

Lekcia 2

Mikroobrábanie

Príprava tenkých vrstiev

Vytváranie vrstiev (opakovanie)

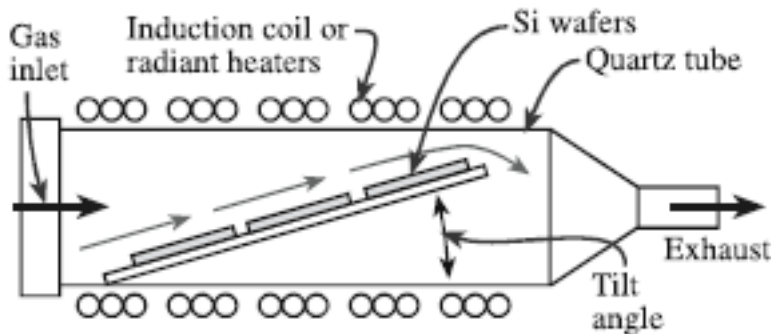
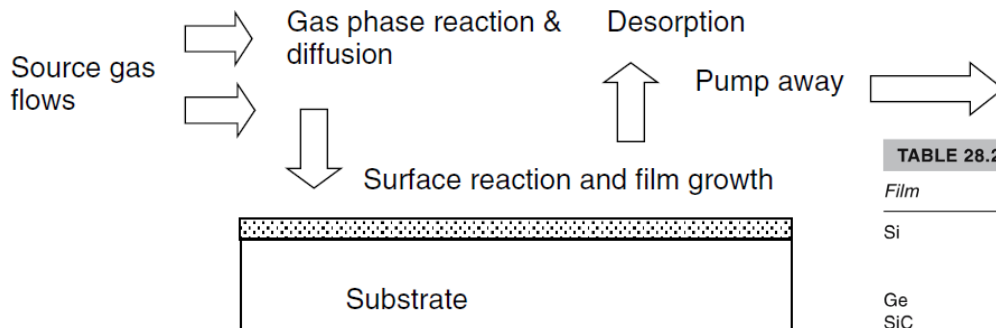
- **Hrubé vrstvy:** 10-25 μ m, vytvára sa z kvapalnej fázy
 - Spin coating
 - Dip coating
 - Sol-gel
 - Pokovenie: galvanické (*electroplating*) a bezprúdové (*electroless*)
 - Sieťotlač (sítotisk, *screenprinting*)
- **Tenké vrstvy:** menej ako 5 μ m, vytvára sa v plynnej fáze
 - CVD – *chemical vapor 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 (chemical vapor deposition) predstavuje:

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



(C)

TABLE 28.2 Examples of Ceramic Films and Coatings Produced by CVD

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

^aE, epitaxial; P, polycrystalline; A, amorphous.

CVD je jednou z najdôležitejších techník pre výrobu anorganických 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:



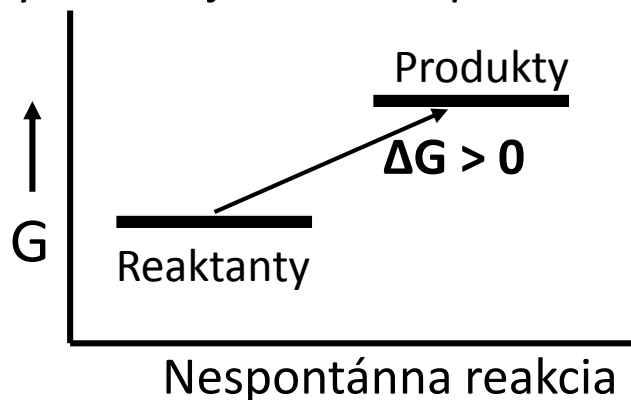
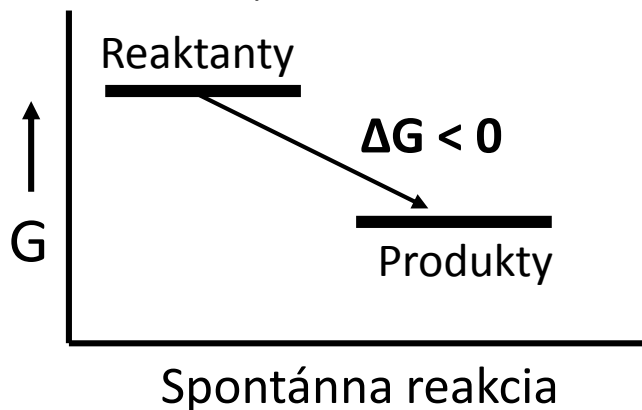
Od 1870+ je kľúčom k riešeniu je **voľná Gibsova energia G** , resp. jej zmena.

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

Pri chemickej reakcii sa zmena ΔG 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

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

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

ΔS [J/K] Zmena entropie, $\Delta S = \Delta Q/T$, resp. cca zmena počtu mikrostavov daného makrostavu. Ak je **kladná** systém produktov má k dispozícii viac mikrostavov a preto je pravdepodobnejší.

T – Teplota v Kelvinoch.

ΔH	ΔS	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 tejto reakcie vieme jednoducho nájsť ΔG_f , ΔH_f a S pre dané teploty (napr. <http://kinetics.nist.gov/janaf/>). Využijeme termodynamický vzťah:

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

	S^{298K} [kJ/K.mol]	ΔH_f^{298K} [kJ/mol]	ΔG_f^{298K} [kJ/mol]	ΔG_f^{1300K} [kJ/mol]
TiC_(s)	0,024	-184.096	-180.438	-168.821
4 HCl_(g)	4*(0,187)	4*(-92.312)	4*(-95.300)	4*(-102.644)
TiCl₄(g)	0,355	-763.162	-726.779	-606.321
CH₄(g)	0,186	-74.873	-50.768	52.626
Bilancia	$\Delta S = 0,231$	$\Delta H_r = +285,4$	$\Delta G_r^0 = +215,9$	$\Delta G_r^0 = -25,7$

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

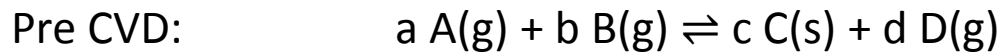
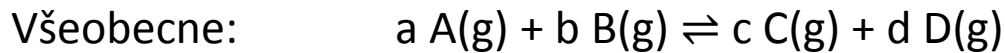
Z podielu zmeny entalpie a zmeny entropie 285,4/0,231 dostaneme $T_k = 1236 \text{ K} \sim 1300 \text{ K}$.

Skutočne - ΔG_r^{1300K} je potom záporné.

Postup je možné aplikovať iba ak zapísané reaktanty sú stabilné.

