МИКРОЭЛЕКТРОНИКА, 2022, том 51, № 6, с. 443–451

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 539.4530.6

ВЛИЯНИЕ РЕШЕТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННУЮ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНИЦЫ СОЕДИНЕННЫХ ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Т. М. Махвиладзе[1], М. Е. Сарычев[1]

[1]*Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский проспект, 36/1, Москва, 117218 Россия*

**E-mail: sarych@yandex.ru*

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.
После доработки 24.06.2022 г.
Принята к публикации 24.06.2022 г.

Развита модель, описывающая влияние неравновесных кристаллических дефектов на кинетику неустойчивости формы границы (интерфейса) слоев соединенных проводящих материалов, возникающей в результате электромиграции ионов этих материалов. Механизм возникновения неустойчивости учитывает действие механических напряжений в системе, включая напряжения, которые обусловлены разнородностью материалов подложки и осажденной на нее пленки (остаточные напряжения). Получены общие соотношения, описывающие зависимость условий возникновения неустойчивости пространственно-периодического возмущения изначально плоского интерфейса и характерных времен ее развития от концентраций неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов. Для более детального анализа и оценок рассмотрены два частных случая, когда интерфейс образован соединением двух одинаковых материалов и когда соединенные материалы существенно различаются так, что в одном из них диффузионной подвижностью ионов можно пренебречь.

Ключевые слова: диффузия, эдектромиграция, эффективный заряд, интерфейс, решеточные дефекты

DOI: 10.31857/S0544126922700065

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных процессов, определяющих надежность функционирования многослойных межсоединений в микро- и и наноэлектронных элементах, является возникновение неустойчивости формы межслойных границ (интерфейсов) вследствие массопереноса, возникающего под действием ионной электромиграции [1–3]. Простейшая модель развития такого рода неустойчивости была предложена в работе [1], а в работах [2, 3] она получила дальнейшее развитие путем учета ряда существенных физических факторов.

В частности, в работе [2] было показано, что важную, а во многих случаях определяющую, роль в развитии неустойчивости интерфейса между двумя проводящими материалами может играть не только электромиграция непосредственно в самом интерфейсе, но и электромиграция в объемах соединенных материалов. В работе [2] был развит последовательный теоретический метод учета соответствующих электромиграционных процессов, позволивший прояснить степень их влияния на проблему деградации интерфейсов.

В последующей работе [3] модель, предложенная в работе [1], была обобщена в связи с необходимостью исследования реальной ситуации, когда слой одного из материалов осажден на подложку и в этом слое возникают остаточные механические напряжения, которые часто оказывают решающее воздействие на кинетику развития неустойчивости интерфейса.

Результаты работ [2–4] показывают, что условия возникновения неустойчивости интерфейса и характерные времена нарастания возмущений зависят от его прочностных характеристик таких, как коэффициент поверхностного натяжения и работа обратимого разделения соединенных материалов. В то же время в работах [5, 6] была развита теория, позволяющая установить количественную связь этих прочностных характеристик с дефектностью материалов, сильно влияющей на деградацию интерфейсных соединений.

На базе результатов, полученных ранее в работах [3–7], в настоящей работе теоретически исследован механизм влияния неравновесных решеточных дефектов на кинетику развития электромиграционной неустойчивости формы интерфейсов проводящих материалов с учетом действия остаточных механических напряжений. Получены и аналитически изучены зависимости условий неустой-

чивости пространственно-периодического возмущения изначально плоского интерфейса от его прочностных характеристик, и от концентраций неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов. Для ряда практически важных случаев даны оценки концентраций дефектов, при которых имеют место заметные изменения условий возникновения неустойчивости, а также оценки соответствующих характерных времен нарастания неустойчивости.

2. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ФОРМЫ ИНТЕРФЕЙСОВ

Рассмотрим бесконечно протяженный плоский интерфейс (плоскость (x, z)), образованный двумя проводящими материалами 1 (нижний) и 2 (верхний). Будем считать, что материал 2 представляет полубесконечный по оси y *слой* (ось y направлена вверх, от материала 1 к 2, а $y = 0$ отвечает плоскости интерфейса), а материал 1 – плоский слой толщины H, лежащий на подложке и располагающийся в полуплоскости $y < 0$ ($y = -H$ – граница материала 1 и подложки). Считаем, что все величины, относящиеся к соединенным материалам 1 и 2, не зависят от координаты z и z-компонента вектора смещения для всех точек системы равна нулю, то есть применимо приближение плоской деформации [8].

Различие микроскопических характеристик материала подложки и лежащего на ней слоя материала 1, а также технологические операции формирования этого слоя приводят к остаточным механическим напряжениям σ_∞ в нем [9]. В настоящей модели, как и в работах [3, 9], будем считать, что напряжение σ_∞ в слое материала 1 направлено вдоль оси x, не зависят от x и y и носит характер сжатия ($\sigma_\infty > 0$) или растяжения ($\sigma_\infty < 0$).

Пусть, кроме того, в направлении от материала 1 к материалу 2 вдоль оси y приложено электрическое поле, вызывающее электрический ток и электромиграцию ионов [9] обоих материалов, приводящую к массопереносу и в определенных условиях к возникновению неустойчивости формы интерфейса. В настоящей работе, как и в [1, 3], для простоты ограничимся учетом электромиграции только в самом интерфейсе, и в описании кинетики неустойчивости интерфейса с учетом действия остаточных механических напряжений используем модель, развитую в [3].

