

## 1.4. Jak otrzymuje się warstwy TiN

Przed przystąpieniem do opisu technologii cienkich warstw dokonamy pewnego ogólnego wprowadzenia, którego celem będzie przywołanie niezbędnego aparatu pojęciowego. W szczególności zwrócimy uwagę na procesy odbywające się na granicy dwóch faz, stałej i gazowej.

W istocie swojej bowiem wszystkie technologie cienkowarstwowe wykorzystywane do nanoszenia warstw TiN to, z fizycznego punktu widzenia, sterowane i kontrolowane procesy oddziaływania powierzchni fazy stałej - podłoża, (a w trakcie nanoszenia warstwy - powierzchni warstwy), z fazą gazową (ściślej z plazmą), Plazma bowiem jest nośnikiem składników warstwy, a także innych atomów koniecznych dla procesu. Dodajmy od razu, co ważne, że procesy nakładania cienkich warstw TiN odbywają się, w przeważającej większości, w warunkach obniżonego ciśnienia - próżni.

Zajmijmy się zatem, pokrótce siłą *rzeczy*, zapowiadany aparatem pojęciowym.

\*\*\*\*

### Próżnia

Dla naszych potrzeb określmy próżnię jako ograniczony obszar, w którym istnieje gaz lub plazma pod obniżonym, względem atmosferycznego, ciśnieniem.

**Tabela 1.5. Zakresy próżni i związki między ciśnieniem a wybranymi wielkościami fizycznymi (powietrze 20°C)**

PRÓŻNIA		poziom morza	wstępna niska	średnia	wysoka	ultrawys- oka
Ciśnienie	Torr	760	1	$10^{-3}$	$10^{-8}$	$10^{-12}$
	Pa	$\sim 10^5$	133	0,13	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Koncentracja cząstek [ $\text{cm}^{-3}$ ]		$2,5 \cdot 10^{19}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{13}$	$3,3 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^4$
Średnia droga swobodna		$6,6 \cdot 10^{-8} \text{m}$	50 mm	5 cm	5 km	50000 km
Ilość uderzeń cząstek na $\text{cm}^2$ w ciągu jednej sekundy [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]		$2,7 \cdot 10^{23} \text{m}$	$3,8 \cdot 10^{20}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	$3,8 \cdot 10^{12}$	$3,8 \cdot 10^8$
Czas potrzebny na utworzenie warstwy monocząsteczkowej (prawdopodobieństwo przylegania = 1)		-	1 ms	1 ms	104 s	12 dni
Próżnia w przestrzeni nad powierzchnią ziemi (wysokość w km)		0	45,8 km	91 km	484 km	-

Próżnia jest przedmiotem wielu działów nauki, techniki oraz technologii stanowiąc zagadnienie tak rozległe, że nie pozostaje nic innego jak tylko odesłanie zainteresowanego czytelnika do klasycznych pozycji książkowych cytowanych w załączonej bibliografii.

Przytoczmy jedynie w tym miejscu, jako podręczne, tabele zawierające zestawienie różnych jednostek używanych dla pomiaru ciśnienia (tabela 1.6) oraz przepływu gazu (tabela 1.7). Tabela 1.5 zawiera, akceptowany powszechnie, podział próżni wraz z krótką charakterystyką poszczególnych zakresów.

**Tabela 1.6. Jednostki ciśnienia**

[ P ]	Pa [N/m <sup>2</sup> ]	bar	mbar	μbar dyn/cm <sup>2</sup>	Torr [mm Hg]	μ micron, [milfon]	atm	at	mmH <sub>2</sub> O
Pa	1	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	10	7,5·10 <sup>-3</sup>	7,5	9,87·10 <sup>-6</sup>	1,02·10 <sup>-5</sup>	0,102
bar	1·10 <sup>5</sup>	1	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>6</sup>	750	7,5·10 <sup>5</sup>	0,987	1,02	1,02·10 <sup>4</sup>
mbar	100	1·10 <sup>-3</sup>	1	1000	0,75	750	9,87·10 <sup>-4</sup>	1,02·10 <sup>-3</sup>	10,2
μbar	0,1	1·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	1	7,5·10 <sup>-4</sup>	0,75	9,87·10 <sup>-7</sup>	1,02·10 <sup>-6</sup>	1,02·10 <sup>-2</sup>
Torr	1,33·10 <sup>2</sup>	1,33·10 <sup>-3</sup>	1,33	1330	1	1000	1,32·10 <sup>-3</sup>	1,36·10 <sup>-3</sup>	13,6
micron	0,133	1,33·10 <sup>-6</sup>	1,33·10 <sup>-3</sup>	1,33	1·10 <sup>-3</sup>	1	1,32·10 <sup>-6</sup>	1,36·10 <sup>-6</sup>	1,36·10 <sup>-2</sup>
atm	1,01·10 <sup>5</sup>	1,013	1013	1,01·10 <sup>6</sup>	760	7,6·10 <sup>5</sup>	1	1,03	1,03·10 <sup>4</sup>
at	9,81·10 <sup>4</sup>	0,981	981	9,81·10 <sup>5</sup>	735,6	7,36·10 <sup>5</sup>	0,968	1	1·10 <sup>4</sup>
mmH <sub>2</sub> O	9,81	9,81·10 <sup>-5</sup>	9,81·10 <sup>-2</sup>	98,1	7,36·10 <sup>-2</sup>	73,6	9,68·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	1

Objaśnienia:

- Pa - (od nazwiska Pascal),
- bar - dawniej baria,
- Torr- (od nazwiska Torricelli) także torr, tor, czasem l T,
- atm - atmosfera normalna (fizyczna) - definicja z roku 1927: ciśnienie słupa rtęci o wartości wysokości 760 mm przy przyśpieszeniu grawitacyjnym normalnym  $g = 980,67 \text{ cm/s}^2$ ,  
 $1 \text{ atm}(1927) = 76 \times 13,59 \times 980,67 = 1013250,14 \text{ dyn/cm}^2$   
 $1 \text{ milimetr słupa rtęci [mm Hg]} = 1 \text{ Torr} = 1/760 \text{ atm}1927 = 1333,2 \text{ dyn/cm}^2 = 133,3 \text{ N/m}^2$
- Obecna definicja (rok 1954) to:  
 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2$
- at - atmosfera techniczna =  $1 \text{ kg/cm}^2 = 98066,5 \text{ N/m}^2$

**Tabela 1.7. Jednostki przepływu gazu**  $\left( I = p \frac{dV}{dt} \right)$

[ I ]	Pa m <sup>3</sup> /sW	mbar l/s	Torr l/s	atm cm <sup>3</sup> /s	sccm	Mol/s
Pa m <sup>3</sup> /s	1	10	7,5	9,87	592	4,41·10 <sup>-4</sup>
mbar l/s	0,1	1	0,75	0,987	59,2	4,41·10 <sup>-5</sup>
Torr l/s	0,133	1,33	1	1,32	78,9	5,85·10 <sup>-5</sup>
atm cm <sup>3</sup> /s	0,101	1,01	0,76	1	59,8	4,45·10 <sup>-5</sup>
sccm	1,69·10 <sup>-3</sup>	1,69·10 <sup>-2</sup>	1,27·10 <sup>-2</sup>	1,67·10 <sup>-2</sup>	1	7,45·10 <sup>-7</sup>
Mol/s	2,27·10 <sup>3</sup>	2,27·10 <sup>4</sup>	1,7·10 <sup>4</sup>	2,24·10 <sup>4</sup>	1,34·10 <sup>6</sup>	1

