

УДК 533.5

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕАКТИВНОГО НАПЫЛЕНИЯ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

© М.М. Хрущов

*Институт машиноведения РАН, Россия, Москва*

***Аннотация.** Статья содержит обзор некоторых результатов, полученных автором при использовании для описания вакуумных технологий напыления феноменологических моделей, основанных на безразмерных соотношениях для процессов адсорбционно-десорбционного равновесия, и иллюстрирующих их возможности для моделирования процессов реактивного вакуумного ионно-плазменного напыления.*

***Ключевые слова:** вакуумная ионно-плазменная технология, магнетронное и ионное распыление в химически активной атмосфере.*

Эффективность использования вакуумной ионно-плазменной (ВИП) технологии в промышленности связана с разработкой научных основ материаловедения покрытий и теоретических моделей, обеспечивающих понимание процессов их синтеза. Преимуществом феноменологического подхода к описанию процессов ВИП напыления является его относительная простота и физическая прозрачность.

На этой основе был разработан ряд теоретических моделей для описания технологий на основе магнетронного и ионного распыления в химически активной атмосфере, который основан на экспериментально наблюдаемом факте изменения скоростей осаждения покрытий при варьировании давления активного газа, связанном с образованием химических соединений на поверхности мишени. При этом из общих соображений ясно, что формирование покрытий в химически активных атмосферах должно сопровождаться установлением адсорбционно-десорбционного равновесия на напыляемой поверхности. Для рассмотрения такого рода динамических и стационарных процессов автором был предложен подход, основанный на применении модели, содержащей ряд безразмерных параметров [1]. Возможность его использования связана с масштабной инвариантностью рассматриваемой задачи, которая характерна не только для реактивного напыления в потоке частично ионизированного металлического пара [1], но, например, и для магнетронной реактивной технологии [2]. Подобный подход ведет к существенному упрощению исследуемой модели и позволяет в ряде случаев получать для нее решения в аналитическом виде.

Ниже дан обзор некоторых результатов, полученных автором при использовании для описания вакуумных технологий напыления феноменологических моделей, основанных на безразмерных соотношениях для процессов адсорбционно-десорбционного равновесия, и иллюстрирующих их возможности для моделирования процессов реактивного ВИП напыления.

В работе [1] адсорбционно-десорбционные процессы, происходящие при реактивном напылении покрытий в парах металла и атмосфере реакционно-способного газа, были рассмотрены на примере метода реактивного электронно-плазменного напыления (РЭПН) [3]. Поскольку не делалось каких-то специальных предположений о характере источника металлического пара, все сказанное применимо также и к методу КИБ, и в случае сепарации капельной фазы не представляет принципиальных трудностей, т.к. должно базироваться на эмпирических зависимостях скоростей массопереноса и зарядового состояния продуктов эрозии вакуумной дуги. Источник металлического пара в этих методах можно представить в

виде ячейки кнудсеновского типа, поток вещества из которой в единицу времени на единичную площадь равен  $J_0$  (рис. 1). Этот поток попадает на расположенную оппозитно источнику «стенку» площади  $A_c$ , которая представляет собой сумму площадей всех химически активных внутренних поверхностей вакуумной камеры, на которые может адсорбироваться активный газ, а не только площадь подложек.

Анализ условий адсорбционно-десорбционного равновесия на «стенке»  $A_c$  приводит к выражениям, описывающим, как кинетику адсорбционно-десорбционного равновесия

$$N_T \dot{\theta} = 2 (\alpha_1 - \alpha_2 \theta) F(p) - I_1 \theta, \quad (1)$$

так и баланс потоков активного газа в рабочей камере

$$F(p) = Q / [S_1 + K A_c (\alpha_1 - \alpha_2 \theta)]. \quad (2)$$

и скорость напыления покрытия

$$D = (A - B \theta) J_0 m_{Me} / \rho_{Me}, \quad (3)$$

в зависимости от технологических параметров.

