

Študij pojavov med toplotno obdelavo tankih plasti Ni/Si na osnovi sprotnih meritev električne upornosti

Study of Interactions in Ni/Si Thin Films During Heat Treatment on a Basis of the Continuous Electrical Resistivity Measurements

A. Cvelbar¹, P. Panjan, B. Navinšek, Institut Jožef Stefan, Ljubljana
A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Tankim plastem silicija in niklja smo med segrevanjem s stalno hitrostjo 3°C/min v cevni peči v pretoku argona in-situ (sproti) merili električno upornost. Opazovali smo odvisnost poteka reakcij od začetnega razmerja obeh elementov in od debeline plasti niklja. Po toplotni obdelavi smo vzorce analizirali še z rentgenskim uklonom ter Augerjevo elektronsko spektroskopijo med ionskim jedkanjem. Meritve upornosti so dobra osnova za študij interakcij v tankih plasteh, saj se s spreminjanjem globinskega prereza ter s kristalizacijo nastalih spojin spreminja tudi upornost.

Gljučne besede: tanke plasti, električna upornost, nikelj, silicij, temperatura, faze

Electrical Resistivity of Ni/Si bilayers was studied in-situ during heating at 3°C/min in inert gas at atmospheric pressure in a tube furnace. The dependence of reactions on the starting content of both elements and on Ni thickness was studied. After heat treatment x-ray diffraction and Auger depth profiling were done. Resistivity measurements form an usefull startpoint to study interactions in thin films as changes of the resistivity are connected with changes of the depth profile as well as with a crystallization of phases.

Key words: thin films, electrical resistivity, nickel, silicon, temperature, phases

1 Uvod

Merjenje električne upornosti¹ se pogosto uporablja za določanje električnih lastnosti snovi. Upornost vzorca najpogosteje merimo pri sobni temperaturi po pripravi ali toplotni obdelavi, dodatne informacije o njem pa nam nudi sprotno merjenje upornosti npr. med oksidacijo² ali med reakcijo znotraj dvo- ali večplast³ pri povišani temperaturi. Namen tega prispevka je sistematična analiza reakcij med plastmi niklja in silicija med segrevanjem s stalno hitrostjo v odvisnosti od začetnega razmerja debelin teh dveh elementov. Sistem Ni-Si je med silicidi eden najtemeljiteje obdelanih⁴, vendar so bile doslej objavljene meritve upornosti^{5,6} opravljene le na dveh vrstah plasti s povprečnim atomskim razmerjem Si/Ni, ki je bil večji od 1.

2 Poskus

Nikelj je bil napršen z enosmernim načinom pri električni moči na tarči 1700 V x 0,6 A, silicij na njem pa z radiofrekvenčnim načinom pri moči 1000 W. Tlak argona med nanosom je znašal 0,2 Pa. Plasti smo skozi masko z odprtino 2,5 x 8 mm² nanесли na keramične podlage, ki so bile oprem-

ljene z že prej natisnjenimi in toplotno obdelanimi debeloplastnimi zlatimi blazinicami, ki so omogočale kasnejše bondiranje na nosilec. Upornost smo merili s štirižično metodo¹. Vzorce smo zaporedno z uporom 1 MΩ vezali na ojačevalnik s fazno sklenjeno zanko EG&G PAR 5209, ki je pri stalnem toku (1.5 μA, 1067 HZ) meril padec napetosti. Meritve so potekale v cevni peči v pretoku argona med segrevanjem s stalno hitrostjo 3°C/min od sobne temperature do 500°C.

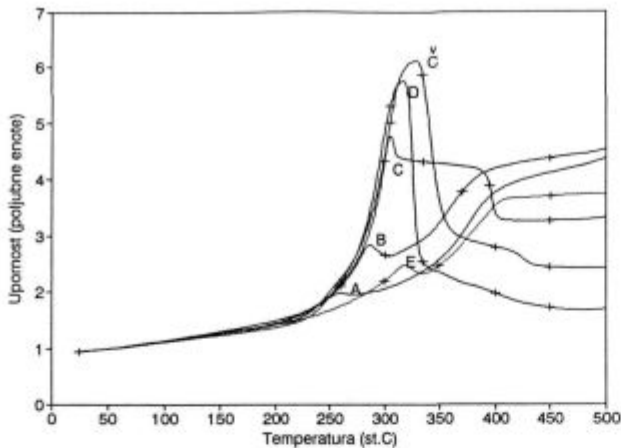
Meritve smo opravili na dvo- in večplastnih vzorcih z različnimi debelinami silicija in niklja (**Tabela 1**).

