

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное агентство по образованию

**Московский государственный институт электроники и математики
(Технический университет)**

Ф.И.ГРИГОРЬЕВ

**ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПЛАЗМЫ И ИОННЫХ ПУЧКОВ В ТЕХНОЛОГИИ
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Утверждено Редакционно-издательским советом Московского
государственного института электроники и математики
в качестве учебного пособия**

Москва 2006

УДК 621.793
ББК 22.379
Г83

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. А.С.Лилеев (зав. каф. физического материаловедения МИСиС),
канд. техн. наук, доц. Н.А.Чарыков (каф. полупроводниковой электроники МЭИ).

Григорьев Ф.И.
Г83 Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники: Учебное пособие / Моск. гос. ин-т электроники и математики. М., 2006.

ISBN

В пособии изложены физические основы процессов ионно-плазменного нанесения тонких пленок. Рассмотрены разновидности процесса ионно-плазменного и плазмохимического нанесения пленок. Кратко рассмотрено ионно-лучевое осаждение металлических и алмазоподобных углеродных пленок.

Пособие предназначено для студентов специальности 200100 по дисциплине «Физические основы ионно-плазменной технологии».

УДК 621.793
ББК 22.379

© Григорьев Ф.И., 2006

Подписано в печать 19.01.2006. Формат 60x84/16. Бумага офсетная №2. Ризография. Усл.печ. л. 2,2. Уч.-изд. л. 1,9. Изд. №113. Тираж 100 экз.
Заказ –

Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Б. Трехсвятительский пер., 3/12.
Отдел оперативной полиграфии Московского государственного
института электроники и математики
113054 Москва, ул. М. Пионерская, 12.

ВВЕДЕНИЕ

Получение высококачественных тонких пленок металлов, диэлектриков и полупроводников является одной из актуальных задач технологии изготовления различных элементов микроэлектроники.

До 70-х годов XX века для получения тонких пленок использовался в основном термовакuumный метод (испарение и конденсация вещества в высоком вакууме), который характеризуется простотой и высокими скоростями осаждения, но не обеспечивает достаточной воспроизводимости свойств пленок в особенности при осаждении веществ сложного состава. Кроме того, в процессе испарения материалов (особенно с низкой теплопроводностью) может происходить вылет крупных частиц, что является причиной появления поверхностных дефектов и нарушения непрерывности пленочного покрытия.

Расширение номенклатуры материалов, используемых при получении элементов микроэлектроники, и тенденция перехода к непрерывным технологическим процессам вызвали интенсивное развитие ионно-плазменных процессов осаждения тонкопленочных слоев.

Существующие в настоящее время методы осаждения тонких пленок с использованием низкотемпературной плазмы и ионного луча дают возможность получать пленки различных материалов (в том числе тугоплавких и многокомпонентного состава), которые практически невозможно получить термовакuumным методом. Ионно-плазменные методы осаждения пленок дают возможность создания установок и линий непрерывного действия и позволяют осуществить полную автоматизацию всего цикла получения покрытия. Развитие ионно-плазменных процессов получения тонких пленок идет в направлении повышения качества пленок (снижение загрязнений и радиационных дефектов) и повышения производительности процессов.

Глава 1. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО И ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАНЕСЕНИЯ

1.1. Характеристика процесса ионно-плазменного нанесения

В процессах ионно-плазменного нанесения осаждаемый на подложку материал получают путем распыления твердотельной мишени энергетическими ионами. Одним из важнейших отличий ионно-плазменного нанесения от термовакuumного является высокая энергия распыленных частиц (3-5 эВ) по сравнению с испаренными (0,15 эВ при $T_{\text{исп}} \sim 2000 \text{ K}$), что позволяет осаждающимся частицам частично внедряться в подложку, обеспечивая высокую адгезию пленки к подложке.

Кроме того, ионно-плазменное нанесение обладает еще целым рядом достоинств:

- возможность получения пленок тугоплавких и неплавящихся материалов, поскольку процесс распыления не требует расплавления материала;
- сохранение стехиометрического состава пленок при осаждении многокомпонентных материалов;
- высокая энергия осаждаемых частиц обеспечивает снижение минимальной температуры эпитаксиального роста;
- возможность получения пленок различных соединений (например, окислов или нитридов) при введении в газоразрядную плазму химически активных (*реактивных*) газов;
- возможность очистки подложки и растущей пленки ионной бомбардировкой до, в процессе и после окончания процесса нанесения.

В ионно-плазменном процессе распыляемая мишень и подложка находятся непосредственно в газоразрядной плазме. Поэтому формирование пленок в процессе ионно-плазменного нанесения протекает в сложных условиях из-за сравнительно высокого рабочего давления (до ~ 10 Па), неопределенности энергии ионов и распыленных частиц.

При ионно-лучевом нанесении распыляемая мишень и подложка находятся вне плазмы. Распыление мишени осуществляется пучком ионов, направляемым на мишень из автономного источника. Поскольку в этом случае на мишень и подложку не воздействуют другие частицы и излучение плазмы, то ионно-лучевое нанесение можно рассматривать как некую идеализацию ионно-плазменного нанесения.

Для того, чтобы проанализировать ионно-плазменный процесс нанесения пленок целесообразно разделить его на три основных этапа:

- распыление материала мишени,
- перенос распыленного материала в пространстве мишень – подложка,
- осаждение материала на подложке.

1.2. Распыление материала мишени

Этап распыления мишени определяет вид и исходное количество материала, который может быть осажден на подложке, исходную энергию распыленных частиц и их пространственное распределение.

Бомбардировка твердотельной мишени энергетическими ионами вызывает распыление материала мишени, если энергия бомбардирующего иона превышает некоторое пороговое значение. При распылении происходит передача кинетической энергии бомбардирующего иона атомам твердого тела и последующий вылет через поверхность тех частиц, энергия которых достаточна для преодоления поверхностных сил со стороны твердого тела.

Эффективность распыления характеризуют коэффициентом распыления Y , который определяется как среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одним бомбардирующим ионом. Для характеристики распыления многокомпонентных материалов используют парциальные коэффициенты распыления отдельных компонентов

При облучении твердого тела ионным пучком, направленным по нормали к поверхности, коэффициент распыления (в приближении линейного каскада) равен:

$$Y = 0,042 \frac{\alpha(M_2/M_1)S_n(E)}{U_0}, \quad (1.1)$$

где S_n – сечение упругого торможения;

U_0 – энергия связи поверхностных атомов;

$\alpha(M_2/M_1)$ – коэффициент, определяемый отношением масс атома твердого тела и бомбардирующего иона (рис.1.1).

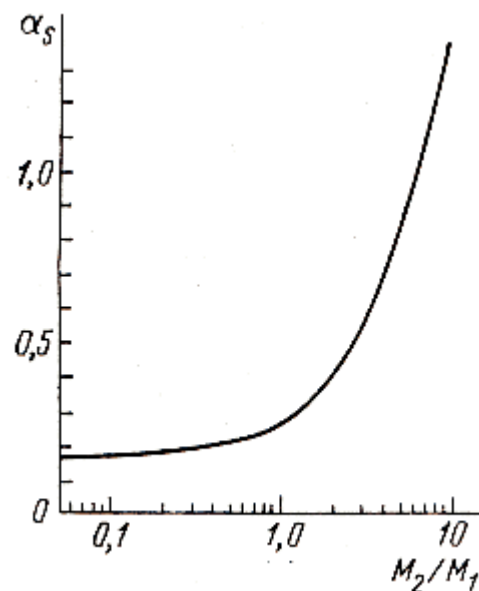


Рис.1.1. Зависимость коэффициента α от отношения масс атома твердого тела и бомбардирующего иона.

Возрастание коэффициента α с увеличением отношения масс M_2/M_1 обусловлено в основном увеличением вклада случаев рассеяния на большой угол при уменьшении массы иона в результате чего часть каскадов столкновений оказывается сосредоточена вблизи поверхности. При $(M_2/M_1) < 1$ ион движется в твердом теле практически прямолинейно, и большинство столкновений в каскаде происходит далеко от поверхности, откуда выход атомов в вакуум затруднен. Следовательно, при равных удельных энергетических потерях легкие ионы распыляют мишень с большей эффективностью, чем тяжелые.

Для практики важными характеристиками распыления являются зависимости коэффициента распыления от энергии бомбардирующих ионов и угла их падения относительно нормали к поверхности. Зависимость коэффициента распыления от энергии иона полностью определяется зависимостью от энергии сечения упругого торможения. Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов (вплоть до $\theta \sim 70^\circ$) в общем случае имеет вид:

$$Y(\theta) = Y(0)(\cos \theta)^{-f} \quad (1.2)$$

Обычно показатель степени f равен $5/3$. Однако для легких ионов при выполнении условия $M_2/M_1 \gg 1$ наиболее хорошее соответствие с экспериментальными результатами дает зависимость $1/(\cos \theta)$. Значение угла, соответствующего максимальному коэффициенту распыления, определяется выражением

$$\theta_{\max} = \frac{\pi}{2} - \left[\frac{5\pi a_0^2 N^{2/3} Z_1 Z_2 E_R}{E_1 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \right]^{1/2}, \quad (1.3)$$

где a_0 – борковский радиус;

N – атомная плотность мишени;

Z_1 – атомный номер иона;

Z_2 – атомный номер атома мишени;

E_1 – энергия бомбардирующего иона;

E_R – относительная энергия иона в системе центра масс.

