

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №9

### **Определение профилей распределения тонкопленочных слоев при ионном распылении**

Расширение номенклатуры материалов, используемых при получении элементов микроэлектроники, и тенденция перехода к непрерывным технологическим процессам вызвали интенсивное развитие ионно-плазменных процессов осаждения тонкопленочных слоев. Ионно-плазменные методы осаждения пленок дают возможность создания установок и линий непрерывного действия и позволяют осуществить полную автоматизацию всего цикла получения покрытия. Развитие ионно-плазменных процессов получения тонких пленок идет в направлении повышения качества пленок (снижение загрязнений и радиационных дефектов) и повышения производительности процессов.

#### **9.1 Общая характеристика процесса**

Существуют различные варианты реализации метода ионного распыления, среди которых наиболее распространены основанные на системах катодного распыления и магнетронных системах.

При распылении подложка помещается вблизи катода, чтобы распыленные атомы осаждались на нее. Обычно в пленках, получаемых распылением, существуют сжимающие напряжения, тогда как в осажденных методом испарения пленках действуют растягивающие напряжения. Увеличение давления газа в камере может снизить напряжения в пленках, т. к. оно способствует их кристаллизации. Снижение напряжений благоприятно с точки зрения адгезии пленок, однако, с другой стороны, сжимающие напряжения препятствуют распространению трещин.

В установках с катодным распылением скорость роста покрытия имеет порядок 1 нм/с. Предельная скорость роста покрытия определяется возможностями теплосъема с мишени. Недостатками данного метода являются нерегулируемость и недостаточно высокие энергии распыленных атомов, низкая степень ионизации осаждаемых потоков (не более 1 %).

Для получения воспроизводимых по качеству покрытий методом распыления необходимо контролировать многие параметры, такие, как геометрия системы, начальный вакуум, расстояние до подложки, предварительная подготовка материалов, чистота газа, скорость его натекания, напряжение и ток, температура подложки, скорость осаждения.

Достоинством ионного распыления является возможность получения пленок тугоплавких соединений, таких как бориды, оксиды, нитриды и др.

Процесс распыления практически не зависит от температуры плавления материала. Однако следует помнить, что если мишень выполнена из изолирующего материала, то производить распыление на постоянном токе невозможно. При отрицательном потенциале на мишени она зарядится положительно и далее на нее поступать ионы не будут. Поэтому прибегают к распылению на высокой частоте.

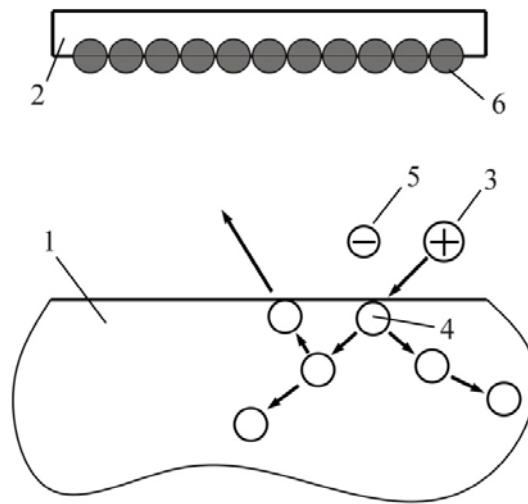
В упрощенном виде процессы взаимодействия, лежащие в основе ионно-плазменных методов нанесения тонкопленочных структур, можно разделить на следующие группы:

- 1) процессы ионизации рабочего газа и ускорения ионов;
- 2) процессы транспортировки ионов от зоны ионизации к распыляемой мишени или подложке, включающие перезарядку и потерю энергии;
- 3) процессы взаимодействия ионов или энергетичных атомов с поверхностным слоем мишени;
- 4) процессы распыления материала с поверхности и транспортировка его в зоне «мишень – подложка»;
- 5) процессы конденсации распыленного материала;
- 6) процессы взаимодействия ионов или энергетичных атомов с поверхностным слоем подложки или конденсирующейся фазой.

Единой теории, объясняющей механизм катодного распыления, пока не существует. Одной из теорий является теория «горячего пятна», которая объясняет распыление термическим испарением локально нагретого участка мишени вследствие бомбардировки ионами. Существуют также различные гипотезы о химическом взаимодействии заряженной частицы с распыляемым веществом и образованием на поверхности мишени летучих соединений.

Наиболее удачно экспериментальные результаты по ионному распылению объясняются с позиций импульсного механизма. Модель ионного распыления по этой теории можно рассмотреть на схеме, представленной на рисунке 9.1.

