

Degradarea termodinamică

(Thermodynamic Degradation)

(Full text in Romanian)

Titu-Marius I. BĂJENESCU¹

¹Prof., Doctor Honoris Causa of Military Technical Academy of Romania and of Technical University of Republic of Moldova (Chișinău); Romanian Academy „Tudor Tănăsescu” Prize Laureat

Abstract

Smaller, lighter, faster, cheaper are today demands in microelectronics; new technologies stack and interconnect materials and components are utilised to achieve high density, small size, low weight, reduced power, and very low cost. Particularly important in this context is the thermodynamic degradation that offers new tools, new ways to solve PoF problems and prevent failure. Prognostics using a thermodynamic energy approach should advance our capabilities.

Keywords: CVD, ALD, microelectronic interconnections, PoF, reliability limitations, diffusion barrier

Received: January 21, 2017

To cite this article:

BĂJENESCU I. T.-M., „Degradarea termodinamică” (Thermodynamic Degradation), in *Electrotehnica, Electronica, Automatica (EEA)*, 2017, vol. 65, no. 4, pp. 96-100, ISSN 1582-5175.

Introducere

Când ne gândim la degradarea termodinamică, chiar dacă este vorba de sisteme complexe, de dispozitive și chiar de îmbătrânirea umană, vom începe să ne dăm seama că este vorba despre „ordine”, convertită în „dezordine” din cauza tendințelor spontane naturale descrise de a doua lege a termodinamicii, de a fi în echilibru cu mediul înconjurător.

Cu toate că mulți studiază termodinamica și cea de a doua lege a ei, puțini cred că ea dă o explicație pentru degradarea în timp a unui produs. Noi putem însă manipula și reformula legea.

În termeni de degradare dinamică, a doua lege se referă la degradarea termodinamică a sistemului; procesele spontane de degradare reversibile care au loc într-un sistem interacționează cu mediul lor înconjurător și astfel vor reacționa, încât să ajungă la o stare de echilibru termodinamic cu mediul lor înconjurător.

Cu studiul termodinamicii, știința ne face un cadou, deoarece cea de a doua lege a termodinamicii explică procesele de îmbătrânire. De aceea, putem combina știința degradării cu termodinamica, căci a doua lege a termodinamicii se referă la degradarea termodinamică a sistemului: procesele spontane de

degradare, ireversibile, care au loc într-un sistem interacționează astfel cu mediul său, încât să se ajungă la o situație de echilibru termodinamic cu mediul sistemului. Termodinamica este o abordare energetică; de multe ori este mai ușor să urmărim daune provocate de dezordine și de fizica defectării proceselor de îmbătrânire. Aici termenul „sistem” poate fi un dispozitiv, un ansamblu complex, o componentă sau o zonă de interes, pusă deoparte pentru studiu [1].

În multe situații, defectarea nu este pur și simplu o opțiune și poate cere o planificare imensă pentru a preveni defectarea. Avem nevoie de toate instrumentele disponibile care să ne poată sprijini.

Știința degradării termodinamice oferă noi instrumente, noi moduri de a rezolva fizica problemelor de defectare și noi modalități de prognozare pentru a preveni defectarea.

În concurență cu mecanismele de defectare, o abordare care să folosească o matrice de teste accelerate, bazată pe caracterizarea fiabilității celei și a aproximării distribuției ratei constante de defectare a celei (sistemului) sunt exemple de sugestii alternative care ar putea fi folosite în locul unui singur mecanism (dominant) de defectare, altfel spus factori de accelerare a sistemului bazați pe multiplicatorii factorului componente și pe fiabilitatea sistemului electronic alcătuit din componente (fig. 1).

