

# Kapcsolt termoanalitikai módszerek vékony filmek technológiájának fejlesztésében

MADARÁSZ János,<sup>a,\*</sup> Lauri NIINISTÖ<sup>b</sup> és POKOL György<sup>a</sup>

<sup>a)</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Gellért tér 4, H-1521 Budapest, Hungary

<sup>b)</sup>Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, Helsinki University of Technology, P.O.Box 6100, FIN-02015 Espoo, Finland

## 1. Bevezetés

A termikus analízis, amelynek Magyarországon is nagy hagyományai vannak,<sup>1,2</sup> leggyakrabban porított, ill. aprított formájú analitikai mintákat vizsgál. Azonban a termoanalitikai technikák és mérőberendezések, jelenlegi magas összetettségi szintjüknek köszönhetően már ma is képesek vizsgálni olyan hőmérséklet indukálta változásokat, amelyek vékony filmekben jelennek meg, ahol a rendelkezésre álló mintamennyiség csekély, rendszerint 1 mg/cm<sup>2</sup> alatt van. Ez kiszélesíti a termikus analízis alkalmazhatósági körét a vékonyfilm-technológiához, mely kulcsszerepet játszik új anyagok, folyamatok és eszközök kifejlesztésében, különösen a mikroelektronikai és optoelektronikai ipar számára.<sup>3,4</sup>

Egyik nem túl régi példája a mind vékony rétegek mind porok formájában igen jelentős alkalmazási potenciállal bíró új anyagoknak a magas hőmérsékletű szupravezetők. A termikus analízist ezen új oxidkerámia anyagok tanulmányozására már rögtön a felfedezésük után alkalmazni kezdték, és különösen a szupravezetők szintézisében és a kívánatos oxigéntartalmuk, ill. oxigénstóchiometriájuk jellemzésére a termoanalitikai módszerek elengedhetetleneknek bizonyultak.<sup>5-7</sup>

Általában elmondható, hogy a termikus analízis most válik azon technikáknak az egyik gyakran használt csoportjává, amelyek képesek problémamegoldásra a vékonyfilmek formájában leválasztásra és jellemzésre kerülő anyagok körében. A termikus analízis megnövekedett használatának egyik oka, többek között, a vékony filmek kémiai leválasztási módszereinek a mind gyakoribb alkalmazása, amelyek során a prekursoranyagok és leválasztás kémiai folyamatai kényelmesen tanulmányozhatók a termikus analízis eszközeivel.

## 2. Vékony filmek és alkalmazásuk

Általános elfogadott definíció a vékony filmekre nincsen, de szokásosan a vastagságuk alapján definiálják őket, azaz az 1 μm alatti rétegeket vékony filmeknek nevezik. Egy másik definíció szerint vékony filmek mindazok a rétegek, amelyeket egy vékonyfilm-leválasztási módszerrel állítottak elő, még akkor is ha a tényleges rétegvastagságuk a néhány μm-t is meghaladja. Általában a legtöbb mikroelektronikai és optoelektronikai eszköz olyan vékony filmeket alkalmaz, amelyek rétegvastagsága 1 mikron alatt van.

1. Táblázat. Vékony filmek alkalmazásának néhány példája

Elektromos kontaktusok	Fémek, pl. Al, Cu, Ag, Au, W, Pt
Átlátszó vezetőfilmek	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn <sup>4+</sup> (ITO), SnO <sub>2</sub> :F (FTO) <sup>43</sup>
Félvezető filmek	GaAs <sup>44</sup>
Fotovoltaikus filmek napelemekhez <sup>45</sup>	CdTe, CuInSe <sub>2</sub>
Szupravezető filmek <sup>7</sup>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> <sup>8,46</sup>
Szigetelő filmek, 'high k'	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , (ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> ) <sup>47</sup>
Elektrolumineszcens filmek <sup>48</sup>	ZnS:Mn, SrS:Ce <sup>3+</sup> , <sup>48</sup>
Kopásálló rétegek	TiN, TiC
Gáz szenzorok	SnO <sub>2</sub>
Vékonyfilm kondenzátorok	BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub>
Piezoelektromos filmek	LiNbO <sub>3</sub>
Anti-reflexiós rétegek	CeO <sub>2</sub>

