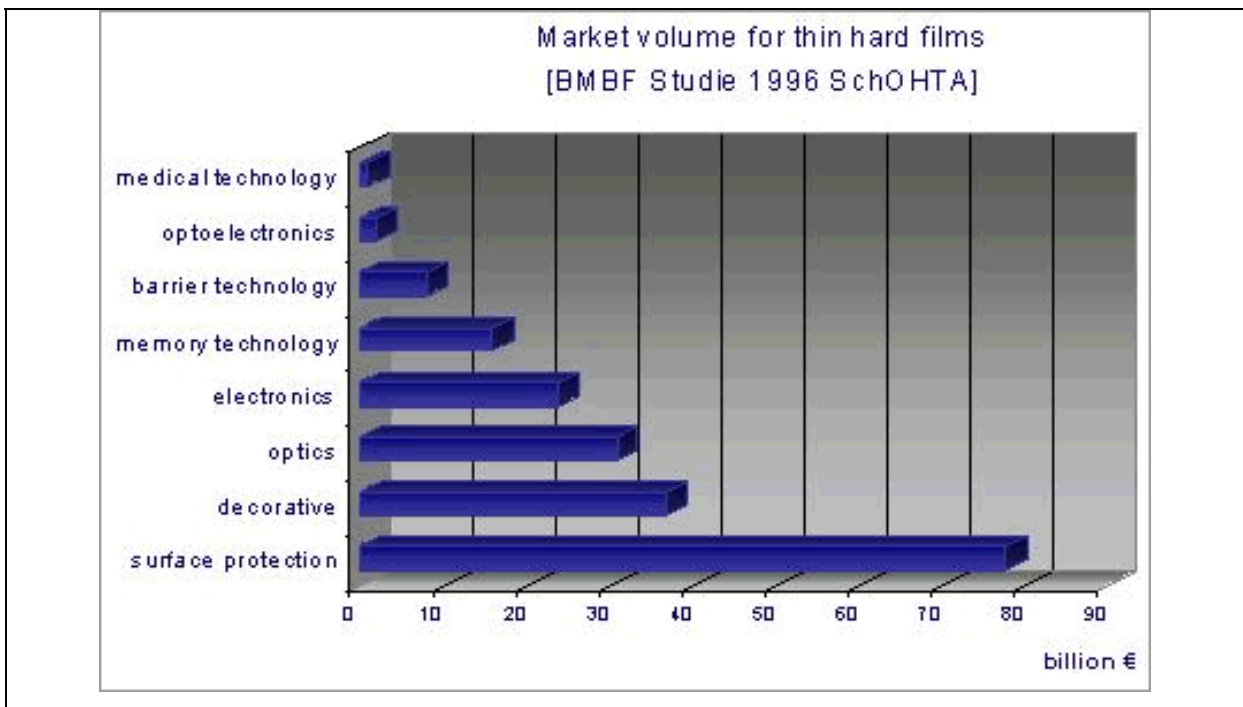


Physical vapor deposition (PVD)-φυσική εναπόθεση ατμών

Μηχανισμός: Το υμένιο αναπτύσσεται στην επιφάνεια του υποστρώματος με διαδικασία συμπύκνωσης από τους ατμούς του.

Στις μεθόδους PVD υπάγονται: Evaporation, sputtering, MBE, MOMBE,...

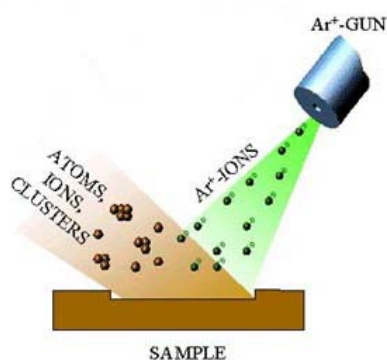
PVD market share



Sputter deposition

Αρχή λειτουργίας.

- Επιταχυνόμενα ιόντα Ar^+ βομβαρδίζουν στόχο (κάθοδο).



