

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Fenomenologický model pro
vysokovýkonovou pulzní reaktivní
magnetronovou depozici dielektických
vrstev

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal ŠULA**
Osobní číslo: **A10B0260P**
Studijní program: **B3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná a inženýrská fyzika**
Název tématu: **Fenomenologický model pro vysokovýkonovou pulzní reaktivní magnetronovou depozici dielektrických vrstev**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudovat současný stav problematiky reaktivního magnetronového naprašování dielektrických vrstev a seznámit se s matematickými modely pro popis klíčových povrchových i objemových fyzikálních procesů.
2. Navrhnout a implementovat fenomenologický model vysokovýkonové pulzní reaktivní depozice dielektrických vrstev. Stanovit potřebné materiálové parametry pro zadaný materiál terče.
3. Provést počítačové simulace reaktivní depozice pro různé výbojové podmínky a parametry modelu. Určit klíčové vstupní parametry modelu a ověřit správnost výsledků pomocí modelových úloh. Zaměřit se na kvalitativní porovnání konvenční a vysokovýkonové pulzní reaktivní depozice a pokusit se najít korelaci s experimentálními výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **50-80 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Katedra fyziky

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Tomáš Kozák

Nové technologie pro informační společnost

Datum zadání bakalářské práce:

1. května 2012

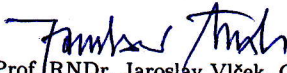
Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2013


Doc. Ing. František Vávra, CSc.

děkan




Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 15. května 2012

PROHLÁŠENÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

Michal Šula

V Plzni dne 16. srpna 2013

.....

Poděkování

Chtěl bych poděkovat za pomoc při vypracování práce a za cenné rady během psaní konzultantovi bakalářské práce Ing. Tomáši Kozákovi, Ph.D., a vedoucímu práce prof. RNDr. Jaroslav Vlčkovi, CSc.

Anotace:

Předložená bakalářská práce se nejdříve zabývá obecným shrnutím současného stavu problematiky pulzního reaktivního naprašování tenkých dielektrických vrstev. Jsou popsány základní údaje a problémy tohoto oboru, a software užitý pro simulace srážek částic SDTrimSP. Dále se práce zabývá popsáním fenomenologického modelu reaktivního naprašování tenkých vrstev jeho následnou analýzou. Jsou prezentovány rovnice modelu, a následně použity k numerické simulaci naprašovacího procesu v kontinuálním, pulzním a HiPIMS režimu. Poté se práce zabývá vlivem některých vstupních parametrů modelu na výsledky výpočtů. Na závěr je shrnuta užitá literatura a zdroje.

Abstract:

Presented thesis is first, at the beginning, focused on summation of the current state in the field of pulsed reactive sputtering of dielectric thin films. Basic terms and problems are presented, along with short description of SDTrimSP, a software used for simulation of particle collisions. Next, the work focuses on description of a phenomenological model of reactive sputtering of thin films, and its following numerical simulation of continual, pulse and HiPIMS modes of sputtering. After that, several input parameters of the model are analysed. At the end, a list of used materials is presented

Klíčová slova: Naprašování tenkých vrstev, dielektrické tenké vrstvy, pulzní reaktivní naprašování, HiPIMS, fenomenologický model

Keywords: Thin films sputtering, dielectric thin films, pulsed reactive sputtering, HiPIMS, phenomenological model

Obsah

Obsah.....	1
1. Úvod.....	3
2. Současný stav problematiky.....	5
2.1 Reaktivní magnetronové naprašování.....	5
2.1.2 Hystereze.....	6
2.1.3 Otrava terče, výboje na dielektrické vrstvě.....	7
2.2 Fenomenologický model pro HiPIMS.....	8
2.2.1 Pulzní naprašování.....	8
2.2.2 Opoždění elektronového náporu.....	8
2.2.3 Plynová rarefakce a sputtering wind.....	9
2.2.4 Samoodprašovací cyklus (Self-Sputtering runaway).....	10
2.2.5 Časový vývoj pravděpodobnosti ionizace a sekundární emise elektronů.....	11
2.2.6 Časový průběh pravděpodobnosti návratu na terč.....	12
2.2.7 Depoziční rychlost.....	12
2.2.8 Reaktivní naprašování.....	13
2.2.9 Fenomenologický model.....	14
2.3 Bergův model reaktivní depozice.....	15
2.3.1 Parametry stacionárního modelu reaktivního naprašování a jejich vliv na průběh procesu.....	15
2.3.2.2 Podmínky na povrchu terče.....	16
2.3.2.3 Podmínky na „collecting area“.....	17
2.3.2.3.1 Přístup sledování toku materiálu.....	17
2.3.2.3.2 Přístup uchování materiálu.....	18
2.3.2.4 Depoziční rychlost.....	18
2.3.2.5 Kinetika reaktivního plynu.....	18
2.3.2 Dynamický model reaktivního naprašování.....	19
2.3.2.1 Rovnováha na terči.....	19
2.3.2.2 Rovnováha na substrátu.....	20
2.4 Program SDTrimSP.....	21
2.4.2 Fyzikální princip funkce.....	22
2.4.3 Struktura kódu.....	22
3. Cíle bakalářské práce.....	24

4. Návrh a implementace fenomenologického modelu vysokovýkonové pulzní reaktivní depozice dielektrických vrstev.....	25
4.1 Popis modelu.....	25
4.2 Rovnice modelu.....	25
4.3 Řešení rovnic.....	28
4.4 Vstupní materiálové parametry.....	28
4.5 Seznam proměnných.....	30
5. Diskuze výsledků.....	31
5.1 Vstupní parametry výpočtu.....	32
5.2 Diskuze výsledků.....	33
6. Závěr.....	38
7. Užitá literatura a zdroje.....	39

1. Úvod

Depozice založená na plasmovém odpařování (PVD) našla za dobu své existence široké využití v průmyslu. Stala se běžně užívaným postupem pro pokrývání materiálů tenkými vrstvami. Příklady takových tenkých vrstev jsou vrstvy odolné vůči korozi, s nízkou drsností, vysokou tvrdostí či se specifickými optickými nebo elektrickými vlastnostmi.

V PVD procesech se deponovaný materiál buď odpařuje vlivem tepla přejímaného přímo z plazmatu, nebo dochází k jeho vyprašování z katodového zdroje pomocí bombardováním ionty.

Proces vyprašování je znám již od druhé poloviny devatenáctého století. Jedná se o stav, kdy je povrch, ať už pevný či kapalný, bombardován částicemi s vysokou energií, často ionty. V důsledku toho jsou atomy, ze kterých se povrch skládá, uvolňovány a rozlétají se do okolí povrchu. Tyto atomy nadále zpětně kondenzují v okolí a vytvářejí tenké vrstvy. Zároveň se z povrchu, společně s atomy, uvolňují sekundární elektrony. Tohoto stavu, kdy okolí povrchu je zaplněno nabitými ionty, se nejlépe dosáhne zapálením plasmového výboje. Toto byl po dlouhou dobu značný problém, jelikož vakuová technika jednoduše nedosahovala dostatečných parametrů, aby byla schopna zajistit dostatečně dobré výsledky. Stav, kdy se plazmové vyprašování stalo relevantním, bylo dosaženo až v 50. a 60. letech dvacátého století. Uvědomění, že nyní je možné těchto principů užít pro nanášení tenkých vrstev v průmyslovém měřítku, vedlo k dalšímu rozvoji techniky a vědění na poli PVD a naprašování vrstev obecně.

Základním modelem naprašovacího zařízení je prostá dioda. Mezi substrátem a terčem ze kterého se mělo naprašovat se vytvořilo elektrické pole, které ionizovalo částice plynu v meziprostoru. Problematické ovšem je, že aby se tato reakce udržela, tedy, aby sekundární elektrony zvládly zpětně ionizovat pracovní plyn, musí být mezi anodou a katodou vysoké napětí, a dostatečný tlak, aby sekundární elektrony měly dostatečnou pravděpodobnost ionizace pracovního plynu. Penning [7] navrhl užití magnetronu. Magnetron, uspořádaný tak aby jím vytvořené magnetické pole 'vedlo' sekundární elektrony tak aby zůstaly poblíž povrchu rozprašovaného terče. Toto lapání elektronů dramaticky zvyšuje pravděpodobnost ionizace pracovního plynu, a zvyšuje tak efektivitu celého procesu.

Tento vývoj následně vedl k vzniku tzv. 'konvenčních' magnetronových aparatur v 70. letech [2], nicméně z hlediska této práce jsou významné až pozdější vícezdrojové magnetrony, užívané od 90. let výše, [2] které se zasadily o rozšíření magnetronového naprašování jakožto průmyslového procesu.

Dalším významným milníkem je objev pulzního magnetronového naprašování (Pulsed Magnetron Sputtering, PMS)[2]. Naprašování izolačních vrstev, obzvláště oxidům kdy se vyžaduje absence defektů v naprašované vrstvě, se ukázalo být značně problematickým. Proces je mařen nízkou rychlostí depozice a vznikem drobných výbojů přímo na vrstvě, deponované na substrátu. Tyto výboje poškozují strukturu a složení vrstvy. Použitím pulzního naprašování lze zabránit vzniku výbojů, a stabilizovat naprašovací proces.

Dalším problémem, jenž PMS řeší, je tzv. otrava terče. Při naprašování oxidů se terč postupně pokrývá druhotnou izolační vrstvou oxidu. Tato vrstva postupně nabývá na tloušťce a snižuje tak aktivní plucho kovového terče. Tato vrstva se postupně elektricky nabíjí, dokud nedojde k rozpadu a energie se uvolní ve formě elektrického oblouku. Tento jev může způsobit výstup kapiček materiálu a interferovat tak s naprašovacím procesem.

Tato práce se zabývá tzv. HiPIMS (Hight powered impulse magnetron sputtering). Jedná se o typ PMS, kdy maximální energie během pulzu je dvakrát vyšší než celková průměrná energie pulzu. Tato podmínka, kdy energie může přesáhnout i 10^7 W/m^2 . V tomto stavu je pravděpodobnost ionizace pracovního plynu již velmi vysoká, a to zaručuje dále vysokou efektivnost celého procesu.

2. Současný stav problematiky

2.1 Reaktivní magnetronové naprašování

Přibližně od osmdesátých let minulého století se reaktivní naprašování tenkých vrstev dostalo značné pozornosti a v této oblasti byl proveden značný výzkum. Reaktivní naprašování umožňuje snadno tvořit tenké povrchové filmy ze sloučenin, například nitridů, oxidů, karbidů nebo jejich kombinací.

Samotné magnetronové naprašování spočívá v užití magnetronu k vytvoření magnetického pole uvnitř oblasti velmi nízkého tlaku. V tomto prostředí se následně zapálí zářivý plazmový výboj. Katoda magnetronu („terč“) je bombardována nabitými ionty vzniklými uvnitř výboje. Proces bombardování uvolňuje z povrchu katody materiál („odprašuje“), který následně může kondenzovat na substrátu do tenkého filmu. Zároveň jsou z terče emitovány sekundární elektrony, které jsou důležité pro udržování plazmatu.

Pokud mluvíme o reaktivním naprašování, obvykle se tím myslí odprašování materiálu z kovového terče, za přítomnosti reaktivního plynu (RG - Reactive Gas) a argonu. V závislosti na množství užitého RG lze naprašovací proces rozdělit do tří kategorií:

- kovové (metalické)
- přechodové (tranzitní)
- reaktivní

Typickým rysem reaktivního magnetronového naprašování je to že rychlost depozice filmu a_{Dcom} (com – compound, sloučenina) je značně nižší než ta u naprašování kovového a_{Dme} (me – metallic, kovové). Obecně u nitridů je poměr a_{Dme}/a_{Dcom} v rozmezí 3 – 4 a u oxidů 10 – 15.[1]

Propad rychlosti depozice je způsoben reakcí RG s povrchem terče a následnou přeměnou na sloučeninu. Toto způsobí snížení efektivního „sputtering yieldu“ (SY, „výtěžek odprašování“, počet atomů vyražených z materiálu na částici intendovanou do materiálu terče), jelikož kov má SY obecně tuto hodnotu vyšší než sloučenina. (Např. Zr se bude přeměňovat na ZrO_2 . $\gamma_{Me} > \gamma_{Com}$, resp. $\gamma_{Zr} > \gamma_{ZrO_2}$, kde γ je sputtering yield jednotlivých materiálů.)

