

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Ludmila Eckertová

Tenké vrstvy

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 17 (1972), No. 6, 323--330

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139531>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

## TENKÉ VRSTVY\*)

LUDMILA ECKERTOVÁ, Praha

V posledních letech se řada laboratoří, výzkumných ústavů i průmyslových podniků na celém světě začala intenzivně zabývat studiem přípravy a vlastností nejrůznějších látek vytvořených ve formě tenkých vrstev. Tyto útvary jsou zkoumány nejen ryze teoreticky, ale mají dnes již velmi široké a důležité uplatnění v průmyslu.

Chceme-li v tomto článku velmi stručně probrat některé otázky související s touto problematikou, je třeba ujasnit si nejprve otázku základní: Má nějaké hlubší fyzikální opodstatnění, jestliže zkoumáme hmotu právě v této formě, kdy jeden rozměr je o mnoho řádů menší než ostatní dva? Pod pojem fyziky tenkých vrstev spojujeme totiž zkoumání a aplikace nejrůznějších látek – kovů, dielektrik, polovodičů, látek anorganických i organických – a používáme přitom velmi široké spektrum metodických přístupů a experimentálních technik. Jediným společným znakem zůstává vždy jen velmi malá tloušťka zkoumaného objektu. A tato okolnost skutečně ovlivňuje vlastnosti objektu natolik, že dnes je fyzika a technika tenkých vrstev široce rozvinutým oborem a svými aplikacemi zasahuje do nejrůznějších oblastí lidské činnosti.

Když pozorujeme libovolnou fyzikální vlastnost (např. vodivost, koeficient reflexe atd.), dojdeme při zmenšování tloušťky vzorku k určité hranici, kdy tato vlastnost začne jevit určité anomálie ve srovnání s vlastnostmi téže látky v kompaktním stavu (tj. ve vrstvě dostatečně tlusté). (Např. začne růst specifický odpor nebo se objeví interferenční barvy při osvětlení bílým světlem atd.) Tuto tloušťku můžeme označit za mez, kdy vrstva začíná být „tenká“. Vzhledem k tomu, že u různých fyzikálních vlastností je tato mez různá, je i pojem „tenké vrstvy“ relativní (od desetin nm do stovek nm).

Kromě tohoto vymezení pojmu – lze říci čistě fyzikálního – je ovšem třeba připomenout ještě aspekt čistě praktický. Často se v praxi používá „tenkých vrstev“, které mají ještě vlastnosti prakticky stejné jako kompaktní materiál, prostě proto, že je výhodné, že jsou útvary v podstatě plošnými a že je lze snadno vytvářet v předem stanovených i velmi složitých tvarech. (Sem patří TV používané jako kontakty, spojovací vodiče atd.)

O fyzice a aplikacích TV existují dnes již desetitisíce stránek publikací v odborných časopisech a mnohasetstránkové monografie. Je tedy nemožné podat přehled o celém tomto oboru v krátkém článku a je nutno si vybrat pouze některé dílčí partie. Zaměříme se zde na nejdůležitější metody přípravy tenkých vrstev, protože to je problematika společná všem, kdo se tenkými vrstvami zabývají z jakéhokoliv hlediska, a dále

---

\*) Podstatná část tohoto referátu byla přednesena na konferenci ke 20. výročí výroby piezoelektrických krystalových jednotek v Tesle — Hradec Králové.

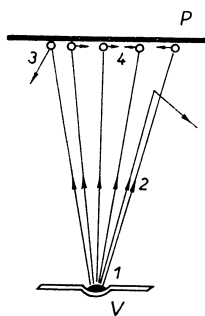
poukážeme na některé důležité aplikace. Celou oblast zkoumání vlastností tenkých vrstev tedy zde ponecháváme stranou.

Problém vytvoření TV dané tloušťky a dané struktury je prvořadý problém, jehož vyřešení vyžaduje dokonalé zvládnutí nejen samotné techniky vytváření, ale též zvládnutí metod měření tloušťky a stanovení struktury vrstvy.

Zde je třeba poznamenat, že tenkou vrstvu je možno principiálně vytvořit i ztenčováním kompaktního materiálu (např. nejprve obrušováním, pak leptáním chemickým nebo ještě lépe iontovým, – tj. v podstatě odbombardováním povrchových vrstev rychlými ionty). Takto vytvořená TV bude mít strukturu velmi podobnou struktuře kompaktního materiálu. Metody ztenčování se ovšem prakticky nepoužívá pro její složitost, zbytečně velkou spotřebu materiálu atd. a dává se přednost vytváření přímo TV na určité podložce.

