

RELATÓRIO FINAL

ESTUDO DO CONFINAMENTO DE ELÉTRONS EM MAGNETRON COMO FUNÇÃO DA CONFIGURAÇÃO E INTENSIDADE DO CAMPO MAGNÉTICO : Efeito da mistura gasosa nas curvas corrente-tensão¹

Luis César Fontana²Marcus Vinicius Florêncio Schroeder³

Palavras-chave: Confinamento, campo magnético e triodo magnetron sputtering

O presente trabalho, trázde forma sucinta, uma maneira de descrever as propriedades de um sistema de pulverização catódica assistida de campo magnético. A partir de curvas I-V e ajustes matemáticos encontrados na literatura, é possível descrever grande parte do sistema de deposição de filmes finos utilizado no laboratório de física de plasma da Universidade do Estado de Santa Catarina.

1. Introdução

As indústrias têm dado grande ênfase aos estudos das propriedades físicas dos finos, devido sua grande área de aplicações. A deposição de filmes finos é amplamente utilizada na fabricação de células solares, microeletrônica, revestimentos de ferramentas de corte e para fins decorativos. Os processos que são empregados para a fabricação de filmes se dividem essencialmente em dois grandes grupos: PVD (Physical Vapor Deposition) e CVD (Chemical Vapor Deposition). Entre os inúmeros processos PVD existe a técnica denominada “Triodo Magnetron Sputtering - TMS”(Fontana, 1997). O sistema TMS é uma variação do sistema *magnetron sputtering* (pulverização catódica), em que um plasma confinado em um campo magnético é gerado em frente ao catodo da descarga, denominado alvo por atrair os íons positivos gerados no plasma, que irão pulverizar o material do alvo, que irá se condensar sobre as superfícies internas do reator, formando o filme. Neste sistema em particular, as propriedades dos filmes é dependente do fluxo, da energia e do tipo de espécie que bombardeia o filme durante seu crescimento. Estes parâmetros são controlados principalmente pela cinética do plasma, ou seja, pelos processos de ionização e excitação na descarga, que, por sua vez, dependem do campo magnético, da pressão, do material do alvo e da geometria de eletrodos. No caso de processos envolvendo gases reativos (como N₂ e O₂), os efeitos de dissociação e as reações químicas entre estas espécies e as superfícies também terá grande influência sobre o plasma, logo sobre o filme. A presença de um terceiro eletrodo na técnica TMS, garante um melhor confinamento do plasma e a geração de uma descarga mais estável.

Neste trabalho foi feita uma análise do sistema de deposição obtendo-se curvas corrente-tensão (I-V) para seis diferentes proporções de gases (argônio e nitrogênio) usando um alvo de Ti₆Al₄V, para verificar a influência que a inserção de nitrogênio tem sobre a cinética da descarga (o que é refletido no comportamento das curvas I-V). A partir das curvas, foram feitos dois ajustes matemáticos (fitting) e calculados alguns coeficientes que nos dizem respeito à eficiência do magnetron.

2. Materiais e Métodos

2.1. Equipamento utilizado

O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste em um reator cilíndrico, confeccionado em aço inoxidável AISI 304, com diâmetro de 280 mm e altura de 240 mm ligado a um sistema de vácuo. O qual é formado por uma bomba mecânica de 5,0 m³/h ligada em série com uma bomba difusora. No interior do reator, tem-se um porta amostras que fica na parte inferior do mesmo. Na parte superior tem-se a tela que é feita em aço inoxidável, que funciona como um eletrodo auxiliar

¹ Vinculado ao Projeto de Pesquisa ... desenvolvido no Centro .../UDESC.

²Orientador, Professor do Departamento de Física- CCT – dfi2lcf@joinville.udesc.br

³Acadêmico(a) do Curso de Licenciatura em Física-CCT -UDESC, bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq.

RELATÓRIO FINAL

e o alvo que neste caso é feito de uma liga especial de Titânio, Alumínio e Vanádio fixo ao magnetron. A tampa do reator contém cinco orifícios que são utilizados para instalação dos instrumentos de medida de pressão, passagem da tela, posicionamento do alvo e válvula para quebra de vácuo. As laterais do reator contêm quatro orifícios: dois deles são janelas para observar a descarga luminescente; uma para entrada do termopar e a última para entrada dos gases de trabalho, conforme figura 1.

