

УДК 539.231

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА

И.Ш. НЕВЛЮДОВ, Д.В. ГУРИН, В.Н. ГУРИН, К.Л. ХРУСТАЛЕВ

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Украина

Поступила в редакцию 10 октября 2018

Аннотация. В статье исследуется низкотемпературная плазма магнетронного разряда устройства, используемого для синтеза диэлектрических пленок реактивным катодным распылением [1]. Целью исследования является определение температурных характеристик частиц плазмы и распыленного вещества, а также механизма образования химической связи между распыленными атомами и молекулами активного газа. Исследование состава и энергетических параметров плазмы, а также химический состав полученных при распылении частиц вещества, проведен спектроскопическим методом. Количественный состав определялся масс-спектрометром для определения состава распыленных частиц.

Ключевые слова: магнетронная камера, масс-спектрометрия, азотная плазма, распыление, аргоновая плазма.

Abstract. The article investigates a low-temperature plasma of the magnetron discharge of a device used for the synthesis of dielectric films by reactive cathode sputtering. The aim of the study is to determine the temperature characteristics of plasma particles and a sputtered substance, as well as the mechanism for the formation of a chemical bond between sputtered atoms and active gas molecules. A study of the composition and energy parameters of the plasma, as well as the chemical composition of the particles obtained by sputtering, was carried out by a spectroscopic method. The quantitative composition was determined by a mass spectrometer to determine the composition of the sputtered particles.

Keywords: magnetron chamber, mass spectrometry, nitrogen plasma, atomization, argon plasma.

Doklady BGUIR. 2018, Vol. 118, No. 8, pp. 93-100

Low-temperature plasma magnetron discharge

I.Sh. Nevliudov, D.V. Gurin, V.N. Gurin, K.L. Khrustalev

Введение

Для производства солнечных элементов преобразования солнечной энергии в электрическую, применяют различные методы защиты поверхности кремниевых пластин от внешних воздействий. Одним из методов защиты поверхности преобразователя солнечной энергии в электрическую является покрытие поверхности диэлектрическими пленками с низкими коэффициентами поглощения и отражения солнечного света. Оно может осуществляться методом реактивного катодного распыления с использованием магнетронной камеры [2]. Поскольку в процессе напыления растущая пленка подвергается воздействию низкотемпературной плазмы, актуальным является определение механизма образования химической связи между распыленными атомами и молекулами, а так же область протекания реакции, определение технологических параметров, что позволяет выбрать оптимальное расстояние от камеры распыления до поверхности подложки [3]. Значение этих факторов позволяет активно влиять на качество синтезируемых пленок.

К величинам, определяющим параметры распыления, относятся температура плазмы, концентрация ионов и электронов в плазме, концентрация и вид соединения, в котором находится в разряде распыленное вещество. Перечисленные величины могут быть определены спектроскопическими методами. Так, в работе [4] качественный спектральный анализ использовался для определения порогового катодного распыления. Метод атомной абсорбции

применялся для исследования распределения концентрации атомов алюминия по нормали к мишени при катодном распылении алюминиевой мишени в тлеющем разряде при давлении аргона 13,3 Па.

В ходе исследования определены абсолютные концентрации и температуры частиц плазмы магнетронного разряда по данным о ее излучении. Исследовались аргоновая, азотная и кислородная плазмы разряда. Наряду с основными компонентами – атомарными и ионными линиями A_r , 1,2 или молекулярными полосами второй положительной системы азота $N_2(2^+)$ и первой отрицательной системы молекулярного иона $N_2(2^+)$ – в плазме разряда присутствовали атомарные линии распыляемого вещества – нейтрального кремния. Молекулярные примеси давали полосы в ультрафиолетовой области, и их интенсивности возрастали при увеличении давления.

Параметры плазмы разряда

Плазма магнетронного разряда неравновесна: электронная температура не превышает $5 \cdot 10^4$ К, а температура тяжелых частиц не превышает несколько сотен градусов. Концентрация возбужденных и ионизированных атомов ниже равновесных вследствие высвечивания и диффузионных потерь заряженных частиц.

