

# NASVETI

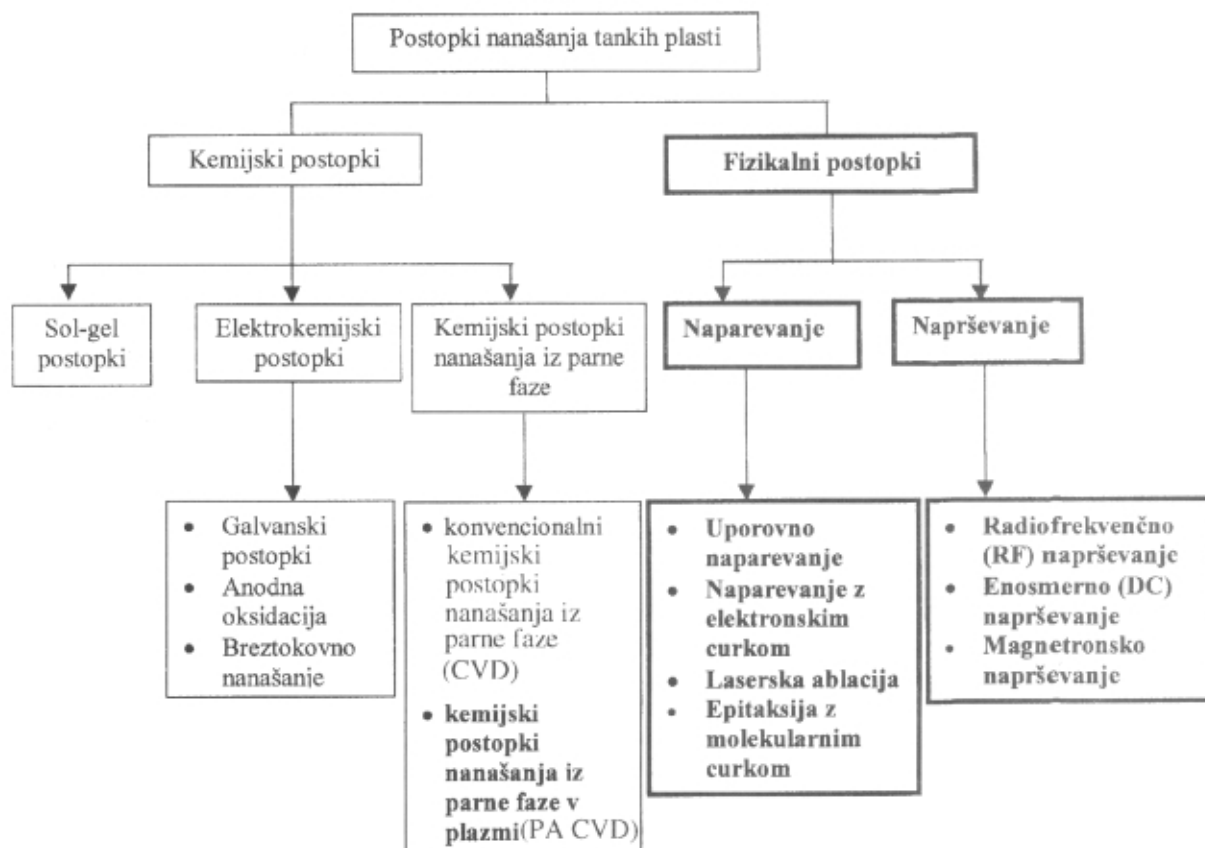
## Prednosti in slabosti različnih vakuumskih postopkov nanašanja tankih plasti

