

11;12

## О влиянии подложки на формирование состава, структуры и твердости нитридных и боридных пленок, полученных методами ионного осаждения

© П.И. Игнатенко, Д.Н. Терпий, Н.А. Кляхина

Донецкий национальный университет,  
83055 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 14 июня 2007 г. В окончательной редакции 21 марта 2008 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии рассмотрено влияние материала подложки на структурно-фазовое состояние и твердость нитридных и боридных пленок. Утверждается, что степень этого влияния зависит от метода напыления, определяющего ту или иную энергию ионов, поступающих на подложку и их энергию связи с атомами подложки.

PACS: 68.55.-a

### Введение

О влиянии подложки на формирование наращиваемых пленок и покрытий упоминалось в ряде работ, однако единого мнения по этому вопросу до сих пор не существует. Васильев с сотрудниками [1], осаждая пленки нитрида титана на подложки Si, Si–SiO<sub>2</sub>, Si–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si–Ti не обнаружил существенных различий в кристаллической структуре и в удельном сопротивлении пленок, осаждаемых при температурах ниже 400°C. Не было обнаружено различие в структуре и свойствах пленок нитрида титана, полученных в [2] на подложках из кремния, слюды, стали и др. С другой стороны, Спицын [3] установил, что степень совершенства кристаллической пленки AlN зависит от природы подложки и условий процесса их синтеза. В работе [4] было отмечено, что значения твердости пленки TaWN–TiN были гораздо больше, чем пленок TaN–TiN, так как подложка первых имела в своем составе примесь W. В работе [5] выявлена различная структура в пленках TaN, полученных при высоких температурах на стеклянной и кремниевой подложках.

Влияние подложки на процесс формирования тонких пленок отмечал Андриевский в работе [6]. Он подчеркивал, что основным типом взаимодействия между атомами на поверхности подложки является электростатическое взаимодействие. При рассмотрении процессов зарождения и роста пленок с точки зрения адсорбции главную роль во взаимодействии формирующей пленку атомов с подложкой играет диполь-дипольное отталкивание и ван-дер-ваальсово притяжение. Наведенный дипольный момент возникает при деформации электронной оболочки адатома за счет взаимодействия с подложкой. В зависимости от того, какие силы будут преобладать при взаимодействии адатомов с поверхностью подложки, будет происходить либо конденсация в двумерные островки, либо однородное сжатие с сопровождающим переходом через последовательность упорядоченных структур.

В микроскопической теории эпитаксиального роста Кукушкин и Осипов подчеркивали [7], что на формирование структурно-фазового состояния может оказывать определенное влияние степень шероховатости подложки, так как механизм гетерогенного зарождения и роста пленок на подложках, содержащих различное количество дефектов, должен быть разным. Коротаев с сотрудниками [8], исследуя влияние режимов ионной имплантации на природу структурно-фазового состояния осаждаемых слоев, указывали на то, что адсорбция на поверхности мишени различных ионов, их ионное перемешивание и радиационно-стимулированная диффузия могут существенно изменить не только элементный состав, но и закономерности формирования структурно-фазового состояния по всей глубине слоя.

Для внесения большей ясности было проведено исследование [9–16] ряда нитридных и боридных пленок, полученных на разных подложках различными методами ионного осаждения, отличающимися энергией ионов и скоростью их осаждения на подложке: ВЧ магнетронным реактивным и нереактивным распылением (ВЧРМР, ВЧНРМР), ионной имплантацией (ИИ), конденсацией и ионной бомбардировкой (КИБ).

В качестве подложек были использованы поликристаллические пластинки из W, Mo, Ta, Ti, Ni, Al и монокристаллические пластинки (111) Si, (100) NaCl. Мишенями служили Ti и спеченные диски VB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>. Рабочим газом являлся аргон, а реактивным — азот. Структура и фазовый состав наращиваемых пленок изучались методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4 в отфильтрованном Со-излучении) и электронной микроскопии (УЭМВ-100 АК при ускоряющем напряжении 75 kV). Элементный анализ напыляемых пленок проводился методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МС-4201М, первичный пучок Ag<sup>+</sup> с энергией 5 keV, плотностью тока 20 μA/mm<sup>2</sup> и углом бомбардировки 45°). Твердость пленок измерялась с помощью ПМТ-3 при нагрузке 0.3 N, а кинетика нарастания пленок определялась рентгеновским методом и многолучевой интерферометрией.

## Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов, измерений и расчетов сведены в таблицу. Из ее анализа следует, что степень влияния подложки на фазообразование, структуру и твердость пленок зависит от метода напыления. Пренебрежимо малое влияние оказывает подложка при напылении методом КИБ: на всех подложках, как показал рентгеновский и послойный элементный анализ (рис. 1 и 2), формируется один и тот же нитрид TiN толщиной 6.4–8.6 мкм с мало отличающейся степенью легирования атомами соответствующей подложки (особенно вольфрама и тантала) и с незначительной разницей в толщине наружного слоя TiO<sub>2</sub> (80–110 нм). Видимо, это объясняется относительно невысокой энергией ионов (10–200 эВ) в методе КИБ, при которой основным эффектом плазмохимического процесса является конденсация ионного потока. Кроме того, напыление в этом методе проводится при повышенных температурах (480–650 °С), т.е. в условиях активизации диффузионных процессов и твердофазных реакций, что минимизирует влияние подложки на структурно-фазовое состояние напыляемых пленок и на их адгезию с подложкой. Незначительно различалась также твердость пленок  $H_\mu$  (она находилась в пределах 20.6–21.4 ГПа), причем верхний предел связан с несколько большей толщиной нитрида TiN на подложках W и Ti (рис. 3), что, по-видимому, обусловлено меньшим вылетом атомов W и Ti из подложек, испытывающих расширение, по сравнению с другими подложками, испытывающими сжатие из-за интенсивного вылета их атомов. Несколько меньшая толщина пленки (~ 6.4 мкм) по сравнению со средним ее значением (~ 7.5 мкм) наблюдается на подложке Ta, что, на наш взгляд, связано с меньшей скоростью диффузии атомов азота в подложку (~ 1.5 нм/с), что сказывалось на уменьшении скорости роста пленки на начальной стадии.

Фазовый состав, структура и твердость напыляемых пленок, полученных другими методами ионного осаждения, свидетельствуют о более значительной их зависи-

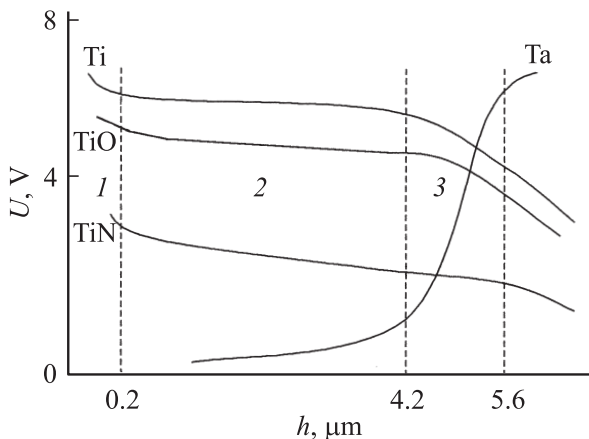


Рис. 1. Послойный элементный анализ пленки TiN, полученной на подложке Ta методом КИБ.

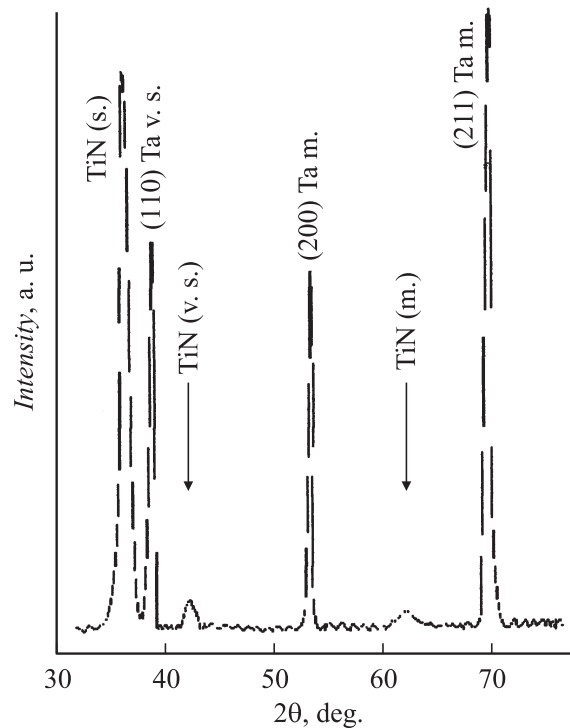


Рис. 2. Фрагменты дифрактограммы пленки TiN, полученной на подложке Ta методом КИБ.