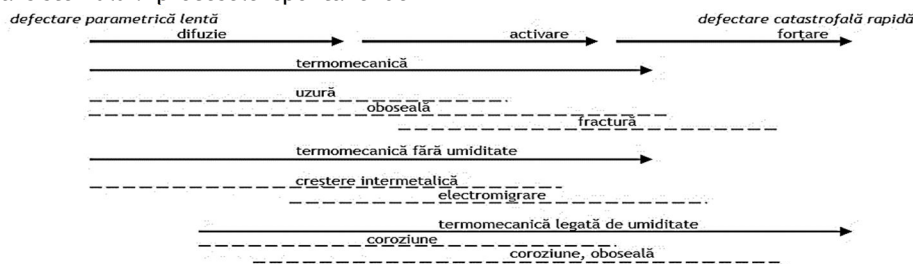


Figura 1. Ratele de îmbătrânire conceptualizate pentru mecanismele de defectare datorite fizicii defectării PoF

Există o mulțime de noi oportunități de a folosi și a îmbunătăți metodele de degradare termodinamică. Prognoze folosind o abordare de energie termodinamică ar trebui să facă să avanseze mult capacitățile noastre.

În multe situații, eșecul nu este pur și simplu o opțiune și poate necesita o planificare imensă pentru a preveni defectarea. Avem nevoie de toate instrumentele disponibile pentru a ne ajuta. Știința degradării termodinamică oferă noi instrumente, noi moduri de a rezolva problemele fizicii defectărilor și noi modalități de a face pronosticuri pentru a preveni defectarea [1].

Cazul circuitelor integrate

Majoritatea circuitelor integrate este fabricată dintr-un singur substrat monocristalin de siliciu, pe care sunt depozitate diferite structuri, cu proprietăți electronice specifice, legate între ele prin linii de interconexiune conductoare, conform unei scheme definite. Aceste rânduri stivuite pe diferite niveluri, sunt izolate unele de altele printr-un dielectric. Însă reducerea drastică a dimensiunilor componentelor (de ex. a tranzistorului MOS), este însoțită de o densitate de integrare din ce în ce mai mare a acestor componente [2]. Aceasta conduce la utilizarea mai multor niveluri de interconectare și, deci, la lungimi de interconexiuni tot mai importante (Tabelul 1).

Tabelul 1 Previțiunea exigențelor tehnologice în microelectronică [2]

| Anul | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| Nr. niveluri interconexiune | 11 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Lungime interconexiuni (m/cm ²) | 1439 | 1712 | 2000 | 2222 | 2500 | 2857 |
| Grosime barieră difuzare (nm) | 5 | 4,3 | 3,7 | 3,3 | 2,9 | 2,6 |

Metalizarea se găsește la diferite niveluri de integrare ale unui circuit integrat (fig. 2 și 3):

- Nivelul „metal 1” ia direct contact cu zonele sursă, drain și grilă a componentelor și permite interconexiuni locale. Aceste interconexiuni leagă între ele tranzistoarele și permite realizarea funcțiilor logice dorite.
- Celelalte niveluri stabilesc conexiuni cu liniile superioare prin găuri de contact (vias) și servesc ca interconexiuni pe distanțe lungi, de exemplu între cip și exterior.

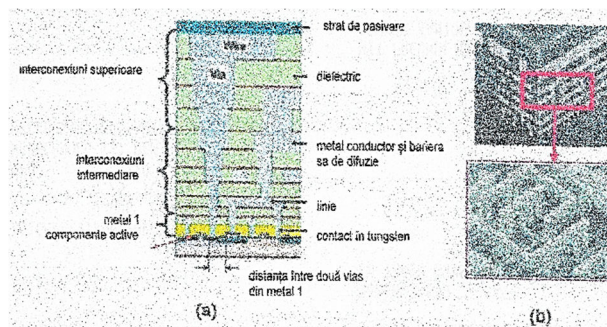


Figura 2. (a) Secțiune a unui circuit integrat (vezi nivelurile ierarhice) [2] și (b) fotografiile SEM ale nivelurilor de interconectare ale unui circuit integrat, realizat de STMicroelectronics

