

Študij Ni-Cr tankih plasti z elektronsko mikroskopijo

Study of Ni-Cr Thin Films by Electron Microscopy

L. Irmančnik Belič¹, IEVT Ljubljana
M. Remškar, IJS Ljubljana
K. Požun, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Pri kapacitivnem senzorju vlage sta nekaj sto nanometrov debeli plasti Ni-Cr elektrodi kondenzatorja. Elektrodi morata biti električno prevodni, imeti morata majhne notranje napetosti in zadostno elastičnost, da pri nasičenju dielektrika z vodno paro ne pride do porušitve spoja Ni-Cr plasti in dielektrika. Zgornja elektroda mora biti prepustna za vodno paro. Prepustnost elektrode dosežemo z napajanjem pod kotom. Kot napajanja je definiran kot kot med normalama podlage in uporabne ladjice. V delu je podan študij plasti Ni-Cr z analizo TEM, AFM in AES. Tanki plast Ni-Cr je zaradi različnih parnih tlakov Ni in Cr med nanašanjem zelo nehomogena. Spreminja se sestava, prevodnost in morfologija. Plast, ki je nanašena pri kotu 0°, je razpokana, pri kotu 75° pa ima usmerjeno stebričasto strukturo, ki kompenzira napetosti.

Ključne besede: kapacitivni senzor relativne vlažnosti, tanke plasti Ni-Cr, morfologija tanke plasti Ni-Cr, analiza AES tanke plasti Ni-Cr

A few nm-thick Ni-Cr layer forms the capacitance humidity sensor electrodes. The electrodes must have the adequate electric resistance, low mechanical tensions and proper elasticity coefficient in order to prevent the corruption of the Ni-Cr - dielectric layer joint when the dielectric is saturated by the water vapour. The upper electrode must be permeable for the water vapour in order to permit the water vapour to diffuse into the dielectric. The sufficient permeability of the Ni-Cr film is obtained by an evaporation under the incidence angle of 75°. The deposition angle is defined as the angle between the normal of the substrate and the normal of the evaporating source. The obtained results of Ni-Cr layer analysis by the AES, AFM and TEM are presented. The thin Ni-Cr layer is nonhomogeneous due to the different vapour pressure of the Ni and Cr during the deposition process. The Ni-Cr thin film evaporated under 0° incidence angle is cracky, while the layer evaporated under 75° incidence angle has the columnar structure.

Key words: capacitance humidity sensor, Ni-Cr thin films, morphology of Ni-Cr thin film, AES analyses of Ni-Cr thin film

1 Uvod

Zadnjih deset let je študij tankih plast Ni-Cr zelo intenziven. Raziskovalci preučujejo predvsem fizikalne in električne lastnosti teh plasti¹⁻⁵. Tanke plasti Ni-Cr so posebej pomembne v mikroelektroniki in se uporabljajo pri tankoplastnih uporih, potenciometrih, v varovalnih povezavah, za bralne pomnilnike v računalnikih (ROM) in druge⁶⁻⁸.

Tanke plasti Ni-Cr, ki jih predstavljamo, tvorijo elektrodi kapacitivnega senzorja vlage. Kapacitivni senzor relativne vlage je nanosen na stekleni podlagi. Polimerna kapacitivna plast, ki pri interakciji z vodno paro spremeni dielektrično konstanto, je nanosen med elektrodi Ni-Cr. Kapacitivni senzor vlage mora imeti naslednje lastnosti: dobro električno prevodnost elektrod, dolgotrajno delovanje v parah pri visoki temperaturi ter čim bolj linearno odvisnost med kapacitivnostjo in relativno vlago pri konstantni temperaturi.

Bistveni lastnosti senzorja sta velika občutljivost na vlago in hitra odzivnost. Odzivnost senzorske strukture je odvisna predvsem od debeline in prepustnosti vrhnje elektrode za vodno paro. Prepustnost elektrode dosežemo z napajanjem elektrode pod določenim kotom. Elektrode smo napajali in preizkušali pri kotih $\theta = 0^\circ$ in 75° . Boljše lastnosti senzorja smo dobili pri napajanju plasti Ni-Cr pri $\theta = 75^\circ$.

