

RELATÓRIO FINAL

SIMULAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO PRODUZIDO POR BOBINAS E ÍMÃS DE SAMÁRIO/COBALTO PARA CONFINAMENTO DE PLASMA: modelamento da relação descontínua entre corrente e tensão em deposição reativa¹

Luís César Fontana², Marcus Vinicius Florêncio Schroeder³, Julio César Sagás⁴

Palavras-chave: Confinamento eletromagnético, modelo de Berg e triodo magnetron sputtering

Resumo

Este trabalho consiste na aplicação do modelo de Berg para deposição reativa via Triodo Magnetron Sputtering (TMS) para investigar comportamentos anômalos observados em curvas corrente-tensão obtidas experimentalmente, em particular uma descontinuidade caracterizada por um salto no valor da corrente da descarga. A partir das simulações, as curvas I-V foram qualitativamente reproduzidas e é possível mostrar que a descontinuidade é causada pela remoção de composto da superfície do alvo.

1. Introdução

As indústrias têm dado grande ênfase aos estudos das propriedades físicas dos filmes finos, devido sua grande gama 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, entre outros. 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 por um campo magnético não uniforme é gerado em frente ao catodo da descarga, denominado alvo. Os íons positivos gerados no plasma são atraídos na direção do catodo, pulverizando o material do alvo. O material pulverizado irá condensar nas superfícies internas do reator, formando o filme. Neste sistema em particular, as propriedades dos filmes são dependentes 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 N_2 e O_2), 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 a partir da equação de Child-Langmuir modificada e do modelo de Berg para deposição com gases reativos. Foram obtidas curvas teóricas de corrente-tensão (I-V) para três diferentes proporções de gases (argônio e nitrogênio) usando um alvo de Ti, 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).

2. Materiais e Métodos

Esta seção visa tratar todos os materiais e métodos utilizados para a realização deste trabalho. O item 2.1. visa mostrar um trabalho anterior (2013) que serviu de motivação para realizar este modelamento. Para o item 2.2. têm-se uma breve revisão sobre a equação de Poisson para a eletrostática [Liu, 2011] e uma de suas derivações aplicando condições de contorno para uma bainha de plasma. O resultado desta derivação nos permite chegar na equação de Child Langmuir [Umstadtd

¹ Vinculado ao Projeto de Pesquisa 14833/2011 desenvolvido no Centro de Ciências Tecnológicas/UDESC.

² Orientador, Professor do Departamento de Física- CCT – luis.fontana@udesc.br

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

⁴ Professor participante do Departamento de Física – CCT – julio.sagas@udesc.br

RELATÓRIO FINAL

et al, 2005]. A partir de algumas modificações desta equação considerando a presença de um campo magnético, chegamos na equação utilizada neste trabalho [Sagás et al, 2011] . O item **2.2.** remete a uma revisão do modelo computacional utilizado bem como sua aplicação neste trabalho.

2.1. Motivação

Em trabalho anterior foram obtidas curvas I-V em um sistema TMS utilizando um alvo de Ti6Al4V em atmosfera de Ar e N₂. As figuras 1 e 2 mostram dois exemplos para diferentes vazões de gás reativo (N₂) (0,60 e 0,88 sccm) . A motivação principal do trabalho atual é explicar e reproduzir matematicamente o “salto” observado na corrente da descarga a partir de um dado valor de tensão. Foram criadas hipóteses para tal fenômeno que poderiam ser confirmadas via espectroscopia de emissão ou via modelamento computacional a partir de equações que sejam capazes de reger o sistema em questão. Com o intuito de realizar uma investigação mais aprofunda sobre a cinética do processo, foi escolhido o modelamento computacional, que é o foco deste trabalho.

