

SPUTTRINGSPROCESS FÖR ATT SPUTTRA ETT TARGET AV KOL

Föreliggande beskrivning avser generellt en magnetron- eller en hålkatodputtringsprocess vilken använder pulsad effekttillförsel. Mer specifikt

5 avser den en sputtringsprocess för att sputtra kol.

BAKGRUND

Magnetronputtring är en vida använd sputtringsteknik, till exempel för att belägga substrat med funktionella beläggningar. Några exempel på

10 sådana funktionella beläggningar är nötningsbeständiga, dekorativa eller optiska beläggningar. I enlighet med de vanligaste magnetronputtringsteknikerna tillförs effekten genom likström (DC) eller radiofrekvens (RF).

Det är relativt enkelt att åstadkomma en stor andel av

15 processgasjoner i en magnetronputtringsprocess, emedan joner från det sputtrade materialet är sällsynt. Magnetronputtring producerar generellt som mest 10 % jonisation av det sputtrade targetmaterialet. I många applikationer är det önskvärt att öka mängden joner av det sputtrade materialet, då detta innebär förbättrad kontroll av depositionsflödet när det gäller riktning och energi.

20 Nyligen har en ny magnetronputtringsteknik kallad High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS), eller High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS), utvecklats. Processen är beskriven exempelvis i Kouznetsov et al, *"A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities"*, Surface and Coatings Technology 122 (1999) 290-

25 293.

HiPIMS har fördelen att det är möjligt att öka jonisationen av det sputtrade materialet betydligt jämfört med magnetronputtring som använder DC eller RF. Detta åstadkommes genom att effekten till magnetronen pulsas vid mycket höga effekter. Som ett resultat av den pulshade effekten kommer inte

30 medeleffekten överstiga den effekt som är möjlig att kyla från katoden (sputtringstarget). Target överhettas därför inte trots den höga momentana effekten som åstadkommes under processen.

Som ett resultat av den höga effekten hos pulsen kommer ett högdensitetsplasma åstadkommas. Högdensitetsplasmat ökar sannolikheten för

sputtrade atomer som passerar genom plasmat att bli föremål för kollisioner med energirika plasmaelektroner som har möjligheten att jonisera atomerna. För att en elektron ska kunna jonisera en atom är det en förutsättning att den kinetiska energin hos elektronen är större än atomens jonisationspotential. För att få en hög sannolikhet för jonisation måste den kinetiska energi hos elektronen vara betydligt högre än jonisationspotentialen hos atomen.

Sputtringsprocessen utförs normalt med argon som processgas, d.v.s. som sputtringsgas. Detta innebär att kammaren kommer att vara fylld med argonatomer och att en andel av dessa kommer att vara joniserade.

Jonisationspotentialen för argon är ca 15,76 eV, medan de flesta metaller har en betydligt lägre jonisationspotential. Exempelvis har aluminium en jonisationspotential av ca 5,99 eV, titan en jonisationspotential av ca 6,82 eV, och koppar har en jonisationspotential av ca 7,72 eV.

I början av utvecklingen av HiPIMS gjordes flera försök att jonisera en stor andel av sputtrat kol. Dessa försök var dock generellt sett inte lyckosamma [B.M. DeKoven, P.R. Ward, och R.E. Weiss, D.J. Christie, R.A. Scholl, W.D. Sproul, F. Tomasel, och A. Anders, Proceedings of the 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, May 3-8, 2003, San Francisco, CA, USA, sid. 158]. Figur 1 [J.A. Hopwood, in: J.A. Hopwood (Ed.), *Thin Films: Ionized Physical Vapor Deposition*, Academic Press, San Diego, 2000, sid. 181] illustrerar ett exempel av en beräkning av sannolikheten för jonisation av olika material. Det är uppenbart från figuren att kol behöver mycket högre plasmadensiteter för att bli betydligt joniserad.

Anledningen till svårigheterna att jonisera kol är delvis på grund av det faktum att kolatomen är relativt liten geometriskt, och således har en liten yta med vilken elektronerna kan kollidera, och delvis att jonisationspotentialen är relativt hög, ca 11,26 eV. Därför finns det fortfarande ett behov av att finna en lämplig modifiering av den konventionella HiPIMS-processen så att kol eller kolinnehållande material kan bli tillräckligt joniserade då de sputtras.

