

УДК 537.311

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ, ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ZnO

Э.Р. АРАКЕЛОВА, А.М. ХАЧАТРЯН, К.Э. АВДЖЯН, А.А. КТЕЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

(Поступила в редакцию 17 июля 2011 г.)

Исследованы распределение толщины и структура пленок ZnO, осажденных методом ДС магнетронного распыления цинковой мишени в среде газов $\text{Ar}:\text{O}_2$ при температуре подложки 27°C и давлении газов в камере в интервале $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ мм рт.ст. Установлено, что применение мишени с определенным углублением зоны распыления позволяет осаждать качественные, с-ориентированные пленки при меньших давлениях газов, чем при использовании плоской мишени. Зависимость качества пленок от геометрических факторов интерпретирована на основе теоретических расчетов, при предположении, что структура пленки улучшается при уменьшении потока осаждаемых частиц цинка, а также при увеличении их энергии.

1. Введение

ДС магнетронное распыление цинковой мишени, с использованием газовой смеси $\text{Ar}:\text{O}_2$, является одним из наиболее распространенных методов получения пленок оксида цинка. Разные аспекты этого процесса достаточно подробно изучены. Особое внимание уделялось изучению влияния давления реактивного газа – кислорода; подробный обзор соответствующих экспериментальных и теоретических работ приведен в работе [1]. Недостаток потока кислорода может привести к нарушению стехиометрии осаждаемой пленки. Если же поток кислорода слишком велик, то происходит окисление поверхности мишени. В образовавшемся поверхностном диэлектрическом слое происходит накопление заряда, отталкивающего ионы аргона, в результате чего уменьшается скорость распыления. Окисление мишени приводит также к гистерезисной зависимости скорости распыления цинковой мишени R_{sputt} от давления кислорода P_0 , т.е. функция $R_{\text{sputt}}(P_0)$ зависит от направления изменения давления P_0 .

Другим важным аспектом проблемы является микроструктура осаждаемых пленок. Известно, что формирование микроструктуры пленок ZnO при магнетронном осаждении определяется температурой подложки и давлением газов [2-5]. Нагрев подложки позволяет получить хорошую текстуру осажденной пленки. Однако, для многих применений нагрев подложки недопустим. Например, осаждение ZnO на лабильные подложки, в частности, на органические

подложки (что требуется для некоторых биологических и медицинских применений) производится при комнатной температуре подложки или же при значительно более низких температурах. При низких температурах подложки, как было показано в работе [6], возможно добиться роста качественных пленок, ориентированных вдоль кристаллографического направления 002 (ось с кристалла) при оптимальном соотношении рабочих газов $\text{Ar}:\text{O}_2$ 3:1 и оптимальном давлении порядка 10^{-2} мм рт.ст., благодаря оптимальной скорости осаждения. Для получения пленок ZnO при более низких давлениях скорость роста пленки можно регулировать, контролируя расстояние между мишенью и подложкой, а также применением оптимальной конфигурации зоны распыления мишени. Обычно специальные конфигурации мишени применяются с целью добиться высокого коэффициента использования ее материала.

В данной работе изучено влияние геометрических параметров распылительной системы и конфигурации мишени (при различных давлениях газов) на скорость роста и качество осажденных пленок ZnO.

2. Экспериментальная часть

Пленки оксида цинка толщиной от 100 до 500 нм были получены методом ДС магнетронного распыления цинковой мишени при комнатной температуре подложки, соотношении рабочих газов $\text{Ar}:\text{O}_2$ 3:1, значениях рабочего вакуума в интервале $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. и при мощности магнетронного источника 150 Вт. Исследования проводились на плоских мишенях диаметром 55 мм и толщиной 7 мм, и на специально изготовленных мишенях с коническим углублением (порядка 5 мм) в зоне распыления плоской мишени. Расстояние мишень–подложка варьировалось от 70 мм до 150 мм, время осаждения составляло 30 мин.