Objaśnienia:

- sccm - (standard cubic centimeter) - standardowy centymetr sześcienny

\*\*\*\*

## Stany materii

Za Empedoklesem z Agrigentum w Grecji (490-430 p.n.e.) uważamy obecnie, że otaczająca nas materia występuje w czterech stanach, fazach - stałym, ciekłym, gazowym oraz jako plazma. W nomenklaturze Empedokladesa były to cztery pierwiastki (żywioty): ziemia, woda, powietrze i ogień. Interesującym jest, że nowożytna nauka zdała sobie sprawę z istnienia czwartego stanu materii dopiero w XIX wieku (M. Faraday, H. Crookes), sam zaś termin plazma, na jego określenie, został wprowadzony przez I. Langmuifa w 1923r.

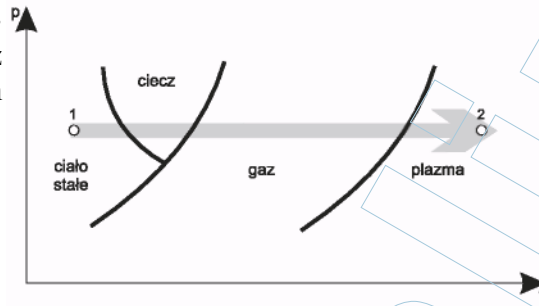
Na rysunku 1.16, przytoczony jest schematycznie tzw. wykres fazowy w osiach: ciśnienie -temperatura.

Na wykresie tym, przesuając się wzdłuż strzałki, od punktu 1 do punktu 2 przechodzimy, w miarę wzrostu temperatury, przez wszystkie stany materii od fazy stałej do plazmy. Wzrost temperatury jest tożsamy z dostarczaniem do danej substancji ciepła, które z kolei określa energię kinetyczną, jego składników.

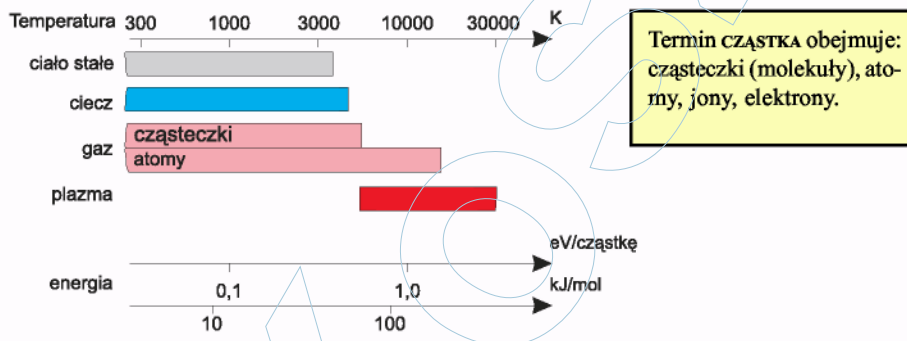
Każda zmiana stanu, jest tzw. przejściem fazowym I rodzaju, i wiąże się z dodatkowym pochłanianiem ciepła.

W przypadku przejścia ciało stałe - ciecz jest to ciepło topnienia, dla przejścia ciecz - gaz ciepło parowania, zaś przejście gaz - plazma związane jest z koniecznością dostarczenia do gazu dodatkowej energii na jego jonizację.

Na rysunku 1.17 pokazane są schematycznie zakresy występowania poszczególnych faz w funkcji temperatury i energii przypadającej na jedną cząsteczkę (lub atom) w danej fazie. Obszar plazmy na wykresie odpowiada, ściśle rzecz biorąc, tak zwanej plazmie zimnej.



Rys. 1.16. Wykres fazowy



Rys. 1.17. Zakresy: temperatury i energetyczny występowania poszczególnych faz materii

O tym jaką fazę tworzy dany zbiór atomów lub cząsteczek decyduje stosunek ich energii kinetycznej do energii potencjalnej wzajemnego oddziaływania.

W ciele stałym, ułożone periodycznie w sieci krystalicznej atomy lub cząsteczki oddziałują wzajemnie poprzez siły kohezji - inaczej siły spójności.

Jednostki temperatury, energii, częstotliwości i długości fali elektromagnetycznej możemy wzajemnie porównywać wyrażając jedno przez drugie. Korzystamy przy tym z formuł:

$$kT = eU = hv = h \frac{c}{\lambda},$$

$$k = 1,38054 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{deg}} - \text{stała Boltzmanna},$$

$$h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} - \text{stała Plancka},$$

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} - \text{prędkość światła w próżni}$$

$$e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{C} - \text{ładunek elementarny}$$

Łatwo wyliczyć, że energii termicznej elektronu równej 1 eV odpowiada:

$$1 \text{ eV} \Rightarrow 11605^\circ\text{K}$$

$$1 \text{ eV} \Rightarrow 2,4184 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} (\text{Hz})$$

Tutaj energia potencjalna znacznie przewyższa energię kinetyczną jaką te cząstki posiadają.

W cieczy cząsteczki nie są już ułożone w regularnej sieci, lecz nadal oddziałują na siebie słabymi siłami spójności zwanymi siłami van der Waals'a. Ich energia kinetyczna jest nieco mniejsza od potencjalnej, lecz przy dostatecznie dużej temperaturze może ją przewyższyć - ma to miejsce w temperaturze wrzenia. Wtedy ciecz przechodzi w gaz. W fazie gazowej (gaz idealny) nie ma żadnego oddziaływania między cząsteczkami. Są one całkowicie nie-

zależne. Ich energia kinetyczna wzrasta w miarę wzrostu temperatury.

\*\*\*\*

## Plazma

**PLAZMA** - łac. plasma, gr. plásma = coś ulepszonoego, twór. Słowo to po raz pierwszy wystąpiło w biologii jako część terminu protoplazma, oznaczającego substancję żywą komórek roślinnych i zwierzęcych. (J.E. Purkinę, Czechy 1839r.).

