

**Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei**

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

Lakatos Ákos

Témavezető: Dr. Langer Gábor



DEBRECENI EGYETEM

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2011.

## **Bevezetés**

Az elmúlt 40 évben a mikroelektronikai eszközök és szenzorok kutatásában megkülönböztetett figyelmet szenteltek a kontaktanyag, és a félvezető réteg közötti keveredési folyamatok vizsgálatának. Az okok abban keresendők, hogy az említett eszközök réteges szerkezetek, melyek jelentős szabadenergia felesleggel rendelkeznek, így hajlamosak a különböző átalakulásokra. Ezek közül legfontosabbak a diffúziós keveredés valamint a szilárdtest-reakciók. A mikroelektronikai eszközök folyamatos miniatürizációja miatt is fontos és időszerű a diffúzió-kontrollált jelenségek kutatása és vizsgálata (pl.: egyre rövidebb diffúziós úthosszak, kinetikai változások).

A modern tömeg-, és elektronspektroszkópiás módszerek (SNMS, SIMS, AES) elég érzékenyek ahhoz, hogy nanoréteges struktúrákban koncentráció profilokat szolgáltatassanak nanométeres mélységi feloldással. Ezek az összetétel-profilok lehetőséget nyújtanak különböző diffúziós együtthatók meghatározására, valamint

határfelületek mentén bekövetkező szilárdtest-reakciók  
vizsgálatára.

## Célkitűzés

Fém/félvezető anyagokból felépülő nanoskálájú vékonyrétegek magnetronos porlasztóval történő előállítását, valamint e minták hőkezelését és, SNMS berendezéssel történő vizsgálat után, diffúziós, illetve diffúzió-kontrollált jelenségek elemzését tűztem ki célul.

A konkrét feladataim a következők voltak:

- A szilícium és réz rétegek között alkalmazandó diffúziós zárórétegek termikus stabilitásának vizsgálata.
- Különböző fém/félvezető vékonyréteg rendszerekben szemcsehatár- és kölcsönös diffúziós együtthatók és a diffúziós folyamatok aktiválási energiájának meghatározása.
- Szilárdtest reakciók kinetikájának, illetve határfelületek elmozdulásának nyomon követése tömegspektrometriás (SNMS) mérésekkel.

## **Eredmények**

**1.** Tantál és tantál-oxid diffúziós zárórétegek hőkezelés hatására történő degradációját vizsgáltam szilícium és réz rétegek között. A (Si/Ta/Cu/W; Si/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cu/W; Si/Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cu/W) minták magnetronos porlasztással történő előállítás és hőkezelése (473-1023 K) után, a koncentráció-profilokat SNMS technikával térképeztem fel.

**a.** A Si/Ta10nm/Cu25nm/W10 nm mintánál megállapítottam, hogy 623 K-ig a koncentráció profilokban jelentős változás nem történik. Magasabb hőmérsékleten először a tantál atomok rézbeli és réz/wolfram határfelületi megjelenését, majd 823 K felett a szilícium atomok migrációját tapasztaltam.

**b.** A Si/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>10nm/Cu25nm/W10 nm rétegben 823 K felett a szilícium atomok Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zárórétegen keresztüli mozgásával megkezdődött a minta degradációja. A szilícium atomok a kezdeti amorf (nanokristályos-amorf) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> réteg kristályosodása (átkristályosodása) miatt keletkező szemcsehatárokon és a nanoszemcsés rézrétegen keresztül átjutottak a Cu/W határfelülethez.

c. A Si/Ta5nm-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>5nm/Cu/10nm/W10 nm rendszeren végzett kísérletek megmutatták, hogy termikus tekintetben ez a struktúra a legstabilabb. 1000 K-ig a mintában változások nem történtek a vizsgált idők alatt. Magasabb hőmérsékleten a keveredést a szilícium atomok tantál rétegen keresztüli mozgása okozta. A magas stabilitást azzal a ténnyel lehet magyarázni, hogy a Ta és Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rétegek között a tantál atomok folyamatos oxidációja zajlik, ezzel mindig új amorf, metastabil Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> réteget létrehozva. Az amorf rétegben nincsenek olyan szerkezeti hibák (pl.: szemcsehatárok) amelyek diffúziós rövidzárként működhetnek.

2. Si/Ta/Cu/W vékonyréteg rendszerben a tantál atomok rézrétegbeli szemcsehatár diffúziós jelenségeit vizsgáltam C-kinetikában, azaz amikor a diffúzió csak a szemcsehatárokon keresztül zajlik. A minták készítése és hőkezelése után SNMS technikával követtem nyomon a változásokat. A kísérletek kiterjedtek a Ta koncentráció-profiljából történő diffúziós együtthatók illetve a keveredési folyamatok aktiválási energiájának meghatározására.