Tabela 1: Lastnosti vzorcev, uporabljenih v poskusih

oznaka vzorca	oznaka nanosa	število plasti	d _{Si} (nm)	d _{Ni} (nm)	povprečna sestava	R _{RT} (Ω)
A	1361	2	53	27	Ni _{0.78} Si _{0.22}	14.8
B	1362	2	53	55	Ni _{0.64} Si _{0.36}	14.2
C	1363	2	53	82	Ni _{0.54} Si _{0.46}	12.6
Č	1310	2	53	91	Ni _{0.52} Si _{0.48}	14.4
D	1311	2	53	157	Ni _{0.38} Si _{0.62}	15.2
E	1300	2	200	152	Ni _{0.71} Si _{0.29}	4.1

Da bi osvetlili pojave, ki povzročajo spremembo upornosti, smo nove vzorce vrste B, C, Č in E segreli do izbranih temperatur in nato izmerili AES globinski profil z Augerjevim spektrometrom PHI 545 A ter rentgenski uklonski (XRD)

¹ Mag. Andrej CVELBAR
Institut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39



Slika 1: Sprotno merjena električna upornost v odvisnosti od temperature za plasti z debelinami niklja in silicija 53 nm/27 nm (A), 53 nm/55 nm (B), 53 nm/82 nm (C), 53 nm/91 nm (Č), 53 nm/157 nm (D) in 200 nm/152 nm (E) segrete s hitrostjo 3°C/min do izbranih temperatur v varovalni atmosferi argona

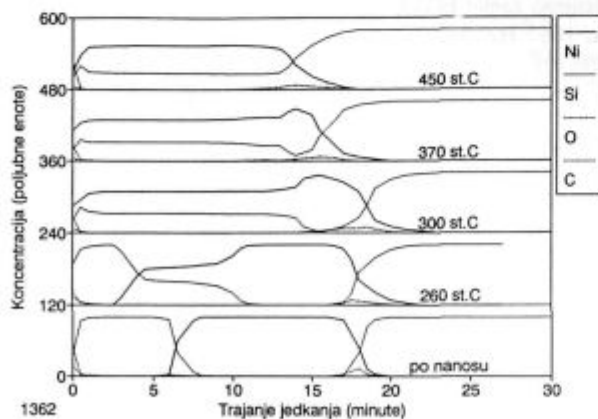
Figure 1: Temperature dependence of electrical resistivity for bilayers with Ni and Si thicknesses of 53 nm/27 nm (A), 53 nm/55 nm (B), 53 nm/82 nm (C), 53 nm/91 nm (Č), 53 nm/157 nm (D) and 200 nm/152 nm (E), respectively, heated up at 3°C/min in argon

spekter z difraktometrom za tanke plasti Huber G600 z geometrijo Seemann-Bohlin.

3 Rezultati

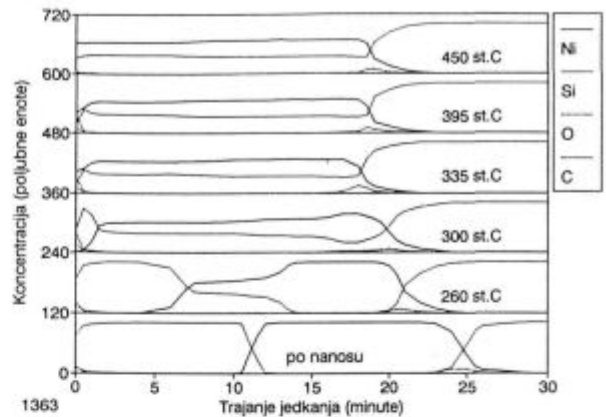
Odvisnost električne upornosti od temperature za vzorce A, B, C, Č in D med segrevanjem s hitrostjo 3°C/min je podana na **sliki 1**. Križci na njej označujejo temperature, ki jim ustrezajo meritve AES globinskih profilov in rentgenskega uklona (XRD).