- Με φαινόμενα **μεταφοράς ορμής** αποσπών άτομα από την επιφάνεια του στόχου τα οποία εφ' όσον έχουν ικανή κινητική ενέργεια μεταφέρονται και εναποτίθενται στο υπόστρωμα.

- Ο στόχος αποτελείται από το στοιχείο ή τη χημική ένωση που θέλουμε να αναπτύξουμε.

- <http://www.ajaint.com/>



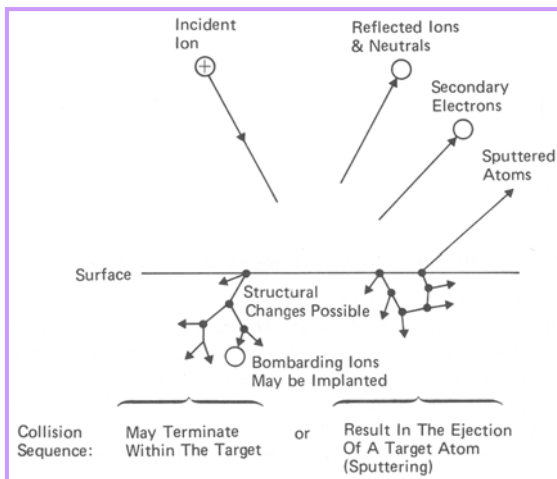
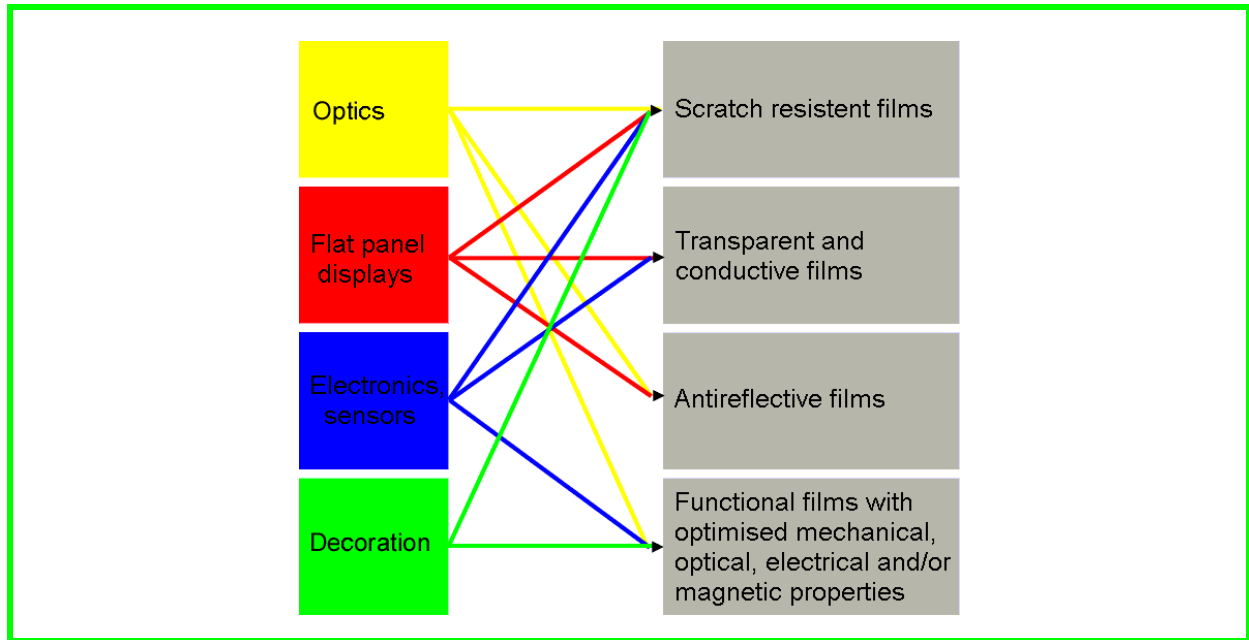
Το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στον στόχο επιταχύνει τα ηλεκτρόνια τα οποία **ιονίζουν το αέριο**, συνήθως Ar, και προκαλούν την έναρξη εκκένωσης πλάσματος.