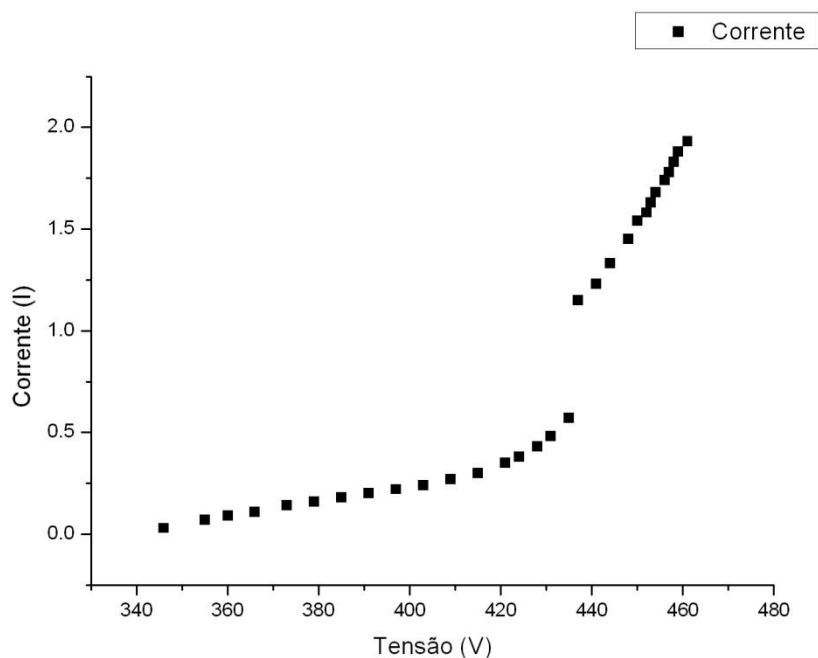


Figura 1 - Curva I-V experimental para 0,60 sccm de N₂

RELATÓRIO FINAL

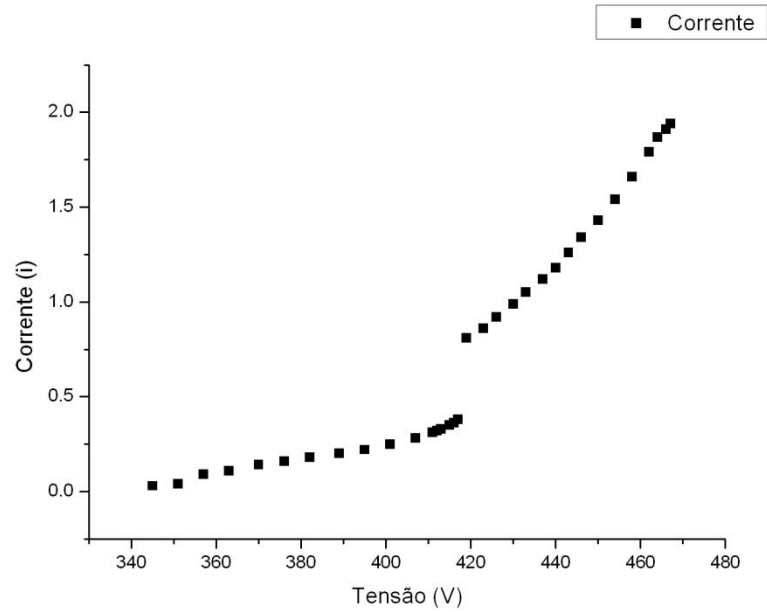


Figura 2 - Curva I-V experimental para 0,88 sccm de N₂

2.2. Equação de Poisson e a equação de Child Lungmuir

A equação de Poisson é uma equação diferencial parcial que relaciona o potencial elétrico com a densidade volumétrica de carga. Sua forma geral é:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1)$$

- Sendo: ρ a densidade volumétrica de carga elétrica;
- ϕ o potencial elétrico;
- ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo.
- ∇^2 o operador Laplaciano

Em coordenadas cartesianas, a equação tem a seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi(x, y, z) = f(x, y, z) \quad (2)$$

Para este trabalho, foi aplicada a equação num sistema de Magnetron Sputtering em coordenadas cartesianas e em uma dimensão apenas (x). Portanto a equação tem a seguinte forma:

$$\nabla^2 \phi(x) = \frac{-\rho}{\epsilon_0} \quad (3)$$

Sendo $\rho = (n_i - n_e)e$, sendo n_i a quantidade de íons por unidade de distância, n_e a quantidade de eletrons por unidade de distância e 'e' a carga fundamental do eletron. Resolvendo a equação 3 para a variável J (densidade de corrente iônica), chega-se em [Umstattd et al, 2005]:

$$J_i = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{M_i} \right)^{1/2} \left(\frac{V^{3/2}}{d^2} \right) \quad (4)$$

Que é a densidade de corrente limitada por um espaço de carga. Esta expressão é conhecida como a equação de Child Langmuir.

RELATÓRIO FINAL

Na equação 4: J_i é a densidade de corrente iônica, e é a carga fundamental do elétron, M_i é a massa do íon V é tensão aplicada no catodo magnetron e d é a espessura da bainha.

Um grande problema da equação 4 é a variável d . Esta variável diz respeito a espessura da bainha. A espessura da bainha é uma grandeza de difícil medição. O objetivo, então, é escrever d em função de outras variáveis que são medidas com mais facilidade.

Quando um íon de gás inerte (neste caso, argônio) colide com a superfície do alvo, um novo elétron é emitido com probabilidade γ (o elétron pode ser emitido ou absorvido). Assumindo que N_i é a média de íons criados por um elétron emitido do alvo, isso leva a uma simples expressão para o estado estacionário:

$$\gamma N_i = 1 \quad (5)$$

Em (5), γ é o coeficiente de emissão de elétrons secundários para o alvo. Entretanto, o número de íons produzidos por uma tensão V é:

$$N_i = \frac{V}{W} + \alpha d^2 \quad (6)$$

Sendo os novos termos: α um parâmetro que depende da geometria e do campo magnético, associado a ionização dentro da bainha e W o potencial de ionização (em volts)

Utilizando a equação (5) e (6), chega-se em uma expressão para a espessura da bainha. Substituindo a expressão para d em (4):

$$J_i = \frac{4}{9} \epsilon_o \alpha W \left(\frac{2e}{M_i} \right)^{1/2} \left(\frac{V^{3/2}}{\frac{W}{\gamma} - V} \right) \quad (7)$$

Levando em conta a perda de elétrons de alta energia ϵ_e e o coeficiente de coleção de íons ϵ_i , a equação (7) toma a forma [Sagás et al, 2011]:

$$J_i = \frac{4}{9} \epsilon_o \alpha W \left(\frac{2e}{M_i} \right)^{1/2} \left(\frac{V^{3/2}}{\frac{W}{\gamma} - V(\epsilon_e \epsilon_i)} \right) \quad (8)$$