Рассмотрим в рамках сформулированных выше условий кинетику пространственно-периодического возмущения плоского интерфейса, которое имеет вид:

$$h(x,t) = A(t)\sin\omega x, \tag{1}$$

где h – изменение профиля интерфейса вдоль оси y, отсчитываемое от его исходного положения – плоскости $y = 0$; A – амплитуда, зависящая от времени t, $\omega = 2\pi/\lambda$ и λ – длина волны. Амплитуда $A(t)$ предполагается малой по сравнению с λ, поэтому далее при анализе ограничимся линейным по $A(t)$ приближением (см. также [1–3]).

Как было получено в работе [3], кинетика возмущения (1) определяется системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x}(J_1 + J_2), \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x}[\xi J_1 - (1-\xi)J_2], \end{aligned} \tag{2}$$

где $u = u_1 - u_1^{(0)} + u_2$, $u_{1,2}(x)$ – упругие смещения интерфейса вдоль оси y со стороны материалов 1 и 2, вызванные возмущением (1) и остаточным напряжением σ_∞, вклад которого $u_1^{(0)} = \varepsilon_0^{(1)}H = \text{const}$ ($\varepsilon_0^{(1)} = -\nu_1(1+\nu_1)\sigma_\infty/E_1$, где $\nu_{1,2}$ и $E_{1,2}$ – коэффициент Пуассона и модуль Юнга материалов 1 и 2, соответственно); $\xi = u_2/u = G_1/(G_1 + G_2) = \text{const}$, $G_{1,2} = E_{1,2}/2(1-\nu_{1,2}^2)$; $J_{1,2}$ – потоки объема за счет ионного переноса вдоль интерфейса [3]:

$$J_p = -L_p[\mp\gamma\nabla_I K + q_p\nabla_I\varphi + \nabla_I\sigma + \nabla_I(\Delta F_p)], \tag{3}$$

где $L_p = \delta D_p\Omega_p/kT$, γ – коэффициент поверхностного натяжения интерфейса, Ω_p – атомарные объемы в материалах 1 и 2; $q_p = Z_p^*/\Omega_p$, Z_p^* – эффективные заряды ионов в потоке электронов (электронном ветре) [10], $\varphi = \varphi(x,t)$ – электрический потенциал вдоль профиля интерфейса,

$$\begin{aligned} K = K(x,t) &= h_{xx}/(1+h_x^2)^{3/2} \approx \\ &\approx h_{xx} = -A(t)\omega^2\sin(\omega x) \end{aligned} \tag{4}$$

– локальная кривизна профиля интерфейса ($h_x = \partial h/\partial x$, $h_{xx} = \partial^2 h/\partial x^2$, причем в (3) верхний знак перед γ относится к материалу 1, а нижний – к материалу 2); $\sigma(x,t)$ – нормальные напряжения, действующие в интерфейсе на поверхность каждого из соединенных материалов со стороны другого материала вследствие возмущения (1) [1–3]; $\Delta F_p(x,t)$ – изменение свободной энергии (в расчете на единицу объема) за счет возникновения упругих деформаций поверхности p-го материала в интерфейсе в результате действия возмущения (1) и подложки.

Используя для электрического потенциала $\varphi = \varphi(x,t)$ в интерфейсе результаты [1], полученные решением соответствующего двумерного уравнения Лапласа для распределений потенциалов $\varphi_1(x,y)$ и $\varphi_2(x,y)$ в смежных материалах 1 и 2, имеем:

$$\varphi = \varphi_1(x, y = h(x,t)) = \\ = \varphi_2(x, y = h(x,t)) = -\frac{2\rho_1\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} jh(x,t), \quad (5)$$

где ρ_p — удельные сопротивления материалов, j — плотность тока, текущего поперек интерфейса под действием приложенного электрического поля.

Величины $\sigma(x,t)$ и $\Delta F_p(x,t)$, входящие в (3), определяются компонентами тензора механических напряжений σ_{ik} (где $i, k = x, y, z$), вызываемых в интерфейсе возмущением (1). Используя приближение плоской деформации, представим отличные от нуля компоненты $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}(x, y)$ в следующем виде [8]:

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2\chi}{\partial y^2}, \quad \sigma_{yy} = \frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}, \quad \sigma_{xy} = -\frac{\partial^2\chi}{\partial x\partial y}, \\ \sigma_{zz} = \nu_p(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \quad (6)$$

где $\chi(x, y)$ — бигармоническая функция (так называемая функция напряжения [6], удовлетворяющая уравнению $\Delta^2\chi = 0$), ν_p — коэффициент Пуассона в соответствующем материале.

В работе [3] получены и проанализированы общее решение для функции $\chi(x, y)$ в областях $y \geq 0$ (материал 2) и $y \leq 0$ (материал 1) , отвечающее малому возмущению (1), и соответствующие выражения для компонент тензора напряжений σ_{ik}, учитывающие граничное условие $\sigma_{xy}(x, y = 0) = 0$, а также отвечающие им компоненты по закону Гука компоненты тензора упругих деформаций $\varepsilon_{ik}^{(p)}$ в материалах 1 и 2 ($p = 1, 2$). Используя найденные в [3] выражения для $\varepsilon_{ik}^{(p)}$ и учитывая, что согласно общему определению компонент тензора деформации [8] $\varepsilon_{yy}^{(p)} = \partial w_p/\partial y$, где $w_p = w_p(x, y)$ — распределение смещений вдоль оси y в p-ом материале, то есть $w_1(x, y = 0) = u_1$ и $w_2(x, y = 0) = u_2$, а также условие $H\omega \gg 1$, имеем (см. [3])

$$u_1 = \int_{-H}^{0} \varepsilon_{yy}^{(1)} dy = \frac{2(1-\nu_1^2)}{E_1\omega}\sigma + u_1^{(0)} \equiv \sigma/\omega G_1 + u_1^{(0)}, \\ u_2 = -\int_{0}^{\infty} \varepsilon_{yy}^{(2)} dy = \frac{2(1-\nu_2^2)}{E_2\omega}\sigma \equiv \sigma/\omega G_2, \quad (7)$$

