

СИНТЕЗ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ И УПРАВЛЕНИЕ РЕЖИМОМ НАПЫЛЕНИЯ

А.Н. Евсюков, Ю.Г. Завьялов, Б.В. Стеценко, А.И. Щуренко

*Институт физики НАНУ; Институт автоматики,
г. Киев, Украина; E-mail: stetsen@iop.kiev.ua*

Вычислены режимы напыления бинарных соединений магнетроном и переходы его равновесной зависимости из области неустойчивости к абсолютной устойчивости. Область перехода зависит от скорости откачки камеры магнетрона, соотношения площадей анода и катода [1,2], а также от величины диффузионного перемешивания металлической и бинарной компонент на поверхности напыляемой пленки [3]. Вычислены зависимости от времени концентрации реактивного газа в камере при переключениях скорости его напуска в пределах областей абсолютной устойчивости и при переходах одной области устойчивости к другой. Результаты могут быть использованы при создании системы автоматического управления процессом магнетронного напыления плёнок.

Реактивное напыление магнетроном тонких слоёв бинарных соединений является одной из часто применяемых промышленных технологий для модификации поверхности. В настоящей работе проведено численное моделирование переходных процессов магнетронного напыления на основе теории неустойчивости [1,2,3], что важно для создания программы, управляющей напылением.

Реактивное напыление имеет область неустойчивости, положение которой зависит от геометрии устройства, состояния поверхностей катода и анода, скорости откачки камеры [1,2]. В эксперименте неустойчивость проявляется наличием области резкого (почти ступенчатого) роста концентрации реагирующего газа (РГ) в камере магнетрона при плавном увеличении скорости его поступления. При меньшей, чем пороговая скорости напуска концентрация РГ в камере почти нулевая. Экспериментальные наблюдения неустойчивости описаны во многих работах, например, в [4,5].

Теоретическая модель неустойчивости была разработана в [1,2]. После нашего добавления в неё диффузионного перемешивания металлической и бинарной компонент на поверхности напыляемой пленки [3] полученные уравнения описывают кинетику процесса напыления и условия, при которых материал плёнки становится стехиометрическим.

Необходимым условием стехиометрии получаемой на аноде плёнки является равенство соотношения поступающих на него атомов металла и реактивного газа их соотношению в химической формуле образующегося соединения. Как показано в нашей работе, это соотношение выполняется, если коэффициент κ , введённый в кинетические уравнения, отличен от 1. Введение его означает, что в образовании плёнки участвуют молекулы РГ, адсорбирующиеся на места, занятые молекулами бинарного соединения (БС). Допуская, что это условие является и достаточным условием образования стехиометрической пленки, получим систему уравнений, приведенную ниже.

В настоящей работе приведены результаты расчетов условий получения стехиометрических пленок и кинетики установления равновесия напыления таких пленок.

МОДЕЛЬ РЕАКТИВНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Кинетика установления процесса напыления плёнок бинарных соединений описывается уравнениями, переменные в которых выражены в безразмерных единицах. Вывод уравнений приведен в работе [3]. В кинетических уравнениях предполагается, что время установления равновесия при заполнении поверхностей катода и анода атомами металла и молекулами БС значительно меньше времени заполнения камеры газом реагирующих молекул.

$$\Gamma_1(z) = \frac{1}{1+z}; \quad (1)$$

$$\Gamma_2(z) = \frac{[\Gamma_1(z)]^2}{(1-s) \cdot [\Gamma_1(z)]^2 + s \cdot (1-\beta) \cdot \Gamma_1(z) + s \cdot \beta}; \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = q(t, x) - x \cdot [1 + \varepsilon \cdot (\Gamma_1(z) + \beta \cdot \{\varepsilon \cdot \Gamma_2(z) + (1 - \varepsilon)\})]. \quad (3)$$

Уравнения (1,2) описывают равновесие между концентрацией РГ в атмосфере вакуумной камеры и поверхностями катода и анода (геттера), а (3) – кинетику заполнения камеры РГ. Здесь время выражено в единицах времени установления равновесной концентрации РГ в камере при неработающем магнетроне, включённом вентиле поступления РГ со скоростью Q и не адсорбирующих его стенках камеры и электродах в ней, которое равно $\frac{V}{A_0 \cdot v_T}$. V –

объём камеры; v_T – тепловая скорость молекул РГ; A_0 – площадь диафрагмы, соединяющей камеру с высоковакуумным насосом.