Согласно корональной модели процессы возбуждения и ионизации являются столкновительными, а процессы девозбуждения и рекомбинации – излучательными. Возбуждение некоторого уровня «К» происходит из основного состояния, его опустошение – спонтанным излучением. Столкновительное девозбуждение, а также каскадные излучательные переходы при низких давлениях не играют большой роли.

Температура и концентрация электронов в разряде определены из зависимостей N_o / N_e от T_e , представленных на рис. 1. Зависимость N_o / N_e от температуры электронов представлена на рис. 2. Аналогичные зависимости получены для азотной и кислородной плазмы. Электронная температура аргоновой, азотной и кислородной плазмы при давлении 0,0665 Па имеет значение $(16-20) \cdot 10^3$ К и падает при повышении давления до 1,33 Па, принимая значение $12 \cdot 10^3$ К (рис. 3).

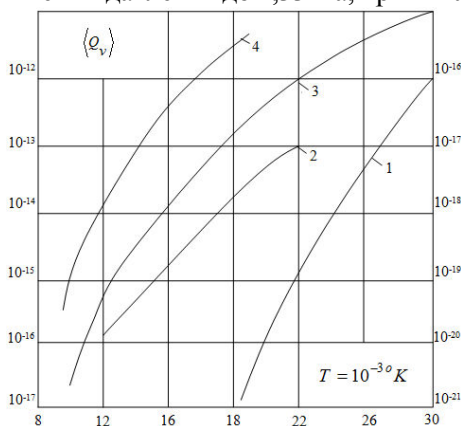


Рис. 1. Функции возбуждения $\langle Q_v \rangle$ линий 1,2: 1 – $\langle Q_v \rangle A_2 2\lambda = 4426 \text{ \AA}$; 2 – $\langle Q_v \rangle A_2 1\lambda = 4300 \text{ \AA}$; 3 – $\langle Q_v \rangle A_2 1\lambda = 4200 \text{ \AA}$; 4 – $\langle Q_v \rangle A_2 2\lambda = 4426 \text{ \AA}$

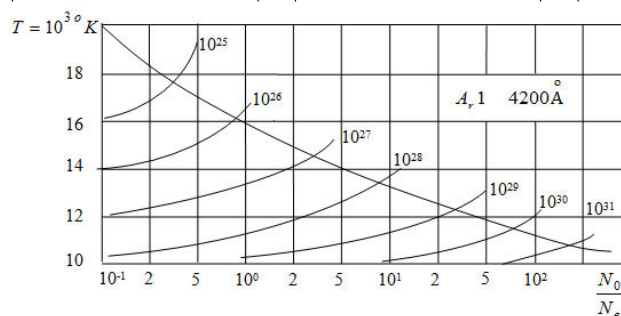


Рис. 2. Рабочие зависимости N_o / N_e от температуры электронов T_e

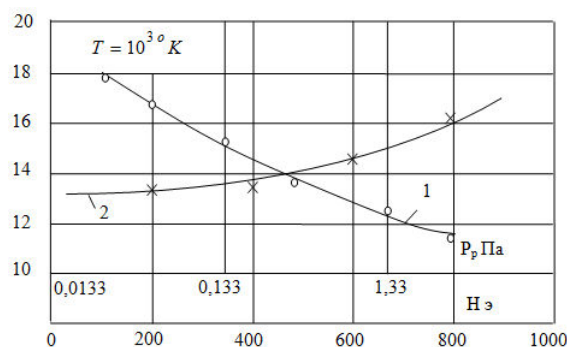


Рис. 3. Зависимость температуры электронов T_e аргоновой плазмы от давления в камере (1)

Увеличение магнитного поля от 100 до 1000 Эрст не приводит к значительному росту T_e , в этих же условиях электронная концентрация с повышением давления заметно возрастает от $(1-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ до $(2-4) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. По сечению разряда T_e (параллельно катодам) уменьшается незначительно, N_e имеет максимум в центре межэлектродного пространства. Значения колебательной и вращательной температуры приведены в табл. 1.

