

Vékonyrétegek előállítása és alkalmazásai

2010. november 2.

Dr. Geretovszky Zsolt

Evaporation vs. sputtering

Sputtering is a process whereby atoms are ejected from a solid target material due to bombardment of the target by energetic ions. Further to etching and analytical techniques, it is commonly used for thin-film deposition.

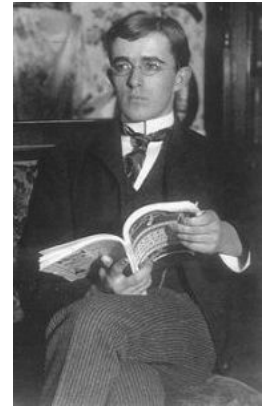
	Evaporation	Sputtering
Environment	vacuum	ionized gas or plasma
Electrode	-	active (participating in the deposition)
Temperature	high	low

Compared to the predictable rarefied-gas behaviour in an evaporation system, the glow-discharge plasma is a very „busy” and not easily modelled environment.

Plasma

The term plasma was apparently coined by Irving Langmuir in 1929 to describe the behaviour of ionized gases in high-current vacuum tubes.

Plasmas were termed a „rare“ fourth state of matter.



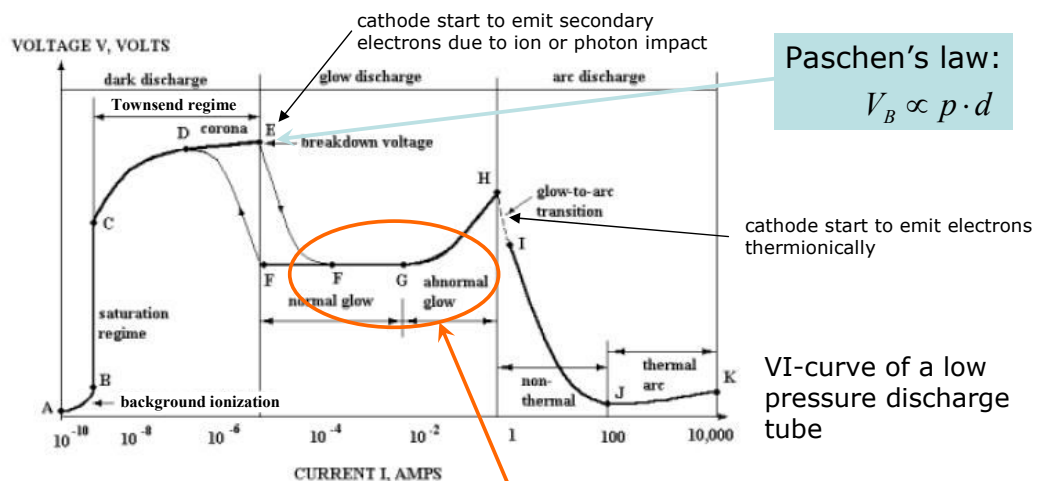
Irving LANGMUIR
1881–1957

Plasmas are weakly ionized gases consisting of a collection of electrons, ions and neutral atomic and molecular species. A plasma maybe broadly defined as a *quasineutral gas* that exhibits a *collective behaviour* in the presence of applied electromagnetic fields.

Glow discharges and arcs, that are mainly exploited in industrial plasma processing applications, typically have (low) medium ion densities, ranging from $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ to $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Discharges

The voltage-current characteristic of a discharge is highly non-linear, as are many plasma phenomenon. For a basic DC discharge, three main regions can be distinguished: dark discharge, glow discharge and arc discharge.



The main characteristics of the discharge such as the breakdown voltage, the voltage current characteristic and the structure of the discharge depend on the geometry of the electrodes, the gas used, the pressure and the electrode material.