Γ_1 и Γ_2 – определяют степень покрытия катода и анода (геттера) атомами металла,

$$x = \frac{2\alpha_{11}e}{js_B} v_T n$$
 - безразмерное парциальное давление РГ, где n – объёмная концентрация РГ, а его давление $p = nkT$. Если площадь катода A_1 и анода A_2 , а плотность тока разряда у поверхности катода j , то в безразмерных единицах выражены следующие переменные и константы:

ние РГ, где n – объёмная концентрация РГ, а его давление $p = nkT$. Если площадь катода A_1 и анода A_2 , а плотность тока разряда у поверхности катода j , то в безразмерных единицах выражены следующие переменные и константы:

$$q = \frac{2\alpha_{11}e}{js_B} \frac{1}{A_0} Q$$
 - безразмерная скорость напуска РГ;

$$\varepsilon = \frac{A_1 \alpha_{11}}{A_0}, s = \frac{s_B}{s_M}, \beta = \frac{A_2 \alpha_{21}}{A_1 \alpha_{11}}, \hat{e} = 1 - \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{21}}, z = \frac{x}{c}$$

s_B – коэффициент распыления молекул БС ионами инертного газа; s_M – коэффициент распыления атомов металла ионами инертного газа; α_{11} – коэффициент прилипания молекул РГ к атомам металла на поверхности катода; α_{21} – коэффициент прилипания молекул РГ к атомам металла на поверхности анода; α_{22} – коэффициент прилипания молекул РГ к молекулам БС на поверхности анода; c – относительная величина тока разряда магнетрона.

РЕЗУЛЬТАТЫ

А. СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ И ОБЛАСТЬ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Зависимости точек ($\frac{d}{dt} = 0, q = q(x; s, \beta, \varepsilon, \kappa)$)

равновесия от физических параметров магнетрона приведены на рисунках 1 - 4. При некоторых значениях параметров функция $q(x)$ имеет две экстремальных точки $q_{\max}(x_{\max}), q_{\min}(x_{\min})$ (см. рис.1).

Между ними пролегал область неустойчивости реактивного магнетронного напыления (В). Области $x < x_{\max}$ (А) и $x > x_{\min}$ (С) являются областями абсолютной устойчивости. Это следует, в соответствии с теорией неустойчивости Ляпунова [6] из аналитичности правой части уравнения (3) при учёте соотношений (1,2). Значит при малом (но конечном) отклонении значений переменных от точки равновесия в областях абсолютной устойчивости А и С система неизбежно возвращается в состояние равновесия.

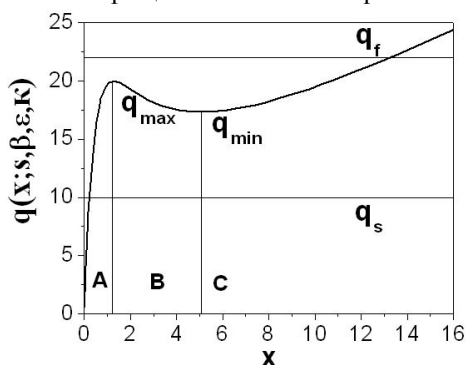


Рис.1. Зависимость скорости натекания $q(x; s, \beta, \varepsilon, \kappa)$ реагирующего газа от его давления

В области абсолютной неустойчивости В сколь угодно малое отклонение от точки равновесия вызовет переход системы в области А и С. Это легко показать при разложении в ряд в окрестности точки x_0 правой части уравнения (3). При разложении до линейных членов временные зависимости δx экспоненциальные. В экстремумах разложение проводится до квадратов δx . Первые же производные равны нулю. Временные зависимости становятся гиперболическими, а равновесие в этих точках “полуустойчивое” [6]. Действительно, при отклонении от равновесия в максимуме в сторону меньших значений x система будет двигаться к точке равновесия. Если же отклонение будет в сторону больших величин x , то движение будет в сторону от точки равновесия.

