

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv průměrné výkonové hustoty na terči
během depozice vrstev HfO_2 pomocí
reaktivního vysoko-výkonového pulzního
magnetronového naprašování

Plzeň 2014

Jan Hruška

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Rezkovi Ph.D. za vstřícné a trpělivé vedení. Rovněž děkuji Ing. Alexandrovi Belosludtsevovi za seznámení s depoziční aparaturou. Dále děkuji Ing. Radomíru Čerstvému a doc. Ing. Jiřímu Houškovi Ph.D. za provedení difraktometrických, respektive elipsometrických měření. Poděkování patří i Ing. Petru Stupkovi za korekturu práce. Děkuji Michalu Tichému za kolegiální. Největší dík patří rodině a blízkým přátelům, kteří mě podporovali nejen během studia.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci sepsal sám na základě zdrojů uvedených v referencích.

V Plzni 28.05.2014

.....

Podpis

Abstrakt

Tato práce se zabývá vysoko-výkonovou pulzní magnetronovou depozicí (tzv. HiPIMS) tenkých vrstev dioxidu hafnia. Jsou zkoumány vlastnosti tenkých vrstev HfO_2 připravených touto metodou v závislosti na průměrné výkonové hustotě na terči v periodě při délce pulzu 200 μs a střídě 10 %. Byly provedeny čtyři depozice s průměrnými výkonovými hustotami 5,5; 18; 33 a 54 Wcm^{-2} . Mezi zkoumané vlastnosti těchto tenkých vrstev patří mikrotvrdot, index lomu, extinkční koeficient a strukturní složení. Také je vyšetřována závislost depoziční rychlosti na průměrné výkonové hustotě. Bylo zjištěno, že depoziční rychlost, mikrotvrdot i Youngův modul rostly se střední výkonovou hustotou. Díky použití řídicího systému bylo dosahováno vysokých depozičních rychlostí (347 nm/min). Všechny vrstvy jsou transparentní. Dále jsou zkoumány časové průběhy celkového tlaku, průtoku kyslíku a magnetronového proudu během depozice.

Klíčová slova: HiPIMS, reaktivní magnetronové naprašování, oxid hafničitý

Abstract

This thesis deals with high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) of hafnium dioxide thin films. Depending on the average target power density in period with pulse length 200 μs and duty 10 %, the properties of HfO_2 thin films prepared by means of this method are investigated. Four depositions with average power densities 5.5; 18; 33 a 54 Wcm^{-2} were performed. The investigated properties of these thin films and the deposition processes are the microhardness, the refraction index, the extinction coefficient, the structure and the deposition rate. It was found, that the deposition rate, the microhardness and the Young modulus increased with the increasing average target power density. Due to the use of a control system, very high deposition rates (up to 347 nm/min) were achieved. All deposited thin films are transparent. The time dependencies of the the overall pressure, the flow of oxygen and the magnetron current were also investigated.

Key words: HiPIMS, reactive magnetron sputtering hafnium dioxide

Obsah

1 Úvod.....	4
2 Současný stav problematiky	6
2.1 Magnetronové naprašování	6
2.1.1 Reaktivní magnetronové naprašování.....	7
2.1.2 Stejnoseměrné magnetronové naprašování (dcMS).....	8
2.1.3 Další metody naprašování	8
2.1.4 Pulzní vysoko-výkonové magnetronové naprašování (HiPIMS)	9
2.1.5 Jevy doprovázející magnetronové naprašování	12
2.2 Depozice vrstev HfO ₂	20
2.2.1 Hf	20
2.2.2 HfO ₂	20
2.2.3 Reaktivní depozice HfO ₂	21
3 Cíle bakalářské práce	26
4 Experimentální zařízení.....	27
4.1 Depoziční zařízení	27
4.2 Řídicí systém	29
4.3 Měření mikrotvrdosti	30
4.4 Strukturní analýza	32
4.5 Spektroskopická elipsometrie a optické vlastnosti	33
5 Výsledky	36
5.1 Depoziční podmínky.....	36
5.2 Řídicí systém	38
5.3 Vlastnosti vrstev	42
6 Závěr	45
7 Reference.....	46

1 Úvod

Výzkum a vývoj nových materiálů je jednou ze stěžejních oblastí rozvoje nových technologií a tedy i rozvoje lidské společnosti. V průmyslu snad neexistuje oblast, kde by nehrál důležitou roli uvážený výběr adekvátních materiálů. Neustále roste potřeba materiálů s lepšími mechanickými, optickými, tepelnými, elektrickými, hydrofobními, antibakteriálními a jinými vlastnostmi. Zásadní vliv na ně má povrch materiálu. Ukazuje se totiž, že pro zlepšení vlastností je mnohdy ekonomicky výhodnější „vylepšit“ povrch než celý objem – stačí nanést tenkou povrchovou vrstvu s požadovanými vlastnostmi a dojde ke zlepšení kvality výrobku. Jelikož není problém vyrobit vrstvy o velmi malé tloušťce, užívají se i tam, kde je žádoucí dosáhnout co nejmenších rozměrů daných výrobků – tenké vrstvy tedy hrají významnou roli při miniaturizaci. Tenké vrstvy si našly cestu do významného množství odvětví průmyslu. Například je tenkých vrstev využíváno v počítačovém hardwaru, solárních článcích, motorech, k zefektivnění dodávky léků v organismech a také ke zlepšení tepelné odolnosti letadel a raketoplánů. Problematice nanášení tenkých vrstev je proto věnována stále rostoucí pozornost.

Existuje mnoho technik nanášení tenkých vrstev, a to zejména fyzikální depozice z pevné fáze (PVD – physical vapor deposition) a chemická depozice z plynné fáze (CVD – chemical vapor deposition), která byla dříve využívána více, neboť k jejímu provozu není zapotřebí vysokého vakua a ani vysoký výkon zdroje [1]. Na druhou stranu vyžaduje použití nebezpečných těkavých látek. Vývoj planárního magnetronu v roce 1974 způsobil rozmach zájmu o fyzikální depozici a od té doby je velké úsilí věnováno snaze o rozvoj i této techniky. Mezi typy fyzikální depozice patří zejména tzv. napařování (založené na bombardování deponovaného materiálu nabitými částicemi) a vypařování (založené na zahřívání materiálu a na jeho přenosu na substrát).

Jednou z oblastí průmyslu, kde hrají tenké vrstvy podstatnou roli, je výroba polovodičů. Polovodič typu MOSFET (metal-oxide-semiconductor) obsahuje dielektrickou vrstvu (v tzv. hradle) a jeho kvalita silně závisí na dielektrických vlastnostech této vrstvy. Tenkých vrstev je využíváno, neboť kapacita dielektrické vrstvy je nepřímo úměrná její tloušťce. Dalším faktorem hrajícím ve prospěch tenkých vrstev je neustálá snaha o miniaturizaci polovodičových součástek. Ve stávajících polovodičích se dielektrická vrstva vyrábí například z oxidu křemičitého SiO_2 , ovšem

tento materiál dosahuje svých limitů při tloušťkách pod 1,2 nm, kdy dochází k zhoršení dielektrických vlastností vlivem průchodu tunelového proudu. Vhodným adeptem na nahrazení oxidu křemičitého pro výrobu hradel polovodičů by mohl být dioxid hafnia HfO_2 .

2 Současný stav problematiky

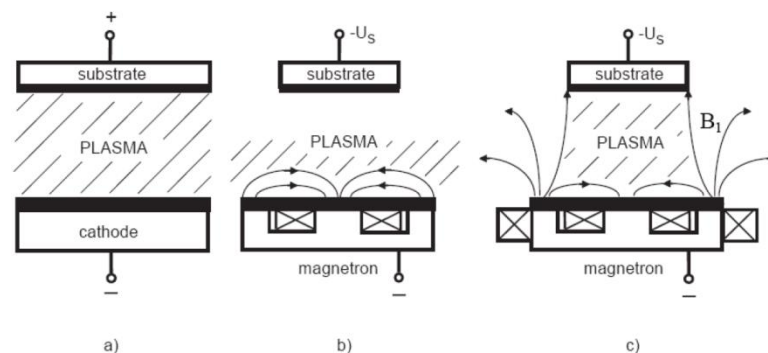
2.1 Magnetronové naprašování

Magnetronová depozice tenkých vrstev je druh fyzikální depozice. Při tomto druhu depozice je pracovním prostředím komora, ve které je umístěn terč, který se bude při procesu rozprašovat a substrát, na který se bude materiál terče nanášet. V depoziční komoře musí být odčerpáním zbytkových plynů vytvořeno vysoké vakuum (což má vliv na kvalitu deponované vrstvy). Po odčerpání jsou do komory přivedeny pracovní plyny. Typ plynů záleží na typu tenké vrstvy, která má být vytvořena. Například při depozici elementárních vrstev je použito inertního plynu (např. argonu) kvůli jeho chemické nereaktivitě s atomy terče a substrátu. Při depozici sloučenin je do komory přiveden kromě inertního plynu i reaktivní plyn (například kyslík nebo dusík).

Při depozici je na terč přivedeno záporné napětí. Terč se tedy stává katodou, ostatní vodivé povrchy v komoře anodou. Přivedením dostatečně vysokého napětí dojde v pracovním plynu k zapálení doutnavého výboje – volné elektrony jsou přitahovány k anodě a cestou kolidují s neutrálními částicemi plynu, čímž vyrážejí valenční elektrony těchto atomů (dochází k lavinové ionizaci). Kationty pracovního plynu jsou přitahovány ke katodě, kde vyrážejí částice terče. Množství částic vyražených jedním atomem z mřížky terče se popisuje tzv. rozprašovacím výtěžkem Y_D . Vyražené částice putují skrz plazma (kde jsou ionizovány) směrem od katody a část z nich (v ideálním případě všechny – to závisí na úhlovém rozdělení) dopadají na substrát, kde usedají a vytvářejí tenkou vrstvu. Při dopadu částice může dojít k adsorpci, nebo k absorpci. Dopadající částice může vyrazit částici substrátu a zaujmout její místo, anebo ji vyrazit a vzniklé volné místo nezaujmout (toho lze využít při čištění povrchu substrátu – tzv. leptání).

Množství kationtů terče dopadajících na substrát lze ovlivnit záporným předpětím, ovšem při příliš vysokých hodnotách předpětí dochází k implementaci kationtů argonu, což má za následek degradaci vrstvy. Je také třeba dbát, aby dopadající terčové částice neměly příliš vysokou energii (což mimo jiné závisí také na předpětí), neboť může dojít k porušení krystalové struktury. Vliv na vlastnosti povrchové vrstvy má úhel dopadu daných částic.

Hlavním rysem magnetronového naprašování je umístění tzv. magnetronu za katodou. Výhoda magnetronu spočívá v udržení doutnavého výboje v blízkosti terče díky přítomnosti magnetického pole. To má za následek vyšší stupeň ionizace rozprašovaných atomů a umožňuje udržet výboj za nižšího napětí. Existují dva základní typy magnetronů: vyvážený a nevyvážený. Oba tyto typy obsahují dva magnety s opačnou polaritou umístěné pod terčem (viz Obr. 1). Vyváženosti či nevyváženosti se dosahuje vhodnou konfigurací magnetického pole. Použití nevyváženého magnetronu zajišťuje, že plazma dosahuje až k substrátu, což může mít za následek vyšší podíl iontového toku na substrát, ovšem může dojít k výraznější tepelné zátěži substrátu, než u vyváženého magnetronu. Existuje také tzv. duální magnetron, který bude zmíněn v kapitole 2.1.6.3. Prvně bylo magnetického pole při naprašování využito již v roce 1935 [2].



Obr. 1: Konfigurace plazmatu pro a) diodové naprašování bez magnetronu, b) vyvážený magnetron a c) nevyvážený magnetron. Převzato z [3].

2.1.1 Reaktivní magnetronové naprašování

Použití pouze atomů inertního plynu je výhodné zejména při depozici elementárních vrstev anebo při depozici ze sloučeninového terče. Pro získání sloučeninových vrstev se ovšem ukazuje výhodnější přivést do komory atomy jednoho nebo více reaktivních plynů (např. kyslíku či dusíku), kdy atomy reaktivního plynu v plazmatu reagují s rozprášenými částicemi terče za vzniku sloučenin. Tyto sloučeniny dopadají na substrát a vzniklá tenká vrstva je tedy sloučeninového charakteru. Většinou je žádoucí, aby sloučeniny vznikaly v plazmatu nebo na substrátu. Při depozici sloučeniny na povrchu terče dochází ke snížení depoziční rychlosti (což je nárůst tloušťky vrstvy za jednotku času), neboť sloučeniny mají obecně nižší rozprašovací

výtěžek, než čistý kov. Příkladem vrstev připravených reaktivní depozicí jsou TiO_2 , Al_2O_3 a TiN. Sloučeniny ovšem vznikají až po zvýšení průtoku reaktivního plynu do komory nad určitou mez (o této problematice pojednává kapitola 2.1.6.1).

2.1.2 Stejnoseměrné magnetronové naprašování (dcMS)

Při magnetronovém naprašování může být použito různých zdrojů napětí. Při použití kontinuálního stejnosměrného zdroje hovoříme o tzv. dcMS. Při dcMS je podle Sarakinose [4] používáno napětí typicky okolo 300 V. Přivedené napětí nemůže být příliš vysoké, neboť s vysokým přibližně konstantním napětím souvisí vysoký výkon, který může mít za následek poškození magnetronu (např. při překročení Currieho teploty) či substrátu. Z toho důvodu nelze dosáhnout vysokého stupně ionizace, což je hlavní nedostatek dcMS. Podle [5] je obvykle stupeň ionizace v dcMS výboji nižší než 5%. Stejnoseměrné zdroje byly dříve velice široce používány, ovšem ukazuje se, že je v některých případech výhodnější využít pulzních zdrojů, neboť mimo jiné umožňují dosáhnout vyšší ionizace plazmatu.

2.1.3 Další metody naprašování

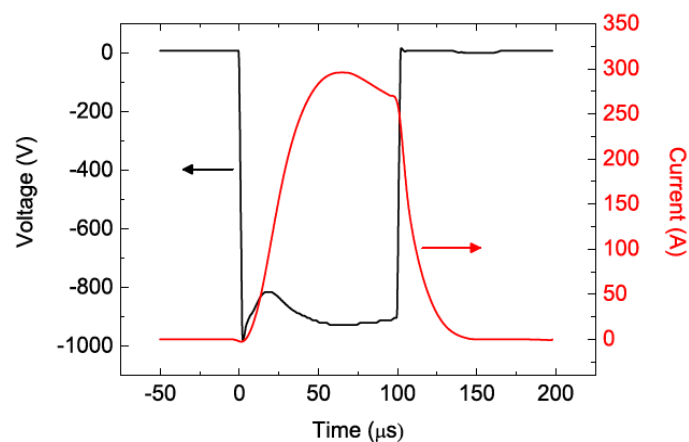
Existují i další metody naprašování tenkých vrstev. Mezi ně se řadí například diodové, radiofrekvenční, *ion beam* a ECR naprašování. Diodové naprašování je shodné s magnetronovým naprašováním bez použití magnetronu. Při radiofrekvenčním naprašování je použito radiofrekvenčního zdroje napětí, které umožňuje depozici nevodivých vrstev (naprašování nevodivých vrstev při použití stejnosměrného zdroje má značná omezení [6]). Při *ion beam* naprašování jsou částice terče vyráženy iontovým pulzem. Výhodou může být nižší energetická náročnost oproti výbojovým metodám [6]. Při tzv. ECR (*elektron cyklotron resonance*) vzniká plazma elektronovou rezonancí vlivem mikrovlnného výboje a v přítomnosti magnetického pole [7]. Zajímavou alternativou je PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), která podle [8] spojuje výhody depozice založené na výboji v plazmatu (vysoká hustota plazmatu) a CVD (vysoká depoziční rychlost a rovnoměrnější depozice na komplexně tvarované substráty).

