

УДК 539.219.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ МОНООКИСЬ КРЕМНИЯ-АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.Е.Гершинский, В.В.Коняшкин, А.А.Хороменко, Е.И.Черепов

Основным недостатком методов исследования диффузии в тонких пленках [1-3] является практически полное отсутствие контроля протекающих в них диффузионных процессов. В настоящей работе для изучения диффузии примеси в пленках полупроводника и диэлектрика предлагается электрохимический метод, аналогичный применяемому для изучения диффузии в тонкопленочных системах металл-металл [4]. Электрохимический метод позволяет определить состав исследуемого тонкого слоя и количество вещества в каждой из фаз, образовавшихся в результате диффузии. Он заключается в измерении количества электричества, необходимого для окисления каждой фазы. Установив напряжение на электрохимической системе: электролитическая ячейка - сопротивление ограничения, - следят за продвижением фронта окисления (растворения) через исследуемую тонкопленочную систему, при этом регистрируется изменение тока во времени. Перегиб в токовременной характеристике позволяет зафиксировать переход фронта окисления через границу двух фаз и определить количество электричества, необходимое для окисления вещества фазы.

Методика эксперимента. Исследуемая система изготавливалась последовательной конденсацией в вакууме

3 - 5 · 10⁻⁶ тор. в виде двухслойного образца алюминия и монооксида кремния на диэлектрические подложки (ситалл, кварц). Температура подложек при осаждении пленок алюминия и монооксида кремния выбиралась в интервале 100-150°C и 90-290°C соответственно. Конденсация обоих слоев производилась без разгерметизации камеры. Моноокись кремния испарялась из термостатированного испарителя [5] при температуре 1100°C. Толщина пленок алюминия составляла 3000 Å, пленок монооксида кремния 2000-2500 Å. Методика окисления образцов аналогична описанной в работах [4, 6]. Токовременные кривые, характеризующие движение фронта окисления через исследуемую систему, снимались до и после изотермического отжига образцов. При этом расстояние между участками окисления не превышало 3 мм. Отжиг проводился в вакууме 10⁻⁵ тор. Окисление велось при постоянном напряжении.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. I. Типичные токовременные кривые, полученные при анодном окислении образцов непосредственно после их изготовления, представлены на рис. I, а; температура подложки при осаждении монооксида кремния составляла: 1 - 90°C; 2 - 190°C; 3 - 280°C. Кривые состоят из трех участков. Участок АВ характеризует процесс окисления пленки монооксида кремния, участок СД - окисление алюминия. Наличие промежуточного участка ВС можно объяснить возникновением новой фазы в процессе осаждения монооксида кремния на поверхности пленки алюминия. Известно, что при конденсации из молекулярного потока состав конденсированного слоя зависит от скорости диффузионных процессов, протекающих на границе раздела - подложка - конденсат [7], при этом могут возникать новые фазы вещества, отличающиеся по структуре и физическим свойствам от исходных материалов [8, 9]. Поскольку алюминий химически активнее кремния (известно, что алюминий вытесняет кремний из двуоксида кремния [10]), то диффузия его в моноокись кремния может сопровождаться химической реакцией в твердой фазе, при этом следует ожидать возникновения в диффузионной зоне новых фаз - окиси алюминия и свободного кремния. Обычно при прохождении процесса анодного окисления через слой кремния ток практически не изменяется во времени (на рис. I, б кривые окисления: 1 - кремний монокристаллический, 2 - тонкопленочная система кремний-алюминий). При прохождении