## 3. Vékony filmek leválasztásának módszerei

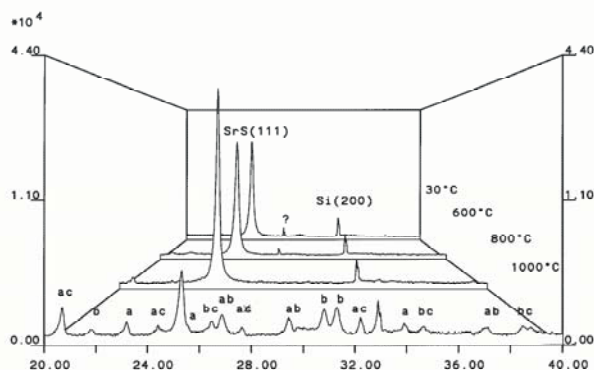
Praktikus módon úgy oszthatjuk két csoportba a vékonyfilm-leválasztások módszereit, hogyha leválasztási folyamat természetét tekintjük, ami lehet fizikai avagy kémiai. A fizikai módszerek a termikus és lézeres elpárologtatás, a molekulásugár-epitaxia (MBE) és az ionmaratás (sputtering) módszereit foglalják magukba. A kémiai módszerek gázfázisú és oldatos leválasztási technikák lehetnek. Gázfázisú módszer a kémiai gőzleválasztás (CVD)<sup>8</sup> és annak egy érdemileg újszerű variánsa, az atomréteg-leválasztás/epitaxia (ALD, korábban ALE).<sup>9,10</sup> A porlasztásos pirolízis, a szol-gél, a spin- és dip-befedés módszerei viszont prekursor oldatokat alkalmaznak. Mivel a végtermék szilárd halmazállapotú film, a CVD és ALD folyamatok magukba foglalják a szilárd vagy folyadék halmazállapotú prekursorok elpárologtatását, a gőzök mozgását, és az azt követő reakciót a hordozólap felületén, azaz náluk a halmazállapotváltozások sorozata: sz/f → g → sz. Az oldatos technikáknál a szekvencia csupán f → sz.

## 4. Termoanalitikai technikák a vékony filmek közvetlen tanulmányozásában

Bár a termoanalitikai alaptechnikák és kombinációik alapvetőek régi és új anyagok vizsgálatában és fejlesztésében, csak ritkán alkalmazzák őket közvetlenül magukra a vékony filmekre. Ez többek között amiatt van,

\* Főszerző. Tel.: +36-1-463-4047 ; fax: +36-1-463-3408 ; e-mail: madarasz@mail.bme.hu

hogy a szokásos termoanalitikai technikák kimutatási alsó határa, ill. érzékenysége az esetek többségében nem megfelelő a filmminta nagyon kis mennyisége miatt, ill. azt is számba véve, hogy az a kevés filmminta is egy kiterjedtebb hordozó anyag tetején helyezkedik el.<sup>3</sup> Gyakorlatilag egy módszer tekinthető kivételnek ez alól, mégpedig a magas hőmérsékletű röntgendiffrakció (HTXRD),<sup>11-21</sup> amely képes közvetlenül is felvenni a diffraktogramot egy-egy olyan vékony filmről is, amely csak kb. fél mikrométer vastagságban fekszik a hordozó tetején (1. ábra).



**1.Ábra.** In situ magas hőmérsékletű röntgendiffrakcióval (HT-XRD) (a) 28, (b) 600, (c) 800 és (d) 1000°C-on mért SrS thin film minta (630 nm). A csúcsok azonosítása 1000°C-on azt mutatja, hogy a vékony SrS film reagált a levegővel és a szilícium hordozó lapkával. Az azonosított fázisok: a=SrSO<sub>4</sub>, b=SrSiO<sub>4</sub>, c=SrSiO<sub>3</sub>.<sup>15</sup>

Kedvező esetben, nagy érzékenységgű DTA/DSC berendezések iképesek lehetnek fázisváltozásokat közvetlenül is detektálni vékonyfilmekben. Leggyakrabban viszont a hordozóról eltávolított és összegyűjtött filmet lehet érdemben megvizsgálni ilyen módon.<sup>4</sup> Különösen jó megoldás lehetőségét jelenti az, ha a vékonyréteget közvetlenül a vékonyréteg előállítási módszerekkel mikrofabrikált „nanokalorimetriás”, ill. „vékonyréteg DSC (TF-DSC)” Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt szenzoregység felületére választhatjuk le.<sup>22-23</sup>

