МИР
материалов и технологий

Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман

Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2014

УДК 621.78
ББК 34.65
Б48

Б48 Берлин Е.В., Сейдман Л.А.
Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением
М.: Техносфера, 2014. – 256с. ISBN: 978-5-94836-369-1

Книга представляет собой подробное справочное руководство по физическим основам, технологическим особенностям и практическому применению процесса реактивного магнетронного нанесения тонких пленок сложного состава, представляющих собой химические соединения металлов или полупроводников с азотом, кислородом или углеродом. Этот процесс уже широко распространен в электронной промышленности и в других отраслях, где используется нанесение покрытий. В книге обобщено современное состояние этого процесса, приведена обширная библиография.

Представлено подробное описание физических процессов, протекающих во время реактивного магнетронного нанесения, и следующих из них технологических особенностей магнетронного нанесения. Особое внимание уделено способам управления процессами реактивного магнетронного нанесения тонких плёнок, обеспечивающих стабильность и воспроизводимость как самого процесса нанесения, так и свойств получаемых пленок.

Описаны изменения состава и структуры получаемых пленок и их зависимость от параметров процесса нанесения. Приведена широкая номенклатура получаемых этим способом пленок сложного состава.

Рассмотрены модификации этого процесса, различающиеся используемыми источниками питания: постоянного тока, среднечастотных импульсов, импульсов большой мощности и ВЧ. Даны практические рекомендации по освоению известных и разработке новых процессов получения пленок сложного состава методом реактивного магнетронного распыления.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся исследованием, разработкой и изготовлением различных изделий электронной техники и нанотехнологии, совершенствованием технологии их производства и изготовлением специализированного оборудования. Она также будет полезна в качестве учебного пособия для студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специализаций.

УДК 621.78
ББК 34.65

© 2014, Берлин Е.В., Сейдман Л.А.
© 2014, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ISBN: 978-5-94836-369-1

Содержание

Сведения об авторах 6

Введение. Особенности реактивного магнетронного распыления 7

Глава 1
Причины нестабильности реактивного распыления 8

1.1. Два стабильных состояния мишени в процессе реактивного распыления 8
1.2. Поглощение реактивного газа растущей пленкой химического соединения 13
1.3. Переходы между двумя стабильными состояниями мишени 15
1.4. Данные о коэффициентах распыления окислов и нитридов на поверхности мишени 23

Глава 2
Механизмы взаимодействия реактивного газа с поверхностью мишени 27

2.1. Хемосорбция во время реактивного магнетронного распыления 27
2.2. Ионная имплантация атомов реактивного газа в мишень 30
2.3. Соотношение влияния двух механизмов окисления 35

Глава 3
Стабилизация и управление реактивным разрядом с помощью внешних по отношению к разряду устройств контроля 40

3.1. Контроль по парциальному давлению реактивного газа 40
3.2. Контроль реактивного процесса по парциальному давлению паров распыляемого материала, оцененному по их оптическому излучению 51

Глава 4
Изменение электрических параметров реактивного разряда при изменении состояния поверхности мишени 60

4.1. О корреляции электрических параметров реактивного разряда и величины парциального давления реактивного газа 60
4.2. Изменение сопротивления реактивного разряда при образовании нитридов на поверхности мишени 63
4.3. Изменение сопротивления реактивного разряда при образовании окислов на поверхности мишени 66

4.4. Немонотонное изменение сопротивления разряда при росте концентрации реактивного газа 71
4.5. Изменение сопротивления реактивного разряда при образовании оксинитридов, карбидов и других соединений на поверхности мишени 79

Глава 5
Стабилизация процесса реактивного магнетронного распыления по электрическим параметрам разряда 81

5.1. Особенности вольтамперных характеристик реактивного магнетронного разряда при фиксированном потоке реактивного газа 81
5.2. Стабилизация реактивного процесса стабилизацией напряжения разряда и контролем напуска газа по току разряда 92
5.3. Стабилизация реактивного процесса стабилизацией тока разряда и управлением напуском реактивного газа по напряжению разряда 96
5.4. Стабилизация и управление реактивным импульсным разрядом по величине циркулирующей мощности 106

Глава 6
Достижение долговременной стабильности процесса реактивного магнетронного распыления 112

6.1. Компенсация влияния увеличения глубины эрозионной канавки ... 112
6.2. Учет влияния изменения со временем других параметров процесса 124

Глава 7
Влияние температуры мишени на процесс реактивного распыления 129

7.1. Получение пленок реактивным магнетронным нанесением из не охлаждаемой мишени 129
7.2. Получение пленок реактивным магнетронным нанесением из расплавленной мишени 141

Глава 8
Влияние температуры подложки на скорость роста и состав пленки в реактивном процессе 144

Глава 9
Особенности проведения, контроля и стабилизации реактивного HiPIMS-процесса 148

9.1. Особенности проведения реактивного HiPIMS-процесса 148
9.2. Способы контроля и стабилизации реактивного HiPIMS-процесса . 157

9.3. Повышение эффективности реактивного HiPIMS-процесса и его стабилизация путем применения комбинированного реактивного разряда, созданного суперпозицией HiPIMS-импульсов с СЧ-импульсами или постоянным током 175

Глава 10
Альтернативные способы устранения гистерезиса из характеристик реактивного процесса 181

10.1. Увеличение скорости откачки 181
10.2. Уменьшение скорости нанесения 182
10.3. Уменьшение площади мишени 182
10.4. Разделение объемов распыления мишени и нанесения пленки с раздельным напуском аргона и реактивного газов 186
10.5. Разделение по времени периодических процессов нанесения пленки и ее химической реакции с реактивным газом 191
10.6. Импульсная подача реактивного газа 192
10.7. Добавление второго реактивного газа 194

Глава 11
Некоторые способы повышения эффективности процессов реактивного нанесения тонких пленок 200

11.1. Повышение степени активации частиц реактивного газа вблизи подложки 200
11.2. Повышение коэффициента распыления мишени легированием ее тяжелыми элементами 218
11.3. Получение окисных пленок из керамических не окисных мишеней 229

Глава 12
Заключительная 232

12.1. Преимущества метода реактивного магнетронного нанесения по сравнению с другими методами получения тонких пленок сложного состава 232
12.2. Рекомендуемый порядок практических действий при постановке процесса реактивного магнетронного распыления 235
12.3. Особенности проведения, контроля и стабилизации реактивного HiPIMS процесса 240

Литература 242

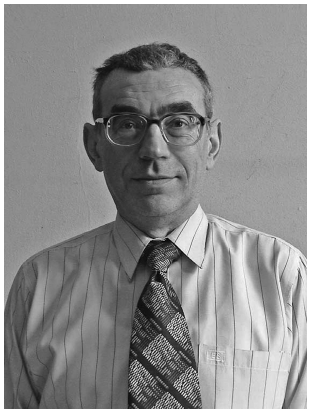
Сведения об авторах

Берлин Евгений Владимирович
berlin.lab@mail.ru

В 1979 г. закончил Воронежский госуниверситет по специальности физика. Основная сфера деятельности: разработка технологических устройств и процессов, а также вакуумных установок ионно-плазменного травления и нанесения тонких пленок. В 1990 году был одним из организаторов ООО «МЭШ-Плюс». С 1994 по 2003 г. занимал должность зам.директора по науке ЗАО НПП «ТИРС» по направлению «Вакуумная техника». В 2003 г. реорганизовал это направление в отдельную фирму ООО «ЭСТО-Вакуум». В настоящее время — генеральный конструктор фирмы ООО «Лаборатория Вакуумных Технологий».

Автор и соавтор трех книг, более 40 печатных работ и семи изобретений.

