

МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

МОДУЛЬ 3. Тонкие пленки и покрытия

Лекция 11

Физические методы нанесения тонких пленок. Термическое испарение. Вакуумно-дуговое напыление.

Методы нанесения тонких пленок путем осаждения делятся на две основные группы:

- **физическое осаждение из паровой фазы** (*Physical Vapor Deposition - PVD*), когда процесс осаждения протекает без каких-либо химических реакций
- **химическое осаждение из паровой фазы** (*Chemical Vapor Deposition - CVD*), когда формирование пленки происходит в результате химической реакции прекурсоров на подложке.

При **физическом осаждении** из паровой фазы материал, из которого формируется пленка, переходит в газовую фазу из твердого состояния

- в результате **испарения** под воздействием тепловой энергии (термическое испарение)
или
- посредством **распыления** атомов мишени за счет кинетической энергии столкновения частиц материала с пучком высокоэнергетических частиц.

В процессе **испарения** переход из твердой в паровую фазу осуществляется путем **нагрева** за счет:

- резистивного сопротивления,
- индукционного нагрева,
- электронным лучом,
- лазерным лучом,
- низковольтной дугой,
- полым катодом, катодной дугой,
- анодной дугой,
- др.

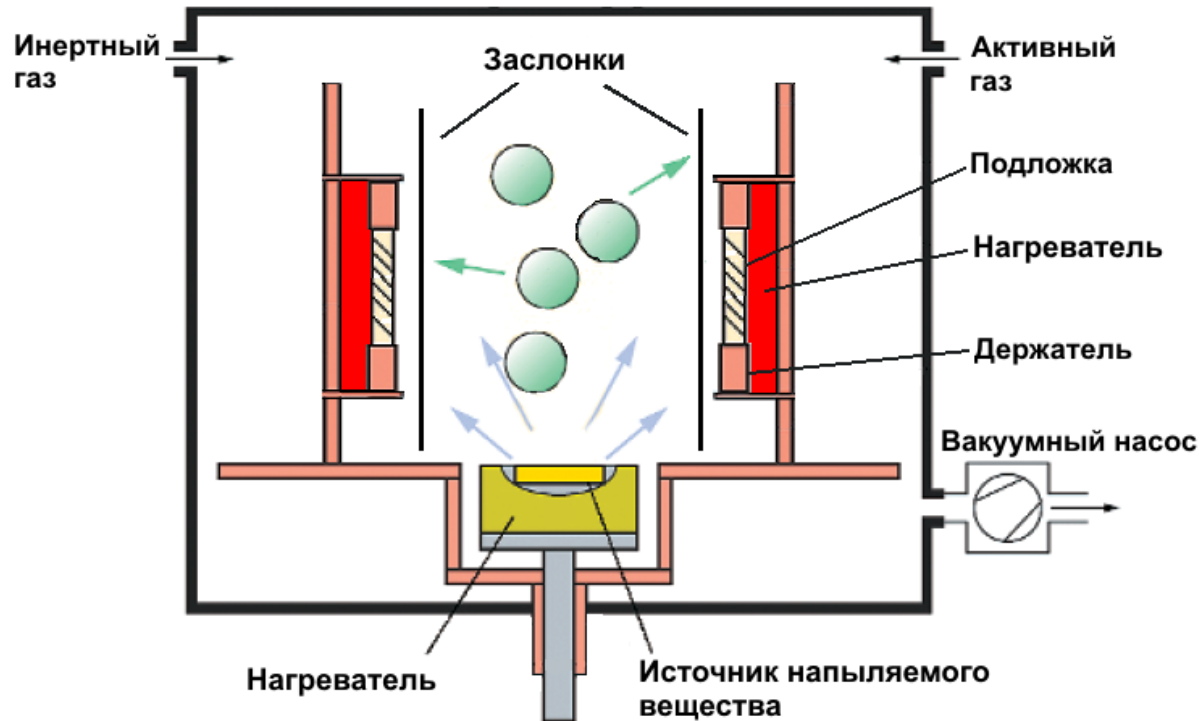
Все эти процессы испарения могут проходить с дополнительной ионизацией или без нее, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него.

Распыление заключается в **выбивании** атомов с поверхности мишени.

Распыление бывает:

- катодное или магнетронное,
- с постоянным током или током высокой частоты (DC (Direct Current) or RF (Radio Frequency) magnetron sputtering),
- в среде активного газа или без него,
- с напряжением смещения или без него,
- с дополнительной модификацией магнитного поля (несбалансированной или с замкнутым полем) или без нее.

Термического испарения (PVD)



Испарение производится в вакуумной камере.

Подложка, на которую проводится напыление, закреплена на держателе.

К держателю примыкает нагреватель (напыление, как правило, проводится на нагретую подложку).

Испаритель включает в себя нагреватель и источник напыляемого вещества.

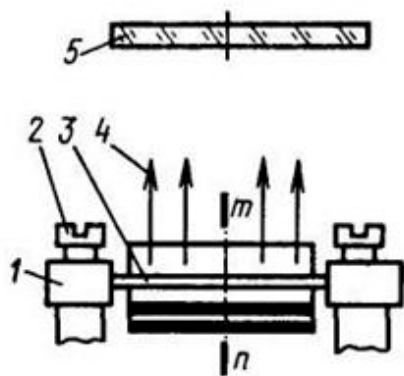
Поворотная заслонка перекрывает поток паров от испарителя к подложке, напыление длится в течение времени, когда **заслонка** открыта.

Нагрев электропроводящего тела, обладающего высоким электрическим сопротивлением при прохождении через него электрического тока, называют **резистивным**. При этом, как правило, используют переменный ток.

