

УДК 539.2/.6:539./04

Б.З. Мансуров*, Б.С. Медянова, М.Е. Мансурова, Б.А. Алиев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: mansurov_batyrg@mail.ru

Расчет технологических параметров процесса напыления углеродных пленок на буферном слое меди

В работе представлены результаты расчетов аналитических зависимостей технологических параметров процесса напыления углеродных пленок на буферном слое меди, которые позволяют прогнозировать оптимальную концентрацию водорода в газовой смеси, интервалы рабочих напряжений мишень-анод, толщину напыляемых пленок и соответственно время экспериментов. На основании расчетов построено математическое описание (алгоритм) процесса напыления углеродной пленки.

Ключевые слова: углеродные пленки, буферный слой, коэффициент распыления, скорость распыления, скорость напыления.

Б.З. Мансуров, Б.С. Медянова, М.Е. Мансурова, Б.А. Алиев

Көміртекті қабыршақтарды мыс буферлі қабатына тозаңдандыру процесінің технологиялық параметрлерін есептеу

Жұмыста көміртекті қабыршақтарды мыс буферлі қабатына тозаңдандыру процесінің технологиялық параметрлерінің аналитикалық тәуелділіктерінің нәтижелері келтірілген, олар газ қоспасындағы сутегінің оптималды концентрациясын, нысана-анод жұмыс кернеулерінің аралығын, тозаңдандырылатын қабыршақтардың қалыңдығын және сәйкесінше тәжірибелер уақытын болжауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: көміртекті қабыршақтар, буферлі қабат, тозаңдандыру коэффициенті, тозаңдандыру жылдамдығы, тозаңдату жылдамдығы.

B.Z. Mansurov, B.S. Medyanova, M.E. Mansurova, B.A. Aliyev

Calculation of technological parameters of deposition process of carbon films on copper buffer layer

In work calculations results of analytical dependences of technological parameters of deposition process of carbon films on copper buffer layer are presented, which allow to predict optimal concentration of hydrogen in a gas mix, intervals of working tension target-anode, thickness of deposited films and respectively time of experiments.

Key words: carbon films, buffer layer, sputtering coefficient, sputtering rate, evaporation rate.

Введение

В последние годы во всём мире интенсивно развивались исследования, направленные на получение алмазоподобных углеродных плёнок, при этом использовались в основном методы кристаллизации из водород-углеродородных смесей, активируемых ВЧ и СВЧ разрядами, а также при помощи накаливаемой нити из тугоплавкого металла [1-3]. Полученные этими методами углеродные плёнки используются в качестве теплоотводов, жёстких и защитных покрытий.

В применяемых на сегодняшний день методиках рост углеродных пленок происходит в условиях сильного пересыщения прекурсоров над подложкой. Это приводит к массовой, хаотической кристаллизации. В связи с этим необходимо использовать технологическую схему, которая позволит:

- контролировать пересыщение прекурсоров над подложкой;
- проводить предварительную очистку подложки от окислов;

• производить наращивание и легирование пленки в едином технологическом цикле.

Для искусственного снижения пересыщения углерода в [4] предлагается принципиально новая технологическая методика дифференциального магнетронного распыления, основанная на балансировке потоков углерода с двух магнетронов, что позволяет решить основную проблему газофазного синтеза алмаза – проблему необратимости процесса роста алмаза. Кроме того, такая установка помимо балансировки потоков углерода дает возможность отработки приемов осаждения и эпитаксиального выращивания пленок в присутствии пассивирующих газов, методами разложения углеродсодержащих соединений, а также технологических приемов легирования пленок примесями контролируемой концентрации.

На основе оценочных теоретических расчетов [4] была разработана и сконструирована технологическая установка по получению углеродных плёнок методом дифференциального магнетронного распыления.

Для определения оптимальных режимов осаждения углеродных пленок были проведены расчеты технологических параметров процесса напыления.

Напыление медного буферного слоя

Коэффициент распыления меди

Процесс распыления материалов количественно характеризуется коэффициентом распыления (КР), который определяется как среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей частицей. Падающими частицами могут быть ионы (атомарные и молекулярные), нейтральные атомы, нейтроны, электроны или фотоны с большой энергией. При этом рассматривается процесс физического распыления материалов ионной бомбардировкой, поэтому, согласно определению КР, ат./ион:

$$Y_p = N_a/N_u, \quad (1)$$

где N_a – число выбитых (распыленных) атомов материала; N_u – число ионов, бомбардирующих материал [5].

