

УДК 621.3.049.77: 621.793

ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ МАГНЕТРОНОМ РАСПЫЛЕНИИ

Д.Э. ОКОДЖИ, Д.А. ГОЛОСОВ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 12 июня 2018

Аннотация. Получены профили распределения скорости нанесения при высокочастотном (ВЧ) магнетронном распылении сегнетоэлектрических мишеней танталата стронция-висмута (SBT) и ниобата-танталата стронция висмута (SBTN) в Ar/O₂ смеси газов. Установлено, что при распылении SBT и SBTN мишеней в центре зоны распыления скорость нанесения значительно превышает скорость нанесения, характерную для распыления на постоянном токе, что является следствием генерации в разрядной зоне магнетрона отрицательно заряженных ионов. Предложена модель расчета распределения толщины наносимых пленок при ВЧ магнетронном распылении, которая учитывает поток формирующихся отрицательно заряженных ионов.

Ключевые слова: высокочастотное магнетронное распыление, сегнетоэлектрики, скорость нанесения, коэффициент распыления.

Abstract. The distribution profiles of the deposition rate for high-frequency (HF) magnetron sputtering of the ferroelectric targets of strontium-bismuth tantalate (SBT) and strontium-bismuth niobate-tantalate (SBTN) in the Ar/O₂ gas mixture were investigated. It was found that at sputtering SBT and SBTN targets the deposition rate in the center of the sputtering zone is much higher than the deposition rate specific for DC sputtering, which is a consequence of the generation of negative ions in the magnetron discharge region. A model for calculating the distribution of the deposited films thickness at HF magnetron sputtering, which takes into account the negative ions flow was proposed.

Keywords: high-frequency magnetron sputtering, ferroelectric, deposition rate, sputtering yield.

Doklady BGUIR. 2018, Vol. 114, No. 4, pp. 87-93

Deposition features of ferroelectric thin films at high-frequency magnetron sputtering

J.E. Okojie, D.A. Golosov

Введение

В настоящее время сегнетоэлектрики находят все более широкое применение в микроэлектронике [1]. Из ряда областей возможного применения сегнетоэлектриков следует выделить наиболее важное и активно развиваемое направление – сегнетоэлектрическая энергонезависимая память с произвольным доступом (Ferroelectric Random Access non-volatile Memory или FeRAM) [2]. Однако практическое использование сегнетоэлектриков в микроэлектронике сталкивается с серьезными трудностями. Одной из проблем является сложность нанесения равномерных по толщине пленок на подложки диаметром более 200 мм с контролируемыми свойствами. Последними тенденциями развития технологии нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок является внедрение в промышленность метода высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления. Данный метод позволяет наносить многокомпонентные тонкие пленки, в широком диапазоне управлять структурно-фазовыми свойствами слоев, а также обеспечивает однородность покрытий на подложках больших размеров. Однако механизмы роста многокомпонентных тонких пленок при ВЧ распылении до сих пор изучены недостаточно, что затрудняет выбор оптимальных условий получения

покрытий. Таким образом, целью работы было исследование особенностей процессов ВЧ магнетронного распыления сегнетоэлектрических мишеней в Ag/O_2 смеси газов.

Эксперимент

Схема установки нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста Leybold-Heraeus A550 VZK. Камера установки оборудована ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем, который использовался для предварительной очистки подложек. Для распыления сегнетоэлектрических мишеней танталата стронция-висмута (SBT) состава $SrBi_2Ta_2O_9$ и ниобата-танталата стронция висмута (SBTN) состава $Sr_{0,8}Bi_{2,5}Ta_{1,2}Nb_{0,9}O_{9,8}$ использовались оригинальные магнетронные распылительные системы RIF.039 с мишенью диаметром 39 мм и MARS.080 с мишенью диаметром 80 мм. Для питания магнетронов применен ВЧ источник питания (частота 13,56 МГц) с максимальной выходной мощностью 1300 Вт.

