

# Študij reakcij v večplastnih strukturah

## A Study of Interfacial Reactions in Multilayer Structures

Panjan P<sup>1</sup>, A. Cvelbar, B. Navinšek, P. Pelicon, M. Budnar, B. Zorko, M. Remškar, G. Dražič, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

*V prispevku so predstavljeni rezultati meritev na večplastnih strukturah Ni/Si, Ti/Si, Mo/Si in Ni/Cr/Si, ki smo jih pripravili z naprševanjem. Za podlage smo uporabili silicijeve rezine (100) in visoko polirano keramiko. Vzorce smo segrevali v cevni peči, v inertni atmosferi od sobne temperature do 750°C. Kinetiko rasti posameznih faz na mejah tankih plasti smo med samim segrevanjem zasledovali (in situ) z merjenjem električne upornosti, po segrevanju na izbrano temperaturo, pa smo vzorce analizirali z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES), rentgenskim uklonom (XRD), Rutherfordovo spektroskopijo povratno sipanih ionov (RBS) in presevno elektronsko mikroskopijo (XTEM).*

*Ključne besede: večplastne strukture, reakcije na mejah, kovinski silicidi*

*The results of the investigation of Ni/Si, Ti/Si, Ni/Al, Mo/Si and Cr/Si, prepared by sputter deposition, were presented. Silicon wafer (100) and polished ceramics ( $R_a=25\text{nm}$ ) were used as substrates. The samples were heated up in a tube furnace with an argon gas flow up to the temperature of 750°C. By means of X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), Auger electron spectroscopy (AES), cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM) and in-situ electrical resistivity, the kinetics of phases formation were determined.*

*Key words: multilayer structures, interfacial reactions, metal silicides*

### 1. Uvod

Večplastne strukture predstavljajo novo in danes le delno izkoriščeno področje v fiziki trdne snovi. To so periodične ali aperiodične strukture tankih plasti dveh ali več različnih snovi. Debeline posameznih plasti so lahko od nekaj atomskih plasti do nekaj mikrometrov. Če so debeline plasti v nanometerskem področju, govorimo o superstrukturah. Pojem superstrukture je izposojen iz metalurgije urejenih zlitin<sup>1</sup>. Znano je, da se zlitine, kot npr. AuCu<sub>3</sub>, pod kritično temperaturo uredijo tako, da so atomi zlata v ogljiščih, bakrovi pa v središčih ploskev ploskovno centrirane kubične (pck) kristalne strukture. V rentgenskem uklonskem spektru se poleg uklonskih črt neurejene trde raztopine s pck strukturo pojavijo še uklonske črte superstrukture. Tak sistem lahko simuliramo z večplastno strukturo epitaksijskih tankih plasti, kjer si izmenično sledijo plasti z večjo oz. manjšo gostoto elektronov. Struktura z neko periodično modulacijo elektronske gostote pa nastane tudi, če so plasti, ki jo sestavljajo, polikristalinične ali amorfne. Fizikalne lastnosti takih večplastnih struktur oz. superstruktur so zelo odvisne od interakcij na mejah tankih plasti (npr. prenos naboja, deformacije). Ker so meje med plastmi učinkovita zapora za gibanje dislokacij, je trdota večplastne strukture z ustrežno periodo tudi nekajkrat večja od materialov iz katerih je zgrajena (tako je npr. trdota TiN in VN plasti okrog 2000 HV, trdota superstrukture TiN/VN pa kar do 5000 HV). Zlasti so zanimive