Сейдман Лев Александрович
seid1@yandex.ru



В 1968 году закончил Московский Институт Электронного Машиностроения. После окончания института работал в НИИ «Пульсар» до 1995 года. Диссертацию на соискание степени кандидата технических наук защитил в ЛЭТИ в 1973 году. В настоящее время — заведующий лабораторией ИФЯЭ НИЯУ «МИФИ». Главная область исследований — вакуумные методы получения тонких пленок.

Автор и соавтор более 120 печатных работ, пяти книг и пятнадцати изобретений.

Введение. Особенности реактивного магнетронного распыления

Нанесение тонких пленок металлов с помощью магнетронного распыления простой и хорошо известный способ, используемый с семидесятых годов прошлого века. За прошедшее время с его помощью научились наносить пленки различных сплавов металлов, полупроводников и диэлектриков, используя сложные по составу или конструкции мишени. Следующим этапом развития этого способа стал способ реактивного магнетронного распыления (РМР).

Реактивное распыление — это ионное распыление элементарной (металлической) мишени в среде, содержащей газы, которые вступают в реакцию с материалом мишени, образуя химическое соединение [1]. Поэтому такие газы называется реактивными. Кроме них среда содержит газ, который не реагирует с материалом мишени. Такой газ называется рабочим газом, или плазмообразующим, обычно это инертный газ, чаще всего аргон. Реактивное распыление — частный случай плазмохимической технологии.

Использование магнетронных источников распыления для проведения реактивных процессов нанесения тонких пленок — самый популярный способ осуществления этих процессов. Техника реактивного магнетронного распыления в настоящее время настолько глубоко исследована и усовершенствована, что ее применение не требует высокого искусства от технолога и разработчика напылительного оборудования, позволяя следовать уже установленным рекомендациям. Бытовавшие ранее предрассудки о сложности, неустойчивости и плохой воспроизводимости этого процесса ушли в прошлое. Подавляющее количество недостатков процесса РМР было устранено разработкой источников питания магнетронов, параметры которых отвечают требованиям используемого реактивного разряда. Современная электроника легко справляется с разработкой таких источников питания. При этом конструкция магнетронов для реактивных процессов изменилась незначительно.

Современное состояние техники и технологии реактивного магнетронного распыления (РМР) хорошо рассмотрено в зарубежных обзорах по реактивному распылению, сделанных различными авторами [1–4], и в отечественном издании [107]. В данной книге мы более глубоко обобщим результаты современных работ и ознакомим отечественного читателя с основными преимуществами и особенностями этой технологии.

ГЛАВА 1

ПРИЧИНЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

1.1. Два стабильных состояния мишени в процессе реактивного распыления

Рост тонких пленок на поверхности подложек, деталей арматуры и экранов при магнетронном распылении идет за счет поступающих распыленных атомов материала мишени магнетрона. При реактивном распылении на этих поверхностях с ними реагируют частицы реактивного газа, образуя пленку химического соединения. Было бы идеально, если бы эта реакция имела место только на этих поверхностях. Но в действительности эта реакция происходит и на поверхностях мишени и анодов магнетрона.

Химическая реакция на поверхности мишени и анодов магнетрона с образованием химического соединения создает проблемы устойчивости реактивного распыления. Этих проблем в основном две: первая — снижение скорости распыления мишени и вторая — появление электрических пробоев на поверхности мишени и анода, если образующееся химическое соединение представляет собой диэлектрик. Проблемы, связанные с предотвращением появления электрических пробоев путем усовершенствования конструкции магнетронов или использования среднечастотных импульсных источников питания (ИП), рассмотрены, в частности, в работе [107]. Там же рассмотрены решения проблем, возникающих из-за образования диэлектрической пленки на поверхности анодов, изолирующих их от разряда (проблема «исчезающего» анода).

В данном разделе будут рассмотрены явления, обусловленные образованием химического соединения на поверхности мишени, т. е. снижение скорости распыления на поверхности мишени и вызванные этим изменения параметров процесса магнетронного нанесения. Причем рассмотрим их в условиях, когда к аргону в вакуумной камере добавляют реактивный газ, поток которого меняют в широких пределах. В других, последующих, разделах будут проанализированы изменения характеристик реактивного разряда при постоянном потоке реактивного газа и меняющихся электрических параметрах разряда.

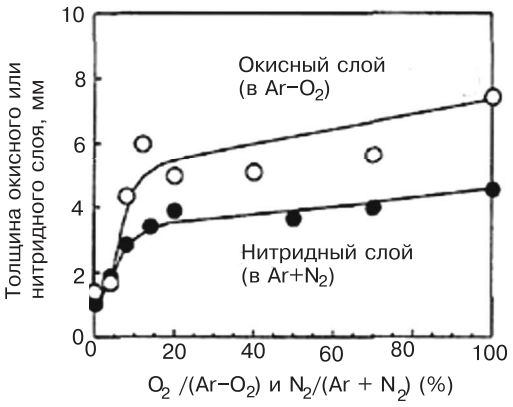


Рис. 1.1. Толщина окисного (белые кружки) или нитридного (черные кружки) слоев, образовавшихся на кремниевой мишени, как функция доли кислорода или азота в смеси газов [101]

Образование пленок химических соединений на поверхности мишени экспериментально показано, в частности, в работах [101, 111]. На рис. 1.1 показаны толщины окисного и нитридного слоев, образовавшихся в центре кремниевой мишени, как функции доли кислорода или азота в смеси газов. Ясно видно, что толщины увеличиваются с ростом доли реактивных газов и толщина окисного слоя больше толщины нитридного. Максимальные толщины после распыления кремния в чистых реактивных газах — кислороде или азоте — были соответственно 7 и 4 нм. Эти величины сопоставимы с толщиной окисного слоя на титановой мишени, распыленной в тех же условиях, в предыдущей работе тех же авторов (рис. 1.2 [111]).

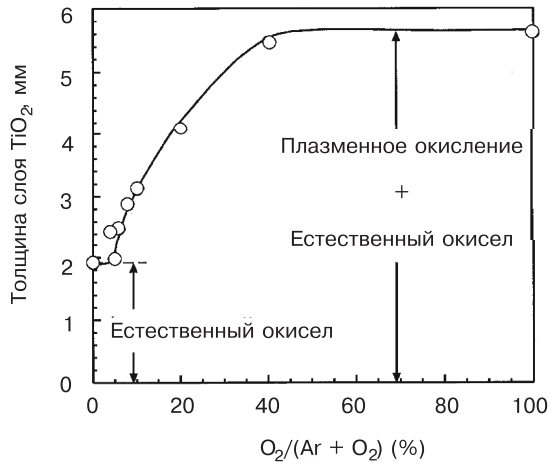


Рис. 1.2. Толщина окисного слоя, образовавшегося на титановой мишени, как функция доли кислорода в смеси газов [111]

Химическое соединение, образующееся на поверхности мишени, обычно имеет значительно меньший коэффициент распыления, чем у исходного материала мишени [51, 103, 142]. Поэтому при постоянной мощности разряда по мере добавления реактивного газа в камеру, когда мишень покрывается слоем соединения, скорость распыления мишени падает. Отношение скоростей

распыления чистой поверхности мишени и поверхности, полностью покрытой слоем соединения, зависит от используемых материалов и относительно меньше у нитридов (2–6) и больше у окислов (2–28).

Поэтому по мере добавления реактивного газа в камеру получаемая в реактивном процессе пленка на подложке и поверхностях арматуры растет медленнее. Соответственно она поглощает уже значительно меньше реактивного газа, и его давление в камере возрастает быстрее, чем от повышения его потока, и это еще более ускоряет образование соединения на поверхности мишени. В результате при некоторой критической величине потока реактивного газа в камеру имеет место резкий, лавинный переход от почти чистой поверхности мишени к поверхности, полностью покрытой соединением. Этот переход сопровождается таким же резким изменением остальных параметров процесса.