Rovnovážny stav

Z veľkosti ΔG_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: $K = [C]^c \times [D]^d / ([A]^a \times [B]^b)$ []-rel. 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 : $\Delta G_r = - R T \ln K$ $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

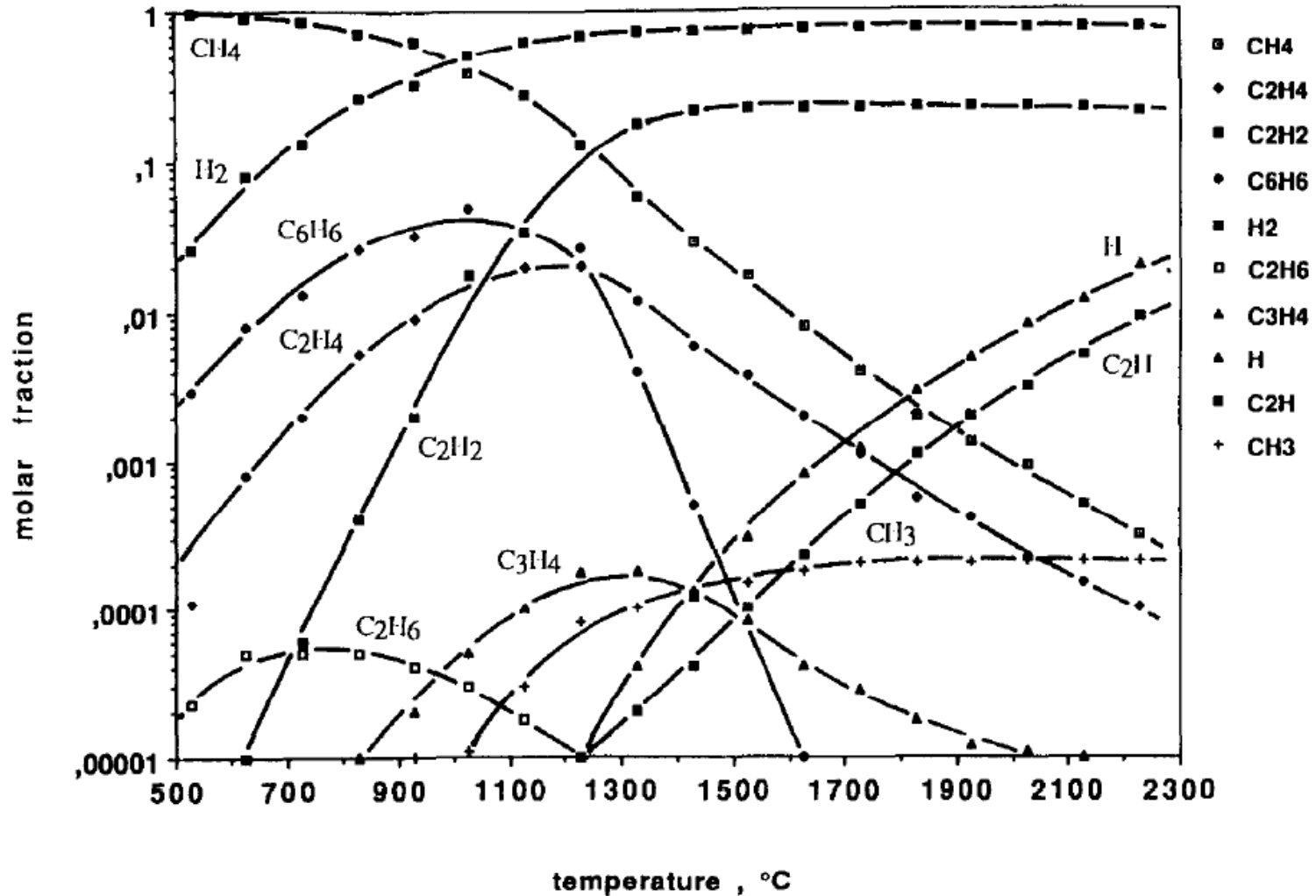
$$\Rightarrow \underline{K = 10,78} = 1^{1*} [HCl]^4 / [TiCl_4]^1 [CH_4]^1$$

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

Veľké K – rýchla reakcia, tvorí sa polykryštalická vrstva.

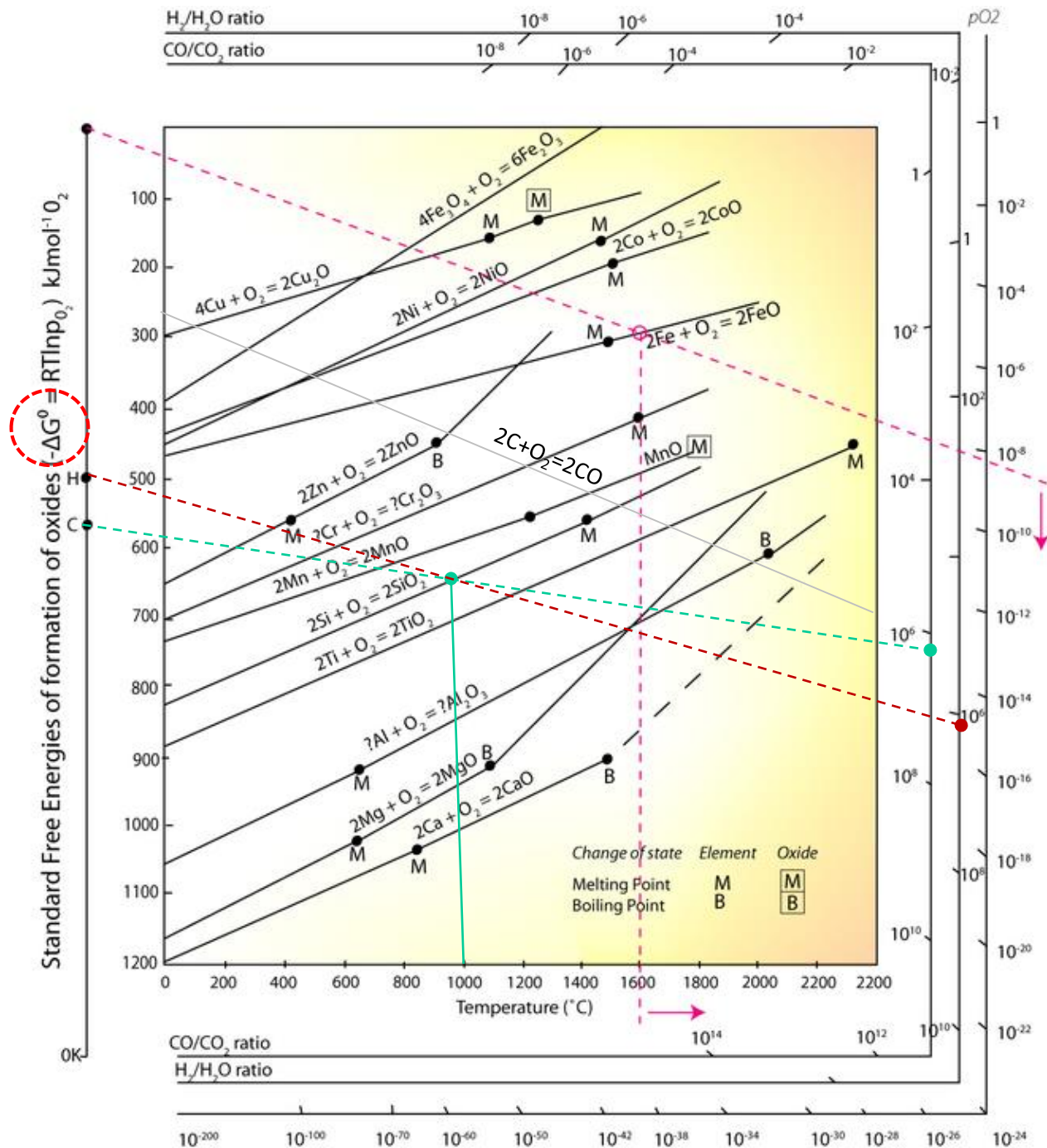
V prípade veľkého počtu medziproduktov sa využívajú pre určenie rovnováhy v uzavretom systéme poč. programy na princípe minimalizácie G (SOLGASMIX, EKVICALC, EKVIBASE...)