polprevodniške superstrukture, v katerih se lahko pojavijo različni kvantni efekti. Kvantne efekte, npr. resonančno tuneliranje elektronskih valov, lahko opazujemo, če so razdalje, na katerih se spremeni električni potencial, primerljive z de Brogliejevo valovno dolžino elektronov<sup>2</sup>. Intenzivne raziskave na tem področju obetajo izdelavo nove generacije tranzistorjev (tunelski tranzistorji), laserjev in fotodiod. Če je periodičnost take strukture v nm področju in če si izmenično sledita materiala z veliko in majhno gostoto elektronov, potem lahko na njih opazujemo Braggov uklon nevtronov, rentgenskih ali UV žarkov. Pojav lahko izkoristimo za izdelavo zrcal, ki odbijajo nevtrone oz. rentgensko in UV svetlobo. V praksi se večplastne strukture uporabljajo tudi za tankoplastne pomnilnike (magnetne, optične in magnetooptične), za metalizacijske strukture v mikroelektronskih vezjih z visoko integracijo (VLSI, ULSI), antirefleksne prevleke v optiki itd. S teoretičnega vidika pa so zanimive kot modelne strukture za študij visokotemperaturne superprevodnosti, za študij lastnosti tankoplastnih mej, za pripravo metastabilnih faz, za študij elektronskih transportnih procesov, difuzije, prehodov iz 3D-sistemov v 2D-sisteme itd.

V praktični uporabi so večplastne strukture izpostavljene velikim temperaturnim in mehanskim obremenitvam (npr. večplastne trde prevleke), radiacijskim obremenitvam (npr. velike intenzitete laserske ali sinhrotronske svetlobe) in tokovnim obremenitvam (npr. metalizacijske strukture v mikroelektronskih vezjih). Zaradi različnih interakcij (difuzije, elektromigracije, migracije pod vplivom notranjih napetosti, radiacijskih poškodb itd.) pride zato do degradacije njihovih lastnosti<sup>3</sup>. Zaradi neravnotežne narave tehnoloških postopkov priprave

<sup>1</sup> Peter Panjan, dipl. inž. fiz.,  
Institut Jožef Stefan  
Jamova 39, 6111 Ljubljana

imajo tanke plasti v večplastnih strukturah tudi veliko različnih strukturnih defektov. Zato poskuša tak sistem doseči ravnotežno stanje s transportom snovi in kemijskimi reakcijami med diskretnimi plastmi oz. fazami. Ker so razdalje med plastmi majhne, gostota strukturnih defektov (tj. dislokacij, točkastih defektov) velika in velikost kristalnih zrn majhna (velika gostota mej), je v takih sistemih interdifuzija pod vplivom prej omenjenih okoliščin (tj. povišane temperature, električne napetosti, velike gostote električnega toka, električnih in temperaturnih gradientov) zelo močna. Transport snovi povzroči vrsto nezaželenih mikrostrukturnih sprememb, kot so reakcijski produkti na mejah tankih plasti, poroznost, mehanske napetosti. Vse to lahko vodi v razpad strukture. S stališča uporabe večplastnih struktur je zato osnovna zahteva strukturna in temperaturna stabilnost le-teh. Za izboljšanje stabilnosti takih struktur pa je zelo pomembno razumevanje difuzijskih procesov, ki lahko potekajo v takih sistemih med njihovo izdelavo in delovanjem.

## 2. Priprava večplastnih struktur

Večplastne strukture moramo pripraviti z vakuumskimi postopki nanašanja (PVD), tj. z naprševanjem ali naparevanjem, ali z epitaksijsko rasto z molekularnim curkom (MBE). Postopek nanašanja mora potekati v UVV razmerah, da se čim bolj izognemo vgrajevanju nečistoč v plasti in na meje med njimi. Da zagotovimo ponovljivo debelino plasti, moramo uporabiti merilnik hitrosti nanašanja (npr. kremenovo mikrotehniko), ki lahko preko povratne zanke regulira izvir.