где $\sigma = a(t)\omega^2\sin(\omega x) = \sigma_{yy}(x, y = -0) = -\sigma_{yy}(x, y = +0)$, откуда следует соотношение:

$$u \equiv (u_1 - u_1^{(0)}) + u_2 = \sigma/\omega G \equiv U(t)\sin(\omega x), \\ G = G_1G_2/(G_1 + G_2). \quad (8)$$

Используя также общее выражение для свободной энергии деформированного состояния $\Delta F_p = \sigma_{ik}\varepsilon_{ik}^{(p)}/2$ [8] и выражения для компонент тензоров напряжения и деформации, в [3] было получено, что с точностью до членов первого порядка малости по $a \sim U \sim A$:

$$\Delta F_1 \approx \frac{1}{4G_1^*}[(1-\nu_1)\sigma_\infty^2 + 2(1-2\nu_1)\sigma_\infty GU\omega\sin(\omega x)], \quad (9)$$

где $G^* = E/2(1+\nu)$ — модуль сдвига деформируемого материала и учтено соотношение $a = (G/\omega)U$ (см. (8)). При этом выражение для ΔF_2 оказывается уже второго порядка малости по $a \sim U \sim A$ и поэтому может не учитываться в выражении (3) для потока J_2, так как остальные слагаемые в нем содержат вклады первого порядка по этим величинам. Таким образом, из (9) и (3) получим

$$J_1 = J_1^{(0)} - L_1(1-2\nu_1)(G\sigma_\infty/2G_1^*)\omega^2 U\cos(\omega x), \\ J_2 = J_2^{(0)}, \quad (10)$$

где $J_p^{(0)}$ — потоки при $\sigma_\infty = 0$ (см. также [1]).

Подставляя соотношения (3)–(10) в уравнения (2) и сохраняя в них только члены первого порядка по амплитудам $A(t)$ и $U(t)$, получим систему линейных уравнений:

$$\frac{dA}{dt} = a_{11}A + a_{12}U, \quad \frac{dU}{dt} = a_{21}A + a_{22}U, \quad (11)$$

где коэффициенты a_{mn} ($m, n = 1, 2$) даются выражениями:

$$a_{11} = -\omega^4\gamma[\xi L_1 + (1-\xi)L_2] + \omega^2[\xi\overline{Z_1^*}L_1 - \\ - (1-\xi)\overline{Z_2^*}L_2]j\rho, \\ a_{12} = \omega^3 G[(1-\xi)L_2 - \xi L_1] - \\ - \omega^3 G\xi L_1(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/2G_1^*), \\ a_{21} = -\omega^4\gamma(L_1 - L_2) + \omega^2(\overline{Z_1^*}L_1 + \overline{Z_2^*}L_2)j\rho, \\ a_{22} = -\omega^3 G(L_1 + L_2) - \omega^3 GL_1(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/2G_1^*) \quad (12)$$

и $\rho = 2\rho_1\rho_2/(\rho + \rho)$, j — плотность электрического тока, протекающего перпендикулярно интерфейсу.

Стандартное решение системы (11) имеет вид:

$$A(t) = A(0)[g\exp(\zeta_+ t) + (1-g)\exp(\zeta_- t)], \\ U(t) = U(0)[s\exp(\zeta_+ t) + (1-s)\exp(\zeta_- t)], \quad (13)$$

где $A(0)$ и $U(0)$ — некоторые начальные значения малых амплитуд A и U, $\{g, s\}$ — собственный вектор матрацы $\{a_{mn}\}$, а $\zeta_\pm$ — ее собственные числа, которые, как следует из уравнений (11), даются выражениями

$$\zeta_\pm = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2}\right)^2 - (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}. \quad (14)$$

Таким образом, из соотношений (13), (14) следует, что исходная плоская форма интерфейса бу-

дет неустойчивой относительно действия малых возмущений вида (1), если, по крайней мере, одно из собственных значений $\zeta_\pm = \zeta_\pm(\omega)$ окажется положительным (в этом случае амплитуда возмущения (1) будет экспоненциально расти со временем). Соответственно, для устойчивости плоского интерфейса необходимо, чтобы оба собственных числа $\zeta_\pm \le 0$, определяемые выражениями (14), были отрицательны при одних и тех же значениях параметров системы.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ИНТЕРФЕЙСА ОТ ДЕФЕКТНОСТИ СОЕДИНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Из выражений (12) и (14) непосредственно следует, что кинетика изменения возмущения (1), включая условия неустойчивости интерфейса и характерные времена нарастания амплитуды возмущения, зависят в том числе и от таких величин как коэффициент поверхностного натяжения интерфейса γ и коэффициенты диффузии ионов соединенных материалов в интерфейсе $D_{1,2}$ (поскольку $L_{1,2} \sim D_{1,2}$).

