

OPTIČKA DIJAGNOSTIKA KVALITETA I POSTOJANOSTI TiN TANKIH FILMOVA

Miodrag Zlatanović, Dobriša Šešum, Đorđe Đukić, *Elektrotehnički fakultet, Beograd*
Julijana Georgijević, *Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd*
Mihovil Logar, *Rudarsko-geološki fakultet, Beograd*

Sadržaj - U ovom radu su ispitivane optičke karakteristike titanijum nitridskih tankih filmova deponovanih u dva različita magnetronska sistema. Merena je ukupna refleksivnost u širokom opsegu talasnih dužina (300nm-2500nm) i zatim posebno u vidljivoj oblasti što je poslužilo za određivanje boje. Promene optičkih karakteristika usled starenja su primećene samo za jednu vrstu uzoraka što je posledica primenjenog tipa depozicije. Međusobne razlike optičkih svojstava grupa uzoraka deponovanih u različitim magnetronskim konfiguracijama pokazuju da je optičkim metodama moguće izvršiti kvalitativnu ocenu ukupnih svojstava tankog filma.

1. UVOD

U klasi novih materijala koji se uveliko primenjuju u širokom spektru delatnosti značajno mesto zauzima titanijum-nitrid (TiN). Najznačajnije karakteristike ovog materijala su velika tvrdoća, hemijska inertnost, mali koeficijent trenja, što ga čini pogodnim za primene u formi tvrdih prevlaka povećane otpornosti na habanje, povećane izdržljivosti na visoke temperature, i poboljšanih antiokorozivnih svojstava. Takođe, koriste se i u mikroelektronici kao difuzione barijere u poluprovodničkim napravama, kontaktnim slojevima u solarnim ćelijama, kao i u dekorativne svrhe (spektar u vidljivoj i IC oblasti sličan zlatu). Zbog velike refleksivnosti u IC oblasti koriste se kao IC ogledala [1].

Najrasprostranjeniji način za dobijanje tankih TiN filmova je magnetronsko raspršivanje [2]. Da bi se proizvele kvalitetne tanke prevlake nužno je primeniti tačno definisane parametre depozicije. Postoji čitav niz dijagnostičkih metoda koje potvrđuju kvalitet dobijene prevlake, jedna od takvih je određivanje optičkih osobina. Većina optičkih metoda se odnosi na merenje zavisnosti refleksivnosti od zlatne dužine incidentne svetlosti, hemijskog sastava deponovanog sloja i temperature podloge tokom nanošenja slojeva.

Predmet ovog rada je poređenje optičkih karakteristika (refleksivnost, boja) TiN tankih filmova deponovanih u dva različita moda depozicije.

2. OPIS EKSPERIMENTA

Ekperimenti su izvodeni u sistemu Z-700 firme Leybold-Heraeus za nanošenje prevlaka reaktivnim magnetronskom raspršivanjem mete u plazmi i to u dve različite konfiguracije: a) dvostrukog ravnotežnog magnetronskog pražnjenja (DM) i b) jednostrukog ravnotežnog magnetronskog pražnjenja (JM).

U tabeli 1. prikazani su osnovni parametri procesa depozicije magnetronskim raspršivanjem za četiri izvedena eksperimenta. U svakom modu su deponovana po dva uzorka uz određene razlike u postupku. Parametar koji nije prikazan u tabeli je vreme depozicije, koje je za sva četiri navedena uzorka bilo isto ($t=25$ min) [3,4].

Tabela 1. Uslovi depozicije

parametri depozicije	DM		JM	
	TiN I	TiN II	TiN III	TiN IV
snaga katode P_c [kW]	10,4	10,5	5,2	5,2
napon katode U_a [V]	580	585	520	520
struja katode I_c [A]	8,7	8,5	10	10
napon bias-a U_b [V]	-105	-105	0	0
struja bias-a I_b [A]	1,16	1,18	0	0
ukupni pritisak p [Pa]	1,14	1,16	0,7	0,7
protok argona f_{Ar} [sccm]	180	180	165	163
protok azota f_{N_2} [sccm]	46	49	37	37
rastojanje od mete d [mm]	60	60	55	210

Optička merenja su vršena na spektrofotometru Perkin-Elmer lambda 9 sa integracionom sferom u UV, vidljivoj i bliskoj IC oblasti. Sva merenja su vršena u geometriji 8/d uključujući spekularnu refleksiju.