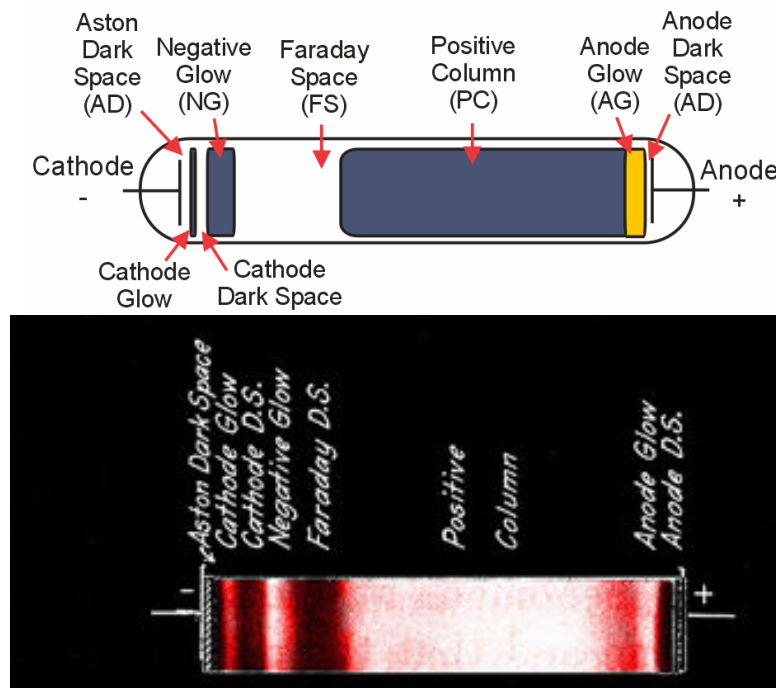
The operative domain for sputtering and other discharge processes such as plasma etching.

anode +

http://www.plasma-universe.com/index.php/Electric_glow_discharge
<http://www.kfki.hu/elftvakuum/pub/wplazma/plaz123.htm>

Electric glow discharge

In the DC glow discharge there is a progression of alternating dark and luminous (glow) regions between the cathode and anode.