SAMMANFATTNING

Syftet med uppfinningen är att åstadkomma en sputtringsprocess för sputtring av kol, vilken process kan jonisera en betydande andel av de sputtrade kolatomerna.

Syftet åstadkommes med processen enligt patentkrav 1.

Utföringsformer definieras av de osjälvständiga kraven.

Sputtringsprocessen enligt föreliggande uppfinning innefattar att tillhandahålla ett target bestående av kol I i en sputtringsanordning, att
5 introducera en processgas väsentligen bestående av neon eller en gasblandning innefattande åtminstone 60 % neon in i nämnda anordning, applicera en pulsad elektrisk effekttillförsel till nämnda target för att skapa ett plasma av nämnda processgas, att sputtra nämnda target med hjälp av nämnda plasma och därmed jonisera sputtrade kolatomer med hjälp av nämnda plasma.

10 Även om sputtringsprocessen enligt uppfinningen i först hand har utvecklats som en magnetronsputtringsprocess kan den även utföras såsom en hålkatodputtringsprocess och således utföras i en hålkatodputtringsanordning.

Betydligt högre elektrontemperatur, d.v.s. kinetisk energi, hos
15 elektronerna åstadkommes genom processen enligt uppfinningen jämfört med till exempel en konventionell HiPIMS-process. Detta åstadkommes huvudsakligen genom att åtminstone delvis ersätta argon, som används i konventionella HiPIMS-processen, med neon eller en gasblandning innehållande neon. Neon är en ädelgas med högre jonisationspotential än
20 argon, ca 21,56 eV för neon jämfört med ca 15,76 eV för argon. Den temperatur hos elektronerna som behövs för att hålla för en urladdning i neon kommer därför generellt att vara högre än i en motsvarande urladdning i en gas som är lättare att jonisera, så som argon. Med en betydande andel av neon förekommande i urladdningen kommer det att vara uppenbart för fackmannen
25 hur trycket ska väljas så att elektrontemperaturen är betydligt högre än i en ren argonurladdning.

I enlighet med en utföringsform av processen innehåller nämnda gasblandningen åtminstone en ytterligare ädelgas annan än neon. Syftet med att
30 tillsätta en andra ädelgas till gasblandningen är för att underlätta antändningen av plasmata. Därför är den andra ädelgasen företrädesvis argon eller en ädelgas som är tyngre än argon, så som krypton.

Plasmats elektrontemperatur, vilken är möjlig att nå med ett lämpligt val av tryck, ökar med ökande andel av neon i gasblandningen. Därför

är det föredraget att gasblandningen innefattar åtminstone 75 % neon, hellre åtminstone 80 % neon, helst åtminstone 90 % neon.

I enlighet med en speciellt föredragen utföringsform består processgasen väsentligen av upp till 10 % argon, och resten är neon.

5 Det är även tänkbart att processgasen innehåller en reaktiv gas om så önskas. Vidare är det möjligt att tillsätta en reaktiv gas till processen på annat sätt än såsom processgas. Till exempel kan den reaktiva gasen tillsättas utanför anordningens plasmaområde och således inte delta i sputtringsprocessen som sådan.

10 Processgasen tillsätts lämpligen till sputtringsanordningen i ett kontinuerligt flöde.

Magnetronsputtringsprocessen är företrädesvis en högeffektpulsad magnetronsputtringsprocess (eng. a high power impulse magnetron sputtering process) och effekten tillförs således i pulsad form till target. Toppeffekten av
15 varje puls är åtminstone $0,1 \text{ kW/cm}^2$, företrädesvis åtminstone 1 kW/cm^2 , där arean är den aktiva ytarean hos target. Vidare är längden på varje puls företrädesvis maximalt $500 \mu\text{s}$, hellre maximalt $100 \mu\text{s}$, och pulsfrekvensen är företrädesvis åtminstone 50 Hz, hellre åtminstone 200 Hz.

I enlighet med en utföringsform av processen uppsamlas de
20 sputtrade kolatomerna på ett substrat till vilket en förspänning av åtminstone -25 V, företrädesvis åtminstone -50 V, är applicerad under processen. En sådan förspänning resulterar i en ökning av densiteten hos den uppsamlade kolbeläggningen på substratet.