Večplastne strukture, ki smo jih raziskovali v okviru tega dela, smo pripravili v triodnem naprševalniku Sputron (Balzers). Naprava ima vgrajen sistem štirih izmenljivih tarč, kar omogoča pripravo relativno kompliciranih večplastnih struktur. Končni tlak v vakuumski posodi je bil  $<10^{-4}$  Pa, delovni tlak argona pa  $2 \times 10^{-1}$  Pa. Med nanašanjem je bila temperatura podlag  $<100^\circ\text{C}$ . Temperatura podlag je pri pripravi večplastnih struktur pogosto kritičen parameter, saj v nekaterih sistemih (npr. Ni/Si, Al/Si, Ni/Al) pride do reakcije že pri temperaturah pod  $200^\circ\text{C}$ . Kovinske plasti, ki jih pripravimo v naprševalniku Sputron imajo fino zmato mikrostrukturo (povprečna velikost zrn je v splošnem  $<20$  nm), plasti silicija pa amorfno.

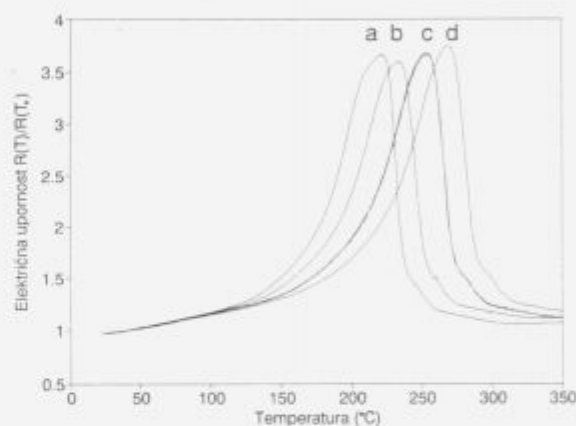
## 3. Karakterizacija večplastnih struktur

Večplastno strukturo opišemo s strukturnimi in kemijskimi parametri. Strukturni parametri so: kristaliničnost plasti (polikristalna, monokristalna, amorfna), gostota in vrsta defektov, deformacije na mejah, preferenčna orientacija kristalnih zrn, kristalna struktura in stopnja (ne)ujemanja mrežnih parametrov sosednjih plasti. Kemijski parametri pa so perioda in amplituda koncentracije izbranega elementa (tj. koncentracijski profil), odstopanje od deklarirane debeline plasti (perioda strukture ni konstantna) in hrapavost meje (modulacija strukture ni čisto eno dimenzionalna). Za karakterizacijo večplastnih struktur je na voljo veliko analitskih tehnik, ki se medsebojno dopolnjujejo: rentgenski uklon (XRD), presečna elektronska mikroskopija (XTEM), spektroskopija povratno sipanih ionov (RBS), Augerjeva in fotoelektronska profilna analiza (AES, XPS), diferencialna kalorimetrična metoda (DSC), metoda merjenja električne upornosti itd.

## 4. Rezultati meritev

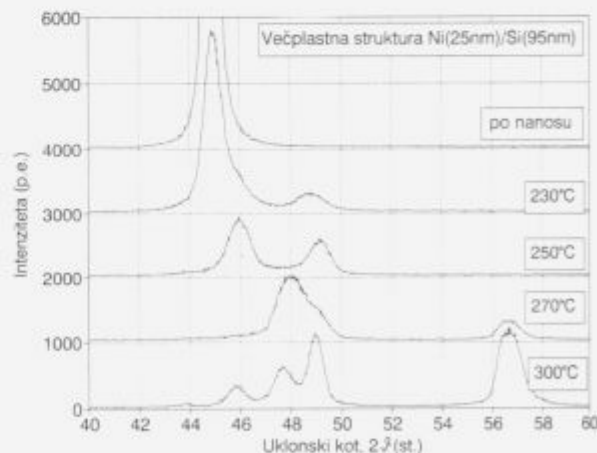
V okviru tega dela smo raziskovali večplastne strukture Ni/Si, Ti/Si, Ni/Al, Mo/Si in Ni/Cr/Si, ki smo jih segrevali v inertni atmosferi s konstantno hitrostjo pregrevanja (od  $0,4$  do  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Med segrevanjem smo merili električno upornost

