

Depozice tenkých vrstev I. **Naprašování**

Mgr. Tereza Schmidtová

15. dubna 2010

► Obecný přehled aplikací

- použití pro optické vlastnosti - laserová optika, zrcadla, reflexní a anti-reflexní vrstvy, absorbující vrstvy, ...
- použití pro elektrické vlastnosti - el. kontakty, solární články, jiná elektronika
- použití pro chemické vlastnosti - potahy odolné vůči korozi, čepele a lopatky turbín, ...
- použití pro dekorativní účely - klenoty, obroučky brýlí, rámečky hodinek, ...

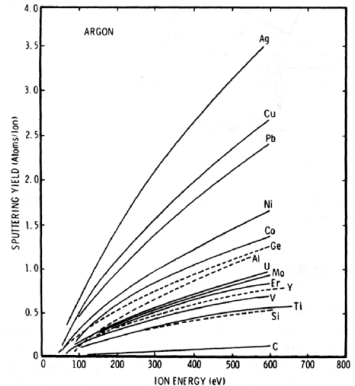
- ▶ Několik konkrétních aplikací
 - ▶ polymer potažený hliníkem - rozsáhlé použití, tepelná izolace, použití pro různá balení i dekorace
 - ▶ automobily - těžké součástky nahrazovány lehkým plastem potaženým chrómem
 - ▶ zlaté potah TiN - odolné vůči opotřebení, hodinky, tmavý potah tvrdou uhlíkovou vrstvou - velmi odolný
 - ▶ potah M-Cr-Al-Y, kde M může Ni, Co, Fe nebo Ni+Co se používá pro lopatky a čepele turbín, materiál odolává korozi i vysokému namáhání
 - ▶ letadla - hliníkové potahy, lehčí
 - ▶ biomedicína - implantáty potažené uhlíkem
 - ▶ řezací nástroje - degradace opotřebením. Ochranná vrstva TiC, TiN, Al₂O₃ zvyšuje životnost o 300-800%. Vrstvy i DLC, BN.

- ▶ Základní kategorizace
 - ▶ čistě fyzikální metody
 - ▶ čistě chemické metody
 - ▶ fyzikálně-chemické metody
- ▶ Příklad pro depozici z plynné fáze
 - ▶ PVD
 - ▶ CVD
 - ▶ hybrid PVD-CVD

Dělení z [Seshan,2002]

- ▶ Vakuové napařování = evaporation
 - ▶ conventional evaporation, electron-beam evaporation, molecular-beam epitaxy (MBE), reactive evaporation
- ▶ Procesy s doutnavým výbojem = glow-discharge
 - ▶ sputtering (diode, magnetron, bias, reactive, cluster beam, ion beam, ...), plasma processes (PECVD, plasma oxidation, nitridation, reduction, ...)
- ▶ Chemické procesy v plynné fázi
 - ▶ CVD (CVD epitaxy, APCVD, LPCVD, MOCVD = metal-organic, PHCVD = photoenhanced, LCVD = Laser induced CVD, ...), tepelné procesy (thermal nitridation, oxidation, polymerization)
- ▶ Kapalné chemické procesy
 - ▶ elektrolytické procesy (electroplating, electrophoretic dep., electrolytic anodization, ...) a mechanické procesy (spray-on, spin-on techniques)

- ▶ Rozprašování = vyrážení částic z pevného materiálu nárazem energetických částic (projektily) [Bunshah,1994]
- ▶ Výtěžnost (yield) = počet vyražených částic ku počtu částic dopadajících
- ▶ Energetickými projektily bývají nejčastěji ionty Ar nebo jiného inertního plynu. Lze použít i jiné částice: elektrony, neutrální částice i fotony.
- ▶ Největší výtěžnost má samorozprašování, projektily jsou v tomto případě stejné částice jako částice terče. Přenos hybnosti a energie je pak nejefektivnější.



- ▶ $0 < E < 50 \text{ eV}$ – malá výtěžnost naprašování, nicméně lze použít.
- ▶ $50 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$ – nejčastěji používaný rozsah [Rossnagel,1990]. V terči dochází k řetězci srážek.
- ▶ $1 \text{ keV} < E < 50 \text{ keV}$ – Při těchto energiích dochází k velkým kaskádním srážkám uvnitř terče, ale výtěžnost rozprašování je menší.
- ▶ $E > 50 \text{ keV}$ – Při těchto energiích se projektil plně zabuduje do materiálu terče.

Obvyklé vzdálenosti terč-substrát jsou v řádech cm a vyšších. Pracovní tlak se obvykle pohybuje od 10^{-3} do 10^1 Pa. Střední volná dráha rozprášených atomů se tedy mění od řádově mm až do stovek cm v závislosti na tlaku.