Исследования проводились на модернизированной установке УВН-71ПЗ, представляющей из себя магнетронное устройство на постоянном токе с планарным кольцевым магнетроном, предназначенное для ионно–плазменного распыления металлической мишени. Установка оснащена системой измерения и контроля потока рабочего газа, состоящей из блока питания и индикации PR4000F и двух регуляторов расхода газа MFC 1179 для газов Ar и O_2 . Для проведения экспериментов по осаждению тонких пленок ZnO на подложки при комнатной температуре (27°C) использовалась система, основанная на элементе Пельтье. Подложки из оптического стекла марки ВК-7, на которые наносились пленки ZnO, с использованием специальных зажимов закреплялись в устройстве, осуществлявшем их перемещение внутри вакуумной камеры. Процесс осаждения пленок ZnO проводился при параллельном расположении мишени и подложки.

Рентгеноструктурный анализ пленок ZnO проводился с помощью установки ДРОН-2.0 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Толщина пленок ZnO измерялась на спектрометре Filmetrics F20.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В интервале давлений газов $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. и при соотношении смесей газов $\text{Ar}:\text{O}_2 = 3:1$ окисления поверхности мишени не наблюдалось, поэтому изучалось лишь влияние давления аргона на скорость осаждения и качество пленок.

Качество пленок ZnO, характеризующееся степенью ориентации зерен вдоль кристаллографического направления 002, варьировалось в зависимости от давления газов и геометрических факторов. Экспериментальные результаты, приведенные ниже, свидетельствуют о том, что основным фактором, определяющим кристалличность пленок, является скорость осаждения R_{dep} : качество пленки улучшается при уменьшении R_{dep} .

Основными механизмами влияния давления газов в камере на скорость осаждения пленок ZnO можно считать: 1) рассеяние распыленных атомов цинка из-за столкновения с атомами газов; 2) изменение вольт-амперных характеристик (ВАХ) плазмы, приводящих к зависимости напряжения анод-катод U от давления. В области рабочих давлений от 5×10^{-2} до 5×10^{-3} мм рт.ст. (применяемых в эксперименте) можно пренебречь рассеянием осаждаемых атомов. Изменение же ВАХ означает изменение потенциала катода (т.е. мишени), что оказывает существенное влияние на скорость распыления.

Обратимся теперь к вопросу зависимости напряжения катода от давления газов. Ток I , проходящий через плазму, пропорционален концентрации ионизованных атомов газов (Ar и O_2); эта концентрация определяется давлением газов P . В процессе осаждения пленок ZnO мощность $W = UI$, потребляемая плазмой, поддерживается постоянной, поэтому напряжение катода U уменьшается с ростом давления. Эту зависимость можно описать эмпирической формулой

$$U = AW/\tau P^n, \quad (1)$$

где τ есть время пролета ионов в плазме; параметр n определяется, в частности, долей ионизированных атомов газов; коэффициент пропорциональности A учитывает остальные факторы, от которых зависит сила тока. Уменьшение потенциала катода при увеличении давления газов, описываемое формулой (1), наблюдалось в ряде работ (см., например, [7]). Зависимость $U(P)$, полученная в нашем эксперименте (рис.1), хорошо аппроксимируется функцией (1) при значениях параметров $AW/\tau \approx 240$, $n = 0.04$. Функция $U(P)$ позволяет найти важную для оптимизации технологии характеристику: зависимость скорости распыления мишени (и, следовательно, скорости осаждения пленки) от давления газов. С уменьшением потенциала катода уменьшается энергия ионов, бомбардирующих мишень. Предполагая, что ионы могут распылять мишень, только если их энергия превышает некоторое пороговое значение E_{th} , и учитывая выражение (1), зависимость скорости роста пленки от давления газов можно описать следующей формулой:

$$R_{dep} \sim (K/P^n - E_{th})^\alpha, \quad (2)$$

где параметр K введен для описания зависимости энергии ионов от напряжения; α является калибровочным параметром. Соответствующий подбор параметров в формуле (2) позволяет удовлетворительно описать экспериментальные результаты. Соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей $R_{dep}(P)$, полученных при значении расстояния мишень–подложка $d = 70$ мм и при мощности магнетронного источника $W = 150$ Вт, показано на рис.2.