С ростом энергии ионов θ_{\max} увеличивается, так как возрастает способность иона преодолевать силы отталкивания на поверхности мишени.

Температура мишени практически не влияет на распыление при температурах, далеких от точки плавления. Однако, сильный разогрев приповерхностной области распыляемой мишени за счет ионной бомбардировки, особенно при отсутствии достаточного теплоотвода, способствует усилению диффузионных процессов. Вследствие интенсивного дефектообразования при ионной бомбардировке коэффициент диффузии примесей в распыляемой мишени будет существенно выше, чем при обычной термической диффузии. В случае многокомпонентной мишени это может привести к изменению состава на поверхности. Поэтому необходимо поддерживать относительно низкую температуру распыляемой мишени.

Частицы, удаляемые из твердого тела при распылении, - это преимущественно нейтральные атомы, некоторую долю которых составляют конгломераты атомов (*кластеры*), а также ионы. При ионной бомбардировке по нормали к поверхности аморфных и

поликристаллических мишеней пространственное распределение распыленных частиц в первом приближении подчиняется закону косинуса:

$$J(\vartheta) = J(0)\cos \vartheta, \quad (1.4)$$

где $J(\vartheta)$ - интенсивность потока распыленных частиц;

$J(0)$ - интенсивность потока распыленных частиц в направлении нормали к поверхности;

ϑ - угол вылета частиц, отсчитываемый от нормали к поверхности.

Однако, как показывает эксперимент, пространственное распределение распыленных частиц зависит от энергии бомбардирующих ионов. При низких энергиях ионов (< 1 кэВ) наблюдается так называемое «подкосинусное» распределение, т.е. большее по сравнению с законом косинуса число частиц распыляется вдоль поверхности и меньшее – по нормали к ней. При энергиях ионов > 10 кэВ преимущественное распыление происходит в направлении нормали к поверхности – так называемое «надкосинусное» распределение.

Вид энергетического спектра распыленных частиц зависит от вида распыляемого материала, угла эмиссии распыленных частиц и слабо зависит от энергии бомбардирующих ионов. Максимум в энергетическом распределении распыленных частиц соответствует энергии между половинным и полным значениями поверхностной энергии связи материала мишени. Средняя энергия распыленных частиц на 1 – 2 порядка выше энергии испаренных частиц. Некоторое возрастание средней энергии распыленных частиц наблюдается с ростом энергии бомбардирующих ионов до значений ~ 1 кэВ, но при дальнейшем увеличении энергии ионов вид энергетического спектра распыленных частиц остается практически неизменным.

В качестве рабочего газа – источника ионов, бомбардирующих мишень, обычно используют аргон. Присутствие в аргоне примесей, таких как кислород, двуокись углерода, пары воды и вакуумного масла приводит к значительному снижению скорости распыления вследствие образования на поверхности мишени пленок химических соединений, особенно окислов.

При рассмотрении этапа распыления необходимо знать плотность тока и истинную энергию ионов, бомбардирующих распыляемую мишень. При давлениях рабочего газа $> 10^{-1}$ Па велика вероятность столкновений ионов с атомами газа. В результате таких столкновений возможна перезарядка ионов $Ag^+ + Ag \rightarrow Ag + Ag^+$. Ионы, потерявшие заряд, бомбардируют мишень как нейтральные частицы, сохранившие приобретенную ранее кинетическую энергию, а вновь образующиеся ионы обладают более низкой энергией, так как разгоняются меньшей разностью потенциалов. Возникает дисперсия потока ионов по энергиям. Скорость

распыления мишени V_p является в этом случае сложной функцией энергии и распределения по энергиям бомбардирующих ионов:

$$V_p = \frac{M_2}{eN_A\rho} \int Y(E)j(E)dE, \quad (1.5)$$

где M_2 – масса атомов материала;

ρ – плотность материала;

N_A – число Авогадро;

$Y(E)$ – коэффициент распыления;

$j(E)dE$ – распределение плотности тока ионов, бомбардирующих мишень по энергиям.

Эффективность ионного распыления определяется массой вещества m_p , распыляемой в единицу времени с единицы площади, отнесенной к плотности мощности W_p , затрачиваемой на реализацию процесса распыления:

$$\eta_p = m_p / W_p. \quad (1.6)$$

Плотность мощности $W_p = jU$, где U - напряжение, ускоряющее ионы.

Процесс ионно-лучевого распыления осуществляется в значительно более «чистых» вакуумных условиях, поэтому на этапе распыления среда в меньшей степени влияет на энергию бомбардирующих ионов и состояние поверхности мишени.

1.3. Перенос распыленного материала в пространстве мишень – подложка

Процессы переноса определяют эффективность доставки распыленного материала на подложку и энергию осаждающихся частиц.

Характер движения распыленных частиц материала в пространстве мишень – подложка определяется вероятностью рассеяния частиц на атомах рабочего газа, т.е. зависит от давления и расстояния мишень – подложка. При малых давлениях и малых расстояниях перенос распыленных частиц происходит практически по прямой, поскольку при таких условиях вероятность рассеяния частиц очень мала. По оценкам весь распыленный материал будет достигать подложки при условии, что произведение $pD < 4$ Па·см, где p – давление в пространстве переноса; D – расстояние мишень – подложка.

При высоких давлениях часть распыленных частиц в результате многократных столкновений с атомами газа и рассеяния на большие углы будет иметь нулевую скорость по направлению к подложке. Исчезает направленность движения распыленных частиц. В пространстве мишень – подложка создается градиент плотности распыленных частиц, вызывающий диффузию частиц по направлению к подложке. В этом

случае процент распыленного материала Π , достигающего подложки, равен:

$$\Pi = \frac{M_3 \lambda}{M_2 D} \left[1 - \exp\left(-\frac{DM_2}{M_3 \lambda}\right) \right] \cdot 100, \quad (1.7)$$

где D – расстояние мишень – подложка;

λ – длина свободного пробега распыленных атомов;

M_3 – атомная масса атомов газа;

M_2 – атомная масса распыленных атомов.

Длина свободного пробега распыленных атомов с массой M_2 и тепловой скоростью в газе, состоящем из атомов с массой M_3 , с учетом того, что плотность распыленных атомов практически всегда существенно ниже плотности атомов газа, определяется соотношением:

$$\frac{1}{\lambda} = 8,34 \cdot 10^4 p \frac{(d_2 + d_3)^2}{4} \left(1 + \frac{M_2}{M_3} \right)^{1/2}, \quad (1.8)$$

где p – давление газа;

d_2 и d_3 – эффективные диаметры распыленных атомов и атомов газа соответственно.

Если скорость распыленных атомов больше тепловой, то диффузия имеет характер ускоренной диффузии.

Поскольку при столкновении с атомами газа распыленные частицы теряют энергию, то при высоких давлениях на этапе переноса может теряться одно из основных преимуществ ионно-плазменного нанесения – высокая энергия частиц, осаждающихся на подложке.

Перенос с минимальным рассеянием распыленных частиц безусловно обеспечивается при ионно-лучевом нанесении. Этап переноса оказывает минимальное влияние на характеристику процесса ионно-лучевого нанесения.

Если предположить, что по всей поверхности дисковой мишени радиуса R_M плотность ионного потока одинакова, что распределение распыляемых частиц по углам вылета подчиняется закону косинуса (ф-ла 1.4) и что рассеяние атомов на пути от мишени к подложке не происходит, то плотность потока осаждаемых на подложку атомов I_{Π} будет изменяться по мере удаления от оси системы по закону

$$I_{\Pi}(r) = \frac{I_M}{2} \left\{ 1 + \frac{R_M^2 - R_{МП}^2 - r^2}{\left[(R_{МП}^2 + R_M^2 - r^2)^2 + (2rR_{МП})^2 \right]^{1/2}} \right\}, \quad (1.9)$$

где I_M – плотность потока атомов, распыляемых с поверхности мишени;

r – расстояние по поверхности подложки от проекции центра дисковой мишени на плоскость осаждения (рис.1.2).

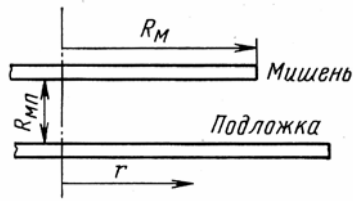


Рис.1.2.

1.4. Осаждение материала на подложке

Осаждение материала на поверхности подложки происходит следующим образом. Когда частицы распыленного материала достигают поверхности подложки, то в результате соударения частиц с поверхностью происходит обмен энергией, вследствие чего частицы могут или упруго отразиться от поверхности, или адсорбироваться на ней. Критерием обмена энергией падающей частицы с подложкой служит коэффициент термической аккомодации α_T . Случай полной термической аккомодации, при котором $\alpha_T = 1$, соответствует полному обмену энергии между падающей частицей и поверхностью, т.е. «прилипанию» частицы к поверхности и установлению равновесия. Количественно α_T можно выразить через температуры или энергии падающих частиц (T_1, E_1), адсорбированного слоя (T_a, E_a) и поверхности (T_S, E_S) в следующем виде:

$$\alpha_T = \frac{T_a - T_1}{T_S - T_1} = \frac{E_a - E_1}{E_S - E_1}. \quad (1.10)$$

Если $T_a = T_S$ или $E_a = E_S$, то, разумеется, $\alpha_T = 1$. При $T_S < T_a < T_1$ ($E_S < E_a < E_1$) $\alpha_T < 1$, что соответствует меньшей аккомодации.