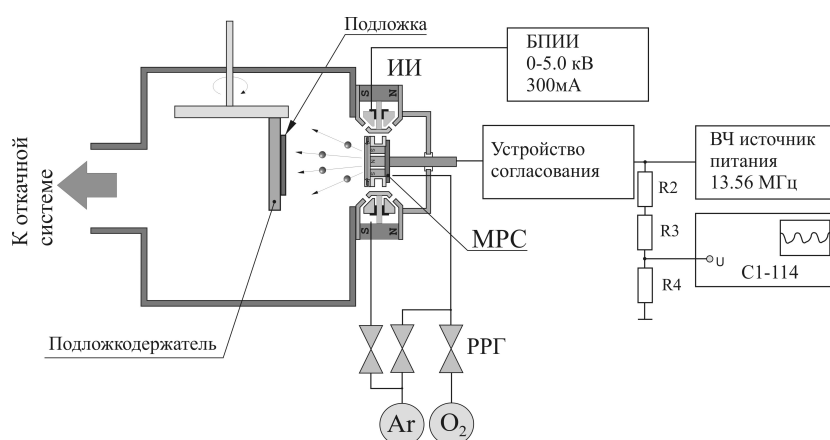


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок: МРС – магнетронная распылительная система, ИИ – ионный источник, РРГ – автоматический регулятор расхода газа, БПИИ – блок питания ионного источника

В ходе экспериментов подложки из кремния Si (100) устанавливались на расстоянии 82 мм от поверхности мишени при распылении магнетроном RIF.039 и 100 мм при распылении магнетроном MARS.080. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 8×10^{-4} Па. Предварительно производилась очистка подложек пучком ионов Ag^+ . Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 3 мин, 700 эВ, 40 мА. Для нанесения слоев в разрядную область магнетрона подавались рабочие газы (смесь Ag/O_2). При распылении мишеней магнетроном RIF.039 общий расход рабочих газов поддерживался постоянным и составлял 60 мл/мин. Содержание кислорода в смеси рабочих газов изменялось от 0 до 50 %. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона изменялась от 75 до 125 Вт. При нанесении пленок магнетроном MARS.080 общий расход Ag/O_2 рабочих газов составлял 40 мл/мин и содержание кислорода менялось от 0 до 50 %, мощность разряда составляла 153 Вт. Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Масса распыленного материала определялась путем взвешивания мишени до и после процесса распыления с помощью аналитических электронных весов OHAUS Explorer.

Результаты и обсуждение

Получены зависимости скорости нанесения пленок SBT и SBTN от мощности разряда и содержания кислорода в Ag/O_2 смеси газов. На рис. 2 представлена зависимость скорости нанесения пленок при распылении SBTN мишени магнетроном RIF.039. При мощности разряда 125 Вт и распылении в среде Ar скорость нанесения составляла 0,26 нм/с. В случае распыления SBT мишени при тех же условиях скорость нанесения практически не изменялась.

Как для SBTN, так и для SBT мишеней при увеличении концентрации кислорода до 50 % скорость нанесения снижалась до 0,13 нм/с, т. е. в два раза. Независимо от концентрации кислорода при уменьшении мощности разряда скорость нанесения снижалась пропорционально мощности разряда (рис. 2, кривые б и в). Аналогичный характер зависимостей был получен при распылении SBTN мишени магнетроном MARS.080.

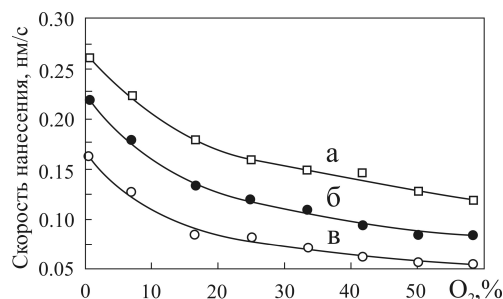


Рис. 2. Зависимость скорости нанесения пленок SBTN от процентного содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов при различной мощности разряда: а – 125 Вт; б – 100 Вт; в – 75 Вт

