

02;05;12

Угловое распределение атомов при магнетронном распылении поликристаллических мишеней

© Ю.В. Мартыненко,¹ А.В. Рогов,¹ В.И. Шульга²

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

² Институт ядерной физики, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

e-mail: martyn@nfi.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 18 апреля 2011 г. В окончательной редакции 18 июля 2011 г.)

Представлены результаты измерений угловых распределений атомов при DC-магнетронном распылении поликристаллов Mg, Al, Cu, Ag, Ta, Pt, Au, Ti, Cr, Zn, Zr и Nb ионами Ar с энергией, не превышающей 0.5 keV. Предложена феноменологическая аппроксимация угловых распределений и найдены подгоночные параметры для каждого из рассмотренных элементов. С помощью компьютерного моделирования распыления, основанного на приближении парных столкновений, определен коэффициент пропорциональности между напряжением магнетронного разряда и средней энергией распыляющих ионов, а также потенциалы межатомного взаимодействия, дающие наиболее точное описание экспериментальных данных. Показано, что полуширина углового распределения, так же как и коэффициент распыления, имеет периодическую зависимость от атомного номера мишени Z_2 , причем материалы с наибольшими коэффициентами распыления имеют наиболее узкое распределение распыленных атомов.

Введение

Изучение угловых распределений атомов, распыленных ионами инертных газов с энергией $E_i = 0.2\text{--}0.5$ keV при бомбардировке поликристаллических металлических мишеней, представляет большой интерес для оценки процессов, влияющих на эмиссию, и уточнения теоретических моделей распыления. Этот диапазон энергий характерен для таких технологических процессов, как магнетронное распыление, ионное травление поверхности в аномальном тлеющем и высокочастотном разрядах. Данные, полученные при измерении угловых распределений, могут быть использованы при анализе процессов вакуумного распыления и пересадки продуктов эрозии, при расчете профиля покрытия для напылительных технологических процессов и в ряде других приложений.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по угловым распределениям распыленных атомов для неупорядоченных (аморфных) и кристаллических мишеней [1–3]. В этих экспериментах, как правило, использовались ионные пучки в условиях высокого вакуума. При этом особое внимание уделялось очистке поверхности мишени перед распылением, поскольку состояние поверхности мишени может сильно влиять на результаты измерений. Однако даже в этих условиях наблюдаются существенные расхождения угловых индикатрис распыления, полученных разными авторами, что затрудняет их сравнительный анализ.

Материалы, используемые на практике, чаще всего являются поликристаллическими и состоят из неупорядоченных монокристаллических зерен, имеющих разные размеры и пространственную ориентацию. Для аналитического описания распыления таких мишеней широко используется модель, основанная на рассмотрении кас-

кадов столкновений в полубесконечной среде. Наиболее разработана теория Зигмунда [4]. В пределах применимости этой теории (энергия ионов $E_i > 1$ keV) угловое распределение распыленных частиц удовлетворительно описывается функцией $\sim \cos^n \theta$ ($1 \leq n \leq 2$), где θ — полярный угол вылета частицы. При $E_i < 1$ keV угловое распределение может существенно отличаться от косинусного распределения вследствие вырождения каскадов столкновений, что приводит к усилению прямого выбивания приповерхностных атомов под углами, близкими к поверхности. Сильное влияние на результаты могут оказывать текстура распыляемого материала и состояние его поверхности. Указанные факторы действуют, как правило, одновременно, конкурируя друг с другом, и отделить их один от другого при анализе экспериментальных данных крайне сложно. В ряде случаев полезную информацию дает метод компьютерного моделирования, который позволяет отказаться от степенных потенциалов, используемых в аналитических оценках, учесть кристаллическую структуру мишени и несовершенство ее поверхности, а также включать в рассмотрение другие факторы, влияющие на распыление.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и компьютерному исследованию угловых распределений атомов при магнетронном DC-распылении поликристаллов Mg, Al, Ti, Cr, Cu, Zn, Zr, Nb, Ag, Ta, Pt и Au ионами Ar с энергией, не превышающей 0.5 keV. Магнетроны этого типа, работающие на постоянном токе (Direct Current), широко используются для вакуумного напыления. По этой причине вопрос о форме угловых распределений для различных поликристаллических материалов применительно к условиям распыления в реальном технологическом оборудовании является исключительно актуальным.

