

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Plzeň 2012

David Kolenatý



Fakulta aplikovaných věd
Katedra fyziky

**Reaktivní depozice vrstev pomocí
vysokovýkonového pulzního magnetronového
zdroje**

David Kolenatý

Plzeň 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím pramenů uvedených v seznamu na konci této práce.

V Plzni 31. května 2012

.....
podpis

Poděkování

Chtěl bych zde vyjádřit poděkování Ing. Jiřímu Rezkovi za odborné vedení mé práce a značnou trpělivost. Děkuji také Ing. R. Čerstvému, který provedl RTG difrakční analýzu, a doc. Houškovi za provedení elipsometrického měření extinkčního koeficientu a indexu lomu vrstev. V neposlední řadě děkuji rodině a přátelům za neocenitelnou podporu, kterou mi dávali během celého studia.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na reaktivní depozici vrstev pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového zdroje HiPIMS. Vrstvy byly připravovány v atmosféře argonu a kyslíku za konstantního celkového tlaku $p_{TOT} = 2 \text{ Pa}$. Zirkoniový terč o průměru 100 mm s aplikovaným tantalovým kroužkem, zasahujícím do erozivní zóny terče, byl zatěžován konstantní výkonovou hustotou v periodě $\bar{s}_d = 15 \text{ W/cm}^2$. Opakovací frekvence pulzů byla 500 Hz a střída 2,5% a 10%. Proměnnými parametry depozičního procesu byla délka pulzu $t_1 = 50 \text{ a } 200 \text{ } \mu\text{s}$ a šířka tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 0; 2; 3; 5; 7; 10; 20 \text{ mm}$. U takto připravených vrstev bylo provedeno měření depoziční rychlosti, tvrdosti a vnitřního pnutí, analýza fázového složení RTG difrakcí, elipsometrické měření extinkčního koeficientu a indexu lomu.

Klíčová slova: reaktivní magnetronové naprašování, HiPIMS, tenké vrstvy oxidů zirkonu a tantalu

Abstrakt

This thesis is aimed at reactive High-Power Impulsed Magnetron Sputtering (HiPIMS). Thin films were prepared in oxygen and argon atmosphere, at working pressure $p_{TOT} = 2 Pa$. A zirconium target of 100 mm in diameter with applied tantalum ring to erosion area was loaded by average power density in period $\bar{S}_d = 15 W/cm^2$. Repetition frequency of pulse was 500 Hz and pulse duration (duty cycle) was 2,5% and 10%. Variable parameters of deposition were pulse length $t_1 = 50 a 200 \mu s$ and width of tantalum ring $d_{Ta-kr.} = 0; 2; 3; 5; 7; 10; 20 mm$. At films created in this way were measured deposition rate, microhardness, stress, structure, extinction coefficient and refractive index.

Key words: reactive High-Power Impulsed Magnetron Sputtering (HiPIMS), thin oxide films of zirconia and tantalum

Obsah

Kapitola 1-Úvod	1
Kapitola 2-Seznámení s problematikou	3
2.1 Magnetronové naprašování	3
2.1.1 dcMS (stejnoseměrné magnetronové naprašování)	3
2.1.1.1 Magnetron.....	3
2.1.2 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)	4
2.1.2.1 Důvody pro použití HiPIMS.....	4
2.1.2.2 Výhody a nevýhody.....	5
2.1.2.2.1 Zdroj.....	5
2.1.2.2.2 Depoziční rychlost	5
2.1.2.2.3 Růst tenkých vrstev (pomocí HiPIMS).....	6
2.1.2.3 Transport náboje v HiPIMS plazmatu	7
2.1.2.4 Možné aplikace.....	9
2.2 Reaktivní naprašování.....	11
2.2.1 Hystereze	11
2.2.2 Rozložení a aktivace reaktivního plynu	13
2.2.3 Mikrooblouky.....	14
2.2.4 Mizení anody.....	15
2.2.5 Reaktivní HiPIMS naprašování.....	17
2.3 Oxid zirkoničitý (ZrO ₂).....	19
2.3.1 ZrO ₂ vrstvy připravované reaktivním magnetronovým naprašováním.....	20
Kapitola 3-Cíle bakalářské práce	22
Kapitola 4-Experimentální zařízení	23
4.1 Zdroj.....	23

4.2 Depoziční aparatura	23
4.2.1 Čerpací systém a Vakuová komora	23
4.2.2 Magnetron	24
4.2.3 Držák substrátu.....	26
4.2.4 Měření proudu a napětí	27
4.2.5 Měření teploty substrátu.....	27
4.3 Zařízení pro analýzu tenkých vrstev	27
4.3.1 Měření fázového složení	27
4.3.2 Měření depoziční rychlosti a zbytkového napětí.....	28
4.3.2.1 Tloušťka a depoziční rychlost	29
4.3.2.2 Měření zbytkového napětí	29
4.3.3 Měření mikrotvrdosti.....	30
4.3.4 Měření extinkčního koeficientu a indexu lomu pomocí elipsometrie.....	31
Kapitola 5-Výsledky	33
5.1 Parametry depozičního procesu	33
5.2 Průběh proudu a napětí	34
5.3 Depoziční rychlost	37
5.4 Tvrdost a vnitřní pnutí.....	38
5.5 Fázové složení.....	40
5.6 Extinkční koeficient a index lomu	41
Kapitola 6-Závěr	44
Reference:	46

Kapitola 1

Úvod

Plazma je kvazineutrální soubor částic s volnými nosiči nábojů, který vykazuje kolektivní chování. Kvazineutralita je stav blízký neutralitě, přičemž zvenku soubor vypadá jako neutrální a celkový počet kladně a záporně nabitých částic je prakticky stejný. V posledních dvaceti letech se plazmovým technologiím věnuje veliká pozornost. Většinou se jedná o úpravu materiálů a změny látek ve vysokoteplotním plazmatu: magneto-plazmové motory, svařování, řezání materiálů, tavení rud, plazmatické nástřiky, detoxikace nebezpečných látek nebo zapalování uhelného prášku v uhelné energetice. Nebezpečné, těžko rozkladatelné látky například PCB, DDT a dioxiny lze rozložit pyrolýzou pomocí vysokotlakého plazmatu. Modifikace povrchů materiálů a depozice tenkých vrstev v nízkotlakém plazmatu je další důležitou oblastí v plazmových technologiích.

Tenké vrstvy nachází uplatnění v rozmanitých technologických aplikacích, jimiž jsou povrchová ochrana a dekorace, ukládání dat, či aplikace pro optická a mikroelektronická zařízení. Z důvodu stále se zvyšující poptávky po nových tenkých vrstvách s novými funkcemi se výzkum posunul dopředu a to nejen v technických aspektech tvorby tenkých vrstev, ale také ve vývoji nových technik depozice, které s sebou přináší například lepší kontrolu depozičního procesu. Jednou z významných technologií právě v oblasti modifikace povrchů materiálů a depozice tenkých vrstev v nízkotlakém plazmatu je PVD¹ technika. Termín physical vapor deposition (PVD) se poprvé objevil v knize: Vapor Deposition, která byla vydána v roce 1966 (autoři: C.F. Powell, J.H. Oxley a J.M. Blocher Jr), ale Michael Faraday používal PVD techniku na depozici povlaků už v roce 1838. Energetická náročnost připravovaných vrstev u PVD technik je oproti CVD² metodám z důvodu nižších depozičních teplot nižší. Pomocí plazmatu lze vytvářet vrstvy i na teplotně citlivých materiálech, jelikož plazma umožňuje, aby depozice probíhala za mnohem nižších depozičních teplot. CVD technika má obecně oproti PVD vyšší depoziční rychlost a nižší provozní náklady, na druhou stranu je u CVD techniky zapotřebí manipulace s velmi nebezpečnými látkami. Fyzikální depozice za využití plazmatu zpočátku nenacházela uplatnění v průmyslu právě kvůli nízké depoziční rychlosti, a tudíž horší rentabilitě.

Naprašování a vypařování pevných materiálů jsou základní fyzikální procesy, které se používají u fyzikální depozice tenkých vrstev z pevné fáze (PVD). Do sedmdesátých let se kvůli vyšší deponiční rychlosti více používala metoda vypařování. V roce 1974 byl objeven planární magnetron, který přispěl k obrovskému rozvoji naprašovacích metod, a proto se výzkum začal ubírat tímto směrem.

¹ Physical vapour deposition (procesy depozice z pevné fáze)

² Chemical vapour deposition (procesy depozice z plynné fáze)

Kapitola 2

Seznámení s problematikou

2.1 Magnetronové naprašování

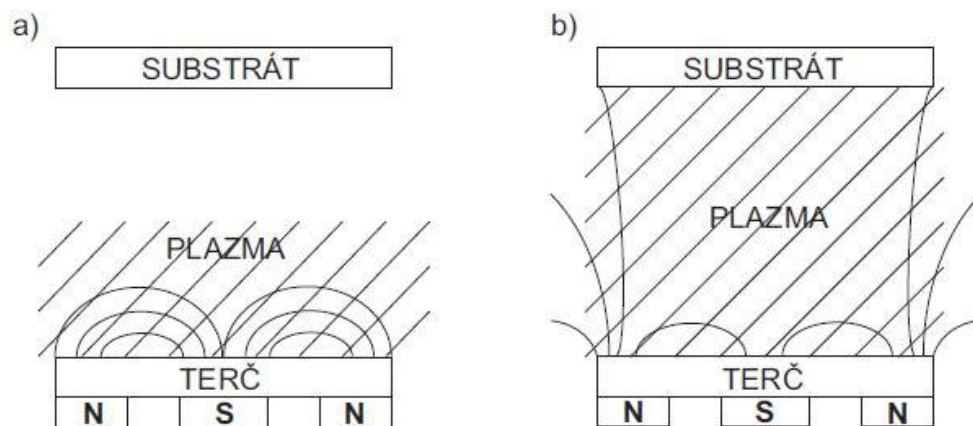
2.1.1 dcMS (stejnoseměrné magnetronové naprašování)

Pro tvorbu tenkých vrstev se široce využívá magnetronové naprašování. Magnetronové naprašování je technika založená na plazmatu, ve kterém figurují atomy inertního plynu (běžně Ar), které jsou ionizovány a urychlovány díky napětí mezi anodou a katodou. Interakce iontů s povrchem terče způsobí rozprášení atomů, které kondenzují na substrátu a tvoří vrstvu. Je možné kontrolovat způsob vzniku tenké vrstvy, například zahřátím substrátu v průběhu depozice. Rozsah depoziční teploty má vliv na energii částic (atomů) formujících vrstvu [1]. Tato energie je například rozhodující pro aktivaci povrchu a množství difusních procesů a umožňuje kontrolovat morfologii celé vrstvy. Dále můžeme kontrolovat energii urychlovaných částic plazmatu. Tyto částice rozprašují terč, předávají část své hybnosti atomům terče, a tím se podílí na tvorbě tenké vrstvy. Energie částic a jejich počet jsou ovlivněny vzdáleností mezi terčem a substrátem a pracovním tlakem. Jakmile nesou částice náboj, můžeme dále kontrolovat jejich energii elektrickým polem, například přivedením předpětí na substrát [2].

2.1.1.1 Magnetron

Magnetické pole magnetronu udržuje výboj v blízkém okolí rozprašované katody (terče) při nižším tlaku. Přítomnost magnetronu způsobí změnu a zároveň prodloužení trajektorie nabitých částic, která je mnohonásobně delší než v případě absence magnetického pole [3]. Tento fakt má za následek zvýšení hustoty a stupně ionizace plazmatu. Z důvodu neustále se vyvíjející techniky magnetronového naprašování existuje více druhů magnetronů: CM (conventional magnetron) konvenční magnetron je tvořen dvěma soustřednými kruhovými permanentními magnety, které tvoří požadované tunelové magnetické pole. UM (unbalanced magnetron) nevyvážený magnetron obsahuje navíc externí magnet s opačnou polaritou oproti kruhovému CM a tvoří nevyvážené magnetické pole. Stejný efekt dosáhneme zesílíme-li vnější prsteneček

magnetů vzhledem k centrálnímu Obr. 2.1. Tato nová konfigurace magnetického pole rozšiřuje výboj od naprašovaného terče a umožňuje přesun plazmatu k substrátu, čímž se zvýší iontový proud a zlepší kontrola mikrostruktury nově vznikající tenké vrstvy. Dalším typem je magnetron s přidavnou ionizací, který používá například elektronovou emisi rozžhavené katody, čímž ionizuje pracovní plyn a kompenzuje ztráty nabitých částic ve výboji [4].



Obr. 2.1 Magnetron: a) vyvážený CM b) nevyvážený UM[5]

2.1.2 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)

2.1.2.1 Důvody pro použití HiPIMS

Stupeň ionizace terčových atomů u dc magnetronového naprašování je velmi nízký. V mnoha případech je třeba přivést předpětí o hodnotě několik jednotek nebo dokonce několik stovek voltů tak, aby došlo k nárůstu průměrné energie deponovaných částic, která má značný vliv na vlastnosti tenké vrstvy. Stupeň ionizace rozprášených částic z terče je většinou menší než 1 %, to znamená, že většina iontů v plazmatu jsou ionty pracovního plynu. Tento fakt v kombinaci s relativně vysokým předpětím může způsobit implementaci atomů argonu do vrstvy, což způsobuje vznik dislokací (poruchy krystalové mříže), vysoké zbytkové napětí, zhoršení kvality rozhraní mezi substrátem a vrstvou a slabou přilnavost vrstvy. Také proto se práce spousty vývojových center zaměřují na zvyšování stupně ionizace rozprášených částic. Odpověď na tento problém přináší například depoziční technika HiPIMS (High Power Impulsed Magnetron Sputtering) neboli vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování. Tato technika umožňuje díky vysoké hustotě energie v pulzu na terč vznik hustého plazmatu

s elektronovou hustotou řádu 10^{18} m^{-3} , která je mnohem větší než běžné hodnoty ($10^{14} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$) pro stejnosměrné magnetronové naprašování (dcMS) [6].

Kouznetsov a spol. [7] publikoval ve svém článku vysokovýkonový pulzní režim naprašování z měděného terče. V případě mědi bylo dosaženo při celkovém iontovém toku o dva řády vyšší hustoty plazmatu, než u konvenčního dcMS a ionizace rozprášených částic se pohybovala okolo 70%.

2.1.2.2 Výhody a nevýhody

2.1.2.2.1 Zdroj

Experimentální realizace HiPIMS požaduje jiný zdroj než u konvenčního magnetronového naprašování. Tento zdroj musí být schopen vyvinout vysoký výkon v pulzu, a to až o řádu několika kW na cm^{-2} tak, aby průměrná hustota energie v periodě byla stejná jako u konvenčního dcMS (několik W na cm^{-2}). Tato nízká průměrná hustota energie je nutná, aby nedošlo k přehřátí katody, a tudíž ke zničení terče a permanentních magnetů v magnetronu. Ve zdroji je použit generátor stejnosměrného proudu, který nabíjí kondenzátorovou baterii v pulzní jednotce připojené k magnetronu. Nabíjecí napětí kondenzátorové baterie se pohybuje v řádech stovek V až kV. Uložená energie je vypouštěna v pulzech o předem definované frekvenci a střídě. Doba pulzu bývá volena od 5 do $5000 \mu\text{s}$ a frekvence obvykle od 10Hz do 10kHz. Díky těmto podmínkám může píkovaná proudová hustota narůst až na několik Ampér na cm^{-2} , což je přibližně o tři řády více než u stejnosměrného dcMS [8].

2.1.2.2.2 Depoziční rychlost

Nelze říci, zda depoziční rychlost je oproti konvenčnímu dcMS výhodou či nevýhodou, jelikož hodnoty depoziční rychlosti závisí na materiálu terče, konfiguraci pulzů, a také zdali je depoziční v reaktivním nebo v nereaktivním módu. V závislosti na výše uvedených parametrech se hodnoty depoziční rychlosti pohybují od 15 do 120% hodnot dosažených u dcMS za předpokladu stejného výkonu [9].

