

# MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE TANKIH PLASTI

Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Magnetronsko naprševanje se v industrijski proizvodnji uporablja za nanašanje širokega spektra prevlek, kot so npr. tanke plasti z različnimi optičnimi in električnimi lastnostmi, obrabno in korozijsko obstojne prevleke, tanke plasti trdih maziv. Osnovni princip magnetronskega naprševanja je znan že vrsto let. Konec osemdesetih let prejšnjega stoletja je bil razvit postopek t. i. neuravnoteženega magnetronskega naprševanja. Pred kratkim pa je bil v industrijsko proizvodnjo vpeljan postopek pulznega magnetronskega naprševanja. V tem prispevku bomo opisali vse našete postopke nanašanja tankih plasti.

## Magnetron sputtering of thin films

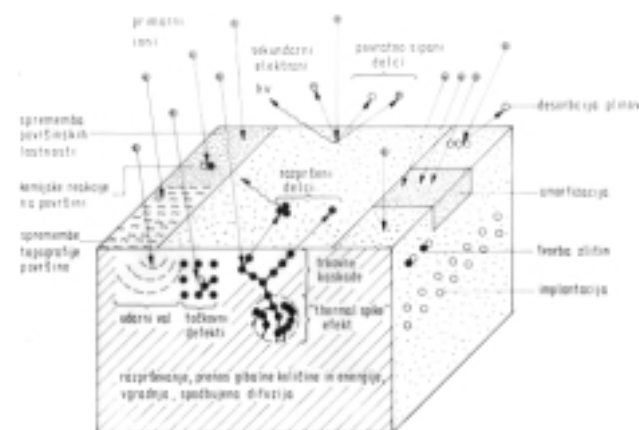
### ABSTRACT

Magnetron sputtering is used for deposition of a wide range of industrially important coatings, like coatings with specific optical or electrical properties, wear and corrosion resistance coatings, hard lubricant coatings etc. The basic principle of conventional magnetron sputtering has been known and used for many years. In the late 1980s the so called unbalanced magnetron was developed. Recently the pulsed magnetron sputtering process was introduced in industrial production. All these sputtering process are discussed in this article.

## 1 UVOD

Naprševanje je netermičen način uparitve snovi, pri katerem material tarče obstreljujemo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Pojav razprševanja je bil odkrit že pred več kot 150 leti. Opazili so ga kot izrabo katode pri plinskih razelektrotrivah in so ga poimenovali katodno razprševanje.

Do razprševanja pride med obstreljevanjem tarče z visokoenergijskimi ioni. Ko vpadni ion prodira v trdno snov, pride do množice elastičnih in neelastičnih trkov z atomi tarče in nadaljnjih trkov atomov tarče med seboj (slika 1). Tako nastane trkovna kaskada, ki se



**Slika 1:** Shema mehanizma razprševanja in drugih pojavov, ki spremljajo ionsko obstreljevanje površin trdnih snovi

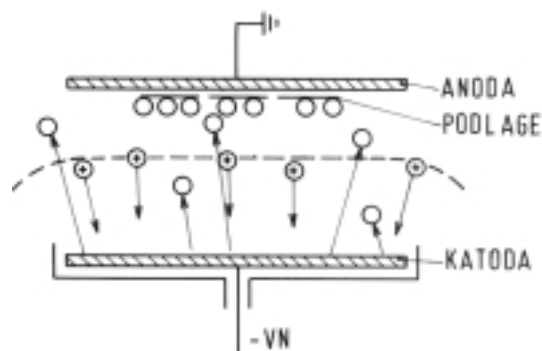
širi v vseh smereh. Del energije se prenese tudi na atome tarče na površini. Če je ta energija večja od njihove vezavne energije (približno 25 eV), le-ti zapustijo površino. Kvantitativna količina, ki nam pove, koliko atomov v povprečju izbije vpadli ion, je *razpršitveni koeficient*, ki je odvisen od vrste ionov, s katerimi obstreljujemo tarčo, njihove energije in vpadnega kota ter vrste tarče. Razpršeni atomi imajo precej višjo energijo (1–10 eV) od izparjenih (0,1 eV pri 1500 °C), kar močno vpliva na mikrostrukturo in adhezijo plasti, ki raste na podlagi. Za naprševanje potrebujemo dober vakuum ( $<10^{-5}$  mbar). Tlak delovnega plina (argona) pa je praviloma pod  $10^{-3}$  mbar. Naprševanje je najbolj univerzalna tehnika nanašanja tankih plasti, saj lahko tako pripravimo tanke plasti skoraj poljubne snovi (kovine, zlitine, spojine, dielektriki itd.).

