

УДК 530.145.6

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ПО ГРАНИЦЕ СОЕДИНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. Т. М. Махвиладзе^а, М. Е. Сарычев^{а, *}^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: sarych@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.03.2020 г.

После доработки 13.03.2020 г.

Принята к публикации 13.03.2020 г.

В работе развиты теоретические представления, позволяющие установить взаимосвязь между энергией активации H_{EM} электромиграции собственных ионов проводящего материала по границе его соединения (интерфейсу) с другим (диэлектрическим) материалом и работой W_a обратимого разделений материалов по этой границе. Установлено, что соотношение между энергией H_{EM} и работой W_a носит линейный характер, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В работе показана и проанализирована возможность изменения величины энергии активации H_{EM} с помощью неравновесных точечных дефектов (вакансии, атомарные примеси), внедренных в объемы соединенных материалов; такое воздействие может заметно влиять на скорость электромиграции вдоль интерфейса. В случае, когда точечными дефектами являются примеси внедрения, аналитически получены и исследованы условия, при которых имеет место увеличение или уменьшение H_{EM} с ростом концентрации дефектов; найдена их зависимость от температуры. Даны оценки концентраций примеси, которые приводят к заметному изменению величины H_{EM} ; рассмотрены возможности использования эффекта влияния внедренных примесей на время до отказа систем металлизации.

DOI: 10.31857/S0544126920050051

1. ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение характерных размеров элементов интегральных микросхем и создание более плотноупакованных многоуровневых микроэлектронных структур обуславливает возрастающую актуальность проблемы надежности изделий нано- и микроэлектроники. Отказы в работе изделий микроэлектроники часто связаны с нарушениями эксплуатационных характеристик межсоединений (токопроводящих дорожек), причиной которых является интенсивный массоперенос, вызванный электромиграцией ионов проводника [1–3], приводящей с течением времени к его деградации и разрушению.

В современных микро- и наноэлектронных устройствах в качестве проводящего материала в межсоединениях вместо алюминия все в большей степени используют медь, что в первую очередь связано с ее более высокой проводимостью. Поэтому в последнее время значительный практический интерес приобретают исследования различных аспектов ионной электромиграции в Cu-содержащих проводящих элементах [4, 5].

Главная особенность электромиграции в поликристаллической медной металлизации состоит в том, что транспорт ионов в основном происходит не по межзеренным границам, как в случае алюминия, а по границе проводника и защитного диэлектрического слоя [5, 6]. Причина этого заключается в том, что, согласно экспериментам (см., например, [6]), для всех возможных путей движения ионов – в объеме зерен, по межзеренным границам, по границам между зернами и защитным слоем – наименьшее значение энергии активации диффузии имеет место при миграции ионов по границам между зернами и защитным слоем.

Детальные экспериментальные исследования ионного массопереноса в медной металлизации с различными диэлектрическими покрытиями (см., например, [7, 8]), показали также, что между энергией активации ионной электромиграции H_{EM} и обратимой работой разделения W_a по границе меди и защитного слоя существует определенная взаимосвязь, которая носит линейный характер. В работе [7] были приведены качественные сооб-

ражения относительно механизма возникновения этой зависимости, основанные на обусловленности электромиграции процессами диффузии ионов по границам между зернами и защитным слоем.

Основываясь на экспериментальных данных и качественных соображениях, высказанных в [7], в настоящей работе развита теоретическая модель, объясняющая и формулирующая физические механизмы, которые лежат в основе исследуемых процессов. Установлена и детально исследована взаимосвязь энергии активации электромиграции по границе (интерфейсу) соединения проводника и защитного диэлектрика с работой W_a обратимого разделения этих материалов. В рамках развитаемых представлений и с помощью ранее полученных авторами результатов по моделированию работы W_a (см. [9, 10]) впервые предложен эффективный подход, позволяющий получить и исследовать зависимость энергии активации электромиграции собственных ионов проводящего материала от концентрации точечных дефектов (вакансий, атомарных примесей внедрения и замещения) в его объеме и в объеме соединенного с ним диэлектрика. Для демонстрации конкретных результатов, которые дает развитый подход, в качестве дефектов рассмотрены атомарные примеси внедрения.

Получены, в частности, условия, при которых, изменяя концентрацию примеси, можно либо увеличивать, либо уменьшать величину энергии

активации электромиграции, то есть эффективно и целенаправленно управлять скоростью электромиграции и вызываемых ею деградиационных процессов в системе металлизации и других элементов микросхем, существенно влияющих на их надежность и долговечность.

2. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ВДОЛЬ ИНТЕРФЕЙСА С ЕГО АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

В экспериментах [7] была установлена определенная корреляция между энергией активации электромиграции H_{EM} в медной металлизации и работой адгезии W_a вдоль интерфейса медного проводника и покрывающего его диэлектрика. Эта корреляция, как было показано в экспериментах с разными диэлектрическими покрытиями, имела вид линейной зависимости H_{EM} от W_a . Покажем, что такого рода взаимосвязь может быть понята из теоретических представлений, развивающих качественные соображения, приведенные в [7].