plasti, ki je v večini primerov zelo občutljiva na procese interakcij na mejah plasti (slika 1)<sup>4,5</sup>. S to metodo lahko zaznamo nastajanje novih faz, ki se pojavijo pri določeni temperaturi in načelno omogoča izračun aktivacijske energije za nastanek posamezne faze. Vzorce za XRD, AES, RBS in XTEM analizo smo pripravili tako, da smo jih s stalno hitrostjo segrevali na določeno temperaturo, nato pa hitro ohladili. Rentgenski uklonski spektri Ni(25nm)/Si(95nm) večplastne strukture, ki smo jo segreli na temperaturo  $230, 250, 270$  in  $300^\circ\text{C}$  (hitrost segrevanja je bila  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), so prikazani na sliki 2. Iz spektrov lahko identificiramo Ni<sub>3</sub>Si fazo, ki se pojavi pri temperaturi  $230^\circ\text{C}$  in NiSi fazo, ki začne nastajati pri  $T=270^\circ\text{C}$ . Na sliki 3 so prikazani RBS spektri Ni(53nm)/Si(90nm) in Ni(53nm)/Si(50nm) struktur po nanosu in po segrevanju na  $305$  in  $400^\circ\text{C}$  (hitrost segrevanja je bila  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Iz RBS spektrov prvega vzorca lepo vidimo, kako z naraščajočo temperaturo nikelj difundira proti površini vzorca, silicij iz vrhne plasti pa v smeri proti podlagi. Nastajanje silicidne plasti potrjujejo tudi Augerjevi profilni diagrami, ki so prikazani na sliki 4. RBS spektri podobne strukture Ni(53nm)/Si(50nm) pa kažejo, da tudi pri temperaturi  $400^\circ\text{C}$  ni



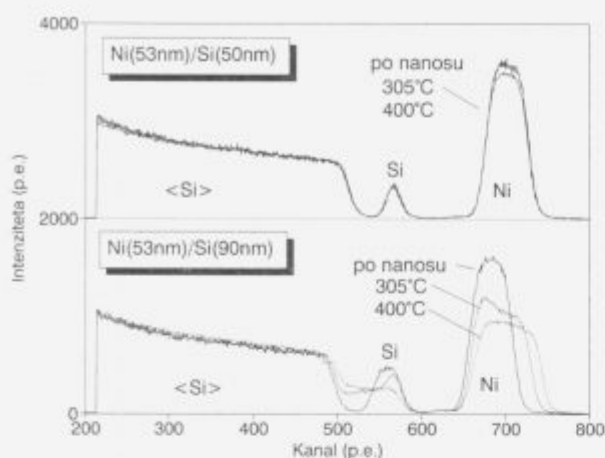
Slika 1: Električna upornost večplastne strukture Ni(25nm)/Si(95nm) v odvisnosti od temperature; hitrosti segrevanja so bile (a) 0,4, (b) 1, (c) 3 in (d) 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure 1: Electrical resistivity dependence on temperature for Ni(25nm)/Si(95nm) multilayers; heating rates were: (a) 0,4, (b) 1, (c) 3, and (d) 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$



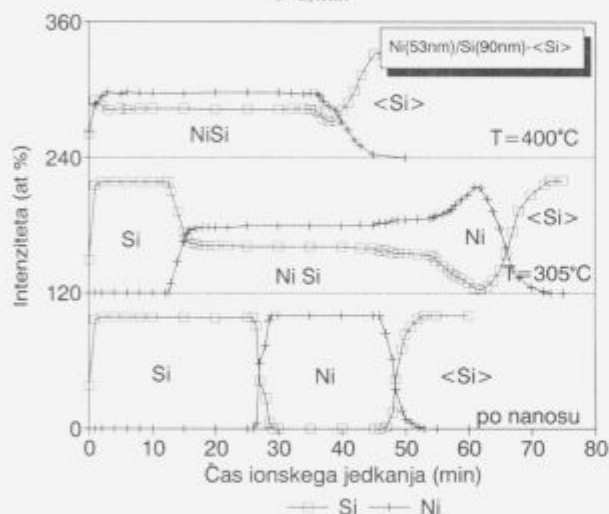
Slika 2: Rentgenski uklonski spektri večplastne strukture Ni(25nm)/Si(95nm), ki smo jo segreli na  $230, 250, 270$  in  $300^\circ\text{C}$ ; hitrost segrevanja je bila  $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure 2: X-ray diffraction spectra of Ni(25nm)/Si(95nm) multilayer for as deposited and after heating to  $230, 250, 270$  and  $300^\circ\text{C}$ , respectively, at a heating rate of  $3^\circ\text{C}/\text{min}$



