

# 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 (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

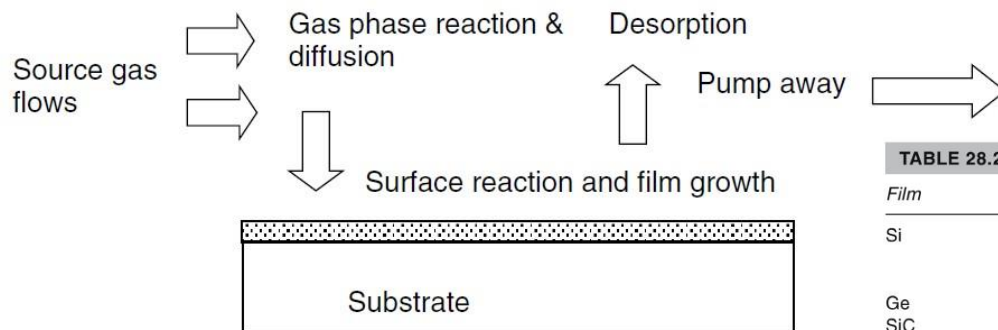
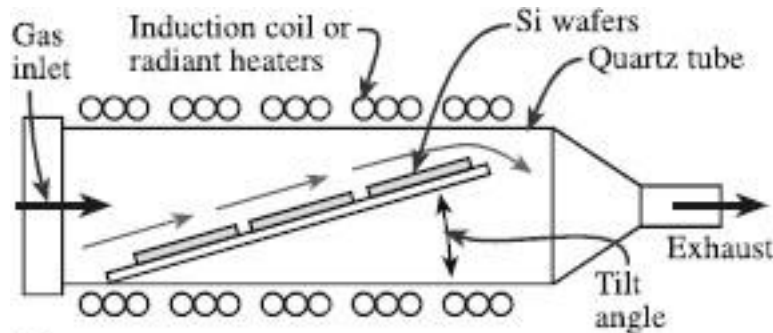


TABLE 28.2 Examples of Ceramic Films and Coatings Produced by CVD

Film	Substrate	Reactants	Deposition T (°C)	Crystallinity <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
SiO <sub>2</sub>	Cemented carbide	AlCl <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	850–1100	A
		SiH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	450	A
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2N <sub>2</sub> O	900	A
		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 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:



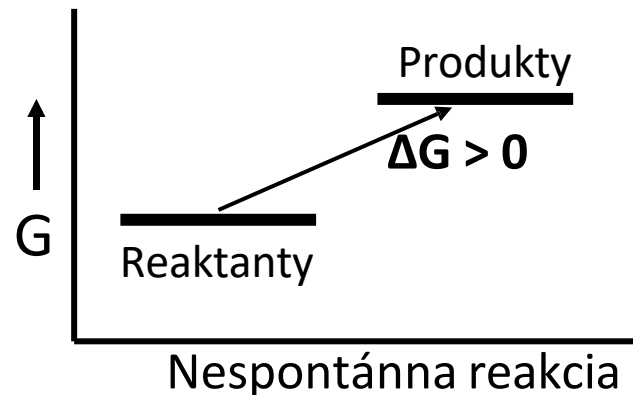
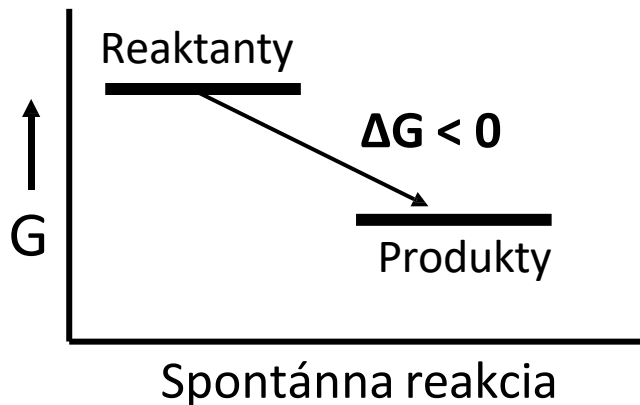
Od 1870+ je kľúčom k riešeniu je **voľná Gibsova energia  $G$** , resp. jej zmena.

$G$  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  $\Delta G$  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 má k dispozícii viac mikrostavov a preto je 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 tejto reakcie vieme jednoducho nájsť  $\Delta G_f$ ,  $\Delta H_f$  a  $S$  pre dané teploty (napr. <http://kinetics.nist.gov/janaf/>). Využijeme termodynamický vzťah:

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

	$S^{298K}$ [kJ/K.mol]	$\Delta H_f^{298K}$ [kJ/mol]	$\Delta G_f^{298K}$ [kJ/mol]	$\Delta G_f^{1300K}$ [kJ/mol]
TiC <sub>(s)</sub>	0,024	-184.096	-180.438	-168.821
4 HCl <sub>(g)</sub>	4*(0,187)	4*(-92.312)	4*(-95.300)	4*(-102.644)
TiCl <sub>4(g)</sub>	0,355	-763.162	-726.779	-606.321
CH <sub>4(g)</sub>	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 -  $\Delta G_r^{1300K}$  je potom záporné.

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).