При вакансионном механизме диффузии поток собственных ионов $J_I(x, t)$, возникающий под действием электрического тока в проводнике, дается выражением [1]

$$\bar{J}_I = -D_I \left(\nabla C_I - C_I \frac{Z_I^* e}{kT \sigma_0} \vec{j} + C_I \frac{f_I \Omega}{kT} \nabla \sigma_S \right), \quad (1)$$

где C_I – локальная концентрация ионов; $\sigma_S = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ – сферическая (шаровая) часть тензора σ_{ik} механических напряжений, возникающих в проводнике в результате массопереноса; D_I – коэффициент диффузии ионов, Ω – удельный атомарный объем вещества проводника, \vec{j} – плотность электрического тока, σ_0 – удельная проводимость материала проводника, $Z_I^* e$ – эффективный заряд иона [1], $e = 1.6021766208(98) \times 10^{-20}$ Кул – модуль заряда электрона, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, $f_I \approx (0.2-0.4)$ – коэффициент релаксации вакансий в проводнике [1]. Отметим, что в случае движения ионов по границам зерен поликристаллической структуры или границам проводника с другим материалом в (1) должен также входить множитель (b/d) (b – ширина соответствующей границы, d – ширина проводника); однако для целей настоящей работы это не имеет какого-либо значения.

Выражение (1) учитывает вклады диффузии за счет градиента концентраций ионов, движения ионов в результате действия силы электронного ветра (собственно электромиграция) и под действием градиента механических напряжений, возникающего вследствие массопереноса (так называемый обратный поток или *back flow*). Поскольку все три слагаемых потока (1) пропорциональны коэффициенту диффузии и $D_I \sim \exp(-E_D/kT)$ (где E_D – энергия активации диффузии), то в начальном приближении в качестве энергии активации электромиграции можно принять величину E_D .

Учтем теперь, что в интересующем нас случае медной металлизации электромиграция происходит в основном по границе (интерфейсу) медного проводника и защитного диэлектрика, и рассмотрим простейшую модель механизма транспорта ионов в таком интерфейсе. Будем считать, что интерфейс представляет собой плоский слой, образованный приповерхностными слоями соединенных кристаллических материалов 1 и 2 (би-

кристаллическая модель). Положим также, что в интерфейсе имеет место диффузия ионов только одного из материалов 1; это положение отвечает тому факту, что в случае медной металлизации проводник (материал 1) покрывается защитным диэлектриком (материал 2), в котором электромиграция практически отсутствует [7]. Кроме того, примем, что диффузия ионов материала 1 в интерфейсе происходит по вакансионному механизму [1, 7] и таким образом, что диффундирующие ионы остаются в достаточно тонком граничном слое материала 1, входящем в интерфейс. Ниже для наглядности рассмотрим предельный случай, полагая, что диффузия происходит непосредственно в граничной плоскости материала 1.

$$H_{EM} = z_{1S} \int P_{1S}(x_{1S}) dx_{1S} + z_{1V} \int P_{1V}(x_{1V}) dx_{1V} + z_I \int P_I(x_I) dx_I, \quad (2)$$

где P_{1S} , P_{1V} и P_I – силы, с которыми диффундирующий ион деформирует (растягивает) связи с ближайшими соседями в кристаллических решетках граничной плоскости материала 1, его объема и граничной плоскости материала 2, соответственно; x_{1S} , x_{1V} и x_I – возникающие при этом изменения расстояний от иона до ближайших соседей вдоль линий действия сил P_{1S} , P_{1V} и P_I ; z_{1S} , z_{1V} и z_I – число ближайших соседей иона (координационные числа) в соответствующих решетках. Для того, чтобы избежать излишней громоздкости при записи формулы (2) и последующих соотношений, предполагается, что взаимодействие рассматриваемого иона с ближайшими соседями в каждой из указанных решеток происходит одинаковым образом (в общем случае вместо умножения на координационные числа должны производиться суммирование вкладов от взаимодействия с соответствующими ближайшими соседями). Пределы интегрирования в (2) отвечают начальному и конечному положению иона при его переходе из узла решетки граничной плоскости материала 1 (нижний предел – принимается за 0) в седловую точку (верхний предел), положение которой определяется конкретной кристаллической структурой материалов 1 и 2 и параметрами смежной вакансии.