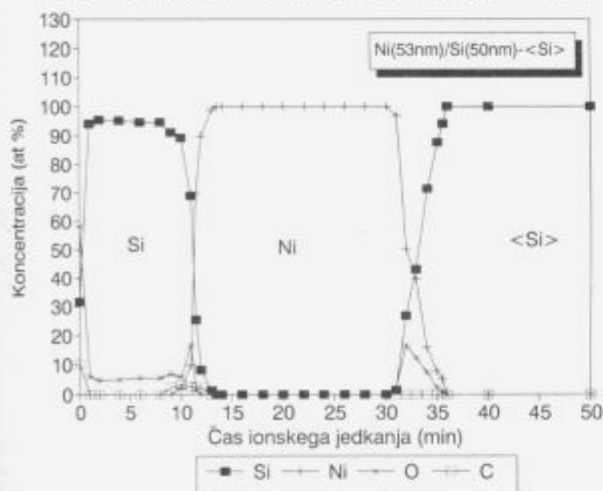
Slika 3: RBS spektri Ni(53nm)/Si(90nm) in Ni(53nm)/Si(50nm) struktur po nanosu in po segrevanju na 305 in 400°C (hitrost segrevanja je bila 3°C/min)

Figure 3: RBS spectra of Ni(53nm)/Si(90nm) and Ni(53nm)/Si(50nm) bilayers before and after heating to 305 and 400°C, at a heating rate of 3°C/min

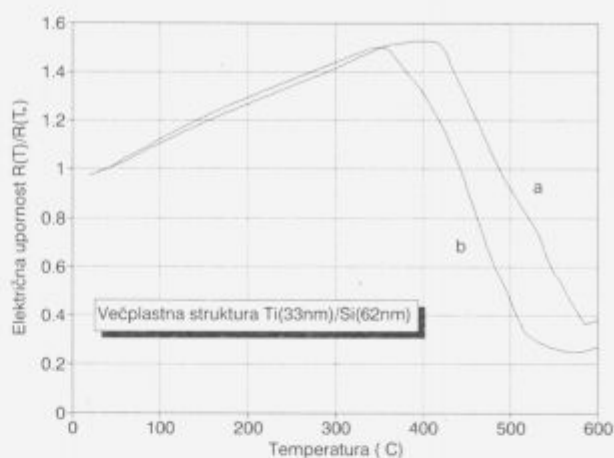


Slika 4: AES globinski profili Ni(53nm)/Si(90nm) strukture po nanosu in po segrevanju na 305 in 400°C (hitrost segrevanja je bila 3°C/min)

Figure 4: AES depth profiles of Ni(53nm)/Si(90nm) bilayer before and after heating to 305 and 400°C, at a heating rate of 3°C/min

