

REAKTIVNO NAPRŠEVANJE

Peter Panjan in Andrej Cvelbar, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

REACTIVE SPUTTERING

Povzetek

V prispevku obravnavamo procese, ki potekajo med reaktivnim naprševanjem. S kremenovo mikrotehniko smo določili parametre naprševanja tankih plasti različnih spojin. Plasti smo pripravili v triodnem naprševalniku Sputron.

Abstract

In this paper we will discuss the processes that take place during reactive sputter deposition. Operating point for reactive sputtering of various compounds in triode system Sputron was determined using quartz crystal microbalance method.

1. Uvod

Reaktivno naprševanje se je v zadnjih 25 letih uveljavilo kot najbolj primeren postopek za pripravo tankih plasti različnih spojin. Bistvo te metode nanašanja plasti je, da eno- ali večkomponentno tarčo iz čistih kovin ali zlitin razpršujemo v atmosferi izbranega reaktivnega plina (npr. O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_2 , $O_2 + N_2$). Pri ustrezno izbranih parametrih naprševanja raste na podlagi tanka plast oksidov, karbidov, nitridov itd., odvisno pač od vrste reaktivnega plina. Sestava in lastnosti plasti so odvisne od hitrosti naprševanja, razdalje med tarčo in podlago, temperature podlage, tlaka argona in reaktivnega plina, stopnje ionizacije argona, reaktivnega plina in razpršenih atomov tarče. Postopek reaktivnega naprševanja moramo uporabiti tudi v nekaterih primerih, ko napršujemo iz kompozitne tarče* (npr. $YBa_2Cu_3O_6$, $LiNbO_3$) /1/. Med naprševanjem iz takih tarč se zaradi prednostnega razprševanja lahkih elementov in nekaterih drugih pojavov izgubi del le-teh, nadomestimo jih tako, da napršujemo v atmosferi ustreznega reaktivnega plina.

Zaradi kompleksnosti so procesi, ki potekajo med reaktivnim naprševanjem, še danes v veliki meri nepojasnjeni. Kljub temu pa se je ta postopek priprave plasti uveljavil na številnih področjih. Tak način naprševanja ima v primerjavi z naprševanjem iz kompozitne tarče več prednosti, kar najbolj nazorno kaže naslednji primer. Tanke plasti Al, Al_2O_3 in AlN lahko pripravimo iz ene same tarče, ki je iz zelo čistega elementarnega aluminija in jo je seveda veliko lažje in ceneje narediti, kot ustrezno kompozitno. Kovinska tarča je veliko boljši toplotni prevodnik, zato jo lažje hladimo, kar nam dovoljuje naprševanje pri večjih električnih močeh na tarči oz. pri večjih hitrostih naprševanja. Hitrost reaktivnega naprševanja iz elementarne tarče je hkrati tudi veliko večja od tiste, ki jo dosežemo z naprševanjem iz kompozitne. Prednost takega načina priprave tankih plasti različnih spojin pred nekaterimi drugimi postopki, npr. kemijskim

nanašanjem iz parne faze (CVD), je tudi nizka temperatura podlag med naprševanjem, ki je lahko manjša od $300^\circ C$.

Prvi primer industrijske uporabe reaktivnega naprševanja je bil nanos uporabnih tankih plasti Ta_2N v hibridnih tankoplastnih vezjih. Danes pripravljamo z reaktivnim naprševanjem: optične tanke plasti in valovne vodnike (TiO_2 , Al_2O_3), dekorativne prevleke (npr. $Ti(N,O)$, $Ti(N,O,C)$, $Zr(N,O,C)$), trde prevleke (TiN , TiC , BN), zaščitne plasti za magnetne diske (Al_2O_3), dielektrične plasti v magnetooptičnih spomih (AlN), difuzijske zapore (TiN) in dielektrične plasti (SiO_2 , Si_3N_4) v mikroelektronskih vezjih z visoko stopnjo integracije, dielektrične plasti v tankoplastni hibridni elektroniki (Ta_2O_5), sončne celice (SiH , Cu_2S), antikorozijske prevleke (npr. CrN , $CrNO$), piezoelektrične tanke plasti (ZnO , $LiNbO_3$), presojne in električno prevodne tanke plasti (npr. indij-kositrovi oksidi - ITO plasti), spektralno selektivne (TiN), termokromatske (VO_2) in elektrokromatske (WO_3) plasti za okenska prekritja, visokotemperaturne superprevodne tanke plasti (npr. $YBaCuO$) itd. V tabeli 1 so prikazane nekatere možne kombinacije tarča/reaktivni plin za pripravo tankih plasti različnih spojin /1/.