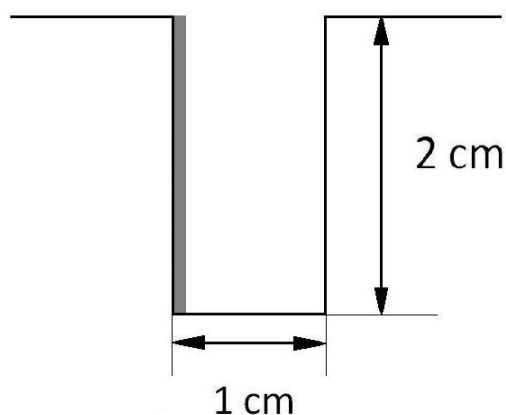
2.1.2.2.3 Růst tenkých vrstev (pomocí HiPIMS)

V technikách magnetronového naprašování je mnoho různých depozičních parametrů, kterými lze kontrolovat energii částic formujících vrstvu, a tudíž měnit vlastnosti dané vrstvy. Rozhraní mezi plazmatem a vrstvou je v průběhu procesu růstu vrstvy ovlivňováno například energií dopadajících iontů, jejich prouděním a jejich úhlem dopadu. Tyto parametry udávají účinnost předání hybnosti atomům vrstvy, a tudíž mají následný vliv na mikrostrukturu vrstvy, mechanické, optické a elektrické vlastnosti. Rozsah a kompozice proudění částic mohou být kontrolovány změnou parametrů, například: píkovou hodnotou proudu na terč, tlakem, úhlem substrátu od osy magnetronu a silou magnetického pole [10].

Depozice homogenních vrstev na komplexním povrchu substrátu o různé geometrii je požadována v různých technologických aplikacích, jako je například metalizace miniaturních součástí v optických a polovodičových zařízeních nebo depozice silných ochranných vrstev na nástroje pro tváření či turbínové lopatky. U konvenčních naprašovacích technik jako je dcMS odprášený materiál obsahuje velké množství neutrálních částic. Trajektorie neutrálních odprášených částic je určena rozdělením počátečního úhlu jejich rychlosti a jejich rozptylem při interakci s atomy pracovního plynu. Tento fakt vede k vysoké anizotropii depozičního proudění, což znamená, že v určitém směru je depozice mnohem rychlejší než jinde. Anizotropie, tudíž nehomogenní depozice, se projeví hlavně v případě, kdy substrát je ve směru slabého proudění. Vzniklá vrstva má vysokou pórovitost a slabé pokrytí. Pro ovládnutí trajektorie odprášených částic je možné použít elektrické či magnetické pole, které ovlivní jen částice nesoucí náboj, a proto je třeba dosáhnout vyššího stupně ionizace, a tudíž většího množství nabitých částic [9].

HiPIMS je alternativní přístup, jak úspěšně deponovat vrstvy na komplexně tvarovaném substrátu. Tenká vrstva deponovaná na křemíkovém substrátu umístěném na straně uvnitř prohlubně o obsahu 1cm^2 a hloubce 2cm, která je schematicky znázorněna na Obr. 2.2, má různé vlastnosti v závislosti na použité technologii. Pro dcMS je vrstva pórovitá se sloupcovitou strukturou a nakloněnou sloupcovou orientací od běžné, takto deponované vrstvy na rovném povrchu. Deponovaná vrstva pomocí HiPIMS je hustá se sloupcovou orientací kolmo na křemíkový substrát. Z předchozího vyplývá, že použití HiPIMS techniky s sebou přináší určité výhody v řešení takovýchto

problémů. Také velmi malé otvory o velikosti několika nm mohou být lépe vyplněny nebo pokryty homogenní vrstvou v případě použití HiPIMS [11].



Obr. 2.2 Schéma jamky s křemíkovým substrátem.

2.1.2.3 Transport náboje v HiPIMS plazmatu

Pulzy v HiPIMS plazmatu jsou krátké a relativně od sebe vzdálené. Mimo pulz výboj zaniká, proto k porozumění dynamiky plazmatu většinou postačí zkoumat fázi v pulzu. Výboj vzniká z prostředí, ve kterém je přítomno jen velmi malé množství náboje a žádné elektrické pole, to znamená, že impedance plazmatu přechází z velmi vysokých hodnot na hodnoty mnohem nižší [12]. Tato rychlá změna a zároveň velké množství energie, které je uschováno v kapacitní baterii, způsobí v plazmatu velké množství perturbací. Výsledkem je existence samostatných vln, které vznikají na terči kolem 10 μ s po zahájení pulzu. Ion-akustická samostatná vlna může být popsána jako vlna s konstantní rychlostí, jejíž grupová rychlost se rovná fázové rychlosti. Tyto vlny jsou stacionární pulzy šířící se v nelineárním disperzním prostředí. Jednou z nezbytných podmínek pro vznik právě takové vlny je velký energetický šok, který je způsoben vysokým gradientem impedance plazmatu mezi zapnutým a vypnutým elektrickým polem. Navíc bylo zjištěno, že vlnová rychlost klesá s rostoucím tlakem ve vakuové komoře a skoro nezávisí na energii pulzu. S rostoucí energií amplituda vlny roste, což ukazuje, že pozorované vlny nejsou klasickým matematickým řešením nelineární vlnové rovnice, ale mohou být modelovány sféricky rozpínajícími se ion-akustickými vlnami, šířícími se od terče. Vznik těchto vln na začátku pulzu způsobuje nestabilitu magnetického a elektrického pole, které poté v pulzu ovlivní chování plazmatu [13].

Deformace magnetického pole pulzního vysokovýkonového magnetronového výboje se zjišťují pomocí magnetické sondy cívkového typu. Takto zjištěné deformace se dají rozdělit do dvou fází: První a převládající fáze, která se objevuje hned z počátku pulzu, je ve fázi s axiálním výbojovým proudem. Druhou fází můžeme registrovat v pulzu až později, a není ve fázi s výbojovým proudem. První fáze rušení magnetického pole je tvořena posunem elektronů způsobeným aplikovaným elektrickým polem. Tato studie zároveň upozorňuje na přítomnost tlakového gradientu v plazmatu blízko terče a na proudy řízené zakřivením a gradientem magnetického pole. Druhá fáze deformace přichází na řadu po odstranění elektrického pole a elektronový posun je přisuzován tlakovému gradientu v plazmatu, zakřivení a gradientu magnetického pole. Vzniká perturbace rezistivity plazmatu, a následovně i hybnosti rozdělené mezi elektrony a ionty, a tak je ovlivněn transport nabitých částic v plazmatu. Toto střídavě nutí k pohybu nabitě částice napříč siločárami magnetického pole [14].

V HiPIMS technologii má transport odprášených ionizovaných částic od terče k substrátu značný vliv na velikost depoziční rychlosti, protože v toku je vysoký podíl iontů odprášeného materiálu. Trajektorie a tak i transport odprášených částic jsou řízeny úhlovým rozložením rychlosti v blízkosti terče a srážkami částic s atomy plynu [1]. Když odprášené částice nesou náboj, můžeme transport ovlivnit přítomností magnetického či elektrického pole. Pro zlepšení transportu iontů je třeba zvětšit elektronovou hustotu a energii v objemu plazmatu v blízkosti terče. Jeden z možných způsobů jak toho dosáhnout je umístění sekundárních cívek za substrát, a tak zvýšit depoziční rychlost pomocí nevyváženého magnetického pole. Další způsob je vytvoření induktivně pojeného plazmatu, které způsobí to, že ionty dorazí na substrát ve dvou postupných vlnách. Korelace mezi transportem náboje a depoziční rychlostí byla rozvinuta a teoreticky popsána Vlčkem a spol. pomocí výrazu pro poměr depoziční rychlosti mezi HiPIMS a dcMS.

$$a_D = \frac{(1-\beta)\left(1-\gamma+\gamma\frac{\xi_j}{\xi_n}\right)+\beta(1-\sigma)\frac{\xi_j}{\xi_n}}{1+\beta\sigma(Y^{Ar^+}-Y^{M^+})} \quad (2.1)$$

Kde ξ_j je účinnost transportu neutrálních odprášených částic, ξ_n je účinnost transportu ionizovaných odprášených částic a γ je pravděpodobnost ionizace odprášených atomů v objemu plazmatu. Z rovnice (2.1) je vidět, že s rostoucí účinností

transportu ionizovaných částic ξ_n a rostoucí ionizací odprášených atomů γ , roste u technologie HiPIMS rychlost depozice [9].

2.1.2.4 Možné aplikace

Je samozřejmé, že přilnavost vrstvy na substrát je jedna z kritických vlastností, která ovlivňuje funkčnost a životnost systému substrát-vrstva. Kvalita povrchu substrátu v místě, kde se nanáší vrstva, je pro přilnavost (adhezi) směrodatná. Při kontaktu povrchu substrátu s atmosférou dochází ke kontaminaci, vytváření oxidů a organických vrstev. Tyto vrstvy vedou ke vzniku slabých van-der-Waalsových vazeb mezi vrstvou a substrátem, a následně k slabé přilnavosti vrstvy. Pro zlepšení přilnavosti je někdy třeba před vlastní depozicí vyčistit povrch substrátu. V průmyslu se pro tyto účely používají ionty argonu Ar^+ , které jsou generovány externím ionizačním zdrojem, který je uložen v depoziční komoře [15]. Ionty argonu jsou urychlovány směrem na substrát použitím záporného předpětí v hodnotách od 300V až do 1kV. Jako alternativu pro čištění povrchu substrátu můžeme použít ionty kovu. Ehasarian a spol. ukázali, že vysoké proudění iontů kovu v HiPIMS výboji může být využito k úpravám rozhraní jednovrstvých či vícevrstevých systémů. Například zjistili, že vrstvy nitridu chromu a niobu CrN a NbN deponované na kovovém substrátu, který byl upravován pomocí HiPIMS ionty niobu na předpětí - 1000V, dosáhly ve scratch testu dvojnásobně vyšších hodnot než vrstvy připravované konvenční metodou s nižším stupněm ionizace jak iontů argonu tak kovu.

Tyto hodnoty připravovaných vrstev na takto upravovaném povrchu jsou porovnatelné s hodnotami vrstev na substrátu, který byl vyčištěn pomocí iontového proudu argonu generovaným externím ionizačním zdrojem [15].

Několik vývojových center začalo pracovat na zpřístupnění HiPIMS technologie pro průmyslové užití, jelikož tato technologie nabízí prostředky, jak odstranit neodmyslitelné problémy spojené s konvenčním naprašováním či celkově s PVD depozicí. Tento požadavek zároveň přinesl i problémy spojené právě s rozměrovými úpravami a modifikacemi této techniky pro rozsáhlejší produkci vrstev. Depozice transparentních vodivých oxidů, jako je například hliníkem legovaný oxid zinečnatý (ZnO:Al) byla umožněna právě technikou HiPIMS, kde díky velkému iontovému toku bylo dosaženo vysoké elektrické vodivosti a oproti ostatním technikám relativně malé

nerovnosti dané vrstvy [16]. Jedna z největších výhod použití HiPIMS je, že se v průběhu depozice dá udržet nízká teplota substrátu. Tento fakt umožňuje spoustu aplikací materiálů z transparentních vodivých oxidů. Díky této výhodě se dá také lépe naprašovat korund, přesněji trigonální fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. V běžných technikách se korund naprašuje za teploty 1000°C, ale za pomoci HiPIMS k tomu dochází za teploty 650°C [17]. V laboratorních podmínkách bylo dokázáno, že pomocí HiPIMS je možné zjemnit přechod mezi kovovým a sloučeninovým módem či eliminovat jev hystereze. To následně umožňuje pracovat v přechodovém módu bez nutnosti použití zpětnovazební smyčky se senzory plazmatu. Navíc v případě zirkonia byla depozice oxidových sloučenin provozována na kraji přechodového módu, kde depoziční rychlost dosahovala vyšších hodnot, než u dcMS [3].

Tyto příklady poukazují na skvělé využití této techniky, ale mohou zde nastat problémy při zvětšování rozměrů (především terčů) depozičních systémů. Se změnou rozměrů depoziční komory dochází ke změnám depozičního procesu. To také znamená, že použitý zdroj by měl být schopen vygenerovat stejné podmínky pro výboj, jaké jsou poskytovány v menším laboratorním prostředí. Dalším problémem je vznik více mikrooblouků na větším terči, které jsou pro spoustu aplikací nežádoucím efektem. Dále se bude obtížněji ovládat iontový proud předpětím na větším substrátu a bude docházet k nechtěným vysokým píkovým proudům. V případě reaktivního naprašování budou všechny tyto překážky ještě složitější, zvláště bude-li reaktivním plynem kyslík. V průběhu reaktivního naprašování je pro stabilitu depozičního procesu velice důležité, aby poměr mezi povrchem substrátu a povrchem stěn depoziční komory byl dostatečně vysoký [9].

Při průmyslové implementaci nových technologií se musí brát ohled na nákladnost daného procesu. V našem případě jsou to náklady spojené se zdrojem, modifikací depoziční komory a materiálem terče. U této techniky je aplikace jednoduchá a finančně nenáročná, jelikož jde pouze o změnu zdroje a depozičních parametrů. Další výhodou z hlediska nákladnosti je lepší využití terče a vytváření více homogenní vrstvy, a to hlavně v případě vysoké ceny terče [18]. Dnes se technika magnetronového naprašování dosti využívá hlavně při výrobě obráběcích a stříhacích nástrojů, ale výsledky neodpovídají požadavkům uživatelů, zvláště pokud jsou vrstvy připravovány na substrátech komplexních tvarů a za nízkých teplot. Z tohoto pohledu

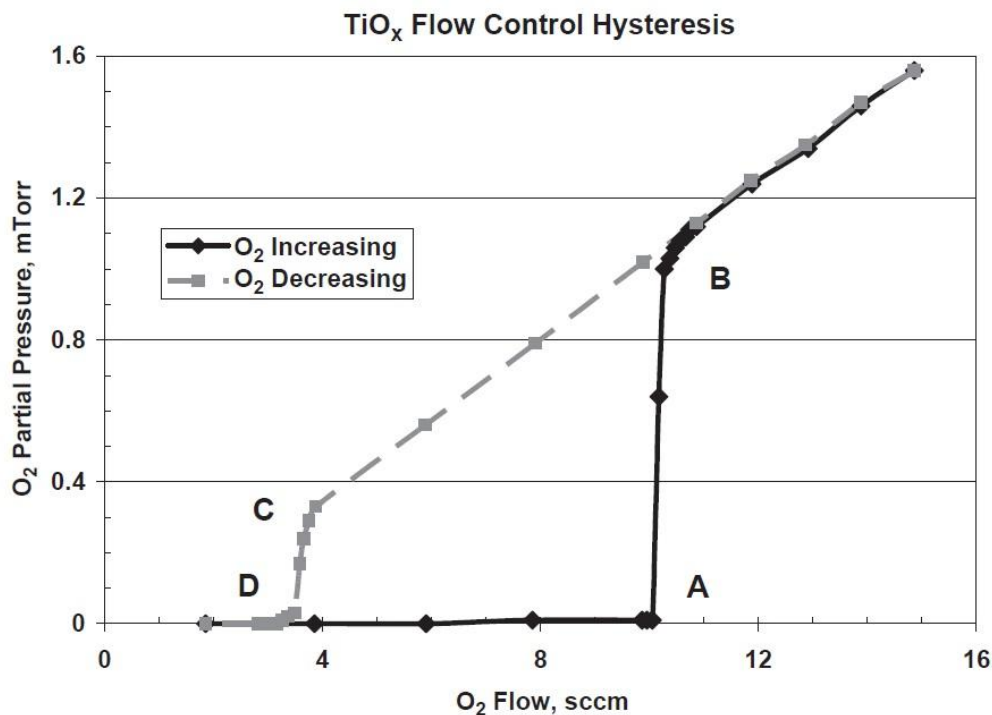
může být HiPIMS technologie atraktivní alternativní metodou, která rozšíří aplikaci tenkých vrstev či zlepší kvalitu aplikací už existujících [9].