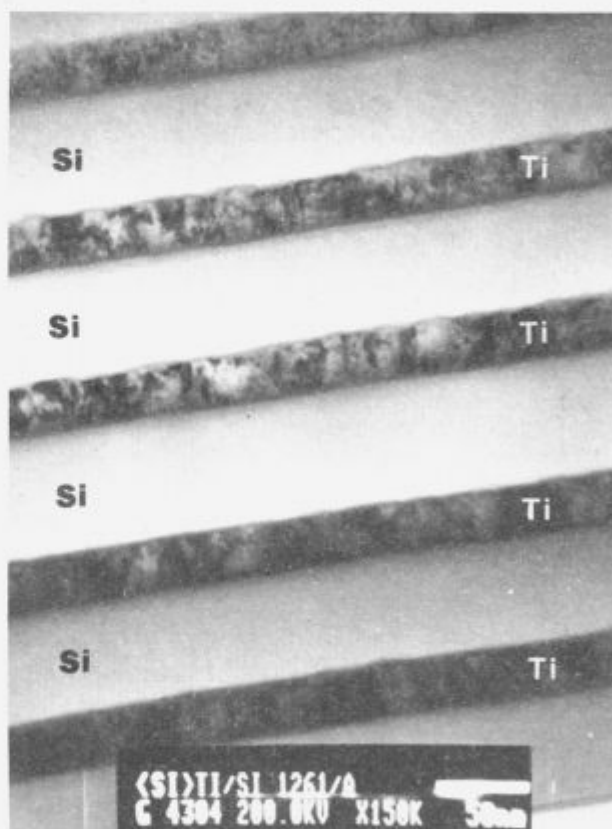


Slika 5: AES globinski profil Ni(53nm)/Si(50nm) strukture po nanosu  
Figure 5: AES depth profile of as deposited Ni(53nm)/Si(50nm) bilayer



Slika 6: Električna upornost Ti(33nm)/Si(62nm) strukture, v kateri je bila titanova plast kontaminirana z (a) <3at% in (b) ~20at% dušika; hitrost segrevanja je bila 3°C/min

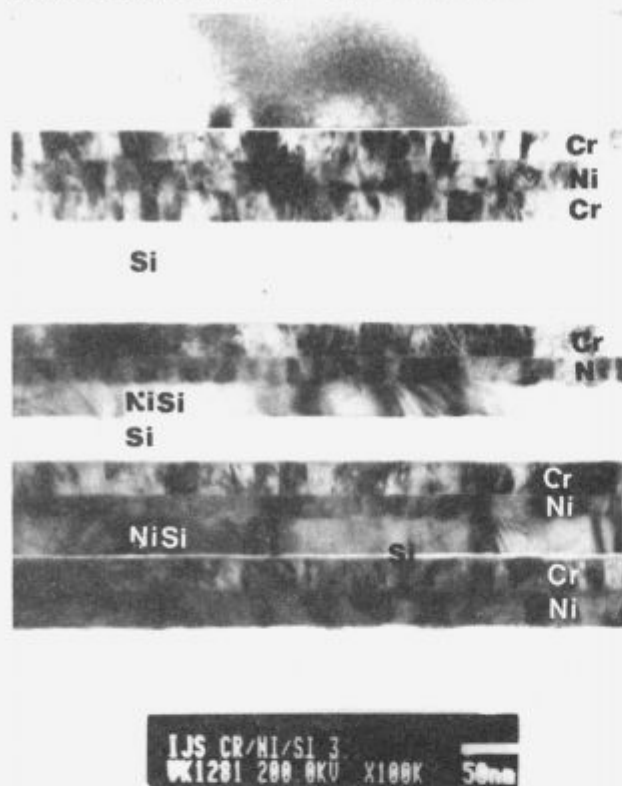
Figure 6: Electrical resistivity dependence on temperature for Ti(33nm)/Si(62nm) multilayer contaminated with: (a) <3at% and (b) 20at% of nitrogen; heating rate was 3°C/min



Slika 7: Elektronsko mikroskopski posnetek prereza večplastne strukture Ti(33nm)/Si(62nm) po nanosu (povečava mikroskopa 150000-krat)