На рис. 3 представлен профиль распределения толщины пленок при распылении SBTN мишени магнетроном RIF.039. Пленки нанесены при следующих условиях: мощность прямой волны $P_F = 85$ Вт, расход газов $Q_{Ar} = 35$ мл/мин, $Q_{O_2} = 25$ мл/мин, время нанесения 120 мин. Установлено, что нанесенные пленки имели высокую неравномерность толщины. Так, на подложке диаметром 100 мм неравномерность составила более $\pm 38\%$. Аналогичные результаты получены при распылении SBT мишени. Также получен профиль распределения толщины нанесенной пленки при распылении SBTN мишени магнетроном MARS.080 (рис. 4). Пленки нанесены при следующих режимах: $Q_{Ar} = 25$ мл/мин, $Q_{O_2} = 15$ мл/мин, $P_F = 153$ Вт, $P_R = 4,8$ Вт. Время нанесения 180 мин. В данном случае неравномерность толщины нанесенной пленки на подложке диаметром 150 мм составила порядка $\pm 30\%$ (рис. 4, кривая а).

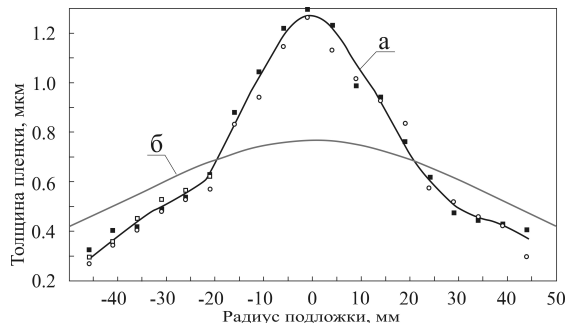


Рис. 3. Распределение толщины нанесенной пленки при распылении SBTN мишени магнетроном RIF.039: а – экспериментальная кривая; б – расчетный профиль распределения толщины при использовании косинусного закона распыления

Для представленных выше процессов рассчитан эффективный коэффициент распыления. Эффективный коэффициент распыления рассчитывался исходя из массы распыленного материала по формуле

$$Y = M_s \frac{e(1+\gamma_t)}{m_t I_t t}, \quad (1)$$

где M_s – масса распыленного материала, m_t , γ_t – масса атома и коэффициент ионно-электронной эмиссии материала мишени, I_t – ток разряда магнетрона, e – заряд электрона, t – время распыления. Коэффициент распыления SBTN мишени магнетроном RIF.039 при распылении в среде Ag составил $Y_{SBTN} = 0,175$ и уменьшался до $Y_{SBTN} = 0,0815$ при содержании кислорода в Ar/O₂ смеси газов 42 %. Коэффициент распыления SBT мишени при распылении в среде Ag составил $Y_{SBT} = 0,170$. При распылении SBTN мишени магнетроном MARS.080 коэффициент распыления в среде Ag составил $Y_{SBTN} = 0,0516$ и уменьшался до $Y_{SBTN} = 0,0233$ при содержании кислорода в Ar/O₂ смеси газов 37,5 %. Столь большое различие в коэффициентах распыления магнетронами RIF.039 и MARS.080 объясняется большим различием напряжения постоянного

смещения мишени в процессе распыления, которое определяет энергию бомбардирующих мишень ионов. Так, для магнетрона RIF.039 напряжение постоянного смещения мишени составляло -270 В, а для магнетрона MARS.080 -93 В.

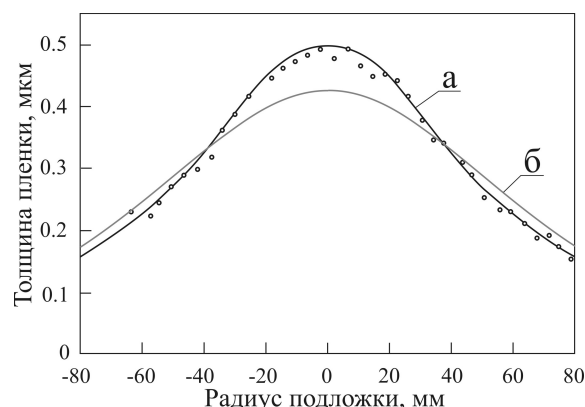


Рис. 4. Распределение толщины нанесенной пленки при распылении SBTN мишени магнетроном MARS.080: *а* – результаты экспериментальных исследований; *б* – рассчитанный профиль распределения толщины при использовании косинусного закона распыления