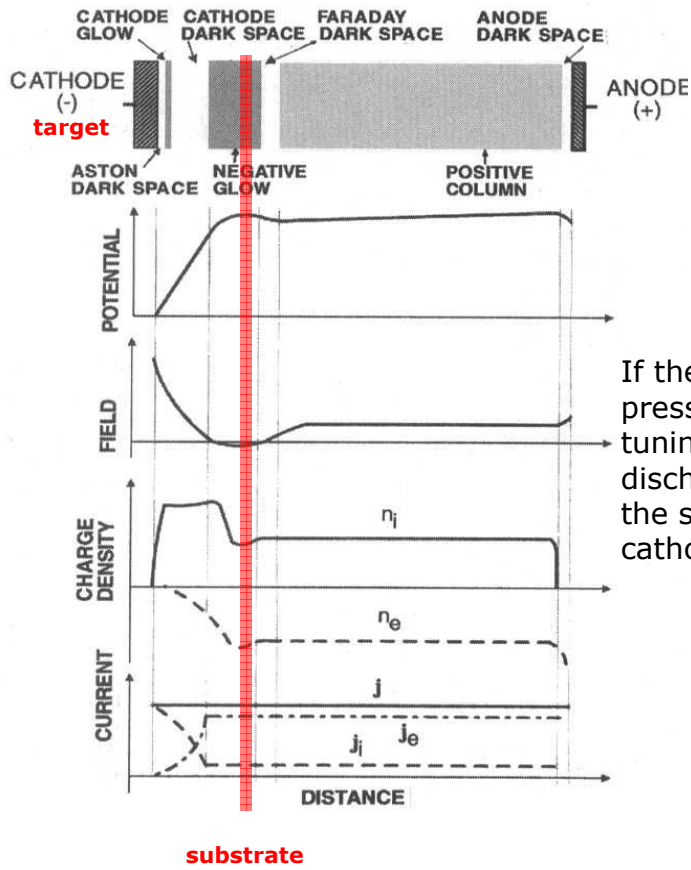


http://en.wikipedia.org/wiki/Electric_glow_discharge

Sputtering

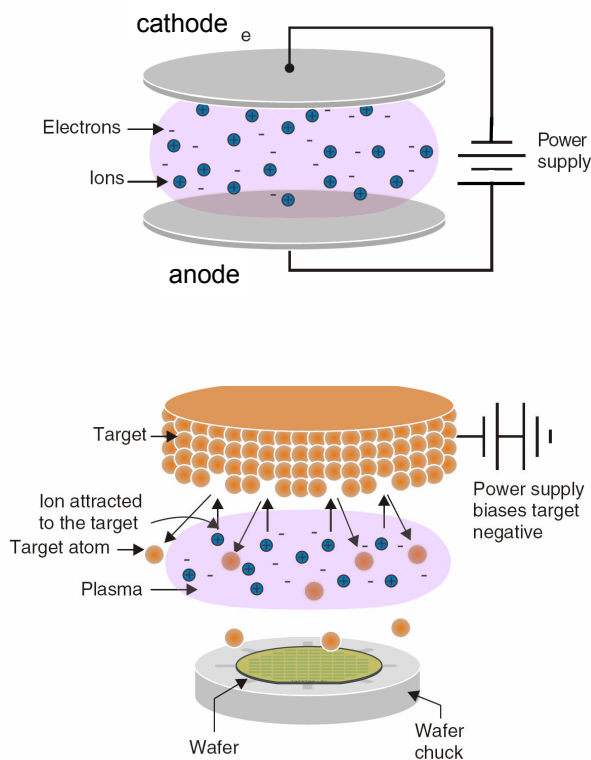
During sputtering the **substrate is** typically placed **inside the negative glow** before the Faraday dark space so that the latter and the positive column do not normally appear.

In the cathode dark space (or Crookes space) electrons are energized to the point where they begin to impact-ionize neutral gas species. Since ionization is relatively small the region is dark and most of the discharge voltage drops across the cathode dark space. The resulting electric field accelerates ions toward the cathode, where they will collide and eject neutral atoms from the target (cathode).



If the plasma is excited intrinsically, pressure is the sole parameter for tuning the structure of the glow discharge in order to achieve that the substrate will be situated in the cathode dark space region.

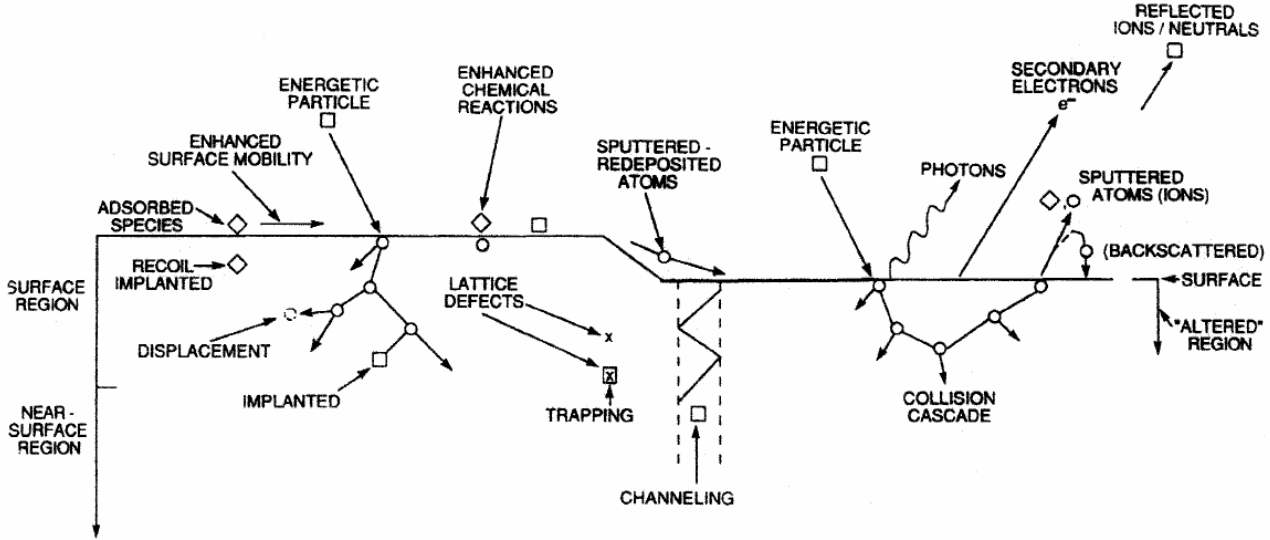
Major steps



1. plasma ionization
2. sputtering
3. transfer of target atoms to the substrate
4. film growth

Effects of energetic-ion bombardment

Potential outcomes of ion bombardment (ion-surface interactions)



Exploited in two ways during film growth:

- 1) Results in sputtering of the target
- 2) Modifies the properties of the growing film