Таблица 1. Колебательная и вращательная температуры азотной плазмы

$P, \text{ Па}$	$H, \text{ Э}$	$T_k 10^4, \text{ К}$	$T_B, \text{ К}$
1,33	100	1,5	845
	1000	20	1765
0,133	100	0,75	395
	1000	15	525
0,0665	100	0,5	315
	1000	9,5	585

Вращательная температура, характеризующая температуру газа, возрастает при повышении давления и увеличении поля. Колебательная температура занимает промежуточное положение между T_B и T_e наряду с линиями A_r 1,2 и полосами N_2, N_2^+, O_2, O_2^+ и магнитного поля (2).

В спектрах наблюдаются интенсивные линии распыляемого вещества кремния. По абсолютной интенсивности этих линий можно оценить концентрацию кремния, если известно сечение возбуждения соответствующего верхнего уровня и измерены параметры плазмы. Измерение интенсивностей наиболее ярких линий Si в разных частях разряда и использование данных для соответствующих точек показало (табл. 2), что при постоянной удельной мощности разряда уменьшение давления рабочего газа в камере в исследуемом диапазоне приводит к снижению концентрации кремния свободного пробега и переходу от диффузного движения атомов кремния через разряд к бесстолкновительному пролету.

Увеличение магнитного поля при постоянном давлении приводит к росту N_{si} на 2–3 порядка, что качественно согласуется с повышением концентрации ионов, бомбардирующих мишень. При изменении удельной мощности разряда от 1 до 6 Вт/см² концентрация кремния в разряде увеличивается на 1 порядок (табл. 3). При дальнейшем повышении удельной мощности разряда рост N_{si} уменьшается. Наибольшая концентрация кремния в разряде достигает значения $5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В азотной плазме магнетронного разряда N_{si} на порядок, а в кислородной плазме – на два порядка меньше.

Таблица 2. Концентрация кремния в плазме магнетронного разряда $\frac{W}{S} = 3 \text{ Вт/см}^2$

$P, \text{ Па}$	$H, \text{ Э}$	$N_{si} \text{ см}^{-3}$		
		в аргоне	в азоте	в кислороде
1,33	300	$7,2 \cdot 10^{13}$	$5,6 \cdot 10^{12}$	$6,4 \cdot 10^{11}$
0,133	300	$7,2 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{11}$
0,0665	300	$7,2 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$0,5 \cdot 10^{11}$

Таблица 3. Концентрация кремния в зависимости от удельной мощности разряда $P_p = 0,399$ Па, $H = 300$ Э

$\frac{Вт}{см^2}$	N_{Si} см ⁻³		
	аргон	азот	кислород
1	$1,5 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{11}$
2	$2,5 \cdot 10^{13}$	$6,5 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{11}$
3	$5,1 \cdot 10^{13}$	$9,7 \cdot 10^{12}$	$8,6 \cdot 10^{11}$
4	$9,5 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
5	$2,5 \cdot 10^{14}$	$5,2 \cdot 10^{13}$	$3,6 \cdot 10^{11}$

Пространственное распределение концентрации кремния имеет максимум в центре промежутка между катодами (рис. 4). В плазме магнетронного разряда образуются молекулы Si-N, Si-O, спектр которых известен. Данные о вероятности электронного перехода и о сечении возбуждения Si-N отсутствуют, однако, основываясь на результатах работы [5], можно утверждать, что вероятность оптического перехода, а следовательно, и сечение возбуждения являются типичными для двухатомных молекул.