Для реализации распыления необходима энергия превышающая энергию связи атомов в твердом теле. Эта энергия обозначается как пороговая энергия распыления $E_{пор}$. При энергиях меньше пороговой распыление отсут-

ствует. При больших энергиях коэффициент распыления растет с увеличением энергии первичных частиц, достигает максимума, а затем опять падает. Уменьшение коэффициента распыления при более высоких энергиях связано с большой глубиной проникновения частиц в твердое тело и меньшим выделением энергии в поверхностном слое.

Согласно теории физического распыления Зигмунда аморфных и поликристаллических материалов [5, 6] при ионной бомбардировке по нормали к поверхности в области энергий

$$E_{суб} \ll E_u < E_u^*,$$

где $E_{суб}$ – энергия сублимации атома материала мишени, а E_u^* определяется из соотношения:

$$E_u^* = \frac{515a^2 Z_u Z_a (m_u + m_a)}{m_a}, \quad (2)$$

где a – характерный радиус экранирующего электронного облака по модели Томаса-Ферми, равный $0.8853a_0(Z_u^{2/3} + Z_a^{2/3})^{-1/2}$; $a_0 = 5.29 \cdot 10^{-11}$ м – Боровский радиус атома водорода; Z_u , Z_a , m_u , m_a – соответственно атомные номера и массы бомбардирующего иона и материала мишени.

КР (Y_p) материалов прямо пропорционально зависит от энергии, и его можно оценить по формуле:

$$Y_p = \frac{3\alpha m_u m_a E_u}{\pi^2 (m_a + m_u)^2 2E_{суб}}, \quad (3)$$

где величина $E_u = eU_u$ определяет энергию бомбардирующих материал ионов, α – безразмерный параметр, зависящий от M_a/M_u :

$$\alpha(M_a/M_u) = 0.1 + 0.155(M_a/M_u)^{0.73}. \quad (4)$$

В области энергий $E_u > E_u^*$ рост КР с энергией ионов замедляется и определяется из выражения

$$Y_p = 4.2 \cdot 10^{18} \alpha \frac{\Sigma_{\gamma}(E_u)}{2E_{суб}}, \quad (5)$$

Величина $\Sigma_{\gamma}(E_u)$ представляет собой сечение ядерного торможения ионов и рассчитывается по формуле

$$\Sigma_{\gamma}(E_u) = \frac{Z_u Z_a e^2 a m_u}{(m_a + m_u) \epsilon_0} \sigma_{\gamma} E_u^{np}, \quad (6)$$

где $\sigma_{\alpha}(E_u^{np})$ – приведенное сечение ядерного торможения ионов, зависящее от точного вида экранирования кулоновского потенциала; E_u^{np} – приведенная энергия Линхарда:

$$E_u^{np} = \frac{4\pi\epsilon_0 m_a a E_u}{(m_a + m_u) Z_u Z_a e^2}. \quad (7)$$

$\sigma_{\alpha}(E_u^{np})$ может быть аппроксимирована:

$$\sigma_{\alpha}(E_u^{np}) = \frac{3.44\sqrt{E_u^{np}} \ln(E_u^{np} + 2.781)}{1 + 6.35\sqrt{E_u^{np} + E_u^{np}} (6.822\sqrt{E_u^{np}} - 1.708)}. \quad (8)$$

Результаты расчета коэффициента распыления меди в зависимости от напряжения мишень-анод представлены на рисунке 1.

