

# Применение оптической эмиссионной спектроскопии для прогнозирования состава пленок при реактивном магнетронном распылении Ti-Al составных мишеней

Х. Т. Доан<sup>а</sup>, Д. А. Голосов<sup>а\*</sup>, Дз. Джанг<sup>б</sup>, С. Н. Мельников<sup>а</sup>, С. М. Завадский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
г. Минск, 220013, Беларусь

<sup>б</sup>Ведущая лаборатория провинции Шэньси в области технологии тонких пленок и оптических исследований,  
Школа оптоэлектронного инжиниринга, Сианьский политехнический университет,  
г. Сиань, 710021, Китайская Народная Республика

\*e-mail: [golosov@bsuir.by](mailto:golosov@bsuir.by)

Поступила в редакцию 02.09.2022

После доработки 16.01.2023

Принята к публикации 23.01.2023

Исследованы процессы реактивного магнетронного распыления Ti-Al составных мишеней с различным соотношением Al/Ti. Установлены зависимости скорости нанесения, напряжения разряда, элементного состава, интенсивности контрольных линий оптического излучения плазмы от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Показано, что при реактивном распылении Ti-Al составных мишеней напряжение разряда определяется эффективным коэффициентом ионно-электронной эмиссии (КИЭЭ), который зависит от площади, занимаемой металлами на мишени, степенью их окисления и КИЭЭ металлов и их оксидов. Скорость нанесения пленок Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> в металлическом и переходном режиме распыления увеличивается пропорционально доле Al в мишени, а относительная концентрация металлов в нанесенных пленках зависит от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов и определяется реакционной способностью входящих в состав мишени материалов. Методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) показано, что соотношение атомных концентраций Al и Ti в наносимых пленках Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> однозначно зависит от отношения интенсивности контрольных линий оптического излучения алюминия AlII и титана TiII в плазме. Это позволяет использовать метод ОЭС для прогнозирования содержания металлов в пленке при реактивном магнетронном распылении Ti-Al мишеней.

**Ключевые слова:** реактивное магнетронное распыление, тонкие пленки, оксид титана и алюминия, составная мишень, оптическая эмиссионная спектроскопия, напряжение разряда, скорость распыления, элементный состав

УДК 621.3.049.77:621.793

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.60>

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении всего развития микроэлектроники в качестве основного диэлектрика кремниевых интегральных схем использовался оксид кремния SiO<sub>2</sub>. Однако дальнейшее использование SiO<sub>2</sub> имеет принципиальные ограничения, которые связаны с низкой диэлектрической проницаемостью этого материала ( $\epsilon \approx 3,9$ ). При переходе на новые технологические нормы геометрические размеры элементов уменьшаются. Уменьшение длины канала металл–оксид–полупроводник (МОП) транзисторов сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика. Как результат, при технологических нормах 60 нм толщину подзатворного диэлектрика МОП-транзисторов необходимо уменьшать до 1,2 нм, что составляет порядка пяти атомных слоев [1]. При дальнейшем уменьшении толщины слоя SiO<sub>2</sub> его изоляционные свойства

значительно ухудшаются вследствие резкого увеличения туннельных токов утечки. Поэтому для перехода к меньшим технологическим нормам необходимо использовать материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью (так называемые альтернативные, или *high-k* диэлектрики), которые позволяют увеличить толщину диэлектрика без ухудшения характеристик транзистора и значительно понизить ток утечки [2]. Причем, чем больше диэлектрическая проницаемость диэлектрика, тем большую толщину подзатворного диэлектрика можно формировать без ухудшения характеристик МОП-транзистора.

В качестве основных материалов для замены диоксида кремния в МОП-приборах первоначально рассматривались простые оксиды металлов, такие как оксид гафния HfO<sub>2</sub>, оксид циркония ZrO<sub>2</sub>, оксид титана TiO<sub>2</sub>, оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид тантала Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [3–7]. Диэлектрическая проницаемость этой группы

материалов обычно составляет  $\epsilon = 8\text{--}30$  [6]. Среди этих материалов оксид титана отличается наибольшими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 30\text{--}80$ ). Однако  $\text{TiO}_2$  имеет малую ширину запрещенной зоны ( $E_g = 3,3\text{--}3,4$  эВ), близкое к нулю смещение зоны проводимости по отношению к Si, что приводит к высокому току утечки и деградации свойств диэлектрика. Кроме того,  $\text{TiO}_2$  не обладает достаточной термической стабильностью и кристаллизуется при низких температурах ( $\sim 400$  °C), что в свою очередь приводит к еще большему увеличению тока утечки по границам зерен [8]. Это значительно ограничивает применимость оксида титана в качестве подзатворного диэлектрика. В то же время среди *high-k* диэлектриков оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) обладает самой большой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 8,9$  эВ), большим смещением зоны проводимости по отношению к Si, высокой температурной стабильностью (кристаллизуется при температурах более 900 °C) и термодинамически стабилен на границе с кремнием. Главным недостатком оксида алюминия является сравнительно низкое значение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 7\text{--}10$ ) [9]. Поэтому в последнее время стал актуален подход по комбинированию простых *high-k* диэлектриков в виде сложных оксидов с целью улучшения их электрофизических свойств [10]. Добавка оксида алюминия к оксиду титана, вероятно, может улучшить многие структурные и диэлектрические свойства пленок  $\text{TiO}_2$ , такие как температура кристаллизации, качество пограничного слоя на границе с Si (стабильность на границе оксид–кремний), повысить прочность на пробой по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , расширить запрещенную зону и тем самым увеличить смещение полос, и как следствие, уменьшить диэлектрические потери.

