

## ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Э.Г.Косцов, Э.В.Шапочанская

1. С развитием микроэлектроники существенное практическое значение имеет исследование процессов взаимной диффузии и диффузии примесей в тонких пленках. Диффузионные процессы в данном случае характеризуются следующими обстоятельствами, не имеющими места в массивных образцах: сравнительно небольшими расстояниями (толщина пленок  $d = 10^2 - 10^4 \text{ \AA}$ ), которые необходимо преодолеть диффузионному фронту, чтобы вызвать существенные, часто необратимые изменения параметров образца; высокой степенью дефектности структуры тонких пленок, облегчающей процесс диффузии; тонкие пленки в большинстве случаев находятся в контакте с подложкой, которая служит практически неограниченным источником диффундирующих примесей; процесс диффузии ионов может быть существенно облегчен высокой напряженностью электрического поля ( $10^5 - 5 \cdot 10^6 \text{ в/см}$ ), характерной для тонкопленочных элементов.

В настоящее время, несмотря на актуальность вопроса, имеется ограниченное число работ, посвященных исследованию диффузии в тонких пленках, что обусловлено в значительной степени отсутствием простых и надежных методов исследования процессов диффузии в них.

2. Наибольшую известность при исследовании таких процес - сов получил оптический метод, в котором используется способ - ность отражательной поверхности различных металлов существенно отличаться. Суть метода [1] заключается в фиксировании изменения отражательной способности поверхности металла, граничащего во время диффузионного отжига с другим металлом. Первоначально от - ражательная способность совпадает с таковой для чистого метал - ла, затем, вследствие диффузии атомов другого металла, она начинает изменяться, достигая предельной величины, что со - ответствует завершению явлений переноса вещества, и диффузи - рующая граница фаз достигает внешней поверхности. Изме - нение отражательной способности пропорционально концентрации диффундирующей примеси. Коэффициент диффузии  $D$  определяется из

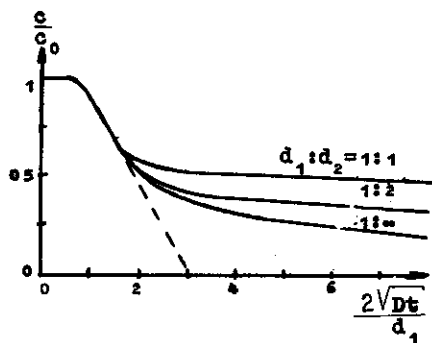


Рис. 1

анализа кривой, характери - зующей зависимость кон - центрации примеси  $c$  от времени, в координатах  $c/c_0$ ,  $2\sqrt{Dt}/d_1$  (см. рис.1). Из рисунка видно, что кривая имеет две точ - ки поворота: в первой  $2\sqrt{Dt}/d_1 = 1$ , а во вто - рой  $2\sqrt{Dt}/d_1 = 3$ . Зная  $d_1$  и определяя  $t$  для одной из этих точек, мож - но определить  $D$ .

Электроннографический метод [2-5], также исполь - зуемый для определения коэффициента диффузии в пленках, позво - ляет одновременно определять состояние раствора, получающегося в результате взаимной диффузии контактирующих слоев. Для опре - деления коэффициента диффузии фиксируются электроннограммы в процессе отжига и определяется  $t$  до образования однородного раствора. Оценка коэффициента диффузии проводится по формуле

$D = d^2/4t$ ,  $d$  - суммарная толщина образцов.

Помимо указанных двух методов заслуживает также внимания, несмотря на меньшее распространение, метод радиоактивных изо - топов [6], рентгенографический [7] и так называемый метод электросопротивления [8]. Суть первых двух методов общеизвест - на, они нашли широкое применение при исследовании диффузионных

явлений в массивных образцах. Последний же метод основан на ис - пользовании того факта, что сопротивление металлического об - разца (в данном случае пленки) изменяется по мере внедрения в него атомов примеси. В результате диффузии сопротивление мно - гослойной пленки может возрастать в несколько раз [9].

Отметим недостатки, которые, на наш взгляд, характерны для перечисленных методов. Применение оптического метода ограничи - вается диффузионными парами, у которых коэффициенты поверхно - стного отражения компонент заметно отличаются, при этом толщи - на исследуемых пленок должна быть больше глубины проникновения света в соответствующие металлы, а коэффициент диффузии можно определять только при значительном количестве продиффундиро - вавшего вещества, причем невозможно определить распределение примесей или разных фаз по толщине пленки.

Электроннографическим методом можно фиксировать лишь конеч - ное состояние диффузии исследуемой системы, трудно исследовать промежуточные состояния системы, а суммарная толщина пленок не должна превышать нескольких сот ангстрем. Пленки же должны быть получены в свободном виде, при этом в процессе отрыва пленок от подложки возможно возникновение деформации образцов, что мож - жет существенно изменить коэффициент диффузии.

Метод радиоактивных изотопов довольно сложен; необходима градуировка по нескольким параметрам для каждой диффузионной пары и подбор соответствующих изотопов с достаточным периодом полураспада; возникают существенные затруднения при рассмотре - нии локальных участков.

Из сказанного выше ясно, что в настоящее время нет метода исследования диффузионных процессов в пленках, который удовлет - ворил бы одновременно следующим требованиям: возможности ис - следования пленок с толщиной от десятков атомных слоев до не - скольких тысяч ангстрем при непрерывной регистрации примесей по толщине пленки и фиксировании различных фаз; исследования взаимной диффузии в пленках, находящихся в контакте; изучения многослойных образцов при сохранении возможности рассмотрения локальной области в исследуемых системах.

3. Ранее сообщалось о возможности использования электро - химических методов [11] при исследовании диффузионных процес - сов в тонких пленках. Идея использования электротриеметрии в элект -

рохими для проведения прецизионных измерений относится к 1929 году. Точность этого метода исключительно высока. С его помощью можно обнаружить несплошные монослои. Этот метод позволяет также определять природу и количество продуктов реакций, образовавшихся на поверхности металла [13].

