

Partikelfreie Schichtabscheidung mit einem synchronisierten Zwei-Laser System

042 M. Kompitsas, A. Giannoudakos, National Hellenic Research Foundation, Athens
 E. György, I. N. Mihailescu, Institute of Atomic Physics, Bucharest

Die gepulste Laser-Abscheidung (pulsed laser deposition, PLD) dünner Schichten wird als dreistufiger Prozess beschrieben: (i) Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Target, (ii) Transport des abgetragenen (ablatierten) Materials vom Target zum Substrat und schließlich (iii) seine Abscheidung auf der Substrat-Oberfläche. Vorteile des Verfahrens sind u. a. seine gute Reproduzierbarkeit, die Kontrollierbarkeit von Filmdicke und Stöchiometrie sowie die Reinheit der abgeschiedenen Schicht. Trotz der Vielseitigkeit und des relativ langfristigen Forschungshintergrunds der PLD erweist sie sich noch immer problematisch beim Versuch der großtechnischen Implementation im Technologischen Umfeld [1,2]: Ihr Haupt-Nachteil besteht in der Anwesenheit verschiedener Partikel-Typen, sowohl auf der Oberfläche der Schicht, als auch eingebettet in ihrem Volumen. Da für leistungsfähige elektronische und optische Komponenten partikelfreie Schichten erforderlich sind, werden der Ursprung der Partikel und verschiedene Vorgehensweisen zu ihrer Verminderung bis hin zu ihrer vollständigen Elimination nach wie vor in der Literatur intensiv diskutiert.

1 Hintergrund

Um die Partikeldichte zu minimieren, wurden bereits die Optimierung der Laserparameter (Wellenlänge und Energiedichte) sowie der Target-Eigenschaften (flüssig, hochdicht oder poliert) getestet. Darüber hinaus wurden spezielle Techniken eingesetzt: mechanische Shutter, achsabweichende Geometrien, und Partikel-Ablenkung durch Gasströmungen. Allerdings ging eine derartige Reduktion der Partikeldichte auf der abgeschiedenen Schicht stets einher mit einer Reduktion der Abscheidungsrate. In einer gänzlich anderen Herangehensweise [3] wurde ein IR-Laser mit hoher Wiederholrate (4 kHz, 8 ns) für die Ablation eingesetzt. Die niedrige Energie der einzelnen Pulse von 2,5 mJ und die eingesetzten flüssigen Targets verhinderten dabei die Partikelbildung. Auch wurde über Target-Ablation mit einem doppelten Laserstrahl berichtet [4] oder über die Partikel-Fragmentierung durch einen zusätzlichen Laserstrahl, der parallel zur Substratoberfläche eingesetzt wurde [5, 6]. Auch bei der letztgenannten Methode konnte trotz allem nur eine Partikel-Reduktion erreicht werden, nicht aber ihre vollständige Elimination, möglicherweise aufgrund der Anwendung einer festgesetzten Verzögerungszeit zwischen dem ablatierenden und dem zweiten Laser. Ergebnis war die

Verdampfung einer sehr engen Geschwindigkeitsklasse von Partikeln, die aus dem Target ausgeworfen werden.

2 Neues Verfahren

Wir präsentieren Raster-Elektronenmikroskopie- (SEM-) Untersuchungen dünner Schichten, die durch Laser-Bestrahlung von Ta-Targets im Vakuum bzw. in einer Sauerstoff-Atmosphäre erzeugt wurden. Wir nutzten eine UV-Laserquelle, um das Target zu verdampfen. Ein zweiter Strahl eines IR-Lasers wurde parallel zur Target-Oberfläche so eingerichtet, dass er das Ablationsplasma kreuzt. Die IR-Laserpulse wurden mit verschiedenen kontrollierten Verzögerungszeiten nach den ablatierenden UV-Laserpulsen ausgesandt [7]. Unsere Wahl einer zweiten gepulsten Laserquelle im IR war motiviert durch ihre starke Absorption im Ablationsplasma, was vor Allem auf den Prozess der inversen Bremsstrahlung (IB) zurückzuführen ist. Der Absorptionskoeffizient für IB ist proportional zu $n_e n_i \lambda^2$, wobei n_e und n_i die Elektronen- und die Ionen-dichte sind, und λ die Laserwellenlänge. Folglich wird der Absorptionsprozess für IR-Strahlung sehr verstärkt. Darüber hinaus wird die IR-Strahlung sehr effizient sowohl von flüssigen als auch von festen Phasen absorbiert. Wir ermittelten die optimale Zeitverzögerung zwischen den UV- und IR-Laserpulsen für eine vollständige Verdampfung der Partikel während ihres Übergangs vom Target zum Substrat, was zu einer Abscheidung partikelfreier dünner Schichten führte.