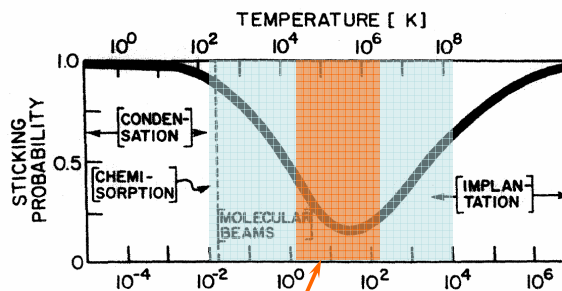
Sputtering

Energy of the ions has *utmost* importance

$< 10^{-2}$ eV (thermal E at RT): condensation, chemisorption

$10^{-2} - 10^4$ eV: sputtering

$> 10^4$ eV: ion implantation



E of ions generated in a glow discharge ranges from a few to hundred eV.

The moment of impact

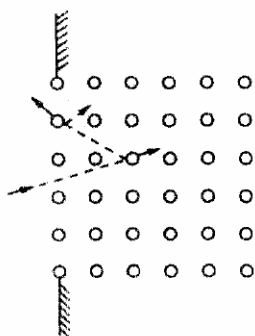
1. *Electron exchange* when ion and the surface is angstroms apart. (a fast 10^{-15}s process)
Since the work function of most solids is smaller than the ionization potential of gases the impinging ion will capture electrons from the surface. \rightarrow the scattered and recoiled species are mainly neutral
2. When the ion-solid distance decreases further a *quasimolecule/atom is formed* from the incoming ion and the target material.
3. As the distance shrinks further electronic repulsion and Pauli exclusion principle begin to dominate \rightarrow *atomic separation and collisional re-ionisation*.
4. Several outcomes are possible depending on what is impacted to what and with what energy. (e.g. dissociating a molecular target)

Sputter yield

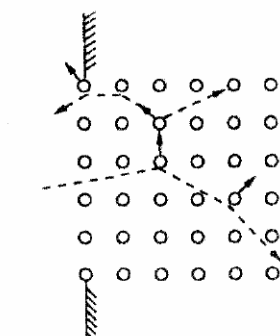
$$S = \frac{\text{number of sputtered atoms}}{\text{number of incident species}}$$

achieved: $10^{-5} < S < 10^3$

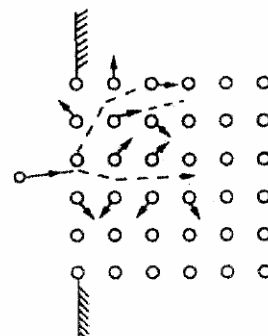
practical: $10^{-1} < S < 10$



low energy
single knock-on



medium energy
linear collision cascade



high energy
spike

$$5\text{eV} < E_{\text{th}} < 40\text{eV}$$

E_{th} is related to the binding energy of atoms to the surface (heat of sublimation or vaporisation, which lies in the order of 2-5eV)

Measured sputter thresholds

Sputtering Gas Energy (keV)	He 0.5	Ne 0.5	Ar 0.5	Kr 0.5	Xe 0.5	Ar 1.0
Ag	0.20	1.77	3.12	3.27	3.32	3.8
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82	1.0
Au	0.07	1.08	2.40	3.06	3.01	3.6
Be	0.24	0.42	0.51	0.48	0.35	
C	0.07	—	0.12	0.13	0.17	
Co	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08	
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05	2.85
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00	1.3
Ge	0.08	0.68	1.1	1.12	1.04	
Mo	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87	1.13
Ni	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22	2.2
Pt	0.03	0.63	1.40	1.82	1.93	
Si	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42	0.6
Ta	0.01	0.28	0.57	0.87	0.88	
Ti	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43	
W	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01	

Key process parameters

Pressure

- affects plasma properties
- may scatter the sputtered species
 - Alter the energy of the impinging species
 - Alter the velocity distribution prior to growth

Substrate temperature

- Impingement of ions and electrons heats up the material (may require cooling!)
- Further heating externally

Acceleration voltage

- Affects sputter yield \Rightarrow film growth rate

Substrate bias

Affects the energy and velocity of film growing species and as such allows for the control of practically any film property, e.g.:

- density
- electrical properties
- hardness
- mechanical stress
- optical properties
- morphology
- film degradation

Conclusion

Efficient film growth via sputtering requires:

- stable plasma
- efficient ionization
- large sputter yield (proper ion energy)
- low background pressure

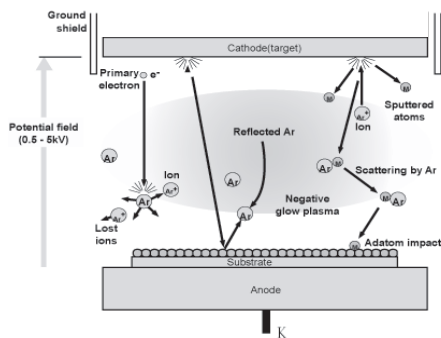
Alternative sputtering techniques are aiming to improve one or more of these.

Types of sputtering

- DC
- AC/RF
- Reactive
- Magnetron

DC sputtering

A DC sputtering is the simplest but most limited approach.



Pressure

optimális nyomás (~100mtorr)
alacsony nyomás (<10mtorr)

- ionok messze jönnek létre a katódtól, sok veszteség
- az elektron szabadúthossza nagy \Rightarrow anódra gyűlnek
- Nincs plazma!

túl magas nyomás

- A porlasztott atomokat a háttérgáz „fogja fel”

Voltage

optimális (2 – 5 kV)

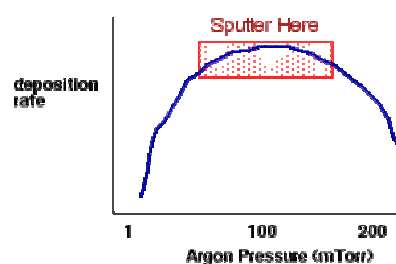
- általában növekvő feszültséggel nő a rétegépítési sebesség

alacsony feszültség

- rossz ionizációs hatások

túl magas feszültség

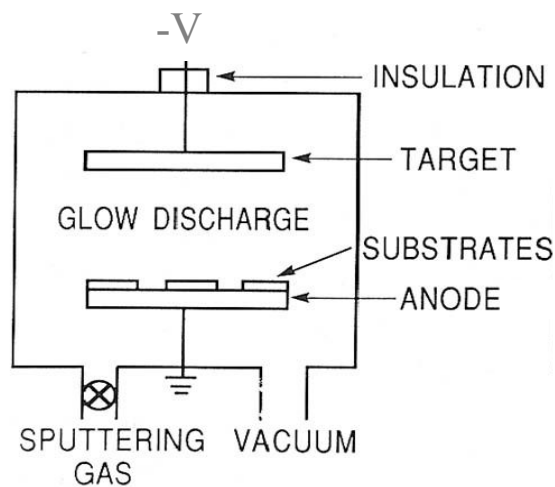
- ionok implantálódnak a mintába



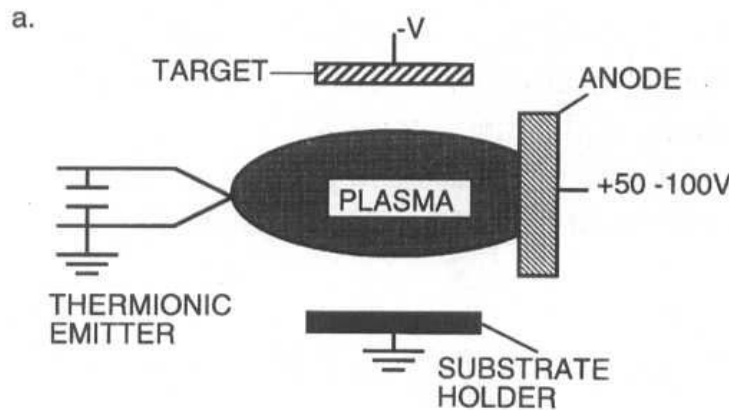
Tulajdonságok

- Alacsony rétegépítési sebesség
~100Å/min
relatív magas nyomás alkalmazása szükséges
rossz ionizációs hatások
- Plazma fenntartása nehezebb
Általában szükségesek a porlasztásból származó elektronok és ionok a plazma jobb ionizációs fokának fenntartásához.
- Többnyire fémek porlasztására alkalmazzák, mert szigetelő anyagok porlasztása esetén a katód töltődik.