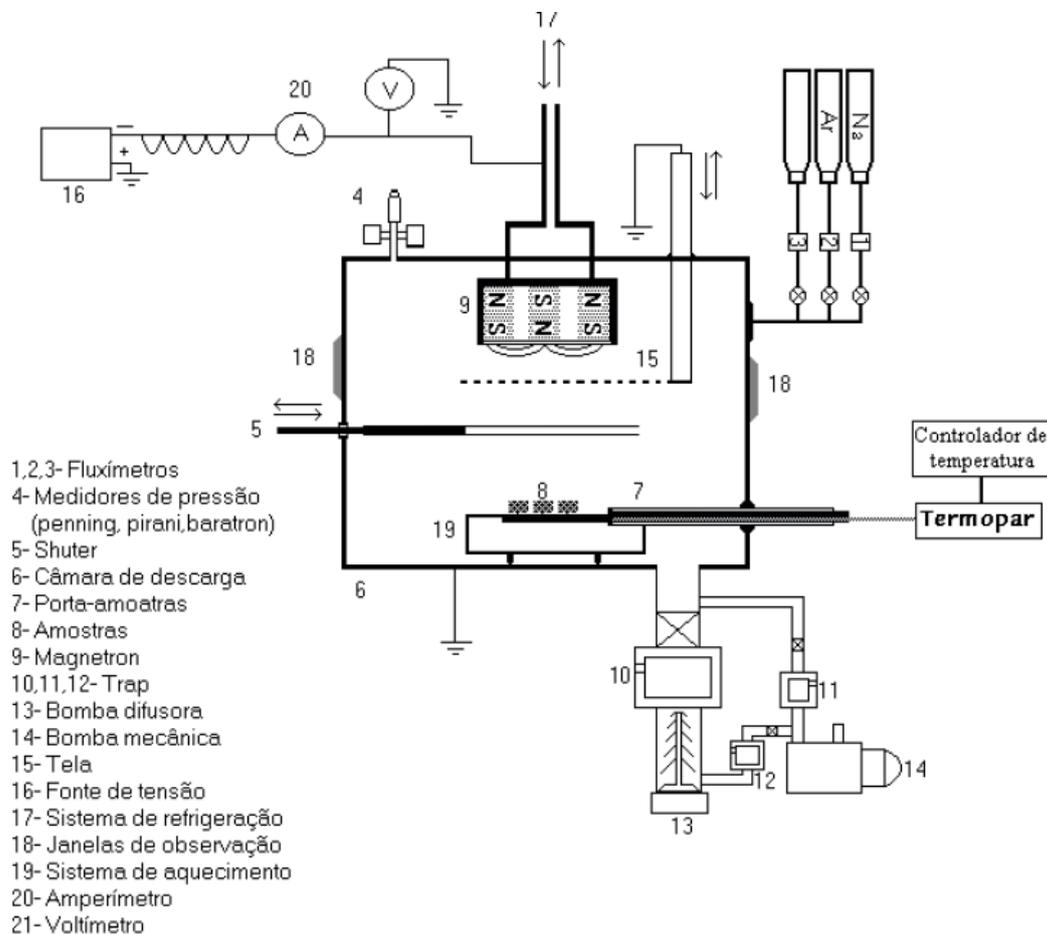


Figura 1 - Sistema Triodo Magnetron Sputtering

São utilizados dois medidores de pressão, um do tipo capacitivo, com fundo de escala de 1,0 mTorr e o outro medidor, do tipo “penning”, com fundo de escala de 10^{-7} Torr, os quais são empregados para controle do processo e controle da pressão de fundo, respectivamente. O fluxo dos gases é controlado por dois fluxímetros do tipo térmico com fundo de escala de 20 sccm (standart centimeter cubic per minute). A fonte de potência utilizada é contínua e opera na faixa de 0 até 1000V de tensão e 0 até 2,0A de corrente. A distância grade-alvo foi fixa em 20 mm.

2.2. Curvade histerese

As curvas de histerese tem o intuito de verificar a conservação de propriedades de um material na ausência do estímulo que os gerou. Ao se inserir um gás reativo em uma descarga elétrica, este será dissociado (entre outros processos inelásticos) e reagirá com a superfície do alvo e com as superfícies onde o material arrancado do alvo se depositou. Se a pressão parcial do gás reativo for baixa, todo o gás será consumido nestas reações e a pressão total do sistema permanecerá a mesma, portanto o efeito da inserção do gás será apenas de superfície, ou seja, pela formação de compostos nas superfícies. A partir de uma determinada pressão parcial, haverá excesso de gás, a pressão começará a subir e haverá também efeitos de volume, ou seja, a presença do gás reativo na fase gasosa passa a afetar a cinética do plasma. Esta transição pode ser inferida tanto pelas curvas de pressão em função do fluxo, quanto de corrente da descarga em função da vazão. A pressão base de argônio foi de 3,0 mTorr.

RELATÓRIO FINAL

Após o sistema ficar estável, foi-se adicionando N₂ em pequenas quantidades e anotando a pressão. Assim que obtivemos um certo valor de pressão, diminuimos o fluxo de gás reativo em pequenos valores e continuou-se anotando a pressão. Esta curva serviu de auxílio para que fossem determinados valores de vazão de nitrogênio onde ocorrem apenas efeitos de superfície, para verificar o comportamento das curvas corrente-tensão nestas situações, além daquelas onde há efeitos de volume.

2.3. Curvas I-V

As curvas I-V são curvas que relacionam a corrente e a tensão do magnetron e também como elas variam entre si. Entre cada medição, foi feita uma descarga em atmosfera inerte para limpeza do alvo, evitando assim qualquer tipo de contaminação que prejudicasse os valores obtidos experimentalmente. Para se fazer as medidas, a pressão fixada de gás inerte foi de 3,0 mTorr e então foi inserido o nitrogênio molecular. A partir do momento em que a pressão é estabilizada, aplica-se uma tensão no catodo magnetron para quebrar a rigidez dielétrica da mistura gasosa. Após isto, diminui-se a tensão aplicada para um valor que faça com que a descarga fique com a menor corrente possível (luminosidade fraca). Com isso, mede-se a corrente elétrica no catodo magnetron enquanto se aumenta o valor de tensão em pequenos valores. Na ligação da fonte e o reator, têm-se dois multímetros, um operando como voltímetro e outro como amperímetro. Foram feitas medidas para 6 valores diferentes de vazão de nitrogênio, conforme tabela 1.

