

## **МАГНЕТРОН С СЭНДВИЧ МИШЕНЬЮ. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

В.И. Шаповалов

### **АННОТАЦИЯ**

В работе представлена неизотермическая физико-химическая модель для реактивного распыления сэндвич мишени, содержащей на одной оси две пластины, изготовленные из разных металлов. Новую модель описывает система, включающая четырнадцать алгебраических уравнений, которая в частных случаях одиночной холодной или горячей мишени упрощается до восьми уравнений. С помощью разработанной модели был выполнен анализ реактивного распыления сэндвич мишени, предназначенной для осаждения пленок бинарного твердого раствора оксидов  $Ti_xTa_{1-x}O$ .

### **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА**

РЕАКТИВНОЕ МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, СЭНДВИЧ МИШЕНЬ, МОДЕЛЬ, ОКСИД ТАНТАЛА, ОКСИД ТИТАНА, ТВЕРДЫЙ РАСТВОР ДВУХ ОКСИДОВ

## **MAGNETRON WITH SANDWICH TARGET. BASES OF THE PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF REACTIVE SPUTTERING**

V.I. Shapovalov

### **ABSTRACT**

The paper presents a non-isothermal physicochemical model for reactive sputtering of a sandwich target containing two plates made of different metals on the same axis. The new model is described by a system that includes fourteen algebraic equations, which in particular cases of a single cold or hot target is simplified to eight equations. The developed model was used to analyze the reactive sputtering of a sandwich target intended for the deposition of films of a binary solid solution of  $Ti_xTa_{1-x}O$  oxides.

### **KEYWORDS**

REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING, SANDWICH TARGET, MODEL, TANTALUM OXIDE, TITANIUM OXIDE, DOUBLE SOLID SOLUTION OF OXIDES

### **ВВЕДЕНИЕ**

В течение последних десяти лет много внимания уделено пленкам простых соединений (оксиды, нитриды, карбиды металлов и др.) [1], [2] и их твердым растворам [3]. Наиболее часто для их осаждения применяют реактивное магнетронное распыление. Причем для осаждения твердых растворов обычно применяют метод со-распыления, в котором применяют два магнетрона с мишенями из разных металлов [4]. Развитие технологии реактивного магнетронного распыления привело к появлению новых типов распыляемых узлов. Для осаждения пленок одиночных оксидов активно исследуют магнетроны с горячей мишенью [5]. Пленки твердых растворов осаждают с помощью магнетрона, оснащенного узлом, названным сэндвич мишень [6].

Процессы реактивного распыления обладают существенной нелинейностью, ведущей к неустойчивости. Наличие сложных нелинейных связей между управляемыми и зависимыми переменными затрудняют разработку методики оптимального управления

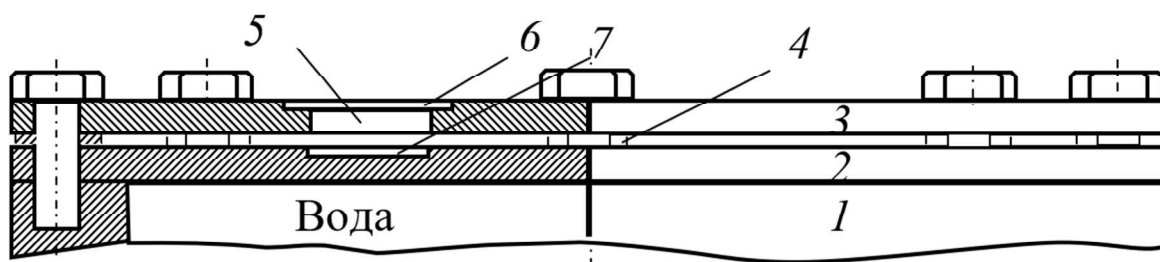
процессом осаждения пленок. Для преодоления этих трудностей и углубления понимания физической сути реактивного распыления необходимо проведение тщательных теоретических и экспериментальных исследований.

В течение многих лет специалисты разных стран работают над созданием моделей реактивного распыления. Статья [7] открыла серию работ по развитию общей изотермической модели реактивного распыления одиночной холодной мишени. Модель была основана на хемосорбции. Позднее нами была предложена неизотермическая модель, основанная на химической реакции [8], которая получила развитие в статьях [9]–[11].

