

***Diffúzió és diffúzió kontrollált jelenségek vizsgálata fém/félvezető
nanorétegekben SNMS technikával***

Egyetemi doktori (Ph.D) értekezés

Lakatos Ákos

Témavezető:

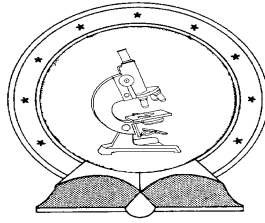
Dr. Langer Gábor

Debreceni Egyetem

Természettudományi Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2011



***Diffúzió és diffúzió kontrollált jelenségek vizsgálata fém/félvezető
nanorétegekben SNMS technikával***

Egyetemi doktori (Ph.D) értekezés

Lakatos Ákos

Témavezető:

Dr. Langer Gábor

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2011

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK *fizika tudományok* doktori iskola *szilárdtest fizika és anyagtudomány* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2011.

Lakatos Ákos

Tanúsítom, hogy *Lakatos Ákos* doktorjelölt 2007 - 2010 között a fent megnevezett doktori iskola *szilárdtest fizika és anyagtudomány* programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2011.

Dr. Langer Gábor
témavezető

Diffúzió és diffúzió kontrollált jelenségek vizsgálata fém/félvezető
nanorétegekben SNMS technikával

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a.Fizikai tudományágban

Írta: **Lakatos Ákos** okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
(Szilárdtest Fizika és Anyagtudományi programja) keretében

Témavezető: Dr. Langer Gábor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Prof. Dr. Kökényesi Sándor.....
tagok: Dr. Menyhárd Miklós
Dr. Kövér László.....

A doktori szigorlat időpontja: 2010.12.01 .

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20...

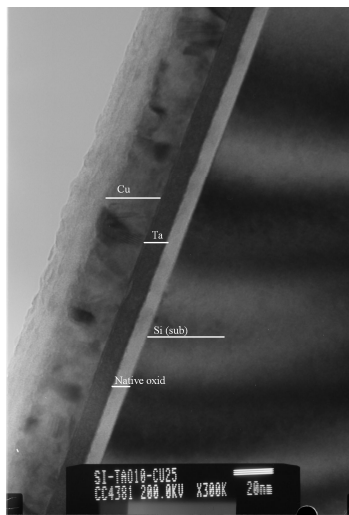
TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS.....	1
II. CÉLKITŰZÉS	4
III. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ	5
III.1. Diffúzió szilárdtestekben.....	5
III.2. Diffúziós profilok illesztése különböző módszerekkel.....	17
III.2.1. A centrál-gradiens módszer	17
III. 2.2. Diffúziós együtthatók számítása "átbukkanási kísérletből"	19
III. 3. Diffúziós barrierek.....	19
IV. MINTAKÉSZÍTÉS, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	21
IV. 1. Vékonyréteg-készítési technikák	21
IV. 1.1. Porlasztás	21
IV. 1.2. Vékonyrétegek kialakulása, növekedése	25
IV.2. A rétegek készítése egyenáramú magnetronos porlasztással	29
IV.3. A minták hőkezelése	30
IV.3.1. A minták hőkezelése az argongázos hőkezelőben	30
IV.3.2. A minták hőkezelése a vákuumos hőkezelőben	31
IV.4. Multirétegek vizsgálata másodlagos neutrális részecske tömegspektrometriával	31
IV.4.1. Bevezetés	31
IV.4.2. Az INA-X SIMS/SNMS berendezés felépítése, működése	34
IV.4.3. A kísérleti SNMS eredmények kiértékelése, az intenzitás- idő spektrumok átszámítása koncentráció-mélység profilja	37
V. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK.....	40
V.1. Ta alapú diffúziós barrierek termikus stabilitása	40

<i>V.1.1. Si/Ta (10nm)/Cu (25 nm)/W (10 nm) minták vizsgálata</i>	41
<i>V.1.2. Si/ Ta₂O₅ (10 nm)/Cu(25 nm)/W(10 nm) minták termikus stabilitása</i>	43
<i>V.1.3. Si/ Ta₂O₅ (5 nm)-Ta(5 nm)/Cu(25 nm)/W(10 nm) minták degradációja hőkezelés hatására</i>	44
<i>Az V.1. pont eredményeinek összefoglalása</i>	46
V.2.Szemcsehatár diffúzió vizsgálata fém/félvezető rendszerekben	47
.....	47
<i>V.2.1. A Ta szemcsehatár diffúziója a Si/Ta/Cu/W rendszerben</i>	47
<i>Az V.2. eredményeinek összefoglalása</i>	55
V.3. Szemcsehatár diffúzió vizsgálata Si/Co/Ta rendszerben	56
<i>Az V.3. eredményeinek összefoglalása</i>	63
V.4. Diffúzió kontrollálta határfelület-eltolódás és fázisnövekedés vizsgálata	64
.....	64
<i>Az V.4. eredményeinek összefoglalása</i>	76
VI. ÖSSZEFOGLALÁS	77
.....	77
VII. SUMMARY	80
.....	80
VIII. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS	84
.....	84
IX. IRODALOMJEGYZÉK	85
.....	85

I. BEVEZETÉS

A vékonyrétegek, ipari felhasználás szempontjából ígéretes tulajdonságaik miatt, az utóbbi évek intenzíven kutatott szerkezetei. A multirétegek tulajdonképpen egymáson létrehozott vékonyrétegek, akár 100 darab rétegből is állhatnak. A vékonyrétegek vastagsága az 1-2 atomsortól akár száz nanométerig is terjedhet (1. ábra).



1. ábra Si/10nm Ta_xO_y/25nm Cu rétegszerkezet transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele

Vékonyrétegek számos helyen előfordulnak közvetlen környezetünkben is. Alkalmazásuk az iparban a leggyakoribb, mint például az ablakok hő- és fényvédő, valamint a szerszámok korrózió elleni bevonata (Ni, Cr). Szerepük a félvezető-alapú elektronikai eszközök körében is rendkívül fontos. A vékonyrétegek mellett a multirétegek felhasználása is igen széles körű a speciális mágneses, elektromos vagy éppen optikai tulajdonságaik miatt. Felhasználhatók például röntgensugarak vagy neutron nyalábok irányítására, azon felül különböző érzékelők készítésére.

A vékonyrétegek alkalmazása kezdetben optikai célokra történt, mely az 1910-es évek elejére datálható. Pohl és Pringsheim jól ismert cikke tanúskodik erről a tényről [1]; tükröket állítottak elő ezüst és arany nagyvákuumban történő párologtatásával. Az ezt követő időszakban a legtöbb fémet kipróbálták párologtatás szempontjából, így például a Cr-ot, Ni-t, Pt-t, Rh-t, Pd-ot és Sn-t is, ugyanakkor az iparban, nagy mennyiségben felhasználhatónak csak a Rh-t, Ag-t és Al-ot találták. Az úgynevezett ródium-tükröket 1936-ban fejlesztették ki. Ezzel megindult a vékonyrétegek iparbeli, tömeges felhasználása. Ezeket a tükröket Rollei és Voigtlaender kamerákban használták a fény irányának megfordítására.

A vékonyréteg-szerkezetek alkalmazása a félvezető technikákban is jól ismert, leggyakoribb az integrált áramköröknél.

Ezeknek a funkcionális okokból kialakított réteges szerkezeteknek nagyon fontos a termikus stabilitása, mert lényegében ez határozza meg az eszköz élettartamát. A szerkezetek termikus okokból történő leromlása diffúziós (térfogati, szemcsehatár diffúziós) folyamatok következménye.

Az utóbbi időben a kutatások során nagy hangsúlyt fektettek arra, hogy az alumínium helyett más kontaktanyagot találjanak félvezető eszközökben történő felhasználásra, az alumínium magas ellenállása és az elektromigráció kiküszöbölése végett [2, 3]. Ilyen anyag a réz, a kobalt és a nikkel, valamint ezek szilicidjei. [4-16] Számos probléma merült fel azonban e fémek alkalmazásával kapcsolatban, tudniillik könnyen korrodálódnak, és már alacsony hőmérsékleten is keverednek, valamint fázist alakítanak ki a szilíciummal.

Az irodalom több helyen beszámol a réz gyors diffúziójáról a szilíciumba és fordítva. Az 1980-as évektől kezdve kezdték el alkalmazni kontaktanyagokként a különböző fém-szilicideket (Fém₂-szilicid, Fém-Szilicid, Fém-Szilicid₂). Ennek oka az, hogy a vezetőképességük jó, termikus tekintetben stabilak. [5-10]

Tekintettel arra, hogy fontos a rendszerek termikus stabilitásának a kiterjesztése, megbízható diffúziós zárórétegek alkalmazása szükséges. [17-19] Az ilyen eszközökben a diffúziós és fázisnövekedési effektusok feltárása is elengedhetetlen.

II. CÉLKITŰZÉS

Doktori munkám során a fő motiváció, az iparban nagy mennyiségben alkalmazott félvezető/fém rétegek tulajdonságainak a vizsgálata volt.

Doktori dolgozatomban célul tűztem ki, hogy bemutassam a fém/félvezető, fém/fém-oxid/félvezető, félvezető/fém-szilicid rendszerekbeli diffúziós és egyéb diffúzióhoz kapcsolódó jelenségeket, valamint diffúziós zárórétegek termikus stabilitásának a vizsgálatát végezzem másodlagos neutrális részecske tömeg-spektrométerrel (továbbiakban SNMS). Céлом volt diffúziós együtthatók, valamint azok aktiválási energiájának a meghatározása, illetve fázis-növekedési jelenségek elemzése. A minták magnetronos porlasztással készültek, majd azok argon gázbeli, illetve vákuumbeli hőkezelése után SNMS berendezéssel tártuk fel a rendszerekben bekövetkezett változásokat. Egyes mintákat a szerkezet-átalakulásuk további analízise érdekében transzmissziós elektronmikroszkópos- és röntgen-diffrakciós vizsgálatoknak valamint, négyponos-ellenállásmérésnek is alávettünk.

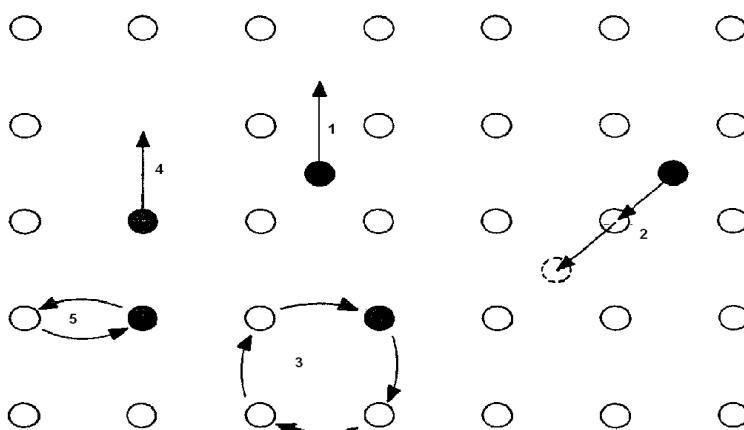
III. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ

III.1. Diffúzió szilárdtestekben [20-23]

Az atomok lehetséges mozgási mechanizmusainak ismertetése után, áttekintést adok az atomok ugrási frekvenciáiról, a diffúziós együtthatóról, valamint a keveredést leíró Fick egyenletekről, azok lehetséges megoldásairól, és a szemcsehatár diffúzióról.

a) A diffúzió atomi mechanizmusai

Egy kristályos szilárdtestben az egyes rácshelyek periodikus struktúrát alkotnak. Ezek a helyek az atomokra nézve a legkisebb potenciális energiájú pozíciók. Az atomok egyik helyről a másikra ugrással tudnak átmenni bizonyos feltételek teljesülése esetén. Az atom és a kristály fajtájától és természetétől függően különböző ugrási mechanizmusok lehetségesek, melyeket a 2. ábra szemléltet



2. ábra Az Ugrási mechanizmusok vázlatja

1. Direkt intersztíciális mechanizmus:

Ha az atomok a kristályban rácsközi pozícióban (intersztíciálisan) helyezkednek el, az atom át tud ugrani egy másik intersztíciális (nem rácspontbeli) helyre. Ez a mechanizmus tipikusan a mátrixbeli atomokhoz képest kisméretű atomokra jellemző (pl.: vas mátrixban nitrogén).

2. Indirekt intersztíciális mechanizmus:

Ez a mozgási mechanizmus a fent említett atommozgási folyamatnak egy másik fajtája. A rácsközi helyen lévő atom helyet cserél a mellette lévő rácspontbeli atommal és arról a helyről ugrik tovább egy másik rácsközi helyre.

3. Gyűrű mechanizmus:

Ez egy direkt helyettesítéses atom kicserélődést jelent a kristály szomszédos rácspontjaiban tartózkodó 2 vagy 4 atomja között.

4. Vakancia mechanizmus:

A rácspontban lévő atom helyet cserél a mellette lévő üres rácshelyekkel (vakanciával).

5. Kicserélődés

Egy atom a szomszédjában lévő atommal helyet cserél.

A szilárdtestekbeli diffúzió során meg kell különböztetni a térfogatban (egy kristály vagy amorf szerkezet) illetve a különböző diffúziós rövidzárakon keresztül zajló atommozgási folyamatokat. A filmelőállítási technikák

eredményeképpen több diffúziós rövidzár kerülhet a rendszerbe. Ilyenek például a diszlokációk, az egyenetlen felület, valamint a szemcsehatárok a polikristályos anyagban. Ezeken a diffúziós rövidzárakon keresztül az anyagtranszport több nagyságrenddel gyorsabb lehet, mint a szemcsék belsejében. A különböző diffúziós folyamatok közül a leggyorsabb a felületi diffúzió, de a szemcsehatár diffúzió is 4-8 nagyságrenddel gyorsabb anyagáramlást jelenthet, mint a térfogati diffúzió. A vékonyréteg technikákban alkalmazott filmek nagy része polikristályos struktúrájú, ezért az atomtranszport nagyrészt a szemcsehatárok mentén zajlik.

b) Ugrási frekvenciák

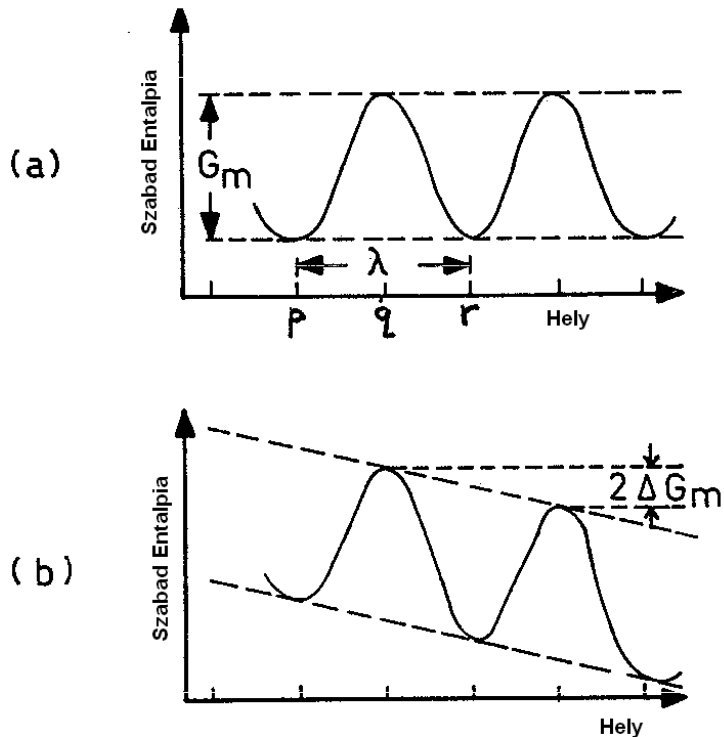
Az atomok a kristályban a legkisebb potenciális energiájú helyet próbálják elfoglalni. A **3.a ábrán** (pl.) ezek a pozíciók p és r. Az atomok a termikus energia következtében vibrációs mozgást végeznek p és r környezetében f frekvenciával. Ha egy atom p pontból r-be jut, melyek közti távolság λ , akkor le kell küzdenie egy G_m nagyságú potenciális szabadentalpia gátat. Egy ugrás valószínűsége a Boltzmann statisztika szerint $\exp(-G_m/kT)$ -vel arányos, ahol k a Boltzmann konstans, T az abszolút hőmérséklet. Ennek megfelelően az ugrási frekvencia:

$$P_o = f \exp(-G_m/kT). \quad (1)$$

Ha nincs további hajtóerő, akkor az ugrás teljesen véletlenszerű, és valószínűsége jobbra és balra megegyezik (véletlen bolyongás). Meg kell különböztetni ezt a véletlenszerű bolyongást azoktól az atommozgási folyamatoktól, melyek külső hajtóerő hatására következnek be, mint például a kémiai potenciál (μ) vagy az elektromos potenciál (φ) gradiense. Ezekben az esetekben az egyes hajtóerők a megfelelő intenzív mennyiségek negatív gradiensével arányosak:

$$F \sim -\text{grad}(\mu) \quad (2)$$

$$F \sim -\text{grad}(\varphi) \quad (3)$$



3.ábra A Gibbs-entalpia a hely függvényében a) külső erő nélkül, b) külső potenciál gradiens jelenlétében

A 3.b. ábrán látható, hogy az F külső hajtóerő az atomok jobbra ugrását segíti. Külső erő nélkül (3.a. ábra) az ugrási gát G_m és az ugrási frekvencia jobbra illetve balra ugyanakkora. A külső erő hatása alatt lévő kristályban a tér irányába történő potenciális energia gát lecsökken. A csökkenés nagysága:

$$\Delta G_m = \frac{1}{2} \lambda F. \quad (4)$$

Ennek eredményeképpen az ugrási frekvencia p-ről r-re:

$$P_{pr} = f \exp((-G_m + \Delta G_m)/kT) = P_o \exp(\Delta G_m/kT) \quad (5)$$

A gyakorlatban, a legtöbb esetben $\Delta G_m \ll kT$, ezért $\exp(\Delta G_m/kT) \approx 1 + \Delta G_m/kT$ és

$$P_{pr} = P_o (1 + \Delta G_m/kT). \quad (6)$$

Ha az atom az ellenkező irányba „szeretne” ugrani a gát nagysága $(G_m + \Delta G_m)$ -mel egyenlő, így:

$$P_{rp} = P_o (1 - \Delta G_m/kT) \quad (7)$$

Ezek tudatában, első rendű közelítésben a hajtóerő okozta eredő ugrási frekvencia a tér irányában:

$$P_{net} = P_{pr} - P_{rp} = P_o (2\Delta G_m/kT), \quad (8)$$

és a (6), (7) egyenleteket felhasználva:

$$P_{net} = P_o F \lambda / kT. \quad (9)$$

Az atomok nettó sebessége (drift sebessége) $v = \lambda P_{net}$. Ha a sebességet megszorozzuk az egységnyi térfogatra jutó atomok számával (c), megkapjuk a J atomi áramsűrűséget („driftáram”), ami az egységnyi felületen, egységnyi idő alatt átáramlott atomok számával egyezik meg.

$$J = P_o F \lambda^2 c / kT = cMF \quad (10)$$

Ez a Nernst-Einstein egyenlet ($cv=cMF$), ahol $M=P_0\lambda^2$ a mozgékonyág. Megmutatható, hogy a $P_0\lambda^2$ szorzat m^2/s dimenziójú és arányos a bolyongási diffúziós együtthatóval (lásd a következő fejezetet).

c) A diffúziós együttható

A diffúziós együtthatót (D) a következő egyenlet definiálja:

$$J = -D \text{ grad } c . \quad (11)$$

Ezt az egyenletet Fick I. törvényének nevezzük, amelyben J az áramló atomok sűrűsége $\text{grad } c$ pedig a koncentráció gradiens. A negatív előjel azt mutatja, hogy az atomok a magasabb koncentrációjú helytől az alacsonyabb koncentrációjú hely felé áramlanak. Általános esetben D tenzor, mivel erősen függhet a kristálybeli irányoktól, köbös rendszerben D irányfüggetlen; általában egy dimenzióban szokták felírni:

$$J = J_z = -D (\partial c / \partial z) . \quad (12)$$

d) A diffúziós együttható hőmérsékletfüggése

A véletlen bolyongásban a migrációhoz tartozó Gibbs-féle szabadentalpia (G_m) felírható a migrációs-entalpia (H_m) és entrópia (S_m) segítségével:

$$G_m = H_m - TS_m . \quad (13)$$

Az (1) és (13) egyenletek felhasználásával interszticiális diffúzióra illetve vakanciák diffúziójára a következő egyenlet írható, ($D=g P_0\lambda^2$, a g geometriai faktor):

$$D = g \lambda^2 f \exp(S_m/k) \exp(-H_m/kT) \quad (14)$$

Vakancia mechanizmusú atomi diffúzióra a fluxus kiszámításához a (14) egyenletet meg kell szorozni a vakanciák koncentrációjával (annak valószínűségével, hogy vakancia kerül az atom szomszédságába, valamint egy újabb geometriai faktorról: $(1/z)$ -vel, ahol z a szomszédok száma. Szilárdtestben a vakanciák száma termikus egyensúlyban:

$$n_v = N \exp(-G_f/kT), \quad (15)$$

ahol N az összes atomi hely a kristályban, H_f a hibaképződéshez tartozó Gibbs-féle entalpia. Így a hibaképződéshez tartozó Gibbs-féle szabadentalpia: $G_f = H_f - TS_f$.

Ezeket az egyenleteket összevetve D -re a következő összefüggés adódik (amiben g' geometriai faktor):

$$D = g' \lambda^2 f \exp((S_m+S_f)/kT) \exp(-(H_m+H_f)/kT) \quad (16)$$

Ezek után D -re a következő alakú, általában használt egyenletet kapjuk:

$$D = D_0 \exp(-G/kT) \quad (17)$$

a D_0 az úgynevezett pre-exponenciális faktor, G a diffúzió aktiválási szabad entalpiája.

e) **A kontinuitási egyenlet („Fick II. törvénye”)**

Az anyagmegmaradást a szokásos

$$-\text{div}J = \partial c / \partial t \quad (18)$$

egyenlet írja le (ha nincsenek források és nyelők).

A (11) Fick I., és a (18) kontinuitási egyenletek kombinációjából kapható Fick II. törvénye, vagy más néven a diffúziós egyenlet:

$$\partial c / \partial t = \text{div} (D \text{ grad } c). \quad (19)$$

Ha D nem függ c -től, például ha nyomjelzőatom (trészer) diffúziójáról van szó:

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial z^2. \quad (20)$$

Ha D koncentrációfüggő, akkor a (19) egyenlet nem lineáris parciális differenciálegyenlet lesz.

f) **A diffúziós egyenlet megoldása egyszerű geometriák esetén**

1. **Pillanatforrás - megoldás**

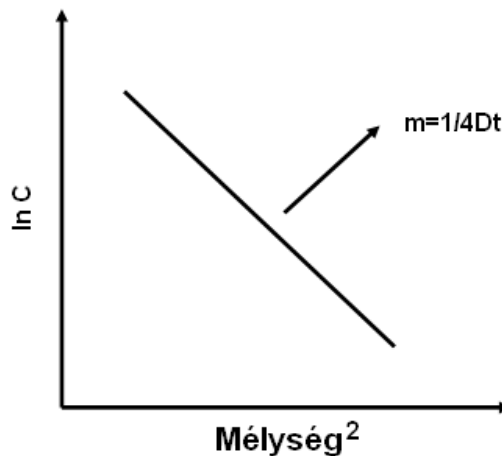
A Fick II. egyenlet abban az esetben oldható meg, ha ismerjük a kezdeti- és határfeltételeket. Ha egy anyag öndiffúzióját akarjuk meghatározni (legegyszerűbben radioaktív nyomjelzőes (trészer) diffúziós vizsgálatokkal lehetséges), akkor először is egy egykristály hordozóra (tisztán térfogati diffúzióról beszéljünk) ugyanabból az anyagból néhány nanométeres réteget vigyünk rá, ami diffúziós forrásként fog szolgálni. $t=0$

időpillanatban, $z=0$ helyen rögzítjük M értékét (egységnyi területen lévő atomok száma). A kezdeti időpillanatban tehát az atomok koncentrációja a hordozórétegben zérus, így a koncentrációk $c(0,0) = M$ és $c(z,0)=0$ alakokban írhatók.