2 Eksperimentalno delo

Relativni kapacitivni senzor vlage, ki ga predstavljamo, je narejen na stekleni podlagi. Polimerna plast polietier-sufona (PES) je nanosen med elektrodi Ni-Cr. Polimer raztopimo v ustreznem topilu in ga z metodo nanašanja z vrtenjem nanoseno na spodnjo elektrodo, ki je nanašena na stekleno podlago. Zgornja elektroda, ki je debela 250 nm, je nanašena na polimerno plast. Napajanje poteka v vakuumski komori pri 10^{-4} Pa. Plast Ni-Cr je nanašena iz vložka s sestavo: Ni 80 mas.%, Cr 20 mas.%, raztaljenega v volframovi ladjici. Debelino nanašene plasti merimo s kalibrirano kremenovo tehtnico. Za doseg enake debeline pri napajanju pod različnimi koti ($\theta = 0^\circ$ in pri $\theta = 75^\circ$) je čas nanosa različen. Pri napajanju pod kotom 75° je čas nanašanja približno trikrat daljši. Debelino plasti Ni-Cr smo merili z merilnikom debeline Tencor Alpha Step 100.

Za analizo kemijske sestave, kristalne zgradbe in velikosti zrn smo uporabili različne tehnike. Plasti smo nanosen na različne podlage: steklo, polimer in KCl pod različnimi koti; podlage med napajanjem niso bile ogrevane.

Površino in profil plasti Ni-Cr smo analizirali s spektroskopijo Augerjevih elektronov (Physical Electronics Industries, SAM 545A). Statični primarni elektronski curek je imel energijo 3 keV, tok 0,5 μ A in premer 40 μ m. Vpadni kot primarnega elektronskega curka je bil 30° . Vzorci so bili jedkani s sovpadajočima curkoma ionov Ar⁺, ki sta rastrirala po površini 10x10 mm pod kotom 47° . Hitrost jedkanja je bila 2 nm/min in je bila

¹ Dr. Lidija IRMANČNIK BELIČ
Inštitut za elektronsko in vakuumsko tehniko
1000 Ljubljana, Teslova 30

določena na standardnih vzorcih večplastne strukture NiCr⁹.

Strukturne lastnosti plasti smo preiskali s presevnim elektronskim mikroskopom in difraktometrom (Philips EM 300). Plasti debeline pod 30 nm, smo naparili na polimer in KCl. Morfologijo plasti NiCr smo ugotovili z ogljikove replike. 20 nm debelo ogljikovo plast smo nanесли na plast Ni-Cr, naparjeno na polimerno plast, nato smo polimer otopili v diklormetanu. Plasti, naparjene na KCl, smo od podlage ločili z raztapljanjem KCl.

Topografijo plasti nanešenih na stekleno podlago smo ugotovili z AFM (Atomic Force Microscopy) Nanoscope III - Digital Instruments, ki je deloval v kontaktnem načinu.

3 Rezultati in diskusija

3.1 AES

Globinske profile plasti Ni-Cr, dobljene s spektroskopijo Augerjevih elektronov ob istočasnem ionskem jedkanju, prikazujeta **sliki 1a in 1b**.

Analizirana plast Ni-Cr je bila naparjena na stekleno podlago in je nastala z naparivanjem vložka s sestavo Ni 80 mas.%, Cr 20 mas.%, raztaljenega v volframovi ladjici. Ugotovili smo naslednje elemente: Cr, Ni, O, C, in Si. Naparivanje je potekalo pri kotu 0° in 75°.

Koncentracija Cr je bila v obeh primerih višja kot v izviri. Lažje hlapni Cr hitreje izpareva, v ladjici se koncentrira Ni. Izparevanje prekinemo predno naparimo ves vložek z W ladjice.

Z globinskih profilov AES je razvidno, da je koncentracija Cr mnogo višja, kadar je bila plast naparjen pod kotom 0° (**slika 1a**). Pri naparivanju pod kotom 75° je bil čas naparivanja daljši. Po daljšem času naparivanja pa je izvir siromašnejši s Cr.

Koncentracijski profil in količina Ni pa je podobna pri naparivanju pod obema kotoma.