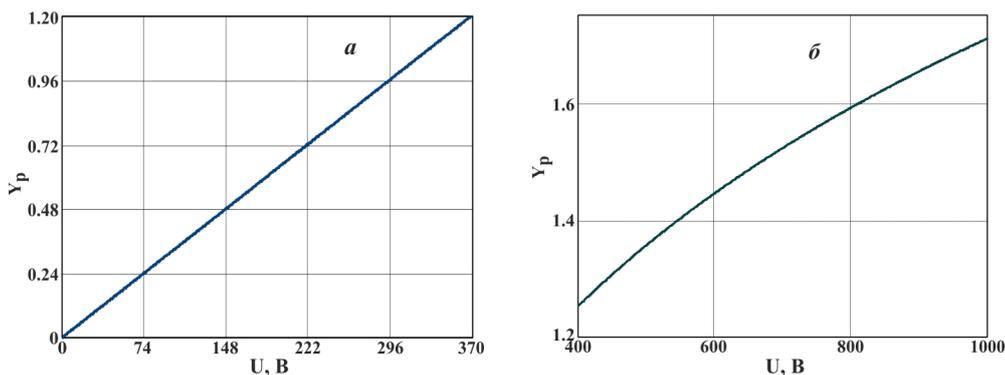


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента распыления меди от напряжения мишень-анод: a – для $E_u < E_u^*$, b – для $E_u > E_u^*$. Для меди $E_u^* = eU^* = 367.2 \cdot e$.

Сравнение с экспериментальными данными [7] показало, что рассчитанные значения коэффициента распыления меди ниже экспериментальных примерно на 10%.

Как было показано ранее [4], структура меди, насыщенной водородом задаёт симметрию поверхностных сил, соответствующую алмазной структуре. Поэтому процесс напыления буферного слоя меди необходимо проводить в атмосфере газовой смеси аргон-водород. Для заполнения водородом тетра- и октапор в структуре меди необходимо знать его предельную концентрацию в газовой смеси и её связь с коэффициентом распыления меди.

В плотноупакованной кубической структуре меди на один атом приходится одна октапора и две тетрапоры. Как было показано в [4] тетрапоры заполняются атомарным водородом, а октапоры молекулярным водородом. Т.е. на один атом меди должно приходиться четыре атома водорода.

Количество частиц в газе выражается формулой:

$$N = \frac{VN_{av}\rho}{M_v}, \quad (9)$$

где V – объем газа; ρ – плотность газа; M_v – молярная масса.

Молярная масса равна:

$$M_v = M \cdot N_{av},$$

где M – молекулярная масса; N_{av} – число Авогадро.

Тогда для газовой смеси аргон-водород можно записать:

$$\frac{N_H}{N_{Ar}} = \frac{V_H \rho_H M_H}{V_{Ar} \rho_{Ar} M_{Ar}}. \quad (10)$$

КР определяется формулой (1). Так как на один атом меди приходится две молекулы водорода, то

$$Y_p \leq \frac{2N_H}{N_{Ar}} = 2 \frac{V_H \rho_H M_H}{V_{Ar} \rho_{Ar} M_{Ar}}. \quad (11)$$

Как показали расчеты, зависимость ρ_H/ρ_{Ar} от давления в баллоне не существенна. Для того чтобы все поры, по мере роста медной

пленки, были заполнены водородом необходимо выполнение следующего условия

$$Y_p \leq 2 \frac{V_H \rho_H M_H}{V_{Ar} \rho_{Ar} M_{Ar}},$$

где $\rho_{Ar} = 1.7839 \text{ кг/м}^3$,
 $\rho_H = 0.08987 \text{ кг/м}^3$, $M_{Ar} = 40$, $M_H = 2$.

Т.е. зависимость КР меди от концентрации водорода в газовой смеси выражается формулой:

$$Y_p \leq 2 \frac{V_H}{V_{Ar}}, \quad (13)$$

В таблице 1 приведены данные расчетов КР меди и соответствующие концентрации водорода в газовой смеси.

Таблица 1. Значения необходимой концентрации водорода (n , %) при различных рабочих напряжениях

U , В	400	450	500	550	600
Y_p	1.253	1.307	1.357	1.403	1.445
n , %	38.5	39.5	40.4	41.2	41.95

Таким образом, для предполагаемых рабочих напряжений мишень-анод оптимальной концентрацией водорода в газовой смеси является 40%.

