

Магнетронное осаждение покрытий с испарением мишени

© Г.А. Блейхер, В.П. Кривококов, А.В. Юрьева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: bga@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 2 марта 2015 г.)

Проанализированы возможности плазмы магнетронных распылительных систем разных видов, в том числе импульсных и с жидкофазными мишенями, для создания интенсивной эмиссии атомов и высокоскоростного осаждения покрытий. Для этого разработана математическая модель тепловых и эрозионных процессов в мишени на основе уравнений теплопроводности с учетом фазовых переходов первого рода. С ее помощью выявлены параметры магнетронов, при которых происходит интенсивное испарение атомов с поверхности мишеней. Показано, что его присутствие приводит к увеличению скорости роста металлических покрытий в 10–100 раз по сравнению с обычными магнетронными системами, основанными только на столкновительном распылении.

Введение

В настоящее время магнетронные распылительные системы (МРС) активно используются для осаждения модифицирующих покрытий на поверхность материалов и изделий. Их работа основана на генерации газоразрядной плазмы низкого давления в диодном промежутке при наложении скрещенных электрических и магнитных полей. Эта плазма является источником ионов, которые затем ускоряются в прикатодном пространстве и воздействуют на поверхность, как правило, твердотельной мишени. Энергия этих ионов составляет десятки–сотни электронвольт [1]. В результате мишень подвергается распылению. Частицы, удаляемые с нее, перемещаются преимущественно в направлении, противоположном относительно мишени и осаждаются на модифицируемую поверхность.

Эти устройства приобрели значительную популярность за счет того, что обеспечивают хорошее качество и большое разнообразие функциональных покрытий. Однако достигнутая производительность технологических процессов не всегда удовлетворяет потребностям промышленного производства. В частности, для МРС на постоянном токе применительно к металлам скорость осаждения составляет 1–10 nm/s, а при получении покрытий сложного состава — еще меньше. Другим важным фактором для обеспечения хорошего качества покрытий является величина плотности потока осаждаемого вещества. Обычно, чем она выше, тем плотнее и чище покрытия [2].

Плотность потока осаждаемых частиц и скорость роста покрытий определяются интенсивностью эмиссии атомов с поверхности мишени. Ее повышение только за счет столкновительных процессов исчерпало себя. Дело в том, что скорость распыления мишени почти линейно зависит от плотности мощности ионного тока. Дополнительные меры по увеличению плотности тока ионов, например ассистирование магнетронного разряда ионным пучком, способны несколько повысить интен-

сивность распыления атомов с поверхности мишени [3]. Однако это не может существенно повысить производительность МРС.

Мы полагаем, что принципиальное решение указанной проблемы может быть достигнуто созданием значительного испарения дополнительно к распылению. Дело в том, что скорость его нелинейно (практически экспоненциально) возрастает с увеличением температуры поверхности. Поэтому за счет ее разогрева плазмой до температуры, при которой имеет место заметное испарение, можно добиться очень высокой интенсивности эмиссии атомов. В этой ситуации уместно говорить об эрозии поверхности мишени, подразумевая, что она включает как распыление, так и испарение.

Соответственно коэффициент эрозии поверхности (т.е. количество эмитированных частиц, приходящееся на один бомбардирующий ион) должен существенно возрасти. Этот эффект имеет место, в частности, при воздействии на твердое тело мощных импульсных пучков заряженных частиц [4,5], когда коэффициенты эрозии облучаемой поверхности из-за испарения возрастают на 3–5 порядков по сравнению со столкновительным распылением.

Значительное испарение атомов с поверхности мишени МРС можно инициировать разными способами, например расплавить ее [6]. Для этого следует обеспечить теплоизоляцию мишени. Тогда тепловая энергия, которая выделяется в ее поверхностных слоях под действием плазмы, расходуется на плавление и испарение. При этом возникает проблема удержания формы жидкой мишени. Поэтому ее приходится помещать в специальный тигель, который вместе с мишенью образует катодный узел.

Другой способ усиления испарения — воздействие коротких импульсов ионного тока с высокой плотностью мощности, которой достаточно для расплавления тонких поверхностных слоев. Он может быть осуществлен в импульсных МРС [7–9]. Однако пока нет ясного понимания того, какими параметрами должны обладать подобные

устройства, чтобы создавать интенсивное испарение на поверхности мишени.

