

Untersuchungen zur thermischen Belastung von Werkstücken beim Magnetronsputtern

Privatdozent Dr. rer. nat. habil. Tilo P. Drüsedau

PT&B Plasma-Technologie und Beschichtungen GmbH

Sudenburger Wuhne 48b

39112 Magdeburg

1. Einleitung

Der Effekt der sogenannten Katodenzerstäubung (englisch sputtering, eingedeutscht Sputtern) wurde erstmalig 1852 von Grove beschrieben [1]. In den sechziger Jahren erfolgten sehr umfangreiche experimentelle und theoretische physikalische Untersuchungen zu diesem Phänomen, die beginnend mit dem Anfang der siebziger Jahre in die zunehmend eigenständige Technologie dünner Schichten Eingang fanden [1]. Heute ist die Beschichtung mittels Sputtern ein fester Bestandteil von Produktionsprozessen die weltweit einen Produktionswert von ca. 30 Mrd. DM besitzen [2]. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die wichtigsten Einsatzgebiete der Sputtertechnologien [2].

Tabelle 1: Einsatzgebiete der Sputtertechnologie

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel
Oberflächenschutz	Werkzeuge, Maschinenteile
Optik	Architekturglas, Reflektoren
Optoelektronik	Solarzellen, Photodioden
Elektronik	Mikrochips, LC-Displays
Speichertechnik	Laserdisk, MO-Medien
Barrieretechnik	flexible Verpackungen

Die Palette der verwendeten Materialien reicht dabei von Schichten aus Metallen und deren Verbindungen (z. B. Al, Mo, TiN) über Halbleiter (z. B. Si, CuInS₂) bis hin zu Isolatoren (z. B. Si₃N₄,

Al₂O₃). Es wird sehr schnell klar, daß zur Erreichung spezifischer Eigenschaften bei der Kombination verschiedener Werkstück-Schicht Systeme eine zielgerichtete Optimierung des Beschichtungsprozesses und ein tiefgreifendes Verständnis der fundamentalen Prozesse notwendig ist. Deshalb besitzt die Grundlagenforschung zur Beschichtung mittels Sputtern weiterhin eine hohe Priorität.

2. Katodenzerstäubung: Grundlagen

Im Bild 1 ist der Vorgang der Katodenzerstäubung schematisch dargestellt [1]. Aus dem Plasma einer (zumeist) Gleichstromentladung treffen Edelgas-Ionen (zumeist Argon) auf die Katode, die auf einem typischen Potential von -400 V liegt.

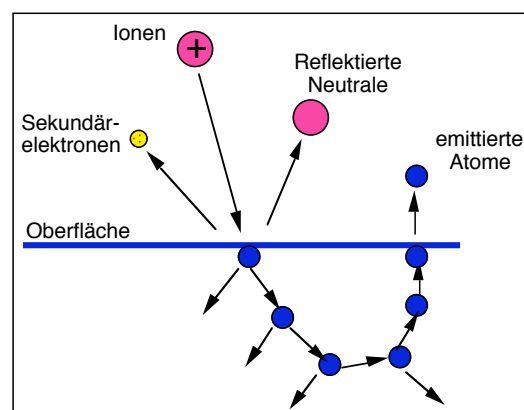


Bild 1: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Katodenzerstäubung (englisch: Sputtering)

Beim Auftreffen rekombinieren die positiven Ionen mit Elektronen zu Atomen und werden (in Abhängigkeit von der atomaren Masse des Katodenmaterials) teilweise reflektiert. Als Folge der Rekombination treten auch sogenannte sekundäre Elektronen aus der Katode, die zur

Aufrechterhaltung der Glimmentladung dienen. Der Mechanismus der Zerstäubung des Targets und die Emission von Atomen beruht nun auf Stößen des Edelgases mit Atomen der Katode [3]. Es erfolgt die Ausbildung einer Stoßkaskade, die sich – ähnlich den Stößen beim Billard – durch Stöße der Atome des Targets untereinander fortpflanzt. Die Tiefe dieser Kaskade beträgt typisch einige nm. In Folge der Stoßkaskade entstehen nun auch Impulsbestandteile, die entgegen der ursprünglichen Einfallrichtung des Ions gerichtet sind. Erreicht ein solcher Impuls ein Atom an der Oberfläche, und ist die beim diesem Stoß übertragene Energie größer als die Oberflächenbindungsenergie, so wird ein Atom emittiert, das zum Wachstum der Schicht beiträgt [3].