Отметим, что вблизи положения равновесия в узле решетки граничной плоскости материала 1 (т.е. при значениях смещений x_{1S} , x_{1V} и x_I , много меньших межатомных расстояний) взаимодействия иона с ближайшими соседями могут рассматриваться как классические колебательные степени свободы [11]. В этом случае для зависимостей $P_{1S}(x_{1S})$, $P_{1V}(x_{1V})$ и $P_I(x_I)$ справедливо линейное приближение (закон Гука):

$$P_j = K_j x_j, \quad (3)$$

В соответствии со сформулированными выше представлениями энергия активации диффузии E_D определяется работой, которую должен затратить ион для перехода через энергетический барьер (седловая точка), чтобы попасть из решеточного узла в граничной плоскости материала 1 в смежную с ним вакансию в этой же плоскости. Тогда энергия активации электромиграции H_{EM} (в рассматриваемом приближении $H_{EM} = E_D$) может быть записана в виде суммы следующих вкладов, представляющих собой работу преодоления сил межатомного взаимодействия (притяжения) между рассматриваемым ионом и его ближайшими соседями в имеющейся кристаллической структуре:

где $j = 1S, 1V, I$; K_j – коэффициенты “упругости” соответствующих связей.

Покажем теперь, что силу P_I можно связать с величиной обратимой работы внешних сил W_a , которую необходимо затратить на разделение материалов 1 и 2 по интерфейсу между ними (в расчете на единицу его площади) [9, 12]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (4)$$

где γ_1 , γ_2 и γ_{12} – коэффициенты поверхностного натяжения свободных поверхностей материалов 1 и 2 и интерфейса между ними, соответственно. Величина (4), называемая также обратимой работой адгезии, характеризует адгезионную прочность интерфейса между материалами 1 и 2.

Пусть к материалам 1 и 2 перпендикулярно границе между ними приложено растягивающее механическое напряжение σ (сила на единицу площади интерфейса), приводящее к квазистатическому обратимому увеличению зазора между материалами вплоть до полного их разделения. Напряжение $\sigma = \sigma(\delta)$ является функцией смещения δ граничных поверхностей соединенных материалов относительно их положения в исходном ненагруженном ($\delta = 0$) состоянии. Поскольку в процессе разделения растягиваются связи между атомами граничных плоскостей материалов 1 и 2, то можно считать, что $\sigma = \sigma(x_I) = n_I P_I(x_I)$ (где n_I – количество таких связей в интерфейсе в расчете на единицу его площади). Тогда обратимая работа W_a , затраченная на разделение материалов, может быть записана в следующем виде см. (также [7, 12]):

$$W_a = \int_0^{\delta_0} n_I P_I(x_I) dx_I, \quad (5)$$

где $x_I = 0$ отвечает исходному состоянию границы, а $x_I = \delta_c$ – минимальное смещение, начиная с которого материалы 1 и 2 уже могут рассматриваться как разделенные (т.е. $\sigma(\delta_c) = 0$).

Таким образом, зависимость $P_I(x_I) \geq 0$ должна обращаться в нуль при $x_I = 0$ и $x_I = \delta_c$, т.е. иметь максимум на этом интервале. Такого типа зависимость сил от смещения атомов в кристаллах обычно аппроксимируют половиной периода синусоидальной функции следующего вида (см., например, [7, 13] и литературу в этих работах):

$$P_I = P_{Ic} \sin(\pi x_I / \delta_c), \quad (6)$$

где P_{Ic} – максимальная величина силы, приложенной для обратимого разделения материалов 1 и 2 (в расчете на одну межатомную связь через интерфейс). Разлагая (6) на малых расстояниях ($x_I \ll \delta_c$)

и сравнивая с (3), имеем, что $K_I = P_{Ic} \pi / \delta_c$, т.е. в (6) можно считать $P_{Ic} = K_I \delta_c / \pi$. С учетом этого соотношения, подставляя (6) в (5) и интегрируя (5) от 0 до δ_c , получим для работы W_a разделения интерфейса:

$$W_a = K_I n_I \delta_c^2 / \pi^2 \quad (7)$$

откуда имеем, что $K_I = W_a \pi^2 / n_I \delta_c^2 \sim W_a$.

Считая далее, что при движении диффундирующего иона из решеточного узла до седловой точки растяжение его связей с ближайшими соседями значительно меньше, чем требуется для их разрыва, т.е. выполняются условия приближения (3), и подставляя выражение (3) для P_I в (2), с учетом (7) получаем энергию активации электромиграции в виде:

$$H_{EM} = z_{IS} \int P_{IS} dx_{IS} + z_{IV} \int P_{IV} dx_{IV} + z_I K_I \int_0^\lambda x_I dx_I \equiv \alpha + \beta W_a, \quad (8)$$

где λ – величина смещения x_I , отвечающая положению седловой точки; $\alpha > 0$ – константа, представляющая сумму двух первых слагаемых в (8), т.е. в рамках рассматриваемой модели связанная только с характеристиками материала 1; $\beta = z_I \pi^2 \lambda^2 / 2 n_I \delta_c^2 > 0$ – константа, зависящая от свойств взаимодействия материалов 1 и 2 через интерфейс. Отметим, что из сравнения (8) с результатами экспериментов [7], следует, что для медной металлизации $\alpha = H_{EM}(W_a = 0) = 0.4$ эВ – энергия активации диффузии по свободной поверхности меди.