E por último, o coeficiente de emissão de elétrons secundários γ pode ser reescrito de outra maneira. O objetivo do trabalho é reproduzir as curvas I-V e os saltos obtidos experimentalmente. Portanto γ é reescrito de maneira a considerar o envenenamento do alvo (quando aplicado uma determinada tensão) e o processo de limpeza por *sputtering* (que condiz com o salto obtido experimentalmente). Com isso, o coeficiente de emissão de elétrons secundários tem a seguinte expressão:

$$\gamma_{eff} = \gamma_m(1 - \theta_t) + \gamma_c \theta_t \quad (9)$$

Os novos coeficientes γ_m , γ_c e θ_t são: coeficiente de emissão de elétrons secundários para o alvo metálico e composto e a fração de composto no alvo, respectivamente. Interessante é analisar que na eq. (9) quando a fração de composto no alvo é igual a zero, o coeficiente de emissão de elétrons secundários tem somente contribuições da parte metálica. Ou seja, o alvo passa a trabalhar de modo composto (envenenado) para o modo metálico (superfície limpa).

2.3. Modelo de Berg

RELATÓRIO FINAL

O modelo de Berg é aplicado com sucesso para simulações de deposição reativa em sistemas *magnetron sputtering* [Berg et al, 1987]. Ele admite algumas simplificações, como por exemplo, assumir que a densidade de corrente elétrica no alvo é uniforme.

Este modelo é baseado nas equações de balanço para a formação de composto na área do alvo em um estado estável ou estacionário e na área de coleção, assim como na tela. Quando um gás reativo é inserido dentro da câmara de deposição, um fluxo F sobre toda superfície ocorre sob a forma:

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

Onde P é a pressão de gás reativo (N_2 neste caso), m é a massa da molécula de N_2 , k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura do gás. A formação de composto na superfície do alvo é dada por reações químicas entre o gás e a metal. Enquanto ocorre a formação de composto, o mesmo é removido (dependendo da tensão aplicada) por *sputtering*. A equação de balanço para o alvo é dada por:

$$\frac{J_i}{q} Y_c \theta_t = 2\alpha F \theta_t \quad (11)$$

Em (11) Y_c é o sputtering yield para o composto. O número de partículas retiradas da superfície do alvo (metal ou composto), é dado pelas seguintes expressões:

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

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

Sendo F_c e F_m o fluxo de partículas arrancadas da superfície do alvo formadas por composto ou apenas metal, respectivamente e Y_m é o sputtering yield para o metal. O *sputtering yield* (rendimento do sputtering) para o metal e para o composto são calculados via equação de Yamamura [Yamamura et al, 1982].

Este modelo está sendo utilizado com o intuito de descrever um sistema Triodo Magnetron Sputtering. Para isso, é necessário acrescentar informações com relação a tela, que funciona como um terceiro eletrodo no sistema. Após a colisão de um íon com a superfície do alvo, partículas são ejetadas de forma aleatória. Tendo em vista que a tela tem uma área A_g e a seção transversal do fluxo de partículas ejetadas tem área A_{st} , conforme figura (1), a razão entre elas vai ser especificado como um parâmetro de entrada no programa, sendo:

$$\beta = \frac{A_g}{A_{st}} \quad (14)$$

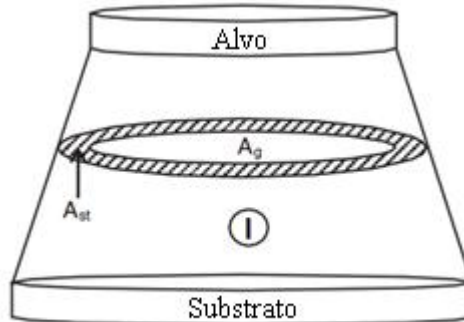


Figura 3 - Áreta da tela (A_g) e seção transversal do fluxo de partículas ejetadas (A_{st})

Sendo assim, a equação de balanço para o composto na tela é:

$$2Q_g + F_c(1 - \theta_g)\beta = F_m \theta_g \beta \quad (15)$$

RELATÓRIO FINAL

Na equação (15), Q_g é o gás consumido na superfície da tela e θ_g é a fração da tela coberta por composto. Então, a quantidade de gás reativo consumido na tela é:

$$Q_g = \alpha F(1 - \theta_g)A_g \quad (16)$$

A tela tem uma distância pequena da superfície do alvo, com isso, o fluxo de partículas na área de coleção é reduzido em $(1-\beta)$. A equação de balanço para a área de coleção é:

$$2Q_c + F_c(1 - \theta_c)(1 - \beta) = F_m\theta_c(1 - \beta) \quad (17)$$

E finalmente a vazão total (Q_{total}) de gás reativo do sistema, que é dada por:

$$Q_{total} = Q_t + Q_c + Q_g + Q_p \quad (18)$$

As grandezas Q_c e Q_t são relacionadas ao consumo de gás na área de coleção e na superfície do alvo, respectivamente e são dadas pelas equações:

$$Q_t = \alpha F(1 - \theta_t)A_t \quad (19)$$

$$Q_c = \alpha F(1 - \theta_c)A_c \quad (20)$$

Sendo A_t a área do alvo, A_c a área de coleção, θ_t a fração de composto no alvo e θ_c a fração de composto na área de coleção. Já a grandeza Q_p é a parcela de gás bombeado pelo sistema de vácuo.