S slike je razvidno, da pri nizkih temperaturah odvisnost upornosti določa predvsem njen temperaturni koeficient. Zatem začne upornost naraščati, kar je izraziteje pri plasteh z debelejšimi plastmi silicija. Potek pri visokih temperaturah je tudi odvisen od vsebnosti obeh elementov. Pri vzorcih A in B upornost med naraščanjem začasno upade, spet narašča ter se



Slika 2: AES globinski profili plasti s 53 nm Ni in 55 nm Si (vzorec B) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur s hitrostjo 3°C/min v argonu

Figure 2: Auger electron spectroscopy (AES) depth profiles of the sample B (53 nm/55 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 3: AES globinski profili plasti s 53 nm Ni in 82 nm Si (vzorec C) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur s hitrostjo 3°C/min v argonu

Figure 3: Auger electron spectroscopy (AES) depth profiles of the sample C (53 nm/82 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min

nato ustali. Pri vzorcih Č in D, kjer so plasti silicija najdebelejše, sledi hitremu povečanju upornosti nagel padec in ustalitev. Vzorec C predstavlja vmesni primer.

Vzorci A in B z enako debelino plasti niklja (53 nm) imajo pri nizkih temperaturah skoraj enako temperaturno odvisnost upornosti. Pri 260°C njihova odvisnost že opazno odstopa od premice. AES globinski profil na **slikah 2 in 3** kaže, da je med plastema pri tej temperaturi že prišlo do reakcije, kar se ujema s pričakovani na osnovi meritev upornosti, saj imajo silicidi večjo upornost od niklja, ki se porabi za njihov nastanek. V nesegeti plasti določa električno upornost predvsem nikelj, saj je specifična upornost silicija več redov velikosti višja od nikljeve.

Med eksponentnim povečevanjem upornosti je sestava rastoče vmesne plasti na strani niklja blizu Ni₂Si, na strani silicija pa blizu Ni₃Si₂ (kar je lahko tudi mešanica Ni₂Si in NiSi⁷), kot je razvidno na **slikah 2 in 3**. Kot kaže primerjava uklonskih spektrov vzorcev B in C na **slikah 4 in 5**, je novonastala plast med povečevanjem upornosti amorfnost, njena sestava pa je neodvisna od začetnih debelin silicija in niklja dokler ene od plasti ne porabimo do konca. Ko ene od plasti zmanjka, poteka le še difuzija preostale plasti v silicid in s tem spremeni njegovo sestavo. Pri dovolj visoki temperaturi, ki je odvisna od začetnih debelin obeh elementov in znaša za vzorec B 450°C in za vzorec C 335°C, sta oba elementa enakomerno porazdeljena po vsej globini.

V primeru vzorca B se najprej porabi plast silicija, kot kaže **slika 2**. Pri tem upornost najprej pade, nato pa spet naraste do ustaljene vrednosti. Uklonski spektri na **sliki 4** kažejo, da padec upornosti povzroči kristalizacija Ni₂Si v novonastali plasti. Tak zaključek bo kasneje pokazan tudi na vzorcu C. Nadaljnje povečevanje upornosti povzroča difuzija niklja v silicidno plast (s tem se nikljeva plast porablja). Končno sestavo silicida določata začetni vsebnosti obeh elementov v plasti. V vzorcu nad kolenom v temperaturni odvisnosti upornosti, ko je sestava po globini že homogena, opazimo vrhove novonastale faze Ni₃₁Si₁₂. To spojino je na vzorcih s tanko plastjo Si opazil tudi Canali⁸, Tu⁹ pa je njegove rezultate kasneje uporabil za določitev zaporedja nastajanja faz v tankih

plasteh. Na tem mestu je potrebno opozoriti, da sta omenjena članka govorila o spojini Ni_3Si_2 , kot je njeno sestavo določil Saini¹⁰ in kakršna je bila vključena v standardni zapis¹¹. Kasneje so v tabelo spektra vnesli v sestavo popravek: Ni_3Si_{12} ¹².

