

01;03;11

## К теории синтеза стехиометрических пленок бинарных соединений реактивным напылением в магнетроне

© А.Н. Евсюков, Б.В. Стеценко

Институт физики НАН Украины,  
03028 Киев, Украина  
e-mail: evsyukov@iop.kiev.ua; stetsen@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 12 июля 2006 г.)

Усовершенствована теоретическая модель реактивного напыления бинарных соединений, которая позволяет вычислять условие их стехиометрии благодаря учету процесса прилипания молекул реагирующего газа на участки поверхности, занятые бинарным соединением, и последующей их диффузии к свободным атомам титана. Показано, что поверхностная диффузия молекул реагирующего газа способствует образованию стехиометрического бинарного соединения, делает процесс напыления устойчивым, увеличивает скорость напыления и приводит к тому, что процесс синтеза бинарного соединения на геттере преобладает над процессом распыления этого соединения с катода.

PACS: 85.40.Sz, 85.30.Tv

### Введение

В настоящее время реактивное напыление магнетроном тонких слоев бинарных соединений является одной из часто применяемых промышленных технологий для модификации поверхности. Подобные покрытия могут существенно изменить физико-химические свойства поверхностей обрабатываемых изделий. Так, напыление на оконное стекло трехслойной пленки (диэлектрик–металл–диэлектрик) почти в два раза уменьшает потери тепла, а пропускание видимого света остается на уровне 80%. Покрытия могут быть также использованы для упрочнения изделий. Известно, что специальные покрытия могут обладать бактерицидными свойствами (например, пленки соединений титана).

Потребностью современных технологий является повышение однородности покрытия, скорости напыления слоев и воспроизводимости физико-химических свойств пленок. Последнее ставит задачу соблюдения стехиометричности получаемых пленок. Однако получение таких пленок методом реактивного напыления осложняется наличием зоны неустойчивости этого процесса, экспериментально обнаруженной в [1] и других работах. Появление неустойчивости было предсказано в теоретической модели [3], которая, описывая экспериментальные зависимости, допускает получение стехиометрических бинарных соединений только при бесконечно большой концентрации реагирующего газа в рабочей камере, что не соответствует эксперименту.

В настоящей работе предпринята попытка развить эту теорию и в рамках новой модели проанализировать условия получения стехиометрических бинарных соединений.

### Постановка задачи

В [1–3] были получены динамические и статические уравнения, описывающие реактивное напыление

в магнетроне в зависимости от его геометрических и физических параметров. Основными из них являются величина тока разряда, скорость напуска реагирующего газа и скорость откачки. Система уравнений описывает кинетику заполнения поверхностей катода и подложки реагирующим газом и изменение его концентрации в рабочей камере. Эти уравнения были получены при следующих предположениях:

1) образование бинарного соединения происходит на катоде и геттере, причем атомы металла и молекулы реагирующего газа поступают на соответствующие места поверхности независимо;

2) атомы металла, прилипшие к участкам поверхности геттера, занятым атомами металла, и молекулы бинарного соединения, поступившие на участки, занятые тем же соединением, не изменяют состояния поверхности геттера;

3) потоки компонентов на поверхность и объемные концентрации газов однородны.

Приведенная в [1–3] модель поведения процесса реактивного напыления не учитывает адсорбцию реагирующего газа поверхностью, покрытой бинарным соединением, что и приводит к избытку атомов металла на поверхности подложки (геттера) и, следовательно, нарушению стехиометрии. Принимая, что адсорбция молекул азота не влияет на эволюцию образования покрытия на поверхностях катода и геттера, можно получить уравнения кинетики установления равновесного состояния с учетом адсорбции азота на поверхности бинарного соединения геттера.

