

ASPECTE LEGATE DE TEHNICA DE DEpunERE REACTIVĂ ÎN REGIM MAGNETRON

ASPECTS ABOUT REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITION TECHNIQUE

Roxana Ionela ARVINTE, Mihai APREUTESEI, Elena Victorița CLINCIU

Transilvania University of Brasov, Romania

Rezumat. În cadrul acestei lucrări a fost investigată tehnica de depunere prin pulverizare în regim magnetron utilizată pentru depunerea straturilor subțiri. Pulverizare în regim magnetron este o tehnică flexibilă care poate fi folosită în depunerea unei game foarte largi de materiale.

Această tehnică este una dintre cele mai utilizate tehnologii fizice de depunere din vapori cu aplicații din domenii diferite, de la depunerii pentru aplicații industriale până la bijuterii.

În această lucrare este prezentată tehnica de depunere prin pulverizare în regim magnetron cât și caracteristicile sale.

Cuvinte cheie: pulverizare reactivă în sistem magnetron, straturi subțiri, tehnica PVD, magnetroni, plasmă

1. Introducere

Pulverizarea reprezintă un proces fizic de depunere din vapori (PVD) în care materialul este îndepărtat fizic de pe țintă prin bombardament ionic. Termenul de pulverizare „sputteren” provine din limba germană, și înseamnă „ruperea în particule mici și cu o caracteristică explozivă a sunetului”. Pulverizarea a fost pentru prima dată observată de către Groves în 1852, dar Plücker a fost primul care a sugerat, în 1858, că această descoperire poate fi folosită ca o unealtă pentru producerea filmelor metalice. Groves inițial a denumit fenomenul „dezintegrare catodică” și a fost redenumită „spluttering” de către J. Thompson în 1921. În 1923, Thompson a renunțat la „l” iar termenul de pulverizare a rămas cel cunoscut astăzi. Pulverizarea reprezintă o metodă puternică pentru depunerea straturilor subțiri, în analiza compoziției chimice și operații de decapare și curățare [1].

Un eveniment de pulverizare este determinat inițial de către prima coliziune dintre ionii incidenti și atomii de pe suprafața țintei, urmată de a doua și a treia coliziune dintre atomii de pe suprafața țintei. Deplasarea atomilor de pe suprafața țintei va deveni mai izotropă datorită coliziunilor succesive iar atomii în final vor părăsi suprafața.

Cea mai importantă caracteristică a procesului de pulverizare este universalitatea. Materialul pentru depunere trece în stare de vapori printr-un proces fizic de schimb a impulsului fiind mai des utilizat decât procesul chimic sau termic. În principiu orice material este un bun candidat pentru depunere [2].

Abstract. Within the frame of this work the reactive magnetron sputtering technique used for deposition of the thin films was investigated. Magnetron sputtering is a flexible technique which can be used to coat virtually any work piece with a wide range of materials.

This technique is one of the most used physical vapour deposition technology in very large areas from industrial applications to jewellery coatings.

In the present paper is presented the reactive magnetron sputtering technique and its characteristics.

Key words: reactive magnetron sputtering, thin films, PVD technique, magnetrons, plasma

1. Introduction

Sputtering is a physical vapour deposition (PVD) process where material is physically removed from a target by energetic ion bombardment. The term sputtering comes from the Dutch “sputteren” meaning “to spit out in small particles and with a characteristic explosive sound”. Sputtering was first observed by Groves in 1852 with Plücker first to suggest, in 1858, that this discovery be used as a tool to produce metallic films. Groves initially called the phenomena “cathodic disintegration”, and it was renamed “spluttering” by Sir John Thompson in 1921. In 1923, Thompson dropped the “l” and the term “sputtering” has lasted to this day. Today, sputtering is a powerful tool used for the deposition of thin films, in chemical analysis, etching and cleaning [1].

A sputtering event is initiated by the first collision between incident ions and target surface atoms, followed by the second and third collisions between the target surface atoms. The displacement of target surface atoms will eventually be more isotropic due to successive collisions, and atoms may finally escape from the surface.