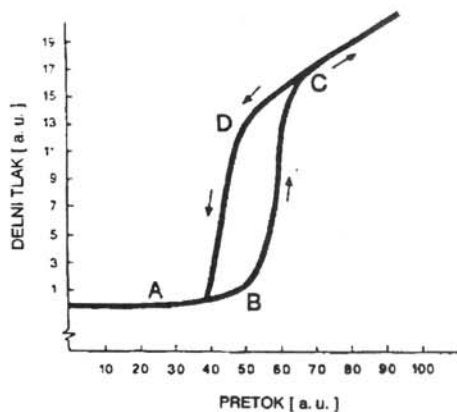
Tabela 1: Nekateri možne kombinacije tarča/reaktivni plin za pripravo tankih plasti različnih spojin /1/

Tarča	H_2	N_2	O_2	H_2S	CH_4
$LiNbO_3$			$LiNbO_3$		
B		BN			
Al		AlN	Al_2O_3		
Al_2O_3			Al_2O_3		
Si	SiH	Si_3N_4	SiO_2		
Si_3N_4		Si_3N_4	SiN_xO_y		
SiO_2			SiO_2		
Ti	TiH	TiN	TiO_2		TiC
Cu			CuO	Cu_2S	
Zn			ZnO		
ZnO	ZnO_{1-x}		ZnO		
In,Sn			ITO		
ITO	ITO		ITO		
Ta	Ta-H	Ta_2N TaN	TaO_xN_y Ta_2O_5		TaC

* tarča je kompozitna, če jo pripravimo s postopkom sintranja ali v obliki monokristala izbrane spojine.

2. Opis mehanizmov reaktivnega naprševanja

Za reaktivno naprševanje, ki je izrazito nelinearen proces, so značilni histerezni pojavi /2/. V diagramu na sl. 1, ki prikazuje odvisnost delnega tlaka reaktivnega plina od njegovega pretoka, razločimo dva različna



Slika 1. Delni tlak reaktivnega plina v odvisnosti od njegovega pretoka pri reaktivnem naprševanju.

režima. Ko v področju A pretok reaktivnega plina linearno povečujemo, se delni tlak le-tega ne povečuje, ker ves plin zreagira z atomi tarče, ki se kondenzirajo na podlagah in na steni vakuumske posode. Ko vrednost pretoka preseže neko kritično vrednost, delni tlak močno naraste (področje B), pri nadaljnjem povečevanju oz. zmanjševanju pretoka pa linearno narašča oz. pada. Do prehoda iz režima A v režim B pride zaradi nastajanja spojin na površini tarče. V trenutku, ko število nastajajočih spojin preseže število tistih, ki so razpršene, delni tlak reaktivnega plina močno naraste (vzrok je zmanjšan getrski učinek razpršenih atomov tarče; porablja se le tisti del plina, ki zreagira s površino tarče), medtem ko se hitrost naprševanja zelo zmanjša. Vzrokov za zmanjšanje hitrosti naprševanja je več: (a) spojine (npr. oksidi, nitridi), ki nastanejo na površini tarče imajo manjši razpršitveni koeficient in (b) večjo sekundarno emisijo elektronov kot elementarne tarče (del energije vpadlih ionov, ki se porabi za nastanek in pospeševanje sekundarnih elektronov je zato večji), (c) razpršitveni koeficient za ione reaktivnega plina je v primerjavi s tistim za inertne (argonove) manjši. Pri prehodu iz režima A v režim B se histerezno spreminjajo tudi električne karakteristike plazme. Vzrok je povečana sekundarna emisija elektronov s površine tarče /3/, ki se delno ujamejo na atome oz. molekule reaktivnega plina (npr. O_2), tako da nastanejo elektronegativni ioni. Zaradi povečanja sekundarne emisije elektronov se poveča ionizacija v bližini tarče in z njo katodni tok, medtem ko se napetost zmanjša. Pri še večjih pretokih, npr. kisika, se poveča debelina oksidne plasti, prevodnost tarče pa se zmanjša. Zaradi nastale izolacijske zapore moramo povečati katodno napetost.