Procesy fyzikální depozice, v nichž je depoziční tok tvořen převážně ionizovanými částicemi, jsou označovány jako IPVD (*ionized PVD*). Vysoká ionizace naprašovaných částic a vysoká hustota plazmatu má často pozitivní vliv na vlastnosti tenkých vrstev. Vysoké ionizace plazmatu může být dosaženo několika metodami: Elektronovou cyklotronovou rezonancí (ECR), použitím tzv. ICP (inductively coupled plasma – ve zkratce se jedná o depozici z plynné fáze za přítomnosti plazmatu), katodovým obloukovým napařováním či použitím magnetronu s dutou katodou. Dalším způsobem, jak zvýšit ionizaci naprašovaných částic prostřednictvím zvýšení hustoty plazmatu je tzv. vysoko-výkonové pulzní magnetronové napařování (anglicky High-Power Impulse Magnetron Sputtering, zkráceně HiPIMS). Tento druh magnetronové depozice je natolik slibný, že mu je zejména v posledních deseti letech věnováno stále více pozornosti. HiPIMS bude důkladněji probráno v další kapitole.

2.1.4 Pulzní vysoko-výkonové magnetronové napařování (HiPIMS)

Při pulzní vysoko-výkonové magnetronové depozici, neboli HiPIMS (*high-power impulse magnetron sputtering*), jsou používány zdroje unipolárního pulzního napětí. Pulzy se vyznačují nízkou střídou (pod 10 %), přičemž délka pulzu je obvykle v rozsahu 10–500 μs a frekvence bývá nižší než 10 kHz [5]. Amplituda napětí se volí v intervalu 200–2000 V. Typický průběh napětí a proudu v HiPIMS pulzu je znázorněn na Obr. 2. Podle [9] závisí průběh proudu nejen na výkonu a pulzní konfiguraci, ale i na sekundární emisi elektronů z terče. Metoda HiPIMS byla poprvé uvedena Kouznetsovem et al. v roce 1999 [10]. Autoři provedli sérii pulzních depozic z měděného terče a to se špičkovou výkonovou hustotou na terč až 2800 Wcm^{-2} a proudovou hustotou na terč až 3,4 Acm^{-2} a amplitudou napětí přibližně 1500 V. Z porovnání depozičních rychlostí při kladném a záporném předpětí na substrátu autoři vyvodili, že stupeň ionizace terčových částic na substrát dosahoval hodnoty okolo 70 %. V práci byl navíc nastíněn potenciál vysoko-výkonové pulzní depozice tvarově komplexní substráty – při depozici na substrát s 2 cm hlubokým a 1 cm širokým žlábkem došlo k vytvoření husté vrstvy se sloupcovou strukturou. Podle Anderse [11] je HiPIMS charakterizováno tím, že špičkový pulzní výkon převyšuje ten průměrný zhruba o dva řády. Vysoká špičková výkonová hustota na terč (řádově kW na cm^2) má za

následek vysoký stupeň ionizace plazmatu. Při průměrných výkonových hustotách na terč odpovídajícím těm běžně používaným u stejnosměrného naprašování může být dosaženo vyšší ionizace než při dcMS. Lze tedy také říct, že v HiPIMS výboji může být dosaženo daného stupně ionizace při nižším průměrném výkonu než u dcMS, čímž se snižuje pravděpodobnost přehřátí magnetronu nebo roztavení terče. V HiPIMS je dosahováno elektronové hustoty v blízkosti terče přibližně $10^{18} - 10^{19} \text{ m}^{-3}$, tedy cca 100 krát vyšší než u dcMS, což má za následek kratší střední volnou dráhu částic a tedy i vyšší stupeň ionizace naprašovaných částic.

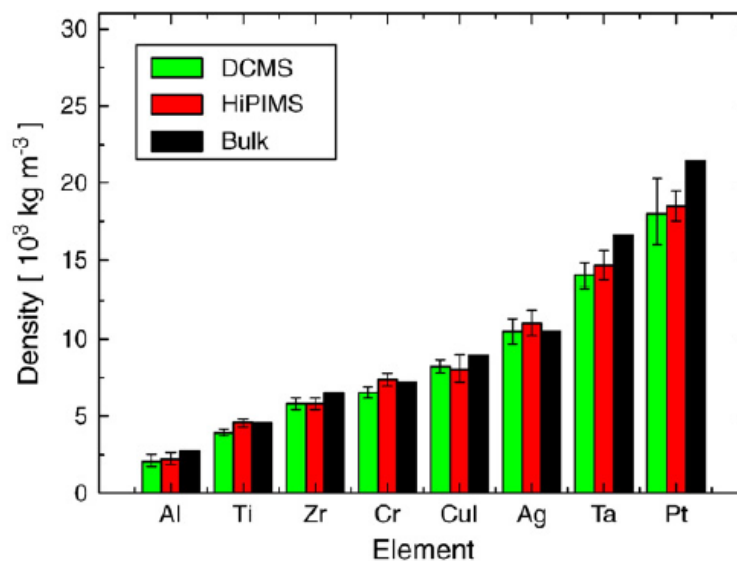


Obr. 2: Typický průběh napětí a proudu v HiPIMS výboji. Proud je zpožděn oproti napětí, neboť výboj v plazmatu vznikne až po určité době od přivedení napětí. Vlivem průtoku proudu se sníží napětí. Převzato z [5].

Od svého uvedení před 15ti lety je HiPIMS středem stále rostoucí pozornosti z důvodu zlepšení vlastností vrstev připravených touto metodou oproti vrstvám připravených metodou dcMS. HiPIMS se vyznačuje vysokou koncentrací terčových iontů ve výboji, což vede v porovnání s dcMS mimo jiné k lepší uniformitě a hustotě vrstev (elementárních [12] i sloučeninových [13]), ke zlepšení jejich mechanických [14] a optických vlastností [15], lepší kontrole jejich fázového složení [16] a depozici na substráty se složitějším tvarem [10].

Vliv HiPIMS a dcMS na hustotu vrstev byl zkoumán například v [12], kde bylo oběma metodami deponováno osm různých materiálů při středním výkonu 125 W a při délce pulzu a frekvenci HiPIMS 100 ms, resp. 100 Hz. Při HiPIMS byl ve většině případů zaznamenán nárůst hustoty vrstev o 5–15 % oproti dcMS (Obr. 3). Vrstvy deponované pomocí HiPIMS rovněž vykazovaly méně porézní strukturu s jemnějším povrchem.

V HiPIMS výbojích se mohou ve vyšší míře vyskytovat i vícenásobně nabitě ionty, například v práci [16] byly při depozici titanového terče při dlouhých pulzech (stovky μs) kromě kationtu Ti^{1+} detekovány i kationty Ti^{2+} , Ti^{3+} a Ti^{4+} . Tyto ionty mohou při dopadu na substrát s přivedeným předpětím porušit mřížku substrátu (kvůli velkému urychlení elektrickým polem). Výskyt vícenásobně nabitých iontů ovšem může být výhodný při čištění nebo leptání substrátu a také přispívá k udržení tzv. self-sputteringu (viz dále).

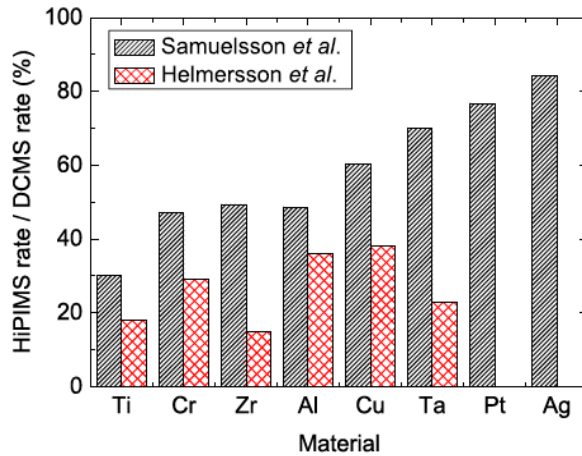


Obr. 3: Srovnání hustoty vrstev daných materiálů deponovaných pomocí dcMS a HiPIMS. Hustota HiPIMS vrstev je pro všechny materiály s výjimkou Cu a Zr vyšší o 5–15 %. Autoři statistickou analýzou zjistili, že na 96,5 % se jedná o trend. Pro srovnání je zobrazena i hustota daných objemových materiálů. Převzato z [12].

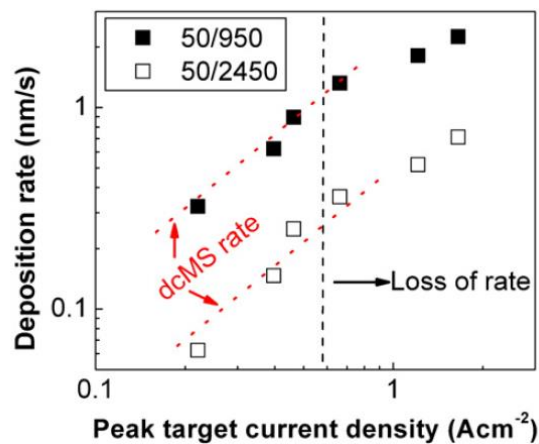
Depoziční rychlost při HiPIMS bývá nižší než při dcMS se stejným průměrným výkonem (viz Obr. 4). Nižší depoziční rychlost a_D může být vysvětlena tím, že odprášené částice jsou při HiPIMS po ionizaci v plazmatu přitahovány ve větší míře zpět ke katodě (self-sputtering). V HiPIMS také může docházet k výraznějšímu transportu naprašovaných částic na stěny komory, což má také za následek snížení a_D .

Při HiPIMS se většinou používá vyšší napětí na terči, než při dcMS. Jelikož průměrná hodnota výkonu nesmí překročit určitou hranici (neboť by mohlo dojít k poškození terče či substrátu), je zřejmé, že průměrná hodnota proudu na terč bude nižší než u dcMS výboje [18] – což implikuje snížení depoziční rychlosti vůči dcMS. Podle [18] je vysoký stupeň ionizace (který je typický pro HiPIMS) doprovázen zředěním pracovního plynu (viz dále) a ztrátou depoziční rychlosti (viz Obr. 5). Výhodou

při zavádění HiPIMS místo dcMS do výzkumu i průmyslu je fakt, že v depoziční aparatuře stačí vyměnit pouze zdroj, depoziční komora může být ponechána bez větších úprav.



Obr. 4: Srovnání snížení depozičních rychlostí HiPIMS vůči dcMS při depozici z daných materiálů podle Samuelssona et al. [17] a Helmerssona et al. [12]. Podle Samuelssona se míra snížení rychlosti liší kvůli závislosti tohoto jevu na experimentálních podmínkách. Převzato z [12].



Obr. 5: Ztráta depoziční rychlosti HiPIMS oproti dcMS při zvyšování špičkové proudové hustoty na terč. Převzato z [18].

2.1.5 Jevy doprovázející magnetronové naprašování

Při magnetronové depozici dochází k některým jevům, které mohou negativně ovlivnit průběh depozičního procesu. Mezi tyto jevy patří zejména hysterezní jev, výskyt mikrooblouků, zředění pracovního plynu, mizení anody a self-sputteringu.

depoziční rychlosti je znatelný zejména při depozici v oxidové atmosféře, kde je depoziční rychlost v sloučeninovém módu přibližně 10–15 krát nižší oproti té v kovovém módu [19].

Depoziční rychlost v přechodovém a sloučeninovém módu klesá s parciálním tlakem reaktivního plynu. Ukazuje se ovšem, že např. při reaktivní depozici transparentních vrstev, jako např. TiO_2 [20], se dosahuje nejvyšší stechiometrie (a tedy i transparence) právě v těchto dvou módech. Transparence zde narůstá s parciálním tlakem – a tedy i s klesající depoziční rychlostí. Při depozici některých vrstev je proto vyvíjena snaha, aby bylo možné deponovat v přechodovém módu, čímž by bylo dosaženo žádané stechiometrie při maximální možné depoziční rychlosti. Toho je možné dosáhnout použitím zpětnovazebného systému. Ovšem vyvstává problém s udržení depozice v tomto módu právě v důsledku existence hysterezního jevu – čím je hysterezní smyčka širší, tím déle trvá návrat parciálního tlaku na požadovanou hodnotu.

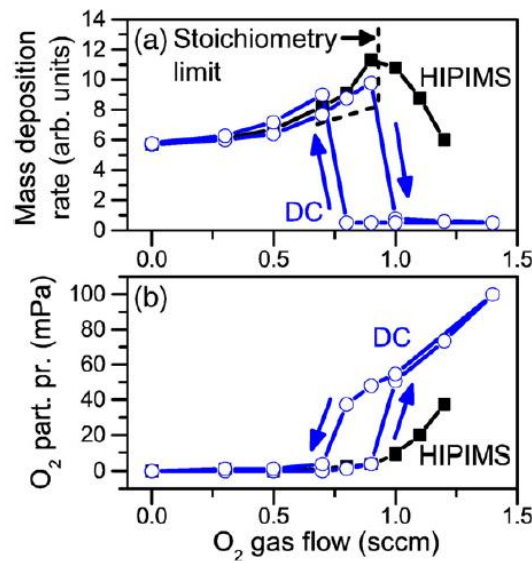
Stabilita přechodového módu je dána rovnicí [21]:

$$\frac{J_i Y_c \vartheta_t}{q} = a 2F(1 - \vartheta_t),$$

kde ϑ_t udává pokrytí terče ve stabilním stavu, J_i proudovou hustotu iontů na terč, Y_c rozprašovací výtěžek sloučeniny, q elementární náboj, a koeficient ulpění reaktivního plynu a F tok molekul reaktivního plynu k terči. Člen nalevo udává úbytek sloučeniny z povrchu terče, člen napravo přírůstek sloučeniny na terči. Stabilního stavu se dosáhne zvýšením hodnoty levého nebo snížením hodnoty pravého členu.

Hystereze se obecně může vyskytovat u dcMS i u HiPIMS. Ovšem použitím HiPIMS může být hystereze potlačena či zcela eliminována. Například v [22] se při depozici Al_2O_3 prostřednictvím HiPIMS hysterezní smyčka nevyskytovala (Obr. 7) – při použití zpětnovazebných systémů pro depozici v přechodovém módu by tedy v tomto případě šlo dosáhnout efektivnějšího řízení než v případě dcMS. V práci [23] bylo použitím řídicího systému například dosaženo depoziční rychlosti ZrO_2 140 nm/min (což je zhruba 4krát více, než bylo uváděno v jiných pracích bez použití zpětnovazebného systému). Stabilita hystereze může být rovněž zajištěna navýšením čerpací rychlosti nad určitou nadkritickou hodnotu [19] či přivedením dusíku do

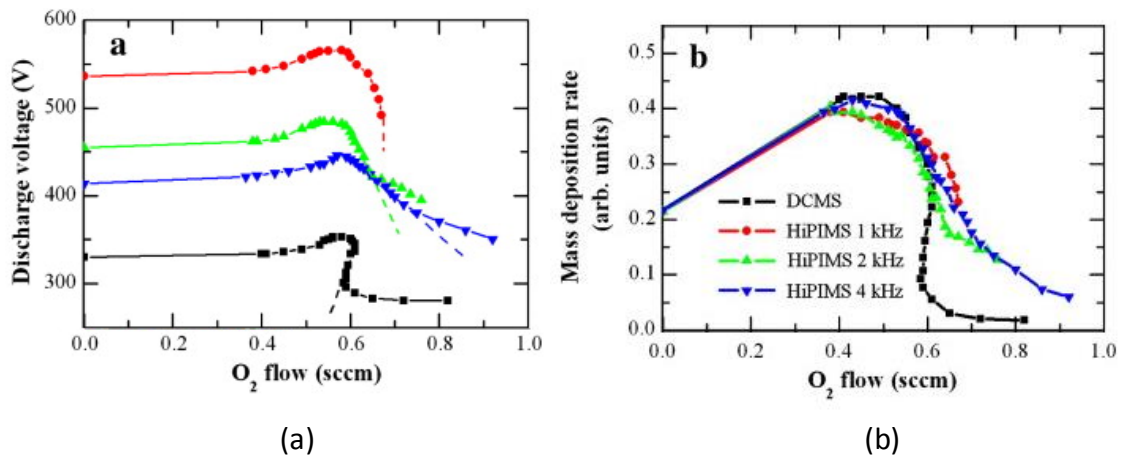
depozici komory (to platí pouze pro některé systémy s kovovým terčem a s pracovním plynem obsahujícím kyslík [24]).



