

01.1;04.1;13.1

Моделирование процесса реактивного магнетронного распыления металлической (ванадиевой) мишени в высокомоощном импульсном режиме

© Д.А. Кудрявцева, А.Е. Комлев, А.Г. Алтынников, Р.А. Платонов, В.В. Карзин, А.А. Цымбалюк

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dakudryavtseva@stud.etu.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 25 октября 2023 г.

Принято к публикации 1 ноября 2023 г.

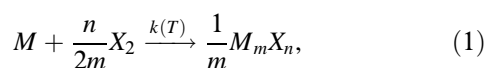
Представлена физико-химическая модель, описывающая процесс высокомоощного импульсного реактивного магнетронного распыления металлической мишени. Повышение импульсной плотности мощности на мишени способствует ее разогреву, что приводит к увеличению эффективности распыления и возникновению потока испаренного вещества. Совокупность указанных эффектов приводит к увеличению скорости осаждения пленок сложных соединений. Приведены результаты моделирования процесса распыления ванадиевой мишени в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$, продемонстрировавшие увеличение скорости распыления в 8.5 раз при увеличении плотности мощности от 0.5 до 1.5 kW/cm^2 .

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, HiPIMS, неизотермическая модель, диоксид ванадия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.02.56983.19736

В настоящее время технология высокомоощного импульсного магнетронного распыления HiPIMS (high power impulse magnetron sputtering) является распространенным методом осаждения из паровой фазы для получения пленок сложных соединений [1,2]. Использование данной технологии позволяет улучшить адгезию к подложке, плотность и трибологические свойства получаемых покрытий, однако низкая скорость осаждения значительно усложняет ее практическое применение [3]. Одним из наиболее простых способов устранения указанного недостатка является повышение импульсной плотности мощности, однако это приводит к изменению теплового режима работы распыляемой мишени и увеличению ее температуры, что может негативно сказаться на работоспособности распылительной системы. В связи с указанным выше несомненный интерес представляет разработка физико-математической модели, позволяющей оценить влияние плотности мощности на температуру мишени и скорость осаждения покрытий методом HiPIMS.

В основе разработанной модели лежит основной постулат химической кинетики, представленный в неизотермической модели [4]. Общий вид химической реакции, происходящей в процессе реактивного распыления металлической мишени на ее поверхности, подложке и стенках вакуумной камеры:



где M — атом мишени; n, m — стехиометрические коэффициенты; X_2 — молекула реактивного газа, $k(T)$ — константа скорости химической реакции. Поверхностные

процессы описываются изменением степени покрытия слоем химического соединения θ_i ($i = s, t, w$, подстрочный индекс соответствует определенной поверхности: подложке, мишени и стенкам камеры соответственно) и плотностями массовых потоков.

Высокомоощный импульсный режим работы магнетрона способствует нагреву мишени до высоких температур. При этом температура зоны эрозии может превышать температуру плавления. Подробно изменение температуры поверхности мишени в режиме HiPIMS было изучено в работе [5] с помощью компьютерного моделирования. Авторы выделили выражение, описывающее зависимость температуры металлической мишени от времени:

$$T_i(t) = T_\infty - (T_\infty - T_0) \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где T_∞ — температура стационарного режима, T_0 — температура охлаждающей жидкости, τ — постоянная времени процесса. Скорость изменения степени покрытия мишени θ_i зависит от скорости процессов образования слоя продуктов химической реакции (1) и его удаления за счет распыления при ионной бомбардировке. Однако нагрев мишени может привести к возникновению дополнительных эффектов. Во-первых, из-за термоэлектронной эмиссии происходит увеличение концентрации электронов в плазме газового разряда. В свою очередь это приводит к возрастанию степени ее ионизации и, следовательно, к усиленному распылению поверхности мишени. Во-вторых, при приближении к температуре плавления мишени возникает дополнительный поток испаренного вещества, что приводит к снижению степени покрытия мишени слоем поверхностного соединения.