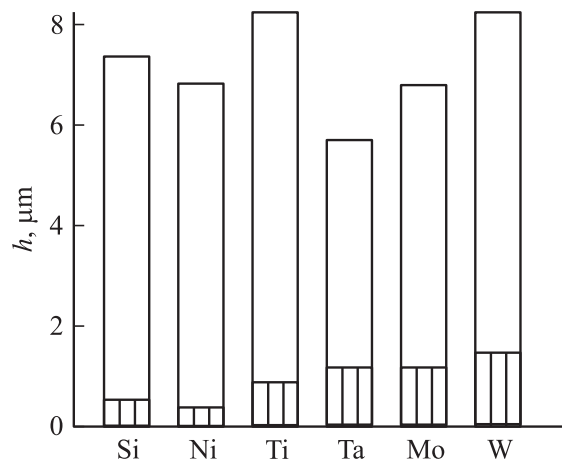


Рис. 3. Гистограмма роста нитридных пленок, полученных на разных подложках методами ИИ (заштрихованные прямоугольники) и КИБ (пустые прямоугольники).

мости от материала подложки. Особенно это заметно при использовании метода ИИ, в котором энергия ионов превышает  $10^3$  эВ. В таких условиях основным эффектом процесса являются распыление конденсированного ионного потока и внедрение ионов в глубь решетки подложки. В результате на разных подложках формировалась многофазная пленка значительно меньшей толщины, чем в методе КИБ, с разбросом 0.3–1.5 мкм. В методах магнетронного распыления толщина боридных пленок

Данные фазового состава, кинетики роста и твердости пленок

| Подложка—мишень       | Метод распыления | Фазовый состав   | $\sigma_{ад}$ , мДж/м <sup>2</sup> | $E_1$ , мДж/мол | $K$ , нм/с | $H_\mu$ , ГПа | $\bar{Y}$ | $h$ , мкм |
|-----------------------|------------------|--|------------------------------------|-----------------|------------|---------------|-----------|-----------|
| W—Ti                  | ИИ               | W <sub>2</sub> N + WN + сл. (TiN, TiO <sub>2</sub> )   | 240                                | 900             | 1.9        | 20.5          | 1.25      | 1.4       |
|                       | КИБ              | TiN + сл. TiO <sub>2</sub>   | 60                                 |                 | 3.0        | 21.1          |           | 8.4       |
| Ta—Ti                 | ИИ               | Ta <sub>2</sub> N + сл. (Ta, Ti)N, TiO <sub>2</sub>  | 200                                | 790             | 1.7        | 19.0          | 1.29      | 1.5       |
|                       | КИБ              | TiN + TiO <sub>2</sub>   | 70                                 |                 | 2.0        | 20.2          |           | 6.4       |
| Mo—Ti                 | ИИ               | Mo <sub>2</sub> N + сл. TiO <sub>2</sub>   | 140                                | 655             | 1.6        | 18.5          | 2.36      | 1.3       |
|                       | КИБ              | TiN + сл. TiO <sub>2</sub>   |                                    |                 | 2.4        | 20.6          |           | 7.1       |
| Ti—Ti                 | ИИ               | Ti <sub>2</sub> N + TiN + сл. TiO <sub>2</sub>   | 170                                | 460             | 1.3        | 17.5          | 4.75      | 0.6       |
|                       | КИБ              | TiN  | 60                                 |                 | 2.8        |               |           | 8.6       |
| Ni—Ti                 | ИИ               | Ni <sub>3</sub> N + TiN + сл. (Ti, Ni)O <sub>2</sub>   | 140                                | 420             | 0.2        | 17.0          | 4.64      | 0.2       |
|                       | КИБ              | TiN  | 30                                 |                 | 2.4        | 20.1          |           | 7.0       |
| Si—Ti                 | ИИ               | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + сл. (TiN, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> )        | 50                                 | 400             | 0.35       | 18.2          | 5.95      | 0.4       |
|                       | КИБ              | TiN + сл. TiO <sub>2</sub>   | 40                                 |                 | 2.5        | 21.1          |           | 7.5       |
| Si—Al                 | ВЧРМР            | AlN + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 210                                | 400             | 0.1        | 15–18         |           | 3.2       |
| NaCl—Al               |                  | AlN + сл. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 10                                 |                 |            |               |           | 0.7       |
| Si—VB <sub>2</sub>    | ВЧНРМР           | VB <sub>2</sub> + сл. V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , (B <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> )O <sub>3</sub> | 170                                | 400             | 0.1–0.7    | 19–29         |           | 2.1       |
| NaCl—VB <sub>2</sub>  |                  | V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> + сл. VB <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 10                                 | 630             | 0.1        |               |           | 0.3       |
| Si—ZrB <sub>2</sub>   | ВЧНРМР           | ZrB <sub>2</sub> + сл. (ZrB, ZrO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                        | 180                                | 400             | 0.1–0.2    | 18–46         |           | 2.3       |
| NaCl—ZrB <sub>2</sub> |                  | ZrB + сл. ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>  | 10                                 | 630             | 0.05       |               |           | 0.4       |

Примечание: сл. — следы фазы, располагающейся в межзеренном пространстве, как правило, в аморфно-кристаллическом состоянии или окисла, располагающегося снаружи пленки.  $E_1$  — энергия решетки подложки. Интервал значений микротвердости и константы роста  $K$  связан с изменением режима магнетронного распыления или дозы излучения в методе ИИ. На подложке NaCl достоверно измерить  $H_\mu$  не удалось из-за особенностей рельефа поверхности напыленной пленки.