Az ún. mikro-termikus analízis (μTA) vagy más néven pásztázó termikus mikroszkópia (SThM)<sup>24</sup> pedig oly módon teszi lehetővé a minták különböző területeinek jellemzését termikus tulajdonságaikkal (pl. olvadásponttal, lágyulási ponttal), hogy kombinálja az atomi térerő mikroszkópia képalkotó képességét a lokálisan elvégezhető termikus analízissel (kalorimetriás és termomechanikus mérések formájában). Ez a szerves polimer filmekben túlmenően szervesetlen vékonyfilmek elemzésére is lehetőséget nyújthat<sup>25</sup>, másfelől a tűszonda az aktív fűtő és hőárammérő voltán túl pirolizáló kalorifer szerepet is nyerhet, amikor is a keletkező gőzöket, gázokat csapdázás után GC-MS berendezésbe deszorbeálthatják, ill. közvetlenül tömegspektrométerbe juttathatják<sup>26</sup>. A tűszonda passzív hőmérsékletmérő szerepbe kerülhet, ha a mintára szélessávú IR-forrást fókuszálnak reflektáló optikával, s a mintahőmérsékletnek az abszorbeált sugárzás miatti emelkedését a szondával detektálják és felhasználják a minta reflexiós spektrumának rekonstrukciójára.<sup>26,27</sup>

A fejlődőgáz-analízis (EGA) módszerei közül közvetlenül vékonyfilmekre történő alkalmazásra a

tömegspektrometria látszik legalkalmasabbnak.<sup>28</sup> Több szerző is tömegspektrométerrel vizsgálta GaAs típusú félvezetők aranykontaktussal való ellátásakor megjelenő As eltávozását.<sup>29-31</sup> Hasonló vizsgálat alá vetették GeSe filmeket is, ahol H<sub>2</sub>Se távozását figyelték meg.<sup>32</sup>

Az emanációs termikus analízis (ETA) érzékenysége is elegendően magas a vékonyfilmek közvetlen vizsgálatára, de a nyert adatok interpretálása nem igazán egyszerű, ill. egyértelmű.

Egy igen hatékony új termikus mérőberendezés a röntgendiffrakcióval szimultán kapcsolt differenciális pásztázó kaloriméter kombinációja (XRD/DSC),<sup>33</sup> amely kedvező esetekben talán vékonyfilmek közvetlen vizsgálatára is alkalmas lehetne.<sup>34</sup>

## 5. Termoanalitikai technikák a vékony filmek képződési folyamatainak tanulmányozásában

A kép az eddigiektől egészen különböző lesz, ha a termoanalitikai módszerek alkalmazási lehetőségeit az előállítási folyamatok teljes láncolatában nézzük, a prekursoroktól a különböző alkalmazási célokat szolgáló vékonyfilmekig (2.ábra). Különösen az első lépés, a prekursorok szintézise és jellemzése kívánja meg a termoanalitikai technikák széles skálájának használatát. Például, alapvető információk nyerhetők az oldatos leválasztási (szol-gél, porlasztásos pirolízis) technikák folyamatairól, amikor a prekursorok hőbomlási reakcióit tanulmányozzuk a vékonyfilmek előállítását szimuláló körülmények között, célszerűen szimultán termogravimetria és differenciális termoanalízis (TG/DTA) segítségével.

### Prekursorok szintézise és jellemzése

- olvadáspontok, forráspontok mérése (DTA, DSC)
- tisztaságvizsgálat (DSC, DTA)
- illékonyágvizsgálat (TG)
- gázfázisú specieszek felderítése (TG-MS, TG-FTIR)
- a vékonyfilm-növekedési reakciók szimulációja (TG/DTA-ban)

### Vékonyfilm-növesztés CVD-vel, ALD-vel

- in situ monitorálása
- a reaktor atmoszférájának MS-sel, FTIR-gázelemzővel
- a hordozó felületének spektroszkópiai módszerekkel
- a filmtömeg növekedésének kvarckristály-mérleggel

### A vékonyfilmek jellemzése, vizsgálata

- termikus degradációjuk, TG-vel, EGA-MS-sel, ETA-val
- fázisátalakulásaik, magas hőmérsékletű XRD-vel
- reakciójuk a hordozójukkal, DTA/DSC, XRD