Поэтому цель настоящей работы — определить значения параметров МРС для обеспечения интенсивного испарения на поверхности мишеней.

Мы разработали математическую модель тепловых и эрозионных процессов на катодном узле и вычислили зависимости функциональных характеристик МРС от режимов питания и фазового состояния мишеней.

Понимание этих закономерностей позволит выяснить, в каком направлении следует развивать технику МРС, чтобы добиться существенного увеличения производительности технологических процессов.

Методика расчетов

Наша модель эрозии поверхности мишени под действием плазмы МРС предполагает, что поток эмитируемых атомов складывается из двух независимых компонентов: распылительного и испарительного.

Распыление происходит в результате бомбардировки мишени ионами, генерируемыми в области плазмы и ускоряемыми в прикатодном пространстве. Испарение создается ее нагревом за счет всех источников тепла, получаемых ею при работе МРС.

В таком случае скорость перемещения межфазной границы V на поверхности мишени, разделяющей конденсированную и газообразную фазы, представляется как сумма $V = V_S + V_{ev}$, где V_S , V_{ev} — скорости перемещения межфазной границы за счет распыления и испарения соответственно. В дальнейшем V_S и V_{ev} будем называть скоростями распыления и испарения, а V — скоростью эмиссии атомов с поверхности мишени, или скоростью эрозии.

Показатель интенсивности удаления вещества с поверхности мишени — коэффициент эрозии D — тоже складывается из двух независимых компонентов: коэффициента распыления (D_S) и коэффициента эрозии, вызванной испарением (D_{ev}): $D = D_S + D_{ev}$.

Скорость эмиссии атомов за счет распыления поверхности мишени описывается в рамках модели столкновительного распыления Зигмунда для режима первичного выбивания [10] и может быть рассчитана по следующей формуле:

$$V_S = \frac{3\alpha M_1 M_2 P_{ion}}{\pi^2 (M_1 + M_2)^2 n_0 U_S}, \quad (1)$$

где M_1 и M_2 — массы бомбардирующего иона и атома мишени соответственно, α — параметр в теории Зигмунда, зависящий от отношения масс M_2/M_1 , U_S — поверхностная энергия связи атомов в мишени, P_{ion} — плотность мощности ионного тока, направленного из плазмы на мишень, n_0 — ядерная плотность вещества мишени.

Скорость испарения определяется разогревом поверхностных слоев мишени и рассчитывается путем решения

тепловой задачи следующего вида:

$$\frac{\partial E(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - V \frac{\partial E(\mathbf{r}, t)}{\partial z} = \text{div } \lambda \nabla T(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

Ось Oz направлена перпендикулярно облучаемой поверхности, вдоль направления падения пучка ионов. $E(\mathbf{r}, t)$ и $T(\mathbf{r}, t)$ — соответственно функции тепловой составляющей внутренней энергии и температуры мишени, λ — коэффициент теплопроводности.

Начальные условия: $T(\mathbf{r}, 0) = T_0$.

Скорость испарения V_{ev} находится из уравнения Герца–Кнудсена

$$V_{ev}(T) = \frac{1}{n_0 (2\pi M_2 k_B T)^{1/2}} (P_{sat}(T) - P^*). \quad (3)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, P_{sat} — давление паров вещества мишени при температуре T ; P^* — гидростатическое давление на поверхность испарения.

Граничные условия на облучаемой поверхности

$$\lambda \left. \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = -q + \rho V_{ev} \Delta H + Q_{rad} + Q_S. \quad (4)$$

В (4) q — плотность мощности плазмы, действующей на поверхность мишени, которая в первом приближении равна плотности мощности тока ионов P_{ion} с поправкой на энергию отраженных частиц [4,6]. Изменение плотности мощности ионного тока во времени определяется осциллограммой мощности источника питания магнетрона.

В уравнении (4) второй член правой части описывает расход энергии на испарение (ΔH — разность энтальпий паровой и конденсированной фаз, ρ — плотность вещества мишени). Здесь также присутствуют стоки энергии за счет теплового излучения Q_{rad} и распыления Q_S .

На задней поверхности мишени задавались граничные условия двух видов. Одно из них соответствовало ее охлаждению, что, как правило, имеет место при работе большинства видов МРС. Второе фиксировало отсутствие стока тепла за счет теплопроводности, свойственное МРС с теплоизолированной мишенью.

