

MEHANSKE NAPETOSTI V VAKUUMSKIH TANKIH PLASTEH

Peter Panjan in dr. Boris Navinšek, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana
 Andrej Demšar, Iskra Elektrooptika, Stegne 7, 61210 Ljubljana

Mechanical stresses in thin films deposited by PVD techniques

Povzetek

Mehanske napetosti obstajajo v vseh tankih plasteh. Kakšna bo njihova velikost in vrsta, je odvisno od številnih faktorjev, kot npr. temperature podlage, vrste in tlaka delovnega plina, geometrije naprave in vrste materiala, ki ga nanašamo. Napetosti v plasteh so v osnovi termične in notranje. Izvir vseh napetosti plasti je v tem, da se v njej potem, ko se že veže na podlago, pojavijo prostorninske spremembe.

V tem prispevku so opisane metode merjenja napetosti v tankih plasteh. Predstavljeni pa so tudi rezultati naših meritev na Ti-N, Zr-N in Cr-N tankih plasteh. Izmerili smo, kako so notranje napetosti odvisne od parametrov njihove priprave. Plasti smo napršili na Si(100) podlage, napetosti v njih pa določili tako, da smo s profilometrom izmerili ukrivljenost podlage.

Abstract

All vacuum deposited coatings exist in state of stress. The magnitude and sign of this stresses depend on many factors, including substrate material and geometry, substrate temperature, sputter gas species, the gas pressure, apparatus geometry and the material being deposited. Stresses in thin films consist basically of two components: the thermal stress and intrinsic stress. The fundamental origin of all strains in the films is connected with the fact that the film is tightly bonded to the substrate and after this bonding is established subsequent volume changes in the film take place.

In this paper various methods of the stress measurements are described. The influence of preparation conditions on the internal stress of Ti-N, Zr-N and Cr-N deposited on Si(100) substrate was investigated using a profilometer to measure the substrate deflection.

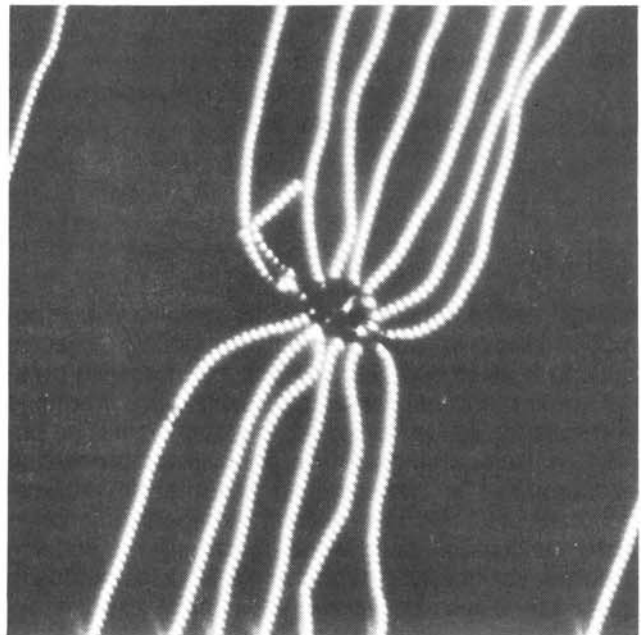
1 Uvod

Mehanske napetosti obstajajo v skoraj vseh tankih plasteh, neodvisno od načina njihove priprave. Napetosti so lahko tlačne (plast se raztegne vzporedno z ravnino podlage) ali natezne (plast se skrči vzporedno z ravnino podlage). Če je adhezija plasti na podlago dobra, se tanka podlaga (≤ 1 mm) ukrivi, pri velikih napetostih pa plast pogosto odstopi oz. razpoka ali pa se v njej pojavijo pore (Slika 1). Zaradi teh poškodb so mehanske napetosti v tankih plasteh nezaželene, zato se jim poizkušamo čim bolj izogniti. Zanimivo je, da so bile prve raziskave mehanskih napetosti narejene na kemijsko nanesenih tankih plasteh že davnega 1877 leta /1/.

V kovinskih plasteh, ki jih pripravimo z vakuumskimi postopki nanašanja (PVD - Physical Vapour Deposition) pri nizkih temperaturah podlag, v splošnem nastanejo natezne napetosti. Te so v plasteh kovin z visokim tališčem večje (10^9 N m⁻²) kot v plasteh, ki jih pripravimo iz kovin z nižjim tališčem (10^7 N m⁻²). Dielektrične tanke plasti, ki jih pripravimo z reaktivnim

naprševanjem, in kovinske plasti, v katere so na intersticijska mesta kristalne strukture vgrajeni atomi plina, pa imajo tlačne napetosti. Te so v dielektričnih plasteh praviloma manjše kot v kovinskih.