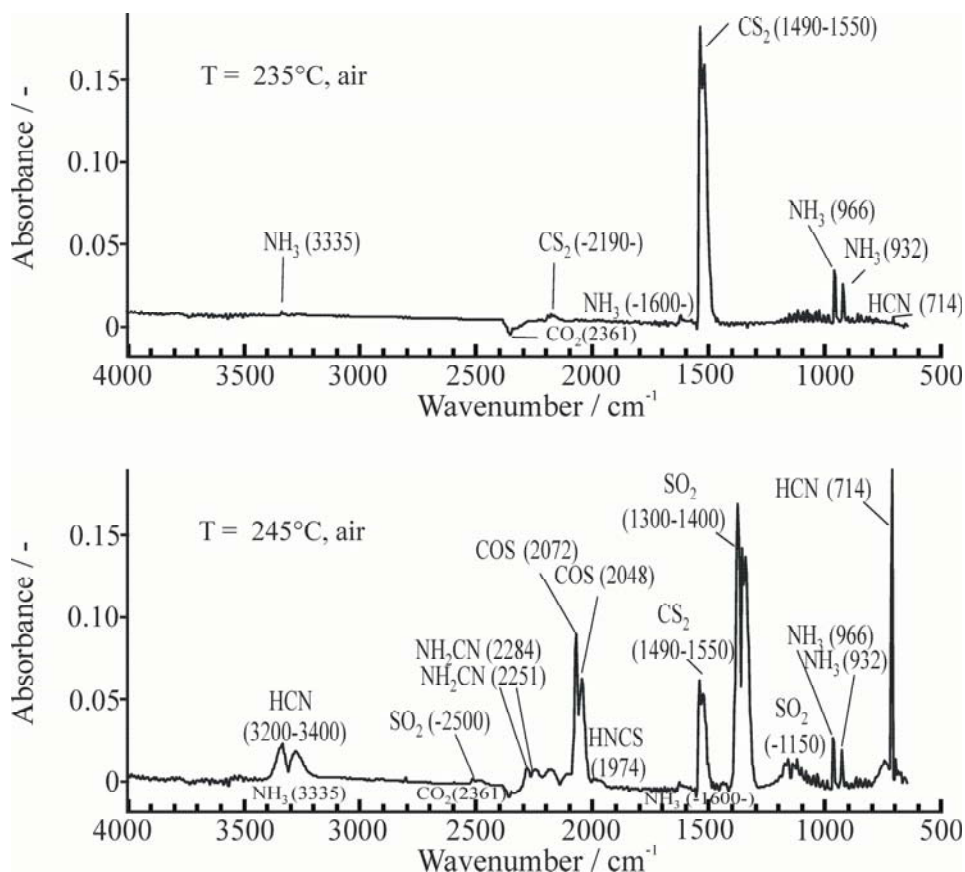
**2. Ábra.** Vékony filmek gázfázisú kémiai (CVD, ALD) módszerekkel történő leválasztásában alkalmazható termoanalitikai módszerek.<sup>3</sup>

A vékony filmek gázfázisú kémiai (CVD, ALE) módszerekkel történő leválasztásának in situ nyomonkövetésében, a leválasztásra leginkább alkalmas hőmérsékleti

tartományokban leginkább használható analitikai mérőműszereknek a kvarckristály mérlegek (QCM) és kvadrupol tömegspektrométerek (QMS) bizonyultak, egyrészt a vékonyfilm tömeggyarapodásának, másrészt a gázfázisú reagensek, ill. bomlástermékek koncentrációjának követésére.<sup>35-37</sup> Az oldatos technikák közül a szol-gél eljárások szinte mindig megkövetelik a leválasztott rétegek megfelelő gázatmoszférában történő utólagos hőkezelését, így a TG-hez kapcsolható fejlődőgáz analitikai műszerek különösen a tömegspektrométerek (TG-MS) igen jelentős szerephez jutnak a nem kívánt filmalkotók eltávolításának,

elbomlásának a nyomonkövetésében pl. elektrokatalitikus filmként alkalmazandó  $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  vezetőoxidok esetén.<sup>38-40</sup>

A porlasztásos pirolízis technikák esetében az egyes prekursorok, ill. szerencsés esetben az egyforrású, azaz a szükséges elemeket lehetőleg már a vékony filmnek megfelelő arányban tartalmazó prekursorok termikus stabilitásának és reakcióképességének vizsgálatára az összes eddig említett termoanalitikai módszer alkalmazására van példa.