The most striking characteristic of the sputtering process is its universality. Since the coating material is passed into the vapour phase by a physical momentum-exchange process, rather than a chemical or thermal process; virtually any material is a coating candidate [2].

În timpul pulverizării au loc două procese principale: generarea plasmei și bombardamentul ionic al țintei, prezentate în figura 1.

There are two main processes that occur during sputtering: plasma generation, ion bombardment, presented in figure 1.

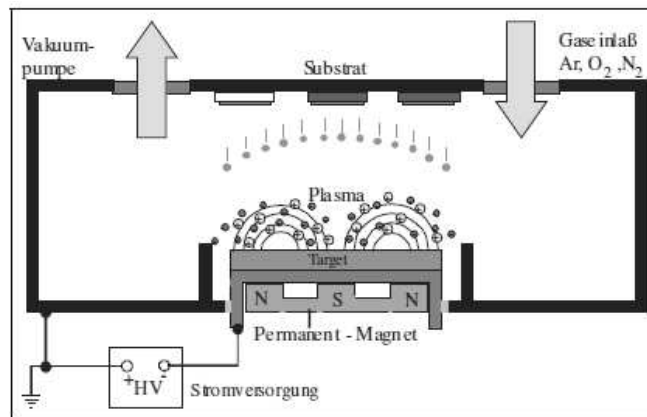


Figura 1. Reprezentarea schematică a unui proces de pulverizare
Figure 1. Schematic representative of the sputtering process

2. Tehnica pulverizării în regim magnetron

Pulverizarea la presiune joasă este una din cele mai promițătoare tehnici privind producția de straturi subțiri. O gamă largă de straturi subțiri se pot obține prin acest proces de pulverizare care are loc printr-o mică contaminare a stratului la o rată de depunere înaltă [3].

Diferitele tipuri de tehnici de pulverizare în regim magnetron sunt cele în curent continuu (DC), curent alternativ (AC), radiofrecvență (RF) și în curent continuu pulsant (pulsed-dc magnetron sputtering). Din anul 2000, pulverizarea în regim magnetron a devenit o metodă de depunere a straturilor subțiri foarte bine dezvoltată fiind utilizată în cercetare și în aplicațiile industriale [4].

Pulverizarea reactivă în sistem magnetron utilizează câmpul magnetic creat în interiorul sistemului de depunere prin introducerea celor doi magneți și a țintei care sunt componentele principale ale unui magnetron (figura 2).

2. The reactive magnetron sputtering technique

Low-pressure sputtering is one of the most promising techniques for the production of thin-film devices. A wide variety of thin films can be made with little film contamination and at a high deposition rate by the low pressure sputtering technique [3].

The various types of magnetron sputtering technique are direct current (dc), alternating current (ac), radio frequency (rf) and pulsed-dc. Since the year 2000, this technique has been a well developed deposition method for coatings and thin films used in research and industrial applications [4].

Reactive magnetron sputtering use the magnetic field created inside in the deposition system by putting two magnets together with the target with are the main parts if the magnetron with are presented in figure 2.

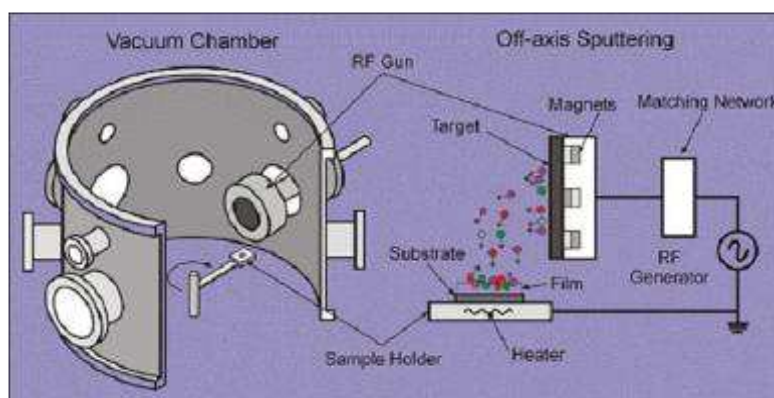


Figura 2. Reprezentarea schematică a sistemului de pulverizare reactivă în regim magnetron
Figure 2. Schematic representative of the reactive magnetron sputtering system