Mehanske napetosti v plasteh so lahko notranje (intrinsic stress) ali termične.



Slika 1. Slika prikazuje mehanske poškodbe v tanki plasti molibden nitrída. Na površini plasti vidimo linije por, ki se na mestu, kjer se nahaja napaka v podlagi, združijo. Posnetek smo naredili z optičnim mikroskopom pri 20-kratni povečavi.

2 Opis procesov nastajanja notranjih in termičnih napetosti

Vzrokov za nastanek notranjih napetosti je več /2,3,4/. Značilno za tanke plasti, ki jih pripravimo z vakuumskimi postopki, je, da rastejo v razmerah, ki so daleč od termodinamičnega ravnovesja, zato v njih obstajajo različna strukturna neravnovesja (točkovne napake, dislokacije, metastabilne spojine itd.). Gostota defektov v tanki plasti, ki nastanejo med rastjo plasti, je dva velikostna reda večja od tiste, ki nastane v masivnem materialu med hladnim preoblikovanjem. Energija, ki se v obliki napetosti akumulira v plasti, deluje kot termodinamična gonilna sila za različne procese relaksacije, ki vodijo v ravnotežno stanje. Do teh procesov

pride že med samo rastjo plasti, pa tudi po njej. Če je razmerje temperature plasti in temperature tališča T_p/T_t v področju med 0.1 in 0.3 (temperature podlag T_p med nanašanjem so nizke) potem so najbolj verjetni procesi relaksacije pomiki in koalescence dislokacij ter točkovnih defektov. Če pa je razmerje temperatur v področju med 0.3 in 0.5 (nanašanje plasti pri visokih T_p), potem kristalna zrna, v katerih so velike notranje napetosti, rekristalizirajo v zrna brez napetosti. Pri vseh teh procesih se spreminja prostornina plasti. Ker pa je ta trdno vezana na podlago, se v njej pojavijo napetosti.

Vzrok za notranje napetosti pa niso samo neurejenosti v kristalni strukturi. K napetostim prispevajo tudi:

- fazni prehodi,
- neujemanja mrežnih konstant podlage in plasti,
- elektrostatični efekti (Zaradi prostega električnega naboja na površini kristalnih zrn se le-ta privlačijo ali odbijajo.),
- meje med kristalnimi zrni (Če se kristalna zrna zlijejo, je površinska energija večjega zrna manjša od vsote površinskih energij dveh manjših zrn; ob tem se zmanjšajo tudi napetosti. Interakcije te vrste so seveda odvisne od stopnje kristaliničnosti plasti.),
- kontaminacija plasti s preostalimi plini.

Na notranje napetosti v plasti lahko vplivamo z izbiro metode in s parametri nanašanja. Zato se napetosti v tanki plasti izbranega materiala, ki jo pripravimo z naparevanjem, naprševanjem ali ionskim prekrivanjem, zelo razlikujejo. Tako imajo kovinske plasti, ki jih pripravimo z naparevanjem, v splošnem natezne napetosti. V nekaterih primerih, npr. v neparjenih plasteh tistih materialov, ki imajo veliko afiniteto do kisika (npr.: Al, Ti) ali drugih nečistoč, se pojavijo tudi tlačne napetosti. V napršeni tankih plasteh pa se lahko pojavita obe vrsti. Tlačne napetosti so posledica distorzije kristalne strukture, ta pa je posledica obstrejljanja rastoče plasti s tistimi atomi oz. ioni, ki imajo relativno veliko energijo. Glavna izvira teh delcev so razpršeni atomi tarče, ki imajo energijo od 5 do 10 eV, in povratno sipani (nevtralizirani) ioni inertnega plina (argona) z energijo ~100 eV. Količini, ki najbolj vplivata na naravo in velikost napetosti, sta energija in gostota toka teh delcev. Pri nižjih energijah je plast zgrajena iz koničastih kristalov, med katerimi je veliko praznega prostora (cona 1 v Thorntonovem diagramu, plasti so porozne), pri višjih energijah pa nastanejo plasti, ki so bolj goste in ki imajo stebričasta kristalna zrna (cona T). Napetosti v plasti so v prvem primeru natezne, v drugem pa tlačne.

Vzrok za nastanek termičnih napetosti pa so razlike koeficientov termičnega raztezka podlage in plasti. Termične napetosti so pomembne, kadar so notranje napetosti majhne.

