

TEM analiza prerezov (XTEM) tankih plasti

TEM cross-section (XTEM) analysis of thin films

M. Godec, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

P. Panjan, B. Navinšek, J. Gasperič, M. Remškar, V. Kraševac, *"Jožef Stefan" Institut, Ljubljana*

Priprava vzorcev za XTEM analizo. S to tehniko, ki jo uporabljamo za opazovanje mikrostrukture tankih plasti v prerezu, je možno tudi zasledovati rast posameznih faz na meji podlaga-tanki plast. Uporaba XTEM analize je prikazana na primeru študija rasti silicidne plasti pri pregrevanju Ti na monokristalni Si podlagi orientacije (100). Predstavljenih je tudi nekaj drugih rezultatov dobljenih s to metodo (Cr/Ni in Cr₂O₃=NiO večplastni strukturi).

Ključne besede: transmisijnska elektronska mikroskopija prerezov, mikroelektronika, tanke plasti, ionsko jedkanje, titan silicid

Sample preparation for XTEM analysis has been presented. Beside microstructure observation of thin films this technique can be used for detection of some phases growth at the substrate-thin films interface. XTEM method application has been presented in the case of silicide growth by thermal annealing of Ti on monocrystalline Si (100). Some other results obtained with XTEM method (Cr/Ni and Cr₂O₃=NiO multilayer structures) have been shown too.

Key words: transmission electron microscopy of cross-section, microelectronics, thin films, ion etching, titanium silicide

1 Uvod

V mikroelektroniki, metalurgiji in optiki analiziramo mejo dveh materialov (npr. tanka plast-podlaga, mejo dveh tankih plasti) z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Kadar pa nas zanimajo strukturne posebnosti na mejah, pa moramo uporabiti transmisijnsko elektronsko mikroskopijo prereza (cross-section TEM)^{1,2}. Epitaksijsko rast plasti pa analiziramo s HREM³ (high resolution electron microscopy). V Odseku za tanke plasti in površine na Institutu Jožef Stefan, smo že pred leti osvojili metodo priprave vzorcev za XTEM analizo. S to metodo dobimo informacije o velikosti kristalnih zrn, morfologiji, gostoti defektov, mrežni konstanti, stopnji preferenčne orientacije, sestavi, o homogenosti meje, o nastanku posameznih faz na meji, kot tudi o nečistočah, ki so pogosto prisotne na meji. Kontrast različnih strukturnih posebnosti lahko izboljšamo tako, da naredimo sliko v svetlem (iz neuklonjenega elektronskega curka) ali temnem polju (iz izbranega uklonjenega elektronskega curka). Na ta način lahko izberemo zrna z različno orientacijo.

Uporabo te preiskovalne metode bomo v tem prispevku prikazali za primer študija rasti titanovega silicida, za analizo večplastne strukture Cr/Ni in Cr₂O₃/NiO.

2 Priprava vzorcev za XTEM analizo

Priprava vzorcev za XTEM je zahtevna, saj morajo biti vzorci presewni za elektrone. Debelina vzorca je odvisna od vrste materiala in energije elektronskega curka, ter je običajno med 50 in 300 nm. Zelo zahtevna je priprava trdih plasti, še zlasti, če imajo velike notranje napetosti. Vzorce za XTEM mikroskopijo smo pripravili tako, da smo podlage na katere smo nanесли plasti, razrezali na kvadrate 1 × 1 cm in jih zlepili z epoxy lepilom (Mbond 601 Measurement

Group). Tako zlepjene silicijeve rezine smo za nadaljno obdelavo zalili v umetno smolo (Technovit). Z diamantno žago smo izrezali iz sendvičev tanke rezine, ki smo jih nato zbrusili in spolirali z obeh strani. V 300 μm debele ploščice smo z svedrom za vrtnje z ultra zvokom (premer 3 mm) zarezali 100–150 μm globoke zareze. Ploščice smo obrnili in jih ponovno brusili do debeline 10–50 μm. Vzorce smo tako s srebrno pasto Epo-Tek HSS 20 prilepili na bakrene nosilce. Zadnjo fazo tanjšanja vzorca smo izvedli z ionskim jedkanjem.