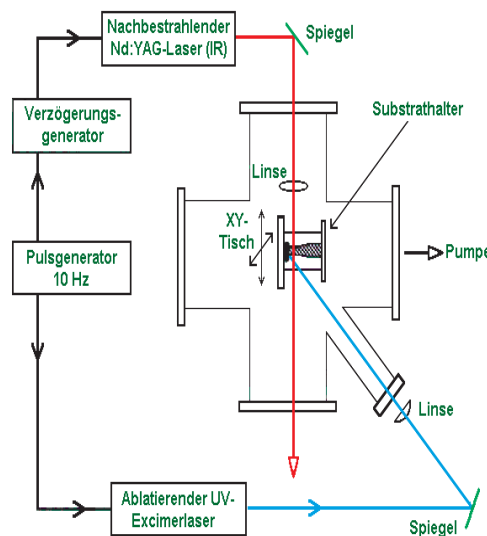


Bild 1: Experimenteller Aufbau

3 Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht aus zwei Subsystemen: (a) der Vakuumkammer mit ihrer Peripherie und (b) den Lasersystemen mit der Steuerungselektronik (Bild 1). Vor jeder Schichtabscheidung wird die Kammer bis auf einen Restdruck von 7×10^{-4} Pa evakuiert. Die Bestrahlungen wurden im Vakuum durchgeführt, oder unter Sauerstoff in einem dynamischen Druckbereich von 10-20 Pa, der mit Feinmess-Ventilen eingestellt und mit einem Baratron-Manometer gemessen wurde.

Zur Ablation des Ta-Targets wurde ein Excimerlaser eingesetzt, betrieben entweder mit einem KrF*- ($\lambda = 248$ nm, $\tau_{FWHM} \sim 12$ ns) oder einem ArF*-Gasmischung ($\lambda = 193$ nm, $\tau_{FWHM} \sim 10$ ns). Der Einfallswinkel auf die Target-Oberfläche war ca. 45° .

Der zweite Strahl im IR wurde von einem regelbaren, zeitverzögerten Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, $\tau_{\text{FWHM}} \sim 10 \text{ ns}$) erzeugt und breitet sich parallel zur Target-Oberfläche aus, in einem Abstand von 2 mm oberhalb der Fokusslage des ersten (ablatierenden) Laserstrahls. Eine Zylinderlinse mit Brennweite 10 cm fokussierte den IR-Laserstrahl vertikal zur Achse der emittierten Ta-Plasmafackel.

Die beiden Lasersysteme wurden von einem 10 Hz-Pulsgenerator gesteuert, mit einer Verzögerungseinheit für den IR-Laser. Die kontrollierte Verzögerung zwischen den UV- und den IR-Laserpulsen wurde mit einem stabilen und hochpräzisen digitalen Verzögerungsgenerator eingestellt und konnte kontinuierlich in einem weiten Bereich von 0 bis 1500 μs gewählt werden. Die beiden Laserpulse wurden mit einer 1 ns schnellen Monitor-Photodiode gemessen und auf einem 350 MHz-Oszilloskop beobachtet. Die zeitliche Unschärfe zwischen den Trigger- und den Lichtpulsen der beiden Lasersysteme lag im Bereich weniger Nanosekunden. Durch dieses Verfahren konnte der in unseren Experimenten interessierende Verzögerungsbereich mit einer relativen Genauigkeit von 5×10^{-2} bis 5×10^{-4} bestimmt werden. Während der Dauer der Abscheidungsprozesse wurde keine Langzeitdrift beobachtet.

Um ein schnelles Einbohren des Laserstrahls in die Targets zu verhindern, wurden diese auf einem linearen, mit zwei Hochvakuumkompatiblen Schrittmotoren bewegten, XY-Kreuztisch montiert. Der computergesteuerte XY-Translator führte eine meanderförmige Bewegung aus, sowohl in vertikaler wie auch in horizontaler Richtung. Die ablatierte Substanz wurde auf Glas-Substraten gesammelt, die plan-parallel zur Target-Oberfläche angeordnet waren. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 35 mm. Während der Schichtabscheidung wurden die Substrate auf Raumtemperatur gehalten. Durch eine spezielle Konstruktion war der Substrathalter ebenfalls an den XY-Kreuztisch gekoppelt und führte eine ähnliche Bewegung wie das Target aus. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine große Dickengleichförmigkeit auf.