Všeobecne:  $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(g) + d D(g)$

Pre CVD:  $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(s) + d D(g)$

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

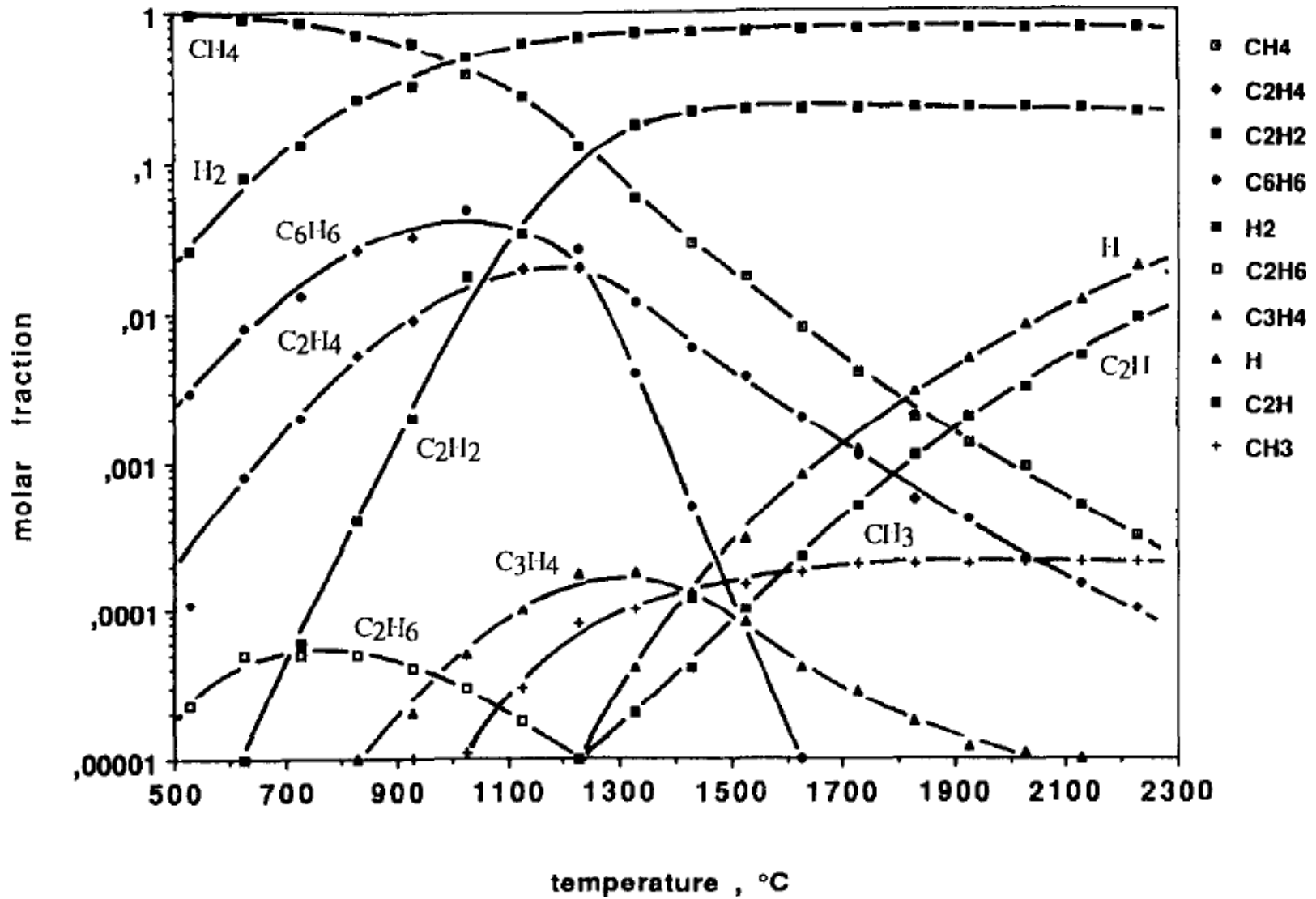
$$\Rightarrow \underline{K = 10,78} = 1^1 * [HCl]^4 / [TiCl_4]^1 [CH_4]^1$$