Processen leder till att ett betydligt högre antal av de sputtrade
25 kolatomerna joniseras under processen jämfört med en konventionell HiPIMS-process, vilket i sin tur leder till en förbättrad kontroll av depositionsflödet när det gäller riktning och energi. Vidare öppnar detta upp för framställning av exempelvis nya former av skräddarsydda funktionella beläggningar innefattande kol.

30

KORT BESKRIVNING AV RITNINGARNA

Figur 1 illustrerar en beräkning av sannolikheten för jonisation av olika material som en funktion av plasmats elektrondensitet under antagande av en konstant elektrontemperatur.

Figur 2 visar testresultaten av densiteten hos kolfilmer fastställda med röntgenreflektivitet. Värdena är plottade som en funktion av substratets förspänning för tre fall 1) endast neon använd som processgas, 2) processgasen innefattar en blandning av neon och argon med en partielltryckfördelning av 2,5:0,5 (d.v.s. 83 % neon), likväl som 3) endast argon använd som processgas.

Figur 3 visar testresultaten av koljonerna erhållna för olika gasblandningar bestämda med hjälp av masspektroskopi.

10 DETALJERAD BESKRIVNING

Det kommer att vara uppenbart för fackmannen att sputtrade kolatomer från target kan vara i form av enstaka atomer, kluster, eller agglomerat utan att avvika från processen enligt uppfinningen. Där termen "kolatom(er)" används ska den således anses omfatta inte bara enstaka atomer, utan även kluster, agglomerat eller liknande.

Dessutom, där procentsatser anges i föreliggande beskrivning i relation till innehållet av ett ämne i en gasblandning betyder dessa procentsatser procentsatsen av det uppmätta totaltrycket. Det kommer att vara uppenbart för fackmannen att dessa procentsatser beror på mängden, temperaturen så väl som volymen.

Uppfinningen kommer att beskrivas nedan i mer detalj med referens till olika utföringsformer. Det kommer att vara uppenbart för fackmannen att uppfinningen inte är begränsad till de utföringsformer som beskrivs, utan kan varieras inom ramen för patentkraven.

Sputtringsprocessen enligt föreliggande uppfinning är företrädesvis en högeffektpulsad magnetronsputtringsprocess (eng: High Power Impulse Magnetron Sputtering process, HiPIMS). För dessa processer med hög plasmadensitet är den dominerande mekanismen för jonisation av sputtrade atomer elektronkollisionsjonisation. För att förstå hur denna mekanism fungerar för olika urladdningsförhållanden är det lärorikt att beakta hastighetskoefficienter (k_{miz}) för en sådan händelse. Dessa kan skrivas i Arrheniusform så som visas i Ekvation 1, där k_0 och E_0 är konstanter som måste tas fram genom experiment eller datasimuleringar, och T_e är plasmats elektrontemperatur.

$$k_{miz}(T_e) = k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{T_e}\right) \quad (\text{Ekv. 1})$$

I fallet med atomärt kol har det tidigare rapporterats att hastighetskoefficienten är så som anges i Ekvation 2, vilken utgör en approximation.

$$k_{miz}(T_e) = 0,4 \times 10^{-13} \exp(-12,6/T_e) \quad (\text{Ekv. 2})$$

Med hjälp av Ekvation 2 är det lätt att förstå att en ökad elektrontemperatur kommer att öka jonisationen av kol. Detta uttryck anger dock inte något angående sannolikheten för att ha en kollision mellan en kolneutral och en elektron i processgasplasma, vilket är en grundförutsättning.

För att förstå joniseringsmekanismen är det således viktigt att inse att det är neutralt material som sputtras i en sputtringsprocess, att de sputtrade neutralerna har en viss sannolikhet att genomgå en kollision med elektroner i processgasplasma, och vid en sådan kollision, att det finns en sannolikhet för att neutralen blir joniserad.

Ett mycket bättre uttryck för den övergripande trenden för jonisering av sputtrade neutraler är därför jonisationsmedelväglängden för den sputtrade neutralen, vilket är medelavståndet tillryggalagt av den sputtrade neutralen innan den joniseras. Medelväglängden beror på hastighetskoefficienten för jonisation, men tar även hänsyn till att den sputtrade neutralen kommer ha en viss hastighet, v_s , när den korsar plasma och att plasma kommer att ha en viss densitet, vilken påverkar hur ofta det kommer att förekomma en kollision mellan neutralen och plasmats elektroner.