Obr. 7: Závislost (a)depozici rychlosti a (b) parciálního tlaku O₂ na průtoku O₂ při depozici z hliníkového terče v atmosféře argonu a kyslíku u dcMS a HiPIMS – je vidět nepřítomnost hysterzní smyčky při HiPIMS. Převzato z [22].

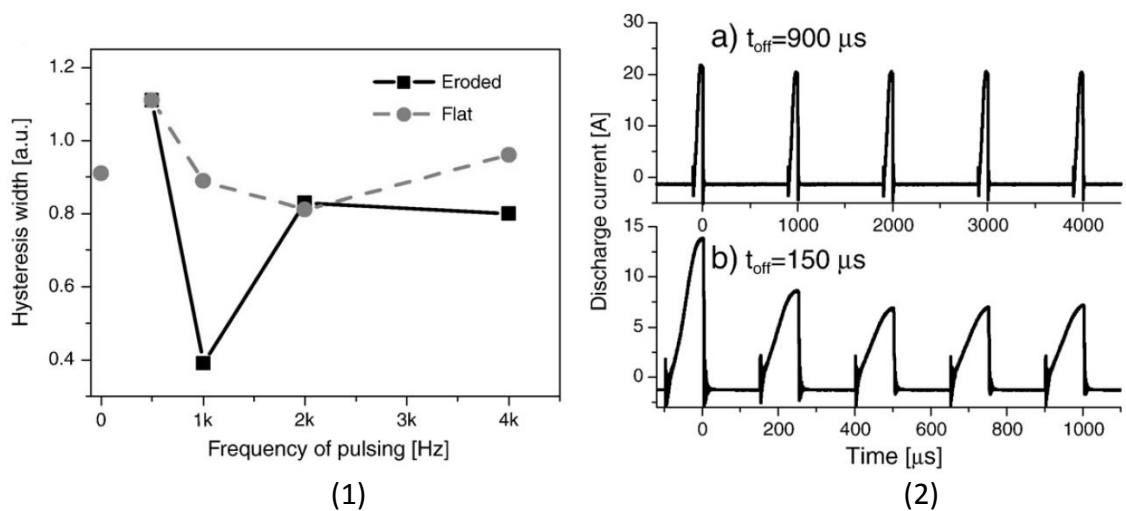
V práci [25] byla zkoumána hystereze v HiPIMS ve srovnání s hysterezí v dcMS se stejným průměrným výkonem při depozici Al₂O₃. Délka pulzu HiPIMS byla vždy 35 μ s, frekvence v první sérii byla 1, 2 a 4 kHz a průměrný výkon bylo 45 W a v druhé sérii byla frekvence 2, 4 a 10 kHz při průměrném výkonu 100 W (pro f = 4 a 10 kHz se ovšem technicky vzato nejedná o HiPIMS, neboť střída je 14, resp. 35 %). Při všech depozicích byl použit zpětnovazební systém na řízení tlaku reaktivního plynu. Bylo zjištěno, že použití HiPIMS přispělo k potlačení hystereze oproti dcMS a že toto potlačení bylo nejvýraznější při frekvencích 2 a 4 kHz. Na Obr. 8 je vidět, že při těchto dvou frekvencích docházelo při S_{da} = 45 W k nejvýraznějšímu potlačení esovitého tvaru daných průběhů. Stejný závěr vyplynul i z porovnání průběhů napětí dosažených při dcMS a HiPIMS depozici z cerového terče při S_{da} = 45 W a (pro HiPIMS) f = 1, 2 a 4 kHz. Maximální potlačení hystereze při frekvencích uprostřed zvoleného rozsahu bylo (mimo jiné) vysvětleno tím, že s klesající frekvencí musí kvůli dosažení žádané stejné hodnoty průměrného výkonu v pulzu být navýšen špičkový proud, což má za následek výraznější zředění pracovního plynu. Na druhou stranu poskytují delší prodlevy mezi pulzy při nižší frekvenci více času na rekombinaci plynu. Kombinací těchto dvou jevů by

mohlo vznikat zmíněné maximální potlačení. Vrstvy Al_2O_3 vytvořené pomocí HiPIMS vykazovaly vyšší stechiometrii a transparentci než vrstvy vytvořené pomocí dcMS.



Obr. 8: Hysterezní smyčky a) napětí a b) depoziční rychlosti při dcMS a HiPIMS o frekvencích 1, 2 a 4 kHz. Při všech depozičních metodou HiPIMS je vidět znatelné potlačení hysterezní smyčky oproti dcMS. Převzato z [25].

Hysterezní efekt v HiPIMS byl zkoumán například v práci [26]. Bylo podotknuto, že důvod potlačení či eliminace hysterze u HiPIMS stále není jednoznačně vysvětlen. Charakteristiky HiPIMS z titanového terče v Ar–O atmosféře v této práci byly následující: průměrný výkon 400 W, délka pulzu 50 μs , frekvence pulzů v rozsahu od 0,5 do 4 kHz, tlak argonu 0,8 Pa, průtok kyslíku proměnný. Byly připraveny dvě série depozic – jedna z nového a druhá z již zerodovaného terče. Na Obr. 9(1) je vidět zajímavý výsledek – při depozičních z erodovaného terče vykazovala šířka hysterezní smyčky výrazné minimum pro depozici s frekvencí 1 kHz. Hystereze se při použití tohoto terče objevovala až při vyšších průtocích kyslíku než v případě nového terče. Z uvedeného vyplývá, že geometrie povrchu terče ovlivňuje hysterezní chování. Dále byl zkoumán vliv zředění pracovního plynu na hysterezní chování během depozice a to v závislosti na délce periody a při konstantní délce pulzu a průměrném výkonu. Při těchto depozičních bylo použito vždy pět časově ekvidistantních pulzů (obr 9(2)). Z obrázku je vidět, že s klesající prodlevou mezi pulzy klesal i výbojový proud. To autoři vysvětlují tím, že pracovní plyn, který byl vlivem toku odprášených částic terče přenášen směrem od terče, se při krátkých dobách mezi pulzy nestíhal vracet zpět před terč, což způsobovalo pokles proudu. Dále bylo zjištěno, že popsáný pokles proudu byl při depoziční ve sloučeninovém módu vyšší, než při depoziční v kovovém módu.



Obr. 9: Závislost (1) šířky hysterézni smyčky na frekvenci pulzů a (2) časový průběh proudu při pěti po sobě následujících pulzech (2) s prodlevami mezi pulzy (a) 900 μs a (b) 150 μs . Při prodlevě mezi pulzy 150 μs dochází v čase k postupnému snižování špičkového proudu v pulzu. Převzato z [26].

2.1.6.2 Mikrooblouky

Při reaktivní depozici může na povrchu vodivého terče vznikat nevodivá sloučeninová vrstva, na které se hromadí záporný náboj (elektrony přes tuto vrstvu nemohou přejít). To může vyústit až v průraz této dielektrické vrstvy doprovázený odtržením její relativně velké části. Tento fragment může ulpět na substrátu a snížit tak kvalitu tenké vrstvy. Výskyt mikrooblouků lze omezit například použitím unipolárního pulzního zdroje, při jehož použití se při dostatečně krátkých pulzech nahromadí dostatečný počet iontů na povrchu vrstvy – v práci [27] byl při pulzní depozici Al_2O_3 výskyt mikrooblouků při střídě nižší než 64 % zcela eliminován. Také lze použít bipolární pulzní zdroj a střídavě na terč přivádět záporné a kladné napětí. Přivedením kladného napětí jsou k terči přivedeny elektrony, což způsobí pokles velikosti náboje na povrchu.

2.1.6.3 Mizení anody

Při magnetronové depozici jsou anodou kromě stolku se substrátem i stěny komory (a obecně všechny vodivé objekty uvnitř komory). Tyto stěny jsou při reaktivní depozici pokrývány sloučeninou, která může být nevodivá (viz výše), což znesnadňuje odvedení náboje anodou. Tento jev způsobuje změny výbojových podmínek, a proto je nežádoucí. Mizení anody lze potlačit použitím duálního magnetronu, kde se v rámci

periody vždy vystřídají oba magnetrony jako katoda a anoda a tedy náboj nahromaděný na povrchu každého magnetronu může být odveden během „anodové“ části periody. Jiným řešením je přidat do komory k magnetronu další dvě elektrody (ideálně ze stejného materiálu jako terč), které budou oscilovat mezi anodou a katodou [28]. Na přídatné anodě v tomto uspořádání dochází k depozici, kdežto katoda se chová jako terč a je odprašována. Po přehození polarity obou elektrod je nová katoda čištěna od nadeponovaného materiálu. Při správném umístění elektrod podle [28] nedochází ke snížení depoziční rychlosti oproti systému bez elektrod.

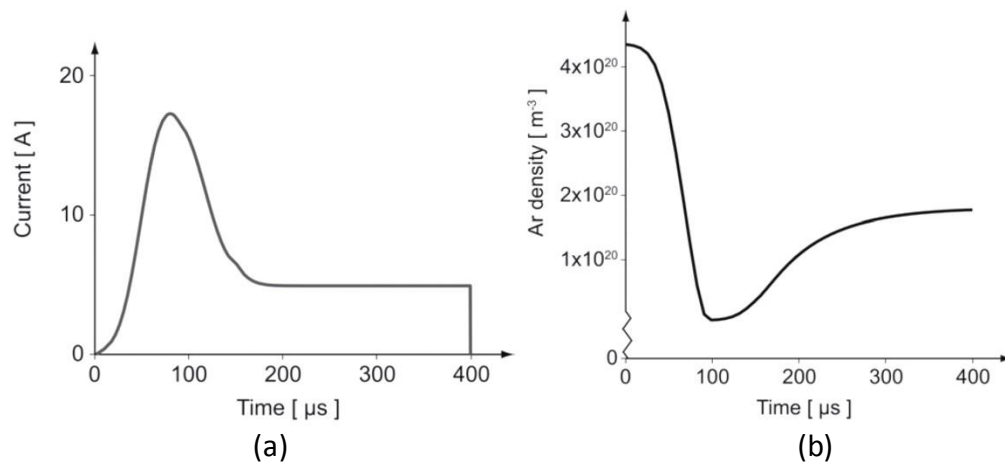
2.1.6.4 Zředění pracovního plynu

Při magnetronové depozici dochází ke zředění pracovního plynu v blízkosti terče. Částice terče po vyražení z mřížky terčového kovu interagují s neutrálními částicemi pracovního plynu [5]. Vlivem interakce dochází k zahřátí a expanzi plynu a tím pádem i k jeho zředění, což má za následek snížení stupně ionizace naprašovaných částic a depoziční rychlosti. Plazma má obecně nejvyšší hustotu v oblasti erozivní zóny terče, a proto k největšímu zředění dochází v blízkosti terče [29]. Podle [30] dochází obecně v HiPIMS k silnému zředění pracovního plynu. Tento jev má v HiPIMS tím znatelnější vliv, čím pomaleji dochází k rekombinaci plynu [4] – plyn se mezi jednotlivými pulzy nestíhá vracet do blízkosti terče. Jevo byl počítačově modelován v práci [31], průběh hustoty pulzu v čase je znázorněn na Obr. 10.

2.1.6.5 Self-sputtering (samonaprašování)

Částice vyražené z terče jsou v plazmatu ionizovány (přicházejí o jeden či více elektronů). Jelikož je napětí na katodě v absolutní hodnotě většinou výrazně větší než předpětí na substrátu, může dojít k tomu, že částice putující k substrátu je přitažena zpět na terč, což má za následek snížení toku terčových iontů na substrát a tedy i snížení depoziční rychlosti. Návrat naprašovaných částic k terči ovšem může způsobit vyražení dalších terčových částic, tzv. self-sputtering, neboli samonaprašování. Pokud mají částice terče vysoký samorozprašovací výtěžek, může být proveditelná depozice s velice nízkým obsahem inertního plynu (neboť vyrážení částic terče je obstaráváno především vracejícími se terčovými kationty), či dokonce bez použití inertního plynu (k

zahájení depozice stačí pouze „nastartovat“ výboj např. laserovým pulzem vyslaným na terč). Self-sputtering tedy může být užitečný při snaze dosáhnout co nejvyšší čistoty vrstvy (tj. bez kontaminace vrstvy atomy pracovních plynů) s nižšími nároky na rychlost depozice. V práci [32] byl pomocí programu TRIM zkoumán rozprašovací a samorozprašovací výtěžek kovů titanu, chromu, mědi, tantalu, hliníku a uhlíku. U prvních čtyř kovů byl rozprašovací výtěžek Ar^+ o 20–40 % vyšší než samorozprašovací výtěžek kationtů daného kovu. U hliníku a uhlíku byl naopak rozprašovací výtěžek Ar^+ nižší.



Obr. 10: Závislost a) proudu a b) objemové hustoty argonu v blízkosti terče na čase při 400 μs pulzu. K nejvýraznějšímu zředění dochází při maximálním proudu, poté plyn rekombinuje (navzdory pokračující „kontinuální části“ pulzního výboje). Převzato z [31].

Podle [9] je začátek self-sputteringu podmíněn vysokým stupněm ionizace naprašovaných částic terče a zředěním pracovního (v tomto případě pouze inertního) plynu v blízkosti terče. Nutná podmínka pro udržení self-sputteringu je:

$$\alpha\beta\gamma_{ss} \geq 1,$$

kde α je pravděpodobnost ionizace kovového atomu odprášeného z terče, β pravděpodobnost návratu takového ionizovaného atomu k terči a γ_{ss} samorozprašovací výtěžek terčového materiálu a kde α i β jsou menší než 1.

Vliv délky pulzu na depoziční rychlost a self-sputtering při depozicích s konstantní průměrnou výkonovou hustotou shrnul Lundin et al. [5]: při kratších pulzech převažuje rozprašování argonovými kationty nad self-sputterem. Konkrétně podle [33] při zvyšování délky pulzu (5–20 μs) klesala depoziční rychlost ze 70 na 20 %

depoziční rychlosti při dcMS s odpovídajícím průměrným výkonem. Při délkách pulzu v rozsahu 80–100 μs výrazněji dochází k self-sputteringu (což se projevuje snížením depoziční rychlosti). Při pulzech delších než 200 μs dochází k výraznějšímu zahřátí a zředění pracovního plynu, což ovšem může být kompenzováno výrazným self-sputterem. Pro pulzy delší než 500 μs musí navíc být výrazně omezen špičkový proud (kvůli ochraně magnetronu), a je tedy dosaženo nižší proudové hustoty.

2.2 Depozice vrstev HfO_2

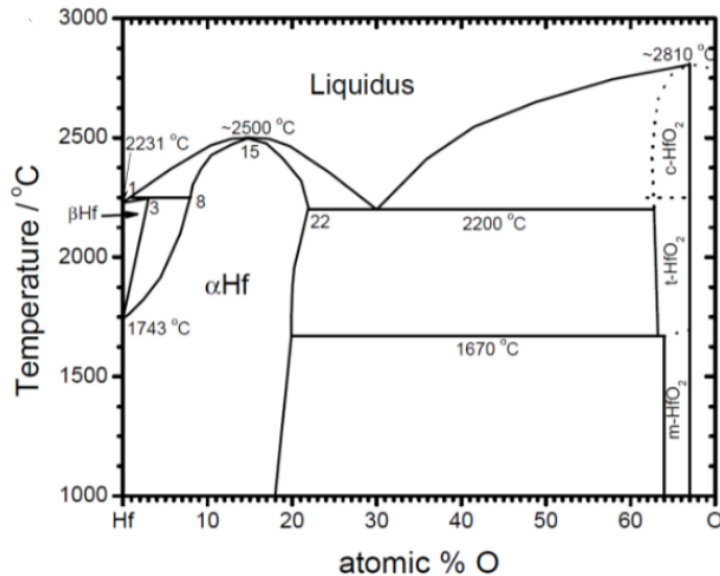
2.2.1 Hf

Hafnium je stříbrolesklý přechodový kov s protonovým číslem 72 a zastoupením v zemské kůře okolo 2,8 ppm vyskytující se zejména jako substituční příměs v zirkoniových sloučeninách zirkonu ZrSiO_4 a baddeleyitu ZrO_2 [34]. Čisté hafnium je získáváno pomocí Krollova a Arkel-de Boerova procesu. Hafnium vlivem lanthanoidové kontrakce a stejného počtu valenčních elektronů jako zirkonium vykazuje vlastnosti podobné zirkoni. Hafnium je pro své vynikající mechanické vlastnosti, vysokou odolnost proti korozi a vysoký účinný průřez neutronového zachytu používáno jako materiál na výrobu kontrolních tyčí v jaderných elektrárnách (hodnota neutronového zachytu je jednou z mála vlastností, kterými se hafnium výrazně odlišuje od zirkonia) [35]. Podle [35] je roční „spotřeba“ hafnia okolo 50 tun.