2.2 Reaktivní naprašování

Reaktivní naprašování je proces, ve kterém je přítomen reaktivní plyn, který reaguje s odprašenými částicemi terče a tvoří sloučeninu. Samotný proces se vyvíjí už od roku 1950, kdy se deponovaly legované Ta-N vrstvy pro integrované obvody. Nyní se reaktivní naprašování široce využívá průmyslu jako je například povrchová úprava stavebního skla či obráběcích nástrojů, dekorativní či funkční povlaky pro klempířství, mikroelektronické přístroje (bariérové a rezistivní vrstvy), povrchová úprava předního skla a zrcátek v automobilovém průmyslu, mikro-elektro-mechanické systémy a transparentní vodivé oxidy [19].

2.2.1 Hystereze

V ideálním procesu se vrstva sloučeniny tvoří jen na povrchu substrátu. Ve skutečnosti se však objevuje nejen na substrátu, ale i na stěnách depoziční komory a na terči. Právě reakce na povrchu terče způsobuje klasický problém reaktivního naprašování: S rostoucím stupněm pokrytí terče sloučeninou klesá rychlost depozice. Jakmile se povrch terče pokryje sloučeninou, hovoříme o otrávení terče. Rychlost otrávení terče závisí na použité metodě regulace průtoku reaktivního plynu. Další problém, který je spojen s výše uvedeným, je jev zvaný hystereze, který je pro Ti-O systém ilustrován na Obr. 2.3.



Obr. 2.3 Hysterezní smyčka při reaktivní depozici systému Ti-O

S rostoucím průtokem reaktivního plynu se zpočátku parciální tlak reaktivního plynu nemění. Skoro všechny částice reaktivního plynu reagují s odprášenými atomy terče, s povrchem substrátu nebo s povrchem terče. Provozování reaktivního naprašování v této oblasti je známo jako naprašování v kovovém módu. Jakmile průtok dosáhne dostatečné úrovně: bod A (v tomto případě 10,3 sccm), parciální tlak reaktivního plynu náhle vzroste do bodu B. Důvodem je to, že terč je již zcela pokryt sloučeninou. Jelikož je rozprašovací výtěžek kovu ze sloučeninou pokrytého terče výrazně nižší než rozprašovací výtěžek kovu z kovového povrchu terče, do plazmatu se začne uvolňovat výrazně méně kovových atomů. Díky tomu všechny částice reaktivního plynu nemohou reagovat s kovovými atomy, což se projeví ve strmém nárůstu parciálního tlaku reaktivního plynu. Takový mód naprašování se nazývá sloučeninový nebo reaktivní. Dále se zvyšujícím průtokem reaktivního plynu lineárně stoupá parciální tlak reaktivního plynu, jelikož po celou dobu zůstáváme ve sloučeninovém módu. Jakmile průtok reaktivního plynu snížíme pod bod A, parciální tlak se okamžitě nevrátí zpět na původní nízké hodnoty, ale klesá lineárně se stejnou směrnici jako v případě sloučeninového módu, a to až do bodu C, kde tok odprášených částic rapidně vzroste z důvodu postupného snižování stupně pokrytí terče sloučeninou a parciální tlak

reaktivního plynu se vrátí zpět do bodu D. V tuto chvíli už je vrstva sloučeniny na povrchu terče odstraněna [3],[19].

Okamoto a Serikawa [20] v roce 1986 předvedli, jak se dá měnit tvar této funkce zvýšenou čerpací rychlostí v systému. Zvýšením čerpací rychlosti vývěv v systému se zvýší čerpací rychlost a efekt hystereze se zredukuje, či úplně vymizí, a vznikne jen lineární závislost mezi průtokem a parciálním tlakem reaktivního plynu. Ačkoliv metoda zvýšení čerpací rychlosti pomáhá odstranit problém hystereze, není v průmyslovém využití rozšířena, a to z důvodu vysoké finanční nákladnosti ve velkých depozičních systémech, jelikož pro znatelné zredukování hystereze je třeba zvýšit čerpací rychlost alespoň na desetinásobek běžné hodnoty. I když je depoziční rychlost sloučeninového módu obvykle velice nízká, je tento mód stále využíván z důvodu vysoké stability.

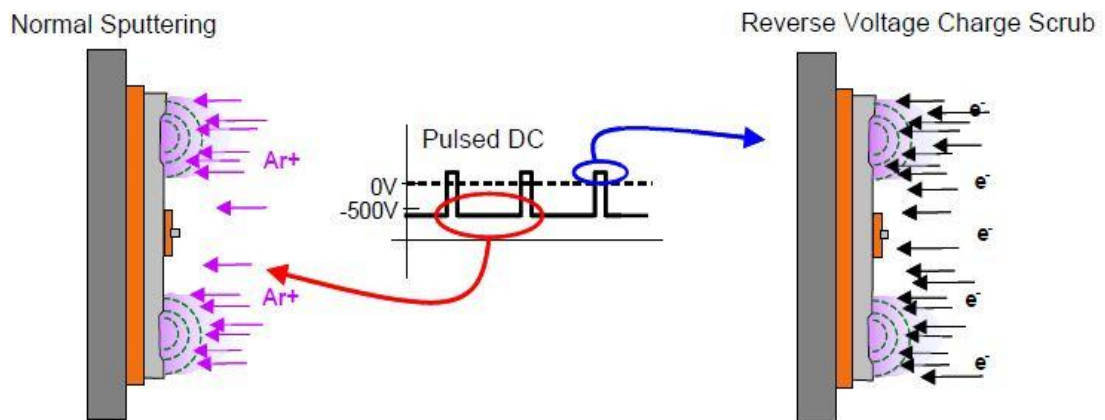
2.2.2 Rozložení a aktivace reaktivního plynu

Techniky, které zvyšují reakci odprášených částic s reaktivním plynem mohou snížit parciální tlak potřebný k produkci stechiometrických vrstev s optimálními vlastnostmi. Tato redukce parciálního tlaku vede ke zvýšení depoziční rychlosti, zatímco vlastnosti a stechiometrie očekávané vrstvy závisí na interakci aktivovaného reaktivního plynu s terčem. Aktivační techniky používají předpětí na substrátu, nevyvážený magnetron, nebo externí aktivační zařízení jako je induktivně vázané plasma, zdroj mikrovln či laser. Rozložení reaktivního plynu v depoziční komoře bývá u reaktivního naprašování velmi diskutované téma. Jestliže je reaktivní plyn rozložen nerovnoměrně, tak se vrstva na substrátu může vytvářet v různých místech jak s nerovnoměrnou stechiometrií tak různou depoziční rychlostí. Pro rovnoměrné rozložení reaktivního plynu v depoziční zóně jsou doporučeny rozvody plynu, které musí být vyrobeny z trubiček s malým průměrem okolo 6 mm a všechny průduchy musí být stejné velikosti a rozložené rovnoměrně. Doporučená velikost průduchů je 0,5 mm a vzdálenost mezi nimi by měla být 50 mm. Větší či různé průměry průduchů nezaručí rovnoměrné rozložení reaktivního plynu. Problém nerovnoměrného rozložení reaktivního plynu je zvláště akutní při naprašování rozsáhlých ploch. Rozdíly depoziční rychlosti či rychlosti odčerpávání na různých místech katody vedou k rozdílným hodnotám parciálního tlaku reaktivního plynu [21],[22].

2.2.3 Mikrooblouky

Vznik mikrooblouků je následkem naakumulování náboje v podobě kladných iontů na určitém místě povrchu terče. Náboj se zde nahromadí díky vrstvě nevodivé sloučeniny, která v případě otrávení terče pokrývá jeho povrch. Tento náboj se po dosažení určitého průrazného napětí vybije přes mikrooblouk, který vzniká mezi nabitým místem a jiným vodivým místem na terči, většinou erozivní zónou. Přítomnost mikrooblouků způsobuje uvolňování makročásteček z terče, které degradují kvalitu vrstvy.

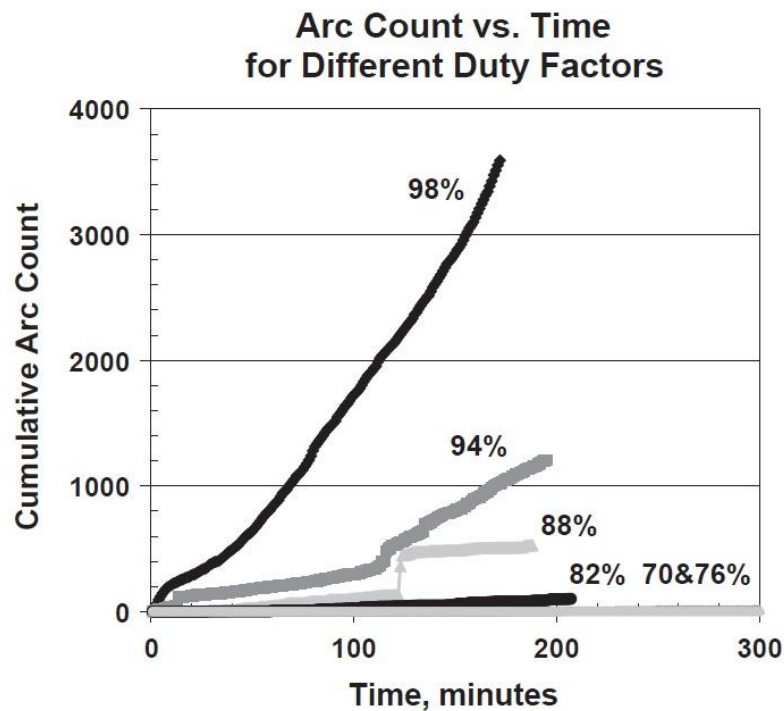
Většinou se mikrooblouky eliminují použitím radiofrekvenčního výboje, ale radiofrekvenční zdroj je mnohem dražší než zdroj stejnosměrný. Při stejném výkonu je depoziční rychlost rf výboje zhruba poloviční než u dc výboje. Pro reaktivní naprašování nevodivých vrstev může být použit stejnosměrný výboj, ale nesmí dojít k otrávení terče [23]. V průběhu devadesátých let se na reaktivní naprašování nevodivých vrstev začal používat pulsní stejnosměrný (dc) a střídavý (ac) výboj. S pulsním dc zdrojem se polarita výkonu přiváděného na terč střídá. Schéma pulsu stejnosměrného dc výboje je na Obr.2.4.



Obr. 2.4 Schéma pulsu stejnosměrného dc výboje.

V průběhu záporného pulsu, který je podmínkou pro naprašování, jsou ionty urychlovány směrem k terči a vyrážají atomy terče. Obrácená polarita způsobí, že nyní jsou urychlovány k terči elektrony z plazmatu, které jsou přitahovány kladným potenciálem a vykompenzují kladný náboj z předešlého stavu. Intenzita i délka trvání záporného pulsu jsou mnohem větší než u pulsu kladného. Tento systém je známý jako asymetrický pulsní stejnosměrný výboj a nejčastěji se používá právě na reaktivní naprašování nevodivých vrstev. Frekvence pulzů u tohoto systému je obvykle v rozmezí

70-100 kHz, ačkoliv díky dnešním zdrojům je možné dosáhnout až 350 kHz. Po frekvenci je druhý nejdůležitější parametr pro pulsní dc výboj střída (duty cycle), která je definována jako délka záporného pulsu ku délce celé periody [19]. Kelly et al. a Carter et al. [24] publikovali, že pokud je střída 65-70% nebo méně, vznik mikrooblouků je potlačen, a to i na dlouhou dobu reaktivní depozice nevodivých vrstev, jak je vidět z Obr. 2.5.



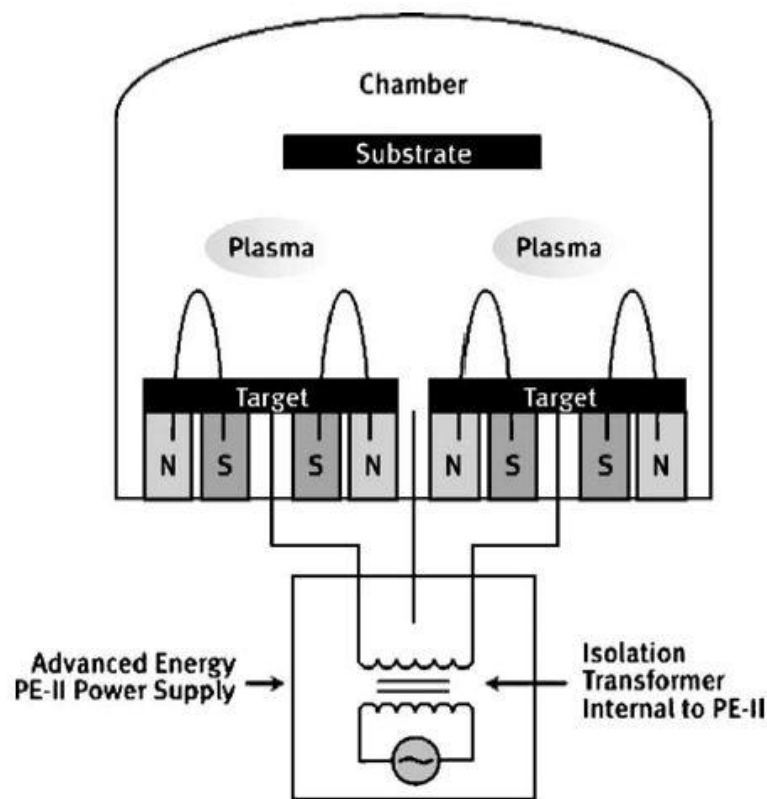
***Obr. 2.5** Závislost poměru periody na množství vzniklých mikrooblouků v průběhu reaktivního naprašování oxidu hliníku z hliníkového terče za použití asymetrického pulzního stejnosměrného (dc) výboje. Výkon byl 750W, pulsní frekvence 60 kHz a tlak argonu 3,5 mTorr. (V grafu je vidět závislost množství vzniklých mikrooblouků na délce trvání depozice u různých hodnot poměru periody.) [24].*

2.2.4 Mizení anody

Anodu tvoří uzemněné stěny komory a vše co je s nimi vodivě spojeno. Při depozici nevodivých vrstev se sloučeninou pokrývá veškerý povrch v depoziční komoře. Tento fakt způsobí, že elektrony z plazmatu se nemohou vrátit zpět do zdroje a napětí na katodě vzroste. Pokud se nevodivou sloučeninou pokryje ta část anody, přes kterou odtéká proud do zdroje, zvýší se v tomto místě odpor, a proud poteče jinou částí

anody s nižším odporem. Tento efekt je známý jako mizení anody, který způsobuje změnu podmínek depozičního procesu, například geometrie a impedance výboje [25].

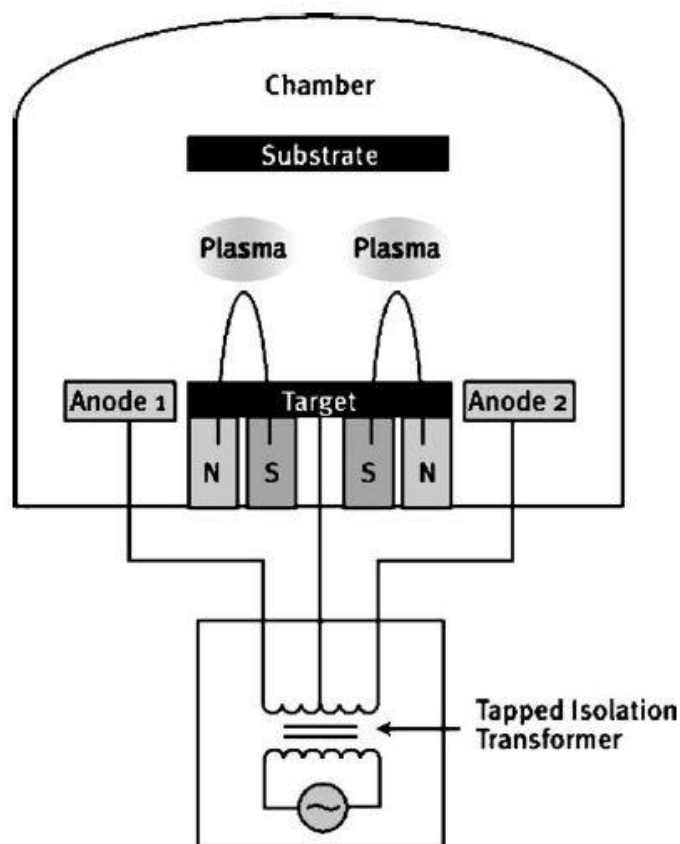
Použitím duálního magnetronového systému lze za cenu snížení depoziční rychlosti eliminovat jev mizení anody. V depoziční komoře jsou dva terče. Jeden slouží jako anoda a druhý jako katoda, která je rozprašovaná ionty, a tím se odstraňuje nevodivá sloučenina na povrchu terče. V druhé polovině periody se polarita obrátí a tento terč slouží jako anoda. Stěny depoziční komory se sice nadále pokrývají nevodivou sloučeninou, ale už to není problém mizení anody. AC frekvence pro tento systém je běžně 40 kHz. Schéma je znázorněno na Obr. 2.6.