Zároveň jsou ovšem důležité i elektrické vlastnosti naprašovaného materiálu. Během naprašování se na oblasti terče mimo oblast hlavní intenzity odprašování (v angl. orig. „main racetrack“, obecně oblast kam magnetické pole magnetronu usměřňuje většinu bombardujících iontů) vytváří vrstva deponované sloučeniny. Pokud je tento materiál dielektrický, dochází k

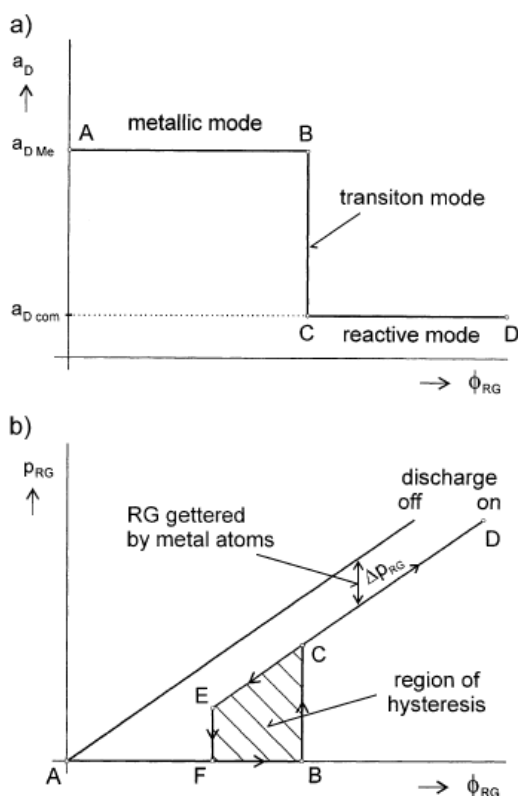
postupnému nabíjení této vrstvy, až do kritické hodnoty. Po jejím překročení může nastat na povrchu vrstvy elektrický výboj. Dále tato vrstva brání plnému využití celé plochy terče (tzv. „target poisoning“, otrava terče).

Obecně lze u reaktivního magnetronového naprašování definovat tři hlavní problémy. [1,2]

- Vznik hystereze
- Skoková změna z kovového do reaktivního módu. Tento efekt brání tvorbě tenkých filmů s určitou stochiometrií x
- Problémy vzniklé tvorbou dielektrické vrstvy na anodě (otrava terče, výboje na dielektrické vrstvě)

2.1.2 Hystereze

Během procesu reaktivního naprašování lze pozorovat vznik hystereze. Jeho vznik lze vysvětlit dvěma soupeřícími jevy: odprašování materiálu z terče a jeho pokrýváním sloučeninou vzniklou během reakce. Obr. 1 znázorňuje tlak RG p_{RG} jako funkci přítoku RG ϕ_{RG} :



Obr. 1. : Zobrazení a) a_D a b) p_{RG} jako funkce ϕ_{RG} [1]

Hystereze je přítomna pouze při zapnutém výboji. Poté, v kovovém módu, který odpovídá ϕ_{RG} v rozmezí bodů A – B, je RG plně gettrován na povrch terče, přičemž v bodě B je rychlost gettrování a rychlost přítoku plynu do komory vyrovnána. Další zvýšení toku plynu do komory (C – D) způsobí skokové snížení rychlosti depozice a_D vlivem okamžitého zvýšení tlaku p_{RG} . Dodatečné zvyšování ϕ_{RG} působí lineární zvyšování tlaku, přičemž a_D se nadále nemění. Zpětně snižování tlaku (D – E) má přestup do kovového modu částečně zpomalen (C – E). Tento efekt je způsoben vrstvou materiálu na povrchu terče který ještě nebyl odprašený, a terč tedy nemůže plně gettrovat RG. Tímto je smyčka hystereze uzavřena. [1]

Hystereze je nechtěný jev, jenž znesnadňuje depozici tenkých vrstev se stochiometrií odpovídající tlaku p_{RG} kolem části B – C. Existuje několik možných přístupů jak jej minimalizovat.

K hysterezi nedojde, pokud bude systém popsán rovnicí

$$\phi_{RG} = p_{RG} S_{RG} + {}^S\phi_{RG} \quad (1)$$

stabilní. S_{RG} Je čerpací rychlost RG dovnitř systému, ${}^S\phi_{RG}$ je tok RG gettrovaný na terč. Bylo zjištěno že systém je stabilní za následující podmínky [1],

$$S_{RC} > S_C = \max(-\partial {}^S\phi_{RG} / \partial p_{RG}) \quad (2)$$

kde S_C je kritická čerpací rychlost systému.

2.1.3 Otrava terče, výboje na dielektrické vrstvě

Během naprašování dielektrických sloučenin se na povrchu terče mimo hlavní oblast bombardování elektrony vytváří vrstva odprašovaného materiálu. Tato vrstva jednak fyzicky blokuje povrch terče, a snižuje tak a_D a jeho schopnost gettrovat RG, a jednak se může elektricky nabíjet a následně umožnit vznik výbojů na jejím povrchu.

Oba tyto jevy jsou značně nežádoucí. Uvolnění náboje ve formě výboje může způsobit vystřelení kapiček sloučeniny. Toto může negativně ovlivnit stochiometrii nanášeného filmu či vytvořit defekty. Toto se projevuje především u optických a korozi odolných filmů [2]. Zároveň mohou kapičky vytvořit další oblasti kde dojde k nechtěné kondenzaci materiálu.

Pulzní magnetronové naprašování (PMS – Pulse Magnetron Sputtering) tyto problémy do značné míry řeší. Bylo zjištěno že pulzování výboje na magnetronu v rozmezí 10 – 200 kHz může značně snížit tvorbu výbojů na terči a zvýšit tak kvalitu deponovaného filmu. Zároveň PMS zvyšuje a_D pro reaktivní režim, a to až na úroveň kovového režimu.

Magnetron má obvykle zdroj přivádějící stejnosměrný proud, ač zdroje střídavého napětí jsou též možné. DC zdroj napětí přivádí na terč během doby kdy dochází k odprašování normálně operační napětí (často kolem -400 až -500 V). Období zapnutého pulzu je ovšem omezené, a v momentě kdy skončí je buď terč uzemněn, nebo je na něj přivedeno kladně napětí (Obvykle stačí 10 – 20 % operačního napětí). Náboj se následně disipuje do plazmatu.

2.2 Fenomenologický model pro HiPIMS

Vysokonapěťové impulzní magnetronové naprašování (HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering) je relativně nová metoda kombinující magnetronové naprašování s pulzním zdrojem energie. Smyslem této technologie je dosáhnout vysoké ionizace naprašovaných atomů, a tím umožnit lepší kontrolu nad naprašovacím procesem a zvýšit kvalitu naprašovaných filmů.

Oproti standardnímu pulznímu naprašování, jenž má pulzní frekvenci ve středním pásmu (10 – 200 kHz), je u HiPIMS mnohem vyšší hustota výkonu během zapnutí pulzu (duty – cycle). Tato vlastnost se dá popsat definicí:

„HiPIMS je pulzní naprašování kde maximální výkon převyšuje průměrný výkon typicky alespoň o dva řády.“ [3]

V této formulaci je zahrnuta i implikace že existují dlouhé přestávky mezi jednotlivými pulsy. Průměrná hustota napětí na terči obvykle převyšuje 10^7W/cm^2 . Alternativně lze HiPIMS definovat

„HiPIMS je pulzní naprašování při kterém dochází k ionizaci značného množství odprašených atomů.“[3]

2.2.1 Pulzní naprašování

Existuje několik důvodů proč místo kontinuálního DC naprašování použít pulzní naprašování. Jak bylo výše uvedeno, během naprašovacího procesu se na terči vytváří vrstva materiálu, v případě že je navíc dielektrický, dochází na jeho povrchu k výbojům. Moderní HiPIMS zdroje mají již zabudován detektor těchto výbojů, který je schopen výboje potlačovat, a to tak že zařízení po detekci výboje na moment zastaví pulz. I tak ovšem může být krátký časový úsek mezi detekcí a potlačením výboje negativně ovlivnit formování tenké vrstvy na substrátu.

2.2.2 Opoždění elektronového náporu

Předpokládáme HiPIMS výboje bez jakéhokoliv dodatečného DC systému který by pomáhal tvořit dodatečné elektrony či plazma.

Za těchto předpokladů lze pozorovat více či méně významné opoždění toku elektronů od

doby kdy je na terč aplikován puls napětí. Časová prodleva t_d se pak dá rozdělit na statistickou časovou prodlevu t_s , což je doba po které se začnou objevovat uvolněné elektrony v elektrickém poli mezi elektrodami, a na formovací časovou prodlevu t_f , což je doba za kterou se zformuje výboj z uvolněných elektronů. Tedy

$$t_d = t_s + t_f \quad (3)$$

Lze uvažovat, že už na počátku pulzu „jsou“ v prostoru „nějaké“ volné elektrony, například z předchozího, již proběhlého, pulzu. Poté lze uvažovat, že $t_s \ll t_f$, a lze je zanedbat.

Formovací časová prodleva byla prokázána jako závislá na době, kterou ionty potřebují k tomu aby dorazily na terč, a na době kterou sekundární elektrony potřebují k tomu aby ionizovaly plyn, přičemž tyto dva jevy se cyklují dokud nedojde k měřitelnému toku částic na terč a vytvoří se plazma.

Formovací prodleva se dá značně omezit až úplně odstranit pokud na začátku je v systému již připraveno dostatečné množství volných elektronů ještě před tím než začne samotný HiPIMS pulz. Toho lze dosáhnout např. Aplikací DC napětí, či injekcí plazmatu.

2.2.3 Plynová rarefakce a „sputtering wind“

Tok odražených iontů a tok odprašovaných atomů z terče má vliv na plyn v okolí terče. Lze očekávat že tyto částice se budou srážet s částicemi plynu. Toto způsobí jednak kinetický odsun částic plynu, nazývaný „sputtering wind“ (odprašovací vítr), jednak zahřívání částic plynu, nazývané rarefakce. Tyto dva jevy společně způsobí snížení lokální hustoty plynu. Toto je velmi významné pro výboj, jelikož lokální snížení hustoty působí snížením globálního tlaku plynu.

Důvod snižování hustoty „odstřelováním“ částic je zjevný. Snížení lokální hustoty vlivem zvýšení teploty vychází z rovnice ideálního plynu,

$$\frac{p_p}{T} = \frac{N_p}{V} k \quad (4)$$

kde p_p je parciální tlak plynu, V jeho objem, T jeho teplota, N_p je počet částic

zkoumaného plynu a k Boltzmannova konstanta. Zlomek $\frac{N_p}{V}$ lze uvažovat jako přímo

úměrný hustotě plynu. Lze tedy očekávat, že při zvýšení teploty dojde ke snížení hustoty částic kolem terče.

Obecně lze tento jev považovat za velmi významný už pro DC naprašování. Obecně lze pro HiPIMS očekávat mnohem silnější vliv tohoto efektu[3]. Tento jev dobře vysvětluje proč lze u relativně dlouhých pulzů s s nižšími hustotami výkonu pozorovat výkyvy toku na terč.

Další významný vliv lze pozorovat u proudu na terč. Proud je složen z proudu iontů na terč, a sekundárních elektronů vyražených z terče,

$$I = I_i + I_{SE} = (1 + \gamma_{SE}) I_i \quad (5)$$

Kde I_i je proud iontů, I_{SE} je proud sekundárních elektronů a γ_{SE} je výtěžnost sekundárních elektronů. Obvykle se pohybuje kolem hodnoty 0.1 [3], a tudíž většinu proudu z terče obstarávají ionty. Rarefakce následně způsobí snížení hustoty plynu nad terčem. Dojde tak ke snížení množství částic plynu které by se mohly potenciálně ionizovat, a v důsledku toho se proud na terč sníží, což ovšem zároveň způsobí snížení vlivu „sputtering windu“. Následně ovšem plyn začne opět pronikat a plnit oblast nižší hustoty, a tak dojde znovu ke zvýšení toku iontů na terč, což následně opět způsobí zvýšenou rarefakci. Určité kombinace plynu a výkonu tak mohou vést k oscilaci plazmatu.

2.2.4 Samoodprašovací cyklus (*Self-Sputtering runaway*)

Smyslem HiPIMS, a obecně naprašování pulzy, je ionizace odprašovaných atomů. Ty se pak následně opět účastní odprašovacího procesu. Materiál vyprášený z terče tak vyprašuje další materiál (samoodprašování). Za určitých podmínek lze samoodprašování udržet pouze pomocí ionizovaných částic materiálu z terče, za vypnutého přívodu pracovního plynu, za předpokladu že výtěžek z odprašování terče je dostatečně vysoký. Tento jev byl pozorován u mědi a dalších materiálů s dostatečně vysokým výtěžkem.

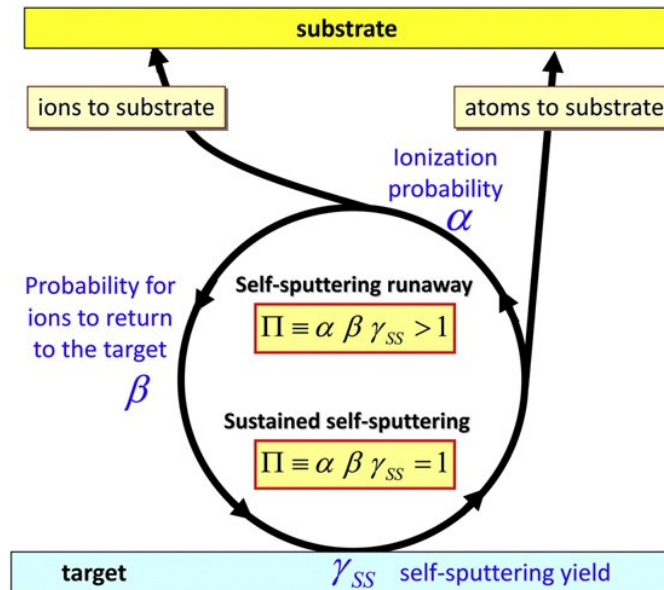
Podmínku pro udržitelné samoodprašování pouze materiálem z terče lze zapsat jako

$$\Pi = \alpha \beta \gamma_{SS} = 1 \quad (6)$$

kde α je pravděpodobnost že vyprášený atom bude ionizován, β je ppst. že se ionizovaný atom navrátí na terč a γ_{SS} je výtěžek ze samoodprašování. Jelikož vždy bude $\alpha < 1$ a $\beta < 1$, musí být pro splnění podmínky $\gamma_{SS} > 1$. Toto je nezbytná, ale nepostačující podmínka. Než systém dojde do stabilního stavu, je systém v přechodném stavu, charakterizovaném jako $\Pi > 1$. Celý „runaway“ cyklus si lze představit jednoduše tak, že čím více atomů je uvolněno z terče, tím více jich může být ionizováno, a tím více jich může být opět použito k dalšímu odprašování.

