

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

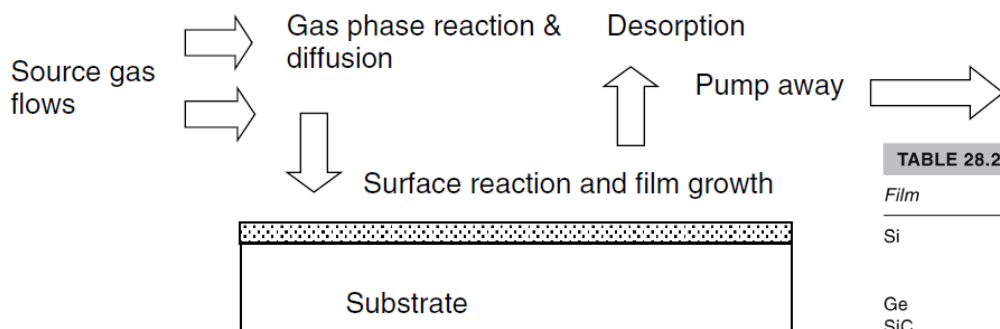
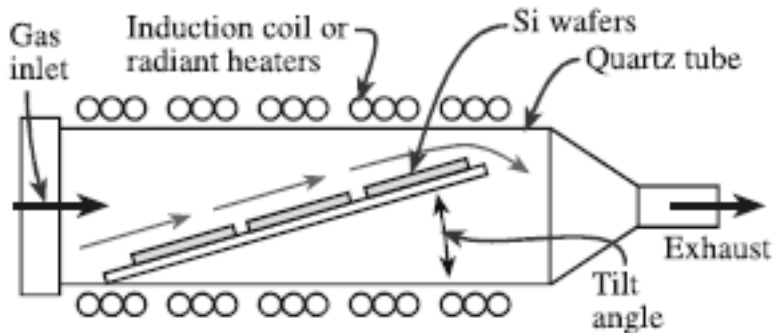


TABLE 28.2 Examples of Ceramic Films and Coatings Produced by CVD

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.



(C)

CVD je jednou z najdôležitejších techník pre výrobu anorganických vrstiev.

Termodynamika CVD

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

Príklad: TiC – karbid titaničitý, extrémne tvrdý materiál:



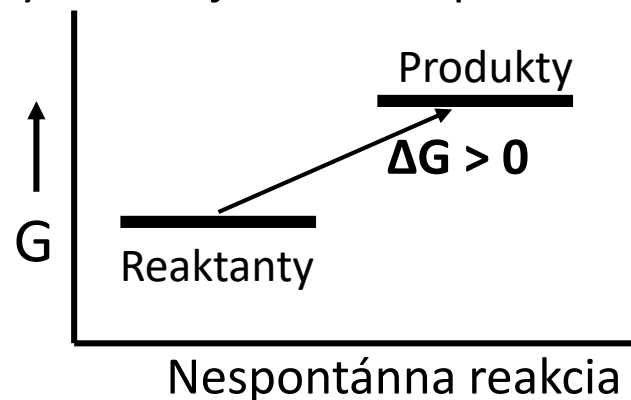
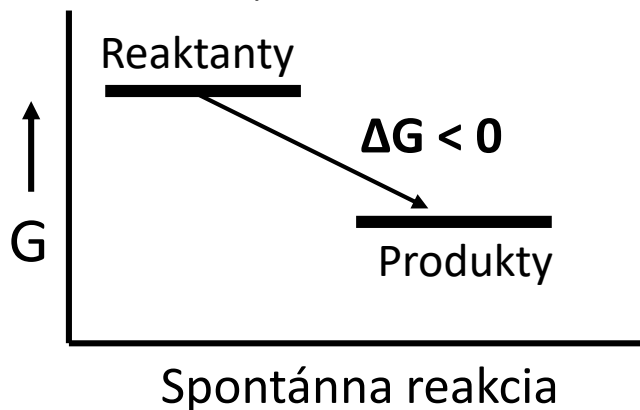
Od 1870+ je kľúčom k riešeniu je **voľná Gibsova energia G** , resp. jej zmena.

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 ($\Delta G_r^{298K} = +215,9 \text{ kJ/mol}$).

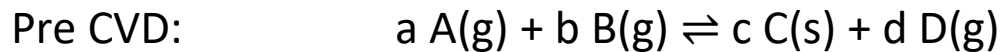
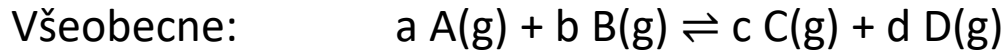
Z podielu zmeny entalpie a zmeny entropie 285,4/0,231 dostaneme $T_k = 1236 \text{ K} \sim 1300 \text{ K}$.

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 $\ln K = 25700 / (1300 * 8,314) = 2,378 \Rightarrow$