### 1 Uvod

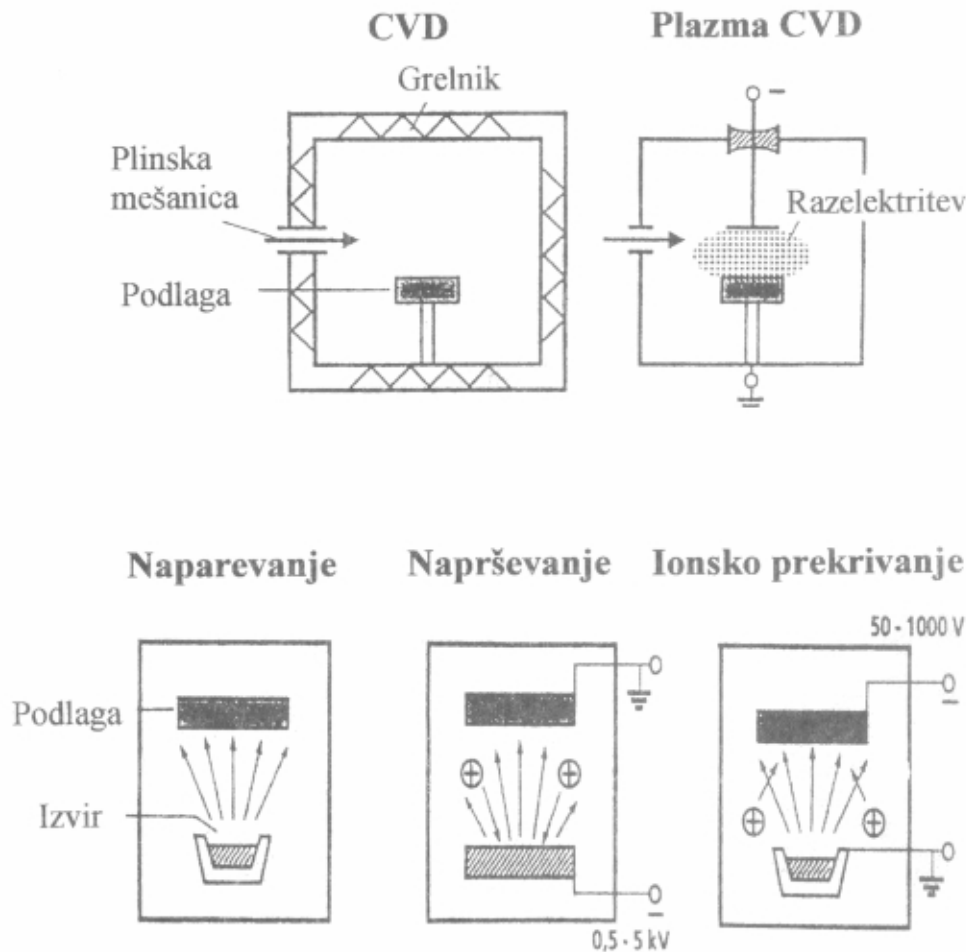
Vakuumske postopki nanašanja tankih plasti nasprotno od konvencionalnih (elektrokemijskih, pršilnih, sol-gel) potekajo v vakuumu ali v nizkotlačni plazmi. Mednje uvrščamo t.i. fizikalne vakuumске postopke (physical vapour deposition, PVD), nizkotlačne kemijske postopke nanašanja iz parne faze (low-pressure chemical vapour deposition, LPCVD) in nizkotlačne plazemske pršilne postopke (low-pressure plasma spraying, LPPS). Kakšen je pomen vakuuma pri teh postopkih nanašanja tankih plasti? V vakuumu je tlak preostalega plina veliko manjši od atmosferskega, zato je prosta pot atomov oz. ionov veliko večja. Zato lahko uparjeni atomi potujejo naravnost od izvira do podlag, ne da bi na svoji poti trčili ob atome oz. molekule preostalih plinov. Vakuum v posodi za nanašanje takih plasti mora biti zato pod  $10^{-4}$  mbar. Tudi kontaminacija rastoče plasti s plini iz preostale atmosfere se v primerno visokem vakuumu zmanjša na sprejemljivo raven. Za pripravo zelo čistih plasti potrebujemo visoki ( $10^{-7}$  mbar) ali celo ultra visoki ( $<10^{-9}$  mbar) vakuum. In zakaj pri