Pyrolýza CH₄



Ellinghamov diagram

- Graf ΔG vs T
- Keďže $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, ΔS odpovedá sklonu a ΔH priesečníku s y.
- $\Delta G=0$ je hore
- Kovy v dolnej časti diagramu sú schopné redukovať kovy v hornej časti
- Obrázok pre reakcie s O_2 . Pomôže napr. určiť podmienky pre redukciu daného oxidu kovu späť na kov pomocou vychýlenia z termodynamickéj rovnováhy.



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** pri sprostredkovanou kinetickými zrážkami reagujúcich molekúl. Túto energiu je však možné podať aj inak:

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

Depozícia atomárnej vrstvy – ALD

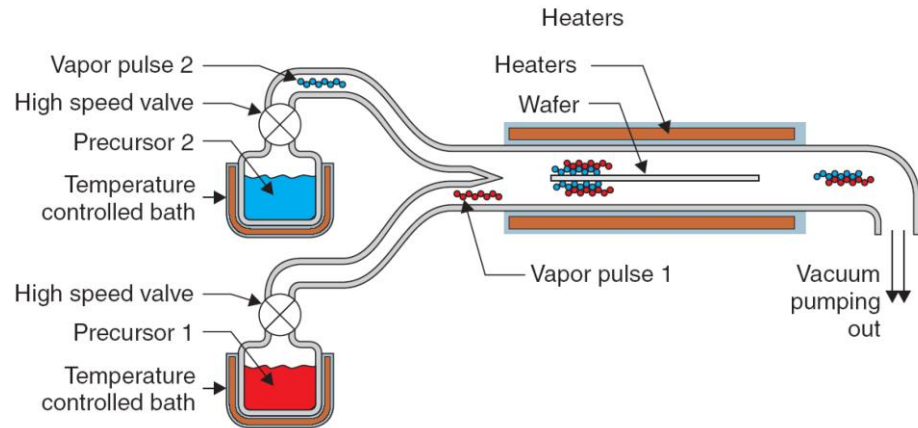
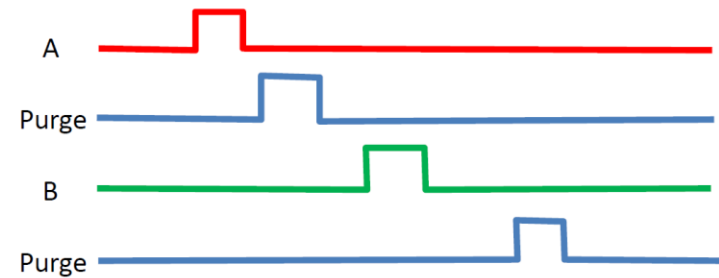
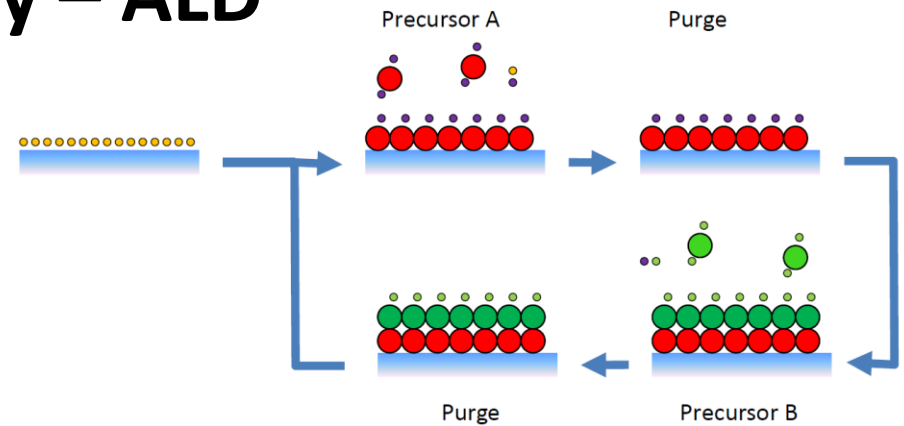
(Atomic layer deposition)

Vytvára uniformné 0,1-100 nm vrstvy, ktoré ideálne kopírujú morfológiu povrchu.

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 prekursorov.

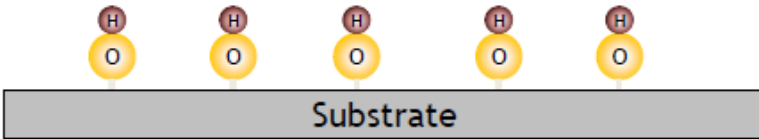


Al₂O₃ – najrozšírenejší ALD systém

Prekurzory: TMA (trimetyl aluminium) Al(CH₃)₃ a voda

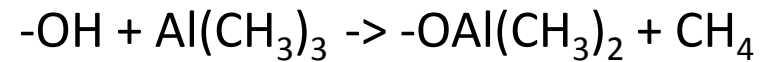
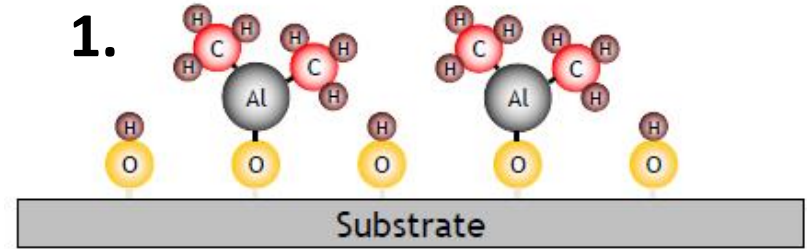


0.