Скорость распыления меди

Для количественной характеристики процесса ионного распыления (ИР) материалов удобно пользоваться понятием скорости распыления V_p , определяемой по толщине поверхностного слоя материала, удаляемого в единицу времени. Согласно [5, 8], скорость ИР (нм/с) материала при падении ионов по нормали к его поверхности может быть определена по формуле:

$$V_p = 6.25 \cdot 10^{25} j_u Y_p A_m / (N_{av} \rho),$$

где $j_u = \frac{I_u}{\pi R^2}$ – плотность ионного тока, А/см²;

R – радиус мишени (2.5 см); A_m – атомная масса распыляемого материала (63.5 г/моль); N_{av} – число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$ атом/моль); ρ – плотность материала (8.92 г/см^3).

Оценка скорости роста медного буферного слоя проводилась при следующих предположениях:

- Влияние обратного рассеяния распыленных атомов меди не учитывается;
- Коэффициент конденсации распыленных атомов меди принимается равным;
- Ток на поверхности мишени принимается равным току ионов аргона.

Предварительные эксперименты показали, что ток ионов аргона изменяется в пределах 100÷500 мА.

График зависимости скорости распыления меди от силы тока и напряжения мишень-анод представлен на рисунке 2.

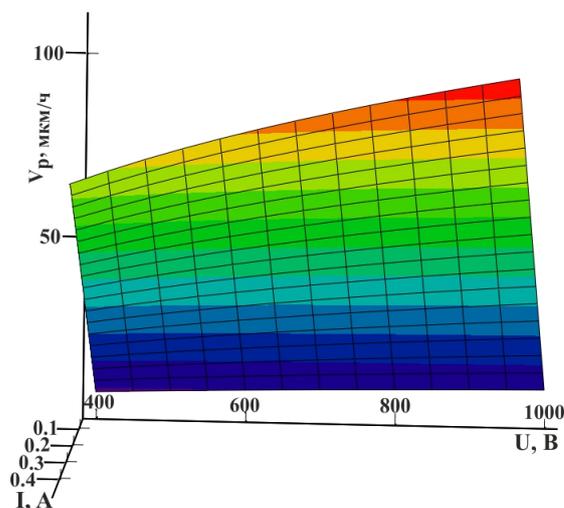


Рисунок 2 – Зависимость скорости распыления меди от силы тока и напряжения мишень-анод.

На рисунке 3 представлены зависимости скорости распыления меди от ионного тока (рис. 3а) для трёх значений рабочего напряжения мишень-анод, а так же зависимость скорости распыления меди от напряжения мишень-анод для ионного тока $I_u = 300 \text{ мА}$ (рис. 3б).

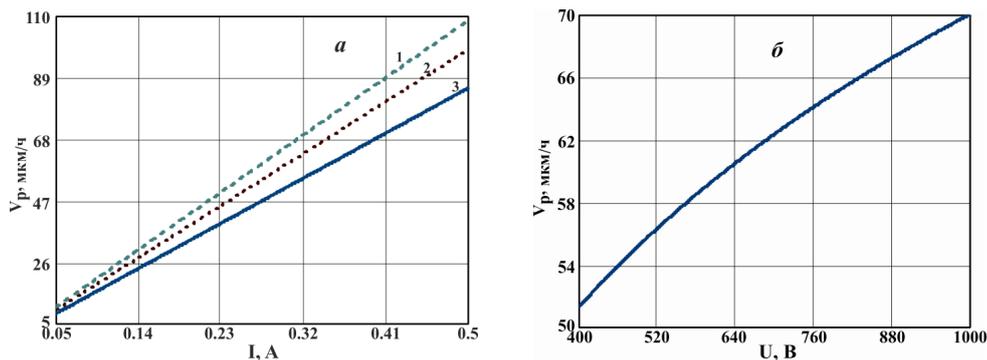


Рисунок 3 – Зависимость скорости распыления меди от:
 а – ионного тока (1 – 800 В, 2 – 600 В, 3 – 400 В), б – напряжения мишень-анод ($I_u = 300$ мА).