Kot smo že omenili, je Tu⁹ določil zaporedje nastajanja faz. To je odvisno od začetne povprečne sestave plasti, oziroma od začetnega razmerja debelin. V vseh primerih nastane med segrevanjem pri temperaturi okrog 280°C najprej Ni_2Si . V primeru, ko je plast Si debelejša od plasti Ni, sledita pri temperaturah 350°C oziroma 750°C fazi $NiSi$ ter $NiSi_2$, če pa je plast Si tanjša, nastaneta pri 400°C oziroma 450°C Ni_3Si_{12} ter Ni_2Si . Te temperature so le približne⁸ in so bile za debelejšo plasti Ni dobljene na neparjenih plasteh, za debelejši Si pa na rezinah. Znano je, da se rezultati različnih avtorjev razlikujejo. Tako več avtorjev poroča o nastanku Ni_2Si pri 200°C, $NiSi_2$ pa na amorfem siliciju nastane pri 400°C, na monokristalu Si pa pri 750°C^{13,14}. V naših plasteh smo vrhove Ni_2Si v uklonskem spektru vzorca B opazili pri 300°C, vendar je bil v amorfni obliki, glede na AES globinski profil ter glede na upornost, verjetno prisoten že pri 260°C. Temperatura nastanka $NiSi$ je odvisna od začetnega razmerja debelin plasti Ni ter Si in se giblje med 335°C ter 395°C. Na splošno so bile temperature zaznavanja posameznih faz podobne kot na podobno pripravljenih vzorcih iz literature^{7,8,15,16,17}.

Pri vzorcu C se upornost, kot pri vzorcih Č in D, najprej močno poveča. Pri 300°C je v AES globinskem profilu (slika 3) na površini še malo neporabljenega silicija, ob podlagi pa nikljeva plast z okrog 20 atomskih % silicija. Prehod na silicijevi strani silicida je ostrejši kot na nikljevi strani silicida. Plasti obeh elementov sta izčrpani skoraj sočasno, vendar je količina razpoložljivega Si manjša od količine Ni, zato ga verjetno zmanjka prej. Tudi oblika vrha upornosti, ki je pri vzorcih B in C (slika 1) podobna, kaže, da silicija zmanjka prej. Rentgenski (XRD) uklonski spekter vzorca, segretega na 300°C (slika 5), vsebuje le šibek in širok vrh niklja, ki mu je verjetno dodan tudi šibek vrh novonastajajoče faze Ni_2Si . Pri 335°C nastopajo le vrhovi kristalov Ni_2Si . Očitno upornost (slika 1) zazna tako difuzijo (porabljanje začetnih plasti), kot tudi kristalizacijo Ni_2Si . Poleg tega okrog temperature 395°C upornost pade, v rentgenskem uklonskem spektru pa se obenem pojavi dodatni vrh, ki pripada fazi $NiSi$ in se do 450°C

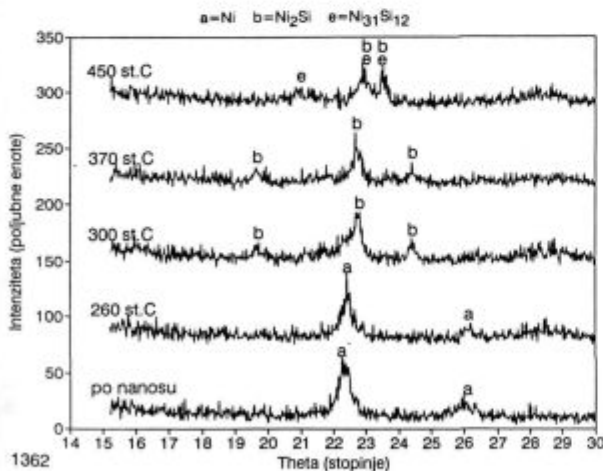
okrepi. V AES globinskem profilu (slika 3) te spremembe ne zaznamo, saj gre najverjetneje za kristalizacijo plasti, katere sestava se od 335°C navzgor zaznavno ne spremeni.