Razpršeni atomi tarče se kondenzirajo na podlagah in na steni vakuumske posode. Ker imajo veliko energijo, je koeficient kondenzacije le-teh blizu ena. Drugače pa

je z atomi oz. molekulami reaktivnega plina, saj se jih večji del odbije ali pa po kratkem tavanju po površini podlage desorbira. Koeficient ujetja (sticking coefficient) je velikostnega reda 10^{-2} in je odvisen od temperature podlage, proste energije za tvorbo spojine in od stabilnosti le-te.

Kemijske reakcije med reaktivnim plinom in atomi tarče spodbudimo, če del molekul reaktivnega plina in razpršenih atomov tarče aktiviramo, t.j. če jih ioniziramo, disociiramo ali vzbudimo v višja energijska in metastabilna stanja. Aktivacijski medij je plazma, ki je prisotna v vseh sistemih za naprševanje, lahko pa jo še dodatno ustvarimo. Plast, ki raste na podlagah, je izpostavljena obstreljevanju z različnimi delci, ki imajo zelo različne energije in gostote toka. Delci, ki so razpršeni z elementarne tarče, so nevtralni atomi ali gruč atomov, z nabojem ali brez njega. Pri reaktivnem naprševanju se število teh delcev pomnoži. Za ilustracijo so v tabeli 2 za primer magnetronskega naprševanja tankih plasti ZnO (tarča je bila iz čistega cinka, razprševanje pa je potekalo v Ar/O_2 razelektriveni atmosferi) izpisane vrste delcev, njihov izvir, energija, relativna gostota toka in vpliv povečanja tlaka argona na energijo in gostoto toka teh delcev /1/. Pri

Tabela 2: Vrsta delcev, njihova energija in relativna gostota toka pri magnetronskem naprševanju tanke plasti ZnO iz Zn tarče v atmosferi Ar/O_2

Vrsta delcev	Izvir	Relativna gostota toka	Energija (eV)	Vpliv tlaka na povečanje (\uparrow) oz. zmanjšanje (\downarrow)	
				gostote toka	energije
Zn	sp	~ 1	1	\downarrow	\downarrow
O	sp	~ 1	1	\downarrow	\downarrow
O	sp O^-	~ 0.1	500	\downarrow	\downarrow
ZnO	sp	~ 0.3	1	\downarrow	\downarrow
ZnO ⁺	sp + P	~ 0.05	1	\downarrow	-
O^-	sp	~ 0.05	500	\downarrow	\downarrow
Ar	plin	~ 1000	0.03	\uparrow	-
Ar	ref	~ 0.01	100	\downarrow	\downarrow
O_2	plin	~ 1000	0.03	\uparrow	-
O	ref	~ 0.01	100	\downarrow	\downarrow
Ar ⁺	plazma	~ 10	1	\uparrow	-
O_2^+	plazma	~ 10	1	\uparrow	-
e	plazma	~ 10	3	\uparrow	-
e	sp	?	500	\downarrow	\downarrow