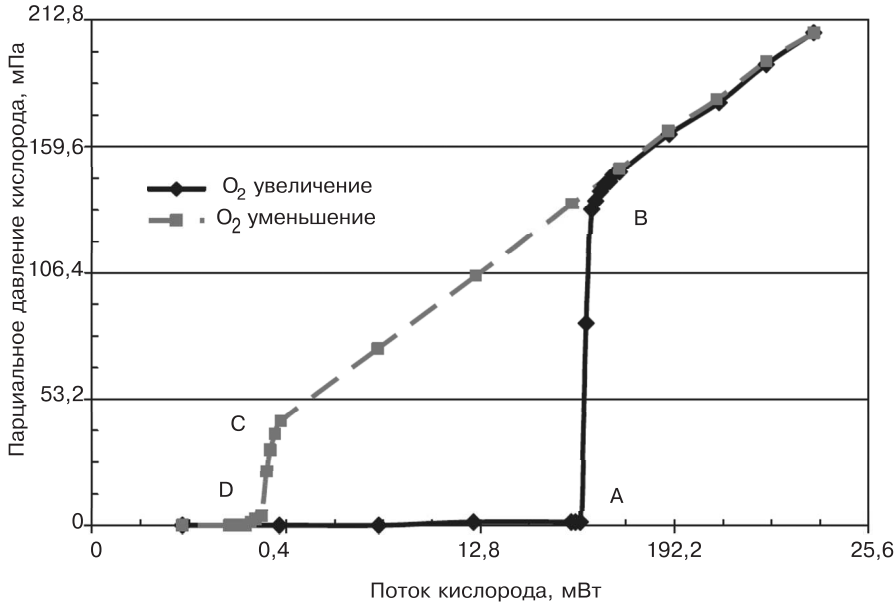


Рис. 1.3. Гистерезисная кривая процесса реактивного нанесения пленок TiO_x при контроле процесса по потоку реактивного газа. Мощность разряда — 1,0 кВт, давление аргона — 0,4 Па. Был использован биполярный импульсный ИП с частотой 100 кГц и длительностью реверсного импульса 2,0 мкс [1]

Например, на рис. 1.3 изображен такой переход при распылении титановой мишени в смеси аргона и различного количества кислорода. При постоянной мощности разряда добавление реактивного газа в камеру сначала оставляет его парциальное давление в камере очень низким (рис. 1.3). Оно остается низким, поскольку образующаяся пленка поглощает практически весь поступающий поток кислорода. Однако при достижении потока кислорода примерно 16 мВт (точка A) происходит описанный выше резкий переход к точке B, сопровождаемый резким возрастанием парциального дав-

ления кислорода. Точке B соответствует парциальное давление кислорода, близкое к тому, которое было бы в камере при выключенном магнетроне. И при дальнейшем росте потока кислорода величина его парциального давления определяется главным образом скоростью откачки камеры вакуумным насосом. До точки A мишень практически свободна от слоя окисла, а после точки B поверхность мишени полностью покрыта слоем окисла.

Когда же поток кислорода уменьшается от точки B, его парциальное давление не возвращается сразу же к первоначальной низкой величине. Вместо этого оно продолжает оставаться высоким, снижаясь пропорционально снижению величины потока до точки C. В точке C начинается очистка поверхности мишени от слоя окисла и появляется свободная от окисла часть поверхности. От этого из-за существенно более высокого коэффициента распыления материала мишени возрастают скорость распыления атомов мишени и скорость осаждения пленки на подложку и арматуру камеры. Это сопровождается увеличением поглощения реактивного газа пленкой и снижением его парциального давления в камере до точки D. Таким образом, осуществляется резкий, лавинный обратный переход от поверхности мишени, покрытой слоем химического соединения, к практически чистой поверхности мишени.

Режимы нанесения в диапазоне между точками A и B наиболее привлекательны, так как там реализуются наибольшие скорости нанесения стехиометрических пленок. Однако попытки работать в диапазоне между точками A и B (рис. 1.3) с контролем напуска потока кислорода между его критическими величинами практически безнадежны, так как любые даже малые изменения условий процесса приводят к быстрому покрытию поверхности мишени сплошным слоем химического соединения и переходом режима в точку B, либо к быстрой очистке поверхности мишени от слоя химического соединения и переходом режима в точку A [1]. То есть диапазон парциальных давлений реактивного газа между точками A и B — это диапазон запрещенных режимов разряда и составов получаемой пленки, поскольку здесь режим процесса неустойчив и скачком переходит к высоким парциальным давлениям, при которых получают сверхстехиометрические пленки с низкой скоростью нанесения, либо к очень низким парциальным давлениям, при которых получают практически металлические пленки с высокой скоростью нанесения. Таким образом, при контроле реактивного процесса по величине потока реактивного газа в описанных промежуточных режимах процесс нестабилен. Стабильными являются только два крайних состояния режима, при которых поверхность мишени металлическая или покрыта слоем соединения.

Разность между двумя величинами критических потоков называется шириной гистерезиса и служит мерой неустойчивости реактивного разряда. Чем больше ширина гистерезиса, тем более неустойчив разряд.

Гистерезисные петли видны на всех характеристиках реактивного магнетронного разряда. Например, гистерезис в электрических характеристиках разряда приведен в работе [6], где получали пленки окиси магния, распы-

ляя в дуальных магнетронах магниевые мишени в смеси аргона и кислорода, используя биполярный импульсный ИП.

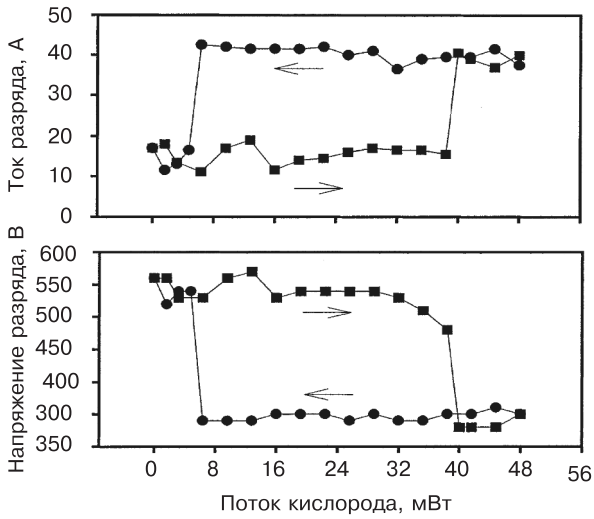


Рис. 1.4. Влияние величины потока кислорода на напряжение разряда и амплитуду импульсов тока при распылении магниевой мишени [6]

На рис. 1.4 показаны изменения амплитуд импульсов напряжения и тока разряда при изменении величины потока кислорода во время распыления магниевой мишени. При росте величины потока кислорода до 38,4 мВт величины амплитуд импульсов напряжения и тока разряда остаются более или менее постоянными. Когда поток кислорода достигает 38,4 мВт, амплитуда импульсов напряжения падает с 580 до 480 В, а амплитуда импульсов тока практически не меняется. Однако когда поток кислорода медленно повышается до критической величины 40 мВт, амплитуда импульсов напряжения круто падает до 330 В, а амплитуда импульсов тока резко возрастает до 41 А, показывая, что состояние поверхности мишеней изменилось от металлического до покрытого окислом. Дальнейшее увеличение потока кислорода не вызывает заметных изменений электрических параметров разряда.