Одним из перспективных способов формирования пленок сложных оксидов является метод реактивного магнетронного распыления составных мишеней, то есть мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов [11, 12]. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. Главным недостатком данного метода является сложность подбора размера и количества вставок для получения требуемой концентрации элементов в пленке. Практика показывает, что состав наносимых пленок при магнетронном распылении составных мишеней зависит от ряда факторов (площади вставок, коэффициента распыления каждого из

элементов, распределения плотности ионного тока на мишени, энергии бомбардирующих мишень ионов ит.д.) [12]. При реактивном распылении процессы значительно усложняются. В данном случае состав наносимых пленок также зависит от скорости химических реакций образования оксида каждого из элементов мишени и коэффициентов распыления оксидов этих элементов. Поэтому для получения требуемой концентрации элементов в нанесенной пленке необходимы проведение ряда экспериментов по распылению составных мишеней и корректировка размера вставок по результатам элементного анализа нанесенных пленок. Данный метод подбора требует много времени и является довольно дорогостоящим.

В настоящее время для анализа и контроля процессов реактивного распыления широко используется метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) плазмы магнетронного разряда [13–14]. В плазме магнетронного разряда распыленные атомы материала мишени, атомы и молекулы рабочих газов, испытывая соударения с электронами плазмы, частично переходят в возбужденное состояние. Обратный переход частиц из возбужденного в основное состояние сопровождается испусканием оптического излучения. При этом атом каждого элемента имеет свой характерный спектр, и относительная интенсивность спектральной линии зависит от плотности излучающих частиц и вероятности оптического перехода [15]. Это позволяет использовать ОЭС для идентификации и количественного анализа распыленных частиц в плазме. При этом практически отсутствуют публикации, в которых бы анализировались возможности использования ОЭС для прогнозирования состава наносимых пленок при реактивном магнетронном распылении составных мишеней.

Таким образом, цель работы – исследование влияния состава Ti-Al мишени на разрядные и эмиссионные характеристики магнетронной распылительной системы и возможности использования метода оптической эмиссионной спектроскопии для прогнозирования содержания металлов в пленке при реактивном магнетронном распылении составных мишеней.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование процессов реактивного магнетронного распыления составных мишеней производилось на установке магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-1Б. Камера вакуумной установки оборудована магнетронной распылительной

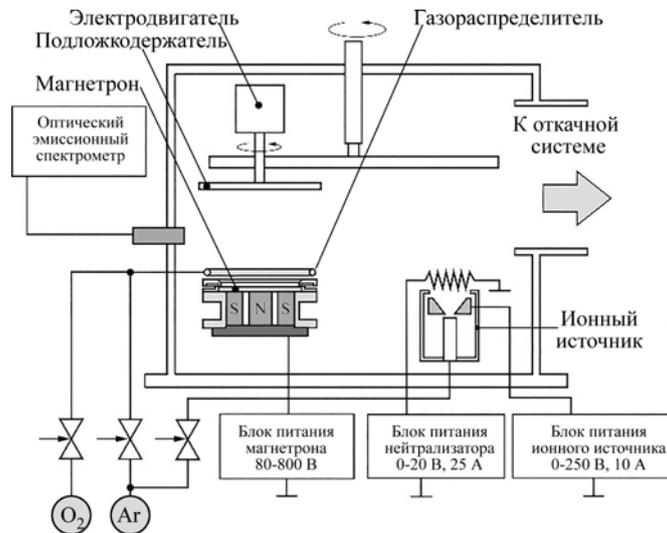


Рис. 1. Схема экспериментальной установки магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001.

системой (МРС) МАРС.011-80 с мишенью  $\varnothing$  80 мм, ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя ЕНРМ.100.005 и вращаемым подложкодержателем. Подложкодержатель располагался на расстоянии 120 мм от поверхности мишени. Для повышения равномерности толщины наносимых пленок ось подложкодержателя была смещена относительно оси магнетрона на 100 мм. Скорость вращения подложки составляла 24,5 об/мин.

В качестве мишеней использовались диски из Al (99,9% чистоты), Ti (99,5% чистоты)  $\varnothing$  80 мм и толщиной 5 мм. Для нанесения пленок оксидов титана–алюминия использовались составные (мозаичные) мишени из титановой основы и алюминиевых вставок. Размеры алюминиевых вставок подбирались так, чтобы атомное содержание Al в наносимых пленках при магнетронном распылении в среде Ar составляло 10% для мишени TiAl-10, 20% – для мишени TiAl-20, 40% – для мишени TiAl-40 и 70% – для мишени TiAl-70. Расчет размеров алюминиевых вставок производился по методике, предложенной в статье [16], где описана модель расчета концентрации металлов в пленке при магнетронном распылении составной мишени. Поэтому далее в статье цифра в обозначении мишеней указывает на расчетное атомное содержание Al в пленке при распылении составной мишени в среде аргона. Составные мозаичные мишени TiAl-10 и TiAl-20 представляли собой титановую основу (99,5% чистоты)  $\varnothing$ 80 мм и толщиной 5 мм, в которую впрессованы четыре цилиндрические алюминиевые вставки (99,9% чистоты). Вставки  $\varnothing$  6 мм или  $\varnothing$  8 мм соответственно были равномерно распределены по диаметру 46 мм (рис. 2а,б). Мишень TiAl-40 состояла из трех частей: центральной алюминиевой вставки шириной 18,5 мм и двух боковых титановых

сегментов (рис. 2в). Мишень TiAl-70 также состояла из трех частей: центральной титановой вставки шириной 30 мм и двух боковых алюминиевых сегментов (рис. 2г).

Распыление мишеней осуществлялось методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Для питания магнетрона использовался источник питания АРЕL-М-5РDC-800А-2 (ООО «Прикладная электроника», Россия) мощностью 5,0 кВт. Данный источник питания формирует униполярный импульсный сигнал средней частоты с напряжением рабочего импульса от –80 до –800 В, частотой следования импульсов от 1 до 100 кГц и коэффициентом заполнения от 10 до 80%.