Obr. 2.6 Schéma duálního magnetronového systému.

Další technika, která efektivně odbourává mizení anody je RAS (Redundant Anode Sputtering). RAS používá jen jeden terč a dvě přídavné části připojené k transformátoru, které střídavě slouží buď jako anoda nebo jako přídavná katoda. Pokud je na přídavný prvek přivedeno záporné napětí (přídavná katoda), kladné ionty dopadající na povrch této přídavné katody čistí nanesenou vrstvu sloučeniny z předchozí části periody. Oproti duálnímu magnetronovému systému jsou náklady na realizaci zredukovány o jeden magnetron. Nevýhodou systému je možnost kontaminace

nanášené vrstvy odprášeným materiálem z přídatné části, proto je vhodné volit materiál přídatných částí totožný s materiálem terče [26]. Schéma tohoto systému je znázorněno na Obr. 2.7.



Obr. 2.7 Schéma systému se dvěma přídatnými anodami.

2.2.5 Reaktivní HiPIMS naprašování

Přidání reaktivního plynu do naprašovací atmosféry způsobí pokrytí povrchu terče také částicemi tohoto reaktivního plynu. Depozice z plně pokrytého terče (sloučeninový mód) umožňuje vytváření stechiometrických filmů. Za těchto podmínek je depoziční rychlost nižší než u kovového módu, kde se terč nepokrývá sloučeninami z reaktivního plynu. V kovovém módu za nízkého parciálního tlaku jsou vrstvy většinou podstechiometrické, což je problém, pokud chceme deponovat například transparentní oxidové vrstvy ZrO_x , TiO_x , TaO_x , AlO_x , SiO_x , které jsou plně transparentní jen ve stechiometrickém složení [3],[9]. Je možné vytvářet tyto stechiometrické vrstvy relativně vysokou depoziční rychlostí, a to v případě, že se budeme pohybovat v přechodovém módu, to znamená v oblasti mezi dvěma zmíněnými módy. U reaktivního

dcMS je přechodový mód často nestabilní, a udržení depozice v tomto módu ještě komplikuje pozorovaná hystereze procesu. Pokud není řízeno pokrytí terče se zpětnou vazbou, mohou být u dcMS technologie stechiometrické filmy vytvářeny pouze ve sloučeninovém módu [27]. Na reaktivním HiPIMS Al_2O_3 a ZrO_2 bylo pozorováno úplné vymizení hystereze a přechodový mód byl stabilní. Při stejných depozičních podmínkách u technologie dcMS se hystereze objevila a přechodový mód byl nestabilní. Takže ve výsledku stabilní přechodový mód, který pozorujeme u technologie HiPIMS, umožňuje depozici stechiometrických vrstev při nižším pokrytí terče než u dcMS, a tudíž vede k rychlejší depozici těchto vrstev [28],[29].

Stabilita přechodového módu v procesu reaktivního naprašování je určována balancí mezi tvořením a odstraňováním sloučenin z povrchu terče. Berg a Nyberg popsali pokrytí terče ϑ_t v ustáleném stavu rovnicí (2.2)

$$\frac{J_i Y_c \vartheta_t}{q} - a2F(1 - \vartheta_t) = 0 \quad (2.2)$$

Kde J_i je hustota iontového proudu na terč, Y_c rozprašovací výtěžek ze sloučeniny, q elementární náboj, a koeficient ulpění daného reaktivního plynu a F je proudění molekul reaktivního plynu na terč. Stabilizace přechodového módu můžeme dosáhnout, jestliže pro určitý parciální tlak či tok reaktivního plynu člen $\frac{J_i Y_c \vartheta_t}{q}$ (odstraňování sloučeniny) roste, nebo člen $a2F(1 - \vartheta_t)$ (tvoření sloučeniny) klesá. Pulzní charakter HiPIMS výboje ovlivňuje oba členy v rovnici (2.2). Vysoký proud v píku má za následek okamžitou značně vysokou rychlost eroze v průběhu pulzu, která může efektivně vyčistit povrch terče a odstranit nápor toku vysoce reaktivního plynu a následné oxidace. Absence plazmatu mimo pulz má za následek limitovanou aktivaci reaktivních částic, to znamená, že pro vytvoření sloučeniny na terči je třeba relativně vysoká úroveň expozice terče reaktivním plynem. Tento mechanismus vede k nižší efektivní hodnotě a koeficientu ulpění daného reaktivního plynu v rovnici (2.2). Navíc může být u HiPIMS dosaženo vyššího napětí na terči a většího rozprašovacího výtěžku Y_c [27].

2.3 Oxid zirkoničitý (ZrO₂)

Tenké vrstvy založené na ZrO₂ jsou velice žádané z důvodu dobrých optických (vysoký index lomu, malá absorpce, UV propustnost), mechanických (tvrdost) a jiných vlastností, jako jsou například tepelná stabilita a oxidační odolnost. Oxid zirkoničitý může existovat v různých fázích. Za pokojové teploty se čistý oxid zirkoničitý skládá z velkých zrn a tvoří monoklinickou krystalickou mřížku o hustotě 5,6 g/cm³, která se transformuje na tetragonální fázi kolem teploty 1000°C. Tato přeměna je martenzitická a následně atermální. Tetragonální fáze s hustotou 6,1 g/cm³ je stabilní do teploty 2285°C, kdy se mění na fázi kubickou s hustotou 6,27 g/cm³ a vysokou teplotou tání 2715°C [30]. Tetragonální i kubická fáze mohou být stabilizovány legováním oxidem yttritým Y₂O₃ nebo jinými materiály, které tvoří tetragonální nebo kubické smíšené krystaly s ZrO₂ i za pokojové teploty [31]. Tenké vrstvy z yttriem stabilizovaného oxidu zirkoničitého jsou zajímavé z důvodu vysoké chemické inertnosti, dobré mechanické pevnosti, iontové vodivosti, skvělé izolaci a dobré teplotní stabilitě [32]. Kombinace těchto vlastností je velice atraktivní pro spoustu aplikací - například laserová zrcadla, širokopásmové interferenční filtry a iontové vodiče. V tepelných povlakových bariérách se do kubické fáze stabilizovaný ZrO₂ používá pro svou nízkou tepelnou vodivost jako svrchní vrstva, která slouží jako ochrana podložních vrstev proti oxidaci. Navíc oxid zirkoničitý je příznivý materiál pro nahrazení oxidu křemičitého coby dielektrika v CMOS technologii. Bylo zjištěno, že statická dielektrická konstanta je velice závislá na typu krystalické struktury. Tetragonální fázi odpovídá nejvyšší hodnota statické dielektrické konstanty, naopak je tomu u fáze monoklinické. Kvůli vysoké tvrdosti a vysokému frikčnímu koeficientu našel tento bioinertní materiál uplatnění v medicíně, například v podobě zubních implantátů nebo endoprotéz kyčelního kloubu [3],[33]. Povrchová volná energie malých zrn je vyšší v monoklinické fázi než v tetragonální či kubické, což má za následek, že krystalická struktura ZrO₂ s velmi malou velikostí zrn (pod 25 nm) tvoří spíše kubickou nebo tetragonální fázi, jelikož při takto malé povrchové energii o krystalické struktuře nerozhoduje jen velikost této energie [31]. Při velikosti zrn pod 5 nm tvoří systém kubickou fázi, v rozmezí mezi 5 nm a 25 nm se pak vytváří fáze tetragonální [3].

2.3.1 ZrO₂ vrstvy připravované reaktivním magnetronovým naprašováním

Podle M.Vergohla et al. [30] je modifikovaná pulzní technika, založená na superpozici bipolárních pulzů střední frekvence (MF) s unipolárním vysoko výkonovým pulzním naprašováním (HiPIMS), dobrý způsob jak nanášet tenké vrstvy s vyšší depoziční rychlostí. Výkon zdroje pro bipolární pulzy střední frekvence byl 500W a pro HiPIMS 2,5 kW a DC napětí 700 V. Délka a frekvence HiPIMS pulzu byly 50 μ s a 666 Hz, a pro střední (MF) frekvenci 20 kHz. Tato technika přinesla vyšší stabilitu procesu zvláště pro nevodivé oxidy. Vyšší depoziční rychlost byla dosažena i při řízené HiPIMS depoziční v přechodovém módu s kovovým terčem. Optické vlastnosti ZrO₂ vrstev byly závislé na způsobu řízení procesu.

S.Venkataraj et al. [33] připravovali tenké vrstvy na skleněném a křemíkovém(100) substrátu za pokojové teploty reaktivním d.c. magnetronovým naprašováním kovového zirkoniového terče v atmosféře argonu a kyslíku. Průtok se měnil od 0 do 4 sccm (std. cm³/min) při konstantní hodnotě tlaku 0,8 Pa regulovaném přídatným přívodem argonu. Stechiometrické vrstvy byly vytvořeny při průtoku kyslíku 2,8 sccm ve sloučeninovém módu. Pomocí rentgenové difrakce byl zjištěn krystalický charakter vrstvy s monoklinickou fází. V kovovém módu byla naměřena konstantní hustota 6,5 g/cm³ a depoziční rychlost přibližně 1,5 nm/s. Přejít do kovového módu byl doprovázen snížením hustoty vrstvy a poklesem depoziční rychlosti pod 0,2 nm/s pro konstantní katodový proud 900 mA. S rostoucím prouděním kyslíku ve sloučeninovém módu rostla povrchová drsnost, index lomu klesal a šířka zakázaného pásu (band gap) E_g rostla přímo úměrně od 4,52 do 4,67 eV. V literatuře se uvádí šířka zakázaného pásu čistého ZrO₂ cca. 6 eV. Připravované vrstvy byly v tomto módu transparentní.

Fletcher Jones et al. [31] připravovali tenké vrstvy z oxidu zirkoničitého pomocí vylepšeného reaktivního magnetronového naprašování na chlazeném a nechlazeném substrátu ve větším rozsahu depozičních rychlostí od 51,7 nm/min do 152,4 nm/min. Aparatura byla napájena radiofrekvenčním zdrojem o frekvenci 13,56 MHz a výkonu od 1kW do 6 kW. Průtok argonu při jeho parciálním tlaku 32 mTorr byl 40,4 sccm. Vrstvy byly vytvářeny stejně jako v předchozím případě ze zirkoniového terče v atmosféře argonu a kyslíku. Vrstvy deponované na křemíku typu (100) byly žíhány s

krokem 50°C v teplotním rozmezí od 200°C do 500°C. Za použití rentgenové difrakce bylo zjištěno, že připravované vrstvy obsahují polykrystalické a amorfni fáze. Poměr těchto dvou složek závisel na rychlosti depozice a teplotě substrátu. Amorfni složka byla stabilní do teploty 250°C a nad teplotu 300°C krystalizovala v kubickou fázi se vzrůstající teplotou žihání. Vrstvy deponované na chlazeném substrátu vykazovaly více amorfni fáze než v případě nechlazeného substrátu. Množství materiálu s amorfni fází a teplota substrátu v případě depoziční rychlosti nad 95,4 nm/min neovlivnily index lomu, ani propustnost světelného záření (konkrétně vlnové délky 820 nm) nežiháných vrstev. Připravované vrstvy s nízkou depoziční rychlostí vykazovaly tažné napětí na chlazených substrátech a tlakové napětí na horkých substrátech. Při vyšších depozičních rychlostech bylo naměřeno napětí tlakové a téměř nezávislé na teplotě substrátu. Avšak velikost napětí se zvyšovala s depoziční rychlostí.

P.Yashar et al. [32] připravovali tenké vrstvy z polykrystalického yttriem stabilizovaného ZrO₂ reaktivním magnetronovým naprašováním. Před vlastní depozicí byla komora vyčerpána na tlak $1,33 \times 10^{-4}$ Pa (1×10^{-6} Torr). V průběhu depozice se totální tlak pohyboval v rozsahu $P_{\text{tot}} = 0,27-1,06$ Pa (2-8 mTorr). Terč byl vyroben ze slitiny Zr-Y. Vrstvy byly deponovány v Ar-O₂ atmosféře. Stabilní proces a minimalizace mikrooblouků byly dosaženy použitím pulzního a d.c. zdroje s frekvencí 70 kHz a výkonem 5kW a zpětnovazebným řízením parciálního tlaku kyslíku, který se pohyboval 0 Pa do 0,040 Pa (0-0,30 mTorr). Plně oxidované vrstvy (Y₂O₃)_{0,10}(ZrO₂)_{0,90} s kubickou fází byly připravovány s depoziční rychlostí až 210 nm/min na substrátech z nástrojové oceli, křemíku (100) a skla, které byly před depozicí vyčištěny ultrazvukovou koupelí v acetonu po dobu 15 min. Vrstvy dosáhly tloušťky 1-4 μm. Doba depozice byla 10-20min. U vrstev deponovaných na elektricky vodivých substrátech byla struktura a tvrdost ovlivněna negativním předpětím přivedeným na substrát. S plovoucím potenciálem ($V_s = 34$ V) byla pomocí rentgenové difrakce zjištěna pevná (200) struktura s tvrdostí 4 GPa, která se po zvýšení přivedeného předpětí $V_s = 80-150$ V změnila na pevnou (111) strukturu s maximální dosaženou tvrdostí 17 GPa. Pomocí elektronového mikroskopu byla zjištěna porézní struktura pro žádné přivedené předpětí a hustá struktura pro přivedené předpětí $V_s = 80$ V. Vrstvy nanesené na skleněných substrátech byly porézní s nízkou tvrdostí a předpětí na substrátu neovlivňovalo tyto vlastnosti.

Kapitola 3

Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současný stav problematiky vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a problematiky reaktivní magnetronové depozice.
2. Podílet se na reaktivních depozicích a ostatních experimentech na přidělené depoziční aparatuře.
3. Nalézt korelaci mezi výbojovými parametry a vyšetřovanými vlastnostmi vrstev nebo plazmatu.