Когда поток кислорода уменьшался с 48 до 6,4 мВт, амплитуды импульсов напряжения и тока практически не менялись, указывая, что поверхности мишеней остаются полностью покрытыми слоем окисла MgO. Но дальнейшее уменьшение потока до критической величины 3,2 мВт вызывает резкое изменение величин амплитуд напряжения и тока, показывая, что изменилось состояние поверхности мишени от покрытой окислом до металлической.

Положение гистерезисной петли (величины критических потоков реактивного газа), как установили в работе [228], зависит от площади мишени и от коэффициентов распыления материала мишени и его химического соединения с реактивным газом, в частности атомов титана и молекул TiO_2. А ширина петли тем меньше, чем больше коэффициент распыления молекул TiO_2 и меньше коэффициент распыления атомов титана [228]. Кроме того,

ширина петли уменьшается, когда увеличиваются скорость откачки камеры и ее объем или уменьшается площадь мишени.

Таким образом, в реактивном магнетронном процессе распыления всегда имеют место два устойчивых состояния разряда, определяемых состоянием поверхности мишени: полностью покрытой слоем химического соединения и свободной от него. Если реактивный процесс управляется регулировкой потока реактивного газа, то переход между устойчивыми состояниями разряда при критических величинах потока реактивного газа может происходить лавинообразно, делая невозможным воспроизведение переходных (промежуточных) режимов.

1.2. Поглощение реактивного газа растущей пленкой химического соединения

В данном разделе будет рассмотрено явление, обусловленное образованием химического соединения на поверхностях подложки, арматуры и экранов: поглощение реактивного газа. Это один из главных процессов, влияющих на характеристики реактивного разряда. Он исследован экспериментально, в частности в работах [101, 111]. На рис. 1.5, *а* и *б* показаны интенсивности излучения из плазмы от атомов кислорода на длине волны 777 нм и от атомов азота на длине волны 391 нм как функции от доли кислорода или азота в суммарном потоке с аргоном при магнетронном распылении кремниевой мишени. Интенсивность излучения от кислорода очень низка при низкой его доле в потоке 0–5% (рис. 1.5, *а*), так как большая часть его молекул, введенных в камеру, поглощается (геттерируется) растущей пленкой кремния, и поэтому их плотность в объеме камеры остается низкой. Интенсивность излучения от кислорода начинает расти, когда доля кислорода в общем потоке достигнет 6%, при этом состав растущей пленки приближается к стехиометрическому. В этом случае введенное в камеру количество молекул кислорода превышает их количество, поглощаемое пленкой, и идет на повышение давления в камере. Соответственно увеличивается интенсивность излучения от его атомов. При доле кислорода 8–100% образуются прозрачные пленки окисла кремния SiO_2. То же происходит с азотом (рис. 1.5, *б*): до его доли 2% интенсивность излучения от его атомов очень низка, и она растет после увеличения доли азота до 4%. И при доле азота 12–100% образуются прозрачные пленки нитрида кремния Si_3N_4.

В тех же экспериментальных условиях аналогичные зависимости поглощения реактивного газа получены и для распыления титана в кислородной среде (рис. 1.6) [111]. Действительно, интенсивность излучения от кислорода очень низка при низкой его доле в смеси 0–5%, и начинает расти, когда доля кислорода достигнет 6%. Тогда введенное количество молекул кислорода превышает их количество, поглощаемое пленкой, и идет на повышение дав-

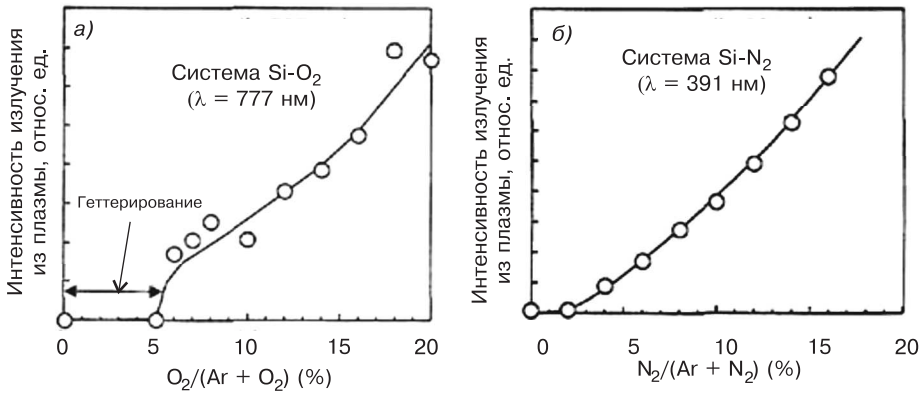


Рис. 1.5. Интенсивность излучения из плазмы от *а)* атомов кислорода в системе Si-0 и *б)* атомов азота в системе Si-N в зависимости от доли реактивного газа в смеси газов [101]

ления в камере. Соответственно увеличивается интенсивность излучения от его атомов (рис. 1.6) [111]. Это говорит об общности этих зависимостей и о важной роли поглощения реактивного газа в реактивном процессе распыления.

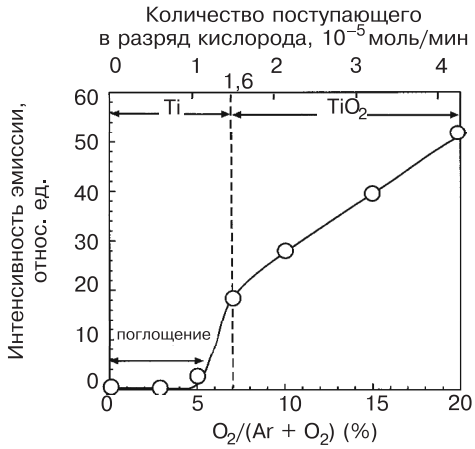


Рис. 1.6. Интенсивность излучения из плазмы от атомов кислорода как функция доли кислорода в смеси газов в системе Ti-0 [111]

Таким образом, при увеличении потока реактивного газа в камеру интенсивное поглощение реактивного газа растущей пленкой наблюдается только до тех пор, пока состав растущей пленки не приблизится к стехиометрическому. До этого его парциальное давление в камере очень низкое из-за поглощения растущей пленкой. А после этого доля поглощенного пленкой потока реактивного газа резко снижается, и при дальнейшем увеличении потока реактивного газа растет его парциальное давление в камере.

1.3. Переходы между двумя стабильными состояниями мишени

Неуправляемые (самопроизвольные) переходы реактивного разряда из одного предельного состояния в другое

Неуправляемые (самопроизвольные) переходы реактивного разряда из одного предельного состояния в другое, происходящие при критических потоках реактивного газа, были описаны выше. Но там не была рассмотрена скорость этих переходов. Сама по себе скорость это очень важный параметр, так как он определяет требования к быстродействию устройств контроля и стабилизации реактивного разряда: характеризующие их постоянные времени должны быть меньше постоянных времени переходных процессов в разряде. В [107] был сделан обзор оценок величин постоянных времени процессов в реактивном разряде. В этом разделе мы попробуем сопоставить полученные оценки с их величинами, полученными в экспериментальных работах.

В работе [243] экспериментально исследовали изменения со временем параметров процесса распыления титановой мишени магнетрона в смеси аргона с кислородом во время неуправляемого перехода поверхности мишени из металлического состояния в полностью окисленное. В ней поверхность титановой мишени сначала очищалась распылением в аргоне, после чего разряд выключался. Затем включали напуск в камеру кислорода, поток которого (13 мВт) был ранее определен как достаточный для перехода в разряде поверхности мишени из металлического состояния в полностью окисленное. Без разряда давление кислорода в камере устанавливалось 0,68 Па, что соответствовало скорости откачки камеры по кислороду 0,198 $м^3/с$. Затем включали разряд и отслеживали каждые 2 с величины следующих параметров: массовой скорости осаждения пленки на подложке, интенсивности оптической эмиссии атомов титана и парциального давления кислорода в камере.