Вероятность адсорбции обычно характеризуют коэффициентом конденсации (*коэффициентом прилипания*), равным отношению числа адсорбированных частиц к числу частиц падающих на поверхность. Число адсорбированных единичных атомов N_a связано с потоком атомов на поверхность J_1 следующим выражением:

$$N_a(t) = J_1 \tau_s [1 - \exp(-t/\tau_s)] \quad (1.11)$$

где t – время осаждения;

τ_s - время жизни адсорбированного атома на поверхности.

Время жизни адсорбированного атома (*адатома*) на поверхности после установления термического равновесия может быть определено по формуле

$$\tau_a = \nu_a^{-1} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (1.12)$$

где ν_a – частота колебаний адсорбированного атома по нормали к поверхности;

E_d – энергия десорбции.

Адатома могут либо десорбироваться, либо диффундировать по поверхности, перескакивая на соседние активные центры. Среднее

расстояние, на которое перемещается диффундирующий адатом за время t равно

$$\langle x^2 \rangle = 2D_a t, \quad D_a = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (1.13)$$

где D_a – коэффициент диффузии адатомов;

E_D – энергия активации диффузии адатомов;

D_0 – предэкспоненциальный фактор.

Соударения атомов, мигрирующих в адсорбционном слое, приводят к образованию ассоциаций атомов (*кластеров*). На начальной стадии рост таких кластеров сопровождается увеличением свободной энергии, т.е. протекает с преодолением активационного барьера. По достижении некоторого критического размера кластера возникает кристаллический зародыш. Зародышем называют минимальное количество новой фазы, способной к самостоятельному существованию и находящейся в равновесии с пересыщенной исходной фазой. Рост зародыша сопровождается убыванием свободной энергии. При появлении зародыша метастабильная фаза начинает переходить в стабильную. Такой переход является самопроизвольным поскольку сопровождается уменьшением свободной энергии. Различные дефекты подложки могут инициировать процесс зародышеобразования, уменьшая высоту активационного барьера.

Режимы роста тонких пленок обычно разделяются на послойный, островковый и промежуточный.

Послойный режим реализуется в том случае, если атомы осаждаемого вещества связаны с подложкой более сильно чем друг с другом. Моноатомные слои заполняются в этом режиме по очереди, т.е. двумерные зародыши (толщиной в один атом) следующего слоя образуются на верхней части зародышей предыдущего слоя после его заполнения.

Островковый режим реализуется в противоположном случае, когда атомы осаждаемого вещества связаны между собой сильнее, чем с подложкой. В островковом режиме маленькие зародыши образуются прямо на поверхности подложки и затем растут, превращаясь в большие островки конденсированной фазы. Затем сливаясь, эти островки образуют после заполнения каналов между ними сплошную пленку.

В промежуточном режиме вначале реализуется послойный рост, затем, после заполнения одного-двух слоев, начинается островковый режим роста.

Важной особенностью процесса конденсации при ионно-плазменном осаждении является внедрение осаждаемых атомов в глубь подложки. Глубину (число атомных слоев n), на которую проникает падающий на подложку атом, можно приближенно определить по формуле:

$$n = 1 + \sqrt{\frac{\ln E_{cp}/E_c}{\ln 2}}, \quad (1.14)$$

где E_{cp} – средняя энергия смещенного при бомбардировке атома подложки;

E_c - энергия сублимации.

Величина E_{cp} при малых энергиях бомбардирующих атомов определяется формулой

$$E_{cp} = \frac{1}{2}(E_{max} + E_{min}),$$

где E_{max} – максимальная энергия, которая может быть передана бомбардирующим атомом неподвижному атому подложки;

E_{min} – минимальная энергия, требуемая для смещения атома подложки из узла кристаллической решетки.

В свою очередь E_{max} определяется формулой

$$E_{max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E_1,$$

где M_1 и M_2 – массы бомбардирующего атома и атома подложки соответственно;

E_1 – энергия бомбардирующего атома.

К сожалению четкого понимания всех явлений, определяющих формирование пленок при ионно-плазменном нанесении, пока нет, поскольку зарождение и рост этих пленок происходит в значительно более сложных условиях, чем пленок, получаемые термовакuumным нанесением. Более высокая энергия распыленных частиц по сравнению с испаренными, бомбардировка подложки и растущей пленки ионами, возбужденными нейтральными частицами, электронами, а также воздействие излучения плазмы существенно влияют на кинетику зародышеобразования и механизм роста пленки. Экспериментально установлено, что в отличие от термовакuumного нанесения в случае ионно-плазменного нанесения не существует критической температуры подложки и критической плотности потока атомов, поступающего на подложку, необходимых для зарождения и роста пленки. Практически при любых плотностях потока распыленных атомов и в широком диапазоне температур осаждаются монокристаллические пленки материалов.

1.5. Загрязнение пленок материалов, полученных ионно-плазменным нанесением

В процессах ионно-плазменного нанесения ионная бомбардировка активизирует поверхность растущей пленки. Высокая активность поверхности способствует эффективному поглощению примесей из газовой фазы, что приводит к загрязнению пленки.

Относительное число загрязняющих примесей f_{II} в составе конденсирующейся пленки при отсутствии бомбардировки ее ионами может быть определено из выражения

$$f_{II} = \frac{\alpha_{II} J_{II}}{\alpha_{II} J_{II} + J_a}, \quad (1.15)$$

где α_{II} – эффективный коэффициент прилипания примеси к растущей пленке;

J_a – поток атомов конденсирующегося материала на поверхность подложки;

J_{II} – поток атомов загрязняющей примеси на поверхность.

Уменьшить число загрязняющих примесей можно если повысить температуру подложки (уменьшается коэффициент α_{II} вследствие усиления десорбции примеси); снизить парциальное давление примесного газа (уменьшается поток J_{II}); увеличить поток атомов конденсирующегося материала J_a .

При ионно-плазменном нанесении коэффициент α_{II} будет существенно выше, чем при термовакуумном, так как в результате возбуждения, диссоциации и ионизации в газоразрядной плазме атомы и молекулы остаточных газов поступают на активную поверхность растущей пленки в виде энергетических частиц. С другой стороны, сопутствующая конденсации ионная бомбардировка может способствовать снижению концентрации захваченных в пленке остаточных газов в результате их распыления. Относительное число загрязняющих примесей в пленке в этом случае может быть оценено соотношением

$$f_g = \frac{\alpha_{II} J_{II} - Y_{II} J_i}{(\alpha_{II} J_{II} + J_a) - J_i (Y_{II} - Y_a)}, \quad (1.16)$$

где J_i – поток ионов, поступающий на поверхность растущей пленки;

Y_{II} – коэффициент распыления примеси;

Y_a – коэффициент распыления материала пленки.

В осаждаемых пленках в значительно большем числе захватываются атомы не остаточных газов, а атомы рабочего газа, поскольку его давление намного больше давления остаточных газов. Вероятность удержания инертного газа в пленке мала, так как он не вступает в химическое взаимодействие с материалом пленки. Поэтому вероятность удержания зависит от глубины внедрения атома инертного газа в пленку, т.е. от его кинетической энергии.

Исходя из характеристик процесса ионно-плазменного нанесения, можно оценить относительную концентрацию захваченного в пленке инертного газа. Скорость захвата инертного газа на единице площади поверхности пленки пропорциональна потоку ионов инертного газа и может быть оценена соотношением

$$V_c = J_i \sigma_c (n_0 - n), \quad (1.17)$$

где σ_c – поперечное сечение захвата атома инертного газа;

n_0 и n – число свободных и занятых центров захвата на единице площади поверхности пленки.

Число центров захвата определяется прежде всего структурой пленки. Большое число центров захвата имеется в аморфных и поликристаллических пленках, в монокристаллических пленках при отсутствии дислокаций их относительно мало.

Захваченный (адсорбированный) газ может быть десорбирован двумя способами: распылением и десорбцией. Скорость распыления захваченного газа в результате ионной бомбардировки

$$V_p = J_i \sigma_p n, \quad (1.18)$$

где σ_p – поперечное сечение распыления.

Скорость термической десорбции зависит от прочности связи атома инертного газа в центре захвата и может быть оценена

$$V_d = n / \tau_s, \quad (1.19)$$

где τ_s – время жизни адсорбированного атома инертного газа на поверхности.

В процессе нанесения пленки адсорбированный газ постоянно замуровывается в растущей пленке. Скорость замуровывания

$$V_3 = V_H \sigma_3 n, \quad (1.20)$$

где V_H – скорость роста пленки;

σ_3 – поперечное сечение замуровывания.

Через некоторое время после начала процесса нанесения захват и десорбция приходят в равновесие, которое отражает соотношение

$$J_i \sigma_c (n_0 - n) = J_i \sigma_p n + V_H \sigma_3 n + \frac{n}{\tau_s}. \quad (1.21)$$

1.6. Ионное осаждение материалов

Ионным осаждением называется процесс, в котором осаждение материала сопровождается бомбардировкой ионами инертного газа или ионами осаждаемого материала. Таким образом на поверхности подложки протекают два противоположно направленных процесса: осаждение пленки материала и бомбардировка ее ионами.

В результате ионной бомбардировки происходит распыление и активация поверхности подложки и осаждаемой пленки, что повышает плотность центров конденсации частиц осаждаемого материала, т.е. ионная бомбардировка влияет на процесс зародышеобразования и кинетику роста пленки. Кроме того при ионной бомбардировке происходит разогрев подложки и осаждаемой пленки. Распыление и разогрев способствуют увеличению десорбции загрязняющих пленку атомов и молекул газа.

