

Pulverização catódica — Notas introdutórias

MARINA SOUSA e OLIVÉRIO SOARES

Faculdade de Ciências do Porto, Centro de Física da Universidade do Porto — INIC, 4000 Porto

Introdução

Muitas áreas de investigação necessitam do fabrico de filmes finos, i.e., necessitam de depositar sobre um substrato uma camada de material, com espessuras inferiores a 10 \AA (10^{-7} cm).

A exemplo, uma necessidade premente é a realização de filmes dieléctricos de elevada qualidade para aplicações ópticas de interferência e guias de onda planares para óptica integrada.

Uma das técnicas para produzir filmes finos é a pulverização catódica que desde 1877 [3] é usada para fabricar espelhos.

As actuais técnicas experimentais podem ser divididas em dois grupos principais: as que envolvem evaporação térmica e as que se baseiam em processos atómicos tais como a pulverização catódica.

À medida que a tecnologia de vácuo evoluiu a técnica da pulverização viu surgir as técnicas de evaporação como possível alternativa ao apresentarem taxas de deposição superiores (da ordem dos $10^6 \text{ \AA}/\text{min.}$) [4].

Apesar disso o interesse pela pulverização catódica persiste, porque muitos materiais não podem ser evaporados por métodos de aquecimento.

O processo de pulverização catódica é um processo «átomo-a-átomo», em que o material a depositar (o alvo) é bombardeado por iões que removem fisicamente átomos da sua superfície; os átomos emitidos do alvo subsequentemente atingem o substrato construindo gradualmente um filme de elevada qualidade.

Esta explicação simples não considera os muitos parâmetros envolvidos: energia cinética dos iões, estrutura electrónica dos intervenientes na colisão, estrutura e orientação da rede, energia de ligação dos átomos na rede, etc.

O processo de pulverização catódica apresenta variantes tais como as configurações de dípodo plano, tríodo, feixe-iónico, reactiva e

magnetron, nas quais a potência aplicada pode ser dc (corrente contínua) ou rf (rádiofrequência) [1, 2, 3]. Apenas serão referidas neste texto algumas delas, as mais utilizadas e as que permitem depositar praticamente todos os materiais.

São geralmente as exigências tecnológicas ou da investigação que ditam o material a utilizar, o material do substrato, as dimensões do filme e técnica a usar. Em cada situação particular há muitos parâmetros a considerar; do filme e do processo de deposição. Alguns desses factores a ter em conta quando se deposita um filme são: as taxas de pulverização e correspondentes taxas de deposição que variam consoante se utiliza metais, ligas ou isoladores.

Independentemente das configurações a utilizar o processo apresenta entre outras as seguintes vantagens:

- podem ser depositados filmes de materiais complexos;
- o controlo da espessura é simples e facilmente reprodutível;
- podem ser usados alvos com grandes áreas;
- pode usar-se polarização negativa para melhorar a aderência de filmes metálicos.

A principal desvantagem apontada para a pulverização catódica é para certos casos a baixa taxa da deposição (em geral numa ordem inferior a poucas centenas de $\text{ \AA}/\text{min.}$) [4].

Princípios da pulverização catódica

A pulverização catódica consiste na remoção de átomos da superfície dum material quando este é bombardeado por um feixe de átomos ou iões. As partículas do feixe transferem energia e quantidade de movimento para os átomos do material, os quais são difundidos, originando sequências de colisões de forma

que átomos (ou moléculas) são ejetados da superfície. Num sólido cristalino ou policristalino, este processo pode causar danos na rede cristalina e produzir efeitos químicos, bem como implantar partículas incidentes, as quais por sua vez alteram as propriedades do sólido na região afectada (Fig. 1).