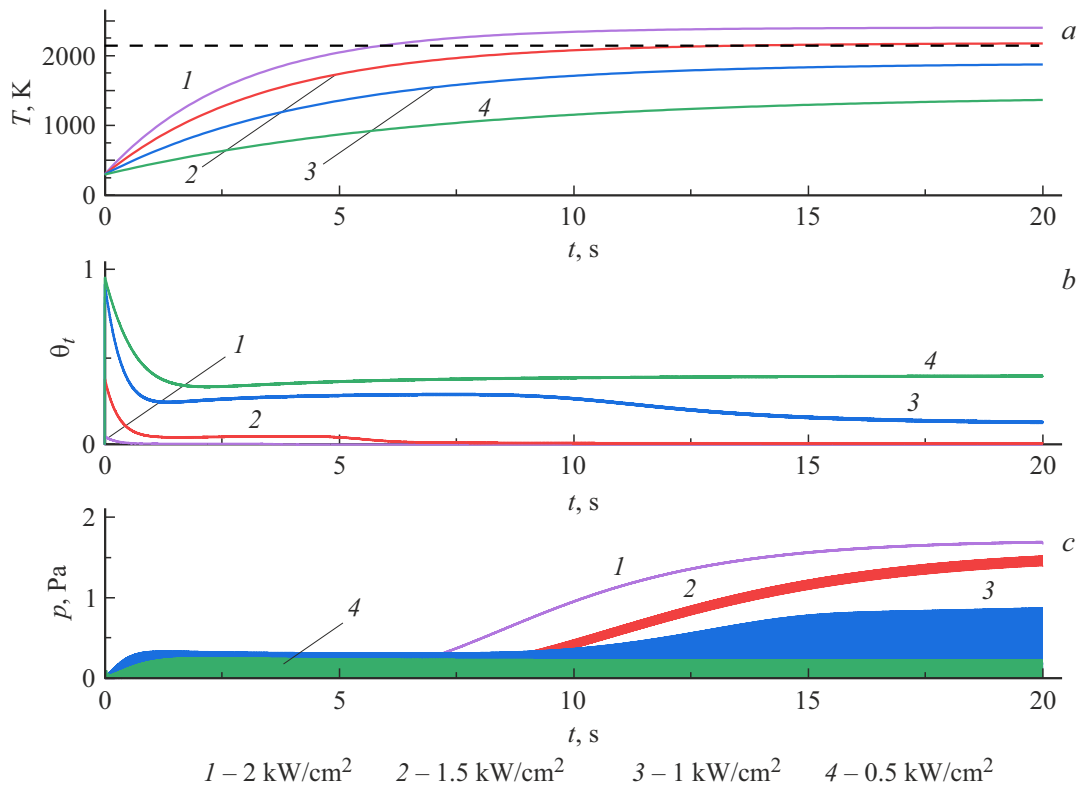


Рис. 1. Временные зависимости температуры поверхности мишени (а), степени покрытия мишени слоем химического соединения (b) и давления в вакуумной камере (с) при различных значениях пиковой плотности мощности источника. Штриховой линией отмечена температура плавления ванадия.

Таким образом, итоговая скорость изменения степени поверхности мишени, покрытой продуктами химической реакции, определяется как

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} - \left[\left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sp} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ev}\right]. \quad (3)$$

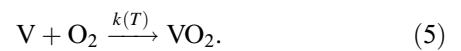
Первое слагаемое в правой части формулы (3) соответствует образованию слоя химического соединения, второе — его удалению за счет распыления, третье — его удалению за счет испарения. Для определения эффективности протекания поверхностной химической реакции используется уравнение баланса реактивного газа внутри вакуумной камеры

$$Q_0 = Q_p + Q_t + Q_w + Q_s, \quad (4)$$

где Q_0 — количество реактивного газа, вводимое в вакуумную камеру; Q_p — количество реактивного газа, откачиваемое вакуумным насосом; Q_s , Q_t , Q_w — расход реактивного газа, подпитывающий химическую реакцию на поверхностях подложки, мишени и стенок камеры соответственно. Подробно система уравнений для стационарного случая распыления металлической мишени на постоянном токе описана в работе [6].

Для оценки влияния рассматриваемых эффектов на технологические параметры процесса распыления было

проведено моделирование процесса осаждения пленок диоксида ванадия методом HiPIMS с помощью численного решения системы дифференциальных уравнений. В данном случае протекает следующая поверхностная химическая реакция:



Параметры, используемые при моделировании процесса распыления ванадиевой мишени в среде $Ar + O_2$ (подстрочный индекс M соответствует ванадию, а C — диоксиду ванадия): $Q_a = 10\,000 \text{ cal/mol}$, $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$, $\alpha_0 = 1$ [6], $A_M = 13.32$, $B_M = 26\,620$ [7], $A_C = 11.2$, $B_C = 27\,740$ [8], $\varphi_M = 4.3 \text{ eV}$ [9], $\varphi_C = 5.15 \text{ eV}$ [10], $S_C = 0.05$, $S_M = 0.53$ [11], $S_p = 0.07 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $N_{ch} = 14.7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$, $k_0 = 10^{30} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_a = 7.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_s = 600 \text{ K}$, $T_w = 300 \text{ K}$, $\gamma_M = 0.053$, $\gamma_C = 0.049$, $A_t = 0.0031 \text{ m}^2$, $A_s = 0.0003 \text{ m}^2$, $A_w = 1 \text{ m}^2$. Исследование влияния пиковой плотности мощности на процесс распыления проводилось при постоянных значениях длительности и частоты импульсов: $100 \mu\text{s}$ и 100 Hz соответственно. В расчетах расход реактивного газа, обеспечивающий получение пленок заданной стехиометрии, при увеличении прикладываемой к мишени мощности изменялся в соответствии с полученными экспериментальными данными. Результаты моделирования представлены на рис. 1. Временные зависимости

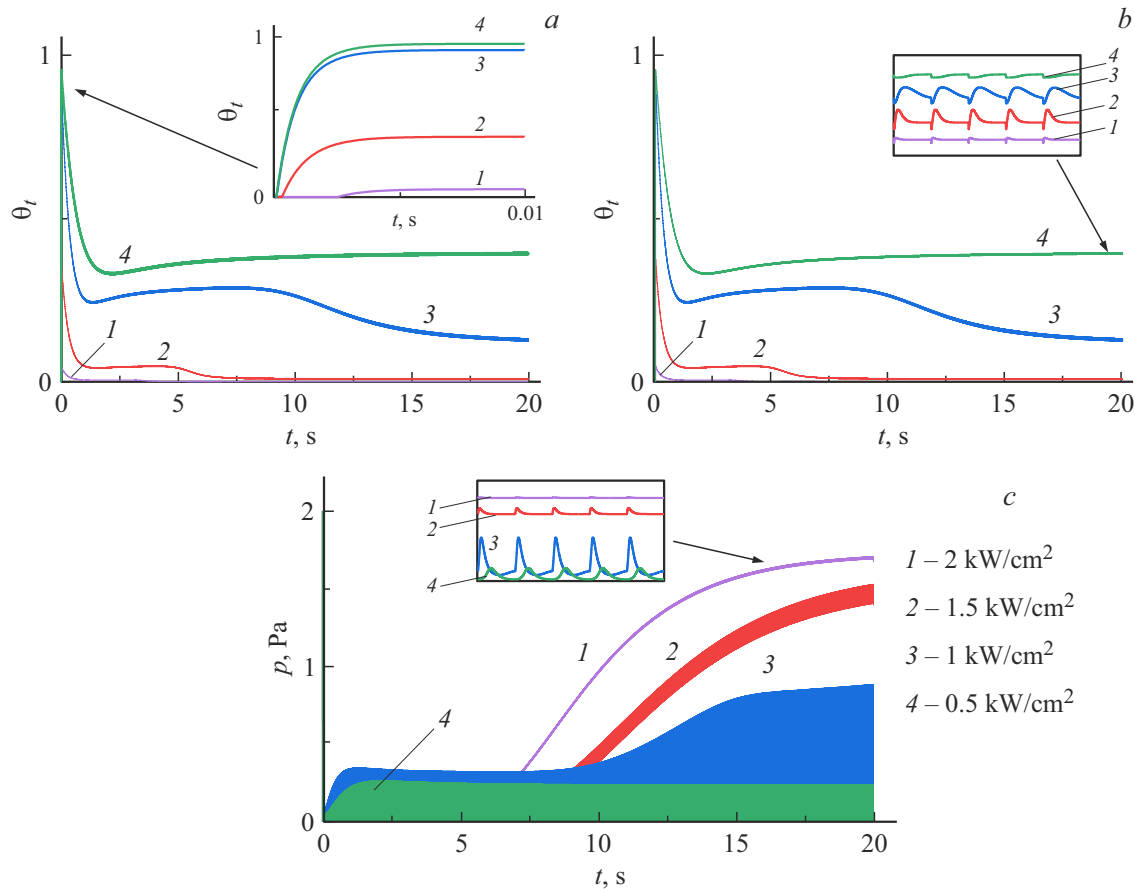


Рис. 2. Временные зависимости степени покрытия мишени слоем химического соединения (*a*, *b*) и суммарного давления в системе (*c*) с указанным на вставках импульсным поведением (вставка на части *a* – после первого импульса, вставки на частях *b* и *c* — в стационарном режиме).

