

Hysterézne správanie reaktívneho magnetrónového naprašovania

Úloha

V tomto praktiku sa oboznámite s technológiou reaktívneho magnetrónového naprašovania, kde na naprašovacom systéme Alcatel SCM 650 budete pozorovať hysterézne správanie parametrov výboja a v rámci cvičenia budete toto správanie aj simulovať pomocou takzvaného Bergovho modelu.

Úvod

Prvé použitie naprašovania ako spôsobu nanášania tenkých vrstiev siaha už do roku 1852 [1], no napriek tomu k dostatočnému pochopeniu elementárnych procesov pri ktorých vzniká vrstva došlo až v druhej polovici 20. storočia. Tenké vrstvy si však našli uplatnenie vo viacerých sférach každodenného života. Používajú sa napríklad ako reflexné či spektrálne filtrujúce časti v optických zariadeniach, v elektrotechnike sú základom viacerých typov senzorov, integrovaných obvodov a pamäťových médií, v priemysle ich možno nájsť hlavne ako ochranné vrstvy obrábacích nástrojov, typicky ako vrstvy na vrtákoch, frézach prípadne aj ako ochranné vrstvy na lopatkách prúdových motorov lietadiel. Nájdeme ich ale aj na ozdobných predmetoch, či na povrchoch medicínskych implantátov a náhrad kĺbov a kostí.

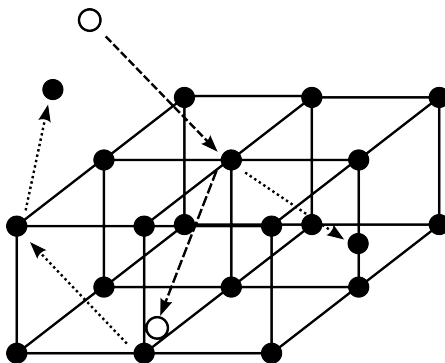
Naprašovanie spolu s vákuovým naparovaním a oblúkovým naparovaním sú najčastejšie priemyselne používané metódy tvorby tenkých vrstiev. Tieto metódy patria do skupiny fyzikálnych depozičných metód z plynnej fáze - PVD (z angl. Physical Vapour Deposition), kedy tenké vrstvy sú vytvárané za pomoci fyzikálnych procesov z pár prvkov. Niektoré naprašovacie metódy majú presah aj do chemických depozičných metód z plynnej fáze - CVD (z angl. Chemical Vapour Deposition), kedy sa k tvorbe tenkej vrstvy používajú chemické reakcie. Takýmito procesmi sú napríklad plazmou asistovaná chemická depozičia z plynnej fáze PECVD (z angl. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), kedy sa za pomoci plazmy vytvárajú ionizované častice plynu ktoré ďalej podporujú chemické reakcie pri ktorých sa tvorí tenká vrstva. Na Ústave fyziky a technológií plazmatu Masarykovej univerzity sa používa magnetrónové naprašovanie k depozičiam a štúdiu procesu depozičie tvrdých ochranných vrstiev TiN, TiC, TiCN, BN, BCN ale aj húževnatých nanolaminátov ako WBC, TaBC, MoBC a ďalších.

Fyzikálny princíp naprašovania

O naprašovaní hovoríme, keď častica dopadajúca na povrch nejakého materiálu vyrazí jednu alebo viac častíc tohto materiálu a následne takto odprašené častice dopadajú na plochu substrátu. Tu sa zachytávajú na povrchu a vytvárajú tenkú vrstvu.

Keď častice dopadajú na povrch materiálu, ktorý odprašujeme, najprv sa zrazia s jednou, alebo dvomi časticami odprašovaného materiálu na povrchu. Táto zrážka vyvolá ďalšie, sekundárne

zrážky aj v nasledujúcich nižších vrstvách terča, takáto zrážková lavína môže spôsobiť, že jedna alebo viacero častíc sa uvoľnia z povrchu materiálu ako je znázornené na obrázku 1. Keďže ide o



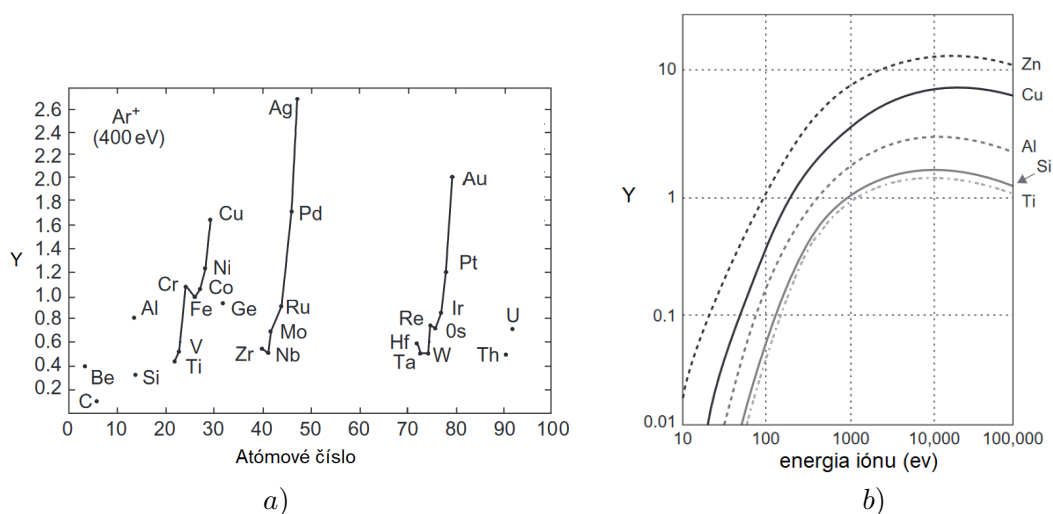
Obr. 1: Znázornenie sekvencie zrážok vyvolanej dopadom jedného iónu (biela guľička). Odprášený je jeden atóm z mriežky (čierna guľička).