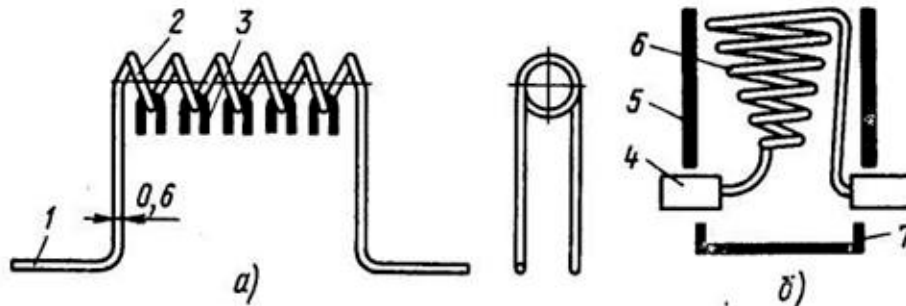
Достоинства резистивного нагрева - высокий КПД, низкая стоимость оборудования, безопасность в работе (низкое напряжение на зажимах), малые габаритные размеры, простота в эксплуатации.

Недостаток – сложность испарения тугоплавких материалов.

Испарители резистивного типа различных конструктивных вариантов могут быть с **непосредственным** или с **косвенным** нагревом испаряемого вещества.

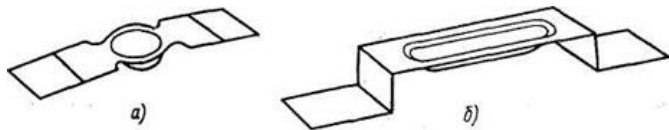


Испаритель с резистивным **непосредственным** нагревом:
1 - контактный зажим, 2 - винт,
3 - испаряемый материал, 4 - поток пара, 5 - подложка

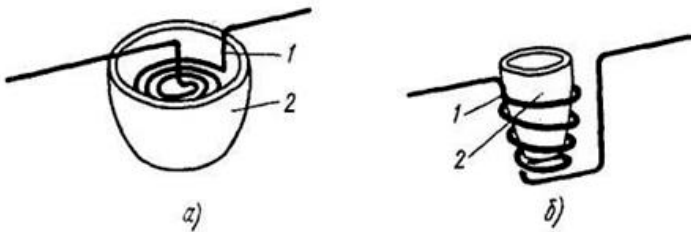


Проволочные испарители **косвенного** нагрева с цилиндрической (а) и конической (б) проволочной спиралью:

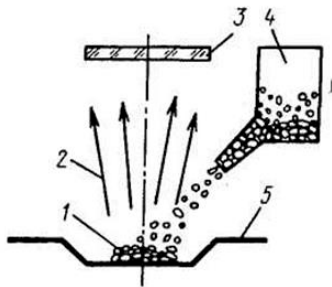
1 - отогнутый конец спирали, 2, 6 - цилиндрическая и коническая спирали, 3 - испаряемый материал (гусарик), 4 - зажимы токоподвода, 5, 7 - цилиндрический тепловой и ограничивающий экраны



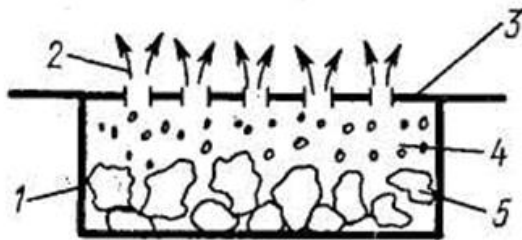
Ленточные испарители **косвенного** нагрева из вольфрама, молибдена и тантала толщиной 0,1 - 0,5 мм: а - с углублением в виде полусферы, б - лодочного типа.



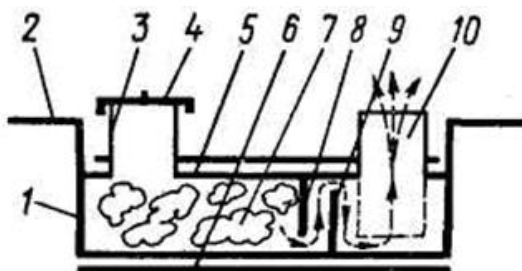
Испарители **косвенного** нагрева с тиглями с внутренним (а) и внешним (б) спиральными нагревателями: 1 - спираль, 2 – тигель.



Метод **дискретного** испарения: 1 - испаряемый порошок, 2 - пары наносимого вещества, 3 - подложка, 4 - дозатор, 5 - ленточный испаритель.

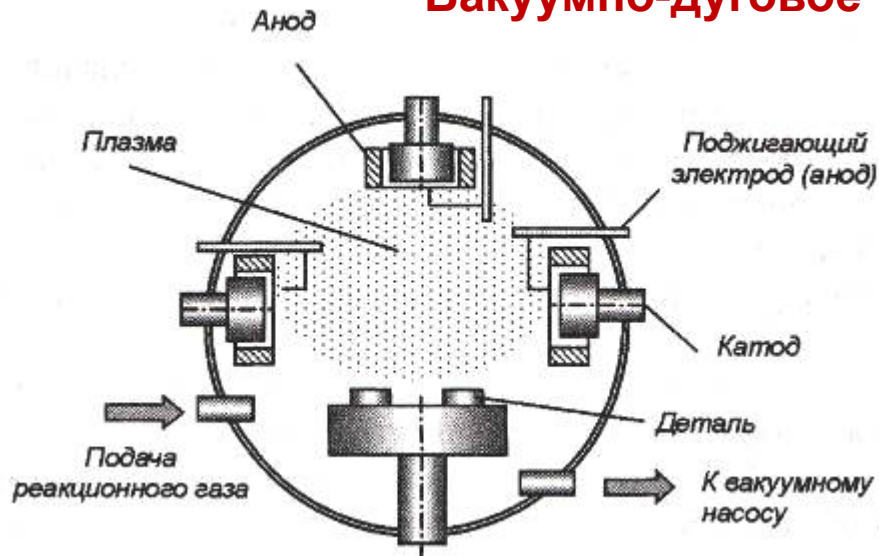


Испаритель **косвенного** нагрева коробчатого типа: 1 - коробочка, 2 - поток паров наносимого вещества, 3 - экран, 4 - пары испаряемого вещества, 5 - испаряемое вещество