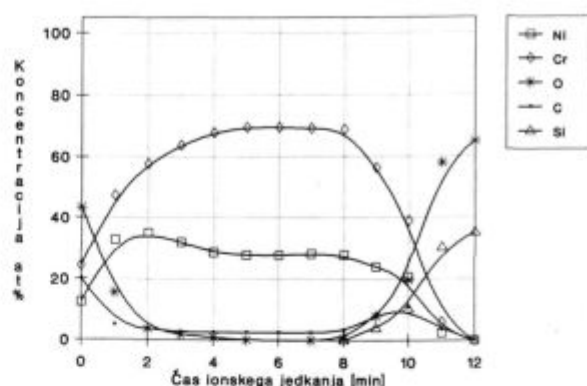
Razlika v koncentraciji med Ni in Cr je najbolj opazna na površini steklene podlage. Koncentracija obeh elementov proti površini plasti Ni-Cr zvezno pada in je na površini enaka 8 at.% (75°) in 10 at.% (0°).

Višja koncentracija kisika v vzorcu, naparjenem pod kotom 75°, je posledica oksidacije med procesom nanašanja. Že prej smo omenili, da je proces naparivanja pri 75° daljši kot pri naparivanju pri 0°. Možno, a manj verjetno je tudi, da oksidacija poteka na zraku v času po nanosu in pred analizo plasti.

3.2 AFM

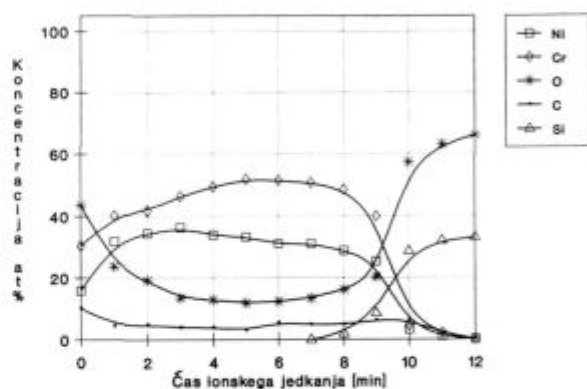
3D-posnetek vzorca, naparjenega pod kotom 0° na stekleno podlago (25 nm), je prikazan na **sliki 2**. Premer gručastih skupkov je med 5 in 50 nm. Posamezni kristaliti so zbrani v aglomeratih večjih od 0,5 μm.

Vzorec št.1: CrNi/Si
(kot 0 st.)



a

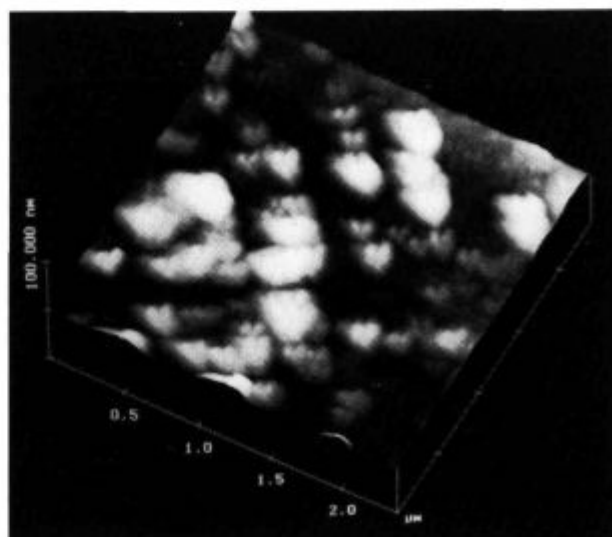
Vzorec št.2: CrNi/Si
(kot 75 st.)



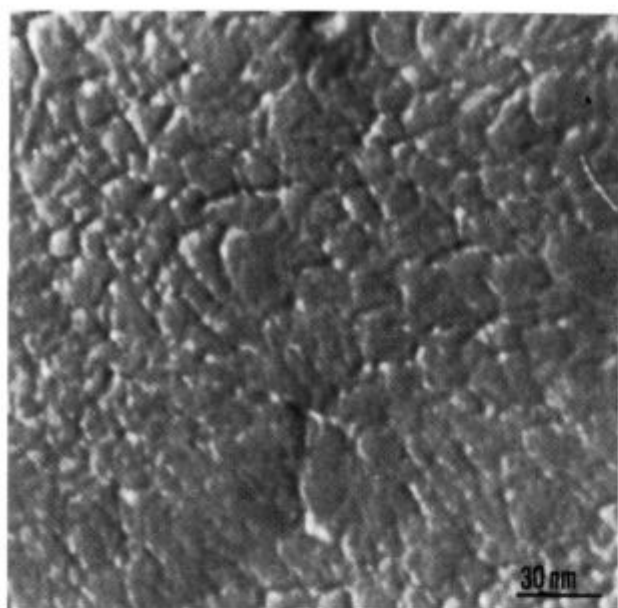
b

Slika 1: AES profila plasti Ni-Cr, naparjene pod kotom 0° (a); $\theta = 75^\circ$ (b), na stekleno podlago (izvor za naparivanje je imel sestavo 80 mas.% Ni in 20 mas.% Cr)