večini vakuumskih naprav potrebujemo plazmo (tj. delno ioniziran plin)? Nizkotlačna plazma je izvir ionov in elektronov, ki jih lahko v električnem polju pospešimo do visokih energij. Elektroni iz plazme ionizirajo uparjene atome iz izvira, atome reaktivnega in inertnega plina. Visokoenergijske ione inertnega plina lahko uporabimo za razprševanje materiala tarče. V nekaterih primerih (ionsko prekrivanje) pa z ioni obstreljujemo rastočo plast, z namenom, da spremenimo njene lastnosti. Pri reaktivnih postopkih nanašanja tankih plasti (bistvo postopka je uparjanje materiala čistega elementa v atmosferi reaktivnega plina) uporabimo plazmo tudi za kemijsko aktivacijo reaktivnega plina in atomov uparjenega materiala iz izvira oz. za fragmentacijo par vhodne snovi pri plazemsko spodbujenih kemijskih postopkih nanašanja tankih plasti iz parne faze (PECVD).

Na sl. 1, ki prikazuje klasifikacijo postopkov nanašanja tankih plasti, so posebej označeni vakuumski postopki. V tabeli 1 pa so zbrani značilni parametri kemijskega in fizikalnega nanašanja tankih plasti iz parne faze.



Slika 1: Klasifikacija postopkov nanašanja tankih plasti. Z odebeljenim tekstom in okvirjem so označeni vakuumski postopki



Slika 2: Shematski prikaz kemijskih in fizikalnih postopkov nanašanja tankih plasti

Tabela 1: Značilni parametri nanašanja tankih plasti

|                            | CVD      | Plazma CVD | Naparevanje | Naprševanje | Ionsko prekrivanje |
|----------------------------|----------|------------|-------------|-------------|--------------------|
| Tlak (mbar)                | >10-1000 | ~10        | $10^{-5}$   | $10^{-2}$   | $10^{-2}$          |
| Temperatura nanašanja (°C) | 700-1500 | ~500       | <100        | 100-300     | 300-400            |
| Energija delcev (eV)       | 0,1-0,3  | 0,1-0,3    | 0,1-0,5     | 1-40        | 50-1000            |
| Delež ionov (%)            | 0        | <0,1       | 0           | <0,1        | 20-100             |

## 2 Fizikalni (vakuumski) postopki nanašanja tankih plasti

Pri fizikalnih (vakuumskih) postopkih nanašanja (PVD) material v izviru ali tarči uparimo z različnimi tehnikami. Pare nato potujejo skozi vakuum ali nizkotlačno plazmo do podlag, na katerih kondenzirajo. Uparjen material je lahko čisti element, spojina ali zlitina. Pri t.i. reaktivnih PVD-postopkih nanašanja pa med uparjanjem čistega elementa uvajamo v sistem reaktivni plin, ki pri primerno izbranih pogojih nanašanja reagira s parami iz izvira. PVD-postopki nanašanja se uporabljajo za nanos tankih plasti z debelino od nekaj nm do nekaj tisoč nm.

### a) Vakuumsko naparevanje

Vakuumsko naparevanje (skupaj s sublimacijo) je PVD-proces nanašanja tankih plasti, kjer material iz izvira s segrevanjem uparimo. Pare materiala potujejo iz izvira skozi vakuum in dosežejo podlage, ne da bi na tej poti trčile z molekulami plina. Pare zato potujejo naravnost. Med naparevanjem je značilen tlak v vakuumski posodi od  $10^{-5}$  do  $10^{-9}$  mbar (v tem območju tlakov je prosta pot atomov zelo velika, tj. od  $5 \cdot 10^2$  do  $10^5$  cm), odvisno od tega, kako visoko koncentracijo nečistoč dopuščamo v tanki plasti. Da bi dosegli sprejemljivo hitrost naparevanja, mora biti temperatura materiala v izviru tako visoka, da je parni tlak  $10^{-2}$  mbara ali več. Večina trdnih snovi izpareva (npr. Al, Au, Cu), nekatere sub-