As equações 11, 15 e 17 são as equações de balanço para alvo, tela e área de coleção. As equações 16, 18, 19 e 20 remetem a respeito da vazão de gás reativo no sistema. Se estas equações forem alocadas num sistema computacional em conjunto com a equação (8), têm-se o modelo computacional de Berg utilizado neste trabalho. Este conjunto de equações são suficientes para descrever um sistema TMS.

A corrente elétrica que passa pelo alvo é dada por:

$$I = J_i A_t \quad (21)$$

Sendo J_i a densidade de corrente iônica e A_t a área do alvo. A equação 21 é uma das grandezas plotadas nas figuras 2 a 8. Substituindo a equação 8 em 21, tem-se a corrente elétrica do sistema.

2.4. Análise

Curvas I-V (corrente normalizada – tensão) para três diferentes valores de vazão de gás reativo (N_2) foram modeladas. Além disso, foi feita uma análise da fração de composto presente no alvo e na área de coleção. Esta última análise nos permitiu explicar a origem do salto na curva.

2.5. Valores de entrada

A tabela 1 mostra os valores de entrada para o modelo computacional utilizado.

Tabela 1 - Parâmetros de entrada

Símbolo	Valor	Descrição
S	0.025	Velocidade de bombeamento
K_B	1.38×10^{-23}	Constante de Boltzmann

RELATÓRIO FINAL

T	315	Temperatura do gás (K)
M	46.8×10^{-27}	Massa de uma molécula de N_2
A_c	0.158	Área de coleção da câmara
A_g	0.0015	Área da tela do TMS
A_t	0.007	Área do alvo
e	1.6×10^{-19}	Carga elementar do elétron
M_{Ti}	47.9	Massa do titânio (u.m.a)
M_{Ar}	39.948	Massa do argônio (u.m.a)
Z_{Ar}	18	Número atômico do argônio
Z_{Ti}	22	Número atômico do titânio
β	0.1	Coeficiente Beta
M_e	9.11×10^{-31}	Massa do Eletron
E_o	8.85×10^{-12}	Permissividade do vácuo
α	1×10^7	Parâmetro que depende da geometria e do campo magnético
W	31	Potencial de ionização em volts
E_e	0.6	termo relacionado a perda de elétrons de alta energia
E_i	1	coeficiente de coleção de íons
M_i	6.67×10^{-26}	massa em Kg de um íon de Ar
R	0.15	Raio da câmara de processos (m)
L	0.25	Comprimento da câmara de processos para balanço da pressão (m)
Vol	0.018	Volume da câmara de processos (m3)

3. Resultados

Este item visa detalhar os resultados obtidos a partir do modelamento e das curvas simuladas. O item **3.1.** traz uma análise da curva de histerese do sistema em relação a corrente e tensão. Para o **3.2.** têm-se as curvas I-V simuladas.

3.1. Curva de histerese

No caso de deposições reativas, a histerese é um fator determinante para o sistema de pulverização catódica. As curvas obtidas mostram que a partir de um valor de tensão, a corrente elétrica responde com um salto. Quando se faz o caminho contrário, este salto ocorre em um valor de tensão diferente. Esta diferença mostra uma histerese na relação entre corrente e tensão do sistema analisado. As figura 4,5 e 6 mostram as curvas obtidas.

RELATÓRIO FINAL

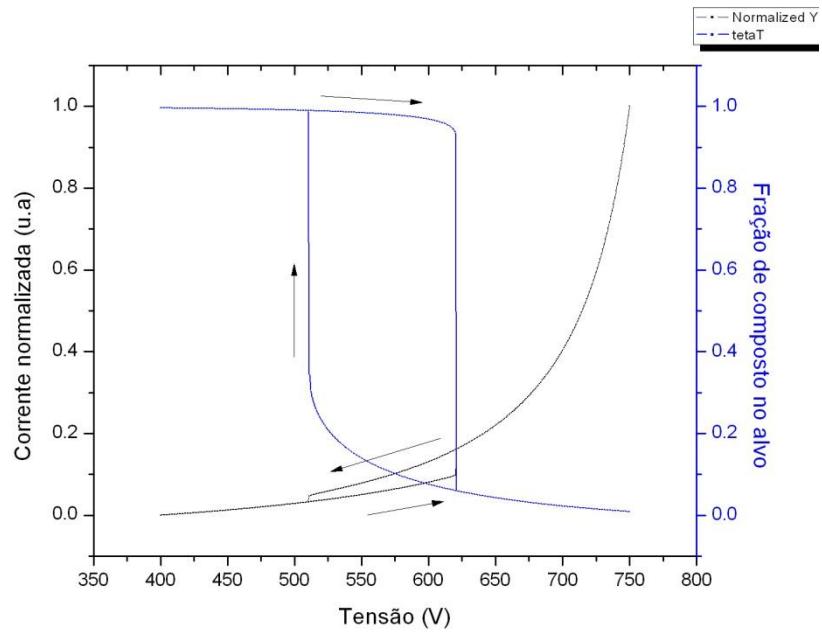


Figura 4 - Curva de histere para corrente e fração de composto no alvo para 2.75 sccm