Fluxo N2 (sccm)	Mistura Gasosa
0	100% Ar
0,60	17% N2 + 83% Ar
0,88	24% N2 + 76% Ar
1,12	28% N2 + 72% Ar
2,00	50% Ar + 50% N2
5,6	100% N2

Tabela 1 - Fluxo de nitrogênio utilizado

2.4. Ajuste matemático

Para interpretação dos valores medidos e curvas obtidas, a literatura apresenta dois ajustes matemáticos diferentes, que são capazes de trazer várias informações. O ajuste alométrico (Lei de Thornton) e o ajuste de Belehradek, proposto por **Soxman, 1977**. O software utilizado para o ajuste matemático foi o Origin 8.0.

2.4.1. Alométrico

O ajuste alométrico (**Thornton, 1978 e Nunes et al, 2007**) é da forma:

$$I = kV^n$$

Onde:

- i é a corrente medida no magnetron;
- k é uma constante que varia de acordo com o tipo de gás, campo magnético, pressão e outros;
- V é a tensão medida no magnetron;
- n é um parâmetro que mede a eficiência da armadilha magnética do sistema utilizado.

2.4.2. Belehradek

O ajuste Belehradek (**Kelly et al, 1998, Rossnagel et al, 1986 e Westwood, et al, 1983**) é da forma:

RELATÓRIO FINAL

$$i = \beta(V - V_0)^2$$

Onde:

- i é a corrente medida no magnetron;
- β é um parâmetro que diz respeito a configuração física do magnetron, material do alvo e mistura gasosa, similar a n na equação anterior
- V é a tensão medida no magnetron;
- V_0 é a tensão mínima utilizada para manter a descarga luminescente aberta.

2.5. Análise

A análise dos dados obtidos através dos ajustes matemáticos, foram feitas de acordo com a literatura encontrada sobre o assunto (Musschoot, 2007, Nunes et al, 2007, Soxman, 1977). O valor de cada coeficiente presente nos tipos de ajustes, dizem respeito a diversas propriedades do magnetron que vão ser apresentadas na sessão 'resultados'.

3. Resultados

3.1. Curva de histerese

No caso de deposições reativas, a histerese pode ser um fator que complique o sistema de pulverização catódica utilizado. Após certa quantidade de gás reativo inserido no reator de deposição, esta passa a reagir com a superfície do alvo devido o fato de não estar sendo adequadamente consumido, fazendo com a taxa de deposição seja menor. A partir da figura 2 foram decididos os valores de vazão de nitrogênio a ser utilizado para obter as curvas I-V. Foram selecionados seis valores, que estão presentes no início da curva.

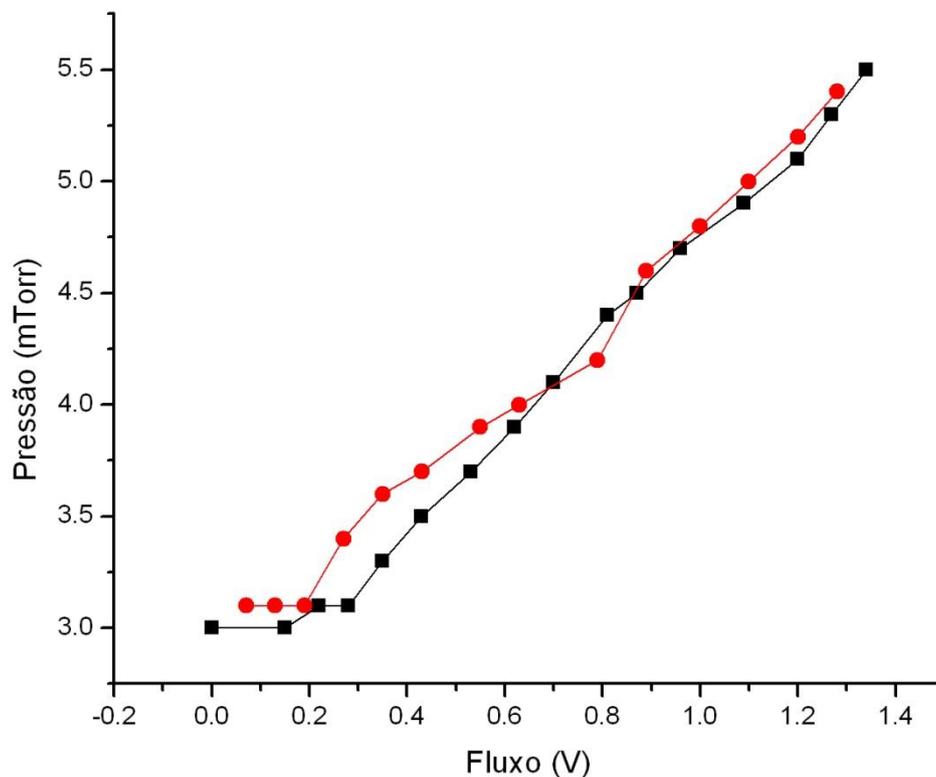


Figura 2 - Curva de histerese do sistema TMS

RELATÓRIO FINAL

3.2. Curvas I-V

Durante o processo experimental, foi observado um fenômeno que diz respeito a cor da radiação emitida pela descarga elétrica. O plasma alterou sua cor a partir de certo valor de tensão, que correspondeu com um salto no valor da corrente medida. Este variação ocorreu para os valores de **0,60, 0,88 e 1,12**.