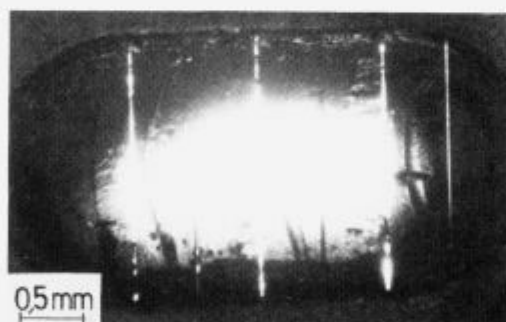
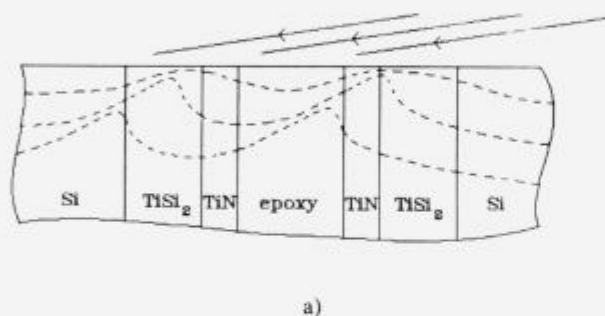
2.1 Ionsko jedkanje

Za ionsko jedkanje smo uporabili napravo, ki so jo razvili na Inštitutu za tehnično fiziko v Budimpešti. Naprava je posebno primerna za tanjšanje vzorcev iz trdih materialov s heterogeno strukturo in omogoča izdelavo popolnoma gladke površine (optično polirana) z zelo veliko hitrostjo jedkanja. Napravo odlikujeta dva ionska izvira "TELETWIN". Divergenca curka je 1° in premer 0,4 nm. Energija ionskega curka je do 10 keV. Velika gostota in majhna divergenca ionskega curka omogočata jedkanje pri zelo majhnih kotih glede na podlago, pri tem pa ohranimo še vedno zadovoljivo hitrost jedkanja. Delni tlak argona je 2×10^{-3} Pa.

Hitrost jedkanja in kvaliteta površine sta odvisni od vpadnega kota ionskega curka. Največjo hitrost jedkanja dosežemo pri kotu 20–30° (merjeno od podlage). Vendar pa se med jedkanjem pri takih kotih pojavi hrapava površina. Če pa je vpadni kot 3–5° je površina vzorca gladka. Z jedkanjem pri majhnem vpadnem kotu ionskega curka glede na podlago se hkrati izognemo radiacijskim poškodbam v plasteh. Vzorec je osciliriral tako, da je bila meja (plast) pravokotna na ionski snop. S tem smo preprečili bočno

jedkanje plasti. Kot jedkanja je bil manjši od 7° , v zadnji fazi pa le okrog 4° . Jedkali smo le z eno puško in to izmenično iz ene in druge strani.

V primeru priprave Si/TiSi₂ vzorca je bila hitrost jedkanja Si približno $20 \mu\text{m}/\text{uro}$ (pri napetosti 10 kV, toku $50 \mu\text{A}$ in kotu 15°), medtem ko je pri enakih pogojih jedkalna hitrost TiSi₂ plasti $5 \mu\text{m}/\text{uro}$. Silicij in epoxy se razpršujeta hitreje kot TiSi₂ oziroma TiN zaradi različnih razpršitvenih koeficientov ($Y_{\text{Si}} \approx Y_{\text{epoxy}} \gg Y_{\text{TiSi}_2} \approx Y_{\text{TiN}}$). Zaradi zasenčenja se na meji pojavi greben (slika 1a). Na začetku ni bilo jedkanja v smeri ionskega curka. Vzorec se je jedkal samo v smeri pravokotno na podlago. Ko pa se je pojavil greben, so se razmere spremenile. Pojavi se komponenta jedkanja TiSi₂ v smeri ionskega curka. Ker je bila druga stran grebena zastrta pred ionskim curkom (jedkanje pri nizkih kotih glede na podlago), je prišlo tu do redepozicije materiala in do potovanja grebena po površini (slika 1b). Do podobnega pojava je prihajalo pri jedkanju Ni/Cr plasti. V primeru jonskega jedkanja GaAs/AlAs/Al/AlAs sendvič struktur pa tega pojava nismo opazili, zaradi približno enakih hitrostih jedkanja posameznih plasti.