A minta T hőmérsékleten t ideig történő hőkezelése után megmérjük a diffundáló atomok koncentrációját ($c(z,t)$) a hordozóban a felülettől mért távolság függvényében. Így kapjuk a következő egyenletet:

$$c(z,t) = (M/(\pi Dt)^{1/2}) \exp(-z^2/4Dt). \quad (21)$$

A fenti kezdeti- és határfeltételek mellett a (21) egyenlet kielégíti Fick II törvényét. Ábrázolva a koncentráció logaritmusát a mélység négyzetének a függvényében (4. ábra), a (21) egyenlet megoldása egy egyenes, melynek meredekségéből a diffúziós együttható kifejezhető.

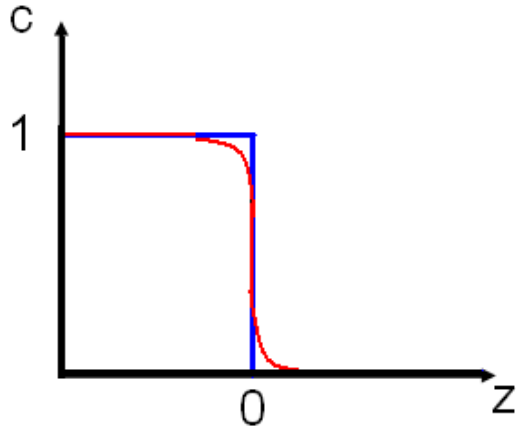


4. ábra Sematikus ábrázolás a (21) egyenlethez

2. A hibafüggvény - megoldás

Vannak olyan esetek, amikor a Gauss függvénnyel történő illesztés nem alkalmazható. Például ez áll fenn az 5. ábrán mutatott esetben. Két véges

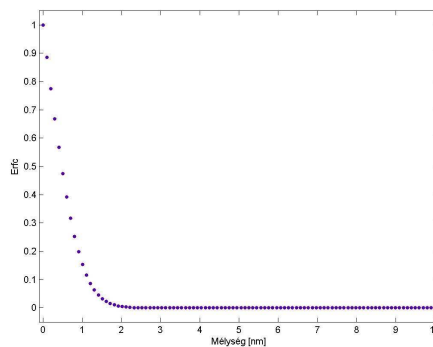
(pl.: tiszta A és B) test kontaktusakor fellépő **kölcsönös diffúzióban**. Ilyenkor a megoldást egy hibafüggvény írja le a (22) egyenlet szerint (6. ábra).



5.ábra A Ta koncentráció-mélység diagramja

$$c(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (22)$$

Ekkor a koncentráció profil (22) egyenlettel történő illesztésével a diffúziós profil „modellezhető” és a függvény argumentumából a diffúziós együttható meghatározható (6. ábra). [20-23]



6. ábra Erfc(mélység), mélység függvényében

g) Szemcsehatár diffúzió

Mint már korábban említettem, a mikroelektronikában használt fémes vékonyréteg filmek általában polikristályos szerkezetűek. A kristályszemcséket elválasztó határok mentén az áramló atomok gyorsan tudnak haladni. Ez azért történhet meg, mert a szemcsékben végbemenő mozgás aktiválási energiája nagyobb, mint a határok menti atomtranszporté.

Emiatt nem túl magas hőmérsékleten poli- vagy nanokristályos anyagokban a diffúziós folyamatok szinte teljes egészében a szemcsehatárokon keresztül zajlanak. A szemcsehatárt a δ szélessége és a D_{szh} szemcsehatár diffúziós együttható egyértelműen jellemzik: a $D_{szh} \gg D_v$ és $\delta \sim 0,5$ nm.

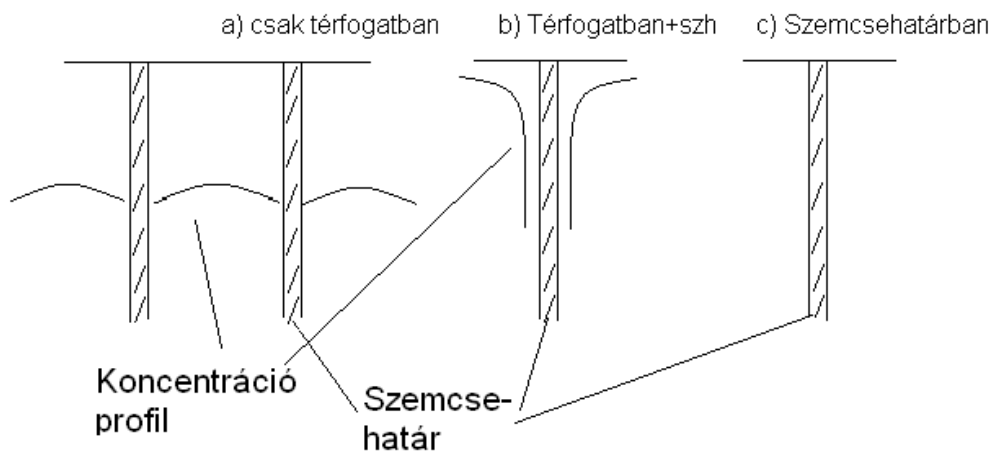
Harrison [24] felosztása szerint a diffúziós kinetikákat – attól függően, hogy milyen hőmérsékleten vizsgáljuk a rendszereket – három csoportba osztjuk annak megfelelően, hogy térfogati, effektív (vegyes) vagy szemcsehatár diffúzióról van szó. Ezek az úgynevezett „A”, „B” és „C” kinetikák. A kinetikák megértéséhez segítséget nyújt a **7. ábra**.

„A” kinetikában a diffúziós hőkezelések hosszúak, magas hőmérsékleten történnek, és/vagy a szemcsék az anyagban apró méretűek. Ilyenkor a térfogati behatolás jelentősen nagyobb, mint a szemcseméret ($\sqrt{(D_v t)} \gg d$), és ezért egy csaknem homogén behatolási profilt kapunk. Az anyagtranszportot egy effektív diffúziós együtthatóval jellemezhetjük, amelyben a térfogati és szemcsehatár diffúziós együtthatók súlyozott átlaga szerepel.

A „B” kinetikában az anyag térfogati diffúzióval a felületről és a szemcsehatárokból bejut a szemcsékbe, de a térfogati diffúziós úthossz rövid a szemcsehatár diffúziós úthosszhoz képest, így nem alakul ki az egységes

diffúziós front, mint az „A” kinetika esetében. A hagyományos szemcsehatár diffúziós mérések során igen gyakori a „B” kinetika.

Amennyiben a térfogati behatolás jóval kisebb, mint a szemcsehatárok szélessége, akkor az anyagtranszport gyakorlatilag csak a szemcsehatárokon keresztül zajlik. $\sqrt{(D_v t)} \ll \delta/20$. Ekkor diffúziós szempontból az anyag ismét homogénközegként viselkedik, mint az „A” kinetika esetében, de itt a diffúziót csak a szemcsehatár diffúziós együttható jellemzi. Ekkor „C” kinetikáról beszélünk.



7. ábra A szemcsehatárok az A, B és C kinetika rezsimeknek megfelelően

h) A Térfogati és szemcsehatár diffúzió összehasonlítása

A következő nagyságrendi becslésen keresztül látható a különbség az Ag^* nyomjelző Ag kristálybeli, és szemcsehatármenti diffúziójának az összehasonlítása.

$$D_k = 0,67 \times e^{-1,95eV/kT} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (térfogati diffúzió)} \quad (23)$$

$$D_{szh} = 2,6 \times 10^{-2} e^{-0,8eV/kT} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (szemcsehatár diffúzió)} \quad (24)$$

200 °C-on

$$D_k \approx 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{sz} \approx 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ha a hőkezelési idő kb. 10^5 másodperc (≈ 1 nap), megbecsülhetjük a diffúziós úthosszakat ($\sqrt{(Dt)}$):

$$x_k = \sqrt{(D_k t)} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$x_{szh} = \sqrt{(D_{sz} t)} = 10^{-3} \text{ cm}$$

Látható, hogy most $x_{szh} \approx \delta$, azaz lényegében C kinetikában vagyunk és a térfogati diffúzió elhanyagolható. [20-23]

III.2. Diffúziós profilok illesztése különböző módszerekkel

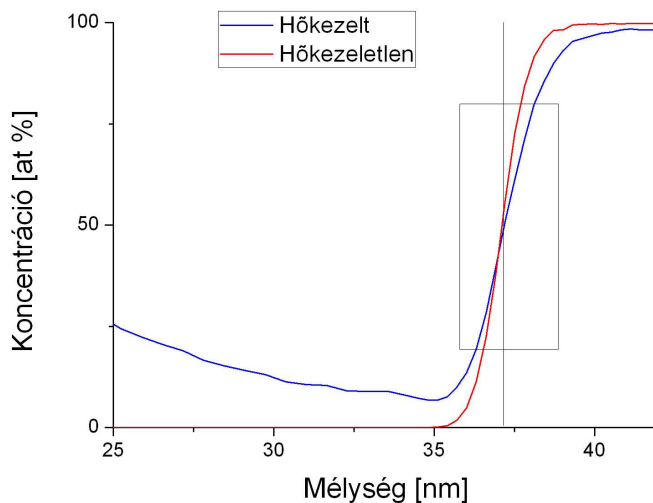
III.2.1. A centrál-gradiens módszer

Az elektronspektroszkópiás vagy tömegspektrometriás technikákkal mért koncentráció profilok meredekségéből kölcsönös, effektív-diffúziós együtthatót kaphatunk meg a kezdeti határfelület közelében. Ha a diffúziós együttható nem koncentrációfüggő, továbbá a profilnak véges kiterjedése van a határfelületen, ez a módszer teljes körűen alkalmazható. Mivel a hőkezeletlen minta koncentráció profilja a határfelületek egyenlőtlensége és

az SNMS berendezés átviteli függvénye miatt nem éles, hanem enyhén elmosódott, ezért olyan módszereket kell alkalmazni, melyek ezt figyelembe tudják venni. A hőkezeletlen minta koncentráció profiljának a meredekségét, a diffúziós együttható kiszámításakor a hőkezelt minta profiljának a meredekségéből le kell vonni. A koncentráció profilokat a **8. ábra** mutatja be. A határfelület közelében a diffúziós együttható a következő egyenlettel adható meg:

$$\tilde{D} = \frac{1}{4\pi G_o^2 t} \left[\left(\frac{G_0}{G_t} \right)^2 - 1 \right], \quad (25)$$

ahol, G_0 a hőkezeletlen, G_t a hőkezelt minta koncentráció-gradiense a határfelületnél, t pedig a hőkezelés ideje [5, 6, 25].



8. ábra A Si/Ta/Cu/W minta Ta koncentráció-profiljának részlete, a téglalapon belüli résznél végezhető el az illesztés

III. 2.2. Diffúziós együtthatók számítása "átbukkanási kísérletből"

Egy réteg egyik határfelületén jelenlévő anyagnak a réteg másik határfelületén történő megjelenését követő mérést átbukkanási kísérletnek nevezzük [5, 26]. A diffundáló atomok megjelenésének az első detektálása lehetőséget ad szemcsehatár diffúziós együttható meghatározására.

$$D \approx \frac{h^2}{4t}, \quad (26)$$

ahol h a rétegvastagság, t pedig a hőkezelési idő.

III. 3. Diffúziós barrierék

Manapság a mikroelektronikában a legfontosabb célok egyike, hogy megfelelő diffúziós zárórteget találjunk a fém és félvezető rétegek közé, hogy így csökkentsük le vagy küszöböljük ki teljesen a kölcsönhatásokat a különböző kontaktrétegek között. Erre a feladatra a legalkalmasabbak a magas olvadáspontú fémek (Ta, Ti, Mg, W), valamint ezek oxidjai, nitritjei, karbidjai. Elektromos tulajdonságaik jók, termikus stabilitásuk nagy, valamint kiváló az adhéziójuk a SiO₂-hoz. A mikroelektronikában alkalmazott MOS, CMOS félvezető alapú vékonyréteg rendszerekben nem elhanyagolható probléma a fém diffúziója a félvezető-rétegbe, valamint a félvezető-réteg diffúziója a fém-rétegbe. A szilíciumról köztudott, hogy könnyen képez fém-szilicideket. Ezért fontos a megfelelő diffúziós barrier. A jó diffúziós zárórteget legfontosabb tulajdonságai a következők: nem lép reakcióba sem a fém, sem a félvezető réteggel; megakadályozza a fém

behatolását a szilíciumba és fordítva. A polikristályos filmeknek az a hátránya, hogy bennük a diffúzió a szemcsehatárok mentén gyors. Az amorf vagy közel amorf rendszerek megoldják ezt a problémát. Az ideális diffúziós barrier az elektronokra teljesen „átlátszó” az atomokra teljesen „átlátszatlan” és inert [27-31]. Mivel tökéletes diffúziós barrier a gyakorlatban nem létezik, ezért kompromisszumokra van szükség. Például csekély keveredés és reakció a szomszédos rétegekkel megengedett [32].

A diffúziós zárórétegek kutatása és alkalmazása az 1960-as évekig nyúlik vissza. Diffúziós barriert először Nelson alkalmazott 1969-ben, szilícium és alumínium közé TiN réteget párologtatott. [33] Az iparban a leggyakrabban használt diffúziós zárórétegek az alumínium-oxid valamint a tantál-nitrid rétegek. [34-49] Ezért a munkám során egy eddig nem eléggé vizsgált tantál-pentoxid réteg tulajdonságait tanulmányoztam.

IV. MINTAKÉSZÍTÉS, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK [50-52]

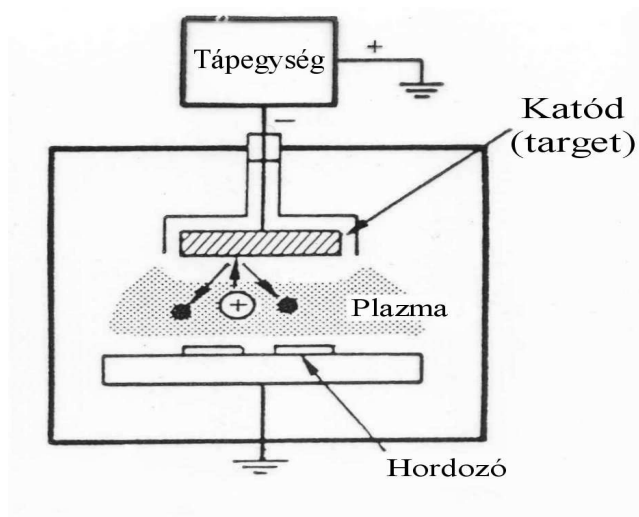
IV. 1. Vékonyréteg-készítési technikák

A vékonyréteg előállítási módszerek két részre oszthatók. Az egyik csoportba a kémiai, a másikba pedig a fizikai vékonyréteg-készítési eljárások tartoznak. Mindkét módszer lényege, hogy a vékonyréteg anyagát folyadék-, gőz vagy gázfázisba viszik.

A kémiai módszereknél a vékonyréteg anyagát savban, lúgban feloldják és ezeknek a gőzébe merítik a bevonandó felületet, a rendszerrel energiát közölnek (melegítés, fényel történő megvilágítás stb.), aminek hatására különböző kémiai reakciók játszódnak le, és a réteg kialakul. A fizikai rétegnövesztési eljárások esetén az energiaközlés módja alapján melegítés esetén párologtatásról, ionbombázás esetén porlasztásról beszélünk. A párologtatás megvalósulhat direkt vagy indirekt fűtéssel, elektronbombázással vagy lézerrel történő melegítéssel (abláció).

IV. 1.1. Porlasztás

A porlasztásnál az ionbombázáshoz szükséges ionokat leggyakrabban gázkisüléssel létrehozott plazmából nyerik (9. ábra).



9.ábra A dióda típusú porlasztó elvi vázlatja

A bombázás során az atom-ion kölcsönhatásokat befolyásoló legfontosabb tényezők a bombázó ion tulajdonságai (energiája, tömege, töltése, rendszáma), továbbá a bombázott atomok természete. A bombázó ion energiájától függően alacsony energiáknál (1-10 eV) a kondenzáció, közepes energiák (100-500 eV) esetén a porlódás, nagy energiáknál (keV) az implantáció a meghatározó folyamat. A porlasztás folyamatában a becsapódó ion a target anyag legfelső néhány atomrétegében több ütközést szenved el. Az ütközésekben az ion energiája általában több atomra oszlik el. Ez az energia a későbbiek folyamán egy, a felületen elhelyezkedő atomra összpontosul, amely kilép, porlódik.

A porlasztás hatékonyságát meghatározó mennyiség a porlasztási hozam, ami egy bombázó ion által kiszabadított atomok és molekulák számával adható meg. Bombázó ionoknak a leghatékonyabbak a zárt elektronhéjjal rendelkező atomok, a nemesgázok (He, Ne, Ar, Kr, Xe), ugyanis a Coulomb-kölcsönhatás csökkenése miatt az energiaátadás itt sokkal hatékonyabb. A bombázott anyag rendszáma is nagyban befolyásolja

az energiaátadás hatékonyságát. Legjobb porlódást a jó vezetőképességű, zárt elektron héjszerkezetű fémek mutatnak (Cu, Ag). Gyengébben porlódhatnak a félvezetők és a magas olvadáspontú, fémek (W, Ta). Szigetelők porlasztásakor különböző problémák merülnek fel, melyekről később fogok említést tenni.

a) Egyenáramú porlasztás

Az egyenáramú porlasztás az úgynevezett DC porlasztás a legalapvetőbb porlasztási technika. Míg a módszer lehetőséget teremt vezető, illetve félvezető rétegek előállítására, addig szigetelőanyagok porlasztására az ilyen típusú eszközök korlátozottan alkalmasak.

Ezeknél a berendezéseknél a gyakorlatban a porlasztandó anyagot (target) vízzel hűtött, egyik oldalán földelt árnyékolóval ellátott lapra rögzítjük, amelyet egy vákuumkamrában helyezünk el. Ehhez a laphoz csatlakoztatjuk a körülbelül 1 keV egyenfeszültségű tápegység negatív pólusát. A pozitív pólus a földhöz kapcsolódik. A vákuumkamrát a porlasztás előtt legalább 10^{-5} mbar nyomásra leszívattyúzva, majd nagytisztaságú gázzal, általában Ar-nal, 10^{-2} mbar nyomásra felelesztve hozzuk létre a gázkisülést. A fent leírt dióda típusú porlasztóknál az elfogadható porlasztási hozam eléréséhez 1 mA/cm^2 fölötti ionáramsűrűségre van szükség.

b) RF porlasztás

Szigetelő targetek esetén, a céltárgy felületén pozitív tértöltés alakul ki, ami meggátolja, hogy további ionok érhessek el a felületet, és a porlasztási folyamat leáll. Ez úgy küszöbölhető ki, hogy nem

egyenfeszültséget, hanem váltakozó feszültséget kapcsolunk a target és a hordozó közé. Ilyenkor az ionok eleinte mind a targetet, mind pedig a vákuumkamra belső felületét és a mintatartót is egyaránt bombázzák. A tér frekvenciájának növelésével ~100 kHz felett tömegükből adódó tehetetlenségük miatt az ionok már nem tudják követni a tér irányának változását, számukra a céltárgy felülete mindig negatívabb lesz. A gyakorlatban használt frekvencia 13 MHz, mely a rádiófrekvenciás tartományba esik.

c) Magnetronos porlasztás

Mágnesek alkalmazásával a plazmakeltés a porlasztó-kamrában még hatékonyabbá tehető. A dióda porlasztó-rendszerekben a falaknál történő elektron-rekombinációk miatt elektron-veszteség következik be, ami az elektromos térre merőleges mágneses tér alkalmazásával kiküszöbölhető. A targetek alatt elhelyezett mágnesek így „elektroncsapdákként” szolgálnak, valamint a plazmát koncentráltabban tartják a céltárgyak fölött. A mágnes előnye az is, hogy használatával jóval nagyobb bombázó ionáram érhető el. A merőleges elrendezésű mágnesek mellett léteznek henger alakú, kör alakú, valamint párhuzamos állású mágneseket tartalmazó magnetron források. Ezek a berendezések egyaránt lehetnek DC vagy RF típusúak.

d) Reaktív porlasztás

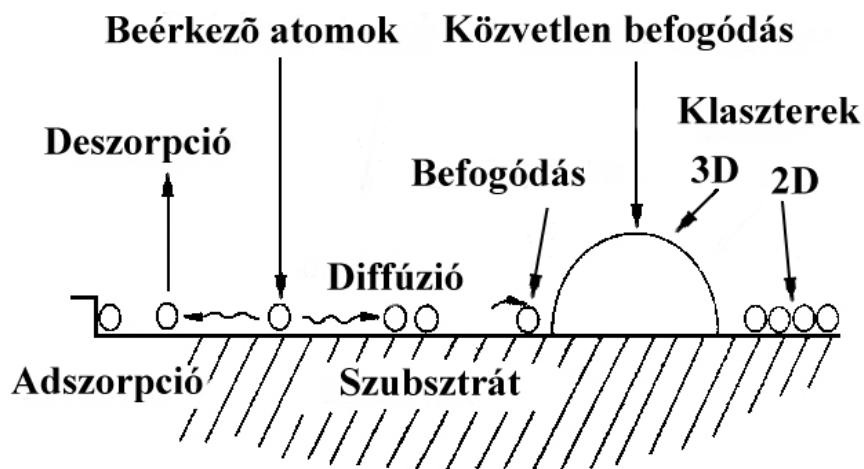
A porlasztás során kémiai reakciókat is létrehozhatunk, ha a porlasztógázba kémiailag aktív gázokat keverünk (O_2 , CO_2 , SO_2 , stb.) A reaktív porlasztás során a hordozóra a vékonyrétegeket vagy tisztán reaktív gázban, vagy nemesgáz és reaktív gázt tartalmazó vegyes plazmában

állítjuk elő. Általában reaktív porlasztással állítják elő a következő rétegeket:

1. Oxidok (oxigén gáz): Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5
2. Nitridek (nitrogén vagy ammónia): TaN, TiN, AlN
3. Karbidok (metán, acetilén, propán): TiC, WC, SiC
4. Szulfidok (H_2S): CdS, CuS, ZnS

IV. 1.2. Vékonyrétegek kialakulása, növekedése

A vékonyrétegek kialakulásnak első lépése az atomoknak a gőzfázisból a hordozó felületén történő kondenzációja. A kondenzálódott atomok a hordozó felületén felületi diffúzióval mozognak. Ezen folyamat során további atomokkal találkozva összekapcsolódnak és két, majd később három dimenzióban is növekedni kezdenek. Ezek az úgynevezett csírák. A további beérkező atomok egy része közvetlenül ezekbe a csírákba is befogódhat, új csírák is létrejöhetnek és a már felületen megkötődött atomok deszorbeálódhatnak is. Ezeknek a csíráknak a kialakulását a 10., a csírák összenövését pedig a 11. ábra szemlélteti.



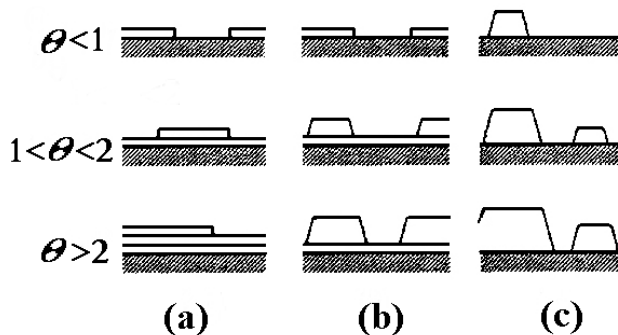
10. ábra Felületi csírák növekedése

A rétegek növekedésének három típusa ismert (11. ábra) [53, 54]

a) rétegről rétegre való növekedés (*Frank-van der Merwe*)

b) vegyes növekedés (monoréteg majd rajta szigetek) (*Stranski-Krastanov*)

c) szigetes növekedés (*Volmer-Weber*) c)



11. ábra Rétegnövekedési effektusok, θ jelöli a kialakult rétegek számát

A csírák és az azokból kialakult szigetek felületi migrációja során történő összekapcsolódását, és ebből a rétegek kialakulását termodinamikai állapotok és folyamatok határozzák meg.