Die Morphologie der abgeschiedenen Schichten wurde mittels SEM mit einem Cambridge S120 und JEOL TEM Scan 200 CX untersucht.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 PLD im Vakuum

Bild 2 zeigt SEM-Aufnahmen einer Reihe von dünnen Schichten, die durch Bestrahlung von Ta-Targets mit einem KrF*-Laser im Vakuum erzeugt wurden. Die Schicht in Bild 2a wurde allein mit dem KrF*-Laser bei einer Energiedichte von $3,3 \text{ J/cm}^2$ abgeschieden und dient als Referenzprobe. Wir ermittelten eine Partikeldichte von ca. $10^4/\text{cm}^2$. Die Struktur-Modifikationen, die in unmittelbarer Nachbarschaft der Partikel sichtbar sind, stammen von einem langsamen Kristallisationsprozess, der sehr wahrscheinlich durch die energiereicheren Partikel induziert wird, die während der Abscheidung auf die Schichtoberfläche treffen. Bild 2b zeigt eine SEM-Aufnahme einer Schicht, die unter Einsatz sowohl des UV- als auch des IR-Lasers abgeschieden wurde, mit 1000 μs Verzögerungszeit zwischen den Pulsen. Die Anwesenheit von Partikeln zeigt, dass der zweite IR-Laserpuls „zu spät“ bei der Plasmafackel ankommt, die der UV-Laser erzeugt hat. Eine Verringerung der Zeitverzögerung zwischen den zwei Laserquellen führte zu einer allmählichen Abnahme der Partikeldichte, bis hin zur Abscheidung vollständig partikelfreier Schichten bei Zeitverzögerungen von 10-100 μs (Bild 2c).

Die im ablatierten Material vorhandenen Partikel können nach ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit klassifiziert werden [6, 8]. Die mit einer Geschwindigkeit von etwa 10^5 - 10^6 cm/s ausgestrahlten Partikel tragen hauptsächlich zur Bildung der Schicht bei. Die langsameren Komponenten mit Geschwindigkeiten von etwa 10^3 - 10^4 cm/s bestehen aus Partikeln im sub-Mikrometer- und Mikrometer-Größen-

bereich. Sie werden aus der Target-Oberfläche in flüssiger oder auch fester Phase ausgeworfen. Gemäß unseren experimentellen Bedingungen folgten die IR-Laserpulse den ablatierenden UV-Laserpulsen mit einer optimalen Zeitverzögerung im Bereich von 10-100 μs . Dadurch wechselwirkten die IR-Pulse mit den zuletzt genannten Anteilen des ablatierten Materials, mit Ausbreitungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 10^3 - 10^4 cm/s .