Πλεονέκτημα του sputtering : επιτρέπει την ανάπτυξη υμενίων με χημική σύσταση παρόμοια του στόχου, σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος.

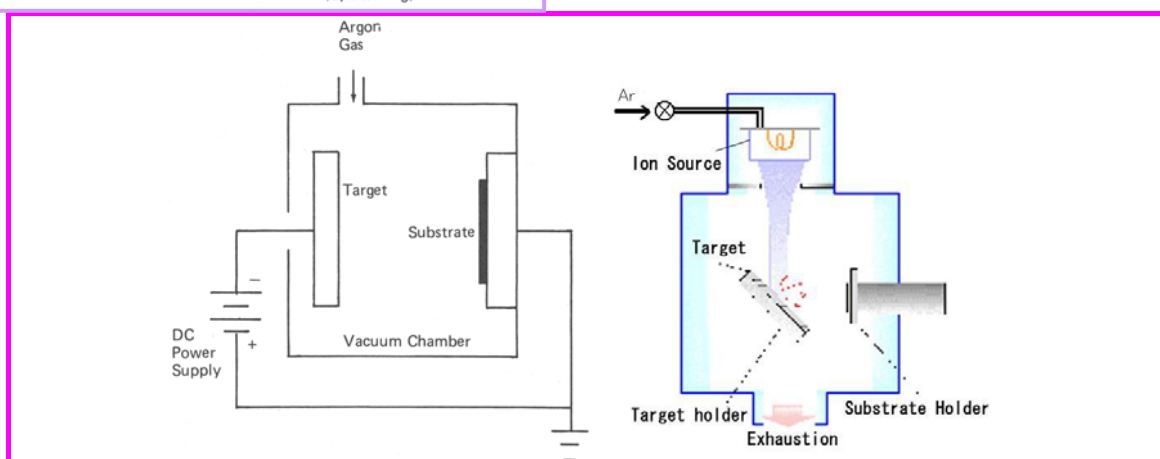
Εφαρμογές



Αναπτύσσεται ευρύ φάσμα υλικών, που περιλαμβάνουν μέταλλα (π.χ. Ti, Pt, Au, Mo, W, Co), μονωτές (Si_3N_4) και ημιαγωγούς (π.χ. $\alpha\text{-Si}$).



Τα φαινόμενα που συνοδεύουν την αλληλεπίδραση ταχέων ιόντων με την επιφάνεια υλικών. Τα sputtered άτομα εκπέμπονται με ενέργειες της τάξης των 5-30eV, που είναι 10-100 φορές μεγαλύτερες από αυτές των ατόμων στην θερμική εξάχνωση.






Οι γεωμετρίες των αντιδραστήρων ποικίλουν ανάλογα με τις εφαρμογές.

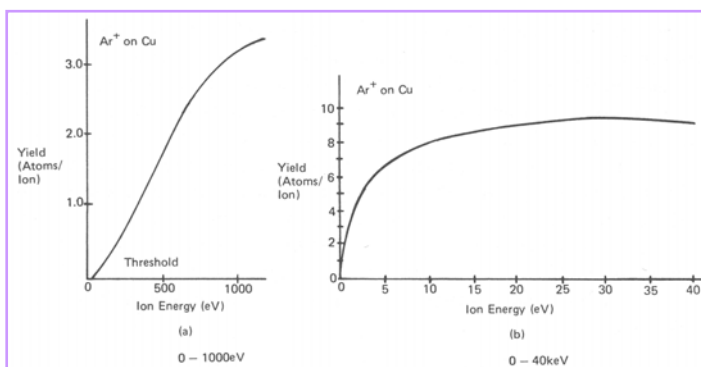
Το Ar είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο για sputtering επειδή είναι **αδρανές** και **φθηνότερο** από τα υπόλοιπα ευγενή αέρια.

Ψύξη στόχου: το 95% της ενέργειας των ιόντων Ar^+ εναποτίθενται στον στόχο υπό μορφήν θερμότητας.