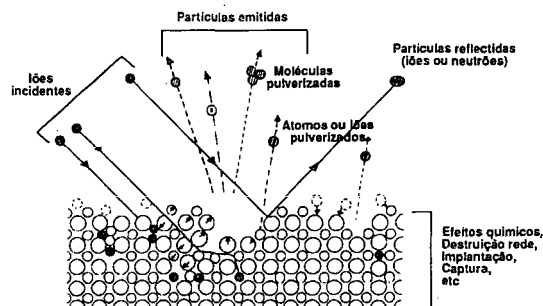


Fig. 1 — Processos de interacção íon-superfície [5].

Quando um sólido é bombardeado por átomos, íons ou moléculas vários fenómenos surgem. O que vai predominar depende essencialmente da energia cinética das partículas incidentes.

A energias cinéticas muito baixas, a interacção não ultrapassa a camada exterior da superfície do alvo e portanto nenhum efeito é observado. A energias cinéticas mais elevadas, i.e., superiores à energia de ligação dos átomos, surge um novo fenómeno. Os átomos da rede são deslocados para novas posições originando movimentação dos átomos e daniificação da rede na superfície. Quando estas energias ultrapassam significativamente o calor de sublimação do material do alvo, então há emissão de átomos ou moléculas da superfície.

Utilizam-se normalmente íons e não átomos para bombardear a superfície porque estes podem ser mais facilmente acelerados até atingirem a energia desejada.

Não existe uma teoria universal ou geral da deposição em sólidos cristalinos ou policristalinos. P. Sigmund publicou uma teoria de pulverização catódica de sólidos amorfos baseada em deduções a partir da equação de transporte de Boltzmann [1]. Thompson desenvolveu uma teoria de pulverização baseada na colisão de dois corpos [1]. Existem muitas teorias ou regras fenomenológicas para descre-

ver a pulverização de um ou vários sólidos por um dado ião incidente se a sua energia se situar num intervalo limitado de valores. Algumas delas baseiam-se no facto de que a interacção entre íões e átomos pode ser descrita pelo modelo da «hard sphere» [2] se os íões tiverem energias inferiores a 50 keV.

Ultrapassa o âmbito deste trabalho descrever as várias teorias. Limitamo-nos a indicar a equação de definição, segundo o modelo de «hard sphere», do parâmetro mais importante a medir em experiências de pulverização: a taxa de pulverização (rendimento), que é o número de átomos ejetados da superfície do alvo por partícula incidente. É o rendimento de pulverização que um bom modelo deve prever.

Com base nesse modelo, a energia máxima transferida numa colisão, E_t , é:

$$E_t = [4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2] E$$

onde E é a energia das partículas incidentes e M_1 e M_2 são as massas das partículas que colidem. Neste modelo, a taxa de pulverização, S , é proporcional ao máximo de energia transferida numa colisão e inversamente proporcional ao livre percurso médio, λ , da partícula incidente no sólido:

$$S = KE_t / \lambda.$$

O livre percurso médio é função da energia da partícula incidente e da densidade atómica do alvo e o parâmetro K está relacionado com a energia de ligação dos átomos na superfície do alvo.

Esta expressão de S só é válida para uma certa gama de energias. Com efeito, além de existir um limiar para a energia dos íões incidentes, abaixo do qual não há emissão de íões da superfície do alvo, verifica-se que, com o incremento da energia dos íões, a taxa de pulverização aumenta de uma forma mais ou menos linear até atingir um máximo, a partir do qual decresce lentamente. Tanto a energia limiar como o máximo da taxa de pulverização variam com o material e com a massa dos íões incidentes.

Além disto, a expressão de S não tem em conta o facto de a taxa de pulverização variar com o ângulo de incidência das partículas relativamente à normal da superfície, com a

cristalinidade e a temperatura do alvo, com a topografia da sua superfície, com o campo eléctrico na superfície, com a densidade de corrente dos iões e ainda com a pressão do gás!

As pesquisas no sentido de encontrar um modelo teórico para este processo continuarão certamente por mais algum tempo uma vez que o problema é indubitavelmente complexo. Além disso há uma grande quantidade de dados experimentais cobrindo vários aspectos que devem ser explicados por um modelo, para que este possa ser considerado completo.