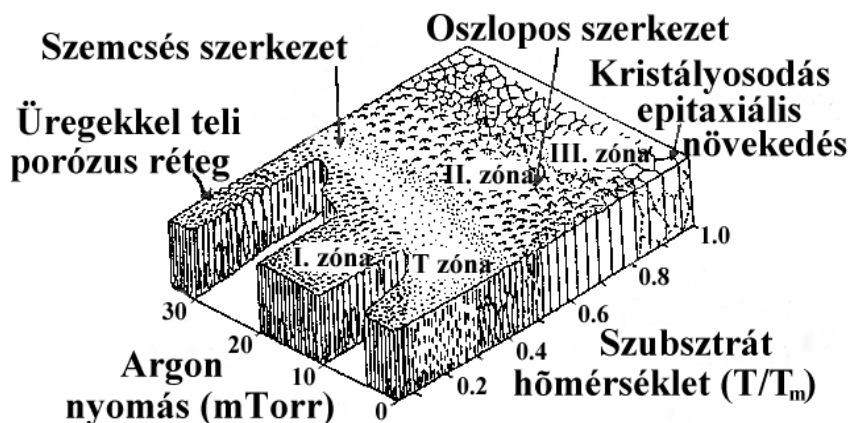
Szigetes növekedés akkor következik be, amikor az atomok és a molekulák erősebben kapcsolódnak egymáshoz (kohézió), mint a felülethez (adhézió). Kicsi mozgási energiájuk miatt pedig a felületen lassabban mozognak, így különálló szigetek jönnek létre, ennek következtében általában amorf vagy polikristályos film alakul ki.

Ha a termodinamikai és energetikai viszonyok olyanok, hogy az előbbi folyamatoknak az inverze következik be, akkor egybefüggő rétegek alakulnak ki a hordozón. Az atomok nagyon gyors felületi migrációval mozognak, és kölcsönhatásuk a szubsztráttal is sokkal erősebb (adhézió), mint egymás közti vonzóerejük (kohézió). A Stranski-Krastanov féle

vegyes növekedés kombinációja az előbb említett két réteg-kialakulási folyamatnak, melynek okai a mai napig sem teljesen ismertek.

A lejátszódó rétegpülési folyamatokat jelentősen befolyásolja a hordozó hőmérséklete és a hordozó felületének milyensége (amorf, egykristály), valamint a felületre érkező atomok energiája (porlasztás esetén az Ar gáz nyomása).

A kialakuló rétegek mikro-szerkezetének a nyomástól és a hordozó hőmérsékletétől való függését Thorton adta meg 1977-ben (Thorton-féle zóna modell), melyet később Meisser és Yehoda finomított tovább [54]. Thorton a szubsztrát hőmérsékletét és az adott anyag olvadáspontjának hányadosát tekintve három zónát vezetett be: 0-0.3 (I. zóna), 0.3-0.5 (II. zóna) és >0.5 (III. zóna). Kísérletei során tapasztalt egy átmeneti részt is (T zóna) az I. és II. között (12. ábra). A modell nagyon jól tükrözi az atomok mobilitásának szerepét állandó nyomáson: alacsony T_{szub} hőmérséklet esetén a kialakuló oszlopos szerkezetben a beérkező fluxus hatására üregek képződnek, igen porózus réteget alakítva ki (I.); ha a hordozó hőmérséklete magasabb, akkor diffúzió útján ezek az üregek kitöltődnek, és sokkal nagyobb sűrűségű réteg keletkezik (II.); a szubsztrát hőmérsékletének további növelésével, egy idő után nanokristályok alakulnak ki, és ez az a tartomány, ahol már epitaxiális növekedés is bekövetkezhet, ehhez viszont szükséges a hordozó megfelelő orientációja is (III.).



12. ábra Rétegek növekedése

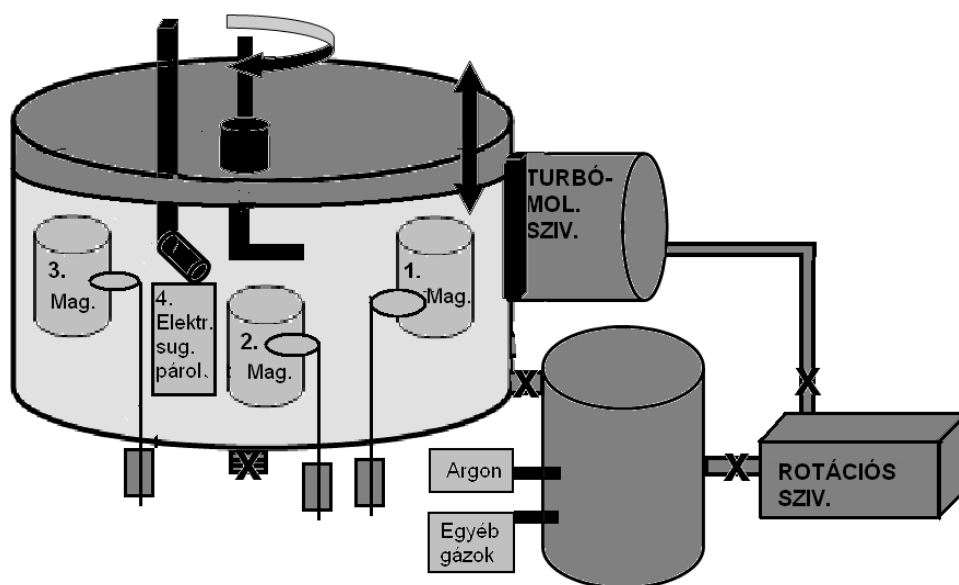
A hordozó hőmérséklete mellett a gázkiszülés létrehozásához szükséges gáz jelenléte is számottevő befolyással van az épülő rétegre. A céltárgy felől a hordozó felé tartó atomok a porlasztáshoz használt gáz semleges atomjaival ütközve eltérülnek, illetve energiát veszítenek. Ezek a kölcsönhatások csökkentik mind a hordozóig eljutó atomok számát, mind a beérkező atomok energiáját, így az ad-atomok felületi mozgékonyágát is (adott hordozó hőmérséklet mellett). A rétegnövekedés szempontjából tehát lényeges paraméter a fentebb említett tényezők mellett a hordozó és a céltárgy távolsága, valamint az Ar gáz nyomása. A túlságosan kis energiájú atomok a hordozó felületét elérve azonnal beépülnek, teret hagyva az üregek képződésnek. A nagy energiával érkező atomok viszont képesek behatolni a növekvő rétegbe, ami multirétegek esetén a réteghatárok elmosódásához vezethet [53].

IV.2. A rétegek készítése egyenáramú magnetronos porlasztással

A **13. ábrán** a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékén tervezett és készített porlasztó-rendszer vázlata látható. Ezzel a berendezéssel különböző fém-, félvezető- és szigetelő filmek, multirétegek és ötvözetek állíthatók elő, valamint a berendezés reaktív porlasztásra is alkalmas. A diffúziós zárórétegek egyik csoportját reaktív porlasztással készítettük. A porlasztóház egy 50 cm átmérőjű, 40 cm magas henger, amelynek a teteje motoros emelő segítségével függőlegesen mozgatható. A kamrában található a három magnetronos porlasztóforrás, valamint egy elektronsugaras-párolgató is. A mintakészítés során a vákuumrendszert legalább 10^{-7} mbar nyomásig leszívtuk, majd 10^{-3} mbar nyomású Ar gázzal feleresztettük.

A magnetronban lévő források target átmérője 5 cm. Mindhárom magnetron manuálisan és számítógép segítségével is mozgatható árnyékoló lemezekkel van ellátva. A magnetronok mellett található a két gázbeeresztő nyílás. Ezek olyan finoman szabályozható gázbeeresztő-szelepeket tartalmaznak, amelyekkel a porlasztáshoz szükséges 10^{-3} , 10^{-2} mbar nyomások előállíthatók. A hordozók, amelyekre a vékonyrétegeket előállítjuk, a magnetronok fölött helyezkednek el. Porlasztáskor a mintákat tartó fűthető-hűthető kart csakúgy, mint az árnyékolókat az egyik magnetronról a másikig manuálisan és számítógép által vezérelve egyaránt mozgathatjuk. A minták és a magnetronok távolsága is változtatható.

A vákuumot egy 500 liter/s szívósebességű turbo-molekuláris szivattyú biztosítja. A végvákuum kisebb, mint 10^{-8} mbar. A vákuum mérésére két darab Pirani elővákuummérő és egy Penning nagyvákuummérő szolgál.



13. ábra a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszéken készített újabb magnetronos porlasztó berendezés

IV.3. A minták hőkezelése

IV.3.1. A minták hőkezelése az argongázos hőkezelőben

A minták legnagyobb részének hőkezelése 1 atm nyomású, nagy tisztaságú (99,999 %) Ar gázzal feltöltött kemencében történt. A hőmérséklet mérésére a mintatartó közelében elhelyezett NiCr-Ni termopár szolgált. A kísérletek során a kemence fűtőáramát szabályozva a kívánt hőmérséklet ~ 5 °C relatív pontossággal volt tartható. A minták oxidációjának a lehető legkisebb mértékre való csökkentése érdekében minden hőkezelés előtt a kemencét $5 \cdot 10^{-3}$ mbar vákuumra szivattyúztuk, és csak néhány perces Ar gázzal történő átöblítés után kezdtük meg a kemence felfűtését.

IV.3.2. A minták hőkezelése a vákuumos hőkezelőben

Az oxidáció elkerülése végett a minták egy részét vákuumban hőkezeltük. Ilyenek például a rezet vagy nikkelt tartalmazó minták, melyek már szobahőmérsékleten is könnyen reagálnak az oxigénnel.

A mintákat egy turbomolekuláris szivattyúval $5 \cdot 10^{-7}$ mbar-ra leszívott vákuumkemencében elektronbombázással fűtöttük a kellő hőmérsékletre, melyet NiCr-Ni termoelemmel mértünk. Az elektron-gyorsító feszültség 2 keV, a katód fűtőáram 20 mA volt.

IV.4. Multirétegek vizsgálata másodlagos neutrális részecske tömegspektrometriával

IV.4.1. Bevezetés

A vékonyrétegek vizsgálati módszerei két csoportra oszthatók. Egyikbe tartoznak a rétegek szerkezetéről információt adó technikák, a másikba pedig a vékonyrétegek anyagi minőségét, illetve kémia állapotát meghatározó, úgynevezett spektroszkópikus módszerek. Az előbb említett technikák az atomok térbeli elhelyezkedésére adnak információt. A szerkezetéről információt adó módszerek közül a legfontosabbak: elektron vagy röntgen diffrakció, és az elektron-ion szórás.

Egy adott rendszer kémiai analízisére is számos vizsgálati módszer alkalmazható. A teljesség igénye nélkül ide értendő az optikai emissziós és abszorpciós spektroszkópia, a röntgen-fluoreszcencia, a röntgen-foto spektroszkópia (XPS), az Auger-elektron spektroszkópia (AES), a Rutherford-féle visszaszórás spektroszkópia (RBS), valamint a tömegspektrometriás módszerek. Az eljárások egy részével (spektroszkópikus

módszerek) az anyagi minőség, és a kémiai állapot meghatározása is lehetséges. Ezekkel a mérési módszerekkel általában ionok és elektronok energiáját vagy ionok tömegét határozzák meg.

A technika fejlődésével ma már léteznek olyan berendezések, melyek egyszerre tudnak in-situ információt adni a vékonyréteg szerkezetéről, és kémiai állapotáról.

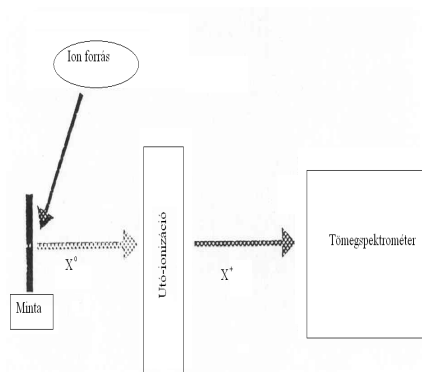
A tömegspektrometriás módszereknél a detektálni kívánt minta anyagát gőz- vagy gázfázisba kell átvinni. Ezt általában ionbombázással (porlasztás) szokták megtenni. A porlasztásos felületfizikai analízis az anyagvizsgálati módszerek nagyon fontos területévé vált. A bombázó részecskék (általában Ar^+) hatására a minta felületéből emittált atomok ~99%-a semleges, ~1%-a töltött. Ez alapján a keltett részecskék detektálásának a szempontjából két technika különböztethető meg. Ha a kiváltott részecskék közül az ionokat direkt módon tömegspektrométerrel detektáljuk, akkor másodlagos ion tömegspektrometriáról (SIMS), ha a keltett atomokat, molekulákat másodlagos ionizáció (14.a,b ábrák) után vizsgáljuk, másodlagos semleges részecske tömegspektrometriáról (SNMS) [55] beszélünk. Mivel a tömegspektrométer (kvadrupól, repülési idő vagy mágneses) direkt módon csak az ionok detektálását teszi lehetővé, ezért szükség van a keltett atomok ionizációjára. Az SNMS-ben az ionkeltés és az ionizáció folyamata különválnak és emiatt a berendezés hitelesítése egyszerű. A másodlagos ionizációt az SNMS berendezéseknél általában elektronbombázással, de vannak olyan berendezések, ahol plazmával valósítják meg. Az általunk használt SNMS berendezésnél az utó-ionizáció rádió-frekvenciás plazmában történik. A plazma szerepe kettős: az ún. szeparált bombázó módban (SBM) ionágyúval keltjük a részecskéket a minta felületéből, és a plazma csak az atomok utó-ionizációjára szolgál. A direkt bombázó módban (DBM)

a plazmából származnak a bombázó ionok, valamint ez az ionizáló forrás is (I. táblázat).

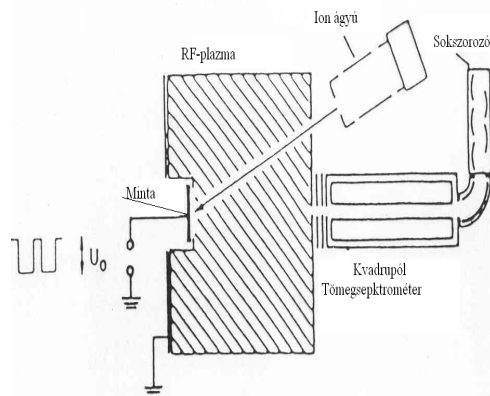
SNMS porlasztás plazmával (DBM)	Spektrum, mélységi profil
SNMS porlasztás ionágyúval (SBM)	Spektrum, mélységi profil, elemtérkép

I. táblázat Az SNMS berendezés általi mérési lehetőségek

A SIMS technikánál a felületet ionágyú által kibocsátott, általában O^+ , Ar^+ vagy Cs^+ ionok bombázzák. Itt a keltett ionok detektálásának hatásfoka erősen függ a környezettől (az O^+ a pozitív ionok hozamát, a Cs^+ a negatív ionok hozamát növeli). Ebben az esetben a kvantitatív analízis jóval nehezebb.



14.a ábra A másodlagos ionizáció elvi vázlata



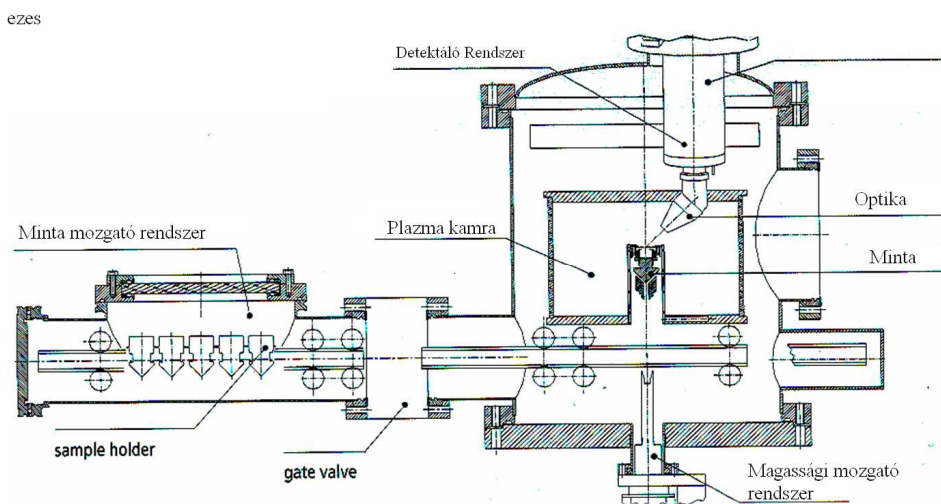
14.b ábra másodlagos ionizáció kísérleti megvalósítása

Az SNMS technika működésének sajátága tehát a porlasztott semleges részecskék utó-ionizációja. Itt szétválnak a porlasztás és az ionkeltés folyamata és ez megkönnyíti a kvantitatív mérések végrehajtását. Az utólagos ionizáció plazma, lézer vagy elektron-nyaláb segítségével is történhet.

IV.4.2. Az INA-X SIMS/SNMS berendezés felépítése, működése

Az INA-X berendezés főbb elemei: a vákuumkamra és vákuumrendszer, Balzers QMG-422 16 mm átmérőjű rudakkal rendelkező kvadrupól tömegspektrométer (0-340 a.t.e. tartomány), fotoelektron sokszorozó, SIMS-hez ionágyú, SNMS-hez 27 MHz RF plazmagenerátor, vezérlőelektronika és PC.

A vákuumkamra felépítése látható a **15. ábrán**. A szerkezethez két száraz rotációs szivattyú (scroll pumpa) és három turbomolekuláris pumpa tartozik. Az analitikai kamra 473 K-ig kifűthető. A mintamozgatás teljesen automatizált, az analizátor tér végvákuuma kisebb, mint $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

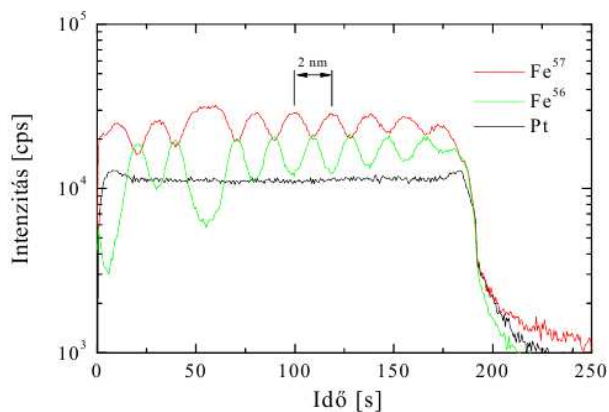


15. ábra Az INA-X berendezés

Az eszköz működéséhez az ECWR (elektron-ciklotron wave rezonance) plazma 27 MHz rádiófrekvenciás gerjesztéssel (induktív csatolt, max. 600 watt), sztatikus mágneses térrel, Helmholtz-tekercek segítségével jön létre. A plazmakamrabeli nyomás $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, az ionenergia 100 eV-2 keV-ig, az analizálható terület átmérője $\sim 0,1$ mm-től 14 mm-ig terjed, az utóbbi a blende átmérőtől függ.

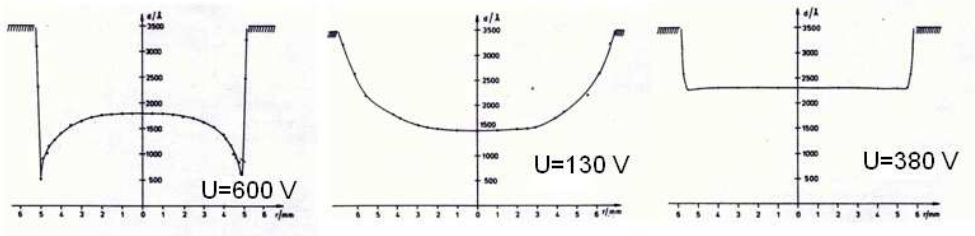
A detektáló rendszer a minta felületéhez képest 45° -os szögben álló ionoptikából, a kvadрупól tömegspektrométerből, és a szekunder elektronsokszorozóból áll, amihez az ionszámláló csatlakozik.

A berendezés legfontosabb paramétere és jellemzője a mélységi feloldás. Megfelelő beállításokkal, azaz alacsony bombázó ion-energiával (~ 100 eV) és homogén-ionnyalábbal (plazma-profil) extrém kis mélységi feloldás érhető el (≈ 2 nm) (16. ábra).



16. ábra 50% ^{56}Fe +50% Pt/50% ^{57}Fe +50% Pt multiréteg SNMS profilja

A mélységi feloldás a mintára kapcsolt feszültséggel, valamint a mintatartó és a földelt blende távolságával javítható. A 17. ábrán láthatók a megfelelő és nem megfelelő feszültség, és optika-blende távolság beállítások miatt várható plazma profilok. [56-58]



17. ábra a porlasztási kráter alakja a feszültség függvényében

A legjobb mélységi feloldás a vizsgált minta vezetőképességétől függően általában ~300 V porlasztási feszültségnél és 2-3 mm minta-blende távolsággal érhető el.

Megfelelő beállításokkal akár ~0.1 ppm mennyiségű anyag is mérhető.

A mélységi feloldást csökkenti az elektronikus jelfeldolgozó rendszer holtideje és a porlasztási mellékeffektusok. A holtidő mikroszekundumtól milliszekundumig változik, ami a mérést nem befolyásolja.

A porlasztás mellékeffektusaiként a következő jelenségek léphetnek fel:

termo-diffúzió: keveredés a melegedés hatására, ami a mintatartó hűtésével csökkenthető;

ballisztikus keveredés: az alacsony bombázó energiák miatt kicsi;

„thermal spike”: ionbombázás hatására kb. 1-10 nm-es átmérőjű nyomon olvadék fázis keletkezik, a gyors keveredést nagyon gyors lehűlés (10^{-11} s) követi, amorf fázis marad vissza. Ezek a jelenségek főleg nagy bombázó energiáknál fordulnak elő ($> 0,5$ keV). Az elvégzett mérések során néhány száz eV energiájú ionokkal bombáztuk a minta felületét. Tehát itt ezek az effektusok domináns eltérést nem okoznak.

IV.4.3. A kísérleti SNMS eredmények kiértékelése, az intenzitás-idő spektrumok átszámítása koncentráció-mélység profilja

A mérések a berendezés I. táblázatban bemutatott direkt bombázási módjában történtek. Az SNMS analízis alatt a plazmakamrában 10^{-3} mbar nyomás volt, a minta analizálása 3 mm átmárójú kör alakú maszkkal történt.

A minta a létrehozott plazma és a rákapcsolt 350 V feszültség hatására porladni kezdett, majd a keltett semleges részecskék az argon plazmában történő ionizáció után a berendezés ionoptikáján keresztül a tömegspektrométerbe kerültek.

Az SNMS intenzitás-idő spektrumai a következő módon számolhatók át relatív koncentráció-mélység profilra (27). Egy X tetszőleges elem $I(X^0)$ SNMS intenzitás jele az alábbi képlettel adható meg porlasztási egyensúly és atomi porlasztás esetén (28):

$$I(X^0) = I_p Y_x \alpha_x \eta_x, \quad (27)$$

$$Y_x(t) = Y_\Sigma c(t) \quad (28)$$

ahol $\alpha_x^0 \cdot \eta_x^0 = D_x^0$ a berendezésre jellemző állandó.

Továbbá: I_p : a bombázó ion áram,

Y_x : az X bombázott anyag parciális porlasztási hozama,

α_x : az X anyag pozitronizációs együtthatója,

η_x : az X geometriai és detektálási faktora.