Elrendezés



További geometriák

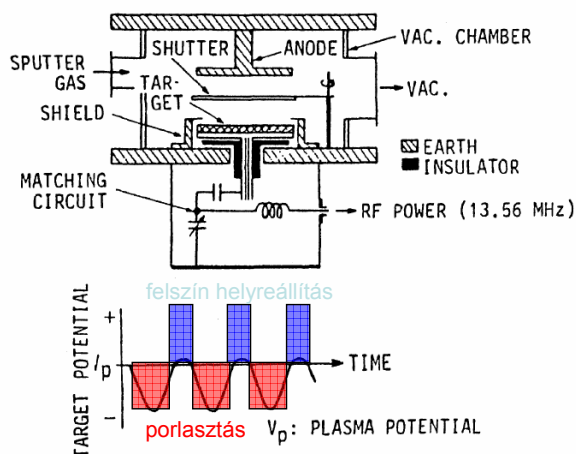


Trióda porlasztás (triode sputtering)

elektronok plazmába \Rightarrow ionizáció foka nő \Rightarrow alacsony nyomáson is stabil plazma! \Rightarrow nagyobb rétegépítési sebesség

Hátrány: inhomogén plazma

AC sputtering



Szigetelő anyag DC-porlasztásnál probléma a céltárgy feltöltődése.

AC-feszültség alkalmazása:

< 50kHz: elektronok és ionok a plazmában mozgékonyak, mindkét oldalon DC-porlasztás

> 50kHz: ionok nem képesek követni a váltakozást
elektronok semlegesítik a felszíni pozitív töltéseket

Alkalmazott frekvencia általában 13.56MHz.

Kapacitív csatolás

AC feszültség hatása plazmára:

Az elektronok rezgőmozgást végeznek a plazmában (*gerjesztett csillapítás nélküli rezgőmozgás*)

Elegendő energiára tesznek szert, hogy a plazmát ionizálják, illetve fenntartsák. $E \sim \omega^2$

Tulajdonságai

- A plazma fenntartása (a plazmában lejátszódó folyamatok következtében) egyszerűbb
- Alacsonyabb nyomáson is hatékony.
- A porlasztott részecskék könnyebben (kevesebb ütközés) jutnak el a hordozóig
- Szigetelő anyagok porlasztására is alkalmas

- Peak to peak feszültség >1000V
- 0.5 és 10 mtorr nyomás
- Praktikus frekvenciatartomány: 5 – 30 MHz (13.56MHz)

- Továbbra is probléma az alacsony filmépülési sebesség
- Sztöchiometria (fémekben gazdag filmek épülnek)
- Nagy tisztaságú oxid, nitrid, kerámia targetek előállítása nagyon nehéz, mechanikai feszültségek ionbombázás közben

Reaktív porlasztás

- Vegyületek vékony rétegeinek előállítására alkalmas, (fémek target)
- Az inert gázhoz reaktív gázt kevernek
 - Oxidok (oxigén): Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5
 - Nitridek (nitrogén, ammónia): TaN , TiN , AlN , Si_3N_4 , CN_x
 - Karbidok (metán, propán, acetilén): TiC , WC , SiC
 - Szulfidok (H_2S): CdS , CuS , ZnS
 - Ti , Ta , Al , Si oxikarbidjai és oxinitridjei
- A porlasztási sebesség függ a reaktív gáz nyomásától, általában a nyomás növelésével csökken, nagy nyomásokon megszűnik (a target felszínén is vegyület alakul ki)
- Reaktív porlasztással előállított rétegtulajdonságok széles skálán változnak
- Reaktív porlasztás vs. vegyület targetek közvetlen porlasztása
- Alacsony rétegepülési sebesség ($\sim 100\text{Å}/\text{min}$)
- Kombinálható RF porlasztással

Magnetronos porlasztás

Cél:

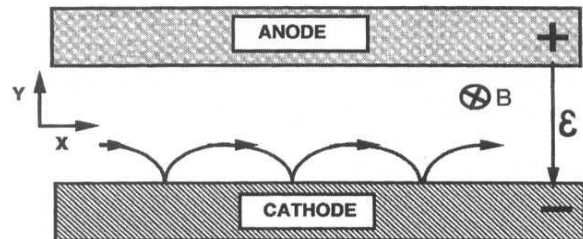
- Magasabb ionizációs fok elérése
- Alacsonyabb munkanyomás