Отметим, что γ является одной из характеристик адгезионной прочности интерфейса, а коэффициенты диффузии $D_{1,2}$, как было показано в [5], связаны с другой ее важнейшей характеристикой W_a – работой обратимого разделения интерфейса. Обобщая очевидным образом модель, развитую в [4], на диффузию ионов обоих материалов в интерфейсе, эту связь, которая имеет место для энергии активации диффузии $E_{D1,2}(D_{1,2} \sim \exp(-E_{1,2}/kT))$, в случае вакансионного механизма можно записать соотношением

$$E_{Di} = \alpha_i + \chi_i W_a, \tag{15}$$

где α_i и χ_i – положительные константы ($i = 1, 2$), причем α_i – энергию активации диффузии иона i-го материала на его свободной поверхности, а χ_i определяется микрохарактеристиками взаимодействия атомов материалов 1 и 2 через интерфейс и дается выражением:

$$\chi_i = z_I \pi^2 \lambda_i^2 / 2 n_{Ii} \delta_c^2, \tag{16}$$

где z_{Ii} – число ближайших соседей (координационное число) иона из граничной плоскости i-материала в граничной плоскости другого материала; λ_i – усредненное изменение расстояния между ионом в граничной плоскости i-материала, попавшим в седловую точку энергетического барьера, отделяющего его от вакансии в соседнем узле этой плоскости, и его ближайшими соседями в граничной плоскости другого материала; n_{Ii} – количество связей между атомами граничных плоскостей со стороны i-материала в интерфейсе в расчете на единицу его площади; δ_c – минимальное расстояние между материалами 1 и 2, начиная с которого они могут рассматриваться как разделенные.

В то же время, как было показано ранее в работах [5, 6], на адгезионные характеристики γ и W_a в сильной степени могут влиять концентрации неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалах 1 и 2. Например, если такими дефектами являются атомарные примеси внедрения или замещения, то

$$\gamma(C_1, C_2) = \gamma^{(0)} - \\ - kTb\left\{\frac{A(h_1)}{\Omega_1}\ln\left(1 + \frac{h_1 C_1}{1 - C_1}\right) + \frac{A(h_2)}{\Omega_2}\ln\left(1 + \frac{h_2 C_2}{1 - C_2}\right)\right\}, \tag{17}$$

и

$$W_a(C_1, C_2) = W_a^{(0)} + \\ + \sum_{i=1}^{2}\frac{kT}{\Omega_i}\left\{bA(h_i)\ln\left[\frac{1 + (h_i - 1)C_i}{1 - C_i}\right] - \right. \\ \left. - d_i A(h_{si})\ln\left[\frac{1 + (h_{si} - 1)C_i}{1 - C_i}\right]\right\}, \tag{18}$$

где для (17) и (18) $C_{1,2}$ – соответствующие безразмерные концентрации (доли) атомов примесей внедрения, $\gamma^{(0)} = \gamma(C_1 = 0, C_2 = 0)$, $W_a^{(0)} = W_a(0, 0)$ – работа разделения в отсутствии этих примесей, $h_i = K_{ai}/K_{di}$ (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 котором эти процессы происходят): $A(h_i) = (h_i - 1)/h_i$ для примеси замещения и $A(h_i) = 1$ для примеси внедрения (то же самое для $A(h_{si})$) Ω_1 и Ω_2 – удельные объемы, приходящиеся на один атом (молекулу) в материалах 1 и 2, соответственно, b – ширина интерфейса. Отметим, что в (18) подразумевается, что концентрации C_1 и C_2 неравновесных примесей определяются внешними источниками и поэтому могут быть равными нулю. Аналогичные зависимости были получены и для вакансий (см., например, [4]).

Таким образом, изменяя концентрации неравновесных дефектов в материалах 1 и 2, можно при данных внешних условиях (температура, плотность тока, остаточные механические напряжения) влиять на возможность возникновения нарастания возмущений (1) и величины характер-

ных времен этого нарастания. Ниже применение соотношения (17), (18) будут применены к результатам описания кинетики неустойчивости интерфейса с помощью системы уравнений (11) с учетом зависимости коэффициентов a_{ik} от величин γ и W_a.

4. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ И ОЦЕНКИ

Используя изложенные выше теоретические результаты, проанализируем, какое влияние может оказать дефектность смежных материалов на неустойчивость формы интерфейса, описываемую системой уравнений (11) с коэффициентами (12). Ввиду сложности решения этой задачи в общем случае ограничимся здесь рассмотрением двух частных, но достаточно показательных и наглядных, примеров, допускающих к тому же аналитическое исследование и проведение практически полезных оценок.

1. Пусть интерфейс представляет собой границу, образованную одинаковыми материалами. Конкретным примером такого рода могут служить межзеренные границы в поликристаллическом проводнике со структурой типа “бамбук” [11], когда роль “подложки” выполняет является зерно, смежное с одним из тех, что образуют рассматриваемую межзеренную границу. Далее в этом пункте, для определенности, будем под интерфейсом понимать именно межзеренную границу.

Тогда, согласно выражениям (12), коэффициенты a_{mn} принимают следующий вид:

$$\begin{gathered} a_{11} = -\omega^4\gamma L, \\ a_{12} = -\omega^3 GL(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/4G^*), \\ a_{21} = 2\omega^2\overline{Z^*}Lj\rho, \\ a_{22} = -2\omega^3 GL[1+(1-2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)], \end{gathered} \tag{19}$$

где $L = L_1 = L_2 = \delta D_I\Omega/kT$, $D_I = D_1 = D_2$, $\Omega = \Omega_1 = \Omega_2$, $\overline{Z}^* = Z^*/\Omega$, $Z^* = Z_1^* = Z_2^* < 0$, $\rho = \rho_1 = \rho_2$, $G_1 = G_2 = G$ (то есть $\xi = G_1/(G_1+G_2) = 1/2$), $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, $G_1^* = G_2^* = G^*$.

