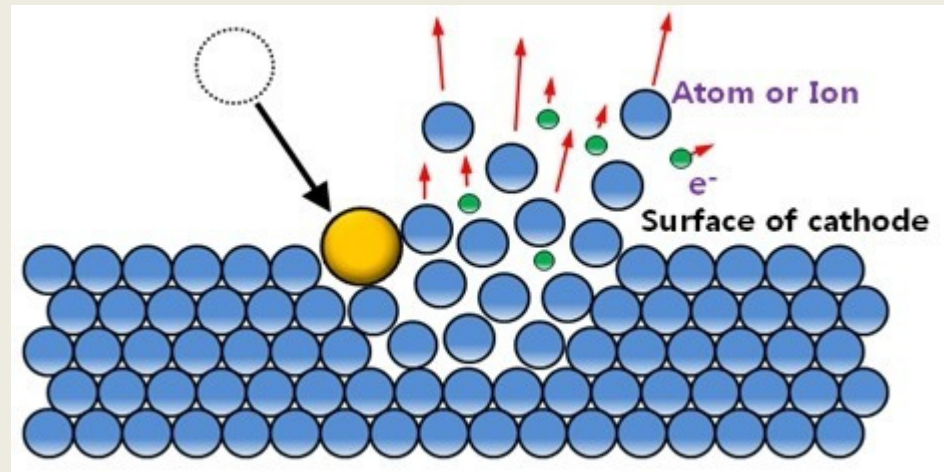


Plazmové metody

- Existuje mnoho druhů výbojů v plynech.
- Ionizovaný plyn = elektrony + ionty + neutrály
- Depozice tenkých vrstev za pomoci plazmatu je jednou z nejpoužívanějších metod.
- Pomocí plazmatu lze také leptat -> polovodičový průmysl.
- Plazma lze použít k aktivaci, optimalizaci a zrychlení chemických reakcí.
- Plazma lze použít k aktivaci, čištění nebo úpravě povrchů.
- Plazma může zabíjet mikroorganismy.

Plazmové metody - odprašování

- Odprašování (sputtering) je nejzákladnější a nejznámější plazmatická metoda nanášení tenkých vrstev.
- Urychlený iont dopadá na katodu, kde předá svůj moment hybnosti atomům materiálu katody -> pokud je energie dostatečná, opouštějí katodu.
- Katoda je osazena **terčem** z materiálu, který chceme nanášet.
- Podle použité konfigurace elektrod a výboje rozlišujeme několik metod naprašování.
- Odprašování je svým způsobem leptací proces.



Plazmové metody - odprašování

- **Diodové naprašování** – katoda je planární deska z materiálu, který chci deponovat.
- Vakuová komora je uzemněná a tvoří referenční kladnou elektrodu výboje.
- Používám *dc* nebo *rf* napětí o velikosti > 1000 V.
- Jako pracovní plyn používáme netečný plyn, typicky argon.
- Substrát je uložen ve vakuové komoře pod katodou a odprášený materiál katody sem přichází pomocí difúze.
- Typicky se používá pro depozice kovů nebo kovových slitin.