Egymásra merőleges elektromos és mágneses tér:

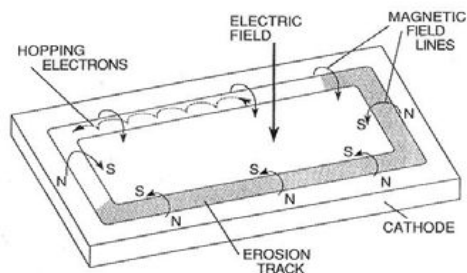
- Az elektronok ciklois pályán fognak mozogni
- Elektronok csapdázása a katód környékén

$$y = -\frac{q\mathcal{E}(1 - \cos \omega_c t)}{m_e \omega_c^2}$$

$$x = \frac{\mathcal{E}t}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega_c t}{\omega_c t} \right),$$



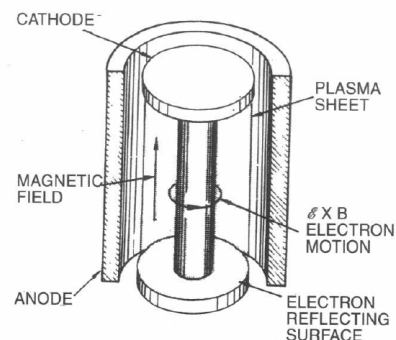
Planar magnetron



A target hátsó oldalán apró mágnesek vannak elhelyezve.

Ebben a mágneses térben az elektronok ciklois pályán mozognak.

Cylindrical post magnetron



- Az elektronok a Lorentz erő hatására a katód körül mozognak zárt kör alakú pályán
- Hengeres plazma
- Alkalmazás: borotvapengék Pt/Cr bevonata
- üregkatódos elrendezésnél az anód helyezkedik el belül: tetszőleges alakú hordozó bevonásához

Pulsed power magnetron sputtering

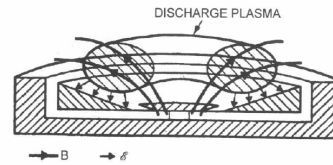
Fémek reaktív porlasztásánál dielektrikum réteg alakul ki a felszínen, emiatt rossz hatásfok

Megoldás: aszimmetrikus váltófeszültség -400V 80-90%, 100V 20-10%, 1 - 100kHz

- Pozitív periódusban elektronok semlegesítik a felszínen lévő pozitív töltéseket
- Negatív periódusban porlasztás

Al_2O_3 , TiN, SiO_2

Sputter Gun



Toroid alakú plazma
Homogén réteg

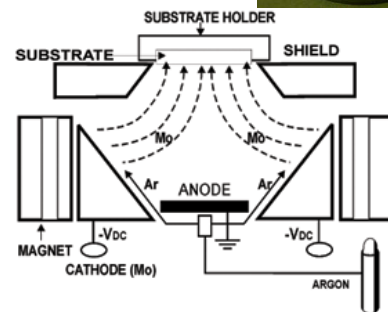


FIG. 1: Schematic diagram of the sputtering system with S-gun configuration electrode.

Tulajdonságok

Előnyök

- Az elektronok plazmában megtett útját jelentősen növelik:
 - közel 10-szer magasabb ionizációs hatásfok
 - Nagyvákuumban is eredményesen lehet gázkisülést létrehozni (~mtorr)
- A filmpülési sebesség 2 nagyságrenddel magasabb ($1\mu\text{m}/\text{min}$), mint egyszerű DC-porlasztásnál
- Kisebb mintafelmelegedés (kevesebb elektron éri el), kisebb film roncsolódás
- Nagy területű szubsztrát

Problémák:

- Egyes geometriáknál a target 10-30% hasznos tartomány
- Inhomogén target felszín (racetrack fémes, a maradék szigetelő réteg)
- Film vastagságeloszlás $\cos\phi$ -szerű függvény, azonban a racetrack porlasztása ezt befolyásolja
- Target rugalmas alaktorzulás, rossz kontaktus a hűtéssel
- Nem egyenletes plazma erózió csökkenti a target élettartamát