Из выражений (14) следует, что простейшим достаточным условием, обеспечивающим положительность корня ζ_+ и означающем неустойчивость интерфейса, является неравенство: $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} < 0$. Подставляя в это неравенство выражения (19), получим, что условие неустойчивости интерфейса принимает следующий вид:

$$\begin{gathered} \omega^2\gamma[1+(1-2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)] + \\ + (1-2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)\overline{Z^*}j\rho < 0. \end{gathered} \tag{20}$$

Учитывая тот факт, что для металлов $\overline{Z^*} < 0$ [10] и что $|\sigma_\infty|/4G^* \ll 1$ [3, 9], из соотношения (20) следует также, что это условие может выполняться, когда σ_∞ и j – одного знака; далее для конкретности считаем σ_∞ и j положительными. В этом случае для длин волн нарастающих возмущений получим следующее соотношение [3]

$$\begin{gathered} \lambda > 2\pi(1+\mu)/\sqrt{(1-2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)(|\overline{Z^*}|j\rho/\gamma)} \equiv \\ \equiv \lambda_0(1+\mu), \end{gathered} \tag{21}$$

в котором $\mu = (1-2\nu)\sigma_\infty/8G^*$, причем $|\mu| \ll 1$.

Согласно результатам работы [3], для типичных металлов, например Al, в отсутствии неравновесных дефектов (то есть $C_1 = C_2 = 0$ для примесей), при плотностях токов $j \sim (10^9–10^{11})$ А/м^2 и $\sigma_\infty \sim 10$ МПа соотношение (21) дает оценку величины λ_0:

$$\begin{gathered} \lambda_0 = 2\pi/\sqrt{(1-2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)(|\overline{Z^*}|j\rho/\gamma)} \approx \\ \approx 10/\sqrt{|j|}\ (\text{м}) \approx (10–10^2)\ \text{мкм}, \end{gathered} \tag{22}$$

при получении которой считалось, что $\gamma = \gamma^{(0)} \approx 1$ Дж/м^2 [3]. Однако при наличии в материале зерен неравновесных дефектов величина $\gamma = \gamma(C)$, где $C = C_1 = C_2$, может достаточно сильно отличаться от $\gamma^{(0)}$.

В рассматриваемом случае (межзеренной границы), выделяя в выражении (22) для λ_0 зависимость от $\gamma(C)$ и внешних условий (j и σ_∞), получим

$$\lambda_0 \sim \sqrt{\gamma(C)/\sigma_\infty j}, \tag{23}$$

откуда следует, что при заданных j и σ_∞ за счет зависимости $\gamma(C)$ границу спектра λ_0 можно сдвигать либо в более коротковолновую, либо в более длинноволновую область.

Действительно, в соответствие с результатами работы [5] зависимость (17) в случае одинаковых материалов вместо (17) имеет место выражение

$$\gamma(C) = \gamma^{(0)} - kTb\frac{A(h)}{\Omega}\ln\left(1+\frac{hC}{1-C}\right), \tag{24}$$

где $h = h_1 = h_2$. Например, для примеси внедрения ($A(h) = 1$) зависимость $\gamma(C)$ убывает с ростом C и обращается в ноль при некоторой концентрации $C = C^*$. Приравнивая (24) к нулю, получим

$$C^* = \frac{\beta-1}{\beta-1+h}, \quad \beta = \exp(\gamma^{(0)}\Omega/bkT). \tag{25}$$

Для комнатных температур ($kT \approx 0.025$ эВ), $\gamma = \gamma^{(0)} \approx 1$ Дж/м^2, $\Omega \sim 10^{-29}$ м^3, $b \approx 3\times10^{-10}$ м (эти значения использованы в оценке (22)) параметр $\beta \sim 10^3 \gg 1$. Используя также для адсорбции при-

меси внедрения оценку $h \sim 10^8$ [4], из (25) получим $C^* \sim \beta/h \sim 10^{-5}$.

Таким образом, при концентрациях $C < C^* \sim \sim 10^{-5}$, но вблизи $C^* \sim 10^{-5}$, можно ожидать значительного отклонения в меньшую сторону оценки (29) для нижней границы λ_0 диапазона неустойчивости. Например, задавая $\gamma(C) = 0.1\gamma^{(0)}$, получим из (24), что соответствующая концентрация примеси C определяется уравнением (25), но с $\beta = \exp(0.9\gamma^{(0)}\Omega/bkT)$. Тогда при тех же значениях остальных параметров, получим $\beta \sim 0.5\times10^3 \gg 1$ и $C \sim \beta/h \sim 5\times10^{-6} \approx 0.5C^*$, и оценка λ_0 по (22) дает $\lambda_0 \approx 3(1–10)$ мкм.

Отметим еще два обстоятельства, которые следует учитывать при оценке возможности возникновения неустойчивости интерфейса типа межзеренной границы. Во-первых, из (24) следует, что при концентрации примеси внедрения $C > C^*$ коэффициент поверхностного натяжения границы $\gamma(C)$ становится отрицательным [5]. Тогда из (21), (22) имеем, что неустойчивость должна возникать только при разных знаках j и σ_∞. Во-вторых, как получено в работе [12], величина эффективного заряда Z^* в межзеренной границе зависит от температуры и текстуры смежных зерен, что, согласно (20), также должно влиять на граничную длину волны, так как $\lambda_0 \sim 1/\sqrt{|Z^*|}$. В частности, расчеты, проведенные в [12] для алюминия, показали, что $|Z^*|$ растет с уменьшением температуры.

2. Рассмотрим теперь, противоположный случай, когда интерфейс образован существенно разными материалами, в одном из которых (для определенности, в материале 2) диффузионная подвижность ионов значительно меньше, чем в другом. Тогда в соотношениях (22) можно положить $D_2 = 0$, то есть $L_2 = 0$, и из (22) получаем:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\omega^4\xi\gamma L_1 + \omega^2\xi\overline{Z_1^*}L_1 j\rho, \\ a_{12} &= -\omega^3\xi G L_1 - \omega^3\xi G L_1(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/2G_1^*), \\ a_{21} &= -\omega^4\gamma L_1 + \omega^2\overline{Z_1^*}L_1 j\rho, \\ a_{22} &= -\omega^3 G L_1 - \omega^3 G L_1(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/2G_1^*). \end{aligned} \tag{26}$$

Отметим, что такого рода ситуация обычно имеет место в металлизации для интерфейса между слоем проводника (например, Al или Cu) и барьерным слоем, который делается из материала с низкой диффузионной подвижностью ионов (например, нитрид титана TiN [3] или рутений Ru [13, 14]).