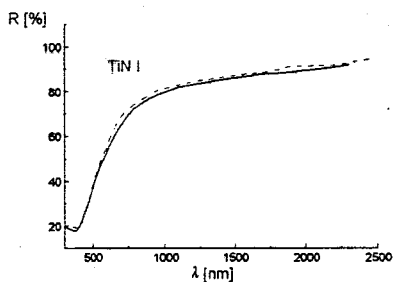
Za potrebe određivanja boje merenja refleksivnosti su vršena u vidljivoj oblasti pomoću mikroskopa opremljenog fotomultiplikatorom i Beckmann-ovim monohromatorom. Spektralna karakteristika zračenja izvora odgovara iluminantu C CIE standarda.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati merenja ukupne refleksivnosti su pokazali veoma dobro slaganje sa do sada poznatim rezultatima iz literature. Karakterističan oblik krive refleksije pokazuje da prevlake ovog tipa dobro apsorbuju svetlost u vidljivom delu spektra i da imaju visoku refleksivnost u IC području. Prag refleksije, odnosno prag apsorpcije u vidljivom delu spektra sličan je vrednosti izmerenoj za zlato, što je uzrok "zlatne" boje TiN. Apsorpcioni prag je u vidljivom delu spektra, u oblasti energije od 2,5 eV (koja odgovara talasnoj dužini od

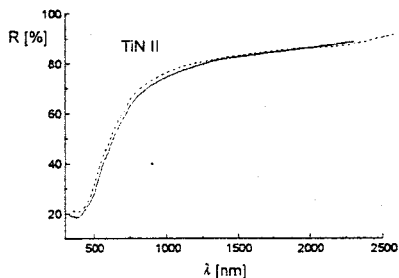
$\lambda=500$ nm), gde refleksivnost naglo opada zbog izražene apsorpcije. Merenja velikog broja autora su pokazala da se prag refleksije u slojevima podstehiometrijskog sastava pomera ka nižim talasnim dužinama (tj. UV području), a u slojevima sa viškom azota ka većim talasnim dužinama. Generalno slaganje rezultata različitih autora je dovoljno dobro, pri čemu se refleksivnost na energiji 1eV kreće od 0.79 do 0.95, a minimum refleksivnosti varira od 0.12 do 0.18. Takođe, pozicija na kojoj se minimum nalazi varira između 2.8 i 3.7 eV, a najveći broj rezultata leži u oblasti 2.8-2.9 eV. Ove razlike se pripisuju promenama u stehiometriji, čistoći i morfologiji površine. Sloj je optički kvalitetniji ako je refleksivnost u vidljivom delu spektra manja, a u IC delu veća [1,5,6].

Na slikama 1 i 2 su dati rezultati merenja refleksivnosti (R) u funkciji talasne dužine (λ) za uzorke označene kao TiN I i TiN II prema tabeli 1. Isprekidanom linijom je prikazana karakteristika dobijena u kratkom vremenskom intervalu posle depozicije uzorka, a punom karakteristika snimljena pet godina kasnije na istom instrumentu. Oba uzorka pokazuju veliku stabilnost optičkih karakteristika u odnosu na starenje.



Sl.1. Spektralne krive refleksivnosti $R(\lambda)$ za uzorak TiN I

Sa slike 1 se vidi da spektralnu karakteristiku refleksivnosti možemo podeliti na apsorpciono područje u vidljivom i bližem IC delu spektra i na područje izražene refleksivnosti u IC oblasti.