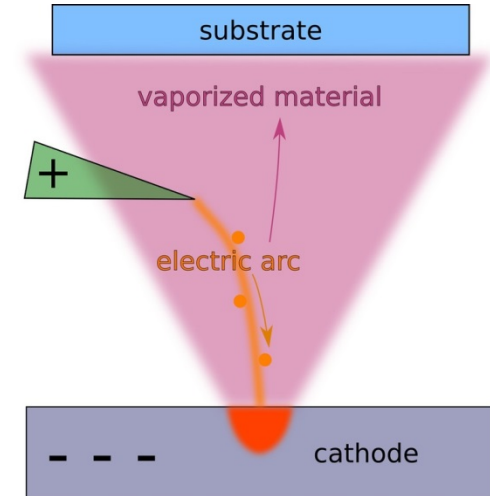
Испаритель **косвенного** нагрева лабиринтного типа: 1 - коробочка, 2 - лапки, 3, 4 - патрубок для загрузки материала и его крышка, 5 - крышка испарителя, 6 - нижний экран, 7 - испаряемое вещество, 8, 9 - разделительные экраны, 10 - выходной патрубок.

Вакуумно-дуговое испарение (Arc-PVD)



Другие названия метода Arc-PVD:

- катодно-дуговое осаждение,
- испарение вакуумной дугой,
- метод катодно-ионной бомбардировки,
- электро-дуговое напыление, и др.



В камере создается вакуум с давлением порядка 10^3 Па.

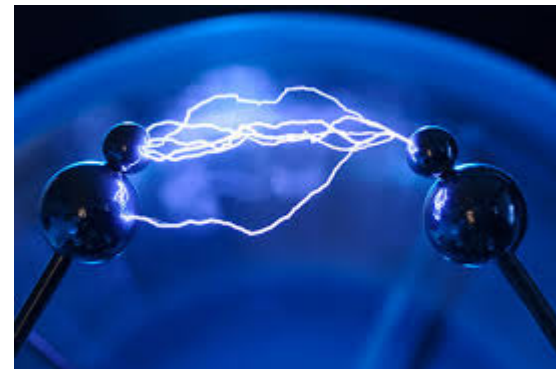
Между анодом, поджигающим электродом и *катодом*, выполненным из наносимого материала, подается напряжение.

Поджигающий электрод служит для зажигания электрической дуги. Это действие производится кратковременным касанием поджигающего электрода поверхности катода.

Локальная температура катодного пятна чрезвычайно высока (около 15000 °С), что вызывает интенсивное испарение и ионизацию в них материала катода и образование высокоскоростных (до 10 км/с) потоков плазмы, распространяющихся из катодного пятна в окружающее пространство.

Возникшая между анодом и катодом дуга устойчиво горит в парах материала катода при напряжении $20 \dots 30$ В и силе тока $150 \dots 300$ А. Испарение материала производится из области катодных микропятен вакуумной дуги.

Что такое дуговой разряд?

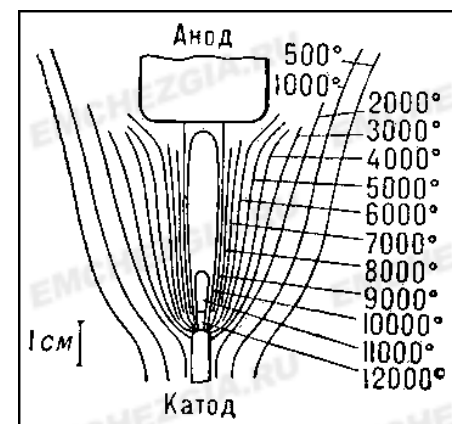


Для инициирования пробоя при имеющемся напряжении электроды приближают друг к другу. Во время пробоя между электродами обычно возникает искровой разряд, импульсно замыкая электрическую цепь.

Электроны в искровых разрядах ионизируют молекулы в воздушном промежутке между электродами.

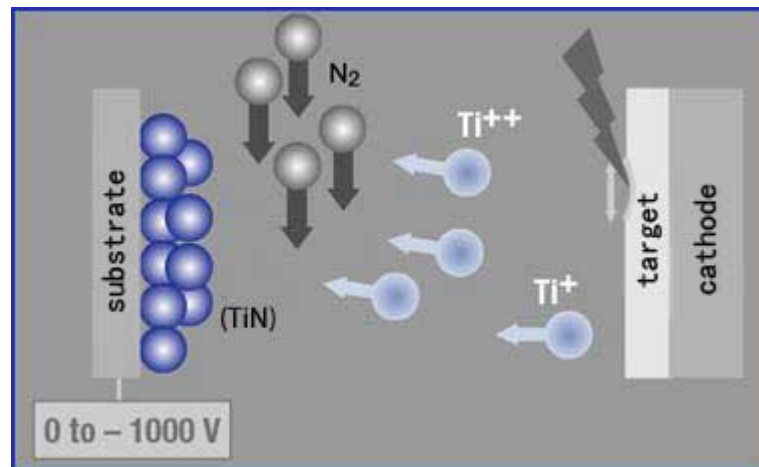
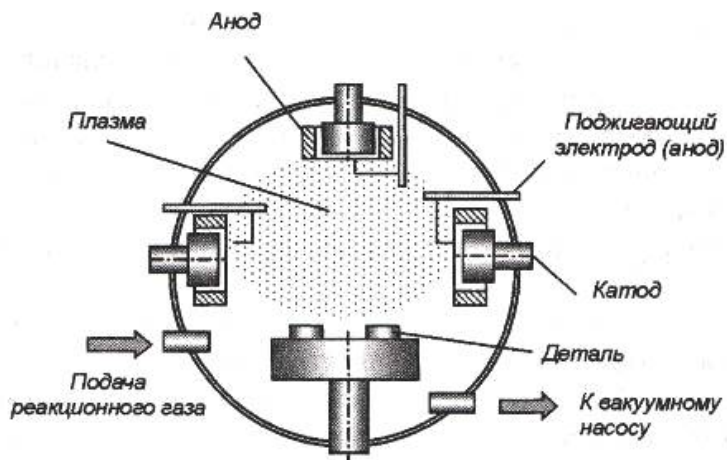
При достаточной мощности источника напряжения в воздушном промежутке образуется достаточное количество плазмы для значительного падения сопротивления воздушного промежутка (т.е. уменьшения напряжения пробоя).