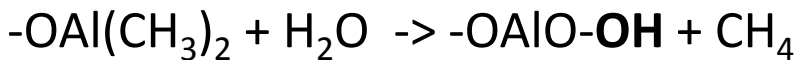
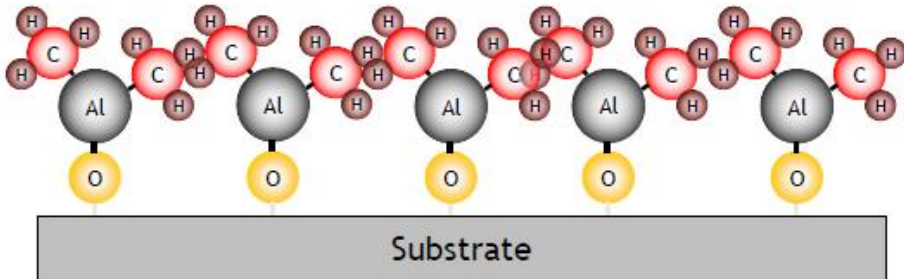
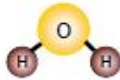
Na začiatku je aktivovaný povrch s OH skupinami

1.

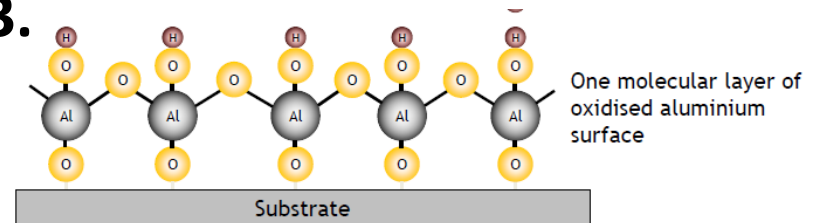


2.

H₂O pulse

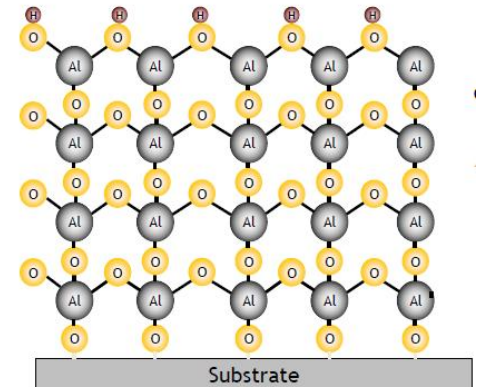


3.



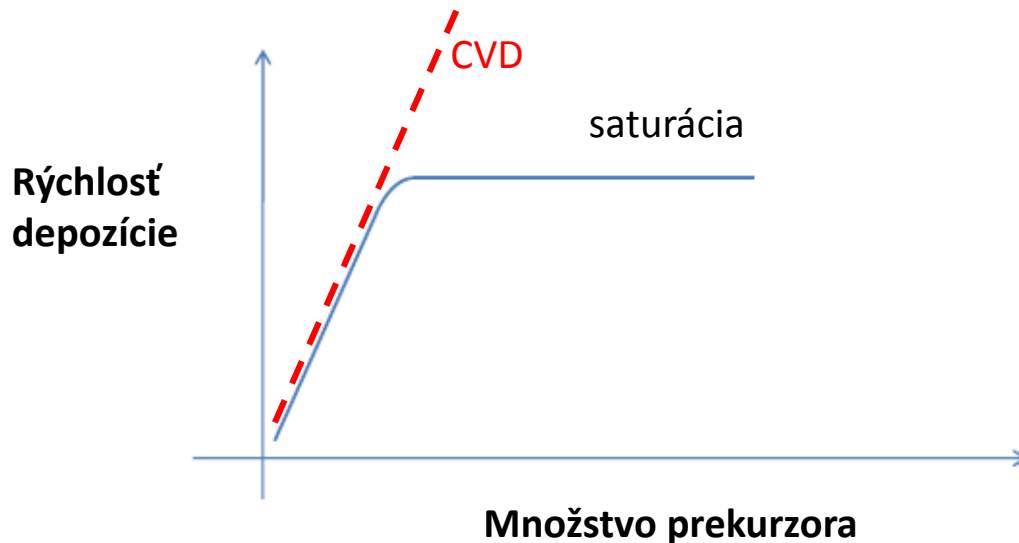
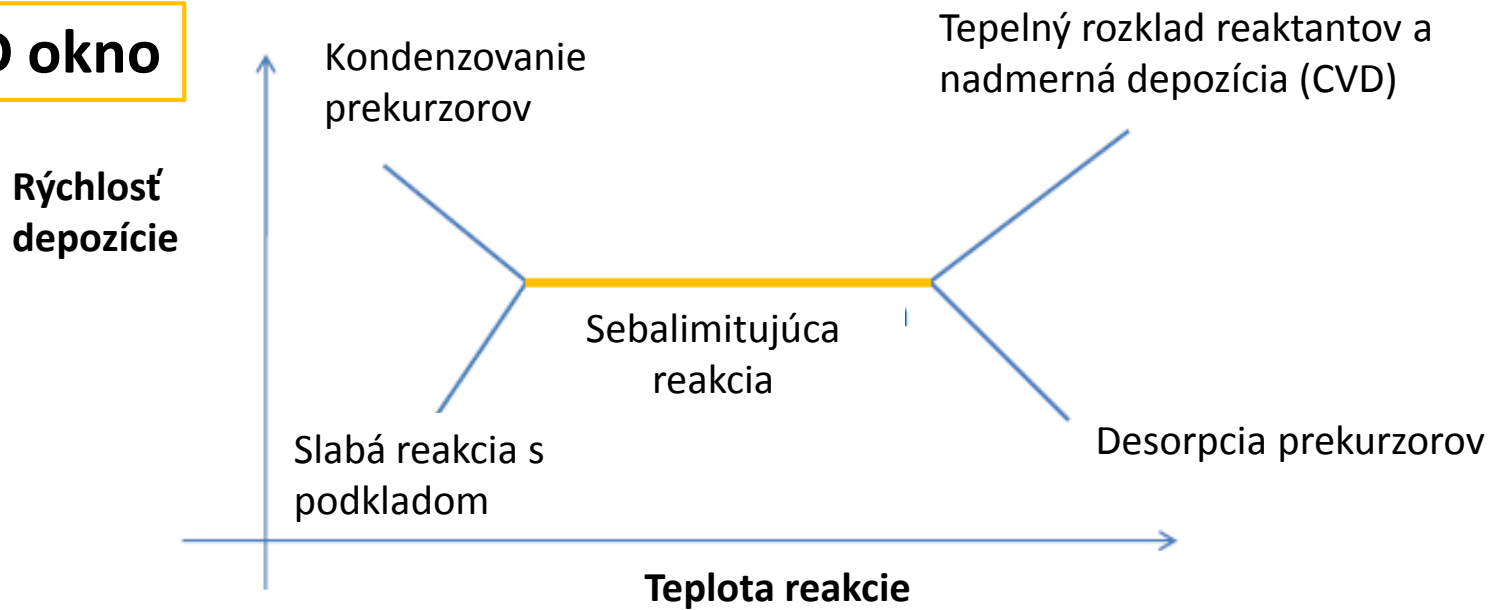
One molecular layer of oxidised aluminium surface

N.