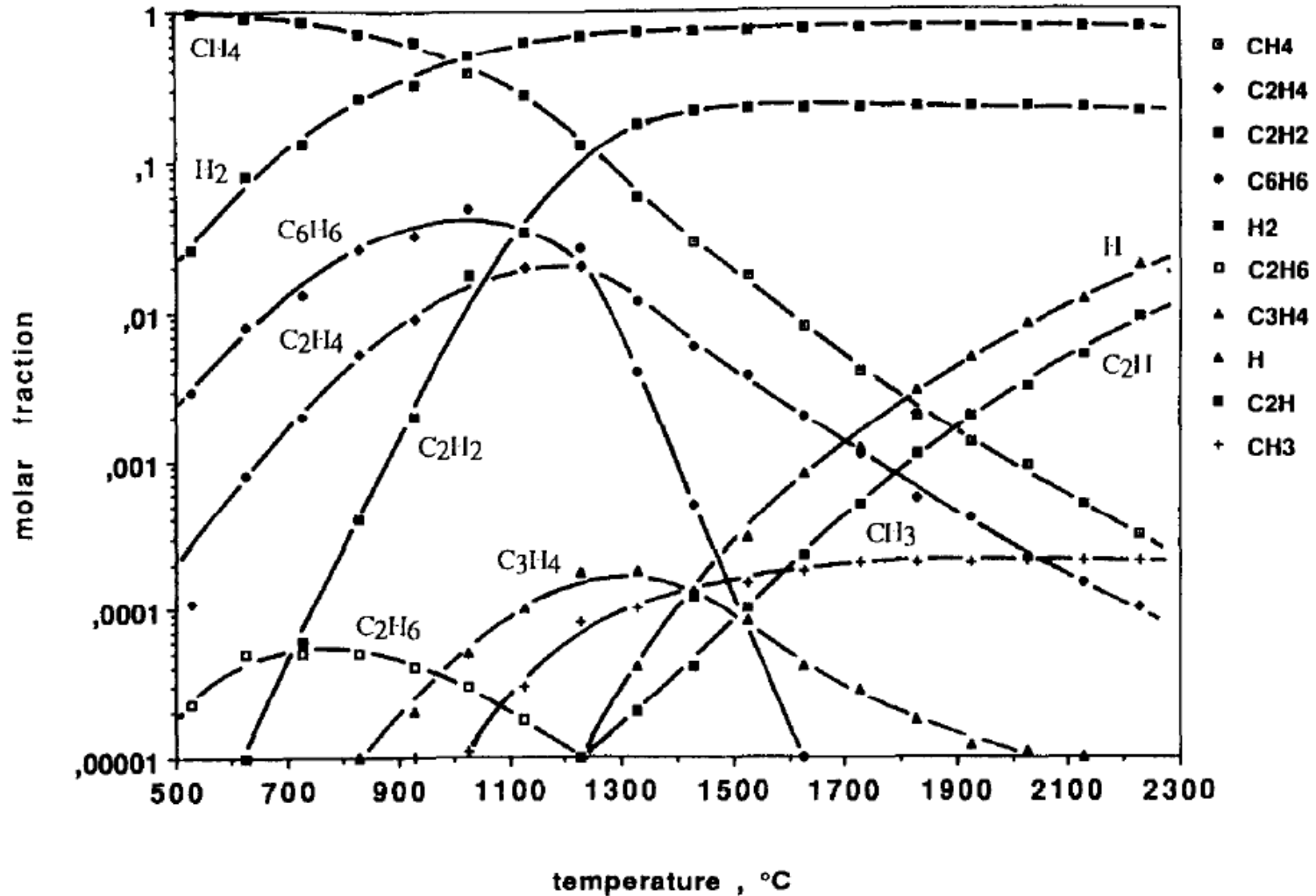
$$\Rightarrow \underline{K = 10,78} = 1^{1*} [HCl]^4 / [TiCl_4]^1 [CH_4]^1$$

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

Veľké K – rýchla reakcia, tvorí sa polykryštalická vrstva.

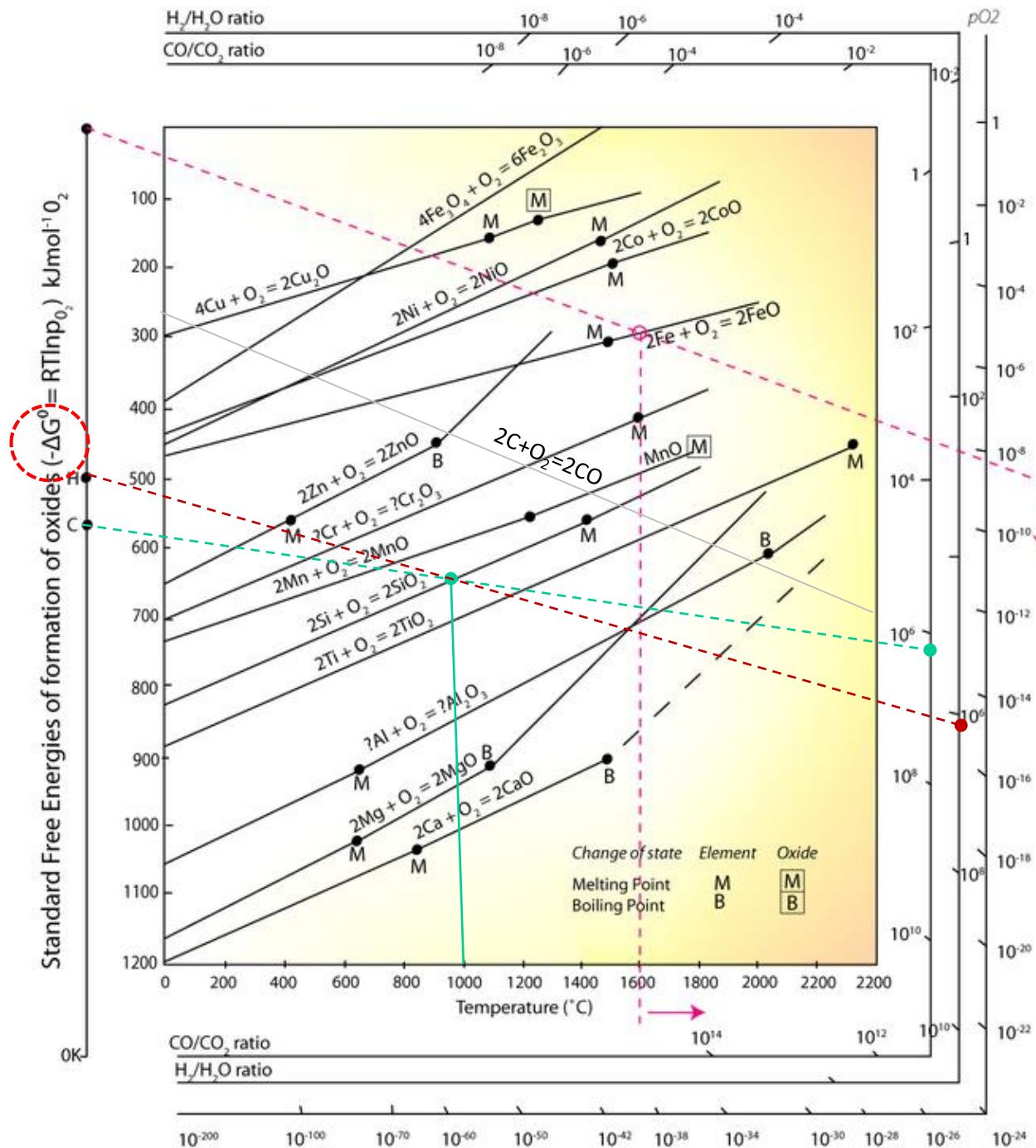
V prípade veľkého počtu medziproduktov sa využívajú pre určenie rovnováhy v uzavretom systéme poč. programy na princípe minimalizácie G (SOLGASMIX, EKVICALC, EKVIBASE...)