Jonisationsmedelväglängden kan därigenom uttryckas så som beskrivits i Ekvation 3. Britun et al, Appl. Phys. Lett. 92 82008) 141503, har rapporterat att hastigheten för en sputtrad kolneutral befanns vara typiskt omkring 500 m/s.

$$\lambda_{miz} = v_s / k_{miz} n_e \quad (\text{Ekv. 3})$$

Andra grundläggande parametrar som behövs, så som elektrondensiteten, n_e , och elektrontemperaturen, T_e , beror starkt på urladdningsförhållandena. Detta är varför jonisationsmedelväglängden anges i de experimentella resultaten nedan. Värt att notera är att T_e påverkar

5 medelväglängden exponentiellt, vilket inte är fallet för n_e . Detta betyder att små förändringar i elektrontemperatur kommer att ha dramatiska effekter på antalet av sputtrade neutraler som joniseras.

Sputtringsprocessen enligt föreliggande uppfinning innefattar således att tillhandahålla ett target som består av kol i en

10 magnetronsputtringsanordning eller i en hålkatodsputtringsanordning, att introducera en processgas väsentligen bestående av neon eller en gasbladning innefattande åtminstone 60 % neon in i nämnda anordning, applicera en pulsad effekturladdning till nämnda target för att generera ett plasma av nämnda processgas, sputtring av nämnda target med hjälp av nämnda plasma och

15 således jonisera sputtrade kolatomer med hjälp av nämnda plasma.

Target bestående av kol kan produceras i enlighet med konventionella tekniker vilka är allmänt tillgängliga för fackmannen. Då target huvudsakligen består av kol kan kolet vara i vilken form som helst som är lämplig för sputtring, till exempel i form av grafit, eller amorft. Det kommer att

20 vara uppenbart för fackmannen att targetmaterialet är i fast form då det är i form av target, och elektriskt ledande för att vara lämpligt för sputtring.

Så som visats genom de experimentella resultaten från HiPIMS urladdningar vilka rapporteras nedan gör det faktum att processgasen väsentligen består av, eller åtminstone innehåller en betydande del, neon det

25 möjligt att en betydande del av de sputtrade kolatomerna blir joniserade i plasmat. Detta förstås bero huvudsakligen på det faktum att elektrontemperaturen, d.v.s. den kinetiska energin, hos plasmat är högre än ifall till exempel ren argon används som processgas. Vidare visar experimenten som beskrivs nedan att medelväglängden för en kolatom innan jonisation kan

30 vara en faktor 30 kortare än i det fall ren argon används som processgas, under antagande att samma processtryck används i anordningen. Således är sannolikheten för jonisation av en sputtrad kolatom betydligt högre jämfört med tidigare kända magnetronsputtringsprocesser. Detta leder i sin tur till bättre

kontroll på depositionsflödet avseende riktning och energi och möjligheten av att exempelvis tillverka nya typer av skräddarsydda funktionella beläggningar.

I vilken plasmabaserad sputtringsprocess som helst har energin hos elektronerna i plasmat en energidistribution, vilket betyder att några
 5 elektroner alltid kommer ha lägre energi än vad som krävs för att jonisera processgasen, medan andra kommer ha högre energi. När jonisationspotentialen hos processgasen ökar, ökar sannolikheten för jonisering av sputtrade neutraler förutsatt att processgasen har en betydligt högre jonisationspotential än den för de sputtrade neutralerna. Detta är på grund av
 10 att elektrontemperaturen T_e kommer att bestämmas huvudsakligen av processgasens jonisationspotential. Till exempel, en elektron som har en energi av 20 eV kan jonisera argon och kommer därefter att dela en energi av 4,24 eV med den nya fria elektronen, vilket inte är tillräckligt för någon av dem att jonisera sputtrade neutraler. Däremot, en elektron med 15 eV kommer inte
 15 kunna jonisera argon och kommer bli mycket mindre påverkad av argonprocessgasen men kommer att kunna upprätthålla sin energi för att jonisera sputtrade targetneutraler.