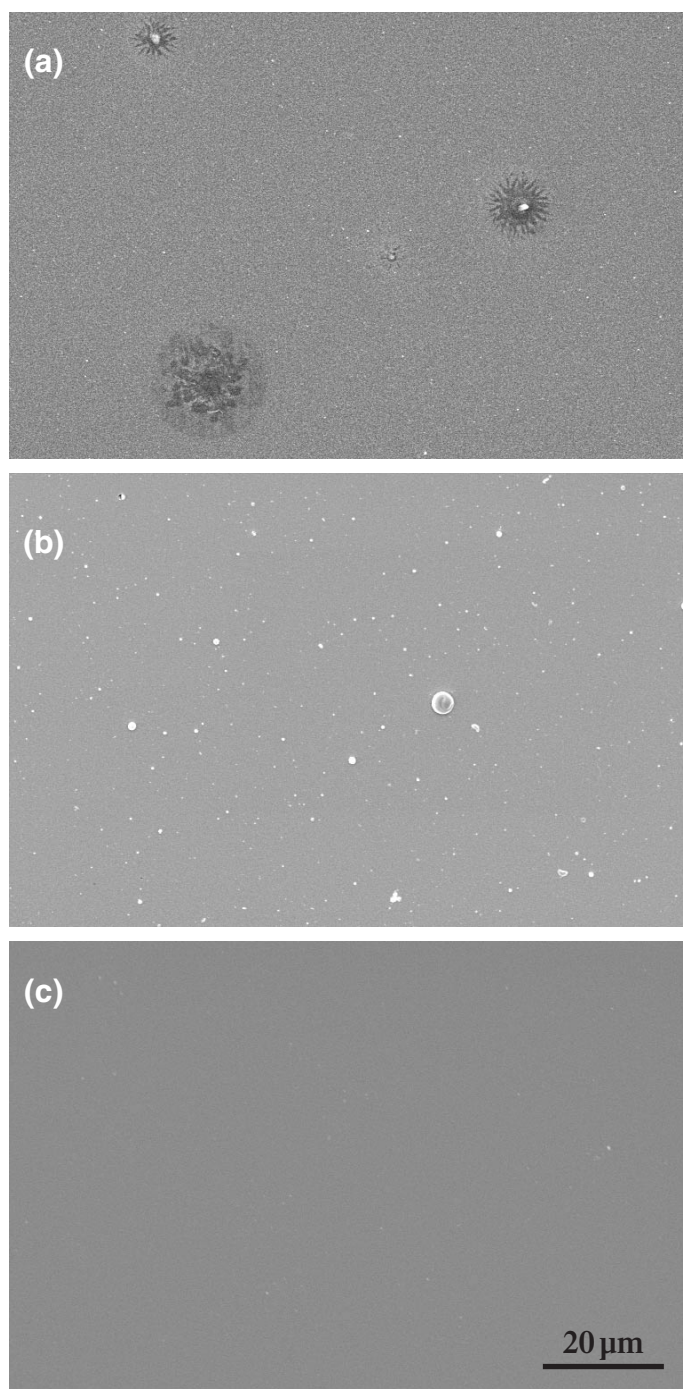


Bild 2: SEM-Aufnahmen von dünnen Schichten, abgeschieden durch KrF*-Laserbestrahlung im Vakuum mit einer Energiedichte von $3,3 \text{ J/cm}^2$. (a) Referenzprobe; die Zeitverzögerung des IR-Laserpulses gegenüber dem UV-Puls war (b) 1000 μs und (c) 100 μs . Die Energiedichte des IR-Lasers lag bei $4,6 \text{ J/cm}^2$. Die Vergrößerung ist in allen Bildern gleich.

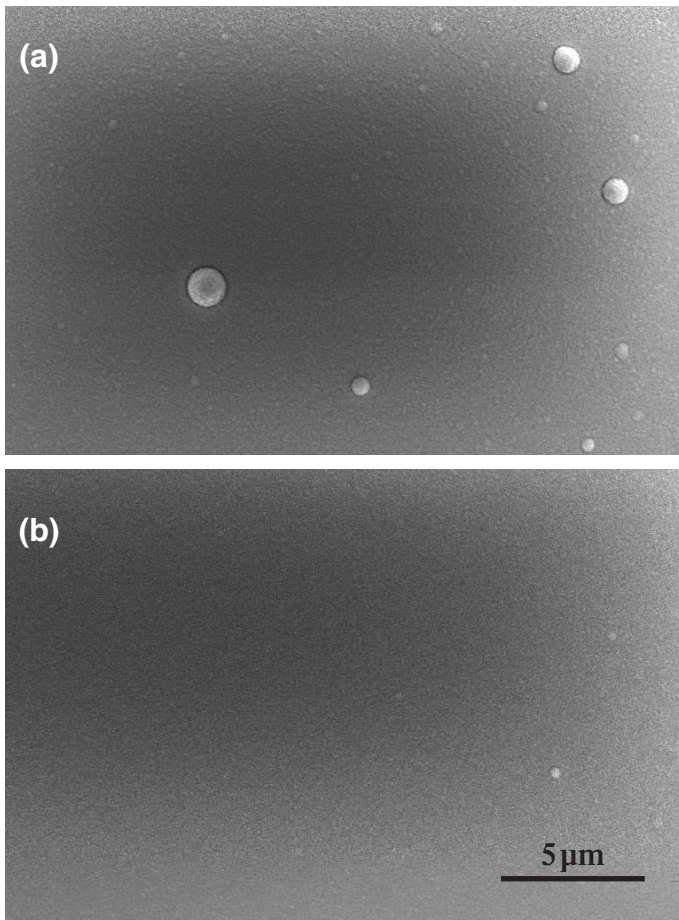


Bild 3: SEM-Aufnahmen von dünnen Schichten, abgeschieden durch Multipuls-KrF*- Laserbestrahlung mit einer Energiedichte von $6,3 \text{ J/cm}^2$ unter 20 Pa O_2 -Druck. (a) Referenzprobe; (b) die Zeitverzögerung des IR-Laserpulses gegenüber dem UV-Puls war $750 \mu\text{s}$. Die Energiedichte des IR-Lasers lag bei 7 J/cm^2 . Die Vergrößerung ist in beiden Bildern gleich.