Struktura těchto vrstev se pak často dosti podstatně liší od struktury kompaktní látky, což souvisí s mechanismem jejich vytváření a projeví se v odlišných fyzikálních vlastnostech.

Kromě metod chemických a elektrochemických (jako např. elektrolytické nanášení kovů, příprava kysličníků anodickou oxidací, transportní chemické reakce, užívané zejména k přípravě polovodičových vrstev atd.) jsou nejužívanějšími metodami pro přípravu tenkých vrstev metody fyzikální (vakuové), tj. napařování ve vakuu a katodové napařování. Obě tyto metody jsou důležité tím, že s jejich pomocí lze vytvářet



Obr. 1. Schematické znázornění procesu napařování tenké vrstvy.

*V* – vypařovací element,  
*P* – podložky vrstvy.

vrstvy velkého množství látek, že lze přitom proces technologicky ovládat řadou parametrů (jako např. rychlost napařování, teplota podložky, tlak a složení zbytkových, popř. pracovních plynů atd.) a vytvářet kontrolovaně vrstvy od tloušťek zlomků monoatomární vrstvy až ke tloušťkám mikronovým i větším.

Principy obou metod jsou zajisté známy a my se zde tedy soustředíme pouze na některé obecné otázky.

Při vakuovém napařování se vytváření vrstvy skládá v podstatě ze čtyř etap (viz obr. 1):

1. Převedení napařovaného materiálu do plynného stavu (což se děje zahřátím odporovým, induktivním, bombardováním elektronovým svazkem nebo dopadem paprsku laseru atd.).

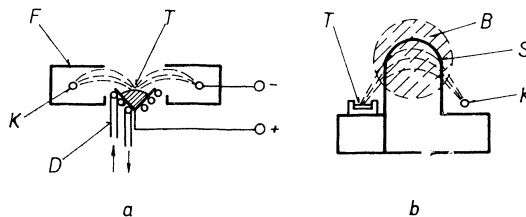
2. Průchod vypařených částic prostorem mezi vypařovacím elementem  $V$  a podložkou vrstvy  $P$ .

3. Dopad částic svazku (obvyčejně vymezeného maskou) na podložku, přičemž částice může zůstat zachycena nebo se může odrazit nebo zpětně vypařit.

4. Pohyb zachycených částic po podložce, který vede k vytvoření dané struktury vrstvy.

Co se týče bodu 1., je nutno dosáhnout přiměřeně vysoké teploty, aby vypařováním (popř. sublimací) vznikla dostatečná tenze par napařované látky. Tato teplota je parametrem, který určuje tzv. přesycení par (tj. poměr tenze při teplotě vypařovadla k tenzi při teplotě podložky), a tedy vlastně napařovací rychlost, která je opět jedním z faktorů určujících strukturu vznikající vrstvy. U látek s příliš vysokým bodem varu není někdy prakticky možné dosáhnout dostatečné tenze běžným způsobem odporového ohřevu a musí se pak přejít k ohřevu elektronovým svazkem nebo laserem.

Vypařování odporové nese s sebou možnost určitého znečištění vrstvy materiálem lodičky, i když se lodička vyrábí vesměs z materiálů s vysokým bodem varu ( $W$ ,  $Mo$ ,  $Ta$ ). V tomto ohledu je mnohem dokonalejší ohřátí elektronovým svazkem, které může být koncentrováno do velmi malé stopy na vypařovaném materiálu, kdežto držák může být chlazen (viz obr. 2).