Kapitola 4

Experimentální zařízení

4.1 Zdroj

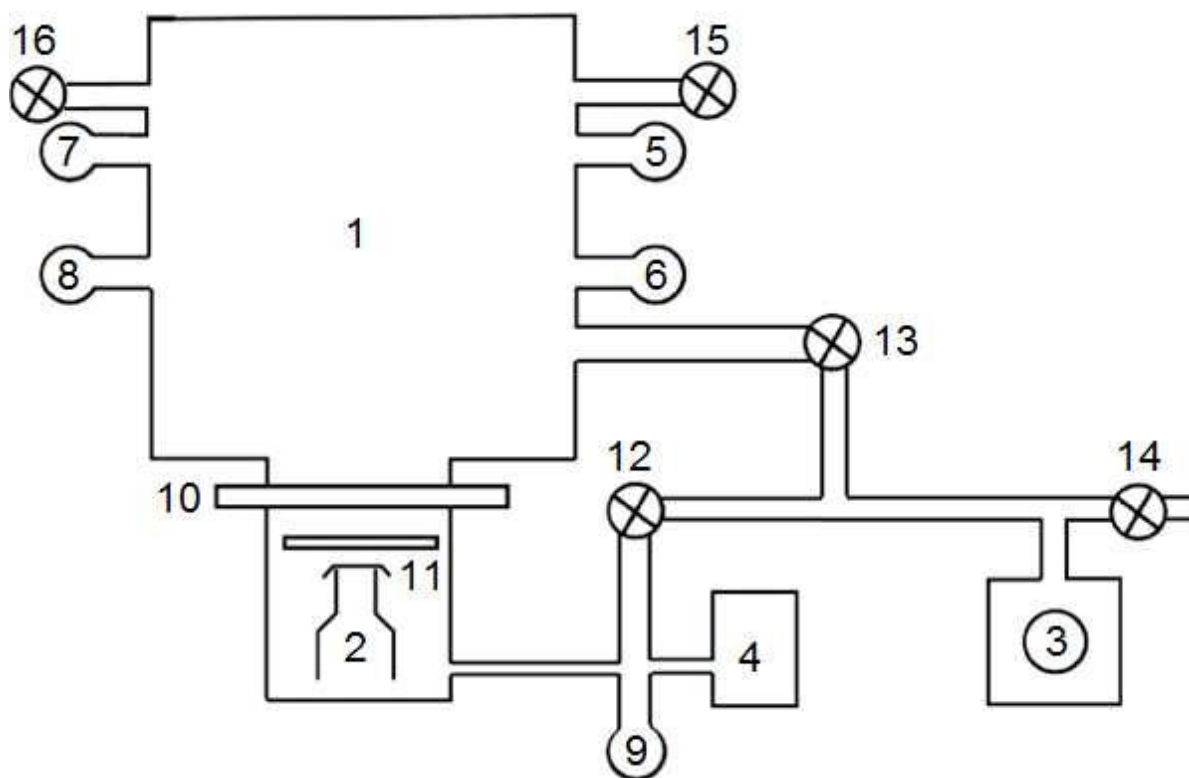
Pro depozici byl použit vysokovýkonový unipolární pulzní zdroj HMP2/1_P20 od firmy HUETTINGER Elektronik. Maximální výstupní napětí je 2000 V, maximální proud je 1000 A, maximální průměrný výkon za dobu periody je 20 kW. Frekvenci pulzů lze nastavit v rozsahu 2 – 500 Hz, trvání pulzu v rozsahu 1 – 200 μ s. Zdroj je vybaven funkcí pro detekci a potlačování mikrooblouků. Pokud překročí výstupní proud nastavenou prahovou hodnotu, dojde k okamžitému rozepnutí polovodičového spínače, který zastaví vybíjení kondenzátorů přes plazma.

4.2 Depoziční aparatura

4.2.1 Čerpací systém a Vakuová komora

Soustavou difuzní olejové vývěvy a rotační olejové vývěvy v sériovém uspořádání se dosahuje základního tlaku $1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Protože difuzní vývěvu (čerpací rychlost 2000 l/s) lze použít až při tlaku v řadu desítek Pa, je třeba depoziční komoru předčerpat. Předčerpání se provádí rotační vývěvou (čerpací rychlost 8,33 l/s).

Při čerpání komory je nejprve otevřen ventil (13) a komora je čerpána pouze rotační vývěvou (3). Po dosažení tlaku cca 10 Pa je ventil (13) uzavřen a otevřeny ventily (12, 10). Nyní začíná depoziční komoru čerpat difuzní vývěva. Stěny difuzní vývěvy chladí voda, aby na nich mohl odpařený olej kondenzovat a stékat zpět do varníku. Schéma čerpacího systému je na Obr. 4.1.



Obr. 4.1 Čerpací systém; 1 – komora, 2 – difuzní vývěva, 3 – rotační vývěva, 4 – zásobník vakua, 5 – vakuoměr BARATRON, 6, 8, 9 – Piraniho měrky, 7 – Penningova měrka, 10 – deskový ventil, 11 – clona pro regulaci rychlosti čerpání, 12, 13 – ventily, 14, 15 – zavzdušňovací ventily, 16 – napouštění plynu, [34]

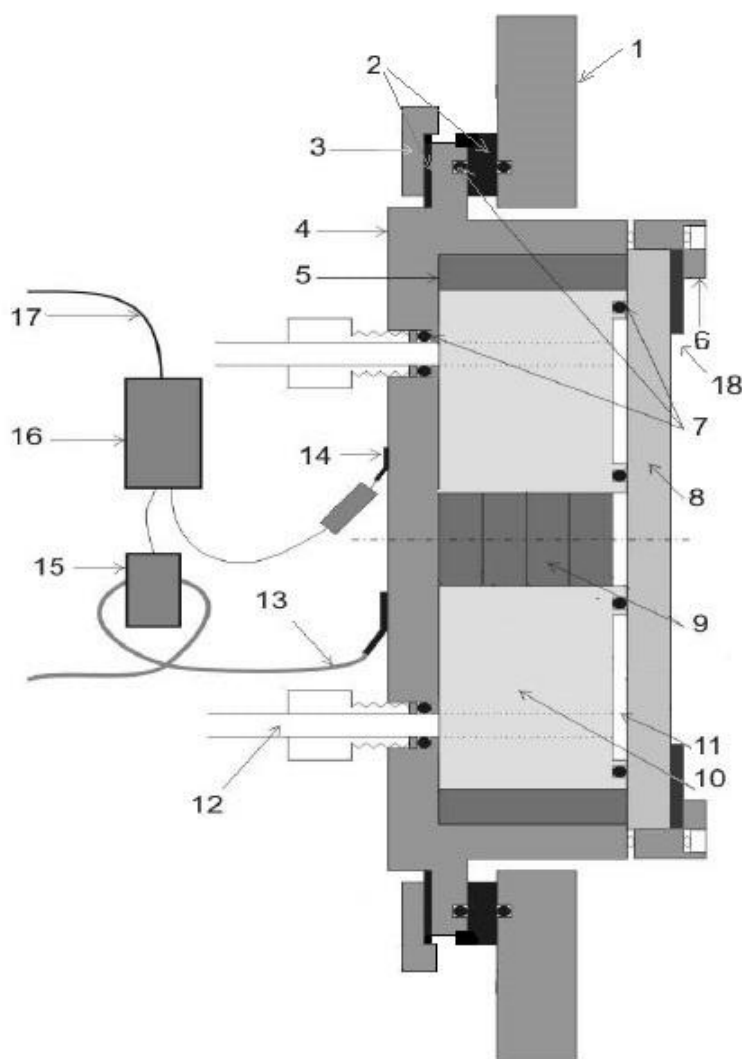
Vrstvy byly připravovány ve válcové vakuové komoře, vyrobené z nerezové oceli. Komoře je napojena na čerpací systém. Tlak je měřen BARATRONem, Piraniho a Penningovou měrkou. Dále je součástí komory vertikálně uložený magnetron a ve vzdálenosti 100 mm od něho držák substrátu.

4.2.2 Magnetron

Magnetron zajišťuje zvýšenou ionizaci. Magnetické pole magnetronu způsobuje, že trajektorie elektronů je v blízkosti magnetronu mnohonásobně delší než trajektorie elektronů, na které působí jen pole elektrické. Elektrony tak vykonají mnohem více ionizačních srážek s neutrálními atomy. Vyšší stupeň ionizace umožňuje udržet doutnavý výboj při nižším tlaku.

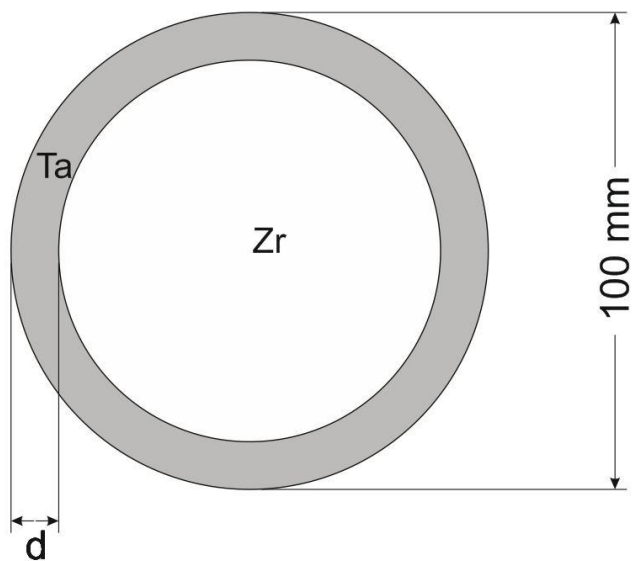
Na Obr. 4.2 je schéma magnetronu, který je součástí depoziční aparatury. Magnetron je nevodivým kroužkem (2) elektricky izolován od stěny vakuové komory.

Magnetické pole je vytvořeno prstencovým magnetem (5) a menšími kruhovými magnety (9) uprostřed prstence. Všechny tyto magnety jsou umístěny soustředně. Jedná se o silné permanentní magnety, vyrobené z materiálu na bázi Fe – Nd – B. Magnetron je silně nevyvážený. Magnetron je vybaven zirkoniovým terčem (8) o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm, který je upevněn přichytným kroužkem (6). Terč je dále osazen tantalovým kroužkem (18) s šířkou: $d = 0 \div 20 \text{ mm}$ Obr.4.3.



Obr. 4.2 Magnetron; 1- stěna komory, 2 – elektrická izolace, 3 – přichytný kroužek, 4 – ocelová kostra magnetronu, 5 – prstencový permanentní magnet, 6 – přichytný kroužek, 7 – těsnění VITON, 8 – terč, 9 – permanentní magnet, 10 – mosazný blok, 11 – prostor pro chladicí vodu, 12 – napojení chladicího okruhu, 13 – napájení, 14 – napěťová sonda, 15 – proudová měřicí cívka, 16 – měřicí modul, 17 – propojení s PC, 18 – tantalový kroužek [34], (upraveno)

Většina kinetické energie iontů dopadajících na terč se přemění v teplo, které se přenáší na magnety. Materiál, ze kterého jsou vyrobeny magnety, po překročení příslušné Curieovy teploty ($t_C = 347 \text{ °C}$ pro $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) ztrácí své magnetické vlastnosti, proto je třeba předcházet přehřátí terče. Chlazení se realizuje přívodem vody (12) přímo na zadní stranu terče. Prostor pro chladicí vodu (11) je utěsněn fluoropolymerovým tepelně a chemicky odolným těsněním VITON.



Obr.4.3 Tantalový kroužek umístěn na zirkoniovém terči.

4.2.3 Držák substrátu

Držák zajišťuje umístění substrátu ve vhodné a stabilní poloze vzhledem k terči. Substrát je umístěn rovnoběžně s terčem ve vzdálenosti 100 mm. Držák je dále vybaven topnou spirálou pro případný předehřev, a také přívodem a odvodem chladícího vzduchu, pokud by bylo zapotřebí substrát chladit. Jako substrát slouží dvě křemíkové destičky s orientací zrn (100) a jedna skleněná destička. Vzorek na čtvercovém křemíkovém substrátu slouží k měření depoziční rychlosti, tvrdosti, fázového složení a pro elipsometrická měření. Vzorek na obdélníkovém křemíkovém substrátu slouží k měření zbytkového napětí. Vzorek na skleněné destičce byl použit pro okamžité orientační zjištění transparency vrstvy (pouhým okem). V depoziční komoře je před substrátem umístěna otočná clona, která zabraňuje kontaminaci povrchu substrátu před samotnou depoziční. Držák substrátu i clonka jsou na plovoucím potenciálu.

4.2.4 Měření proudu a napětí

Napětí a proud se měří přes napěťovou sondu a proudovou měřicí cívku, (14) a (15) v Obr. 4.2. Signál z těchto sond upravuje měřicí modul a předává jej přes osciloskopickou kartu počítači. Ten zobrazuje časové průběhy napětí a proudu, které je možno ukládat do souboru. Napěťová sonda je přivedena na zadní stranu magnetronu. Proud je měřen klešťovou proudovou sondou, pracující na principu Hallova jevu.

4.2.5 Měření teploty substrátu

Teplota substrátu je měřena termočlánkem. Jedná se o plášťovaný termočlánek typu K, který je šroubem připevněn k povrchu držáku substrátu. K hodnotě teploty, která odpovídá výstupnímu termoelektrickému napětí, je nutno přičíst teplotu studeného konce termočlánku, tj. teplotu vzduchu v laboratoři, která se pohybuje v rozmezí 22 – 25 °C.

4.3 Zařízení pro analýzu tenkých vrstev

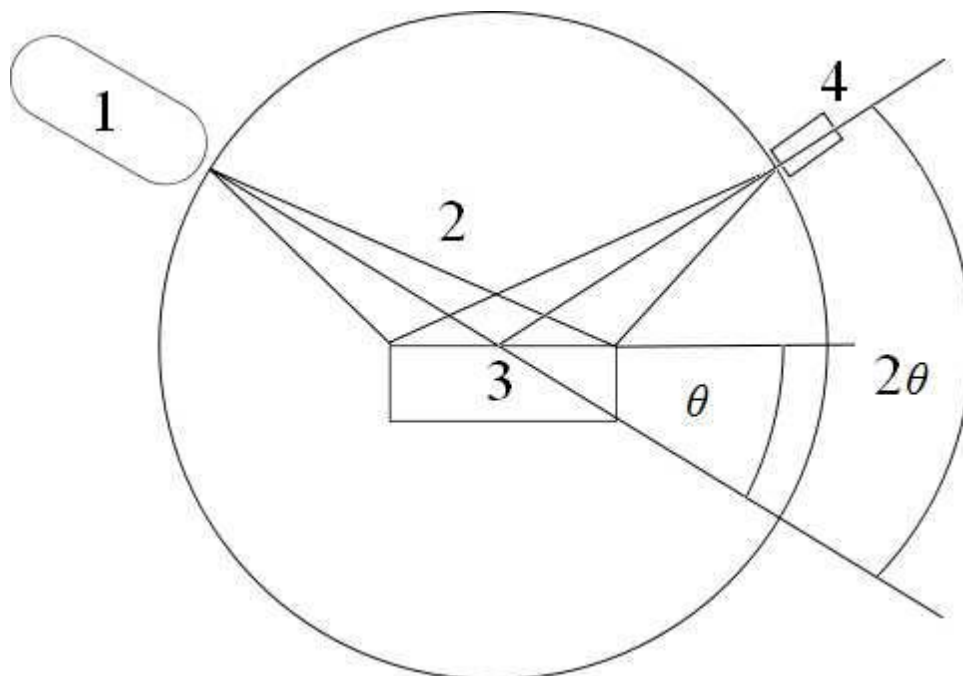
4.3.1 Měření fázového složení

Fázové složení bylo určováno rentgenovou difrakcí v Bragg-Brentanově uspořádání na přístroji PANalytical X'Pert PRO s měděnou rentgenkou. Rentgenová difrakce je založena na rozptylu rentgenového záření na krystalu. Fotony jsou rozptýleny do několika tzv. Debyeových kuželů. Úhel otevření těchto kuželů se značí 2θ . Úhlové rozložení rozptýlené intenzity lze použít pro identifikaci krystalických fází. Základy rentgenové difrakce byly formulovány Maxem von Laue, Williamem H. Braggem a Williamem L. Braggem na počátku 20. století na základě W. C. Röntgenova zjištění rozptylu rentgenového paprsku na náhodně orientovaných krystalech. Vlnová délka je v řádu 0.06-0.22 nm [35].

Systém měření je schematicky znázorněn na Obr. 4.4. Záření o známé vlnové délce (2), emitované rentgenkou (1), dopadá na vzorek krystalického materiálu (3), na kterém dochází k difrakci na jeho krystalových rovinách. Je-li splněna Braggova podmínka (4.1), objeví se na detektoru (4) interferenční maximum, odpovídající mezivrstevní vzdálenosti d .

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta \quad (4.1)$$

n je přirozené číslo (odpovídá interferenčnímu maximu n -tého řadu), λ je vlnová délka a d je mezivzrostová vzdálenost. Je-li známa vlnová délka RTG záření a úhel, pro který nastala interference, lze vypočítat mezivzrostovou vzdálenost. Podle mezivzrostových vzdáleností v krystalech lze identifikovat veškeré krystalické látky.



Obr. 4.4 Schéma rentgenového difraktometru; 1 – rentgenka, 2 – RTG záření, 3 – vzorek, 4 – detektor [3].