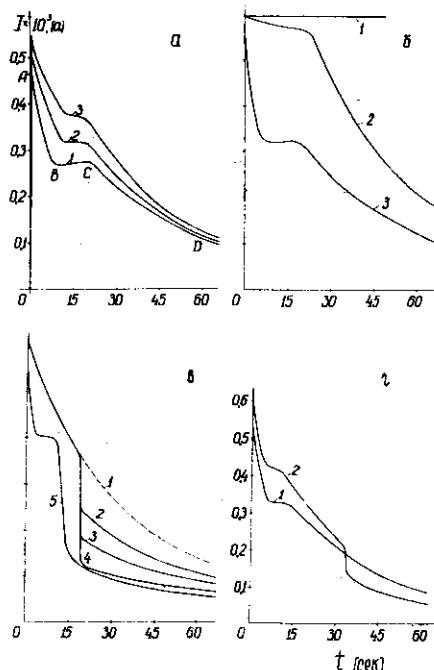


Рис. 1

Вследствие вышесказанного горизонтальные участки ВС на токо-
временных кривых (рис.1,а) следует приписать окислению свобод-
ного кремния, а уменьшение первоначального значения тока - об-
разованию окиси алюминия. Для подтверждения данного предполо-
жения были приготовлены тонкопленочные системы $Si-Al$; $SiO-$
 $-Si-Al$ и $SiO-Al_2O_3-Al$. Пленки кремния, алюминия и
монооксида кремния были получены осаждением в вакууме. Окислял
алюминия - анодным окислением. На рис. 1,б (кривые 2, 3) и
рис.1,г (кривая 1) представлены токовременные кривые анодного
окисления данных систем соответственно. Горизонтальные участки
на этих кривых соответствуют окислению кремния, участки токо-
временных кривых, предшествующие горизонтальным, - окислению
монооксида кремния, участки, следующие за горизонтальными, - окис-
лению алюминия. По виду кривая 3 рис. 1,б и кривая 1 рис. 1, г

же процесса анодного окисления
через оксид алюминия наблюда-
ется резкий спад тока в токо-
временных кривых на величину,
пропорциональную толщине слоя
окиси алюминия (на рис.1,в кривые окисления: 1 - алюминий,
2-4 - тонкопленочная система
 $Al-Al_2O_3-Al$). При этом если
слой окиси алюминия и моноокси-
да кремния соприкасаются, то в
токовременных кривых уменьша-
ется лишь первоначальная вели-
чина тока окисления (на рис.1,г
кривые окисления: 1 - тонко-
пленочная система $SiO-Al_2O_3-Al$,
2 - $SiO-Al-Al_2O_3-Al$). Если же
слой алюминия и монооксида крем-
ния разделены слоем свободного
кремния, резкий спад в величине
тока наблюдается при пере-
ходе процессом окисления гра-
ницы раздела кремний-оксид
алюминия (кривая 5, рис.1,в).

не отличается от кривых рис.1,а. Приведенные выше данные позво-
ляют сделать вывод о том, что при конденсации монооксида крем-
ния на пленку алюминия выделяется свободный кремний и образу-
ется окись алюминия.

Наличие свободного кремния и соединений Al с O_2 в тон-
копленочной системе $Al-SiO-Al$ было обнаружено также электрон-
ной дифракцией в работе [11] при диффузии алюминия в пленку мо-
нооксида кремния под действием сильного электрического поля.

Из сравнения кривых 1 (рис.1,г) и 5 (рис.1,в) с кривыми,
показанными на рис.1,а, видно, что при осаждении монооксида крем-
ния на поверхности пленки алюминия слой окиси алюминия и моно-
оксида кремния соприкасаются, т.е. согласно [12] анионы практи-
чески неподвижны, а перенос вещества осуществляется путем диф-
фузии ионов Al и Si через продукты реакции в противополож-
ных направлениях. Ионы алюминия на границе раздела с SiO вытес-
чают кремний из монооксида кремния с образованием окиси алюми-
ния, а ионы кремния осаждаются на границе раздела с алюминием.
Преобладает последовательное расположение образовавшихся в про-
цессе конденсации слоев.

2. Для определения основных диффузионных параметров образ-
цы дополнительно подвергались изотермическому отжигу в области
температур 500-650°C. Заметные изменения в токовременных кривых
наблюдались при температурах отжига выше 590°C. На рис.2 по-
казаны токовременные кривые анодного окисления тонкопленочной
системы монооксида кремния-алюминий, полученные до (кривая 1) и
после (кривые 2-6) изотермического отжига образцов при темпе-
ратуре 600°C: в течение 6 мин - кривая 2; 12 мин - кривая 3;
20 мин - 4; 30 мин - 5; 60 мин - 6. В начальной стадии отжига
исчезает промежуточная область ВС, а при дальнейшем отжиге на
токовременных кривых окисления появляются новые участки FG и
 GH . Исчезновение промежуточной области ВС на токовременных
кривых окисления характеризует диффузию кремния, выделившегося
при конденсации в пленки алюминия и монооксида кремния. Возникно-
вание новых участков свидетельствует о дальнейшем росте фаз -
окиси алюминия и свободного кремния. Сравнение кривых 2-6 рис.2
с кривыми 1-2 рис.1,г и кривой 5 рис.1,в показывает, что окись
алюминия, образующаяся при изотермическом отжиге, в отличие