Procesné parametre ALD

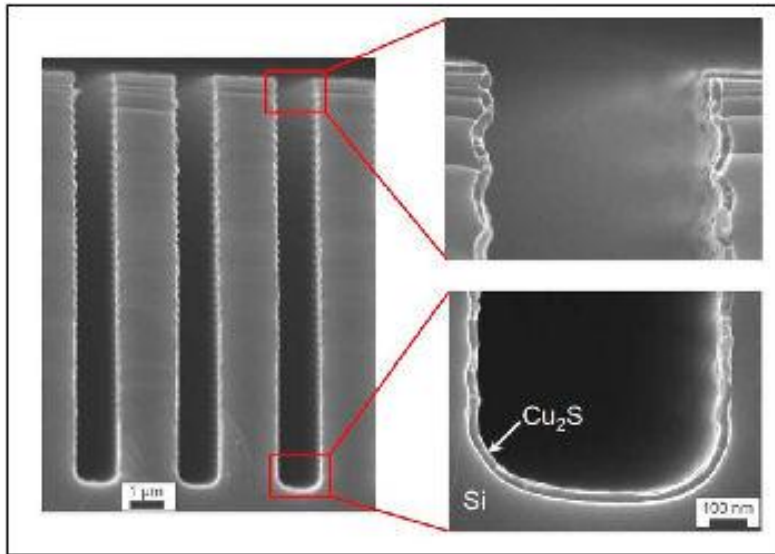
ALD okno



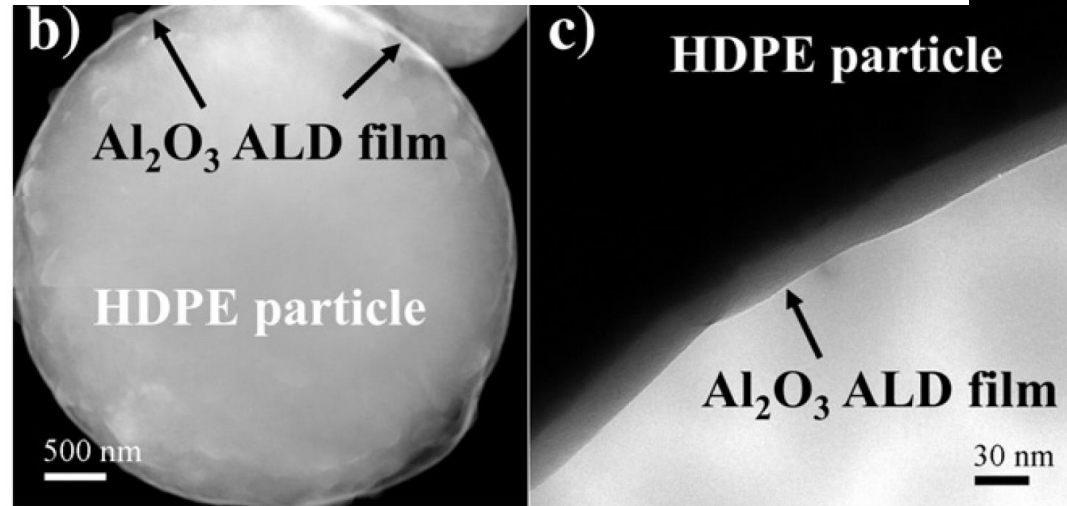
V ALD okne depozícia nezávislá od množstva prekursora

ALD v praxi

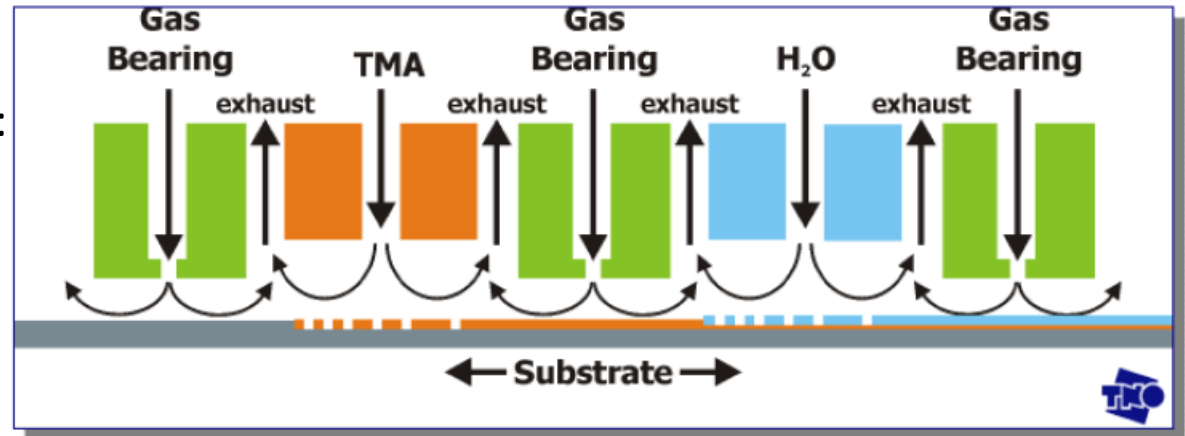
D.M. King et al. / Powder Technology 221 (2012) 13–25



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

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 ₃)	X			X	Eye and respiratory irritation
Arsine (AsH ₃)		X		X	Anemia, kidney damage, death
Boron trichloride (BCl ₃)	X				
Boron trifluoride (BF ₃)	X				
Chlorine (Cl ₂)	X			X	Eye and respiratory irritation
Diborane (B ₂ H ₆)		X	X	X	Respiratory irritation
Dichlorosilane (SiH ₂ Cl ₂)	X	X			
Germane (GeH ₄)		X		X	
Hydrogen chloride (HCl)	X				
Hydrogen fluoride (HF)	X				Severe burns
Hydrogen (H ₂)		X			
Phosphine (PH ₃)		X	X	X	Respiratory irritation, death
Phosphorus pentachloride (PCl ₅)	X				
Silane (SiH ₄)		X	X	X	
Silicon tetrachloride (SiCl ₄)	X				