**3. Ábra.** ZnS filmek porlasztásos pirolízis előállítására ajánlott,<sup>49</sup> (Zn- és S-tartalmú) egyforrású  $\text{Zn}_2(\text{tiokarbamid})_2\text{Cl}_2$  prekursor vegyület termikus bomlásása során keletkező gőzök és gázok FTIR spectrumai egy on-line kapcsolt TG-FTIR-gázcellás mérőrendszerrel in situ mérve. A 235°C-on intenzíven keletkező széndiszulfid ( $\text{CS}_2$ ) (felső spektrum) az áramló levegőben meggyullad és 245°C-on már az égéstermékai, úgymint kéndioxid ( $\text{SO}_2$ ) és karbonil-szulfid (COS) jelennek meg, ill. hidrogéncianid gáz, HCN intenzív fejlődése is tapasztalható (also spektrum), (fűtési sebesség 10°C min<sup>-1</sup>, kezdeti mintatömeg 24,10 mg, az interferogramok kumulálási ideje kb. 30 s).<sup>41</sup>

A magasabb információtartalom elérése és az adatok jobb interpretálása érdekében a prekursorok előzetes vizsgálata során is előnyös, ha két vagy több egymást kiegészítő termikus és analitikai módszer együttes kombinációját, azaz szimultán, ill. on-line kapcsolt termoanalitikai mérőberendezéseket (TG/DTA-MS, TG-FTIR, XRD-DSC) használunk (3. ábra).<sup>34, 41, 42</sup>

#### Hivatkozások

- Paulik, F. *Special Trends in Thermal Analysis*, John Wiley and Sons, **1995**.
- Pokol, Gy. *Magyar Kémikusok Lapja* **2005**, 60, 45-49.
- Niinistö, L. *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, 56, 7-15.
- Gallagher, P. K. *J. Therm. Anal.* **1992**, 38, 17-26.
- Niinistö, L.; Karppinen, M. *J. Therm. Anal.* **1989**, 35, 319-327.
- Karppinen, M.; Fukuoka, A.; Niinistö, L.; Yamauchi, H. *Supercond. Sci. Technol.* **1996**, 9, 121-135.
- Karppinen, M.; Niinistö, L.; Yamauchi, H. *J. Therm. Anal.* **1997**, 48, 1123-1141.
- Leskelä, M.; Mölsä, H.; Niinistö, L. *Supercond. Sci. Technol.* **1993**, 6, 627-656. and refs therein.
- Niinistö, L. *Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.* **1998**, 3, 147-152, and refs therein.
- Leskelä, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* **2002**, 409, 138-146.
- Blanton, T. N.; Lelental, M. *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29, 537-543.
- Mattern, N.; Pitschke, W.; Danzig, A.; Doyle, S. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 91-96.
- Pitschke, W.; Koch, M.; Heinrich, A.; Schumann, J. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 246-247.
- Batzer, R. S.; Yen, B. M.; Liu, D.; Chen, H.; Kubo, H.; Bai, G. R. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 6235-6242, and refs therein.
- Madarász, J.; Leskelä, T.; Rautanen, J.; Niinistö, L. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 781-787.