Естественно, что когда возникла задача о разработке метода определения коэффициента взаимодиффузии в тонких пленках, который бы одновременно удовлетворял бы вышеперечисленным требованиям, было обращено внимание, в первую очередь, на возможность применения электрохимических методов. Основная идея метода основана на том, что кинетика анодного процесса, характеризующего окисление чистого материала и материала, содержащего определенное число примесей, должна быть различной. Степень различия зависит от природы диффундирующего вещества и концентрации примесных атомов. Диффузионный отжиг двух контактирующих слоев, приводя к изменению кинетики анодного процесса, изменяет и количество электричества  $Q_t$ , расходуемого в определенные интервалы времени, вследствие внедрения в каждый из слоев атомов другого вещества при сохранении общей величины  $Q$ , необходимой для анодного окисления обоих слоев, постоянной. Первоначальные рассуждения и первые результаты [II] правильно отражали сущность метода и зафиксировали, что действительно результатом диффузионного отжига является изменение в характере окислирования исследуемого образца. Однако интерпретация полученных результатов не была четкой и не отличалась общностью. Прежде всего, не было ясно, что характеризует точка перегиба кривой в координатах  $\tau$ ,  $t$ , действительно ли она соотвечает границе раздела двух металлов. Кроме того, в её определении имелся элемент произвольности и не было строгого критерия, по которому её возможно было определить. Отметим, что в большинстве же случаев эту точку вообще невозможно выделить суммарная кривая после отжига становится гладкой и монотонной.

Рассмотрим особенности роста оксидной пленки на поверхности чистого металла, а также металла при наличии в нем примесей.

Кинетика роста оксидной пленки определяется либо характером перемещения вакансий в металле, движением их к противо-

ложной границе металла, или к внутренним ступкам; либо перемещением ионов металла в диэлектрической пленке, либо же условием на границе раздела металл-окисел. Каждый из этих механизмов справедлив при определенных условиях; в стационарном режиме потоки частиц во всех областях должны быть равными. Рассмотрим последний случай, когда рост диэлектрической пленки определяется высотой потенциального барьера  $\varphi$ , на границе раздела металл-оксид. Выражение, характеризующее скорость роста оксидной пленки при постоянном напряжении, в этом случае можно записать в следующем виде [12]:

$$\frac{dx}{dt} = N\nu\Omega \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} + \frac{qa(V - \frac{SqR_0}{\Omega} \frac{dx}{dt})}{xkT} \right]. \quad (1)$$

Здесь учтено перераспределение падения напряжения на диэлектрике и балластном сопротивлении. Перечислим обозначения:  $\Omega$  — объём оксида, приходящийся на один ион металла;  $S$  — поверхность оксидируемого участка;  $R_0$  — величина балластного сопротивления (оно включает в себя и сопротивление электролита);  $q$  — заряд иона металла;  $\nu$  — частота его тепловых колебаний;  $a$  — полуширина потенциального барьера;  $V$  — приложенное напряжение;  $N$  — число ионов металла, приходящееся на единицу поверхности границы металл-диэлектрик;  $k$  — постоянная Больцмана.

Решение (1) можно найти в параметрической форме:

$$x = \frac{qa}{kT} \left( \frac{V - \tau \lambda q / \Omega}{\ln \tau / A} \right); \quad (2)$$

$$t = \tau_n + \frac{qa}{kT} \int_{\tau}^{\tau} \frac{\tau \lambda \tau \frac{q}{\Omega} - V - \tau \lambda \frac{q}{\Omega} \ln \frac{\tau}{A}}{\tau^2 \ln \left( \frac{\tau}{A} \right)^2} d\tau,$$

где  $A = N v \Omega \exp(-\frac{\varphi}{kT})$ ,  $T$  - параметр, характеризующий скорость роста пленки. Численный анализ решения проведен при следующих значениях параметров:  $\varphi = 1,45 \text{ эВ}$ ;  $\Omega = 2,82 \cdot 10^{29} \text{ м}^3$ ;  $N = 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ;  $S = 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ ;  $v = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\alpha = 1,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , они соответствуют окислению чистого алюминия. Рис. 2-7 характеризуют основные закономерности образования оксидной пленки: рис. 2 показывает зависимость скорости роста пленки с увеличением толщины; рис. 3 - зависимость скорости роста пленки со временем; рис. 4 - изменение толщины пленки со временем; рис. 5 - временную зависимость тока оксидирования; рис. 6 - зависимость напряженности электрического поля в пленке от её толщины; рис. 7 - изменение напряженности электрического поля со временем оксидирования. Скорость роста диэлектрической пленки существенно зависит от величины  $R_{\delta}$ , с другой стороны, существует связь между  $R_{\delta}$  и  $S$  - при сохранении величины  $\lambda = R_{\delta} S$  постоянной динамика роста пленки сохраняется постоянной. Рост пленки практически прекращается при относительно небольшом уменьшении напряженности электрического поля внутри её. В координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $x$  процесс образования пленки может быть охарактеризован прямой линией в значительном диапазоне толщин оксидной пленки. Эта линейность нарушается либо при достижении скорости роста, соответствующей 90-95% толщины её от максимально достигаемой при заданном значении  $V$ , либо же при образовании внутри пленки значительного объемного заряда положительных ионов.

Тангенс угла наклона  $\text{tg} \alpha$  в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $x$  можно достаточно точно выразить следующим образом:

$$\text{tg} \alpha = - \frac{kT\Omega}{\lambda q^2 \alpha} \left[ \frac{\varphi}{kT} - \ln(v\Omega N) + \ln\left(\frac{dx}{dt}\right) \right], \quad (3)$$

где  $\left(\frac{dx}{dt}\right)$  - средняя скорость роста диэлектрической пленки в рассматриваемом диапазоне толщин. Первоначальная величина тока  $J_0 = \frac{V}{R_{\delta}}$ .

Если исследуемый образец содержит примесные атомы, концентрация которых описывается некоторой функцией  $c(x)$  и которые образуют раствор замещения, то уравнение, описывающее рост оксидной пленки, может быть записано следующим образом:

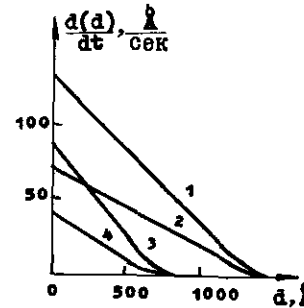


Рис. 2 1, 2 -  $V=100 \text{ В}$ ,  $\lambda=0,4; 0,8$ .  
3, 4 -  $V=60 \text{ В}$ ,  $\lambda=0,4; 0,8$ .

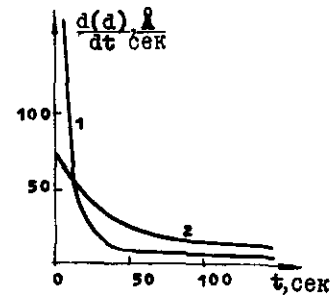


Рис. 3 1 -  $\lambda=0,2$ , 2 -  $\lambda=0,8$ ,  
 $V=100 \text{ В}$ .