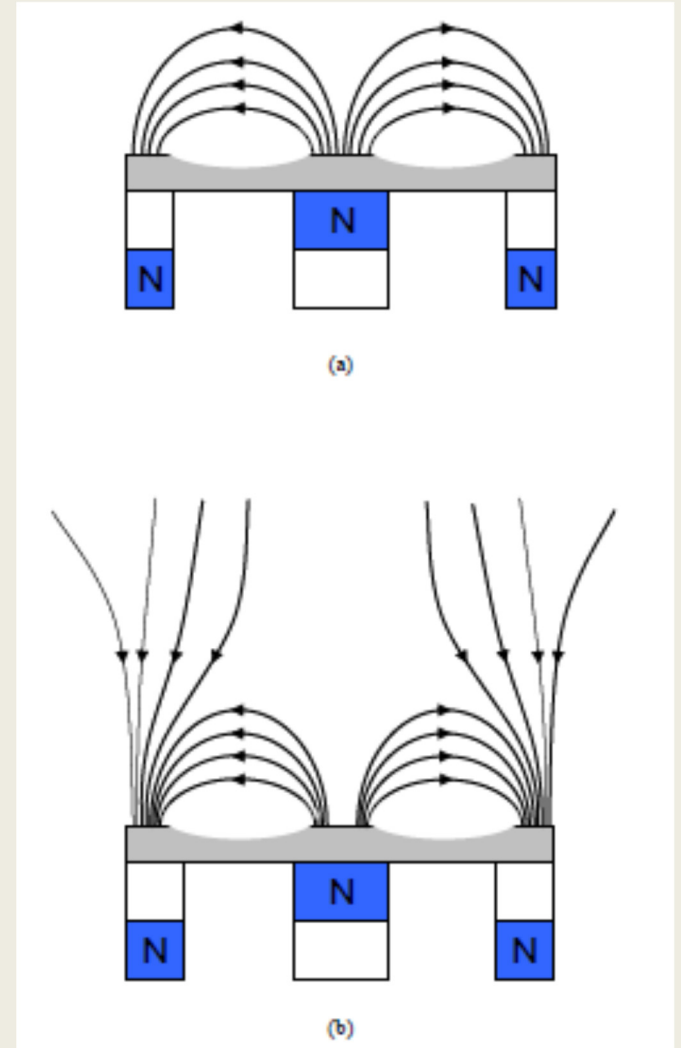
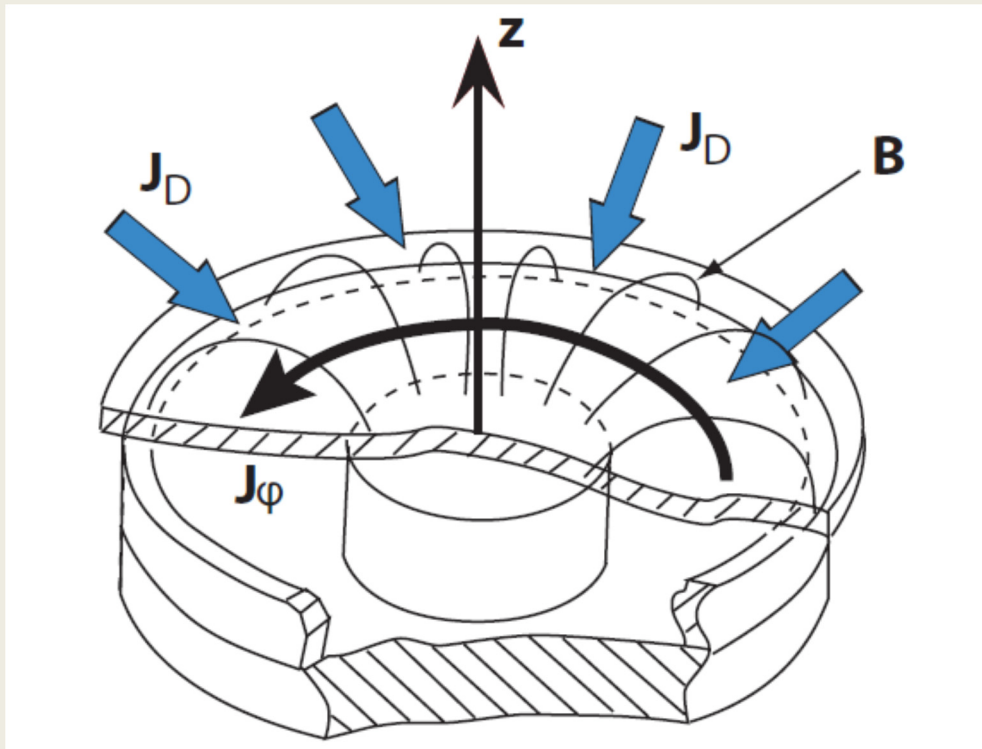
Plazmové metody - odprašování