sp - delci, ki so razpršeni s tarče
P - Penningova ionizacija
ref - odbiti delci

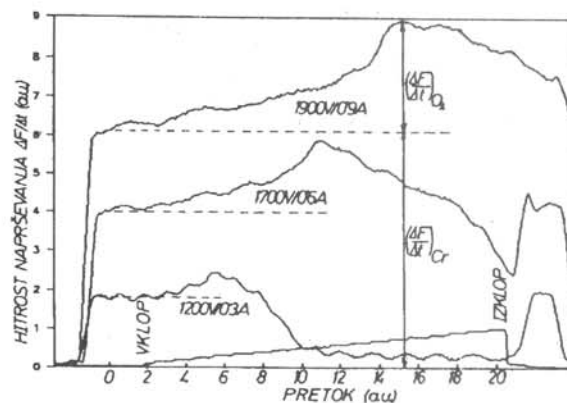
razprševanju kompozitne tarče so razmere še bolj komplicirane. Ker imajo različni delci različne koeficiente ujetja, je sestava plasti, ki raste na podlagi, v splošnem drugačna od sestave tarče. Sestava se spremeni tudi zaradi prednostnega razprševanja nekaterih atomov, npr. kisika /4/, dušika /5/, ogljika /5/ v oksidnih, nitridnih ali karbidnih tarčah. Zato moramo v takih primerih uporabiti postopek reaktivnega naprševanja. Na tak način pripravljamo npr. visokotemperaturne superprevodne tanke plasti $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. V tem primeru se pojavi še dodatna težava, saj v plasti primanjkuje tudi bakra /6/. Primanjkljaj bakra naj bi bil posledica obstreljevanja tarče z elektronegativnimi ioni kisika. Za pripravo superprevodnih tankih plasti s stehiometrično sestavo moramo zato uporabiti tarčo, ki ima prebitok bakra.

Razumevanje procesov v plazmi je zelo pomembno, saj so razlike npr. v kemisorpcijski kinetiki pogosto vzrok za drugačno vedenje različnih reaktivnih plinov. Tako je npr. reaktivno naprševanje nitridov prehodnih kovin IV skupine (TiN, ZrN in HfN) relativno enostavno, medtem ko je enak postopek priprave karbidov istih elementov veliko zahtevnejši. Nevezan ogljik se namreč veliko težje desorbira s površine titana, cirkonija ali hafnija kot dušik, zato se pogosto vgrajuje v plast kot prost ogljik /7/.

3. Naprave za reaktivno naprševanje

Najpogosteje uporabljene naprave za reaktivno naprševanje so magnetroni z različnimi konfiguracijami (cilindrični, planarni), sistemi za naprševanje z enim ali več ionskimi izviri ter diodni in triodni naprševalnik. Naprave se razlikujejo po konfiguraciji in geometriji naprševalnika, vrsti in velikosti tarče, položaju in temperaturi podlag, hitrosti naprševanja, tlaku inertnega plina, stopnji ionizacije in energiji razpršenih atomov tarče, atomov oz. molekul reaktivnega plina ter atomov inertnega plina.

Pri napravah za reaktivno naprševanje je največji problem, kako zagotoviti delovanje pri tistih delovnih parametrih, kjer ima histerezna krivulja, ki povezuje delni tlak in pretok reaktivnega plina, koleno (točka B). Določitev delovne točke v takem nelinearnem sistemu zahteva zelo občutljive metode merjenja različnih parametrov naprševanja. V praksi je bilo uporabljenih več različnih postopkov. Affinito in Parsons /8/ sta pri naprševanju Al v Ar/N_2 atmosferi merila intenziteto optične emisije ($\lambda = 396.1 \text{ nm}$) iz vzbujenih atomov aluminija na površini tarče, pretok in delni tlak dušika ter razelektritveni tok in napetost. Pri pretoku dušika, kjer ima histerezna krivulja koleno, se vse našteje količine znatno spremenijo, zato jih lahko uporabimo pri nastavitvi delovanja sistema na operacijsko točko B. Metoda se obnese pri naprševanju Al-N, ne pa tudi pri naprševanju tankih plasti Al-O. Pri naprševanju tankih plasti Ta_2O_5 so si z merjenjem intenzitete optične emisije vzbujenih atomov Ta ($\lambda = 481 \text{ nm}$) pomagali tudi Schiller in sod. /9/. V nekaterih drugih primerih pa je odzivni čas kontrolne povratne zanke predolg (le-ta je npr. pri naprševanju ITO plasti 30 s).