несколько больше. При этом послойный элементный анализ показал (рис. 4) однородность состава пленок (участок 2 на рис. 1 и 4) и существенную взаимную диффузию материалов пленки (бора, циркония, ванадия, титана или азота) и подложек, за счет чего на границе образуется переходный слой толщиной 0.3–0.65 мкм в зависимости от условий осаждения с неоднородным распределением элементов на границе между пленкой и подложкой (участок 3 на рис. 1 и 4). Следует также отметить, что для всех пленок характерно наличие ростовой зоны (порядка 0.2 мкм), глубина которой оставалась практически неизменной при любых условиях конденсации (участок 1 на рис. 1 и 4). На наш взгляд, причина появления ростовой зоны связана с окислением поверхности наращиваемых пленок. На

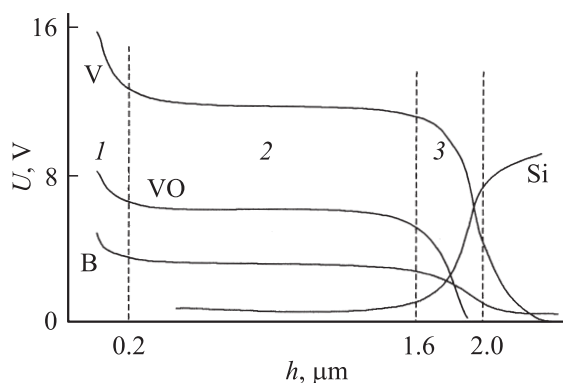


Рис. 4. Послойный элементный анализ пленки VB<sub>2</sub>, полученной на подложке Si методом ВЧНРМР.

подложке NaCl, как правило, образуется очень тонкая пленка 0.3–0.7 мкм, которая легко отслаивается.

В случае напыления на подложках из тугоплавких металлов (W, Mo, Ta) наблюдается следующее. Известно, что решетка вольфрама обладает наибольшей энергией связи (~900 мДж/кмоль). Возможно, поэтому в процессе напыления методом ИИ атомы W практически не вылетают из подложки, а наблюдается преимущественное внедрение в подложку атомов титановой мишени и ионов азота, приводящее к расширению решетки W в пределах 0.8–1.4%. При этом образуется W<sub>2</sub>N и следы WN, TiN и TiO<sub>2</sub>. Решетки Mo и Ta испытывают сжатие при напылении пленок и формируется уже другой фазовый состав (см. таблицу). Сжатие или растяжение решеток подложки и наращиваемых нитридов, оцениваемое по смещению дифракционных линий; порождает значительные макронапряжения, достигающие в случае пары Mo—Mo<sub>2</sub>N величины 4.8 ГПа.

Определенный вклад в эти напряжения вносит разница коэффициентов термического расширения  $\Delta\alpha$  сопрягаемых кристаллических решеток. Такие термические напряжения максимальны у пар, обладающих наибольшей разностью  $\Delta\alpha$ : Si—AlN, NaCl—AlN и Ni—TiN, и минимальны у пар NaCl—ZrB<sub>2</sub>, Ta—TiN и NaCl—VB<sub>2</sub>. Однако однозначного влияния  $\Delta\alpha$  на формирование состава, структуры и твердости наращиваемых пленок нами не выявлено.

Кроме вышеуказанных напряжений в наращиваемых пленках могут возникать напряжения несоответствия на границе с монокристаллическими подложками. Эти напряжения велики при напылении на подлож-

ки (111) Si и (100) NaCl из-за большого несоответствия постоянных сопрягаемых кристаллических решеток. Это имеет место у пар (111) Si–(00.1) ZrB<sub>2</sub> — 17.4%, (111) Si–(001) VB<sub>2</sub> — 21.9% и (100) NaCl–(00.1) ZrB<sub>2</sub> — 43.8%. Ориентирующего влияния подложки в этом случае не наблюдается. Исключение составляет пара (100) NaCl–(00.1) VB<sub>2</sub>, у которой величина несоответствия равна 6.3%. Однако и здесь эпитаксиальное влияние подложки на структуру пленки незначительно из-за интенсивного образования на границе кристаллитов островков оксида ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Что касается пленок нитрида TiN, то они наращиваются на поликристаллические подложки, которые не оказывают ориентирующего воздействия на формирование пленки TiN. Исключение составляет подложка Si, но и она оказывает незначительное эпитаксиальное влияние из-за большого несоответствия сопрягаемых решеток (~ 23%). Еще менее вероятно эпитаксиальное влияние подложки при наращивании пленок методом ИИ, т.е. в условиях, когда конденсирующие атомы проникают в глубь подложки на расстояние до 0.3–0.5 μm, порождая существенные искажения ее решетки.