- ▶ **Balistický transport** – bez srážkový transport za nízkých tlaků (10^{-1} Pa a menší)
- ▶ **Difúzní (Termalizovaný) transport** – za vysokých tlaků (řádově Pa a vyšších) jsou částice zastaveny srážkami s okolním plynem. Transport pokračuje difúzí. Dochází k zahřátí plynu předáváním energie. Pokud je zahřátí výrazné může dojít ke zředění plynu.

Výpočet výtěžnosti [Yamamura,1996],[Depla,2008]

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q(Z_2)\alpha^*(M_2/M_1)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0.3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s, \quad (1)$$

E je energie projektilu, M_1 a M_2 jsou hmotnosti projektilu a atomu terče v a.m.u., U_s je povrchová vazebná energie terče, $W(Z_2)$, $Q(Z_2)$ a s jsou bezrozměrné tabulkové parametry,

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3}, \quad (2)$$

$$\alpha^* = 0.249(M_2/M_1)^{0.56} + 0.0035(M_2/M_1)^{1.5}, M_1 \leq M_2 \quad (3)$$

$$\alpha^* = 0.0875(M_2/M_1)^{-0.15} + 0.165(M_2/M_1), M_1 \geq M_2 \quad (4)$$

Sputtering threshold

$$E_{th} = 6.7U_s/\gamma, M_1 \leq M_2 \quad (5)$$

$$E_{th} = (1 + 5.7(M_1/M_2))/\gamma, M_1 \geq M_2 \quad (6)$$

Energy transfer factor in elastic collision

$$\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2 \quad (7)$$

Lindhard electronic stopping coefficient

$$k_e = 0.079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{2/3} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \quad (8)$$

Nuclear stopping cross section

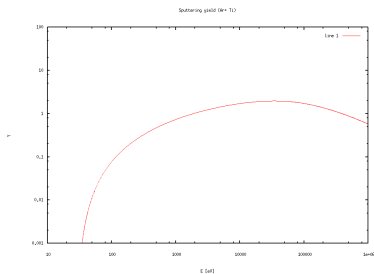
$$S_n(E) = \frac{84.78Z_1Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} S_n^{TF}(\epsilon) \quad (9)$$

reduced nuclear stopping power

$$s_n^{TF}(\epsilon) = \frac{3.441\sqrt{\epsilon} \ln(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355\sqrt{\epsilon} + \epsilon(6.882\sqrt{\epsilon} - 1.708)} \quad (10)$$

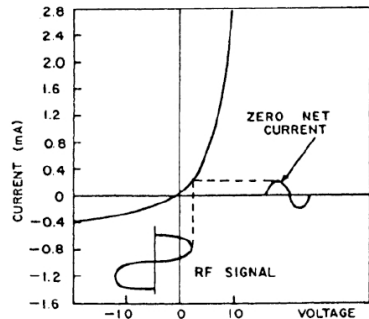
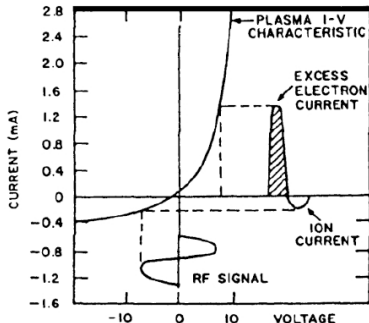
and reduced energy

$$\epsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E(\text{eV}) \quad (11)$$



- ▶ DC rozprašování je nejstarší, nejjednodušší ale nejméně používané [Powell,1999]
- ▶ DC se nedá použít k rozprašování nevodivých materiálů, protože se na terči postupně akumuluje náboj. DC rozprašování je také omezeno vysokým napětím, nízkým iontovým proudem a relativně vysokým tlakem.
- ▶ Účinný průřez pro ionizaci sekundárními elektrony je malý, plazma má tedy malou hustotu a tedy i následně má proces malou depoziční rychlost.

- ▶ RF rozprašování lze použít pro depozici vodivých, polovodivých i nevodivých vrstev. Při RF rozprašování se katoda (terč) v jedné půlperiodě nabíjí a v druhé vybíjí (elektronový a iontový proud).
- ▶ RF výboj může pracovat i za nižších tlaků než DC (menší ztráta primárních elektronů - zůstávají delší dobu ve výboji, větší objemová ionizace), elektrony navíc mohou získat dodatečnou energii.
- ▶ Napětí na katodě je menší než při DC, protože je větší iontový proud na katodu.

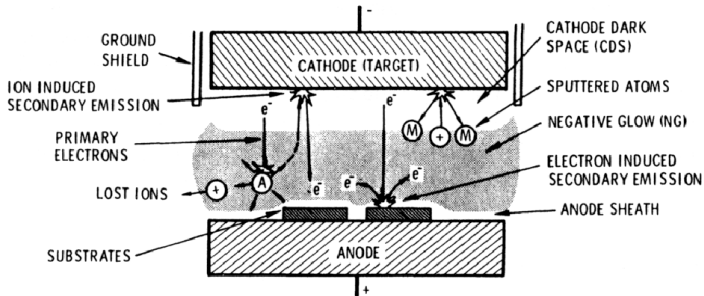


Samopředpětí - díky vyšší pohyblivosti elektronů může elektroda během jednoho cyklu zachytit větší elektronový než iontový proud.