Результаты расчетов и их обсуждение

Мы выявили расчетным путем закономерности эрозии поверхности мишеней из модельных материалов в зависимости от пространственно-временного распределения плотности мощности МРС. Были рассмотрены, во-первых, магнетроны с жидкофазными мишенями в непрерывном и импульсно-периодическом режимах работы, во-вторых, импульсные МРС с твердотельными охлаждаемыми мишенями. Расчеты выполнялись для металлических мишеней на примере Pb, Cu, Al, Ag и др.

Получены зависимости скорости эрозии (V) и ее коэффициента (D) поверхности теплоизолированной металлической мишени МРС, работающей на постоянном

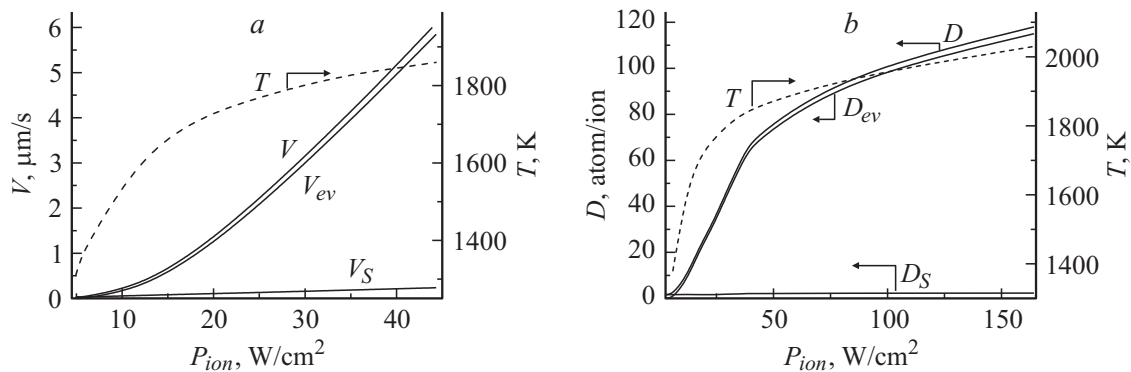


Рис. 1. Зависимости скорости эрозии (а) и ее коэффициента (b) на поверхности теплоизолированной медной мишени МРС, помещенной в молибденовый тигель, от плотности мощности ионного тока (сплошные линии) в режиме самораспыления; штриховая линия — температура мишени.

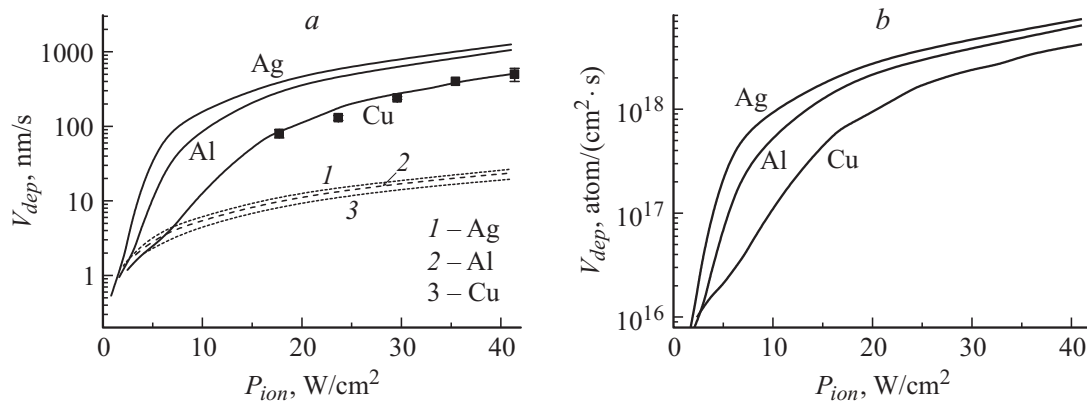


Рис. 2. Скорость роста толщины покрытий (а) и плотность потока осаждаемых атомов (b) от плотности мощности ионного тока при использовании металлических мишеней, помещенных в молибденовый дисковый тигель; диаметр мишени — 88 мм; рабочий газ — аргон.