Figure 1: Auger depth profile of NiCr film evaporated at incidence angle $\theta = 0^\circ$ (a); $\theta = 75^\circ$ (b), on a glass substrate (source composition in weight percent 80% Ni - 20% Cr)



Slika 2: Posnetek AFM tanke plasti Ni-Cr, naparjene pri $\theta = 0^\circ$
Figure 2: AFM images of the Ni-Cr thin film evaporated at 0°



Slika 3: Posnetek TEM replike plasti Ni-Cr, naparjene pod kotom 75°, na polimerno plast

Figure 3: TEM image of the carbon replica of Ni-Cr layer evaporated at 75° on polymer film

3.3 TEM

Analizo plasti Ni-Cr s TEM prikazujejo slike 3, 4a in 4b. Na sliki 3 je prikazana replika zgornje elektrode, naparjene pod kotom 75°. Površina plasti je povsem gladka. Lepo je vidno, da plast Ni-Cr privzame obliko površine polimera, na katero je nanesena.

Mikrostruktura plasti Ni-Cr, naparjena pod kotom 75°, je prikazana na sliki 4a. S posnetka je razvidna stebričasta struktura. Premer stebričkov je manjši od 10 nm. Vsi stebrički so usmerjeni v isto smer. Pripadajoči difraktometrični posnetek podaja fazo NiCr in čisti Cr.

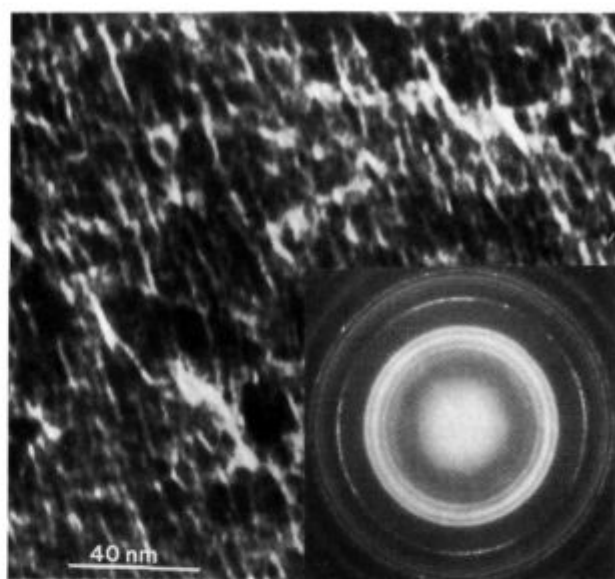
Slika 4b prikazuje plast Ni-Cr, naparjeno pod kotom 0°. Jasno so vidne razpoke, ki so večje od 100 nm. Njihov nastanek je verjetno posledica napetosti v plasti. Pri

Tabela 1: Primerjava medmrežnih razdalj

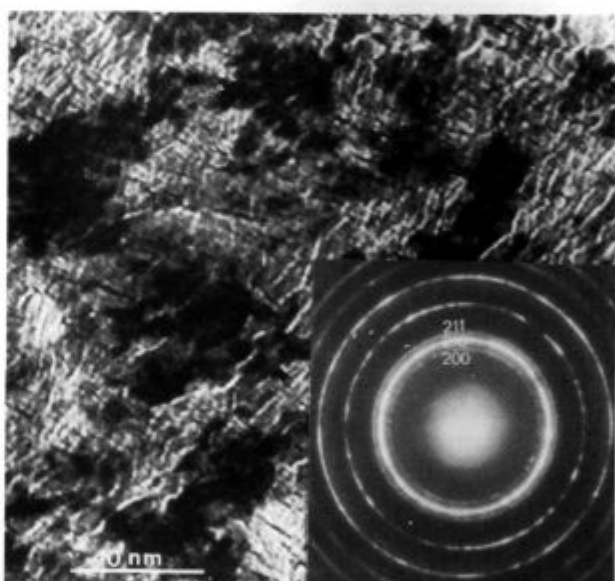
Table 1: A comparison between interlayer distances