Pulverizarea reactivă face parte din cele mai folosite tehnici de acoperire pentru depunerea oxizilor, nitrurilor, carburilor etc. Oricum, procesul are unele dezavantaje care limitează stabilitatea procesului și din nefericire prezintă o descreștere a ratei de depunere a compusului. În ciuda acestor dezavantaje, procesul este unul dintre cele mai frecvente folosite tehnici PVD.

Optimizarea și îmbunătățirea fundamentală a procesului se poate realiza pe mai multe căi. Un exemplu este cel de pulsare a puterii țintei cu ajutorul arcului electric sau prin creșterea densității ionilor în plasmă privind eliminarea problemelor în vederea creării anumitor condiții pentru creșterea stratului. În plus, prin utilizarea magnetronului dublu sau a țintelor substochimometrice s-au creat facilități pentru pulverizarea reactivă în cazul materialelor izolatoare. Dezavantajele majore ale procesului de pulverizare reactivă sunt cele legate de comportamentul histerezis și cel de contaminare a țintei de pulverizare care reduce substanțial rata de eroziune. Îmbunătățirea procesului are ca scop reducerea sau eliminarea în cele din urmă a acestor efecte într-un mod mai ușor.

Pe parcursul depunerii prin pulverizare reactivă, compoziția suprafeței unei ținte va depinde de presiunea parțială a gazului reactiv, de ionii curenți ai țintei și de câmpul de pulverizare a materialului țintei. O parte din suprafața țintei va fi formată din compuși iar restul din metal. Relația dintre aceste două părți este determinată de către competiția dintre pulverizarea compușilor materialului de la țintă și formarea de compuși materiali datorată debitului de gaz reactiv introdus [5, 6].

2.1. Exemplu de altă metodă de depunere

2.1.1. Pulverizarea în radiofrecvență (RF)

Metodele de pulverizare în curent continuu (DC) nu pot fi folosite pentru pulverizarea țintelor izolatoare datorită acumulării încărcăturii la suprafața țintei. Această dificultate poate fi învinsă prin folosirea pulverizării cu radiofrecvență (RF). Utilitatea metodei cu radiofrecvență este bazată pe faptul că tensiunea are polarizare automată, negativă cu respect pentru potențialul plasmei și se dezvoltă pe orice suprafață care este cuplată la o descărcare luminescentă.

Potențialul de încărcare este negativ comparativ cu potențialului plasmei având o cantitate care depinde de clasa gazului și funcția de distribuție a energiei generată de electronii plasmei cu valori cuprinse între -20 până la -50 V. Aceste valori sunt prea mici pentru a produce o pulverizare

Reactive sputtering is a widely used coating technique to deposit oxides, nitrides, carbides, etc. However, the process has some generic drawbacks that seriously limit the stability of the process and unfortunately also decreases the compound deposition rate. Despite these drawbacks, the process is still one of the most frequently used PVD techniques.

Substantial process optimization and improvements have already been applied to the reactive sputtering process. One example is the pulsing of the target power for eliminating problems with arcing or increasing the ion density in the plasma in order to facilitate certain conditions for film growth. Further, special arrangements, such as dual magnetrons or substochiometric targets, have been developed to facilitate reactive sputtering of dielectric materials. However, the major drawbacks in the reactive sputtering process are the hysteresis behaviour and the poisoning of the sputtering target which substantially reduces the sputter erosion rate. The processing improvements given here are aimed at reducing or ultimately eliminating these effects in an easier way.