Было отмечено, что после включения разряда в течение первых двух с происходили резкие изменения параметров разряда. Парциальное давление кислорода падало до 0,21 Па, а в дальнейшем оно медленно (в течение примерно 100 с) росло до первоначальной величины. Уже через 2 с интенсивность оптической эмиссии атомов титана оказывалась в пять раз меньше, чем при распылении в одном аргоне и далее продолжала снижаться. Скорость осаждения пленки через 2 с составляла 60% скорости осаждения в аргоне. Затем она росла и достигала максимума через 8 с, после чего монотонно снижалась.

Авторы [243] объясняют полученные ими результаты тем, что вначале скорости распыления мишени и осаждения пленки велики, так как степень покрытия мишени окислом еще мала. В это время растущая титановая пленка эффективно поглощает кислород. Из-за этого парциальное давление кислорода резко падает до минимальной величины. Затем по мере окисления поверхности мишени падает скорость ее распыления, что отражается в сни-

жении интенсивности оптической эмиссии титана, увеличении парциального давления кислорода и росте напряжения разряда. Наиболее существенные изменения состояния поверхности мишени, по мнению авторов, происходят между 10 и 50 с. Окончательно все заметные изменения параметров разряда прекращались через 600 с после включения разряда, когда толщина слоя окисла на мишени достигала равновесной величины — примерно 100 нм.

Образование на поверхности мишени монослоя окисла происходило гораздо быстрее. Постоянная времени этого процесса, по нашему расчету, равна примерно 2,2 мс. Поэтому, как мы думаем, все процессы по образованию одного слоя окисла на мишени прошли в самом начале первого двухсекундного интервала. Далее при включенном разряде уже покрытая одним слоем окисла мишень продолжала покрываться окислом, но уже значительно медленнее (на один-два порядка), что существенно затягивало установление равновесного состояния. Как мы считаем, это было связано с образованием толстого (намного более одного атомного слоя) окисла на поверхности мишени, по данным авторов [243] — 100 нм. Его образование происходит за счет возврата небольшой доли атомов титана на поверхность мишени из-за их столкновений с атомами аргона и окисления их там. Естественно, что вероятность попадания атомов кислорода к этим атомам титана мала по величине, поэтому поглощение кислорода незначительно и его давление в камере медленно нарастает.

Временные зависимости обратного перехода наблюдали в работе [244], где титановую мишень, которую предварительно распыляли в смеси аргона и кислорода, очищали затем от образовавшегося на ней слоя окисла распылением в среде одного аргона при стабилизированном токе разряда. Диаметр мишени был 50 мм, и ток на нее — 0,4 А. При потоке аргона 80 мВт давление в камере было 2 Па, т. е. скорость откачки составляла 0,04 $м^3/с$. Во время очистки, которая занимала около двух минут, напряжение разряда снижалось, а скорость распыления увеличивалась до величин, которые имели место до напуска кислорода, т. е. соответствовали скоростям распыления чистой поверхности титановой мишени. По-видимому, столь длительная очистка потребовалась для удаления окисла, состоящего из многих монослоев, как это было измерено в работе [243].

Развитие во времени переходных процессов при распылении алюминиевой мишени в смеси аргона и кислорода исследовалось в работах [241, 245]. В работе [245] экспериментально были получены длительности переходов поверхности мишени из металлического в окисленное состояние и обратные переходы (рис. 1.7). Первый переход занимал более 400 с, а обратный — примерно 120 с. А в работе [241] соответственно 40 с и 18 с. Такую большую длительность переходов авторы [241, 245] объясняют так же, как и в работе [243]: слой окисла на поверхности мишени содержал много мономолекулярных слоев. Его толщина была, по их оценкам, около 6 нм. Авторы [241] учли этот фактор в своей модели реактивного распыления, и результаты расчета по ней оказались близки к наблюдаемым экспериментально.

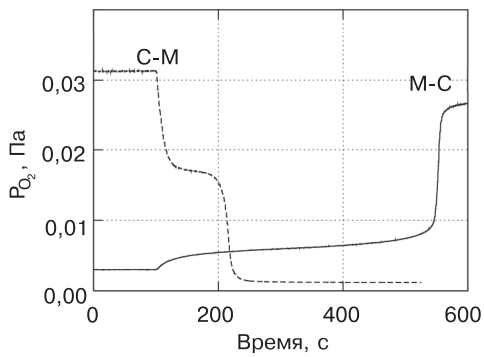


Рис. 1.7. Переходы от металлического состояния поверхности мишени к полностью окисленному (М-С) при изменении потока кислорода от 3,38 до 3,72 мВт и обратный переход к металлическому состоянию (С-М) при изменении потока кислорода от 4,2 до 2,54 мВт [245]. В обоих случаях поток кислорода резко менялся на 100-й секунде

Дополнительным фактором, удлиняющим переход, является неравномерность распределения окисла на поверхности мишени магнетрона. Его толщина значительно выше на периферии зоны эрозии, так как там скорость его удаления минимальна. Поэтому окончательная очистка мишени занимает больше времени, чем рассчитано по модели. Скорости и длительность процессов окисления и очистки поверхности мишени зависят от равновесной толщины окисла на этой поверхности. Если число слоев молекул больше единицы, то постоянные времени процессов окисления и очистки поверхности мишени будут во много раз больше. То есть можно сказать, что процесс реактивного распыления демонстрирует эффект памяти [241]. Например, окисел, состоящий из 10 слоев молекул, достигает равновесного состояния не за миллисекунды, а за $5 \div 10$ с, а окисел, состоящий из 25 слоев молекул, достигает равновесного состояния за $40 \div 50$ с [241].

Количество монослоев окисла, образовавшихся на поверхности титановой мишени при реактивном магнетронном распылении, исследовали также в недавней работе [246]. Там была предложена модель реактивного магнетронного распыления, включающая кроме рассмотрения газового баланса еще и образование двух областей поглощения реактивного газа: хемосорбция на поверхности и объем под поверхностью мишени. В работах [246, 247] было определено, что около десяти монослоев реактивного газа входят под поверхность мишени при реактивном магнетронном распылении. Глубина проникновения атомов азота в мишень титана составляла 2,7 нм [247]. При этом действуют следующие механизмы: прямая имплантация ионов реактивного газа и ударная имплантация адсорбированных атомов реактивного газа бомбардирующими ионами инертного газа.

Действие этих механизмов в процессах с азотом в качестве реактивного газа рассмотрено в работе [247]. Результирующая концентрация реактивного газа, поглощенного мишенью, есть результат баланса поглощения газа и его последующего распыления. Ударная имплантация и распыление главным образом связаны с действием ионов инертного газа, так как добавка азота относительно невелика и сечение ионизации аргона больше, чем азота.

Плотность тока всех ионов и соответственно скорость распыления пропорциональны радиальному распределению плотности тока по мишени, в то время как поток молекул азота равномерно распределен по поверхности мишени. Тогда если адсорбция и ударная имплантация играют значительную роль, то баланс процессов поглощения–распыления сдвигается к распылению в середине зоны эрозии по сравнению с ее периферией, а это приводит к уменьшению поглощения азота, что подтверждается экспериментально [247].