Figure 7: Cross-sectional TEM micrograph of as deposited Ti(33nm)/Si(62nm) multilayer

prišlo do reakcije na mejah. Zakaj do reakcije ni prišlo, smo lahko ugotovili šele iz AES profilnega diagrama nežarjenega vzorca, ki kaže, da je bila silicijeva plast kontaminirana s kisikom, ki ga je bilo okrog 5 at% (slika 5), medtem ko ga je bilo v prejšnji plasti manj kot 2 at%. Podoben efekt smo opazili tudi v Mo/Si strukturi, v kateri tudi pri 700°C ni prišlo do reakcije



Slika 8: Elektronsko mikroskopski posnetek prereza večplastne strukture Ni/Cr/Si (povečava mikroskopa 100000-krat)  
 Figure 8: Cross-sectional TEM micrograph of as deposited Ni/Cr/Si multilayer

silicija z molibdenom. Da nečistoče v plasti zelo vplivajo na potek reakcije na mejah plasti, je razvidno tudi iz meritev električne upornosti na dveh Ti(33nm)/Si(62nm) večplastnih strukturah (slika 6). Titanova plast v strukturi, v kateri je prišlo do reakcije pri nižji temperaturi, je bila kontaminirana z ~20 at% dušika. Elektronsko mikroskopski posnetek te strukture po nanosu je prikazan na sliki 7. Iz posnetka vidimo, da so silicijeve plasti amorfne in da je povprečna velikost kristalnih zrn v titanovi plasti 15-20nm. Iz posnetka lahko točno določimo debe-

lino posameznih plasti. Iz slike v temnem polju in iz uklonske slike lahko določimo njihovo prednostno orientacijo. Meritve so pokazale, da so kristalna zrna v kovinskih plasteh, ki jih pripravimo z naprševanjem v napravi Sputron, preferenčno orientirana tako, da je najgostejša ravnina (111) vzporedna s podlago. Za ilustracijo uporabnosti preseвне mikroskopije, je na sliki 8 prikazan XTEM posnetek Ni/Cr/Si strukture, ki nam pokaže, da je prišlo na fazni meji Ni/Si do reakcije že med samo pripravo vzorca (med depozicijo ali med ionskim jedkanjem)<sup>6</sup>.

## 6. Zaključek

Večplastne strukture oz. superstrukture so postale zelo pomembno področje raziskav, saj obetajo številne možnosti uporabe, zelo zanimive pa so tudi za teoretike. V okviru tega dela smo na kratko predstavili naše raziskave na tem področju s poudarkom na predstavitvi analitskih tehnik, ki jih uporabljamo za karakterizacijo večplastnih struktur. Zanimalo nas je, pri kateri temperaturi pride do reakcije med atomi sosednjih plasti, kako hitro potekajo reakcije, v kakšnem zaporedju nastajajo posamezne faze, kolikšna je aktivacijska energija za nastanek posamezne faze, kako vplivajo nečistoče vgrajene v plast na potek reakcije. Rezultati raziskav so podrobneje predstavljeni v prispevkih 5 in 7.

## 7. Literatura

- <sup>1</sup> M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, London, 1992, 661-669
- <sup>2</sup> S. A. Barnett, Deposition and mechanical properties of superlattice thin films, Physics of Thin Films, ur. M. H. Francombe in J. L. Vossen, Vol.17, Academic Press, London, 1993
- <sup>3</sup> V. Marinkovič, Zbornik predavanj posvetovanja o elektronskih sestavnih delov in materialov, Otočec, 1986, 19-26
- <sup>4</sup> A. Cvelbar, B. Čuk, P. Panjan, B. Navinšek and A. Zalar, *Vacuum*, v tisku
- <sup>5</sup> A. Cvelbar, P. Panjan in B. Navinšek, Zbornik predavanj MIEL-SD 94, 1994, 183-188
- <sup>6</sup> A. Zalar, S. Hofmann, F. Pimentel and P. Panjan, *Thin Solid Films*, 236, 1993, 169-172
- <sup>7</sup> M. Godec, P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, A. Zalar, Zbornik predavanj MIEL-SD 94, 1994, 171-176