Цель данной работы состояла в разработке модели реактивного распыления сэндвич мишени путем применения в ней основных допущений неизотермической физико-химической модели реактивного распыления одиночной горячей мишени [11].

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Сэндвич мишень (рис. 1) содержит на одной оси внутреннюю охлаждаемую пластину 2, изготовленную из металла  $M_1$ , и внешнюю пластину 3, изготовленную из металла  $M_2$ . Вся конструкция жестко скреплена болтами с корпусом магнетрона 1 и размещена в газовой смеси плазмообразующего аргона Ar и реактивного газа  $X_2$ . Между пластинами установлены шайбы 4, обеспечивающие зазор между ними.



1 – корпус магнетрона; 2 – внутренняя пластина; 3 – внешняя пластина; 4 – шайбы; 5 – прорезы; 6 – зона распыления внешней пластины; 7 – зона распыления внутренней пластины

Рис. 1. Схема устройства сэндвич мишени

При включении магнетрона на поверхности внешней пластины начинает формироваться зона эрозии 6, имеющая форму кольца с площадью  $A$ . За счет прорезей 5, выполненных в этой зоне в виде отверстий, имеющих суммарную площадь  $A_{s1}$  происходит распыление внутренней пластины. Независимо можно изменять ток разряда, поток реактивного газа, вводимого в вакуумную камеру, площадь прорезей и давление аргона.

Внутренняя пластина работает в холодном режиме и область 7 с площадью  $A_{t1} = A_{s1}$  на ее поверхности является источником потоков металла  $M_1$  и соединения  $M_{1m_1}X_{n_1}$ . Внешняя пластина может быть разогрета ионным током вплоть до температуры плавления, которая недопустима в конструкции на рис. 1. Часть ее площади  $A_{t2}$  является источником потоков металла  $M_2$  и соединения  $M_{2m_2}X_{n_2}$ . За счет выбора независимых параметров процесса можно устранить потоки металлов. Тогда на подложке будет формироваться пленка твердого раствора  $M_{1m_1}X_{n_1} + M_{2m_2}X_{n_2}$ .

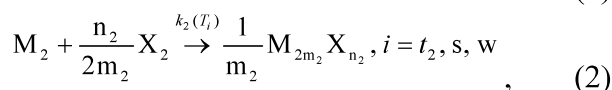
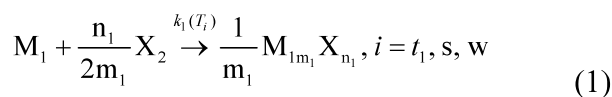
Физическую модель представим с помощью нескольких допущений.

1. Вакуумная камера содержит: распыляемый узел с внутренней и внешней пластинами, расположенными на одной оси, подложку и стенку. Площади этих элементов

обозначим через  $A_{t_1}$ ,  $A_{t_2}$ ,  $A_s$  и  $A_w$  (или  $A_i$ ,  $i = t_1, t_2, s, w$ ), соответственно. У внешней пластины будем учитывать только ту область, которая подвержена интенсивной обработке потоком ионов. Она имеет форму кольца, геометрические размеры которого задает магнитное поле. Во внешней пластине изготовлены прорезы с площадью  $A_{sl}$  (slit). Обозначив площадь кольца через  $A$ , зададим распыляемую площадь внешней пластины в виде разности  $A_{t_2} = A - A_{sl}$ . В относительных единицах эта площадь равна  $A_{t_2}/A = (A - A_{sl})/A = 1 - A_{sl}/A = 1 - \delta_{sl}$ . Тогда площадь распыляемой области внутренней пластины в этой конструкции задается равенством  $A_{t_1} = A_{sl}$ , а ее относительная величина равна  $A_{t_1}/A = A_{sl}/A = \delta_{sl}$ .

2. При синтезе пленки температуры поверхностей  $T_{t_1}$ ,  $T_{t_2}$ ,  $T_s$  и  $T_w$  (или  $T_i$ ,  $i = t_1, t_2, s, w$ ) различны, а температура газовой среды  $T_0$  равна температуре стенки  $T_w$ . Для описания  $T_{t_2}$  используем эффективную величину, которая получена в результате усреднения распределения по всей поверхности пластины [6].