**PLAZMA** - fizjol. - płynna część krwi, składająca się z 90% wody i związków organicznych głównie białek.

Przy dalszym wzroście temperatury energia kinetyczna cząstek gazu (atomów, cząsteczek) może być wystarczająca do tego by w trakcie zderzeń nastąpiła ich jonizacja. Powstające, dodatnio naładowane jony i elektrony oddziałują na siebie siłami elektrostatycznymi. Są to siły daleko - zasięgowe, tak że każda z cząstek (jon lub elektron) znajduje się w każdej chwili w polu elektrycznym wytwarzanym przez pozostałe cząstki. Tworzy się w ten sposób pewne uporządko-

wanie systemu o naturze zupełnie różniącej się od tej, która występuje w fazach skondensowanych, gdzie za uporządkowanie odpowiadają krótkozasięgowe siły spójności. Zachowanie się plazmy w zewnętrznych polach: elektrycznym i magnetycznym przypomina zachowanie się cieczy. Plazma jest, ze względu na dużą ruchliwość elektronów, doskonałym przewodnikiem prądu. Według obecnych danych dostępny nam do obserwacji Wszechświat składa się w 99,9% z plazmy.

Plazmę dzielimy na nisko- i wysokotemperaturową. W plazmie niskotemperaturowej energia termiczna cząstek jest porównywana z energią jonizacji atomów lub cząsteczek; plazma taka jest mieszaniną cząstek obojętnych, zjonizowanych i swobodnych elektronów.

Podstawowe procesy elementarne w plazmie niskotemperaturowej to:

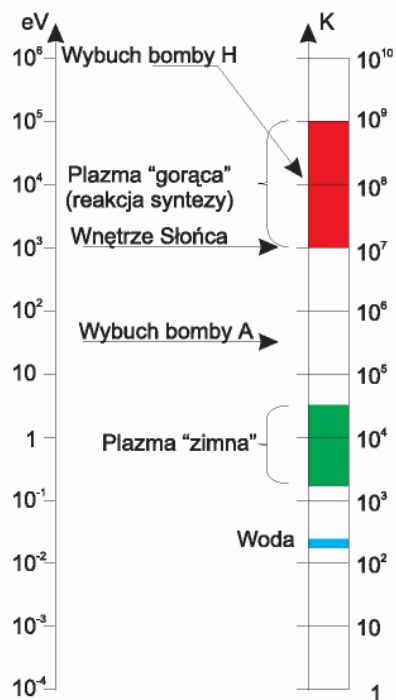
- jonizacja - proces odrywania elektronu od atomu lub cząsteczki,
- rekombinacja - proces odwrotny do procesu jonizacji, tj. łączenie się elektronu i jonu dodatniego w obojętny elektrycznie atom,
- wymiana ładunku - proces, w którym jon i atom zderzając się wymieniają między sobą elektron, w rezultacie czego jon staje się obojętnym atomem a atom jonem,
- wzbudzenia - w wyniku zderzeń różnego rodzaju, np. elektron - atom, atom - atom, jon - atom, elektrony znajdujące się na orbitach atomowych lub jonowych przechodzą w wyższe stany energetyczne; proces odwrotny zwany jest również rekombinacją i wiąże się z wypromieniowaniem przez atom lub jon fali elektromagnetyczne.

W plazmie gorącej - wysokotemperaturowej - energia kinetyczna cząstek znacznie przewyższa energię jonizacji. W plazmie tej nie ma w zasadzie cząstek obojętnych. W najprostszym przypadku składa się ona z elektronów i jonów jednego rodzaju.

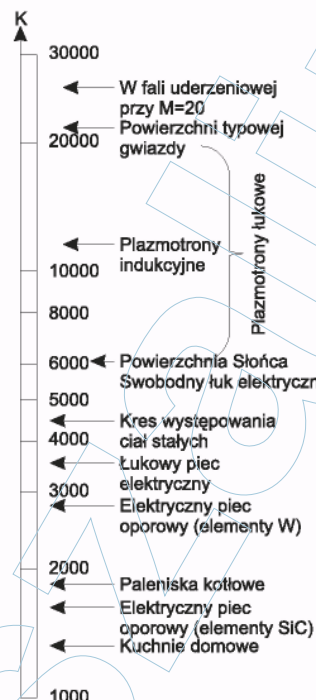
Na rysunku 1.18 przedstawione są zakresy: temperaturowy i energetyczny występowania plazmy zimnej (niskotemperaturowej) oraz gorącej (wysokotemperaturowej).

Z kolei rysunek 1.19 przedstawia różne źródła ciepła w zakresie temperatury występowania plazmy niskotemperaturowej.

Zaznaczmy od razu, że w procesach otrzymywania warstw TiN wykorzystuje się plazmę niskotemperaturową.



Rys. 1.18. Zakresy energii i temperatury występowania plazmy nisko- i wysokotemperaturowej



Rys. 1.19. Różne źródła ciepła w zakresie temperatury występowania zimnej plazmy

**Kohezja, adhezja, adsorpcja, absorpcja, sorpcja, desorpcja.**

ją wiązania chemiczne. Zatem gdy mówimy o siłach kohezji, mamy na myśli wiązania międzycząsteczkowe lub międzycząsteczkowe działające w obrębie jednej fazy. Rozróżniamy następujące ich rodzaje (uporządkowanie w stronę malejących energii wiązania):

- wiązanie jonowe (heteropolarne),
- wiązanie kowalencyjne (homopolarne, atomowe),
- wiązanie metaliczne,

- wiązanie wodorowe,
- wiązanie van der Waals'a

W związkach chemicznych rzadko zdarza się by wystąpił jeden, w postaci czystej, rodzaj wiązania chemicznego. Przykładem jest TiN gdzie wiązanie ma naturę kowalencyjne - metaliczną.

W przypadku czterech pierwszych wiązań energia wiązań jest rzędu kilku elektronowoltów na cząstkę (przez cząstkę rozumiemy atom lub molekułę - cząsteczkę). Energia wiązań van der Waals'a jest o rząd, dwa rzędy mniejsza.

Jednakże wiązanie van der Waals'a jest najbardziej uniwersalnym, występuje we wszystkich bez wyjątku wiązaniach międzyatomowych i międzycząsteczkowych. W postaci czystej wiązanie to istnieje między cząsteczkami o nasyconych wiązaniach chemicznych (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> itd.), jak również między atomami gazów szlachetnych w fazach skondensowanych.

Przypomnijmy, że w równaniu stanu gazów rzeczywistych, tzw. równanie van der Waals'a:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

poprawki  $a/V^2$  i  $b$  uwzględniają siły przyciągania i odpychania między cząstkami gazów rzeczywistych, typowe dla oddziaływań van der Waals'a.

Dalej podkreślmy ten rodzaj wiązań, ponieważ w interesującym nas przypadku warstw TiN, warunkują one **przyleganie - adhezję** warstw do podłoża.

Ogólnie, przez adhezję rozumiemy trwałe połączenie dwóch faz skondensowanych, charakteryzujące się brakiem wzajemnego przenikania (dyfuzji) składników faz, bez tworzenia się nowych faz (np. związków chemicznych) w obszarze kontaktowym. W naszym przypadku chodzi naturalnie o połączenie typu faza stała (podłoże) - faza stała (warstwa).

Zwróćmy jeszcze uwagę na coś szczególnego. W czterech, wymienionych wyżej jako pierwsze, wiązaniach chemicznych mamy do czynienia z oddziaływaniem elektrycznym ładunków punktowych reprezentowanych przez elektrony i dodatnio naładowane jony.