Técnicas de pulverização catódica

Pulverização catódica por díodo plano

Este sistema é o mais simples de todos e provavelmente o mais utilizado; na prática todos os outros são modificações deste.

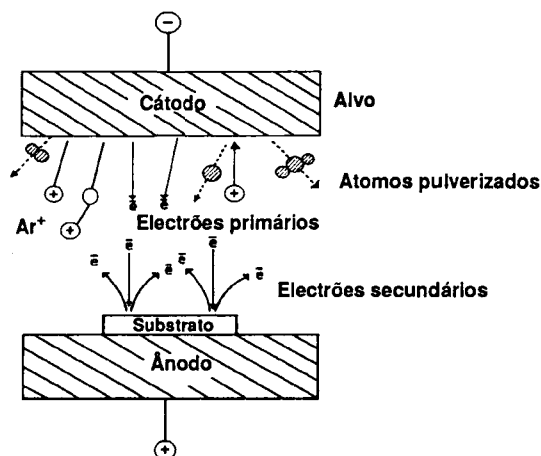


Fig. 2 — Esquema de díodo plano [5].

Um sistema de díodo plano («planar diode») tem como cátodo um suporte do alvo e como ânodo a plataforma do substrato.

A plataforma do alvo é ligada electricamente ao sistema de vácuo assim como qualquer que seja o sistema de arrefecimento ou aquecimento lhe é também ligado.

Quando um potencial negativo geralmente na gama de 100-4000 V é aplicado ao cátodo origina-se dentro da câmara de vácuo uma descarga de arco (plasma) que permanece enquanto se mantiver o nível apropriado de pressão na câmara. O bombardeamento de iões na superfície do alvo origina electrões

secundários que são acelerados na zona «negra» do cátodo e emitidos para o plasma como electrões primários com energia suficiente para ionizar os átomos do gás mantendo assim a descarga. O plasma é normalmente constituído por iões de árgon.

A tensão aplicada é geralmente dc para alvos de metal e rf (13.56 MHz) para alvos não condutores.

Com este esquema simples é difícil controlar com precisão o processo e evitar a contaminação do filme. Para pulverizar de forma a poder obter resultados reprodutíveis, é necessário controlar a densidade de corrente de iões, a pressão residual do gás e as temperaturas do substrato e do cátodo dentro de limites apertados.

As principais vantagens desta técnica são:

- possibilidade de depositar filmes com vários componentes;
- possibilidade de depositar materiais refractários;
- boa adesão do filme;
- uniformidade na espessura em grandes áreas.

Existem, contudo, alguns inconvenientes:

- baixas taxas de deposição;
- o substrato em geral é arrefecido. Dispensável para baixas taxas de deposição ou curtos períodos de deposição. (Existem casos em que há vantagens em aquecer o substrato como técnica padrão. A exemplo, cita-se o caso da deposição reactiva com aquecimento na ordem dos 300°C para melhoria das qualidades dos filmes: estequiometria, pureza, densidade, índice de refração e adesão. Deve ter-se em atenção que o aquecimento do substrato, em geral, origina uma microestrutura grossa e uma superfície rugosa no filme, ambas indesejáveis).

Pulverização catódica por radiofrequência («RF-Sputtering»)

Antes do aparecimento da pulverização por radiofrequência, era impossível pulverizar materiais não-condutores uma vez que a acumulação de cargas no alvo (não condutor) não podia

ser dissipada. Se estas cargas positivas pudessem ser neutralizadas por exemplo com bombardeamento de electrões, então a pulverização já seria possível.

Uma solução para este problema é a utilização de plasmas gerados por rf, que têm a particularidade de depositar electrões durante os meios ciclos positivos, que anulam as cargas originadas pela deposição de iões (o que acontece durante os meios ciclos negativos).