3. На выделенных поверхностях могут протекать две химические реакции:



где  $m_j$  и  $n_j$  ( $j = 1, 2$ ) – стехиометрические коэффициенты (не путать с обозначением массы  $m$ ).

В (1) и (2) через  $k_j(T_i)$  ( $j = 1, 2$ ) обозначены константы скорости реакций по Аррениусу, имеющие размерность плотности потока:

4. Плотность тока разряда равна

$$j = j_{t_1} + j_{t_2} \quad (3)$$

В (3) компоненты тока разряда  $j_{t_1}$  и  $j_{t_2}$ , относящийся к внутренней и внешней пластинам, соответственно, задается долей площади прорезей  $\delta_{sl} = A_{sl}/A$  в распыляемой области внешней пластины:

$$\begin{aligned} j_{t_1} &= \delta_{sl} j \\ j_{t_2} &= (1 - \delta_{sl}) j \end{aligned}$$

5. Нагревание внешней пластины сопровождается двумя процессами, которые необходимо учесть в модели:

- термоэлектронную эмиссию, которую задает закон Ричарсона-Дэшмана;
- испарение, при котором плотность потока частиц задает формула Герца-Кнудсена.

6. Допустим, что в самом общем случае в стационарном состоянии:

- относительная часть  $\theta_{t_1}$  распыляемой поверхности внутренней пластины  $A_{t_1}$  покрыта соединением  $M_{1m_1} X_{n_1}$ . Остальная часть  $(1 - \theta_{t_1})$ , представляющая собой чистый металл  $M_1$ . Распыленный с поверхности пластины поток включает потоки  $J_1$  (атомы чистого металла  $M_1$ ) и  $J_{n1}$  (молекул  $M_{1m_1} X_{n_1}$ );

- относительная часть  $\theta_{t_2}$  распыляемой поверхности внешней пластины  $A_{t_2}$  покрыта соединением  $M_{2m_2}X_{n_2}$ . Остальная часть  $(1 - \theta_{t_2})$ , представляющая собой чистый металл  $M_2$ . Поток, который генерирует внешняя пластина, тоже включает атомы чистого металла  $M_2$  (поток  $J_2$ ) и молекулы  $M_{2m_2}X_{n_2}$  (поток  $J_{n_2}$ );

- за счет потоков, которые генерируют пластины, и реакций (1) и (2) на  $i$ -й поверхности ( $i = s, w$ ) формируется твердый раствор  $M_1 + M_2 + M_{1m_1}X_{n_1} + M_{2m_2}X_{n_2}$ . Представим его на каждой поверхности в виде четырех областей с относительными площадями  $\theta_{i_1}, \theta_{i_2}, \theta_{m_1}$  и  $\theta_{m_2}$ , содержащими металлы  $M_1, M_2$  и соединения  $M_{1m_1}X_{n_1}$  и  $M_{2m_2}X_{n_2}$ , соответственно. При этом очевидно, что  $\theta_{i_1} + \theta_{i_2} + \theta_{m_1} + \theta_{m_2} = 1$ .

7. Поверхности  $A_i$  потребляют реактивный газ на поддержание реакций (1) и (2). Обозначим потоки, падающие на  $i$ -ю поверхность ( $i = t_1, t_2, s, w$ ) и участвующие в формировании  $j$ -го соединения ( $j = 1, 2$ ), через  $Q_{ij}$ .

К независимым факторам отнесем величины  $j, Q_0$  и  $\delta_{sl}$ .

В предложенной физико-химической модели были выделены две группы процессов:

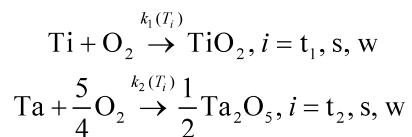
- на поверхностях распыляемого узла, стенки и подложки, где конкурируют синтез пленок соединений  $M_{jm_j}X_{nj}$  ( $j = 1, 2$ ) и их удаление;
- в газовой среде, где происходит перенос молекул реактивного газа  $X_2$ .