Авторы [247] сделали вывод, что при небольших парциальных давлениях азота (менее 0,07 Па) комбинация хемосорбции и ударной имплантации доминирует над ионной имплантацией. Это согласуется с тем, что поток молекул азота выше потока ионов азота и количества атомов азота, перешедших из хемосорбированного состояния на поверхности в объем мишени благодаря ударной имплантации. При увеличении парциального давления азота относительная доля ионной имплантации увеличивается. Это связано с тем, что поверхность становится покрытой слоем соединения, что, в свою очередь, ограничивает хемосорбцию азота поверхностью и, соответственно, ограничивает поток атомов азота внутрь мишени, вызванный ударной имплантацией. Интенсивная ионная бомбардировка в зоне эрозии не только увеличивает относительную долю в ионной имплантации ионов реактивного газа, но также усиливает эффективный переход хемосорбированного азота в объем с помощью ударной имплантации, так что высокая скорость хемосорбции сохраняется.

Как показано в предыдущих работах, изменение состояния поверхности мишени начинается сразу при изменении условий разряда, например величины напускаемого потока кислорода. В то же время в работе [108] обнаружили интересный эффект влияния времени предварительного распыления мишени в аргоне (очистка ее поверхности) на длительность задержки перехода от металлического к окисленному состоянию поверхности мишени. В работе [108] исследовали временные зависимости изменения состояния мишени магнетрона в смеси Al–O_2, измеряя напряжение на мишени при изменении потока кислорода при различных временах предварительного распыления мишени.

Магнетрон был подключен к ВЧ-источнику питания, получая от него мощность 50 Вт. Алюминиевую двухдюймовую мишень распыляли в смеси газов Al–O_2. Отличительной особенностью этой работы было использование большой площади поверхности, на которую осаждается пленка. Она была 0,85 м^2, что в 600 раз больше эффективной площади мишени. Скорость откачки камеры была невелика: $S = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ м^3. Во время эксперимента общий поток газов не менялся и был равен 1,7 мВт, меняли только соотношение их потоков. Длительность предварительного распыления мишени в аргоне служила изменяемым параметром.

Диаграмма исследовательского процесса показана на рис. 1.8. Алюминиевую мишень предварительно распыляли в чистом аргоне, очищая ее от окисла и обеспечивая металлическое состояние ее поверхности. Затем уже в

заданной смеси газов обрабатывали мишень. Одновременно измеряли напряжение на мишени и давление в камере.

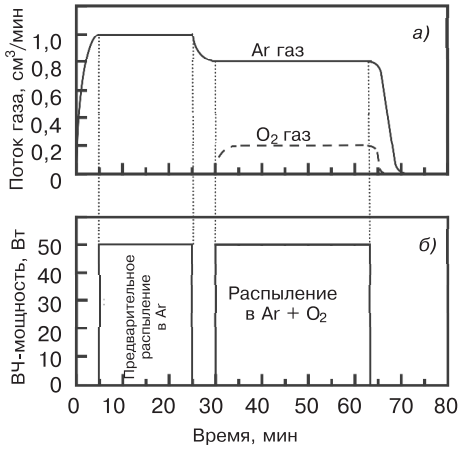


Рис. 1.8. Диаграмма исследовательского процесса: *а)* потоки газов и *б)* ВЧ мощность во время распыления [108]

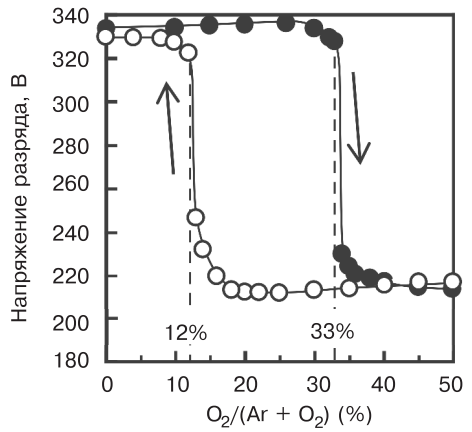


Рис. 1.9. Гистерезисное поведение напряжение мишени в зависимости от доли кислорода в смеси газов [108]

Напряжение на алюминиевой мишени в зависимости от потока кислорода показано на рис. 1.9. В чистом аргоне напряжение было высоким ~ 300 В, что соответствовало металлическому состоянию мишени. Оно оставалось таким при увеличении доли кислорода до 33%, после чего резко падало до ~ 200 В. Это означало, что при критической величине доли кислорода 33% состояние мишени изменилось от металлического до окисленного. Напряжение на мишени снижалось из-за образования на ней окисла, имеющего больший коэффициент вторичной электронной эмиссии, чем алюминий. Когда поток кислорода меняли от большего к меньшему, и он уменьшался до 12%, напряжение на мишени возвращалось к исходной высокой величине, указывая на то, что состояние мишени изменилось от окисленного до металлического. Такое гистерезисное поведение напряжения мишени обычно наблюдается в реактивных процессах распыления (рис. 1.9).

Зависимости напряжения на мишени и давления смеси газов во время распыления при различных долях кислорода в смеси газов после одинаковой длительности предварительного распыления 20 мин (5 мин при 20 Вт и 15 мин при 50 Вт) показаны на рис. 1.10, *а* и *б*. Напряжение остается высоким, соответствующим металлическому состоянию мишени, если доля кислорода не превышает 40%. Если же превышает, то через некоторый промежуток времени оно резко падает. Это означает, что имеет место инкубационное время, за которое происходит изменение состояния мишени, если доля кислорода превысила критическую величину 33% (рис. 1.9). Инкубационное время увеличивается, когда доля кислорода уменьшается. Снижение напряжения сопровождается увеличением давления газов в камере. Это происходит потому, что скорость распыления атомов алюминия из окисленной мишени много

меньше, чем из металлической. Поэтому количество поглощаемого растущей пленкой кислорода мало и он идет на увеличение общего давления.

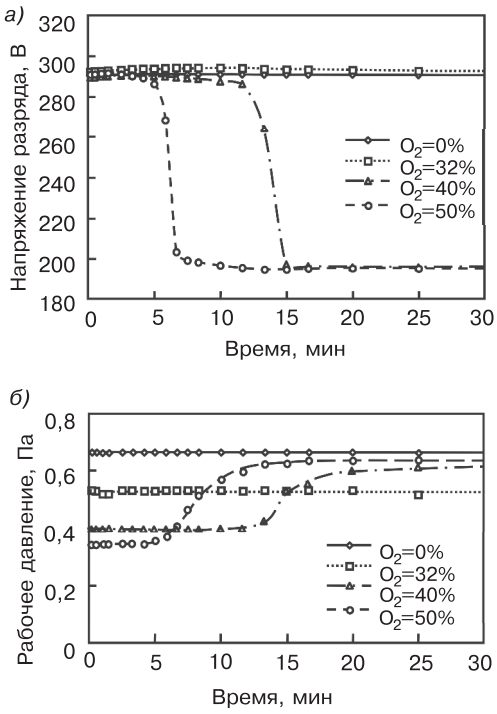


Рис. 1.10. Зависимости от времени *а)* напряжения на мишени и *б)* давления в камере после экспозиции в плазме Al–O_2 при различных долях кислорода в смеси [108]