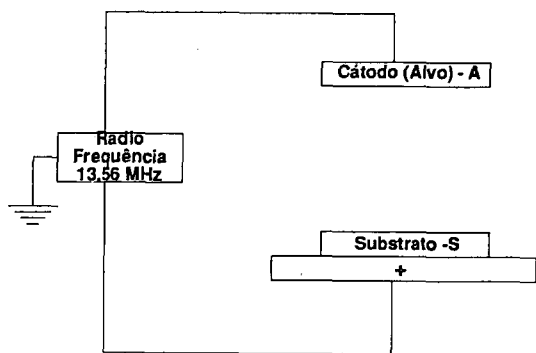


Fig. 3 - Esquema de radiofrequência na configuração de díodo plano.

Como os electrões têm uma mobilidade maior que os iões no plasma, carregam a superfície do alvo com grandes potenciais negativos que por sua vez aceleram os iões positivos que pulverizam o substrato.

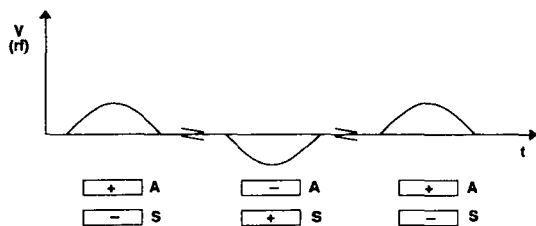


Fig. 4 - Princípio RF para controlo da acumulação de carga.

A - Alvo; S - Substrato

A geração eficiente de plasma requiere frequências da ordem dos 10 MHz e o sistema resultante geralmente opera na frequência permitida de 13.56 MHz.

A pulverização catódica de isoladores por rf contribuiu para a implantação da técnica de pulverização catódica e é possível agora comprar estes equipamentos com muitas variações.

A aparência física de um sistema rf é idêntica à do sistema d.c. A principal diferença entre um sistema de e um sistema rf é que este último requiere a adaptação de impedâncias entre a fonte de tensão e a câmara.

Um problema particular dos sistemas de rf é a necessidade duma adequada ligação do substrato à terra. Indutâncias e capacidades distribuídas (ligações eléctricas) podem resultar em tensões de rf na superfície do substrato. Em consequência poderá surgir aumento de perdas de potência, resultando na diminuição da eficiência.

Pulverização catódica por magnetrão

Esta técnica surgiu como complemento das outras técnicas de pulverização para melhorar os parâmetros do processo.

Um dos problemas nas técnicas apresentadas anteriormente é a exigência de pressões de operação bastante baixas (10^{-3} mbar) para evitar demasiadas colisões átomos-gás no percurso para o substrato. Por outro lado, a pressão deve ser suficientemente alta para permitir o bombardeamento iónico necessário à manutenção do plasma. Esta técnica minimiza o problema porque conduz a uma ionização mais eficiente a baixas pressões.

Quando se aplica um campo magnético paralelo à superfície do cátodo restringe-se os percursos dos electrões à sua proximidade. Consegue-se assim aumentar a eficiência de ionização do gás e como consequência aumentar a densidade do plasma o que permite tensões de trabalho muito mais baixas (500-600 V).

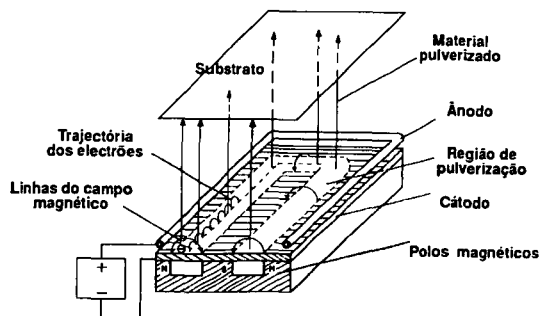


Fig. 5 - Esquema de magnetrão [5].

Podem ser usadas variadas técnicas para acoplar o campo magnético ao cátodo, no

entanto não passam de variações geométricas do mesmo princípio físico, i.e., todas sujeitam os electrões a uma zona restrita (Fig. 5).