limirajo (npr. Cr, Cd, Mg, As, C, Mo, Pd, Fe, V, Si), nekaj pa je takih, ki so neke vmes med izparevanjem in sublimiranjem (Sb, Se, Ti). Material med segrevanjem sublimira, če ima parni tlak  $10^{-2}$  mbar pri temperaturi, ki je precej manjša od temperature tališča. Tako ima npr. krom parni tlak  $10^{-2}$  mbar  $600^{\circ}\text{C}$  pod temperaturo tališča. Nasprotno imajo npr. aluminij, kositer in galij zelo nizek parni tlak pri temperaturi tališča. Kositer ima parni tlak  $10^{-2}$  mbar  $1000^{\circ}\text{C}$  nad temperaturo tališča, aluminij in svinec pa  $500^{\circ}\text{C}$ . Večina elementov izpareva (sublimira) v obliki atomov, nekateri (npr. Sb, Sn, C, Se) pa delno tudi v obliki gruč atomov.

Pri naprevanju lahko segrevamo material uporovno, induktivno (RF), z visokoenergijskim elektronskim curkom (10-20 kV), nizkoenergijskim elektronskim curkom (~50 V) in z laserjem (laserska ablacija). Če so temperature, ki so potrebne za naprevanje pod  $1500^{\circ}\text{C}$ , potem material v izviru (ki ima obliko žice, ladjice ali lončka) segrevamo uporovno. Če pa so temperature, potrebne za naprevanje, višje od  $1500^{\circ}\text{C}$ , potem za segrevanje uporabimo visokoenergijski elektronski curek, ki ga fokusiramo na površino materiala v izviru (lonček). Materiali, ki so primerni za ladjice pri uporovnem naprevanju, so: W, Ta, Mo, C in BN/TiB<sub>2</sub> kompozitna keramika. Uporovno segrevanje poteka pri majhni izmenični napetosti (<10V) in velikih tokovih (>nekaj sto amperov). Elektronski curek se uporablja za naprevanje refraktornih materialov, kot so keramike, stekla, ogljik in refraktorne kovine. Primeren je tudi pri naprevanju večje količine materiala. Pri naprevanju z laserjem moramo za vsak material posebej izbrati valovno dolžino svetlobe ter energijo in dolžino posameznega pulza. Tako npr. za naprevanje YBaCuO superprevodnih tankih plasti uporabimo Nd-YAG laser (532/242 nm), energija posameznega pulza, ki traja od 10 do 30 ns, pa je 0,2 do 1 J.

Prednosti vakuumskega naprevanja tankih plasti so:

- visoka čistota tankih plasti (uporabiti moramo seveda zelo čist izhodni material)
- merjenje in kontrola hitrosti naprevanja je relativno enostavna
- ker potujejo pare materiala naravnost, lahko z masko omejimo površino, na katero se nanaša plast
- velike hitrosti nanašanja
- materiali za naprevanje so relativno poceni
- naprevanje je najcenejši PVD-postopek nanašanja tankih plasti.

Slabe strani naprevanja so:

- relativno majhna energija uparjenih atomov (<0,2 eV) in zato nekoliko slabša adhezija
- zelo težko ali nemogoče je pripraviti tanke plasti mnogih spojin in zlitin
- ker potujejo pare uparjenega materiala naravnost in ker je površina izvira omejena, je nanos enakomerno debele plasti na večje površine mogoč samo z ustrezno rotacijo podlag
- lastnosti plasti lahko kontroliramo le z majhnim številom procesnih parametrov
- količina materiala v izviru, ki ga lahko uparimo, je omejena
- med naprevanjem se sprošča relativno veliko toplote

- da zagotovimo sprejemljivo razdaljo med vročim izviro in podlagami so potrebne relativno velike vakuumske posode.

Vakuumsko naprevanje se uporablja za pripravo optičnih interferenčnih prevlek (antirefleksne prevleke, filtri), zrcal (npr. reflektorji za žaromete), dekorativnih prevlek (npr. Al, Au na plastiki), električnih prevodnih plasti (npr. Ti-Au, Ti-Pd-Au, Al, Al-Cu-Si, Cr-Au, Ti-Ag), metalizacijo folij za kondenzatorje (npr. Zn, Al), nanos korozijskih zaščitnih plasti (npr. Al na jeklo), zapornih prevlek na folijah za pakiranje (npr. Al in SiO<sub>2</sub>) itd.