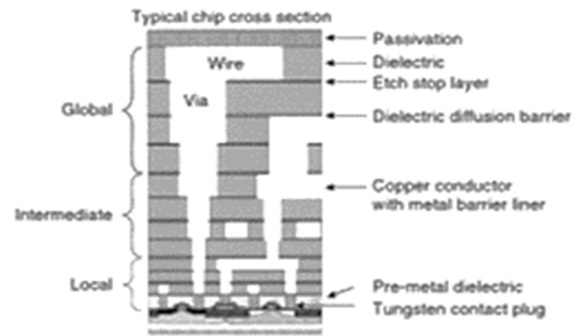


Figura 3. Secțiune transversală a nivelurilor ierarhice [STMicroelectronics]

Evoluția arhitecturii circuitelor integrate și a materialelor, din care sunt constituite, este corectată și actualizată în fiecare an, în „foaia de parcurs” ITRS (*International Tehnology Roadmap for Semiconductors*) [3].

Criterii pentru barierele de difuzie

Barierile de difuzie trebuie să îndeplinească criterii stricte.

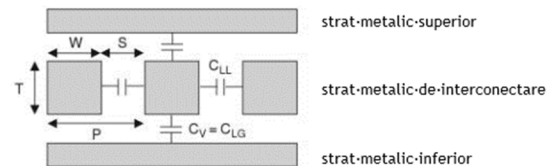


Figura 4. Schema diagramei tipice a unui element de interconectare

Difuzia metalului și a siliciului prin barieră trebuie să fie împiedicată în mod eficient la temperaturi ridicate, de ordinul a cel puțin 500 °C. Barierea nu trebuie să reacționeze cu metalul și cu dielectricul. Adeziunea cu materiale adiacente trebuie să fie de bună calitate. Cum difuzia se produce, în principal, de-a lungul limitelor, filmele cu o microstructură amorfă sunt preferate celor nanocristaline.

În cazul barierele de difuzie cu o grosime de 4 nm, aceste bariere trebuie să prezinte, de asemenea, o rezistivitate rezonabilă, mai mică de 1000 μΩ/cm pentru a păstra avantajul rezistivității scăzute a cuprului [5, 6]. Se recomandă chiar o rezistivitate mai mică de 500 μΩ/cm [7]. Totuși, acest criteriu de rezistivitate a barierei nu este necesar, dacă grosimea barierei este de 1 nm. Temperatura de depunere a straturilor barieră nu trebuie să depășească 250 °C, pentru a nu deteriora materialele dielectrice existente, alcătuite din materiale polimerice foarte sensibile din punct de vedere termic [7-10].

Filmele care au o densitate relativ ridicată, de ordinul 8 g/cm³, sunt preferate pentru straturile barieră de difuzie, pentru a preveni difuzia. Contaminarea cu clor sau brom ridică probleme în ceea ce privește proprietățile de fiabilitate [11].

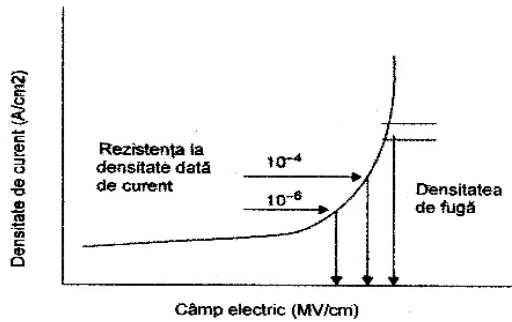


Figura 5. Reprezentarea schematică a densității de curent în dielectric, în funcție de câmpul aplicat

Într-adevăr, impuritățile halogenate pot provoca corodarea liniilor de cupru. În prezent, materialul reținut în microelectronică pentru aplicații de tip barieră de difuzie este nitru de tantal. Pentru a îmbunătăți aderența dintre cupru și acest material, un film suplimentar de Ta este depus pe nitru de tantal.

Prin definiție, în microelectronică, conformitatea unui depozit este definită ca raportul dintre grosimea cea mai mică pe punctul lateral al celei mai mari grosimi [în general, acesta este punctul din partea superioară a treptei (valoarea ideală = 1)]. Reducerea drastică a dimensiunilor, combinată cu un număr tot mai mare de stive de interconexiuni necesită ca straturile de barieră să aibă o conformitate excelentă a structurii suprafeței substratului lor, în special la nivel vias. Realizarea unor astfel de structuri, anume cea a stratului de barieră, necesită tehnici speciale de elaborare în straturi subțiri sau ultra-subțiri (1 nm grosime).