Скорость напыления меди

При распылении с одинаковой плотностью ионного тока по всей поверхности дисковой мишени (однородном распылении)

скорость осаждения в точке, находящейся на расстоянии r от проекции центра мишени на плоскость осаждения, определяется выражением

$$V_{u(r)} = \frac{V_p}{2} \left(1 + \frac{R^2 - r^2 - D^2}{\left((D^2 + R^2 - r^2)^2 + (2rD)^2 \right)^{1/2}} \right), \tag{15}$$

где V_p – скорость распыления с единицы площади мишени;
 R – радиус мишени ($R = 2.5$ см);
 D – расстояние между мишенью и плоскостью

осаждения, параллельной поверхности мишени ($D = 2.0$ см).
 Введя безразмерные параметры $a = D/R$ и $b = r/R$, получим:

$$V_{u(b)} = \frac{V_p}{2} \int_0^{r/R} \left(1 + \frac{1 - b^2 - a^2}{\left((a^2 + 1 - b^2)^2 + (2ab)^2 \right)^{1/2}} \right) db. \tag{16}$$

График зависимости скорости напыления меди от силы тока и напряжения мишень-анод представлен на рисунке 4.

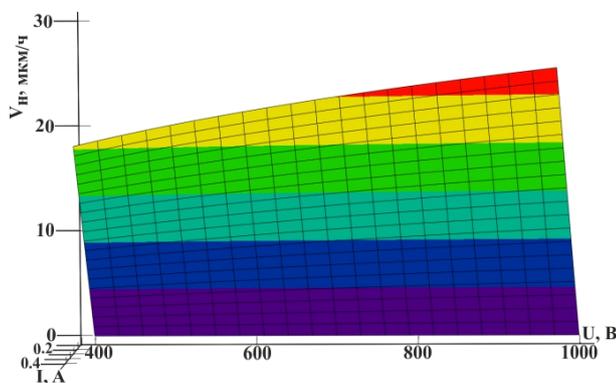
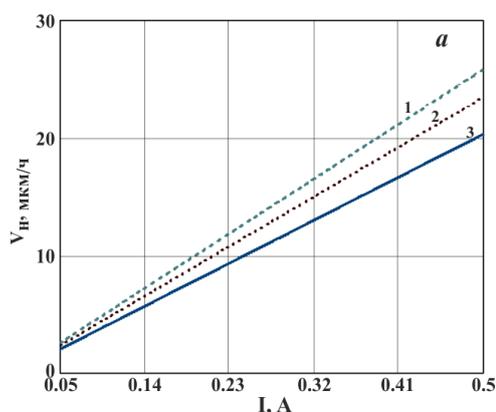


Рисунок 4 – Зависимость скорости напыления меди от силы тока и напряжения мишень-анод.

На рисунке 5 приведены зависимости скорости напыления меди от ионного тока (рис. 5а) для трёх значений рабочего напряжения



мишень-анод, а так же зависимость скорости распыления меди от напряжения мишень-анод для ионного тока $I_u = 300$ мА (рис. 5б).

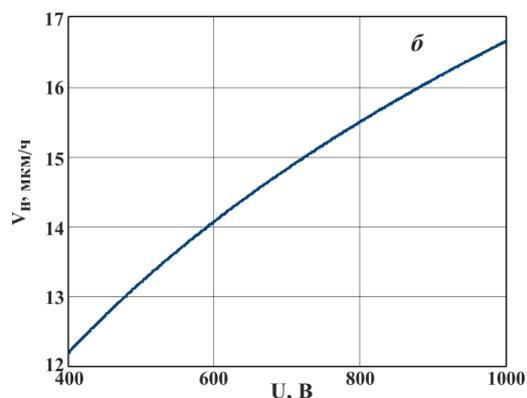


Рисунок 5 – Зависимость скорости напыления меди от: а – ионного тока (1 – 800 В, 2 – 600 В, 3 – 400 В), б – напряжения мишень-анод ($I_u = 300$ мА).

Проведённые расчёты позволяют прогнозировать толщину напыляемой пленки в зависимости от времени эксперимента. На рисунке 6 приведен график зависимости

толщины напыляемой пленки меди от времени для трёх значений рабочего напряжения мишень-анод при значении ионного тока $I_u = 300$ мА.