Ионно-плазменное нанесение с ионной бомбардировкой подложки обеспечивается подачей на нее отрицательного электрического потенциала (до 200 – 300 В). Ионная бомбардировка может производиться до начала, во время и после окончания процесса нанесения. Различают два способа ионного осаждения материала. Первый, когда материал и бомбардирующие ионы поступают на подложку одновременно – так называемый постоянный режим ионного осаждения. Второй, когда потоки ионов и материала или, по крайней мере, один из них поступают на подложку периодически – чередующийся режим ионного осаждения. Свойства пленок, получаемых в обоих видах ионного осаждения практически не отличаются. В то же время чередующийся режим позволяет получать большие скорости осаждения на больших по размеру поверхностях подложек, т.е. этот режим обеспечивает большую производительность.

Основными параметрами, характеризующими процесс ионного осаждения, являются энергия ионов и отношение J_i / J_a , где J_i и J_a – потоки ионов и атомов на поверхности подложки. Энергетика процесса конденсации материала, следовательно, кинетика роста пленки может регулироваться в широких пределах изменением отношения J_i / J_a и энергии ионов.

1.7. Реактивное ионно-плазменное нанесение материалов

Реактивное ионно-плазменное нанесение предусматривает использование химически активных (*реактивных*) газов, способных вступать в химическое взаимодействие с материалом распыляемой мишени, для направленного изменения состава получаемых пленок. Для получения пленки заданного состава используется эффект повышения химической активности молекул реактивного газа в электрическом разряде и энергетической активации поверхности осаждаемой пленки. Реактивным ионно-плазменным нанесением получают пленки окислов (реактивный газ кислород), нитридов (газ азот), карбидов (газ метан). Заменой реактивного газа и регулированием его парциального давления можно изменять состав получаемых пленок.

На каком этапе процесса нанесения происходит образование химического соединения из атомов распыляемого материала и реактивного газа в значительной степени определяется интенсивностью распыления мишени, скоростью осаждения, парциальным давлением реактивного газа, геометрией устройства распыления, а также температурой подложки.

Для различных материалов в различной степени существует вероятность того, что формирование соединения будет происходить на распыляемой мишени. В этом случае будет распыляться не чистый материал, а его соединение. Например, при ионно-плазменном нанесении окислов металлов существует некоторое критическое давление кислорода,

при превышении которого происходит окисление распыляемой мишени. При давлении кислорода выше критического скорость окисления превышает скорость распыления материала мишени. Критическое давление соответствует резкому падению скорости распыления, поскольку коэффициенты распыления окислов, как правило меньше, чем чистых металлов. Это определяется более высокой энергией связи атомов в окислах. Так, у титана энергия связи Ti – Ti равна 4,9 эВ, а энергия связи Ti – O 6,8 эВ. У алюминия энергии связи Al – Al и Al – O равны соответственно 3,2 и 19,2 эВ.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании азота в качестве реактивного газа, причем реактивность молекулярного азота проявляется лишь в условиях плазмы.

Образование соединения на мишени в процессе реактивного распыления не означает, что образовавшееся соединение затем переносится на подложку в сформированном виде. Обычно при распылении происходит фрагментация соединения на атомы. Перенос материала в виде молекул возможен только для соединений, молекулы которых имеют очень прочные связи.

Образование химического соединения на поверхности мишени не происходит, если скорость распыления высока, так как в этом случае материал мишени распыляется прежде, чем произойдет образование соединения.

Вероятность формирования химического соединения на этапе переноса распыленного материала в пространстве мишень - подложка очень мала вследствие низкой плотности потока распыленного материала и относительно низкой плотности молекул реактивного газа.

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что в большинстве случаев протекание химических реакций наиболее вероятно непосредственно на подложке. Например, процесс окисления на подложке будет происходить всегда, даже при давлениях кислорода ниже критического для данного материала, так как на подложку поступает распыленный материал и активированные молекулы реактивного газа, а процесс распыления не происходит или незначителен.

Стехиометрия пленок, получаемых при реактивном ионно-плазменном нанесении, зависит от относительной концентрации реактивного газа в смеси с инертным и от температуры подложки. Поиск условий нанесения соединений осуществляется экспериментально при умеренных скоростях осаждения и температурах подложки 300 – 500 К.

Глава 2. РАЗНОВИДНОСТИ ПРОЦЕССА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК

Разновидности процесса ионно-плазменного нанесения пленок отличаются техническими средствами, обеспечивающими создание

плазмы и бомбардировку распыляемой мишени. В установках для нанесения пленок используют устройства катодного распыления на постоянном токе, триодные устройства ионно-плазменного нанесения, устройства высокочастотного (ВЧ) распыления, магнетронные распылительные системы и устройства для ионно-лучевого нанесения.

2.1. Устройства катодного распыления на постоянном токе

Устройства ионного распыления на постоянном токе используются только для распыления мишеней из материалов с достаточно высокой электропроводностью (металлов и сплавов).

В наиболее простом случае ионное распыление производят в тлеющем разряде инертного газа с помощью диодной системы (*катодное распыление*), где мишень из распыляемого материала является катодом, а держатель подложки — заземленным анодом (рис.2.1).

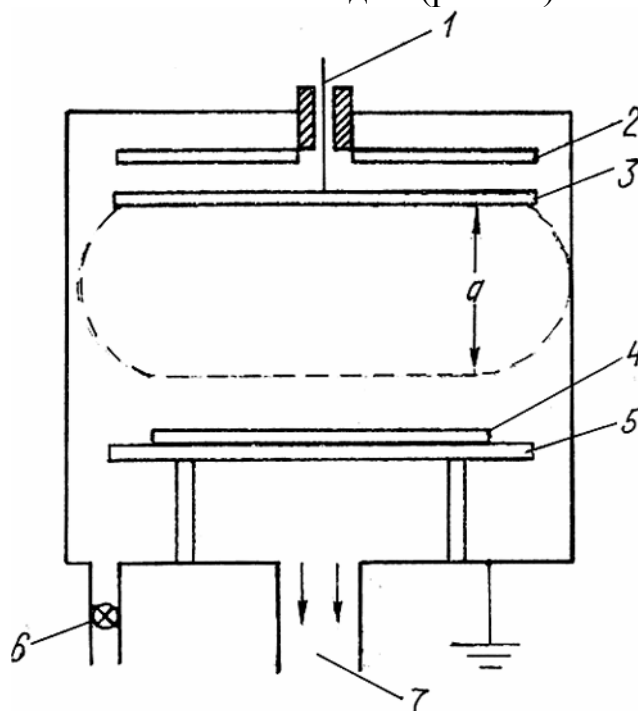


Рис.2.1. Схема устройства катодного распыления диодного типа:
1 – высоковольтный ввод; 2 – экран катода; 3 – катод; 4 – подложка;
5 – анод; 6 – натекаль для рабочего газа; 7 – патрубок к откачной системе; a – протяженность катодной области разряда.

Для тлеющего разряда характерно наличие двух резко различающихся областей: небольшой по протяженности катодной области, в которой сосредоточено падение потенциала значительной величины, называемое катодным падением потенциала, и области столба разряда, представляющего собой плазму с хорошей электропроводностью, а потому

сравнительно малым перепадом потенциала на нем. Катодная область состоит из следующих участков: 1 – первого катодного темного пространства; 2 – первого катодного свечения; 3 – второго темного катодного пространства; 4 – катодного тлеющего свечения; 5 – фарадеева темного пространства. Для поддержания тлеющего разряда необходимы лишь его катодные участки (1 – 4), обеспечивающие ионизацию газа. Столб разряда и фарадеево темное пространство играют пассивную роль проводника с хорошей электропроводностью, соединяющего катодную область с анодом. Весьма характерным для тлеющего разряда является то, что при уменьшении расстояния между анодом и катодом уменьшается лишь протяженность столба разряда, пока он не исчезает совсем. Катодные участки разряда при этом не изменяются

В качестве рабочего газа обычно используют аргон. В процессе ионного распыления в диодной системе катод выполняет две функции: является источником электронов для поддержания тлеющего разряда и источником распыляемого материала. Рабочее напряжение в такой системе 1 – 3 кВ и давление до ~ 10 Па. Высокое напряжение и относительно высокое давление являются причиной основных недостатков диодной системы. Высокое напряжение определяет интенсивный нагрев подложки и пленки в результате бомбардировки высокоэнергетическими вторичными электронами и образование радиационных дефектов в формируемых структурах, а относительно высокое давление в системе повышает вероятность загрязнения пленки. В диодных системах достигаются относительно малые скорости распыления мишеней (0,02 – 0,03 мкм/мин).

2.2. Триодные устройства ионно-плазменного нанесения

В триодных устройствах ионно-плазменного нанесения распыляемая мишень, на которую подается отрицательный (относительно плазмы) потенциал, является третьим электродом, а не катодом, т.е. триодная система содержит три независимо управляемых электрода: катод, анод и распыляемую мишень (рис.2.2). Подложка располагается напротив мишени.