Slika 2. Hitrost naprševanja ($\Delta F/\Delta t$) kromovih oksidov v odvisnosti od pretoka kisika za različne električne moči na tarči.

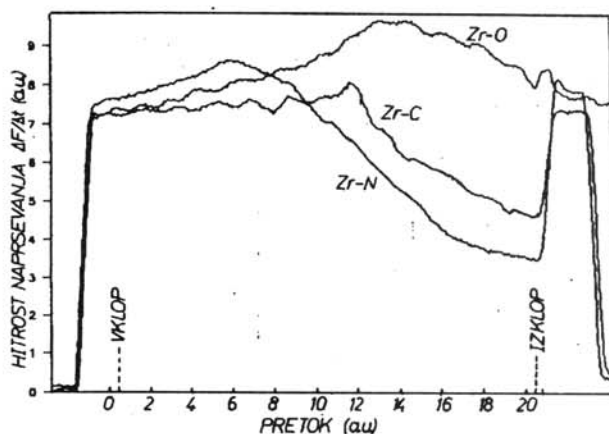
Pri naprševanju trdih prevlek TiN, ZrN in HfN za industrijsko uporabo je Sproul patentiral avtomatski kontrolni sistem /2/, ki ima v povratni zanki skupaj z merilnikom pretoka še kvadrupolni masni spektrometer, s katerim merimo delni tlak dušika. Odzivni čas povratne zanke je $< 0.2 \text{ s}$. Zaradi visokega delovnega tlaka v vakuumski posodi je potrebno diferencialno črpanje spektrometera. V nekaterih primerih je uporabna rešitev tudi periodično uvajanje reaktivnega plina, tako da pretok le-tega spreminjamo v področju okrog kritične vrednosti.

4. Kontrola reaktivnega naprševanja v triodnem sistemu Sputron

V našem laboratoriju kontroliramo postopek reaktivnega naprševanja v triodnem naprševalniku Sputron s kremenovo mikrotehniko (Inficon XTM). Sistem smo dopolnili z računalniškim zajemanjem in obdelavo podatkov. Vse merilne instrumente smo preko vmesnikov povezali z osebnim računalnikom PC AT 386. Za zajemanje podatkov uporabljamo "hardware" firme Burr Brown PCI 20000 in "software" Labtech Notebook. Bistvo metode je merjenje spremembe lastne frekvence (ΔF) kremenovega kristala zaradi spremembe debeline kristala. ΔF je sorazmerna vsoti produktov števila atomov tarče (N_A) oz. plina (N_B) in njihove atomske teže (M):

$$\Delta F/\Delta t = \text{konst.} (M_A N_A + M_B N_B) \quad (1)$$

Na sliki 2 je prikazana odvisnost hitrosti naprševanja ($\Delta F/\Delta t$) Cr-O od pretoka kisika za različne električne moči na tarči. Ko povečujemo pretok reaktivnega plina, hitrost naprševanja narašča. Prirastek ($\Delta F/\Delta t$)O gre na račun atomov kisika, ki so se vgradili v plast. Podobno odvisnost hitrosti naprševanja dobimo tudi pri naprševanju oksidov, nitridov, karbidov drugih kovin (slika 3), razlikujejo se le po vrednosti kritičnega pretoka (pretok, pri katerem se hitrost naprševanja izrazito zmanjša) in po vrednosti prirastka frekvence zaradi vgrajenih atomov reaktivnega plina. Ker hitrost



Slika 3. Hitrost naprševanja ($\Delta F/\Delta t$) cirkonijevih oksidov, nitridov in karbidov v odvisnosti od pretoka kisika, dušika in metana.