4.3.2 Měření depoziční rychlosti a zbytkového napětí

Měření depoziční rychlosti a zbytkového napětí bylo provedeno na přístroji Dektak Stylus Profiler 8. Měření je prováděno jehlou s diamantovým hrotem, která je v přímém kontaktu s povrchem. Jehla mění svou polohu na substrátu podle zadané trajektorie. Výchylinky jehly způsobené nerovnostmi povrchu jsou převáděny na elektrický signál a odesílány do počítače, který příslušným programem provede vyhodnocení. V tomto programu se zároveň nastavují parametry měření (trajektorie hrotu jehly, rychlost pojezdu stolku se substrátem, zátěžná síla a rozlišení).

4.3.2.1 Tloušťka a depoziční rychlost

Jeden okraj čtvercového křemíkového substrátu je zakryt proužkem ze stejného materiálu o šířce cca 5 mm. V průběhu depozice na vzorku vznikne ostrý schod. Měřením na přístroji Dektak po trajektorii kolmo překračující tento schod získáme profil, z něhož lze odečíst tloušťku vrstvy. Depoziční rychlost se získá vydělením tloušťky vrstvy dobou depozice.

4.3.2.2 Měření zbytkového napětí

Zbytkové napětí je do vzorku vnášeno bombardováním ionty při depozici a při chlazení z depoziční teploty na pokojovou, důvodem je rozdílný koeficient teplotní roztažnosti deponované vrstvy a substrátu. Dále ke zbytkovému napětí může významně přispět případná fázová přeměna. Zbytkové napětí měří přístroj Dektak na vzorku deponovaném na obdélníkový křemíkový substrát. Klíčové parametry potřebné pro výpočet zbytkového napětí jsou poloměry křivosti substrátu před depozicí a po depozici. Jestliže je výška substrátu vyjádřena jako spojitá funkce polohy na substrátu: $y = f(x)$, tak poloměr křivosti může být v každém případě vypočítán jako:

$$R(x) = \frac{(1 + (\frac{dy}{dx})^2)^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2y}{dx^2}} \quad (4.2)$$

Zbytkové napětí vrstvy je vypočteno pomocí vztahu:

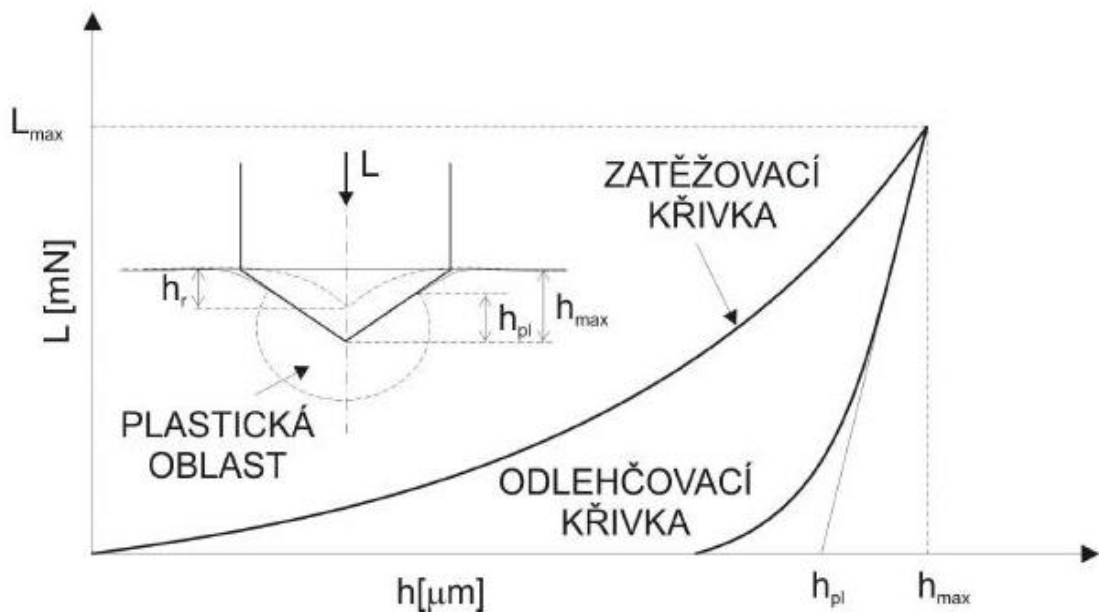
$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{po}} - \frac{1}{R_{před}} \right) \frac{E}{(1-\nu)} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (4.3)$$

Kde σ je zbytkové napětí vrstvy po depozici, $R_{před}$ poloměr křivosti povrchu před depozicí, R_{po} poloměr křivosti povrchu po depozici, E Youngův modul pružnosti, ν Poissonova konstanta, t_s tloušťka substrátu a t_f tloušťka vrstvy.

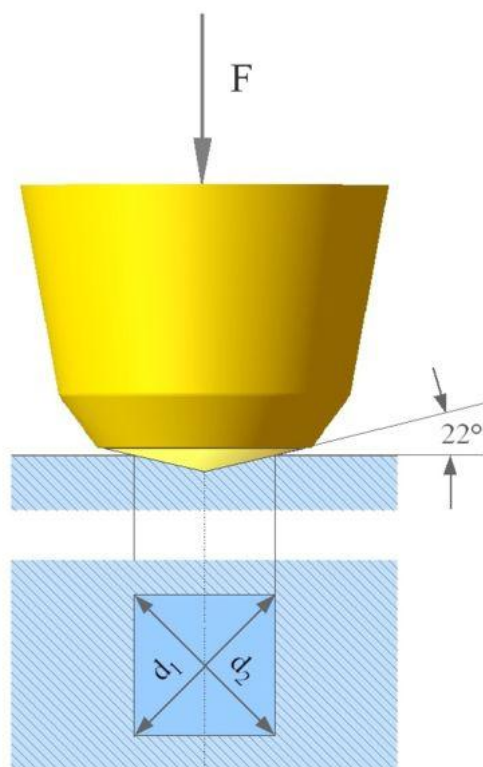
Každý scan je aproximován polynomem pátého řádu pomocí metody nejmenších čtverců. Záporné hodnoty představují tlakové (compressive) napětí, které způsobuje konvexní povrch, a kladné hodnoty představují tahové (tensile) napětí způsobující konkávní povrch [36].

4.3.3 Měření mikrotvrdomosti

Mikrotvrdomost je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Mikrotvrdomost byla měřena přístrojem FISCHERSCOPE H100, který provádí zkoušku tvrdosti podle Vickerse. Mikroindentor je diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136° . Na každém vzorku bylo provedeno 25 vpichů. Zátěž hrotu byla plynule zvyšována od 0 do 20 mN a poté stejným způsobem snižována. Závislost trvalé deformace (plochy nebo hloubky vtisku) na působící zátěžné síle udává hodnotu tvrdosti. Na Obr. 4.5 je znázorněn pracovní diagram s hlavními zkušebními parametry. Při měření tvrdosti každého materiálu je třeba dbát na to, aby hloubka vtisku nepřekročila jednu desetinu tloušťky materiálu. Pokud tato podmínka není splněna, může být výsledek ovlivněn substrátem. Mikroindentor je ilustrován na Obr. 4.6.



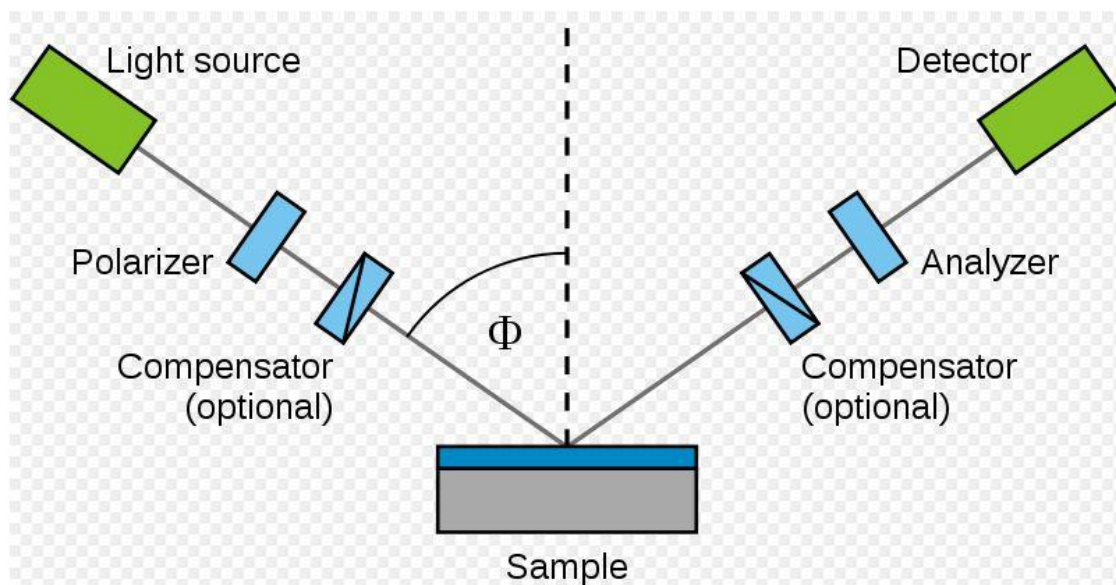
Obr. 4.5 Zatěžovací a odlehčovací křivka dle Vickerse, kde h_{max} je celková hloubka vpichu, h_{pl} plastická hloubka, h_r konečná hloubka po odlehčení a L_{max} je maximální zatížení [5].



Obr. 4.6 Mikroindentor zkoušky tvrdosti podle Vickerse.

4.3.4 Měření extinkčního koeficientu a indexu lomu pomocí elipsometrie

Pro měření byl použit přístroj Woollam VASE, rotating analyzer. Spektroskopická elipsometrie je velice citlivá optická nedestruktivní a bezkontaktní měřicí technika, která je vhodná pro metrologii tenkých vrstev. Je zde měřena změna polarizace světla při odrazu nebo po průchodu materiálem. Polarizace světla se vyjadřuje poměrem amplitud a fázovým posuvem. Interakci světla s materiálem popisují relevantní veličiny komplexní relativní permitivita a komplexní index lomu, které závisí na frekvenci použitého světla a hustotě materiálu. Elektromagnetické záření, emitováno zdrojem světla a lineárně polarizováno polarizerem, dopadá na vzorek na vhodném substrátu. Odražené záření prochází sekundárním polarizerem, který nazýváme analyzer, a dopadá na detektor. Schéma elipsometrického měření je znázorněno na Obr. 4.7.



Obr. 4.7 Schéma nastavení elipsometrického měření.

Kapitola 5

Výsledky

V této kapitole jsou popsány vlastnosti vrstev na bázi Zr-Ta-O, připravené reaktivním vysokovýkonovým pulzním magnetronovým naprašováním, a vyhodnoceny závislosti průběhu proudu a napětí v pulzu, depoziční rychlosti a_d , tvrdosti H, vnitřního pnutí, fázového složení, extinkčního koeficientu a indexu lomu na šířce tantalového kroužku $d_{Ta-kr.}$ a délce pulzu t_1 .

5.1 Parametry depozičního procesu

pracovní plyn:	argon (Ar)
reaktivní plyn:	kyslík (O ₂)
celkový tlak:	$p_{TOT} = 2 Pa$
střední hodnota výkonové hustoty v periodě:	$\bar{S}_d = 15 W/cm^2$
opakovací frekvence pulzů:	$f = 500 Hz$
délka pulzu:	$t_1 = 50 a 200 \mu s$
střída:	$\frac{t_1}{T} = 2,5\% a 10\%$
terč magnetronu:	zirkonium (99,5 %), $d = 100 mm$
šířka Ta kroužku:	$d_{Ta-kr.} = 0; 2; 3; 5; 7; 10; 20 mm$
vzdálenost terč – substrát:	$d = 100 mm$
materiál substrátu:	křemík Si (100), sklo
teplota substrátu:	$t_{SUB.} < 150^\circ C$ (bez předehřevu)
předpětí substrátu:	plovoucí potenciál

Použita vlastní efektivní metoda řízení reaktivního naprašování. (předmětem patentového řízení)

Tab. 5.1 Hodnoty tloušťky vrstvy h , depoziční rychlosti a_d , tvrdosti H a vnitřního pnutí v závislosti na šířce tantalového kroužku a délce pulzu.

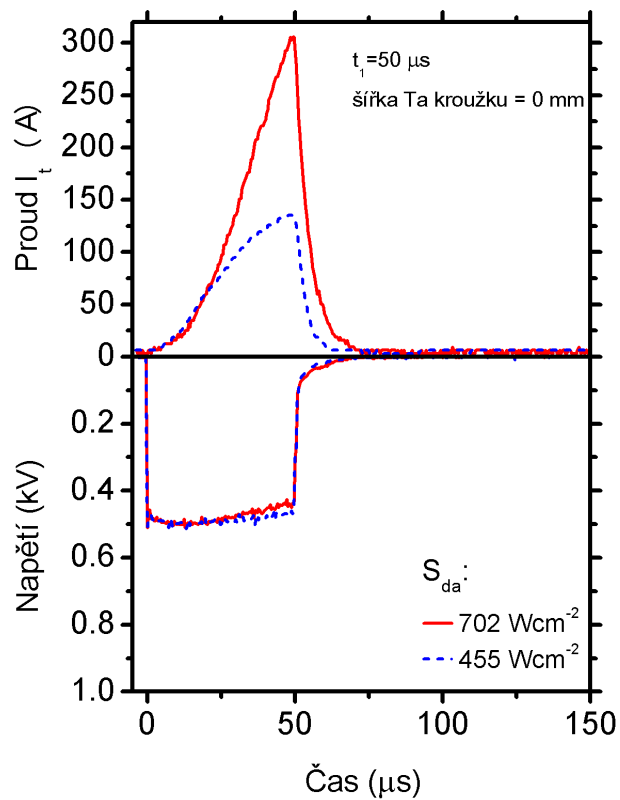
$d_{Ta-kroužku}$ [mm]	t_1 [μ s]	h [nm]	a_d [nm/min]	H [GPa]	Vnitřní pnutí [GPa]
20	50	2572	57	7,6	-0,07
20	200	3084	103	7,9	-0,1
10	50	1817	30	12,6	-0,74
10	200	1322	44	16,8	-0,7
7	50	522	9	12,8	-0,78
7	200	3344	37	15,4	-0,18
5	50	537	9	11,4	-1,1
5	200	1094	24	13,9	-1,3
3	50	1144	13	10,2	-0,4
3	200	1025	11	12	-2,1
2	50	1402	12	11,9	-0,65
2	200	644	7	9,1	-1,9
0	50	1333	11	12,3	-0,5
0	200	1091	12	12,9	-2,1

5.2 Průběh proudu a napětí

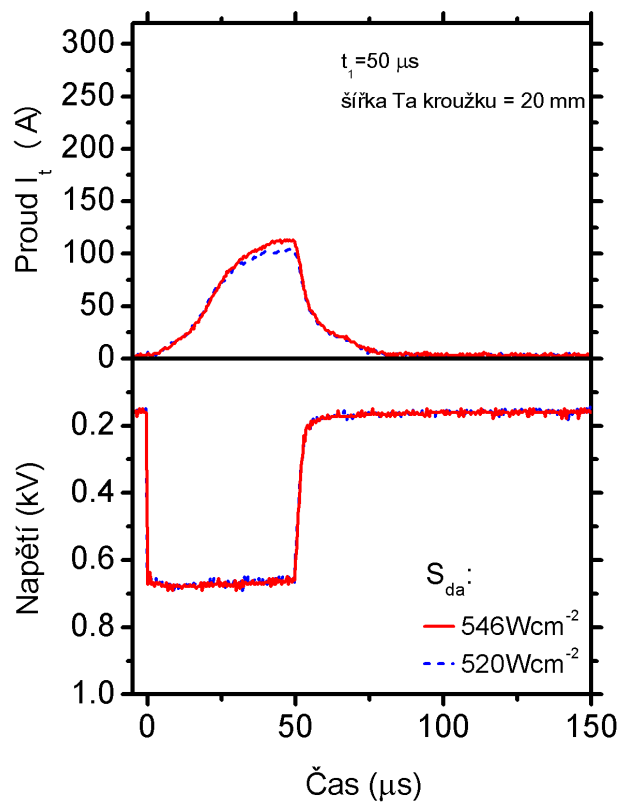
Na Obr. 5.1 až 5.4 jsou zobrazeny průběhy napětí a proudu pro obě délky pulzu $t_1 = 50; 200 \mu$ s a jen pro šířky tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 0; 20$ mm, jelikož změny byly monotónní, a tudíž nejvýraznější rozdíl je mezi těmito hodnotami.