Для анализа процессов реактивного магнетронного распыления использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии. Регистрация спектров излучения магнетронного разряда осуществлялась с помощью оптического эмиссионного спектрометра видимого и ближнего инфракрасного (ИК) излучения *S150 Duo* (ООО «СОЛ инструментс», Беларусь). Спектры получены в диапазоне длин волн 300–1100 нм, время накопления спектра 50 мс.

Пленки наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния *n*-типа. В ходе экспериментов подложки устанавливались на подложкодержатель, камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого в ионный источник подавался Ar. Поток аргона составлял  $Q_{Ar} = 20$  мл/мин ( $P = 0,02$  Па). Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли  $t = 2$  мин,  $U_d = 90$  В,  $I_d = 6,0$  А соответственно. Очистка производилась в режиме вращения подложкодержателя. Затем проводилась очистка мишени от загрязнений. Для этого подложка отводилась от зоны нанесения. В газораспределительную

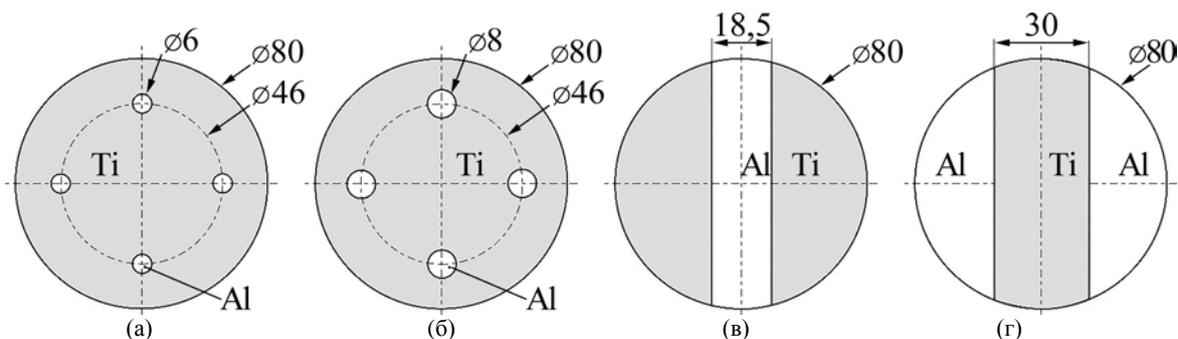


Рис. 2. Схема Ti-Al составных мишеней для реактивного магнетронного нанесения пленок оксида титана–алюминия: (а) – TiAl-10; (б) – TiAl-20; (в) – TiAl-40; (г) – TiAl-70.

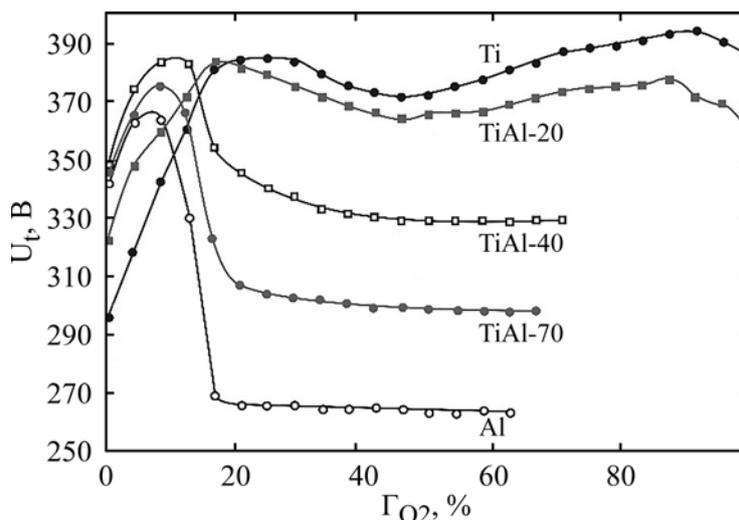


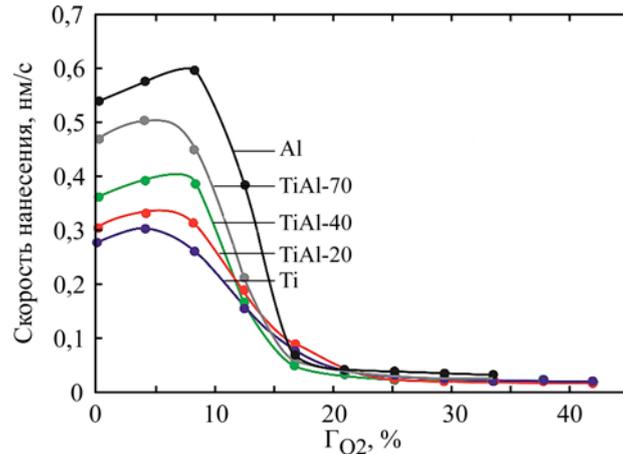
Рис. 3. Зависимость напряжения разряда от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов при распылении Ti-Al мишеней различного состава.

систему магнетрона подавался Ar ( $Q_{Ar} = 60$  мл/мин) и включалась MPC. В процессе очистки мишени ток разряда поддерживался постоянным и составлял  $I_t = 1,5$  А. Время очистки 2 мин. После этого проводились исследования спектров оптического излучения плазмы, изучение разрядных характеристик магнетрона и анализ экспериментов по нанесению пленок оксидов. В ходе экспериментов мишени распылялись в среде Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов при различном содержании кислорода. Концентрация кислорода в смеси газов ( $\Gamma_{O_2}$ ) изменялась от 0 до 100% при общем расходе 60 мл/мин. При этом давление в камере равнялось около 0,08 Па. Во всех экспериментах использовался режим стабилизации тока разряда магнетрона  $I_t = 1,5$  А (частота следования импульсов  $F = 10$  кГц, коэффициент заполнения  $D = 80\%$ ). Толщина наносимых пленок составляла около 300 нм и регулировалась временем осаждения. Толщина определялась интерференционным методом по ступеньке пленка–подложка с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Скорость нанесения покрытий рассчитывалась исходя из толщины и времени нанесения пленки. Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 с EDX спектрометром Bruker Quantax 200.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа процессов реактивного магнетронного распыления Ti-Al мишеней получены зависимости напряжения разряда магнетрона и скорости нанесения пленок  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. На рис. 3 представлены зависимости напряжения разряда от  $\Gamma_{O_2}$  при распылении Ti, Al и Ti-Al мишеней различного состава. При распылении алюминиевой мишени в среде Ar напряжение разряда ( $U_t$ ) составляло 345 В. При добавке кислорода напряжение разряда первоначально увеличивалось и достигало максимума  $U_t = 366$  В при  $\Gamma_{O_2} = 8\%$ . При дальнейшем увеличении концентрации кислорода напряжение разряда резко снижалось до 268 В при  $\Gamma_{O_2} = 16,67\%$  и далее практически не зависело от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. При  $\Gamma_{O_2}$  более 60% разряд магнетрона становился неустойчивым из-за формирования микродуг на поверхности мишени.