Razmerje med notranjimi in termičnimi napetostmi je odvisno od metode in parametrov priprave plasti. V tankih plasteh materialov z nizkim tališčem (npr. aluminij) difuzija atomov prepreči akumulacijo notranjih napetosti. Posledica difuzijskih tokov pa je pogosto

nastanek vdolbin, hribočkov (hillocks) ali iglic (whiskers); pojavijo se v tankih plasteh Al, Au ali Pb pri pogojih nanašanja, pri katerih bi pričakovali velike tlačne napetosti. Napetosti (natezne ali tlačne) v takih plasteh so majhne. V tankih plasteh materialov z visokim tališčem (titan, cirkonij, tantal, ...) pa se notranje napetosti akumulirajo. V neparjenih plasteh so napetosti natezne, kadar pa so v plasteh nečistote (npr. kisik), so lahko tudi tlačne.

S povečanjem temperature podlag med nanašanjem (T_p) se notranje napetosti v splošnem zmanjšujejo, termične pa povečujejo (slika 2). Pri nizkem razmerju temperatur (T_p/T_t) so notranje napetosti veliko večje od termičnih. Če je razmerje T_p/T_t v področju 0.25 do 0.3, se pojavijo procesi odprave strukturnih defektov, zato se napetosti zmanjšajo. Pri višjih T_p prevladujejo termične napetosti.

3 Merjenje napetosti

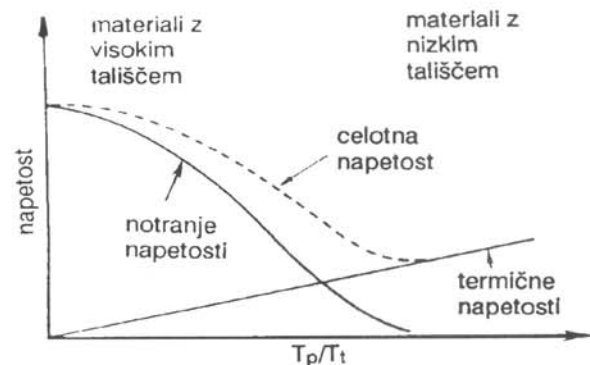
Plast zaradi mehanskih napetosti podlago ukrivi. Ukrivljenost podlage lahko izmerimo in če poznamo njene dimenzije in elastične konstante (tj. Youngov modul E in Poissonovo razmerje ν), lahko izračunamo napetosti v plasti. Če ima podlaga obliko diska, potem izračunamo napetost po enačbi /4/:

$$\sigma = \frac{E d_s^2}{6r(1 - \nu) d_p} \tag{1}$$

kjer je d_s debelina podlage, d_p debelina plasti in r radij ukrivljenosti. Če pa ima podlaga obliko traku z dolžino l , potem je ustrezna enačba za izračun napetosti /5/:

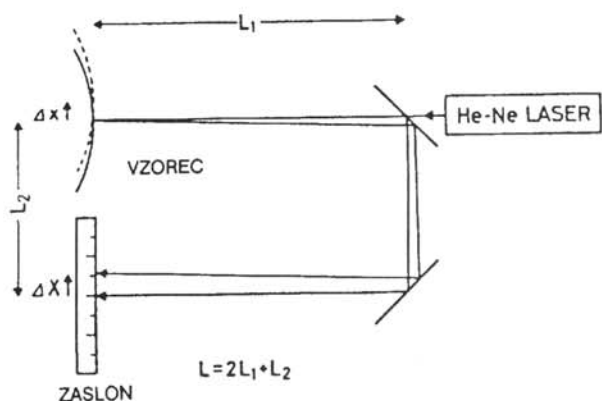
$$\sigma = \frac{4E d_s \delta}{3(1 - \nu) l^2 d_p} \tag{2}$$

kjer je δ upogib od centra traku do roba na razdalji $l/2$. Enačba (2) je izpeljana, upoštevajoč naslednje predpostavke: (a) debelina plasti je veliko manjša od debeline podlage, (b) upogib podlage je veliko manjši od debeline podlage in (c) širina traku je manjša od njegove polovične dolžine.



Slika 2. Termične in notranje napetosti v odvisnosti od razmerja T_p/T_t .

