

04:05:11

Равноскоростное магнетронное распыление мозаичных медно-графитовых мишеней

© Ю.А. Манкелевич, А.В. Митин, В.С. Митин, А.Ф. Паль,
Т.В. Рахимова, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов, С.Ю. Лучкин

Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических
материалов им. А.А. Бочвара, Москва
E-mail: aserov@mics.msu.su

Поступило в Редакцию 6 апреля 2012 г.

На основании экспериментальных данных по распылению медно-графитовых катодов предложен механизм равноскоростного распыления элементов мозаичных мишеней, изготовленных из материалов с коэффициентами распыления, отличающимися почти на порядок. Механизм учитывает возникновение перепада высот между элементами мозаики на начальном этапе распыления, перераспределение ионных потоков между элементами, а также эффекты, связанные с массопереносом в плазме и внедрением распыленных атомов в элементы мозаики другого сорта.

Магнетронное распыление является мощным инструментом создания наноструктурированных многокомпонентных твердых и сверхтвердых покрытий различного назначения. Возможные применения и перспективы таких материалов приведены в [1]. Для получения композитных покрытий большой интерес представляет использование мозаичных магнетронных мишеней [2-4], в частности как инструмент получения однородного покрытия на большой площади [5]. Для получения покрытия с точно заданным составом обычно проводится дополнительный цикл работ по изготовлению пробных мишеней, предварительному напылению, исследованию результата и расчету площади элементов новой мишени, в особенности когда коэффициенты распыления компонентов существенно отличаются [6]. Однако в [2] было экспериментально

установлено, что при распылении мозаичной мишени с плотностью мощности разряда $P = 40 \text{ W/cm}^2$ и более в покрытии воспроизводится состав, заданный в мишени определенным соотношением площадей элементов. До настоящего времени было не ясно, почему при высоком значении P распыление идет так, будто компоненты мозаичной мишени имеют одинаковые коэффициенты распыления.

Для выяснения вопроса проведены эксперименты по магнетронному распылению медно-графитовых мишеней. Мишени представляли собой медные диски диаметром 75 mm и толщиной 8 mm с цилиндрическими вставками из графита МПГ-7, установленными в зоне максимальной эрозии мишени на окружности радиусом 2.1 cm заподлицо. Относительная площадь вставок S_{gr}/S варьировалась (S — площадь распыляемой поверхности). Распыление проводилось в диапазоне $P = 16\text{--}90 \text{ W/cm}^2$ при давлении аргона 4 m Torr , расстояние между мишенью и подложкой 60 mm . Измерялись средние за время распыления скорости движения распыляемых поверхностей меди G_{cop} и углерода G_{gr} в зоне максимальной эрозии и объемы распыленных материалов V_{cop} и V_{gr} . Структура и состав мишеней, подвергнутых распылению исследованы при помощи РЭМ с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Сравнение результатов распыления мишеней, различающихся площадью вставок, проведено для $P = 90 \text{ W/cm}^2$. В случае медного катода это соответствовало силе тока разряда $I = 5.5 \text{ A}$ при напряжении $U = 450 \text{ V}$ (рис. 1).

При $P = 90 \text{ W/cm}^2$ в течение приблизительно первых 60 min значения G_{cop} и G_{gr} существенно отличаются, в результате между поверхностями распыленных графитовых вставок и меди возникает перепад высот h порядка 1 mm . При дальнейшем распылении эти скорости выравниваются $G_{cop} = G_{gr} = G$, и высота h возникших графитовых ступенек в ходе процесса не изменяется. Увеличение площади вставок при поддержании постоянной разрядной мощности ведет к уменьшению G .