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
- Obrázok pre reakcie s O_2 . Pomôže napr. určiť podmienky pre redukciu daného oxidu kovu späť na kov pomocou vychýlenia z termodynamickéj rovnováhy (tzv. *lesklé žíhanie*).
- Kovy v dolnej časti diagramu sú schopné redukovať kovy v hornej časti.



Enhanced CVD

Mnohé zaujímavé reakcie potrebujú príliš vysokú teplotu, aby mohli začať. Čo však, keď potrebná vysoká teplota 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 laserového lúča = **LECVD** (*Laser Enhanced CVD*). Tento spôsob je zaujímavý preto, lebo umožňuje doslova „písať“ na povrchy substrátov

Depozícia atomárnej vrstvy – ALD

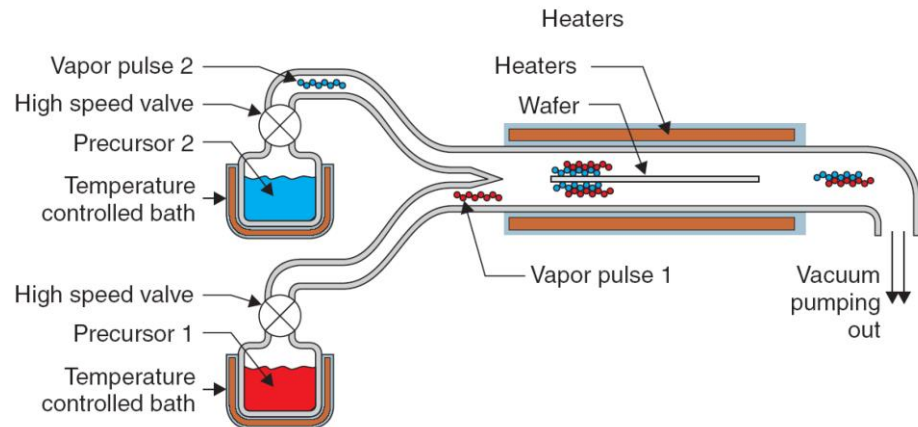
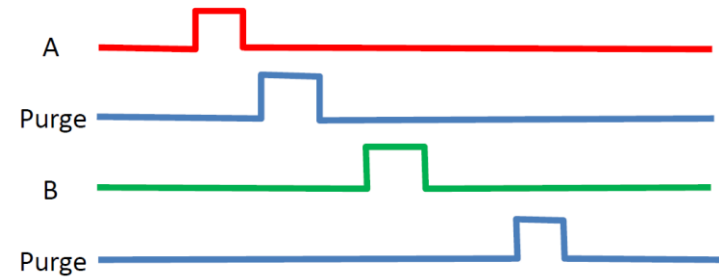
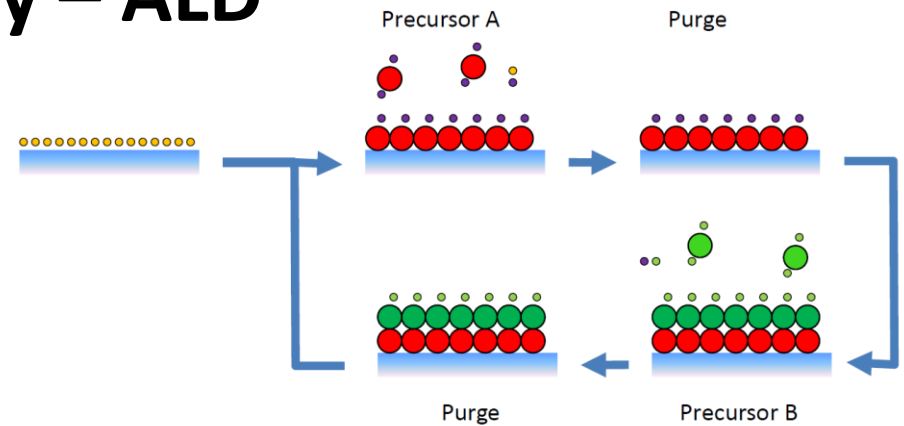
(Atomic layer deposition)

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

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). Toto zásadným spôsobom limituje výber prekurzorov.

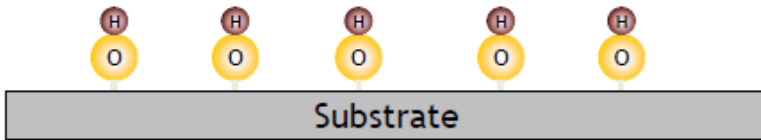


Al₂O₃ – najrozšírenejší ALD systém

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

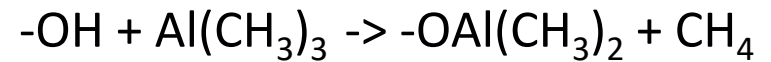
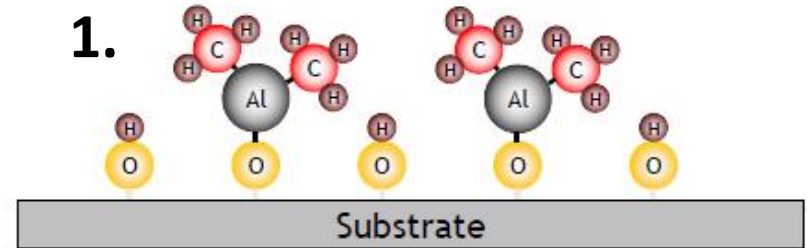


0.