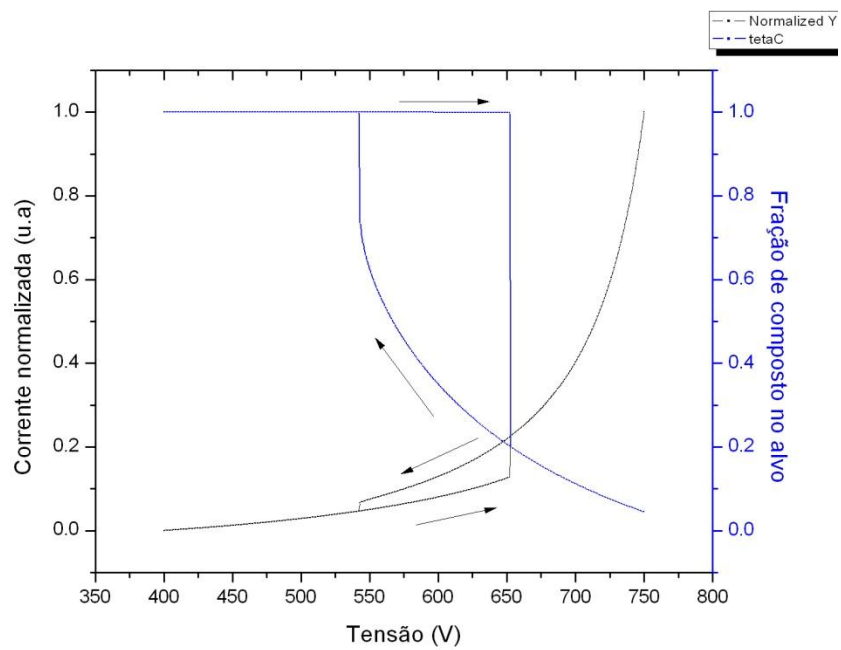


Figura 5 - Curva de histere para corrente e fração de composto no alvo para 3.5 sccm

RELATÓRIO FINAL

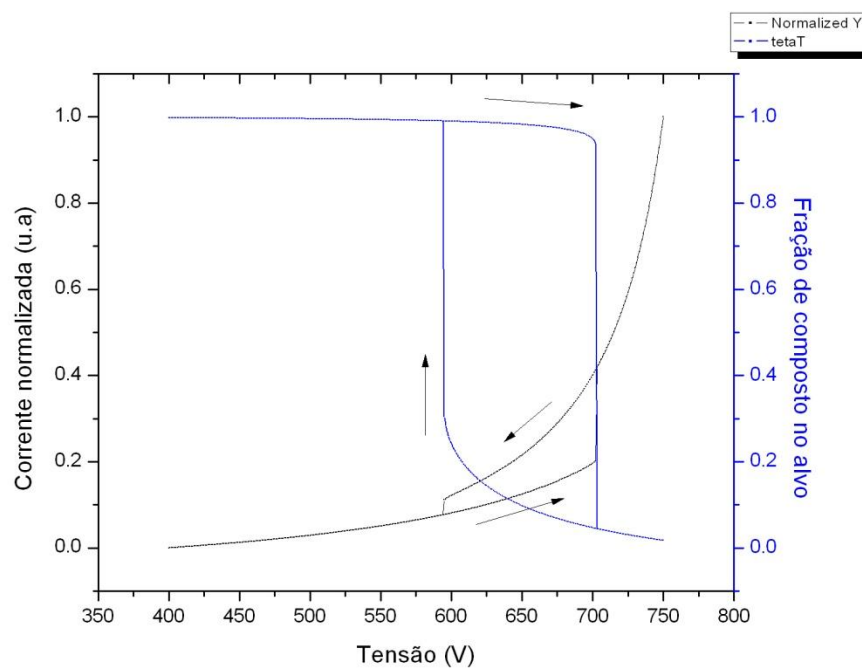


Figura 6 - Curva de histerese para corrente e fração de composto no alvo para 5.25 sccm

3.2. Curvas I-V

Para fazer uma análise que mostrasse o motivo deste salto nas curvas, foram traçadas curvas de corrente-tensão para três valores de vazão de gás reativo (N_2): 2.75, 3.5 e 5.25 sccm.

As figuras 7, 8 e 9 mostram as curvas obtidas.

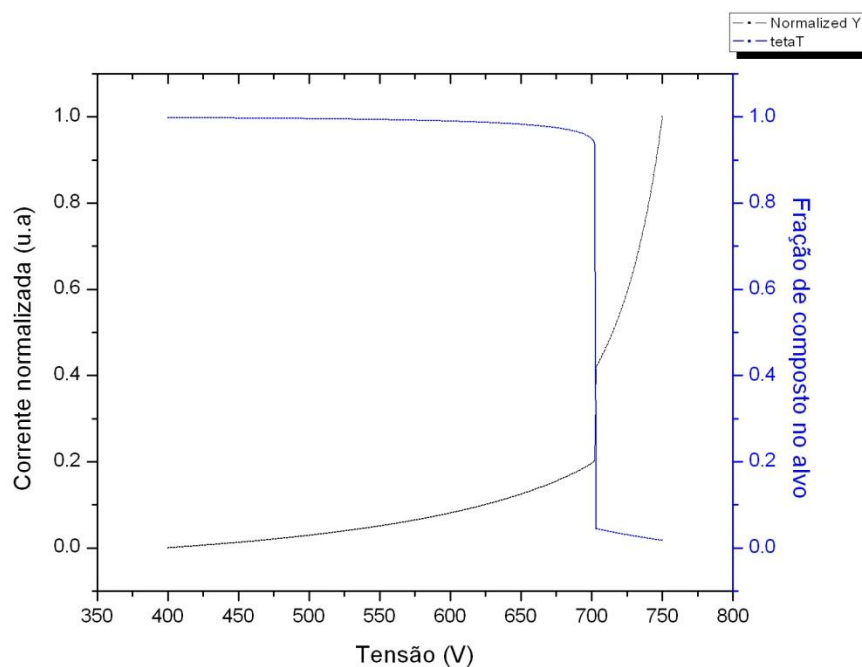


Figura 7 - Curva de corrente e fração de composto no alvo em função da tensão aplicada no catodo magnetron (2.75 sccm)