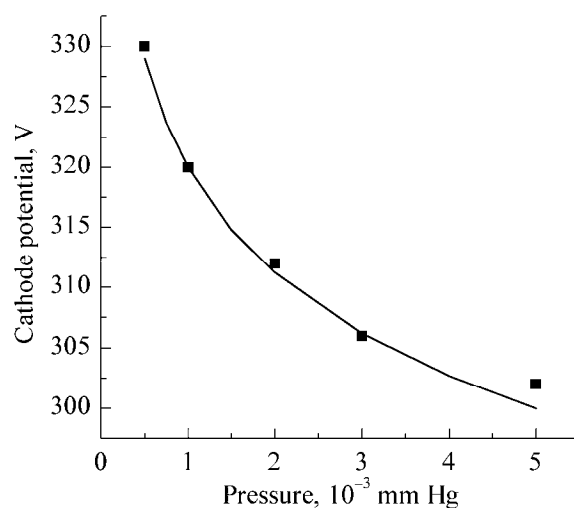


Рис.1. Зависимость потенциала катода от давления газов: экспериментальные данные и рассчитанная по формуле (1) (сплошная линия).

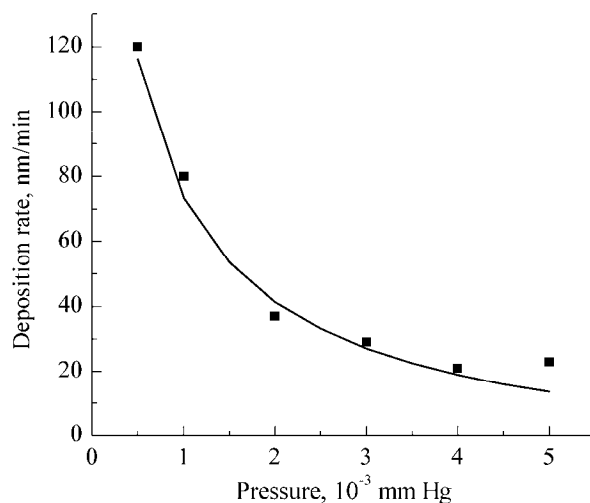


Рис.2. Зависимость скорости осаждения пленки от давления газов: экспериментальные данные и рассчитанная по формуле (2) (сплошная линия).

Далее, исследуя экспериментально зависимость качества пленок от давления газов, можно получить зависимость “степени кристалличности” пленок от скорости осаждения. На рис.3 приведены дифрактограммы образцов ZnO, полученные при мощности магнетронного источника $W = 150$ Вт, рабочих давлениях $P = 5 \times 10^{-2}$ (а), 10^{-2} (б), 5×10^{-3} (в) мм рт.ст и расстоянии мишень–подложка $d = 110$ мм. Из рис.3а видно, что при давлениях 5×10^{-2} мм рт.ст. получены поликристаллические пленки; при этом скорость роста составляла 4 нм/мин. При давлениях 10^{-2} мм рт.ст. скорость роста пленок составляет 15 нм/мин и наблюдается переход от поликристаллических пленок ZnO к ориентированным вдоль 002 кристаллографического направления, с межплоскостным расстоянием $d_{002} = 2.60$ Å (рис.3б). Однако при давлениях 5×10^{-3} мм рт.ст., когда скорость роста пленок составляет уже 36.6 нм/мин, происходит переход от текстурированных пленок к практически аморфным образцам ZnO (рис.3в).

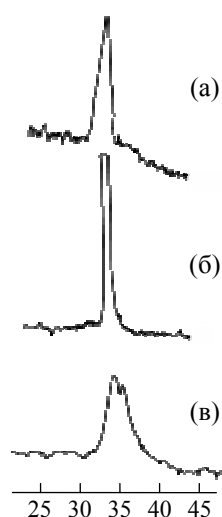


Рис.3. Дифрактограммы образцов ZnO, осажденных с применением плоской мишени. Расстояние мишень–подложка $d = 110$ мм; давление а) 5×10^{-2} , б) 10^{-2} , в) 5×10^{-3} мм рт.ст.