As figuras 3 a 11 mostram as curvas obtidas:

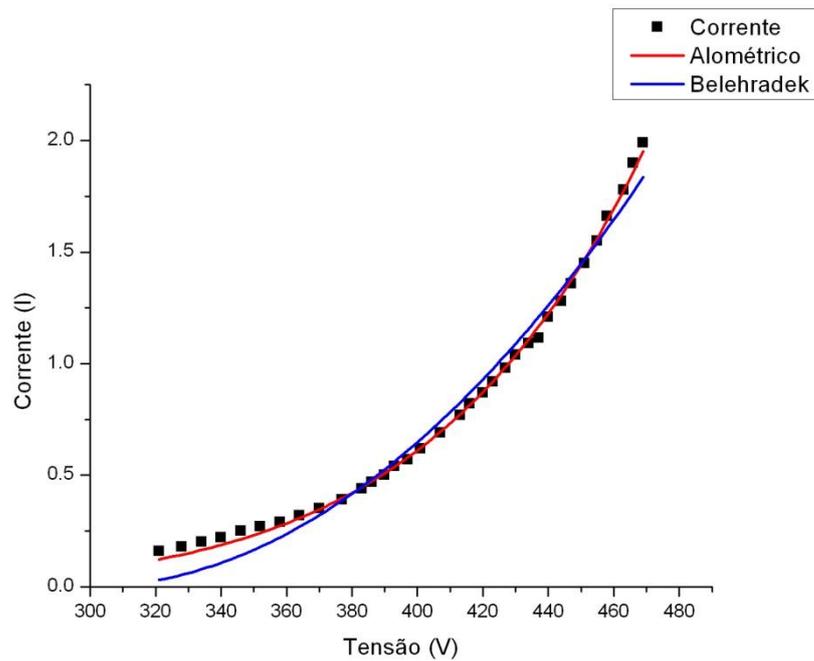


Figura 3 - Curva I-V com 100% Ar

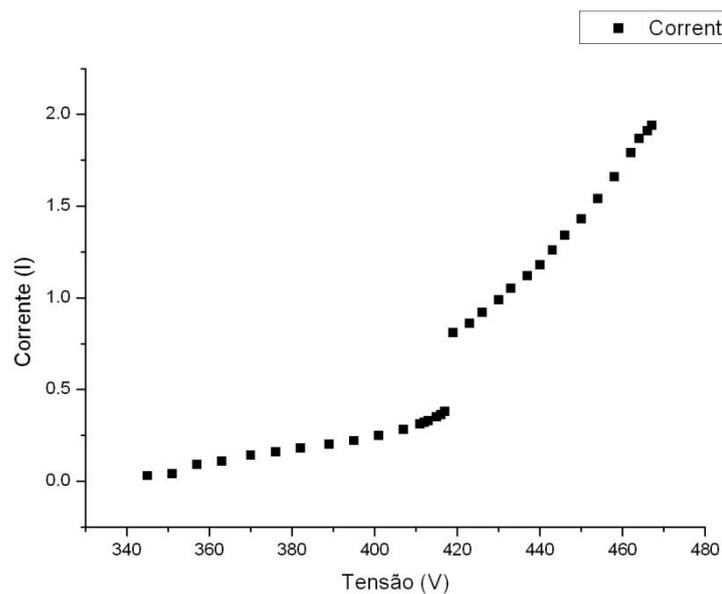


Figura 4 - Curva I-V com 17% N₂

RELATÓRIO FINAL

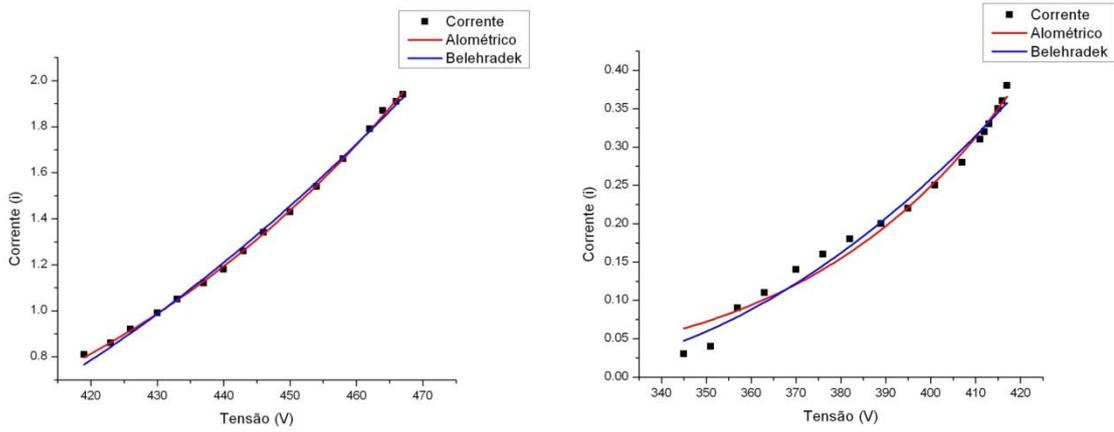


Figura 5 - Curva I-V com 17% N₂ e 83% de Argônio. A esquerda, descarga no modo metálico (M) e a direita a descarga no modo composto (C).