| Z | | Режим распыления | | | Параметры аппроксимации | | | | V(R) |
|----|----|-------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------|------------|------|------|------|
| | | $\langle U_d \rangle$ V | $\langle I_d \rangle$ mA | P_A , Torr | A | n | B | m | |
| 12 | Mg | 351 | 285 | $3.7 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 1.40 | 0 | 0 | MR |
| 13 | Al | 388 | 206 | $3.7 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 0.62 | 0 | 0 | MR |
| 22 | Ti | 388 | 258 | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | 1.77(1.00) | 0.95(0.44) | 0.90 | 3.28 | MR |
| 24 | Cr | 407 | 208 | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | 2.19(1.00) | 1.48(0.64) | 1.30 | 3.67 | MR |
| 29 | Cu | 443 | 180 | $3.5 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 0.80 | 0 | 0 | MR |
| 30 | Zn | 539 | 93 | $4.3 \cdot 10^{-3}$ | 1.64(1.00) | 1.61(0.68) | 0.72 | 6.23 | MR |
| 40 | Zr | 361 | 278 | $3.3 \cdot 10^{-3}$ | 4.54(1.00) | 1.50(0.57) | 3.63 | 2.12 | MR |
| 41 | Nb | 373 | 268 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | 2.55(1.00) | 1.31(0.59) | 1.63 | 2.60 | WHB |
| 47 | Ag | 432 | 183 | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 1.30 | 0 | 0 | ZBL |
| 73 | Ta | 366 | 272 | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 1.03 | 0 | 0 | ZBL |
| 78 | Pt | 486 | 130 | $5.2 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 0.93 | 0 | 0 | WHB |
| 79 | Au | 553 | 76 | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 1.30 | 0 | 0 | MR |

Экспериментальная методика

Эксперименты по распылению проводились на постоянном токе с использованием планарного малоразмерного магнетронного распылительного устройства с дисковым катодом диаметром 22 мм и толщиной 0.2–1 мм, с косвенной системой водяного охлаждения и напуском рабочего газа (Ar) в прикатодной области. Рабочее давление Ar находилось в диапазоне $(3-5) \cdot 10^{-3}$ Torr, а средняя плотность тока распыляющих ионов составляла около 0.1 A/cm^2 при диаметре зоны распыления на катоде 18 мм. Для изготовления катодов использовался листовой материал. Магнитная система выполнена из Sm-Co постоянных магнитов. Параметры разряда приведены в таблице. Различия в режимах распыления для исследуемых образцов обусловлены различием напряжения зажигания/гашения и вольт-амперной характеристики магнетронного разряда при заданном рабочем давлении Ar для разных распыляемых материалов. Так как по мере распыления катода при фиксированном

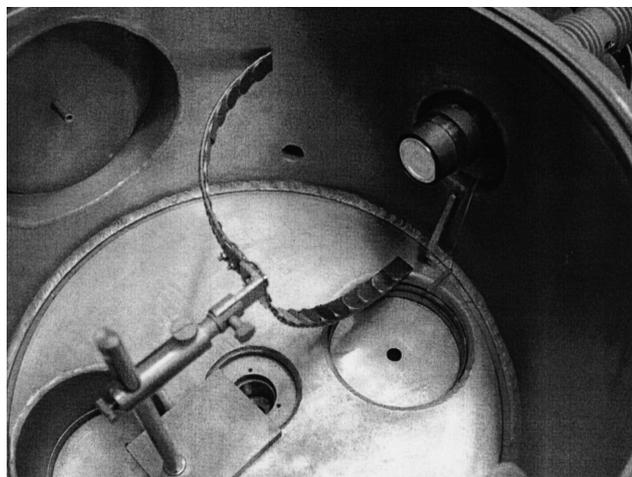


Рис. 1. Взаимное расположение подложкодержателя и распылительного магнетрона.

напряжении ток разряда возрастает, в таблице указаны средние значения этих параметров.