Mivel α_x^0 csak a plazmaparamétereiktől függ, α_x és η_x együtt egy, a berendezésre jellemző D_x , úgynevezett érzékenységi faktornak vehető. Ez

ismert összetételű mintákból meghatározható, a következő egyenlőség alapján:

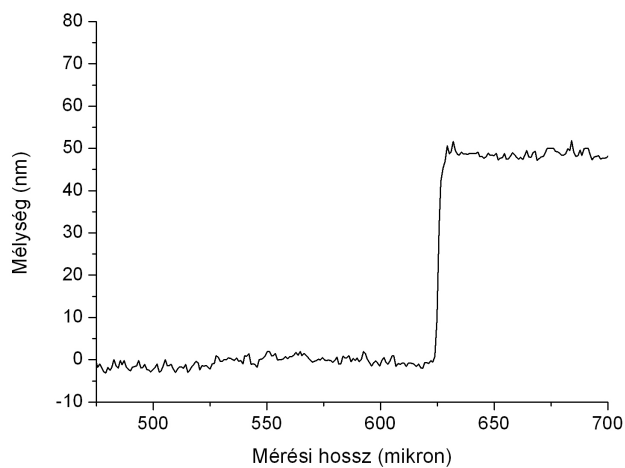
$$C_x = \left[\left(\frac{I_x / D_x}{\sum_i I_i / D_i} \right) \right], \quad (29)$$

és felhasználva az alábbi összefüggést:

$$\sum_x C_x = 1 \quad (\forall t), \quad (30)$$

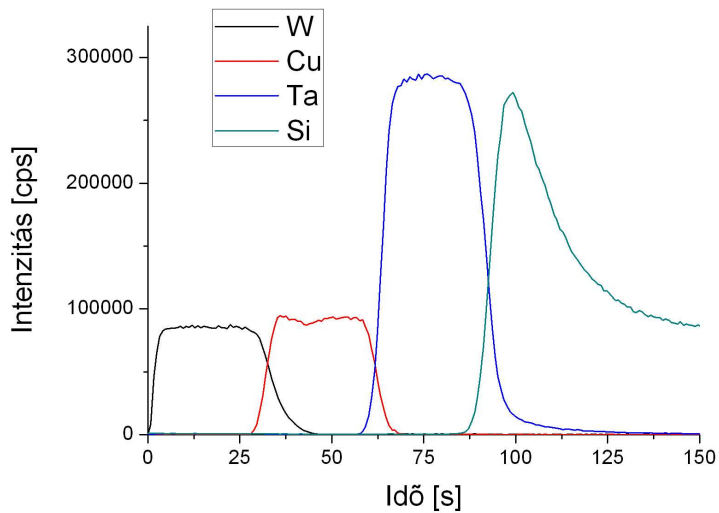
az egyes elemek koncentrációja kiszámítható, ha D_i -k ismertek illetve D_i -k megkaphatók, ha az összetétel ismert. [59].

Az időskála a porlasztott kráter mélységének és az adott elemek SNMS-beli porlasztási sebességének ismeretében mélységre számolható át. A porlasztási krátereket AMBIOS XP-1 típusú profilométerrel vizsgáltuk. A **18. ábra** egy tipikus SNMS porlasztási krátert mutat. A kráter mélyén a berendezés (nanométeres) mélységi feloldása is látható.

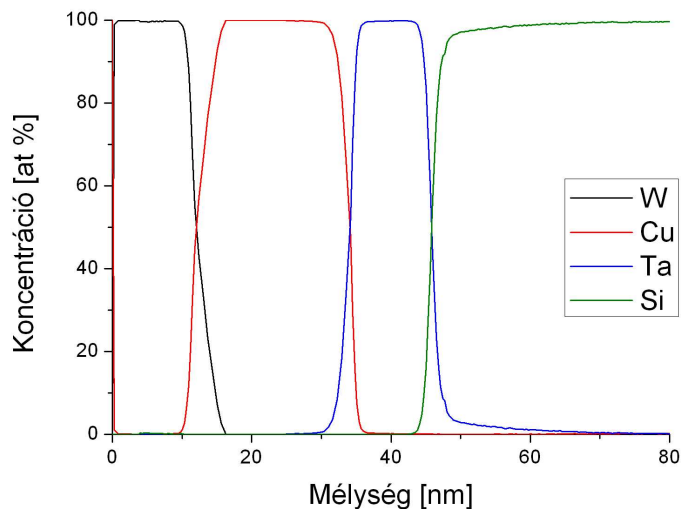


18. ábra Profilométerrel megmért porlasztási kráteralak

A 19., 20. ábrákon láthatók az SNMS berendezés által mért intenzitás-idő, illetve ebből a fentebb említett képletek alapján átszámolt koncentráció-mélység profilok. A 19. ábrán szembevetendő az egyes elemek intenzitásjelbeli eltérése, ami a berendezés különböző elemekre meglévő eltérő érzékenysége miatt van.



19. ábra Hőkezeletlen Si/Ta/Cu/W minta SNMS profilja



20. ábra Hőkezeletlen Si/Ta/Cu/W minta koncentráció - mélység diagramja

V. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

V.1. Ta alapú diffúziós barrierék termikus stabilitása [4]

A fő problémákat a félvezető alapú mikroelektronikai eszközök alkalmazásánál a hőmérséklet, és az idő hatására bekövetkező degradációs (keveredési) effektusok jelentik. A fém-félvezető eszközökben történő diffúziós jelenségek mérséklése miatt alkalmaznak úgynevezett diffúziós zárórétegeket. Ez azt jelenti, hogy a szilícium és a kontaktanyag (Cu, Al, Co, Ni, stb.) közé „beépítenek” egy néhány nanométer vastag egybefüggő magas olvadáspontú fém réteget vagy a fémnek amorf vegyületét.

Ilyen záró rétegek készítése és azok termikus stabilitásának vizsgálata volt az egyik feladatomban.

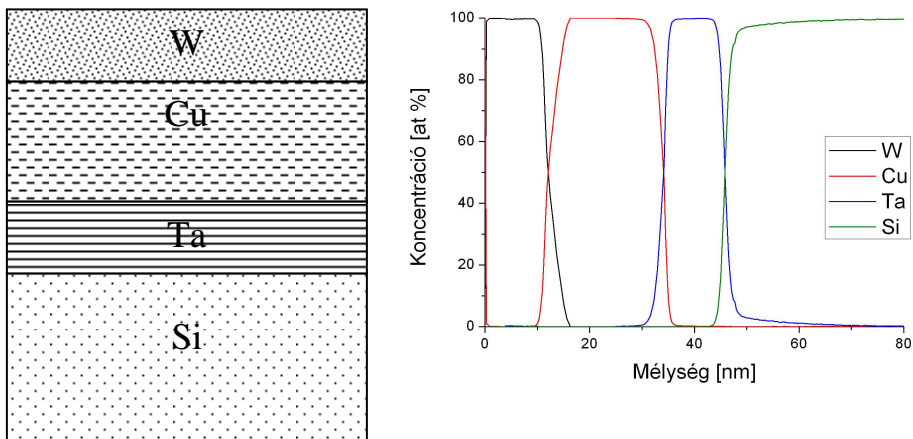
Nagy rendszámú, magas olvadáspontú fémet (tantált) alkalmaztunk a réz és a szilícium közé diffúziós gátként, mivel az irodalomban leírtak szerint a réz már 473 K környékén is képes réz-szilicidet képezni. [17-19] A tantálra és vegyületeire, mint barrier anyagra mások által végzett kísérletei és eredményei a [27-32] hivatkozásokban megtalálhatók. A munka során a degradációs folyamatnak a kezdeti szakaszát vizsgáltuk. A Si/Ta(10nm)/Cu(25nm)/W(10nm), Si/ Ta₂O₅(10nm)/Cu(25nm)/W(10nm) és Si/Ta(5nm) Ta₂O₅(5nm)/Cu(25nm)/W(10nm) minták egyenáramú magnetronos porlasztással készültek. Azokban a rendszerekben, amelyekben tantál-oxid réteg van, a tantál-oxid réteg előállítását tiszta oxigén plazmában történt, majd pedig a kamra újra vákuumba szívása után a réz és a wolfram porlasztását argon plazmában végeztük. A wolframot fedőréteggé alkalmaztuk, hogy megakadályozza a réz felületi oxidációját.

A mintákat 473-1023 K közötti hőmérsékleteken vákuumban hőkezeltük. Az SNMS mérések mellett a minták mikrostruktúráját röntgen-diffrakcióval

(XRD), valamint transzmissziós elektron mikroszkópiával (TEM) is megvizsgáltuk. A tantál és az oxigén arányát a Ta₂O₅ rétegben röntgen-foton spektroszkópiával (XPS) határoztuk meg.

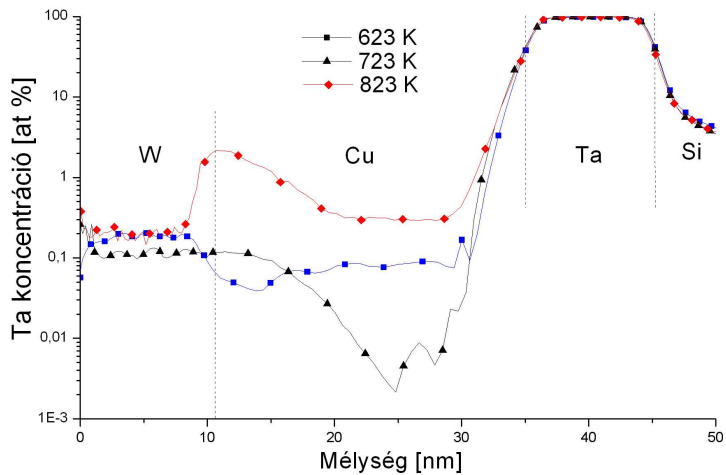
V.1.1. Si/Ta (10nm)/Cu (25 nm)/W (10 nm) minták vizsgálata [4]

Röntgen-diffrakciós mérések alapján megállapítottuk, hogy a hőkezeletlen mintában a Ta kristály fázisa az irodalomban is említett nanokristályos Ta-β fázis [60].



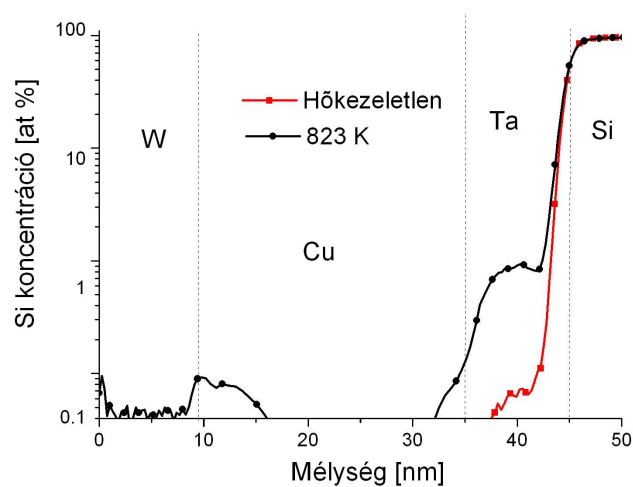
21.a ,b ábrák a) A hőkezeletlen Si/Ta/Cu/W minta elvi rajza b) az SNMS koncentráció profilja

A 21. b ábrán a hőkezeletlen minta SNMS koncentráció profilján láthatók a névleges rétegvastagságok, valamint a határfelületek simasága, melyek mentén keveredés nem észlelhető.



22. ábra Hőkezelt Si/Ta/Cu/W minta Ta koncentráció profilja

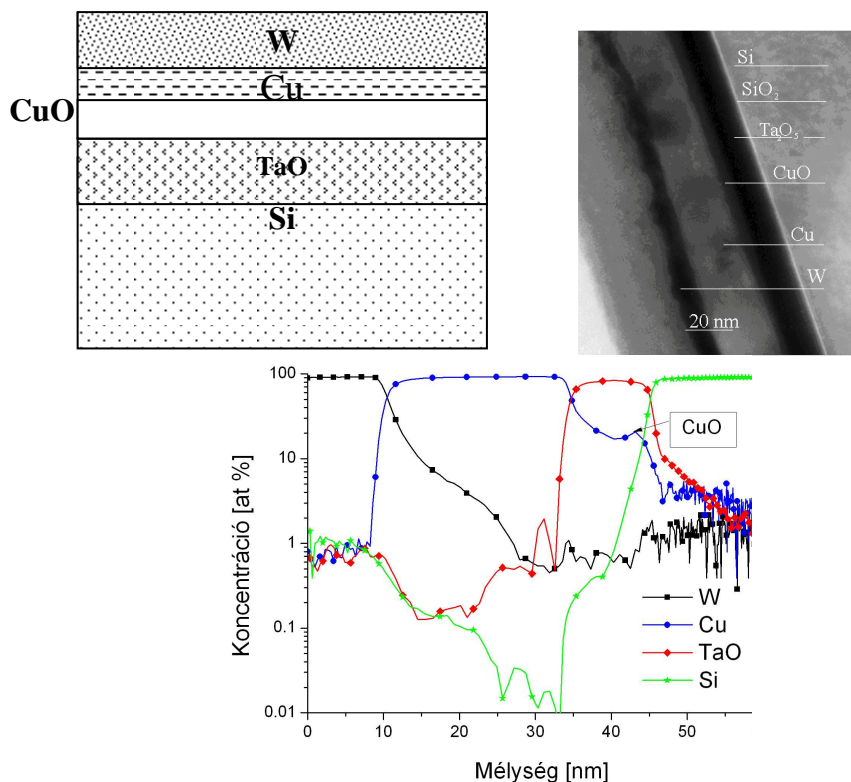
A tantál koncentráció profil hőkezelés hatására bekövetkező változásait mutatja a 22. ábra. Észrevehető, hogy 623 K-ig nem történik változás, majd magasabb hőmérsékleten a tantál atomok megjelennek a réz szemcsehatáraiban, és szegregálnak W/Cu határfelületnél. A 23. ábrán megfigyelhető, hogy 823 K-en a szilícium feltölti a tantál szemcsehatárait, és felbukkan a W/Cu határfelületen.



23. ábra Egy hőkezeletlen és egy 823 K-en hőkezelt Si/Ta/Cu/W minta Si koncentráció profilja

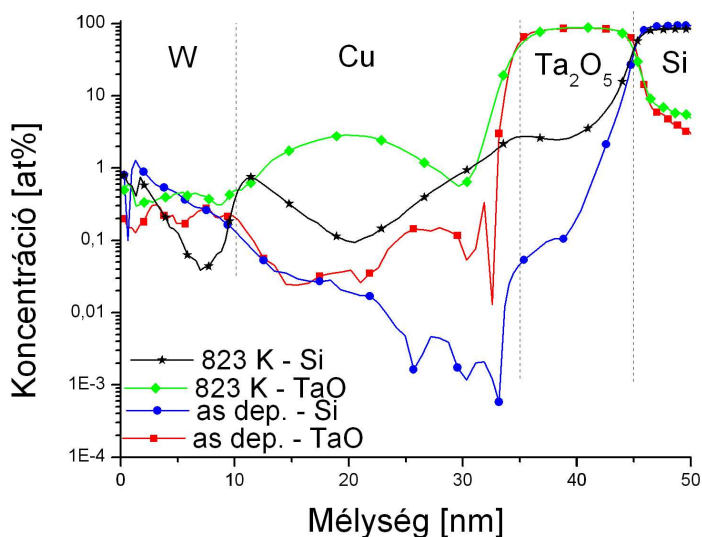
V.1.2. Si/ Ta₂O₅ (10 nm)/Cu(25 nm)/W(10 nm) minták termikus stabilitása [4]

Ezeknél a mintáknál a tantál-oxid réteget tiszta oxigén plazmában állítottuk elő (reaktív porlasztással), majd ismételt vákuumra szívást követően argongázban végeztük el a réz és wolfram rétegek porlasztást. A transzmissziós elektron mikroszkópiás felvétel (24.b ábra) alapján megállapítottuk, hogy a Ta_xO_y réteget egybefüggő és amorf (nanokristályos-amorf). Továbbá a 24.c ábrán megfigyelhető, hogy a Cu/Ta_xO_y határfelületnél van egy vékony réz-oxid réteg is. Erről a határreégi réz-oxidról az irodalomban is beszámolnak [61, 62]. Az előállított Ta_xO_y rétegben a Ta/O arány Röntgen-foton spektroszkópiás mérések alapján $2,35 \pm 0,24$ -nek adódott, ami megfelel a Ta₂O₅ rétegben lévő Ta és O₂ arányának (a Ta_xO_y a továbbiakban Ta₂O₅-ként szerepel).



24.a, ábra Hőkezeletlen Si/Ta₂O₅/Cu/W minta elvi rajza, b), ábra TEM felvétele és c) ábra koncentráció profilja

A hőkezelt minták koncentráció profiljában bekövetkezett változások láthatók a 25. ábrán. Ezekből azt a következtetést vontuk le, hogy 673-723 K-ig stabil a rendszer, majd 823 K felett a szilícium elkezd diffundálni a Ta₂O₅ rétegen keresztül, és akumulálódik a réz/wolfram határfelületnél. 823 K felett a rétegrendszerben keveredés vehető észre a Ta₂O₅ réteg kristályosodási folyamatának eredményeképpen. A profil érdekessége, hogy a Ta_xO_y megjelenik a rézben.



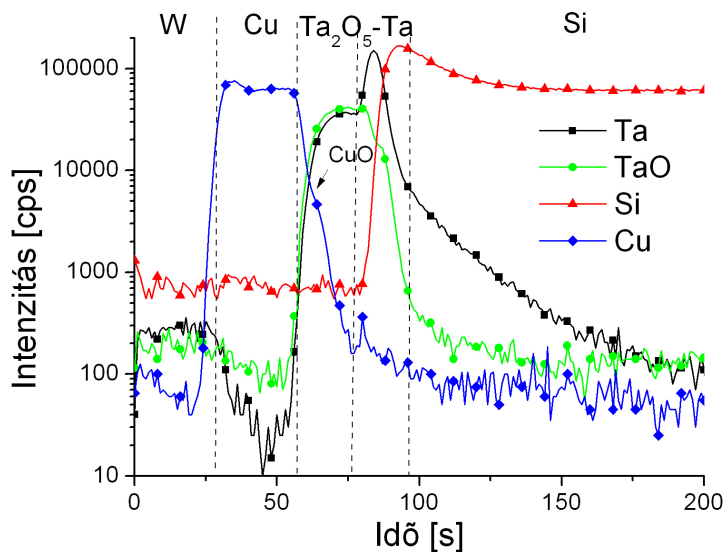
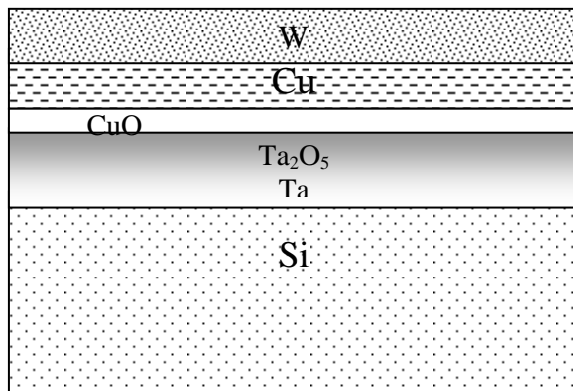
25. ábra Hőkezeletlen és 823 K-en 1 óráig hőkezelt Si/Ta₂O₅/Cu/W minta Si, és Ta₂O₅ profilja

V.1.3. Si/ Ta₂O₅ (5 nm)-Ta(5 nm)/Cu(25 nm)/W(10 nm) minták degradációja hőkezelés hatására [4]

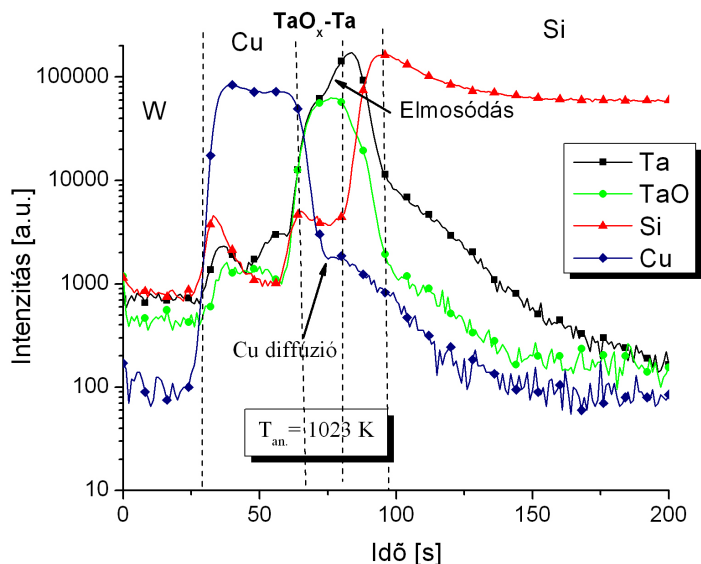
A korábbi kísérletek és az irodalom alapján is a kettős, fém/fém-oxid vagy fém/fém-nitrid diffúziós zárórétegek bizonyultak a legmegfelelőbbnek [63-65]. Azért alkalmaztuk a Ta/Ta₂O₅ réteget, mert egy új rendszert akartunk kipróbálni diffúziós záróréteggént.

A 26.a, b ábrákon látható a legösszetettebb rendszer hőkezelés előtti elvi rajza és SNMS profilja. Ezeknél a mintáknál a hőkezelés során 1000 K-

ig nem történt módosulás a profilokban. 1000 K felett két szembetűnő változás fedezhető fel: Az egyik, hogy a Ta-Ta₂O₅ határfelület ellaposodik, a másik, hogy a szilícium atomok elkezdnek diffundálni a zárórétegen keresztül, és szegregálnak a Cu/ Ta₂O₅ és W/Cu határfelületen is. Ezzel egy időben a réz elkezd vándorolni a Ta₂O₅-Ta rétegekbe. A folyamat során az tapasztalható, hogy a tiszta tantál réteg folyamatosan oxidálódik, ezzel új amorf Ta_xO_y réteget létrehozva, amire a Ta jel elmosódásából lehet következtetni, ami a **26.c ábrán** (1023 K-en hőkezelt minta SNMS profilja) jól látható.



26.a ábra Hőkezeletlen Si/Ta/ Ta₂O₅/Cu/W minta elvi rajza és b) ábra SNMS profilja



26.c ábra 1023 K-en hőkezelt Si/Ta/ Ta₂O₅/Cu/W minta SNMS profilja

Az V.1. pont eredményeinek összefoglalása

Különböző diffúziós zárórétegeket vizsgáltunk szilícium és réz rétegek között. A fő cél az volt, hogy leírást nyújtsunk a diffúziós jelenségek szerepéről a rétegrendszerek leromlásában, valamint megfelelő diffúziós záróréteget keressünk a fém- és félvezetőréteg közé.

Az első esetben (Ta barrier) a rétegrendszer degradációja a tantál rézbéli diffúziójával, valamint a Ta/Si határfelületen tantál-szilicid réteg kialakulásával kezdődik.

Mivel az irodalom számára a tantál-oxid alapú diffúziós zárórétegek tulajdonságai kevésbé ismertek, ezért ebben a munkában az új eredmény abban rejlik, hogy ez a réteg sokkal hatékonyabbnak bizonyult a rajta keresztül történő diffúzióval szemben.

A Ta₂O₅ barrier réteget tartalmazó rendszerek leromlása a Ta₂O₅ réteg kristályosodási folyamatának köszönhető.

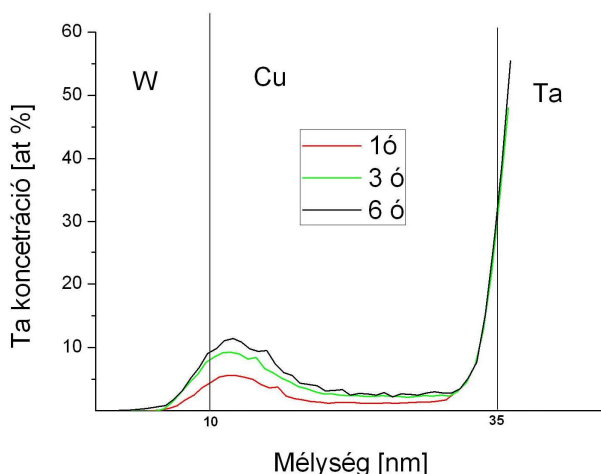
A tantál és tantál-oxid réteget együtt alkalmazva értük el a legnagyobb ellenállást az atomtranszporttal szemben. A hőkezelések során azt tapasztaltuk, hogy a tiszta Ta film, a Ta₂O₅-ből nyert oxigén hatására folyamatos oxidáción megy keresztül, ami mindig új amorf, metastabil Ta_xO_y diffúziós barrier réteget hoz létre.