В случае напыления на подложки из Si, Ni и Ti метод ИИ дает следующие результаты. На подложках из Si и Ni решетки испытывают сжатие (от 0.6 до 1.7%), а сами пленки являются многофазными и отличаются по структурно-фазовому состоянию (см. таблицу). Подложки из Ti не испытывают деформации при нарастании нитридной пленки, что, по-видимому, связано с примерно одинаковым количеством вылетающих из подложки атомов и внедрением в нее ионов титана и азота.

Наращиваемые пленки содержат различные дефекты, особенно на границе с подложкой. На рис. 5, *a, b* приведена двойниковая структура Ti<sub>2</sub>N и схема ее образования, а на рис. 5, *c* — ее дислокационная структура вблизи поверхности подложки Si.

Скорости нарастания фаз на разных подложках существенно различаются (наибольшая — на подложках из W и Ta, наименьшая — на подложках из Si, Ni и Ti) (рис. 3). На наш взгляд, это связано с различием процессов распыления и, в первую очередь, с различием коэффициента распыления  $Y$ , который определяется отношением числа нейтральных атомов к числу падающих ионов. Очевидно, что при  $Y > 1$  толщина пленки растет, а при  $Y < 1$  подложка распыляется. В процессе напыления происходит распыление пленки. Одновременно с распылением пленки будет происходить ионная бомбардировка подложки, в результате которой создается некоторый перемешиваемый слой между пленкой и подложкой, обеспечивающий высокую адгезию пленки с подложкой. Материал подложки на начальных этапах напыления распыляется в разной степени в зависимости от энергии связи атомов подложки, которая определяет интенсивность вылета атомов из подложки и внедрения в нее ионов извне, обуславливая тем самым различную толщину наращиваемых пленок.

Рассчитаем коэффициенты распыления используемых подложек при условии высоких энергий  $E$  (в нашем

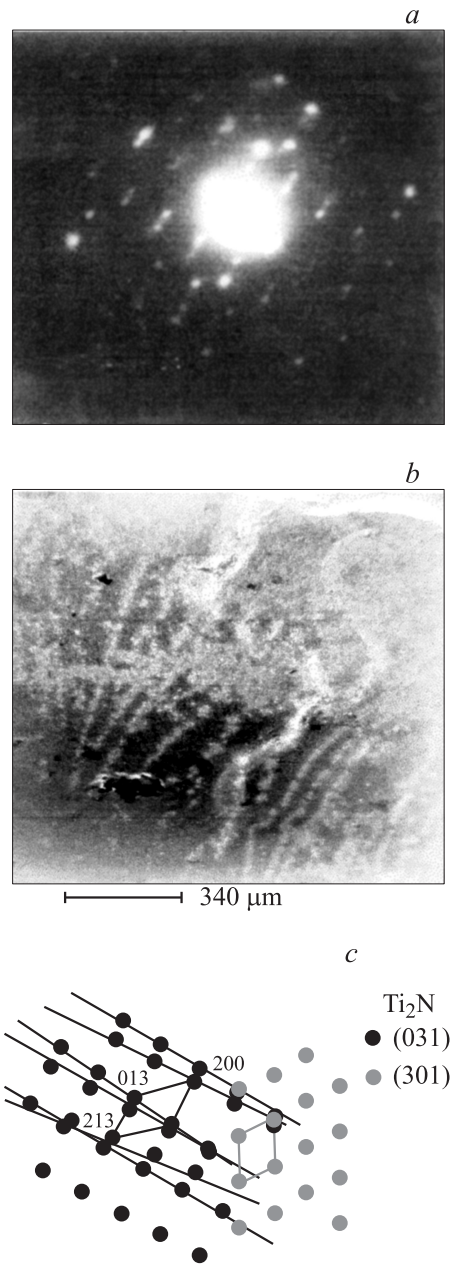


Рис. 5. Микродифракция (*a, b*) и электронная микроскопия (*c*) пленки Ti<sub>2</sub>N, полученной на подложке Si методом ИИ.