štatistický jav, strednú hodnotu počtu takto vyrazených častíc materiálu udáva takzvaný výťažok z naprašovania Y (z angl. sputtering yield). Výťažok z naprašovania Y je definovaný ako:

$$Y = \frac{N_O}{N_D}, \quad (1)$$

kedy N_O je počet odprášených častíc materiálu a N_D je počet dopadajúcich projektilov. Takto definovaný výťažok z naprašovania je závislý od viacerých parametrov ako povrchová väzbová energia materiálu, energia dopadajúcich častíc, či vzájomná hmotnosť interagujúcich častíc [2]. Na Obr. 2a je zobrazený výťažok z rozprašovania pomocou argónových iónov s kinetickou energiou 400 eV pre rôzne materiály. Je vidieť, že výťažok z rozprašovania nedosahuje maxima okolo atómového čísla 18, kedy podľa zákonov zachovania energie a hybnosti by sme mohli očakávať najefektívnejší prenos hybnosti.

Závislosť výťažku rozprašovania na energii dopadajúceho argónového iónu je na Obr. 2a. Závislosť na energii môžeme rozdeliť na tri oblasti;



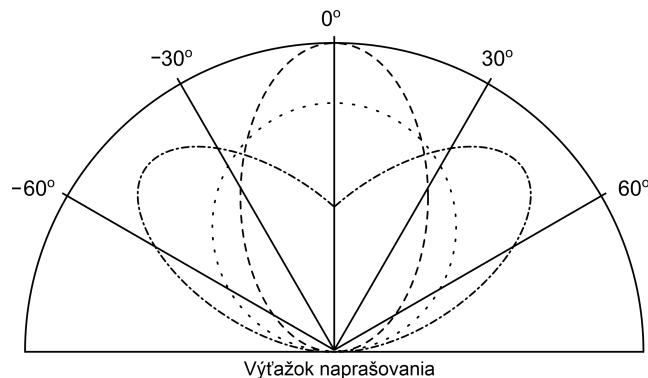
Obr. 2: a) Výťažok rozprašovania v závislosti na odprašovanom materiáli pre argónové ióny s energiou 400 eV. Dáta sú prevzaté z [3] b) Výťažok rozprašovania ako funkcia energie dopadajúceho projektilu pre rôzne materiály. Prevzaté z [2]

- *Malá energia* ($0 \text{ eV} < E < 20 - 50 \text{ eV}$) zodpovedá takzvanému podprahovému režimu. Podľa pôvodných predstáv by dopadajúci ión v tejto oblasti nemal mať dostatočnú kinetickú energiu na to, aby mohol odprašovať, preto bol výťažok naprašovania považovaný za nulový. Predpokladalo sa, že pre väčšinu materiálov je nulový výťažok naprašovania približne do 40 eV . V tejto oblasti by teda nemalo dochádzať k odprašovaniu, ale v skutočnosti je výťažok rozprašovania nenulový, no možno ho pozorovať len pri veľmi vysokých plazmových hustotách s vysokým iónovým bombardom. Experimenty ukazujú, výťažok naprašovania je nenulový keď dopadajúce ióny majú kinetickú energiu zhruba štvornásobne väčšiu ako je väzbová energia odprašovaného materiálu. Tento prípad však nemá uplatnenie v priemysle.
- *Stredná energia* ($50 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$) nazývaná lavínová, alebo „knock-on” oblasť je prakticky najviac využívanou oblasťou do ktorej patrí väčšina PVD aplikácií. Keď dopadajúce častice majú energiu z tohoto rozmedzia, vytvárajú v materiáli terča lavíny zrážok podobne ako to bolo uvedené na obrázku 1. Propagácia lavín sa uskutočňuje v okolí bodu dopadu, kde sa najpravdepodobnejšie môžu vyraziť atómy odprašovaného materiálu a preto je tu vysoký výťažok z rozprašovania.
- *Vysoká energia* ($1 \text{ keV} < E < 50 \text{ keV}$) dopadajúcich častíc spôsobuje okrem primárnych lavín aj sekundárne z dislokovaných atómov odprašovaného materiálu. Pri ďalšom zvyšovaní energie sa však tieto lavíny presúvajú hlbšie do odprašovaného materiálu a výťažok rozprašovania začne klesať.
- *Veľmi vysoká energia* ($50 \text{ keV} < E$) dopadajúce častice prenikajú hlboko do odprašovaného materiálu, kde sa implantujú a zároveň spôsobujú lavíny ktoré však s malou pravdepodobnosťou dorazia na povrch a preto výťažok naprašovania je veľmi nízky.