Celý „runaway“ cyklus bude sám sebe zesilovat dokud nenarazí na nějakou limitaci, která zabráni další propagaci jevu. Může jít např. o limitaci zdroje napětí, kdy dojde k propadu napětí. Pokud by zdroj byl dostatečný, objeví se fyzická omezení, například snížení toku iontů na terč a

atomů z terče, či časová změna α a β .



Obr. 2 Samoodprašování, podmínky pro „runaway“ a ustanovení stabilního a samoudržitelného samoodprašování [3]

2.2.5 Časový vývoj pravděpodobnosti ionizace a sekundární emise elektronů

Pravděpodobnost ionizace atomu je úzce spjata s energií elektronů, která je daná sekundární emisí elektronů. Změna z „runaway“ stavu $\Pi > 1$ do stabilního stavu $\Pi = 1$ vyžaduje změnu parametrů α a β .

Sekundární elektrony jsou významným zdrojem energie pro plasma, jelikož získají značnou energii průletem skrze elektrické pole kolem terče. Tato energie (v eV) může dosahovat až 80 – 90% napětí na terči, a je tak schopna poskytnou energii pro přibližně

$$\frac{0.8eV_{puls}}{E_{ion}} \quad (7)$$

ionizací, kde V_{puls} je napětí na terči během pulzu, a E_{ion} je ionizační energie. Obecně lze očekávat že elektron má dostatek energie pro ionizaci zhruba 50 částic. Sekundární elektrony jsou tak důležitou součástí cyklu, jelikož zprostředkovávají elektronové ohřívání a elektronovou ionizaci. Pokud se sníží jejich počet, sníží se i energie dodávaná plazmatu a ionizační ppst. se tak logicky také sníží.

Během cyklu dochází k výměně plynového plazma za kovové plazma, vzniklé z materiálu odprášeného z terče. Zde je viděl fyzická limitace samoodprašovacího procesu: kovové ionty mají velmi malý výtěžek sekundárních elektronů, a tak mohou ukončit samoodprašovací „runaway“ cyklus. Lze tedy očekávat, že $\alpha(t)$ se bude průběhem „runaway“ cyklu snižovat.

2.2.6 Časový průběh pravděpodobnosti návratu na terč

Většina ionizací probíhá v oblasti kde jsou zachyceny energetické elektrony, tedy tam kde magnetické pole vytváří oblouk nad terčem. Tato oblast má silné elektrické pole které urychluje a usměrňuje elektrony na terč. Toto vede k vytvoření „racetracku“, oblasti kde došlo k „vymletí“ terče vlivem odprašování materiálu. Pravděpodobnost návratu iontů β je v této oblasti téměř rovna 1. Pouze ionty vytvořené v určité vzdálenosti od terče tak mohou unikat do prostoru. Pravděpodobnost že iont unikne je závislá na jeho kinetické energii, dané odprašovacím procesem, čím je vyšší, tím má nižší pravděpodobnost návratu.

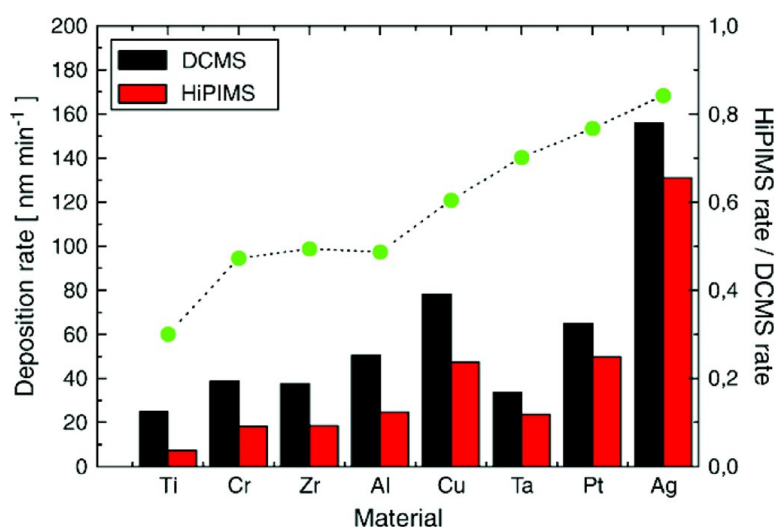
β jako takové lze považovat za závislé na podmínkách za kterých je vytvářen výboj a dochází k jeho časové změně během „runaway“ cyklu. [3]

2.2.7 Depoziční rychlost

Obecně je depoziční rychlost u HiPIMS poměrově nižší než u DC pro stejnou hustotu výkonu. Depoziční rychlost závisí na proudu iontů na terč a „sputtering yieldu“. Ty závisí na materiálu ze kterého je vyroben terč, a na napětí na terči. Depoziční míra závisí na „sputtering rate“ (odprašovací míra).

Pro kontinuální DC režim jsou depoziční rychlosti přímo úměrné napětí na terči. Závisí tedy na hustotě výkonu, materiálu terče, velikosti erozní oblasti, vzdálenosti terče od substrátu na který se deponuje, a na tlaku částic tvořící výboj.

Pro HiPIMS se absolutní depoziční rychlost zvyšuje téměř lineárně s aplikovaným výkonem, ale poměr depoziční míry na jednotku výkonu se snižuje.



Obr. 3 Porovnání depoziční rychlosti mezi kontinuálním DC módem a HiPIMS [7]

Jako je ukázáno v Obr. 3, depoziční rychlost pro HiPIMS je nižší než pro kontinuální DC mód. Oproti očekávání se neprokázalo že by zpomalení depoziční rychlosti bylo významnější u materiálů s nižším depozičním výtěžkem. Obecně lze tvrdit že u HiPIMS, jenž mají krátké pulzy s „duty cyclem“ kratším než 50 μ s, dominují během pulzu Ar^+ ionty. Efekt samoodprašování je tedy velmi malý, a tak je v tomto stavu rychlost depozice relativně vysoká. Obecně lze tvrdit že během samoodprašovacího módu je rychlost depozice nízká. [7]

Důvodů proč je rychlost depozice nižší je pravděpodobně hned několik jevů. Především je to vliv návratu iontů na terč během sebeodprašování, které celkově omezuje množství částic které se dostanou až k substrátu, v porovnání s kontinuální DC módem pro stejné napětí a výkon aplikované na terč. Dalším vlivem je plynová rarefakce, která snižuje počet částic kolem terče. Dalším možným důvodem proč je rychlost depozice nižší je možnost, že jsou porovnávány kontinuální DC módy a HiPIMS pro nevhodné parametry, které nejsou zcela ekvivalentní a nedají se přímo vůči sobě posuzovat.

Dalším vlivem na rychlost depozice je magnetické pole, uzavírající oblast nad terčem. Nastavením vhodné síly lze vyvážit počet iontů jenž se navrátí zpět na terč a počet částic které uniknout z magnetické slupky nad terčem a mohou tak kondenzovat na tenkou vrstvu.

Oblastí kde má naopak HiPIMS lepší výsledky než kontinuální DC mód je využití terče. HiPIMS zajistí obecně širší proud iontů na terč a docílí tak rovnoměrnějšího vyprašování z terče.

2.2.8 Reaktivní naprašování

U HiPIMS dochází k potížím během reaktivního naprašování vlivem nízkého odprašovacího výtěžku většiny oxidů. Tento problém lze řešit vyprašováním v systému v tranzitním módu reaktivního naprašování, kdy dochází k rovnováze mezi odstraňováním a formováním vrstvy sloučeniny na terči. Celkový počet vyprašených molekul za jednotku času je

$$\frac{J_i Y_c \theta_t S_{RC}}{q}, \quad (8)$$

kde J_i je hustota proudu iontů, Y_c je „sputtering yield“ pro sloučeninu, θ_t je podíl povrchu terče pokrytého vrstvou sloučeniny, S_{RC} je povrch „racetracku“ a q je nabitý stav dopadajícího iontu. Obdobně je popsáno formování vrstvy sloučeniny pokrývající terč,

$$n \Gamma \gamma_t (1 - \theta_t) S_{RT}, \quad (9)$$

kde n je počet reaktivních atomů v molekule, Γ je míra toku molekul na povrch terče a γ_t je „sticking coefficient“ (koeficient přilnavosti) reaktivní molekuly.

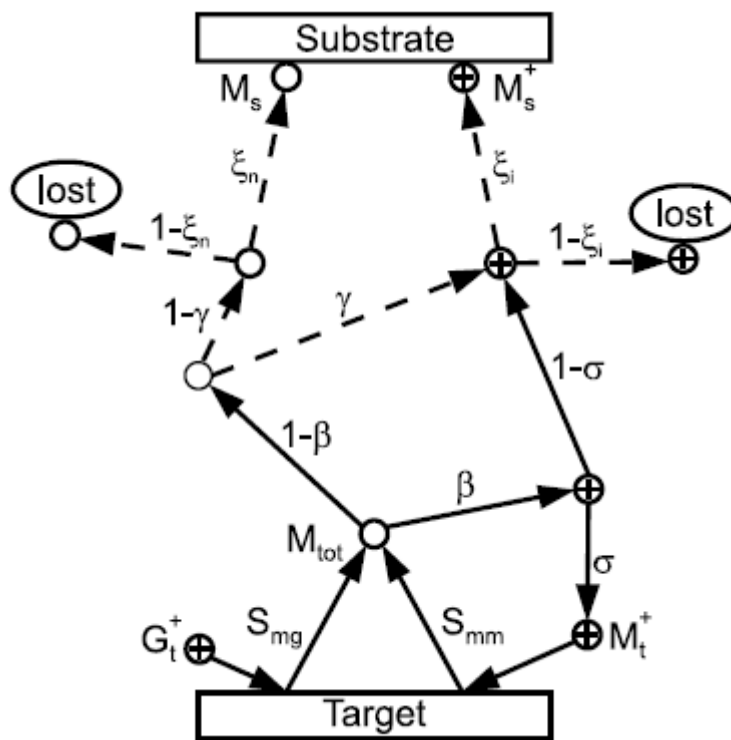
V ustáleném stavu jsou tyto dva jevy vyrovnané. Maximální hustota proudu na terč je pro HiPIMS o 2 – 3 řády vyšší než pro kontinuální DC mód, což vede k značné erozi terče. To může způsobit čištění terče od nanesené vrstvy sloučeniny. Dále zde působí rarefakce, která může snížit parciální tlak reaktivního plynu nad terčem, a dále tak snížit míru nanášení sloučeniny.

Hystereze v HiPIMS zatím nebyla dobře prozkoumána. Pro stabilní hustotu výkonu a napětí ji lze minimalizovat optimalizací doby pulzu. [7]

2.2.9 Fenomenologický model

Tato část se omezí pouze na základní schematické popsání fenomenologického modelu, jak byl definován Christiem. Zároveň zde bude čerpáno z poznatků kterými tento model rozvinuli Vlčkem *et al.*[6]

Model umožňuje výpočet podílu vyprášených ionizovaných částic které se zpětně navrátí na terč, míru ionizace odprašovaného materiálu a podíl toku ionizovaných částic na terč.



Obr. 4: Schématické zobrazení fenomenologického modelu [6]

Na terč jsou urychlovány dva typy částic: iont vzácného plynu G_t^{+i} a částice iont materiálu kovového terče M_t^{+i} . V závislosti na svém „sputtering yieldu“ odpraší oba ionty odlišné množství částic. Tyto uvolněné částice se následně dostanou do plazma obklopující terč, předpokládá se že jejich střední volná dráha v pracovním plynu je dostatečně dlouhá na to aby byl počet neutrálních částic navracených na terč zanedbatelný. Celkově je z terče uvolněno M_{tot}

částic. Ty mají určitou šanci že mohou být po cestě ionizovány, např. srážkou s elektronem, vyjádřenou na Obr. 4 jako β . Určitá část těchto částic má příliš nízkou kinetickou energii, jsou zachyceny katodou a následně nasměrovány zpět na terč, a podílet se na samovyprašování. Podíl atomů které se tak zachovávají je na Obr. 4 vyjádřen jako σ . Zbytek iontů unikne do plazmatu vyplňujícího prostor mezi terčem a substrátem. Zde mohou minout substrát s pravděpodobností $(1-\xi_i)$, resp. $(1-\xi_n)$ pro neionizované částice. Dale je ještě možné, že neutrální částice která nebyla ionizována v blízkosti katody může ionizovat v plazmatu s pravděpodobností γ .