случае 15 keV) по формуле [17]:

$$Y = (10/U_0)Z_1^2Z_2^2(M_1/M_2)\{E/(E + 50Z_1/Z_2)^2\},$$

где  $Z$  — атомный номер элемента,  $M_1 = m_N$ ,  $M_2 = m_{Ti}$ ;  $U_0$  — энергия сублимации.

Поскольку в рассматриваемом случае имеются два типа падающих ионов, то необходимо оценить  $Y$  для каждого типа отдельно [18]. Будем исходить из того, что состав потока вещества, падающего на поверхность подложки, состоит примерно из 60% ионов N и 40% ионов Ti. Когда общий коэффициент распыления  $\bar{Y}$  можно находить по формуле:  $\bar{Y} = 0.6Y_N + 0.4Y_{Ti}$ .

Расчетные значения коэффициента  $\bar{Y}$  для разных подложек приведены в таблице, из которой следует, что во всех случаях  $\bar{Y} > 1$ . Это означает, что падающие ионы внедряются в подложку на большую глубину и остаются там, обеспечивая рост пленки. Сначала формируется переходный слой из атомов подложки и атомов материала мишени, но когда толщина выросшей пленки станет больше глубины внедрения атомов в подложку (которая зависит главным образом, от энергии решетки подложки), пленка будет формироваться за счет того, что на ее поверхность приходят атомы азота и титана, происходят интенсивное перемешивание этих атомов и образование наиболее стабильных соединений. На последующих стадиях роста пленки влияние подложки уменьшается до нуля.

Общий механизм нарастания пленки в методе ИИ можно представить себе таким. Вначале высокоэнергетические ионы азота и титана внедряются на глубину порядка 300–500 нм в решетку подложки, вызывая при этом частичное распыление материала подложки. Глубина внедрения будет зависеть от энергии падающих ионов, от соотношения размеров падающих частиц и атомов материала подложки, от параметров решетки подложки и растворимости в ней внедряемых атомов. В результате твердофазных реакций формируются многофазные пленки определенной толщины. При этом толщина первого слоя (ближайшего к подложке) примерно равна 1.5–2 длинам свободного пробега ионов титана в материале подложки, т.е. она будет различной на разных подложках и будет также зависеть от величины взаимной диффузии атомов подложки и атомов мишени. Толщина второго слоя будет зависеть от времени напыления и способности кислорода окислять систему. Таким образом, на различных подложках толщина первого и второго слоя может быть самой разной.

На рис. 6 приведена зависимость общего коэффициента распыления от энергии связи решеток подложек, из которой следует снижение  $\bar{Y}$  с ростом энергии решетки. Эта зависимость объясняет низкую скорость нарастания пленок на подложках из Si, Ni и Ti (рис. 3).

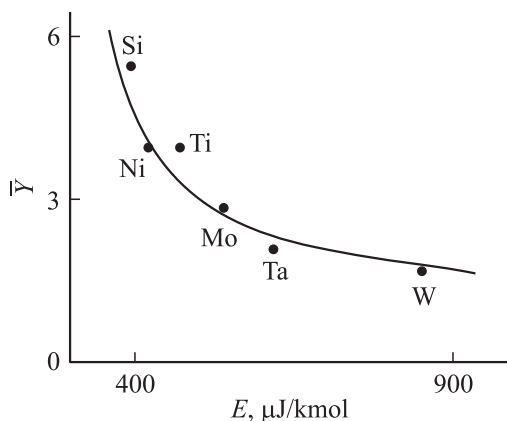


Рис. 6. Зависимость общего коэффициента распыления подложек от энергии решетки подложки в методе ИИ.

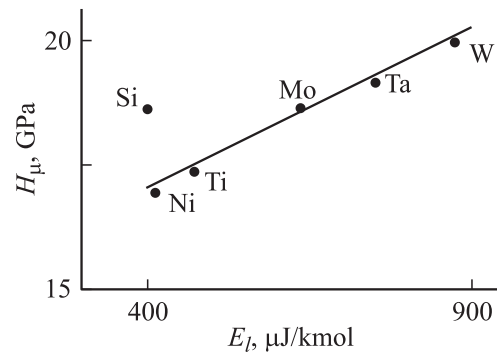


Рис. 7. Зависимость микротвердости нитридных пленок, полученных методом ИИ, от энергии решетки подложки.

Влияние материала подложки на начальной стадии распыления мишени проявляется не только в различной скорости нарастания пленок, но и в значении их твердости, поскольку формируются разной толщины нитриды и бориды. При этом с ростом энергии связи возрастает твердость наращиваемых пленок (рис. 7). Несколько повышенное значение твердости пленки, выросшей на подложке из Si, можно объяснить малой толщиной и высокой твердостью подложки, сильно повлиявшей на значение  $H_{\mu}$  пленки. В случае тонкого слоя пленки, выросшей на нетвердой подложке Ni, последняя не оказала существенного влияния на окончательный результат твердости.

