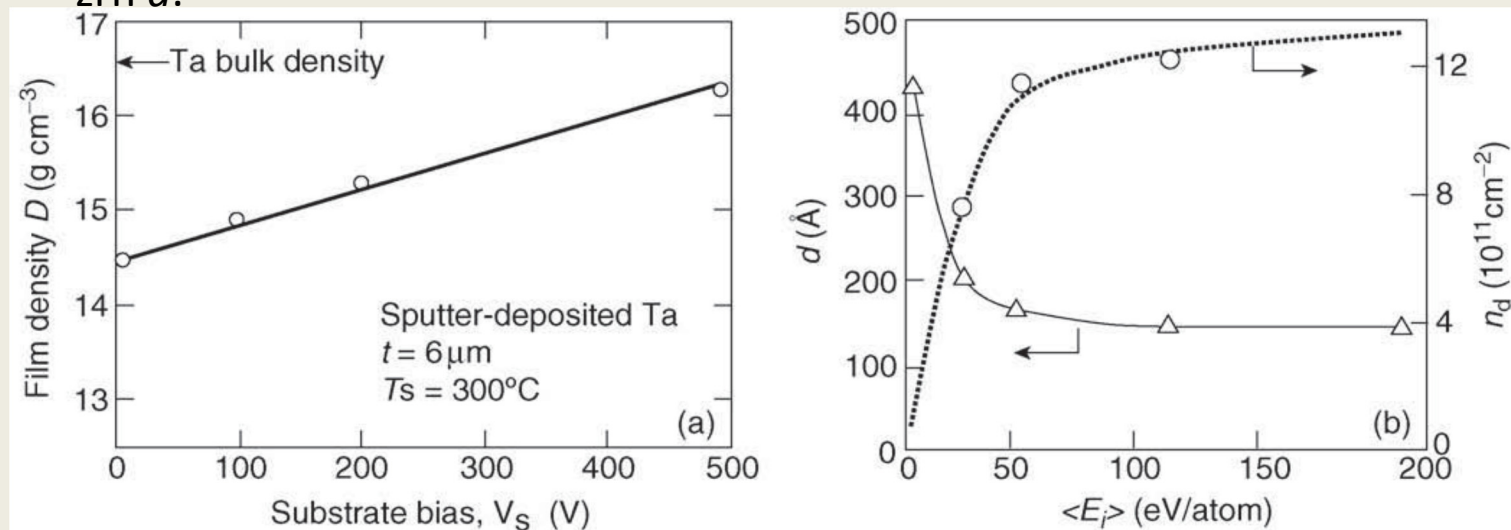


Iradiace tenké vrstvy ionty

- Ve většině technologických aplikací dochází k depozici tenké vrstvy za nízké teploty -> jsme v zóně I nebo T -> vrstvá má sloupcovou strukturu, je porézní a hrubá.
- Ukazuje se, že bombardování tenké vrstvy během depozice energetickými ionty vede k přechodu vrstvy do zóny II.
- Tedy bez radikálního zvýšení teploty lze dosáhnout: větší hustoty vrstvy, zvýšení textury, změny krystalografické struktury nebo hrubost povrchu.
- Energie iontů: vysoko-energetické $E_i > 100$ eV a nízko-energetické $E_i < 20$ eV.
- Zdroj iontů: iontové dělo, plazma
- 1. vysoko-energetické ionty s nízkým iontovým tokem na podložku

Iradiace tenké vrstvy ionty

- Na příkladu depozice Ta vrstvy při 300 °C a bombardování ionty Ar o různé energii vidíme zvyšování hustoty, zmenšování velikosti zrna a zvyšování hustoty dislokací.
- Tedy bombardování vysoko-energetickými ionty má i svá negativa:
 - Roste kompresní napětí díky implantaci iontů Ar
 - Roste počet dislokací n_d vedoucí k rozbíjení zrn, re-nukleaci a tedy zmenšení zrn d .