During reactive sputter deposition, the composition of target surface will depend on the partial pressure of the reactive gas, the target ion current and the sputtering yield of the target material. One part of the target surface will consist of the compound and the rest will consist of metal. The relation between these two parts is determined by the competition between the sputtering of compound material from the target and the formation of compound material due to gathering of reactive gas [5, 6].

2.1. Example of other deposition method

2.1.1. The radio-frequency (RF) sputtering

DC methods cannot be used to sputter nonconducting targets because of charge accumulation at the target surface. This difficulty can be overcome by using radio frequency (RF) sputtering. The usefulness of RF methods for sputtering nonconducting materials is based upon the fact that a self-bias voltage, negative with respect to the plasma floating potential, develops on any surface that is capacitive coupled to a glow discharge.

The floating potential is negative relative to the plasma potential by an amount that depends upon the gas species and plasma electron energy distribution function, but is typically -20 to -50 V and therefore too low to produce significant sputtering of most materials. When an alternating

semnificativă asupra mai multor materialelor. Când asupra electrodului este aplicată o tensiune alternativă are loc o creștere a debitului de curent electronic atunci când electrodul este pozitiv în comparație cu potențialul fluctuant al curentului ionic atunci când electrodul este negativ [7].

Pulverizarea compușilor izolatori nu permite utilizarea curentului continuu (*DC*) deoarece sarcina se va aduna pe suprafața țintei având ca rezultat o descărcare electrică sau un eveniment în care are loc formarea arcului electric. Formarea arcului electric este dăunător datorită macromoleculi care este îndepărtată de pe țintă și încorporată în strat.

2.2. Magnetroni

F.M. Penning a fost primul care a propus și apoi brevetat magnetronul din pulverizare în anul 1935. Un prototip al magnetronului plan a fost inventat de Wasa în 1967. Magnetronii utilizează o limitare magnetică a sarcinii particulelor pentru creșterea ionizării cu regiuni apropiate de țintă. Această limitare permite electronilor prinși în câmpul magnetic să aibă un flux liniar dar permite și ionilor să parcurgă învelișul astfel încât câștigă accelerație în drumul lor spre țintă. Magnetronii funcționează în general într-un mod de tip diodă cu magneți rari de pământ cum ar fi bariul, ferita, aliaje, cobalt și aliaje rare sau electromagneți situați în spatele catodului după un model care poate fi de tip circular sau ciclu închis.

Se urmărește dezvoltarea unui surse de pulverizare în regim magnetron cu performanțe ridicate care să prevadă o rată de depunere înaltă, arii întinse de depunere și încălzirea substratului care să revoluționeze procesul de pulverizare prin extinderea razelor de flexibilitatea ale aplicațiilor.

Sursele de pulverizare în regim magnetron pot fi definite ca dispozitive de diodă în care câmpul magnetic este folosit împreună cu suprafața catodului pentru formarea capcanelor de electroni care sunt astfel configurate încât curenții de derivă electronicii $E^- \times B^-$ se închid singuri [8].

În figura 3 sunt prezentate câteva exemple de configurare a magnetronilor.

2.3. Generarea plasmei

Plasmele sunt generate de aprovizionarea cu energie a unu gaz neutru determinând astfel formarea purtătorilor de sarcină. Orice volum de gaz neutru conține întotdeauna câțiva electroni și ioni care sunt formați în urma interacțiunilor razelor cosmice sau a radiațiilor radioactive cu gazul. Acești purtători liberi de sarcini sunt accelerați de

voltage is applied to such an electrode, more electrons current flows when the electrode is positive relative to the floating potential than ion current flows when the electrode is negative relative to the floating potential [7].

The sputtering of insulating compounds does not permit the use of dc power as charge will accumulate on the surface of the target resulting in electrical discharging, or an arcing event. Arcing is detrimental to the growth of high quality films as it results in macro-molecule ejection of target species which will be incorporated into the growing film.

2.2. Magnetrons

F.M. Penning was the first to propose and then patent magnetron sputtering in 1935.