Ионы инертного газа, участвующие в разряде между анодом и катодом, вытягиваются из плазмы, увлекаются сильным ускоряющим электрическим полем к мишени и бомбардируют ее. Это позволяет широко варьировать режим бомбардировки мишени изменением ускоряющего напряжения. На мишень можно подавать как постоянное отрицательное напряжение для распыления проводящих материалов, так и ВЧ-напряжение для распыления диэлектриков. Для увеличения разрядного тока и, следовательно, плотности тока ионов используется термокатод (в установках реактивного ионно-плазменного нанесения термокатод не используется). Удержание плазмы в ограниченном пространстве

вакуумной камеры осуществляется с помощью магнитного поля. Давление в триодных системах внутри камеры составляет $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ Па. Скорость распыления мишени можно регулировать в широких пределах в диапазоне 0,02 – 0,3 мкм/мин.

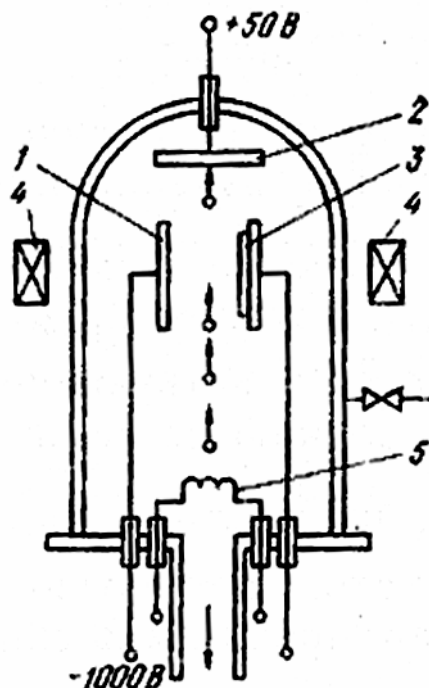


Рис.2.2. Схема триодного устройства ионно-плазменного нанесения:
1 – мишень из распыляемого материала; 2 – анод; 3 – подложка;
4 – магниты; 5 – термокатод.

2.3. Устройства высокочастотного распыления

Диодная высокочастотная распылительная система содержит два электрода: заземленный анод и мишень (катод), на которую подают напряжение от ВЧ-генератора. ВЧ-распыление значительно расширяет возможности тонкопленочной технологии, позволяя получать высококачественные пленки не только металлов, сплавов и полупроводников, но и пленки диэлектриков путем распыления мишеней из диэлектрических материалов.

ВЧ-распыление диэлектрической мишени происходит благодаря возникновению на ней отрицательного (относительно плазмы) смещения. Механизм возникновения отрицательного смещения связан с тем, что при подаче ВЧ-напряжения на помещенную в плазму мишень на ее поверхность начинают попеременно поступать электронный и ионный токи. В первый момент после подачи ВЧ-напряжения его постоянная составляющая на поверхности диэлектрической мишени равна нулю. В этом случае электронный ток в положительный полупериод ВЧ-

напряжения значительно превосходит ионный ток в отрицательный полупериод, что объясняется значительно большей подвижностью электронов по сравнению с ионами. Таким образом на поверхности мишени накапливается отрицательный заряд и, следовательно, растет отрицательное напряжение смещения до тех пор, пока средние значения электронного и ионного токов не сравняются.

Результирующий сигнал на поверхности мишени состоит из трех составляющих: синусоидального напряжения, наведенного на поверхность мишени через емкость распыляемого диэлектрика, положительного напряжения, возникающего за счет ионного тока, и отрицательного смещения, возникающего за счет электронного тока (рис.2.4).

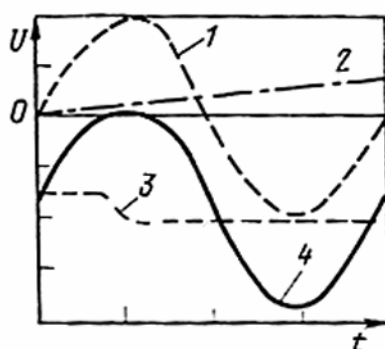


Рис.2.4. Форма суммарного напряжения и его составляющих на поверхности мишени:

1 – высокочастотная составляющая; 2 – напряжение, возникающее за счет ионного тока на мишень; 3 – отрицательное смещение, возникающее за счет электронного тока на мишень; 4 – суммарное напряжение на поверхности мишени.

Отрицательное смещение определяет энергию ионов и, следовательно, эффективность распыления мишени. Поэтому необходимо, чтобы положительный заряд на поверхности мишени, приобретенный за счет ионного тока, не был бы большим, поскольку это вызывает уменьшение отрицательного смещения. Действие положительного заряда компенсирует электронный ток на мишень, восстанавливая напряжение отрицательного смещения. Очевидно, что чем длительнее период ВЧ-колебаний, тем больший положительный заряд приобретает мишень и тем сильнее уменьшается отрицательное смещение. Для устранения этого явления период ВЧ-колебаний должен быть достаточно малым.

2.4. Магнетронные распылительные системы

Магнетронные распылительные системы (МРС) получили свое название от СВЧ приборов – магнетронов, хотя, кроме наличия

скрещенных электрического и магнитного полей, ничего общего с ними не имеют.

МРС относятся к системам распыления диодного типа. Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система (рис.2.5). Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы.

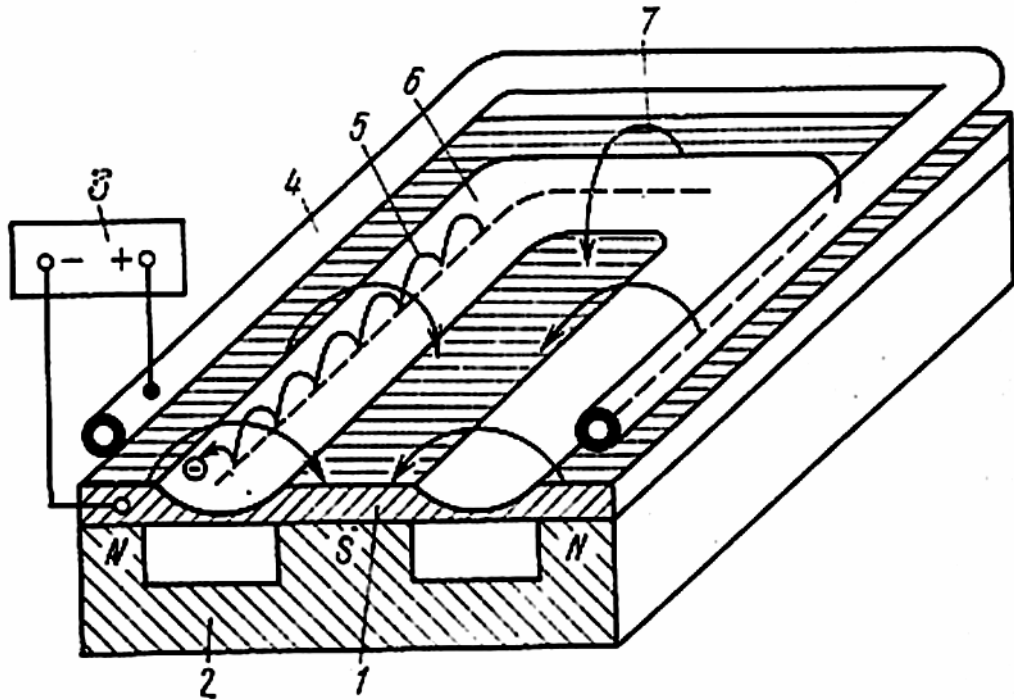


Рис.2.5. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью:

- 1 – катод-мишень; 2 – магнитная система; 3 – источник питания;
- 4 – анод; 5 – траектория движения электрона; 6 – зона распыления;
- 7 – силовая линия магнитного поля.

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или нулевой потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и в рабочем газе возбуждается аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы. Электроны, эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки, захватываются магнитным полем и совершают сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям вблизи поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной

стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. В этой ловушке электроны циклируют до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение атомов рабочего газа, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости распыления, а следовательно, и скорости осаждения пленки.

Следует отметить, что плазма разряда существует только в области магнитной ловушки в непосредственной близости от мишени и ее форма определяется геометрией и величиной магнитного поля.

Основные рабочие характеристики МРС – напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени и удельная мощность, величина индукции магнитного поля и рабочее давление.

Высокая степень ионизации и высокая плотность ионного тока в МРС позволяют работать при более низком напряжении (0,3 – 0,8 кВ) и более низком давлении (10^{-2} – 1 Па) по сравнению с диодными распылительными системами на постоянном токе. Важнейшим параметром, во многом определяющим характер разряда в МРС, являются геометрия и величина магнитного поля, индукция которого у поверхности мишени 0,03 – 0,1 Т.

Высокая плотность ионного тока (на 2 порядка выше, чем в обычных диодных распылительных системах) и большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени, резко увеличивает скорость распыления в МРС. Необходимая скорость осаждения пленки в МРС с достаточной точностью может поддерживаться за счет постоянства таких параметров процесса, как ток разряда или подводимая мощность. Как показывает практика, для обеспечения воспроизводимости и стабильности процесса нанесения пленки ток разряда необходимо поддерживать с точностью $\pm 2\%$, а при стабилизации процесса по мощности разряда точность ее поддержания составляет ± 20 Вт в диапазоне регулирования от 0 до 10 кВт. При этом рабочее давление должно быть постоянным (отклонение не должно превышать $\pm 5\%$). Увеличение скорости распыления с одновременным снижением давления рабочего газа позволяет существенно снизить степень загрязнения пленок газовыми включениями.