Iradiace tenké vrstvy ionty

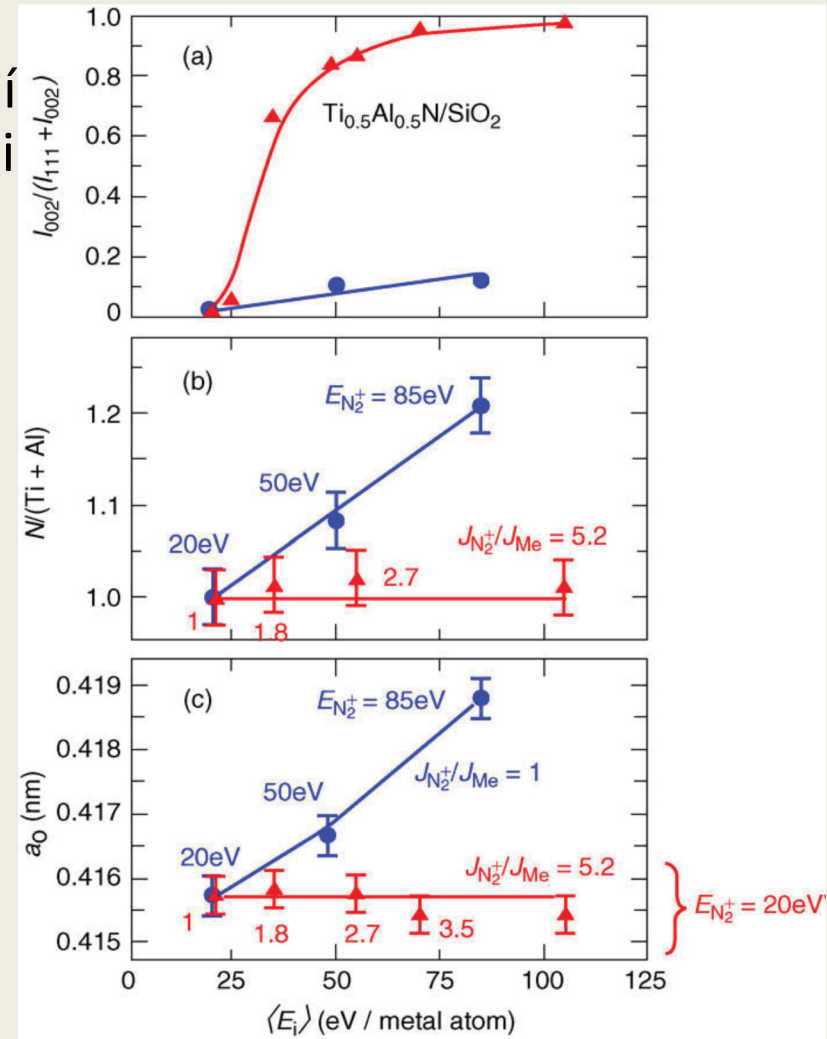
- Např. pro změnu textury u TiN vrstvy je potřeba energie iontů více jak 800 eV, ale pak vnitřní napětí a inkorporace iontů do materiálu je už nepříjemná.
- Tedy bombardování tenké vrstvy vysoko-energetickými ionty a malým iontovým tokem není praktické a moc se nepoužívá.
- Získáme kvalitní vrstvu ale s mnoha defekty, vnitřním napětím a s inkorporovanými nečistotami.
- 2. nízko-energetické ionty s vysokým iontovým tokem na podložku
- Typicky se to uplatňuje u **magnetronového naprašování** -> plazma.
- **Vyvážený** (balanced) versus **nevyvážený** (unbalanced) magnetron.
- Vyvážený: plazma omezeno v blízkosti terče -> na podložku se dostane velmi málo iontů -> musím použít velké předpětí podložky, abych získal aspoň malý tok iontů na podložku.