| merjen d | (CrNi)* (Å) | hkl | I/I ₁ | d(Cr)** (Å) | hkl | I/I ₁ |
|-------------|----------------|-----|------------------|----------------|-----|------------------|
| 2,29 | 2,29 | 200 | 80 | 2,30 | 200 | 60 |
| 2,04 | 2,044 | 210 | 80 | 2,049 | 210 | 100 |
| 1,86 | 1,865 | 211 | 100 | 1,873 | 211 | 80 |
| | | | | 1,611 | 220 | 10 |
| 1,44 | | | | 1,441 | 310 | 50 |
| | | | | 1,387 | 311 | 10 |
| 1,33 | 1,315 | 222 | 20 | 1,327 | 222 | 30 |
| 1,27 | 1,272 | | 50 | 1,274 | 320 | 40 |
| 1,23 | 1,226 | | 70 | 1,226 | 321 | 50 |

*10, **11



a



b

Slika 4: Posnetka TEM in pripadajoči uklonski obroči tankih plasti Ni-Cr naparjenih na stekleno podlago pri kotih: (a) 75°, (b) 0°

Figure 4: TEM images with corresponding diffraction patterns of Ni-Cr thin film evaporated on glass substrates at the incidence angle: (a) 0°, (b) 75°

naparivanju pod kotom 75° takih napetosti ni zaradi zdrssov v stebričasti strukturi.

Kljub veliki podobnosti medmrežnih razdalj v kristalnih NiCr in Cr je mogoče s primerjave relativnih intenzitet uklonskih obročev sklepati, da je v naših plasteh poleg faze NiCr tudi čisti Cr. Intenziteti prvih dveh uklonskih obročev sta v čisti fazi NiCr enaki (tabela 1), medtem ko sta uklonski sliki naših plasti bližje čistemu Cr.

To potrjujejo tudi meritve, dobljene z AES, ki dokazujejo, da je koncentracija Cr 70 at.%, Ni pa le 30 at.%.

4 Sklep

Tanke plasti Ni-Cr smo naparili pod kotom 0° in 75° na steklo, KCl in polimer. Kot naprejanja vpliva na kemijsko sestavo, morfologijo in topografijo plasti.

Analize AES so pokazale, da imajo naparjene tanke plasti Ni-Cr drugačno sestavo od izvira naprejanja. Zaradi visokega parnega tlaka se koncentracija Cr v izviru in v plasti med naprejanjem spreminja. Plast Ni-Cr, ki je bila naparjena pod kotom 75° je bolj oksidirana.

Posnetki AFM kažejo finostrukturno strukturo plasti Ni-Cr, naparjeno pod kotom 0° . Posamezna zrna so velika od 5 do 50 nm in se združujejo v večje aglomerate.

Posnetki TEM potrjujejo finostrukturno strukturo in prisotnost nanorazpok ter stebričasto strukturo v plasti

naparjeni pod kotom 75° . Difrakcijski posnetki plasti Ni-Cr dokazujejo prisotnost faze NiCr in prebitka Cr.

5 Literatura

- ¹ P. Gadenne, C. Sella, M. Gasgnier and A. Benhamou, *Thin Solid Films*, 165, 1988, 29-48
- ² M. B. Vollaro and D. I. Potter, *Thin Solid Films*, 239, 1994, 37-46
- ³ L. Toth, A. Barna, G. Safran, M. Menyhard and T. Koranyi, *Vacuum*, 33, 1983, 111-115
- ⁴ P. Mengucci, M. Costato and G. Majni, *Thin Solid Films*, 209, 1992, 67-72
- ⁵ A. S. Lim and A. Atrens, *Appl. Phys.*, A 54, 1992, 343-349
- ⁶ A. Banovec, A. Zalar, *Thin Solid Films*, 164, 1988, 129-133
- ⁷ A. Peled, J. Farhadyan, Y. Zloof and V. Baranauskas, *Vacuum*, 45, 1994, 5-10
- ⁸ S. Takeda, *Vacuum*, 41, 1990, 1769-1771
- ⁹ B. Praček and M. Kern, *Applied Surface Science*, 70/71, 1993, 169-171
- ¹⁰ Yukawa, Faculty of Eng., Nagoja University, Yapan, Private Communication; ASTM 26-0429
- ¹¹ Kimoto, Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22, 1967, 744, ASTM 19-0323