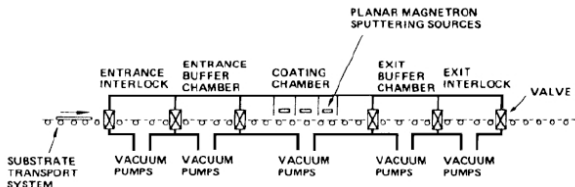
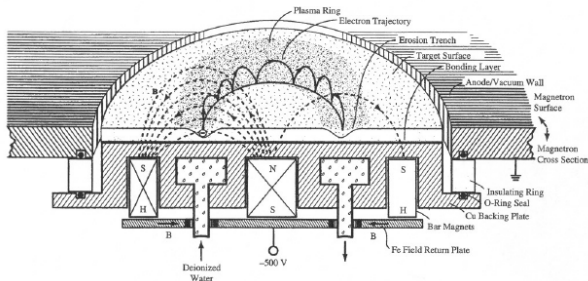
Předpětí (Bias) na substrátu - Vytvrzování vrstvy.

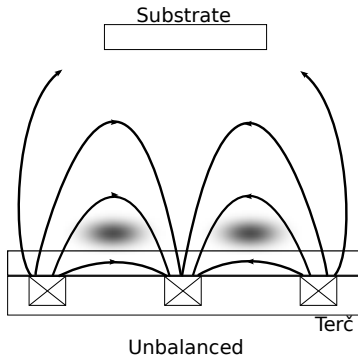
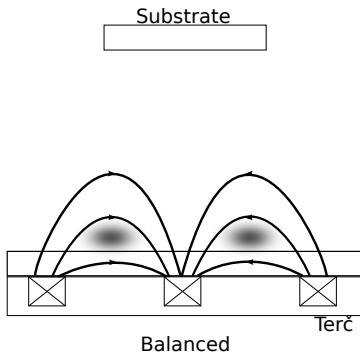
- ▶ Pulzní buzení
- ▶ HIPIMS = HPPMS High Power Impulse Magnetron Sputtering = High Power Pulsed Magnetron Sputtering
- ▶ obrovské výkony v řádově mikrosekundových pulzech (s hustotou v řádech kWcm^{-2})
- ▶ obrovské proudové hustoty za malého napětí (6 Am^{-2} na stovky V)
- ▶ velmi husté plazma $10^{-13} \text{ ions cm}^{-3}$
- ▶ velmi odolné vůči korozi a zároveň velmi tvrdé
- ▶ zdroj Wikipedia

Planární diodové napařování, DC doutnavý výboj [Bunshah,1994]

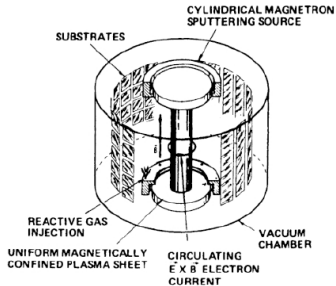


Planární kruhový magnetron [Powell,1999], inline [Bunshah,1994]



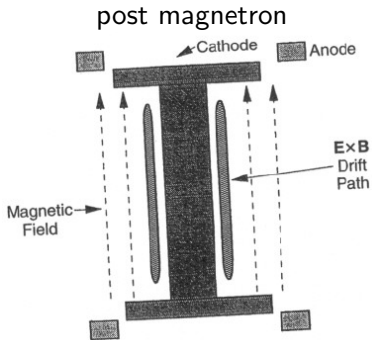


Válcový magnetron [Bunshah,1994]

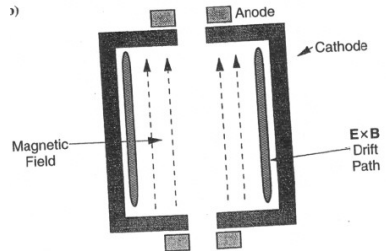


- ▶ plazma z vnější strany válce (magnetron post cathode) - vhodné pro velké substráty
- ▶ uvnitř válce (hollow cathode) - vhodné pro povlakování vláken procházejících osou válce

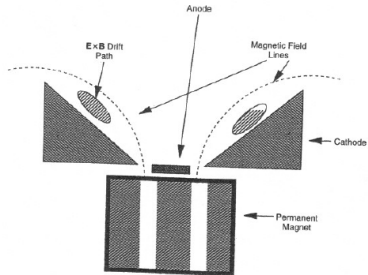
Válcový magnetron [Powell, 1999]