Iradiace tenké vrstvy ionty

- Nevývážený: plazma není tak silně vázáno k terči a mag. siločáry míří od terče -> plazma (ionty) se dostanou k podložce -> stačí malé předpětí na substrát do -40 V a získám velký tok iontů (až $J_i/J_{Me} > 50$).
- U moderních magnetronů lze nevyváženost nastavovat -> lze řídit J_i/J_{Me} .
- Př. $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ s bcc mřížkou deponované reaktivně nevyváženým magnetronem v N_2 atmosféře.
- Míru toku iontů N_2 a N na podložku řídím pomocí proměnné nevyváženosti magnetronu. energii iontů měním pomocí napětí přiloženého na kovový substrát.
- Je potřeba použít předpětí aspoň -20 V -> hraniční energie pro aktivaci mobility atomů v mřížce.

Iradiace tenké vrstvy ionty

- Modré křivky odpovídají růstu střední energie iontu na deponovanou částici $\langle E_i \rangle$ zvyšováním E_i .
- Červené křivky odpovídají růstu $\langle E_i \rangle$ zvyšováním toku iontů J_i/J_{Me} .
- Studujeme míru textury vrstvy, množství inkorporovaného dusíku a mřížkovou konstantu.
- V případě vysokého J_i/J_{Me} nevyvoláváme napětí ve vrstvě, stechiometrie se nemění, vrstva je hustší s menší hrubostí. Měníme texturu.