Таким образом, развитые модельные представления приводят к линейному соотношению (8) между H_{EM} и W_a , которое согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [7] для медных межсоединений.

3. ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ВДОЛЬ ИНТЕРФЕЙСА

Полученное выше соотношение (8) позволяет установить и проанализировать, каким образом скорость электромиграции вдоль интерфейса может зависеть от содержания неравновесных то-

чечных дефектов в объемах материалов, образующих интерфейс.

Ранее в работах [12, 14] была разработана термодинамическая модель адгезионной прочности, основанная на представлении о том, что при наличии в соединенных материалах неравновесных точечных дефектов между интерфейсом и объемами материалов происходит их обмен (процессы адсорбции и десорбции), в результате которого устанавливается некоторое стационарное распределение дефектов. В [12, 14] в рамках этих представлений была получена величина обратимой работы разделения по интерфейсу W_a как функция от концентраций C_1 и C_2 точечных кристаллических дефектов (атомарные примеси внедрения и замещения, вакансии) в объемах соединенных материалов. Используя эти результаты и соотношение (8), можно исследовать, как дефектность соединенных материалов будет влиять на энергию активации (и тем самым на скорость) электромиграции по интерфейсу.

Рассмотрим здесь в качестве примера, к каким изменениям в H_{EM} приводит наличие в соединенных материалах неравновесных атомарных примесей внедрения. В работе [14] было получено, что в этом случае работа обратимого разделения $W_a = W_a(C_1, C_2)$ определяется системой уравнений:

$$\frac{\partial w_a}{\partial C_i} = \frac{kT}{\Omega_i} \frac{1}{1 - C_i} \left\{ \frac{bh_i}{1 + (h_i - 1)C_i} - \frac{d_i h_{si}}{1 + (h_{si} - 1)C_i} \right\}, \quad i = 1, 2, \quad (9)$$

где $C_i < 1$ – безразмерные концентрации (доли) примесей в материалах 1 и 2, $h_i = K_{ai}/K_{di}$ (безразмерный параметр), K_{ai}, K_{di} – константы скорости процессов адсорбции и десорбции примесей при их обмене между объемом i -го материала и границей; $h_{si} = K_{ai}^{(s)}/K_{di}^{(s)}$ (безразмерный параметр); $K_{ai}^{(s)}$ и $K_{di}^{(s)}$ – константы скорости процессов адсорбции и десорбции примесных атомов на свободной поверхности i -го материала (d_i – толщина приповерхностного слоя i -го материала, в кото-

ром эти процессы происходят): Ω_1 и Ω_2 – удельные атомарные объемы в материалах 1 и 2, соответственно, b – ширина интерфейса.

Поскольку каждое уравнение (9) можно проинтегрировать независимо, то решение этой системы записывается в виде суммы соответствующих интегралов [14], и с учетом соотношения (8) энергия активации электромиграции как функция концентраций примесей в соединенных материалах может быть представлена в виде:

$$H_{EM}(C_1, C_2) = H_{EM}^{(0)} + \beta \sum_{i=1}^2 \frac{kT}{\Omega_i} \left\{ b \ln \left[\frac{1 + (h_i - 1)C_i}{1 - C_i} \right] - d_i \ln \left[\frac{1 + (h_{si} - 1)C_i}{1 - C_i} \right] \right\}, \quad (10)$$

где $H_{EM}^{(0)} = H_{EM}(0, 0) = \alpha + \beta W_a^{(0)}$ и $W_a^{(0)} = W_a(0, 0)$ – постоянная интегрирования уравнений (15) (работа разделения в отсутствие примесей). Отметим, что в (10) подразумевается, что концентрации примесей C_1 и C_2 определяются внешними условиями и поэтому могут быть равными нулю. Далее рассмотрим некоторые особенности зависимости $H_{EM}(C_1, C_2)$, следующие из выражения (10).

1. Для приложений, связанных с улучшением надежности функционирования металлизации, представляет, в частности, большой интерес выяснение таких условий на параметры интерфейса, при которых зависимость $H_{EM}(C_1, C_2)$ может иметь экстремум в виде максимума, минимума или седловой точки.

Учитывая, что согласно (8) имеет место $\frac{\partial H_{EM}}{\partial C_i} \sim \frac{\partial W_a}{\partial C_i}$ и, приравняв к нулю выражения (9), получим для значений концентраций дефектов $C_1 = C_1^*$

и $C_2 = C_2^*$ в точке возможного экстремума выражения:

$$C_i^* = \frac{bh_i - d_i h_{si}}{bh_i - d_i h_{si} + (d_i - b)h_i h_{si}}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что C_i^* попадает в интервал $0 < C_i^* < 1$, если выполняется одно из следующих условий:

$$1 > b/d_i > h_{si}/h_i \quad (12a)$$

или

$$1 < b/d_i < h_{si}/h_i. \quad (12b)$$

В противном случае C_i^* выходит из интервала допустимых значений, т.е. $C_i^* < 0$ или $C_i^* > 1$.