Slika 1. a) Shematičen prerez Si/TiSi₂ vzorca, ki prikazuje geometrijske spremembe med ionskim jedkanjem. b) Slika vzorca po tanjšanju.

Figure 1. a) Schematic cross section of Si/TiSi₂/TiN sample shows geometry changes during ion milling. b) Picture of a sample after the thinning procedure was finished.

3 Študij rasti silicidne plasti

Silicidi kovin z visokim tališčem ("refractory silicides") so že nekaj let v središču pozornosti raziskovalcev zaradi visoke temperaturne obstojnosti, nizke specifične električne upornosti, velike odpornosti proti elektromigraciji, nizke kontaktne upornosti, odpornosti na korozijo in pa kompat-

ibilnosti s procesom izdelave ("self aligned silicidation"). V mikroelektroniki so zanimivi za izdelavo Schottky-jevih diod in Ohmskih kontaktov ter za izdelavo krmilnih elektrod in povezav.

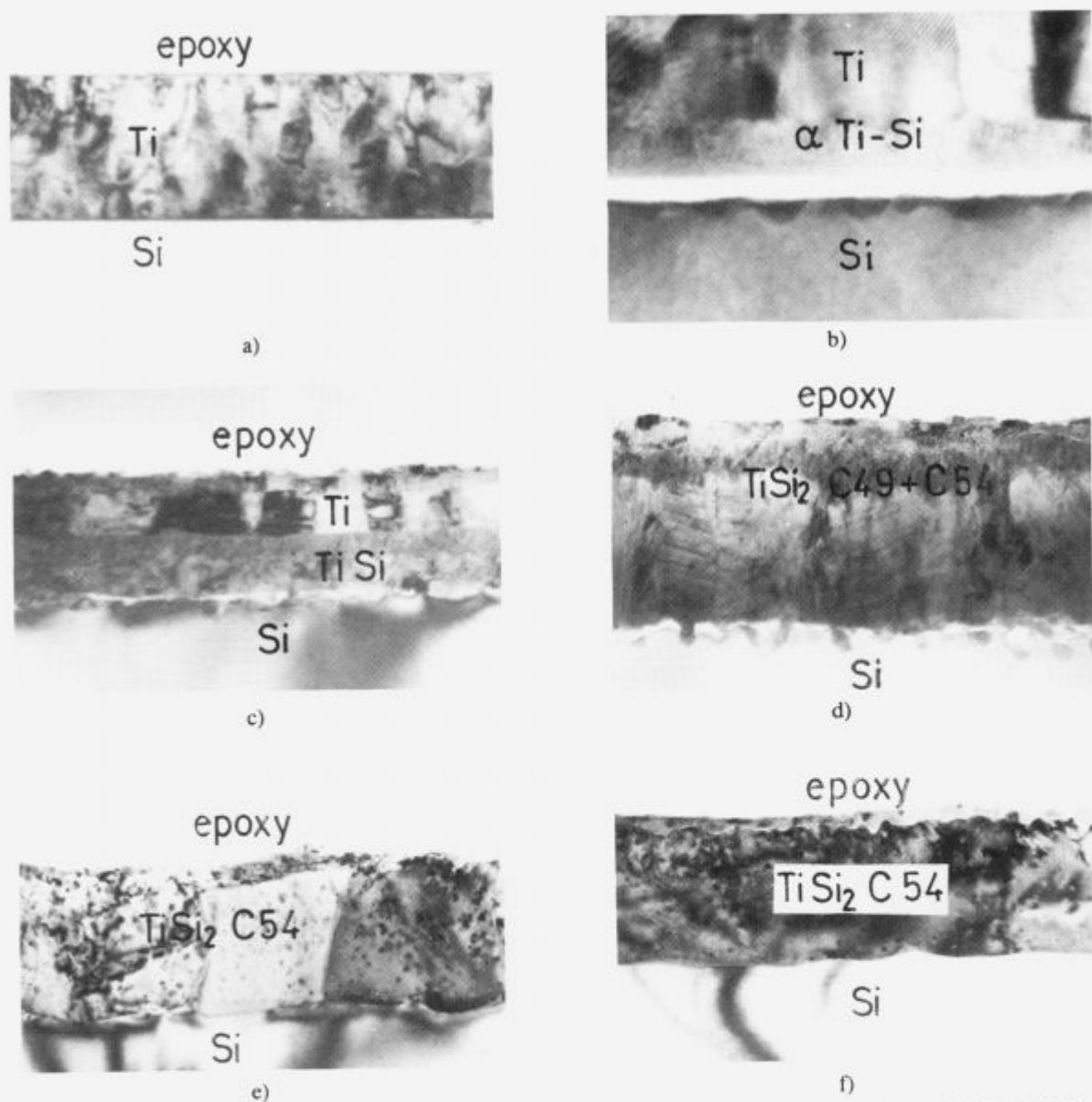
Tanka plast titana na silicijevi podlagi pri dovolj visoki temperaturi pregrevanja reagira s silicijevno podlago in pride do nastanka silicidne plasti TiSi₂. Veliko število raziskav je posvečeno tej reakciji, vendar še ni jasno zaporedje nastajanja različnih faz⁴. Iz termodinamike lahko predvidimo, da zaradi velike negativne energije mešanja ΔH_m med elementoma Ti in Si pride do nastanka α Ti-Si (amorfne zlitine). Vendar pa je amorfna faza α Ti-Si metastabilna, ker imajo posamezne silicidne faze še nižjo prosto energijo, le da morajo preiti preko energijske bariere. Nukleacija TiSi faze ima večjo aktivacijsko energijo kot TiSi₂ ali Ti₅Si₃. Ker je na sami meji v začetku reakcije razmerje med številom titanovih atomov in številom silicijevih 1 : 1, je možno, da nastane najprej TiSi