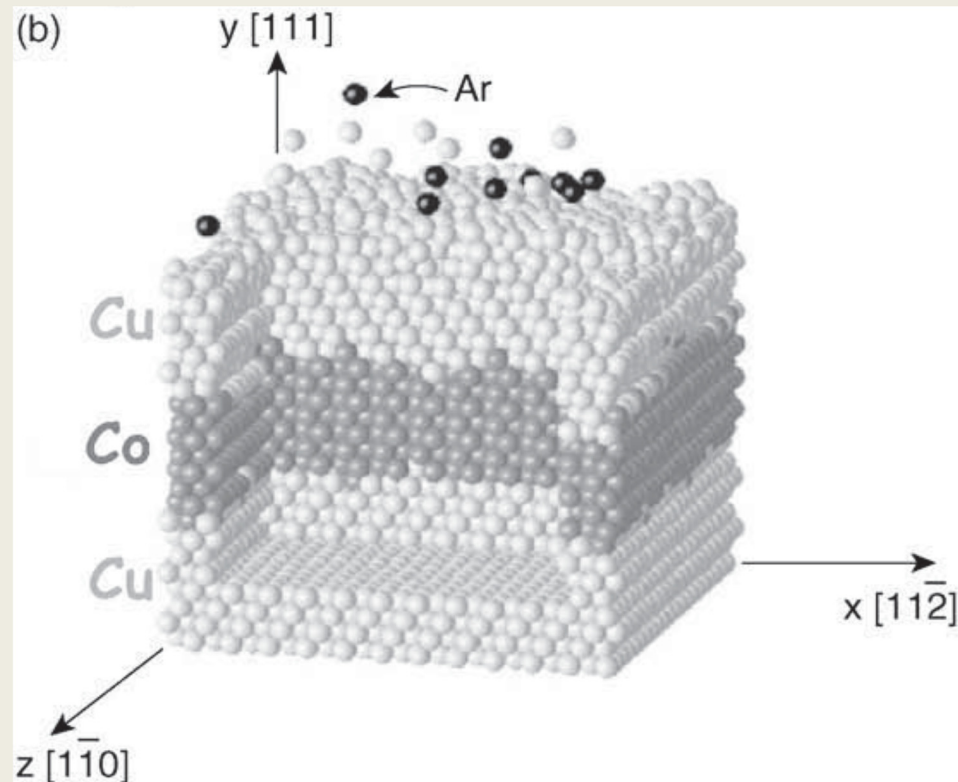
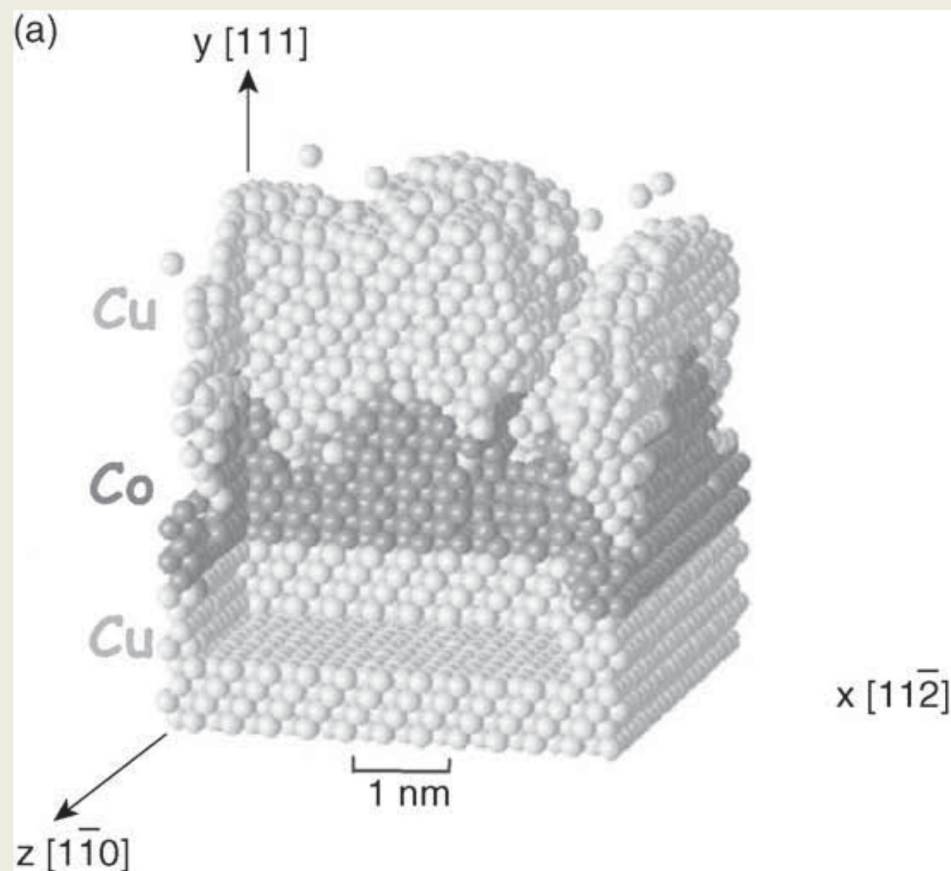
Iradiace tenké vrstvy ionty

- Tedy střední energie iontu na deponovanou částici $\langle E_i \rangle$ nemůže jednoznačně charakterizovat technologický proces!!!
- Stejně $\langle E_i \rangle$ mi vytváří absolutně odlišné vrstvy.
- Obsahuje v sobě jak energii iontů E_i a normovaný tok iontů J_i/J_{Me} .
- Numerické modelování navíc ukazuje, že bombardování substrátu ionty během depozice tenké vrstvy vede k vytváření hladkých povrchů a rozhraní.
- Má to významný aplikační potenciál:
 - Multi-vrstevnaté kovové vrstvy pro X-ray zrcadlo (nutné pro nano-litografii v polovodičovém průmyslu)
 - Čtecí hlavičky v HDD (multi-vrstvy vodiče a feromagnetika, kdy změna externího magnetického pole, díky elektron-spinové závislosti vodivosti, vyvolá změnu odporu vodiče) na bázi giga-magneto-rezistence (GMR)