Для того, чтобы определить тип экстремума (максимум, минимум или седловая точка), который имеет место в точке (11) при соблюдении условий (12), необходимо исследовать знаки вторых производных:

$$R_{11} = \partial^2 H_{EM} / \partial C_1^2, \quad R_{22} = \partial^2 H_{EM} / \partial C_2^2, \quad R_{12} = \partial^2 H_{EM} / \partial C_1 \partial C_2 \quad (13)$$

и величины $D = R_{11}R_{22} - R_{12}^2$ в этой точке.

Для дальнейшего изложения удобно ввести параметры:

$$\begin{aligned} A_1 &= bh_1, & B_1 &= d_1 h_{s1}, & D_1 &= h_1 - 1, & E_1 &= h_{s1} - 1, \\ A_2 &= bh_2, & B_2 &= d_2 h_{s2}, & D_2 &= h_2 - 1, & E_2 &= h_{s2} - 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда (11) перепишется в виде:

$$C_i^* = \frac{A_i - B_i}{B_i D_i - A_i E_i}. \quad (15)$$

Используя (11) и учитывая, что $\partial H_{EM}/\partial C_i = 0$ при $C_i = C_i^*$, получим, что производные (13) при $C_i = C_i^*$ равны:

$$R_{ii} = \frac{\partial^2 H_{EM}}{\partial C_i^2} = \beta \frac{kT}{\Omega_i} \frac{1}{1 - C_i^*} \frac{A_i E_i - B_i D_i}{A_i B_i} \left(\frac{A_i E_i - B_i D_i}{E_i - D_i} \right)^2 \quad (16)$$

и $R_{12} = 0$, т.е. величина $D = R_{11} R_{22}$.

Как следует из (16) и (15), при выполнении условия (12б), обеспечивающего неравенство $0 < C_i^* < 1$, имеет место $R_{ii} > 0$. В этом случае в соответствие с общей теорией функций двух переменных $H_{EM}(C_1, C_2)$ имеет минимум в точке C_i^* . В противоположном случае, когда выполняется условие (12а) (т.е. $A_i E_i - B_i D_i < 0$) получаем, что $R_{ii} < 0$, $D > 0$ и, следовательно, C_i^* является точкой максимума.

Наконец, если условие (12а) выполняется при $i = 1$, а условие (12б) при $i = 2$ или наоборот, то R_{11} и R_{22} имеют разные знаки и $D = R_{11} R_{22} < 0$. В этом случае (C_1^*, C_2^*) является седловой точкой.

Таким образом, в зависимости от значений параметров (14) возможен различного рода немонотонный характер поведения энергии активации электромиграции (10) как функции концентраций

примесных атомов в объемах соединенных материалах.

2. Поскольку на практике ионная электромиграция в межсоединениях представляет собой нежелательное явление, имеет смысл подробнее рассмотреть ситуацию, когда, увеличивая концентрацию точечных дефектов (в данном случае это примеси внедрения), можно получить монотонный рост энергии активации H_{EM} , т.е. уменьшение скорости электромиграции и связанных с ней процессов.

Ограничимся для наглядности случаем, когда примесь имеется только в одном из граничащих материалов. Поскольку предполагается, что электромиграция имеет место только в материале 1 (металл), то для того, чтобы не усложнять описание электромиграции из-за дополнительного физического фактора, будем считать, что примесь присутствует только в материале 2. Тогда $C_1 = 0$, и согласно выражению (8) и второму из уравнений (9) имеем условие роста энергии активации H_{EM} :

$$\frac{\partial H_{EM}}{\partial C_2} = \beta \frac{kT}{\Omega_2} \frac{1}{1 - C_2} \left\{ \frac{bh_2}{1 + (h_2 - 1)C_2} - \frac{d_2 h_{s2}}{1 + (h_{s2} - 1)C_2} \right\} > 0. \quad (17)$$

Поскольку в (17) все знаменатели положительны при любых значениях $h_2 > 0$, $h_{s2} > 0$ и $0 \leq C_2 < 1$, то это условие, как нетрудно видеть, сводится к неравенству

$$C_2(b - d_2)h_2 h_{s2} + (bh_2 - d_2 h_{s2})(1 - C_2) > 0. \quad (18)$$

Проанализируем возможность выполнимости этого условия в некоторых частных случаях

а. Пусть, например, величины b и d_2 близки, т.е. оценочно будем считать $b = d_2$ в (18). Тогда с учетом ограничения $0 \leq C_2 < 1$ можно получить, что условие (18) выполняется, если $h_2 > h_{s2}$. Неравенство $h_2 > h_{s2}$ означает, что граница соединения материала 2, содержащего примеси, с другим является относительно лучшим их поглотителем, чем свободная поверхность этого материала.