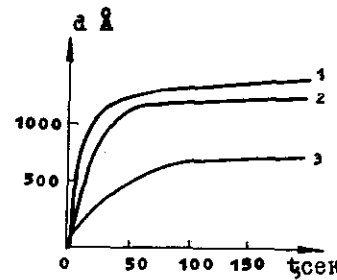


Рис. 4 1, 2 -  $V=100 \text{ В}$ ,  $\lambda=0,2; 0,8$ .  
3 -  $V=60 \text{ В}$ ;  $\lambda=0,8$ .

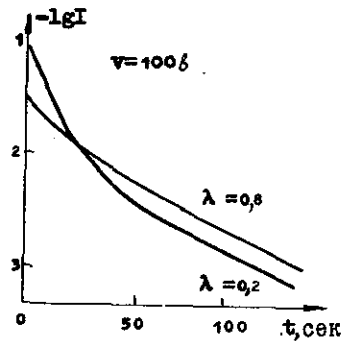


Рис. 5

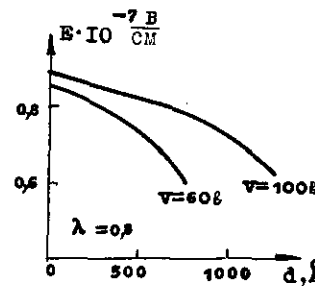


Рис. 6

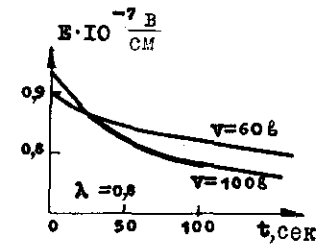


Рис. 7

$$\frac{dx}{dt} = \left[ N - c(x) \right] v_1 \Omega \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} + \frac{q_1 a_1 (V - \lambda \frac{q}{\Omega} \frac{dx}{dt})}{x k T} \right] + c(x) v_2 \Omega_2 \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} + \frac{q_2 a_2 (V - \lambda \frac{q}{\Omega} \frac{dx}{dt})}{x k T} \right] \quad (4)$$

Индекс 2 характеризует параметры, соответствующие окислению примесного вещества. В зависимости от соотношения этих параметров и параметров основного вещества кинетика образования оксида может быть различной. Поскольку количество входящих в оксид ионов металла существенно зависит от напряженности электрического поля, ионы  $A, B$  диффундируют через слой оксида с разной скоростью, и имеет место сегрегация ионов одного из металлов на определенных уровнях в оксидной пленке или в металле. В том случае, когда один из членов выражения (4) значительно превосходит другой, причем это соотношение может меняться с течением времени, осуществляется селективный вид реакции окисления. В результате селективного "выкачивания" одного из компонентов, оставшаяся металлическая пленка постепенно обогащается другим компонентом, оттесняется все более в глубь слоя, и в пределе оставшаяся пленка, если она достаточно тонка, а величина  $V$  велика, полностью состоит из атомов этого элемента. Она слабо подвержена дальнейшему окислению, так как напряженность поля в образовавшейся оксидной пленке недостаточна для перемещения ионов этого вещества в диэлектрик.

Решение уравнения (4) в аналитической форме невозможно. Анализ решения проведен в численном виде. Функция  $c(x)$  выбрана как решение одного из диффузионных уравнений в соответствующем случае диффузии из постоянного источника в тело ограниченных размеров, и на противоположной стороне образца, той, которая должна находиться в контакте с электролитом, поток примесных атомов равен нулю.

На рис. 8 представлены кривые, характеризующие изменение величины тока со временем, полученные, исходя из решения уравнения (4) при следующих параметрах:  $\varphi_1 = \varphi_2 = 1,25$  эв;  $d = \pm 400 \text{ \AA}$ ;  $\lambda = 0,5$ ;  $q_1 = 3e^+$ ;  $q_2 = 4e^+$ ;  $a_1 = a_2 = 2,95 \text{ \AA}$ ;  $I \rightarrow \frac{\partial t}{d^2} = 10^4$ ;  $2 \rightarrow \frac{\partial t}{d^2} = 10^{-2}$ ; ( $t$  - время диффузионного отклика). Параметры выбраны такими, чтобы обеспечить примесным

атомам более легкое проникновение в диэлектрик по сравнению с атомами основного вещества. Этим обусловлена более высокая величина тока в конце процесса по сравнению с окислением чистого металла. Характер этого изменения определяется как законом распределения примесей, так и соотношением параметров уравнения (4). Точка перегиба на кривой  $I = I(t)$  характеризует в общем не границу раздела двух металлов, а ту точку, в которой происходит перераспределение влияния членов уравнения (4) на общую величину тока, и поскольку координата этой точки зависит нелинейно от

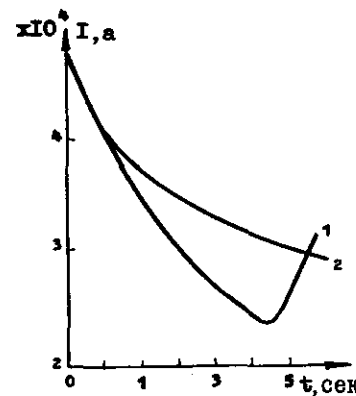


Рис. 8

многих параметров, она не может служить четким отражением результата диффузии.

Когда два тонких металлических слоя находятся в контакте и при этом происходит взаимное проникновение материала с образованием раствора замещения, окисление каждого слоя описывается выражением типа уравнения (4). Можно разбить весь диапазон толщи пленок на две области. Первая область соответствует распределению атомов материала пленки, граничащей с подложкой, которая находится в контакте с электролитом, вторая часть соответствует обратному распределению. В обоих случаях распределения примесных атомов описываются решениями диффузионных уравнений. В таком разбиении есть определенная условность, так как вследствие различной скорости взаимного проникновения вещества возможно смещение границы раздела двух пленок (определение границы раздела двух пленок может быть различным, обычно за неё принимается поверхность Матано). Кроме того, возможно образование спектра новых фаз, возникающих в результате диффузии.

Не нарушая общности, рассмотрим случай, когда распределение примесей в каждой из пленок описывается решением диффузионного уравнения, характеризующего диффузию из постоянного источника в ограниченное тело.