- **Reaktivní naprašování** – vedle netečného plynu použijí i tzv. reaktivní plyn (kyslík, dusík).
- Umožňuje mi deponovat libovolné sloučeniny, i dielektrika.
- Sloučenina se vytváří jak na katodě, tak i na podložce.
- Pokud použijí *rf* napětí, lze mít katodu vyrobenou přímo z dielektrické sloučeniny (např. ZnO, TiO₂, atp.)
- Podložka je často připojována k zápornému předpětí -> pak dochází k bombardování substrátu ionty definované energie.
- Ionty mohou:
 - Čistit substrát
 - Zpětně odprašovat slabě vázané částice
 - Implantovat se do podložky
 - Deponovat se na zakřivené povrchy a do dutin
 - Modifikovat vlastnosti vrstvy

Plazmové metody - odprašování

- Ionty mohou vznikat:
 - Přímo z odprášeného materiálu terče
 - Z pracovního plynu (netečný i reaktivní)
 - Z par odpařovaného materiálu
- Existují i „bez elektrodové“ plazmatické systémy, které mohou produkovat ionty.
- Induktivně nebo kapacitně vázané RF nebo MW výboje.
- Technologicky nejpoužívanějším naprašovacím zdrojem je tzv. **magnetronové naprašování**.
- Efekt zkříženého elektrického a magnetického pole -> elektrony jsou zachyceny u terče a podstupují **$E \times B$** drift.
- Dostatečná ionizace i pro relativně malé napětí na katodě.

Plazmové metody - odprašování



Plazmové metody

- K odprašování může být použito i iontového děla.
- Určeno na speciální aplikace, kdy potřebuji extrémně čisté vrstvy -> vadí i nepatrná implantace netečných iontů.
- Plazma obecně urychluje chemické procesy na povrchu díky přítomnosti excitovaných, metastabilních nebo ionizovaných částic.
- Využívá se to v oxidaci, nitridaci nebo nauhličování různých kovových povrchů.
- Upravovaný kovový povrch tvoří katodu doutnavého výboje. Pracovní plyn je: kyslík, dusík, metan.
- Vytvářené vrstvy jsou velmi tlusté: 0,1 až 1 mm.

Plazmové metody

- **Anodizace** umožňuje vytvářet tenké oxidové vrstvy kovů tloušťky (100 nm), velmi husté a bez defektů.
- Stejnosměrný výboj hoří v kyslíkovém plynu.
- Substrát je oddělený od katody, aby nedocházelo k depozici naprašováním.
- Na substrát je přivedeno kladné napětí -> záporné kyslíkové ionty a elektrony jsou urychleny na podložku a dochází k účinné oxidaci kovového povrchu.
- Takto vytvořené amorfní oxidy slouží jako materiál pro vytváření báze tranzistorů v mikroelektronice.

Plazmové metody

- **PECVD (plazma asistovaná chemická depozice z plynné fáze)** – chemická sloučenina ve formě plynu nebo kapaliny je dopravena do doutnavého výboje.
- Plazma rozloží chem. sloučeninu a na povrchu vzniká tenká vrstva.
- Lze tak vytvářet anorganické materiály nebo i polymerní sloučeniny.
- Správné nastavení plazmového procesu umožňuje deponovat za nižší teploty podložky (srovnej CVD).
- Velmi rozšířená metoda, např. se používá při výrobě solárních panelů.