Obr. 2. Zařízení pro vypařování elektronovým bombardováním.

a) tryska s elektrostatickou fokusací:  $K$  — katoda emitující elektrony,  $F$  — fokusační elektroda,  $T$  — terč z látky, kterou chceme vypařovat,  $D$  — držák terče chlazený vodou. Mezi  $K$  a  $T$  je vysoké urychlující napětí;

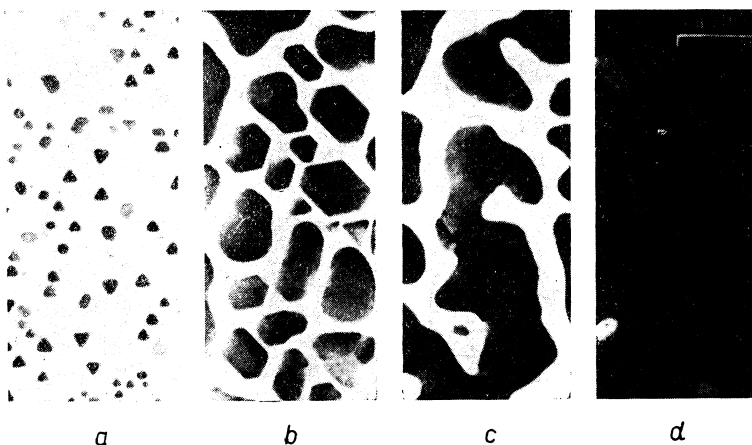
b) tryska s magnetickým odchýlením:  $K$  — katoda,  $B$  — magnetické pole zakřivující dráhy elektronů,  $S$  — stínící elektroda,  $T$  — terč.

U disocujících látek (jako jsou prakticky velmi důležité polovodivé sloučeniny typu  $A_{III}B_V$  nebo  $A_{II}B_{VI}$ ) existuje nebezpečí rozkladu při vysoké teplotě a napařování látky ve změněném stechiometrickém poměru. Tato potíž se řeší různými způsoby, mezi jiným i tzv. napařováním flash, kdy se vypařovaná látka ve velmi malých porcích sype na rozžhavenou lodičku, takže se vypařuje kvantitativně.

Z bodu 2. vyplývá tzv. vysokovakuová podmínka, která stanovuje maximální dovolený tlak zbytkových plynů v napařovacím prostoru: nemá-li docházet k rozptýlu napařovaných částic srážkami s molekulami plynu, musí být jejich střední volná dráha větší než vzdálenost vypařovadlo-podložka. To vede u běžných aparatur

k podmínce  $p \lesssim 10^{-4}$  torr. Nesplnění této podmínky má za následek zmizení geometrických stínů za překážkami v proudu částic, vytváření vrstvy i na odvrácené straně podložky a vznik vrstvy velmi špatné kvality.

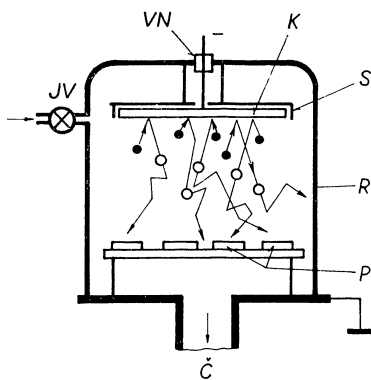
Co se týče zachycení částic na podložce, jsou zde dva důležité faktory: pravděpodobnost, že částice zůstane zachycena, závisí na její vlastní energii. Pro velmi rychlé částice stoupá pravděpodobnost, že se pružně odrazí. Tento případ je málo pravděpodobný při odporovém vypařování, ale může nabýt důležitosti při nekonvenčních způsobech (např. laserem), kdy teplota, a tedy i energie částic může dosahovat velmi vysokých hodnot. Dále závisí tato pravděpodobnost na teplotě podložky. Současně s dopadáním částic na povrch existuje totiž i jejich zpětné vypařování, které je tím intenzivnější, čím je teplota podložky vyšší. Při určité teplotě podložky může proto dojít k tomu, že se vrstva vůbec vytvářet nebude.



Obr. 3. Stadia vytváření tenké vrstvy (Ag na podložce  $\text{MoS}_2$  — podle Pashleye): *a* — vytváření ostrůvků, *b* — jejich růst, *c* — spojování ostrůvků, *d* — zaplňování kanálek.