Ebben a munkában a minták készítésében, hőkezelésében és a minták SNMS-sel történő vizsgálataiban, továbbá az eredmények kiértékelésében döntő szerepem volt.

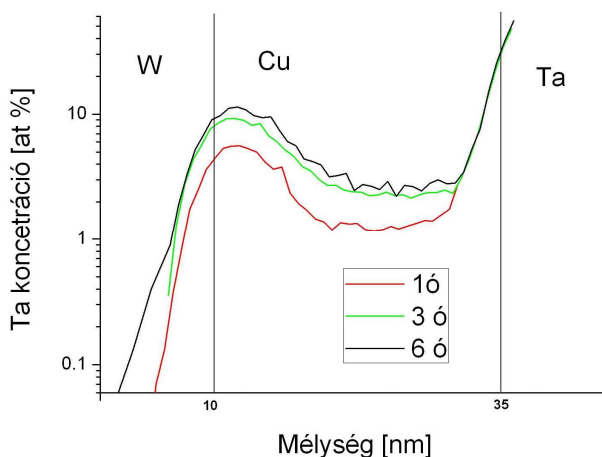
V.2.Szemcsehatár diffúzió vizsgálata fém/félvezető rendszerekben

V.2.1. A Ta szemcsehatár diffúziója a Si/Ta/Cu/W rendszerben [5-7]

Ez az alfejezet a Si/Ta/Cu/W rendszerben a rézrétegbeli változásokról számol be, melyeket a Ta atomok diffúziója okoz. 593 K-en több, különböző ideig hőkezelt minták koncentráció profiljait láthatjuk a **27-28. ábrákon**. A koncentráció-tengely a **27. ábrán** lineáris, a **28.-on** pedig logaritmikus.



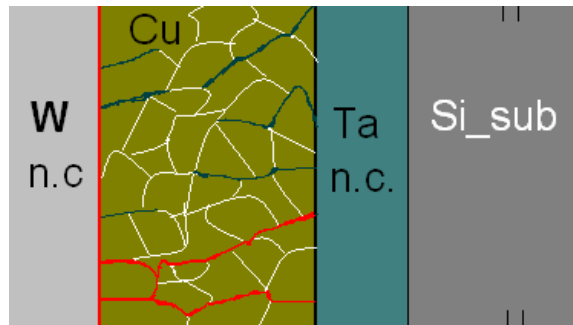
27. ábra 593 K-en 1, 3, 6 órát hőkezelt Si/Ta/Cu/W minta koncentráció profilja



28. ábra 593 K-en 1, 3, 6 órát hőkezelt Si/Ta/Cu/W minta logaritmus-koncentráció profilja

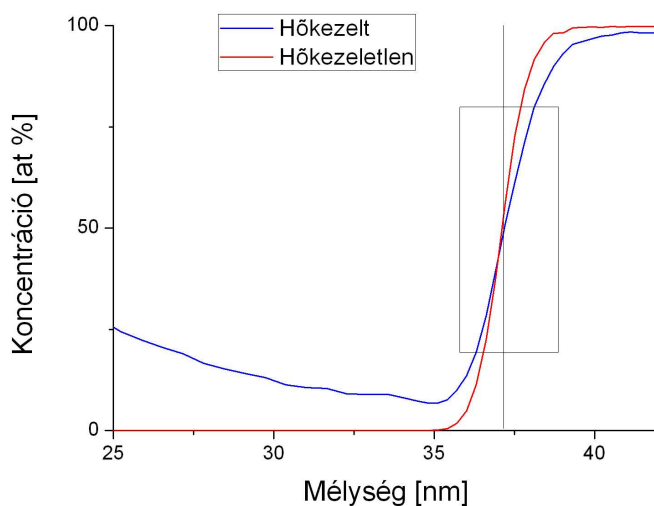
A 27-28 ábrákon szembevetendő, hogy a Ta atomok átdiffundálnak a Cu réteg szemcsehatárain, majd szegregálnak a Cu/W határfelületen. A tantál atomok a wolfram rétegbe nem diffundálnak bele. Ennek magyarázata az olvadáspontbeli különbség: a magas olvadáspontú wolframban a diffúziós ugrások jóval ritkábbak, mint a rézben. A réz/wolfram határfelületen összegyűlt atomok másodlagos diffúziós forrásként Ta rézbeli visszadiffúziót kezdeményeznek, ezzel a rézréteg feltöltődését idézve elő. A folyamat megértését a 29. ábra szemlélteti. Látható, hogy a Ta atomok néhány gyors diffúziós úton keresztül (az úgynevezett hármasszemcsehatár találkozáson

(triple junctions)) átjutnak a rézrétegen, majd a Cu/W határfelületen gyors felületi diffúzióval szétterülnek, és onnan visszadiffundálnak a lassabb szemcsehatárokon keresztül.



29. ábra A rézrétegbeli különböző diffúziós utak szemléltetése a Si/Ta/Cu/W rendszerben

A Ta atomok első átbukkanásának észlelése – mint már az elméleti részben említettem – lehetőséget nyújt szemcsehatár diffúziós együttható kiszámítására. Felhasználva az átbukkanási kísérlet egyenletét (lásd korábban), a Ta rézbeli D_{szh} értékre 593 K-en 1 óra hőkezelés után $D_{sz}=10^{-19}$ m^2/s -et kapunk, ha „C” szemcsehatár kinetikát feltételezünk, mivel alacsony hőmérsékleten kezeltük a mintákat. Ez az érték a Ta szemcsehatár diffúzióját mutatja meg a réz leggyorsabb diffúziós úthosszain keresztül. Továbbá a **27-28. ábrákon** a Cu/Ta határfelületen keveredés vehető észre, melyből effektív, kölcsönös-szemcsehatár diffúziós együtthatók határozhatók meg a korábban bemutatott centrál-gradiens módszerrel.



30. ábra Hőkezeletlen és 723 K-en 1 óráig hőkezelt Si/Ta/Cu/W minták Ta koncentráció profilja

A 30. ábra a hőkezeletlen és 723 K-en 1 óráig hőkezelt Si/Ta/Cu/W minták Ta koncentráció profilját mutatja be. A koncentrációprofilok Cu/Ta határfelületnél látható meredekségbeli különbségéből számíthatók a diffúziós együtthatók. A Ta profilokban ezen a helyen, 16%-84% közötti szakasz egyenessel való illesztéséből kaphatók a G_o , G_t értékek, melyek a hőkezeletlen és a hőkezelt minta Ta koncentráció profiljának a meredekségei a Cu/Ta határfelületnél. Ezzel a módszerrel 473-823 K tartományban határoztuk meg a D_{cg} (diffúziós együttható a centrál-gradiens módszerből számítva) értékeket, és ezeket a II. táblázatban foglaltam őket össze a hozzájuk tartozó hibákkal együtt.

<i>Hőmérséklet Si/Ta/Cu/W (K)</i>	<i>Hőkezelési idő (h)</i>	<i>D_{cg} Ta (m^2/s)</i>	<i>Hiba \pm (m^2/s)</i>
473	1	$4,7 \times 10^{-24}$	$3,1 \times 10^{-24}$
593	1	$6,3 \times 10^{-23}$	$5,2 \times 10^{-23}$
673	1	$1,6 \times 10^{-22}$	$1,8 \times 10^{-23}$
723	1	$4,3 \times 10^{-22}$	$1,1 \times 10^{-22}$
823	1	7×10^{-22}	$2,6 \times 10^{-22}$

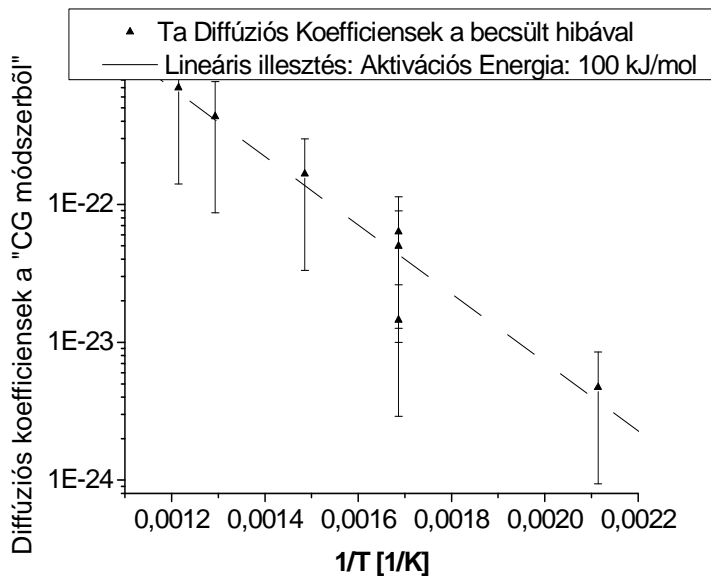
II. táblázat A Ta D_{cg} értékei a hőmérséklet függvényében

<i>Hőmérséklet Si/Ta/Cu/W (K)</i>	<i>Hőkezelési idő (h)</i>	<i>D_{cg} Ta (m²/s)</i>	<i>Hiba ± (m²/s)</i>
593	1	$6,3 \times 10^{-23}$	$5,2 \times 10^{-23}$
593	3	$4,9 \times 10^{-23}$	$1,6 \times 10^{-23}$
593	6	$1,4 \times 10^{-23}$	$1,2 \times 10^{-23}$

III. táblázat A Ta D_{cg} értékei 593K-n a hőkezelési idő függvényében

A III. táblázatban a 593 K-en 1, 3 és 6 óráig hőkezelt minták koncentráció profiljából számolt D_{cg} értékeket tüntettem fel. A II. táblázatból jól látszik, hogy az ott összegyűjtött együtthatók értéke a hőkezelési hőmérséklettel nő. Az is szembetűnő, hogy mindkét táblázatbeli (II-III.) eredmények nagyságrendekkel kisebbek, mint az átbukkanási kísérletből származó diffúziós együttható. Ez az eltérés annak a korábban említett effektusnak az eredménye, hogy a Ta atomok először a réz leggyorsabb szemcsehatárain keresztül diffundálnak át a Cu/W határfelületre, majd a hosszabb hőkezelések során az egyre lassabb szemcsehatárokon keresztül folyik az anyagtranszport (29. ábra).

A 31. ábra a számolt diffúziós együtthatók logaritmusát ábrázolja a hőmérséklet reciprokanak függvényében (Arrhenius-diagram). Ezen pontok lineáris illesztéséből meghatározható a diffúziós folyamat aktivációs energiája, ami 100 kJ/mol-nak adódott.

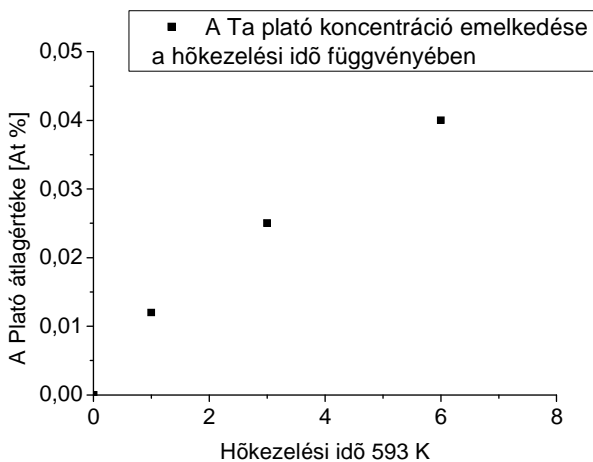


31. ábra A Ta rézbeli szemcsehatár diffúziójának Arrhenius diagramja

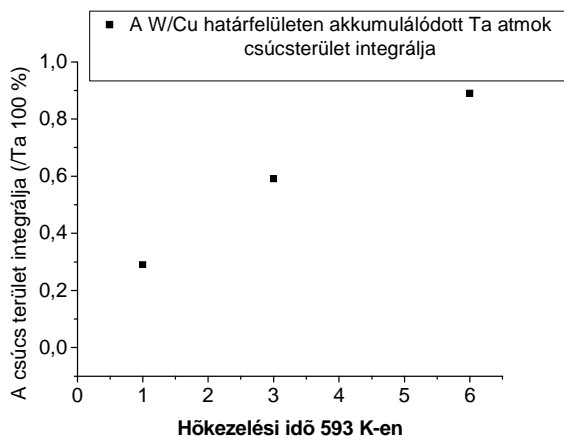
Itt kell megemlíteni azt, hogy mivel az irodalomban nem található tantálra rézbeli diffúziós adat összehasonlítási alapként, valamint felső korlátként, a réz alacsony hőmérsékleti térfogati öndiffúziós „trészer” mérésbeli adatokat alkalmaztuk. Ezekből a kísérletekből az aktivációs energia 100 kJ/mol [66]. Ez megközelítőleg a fele az irodalmi adatnak (206 kJ/mol), amiből arra következtethetünk, hogy ez az effektív (részben térfogati-részben szemcsehatár) keveredési folyamat inkább a szemcsehatárokon keresztül zajlik.

A 27-28. ábrákat tovább elemezve világos, hogy a Cu/W határfelületen akumulálódott Ta atomok egy másodlagos diffúziós forrást jelentenek a tantál rézbeli vissza-diffúziójára, ezzel egy teljes rézrétegbeli koncentrációemelkedést okozva. Ezt az átlagkoncentrációt (plató) a rézrétegben a hőkezelési idő függvényében ábrázolva látható, hogy időben növekszik (32. ábra). Kiintegrálva az akumulálódott Ta koncentráció

csúcsokat és, ábrázolva ezeket az értékeket a hőkezelési idő függvényében, hasonló eredmény kapható (33. ábra).



32. ábra A Ta plató koncentrációemelkedése a hőkezelési idő függvényében



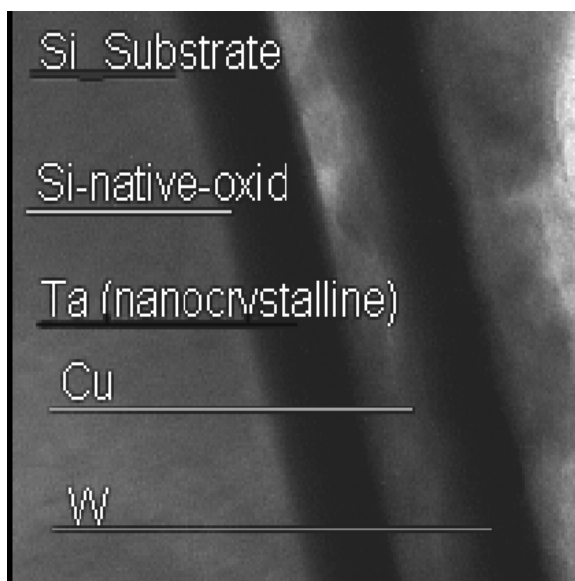
33. ábra A W/Cu határfelületen akkumulálódott Ta atomok csúcsának az integrálja

Mindkét ábrából észrevehető, hogy az időfüggések követik a megszokott diffúziós, $t^{1/2}$ időfüggést.

Ezekből a kísérletekből lehetőség nyílt a Ta rézbeli szegregációs faktorának meghatározására. Ismételten a réz öndiffúziós térfogati adatait

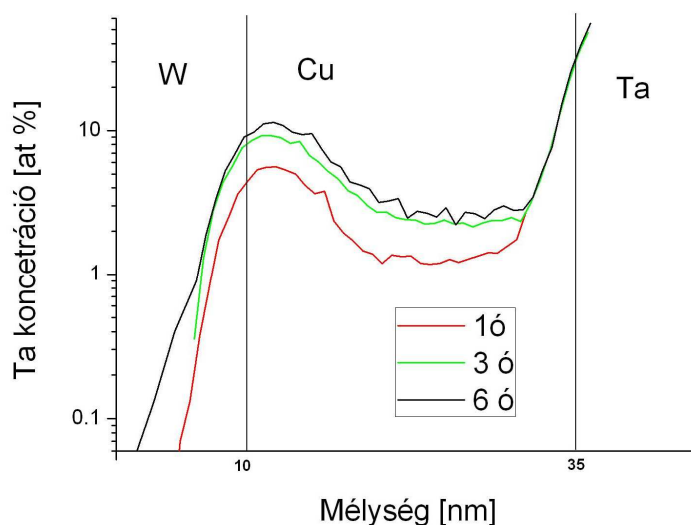
vettük összehasonlítási alapnak és felső korlátnak. Az 593 K-en történt hőkezelésekből meghatározott diffúziós együtthatókat felhasználva a Ta térfogati behatolása: 0,5 nm. Ez az adat összemérhető a szemcsehatár-szélességgel (0,5 nm). Az alábbi TEM felvétel alapján a 593 K-en 1 órát hőkezelt mintáról az átlagos réz szemcseméret megbecsülhető (10 nm). Ezekből a szemcsehatár hányadra 5% adódik.

A réz-tantál fázisdiagramra hivatkozva, alacsony rézbeli tantál oldékonyság feltételezhető: (~100 ppm), mivel nincs köztük fázis-képződés. 593 K-en 6 óra hőkezelés után a Ta rézrétegbeli átlagkoncentrációja 4%, ha 80%-os Ta rézbeli szemcsehatár koncentrációt veszünk alapul. Ebből a becslésből a Ta rézbeli szegregációs faktorra „K” kb. 8000 kapható.



34. ábra 593 K-en 1 órát hőkezelt Si/Ta/Cu/W minta TEM felvétele

A 34. ábrán mutatott TEM képet vizsgálva látható, hogy az egyes határfelületek különböznek: a réteg felszíne felé haladva durvulnak. A Si/Ta a legsimább, a Cu/W pedig a legdurvább interfész. Ez figyelhető meg a 35. ábrán is.



35. ábra 593 K-en 1, 3 és 6 óráig hőkezelt minták logaritmus Ta koncentráció a mélység függvényében

Látható, hogy a rézben a W/Cu határfelülettől a Ta-felé, egy összetétel csökkenés észlelhető (~6-8 nm széles), ami jóval több, mint a korábban említett SNMS mélységi feloldás (<2 nm). Tehát ez nem egy mesterséges effektus, hanem ténylegesen a Ta atomok rézbeli vissza-diffúzióját jelenti. Ezen felül látható, hogy ezen a hőmérsékleten a Ta nem halad tovább a nála magasabb olvadáspontú W rétegbe, azaz a wolfram ezen a hőmérsékleten diffúziós barrierként is viselkedik. [5-7]

Az V.2. eredményeinek összefoglalása

Az SNMS profilokból diffúziós illesztésekkel új diffúziós együtthatókat határoztunk meg a Si/Ta/Cu/W rendszerben. A kapott eredményekből különböző hőmérsékleteken (473-773 K) számoltunk diffúziós együtthatókat. Az együtthatókból a tantál rézbeli szemcsehatár-diffúziós aktivációs energiáját, valamint a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekből meghatározott szemcseméret alapján tantál rézbeli szegregációs faktorát is meghatároztunk

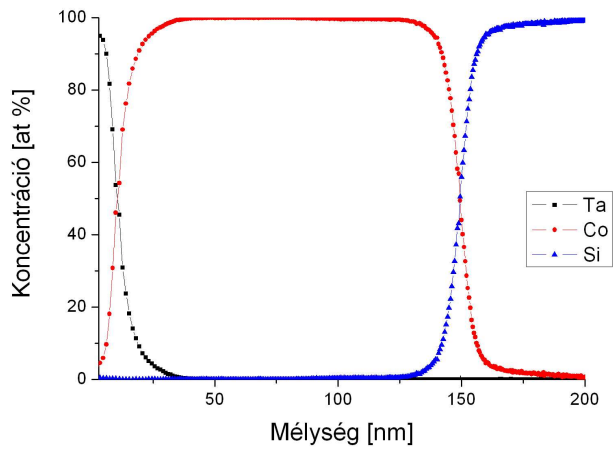
Leírást adtunk az alacsonyhőmérsékleti (szemcsehatár „C” kinetika) keveredésről a hőkezelési idő függvényében. A modell lényege az, hogy a szemcsehatár diffúzió során nemcsak egyfajta szemcsehatárokon keresztül folyik a diffúzió, hanem először a leggyorsabb határokon („hármastalálkozási pontok”) keresztül, majd hosszabb időknél egyre lassabb határok mentén történik az anyagtranszport.

Mivel a „diffúziós” irodalom szemcsehatár diffúziós vizsgálatok terén meglehetősen hiányos, és inkább a kutatásokban a magas hőmérsékleti, úgynevezett térfogati diffúziós vizsgálatokra összpontosítanak, ezért fontos az alacsony hőmérsékleti diffúziós folyamatok vizsgálata, és azok megértése.

Ebben a munkában a mintakészítésben, a hőkezelésben és az SNMS berendezéssel végrehajtott mérésekben döntő szerepet vállaltam. Az SNMS spektrumok kiértékelését, és a diffúziós együtthatók meghatározását az említett módszerekkel én végeztem, továbbá az eredmények értelmezésében is meghatározó részem volt.

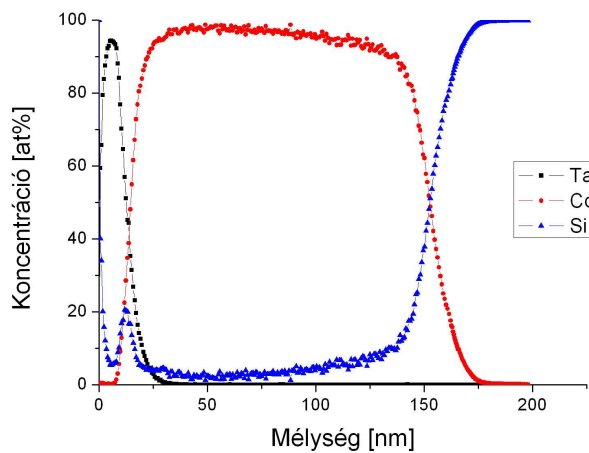
V.3. Szemcsehatár diffúzió vizsgálata Si/Co/Ta rendszerben [5-7]

Ebben a pontban egy átfogó leírást adok a Si(hordozó)/150 nm Co/10 nm Ta felépítésű rendszerben történő diffúziós folyamatokról, valamint az anyagtranszport kontrollálta keveredési jelenségekről. Ahogyan azt korábban említettem, a fém/félvezető rendszerekben az alacsony hőmérsékleten történő diffúziós jelenségek megértése és vizsgálata szükséges a mikroelektronikai alkalmazásuk szempontjából. A **36. ábra** egy Ta/Co/Si hőkezeletlen minta SNMS koncentráció profilját mutatja be. Ebben a profilban a határfelületek élességbeli különbsége porlasztásbeli mellékeffektusok következménye.



36. ábra Hőkezeletlen minta Koncentráció-mélység profilja

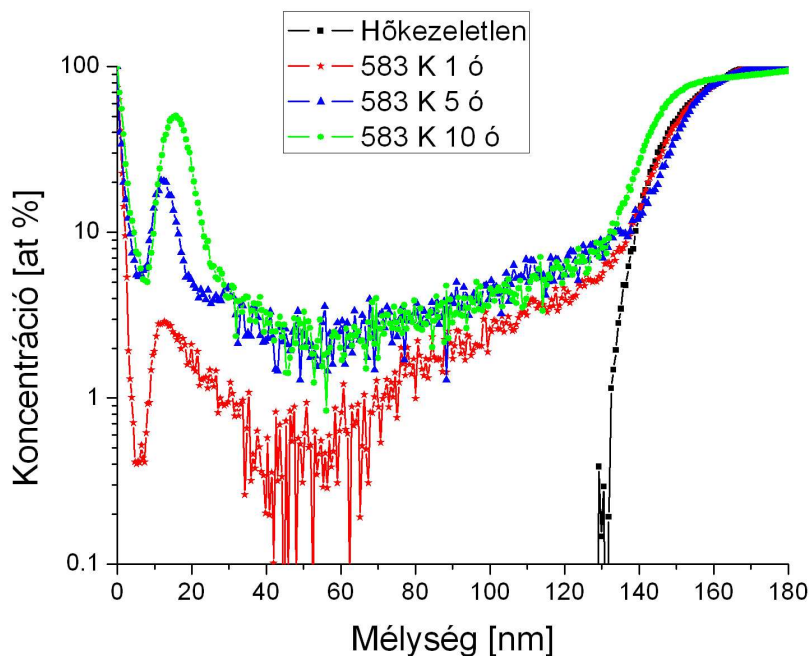
A diffúzió kontrollált keveredés a szilícium atomok gyors kobalt szemcsehatárokon keresztüli diffúziójával történik ugyanúgy, mint ahogy azt az előző tézispontban bemutatott modellben ismertettem. A gyorshatárokon keresztüli atomtranszport után a szilícium atomok szétterülnek a Ta/Co határfelületen, majd egy másodlagos kobaltbeli diffúziós forrásként szilícium vissza-diffúziót idéznek elő a kobaltba (37. ábra). Az időbeli fejlődés során a szilícium koncentráció növekedése következik be a kobaltban, valamint a Co/Ta határfelületen.