Pri odprašovaní je veľmi dôležité zvoliť vhodný druh použitých projektilov. Po uvážení zákona zachovania hybnosti a energie sa prenos hybnosti realizuje najefektívnejšie pri rovnakej hmotnosti projektilu a terča, najjednoduchšie sa z tohto hľadiska odprašuje terč bombardovaný iónmi z rovnakého materiálu, v takomto prípade ide o takzvané samorozprašovanie. V praxi sa najčastejšie používa ako zdroj projektilov argón, pretože je to relatívne lacný inertný plyn v ktorom sa jednoducho zapalujú elektrické výboje. Ďalším dôležitým faktorom efektívneho odprašovania je veľkosť väzbovej energie. Obecne platí, že čím menšia väzbová energia odprašovaného materiálu, tým väčší je výťažok naprašovania.

Na efektivitu naprašovania má vplyv aj uhol dopadu. Pri kolmom dopade projektilu sa v terči uskutočňujú lavíny, ktoré smerujú s vektorom dopadu, čiže smerom do materiálu, z povrchu sa preto môžu uvoľniť častice len v blízkosti dopadu. Pri dopade projektilu pod uhlom 45° od normály sa lavíny šíria efektívne pri povrchu, výťažok naprašovania preto môže dosiahnuť hodnotu až dvojnásobne väčšiu ako pri kolmom dopade. S ďalším zväčšovaním uhlu dopadu sa zväčšuje šanca k pružnému odrazu od povrchu a výťažok naprašovania preto klesá. Najefektívnejšie sa teda materiál odprašuje pri dopade projektilov pod uhlom 45° od normály, čo sa používa pri odprašovaní lúčom iónov. V prípade magnetronového naprašovania predpokladáme kolmý dopad na katódu, nakoľko magnetické pole ióny ovplyvňuje len zanedbateľne, a naopak elektrické pole v sheate nad katódou ióny urýchľuje kolmo na plochu katódy.

Teória reťazových zrážok [4] ďalej predpokladá, že v terči dochádza k propagácii lavíny, ktorá má za následok odprašovanie terča s kosínusovým rozdelením [2], a teda najväčšie množstvo častíc sa odpráši v smere kolmom na povrch a najmenej rovnobežne s povrchom. Na základe experimentov a simulácií sa však zistilo, že odprášené častice z terča majú v závislosti na energii dopadajúcich častíc rôzne uhlové rozdelenie [4], ako je zobrazené na obrázku 3. Pri malej energii dopadu sú lavíny v materiály nedokonale vyvinuté. Rozdelenie atómov v takejto lavíne nie je izotropné, čo má za následok takzvané srdcové, prípadne podkosínusové uhlové rozdelenie odprášených častíc (zobrazené ako bodkočiarkované). Na druhej strane pri veľkých energiách dopadu sa rozdelenie správa ako nadkosínusové (zobrazené ako čiarkované). Príspevok z odrazov v hlbších vrstvách,



Obr. 3: Typy uhlových distribúcií odprášených častíc. Bodkovaná čiara označuje kosínusový, čiarkovaná nadkosínusový a bodkočiarkovaná podkosínusový / srdcový prípad.

ktorý sa dostane na povrch bez zrážok, alebo generujúc spätnú lavínu, je tým väčší, čím je väčšia energia dopadajúcich iónov. Takýto príspevok má preferenčný smer v smere normály na povrch. Všeobecne sa uhlová závislosť počtu odprášených častíc vyjadruje pomocou vzťahu

$$N = N_0 \cos^n \theta, \quad (2)$$

kde θ je veľkosť uhla od normály povrchu terča, N_0 je počet odprášených častíc v uhle normály a n je fitovací parameter. Takáto závislosť však nevie popísať odprašovanie pri veľmi malých energiách, už spomínané srdcové rozdelenie. Preto sa v praxi na funkčné popísanie uhlovej distribúcie používa empirický vzťah [4]

$$N = N_0 \cos \theta (1 + B \cos^2 \theta), \quad (3)$$

kde B je fitovací parameter, ktorý v prípade kosínusového rozdelenia je nulový.

Transport odprášených častíc

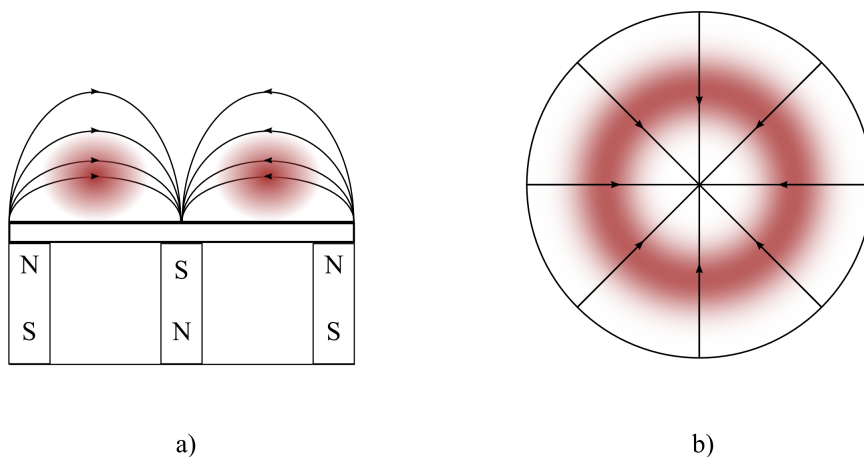
Ďalším kritickým parametrom ovplyvňujúcim systém naprašovania je vplyv rozmerov, tlaku a teploty v akých sa proces uskutočňuje. Tieto parametre spája stredná voľná dráha l , ktorá určuje priemernú vzdialenosť ktorú musí odprášený atóm prejsť, kým sa zrazí s atómami plynu (nakolko koncentrácia plynu býva typicky o niekoľko rádov väčšia ako odprášených častíc). Strednú voľnú dráhu l definujeme ako