Prednosti naprševanja so:

- relativno velika energija razpršenih 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 izvirov in podlagami je lahko relativno majhna;
- pri reaktivnem naprševanju se reaktivni plin aktivira v plazmi;
- vakuumsko posoda za naprševanje ima lahko majhen volumen.

Slabe strani naprševanja pa so:

- hitrost nanašanja je precej manjša od tiste pri naparovanju;
- 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, zato moramo tarče ustrezno hladiti;



Slika 2: Shema diodnega sistema za naprševanje

- nekatere tarče, zlasti tarče izolatorjev, so zelo občutljive za temperaturni gradient;
- segrevanje podlag z elektroni iz plazme je lahko izrazito;
- 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.

Najbolj enostaven je **diodni sistem** za naprševanje (slika 2). Osnova sta dve elektrodi, ena je priključena na negativno napetost (katoda) in se uporablja kot izvir materiala za nanašanje, druga (anoda) pa kot nosilec podlag. V razredčenem plinu dobimo v določenih okoliščinah med ploščama plazmo. Električno polje pospeši ione proti katodi, elektrone pa proti anodi. Elektroni, ki izhajajo iz katode zaradi obstreljevanja z ioni, ionizirajo atome plina in tako vzdržujejo plazmo. Učinkovitost ionizacije je odvisna od tlaka plina. Če je tlak nižji od  $10^{-2}$  mbar, plazma ugasne. Ioni iz plazme razpršujejo katodo – tarčo, atomi tarče pa se nalagajo na podlage. Hitrost razprševanja je odvisna od gostote ionskega toka. S povečanjem tlaka lahko povečamo tok in hitrost nanašanja, medtem ko sipanje atomov v plinu in povratna difuzija omejujeta uporaben tlak navzgor na približno 0,1 mbar. Prosta pot razpršenih atomov je zato le nekaj centimetrov, zato morajo biti podlage čim bližje tarči (nekaj centimetrov stran). Podlage so zato izpostavljene intenzivnemu obstreljevanju z elektroni, zato se nekontrolirano segrevajo.

Z naprševanjem lahko pripravimo metalizacijske plasti (npr. Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ni-Cr, W, W-Ti/Au) in prevodne plasti v obliki silicidov prehodnih kovin ( $WSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $MoSi_2$ , PtSi) za mikroelektronska vezja in polprevodniške naprave. Tako nanese prevleke na arhitekturna

stekla, kovinske optične plasti (zrcala, polprepustna zrcala, npr. kromova, aluminijeva, srebrova) ter dielektrične optične plasti (antirefleksne prevleke, filtri, npr.  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ). Z naprševanjem se izdelujejo 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). Naprševanje je osnova postopka priprave plinsko neprepustnih zapornih prevlek na folije (npr.  $SiO_{2-x}$ ,  $Al_2O_3$ ) ter presojnih električno prevodnih tankih plasti na steklo (npr.  $InO_2$ ,  $SnO_2$ , In-Sn-O (ITO)). Z naprševanjem lahko pripravimo zelo širok spekter trdih zaščitnih prevlek na orodjih in dekorativnih prevlek.

## 2 MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE

Ionizacijo atomov (in s tem hitrost nanašanja) lahko povečamo na dva načina: s povečanjem učinkovitosti ionizacije in s povečanjem števila elektronov. Slednje je mogoče doseči v **triodnem sistemu**, kjer imamo dodaten izvir elektronov (žareča žica). Učinkovitost ionizacije lahko povečamo z radiofrekvenčnim vzbujanjem ali pa tako, da podaljšamo pot elektronov z magnetnim poljem. Za naprševanje se najpogosteje uporablja t. i. planarni **magnetron**, kjer plazmo z magnetnim poljem zgostimo pred tarčo (slika 3). Z uporabo magnetnega polja pri naprševanju tudi lahko zmanjšamo elektronski tok na podlago in s tem nekontrolirano segrevanje. Pri navadni razelektritvi se elektroni hitro izgubijo z rekombinacijo na stenah vakuumske posode, z magnetnim poljem pa jih poskušamo čim dlje zadržati v posodi. Gibanje nabitih delcev v magnetnem in električnem polju opišemo z enačbo ( $v$  je hitrost delca):