токе, от плотности мощности ионного тока P_{ion} . На рис. 1 показаны характерные кривые для меди, помещенной в молибденовый тигель. При невысоких значениях плотности мощности ионного тока мишень находится в твердом состоянии, и она практически только распыляется. Вблизи температуры плавления и выше испарение становится значительным. При достижении определенной плотности мощности мишень разогревается до такой степени, что потоки атомов за счет испарения и распыления уравниваются. Далее увеличение P_{ion} приводит к сильному (нелинейному) возрастанию испарительного компонента потока частиц. Эмиссия за счет распыления растет линейно с увеличением плотности мощности.

Пороговая величина плотности мощности ионного тока, с которой начинается нелинейный рост интенсивности эрозии, определяется специфической зависимостью давления насыщенного пара вещества мишени от температуры и степенью черноты тигля [6,11].

Оказалось, что в режиме развитого испарения коэффициенты эрозии достигают 100 atom/ion, что на 1–2 порядка выше коэффициентов распыления.

Известно, что магнетроны с жидкофазными мишенями способны генерировать плазму без подачи рабочего газа в вакуумную камеру, так как довольно плотные пары вещества мишени вблизи ее поверхности имеют для этого необходимую концентрацию. Подобный режим работы МРС принято называть самораспылением. Его важное преимущество состоит в том, что из-за отсутствия инородного по составу рабочего газа покрытия получают более чистыми. Переход в этот режим может приводить к изменению коэффициента и скорости распыления мишени, так как эффективность передачи кинетической энергии в столкновительных процессах зависит от соотношения масс сталкивающихся атомов. Данное обстоятельство отражено в формуле (1) для скорости распыления. Но когда доминирующим механизмом эрозии поверхности мишени является испарение, то очевидно, что переход МРС в режим самораспыления не скажется заметно на суммарной величине скорости эмиссии атомов с поверхности мишени.

Выше отмечалось, что в нашей модели поток осаждаемых атомов состоит из двух независимых компонен-

тов — испаренных и распыленных частиц. На рис. 2 приведены зависимости скорости осаждения металлических покрытий для МРС с жидкометаллическими мишенями (а) и плотности потока осаждаемых атомов (b) от плотности мощности ионного тока. Здесь сплошные линии — рассчитанные значения суммарной скорости осаждения, пунктирные и штриховая — только за счет распылительного компонента. Методика их расчета описана в работе [6]. Точки — данные эксперимента, приведенные в этой же работе. Хорошее совпадение расчетов и экспериментальных данных свидетельствует о корректности данного модельного представления механизмов эмиссии атомов с поверхности металлических мишеней МРС при плавлении и испарении.

На участке P_{ion} с доминированием испарения скорость роста покрытий V_{dep} достигает 100–1000 nm/s. Если бы не было испарения, то эта величина была бы почти на 2 порядка ниже. Плотность потока осаждаемых частиц изменяется от 10^{16} для распыления до 10^{18} atom/(cm² · s) для развитого доминирующего испарения.

Следует отметить роль степени черноты поверхности тигля в интенсивности испарения атомов с поверхности мишени. Наши расчеты свидетельствуют о том, что использование тиглей с низким значением степени черноты может примерно на порядок повысить скорость испарения при одном и том же значении плотности мощности, вкладываемой в разряд МРС, так как в этом случае большая доля тепловой энергии может расходоваться на испарение [6,12].

На рис. 2 видно, что пороговая величина плотности мощности ионного тока, с которой начинается нелинейное возрастание скорости осаждения металлических покрытий, составляет 1–10 W/cm².

Применительно к импульсным МРС одна из задач состояла в том, чтобы выяснить, при какой плотности мощности ионного тока (P_b) и соответствующей плотности энергии (F_b) возникает заметное испарение (т.е. удаление слоя толщиной в несколько нанометров) на поверхности охлаждаемой мишени в течение одного импульса. На рис. 3 показаны зависимости P_b и F_b от длительности импульса тока (τ) для алюминиевой мишени. Здесь расплавленный слой намного меньше ее толщины. После завершения импульса расплав быстро затвердевает.

Чем короче импульс, тем при меньшем значении плотности энергии начинается заметное испарение, так как сокращается сток тепла за счет теплопроводности из поверхностных слоев. Но необходимая величина плотности мощности увеличивается с уменьшением τ , так как в мишень должно быть введено количество энергии, достаточное для испарения.