faza. Znano je, da po pregrevanju na dovolj visoki temperaturi (nad 700°C) v vakuumu ali v inertni atmosferi, nastane najprej metastabilna faza TiSi₂ in zatem stabilna silicidna faza TiSi₂ C54⁴. TiSi₂ faza ima v primerjavi s fazo C54 manjšo površinsko energijo, zaradi česar je velikost kritičnega jedra dosežena preje in na ta način je manjša aktivacijska energija za nukleacijo.

Z XTEM smo zasledovali dogajanje na meji Si/Ti pri različnih temperaturah pregrevanja. Narejeno je bilo zaporedje TEM prerezov plasti Ti na Si podlagi, pregreth pri $400, 500, 600, 650, 700$ in 750°C (slika 2). Debelina Ti plasti na sliki 2a je 180 nm , kolikor je bila tudi debelina takoj po naprščevanju. Povprečna velikost kristalnih zrn je bila 50 nm . Pri temperaturi 500°C pa je na meji že prišlo do difuzije in nastanka amorfne plasti α Ti-Si (slika 2b). Debelina te vmesne plasti je 12 nm . Pri temperaturi pregrevanja 600°C je zrasla silicidna plast TiSi debeline 150 nm (slika 2c). Silicidna plast je imela zelo majhna kristalna zrna, katerih velikosti nismo mogli določiti. Pri temperaturi pregrevanja 650°C se TiSi plast spremeni v TiSi₂ fazo (slika 2d). Z rentgensko uklonsko analizo smo ugotovili prisotnost obeh faz, tako metastabilne C49 kot stabilne C54. Pri še višji temperaturi pregrevanja ($T = 700^\circ\text{C}$, $t = 25$ minut) je nastala 520 nm debela silicidna plast (TiSi₂ C54), ki je imela povprečno velikost kristalnih zrn 500 nm (slika 2e). Pregrevanje pri še višjih temperaturah vpliva le na velikost kristalnih zrn. Povprečna velikost kristalnih zrn silicidne plasti pregrete na temperaturi 750°C je bila tudi štirikrat večja od debeline plasti (slika 2f).