При этом искровые разряды превращаются в дуговой разряд (arc (англ.) – дуга) — плазменный шнур между электродами, являющийся плазменным тоннелем. Возникающая дуга является, по сути, проводником и замыкает электрическую цепь между электродами. Температура плазмы достигает 6000 К, катод раскаляется вследствие бомбардировки положительными ионами примерно до 3500 К. В результате катод интенсивно испаряется и на его поверхности образуется углубление – кратер.



Для получения многокомпонентных покрытий можно использовать одновременно несколько катодов, *изготовленных из различных материалов.*

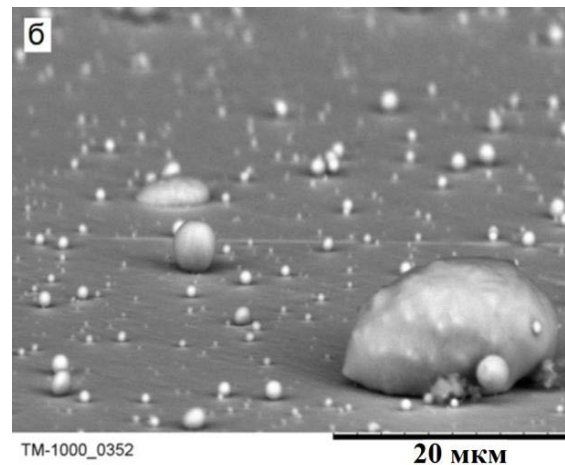
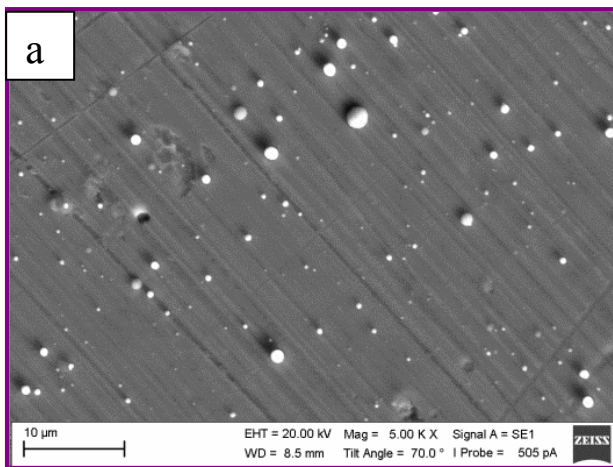
Если требуется получить покрытие из карбидов, нитридов или оксидов металлов, в камеру подается **реактивный** газ.



Достоинство метода вакуумно-дугового испарения:

- получаемые покрытия имеют высокую прочность сцепления с подложкой, дисперсную структуру и малую пористость.
- возможность распылять металлы и сложные сплавы,
- хорошая производительность. Системы на основе вакуумно-дугового испарения материалов обеспечивают скорости осаждения до единиц мкм/мин.

Недостатком процесса вакуумно-дугового испарения заключается в том, что если катодное пятно остаётся в точке испарения слишком долго, оно эмитирует большое количество макрочастиц или капельной фазы.



Для борьбы с микрокапельной фракцией используют системы экранов, магнитные сепараторы, системы модуляции тока дуги и др.

Испарение электронным лучом (EB PVD)

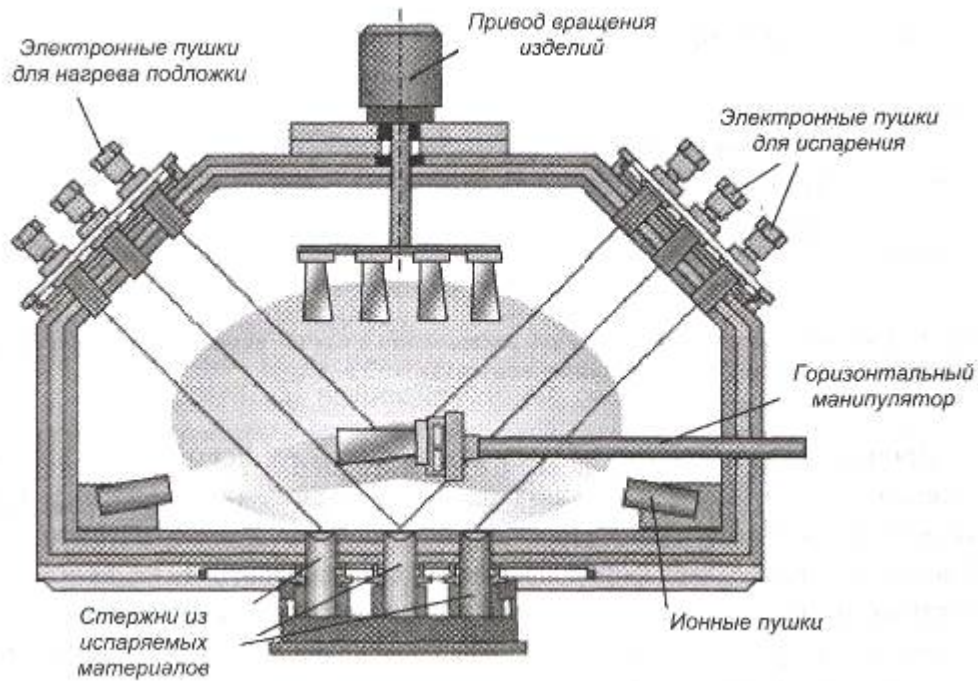
Данный метод отличается от термического испарения тем, что в установках, использующих *испарение электронным пучком (electron beam evaporation)*, к катоду с тлеющей дугой подводится высокое напряжение (от 1 до 10 кВ).