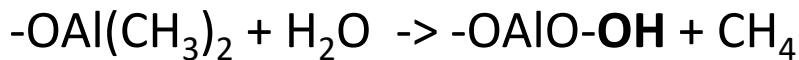
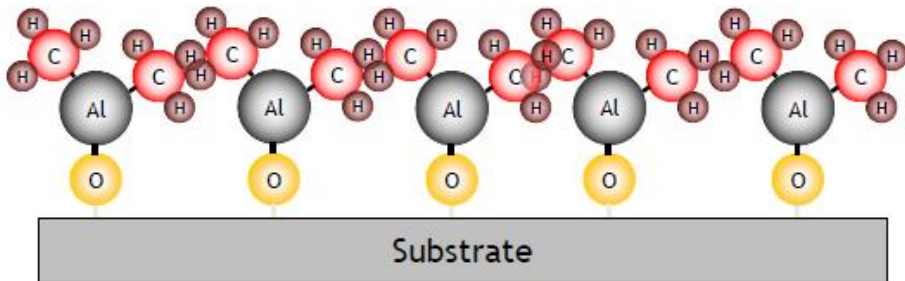
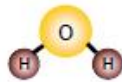
Na začiatku je aktivovaný povrch s OH skupinami

1.

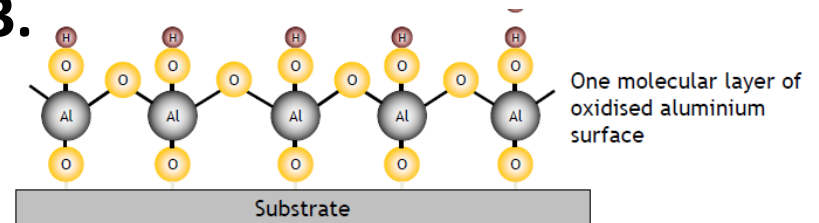


2.

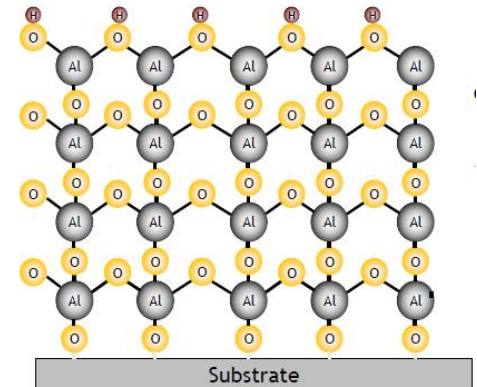
H₂O pulse



3.

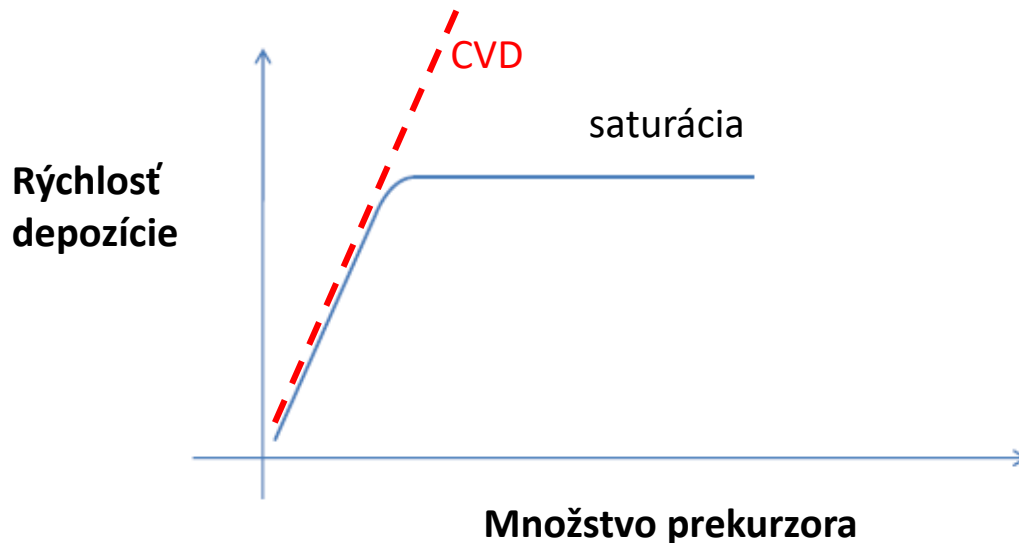
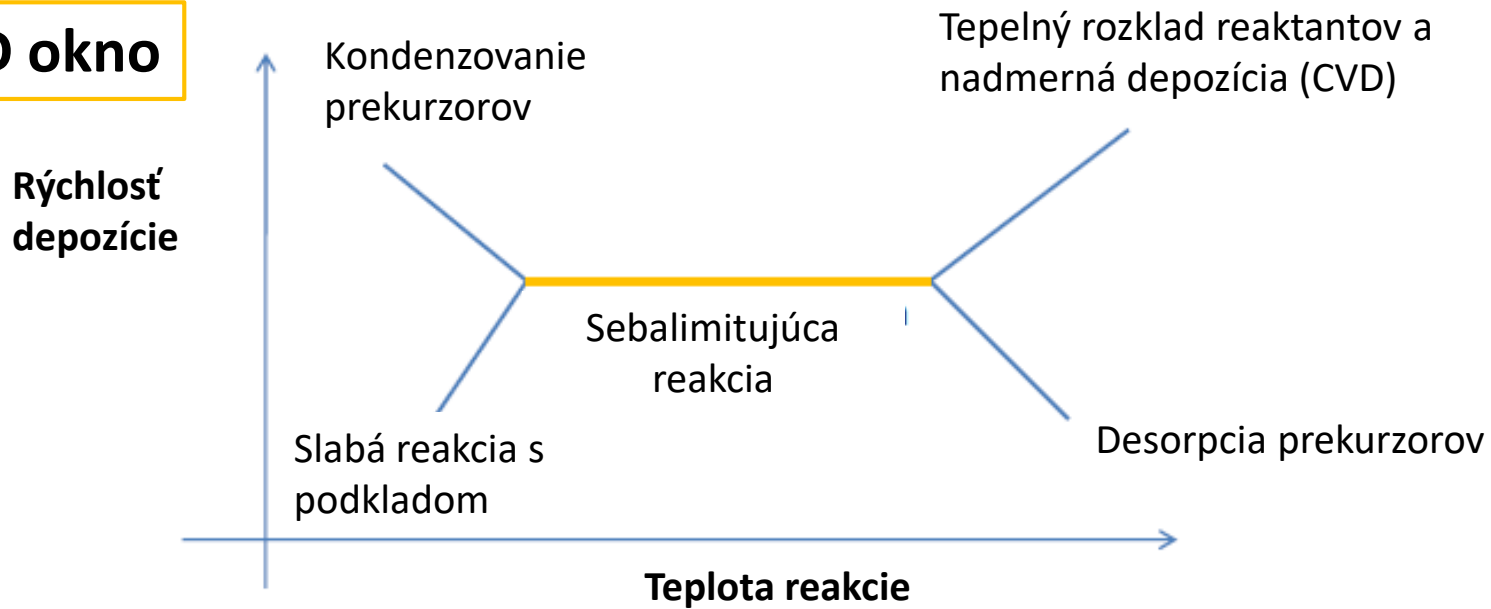


N.