**Рис. 4.** Зависимость скорости нанесения пленок  $Ti_{1-x}Al_xO_y$  от концентрации кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов при распылении Ti-Al мишеней различного состава.

В отличие от алюминия при распылении титановой мишени в среде  $Ar/O_2$  рабочих газов напряжение разряда было больше, чем при распылении в среде  $Ar$ . При распылении в среде  $Ar$  напряжение разряда составляло  $U_t = 297$  В. При увеличении содержания кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов напряжение разряда первоначально увеличивалось и достигало максимума  $U_t = 386$  В при  $\Gamma_{O_2} = 23\%$ . При дальнейшем увеличении концентрации кислорода напряжение разряда незначительно снижалось и при  $\Gamma_{O_2} = 46\%$  наблюдался минимум напряжения  $U_t = 371$  В. Дальнейшее увеличение  $\Gamma_{O_2}$  опять приводило к росту напряжения. При концентрации кислорода  $92\%$  напряжение разряда составляло  $393$  В.

Как видно из рис. 3, поведение зависимостей  $U_t(\Gamma_{O_2})$  при реактивном распылении алюминиевой и титановой мишеней резко отличалось. Изменение напряжения разряда при увеличении парциального давления кислорода в первую очередь связано с изменением коэффициента ионно-электронной эмиссии (КИЭЭ) мишени при окислении ее поверхности. При распылении Ti увеличение напряжения разряда при увеличении  $\Gamma_{O_2}$  связано с более низким значением КИЭЭ оксида титана по сравнению с металлическим титаном. КИЭЭ для Ti и  $TiO_2$  составляют соответственно 0,114 и 0,06 [17]. Напротив, КИЭЭ оксида алюминия имеет более высокие значения по сравнению с чистым алюминием [18], поэтому при переходе из металлического режима в реактивный и окислении поверхности мишени напряжение разряда снижается. Таким образом, мы имеем два материала с противоположным изменением КИЭЭ при окислении поверхности мишени. Поэтому следует ожидать, что при распылении Ti-Al составных мишеней напряжение разряда будет определяться площадью, занимаемой каждым из материалов, и средним эффективным КИЭЭ. Как видно из рис. 3, при увеличении доли

алюминия в мишени происходили уменьшение напряжения разряда в реактивном режиме работы магнетрона и смещение максимума напряжения в сторону меньших концентраций кислорода.

Зависимости скорости нанесения пленок  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  от концентрации кислорода для всех исследуемых мишеней имела сходный характер (рис. 4). На данных зависимостях можно было выделить три участка. При начальном увеличении  $\Gamma_{O_2}$  скорость нанесения первоначально увеличивалась и достигала максимума (первый участок). На втором участке происходило резкое снижение скорости нанесения более чем в десять раз. На третьем участке скорость нанесения имела низкие значения и практически не зависела от концентрации кислорода. Для всех исследуемых мишеней переход на третий участок характеристики наблюдался примерно при одинаковой  $\Gamma_{O_2}$  (около  $20\%$ ). Однако на первом и втором участках при распылении алюминиевой мишени скорость нанесения практически в два раза превышала скорость нанесения Ti и максимум скорости нанесения достигался при более высоких  $\Gamma_{O_2}$  (для Ti примерно  $4\%$ , а для Al – около  $8\%$ ). При распылении Ti-Al составных мишеней при увеличении доли Al в мишени скорость нанесения пленок на первом и втором участке увеличивалась, и максимум скорости нанесения смещался в область более высоких концентраций кислорода. При этом увеличение скорости нанесения пленок было пропорционально доле Al в мишени. На третьем участке зависимости ( $\Gamma_{O_2}$  более  $20\%$ ) скорость нанесения пленок для всех мишеней отличалась незначительно и составляла около  $0,02-0,03$  нм/с.

При магнетронном распылении скорость нанесения пленок определяется коэффициентом распыления, атомной массой и плотностью материала мишени. Коэффициенты распыления

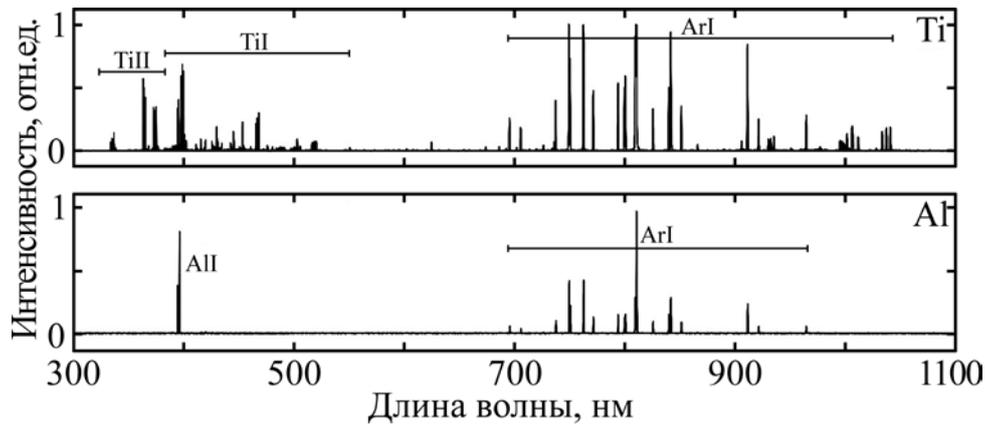


Рис. 5. Оптические эмиссионные спектры излучения плазмы при распылении Ti и Al мишеней в атмосфере Ar.