В результате создается сфокусированный и ускоренный пучок электронов (около 200 А), который направляется на мишень с металлическим материалом покрытия.

Мишень установлена в центре горизонтально расположенного котла из графита, керамики или меди. К котлу подведено положительное напряжение. К противоположной подставке с покрываемыми инструментами подведено отрицательное напряжение, так называемое напряжение смещения.

Положительные ионы испаренного вещества сразу осаждаются на подложке, либо сначала вступают в реакцию с активным газом, а затем осаждаются в виде какого-либо соединения.



В установке, представленной на данном слайде, **четыре** пушки используются для испарения материала, а **две** - для предварительного нагрева детали, что способствует увеличению прочности сцепления покрытия с подложкой.

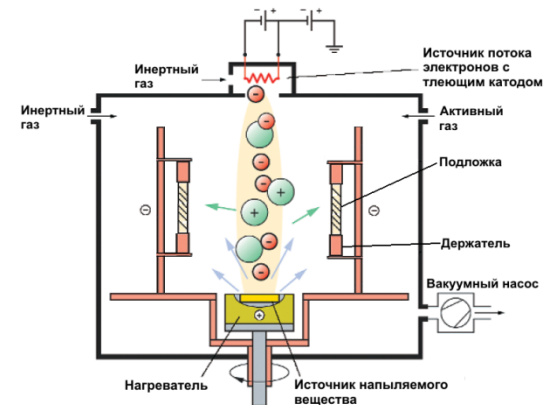
Установка может иметь **несколько** электронных пушек, размещенных в вакуумной камере.

Электронные лучи высокой энергии -45 кВт каждый - фокусируются на стержнях испаряемых материалов.

Стержни могут быть из *различных материалов*. В этом случае после *испарения происходит перемешивание паров* и состав покрытия определяется долями испаренных материалов.

Возможно также многослойное нанесение покрытий.

Недостатки метода EB PVD:

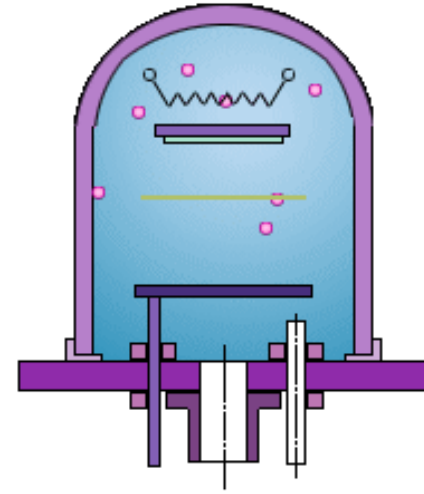


- неоднородность толщины получаемых пленок,
- низкий энергетический КПД, поскольку непосредственно на процесс испарения расходуется от 1 до 5 % подводимой энергии,
- сложность аппаратуры питания и управления,
- трудность испарения металлов высокой теплопроводности (Cu, Al, Ag, Au) из водоохлаждаемого тигля,
- необходимость частой замены и юстировки катода,
- питание высоким напряжением,
-
- во время торможения электронных электронов происходит также генерация электромагнитного излучения, которое является **рентгеновским**. Это необходимо учитывать при конструировании систем с электронным пучком, для того, чтобы обеспечить безопасность работы обслуживающего персонала.

Распыление (*sputtering*)

В процессе осаждения пленок путем распыления можно выделить следующие стадии:

1. генерация ионов и направление ионного пучка на мишень;
2. распыление атомов мишени ионным пучком;
3. перенос распыленных атомов мишени к подложке;
4. конденсация атомов мишени на подложке и формирование пленки.



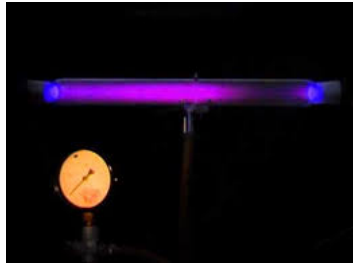
Механизм распыления заключается в том, что атомы выбиваются с поверхности мишени за счет соударения с частицами высокой энергии (их кинетическая энергия намного превышает kT).

Высокоэнергетический пучок ионов можно получить различными способами. Однако, чаще всего с этой целью в атмосфере инертного газа формируют обычный тлеющий разряд. На практике для распыления обычно используют ионы Ar.

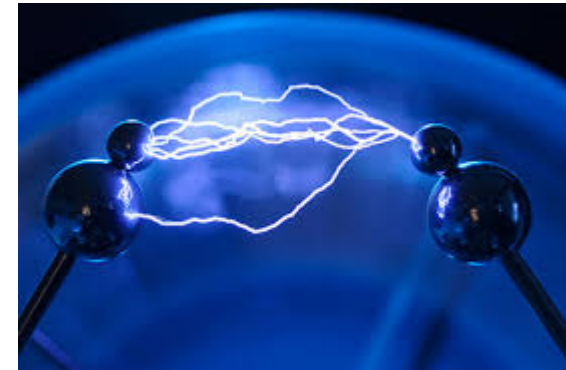
Скорость осаждения определяется в основном **выходом** распыленных атомов, который, в свою очередь, зависит от:

- материала мишени,
- массы бомбардирующих ионов,
- энергии ионов,
- угла падения ионов на мишень.