Движущийся на катод (мишень) ион газа массой  $M_1$  передает свою энергию  $E$  атомам решетки в серии последовательных столкновений. Если при столкновении атому мишени массой  $M_2$  передается энергия, превосходящая энергию связи атомов в решетке (энергию смещения)  $E_{см}$ , он покидает свое равновесное положение, превращаясь в первично смещенный атом. Смещенный атом, в свою очередь, сталкивается с окружающими атомами решетки, производя вторичные смещения, и т. д. Этот процесс длится до тех пор, пока энергия атома не уменьшится до уровня, ниже которого передача энергии, большей  $E_{см}$ , становится невозможной. Затем атомы продолжают сталкиваться, но уже не смещают атомы и замедляются до энергии сублимации  $E_{суб}$  и затем принимают участие в тепловом движении атомов решетки.



1 – распыляемое вещество (мишень);  
2 – подложка; 3 – бомбардирующие ионы; 4 – поверхностные атомы; 5 – вторичные электроны; 6 – напыленные частицы

Рисунок 9.1 – Схема ионного распыления в вакууме

Максимальная энергия, которую может ион передать атому при лобовом соударении, равна

$$E_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E, \quad (9.1)$$

где  $M_1$ ,  $M_2$  – масса иона и атома мишени;

$E$  – энергия иона.

Смещенный атом характеризуется средней энергией  $\bar{E}$ , величина которой зависит от вида взаимодействия. Если смещенный атом получит энергию больше  $E_{\text{см}}$  и импульс энергии будет направлен в сторону поверхности, то он может покинуть эту поверхность и стать распыленным атомом. Энергию смещения можно оценить, зная энергию сублимации для материала мишени  $E_{\text{суб}}$ . При сублимации происходит удаление атомов с поверхности, где действует только половина связей. Для удаления атома из объема мишени уже необходима энергия  $2E_{\text{суб}}$ . При столкновениях атом не только выбивается из занимаемого положения, но и внедряется в решетку, смещая другие атомы. Для удаления таких атомов необходима энергия не меньше  $4E_{\text{суб}}$ . Следовательно, процесс выбивания атомов из поверхности и их выброс в вакуум будет иметь место, если смещенные атомы получают энергию более  $4E_{\text{суб}}$ .

Вылет атомов из мишени в вакуум зависит как от энергии, так и от импульса, полученного им от иона или от быстрых смещенных атомов. Действительно, атом, который получил импульс, направленный внутрь мишени, не сможет вылететь из вещества. Если в результате соударения с другими атомами он получит импульс, направленный к поверхности, и

сохранит при своем движении к ней достаточную энергию, чтобы преодолеть энергию связи, то такой атом вылетит из вещества. Импульсную теорию ионного распыления подтверждают следующие экспериментальные результаты.

При бомбардировке мишени электронами для распыления была бы необходима намного большая кинетическая энергия (например, 500 кэВ для меди), чем для ионов. Это обусловлено тем, что обмен энергиями между легким электроном и тяжелым атомом мишени весьма неэффективен. Ток вторичных электронов, измеренный при распылении, очень мал. Это говорит о том, что отсутствует нагрев до высоких температур и термоэлектронная эмиссия.

Для поликристаллических и аморфных материалов в диапазоне температур до 600 К значение коэффициента распыления не зависит от температуры мишени. При дальнейшем повышении температуры коэффициент распыления должен уменьшаться, т. к. сечение смещения атомов материала бомбардирующими ионами уменьшается с ростом температуры. Наблюдаемые в ряде случаев аномальные зависимости от температуры мишени могут быть вызваны удалением загрязнений, структурными превращениями или началом испарения материала.

Зависимости коэффициента распыления от массы бомбардирующих ионов, их энергии, угла падения ионов и кристаллической структуры мишени также объясняются импульсным механизмом распыления.

Показателем эффективности процесса ионного распыления является коэффициент распыления  $Y$ , определяемый как количество распыленных атомов, приходящихся на один бомбардирующий ион (атом/ион), а также производный от него параметр – скорость распыления  $V_r$ . Скорость и коэффициент распыления связаны следующим соотношением:

$$Y = \frac{eN_a\rho}{j_i M_2} V_r, \quad (9.2)$$

где  $\rho$  – плотность материала, г/м<sup>3</sup>;

$e$  – заряд электрона, равный  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл;

$j_i$  – плотность тока ионов, А/м<sup>2</sup>;

$M_2$  – масса атомов материала мишени, г/моль;

$N_a$  – число Авогадро, равное  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Коэффициент распыления определяется массой, энергией, углом падения частиц, массой атомов мишени, их энергией связи в объеме и на поверхности, а также кристаллической структурой мишени и ориентацией низкоиндексных направлений относительно направления падения ионов. В общем случае коэффициент распыления можно представить двумя составляющими: членом, определяющим плотность энергии падающей частицы, перешедшей в кинетическую энергию атомов столкновительного каскада вблизи поверхности, и константой, характеризующей материал мишени и зависящей от плотности и

поверхностной энергии связи. Распыленным атомам передается порядка 1 % энергии бомбардирующей частицы, тогда как около 75 % энергии расходуется на нагрев мишени (катода).