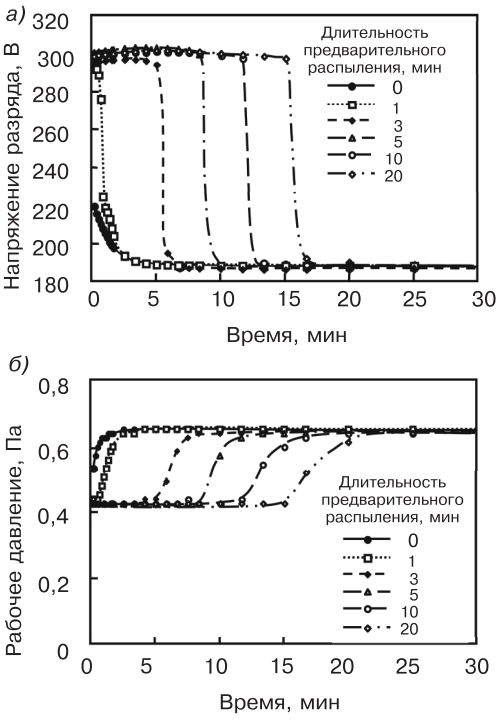


Рис. 1.11. Зависимости от времени *а)* напряжения мишени и *б)* давления в камере после экспозиции в плазме Al–O_2 при доле кислорода 40% после предварительного распыления различной длительности [108]

Изменение параметров процесса распыления, напряжения и давления, со временем при фиксированной доле кислорода 40% после предварительного распыления в чистом аргоне при ВЧ-мощности 50 Вт различной длительности (очистки) показаны на рис. 1.11, *а* и *б*. На них ясно видно, что инкубационное время увеличивается с ростом времени предварительного распыления. Эти результаты обобщены на рис. 1.12.

Длительность перехода составляет несколько постоянных времени и примерно равна 5 минутам (рис. 1.10 и 1.11). В начале распыления в смеси аргона и кислорода давление в камере равно давлению аргона (рис. 1.10 и 1.11), так как весь кислород поглощается пленкой, полученной при предварительном распылении. Авторы считают, что в инкубационное время происходит постепенное окисление пленки алюминия, полученной во время предварительного распыления мишени. Это продолжается, пока пленка окислится до стехиометрического состава. И когда растущая пленка и предварительно нанесенная окислятся, начинается переход поверхности мишени в окисленное состояние. Поэтому, чем толще пленка, полученная во время предварительного распыления мишени, тем больше инкубационное время. Однако при больших длительностях предварительного распыления полученная пленка слишком толста, чтобы всей толщиной участвовать в поглощении кислорода. Поэтому инкубационное время уже не пропорционально предварительному распылению и меньше, чем ожидали авторы согласно их расчету (рис. 1.12). По оценке авторов возможная глубина окисления алюминиевой пленки составляет 5,5 нм.

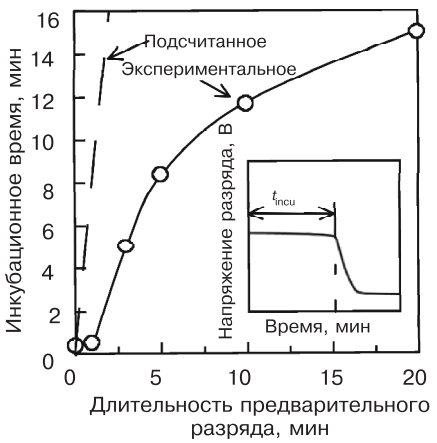


Рис. 1.12. Инкубационное время как функция длительности предварительного распыления [108]. Вставка демонстрирует определение инкубационного времени

Сплошные и пунктирные линии на рис. 1.12 показывают соответственно экспериментальные и рассчитанные по модели [108] инкубационные времена. Экспериментально полученное инкубационное время на рис. 1.12 стремится к постоянной величине после достаточно долгого предварительного распыления мишени — примерно 20 мин.

Все это говорит о важной роли металлической пленки на поверхностях подложки и арматуры камеры, полученной при предварительной очистке мишени распылением ее поверхности. Эта пленка поглощает кислород в начале его напуска и тем затягивает рост давления кислорода в камере и окисление мишени, работая как сорбционный насос. Поэтому переход происходит не сразу, а через инкубационное время, которое пропорционально толщине пленки алюминия, если она не превышает 5,5 нм. И оно обратно пропорционально величине потока кислорода. Такой заметный эффект, отмеченный в работе [108], по-видимому, связан с относительно большой площадью пленки — 0,85 м^2, которая в 600 раз больше площади мишени — 0,0015 м^2. Наличие такого инкубационного времени сглаживает переходный процесс, облегчая работу контролирующих реактивный процесс систем, снижая вероятность возникновения колебаний параметров режима.

Управляемые переходы реактивного разряда из одного предельного состояния в рабочий режим

Моделирование процесса реактивного распыления, управляемого по величине парциального давления кислорода, было проведено группой авторов в работе [242]. Отличие этой работы заключается в том, что авторов интересовал процесс управляемого перехода из состояния полностью окисленных мишеней титана или ниобия в заданное состояние частично покрытой мишени, т. е. состояние, соответствующее области неустойчивых состояний (режимов) разряда. Самопроизвольным такой переход быть не может, поэтому этот переход осуществляли под управлением систем измерения и стабилизации парциального давления кислорода в разряде, величина которого управляла или потоком кислорода при постоянной мощности разряда, или мощностью разряда при постоянном потоке кислорода [242]. После задания нового значения парциального давления кислорода управляющие системы сначала снижали поток кислорода, чтобы началось удаление излишнего окисла с поверхности мишени, а затем регулировали поток кислорода так, чтобы парциальное давление кислорода установилось на заданном уровне, соответствующем заданному режиму с частично покрытой мишенью. Переход мог происходить монотонно или с несколькими колебаниями вокруг заданного режима и занимал примерно 30 с. Авторы установили, что для надежного контроля процесса реактивного распыления ниобия достаточна система пропорционально-интегрального (ПИ) контроля, а для распыления титана — система пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) контроля. В обоих случаях постоянная времени системы контроля должна быть не более 600 мс.

Таким образом, во всех управляемых реактивных процессах переходный режим длится десятки с [242, 102, 104], что сравнимо с длительностью неуправляемого перехода. Объясняется это тем, что в обоих случаях длительность перехода определяется скоростью изменения парциального давления реак-

тивного газа в разряде, зависящей от скорости изменения состояния поверхности мишени, объема рабочей камеры и скорости ее откачки.

1.4. Данные о коэффициентах распыления окислов и нитридов на поверхности мишени

Выше было показано, что гистерезисные характеристики в реактивном магнетронном разряде возникают вследствие разности свойств исходного материала мишени и его соединения с реактивным газом, в частности от того, что коэффициент распыления исходного материала существенно выше, чем его соединения с реактивным газом. Поэтому так важны данные о коэффициентах распыления окислов или нитридов на поверхности мишени и их соотношения с коэффициентами распыления исходного материала мишени.

Время очистки мишени от слоя окисла разрядом в аргоне определяется коэффициентом распыления окисла металла, оценка величины которого представляет довольно сложную задачу, которую решали в работе [51]. Действительно, беря в качестве энергии иона кислорода величину $0{,}5{*}V_{o2}$, авторы [51] подсчитали $\gamma_{эфф}$, используя расчетную программу «SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter» [143, 208]. Половина напряжения разряда берется потому, что молекула кислорода, состоящая из двух атомов, бомбардирует мишень с энергией, почти равной V_{o2}. Однако когда энергия ионов много больше энергии связи в молекулярных ионах, то эти ионы будут разделяться от удара по мишени на два атома кислорода, каждый из которых будет иметь половину первоначальной энергии молекулярного иона.

Учитывая глубину ионной имплантации и количество кислорода, имплантированного во время окисления, авторы рассчитали время, необходимое для ионной очистки. Таблица 1.1 суммирует подобранные коэффициенты распыления и расчетные результаты времени очистки. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных подтверждает, что толщина окисла может быть правильно оценена таким способом.