Na sliki 3a je shematsko predstavljena rast titan silicidne plasti v odvisnosti od temperature pregrevanja. Na sliki 3b pa so zbrani odgovarjajoči XTEM posnetki. Diagram na sliki 4 prikazuje celo debelino plasti in tudi debelino silicidne plasti v odvisnosti od temperature pregrevanja. Debelina TiSi₂ plasti je za faktor 2.7 ± 0.2 večja od debeline titanove plasti, iz katere je nastala po pregrevanju na temperaturi večji od 700°C . V diagramu je prikazana tudi relativna sprememba plastne upornosti.

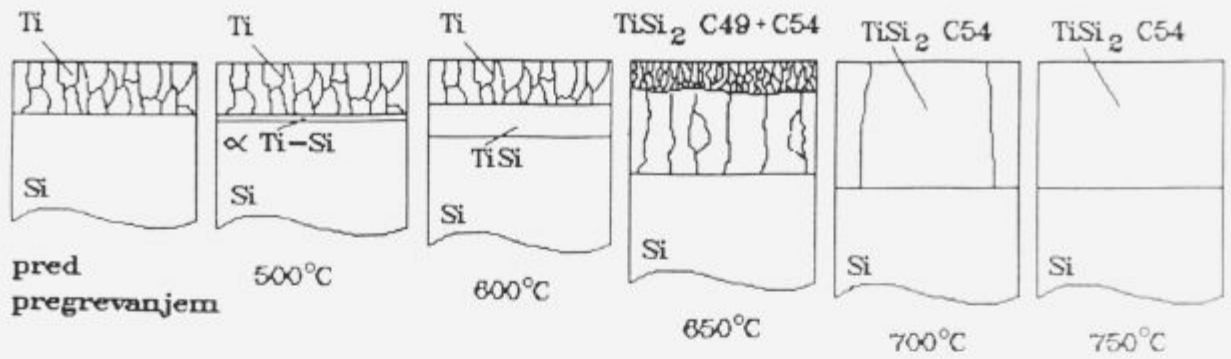
4 Cr/Ni in Cr₂O₃/NiO večplastni strukturi

XTEM metoda se je pokazala za izredno koristno pri študiju različnih večplastnih struktur. S to metodo smo analizirali večplastne strukture s Cr, Ni, Si, Cr₂O₃, NiO, GaAs in AlAs plastmi različnih debelin. Z XTEM metodo smo določili mikrostrukturo plasti, preiskali uniformnost plasti, zasledovali nastanek novih faz in študirali difuzijo na mejah. Na sliki 5 vidimo Ni/Cr/Si/Ni/Cr večplastno strukturo.