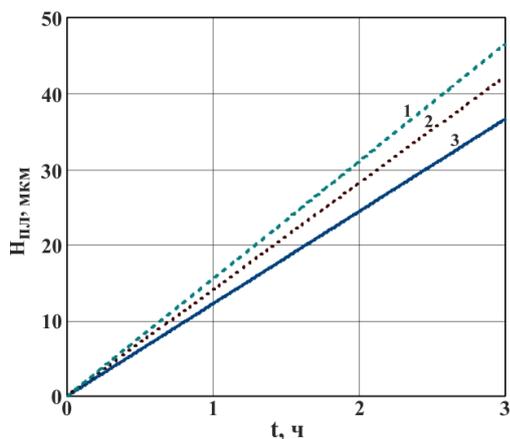


Рисунок 6 – Зависимость толщины пленки меди от времени: 1 – 800 В, 2 – 600 В, 3 – 400 В.

Напыление углеродной пленки

Аналогично были проведены расчеты по вычислению КР графитовой мишени МПГ-6 ($\rho = 1.65$ г/см³) и скорости напыления углеродной

пленки.

Результаты расчетов КР графита в зависимости от напряжения мишень-анод представлены на рисунке 7.

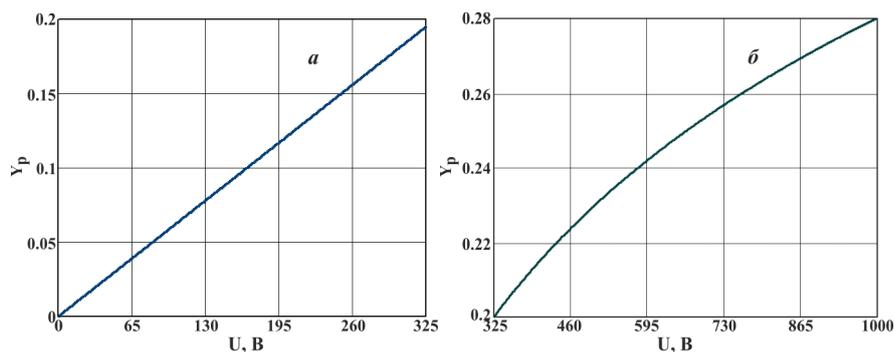


Рисунок 7 – Зависимость КР графита в зависимости от напряжения мишень-анод: *a* – для $E_u < E_u^*$, *б* – для $E_u > E_u^*$. Для графита $E_u^* = eU^* = 324.6 \cdot e$.

Сравнение с экспериментальными данными [7] показало, что рассчитанные значения коэффициента распыления графита выше экспериментальных примерно на 10-15%.

Графики зависимости скорости напыления углеродной пленки от технологических параметров приведены на рисунке 8.