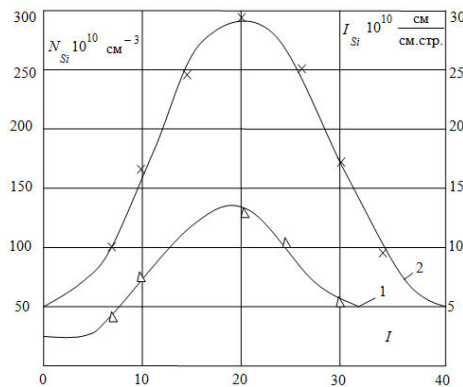


Рис. 4. Распределение концентрации (1) и интенсивности линий кремния (2) в азотной плазме разряда $P_p = 0,665$ Па, $W/S = 3$ Вт/см²

В условиях магнетронного разряда полосы Si-N обнаружены в области рабочих давлений 0,798–1,33 Па и удельной мощности разряда 5 Вт/см². Концентрация Si-N составляла $3 \cdot 10^9$ см⁻³. В кислородной плазме полосы Si-O обнаружены в области рабочих давлений и удельных мощностей разряда, полосы Si-N и Si-O не обнаружены. Таким образом, содержание Si-N в рабочем диапазоне давлений во все области разряда достигает 10 % концентрации атомарного кремния, тогда как содержание Si-O может в 2–3 раза ее превышать. Измерены также интенсивности линий Al в азотной и кислородной плазме разряда. Полученные данные приведены в табл. 4. Анализ результатов показывает, что в плазме магнетронного разряда соединения нитридов не являются преобладающими.

Таблица 4. Интенсивности линий кремния и алюминия в азоте и кислороде при давлении газа $P_p = 0,399$ Па

Материал катода – распыляющий газ	$\frac{W}{S}$, $\frac{Вт}{см^2}$	$V_{ос}$, $\frac{°}{мин}$	λ , $\frac{°}{\text{А}}$	Интенсивность линий	$\frac{N_M(N_2)}{N_M(O_2)}$
Si-N ₂	2	120	2881,6	0,64	8,6
Si-O ₂	2	60	2881,6	0,052	
Al-N ₂	2	70	3082,2	0,58	3
Al-O ₂	2	50	3082,2	0,16	

Состав распыленных частиц, осаждающихся на образец

Типичные масс-спектры представлены на рис. 5, 6.