Для всех вариантов распыления по предложенной в работе [3] методике проведено моделирование профилей распределения скорости нанесения. Результаты моделирования показали, что при использовании косинусного закона распыления расчеты давали большую погрешность (см. рис. 3, 4, кривые *б*). Для всех исследуемых магнетронов и распыляемых мишеней профиль распределения толщины имел негомогенный характер. В центре зоны распыления скорость нанесения значительно превышала скорость нанесения, характерную для распыления электропроводящих материалов на постоянном токе. Данное поведение можно объяснить ионизацией распыленного материала в плазме ВЧ разряда, при которой формируются отрицательно заряженные ионы. Для образования отрицательно заряженного иона необходимо, чтобы в распыляемой мишени или рабочем газе присутствовали элементы с высокой электроотрицательностью. Электроотрицательные атомы могут присоединять к себе дополнительный электрон и устойчиво существовать в виде отрицательных ионов. Вероятность образования отрицательных ионов тем больше, чем выше значение электронного сродства материала E_s . Сравнительно высокую энергию сродства имеет атомарный кислород ($E_s = 1,46$ эВ). Для элементов мишени сравнительно высокую энергию сродства имеют Vi ($E_s = 0,946$ эВ) и Nb ($E_s = 0,893$ эВ). Генерация отрицательно заряженных ионов главным образом происходит в магнитной ловушке магнетрона, где присутствуют высокоэнергетичные электроны, атомы рабочих газов и распыленные атомы материала мишени. Так как в магнетронах электрическое поле практически перпендикулярно поверхности мишени, отрицательные ионы ускоряются в катодном пространстве магнетрона в перпендикулярном мишени направлении и угловое распределение направленного движения этих ионов сильно вытянуто в направлении нормали к мишени, по сравнению с косинусным.

Наличие потока отрицательных ионов требует его учета при моделировании процессов ВЧ магнетронного распыления. Поэтому для моделирования профилей распределения скорости нанесения при ВЧ магнетронном распылении предложено использовать метод интегрирования распыленного потока с каждой точки зоны распыления [3], однако, в отличие от предыдущих моделей, предполагается, что на подложке конденсируются два потока: поток нейтральных частиц, который имеет близкое к косинусному распределение, и поток заряженных частиц, который имеет надкосинусное распределение. В данном случае скорость нанесения в точке r_2 подложки определяется формулой

$$V(r_2) = V_1(r_2) + V_2(r_2), \quad (2)$$

где $V_1(r_2)$ и $V_2(r_2)$ – скорости нанесения на радиусе r_2 подложки для потоков нейтральных и заряженных частиц соответственно. Скорость нанесения нейтральных частиц в точке подложки, расположенной на расстоянии r_2 от оси магнетрона, рассчитывается по формуле

$$V_1(r_2) = \frac{r_1}{\pi} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} dr_1 \int_0^{2\pi} \frac{v_{t1}(r_1) \cos \phi(r_1, \theta) \cos^{k_1} \varphi(r_1, \theta)}{l^2(r_1, \theta)} d\theta, \quad (3)$$

поток отрицательно заряженных частиц определяется формулой

$$V_2(r_2) = \frac{r_1}{\pi} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} dr_1 \int_0^{2\pi} \frac{v_{t2}(r_1) \cos \phi(r_1, \theta) \cos^{k_2} \varphi(r_1, \theta)}{l^2(r_1, \theta)} d\theta, \quad (4)$$

где R_{\min} и R_{\max} – минимальный и максимальный радиусы зоны эрозии мишени, θ – угол текущей точки распыления, φ – угол между нормалью к поверхности подложки и направлением конденсации распыленного потока, ϕ – угол между нормалью к поверхности мишени и направлением распыленного потока, v_{t1} , v_{t2} – скорости распыления по толщине на радиусе r_1 мишени, k_1 , и k_2 – коэффициенты косинуса угла распыления соответственно для нейтральных и заряженных частиц, которые используются для точной аппроксимации пространственного распределения распыленных частиц в случае надкосинусного и подкосинусного распределения. В зависимости от значения k_i распределение имеет вид подкосинусного при $k_i < 1$ и надкосинусного при $k_i > 1$.