2.3 Bergův model reaktivní depozice

Jak bylo zmíněno výše, reaktivní naprašování vykazuje vznik hystereze v závislosti na toku reaktivního plynu do systému. V určitých případech je velmi příznivé provádět naprašování uvnitř hystereze. Je tedy zapotřebí znát, umět dobře modelovat průběh naprašovacího procesu a tím jeho dynamické chování kontrolovat. Toto lze zajistit vhodným dynamickým upravováním parametrů systému, například tlakem RG, materiálovým složením terče či čerpací rychlostí. Zároveň je třeba mít kontrolu nad chováním hystereze. Obvykle je toto docíleno pomocí zpětně vazby, spojené s ventilem ovládajícím tok RG do komory systému. Modelování procesů reaktivního naprašování je tedy důležité i zde, během vývoje a navrhování systémů zpětné vazby.

Materiál části 2.3 této práce je převzán z prací Kubarta *et al.* [5] a Berga *et al.* [4], a zabývá se převážně tzv. „Bergovým modelem“. Bergův model je relativně jednoduchá implementace reaktivních procesů, jenž podává aproximace prvního řádu. I přes svou jednoduchost jsou však výsledky tohoto modelu překvapivě přesné pro většinu výsledků po porovnání s experimentálními měřeními. Pro některé případy je však zapotřebí uvážit více sofistikovaná řešení. I v těchto případech lze ovšem dobře užít „Bergův model“ a filozofii modelu jako vhodné základní jádro. Oba citované články se zabývají úpravami „Bergova modelu“, [4] jako stacionární model, [5] jako dynamický

2.3.1 Parametry stacionárního modelu reaktivního naprašování a jejich vliv na průběh procesu

Model předpokládá určitou plochu terče A_t a plochu „substrátu“ A_c . V Bergově modelu není přímo uvažován substrát jakožto ploška materiálu na který má být naprašován materiál terče, a který je výsledným, chtěným produktem, ale celkovou plochu na které může dojít ke kondenzaci tenké vrstvy, tedy včetně plochy komory, tedy celkový „collecting surface“ („sběrový povrch“).

Do ke komoře systému je připojena pumpa s čerpací rychlostí S pro reaktivní plyn a

pracovní plyn. Předpokládá tyto podmínky v komoře: Celkový tok reaktivního plynu do komory Q_{tot} . reaktivní plyn má v celé komoře stejný tlak P . Terč, jelikož je v komoře přítomný RG, má podíl svého povrchu pokrytý vrstvou sloučeniny materiálu s RG. Tento podíl je popsán jako θ_t . Podíl materiálu terče nepokrytý sloučeninou (jeho materiál je uvažovaný jakožto tvořený čistě nezreagovaným, elementárními atomy) je $(1-\theta_t)$. Stejná situace je uvažována pro A_c a θ_c u „collecting surface“ části.

Poměr mezi proudem iontů a proudem elektronů je uvažován během procesu jako neměnný. Hustota proudu iontů J je uvažována jako stejnoměrně rozložená přes celou pluchu terče A_t . Vliv ionizovaného reaktivního plynu na míru vyprašování je zanedbán, za předpokladu že tlak RG je výrazně nižší než tlak pracovního plynu. Dále je uvažováno že odprášení molekul sloučeniny odhalí původní, nezreagovaný povrch terče v daném místě. Toto je v souladu s uvažovanou monovrstvou sloučeniny na povrchu terče.

2.3.2.1 Tok reaktivního plynu v komoře

Uniformní parciální tlak RG způsobí uniformní bombardování neutrálními reaktivními molekulami F na všechny povrchy v komoře. Jejich vztah je v [4] vyjádřen jako

$$F = \frac{P}{\sqrt{2} k T \pi m}, \quad (10)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T je teplota uvnitř komory a m je hmotnost molekuly plynu. Pro stacionární stav nedochází ke změnám v procesních parametrech.

2.3.2.2 Podmínky na povrchu terče

V [4] jsou molekuly sloučeniny uvažovány jako jeden atom kovu a jeden atom reaktivního plynu. Pro sloučeniny s jinou stochiometrií je zapotřebí dosadit korekční faktory.

Během procesu bude na terči docházet k vyprašování kovu, a tak docházet k jeho erozi. Elementární atomy jsou vyprašovány z $(1-\theta_t)$ podílu povrchu, a pro zjednodušení, materiál sloučeniny je vyprašován z θ_t jakožto celá molekula, nikoliv dva oddělené atomy. Jediný způsob jak mohou být odprašované molekuly sloučeniny nahrazeny je další reakcí mezi neutrálními molekulami reaktivního plynu a atomy povrchu terče. Je předpoklad že nemůže dojít k dalším reakcím mezi dvěma elementárními atomy a že reaktivní plyn nemůže ulpívat na části θ_t plochy A_t . Stacionární rovnice pro terč je tak v [4] zapsána jako

$$\frac{J}{q} Y_c \theta_t = \alpha 2 F (1 - \theta_t) \quad , \quad (11)$$

kde Y_c je „sputtering yield“ pro sloučeninu, α je „sticking coefficient“ pro kolidující neutrální molekuly reaktivního plynu pro kolizi s nezreagovaným atomem terče na $(1 - \theta_t)$, q je elementární náboj a 2 je na pravé straně jelikož je uvažována dvouatomová molekula plynu.

Tato rovnice vyjadřuje že v stacionárním stavu, eroze molekul sloučeniny se rovná rychlosti formování sloučeniny reakcí mezi neutrálními molekulami reaktivního plynu a elementární atomy terče. Z předcházejících dvou rovnic lze vypočítat θ_t jako funkci parciálního tlaku reaktivního plynu.

2.3.2.3 Podmínky na „collecting area“

Je předpokládáno že veškerý materiál vyprášený z terče bude jednoduše nanesen na A_c . V stacionárním stavu musí být složení přidávaného materiálu stejné jako složení materiálu již naneseného. [4] uvádí dva přístupy k modelování této situace.

2.3.2.3.1 Přístup sledování toku materiálu

Celkové množství vyprášených molekul sloučeniny za jednotku času je

$$F_c = \frac{J}{q} Y_c \theta_t A_t \quad . \quad (12)$$

Předpoklad je že materiál sloučeniny bude jednoduše rozprostřen po A_c . Předpokládáme určité pokrytí A_c θ_c , pro který připadá $F_c(\theta_c)$. Další přidávání sloučeniny do θ_c ji již dále nezmění, a proto je $F_c(\theta_c)$ dále zanedbatelný. Zbývající $F_c(1 - \theta_c)$ materiál sloučeniny bude nanesen na $(1 - \theta_c)$ oblasti A_c která obsahuje nezreagované atomy. Toto zkonvertuje určitou část $(1 - \theta_c)$ na θ_c , a tak přispěje ke zvýšení hodnoty θ_c .

Obdobná myšlenka lze aplikovat na vyprášené nezreagované atomy,

$$F_m = \frac{J}{q} Y_m (1 - \theta_t) A_t \quad , \quad (13)$$

kde Y_m je „sputtering yield“ pro nezreagovaný materiál terče. Stejně jako výše, lze $F_m(1 - \theta_c)$ zanedbat, jelikož nemá vliv na růst $(1 - \theta_c)$. Je uvažován pouze jeho vliv na θ_c , kde analogicky tok $F_m(\theta_c)$ způsobí konverzi θ_c na $(1 - \theta_c)$.

Formování sloučeniny a reakce mezi molekulami RG a nezreagovanými atomy na A_c spotřebují Q_c molekul RG. Pro terč uvažujeme že k reakci mezi sloučeninou a RG nemůže dojít. Tedy lze zapsat

$$Q_c = \alpha F(1 - \theta_c) A_c \quad (14)$$

α lze pro jednoduchost uvažovat stejné jako pro terč. Uvažujeme dvouatomový RG, Q_c tedy přispěje dvěma molekulami sloučeniny pro hodnotu θ_c . Pro stacionární stav, příspěvky zvyšující θ_c musí být rovny jevům které naopak snižují hodnotu θ_c . Toto vede na bilanční rovnici pro A_c ,

$$2Q_c + F_c(1 - \theta_c) = \theta_c F_m \quad (15)$$

Z této rovnice, a z rovnic v 2.3.2.2 lze vypočítat θ_c jako funkci parciálního tlaku reaktivního plynu.

2.3.2.3.2 Přístup uchování materiálu

Výše uvedené rovnice zanedbávají vliv $F_m(1 - \theta_c)$ a $F_c(\theta_c)$. Poměr $\frac{\theta_c}{(1 - \theta_c)}$ se musí rovnat poměru $\frac{F_c + 2Q_c}{F_m}$. Tento vztah popisuje rovnici bilance pro A_c ,

$$\frac{\theta_c}{(1 - \theta_c)} = \frac{F_c + 2Q_c}{F_m} \quad (16)$$

Řešením této rovnice a rovnice uvedené na konci části 2.3.2.3.1 lze zjistit že obě dojdou ke stejnému řešení pro θ_c . Obě dávají stejné řešení pro stacionární řešení na ploše A_c .

2.3.2.4 Depoziční rychlost

Z výše uvedených rovnic lze snadno vyjádřit erozní rychlost terče R ,

$$R = \frac{J}{q} [Y_m(1 - \theta_t) + Y_c \theta_t] \quad (17)$$

Je třeba si uvědomit, že na A_c je naprašováno více materiálu, než je vyprášeno z A_t . Toto je z důvodu přidání Q_c reaktivního plynu do toku vyprášeného materiálu. Velikost rozdílu hmoty vyprášené a naprašované bude značně záviset na podílu reaktivního plynu v molekule sloučeniny vůči materiálu terče. Celková míra odprašování kovu z terče je

$$R_m = \frac{J}{q} [Y_m(1-\theta_t) + Y_c\theta_t] A_t \quad . \quad (18)$$

Depoziční rychlost D lze poté zapsat jako

$$D = c_1 R_m(1-\theta_c) + c_2 R_m\theta_c \quad , \quad (19)$$

kde c_1 a c_2 jsou konstanty pro převod jednotek. První část rovnice popisuje podíl elementárních atomů kovu, zatímco druhá část popisuje podíl vlivu sloučeniny.

2.3.2.5 Kinetika reaktivního plynu

Z předchozích rovnic lze spočítat R , D , θ_t a θ_c jako funkce parciálního tlaku RG P . Použití parciálního tlaku jako kontrolního parametru během naprašování může být ovšem problematické, kontrola během experimentálních procedur není jednoduchá. Je zapotřebí komplexních zařízení na kontrolu procesu. Nejjednodušší formou kontroly systému je kontrola toku reaktivního plynu do komory. Proto je výhodné znát závislost kontrolních proměnných na toku plynu do komory.

Vztah mezi zásobováním systému reaktivním plynem a parciálním tlakem reaktivního plynu lze odvodit z výše uvedeného modelu, kde formace sloučeniny spotřebovává určitý zlomek přivedeného plynu. Spotřeba (počet molekul za jednotku času) na terči Q_t lze odvodit z druhé rovnice v části 2.3.2.2:

$$Q_t = \alpha F(1-\theta_t) A_t \quad . \quad (20)$$

Spotřeba Q_c na „collecting area“ A_c je odvozena z první rovnice v části 2.3.2.3.1

$$Q_c = \alpha F(1-\theta_c) A_c \quad . \quad (21)$$

Zbývající část RG Q_p unikne z komory skrze čerpací systém. Za předpokladu že S je čerpací rychlost zařízení,

$$Q_p = S P \quad . \quad (22)$$

Celkový tok plynu do systému pro celkovou spotřebu reaktivního plynu je tak

$$Q_{tot} = Q_t + Q_c + Q_p \quad . \quad (23)$$

Přidání této rovnice do předchozích umožní nalezení vztahu mezi P a Q_{tot} . Pak lze počítat hodnoty R , D , θ_t , θ_c , P , Q_t , Q_c a Q_p jako funkce závislé na Q_{tot} .

2.3.2 Dynamický model reaktivního naprašování

Dynamický model popsany v [5] má v sobě přidán několik nových úprav a mechanismů.

2.3.2.1 Rovnováha na terči

Tloušťka vrstvy sloučeniny na terči je několik desítek Angstromů. Tento model uvažuje N vrstev ze kterých se skládá povrch terče. Počet atomů reaktivního plnu na i -té vrstvě je vyjádřen poměrem $\theta_t(i)$. Vrstva je dána tímto poměrem, stochiometrií sloučeniny x_c a hustotou kovových atomů n_s .