16. Babushkin, O.; Lindbaeck, T.; Brooks, K.; Setter, N. *J. Eur. Cer. Soc.* **1997**, *17*, 813-818.
17. Katsui, A.; Iwata, T. *Thin Solid Films* **1999**, *347*, 151-154.
18. Rodriguez, M. A.; Tissot, R. G. *Advances in X-Ray Analysis* **1998**, *40*, 74-82.
19. Galesic, I.; Reusch, U.; Angelkort, C.; Lewalter, H.; Berendes, A.; Schweda, E.; Kolbesen, B. O. *Vacuum* **2001**, *61*, 479-484.
20. Zhao, C.; Roebben, G.; Heyns, M.; Van der Biest, O. *Key Eng. Mater.* **2002**, *206-213*, 1285-1288.
21. Quaas, M.; Steffen, H.; Hippler, R.; Wulff, H. *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 337-342.
22. Efremov, M. Yu.; Olson, E. A.; Zhang, M.; Lai, S. L.; Schiettekatte, F.; Zhang, Z. S.; Allen L. H. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 179-191
23. Efremov, M. Yu.; Olson, E. A.; Zhang, M.; Zhang, Z.; Allen, L. H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4607-4616.
24. Price, D. M.; Reading, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M. *Int. J. Pharm.* **1999**, *192*, 85-96.
25. Botterill, N.W.; Grant, D.M. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *378*, 424-428.
26. Price, D. M.; Grandy, D. B.; Reading, M.; Bozec, L.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Proceedings of the 29th NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications **2001**, 574-579.
27. Reading, M. Grandy, D.; Hammiche, A.; Bozec, L.; Pollock, H. M. *Vibr. Spectrosc.* **2002**, *29*, 257-260.
28. Gallagher P. K. *Thermochim. Acta* **1980**, *41*, 323-327.
29. Gallagher, P. K.; Kinsbron, E.; English, A. T. *Solid-State Electron.* **1979**, *22*, 517-524.
30. Leung, S.; Wong, L. K.; Chung, D. D. L.; Milnes, A. G. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 462-468.
31. Mojzes, I.; Veresegyházy, R. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1256.
32. Lum, R. M.; Sinclair, W. R.; Jones R. P.; Lamberti, V. E. *Proceedings - Electrochemical Society*, **1982**, *82-9(Proc. Symp. Inorg. Resist Syst.)* 223-236.
33. Aarii, T.; Kishi, A.; Kobayashi, Y. *Thermochim. Acta* **1999**, *325*, 151-156.
34. Aarii, T.; Kishi, A.; Sawada, Y. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *78*, 639-655.
35. Rahtu, A.; Alaranta, T.; Ritala, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 6506-6509.
36. Matero, R.; Ritala, M.; Leskelä, M.; Sajavaara T.; Jones, A. C.; Roberts, J. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5630-5636.
37. Aaltonen, T.; Rahtu, A.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Electrochem. Solid State Lett.* **2003**, *6*, C130-C133.
38. Horváth, E.; Kristóf, J.; Nasser, H.; Frost, R. L.; De Battisti, A.; Rédey, A. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *242*, 13-20.
39. Horváth, E.; Kristóf, J.; Frost, R. L.; Heider, N.; V.Vágvölgyi, J. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *78*: 687-695.
40. Hara, Y.; Rengakuji, S.; Nakamura, Y.; Shinagawa, A. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* **2002**, *70*, 13-17.
41. Madarász, J.; Krunks, M.; Niinistö, L.; Pokol, G. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *78*, 679-686.
42. Hehemann, D. G.; Lau, J. E.; Harris, J. D.; Hoops, M. D.; Duffy, N. V.; Fanwick, P. E.; Khan, O.; Jin, M. H.-C.; Hepp, A. F. *Mater. Sci. Eng., B- Solid* **2005**, *B116*, 381-389.
43. Okuya, M.; Osa, D.; Kaneko, S. *Key Eng. Mater.* **2002**, *228-229(Asian Ceramic Science for Electronics II)*, 247-250.
44. Abernathy, C. R. *EMIS Datarev. Ser.* **1996**, *16*, 663-671.
45. Bube, Richard. H. *Photovoltaic materials*, Imperial College Press, **1998**
46. Yamamoto, S. Kawaguchi, A. Nagata, K. Oda, S. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *112*, 30-37.
47. Niinistö, L.; Päiväsaari, J.; Niinistö, J.; Putkonen, M.; Nieminen, M. *Phys. Stat. Sol. A* **2004**, *201*, 1443-1452, and refs therein.
48. Törnquist, R. *In Inorganic and organic Electroluminescence*; Manch, R. H.; Gumlich H.-E. Eds; Wissenschaft & Technik Verlag: Berlin, **1996**, 278-284
49. Dedova, T.; Krunks, M.; Volobujeva, O.; Oja, I. *Phys. Stat. Sol. C*: **2005**, *2*, 1161-1166, and refs. therein.

### Online coupled thermoanalytical (TA) techniques in the development of thin film technology

Contribution and application of thermoanalytical methods to the development of thin film technologies applied in microelectronic and optoelectronic industry is discussed. While direct TA measurements of thin films are still not very common, studies related to chemical deposition processes (CVD, ALD, spray pyrolysis, sol-gel methods) are rapidly increasing in number. The most successful technique for direct studies of thin films are high-temperature XRD (HTXRD) and DSC/DTA, while TG and evolved

gas analysis (EGA) are applied for precursors and processes. For enhanced information content and a better interpretation of the data it is advantageous to use, instead of a single technique, two or three of simultaneous and/or online coupled TA methods (e.g. TG/DTA-MS, TG-FTIR, or XRD/DSC) which complement each other. For studies on organic polymer films, newly developed micro-fabricated thin film DSC (T-DSC) sensors, and various hyphenated EGA-methods of micro( $\mu$ )-TA or scanning thermal microscopy (SThM) provide very promising means.