В МРС обеспечивается сравнительно низкая температура подложки, поскольку высокоэнергетические вторичные электроны с мишени, которые являются основным источником нагрева подложки,

захватываются магнитной ловушкой и не бомбардируют подложку. Источниками нагрева подложки в этих системах служат энергия конденсации распыленных атомов, кинетическая энергия осаждаемых атомов, энергия отраженных от мишени нейтрализованных ионов, а также излучение плазмы.

Основными достоинством МРС является универсальность. В МРС можно осуществлять распыление на постоянном токе, ВЧ-распыление, а также процессы реактивного ионно-плазменного нанесения пленок.

Преимущества МРС перед распылительными системами без магнитного поля:

- высокая скорость осаждения пленок (до нескольких мкм/мин) и возможность ее регулирования в широких пределах;
- высокая чистота пленок;
- более низкое радиационное и тепловое воздействие на подложку и осаждаемую пленку;
- возможность выбором геометрии мишени обеспечить условия нанесения равномерных по толщине пленок на неподвижные подложки.

2.5. Ионно-лучевое распыление

В устройствах ионно-лучевого распыления разделены функции узлов ионизатора рабочего газа и источника распыленного материала. Мишень и подложка в таких устройствах находятся вне плазмы.

Область газового разряда отделена от узла мишени по вакуумным условиям. Напуск рабочего газа производится в камеру ионного источника, а его откачка осуществляется через анодную диафрагму малого сечения, так что перепад давлений между областями составляет около полутора порядков. С границы проникающей из анода плазмы ускоряющим электродом вытягивается пучок ионов, направляемый на мишень. Распыленные частицы материала мишени вследствие низкого давления в пространстве мишень-подложка достигают подложки без соударений с атомами газа и сохраняют свою энергию до конденсации на подложке.

Однако для осаждения тонких пленок диэлектрических и композиционных материалов известные источники ионно-лучевого распыления не обеспечивают высокую производительность, не позволяют обрабатывать подложки большого диаметра, а также имеют низкую надежность и сложную конструкцию. Поэтому для осаждения таких пленок в основном используются методы ВЧ- или реактивного магнетронного распыления.

В то же время метод ионно-лучевого распыления по сравнению с магнетронным имеет ряд преимуществ:

- низкое рабочее давление (10^{-3} - 10^{-2} Па);

- отсутствие электрического и магнитного полей в области подложки;
- точный перенос стехиометрического состава материала мишени;
- возможность управления энергией ионов, бомбардирующих мишень;
- возможность существенного повышения скорости распыления мишени за счет бомбардировки ионами под углом к ее поверхности, что невозможно при магнетронном распылении.

Эти преимущества ионно-лучевого распыления особенно важны в связи с переходом от микроструктур к наноструктурам, для формирования которых требуются однослойные или многослойные диэлектрические пленки существенно меньшей толщины, высокого качества и различного состава.

В Физико-технологическом институте РАН для осаждения тонких пленок диэлектрических и композиционных материалов были исследованы и разработаны автономные источники ионов с холодным катодом, формирующие направленные радиально сходящиеся или радиально расходящиеся пучки ионов.

Достоинствами созданных источников ионов наряду с указанными выше, характерными для метода ионно-лучевого распыления, являются:

- возможности формирования пучков ионов как инертных, так и химически активных газов (например, O_2);
- практически неограниченный срок службы холодного катода;
- однородность осаждаемой пленки на неподвижных подложках большой площади;
- широкие технологические возможности в управлении свойствами осаждаемых пленок диэлектрических и композиционных материалов;
- простота и надежность конструкции.

Глава 3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК

Суть процесса плазмохимического нанесения пленок состоит в том, что в результате стимулированной плазмой химической реакции в газовой фазе образуется твердое вещество, которое осаждается на подложке. Преимуществом плазмохимического осаждения является то, что подложка может иметь низкую температуру.

Плазмохимическим осаждением можно получать пленки металлов, диэлектриков и полупроводников. В качестве реагентов при плазмохимическом осаждении используют различные элементарноорганические соединения, летучие гидриды, карбонилы и галоидные соединения. Для обеспечения необходимой чистоты осаждаемых пленок процесс обычно проводят в ВЧ- или СВЧ-плазме.

3.1. Механизм плазмохимического осаждения пленок

Процесс плазмохимического осаждения пленок состоит в основном из следующих стадий:

- перевод исходного реагента в парообразное состояние;
- перенос паров реагента к подложке с использованием газа-носителя (аргона);
- стимулированная плазмой реакция с выделением твердого продукта;
- удаление газообразных продуктов реакции и непрореагировавшего реагента из зоны реакции.

Следует отметить два основных типа реакций, которые используются для плазмохимического осаждения пленок:

- реакции разложения химических соединений с выделением металла или другого элемента (кремния, углерода);
- реакции с образованием химических соединений (окислов, нитридов, силицидов).

3.1.1. Осаждение пленок металлов

Плазмохимическое осаждение металлов применяют в основном для получения пленок тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена).

В качестве реагентов для плазмохимического осаждения металлов используют летучие фториды, хлориды и карбонилы металлов или металлоорганические соединения.

Осаждение пленок металлов рассмотрим на примере плазмохимического осаждения вольфрама. В качестве реагента обычно используют гексафторид вольфрама WF_6 ($T_{кип} = 18^{\circ}C$). В плазме в результате соударения молекул гексафторида вольфрама с электронами образуются неопределенные фториды вольфрама и атомы фтора:



Если атомы фтора не удаляются из зоны реакции или не связываются каким-либо методом, то происходит травление вольфрама. При температуре подложки выше $\sim 90^{\circ}C$ преобладает травление, а не осаждение пленки металла. Введение в плазму водорода подавляет травление пленки вследствие взаимодействия водорода с фтором. Кроме того, водород может переводить WF_6 и неопределенные фториды вольфрама, находящиеся в газовой фазе или на поверхности подложки, во фториды меньшей валентности:



Добавление водорода позволяет использовать повышенную температуру подложки, что обеспечивает получение гладких пленок вольфрама без сквозных проколов. Однако при увеличении концентрации водорода в плазме уменьшается скорость осаждения пленки вследствие разбавления вольфрамсодержащего реагента.

3.1.2. Осаждение неорганических диэлектрических пленок

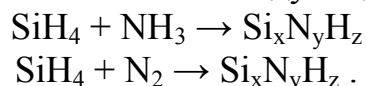
Наиболее важное для микроэлектроники применение метода плазмохимического осаждения – это получение неорганических диэлектрических пленок на основе кремния: диоксида и нитрида кремния. В этих процессах в газовой фазе происходят диссоциация и ионизация силанов или галогенсиланов и азот- или кислородсодержащих соединений, сопровождающиеся их адсорбцией и взаимодействием на поверхности подложки.

В условиях, характерных для низкотемпературной плазмы, используемой в процессах осаждения диэлектрических пленок, энергия электронов сравнительно низка и скорость генерации радикалов намного превышает скорость образования ионов. Вследствие высокого коэффициента аккомодации радикалы легко адсорбируются на поверхности подложки, где подвергаются различным воздействиям, включая электронную и ионную бомбардировку, взаимодействуют с другими адсорбированными частицами, образуют новые связи и таким образом обеспечивают формирование и рост пленки.

Важной стадией роста пленок является диффузия адсорбированных атомов к стабильным положениям на поверхности подложки. Одновременно с формированием пленки должна происходить и десорбция газообразных продуктов реакции с поверхности. Скорости диффузии атомов и десорбции продуктов реакции сильно зависят от температуры подложки, причем при большей температуре получаются пленки с меньшей концентрацией захваченных продуктов реакции, большей плотности и более однородным составом. Физико-химические процессы на поверхности, в частности процессы десорбции, могут стимулироваться ионной бомбардировкой, и в значительно меньшей степени – электронной бомбардировкой и излучением плазмы.

Стимулированное ВЧ-плазмой осаждение нитрида и диоксида кремния обычно проводится в системах с внутренними электродами (рис.3.1). Для согласования ВЧ-цепи, включающей разряд, между источником питания и электродом помещается устройство согласования. Как правило, оно представляет собой катушку индуктивности, шунтирующую электрод, к которому подведена мощность, на землю, и таким образом предотвращающую его отрицательное самосмещение, так что среднее значение потенциала на обоих электродах оказывается примерно равным.

Нитрид кремния формируют при реакции силана с аммиаком в аргоновой плазме или путем введения силана в азотный разряд. Результирующие реакции можно записать следующим образом:



Для плазмохимического осаждения диоксида кремния в качестве исходных реагентов обычно используется силан и закись азота или кислород:



Источником кремния может служить также тетрахлорсилан SiCl_4 или тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$.