Så som tidigare nämnts har neon en jonisationspotential av ca 21,56 eV medan argon har en jonisationspotential av 15,76 eV. Även om
 20 argons jonisationspotential är högre än kols jonisationspotential kommer inte plasmats elektrontemperatur att vara tillräckligt hög för att tillåta någon betydande jonisation av sputtrade kolneutraler. Detta beror på det faktum att plasmats elektrontemperatur är ett medelvärde av elektronenergidistributionsfunktionen, och således att ett visst antal elektroner
 25 kommer att ha en högre elektronenergi medan andra elektroner kommer att ha en lägre energi. Antalet elektroner som har en tillräcklig energi för att jonisera kolatomer, när argon används som processgas, är endast tillräckligt för att åstadkomma en relativt låg jonisationsgrad. I fallet med neon kan dock en mycket högre jonisationsgrad åstadkommas på grund av det faktum att en
 30 större andel av plasmats elektroner kommer att ha en energi över tröskelvärde för jonisation av kol, d.v.s. över 11,26 eV.

Sputtringsprocessen enligt uppfinningen är huvudsakligen utvecklad som en magnetronsputtringsprocess. Den kan dock även utföras i en hålkatodsputtringsanordning.

Sputtringsprocessen enligt föreliggande uppfinning kan jonisera åtminstone 20 % av de sputtrade kolatomerna, vilket kan jämföras med konventionella magnetronsputtringsprocesser vilka som mest kan jonisera 10 % av det sputtrade kolet (i de flesta fall mindre än 5 %). I själva verket möjliggör magnetronsputtringsprocessen enligt uppfinningen jonisering av åtminstone 30 % av de sputtrade kolatomerna.

Beroende på den sputtringsanordning som används och driftsparametrarna kan det ibland vara svårt att antända plasmat i det fall processgasen väsentligen består av neon. Detta beror på det faktum att jonisationspotentialen är jämförelsevis hög för neon. I enlighet med en föredragen utföringsform av uppfinningen är därför processgasen en gasblandning innefattande neon och åtminstone en andra ädelgas vilken är lättare att antända, företrädesvis argon. Det är även tänkbart att den andra gasen är en ädelgas som är tyngre än argon, så som krypton. Vid antändning av plasmat kommer den andra gasen av gasblandningen antända initialt och assistera i jonisation och antändning av neon. Därigenom är bildandet av plasmat drastiskt förenklat när en sådan andra gas tillsätts till gasblandningen. För att åstadkomma en önskad effekt är det föredraget att den andra ädelgasen är närvarande i en halt av åtminstone 1 %, företrädesvis åtminstone 2 %.

I det fall processgasen är en gasblandning innefattande en andra gas, så som argon eller annan ädelgas tyngre än argon, kan plasmat antändas lättare än i en ren neonprocessgas. Ädelgaser som är tyngre än argon är generellt sett lättare att antända än argon. Dessa kan dock vara dyrare än argon.

Det är dock väsentligt att processgasen innehåller en tillräcklig mängd neon för att säkerställa att det sputtrade kolet blir tillräckligt joniserat. Därför ska processgasen företrädesvis innehålla åtminstone 60 % neon, hellre åtminstone 75 % neon, helst åtminstone 90 % neon.

I enlighet med en speciellt föredragen utföringsform består processgasen väsentligen av upp till 10 % argon och resten neon. Företrädesvis består processgasen väsentligen av 2-10% argon och resten neon.

Sputtringsprocessen enligt föreliggande uppfinning utnyttjar företrädesvis ett kontinuerligt flöde av processgasen inuti sputtringsanordningens kammare.

Det är även möjligt att processgasen innefattar en reaktivgas anordnad att reagera med det sputtrade materialet, d.v.s. kol, för att åstadkomma en önskad sammansättning eller mikrostruktur på en beläggning på ett substrat eller arbetsstycke. Det är uppenbart för fackmannen att den reaktiva gasen som används är anpassad för syftet av en sådan tillsats. Enbart som exempel kan den reaktiva gasen vara N_2 då föreningar såsom CN_x önskas göras, eller O_2 när kolinnehållande oxider önskas göras.

Vidare är det möjligt att tillsätta en reaktiv gas till processen på annat sätt än i form av processgas. Till exempel kan processgasen tillföras i ett kontinuerligt flöde separerat från flödet av processgasen. Vidare kan den reaktiva gasen tillsättas till sputtringsanordningen i ett område utanför plasmata, men innan uppsamlingen av det sputtrade materialet. Vidare kan den reaktiva gasen vara eller inte vara en del av plasmata eller vara joniserad av plasmata beroende på den reaktiva gas som används och det sätt till vilken den tillförs processen.