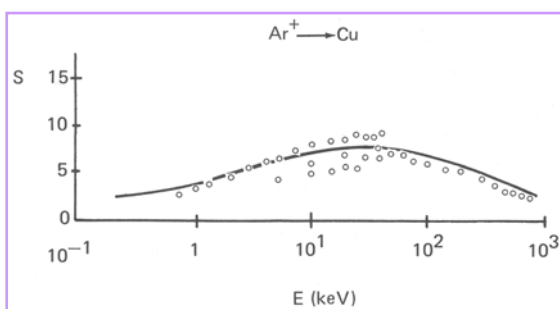
dc ή rf ?? εξαρτάται από την ειδική αντίσταση του στόχου.

- Μέταλλα και κράματα μετάλλων ($\rho \leq 2 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)  dc sputtering
- μονωτικά υμένα (συνήθως οξειδία ή νιτρίδια)  rf sputtering ($f \geq 10 \text{MHz}$).
Γεννήτρια rf  ο στόχος βομβαρδίζεται εναλλάξ με ιόντα και ηλεκτρόνια και έτσι αποφεύγεται η ανάπτυξη φορτίου.

Sputtering yield S (απόδοση): το πλήθος ατόμων που εξέρχονται από τον στόχο ανά προσπίπτον ιόν Ar^+ . Τυπικές τιμές του sputtering yield είναι 0.1-3 άτομα/ιόν για ενέργειες μέχρι τα 1000eV.



Μεταβολή του sputtering yield Cu με Ar^+ συναρτήσει της ενέργειας των ιόντων για $E \leq 1 \text{ keV}$



Μεταβολή του sputtering yield Cu με Ar^+ για ενέργεια των ιόντων $E \leq 10^3 \text{ keV}$. Για $E > 100 \text{ keV}$ το yield S μειώνεται λόγω **παρασιτικών** φαινομένων εμφύτευσης.

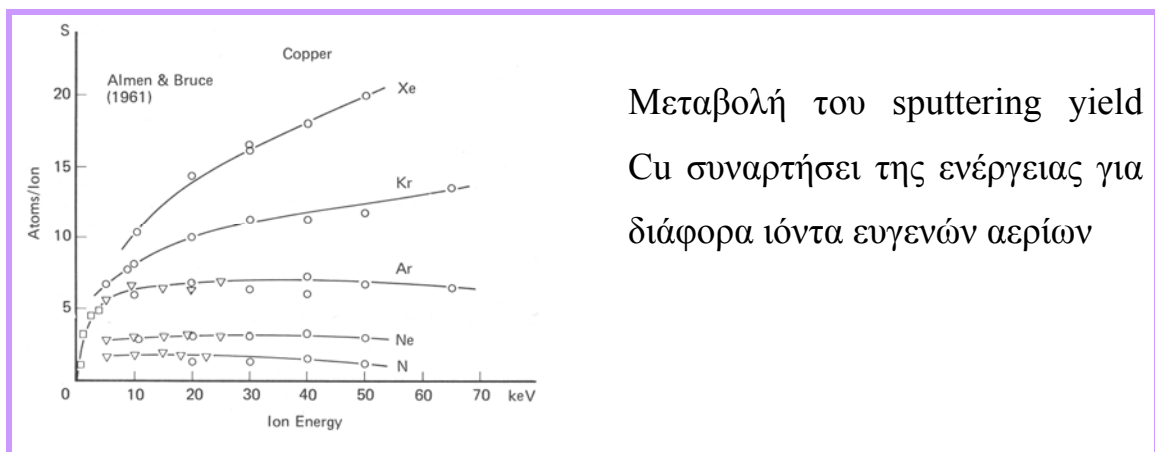
To sputtering yield καθορίζεται από

- τις μάζες του προσπίπτοντος ατόμου (m_i) & των ατόμων στο στόχο (m_t)
- την ενέργεια των ιόντων Ar^+
- την πυρηνική δύναμη αναχαίτισης $S_n(E)$ (που εξαρτάται από τα E , Z_i , Z_t , m_i και m_t).