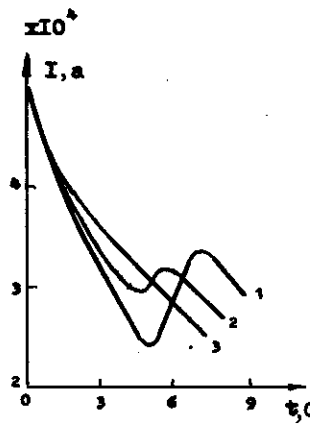


Рис. 9

Уравнения для описания скорости роста оксидной пленки в первой и второй областях подобны уравнению (4). На рис. 9 представлены кривые, соответствующие численному решению этих уравнений (индексы 1, 3 характеризуют окисление собственного материала, 2, 4 - примесного), для следующих значений параметров:  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4 = 1,25$  эв;  $q_1 = 3e^-$ ;  $q_2 = 4e^-$ ;  $d_1 = 400 \text{ \AA}$ ;  $d_2 = 5000 \text{ \AA}$ ;  $a_1 = a_2 = 2,95 \text{ \AA}$ ;  $\lambda = 0,5$ ;  $\frac{D_1 t}{d_1^2} = \frac{D_2 t}{d_2^2} = \psi$ ;  $1 - \psi = 10^{-4}$ ;  $2 - \psi = 10^{-3}$ ;  $3 - \psi = 10^{-2}$ . Из этих кривых также

следует, что количество инородных атомов, расположенных, например, в пленке, первоначально подвергающейся окислению (она находится из закона распределения примесей), не соответствует точно количеству электричества, найденному исходя из определения точек перегиба. Трудность в определении количества продифундировавшихся в пленку атомов заключается в сложности формы кривой  $J = J(t)$ , зависящей от множества параметров, определяющих её характер.

В связи с изложенным возникает вопрос, как четко и однозначно зафиксировать результат диффузии, найти тот критерий, который позволил бы определять глубину проникновения примесного вещества и ширину диффузионной зоны в биметаллической системе.

Идеальным вариантом в подобных случаях, когда исходная кривая имеет сложную форму, изменяющуюся под воздействием внешних факторов, является выбор такой системы координат, в которой эта кривая трансформируется в прямую линию. Тогда всякое отклонение от линейности приписывается влиянию факторов внешнего воздействия. Сам факт линеализации экспериментальной кривой говорит, как правило, об удачном выборе физического механизма для описания исследуемых процессов.

В рассматриваемом случае исходной кривой является кривая, описывающая процесс анодного окисливания чистого металла, фактором внешнего воздействия - проникновение в него атомов постороннего вещества.

Линейность экспериментальной кривой, описывающей процесс анодного окисления вентильного металла при постоянном напряжении, как выше отмечалось, может быть достигнута в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $x$ . Отклонение от линейности возникает либо вследствие возникновения в диэлектрической пленке объемного заряда (этот факт налагает известное ограничение на толщину исследуемой пленки, для разных материалов она разная, например, для Al

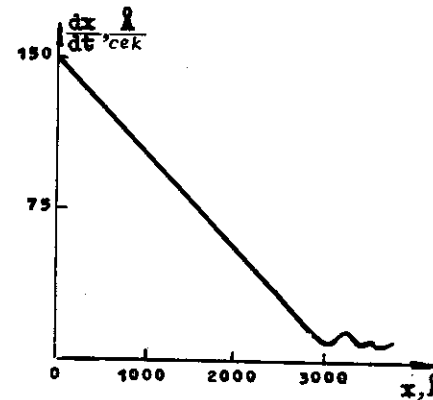


Рис. 10

пределная толщина сохранения линейности больше  $3000 \text{ \AA}$ , для Nb порядка  $600 \text{ \AA}$ , рис. 10), либо вследствие достижения некоторой критической скорости окисления. В последнем случае линейность при "проходе" данного отрезка толщины образца восстанавливается повышением рабочего напряжения.

Итак, если толщина исследуемой пленки меньше той, при которой достигается ограничение конного тока объемным зарядом, а

рабочее напряжение выбрано заведомо таким, чтобы обеспечить окисливание данной пленки на всю толщину её с достаточной скоростью, то отклонение от линейности прямой, характеризующей процесс окисливания в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $x$ , начиная с некоторой толщины, указывает на проникновение в исследуемую пленку до данной толщины атомов примесного вещества. Концентрация примесных атомов, которая способна вызвать заметное отклонение от линейности, зависит от соотношения различных параметров, в первую очередь, от энергий активации и зарядов ионов металла и может лежать в пределах  $10^{-3}$  - 10%.

Когда два металла A и B находятся в контакте и происходит взаимное проникновение вещества, в простейшем случае можно говорить о суммарном химическом коэффициенте диффузии  $D'$ , о коэффициентах диффузии  $D'_A$  и  $D'_B$ ; когда происходит проник-

новение в каждый из металлов, — о коэффициентах  $D_A^A$  и  $D_B^B$ ,  $D_{AB}^A$  и  $D_{AB}^B$ . Для металлических пленок, полученных конденсацией в вакууме, — о коэффициенте диффузии вакансий  $D_v$ , вакансии должны рассматриваться как третий компонент.

В рассматриваемом случае мы имеем возможность достаточно просто определить  $D'$ , а также  $D_A'$  и  $D_B'$ , если известны точно толщины отдельных пленок. Определение других параметров с помощью данного метода также принципиально возможно, но сопряжено с большими трудностями по созданию реперных плоскостей, проведению дополнительных и градуировочных экспериментов, созданию математических моделей. Поэтому мы ограничимся описанием определения первых трех коэффициентов диффузии, они и представляют наибольший практический интерес.

Последовательность проведения эксперимента следующая. Первоначально производится непрерывная регистрация кривой, описывающей изменение тока окислирования диффузионной пары, до проведения отжига. При этом желательно, а в отдельных случаях необходимо, иметь точное значение суммарной толщины исследуемого образца, т.е. проводить окисление обоих слоев до конца, и по количеству электричества определить  $d$  с точностью 5–10 Å. Экспериментальные данные обрабатываются в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $x$ , при этом фиксируются области линейности. После проведения диффузионного отжига эта операция повторяется. Расширение общей зоны нелинейности свидетельствует о соответствующем расширении диффузионной зоны, отсюда определяется  $D'$  при температуре отжига. Точное знание суммарной толщины в этом случае помогает удостовериться в том, что выход по току в результате отжига не изменился так же, как и величина исследуемой площади в повторном эксперименте. Контроль постоянства площади производился и по параллельности прямых линий в используемой системе координат как при окислировании первого, так и окислировании второго слоя. Любое изменение параллельности указывает на изменение площади, её увеличение способствует уменьшению тангенса наклона прямой, подтекание электролита также легко фиксируется, при соответствующем опыте, по изменению наклона прямой.