Сначала оценим эффективные коэффициенты распыления идеализированных гладких поверхностей меди $Y(\text{Cu})$ и углерода $Y(\text{C})$. Эти коэффициенты включают вклады различных ионов в прощающем предположении их примерно одинаковой эффективности распыления одного и того же материала. Коэффициенты $Y(\text{Cu})$ и $Y(\text{C})$ находились из экспериментальных данных по объему распыленного материала V_{cop} и $V_{gr} [\text{cm}^3]$ и усредненному за время эксперимента ионному току на

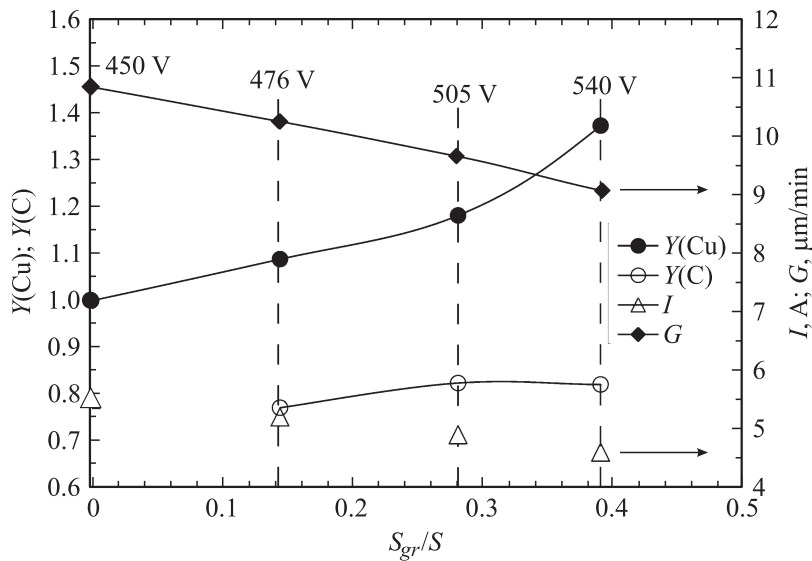


Рис. 1. Зависимости скорости движения распыляемой поверхности G мозаичной мишени и эффективных коэффициентов распыления меди $Y(Cu)$ и графита $Y(C)$ в режиме равнораспыления от относительной площади поверхности графита при плотности разрядной мощности 90 W/cm^2 . Приведены значения разрядного тока I и напряжения U в соответствующих точках. Линии проведены для удобства восприятия рисунка.

медную (I_{cop}) и графитовую (I_{gr}) части распыляемой мишени:

$$Y(Cu) = V_{cop} \times n_{cop} \times e / (t \times I_{cop}), \quad (1)$$

$$Y(C) = V_{gr} \times n_{gr} \times e / (t \times I_{gr}). \quad (2)$$

Здесь n_{gr} и n_{cop} — концентрации атомов в графитовой и в медной мишенях соответственно, t — время распыления в секундах, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. С учетом ион-электронной эмиссии сила тока разряда I и ионный ток $U_{ion} = I_{cop} + I_{gr}$ в нашем случае могут отличаться в пределах 10% [7]. При оценке I_{cop} и I_{gr} надо учитывать, что ионы увлекаются к ближайшей поверхности полями предслоя и катодного слоя. Движение ионов в катодном слое бесстолкновительное: длина свободного пробега

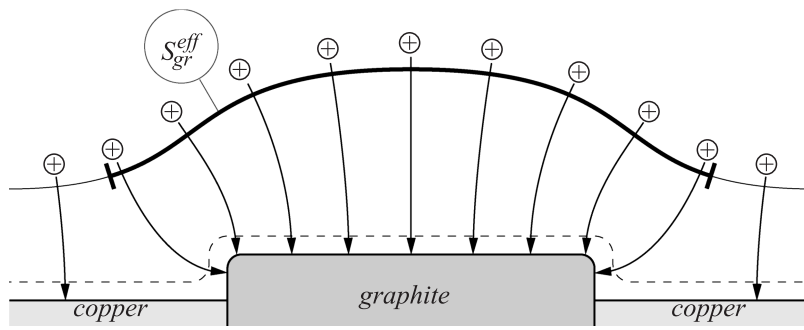


Рис. 2. Схема перераспределения ионных потоков на медь и графит. Пунктир — граница катодного слоя. Стрелками указаны траектории движения ионов от эквипотенциала на верхней границе предслоя к мишени под действием электрических полей предслоя и катодного слоя. Отмечен отрезок эквипотенциала, символизирующий эффективную площадь сбора ионов на графит S_{gr}^{eff} .