2.2.2 HfO_2

HfO_2 je polymorfní sloučenina, která existuje ve třech krystalových modifikacích – monoklinické (m- HfO_2 , stabilní do ~ 1900 K), tetragonální (t- HfO_2 , stabilní v intervalu 1900–2500 K) a kubické (c- HfO_2 , stabilní v intervalu 2500–3000 K). Všechny tyto modifikace vykazují vysokou dielektrickou konstantu κ . Za vysokých tlaků vzniká rovněž ortorombická modifikace [36]. Na Obr. 11 je znázorněn binární fázový diagram Hf–O (pro nízké tlaky). Metodami reaktivního magnetronového naprašování, ALD (*atomic layer deposition*), pulzní laserové depozice a dalšími (za pokojové teploty) vznikají zpravidla amorfnní nebo monoklinické vrstvy HfO_2 [36]. Z ab initio výpočtů provedených v [37] vyplývá, že $\kappa_{\text{m-HfO}_2} < \kappa_{\text{t-HfO}_2} < \kappa_{\text{c-HfO}_2}$ (konkrétně 16–18, 70 a 29). Proto je vyvíjena snaha o vytváření vrstev s tetragonální a kubickou mřížkou stabilní za pokojové teploty.

Díky vysoké dielektrické konstantě, energii zakázaného pásu okolo 6 eV, vysokoteplotní stabilitě a stabilitě na křemíkovém substrátu [38] se HfO₂ jeví jako vhodný nástupce oxidu křemičitého jako dielektrika v tranzistorech FET. Výhodou oproti SiO₂ je nižší tunelový proud při tloušťkách těchto vrstev v řádu nanometrů. HfO₂ je dále díky svým vynikajícím optickým vlastnostem vhodným materiálem pro antireflexivní povlaky [39].

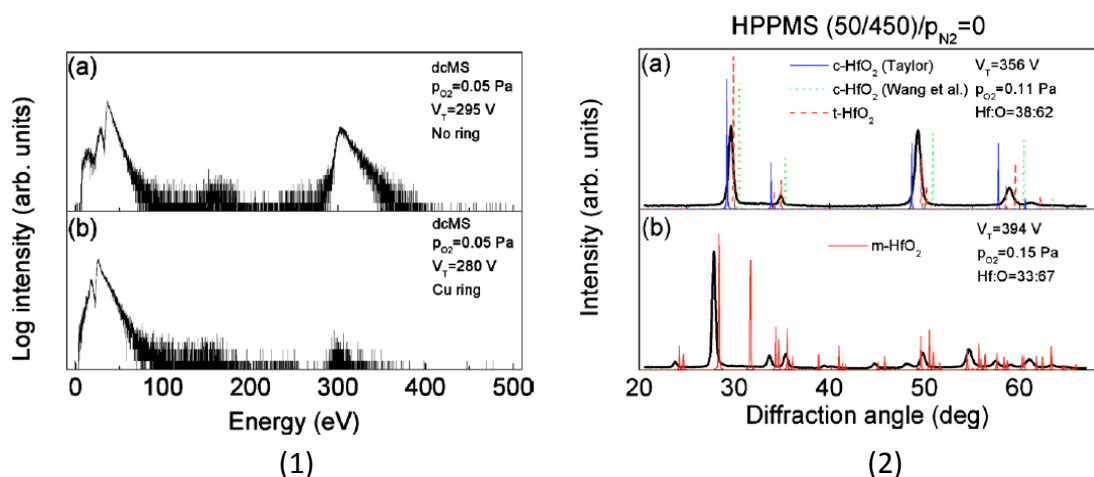


Obr. 11: Binární fázový diagram Hf–O. Stechiometrická materiál vzniká (za daného tlaku) zhruba v rozsahu koncentrací kyslíku 63–67%. Převzato z [40]

2.2.3 Reaktivní depozice HfO₂

Sarakinos et al. [36] zkoumal vliv parciálního tlaku kyslíku na fázové složení vrstev HfO₂ při dcMS a HiPIMS (s délkou pulzu 50 μs a střídou 10 %) naprašování, přičemž mimo jiné navazovali na práci [24], kde bylo zjištěno, že při depozici sloučenin hafnia s kyslíkem lze stabilizovat přechodový mód prostřednictvím dalšího reaktivního plynu – N₂. Sarakinos et al. připravil tři série depozic – dvě s použitím stejnosměrného naprašování v atmosféře Ar–O₂–N₂, přičemž v druhé sérii byl oproti první přidán do depoziční komory mezi substrát a erozivní zónu terče měděný kroužek, (jehož použití podle Severina [41] při reaktivní depozici ZnO₂ bránilo vysokoenergetickým aniontům kyslíku v dosažení substrátu). Při třetí sérii depozic pomocí metody bylo deponováno bez přítomnosti dusíku v komoře. Při všech depozicích byl stejný průměrný proud

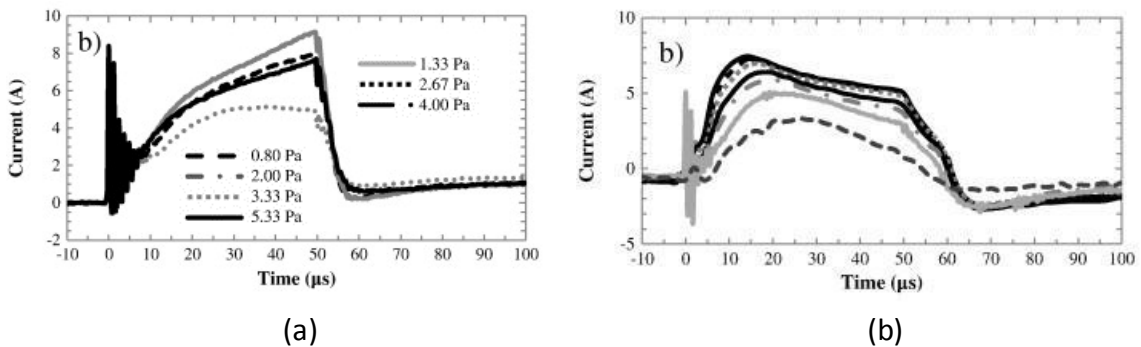
0,8 Pa. Parciální tlak dusíku p_{N_2} byl udržován na konstantní hodnotě 0,1 Pa (při prvních dvou sériích). Parciální tlak argonu p_{Ar} byl řízen tak, aby se součet p_{Ar} a p_{O_2} rovnal 0,8 Pa. Na Obr. 12(1) jsou znázorněny rozdělovací funkce energií kyslíkových aniontů pro první a druhou sérii. Z obrázku je vidět zřetelný pokles vysokoenergetických O^- při použití měděného kroužku (přičemž rozdělovací funkce nízkoenergetických O^- zůstává téměř nezměněna). Hodnoty energií těchto iontů naznačují, že se jedná o ionty urychlené přímo napětím na magnetronu. Dále bylo zjištěno, že při depozici v přechodovém módu vznikala struktura složená z c-HfO₂ a t-HfO₂ a v oxidovém módu m-HfO₂. Tento výsledek platí pro HiPIMS (Obr. 12(2)) i dcMS. V souladu s předchozím lze tvrdit, že vyšších hodnot dielektrické konstanty může být dosaženo depozicí v přechodovém módu. Pro HiPIMS probíhal přechod do přechodového módu při nižším tlaku než pro dcMS. Při depozici v tomto módu byl rovněž pozorován růst vrstev s kyslíkovými vakacemi a tedy se sníženou stechiometrií.



Obr. 12: Rozdělovací funkce energií iontů (1) při dcMS depozici a) bez měděného kroužku a b) s měděným kroužkem. Difraktogramy vrstev deponovaných pomocí HiPIMS (2) při tlaku a) 0,11 a b) 0,15 Pa. Depozicí v přechodovém módu vzniká složená c-HfO₂ a t-HfO₂ a v oxidovém módu vzniká m-HfO₂. Převzato z [36].

Reed et al. [42] zkoumal vliv argonového tlaku (v rozsahu 0,83–0,533 Pa) na vlastnosti HiPIMS (s délkou pulzu 50 μ s, frekvencí 200 Hz a průměrným výkonem 82 W) a vzniklých vrstev při depozici z hafniového (při napětí na magnetronu –550 V) a z titanového terče (–400 V). Rovněž byla pro každý materiál provedena srovnávací dcMS depozice při tlaku 2,67 Pa a průměrném výkonu 82 W (je třeba zdůraznit, že u HiPIMS ani u dcMS se nejednalo o reaktivní depozice). Z Obr. 13 je vidět rozdíl mezi časovým průběhem proudu v HiPIMS pulzu při depozici z hafniového a z titanového

terče. Trend ve tvaru hafniových waveforem (Obr. 13(b)) je vysvětlen rychlým počátečním odprašením atomů terče a následným zředěním pracovního plynu a tedy i poklesem rychlosti odprašování. Postupný nárůst proudu v titanových waveformách (Obr. 13(a)) je vysvětlen vyšším výskytem sekundárních aniontů a menším zředěním pracovního plynu oproti depozici z hafniového terče. Nejvyšších depozičních rychlostí hafnia při HiPIMS (~3nm/min) bylo dosahováno při tlaku argonu v rozsahu 2–3,33 Pa. Při dcMS byla depoziční rychlost dle očekávání vyšší (10,7 nm/min).



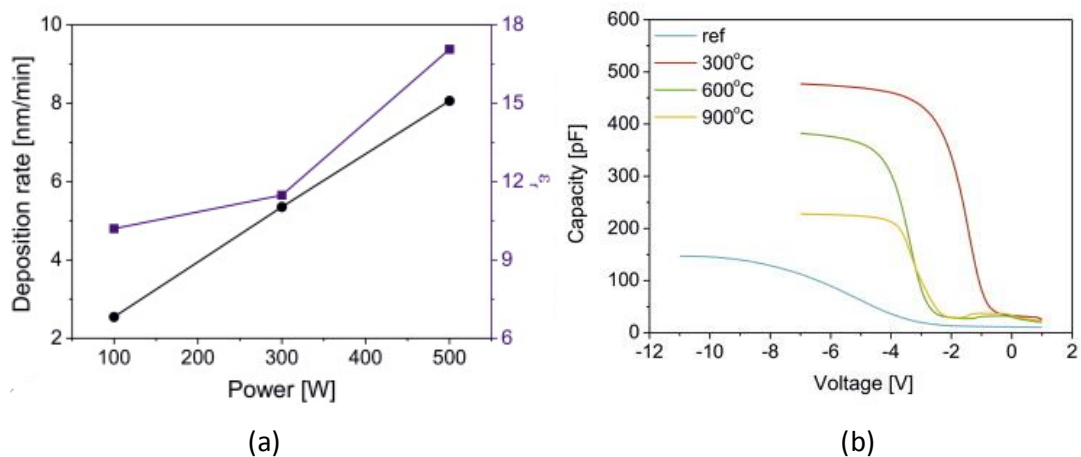
Obr. 13: Tvar proudových waveforem při HiPIMS výboji s použitím a) titanového a b) hafniového terče. Převzato z [42].

V uvedené práci [42] je zmíněno, že hafnium má nižší sekundární ionizační energii než titan ($E_{\text{Hf}^{2+}} = 14,91$ eV a $E_{\text{Ti}^{2+}} = 13,58$ eV) a proto při depozici z hafniového terče nevzniká tolik dvojnásobně nabitých iontů, což má za následek méně výrazný self-sputtering oproti depozici z titanového terče. Toto vysvětlení se ovšem zdá být značně zjednodušené. Například primární ionizační energie argonu $E_{\text{Ar}^+} = 15,76$ eV [35] je vyšší, než sekundární ionizační energie titanu i hafnia a ke vzniku aniontů Ar^+ nepochybně v nezanedbatelné míře dochází. Dále je třeba podotknout, že hafnium má nižší terciární a kvartérní ionizační energie než titan (hafnium: 23,3, resp. 33,33 eV; titan: 27,49, resp. 43,27 eV). Jelikož ke vzniku vícenásobně nabitých iontů v HiPIMS výbojích může docházet (např. výskyt Ti^{3+} a Ti^{4+} [43]), lze při přijetí hypotézy o výrazném vlivu ionizačních energií očekávat i vznik vícenásobně nabitých aniontů hafnia. Terciární a kvartérní ionizační energie hafnia jsou poměrně výrazně vyšší než energie týchž ionizací titanu (na rozdíl od malého rozdílu sekundárních energií), takže populace iontů Hf^{3+} a Hf^{4+} by měla (za stejných vhodných podmínek) převyšovat populaci Ti^{3+} a Ti^{4+} . Autoři poskytují i další vysvětlení, založené na vyšším účinném

průřezu hafnia oproti titanu a tedy i výraznější interakci hafniových atomů s argonem a větším zředění pracovního plynu. Ovšem s účinným průřezem roste pravděpodobnost ionizace. U hafnia by tedy mělo docházet k primární i sekundární ionizaci ve větší míře než u titanu (účinný průřez hafnia je třikrát vyšší než titanu, kdežto sekundární ionizační energie těchto prvků se liší o zhruba jen o 10 %), což by mělo implikovat vyšší self-sputtering. Je otázkou, v jaké míře k těmto jevům dochází, a zda tedy může být vysvětlení pomocí účinných průřezů považováno za relevantní.

Vliv tlaku (3–9 mTorr), průtoku kyslíku (5–15 ml/min), výkonu (100–500 W) a doby depozice (2–10 min) na vlastnosti a stechiometrii oxidů hafnia při dcMS depozici byl zkoumán v [43]. S výkonem narůstala depoziční rychlost a dielektrická konstanta (viz Obr. 14). Nejvyšší dielektrickou konstantu a druhou nejvyšší dielektrickou pevnost vykazoval vzorek deponovaný při následujících podmínkách: tlak 3 mTorr, výkon 500 W, průtok kyslíku 15 ml/min a depoziční doba 10 min. Za těchto podmínek (ale s depoziční dobou volenou tak, aby bylo dosaženo tloušťky vrstev 30 nm) byly nadeponovány další vrstvy a byl zkoumán vliv žíhání na jejich vlastnosti. Byl zjištěn nárůst intenzity m-HfO₂ píku s teplotou žíhání (300–900 °C). Z C–V charakteristik je vidět nárůst kapacity žíhaných vrstev oproti nežíhané (nárůst ovšem klesal s teplotou žíhání). Stejně chování vykazovala i kapacitance, což autoři dávají do souvislosti s rostoucím podílem krystalické fáze. Nejvyšší dielektrickou konstantu (36,5), dielektrickou pevnost (3,8 MV/cm) a EOT (*equivalent oxide thickness*, 9,6 nm) vykazovala vrstva žíhaná při 300 °C.

V práci [44] byl zkoumán vliv hydrogenového žíhání na vlastnosti vrstev HfO₂ připravených odpařováním elektronovým svazkem. Nežíhané vrstvy vykazovaly amorfní strukturu a žíháním při teplotách 400, 600 a 800 °C zkrystalizovaly do monoklinické fáze. S rostoucí teplotou žíhání klesala stechiometrie – klesal poměr O/Hf (což ovšem podle autorů může být způsobeno přítomností Hf(OH)₄ v žíhaných vrstvách). Nejvyšší index lomu ($n_{550} \approx 1,84$) a extinkční koeficient ($k_{550} \approx 7,5 \cdot 10^{-3}$) vykazovaly vrstvy žíhané při 400 °C. Index lomu byl ovšem i u těchto vrstev nižší než u objemového materiálu, což svědčí o jejich nižší hustotě. Ostatní vrstvy měly vyšší transmitanci, a byly průhledné při vlnových délkách nad 250 nm. Žíháním při 400, 600 a 800 °C se snížila rezistivita z $3,4 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$ na $8,8 \cdot 10^3$, respektive na $9,3 \cdot 10^2 \Omega\text{m}$ a $8,5 \cdot 10^2 \Omega\text{m}$.