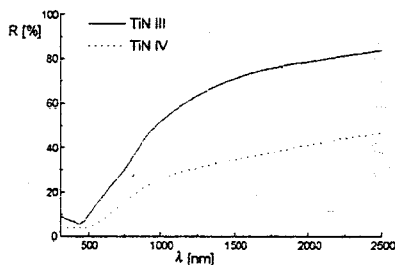


Sl.2. Spektralne krive refleksivnosti $R(\lambda)$ za uzorak TiN II

Krive refleksivnosti na slikama 1. i 2. su prema opštem toku u saglasnosti sa literaturnim podacima za stehiometrijski TiN, što ukazuje na reproduktivnost optičke metode karakterizacije na osnovu krive refleksivnosti površinskog sloja. Uzorci TiN I i TiN II dobijeni su pri približno optimalnim uslovima depozicije koji omogućavaju dobijanje stehiometrijskog TiN filma željenih mehaničkih karakteristika koje su pogodno za tribološke namene. U cilju provere reproduktivnosti procesa depozicije i osetljivosti refleksione optičke metode na varijacije mikrostrukturnih i drugih osobina deponovane prevlake, izvršena je mala varijacija parametara plazma depozicije.

Uzorci TiN III i TiN IV deponovani su u sistemu sa jednostrukim magnetronom pri uslovima depozicije koji nisu pogodni za dobijanje kompaktnog stehiometrijskog TiN sloja pogodnog za praktičnu industrijsku primenu kao zaštitna prevlake. Pri ostalim konstantnim parametrima depozicija ovih filmova izvršena je na različitom rastojanju od magnetronske mete, tako da struktura dobijene prevlake odražava prostornu nehomogenost lokalnih uslova depozicije.

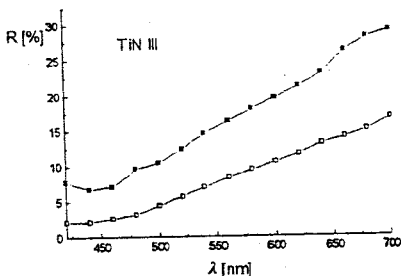
Spektralna raspodela refleksivnosti za ove uzorke prikazana je na slici 3.



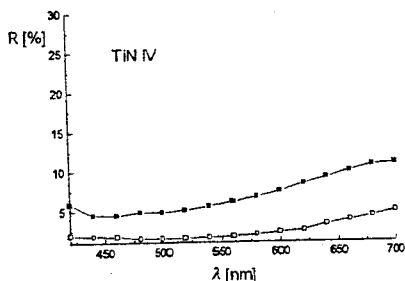
Sl.3. Spektralne krive refleksivnosti $R(\lambda)$ za uzorke TiN III i TiN IV

Poređenje krivih sa slike 3 i dijagrama 1 i 2 ukazuje na značajne razlike optičkih karakteristika TiN prevlaka deponovanih u sistemu sa dvostrukim i jednostrukim magnetronom. U celom mernom opsegu talasnih dužina refleksivnost uzoraka TiN III i TiN IV niža je od uzoraka TiN I i TiN II. Opšti oblik krive $R(\lambda)$ sličan je za sva četiri uzorka, što najverovatnije ukazuje na sličan hemijski sastav, ali su karakteristike u pojedinim oblastima, kao položaj minimuma i nagib krive različiti. Međusobna razlika u refleksivnosti (i ostalim karakteristikama) uzoraka TiN III i TiN IV je direktna posledica različitog rastojanja podloge od magnetronske mete prilikom depozicije (tabela 1). S obzirom na naglašenije razlike refleksivnosti u vidljivoj oblasti, radi potpunijeg poređenja snimljene su krive refleksije u vidljivom delu spektra u vremenskom razmaku od oko godinu dana.

Na slikama 4. i 5. prikazano je smanjenje refleksivnosti nakon jednogodišnjeg perioda starenja (krive označene praznim kvadratićima).