В. УПРАВЛЕНИЕ ФОРМОЙ РАВНОВЕСНЫХ КРИВЫХ

Равновесные зависимости, как следует из уравнений (1 – 3), зависят от соотношения площадей катода, анода, диафрагмы вакуумного насоса и физических характеристик поверхностей электродов – коэффициентов распыления и прилипания. Соответствующие зависимости приведены на рисунках 2 – 4. Поскольку физические характеристики вряд ли возможно изменять после очистки электродов разрядом, то изменения параметров в приведенных зависимостях связаны с геометрией устройств.

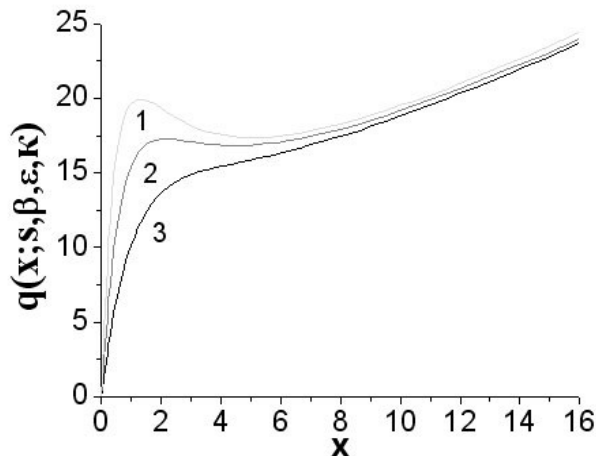


Рис.2. Зависимость $q(x; s, \beta, \varepsilon, \kappa)$ при изменении отношения площадей анода к катоду: $\beta = 10$ (1); 5 (2), 2 (3)

1. Равновесная зависимость $q(x)$ переходит от кривых с максимумом (см. рис.2, кр. 1,2) в монотонно возрастающую (см. рис.2, кр. 3) при уменьшении отношения площади анода к площади катода (уменьшение коэффициента β). Такая зависимость приводит к абсолютной устойчивости процесса реактивного напыления. Площадь анода в этом случае в 2–3 раза превосходит площадь катода.

2. В результате увеличения скорости откачки (уменьшение коэффициента ε) кривая равновесия также становится монотонной при достижении не-

которой критической величины скорости, при которой появляется точка перегиба (см.рис.3, кр. 1–4).

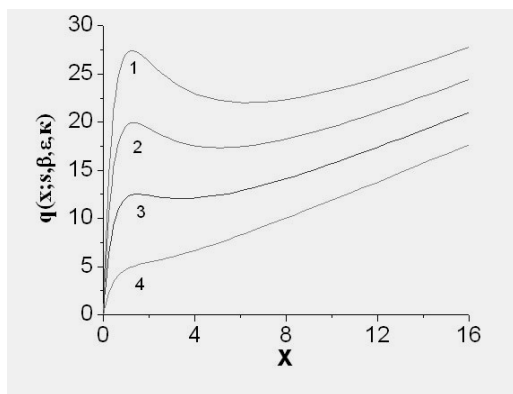


Рис. 3. Зависимость $q(x; s, \beta, \epsilon, \kappa)$ от скорости откачки камеры магнетрона (скорость возрастает при уменьшении ϵ): $\epsilon=7$ (1), 5 (2); 3 (3); 1 (4)

Оба этих способа преодоления неустойчивости исследованы в работе [2] аналитически. Однако эти выражения слишком сложны для анализа, а численные расчеты в [2] недостаточно полны.

3. В нашей работе были проведены подробные численные расчеты с учетом поверхностной диффузии компонентов бинарного соединения для получения наглядной картины изменения кривых.

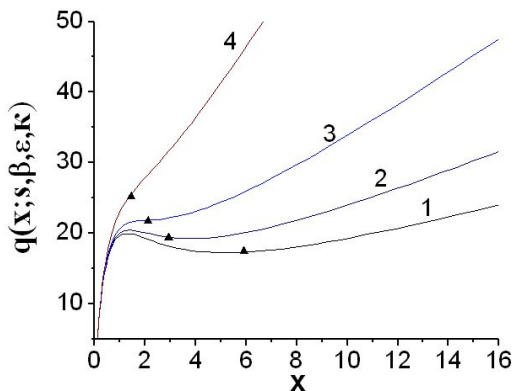


Рис. 4. Зависимость $q(x; s, \beta, \epsilon, \kappa)$ от поверхностной диффузии реагирующего газа (диффузия возрастает с уменьшением κ): $\kappa=0.999$ (1); 0,99 (2); 0,97 (3); 0,9 (4)

Кинетические уравнения, полученные в работе [3], позволяют вычислить условия стехиометрии плёнки. Результаты расчетов приведены на рис.4. При величине коэффициента $\kappa = 1$ уравнения идентичны уравнениям в [1,2].