Als ein besonders effizientes Werkzeug für die Beschichtung wurden seit etwa 1970 die sogenannten Magnetrons [1] entwickelt, von denen ein Beispiel schematisch im Bild 2 gezeigt ist.

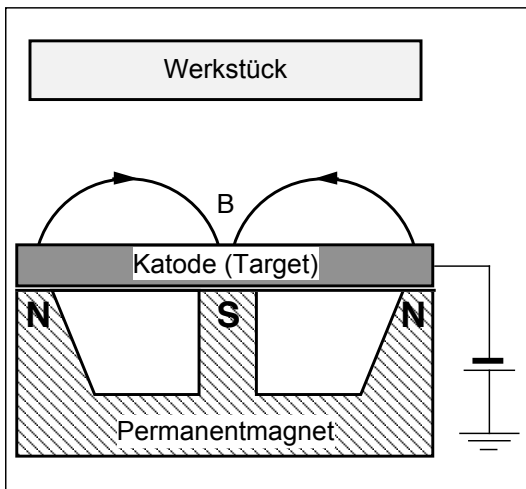


Bild 2: Prinzipskizze eines Magnetrons (Querschnitt) mit Sputterkatode (englisch: Target)

Ein Permanentmagnet wird derart gestaltet, daß (im einfachsten Falle einer Quelle mit einem runden Target) die magnetischen Feldlinien oberhalb der Katode einen Halbtorus bilden. Dieses Magnetfeld dient praktisch als magnetische Falle für die aus dem Target emittierten Elektronen, die erst verlassen werden kann, wenn die Energie von den ursprünglichen ca. 400 eV auf etwa 5 eV abgesunken ist (Die Energieeinheit eV ist in der Atomphysik immer noch üblich und entspricht der Energie, die ein Elektron oder Ion beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von einem Volt aufnimmt, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Js}$). Der Einsatz der Magnetrons hat folgende Vorteile:

- Erhöhung der Plasmadichte um Faktor 10
- Beschichtungsrate steigt proportional
- Plasma brennt bei kleinen Drücken (0.1 Pa)
- geringe Spannungen (ca. 400 V) erforderlich
- Temperaturbelastung des Werkstücks sinkt

3. Das Experiment

Zur Messung des Energieeintrages bei der Sputter-Deposition wurden verschiedene thermisch isolierte Probekörper (z. B. ein Mo-Blech der Abmessung $25 \times 23 \text{ mm}^2$, Masse 667 mg) benutzt. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Ni-CrNiAl Thermoelements (Durchmesser 0,25 mm) oder eines PT100 Thermowiderstands mit Kontakten aus Golddraht (Durchmesser 0,05 mm) [4]. Eine derartige Anordnung dient der Reduzierung der Wärmeverluste der kalorimetrischen Sonde durch Wärmeleitung. Mittels einer computergesteuerten Messung wird der zeitliche Verlauf der Temperatur vor, während und nach der Plasmaentladung aufgenommen. Die effektive Heizleistung P kann dann einfach aus der Heizrate (unter Korrektur der Wärmeverluste) aus der spezifischen Wärme c und der Masse m der Sonde berechnet werden [4]:

$$P = c m \{ (\Delta T / \Delta t)_{\text{Heiz}} - (\Delta T / \Delta t)_{\text{Kühl}} \} \quad (1).$$

Das Bild 3 zeigt einen typischen Verlauf eines Experiments für die Beschichtung mit Kohlenstoff.

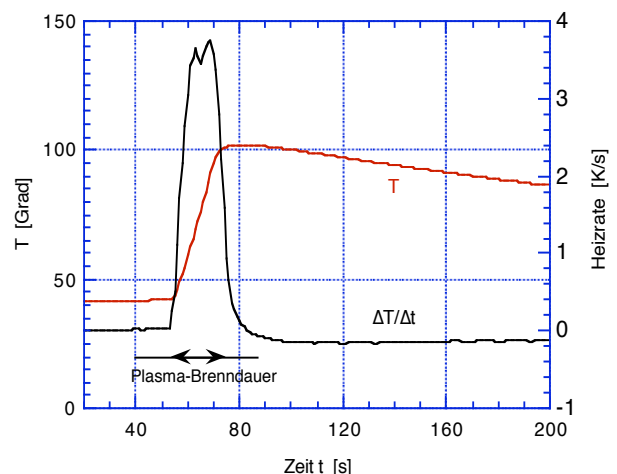


Bild 3: Temperaturkurve und erste zeitliche Ableitung (Heizrate) eines Mo-Substrates über dem Graphit-Target bei 950 W Sputterleistung, HF-Glimmentladung