Temperaturni odvisnosti upornosti vzorcev Č in D, ki imata največje razmerje med številom atomov silicija in niklja sta med seboj podobni. Podobni so si tudi njuni uklonski spektri, zato se omejimo na vzorec Č. Njegovi globinski prerezi na sliki 6 kažejo, da izčrpanje neporabljene plasti niklja povzroči vrh v upornosti. Temu sledi mešanje med silicidno plastjo in preostalim silicijem. Pri vzorcu C smo pokazali, da padec upornosti pri 400°C povzroči kristalizacija. Le-ta je pri vzorcih Č in D še bolj izrazita - v uklonskih spektrih na sliki 7 najmočnejši vrh pripada kristalom $NiSi$. Kot smo že omenili, je temperatura padca upornosti tem nižja, čim večje je razmerje med atomi Si in Ni. Pri 450°C se v uklonskem spektru pojavijo šibka znamenja prisotnosti naslednje faze, $NiSi_2$.

Pretorius¹³ poroča o tem, da v plasteh z manjšo debelino niklja, $NiSi$ začne nastajati z reakcijo med Ni_2Si ter preostalim Si po tem, ko je porabljena celotna plast Ni. Sklep naših meritev je podoben: čim večje je razmerje debelin plasti Si in Ni, tem hitreje po izginotju začetne plasti Ni oziroma po ostrem dvigu upornosti se pojavijo vrhovi faze $NiSi$ v uklonskem spektru oziroma upornost pade na nižjo vrednost.

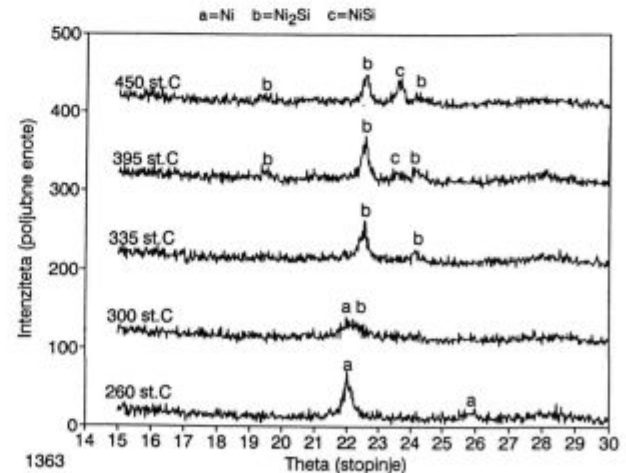
Iz primerjave AES globinskih profilov na slikah 2, 3 in 6 ter iz temperaturne odvisnosti upornosti na sliki 1 sklepamo, da je difuzija niklja v vmesno silicidno plast zaznavno počasnejša od difuzije silicija. Difuzija v debelejših dvoplasteh z debelejšo plastjo silicija namreč veliko hitreje izenači sestavo po vsej globini kot v tankih plasteh, kjer silicija hitro zmanjka.

Do tu smo obdelovali vzorce z enako debelino plasti niklja. Poglejmo še, kako vpliva na temperaturno odvisnost upornosti ter zaznavane pojave večja debelina niklja v vzorcu E. Na sliki 1 vidimo, da je oblika njegove krivulje upornosti podobna, kot pri vzorcih A in B, le da se vrh med naraščanjem upornosti pomakne k višji temperaturi. Vzrok za premik je daljši čas, ki je potreben, da se porabi debelejša plast, kot pri prejšnjih obravnavanih plasteh. V globinskem prerezu na sliki 8 vidimo, da vrh v temperaturni odvisnosti upornosti označuje temperaturo, pri kateri se porabi plast silicija. V uklonskih spektrih na sliki 9 se po izčrpanju silicija najprej pojavijo vrhovi Ni_2Si , $NiSi$ ter