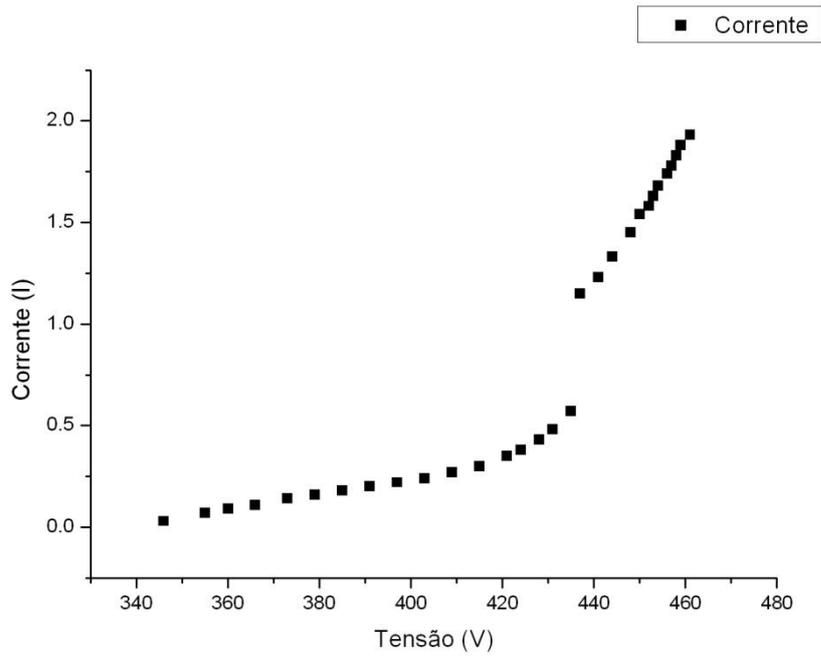


Figura 6 - Curva I-V com 24% N₂ e 76% Ar

RELATÓRIO FINAL

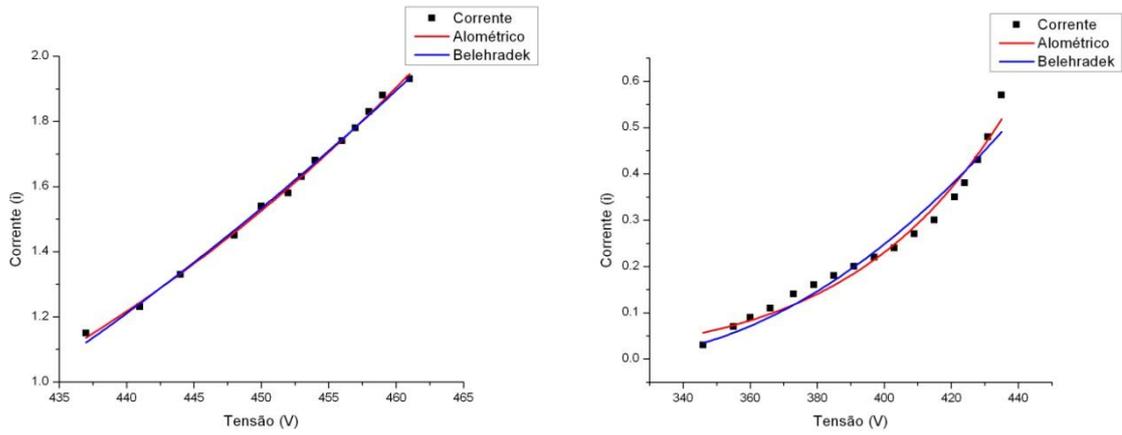


Figura 7 - Curva I-V com 24% N₂ e 76% Ar. A esquerda, descarga no modo metálico (M) e a direita a descar no modo composto (C).

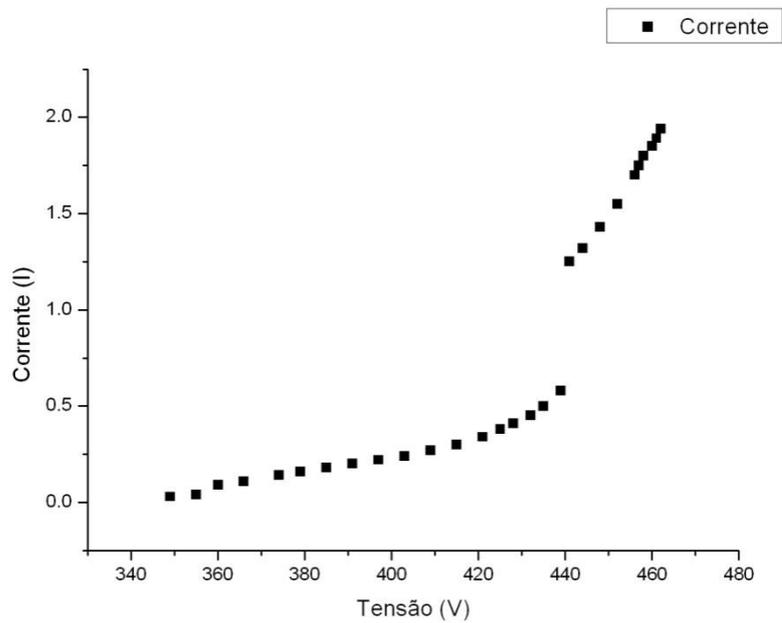


Figura 8 - Curva I-V com 28% N₂ e 72% Ar.