Таким образом, оптимальная скорость роста качественных, текстурированных пленок ZnO достигается в области давлений от 5×10^{-2} до 10^{-2} мм рт.ст., когда скорость роста пленок составляет ~ 15 нм/мин. Наличие такого узкого интервала оптимальных давлений можно понять из следующих соображений. Формирование текстуры пленки во многом определяется кинетикой осаждаемых частиц на подложке. Эти частицы должны обладать достаточно большой энергией, чтобы быть способными мигрировать по поверхности и связываться в кластеры, формирующие регулярную кристаллическую решетку [8]. Очевидно, что при больших давлениях, когда напряжение мишени падает (рис.1), энергия распыляемых атомов цинка недостаточна для обеспечения такой кинетики, что является причиной плохой текстуры пленки (рис.3а). Если же давление газов

слишком мало, из-за возрастания напряжения катода достигается очень большая скорость осаждения (рис.2). При этом большой поток осаждаемых частиц приводит к тому, что образуемые кластеры мешают друг другу образовывать кристаллическую структуру. В результате наблюдается ухудшение текстуры (рис.3в).

Так как для обеспечения чистоты пленок желательно использовать более высокий вакуум, то можно получить необходимую скорость осаждения пленок ZnO оптимизацией геометрических параметров магнетронной системы. Зависимость скорости осаждения и качества пленок от расстояния d между мишенью и подложкой, а также от профиля сечения мишени рассмотрена в следующих разделах.

3.1. Осаждение пленок с использованием плоской мишени

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных результатов, рассмотрим модель, на основе которой можно интерпретировать зависимость от расстояния d . Так как давление газов в камере достаточно мало для того, чтобы пренебречь столкновениями распыленных атомов цинка друг с другом и с атомами Ar, перенос атомов от мишени к подложке можно описать механизмом баллистического транспорта. При этом можно легко рассчитать зависимость R_{dep} от расстояния d , а также радиальное распределение скорости осаждения, т.е. нахождение зависимости R_{dep} от расстояния l от центра подложки.

Зона распыления мишени имеет форму кольца с внутренним и внешним радиусами r_{min} и r_{max} , соответственно. Скорость осаждения пленки на подложке в точке (x,y) пропорциональна потоку атомов цинка на элемент площади, определяемого “прямой видимостью” элементов площади зоны распыления (рис.4):

$$\Gamma_{\text{Zn}}^{\text{subst}} = \int_{\Omega} \Gamma_{\text{Zn}}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (3)$$

где телесный угол $d\Omega$ определяется через элемент поверхности на мишени как

$$d\Omega = \frac{dS \cos \theta}{r_{12}^2}. \quad (4)$$

Поток распыленных атомов цинка будем считать не зависящим от азимутального угла, т.е. $\Gamma_{\text{Zn}}(\theta, \varphi) \equiv \Gamma_{\text{Zn}}(\theta)$ (что справедливо для случая плоской мишени). Элемент поверхности есть $dS = r dr d\varphi$; используя рис.3, можно записать

$$\cos \theta = \frac{d}{r_{12}}, \quad r_{12} = \sqrt{d^2 + l^2 + r^2 - 2lr \cos \varphi}. \quad (5)$$

Для окончательного вычисления потока на мишени необходимо определить функцию $\Gamma_{\text{Zn}}(\theta)$. В отличие от случая термического распыления мишени, где распределение вылетевших частиц можно описывать механизмом диффузии Кнудсена (т.е. предполагая равномерное угловое распределение распыленных частиц), в случае ионного распыления зависимость Γ_{Zn} от θ может возникать

из-за преобладания вероятности вылета атомов цинка в направлении падения бомбардирующих атомов, т.е. перпендикулярно поверхности мишени. Теоретическое нахождение функции $\Gamma_{Zn}(\theta)$ требует микроскопического описания процесса столкновения атома с мишенью и не проводится в данной работе. В качестве эмпирической зависимости будет использована функция нормального распределения:

$$\Gamma_{Zn}(\theta) = \Gamma_{Zn}(0) \exp(-\theta^2 / 2\theta_m^2). \quad (6)$$

Учитывая, что скорость осаждения пленки $R_{dep} \sim \Gamma_{Zn}^{subst}$, получим окончательно

$$R_{dep} = K_1 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{r_{min}}^{r_{max}} \Gamma_{Zn}(\theta) \frac{d}{(d^2 + l^2 + r^2 - 2lr \cos \varphi)^{3/2}} r dr. \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности K_1 необходимо определить из сравнения с экспериментальными данными.