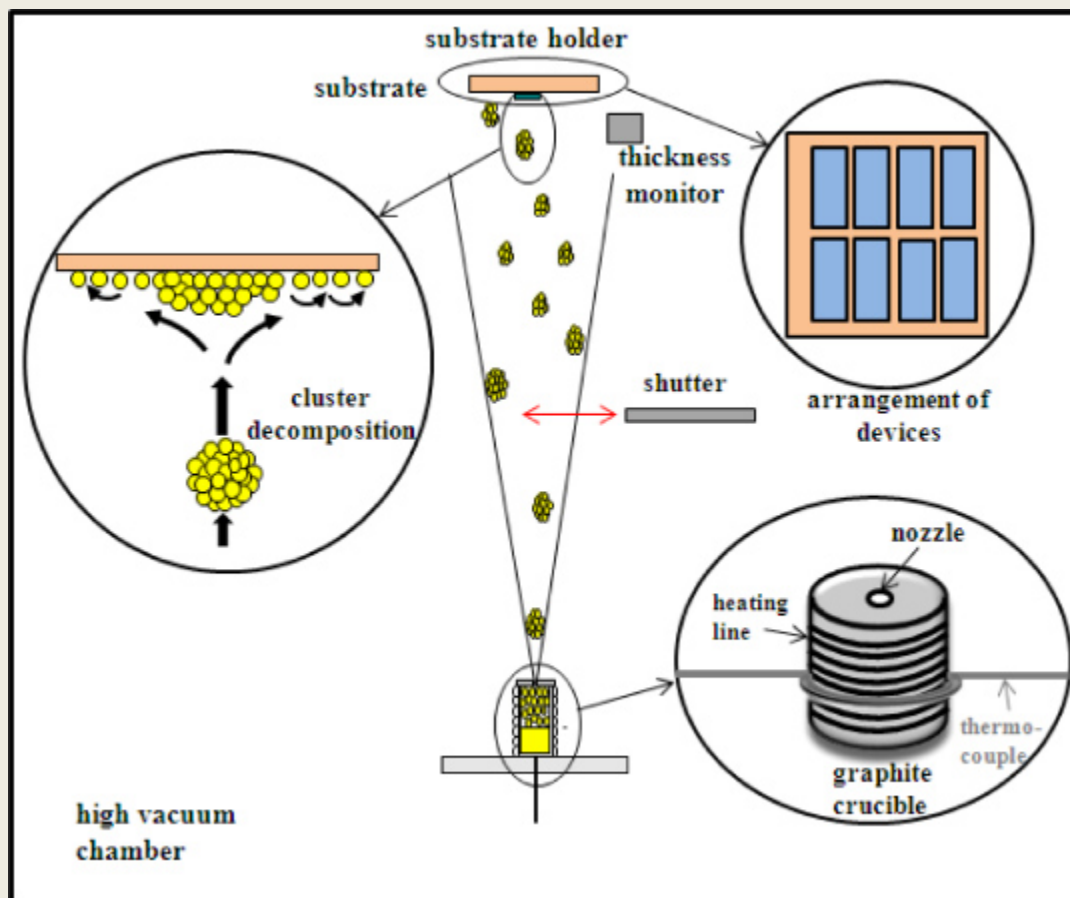
Plazmové metody

- ECR – elektronová cyklotronová rezonance
- Cyklotronová frekvence elektronu kolem siločáry magnetického pole musí být v rezonanci s vloženým střídavým elektrickým polem – $f_c = f_e$ – pak je rotujícím elektronům neustále dodávána kinetická energie.
- Pro MW s $f_e = 2,45$ GHz musí být mag. pole $B = 875$ G.
- Slouží jako velmi efektivní zdroje iontů.
- Velmi husté plazma i za nízkého tlaku -> používá se např. v PECVD nebo pro ion plating.
- Vylepšením je **ECWR** plazma – stačí jen RF napětí.
- Díky mag. poli v plazmatu (dochází k narušení izotropie plazmatu) dochází k šíření polarizované elmag. vlny, která interaguje s elektrony a předá jim energii - rezonance.