Sl.4. Promene $R(\lambda)$ za uzorak TiN III u zavisnosti od vremena starenja



Sl.5. Promene $R(\lambda)$ za uzorak TiN IV u zavisnosti od vremena starenja

Iz ovih vrednosti refleksivnosti određivana je boja tankih filmova, kao jedna od važnih optičkih karakteristika. Poznato je da boja zavisi od hemijskog sastava i načina pripreme uzoraka, a kako su PVD metode deposicije relativno nestabilni procesi one imaju izrazit uticaj na boju deponovanih slojeva. Boja uzorka se menja od metalno sive za podstehiometrijske u zlatno-žutu za stehiometrijske i smeđe-crvenu za nadstehiometrijske TiN tanke filmove. Boja tankog sloja na dobro definisanoj podlozi zanimljiva je za dekorativne primene, njena boja može ukazivati na koroziju nakon testiranja, dok pri promeni parametara deposicije ona ukazuje na značajne promene u sastavu filma ili strukturi sloja [7].

Najčešće korišćeni sistem za predstavljanje boje blisko ljudskoj percepciji je CIE- L^* a^* b^* sistem. Tri koordinatne ovog sistema, L^* (sjaj), a^* (odnos crvene i zelene) i b^* (odnos žute i plave) određuju se na sledeći način:

$$L^* = 25 \left(\frac{100Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X'}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y'}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (2)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y'}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z'}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (3)$$

gde su X, Y, Z trikomponentne vrednosti boje uzorka, a X_n, Y_n, Z_n trikomponentne vrednosti za idealno difuzni uzorak za dati izvor zračenja i datog standardnog posmatrača. U sledećim tabelama date su vrednosti L^*, a^*, b^* koordinata za ispitivane uzorke.

Tabela 2. Uzorci deponovani u DM sistemu (TiN I i TiN II)

uzorak	L^*	a^*	b^*
TiN I	64,2	-0,26	25,12
TiN II	60,98	2,05	21,87

Dobijeni rezultati pokazuju relativno dobro poklapanje sa podacima iz literature [9,10].

Tabela 3. Uzorci deponovani u JM sistemu (TiN III i TiN IV)

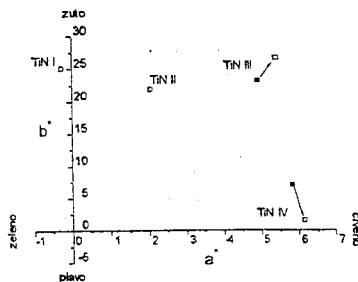
uzorak	L^*	a^*	b^*
TiN III	46,98	4,92	23,1
TiN IV	30,16	5,83	7,04

Nakon vremenskog intervala od godinu dana boja uzoraka je doživela promenu ilustrovanu u tabeli 4.

Tabela 4. Uzorci deponovani u JM sistemu (TiN III i TiN IV)

uzorak	L^*	a^*	b^*
TiN III	34,14	5,41	26,6
TiN IV	15,16	6,15	1,54

Primećujemo da uzorak TiN III ima b^* koordinatu relativno blisku vrednosti za uzorke TiN I i TiN II, dok je sjaj L^* znatno manji. Uzorak TiN IV pokazuje izrazito odstupanje koordinatne b^* u odnosu na ostale uzorke što se i vizuelno primećuje. Poređenjem tabele 3. i 4. uočavamo da kod uzorka TiN III ne postoje velike razlike nakon perioda od godinu dana, ali zato uzorak TiN IV pokazuje izrazitu promenu koordinatne b^* i značajnu promenu sjaja L^* . Opisane promene prikazane su na slici 6.



Sl.6. Promene koordinata boje usled starenja za uzorke TiN III i TiN IV

Sa slike 6. se vidi da uzorci TiN I i TiN II pripadaju žutoj oblasti što potvrđuju i minimumi krivih ukupne refleksije. Osim toga, koordinate L', a', b' su ostale očuvane tokom dugog vremenskog intervala, što je još jedan od dokaza postojanosti sloja dobijenog dobro odabranim parametrima procesa pripreme.

Koordinata b' uzorka TiN III se relativno dobro slaže sa b' koordinatom uzorka TiN I i TiN II što je posledica sličnosti spektralne raspodele refleksivnosti.