Magnetronsputtringsprocessen som används i enlighet med föreliggande uppfinning är företrädesvis en högeffektpulsad magnetronsputtringsprocess och effekten tillförs således i pulsad form till target. Detta har fördelen att den momentana effekten till target kan vara väldigt hög men att medeleffekten som tillförs target över tiden kan var tillräckligt låg för att target ska kunna kylas effektivt så att överhettning av target undviks. Toppeffekten som tillförs i varje puls är enligt föreliggande uppfinning åtminstone $0,1 \text{ kW/cm}^2$, företrädesvis åtminstone 1 kW/cm^2 , där arean relaterar till ytarean av target, d.v.s. katodytarean.

Längden på pulsen bör inte vara för lång för att säkerställa att target inte är onödigt överhettat. Generellt sett är längden på pulsen maximalt $500 \text{ }\mu\text{s}$, företrädesvis maximalt $200 \text{ }\mu\text{s}$, helst maximalt $100 \text{ }\mu\text{s}$. Vidare är repetitionsfrekvensen av pulserna företrädesvis åtminstone 50 Hz , företrädesvis åtminstone 200 Hz , helst åtminstone 500 Hz .

Experimentella resultat – sputtring av kol med varierande neoninnehåll i processgasen

Ett HiPIMS-system användes för att sputtra kol från ett grafittarget. Argon och neon användes som processgas, d.v.s. sputtringsgas, i olika kvantiteter. Det totala gastrycket var dock alltid det samma, nämligen 15 mTorr.

Medeleffekten på magnetronen var ca 30 W (de specifika spänningarna och strömmarna är listade i respektive Tabell 1 och 2), och magnetronen hade en diameter av ca 2 tum, d.v.s. ca 5,1 cm. Pulserna hade en längd av ca 50 μ s och en repetitionsfrekvens av ca 600 Hz.

Langmuirsondmätningar utfördes med användning av en cylindrisk sond med följande dimensioner av sondtoppen: radie=65,5 μ m, längd=5 mm. Sondmätningarna utfördes vid axeln av magnetronen (d.v.s. sondtoppen placerades ovanför centrum av den cirkulära magnetronen). De nedan givna resultaten uppmättes vid ca 80 μ s efter start av HiPIMS-pulsen, d.v.s. ca 30 μ s efter att pulsen tagit slut. Detta gjordes för att reducera osäkerheter i mätningarna, vilka är vanliga under HiPIMS-pulsen på grund av den stökiga plasmamiljön. Det betyder också att de uppmätta värdena i avklingningsfasen av pulsen är betydligt lägre jämfört med förhållandena under den intensiva delen av HiPIMS-pulsen. Skillnaden i den uppmätta elektrondensiteten uppskattas vara omkring två gånger lägre jämfört med toppen av HiPIMS-pulsen och den uppmätta elektrontemperaturen är sannolikt reducerad med ca 1 eV baserat på uppskattningar av resultat som fåtts av P. Sigurjonsson på ett liknande depositionssystem [P. Sigurjonsson, "Spatial and temporal variation of the plasma parameters in a high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) discharge," *Master's Thesis*, Reykjavik: Faculty of Engineering, University of Iceland, 2008]. Dock kommer trenderna med de olika gasbladningarna vara de samma och kan enkelt tolkas.

Mätningar ca 2 cm från magnetronytan anges i Tabell 1 där n_e är elektrondensiteten hos plasmat, $T_{e,kall}$ är elektrontemperaturen av den kalla delen av en bi-Maxwellian-elektronenergidistribution. Från data ses det att vid användning av samma medeleffekt in HiPIMS-urladdningen ökar elektrontemperaturen från det rena argon-fallet där $T_{e,kall} = 0,58$ eV till en neonfraktion av 83 % där $T_{e,kall} = 0,72$ eV, d.v.s. en ökning av ca 25 %. Detta ger en mycket högre relativ ökning av sannolikheten för joniserande kollisioner

representerade av jonisationsmedelväglängden, λ_{iz} , vilken sjunker med en faktor 30. Ett annat sätt att titta på samma sak är att den neutrala kolatomen behöver färdas (i genomsnitt) 30 gånger längre i en ren argonurladdning innan den genomgår en jonisationshändelse, jämfört med en urladdning innehållande 83 % neon. Så som kan ses är det i alla fall en reducering av λ_{iz} när neon används jämfört med fallet då endast argon används.