Für die spätere theoretische Beschreibung ist nun die Messung der atomaren Depositionsrate (also

wieviel Atome pro Zeit und Fläche auf das Werkstück treffen) erforderlich. Dies geschieht durch Bestimmung der Aufwachsrate (in nm/s) und der Dichte der Schicht, die je nach Element und Prozeßbedingungen zwischen 50% und nahe 100% der Dichte eines massiven Körpers beträgt [5].

In einer vorhergehenden Publikation [6] wurde vom Autor gezeigt, daß die atomare Depositionsrate elementspezifisch vom Druck abhängt und durch die sogenannte Keller-Simmons Formel beschrieben werden kann. Diese Abhängigkeit wird durch einfache Modelle der kinetischen Gastheorie beschrieben [6]. Wesentlich ist, daß beim Sputtern zwei Sorten von Atomen zur Beschichtung beitragen: (a) solche, die direkt vom Target auf das Werkstück treffen, und (b) solche, die erst nach Stößen mit dem Argongas anlagen. Mit steigendem Druck sinkt der Anteil der Atome (a) von nahe 100% auf etwa 0%. Da die Atome (b) durch Stöße mit dem Argon Energie verlieren, erwartet man, daß mit steigendem Druck bei der Sputter-Deposition die thermische Belastung allgemein sinkt. Das Bild 4 zeigt am Beispiel von Aluminium, daß gerade das Gegenteil auftritt.

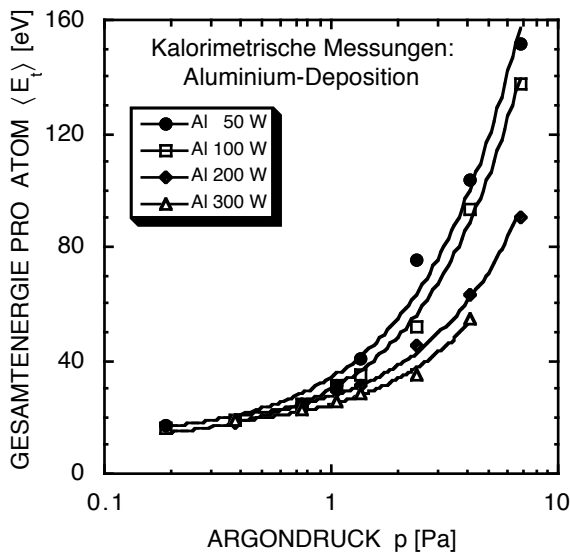


Bild 4: Gesamtenergie pro Atom, die bei der Beschichtung mit Aluminium in das Werkstück eingetragen wird, als Funktion des Druckes (Parameter Leistung, Targetdurchmesser 90 mm)

Der Energieeintrag steigt auch für andere Beschichtungen generell mit sinkender Leistung, wobei bei kleinen Drücken kein signifikanter Effekt beobachtet wird. Zudem wurde beobachtet, daß für Elemente mit hoher Elektronenkonzentration im Plasma (z. B. Kohlenstoff, Bild 3) eine besonders starke Aufheizung entsteht. Durch Anlegen einer

negativen Spannung von mindestens $-10V$ wird der Energiefluß auf die Werte für kleine Drücke (unterhalb $0,4 Pa$) reduziert. Aus all diesen Effekten läßt sich ableiten, daß die vom Target stammenden Elektronen, die aus der magnetischen „Falle“ entwichen sind, einen wesentlichen Beitrag zur thermischen Belastung leistend, der aber im Bereich kleiner Drücke verschwindet.