**Таблица.** Спектральные линии, используемые для контроля состава плазмы при реактивном магнетронном распылении Ti-Al мишеней

Линия	$\lambda$ , нм	Тип перехода
AlI	396,15	$3s^2 4s - 3s^2 3p$
TiI	395,82	$3d^3(^4F)4p - 3d^2 4s^2$
ArI	750,39	$3s^2 3p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p - 3s^2 3p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$
OI	777,15	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3p - 2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3s$

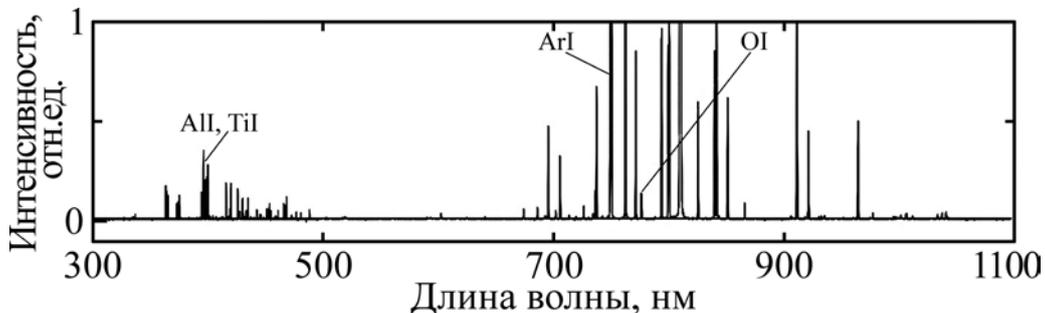


Рис. 6. Оптический эмиссионный спектр излучения плазмы при распылении мишени TiAl-40 в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов ( $\Gamma_{O_2} = 16,67\%$ ).

титана и алюминия при распылении ионами Ar с энергией 300 эВ составляют соответственно  $Y_{Ti} = 0,33$ ,  $Y_{Al} = 0,65$ . Кроме того, алюминий имеет меньшую атомную массу и плотность. Поэтому скорость его распыления в металлическом и переходном режиме выше скорости распыления титана. В реактивном режиме скорость распыления зависит от коэффициента распыления, образующегося на поверхности мишени оксида. Поэтому также следует ожидать, что эффективный коэффициент распыления составной мишени в присутствии реактивного газа будет определяться площадью, занимаемой каждым из элементов, степенью его покрытия оксидом, а также коэффициентами распыления этих элементов и их оксидов.

Также проведены исследования оптического излучения плазмы при распылении Ti, Al и Ti-Al мишеней в среде Ar и Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов. На рис. 5 представлены типичные спектры оптического излучения плазмы при магнетронном распылении Al и Ti мишеней в атмосфере Ar.

При распылении титановой мишени в спектре присутствовали линии возбужденных атомов аргона (ArI), которые находились в диапазоне длин волн 690–1050 нм, и возбужденных атомов титана (TiI), которые располагались в области 390–530 нм. Также в оптическом спектре идентифицирован ряд интенсивных линий ионов титана (TiII) в диапазоне длин волн 320–380 нм. Причем излучение атомов и ионов титана наблюдалось в виде тройных линий (триплетов). Наиболее интенсивные линии на длинах волн 395,82 нм и 399,86 нм принадлежали возбужденным атомам титана (TiI), а на длинах волн 336,12 нм, 364,13 нм; 375,93 нм – ионам титана (TiII).

При распылении Al в среде Ar на спектре присутствовали линии возбужденных атомов аргона (ArI) в диапазоне длин волн 690–1050 нм и двойная линия возбужденных атомов алюминия (AlI) на длинах волн 394,40 нм и 396,15 нм. В отличие от ряда других металлов, имеющих ряд линий излучения в видимой

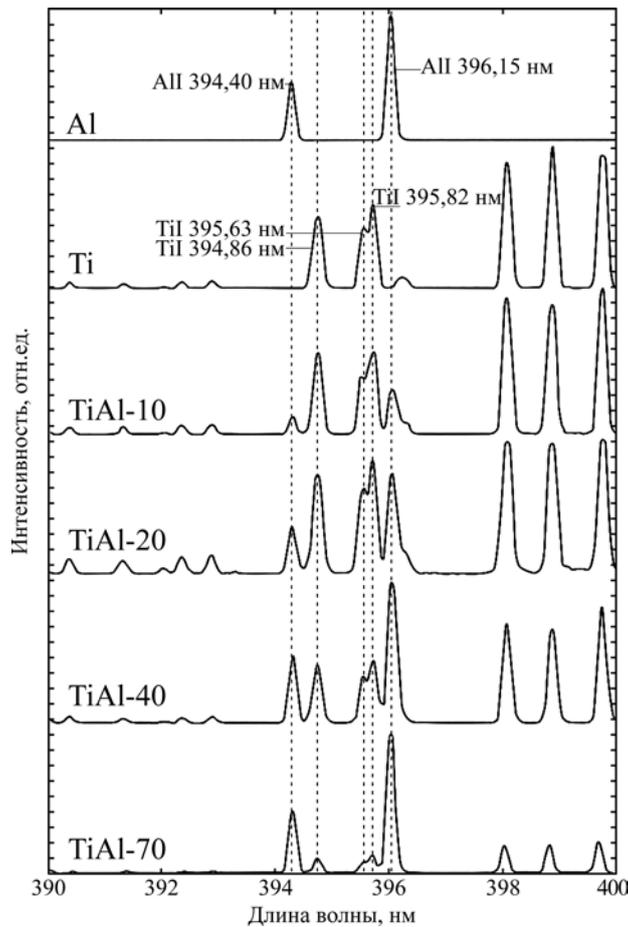


Рис. 7. Участок оптического эмиссионного спектра излучения плазмы при магнетронном распылении Ti-Al мишеней в среде Ar.