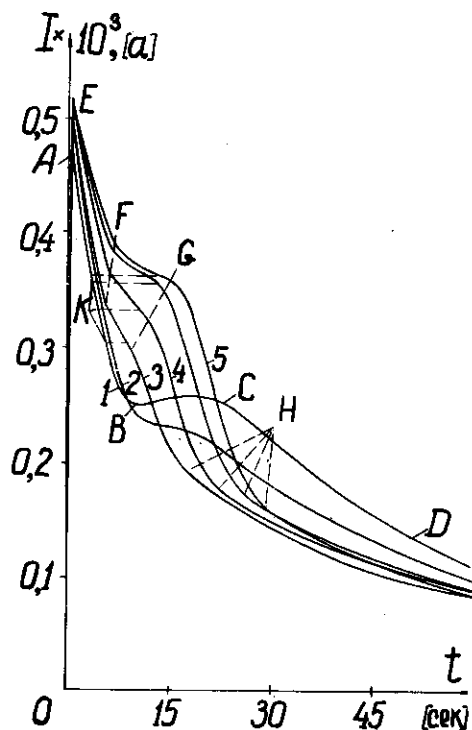


Рис. 2

гласно соотношениям:

$$d_1 = \alpha_1 Q_1; d_2 = \beta(I_1 - I_2); d_3 = \alpha_2 Q_3,$$

где $Q_1 = \int_0^t I(t) dt$ — количество электричества, затраченное на окисление кремния, выделившегося в результате изотермического отжига; $Q_2 = \int_0^t I(t) dt$ — количество электричества, затраченное на окисление монооксида кремния, прореагировавшего с алюминием в процессе изотермического отжига; I_1 и I_2 (проекция точек G и H на ось ординат) — начальное и конечное значения тока при прохождении процесса окисления через слой оксидов алюминия. Определение коэффициентов пропорциональности α_1 ; β ; α_2 производилось соответственно на пленках кремния, мо-

от возникающей в процессе конденсации отделенного слоя свободного кремния от монооксида кремния. Такое различие, очевидно, обусловлено концентрационной зависимостью скорости диффузии монов кремния в рассматриваемой системе из-за ее ограниченного объема.

На рис. 3 показаны кривые увеличения толщины оксидов алюминия (кривая 2), выделившегося кремния (кривая 3) и прореагировавшего с алюминием монооксида кремния (кривая 1) в зависимости от времени изотермического отжига. Толщины слоев кремния d_1 , оксидов алюминия d_2 и монооксида кремния d_3 определялись из рис. 2 со-

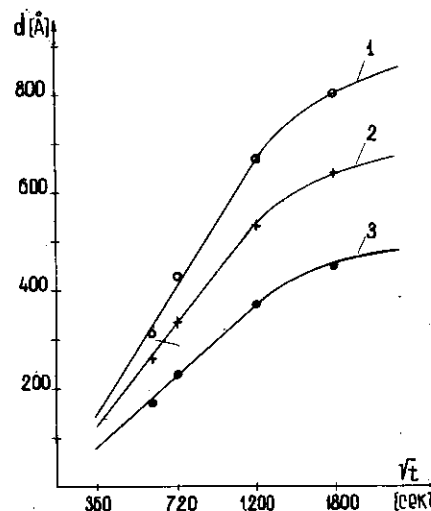


Рис. 3

нооксидом кремния и оксидом алюминия известной толщины. Для кремния и монооксида кремния определялось количество электричества, необходимое для окисления пленки на всю толщину, а для оксидов алюминия — разность в значениях начального и конечного токов при процессе анодного окисления рассматриваемой пленки. Определенные таким образом коэффициенты пропорциональности имели значения:

$$\alpha_1 = 1,16 \cdot 10^5 \text{ г/кул};$$

$$\beta = 3,9 \cdot 10^6 \text{ г/а};$$

$$\alpha_2 = 4,13 \cdot 10^5 \text{ г/кул}.$$

Рис. 3 показывает, что изменение толщины образующих

фаз со временем изотермического отжига подчиняется параболическому закону (прямая в координатах d от $\sqrt{t}$). При достижении некоторой толщины дальнейший рост практически прекращается, поскольку количество вещества, необходимого для образования фаз в системе, ограничено толщиной сконденсированных слоев. Параболический закон зависимости толщины новых фаз от времени показывает, что лимитирующей стадией в процессе роста фаз является диффузия монов в объеме образующего вещества [13]. Константы приращения новых фаз, определенные из параболического закона, при температурах отжига 550° и 600° равны $7,1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $2,24 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$, соответственно. Вычисленные отсюда значения энергии активации и предэкспоненциального члена составляют $4,2 \pm 0,6 \text{ эв}$ и $4,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^2/\text{сек}$. Было отмечено, что значение константы приращения толщины новых фаз как при изотермическом отжиге, так и в процессе конденсации существенно зависит от состава остаточной атмосферы при изготовлении образцов.

Увеличение парциального давления кислорода в вакуумной камере приводит к частичному окислению свободного кремния. Причем в процессе окисления может образоваться не только монооксид, но

и другие окислы кремния, что, естественно, изменяет скорость взаимодействия монооксида кремния с алюминием, как правило, уменьшая её. Повышение же парциального давления паров воды резко увеличивает значение константы приращения толщины новых фаз в процессе конденсации.

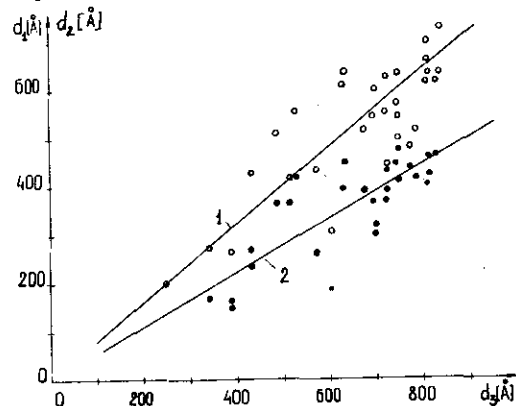
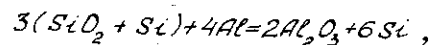


Рис. 4

Соотношения имеют следующие значения: $d_1/d_2 = 1,8$; $d_3/d_2 = 1,25$. Если, согласно работам [14,15], монооксид кремния рассматривать как стехиометрическую смесь ($SiO_2 + Si$), а схему взаимодействия алюминия с монооксидом кремния представить равенством



то вычисленные отсюда соотношения толщин образовавшихся и исходных веществ имеют значения, близкие к экспериментальным.

Выше было показано, что при конденсации монооксида кремния на слое алюминия алюминий диффундирует в монооксид во всем диапазоне рассмотренных температур подложки ($90-290^\circ C$), в то время, как заметная диффузия при изотермическом отжиге в течение нескольких часов имеет место при температурах выше $500^\circ C$. Аналогичные аномальные явления наблюдались в работах [1,8,16] при изучении осаждения одного металла на поверхности тонкого слоя другого. В результате конденсации между слоями металлов образовывались интерметаллические соединения. Температура подложки при этом была значительно ниже температуры, при которой обра-

зуется данное соединение. В работе [1] высокая скорость диффузии в процессе конденсации связывалась с повышенной концентрацией вакансий в конденсирующейся пленке. Причем отмечалось, что ширина диффузионной зоны при конденсации не зависит от толщины пленки. В других работах [8,16] предполагалось, что описанные выше аномалии могут быть связаны с существенным увеличением в процессе конденсации температуры осаждаемой пленки. Известно [17], что при конденсации из молекулярного потока температура осаждающейся пленки существенно превышает температуру подложки и, кроме того, зависит от толщины пленки и температуры подложки.