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}, \quad (4)$$

kde k_B je Boltzmannova konštanta, T teplota, d efektívny polomer odprášenej častice a p tlak. Ak stredná voľná dráha je oveľa väčšia ako vzdialenosť terča a substrátu (pri nízkych tlakoch približne 10^{-1} Pa), častica letí prakticky bez ovplyvnenia zrážkami, hovoríme o takzvanom balistickom režime. Druhý prípad nastane, keď stredná voľná dráha je zrovnateľná, alebo menšia ako vzdialenosť medzi terčom a substrátom, čo platí pri tlakoch jednotiek Pascalov a väčších. Odprášené častice v tomto prípade strácajú svoju energiu pri zrážkach a ich teplota pri dopade na substrát je prakticky totožná s teplotou plynu s ktorým sa zráža, ide o takzvaný difúzny, alebo aj termalizovaný režim. Špeciálny prípad prechodového režimu nastáva, keď stredná voľná dráha je len o niečo väčšia ako vzdialenosť medzi katódou a substrátom, ide o takzvané Knudsenove prúdenie kedy nedochádza ku celkovej termalizácii odprášených častíc, no nedochádza ani k úplnému balistickému transportu.

Magnetronové naprašovanie

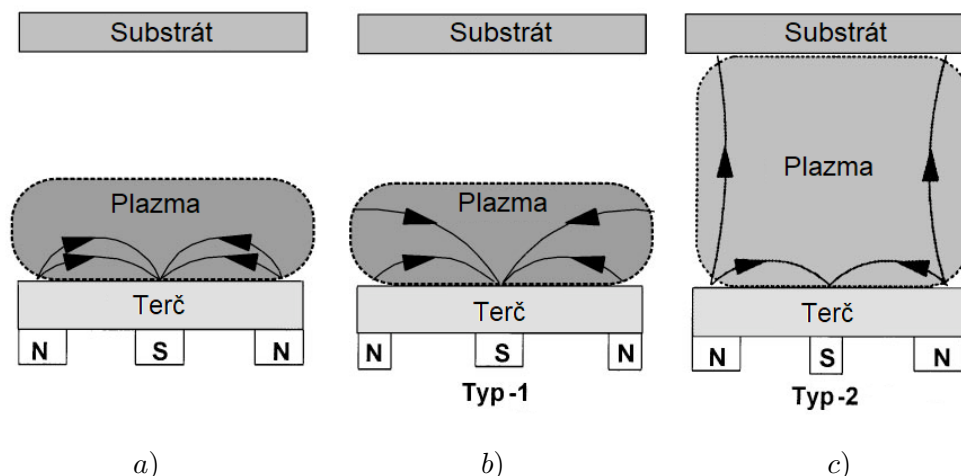
Magnetronové naprašovanie je efektívnym postupom vytvárania tenkých vrstiev. Pôvodne vychádza z diódového naprašovania, kedy medzi dvoma elektródami je zapálený tlecí výboj. Ten generuje ióny pracovného plynu, ktoré sú nasledovne priťahované na katódu čo spôsobuje jej odprašovanie. Zlepšenie vo forme magnetronu spočíva v tom, že pod katódou sú vhodne umiestnené permanentné magnety, ktoré nútia elektróny pohybovať sa po špirálovej trajektórii pozdĺž magnetických indukčných čiar. Týmto pohybom sa zväčšuje ich dráha, čo má za následok zvýšenie počtu zrážok a následné zvýšenie hustoty plazmy. Vyššia hustota dopadajúcich iónov zefektívňuje odprašovanie terča, typicky pri rovnakom tlaku a výkone diódové naprašovanie prebieha pri ~ 2000 V kým magnetronové pri ~ 500 V. Magnetické pole však spôsobuje nehomogénnu hustotu plazmy nad katódou, čo má za následok nehomogénne odprašovanie katódy-terča. Najviac sa odprašuje terč v miestach s vysokou hustotou dopadajúcich iónov, takzvaný racetrack, zatiaľ čo na krajoch terča a v jeho strede je hustota dopadajúcich iónov minimálna, a teda tieto časti sa prakticky neodprašujú. Typické magnetické pole rovinného magnetronu je na obrázku 4. Čím takéto nehomogénne odprašovanie prebieha, tým viac sa oblasť racetracku prehĺbuje, dochádza k zerodovaniu terča. Bežne sa z terča spotrebuje len 30 – 60 % materiálu, zvyšok materiálu sa nedá použiť. Preto sa v priemysle používajú rotačné katódy, či optimalizované magnetické polia, aby sa použilo 70 – 80 % materiálu.



Obr. 4: Schéma terča a konfigurácie magnetického poľa vyváženého rovinného kruhového magnetronu so znázornenými miestami s plazmou, ktorá definuje racetrack. (a) Prierez, (b) pohľad zhora.