Для выражений (26) выполняется точное равенство $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0$ и, следовательно, согласно решению (14), получаем $\zeta_- = 0$, а

$$\begin{aligned} \zeta_+ = a_{11} + a_{22} = -\omega^2 L_1[(\omega^2\xi\gamma + \omega G - \xi\overline{Z_1^*}j\rho) + \\ + \omega G(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/2G_1^*)], \end{aligned} \tag{27}$$

откуда следует, что положительность корня ζ_+ (то есть неустойчивость интерфейса) имеет место при выполнении условия:

$$\omega^2\xi\gamma + \omega G - \xi\overline{Z_1^*}j\rho + \omega G(1-2\nu_1)(\sigma_\infty/2G_1^*) < 0, \tag{28}$$

где теперь при анализе будем считать, что $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$.

Учитывая, что $|\sigma_\infty|/2G_1^* \ll 1$ [3], из (28) имеем, что это условие заведомо выполняется, когда $j < 0$, $\sigma_\infty < 0$ (растяжение) и $0 < \omega \le \omega_1$, где

$$\omega_1 = \frac{1}{2\xi\gamma}\left[-G + \sqrt{G^2 + 4\xi^2\gamma\overline{Z_1^*}j\rho}\right] \tag{29}$$

— положительный корень уравнения, получающегося приравниванием к нулю суммы первых трех слагаемых в левой части (28) [3]. Отсюда также следует, что имеет место спектр неустойчивых возмущений по длинам волн $\lambda = 2\pi/\omega$, который дается соотношением $\lambda \ge \lambda_1$, где $\lambda_1 = 2\pi/\omega_1$.

Возмущение (1) с длиной волны λ_1 нарастают с характерным временем $\tau_+ = 1/\zeta_+$:

$$\tau_+(\omega_1) = 1/\zeta_+ = 1/\omega_1^3 L_1 G(1-2\nu_1)(|\sigma_\infty|/2G_1^*), \tag{30}$$

где теперь, учитывая соотношения (15), (17) и (18), будем считать, что

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma(C_1, C_2), \\ L_1 &= L_1(C_1, C_2) \sim D_1 \sim \exp[-E_{D1}(C_1, C_2)/kT], \end{aligned} \tag{31}$$

то есть зависят от концентраций неравновесных кристаллических дефектов в материалах 1 и 2.

Анализ оценок по соотношениям (29) и (30) для интерфейса Al – TiN, показывает [3], что в (29) имеет место неравенство:

$$4\xi^2\gamma\overline{Z_1^*}j\rho/G^2 \sim 10^{-19} j\ (\text{А/м}^2) \ll 1,$$

которое заведомо выполняется для плотностей токов ~(10^{12}–10^{13}) А/м^2 и при учете возможной растущей зависимости $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$, так как этот рост, согласно (17), слабо-логарифмический. В силу этого условия выражение (29) сводится к $\omega_1 \approx (\xi/G)\overline{Z_1^*}j\rho$, которое не связано с величинами γ и W_a, зависящими от концентраций неравновесных дефектов. Таким образом, сохраняется

оценка граничной длины волны неустойчивых возмущений $\lambda_1 \sim (10^2–10^4)$ мкм, полученная в [3].

Иначе обстоит дело с величиной характерного времени $\tau_+ = 1/\zeta_+$ нарастания возмущения с длиной волны λ_1. Из выражений (30), (31) следует, что. поскольку $1/D_1 \sim \exp[E_{D1}(C_1,C_2)/kT]$, то

$$\tau_+(\omega_1) = \tau_+^{(0)}(\omega_1)\exp[\Delta E_{D1}(C_1,C_2)/kT], \quad (32)$$

где

$$\Delta E_{D1}(C_1,C_2) = E_{D1}(C_1,C_2) - E_{D1}^{(0)},$$
$$E_{D1}^{(0)} = E_{D1}(C_1 = 0, C_2 = 0),$$
$$\tau_+^{(0)}(\omega_1) = \tau_+(\omega_1)\big|_{E_{D1}^{(0)}},$$

то при наличии неравновесных дефектов, оценка, полученная в [3] для $\tau_+^{(0)}(\omega_1)$, может существенно изменяться как в ту, так и в другую сторону.

Чтобы показать это, ограничимся в (32) для простоты случаем, когда примесь внедрения введена только в материал 2. Тогда из соотношений (15), (18) имеем:

$$\Delta E_{D1}(C_2) = \chi_1 kT\frac{1}{\Omega_2}\times$$
$$\times\left\{b\ln\left[\frac{1+(h_2-1)C_2}{1-C_2}\right] - d_2\ln\left[\frac{1+(h_{s2}-1)C_2}{1-C_2}\right]\right\}, \quad (33)$$