Iradiace tenké vrstvy ionty

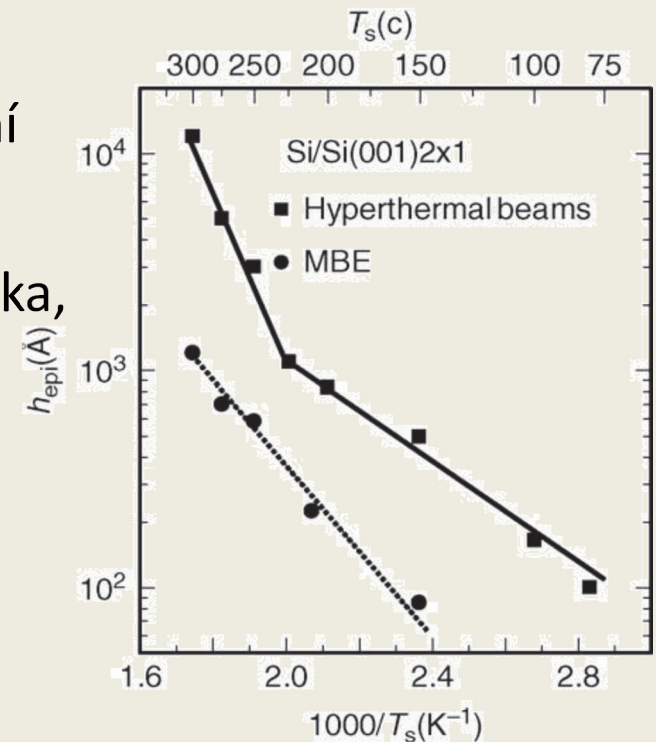
- Jako GMR multi-vrstva se používá Cu/Co/Cu/Co.
- Fyzikální požadavky:
 - rozhraní musí být co nejostřejší a nejhladší
 - mísení Cu a Co je nežádoucí
 - hrubost Co musí být mnohem menší jak tloušťka Cu ($< 10\text{-}20 \text{ \AA}$)
- Příprava vrstev pomocí napařování.
- Současně bombarduji ionty Ar^+ s energií $E_i = 6 \text{ eV}$ a $J_i/J_{\text{me}} = 5$.
- Pozn.: uvedené energie odpovídají energiím iontů bombardujících podložku při magnetronovém napařování – při tlaku $0,1 \text{ Pa}$ a vzdálenosti terč-podložka několik centimetrů.
- Pokud nepoužiji ionty, tak povrchová difúze Co je malá, povrch je hrubý a další Cu vrstva zvýrazňuje hrubost.

Irradiace tenké vrstvy ionty



Iradiace tenké vrstvy ionty

- Jiným příkladem vlivu iontového bombardu je homoepitaxní růst Si/Si(001) z hypertermálních Si svazků.
- Epitaxní tloušťka vrstvy se výrazně zvýší pokud atomy Si urychlíme na 11 eV ve směru k podložce.
- Vidíme, že dosáhneme o řád vyšší epitaxní tloušťky v porovnání s MBE.
- Pozn.: h_{epi} je maximální dosažitelná tloušťka, kdy je vrstva epitaxní. Pro větší h_{epi} bude vrstva nevratně amorfni a hrubá.



Iradiace tenké vrstvy ionty

- Tedy porozumění vývoje mikrostruktury povrchu materiálu na atomární úrovni je krucální pro přímé ovlivňování vlastností připravovaných materiálů.
- Vedle základního výzkumu, jsou tahounem vývoje na tomto poli hlavně technologické požadavky moderního průmyslu spočívající ve využívání nanostrukturovaných materiálů.
- V budoucnu bude možné přímo navrhovat vlastnosti připravené tenké vrstvy čistě na bázi vlastností materiálu na atomární úrovni.