Následující rovnice popisuje rovnováhu plynu na nejvyšší vrstvě terče:

$$n_s x_c \frac{d\theta_t(1)}{dt} = \alpha_{im}(1-\theta_t(1))f + j x_c (Y_{mc}\theta_t(1) + Y_{mm}(1-\theta_t(1)))\theta(2) - Y_{cc}\theta_t(1) + j Y_{kcc}(1-\theta_t(N))\theta_t(1) \quad (24)$$

Na vrstvě 1 je sloučenina tvořena chemisorbcí na kovovou část terče $(1-\theta_t(1))$ v závislosti na toku RG molekul f , na „sticking coefficientu“ RG na kov terče α_{im} (první člen na pravé straně rovnice). Podíl sloučeniny je dále zvyšován odhalováním sloučeniny z vrstvy která je přímo pod svrchní vrstvou, jenž nahrazuje odprašený materiál (druhý člen na pravé straně rovnice). Třetí člen rovnice popisuje odstraňování RG ze sloučeniny vlivem odprašování RG z svrchní vrstvy v závislosti na „sputtering yieldu“ Y_{cc} („compound-compound“, SY sloučeniny ze sloučeniny). Čtvrtý člen rovnice popisuje „knock-on“ implantaci závisující na Y_{kcc} (počet RG atomů vražených do povrchu terče). Model předpokládá že atomy RG přejdou do terče pouze pokud budou implantován do kovu. j je hustota dopadů iontů.

Následující rovnice popisuje rovnováhu na spodní vrstvě:

$$x_c n_s \frac{d\theta(N)}{dt} = j Y_{kcc}(1-\theta_t(N))\theta_t(1) + j_{RG} k_{RG}(1-\theta_t(N)) - j x_c (Y_{mc}\theta_t(1) + Y_{mm}(1-\theta_t(1)))\theta_t(N) \quad (25)$$

kde proud ionizovaných molekul j_{RG} je předpokládán jako poměr mezi tlakem pracovního plynu a reaktivního plynu, a jejich ionizačními pravděpodobnostmi.

Jelikož vrstvy mezi spodní a svrchní vrstvou pouze zprostředkovávají přenos materiálu, změna RG se dá spočítat pouze za použití příchozího a odchozího materiálu

$$x_c n_s \frac{d\theta_t(i)}{dt} = j x_c (Y_{mc}\theta_t(1) + Y_{mm}(1-\theta_t(1)))(\theta_t(i+1) - \theta_t(i)) \quad (26)$$

Celková spotřeba RG na terči Q_t je pak dána

$$Q_t = (\alpha_{tm}(1-\theta_t(1))f + j_{RG}k_{RG}(1-\theta_t(N)) - jY_{cc}\theta_t(1))A_t \quad (27)$$

2.3.2.2 Rovnováha na substrátu

Reaktivní plyn se na substrát dostává skrze dva mechanismy, chemisorbce a naprašování. Chemisorbce RG se skládá hlavně z termalizovaných molekul, zatímco naprašování spočívá z RG atomů s poněkud vyšší energií. Jsou tedy zaveden dva odlišné „sticking coefficienty“ pro tyto procesy. α_{sm} pro molekulární RG z pozadí (první člen napravo v rovnici), a α_{ms} pro atomický RG naprašování ze sloučeniny (druhý člen napravo v rovnici). Atomický RG odražený od substrátu je považován za termalizovaný a jakožto příspěvek do tlaku RG na pozadí. Dále je plocha pokrytá sloučeninou zmenšována depozicí naprašovaného kovu na sloučeninu (třetí člen napravo v rovnici)

$$n_s x_c \frac{d\theta_s}{dt} = \alpha_{sm}(1-\theta_s)f + \alpha_{ms}jY_{cc}\theta_t(1)\frac{A_t}{A_s}(1-\theta_s) \quad (28)$$

Rostoucí vrstva tak spotřebovává Q_s atomů RG za čas:

$$Q_s = (\alpha_{sm}(1-\theta_s)f + \alpha_{ms}jY_{cc}\theta_t(1)\frac{A_t}{A_s}(1-\theta_s))A_s \quad (29)$$

2.4 Program SDTrimSP

Pro výpočet hodnot „sputtering yieldu“ pro ZrO_2 pro různé energie dopadajících molekul sloučeniny byl použit program SDTrimSP [8]. Jméno programu je zkratka z „**t**ransport of **i**ons in **m**atter“ [9], přesun iontů hmotou. Zkratka SD znamená „static-dynamic“, program umožňuje jak statické, tak dynamické výpočty. SP je jeho verze pro výpočty v naprašování.

Program SDTrimSP užívá metod Monte-Carlo k výpočtům binárních kolizí na krystalických a amorfních površích. Program je spojením předchozích programů TRIM a TRIDYN, který v sobě zapracovává všechny dříve vytvořené nástroje, jako například naprašování, „backscattering“ a přenosy. Toto umožňuje poskytovat jednak značnou modularitu programu, jednak vysokou přenosnost mezi systémy. Program je vhodný pro všechny systémy pro které je dostupný kompilátor Fortranu 90 a knihovna MPI (Message Passing Interface).

2.4.2 Fyzikální princip funkce

SDTrimSP je Monte-Carlo program, předpokládající amorfnní (náhodnou) strukturu terče, při nulové teplotě a nekonečné plošné velikosti plochy. Aproximace binární kolizí je pak použita pro řešení atomární kolize. Toto znamená že změna v směru pohybu vlivem kolize je dána asymptotami skutečné pohybové trajektorie. Pro toto vyhodnocení je třeba zvolit interakční potenciál pro zjištění odrazového úhlu pohybujícího se atomu a úhel zpětného rázu atomu uvedeného do pohybu. Následně je možné spočítat ztrátu energie vlivem odrazu a zpětného rázu. Dále ztrácí pohybující atom energii vlivem terčových elektronů (elektromagnetická ztráta nebo ztráta vlivem neelastické srážky). Program pak sleduje vrážené a odražené atomy v 3-D dokud jejich energie neklesne pod určitou úroveň (standardně 5 eV), nebo neopustí terč.

Program obsahuje databázi prvků, ve které jsou uloženy všechny potřebné údaje pro výpočty, jako např. atomová čísla, hmotnosti prvků, hustoty prvků v pevném a kapalném stavu, povrchové vazební energie a další.

2.4.3 Struktura kódu

SDTrimSP uvažuje bombardování vrážených atomů na různých strukturách terče. Krom jednoatomových terčů jsou umožněny výpočty i pro vrstvené struktury a pro neměnné i průběžně se měnící složení terče. Typ projektilů dopadajících na terč není omezen. Vrážené atomy a odražené atomy jsou brány jako po sobě jdoucí kolize. Kód samotný má dva obecné stavy,

- statickou, kdy složení terče je neměnné během celé simulace
- dynamickou, kdy jednotlivé iterace výpočtů mění složení terče vlivem dopadajících částic

Atomy jsou rozděleny na projektily (vrážené atomy) a odrazy (odrážené atomy). U každého sledovaného atomu jsou ukládány do paměti jeho vlastnosti během sledování. Pro projektily je navíc uložena délka jejich dráhy a počet kolizí, pro odrazy se ukládá číslo kolize během které byly vytvořeny (generace). Dále se navíc ukládají některé globální hodnoty integrované přes všechny atomy, například celková elektromagnetická ztráta energie projektilů. Důvodem je ušetření místa v paměti počítače.

Program pracuje následovně: Nejdříve dochází k výpočtu pro projektily, kdy skupiny NR projektilů jsou sledovány od kolize ke kolizi. Během kolizí dojde k vytvoření odrazových částic, jenž jsou poté simulovány v odděleném pracovním cyklu programu. Po dokončení výpočtu pro projektily dojde, pokud je program v dynamickém módu, k upravení složení terče. Ve statickém módu

k žádné změně terče nedochází. Program pak přejde k simulaci další skupiny projektilů, dokud počet simulovaných projektilů nedosáhne hodnoty NH („number of histories“, „počet iterací“).

V souboru s nastavením pro výpočet jsou specifikovány částice projektilů a odrazů, lze též nastavit zda má program pracovat v dynamickém nebo statickém módu. Zároveň musí být specifikována energie dopadajících částic, úhly dopadu, interakční potenciál a ztráta energie během neelastické srážky. Energie a úhel mohou být pevně dané, nebo můžou použít pravděpodobnostní funkci.

Standardní, přednastavený soubor s výpisy programu poskytuje informace o „reflection“ a „sputtering“ koeficientech, podíly atomů jako funkci hloubky, a „yield“ oproti generaci. V dynamickém módu je navíc přiložena informace o vývoji složení terče. Program umožňuje nastavení souboru s výpisem tak, aby vypisoval i další informace.

Informace pro tuto kapitolu byly převzaty z [8].

3. Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současný stav problematiky reaktivního magnetronového naprašování dielektrických vrstev a seznámit se s matematickými modely pro popis klíčových povrchových i objemových fyzikálních procesů.
2. Navrhnout a implementovat fenomenologický model vysokovýkonové pulzní reaktivní depozice dielektrických vrstev. Stanovit potřebné materiálové parametry pro zadaný materiál terče.
3. Provést počítačové simulace reaktivní depozice pro různé výbojové podmínky a parametry modelu. Určit klíčové vstupní parametry modelu a ověřit správnost výsledků pomocí modelových úloh. Zaměřit se na kvalitativní porovnání konvenční a vysokovýkonové pulzní reaktivní depozice a pokusit se najít korelaci s experimentálními výsledky.

4. Návrh a implementace fenomenologického modelu vysokovýkonové pulzní reaktivní depozice dielektrických vrstev

4.1 Popis modelu

Model vychází z formalismu užitého v dynamickém modelu reaktivního naprašování Berga *et al.*[4]. Model uvažuje dvě vrstvy pro terč a jednu pro substrát. Terč je rozdělen na svrchní monovrstvu o tloušťce h_{ts} a „bulk“ spodní vrstvu o tloušťce h_{tb} . Substrát je uvažován jako jedna tenká vrstva o tloušťce h_s . Složení povrchu terče, „bulku“ terče a substrátu je popsáno podíly θ_{ts} , θ_{tb} a θ_s , které reprezentují podíl dané vrstvy jenž je tvořen stochiometrickou sloučeninou MO_x (Metal-Oxide). Zbytek vrstvy je tvořen nezreagovaným kovem.

Oproti modelu Berga *et al.* [4] není model založen na výpočtu rovnováhy toku reaktivního plynu do komory a následným výpočtem parciálního tlaku RG. Model předpokládá že systém je vybaven dostatečně pokročilým kontrolním systémem, který umožňuje přesnou regulaci parciálního tlaku reaktivního plynu v procesní komoře. V důsledku toho není třeba definovat složení stěn komory, které je značně nehomogenní. Model naopak nemodeluje substrát jako „collecting area“, kdy je jako substrát modelována značná plocha zahrnující jak substrát, tak i stěny komory, ale pouze substrát jako kruhovou plochu naproti terči ve specifikované vzdálenosti několika centimetrů. Model se tak zaměřuje na jevy odehrávající v reakční oblasti mezi terčem a substrátem, a na složení vzniklých filmů. Model se tak snaží být účinným nástrojem pro analýzu vlivu jednotlivých parametrů, a pomoci tak dále objasnit HiPIMS a tak umožnit optimalizaci procesu.

4.2 Rovnice modelu

Formulace rovnic rovnováhy kyslíku, použité pro výpočet stavu ve vrstvách terče a substrátu, užívají modelového formalismu Kubarta *et al.* [5], ovšem nejedná se přímo o Kubartův model. Pro povrch terče definujeme rovnici

$$\begin{aligned}
 n_0 h_{ts} x d \frac{\theta_{ts}}{dt} = & + 2R_t \Gamma_{rm} [\alpha_{ra} D_t + \alpha_{rm} (1 - D_t)] (1 - \theta_{ts}) \\
 & + \Gamma_{it} [Y_{mm} (1 - \theta_{ts}) + Y_{mc} \theta_{ts}] \theta_{tb} x \\
 & - \Gamma_{it} Y_{rc} \theta_{ts} \\
 & - \Gamma_{it} Y'_{rc} \theta_{ts} (1 - \theta_{tb}) \\
 & + 2 \Gamma_{it} f_r [(1 - R_m) (1 - \theta_{ts}) + (1 - R_c) \theta_{ts}] \theta_{tb} (1 - \theta_{ts}) .
 \end{aligned} \tag{30}$$

Na pravé straně jsou výrazy postupně popisující změnu stavu množství atomů reaktivního plynu v povrchu terče vlivem chemisorbce reaktivního plynu, erozí odprašování z terče, odprašování atomů plynu, „knock-on“ implantací atomů reaktivního plynu a přímou implantací atomů reaktivního plynu. 2 v poslední části je zde z důvodu že atomů v kyslíkových částicích je dvakrát více.

Tok atomů reaktivního plynu do procesní komory Γ_{rm} je definován jako

$$\Gamma_{rm} = \frac{p_{rm}}{\sqrt{2\pi m_{rm} k T}} \quad (31)$$

kde p_{rm} je tlak reaktivního plynu v procesní komoře, m_{rm} je hmotnost molekuly reaktivního plynu, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota reaktivního plynu.

Celkový tok kladných iontů na terč Γ_{it} je definován jako

$$\Gamma_{it} = \frac{I_t}{e A_{et}(1+\gamma)} = \frac{J_t A_t}{e A_{et}(1+\gamma)} \quad (31)$$

kde I_t je proud na terči, J_t je související proudová hustota zprůměrovaná na celý terč a γ je koeficient vyjadřující celkový podíl sekundárních elektronů emitovaných z terče a iontů reaktivního plynu vytvořených na terči.