Modrá šrafovaná křivka průběhu proudu a napětí vyjadřuje stav s nejnižší střední výkonovou hustotou v periodě a červená spojitá křivka vyjadřuje naopak stav s nejvyšší střední výkonovou hustotou v periodě v průběhu řízení HiPIMS. Tento rozdíl vodivosti plazmatu je způsoben různým složením atmosféry v depoziční komoře v daný moment. Hodnota střední výkonové hustoty v pulzu S_{da} se vypočte pomocí vztahu:

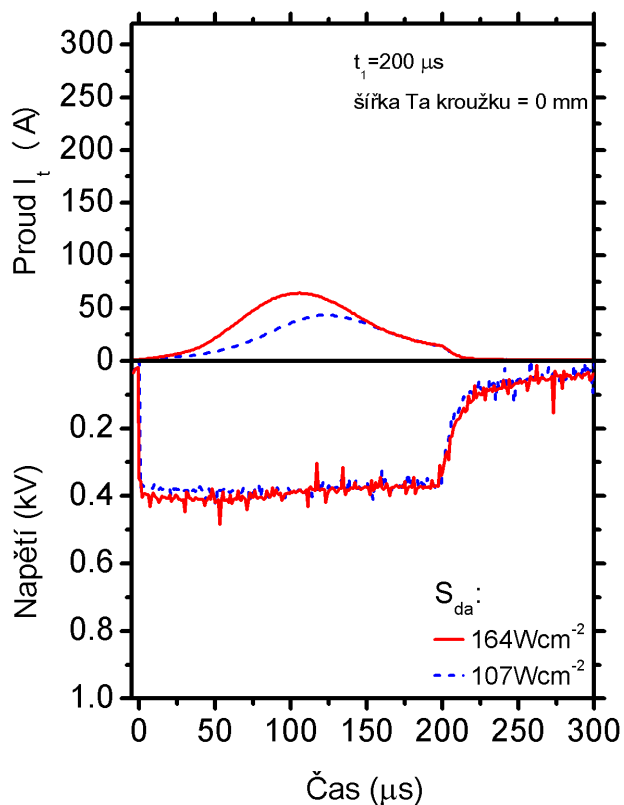
$$S_{da} = \frac{1}{t_1 \times S_{terče}} \times \int_0^{t_1} U(t) \times I(t) \times dt \quad (5.1)$$



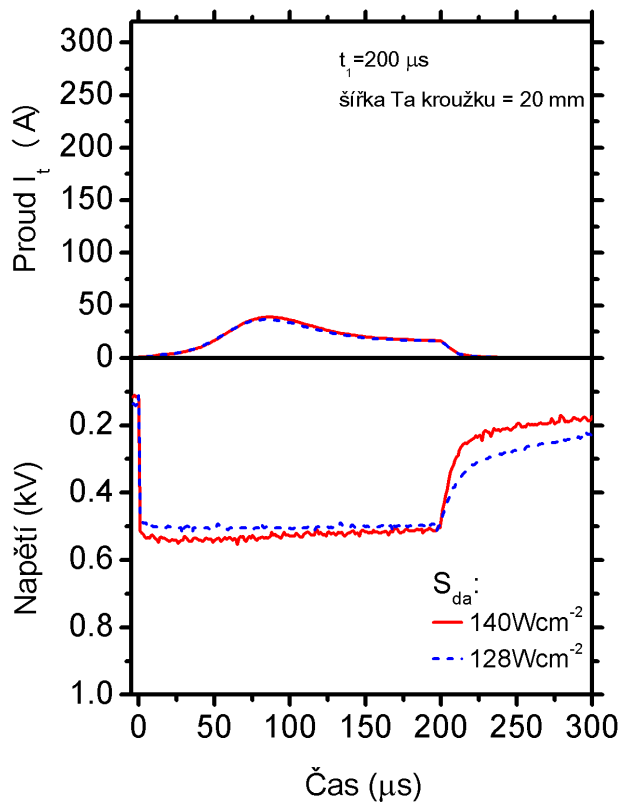
Obr. 5.1 Průběh proudu a napětí při délce pulzu $t_1 = 50 \mu s$ a šířce tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 0$ mm.



Obr. 5.2 Průběh proudu a napětí při délce pulzu $t_1 = 50 \mu s$ a šířce tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 20$ mm.



Obr. 5.3 Průběh proudu a napětí při délce pulzu $t_1 = 200 \mu\text{s}$ a šířce tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 0 \text{ mm}$.



Obr. 5.4 Průběh proudu a napětí při délce pulzu $t_1 = 200 \mu\text{s}$ a šířce tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 20 \text{ mm}$.

Při depozicích s šířkou tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 20 \text{ mm}$ napětí mimo pulz nekleslo na nulu z důvodu modifikace pulzního zdroje, nicméně na průběh depozičního procesu to nemělo vliv, jelikož nízké nenulové napětí mimo pulz nezapaluje výboj. Z grafů je vidět, že vodivost plazmatu při depozici s nulovou šířkou tantalového kroužku je znatelně vyšší, to znamená, že plazma obsahuje více volných nabitých částic. Příčina tohoto jevu vyplývá z toho, že sekundární emise elektronů po oxidaci povrchu tantalového terče je přibližně poloviční oproti terči zirkoniovému [37].

Pro zachování střední výkonové hustoty v periodě $\overline{S_d} = 15 \text{ W/cm}^2$ musí být pro kratší délku pulzu střední výkonová hustota v pulzu vyšší, tudíž i hodnoty napětí a proudu jsou vyšší.

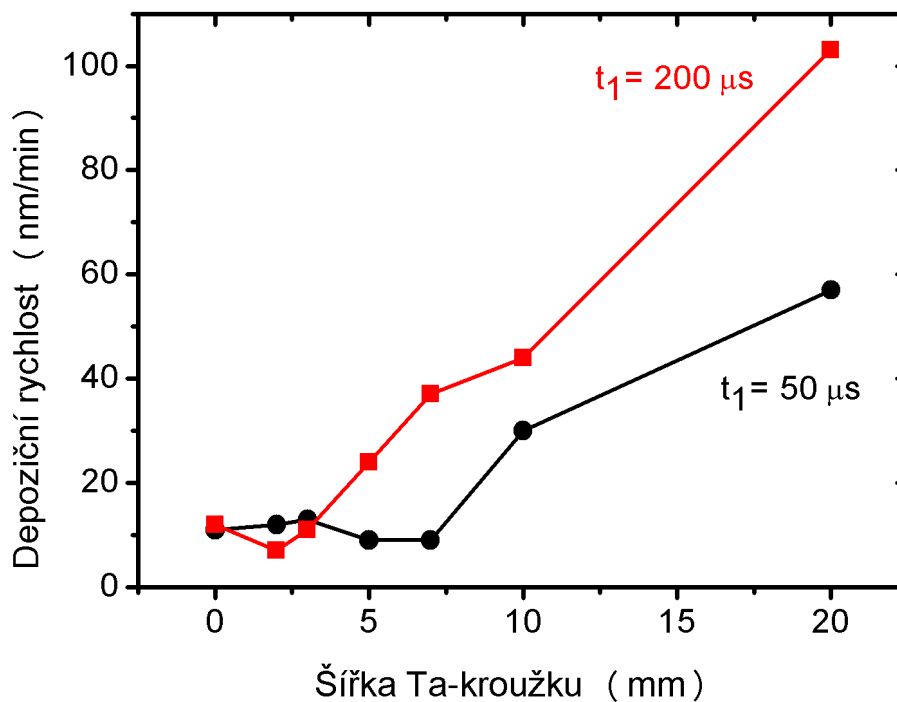
5.3 Depoziční rychlost

Podle Vlčka et al. [38] je depoziční rychlost pro Ta_2O_5 při stejné výkonové hustotě mnohem větší než pro krystalický monoklinický ZrO_2 . Pro obě hodnoty t_1 byla depoziční rychlost nejvyšší u vrstev připravovaných s šířkou tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 20 \text{ mm}$ (tzn. nejvyšší obsah oxidů tantalu). Na Obr. 5.5 je vidět, že depoziční rychlost s šířkou tantalového kroužku roste. Nejvyšší depoziční rychlost $a_d = 103 \text{ nm/min}$ byla naměřena pro délku pulzu $t_1 = 200 \text{ } \mu\text{s}$ a šířku tantalového kroužku $t_1 = 200 \text{ } \mu\text{s}$.

Hodnoty depoziční rychlosti pro stejnou šířku tantalového kroužku byly obecně vyšší pro délku pulzu $t_1 = 200 \text{ } \mu\text{s}$, což je v souladu například s prací [39]. Tento jev je způsoben nelineární závislostí depoziční rychlosti na střední hodnotě napětí v pulzu, která se vyjadřuje jako pro konvenční dc magnetronové naprašování vztahem:

$$a_D = \overline{S_d} \times k \times U_{da}^{-0.5} \quad (5.2)$$

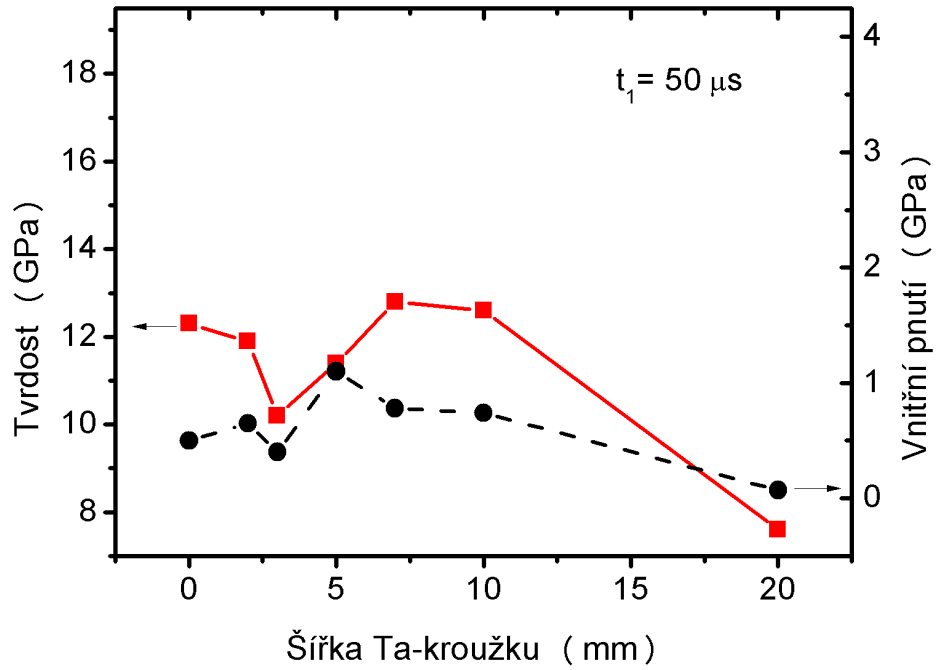
kde k je konstanta, U_{da} střední hodnota napětí v pulzu, $\overline{S_d}$ střední hodnota výkonové hustoty v periodě. Dále je v případě HiPIMS v blízkosti terče zvýšená ionizace, která roste se zvyšující se střední hodnotou napětí v pulzu. To má za následek zvýšení zpětného toku ionizovaných atomů kovu zpět k terči a jejich ztrát na stěnách komory pro kratší délky pulzu [39].



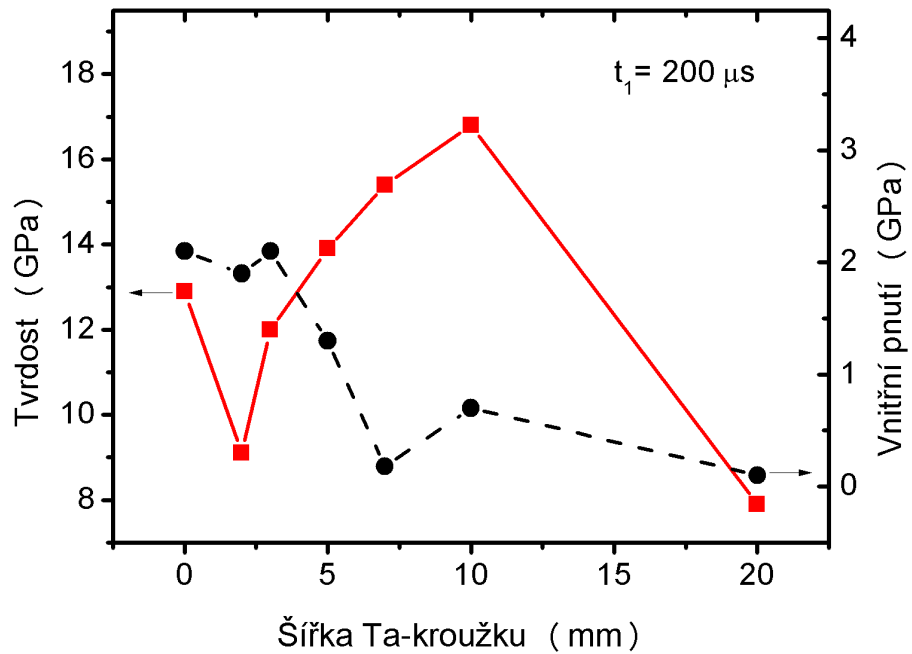
Obr. 5.5 Závislost depoziční rychlosti na šířce tantalového kroužku a délce pulzu.

5.4 Tvrdost a vnitřní pnutí

Tvrdost je také ovlivňována vnitřním pnutím. Obecně platí, že s rostoucím vnitřním pnutím roste i tvrdost. Z Obr. 5.6 a 5.7 je patrné, že vrstvy s nejvyšším obsahem tantalu vykazovaly nejnižší tvrdost a pnutí. Nejvyšší tvrdost $H = 16,8 \text{ GPa}$ byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 200 \mu s$ a šířkou tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 10 \text{ mm}$.



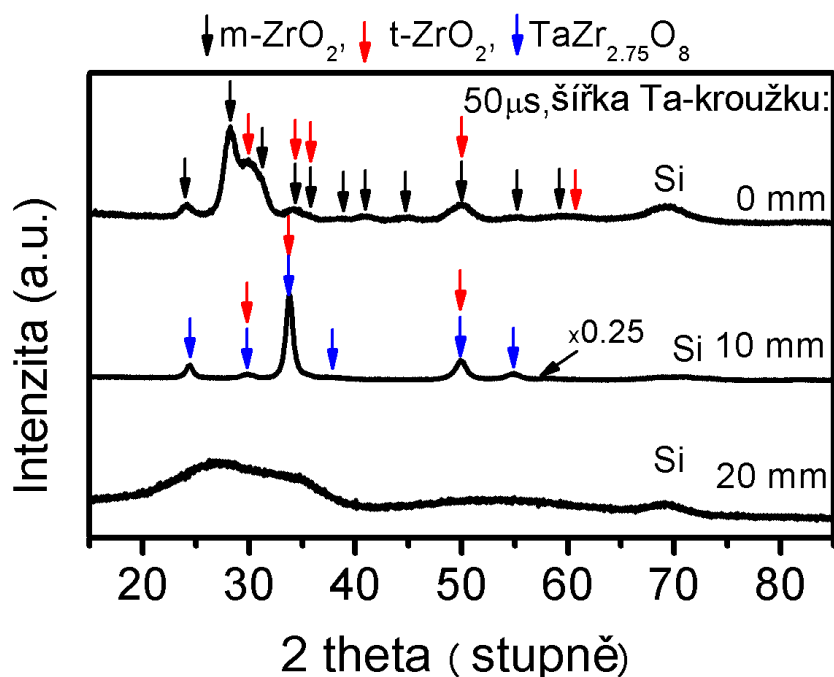
Obr. 5.6 Závislost tvrdosti a vnitřního pnutí na šířce tantalového kroužku pro délku pulzu $t_1 = 50 \mu s$.