Rzeczywiście, we wiązaniach jonowych występuje transfer, tj. przeniesienie elektronów z atomów elektrododatnich na elektroujemne, w kowalen-

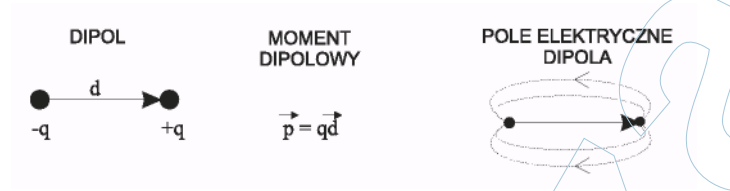


cyjnych - uwspólnienie elektronów, w metalicznych - kolektywne oddziaływanie elektronów z siecią zlokalizowanych dodatnio jonów zaś w wodorowych - oddziaływanie elektronu atomu wodoru z elektroujemnymi atomami.

Wiązania van der Waals'a mają charakter oddziaływań dipolowych - natura ich jest więc całkowicie różna od oddziaływań występujących w innych wiązaniach chemicznych.

Rozróżnia się trzy rodzaje oddziaływań dipolowych, dzięki którym powstają wiązania van der Waals'a, a mianowicie:

- oddziaływanie dyspersyjne,



Rys. 1.20. Dipol elektryczny

- oddziaływanie orientacyjne,
- oddziaływanie indukcyjne.

W oddziaływaniu dyspersyjnym chwilowy, szybkozmienny rozkład ładunku w obojętnej cząstce, mając charakter dipolu, wchodzi w korelacyjne oddziaływanie z podobnymi momentami sąsiednich cząstek, powodując ich wzajemne przyciąganie się i odpychanie. Bardziej prawdopodobny jest efekt przyciągania, ponieważ daje on obniżenie energii całkowitej zbioru cząstek.

W oddziaływaniu orientacyjnym siły wiążące (przyciągania) występują pomiędzy cząstkami o stałych dipolach (tzw. cząstki polarne).

W oddziaływaniu indukowanym siły wiążące powstają poprzez oddziaływanie cząstek posiadających trwały moment dipolowy z innymi cząstkami, które polaryzują się (t.j. powstaje w nich indukowany moment dipolowy) w polu elektrycznym trwałych dipoli.

Wszystkie te oddziaływania sumują się, przy czym w molekułach polarnych dominuje oddziaływanie orientacyjne, zaś w niepolarnych dyspersyjne.

Siły van der Waals'a bardzo silnie *zależą* od wzajemnej odległości cząstek, między którymi występują:

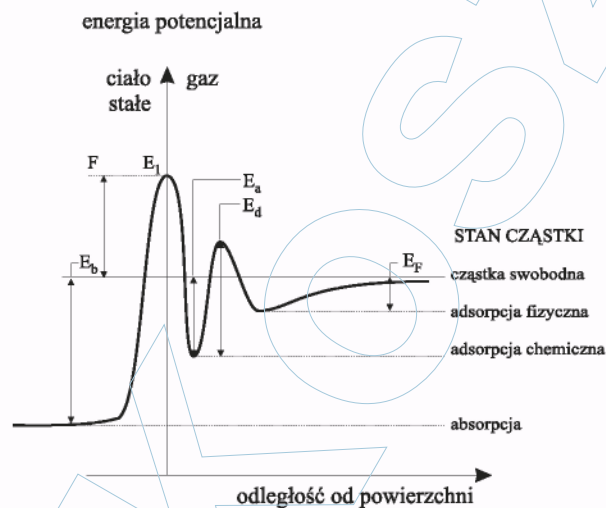
$$U = -\frac{A}{r^6},$$

gdzie:

- U - energia oddziaływania,
- A - pewna stała,
- r - wzajemna odległość cząstek

Jeżeli dowolna faza skondensowana znajduje się w kontakcie z jednorodną fazą gazową lub ciekłą to na jej powierzchni, ujmując rzecz makroskopowo, następuje zagęszczenie się (zmiana stężenia) składników tych faz. Mikroskopowo, następuje to w wyniku oddziaływań van der Waals'a między cząsteczkami powierzchni fazy skondensowanej, a cząstkami fazy będącej z nią w kontakcie. Oddziaływanie to obrazuje rysunek 1.21.

Zbliżająca się do powierzchni fazy skondensowanej cząstka (składnik fazy gazowej lub ciekłej) podlega działaniu sił powierzchniowych o charakte-



Rys.1.21. Energia potencjalna cząstki w pobliżu powierzchni ciała stałego.

rze van der Waals'a i zostaje na tej powierzchni związania. O ile cząstka ta jest obojętna chemicznie wobec atomów powierzchni to mówimy, że nastąpiło zjawisko adsorpcji fizycznej. Efekt ten wiąże się z obniżeniem energii cząstki o  $E_F$ .

Jeżeli cząstka może tworzyć związki chemiczne z atomami powierzchni to związanie jej z powierzchnią ma bardziej niskoenergetyczny charakter ( $E_a$ ). Zachodzi zjawisko **adsorpcji** - teraz nazwanej **chemiczną**. Wielkość  $E_a$  nazywa się energią aktywacji tego procesu.

W sprzyjających warunkach termodynamicznych cząstka może wniknąć w fazę stałą. Jak widać, cząstka musi wtedy pokonać barierę potencjału  $E_i$  - proces ten musi być zatem silnie aktywowany. Cząstka taka ulega, jak się powiada, **absorpcji przez** ciało stałe. Następuje obniżenie energii cząstki o wartość  $E_B$ .

Zjawiska adsorpcji i absorpcji obejmuje się wspólnym terminem - **sorpcja**.

Istnieje zjawisko odwrotne do sorpcji, mianowicie - **desorpcja**. Pojęciem tym obejmuje się uwalnianie z powierzchni cząstek uprzednio zaadsorbowanych lub zaabsorbowanych. Potrzebne są w tym celu, w zależności od charakteru związania cząstki z ciałem stałym, odpowiednio energie  $E_F$ ,  $E_d$ ,  $E_B + E_i$ .

Fenomenologicznie podejście do opisu zjawisk sorpcji i desorpcji polega na spostrzeżeniu, że na granicy fazy skondensowanej tj. jej powierzchni następuje nieciągłość wiązań wewnątrzfazowych, to jest sił kohezji. Siły wypadkowe skierowane są zawsze do wewnątrz fazy i tam kompensują się.

Sytuacja ta sprawia, że cząstki przypowierzchniowe fazy znajdują się w innym stanie energetycznym niż cząstki wewnątrz fazy. Ta dodatkowa wartość energii, zwana **energią powierzchniową** powoduje szereg szczególnych właściwości obszaru przypowierzchniowego różniących się od właściwości wnętrza fazy.

Całkowitą energię fazy dzieli się na:

- energię związaną z jednostką objętości fazy  $U_v$ ,
- energię związaną z jednostką powierzchni fazy  $U_p$ .