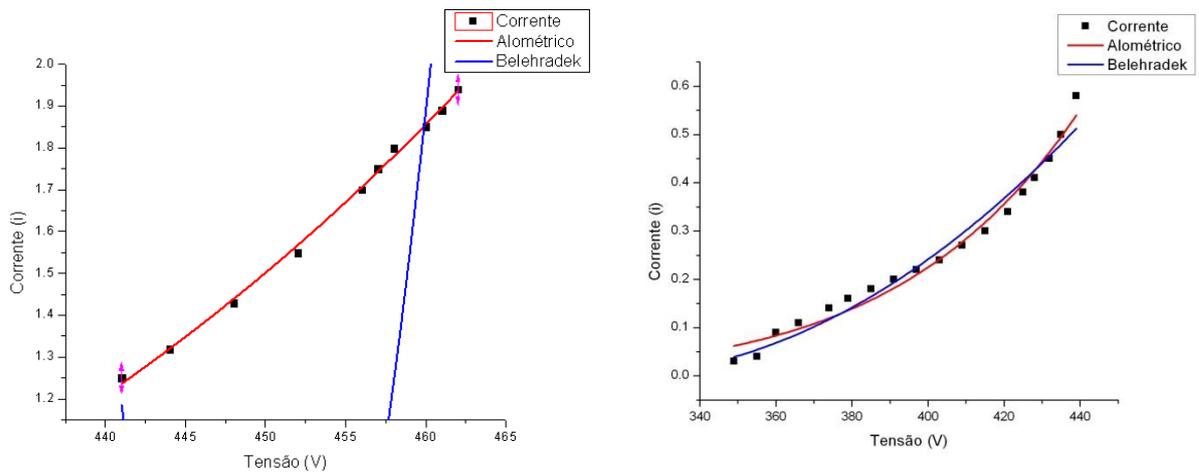


Figura 9 - Curva I-V com 28% N₂ e 72% Ar. A esquerda, descarga no modo metálico (M) e a direita a descar no modo composto (C).

RELATÓRIO FINAL

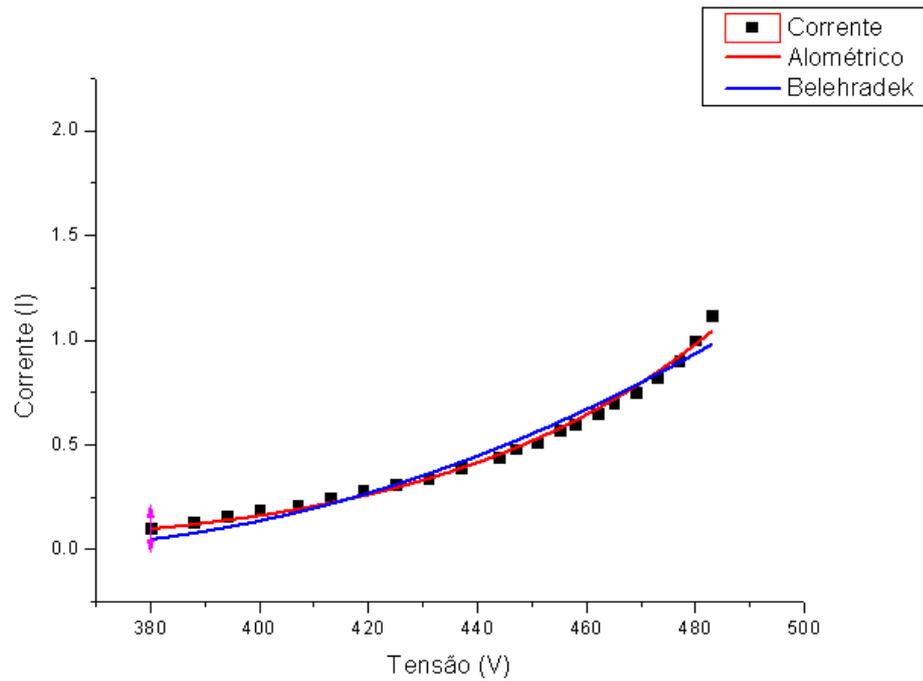


Figura 10 - Curva I-V com 50% N2 e 50% Ar.

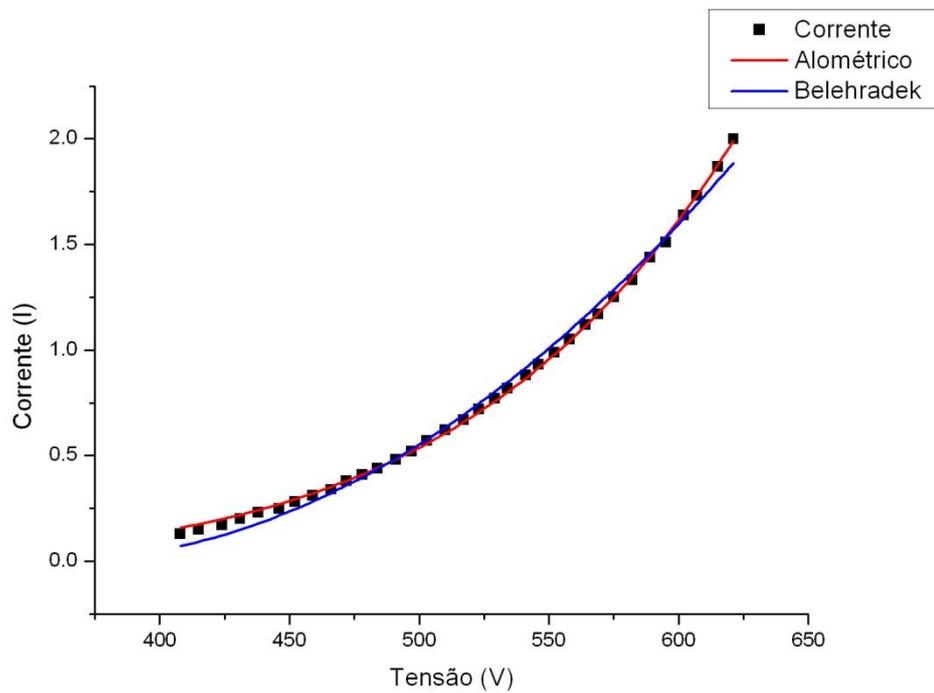


Figura 11 - Curva I-V com 100% N2

3.3. Ajuste matemático

Os ajustes utilizados foram apresentados na seção 2.4. Para saber qual ajuste é mais próximo da curva obtida experimentalmente, foram plotados gráficos adj squared - fluxo de nitrogênio, conforme figuras 12 e 13.