37. ábra 583 K-en 5 óráig hőkezelt minta koncentráció-mélység profilja

A szilíciumnak a felület felé történő anyagtranszportja közben az is megfigyelhető, hogy a tantál fedőrétegen keresztül a szilícium atomok szegregálnak a tantálréteg szabad felületére, onnan pedig visszadiffundálva a tantálban szintén szemcsehatár feltöltődést idéznek elő.

A bemutatott modell jól tükrözi a gyors szemcsehatárok menti diffúziót, és a lassabb határok menti anyagtranszportot is. A 38. ábrán látható, hogy a hőkezelési idővel hogyan változik a rendszerben a Si koncentrációja.

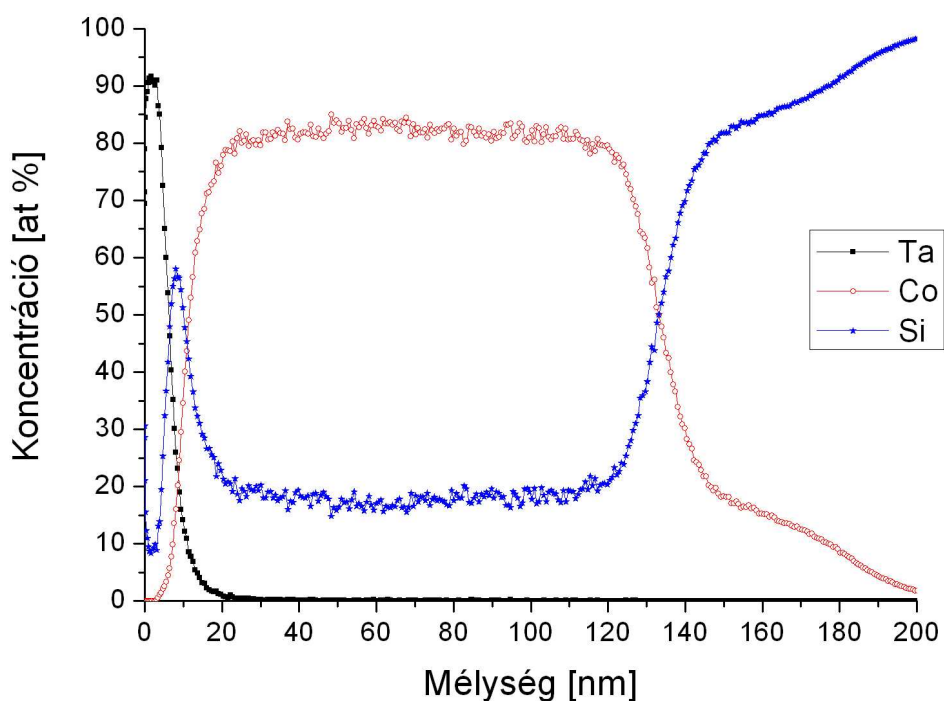


38. ábra A Si koncentrációjának változása a hőkezelési idő függvényében

A 38. ábrán látható, hogy a szilícium koncentrációja mind a kobaltban, mind a kobalt/tantál határfelületen, mind pedig a Ta rétegben növekszik a hőkezelési idővel. A Ta/Co és a Co/Si határfelületeknél látható aszimmetriát a gyors és a lassú szemcsehatárokon végbemenő diffúzió okozza. Emiatt a gyors előre diffúzióhoz tartozó koncentráció profilja meredekebb, mint a lassú vissza-diffúzióhoz tartozó koncentráció profilé. Az aszimmetria 24 óra

58

hőkezelés után jelentősen csökken. Ez könnyen magyarázható az általunk felállított szemcsehatár-struktúra modellel: A diffúzió először a gyors szemcsehatárokon keresztül folyik, majd pedig a hosszabb hőkezelések során az egyre lassabb szemcsehatárok mentén történik. Mivel hosszú hőkezelési idő után már pusztán csak a lassabb határok aktívak ezért az előre- és vissza-diffúzió gradiense közti különbségeknek egy idő múlva csökkenniük kell. Látható, hogy teljesen még 24 óra hőkezelése során sem történik meg a kiegyenlítődés, de az aszimmetria csökken.



39. ábra az 583 K-en 24 órát hőkezelt minta SNMS profilja

A 39. ábrán látható, hogy a Co/Si határfelületénél történő keveredés (a szilícium kobaltba, valamint a kobaltnak a szilíciumba történő diffúziója) $\text{Co}_x\text{Si}_{1-x}$ fázisképződést eredményez. Ezt a Co/Si határfelületnél látható Si, és Co koncentráció profilokbeli platók jelzik.

A továbbiakban a fázisképződést nem vizsgáljuk, méréseinket tisztán a szilícium kobalt-rétegbeli diffúziójára összpontosítjuk.

A már korábban említett diffúziós modell alapján, valamint a bemutatott diffúziós profilillesztési módszerekből többfajta szemcsehatár diffúziós együtthatót számoltunk ki.

A Co/Si határfelületi keveredéséből a centrál-gradiens módszerrel kölcsönös szemcsehatár diffúziós együtthatók határozhatók meg, melyek a „lassabb” határok menti atommozgási „sebességet” reprezentálják (IV. táblázat). [5-7, 25, 26]

<i>Hőkezelési hőmérséklet (K)</i>	<i>Hőkezelési idő (h)</i>	<i>D_{Si} a CG módszerrel (m^2/s)</i>	<i>Hiba $D_{Si} \pm$ (m^2/s)</i>
473	24	$6,0 \times 10^{-22}$	$4,4 \times 10^{-22}$
553	1	$8,5 \times 10^{-21}$	$4,4 \times 10^{-21}$
583	1	$7,0 \times 10^{-21}$	$8,8 \times 10^{-21}$
583	5	$3,6 \times 10^{-21}$	$4,4 \times 10^{-21}$
583	10	$2,0 \times 10^{-21}$	$1,8 \times 10^{-21}$
603	1	$4,3 \times 10^{-20}$	$2,3 \times 10^{-20}$
623	1	$7,0 \times 10^{-20}$	$4,4 \times 10^{-20}$

IV. Táblázat A centrál-gradiens módszerrel meghatározott diffúziós együtthatók

Az IV. táblázatból észrevehető, hogy a diffúziós együtthatók a hőmérséklet emelkedésével nőnek. A különböző hőmérsékleten kapott diffúziós együtthatókból meghatároztuk a szilícium kobaltbeli szemcsehatár diffúziójának aktivációs energiáját, ami 120 kJ/mol lett. Ezeket az értékeket összehasonlítva a kobalt térfogati öndiffúziós együttható és aktivációs-energia értékekkel (1×10^{-25} - 1×10^{-30} m^2/s , és 270 kJ/mol) valamint alacsony hőmérsékletre extrapolálva, a szilícium kobaltbeli diffúziójára kapott együtthatók is szemcsehatár menti diffúzióra utalnak ezeken a hőmérsékleteken.

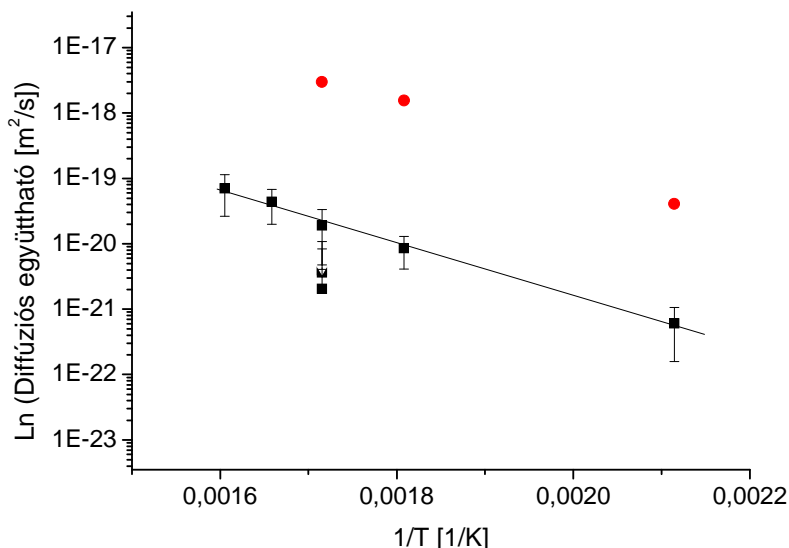
Felhasználva az átbukkanási kísérlet egyenletét a leggyorsabb szemcsehatárok menti diffúzióból, azaz a szilícium atomok Ta/Co határfelületi első átbukkanásából, három hőmérsékleten becsültünk diffúziós együtthatót. Ez az érték egy alulbecslése a gyorsatárok menti diffúziónak, mivel az átbukkanási idő az SNMS berendezés érzékenységének következtében felül van becsülve. Ezeket az együtthatókat a V. táblázat tartalmazza.

<i>Hőmérséklet (K)</i>	<i>$D_{gb} Si (m^2/s)$ Az első átbukkanásból</i>	<i>Átbukkanási idő (h)</i>
473	$4,1 \times 10^{-20}$	37,5
553	$1,5 \times 10^{-18}$	1
583	3×10^{-18}	0,5

V. Táblázat A Si atomok Ta/Co határfelületnél történő első megjelenéséből becsült diffúziós együtthatók

A szilícium atomok Ta/Co határfelületen a hőkezelési idő növekedése miatt bekövetkező koncentráció-emelkedéséből, illetve a 24 óráig hőkezelt minta kobalt szilícium határfelületnél lévő kiszélesedéséből új fázis megjelenésére lehet következtetni. Ezen okból a diffúziós együttható-értékek meghatározása ebben a pontban numerikus illesztésekkel nem lehetséges.

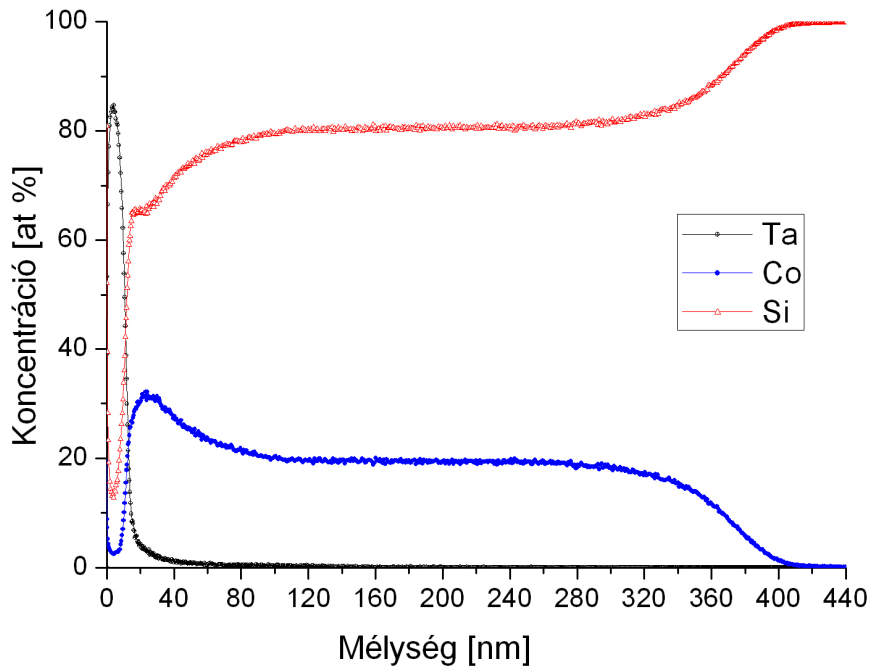
A 40. ábrán látható a számolt szilícium kobaltbeli diffúziós együtthatók logaritmusa a hőmérséklet reciprok függvényében.



40. ábra A számolt szilícium diffúziós együtthatók logaritmusai a hőmérséklet reciproknak a függvényében

A körrel jelölt értékek az átbukkanásból, a négyzettel jelöltek a centrálgradiens módszerrel történő illesztésből kapott együtthatókat jelölik. Szembetűnő, hogy ezen együtthatók között néhány nagyságrendbeli különbség van. Ez megfelel az általunk felállított modellből kikövetkeztethető értéknek, azaz hogy a szilícium atomok gyors előre diffúzióját, lassabb szemcsehatárokon keresztül zajló anyagtranszport követi.

A rendszer magasabb hőmérsékleten, 623 K-en 24 óra hőkezelés után „elreagált”, a kobalt összekeveredett a szilíciummal, azaz a réteg-rendszer teljes degradációja következett be (41. ábra). A Ta/Co határfelületen szegregált atomok egy kobalt-szilicid fázis forrásának tekinthetők.



41. ábra a Ta/Co/Si rendszer koncentráció-mélység profilja 623 K-en-24 óra hőkezelés után

Az V.3. eredményeinek összefoglalása

Ez a pont, az előzőben alkalmazott diffúziós számítások alkalmazhatóságát mutatja be fém/félvezető rendszeren.

A Si/Co/Ta rendszeren végzett kísérletekből és azok eredményeiből a következő megállapítások tehetők:

A rétegszerkezet leromlása a szilícium diffúziójával kezdődik a kobalt gyors szemcsehatárain keresztül. Ezzel együtt a szilícium atomok a kobalt réteg szemcsehatárainak feltöltését végzik. Mivel a tantál záróréteg szegregációs szempontból szabad felületet jelent a szilícium atomok számára, a szilícium atomok növekvő koncentrációja figyelhető meg a Ta/Co határfelületen. Ezek a szegregált atomok másodlagos diffúziós forrást jelentenek a kobalt szemcsehatárok szilíciummal történő további feltöltődésére.

Rendszer-degradációt jelent a kobalt/szilícium határfelület menti keveredés is. Ez a rétegben a szilícium oldalon $\text{Co}_x\text{Si}_{1-x}$ fázis képződését eredményezi.

Az átbukkanási, valamint centrál-gradiens módszerből kapott diffúziós együttható értékek sorra az egyre lassabb szemcsehatárok menti anyagtranszportot reprezentálják.

Azt, hogy a számolt diffúziós együtthatók tényleg a szemcsehatárokhoz tartoznak, a centrál-gradiens módszer együtthatóiból számolt alacsony aktiválási energia érték igazolja.

Ebben a munkában a minták magnetronos porlasztással történő előállítását, hőkezelését és SNMS-sel történő vizsgálatát én végeztem. Az eredmények kiértékelésében döntő szerepet vállaltam.

V.4. Diffúzió kontrollálta határfelület-eltolódás és fázisnövekedés vizsgálata [8]

A mikroelektronikában alkalmazott kontaktanyagok (Ni, Co, Cu, Al) és a félvezetőrétegek (Si, Ge) közötti határfelületek menti szilárdtest reakciók hatására keletkező új rétegek kialakulásának vizsgálata rendkívül fontos. Ebben az alfejezetben a fenti atommozgási folyamatokkal létrejövő fázisok növekedését tanulmányoztam.

Az irodalomban leírtak szerint a fém- és a szilícium rétegek között a hőmérséklet növelésével például fém_2 -szilicid, fém-szilicid, valamint fém-szilicid₂ rétegek alakulnak ki, megfelelő összetétel szerint, szekvenciálisan, de előfordulhatnak egymás közötti visszaoldódások is. Újabban $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ rétegek váltották fel a $\text{Co}_x\text{Si}_{1-x}$ rétegeket az ULSI (ultra széles skálájú integrált áramkör) alkalmazásokban. [15, 16, 67-84]

Ebben a munkában a Si hordozó/150 nm amorf-Si/50 nm Ni és zafír hordozó/150 nm amorf-Si/50 nm Ni minták magnetronos porlasztással történő elkészítése és hőkezelése után SNMS-sel, profilométerrel, ellenállásméréssel és röntgen diffrakcióval vizsgáltuk a határfelületek mozgását és a minták szerkezetében történő változásokat.

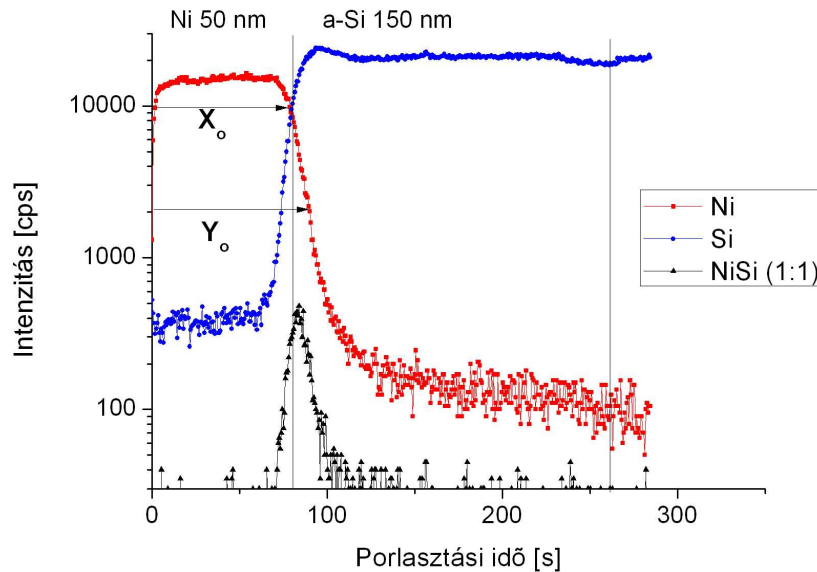
Az SNMS berendezést profilométerrel vagy atomerő mikroszkóppal kombinálva ellenőrizhető a kiporlasztott kráterek alakja (plazma profil), valamint a mélységi hitelesítés is ezzel a módszerrel tehető meg. Ezzel az eljárással az SNMS-mérés közben, ha megállunk egy tetszőleges pontban, és megmérjük a profil mélységét profilométerrel, ellenőrizni, illetve mérni tudjuk az eredeti réteg vastagságát, a rétegek fogyását, új rétegek vastagságának a növekedését, továbbá határfelületek mozgását is.

Az elkészített mintákat rögzített hőmérsékleten (503 K) vákuumban különböző ideig (40 perctől 27 óráig) hőkezeltük.

Az SNMS berendezéssel a méréseket a hőkezelt és a hőkezeletlen mintákon egyaránt 3 három lépésben hajtottuk végre. A hőkezeletlen minták esetében első lépésként az amorf szilícium és a kristályos szilíciumhordozó rétegek határáig - figyelve a nikkelhez, a szilíciumhoz és a NiSi (1:1)-hez tartozó tömegszámot - ionmarattuk. Következő lépésben a hőkezeletlen mintán a NiSi intenzitás jelének 50 %-ára bekövetkező esésénél megállva kaptuk Y_0 -t. Harmadik lépésben a nikkel intenzitásjelének 50%-os csökkenésénél megállva a porlasztással tudtuk meghatározni a kezdeti nikkel rétegvastagságot (X_0). A profilométerrel lemérve a kapott 3 SNMS porlasztási krátert, sorra az összmélység, a nikkel és a nikkel-szilicid produktréteg összvastagsága, valamint a nikkel réteg vastagsága adódott.

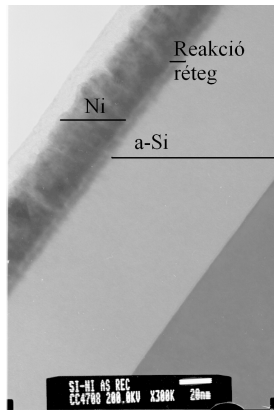
Az SNMS intenzitás-idő spektrumából szét lehet választani egy anyag különböző fázisban lévő rétegeit (amorf vagy kristályos), mert ezekben különbözik az SNMS eszköz általi porlasztási sebesség. Ha egy nikkel és egy szilícium atom találkozik a minta felületén, akár szobahőmérsékleten is tud

szilicidfázist kialakítani, így amíg mindkét elem jelen van egymás mellett, az SNMS-beli mérés közben is tudnak vegyületet alkotni. Így együtt bekerülve a plazmába ionizálódnak, és a NiSi tömegszám jeléhez adódnak (42. ábra).



42. ábra Hőkezeletlen Ni 50 nm/a-Si 150 nm//Si minta, SNMS spektruma

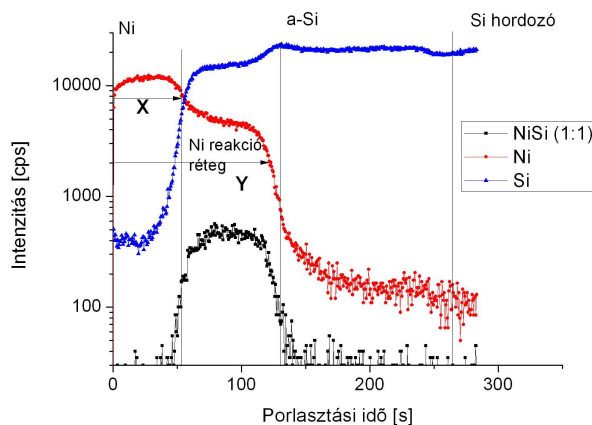
A mérések során a Ni/Si határfelület kiszélesedéséből arra a következtetésre jutottunk, hogy a rétegek között lennie kell egy úgynevezett kevert rétegnek, ami a porlasztásos mintakészítéskor keletkezik. Ezért egy hőkezeletlen mintát transzmissziós elektron mikroszkópiás vizsgálatnak vetettünk alá (43. ábra), ami ezt megerősítette. Erre a rétegre egyébként az irodalomban is utalnak. Egyes szerzők azt gondolják erről a nanométeres rétegről, hogy ez egy olyan amorf zóna, melyben az összes Ni_xSi_{1-x} kristályos fázis összetételi csírája megtalálható, ami ki tud alakulni az adott hőmérsékleteken. [15, 16, 85, 86]



43. ábra Hőkezeletlen Si/Si/Ni minta Transzmissziós Elektron Mikroszkópos felvétele

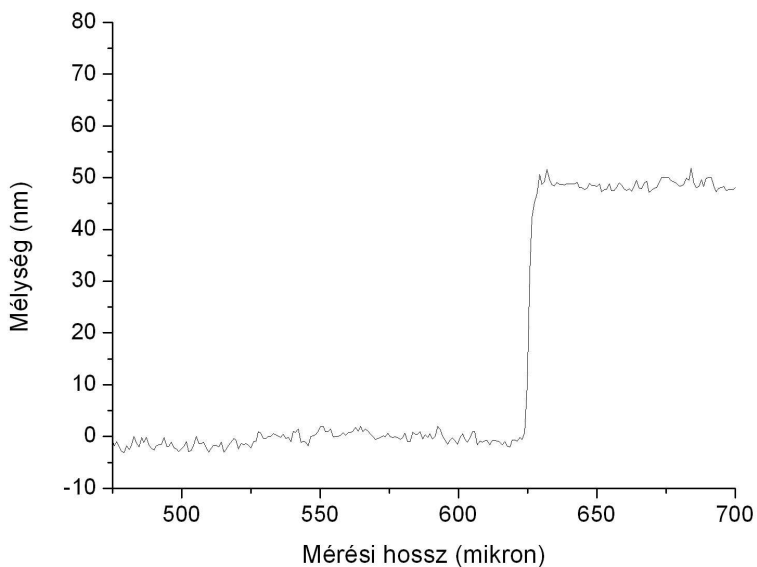
Y_0 - X_0 -ból meghatároztuk a reakció-réteg vastagságát, ami kb. 4 nm-nek adódott Ez a TEM felvételtől látható vastagsággal is jól egyezik.