4. Die Theorie

Zur theoretischen Beschreibung der Katodenerstäubung existieren seit Jahren sehr ausgefeilte Computerprogramme (z.B. TRIM.SP), die auf sogenannten Monte-Carlo Simulationen beruhen [3]. Dabei wird der Stoß eines Argon-Ions auf den Atomverband des Targets mit all seinen Folgestößen (Stoßkaskade) berechnet. Diese Prozedur wird dann typischerweise 1 Mio. Mal wiederholt. Als Resultat ergeben sich folgende Parameter, die eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten besitzen:

- **Sputterausbeute Y (Target-Atome pro Ion)**
- **Reflektionskoeffizienten R_N bzw. R_E (s. u.)**
- **kinetische Energie gesputterter und reflektierter Atome**

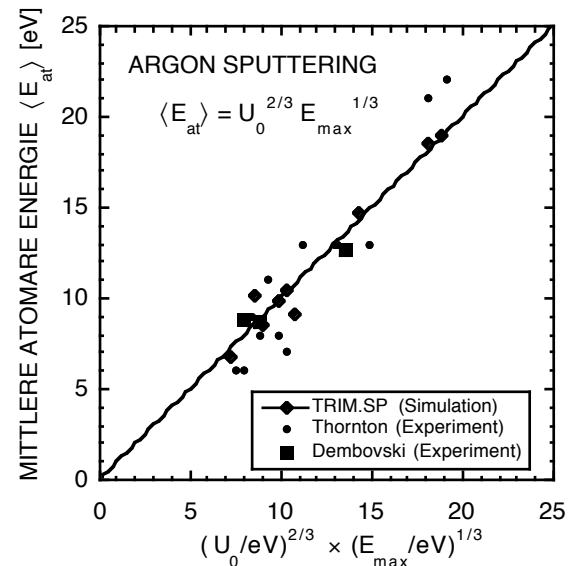


Bild 5: Mittlere kinetische Energie gestäubter Atome als Funktion der Oberflächenbindungsenergie und der Maximalenergie (bei $-400 V$ Spannung) – Vergleich experimenteller Werte und Computersimulation (TRIM.SP)

Mit Hilfe dieser Daten ist es nun möglich zu berechnen, wieviel Energie E pro eingebautem Atom in die wachsende Schicht eingetragen wird. Dabei sind zu berücksichtigen:

- kinetische E. der gestäubten Atome E_{At}
- kinetische E. des reflektierten Argons $E_{Ar/At}$
- Plasmastrahlung E_p
- Kondensationswärme der eingebauten Atome U_0

Das Bild 5 zeigt, daß es für die kinetische Energie der gestäubten Atome eine einfache Abhängigkeit von Materialparametern (Sublimationswärme, Maximalenergie) und Prozeßparametern (die Targetspannung beeinflusst die Maximalenergie) gibt [4]. Damit ist es möglich, für beliebige Elemente die kinetische Energie der gestäubten Atome abzuschätzen .

Der nächste Beitrag zur thermischen Belastung der Werkstücke stammt von reflektierten Argon-Atomen. Das Bild 6 zeigt, daß die Abhängigkeit der mittels TRIM.SP berechneten Reflektionskoeffizienten von der Masse des Targets offensichtlich durch einen einfachen analytischen Zusammenhang beschrieben werden kann. Für Massen kleiner als Argon (40 amu) spielt die Reflektion des Argon kaum eine Rolle.

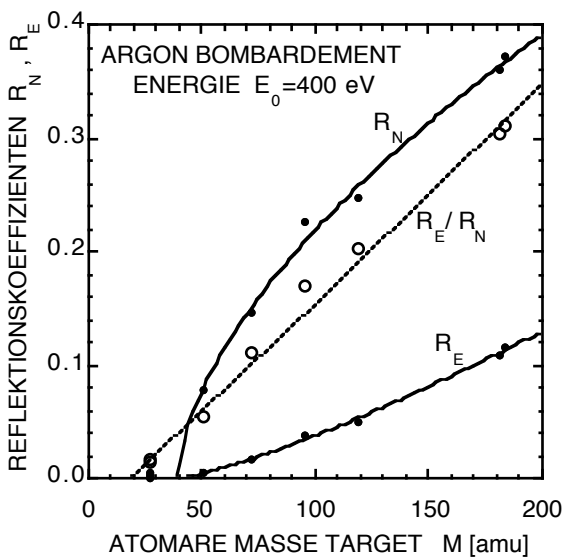


Bild 6: Teilchen- und Energiereflektionskoeffizient (R_N bzw. R_E - Maß für den Prozentsatz des reflektierten Ar pro einfallendem Ion bzw. Anteil der reflektierten Energie pro einfallender Energie) als Funktion der atomaren Masse des Targets.