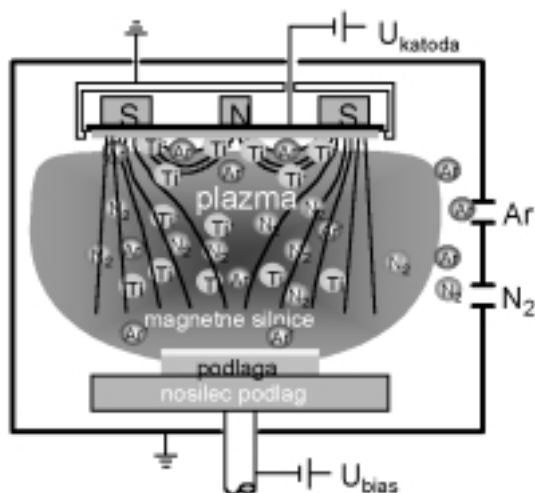
$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{e}{m}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Prvi del opisuje pospeševanje v električnem polju  $E$ , drugi člen pa pove, da magnetno polje  $B$  krivi pot nabitega delca, če se le-ta giblje v smeri, ki ni vzporedna z magnetnim poljem. Prefaktor obsega naboj  $e$  in maso  $m$  delca. Krivinski radij  $r$  je podan z enačbo:

$$r = \frac{mv \sin \vartheta}{eB}$$

kjer je  $\vartheta$  kot med hitrostjo delca in gostoto magnetnega polja. Ker nastopa masa v imenovalcu, magnetno polje veliko močneje vpliva na elektrone kot na ione.

Magnetroni izkoriščajo princip, da zadržujejo elektrone blizu površine katode in tam povečujejo ionizacijo. Poskrbeti moramo, da je magnetno polje čim bolj vzporedno s površino tarče. Električno in



Slika 3: Shema magnetronskega naprševanja

magnetno polje sta potemtakem pravokotni, elektroni pa so ujeti ob površini tarče. Prednost magnetronskih izvirov je v tem, da lahko njihovo geometrijo in velikost prilagodimo svojim potrebam. V večini primerov imajo pravokotno obliko. Za praktično rabo se je uveljavilo nekaj tipov magnetronov: cilindrični, krožni, planarni, ki so lahko tudi okrogli ali podolgovati. Za magnetne uporabljamo trajne magnetne (feriti, zlitine kobalta) ali elektromagnetne. Slednji nam lahko močno zapletejo konstrukcijo. Prečna komponenta gostote magnetnega polja ob katodi je navadno med 0,03 T in 0,05 T, področje goste plazme pa se značilno razširja do 6 cm stran od tarče.

Plazma je izvir ionov, s katerimi razpršujemo tarčo. Hitrost naprševanja je odvisna od atomske mase ionov, gostote toka ionov na tarčo in v manjši meri od njihove energije. Praviloma se uporablja argonova plazma ali mešanica argonove in kriptonove plazme. V napravi z magnetronskimi izviri je možno pripraviti trde prevleke nove generacije, tj. večkomponentne in nanokompozitne prevleke ter prevleke na osnovi večplastnih struktur in superrešetk (večplastne strukture z nekaj sto plastmi različnih materialov). Trde prevleke v obliki večplastnih struktur naredimo tako, da izmenično vklapljam in izklapljam posamezne izvire. Če so le-ti na nasprotnih stenah vakuumске posode in stalno delujejo, lahko z regulacijo hitrosti vrtenja določimo modulacijsko periodo superrešetke.