Измерения углового распределения проводились методом взвешивания с использованием металлических марок диаметром 15 мм и толщиной 0.7 мм, изготовленных из монет достоинством 1 коп. Для удаления рельефа монеты предварительно шлифовались. Марки устанавливались на двух взаимно перпендикулярных, скрепленных между собой подложкодержателях шириной 15 мм с радиусом кривизны 120 мм. Взаимное расположение подложкодержателя и магнетрона представлено на рис. 1.

Марки устанавливались вплотную друг к другу, их общее количество равнялось 25. Для фиксации марок на держателе использовался магнитный винил толщиной 0.7 мм.

Для определения количества напыленного материала марки взвешивались на аналитических весах фирмы CAS (CAUW 220D) с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ g. Аппаратная ошибка измерений за счет взвешивания указана на рисунках, представленных ниже.

Для легких элементов наблюдалось наличие осажденного слоя при углах $\theta = 90^\circ$. Этот эффект обусловлен рассеянием и термализацией распыленных атомов при взаимодействии с рабочим газом в вакуумной камере. При анализе экспериментальных данных это значение вычиталось из толщины покрытия, т.е. исходное угловое распределение восстанавливалось в предположении изотропного распределения рассеянной компоненты.

Для предотвращения отшелушивания покрытия проводилась предварительная очистка поверхности марок в плазме тлеющего разряда при рабочем давлении аргона $3 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Компьютерное моделирование

В расчетах использована компьютерная программа [5], основанная на приближении парных столкновений и предусматривающая учет слабых одновременных взаи-

модействий на больших расстояниях. Поликристаллическая модель моделировалась путем вращения соответствующего монокристаллического блока, процедура вращения повторялась для каждой новой бомбардирующей частицы. В качестве межатомных потенциалов использованы экранированные кулоновские потенциалы Зиглера–Бирсака–Литмарка (ZBL) [6], Вильсона–Хаггмарка–Бирсака (WHB) [7] и потенциал с функцией экранирования Мольера и длиной экранирования Робинсона (MR) [8]. Потенциалы имеют вид

$$V(R) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \right) \sum c_i \exp \left(-\frac{d_i R}{a} \right) \quad (1)$$

и различаются лишь количеством экспоненциальных членов и численными значениями констант c_i и d_i . В формуле (1) R — межатомное расстояние, $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды ядер атомов и a — длина экранирования. Указанные потенциалы, взятые в совокупности, позволяют адекватно описать весь набор экспериментальных данных по потенциалам на больших межатомных расстояниях, которые особенно существенны при расчетах угловых распределений распыленных атомов. Неупругие потери энергии рассчитывались по формуле Фирсова. Тепловые колебания атомов мишени считались некоррелированными и рассматривались по модели Дебая (температура мишени 300 К). Для вылетающих атомов — кандидатов на распыление — на поверхности мишени задавался плоский потенциальный барьер, имитирующий эффект дальнедействующих сил притяжения. Поверхностная энергия связи атомов E_s взята равной энергии сублимации. При проведении расчетов поверхность мишени считалась плоской. Для обеспечения достаточной статистики расчеты проводились до тех пор, пока число распыленных атомов не достигало $1.4 \cdot 10^6$. Отклонение расчетных угловых распределений распыленных атомов $Y_{\text{sim}}(\theta_i)$ от соответствующих экспериментальных распределений $Y_{\text{exp}}(\theta_i)$ характеризовалось величиной

$$\Delta = \left\{ \frac{\sum [Y_{\text{sim}}(\theta_i) - Y_{\text{exp}}(\theta_i)]^2}{i_{\text{max}}} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где суммирование ведется по всем расчетным и экспериментальным точкам ($\theta_i = 0, 7.5, 15, \dots, 90^\circ$, $i_{\text{max}} = 13$).