Вместе с тем из таблицы следует, что твердость пленок TiN, полученных методом КИБ, несколько выше, чем многофазных пленок, полученных методом ИИ, и мало зависит от материала подложки. Обусловлено это, на наш взгляд, образованием сверхстехиометрического соединения  $\text{TiN}_{1+x}$  в результате внедрения атомов азота в тетраэдрические пустоты, приводящего к появлению ковалентных связей вследствие *sd*-гибридизации. Это и обусловило более высокую твердость нитрида TiN.

Таким образом, энергия связи атомов в решетке подложки, определяющая интенсивность вылета атомов из подложки и внедрения в нее ионов извне, является существенным параметром в кинетике роста нитридных пленок и в механизме их нарастания, зависящем от величины адгезии пленки с подложкой.

Влияние материала подложки, хотя и в меньшей степени, сказывается также при использовании методов магнетронного распыления: ВЧРМР и ВЧНРМР (см. таблицу). Дело в том, что от материала подложки зависит величина энергии связи атомов с подложкой. С увеличением последней должен увеличиваться коэффициент конденсации вещества, а значит и плотность адсорбционного слоя, и уменьшаться размер критического зародыша (т.е. увеличиваться вероятность формирования мелкодисперсной структуры) вследствие уменьшения количества атомов, необходимых для образования зародыша критических размеров. Это следует из

формулы [19]:

$$N_e = 8\varepsilon_1^3/\delta\mu^3[1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1],$$

где  $\varepsilon_1$  — энергия связи между ближайшими соседями в кристаллической решетке осаждаемого вещества,  $\varepsilon_s$  — энергия связи адсорбированного атома с подложкой,  $\delta\mu$  — величина пересыщения;  $N_e$  — размер (число атомов) критического зародыша. Разная величина критического зародыша, которая главным образом зависит от величины пересыщения, скажется на дисперсности наращиваемой пленки и на скорости ее роста.

Влияя на дисперсность наращиваемой пленки, материал подложки тем самым влияет на механизм ее роста. Обусловлено это тем, что при высоком значении энергии связи адатомов с поверхностью подложки уменьшается угол смачивания, поэтому в условиях сравнительно небольших пересыщений создаются более благоприятные условия для преимущественно послойного роста пленки и формирования крупнозернистой структуры в направлении, параллельном поверхности подложки. Это имеет место при высоких энергиях конденсирующихся атомов, когда велика подвижность адатомов вдоль поверхности подложки и мало пересыщение материнской фазы при малых скоростях осаждения ( $\sim 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

При малой энергии конденсируемых атомов подвижность их низка, что обуславливает высокое пересыщение, низкую подвижность адатомов и преимущественно нормальный механизм роста пленки в условиях больших скоростей конденсации ( $> 10^{20} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). При этом пленки имеют, как правило, столбчатую наноструктуру, содержащую на границах между зернами основной фазы борида или нитрида аморфно-кристаллические фазы главным образом оксидов, что сказывается на твердости  $H_\mu$  напыляемых пленок.

От материала подложки зависит также величина адгезии нарастающей пленки  $\sigma_{ad}$ , так как в этом случае будет изменяться соотношение между удельными свободными граничными энергиями „нарастающая фаза–подложка“ ( $\sigma$ ), „нарастающая фаза–слой адсорбции“ ( $\sigma_1$ ) и „подложка–слой адсорбции“ ( $\sigma_{AB}$ ), что приводит к изменению соотношения  $\sigma_0 = \sigma + \sigma_1 - \sigma_{AB}$ , а значит и адгезии, равной [19]:  $\sigma_{ad} = 2\sigma_1 - \sigma_0$ .

В таблице приведены значения  $\sigma_{ad}$ , рассчитанные по этой формуле с учетом соотношения (134) работы [20], позволившего находить удельные свободные граничные энергии. Эти данные указывают на среднюю адгезию пар Si–AlN, Si–VB<sub>2</sub>, Si–ZrB<sub>2</sub> и на очень слабую адгезию пар NaCl–Al, NaCl–VB<sub>2</sub> и NaCl–ZrB<sub>2</sub>, приводящую к отслаиванию пленок, напыленных на подложке NaCl уже при достижении толщины  $\sim 0.25 \mu\text{м}$ . При этом имеет место преимущественно нормальный механизм нарастания пленок с высокой дисперсностью к плоскости, параллельной поверхности подложки.