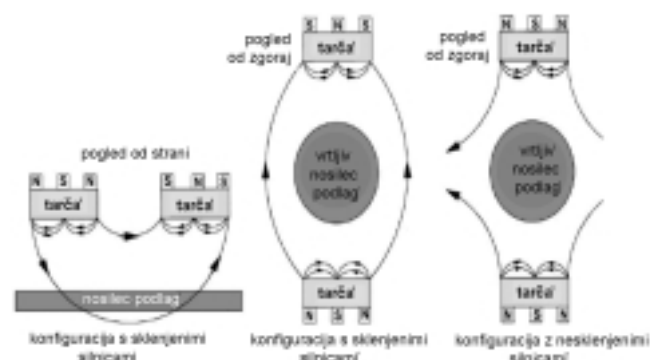
Da bi naredili kompaktno prevleko z ustrezno mikrostrukturo, moramo plast keramične prevleke, ki raste na podlagi, obstreljevati z ioni iz plazme. Zato mora biti le-ta ne samo pred tarčami, ampak tudi pred podlagami. To lahko dosežemo s posebno konstrukcijo magnetronskih izvirov, ki jo poznamo pod imenom neuravnoteženi magnetron (*unbalanced magnetron* – slika 4).



Slika 4: Silnice magnetnega polja pri navadnem (t. i. klasičnem) magnetronu in dvema neuravnoteženima magnetronoma. Pri zadnjem sega plazma globoko v komoro.

Klasični postopek magnetronskega naprševanja temelji na uporabi več neuravnoteženih izvirov za naprševanje. Gostota električne moči na tarčo je omejena na okrog  $50 \text{ W/cm}^2$ . Pri večjih močeh je segrevanje tarč s plazmo premočno. Magnetno polje vsakega izvira je oblikovano tako, da se večji del magnetnih silnic sklene v prostoru pred tarčo, kjer sta magnetno polje in posledično gostota plazme največja. Manjši delež magnetnih silnic pa se razširi v prostor proti podlagam. Ker imajo magnetne silnice sosednjih izvirov nasprotno smer, se le-te sklenejo v prostoru, kjer so podlage, in oblikujejo t. i. magnetno steklenico (slika 5). Vloga magnetne steklenice je v tem, da čim dlje časa zadržuje elektrone v prostoru pred podlagami. Ti elektroni intenzivno ionizirajo uparjene atome tarče in atome reaktivnega plina.

Ionom nato z negativno električno napetostjo na podlagah (orodjih) povečamo energijo. Gostota toka ionov na podlage je pri tako opisani izvedbi za faktor deset večja kot pri klasičnem magnetronu. Energija ionov se ob trku s podlago prenese na veliko število atomov prevleke. Od energije, ki se prenese na rastočo plast z ionskim obstreljevanjem, pa so zelo odvisne fizikalno-kemijske lastnosti napršenih prevlek. Čim več energije se prenese na atome rastoče plasti, boljša bo njena adhezija na podlago, medtem ko bo mikrostruktura prevleke bolj kompaktna, notranje napetosti



Slika 5: Primer treh različnih konfiguracij magnetronov s po dvema magnetronoma

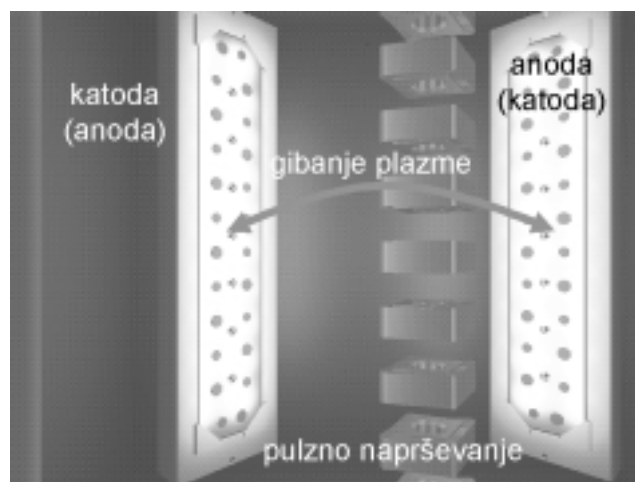
pa večje. Pri tem je poleg energije ionov pomembno še razmerje med gostoto toka ionov in gostoto toka atomov, ki se kondenzirajo na podlagah. Energija in gostota toka ionov pa sta v največji meri odvisni od lastnosti plazme. Torej so lastnosti prevleke neposredno odvisne od lastnosti plazme.