Částice zachycené na povrchu nesetrvávají obyčejně na místě svého dopadu, nýbrž pohybují se — migrují — po povrchu. Tento pohyb (povrchová difúze) je tím intenzivnější, čím vyšší je teplota podložky, protože teplo poskytuje adsorbovaným částicím aktivační energii nutnou k překonání potenciálových valů mezi sousedními adsorpčními pozicemi. Částice přecházejí do energeticky výhodnějších pozic a — jak ukazuje teorie i experiment — shlukují se nejdříve do jakýchsi malých jader (nukleí, proto se procesu říká nukleace), která narůstají do větších ostrůvků, pak se spojují a konečně vytvářejí souvislou vrstvu (viz obr. 3). Povrchová difúze je tedy ovlivněna na jedné straně teplotou podložky, na druhé straně čistotou, resp. znečištěním jejího povrchu. Na tom totiž budou záviset vazebné síly, které budou jiné pro čistou podložku než pro podložku pokrytou nějakou adsorbovanou vrstvou. Struktura vznikající vrstvy bude tedy velmi citlivá k sebemenším znečištěním povrchu. Uvědomíme-li si, že monoatomární adsorbovaná vrstva se vytvoří na zcela čistém povrchu při tlaku

zbytkových plynů  $\sim 10^{-6}$  torr řádově za sekundu, vidíme, že skutečné podmínky pro reprodukovatelné vytváření vrstvy jsou mnohem přísnější, než udává vysokovakuová podmínka uvedená v bodě 2. Zbytkové plyny se totiž adsorbují neustále na vznikající vrstvu, která potom v sobě obsahuje více nebo méně těchto plynů. Jednoduchý výpočet z kinetické teorie plynů ukazuje, že velmi čisté vrstvy je možno získat pouze buď vypařováním v ultravysokém vakuu ( $p \lesssim 10^{-9}$  torr), nebo pomocí velmi vysokých napařovacích rychlostí. Druhá cesta není ovšem vždy schůdná, protože při rychlém napařování vzniká určitá struktura vrstvy, která třebaž v daném případě právě není žádoucí. Pro náročné práce, v nichž je čistota i struktura vrstvy kritická, přechází se tedy k napařování v ultravysokém vakuu.



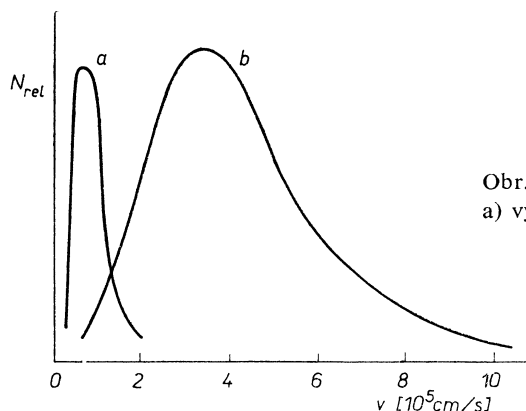
Obr. 4. Schéma diodového katodového rozprašování: ● ionty pracovního plynu, ○ atomy rozprašované látky. VN — vysokonapěťová průchodka, K — katoda, S — stínění katody, JV — jehlový ventil pro připouštění pracovního plynu, R — recipient, P — podložky vrstev, Č — směr čerpání systému.

V posledních letech stále více pozornosti k sobě soustřeďuje druhý způsob vytváření TV, totiž katodové rozprašování (obr. 4). Ionty pracovního — obyčejně inertního — plynu urychlené katodovým spádem doutnavého výboje dopadají na terčík (katodu) z látky, kterou chceme nanášet a předáním svého impulsu vyrážejí odsud částice, které se pak pohybují prostorem. Některé z nich se srážejí s molekulami pracovního plynu a jsou rozptýleny, některé dopadnou na podložky umístěné na protější elektrodě (anodě) a vytvářejí tam vrstvu.

Rychlost růstu této vrstvy je dána jednak typem použitého pracovního plynu a použitého terčíku, jednak vloženým napětím, proudem, tlakem pracovního plynu a geometrickým uspořádáním. Tlak pracovního plynu (obyčejně Ar) bývá  $10^{-1}$  —  $10^{-2}$  torr, napětí několik málo kV a vzdálenost od terčíku k podložce se volí tak, aby byla přibližně rovna délce katodového spádu za daných podmínek. Toto jednoduché tzv. diodové uspořádání bylo v posledních letech v mnoha směrech modifikováno a zlepšeno. Nemůžeme zde vyjmenovat všechny způsoby. Principiálně jde o to, aby bylo možno realizovat rozprašování i při nižších tlacích (kdy by normální doutnavý výboj již nehořel), aby proces napařování byl dobře regulovatelný a aby bylo možno napařovat i nevodivé materiály. Tyto požadavky vedly např. k realizaci plazmatického napařování: v prostoru před terčíkem se vytvoří plazma (pomocí nárazové ionizace elektrony z pomocné katody nebo pomocí vysokofrekvenčního pole, obyčejně ještě za přítomnosti magnetického pole, které zvyšuje ionizační účinek elektronů