Условие стехиометричности выполняется в этом случае только при бесконечно большой скорости натекания РГ. При $\kappa < 1$ условия стехиометрии выполняются при конечных величинах скорости натекания (см. рис.4, кр. 1–4).

Глубина равновесной кривой в минимуме снижается и при некоторой величине κ зависимость становится монотонной, т.е. абсолютно устойчивой (см. рис.4, кр. 4). Таким образом, поскольку уменьшение κ соответствует диффузионному перемешиванию

на поверхности анода компонентов соединения, то появляется ещё одна возможность снижения неустойчивости за счёт изменения температуры подложки.

С. ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Переходные процессы, происходящие в результате изменений $q(t)$, приводят к изменению концентрации РГ. При изменении $q(t)$ в пределах области А (см. рис.1) при малых концентрациях РГ ($x \ll 1$)

$\tau_A = (1 + \epsilon(1 + \beta))^{-1}$. На участке С при очень больших концентрациях РГ ($x/c \gg 1$) величина $\tau_C = (1 + \epsilon\beta(1 - \kappa))^{-1} \sim 1$.

При величине κ , близкой к 1, время релаксации практически равно времени заполнения объёма камеры РГ при выключенном разряде, т.е. $\tau_C \approx 1$. Численные расчеты релаксационных зависимостей из уравнения (3) в результате переключений скорости натекания в области А (от q_s до q_f) изображены на рис.5, кр.1,2.

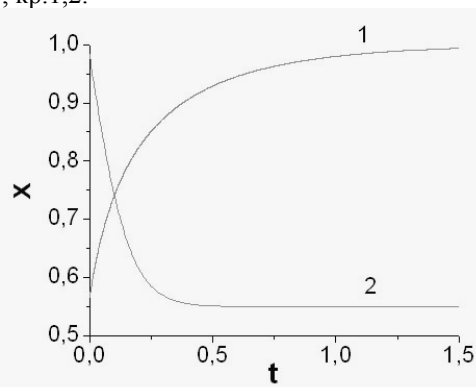


Рис. 5. Временная зависимость плотности реагирующего газа при переключениях скачком скорости его напуска в пределах области А (см. рис.1) от $q_s = 9$ до $q_f = 18$ (1) и обратно (2)

При $q_f > q_{max}$ на сколь угодно малую, но конечную величину давление РГ возрастет до величины, значительно превосходящей x_{max} (см. рис.1). При этом время переключения будет возрастать по мере уменьшения разности $q_f - q_{max}$.

На рис.6, кр. 1,3 показаны временные зависимости плотности РГ при включении и выключении его напуска в камеру магнетрона от $q_s = 16$ до $q_f = 20.4$ и обратно. Плотность газа изменяется при этом от $x_s = 0.5$ до $x_f = 12.0$, $q_{max} = 19.94$, $q_f - q_{max} = 0.46$. При снижении q_f до 19.97 ($x_f = 11.4$) возрастание давления затягивается (см. рис.6, кр. 2). Возвращение к исходному давлению происходит по той же зависимости, что и в случае $q_f = 20.4$ (см. рис.6, кр. 3).

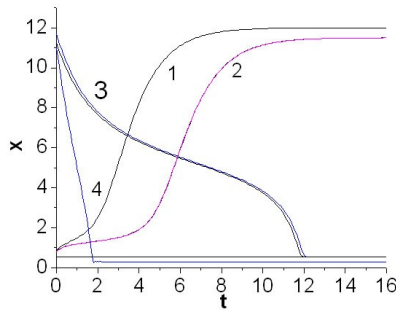


Рис. 6. Временная зависимость плотности реагирующего газа при переключениях q от $q_s < q_{max}$ до $q_f > q_{max}$.