Важным входным параметром при компьютерном моделировании распыления является энергия бомбардирующих ионов. Возникает вопрос о том, какой энергии ионов соответствуют те значения разрядного напряжения магнетрона U_d , что указаны в таблице. Энергия распыляющих ионов в магнетронном разряде всегда меньше eU_d . Для Ag распределение ионов по энергии имеет максимум при значении [9–11]

$$E_m = (0.7 \pm 0.2)eU_d. \quad (3a)$$

Причем распределение асимметрично: функция распределения круто спадает от максимума в сторону больших

энергий и более медленно в сторону меньших энергий. Чтобы уменьшить неопределенность величины E_i , в настоящей работе проведено сравнение экспериментальных угловых распределений с расчетными и выбраны те из них, что дали наилучшее согласие с экспериментом. Расчеты проводились для ионов с разной энергией и при разных потенциалах взаимодействия. Наименьшее отклонение расчетных значений угловых распределений, представленных далее, было получено при выборе энергии распыляющих ионов, равной

$$E_i = (0.6 \pm 0.1)eU_d. \quad (3b)$$

Данная величина хорошо согласуется с эффективным значением энергии, которое можно получить, используя экспериментальные данные для энергетического спектра и зависимости коэффициента распыления для Cu от энергии, представленные в [12,13]. При этом расчет показал, что эффективная энергия распыляющих ионов на 11% меньше энергии в максимуме распределения, что является косвенным подтверждением правильности выбранного соотношения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные угловые распределения распыленных атомов для всех исследованных материалов.

По форме углового распределения мишени можно разбить на 2 группы. К первой группе относятся металлы Mg, Al, Cu, Ag, Ta, Pt и Au, у которых максимум эмиссии совпадает с направлением нормали к поверхности ($\theta = 0$), ко второй группе — металлы Ti, Cr, Zn, Zr и Nb с максимумом распыления при угле $\theta \approx 30^\circ$. Во втором случае измеренные угловые распределения хорошо описываются функцией

$$f(\theta) = A \cos^n \theta - B \cos^m \theta, \quad (4)$$

где A , B , n и m — подгоночные параметры.

В литературе угловые распределения распыленных атомов при нормальном падении часто аппроксимируют одним косинусным членом даже в тех случаях, когда максимум эмиссии смещен относительно нормали [3]. Такая аппроксимация дает общую оценку ширины распределения и представляет интерес для более общей характеристики распределения. Поэтому, а также для сравнения с данными других авторов аналогичная аппроксимация методом обобщенной регрессии экспериментальных данных была выполнена и в настоящей работе. Найденные значения параметров и режимы магнетронного распыления представлены в таблице. Параметры для аппроксимации распределения одним косинусом указаны в скобках. Как и следовало ожидать, наименьшие значения n наблюдаются для мишеней второй группы. Представленные результаты