Os valores mínimos do campo magnético para funcionamento eficiente são da ordem dos 20 mT. Normalmente usam-se valores superiores, que podem atingir os 50 mT.

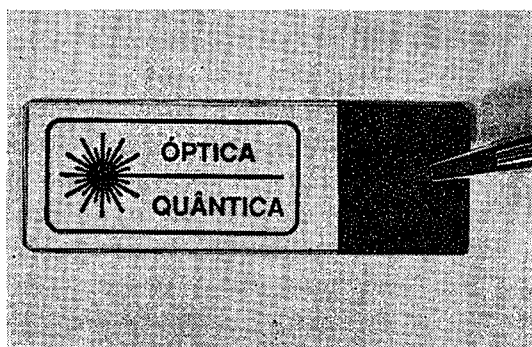


Fig. 6—Filme de alumínio depositado por magnetron num substrato de vidro (76x26 mm) no qual foi aplicada uma máscara.

Esta técnica apresenta ainda outras vantagens:

- filmes de elevada pureza;
- elevada aderência;
- boa cobertura de substratos mesmo com degraus ou pequenos contornos;
- compatibilidade com automatização.

Materiais do alvo

Qualquer material em princípio poderá ser depositado desde que se encontre uma técnica apropriada. Existem no entanto algumas características gerais para os alvos, requeridas independentemente da técnica. Embora todas as formas de alvos possam vir a ser usadas em pulverização catódica, a forma de disco plano é a normalmente usada. A escolha de outras formas de alvos segue as peculiaridades da geometria do substrato (cilíndrica, esférica ou cónica). Contudo, como alvos não planos são difíceis de fabricar, opta-se na maioria das vezes por outras soluções tais como a movimentação do substrato. A regra geral é que a geometria do alvo seja escolhida tentando

garantir uniformidade no depósito do filme e elevada eficiência de deposição.

Para assegurar uma deposição uniforme, as linhas de campo no alvo devem ser uniformes, o que implica alvos planos e lisos e campos eléctricos uniformes em torno dos cantos.

Na Tabela 1 apresentam-se os valores da taxa de pulverização (S) quando a energia das partículas incidentes é de 500 eV e 1 KeV, assim como valores típicos para a energia limiar de excitação.

TABELA 1 — [1, 2, 4]

Material do alvo	S (*) a (500 eV)	S a (1 KeV)	Energia limiar (eV)
Al	1,05	1,0	13
Ag	3,120	3,8	15
Au	2,40	3,6	20
Cu	2,0	3,2	17

(*) S é o número de átomos ejectados da superfície do alvo por partícula incidente.

Na Tabela 2 mostra-se os valores das taxas de deposição em função de parâmetros do processo de deposição.

TABELA 2 — [1, 2, 4]

Material do alvo	Taxa (A/min) $\times 10^3$	Distância alvo-sub (cm)	Pressão Ar (mTorr)	Dimen. do alvo (cm \times cm)	Densid. potência (W/cm ²)
Al	5,5	5	4	9x21	10.5
Cu	20,7	5	4	9x21	10.5
Al	11	5	3-5	dia. 14	30
Cu	25	5	3-5	dia. 14	30

Instrumentação e seu uso

O sistema utilizado para deposição ESM100 é do tipo magnetron, rf.

Este modelo é particularmente apropriado para aplicações na área da Electrónica, Óptica e Metalurgia onde são necessárias deposições de metais, dieléctricos e compostos.

O sistema é composto por uma unidade de bombagem, uma câmara de vácuo, uma unidade de controlo e um gerador de rf.

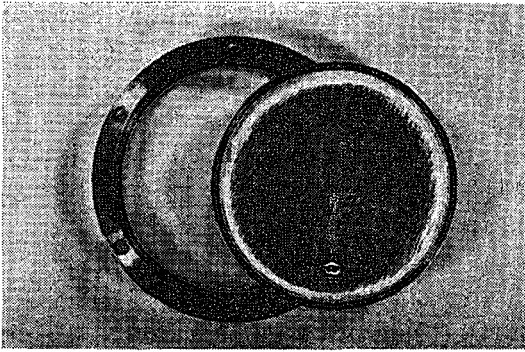


Fig. 7 — Alvo de alumínio (75x5 mm) usado na deposição anterior (Fig. 6) e respectivo suporte de cobre.