Коэффициенты  $D_A'$  и  $D_B'$  определяются аналогично — по изменению области нелинейности в указанных координатах, в областях, соответствующих окислированию отдельных слоев.

Сделаем несколько замечаний относительно техники проведения эксперимента. Особое внимание было уделено воспроизводимости и точному фиксированию площади исследуемого образца, поскольку при анодном окислировании имеет место растекание электролита по поверхности металла в результате действия электростатических сил. Использовался так называемый виртуальный катод. Идея этого способа заключается в ограничении площади контакта металла с электролитом размерами отверстия в диэлектрической пластине, плотно прижатой к образцу, канал заполняется электролитом, катод находится за пределами отверстия. Существенное значение имеет выбор высокоомного электролита, когда его электропроводность лежит в диапазоне  $1-5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ; растекание электролита практически отсутствует, и становится возможным исследование локальной области поверхности образца. В процессе эксперимента с помощью интегратора и двухкоординатного самопишущего прибора непосредственно производилось построение кривой в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ;  $x$ ; первая величина прямо пропорциональна величине тока, вторая — общему количеству электричества, затраченному к данному моменту времени (при 100%-м выходе реакции по току). Это обеспечивало возможность точного фиксирования точки изменения наклона экспериментальной кривой.

Большинство исследуемых образцов изготавливалось последовательным осаждением металлических пленок в условиях вакуума, внешний слой металла наносился при комнатной температуре подложки.

Были рассмотрены следующие диффузионные пары;  $Al-Ta$ ,  $Al-Ti$ ,  $Al-Nb$ ,  $Al-Hf$ ,  $Al-V$ ,  $Al-Zr$ ,  $Zr-Nb$ .

Для всех вышеперечисленных биметаллических пленок было обнаружено взаимное проникновение материала в пленках на глубину 30–60 Å, а для пар  $Al-V$ ,  $Al-Nb$  на порядок больше еще до проведения диффузионного отжига. Диффузионная зона четко определялась как переходная область между двумя прямыми линиями в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $x$ , каждая из которых описывает окисление соответствующего чистого металла. Определение коэффициента диффузии, исходя из расчета, что после возникновения контакта пленок прошло  $10^4-10^5$  сек, дает величину  $10^{-18} - 10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$ ; для выделенных пар соответственно на два порядка выше. Эта величина значительно превышает (на 5–6 порядков и более) то зна-

чение для коэффициентов диффузии при комнатной температуре, которое следует ожидать, исходя из расчетных, экспериментальных и литературных данных для этих пар материалов. Однако мы считаем, что и указанное значение коэффициентов диффузии, имеющей место в момент возникновения контакта, занижено, поскольку за время  $10^4 - 10^5$  сек интенсивность протекания первичных диффузионных процессов значительно снижается. Наблюдение за первоначальной шириной диффузионной зоны в течение  $10^4 - 10^7$  сек показало её неизменность.

Значительное увеличение коэффициента диффузии может быть связано со сверхравновесной концентрацией вакансий, которая имеет место при вакуумной конденсации пленок. Характеризуемый обычно энергией образования и энергией активации перемещения вакансий коэффициент диффузии при пересыщении вакансиями определяется в основном энергией активации перемещения вакансий. Отличие коэффициента диффузии в этом случае зависит от энергии образования вакансий. Для алюминия, например, она равна  $0,76$  эв [14], и отличие может достигаться при комнатной температуре 12-13 порядков. Отметим, однако, что в пересыщенном вакансиями металле характер диффузии может существенно изменяться вследствие перераспределения роли моно- и дивакансий, образования вакансионных скоплений.

Избыточная концентрация вакансий, возникающая непосредственно после осаждения пленки, стремится с течением времени к равновесной. Длительность переходного периода определяется исходным распределением вакансий и стоков. В наши задачи не входит подробное рассмотрение этих процессов, но отметим, что отжиг вакансий применительно к пленкам может быть достаточно точно описан простой экспоненциальной зависимостью:

$$n = n_0 \exp\left(-D_v \frac{t}{d^2}\right),$$

где  $n_0$  - исходная концентрация вакансий,  $D_v$  - коэффициент, характеризующий их перемещение,  $d$  - толщина пленки.

Мы воспользовались при этом тем обстоятельством, что если в одном из измерений образец характеризуется линейным размером много меньше, чем в другом, то значение  $D_v$  определяет скорость отжига дефектов при определяющей роли внешней поверхно-

сти как стока для вакансий. Грубые оценки применительно к  $Al$  (энергия активации перемещения вакансий  $0,65$  эв [15]) показывают, что постоянная времени отжига вакансий при комнатной температуре может быть порядка  $10^5$  сек при  $d = 300$  Å. За  $10^4$  сек в этом случае концентрация вакансий значительно уменьшится и соответственно уменьшится величина коэффициента диффузии. На рис. II представлены кривые, характеризующие окисление трех-

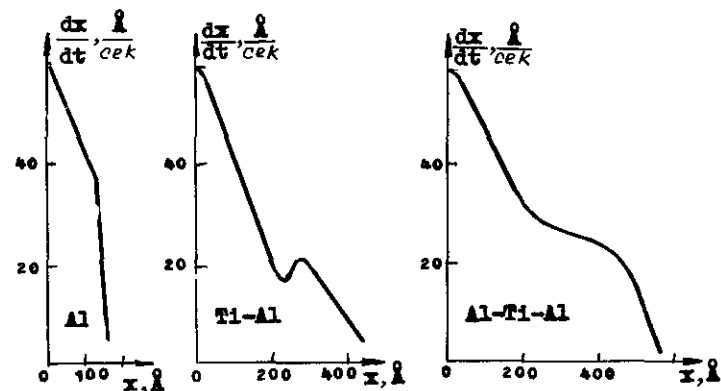


Рис. II

слойной системы  $Al-Ti-Al$ . Образец был выполнен в виде трехслойной ступеньки, что давало возможность точно определить толщину каждого из слоев. Время между нанесением пленки титана и пленки алюминия на неё составляло более  $10^3$  сек; за это время неравновесность пленки  $Ti$  значительно уменьшалась и соответственно уменьшался коэффициент диффузии. Это создавало различные условия для диффузии  $Al$  в  $Ti$ , и должна быть обнаружена разная ширина переходной зоны на каждой из границ пленки титана. Это отличие действительно было замечено. Диффузионная область для случая, когда условия были неравновесными, составляла около  $200$  Å, для противоположной стороны -  $50$  Å.