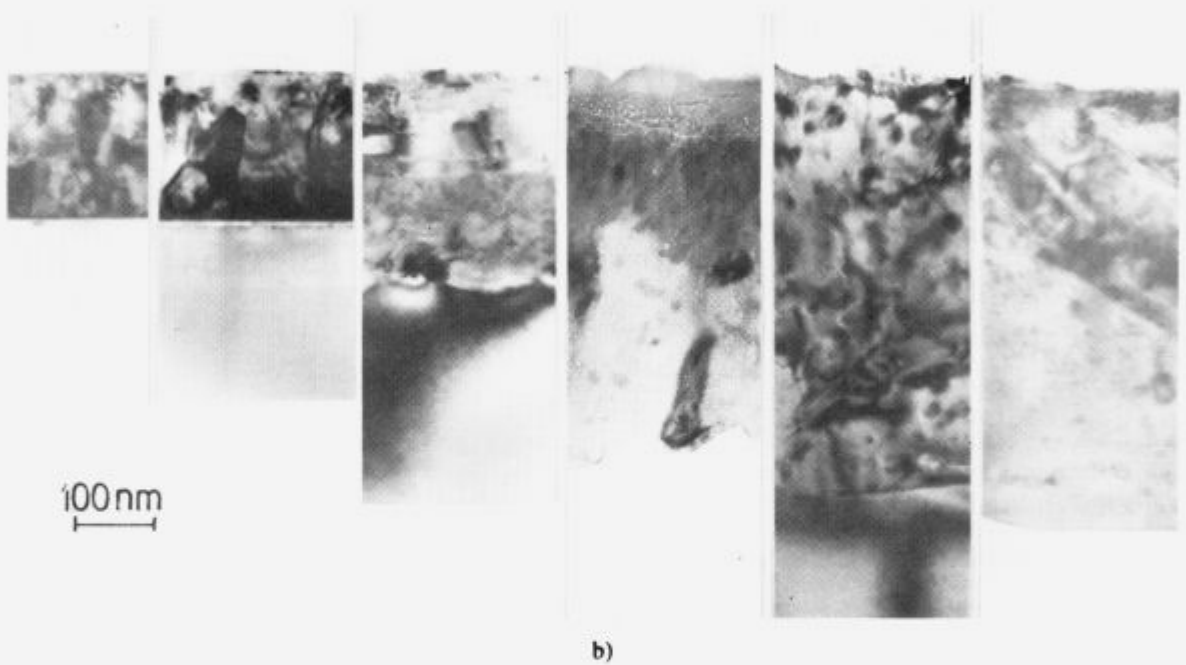


Slika 2. XTEM posnetki plasti Ti na Si podlagi, ki so bili žarjeni v vakuumu pri različnih temperaturah a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 650°C, e) 700°C, f) 750°C in času 25 minut.

Figure 2. XTEM micrographs of Ti layer on silicon substrate annealed at a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 650°C, e) 700°C, f) 750°C for 25 minutes.



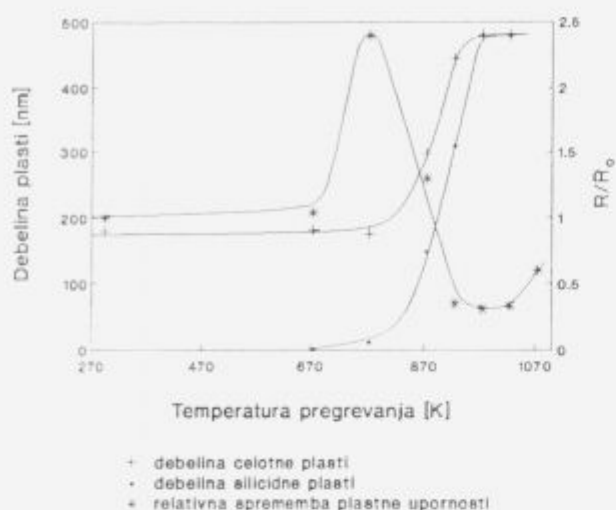
a)



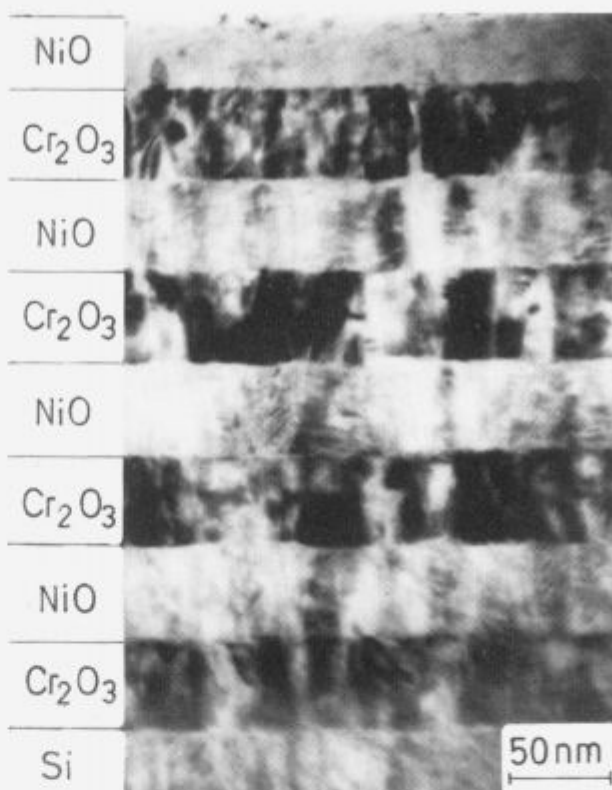
b)