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 CH<sub>4</sub>

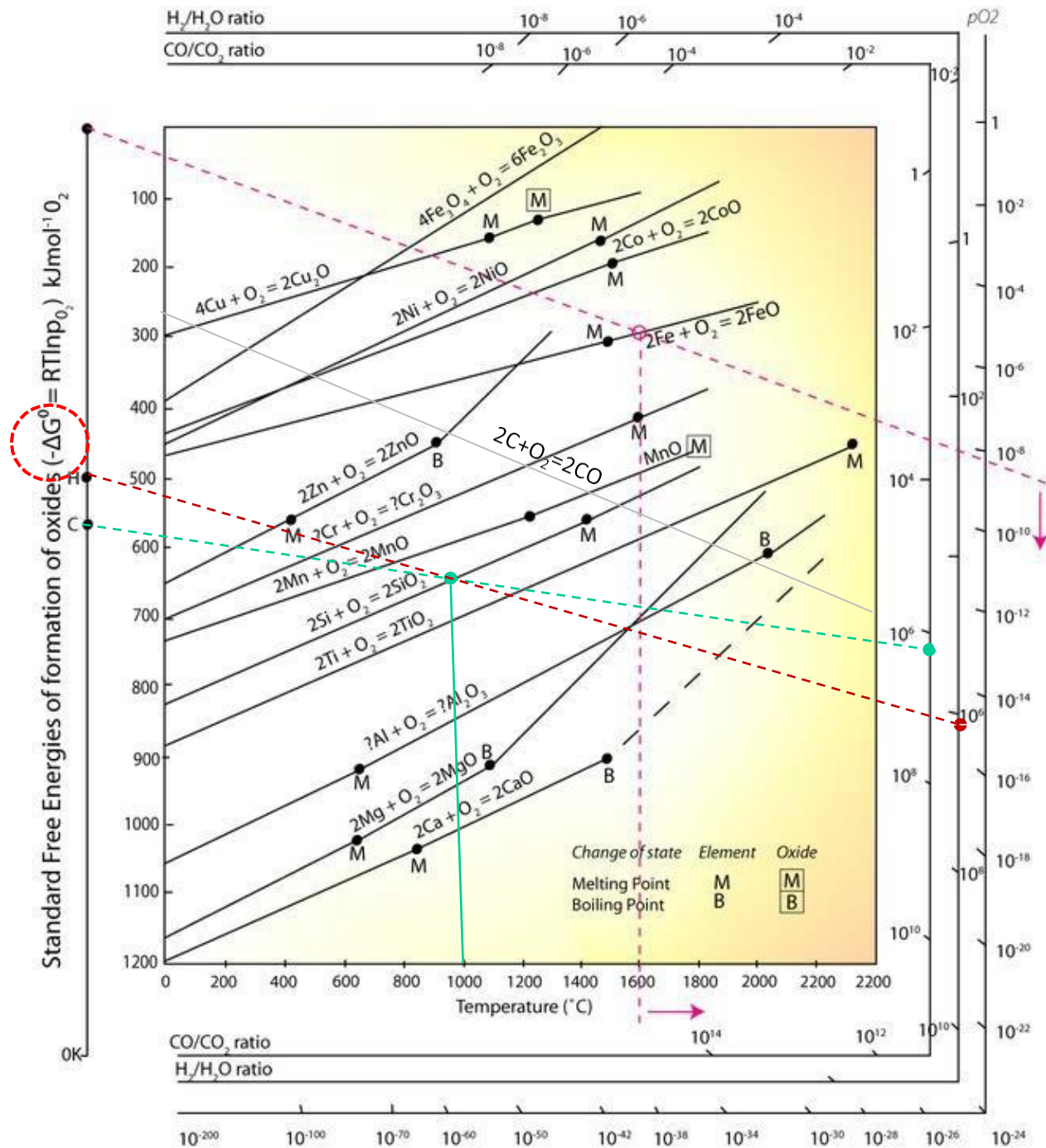






# Ellinghamov diagram

- Graf  $\Delta G$  vs T
- Keďže  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ,  $\Delta S$  odpovedá sklonu a  $\Delta H$  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 termodynamickkej 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 zaujímaný preto, lebo umožňuje doslova „písať“ na povrchy substrátov

# Depozícia atomárnej vrstvy – ALD

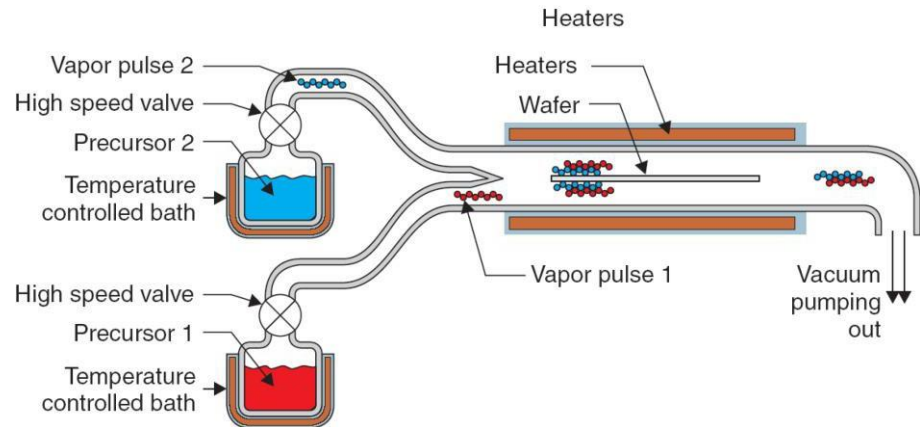
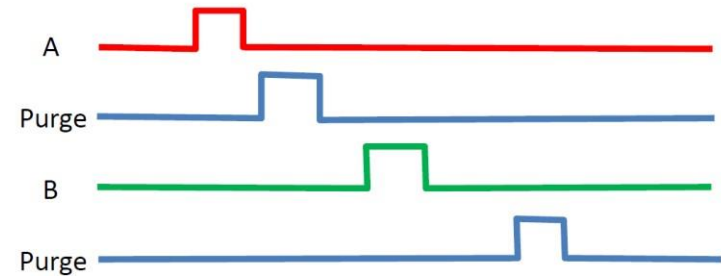
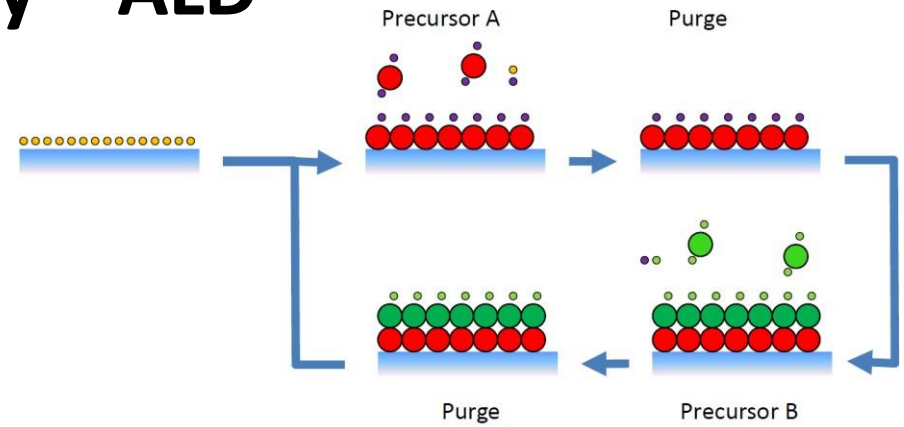
(Atomic layer deposition)