В предыдущих примерах мы рассматривали случай, когда при-месные атомы во внешней пленке по сравнению с атомами основного вещества имели преимущественную возможность перемещаться в оксидной пленке. В соответствии с этим, начиная с определенной концентрации примесных атомов, возрастала скорость роста



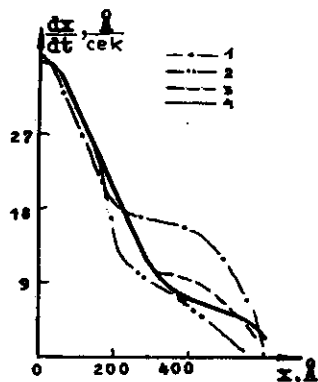


Рис. 12

окисной пленки. Рис. 12 характеризует противоположный случай, когда продвижение атомов ( $Al$ ) в окисной пленке ( $Ta$ ) затруднено. Кривая 12-1 описывает поведение системы  $Ta-Al$  до отжига, кривая 12-2, 3, 4 соответственно через 15, 45, 135 минут отжига при  $T = 520^\circ C$ . По мере внедрения атомов  $Al$  в пленку  $Ta$  скорость роста окисной пленки по сравнению с окислением чистого металла уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение тангенса наклона кривой. Происходит селективное "выкачивание" атомов  $Ta$  из пленки и "погружение" атомов

$Al$  в глубь её, что фактически равносильно уменьшению эффективной площади образца. При подходе к границе с алюминием скорость роста существенно уменьшается, и дальнейшее окисление его затрудняется, так как напряженность электрического поля в образовавшейся окисной пленке относительно мала по сравнению с напряженностью поля в пленке оксида алюминия. В соответствии с этим время полного окисления составной пленки значительно возрастает.

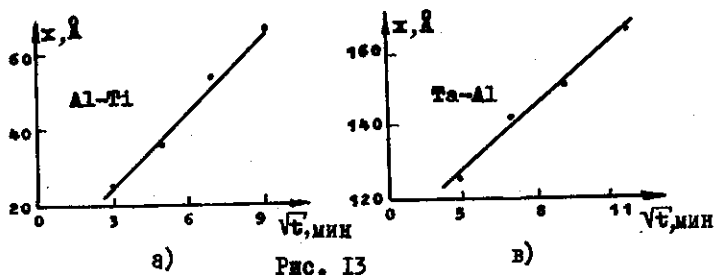


Рис. 13

Рис. 13 характеризует изменение ширины диффузионной зоны во время отжига. Из этих рисунков видно, что движение диффузионной границы достаточно точно описывается параболическим законом. Это дает возможность определения величины  $D'$ . Она ока-

залась равной:  $1,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$  для системы  $Ti-Al$ ,  $d = 540 \text{ Å}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$  для системы  $Al-Ti-Al$ ,  $d = 550 \text{ Å}$  при  $T = 520^\circ C$ ;  $1,3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$  для  $Al-Ti$ ,  $T = 450^\circ C$ ;  $3,44 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$  для  $Ta-Al$ ,  $T = 520^\circ C$ ,  $d = 590 \text{ Å}$ . Для различных образцов значения  $D'$  могут отличаться в несколько раз. Мы приписываем этот факт проявлению неконтролируемых технологических параметров. Такой разброс в определении  $D'$  для тонких металлических пленок можно признать удовлетворительным.

Диффузионное взаимодействие двух металлов часто (например, если взаимная растворимость компонент ограничена) приводит к образованию новой фазы, и дальнейшее перемещение вещества определяется движением границы этой фазы. Фазовая граница характеризуется, как правило, концентрационным скачком компонент. Составляя уравнение диффузии для двух областей, например, для области, где еще существует твердый раствор одного из компонентов в другом, и для области, где уже имеется новая фаза, и зная закон движения границы новой фазы, а также концентрации компонент вблизи этой границы (они определяются из фазовой диаграммы), можно определить, решая совместно три уравнения, коэффициент самодиффузии компонента в обеих фазах. Отсюда следует важность определения положения границы новой фазы и закона ее перемещения.

Из предыдущего ясно, что электрометрический метод дает принципиальную возможность фиксировать наличие концентрационных скачков и, следовательно, положение новой фазы. На рис. 14

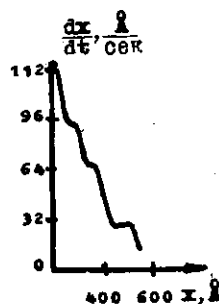


Рис. 14

представлена кривая, характеризующая наличие скачков концентрации в системе  $Nb-Zr$ , местоположение которых изменяется после диффузионного отжига. Формально возможно приписать каждому из них переход от фазы к фазе, согласно диаграмме фазового состояния, и определить соответствующие коэффициенты диффузии. Однако в пленках спектр фаз не всегда совпадает с таковыми для массивных образцов, и поэтому в каждом конкретном случае (имеется в виду также и способ приготовления об-

разцов, соотношение толщин пленок и т.п.) необходимы специальные структурные исследования, вплоть до индивидуального изучения каждого образца.

4. С учетом вышесказанного для изучения диффузии в системе металл-диэлектрик можно применять метод электрометрии, для чего необходимо производить анализ и сравнение распределения количества электричества, расходуемого на электрохимическую обработку металлической пленки, находящейся в контакте с диэлектриком, по временным интервалам и отрезкам толщины пленки до и после диффузионного отжига. В том случае, когда происходит перемещение атомов металла в диэлектрик, а обратный поток в металл не наблюдается, задача предельно упрощается. Необходимо с высокой точностью определить толщину пленки металла до и после отжига, а электрометрический метод позволяет это сделать, и далее, используя классические формулы, например, диффузии из конечного слоя в полуграниченное (ограниченное) тело [16], определить коэффициент диффузии. Рис. 15 отражает именно эту идею. На нем представлены экспериментальные кривые, в координатах  $\frac{dx}{dt}$ ,  $\mu$  сек, описывающие характер изменения окислования пленки Ta, находящейся на силалловой подложке (СИ-50) до и после диффузионного отжига при  $T = 920^\circ\text{K}$  в течение 20 минут. Из рис. 15,б ясно видно (при многократном повторении эксперимента кривые хорошо воспроизводятся), что произошло уменьшение толщины тантала за счет ухода определенного числа его атомов в подложку. Разница толщин дает возможность определить