Podíl iontů reaktivního plynu z celkového toku reaktivních iontů na terč je definován jako

$$f_r = (1 - m_t) \frac{p_{rm}}{p_{rm} + p_g} \quad (32)$$

kde m_t je podíl odprašených kovových iontů z celkového toku kladných iontů na terč. Poměr parciálního tlaku reaktivního plynu vůči celkovému tlaku plynu před terčem charakterizuje podíl z kladných iontů reaktivního plynu na celkovém toku kladných iontů na terč, za předpokladu že ionizační pravděpodobnosti pracovního plynu a reaktivního plynu jsou stejné. Podíl m_t lze spočítat jako

$$m_t = [Y_{mm}(1 - \theta_{ts}) + Y_{mc}\theta_{ts}] B_m \quad (33)$$

Pro „bulk“ vrstvu terče definujeme rovnici

$$\begin{aligned}
 n_0 h_{tb} x \frac{d\theta_{tb}}{dt} = & -\Gamma_{it} [Y_{mm}(1-\theta_{ts}) + Y_{mc}\theta_{ts}] \theta_{tb} x \\
 & + \Gamma_{it} Y_{rc}' \theta_{ts} (1-\theta_{tb}) \\
 & + 2\Gamma_{it} f_r [(1-R_m)(1-\theta_{ts}) + (1-R_c)\theta_{ts}] (1-\theta_{tb}) .
 \end{aligned} \tag{34}$$

Výrazy na pravé straně rovnice postupně vyjadřují změnu atomů reaktivního plynu v „bulku“ vlivem eroze terče odprašováním, „knock-on“ implantací atomů reaktivního plynu a přímo implantaci iontů reaktivního plynu. V poslední části je zde z důvodu že atomů v kyslíkových částicích je dvakrát více.

Pro substrát definujeme rovnici

$$\begin{aligned}
 n_0 h_s x \frac{d\theta_s}{dt} = & +2\Gamma_{rm} [\alpha_{ra} D_s + \alpha_{rm} (1-D_s)] (1-\theta) \\
 & + \Gamma_{it} Y_{rc} \theta_{ts} (1-B_r) f_{tr} f_s \frac{A_{et}}{A_s} \alpha (1-\theta_s) \\
 & - \Gamma_{it} [Y_{mm}(1-\theta_{ts}) + Y_{mm}\theta_{ts}] (1-B_m) f_{tr} f_s \frac{A_{et}}{A_s} \theta_s x
 \end{aligned} \tag{35}$$

Výrazy na pravé straně rovnice postupně vyjadřují změnu atomů reaktivního plynu v substrátu vlivem chemisorbce reaktivního plynu, depozice naprašovaných atomů kovu a depozice naprašovaných atomů reaktivního plynu.

Transportní faktor f_s vyjadřuje podíl z odprašovaných atomů dopadajících na substrát o poloměru r_s ve vzdálenosti d_{ts} od terče, za předpokladu že atomy jsou odprašovány stejněměrně z erozní oblasti terče („racetrack“) o průměrném poloměru r_{rt} a šířce w_{rt} , a že pro jejich rychlost platí kosinová věta. Pak lze odvodit

$$f_s = \int_0^{r_s} \frac{r}{2r_{rt}w_{rt}} \rightarrow \tag{36}$$

4.3 Řešení rovnic

Tlak reaktivního plynu a tlak pracovního plynu jsou během výpočtu neměnné v čase. Proud na terč, napětí na terči a parametry plasmatu jsou funkcemi času, které reprezentují pulzování zdroje energie. Hlavní parametry popisující terč jsou průměrné napětí na terči U_{da} , průměrná hustota výkonu na terči během pulzu S_{da} , délka pulzu t_1 a perioda pulzu T . Dále lze definovat tvar pulzu zvolením vhodné po částech lineární funkce. Rovnice modelu jsou řešeny numericky v prostředí MATLAB pomocí řešiče ode45 (Runge-Kuthovy metody čtvrtého a pátého řádu) přes dostatečné množství period pulzu, dokud systém nedojde do stabilního stavu.

4.4 Vstupní materiálové parametry

Smyslem této práce je simulovat naprašování zirkonu v směsi argonu a kyslíku. Stochiometrická sloučenina vytvářející se na terči a na substrátu je ZrO_2 , oxid zirkoničitý.

Atomová hustota materiálu terče je počítána jako

$$n_0 = \frac{\rho [gcm^{-3}] N_A}{M} \times 10^6 m^{-3} \quad (37)$$

kde ρ je hustota a M je molární hmotnost materiálu terče. Za předpokladu že materiál terče je homogenní a izotropní, lze specifikovat jeho průměrnou tloušťku monovrstvy a

$$a = \left(\frac{1}{n_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (38)$$

Pro nezreagovaný zirkonový terč je užito $\rho = 6.508 gcm^{-3}$ což odpovídá $n_0 = 4.30 \times 10^{28} m^{-3}$. Odpovídající tloušťka jedné monovrstvy spočítaná z (11) je $a = 2.85 \text{ \AA}$. Pro plně zreagovaný terč ze zirkonové sloučeniny odpovídá hustota $\rho_c = 5.68 gcm^{-3}$, již odpovídá atomová hustota atomů Zr $n_{Zr}, c = 2.78 \times 10^{28} m^{-3}$. Výsledná tloušťka monovrstvy je pak $a_c = 3.3 \text{ \AA}$. Le tedy aproximovat tloušťku povrchové vrstvy jako $h_{is} = h_s = 3 \text{ \AA}$. Z implantační hloubky atomů kyslíku spočítané pomocí program SDTrimSP [Trim] lze odhadnout hloubku „bulk“ vrstvy jako $h_{ib} = 50 \text{ \AA}$.

„Sputtering yield“ atomů z nezreagovaného zirkonového povrchu a z povrchu tvořeného sloučeninou byl vypočítán v programu SDTrimSP [trim] v energetickém rozsahu od 100 do 1500 eV. Vypočítaná data byla proložena fitovací funkcí, dávající

$$Y_{mm} = 0.021 \times (\epsilon - 91.4)^{0.563} \quad (38)$$

$$Y_{mc} = 1.78 \times 10^{-4} \times (\epsilon - 162)^{0.850} \quad (39)$$

$$Y_{rc} = 0.0143 \times (\epsilon - 90.7)^{0.538} \quad (40)$$

kde ϵ je energie dopadajícího iontu argonu v eV.

Dále byl SDTrimSP užít pro výpočet „reflection coefficientu“ pro kyslíkové ionty odrážející se od nezreagovaného zirkonového povrchu, $R_m = 0.30$, a pro odrazy od povrchu tvořeného zirkonovou sloučeninou, $R_c = 0.12$. „Knock-on yield“ pro kyslík byl vypočítán jako

$$Y_{rc}' = 0.6$$

4.5 Seznam proměnných

Proměnná	Definice
<i>Geometrické parametry</i>	
A_t	plocha terče
A_{et}	plocha eroze terče
A_s	plocha substrátu
r_s	poloměr substrátu
d_{ts}	vzdálenost substrátu od terče
r_{rt}	průměrný poloměr erozní plochy terče
w_{rt}	šířka erozní plochy
f_s	transportní faktor terč – substrát
<i>Materiálové parametry</i>	
n_0	atomová hustota materiálu terče
x	stochiometrie sloučeniny MO_x
α_{ra}	„sticking coefficient“ atomů reaktivního plynu
α_{rm}	„sticking coefficient“ molekul reaktivního plynu
Y_{mm}	„sputtering yield“ kovových atomů z kovového povrchu
Y_{mc}	„sputtering yield“ kovových atomů z povrchu tvořeného sloučeninou
Y_{rc}	„sputtering yield“ atomů reaktivního plynu ze povrchu tvořeného sloučeninou
Y'_{rc}	„knock-on implantation yield“ atomů reaktivního plynu impl. do „bulku“
R_m	„reflection coefficient“ atomů reaktivního plynu na nezreagovaném kovovém povrchu terče
R_c	„reflection coefficient“ atomů reaktivního plynu na povrchu terče tvořeném sloučeninou
<i>Procesní a plazmové parametry</i>	
p_{rm}	parciální tlak reaktivního plynu v procesní komoře
Γ_{rm}	tok reaktivních molekul do procesní komory
Γ_{it}	celkový tok kladných iontů plynu na terč
γ	podíl sekundárních elektronů emitovaných z terče a iontů reaktivního plynu vytvořených na terči
f_r	podíl kladných iontů reaktivního plynu na celkovém toku kladných iontů na terč
B_m	Pravděpodobnost ionizace a následného návratu odprášených atomů kovu
B_r	Pravděpodobnost ionizace a následného návratu odprášených atomů RG
D_t	pravděpodobnost disociace molekul reaktivního plynu v toku na terč
D_s	pravděpodobnost disociace molekul reaktivního plynu v toku na substrát
R_t	redukce toku reaktivního plynu na terč vlivem rarefakce
f_{tr}	procesní transportní parametr terč – substrát

5. Výsledky a diskuze

V souladu s výše uvedeným modelem byly v prostředí MATLAB provedeny simulační výpočty naprašování ZrO_2 pro tři módy aparatury:

- Kontinuální režim s hustotou výkonu na terči $S_{da}=5[Wcm^{-2}]$. Napětí $U_{da}=350[V]$.
- Pulzní režim s hustotou výkonu na terči $S_{da}=50[Wcm^{-2}]$ a „duty cyclem“ $\delta=0.1$ (resp. $t_1=200\mu s$) při celkové periodě pulzu $T=2000\mu s$. Efektivní hustota výkonu na terči $\overline{S}_{da}=5[Wcm^{-2}]$. Tento mód je určen k porovnání s kontinuálním módem aby porovnal vlastnosti pulzního a kontinuálního naprašování. Napětí $U_{da}=350[V]$.
- HiPIMS režim s hustotou výkonu na terči $S_{da}=500[Wcm^{-2}]$ a „duty cyclem“ $\delta=0.1$ (resp. $t_1=200\mu s$) při celkové periodě pulzu $T=2000\mu s$. Efektivní hustota výkonu na terči $\overline{S}_{da}=50[Wcm^{-2}]$. Napětí $U_{da}=500[V]$.

Byly uvažovány tři sledované vrstvy, povrchová vrstva terče θ_{ts} , „bulk“ vrstva terče θ_{tb} a povrch substrátu θ_s . Jako počáteční stavy pro všechny vrstvy byl zvolen stav kdy všechny tři hodnoty jsou nulové, tedy že se na všech třech vrstvách nenachází žádná sloučenina. Jako podmínka, kdy je systém možné považovat za stabilní, je zvolena situace kdy se všechny tři proměnné θ_{ts} , θ_{tb} a θ_s na začátku a na konci periody pulzu neliší od stavu na začátku periody neliší absolutně o více než 0.00001,

$$|\theta_{ts,0}-\theta_{ts,T}|\leq 0.00001 \wedge |\theta_{tb,0}-\theta_{tb,T}|\leq 0.00001 \wedge |\theta_{s,0}-\theta_{s,T}|\leq 0.00001 \quad (41)$$

Perioda pulzu je rozdělena na tři části. Pro $t \in (0, t_1)$ probíhá pulz. Pro $t \in \langle t_1, t_1 + 25\mu s \rangle$ probíhá období, kdy je pulz již vypnutý, ale plazma zůstává stále aktivní. Toto období se projevuje zvýšeným α_{rm} . Pro zbylý čas $t \in (t_1 + 25\mu s, T)$ je pulz vypnutý a plazma již není aktivní, α_{rm} se značně snižuje.

Při zapnutém pulzu jsou vstupní parametry I_{da} (průměrný proud na terč), α_{rm} , D_t , D_s a R_t tak, jak jsou v nastavení. Po vypnutí pulzu, ve stádiu kdy je ovšem plazma stále aktivní, jsou parametry automaticky nastaveny na $I_{da}=0$, $\alpha_{rm}=0.50$, $D_t=0$, $D_s=0$ a $R_t=1$. Po uplynutí doby $25\mu s$ plazma přestane být aktivní a hodnoty jsou nastaveny automaticky na $I_{da}=0$, $\alpha_{rm}=0.005$, $D_t=0$, $D_s=0$ a $R_t=1$, dokud čas nedoběhne do hodnoty T a nezačne další pulz. Z tohoto dále vyplývá, že program uvažuje pouze čtvercové

pulzy napětí U_{da} (I_{da} je funkcí U_{da}).