RELATÓRIO FINAL

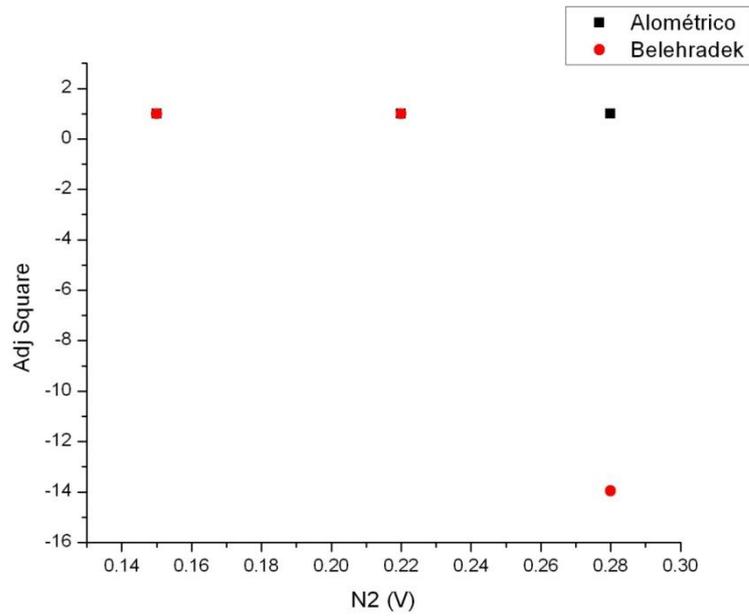


Figura 12 Gráfico Adj Square-Fluxo N2 para o Plasma no modo metálico.

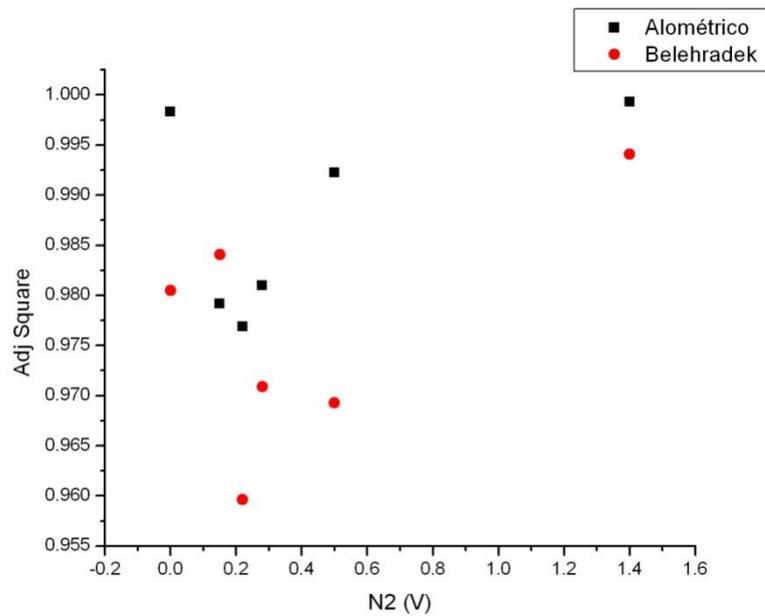


Figura 13 Gráfico Adj Square-Fluxo N2 para o Plasma no modo composto.

Fazendo uma análise dos valores obtidos nas figuras 12 e 13, o ajuste que mais se aproxima de curva experimental é aquele que os pontos são mais próximos de 1. Com isso, o ajuste Alométrico se tornou mais apropriado neste caso.

4. Discussão

4.1. Curvas I-V

As figuras 3 a 13 mostram as curvas obtidas. É fácil observar que ajuste alométrico (linha vermelha) corresponde de forma melhor aos pontos obtidos experimentalmente.

RELATÓRIO FINAL

Para o caso em que se aumenta um pouco a concentração de N₂, temos um pequeno salto no valor de corrente elétrica aplicada ao catodo magnetron depois que elevamos a tensão. Este salto se deve ao fato de a quantidade de N₂ inserida estar sendo totalmente consumida fazendo com que mude a condição do plasma e toda a sua cinética. Visualmente, o plasma passa de uma cor roxa (modo composto) para uma cor azul (modo metalico) com intensidade da descarga elevada. Nestas condições (0,60, 0,88 e 1,12 sccm) podemos separar a curva I-V em duas. Quando separamos as curvas I-V, podemos dizer que o magnetron opera com duas faixas de eficiência.

Percebe-se que a inclinação da curva é alterada e a curva em si sofre um desvio para a direita, conforme figura 14.