Slika 3. Zaporedje nastalih plasti na meji < Si > /Ti pri žarjenju na različnih temperaturah (čas žarjenja je bil 25 minut); a) shema, b) izseki iz posameznih XTEM posnetkov.

Figure 3. Sequences of phase formation during annealing of Ti layer on Si substrates: a) scheme, b) XTEM micrograph.



Slika 4. Debelina celotne plasti, debelina silicidne plasti in relativna sprememba plastne upornosti v odvisnosti od temperature žarjenja.
Figure 4. Thickness of the whole layer, thickness of silicide layer and relative change of sheet resistance as a function of annealing temperature.



Slika 6. XTEM posnetek $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ večplastne strukture.
Figure 6. XTEM micrograph of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ multilayer structure.

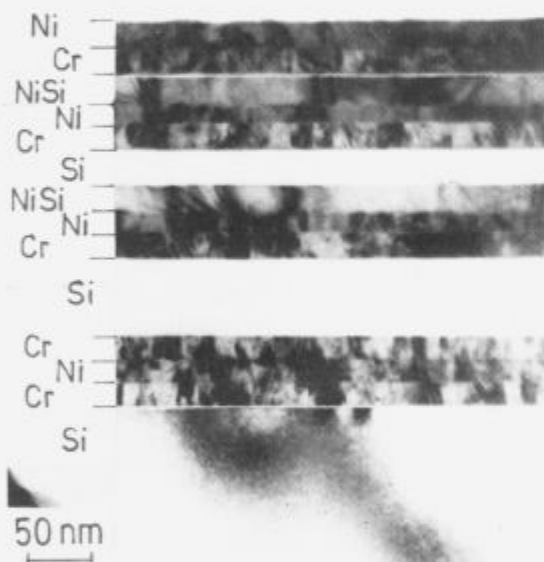
in površine. Na osnovi Cr/Ni večplastnih struktur je bil izdelan NBS (National Bureau of Standards) standard eviden-tiran pod številko 2135.

5 Zaključek

Opisan je postopek priprave vzorcev za XTEM analizo. Uporabnost metode je prikazana na primeru: a) študija rasti silicidne plasti, b) Cr/Ni in $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ večplastnih struktur. XTEM analiza prerezov je zelo uporabna metoda za spremljanje dogajanja na meji, predvsem rasti nove faze.

6 Literatura

- ¹ J.Y. Cheng, H.C. Cheng, and L.J. Chen, *J. Appl. Phys.* 61, 2218 (1987)
- ² I.J.M.M. Raaijmakers and K.B. Kim, *J. Appl. Phys.* 67 (10), 6255 (1990)
- ³ K.A. Valiev, A.G. Vasiliev, A.A. Orlikovskij, A.L. Vasiliev, A.L. Golovin, R.M. Imamov and N.A. Kiselev, *Vacuum* 42 (18), 1191 (1991)
- ⁴ R. Beyers and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 57 (12), 5240 (1985)



Slika 5. XTEM posnetek Cr/Ni večplastne strukture.
Figure 5. XTEM micrograph of Cr/Ni multilayer structure.

Slika 6 pa prikazuje $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ večplastno strukturo. Te plasti so bile vakuumsko napršene v naprševalniku SPU-TRON na "Institutu Jožef Stefan" v Odseku za tanke plasti