Hőkezelt mintáknál a 44. ábrán látható pontokig történt az SNMS-vizsgálat. Legelőször az amorf/kristályos szilícium átmenetéig marattuk a mintákat. Ezután a NiSi jel 50 %-os és Ni jel 50 %-os esésénél megállva mérésrel rendre Y-t és X-et lehet megmérni, amik a $Ni_xSi_{1-x}+Ni$, valamint a Ni rétegek vastagságát jelentik. A méréseket mindig új, sértetlen mintán végeztük.



44. ábra Vákuumban 503 K-en 17 óráig hőkezelt minta SNMS profilja

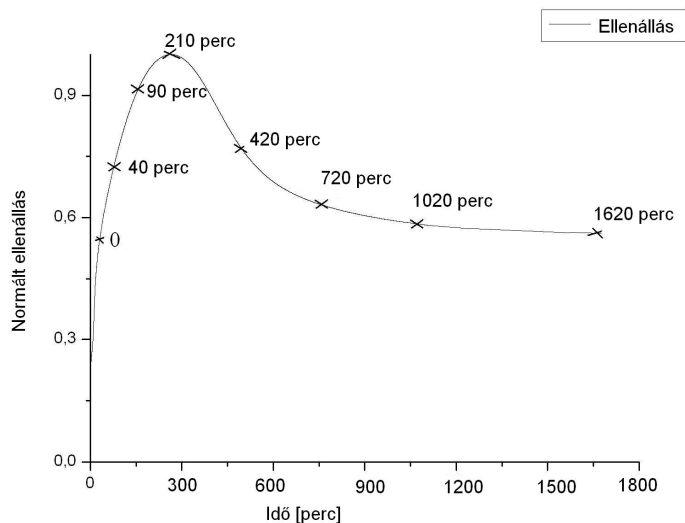
A 45. ábrán látható SNMS-sel leporlasztott mintának a profilométerrel készült tipikus kráteralakja.



45. ábra Tipikus kráteralak profilométeres mérés után

A kráter alakja egyenletes plazmaprofil mutat, a kráter aljából megállapítható a kb. 1,5-2 nm-es mélységi feloldás.

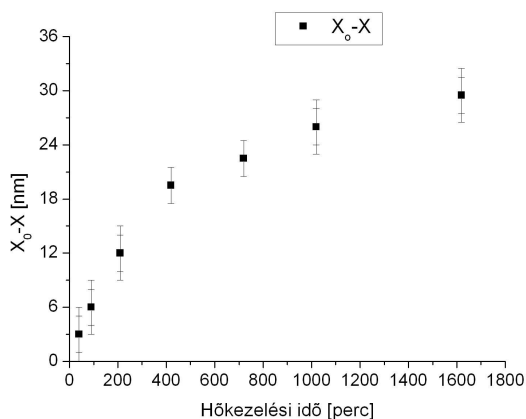
A mintákat 503 K-en 40, 90, 210, 420, 720, 1020 valamint 1620 percig hőkezeltük 10^{-6} mbar alatti vákuumban. A hőkezelés közben in-situ vizsgáltuk zafír hordozó/150 nm a-Si/50 nm Ni rétegstruktúráknak az ellenállását is egy négy-pontos ellenállás mérő műszerrel. Ezek a mérések azt mutatják, hogy körülbelül 210 perc hőkezelésig az ellenállás folyamatosan nő, majd hirtelen lecsökken (46. ábra).



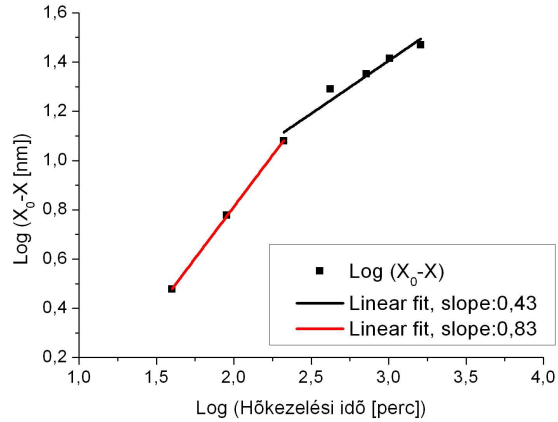
46. ábra Zafir/150nm_a-Si/50nm_Ni minta ellenállás-hőkezelési idő görbéje 503 K-en

Ebből azt állapítottuk meg, hogy először egy nagy ellenállású réteg alakul ki, ami amorf lehet, majd pedig ennek a rétegnek a kristályosodása következhet be.

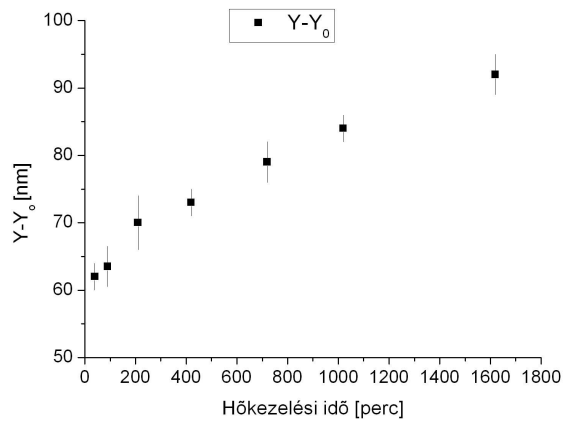
Az SNMS spektrumokból kapott „ X_o-X ” (nikkel fogyás), „ $Y-Y_o$ ” (Szilícium fogyás) és „ $Y-X=\eta$ ” (a reakció réteg vastagsága) értékeket (és a becsült hibákat) a hőkezelési idő függvényében, valamint ezek log-log diagramjait szemléltetik a 47.a, b, a 48.a, b és a 49.a, b ábrák.



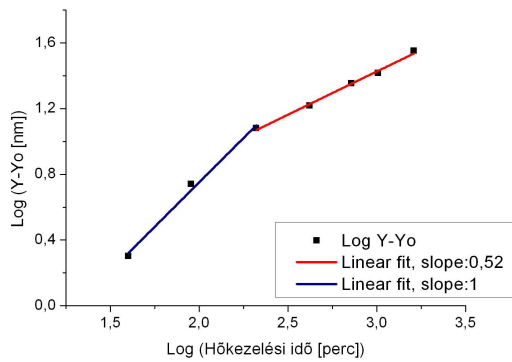
47.a ábra A nikkel fogyása a hőkezelési idő függvényében



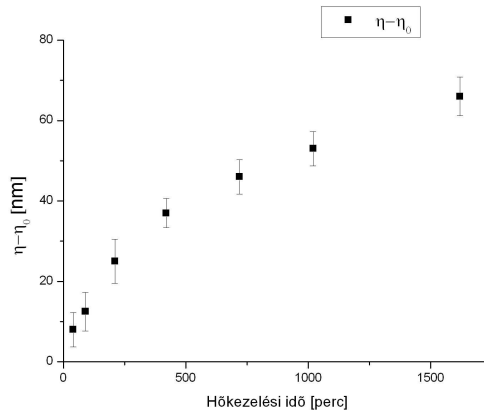
47.b ábra A nikkelt fogyasztás logaritmusának a hőkezelési idő logaritmusának a függvényében



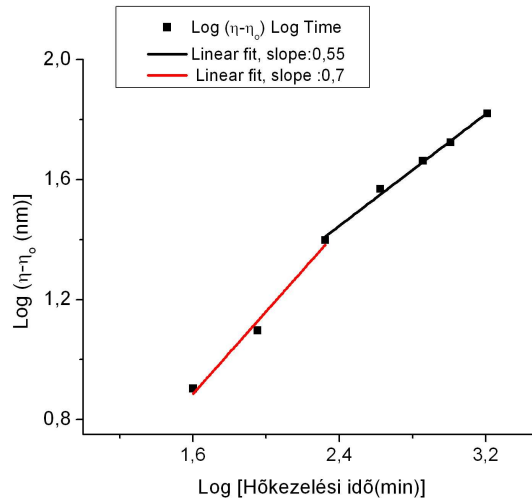
48.a ábra Szilícium fogyás a hőkezelési idő függvényében



48.b ábra A szilícium réteg fogyásának a logaritmusának a hőkezelési idő logaritmusának a függvényében



49.a ábra A Ni_xSi_{1-x} réteg vastagodása a hőkezelési idő függvényében



49.b ábra A reakció réteg növekedés logaritmususa a hőkezelési idő logaritmusának a függvényében.

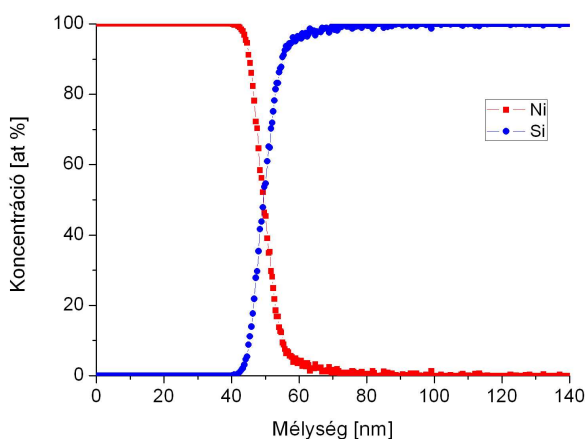
A 47-49. a ábrákon szembevetjük, hogy rövid hőkezelési időknél azaz néhány nanométeres rétegvastagságnál a becsült hiba gyakorlatilag 100%- a a mérési eredménynek. Ezeket az SNMS, a profilométer, illetve a leolvasás hibái adják. Látható továbbá az, is hogy növekvő hőkezelési időkhöz tartozó hiba/eredmény arány 10% alá csökken.

A 47 - 49 b ábrákon alapján megállapítottuk, hogy a pontok nem egy egyenesre fekszenek fel, 210 percnyi hőkezelés utána a menetükben törés vehető észre. Ez a törés egybeesik az ellenállásmérésből kapottal. Tehát a

$\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ fázis részleges kristályosodási folyamatának a kezdete ennél a hőkezelési időnél történik.

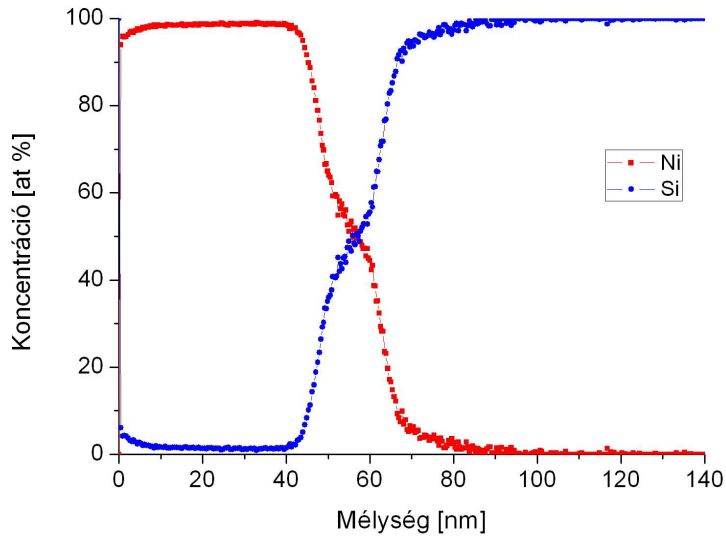
A log-log diagramok lineáris illesztéséből sorra a nikkelt rétegfogyás, a szilícium rétegfogyás, valamint a reakció réteg növekedési kinetikája kapható. Eredményként e meredekségekre 0,5 körüli érték adódik, ami $t^{1/2}$ -es függést jelent. Ezeket a számadatokat a hosszabb hőkezelési időkhöz tartozó pontok egyenessel történő illesztéséből kaptuk. A kezdeti szakaszokhoz illeszthető egyenesek meredeksége ugyanakkor közel 1.

Az SNMS intenzitás-porlasztási idő profilját koncentrációra, és mélységre számoltuk át, és a következőkben ezekről az eredményekről számolok be.

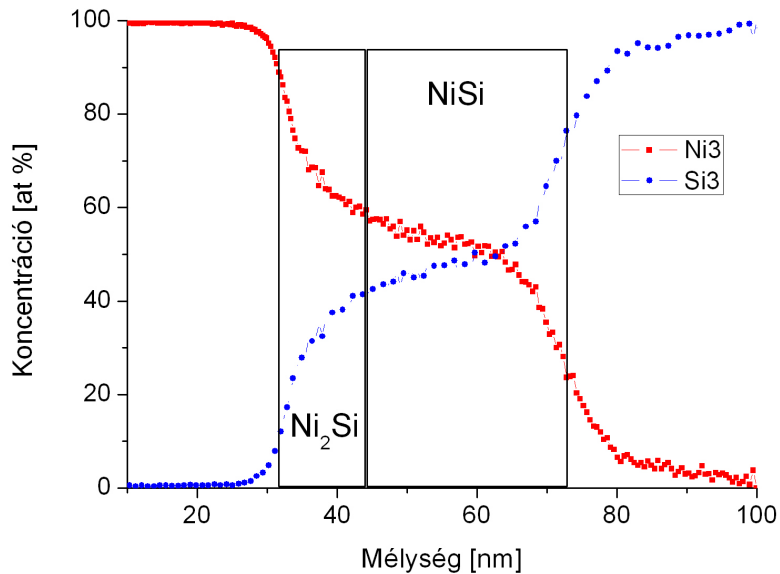


50. ábra Hőkezeletlen Si/Si/Ni minta koncentráció-mélység profilja

Az 50. ábrán látható a nikkelt és szilícium réteg, továbbá a kiszélesedett határfelület. Ebből a mélységi profilból is a nikkelt és szilícium rétegek közötti kevert, reakció rétegre lehet következtetni.



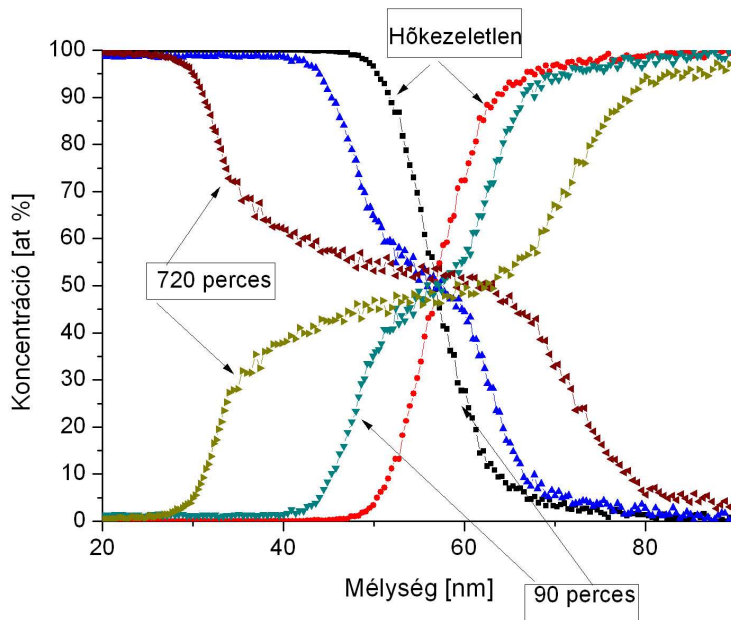
51.a ábra 503 K-en 90 percig hőkezelt minta koncentráció mélység spektruma



51.b ábra 503 K-en 720 percig hőkezelt minta profilja

Az 51.a, b ábrákon a nikkél és szilícium rétegek közötti kezdeti reakcióréteg szélesedése után két különböző összetételű fázis vehető észre. Közvetlenül a tiszta nikkél réteg mellett a Ni_2Si , majd a Ni_2Si és az amorf szilícium rétegek között a NiSi fázis. Hosszabb hőkezelésnél ezeknek a fázisoknak a növekedése, valamint a nikkél és szilícium rétegek fogyása vehető észre. Az 52. ábrán a nikkél koncentráció profil időbeli fejlődése

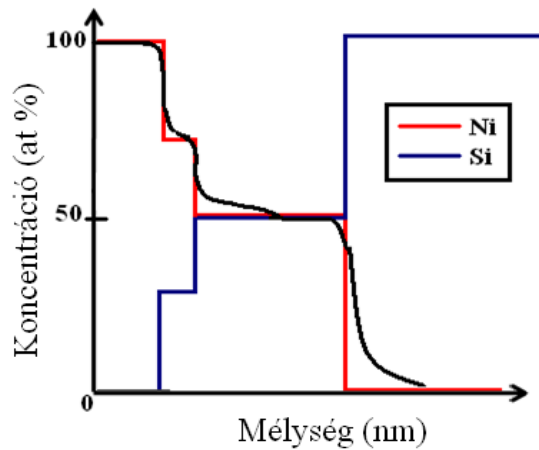
látható, a hőkezeletlen minta nikkel profiljából kiindulva az 720 percig hőkezelt minta profiljáig. A vékony Ni_2Si rétegre a Ni jel 60-70%-nál látható törésekből következtetni. A NiSi (50-50 % koncentráció) egyértelműen látszik a profilokon.



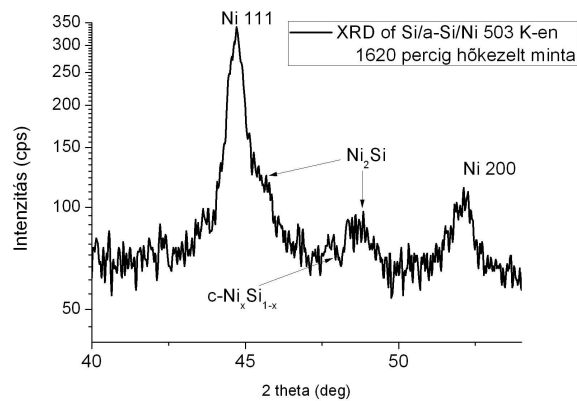
52. ábra A koncentráció profilok időfejlődése

Ahhoz, hogy meggyőződjünk a Ni_2Si réteg jelenlétéről, egy ellenőrző kísérletet hajtottunk végre. Porlasztással készítettünk Ni_2Si és NiSi porlasztó forrásokból Ni 30nm/ Ni_2Si 10nm/NiSi 30nm/Si(hordozó) referencia mintát.

Ha az SNMS mélységi feloldása végtelen jó lenne, akkor a Ni/ Ni_2Si / NiSi /Si rendszer koncentráció profiljára az 53. ábrán pirossal és kékkel jelölt adatsorokat kapnánk. Ehelyett, bizonyos porlasztási mellékeffektusok miatt (pl: preferenciális porlasztás) a feketével jelölt nikkell profil adódik, ami megegyezik a mi méréseink eredményével és a referencia minta SNMS profiljával.



53. ábra Elméleti koncentráció-mélység modell



54. ábra Röntgen-diffrakciós vizsgálat eredménye

Az SNMS és ellenállásmérések mellett, a leghosszabb ideig hőkezelt mintán elvégzett röntgen diffrakciós (Θ - 2Θ elrendezés) kísérletek (54. ábra) megmutatták a kristályos fázisok jelenlétét.

A 86, 87, 88-as hivatkozásokkal egyezően, a röntgen-diffrakciós eredmény (54. ábra) azt mutatja, hogy a kristályos nikkell és szilícium jelek mellett két másik kristályos fázis vonalai is megtalálhatók. A 88-as hivatkozás arról számol be, hogy a Ni_2Si fázis mellett talált másik kristályos fázis vagy a NiSi , vagy a Ni_3Si_2 , vagy a $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. Ebben a publikációban más eszközt nem alkalmaztak a fázisok ellenőrzésére. Az átszámolt profilokból megállapítható, hogy ez esetünkben a NiSi (50-50 %-os) kristálytani formához tartozik.

Az V.4. eredményeinek összefoglalása

SNMS-sel, profilométerrel, ellenállásméréssel valamint röntgen-diffrakciós vizsgálatokkal kapott eredményekből az alábbi következtetések tehetők.

A különböző rétegek közötti fázisnövekedéseket sok külső tényező befolyásolhatja. Ezek közül a legfontosabb a hőkezelés, a mintakészítés módja és a kiinduló rétegek tulajdonságai. Ennek megfelelően a magnetronos porlasztással előállított Ni/amorf-Si/C-Si vákuumban hőkezelt mintákból a következő eredményeket kaptuk.

Hőkezelések során a nikkell és a szilícium rétegek közötti kezdeti magas ellenállású réteg szélesedése vehető észre, ami a nikkell szilíciumbeli diffúziójának köszönhető. E folyamat után a szilícium anyagtranszportja is beindul, és a kezdetben amorf $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ réteg folyamatos növekedése figyelhető meg lineáris növekedési kinetikával. Hosszabb hőkezelések után ez a reakció réteg két fázisra válik szét: egy kristályos Ni_2Si - ami az ellenállásmérésből kapott eredményekkel is teljesen egybevághat - és egy kezdetben amorf, majd később részben kristályos, részben amorf NiSi rétegre. Erre az utóbbi megállapításra a leghosszabb ideig hőkezelt minta koncentráció és XRD mérési eredmények összevetéséből következtettünk. A hőkezelések során a nikkell és szilícium réteg folyamatos fogyása figyelhető meg, parabolikus fogyással. [8]

Ebben a kísérletben a mintakészítésben, azok hőkezelésében, a zafír alapú minták ellenállásmérésében, az SNMS, valamint a profilométeres vizsgálatokban döntő szerepet vállaltam, a kísérletek nagy részét magam végeztem el.

VI. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori értekezésemben fémek és félvezetőrétegek közötti atommozgások által kontrollált jelenségeket vizsgáltam. A kísérletek során a mintákat magam készítettem, majd alacsony hőmérsékletű hőkezelések után vizsgáltam a mélységi elem összetételbeli változásokat másodlagos neutrális részecske tömegspektrometriával. Az SNMS profilokat koncentráció-mélység görbékre történő átszámolása egyes helyeken diffúziós együtthatók meghatározását, és azok aktiválási energiáinak meghatározását tette lehetővé. Munkámban próbáltam az SNMS berendezés eddig ismert alkalmazási lehetőségeit bővíteni az atommozgási folyamatok vizsgálata terén.

Az első tézispontban átfogó leírást adok a fém-félvezető rétegek közé funkcionális okokból alkalmazandó diffúziós zárórétegekről. A fém-félvezető rétegek közötti keveredés megakadályozása, és ezzel a mikroelektronikai eszközök élettartamának a növelése éppen olyan fontos és szükséges, mint a pontos keveredési mechanizmusok feltárása.

A szilícium és réz közötti keveredés megakadályozására tantál, tantál-oxid és tantál/tantál-oxid rétegeket alkalmaztam. A kapott eredményekből látható, hogy a legmagasabb termikus stabilitás az 5 nm vastag tantál, 5 nm vastag tantál-oxid vegyes réteggel érhető el. A rétegeket külön-külön alkalmazva a szilícium és réz rétegek között azt tapasztaltam, hogy a minták degradációja már 573-623 K-nél megkezdődik, míg a vegyes réteget tartalmazó rendszer stabilitása 1000 K-ig is megfelelő. A Ta/Ta₂O₅ rétegek között a hőkezelések során metastabil Ta_xO_y réteg keletkezik, ami nagy valószínűséggel amorf, és ennek köszönhető a rendszer magas stabilitása.

A 2. és 3. fejezetben az irodalom által kevésbé feltárt alacsony hőmérsékletű, szemcsehatár diffúziós vizsgálatokat végeztem el. A 2. fejezetben a tantál atomok atommozgási folyamatának szempontjából

vizsgáltam meg a Si/Ta/Cu/W rendszert. Mivel az előző szerkezeti egységben azt az eredmény kaptuk, hogy 593 K-en megindul a rétegek közötti keveredés, a koncentráció profilokon diffúziós számításokat végeztem, meghatározva ezzel a tantál mozgékonyágát a réz-rétegen keresztül. Az eredmények alapján azt tapasztaltam, hogy a rézrétegben különböző szemcsehatárokon (gyors, lassú) keresztül zajlik a tantál atomok transzportja. Az eredményekre alapozva felállítottunk egy szemcsehatár struktúra modellt, ami azt mondja, hogy: szemcsehatár „C”-kinetikabeli hőkezelések során a diffundáló atomok először a szomszédos réteg gyors határain keresztül átjutnak a réteg másik oldalára, ahol akkumulálódnak és onnan a réteg lassabb határain keresztül visszadiffundálnak ebbe a filmbe. Meghatároztam továbbá a Ta rézbeli diffúziójának aktiválási energiáját és a tantál rézbeli szegregációs faktort is.