ионов много больше толщины слоя $d \sim 0.2 \text{ mm}$, рассчитанной из закона Чайлда—Ленгмюра [8]. При возникновении цилиндрического выступа на поверхности электрода распределение потенциала в плазме изменяется [9], и часть ионного потока, первоначально попадавшая на поверхность меди, направляется на графит (рис. 2). В результате площадь сбора ионов S_{gr}^{eff} (а значит, и I_{gr}) может возрастать на 50 и более процентов по сравнению с геометрической площадью вершины вставки, давая увеличение доли тока на вставки I_{gr}/I_{ion} , как это схематично показано на рис. 2. При разделении ионных потоков на I_{cop} и I_{gr} мы учли, что центры графитовых вставок находятся в зоне максимальной эрозии, поэтому плотность ионного тока на вставки j_{gr} на $\sim 30\%$ выше, чем средняя плотность ионного тока $j \approx I_{ion}/S$. Полученные значения $Y(\text{Cu})$ и $Y(\text{C})$ для разных площадей вставок и значений разрядного напряжения представлены на рис. 1. Учет перераспределения ионных потоков из-за графитовой ступеньки заметно уменьшает значение $Y(\text{C})$, вычисляемое по измеренным значениям V_{gr} , увеличивает соответствующее значение $Y(\text{Cu})$ и дает растущую зависимость $Y(\text{Cu})$ от разрядного напряжения (рис. 1). Однако $Y(\text{C})$ все еще больше в 2.5–3 раза, чем известные из пучковых измерений коэффициенты распыления графита ионами аргона $Y_t(\text{Ar}^+ \rightarrow \text{C}) \sim 0.25 - 0.3$ [10].

РЭМ-исследование мишеней, распылявшихся при плотности мощности P в интервале $46\text{--}90\text{ W/cm}^2$, показало, что распыляемая поверхность вставок обладает сложным микрорельефом. EDX-анализ (энергия электронов 5 keV) показал наличие углерода, меди и аргона в распыляемой вставке. На участках, не содержащих каверны, содержание меди в зондируемом объеме находится в диапазоне $5\text{--}12\text{ at.}\%$, аргона — $1\text{--}7\text{ at.}\%$, в кавернах — до 100% меди и до $10\text{ at.}\%$ аргона. Таким образом, при распылении в режиме высокой P происходит радикальная модификация структуры и состава поверхностного слоя мишени.

В плазме магнетронного разряда при $P \sim 10^1\text{ W/cm}^2$ и более кроме ионов Ar^+ может быть заметной доля ионов, образующихся в результате ионизации распыленных атомов [11]. Оценку доли ионов меди $X_{\text{Cu}^+} = n_{\text{Cu}^+}/n_e$ (n_{Cu^+} — концентрация ионов меди в плазме) получим из отношения $n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Ar}} + n_{\text{Cu}})$, где n_{Ar} и n_{Cu} — концентрации в плазме атомов аргона и меди. Так как сечения ионизации аргона и меди близки по значению [12] для рассматриваемых энергий электронов, за исключением припороговых областей вблизи потенциалов ионизации, то X_{Cu^+} должно быть близко значению $n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Ar}} + n_{\text{Cu}})$. Для плотности ионного тока на катоде $j = 0.26\text{ A/cm}^2$ и $Y(\text{Cu}) = 1.1$ плотность потока атомов меди с катода $J_{\text{Cu}} \approx 2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. С учетом энергетического спектра вылетающих с катода атомов Cu [13] и оценки J_{Cu} это дает $n_{\text{Cu}} = 4.5 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-3}$. При температуре 300 K $n_{\text{Ar}} = 1.28 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. Тогда получим $X_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Ar}} + n_{\text{Cu}}) \approx 0.034$. Таким образом, можно считать, что при высокой мощности распыления плотность потока ионов аргона составляет $1.6 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, а ионов меди $J_{\text{Cu}}^+ = 5.5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Расчет при помощи SRIM [14] дает для ионов меди с начальной энергией 450 eV средний проектный пробег L_{SRIM} в неориентированном графите 2.7 nm , а для аргона — 2.1 nm , причем распределение аргона по глубине — более широкое. Для получения реальных значений пробега низкоэнергетичных тяжелых ионов значения L_{SRIM} нужно уменьшить на 50% [15]. Накопление меди, проникающей глубоко в графитовый элемент мишени, ограничивается быстрым движением распыляемой поверхности со скоростью G , и ее относительная концентрация вблизи поверхности определяется формулой $X_{\text{Cu}}^{\text{imp}} = J_{\text{Cu}^+}/(G \times n_{gr})$. Если $G = 170\text{ nm/s}$, поток ионов меди с указанной выше плотностью обеспечивает $X_{\text{Cu}}^{\text{imp}} = 4\%$. На основе расчета SRIM при проведении оценки считалось, что отражения тяжелых ионов