Plazmové metody

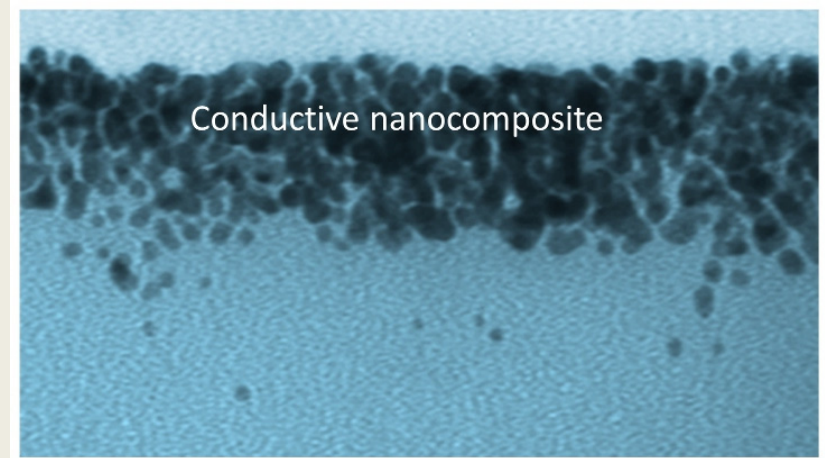
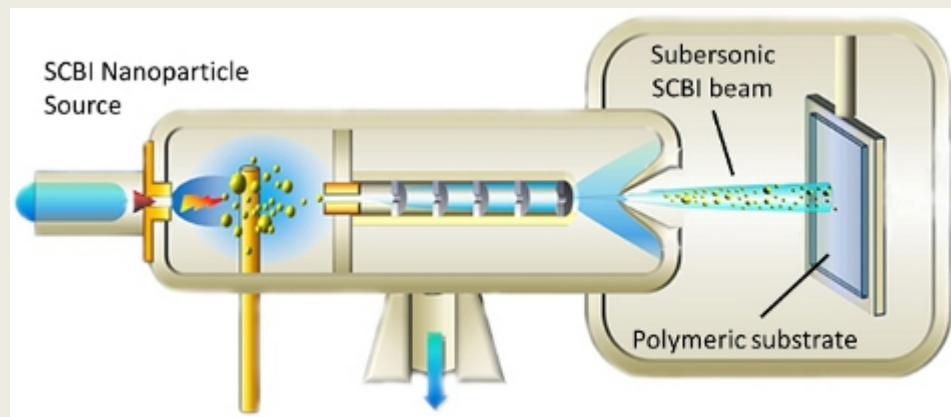
- **Depozice pomocí svazku clusterů (CBD).** Je to moderní rozvíjející se technologie pro nanášení čistých materiálů, které jsou nanostrukturované.
- Umožňuje kontrolovaný růst tenké vrstvy.
- Také patří mezi iontově-asistované metody.
- Materiál je zahříván v malém grafitovém kelímku opatřeném tryskou. Celé je to vloženo v UHV komoře.
- Tenze par vypařeného materiálu >> jak tlak v komoře.
- Tedy expandující páry z trysky jsou ve vakuu okamžitě zchlazeny.
- Dochází k formaci clusterů ve vakuu, ty pak dopadají na podložku.
- Pomocí elektronového děla mohou clustery třeba ionizovat -> urychlit na substrát -> mohou kontrolovat jejich energii.
- Vrstva vykazuje velkou čistotu s kontrolovanou velikostí nanočástic.

Plazmové metody



Plazmové metody

- Pomocí CBD mohu clustery kovu implantovat do polymeru.
- Dostanu pak třeba kovovou elektrodu v polymerní fólii tlusté mikrony.



Chemické metody – plynná fáze

- Vrstva je vytvářena čistě chemickými reakcemi.
- Nejznámější je **Chemical Vapor Deposition (CVD)** – chemická depozice z plynné fáze.
- Chemické prekurzory jsou ve formě plynů -> dochází k chemické reakci u substrátu -> tvoří se tenká pevná vrstva.
- Velmi univerzální metoda, stačí zvolit jen vhodné chemické prekurzory, kterých existuje ohromné množství.
- Použití pro kovy i dielektrika; mohu vytvářet skoro libovolné sloučeniny.
- Pomocí chemických reakcí kontroluji jak složení, tak i fyzikální strukturu vytvořené pevné látky.
- Co sem patří: pyrolýza, oxidace, redukce, hydrolýza, nitridace, carbidizace, syntézní reakce, chem. transport.