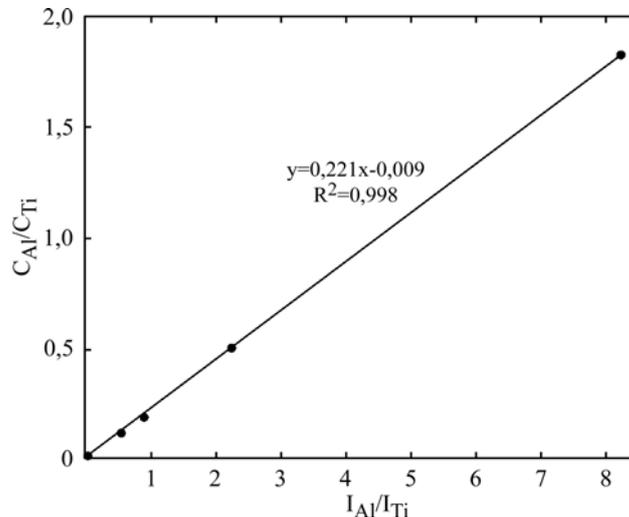


Рис. 8. Зависимость отношения атомных концентраций элементов в нанесенных пленках  $Ti_xAl_{1-x}$  от относительной интенсивности контрольных линий излучения плазмы этих элементов.

области спектра, при распылении Al в ОЭС спектре присутствовала только интенсивная двойная линия алюминия. Это связано с тем, что большинство линий возбужденных атомов и ионов алюминия находятся в ультрафиолетовой области спектра (менее 300 нм), которая не пропускалась смотровым окном. При добавке кислорода и распылении титановых и алюминиевых мишеней в среде Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов в спектре были идентифицированы тройные линии возбужденных атомов кислорода (OI) на длинах

волн 777,1–777,6 нм и 844,63–844,64 нм и парная линия 926,5–926,6 нм.

В качестве контрольных при анализе процессов распыления Ti-Al мишеней для распыляемых металлов и рабочих газов были выбраны линии алюминия Al II (396,15 нм), титана Ti II (395,82 нм), аргона Ar I (750,39 нм) и кислорода O I (777,15 нм) (см. таблицу).

При распылении Ti-Al составных мишеней в Ar и смеси Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов в оптическом спектре были идентифицированы линии титана,

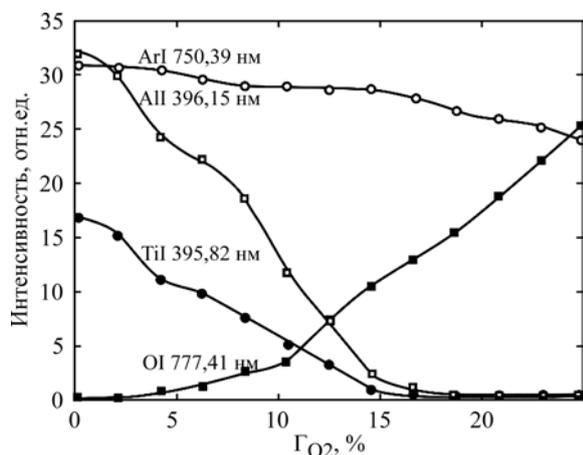


Рис. 9. Зависимость интенсивности контрольных линий излучения плазмы TiI, AlI, ArI и OI от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов (мишень TiAl-40).

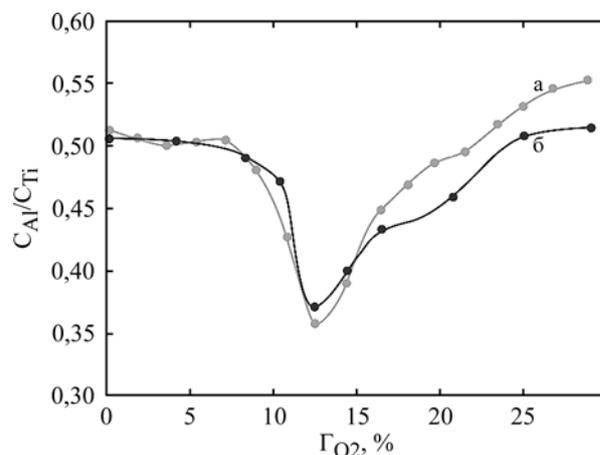


Рис. 10. Прогнозная (а) и экспериментальная (б) зависимости относительной концентрации металлов в наносимых пленках Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов (мишень TiAl-40).

алюминия, аргона и кислорода (рис. 6). При увеличении концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов общая интенсивность линий аргона, алюминия и титана снижалась, а интенсивность линий кислорода увеличивалась. Для анализа процессов магнетронного распыления Ti-Al мишеней был выбран участок спектра 394–397 нм, на котором присутствовали интенсивные пики оптического излучения возбужденных атомов AlI на длинах волн 394,40 нм, 396,15 нм и TiI – на длинах волн 394,86 нм, 395,63 нм, 395,82 нм (рис. 7). Как видно из рис. 7, при распылении Ti-Al мишеней в среде Ar и увеличении доли алюминия в мишени происходило увеличение интенсивности линии алюминия I<sub>Al</sub> (396,15 нм) и уменьшение интенсивности линии титана I<sub>Ti</sub> (395,82 нм). Анализ содержания алюминия в нанесенных пленках методом EDX показал, что при увеличении доли Al в мишени концентрация алюминия в пленке также увеличивалась, причем отношение атомного содержания алюминия и титана в пленке C<sub>Al</sub>/C<sub>Ti</sub> линейно зависело от отношения интенсивностей контрольных линий алюминия и титана в плазме I<sub>Al</sub>/I<sub>Ti</sub> (рис. 8). Зависимость описывалась линейной функцией, и достоверность аппроксимации составляла R<sup>2</sup> = 0,998. Таким образом, был сделан вывод, что отношение I<sub>Al</sub>/I<sub>Ti</sub> позволяет однозначно судить о содержании Al в пленках при магнетронном распылении Ti-Al составных мишеней.