RELATÓRIO FINAL

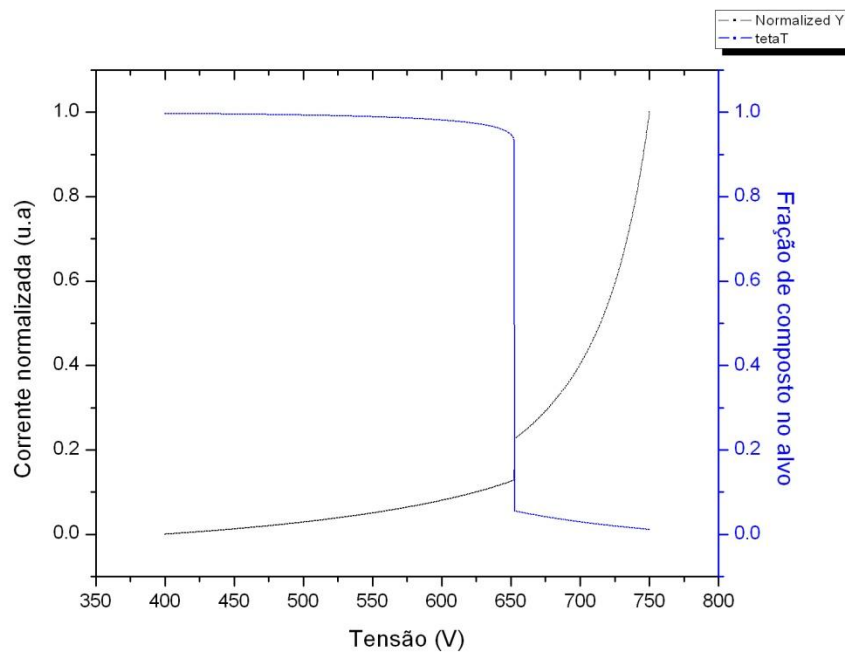


Figura 8 - Curva de corrente e fração de composto no alvo em função da tensão aplicada no catodo magnetrom (3.5 sccm)

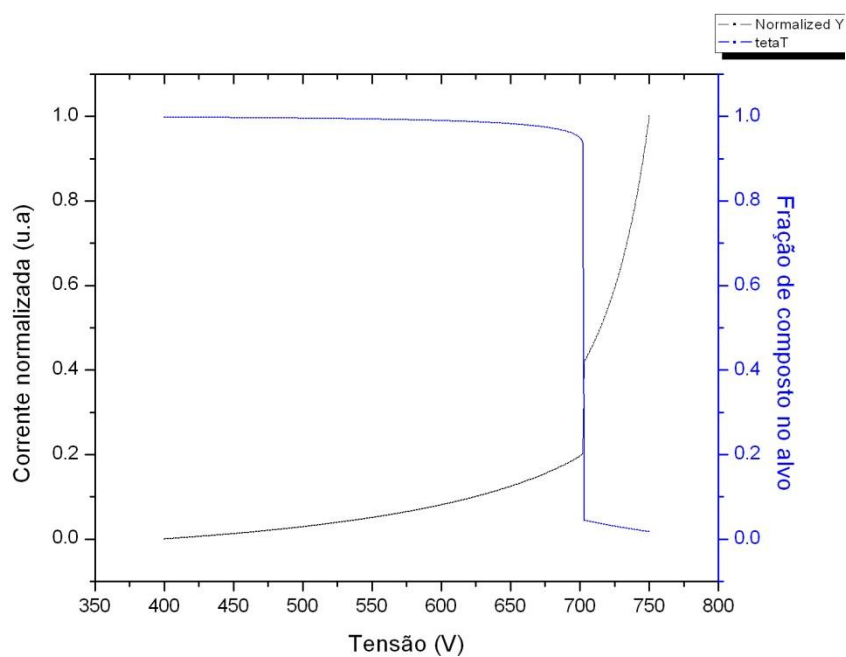


Figura 9 - Curva de corrente e fração de composto no alvo em função da tensão aplicada no catodo magnetrom (5.25 sccm)

4. Discussão

Esta seção visa fazer uma análise dos dados obtidos, além de uma discussão das variáveis envolvidas.

RELATÓRIO FINAL

4.1. Curvas I-V

A figura 10 mostra as curvas obtidas. Para o caso em que se aumenta a concentração de gás reativo, temos um pequeno salto no valor de corrente elétrica aplicada ao catodo magnetron depois que elevamos a tensão. Este salto se deve a remoção de composto do alvo o que acarreta no fato de a quantidade de gás reativo inserida estar sendo totalmente consumida fazendo com que mude a condição do plasma e toda a sua cinética. As figuras 10,11 e 12 mostram a curva da vazão total de gás reativo (Q_r) em função da tensão aplicada. Nota-se a queda abrupta no valor desta grandeza no momento em que a corrente tem um salto.