Diversele tehnici pentru elaborarea de straturi subțiri

Distingem două familii mari de depozite în straturi:

- depozite fizice, numite PVD (*Physical Vapor Deposition*) cum ar fi evaporarea în vid, pulverizarea catodică. Procedeele PVD sunt frecvent utilizate pentru a depune bariere de difuzie în tehnologii de interconectare.
- depozite chimice, începând cu o fază de vapori numită CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Există mai multe variante: LPCVD (CVD cu presiune scăzută), OMCVD (CVD cu precursori organometalici), ALD (*Atomic Layer Deposition*), etc.

Principiul depozitului pe baza unui proces fizic: PVD

Tehnica de depunere fizică implică evaporarea sau pulverizarea unei ținte de metal solid, eventual asociată cu dispozitive destinate să crească reactivitatea fazei gazoase generate. În cele mai multe cazuri, depunerea de nitru se realizează într-o atmosferă reactivă compusă dintr-o plasmă Ar/N₂ cu o presiune parțială de azot suficient de mare pentru a obține formarea de nitru [12]. Aceste tehnici sunt utilizate pe scară largă în industria microelectronică din cauza costurilor mai mici, dar prezintă limitele metodelor direcționale (vezi Figura 6, unde neomogenitatea grosimii este subliniată în cazul în care se utilizează o singură sursă [2]).

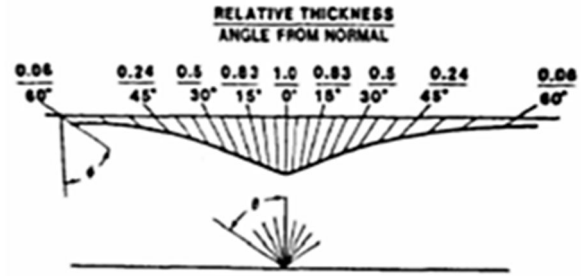


Figura 6. Schema de principiu al unui proces PVD convențional

Principiul tehnicii CVD

Depunerea chimică în fază de vapori este o tehnică care constă în reacția unui amestec gazos, conținând toate sau o parte din componentele materialului de depunere pe suprafața încălzită a substratului de acoperit. Principiul de bază al CVD este de a furniza energia necesară pentru activarea reacției chimice dintre diferitele gaze precursor care duc la formarea stratului de acoperire. Această energie poate fi livrată fie termic (sistemul convențional), fie printr-o asistență de tip plasmă (PACVD), fie prin fascicul laser (LACVD). Creșterea filmelor CVD este guvernată de două fenomene fizico-chimice (Figura 7):

- fenomene de transport de materie în fază gazoasă: convecția naturală și forțată a gazelor precursor, distribuția speciilor gazoase către substrat, îndepărtarea produșilor volatili ai reacției.
- procese de reacție în fază omogenă (reacții ale speciilor în fază gazoasă) și eterogenă (adsorbția reactanților la suprafața substratului, reacții chimice heterogene catalizate de suprafața fierbinte a substratului, germinare, creșterea filmului și desorbție).

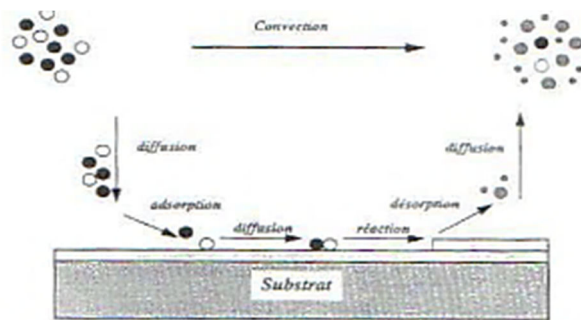


Figura 7. Schema de principiu a unui CVD convențional

Tehnica CVD se bazează pe transportul gazelor precursor, diluate într-un gaz purtător, către o zonă fierbinte, provocând descompunerea lor termică în atomi și/sau intermediari moleculari care, după adsorbție, vor fi distribuiți pe substrat și vor induce creșterea filmului [12].