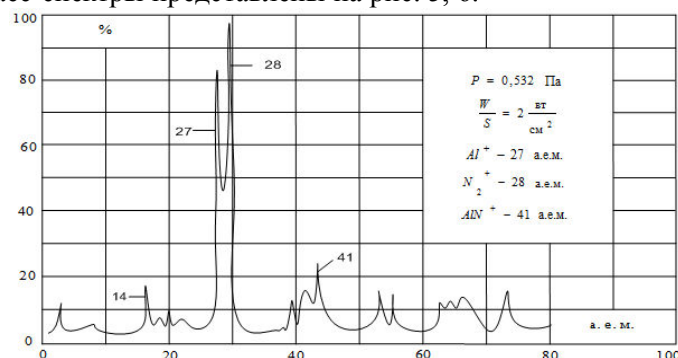


Рис. 5. Масс-спектр, снятый при осаждении пленок AlN, $T_n = 523$ К

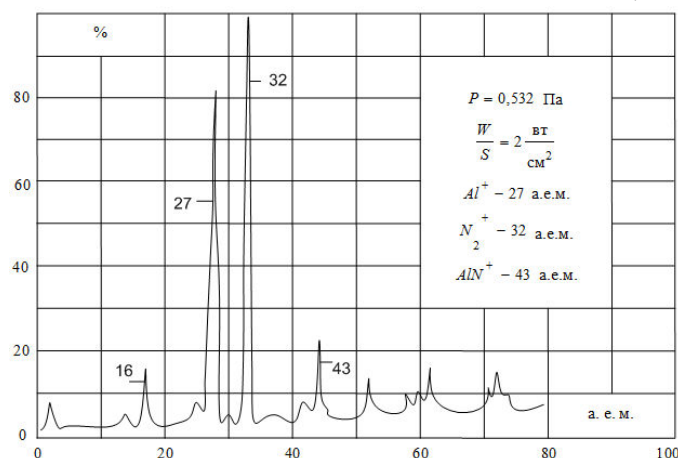


Рис. 6. Масс-спектр, снятый при осаждении пленок Al_2O_3 , $T_n = 523$ К

При расшифровке масс спектров, записанных при распылении Si, Al, Ti, обнаружено смещение пиков, соответствующих материалу катода, в сторону меньших масс. Это объясняется тем, что атомы, выбиваемые из катодов, обладают энергией в несколько электронов-вольт, которую не теряют при ионизации. Благодаря этому на спектрограмме наблюдаются два пика, соответствующих молекулярным ионам N и атомарным ионам Si (массовое число 28 а.е.м.). На спектрограмме обнаружен пик соединения Si-N (массовое число 42 а.е.м.). Его уровень составляет примерно 10 % от высоты пика Si. При распылении Al в атмосфере азота и кислорода на спектрограммах наблюдаются пики молекулярных ионов N_2^+ и O_2^+ , а также соединений AlN^+ и AlO^+ . Их уровень составляет 15 % от высоты пика Al^+ . При распылении кремния и титана в атмосфере кислорода пик ионов монооксида кремния в три раза, а пик ионов монооксида титана в два раза превышают пик ионов кремния и титана.

Результаты анализа масс-спектров представлены в табл. 5, где $j_m[N_2]$, $j_m[O_2]$ – токи ионов Al^+ и Si^+ при распылении катодов в азоте и кислороде, V_{oc} – скорость роста соответствующей пленки, $\frac{W}{S}$ – удельная мощность разряда при давлении 0,266 Па.

Таблица 5. Результаты анализа масс-спектрограмм

Материал катода – распыляющий газ	$\frac{W}{S}$, $\frac{Вт}{см^2}$	V_{oc}	$\frac{V_{oc}[N_2]}{V_{oc}[O_2]}$	$\frac{j_m[N_2]}{j_m[O_2]}$
		$\frac{°}{А/мин}$		
Si – N_2	2	120	2,0	8
Si – O_2	2	60		
Al – N_2	2	70	1,4	2
Al – O_2	2	50		

При распылении кремния отношение ионных токов $j_{M^+} [N_2] [j_{M^+} [O_2]]$ выше, чем отношение скоростей роста пленок на подложке $V_{oc} [N_2] [V_{oc} [O_2]]$, а также соединение SiO преобладает в составе частиц, распыленных в кислороде. Из табл. 4, 5 следует, что отношение концентрации атомов в плазме разряда, определенных спектроскопическим методом, сравнимо с отношениями ионных токов частиц, поступающих на образец и регистрируемых масс-спектрометром. На рис. 7 представлены зависимости энергии частиц, облучающих пленку, плотности облучения от удельной мощности разряда.

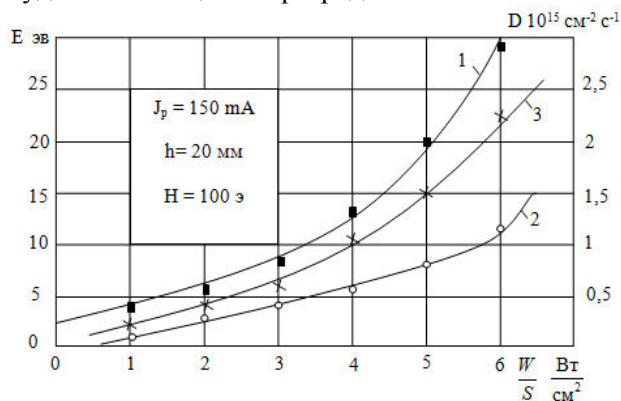


Рис. 7. Зависимость энергии E электронов (1), ионов (2) и плотности облучения D (3) от удельной мощности разряда $\frac{W}{S}$

С увеличением удельной мощности разряда от 1 до 6 $\frac{Вт}{см^2}$ энергия электронов возрастает от 5 до 30 эВ. При тех же условиях энергия ионов изменяется от 1 до 12 эВ. Рост удельной мощности разряда приводит к незначительному увеличению плотности облучения.