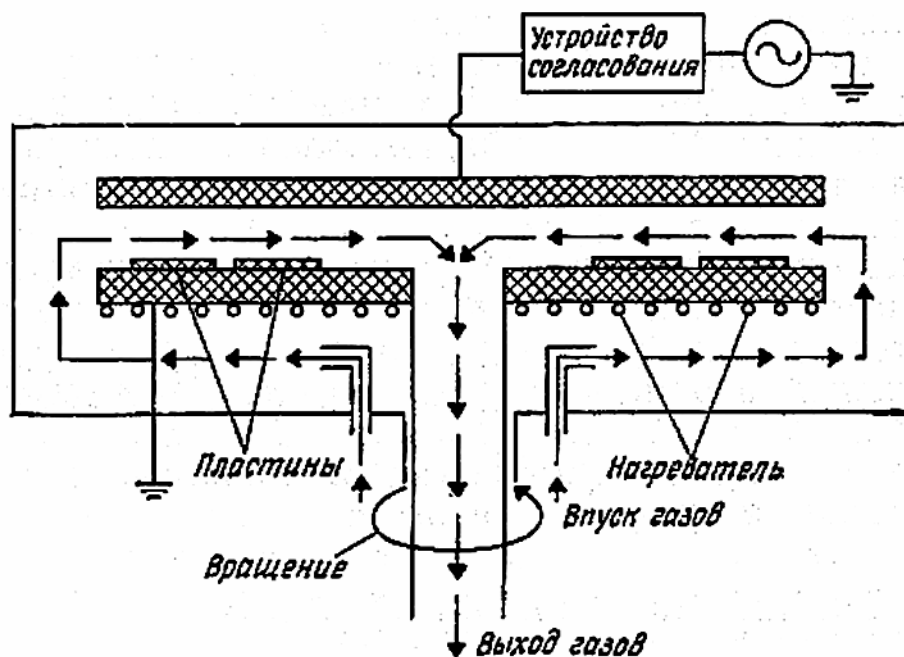


Рис.3.1. Схема реактора с плоскими параллельными электродами для стимулированного ВЧ-плазмой осаждения диэлектрических пленок.

Применение низкотемпературной ВЧ-плазмы позволяет осаждать пленки диоксида кремния при температуре 250°C . Однако при этом стехиометрия пленок значительно отличается от пленок, получаемых высокотемпературным окислением. Стехиометрическое соотношение O/Si , как правило, составляет $1,7 - 1,8$, что свидетельствует о недостаточной степени окисления кремния. В пленках обнаруживается значительная концентрация водорода ($\sim 5\%$), ухудшающего их температурную и временную стабильность. При использовании в качестве окислителя закиси азота или смеси закиси азота с кислородом осажденные пленки содержат небольшое количество азота. Кроме того, применение ВЧ-плазмы приводит к радиационным дефектам в пленке, вносимым заряженными частицами плазмы, к образованию в пленке неконтролируемого встроенного заряда.

Существенный прогресс в решении проблемы плазмохимического осаждения кремнийсодержащих диэлектриков (SiO_2 , Si_3N_4) обеспечивает

применение СВЧ источников плазмы. Источники СВЧ-плазмы в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) нашли применение и показали свою эффективность в плазмохимическом осаждении диоксида кремния, нитрида кремния, пленок аморфного кремния и углерода. К преимуществам таких источников можно отнести высокую чистоту процесса, как следствие низкого остаточного ($< 10^{-6}$ Па) и рабочего ($10^{-3} - 10^{-2}$ Па) давлений и отсутствия электродов в камере плазмообразования, низкой энергии ионов, падающих из плазмы на заземленную подложку (< 20 эВ), и возможность точного управления этой энергией с помощью подачи ВЧ-смещения на подложку независимо от мощности, поглощаемой СВЧ-разрядом. Наиболее совершенной представляется конструкция источника СВЧ ЭЦР-плазмы, которая использует принцип мультипольного удержания плазмы в СВЧ-разрядах, возбуждаемых восемью антеннами, введенными в камеру плазмообразования вблизи стенок и полюсов магнитной системы (рис.3.2).

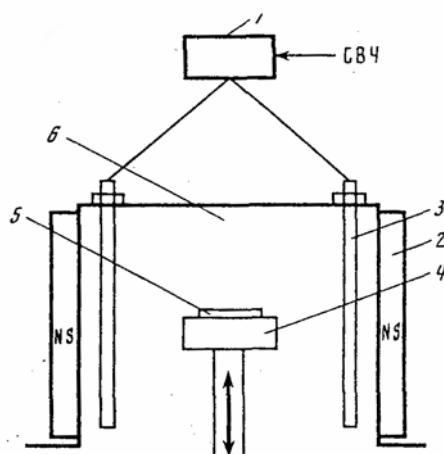


Рис.3.2. Схема мультипольного источника СВЧ ЭЦР-плазмы:

- 1 – делитель мощности; 2 – магниты; 3 – антенны;
4 – подложкодержатель; 5 – подложка; 6 – камера плазмообразования.

Использование мультипольного источника распределенной ЭЦР-плазмы позволило получить пленки диоксида кремния, по качеству близкие к термическому окислу, без подогрева подложки с высокой однородностью по толщине и скоростью осаждения путем окисления гесаметилдисилоксана $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$. При этом существует возможность планаризации при осаждении пленки на подложку со сложным рельефом за счет приложения ВЧ-смещения к подложкодержателю и одновременного распыления пленки в процессе осаждения, приводящего к сглаживанию рельефа.

3.2. Осаждение тонких полимерных пленок

Химические реакции, происходящие под действием электрических разрядов в парах органических соединений, могут протекать в двух направлениях:

- распад молекул исходного вещества с образованием устойчивых соединений меньшей молекулярной массы, чем у молекул исходного вещества (*крекинг*);
- образование соединений большей молекулярной массы, чем у молекул исходного вещества (*полимеризация*).

Установлено, что в зависимости от условий разряда (давления, плотности тока, напряжения) может преобладать одно из этих направлений: в «жестких» условиях разряда (давление в реакционной камере 1 – 10 Па) протекает процесс распада органических молекул, а в «мягких» условиях (давление более 10 Па) преобладают химические реакции, приводящие к полимеризации.

В отличие от обычных методов полимеризации или поликонденсации, где решающую роль играет наличие в молекулах ненасыщенных связей, циклов или определенных функциональных групп, полимеризация в плазме тлеющего разряда (как постоянного тока, так и ВЧ) имеет место практически для любого органического соединения.

Качественно механизм полимеризации в плазме представляется следующим образом. При неупругом соударении электронов с молекулами в последних происходит возбуждение электронных уровней, которое может привести к диссоциации молекул на осколки (ионы и радикалы). Эти осколки могут вступать в реакцию друг с другом или с молекулами исходного вещества, что приводит к образованию полимеров. Химические реакции, приводящие к получению полимерных пленок в плазме, сложны и многообразны, что обусловлено как относительно большими давлениями (до 100 Па) и плотностями тока (0,1 – 1 мА/см²), так и распределением электронов по энергиям в плазме. Распределение электронов по энергиям приводит к тому, что в молекулах сложных органических веществ уже при первичном акте взаимодействия возбуждаются различные электронные состояния, в результате чего образуются разнообразные осколки диссоциации. Кроме того, большие давления в зоне разряда способствуют протеканию вторичных процессов в газовой фазе, т.е. органические молекулы могут распадаться под действием свободных радикалов и атомов водорода, образовавшихся в результате первичных реакций. Скорость образования твердых полимеров в значительной степени определяется соотношением в исходных соединениях углерода и водорода. Наибольшая скорость образования полимеров характерна для ароматических соединений. Она почти на порядок превышает скорость образования полимеров из углеводородов алифатического ряда.

Полимеризация в плазме может протекать как в объеме, так и на поверхности. Полимерные соединения, образующиеся при объемной полимеризации и отлагающиеся на электродах или стенках реактора, являются большей частью порошкообразными веществами с большой пористостью и слабой адгезией к поверхности. При поверхностной полимеризации получают сплошные, беспористые пленки, обладающие хорошей адгезией к поверхности и хорошими диэлектрическими свойствами.

Глава 4. ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Недостатки наиболее распространенных методов осаждения тонких пленок (магнетронное или ионно-лучевое распыление, плазмостимулированные методы) связаны с ограниченными возможностями управления энергией осаждаемых частиц, с переносом вещества к подложке по закону «косинуса» и трудностями контроля количества осаждаемого вещества.

Для управления электрофизическими, оптическими и механическими свойствами формируемых пленок необходимо изменять энергию, величину, состав и направленность потока осаждаемых частиц. Такими возможностями обладают ионно-лучевые методы осаждения. Существуют два основных метода ионно-лучевого осаждения пленок:

- осаждение из ионных пучков;
- реактивный ионно-лучевой синтез тонких пленок непосредственно из пучков ионов химически активных веществ.

4.1. Осаждение тонких пленок из ионных пучков

Отличительные особенности осаждения пленок из ионных пучков состоят в следующем:

- ускорение ионов до требуемой энергии и формирование пучка осуществляются в ионно-оптической системе источника ионов, при этом энергия ионов определяется лишь ускоряющим напряжением источника;
- пространственная направленность при условии малой расходимости ионного пучка позволяет проводить нанесение пленок на структуры сложного профиля;
- доля ионной компоненты в потоке осаждаемого вещества достигает 100%, что позволяет осуществлять строго дозированный перенос вещества к подложке посредством контроля плотности тока ионов пучка в процессе осаждения.

Скорость осаждения пленок из ионных пучков V_H существенно зависит от природы ионов, состава конденсируемой пленки, энергии ионов и плотности ионного тока. Без учета распыления пленки под действием

ионной бомбардировки и отражения ионов величина V_H может быть выражена соотношением

$$V_H = \frac{m_i J}{ne\rho}, \quad (4.1)$$

где m_i – масса иона;

J – плотность ионного тока;

e – заряд электрона;

n – кратность заряда иона;

ρ – плотность пленки.

Это соотношение, как показали опыты, хорошо описывает экспериментальные результаты.

Для получения пленок чистых металлов используют, например, осаждение из сепарированных по массе пучков ионов.