Principiul reacției unui gaz cu o suprafață

O suprafață are zone de adsorbție (chemisorpție) energetice puternice – pot coexista mai multe tipuri de zone cu energii diferite – și altele inferioare (physisorpție). Prin răcire, orice moleculă sau atom gazos „se lipește” la suprafață și în cele din urmă umple toate site-urile atomice ale cristalului (principiul

metodei BET – după inițialele numelui inventatorilor acestei metode: Brunauer, Emmett și Teller – pentru a număra toate site-urile de suprafață). Când temperatura crește, monostratul adsorbit fizic (după evacuarea celorlalte straturi mai puțin stabile) pierde atomi (sau molecule) și rămân în cele din urmă atomi (sau grupuri de atomi) adsorbiți chimic pe site-uri cu mai multă energie (atomi, impurități de suprafață, trepte, unghiuri de rulare, găuri, dislocații etc.). Desorbția acestor site-uri poate fi realizată prin creșterea temperaturii și, în unele cazuri, se întâmplă ca atomul adsorbit dispare cu un atom de substrat (cazul O, O₂ pe grafit care dă CO și CO₂ ca produs de desorbție) până la 1000°C și mai sus.

Un gaz în contact cu o suprafață trece întotdeauna printr-o primă etapă de adsorbție (chemisorpție) și de absorbție (physisorpție). Absorbția de pe orice site este puțin energetică cu $\Delta H_{ads} = 20-80$ kJ/mol. Acesta este cazul unei suprafețe perfecte, de exemplu. Adsorbția pe un site de energie de ordinul a 300-400 kJ/mol poate fi însoțită de o spargere a moleculei, dacă este prea slabă (consum redus de energie de legare), sau incomodantă (jenă sterică ridicată). Un gaz pe o suprafață are, de asemenea, o mobilitate prin difuzia zonelor mai puțin energetice către cele mai energetice.

Principiul procedurii ALD

Procedura ALD, dezvoltată la începutul anilor '70, este o tehnică specială de depunere de vapori sau CVD (Chemical Vapor Deposition). În CVD precursorii gazoși ai elementelor de depus sunt amestecați și transportați în mod constant, în timpul depunerii unui strat subțire. Prin contrast, în procedurile ALD, ei sunt introduși fiecare la rândul său, în timpul t_1 sau t_3 , în contact cu suprafața substratului. Între fiecare puls t_2 și t_4 , reactorul este curățat cu un gaz inert. Creșterea este asigurată prin succesiunea pulsurilor fiecărei componente t_1 , t_2 , t_3 și t_4 , care reprezintă un ciclu (Figura 8).

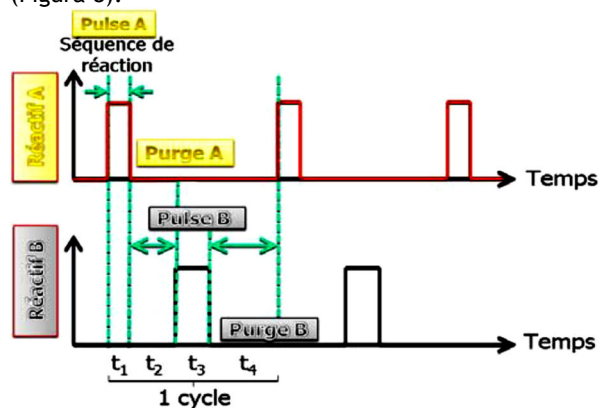


Figura 8. Introducerea secvențială a precursorilor A și B, definiția celor patru timpi t_1 , t_2 , t_3 și t_4 constituind un ciclu [13]

Concluzii

Pentru rezolvarea problemelor de conformitate, integrarea barierei de difuzie a cuprului în interconexiuni, impune schimbarea procedurii asociat cu folosirea de precursori organo-metalici, mai reactivi la temperatură joasă de cca 250°C.