Возвращение к исходному давлению происходит по той же зависимости, что и в случае $q_f = 20.4$ (см. рис.6, кр. 3). В этом случае $q_f - q_{max} = 0.03$. Обратный процесс релаксации происходит значительно быстрее при снижении скорости напуска до 0. Однако, если переключение скорости натекания происходит до значений меньших натекания в минимуме, но близких к нему, также имеет место затягивание установления равновесия (см. рис.6, кр. 4, $x_s = 0.3$). Величина тока разряда также влияет на релаксационные зависимости при переключениях вблизи максимума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход к области абсолютной устойчивости происходит при увеличении скорости диффузионного перемешивания металлической и бинарной компонент на поверхности напыляемой пленки в дополнение к ранее известным способам – увеличении скорости откачки и уменьшении отношения площади анода к катоду.

СИНТЕЗ СТЕХИОМЕТРИЧНИХ ПЛІВОК БІНАРНИХ З'ЄДНАНЬ РЕАКТИВНИМ МАГНЕТРОННИМ НАПИЛЕННЯМ ТА КЕРУВАННЯ РЕЖИМОМ НАПИЛЕННЯ

А.М. Евсюков, Ю.Г. Завьялов, Б.В. Стеценко, А.І. Щуренко

Вирахувані режими наплення бинарних сполук магнетроном та переходи його рівноваги залежності із області нестійкості до абсолютної стійкості. Область переходу залежить від швидкості відкачки камери магнетрона, співвідношення площ аноду і катоду [1,2], а також від величини дифузійного перемішування [3]. Вирахувані залежності від часу концентрації реактивного газу в камері при перемиканнях швидкості його напуску в межах областей абсолютної стійкості і при переходах від одної області стійкості до іншої. Результати можуть бути використані при створенні системи автоматичного управління процесом магнетронного наплення плівок.

SYNTHESIS OF THE STEHIOMETRY FILMS OF BINARY COMBINATION REACTIVE MAGNETRON DEPOSITION AND CONDITION SPUTTERING CONTROL

A.N. Evsyukov, Yu.G. Zavialov, B.V. Stetsenko, A.I. Schurenko

Regimes of deposition of binary combination planar magnetron and transitions its state equilibrium from region instability to region absolute stability were calculated. The transition region depend on pumping rate of magnetron chamber, relation of cathode and anode areas [1,2] and from size of diffusional intermixion [3]. Dependences of the reactive gas time concentration in chamber at velocity of the leak switching within the rages of absolute stability and during pass between the rages was calculated. Results would be applied for the development of system of automatic process control for the magnetron films deposition.

Существует три характеристических времени, выраженных в единицах $\frac{V}{A_0 \cdot v_T}$ – времени установления давления РГ в камере при откачке только вакуумным насосом. Это время изменения концентрации РГ: а) в пределах диапазона $A - \tau_A \approx (1 + \epsilon(1 + \beta))^{-1}$ и $C - \tau_C \approx 1$; б) при переходах от А к С кинетика перехода описывается сложной зависимостью (см. рис.6), определяемой разностью скоростей напуска в максимуме и мгновенной её величиной.

Состояние приближенного равновесия в области В можно поддерживать только в динамическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson, C. Neder. Modeling of reactive sputtering of compound materials // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1987, v.5, №2, p.202-207.
2. В.В. Владимиров, В.Н. Горшков, В.А. Мотрич, О.А. Панченко, Б.В. Стеценко, Е.Ф. Скрипник. Неустойчивость реактивного распыления в магнетроне при получении пленок бинарных соединений // *ЖТФ*. 1994, т.64, в.5, с.91-102.
3. А.Н. Евсюков, Б.В. Стеценко. К теории синтеза стехиометрических пленок бинарных соединений реактивным напылением в магнетроне // *ЖТФ*. 2007, т.77, в.6, с.99-102.
4. T. Larsson, H-O. Blom, C. Neder, S. Berg. A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988, v.6, №3, p.1832-1836.
5. S.M. Rossnagel. Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2003, v.21, №5, p.S74-S87.
6. А.А. Андронов, А.Л. Витт, С.Э. Хайкин. *Теория колебаний*, М.: "Наука", 1981, 568 с.