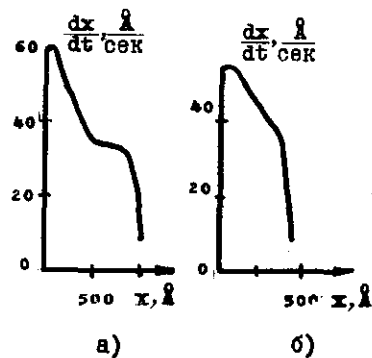


Рис. 15

коэффициент диффузии при этой температуре, он оказался равным  $1,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Однако наблюдается и перемещение атомов материала подложки в тантал, о чем свидетельствует изменение тангенса наклона исходной прямой (см. рис. 15,б). Кроме того, было замечено резкое уменьшение адгезии пленки тантала, что, вероятно, возникает за счет различной скорости диффузии атомов так

тата и атомов компонент подложки, и вследствие конденсации вакансий на стороне слоя, обладающего большим коэффициентом диффузии образуется пористый слой у внутренней границы тантала. Изменение условий на границе раздела металла с подложкой существенным образом изменяет и характер распределения потоков вещества в исследуемой системе, поэтому можно считать, что указанное выше значение коэффициента диффузии носит оценочный характер.

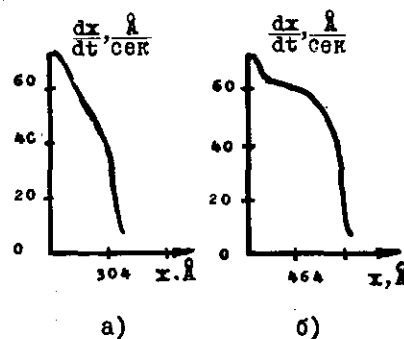


Рис. 16

Из рис. 16 видно, что наряду с перемещением атомов металла в диэлектрик происходит и обратный перенос вещества. На этом рисунке представлена кривая а), характеризующая кинетику роста окисной пленки алюминия, осажденного на холодную стеклянную подложку до отжига, а кривая б) — этот же процесс после диффузионного отжига при температуре  $810^\circ\text{K}$  в течение 50 минут. Измерения коэффициента поглощения света говорят о значительном уменьшении толщины пленки, кривая же рисунка 16,б свидетельствует об увеличении её толщины. Этот факт говорит о проникновении атомов компонент подложки в объем, занимаемый металлической пленкой. Однако нельзя непосредственно по разнице в количестве электричества, расходуемого на полное окисление внешнего слоя до и после отжига, судить о преимущественном перемещении вещества из подложки в металл. Возможна обратная ситуация, так как реакция окисления атомов, потенциально способных переходить в объем металла из диэлектрика, — кремния, кальция, магния, — характеризуется значительно меньшим, чем 100%, выходом по току. Поэтому относительно небольшое число этих атомов, оказавшихся в металле, способно существенно увеличить эффективную толщину всего слоя. Для пленки циркония, например, находящейся в тех же условиях,  $810^\circ\text{K}$  — 50 мин., эффективная толщина была в четыре раза больше исходной. Для суждения о том, какой процесс является доминирующим при поглощении тонкой ме-

галлической пленки диэлектриком, необходимо точное определение выхода по току данной электрохимической реакции окисления компонент диэлектрика. Эта задача технически достаточно сложна. Поэтому, не проводя дополнительных исследований, мы можем определить только коэффициент диффузии  $D'_M$ , который описывает процесс гомогенизации относительно первоначальной плоскости раздела двух фаз, идущий в направлении внешней границы металла. Практически этот процесс и представляет наибольший интерес. Расстояние, на которое переместился фронт гомогенизации в металле в случае, описываемом рис.16, может быть определено по разнице между общей толщиной металла до отжига и толщиной металла после отжига, когда еще не проявляются признаки наличия в нем примесных атомов. Знание этого расстояния дает возможность оценить  $D'_M$ ; в данном случае он оказался равным  $D'_{Al} = 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/сек.

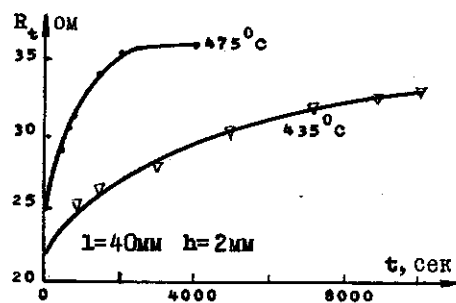


Рис. 17

тогда, поскольку данные о величине коэффициентов диффузии для большинства рассмотренных пар материалов отсутствуют. Было рассмотрено два случая диффузии: с образованием однородного раствора и с образованием новой фазы с резко выраженной границей.

Для первого случая получено выражение, описывающее изменение суммарного сопротивления со временем:

$$\frac{1}{R} = \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp\left(-\frac{\pi^2 D_1 t}{4d_1^2}\right) + \frac{1}{R_\infty} \quad (5)$$

6. На рис.17 представлены кривые, характеризующие изменение электросопротивления двухслойной тонкопленочной системы Al-Ti (1200Å-400 Å) с течением времени диффузионного отжига при разных температурах. Метод "электросопротивления" использовался в данном случае для дополнения и контроля электрометрического метода.

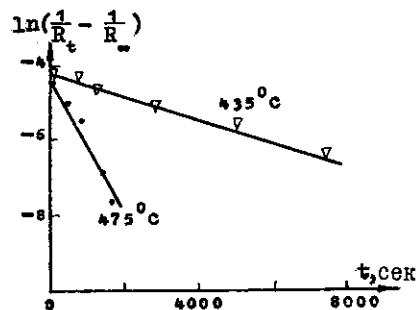


Рис. 18

(рис.18) тангенс угла наклона экспериментальной кривой равен  $\pi^2 D_1 / 4d_1^2$ , это дает возможность определять величину  $D_1$ .

Во втором случае рассматривалась трехслойная система: учитывалось образование слоя новой фазы с соответствующей величиной удельного сопротивления  $\rho_3$  и толщиной  $x_1(t) + x_2(t)$ , толщины других слоев  $d_1 - x_1(t)$  и  $d_2 - x_2(t)$ ; предполагалось, что  $x_1 = \gamma_1 \sqrt{D_\beta t}$ ,  $x_2 = \gamma_2 \sqrt{D_\beta t}$ .  $D_\beta$  - коэффициент диффузии фазы,  $\gamma_1, \gamma_2$  - безразмерные постоянные. При  $d_1 > d_2$  можно определить  $\gamma_1^2 D_\beta = d_1^2 / t_H$ , где  $t_H$  - время поглощения одной из пленок новой фазы, после которого сопротивление системы практически не изменяется. Коэффициенты  $\gamma_1, \gamma_2$  определяются из соотношения концентраций в образце [16].