- a.** A minták 593 K-en különböző ideig (1, 3 és 6 óra) történt hőkezelése után megállapítottam, hogy a tantál atomok a réz szemcsehatárain keresztül átdiffundálnak a réz/wolfram határfelületre, ahol akkumulálódnak, és ott határfelületi diffúzióval szétterülnek. A határfelületi szegregáció után, a tantál atomok rézrétegbeli vissza-diffúzióját is meg figyeltem.
- b.** A tantál atomok Cu/W határfelületnél történő megjelenéséből a tantál, szemcsehatár diffúziós együtthatóját határoztam meg ( $D_{sz}=10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s). Ez az érték a tantál atomok együtthatóját mutatja a réz leggyorsabb szemcsehatárain keresztül.
- c.** A Ta/Cu határfelület menti keveredésből effektív, kölcsönös diffúziós együtthatókat határoztam meg a „Centrál-gradiens” módszerrel. Ezzel az illesztéssel számolt együtthatók hőmérséklet függéséből (473 és 773 K között) meghatároztam az effektív diffúziós együttható aktiválási energiáját ( $Q=100$  kJ/mol).
- d.** Tantál réz szemcsehatárbeli szegregációs faktort határoztunk meg a rétegekről készített TEM felvételek alapján becsült átlagos réz szemcseméret felhasználásával.

e. A kísérletekből kapott eredmények magyarázatként felállítottunk egy szemcsehatár-struktúra modellt a forrásréteg/vékonyfilm/fedőréteg rendszerekben (C-kinetikában). A folyamatok során először a forrásréteg atomjai a szemcsehatárokon átdiffundálnak a vékonyfilm és a fedőréteg határfelületére a vékonyfilm leggyorsabb szemcsehatárain, illetve a szemcsehatárok hármastalálkozási pontjain keresztül. Majd ezek az atomok a határfelületnél történő szegregációjuk után, vissza-diffúziós forrásként is szerepelnek. Továbbá az előre-diffúzió sebessége a hőkezelési idővel arányosan csökken, mivel itt az egyre lassabb szemcsehatárok kapnak szerepet az atomtranszport során. A forrásatomoknak mind az előre-, mind a vissza-diffúziója a középső réteg szemcsehatárában történő koncentráció növekedését idézi elő.

3. Az előző tézispontban felállított modellt, illetve diffúziós profil-illesztéseket alkalmaztam Si/Co150nm/Ta10nm rendszeren is. A minták készítése



és hőkezelése után SNMS berendezéssel vizsgáltam a rendszerbeli változásokat. A mérésekből kapott idő-intenzitás spektrumokat koncentráció-mélység profilra számítottam át. Ezekből határoztam meg a szilícium atomok kobalt réteg szemcsehatárain keresztül zajló diffúzióját, és az ez által bekövetkezett változásokat. A különböző együttható értékek összehasonlításával bemutattam az eltérő szemcsehatárok mentén zajló atommozgások sebességbeli különbségét.

**a.** A 2.d-beli modellt jól tudtam alkalmazni ezen a rendszeren is. A hőkezelés hatására a szilícium atomok kobaltrétegen keresztüli gyors diffúziójuk után szétterültek a Ta/Co határfelületen, majd onnan másodlagos diffúzióval a kobalt szemcsehatárok feltöltését idézték elő.

**b.** A szilícium atomok Ta/Co határfelületen való első megjelenéséből szemcsehatár diffúziós együtthatókat határoztam meg 473, 553 és 583 K-en. Ezek rendre:  $4 \cdot 10^{-20}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-18}$  és  $3 \cdot 10^{-18}$   $\text{m}^2/\text{s}$ -nak adódtak.

**c.** A Co/Si határfelület mentén a szilícium profilokból 473 és 623 K között effektív-kölcsönös

diffúziós együtthatókat határoztam meg a „Centrál-gradiens” módszerrel. Ezek hőmérséklet függéséből kiszámoltam a szilícium kobaltbeli effektív-szemcsehatár diffúziójának aktivációs energiáját ( $Q=120$  kJ/mol).

**4.** Si/a-Si150nm/Ni50 nm rétegbeli szilárdtest reakciókat, valamint határfelületek elmozdulását is vizsgáltam. Az SNMS berendezéssel történt keveredési mechanizmusok vizsgálatát – profilométeres mérésekkel kiegészítve – kiterjesztettem, rétegek fogyásának, új réteg növekedésének, határfelületek mozgásának a direkt meghatározására.

**a.** Méréseim során a mintakészítések és hőkezelések után SNMS berendezéssel feltérképeztem a minták struktúrájában történő változásokat. Mind a hőkezeletlen, mind a hőkezelt mintákban profilométerrel megmértem az egyes réteghatárok felülettől való távolságát. Ez tulajdonképpen az SNMS berendezéssel történő vizsgálat után kapott porlasztási kráter mélységének a lemérését jelentette. Ezzel a módszerrel a hőkezelési idő függvényében meg tudtam határozni a nikkal réteg fogyását, a nikkal és szilícium közötti szilárdtest reakció

hatására bekövetkező reakció réteg növekedését, valamint a reakcióréteg és az amorf szilícium határfelületének a mozgását.