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.

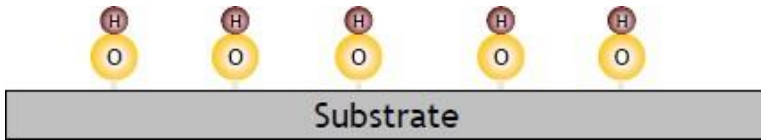


# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – najrozšírenejší ALD systém

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

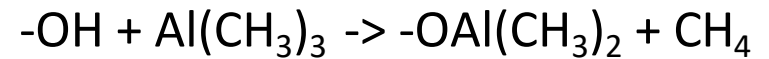
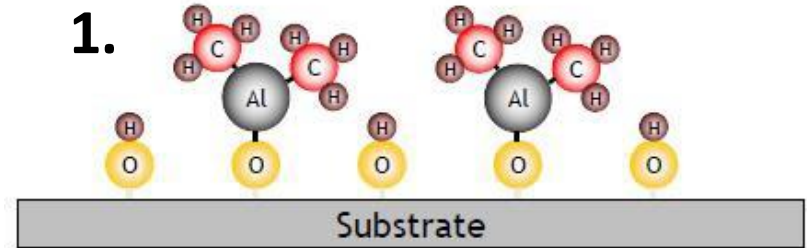


0.



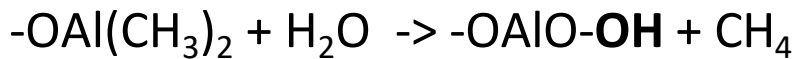
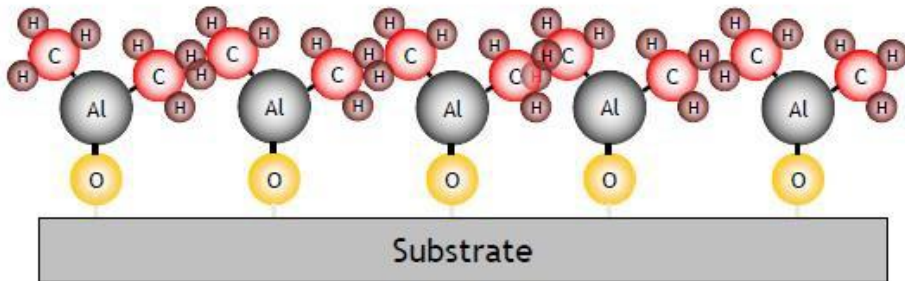
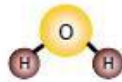
Na začiatku je aktivovaný povrch s OH skupinami

1.

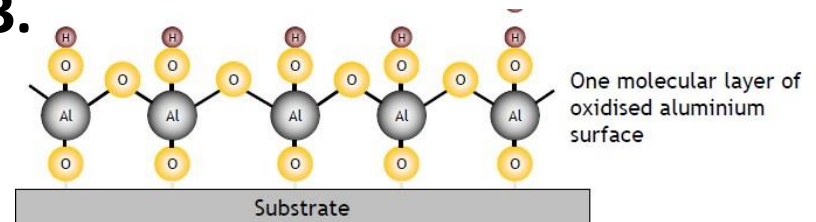


2.

H<sub>2</sub>O pulse

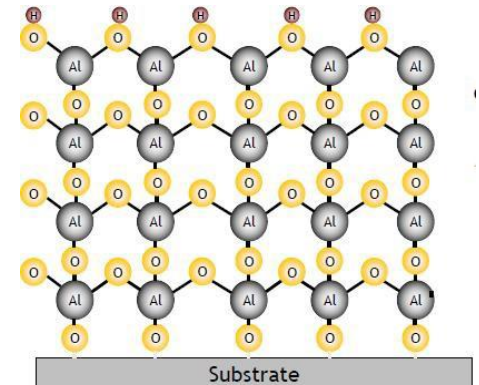


3.