Таблица 1.1. Сравнение результатов расчета времени очистки распылением с экспериментально полученным временем очистки, измеренным по поведению напряжения разряда во время распыления в чистом аргоне (рис. 1.13) [51, 142]

Элемент	Коэффициент распыления окисла	Толщина слоя окисла, нм	Расчетное время очистки, с	Время очистки в эксперименте, с
Al	0,05	1,5	0,392	0,347
Nb	0,13	1,9	0,083	0,1
Ta	0,18	1,9	0,064	0,078
Y	0,056	1,8	0,234	0,206

Экспериментальную оценку коэффициента распыления различных окислов авторы работы [51] продолжили в работе [142] в тех же эксперименталь-

ных условиях. Полученные ими результаты для изученных металлических мишеней кроме лития показаны на рис. 1.13, *а*. Результаты для лития показаны отдельно на рис. 1.13, *б*. Окончание процесса очистки мишени фиксировали по достижении стабильного напряжения разряда, свойственного чистой поверхности мишени. Для мишеней из металлов Al, Ce, Li, Mg и Y напряжение зажигания разряда $V_{ox,Ar}$ ниже, чем напряжение в чистом аргоне V_{Ar}.

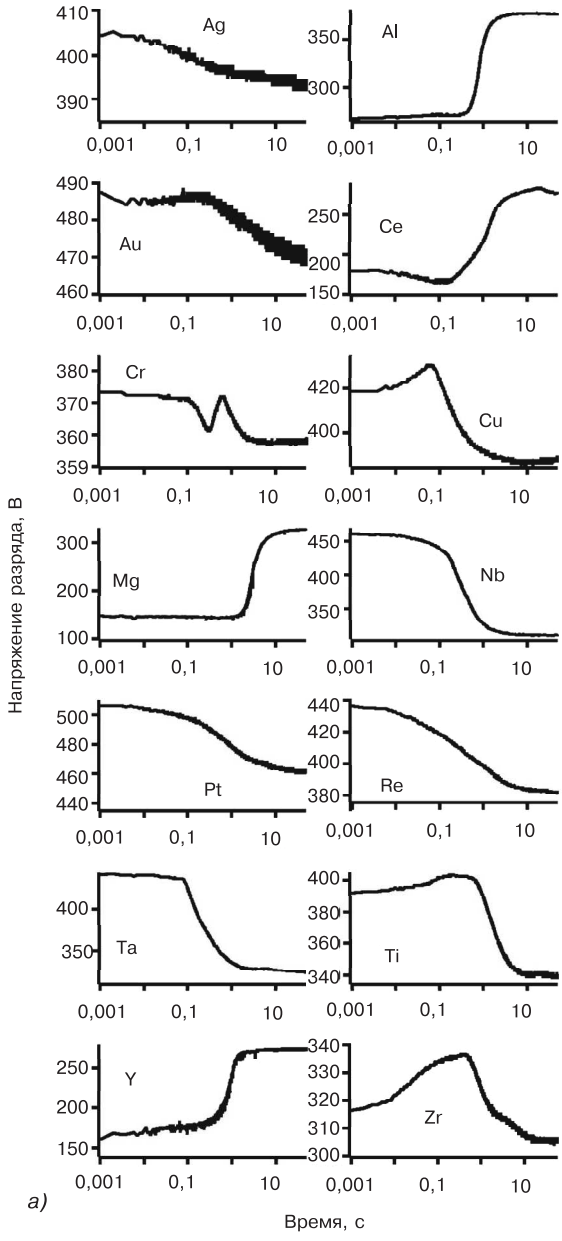
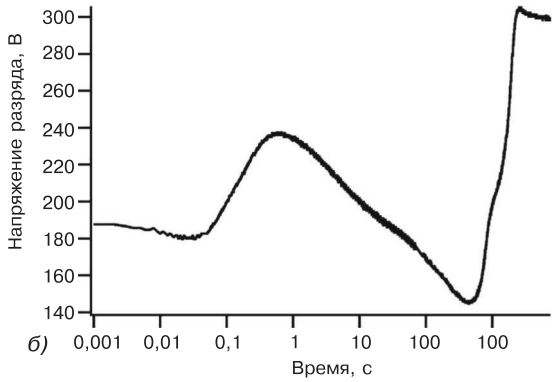


Рис. 1.13. Изменения абсолютной величины напряжения разряда с окисленными мишенями во время их распыления в чистом аргоне, т.е. переход от $V_{ox,Ar}$ к V_{Ar}: *а)* для окисленных мишеней из различных металлов и *б)* для окисленной мишени лития [142], где масштаб шкалы оси x существенно больше, чем на рис. 1.13, *а*

Для других материалов поведение противоположное. Кроме того, поведение напряжения разряда как функции времени распыления в аргоне строго зависит от материала мишени и меняется от монотонного у Ag, Al, Mg, Nb, Pt, Re, Ta и Y до немонотонного поведения у Au, Ce, Cr, Cu, Li, Ti и Zr.

Рис. 1.13 (окончание). Изменения абсолютной величины напряжения разряда с окисленными мишенями во время их распыления в чистом аргоне, т. е. переход от $V_{ox,Ar}$ к V_{Ar}: *б)* для окисленной мишени лития [142], где масштаб шкалы оси x существенно больше, чем на рис. 1.13, *а*



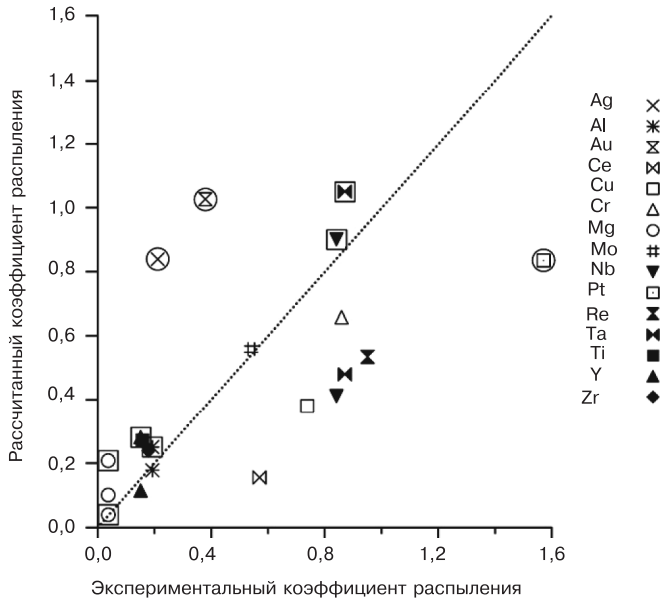


Рис. 1.14. Корреляция между рассчитанным по SRIM коэффициентом распыления окислов и экспериментальным коэффициентом распыления окислов [142]

Основываясь на результатах, показанных на рис. 1.13, были рассчитаны коэффициенты распыления окислов, для чего из графиков на рис. 1.13 для каждого материала мишени было оценено время очистки мишени. Чтобы проверить полученный в экспериментах коэффициент распыления, авторы сравнили его с рассчитанным коэффициентом распыления по SRIM. Совпадение получилось достаточно хорошее для всех металлов, кроме Ag, Au, Cu и

Pt (рис. 1.14). Это неудивительно, так как окислы этих металлов достаточно нестабильные, как это можно оценить, сравнивая их низкую или даже положительную энергию образования с энергией образования других окислов. Поэтому авторы изъяли эти металлы из анализа.

Приведенные на рис. 1.14 коэффициенты распыления окислов необходимо сопоставлять с известными коэффициентами распыления исходных металлических мишеней. Чем больше отношение коэффициента распыления металла к коэффициенту распыления окисла, тем более склонен данный реактивный процесс к гистерезисным переходам, и тем выше требования к источнику питания магнетрона (см. раздел 5).