## 9.2 Скорость осаждения пленок

Количественной характеристикой процесса ионного распыления материалов является скорость распыления, которая определяется как

$$V_r = \frac{h_r}{t}, \quad (9.3)$$

где  $h_r$  – толщина распыленного материала;  
 $t$  – время распыления.

Для расчета скорости распыления материалов при нормальном падении ионов можно воспользоваться выражением, которое можно получить из выражения (9.2):

$$V_r = Y \frac{j_i M_2}{e N_a \rho}, \quad (9.4)$$

где  $Y$  – коэффициент распыления материала, атом/ион.

Для коэффициента распыления типичны значения 1–5, хотя он может изменяться от 0 до 100. Это зависит от энергии и массы первичных частиц и угла их падения на поверхность, массы атомов мишени, кристаллического состояния твердого тела и ориентации кристалла, поверхностной энергии связи атомов мишени.

Для реализации распыления атомам мишени должна быть сообщена энергия, превышающая энергию их связи в твердом теле. Эта энергия обозначается как пороговая энергия распыления  $E_{\text{пор}}$ . Величина ее колеблется в пределах 10–40 эВ. При энергиях меньше пороговой распыление отсутствует. При больших энергиях коэффициент распыления растет с увеличением энергии первичных частиц, достигает максимума, а затем опять падает. Уменьшение коэффициента распыления при более высоких энергиях связано с большой глубиной проникновения частиц в твердое тело и меньшим выделением энергии в поверхностном слое.

Согласно теории Зигмунда для аморфных и поликристаллических материалов для низких энергий ионов до 1 кэВ коэффициент распыления определяется следующим выражением:

$$Y = \frac{3}{\pi^2} \alpha \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \frac{E_1}{2E_{\text{суб}}}, \quad (9.5)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – атомные массы ионов и атомов мишени, г/моль;

$E_1$  – энергия падающих ионов, эВ;

$E_{\text{суб}}$  – энергия сублимации атомов мишени, эВ;

$\alpha$  – безразмерный параметр, зависящий от  $M_1/M_2$ .

Зависимость параметра  $\alpha$  от отношения  $M_2/M_1$  при нормальном падении пучка ионов показана на рисунке 9.2.

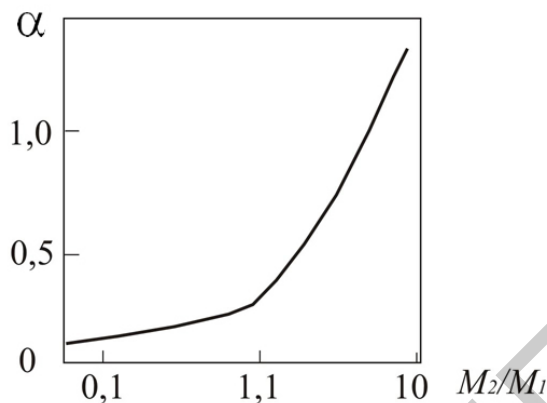


Рисунок 9.2 – Зависимость коэффициента  $\alpha$  от отношения массы атома распыляемого материала  $M_2$  к массе иона  $M_1$

Поскольку энергия ионов при распылении в магнетронной системе при работе на аргоне лежит в диапазоне 350–450 эВ, то при расчете коэффициента распыления будет использоваться выражение (9.5). Справочные данные по характеристикам распыляемых материалов приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Характеристики некоторых наиболее часто используемых материалов

Материал	Атомный номер $Z$	Атомная масса $M_2$ , г/моль	Энергия сублимации $E_{\text{суб}}$ , эВ	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Al	13	27	3,26	2,7
Ti	22	47,9	4,34	4,52
Ni	28	58,7	4,41	8,9
Cu	29	63,5	3,56	8,96
Mo	42	96	6,9	10,2
Ag	47	107,8	2,7	10,5
W	74	183	8,76	19,3
Pt	78	195	5,56	21,5
Au	79	197	3,92	19,32

Все расчеты проводятся с рабочим газом аргон:

- атомный номер иона – 18;
- атомный вес иона ( $M_1$ ) – 40 г/моль;
- энергия иона ( $E_1$ ) – 350 эВ.

Все расчеты необходимо проводить для системы на двумерной плоскости, где плоскопараллельная подложка отстоит от точки распыления на расстоянии  $h$  и угол падения равен углу распыления. Схематически система распыления представлена на рисунке 9.3.