## b) Naprševanje

Naprševanje je netermičen način uparitve snovi, pri katerem material tarče obstreljujemo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Za naprševanje potrebujemo dober vakuum (< $10^{-5}$  mbar). Tlak delovnega plina (argona) pa je praviloma manjši od  $10^{-3}$  mbar. Za naprševanje se najpogosteje uporablja ti. planarni magnetron, kjer plazmo z magnetnim poljem zgostimo pred tarčo. Pri »neuravnoteženih« (unbalanced) magnetronih je magnetno polje oblikovano tako, da del elektronov pobegne v prostor pred podlage. Tam zato nastane plazma, ki je izvir ionov, s katerimi lahko obstreljujemo rastočo plast na podlagi, da tako izboljšamo njeno adhezijo in mikrostrukturo.

Prednosti naprševanja so:

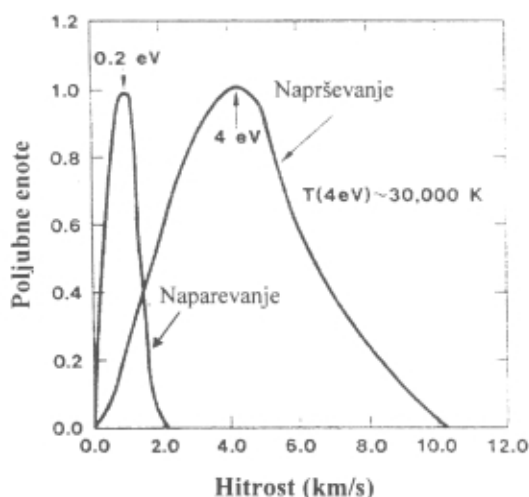
- relativno velika energija uparjenih atomov in ionov (1-10 eV) in zato dobra adhezija plasti na podlage
- napršujemo lahko vse vrste materialov: čiste elemente, zlitine in spojine
- tarča za naprševanje je stabilen izvir z dolgo trajnostjo
- oblika izvirov za naprševanje je lahko prilagojena geometriji podlage
- napršujemo lahko v reaktivni atmosferi
- med naprševanjem se sprošča relativno malo toplote zaradi sevanja
- razdalja med izviro in podlagami je lahko relativno majhna
- pri reaktivnem naprševanju se reaktivni plin aktivira v plazmi
- vakuumska posoda za naprševanje ima lahko majhen volumen.

Slabe strani naprševanja pa so:

- hitrost nanašanja je precej manjša od tiste pri naprevanju
- pri večini konfiguracij prostorska porazdelitev toka razpršenih atomov ne zagotavlja enakomerno debele tanke plasti na podlagah s komplicirano obliko, zato jih moramo vrteti
- tarče za naprševanje so drage, njihova izraba pa slaba
- večina energije vpadlih ionov se pretvori v toploto, ki jo je treba odvajati
- nekatere tarče, zlasti tarče izolatorjev, so zelo občutljive na temperaturni gradient
- segrevanje podlag z elektroni je lahko močno
- obsevanje rastoče plasti s kratkovalovnim sevanjem iz plazme lahko pokvari njene lastnosti

- v nekaterih primerih se molekule preostalega plina »aktivirajo« v plazmi, kar poveča nevarnost kontaminacije tanke plasti
- pri reaktivnem naprševanju moramo skrbno nadzorovati tlak reaktivnega plina, da preprečimo nastanek reakcijskih produktov na površini tarče, ki močno zmanjšajo hitrost razprševanja tarče.