б. Если же имеют место более реальные соотношения:

$$b \sim d_2 \sim |b - d_2| \quad \text{и} \quad C_2 \min(h_2, h_{s2}) \gg 1, \quad (19)$$

то в левой части условия (18) можно пренебречь вторым слагаемым, и это условие будет выполняться при $b > d_2$. Отметим, что в этом случае, согласно (19), $h_2 \gg 1$ и $h_{s2} \gg 1$, то есть интерфейс и

свободная поверхность материала 2 должны значительно активнее адсорбировать дефекты (примеси внедрения), чем десорбировать их. Учтем далее, что температурная зависимость параметров h_2 и h_{s2} носит аррениусовский характер [14], то есть с точностью до предэкспонент

$$h_2 \sim \exp(\Delta E_2/kT), \quad h_{s2} \sim \exp(\Delta E_{s2}/kT), \quad (20)$$

где ΔE_2 и ΔE_{s2} – разность энергий активации десорбции и адсорбции атомов примеси внедрения в интерфейсе и на свободной поверхности материала 2, соответственно. Полагая, что интерфейс, как и приповерхностный слой материала 2, имеет более рыхлую структуру, чем его объем, оправданно считать, что $\Delta E_2, \Delta E_{s2} > 0$ (см. также [12]). Кроме того, учтем, что при адсорбции и десорбции атомы примеси внедрения перемещаются по междоузлиям, и энергии активации таких процессов могут составлять ~ 1 эВ. Тогда принимая

оценку $\Delta E_2, \Delta E_{s2} \sim 0.5$ эВ, при комнатных температурах $kT \approx 0.025$ эВ из (20) получим $h_2, h_{s2} \sim 10^8$. Для этой оценки второе из условий (19) будет выполняться, начиная уже с достаточно малых концентраций примеси $C_2 \geq 10^{-7} - 10^{-6}$, что отвечает условиям применимости термодинамической модели, развитой в работах [12, 14] для описания влияния точечных дефектов на величину работы обратимого разделения W_a .

Представляет интерес в рамках этого же случая (выполнения условия (19)) оценить, при каких концентрациях примесей в условиях (19) добавка к энергии активации электромиграции $\Delta H_{EM}(C_2)$, обусловленная примесью внедрения, могла бы составить некоторую заметную долю $H_{EM}^{(0)}$ (энергия активации в отсутствие примесей). Для этого, приравнявая второе слагаемое в (10) при $C_1 = 0$ к $\varepsilon H_{EM}^{(0)}$ (где $0 < \varepsilon < 1$ – численный коэффициент), получим соотношение:

$$\Delta H_{EM}(C_1) \equiv \beta kT \frac{1}{\Omega_2} \left\{ b \ln \left[\frac{1 + (h_2 - 1)C_2}{1 - C_2} \right] - d_2 \ln \left[\frac{1 + (h_{s2} - 1)C_2}{1 - C_2} \right] \right\} = \varepsilon H_{EM}^{(0)}, \quad (21)$$

где, согласно (8), $\beta = z_I \pi^2 \lambda^2 / 2n_I \delta_c^2$. Считая далее, что $C_2 \ll 1$ и $C_2 h_2, C_2 h_{s2} \gg 1$ и разрешая (21) относительно C_2 , получим:

$$C_2 = \left(h_{s2}^{d_2/b} / h_2 \right)^{b/(b-d_2)} \exp \left[\varepsilon H_{EM}^{(0)} \Omega_2 / \beta kT (b - d_2) \right]. \quad (22)$$

При оценке (22) учтем, что в рассматриваемом случае $b \sim d_2 \sim |b - d_2|$ и для выполнения условия (18), как было получено выше, требуется $b > d_2$. Тогда, положив для определенности $\lambda \leq \delta_c / 2$, $n_I \approx \Omega_2^{-2/3}$ и $b = 3 \text{ \AA}$, $d_2 = 2 \text{ \AA}$, $z_I \sim 1$, $\Omega_2 = 10^{-29} \text{ м}^3$ [15], $H_{EM}^{(0)} \approx 1$ эВ [7], $kT \approx 0.025$ эВ, из (22) получим следующую оценку для C_2 :

$$C_2 = \left(h_{s2}^2 / h_2^3 \right) \exp(16\varepsilon). \quad (23)$$

Например, при $\varepsilon = 0.3$ (т.е. $\Delta H_{EM}(C_2) = 0.3 H_{EM}^{(0)} \sim 0.3$ эВ) и полученной выше оценке $h_2, h_{s2} \sim 10^8$ имеем отсюда, что $C_2 \sim 10^{-6}$, а при $\varepsilon = 0.5$ ($\Delta H_{EM}(C_2) =$

$= 0.5$ эВ) это соотношение дает $C_2 \sim 10^{-5}$, что согласуется с оценками C_2 , следующими из требования положительности производной (17) и условия $C_2 h_2, C_2 h_{s2} \gg 1$. Оценочное равенство (23) допускает как соотношение $h_2 > h_{s2}$, так и противоположное $h_2 < h_{s2}$, однако последний случай ограничен условием $C_2 < 1$.