### 3 PULZNO MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE

Pri reaktivnem naprševanju pride do kemijske reakcije ne le na podlagah, temveč tudi na površini tarče. V nekaterih primerih so reakcijski produkti električno neprevodni, zato se površina tarče nabije. To je še posebej težava pri naprševanju oksidnih prevlek, kot je npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posledica so električni preboji, ki so bili dolgo časa nerešljiv problem, saj lahko celo poškodujejo napajalnik. Preboji so izvir drobnih kapljic materiala tarče, ki so neželen defekt na podlagah. Poškodovano mesto tarče je izvir ponovnih prebojev, katerih število se med nanašanjem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eksponentno povečuje. Preboji neugodno vplivajo tudi na stehiometrijo plasti, njeno strukturo in druge lastnosti. Problemu prebojev se lahko izognemo, če namesto v enosmernem režimu napršujemo v radiofrekvenčnem (industrijski frekvenci 13,6 MHz in 27,2 MHz). Radiofrekvenčna izvedba je zelo draga, hitrost nanašanja pa več kot dvakrat manjša kot pri enosmernem naprševanju.

Na začetku devetdesetih let prejšnjega stoletja so raziskovalci odkrili boljše rešitev. Ugotovili so, da se s **pulznim magnetronskim naprševanjem** v frekvenčnem območju 10–200 kHz v veliki meri izognemo neželenim prebojem in posledično defektom v plasti. Z vidika uporabe je pomembno, da je hitrost naprševanja velika in primerljiva s tisto za nanašanje čistih kovin (okrog 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ ). Pri pulznem naprševanju v kratkotrajnih pulzih pred tarčo izvira ustvarimo izjemno gosto plazmo.

Značilen čas trajanja pulza je nekaj deset mikrosekund, vsakemu pulzu pa sledi prekinitev, ki traja nekaj deset milisekund. Frekvenca pulzov je v območju med 100 kHz in 350 kHz, značilna gostota električne moči na tarčo pa 1–3  $\text{kW}/\text{cm}^2$ . Tarča je v času trajanja pulza na enosmerni napetosti, ki je enaka kot pri klasičnem postopku (od –400 V do –500 V). Trajanje pulza pa je omejeno tako, da naboj na področjih tarče, kjer so nastali reakcijski produkti (npr. oksidi), ne preseže praga za nastanek preboja. Ko je na tarči negativna napetost, jo obstreljujejo ioni iz plazme, zato se razpršuje. V fazi, ko je na tarči pozitivna napetost, pa le-ta pritegne elektrone iz plazme, ki razelektrijo električno neprevodna področja, kjer se je v predhodni fazi nabral pozitivni naboj

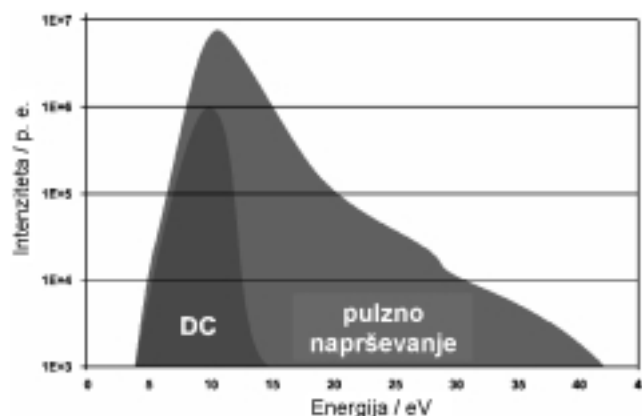


Slika 6: Shematski prikaz pulznega naprševanja

(slika 6). Jakost in čas trajanja sta veliko večja za negativni pulz kot za pozitivnega.

Razen frekvence je pomemben parameter razmerje med časom trajanja negativnega pulza v primerjavi s trajanjem obeh pulzov (*duty cycle*). Če je to razmerje med 65 % in 70 % ali manj, potem prebojev med nanašanjem električno neprevodnih tankih plasti ne bo. Gostota toka ionov na podlage, ki so na negativni električni napetosti, je pri klasičnem enosmernem naprševanju okrog 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , medtem ko je pri pulznem naprševanju pri enaki moči na tarčo dvakrat večja. Z večjo gostoto plazme pa se poveča potencialna razlika med tarčo in podlagami. Energija ionov je zato večja.