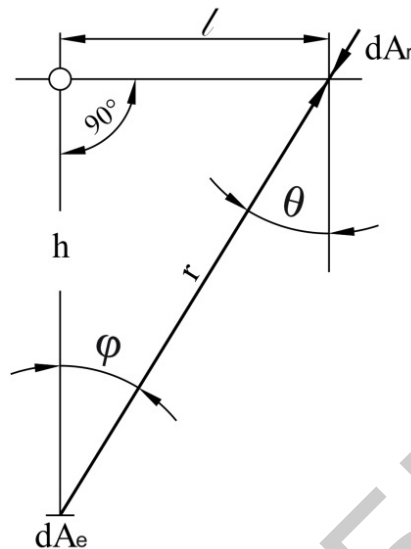


Рисунок 9.3 – Распыление на плоскопараллельную подложку

( $dA_e$  – бесконечно малая площадь распыления;  $dA_r$  – элемент подложки;  $\varphi$  – угол распыления;  $\theta$  – угол падения;  $r$  – расстояние от точки распыления до точки нанесения на подложке;  $l$  – расстояние от центра подложки до точки нанесения)

При расчете скорости осаждения пленок на подложке необходимо кроме скорости распыления учитывать расстояние от мишени до подложки и конфигурацию электродов. При выполнении данного практического занятия для упрощения расчетов следует рассматривать источник распыления малой площади с диаметром 1 мм. Для дисковой мишени и круглой подложки, расположенных параллельно друг другу, применяется следующая формула для скорости осаждения:

$$V_o = V_r \cdot \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{r_k^2 - h^2 - r_{\Pi}^2}{\left( r_k^4 + 2(h^2 - r_{\Pi}^2) \cdot r_k^2 + (h^2 + r_{\Pi}^2)^2 \right)^{0,5}} \right\}, \quad (9.6)$$

где  $r_k$  – радиус мишени (катода);

$h$  – расстояние между мишенью и подложкой;

$r_{\Pi}$  – радиус подложки;

$V_r$  – скорость распыления.

Зная скорость осаждения, можно определить толщину пленки  $h_{\Pi}$ , наращиваемую за определенное время в разных точках подложки. Это позволяет оценить равномерность толщины пленки по подложке.

В экспериментальных исследованиях наблюдается уменьшение скорости осаждения пленок, когда давление рабочего газа превышает 1 Па. Это объясняется увеличением вероятности возвращения распыленных атомов на мишень из-за обратной диффузии и обратного рассеяния (отражения) с ростом давления газа.

*Пример 9.1* Определить толщину нанесенной пленки меди в точке, удаленной от центра подложки на 5 мм. Расстояние между мишенью и подложкой составляет 28 мм, время распыления – 1,5 мин, ток разряда –  $2 \cdot 10^{-5}$  А.

*Решение:*

1 Рассчитаем коэффициент распыления по формуле (9.5):

$$Y = \frac{3}{3,141592954^2} \cdot 0,5 \cdot \frac{40 \cdot 63,5}{(40 + 63,5)^2} \cdot \frac{350}{2 \cdot 3,56} = 1,771,$$

где безразмерный параметр  $\alpha$  определяется соотношением  $M_2/M_1 = 63,5/40 = 1,59$ .

Далее по рисунку 9.2 определяем, что  $\alpha \approx 0,5$ .

2 Рассчитаем площадь зоны распыления:

$$S = \pi \cdot r^2 = 3,14 \cdot (0,0005)^2 = 7,854 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2.$$

3 Рассчитаем плотность ионного тока:

$$j_i = \frac{I}{S} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{7,854 \cdot 10^{-7}} = 25,465 \text{ А/м}^2.$$

4 Рассчитаем скорость распыления:

$$V_r = Y \frac{j_i M_2}{e N_a \rho} = 1,771 \cdot \frac{25,465 \cdot 63,5}{1,6 \cdot 10^{19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 8960} = 3,314 \cdot 10^6 \text{ м/с}.$$

5 Рассчитаем скорость осаждения напыляемой пленки в зависимости от радиуса пластины и расстояния от мишени:

$$V_o = 3,314 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{0,0005^2 - 0,028^2 - 0,0025^2}{\left[ 0,0005^4 + 2 \cdot (0,028^2 - 0,0025^2) \cdot 0,0005^2 + (0,028^2 + 0,0025^2)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \right\} = 1,04 \cdot 10^9 \text{ м/с}.$$



6 Рассчитаем толщину пленки в требуемой точке за указанный период времени:

$$h_{\pi} = V_o \cdot t = 1,04 \cdot 10^{-9} \cdot 90 = 9,358 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

*Для выполнение практического занятия необходимо получить задание у преподавателя.*

Библиотека БГУИР