Отметим, что энергии активации электромиграции непосредственно связана с временем жизни (временем до отказа) металлизации τ_F известным соотношением Блэка $\tau_F \sim \exp(H_{EM}/kT)$ (см., например, в [1]), которое при наличии примесей в материале 2 и с учетом соотношения (21) запишется в виде:

$$\tau_F \sim \exp(H_{EM}/kT) = \exp(H_{EM}^{(0)}/kT) \exp[\Delta H_{EM}(C_2)/kT],$$

т.е. $\tau_F \approx \tau_0 \exp[\Delta H_{EM}(C_2)/kT]$, где τ_0 – время до отказа в отсутствие примеси. Таким образом, согласно сделанным выше оценкам при $H_{EM}^{(0)} \approx 1$ эВ, $C_2 \sim 10^{-6}$ и комнатных температурах можно рассчитывать на выполнение следующего соотношения $\Delta H_{EM}(C_1) \sim 0.1 H_{EM}^{(0)}$, что отвечает оценке: $\tau_F \sim \tau_0 10^2$, означающей потенциальную возможность значительного увеличения времени до отказа.

3. Получим также условия, при которых добавление примесей внедрения приводит к уменьшению энергии активации электромиграции. Для

упрощения вновь рассмотрим случай, когда примесные атомы имеются только в материале 2, т.е. $C_1 = 0$ и $H_{EM} = H_{EM}^{(0)} + \Delta H_{EM}(C_2)$, где $\Delta H_{EM}(C_2)$ имеет вид (21), но в правой части (21) надо заметить ε на $(-\varepsilon)$, где $0 < \varepsilon < 1$.

Пусть, кроме того, величины b и d_2 близки, т.е. будем считать, что $b = d_2$ в соотношении (21). Как следует из (9), в этом случае функция $H_{EM}(C_2)$ на отрезке $0 < C_2 \leq 1$ является монотонно убывающей, когда $h_2 < h_{s2}$. Подставляя $b = d_2$ в (21), получим:

$$\Delta H_{EM}(C_2) = \beta \frac{kTb}{\Omega_2} \ln \left[\frac{1 + (h_1 - 1)C_2}{1 + (h_{s2} - 1)C_2} \right] = -\varepsilon H_{EM}^{(0)}. \quad (24)$$

Из (24) имеем следующее решение для C_2 :

$$C_2 = \frac{1 - \exp(-\varepsilon H_{EM}^{(0)} \Omega_2 / \beta kTb)}{(h_{s2} - 1) \exp(-\varepsilon H_{EM}^{(0)} \Omega_2 / \beta kTb) - (h_2 - 1)}. \quad (25)$$

Анализ (25) показывает, что эти решения попадают в интервал $0 < C_2 < 1$ только при условии

$$h_{s2}/h_2 > \exp(\varepsilon H_{EM}^{(0)} \Omega_2 / \beta kTb), \quad (26)$$

то есть заведомо должно иметь место $h_{s2}/h_2 > 1$, что совпадает с условием монотонного убывания зависимости $H_{EM}(C_2)$. Отметим, что это неравенство противоположно тому, которое было получено в п. 2 для роста $H_{EM}(C_2)$, и оно усиливается с уменьшением температуры.

Оценим величину параметра $\chi = \exp(\varepsilon H_{EM}^{(0)} \Omega_2 / \beta kTb)$, входящего в условие (26) и выражение (24). Используя те же величины, что и при оценке (22) и замечая, что в (22) экспоненциальный множитель совпадает с χ , если $(b-d_2)$ заменить на b , получим для (26) оценку: $h_{s2}/h_2 > \chi \approx \exp(0.1 \varepsilon H_{EM}^{(0)} / kT)$. В частности, при $H_{EM}^{(0)} \approx 1$ эВ, комнатных температурах $kT \approx 0.025$ эВ и $\varepsilon \approx 0.1 - 0.5$ имеем $h_{s2}/h_2 > \chi \approx 1 - 10$.

Таким образом, в данном случае, когда свободная поверхность материала оказывается лучшим поглотителем атомов примеси внедрения (относительно их десорбции с этой поверхности), чем граница соединения этого материала с другим, добавление такой примеси приводит к уменьшению энергии активации электромиграции, то есть к ускорению связанных с электромиграцией процессов деградации металлизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе развиты теоретические представления, позволяющие установить существование определенной взаимосвязи между энергией активации H_{EM} электромиграции собственных ионов проводящего материала по границе его соединения (интерфейсу) с другим (диэлектрическим) материалом и работой W_a обратимого разделения материалов по этой границе. Разработанная теоретическая модель основана на представлении о том, что при вакансионном механизме диффузии ионов по интерфейсу происходит растяжение (деформация) энергетических связей между диффундирующим ионом и ближайшим окружением, в том числе и связей, осуществляющих адгезию соединенных материа-

лов. Развитая теория детально описывает физические механизмы, лежащие в основе исследуемого процесса, и позволила разработать необходимые расчетные методы для его количественного описания. Установлен, в частности, характер связи энергии активации электромиграции H_{EM} по границе соединения проводника и диэлектрика с работой W_a обратимого разделения этих материалов. Как показано в настоящей работе, это соотношение является линейным, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [7].