Metody přípravy tenkých vrstev

Technologie tenkých vrstev

- Významný rozvoj v druhé pol. 20. století -> rozvoj mikroelektroniky.
- Integrované obvody jsou vytvářeny pomocí různých tenkých vrstev.
- Rozvoj mikroelektroniky <-> rozvoj depozičních technik a jejich diagnostiky -> inovace výrobců depozičních aparatur.
- Jak již bylo řečeno, souvisí to s rozvojem poznání fyziky povrchů a rozhraní.
- Příklad: výroba polovodičových součástek
 - první na podložce roste z plynné fáze homoepitaxí nebo heteroepitaxí monokrystalická vrstva Si;

Technologie tenkých vrstev

- pak vytváříme elektrickou strukturu: izolátory (oxidy, nitridy) pomocí CVD nebo PECVD případně PVD a vodiče (propoje) typicky pomocí vakuového napařování nebo odprašování.
- Tyto procesy se opakují a vytváříme multi-vrstevnatou strukturu.
- Pokud chceme jednotlivé vrstvy oddělit, použijeme spin-coating pro depozici polymerní dokonale rovné vrstvy.
- Pomocí spin-coatingu se deponuje také fotorezist.
- Pokud je třeba vytvořit např. příměsový polovodič, použijeme iontovou implanataci.
- Vlastnosti připravených materiálů jsou závislé na použité metodě přípravy tenké vrstvy.

Technologie tenkých vrstev

- Hlavní dělení
 - Čistě fyzikální metody (např. vypařování)
 - Čistě chemické metody (chemické reakce v plynné nebo kapalně fázi)
 - Kombinace fyz. a chem. metod (např. využití plazmatu)
- Metody lze shrnout do tabulky.
- Pozn.: ne všechny metody vytvářejí tenké vrstvy, ale mohou jen povrch/rozhraní modifikovat (např. plazmová oxidace nebo nitridace).

EVAPORATIVE METHODS

• *Vacuum Evaporation*

Conventional vacuum evaporation

Electron-beam evaporation

Molecular-beam epitaxy (MBE)

Reactive evaporation

GLOW-DISCHARGE PROCESSES

• *Sputtering*

Diode sputtering

Reactive sputtering

Bias sputtering (ion plating)

Magnetron sputtering

Ion beam deposition

Ion beam sputter deposition

Reactive ion plating

Cluster beam deposition (CBD)

• *Plasma Processes*

Plasma-enhanced CVD

Plasma oxidation

Plasma anodization

Plasma polymerization

Plasma nitridation

Plasma reduction

Microwave ECR plasma CVD

Cathodic arc deposition

GAS-PHASE CHEMICAL PROCESSES

• *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

CVD epitaxy

Atmospheric-pressure CVD (APCVD)

Low-pressure CVD (LPCVD)

Metalorganic CVD (MOCVD)

Photo-enhanced CVD (PHCVD)

Laser-induced CVD (PCVD)

Electron-enhanced CVD

• *Thermal Forming Processes*

Thermal oxidation

Thermal nitridation

Thermal polymerization

Ion implantation

LIQUID-PHASE CHEMICAL TECHNIQUES

• *Electro Processes*

Electroplating

Electroless plating

Electrolytic anodization

Chemical reduction plating

Chemical displacement plating

Electrophoretic deposition

• *Mechanical Techniques*

Spray pyrolysis

Spray-on techniques

Spin-on techniques

Liquid phase epitaxy

Napařování

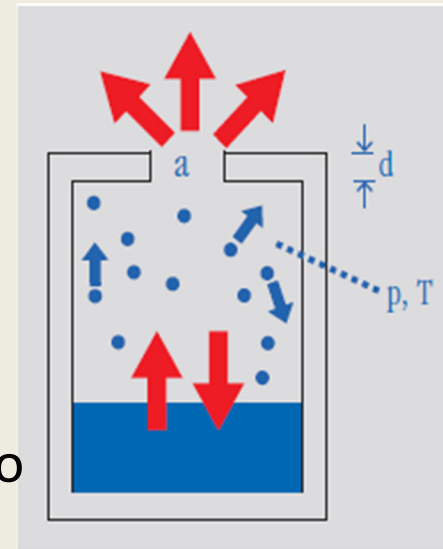
- Nejstarší technika pro depozice tenkých vrstev.
- Stále používaná jak v průmyslu tak v laboratořích.
- Použití: depozice kovů nebo kovových slitin.
- Princip:
 - Páry vytvořím zahřátím na bod varu nebo sublimace výchozího materiálu
 - Páry transportuji ze zdroje k podložce
 - Páry kondenzují na podložce do vrstvy pevné látky
- Požadavky: kvalitní vakuum, fyzikální znalosti materiálů, kinetická teorie plynů, termodynamika, teorie kondenzace atp.
- Široká škála napařovaných materiálů vyžaduje různé metody ohřevu terče:

Napařování

- Elektrickým proudem žhavené odporové vlákno vyrobené ze zdrojového materiálu.
- Ohřev elektronovým svazkem, tzv. E-beam.
- Tavicí kelímky žhavené: RF indukčním ohřevem, IČ zářením, tepelným vedením.
- Ohřev terče pomocí laseru nebo obloukového výboje.
- Musím řešit problém s výběrem materiálu tavicího kelímku, aby nedocházelo k interakci taveného materiálu.
- Evaporace má většinou charakter bodového zdroje -> musím pohybovat s podložkou.
- Speciálním případem vakuového napařování je tzv. Molecular Beam Epitaxy (MBE).

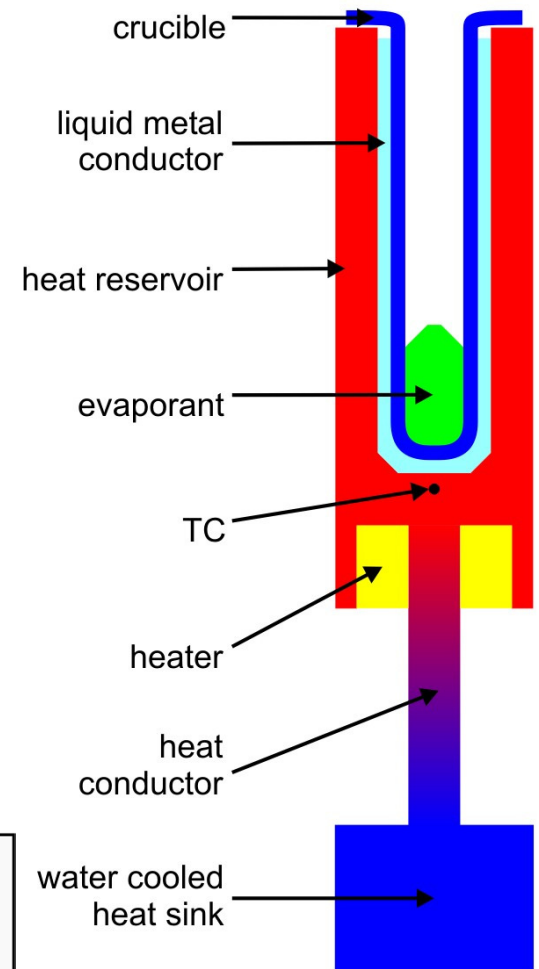
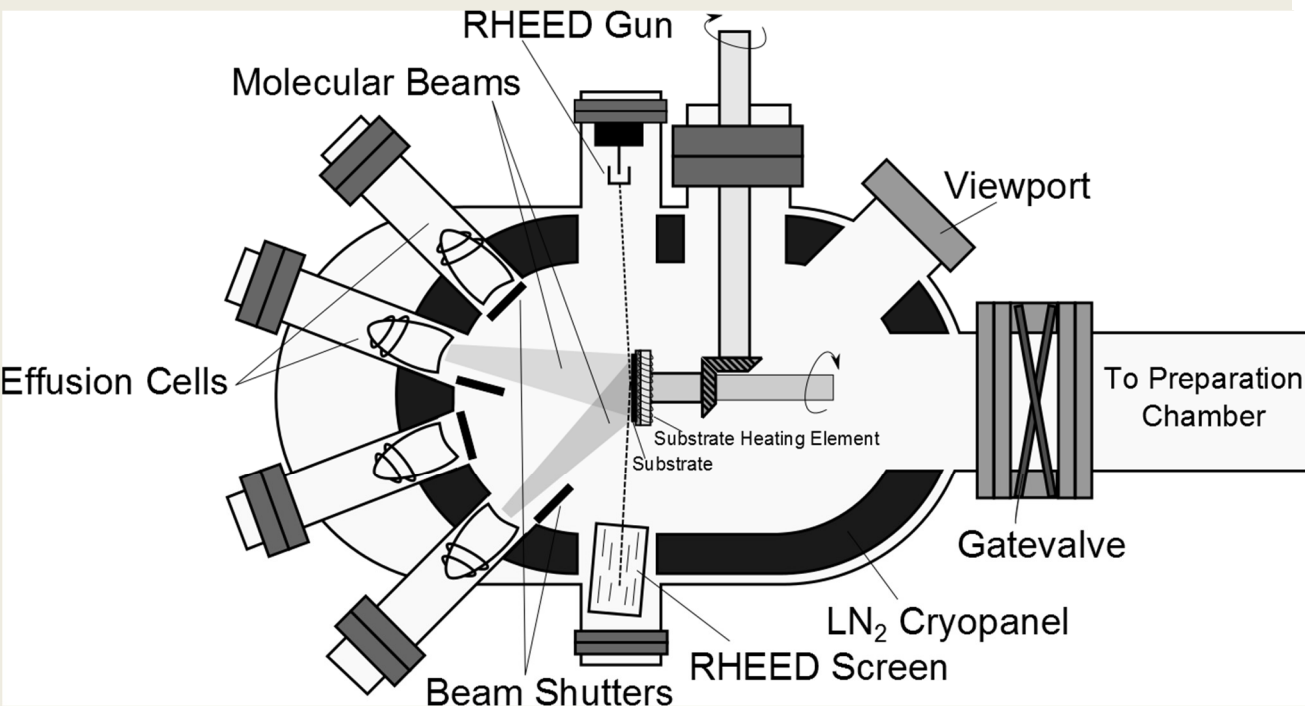
MBE