### Модель реактивного напыления и метод решения

В развитие модели, предложенной в [1–3], авторами учтено поглощение молекул реагирующего газа (РГ) молекулами бинарного соединения. Формально были

введены два новых коэффициента, которые определяли вероятность того, что молекула останется на поверхности катода или геттера, покрытого бинарным соединением. Как отмечалось выше, учет поглощения РГ бинарным соединением не меняет вида уравнений, описывающих процесс заполнения бинарным соединением поверхности катода и геттера.

В кинетическом же уравнении, описывающем натекание молекул реагирующего газа в объем камеры магнетрона, появляется дополнительное слагаемое, учитывающее прилипание РГ к участкам поверхности катода и геттера, покрытым бинарным соединением. В результате система уравнений примет вид

$$N_1 \frac{d\gamma_1}{dt} = 2\alpha_{11}F(1 - \gamma_1) - \frac{j}{e} s_B \gamma_1, \quad (1)$$

$$N_1 \frac{d\gamma_2}{dt} = 2\alpha_{21}F(1 - \gamma_2) + \frac{j}{e} s_B \alpha^{-1} \gamma_1 (1 - \gamma_2) - \frac{j}{e} s_M \alpha^{-1} \gamma_2 (1 - \gamma_1), \quad (2)$$

$$V \frac{dn}{dt} = q - v_T n [\alpha_{11} A_1 (1 - \gamma_1) + \alpha_{21} A_2 (1 - \gamma_2) + \alpha_{22} A_2 \gamma_2 + A_0], \quad (3)$$

где  $N_{1,2}$  — поверхностная плотность свободных мест,  $\gamma_{1,2}$  — степени покрытия бинарным соединением катода и геттера, ( $\gamma_{1,2} \leq 1$ ),  $\alpha_{11,21}$  — вероятности образования двух молекул бинарного соединения при взаимодействии двухатомной молекулы газа с атомами металла на поверхности катода и геттера ( $\alpha_{11,21} \leq 1$ ),  $\alpha_{22}$  — вероятность того, что молекула реагирующего газа останется на поверхности геттера, покрытой бинарным соединением,  $s_{B,M}$  — коэффициенты распыления бинарного соединения и металла на катоде ионами рабочего газа,  $j$  — плотность ионного тока,  $\alpha = \frac{A_2}{A_1}$  — отношение площадей геттера и катода,  $V$  — объем камеры,  $q$  — скорость натекания реагирующего газа,  $A_0$  — площадь диафрагмы вакуумного насоса (связана со скоростью откачки вакуумным насосом соотношением  $\chi = v_T A_0$ , где  $\chi$  — скорость откачки вакуумного насоса [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]),  $F = nv_T = \frac{pv_T}{kT}$  — поток реагирующего газа в камере,  $p$  — парциальное давление реагирующего газа,  $v_T = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}$  — наиболее вероятное значение тепловой скорости молекул газа на плоскую поверхность;  $M$ ,  $T$  — масса молекулы и температура газа,  $n$  — концентрация молекул газа.

Поясним смысл слагаемых в этих уравнениях. В правой части (1) первое из них определяет темп образования бинарного соединения на катоде, а второе — скорость его разрушения вследствие распыления ионами. В правой части (2) первое слагаемое определяет скорость образования бинарного соединения на геттере, второе — скорость прихода на геттер распыленных молекул бинарного соединения, третье — разрушение бинарного соединения покрытия на геттере вследствие

попадания распыленных атомов металла на участки, занятые молекулами бинарного соединения. Структура второго и третьего слагаемых определяется законами сохранения распыляемых потоков. Правая часть (3) определяет расход натекающего газа на создание бинарного соединения покрытия катода и геттера, поглощение реагирующего газа участками, покрытыми бинарным соединением, а также поток газа, удаляемый из камеры откачной системой.

При  $\alpha_{22} = 0$  уравнения аналогичны приведенным в работе [3].