Obr. 14: Závislost depoziční rychlosti a relativní permitivity na výkonu (a) a C–V charakteristiky vrstev v závislosti na teplotě žíhání (b). Z grafů je vidět nárůst depoziční rychlosti a indexu lomu s výkonem a fakt, že nejvyšší kapacitu vykazovala vrstva žíhaná při 300 °C. Převzato z [43].

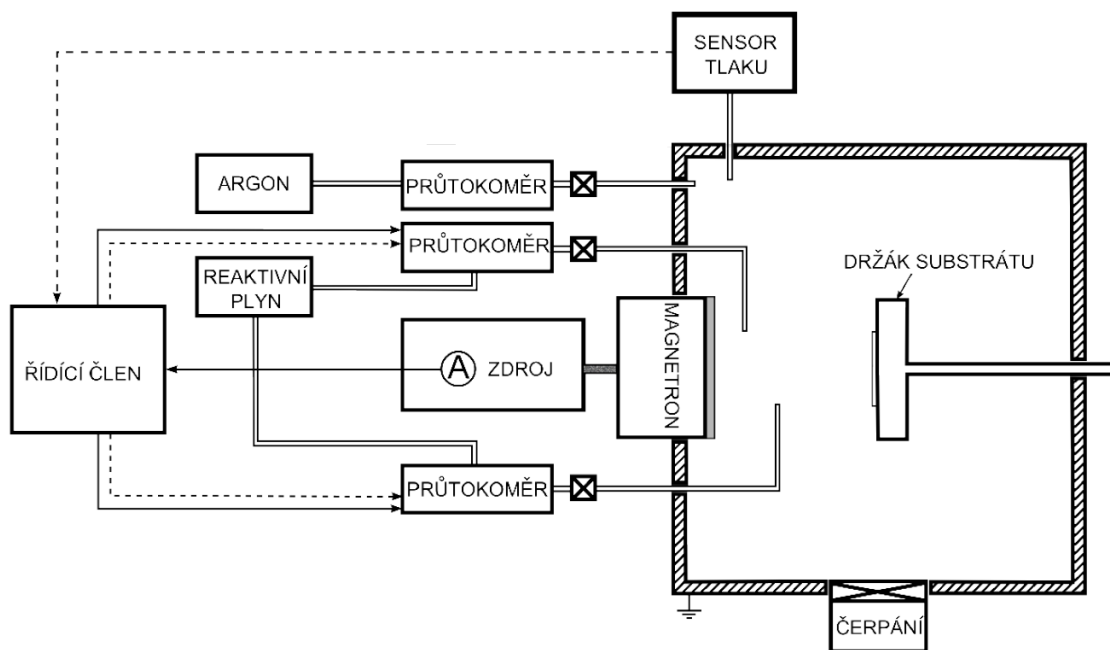
3 Cíle bakalářské práce

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem vysoko-výkonného pulzního magnetronového naprašování a zaměřit se na depozici oxidových vrstev.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky
3. Podílet se na přípravě vybrané série vrstev HfO_2 a na jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje, depoziční rychlostí a vlastnostmi připravených vrstev pro různé hodnoty průměrné výkonové hustoty na terči během depozice.

4 Experimentální zařízení

4.1 Depoziční zařízení

Pro depozici vrstev bylo v této práci použito depoziční zařízení, jehož schéma je znázorněno na Obr. 15. Aparatura obsahuje vysoko-výkonný pulzní zdroj HMP2/1 od firmy Hüttinger s maximálním napětím 2000 V a maximálním proudem 1000 A. Délku pulzu lze u tohoto zdroje volit až 200 μs a frekvenci až 500 Hz. Zdroj byl připojen záporným pólem k magnetronu a kladným pólem ke stěně depoziční komory. Byl použit vyvážený magnetron. Magnetron byl chlazen vodou, aby bylo zamezeno jeho přehřátí a ztrátě magnetických vlastností jeho permanentního magnetu. Napětí na magnetronu bylo měřeno napěťovou sondou, magnetronový proud byl měřen proudovou měřicí cívkou. Průběhy proudu a napětí byly ukládány do počítače.



Obr. 15: Schéma depozičního zařízení. Šrafovaně jsou vyznačeny stěny depoziční komory. Čerpací systém se skládá z rotační a difúzní vývěvy. Řídící člen reguluje (zapíná a vypíná) průtok reaktivního plynu v závislosti na celkovém tlaku plynů v depoziční komoře. Převzato z [23].

Čerpání komory bylo zajištěno kombinací rotační olejové a difúzní vývěvy. Rotační olejová vývěva slouží k prvotnímu předčerpání komory vyšší rychlostí (zhruba 2000 l/s). Difúzní vývěva slouží k dosažení vysokého vakua. Čerpání difúzní vývěvou probíhá nižší rychlostí (okolo 10 l/s). Kombinací obou způsobů odčerpávání bylo dosaženo tlaku řádově 10^{-3} Pa. Kvůli zvýšení desorpce částic ze stěn byly stěny komory zahřívány pomocí odporového drátu. Celý proces odčerpávání plynů z komory zabíral zhruba 5–6 hodin. Tlak v komoře byl měřen vakuoměrem BARATRON a Penningovými a Piraniho měřkami.

Po odčerpání plynů byl do komory otevřením průtokoměru přiveden argon. Parciální tlak argonu v komoře byl zvolen 2 Pa. Dále je otestována odezva řídicího systému na pulzní přítok kyslíku (viz kapitola 4.2). Hodnota parciálního tlaku kyslíku v komoře je volena empiricky. Konkrétní hodnoty tlaku kyslíku jsou pro dané depozice vypsány v kapitole 5.1 v Tab. 1. Kyslíkové průtokoměry jsou umístěny před magnetron (viz Obr. 15), aby se kyslík co nejnadhěji dostával do plazmatu. průtok kyslíku byl řízen pomocí PLC systému.

Pro depozice byla zvolena délka pulzu 200 μ s a střída 10 %. Napětí na magnetronu bylo nastaveno tak, že průměrná výkonová hustota náležela do rozsahu 5,5–54 Wcm^{-2} . Průměrná výkonová hustota na terč byla vypočítána ze vzorce:

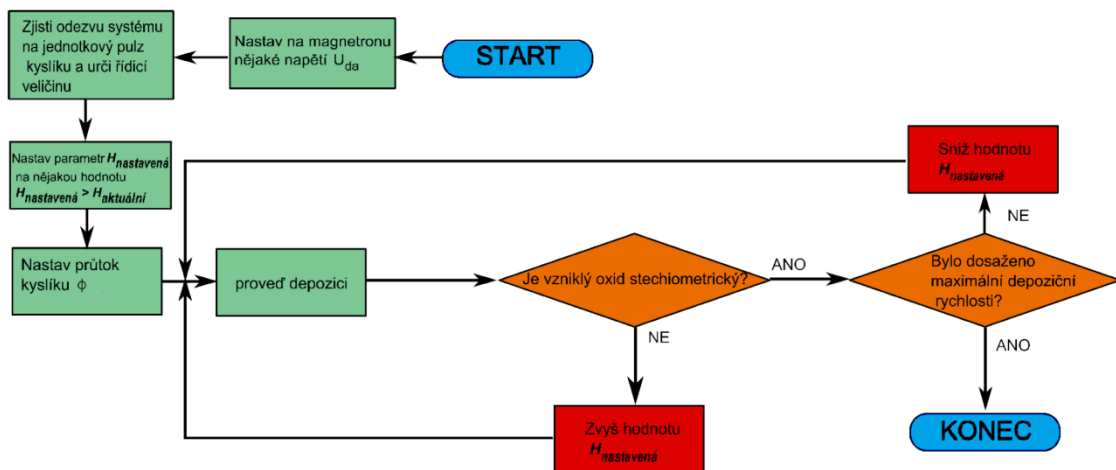
$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{S \cdot (t_1 - t_0)} \int_{t_0}^{t_1} U(t)I(t)dt,$$

kde S je plocha terče (78,54 cm^2), t_0 a t_1 doby začátku a konce depozice a $U(t)$ a $I(t)$ časové průběhy napětí a proudu na magnetronu.

Depozice probíhaly z kruhového hafniového terče o průměru 10 cm a tloušťce 6 mm a s čistotou 99,9 %. Terč byl uchycen k magnetronu. Deponováno bylo na monokrystalový křemíkový substrát s krystalografickými rovinami (100) a na sklo (kvůli možnosti posouzení transparence vrstev pouhým pohledem). Na substrát nebylo přivedeno předpětí. Substráty byly před depozicí ultrazvukově čištěny v acetylenové lázni. Substrát byl přichycen na držák tak, aby byl rovnoběžně s terčem a aby byla část substrátu zakrytá a neprobíhala na ní depozice (kvůli měření tloušťky vrstvy). Mezi substrátem a terčem byl umístěn měděný kroužek.

4.2 Řídicí systém

Při depozicích byl použit řídicí systém sloužící k stabilizaci depozičních podmínek, který byl popsán a použit v práci [23]. Řídicí veličinou může být buď celkový tlak, nebo proud na terč. O tom, která z těchto veličin bude při dané konfiguraci depozičního systému řídicí, rozhodne otestování odezvy tlaku a proudu na jeden pulz průtoku reaktivního plynu. Vybrána je ta veličina, jejíž průběh lépe „kopíruje“ průběh průtoku reaktivního plynu. Dále je nastavena hodnota této veličiny, které má být při depozici dosahováno, a hodnota průtoku reaktivního plynu. Obě tyto hodnoty jsou určeny na empirickém základě. Při samotné depozici probíhá řízení tím způsobem, že pokud skutečná hodnota řídicí veličiny podkročí onu nastavenou hodnotu, zapne se průtok reaktivního plynu, což má za následek zvýšení tlaku a nárůst proudu. Při překročení nastavené hodnoty je průtok reaktivního plynu vypnut, čímž se tlak i proud sníží. V průběhu depozice tedy dochází k oscilaci tlaku i proudu. Princip hledání nastavené hodnoty řídicí veličiny takové, aby nadeponovaná vrstva vykazovala požadované vlastnosti (v tomto případě vysoká stechiometrie a depoziční rychlost), je znázorněn na Obr. 16. V této práci byl řídicí veličinou celkový tlak v komoře (konkrétní nastavené hodnoty tlaku a průtoku kyslíku jsou uvedeny ve výsledkové části).



Obr. 16: Vývojový diagram určení řídicí veličiny, její nastavené hodnoty a následné optimalizace této hodnoty tak, aby při jejím nastavení byla nadeponovaná vrstva stechiometrická při dosažení co nejvyšší depoziční rychlosti. Převzato z [23]

4.3 Měření mikrotvrdomosti

Tvrdomost je jedna z velmi důležitých mechanických materiálových vlastností. Je definována jako odolnost materiálu vůči porušení povrchu působením vnějších sil. Ovšem nejedná se o fyzikální veličinu, neboť závisí na příliš mnoha faktorech, jako je například drsnost povrchu, teplota a struktura zkoumaného materiálu. Tvrdomost lze zjišťovat například statickou indentační metodou, při které se do povrchu vzorku vnořuje indentor geometricky přesně definovaného tvaru. V této práci byl použit Vickersův test měření indentační mikrotvrdomosti. Při tomto testu je použit indentor pyramidového tvaru s vrcholovým úhlem mezi protilehlými stěnami 136° . Hrot je vyroben z diamantu, neboť tento materiál má vysoký modul pružnosti, což minimalizuje vliv deformace hrotu na výsledky měření.

Indentační tvrdomost H_{IT} je určena vztahem:

$$H_{IT} = \frac{L_{MAX}}{A_p},$$

kde L_{MAX} je maximální zátěž hrotu a A_p udává velikost skutečné kontaktní oblasti mezi hrotem a materiálem. Při určování A_p je třeba brát v úvahu tzv. pile-up (tzv. obtečení) nebo sink-in (vnoření) materiálu v kontaktu s indentorem. V praxi se kontaktní plocha A_p určuje z hloubky vpichu, u které problém s pile-up a sink-in nehraje roli [45]. Platí:

$$A_p = 24,5h_c^2,$$

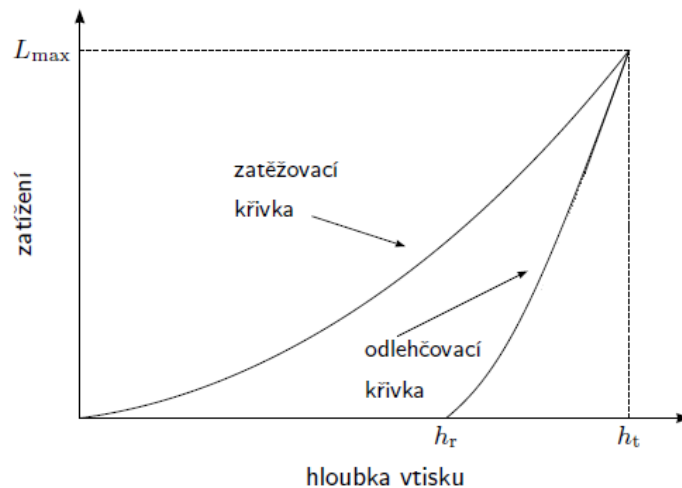
kde h_c značí hloubku vnoření indentoru v kontaktu s materiálem. Vypočte se ze vztahu:

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{L_{MAX}}{S}$$

kde S značí kontaktní tuhost, h_t indentační hloubku a ε konstantu závisející na geometrii indentoru (pro Vickersův hrot je rovna 0,75).

Během indentace obecně dochází k dvěma typům deformací – plastické a elastické. Materiál s čistě elastickou deformací se po odlehčení vrací do původního stavu, plastická deformace je trvalá a zůstává i po odlehčení. V průběhu indentace se při zvyšování zátěže až k dané maximální síle – zvětšuje indentační hloubka h_t . Při odlehčování se tato hloubka zmenšuje. Závislost mezi zátěžnou silou L a indentační hloubkou h_t znázorňuje indentační křivka (viz Obr. 17), která se sestává ze zatěžovací

a odlehčovací křivky. Tvar odlehčovací křivky je dán tím, zda převažuje plastická nebo elastická deformace. Plocha pod zatěžovací křivkou určuje velikost celkové přetvárné práce W_t . Plocha mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou udává velikost plastické složky přetvárné práce W_p . Plocha pod odlehčovací křivkou udává velikost elastické složky W_e .



Obr. 17: Indentační křivka – závislost $L = L(h)$. Plocha mezi oběma křivkami udává velikost plastické složky přetvárné práce – W_p . Převzato z [46].

Míru elastické deformace materiálu popisuje tzv. elastická vratnost W_e^* , která je definována:

$$W_e^* = \frac{W_e}{W_t}.$$

Elastická vratnost tedy udává podíl elastické složky přetvárné práce k celkové přetvárné práci. Lze také vyjít z toho, že W_p/W_t je rovno h_r/h_t , kde h_r udává hloubku vtisku po odlehčení [47]. Pak platí vztah:

$$W_e^* = 1 - \frac{h_r}{h_t}.$$

Elastické vlastnosti materiálu popisuje Youngův modul E . Pro jeho určení je ovšem nutné znát Poissonovu konstantu materiálu ν . V praxi se u tenkovrstevných materiálů určuje tzv. modifikovaný Youngův modul E^* :

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}},$$

kde E_r je redukovaný modul indentačního kontaktu, ν_i Poissonova konstanta indentoru a E_i Youngův modul indentoru [48]. Redukovaný modul indentačního kontaktu E_r se vypočte ze vzorce:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{A_p}$$

V této práci byla měření mikrotvrdosti provedena na zařízení Fischerscope H100, které disponuje rozsahem zatěžných sil 0,4 – 1000 mN a maximální indentační hloubkou 700 μm . Zařízení je vybaveno diamantovým indentorem Vickersova typu. Měření byla provedena v režimu s konstantní zátěží 20 mN při době vpichu 10 sekund. Ve výsledkové části bude pracováno s modifikovaným Youngovým modulem.