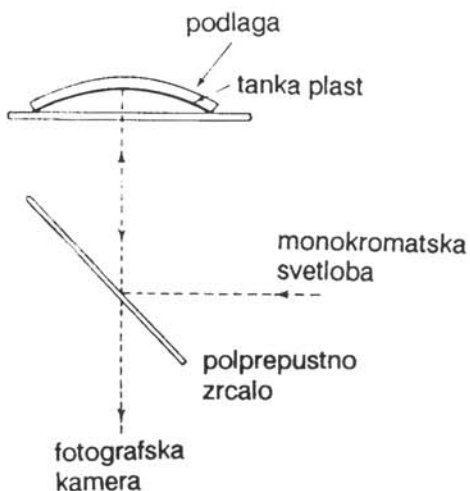
Upogib oziroma ukrivljenost podlage lahko izmerimo na več načinov. Na sl. 3 je prikazan optični sistem, s katerim merimo ukrivljenost podlage (npr. silicijeve rezine), tako da podlago premaknemo za Δx iz centra. Odbiti laserski žarek usmerimo na zaslon, ki je na razdalji L (~ 2.5 m). Zaradi ukrivljenosti podlage (r) se med premikom le-te laserski curek premakne za ΔX . Iz geometrije sistema lahko ugotovimo, da je $r \sim 2L(\Delta x/\Delta X)$. S tem podatkom izračunamo napetost v plasti po enačbi (1).



Slika 3. Merjenje ukrivljenosti podlage z laserjem.

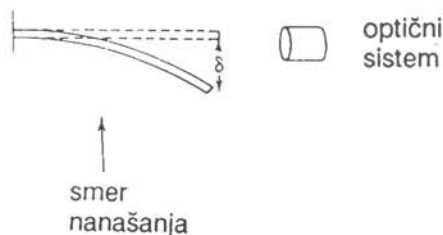
Ukrivljenost okrogle podlage lahko izmerimo tudi z interferenčno metodo iz razdalje med Newtonovimi krogi (sl. 4). S to metodo lahko merimo tudi napetostno anizotropijo v plasti.

Ukrivljenost podlage pogosto merimo tudi tako, da podlago, ki ima dolžino 3-5 krat večjo od širine, vpnemo v nosilec, tako da je vpeta le na enem koncu, medtem ko je drugi prost. Zaradi napetosti, ki nas-

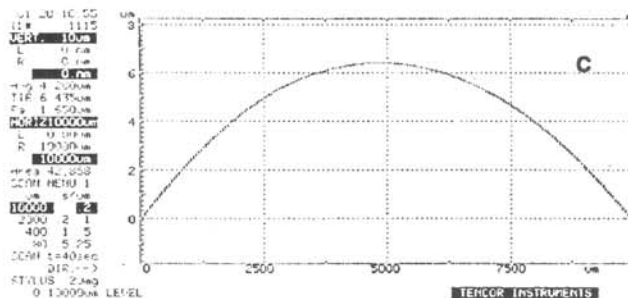
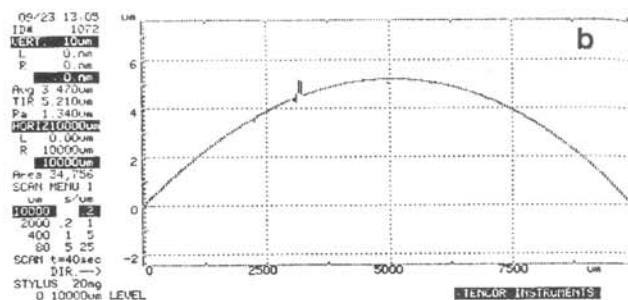
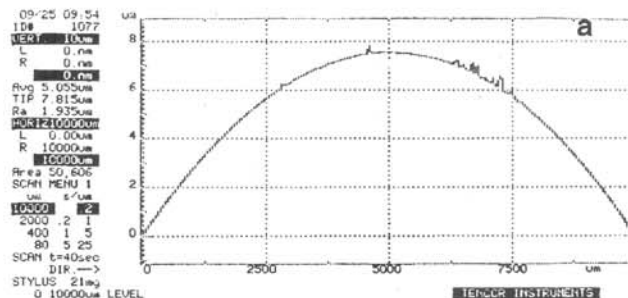


Slika 4. Shematski prikaz merjenja ukrivljenosti podlage z interferenčno metodo iz razdalje med Newtonovimi krogi.

tajajo v plasti med nanašanjem, se podlaga ukrivi. Premik prostega konca lahko izmerimo optično (sl. 5), mehansko ali električno.