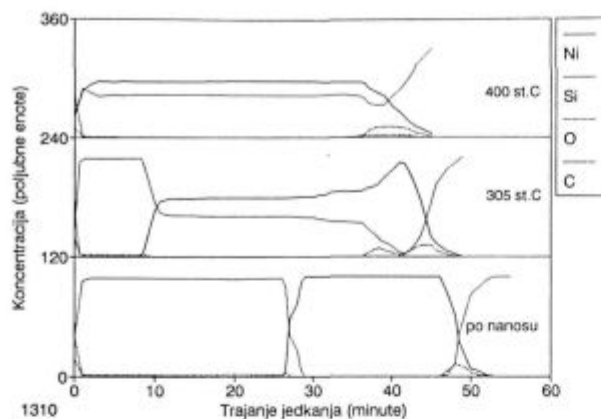
Slika 4: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 53 nm Ni in 55 nm Si (vzorec B) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur (s hitrostjo 3°C/min v argonu)

Figure 4: X-ray spectra (XRD) of the sample B (53 nm/55 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min

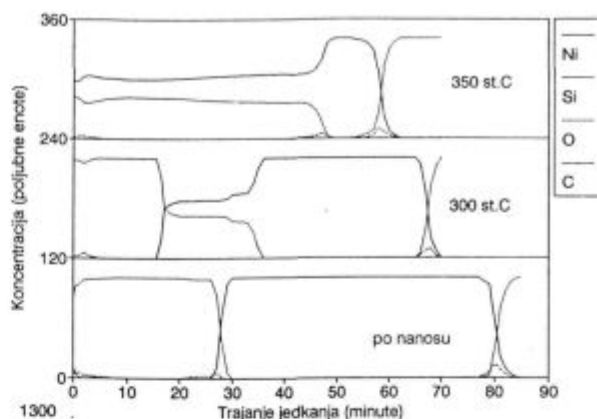


Slika 5: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 82 nm Ni in 55 nm Si (vzorec C), po segrevanju do različnih temperatur (s hitrostjo 3°C/min v argonu)

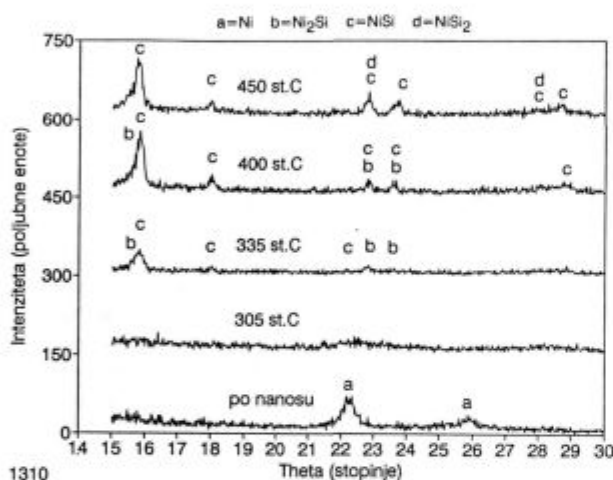
Figure 5: X-ray spectra (XRD) of the sample C (53 nm/82 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min



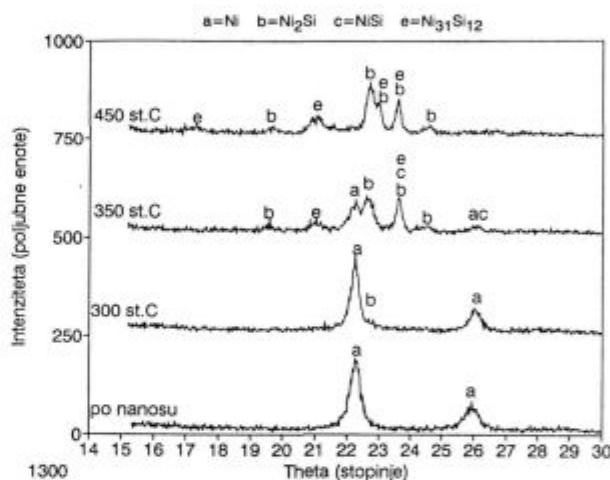
Slika 6: AES globinski profili plasti s 53 nm Ni in 91 nm Si (vzorec Č) po nanosu ter po segrevanju do dveh različnih temperatur
Figure 6: AES depth profiles of the sample Č (53 nm/91 nm) after deposition and after heating up to two different temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 8: AES globinski profili plasti s 200 nm Ni in 152 nm Si (vzorec E) po nanosu ter po segrevanju do dveh različnih temperatur
Figure 8: AES depth profiles of the sample E (200 nm/152 nm) after deposition and after heating up to two different temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 7: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 53 nm Ni in 91 nm Si (vzorec Č) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur
Figure 7: X-ray spectra of the sample Č (53 nm/91 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 9: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 200 nm Ni in 152 nm Si (vzorec E) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur
Figure 9: X-ray spectra of the sample E (200 nm/152 nm) after deposition and after heating up various temperatures with heating rate 3°C/min