Рассмотрим случай стационарного напыления бинарного соединения. Для этого приравняем все производные по времени к нулю. Для упрощения выражений введем новые обозначения:

$\Gamma_1 = (1 - \gamma_1)$  и  $\Gamma_2 = (1 - \gamma_2)$  — определяют степень покрытия катода и геттера атомами металла соответственно;

$z = \frac{2\alpha_{11}e}{j s_B} v_T n$  — безразмерное парциальное давление реагирующего газа ( $p = nkT$ ) (при постоянном токе разряда);

$Q = \frac{2\alpha_{11}e}{j s_B} \frac{1}{A_0} q$  — безразмерная скорость натекания реагирующего газа (при постоянном токе разряда и скорости откачки);

$\varepsilon = \frac{A_1 \alpha_{11}}{A_0}$  — безразмерная скорость откачки вакуумным насосом.

Также сгруппируем константы:  $s = \frac{s_B}{s_M}$ ,  $\beta = \frac{A_2 \alpha_{21}}{A_1 \alpha_{11}}$ ,  $k = 1 - \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{21}}$ .

Уравнения стационарного процесса напыления примут вид

$$\Gamma_1(z) = \frac{1}{1+z}, \quad (4)$$

$$\Gamma_2(z) = \frac{[\Gamma_1(z)]^2}{(1-s)[\Gamma_1(z)]^2 + s(1-\beta)\Gamma_1(z) + s\beta}, \quad (5)$$

$$Q(z) = z[1 + \varepsilon(\Gamma_1(z) + \beta\{k\Gamma_2(z) + (1-k)\})]. \quad (6)$$

В этих формулах скорость натекания  $Q$  и равновесные степени покрытия  $\Gamma_{1,2}$  поверхности катода и геттера атомами металла выражены как функции плотности  $z$  реагирующего газа. В таком виде решение имеет более простой вид, хотя в действительности независимой переменной является скорость натекания  $Q$ .

При напылении стехиометрической пленки бинарного соединения необходимо, чтобы количество поступающих на поверхность атомов и молекул было пропорционально соотношению их в молекуле бинарного соединения. Так, для пленок нитрида титана TiN в окрестности произвольной точки  $G$  поверхности геттера соотношение потоков атомов титана и молекул азота следующее:

$$\Phi_{\text{Ti}}(G) = 2\Phi_{\text{N}_2}(G). \quad (7)$$

Тогда условие синтеза стехиометрической пленки TiN примет вид

$$\frac{j}{e} s_M \alpha^{-1} (1 - \gamma_1) = 2n^* v_T \alpha_{21} (1 - \gamma_2). \quad (8)$$

В безразмерных переменных выражение (8) имеет вид

$$\Gamma_1(z^*) = s\beta z^* [k\Gamma_2(z^*) + (1 - k)]. \quad (9)$$

Подставив в (6) соотношение (9), получим зависимость давления реагирующего газа  $z^*(Q)$  от скорости его натекания для случая синтеза стехиометрических пленок TiN:

$$Q(z^*) = z^* \left[ 1 + \Gamma_1(z^*) \left( \varepsilon + \frac{1}{s} \right) \right]. \quad (10)$$

Пересечение линий  $z(Q) = z^*(Q)$  определит параметры получения стехиометрической пленки.

Скорость напыления TiN определяется выражением

$$\begin{aligned} R(z) &= \frac{j}{e} s_B \alpha^{-1} \gamma_1 + \frac{j}{e} s_M \alpha^{-1} (1 - \gamma_1) \\ &= \frac{j s_B}{e} [1 + \Gamma_1(z)(1/s - 1)]. \end{aligned} \quad (11)$$

Формула (11) при  $z = z^*$  даст скорость напыления стехиометрической пленки.