Procesné parametre ALD

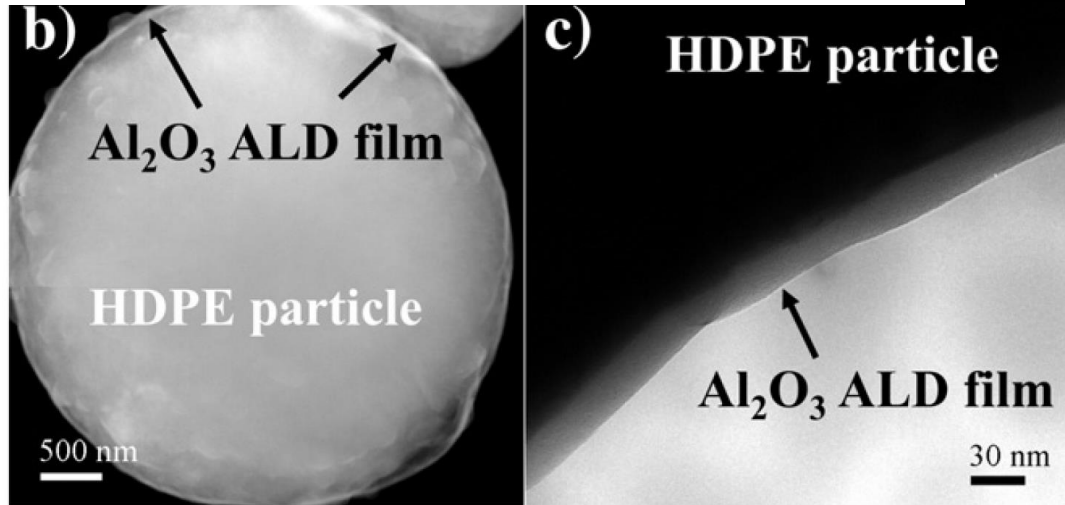
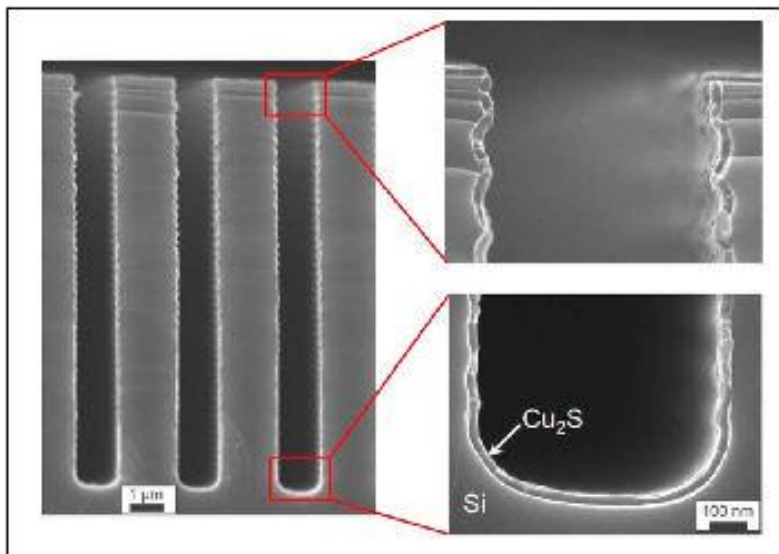
ALD okno



V ALD okne depozícia nezávislá od množstva prekursora

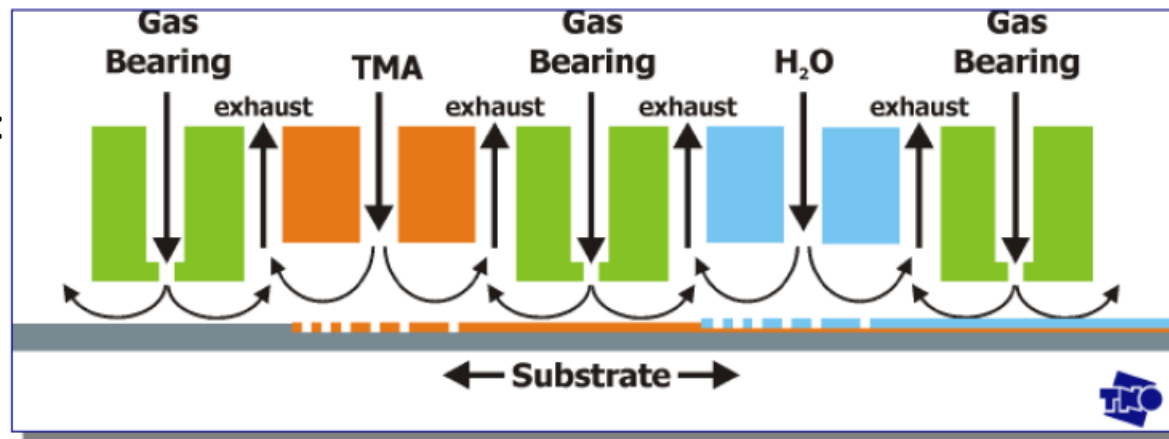
ALD v praxi

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. Poort 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				