Ni₃₁Si₁₂, po ustavitvi upornosti pa tako, kot pri vzorcu B le vrhovi Ni₂Si ter Ni₃₁Si₁₂. Ker je vzorec E debelejši od vzorca B, so vrhovi v njegovem uklonskem spektru višji in številčnejši od vrhov v spektru vzorca B. Uklon kaže, da se v njem prehodno pojavijo kristali NiSi, ki kasneje izginejo.

4 Sklep

Sprotne meritve električne upornosti smo uporabili za osnovo pri analizi reakcij v plasteh Ni/Si med segrevanjem do izbranih temperatur s hitrostjo 3°C/min. Pokazali smo, da so spremembe v upornosti učinkovit kazalec sprememb v plasti Ni/Si saj so nam omogočale zaznati tako mešanje plasti, ki smo ga opazovali tudi z Augerjevimi meritvami globinskega profila, kot tudi kristalizacijo različnih faz silicidov, ki smo jo zaznali z rentgenskim uklonom. Zaporedje faz do temperature 450°C, ki smo ga določili za različna razmerja debelin obeh plasti je pri debelejši nikljevi plasti Ni₂Si, Ni₃₁Si₁₂ in pri debelejši silicijevi plasti Ni₂Si, NiSi, NiSi₂, kar se ujema z literaturnimi podatki.

Če debelini obeh plasti povečamo hkrati, je dogajanje v plasti podobno, le da se tanjša od obeh plasti porabi kasneje, z rentgenskim uklonom pa lažje zaznamo nastale faze.

Literatura

- ¹ M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., Boston, 1992, 453
- ² A. Cvelbar, B. Čuk, P. Panjan, B. Navinšek, A. Zalar, *Vacuum*, 46, 1995, 923
- ³ A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, B. Navinšek, A. Zalar, M. Budnar, Dj. Mandrino, *Proceedings of 22nd Int. Conf. on Microelectronics & 30th Sym. on Devices and Materials*, Rogla 1994, 177
- ⁴ M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., Boston, 1992, 391
- ⁵ Y. Kawazu, H. Kudo, S. Onari, T. Arai, *Jap. J. Appl. Phys.*, 29, 1990, 729
- ⁶ Q. Z. Hong, Stella Q. Hong, F. M. D'Heurle, J. M. E. Harper, *Thin Solid Films*, 253, 1994, 479
- ⁷ A. Zalar, S. Hofmann, F. Pimentel, P. Panjan, *Surf. and Interf. Analysis*, 21, 1994, 560

- ⁸C. Canali, G. Majni, G. Ottaviani, G. Celotti, *J. Appl. Phys.*, 50, 1979, 255
- ⁹K. N. Tu, G. Ottaviani, U. Gösele, H. Föll, *J. Appl. Phys.*, 54, 1983, 758
- ¹⁰Saini et al., *Can. J. Chem.*, 42, 1964, 1511
- ¹¹ASTM kartica 17-222
- ¹²Powder Diffraction File 17-222, *Joint Committee of Powder Diffraction Standard International Centre of Diffraction Data*, New Town, 1994
- ¹³R. Pretorius, T. K. Marais, C. C. Theron, *Materials Science and Engineering*, 10, 1993, 1
- ¹⁴C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau, *Phys. Stat. Sol.(a)*, 81, 1984, 123
- ¹⁵F. Pimentel, A. Zalar, S. Hofmann, D. Kohl, P. Panjan, *Thin Solid Films*, 228, 1993, 149
- ¹⁶P. A. Bennett, J. R. Buttler, X. Tong, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 148, 1989, 61
- ¹⁷C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau, *Thin Solid Films*, 143, 1986, 63