Для аналитического описания предложенной модели была разработана система алгебраических уравнений, описывающая две группы процессов. К ним относятся кинетика процессов, протекающих на всех поверхностях (шесть уравнений). Вторую группу составили потоки реактивного газа, падающие на все поверхности (шесть уравнений). Кроме этого, были учтены поток газа, который откачивает высоковакуумный насос, и уравнение баланса газовых потоков.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе предложенная модель с ее аналитическим описанием была использована для изучения реактивного магнетронного распыления сэндвич мишени, предназначенной для осаждения пленок бинарного твердого раствора оксидов  $TiO_2$  и  $Ta_2O_5$ , химическую формулу которого можно записать в виде  $Ti_xTa_{1-x}O$ . Такие пленки представляют интерес для использования во многих областях техники [12]. Распыляемый узел в этом случае содержит внутреннюю титановую и внешнюю танталовую пластины.

В поставленной задаче реакции (1) и (2) принимают вид



Решая систему уравнений, описывающую модель, можно получить совокупность зависимостей, отражающих различные процессы, протекающие при реактивном распылении. К ним относятся зависимость от  $Q_0, j$  и  $\delta_{sl}$  парциальное давление кислорода, доли различных поверхностей, покрытых оксидами, и различные потоки кислорода.

Для решения системы уравнений был использован пакет MATLAB. Для примера на рис. 2а показаны основные зависимости

$$p = f(Q_0) \Big|_{j=\text{const}, \delta_{sl}=\text{const}}$$

Судя по сдвигу влево этих кривых, они отражают изменение режимов работы внешней танталовой пластины. Сдвиги возникают из-за уменьшения плотности тока разряда на внешней пластине при увеличении относительных размеров прорезей  $\delta_{sl}$  (от 0 до 0.5).

В экспериментальных зависимостях обычно наблюдают скачкообразные изменения давления. Кривые, полученные при моделировании, предсказывают появление таких скачков, обозначенных на рис. 2а точками и стрелками.

Из рис. 2а нельзя установить влияния внутренней титановой пластины на процесс. Оно становится очевидным после замены линейных масштабов на осях на логарифмические. На рис. 2б это влияние наблюдается на участках кривых в области малого потока кислорода  $Q_0=10^{-3}-10^{-1}$  см<sup>3</sup>/мин. Увеличение относительных размеров прорезей  $\delta_{sl}$  (от 0 до 0.5) сдвигает вправо точку изменения режима ее работы. При этом для него гистерезис не наблюдается.

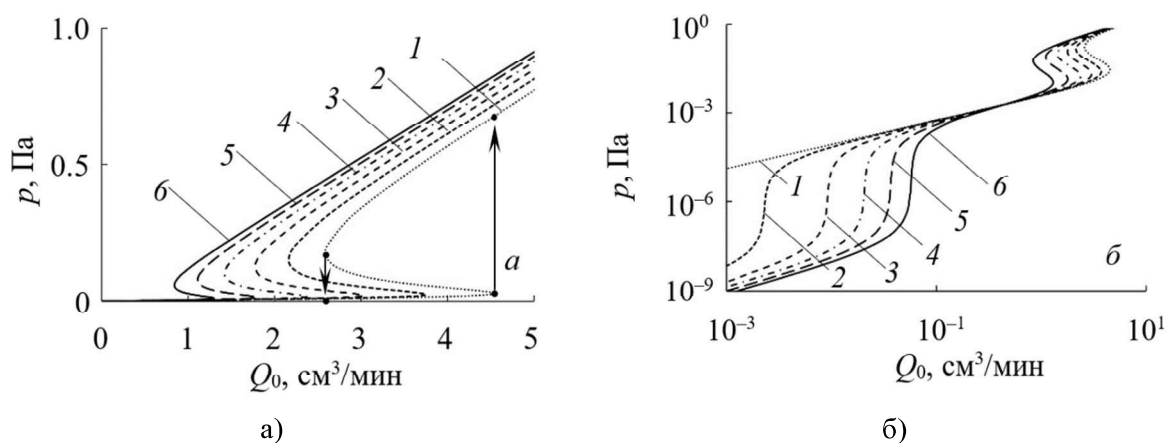


Рис. 2. Зависимости парциального давления кислорода от его потока, вводимого в камеру, при линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах. Значения  $\delta_{sl}$ : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5

## ВЫВОДЫ

Предложенную физико-химическую модель реактивного распыления сэндвич мишени описывает система, содержащая четырнадцать алгебраических уравнений. Шесть из них определяют стационарное состояние поверхностей двух пластин распыляемого узла, подложки и стенки камеры. Остальные восемь задают потоки реактивного газа в камере.