Chemické metody – plynná fáze

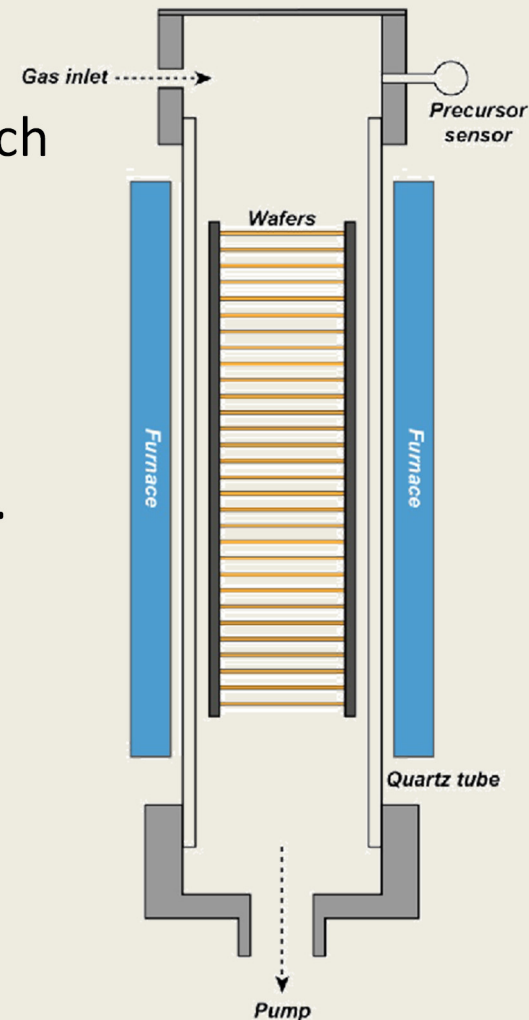
- Často musím vytvořit celý řetězec navazujících reakcí, abych dostal požadovaný produkt.
- Vnější parametry: teplota, tlak, koncentrace prekurzorů, velikost toku plynů, geometrie reaktoru.
- Vybírám si heterogenní chem. reakce – s větší pravděpodobností nastanou na povrchu, než v plynné fázi.
- Homogenní chem. reakce jsou nežádoucí -> tvoří se prášek, vrstva je nehomogenní a nerovnoměrná.
- Proveditelnost heterogenních reakcí musím první ověřit výpočtem z termodynamických dat.

Chemické metody – plynná fáze

- Rychlost chem. reakcí kontroluji teplotou, orientací podložky atp.
- Pokud existuje prekurzor jen v pevné nebo kapalně fázi, pak je musím vypařit, aniž by došlo k dekompozici a dopravit vyhřívaným potrubím do reaktoru pomocí nosného plynu.
- Teplota podložky: $<600^{\circ}\text{C}$ nízkoteplotní CVD – vrstva má většinou amorfni charakter.
- Teplota podložky: $>1000^{\circ}\text{C}$ vysokoteplotní CVD – vrstva je monokrystalická -> roste mi epitaxně podle struktury podložky.
- CVD má široké uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu.

Chemické metody – plynná fáze

- Polovodičový průmysl:
 - Izolátory a dielektrika v integrovaných obvodech
 - Polovodiče (Si, GaAs)
 - Vodivé spoje (Mo, W, Al)
- Příprava tvrdých a otěru odolných vrstev (DLC, boridy, carbidy, nitridy) na nástroje.
- Antikorozivní vrstvy – metalurgický průmysl.
- Reaktor: vakuová nádoba, vyhřívání, přívod prekurzorů, udržování tlaku a teploty, odstraňování produktů a přebytečných prekurzorů, chlazení stěn (vysokoteplotní CVD), bezpečnost zařízení (prekurzory jsou často toxické).



Chemické metody – plynná fáze

- **LP-CVD** (CVD za nízkého tlaku) pracuje s tlakem v reaktoru v řádu 10 Pa až 1000 Pa.
- Výhody: větší střední volná dráha částic, tedy prekurzor se dostane i do menších skulin -> mohou waferly dát blíž k sobě do reaktoru -> větší výtěžnost. Lepší čistota tenké vrstvy, nehrozí nežádoucí dopování. Vhodné pro epitaxní růst.
- Speciálním případem je **MOCVD** (metal organic CVD).
- Umožňuje připravovat epitaxní vrstvy různých sloučenin. Lze přesně dávkovat prekurzory a vytvářet definovanou stechiometrii