4.4 Strukturní analýza

K určení krystalové struktury materiálů bylo v této práci použito rentgenové difrakce (XRD). Tato metoda využívá Braggovy difrakce rentgenového paprsku po dopadu na vzorek. Rentgenové záření je používáno, neboť jeho vlnová délka je srovnatelná s mezivinnou vzdáleností v krystalech.

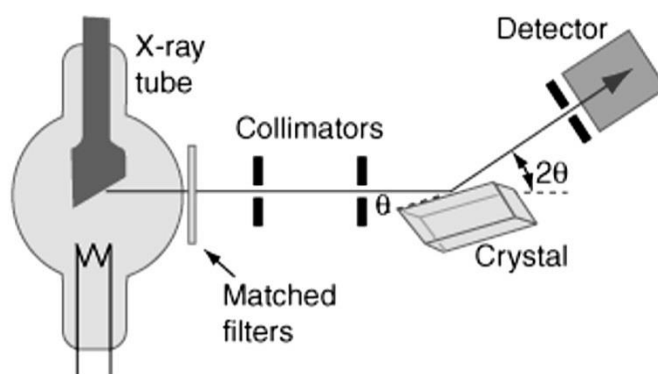
Podmínka konstruktivní interference záření difraktovaného na krystalu o vlnové délce λ se nazývá Braggův zákon a je ve tvaru:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

kde d udává mezivinnou vzdálenost, θ úhel krystalovou rovinou a dopadajícím paprskem a n přirozené číslo. Při splnění této podmínky vykazuje intenzita difraktovaného paprsku lokálního nebo globálního maxima. Braggův zákon platí pouze pro elastický rozptyl paprsků (tedy pro rozptyl, při kterém se nezmění vlnová délka záření).

Konfigurace rentgenového difraktometru je znázorněna na Obr. 18. Rentgenové paprsky jsou získány pomocí rentgenky, na které je přivedeno napětí, které vybudí katodový proud elektronů. Tyto elektrony narážejí do anody, čímž dojde k emisi rentgenového záření z anody. Před dopadem na vzorek je toto záření filtrováno (např. monochromátorem a kolimátorem). Záření je difraktováno dopadem na substrát a (po

průchodu kolimátorem) dopadá na detektor, který zaznamenává jeho intenzitu. Měření je prováděno při rotaci detektoru, čímž je získán záznam o závislosti intenzity na úhlu – tzv. difraktogram. Ten je porovnán s difraktogramy (odpovídajícími materiálům o známé struktuře) v databázi a tím je zjištěna struktura. Píky v difraktogramu odpovídají krystalografickým rovinám o určitých Millerových indexech. Difraktogramy amorfních vzorků nevykazují žádné píky.



Obr. 18: Schéma uspořádání difraktometru. Na obrázku vlevo je rentgenka vyzařující rentgenové záření následovaná optickými filtry. Paprsek se po rozptylu na krystalu dostane přes další filtr do detektoru. Převzato z [48].

Z Braggova zákona je vidět, že výsledný difraktogram nezávisí na chemickém složení krystalové báze. Chemické složení ovšem ovlivňuje meziroviné vzdálenosti v krystalu. Jelikož jedna krystalová rovina neodrazí veškeré dopadnuvší záření, ale pouze přibližně jeho tisícinu až stotisícinu, podílí se na odrazu zhruba 10^3 až 10^5 vrstev [49]. U tenké vrstvy o malé tloušťce lze předpokládat vliv substrátu na odraz záření a tedy i na výsledný difraktogram. V této práci byla strukturní analýza provedena pomocí rentgenového difraktometru X'Pert Pro MPD.

4.5 Spektroskopická elipsometrie a optické vlastnosti

V této práci byly zjišťovány hodnoty indexu lomu a extinkčního koeficientu. Index lomu n je materiálová vlastnost udávající, kolikrát je rychlost světla v daném prostředí menší oproti rychlosti světla ve vakuu. Index lomu je funkcí vlnové délky. Extinkční koeficient k souvisí s optickou absorpcí materiálu podle vztahu:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \rho$$

kde α je absorpční koeficient (který udává, jak hluboko do daného materiálu pronikne záření o dané vlnové délce) a λ je vlnová délka. Čím nižší je extinkční koeficient pro danou vlnovou délku, tím méně záření o této vlnové délce je absorbováno. Při dostatečně nízkém extinkčním koeficientu v rozsahu vlnových délek 380–760 nm (viditelné světlo) je materiál transparentní.

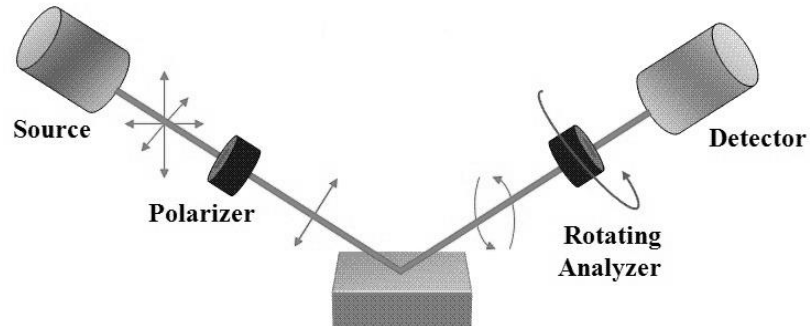
Spektroskopická elipsometrie je založena na měření změny polarizace elektromagnetického záření po odrazu od zkoumaného materiálu. Touto metodou lze určit vlastnosti objemových i tenkovrstevných materiálů jako například index lomu, extinkční koeficient, šířka optického zakázaného pásu, uniformita či tloušťka tenké vrstvy. Základní elipsometrická rovnice je ve tvaru:

$$\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta}$$

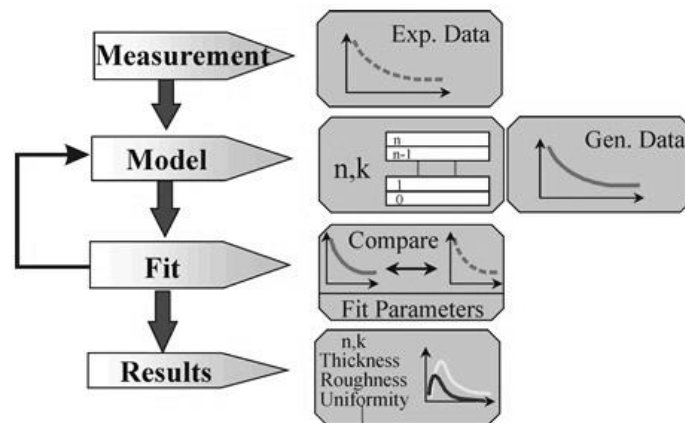
kde ρ je poměr koeficientu odrazu záření polarizovaného v odrazové rovině ku koeficientu odrazu záření polarizovaného v rovině kolmé k odrazové rovině, ψ udává poměr amplitud týchž záření a Δ je fázový posuv. Konfigurace spektroskopického elipsometru je znázorněna na Obr. 19. Paprsek vyslaný ze zdroje světla je průchodem polarizátorem lineárně zpolarizován. Odrazem od substrátu je polarizován elipticky. Odražený paprsek prochází rotujícím anylazérem a je zaznamenáván detektorem. Veličiny ψ a Δ jsou získány ze srovnání vstupní a výstupní polarizace. Je provedeno několik měření pro záření o vlnových délkách z určitého intervalu.

Další vlastnosti jako index lomu, extinkční koeficient nebo tloušťku vrstvy nelze obecně určit přímo z ψ a Δ a musejí být získány z modelu založeného na empiricky získaných rovnicích. Model je vybrán podle toho, zda se jedná o objemový materiál, jednu nebo více vrstev na substrátu a také podle druhu materiálů. Závislosti ψ a Δ na vlnové délce získané z modelu jsou porovnávány s těmi experimentálně získanými a parametry modelu jsou nastavovány a fitovány (pomocí metody nejmenších čtverců) tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší shody modelu s experimentem. Z výsledného

zpřesněného modelu jsou vypočteny požadované vlastnosti (např. n a k). Vývojový diagram tohoto procesu je znázorněn na Obr. 20.



Obr 19: Schéma uspořádání spektroskopického elipsometru. Na měřený vzorek dopadá lineárně polarizovaný paprsek vlivem odrazu je polarizován elipticky. Po průchodu rotujícím analyzérem je zaznamenán detektorem. Mezi polarizérem a vzorkem může být umístěn kompenzátor sloužící ke změně polarizačního stavu bez změny amplitudy. Převzato z [50].



Obr. 20: Vývojový diagram získávání materiálových vlastností z měření a modelu. Do modelu jsou dosazovány parametry tak, aby vypočtená data souhlasila s těmi experimentálními. Převzato z [51].

Měření indexu lomu a extinkčního byla v této práci provedena na spektroskopickém elipsometru s měnitelným úhlem dopadu VASE J.A. Woollam. Pro model byl použit Cauchyho disperzní vztah.

5 Výsledky

5.1 Depoziční podmínky

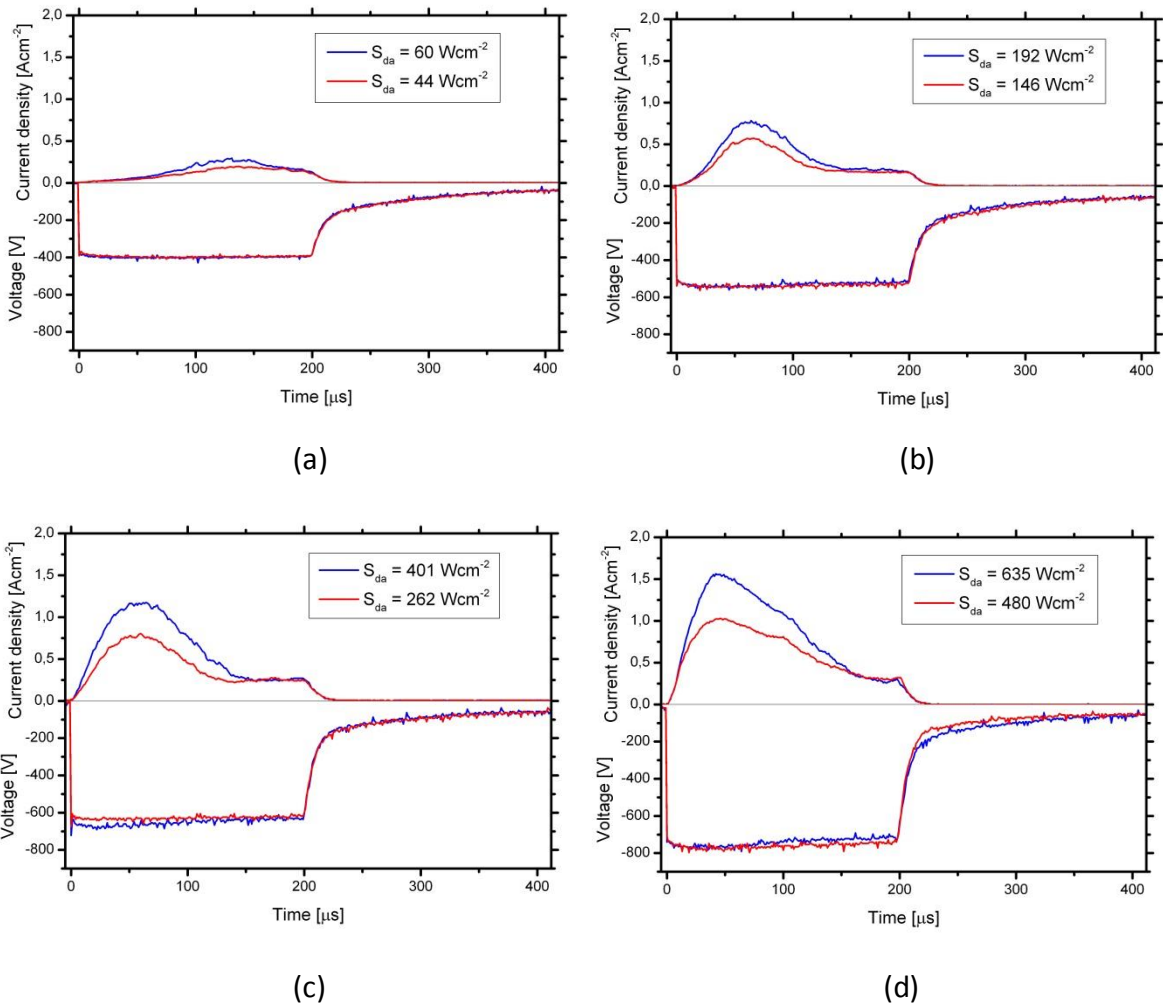
Byly provedeny čtyři HiPIMS depozice vrstev HfO_2 na křemíkový substrát při konstantní délce pulzu 200 μs a střídě 10 %. Proměnným parametrem, jehož vliv je především zkoumán v této práci, byla průměrná výkonová hustota na terč v periodě. Mezi další parametry patří celkový řídicí tlak, napětí v pulzu a průtok kyslíku (viz Tab. 2). Celkový řídicí tlak se skládá z parciálních tlaků argonu a kyslíku, přičemž tlak argonu byl nastaven na 2 Pa a lze předpokládat, že se během depozice z důvodu inertnosti argonu příliš neměnil (neboť adsorpce a absorpce argonu na substrátu by podle předpokladů neměly být příliš vysoké).

Tab. 1: Průměrná výkonová hustota na terč, napětí přivedené na magnetron v pulzu (v absolutní hodnotě), hodnota celkového řídicího tlaku a průtok kyslíku pro jednotlivé depozice. Při depozici s $\langle S_d \rangle = 33 \text{ Wcm}^{-2}$ byl průtok kyslíku obstarán jedním průtokoměrem, při ostatních depozicích dvěma (a to rovnoměrně).

$\langle S_d \rangle [\text{Wcm}^{-2}]$	$U_{\text{pulz}} [\text{V}](\text{abs.h.})$	přídicí [Pa]	$\Phi_{\text{ox}} [\text{sccm}]$
5,5	397	2,05	6
18	560	2,07	10
33	670	2,10	16
54	780	2,15	23,8

Na Obr. 21 jsou znázorněny časové průběhy minimálních a maximálních magnetronových proudů a odpovídajících napětí na magnetronu během napěťového pulzu a po jeho ukončení (zobrazené průběhy jsou ovšem získány průměrováním z několika pulzů). S rostoucí průměrnou výkonovou hustotou roste špičková hodnota proudu. Čím vyšší je průměrná výkonová hustota, tím rychlejší a větší je nárůst proudu. Podobný jev byl v [52] odůvodněn rychlejším nárůstem elektronové hustoty a tedy rychlejší generaci metastabilních argonových atomů (a následně i argonových kationtů). Zajímavým jevem je, že zatímco špičková hodnota proudu silně závisí na průměrné výkonové hustotě, tak „doběh“ proudu (zhruba v posledních 50 μs pulzu)

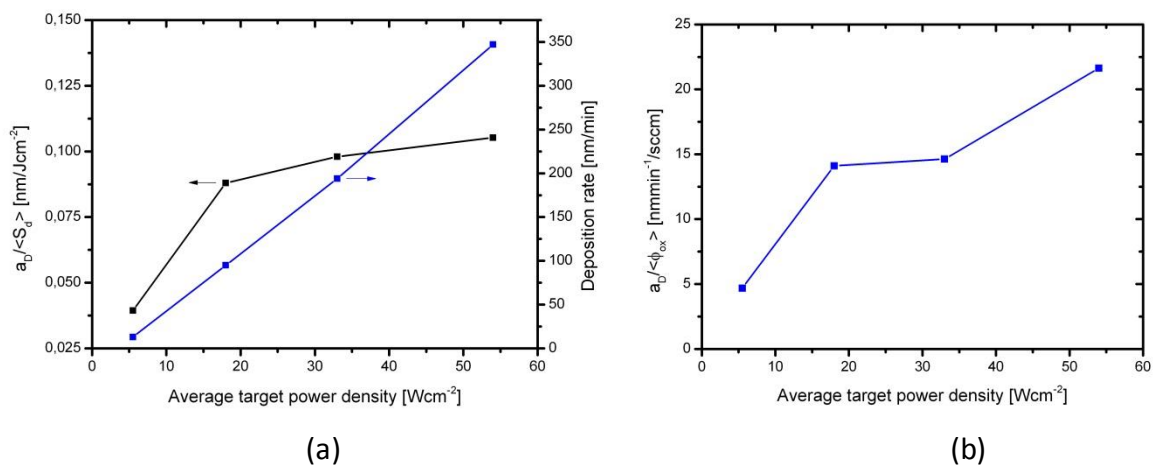
s průměrnou výkonovou hustotou roste pozvolněji. K vysvětlení tohoto jevu by bylo zapotřebí provést například spektroskopická měření.