Particularitatea procedurii ALD în comparație cu CVD: precursorii nu interacționează între ei. Folosirea

de precursori organometalici (PDMAT) îngreunează înțelegerea mecanismelor de creștere datorită structurii complexe a precursorului. Cu ajutorul unui prototip ALD [2] s-au putut modeliza, elabora și caracteriza fenomenele. Astfel, molecula Ta[N(CH₃)₂]₄ ar putea fi studiată pentru a deduce entalpia de formare a solidelor sau lichidelor, cu condiția de a putea atesta simultan puritatea chimică și/sau compoziția lor moleculară.

Termodinamica este deosebit de utilă pentru a înțelege mecanismele și a cunoaște starea de echilibru; însă stările intermediare (datorite unei cinetici de decompoziție a gazelor sau precipitării mai lente a solidelor) nu sunt precise de termodinamică. Pentru creșterea filmelor subțiri cu ALD, plecând de la precursori organo-metalici, este util să folosim spectrometria.

Bibliographic references

- [1] A. Feinberg, *Thermodynamic Degradation Science*, John Wiley & Sons, 2016.
- [2] P. Violet *Etude thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (atomic layer deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT Ta [N(CH₃)₂]₄ utilisé en microélectronique*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [3] ITRS, http://www.itrs.net/Links/20007ITRS/2007_chapters/2007_Interconnect.pdf.
- [4] S. M. Rossnagel, H. Kim, Diffusion barrier properties of very thin TaN with high nitrogen concentration, *J. Vac. Sci. Technol., B, Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, **21** (6), p. 2550-2554, 2003.
- [5] S. L. Cho, K. B. Kim, S. H. Min, H. K. Shin, S. D. Kim, "Diffusion barrier properties of metallorganic chemical vapor deposited tantalum nitride films against Cu metallization", *J. Electrochem. Soc.*, **146** (10), p. 3724-3730, 1999.
- [6] M. H. Tsai, S. C. Sun, H. T. Chiu, C. E. Tsai, S. H. Chuang, "Metalorganic chemical vapor deposition of tantalum nitride by tertbutylimidotris (diethylamido) tantalum for advanced metallisation", *Appl. Phys. Lett.*, **67** (8), p. 1128-1130, 1995.
- [7] J. S. M. Lehn, P. Van der Heide, Y. Wang, S. Suh, D. M. Hoffman, "A new precursor for the chemical vapor deposition of tantalum nitride films", *J. Mater. Chem.* **14**, p. 3239-3245, 2004.
- [8] X. Chen, G. G. Peterson, C. Goldberg, G. Nuesca, H. L. Frisch, A. E. Kaloyeros, B. Arkles, J. Sullivan, "Low-temperature chemical vapor deposition of tantalum 195 nitride from tantalum pentabromide for integrated circuit copper metallization applications", *J. Mater. Res.*, **14** (5), p. 2043-2052, 1999.
- [9] X. Chen, H. L. Frisch, A. E. Kaloyeros, B. Arkles, J. Sullivan, "Low temperature plasma assisted chemical vapor deposition of tantalum nitride from tantalum pentabromide for copper metallization", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17** (1), p. 182-185, 1999.
- [10] M. Juppo, M. Ritala, M. Leskela, "Use of 1,1-dimethylhydrazine in the atomic layer deposition of transition metal nitride thin films", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (9), 2000.
- [11] H. Kim, C. Detavernier, O. Van Der Straten, S. M. Rossnagel, A. J. Kellock, D. G. Park, "Robust TaNx diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition", *J. Appl. Physic.*, **98** (014308), p. 1-8, 2005.
- [12] S. Anderbouhr, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces de (Ti, Al)N à composition variable"; thèse de doctorat de l'INPG, juin 1999.
- [13] T. Suntola, "Atomic Layer Epitaxy", *Handbook of Crystal Growth*, **3**, chap. 14, p. 601-663, 1994.
- [14] Kim, H., et al., "Robust TaNx diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition", *J. Appl. Physic.*, **98** (014308), 1-8, 2005