5.1 Vstupní parametry výpočtu

Následující tabulka hodnot byla použita pro všechny výpočty, hodnoty v ní se během všech výpočtů neměnily:

Proměnná	Definice	Hodnota
<i>Geometrické parametry</i>		
A_t	plocha terče	78.54 [cm ²]
A_{et}	plocha eroze terče	39.27 [cm ²]
A_s	plocha substrátu	39.27 [cm ²]
r_t	poloměr terče	5 [cm]
r_s	poloměr substrátu	5 [cm]
f_s	transportní faktor terč – substrát	0.02
<i>Materiálové parametry</i>		
n_0	atomová hustota materiálu terče	4.30×10^{28} [m ⁻³]
x	stochiometrie sloučeniny MO _x	2
α_{ra}	„sticking coefficient“ atomů reaktivního plynu	0.2
α_{rm}	„sticking coefficient“ molekul reaktivního plynu	1.0
Y_{mm}	„sputtering yield“ kovových atomů z kovového povrchu	Vypočítány dle (38),(39),(40), přičemž $\epsilon = U_{da} \times e$, (42) přičemž e je elementární náboj
Y_{mc}	„sputtering yield“ kovových atomů z povrchu tvořeného sloučeninou	
Y_{rc}	„sputtering yield“ atomů reaktivního plynu ze povrchu tvořeného sloučeninou	
Y'_{rc}	„knock-on implantation yield“ atomů reaktivního plynu impl. do „bulku“	0.6
<i>Procesní a plazmové parametry</i>		
f_{tr}	procesní transportní parametr terč – substrát	0.16
p_{rm}	parciální tlak reaktivního plynu v procesní komoře	Od 0.01 [Pa] do 0.15 [Pa] při kroku 0.01 [Pa]

Průměrný proud na terč I_{da} byl vypočítán dle vzorce

$$I_{da} = \frac{S_{da} \times A_t}{U_{da}} \quad (43)$$

Transportní faktor f_{tr} byl určen z depoziční rychlosti za podmíněk $\overline{S_{da}} = 50$ [Wcm⁻²],
 $t_1 = 200$ [μs] a $p_{rm} = 0.5$ [Pa].

5.2 Diskuze výsledků

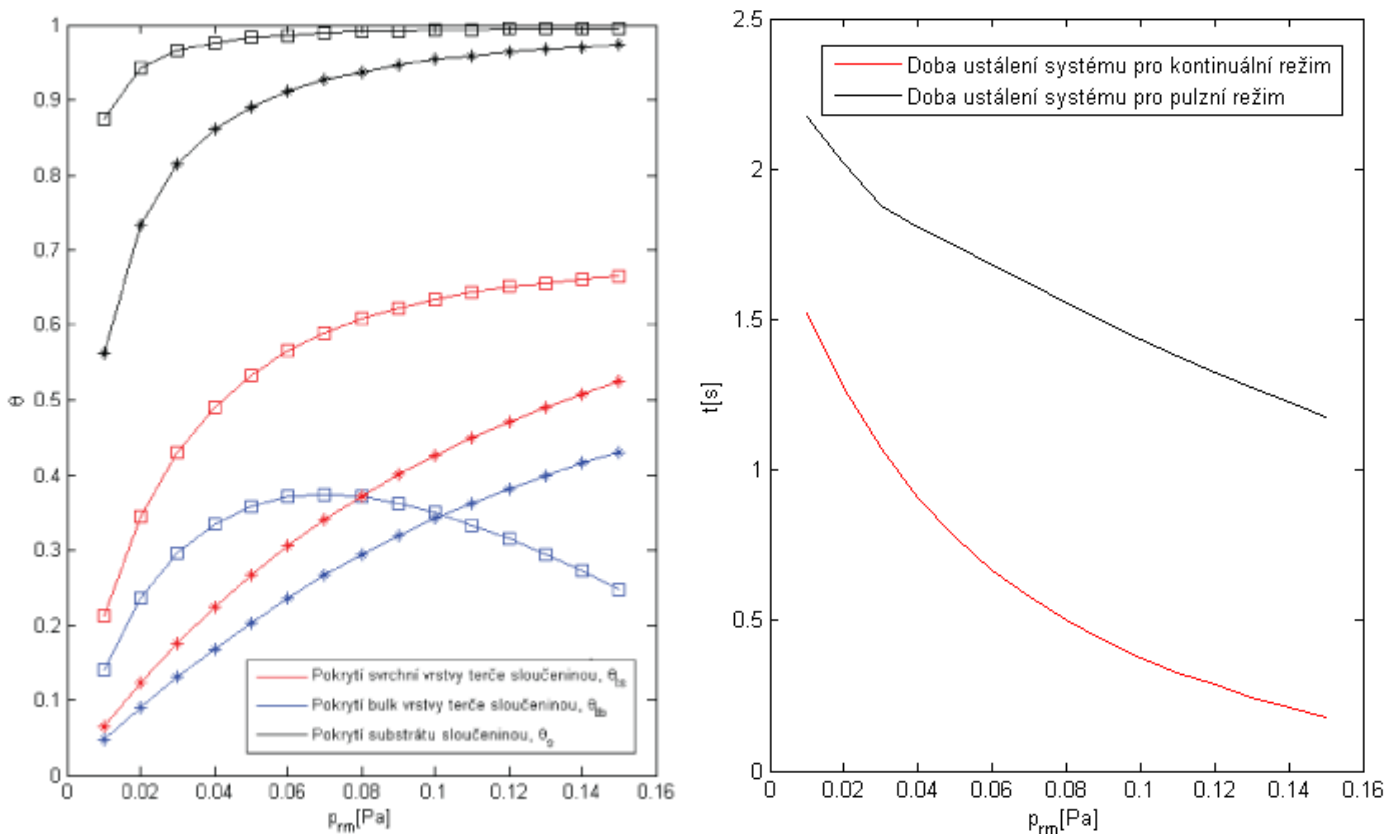
Kontinuální režim s hustotou výkonu na terči $S_{da} = 5 [Wcm^{-2}]$ **oproti pulznímu režimu s**

$$S_{da} = 50 [Wcm^{-2}]$$

Nastavení programu:

Proměnná	Kontinuální režim	Pulzní režim
B_m	0.05	0.15
B_r	0.025	0.75
$D_t = D_s$	0.05	0.20
T	/	$2000 \mu s$
t_1	/	$200 \mu s$
R_t	1	0.9
S_{da}	$5 [Wcm^{-2}]$	$50 [Wcm^{-2}]$
\overline{S}_{da}	$5 [Wcm^{-2}]$	$5 [Wcm^{-2}]$
U_{da}	$350 [V]$	$350 [V]$

Výsledky výpočtů:



Obr. 5 (vlevo): Graf hodnot pro jednotlivé parciální tlaky RG p_{rm} , ve kterých se systém dostane do stacionárního stavu. **Čtverce** jsou hodnoty pro kontinuální režim $S_{da} = 5 [Wcm^{-2}]$. **Hvězdy** jsou hodnoty pro pulzní režim

$$S_{da} = 50 [Wcm^{-2}] .$$

Obr. 6 (vpravo): Graf časových intervalů, které systém potřebuje k dosažení stacionárního stavu pro kontinuální režim

$$S_{da} = 5 [Wcm^{-2}] \text{ a pulzní režim } S_{da} = 50 [Wcm^{-2}] .$$

Při porovnání těchto dvou režimů je vhodné upozornit na vývoj znečištění terče. Jak bylo zmíněno např. v článku Kellyho et. al [2], pulzní režim naprašování, oproti kontinuálnímu, během procesu „očisťuje“ povrch terče. To se projevuje porovnatelně nižším stavem pokrytí na povrchové vrstvě (červená) pro všechny stacionární stavy, v souladu s očekáváním a měřeními. Náhlé klesání

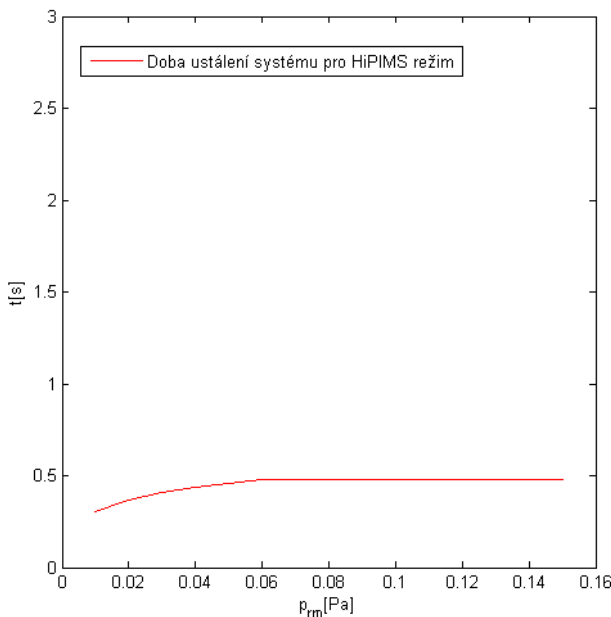
θ_{tb} lze pravděpodobně přičíst zvýšenému efektu chemisorbce při vyšších parciálních tlacích

p_{rm} v rovnici (31), který se projeví vyšší hodnotnou θ_{ts} a negativně tak ovlivní (34).

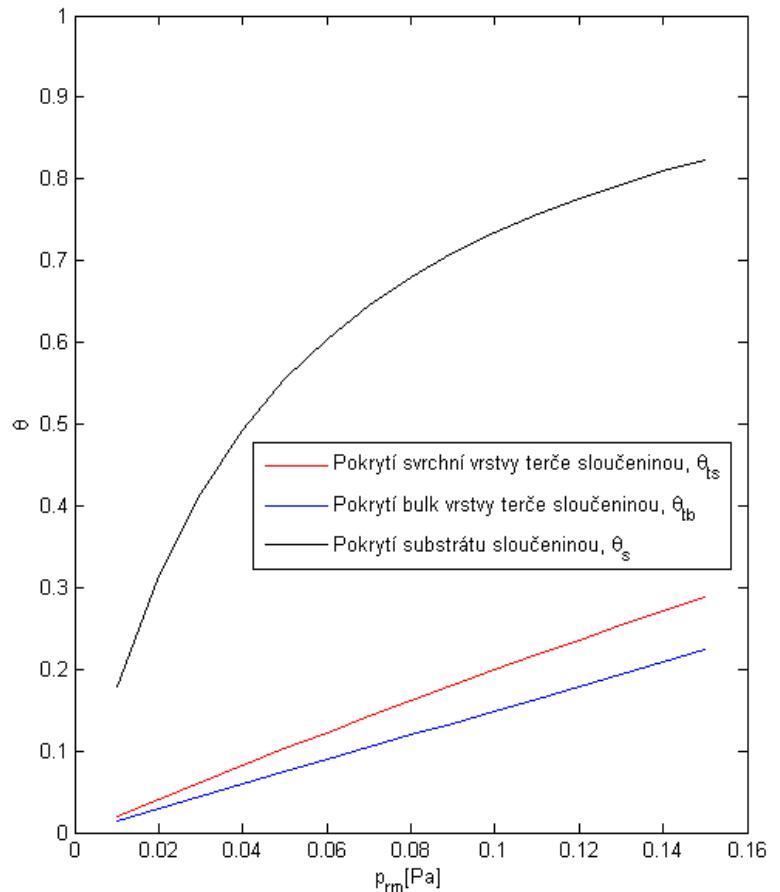
HiPIMS režim s $S_{da} = 500 [Wcm^{-2}]$ ($\bar{S}_{da} = 50 [Wcm^{-2}]$)

Nastavení programu:

Proměnná	HiPIMS
B_m	0.30
B_r	0.15
$D_t = D_s$	0.40
T	2000 [μs]
t_1	200 [μs]
R_t	0.5
S_{da}	500 [Wcm^{-2}]
\bar{S}_{da}	50 [Wcm^{-2}]
U_{da}	500 [V]



Výsledky výpočtů:



Obr. 7(nahoře): Graf hodnot pro jednotlivé parciální tlaky RG p_{rm} , ve kterých se systém dostane do stacionárního stavu, pro HiPIMS režim s $S_{da} = 500 [Wcm^{-2}]$.

Obr. 8 (vlevo): Graf časových intervalů, které systém potřebuje k dosažení stacionárního stavu pro HiPIMS režim s $S_{da} = 500 [Wcm^{-2}]$.

Model i pro HiPIMS režim pracuje v dobrém souladu s předpoklady a měřeními. Nadále se zde projevuje čištění terče, oproti pulznímu režimu ještě více zesílené. Zároveň doba kdy model dosáhne stacionárního stavu je opět značně zkrácena.