Kod uzorka TiN IV primećuje se značajna razlika u boji nakon starenja u vazduhu na temperaturi ambijenta, pri čemu su izmene koordinata a' i b' najbliže crvenoj oblasti.

4. ZAKLJUČAK

Merenja spektralne refleksivnosti TiN tankih filmova pokazuju da ove optičke metode karakterizacije mogu biti kvalitativan pokazatelj promena nastalih na tankom sloju i razlika osobina slojeva uzrokovanih varijacijama parametara depozicije.

U radu je pokazano da spektralna refleksivnost deponovanih slojeva značajno zavisi od primenjenog sistema za depoziciju (dvostruki i jednostruki magnetron) i prostorne nehomogenosti uslova za depoziciju u datom sistemu (jednostruki magnetron).

Takođe je utvrđena promena spektralne refleksivnosti usled starenja uzoraka deponovanih u sistemu sa jednostrukim magnetronom. Promene izazvane starenjem uzoraka javljaju se kod oba uzorka deponovana u sistemu sa jednostrukim magnetronom, iako su položaji uzoraka unutar zapremine za depoziciju bili različiti, pa usled toga i njihove mehaničke, strukturne, morfološke, topografske i druge karakteristike.

TiN slojevi dobijeni u sistemu sa dvostrukim magnetronom pokazuju izuzetnu stabilnost optičkih karakteristika u odnosu na starenje, što je posledica stabilnosti njihovih strukturnih i drugih karakteristika.

LITERATURA

- [1] J.-E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings", *Thin Solid Films*, 128 (1985) pp. 21-44
- [2] M. Zlatanović D.Kakaš, "Plazma depozicija zaštitinih prevlaka", Nauka, Beograd, 1994

[3] M. Zlatanović, P. Stošić, "Comparative tests of TiN and $(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$ coated hobs in gear cutting operations", *Vacuum*, vol 39, No.6, pp. 557-562, 1989

[4] M. Zlatanović, N. Popović, Ž. Bogdanov, R. Beloševac, A. Kunosić, B. Gencić, "Microstructural modification of TiN deposited by magnetron ion plating: influence of magnetic field configuration", biće objavljen u *Thin Solid Films*

[5] A.J. Perry, "On the existence of point defects in physical vapour deposited films of TiN, ZrN and HfN", *J.Vac.Sci.Technol. A* 6 (3), May/June 1988 pp. 2140-2148

[6] N. Savvidis and B. Window, "Electrical properties, optical properties, and structure of TiN films synthesized by low-energy ion assisted deposition", *J.Appl. Phys.* 64 (1), 1 July 1988 pp. 225-233

[7] W.D. Munz, "Reactive sputtering of nitrides and carbides", Special Publication 11-S07.2, Leybold-Heraeus GMBH

[8] D.B. Judd and G. Wyszecski, "Color in Business, Science and Industry", New York, Wiley, 1975

[9] U. Beck, G. Reiners and K. Witt, "Decorative hard coatings: advances in optical characterization techniques", *Thin Solid Films*, 236 (1993) pp.184-190

[10] A.J. Perry, M. Georgson, W.D. Sproul, "Variations in the reflectance of TiN, ZrN and HfN", *Thin Solid Films*, 157 (1988) pp.255-265

Abstract - Optical properties of titanium nitride thin films prepared in two different magnetron sputter deposition configurations were investigated. Total reflectivity in a broad wavelength region (300nm-2500nm) was measured, and the visible spectrum was used for determination of color. For only one set of samples we found the changes in optical characteristics, induced by aging effects, which is a consequence of a particular magnetron deposition configuration used. The differences in the optical properties of the former set of samples, in comparison with those of the more stable ones offer the possibilities for optical characterization of thin films' overall quality.

OPTICAL CHARACTERIZATION OF THE TiN THIN FILMS

Miodrag Zlatanović, Dobrila Šešum, Đorđe Đukić,
Julijana Georgijević, Mihovil Logar