4.2 Reaktive PLD (R-PLD) in Sauerstoff-Atmosphäre

Beschichtungen wurden auch unter Sauerstoff durchgeführt, bei Drücken von 10 Pa , 16 Pa und 20 Pa . Die Energiedichte des KrF*-Lasers war auf $6,3 \text{ J/cm}^2$ fixiert. Bei jedem der Druckwerte wurde eine Reihe von Ta-Oxid-Schichten hergestellt, bestehend aus einer Referenzprobe und zusätzlichen Schichten unter denselben Beschichtungsbedingungen, aber mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten. Dabei machten wir folgende Beobachtungen:

1. Die SEM-Aufnahmen der drei Referenzproben zeigen, dass die Dichte der abgelagerten Partikel auf der Schichtoberfläche graduell abnimmt: von etwa $10^6/\text{cm}^2$ bei 10 Pa bis hin zu $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ bei 20 Pa .
2. Die mittlere Größe der Partikel nimmt mit dem Druck zu: von einigen hundert Nanometern bei 10 Pa bis hin zu einigen Mikrometern bei 20 Pa .
3. Die optimale Verzögerungszeit, bei der eine signifikante Verminderung der Partikeldichte beobachtet wird, steigt mit der Zunahme des Gasdruckes.

Wenn der Druck einen bestimmten Wert übersteigt, ist es in der Tat so, dass ablatierte Partikel durch Kollisionen mit dem Gas „weggeblasen“ werden können [9], was eine deutliche Abnahme der Partikeldichte auf der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten zur Folge hat. Darüber hinaus könnte die graduelle Zunahme der Partikelgröße mit dem Gasdruck der Effekt einer verstärkten Gasphasen-

Kondensation und Koagulation von Partikeln während ihres Weges vom Target zum Substrat sein [10]. Die Verschiebung der optimalen Verzögerungszeit hin zu höheren Werten ist ein klarer Hinweis auf die Verlangsamung der Partikel mit zunehmendem Gasdruck. So folgt z.B. aus den SEM-Aufnahmen in **Bild 3**, dass die optimale Verzögerungszeit bei 20 Pa etwa $750 \mu\text{s}$ beträgt (Bild 3b). Dies stimmt mit der mittleren Partikelgeschwindigkeit von 2 bis $3 \times 10^2 \text{ cm/s}$ überein. Demgegenüber enthält das Ablationsplasma im Vakuum