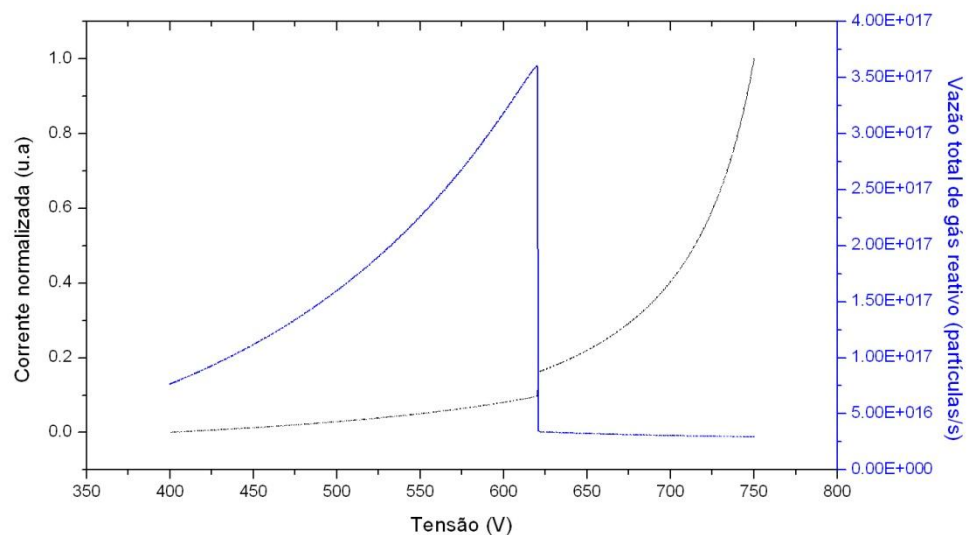


Figura 10 - Corrente normalizada e vazão total de gás reativo em função da tensão aplicada (2.75 sccm)

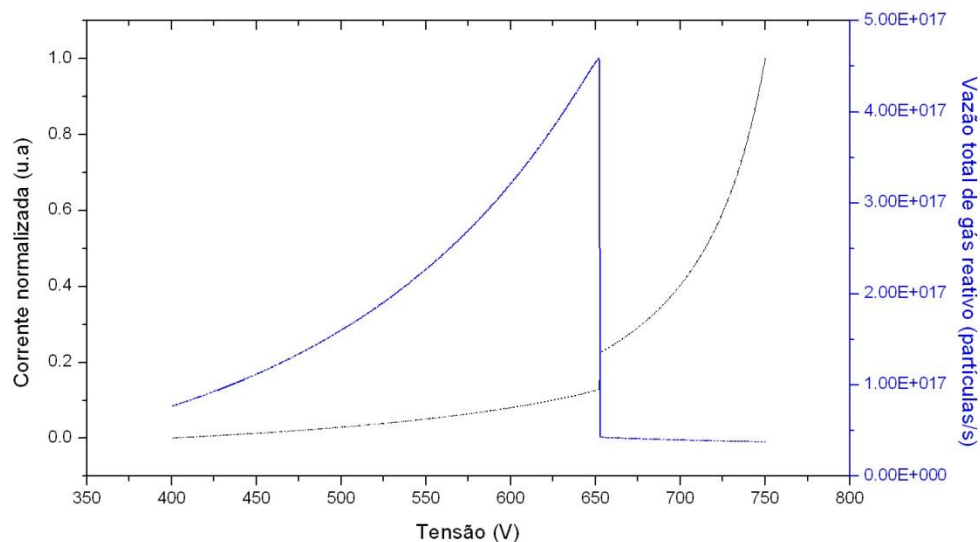


Figura 11 - Corrente normalizada e Vazão total de gás reativo em função da tensão aplicada (3.5 sccm)

RELATÓRIO FINAL

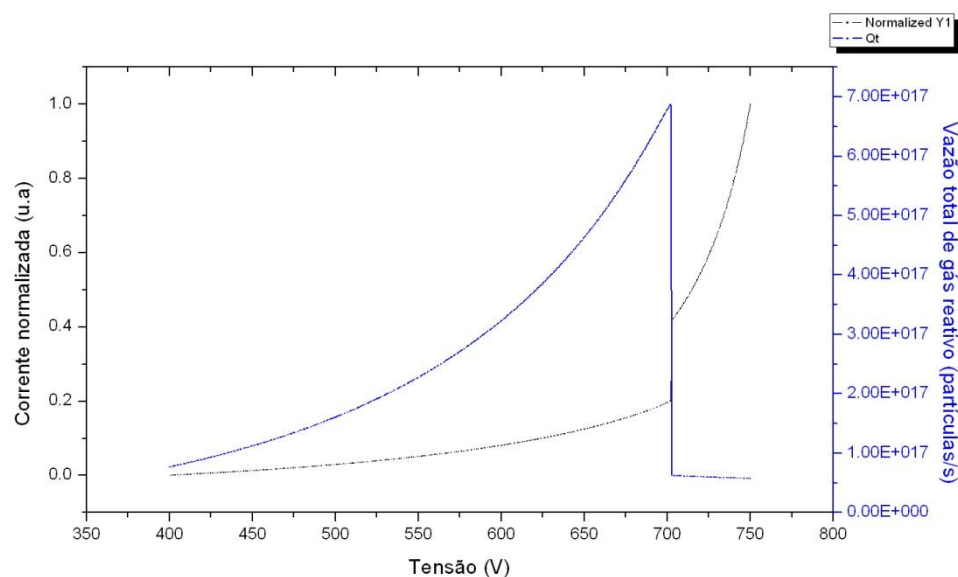


Figura 12 - Corrente normalizada e Vazão total de gás reativo em função da tensão aplicada (5.25 sccm)

Percebe-se que a curva em si sofre um desvio para a direita nos valores de vazão simulados (2.75, 3.5 e 5.25 sccm), conforme figura 13.