Численные значения коэффициентов диффузии, определенные с использованием обеих моделей, оказались близкими и мало отличаются от величин, найденных с помощью электрометрического метода. В частности, для системы Al-Ti (1200 Å - 400 Å) при  $T = 470^\circ\text{C}$ ,  $D = 8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/сек.

Использование метода электросопротивления дало возможность наблюдать взаимную диффузию в пленках непосредственно в процессе их осаждения. Рис.19 характеризует изменение сопротивле-

Здесь  $R_0, R_\infty$  - исходное сопротивление и сопротивление насыщения, соответственно. Предполагается, что происходит преимущественная диффузия в одном направлении, т.е.  $D_1 \gg D_2$ , а удельное сопротивление материала (толщина его  $d_1$ ), в который внедряются атомы примеси,  $\rho_1$  линейно зависит от концентрации последних [17], и, кроме того, выполняется условие  $\frac{4}{\pi} \exp(-\pi^2 D_1 t / 4d_1^2) < 1$ .

Из (5) видно, что в координатах  $\ln(1/R_t - 1/R_\infty), t$

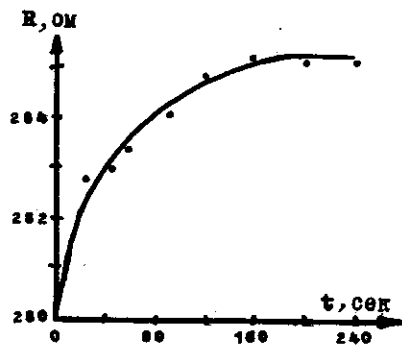


Рис. 19

основание предполагать, что мы имеем дело с диффузионным процессом на границе раздела двух материалов. Оценка глубины проникновения диффузионного фронта, полученная из рассмотрения зависимости сопротивления от толщины  $Al$ , дает величину 30-100Å, совпадающую с первоначальной шириной диффузионной зоны, обнаруженной с помощью электрометрического метода. Значение коэффициента для исследованных образцов равно  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/сек, что значительно превышает величину его ( $\approx 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/сек) при рассмотрении равновесных пленок.

Резкое увеличение коэффициента диффузии обусловлено в данном случае, вероятно, сверхравновесной концентрацией вакансий, возникающих при нанесении пленки. В пользу этого говорит низкая энергия активации (0,3 - 0,6 эв) и практическая независимость времени процесса насыщения от толщины пленки, материала основания, времени осаждения пленки, - последнее для исключения тепловых эффектов в момент нанесения выбиралось небольшим: 0,5 - 2 сек.

ния системы  $Ti-Al$  при 200°C сразу же после осаждения алюминия на титан. Сопротивление пленок, выдержанных некоторое время после их получения при таких же  $T$  и  $t$ , оставалось постоянным. Обнаруженная зависимость относительного изменения сопротивления от толщины верхнего электрода (при  $d > 5 \cdot 10^3$  Å эффект практически неразличим) и от материала основания, на который наносится пленка, дает

- Л и т е р а т у р а
1. SCHOPPER. Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander. - "Z. fur phys.", 1955, Bd. 143, S. 93.
  2. ПИНЕС Б.Я., ГРЕБЕННИК И.П. Электрографическое определение коэффициентов гетеродиффузии у сплавов  $Cu-Ni$ ,  $Fe-Ni$ ,  $Cu-Al$  и  $Ag-Al$ . - "Кристаллография", т. 4, 47, стр. 1959.
  3. TURNER P.A., SCHNEIDER H.C., TAI K.L. Interdiffusion Between films of Gold and Silver. - "J. Vac. Science and Technol." 1969, vol. 6, p. 650.
  4. ПИНЕС Б.Я., ГРЕБЕННИК И.П., ГРИБКО В.Ф. Электрографическое исследование объемной и поверхностной диффузии в системах  $Cu-Au$ ,  $Ni-Au$ . - "Укр. физ. журнал", т. 13, стр. 280.
  5. WEAVER C., BROWN L.C. Diffusion on Evaporated Films of Silver-Aluminium. - "Phil. Mag.", 1968, vol. 17, p. 881.
  6. YON E., KO W.H., KUPER A.B. Sodium Distribution in Thermal Oxide on Silicon by Radiochemical and MOS Analysis. - "IEEE Trans. Electron Devices", 1966, vol. 13, p. 276.
  7. ПИНЕС Б.Я., СМУШКОВ И.В. Рентгенографическое определение коэффициентов гетеродиффузии в сплавах компонент с резко различающимся поглощением рентгеновских лучей. - ЖТФ, 1958, т. 27, стр. 661.
  8. ГЕРРИКЕН С.Д., ДЕХТЯР И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, 1960.
  9. MATANO C., TANAKA S. Diffusion Study in the Thin Au-Ag, Au-Cu, Cu-Ni Layers by the Resistance Measurements. - "Kyoto Coll. Sc. Mem.", 1930, vol. 13, p. 343; 1931, vol. 14, p. 123.
  10. WEAVER C., BROWN L.C. Diffusion in Evaporated Films of Gold-Lead. - "Phil. Mag.", 1963, vol. 8, p. 1379.
  11. ГЕРШИНСКИЙ А.Е., КОЦОВ Э.Г. Электрометрический метод определения коэффициентов диффузии примесей в тонких металлических пленках. - ФИМ, 1970, т. 30, стр. 1315.
  12. КОЦОВ Э.Г. Исследование влияния особенностей микро-рельефа поверхности электродов на процессы прохождения тока и явления в тонкопленочной системе МДМ. Канд. дис. Новосибирск, 1968.
  13. MILEY H.A. Copper Oxide Films. - "J. Am. Chem. Soc.", 1937, vol. 59, p. 2626.
  14. ДАМАСК А., ДИНСК Дж. Точечные дефекты в металлах. М., ИЛ, 1966.
  15. TAKAMURA J., MIURA S. Point Defects due to Plastic Deformation in Copper. - "Journal Phys. Soc. Japan", 1962, vol. 17, p. 237.
  16. КАРИСЛОУ Г., ЕГЕР Д. Теплопроводность твердых тел. М., ИЛ, 1964.

Поступила в ред.-изд. отд.  
7 февраля 1972 г.