a udržuje plazma v určité vymezené oblasti). Z plazmatu se vhodným předpětím vytahují ionty, které bombardují terčik. Tlak pracovního plynu je pak možno snížit až na  $\sim 10^{-4}$  torr, čímž se zvýší čistota vrstvy. Čistota vrstvy se zlepšuje tím, že se používá střídavého napětí, takže se podložka v jedné půlperiodě čistí bombardováním ionty (nečistoty mají většinou menší vazebné energie, takže jsou především ony odstraňovány). Použitím vysokofrekvenčního pole je umožněno rozprašovat i velmi dobrá dielektrika (křemen, keramické materiály a podobné látky, které vzhledem k vysokému bodu varu nelze prakticky vypařovat).

Proces vytváření naprašované vrstvy se v hlavních rysech podobá vzniku napařené vrstvy; existují však některé rozdíly. Ty vyplývají především z toho, že rozprašované částice mají v průměru mnohem vyšší energii než částice vypařované (viz obr. 5). Částice s vyšší energií se mohou na povrchu podložky déle a lépe pohybovat, to znamená, že si mohou snáze vyhledat energeticky nejvýhodnější pozice i při nízké teplotě podložky. Katodovým naprašováním tedy vznikají dobře uspořádané struktury.



Obr. 5. Rychlostní rozdělení částic mědi: a) vypařených, b) katodově rozprašených.

Tak např. při vytváření epitaxních vrstev, tj. vrstev s monokrystalickou strukturou ovlivněnou krystalickou strukturou podložky, je při napařování nutno podložku zahřát minimálně na určitou kritickou teplotu (teplotu epitaxe), kdežto katodovým naprašováním vzniká epitaxní vrstva i při pokojové nebo dokonce snížené teplotě. — Větší energie dopadajících částic způsobují též lepší adhezi naprašovaných vrstev oproti vrstvám napařeným tím, že vstřelováním rychlých částic do podložky vznikne jakási mezivrstva, která vytváří svými vlastnostmi přechod mezi podložkou a nanášeným materiálem.

To vše spolu se zjištěním, že vrstvy připravené plazmatickým naprašováním mohou mít čistotu srovnatelnou s vrstvami napařenými v ultravysokém vakuu, vedlo v poslední době k značnému rozšíření této metody.

Bylo by žádoucí zmínit se ještě o některých dalších metodách, zejména o metodě přípravy epitaxních vrstev transportními reakcemi v plynné fázi a o epitaxi z kapalné fáze, protože tyto metody jsou velmi důležité zejména pro přípravu TV polovodičů. To by však již značně překročilo rámeček tohoto článku.

Nakonec bychom chtěli upozornit na nejdůležitější aplikace TV. Jsou to jednak aplikace ve vědě, jednak v průmyslu.

Metodika TV dovolila řešit ve fyzice řadu zajímavých otázek, jako např. mechanismus transportu elektronů v pevných látkách, některé otázky supravodivosti, feromagnetismu atd.

V praxi se velmi široce uplatnily vlastnosti optické, zejména interferenční jevy v tenkých vrstvách. Výroba různých antireflexních povrchů, optických filtrů s nejrůznějším průběhem spektrální propustnosti, zejména pak interferenčních filtrů s velmi úzkým pásmem, ale i použití okrasných barevných vrstev v povrchové úpravě různých výrobků a zejména v bižuterii zakládá se právě na využití interferenčních jevů na tenkých vrstvách.

V současné době ovšem nejrozsáhlejší použití nacházejí elektrické vlastnosti TV. Napařované elektrody, kontakty a spoje jsou nejjednodušší, ale asi i nejrozšířenější z těchto aplikací. Výzkum a vývoj v této oblasti musí řešit zejména otázky spolehlivosti a stability. Ty jsou spojeny s problémem kvality a povrchové úpravy podložek, adhezí vrstev k podložce, jejich mechanickými vlastnostmi a odolností vůči mechanickému a tepelnému namáhání, dlouhodobými chemickými a rekrystalizačními procesy, které v nich mohou probíhat atd.