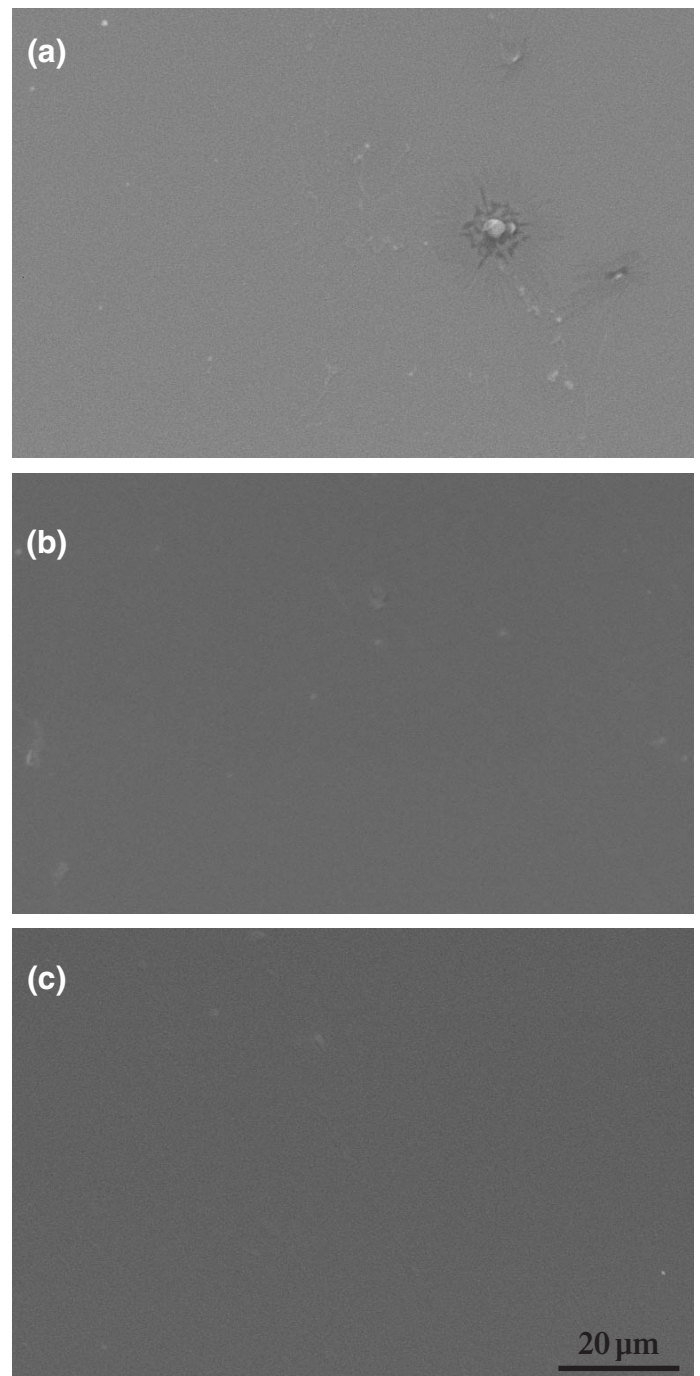


Bild 4: SEM-Aufnahmen von dünnen Schichten, abgeschieden durch ArF*- Laserpulse im Vakuum mit einer Energiedichte von $0,75 \text{ J/cm}^2$. (a) Referenzprobe; die Zeitverzögerung der IR-Laserpulse gegenüber den UV-Pulsen war $200 \mu\text{s}$. Die Energiedichte der IR-Laserstrahlung lag bei (b) $2,5 \text{ J/cm}^2$ und (c) $8,2 \text{ J/cm}^2$. Die Vergrößerung ist in allen Bildern gleich.

Partikel mit Geschwindigkeiten von bis zu 10^3 - 10^4 cm/s. Bei Verzögerungszeiten oberhalb des Optimums beobachteten wir das Wiederauftreten von Partikeln auf der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten.

4.3 IR-Energiedichten-Schwellwerte für die Elimination der Partikel

Die Ergebnisse haben bis hierher gezeigt, dass Partikel mit nachgeschalteten IR-Laserpulsen effizient eliminiert werden können, wenn die Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen geeignet gewählt ist. Die optimale Verzögerung wird von der Partikelgeschwindigkeit bestimmt und hängt stark von den Beschichtungsbedingungen ab. Allerdings ist es aus technischen und wirtschaftlichen Gründen wichtig, IR-Pulsenergiewerte über einen Schwellwert, der zur vollständigen Elimination der Partikel notwendig ist, zu vermeiden. Für eine wirtschaftliche Anwendung der Zwei-Laser Methode ist es erforderlich, die Schwellen-Energiedichte der IR-Laserstrahlung experimentell zu ermitteln.

Wir haben daher eine weitere Testreihe von Ta-Beschichtungen durchgeführt, unter einem Restdruck von 7×10^{-4} Pa (Vakuum) und den folgenden Bedingungen: Die Energiedichte des ablatierenden ArF*-UV-Lasers wurde bei $0,75 \text{ J/cm}^2$ gehalten, und die Verzögerungszeit zwischen den UV- und IR-Laserpulsen lag konstant bei $200 \mu\text{s}$. Die Energie der IR-Laserpulse wurde von 50 bis 240 mJ variiert, entsprechend einer einfallenden Energiedichte von 2,5 bis 12 J/cm^2 am Ort der Plasmafackel des UV-lasers.