Для верификации предложенной модели проведено моделирование профилей распределения толщины наносимых пленок при распылении SBTN мишеней магнетронами RIF.039 и MARS.080. При расчетах профиля распределения толщины нанесенной пленки при ВЧ магнетронном распылении SBTN мишени магнетроном RIF.039 в качестве исходных данных использовались следующие параметры процесса распыления: $P_F = 85$ Вт, напряжение постоянного смещения мишени $U_t = -270$ В. Параметры зоны распыления: $R_{\min} = 0,0045$ м, $R_{\max} = 0,015$ м, $\bar{R} = 0,01$ м. Для данных параметров рассчитаны коэффициенты распыления и показатели степени косинуса для потоков нейтральных атомов и заряженных частиц. На основе результатов моделирования установлено, что для потока нейтральных частиц коэффициент распыления и показатель косинуса угла распыления составили соответственно $Y_1 = 0,063$, $k_1 = 1,0$. Для потока ионизированных частиц $Y_2 = 0,0185$, $k_2 = 120$. Для данных показателей рассчитаны профили распределения скорости нанесения для потока нейтральных частиц (рис. 5, кривая *a*) и потока заряженных частиц (кривая *б*). На том же рисунке представлен суммарный профиль распределения скорости нанесения (кривая *в*).

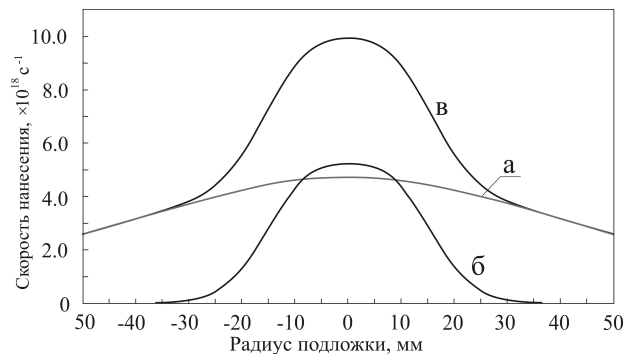


Рис. 5. Результаты расчета скорости нанесения пленок SBTN: *a* – нейтральных частиц; *б* – ионизированных частиц; *в* – суммарный профиль распределения

Сравнение расчетного распределения скорости нанесения и результатов экспериментальных исследований показало практически их полное совпадение (рис. 6). Погрешность моделирования также не превышала 10 %. Анализ результатов моделирования показал, что угол разлета ионов составлял всего 20–25° и количество ионизированного материала достигает 22,6 %. Аналогичные расчеты проведены для процесса магнетронного распыления SBTN мишени магнетроном MARS.080 (рис. 7). При расчетах использовались следующие исходные данные: $P_F = 153$ Вт, $P_F = 4,8$ Вт, $U_t = -93$ В, время нанесения 180 мин. Параметры зоны распыления $R_{\min} = 4,5$ мм, $R_{\max} = 32,6$ мм, $\bar{R} = 19,5$ мм. На основе моделирования получены коэффициенты распыления и показатели степени косинуса для потока нейтральных ($Y_1 = 0,01833$, $k_1 = 1,0$) и заряженных ($Y_2 = 0,002$, $k_2 = 40$) частиц. В данном случае поток ионизированных частиц был практически в два раза меньше

и составлял менее 10 %. Возможно, что при более низком постоянном смещении мишени скорость формирования отрицательно заряженных ионов снижается, и при меньшей напряженности электрического поля их угловое распределение становится более гомогенным.