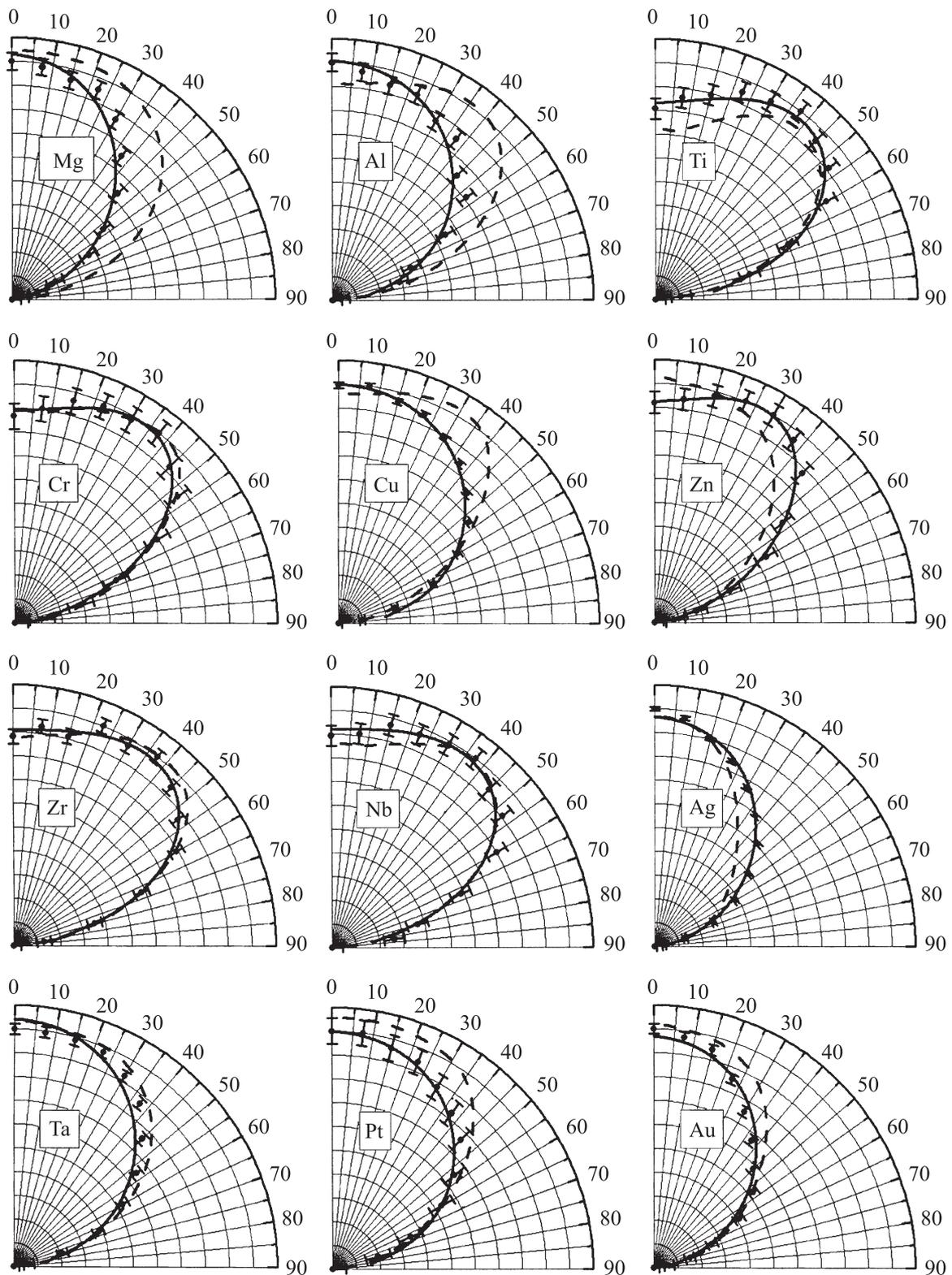


Рис. 2. Угловые распределения расплывших атомов: точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — аппроксимация, штриховые кривые — компьютерное моделирование.

компьютерного моделирования выполнены в предположении, что $E_i = 0.6eU_d$. Они даны для одного (дающего наилучшее согласие с экспериментом) потенциала.

Потенциалы [6–8], для которых получено наименьшее расхождение расчета с экспериментом, перечислены в правой колонке таблицы. Видно, что в большинстве случаев более точное описание экспериментальных дан-

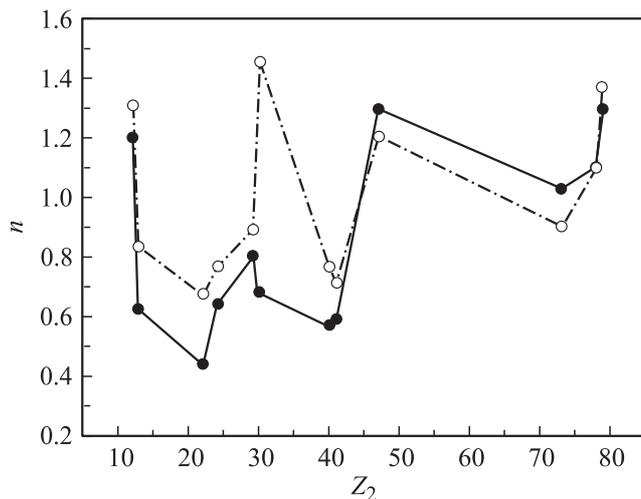


Рис. 3. Экспериментальные значения n , и их аппроксимация по формуле (7).

ных обеспечивает потенциал MR. Вероятно, это связано с тем, что потенциал MR является полуэмпирическим и аппроксимирует экспоненциальный потенциал $V \propto \exp(-R/B)$ (B — константа), полученный [14] из экспериментальных данных по пороговым энергиям смещения в металлах. Заметим, что все межатомные потенциалы, использованные в настоящей работе, являются приближенными и не учитывают оболочечные эффекты при взаимодействии атомов [15].