где $\Delta E_{D1}(C_2) = E_{D1}(C_1 = 0, C_2) - E_{D1}^{(0)}$ – добавка к энергии активации диффузии собственных ионов материала 1 в интерфейсе, обусловленная примесью внедрения в материале 2. Анализ выражения (33) и результаты работы [4] показывают, что уже за счет достаточно малых концентраций примеси внедрения в материале 2 можно сильно уменьшить или увеличивать $\tau_+(\omega_1)$. Считаем далее, что $C_2 \ll 1$ и $C_2h_2, C_2h_{s2} \gg 1$ (то есть $h_2 \gg 1$ и $h_{s2} \gg 1$) [4] и приравниваем для удобства проведения оценок $\Delta E_{D1}(C_2)$ в (14) к $\varepsilon E_{D1}^{(0)}$, где ε – численный коэффициент, который может быть как положительным (рост $\Delta E_{D1}(C_2)$ и $\tau_+(\omega_1)$), так и отрицательным (соответственно, уменьшение $\Delta E_{D1}(C_2)$ и $\tau_+(\omega_1)$). Тогда, решая уравнение (33) относительно C_2, получим выражение для оценки концентрации примеси в зависимости от величины коэффициента ε:

$$C_2 = (h_{s2}^{d_2/b}/h_2)^{b/(b-d_2)}\exp[\varepsilon E_{D1}^{(0)}\Omega_2/\chi_1 kT(b-d_2)]. \quad (34)$$

Из (34) видно, что порядок величины C_2 в сильной степени определяется соотношением толщин интерфейса b и приповерхностного слоя d_2 в материале 2. Так, положив для определенности $\lambda_1 \le \delta_c/2$, $n_{I1} \approx \Omega_2^{-2/3}$, $z_{I1} \sim 1$ (эти величины нужны для оценки χ_1) и $b = 3$ Å, $d_2 = 2$ Å, $\Omega_2 \sim \Omega_1 \approx 10^{-29}$ м^3 [15] и приняв для примеси внедрения $E_{D1}^{(0)} \sim 1$ эВ [4], при комнатных температурах $kT \approx 0.025$ эВ из (34) получим для дальнейшей оценки C_2 выражение:

$$C_2 = (h_{s2}^2/h_2^3)\exp(16\varepsilon). \quad (35)$$

Если, исходя из аррениусовской зависимости величин h_2 и h_{s2} от температуры, как и в [4] принять, что при комнатной температуре ($kT \approx 0.025$ эВ) для примеси внедрения имеет место оценка $h_2, h_{s2} \sim 10^8$, то из (35) получим, что, например, при $\varepsilon = 0.3$ (то есть $\Delta E_{D1}(C_2) = 0.3E_{D1}^{(0)} \sim 0.3$ эВ) концентрация примеси, необходимая для такого увеличения энергии активации, составляет $C_2 \sim 10^{-6}$. В соответствие с (32) такая концентрация приводит к увеличению времени нарастания возмущений $\tau_+(\omega_1) \approx \tau_+^{(0)}(\omega_1)10^5$, причем оценки согласуются со сделанными выше допущении $C_2h_2, C_2h_{s2} \gg 1$.

Однако, если $h_2 \gg 1$ и $h_{s2} \gg 1$, но разного порядка, то возможно уменьшение энергии активации диффузии E_{D1}. Пусть, например, $h_2 \approx 10^6$ и $h_{s2} \approx 10^8$, что в рамках аррениусовского представления $h_2 \sim \exp(\Delta E_2/kT)$, $h_{s2} \sim \exp(\Delta E_{s2}/kT)$ при комнатных температурах отвечает отличию разниц энергий активации десорбции и адсорбции примеси ($\Delta E_{s2} - \Delta E_2$) на свободной поверхности и в интерфейсе лишь на 0.1 эВ, в то время как для примеси внедрения $\Delta E_{s2}, \Delta E_2 \sim 1$ эВ. Тогда при тех же, как и выше, значениях толщин b и d_2 и других параметров, из (16) при $\varepsilon = -0.1$ (то есть $\Delta E_{D1}(C_2) = -0.1E_{D1}^{(0)} \sim -0.1$ эВ) и комнатных температурах получим оценку $C_2 \sim 10^{-4}$ (что также согласуется с исходным допущением). В этих условиях согласно (32) имеет место уменьшение времени $\tau_+(\omega_1) \approx \tau_+^{(0)}(\omega_1)10^{-2}$ (ускорение развития неустойчивости) за счет введения примеси. В условиях ускоренных экспериментов по тестированию надежности, когда $T = (500–600)$ K ($kT \approx 0.05$ эВ), из (32) получим, что время развития неустойчивости интерфейса становится значительно короче: $\tau_+(\omega_1) \approx \tau_+^{(0)}(\omega_1)10^{-4}$.

Отметим, что согласно (30) и (32) на границе спектра неустойчивости $\lambda \ge \lambda_1$ время ее нарастания при заданной температуре и плотности тока определяется неравновесной дефектностью материалов и величиной остаточных напряжений:

$$\tau_+(\omega_1) \sim \exp[\Delta E_{D1}(C_1,C_2)/kT]/|\sigma_\infty|.$$

Поэтому, если, например, при $\Delta E_{D1} < 0$, как было получено в последней оценке, присутствие дефектов приводит к уменьшению $\tau_+(\omega_1)$ (ускорению роста неустойчивости), то за счет уменьше-

ния остаточных напряжений можно увеличить время развития неустойчивости.