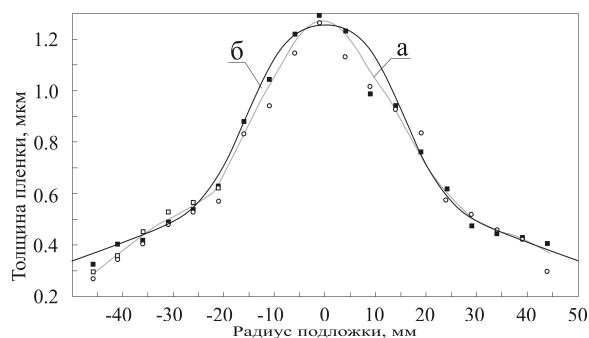


Рис. 6. Распределение толщины нанесенной пленки при распылении SBTN мишени магнетроном RIF.039: результаты экспериментальных исследований (а) и моделирования (б)

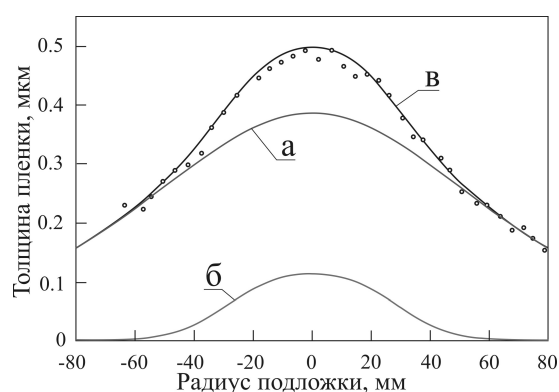


Рис. 7. Распределение толщины нанесенной пленки при распылении SBTN мишени магнетроном MARS.080: результаты моделирования скорости нанесения нейтральных частиц (а) и ионизированных частиц (б), профиль распределения толщины с учетом потока ионизированных частиц (в) (точками показаны результаты экспериментальных исследований)

Заключение

Проведенные исследования процессов ВЧ магнетронного распыления сегнетоэлектрических SBT и SBTN мишеней показали, что профиль распределения толщины нанесенных пленок имеет негомогенный характер. Формирование негомогенного профиля является следствием генерации в разрядной зоне магнетрона отрицательно заряженных ионов, которые, ускоряясь электрическим полем, создают направленный поток заряженных частиц, угол разлета которых составляет 20–30°.

Разработана модель расчета профилей распределения толщины наносимых пленок при ВЧ магнетронном распылении, которая учитывает поток формирующихся отрицательно заряженных ионов. Проведенная верификация предложенной модели при распылении SBTN мишеней магнетронами RIF-039 и MARS-080 показала, что погрешность моделирования не превышает 10 %. Анализ результатов моделирования показал, что при распылении сегнетоэлектрических мишеней угол разлета и количество ионизированного материала зависит от напряжения постоянного смещения мишени и может достигать 22 %.

Список литературы / References

1. Martin L.W., Rappe A.M. Thin-film ferroelectric materials and their applications // Nature Reviews Materials. 2016. Vol. 2. P. 16087-1–14.
2. Development of ferroelectric RAM (FRAM) for mass production / Eshita T. [et al.] // J. Phys. Science and Application. 2015. Vol. 5. P. 29–32.

3. The increase in thickness uniformity of films obtained by magnetron sputtering with rotating substrate / Golosov D.A. [et al.] // Plasma Physics and Technology. 2016. Vol. 3, № 3. P. 100–104.

Сведения об авторах

Окоджи Д.Э., аспирант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Голосов Д.А., к.т.н., доцент, в.н.с. Центра 10.1 Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел . +375-17-293-80-79;
e-mail: dmgolosov@mail.ru
Окоджи Джейкобс Эхимэир

Information about the authors

Okojie J.E., PG student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Golosov D.A., PhD, associate professor, senior researcher of Center 10.1 of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-80-79;
e-mail: dmgolosov@mail.ru
Okojie Jacobs Ehimare