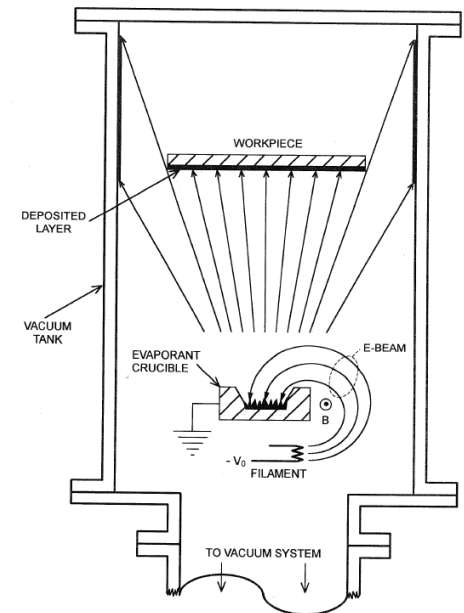
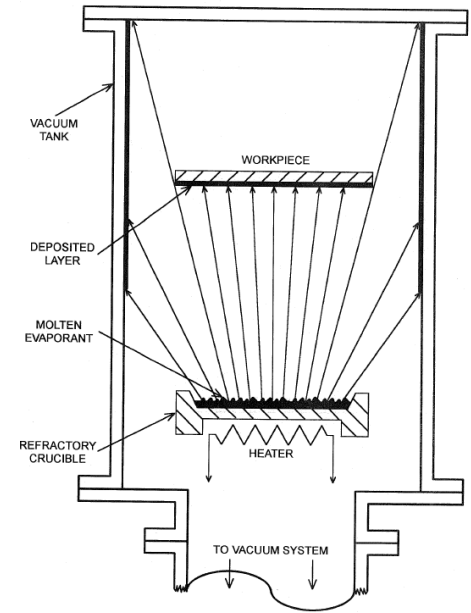
Napařování (*evaporation*)

- 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 napařovanie robíme z reaktívnym 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.

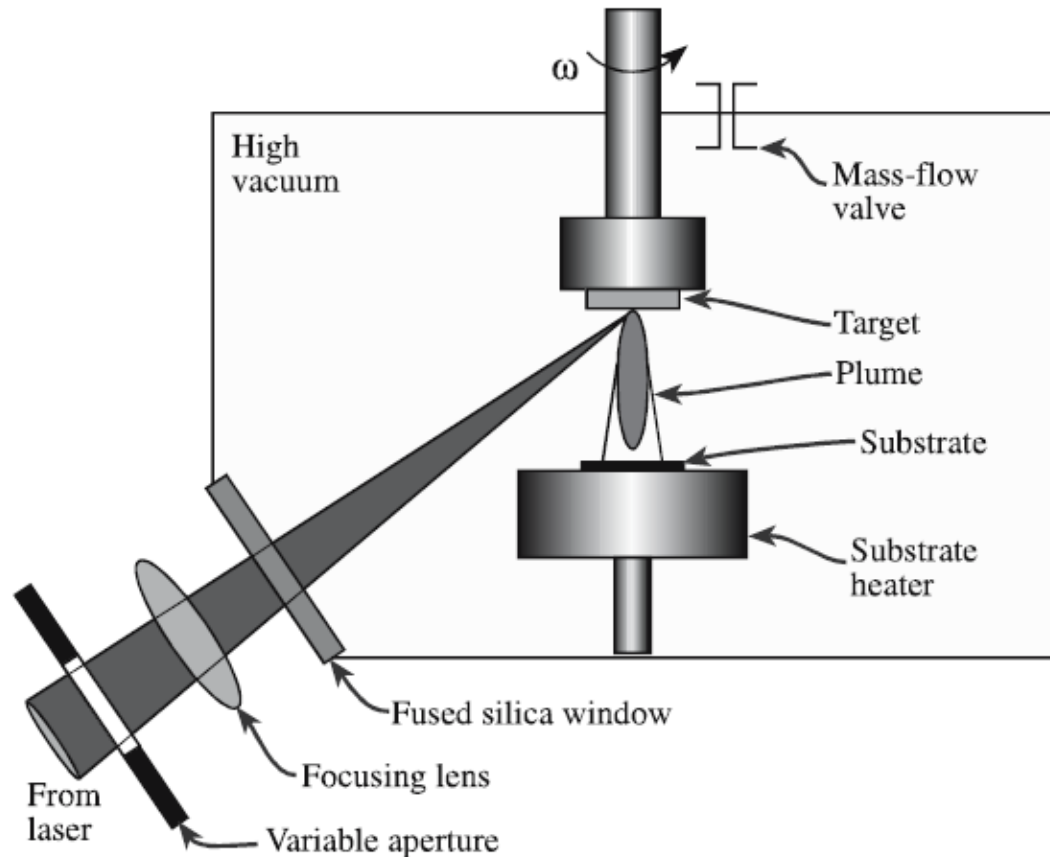


FIGURE 28.6 Schematic of a PLD system.

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)