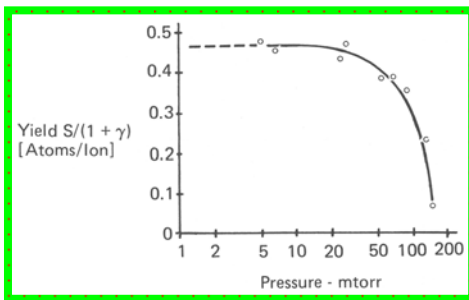
$$S(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i m_t)^2} \frac{E}{U_0}, \quad E < 1 \text{keV}$$

$$S = 3.56\alpha \frac{Z_i Z_t}{Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3}} \frac{m_i}{(m_i + m_t)} \frac{S(E)}{U_0}, \quad 1 \text{keV} < E < 100 \text{keV}$$

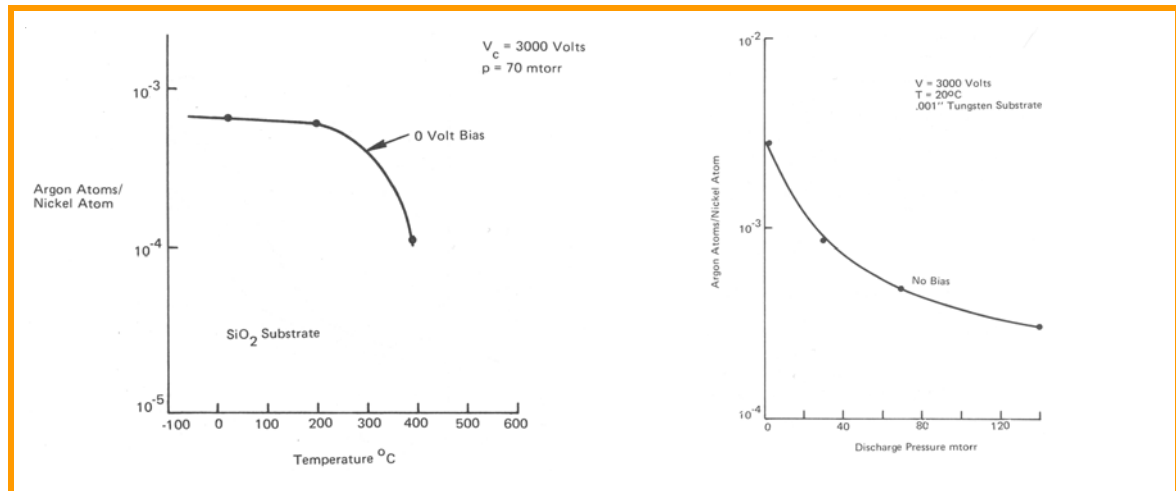
όπου U_0 είναι η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων του στόχου στην επιφάνεια και το α είναι μία μονότονα αυξανόμενη συνάρτηση του λόγου (m_t/m_i).



Μεταβολή του sputtering yield Cu συναρτήσει της ενέργειας για διάφορα ιόντα ευγενών αερίων



Μεταβολή του yield για sputtering Ni με Ar^+ , συναρτήσει της P_{Ar} . Όταν η $P > 100mTorr$ τα sputtered άτομα υφίστανται οπισθοσκέδαση λόγω σκεδάσεων στην αέριο φάση και εναποτίθενται και πάλι στο στόχο.



Συγκέντρωση του παγιδευμένου Ar σε υμένα Ni συναρτήσει : (α) της θερμοκρασίας υποστρώματος και (β) της πίεσης του Ar.

Πρόβλημα : Το διαφορετικό sputtering yield διαφορετικών ατόμων \Rightarrow ότι οι στόχοι - κράματα ή -κεραμικές ενώσεις (π.χ. Al_2O_3 , SiO_2) **υφίστανται στην επιφάνεια ελάττωση (depletion) του στοιχείου με το μεγαλύτερο yield.**

Ισορροπία αποκαθίσταται όταν η σύσταση της ροής των sputtered ατόμων είναι ίδια με αυτή του όγκου του στόχου.