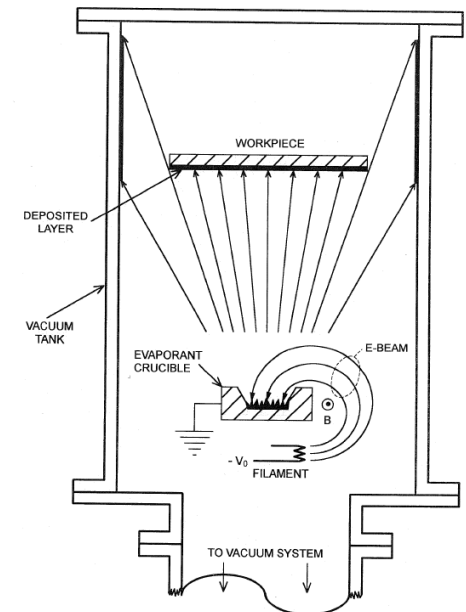
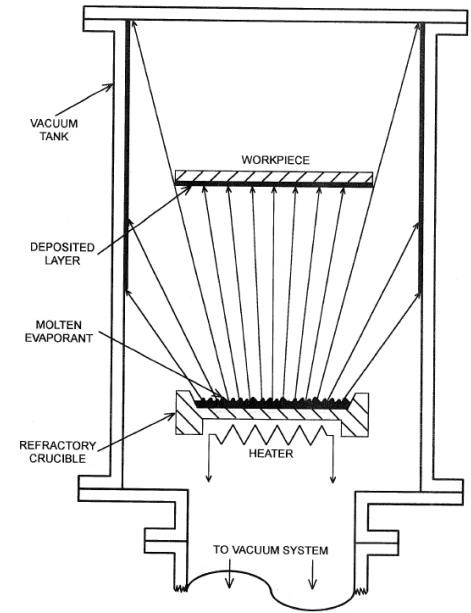
Napařování (*evaporation*)

- Materiál vo vákuu roztavíme. 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 napařovania robíme z reaktívnom plyne (v tomto prípade 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.

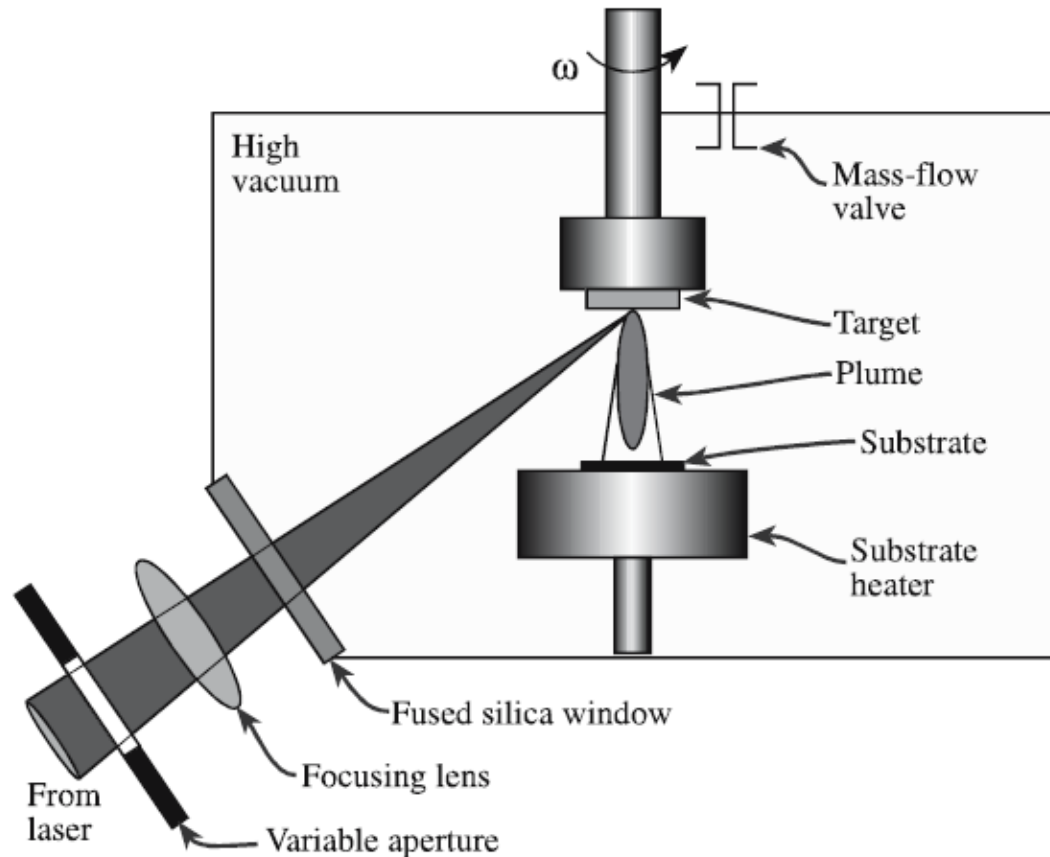


FIGURE 28.6 Schematic of a PLD system.

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. Viac ciel umožní vytvárať presné vrstevnaté štruktúry.

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

Obohatenie reaktívnou atmosférou sa robí iba v tesnej blízkosti substrátu.