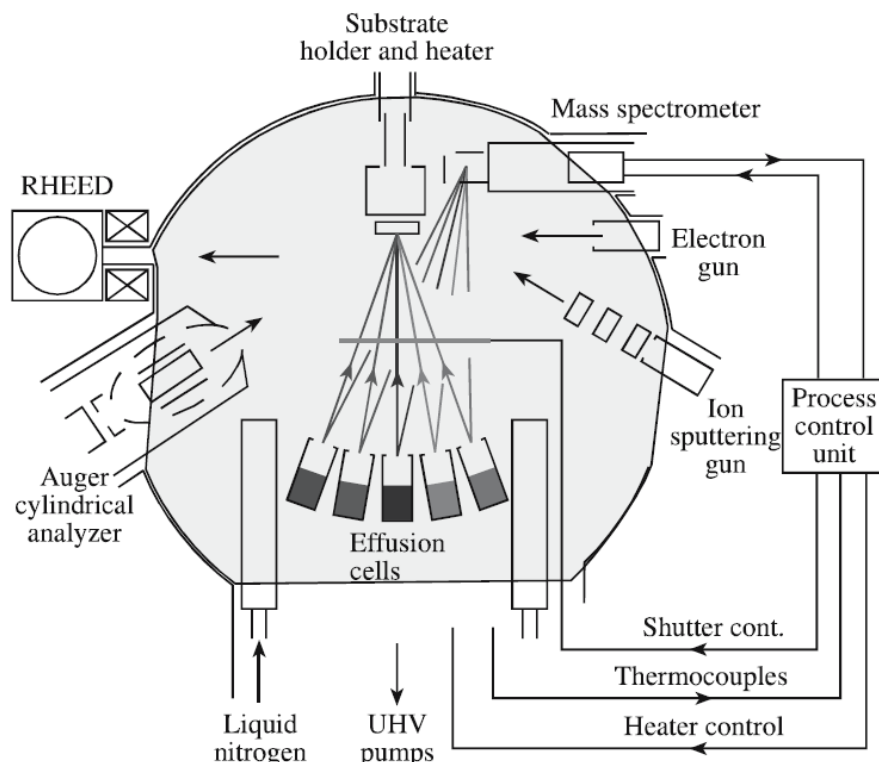
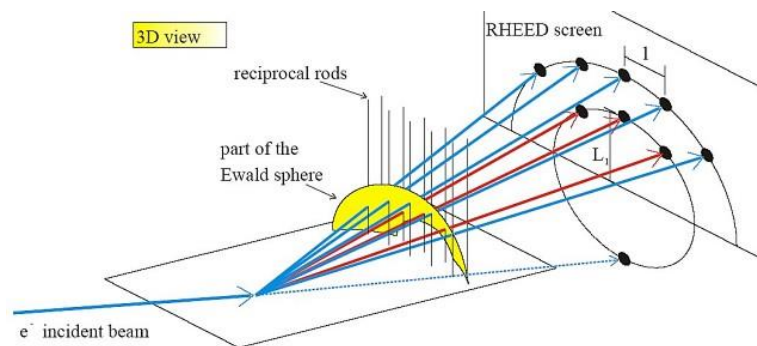
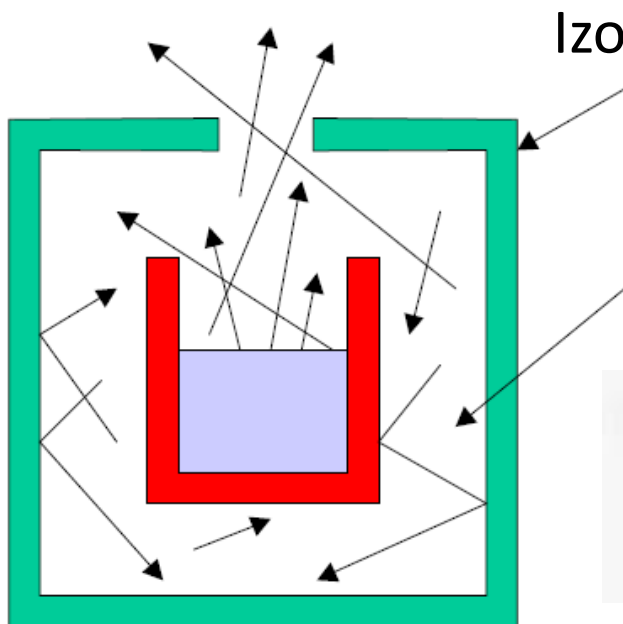


FIGURE 28.5 Schematic of an MBE system.



Knudsenova cela

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



Izotermický obal s malým otvorom s plochou 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. kapilárkou)

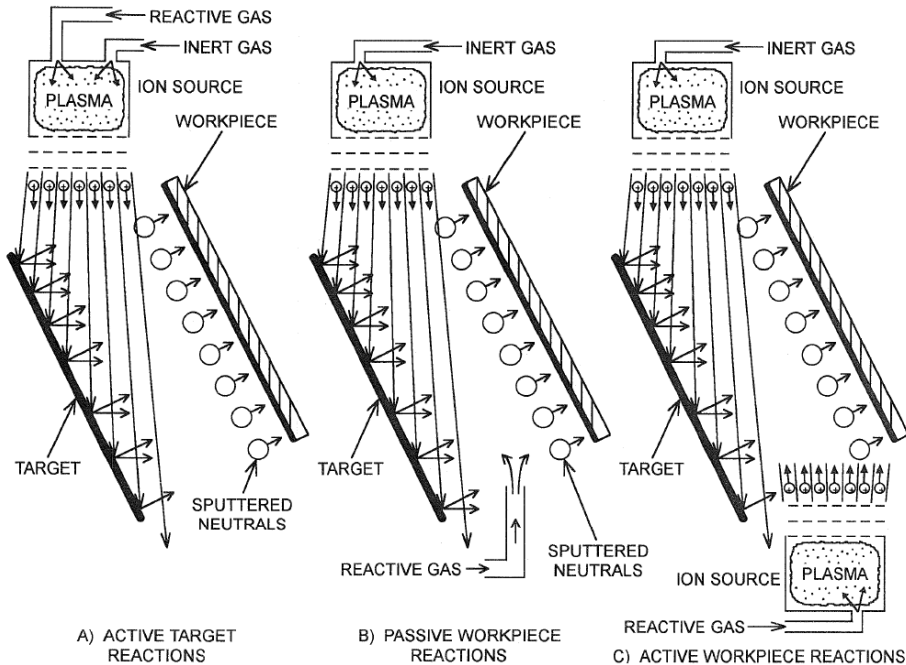
Ak je otvor dostatočne malý, potom $p = \text{konšt}$, čo uľahčí jeho výpočet z úbytku hmotnosti. Pre MBE je výhodné, že efúzny tok je usmernený a ovládateľný pomocou T .