Die mittlere Energie eines reflektierten Ar-Atoms berechnet sich zu $E_{Ar} = eU_T R_E/R_N$, der Beitrag reflektierter Atome zur Gesamtenergie pro Atom beträgt $E_{Ar/at} = eU_T R_E/Y$ [4]. Um die Gesamtenergie zu berechnen fehlt nur noch der Beitrag der Plasmastrahlung, für den Thornton bereits die Abschätzung $E_p/eV = 5,33/Y$ gegeben hat [7]. Damit

kann die Gesamtenergie pro Atom durch einfache Summation berechnet werden:

$$\langle E_i \rangle = E_{at} + E_{Ar/at} + E_p + U_0 \quad (2)$$

Da alle Größen, die in diese Formel eingehen, durch Experimente bekannt sind (bzw. sich – wie in den obigen Bildern gezeigt - durch einfache Zusammenhänge mathematisch beschreiben lassen) ist es nun möglich, für beliebige Elemente des Periodensystems den Energieeintrag pro Atom zu berechnen. Dabei soll in Erinnerung bleiben, daß eine Targetspannung von typischen –400 V gewählt wurde (Variationen derselben führen zu Änderungen der Parameter bis zu einigen 10%). Desweiteren beschränken sich die Untersuchungen auf geringe Drücke von einigen 0,1 Pa, die ohnehin typisch für die Sputter-Deposition sind.

Nachfolgend werden nun die a priori berechneten und die gemessenen Energien pro eingebautem Atom verglichen.

5. Vergleich Experiment - Simulation

Das Bild 7 zeigt, daß für viele Elemente die a priori berechneten Werte gut mit den experimentellen Daten (Literatur [7] und eigene Messungen) übereinstimmen.

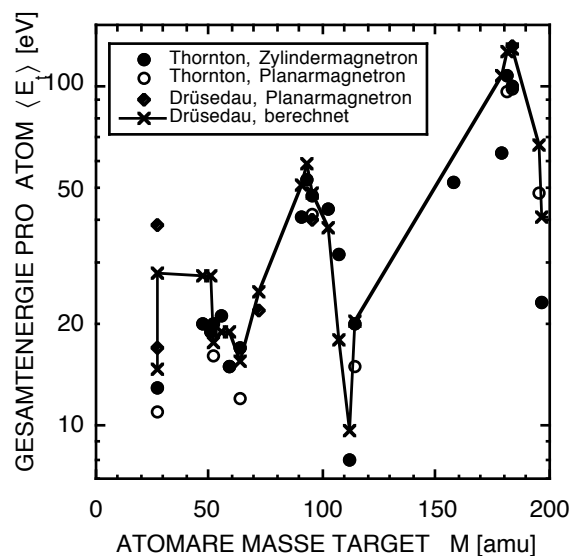


Bild 7: Die Abhängigkeit der thermischen Belastung (Gesamtenergie pro Atom) von der atomaren Masse des Targets.

Es sind zwei Trends zu erkennen: (1) Für schwere Elemente tritt ein allgemeiner Anstieg des

Energieeintrags auf, was insbesondere auf die zunehmende Reflektion von Argon zurückzuführen ist. (2) Für Elemente ähnlicher Masse ist der Energieeintrag geringer, wenn sie eine kleinere Sublimations- / Kondensationswärme (also einen niedrigen Schmelzpunkt, z. B. Al, Cu, Cd) besitzen. Das liegt an der resultierenden geringen kinetischen Energie der Atome und ihrer hohen Sputterausbeute.