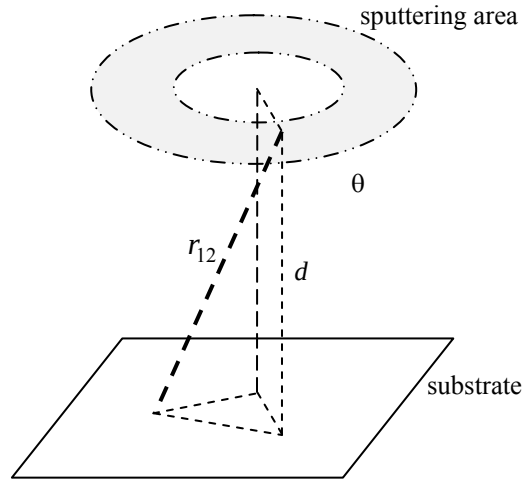


Рис.4. Схематическое изображение системы мишень-подложка. Указаны расстояния, необходимые для вычисления потока частиц из точки 2 в точку 1.

Соответствие распределения скорости осаждения пленок, определенной согласно функции (7), с экспериментальными данными ($W = 150$ Вт, $P = 10^{-2}$ мм рт.ст., $d = 70$ мм, 110 мм, 150 мм) показано на рис.5. С увеличением расстояния d между мишенью и подложкой скорость осаждения пленок ZnO уменьшается, а также достигается формирование пленок, равномерных по толщине. Радиусы зоны распыления в эксперименте составляли $r_{min} = 15$ мм и $r_{max} = 25$ мм. Хорошее совпадение с экспериментом получено при значениях калибровочного параметра $K_1 = 175$ и характерной полуширины углового распределения $\theta_m \approx \pi/6$.

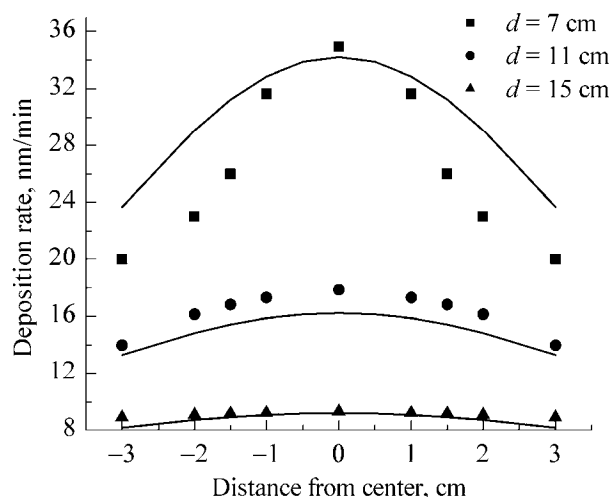


Рис.5. Распределение скорости осаждения пленки при разных расстояниях мишень–подложка. Сплошные линии соответствуют предсказаниям теоретической модели.

Таким образом, модель баллистического транспорта позволяет удовлетворительно предсказывать скорость осаждения и степень равномерности осажденных пленок. Полученные результаты показывают, что использование расстояний мишень–подложка меньше 110 мм нецелесообразно из-за сильной неоднородности осажденных пленок. С увеличением расстояния мишень–подложка поток осаждаемых частиц уменьшается (и, следовательно, уменьшается скорость роста пленки), что должно приводить к улучшению качества пленок. Необходимо учесть, однако, что при слишком больших расстояниях из-за процессов столкновения энергия осаждаемых атомов будет уменьшаться, как было показано выше, и может привести к ухудшению качества пленок. Рентгеновские и электронографические исследования подтверждают, что наилучшее качество пленок достигается при расстоянии $d \approx 110$ мм. Более детально зависимость текстуры пленки от расстояния мишень–подложка рассмотрена в следующем разделе.

3.2. Осаждение пленок с использованием мишени с коническим углублением зоны распыления

Приведенные в предыдущих разделах результаты можно резюмировать следующим образом. Если магнетронное распыление проводить при низком давлении газов ($P < 10^{-2}$ мм рт.ст.), что необходимо для получения чистых пленок ZnO, то текстура пленки ухудшается из-за большого потока атомов на подложку. Увеличение расстояния мишень–подложка приводит к уменьшению потока частиц, однако при этом уменьшается энергия осаждаемых частиц, что также приводит к ухудшению текстуры. Обеспечить осаждение высокоэнергетичных частиц в высоком вакууме, уменьшив при этом их поток на подложку, удастся применением мишени с углублением зоны распыления. Как показано

ниже, профиль сечения мишени с коническим углублением (рис.6) приводит к осаждению более качественных пленок, так как углубление зоны распыления позволяет обеспечить меньший и более равномерный поток атомов на подложку (не увеличивая расстояние d). Чтобы понять влияние такого углубления, рассмотрим результаты моделирования процесса DC-магнетронного распыления.