температуры (рис. 1, *a*) получены путем решения уравнения теплопроводности в соответствии с работой [5]. Можно заметить, что повышение плотности мощности до 1.5 kW/cm^2 позволяет достичь температуры, близкой к температуре плавления ванадия (2183 K), что отвечает режиму работы в условиях так называемой „горячей“ мишени [6]. Временные зависимости степени покрытия мишени имеют два характерных спада (рис. 1, *b*). Первый соответствует увеличению эффективности процесса распыления за счет увеличения степени ионизации плазмы, характерного для режима HiPIMS. Второй наблюдается при достижении температур, близких к температуре плавления ванадия и его оксидов. Суммарное давление в системе (рис. 1, *c*) возрастает при увеличении пиковой плотности мощности, что объясняется снижением потребления реактивного газа и формированием парового потока веществ, испаренных с поверхности мишени. В момент включения после первого импульса поверхность мишени покрывается слоем соединения до максимального значения θ_t , определяемого в первую очередь пиковой плотностью мощности и расходом реактивного газа (рис. 2, *a*). В стационарном режиме (при достижении максимальной температуры зоны эрозии мишени)

полученные зависимости имеют характерные пульсации, обусловленные импульсным питанием (рис. 2, *b*, *c*).

Совокупность полученных зависимостей позволяет утверждать, что в режиме „горячей“ мишени образование слоя химического соединения на ее поверхности затруднено. Известно, что, как правило, у металла коэффициент распыления выше, чем у его соединений, в связи с этим скорость распыления „горячей“ мишени возрастает. Для расчета скорости распыления необходимо использовать плотности потоков веществ, возникающих в результате испарения и распыления с поверхности мишени:

$$R = [J_M(1 - \theta_t) + J_C\theta_t]A_t, \quad (6)$$

где J_M и J_C — суммарные плотности потоков распыленных атомов металла и молекул соединения, а также веществ, возникающих в процессе испарения. Результаты моделирования позволили определить, что скорость распыления при увеличении плотности мощности с 0.5 до 1 kW/cm^2 возрастает в 3 раза, а при увеличении до 1.5 kW/cm^2 — в 8.5 раз. Дальнейшее увеличение плотности мощности может привести к перегреву рас-

пыляемой мишени, ее разрушению и выходу из строя магнетронной распылительной системы.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-01607).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Greczynski, L. Hultman, *Vacuum*, **124**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.11.004
- [2] H. Zhang, J.S. Cherng, Q. Chen, *AIP Adv.*, **9** (3), 035242 (2019). DOI: 10.1063/1.5084031
- [3] J. Vlček, D. Kolenatý, J. Houška, T. Kozák, R. Čerstvý, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50** (38), 38LT01 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa8356
- [4] A.A. Varybin, V.I. Shapovalov, *J. Appl. Phys.*, **101** (5), 054905 (2007). DOI: 10.1063/1.2435795
- [5] V.V. Karzin, A.E. Komlev, K.I. Karapets, N.K. Lebedev, *Surf. Coat. Technol.*, **334**, 269 (2018). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.049
- [6] V.I. Shapovalov, V.V. Karzin, A.S. Bondarenko, *Phys. Lett. A*, **381** (5), 472 (2017). DOI: 10.1016/j.physleta.2016.11.028
- [7] S. Dushman, *Scientific foundations of vacuum technique* (John Wiley and Sons, Inc, N.Y.–London, 1962), p. 745. DOI: 10.1021/ed039pA606
- [8] К.Е. Францева, Г.А. Семенов, *ТВТ*, **7** (1), 55 (1969).
- [9] J. Hölzl, F. Schulte, in *Solid surface physics*. Springer Tracts in Modern Physics (Springer, Berlin–Heidelberg, 1979), vol. 85, p. 1–150. DOI: 10.1007/BFb0048919
- [10] C. Ko, Z. Yang, S. Ramanathan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** (9), 3396 (2011). DOI: 10.1021/am2006299
- [11] J.A. Theil, E. Kusano, A. Rockett, *Thin Solid Films*, **298** (1-2), 122 (1997). DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09147-X