V praxi sa využívajú pri planárnych magnetronoch dve hlavné konfigurácie magnetického poľa obrázka 5;

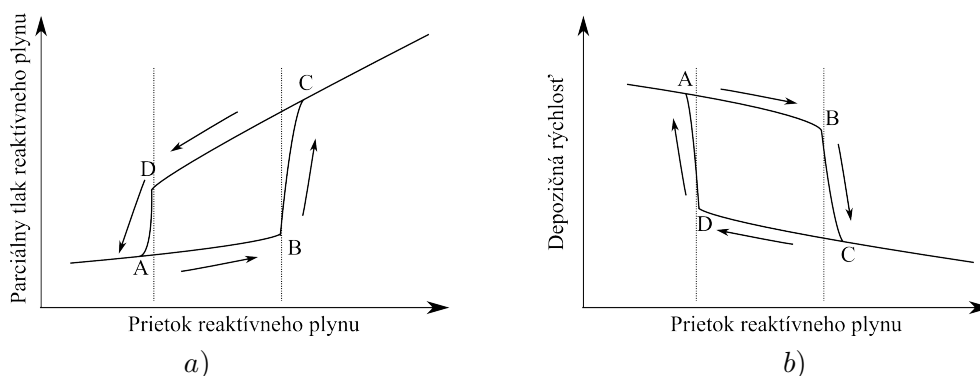
- vyvážené magnetické pole, kedy vnútorné a vonkajšie magnety viažu elektróny rovnako. Tým dosahujeme vysokú hustotu plazmy a následne vysokú depozičnú rýchlosť.
- nevyvážené magnetické pole, kedy jeden z magnetov je slabší. Ak je slabší vonkajší magnet hovoríme o takzvanom type 1, v opačnom prípade ide o typ 2. Zoslabením, jedného z magnetov umožníme niektorým elektrónom opustiť ionizačnú zónu, kde sú silne viazané (hlavne smerom na substrát), čím otvoríme cestu aj pre ióny na substrát. Iónový tok na substrát sa ukazuje ako veľmi dôležitý faktor pri tvorbe tenkých vrstiev s vysokou pridanou kvalitou ako sú hladké odolné vrstvy, optické vrstvy, či chemicky vysoko odolné vrstvy. Preto sa takýto typ magnetického poľa používa v priemysle, aj keď inherentne magnetron s takýmto poľom má nižšiu efektívnosť rozprašovania a teda aj nižšiu depozičnú rýchlosť.



Obr. 5: Schéma magnetického poľa a) vyváženého rovinného kruhového magnetronu a nevyváženého rovinného kruhového magnetronu b) typu 1 a c) typu 2

Reaktívne magnetronové naprašovanie

Za účelom depozície zložených vrstiev sú do procesu naprašovania bežne pridávané reaktívne plyny ako je kyslík, či dusík. Tie na povrchu substrátu tvoria vrstvu oxidu, či nitridu. Táto vrstva sa však tvorí aj na celom ostatnom povrchu vrátane odprašovaného terča. Takto vytvorené zlúčeniny sa však odprašujú spravidla horšie ako pôvodný kov a preto je možné pozorovať výrazné zmeny v celom procese naprašovania. Bežne výťažok z naprašovania je aj viac než desaťnásobne vyšší pre odprašovanie kovu ako pre nitríd či oxid daného kovu [5][6]. Preto väčšina reaktívnych procesov vykazuje takzvané hysterézne správanie ako je znázornené na obrázku 6, kde na grafe a) je vidieť závislosť parciálneho tlaku reaktívneho plynu na jeho prietoku a v grafe b) závislosť rýchlosti depozície na prietoku reaktívneho plynu.



Obr. 6: Schéma hysterézneho správania pre a) parciálny tlak reaktívneho plynu a b) depozičnú rýchlosť.

Hysterézne správanie má typický priebeh, kedy po pripustení malého množstva reaktívneho plynu, je tento plyn takmer plne absorbovaný substrátom (oblasť okolo bodu A), stenami reaktora a dokonca aj samotným povrchom terča, preto sa jeho parciálny tlak mení len minimálne. Ďalším zvyšovaním prietoku reaktívneho plynu sa v systéme postupne absorbuje väčšie množstvo reaktívneho plynu, až kým pri určitom prietoku nenastane takmer nasýtenie vrstiev a ďalšie nasýcovanie je málo pravdepodobné. Systém prudko prechádza do otráveného režimu medzi bodmi B

a C. Túto zmenu je možné pozorovať nielen na parciálnom tlaku reaktívneho plynu a depozičnej rýchlosti, ale aj na katódovom napätí či na zmene intenzity emisných čiar po otrávení terča. Ďalší zvyšovaním prietoku reaktívneho plynu sa len zvyšuje tlak v komore. Na to aby sa systém dostal z otráveného režimu, je nutné prietok reaktívneho plynu znížiť pod hodnotu bodu C až na hodnotu bodu D, kedy dochádza k prudkému prechodu späť do takzvaného kovového režimu. Takéto správanie si môžeme vysvetliť jednoduchými dynamickými procesmi; vrstva na substráte absorbuje reaktívny plyn, a zároveň rastie z odprášených častíc zatiaľ čo terč sa otravuje, ale súčasne sa stále odprašuje s efektívnosťou úmernou výťažku z rozprašovania látky na povrchu.