A prototype of the planar magnetron was invented by Wasa in 1967. Magnetrons utilize magnetic confinement of charged particles to increase ionization within regions close to the target. Such confinement allows for electron trapping within the magnetic field flux lines, but also allows ions to travel across the sheath and gain acceleration towards the target. Magnetrons are generally operated in a diode mode with rare earth magnets, such as barium ferrites, alnico alloys, cobalt-rare earth alloys, or electro-magnets located behind the cathode in a circular or closed loop pattern.

The development of high performance magnetron sputtering sources that provide relatively high deposition rates, large deposition areas, and substrate heating, revolutionized the sputtering process by greatly expanding the range of feasible applications.

Magnetron sputtering sources can be defined as diode devices in which magnetic fields are used in concert with the cathode surface to form electron traps which are so configured that the $E^- \times B^-$ electron drift currents close upon themselves [8].

In figure 3 are presented some examples of magnetrons configuration.

2.3. Plasma generation

Plasmas are generated by supplying energy to a neutral gas causing the formation of charge carriers. Any volume of a neutral gas contains always a few electrons and ions that are formed as the result of the interaction of cosmic rays or radioactive radiation with the gas. These free charge carriers are accelerated by the electric field and new charged

către câmpul electric și astfel noile particule de sarcină se pot forma atunci când purtători intră în coliziune cu atomii și moleculele din gaz sau cu suprafața electrodului. Electronul evacuat este supus aceluiași câmp și va fi accelerat către anod.

particles may be created when these charge carriers collide with atoms and molecules in the gas or with the surfaces of the electrodes. The ejected electron is subjected to the same field and will also be accelerated toward the anode.

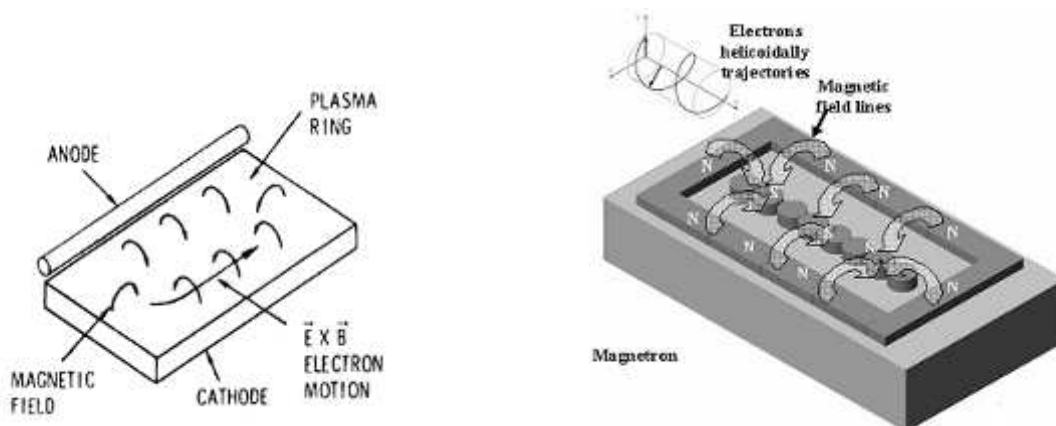


Figura 3. Tipuri de magnetroni
Figure 3. Types of magnetrons

Aceste avalanșe de efecte prevăd o susținere naturală și un echilibru al sarcinii care vor fi găsite odată cu obținerea unor caracteristici ale învelișului obținut prin curent continuu. Este dezvoltată în timpul procesului o stare staționară a plasmei. Electronii și ionii sunt obținuți într-o fază a gazului când electronii sau protonii cu suficientă energie se ciocnesc cu atomii și moleculele gazului neutru (impactul electronului-ionizare sau fotoionizare).

This avalanche effect provides a self sustaining nature, and charge equilibrium will be found with the procurement of characteristic dc sheaths. Steady-state plasma is developed. Electrons and ions are produced in the gas phase when electrons or photons with sufficient energy collide with the neutral atoms and molecules in the feed gas (electron-impact ionization or photo-ionization).