Основываясь на развитых теоретических представлениях и используя также результаты, содержащиеся в работах авторов [9, 10, 12, 14] по моделированию работы адгезии W_a , в настоящей работе установлена и проанализирована возможность целенаправленного изменения величины энергии активации H_{EM} путем внедрения в объемы соединенных, материалов неравновесных точечных дефектов (вакансий, атомарных примесей); такое воздействие может заметно влиять на скорость электромиграции вдоль интерфейса. Если данный канал электромиграции является основным, как это имеет место в случае медной металлизации, то предлагаемый метод позволяет эффективно влиять на время до отказа таких межсоединений и может послужить основой способа управления временем до отказа. Дальнейшее исследование и использование эффекта влияния внедренных примесей точечных дефектов на время до отказа, который предложен в настоящей работе, представляет, на наш взгляд, несомненный практический интерес.

В случае, когда точечными дефектами являются примеси внедрения, аналитически получены и исследованы условия, при которых имеет место увеличение или уменьшение H_{EM} с ростом концентрации дефектов; найдена зависимость этих условий от температуры. В предположении, что примесные атомы внедрены только в один из материалов, даны оценки таких концентраций примеси, которые приводят к заметному изменению величины H_{EM} (порядка $(0.1 - 0.5)H_{EM}^{(0)}$, где $H_{EM}^{(0)}$ — энергия активации ионной электромиграции в отсутствие примесей).

Проведенное исследование и полученные оценки показывают, что путем введения точечных дефектов в материалы, образующие микроэлек-

тронные межсоединения, можно эффективно и целенаправленно управлять электромиграционным массопереносом в поверхностных слоях проводящих элементов и, следовательно, кинетикой процессов, которые могут приводить к деградации этих элементов, причем особую актуальность полученные результаты имеют в применении к различным системам медной металлизации.

Результаты работы полезны для улучшения технологий изготовления и повышения надежности функционирования элементов микро- и наноэлектронных схем.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев К.А., Гольдштейн Р.В., Житников Ю.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Теория и моделирование нано- и микропроцессов разрушения тонкопленочных проводников и долговечность металлизации интегральных микросхем. Часть 1. Общая теория переноса вакансий, генерации механических напряжений и зарождения микрополостей при электромиграции. Деградация и разрушение многоуровневой металлизации // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 6. С. 404–427.
2. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние электрического тока на устойчивость поверхности проводящей пленки // Поверхность. 2015. № 1. С. 74–81.
3. Ceric H., Selberherr S. Electromigration in submicron interconnect features of integrated circuits // Mat. Science and Engineering: Reports. 2011. № 71(5–6). P. 53–86.
4. Lienig J., Thiele M. Fundamentals of Electromigration-Aware Integrated Circuit Design. Springer International Publishing. 2018. 159 p.
5. Tio Castro D., Hoofman R.J.O., Michelon J., Gravesteyn D.J. Void growth modeling upon electromigration stressing in narrow copper lines // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 123515.
6. Tu K.N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 9. P. 5451–5473.
7. Lane M.W., Liniger F.J., Lloyd J.R. Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1417–1421.
8. Lloyd J.R., Lane M.W., Liniger E.G., Hu C.-K., Shaw T.M., Rosenberg R. Electromigration and adhesion // IEEE Transac. on Device and Materials Reliability. 2005. V. 5. № 1. P. 113–118.
9. Goldstein R., Makhviladze T., Sarychev M. The thermodynamic theory of interfacial adhesion between materials containing point defects // Proc. SPIE. 2010. V. 7521. P. 7521B (12 стр.).
10. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Моделирование кинетики адсорбции решеточных дефектов границей соединенных материалов // Поверхность. 2011. № 8. С. 5–11.
11. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Физматлит., 1988. 416 с.
12. Алексеев А.И., Махвиладзе Т.М., Минушев А.Х., Сарычев М.Е. Термодинамическая модель влияния атомарных примесей на адгезионную прочность интерфейсов // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 5. С. 325–330.
13. Hertzberg R.W. Deformation and fracture mechanics of engineering materials 1996. 4-th edition. 786 p.
14. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние примесей на работу отрыва по границе соединенных материалов // Поверхность. 2009. № 12. С. 73–78.
15. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С. и Мелихова Е.З. М.: Энергоатомиздат., 1991. 825 с.