Зависимости концентрации частиц и плотности облучения от расстояния анод–образец представлена на рис. 8.

С увеличением расстояния анод–образец от 0 до 20 мм концентрация частиц и плотность облучения изменяются в пределах одного порядка, уменьшаясь от $N = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и от $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до $0,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что не противоречит данным, изложенным в [6]. На рис. 9. представлены зависимости энергии электронов (1) и плотности облучения (2) от напряженности магнитного поля. Изменение напряженности магнитного поля в указанных пределах приводит к уменьшению дозы облучения на 3 порядка – от $16^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ до $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Анализ полученных зависимостей показывает, что энергетические характеристики плазмы разряда могут оказывать активное влияние на электрофизические параметры синтезируемых пленок [7].

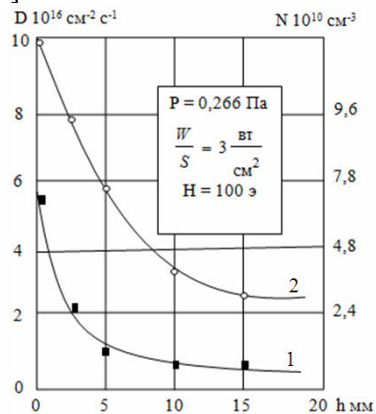


Рис. 8. Зависимость концентрации частиц N (1) и плотности облучения D (2) от расстояния анод–образец h

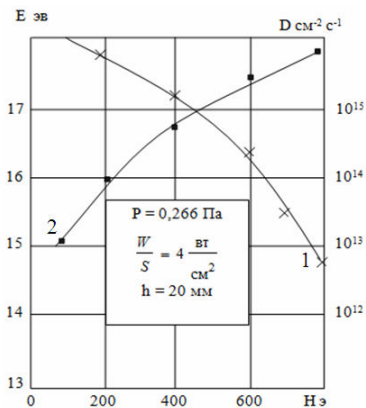


Рис. 9. Зависимость энергии электронов E (1) и плотности облучения D (2) от напряженности магнитного поля H

Заклучение

В результате проведенных исследований установлено, что электронная температура аргонной, азотной и кислородной плазмы при давлении 0,0665 Па имеет значение $(16-20) \cdot 10^3$ К и падает при повышении давления до 1,33 Па, принимая значение $12 \cdot 10^3$ К.

Увеличение магнитного поля от 100 до 1000 Эрст не приводит к значительному росту T_e , в этих же условиях электронная концентрация с повышением давления заметно возрастает от $(1-5) \cdot 10^{12}$ см⁻³ до $(2-4) \cdot 10^{15}$ см⁻³. По сечению разряда T_e (параллельно катодам) уменьшается незначительно, N_e имеет максимум в центре межэлектродного пространства.

Полученные результаты служат основой для выбора оптимального расположения подложки относительно активной части плазмы разряда, что дает возможность избежать неконтролируемого нагрева поверхности растущей пленки при автоматизации технологического процесса и оптимизировать воздействие плазмы разряда на свойства диэлектрических пленок и границы раздела полупроводник-диэлектрик.