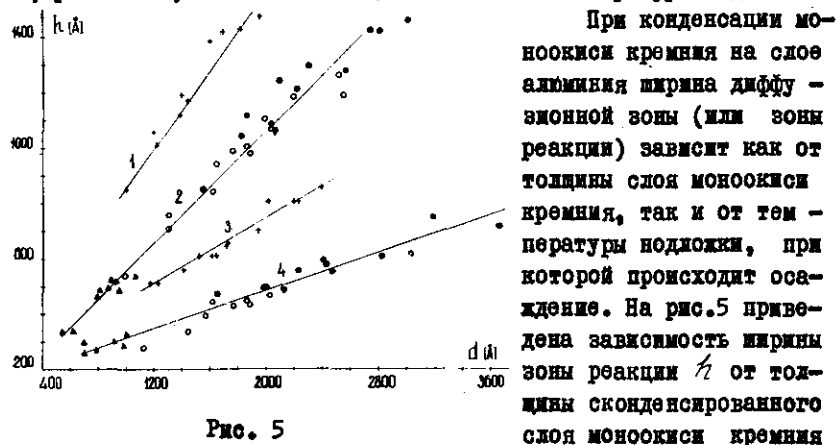


Рис. 5

d при различных температурах подложки T_n , временах осаждения t_k и расстояниях от источника пара до подложки l :

1. $l = 11$ см; $T_n = 280^\circ C$; $t_k = 240$ сек,
2. $l = 15$ см; $T_n = 275^\circ C$; $t_k = \Delta - 270, \circ - 360, \bullet - 450$ сек,
3. $l = 11$ см; $T_n = 100^\circ C$; $t_k = 300$ сек,
4. $l = 15$ см; $T_n = 180^\circ C$; $t_k = \Delta - 270, \circ - 360, \bullet - 450$ сек.

Конденсация монооксида кремния на тонкий ($\sim 300 \text{ Å}$) слой окисла алюминия, покрывающий пленку алюминия, так же как и конденсация на слой алюминия, приводит к возникновению свободного кремния и окиси алюминия (ср. кривые 1 и 2 рис.1,г), т.е. атомы алюминия, находящиеся на границе раздела алюминий-окись алюминия при осаждении монооксида кремния диффундируют через окисел алюминия и вступают во взаимодействие с монооксидом кремния. Кроме того, при осаждении монооксида кремния на слой алюминия,

сконденсированный на диэлектрической подложке, диффузия алюминия наблюдалась не только в моноксиде кремния, но и в подложку. Приведенные выше данные могут быть результатом существенного повышения температуры исследуемой системы в процессе осаждения моноксида кремния по сравнению с температурой подложки.