A 3. tézispontban hasonló koncentráció profil illesztéseket alkalmaztam szilícium diffúziós együtthatók meghatározására Si/Co/Ta rendszerben 573 K-ig. Az atommozgási folyamat az előző pontban leírthoz hasonlóan zajlik. A diffundáló Si a Co gyors szemcsehatárain keresztül egy szabad határfelülethez érkezik (Co/Ta), ahol szegregál és onnan visszadiffúzióval tölti fel a kobalt szemcsehatárait. A szilícium réteg „végtelen” (nem-kimerülő) diffúziós-forrásnak tekinthetem, ezért innen a szilícium atomok folyamatos diffúziója kobalt szemcsehatárbeli szilícium - feltöltődést eredményez. Így a kobalt réteg két oldalán koncentráció profilbeli aszimmetria vehető észre. Magasabb hőmérsékleten a kobalt és szilícium közötti fázisnövekedés lesz a domináns jelenség.

A 4. tézispont a diffúzió kontrollálta fázisnövekedési jelenségeket tárgyalja nikkell és szilícium között. Ebben a fejezetben alacsony hőmérsékleten vizsgáltam a fázisok kialakulást, és azoknak időbeli

változását. A hőkezelések során kezdetben a kiindulási Ni/a-Si rétegek fogyása, illetve közöttük lévő amorf kevert ($\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$) réteg kialakulása figyelhető meg. A röntgen-diffrakciós, ellenállás és SNMS mérésekből arra is lehet következtetni, hogy a kezdeti $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ réteg helyett, a folyamat előrehaladása során Ni_2Si és NiSi rétegek jelennek meg, melyek a hőkezelési idővel nőnek, valamint folyamatos kristályosodáson esnek át. A nikkel és szilícium rétegek fogyása konzekvens mind ezzel az előbb említett ténnyel, mind az anyag-megmaradási törvénnyel. Ebben a fejezetben megmutattam továbbá, hogy ezek a folyamatok adott hőmérsékleten nem azonos jellegű függvényei a hőkezelési időnek, hanem töréspont látható a kinetika-görbéjünkben: előtte közel lineáris, mögötte parabolikus a kinetika. Ez a kristályosodási folyamatnak tudható be.

Mindamellet, hogy az irodalommal egyező eredményeket kaptunk, az SNMS alkalmazásban újszerű a határfelületek elmozdulásának közvetlen meghatározására.

A munka során az irodalom számára több új adatot tudtunk közölni, szemcsehatár diffúziós együtthatókat határoztunk meg Si/Ta/Cu/W, valamint Si/Co/Ta rendszerekben, illetve az SNMS berendezés alkalmazását kiterjesztettük egyedi határfelületek eltolódásának vizsgálatára. Ezekon túlmenően az eredményeink összeegyeztethetők az irodalomban eddig ismertekkel.

VII. SUMMARY

Introduction

Investigations of diffusion effects in nanolayered systems by mass spectroscopic methods are well-known and there is an increasing demand for them. Secondary Neutral Mass Spectrometry as a depth profiling method is sensitive enough to map concentration profiles formed in thin film systems with good spatial resolution and high lateral homogeneity. This instrument fulfils the requirements for quantitative chemical surface, in-depth, and bulk analysis.

In my thesis I provide a description on diffusion controlled changes in metal- semiconductor thin films. After the preparation of the samples by magnetron sputtering they were heat treated and measured by SNMS.

In the thesis (V.1) I give a comprehensive report on the thermal stability of Ta based diffusion barriers used between silicon and copper thin layers. Prevention of the intermixing between the metal and semiconductor layers is as much important as the investigation of the diffusion processes.

I investigated the thermal degradation of Si/Ta/Cu/W, Si/Ta Ta₂O₅/Cu/W and Si/Ta-Ta₂O₅/Cu/W samples. I followed the stability of the Ta based barrier layers by secondary neutral mass spectrometry. In the samples containing Ta and Ta₂O₅ separately, the diffusion of tantalum and silicon atoms into the Cu layer were observed at about 623-673 K. The results show that Si/Ta-Ta₂O₅/Cu/W samples have the highest stability. The degradation mechanisms start above 1023 K by the diffusion of silicon atoms. Up to this temperature the production of new metastable amorphous

Ta_xO_y layers can be observed by the continuous oxidation of the pure tantalum layer.

In chapter V.2 I described the diffusion of Ta through the copper layer in Si/Ta/Cu/W samples. From the concentration profiles of the annealed and unannealed samples I evaluated the diffusion coefficients of Ta in Cu, through the grain-boundaries of the copper layer.

- i) I calculated the Ta diffusion coefficients from the intermixing of the Cu/Ta interface using the “Central-gradient” method (eq. 25). Furthermore, from these values I estimated the activation energy of this process. It is 100 kJ/mol.
- ii) From the detection of the emergence of Ta atoms at Cu/W interface, grain-boundary diffusion coefficients was evaluated using the “First-appearance” method (eq. 26).
- iii) A model was created in the substrate/diffusant/thin-film/cap-layer system. First the diffusant atoms migrate very fast across the thin film and segregate at the film/cap-layer interface. The accumulated atoms at the film/cap-layer interface form a secondary diffusion reservoir and atoms diffuse back to the layer. Later on the thin film was gradually filled up with the diffusing atoms and composition depth profiles, determined by SNMS, showed a maximum at the cap layer-thin film interface. These observations can be interpreted supposing a bimodal grain boundary structure with different (fast and low) diffusivities. The observed grain boundary diffusion phenomena can be classified as C-type diffusion. The appearance of the peak observed at the cap layer interface can be used as a tool to determine the grain boundary diffusivity along the fast boundaries. Because of the

fast boundaries were saturated in the first stage of the process, this back-diffusion took place along the low-diffusivity boundaries only.

- iv) Ta segregation factor in Cu was also given.

In chapter 3 (V.3.) using the above described model, I detected the diffusion of silicon atoms in Si/Co/Ta system from the SNMS concentration profiles. I found that at 583 K the Si diffused very fast along the fast grain-boundaries of Co, appeared and accumulated at the Co/Ta interface and, similarly as above, this acted as a reservoir for back diffusion through the slower boundaries.

- i) At 473, 553 and 583 K grain-boundary diffusion coefficients were calculated using eq. (26) belonging to the fastest grain-boundary paths.
- ii) From 473 K to 623 K, using the central-gradient method diffusion coefficients were calculated along the slower boundaries and the activation energy of this process was also obtained.

In Chapter 4 (V.4) I present a novel method for measurement of nanoscale shift of interfaces in layered systems by a combination of secondary neutral mass spectrometer, SNMS, and profilometer. We demonstrated it by an example of investigating the interface shifts during the solid state reaction in Ni/amorphous-Si system at 503 K between 40 and 1620 min. Resistance and XRD measurements were also carried out.

- i) From the resistance measurements on Al₂O₃ substrate/150 nm a-Si/50 nm Ni samples at 503 K for 1620 min, we found that the resistance of the sample till 210 min annealing is

increasing. After a plateau part it starts to decrease and reaches a constant resistance value.

- ii) From the break in the slope of kinetic curves of shrinkage of Ni layer, growth of $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ product phase and shrinkage of a-Si layer we determined a change in the kinetics of the processes.
- iii) From the investigation of the concentration – depth profiles we found that for short annealing times (40-210 min) an amorphous Ni:Si 50-50% phase grows between the Ni and amorphous Si layer. After longer annealing besides the crystalline NiSi phase a Ni_2Si (66:33 %) new phase starts to grow.
- iv) From XRD experiment carried out on the sample annealed for 1620 min we detected the peaks of crystalline Ni_2Si and crystalline NiSi phases.

We can conclude that an amorphous NiSi phase grows between the Ni and amorphous Si layer for short annealing time. After some crystallization processes, crystalline NiSi and crystalline Ni_2Si phases appear too. From the kinetic curves we can say that the growth of the mixture phase ($\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$) for shorter annealing times goes with linear kinetic, for longer times it switches over to parabolic kinetics.

VIII. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Langer Gábornak és Prof. Dr. Beke Dezsőnek a DE TTK Fizikai Tudományok Doktori Iskola a Szilárdtest fizika és anyagtudományi program vezetőjének, továbbá Dr. Erdélyi Gábornak, akik lehetővé tették és segítették a doktori munkám elvégzését, valamint átadták nekem tudásuk egy részét.

A DE Szilárdtestfizika Tanszéken Dr. Szabó István tanszékvezetőnek, a munkám során közvetlenül velem dolgozó kollegáknak, elsősorban Dr. Daróczi Lajosnak, Dr. Cserhádi Csabának, továbbá, Dr. Katona Gábornak és Dr. Erdélyi Zoltánnak.

Az ATOMKI munkatársai közül Dr. Csik Attilának, valamint Dr. Vad Kálmánnak, akik az ATOMKI és a Szilárdtest Fizika Tanszék közös berendezései használatának elsajátításában segítettek.

Köszönet illeti Dr. Tóth Józsefet az ATOMKI munkatársát a Röntgen-foton spektroszkópiai mérésekben, valamint Dr. Kis-Varga Miklóst a Röntgen-diffrakciós kísérletek elvégzéséért.

Továbbá köszönetemet fejezem ki a családomnak és Évinek, akik biztosították számomra a háttérrel, hogy sikeres főiskolai-, egyetemi- és doktori tanulmányokat folytassak.

IX. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R. Pohl, P. Pringsheim, Ber. D. Physik. Ges., 14, 546, 1912
- [2] G.Erdélyi,G. Langer, J. Nyéki, L. Kövér, C. Tomastik, WSM Werner, A. Csik,H. Stoeri, DL. Beke. Thin Solid Films 2004;459:303-307
- [3] R. Hübner, M. Hecker, N. Mattern, V. Hoffmann, K. Wetzig, Ch, Wenger, H.-J. Engelmann, Ch. Wenzel, E. Zschech. Thin Solid Films 2004; 458: 237-245
- [4] A. Lakatos, A. Csik, G.A Langer, G. Erdélyi, G.L Katona, L. Daróczi, K. Vad, J. Tóth, D.L Beke Vacuum 84 (2010)1:130-133
- [5] A. Lakatos, G. Erdelyi, G.A. Langer, L. Daroczi, K. Vad, A. Csik, A. Dudas, D.L. Beke Vacuum 84 (2010) pp. 953-957
- [6] D.L. Beke, A. Lakatos, G. Erdelyi, A. Makovecz, G. A Langer, L. Daroczi, K. Vad, A. Csik: Def. Diff. Forum, Accepted
- [7] A. Lakatos, G. Erdelyi, A. Makovec, G. A. Langer , A.Csik, K. Vad, D. L. Beke, Vacuum, Accepted
- [8] A. Lakatos, G. A. Langer , A.Csik, C. Cserhati , M. Kis-Varga, L. Daroczi, G.L. Katona, Z. Erdélyi, G. Erdelyi, K. Vad, D. L. Beke Applied Applied Physics Letters **97**, 233103 (2010)
- [9] M. Bhaskaran S. Sriram, A.S. Holland, P.J. Evans Micron 2009; 40: 99–103
- [10] M. Bhaskaran, S. Sriram, T.S. Perova, V. Ermakov, G.J. Thorogood, K.T. Short , A.S. Holland Micron 2009:40; 89–93
- [11] Y. Cao, Contacts on Silicon Carbide by Use of Nickel and Tantalum — Preparation and Characterization, PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, 2007.
- [12] S.A. Pérez García, Tailoring of Contacts on Silicon Carbide — Procedures and

Mechanisms, PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, 2007.

- [13] S.K. Saha, R.S. Howell, M.K. Hatalis, *Thin Solid Films* 347 (1999) 278.
- [14] M. García-Méndez, F.F. Castellón, G.A. Hirata, M.H. Farías, G. Beamson, *Appl. Surf.Sci.* 161 (2000) 61.
- [15] Z. Xia, S. Huang, *Microelectronic engineering* 2009 Article in press
- [16] J. Foggiano, W. S. Yoo, M. Ouaknine, T. Murakami, and T. Fukada, *Mater. Sci. Eng., B*, 114–115, 56 (2004).
- [17] H. Mehrer-diffusion in solids, Springer (2007)
- [18] R. Metselaar-diffusion in solids *Recent Developments*, ed. MA Dayananda and GE Murch (Warrendale, PA: TMS, 1984)
- [19] Murakami, Takahashi, Fukada *Materials Science and Engineering B* 2004; 114–115; 56–60
- [20] L. Hoo-Jeong, K. Kee-Won, R. Changsup, R. Sinclair *Acta Mater* 1999; 47:3965-3975
- [21] L. Stolt L, FM d’Heurle *Thin Solid Films* 1990;189:269
- [22] Cros A, Aboelfotoh MO, Tu K. N. *J Appl Phys* 1990;67: 3328
- [23] Cs. Cserhádi, Z. Balogh, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, Gy. Glodán, G.L. Katona, D.L. Beke, I Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, R. Feyerherm *Journal of Applied Physics* 104 (2008)2:4311(6)
- [24] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1191 (1961).
- [25] J. Chakraborty, U Welzel, E.J. Mittemeijer. *Journal of Applied Physics* 2008;103:113-512
- [26] PM. Hall , JM Morabito *Surf. Sci.*1976;59:624
- [27] D. Fischer, T. Scherg, JG. Bauer, HJ Schulze, C. Wenzel. *Microelectronic Engineering* 2000;50:459-464
- [28] JS. Fang, TP. Hsu, ML. Ker, JH. Lee, CS: Hso, LC Yang. *Journal of physics and chemistry of Solids* 2008;69:430-434

- [29] AZ. Moshfegh, O. Akhavan. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2003;6,4:165-170
- [30] YJ. Lee, BS. Suh, CO. Park. *Thin Solid Films* 1999;357:237-241
- [31] C. Zhao, Zs. Tókei, A Haider, S. Demuynck. *Microelectronic Engineering* 2007;84:334
- [32] L. J. Chen *Silicide technology for integrated circuits*, Institution of Electrical Engineers, London (IEE2004)
- [33] C.W. Nelson: *Hybrid Proc. Microelectronics Symp* (1969)
- [34] Chongmu Lee, Young-Hoon Shin *Materials Chemistry and Physics*, Volume 57, Issue 1, 1 November 1998, Pages 17-22
- [35] S. R. Burgess, H. Donohue, K. Buchanan, N. Rimmer, P. Rich *Microelectronic Engineering*, Volume 64, Issues 1-4, October 2002, Pages 307-313
- [36] Joon Woo Bae, Jae-Won Lim, Kouji Mimura, Minoru Isshiki *Thin Solid Films*, Volume 515, Issue 11, 9 April 2007, Pages 4768-4773
- [37] S. W. Loh, D. H. Zhang, C. Y. Li, R. Liu, A. T. S. Wee *Thin Solid Films*, Volumes 462-463, September 2004, Pages 240-244
- [38] Kai-Min Yin, Li Chang, Fu-Rong Chen, Ji-Jung Kai, Cheng-Cheng Chiang, Graham Chuang, Peijun Ding, Barry Chin, Hong Zhang, Fusen Chen *Thin Solid Films*, Volume 388, Issues 1-2, 1 June 2001, Pages 27-33
- [39] M. Traving, I. Zienert, E. Zschech, G. Schindler, W. Steinhögl, M. Engelhardt *Applied Surface Science*, Volume 252, Issue 1, 30 September 2005, Pages 11-17
- [40] L. Y. Yang, D. H. Zhang, C. Y. Li, P. D. Fo *Thin Solid Films*, Volumes 462-463, September 2004, Pages 176-181
- [41] Juerg Bryner, Dieter M. Profunser, Jacqueline Vollmann, Elisabeth Mueller, Juerg Dual *Ultrasonics*, Volume 44, Supplement 1, 22 December 2006, Pages e1269-e1275

- [42] Hanyi Lou, Fuhui Wang Vacuum, Volume 43, Issues 5-7, May-July 1992, Pages 757-761
- [43] Khin Maung Latt, Y. K. Lee, T. Osipowicz, H. S. Park Materials Science and Engineering B, Volume 94, Issue 1, 15 June 2002, Pages 111-120
- [44] J.-P. Jacquemin, E. Labonne, C. Yalicheff, E. Royet, P. Vannier, R. Delsol, P. Normandon Microelectronic Engineering, Volume 82, Issues 3-4, December 2005, Pages 613-617
- [45] Chuan Li, J.H. Hsieh, Z.Z. Tang, Jui-Ching Cheng Thin Solid Films, Volume 517, Issue 14, 29 May 2009, Pages 3831-3836
- [46] Mi Zhou, Ying Zhao, Wei Huang, Bao-Min Wang, Guo-Ping Ru, Yu-Long Jiang, Ran Liu, Xin-Ping Qu Microelectronic Engineering, Volume 85, Issue 10, October 2008, Pages 2028-2031
- [47] Yoon-Jik Lee, Bong-Seok Suh, Sa-Kyun Rha, Chong-Ook Park Thin Solid Films, Volume 320, Issue 1, 4 May 1998, Pages 141-146
- [48] E. Misra, Y. Wang, N. D. Theodore, T. L. Alford Thin Solid Films, Volume 457, Issue 2, 15 June 2004, Pages 338-345
- [49] R. de Reus, R.J.I.M. Koper, H. Zeijlemaker, F.W. Saris Materials Letters, Volume 9, Issue 12, August 1990, Pages 500-503
- [50] Milton Ohring-The materials science of thin films Academic press, 2nd edition, 2002. 3.
- [51] David a. glocker, S Ismat Shah-Handbook of thin film process technology 1995. TS695:G5
- [52] Mitsuhara Konuma-Film deposition by plasma techniques (1999)
- [53] Csik Attila doktori értekezés Diffúziós Si/Ge multirétegekben (2002)
- [54] L.I.Maissel, M.H.Francombe, An Introduction to Thin Films (Gordon & Breach 1973)
- [55] H.Oechsner, and W. Gerhard: A method for surface analysis by sputtered neutrals, Physics letters volume 40A, number 3

- [56] A. Benninghoven and S. Storp, *Z. Angew. Phys* 31 (1971) 31
- [57] H. Oechsner and L. Reichert, *Phys. Lett.* 23 (1966) 91; H. Oechsner, *Z. Physik* 238 (1970) 433.
- [58] K.H. Müller and H. Oechsner *Mikrochimic acta [Wien]*, Suppl. 10, 51-60 (1983)
- [59] H. Oechsner. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 1988;B33:918–25.
- [60] R. Hübner, M. Hecker, N. Mattern, V. Hoffmann, K. Wetzig, Ch. Wenger, H-J. Engelmann, Ch. Wenzel, E. Zschech, JW. Bartha. *Thin Solid Films* 2003;437:248-256
- [61] Z.L. Yuan, D.H. Zhang, C.Y. Li, K. Prasad, C.M. Tan. *Thin Solid Films* 2004;462–463: 284– 287
- [62] S. Ezhilvalavan, TY Tseng. *Thin Solid Films* 2000;360:268-273
Gordon & Breach (1973)
- [63] Q. Xie, X. Qu, JJ. Tan, YL. Jiang, M. Zhou, T. Chen and GP. Ru. *Applied Surface Science* Volume 253, Issue 3, 30 November 2006, Pages 1666-1672
- [64] M. Traving, I. Zienert, E. Zschech, G. Schindler, W. Steinhögl, M. Engelhardt *Applied Surface Science*, Volume 252, Issue 1, 30 September 2005, Pages 11-17
- [65] J.-P. Jacquemin, E. Labonne, C. Yalicheff, E. Royet, P. Vannier, R. Delsol, P. Normandon *Microelectronic Engineering*, Volume 82, Issues 3-4, December 2005, Pages 613-617
- [66] K. Maier, *Phys. Stat. Sol.* 1977;44:567
- [67] G. Utlu, N. Artunç, S. Budak, S. Tari *Applied Surface Science*, Volume 256, Issue 16, 1 June 2010, Pages 5069-5075
- [68] Xiao Chen, Anqi Zhao, Zhengfeng Shao, Zhiqiang Ma, Changhai Liang *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 175, 2010, Pages 77-84

- [69] Sundar Ramamurthy, Balasubramanian Ramachandran, Jeong Soo Byun, Tarpan Dixit, Aaron Hunter, Rajesh Ramanujam Materials Science and Engineering B, Volumes 114-115, 15 December 2004, Pages 46-50
- [70] Anuj Kumar, Mukesh Kumar, Amanpal Singh, Satinder Kumar, Dinesh Kumar Microelectronic Engineering, Volume 87, Issue 3, March 2010, Pages 286-289
- [71] Ming Qin, M. C. Poon, C. Y. Yuen Sensors and Actuators A: Physical, Volume 87, Issues 1-2, 1 December 2000, Pages 90-95
- [72] M. Schmidt, T. Mollenhauer, H.D.B. Gottlob, T. Wahlbrink, J.K. Efavi, L. Ottaviano, S. Cristoloveanu, M.C. Lemme, H. Kurz Microelectronic Engineering, Volume 82, Issues 3-4, December 2005, Pages 497-502
- [73] Shihua Huang, Yun Tian, Fang Lu Applied Surface Science, Volume 234, Issues 1-4, 15 July 2004, Pages 362-
- [74] S. Waidmann, V. Kahlert, C. Streck, P. Press, T. Kammler, K. Dittmar, I. Zienert, J. Rinderknecht Microelectronic Engineering, Volume 83, Issues 11-12, November-December 2006, Pages 2282-2286
- [75] John Foggiato, Woo Sik Yoo, Michel Ouaknine, Tomomi Murakami, Takahashi Fukada Materials Science and Engineering B, Volumes 114-115, 15 December 2004, Pages 56-60
- [76] A. Alberti, B. Cafra, C. Bongiorno, G. Mannino, V. Privitera, T. Kammler, T. Feudel Materials Science and Engineering B, Volumes 114-115, 15 December 2004, Pages 42-45
- [77] C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr. Microelectronic Engineering, Volume 70, Issues 2-4, November 2003, Pages 144-157
- [78] P.L. Tam, L. Nyborg Surface and Coatings Technology, Volume 203, Issue 19, 25 June 2009, Pages 2886-2890
- [79] B. Cafra, A. Alberti, L. Ottaviano, C. Bongiorno, G. Mannino, T. Kammler, T. Feudel Materials Science and Engineering B, Volumes 114-115, 15 December 2004, Pages 228-231

- [80] J. Acker, G. J. K. van den Berg, K. Bohmhammel, Ch. Kloc, J. C. van Miltenburg *Thermochimica Acta*, Volume 339, Issues 1-2, 15 November 1999, Pages 29-33
- [81] R. A. Varin, Y. K. Song *Intermetallics*, Volume 9, Issue 8, August 2001, Pages 647-660
- [82] M. Van Hove, Y. Travaly, T. Sajavaara, B. Brijs, W. Vandervorst, A. Lauwers, O. Chamirian, J.A. Kittl, A.M. Jonas, K. Maex *Microelectronic Engineering*, Volume 82, Issues 3-4, December 2005, Pages 492-496
- [83] P. Colombi, E. Bontempi, U.M. Meotto, S. Porro, C. Ricciardi, L. Scaltrito, S. Ferrero, G. Richieri, L. Merlin, L.E. Depero *Materials Science and Engineering B*, Volumes 114-115, 15 December 2004, Pages 236-240
- [84] E.G. Colgan, J.P. Gambino, B. Cunningham *Materials Chemistry and Physics*, Volume 46, Issues 2-3, November-December 1996, Pages 209-214
- [85] S. Oukassi, J.S. Moulet, S. Lay and F. Hodaj, *Microelectronic Engineering* 2009;86;3:397-403
- [86] N. Mattaso, *J. Mater. Sci.* 30 (1995), p. 3242N. Mattaso, *Journal of Materials Science* 1995; 30: 3242.
- [87] D. Mangelinck et al, Grenoble, *Microelectronic Engineering* 2006;83;2253-2257
- [88] F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas, Ulf Smith, *Applied Physics Letters* 86, 041903 2005