Z naprševanjem lahko pripravimo prevodne plasti (npr. Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ni-Cr, W, W-Ti/Au) za mikroelektronska vezja in polprevodniške naprave, prevodne plasti v obliki silicidov prehodnih kovin ( $WSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $PtSi$ ) za nanos prevlek na arhitekturna stekla, kovinske optične plasti (zrcala, polprepustna zrcala, npr. Cr, Al, Ag), dielektrične optične plasti (antirefleksne prevleke, filtri, npr.  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ), magnetne plasti za spominske elemente (npr. Fe-Al-Si, Co-Nb-Zr, Co-Cr, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Co-Ni-Cr, Co-Ni-Si), fotomaske (npr. Cr, Mo, W), uklonske mrežice (npr. C/W), presojne in plinsko neprepustne zaporne prevleke na folije (npr.  $SiO_{2-x}$ ,  $Al_2O_3$ ), presojne električno prevodne tanke plasti na steklo (npr.  $InO_2$ ,  $SnO_2$ , In-Sn-O (ITO)), suha maziva v obliki tankih plasti (npr.  $MoS_2$ ,  $WSe_2$ ), trde zaščitne prevleke za orodja (npr. TiN, (Ti,Al)N, Ti(C,N)) in dekorativne obrabno odporne prevleke (npr. TiC, TiN, ZrN, Ti(C,N), (Ti,Al)N, CrN, HfN).



Slika 3: Primerjava energijske porazdelitve izparjenih in razpršenih atomov tarče

### c) Nanašanje s katodnim ali anodnim lokom

To je način uparjanja katode ali anode z nizkonapetostnim in visokotokovnim električnim lokom v vakuumu. Pri nanašanju s katodnim lokom električni lok potuje po površini trdne tarče. Konfiguracija z anodnim lokom pa je primerna za stalitev materiala, ki je v lončku za izparevanje. Uparjeni material se intenzivno ionizira pri prehodu skozi lok.

Prednosti nanašanja s katodnim lokom so:

- plazma v loku zelo učinkovito ionizira uparjen material in reaktivni plin
- nastale ione lahko na poti do podlag pospešimo do visoke energije

- med nanašanjem s katodnim lokom se sprošča relativno malo toplote
- reaktivni plin se aktivira v plazmi, kar spodbudi kemijske reakcije pri reaktivnem nanašanju
- prekritje površine tarče (katode) z reakcijskimi produkti je bistveno manjši problem kot pri reaktivnem naprševanju.

Slabe strani nanašanja tankih plasti z električnim lokom so:

- uparimo lahko samo električno prevodne materiale
- pri uparjanju z anodnim lokom se sprosti veliko toplote
- iz izvira izparevajo makroskopski skupki atomov, ki bistveno povečajo hrapavost tanke plasti.

### d) Ionsko prekrivanje

Bistvo postopka je uparjanje materiala v tlivni plazmi. Elektroni iz plazme delno ionizirajo uparjeni material na poti od izvira do podlag. Ione uparjenega materiala, reaktivnega in inertnega plina pospešimo na podlage z napetostjo -50 do -100 V. Tako lahko bistveno spremenimo oz. kontroliramo sestavo in lastnosti tanke plasti ter izboljšamo oprijemljivost in enakomernost prekritosti površine podlage. Material iz izvira oz. tarče uparimo z naprevanjem, naprševanjem ali električnim lokom.

Visokoenergijski delci, s katerimi obstreljujemo tanko plast, so praviloma ioni inertnega ali reaktivnega plina ter ioni uparjenega materiala tarče oz. izvira. Ioni, s katerimi obstreljujemo rastočo plast, izvirajo iz plazme ali pa iz ionske puške, ki je sestavni del sistema za ionsko prekrivanje (v tem primeru govorimo o nanašanju z ionskim curkom - ion beam assisted deposition, IBAD).

Prednosti ionskega prekrivanja so:

- z obstreljevanjem z visokoenergijskimi delci lahko dovedemo relativno veliko energije na površino rastoče plasti
- na tak način povečamo gostoto tanke plasti
- prekritost površine podlage je veliko boljše (efekt razprševanja in redepozicije)
- z obstreljevanjem spremenimo lastnosti tankih plasti, kot so npr. oprijemljivost, gostota, notranje napetosti, optične lastnosti
- obstreljevanje z ioni spodbudi kemijske reakcije, hkrati pa tako odpršimo nezreagirane delce s površine rastoče plasti
- v nekaterih primerih uporabimo plazmo, da aktiviramo reaktivne delce in da ustvarimo nove kemijske delce, ki se lažje adsorbirajo.