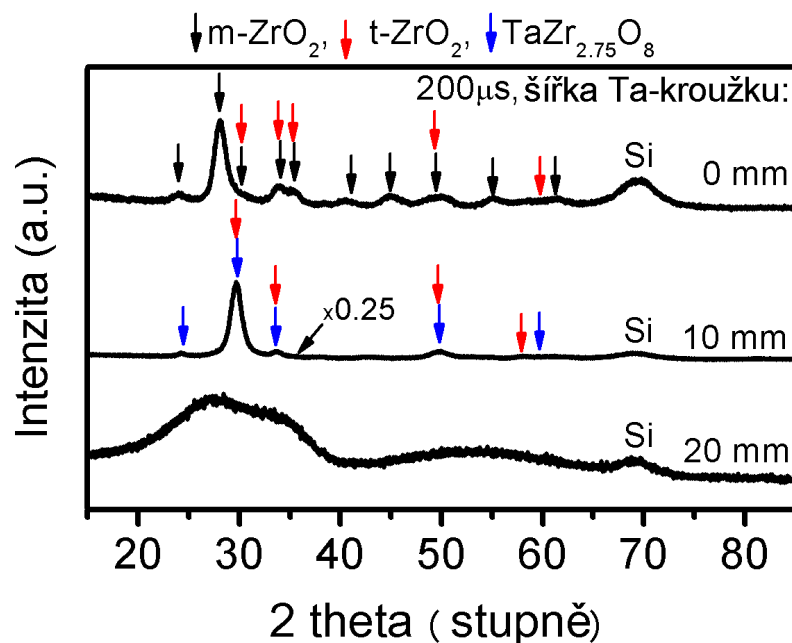
Obr. 5.7 Závislost tvrdosti a vnitřního pnutí na šířce tantalového kroužku pro délku pulzu $t_1 = 200 \mu s$.

5.5 Fázové složení

Z rentgenogramů (provedeny Ing. R. Čerstvým) Obr. 5.8 a 5.9 je vidět, že struktura vrstev připravovaných s $d_{Ta-kr.} = 20 \text{ mm}$ je amorfní až nanokrystalická, nicméně spektrum je totožné se spektry vrstev Ta_2O_5 deponované na tomto zařízení v minulosti [38]. Pro šířku tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 10 \text{ mm}$ jsou vrstvy krystalické a jedná se o směs tetragonální fáze ZrO_2 a tuhého roztoku $TaZr_{2.75}O_8$. V případě absence tantalového kroužku se vždy jedná o směs monoklinické fáze ZrO_2 s tetragonální fází ZrO_2 . Zastoupení tetragonální fáze ve vrstvách deponovaných s délkou pulzu $t_1 = 50 \mu s$ je významné. Vrstvy připravované s délkou pulzu $t_1 = 200 \mu s$ mají monoklinickou strukturu ZrO_2 se stopovým množstvím tetragonální fáze.



Obr. 5.8 Rentgenogramy vrstev pro délku pulzu $t_1 = 50 \mu s$ a šířku tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 0; 10; 20 \text{ mm}$.



Obr. 5.9 Rentgenogramy vrstev pro délku pulzu $t_1 = 200 \mu\text{s}$ a šířku tantalového kroužku $d_{\text{Ta-kr.}} = 0; 10; 20 \text{ mm}$.

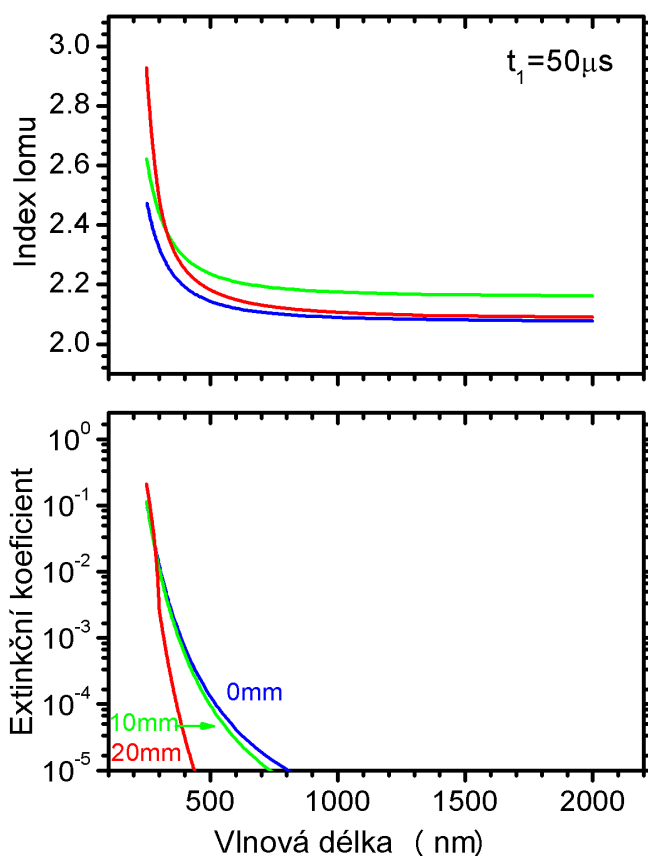
5.6 Extinkční koeficient a index lomu

Pomocí elipsometrického měření (provedeno doc. J. Houškou) byla zjištěna velmi nízká hodnota extinkčního koeficientu pro všechny vrstvy Obr. 6.1 a 6.2. Pro vlnovou délku $\lambda = 550 \text{ nm}$ byly hodnoty extinkčního koeficientu menší než 10^{-4} . To znamená, že všechny vrstvy byly perfektně průhledné.

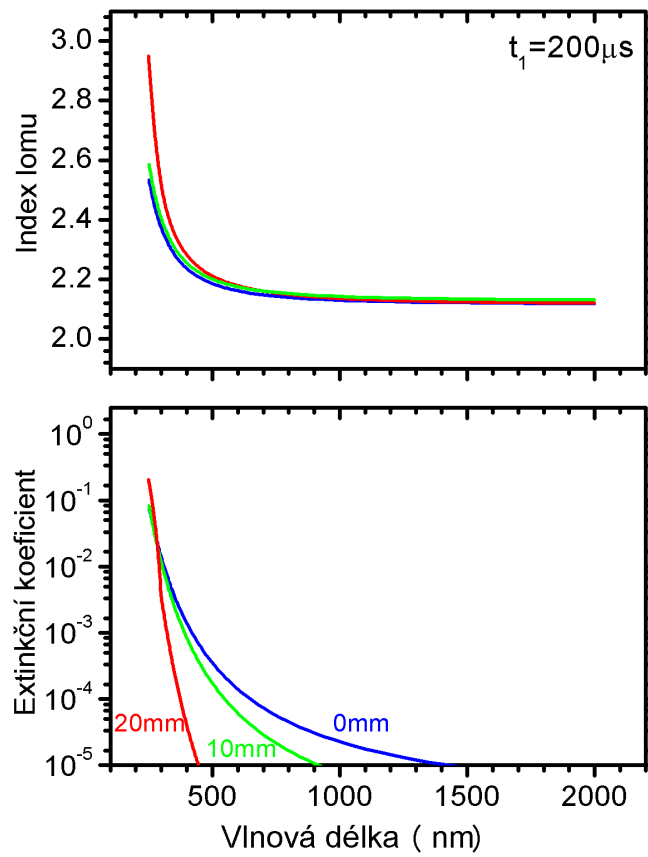
Z Tab. 5.2 je patrné, že optický zakázaný pás roste s šířkou tantalového kroužku, a že vyššího indexu lomu bylo dosažováno při délce pulzu $t_1 = 200 \mu\text{s}$. Nejvyššího indexu lomu $n = 2,27$ bylo dosaženo při depozičních parametrech $t_1 = 200 \mu\text{s}$ a $d_{\text{Ta-kr.}} = 10 \text{ mm}$. Tato vrstva je dle rentgenogramu krystalická a jedná se o směs tetragonální fáze ZrO₂ a tuhého roztoku TaZr_{2,75}O₈.

Tab. 5.2 Hodnoty indexu lomu n a optického zakázaného pásu v závislosti na šířce tantalového kroužku a délce pulzu.

$d_{Ta-kroužku}$ [mm]	t_1 [μs]	n $\lambda = 550 \text{ nm}$	optický zakázaný pás [eV]
0	50	2,13	3,01
0	200	2,17	3,07
10	50	2,09	3,76
10	200	2,27	3,55
20	50	2,16	4,12
20	200	2,19	4,14



Obr. 6.1 Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu vrstev připravovaných s délkou pulzu $t_1 = 50 \mu s$ na vlnové délce.



Obr. 6.2 Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu vrstev připravovaných s délkou pulzu $t_1 = 200 \mu s$ na vlnové délce.

Kapitola 6

Závěr

Účelem této bakalářské práce bylo splnit tři cíle, které jsou vymezeny ve třetí kapitole. Prvního úkolu - Prostudovat současný stav problematiky vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a problematiky reaktivní magnetronové depozice - bylo dosaženo ve druhé kapitole, kde jsou uvedeny hlavní rozdíly mezi konvenčním stejnosměrným dc magnetrovým naprašováním a HiPIMS, výhody, nevýhody, důvody pro použití HiPIMS a možné aplikace. Dále jsou v této kapitole uvedeny obtíže spojené s reaktivním naprašováním, a to hystereze, mikrooblouky a mizení anody. Vlastnosti ZrO_2 a výsledky reaktivní depozice ZrO_2 od různých autorů jsou také popsány v této kapitole.

Druhý úkol - Podílet se na reaktivních depozicích a ostatních experimentech na přidělené depoziční aparatuře - byl splněn účastí na vlastních depozicích, podílení se na měření a následném vyhodnocování vlastností vrstev (depoziční rychlosti, vnitřního pnutí a tvrdosti). Popisem experimentálního zařízení a měřících technik, jimiž byly tenké vrstvy připravovány a analyzovány, se zabývá čtvrtá kapitola.

Poslednímu úkolu - Nalézt korelaci mezi výbojovými parametry a vyšetřovanými vlastnostmi vrstev nebo plazmatu - byla věnována pátá kapitola, ve které jsou vyhodnoceny závislosti průběhu proudu a napětí v pulzu, depoziční rychlosti a_d , tvrdosti H , vnitřního pnutí, fázového složení, extinkčního koeficientu a indexu lomu na šířce tantalového kroužku $d_{Ta-kr.}$ a délce pulzu t_1 . Nejprve jsou zde popsány a graficky znázorněny průběhy napětí a proudu v pulzu pro dvě nejrozdílnější hodnoty šířky tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 0; 20 \text{ mm}$ a délky pulzu $t_1 = 50; 200 \mu s$. Hodnoty napětí a proudu ukazují, že vodivost plazmatu při depozici s nulovou šířkou tantalového kroužku byla zdatelně vyšší. Depoziční rychlost s šířkou tantalového kroužku rostla. Nejvyšší depoziční rychlost $a_d = 103 \text{ nm/min}$ byla naměřena pro délku pulzu $t_1 = 200 \mu s$ a šířku tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 20 \text{ mm}$. Dalšími měřeními veličinami byly tvrdost a vnitřní pnutí. Vrstvy s nejvyšším obsahem tantalu vykazovaly nejnižší tvrdost a pnutí. Tyto vrstvy byly jako jediné amorfní až nanokrystalické. Nejvyšší tvrdost $H = 16,8 \text{ GPa}$ byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 200 \mu s$ a šířkou tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 10 \text{ mm}$. Dále bylo zjišťováno fázové složení pomocí RTG difrakce. Struktura vrstev připravovaných s

$d_{Ta-kr.} = 20 \text{ mm}$ byla amorfni až nanokrystalická. Pro šířku tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 10 \text{ mm}$ byly vrstvy krystalické - směs tetragonální fáze ZrO_2 a tuhého roztoku $TaZr_{2,75}O_8$. V případě $d_{Ta-kr.} = 0 \text{ mm}$ se vždy jednalo o směs monoklinické fáze ZrO_2 s tetragonální fází ZrO_2 . Zastoupení tetragonální fáze ve vrstvách deponovaných s délkou pulzu $t_1 = 50 \mu s$ bylo oproti $t_1 = 200 \mu s$ významné. Elipsometrickým měřením byly zjištěny velmi nízké hodnoty extinkčního koeficientu při vlnové délce $\lambda = 550 \text{ nm}$ pro všechny vrstvy. Zakázaný pás rostl s šířkou tantalového kroužku. Nejvyšší index lomu $n = 2,27$ vykazovaly vrstvy s délkou pulzu $t_1 = 200 \mu s$ a šířkou tantalového kroužku $d_{Ta-kr.} = 10 \text{ mm}$.

Reference:

- [1] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, 1992
- [2] O. Auciello, R. Kelly, *Ion Bombardment Modification of Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 1984
- [3] T. Koranda, diplomová práce, 2010
- [4] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, *Materials Surface Processing by Direct Energy Techniques*, 2006
- [5] B. Zuštin, diplomová práce (2005)
- [6] C. Christou, Z.H. Barber, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 2897
- [7] V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 290
- [8] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* 513 (2006) 1.
- [9] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1661 - 1684
- [10] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) S117
- [11] J. Alami, P.O.A. Persson, D. Music, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark, U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 278
- [12] J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark, M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 154104
- [13] K.B. Gylfason, J. Alami, U. Helmersson, J.T. Gudmundsson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3417
- [14] J. Bohlmark, U. Helmersson, M. VanZeeland, I. Axnas, J. Alami, N. Brenning, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (2004) 654
- [15] A.P. Ehiasarian, J.G. Wen, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054301
- [16] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, C. Jacobs, B. Szyszka, D.J. Christie, *Thin Solid Films* 516 (2007) 5847

- [17] E. Wallin, T.I. Selinder, M. Elfving, U. Helmersson, *Europhys. Lett.* 82 (2008) 36002
- [18] M. Arbab, *Thin Solid Films* 381 (2001) 15
- [19] W.D Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, *Thin Solid Films* 491 (2005) 1 – 17
- [20] A. Okamoto, T. Serikawa, *Thin Solid Films* 137 (1986) 143
- [21] J. Strümpfel, G. Beister, D. Schulze, M. Krammer, M. Krammer, St. Rehn, *40th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters*, (1997) 179
- [22] F. Milde, G. Teschner, C. May, *44th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, Philadelphia, Pennsylvania*, (2001) 204
- [23] G. Este, W.D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 6 (1988) 1845
- [24] D. Carter, H. Walde, G. McDonough, G. Roche, *45th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, Lake Buena Vista, Florida*, (2002) 570
- [25] Peter A. Sieck, Russell J. Hill, John L. Vossen, Stephen Schulz, *U.S. Patent* 5,683,558 (1997)
- [26] 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
- [27] S. Berg, T. Nyberg. *Thin Solid Films* 476 (2005) 215
- [28] E. Wallin, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6398
- [29] K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, M. Wuttig, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5033
- [30] M. Vergöhl, O. Werner, S. Bruns, *51st Annual Technical Conference Proceedings* (2008) ISSN 0737-5921
- [31] Fletcher Jones, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6 (1988) 6
- [32] P.Yashar, J.Rechner, M.S.Wong, W.D.Sproul, S.A.Barnett, *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) 333-338

- [33] S. Venkataraj, O. Kappertz, R. Jayavel, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 7
- [34] J. Rezek, diplomová práce (2007)
- [35] Lutz Brügemann, Ekkehard K.E. Gerndt, Detectors for X-ray diffraction and scattering: a user's overview, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 531 (2004) 292–301
- [36] Mike Zecchino, Tim Cunningham, Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers, *Veeco Instruments Inc.* (2004)
- [37] D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, R. Gryse, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 202003
- [38] Vlček, J., Rezek, J., Lazar, J., Houška, J., Čerstvý, *In 54th Annual Technical Conference Proceedings. Chicago: Society of Vacuum Coaters*, (2011) 131-134
- [39] J. Lazar, J. Vlček, J. Rezek, *Journal of Applied Physics* 108 ,063307, (2010)