Λύση : διορθώνεται κατάλληλα η στοιχειομετρία του στόχου ή με reactive sputtering.


Παράδειγμα: ο στόχος για την ανάπτυξη στοιχειομετρικού α-SiC έχει χημική σύσταση 66% Si και 34% C.

Σύγκριση παραμέτρων των μεθόδων PECVD και Sputtering


Παράμετρος	Sputtering	PECVD
πίεση (Torr)	10^{-2}	0.1-2
μέση ελεύθερη διαδρομή (cm)	>0.2	<0.01
εφαρμοζόμενο δυναμικό (V)	500-3000	<300
πυκνότητα ισχύος (W/cm^2)	1-5	<0.5
$T_{\text{υποστρώματος}}$ ($^{\circ}C$)	<100	250-350

Τροποποιήσεις της μεθόδου sputtering.

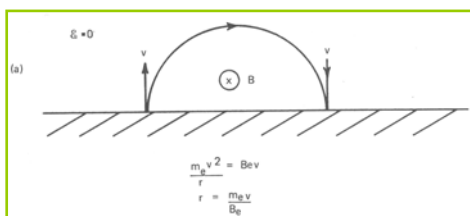
Magnetron sputtering <http://www.ajaint.com/>

Οι στόχοι magnetron χρησιμοποιούν κάθετα μεταξύ τους μαγνητικά (τυπική τιμή 100-200 Gauss) και ηλεκτρικά πεδία 

⇒ αυξάνεται το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων που κινούνται σε κυκλοειδείς τροχιές

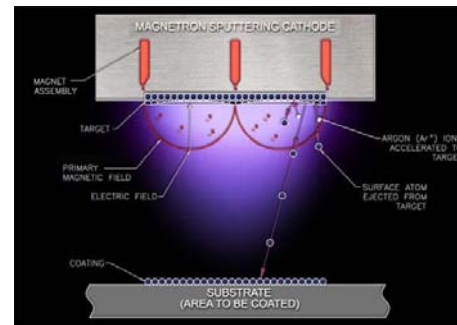
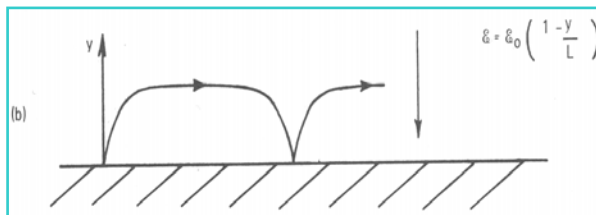
⇒ τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται κοντά στην επιφάνεια του στόχου κινούμενα μακριά από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα όπου υφίστανται επανασύνδεση και χάνονται από το πλάσμα.  αυξάνεται η ικανότητα ιονισμού, η πυκνότητα του ρεύματος ιόντων και η ταχύτητα εναπόθεσης.

⇒ <http://www.ajaint.com/>



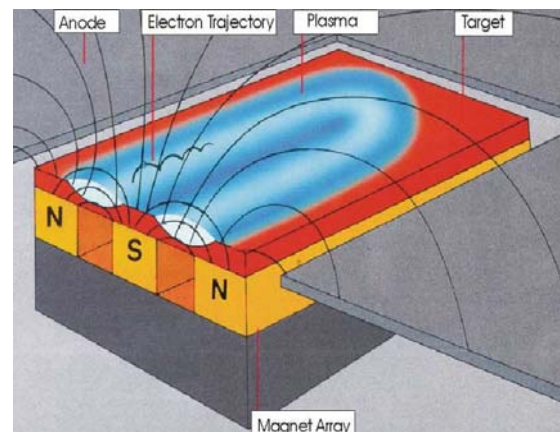
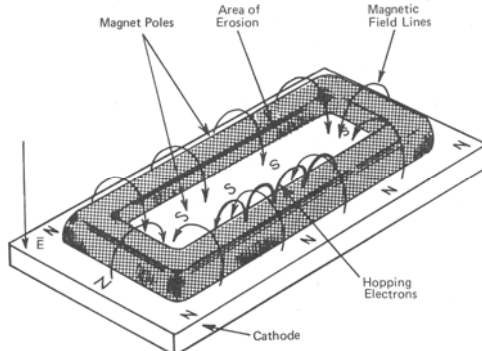
του στόχου.