При $P_b < 10^3$ W/cm² заметного испарения не происходит ни при какой длительности импульса, если мишень МРС охлаждается, так как в результате теплопроводности и излучения из поверхностных слоев удаляется значительная доля энергии и оставшейся недостаточно для испарения.

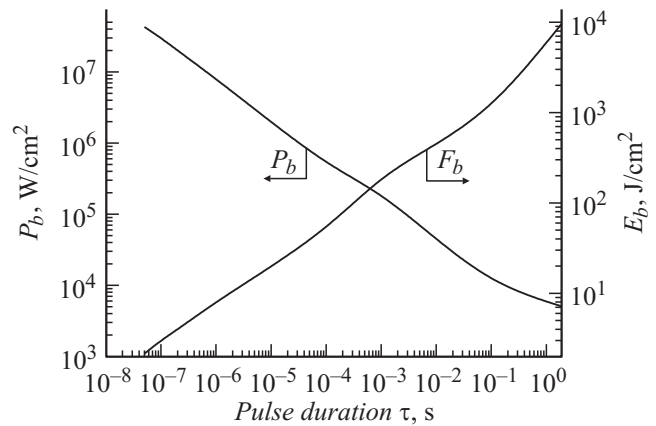


Рис. 3. Минимальные значения плотности мощности P_b и энергии F_b для обеспечения испарения на поверхности алюминиевой мишени в течение действия одного импульса тока.

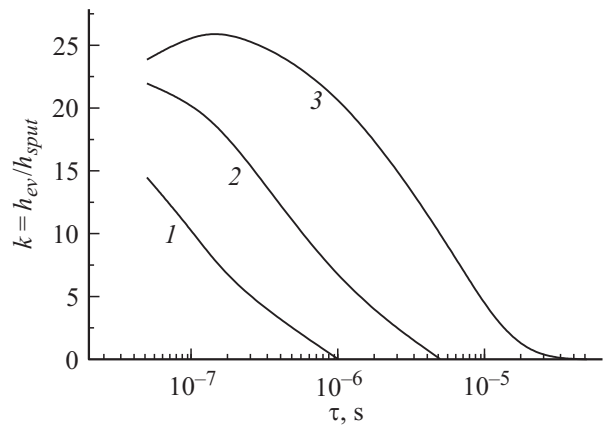


Рис. 4. Отношение количества испаренного вещества к распыленному за один импульс тока в зависимости от его длительности, при разной плотности энергии F , поступающей на поверхность алюминиевой мишени в течение действия одного импульса МРС; $F = 5$ (1), 10 (2), 25 (3) J/cm².

Выявленные возможности МРС по увеличению количества вещества, которое удаляется с поверхности охлаждаемой мишени в течение одного импульса тока за счет „включения“ механизма испарения, показаны на рис. 4 на примере мишени из алюминия. Здесь представлены зависимости отношения количества испаренного вещества h_{ev} к распыленному h_{sput} от длительности импульса τ , рассчитанные для разных значений плотности энергии F , поступающей на поверхность мишени в течение действия одного импульса.

Снижение τ при неизменной величине плотности энергии F , поступающей на мишень из плазмы в течение одного импульса источника питания МРС, уменьшает потери на теплопроводность и тепловое излучение и увеличивает долю энергии ионного тока, способную расходоваться на испарение. Поэтому температура поверхности и скорость испарения нелинейно возрастают

с уменьшением τ . Иными словами, чем короче импульс при $F = \text{const}$, тем больше доля испаренного вещества в эмиссионном потоке.

Однако если скорость испарения слишком велика, то испаренное вещество, которое не может разлететься от мишени мгновенно, будет препятствовать удалению с поверхности последующих атомов, переходящих в паровую фазу. Поэтому использование слишком коротких импульсов (при одной и той же плотности энергии, поступающей на мишень) может привести к сокращению количества вещества, испаряемого за один импульс, т.е. темпа испарения. Предельная величина τ , ниже которой он уменьшается, зависит от плотности энергии в импульсе МРС и теплофизических свойств вещества мишени.