Отметим также, что в работе [3] была выделена еще одна длина волны возмущения (1), при которой возможна неустойчивость интерфейса. Она отвечает случаю, при которой обращается в нуль сумма первого и последнего членов в левой части условия неустойчивости (28), то есть, когда $\sigma_\infty < 0$ и $\omega = \omega_2$, где

$$\omega_2 \equiv 2\pi/\lambda_2 = \frac{G}{2\xi\gamma}(1-2\nu_1)(|\sigma_\infty|/G_1^*). \qquad (36)$$

В этом случае, согласно (27)

$$\tau_+(\omega_2) = 1/\omega_2^2 L_1[\xi(Z_1^*/\Omega_1)\rho j - \omega_2 G],$$

и для того, чтобы выполнялось $\tau_+(\omega_2) > 0$, необходима положительность знаменателя. Это возможно только при $Z_1^* j > 0$, то есть с учетом того, что $Z_1^* < 0$, – при $j < 0$, и если одновременно имеет место $\xi(Z_1^*/\Omega_1)\rho j > \omega_2 G$. Последнее условие может регулироваться как величиной плотности тока, так и за счет зависимости $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$, поскольку из (36) имеем $\omega_2 \sim 1/\gamma(C_1, C_2)$. В частности, если неравновесными точечными дефектами являются атомы примеси замещения, то как следует из (17) и результатов работы [5] зависимость $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$ может быть как монотонно растущей, так и убывающей. Величина $\tau_+(\omega_2)$ при этом будет определяться еще и зависимостью $L_1 = L_1(C_1, C_2) \sim D_1$, то есть аналогично (32): $\tau_+(\omega_2) \sim \exp[\Delta E_{D1}(C_1, C_2)/kT]$.

Таким образом, полученные оценки показывают, что в зависимости от соотношения адсорбционных (относительно решеточных дефектов) свойств интерфейса и свободных поверхностей соединенных материалов, а также соотношения толщин интерфейса и приповерхностных слоев материалов, изменение дефектности самих материалов может приводить как к ускорению развитию неустойчивости интерфейса, так и к замедлению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние неравновесных кристаллических дефектов на кинетику неустойчивости формы границы (интерфейса) слоев соединенных проводящих материалов, возникающей в результате электромиграции ионов этих материалов. Механизм возникновения неустойчивости учитывает действие механических напряжений в системе, включая напряжения, которые обусловлены разнородностью материалов подложки и осажденного на нее слоя (остаточные напряжения). Получены зависимости условий неустойчивости пространственно-периодического возмущения изначально плоского интерфейса от его прочностных характеристик (коэффициента поверхностного натяжения и работы обратимого разъединения) и тем самым от концентраций неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов.

Для более детального анализа и оценок рассмотрены два частных случая, когда интерфейс образован соединением двух одинаковых материалов и когда соединенные материалы существенно различаются так, что в одном из них диффузионной подвижностью ионов можно пренебречь. В этих случаях аналитически исследованы зависимости границ диапазонов длин волн возмущения, для которых именно остаточные механические напряжения приводят к росту со временем его амплитуды, от дефектности материалов, образующих интерфейс. Проанализированы также характерные времена нарастания амплитуды возмущения формы интерфейса в этих диапазонах длин волн как функции концентраций решеточных дефектов в материалах. Получено, что в зависимости от микроструктурных свойств материалов введение дефектов может приводить к расширению или сужению указанных диапазонов и к увеличению или уменьшению характерных времен развития неустойчивости. Выполнены оценки таких изменений.

Результаты работы представляют интерес для улучшения технологии изготовления и повышения надежности функционирования проводящих элементов микро- и наноэлектронных схем. В частности, их применение и развитие могут оказаться полезными для дальнейшего внедрения в практику металлизации, различных ее элементов с использованием рутения или кобальта, например, в качестве барьерного слоя в медной металлизации или в качестве самих проводящих слоев – см., например, [13, 14] и недавние материалы компаний Applied Materials (https://3dnews.ru/970911), Микрон (https://www.mikron.ru) и Imec (https://3dnews.ru/990638, https://3dnews.ru/971666, https://3dnews.ru/970779), представленные на их сайтах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klinger L., Levin L., Srolovitz O.* Morfological stability of a heterophase inyerface under electromigration conditions // J. Appl. Phys, 1996. V. 79. № 9. P. 6834–6839.
2. *Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Электромиграционная неустойчивость границы соединенных проводящих твердотельных материалов // Физ. Мезомех. 2016. Т. 19. № 6. С. 19–26.
3. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Неустойчивость границ проводящих слоев элементов интеграль-

ных схем под действием электрического тока и механических напряжений // Физ. мезомех. 2022. Т. 25. № 1. С. 26–34.

4. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние точечных дефектов на скорость электромиграции по границе соединенных материалов // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 450–458.
5. *Гольдштейн Р.В., Сарычев М.Е.* Влияние дефектов решетки на поверхностное натяжение границы раздела материалов // Поверхность. 2004. № N8. С. 93–97.
6. *Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние примесей на работу отрыва по границе соединенных материалов // Поверхность. 2009. № N12. С. 73–78.
7. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние точечных дефектов на возникновение электромиграции в проводнике с примесью // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 376–383.
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. Теоретическая физика Т. 7. М.: Наука, 1987. 246 с.
9. *Panat R., Hsia J., Cahill D.G.* Evolution of surface waviness in thin films via volume and surface diffusion // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 1. P. 013521(1–7).
10. *Валиев К.А., Гольдштейн Р.В., Житников Ю.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Моделирование разрушения и долговечности тонкопленочных металлических проводников интегральных микросхем // Физ. мезомех. 2008. Т. 11. № 2. С. 57–88.
11. *Chen N., Li Z., Wang H., Sun J.* Grain boundary void growth in bamboo interconnect under thermal residual stress field // J. Appl. Phys. 2007. 101 (3). P. 033535-1–033535-6.
12. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Моделирование влияния структуры межзеренной границы на эффективные заряды ионов в процессах электромиграции // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 6. С. 430–438.
13. *Bernasconi R., Magagnin L.* Ruthenium as diffusion barrier layer in electronic interconnects // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 1. P. D3219–D3225.
14. *Красников Г.Я., Горнев Е.С., Резванов А.А.* Перспективные материалы для микроэлектроники и их применение // В рамках научной сессии: “Новые материалы с заданными функциями и высокочистые наноматериалы для создания элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем”. Москва: ОНИТ РАН, 2018.