- [15] Heyrman, M., *Etude par spectrométrie de masse haute température du système Al₂O₃-C: application aux fours d'élaboration sous vide*, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (France), 22 novembre 2004
- [16] Heyrman, M., et al., "Improvements and new capabilities for the multiple Knudsen cell device used in hightemperature mass spectrometry", *Rapid Comm. in Mass Spectrom.*, **18**, 163-174, 2004
- [17] Haase, T., et al., "Mass spectrometry as a basis for the selection of CVD precursors", *Electrochemical society proceedings, EURO-CVD-15 fifteenth European conference on chemical vapour deposition, proceedings volume 2005-09*, 277-283, 2005
- [18] Fulem, M., et al. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1613, 2005.
- [19] Deloffre, E., "Fabrication et caractérisation physico-chimique et électrique d'empilements TiN/Ta₂O₅/TiN - Application aux capacités MIM pour les circuits intégrés analogiques et radiofréquences", Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (France), Grenoble, 2005
- [20] Carta, G., et al., "Thermal properties of volatile organohafnium precursors for HfO₂ MOCVD processes", *Electrochemical Society Proceedings, 2005-09*, 260-267
- [21] Blanquet, E., et al., "Thermodynamic and experimental approaches of barrier materials synthesis for silicon IC technology", *Proc. Int. Conf. on CVD XVI et EuroCVD 14*, Paris, 27 avril-2 mai 2003, 1212-1223, 2003

Authors' Biography



Titu I. BĂJENESCU was born in Câmpina (Romania) on April 2, 1933.

He received his engineering training at the Polytechnic Institute Bucharest.

He served for the first five years in the Romanian Army Research Institute, including tours on radio and telecommunications maintenance, and in the reliability, safety

and maintainability office of the Ministry of Defence (main base ground facilities).

R&D *Experience*: design and manufacture of experimental equipment for army research institute and for air defence system.

He joined Brown Boveri (today: Asea Brown Boveri) Baden (Switzerland) in 1969, as research and development engineer.

R&D *Experience*: design and manufacture of new industrial equipment for telecommunications.

In 1974, he joined Hasler Limited (today: Ascom), Berne, as Reliability Manager (recruitment by competitive examination).

Experience: Set up QRA and R&M teams. Developed policies, procedures and training. Managed QRA and R&M programmes. As QRA Manager monitoring and reporting on production quality and in-service reliability.

As Switzerland official, contributed to development of new ITU and IEC standards.

In 1981, he joined "Messtechnik und Optoelektronik" (Neuchâtel, Switzerland, and Haar, West Germany), a subsidiary of Messerschmitt-Bölkow-Blohm (MBB) Munich, as Quality and Reliability Manager (recruitment by competitive examination).

Experience: Product Assurance Manager of "intelligent cables". Managed applied research on reliability (electronic components, system analysis methods, test methods, etc.).

Since 1985, he has worked as an independent consultant and international expert on engineering management, telecommunications, reliability, quality and safety.

Mr. Băjenescu is the author of many technical books – published in English, French, German and Romanian.

He is an university professor and has written many papers and articles on modern telecommunications, and on quality and reliability engineering and management.

He lectures as invited professor, visiting lecturer or speaker at European universities and other venues on these subjects.

Since 1991, he won many Awards and Distinctions, presented by the Romanian Academy, Romanian Society for Quality, Romanian Engineers Association, etc. for his contribution to reliability science and technology.

Recently, he received the honorific titles of *Doctor Honoris Causa* from the *Romanian Military Academy* and from *Technical University of the Republic of Moldavia*.

In 2013, he obtained, together with prof. Marius Băzu (head of reliability laboratory of Romanian Research Institute for Micro and Nano-technologies - IMT) the *Romanian Academy prize "Tudor Tănăsescu"* for the book *Failure Analysis*, published by John Wiley & Sons.

e-mail address: tmbajenesco@gmail.com