Тлеющий разряд



Дуговой разряд



В отличие от **дугового** разряда **тлеющий** разряд:

- формируется при малом токе,
- остается относительно стабильными во времени.

Так, при атмосферном давлении (760 мм рт. ст.) газ внутри камеры (или стеклянной трубки) характеризуется высоким сопротивлением и не проводит электричество.

Однако при давлении 50 мм рт. ст. и ниже при относительно невысоком напряжении возникает тлеющий разряд вследствие ионизации газа.

Причинами ионизации газа в тлеющем разряде являются:

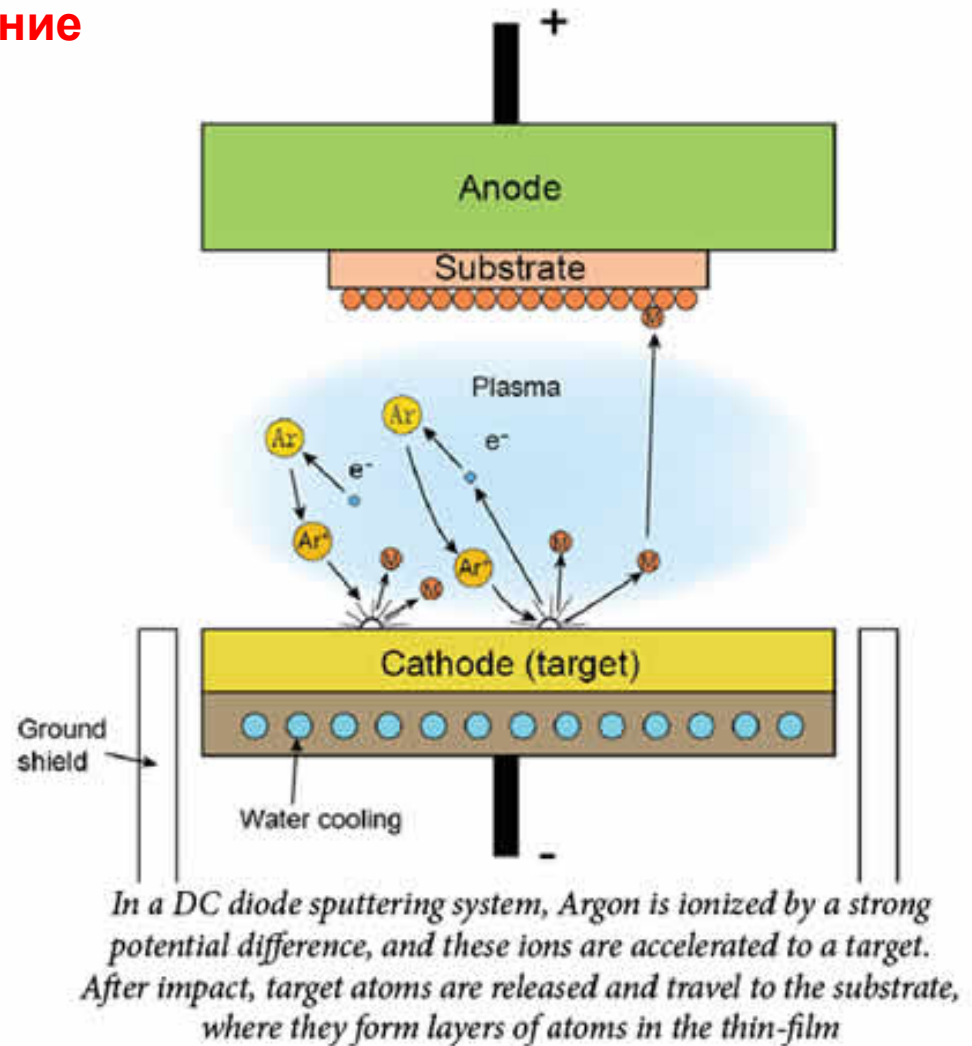
- электронная эмиссия с катода под действием высоких температур или сильного электрического поля,
- последующая ионизация молекул газа электронным ударом свободными электронами, вырванными с катода и летящими по направлению к аноду,
- вторичная электронная эмиссия электронов с катода, вызванная бомбардировкой катода положительно заряженными ионами газа.

Распыление

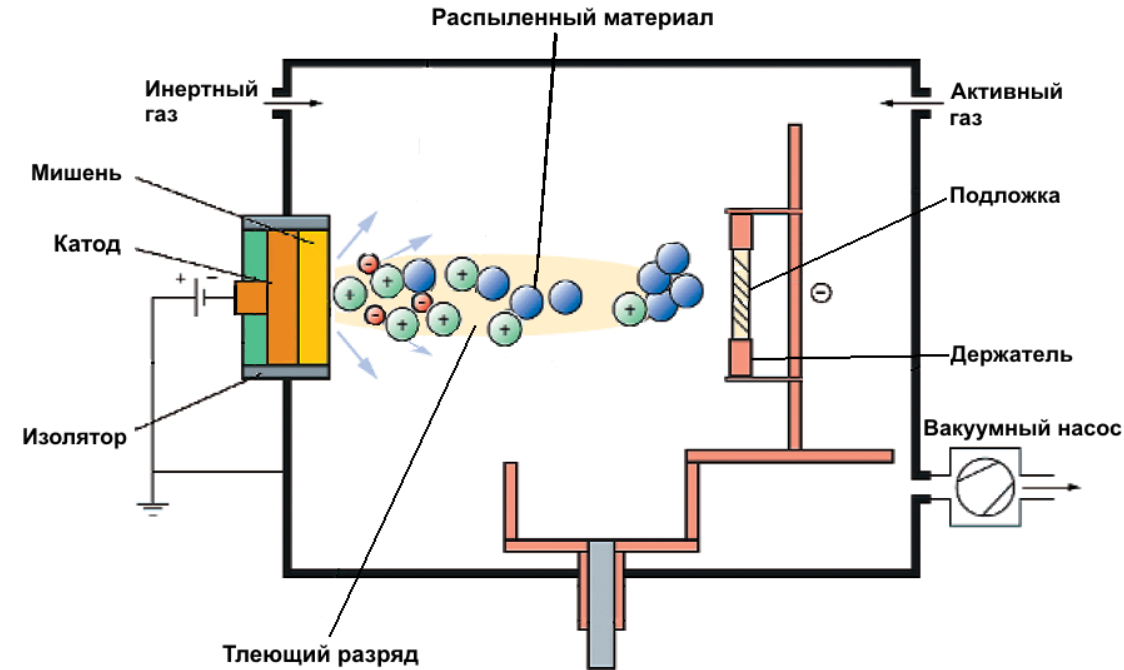
Распыление является очень энергетически неэффективным процессом, так как порядка 70% затраченной энергии выделяется в виде нагрева мишени, а 25% идет на испускание фотонов и вторичных электронов.