One molecular layer of oxidised aluminium surface

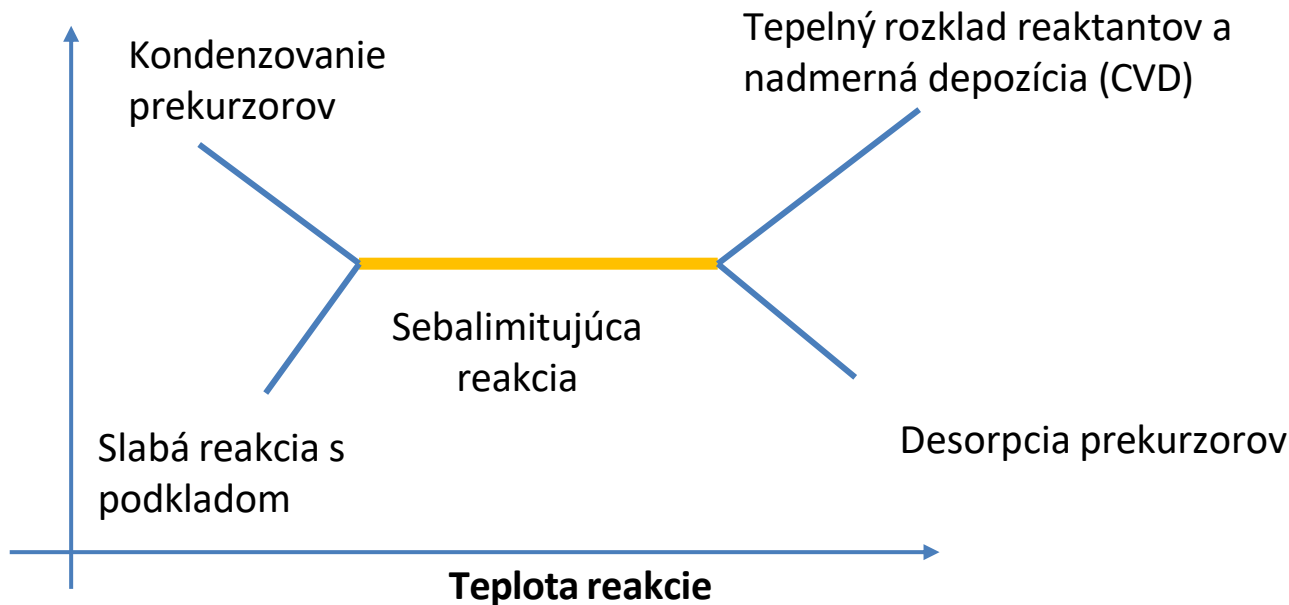
N.