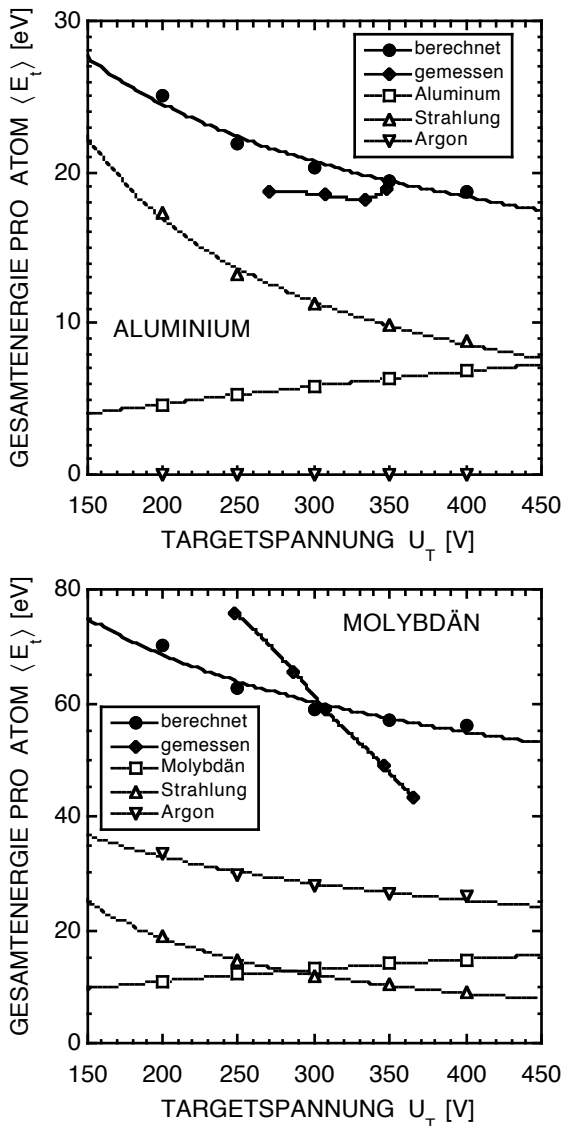


Bild 8: Vergleich berechneter und gemessener Energieeinträge als Funktion der Targetspannung (Leistung) bei einem festen Druck von $p=0,4$ Pa. Dabei sind die Einzelkomponenten der thermischen Belastung gesondert dargestellt. Oben: Beschichtung mit Aluminium, unten: mit Molybdän

Auch im Detail (z. B. als Funktion der Targetspannung) zeigt der Vergleich zwischen

Berechnungen und dem Experiment eine durchweg gute Übereinstimmung, wie aus den zwei Beispielen für Aluminium und Molybdän im Bild 8 zu erkennen ist.

Bei leichten Elementen wie Al (Bild 8 o.) entsteht die thermische Belastung hauptsächlich durch die Plasmastrahlung. Die kinetische Energie der gestäubten Atome und die nicht gezeigte Kondensationswärme des Al von 3,4 eV spielen eine mindere Rolle, der Beitrag des reflektierten Ar ist ohne Bedeutung. Bei schweren Elementen wie Mo gewinnt die letztere Komponente beträchtliches Gewicht (Bild 8 u.). Den geringsten Beitrag liefert hier die Kondensationswärme von 6,8 eV (nicht eingezeichnet).

6. Vorhersagen für den Anwender

Als Zusammenfassung und Schlußfolgerung lassen sich die folgenden Aussagen treffen: Die Temperaturentwicklung während der Sputter-Deposition läßt sich durch eine einfache Differentialgleichung beschreiben:

$$dT/dt = aP - b(T-T_0) \quad (3)$$

Dabei berücksichtigt der erste Term den Temperaturanstieg, der über den Faktor a proportional zur eingebrachten Heizleistung P ist. Es gilt $P = r \langle E_t \rangle$ (r – atomare Beschichtungsrate). Der zweite Term berücksichtigt in erster Näherung alle Wärmeverluste, insbesondere sind das die Wärmeleitung (über die Halterung des Werkstückes) und die Wärmestrahlung. Gehen wir davon aus, daß das Werkstück (zu Beginn der Beschichtung) und die Umgebung (Vakuumkammer) beständig die gleiche Temperatur T_0 besitzen, so ergibt sich als Lösung:

$$T(t) = T_0 + aP (1 - e^{-bt})/b \quad (4)$$

Aus dem nachstehenden Bild 9 läßt sich erkennen, daß die an einem Werkstück aufgenommene Temperaturkurve gut durch die Gleichung (4) beschrieben wird. Der bei hohen Temperaturen zu beobachteten Unterschied resultiert aus zunehmenden Wärmeverlusten, die durch die lineare Näherung unzureichend beschrieben werden. Betrachtet man die Temperatur auf der Celsius-Skala ($T_0 \approx 0$ °C), so ergibt sich eine Endtemperatur, die etwa proportional zu aP/b ist. Das bedeutet (a), daß mit einer Erhöhung der Leistung auch die thermische Belastung proportional zunimmt. Und (b) erkennt man deutlich die Einfluß des Materials der