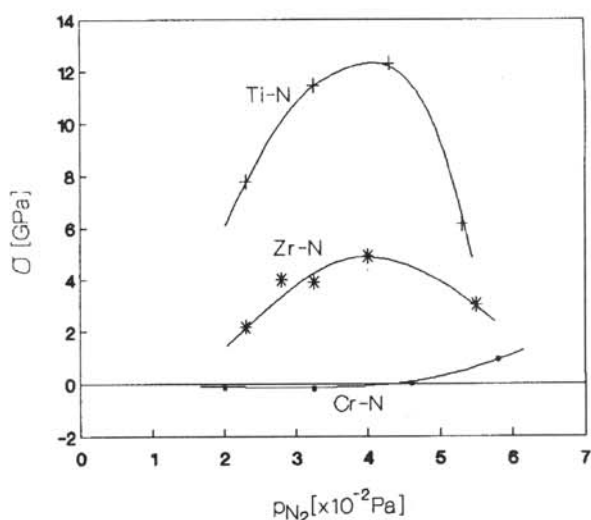


Slika 5. Shematski prikaz merjenja upogiba podlage s optičnim sistemom.



Slika 6. Profil površine silicija po nanosu: (a) TiN, (b) ZrN in (c) CrN tanke plasti.

Ukrivljenost podlage pa lahko izmerimo tudi s profilometrom, s katerim določimo profil površine podlage /6/. Za podlago lahko vzamemo npr. silicijeve rezine, ki jih narežemo (oz. nalomimo) v obliki traku z dimenzijami npr. 25 mm x 6 mm x 0.5 mm. Po nanosu plasti se podlaga ukrivi in ima obliko parabolične krivulje. Napetost v plasti izračunamo po enačbi (2). Metodo smo praktično preiskusili na 2-3 μm debelih plasteh Ti-N, Zr-N in Cr-N. Profil površine silicijeve podlage po nanosu TiN, ZrN in CrN plasti je prikazan na slikah 6a, b in c. Če imajo plasti stehiometrično sestavo (delni tlak dušika mora biti $4\text{-}5 \times 10^{-2}$ Pa za TiN in ZrN oz. $5\text{-}6 \times 10^{-2}$ Pa za CrN) potem se podlaga ukrivi tako, da ima konveksno obliko - napetosti v plasti so tlačne, v podstehiometričnih Cr-N tankih plasteh pa ima konkavno obliko - napetosti so torej natezne. Ker so bili vsi nanosi plasti narejeni pri nizki temperaturi



Slika 7. Napetosti v Ti-N, Zr-N in Cr-N tanki plasti v odvisnosti od delnega tlaka dušika (tj. sestave) med reaktivnim naprševanjem v naprševalniku Sputron.

podlage (180°C) in ker imajo ti materiali visoke temperature tališča, so termične napetosti zanemarljive. Diagrami na sliki 7 prikazujejo rezultate meritev notranjih napetosti v Ti-N, Zr-N in Cr-N tankih plasteh v odvisnosti od delnega tlaka dušika med naprševanjem (tj. od sestave).

Napetosti v tankih plasteh lahko merimo tudi z rentgenskimi in elektronskimi uklonskimi metodami /7/. Homogene deformacije (makrodeformacije) spremenijo položaj posameznih uklonskih črt, medtem ko mikrodeformacije zaradi dislokacij in točkovnih defektov povzročijo razširitev uklonskih črt. Na razširitev uklonskih črt hkrati vpliva tudi končna velikost kristalnih zrn v plasti, zato je potrebno oba prispevka ločiti /8/.

4 Sklep

Od napetosti v tankih plasteh je zelo odvisna njihova oprijemljivost (adhezija) na podlage. Ker pogosto povzročijo poškodbe plasti, je od njih odvisno delovanje in življenjska doba optičnih, elektronskih in drugih naprav. Napetosti so zelo odvisne od načina in parametrov priprave plasti. Zato so meritve napetosti sestavni del karakterizacije plasti.

5. Literatura

- /1/ E.J. Mills, Proc. Roy. Soc. London, 26 (1877) 504
- /2/ J.A. Thornton and D.W. Hoffman, Thin Solid Films, 179 (1989) 5-31
- /3/ H. Winischmann, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (4), Jul/Aug (1991) 2431-2435
- /4/ H.K. Pulker, Coatings on Glass, Elsevier, Amsterdam, 1984
- /5/ R.J. Scheuerman, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 7, No 1 (1970) 143
- /6/ P. Jin and S. Maruno, Jap. Journal of Applied Physics, Vol. 30, No 7 (1991) 1463-1468
- /7/ D.S. Rickerby, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (6), Nov/Dec (1986) 2809-2814
- /8/ P. Panjan in D. Mandrino, Vakuunist 21 (1990) 3-6.