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

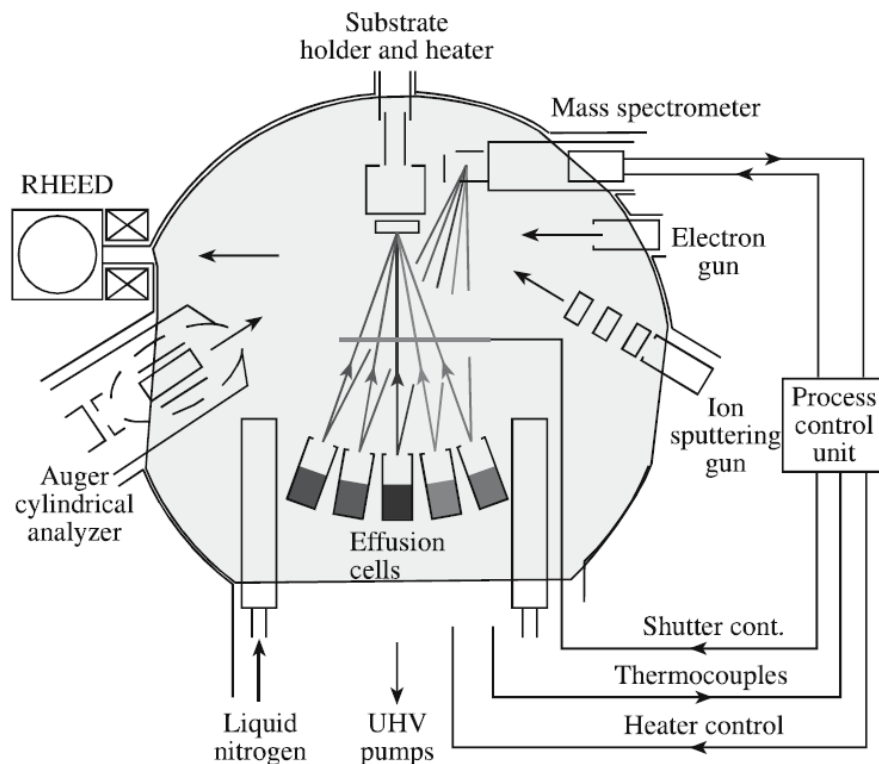
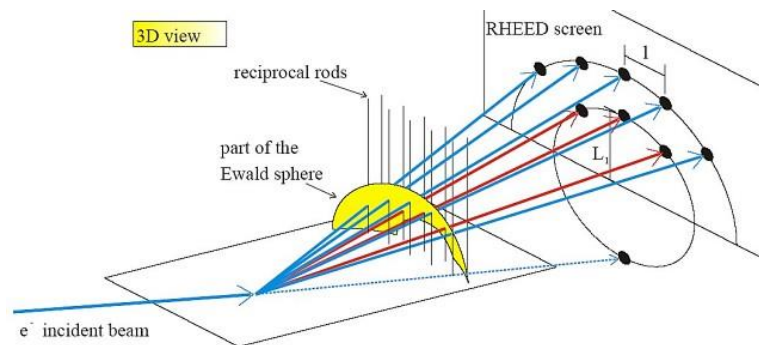
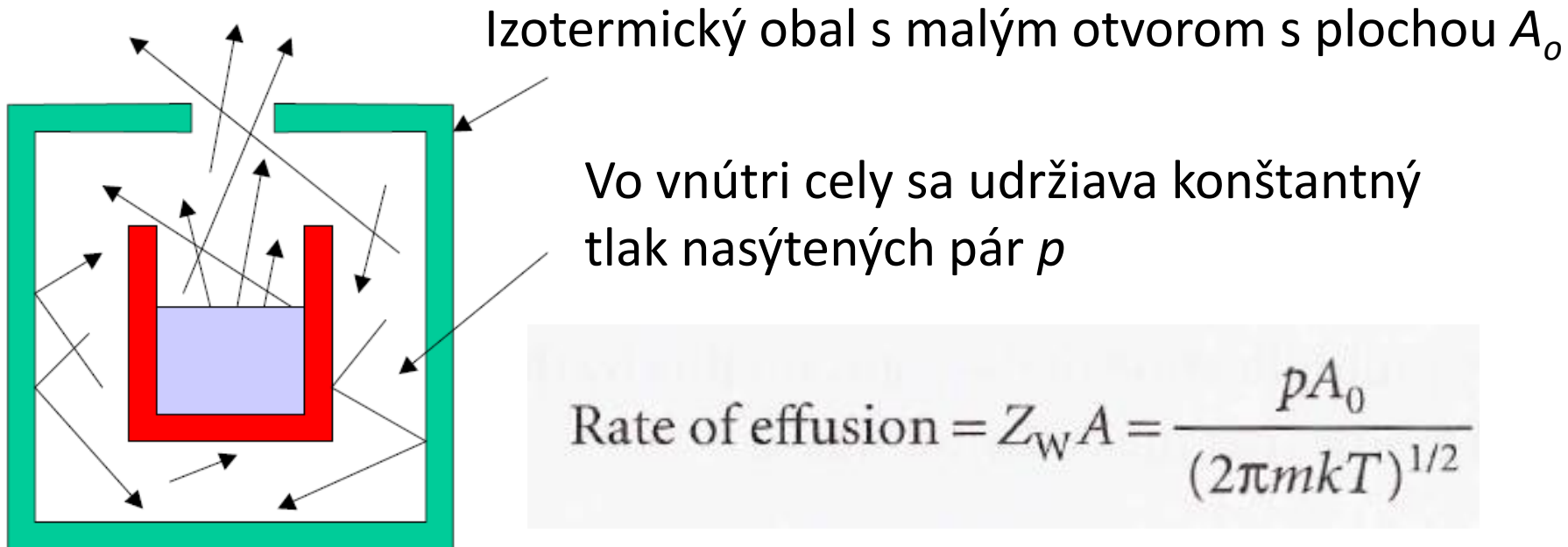


FIGURE 28.5 Schematic of an MBE system.



Knudsenova cela

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



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

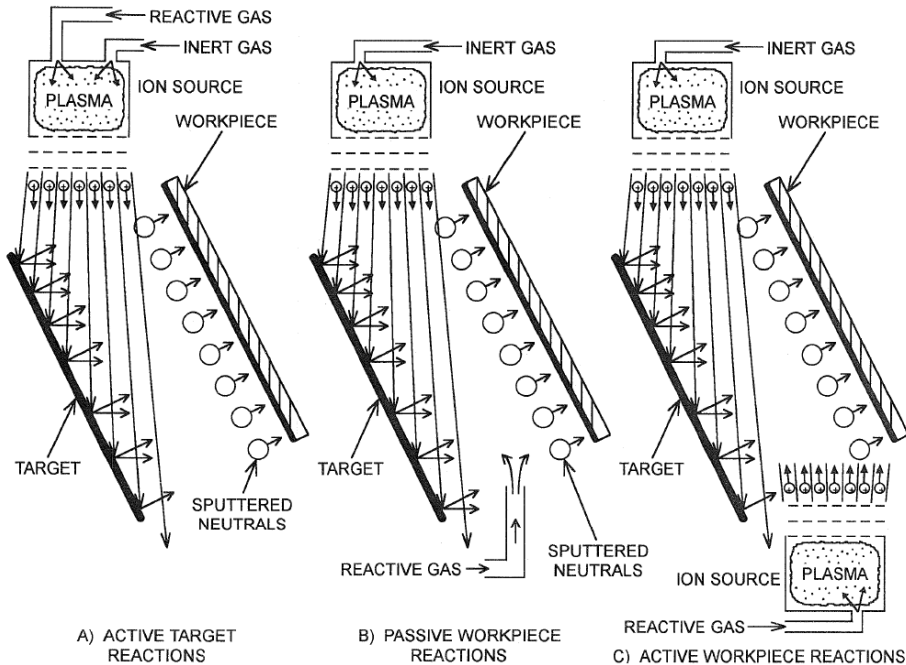
Ak je otvor dostatočne malý, potom $p = \text{konšt}$, čo uľahčí jeho výpočet z úbytku hmotnosti. Pre MBE je výhodné, že efúzny tok je usmernený a ovládateľný pomocou T .