меди от углеродной мишени не происходит. Значительная часть ионов аргона с энергией менее 500 eV внедряется между верхними слоями графита и удаляется самораспылением и десорбцией через дефекты поверхности, вызываемые бомбардировкой. Поэтому по достижении малой дозы облучения относительная концентрация захваченного аргона перестает расти, составляя несколько процентов [16].

Результаты EDX-анализа поверхности мишеней с учетом проведенных оценок позволяют утверждать, что в нашем случае происходит внедрение в углеродную мишень бомбардирующих ионов и захват в ней примесей — аргона и меди. Изменение поверхностного состава, вносимое имплантированными тяжелыми атомами инертных газов, влияет незначительно на коэффициент распыления из-за относительно больших размеров этих атомов а тяжелые атомы плотных примесей (W, Pt, Au) существенно увеличивают коэффициент распыления легкого компонента за счет увеличения доли энергии, отдаваемой ионами в поверхностных слоях решетки [10,17]. Согласно расчету SRIM, включение в состав поверхностного слоя углеродной мишени 4–6% атомов меди дает увеличение $Y(C)$ на 60–90%, а включение аргона — на 15%. Очевидно, что содержание меди должно расти и при увеличении n_{Cu} , и при увеличении энергии ионов. Этим объясняется наблюдаемая связь эффекта сближения скоростей распыления с увеличением разрядной мощности.

Таким образом, предложенные факторы: перераспределение ионных потоков из-за выступающих над медной поверхностью графитовых вставок и увеличение коэффициента распыления графита вследствие имплантации меди и аргона, способны объяснить эффект равноскоростного распыления мозаичных медно-графитовых мишеней. Сближение скоростей за счет перераспределения ионных потоков должно происходить при распылении мозаик любого состава, если они имеют относительно небольшие линейные размеры. Устанавливаемая разница h глубин распыления разных материалов в основном определяется степенью коэффициентов распыления Y_i , геометрией мозаичной мишени и параметрами разрядной плазмы. При прочих равных условиях h будет снижаться с увеличением мощности разряда и с уменьшением диаметра вставок материала с меньшим Y_i .

Работа поддержана грантами РФФИ 12-02-01177-а и Минобрнауки РФ 14.740.11.0159.

Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. В. 1. С. 35–64.
- [2] Ширяев С.А., Митин В.С., Митин А.В. и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 2. С. 99–104.
- [3] Onoprienko A.A., Vanchuk I.B., Kossko I.A. // Surface & Coatings Technology. 2010. V. 204. P. 4091–4994.
- [4] Dolique V., Thomann A.-L., Brault P. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 117. P. 142–147.
- [5] Vidyarthi V.S., Suchanek G., Gerlach G. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 4106–4112.
- [6] Abhilash V., Sumesh M.A., Mohan S. // Smart Mater. Struct. 2005. V. 14. P. S323–S328.
- [7] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
- [8] Benilov M.S. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. P. 014005.
- [9] Geha S.G., Varlile R.N., O'Hanlon J.F., Selwyn G.S. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 374.
- [10] Behrisch R., Eckstein W. (Ed.) // Sputtering by particle bombardment. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 2007.
- [11] Posadowski W.M. // Thin Solid Films. 2001. V. 392. P. 201–207.
- [12] Freund R.S., Wetzel R.C., Shul R.J., Hayes T.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 3575.
- [13] Stepanova M., Dew S.K. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. P. 2805–2816.
- [14] <http://www.SRIM.org>
- [15] Wittmaack K. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2632.
- [16] Choi W., Kim C., Kang H. // Surface Science. 1993. V. 281. Is. 3. P. 323–335.
- [17] Berg S., Kataradjiev I.V. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 1916.