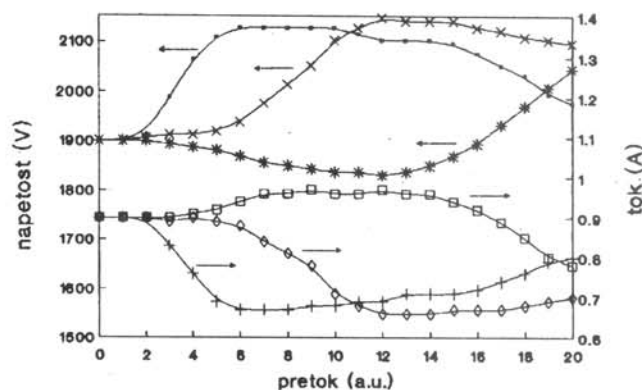
naprševanja čistega kroma ($\Delta F/\Delta t$)_{Cr} poznamo, lahko iz formule (1) za katerikoli pretok reaktivnega plina, ki je manjši od kritičnega, izračunamo sestavo plasti:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\Delta F_A M_B}{\Delta F_B M_A} \quad (2)$$

Pri pretoku, ki je višji od kritičnega, se hitrost naprševanja zelo zmanjša, ker površina tarče oksidira. Večino tankih plasti različnih spojin lahko napršujemo pri pretoku reaktivnega plina, ki je le nekoliko manjši od kritičnega; hitrost naprševanja je blizu vrednosti za elementarno tarčo. Delovanje sistema v bližini kritičnega pretoka je zelo nestabilno, saj se lahko že pri majhnem povečanju pretoka hitrost naprševanja zmanjša za velikostni red. S pretokom reaktivnega plina se spreminjata tudi napetost in tok na tarči (sl. 4). Električne karakteristike, npr. za okside različnih kovin, so si podobne; razlikujejo se le po vrednosti kritičnega pretoka, medtem ko so drugačne od tistih, ki so bile izmerjene za nitride ali karbide istih kovin.

5. Zaključek

V tem prispevku smo podrobneje opisali fizikalne osnove reaktivnega naprševanja, predstavili pa smo tudi nekatere rezultate naših meritev. Reaktivno naprševanje je kompleksen proces in zahteva natančno kontrolo različnih parametrov. Pokazali smo, kako lahko v



Slika 4. Napetost in tok na tarči pri razprševanju cirkonija v odvisnosti od pretoka kisika (a), dušika (b) in metana (c).

triodnem naprševalniku Sputron s kremenovo mikro-tehniko kontroliramo proces reaktivnega naprševanja. Ta metoda v naprševalnikih z drugačno konfiguracijo (magnetroni, diodni sistem, ...) zaradi drugačnih razmerij med gostoto atomskih in ionskih tokov na tarčo in podlago ni uporabna. Zato ostaja vprašanje, kako pripraviti tanke plasti različnih spojin z želeno sestavo in lastnostmi, še naprej odprto. Tudi problem zasičenja izvira (tarče) in znani histerzni pojavi pri reaktivnem naprševanju so bili rešeni le za izbrane kombinacije tarča-reaktivni plin.

6. Literatura

- /1/ W.D. Westwood, Physics of Thin Films, Vol. 14, Academic Press, 1989, st. 1-79
- /2/ W.D. Sproul, Surface and Coatings Technology, 33 (1987) 73-81
- /3/ G. Mohan Rao and S. Mohan, Vacuum, vol. 42, N 8/9, (1991) 515
- /4/ M.A. Langell, Surf. Sci. 186, 323 (1987)
- /5/ R. Shimizu, Nucl. Instr. & Methods B18, 486 (1987)
- /6/ M. Leskela, J.K. Truman, C.H. Mueller and P.H. Holloway, J. Vac. Sci. Technol. A7 (6), (1989) 3147
- /7/ G. Hakansson, I. Petrov and J.E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol. A8 (5), (1990) 3769
- /8/ J. Affinito and R.R. Parsons, J. Vac. Sci. Technol. A2, (1984) 1275
- /9/ S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld, J. Strumpf, R. Voigt, R. Fendler and G. Teschner, Thin Solid Films 96, 235 (1982)