A unidade de bombagem inclui uma bomba rotativa e uma bomba difusora. A bomba rotativa mantém um certo vácuo (10^{-4} mbar) retirando os gases da câmara para a atmosfera. Para elevar o vácuo está montada uma bomba difusora. Os vácuos conseguidos por este sis-

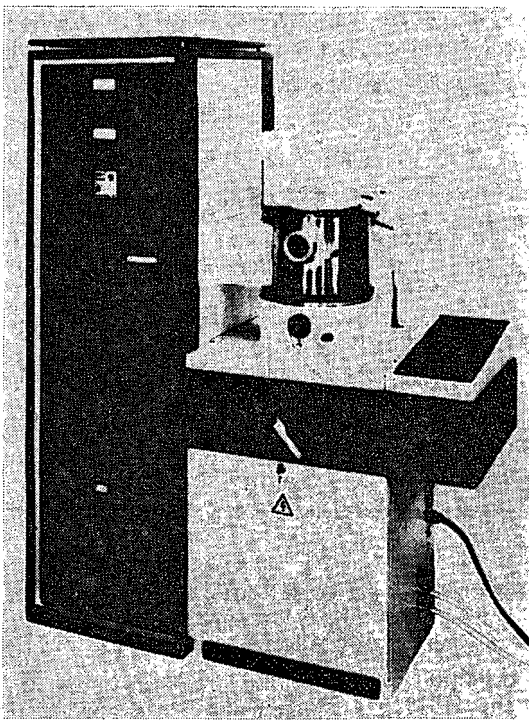


Fig. 8 — Máquina de pulverização catódica modelo ESM 100 instalada no grupo de Óptica Quântica da Universidade do Porto.

tema podem atingir valores da ordem dos 10^{-7} mbar.

É possível conhecer em tempo real os valores da pressão na câmara e no circuito que liga as duas bombas através de 3 manómetros (de Piranni e de Penning).

A tampa da câmara (no topo da mesma) serve de plataforma do substrato, tendo um motor acoplado que permite rodar o substrato, o que ajuda a obter deposições mais uniformes.

No fundo da câmara estão colocados 3 cátodos (sobre os quais se colocam os alvos) que, apesar de só poderem funcionar um de cada vez, permitem fazer deposições sucessivas de 3 materiais diferentes sem ter que abrir a câmara. Um conjunto de magnetos está acoplado aos cátodos para permitir a configuração de magnetão sendo possível no entanto retirá-los. Cada cátodo está ligado ao gerador rf (máximo 1 KW) que opera a 13.56 MHz.

Conclusões

A técnica de pulverização catódica permite produzir filmes em substratos de dimensões apreciáveis com elevada uniformidade. Torna também mais fácil cobrir superfícies complexas uniformemente. Os filmes produzidos apresentam uma boa aderência. Com a escolha certa da técnica a utilizar os mais diversos materiais podem ser considerados para depósitos. Uma vez estabelecidos os parâmetros é possível reproduzir resultados.

Apesar de tudo, as taxas de deposição ainda são baixas em comparação com outras técnicas como a evaporação.

REFERÊNCIAS

- [1] Handbook of Thin Film Technology, Ed. Leon I. Maissel and Glang, McGraw-Hill (1970).
- [2] Methods of Experimental Physics, Vol. 14, Ed. G. L. Weissler and R. W. Carlson, Academic Press (1979).
- [3] Physical Vapor Deposition, Ed. Russel J. Hill, BOC Group (1986).
- [4] Thin Film Processes, Ed. J. L. Vossen and W. Kem, Academic Press (1978).
- [5] Progress in Optics, Vol. 23, Ed. Emil Wolf (1986).