Значения показателя степени n аппроксимации экспериментальных кривых одним косинусом (формула (4), $B = 0$) приведены на рис. 3. Видно, что в целом значение n обнаруживает тенденцию к росту с увеличением атомного номера элемента Z_2 , но может сильно меняться при переходе от мишени к мишени, делая зависимость $n(Z_2)$ пилообразной.

В работе [16] значение n предложено аппроксимировать функцией ряда основных характеристик распыления, взятых в виде сомножителей в соответствующих степенях. С учетом этого в настоящей работе подгоночная функция для n искалась в виде

$$n = A N^p E_s^q Z_2^r \lambda^s \quad (5)$$

и в виде

$$n = A E_i^p E_s^q Z_2^r \lambda^s, \quad (6)$$

где N — атомная плотность мишени (в атомах/Å³), E_s — поверхностная энергия связи (в эВ), $\lambda = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$ — коэффициент передачи энергии при лобовом столкновении бомбардирующего иона (масса M_1) с атомом мишени (масса M_2). Формулы (5) и (6) учитывают тот факт, что при формировании углового распределения распыленных атомов важную роль играет последнее столкновение эмитированного атома с ближайшим поверхностным атомом мишени, что способствует сужению индикатрисы распыления

и увеличению n [17]. Угол рассеяния в последнем столкновении тем больше, чем меньше энергия вылетающих частиц, которая связана как с энергией бомбардирующих ионов, так и с поверхностной энергией связи.

Подгонка параметров A , p , q , r и s , выполненная методом наименьших квадратичных отклонений, показала слабую зависимость (малые показатели степени, менее или порядка 0.1) от всех параметров (N , λ , E_i), кроме атомного номера Z_2 и энергии связи E_s . Поэтому была предложена более простая эмпирическая формула для n :

$$n = 0.3 \left(\frac{Z_2}{E_s} \right)^{0.5} \left(1 + \left(\frac{M_1}{2M_2} \right)^3 \right). \quad (7)$$

Значения n , полученные при аппроксимации экспериментальных данных одним косинусом и их значения, рассчитанные по формуле (7), представлены на рис. 3.

Данное выражение хорошо описывает зависимость $n(Z_2)$, за исключением цинка. Однако у цинка на поверхности зоны эрозии явно видны крупные кристаллиты. Можно предположить, что появление преимущественной ориентации зерен в поликристалле цинка способствовало образованию максимума распыления при $\theta = 30^\circ$ (рис. 2).

Наиболее интересна зависимость n от энергии связи поверхностных атомов: наибольшей энергии связи соответствует наименьшее n , т. е. наиболее широкое угловое распределение распыленных атомов. Это вполне согласуется с моделью плоского энергетического барьера на поверхности E_s , на котором вылетающие атомы испытывают преломление, тем большее, чем выше барьер. Напомним, что аналогичная зависимость от E_s наблюдается и для коэффициента распыления. Таким образом, материалам с наибольшим коэффициентом распыления соответствуют наиболее узкие угловые распределения распыленных атомов.

Отметим, что формула (7) может быть использована для предсказания значений n для любых других элементных мишеней Периодической системы при энергиях, близких к рассмотренным в настоящей работе. (Такой прием был использован в [18] в отношении зависимости коэффициента распыления от энергии и массы бомбардирующих ионов.) При этом можно ожидать, что металлы, для которых $n > 0.7 \pm 0.05$, будут относиться к первому типу мишеней (см. определение в начале этого раздела), а металлы с $n < 0.7 \pm 0.05$ — ко второму. Можно предположить, что отклонение от распределения, описываемого одним косинусом, проявляется для тех элементов, атомы которых участвуют в очень коротком каскаде столкновений и приобретают конечный импульс по нормали к поверхности мишени, не достаточный для преодоления поверхностного потенциального барьера.

Заключение

Получены следующие основные результаты.

1. Экспериментально измерены угловые распределения распыленных атомов при DC-магнетронном распылении поликристаллов Mg, Al, Ti, Cr, Cu, Zn, Zr, Nb, Ag, Ta, Pt и Au.

2. Расчеты угловых распределений методом компьютерного моделирования позволили уточнить коэффициент пропорциональности между напряжением разряда и средней энергией распыляющих ионов в DC-магнетроне, а также определить межатомные потенциалы, обеспечивающие наилучшее согласие результатов расчета с экспериментом.