- Umožňuje vytvářet epitaxní monokrystalické tenké vrstvy.
- Sofistikovaná metoda přesného vypařování za extrémně vysokého vakua (10^{-11} Torr).
- Používají se monokrystalické substráty – typicky křemík.
- Zdrojem par je **Knudsenova efuzní cela** – hluboký uzavřený tavící kelímek s otvorem menším jak střední volná dráha částic. Tedy projdou částice, které nepodstoupily srážku.
- Svazek vypařených částic je velmi úzký.
- Lze docílit velmi malého toku vypařených částic.
- Podložka musí být udržována na takové teplotě, aby to odpovídalo požadovaným chem. reakcím, epitaxním podmínkám a nežádoucímu vypařování připravené tenké vrstvy.



MBE

- Musím držet velmi stabilní teplotu s přesností 0,01 K.
- Rychlá regulace teploty a rychlé závěrky cel.



MBE

- Musím zajistit precizní pohyb substrátu, protože molekulární svazky z Knudsenovy cely jsou silně kolimované.
- Mohu připravit uniformní vrstvy s definovanou kompozicí nebo dopanty, s dokonalou krystalografickou strukturou, s dokonalým navázáním krystalických mřížek, atp.
- Používá se na přípravu polovodičů pro MW aplikace (GaAs), lasery, monolitické integrované optické obvody.
- Epitaxní růst nastává za nižší teploty než za běžného napařování. Např. pro křemík za teploty 400 °C – 800°C.
- Nízká depoziční rychlosti a velmi drahé technologie, ale poskytující unikátní, precizní a flexibilní metodu přípravy velmi kvalitních tenkých vrstev.

MBE