Κίνηση ηλεκτρονίου με αρχική ταχύτητα v παρουσία μαγνητικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια εκτελούν ημικυκλικές τροχιές με ακτίνα $(m_e v / Be)$. Το μαγνητικό πεδίο \Rightarrow τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται κοντά στην επιφάνεια



Κίνηση ηλεκτρονίου παρουσία μαγνητικού πεδίου και του ηλεκτρικού πεδίου του sheath. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται εντός του sheath κινούνται σε κυκλοειδείς τροχιές, παγιδεύονται κοντά στον στόχο & προκαλούν περισσότερους ιονισμούς

Οι στόχοι magnetron κατασκευάζονται με διαφορετικές γεωμετρίες, ανάλογα με την εφαρμογή, π.χ. κυλινδρικοί, κυκλικοί, παραλληλόγραμμοι κλπ.



Reactive sputtering.

Συνδυασμός των **sputtered species** και **αντιδραστηρίου** στην αέριο φάση \mathcal{E} καλύτερο έλεγχο της στοιχειομετρίας του υμενίου μέσω **χημικών αντιδράσεων**.

Εφαρμογές: ανάπτυξη υμενίων οξειδίων ή νιτρίδιων από κεραμικούς ή μεταλλικούς στόχους.

Πρόβλημα 1: Οι κεραμικοί στόχοι , προκειμένου να είναι σε καλή **θερμική επαφή** με το ψυχόμενο υπόστρωμα, πρέπει να υποστούν επιμετάλλωση και συγκόλληση στον υποδοχέα τους .

Λύση 1 : Η χρήση μεταλλικών στόχων είναι προτιμητέα επειδή έχουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα ↪ ψύχονται πιο αποτελεσματικά.

Πρόβλημα 2: χαμηλή θερμική αγωγιμότητα του κεραμικού που περιορίζει την απαγωγή θερμότητας.

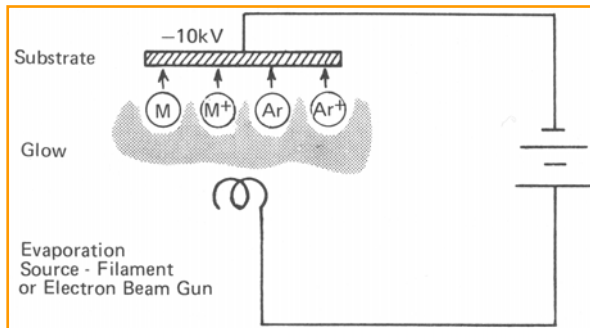
Παράδειγμα: οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια στόχων SiO_2 και Si , πάχους 1cm όταν γίνεται sputtering με $10\text{W}/\text{cm}^2$, είναι $720\text{ }^\circ\text{C}$ και $170\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα.

Παράδειγμα: υμένια που αναπτύσσονται από στόχο Al_2O_3 είναι **υπο-στοιχειομετρικά** σε οξυγόνο λόγω

- διαφορετικού sputtering yield ,
- διαφορετικής ενεργού διατομής σκέδασης στην αέριο φάση,
- μεταβολής των συντελεστών πρόσφυσης του O και του N με τη χημική σύσταση του αναπτυσσόμενου υμενίου.

Λύση: εισαγωγή οξυγόνου ή αζώτου στην αέριο φάση.