Sunt câteva căi de suplimentare a energiei necesare pentru generarea plasmei de la un gaz neutru. În pulverizarea în regim magnetron plasma este obținută prin aplicarea unui câmp electric asupra unui gaz neutru [9], care sunt prezentate în figura 4.

There are several ways to supply the necessary energy for plasma generation from a neutral gas. In magnetron sputtering the plasma is achieved by applying an electric field to a neutral gas [9], which is presented in figure 4.

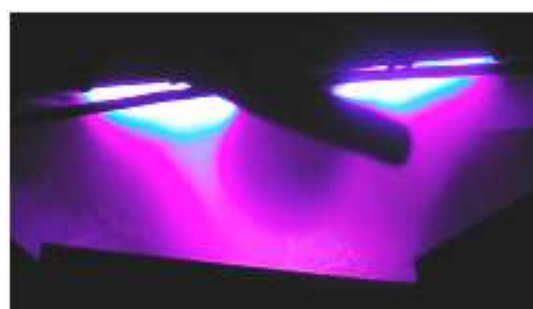
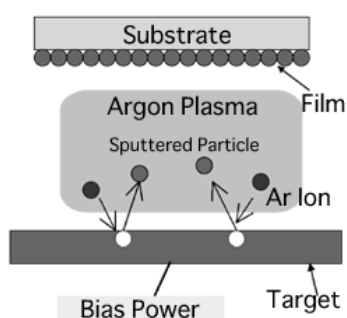


Figura 4. Procesul de generare a plasmei
Figure 4. The process of plasma generation

3. Concluzii

În această lucrare am prezentat cele mai importante aspecte legate de tehnica de depunere reactivă în regim magnetron.

3. Conclusions

In this paper, we presented the most important aspects about the reactive magnetron sputtering deposition technique.

Pulverizarea este frecvent utilizată pentru depunerea de straturi subțiri. Acest proces oferă avantajul unui strat acoperit omogen pe o suprafață largă a produsului final.

Sputtering is commonly utilized for thin film deposition. This process offers the advantage of a homogeneous large area coating in the final production.

References

1. Sree Harsha, K.S.: *Principles of Physical vapour deposition of thin films*. Elsevier, Great Britain, 2006, p. 11-26, ISBN 978-0-08-044699-8
2. Rossnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D.: *Handbook of Plasma Processing Technology*. Noyes Publications, United States, 1990, p. 70-77, ISBN: 0-8155-1220-1
3. Conrads H., Schmidt M.: *Plasma generation and plasma sources*. Plasma Sources Science Technology, Volume 9, No. 4, p. 441 - 454, November 2000
4. Ribeiro E., Malczyk A., Carvalho S., Rebouta L., Fernandes J.V., Alves E., Miranda A.S.: *Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, Volumes 151-152, March 2002, p. 515-520
5. Vaz F., Rebouta L., Goudeau Ph., Riviere J.P., Schaffer E., Kleer G., Bodmann M.: *Residual stress states in sputtered $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films*. Thin Solid Films, Volume 402, Issues 1-2, 1 January 2002, p. 195-202
6. Hofmann S.: *Target and substrate surface reaction kinetics in magnetron sputtering of nitride coatings*. Thin Solid Films, Volume 191, Issue 2, 15 October 1990, p. 335-348
7. Freyman C.A., Chung Y.W.: *Synthesis and characterization of hardness-enhanced multilayer oxide films for high-temperature application*. Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 19, 25 June 2008, p. 4702-4708
8. Delin Ana, Eriksson O., Ahuja R., Johansson B., Brooks M.S.S., Gasche T., Auluck S., Wills J.M.: *Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds*. Physics Review 1673, B 54, 1996
9. Billard A., Perry F., Frantz C.: *Stable and unstable conditions of the sputtering mode by modulating at low frequency the current of a magnetron discharge*. 24th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, Surface and Coatings Technology, Volumes 94-95, October 1997, p. 345-351

Lucrare primită în Iunie 2010

Received in July 2010