При этом выход распыленных атомов примерно одинаков для различных мишеней, поэтому в случае сплавов и сложных композиций состав осаждаемой пленки приблизительно совпадает с составом мишени.

Это одна из причин того, что в современной технологии нанесения тонких пленок распыление является наиболее широко используемым методом осаждения из паровой фазы.



Катодное распыление (*DC plasma sputtering*)



Конструкция установки для катодного распыления аналогично установке для термического испарения. Однако отсутствует испаритель, его место по расположению (и по функции) занимает **катод**, который либо состоит из напыляемого вещества, либо электрически контактирует с ним. Роль анода выполняет подложка вместе с держателем.

Пространство рабочей камеры сначала откачивают до 10^{-5} - 10^{-6} Торр, а затем в него вводят некоторое количество очищенного инертного газа (чаще всего аргона). При этом давление уменьшается до 10^{-1} – 10^{-2} Торр. При подаче высокого (2-3 кВ) напряжения на катод (анод заземлен из соображений электробезопасности) в пространстве анод-катод возникает аномальный тлеющий разряд, сопровождающийся образованием квазинейтральной электронно-ионной плазмы.

Катодное распыление



Специфика аномального тлеющего разряда состоит в том, что в прикатодном пространстве образуется настолько сильное электрическое поле, что положительные ионы инертного газа, ускоряемые этим полем и бомбардирующие катод, выбивают из него не только электроны (необходимые для поддержания разряда), но и нейтральные атомы, которые затем осаждаются на подложку.

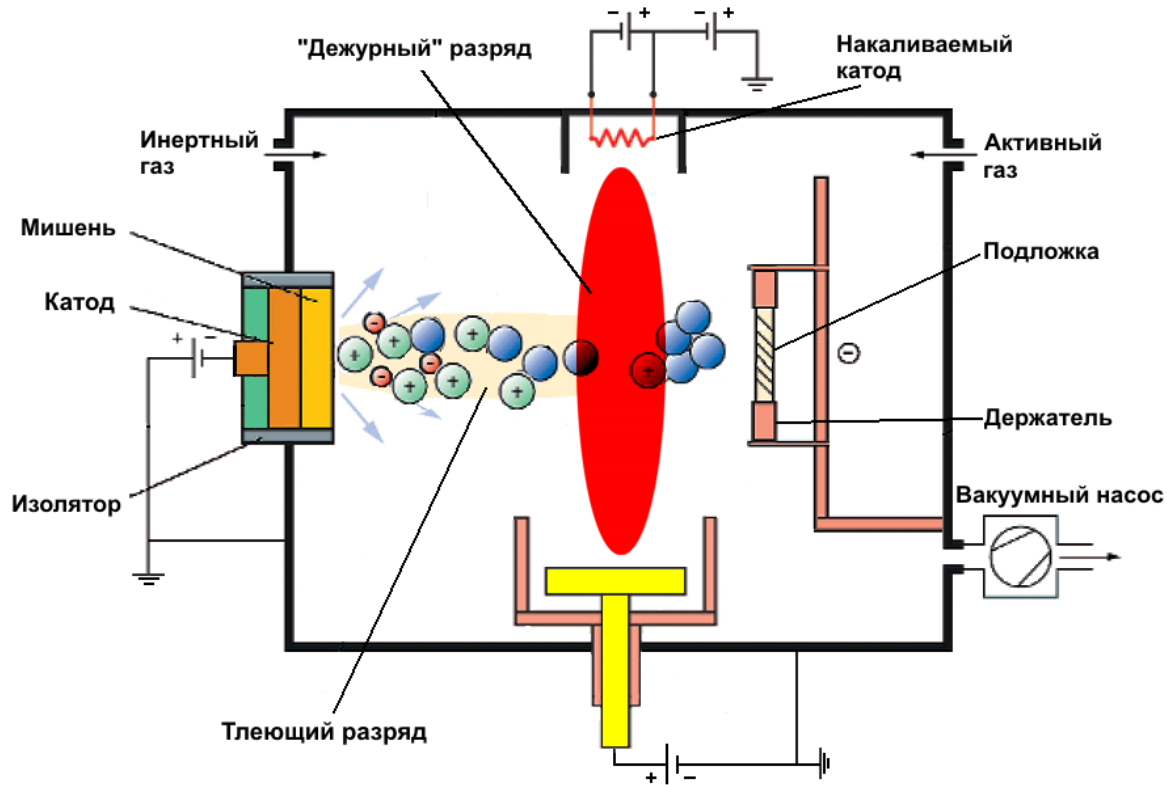
Важным **преимуществом** катодного напыления по сравнению с испарением является то, что распыление катода не связано с высокой температурой. Соответственно отпадают трудности при напылении тугоплавких материалов и химических соединений.