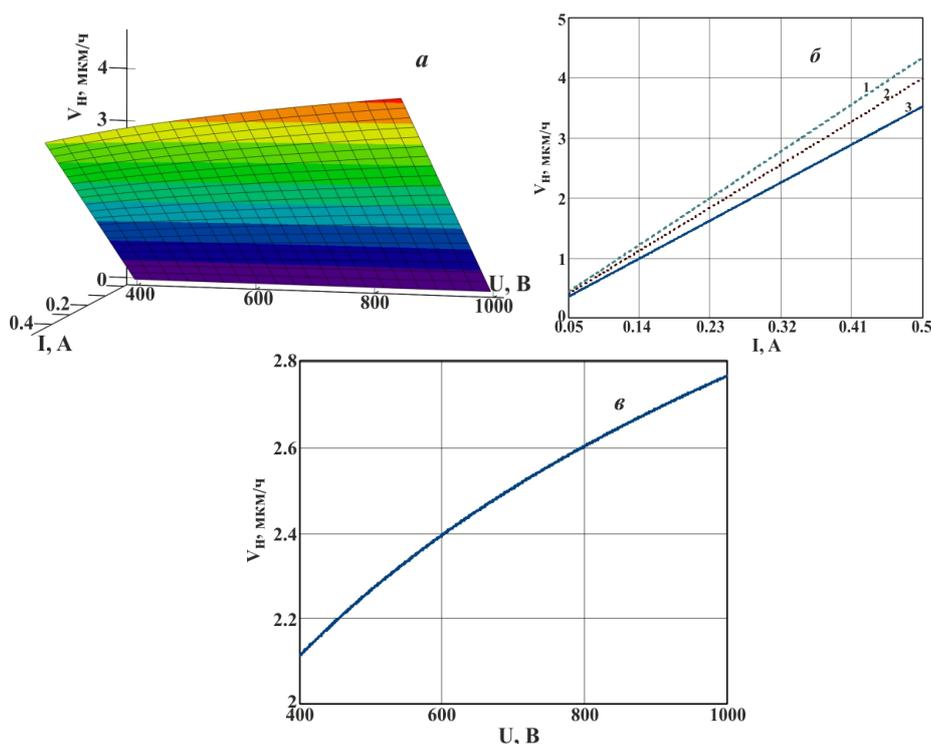


Рисунок 8 – Зависимость скорости напыления углеродной пленки: *a* – от силы тока и приложенного напряжения, *б* – от ионного тока (1 – 800 В, 2 – 600 В, 3 – 400 В), *в* – от напряжения мишень-анод ($I_u = 300$ мА).

На рисунке 9 приведен график зависимости толщины напыляемой пленки углерода от времени.

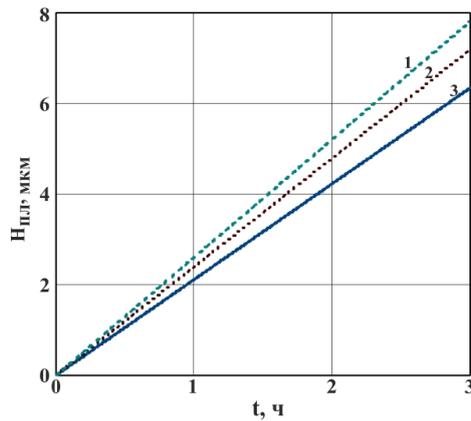


Рисунок 9 – Зависимость толщины пленки углерода от времени при значении ионного тока $I_{и} = 300$ мА: 1 – 800 В, 2 – 600 В, 3 – 400 В.