Кроме того, из результатов на рис. 4 следует, что для любой величины плотности энергии F существует предельное значение τ , при превышении которого испарение не возникает. Например, при $F = 5 \text{ J/cm}^2$, т.е. на уровне потока энергии, минимально необходимого для испарения, количество вещества, испаряемого с поверхности мишени, может более чем на порядок превышать количество распыленных атомов. Но при этом длительность импульса должна быть короче $1 \mu\text{s}$.

Наши расчеты показывают, что МРС, работающая в режиме питания импульсами микро- и миллисекундной длительности с плотностью мощности менее 10^5 W/cm^2 (это свойственно используемым сегодня импульсным магнетронам), способна обеспечить испарение на поверхности мишени только в том случае, если не будет стока энергии за счет теплопроводности. Разогрев мишени, ее плавление и испарение из поверхностных слоев развиваются аналогично случаю МРС с теплоизолированной жидкофазной мишенью на постоянном токе. Здесь также имеет место выход в стационарный режим испарения. Причем установившиеся значения температуры поверхности и скорости испарения определяются величиной плотности мощности ионного тока, усредненной по длине периода.

Были рассмотрены особенности удаления атомов с поверхности мишени для случая МРС с теплоизолированной мишенью и с импульсно-периодическим источником питания. Здесь периодически создается разряд, и поток ионов бомбардирует поверхность мишени только в течение действия импульса тока МРС, длительность которого, как правило, занимает от нескольких сотых до нескольких десятых долей периода.

После некоторого переходного периода мишень расплавляется, и ее поверхностные слои испаряются практически с постоянной скоростью V_{ev} как во время подачи импульсов, так и между ними.

Распыление происходит на фоне непрерывного устойчивого испарения только в течение действия импульса тока МРС. Скорость распыления пропорциональна плотности тока. Вклад распыленных частиц заметен в области относительно небольших плотностей мощности ионного тока.

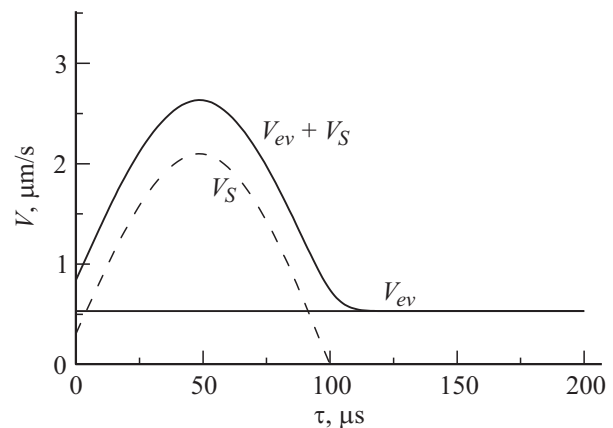


Рис. 5. Изменение скорости удаления вещества с поверхности теплоизолированной мишени в установившемся режиме работы импульсно-периодической МРС в течение одного периода.

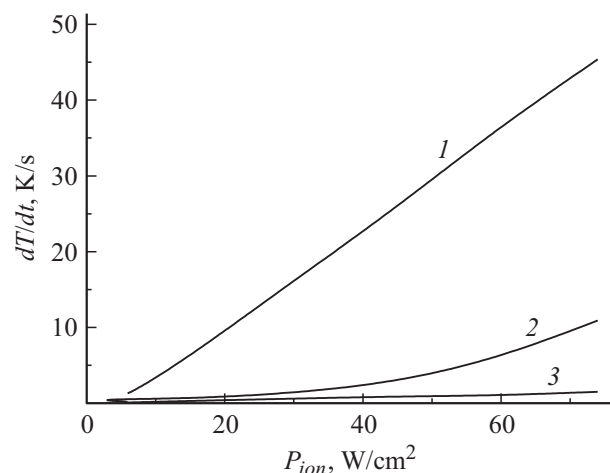


Рис. 6. Скорость нагрева подложки из кварцевого стекла при осаждении алюминиевого покрытия в зависимости от плотности мощности ионного тока, направленного на мишень.

На рис. 5 показано изменение скорости эрозии поверхности мишени из свинца, помещенной в графитовый тигель, и ее составляющих за счет испарения (V_{ev}) и распыления (V_S) в течение одного периода работы МРС, вышедшей в стационарный режим. Здесь частота источника питания равна 2 kHz , максимальная плотность мощности ионного тока в импульсе, имеющем треугольную форму, — 100 W/cm^2 .