В выражениях (1)-(3) введены следующие обозначения:  $S$  – быстрота откачки;  $K$  – переводной коэффициент;  $m_{Me}$  и  $\rho_{Me}$  – атомная масса и плотность металла покрытия;  $S_1 = S (2 \pi k T)^{1/2}$ ;  $k$  –

постоянная Больцмана;  $T$  – температура «стенки»;  $F(p) = p(2\pi m_X k T)^{-1/2}$  – поток молекул газа, соударяющихся с единичной поверхностью растущего покрытия;  $p$  – парциальное давление;  $m_X$  – масса молекулы активного газа;  $I_1 = J_0 (\alpha_3 - \alpha_4 \Gamma) + N_T / \tau_D$ ;  $N_T$  – поверхностная плотность адсорбционных центров;  $\tau_D$  – характерное время жизни физически адсорбированной молекулы металлоида на поверхности покрытия;  $\Gamma = (j_{Me^+} / e + N_{Me^*}) / J_0$  – коэффициент («степень») ионизации металлического пара, которая фактически показывает, какую долю в общем потоке напыляемого вещества составляют ионы ( $Me^+$ ) и нейтралы ( $Me^*$ ) с энергией, значительно превышающей тепловую;  $j_{Me^+}$  – ионный ток;  $N_{Me^*}$  – плотность потока нейтралов;  $\alpha_1 = \alpha^{X/Me}$ ;  $\alpha_2 = \alpha^{X/Me} - \alpha^{X/MeX}$ ;  $\alpha_3 = \alpha^{Me/MeX}$  и  $\alpha_4 = \alpha^{Me/MeX} - S_{MeX}^{Me^+}$ . В уравнении (3) для скорости напыления  $A = \alpha^{Me/Me} - (\alpha^{Me/Me} - S_{Me^+}^{Me}) \Gamma$ ;  $B = (\alpha^{Me/Me} - \alpha^{Me/MeX}) - (\alpha^{Me/Me} - \alpha^{Me/MeX} + S_{Me^+}^{Me} - S_{Me^+}^{MeX}) \Gamma$ . Соответственно,  $\alpha^{Me/Me}$ ,  $\alpha^{Me/MeX}$ ,  $\alpha^{X/Me}$  и  $\alpha^{X/MeX}$  – коэффициенты прилипания металлических атомов ( $Me$ ) и активного газа ( $X$ ) к поверхности чистого металла и образующегося соединения  $MeX$ ;  $S_{Me^+}^{Me}$  и  $S_{MeX}^{Me^+}$  – коэффициенты распыления металла и соединения под действием ускоренных ионов и нейтралов металлического пара.

Вводя обозначения  $a = \alpha_1 / \alpha_2$ ;  $b = S_1 / K A_c \alpha_2$ ;  $q = Q / K A_c I_1$ , можно переписать уравнение (1), как:

$$\dot{\theta} = - [\theta^2 - (a + b + 2q) \theta + 2q] / \tau (\theta - a - b), \quad (4)$$

причем из параметров задачи возникает величина с размерностью времени  $\tau = N_T / I_1$  – характерное время установления равновесного состава на поверхности растущего покрытия. Из определения  $I_1$  следует:

$$1 / \tau = (\alpha_3 - \alpha_4 \Gamma) / \tau_0 + 1 / \tau_D,$$

где  $\tau_0 = N_T / J_0 \sim 10^{19} / (10^{18} \dots 10^{20}) \sim 10^1 \dots 10^{-1}$  с. При очень малых временах жизни адсорбированной молекулы металлоида на поверхности в выражении для  $\tau$  будет доминировать десорбционный член, но поскольку время жизни  $\tau_D$  обычно достаточно велико, соответствующий вклад в  $\tau$  будет мал по сравнению с вкладом  $\tau_0$ . Соответственно, на первый план должна выйти зависимость  $\tau$  от  $J_0$  и степени ионизации пара  $\Gamma$ .

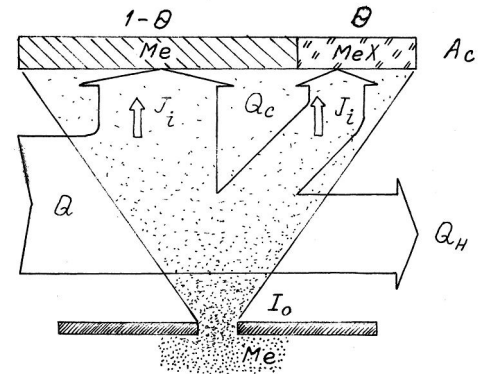


Рис. 1

Уравнение (4) является безразмерным, причем в параметр  $q$  входит отношение плотности корпускулярного потока на поверхность  $A_c - Q/KA_c$ , - к плотности потока металлического пара  $J_0$ . В силу этого величину  $q$  в работе [1] предложено называть «безразмерным потоком».