Как в методе ИИ, так и в методах магнетронного распыления, наиболее заметно влияние материала подложки на начальных этапах напыления, когда максимально

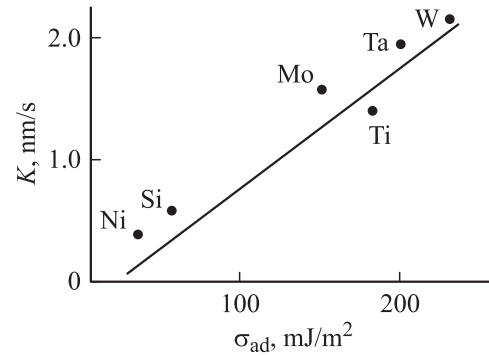


Рис. 8. Зависимость скорости нарастания пленок, полученных методом ИИ, от энергии адгезии их с подложками.

проявляется фактор энергии решетки, предопределяющий не только интенсивность вылета атомов из подложки и внедрение в нее ионов, но и преимущественный механизм нарастания пленки, а значит ее дисперсность и кинетику роста.

На рис. 8 приведена зависимость константы роста пленок от энергии адгезии, из которой следует, что с увеличением  $\sigma_{ad}$  повышается скорость роста пленки, при этом нормальный механизм ее нарастания сменяется смешанным, а затем и послойным механизмами. Действительно, наши результаты указывают на то, что фазы Ni<sub>3</sub>N, VB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> нарастают преимущественно по нормальному механизму, а TiN — преимущественно по послойному механизму. Некоторое отклонение от пропорциональной зависимости константы роста от величины адгезии наблюдается в случае подложки Ti, что, возможно, связано с интенсивным поступлением в зону реакции атомов титана и из подложки, и из мишени.

## Заключение

Таким образом, степень влияния материала подложки на фазообразование, структуру и твердость нитридных и боридных пленок зависит от метода напыления. Подложка пренебрежимо мало влияет на структурно-фазовое состояние пленок при невысокой энергии ионов (метод КИБ), когда основным эффектом плазмохимического процесса является конденсация ионного потока. Подложка оказывает существенное влияние на фазообразование и структуру напыляемых пленок при высоких энергиях ионов (метод ИИ), когда основным эффектом процесса является распыление конденсированного потока ионов и внедрение ионов в глубь решетки подложки. Влияние подложки в методах магнетронного распыления (ВЧНРМР и ВЧРМР) связано с различной энергией связи адатомов с подложкой, обуславливающей различную кинетику, преимущественный механизм нарастания пленок нитридов и боридов и их дисперсность.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины (проект 0103Г003509).

## Список литературы

- [1] Васильев А.Г., Захаров Д.Н., Лебедев О.И. и др. // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. № 1. С. 354–362.
- [2] Clair P.Le, Berera G.P., Moodera J.S. // Thin Solid Films. 2000. Vol. 376. N 12. P. 9.
- [3] Спицын Б.В., Буйлов Л.Л., Белянин А.Н. и др. // Мат. 2-го науч.-практич. симп. „Вакуум. техн. и оборудование“. Харьков, 1998. С. 245.
- [4] Junhua Xu, Geyang Li, Minguang Gu // Thin Solid Films. 2000. Vol. 370. P. 45.
- [5] Nie H.B., Xu S.Y., Wang S.J. et al. // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 73. P. 229.
- [6] Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 11. С. 57.
- [7] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТП. 1993. Т. 35. Вып. 1. С. 1897.
- [8] Коротаев А.Д., Овчинников А.Д., Тюменцев А.Н. и др. // Поверхность. 2004. № 1. С. 46.
- [9] Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю. // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 25. № 1. С. 89.
- [10] Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Гончаров А.А. // Изв. РАН. Неорг. матер. 2003. Т. 39. № 5. С. 560.
- [11] Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю. // Материаловедение. 2003. № 4 (73). С. 36.
- [12] Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю. // Изв. РАН. Неорг. матер. 2005. Т. 41. № 2. С. 193.
- [13] Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю. // Изв. РАН. Неорг. матер. 2005. Т. 41. № 1. С. 40.
- [14] Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Ступак В.А., Гончаров А.А. // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27. № 7. С. 865.
- [15] Игнатенко П.И., Терпий Д.Н. // Поверхность. 2004. № 12. С. 102.
- [16] Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Гончаров А.А., Кляхина Н.А. // Материаловедение. 2006. № 11. С. 37.
- [17] Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 32.
- [18] Kanaya K., Hojou K., Koga K., Toki K. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 12. N 9. P. 1297.
- [19] Чернов А.А. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. С. 72.
- [20] Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1978. 176 с.