Nakoľko v otrávenom režime môže byť depozičná rýchlosť až niekoľkonásobne nižšia ako v kovovom, a pre jeden prietok reaktívneho plynu existujú až dva rôzne pracovné body, hysterézne správanie je nežiadúcim efektom pri vytváraní vrstiev s obsahom reaktívnej zložky. V oblasti hysterézneho správania, existuje však aj prechodová oblasť medzi kovovým a otráveným režimom (medzi bodmi B a D), ktorá poskytuje výhody oboch režimov, je však nestabilná a s predošlým popisom jednoduchej modulácie prietoku reaktívneho plynu nedosiahnuteľná. Vrstvy sa v tejto oblasti sa však dostatočne obohacujú o reaktívnu zložku a ich depozičná rýchlosť je relatívne vysoká. V oblasti prechodu sa častokrát vytvárajú aj stechiometrické zlúčeniny s ideálnym pomerom kovovej a reaktívnej zložky. V stabilnom stave s menším parciálnym tlakom reaktívneho plynu sú už však podstechiometrické, teda prevláda u nich kovová zložka, a s vyšším nadstechiometrické, kedy prevládajú zložené molekuly [7]. Preto sa v priemysle používajú rôzne triky na potlačenie hysterézneho správania alebo stabilizáciu procesu v prechodovej oblasti.

Ukazuje sa, že hysterézne správanie je možné ovplyvniť pomocou zmeny čerpacej rýchlosti vývevy. So zvyšujúcou sa rýchlosťou čerpania sa hysterézna oblasť znižuje, až úplne zanikne. Spôsobené je to tým, že reaktívny plyn sa nestíha getrovať na povrchu, ale je odčerpaný vývevou. Závislosť parciálneho tlaku na prietoku reaktívneho plynu je v takom prípade lineárna. Priemyselne sa však takáto technológia neuplatnila, nakoľko okrem približne desaťnásobného zvýšenia spotreby reaktívneho plynu požaduje aj desaťnásobné zvýšenie čerpacej kapacity zariadenia.

Ďalšou možnosťou potlačenia hysterézneho správania je zvýšenie rýchlosti rozprašovania - rapídny zvyšujúci výbojový prúd. Terč sa takto odprašuje veľmi efektívne a nedochádza k náhlemu otráveniu na celej ploche, ale povrch terča sa len postupne obohacuje o reaktívnu zložku. Na tomto princípe pracuje napríklad reaktívne naprašovanie pulzami vysokého výkonu (R-HiPIMS), kedy výbojová energia je sústredená do veľmi krátkych (niekoľko μs) pulzov ktoré sú nasledované niekoľko ms prestávkou na ochladenie terča.

Pokiaľ však nie je možné hysterézne správanie odstrániť, alebo obmedziť je nutné proces efektívne riadiť. V praxi sa k riadeniu reaktívneho magnetronového naprašovania najčastejšie používa regulovanie prietoku reaktívneho plynu pomocou signálu zo spätnej väzby. Príklad spätňoväzobného riadenia je na obrázku 7. Užívateľ najprv stanoví aké parametre má mať zadaný proces. Nasledovne riadiace zariadenie na základe signálu z monitorovacieho zariadenia spätnej väzby mení výstupné parametre tak, aby sa dostalo do užívateľom definovaného stavu. Toto uskutočňuje za pomoci algoritmu. Väčšina spätňoväzobných riadiacich algoritmov vychádza z PID algoritmu, ktorý berie na zreteľ celkový rozdiel medzi požadovanou hodnotou a aktuálnou hodnotou, ako aj časovú zmenu tohoto rozdielu. Ako vstupný signál sa používa parciálny tlak reaktívneho plynu ako aj katódové napätie, intenzita vybranej emisnej čiary jedného zo zúčastnených prvkov[7].

Modelovanie reaktívneho magnetronového naprašovania

Pre zefektívnenie a zníženie ceny optimalizácii depozičných procesov sa v priemysle častokrát používa počítačové modelovanie. Na spoľahlivé predpovedanie výsledkov nielen pri reaktívnom magnetronovom naprašovaní je potrebný teoretický model, ktorý uvažuje všetky relevantné procesy prebiehajúce počas depoziácie, ale zároveň potrebuje čo najmenej výpočetného času. Modely popisujúce reaktívne magnetronové naprašovanie detailne sú navrhnuté na základe štatistického numerického modelovania metódou Monte Carlo [8]. V týchto modeloch sa simuluje náhodný po-



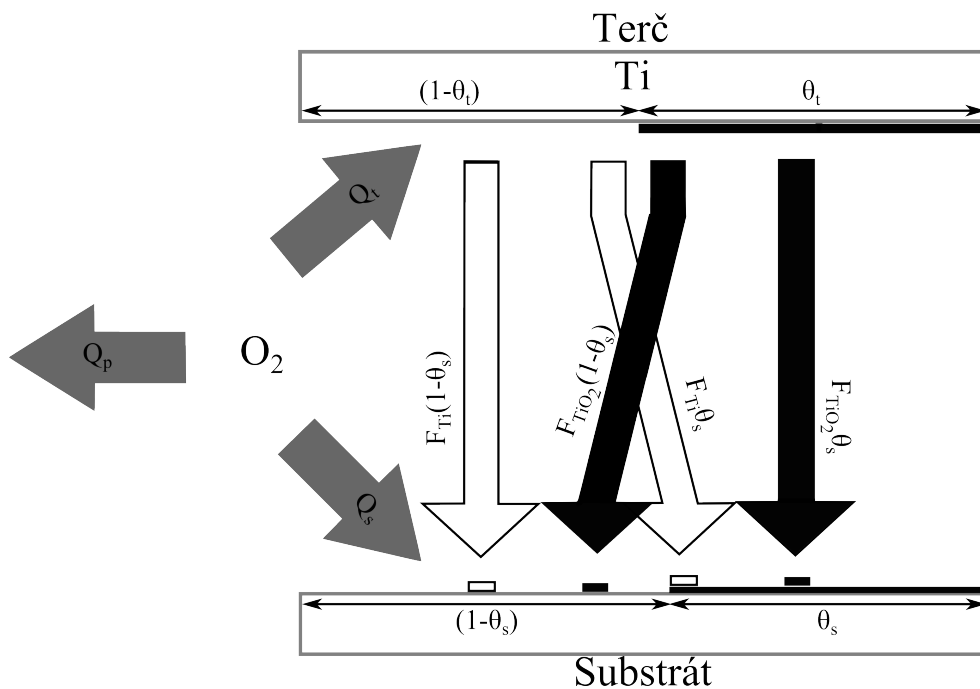
Obr. 7: Zariadenie pre spätnoväzobné riadenie Speedflo používané na ústave fyziky a technológii plazmy.