Naprašovanie

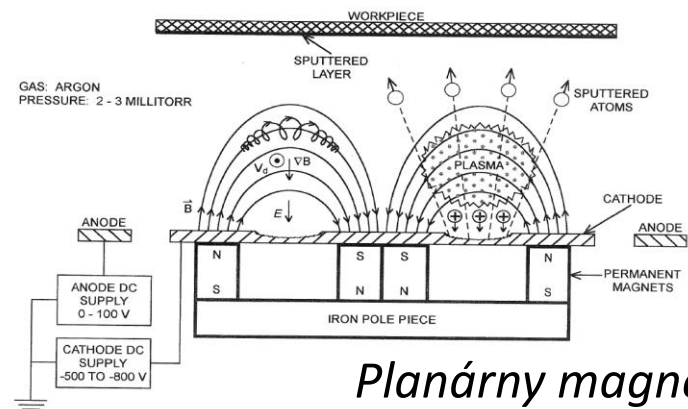
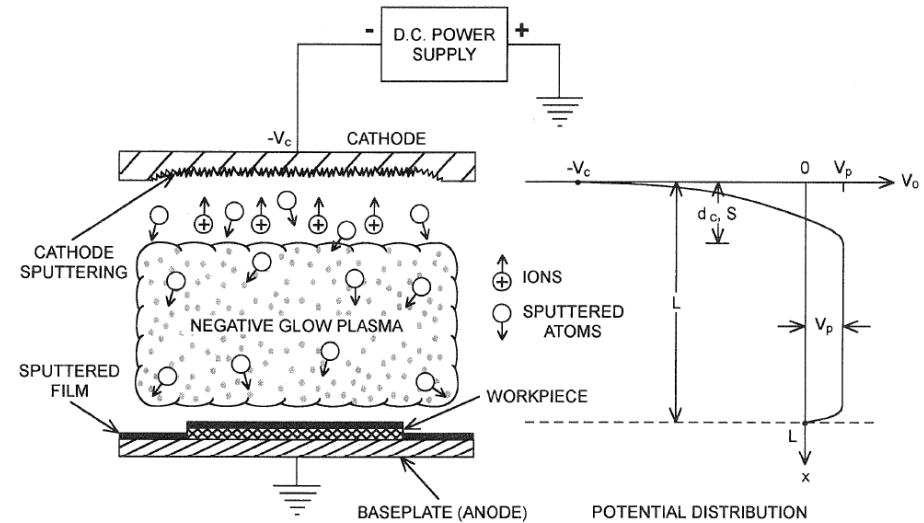
Atómy sú z povrchu pevného terča vyrážané (rozprašované) dopadom rýchlych iónov. Nedochoádza teda k taveniu, ako pri naparovaní.

Dva principiálne odlišné prístupy k vytvoreniu dostatočného toku iónov:

Rozprašovanie iónovým zväzkom/ami



Katódové rozprašovanie



Planárny magnetrón

Naprašovanie 1902



fonograf

No. 713,863.

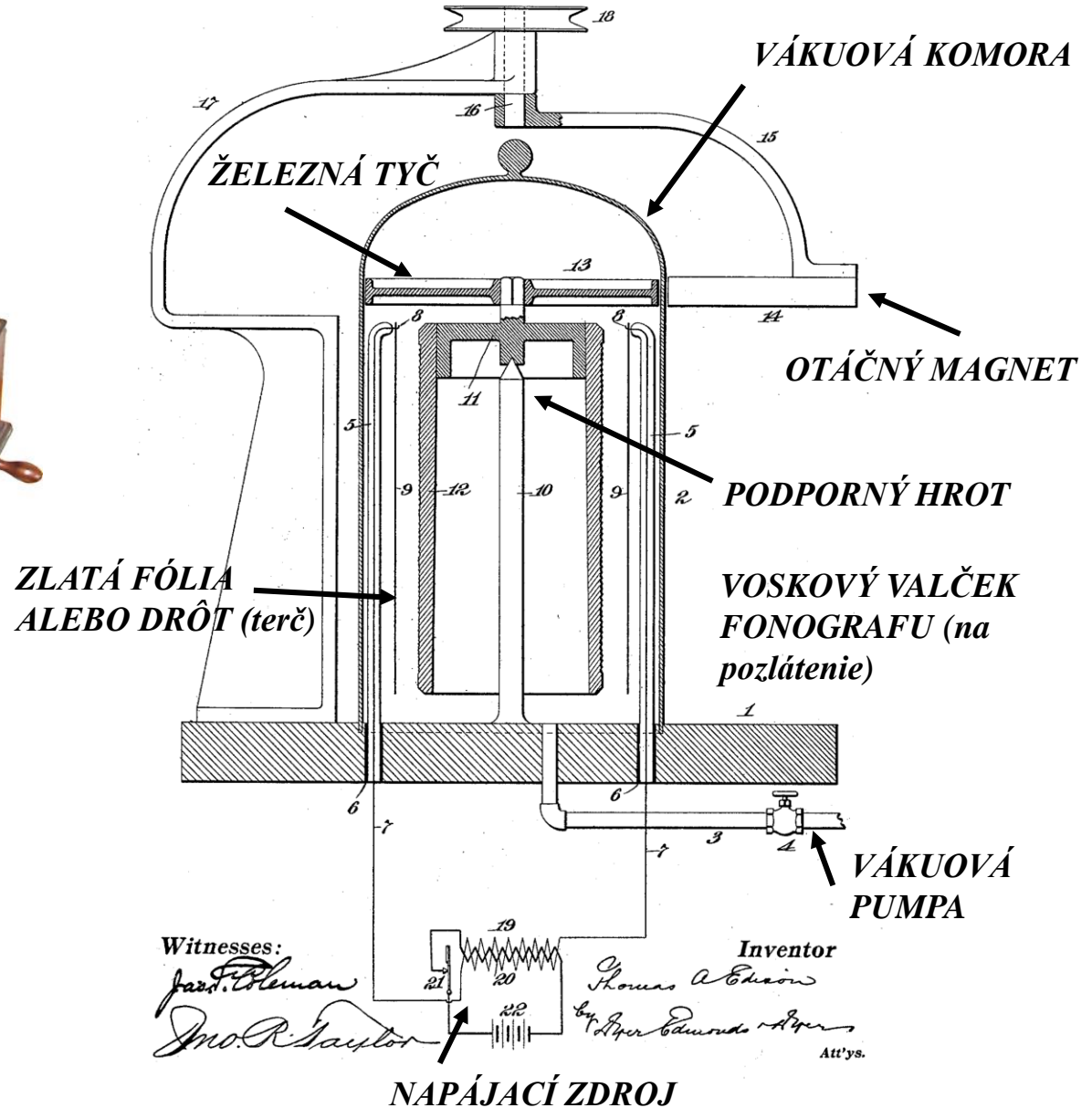
Patented Nov. 18, 1902.

T. A. EDISON.

PROCESS OF COATING PHONOGRAPH RECORDS.

(Application filed June 16, 1900.)

(No Model.)



Zhrnutie

- **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*

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