Tabell 1.

Andel neon av gasblandning	V_{peak} [V]	I_{peak} [A]	$T_{e,kall}$ [eV]	n_e [m⁻³]	λ_{iz} [m]
0%	656	2,8	0,58	9,65E+16	3,59E+08
29%	640	3	0,66	7,80E+16	0,27E+08
50%	632	3,2	0,61	6,78E+16	1,75E+08
83%	592	4	0,72	4,31E+16	0,11E+08

Mätningar ca 4 cm från magnetronytan anges i Tabell 2.

Tendensen är svagare vid förflyttning ut in i bulkplasmata, men samma resultat som anges ovan i Tabell 1 ses. Dock ses inte nödvändigtvis de optimala värdena för samma Ne:Ar blandningsförhållanden. Från den data som anges i Tabell 2 ses det att vid användning av samma medeleffekt i HiPIMS-urladdningen ökar elektrontemperaturen från det rena argonfallet där $T_{e,kall}=0,66\text{eV}$ till en neonkoncentration av 71 %, där $T_{e,kall}=0,77\text{ eV}$, d.v.s. en ökning av ca 17 %. Det ger en ökning av sannolikheten för joniserande kollisioner representerade av jonisationsmedelväglängden λ_{iz} , vilken sjunker med en faktor av omkring 10. Ett annat sätt att titta på samma sak är att den neutrala kolatomen i Ne-Ar-fallet måste färdas (i genomsnitt) endast 9 % av avståndet i det rena argonfallet innan den genomgår en jonisationshändelse.

Tabell 2.

Andel neon av gasblandning	V_{peak} [V]	I_{peak} [A]	$T_{e,kall}$ [eV]	n_e [m⁻³]	λ_{iz} [m]
0%	656	3,0	0,66	6,77E+16	0,380E+08
29%	648	3,2	0,66	6,41E+16	0,360E+08
50%	640	3,2	0,66	5,77E+16	0,410E+08
71%	632	3,4	0,77	4,65E+16	0,035E+08

Längre bort från magnetronen, vid ca 6 cm, kunde tillförlitliga

- 5 mätningar göras redan vid ca 60 μ s från initiering av pulsen, vilket betyder att elektrontemperaturen och elektrondensiteten generellt finns vara högre, eftersom det är närmare i tiden till den mest intensiva delen av plasmat (toppen på HiPIMS-pulsen). Två elektronfördelningar, kalla och varma, noterades. Förekomsten av två elektronfördelningar har tidigare rapporterats av
- 10 exempelvis *Gudmundsson et al., Surf. Coat. Technology, 161, 249. 2002.* Elektrontemperaturer för båda dessa fördelningar anges i Tabell 3, eftersom hög-energidelen av elektronerna (representerad av den varma elektronfördelningen) är viktig för jonisationen av kol. Tendenserna med ökande elektrontemperatur kvarstår som i de tidigare mätningarna:
- 15 elektrontemperaturen ökar från det rena argonfallet, där $T_{e,kall}$ var 0,82 eV och $T_{e,varm}$ var 2,69 eV, till en Ne:Ar-koncentration av 83 % neon, där $T_{e,kall}$ var 0,92 eV och $T_{e,varm}$ var 3,97 eV. Detta motsvarar en ökning av ca 12% för den kalla elektronfördelningen och en ökning av 48 % för den varma elektronfördelningen.

- 20 Så som framgår av resultatet som anges i Tabell 3 sjunker jonisationsmedelväglängden λ_{iz} , med omkring 84% respektive 80% för de kalla och varma elektronfördelningarna. Detta innebär att en neutral kolatom måste färdas (i genomsnitt) ca 16-20 % i Ne-Ar-fallet jämfört med det ursprungliga avståndet i det rena argonfallet innan den genomgår en joniserande händelse.

Tabell 3.