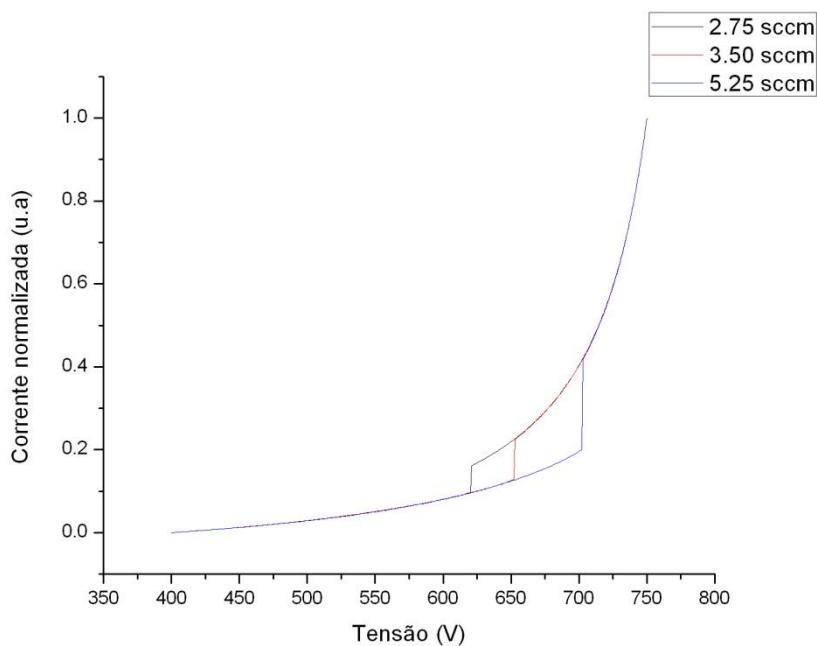


Figura 13 - Comparação entre as curvas I-V

Além disso, para confirmar as hipóteses com relação ao salto de corrente, o modelo computacional utilizado faz um cálculo da fração de composto no alvo. As figuras 4,5 e 6 mostram que a fração cai abruptamente ao mesmo tempo em que ocorre o salto na curva I-V. Ou seja, o composto é totalmente removido da superfície do alvo, fazendo o catodo magnetron passar de um modo composto (envenenado) para o modo metálico (alvo limpo), o que aumenta o coeficiente de emissão de elétrons secundários, levando ao salto da corrente. Para maiores vazões de gás reativo, uma maior corrente é necessária para remover completamente o composto, o que faz com que o salto seja deslocado para maiores valores de tensão e corrente.

RELATÓRIO FINAL

5. Conclusão

Com os dados apresentados neste relatório, é possível concluir:

- 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 desgarga luminescente;
- O salto no valor da corrente elétrica observado nas curvas tem relação com a quantidade de gás reativo que é consumida no sistema. É possível observar que por volta de 650V o alvo passa de um modo envenenado (composto) para um modo no qual a superfície é limpa (metálico);
- A vazão total de gás cai abruptamente a partir de um determinado valor de corrente elétrica. Esta queda se deve a limpeza do alvo, que opera em um modo diferente;
- As curvas obtidas por simulação respeitam os limites das curvas traçadas experimentalmente. Ou seja, o modelo de Berg é adequado para a descrição de um sistema *TMS*;

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

Larsson, T., Blom, C., Berg, S., A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering. 1987 – Institute of Technology, Box 534. S-751 21 Uppsala, Sweden

Liu, J.L., Poisson's Equation in Electrostatics. Department of Applied Mathematics, National Hsinchu University of Education Hsinchu 300, Taiwan. 2011

Sagás, J.C., Duarte, D.A., Irala, D.R., Fontana, L.C., Rosa, T.R., Modeling reactive sputter deposition of titanium nitride in a triode magnetron sputtering system. 2011. Surface & Coatings Technology 206 (2011) 1765–1770, Brazil

Sagás, J. C., Duarte, D. A., Fontana, L. C., Unusual behaviour of current-voltage relations in an unbalanced grid-assisted magnetron sputtering system, J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 505204 (5pp). 2012.

Umstattd, R.J., Carr, C.G., Frenzen, C. L., Luginsland, J.W., Lau, Y.Y., A simple physical derivation of Child-Langmuir space-charge-limited emission using vacuum capacitance, American Association of Physics Teachers, 2005

Yamamura, Y., Matsunami, N., Itoh, N. A new empirical formula for sputtering yield, Department of Applied Physics, Okayama University of Science, Ridai-cho, Okayama, 700, Japan, 1986.