Slika 7 prikazuje energijsko porazdelitev titanovih enkrat ioniziranih ionov pri klasičnem in pulznem načinu naprševanja. Pri enaki energiji je koncentracija ionov  $\text{Ti}^+$  pri pulznem naprševanju 10-krat večja. Energija ionov je bila izmerjena z energijskim in masnim spektrometrom blizu podlag. Visokoenergijski "rep" v energijski porazdelitvi, ki se pri klasičnem postopku naprševanja konča pri energiji okrog 15 eV, seže pri pulznem naprševanju do energije



Slika 7: Energijska porazdelitev titanovih enkrat ioniziranih ionov pri klasičnem in pulznem načinu naprševanja

okrog 40 eV. Prav ta visokoenergijski rep bistveno prispeva k nastanku zelo goste plazme v prostoru pred podlagami in omogoča rast nanokristaliničnih, nanostrukturnih in nanokompozitnih prevlek. Tudi hitrost naprševanja se lahko optimira.

Pri tem se pojavi težava, da se z izolacijsko plastjo prekrivajo vse površine v napravi za nanašanje, kar onemogoča vračanje elektronov iz plazme v napajalnik. Katodna napetost zato naraste in plazma ugasne. Ta pojav imenujemo "izginotje anode". Problem lahko rešimo s kombinacijo dveh magnetronskih izvirov, ki delujeta tako, da je tarča enega od izvirov izmenično katoda in anoda, tarča drugega pa nasprotno. Tako ostane površina anode vedno čista. Namesto dveh (dragih) magnetronskih izvirov lahko uporabimo enega, dodamo pa anodo iz istega materiala, kot je material tarče (v času negativnega pulza deluje kot katoda).

Ločimo unipolarno pulzno naprševanje, kjer se napetost na tarči pulzno spreminja med zemeljskim potencialom in delovno napetostjo, in bipolarno pulzno naprševanje, kjer se napetost na tarči periodično spreminja med negativno in pozitivno napetostjo. Ko je napetost na tarči negativna, se le-ta razpršuje, ko pa je tarča na pozitivnem potencialu, se izolacijska plast na neerodiranem delu tarče nevtralizira z elektroni. Zaradi veliko večje gibljivosti elektronov v primerjavi z ioni je pozitivna napetost veliko manjša od negativne (10–20 % vrednosti negativne delovne napetosti).

Novi način pulznega magnetronskega naprševanja, ki omogoča izdelavo keramičnih plasti brez defektov

pri velikih hitrostih nanašanja, se je v zadnjih letih zelo uveljavil. Tako lahko pripravimo prevleke (Ti,Al)N z atomskim razmerjem Al : Ti do 5 : 1, kjer nastaja električno neprevodna heksagonalna (wurtzitna) faza AlN. Pri pulznem naprševanju lahko v širokem območju spreminjamo tudi topografijo površine in teksturo prevlek. Bistvena prednost novega postopka nanašanja pred klasičnim pa je možnost izdelave visokokakovostnih nizkotemperaturnih trdih prevlek, tj. pri temperaturi podlag okrog 150 °C.

#### 4 SKLEP

V prispevku smo opisali glavne značilnosti in zahteve klasičnega magnetronskega naprševanja. Podrobneje smo obravnavali tudi njegove novejšje izvedbe, kot sta neuravnoteženo in pulzno magnetronsko naprševanje.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>J. L. Vossen, W. Kern, Thin Film Processes II, Academic Press, Inc. Boston, 1991
- <sup>2</sup>D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998
- <sup>3</sup>P. Panjan, M. Čekada, Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana 2005
- <sup>4</sup>P. J. Kelly, R. D. Arnell, Vacuum 56 (2000), 159–172
- <sup>5</sup>A. Anders, Surf. Coat. Technol. 183 (2004), 301–311
- <sup>6</sup>S. J. Nadel, P. Greene, Thin Solid Films 392 (2001), 174–183
- <sup>7</sup>J. Musil, J. Vlcek, Surf. Coat. Technol., 112 (1999), 162–169
- <sup>8</sup>W. D. Sproul, Vacuum, 51, 4 (1998), 641–646
- <sup>9</sup>J. Musil, K. Rusnak, V. Ježek, J. Vlcek, Vacuum, 46 (1995), 341–347