Naprašovanie

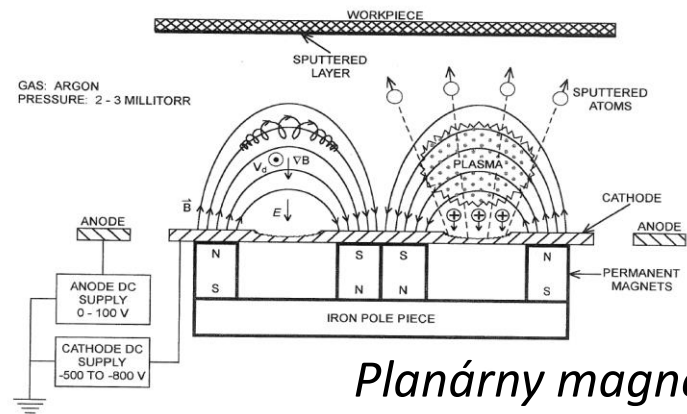
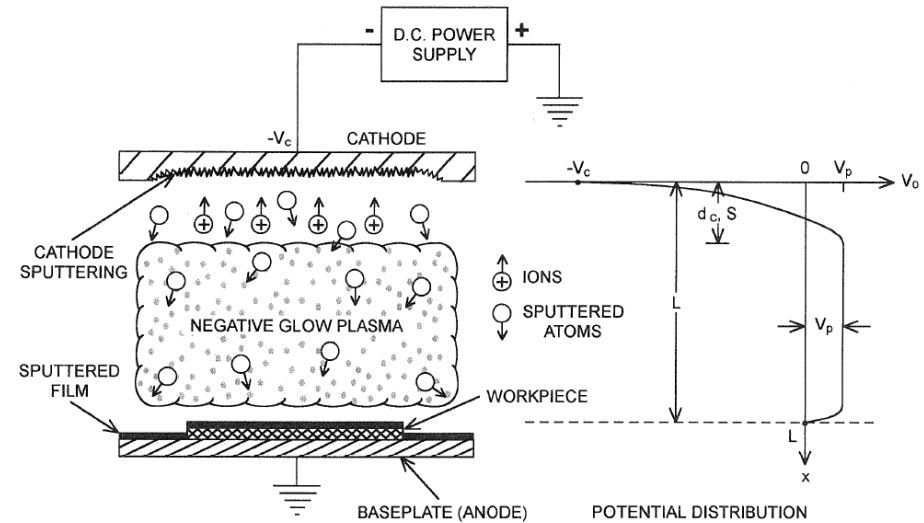
Atómy sú z povrchu pevného terča vyrážané (rozprašované) dopadom rýchlych iónov. Nedochoádza teda k taveniu, ako pri naparovaní.

Dva principiálne odlišné prístupy k vytvoreniu dostatočného toku iónov:

Rozprašovanie iónovým zväzkom/ami



Katódové rozprašovanie



Planárny magnetrón

Naprašovanie 1902



fonograf

No. 713,863.

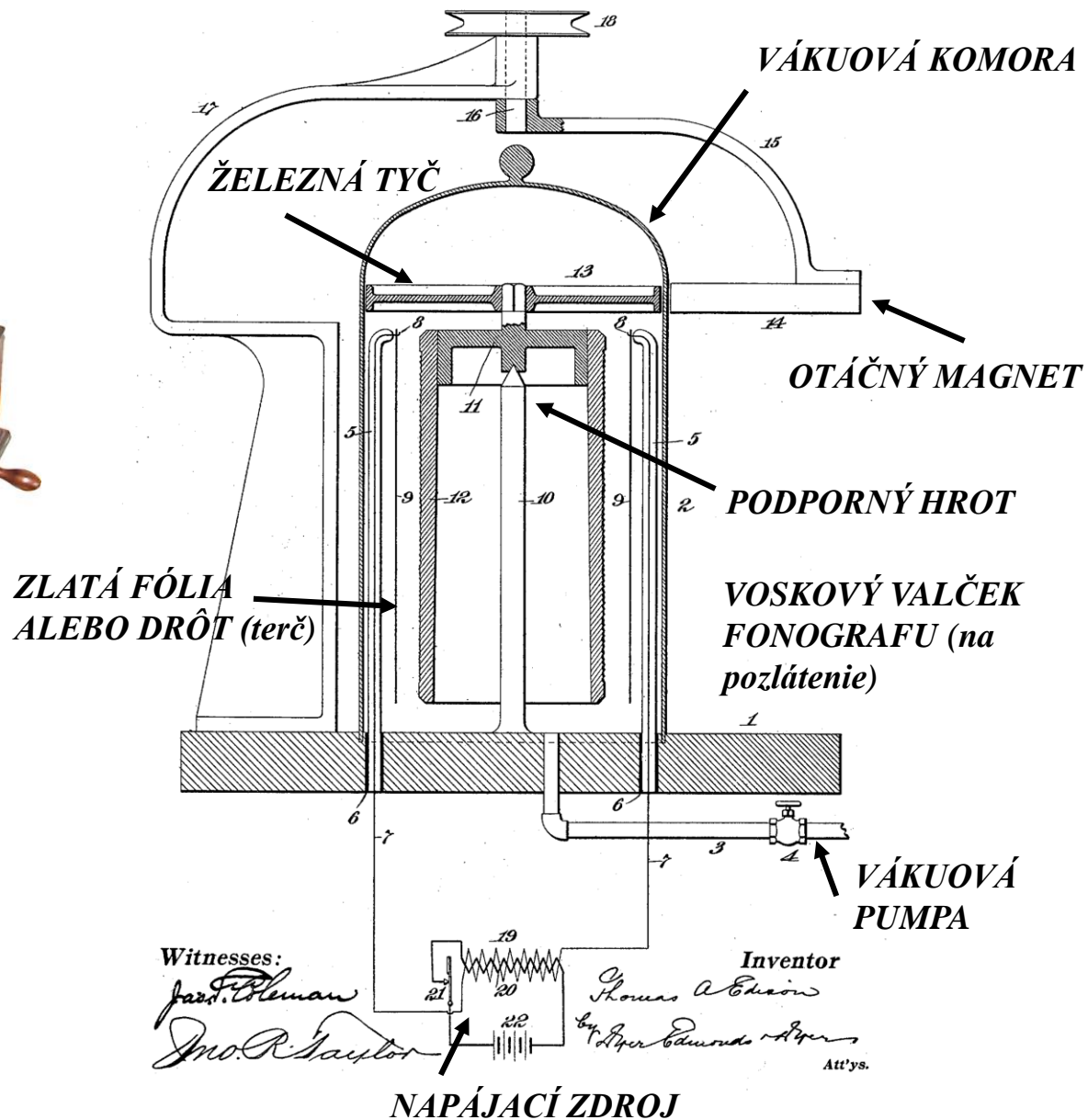
Patented Nov. 18, 1902.

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*, 6th Edition, CBS College Publishing, 1985

Atkins P, De Paula J: *Atkins' Physical Chemistry*, 8th 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