

## II. Technologie warstw azotku tytanu

Dalej opisane zostaną bliżej niektóre sposoby otrzymywania cienkich warstw TiN oraz urządzenia służące do tego celu. Nacisk położony będzie na metody z grupy PVD, przy czym dokładniej opisane zostaną dwie z nich, a mianowicie: metoda stałoprądowego magnetronu niezbalansowanego oraz metoda łukowa - te bowiem metody wykorzystujemy w VTT.

### 1. Metody CVD.

Zasada metod CVD znana była już w ubiegłym stuleciu, jednakże dla uzyskania twardych warstw zastosowano ją dopiero w latach czterdziestych tego wieku w USA.

Pierwsze handlowe narzędzia z węglików spiekanych pokryte warstwami TiC i TiN uzyskanymi tymi metodami pokazały się na rynku w drugiej połowie lat sześćdziesiątych.

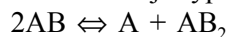
W metodach CVD lotne składniki mające utworzyć warstwę mogą reagować między sobą w fazie gazowej lub na podłożu umieszczonym w komorze reakcyjnej. Uważa się, że podłoże ma katalityczny wpływ na przebieg reakcji. Jeśli reakcja zachodzi w fazie gazowej mówimy o zarodkowaniu homogenicznym, jeżeli zaś proces zarodkowania zachodzi wyłącznie na podłożu reakcja ma charakter heterogeniczny.

Niezależnie od rodzaju reakcji, która zachodzi, zdecydowany wpływ na jej przebieg ma temperatura. Procesy CVD w których aktywacja reakcji odbywa się wyłącznie dzięki temperaturze nazywane są termicznymi lub konwencjonalnymi CVD. Procesy te przeprowadza się zwykle przy ciśnieniu atmosferycznym gazów lub małym nadciśnieniu. Sygnalizuje się tym samym istnienie niekonwencjonalnych CVD. Rzeczywiście możliwa jest inna aktywacja procesów CVD, o czym dalej.

Wyróżnia się trzy podstawowe typy reakcji termo-chemicznych wykorzystanych w procesach CVD:

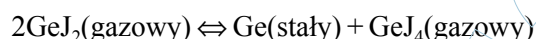
#### 1. Dysocjacja

W przypadku tym zachodzi reakcja typu:



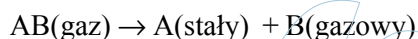
Jeśli temperatura procesu spada, stała równowagowa reakcji przesuwa się w lewo i zachodzi dysocjacja AB na A i AB<sub>2</sub>. Jeżeli temperatura rośnie zachodzi synteza i powstaje cząstka AB.

Przykładem może być dysocjacja dwujodku germanu dla wytwarzania epitaksjalnego germanu:



## 2. Rozkład

Tutaj zachodzi reakcja typu:



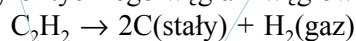
Podłoże, na które ma być naniesiona warstwa A podgrzewane jest w atmosferze gazu AB do takiej temperatury, w której zachodzi rozkład cząsteczek AB. Faza A wydziela się w postaci stałej na podłożu, zaś składnik B unoszony jest na zewnątrz komory reakcyjnej poprzez roboczy gaz obojętny, zwykle argon.

Przykłady:

a) proces Mond'a



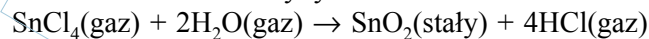
b) nakładanie pyrolitycznego węgla z węglowodorów



## 2. Utlenianie i reakcja chlorków

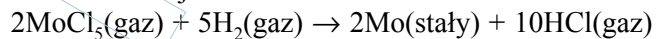
Jest to bardzo popularny typ reakcji.

Na przykład utlenianie chlorku cyny:



(proces ten zwany jest często pyrohydrolytycznym)

Inny przykład to redukcja chlorku molibdenu:



Procesy CVD dają możliwość wytwarzania nie tylko warstw metali czy półprzewodników - pozwalają także na nakładanie warstw tlenkowych, azotkowych i węglkowych, w tym naturalnie azotków i węglków tytanu.

Podkreślmy jeszcze, że CVD można przeprowadzić w układach otwartych i zamkniętych. W układach otwartych gazowe substraty reakcji doprowadzane są z zewnątrz do komory reakcyjnej; również uboczne produkty reakcji odprowadzane są na zewnątrz. Tego rodzaju procesy wykorzystuje się przemysłowo do nanoszenia twardych warstw.

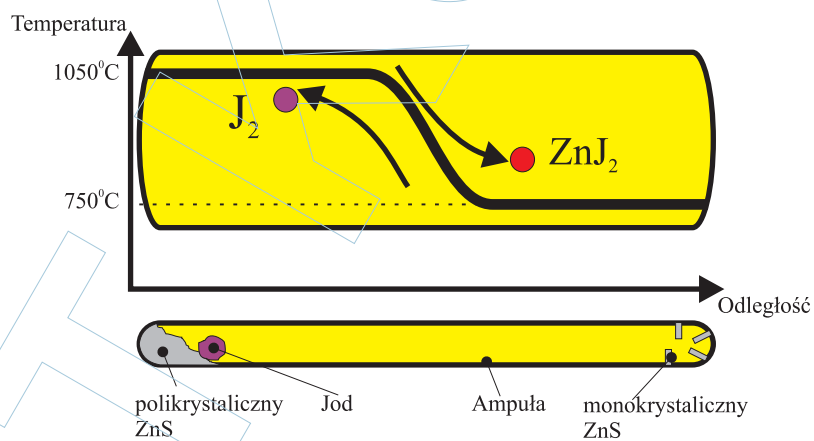
Procesy CVD w układach zamkniętych wykorzystuje się między innymi do monokrystalizacji związków chemicznych tzw. metodą transportu chemicznego.

Nie można w tym miejscu oprzeć się pokusie przedstawienia idei metody transportu chemicznego ze względu na jej niezwykle przebieg (choć pozostaje ona bez związku z metodami technologicznymi stosowanymi dla otrzymywania warstw azotku tytanu).

Omówimy ją na przykładzie monokrystalizacji siarczku cynku ( $ZnS$ ).

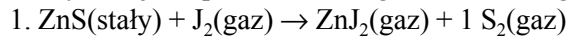
W jednym z końców poziomej, kwarcowej ampuły, z której odpompowano powietrze, umieszcza się polikrystaliczny, sproszkowany  $ZnS$  oraz kryształki jodu ( $J$ ).

Ampułkę wprowadza się do pieca z odpowiednim rozkładem temperatury (rys. 2.1).

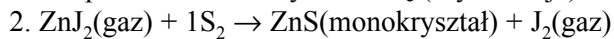


Rys. 2.1. Schemat układu do krystalizacji  $ZnS$  metodą transportu chemicznego

W wysokiej temperaturze ZnS gwałtownie reaguje z jodem:



Następuje transport gazów do drugiego końca ampuley, o niższej temperaturze i tam wydziela się (krystalizuje) ZnS.



Jod wraca do strefy o wysokiej temperaturze i powtarza się reakcja 1.

Całość procesu ma charakter cykliczny. Z fizycznego punktu widzenia jego siłami napędowymi są gradienty stężeń składników powodujące ich dyfuzję, z chemicznego zaś wartości entalpii reakcji w obydwu końcach ampuley i stała równowagowa procesu.

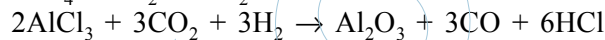
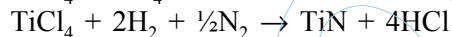
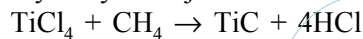
Dla otrzymania monokryształów o kilku milimetrych wymiarach potrzeba zwykle kilkudziesięciu godzin.

W zależności od temperatury podłoży procesy CVD dzieli się następująco:

1) Wysokotemperaturowe CVD

$$T \in 850^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$$

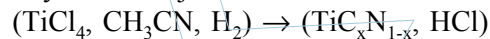
Przykłady reakcji:



2) Średniotemperaturowe CVD

$$T \in 700^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$$

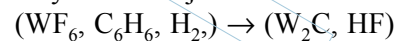
Przykład reakcji:



3) Niskotemperaturowe CVD

$$T \in 300^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$$

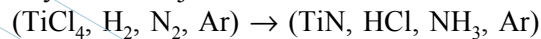
Przykład reakcji:



4) Plazmowe CVD

$$T \in 3000^{\circ}\text{C} - 6000^{\circ}\text{C}$$

Przykład reakcji:



Reakcje typu 1 to typowe, konwencjonalne reakcje zachodzące w procesach CVD z aktywacją wyłącznie termiczną. Procesy: 2, 3, i 4 to procesy niekonwencjonalne. W procesach 2 i 3 obniżono temperaturę procesu poprzez dodanie do substratów gazowych pewnych substancji metaloorga-

nicznych ułatwiających zachodzenie reakcji głównej (substancje te nazywane są prekursorami).

W procesie 4 obniżenie temperatury procesu jest możliwe dzięki zastosowaniu aktywacji plazmowej.

Aktywacja plazmowa w CVD polega na wzbudzeniu wyładowania jarzeniowego w gazowej mieszance reakcyjnej, do której dodaje się gaz obojętny, zwykle argon (Ar).

Technicznie polega to na dołączeniu wysokiego napięcia (800 V - 2000 V) między podłoża (wsad) - katodę, a obudowę pieca - anodę. Jony dodatnie i elektrony wytworzone w wyładowaniu ułatwiają rozpad i syntezę cząstek w fazie gazowej, a także modyfikują warunki wzrostu warstwy na podłożach poprzez ich intensywne bombardowanie jonowe.

Procesy 2 ÷ 4 określa się także mianem: wspomagane CVD, a dla procesu 4 rezerwuje się określenie PACVD [Plasma Assisted (Activated) Chemical Vapor Deposition]. Procesy PACVD przeprowadza się przy obniżonych ciśnieniach (0,1 ÷ 20) mbar.

Warto zauważyć, że w przypadku wysokotemperaturowych procesów CVD otrzymana warstwa związana jest z podłożem dyfuzyjnie. Ten charakter powiązania warstwy z podłożem zmienia się w procesach niskotemperaturowych CVD na adhezyjny.

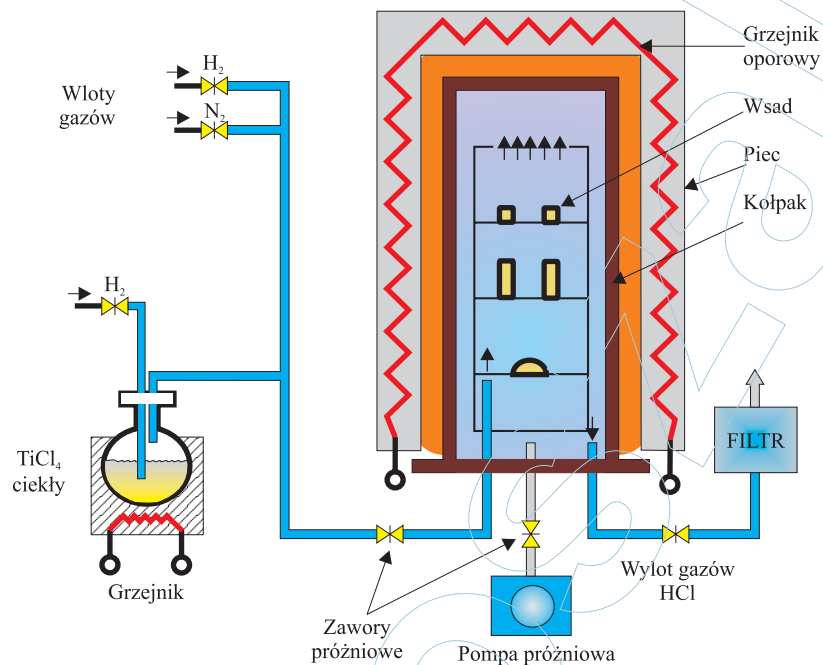
Procesy CVD przeprowadza się przy pomocy urządzeń, których ogólny, ideowy schemat przedstawiony jest na rysunku 2.2.

Uchwyt na którym umieszczone są podłoża znajduje się w próżnioszczelnym kołpaku umieszczonym w piecu, zwykle oporowym. Powietrze z kołpaka usuwa się przy pomocy pompy próżniowej, a następnie doprowadza się do niego odpowiednie gazy reakcyjne.

Parametrami decydującymi o charakterze procesu są:

- temperatura i jej rozkład w komorze reakcyjnej,
- ciśnienia cząsteczkowe gazów i ciśnienie całkowite,
- jednorodność rozkładu gęstości gazu w komorze reakcyjnej,
- szybkość przepływu gazów przez komorę,
- czas.

Szybkość osadzania warstw, w przypadku metali redukowanych z chlorków przy pomocy wodoru, wynosi kilka mikrometrów na minutę. Przy innych metodach, w szczególności rozkładzie termicznym, jest ona wielokrotnie mniejsza i waha się od 0,01 ÷ 0,1 mm/min.



**Rys. 2.2. Schemat ideowy systemu do realizacji procesów CVD (gazy dobrane dla wytwarzania warstw TiN)**

Wysoka temperatura jest głównym czynnikiem ograniczającym zakres stosowalności metod CVD. Jej wartość jest dużo wyższa niż temperatura odpuszczania stali używanych do wytwarzania narzędzi ( $\sim 550^\circ C$  dla stali szybko tnących).

Stąd, jak dotychczas, w polu zastosowań tych metod pozostają wyłącznie narzędzia i elementy wykonane z węglików spiekanych. W szczególności niezwykle popularnie stosuje się je do nanoszenia twardych warstw na różnego rodzaju płytki skrawające.

Delikatną, oddzielną sprawą, jeśli chodzi o metody CVD, są problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska przez wydzielane uboczne, szkodliwe produkty reakcji.

W tym względzie metody PVD mają zdecydowaną przewagę - przeprowadzane w próżni, w całkowicie zamkniętych systemach spełniają najbardziej wygórowane kryteria ekologiczne.