При больших временах процесс напыления выходит на стационарный режим:

$$\theta^2 - (a + b + 2q)\theta + 2aq = 0. \quad (5)$$

Решение (5) имеет две ветви, из которых реализуется та, для которой:

$$\theta(q) = \frac{1}{2}(a + b + 2q) - \frac{1}{2}[(a + b + 2q)^2 - 8aq]^{1/2}. \quad (6)$$

На своем начальном участке кривая (6) ведет себя, как  $\theta(q) \approx 2q$ , а затем достигает насыщения -  $\theta \approx a + b$  при больших  $q$ . При этом множитель 2, характеризующий начальный наклон кривой (6), связан с диссоциацией молекул активного газа на два атома при хемосорбции. В случае, более сложного характера диссоциации, например, в углеводородах  $C_nH_m$ , наклон  $\theta(q)$  может быть более крутым,  $\sim nq$ .

Предложенная в работе [1] модель позволяет делать выводы о характере образования соединений при вакуумном ионно-плазменном напылении в присутствии реакционно-способного газа. К таким технологиям относятся методы плазменно-активируемого реактивного испарения, в частности, РЭПН, вакуумно-дуговой метод КИБ, магнетронные методы. Особенностью таких технологий, как РЭПН и КИБ, является зависимость скорости осаждения и состава получаемых покрытий от величины отношения корпускулярного потока активного газа к скорости конденсации металлического компонента. При этом существенное влияние на состав и скорость осаждения может оказывать степень ионизации металлического пара и наличие в этом паре высокоэнергетических нейтральных атомов, образовавшихся при перезарядке.

Значительный интерес, учитывая возможность синтеза покрытий переменного состава, представляет вопрос об особенностях реактивного напыления в смесях активных газов. Пусть имеются активные газы типов  $X_1$  и  $X_2$ , тогда уравнения, описывающие кинетику напыления в газовой смеси, могут быть записаны по аналогии с уравнениями (1) и (2). В частности,

$$N_T \dot{\theta}_1 = 2(\alpha_0^{(1)} - \alpha_1^{(1)}\theta_1 - \alpha_2^{(1)}\theta_1)F(p_1) - I_1\theta_1, \quad (7)$$

$$F(p_1) = Q_1 / [s_1 + KA_c(\alpha_0^{(1)} - \alpha_1^{(1)}\theta_1 - \alpha_2^{(1)}\theta_2)], \quad (8)$$

где учтена возможность того, что хемосорбция активного газа на металлической поверхности может осуществляться лишь на вакантные места, причем места уже занятые одним активным газом, например,  $X_1$ , снижают свою активность по отношению к газу другого сорта. Обозначения в (7)-(8) и далее в целом аналогичны используемым в (1)-(3). Верхний индекс «1» относится к параметрам, связанным с  $X_1$ , а индекс «2» - к  $X_2$ ;  $s_{1,2} = S_{1,2} (2\pi k m_{1,2} T)^{1/2}$ ;  $m_{1,2}$ , и  $S_{1,2}$  - молекулярная масса и скорости откачки для каждого из газов смеси.

Вводя характерные времена  $\tau_{(1)} = N_T / Q_1$ ;  $\tau_{(2)} = N_T / Q_2$ ;  $\tau_{01} = N_T / I_1$ ;  $I_1 = J_0(\alpha_3^{(1)} - \alpha_4^{(1)}\Gamma) + N_T / \tau_1$  и  $\tau_{02} = N_T / I_2$ ;  $I_2 = I_0(\alpha_3^{(2)} - \alpha_4^{(2)}\Gamma) + N_T / \tau_2$ , где  $\tau_{1,2}$  - время «оседлой» жизни соответствующей молекулы, а также обозначив  $a_1 = \alpha_0^{(1)} / \alpha_1^{(1)}$ ;  $c_1 = \alpha_2^{(1)} / \alpha_1^{(1)}$ ;  $b_1 = s_1 / KA_c \alpha_1^{(1)}$ ;  $q_1 = \tau_{01} / \tau_{(1)} KA_c$  и т.д., на основе (7)-(8) получаем систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dot{\theta}_1 = -\frac{1}{\tau_{01}} \cdot \frac{\theta_1^2 + c_1\theta_1\theta_2 - (a_1 + b_1 + 2q_1)\theta_1 - 2c_1q_1\theta_2 + 2a_1q_1}{\theta_1 + c_1\theta_2 - a_1 - b_1} \\ \dot{\theta}_2 = -\frac{1}{\tau_{02}} \cdot \frac{c_2\theta_1\theta_2 + \theta_2^2 - (a_2 + b_2 + 2q_2)\theta_2 - 2c_2q_2\theta_1 + 2a_2q_2}{c_2\theta_1 + \theta_2 - a_2 - b_2} \end{cases}, \quad (9)$$

В силу определения характерных времен  $\tau_{01}$  и  $\tau_{(1)}$  их отношение равно  $\tau_{01}/\tau_{(1)} = Q_1/I_1$ , откуда величина  $q_{1,2} = Q_{1,2} / K A_c I_{1,2}$  в (10) имеет тот же физический смысл, что и безразмерный поток  $q$  для однокомпонентной активной атмосферы.

Динамика поведения решений (9) может быть наглядно представлена на плоскости в фазовом пространстве  $(\theta_1, \theta_2)$  (рис.2), где каждому  $\theta_i(t)$  может быть поставлена в соответствие точка на фазовой плоскости. В процессе своего движения по плоскости эта точка будет описывать некоторую траекторию. В теории возможны три сорта траекторий – положение равновесия, для которого движение точки на фазовой плоскости при изменении  $t$  отсутствует («узел»); периодические замкнутые траектории («циклы»); неустойчивые траектории без самопересечений [4]. Система (9) не содержит зависимости от  $t$  в правых частях своих уравнений, т.е. является автономной [4], причем коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  в образующих ее уравнениях задают «обратную связь», которая существует между адсорбционно-десорбционным равновесием для каждого из рассматриваемых сортов активного газа. Система (9) должна, вообще говоря, решаться численно. С точки зрения анализа образования покрытий в газовых смесях интерес представляет как исследование устойчивости полученного решения, так и анализ структуры предельных состояний, достигаемых системой. В условиях отсутствия «обратной связи» ( $c_1, c_2 \equiv 0$ )  $\theta_i(t)$  имеет ту же зависимость от времени, что и процесс в однокомпонентной атмосфере [1] при давлении, равном парциальному давлению газа в смеси. Отличие состоит в том, что ограниченная «емкость» активной металлической поверхности накладывает ограничение «сверху» на максимальное значение каждого из  $\theta_i$  в соответствии с условием  $\theta_1(t) + \theta_2(t) \leq \theta_{\max}$ . Введение коэффициентов «обратной связи»  $c \neq 0$  приводит к тому, что степень заполнения  $\theta_2$  начинает влиять на  $\theta_1$  и наоборот. При малых  $\theta_2$  это влияние мало, однако оно растет и может стать определяющим, особенно, если рассматриваются малые  $\theta_1$  (при малых значениях  $q_1$ , например), а  $\theta_2 \rightarrow 1$ .

Из фазового портрета процесса реактивного напыления в бинарной смеси активных газов (рис. 2) видно, что важную роль при ВИП напылении в смешанной атмосфере играет величина  $\tau_{02}/\tau_{01}$  отношения характерных времен установления стационарного состава покрытия. При этом состав покрытий в ходе нестационарного напыления может существенно образом отличаться от получаемого при больших временах  $t \gg \tau_{01}, \tau_{02}$ . Соответствующий процесс сходимости  $\theta_i(t)$  к стационарным решениям представлен на рис. 3 (цифровые обозначения на рис. 2 и 3 соответствуют:  $\tau_{02}/\tau_{01} = 0,02$  (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) и 10,0 (6)). Анализ устойчивости решений системы (9) показывает, что их поведение со временем будет носить аперриодический характер, и при увеличении  $t$  состав покрытия будет релаксировать к стационарному значению («устойчивый узел» [5]). Поскольку величина  $\tau_{02}/\tau_{01}$ , определяется, главным образом, кинетикой процессов распыления образующегося покрытия и десорбции, 
$$\tau_{02}/\tau_{01} = \left[ \alpha_{\text{Me/MeX}_1} (1 - \Gamma) + S_{\text{Me/MeX}_1}^{\text{Me}^+} \Gamma + \tau_0 / \tau_1 \right] / \left[ \alpha_{\text{Me/MeX}_2} (1 - \Gamma) + S_{\text{Me/MeX}_2}^{\text{Me}^+} \Gamma + \tau_0 / \tau_2 \right],$$
 и именно связанные с ними величины определяют скорость изменения и особенности кривых  $\theta_i(t)$ . В частности, в зависимости от  $\tau_{02}/\tau_{01}$  концентрация одного из компонентов при относительно небольших временах напыления может на достаточно небольшом временном интервале в «пиковом» режиме достигать максимальных значений, сильно отличающихся от стационарных величин, к которым она впоследствии приходит. При этом поведение другого компонента может отличаться существенно более медленной кинетикой (см. рис. 3), что следует учитывать при разработке технологических режимов напыления в газовых смесях, приводящих к синтезу покрытий переменного состава и нанослойных модулированных пленочных структур.

Существование при напылении покрытий в смеси активных газов эффекта «обратной связи» приводит к тому, что величина суммы  $(\theta_1 + \theta_2)$  не может быть больше, чем

равновесное значение  $\theta_0$ , соответствующее суммарному обобщенному потоку активных газов  $q_\Sigma$ , а значение  $\theta_0 < (a + b) \sim 1$ , причем напылительная система может самостоятельно контролировать баланс между  $\theta_1$  и  $\theta_2$ . Условия этого баланса определяются «обратной связью», носящей при  $c \equiv 1$  весьма «жесткий» характер.

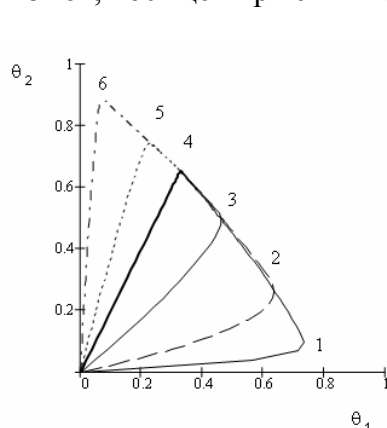


Рис. 2

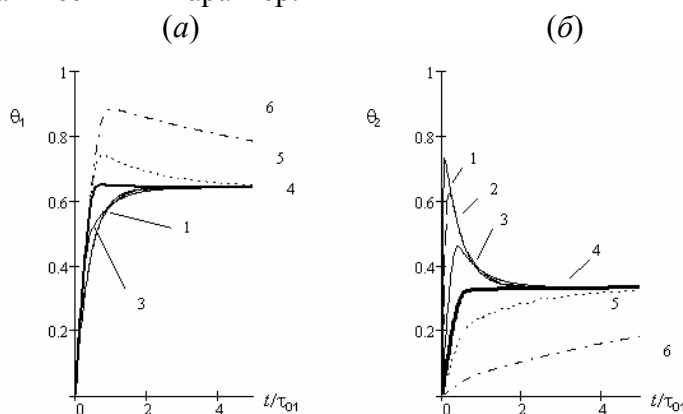


Рис 3

Подход, использованный в [1], оказывается весьма плодотворным и при рассмотрении процессов магнетронного реактивного напыления, в частности, при исследовании характерного для этой технологии «гистерезисного» эффекта. Комбинируя этот подход и модель [6] можно показать, что параметры гистерезисной кривой зависят в итоге лишь от отношения площадей мишени и «стенки», на которой идет синтез конечных покрытий, коэффициентов прилипания и распыления исходного металла и образующегося соединения. Соответствующие выражения достаточно громоздки, поэтому здесь не приводятся.

Таким образом, анализ результатов, полученных при использовании для описания ВИП напыления феноменологического подхода, основанного на масштабной инвариантности процессов адсорбционно-десорбционного равновесия в синтезируемых покрытиях, показывает, что имеется возможность рассмотрения с единых позиций всего спектра ВИП технологий, используемых в настоящее время. Данный подход, сохраняя возможности для дальнейшего уточнения основных соотношений теории, позволяет оценить роль основных технологических параметров и физических процессов, таких как «отравление» рабочих поверхностей продуктами синтеза или возникновение «обратной связи» при напылении в многокомпонентных активных атмосферах в процессах ВИП синтеза.

Автор благодарит А.П.Семенова, стимулировавшего его интерес к вопросам теоретического описания процессов ВИП технологии.

### Литература

1. Хрущов М.М. Процессы образования покрытий при реактивном напылении в парах металла // Поверхность. 1994. №3. С.98—109.
2. Kadlec S., Mušil J., Vyskočil J. Modeling in inhomogeneous film deposition and target erosion in reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V.8. P.1560-1565.
3. Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин концентрированными потоками энергии / Под ред. А.П.Гусенкова. М.: Наука. 1992. 406 с.
4. Понтрягин Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука. 1970. 332 с.
5. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Физматгиз. 1959. 916 с.

6. Berg S., Blom H.-O., Moradi M., Nender C., Larsson T. Process modeling of reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. V.7. P.1225-1229.

*Поступила: 17.01.10.*