hyb jednotlivých častíc (atómy, ióny a elektróny sa často riešia osobitne), alebo ich zhlukov kedy sa sledujú ich vzájomné interakcie a interakcie s elektrickým a magnetickým poľom. Takéto simulácie sú však veľmi náročné na výpočetný čas aj keď sa použijú zjednodušenia, napr. použitím fluidnej dynamiky pre simuláciu makroskopických efektov v plazme. Na väčšinu aplikácii však stačia modely vychádzajúce z práce S. Berga [9][10], ktoré uvažujú dynamický rovnovážny stav procesov prebiehajúcich na terči a substráte. Je možné teda simulovať len akýsi rovnovážny stav procesov, ale oproti numerickej metóde Monte Carlo je výrazne jednoduchší na výpočetný čas a nie je zaťažovaný štatistickými chybami. Pôvodný model navrhnutý Bergom sa snažil čo najpresnejšie nasimulovať reaktívne magnetronové naprašovanie za použitia čo najmenšieho počtu parametrov, aby bolo možné dobre fyzikálne popísať a pochopiť samotný proces tvorby zloženej vrstvy. Aj napriek použitiu výrazných zjednodušení a predpokladov, ktoré nie sú v reálnom prípade splnené, Bergov model dobre popisuje hysterézne správanie a jeho elimináciu pri zvýšení rýchlosti odčerpávania, alebo zvýšením prúdovej hustoty na terči [11].

V praxi používate model vychádzajúci z Bergovho modelu, ktorý počíta na rozdiel od pôvodného modelu s rôznou teplotou substrátu a terča, nakoľko s rozdielom teploty substrátu a terča môže výrazne ovplyvniť sorpciu reaktívneho plynu na ich plochu.

Upravený Bergov model

Pôvodný model vytvorený S. Bergom a spolupracovníkmi [9][10] opisuje formovanie zložených molekúl na terči a ich súčasné odprašovanie, rast vrstvy z odprašených častíc a getrovanie reaktívneho plynu pri rovnovážnych podmienkach. Ako bolo povedané model pracuje s čo najmenším počtom parametrov a preto neuvažuje transport odprašených častíc, záchyt reaktívnych zložiek predpokladá len na kovovej časti vrstvy a preto predpokladá tvorbu len monovrstiev zložených molekúl. Model ďalej zanedbáva odprašovanie dopadom častíc na povrch substrátu. V praxi používame dve rozdielne simulácie pre proces deponujúci TiO_2 , alebo TiN . Tieto simulácie sa líšia okrem parametrov výťažku z rozprašovania hlavne tým, že sa predpokladá, že pri záchypte molekuly plynu (O_2 a N_2) vznikne jedna zložená molekula TiO_2 alebo dve molekuly TiN . Pre vysvetlenie princípu Bergovho modelu preto použijeme systém TiO_2 ako je znázornené na obrázku 8.



Obr. 8: Schematické zobrazenie Bergovho modelu. Distribúcia počtu molekúl F_{TiO_2} oxidu titánu je znázornená čiernou farbou, distribúcia počtu atómov titánu F_{Ti} z terča bielou farbou a spotreba molekúl kyslíka rôznymi spôsobmi šedou farbou.

Uvažuje sa o hustote prúdu J na ploche terča A_t . Terč a substrát sú rozdelené na dve časti. Časť terča $(1 - \theta_t)$ pozostáva z nezreagovaných atómov titánu a časť θ_t je pokrytá oxidom titánu. Predpokladá sa, že oxidy titánu sa skladajú z jedného atómu titánu a celej molekuly kyslíka. Vrstva oxidu titánu je podľa predpokladu len monovrstvou, a preto pri jej odprašení sa odkrýva kovový, nezreagovaný titánový povrch terča. Časť substrátu pokrývaná oxidom je označovaná ako θ_s , a časť pokrytá čistým titánom zase $(1 - \theta_s)$. V celej komore sa uvažuje totožný parciálny tlak kyslíka P , ale teplota na terči T_t je odlišná od teploty na substráte T_s . Z tohto dôvodu nie je tok kyslíka na jednotku plochy pre substrát a terč totožný. Oblasti terča i substrátu sú buď pokryté oxidom titánu, alebo titánom samotným. Nepredpokladá sa preto žiadna ďalšia tvorba oxidov titánu v oblastiach pokrytých oxidovou vrstvou. Odprašovaný materiál dopadá na plochu substrátu A_s rovnomerne. Uvažuje sa, že kyslík neprispieva do naprašovania. Pravdepodobnosť zachytenia molekuly kyslíka nezreagovaným atómom titánu vyjadruje koeficient α . Tok molekúl kyslíka na terč F_{t,O_2} a substrát F_{s,O_2} vyjadrujú rovnice