Высокие скорости осаждения покрытий приводят к интенсивному разогреву подложек. На примере МРС с жидкометаллическими мишенями, работающими на постоянном токе, мы выполнили расчеты баланса энергии и эволюции температуры подложки в процессе осаждения покрытия и выяснили, что основной источник ее разогрева — энергия, выделяющаяся при конденсации осаждаемых частиц. Оказалось, что переход от твердых к жидкофазным мишеням приводит к увеличению интенсивности разогрева подложек в несколько раз. На рис. 6

приведены зависимости скорости роста температуры подложки из кварцевого стекла в процессе осаждения алюминиевого покрытия от плотности мощности ионного тока МРС. В данном случае примерно одинаковые по диаметру мишень и подложка толщиной 2 мм были расположены параллельно напротив друг друга на расстоянии 7 см. Здесь кривые 1 и 2 соответствуют изменению температуры подложки в результате конденсации на ее поверхности всех атомов, удаленных с мишени, помещенной в молибденовый и графитовый тигли соответственно. Кривая 3 построена для нагрева подложки только за счет конденсации распыленных частиц.

Здесь скорость роста алюминиевого покрытия лежит в диапазоне 100–1000 nm/s. При этом изменение температуры подложки из кварцевого стекла составляет примерно 10–50 K/s. Если бы мишень была твердотельной, то скорость роста покрытия оказалась как минимум на порядок ниже. При этом изменение ее температуры не превышало бы нескольких десятых долей градуса в секунду (кривая 3 на рис. 6). Эти обстоятельства следует учитывать при проектировании технологий высокоскоростного осаждения покрытий с использованием МРС.

Заключение

1. Инициация значительного испарения атомов с поверхности мишени магнетронной распылительной системы приводит к увеличению в скорости осаждения покрытий до 100–1000 nm/s, что на 1–2 порядка превышает скорость, характерную для обычных МРС, основанных на распылительных процессах.

2. В случае магнетронов с теплоизолированными мишенями, работающих на постоянном токе, интенсивное испарение возникает при плотности мощности ионного тока, превышающей 1–10 W/cm².

3. Для импульсных МРС с охлаждаемыми твердотельными мишенями испарение и нелинейный рост производительности имеют место при средней плотности мощности в импульсе, превышающей 10³–10⁵ W/cm². Минимально необходимая плотность мощности для создания испарения в течение действия одного импульса определяется его длительностью и свойствами вещества мишени.

4. При осаждении покрытий с большой долей испаренных атомов имеет место значительный разогрев подложек. Скорость повышения температуры может достигать десятков градусов в секунду. В случае нетермостойких подложек следует организовать их принудительное охлаждение.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ № 13-08-00429_а и 15-08-1632_а.

Список литературы

- [1] Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Киев: Изд-во Киевского политехн. ун-та, 2004. 108 с.
- [2] Richer A. // *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 188. N 2. P. 272–292.
- [3] Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н. // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 61–66.
- [4] Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. Новосибирск: Наука, 2014. 248 с.
- [5] Bleykher G.A., Krivobokov V.P. // *Nucl. Instrum. Meth. B*. 2012. Vol. 292. P. 34–39.
- [6] Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Третьяков Р.С. // *Изв. вузов. Физика*. 2011. Т. 54. № 11/2. С. 148–153.
- [7] Surpi A., Kubart T., Giordani D., Tosello M., Mattei G., Colasuonno M., Patelli A. // *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 235. P. 714–719.
- [8] Lewin E., Loch D., Montagne A., Ehiasarian A.P., Patscheider J. // *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 232. P. 680–689.
- [9] Оскомов К.В., Соловьёв А.А., Работкин С.В. // *ЖТФ*. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 73–76.
- [10] Sigmund P. // *Nucl. Instrum. Meth. B*. 1987. Vol. 27. N 1–2. P. 1–20.
- [11] Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Третьяков Р.С., Юрьева А.В. // *Изв. вузов. Физика*. 2009. Т. 52. № 11/2. С. 180–185.
- [12] Блейхер Г.А., Степанова О.М., Юрьева А.В., Юрьев Ю.Н. // *Изв. вузов. Физика*. 2014. Т. 57. № 3/3. С. 283–287.