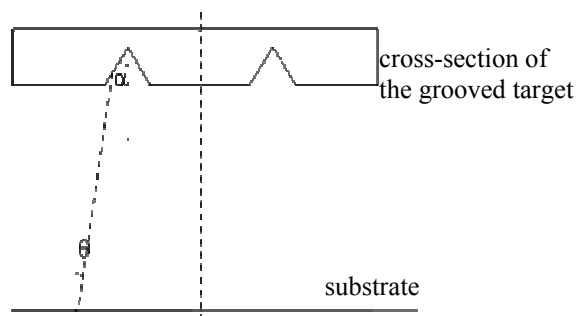


Рис.6. Поперечное сечение системы мишень–подложка.

Углубление зоны распыления приводит к изменению угла вылета атомов Zn. Метод вычисления скорости осаждения в этом случае аналогичен случаю с плоской подложкой. Не приводя деталей вычислений, укажем лишь что поток атомов на подложке есть сумма потоков с “внешней” и “внутренней” поверхностей, формирующих профиль углубления. “Внешняя” поверхность способствует большему осаждению атомов в центре пленки, а атомы с “внутренней” поверхности в основном осаждаются на периферии пленки. В результате формируется более равномерная пленка. Площадь каждой из указанных поверхностей меньше площади зоны распыления плоской мишени, что приводит к уменьшению потока. Отметим также, что с уменьшением угла α , характеризующего профиль сечения мишени, возможно увеличение вероятности столкновения атомов, распыленных с “внешней” и “внутренней” поверхностей, что приведет к уменьшению энергии осаждаемых частиц. Ввиду этих явлений использование конфигурации мишени с малым углом α углубления нежелательно. В данной работе использовалось углубление с углом $\alpha = \pi/3$. Сравнение распределения скорости осаждения ZnO для плоской мишени и мишени с таким углублением при расстоянии мишень–подложка 110 мм представлено на рис.7.

Анализ данных рентгенографических исследований позволяет выявить зависимость качества осажденных пленок ZnO от расстояния мишень–подложка. На рис.8 показаны дифрактограммы образцов тонких пленок ZnO, полученных при мощности магнетронного источника 150 Вт, рабочем давлении 5×10^{-3} мм рт.ст., при расстояниях мишень–подложка 70 мм, 110 мм, 150 мм. В отличие от случая использования плоской мишени, использование мишени с углублением позволяет при таких давлениях получать качественные пленки. При расстояниях мишень–подложка 110 мм формируются качественные, текстурированные пленки ZnO толщиной 180 нм (рис.8б), скорость роста пленок

составляет 18 нм/мин. Из рис.8а и 8в очевидно, что при уменьшении расстояния мишень–подложка (70 мм) или же при увеличении (150 мм) качество пленок ухудшается, появляется рефлекс вдоль направления 010 с межплоскостным расстоянием $d_{010} = 2.48 \text{ \AA}$.

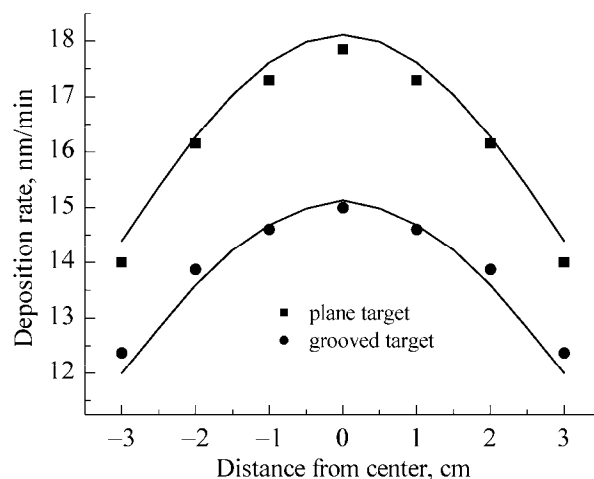


Рис.7. Распределение скорости осаждения пленки для плоской мишени и мишени с углублением зоны распыления. Сплошные линии соответствуют предсказаниям теоретической модели.