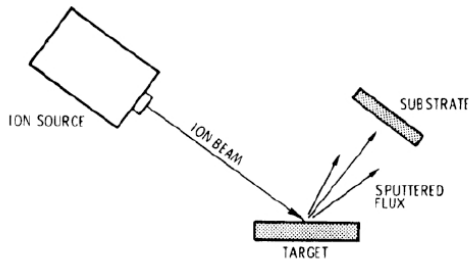
magnetron s dutou katodou



S-gun [Powell,1999] 3D verze kruhového planárního magnetronu

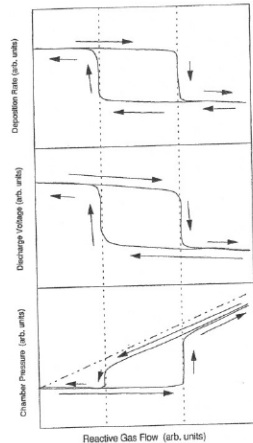


Depozice rozprašováním pomocí iontového svazku [Bunshah,1994]



reaktivní napařování [Powell,1999]

- ▶ přidání reaktivních plynů
- ▶ depozice oxidových, nitridových vrstev
- ▶ oxidy se rozprašují hůře než čistý kov terče
- ▶ proces pak řídí rozprašování oxidů nebo původního materiálu, existují dva operační režimy
- ▶ kovový (metal) a oxidový (poisoned)
- ▶ eliminace např. velkou čerpací rychlostí
- ▶ hledání optimálního pracovního bodu






- ▶ Naprašování je velmi často používáno. Převážné aplikace jsou na vodivé, nevodivé i magnetické materiály.
- ▶ Využití vrstev je velmi široké.
- ▶ Oproti chemickým metodám CVD je PVD "environmentally friendly" a méně energeticky náročná. Zároveň ale PVD neumožňuje deponovat materiály složitých struktur a nedosahuje tak velkých depozičních rychlostí jako CVD.
- ▶ Vysoká pořizovací cena a provozní náklady.
- ▶ Na ÚFE se hlavně věnujeme přípravě tvrdých otěru odolných vrstev.



převzato z [Bunshah,1994]

	Evaporation	Ion Plating	Sputtering	Chemical Vapor Deposition	Electro-deposition	Thermal Spraying
Mechanism of production of depositing species	Thermal energy	Thermal energy	Momentum transfer	Chemical reaction	Deposition from solution	From flames or plasmas
Deposition rate	Can be very high (up to 750,000 Å/min)	Can be very high (up to 250,000 Å/min)	Low except for pure metals (e.g., Cu-10,000 Å/min)	Moderate (200-2,500 Å/min)	Low to high	Very high
Depositing specie	Atoms and ions	Atoms and ions	Atoms and ions	Atoms	Ions	Droplets
Throwing power for:						
a. Complex shaped object	Poor line-of-sight coverage except by gas scattering	Good, but nonuniform thickness distributions	Good, but nonuniform thickness distribution	Good	Good	No
b. Into small blind holes	Poor	Poor	Poor	Limited	Limited	Very limited
Metal deposition	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes, limited	Yes
Alloy deposition	Yes	Yes	Yes	Yes	Quite limited	Yes
Refractory compound deposition	Yes	Yes	Yes	Yes	Limited	Yes
Energy of deposit-species	Low ≈ 0.1 to 0.5 eV	Can be high (1-100 eV)	Can be high (1-100 eV)	Can be high with plasma-aided CVD	Can be high	Can be high
Bombardment of substrate/deposit by inert gas ions	Not normally	Yes	Yes or no depending on geometry	Possible	No	Yes
Growth interface perturbation	Not normally	Yes	Yes	Yes (by rubbing)	No	No
Substrate heating (by external means)	Yes, normally	Yes or no	Not generally	Yes	No	Not normally

References

-  K. Seshan. *Handbook of thin film deposition: Processes and Technologies*, 2nd edition, Noyes Publications, 2002, ISBN 0-8155-1442-5
-  S. M. Rossnagel – J. J. Cuomo – W. D. Westwood. *Handbook of plasma processing technology: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions*, Noyes Publications, 1990, ISBN 0-8155-1220-1
-  D. Depla – S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*, Springer, 2008, ISBN 978-3-540-76662-9
-  R. F. Bunshah. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, Technology and Applications*, 2nd, edition Noyes Publications, 1994, ISBN 0-8155-1337-2

References

-  R. A. Powell, S. M. Rossnagel. *Thin Films: PVD for Microelectronics*, Academic Press, 1999, ISBN 0-12-533026-X
-  Y. Yamamura – H. Tawara. *Atomic data and nuclear data tables*. Academic Press, Inc., (1996), vol. 62, 149

Děkuji Vám za pozornost!