Полученная система уравнений может быть использована для описания частных моделей реактивного магнетронного распыления одиночных холодной или горячей мишеней. В этих случаях относительная площадь прорезей во внешней пластине принимается равной единице или нулю, соответственно, что сокращает количество уравнений в системе до восьми. При этом роли холодной или горячей выполняют внутренняя или внешняя пластина, соответственно. Но для внешней пластины в модели при относительной площади прорезей равной нулю тоже можно задать холодный режим работы. Нужно лишь отказаться от допущений о термоэлектронной эмиссии, испарении и зависимости ее температуры от плотности тока разряда.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. V. I. Shapovalov, Nanopowders and Films of Titanium Oxide for Photocatalysis: A Review, *Glass Phys.Chem.* 36 (2010) 121–157, doi:10.1134/s108765961002001x.
2. C. A. Helm, Z. Hubicka, Deposition of cobalt oxide films by reactive pulsed magnetron sputtering, *Sur. Coat. Technol.* 405 (2021) 126590, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126590.
3. M. Mende, F. Carstens, H. Ehlers, D. Ristau, Preferential sputtering of metal oxide mixture thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 39 (2021) 023406, <https://doi.org/10.1116/6.0000799>.
4. X. Bai, K. Lia, Y. Chen, Q. Feng, F. Ge, F. Huang, Large solubility of silicon in an incongruent nitride: The case of reactively magnetron co-sputtered W-Si-N coatings, *Sur. Coat. Technol.* 412 (2021) 127047, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127047>.
5. V. I. Shapovalov, A. V. Zav'yalov, A. A. Meleshko (Morozova), Current-voltage characteristics of a magnetron with a hot titanium target in chemically active environments *Sur. Coat. Technol.* 417 2021 127189, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127189>.
6. A. A. Kozin, V. I. Shapovalov, Modeling of thermal processes in magnetron with single hot target and sandwich-target, *Sur. Coat. Technol.* 359 (2019) 451–458, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.070>.
7. S. Berg, H. Blom, T. Larsson, C. Nender, Modeling of reactive sputtering of compound materials, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 202–207, doi:10.1116/1.574104.
8. A. A. Barybin, V. I. Shapovalov, Nonisothermal chemical model of reactive sputtering, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054905, doi:10.1063/1.2435795.
9. A. A. Barybin, A. V. Zavyalov, V. I. Shapovalov, A Nonisothermal Physicochemical Model of Synthesis of Oxyinitrides by Reactive Sputtering Techniques, *Glass Phys. Chem.* 38 (2012) 396–401, doi: 10.1134/S1087659612040049.
10. A. Bondarenko, A. Kolomiytsev, V. Shapovalov, The target heating influence on the reactive magnetron sputtering process, *J. Phys.: Confer. Series.* 729 (2016) 012006, doi:10.1088/1742-6596/729/1/012006.
11. V. I. Shapovalov, V. V. Karzin, A. S. Bondarenko, Physicochemical Model for Reactive Sputtering of Hot Target, *Phys. Lett. A.* 381 (2017). 472–475, doi 10.1016/j.physleta.2016.11.028.
12. M. A. Fazio, L. Yang, C. S. Menoni, Prediction of crystallized phases of amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based mixed oxide thin films using a density functional theory database, *APL Mater.* 9 (2021) 031106, <https://doi.org/10.1063/5.0035573>.
13. V. I. Shapovalov, H. Ahmedov, A.A. Kozin, A. Demir, B. Korutlu, Simulation of the effect of argon pressure on thermal processes in the sputtering unit of a magnetron with a hot target, *Vacuum* 192 (2021) 110421, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110421>.
14. V. I. Shapovalov, Hot target. Physico-chemical model of reactive sputtering, *Techn. Phys.* 64 (2019) 926–932, doi:10.1134/S1063784219070211.

## **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ**

В.И. Шаповалов – доктор технических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина); e-mail: vishapovalov@mail.ru