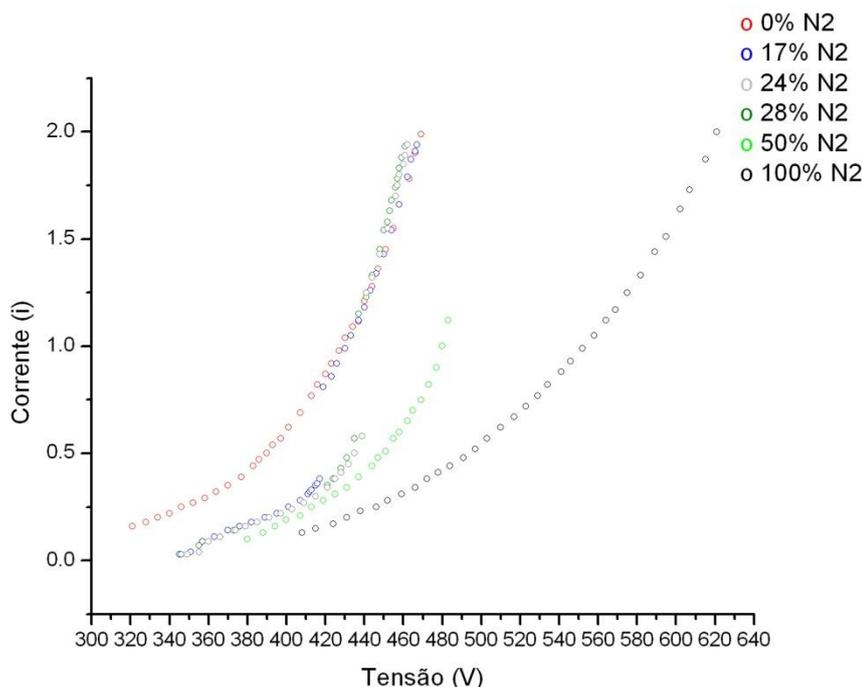


Figure 14 - Comparação entre as curvas I-V

No ponto de vista do fitting alométrico, essa diferença de inclinação é associada com a mudança dos valores de 'n' e k. A constante n é uma maneira de medir a eficiência da armadilha magnética para elétrons secundários. Segundo **Westwood, 1983**, esse valor pode ir além de 10. Quanto maior o valor de n, o campo magnético consegue aprisionar mais elétrons de segunda linha e assim aumenta a chance das colisões, efetuando então, um auxílio para quantidade de íons lançados em direção ao alvo. Estes fatores, além de relacionados com a taxa de ionização do plasma, tem uma correlação com a taxa de sputtering, já que a quantidade de íons é maior para maiores valores de 'n'.

Para a constante K, ela é atribuída a diversos fatores. Entre eles: pressão, campo magnético, tipo de gás e outros. Durante o processo de obtenção das curvas I-V, estes parâmetros permaneceram constantes, com exceção da pressão que variou de acordo com o fluxo de N₂ inserido em cada circuito de medidas. Além disso, essa diferença de valores podem estar associados a efeitos de volume do plasma, que se pretende estudar em trabalhos futuros. A tabela 2 mostra os valores da constante k e n obtidas com o ajuste alométrico e as constantes β e V_0 para o ajuste de Belehradek. Os índices M e C são referentes ao plasma no modo metalico (M) e o plasma no modo composto (C).

RELATÓRIO FINAL

Porcentagem N_2	K (I/V)	n	β (I/V ²)	Vo(V)
0% N_2	6.72E-20	7.28	6.34E-5	298.92
17% N_2 (M)	2.05E-22	8.23	1.13E-4	336.90
17% N_2 (C)	2.12E-25	9.24	2.79E-5	303.84
24% N_2 (M)	2.75E-27	10.07	1.91E-4	360.39
24% N_2 (C)	1.77E-26	9.65	3.33E-5	313.72
28% N_2 (M)	4.20E-26	9.63	0.017	449.401
28% N_2 (C)	7.38E-26	9.40	3.30E-5	314.51
50% N_2	3.47E-27	9.86	5.58E-5	350.57
100% N_2	2.69E-17	6.03	2.70E-5	356.84

Tabela 2 - Valores das constantes obtidas pelos ajustes matemáticos

Para o ajuste de Belehradek, obtivemos os valores de β e V_0 . A constante β varia com as propriedades físicas do sistema, como: geometria do magnetron, material do alvo utilizado e a mistura gasosa. Pode-se afirmar que β é similar a 'n' do ajuste discutido anteriormente. Para V_0 , ela é a tensão mínima para manter a descarga luminescente ligada.

5. Conclusão

Com os dados apresentados neste relatório, é possível concluir:

- Os ajustes utilizados para representar os dados obtidos experimentalmente trazem de forma numérica, informações relativamente iguais, porém, o fitting alométrico descreveu melhor o sistema utilizado
- O sistema de deposição tem eficiência diferente para diferentes concentrações de gás reativo, neste caso N_2
- O aumento de concentração de N_2 tende a modificar o padrão da curva, fazendo com que a mesma tenha um desvio para direita, alterando as propriedades da descarga luminescente, como por exemplo o valor mínimo de tensão (V_0) para manter a descarga ligada.

Referências bibliográficas

Fontana, L. C., Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering. 1997. 180p Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis

Kelly, P. J.; Arnell, R. D. The determination of the current-voltage characteristics of a closed-field unbalanced magnetron sputtering system, 1998

Musschoot, J., Depla, D., Haemers, J., Gryse de, R. Observation of hysteresis in a non-reactive magnetron discharge, 2007

RELATÓRIO FINAL

Nunes, Y., Wemans, A., Gordo, P. R., Maneira, M. J. P. The influence of magnetic confinement in DC abnormal-glow discharges

Rossnagel, S.M.; Kaufman, H.R. Charge transport in magnetrons, 1986

E. J. Soxman, Proceedings of the 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surface, Vienna 1977, p. 309

Thornton, J. A. 1978 J. Vac. Sci. Technol. 15 171-7

Westwood, W. D., Maniv, S. and Scanlon, P. J. 1983 J. Appl. Phys. 54 6841-6