3. По форме углового распределения мишени можно разбить на две группы: к первой группе относятся металлы Mg, Al, Cu, Ag, Ta, Pt и Au, у которых максимум эмиссии совпадает с направлением нормали к поверхности ($\theta = 0$), ко второй группе — металлы Ti, Cr, Zn, Zr и Nb с максимумом распыления при угле $\theta \approx 30^\circ$.

4. Для угловых распределений второй группы предложена аппроксимационная формула $f(\theta) = A \cos^n \theta - B \cos^m \theta$ и даны параметры A , B , n , m для каждого исследованного материала, которые обеспечивают высокую точность описания экспериментальных угловых распределений.

5. Показатель степени n при аппроксимации $f(\theta) = A \cos^n \theta$ хорошо описывается функцией

$$n = 0.3(Z_2/E_s)^{0.5}(1 + M_i/2M_a)^3,$$

где Z_2 — атомный номер мишени, E_s — энергия связи поверхностных атомов, M_i и M_a — массы иона и атома мишени.

6. Показано, что ширина углового распределения, так же как и коэффициент распыления, имеет периодическую зависимость от атомного номера мишени Z_2 , причем материалы с наибольшими коэффициентами распыления и наименьшей энергией связи поверхностных атомов имеют наиболее узкое распределение распыленных атомов.

7. В целом результаты настоящей работы свидетельствуют о перспективности использования DC-магнетронов для изучения закономерностей физического распыления.

В.И. Шульга выражает благодарность Минобрнауки за оказанную ему финансовую поддержку по мероприятию 1.1 „Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров“ по контракту № 02.740.11.0389.

Список литературы

- [1] *Берии П.* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1. М.: Мир, 1984. 336 с.
- [2] *Берии П., Виттмак К.* Распыление под действием бомбардировки частицами. Вып. 3. М.: Мир, 1998. 39 с.
- [3] *Yamamura Y., Takiguchi T., Tawara H.* Data Compilation of Angular Distributions of Sputtered Atoms/National Institute for Fusion Science, Report NIFS-DATA-1, Chikusa-ku, Nagoya, Japan, 1990. 183 p.
- [4] *Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules / Ed. Sigmund P.* Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., Vol. 43. Berlin; Springer, 1993. 675 p.
- [5] *Shulga V.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. Vol. 164–165. P. 733.
- [6] *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. Vol. 1 / Ed. by Ziegler J.F., N. Y.: Pergamon, 1985. 321 p.
- [7] *Wilson W.D., Haggmark L.G., Biersack J.P.* // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. P. 2458. Robinson M.T., Sputtering by Particle Bombardment, I / Ed. Behrisch R. Topics Appl. Phys. Berlin, Heidelberg; Springer, 1981.
- [8] *Каутанов П.В., Смирнов Б.М., Хундлер П.* // УФН. 2007. Т. 177. № 5. С. 487.
- [9] *Czekaj D., Hollman E.K., Kozirev A.B., Volpias V.A., Zaytsev A.G.* // Appl. Phys. A. 1989. Vol. 49. P. 270.
- [10] *Czekaj D., Hollman E.K., Volpias V.A., Zaytsev A.G., Chernakova A., Goranchev B.* // Bulgarian Journ. of Phys. 1991. Vol. 18. P. 63–67.
- [11] *Yuanen S.N., Zhukov V.V., Krivobokov V.P., Patsevich V.V.* Phenomenological Model of DC Magnetron Discharge 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings — Tomsk, July 25–30, 2004. — Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. 2004. P. 332–335.
- [12] *Eckstein W., Garcia-Rosales C., Roth J., Ottenberger W.* // Max-Planck Institut Fur Plasmaphysik, IPP 9/82. February 1993. P. 54. Andersen H.H., Sigmund P. // Danish Atomic Energy Commission, Risø Rep. // 1965. Vol. 103. P. 1.
- [13] *Экутайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.
- [14] *Shulga V.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. Vol. 170. P. 347. Sigmund P. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 1987. Vol. 27. P. 1.
- [15] *Гусева М.И., Мартыненко Ю.В.* // Физика плазмы. 1976. Т. 2. № 4. С. 593.