Пленка, растущая на геттере, частично расплывается с катода, а другая ее часть нарастает на геттере за счет химической реакции атомов титана, расплываемых с катода, с прилипающими молекулами азота. С поверхности катода поток молекул бинарного соединения на геттер равен

$$\Phi_{\text{TiN}}(z) = \frac{j}{e} s_B \gamma_1 \alpha^{-1} = \frac{j s_B}{e \alpha} (1 - \Gamma_1(z)),$$

а поток атомов титана —

$$\Phi_{\text{Ti}}(z) = \frac{j}{e} s_M (1 - \gamma_1) \alpha^{-1} = \frac{j s_B}{e \alpha s} \Gamma_1(z).$$

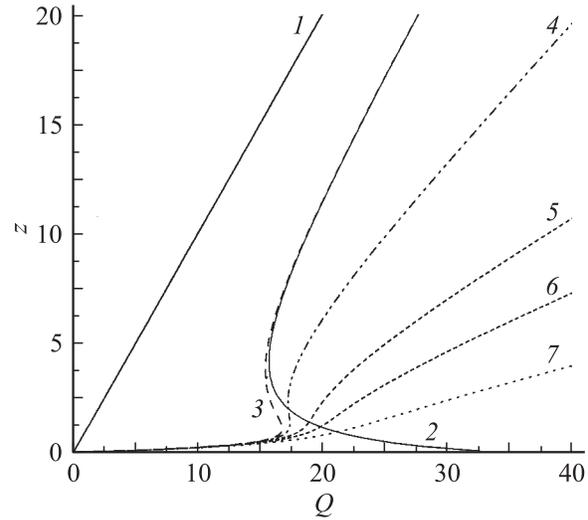
На поверхность геттера из атмосферы камеры поступают  $\Phi_{\text{N}_2}(z)$ :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{N}_2}(z) &= \Phi_{\text{N}_2}^{(1)}(z) + \Phi_{\text{N}_2}^{(2)}(z) = \alpha_{21} n v_T (1 - \gamma_2) + \alpha_{22} n v_T \gamma_2 \\ &= \frac{j s_B}{e} \frac{\alpha_{21}}{2\alpha_{11}} \Gamma_2(z) + \frac{j s_B}{e} \frac{\alpha_{22}}{2\alpha_{11}} (1 - \Gamma_2(z)). \end{aligned}$$

Из этого потока  $\Phi_{\text{N}_2}^{(1)}(z)$  непосредственно поступают на участки, покрытые атомами титана, а  $\Phi_{\text{N}_2}^{(2)}(z)$  — поток, приходящийся на участки бинарного соединения. Последующая диффузия их к участкам с избытком титана приводит к образованию молекул титана. Этот дополнительный поток молекул азота и обеспечивает возможность образования стехиометрического соединения. В противном случае на поверхности всегда будет избыток атомов титана.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены зависимости безразмерного парциального давления реагирующего газа от безразмерной скорости натекания, рассчитанные при следующих условиях:  $\alpha_{11} = \alpha_{21} = 1$ ,  $\alpha = 10$ ,  $\beta = 10$ ,  $\varepsilon = 6.5$ ,



**Рис. 1.** Зависимость безразмерного парциального давления  $z$  реагирующего газа от безразмерной скорости натекания  $Q$ . 1 — без разряда, 2 — условие стехиометрии, 3 —  $k = 1$ , 4 — 0.99, 5 — 0.97, 6 — 0.95, 7 — 0.90.