Slabe strani ionskega prekrivanja so:

- postopek zahteva kontrolo številnih parametrov nanašanja
- pogosto je težko doseči enakomerno gostoto toka ionov po celotni površini podlage
- segrevanje podlag zaradi obstreljevanja je lahko veliko
- v nekaterih primerih se atomi inertnega plina, s katerimi obstreljujemo rastočo plast, vgradijo vanjo
- problem so lahko tudi relativno velike kompresijske notranje napetosti

lonsko prekrivanje je postopek, ki se uporablja za nanašanje trdih zaščitnih prevlek, optičnih prevlek z visoko gostoto itd.

### 3 Kemijsko nanašanje iz parne faze v plazmi

Pri konvencionalnem kemijskem postopku nanašanja tankih plasti iz parne faze uvajamo v sistem pare kemijske spojine, ki vsebuje elemente, ki jih želimo nanesti v obliki tanke plasti. V atmosferi izbranih plinov in pri visoki temperaturi ( $>900^{\circ}\text{C}$ ) pride do kemijske reakcije, pri kateri se izloči zelena spojina. Če uporabimo plazmo, lahko temperaturo, pri kateri steče kemijska reakcija, bistveno znižamo. Postopek lahko uporabimo za pripravo tankih plasti organskih in neorganskih snovi. Tako pripravimo npr. tanke plasti amorfne silicija (Si-H) za sončne celice, zaporne plasti  $\text{SiO}_{2-x}$  iz heksametilsiloksana in tanke plasti organskih polimerov iz organskih monomerov.

Prednosti kemijskega nanašanja iz parne faze v plazmi so:

- pripravimo lahko tanke plasti različnih elementov, zlitin, stekel in spojin
- mikrostruktura tako pripravljenih plasti je lahko zelo različna (amorfna, polikristalinična, monokristalna)
- velike hitrosti nanašanja
- podlage s komplicirano površino lahko prekrijemo enakomerno
- naprave so kompatibilne z drugimi vakuumskimi procesi

Slabe strani pa so:

- relativno visoka temperatura, ki je praviloma potrebna za popolno dekompozicijo par vhodnih snovi in za reakcijo
- nekatere vhodne snovi, potrebne za kemijsko reakcijo, so zelo drage, nevarne ali nestabilne

- procesni plini in pare, ki jih moramo odčrpati iz sistema, so pogosto zelo korozivni
- proces zahteva kontrolo velikega števila procesnih parametrov, kot so tlak par, sestava plina, temperaturni gradient v peči in način dovajanja plinov
- nepopolna dekompozicija par vhodne snovi povzroči vgradnjo nezaželenih nečistoč v tanko plast
- izhodni plini so okolju škodljivi.

V polprevodniški tehnologiji se ta postopek nanašanja tankih plasti uporablja za nanos izolacijskih in zaščitnih plasti ter amorfne in polikristalinične silicija. Enak postopek je primeren tudi za pripravo diamantu podobnih plasti.

### 4 Sklepi

Marsikateri uporabnik tankoplastnih tehnologij ne pozna dobro razlik med številnimi vakuumskimi postopki nanašanja tankih plasti. Ker pa so lastnosti le-teh v veliki meri odvisne od postopka njihove priprave, sem v prispevku podrobneje opisal, v čem se razlikujejo in kdaj jih lahko uporabimo.

### 5 Literatura

- /1/ D.M. Mattox, Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998
- /2/ M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, Inc., Boston, 1992
- /3/ Thin Film Processes II, Ed. J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press, Inc., Boston, 1991
- /4/ H. Freller, Vacuum, 45, N°10/11, 997-1000, 1994
- /5/ K. Reichelt, X. Jiang, Thin Solid Films, 191 (1990) 91-126

Dr. Peter Panjan  
 Institut "Jožef Stefan"  
 Jamova 39  
 1000 Ljubljana