Полученная зависимость C<sub>Al</sub>/C<sub>Ti</sub> от I<sub>Al</sub>/I<sub>Ti</sub> была использована для предсказания содержания Ti и Al в нанесенных пленках при реактивном распылении Ti-Al мишеней в среде Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов. На рис. 9 представлена зависимость изменения интенсивности контрольных линий от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов при распылении мишени TiAl-40. Как видно из рис. 9, при увеличении Γ<sub>O<sub>2</sub></sub> происходило

снижение интенсивности линий титана I<sub>Ti</sub>, алюминия I<sub>Al</sub>, аргона I<sub>Ar</sub> и увеличение интенсивности линии кислорода I<sub>O</sub>. Интенсивности линий титана и алюминия при добавке кислорода резко снижались, и при Γ<sub>O<sub>2</sub></sub> более 18–20% линии невозможно было идентифицировать. Поскольку аргон не участвует в химических реакциях, то интенсивность линии I<sub>Ar</sub> изменялась пропорционально концентрации Ar в камере. На зависимости интенсивности линии кислорода от Γ<sub>O<sub>2</sub></sub> можно было выделить два участка. На первом участке от 0 до 12% интенсивность линии OI медленно увеличивалась, что связано с высокой скоростью поглощения кислорода растущей пленкой и поверхностью мишени. На втором участке (более 12% O<sub>2</sub>) интенсивность линии росла практически пропорционально Γ<sub>O<sub>2</sub></sub>.

Используя полученную зависимость изменения интенсивности контрольных линий от концентрации кислорода, были рассчитаны зависимости относительной интенсивности линий алюминия и титана от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов I<sub>Al</sub>/I<sub>Ti</sub>(Γ<sub>O<sub>2</sub></sub>) и прогнозируемой относительной концентрации металлов в наносимых пленках C<sub>Al</sub>/C<sub>Ti</sub>(Γ<sub>O<sub>2</sub></sub>) (рис. 10, кривая а). Также методом EDX был проведен анализ элементного состава пленок Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>, нанесенных при реактивном распылении мишеней TiAl-40, и построена экспериментальная зависимость C<sub>Al</sub>/C<sub>Ti</sub>(Γ<sub>O<sub>2</sub></sub>) (рис. 10, кривая б). Как видно из рис. 10, кривая прогнозного содержания металлов в пленке при изменении Γ<sub>O<sub>2</sub></sub> практически совпадала с результатами EDX анализа. Это позволяет использовать метод ОЭС для прогнозирования содержания металлов в пленке при реактивном магнетронном распылении Ti-Al мишеней. Небольшие отклонения кривых наблюдались в области концентраций кислорода более 15%, что, по-видимому, связано с тем, что в реактивном режиме работы распыление титана

в большой степени идет в виде ионов титана  $Ti^+$ . При этом контроль линии возбужденных атомов титана не учитывает поток ионов титана.

Также из рис. 10 видно, что концентрация металлов в наносимых пленках зависит от концентрации кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов. Такое изменение в первую очередь связано с процессами формирования пленки оксида на поверхности титановых и алюминиевых частей мишени и различием скоростей окисления алюминия и титана. При малых концентрациях кислорода в камере (менее 10%) титановая и алюминиевая части мишени практически не покрыты пленкой оксида, так как при небольшом парциальном давлении  $O_2$  только малая часть металла покрыта пленкой соединения, и образующийся оксид эффективно удаляется за счет распыления. При дальнейшем увеличении  $\Gamma_{O_2}$  до 12% в первую очередь происходит окисление алюминия, что приводит к снижению скорости его распыления, и, как следствие, уменьшению его содержания в пленке. Далее окисленный алюминий практически не поглощает кислород и начинается интенсивное окисление титана. При концентрациях кислорода более 17% поверхность титановой части мишени также покрывается пленкой оксида, и скорость его распыления снижается. Дальнейшее изменение отношения концентраций  $C_{Al}/C_{Ti}$  определяется коэффициентами распыления оксидов титана и алюминия. Поэтому при реактивном распылении составных мишеней следует учитывать реакционную способность входящих в состав мишени материалов, которую можно оценить по значению свободной энергии Гиббса образования оксида  $\Delta G^0$ . Чем отрицательнее значение  $\Delta G^0$ , тем более благоприятно протекание такой реакции, и образование оксида будет наблюдаться при меньшем парциальном давлении реактивного газа [19]. Так, для примера значения свободной энергии Гиббса образования оксидов алюминия и титана составляют соответственно  $-1582$  кДж/моль и  $-943$  кДж/моль [20]. Поэтому протекание реакции образования оксида алюминия более благоприятно по сравнению с оксидом титана. Окисление и уменьшение скорости распыления алюминиевой части мишени будет наблюдаться при меньших потоках кислорода, что в итоге приведет к уменьшению его содержания в пленках в переходном режиме распыления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования процессов реактивного магнетронного распыления Ti-Al мишеней в среде  $Ar/O_2$  рабочих газов показали,