Určení významných veličin modelu pro HiPIMS režim s $S_{da}=500[Wcm^{-2}]$

Smyslem následujících výpočtů bylo zjistit vliv některých proměnných na průběh vývoje modelu. Tyto proměnné jsou:

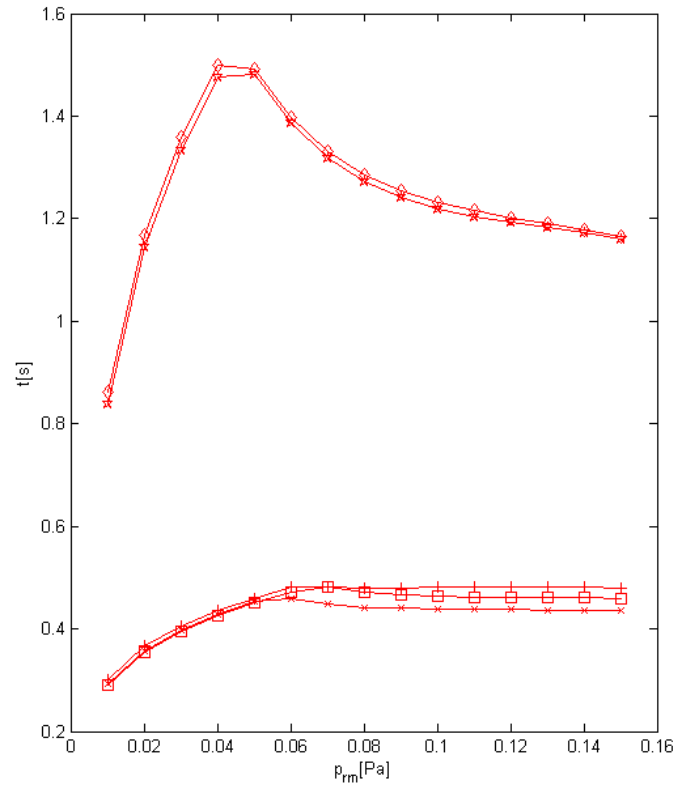
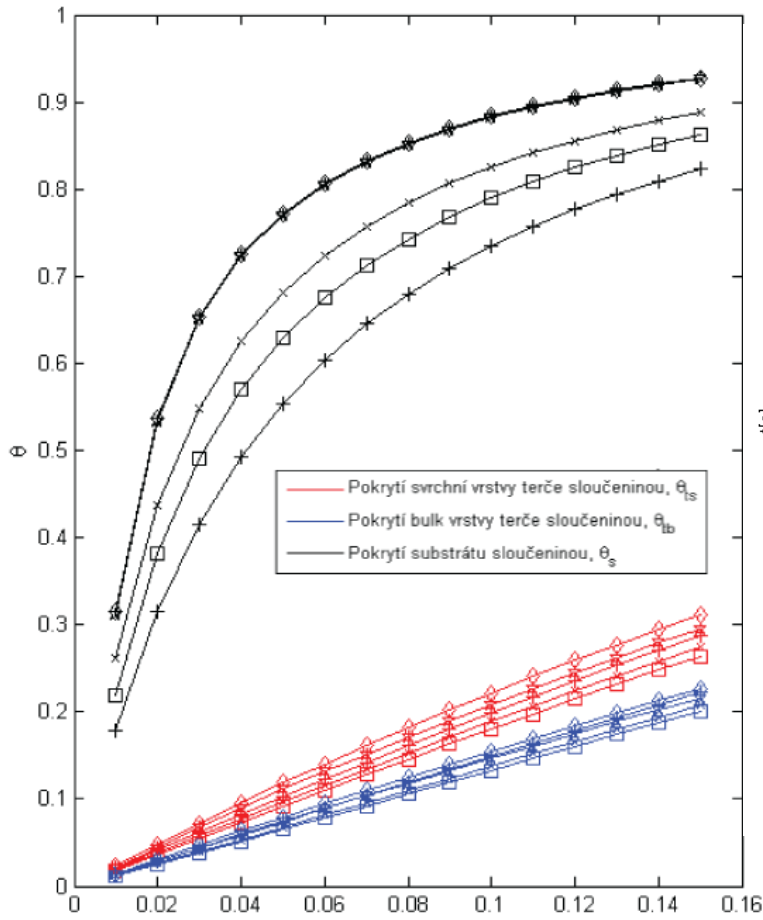
- Pravděpodobnosti ionizace a zpětného návratu RG B_r a kovu B_m .
- Pravděpodobnosti disociace molekul reaktivního plynu v toku na terč D_t a v toku na substrát D_s .
- Délka „duty cyclu“ t_1 při stejné periodě $T=2000[\mu s]$
- Vliv rarefakce R_t

Za tímto účelem bylo provedeno pět sérií výpočtů pro postupně se zvyšující parciální tlak p_{rm} , stejně jako u předchozích výpočtů. Jako výchozí nastavení bylo použito nastavení pro HiPIMS, ve kterém byly následně modifikovány jednotlivé proměnné.

Nastavení jednotlivých výpočtů:

Proměnná	Základní HiPIMS	Experiment 1 B_r a B_m	Experiment 2 D_t a D_s	Experiment 3 t_1	Experiment 4 R_t
B_m	0.30	0.50	0.50	0.50	0.50
B_r	0.15	0.25	0.25	0.25	0.25
$D_t=D_s$	0.40	0.40	0.60	0.60	0.60
T	2000 μs	2000 μs	2000 μs	2000 μs	2000 μs
t_1	200 μs	200 μs	200 μs	40 μs	40 μs
R_t	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3
S_{da}	500[Wcm ⁻²]	500[Wcm ⁻²]	500[Wcm ⁻²]	500[Wcm ⁻²]	500[Wcm ⁻²]
$\overline{S_{da}}$	50[Wcm ⁻²]	50[Wcm ⁻²]	50[Wcm ⁻²]	10[Wcm ⁻²]	10[Wcm ⁻²]
U_{da}	500[V]	500[V]	500[V]	500[V]	500[V]

Výsledky:



Všechny grafy mají jednotné značení:

PLUS: Základní HiPIMS režim

ČTVEREC: Experiment 1, B_r a B_m

KŘÍŽEK (X): Experiment 2, D_t a D_s

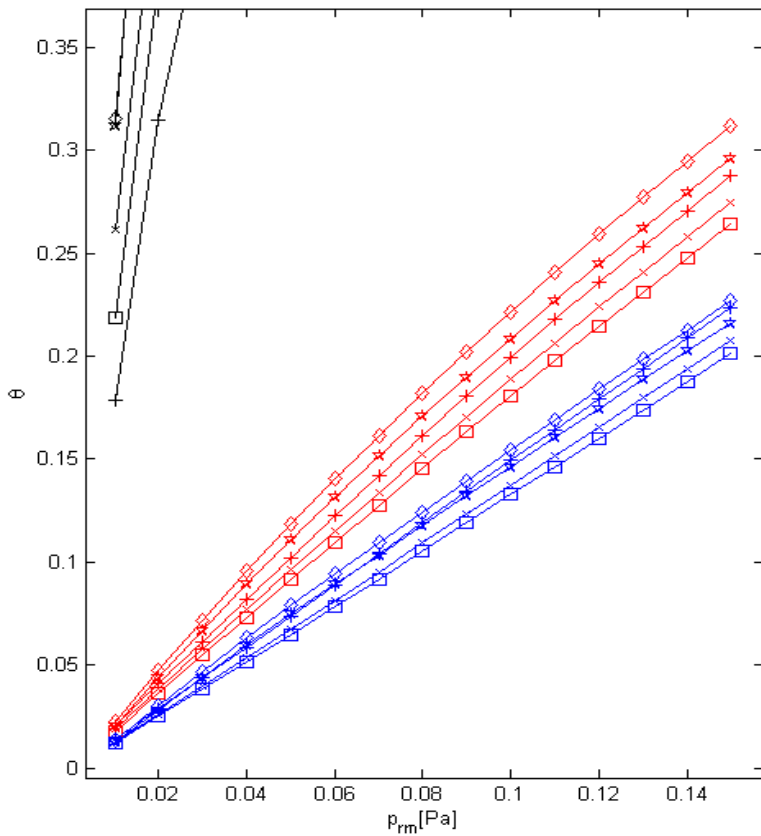
DIAMANT: Experiment 3, t_1

PĚTIÚHELNÍK: Experiment 4, R_t

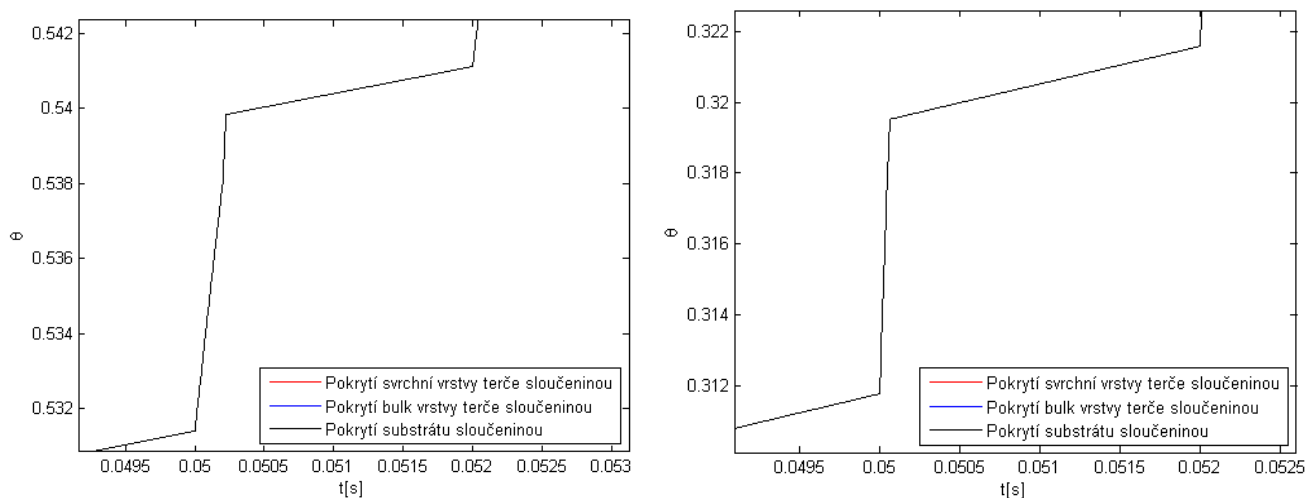
Obr. 9 (nahore): Graf porovnání časových intervalů, které systém potřebuje k dosažení stacionárního stavu

Obr. 10 (vlevo nahoře): Graf hodnot pro jednotlivé parciální tlaky RG p_{rm} , ve kterých se systém dostane do stacionárního stavu

Obr. 11 (vlevo): Detail Obr. 10 pro vrstvy na terči



Výpočty odpovídají přibližně očekávanému výsledku. Zvýšení pravděpodobností B_r a B_m u Experimentu 1, stejně tak i hodnot D_t a D_s u Experimentu 2, se odrazí v ustálení systému na čistším povrchu ze stochiometrické sloučeniny na substrátu. Zkrácení „duty-cyclu“ u Experimentu 3 z $200 \mu s$ na $40 \mu s$, resp snížením $\overline{S_{da}}$ na $10 [Wcm^{-2}]$, se projeví v především na poměrně menší změně θ během jednoho pulzu. Systému tak trvá déle než se dostane do stacionárního stavu, ovšem tento stav bude s opět zvýšenou kvalitou stochiometrické sloučeniny. Zvýšený vliv rarefakce R_t u Experimentu 4 má naopak zanedbatelný vliv na čistotu naneseného filmu.



Obr. 12 (vlevo) a 13 (vpravo): 12 zobrazuje jednu pulzní periodu pro „základní“ HiPIMS režim s $t_1 = 200 \mu s / \overline{S_{da}} = 50 [Wcm^{-2}]$, 13 pro HiPIMS Experiment 3 s $t_1 = 40 \mu s / \overline{S_{da}} = 10 [Wcm^{-2}]$. Zkrácený pulz má zřejmě nižší vliv na změnu θ během jedné periody. Oba grafy jsou z výpočtu pro $p_{rm} = 10 [Pa]$

6. Závěr

Byl prezentován fenomenologický model reaktivního naprašování tenkých vrstev. Tento model byl následně využit pro sérii výpočtů simulující proces naprašování tenké vrstvy tvořené sloučeninou ZrO_2 .

Pomocí modelu byly simulovány tři režimy naprašování:

- Kontinuální režim s hustotou výkonu na terči $Sda = 5 [Wcm^{-2}]$.
- Pulzní režim s hustotou výkonu na terči $Sda = 50 [Wcm^{-2}]$, periodou pulzů $T = 2000 \mu s$ a „duty cyclem“ $t_1 = 200 \mu s$, přičemž výsledky z výpočtů v tomto režimu byly porovnány s kontinuálním režimem.
- HiPIMS režim s hustotou výkonu na terči $Sda = 500 [Wcm^{-2}]$, periodou pulzů $T = 2000 \mu s$ a „duty cyclem“ $t_1 = 200 \mu s$.

Výsledky výpočtů pro všechny tři režimy dobře dopovídají s experimentálními měřeními.

Dále byly zkoumány vlivy B_r , B_m , D_t , D_s , t_1 a R_t na průběh výpočtu. Byly provedeny výpočty pro různé tyto hodnoty, a výsledky byly porovnány. I v těchto případech se výsledky modelu shodovaly s očekáváními.

Veškerá prezentovaná výpočetní data jsou na CD přiloženém k práci. Jednotlivé výpočty lze vykreslit spuštěním souboru vykresli.m . Souhrnné výsledky výpočtů jsou zobrazitelné spuštěním souboru vykreslicelek.m .

7. Užitá literatura a zdroje

- [1] J. Musil *et al.*, Thin Solid Films 475 (2005) 208-218
- [2] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159-172
- [3] A. Anders, Surface & Coatings Technology 205 (2011) S1–S9
- [4] S. Berg and T. Nyberg, Thin Solid Films 476, 215 (2005)
- [5] T. Kubart, O. Kappertz, T. Nyberg and S. Berg, Thin Solid Films 515, 421 (2006)
- [6] J. Vlček and K. Burcalová, Plasma Sources Sci. Technol. 19, 065010 (2010)
- [7] J. T. Gudmundsson *et al.*: High power impulse magnetron sputtering discharge, 030801-1 J. Vac. Sci. Technol. A 30(3), May/June 2012
- [8] W. Eckstein, R. Dohmen, A. Mutzke and R. Schneider, „SDTrimSP: A Monte-Carlo code for calculating collision phenomena in randomized targets,“ Tech. Rep. (Max-Planck-Institute für Plasmaphysik, 2007)
- [9] J. P. Biersack and W. Eckstein, Appl. Phys. A 34, 73-94 (1984)