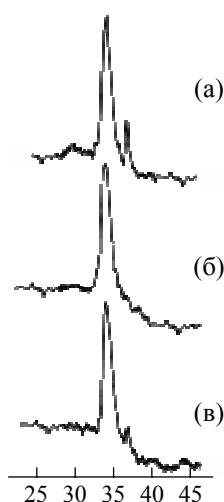


Рис.8. Дифрактограммы образцов ZnO, осажденных с применением мишени с углублением при давлении $P = 5 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. Расстояние мишень–подложка: а) 70 мм, б) 110 мм, в) 150 мм.

Наличие оптимального расстояния мишень–подложка можно интерпретировать аналогично оптимальному давлению газов, исследованному выше. Оптимальное значение d определяется «конкуренцией» двух процессов: при малых

расстояниях большой поток частиц на подложку препятствует формированию хорошей текстуры, а при слишком больших расстояниях текстура ухудшается из-за уменьшения энергии осаждаемых частиц.

4. Заключение

Проведенное исследование выявляет основные параметры магнетронной системы, оптимизация которых позволяет осадить равномерные, ориентированные пленки ZnO. Используя малые рабочие давления газов, что необходимо для обеспечения чистоты пленок, можно получить качественные пленки путем подбора оптимального расстояния между цинковой мишенью и подложкой, а также создавая определенную конфигурацию зоны распыления мишени. Коническое углубление в мишени позволило перераспределить поток осаждаемых частиц, не уменьшая их энергию, в результате чего значительно улучшилась кристаллическая структура пленки. Заметим, однако, что в данной работе была рассмотрена одна определенная конфигурация мишени с углублением. Предполагается, что развитие теоретической модели позволит оптимизировать форму этого углубления и добиться дальнейшего улучшения качества пленок. Кроме того, необходимо учесть, что в процессе эксплуатации мишени форма углубления в мишени будет меняться. Поэтому наиболее оптимальная форма углубления должна обеспечивать такое направление износа мишени, при котором по возможности будет сохраняться распределение распыленных атомов цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.Berg, T.Nuberg. Thin Solid Films, **476**, 215 (2005).
2. D.Song, A.Aberle, J.Xia. Appl. Surf. Sci., **195**, 291 (2002).
3. S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B.S.Naidu, G.M.Rao. Opt. Mater., **19**, 461 (2002).
4. J.J.Chen, Y.Gao, F.Zeng, D.M.Li, F.Pan. Appl. Surf. Sci., **223**, 318 (2004).
5. W.X.Cheng, A.L.Ding, X.S.Zheng, et al. J. Phys.: Conf. Series, **152**, 012036 (2009).
6. Э.Р.Аракелова, А.М.Хачатрян, К.Э.Авджян, Н.С.Арамян, В.А.Геворкян, С.Г. Григорян, Г.Н.Мирзоян. Изв. НАН Армении, Физика, **46**, 451 (2011).
7. T.Subramanyam, B.S.Naidu, S.Uthanna. Cryst. Res. Technol., **35**, 1193 (2000).
8. K.Muller. J. Appl. Phys., **62**, 1796 (1987).

OPTIMIZATION OF MAGNETRON DEPOSITION PROCESS FOR FORMATION OF HIGH-QUALITY ORIENTED ZnO FILMS

E.R. ARAKELOVA, A.M. KHACHATRYAN, K.E. AVJYAN, A.A. KTEYAN

The thickness distribution and structure of ZnO films deposited by DC-magnetron sputtering of a zinc target in argon-oxygen medium at substrate temperature of 27°C and gas pressure within $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ mm Hg in the chamber was investigated. It was revealed that the use of a target with a certain cavity in the sputtering zone allowed depositing high quality c-oriented films at lower gas pressure in comparison with a flat target. The dependence of film quality on geometric factors was interpreted on the basis of theoretical computations on the assumption that the film structure was modified with the decrease in the flow of deposited Zn particles and increase in their energy.