что метод распыления составных мишеней может эффективно использоваться для нанесения пленок сложных оксидов. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что при реактивном магнетронном распылении составных мишеней напряжение разряда магнетрона, скорость нанесения пленок и относительная интенсивность контрольных линий излучения плазмы однозначно связаны с характеристиками входящих в состав мишени материалов. Изменение напряжения разряда и скорости нанесения пленок при распылении составной мишени в присутствии кислорода определяется эффективным коэффициентом ионно-электронной эмиссии и коэффициентом распыления материалов мишени соответственно. Установлено, что относительная интенсивность контрольных линий оптического излучения металлов в плазме магнетронного разряда не двусмысленно определяет соотношение этих металлов в наносимых пленках. Это позволяет использовать метод оптической эмиссионной спектроскопии плазмы для прогнозирования соотношения концентрации металлов в пленках при реактивном магнетронном распылении Ti-Al составных мишеней. Установлено, что отношение металлов в наносимых пленках зависит от концентрации кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов. Поэтому при реактивном распылении составных мишеней следует учитывать реакционную способность входящих в состав мишени материалов, которую можно оценить по значению свободной энергии Гиббса образования оксида.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены в рамках совместных научных проектов № T22КИТГ-023 (2022YFE0123400) и № T22КИТГ-027 (2022YFE0122900) при финансовой поддержке БРФФИ и Министерства науки и технологии КНР.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hall, S., Bui, O., Mitrovic, I.Z., Lu, Y., et al., Review and perspective of high-k dielectrics on silicon, *J. Telecommun. Inform. Technol.*, 2007, vol. 2, p. 33.
2. Robertson, J. and Wallace, R.M., High-K materials and metal gates for CMOS applications, *Mater. Sci. Eng.: R: Reports*, 2015, vol. 88, p. 1.
3. Robertson, J. and Falabretti, B., Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors, *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 100, 014111.

4. Ribes, G., Mitard, J., Denais, M., Bruyère, S., et al., Review on high-k dielectrics reliability issues, *IEEE Trans. Device Materials Reliab.*, 2005, vol. 5, no. 1, p. 5.
5. Robertson, J., High dielectric constant oxides, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 28, p. 265.
6. Wilk, G.D., Wallace, R.M. and Anthony, J.M., High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations, *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 10, p. 5243.
7. Wallace, R.M. and Wilk, G., High-k gate dielectric materials, *MRS Bull.*, 2002, vol. 27, no. 3, p. 192.
8. Fröhlich, K., Ťapajna, M., Rosová, A., Dobročka, E., et al., Growth of high-dielectric-constant TiO<sub>2</sub> films in capacitors with RuO<sub>2</sub> electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, vol. 11, № 6, p. G19.
9. Avis, C. and Jang, J., High-performance solution processed oxide TFT with aluminum oxide gate dielectric fabricated by a sol-gel method, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, 10649.
10. Kim, Y.S. and Yun, S.J., Nanolaminated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition, *J. Cryst. Growth*, 2005, vol. 274, p. 3.
11. Akshara, P.C., Rajaram, G. and Krishna, M.G., Single composite target magnetron sputter deposition of crystalline and amorphous SiC thin films, *Mater. Res. Express*, 2018, vol. 5, 036410.
12. Nakano, J., Miyazaki, H., Kimura, T., Goto, T., et al., Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by magnetron sputtering, *J. Ceram. Soc. Of Jap.*, 2004, vol. 112, p. S908.
13. Ries, S., Bibinov, N., Rudolph, M., Schulze, J., et al., Spatially resolved characterization of a dc magnetron plasma using optical emission spectroscopy, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2018, vol. 27, 094001.
14. Panjan, M., Loquai, S., Klemberg-Sapieha, J.E. and Martinu, L., Non-uniform plasma distribution in dc magnetron sputtering: origin, shape and structuring of spokes, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2015, vol. 24, 065010.
15. Britun, N. and Hnilica, J., Optical spectroscopy for sputtering process characterization, *J. Appl. Phys.* 2020, vol. 127, 211101.
16. Golosov, D.A., Melnikov, S.N. and Dostanko, A.P., Calculation of the elemental composition of thin films deposited by magnetron sputtering of mosaic targets, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 1, p. 52.
17. Гончаров, А.А., Евсюков, А.Н., Костин, Е.Г., Стеценко, Б.В. и др., Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика, *ЖТФ*, 2010, т. 80, № 8, с. 127.
18. Jokela, S.J., Veryovkin, I.V., Zinovev, A.V., Elam, J.W., et al., Secondary electron yield of emissive materials for large-area micro-channel plate detectors: surface composition and film thickness dependencies, *Physics Procedia*, 2012, vol. 37, p. 740.
19. Chen, C.C., Phase equilibria at Ti-Al interface under low oxygen pressure, *Atlas J. Mater. Sci.*, 2014, vol. 1, no. 1, p. 1.
20. Dean, J.A. and Lange, N.A., *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: McGraw-Hill Education, 2005. 1608 p.

### Summary

The processes of reactive magnetron sputtering of Ti-Al composite targets with different Al/Ti ratios have been studied. The dependences of the deposition rate, discharge voltage, elemental composition, and intensity of the control lines of optical plasma radiation on the oxygen concentration in the Ar/O<sub>2</sub> gas mixture are established. It is shown that during reactive sputtering of Ti-Al composite targets, the discharge voltage is determined by the effective ion-induced secondary electron emission coefficient (SEEC) which depends on the area occupied by metals on the target, the degree of their oxidation, and the SEEC of these metals and their oxides. The rate of the deposition of Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> films in the metallic and transition sputtering modes increases proportional to the concentration of Al in the target, but the relative concentration of metals in the deposited films depends on the oxygen concentration in the Ar/O<sub>2</sub> gas mixture and is determined by the reactivity of the target materials. It has been shown by optical emission spectroscopy (OES) that the ratio of the atomic concentrations of Al and Ti in deposited Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> films unambiguously depends on the ratio of the intensity of the control optical lines of aluminum AlII and titanium TiII in plasma. This makes it possible to use the OES method to predict the content of metals in a film during reactive magnetron sputtering of Ti-Al targets.

*Keywords:* reactive magnetron sputtering, thin films, titanium-aluminum oxide, composite target, optical emission spectroscopy, discharge voltage, sputtering rate, elemental composition