In **Bild 4** sind drei ausgewählte Proben dieser Testreihe dargestellt. Die Referenzprobe in Bild 4a besitzt eine ähnliche Schichtmorphologie wie diejenige in Bild 2a. Bild 4b zeigt die Schichtmorphologie bei einer niedrigen IR-Laser-Energiedichte von $2,5 \text{ J/cm}^2$: Partikel mit Größen im Mikrometer- und Submikrometer-Bereich sind noch sichtbar auf der Oberfläche der Schicht, die man bei Einwirkung dieser Energiedichte auf die UV-Plasmafackel erhält. Die Partikeldichte nimmt mit zunehmender Energiedichte der IR-Laserstrahlung ab. Bild 4c zeigt die Oberfläche einer dünnen Schicht, bei der eine vollständige Elimination der Partikel zu beobachten war. Diese Schicht wurde bei einer IR-Laser-Energiedichte von $8,2 \text{ J/cm}^2$ abgeschieden. Durch systematische Untersuchungen lässt sich die Schwellen-Energiedichte der IR-Laserstrahlung in jedem speziellen Fall präzise bestimmen. Dabei sind jeweils die experimentellen Bedingungen zu berücksichtigen, wie die Laser-Parameter, der Druck und die chemischen Eigenschaften des Prozessgases sowie die Beschichtungsgeometrie.

5 Zusammenfassung

Wir entwickelten im Athener Institut ein System mit zwei synchronisierten Lasern, das die effiziente Verminderung der Partikeldichte auf der Oberfläche der dünnen Schichten, die mittels PLD oder R-PLD abgeschieden wurden, bis hin zur vollständigen Elimination dieser Partikel. Dazu kommt zunächst eine UV-Laserquelle zur Ablation eines Ta-Targets zum Einsatz, und in Folge ein zweiter Laserstrahl im IR, der parallel zur Target-Oberfläche gerichtet ist, das Plasma nacherhitzt und dabei die Partikel verdampft. Mit dem Verfahren wird das erhöhte Absorptionsvermögen des Plasmas im IR-Bereich genutzt. Die Technik erwies sich als sehr effizient im Falle der PLD im Vakuum, wo wir die völlige Elimination der Partikel bei einer optimierten Verzögerungszeit zwischen den UV- und IR-Laserpulsen beobachteten. Eine sehr geringe Restmenge von Partikeln ist im Falle der R-PLD in Gasen noch sichtbar. Weiter demonstrierten wir, dass die Elimination der Partikel von bestimmten Schwellwerten abhängt. Für den Fall des Ta als Targetmaterial wurde im Hinblick auf die Energiebilanz und die Geometrie des Aufbaus ein erster Optimierungsprozess durchgeführt.

Literaturhinweise:

- [1] D. B. Chrisey, G. K. Hubler (eds), "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Wiley, New York, 1994.
- [2] Ion N. Mihailescu, Eniko Gyorgy, "Pulsed Laser Deposition: An Overview", Invited contribution to the 4-th International Commission for Optics (ICO) Book "Trends in Optics and Photonics", ed. T. Asakura (ICO President) Springer Series in Optical Science, p. 201, 1999.
- [3] H. Schröder, T. Rupp, „Laser induzierte reaktive Epitaxie – eine Alternative zur Herstellung von Gruppe III – Nitriden“, Photonik 34(4) (2002) 56.
- [4] S. Witanachchi, K. Ahmed, P. Sakthivel, P. Mukherjee, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1469.
- [5] G. Koren, R. J. Baseman, A. Gupta, M. I. Lutwyche, R. B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2144.
- [6] H. Chiba, K. Murakami, O. Eryu, K. Shihoyama, T. Mochizuki, K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L 732.
- [7] E. György, I. N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Appl. Surf. Sci. 195 (2002) 270.
- [8] B. Hopp, N. Kresz, Cs. Vass, Z. Toth, T. Smausz, F. Ignacz, Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 298.
- [9] T. E. Itina, A. A. Katassonov, W. Marine, M. Autric, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6050
- [10] T. Hino, M. Nishida, T. Araki, Surf. Coat. Technol. 149 (2002) 1.

Übersetzung: Johannes Kuppe

Ansprechpartner:

Dr. Michael G. Kompitsas,
A. Giannoudakos
National Hellenic Research Foundation
(NHRF)
Theoretical and Physical Chemistry
Institute (TPCI)
48, Vasileos Konstantinou Ave.
11635 Athen, Griechenland
Tel. +30/210/7273-834,
Fax +30/210/7273-794
eMail: mcomp@eie.gr
Internet: www.eie.gr/eie-english.htm



Dr. Kompitsas

Dr. Eniko György,
Dr. I. N. Mihailescu
Institute of Atomic Physics
Lasers Department
P. O. Box MG 54
76900 Bukarest, Rumänien
Tel. +40/21/457-4550
Fax +40/21/457-4243



Dr. György