Список литературы

1. Достанко А.П. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые. Минск: Бестпринт, 2009. 199 с.
2. Гурин Д.В. Аналіз методів отримання наноструктурованих діелектричних плівок // Технологія приборосроєння. 2016. Вып. 3. 7 с.
3. Taccogna F., Dilecce G. Non-equilibrium in low-temperature plasmas // Eur. Phys. J. D (2016) 70: 251. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2016-70474-0>.
4. Huges H.L., Baxter R.D., Phillips B. Dependence of MOS device radiation sensitivity on impurities // IEEE. 1972. № 5–19. P. 256–263.
5. Гольдфарб В.М. Оптическое излучение / Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1971. С. 169–233.
6. Рогов А.В., Бурмакинский И.Ю. Исследование магнетронного разряда постоянного тока методом подвижного сеточного анода // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, вып. 4. С. 27–30.
7. Гурин В.Н. Влияние проникающей плазмы на свойства диэлектрика и границы раздела полупроводник-диэлектрик при реактивном катодном распылении // Радиоэлектроника и информатика. 2001. № 4 (17). С. 29–32.

References

1. Dostanko A.P. Tehnologicheskie processy i sistemy v mikrojelektronike: plazmennye, jelektronno-ionno-luchevye, ul'trazvukovye. Minsk: Bestprint, 2009. 199 s. (in Russ.)
2. Gurin D.V. Analiz metodiv otrimannja nanostrukturovanih dielektrichnih plivok // Tehnologija priborosroenija. 2016. Vyp. 3. 7 s. (in Russ.)
3. Taccogna F., Dilecce G. Non-equilibrium in low-temperature plasmas // Eur. Phys. J. D (2016) 70: 251. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2016-70474-0>.
4. Huges H.L., Baxter R.D., Phillips B. Dependence of MOS device radiation sensitivity on impurities // IEEE. 1972. № 5–19. P. 256–263.
5. Gol'dfarb V.M. Opticheskoe izluchenie / Oчерki fiziki i himii nizkotemperaturnoj plazmy. M.: Nauka, 1971. S. 169–233. (in Russ.)
6. Rogov A.V., Burmakinskij I.Ju. Issledovanie magnetronnogo razrjadja postojannogo toka metodom podvizhnogo setochnogo anoda // Zhurnal tehnicheckoj fiziki. 2004. T. 74, vyp. 4. S. 27–30. (in Russ.)
7. Gurin V.N. Vlijanie pronikajushhej plazmy na svojstva dijelektrika i granicy razdela poluprovodnikdijelektrik pri reaktivnom katodnom raspylenii // Radiojelektronika i informatika. 2001. № 4 (17). S. 29–32. (in Russ.)

Сведения об авторах

Невлюдов И.Ш., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой компьютерно-интегрированных технологий, автоматизации и мехатроники Харьковского национального университета радиоэлектроники.

Гурин В.Н., д.т.н., проф., профессор кафедры компьютерно-интегрированных технологий, автоматизации и мехатроники Харьковского национального университета радиоэлектроники.

Гурин Д.В., аспирант кафедры компьютерно-интегрированных технологий, автоматизации и мехатроники Харьковского национального университета радиоэлектроники.

Хрусталеv К.Л., к.т.н., старший преподаватель кафедры компьютерно-интегрированных технологий, автоматизации и мехатроники Харьковского национального университета радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

61166, Украина,
Харьков, пр. Науки, 14,
Харьковский национальный
университет радиоэлектроники
тел. +38-057-702-14-86;
e-mail: dmytro.gurin@nure.ua
Гурин Дмитрий Валерьевич

Information about the authors

Nevliudov I.Sh., D.Sci, professor, head of computer-integrated technologies, automation and mechatronics department of Kharkiv national university of radioelectronics.

Gurin V.N., D.Sci, professor of computer-integrated technologies, automation and mechatronics department of Kharkiv national university of radioelectronics.

Gurin D.V., PG student of computer-integrated technologies, automation and mechatronics department of Kharkiv national university of radioelectronics.

Khrustalev K.L., PhD, senior lecturer of computer-integrated technologies, automation and mechatronics department of Kharkiv national university of radioelectronics.

Address for correspondence

61166, Ukraine,
Kharkiv, Science ave., 14,
Kharkiv national
university of radioelectronics
tel. +38-057-702-14-86;
e-mail: dmytro.gurin@nure.ua
Gurin Dmytro Valer'evich