Процесс осаждения пленок чистых металлов осуществляется следующим образом: в источнике происходит ионизация атомов металла, затем ионы ускоряются до энергий 10 – 100 кэВ, необходимых для эффективной их сепарации в магнитном поле, а потом замедляются перед конденсацией на подложках. Исследования осаждения таким способом пленок серебра, цинка и свинца показали, что пленки имеют высокую адгезию, которая практически не зависит от энергии осаждаемых ионов. В то же время скорость осаждения и структура пленок зависят от энергии ионов. Оптимальной для осаждения является энергия ~ 50 эВ. При энергии ионов > 200 эВ осаждения металла практически не происходит, так как распыление преобладает над осаждением.

Осаждением из пучка ионов возможно нанесение тонких алмазоподобных углеродных пленок. Алмазоподобными называют углеродные пленки, макроскопические свойства которых (показатель преломления, оптическая прозрачность, твердость, электрическое сопротивление, химическая стойкость) сходны с перечисленными свойствами алмаза. Однако микроскопические свойства этих пленок существенно отличаются от свойств алмаза. В зависимости от методов получения такие пленки имеют поликристаллическую или аморфную структуру и гетерофазный состав. Соотношение между фазами, от которого зависят свойства пленок, задается условиями осаждения.

Пленки, осажденные из пучков одноатомных ионов углерода в условиях высокого вакуума, имеют микрокристаллическую структуру с преимущественным содержанием алмазной фазы, тогда как присутствие в потоке нейтральных атомов (либо кластеров) углерода способствует графитизации пленок. Сильное влияние на структуру и свойства углеродных пленок оказывает энергия осаждаемых частиц. Считают, что для формирования алмазной фазы эта энергия должна превышать энергию связи атомов углерода в решетке алмаза (14,6 эВ), хотя наиболее близкие по свойствам к алмазу углеродные пленки были получены при осаждении

ионов углерода с энергией всего 8 эВ. В то же время энергия осаждаемых частиц должна быть меньше порога дефектообразования (60 эВ), так как увеличение энергии ведет к повышению плотности дефектов и смещению фазового равновесия в сторону графита.

4.2. Реактивный ионно-лучевой синтез тонких пленок

Реактивный ионно-лучевой синтез это метод нанесения пленок из пучков молекулярных ионов химически сложных веществ.

Например, алмазоподобные углеродные пленки осаждают из пучков ионов углеводородов (циклогексан) или других органических соединений (ацетон, пропанол). При конденсации углеводородных ионов часть их кинетической энергии расходуется на разрыв C – C и C – H связей в исходном материале. Поскольку энергия связей по порядку величины меньше кинетической энергии ионов, то очевидно, что при ударе о поверхность в молекулярном ионе происходит полный разрыв связей с последующим торможением атомов в поверхностных слоях. Осаждение из пучка молекулярных углеводородных ионов приводит к образованию аморфных пленок, дополнительным компонентом состава которых является водород. Эти пленки являются алмазоподобными, причем доля тетрагональных связей атомов углерода составляет до 70 ат.%. Скорость осаждения алмазоподобных пленок из пучков ионов циклогексана практически линейно зависит от плотности тока пучка, что позволяет с высокой точностью контролировать процесс нанесения покрытия и общее количество осаждаемого вещества.

Кремнийсодержащие углеродные покрытия были получены из пучков ионов кремнийорганических соединений: гексаметилдисилазана $[(CH_3)_3Si -]_2NH$ и винилтриметоксисилана $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$. Тонкие пленки, полученные осаждением из пучков ионов этих соединений являются многокомпонентными покрытиями, основу которых составляет Si – C матрица. В зависимости от типа применяемого кремнийорганического соединения образуются оксикарбид кремния SiCO или карбонитрид кремния SiCN. Кремнийсодержащие углеродные пленки можно использовать в качестве просветляющего покрытия для элементов солнечной батареи, поскольку оптические параметры этих пленок удовлетворяют требованиям к таким покрытиям.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

К главе 1.

1. Что является одним из важнейших отличий ионно-плазменного нанесения пленок от термовакуумного ?
2. Каковы основные достоинства ионно-плазменного нанесения тонких пленок ?
3. В чем различие ионно-плазменного и ионно-лучевого процесса нанесения пленок ?
4. На какие этапы можно разделить ионно-плазменный процесс нанесения пленок ?
5. От чего зависит коэффициент распыления мишени ?
6. Каково пространственное распределение распыленных частиц при распылении аморфных и поликристаллических мишеней ?
7. От чего зависит вид энергетического спектра распыленных частиц ?
8. Чем определяется эффективность ионного распыления ?
9. Как влияет этап переноса распыленного вещества на формирование пленок ?
10. Что такое коэффициент термической аккомодации ?
11. Что такое коэффициент конденсации ?
12. Что называется кристаллическим зародышем ?
13. Какие существуют режимы роста пленок ?
14. От чего зависит концентрация загрязняющих примесей в конденсирующейся пленке ?
15. Какой процесс называют ионным осаждением материала ?
16. Что такое реактивное ионно-плазменное нанесение пленок ?

К главе 2.

1. Какой процесс называется катодным распылением ?
2. Что представляют собой триодные устройства ионно-плазменного нанесения ?
3. Каковы преимущества триодных устройств по сравнению с диодными ?
4. Каков механизм ВЧ-распыления диэлектрической мишени ?
5. Как влияет длительность периода ВЧ-колебаний на эффективность распыления мишени ?
6. Каков принцип действия магнетронной распылительной системы ?
7. Каковы преимущества магнетронных распылительных систем ?
8. Каковы преимущества ионно-лучевого распыления ?

К главе 3.

1. В чем суть процесса плазмохимического осаждения пленок ?
2. Из каких основных стадий состоит процесс плазмохимического осаждения пленок ?

- 3.Какие основные типы химических реакций используются для плазмохимического осаждения пленок ?
- 4.Каков механизм плазмохимического осаждения неорганических диэлектрических пленок ?
- 5.Какие источники плазмы обеспечивают получение наиболее качественных пленок кремнийсодержащих диэлектриков ?
- 6.Какие химические реакции могут протекать в парах органических соединений под действием электрических разрядов ?
- 7.В чем отличие полимеризации в плазме тлеющего разряда от обычных методов полимеризации ?
- 8.Каков механизм полимеризации органических соединений в плазме ?
- 9.Чем отличаются полимеры, полученные при объемной полимеризации, от полимеров, полученных при поверхностной полимеризации ?

К главе 4.

- 1.Каковы отличительные особенности метода осаждения пленок из ионных пучков ?
- 2.Как получают пленки чистых металлов ?
- 3.Какие углеродные пленки называют алмазоподобными ?
- 4.Как влияет на фазовый состав углеродных пленок присутствие в ионном пучке нейтральных атомов ?
- 5.Как влияет энергия осаждаемых ионов на свойства углеродных пленок ?
- 6.Что такое реактивный ионно-лучевой синтез ?
- 7.Какие углеродные пленки образуются при осаждении из пучка молекулярных углеводородных ионов ?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л.* Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. – М.: Круглый год. 2001. – 528 с.
2. *Данилин Б.С.* Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат. 1989. – 328 с.
3. *Данилин Б.С., Сырчин В.К.* Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь. 1982. – 72 с.
4. *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь. 1986. – 232 с.
5. Плазменная технология в производстве СБИС. / Под ред. *Н.Айнспрука, Д.Брауна*. Пер. с англ. – М.: Мир. 1987. – 470 с.
6. *Ткачук Б.В., Колотыркин В.М.* Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. – М.: Химия. 1977 – 216 с.
7. *Аверкин С.Н., Кошкин В.В., Орликовский А.А. и др.* Мультипольный источник СВЧ-плазмы с распределенным электронным циклотронным резонансом для плазмохимического осаждения диэлектрических пленок. // Труды ФТИАН. 1994. Т.8. С.16-21.
8. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* Процессы конденсации тонких пленок. // Успехи физ. наук. 1998. Т.168. Вып.10. С.1083-1116.
9. *Маишев Ю.П., Шевчук С.Л.* Ионно-лучевая обработка: осаждение тонких пленок из низкоэнергетичного пучка ионов. // Труды ФТИАН. 2005. Т.18. С.148-160.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ	3
1.1. Характеристика процесса ионно-плазменного нанесения.....	3
1.2. Распыление материала мишени.....	4
1.3. Перенос распыленного материала в пространстве мишень-подложка...8	
1.4. Осаждение материала на подложке.....	10
1.5. Загрязнение пленок материалов, полученных ионно-плазменным нанесением.....	12
1.6. Ионное осаждение материалов.....	14
1.7. Реактивное ионно-плазменное нанесение материалов.....	15
Глава 2. РАЗНОВИДНОСТИ ПРОЦЕССА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК	16
2.1. Устройства катодного распыления на постоянном токе.....	17
2.2. Триодные устройства ионно-плазменного нанесения.....	18
2.3. Устройства высокочастотного распыления.....	19
2.4. Магнетронные распылительные системы.....	20
2.5. Ионно-лучевое распыление.....	23
Глава 3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК	24
3.1. Механизм плазмохимического осаждения пленок.....	24
3.1.1. Осаждение пленок металлов.....	25
3.1.2. Осаждение неорганических диэлектрических пленок.....	26
3.2. Осаждение тонких полимерных пленок.....	29
Глава 4. ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК	30
4.1. Осаждение тонких пленок из ионных пучков.....	30
4.2. Реактивный ионно-лучевой синтез тонких пленок.....	32
Контрольные вопросы	33
Литература	35