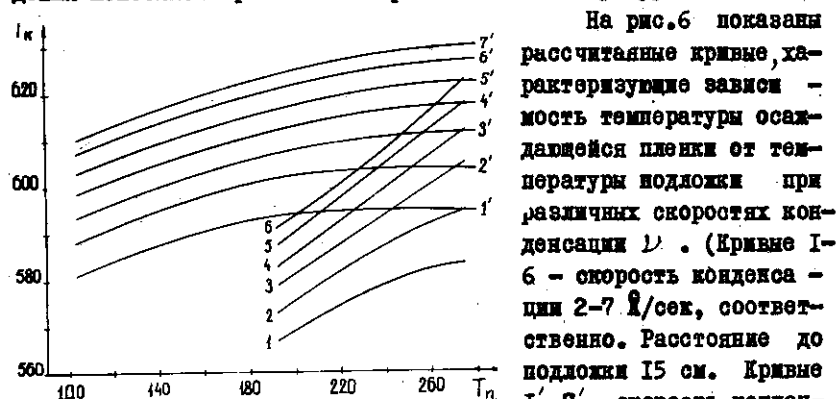


Рис. 6

На рис.6 показаны рассчитанные кривые, характеризующие зависимость температуры осаждающейся пленки от температуры подложки при различных скоростях конденсации D . (Кривые 1-6 - скорость конденсации 2-7 Å/сек, соответственно. Расстояние до подложки 15 см. Кривые 1'-7' - скорость конденсации 2-8 Å/сек, соответственно. Расстояние до подложки 11 см). Температура осаждающейся пленки оценивалась из температурной зависимости константы приращения толщины новых фаз с использованием полученных выше значений энергии активации и предэкспоненциального члена. Константы приращения фаз вычислялись из параболического закона по ширине зоны реакции (диффузии), приведенной на рис.5. За время реакции принималось время конденсации. Из рис.6 видно, что температура осаждающейся пленки существенно отличается от температуры подложки, что согласуется с результатами работ [16, 17]. Однако следует отметить, что при конденсации моноксида кремния, которая является хорошим диэлектриком, в области рассмотренных значений наблюдается слабая зависимость температур конденсата от температуры подложки по сравнению с зависимостью, имеющей место при конденсации металлов [16, 17].

Л и т е р а т у р а

1. WEAVER C., BROWN L.C. Diffusion in Evaporated Films of Silver-Aluminium - "Phil.Mag.", 1968, vol.17, p.881.
2. SAN C.T., SELLO D.A., TREMER D.A. Diffusion of phosphorus in silicon oxide film. - "Phys.Chem.Sol.", 1959, vol.11, p.288.
3. БАДАЛОВ А.З., ШУМАН В.Б.. Диффузия Al сквозь слой SiO_2 . "ФТП", 2, 1968, стр. 741.
4. ГЕРШИНСКИЙ А.Е., КОСЦОВ Э.Г. Электронметрический метод определения коэффициентов диффузии примеси в тонких металлических пленках. "ФММ", 30, 1315, 1970.
5. ПЧЕЛКИН В.Д., СОЛДАТЕНКОВ И.С., ХОРОМЕНКО А.А. Трубочатый испаритель. "ПТЭ", 1971, 4, 174.
6. ГЕРШИНСКИЙ А.Е. О механизме анодного окисления тонких слоев вентиляльных металлов. "ФММ", 1971, т.32, вып.2, стр.328.
7. БУЛАШОВ А.С., ВАСЮТИНСКИЙ Б.М., КАРТМАЗОВ Г.Н., КОГАН В.С., ЯКИМЕНКО Л.Ф. Труды III семинара по жаростойким покрытиям. "Наука", Л., 1968.
8. PASHLEY D.W. The Nucleation, Growth, Structure and Epitaxy of Thin Surface Films. - "Adv.Phys.", 1965, vol.14, p.327.
9. SHIRAI S., FUKUDA Y., NOMURA M. Structure of Thin Layers of Some E.C.C. Metals Deposited on Oriented Ag, Pd, Ni Films. - "J.Phys.Soc.Japan", 1961, vol.16, p.1989.
10. НОВОХАТОВИЙ И.А., ЕРШОВ Г.С. Кинетика взаимодействия кремнезема с алюминием, углеродом и марганцем, растворенными в расплавленном железе. "ЖФХ", 1967, 61, 1731.
11. PIVOT J., BOUDELLÉ M., CASCHARD A., DUPPUY. Direct evidence of metal electrode diffusion into dielectric of Al-SiO-Al Capacitors in high electric fields. - "Phys.Stat.Sol.(a)", 1970, vol.2, p.319.
12. JOST W. Diffusion and Chemische Reaction in festen Stoffen. Dresden, 1937, 180 p.
13. ХАУФФЕ К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ., 1963, т.2, 192.
14. BRADY E.W. A Study of amorphous SiO. - "J.Phys. Chem", 1959, vol.63, p.1149.
15. BENYON J. Silicon Monoxide: Fact or Fiction. - "Vacuum", 1970, vol.20, p.293.
16. ГЕРШИНСКИЙ А.Е., КОЛОСАНОВ В.А. О диффузии при конденсации металлов в вакууме. "ФММ", 1971, 32, 1107.
17. BELOUS M.V., WAYMAN C.M. Temperature Changes in Thin Metal Films during Vapor Deposition. - "J.Appl.Phys.", 1967, vol.38, p.5119.

Поступила в ред.-изд.отд.
24 июля 1972 г.