского рассеяния // *Тезисы докладов III Конференции по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям*. Харьков, 28 февраля-4 марта 2005, с.44.

Статья поступила в редакцию 04.12.2009 г.

APPLICATION POLYCRYSTALLINE DIFFUSION BARRIERS

V.A. Tymbal, I.N. Kolupaev

Degradation of contacts of the electronic equipment at the raised temperatures is connected with active diffusion redistribution of components contact – metalized systems (CMS) and phase production on interphase borders. One of systems diffusion barriers (DB) are polycrystalline silicide a film, in particular silicides of the titan. Reception desilicide the titan ($TiSi_2$) which on the parameters is demanded for conditions of microelectronics from known silicides of system Ti-Si, is possible as a result of direct reaction of a film of the titan and a substrate of silicon, and at sedimentation of layer Ti-Si demanded stoichiometric structure. Simultaneously there is specific problem polycrystalline diffusion a barrier (PDB): the polycrystalline provides structural balance and metastability film desilicide, but leaves in it borders of grains – easy local ways of diffusion. In clause the analysis diffusion permeability polycrystalline and polyphase DB is made and recommendations for practical methods of increase of blocking properties PDB are made.

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ДИФУЗІЙНИХ БАР'ЄРІВ

V.A. Цимбал, І.М. Колупаєв

Деградація контактів електронної апаратури при підвищених температурах пов'язана з активним дифузійним перерозподілом компонентів контактної-металізаційної системи (КМС) і фазоутворення на міжфазних межах. Однією з систем дифузійних бар'єрів (ДБ) є полікристалічні силіцидні плівки, як то силіциди титану. Отримання дісиліцидів титану ($TiSi_2$), який за своїми параметрами затребуваний для умов мікроелектроніки з відомих силіцидів системи Ti-Si, можливо як в результаті прямої реакції плівки титану і підкладки кремнію, так і при осадженні шару Ti-Si потрібного стехіометричного складу. Зроблено аналіз дифузійної проникності полікристалічного та поліфазного ДБ та надані рекомендації для практичних методів підвищення блокуючих властивостей полікристалічних дифузійних бар'єрів.