Výroba fotoodporů, fotonek a dalších přístrojů a zařízení optoelektroniky souvisí právě nejdůležitější funkční částí těchto přístrojů s technologií výroby tenkých vrstev, a to v tomto případě většinou polovodičových. Zde se vyskytují často problémy se zajištěním dostatečně reprodukovatelných podmínek při výrobě, protože elektrické vlastnosti závisejí velmi kriticky i na nepatrném znečištění nebo porušení stechiometrie a nestačí kontrola běžných parametrů (jako je teplota, tlak plynu atd.)

Největším stimulem pro rozšíření aplikací TV byl v posledních letech rozvoj mikroelektroniky. Tenké vrstvy, které v podstatě „nemají“ jeden rozměr a dají se s použitím vhodných maskovacích technik, popř. obrábění elektronovým nebo laserovým svazkem vyrobit v libovolném tvaru a na velmi malé ploše, jsou v tomto směru velmi atraktivní. Byla zvládnuta výroba pasívních elementů, zejména odporů a kondenzátorů, kde opět prvním problémem byla stabilita a reprodukovatelnost. Vypracování tenkovrstvého tranzistoru otevřelo cestu i k vytváření aktivních elementů a integrovaných tenkovrstvových obvodů. V současné době mají velký význam hybridní integrované obvody, kde jsou pasívní elementy a spoje tenkovrstvé a do obvodu jsou připojeny aktivní prvky (tranzistory, diody) v miniaturním provedení.

Nesmírný význam má aplikace v matematických strojích, kde se táž logická nebo paměťová jednotka opakuje řádově třebas milionkrát. To vedlo k vytvoření integrovaných obvodů vyššího typu (LSI – Large Scale Integration), kde jedna jednotka obsahuje značný počet (několik desítek nebo i stovek) elementů základních (např. klopných obvodů). Toto vše vedlo ke značnému zdokonalení i technologie tenkých vrstev.



Zde je třeba ještě poznamenat, že byly vyvinuty i speciální tenkovrstvové elementy (zejména paměti) založené na feromagnetických nebo supravodivých vlastnostech tenkých vrstev.

Použití TV v mikroelektronice klade kromě základních požadavků (jako je reprodukovatelnost a stabilita) ještě další přísné požadavky na malé rozměry, přesný geometrický tvar a vzájemné umístění vrstev, protože jednotlivé elementy mají často rozměry řádově pouze mikrony. Složité aparatury, které tuto přesnost zaručují, se vyplatí pouze při velké sériové produkci. Ta skutečně ve světovém měřítku v posledních letech stoupla natolik, že ceny některých výrobků byly sníženy až stokrát.

V tomto výčtu jsme nemohli ani zdaleka vyčerpát všechny aplikace TV v soudobém průmyslu. Chtěli jsme pouze naznačit význam některých z nich, a to hlavně těch, které se zdají velmi perspektivní.

Na závěr je snad vhodné poznamenat, že právě obor TV je klasickým příkladem součinnosti základního výzkumu, aplikovaného výzkumu, vývoje a výroby. Složité otázky vytváření vrstev dané struktury, otázky stability atd. byly vyřešeny jen díky tomu, že byla dostatečná péče a prostředky věnovány výzkumu tak základnímu a na první pohled abstraktnímu, jako je např. teorie nukleace, a že základní výzkum mohl s předstihem poskytnout nové metody zkoumání, jako je difrakce pomalých elektronů, různé speciální způsoby elektronové mikroskopie atd. Rychlé uvedení výsledků do praxe zajistilo zároveň neobyčejný rozvoj a zdokonalení technických postupů, které zpětně velmi příznivě ovlivnily možnosti základního výzkumu.

#### Literatura

- Sborník referátů 1. letní školy tenkých vrstev, Podhradí 1966. Vyd. Soc. akademie Praha 1967  
Sborník referátů z 2. letní školy tenkých vrstev, Podhradí 1971. Vyd. JČMF Praha 1972  
L. ECKERTOVÁ: *Fyzika tenkých vrstev*, SNTL Praha, v tisku  
K. L. CHOPRA: *Thin Film Phenomena*, Mc Graw-Hill, N. Y. 1969  
*Handbook of Thin Film Technology*, Ed. L. I. Maissel, R. Glang, Mc Graw-Hill, N. Y. 1970