$s = 0.2$ ,  $\chi = 0.2 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $A_1 = 0.01 \text{ m}^2$ ,  $v_T = 1.3 \cdot 10^2 \text{ m/s}$ ,  $j = 10^3 \text{ A/m}^2$ ,  $s_B = 0.02$ . При откачке камеры магнетрона только вакуумным насосом (разряд выключен, стенки камеры насыщены остаточными и реагирующим газами) давление пропорционально скорости натекания РГ (кривая 1). Кривая 2 соответствует условию стехиометрии. Семейство кривых 3–7 соответствует процессу реактивного напыления при различных значениях  $k$ . Следует отметить, что значение  $k = 1$  (кривая 3) описывает случай, когда молекулы реагирующего газа не адсорбируются поверхностью геттера, покрытой бинарным соединением, и не диффундируют вглубь пленки. Тогда решение полностью соответствует результату работ [1–3]. Кривая имеет область неустойчивости реактивного напыления, приводящую к гистерезису в процессе напыления. В теории [1–3] показывается, что область неустойчивости исчезает при повышении скорости откачки до некоторой величины — критическая скорость откачки. Область неустойчивости также переходит в устойчивый участок с уменьшением отношения площадей катода и геттера. Однако, по этой теории, условие стехиометрии пленки реализуется только при бесконечно большом напуске газа. Если же учесть процесс адсорбции и диффузии на поверхности геттера (что приведет к увеличению значения коэффициента  $\alpha_{22}$  и соответственно уменьшению коэффициента  $k$ ), то вид зависимости  $z(Q)$  значительно изменится даже при небольших вариациях коэффициента  $k$  от 1 до 0.90 ( $\alpha_{22}$  от 0 до 0.1). С уменьшением  $k$  уменьшается гистерезис процесса напыления (уже при  $\alpha_{22} = 0.02$ ), что делает его более устойчивым. Следует отметить, что и условия стехиометрии начинают реализовываться при конечных значениях напуска газа (близких к первоначальному гистерезису). Кроме того, активизация поверхностной диффузии повышает устойчивость режима напыления.

На рис. 2 показана зависимость скорости роста пленки от скорости натекания рабочего газа. Кривая 1 определяет скорость роста стехиометрической пленки. Из (11) при  $z \rightarrow 0$  и  $z \rightarrow \infty$  можно получить значения максимальной и минимальной скорости напыления. Скорость напыления стехиометрической пленки лежит в пределах  $\frac{j}{e\alpha} s_B < R(z^*) < \frac{j}{e\alpha} s_M$  и возрастает с уменьшением  $k$  (активацией диффузии и адсорбции).

На рис. 3 и 4 представлены зависимости потоков веществ на геттер от скорости натекания реагирующего газа при  $k = 1$  и  $0.95$  соответственно. В случае  $k = 1$  на геттере образуется избыток атомов титана по отношению к количеству поступивших молекул азота, что

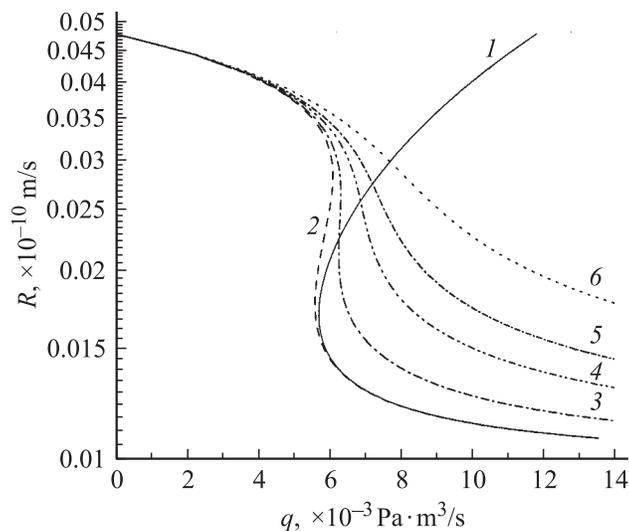


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки  $R$  от скорости натекания  $q$ . 1 — условие стехиометрии, 2 —  $k = 1$ , 3 — 0.99, 4 — 0.97, 5 — 0.95, 6 — 0.90.