Однако в данном методе катод (т.е. напыляемый материал), будучи элементом газоразрядной цепи, должен обладать высокой электропроводностью. Такое требование ограничивает ассортимент напыляемых материалов.

В частности, оказывается невозможным напыление диэлектриков, в том числе многих окислов и других химических соединений, распространенных в технологии полупроводниковых приборов.

Другим недостатком является малая скорость роста плёнки (единицы нм/с) из-за значительного рассеивания распыляемых атомов материала в объёме рабочей камеры.

Ионно-плазменное распыление (*ion-plasma sputtering*)



Для увеличения чистоты пленок необходимо увеличить глубину вакуума, то есть уменьшать давление рабочего газа в камере.

Однако при этом будет уменьшаться число ионизирующих столкновений электронов с атомами и уменьшится плотность ионов в разряде, то есть уменьшится скорость распыления.

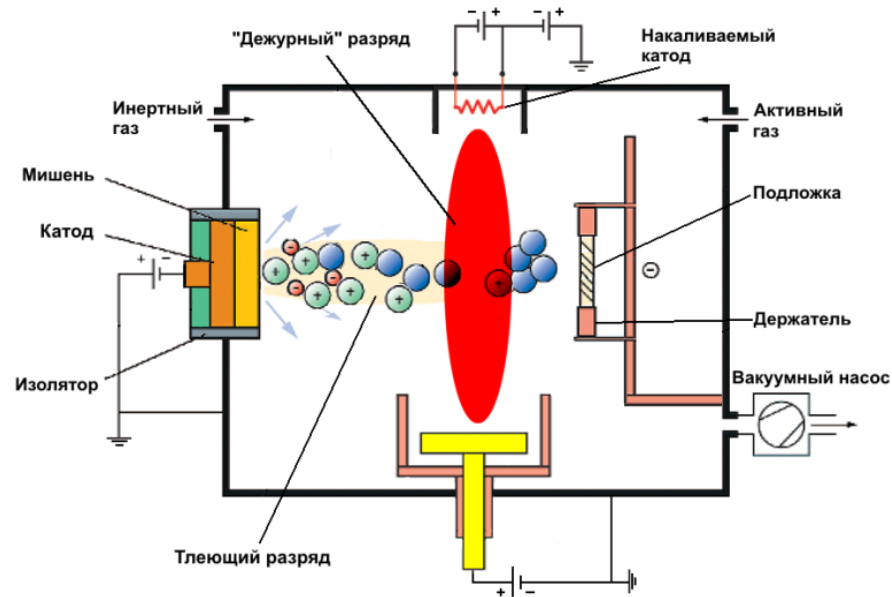
Это можно компенсировать введением дополнительного источника электронов и превращения дугового разряда в несамостоятельный.

Наиболее простой способ - применение источника термоэлектронной эмиссии, при этом дуговой разряд обеспечивается даже в высоком вакууме.

Ионно-плазменное распыление

Процесс ионно-плазменного распыления **аналогичен** процессу катодного распыления и состоит в следующем.

На мишень относительно заземленного анода подается отрицательный потенциал (2-3 кВ), достаточный для возникновения аномального тлеющего разряда и интенсивной бомбардировки мишени положительными ионами плазмы. Выбиваемые атомы мишени попадают на подложку и осаждаются на ней.

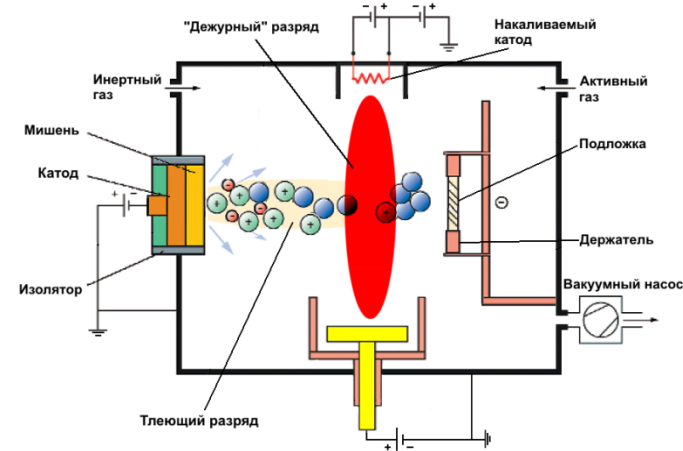


Различаются лишь конструкции установок, их называют соответственно двух- и трехэлектродными.

Начало и конец процесса распыления определяются подачей и отключением напряжения на мишени. Если предусмотреть механическую заслонку, то ее наличие позволяет реализовать важную дополнительную возможность: если до начала напыления закрыть заслонку и подать потенциал на мишень, то будет иметь место ионная очистка мишени, что повышает качество напыляемой пленки.

Аналогично можно проводить очистку подложки до напыления пленки, подавая на нее отрицательный потенциал.

Ионно-плазменное распыление



Преимущества ионно-плазменного метода по сравнению с катодным состоят в:

- большая гибкость процесса (возможность ионной очистки, возможность отключения рабочей цепи без прерывания разряда и др.)
- высокое качество напыляемых пленок вследствие более высокого вакуума.

Недостаток данного метода:

Ионно-плазменное распыление не подходит для напыления пленок металлов из-за низкой скорости осаждения, обусловленной недостаточным выходом ионов Ar^+ .

Это происходит вследствие того, что вторичные электроны вместо того, чтобы генерировать ионы инертного газа, могут уходить на заземленный электрод, вызывая нагрев системы.