Obr. 21: Grafy časových průběhů proudu s maximální a minimální amplitudou a jim odpovídajících napětí (při depozici s průměrnou výkonovou hustotou na terč $\langle S_d \rangle = 5,5$ (a), 18 (b), 33 (c) a 54 (d) Wcm^{-2}). Každý průběh (waveforma) je získán během depozice průměrováním přes několik pulzů. Každá waveforma je charakterizována průměrnou výkonovou hustotou na terči v pulzu S_{da} .

Z Obr. 22(a) je vidět, že depoziční rychlost roste s průměrnou výkonovou hustotou na terč. Velmi zjednodušeně lze říct, že při provedených depozicích platilo, že čím vyšších hodnot dosahovala výkonová hustota, tím větší byl proud na terč, což mělo za následek výraznější odprašování částic z terče a tedy rychlejší depozici. Nejvyšší depoziční rychlosti 347 nm/min bylo dosaženo při depozici s výkonovou hustotou 54 Wcm^{-2} . Tato hodnota depoziční rychlosti (stejně jako její hodnoty při $\langle S_d \rangle = 18$ a 33 Wcm^{-2}) markantně převyšuje maximální (v rámci daných prací) hodnoty ~3,5 nm/min a 8 nm/min dosažené v pracích [41] a [43] při depozicích HfO_2

pomocí HiPIMS a 15,3 nm/min [53] při depozici pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování. S průměrnou výkonovou hustotou roste také podíl depoziční rychlosti (Obr. 22(a)) k průměrné výkonové hustotě. Pro $\langle S_d \rangle = 18 \text{ Wcm}^{-2}$ a vyšší rostl tento podíl s výkonovou hustotou pozvolna. Podíl $a_D/\langle S_d \rangle$ v podstatě charakterizuje efektivitu depozice. Podobně podíl $a_D/\langle \phi_{Ox} \rangle$ udává efektivitu spotřeby kyslíku při depozici a opět roste s průměrnou výkonovou hustotou (Obr. 22(b)). Z uvedeného je patrné, že nejvyšší efektivitu je dosahováno při nejvyšší průměrné výkonové hustotě.

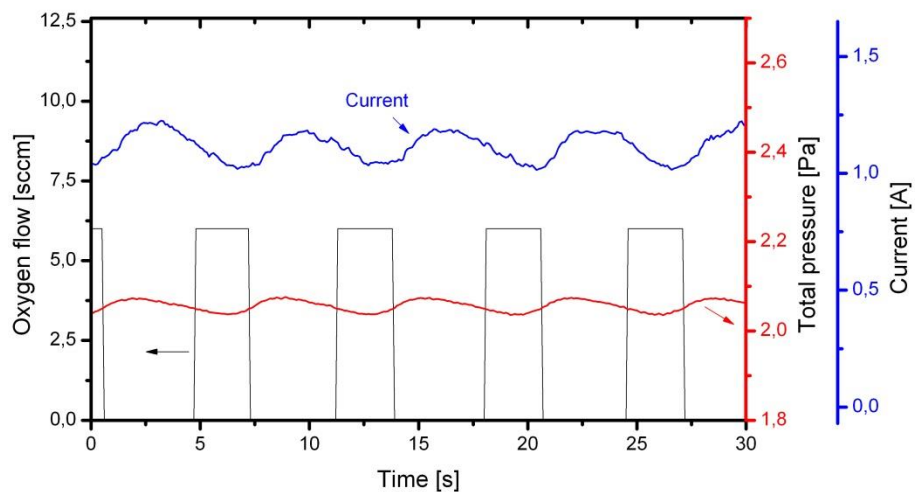


Obr. 22: Poměr depoziční rychlosti k průměrné výkonové hustotě na terč (a) a ke průměrnému průtoku kyslíku (b).

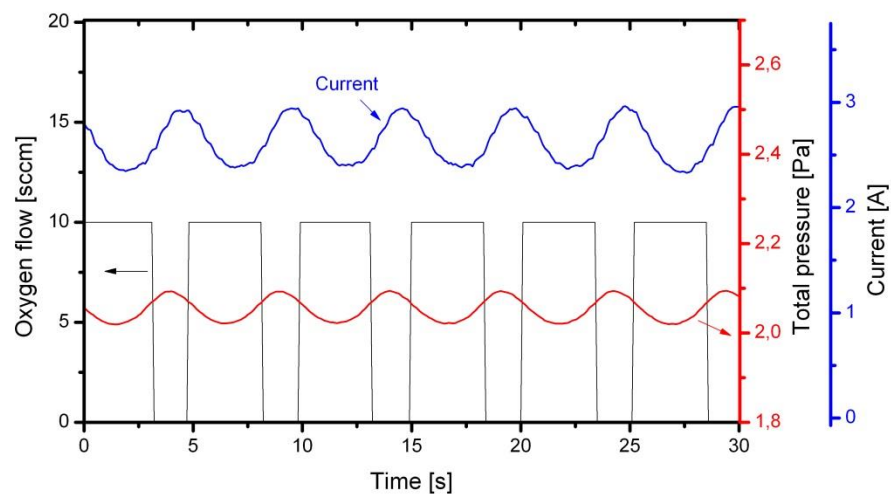
5.2 Řídicí systém

V tomto odstavci je zkoumána přesnost řídicího systému – tedy zejména jeho schopnost udržovat v depoziční komoře tlak oscilující okolo požadované hodnoty (přičemž tlak je úměrný množství kyslíku v komoře). Časový průběh průtoku kyslíku, celkového tlaku a průměrného magnetronového proudu je pro všechny čtyři depozice znázorněn na Obr. 23. Z grafů je vidět zapínání (respektive vypínání) průtoku kyslíku při dosažení hodnoty řídicího tlaku během poklesu (nárůstu) celkového tlaku plynů. Tento tlak neroste okamžitě po zapnutí průtoku kyslíku z důvodu nedokonalostí průtokového systému – prodleva je způsobená nenulovou dobou natečení kyslíku do průtokových trubic. Navíc z těchto v podstatě bodových zdrojů pak vtéká kyslík do plazmatu poněkud nerovnoměrně. Stejně tak se vlivem zpoždění průtokového systému

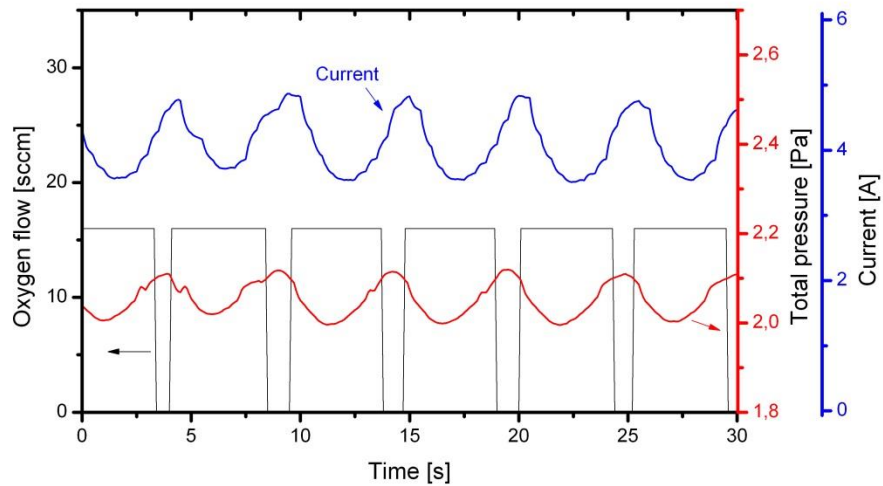
ještě po vypnutí průtoku kyslíku zvyšuje celkový tlak. Při průměrných výkonových hustotách na terč 18, 33 a 54 Wcm^{-2} jsou doby, po které jsou průtokoměry otevřeny, delší, než doby po které jsou uzavřeny (takže během více než 50 % depoziční doby přitéká do komory kyslík). V těchto případech dochází k rychlé spotřebě kyslíku, která způsobuje rychlý pokles (respektive pomalý nárůst) tlaku po dosažení jeho maximální (minimální) hodnoty. Tuto úvahu asi podporuje fakt, že pro depozici s $\langle S_d \rangle = 54 \text{ Wcm}^{-2}$ vidět, že pokles tlaku z maxima na minimum trvá kratší dobu, než růst z minima na maximum, kdežto pro depozici s $\langle S_d \rangle = 5,5 \text{ Wcm}^{-2}$ je tomu naopak. Dále je z grafů patrné mírné zpoždění proudu oproti tlaku, což lze odůvodnit tím, že přivedený kyslík přispívá k magnetronovému proudu až po určité době. Proudové křivky nejsou hladké z důvodu drobného kolísání špičkového proudu v pulzech.



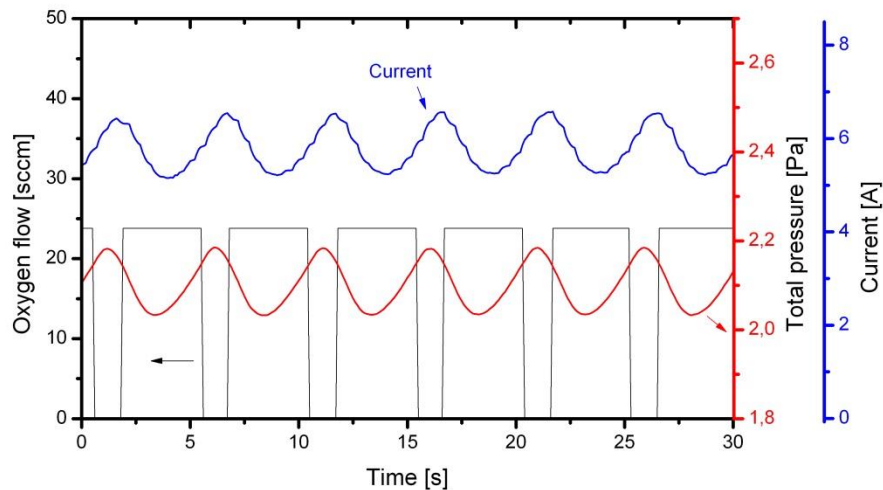
(a)



(b)



(c)

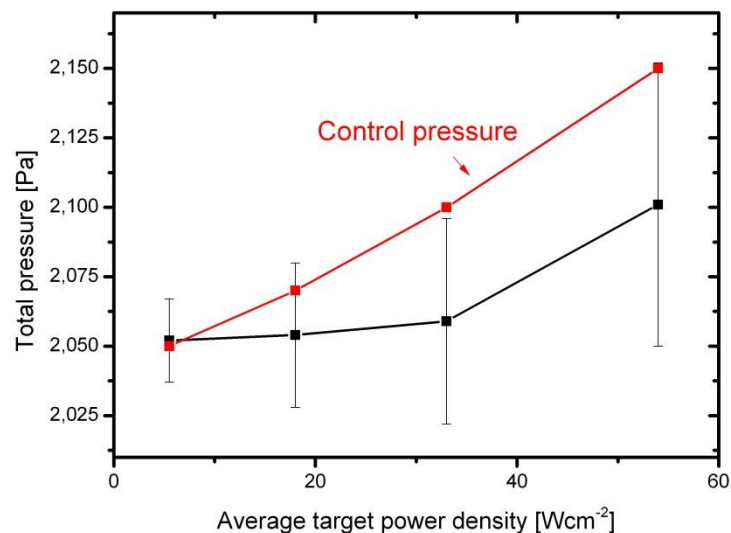


(d)

Obr. 23: Výřezy z časových průběhů průtoku kyslíku, parciálního tlaku kyslíku a průměrného magnetronového proudu v periodě při průměrné výkonové hustotě na terč $\langle S_d \rangle = 5,5$ (a), 18 (b), 33 (c) a 54 (d) Wcm^{-2} . Z grafů je zřetelné zapínání a vypínání průtoku kyslíku při dosažení hodnoty řídicího tlaku kyslíku a zpoždění proudu oproti tlaku.

Na Obr. 24 jsou znázorněny střední hodnoty (a směrodatné odchylky) celkového tlaku plynů v depoziční komoře při daných průměrných výkonových hustotách a také hodnoty řídicího tlaku pro každou depoziční nastavenou obsluhu. Z grafu lze vypočítat, že střední hodnota tlaku při depozičních s $\langle S_d \rangle = 33$ a 54 Wcm^{-2} byla zhruba o 0,05 Pa nižší než nastavená hodnota řídicího tlaku a při depoziční s $\langle S_d \rangle = 18 \text{ Wcm}^{-2}$ byla nižší zhruba o 0,02 Pa. Tento jev lze vysvětlit pomocí Obr. 23. Přívod kyslíku je zapnut, když tlak v komoře poklesne na hodnotu řídicího tlaku a je vypnut, když tlak opět na tuto hodnotu vzroste. Při otevření průtokoměrů je tlak nižší než řídicí

a při zavření je naopak vyšší. Z Obr. 23(b), (c) a (d) je vidět, že doba, po kterou jsou průtokoměry otevřeny, převyšuje dobu, po kterou jsou uzavřeny. Nárůst a pokles tlaku po vypnutí průtoku tedy evidentně trvá kratší dobu, než pokles a nárůst po jeho zapnutí. Tím se vysvětluje snížení středního tlaku oproti tlaku řídicímu. U depozice s $\langle S_d \rangle = 5,5 \text{ cm}^{-2}$ lze při pohledu na Obr. 23(a) naopak očekávat nárůst středního tlaku oproti tlaku řídicímu (doba, po kterou jsou průtokoměry uzavřeny, je delší, než doba, po kterou jsou otevřeny). Oscilace tlaku ovšem vykazuje menší amplitudu, než je tomu u ostatních depozic, což má za následek, že výše popsaný jev nebude mít v tomto případě tak výrazný vliv, a nárůst středního tlaku oproti řídicímu bude pouze mírný, což i potvrzuje Obr. 24.



Obr. 24: Střední hodnota a odchylka celkového tlaku plynů během jednotlivých depozic a řídicí hodnota tohoto tlaku. Konstantní tlak byl nejlépe udržován při nejnižší výkonové hustotě na terč a tedy nejnižším magnetronovém proudu.

Skutečnost, že oscilace tlaku jsou úměrné velikosti průměrné výkonové hustoty (viz průběhy tlaků na Obr. 23 a směrodatné odchylky středních tlaků na Obr. 24), lze vysvětlit větším otevřením průtokoměru při vyšších průměrných výkonových hustotách (viz tab 1) a tedy větším množstvím přiváděného kyslíku. Podíl celkové doby průtoku kyslíku k době depozice vykazuje maximum pro depozici s $\langle S_d \rangle = 33 \text{ Wcm}^{-2}$ (což by mohlo být vysvětleno tím, že při této depozici byl použit pouze jeden průtokoměr

a proto trvalo delší dobu, než kyslík rovnoměrně natekl do komory). Největší rozdíl mezi středním a řídicím tlakem ovšem nastal při depozici s $\langle S_d \rangle = 54 \text{ Wcm}^{-2}$.

K nedosažení požadované hodnoty průměrného tlaku plynů může přispívat i nedokonalost měření tlaku argonu. Při depozici s $\langle S_d \rangle = 54 \text{ Wcm}^{-2}$ dosahoval celkový tlak plynů opakovaně po krátké době (dohromady ~2 % doby depozice) hodnot nižších než 2 Pa, takže lze říci, že k této nedokonalosti měření zřejmě docházelo. Při ostatních depozicích ovšem celkový tlak pod 2 Pa nikdy neklesl, pouze se této hodnotě shora přibližoval.