Andel neon av gasblandning	V_{peak} [V]	I_{peak} [A]	$T_{e,kall}$ [eV]	$T_{e,varmt}$ [eV]	n_e [m ⁻³]	$\lambda_{iz, kall}$ [m]	$\lambda_{iz, varm}$ [m]
0%	664	3,20	0,82	2,69	8,18E+16	7,62E+5	16,50
29%	648	3,20	0,84	3,11	1,02E+17	3,71E+5	7,05
50%	640	3,20	0,91	2,69	1,10E+17	1,25E+5	12,30
71%	616	3,40	0,86	3,10	1,04E+17	2,61E+5	7,07
83%	600	3,80	0,92	3,97	8,92E+16	1,20E+5	3,35

Experimentella resultat – bestämning av kolfilmsdensitet genom röntgenreflektivitet (XRR)

- 5 För fasta material har röntgenstrålar en kritisk vinkel för total yttre reflektion. Bestämning av den kritiska vinkeln möjliggör erhållande av massdensitet för det fasta materialet. Röntgenreflektivitet (XRR) kan därför användas för bestämning av den kritiska vinkeln och således densiteten för tunna filmer. I XRR registreras reflektiviteten hos filmer genom att variera den
- 10 infallande vinkeln för röntgenstrålar (som mäts mellan röntgenstrålen och ytan för det fasta materialet) från ett lågt värde såsom 0,1° till ett högt värde så som 3°. Den reflekterade intensiteten ökar med en ökning i den infallande vinkeln tills en kritisk vinkel ' θ_c ' erhålls. Efter den kritiska vinkeln minskar den reflekterade intensiteten drastiskt. När den kritiska vinkeln har bestämts kan
- 15 Ekvation 4 användas för att erhålla densiteten på filmer.

$$\rho_m = \frac{\pi \theta_c^2 A}{Z \lambda^2 r_o N_A} \quad (\text{Ekv. 4})$$

- där ρ_m är massdensiteten av filmer, θ_c är den kritiska vinkeln, A är
- 20 massantalen av materialet, Z är laddningsantalet för materialet, λ är våglängden på röntgenstrålning, r_o är den klassiska elektronradien, och N_a är Avogadros tal.

Kolfilmerna tillväxtes vid olika negativa substratförspänningar med ett typiskt endast argon förhållande och vid en blandning av neon och argon med

ett partiellt tryckförhållande av 83 % neon. Medeleffekten var 42 W, och en frekvens av 600 Hz och en längd på pulserna av 25 μ s användes. Trycket var 15mTorr under dessa test. Resultaten för den kritiska vinkeln samt densiteten hos filmerna är presenterade i Tabell 4 och resultaten av densiteten för filmerna visas i Figur 2.

Vidare tillväxtes kolfilmer även vid olika negativa substratförspänningar med användning av endast neon. Samma förhållanden som anges ovan användes förutom trycket som var 35 mTorr. Resultatet visas också i Figur 2.

Tabell 4.

Substrat- förspänning [V]	θ_c [grader] 83% Ne	ρ_m [g/cm⁻³] 83 % Ne	θ_c [grader] Ar enbart	ρ_m [g/cm⁻³] Ar enbart
0	0,2105	2,11	0,2095	2,09
-50	0,2213	2,33	0,2122	2,14
-75	0,2272	2,46	0,2201	2,31
-100	0,2328	2,58	0,2248	2,41
-150	0,2322	2,57	0,2247	2,4

Så som kan ses från resultaten som presenteras i Tabell 4 är det en klar densitetsökning i alla kolfilmer som är sputtrade vid användning av den 83% neonblandningen jämfört med användning av bara argon. Intressant i föreliggande fall är referensvärdena på densiteterna för diamant, grafit, och tetraedriskt amorft kol (ta-C), vilka är sammanfattade i Tabell 5.

I alla fall som använde Ne-Ar-blandningen och substratförspänning var densitetsvärdena högre än de för sputtrat C vilket innebär att dessa beläggningar är mer diamantliknande (med ett större antal sp³-bindningar).

Tabell 5.

	ρ_m [g/cm ³]
Grafit	2,267
Diamant	3,515
Sputtrad C	2,2
ta-C	3,1

Experimentella resultat – Masspektroskopimätningar av koljoner

5 Masspektroskopimätningar av koljoner utfördes på koljoner erhållna under en plasmasputtringsprocess som använde en medeleffekt av 42 W, en frekvens av 600 Hz, en pulslängd av 25 μ s och ett tryck av 15mTorr.

Resultatet visas i Figur 3. Det totala antalet koljoner (C1+) som erhålls för olika gasblandningar, d.v.s olika halter av neon, med början från ren argon. Antalen är normaliserade till det rena argonfallet. En tydlig ökning av
10 koljoner med ökande andel neon visas.