$$F_{t,\text{O}_2} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT_t}}, \quad (5)$$

$$F_{s,\text{O}_2} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT_s}}, \quad (6)$$

kde k je Boltzmannova konštanta a m je hmotnosť molekuly kyslíka. Pre počet molekúl oxidu titánu F_{TiO_2} a pre počet nezreagovaných atómov titánu F_{Ti} odprašených z terča za jednotku času platí:

$$F_{\text{TiO}_2} = \frac{J}{q} Y_{\text{TiO}_2} \theta_t A_t, \quad (7)$$

$$F_{\text{Ti}} = \frac{J}{q} Y_{\text{Ti}} (1 - \theta_t) A_t, \quad (8)$$

kde Y_{TiO_2} a Y_{Ti} sú výťažky z naprašovania oxidu titánu a atómov titánu, q je elementárny náboj. Bergov model uvažuje uniformné rozdelenie hustoty prúdu J pozdĺž celej plochy terča, takáto

úvaha však vedie k uniformne rozprašovanému terču, preto v reálnom prípade požíva s hustotou prúdu na plochu racetracku. Celková spotreba kyslíka Q_{tot} je rovná súčtu všetkých druhov spotrieb kyslíka

$$Q_{tot} = Q_t + Q_s + Q_p, \quad (9)$$

kde Q_t je spotreba plynu na terči, Q_s je spotreba na substráte a Q_p je tok kyslíka, ktorý je vyčerpaný z reaktoru výevami s rýchlosťou čerpania S . Pre vyššie spomenuté spotreby kyslíka platia rovnice:

$$Q_t = \alpha F_{t,O_2}(1 - \theta_t)A_t, \quad (10)$$

$$Q_s = \alpha F_{s,O_2}(1 - \theta_s)A_s, \quad (11)$$

$$Q_p = SP, \quad (12)$$

V stave dynamickej rovnováhy musí byť počet z terča odprášených molekúl oxidu titánu rovnaký ako počet reakcií medzi molekulami kyslíka a nezreagovanými titánovými atómami terča. Na substráte sa absorbuje toľko molekúl kyslíka za jednotku času, aký je rozdiel medzi počtom atómov titánu a zložených molekúl oxidu titánu, ktoré pokrývajú plochu substrátu za jednotku času. Balančné rovnice majú tvar:

$$\frac{J}{q} Y_{TiO_2} \theta_t = \alpha F_{Ti}(1 - \theta_t), \quad (13)$$

$$Q_s + F_{TiO_2}(1 - \theta_s) = \theta_s F_{Ti}. \quad (14)$$

Všetky vyššie zmienené rovnice sú skompilované v matlabovom skripte *main.m* v učebných materiáloch. Pre potreby praktika nastavíte vhodný druh simulácie v skripte *main.m* tak, že necháte zapoznámkovaný nevhodný výťažok z rozprašovania Y_{TiO_2} , alebo Y_{TiN} . Do súboru *data.txt* si nahráte namerané dáta v dvoch stĺpcoch. Výťažok rozprašovania kovu si nasimulujete na <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield> kedy dopadajúci projektil má energiu odvodenú z priemerného nameraného napätia vo vašom meraní. Rovnako odvodíte prúd I_{total} a fitovaním na plne otrávený prípad odvodíte čerpaciu rýchlosť S_{ps} . Premenné Y_{TiN} , A_t , A_s , T_t a T_s slúžia ako fitovacie parametre, ale všetky musia vychádzať z reálnych predpokladov. Pri fite je dôležité aby vám na hysterézne správanie pasovali prietoky reaktívneho plynu pri prechode, tj. body B a D.

Literatúra

- [1] Rointan F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Noyes Publications, University of California at Los Angeles, Los Angeles, California ISBN: 0-8155-1337-2
- [2] R. A. Powel, S. M. Rosnagel, *PVD for Microelectronics*, Academic Press, Inc., Boston (1998).
- [3] N. Laegreid, G. K. Wehner, *Sputtering Yields of Metals for Ar+ and Ne+ Ions with Energies from 50 to 600 ev* Journal of Applied Physics **32** (1961) 365–369 .
- [4] D. Depla, S. Mahieu, Editors, *Reactive Sputter Deposition*, Springer, (2008).
- [5] N. Martin, D. Baretti, Ch. Rousselot, J.-Y. Rauchs, *The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 107 (1998), str. 172–182.
- [6] International Union for Vacuum Science, Technique and Applications, *IUVSTA Educational Material*, (<http://www.iuvsta.org/Sput Yield 1.pdf>).

- [7] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, *Control of reactive sputtering processes*, Thin Solid Films **491** (2005), str. 1–17.
- [8] E. Bultinck, S. Mahieu, D. Depla, A. Bogaerts, *Particle-in-Cell/Monte Carlo Collisions Model for the Reactive Sputter Deposition of Nitride Layers*, Plasma Processes and Polymers (2009), 6, str. S784–S788.
- [9] S. Berg, T. Nyberg, *Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes*, Thin Solid Films **476** (2005), str. 215–230.
- [10] S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson, C. Nender, *Modeling of reactive sputtering of compound materials*, J. Vac. Sci. Technol. A, Mar/Apr 1987, no. 476, str. 215–230.
- [11] T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig, *Eliminating hysteresis effect for reactive sputtering processes*, Applied Physics Letters, Apr 2005, no. 86, 164106.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MS
MT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY