

# Lekcia 2

## **Mikroobrábanie**

### Príprava tenkých vrstiev

# Vytváranie vrstiev (opakovanie)

- **Hrubé vrstvy:** 10-25 $\mu$ m, vytvára sa z kvapalnej fázy
  - Spin coating
  - Dip coating
  - Sol-gel
  - Pokovenie: galvanické (*electroplating*) a bezprúdové (*electroless*)
  - Sieťotlač (sítotisk, *screenprinting*)
- **Tenké vrstvy:** menej ako 5 $\mu$ m, vytvára sa v plynnej fáze
  - CVD – *chemical vapor deposition*
  - PECVD – *plasma enhanced CVD*
  - ALD – *atomic layer deposition*
  - Naparovanie – *evaporation*
  - Epitaxia – epitaxy, MBE – *molecular beam epitaxy*
  - Naprašovanie - *sputtering*

# Depozícia chemických pár - CVD

- Vid' F6540(Dr. Holík) a F4280 (doc. Zajíčková)

## CVD označuje:

- Chemickú reakciu nanášanej prchavej látky s iným plynom, vedúcu k neprchavému depozitu
- Teplotný rozklad (pyrolýzu) pri ktorom vzniká pevná látka

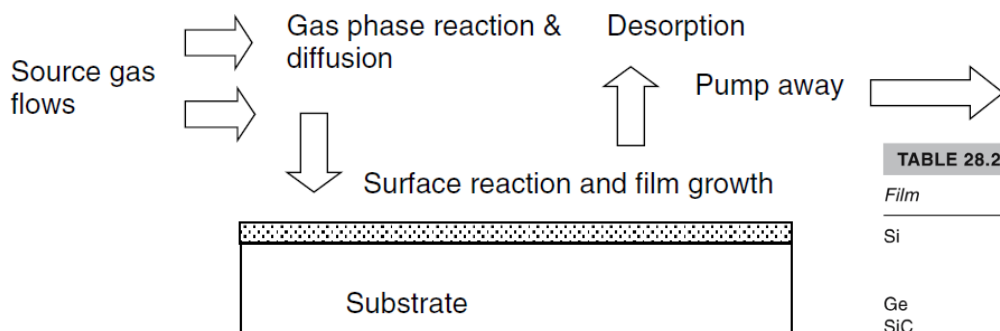
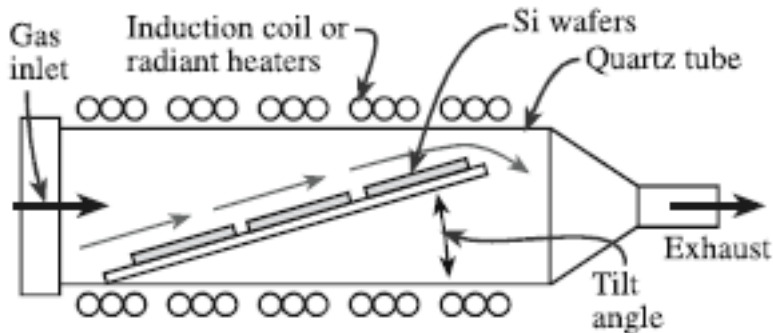


TABLE 28.2 Examples of Ceramic Films and Coatings Produced by CVD

Film	Substrate	Reactants	Deposition T (°C)	Crystallinity <sup>a</sup>
Si	Si	Either SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , SiCl <sub>3</sub> H, or SiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SiH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	1050–1200 600–700	E P
Ge	Ge	GeCl <sub>4</sub> or GeH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	600–900	E
SiC	Si	SiCl <sub>4</sub> , toluene, H <sub>2</sub>	1100	P
AlN	Sapphire	AlCl <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	1000	E
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	Glass	In-chelate, (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	500	A
ZnS	GaAs, GaP	Zn, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub>	825	E
CdS	GaAs, sapphire	Cd, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub>	690	A
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	275–475	A
	Cemented carbide	AlCl <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	850–1100	A
SiO <sub>2</sub>	Si	SiH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	450	A
		SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2N <sub>2</sub> O	900	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>	~750	A
SiNH	SiO <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub> (plasma)	300	A
TiO <sub>2</sub>	Quartz	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	450	A
TiC	Steel	TiCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	1000	P
TiN	Steel	TiCl <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	1000	P
BN	Steel	BCl <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	1000	P
TiB <sub>2</sub>	Steel	TiCl <sub>4</sub> , BCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	>800	P

<sup>a</sup>E, epitaxial; P, polycrystalline; A, amorphous.



(C)

CVD je jednou z najdôležitejších techník pre výrobu keramických vrstiev.

# Termodynamika CVD

Termodynamická analýza určí, pri akej teplote a či je daná reakcia možná (neurčí však jej rýchlosť)

**Príklad:** TiC – karbid titaničitý, extrémne tvrdý materiál:



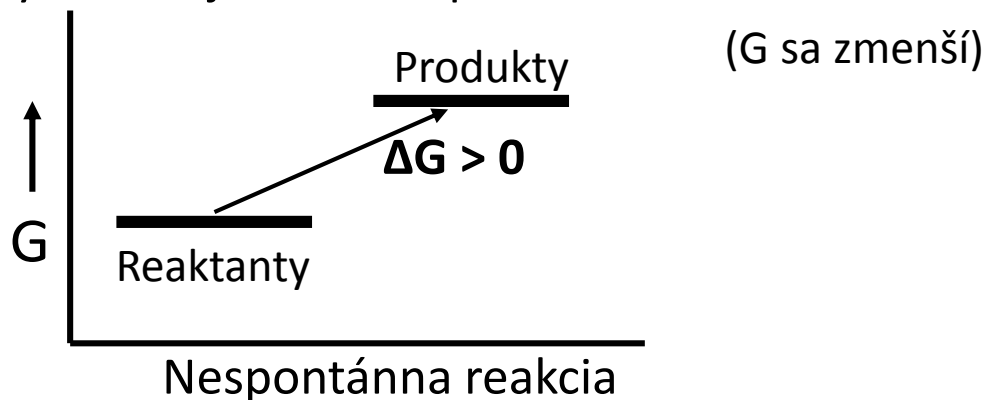
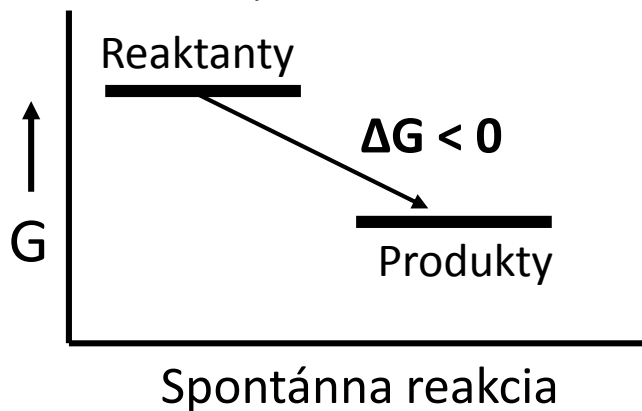
Od 1870+ je kľúčom k riešeniu je **voľná Gibsova energia  $G$** , resp. jej zmena.

$G$  je stavová funkcia vhodná pre popis dejov za podmienok konštantného tlaku, konštantnej teploty a konštantného objemu – čo je vlastne *de facto* typická chemická reakcia.

Pri chemickej reakcii sa zmena  $\Delta G$  medzi produktami a reaktantami určí ako:

$$\Delta G = G_{\text{produkty}} - G_{\text{reaktanty}}$$

Gibbs ukázal, že za konštantnej teploty a tlaku je reakcia spontánna iba ak  $\Delta G < 0$ .



# Gibbsova-Helmholtzova rovnica

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

**$\Delta H$  [J]** Zmena entalpie, t.j. energia uvoľnená chemickou reakciou. Ak je **záporná**, energia sa uvoľnila, reakcia bude exotermická

**$\Delta S$  [J/K]** Zmena entropie,  $\Delta S = \Delta Q/T$ , resp. cca zmena počtu mikrostavov daného makrostavu. Ak je **kladná** systém produktov je neusporiadanejší a teda pravdepodobnejší.

**$T$**  – Teplota v Kelvinoch.

$\Delta H$	$\Delta S$	Spontánna ?	Kedy?
Záporná	Kladná	Áno	Vždy
Záporná	Záporná	Ak $ T \Delta S  <  \Delta H $	Nízke teploty
Kladná	Kladná	Ak $ T \Delta S  >  \Delta H $	Vysoké teploty
Kladná	Záporná	Nikdy	Nikdy

$T_k = |\Delta H| / |\Delta S|$



Pre aktérov reakcie vieme jednoducho nájsť  $\Delta G_f$ ,  $\Delta H_f$  a  $S$  pre dané teploty (napr. <http://kinetics.nist.gov/janaf/> ). Možno využiť termodynamický vzťah:

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{\text{produkty}} - \sum \Delta G_{\text{reakanty}}$$

	$S^{298K}$ [kJ/K.mol]	$\Delta H_f^{298K}$ [kJ/mol]	$\Delta G_f^{298K}$ [kJ/mol]	$\Delta G_f^{1300K}$ [kJ/mol]
<b>TiC<sub>(s)</sub></b>	0,024	-184.096	<b>-180.438</b>	-168.821
<b>4 HCl<sub>(g)</sub></b>	4*(0,187)	4*(-92.312)	<b>4*(-95.300)</b>	4*(-102.644)
<b>TiCl<sub>4</sub>(g)</b>	0,355	-763.162	<b>-726.779</b>	-606.321
<b>CH<sub>4</sub>(g)</b>	0,186	-74.873	<b>-50.768</b>	52.626
<b>Bilancia</b>	<b><math>\Delta S = 0,231</math></b>	<b><math>\Delta H_r = +285,4</math></b>	<b><math>\Delta G_r^0 = +215,9</math></b>	<b><math>\Delta G_r^0 = -25,7</math></b>

Pri 25°C formovanie TiC neprebíha ( $\Delta G_r^{298K} = +215,9$  kJ/mol).

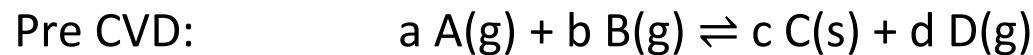
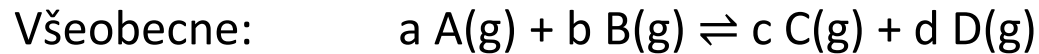
Z podielu zmeny entalpie a zmeny entropie 285,4/0,231 dostaneme  $T_k = 1236$  K ~ 1300 K.

Skutočne -  $\Delta G_r^{1300K}$  je potom záporné = -25,7 kJ/mol.

Postup je možné aplikovať iba ak zapísané reaktanty sú stabilné.

# Rovnovážny stav

Z veľkosti  $\Delta G_r$  je možné určiť aj podiel jednotlivých reaktantov pri ustálení rovnováhy v uzavretom systéme (keďže reakcie zo štatistickej povahy veci musia prebiehať obidvoma smermi).



Rovnovážna konštanta:  $K = [C]^c \times [D]^d / ([A]^a \times [B]^b)$  []-relat. koncentrácia

Pre CVD:  $K = 1^c \times (p_d/p_o)^d / (p_a/p_o)^a \times (p_b/p_o)^b$

V rovnováhe pre  $K$  platí:  $\Delta G_r = - R T \ln K$   $R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}$

Pre náš prípad 1300K TiC získame  $\ln K = 25700 / (1300 * 8,314) = 2,378 \Rightarrow$

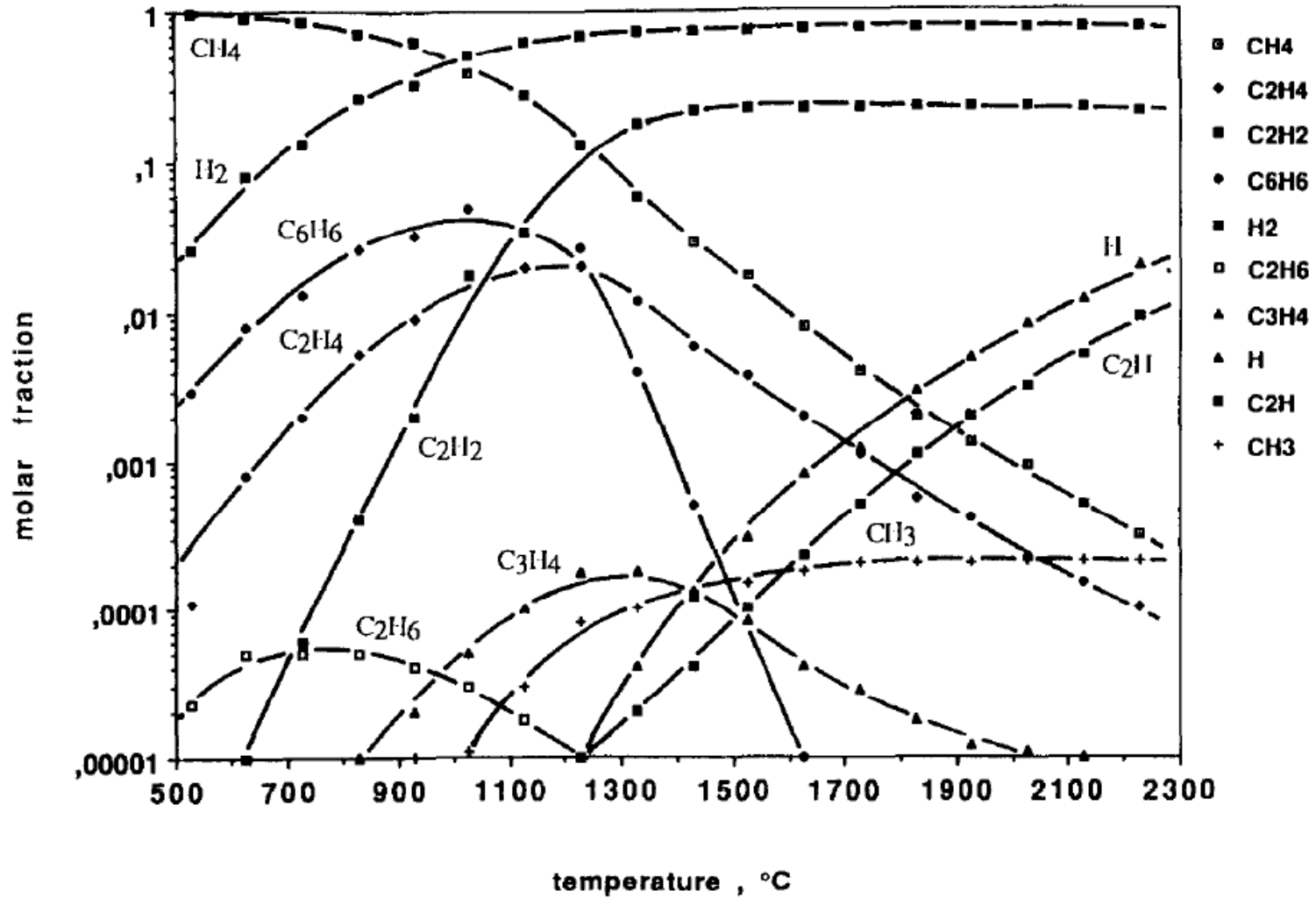
$$\Rightarrow \underline{K = 10,78} = 1^{1*} [HCl]^4 / [TiCl_4]^1 [CH_4]^1$$

**Malé K** – veľká koncentrácia reaktantov, pomalá tvorba epitaktickej vrstvy.

**Veľké K** – rýchla reakcia, tvorba polykryštalickej vrstvy.

V prípade veľkého počtu medziproduktov sa využívajú pre určenie rovnováhy v uzavretom systéme programy na princípe minimalizácie  $G$  (SOLGASMIX, EKVICALC, EKVIBASE...)

# Pyrolýza CH<sub>4</sub>





# Enhanced CVD

Mnohé zaujímavé reakcie potrebujú príliš vysokú teplotu, aby mohli začať. Čo však, keď táto vysoká teplota však znemožní ukončiť reakciu pri požadovanom finálnom produkte ?

V termodynamike je teplota  $T$  mierou **transferu energie** sprostredkovanvej kinetickými zrážkami reagujúcich molekúl. Túto energiu je však možné podať aj inak:

- Nepružnými zrážkami s veľmi rýchlymi elektrónami – **PECVD** (plasma enhanced CVD). Vďaka malej hmotnosti dokážu elektróny získať veľmi vysokú energiu bez toho, aby zásadne ohriali okolitý plyn.
- Fotónmi z laserového lúča - **LECVD** (laser enhanced CVD). Tento spôsob je zaujímavý preto, lebo umožňuje doslova „písať“ na povrchy substrátov

# Bezpečnostné riziká CVD

**TABLE 28.4 Hazardous Gases Used in CVD**

<i>Gas</i>	<i>Corrosive</i>	<i>Flammable</i>	<i>Pyrophoric</i>	<i>Toxic</i>	<i>Bodily hazard</i>
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	X			X	Eye and respiratory irritation
Arsine (AsH <sub>3</sub> )		X		X	Anemia, kidney damage, death
Boron trichloride (BCl <sub>3</sub> )	X				
Boron trifluoride (BF <sub>3</sub> )	X				
Chlorine (Cl <sub>2</sub> )	X			X	Eye and respiratory irritation
Diborane (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )		X	X	X	Respiratory irritation
Dichlorosilane (SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	X	X			
Germane (GeH <sub>4</sub> )		X		X	
Hydrogen chloride (HCl)	X				
Hydrogen fluoride (HF)	X				Severe burns
Hydrogen (H <sub>2</sub> )		X			
Phosphine (PH <sub>3</sub> )		X	X	X	Respiratory irritation, death
Phosphorus pentachloride (PCl <sub>5</sub> )	X				
Silane (SiH <sub>4</sub> )		X	X	X	
Silicon tetrachloride (SiCl <sub>4</sub> )	X				

# Depozícia atomárnej vrstvy – ALD

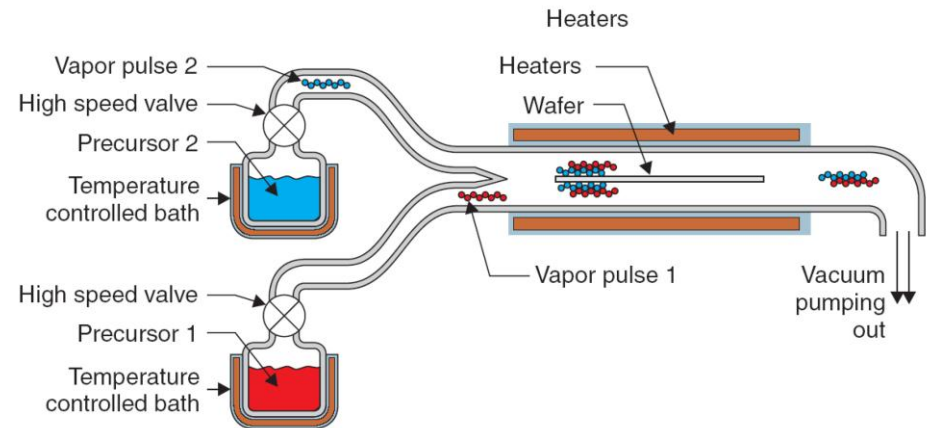
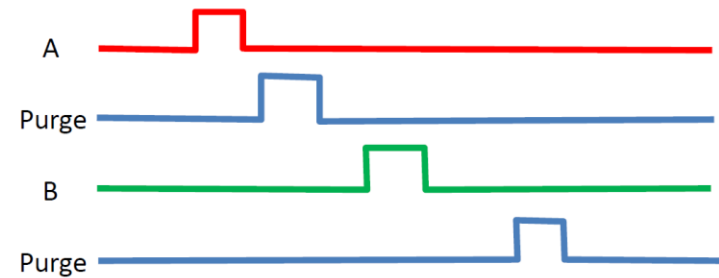
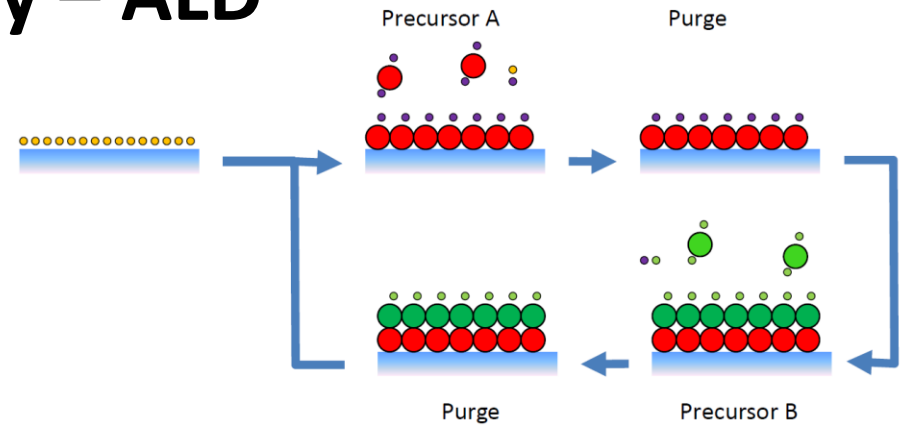
(Atomic layer deposition)

Vytvára uniformné 0,1-100nm vrstvy, ktoré ideálne vyplňajú asperity.

Pri CVD sa reaktanty púšťajú do reaktora súčasne. Pri ALD **jednotlivo** a **oddelene**.

- Prvá atomárna vrstva **A** sa vytvorí na povrchu chemisorpciou (v ideálnom prípade kvôli adhézii)
- Druhá vrstva chemicky **B** reaguje s nanosenou prvou vrstvou.
- Proces sa môže následne cyklicky opakovať

Je nutné aby **A-B** navzájom silne reagovali, ale **A-A** a **B-B** nie (inak by sa nevytvárala atomárna **monovrstva**). To zásadne limituje výber prekurzorov.

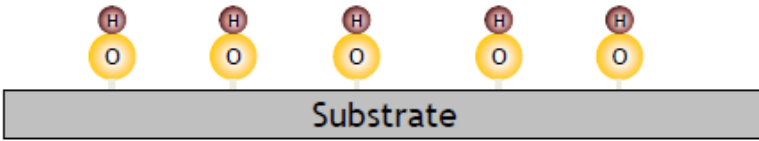


# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – najrozšírenejší ALD systém

Prekurzory: TMA (trimetyl aluminium) Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a voda

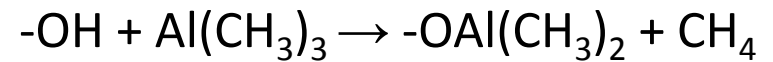
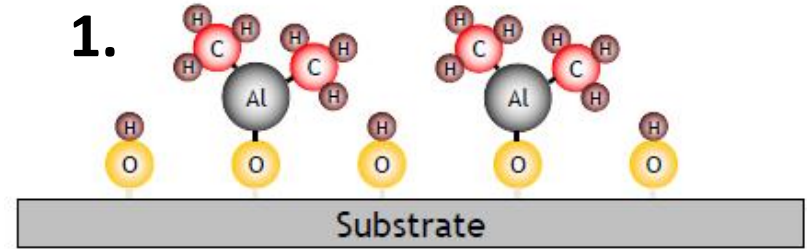


0.



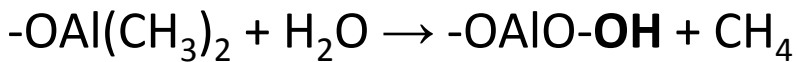
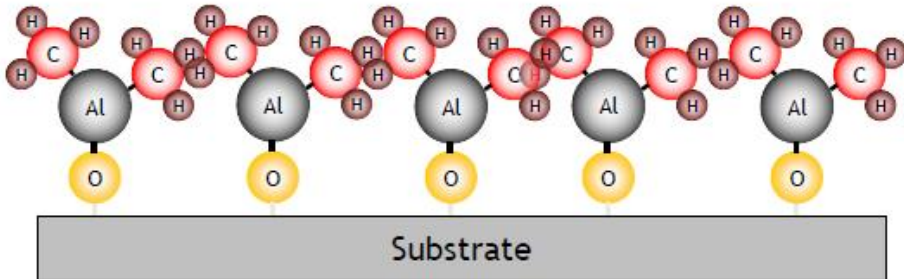
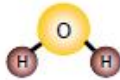
Na začiatku je aktivovaný povrch s OH skupinami

1.

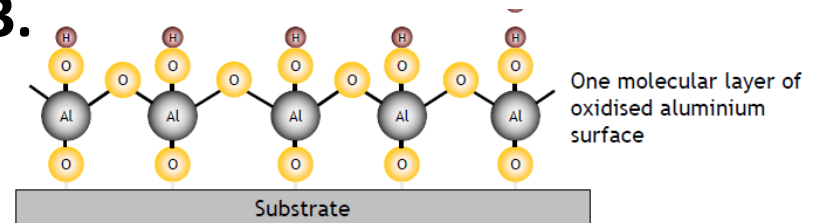


2.

H<sub>2</sub>O pulse

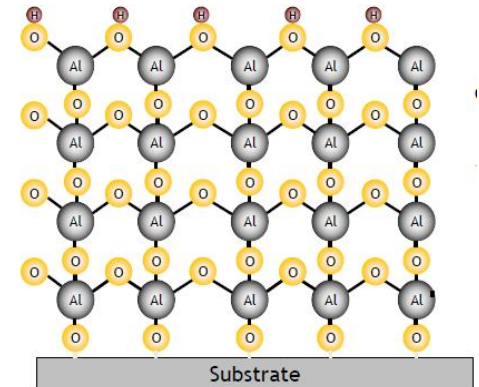


3.



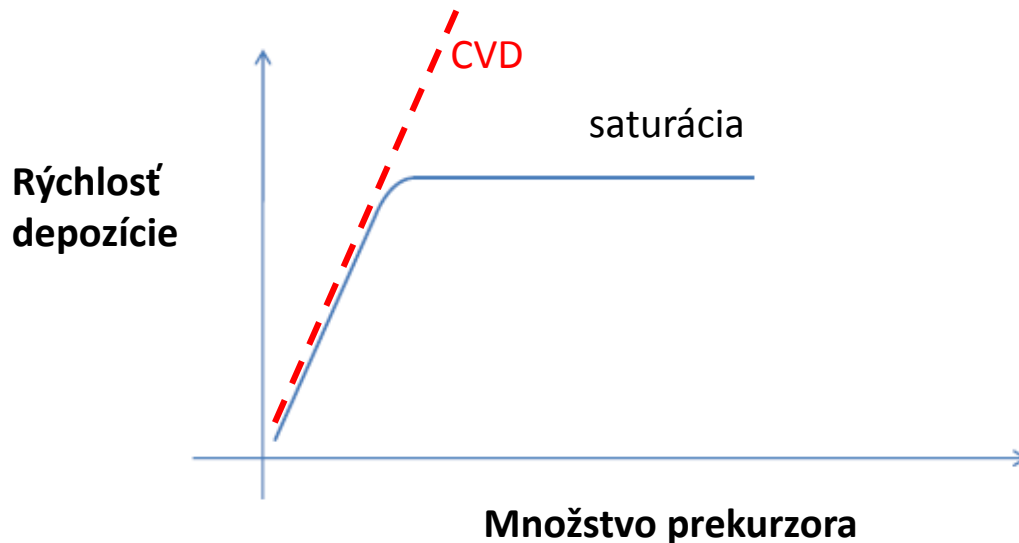
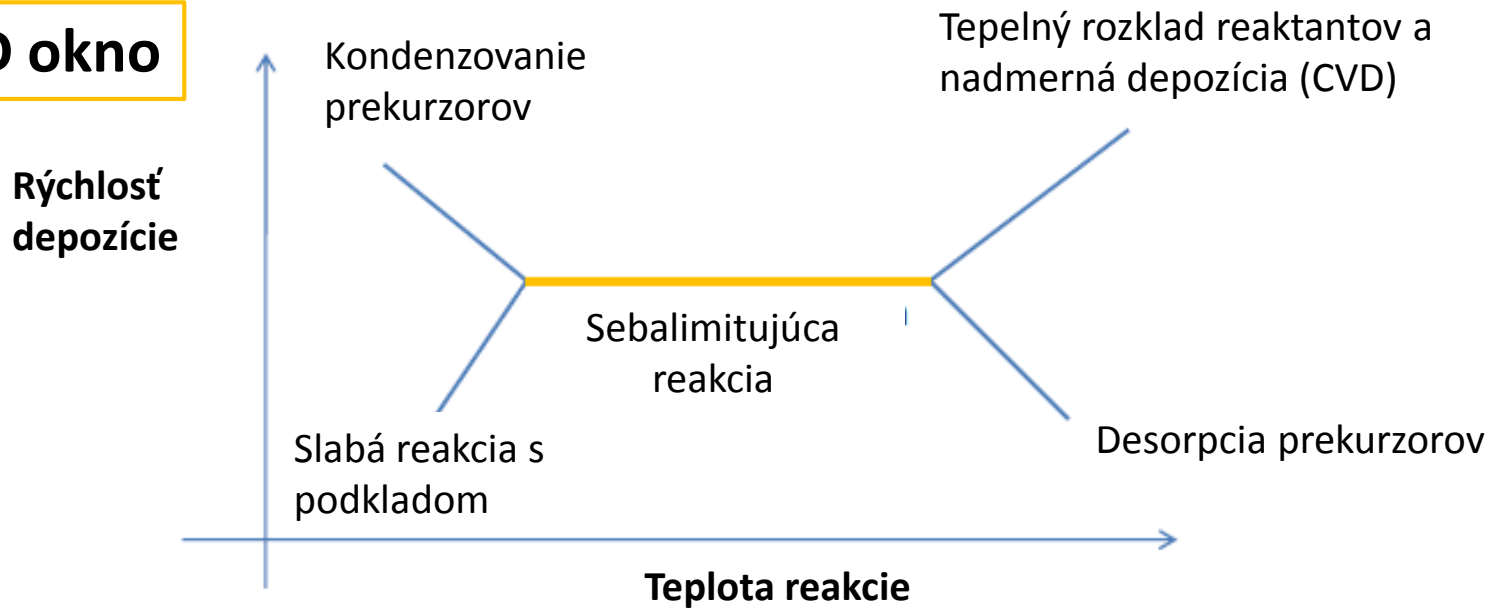
One molecular layer of oxidised aluminium surface

N.



# Procesné parametre ALD

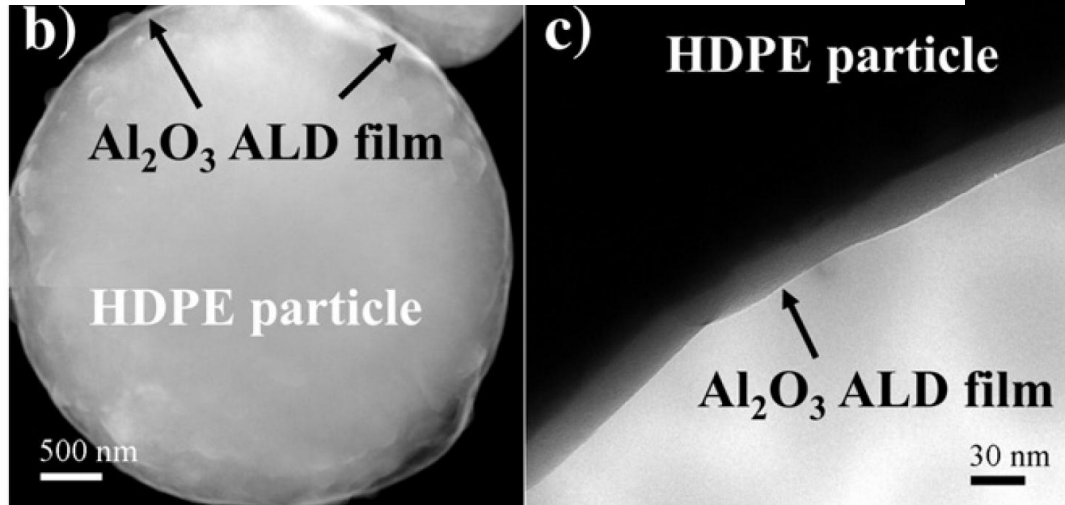
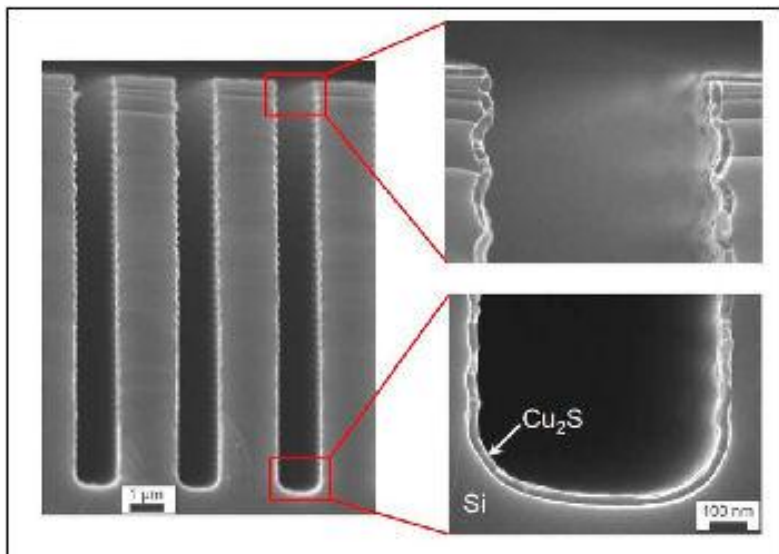
## ALD okno



V ALD okne depozícia nezávislá od množstva prekursora

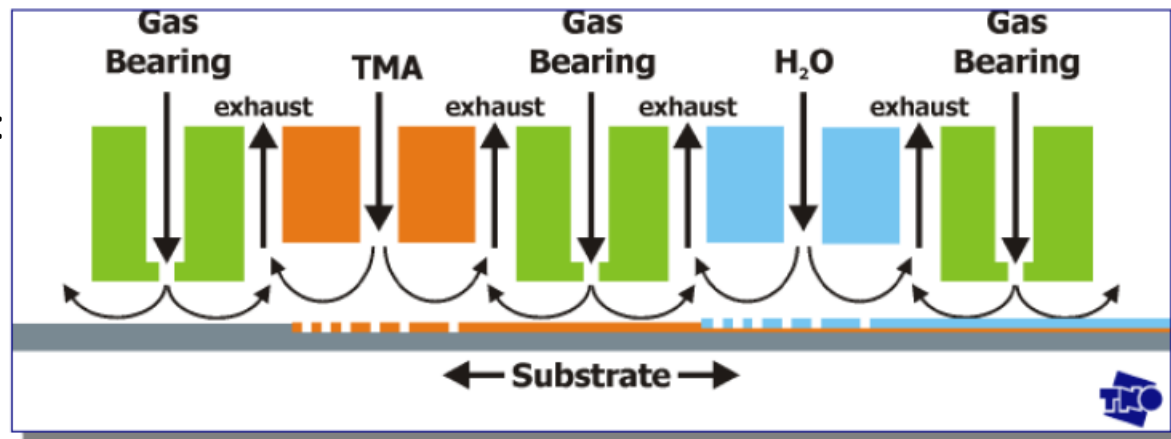
# ALD v praxi

D.M. King et al. / Powder Technology 221 (2012) 13–25



A. B. F. Martinson, et al,  
*Appl. Phys. Lett.*, **94**, 123107, 2008

Kontinuálny proces pri atm tlaku:



P. Poodt et al, *Adv. Mater.* 2010, 22, 3564–3567

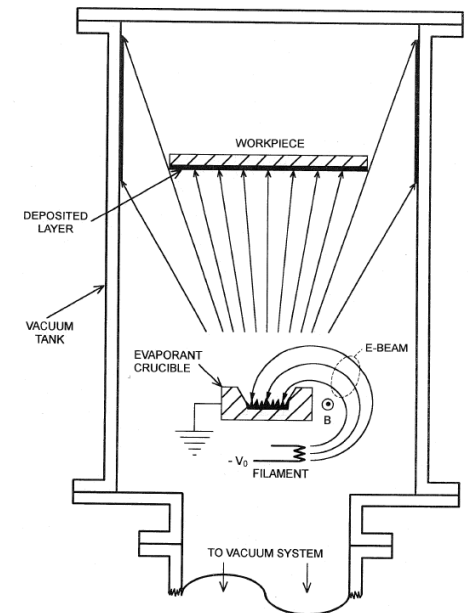
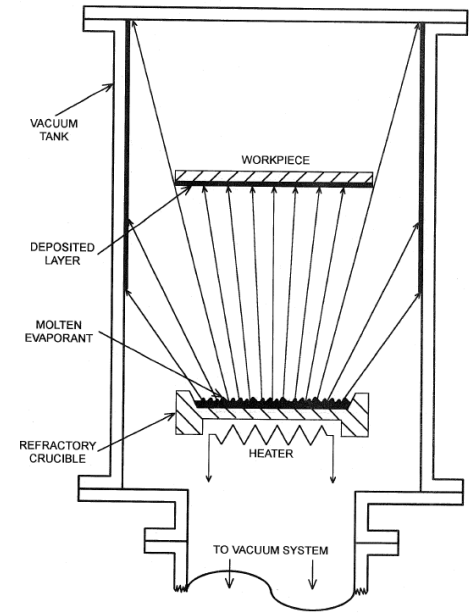
# Naparovanie (*evaporation*)

- Materiál vo vákuu roztavíme a molekuly pár tejto kvapaliny vďaka veľkej voľnej dráhe balisticky dopadajú na studený povrch, kde kondenzujú.
- Ak pri ohreve materiály disociujú, kondenzovaná vrstva bude mať inú stochiometriu. Napr.



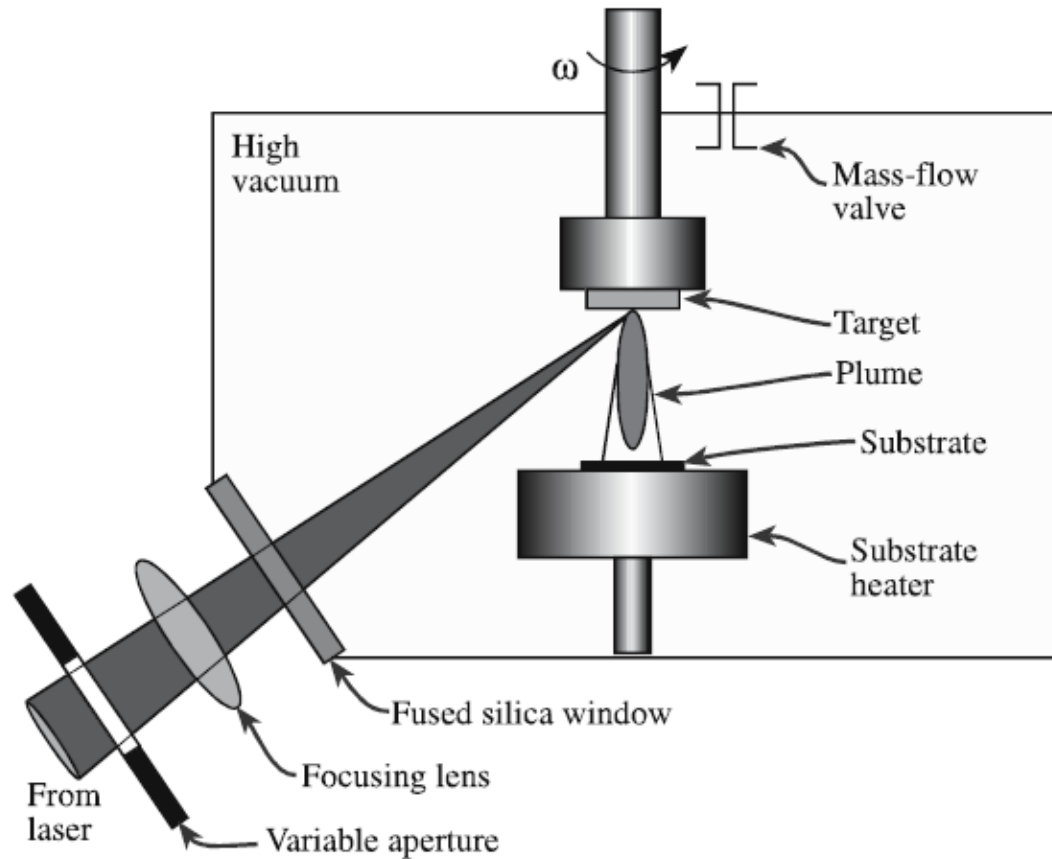
Vtedy naparovania robíme z reaktívnom plyne (v tomto prípade  $\text{O}_2$ ) – **reactive evaporation RE**.

- Pre ohrev nevodivých materiálov, prípadne materiálov s vysokou teplotou tavenia sa využíva elektrónový lúč (**e-beam evaporation**).



# Pulzná laserová depozícia - PLD

Výkonný excimerový laser je fokusovaný na terč. Nevýhodou je komplexnosť interakcie (napr. vznik lokálnej plazmy), výhodou je cena a rýchlosť depozície.



**FIGURE 28.6** Schematic of a PLD system.



# Epitaxia z molekulárnych zväzkov (*MBE – molecular beam epitaxy*)

Rast kryštalických vrstiev z plynnej fázy. Význam hlavne pre polovodiče (GaAs, InP pre LED, lasery) ale aj supravodiče ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ).

Zdrojový materiál sa zahrieva v tzv. Knudsenových celách, z ktorých sublimuje na terč. Schopnosť vytvárať presné vrstevnaté štruktúry.

Nutné UHV ( $10^{-8}$  Pa), aby sa molekuly navzájom nezrazili. Veľmi malé depozičné rýchlosti  $\leq 1\mu\text{m}/\text{hod}$ .

Obohateie reaktícnou atmosférou sa robí iba v tesnej blízkosti substrátu.

RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction (5-100 keV)

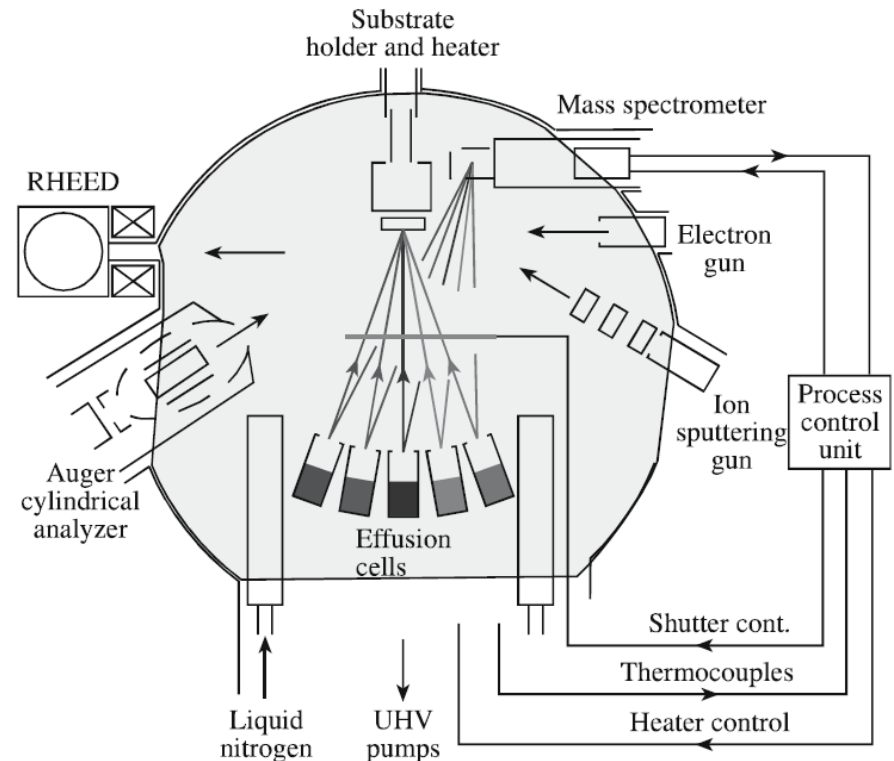
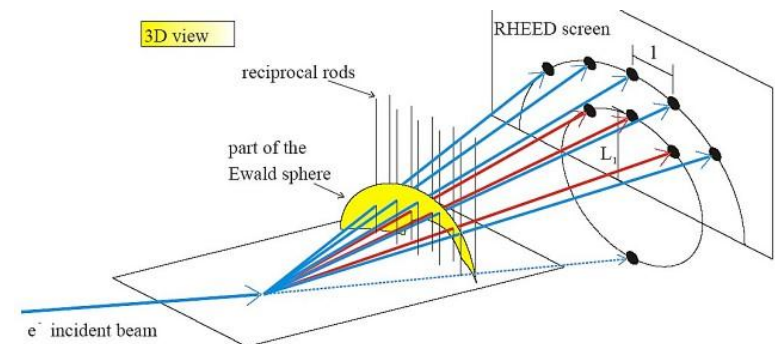
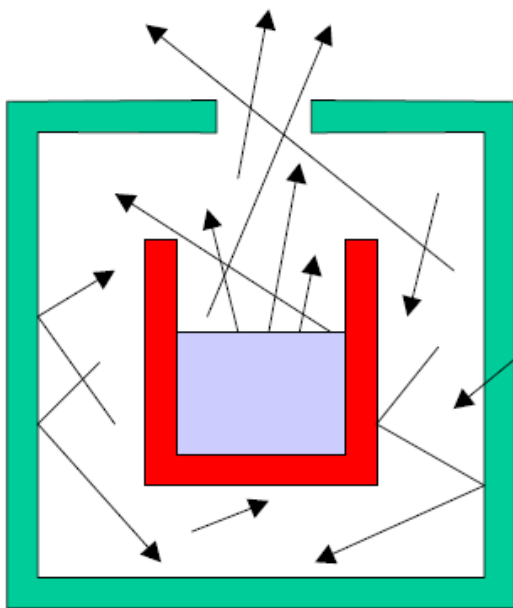


FIGURE 28.5 Schematic of an MBE system.



# Knudsenova cela

*Knudsenova efúzna cela* bola pôvodne vyvinutá na gravimetrické meranie tlaku nasýtených pár nízko-prchavých látok.



Izotermický obal s malým otvorom plochy  $A_0$

Vo vnútri cely sa udržiava konštantný tlak nasýtených pár  $p$

$$\text{Rate of effusion} = Z_W A = \frac{p A_0}{(2\pi m k T)^{1/2}}$$

*Efúzia* - výtok plynu pod tlakom malým otvorom (resp. kapilárou)

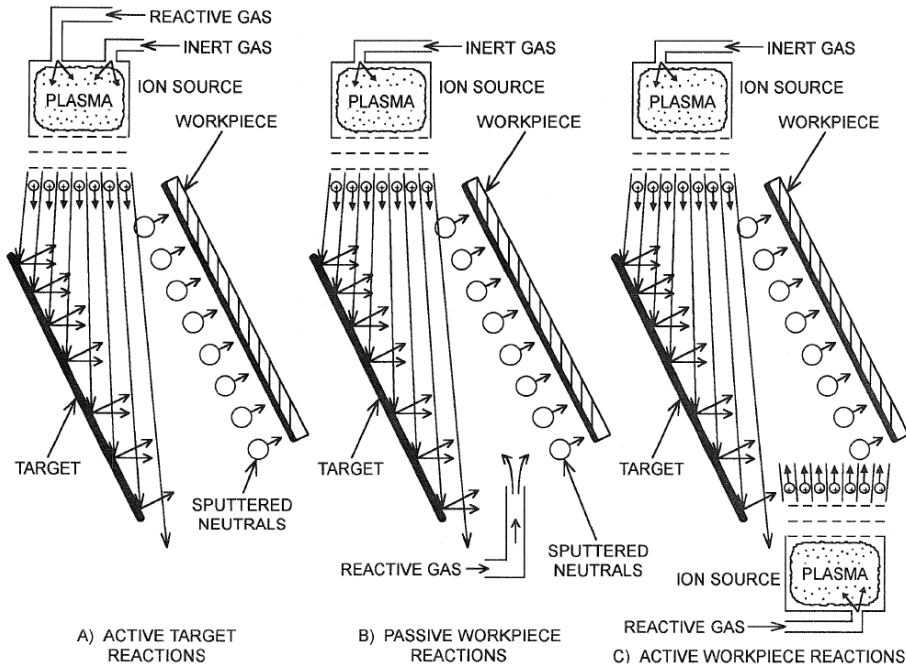
Ak je otvor dostatočne malý, potom  $p = \text{konšt.}$ , čo uľahčí jeho výpočet z úbytku hmotnosti. Pre MBE je výhodné, že efúzny tok je usmernený a ovládateľný pomocou  $T$ .

# Naprašovanie

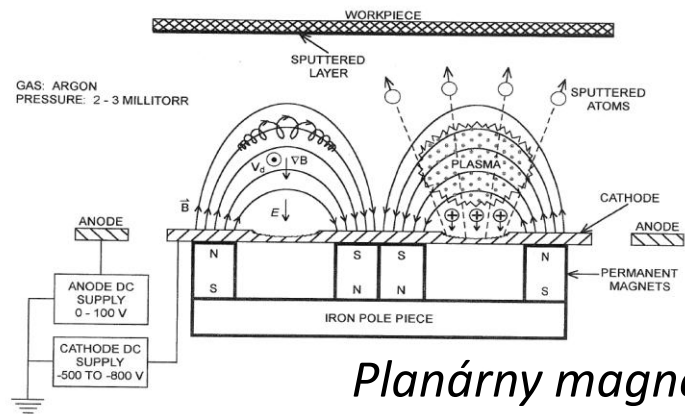
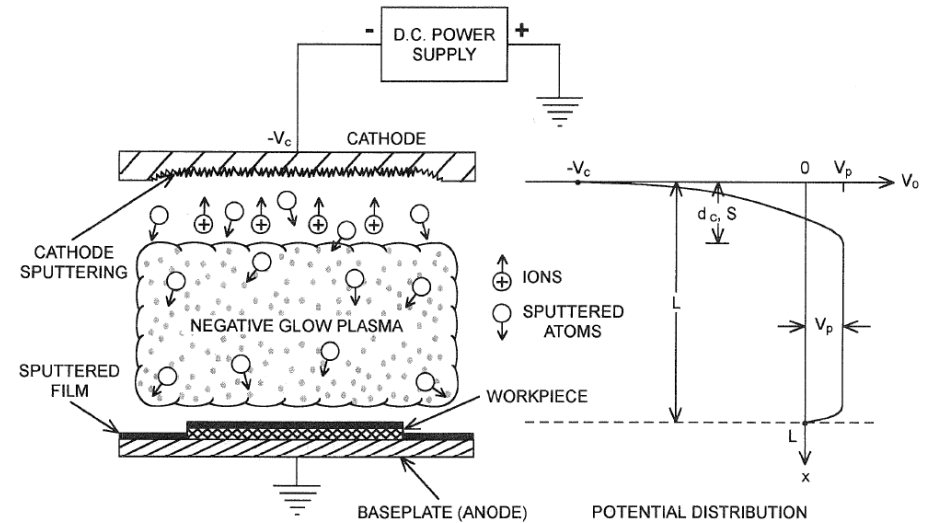
Atómy sú z povrchu pevného terča vyrážané (rozprašované) dopadom rýchlych iónov. Nedochoádza teda k taveniu, ako pri naparovaní.

Dva principiálne odlišné prístupy k vytvoreniu dostatočného toku iónov:

## Rozprašovanie iónovým zväzkom/ami



## Katódové rozprašovanie



Planárny magnetrón

# Naprašovanie 1902



fonograf

No. 713,863.

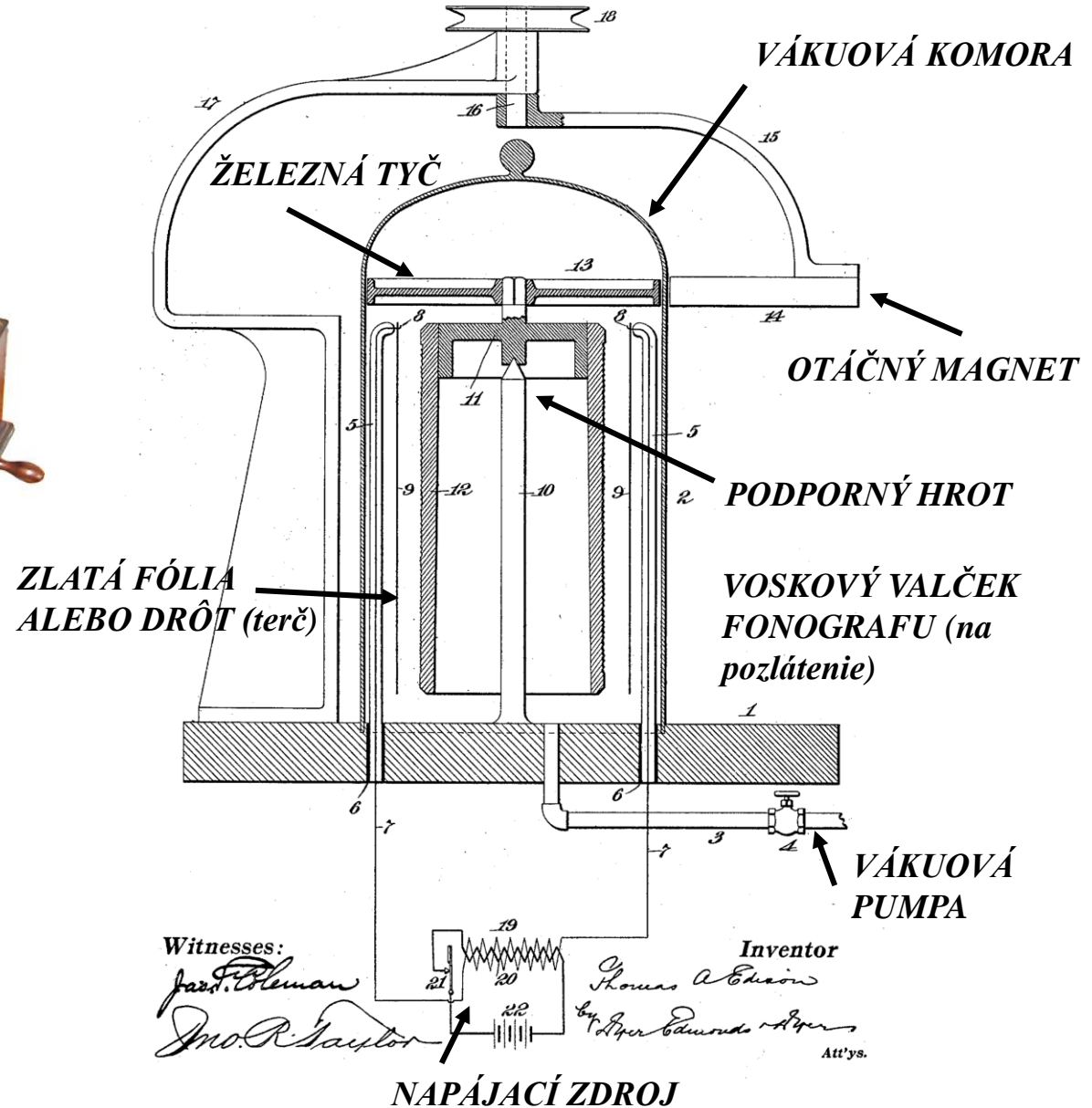
Patented Nov. 18, 1902.

T. A. EDISON.

PROCESS OF COATING PHONOGRAPH RECORDS.

(Application filed June 16, 1900.)

(No Model.)



# Literatúra

Carter C. Barry, Norton M. Grant: *Ceramic materials/Science and Engineering*, Springer 2007

Masterton WL, Slowinski EJ, Stanitski CL: *Chemical principles*, 6<sup>th</sup> Edition, CBS College Publishing, 1985

Atkins P, De Paula J: *Atkins' Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> Edition, Oxford University Press, 2006

David Cameron, *Atomic layer deposition* - INNOLEC Lecture, Brno December 2013

Roth JR: *Industrial Plasma Engineering Vol. 2.*, IOP Publishing 2001