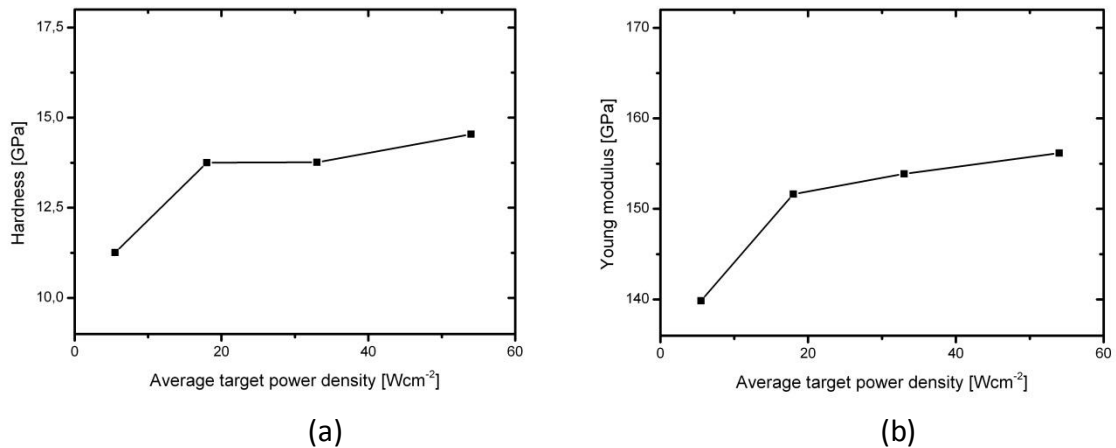
Praktickým důsledkem těchto jevů je, že průměrný tlak kyslíku je až o třetinu nižší (0,15 vs 0,10 Pa), než je (prostřednictvím nastavené hodnoty řídicího tlaku) požadováno. Vzhledem k charakteru použitého řídicího systému se ovšem nejedná o jev způsobující zhoršení stechiometrie či snížení depoziční rychlosti. Optimalizací nastavené řídicí veličiny (viz kapitolu 4.2) je totiž získána taková její hodnota, při které je depoziční rychlost co nejvyšší při současném zachování stechiometrie. Rozdíl mezi nastaveným a skutečným průměrným tlakem tedy nehraje roli.

5.3 Vlastnosti vrstev

V práci byly zkoumány mechanické a optické vlastnosti a fázové složení v závislosti na průměrné výkonové hustotě na terč. Cílem bylo vytvořit transparentní vrstvy s vysokou stechiometricitou a nízkým extinkčním koeficientem a s relativně vysokou tvrdostí. Indentační tvrdost vrstev roste s průměrnou výkonovou hustotou na terč a pohybuje se v intervalu $H_{IT} = 11,3\text{--}14,5 \text{ GPa}$ (viz Obr. 25(a)). Stejně tak roste modifikovaný Youngův modul E^* , který se pohybuje v intervalu 140–155 GPa (viz Obr. 25(b)). S rostoucí průměrnou výkonovou hustotou tedy roste indentační tvrdost i odolnost vůči elastické deformaci.

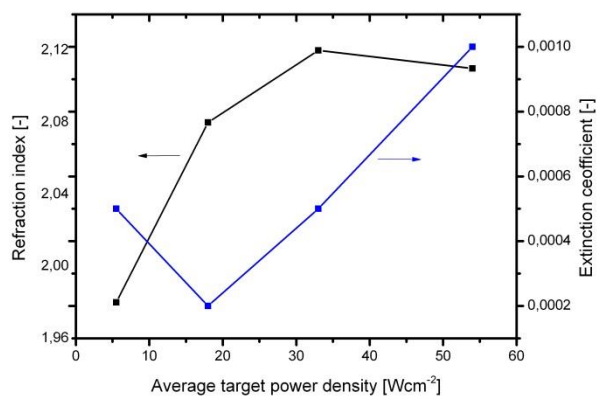
Optické vlastnosti jsou shrnuty na Obr. 26. Index lomu pro vlnovou délku 550 nm se průměrnou výkonovou hustotou narůstá k hodnotám okolo 2,10, což lze interpretovat tak, že při vyšších průměrných výkonových hustotách je hustota vrstvy vyšší. Extinkční koeficient se pohybuje v řádu desetitisícin až jedné tisíciny, což v praxi znamená poměrně vysokou průhlednost vrstev. Z faktu, že mezi indexem lomu a extinkčním koeficientem neexistuje korelace, plyne, že vysoké hustoty při vyšších

$\langle S_d \rangle$ není dosaženo na úkor snížení stechiometrie. Z toho, že stechiometrie vrstev neklesá s rostoucími výkonovými hustotami (a tedy s rostoucími depozičními rychlostmi) plyne, že nárůst depoziční rychlosti s výkonovou hustotou není způsoben depozicí v kovovém módu.

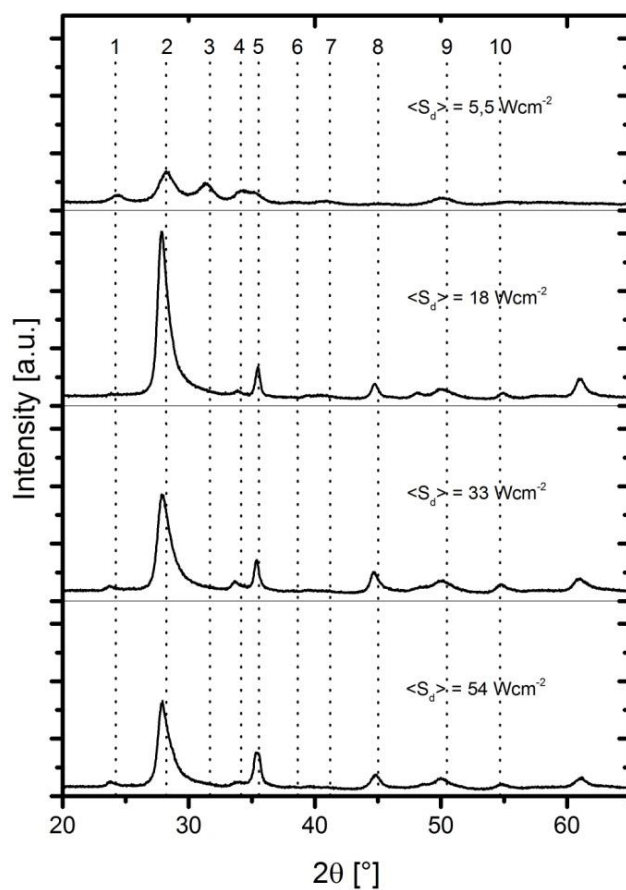


Obr. 25: Závislost indentační mikrotvrlosti (a) a modifikovaného Youngova modulu E^* (b) na průměrnou výkonové hustotě na terč.

Difraktogramy popisující fázovou strukturu jsou vidět na Obr. 27. Bylo zjištěno, že u všech vrstev převládá monoklinická fáze. Nejvyššímu píku, společnému všem difraktogramům, přibližně odpovídají krystalografické roviny ($\bar{1}11$). Úhly odpovídající nejvyšším píkům u vrstev deponovaných při $\langle S_d \rangle = 18, 33$ a 54 Wcm^{-2} jsou ovšem mírně nižší oproti úhlu odpovídajícímu rovině ($\bar{1}11$). Možné vysvětlení obdobného jevu bylo podáno v práci [36] – tento jev by mohl souviset s expanzí mřížky způsobenou intenzivním energetickým dopadem částic. Nejintenzivněji se pík ($\bar{1}11$) vyskytuje v difraktogramu vrstvy deponované při výkonové hustotě na terč 18 Wcm^{-2} . Při depozicích s vyšší výkonovou hustotou je tento pík rovněž vysoký. Energie částic dopadajících na substrát tedy měla mít vliv na podíl krystalové fáze. Vrstva vytvořená při depozici s $\langle S_d \rangle = 5,5 \text{ Wcm}^{-2}$ vykazuje nejvyšší podíl amorfni fáze. Další výrazné píky odpovídají rovinám (001) a ($\bar{2}01$) – pík číslo 5 na Obr. 5.5 – a (211) a ($\bar{2}02$) – pík číslo 8.



Obr. 26: Závislost indexu lomu n_{550} a extinkčního koeficientu k_{550} (při vlnové délce 550 nm) na výkonové hustotě na terč. Z grafu je evidentní, že neexistuje korelace mezi indexem lomu a extinkčním koeficientem.



Obr. 27: Difraktogramy při různých výkonových hustotách na terč. Při průměrné výkonové hustotě na terč 18 Wcm^{-2} a vyšší je nejvýraznější podíl monoklinické fáze s krystalografickou rovinou $(\bar{1}11)$. Pík na 61° zřejmě pochází od substrátu.

6 Závěr

První cíl této práce – seznámit se s problematikou a současným stavem vysoko-výkonného pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici oxidových vrstev byl splněn ve druhé kapitole, kde byl prodiskutován současný stav této problematiky. Rovněž byly shrnuty poznatky o depozici dielektrických vrstev dioxidu hafnia.

Seznámení s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev proběhlo dvěma formami – jednak teoreticky, jak jest popsáno ve čtvrté kapitole, a také prakticky v průběhu letního semestru v podobě účasti při depozicích (včetně některých nutných souvisejících úkonů, jako příprava substrátu, údržba vnitřních částí komory, atd.) a aktivní účasti při experimentální analýze vrstev. Tímto by splněn i třetí cíl práce (podílet se na depozici a analýze vrstev).

Poslední cíl práce – vyšetření vztahů mezi parametry magnetronového výboje a vlastnostmi vrstev v závislosti na průměrné výkonové hustotě – je diskutován v páté kapitole. Bylo zjištěno, že depoziční rychlost rostla s růstem průměrné výkonové hustoty. Díky použití řídicího systému bylo dosaženo velmi vysokých depozičních rychlostí (až 347 nm/min). Hodnoty depozičních rychlostí dosažené v této práci výrazně převyšují hodnoty uváděné v jiných pracích. S nárůstem průměrné výkonové hustoty na terč tím docházelo i ke ovlivnění mechanických vlastností – k nárůstu tvrdosti a Youngova modul vrstev. Z naměřených optických vlastností vyplývá, že si vrstvy i při vyšších depozičních rychlostech zachovávaly stechiometrii a že nedocházelo k depozici v kovovém módu. Z difraktomerických měření je vidět, že vrstvy vykazovaly vysoký podíl monoklinické fáze (s výjimkou vrstvy deponované při nejnižší průměrné výkonové hustotě). Dále byl diskutován řídicí systém a bylo zjištěno, že systematicky nebylo dosahováno žádaných hodnot řídicího tlaku. Tento jev ovšem neměl vliv na fakt, že docházelo k vysokorychlostnímu vzniku požadovaných sloučeninových vrstev.

7 Reference

1. M. Ohring, The Material Science of Thin Films, Second edition, Academic Press, San Diego, 2002.
2. F. M. Penning, U.S. Patent 2,146,025, 1935
3. J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam (2005).
4. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, Surf. Coat. Tech. 204 (2010) 1661-1684.
5. D. Lundin, K. Sarakinos, J. Mater. Res. 27 (2012) 780-792.
6. K. Rusňák, Aplikovaná fyzika, Studijní text. Dostupné z WWW: < http://www.kfy.zcu.cz/dokumenty/AFY/AFY_v2.pdf>.
7. K. Seshan (ed), Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques, Second edition, Noyes Publications, New York, 2002.
8. H. Pedersen, P. Larsson, A. Aijaz, J. Jensen, D. Lundin, Surf. Coat. Tech. 206 (2012) 4562-4566
9. A. Anders, J. Andersson, A. Ehasarian., J. Appl. Phys., 102 (2007) 113303.
10. V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, A. P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson, Surf. Coat. Tech. 122 (1999) 290-293.
11. A. Anders, Surf. Coat. Tech. 205(S1) (2011).
12. M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jenses, M.A. Raadu, J. T. Gudmundsson, U. Helmersson, Surf. Coat. Tech. 205 (2010) 591-596.
13. V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, C. Jacobs, B. Szyska, D. Christie, Thin Solid Films 516 (2008) 5847.
14. J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, W.D. Münz, M. Schenkel, Society of Vacuum Coaters 50th Annual Technical Conference Proceedings (2007) 150.

15. S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Hecq, Thin Solid Films 515 (2006) 1182.
16. J. Andersson, A.P. Ehiasarian, A. Anders, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 071504.
17. U. Helmersson, M. Lattemann, J. Alami, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, and J.T. Gudmundsson, Society of Vacuum Coaters 48th Annual Technical Conference Proceedings (2005) 458.
18. J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark, M. Wuttig, Appl. Phys. Lett. 89 (2006).
19. J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, J. G. Han, 475 (2005) 208-218.
20. Q.M. Wang, Se-Hun Kwon, Kwun Nam Hui, et. al., Vacuum 89 (2013) 90-95.
21. S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215-230.
22. E. Wallin, U. Helmersson, Thin Solid Films 516 (2008) 6398.
23. J. Rezek, Disertační práce, Západočeská univerzita, 2013.
24. D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Siemers, M. Wuttig, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 161504.
25. M. Aiempanakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson Thin Solid Films 519 (2011) 7779-7784.
26. T. Kubart, M. Aiempanakit, J. Andersson, T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, Surf. Coat. Tech. 205 (2011) S303-S306.
27. P. J. Kelly, P. S. Henderson, R. D. Arnell, G. A. Roche, D. Carter, J. Vac. Sci. Technol. A18 (6) (2000) 2890.
28. A. Belkind, Z. Zhao, D. Carter, G. McDonough, G. Roche, R. Scholl, 44th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, Philadelphia, Pennsylvania, (2001) 130.
29. D.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol. A, 2 (1985) 561.
30. S. Kadlec, Plasma Processes Polym. 4 (2007) 149.

31. D. Lundin, C. Huo, N. Brenning, M.A. Raadu, 54th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters (2011) 505.
32. F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon, Oxford, 1985.
33. S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, M. Hecq, J. Appl. Phys. 99 (2006) 013307 (2006).
34. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Second edition, University of Leeds, School of Chemistry, 1998.
35. D.R. Lide (ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, CRC Press, Florida, 2003.
36. K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, M. to Baben, K. Jiang, F. Nahif, A. Braun, C. Zilkens, S. Konstantinidis, F. Renaux, D. Cossement, F. Munnik, J.M. Schneider, J. App. Phys. 108 (2010) 014904.
37. X. Zhao, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 65 (2002) 233106.
38. J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang, Materials Science and Engineering R 7 (2011) 97-136.
39. J.M. Khoshman, A. Khan, M.E. Kordesch, Amorphous, Surf. Coat. Tech. 202 (11) (2008) 2500-2502.
40. A.A. Demkov, X. Luo, O. Sharia, Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs 2010 51-92.
41. D. Severin, Disertační práce, Aachen University, 2006.
42. A. N. Reed, M. A. Lange, C. Muratore, J. E. Bultman, J. G. Jones, A. A. Voevodin, Surf. Coat. Tech. 206(18) (2012) 3975-3802.
43. M. Szymańska, S. Gieraltowska, L. Wachnicki, M. Grobelny, K. Makowska, R. Mrocznyński, Applied Surface Science 301 (2014) 28-33.

44. M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, I.A. Bakhtiari, M.A. Dastegeer, M.B. Mekki, *Materials Chemistry and Physics* 126 (3) (2011) 515-523.
45. A.E. Giannakopoulos, A.E. Suresh, *Scripta Materialia* 40(10) (1999) 1191-1198.
46. P. Stupka, *Diplomová práce, Západočeská univerzita v Plzni*, 2012.
47. D. Ye, S. Matsuoka, N. Nagashima, *Materials Science and Engineering: A* 456(1-2) (2007) 120-129.
48. <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>>
49. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Seventh edition*, John Wiley & Sons, Inc., 1996
50. <<http://hlee.khu.ac.kr/research.htm>>
51. <http://www.jawoollam.com/tutorial_5.html>
52. C. Vittellaru, D. Lundin, G. D. Stancu, N. Brenning, J. Bretagne, T. Minea, *Plasma Source Sci. Technology* 21 (2012) 025010.
53. W. Liu, Z. Liu, F. Yan, T. Tan, H. Tian, *Surf. Coat. Tech.* 205(7) (2010) 2120-2125.