Jeżeli  $V$  jest objętością fazy, a  $P$  jej powierzchnią to energia całkowita fazy daje się zapisać jako:

$$U = U_v \cdot V + U_p \cdot P .$$

Po podzieleniu tego wyrażenia przez objętość V otrzymujemy wartość energii fazy przypadającą na jednostkę objętości:

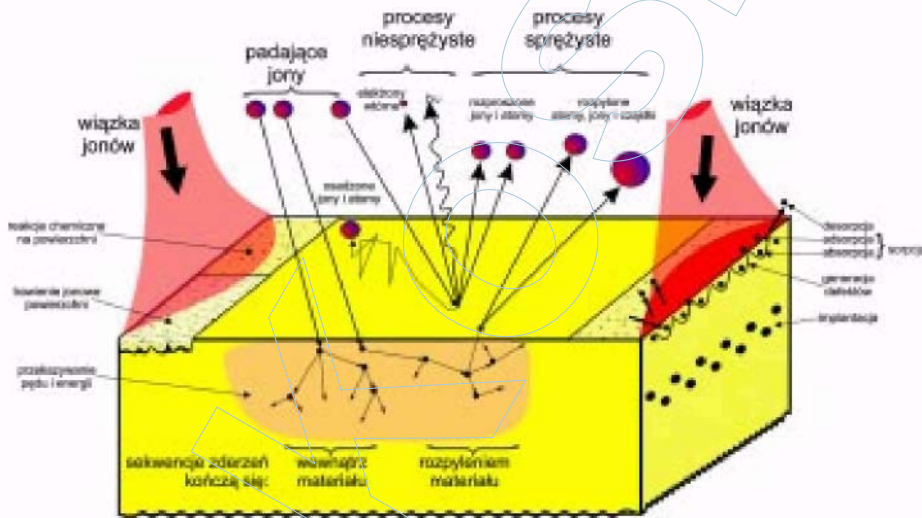
$$\frac{U}{V} = U_v + \frac{P}{V} \cdot U_p$$

iloraz P:V oznaczający powierzchnię fazy przypadającą na jednostkę

objętości nazywamy powierzchnią właściwą. Dla ciał o mało rozwiniętej powierzchni stosunek ten jest mały i drugi człon wyrażenia na energię fazy jest nieistotny. Dla ciał o rozwiniętych powierzchniach (sorbenty) sytuacja jest przeciwna i wkład energii powierzchniowej odgrywa znaczącą rolę dla zjawisk zachodzących na powierzchni.

\*\*\*\*

### Oddziaływanie wiązki jonów z powierzchnią ciała stałego.



Rys.1.22. Zestawienie zjawisk zachodzących podczas oddziaływania wiązki jonów z powierzchnią ciała stałego.

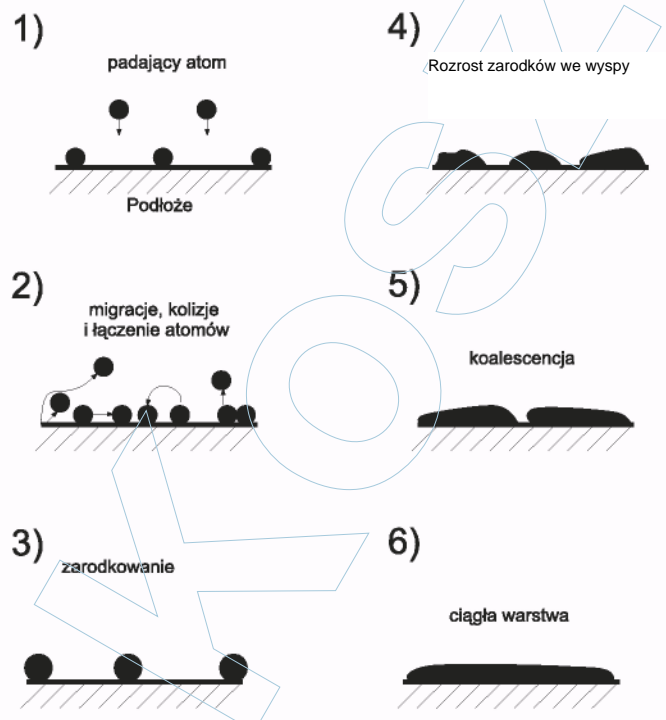
Procesy nanoszenia warstw TiN odbywają się w takich sytuacjach, gdzie podłoże na którym tworzy się warstwa poddawane jest ciągłemu bombardowaniu przez różne jony. Jak okaże się później jest to konieczne dla uzyskania właściwych warunków szybkiego wzrostu warstwy.

Na rysunku 1.22, przedstawiono obrazowo podstawowe zjawiska mające miejsce w trakcie oddziaływania wiązką jonów - ciało stałe.

\*\*\*\*

### Model tworzenia się cienkiej warstwy na powierzchni ciała stałego.

Rysunek 1.23 przedstawia, w etapach, możliwy model tworzenia się warstwy na powierzchni ciała stałego. Warstwa wzrasta dzięki dostarczaniu na powierzchnię atomów z fazy gazowej.

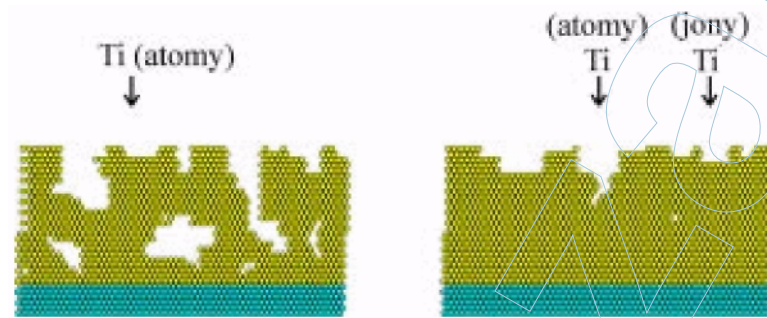


Rys. 1.23. Model tworzenia się warstwy na powierzchni ciała stałego.

Narastająca na podłożu stałym warstwa może mieć, w zależności od szeroko pojętych, parametrów technologicznych strukturę:

- monokrystaliczną (tzw. warstwy epitaksjalne),
- polikrystaliczną (postać tę mają szeroko stosowane warstwy TiN),
- bezpostaciową (amorficzną).

Rysunek 1.24 ilustruje wpływ bombardowania jonowego na charakter tworzącej się warstwy.



**Rys. 1.24. Warstwa tytanu narastająca bez i z bombardowaniem jonowym.**

Rysunek ten został uzyskany poprzez symulację komputerową rzeczywistego procesu technologicznego. Widoczny jest wyraźny wpływ bombardowania jonowego na makrostrukturę warstwy, jej gęstość.

\*\*\*\*

### Metody CVD i PVD.

Najogólniejszy obecnie podział metod otrzymywania warstw TiN (a także innych twardych warstw) wydziela dwie klasy technologii cienkowarstwowych określane mianami CVD i PVD.

Skróty te pochodzą od pierwszych liter pełnych nazw w języku angielskim:

- CVD od Chemical Vapour Deposition,
- PVD od Physical Vapour Deposition,

które w sposób dowolny można przetłumaczyć następująco:

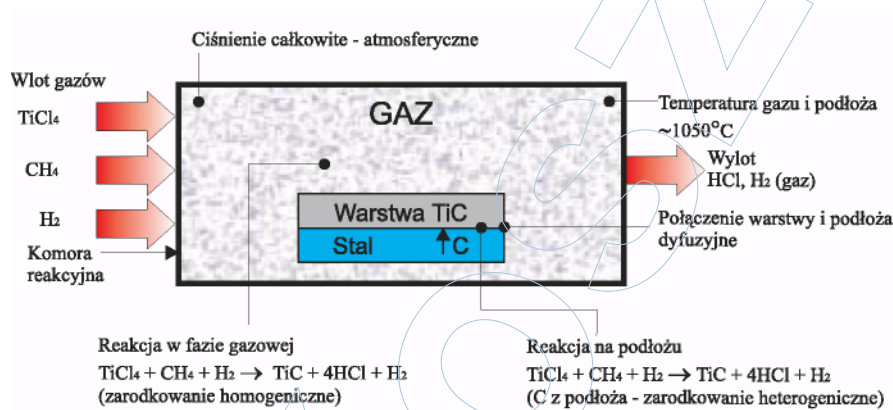
- CVD - nakładanie chemiczne z fazy gazowej,
- PVD - nakładanie fizyczne z fazy gazowej,

Podstawą powyższego podziału są mechanizmy, dzięki którym następuje wytwarzanie warstw na podłożu.

W technologiach CVD warstwy powstają dzięki procesom chemicznym zachodzącym w gazach dostarczanych z zewnątrz (pod ciśnieniem atmosferycznym lub niewiele obniżonym) do komory reakcyjnej.

Istotne jest, że do aktywacji syntezy TiN konieczna jest bardzo wysoka temperatura, w granicach  $950 \div 1100^\circ\text{C}$ . Ogranicza to rodzaje podłoży, na które mogą być nanoszone warstwy do węglików spiekanych.

Metody CVD zostaną nieco szerzej omówione dalej, tutaj dla ich ilustracji zamieszczony został rysunek 1.25 opisujący ideę metody dla przypadku nanoszenia warstw węgliku tytanu TiC.



Rys. 1.25. Konwencjonalny proces CVD dla warstw TiC

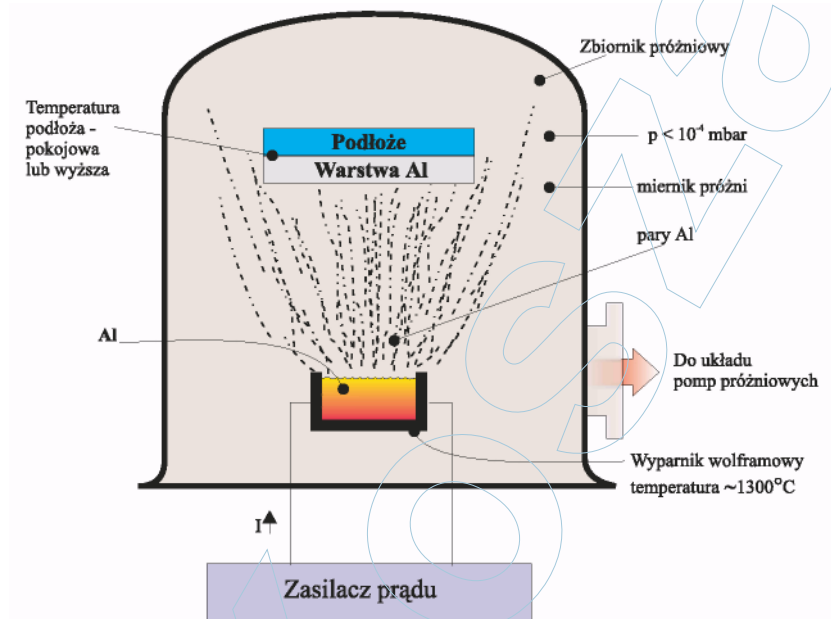
W przypadku metod PVD warstwy powstają na podłożach dzięki odparowaniu lub rozpyleniu materiału będącego w postaci stałej, w warunkach próżni, przy czym źródło tego materiału znajduje się wewnątrz komory reakcyjnej.

Rysunek 1.26 ilustruje prosty przykład jednej z metod PVD, a mianowicie nanoszenie warstw aluminium poprzez odparowanie za pomocą grzejnika oporowego.



Nie wchodząc w szczegóły, proces ten można opisać następująco: odpowiednio przygotowane podłoże umieszcza się w komorze próżniowej nad wyparnikiem oporowym, w którym znajduje się aluminium. Komora zostaje odpompowana do próżni przynajmniej  $10^{-4}$  mbar. W tych warunkach podnosi się temperaturę wyparnika w celu stopienia wsadu. Aluminium odparowuje, i jeśli w strumieniu par znajduje się podłoże, to tworzy się na nim warstwa Al o grubości zależnej od czasu trwania procesu.

Istotne jest, że metody PVD pozwalają na otrzymywanie warstw TiN w temperaturach niższych od  $550^{\circ}\text{C}$ , tj. temperatury odpuszczania stali szybkotnącej. Z tego też powodu znajdują one, w chwili obecnej, tak szerokie zastosowanie.



Rys. 1.26. Elementarny proces PVD - nanoszenie warstw Al przez odparowanie grzaniem oporowym stałego Al w próżni.

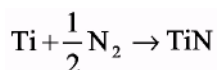
\*\*\*\*



## Przykład technologii PVD - metoda aktywowanego reaktywnego naporowywania.

Teoretycznie, warstwy azotku tytanu można by otrzymywać poprzez bezpośrednie odparowanie tego związku w próżni w układzie przedstawionym na rysunku 1.26. Praktycznie jednak metoda ta nie jest stosowana, ze względu na wysoką temperaturę topnienia TiN (ok. 3000°C), małą szybkość wzrostu warstwy oraz brak kontroli jej składu chemicznego podczas narastania.

Cienkie warstwy TiN otrzymuje się w procesach określanych jako reaktywne nanoszenie cienkich warstw. Ogólnie mówiąc, w komorze próżniowej zawierającej azot (N<sub>2</sub>) pod obniżonym ciśnieniem (10<sup>-2</sup>÷10<sup>-4</sup> Torr) wytwarza się pary tytanu i tak ustala parametry technologiczne, by na podłożu zachodziła synteza azotku tytanu, tzn. reakcja:



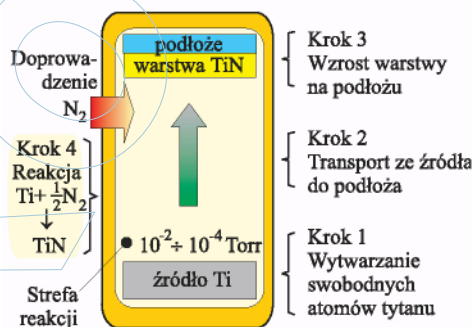
Omówmy takie procesy przyjmując jako źródło atomów Ti odparowującą w próżni powierzchnię roztopionego metalicznego tytanu - jest to metoda reaktywnego odparowywania. Rysunki 1.28 i 1.29 porównują, dające się wydzielić kroki, etapy występujące w metodzie "normalnego" naporowywania cienkich warstw oraz metodzie reaktywnej.

W pierwszej z metod atomy Ti wytworzone w źródle poprzez odparowanie litego materiału, pokonują, w warunkach próżniowych prawie bez zderzeń, odległość źródło podłoża tworząc warstwę metalicznego tytanu.

W metodzie reaktywnego naporowywania źródło atomów



Rys. 1.28. Etapy w metodzie naporowywania cienkich warstw



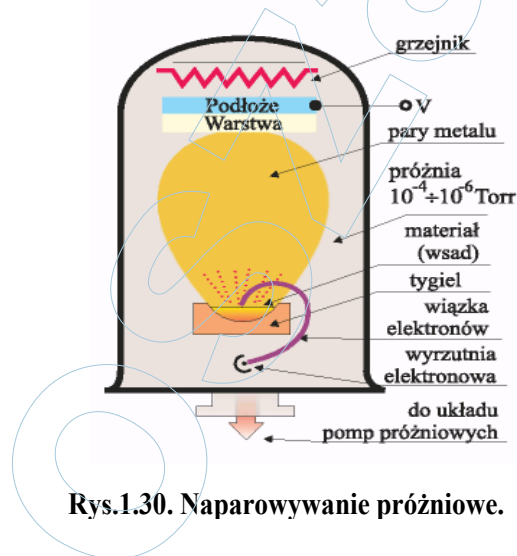
Rys. 1.29. Etapy w metodzie Reaktywnego naporowywania cienkich warstw

tytanu nie "pracuje" już nadal w próżni, lecz w atmosferze dostarczanego z zewnątrz (w postaci cząsteczkowej) azotu. Po to by uzyskać warstwę TiN należy doprowadzić do reakcji syntezy tytanu i azotu - inaczej mówiąc, musi pojawić się dodatkowy krok 4 (rys. 1.29). Nazwijmy obszar w którym zachodzi reakcja syntezy, strefą reakcji. Fizyczną lokalizację strefy reakcji może stanowić podłoże, źródło, przestrzeń komory wypełniona gazem (także ścianki komory próżniowej) lub też ich kombinacje.

Okazuje się, że aby w przypadku TiN zaszła taka reakcja, należy jeszcze dostarczyć dodatkową energię w celu jej aktywacji.

Prześledźmy rozwiązania problemu nanoszenia cienkich warstw TiN metodą reaktywnego odparowywania przy pomocy serii rysunków.

Rysunek 1.30 przedstawia schematycznie naporowywarkę próżniową. W komorze, gdzie panuje ciśnienie w zakresie  $10^{-4} \div 10^{-6}$  Torr, znajduje się wyparnik tytanu, podłoże i grzejnik podłoża. Odparowanie tytanu z tygla następuje dzięki stopieniu wsadu działem elektronowym. Elektrycznie, podłoże może znajdować się na potencjale pływającym, masie lub może zostać spolaryzowane z zewnętrznego zasilacza zmiennie lub stałoprądowego.

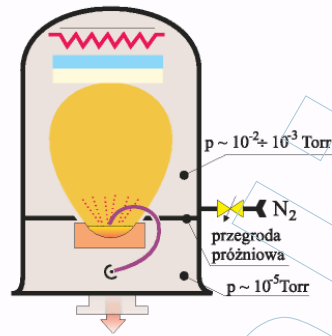


Rys.1.30. Naporowywanie próżniowe.

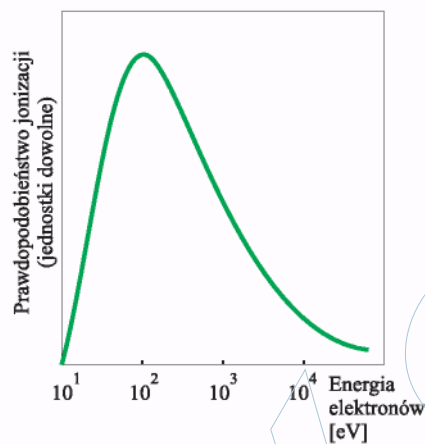
Gdybyśmy chcieli zrealizować w tym samym układzie proces naporowywania reaktywnego TiN (rys. 1.31.) system należy uzupełnić o doprowadzenie gazowego azotu oraz wprowadzić przesłonę wewnątrz naporowywarki oddzielającą obszar pracy źródła elektronów wyrzutni elektronowej, gdzie musi panować próżnia przynajmniej  $10^{-4}$  Torr, od obszaru naporowywania, w którym panuje zwykle ciśnienie w zakresie  $10^{-2} \div 10^{-3}$  Torr.

[Na rysunku 1.31 pominięto opis pozostałych elementów naporowywarki - są one takie same jak na rysunku 1.30. Ta procedura oznaczania tylko elementów, o które uzupełniona jest naporowywarka, będzie kontynuowana dalej dla przejrzystości rysunków]

Jak już wspominaliśmy, prawdopodobieństwo syntezy tytanu i azotu jest w tych warunkach znikome, głównie ze względu na małe energie obydwu rodzajów cząstek.



Rys. 131. Naporowywanie reaktywne



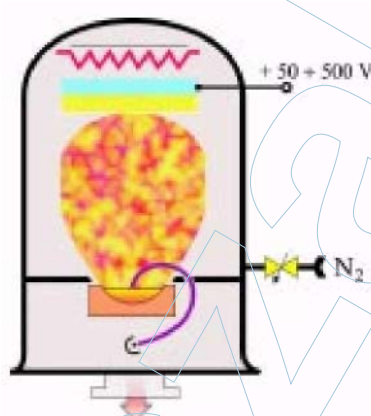
Rys. 132. Prawdopodobieństwo jonizacji cząstek przez elektrony w zależności od energii elektronów

Aby doprowadzić do powstania na podłożu warstwy TiN proces syntezy należy aktywować. Zwróćmy uwagę, że nad powierzchnią stopionego w tyglu tytanu istnieje zawsze cienka warstwa plazmy utworzona dzięki jonizacji cząstek przez wiązkę elektronów wyrzutni elektronowej. W tym obszarze znajdują się też niskoenergetyczne elektrony, których źródłem jest termemisja z powierzchni roztopionego metalu. Elektrony te można wykorzystać do generacji plazmy w obszarze źródła - podłoża, nadając im dostateczną dla jonizacji oraz wzbudzeń cząstek, energię. Rysunek 1.32 przedstawia zależność prawdopodobieństwa jonizacji cząstek przez elektrony od energii kinetycznej elektronów.

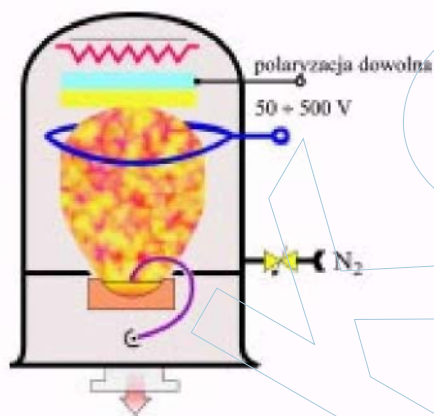
Dzięki zderzeniom elektronu - cząstka w strefie reakcyjnej komory zachodzi dysocjacja cząstki azotu ( $N_2$ ) na azot atomowy oraz jonizacja i wzbudzenie atomów (tytanu i azotu). Zachodzi też proces jonizacji cząstek  $N_2$  oraz ich wzbudzenia. Istnienie jonów oraz cząstek wzbudzonych w uprzednio obojętnej elektrycznie strefie reakcyjnej stwarza możliwość zajścia reakcji syntezy.

Najprostszym sposobem wytworzenia plazmy w naparowywarce jest spolaryzowanie dodatnie podłoża tak wysoko, by umożliwić elektronom ruch (z odpowiednią energią kinetyczną) w obszarze źródła - podłoża (rys. 1.33).

Jednakże rozwiązanie to ma bardzo istotną niedogodność - uniemożliwia docieranie w obszar podłoża wysokoenergetycznych jonów, pozwalających na modyfikację warunków wzrostu warstwy (patrz dalej).



Rys. 1.33. Aktywowane, reaktywne naparowywanie z dodatnią polaryzacją podłoża.

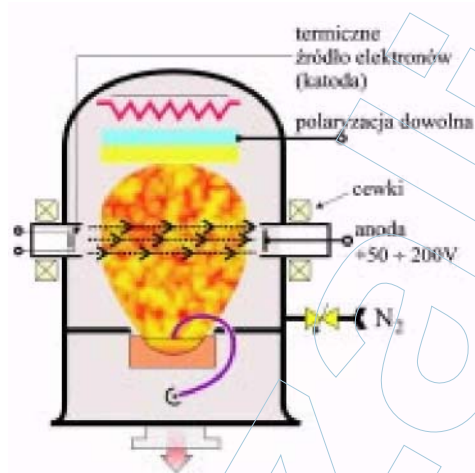


Rys. 1.34. Aktywowane, reaktywne naparowywanie z dodatkową elektrodą.

Klasycznym rozwiązaniem problemu aktywacji plazmowej w reaktywnym odparowaniu jest wprowadzenie w przestrzeń między źródło par i podłoża dodatkowej, dodatnio spolaryzowanej elektrody (rys. 1.34). Rozwiązanie to umożliwia niezależne, dowolne polaryzowanie podłoża pozwalając na sterowanie ilością i energią jonów, które docierają do podłoża. W konsekwencji,

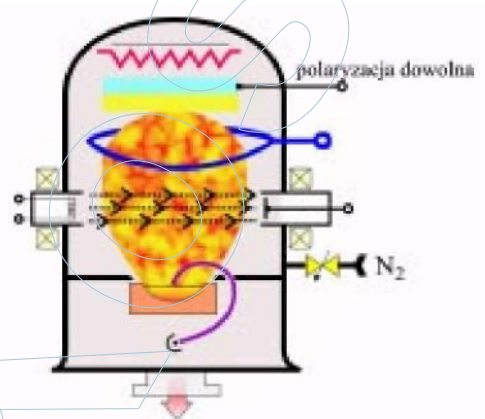
zmieniając parametry strumienia jonów padających na podłoże decyduje się o właściwościach narastającej warstwy.

Innym sposobem aktywacji plazmowej jest wytworzenie poprzecznego, względem osi źródło - podłoże, strumienia szybkich elektronów (rys. 1.35), które jonizują cząstki wewnątrz komory. Zadaniem współosiowych ze źródłem elektronów, cewek jest wytworzenie pola magnetycznego lokalizującego strumień elektronów.



Rys. 1.35. Aktywowane, reaktywne naporowywanie z dodatkowym źródłem elektronów.

Często dla zapewnienia sobie większej swobody w sterowaniu plazmą stosuje się układ przedstawiony na rysunku 1.36. Łączy on cechy rozwiązań z rysunków 1.34 i 1.35.



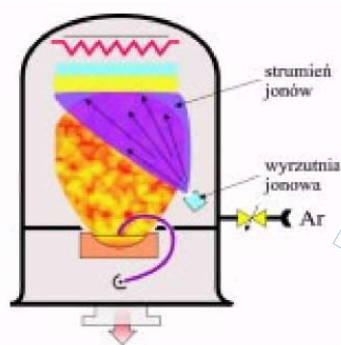
Rys. 1.36. Aktywowane, reaktywne naporowywanie z dodatkowym źródłem elektronów i dodatkową elektrodą.

Podsumowując, zwróćmy uwagę, że aktywacja plazmowa procesów reaktywnego naporowywania ma dwa aspekty: chemiczny i fizyczny.

Chemiczny, ponieważ poprzez procesy jonizacji, rekombinacji, dysocjacji, wzbudzeń umożliwia syntezę tytanu i azotu, fizyczny -

ponieważ umożliwia sterowanie warunkami wzrostu warstwy na podłożu poprzez efekt bombardowania jonowego.

Warunki bombardowania jonowego podłoża można ustalać w każdym z opisanych wyżej procesach, przede wszystkim przez wybór napięcia polaryzującego podłoża. Dla dodatkowej, niezależnej kontroli tego efektu można wprowadzić do komory reakcyjnej działło jonowe, wytwarzające zdefiniowany strumień jonów skierowany na podłożo (rys. 1.37).



**Rys. 137. Dodatkowa aktywacja podłoża przy pomocy wyrzutni (działa) jonowej.**

Padające na powierzchnię podłoża, a potem na powierzchnię narastającej warstwy, jony i atomy (możliwa jest bowiem neutralizacja przyspieszonego w kierunku podłoża jonu np. poprzez efekt wymiany ładunku) przekazują podłożu oraz kondensującym na nim atomom swoją energię i pęd w rezultacie czego:

- wzrasta ruchliwość powierzchniowa osadzonych na podłożu atomów,
- przyspieszone są: zarodkowanie, wzrost zarodków oraz koalescencja w początkowych fazach zarodkowania,
- wytwarzane są oraz aktywowane miejsca zarodkowania,
- wspomagane są efekty rekrytalizacji narastających ziaren polikrystalicznej warstwy,
- wzrasta energia wiązania między warstwą a podłożem,
- zmniejszają się naprężenia w powstających warstwach,
- usuwane są przypadkowe (pochodzące z atmosfery resztkowej komory próżniowej) zanieczyszczenia kondensujące na podłożu.

Wszystkie idee metod aktywowanego reaktywnego naporowywania opisane wyżej znajdują zastosowania w praktycznych systemach nanoszenia warstw TiN.