Beschichtung. Würde die Schicht aus Molybdän bestehen, so würde die Endtemperatur (wegen der für Mo ca. zweifach höheren Gesamtenergie pro Atom - Bild 8) von 138°C (Bild 9) auf etwa 270°C erhöhen. Eine quantitative Betrachtung soll einen weiteren Zusammenhang zwischen den Grundlagenuntersuchungen und der Praxis verdeutlichen. Die anfängliche Heizrate etwa während der ersten 10 min. der Beschichtung bestimmt sich experimentell (s. a. Gl. 4) zu 2,2 K/min. Da die Wärmeverluste bei den kleinen Temperaturunterschieden noch vernachlässigt werden können, wird die Heizleistung nur zur Erwärmung des Werkstückes mit einer Masse von $m=98$ g benötigt. Bei einer Beschichtungsrate von $3,6 \mu\text{m/h}$ und einer Dichte von 97,5 % (verglichen mit massiven Aluminium) entspricht dies einer atomaren Rate von $5,8 \cdot 10^{15}$ Atomen/(s cm^2). Die eingetragene Heizleistung P berechnet sich bei einer Fläche von 87 cm^2 und $\langle E_t \rangle = 17 \text{ eV/Atom}$ damit zu 1,3 Watt. Mittels der spezifischen Wärme des Materials kann damit die Aufheizrate zu 2,0 K/min berechnet werden, was eine akzeptable Übereinstimmung mit dem Meßwert bedeutet.

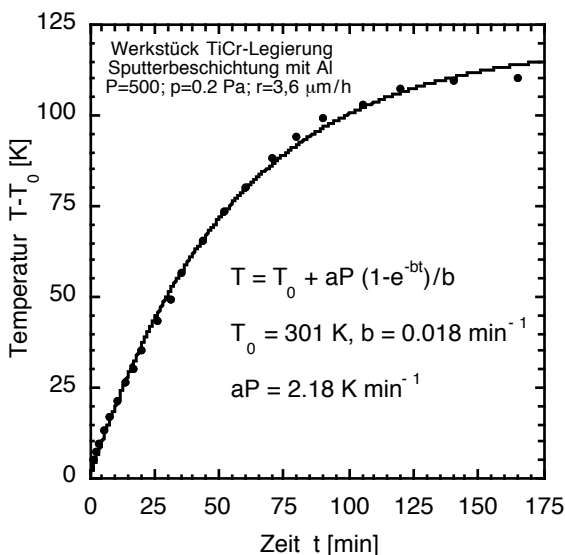


Bild 9: Thermische Belastung eines Werkstückes während der Beschichtung – gemessene Werte und angepaßte Modellkurve - als Funktion der Zeit.

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurden physikalische Grundlagenuntersuchungen zum Energiefluß während der Sputterdeposition durchgeführt. Die mittels einer kalorimetrischen Methode gemessenen Gesamtenergien pro Atom lassen sich sehr gut durch Modellrechnungen beschreiben. Es wurde gezeigt, wie mittels dieser

fundamentalen Größen die thermische Belastung von Werkstücken während der Beschichtung abgeschätzt werden kann. Damit ist dem Praktiker ein Mittel gegeben, wie die Parameter bei der Beschichtung von insbesondere thermisch empfindlichen Werkstücken eingestellt werden müssen.

Literatur

- /1/ B. Chapman: "Glow Discharge Processes", (New York: John Wiley & Sons, 1980) .
- /2/ VDI-Technologiezentrum: "Handbuch Schichten, Oberflächen, Halbleiter - Technologien und Anwendungen", (Düsseldorf/Bonn: Raabe - Verlag, 1995) .
- /3/ W. Eckstein: "Computer Simulation of Ion-Solid Interactions", (Berlin: Springer-Verlag, 1991) .
- /4/ T. Drüsedau, T. Bock, T.-M. John, F. Klabunde, and W. Eckstein: "Energy transfer into the growing film during sputter-deposition: An investigation by calorimetric measurements and Monte-Carlo simulations", J. Vac. Sci. Technol. A (1999) submitted for publication.
- /5/ F. Klabunde, M. Löhmann, J. Bläsing, and T. Drüsedau: "The influence of argon pressure on the structure of sputtered molybdenum - from porous amorphous to a new type of highly textured films", J. Appl. Phys. **80** (1996) 6266.
- /6/ T. Drüsedau, M. Löhmann, and B. Garke: "Decay length of the pressure dependent deposition rate for magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 2728.
- /7/ J. A. Thornton: "Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources", Thin Solid Films **54** (1978) 23.