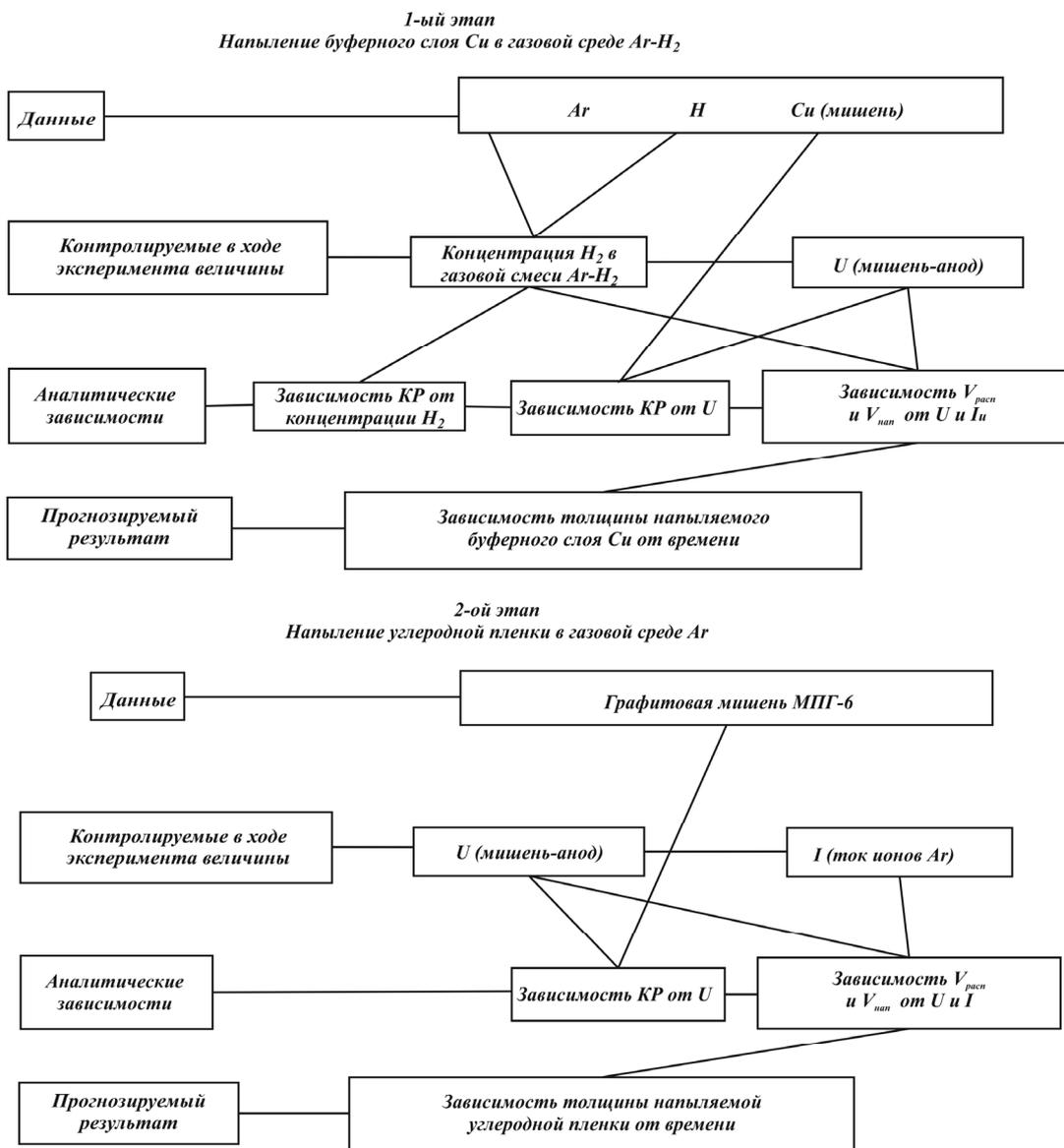


Схема 1. Алгоритм процесса напыления углеродной пленки на буферный слой меди.

Как видно из приведенных графиков, значения технологических параметров для графита значительно меньше чем у меди. Это связано с тем, что энергия сублимации углерода ($E_{\text{суб}} = 7.41$ эВ) почти в два раза превышает энергию сублимации меди.

На основании полученных аналитических зависимостей параметров напыления построено математическое описание (алгоритм) процесса напыления углеродной пленки на буферный слой меди, которое представлено на схеме 1.

Заключение

Проведенные расчеты аналитических зависимостей технологических параметров процесса напыления углеродных пленок на буферном слое меди позволяют прогнозировать:

- оптимальную концентрацию водорода в газовой смеси, для насыщения им буферного медного слоя;
- интервалы рабочих напряжений мишень-анод;
- толщину напыляемых пленок и соответственно время экспериментов.

На основании расчетов построено математическое описание (алгоритм) процесса напыления углеродной пленки на буферном слое меди.

Разработанный алгоритм процесса напыления в совокупности с ранее проведенными теоретическими расчетами позволяют предложить теоретическую модель принципиально новой технологической методики дифференциального магнетронного напыления углеродных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК №1540/ГФЗ

References

- 1 A review of diamond synthesis by CVD processes, Michael Schwande, Knut Partes. Diamond and Related Materials, Volume 20, Issue 9, 2011, pp. 1287-1301.
- 2 Carbon Materials and Nanotechnology. Anke Krueger, Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31803-2, pp. 475.
- 3 Preparation of diamond films with controllable surface morphology, orientation and quality in an overmoded microwave plasma CVD chamber. J. Wenga, J.H. Wanga, S.Y. Daia, L.W. Xiongb, W.D. Manb, F. Liub. Applied Surface Science, Volume 276, 2013, pp. 529-534.
- 4 Mansurov B. The influence of applied fields on the nucleation and growth of heteroepitaxial carbon films. Nanoscale devices – fundamentals and applications, R. Gross et al. (eds), 2006, Springer, Netherlands. -P. 387-399.
- 5 Danilin B.S. Primeneniye nizkotemperaturnoy plazmy dlya naneseniya tonkikh plenok. M.: Energoatomizdat, 1989. -328 s.
- 6 Sigmund P.. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. – Physical Review, 1969, vol. 184, N 2. – P.. 383-416.
- 7 Pod red. R. Berisha. Raspyleniye tverdykh tel ionnoy bombardirovkoy. - M.: Mir, 1984, s. 233-234 (dlya medi), s. 223 (dlya grafita).
- 8 Danilin B.S., Kireyev V.YU. Ionnoye travleniye mikrostruktur. M.: Sovetskoye radio, 1979. -103 s.