**b.** Meghatároztam a nikkelréteg fogyását, a kevertréteg ( $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ ) növekedését, illetve az amorf szilícium/kevertréteg határfelületének a mozgását 503 K-en. A növekedési, illetve fogyási kinetika rövid hőkezelési időknél inkább lineáris ( $t$ ), hosszabb hőkezelési időknél  $t^{1/2}$  függést mutat.

**c.** Ellenállásmérésekkel 503 K-en meghatároztam, hogy a rendszer ellenállása először növekszik, később pedig egy állandó ellenállású állapot elérése után folyamatosan lecsökken. Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy egy amorf vegyes fázis növekedése után ebben a reakciórétegben kristályosodási folyamatok indulnak be.

**d.** Röntgen diffrakciós mérésekkel az 503K-en 1620 percig hőkezelt mintán azonosítottuk a reakciórétegben levő kristályos fázisokat.

**e.** Az SNMS koncentráció profiljaiból azt mutattuk meg, hogy a nikkel és a szilícium között először egy

közel 50:50 %-os NiSi fázis nő, majd később egy 66:33  
% Ni<sub>2</sub>Si fázis is megjelenik.

## Az értekezés témakörében megjelent közlemények

[K1] **A. Lakatos**, A. Csik, G.A. Langer, G. Erdelyi, G.L. Katona, L. Daroczi, K. Vad, J. Toth, D.L. Beke *Investigations of failure mechanisms at Ta and TaO diffusion barriers by secondary neutral mass spectrometry*, **Vacuum**, Volume 84, Issue 1, 25 August 2009, Pages 130-133

[K2] **A. Lakatos**, G. Erdelyi, G.A. Langer, L. Daroczi, K. Vad, A. Csik, A. Dudas, D.L. Beke : *Investigations of diffusion kinetics in Si/Ta/Cu/W and Si/Co/Ta systems by secondary neutral mass spectrometry*, **Vacuum**, Volume 84, Issue 7, 4 March 2010, Pages 953-957

[K3] **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 *Method for the investigation of nanoscale shift of individual interfaces by Secondary Neutral Mass Spectrometry* **Applied Physics Letters** 97, 233103 (2010)

[K4] **A. Lakatos**, G. Erdelyi, A. Makovec, G. A. Langer , A.Csik, K. Vad, D. L. Beke *Investigation of diffusional intermixing in Si/Co/Ta system by Secondary Neutral Mass Spectrometry*, **Vacuum**, submitted

[K5] D.L. Beke, **A. Lakatos**, G. Erdelyi, A. Makovecz, G. A Langer, L. Daroczi, K. Vad, A. Csik: *Investigation of grain boundary diffusion in thin films by SNMS technique*, **Def. Diff. Forum** elfogadva, in print

## **Független hivatkozások az értekezés témakörében megjelent publikációkra**

[1] De Rooij-Lohmann, V.I.T.A., Yakshin, A.E., Van De Kruijs, R.W.E., Zoethout, E., Kleyn, A.W., Keim, E.G., Gorgoi, MBijkerk, F. : *Enhanced diffusion upon amorphous-to-nanocrystalline phase transition in Mo/B4C/Si layered systems* **Journal of Applied Physics** 108 (1), art. no. 014314 2010

## **Előadás**

[E1] **A. Lakatos**, G. Erdelyi, G.A. Langer, L. Daroczi, K. Vad, A. Csik, A. Dudas, D.L. Beke: *Investigations of diffusion kinetics in Si/Ta/Cu/W and Si/Co/Ta systems by secondary neutral mass spectrometry* 4-th Symposium on Vacuum based Science and Technology in conjunction with 8-th Annual Meeting of German Vacuum Society (DVG) 20-23. Szept. 2009 Kolobrzeg, Poland

## **Poszterek**

[P1] **A. Lakatos**, G. Erdelyi, A. Makovec, G. A. Langer , A.Csik, K. Vad, D. L. Beke *Investigation of diffusional intermixing in Si/Co/Ta system by Secondary Neutral*

*Mass Spectrometry* 13th Joint Vacuum Conference, 21-25. June 2010. Poprad, Slovakia

[P2] **A. Lakatos**, A. Csik, G.A. Langer, G. Erdelyi, G.L. Katona, L. Daroczi, K. Vad, J. Toth, D.L. Beke *Investigations of failure mechanisms at Ta and TaO diffusion barriers by secondary neutral mass spectrometry* 12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, 7th Annual Meeting of The German Vacuum Society 22-26. September.2008, Balatonalmadi, Hungary

[P3] A. Csik, K. Vad, G. A. Langer, **A. Lakatos**: *Depth profiling and composition analysis by Secondary Neutral Mass Spectrometry*. 7th European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry. Münster, Germany, 19-21 Sept., 2010