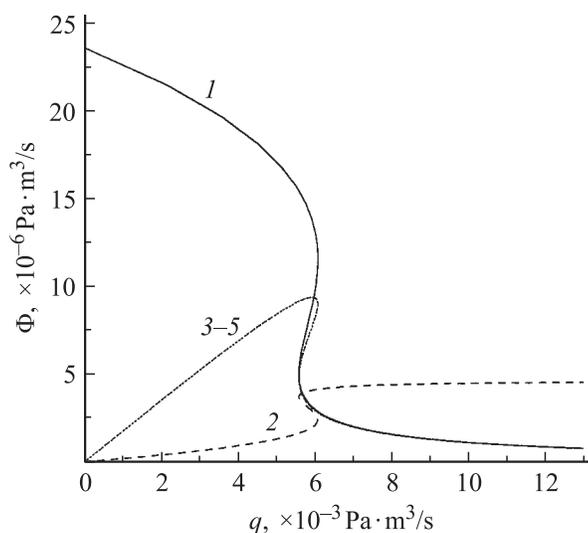


Рис. 3. Зависимость потоков веществ на геттер от скорости натекания  $q$  при  $k = 1$ . 1 —  $\Phi_{Ti}$ , 2 —  $\Phi_{TiN}$ , 3 —  $\Phi_{N_2}^{(1)}$ , 4 —  $\Phi_{N_2}^{(2)}$ , 5 —  $\Phi_{N_2}^{(1)} + \Phi_{N_2}^{(2)}$ .

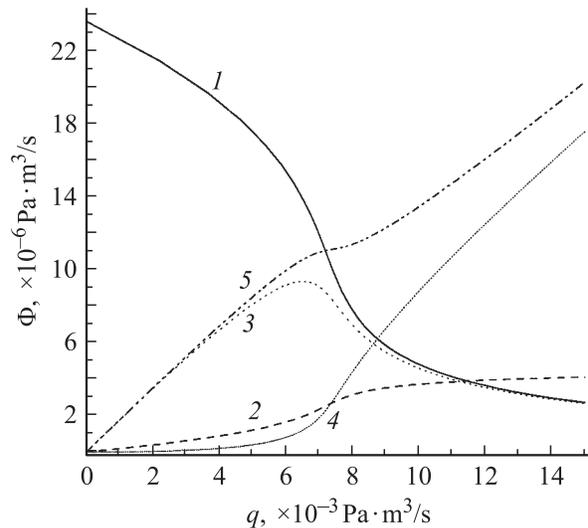


Рис. 4. Зависимость потоков веществ на геттер от скорости натекания  $q$  при  $k = 0.95$ . 1 —  $\Phi_{Ti}$ , 2 —  $\Phi_{TiN}$ , 3 —  $\Phi_{N_2}^{(1)}$ , 4 —  $\Phi_{N_2}^{(2)}$ , 5 —  $\Phi_{N_2}^{(1)} + \Phi_{N_2}^{(2)}$ .

является нарушением стехиометрии. Ситуация меняется в лучшую сторону, когда  $k = 0.95$  (рис. 4). В этом случае преобладает синтез соединения на геттере.

## Заключение

Таким образом, в работе

1) предложена модель реактивного напыления, учитывающая адсорбцию и диффузию молекул реагирующего газа на поверхности, покрытой пленкой бинарного соединения;

2) показано, что активацией диффузии можно не только получить реальные условия получения стехиометрических пленок, но и сделать процесс напыления устойчивым;

3) показано, что диффузия приводит к увеличению скорости роста пленки, которая изменяется в интервале  $\frac{j}{e\alpha} s_B < R(z^*) < \frac{j}{e\alpha} s_M$ ;

4) установлено, что увеличение адсорбции и диффузии приводит к преобладанию процесса синтеза бинарного соединения на геттере, а не на катоде.

Авторы признательны А.А. Гончарову, И.А. Солошенко и Л.Н. Ткаченко, сделавшим ценные замечания при обсуждении работы.

## Список литературы

- [1] Larsson T., Blom H.-O., Neder C., and Berg S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. Vol. 6. N 3. P. 1832–1836.
- [2] Berg S., Blom H.-O., Larsson T., and Neder C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. Vol. 5. N 2. P. 202–207.
- [3] Владимиров В.В., Горшков В.Н., Мотрич В.А., Панченко О.А., Стеценко Б.В., Скрипник Е.Ф. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 91–102.