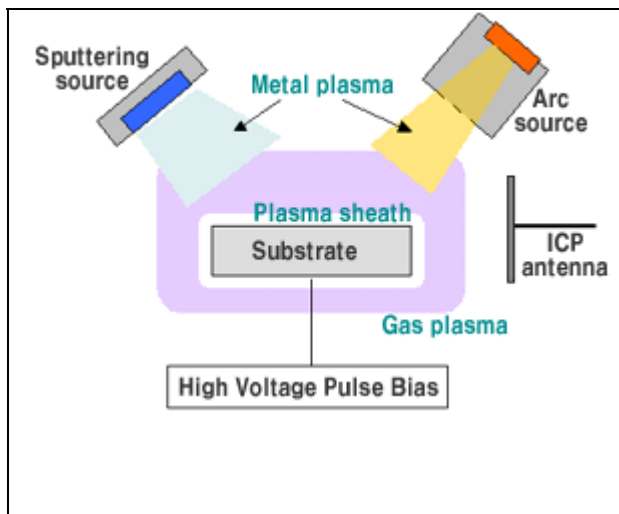
Ion plating : συνδυασμός της εξάχνωσης και του sputtering.



Η εξάχνωση γίνεται σε περιβάλλον πλάσματος ⇒ ποσοστό του στοιχείου που εξαχνώνεται υφίσταται ιονισμό.

Η υψηλή διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα προκαλεί

ταυτόχρονα sputtering και εμφύτευση των ιόντων στο υπόστρωμα ⇒ βελτίωση της πρόσφυσης του αναπτυσσόμενου υμενίου (διάχυτη διεπιφάνεια).



Χαρακτηριστικά της ion plating

- μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης (ενδεικτική τιμή 25μm/min)
- υψηλή αντοχή των υμενίων
- καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα

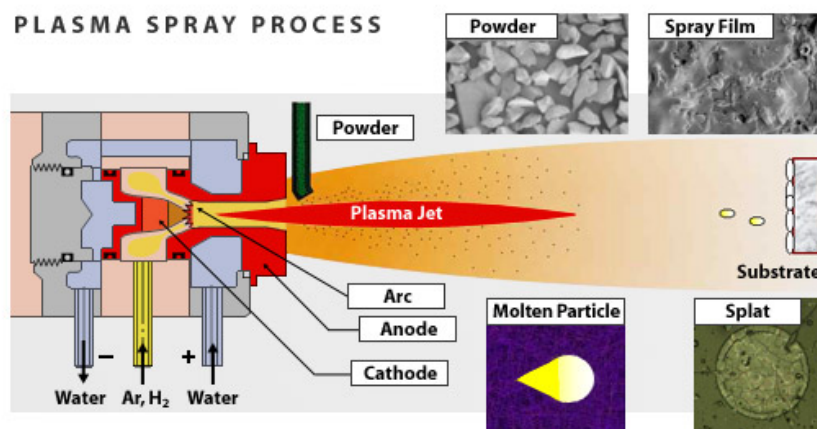
Εφαρμογές στη μηχανολογία π.χ. επικαλύψεις πτερυγίων κινητήρων.

Plasma spray.

Φθινή σχετικά μέθοδος \Rightarrow την επικάλυψη επιφανειών με υμένα που προστατεύουν από **μηχανική φθορά** και αυξάνουν την **αντοχή σε διαβρωτικά μέσα**.

Η ανάπτυξη γίνεται υπό $P \leq 1 \text{ atm}$ και δεν προϋποθέτει δαπανηρή ή χρονοβόρα προετοιμασία του υποστρώματος.

Στηρίζεται στο **plasma gun** που αποτελείται από μία άνοδο, που λειτουργεί σαν ακροφύσιο, και μία κάθοδο που αποτελείται από W.



- Τα ηλεκτρόνια από την κάθοδο αρχίζουν και διατηρούν ηλεκτρικό τόξο ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο.
- Στη “φλόγα” του πλάσματος διοχετεύεται η σκόνη σε φέρον αέριο συνήθως Ar.
- Η σκόνη επιταχύνεται, τήκεται και μεταφέρεται με υψηλή ταχύτητα στο υπόστρωμα όπου στερεοποιείται ταχύτατα.
- Τυπική θερμοκρασία υποστρώματος 150°C.



Το plasma spray χρησιμοποιείται για την επικάλυψη μεγάλων επιφανειών.