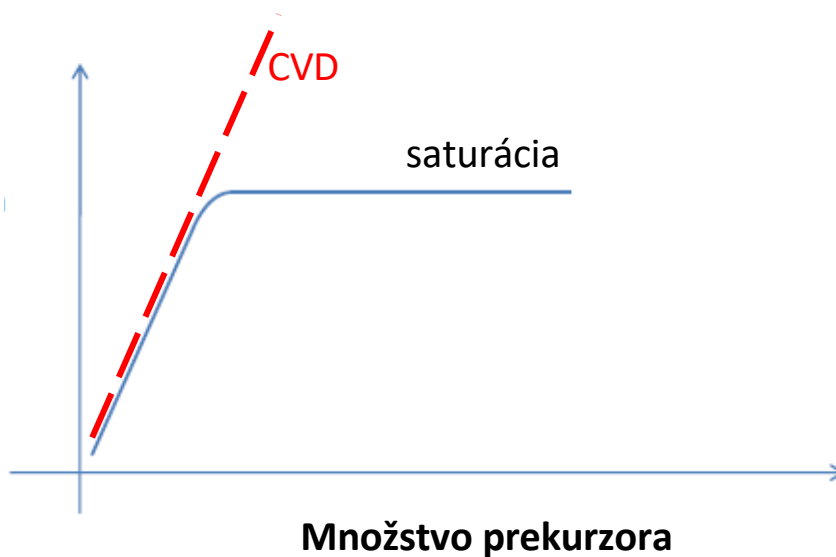
# Procesné parametre ALD

## ALD okno

Rýchlosť depozície



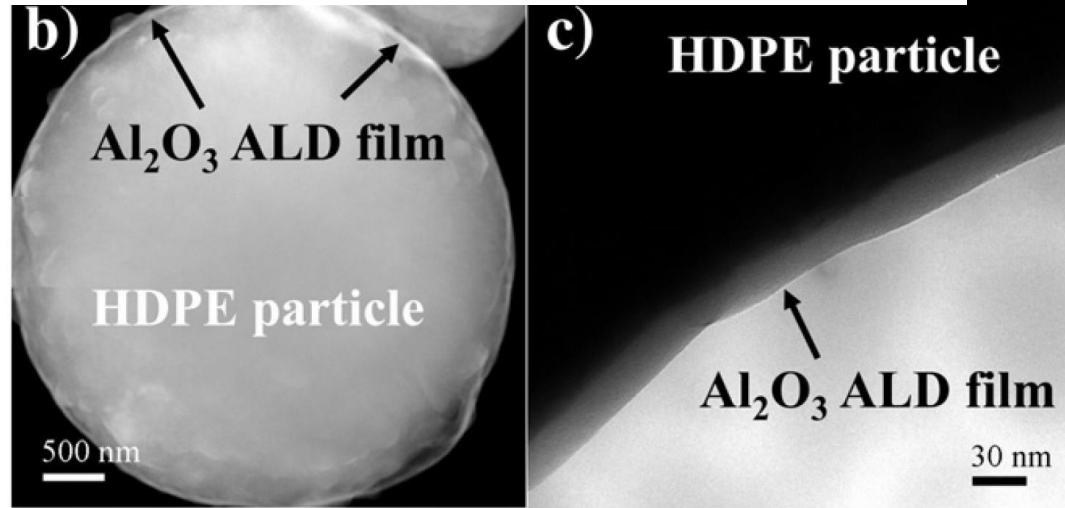
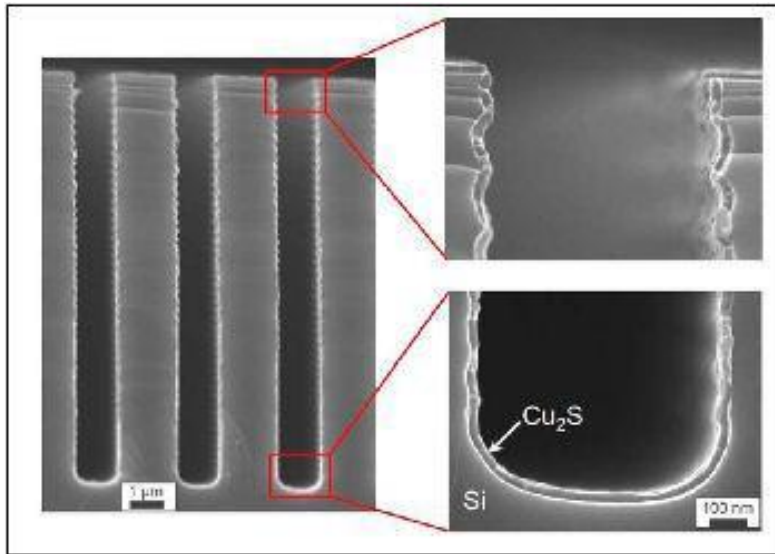
Rýchlosť depozície



V ALD okne depozícia nezávislá od množstva prekurzora

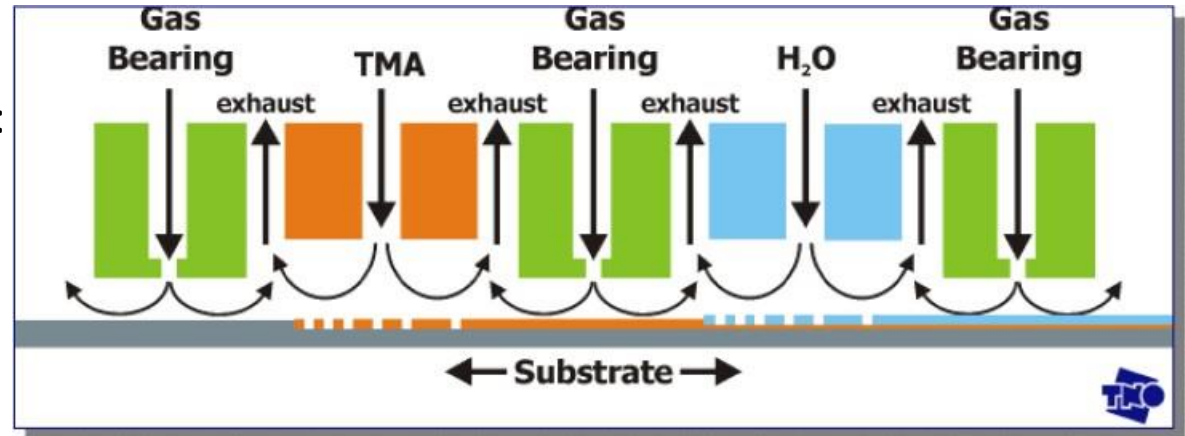
# ALD v praxi

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:

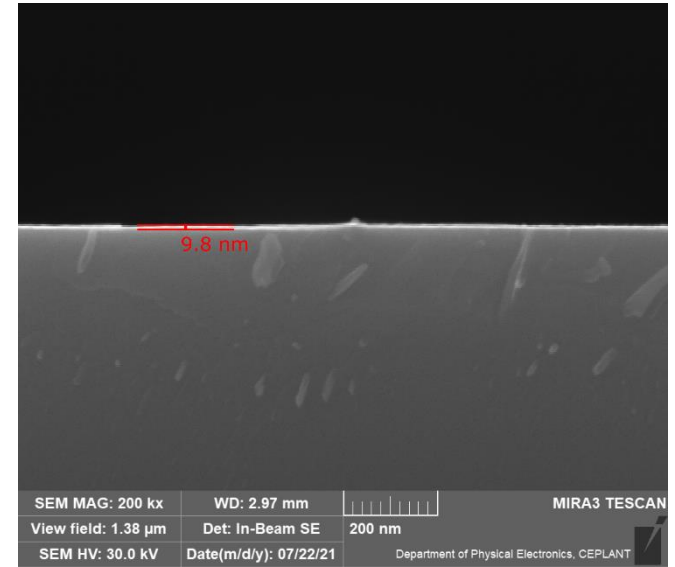
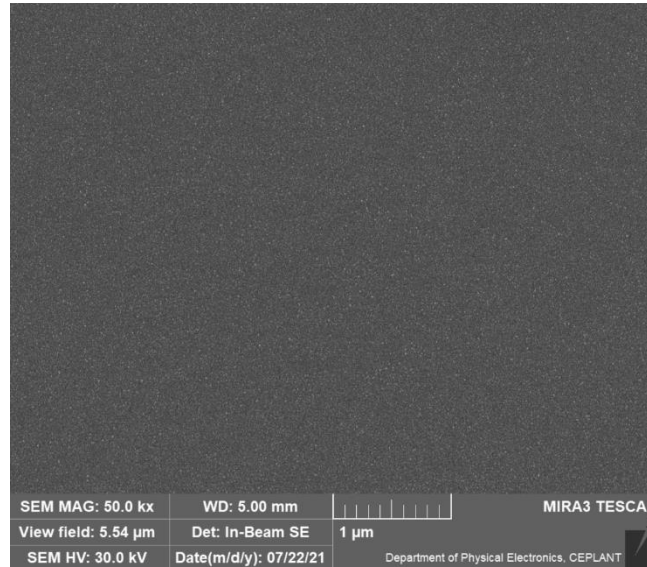


P. Poodt et al, *Adv. Mater.* 2010, 22, 3564–3567

# ALD – efekt substrátu a nukleácie

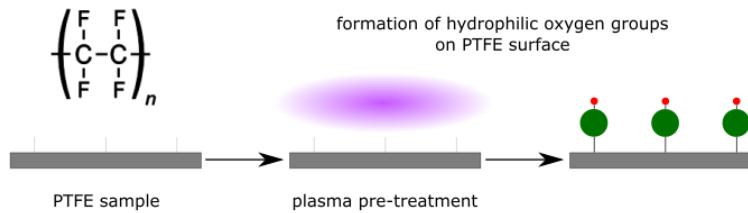
Ceramics International, under review

ZrO<sub>2</sub>

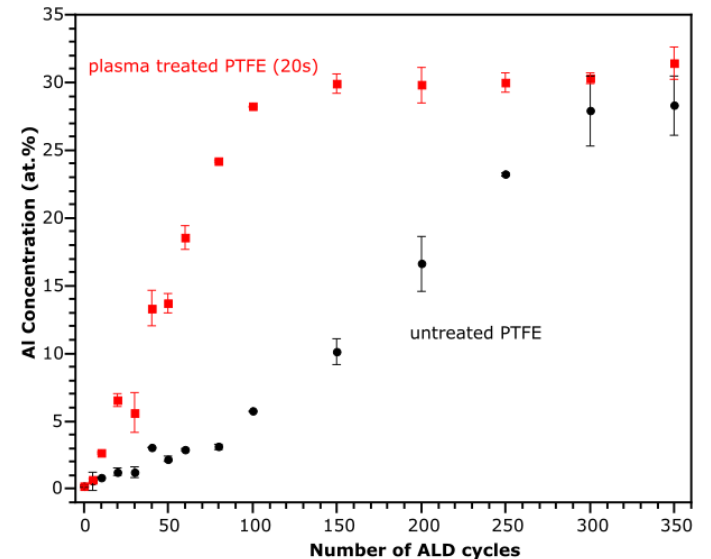
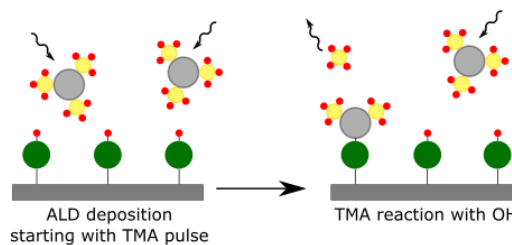


## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on plasma-activated PTFE

Surfaces and Interfaces 6 (2017) 223–228



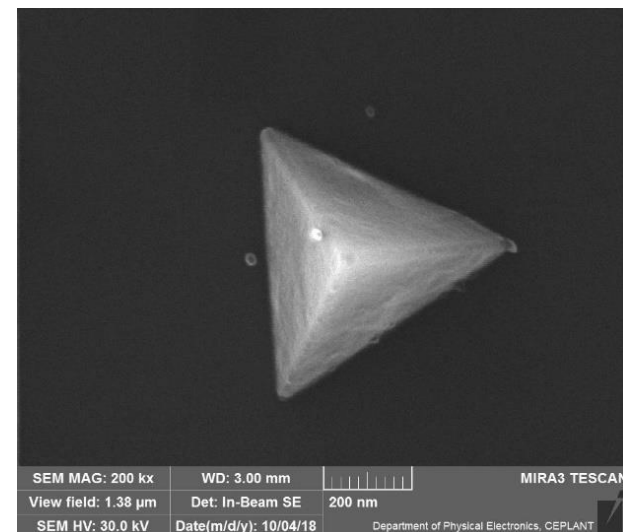
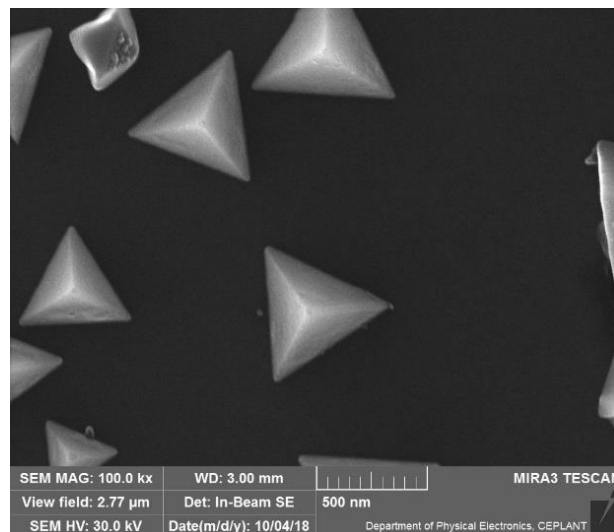
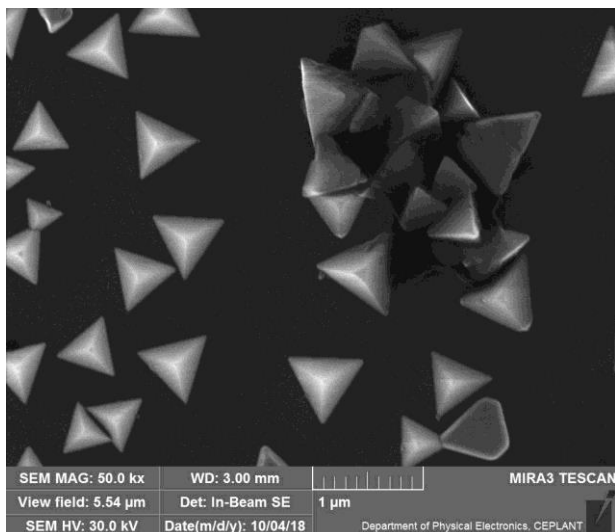
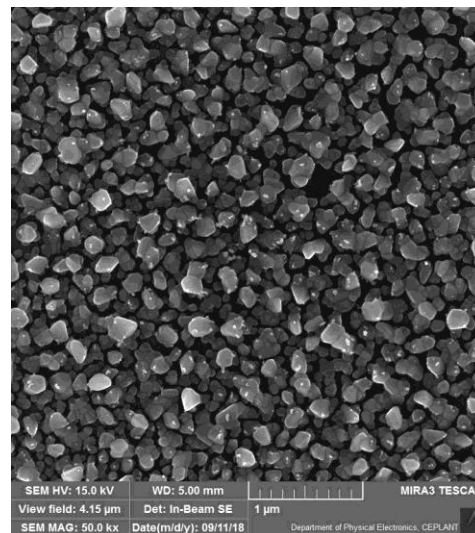
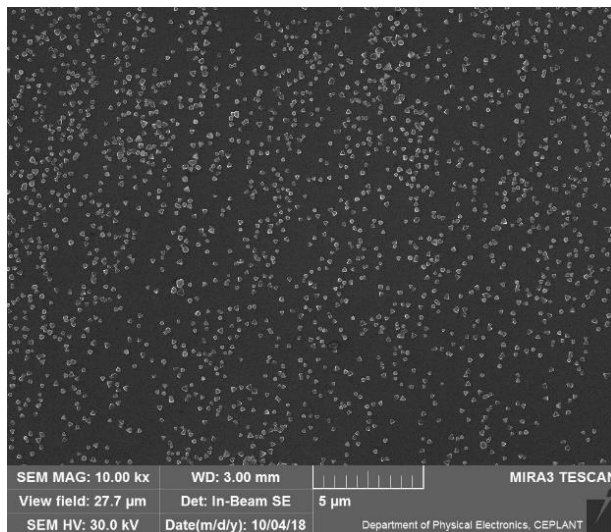
Evaluation of plasma activated PTFE surface by repeating of ALD cycles





# ALD príklady

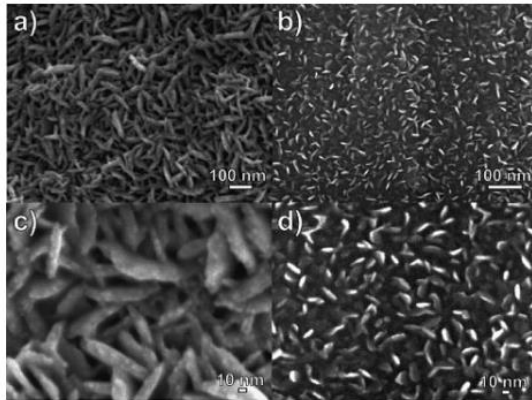
CuCl / CuBr



# ALD příklady

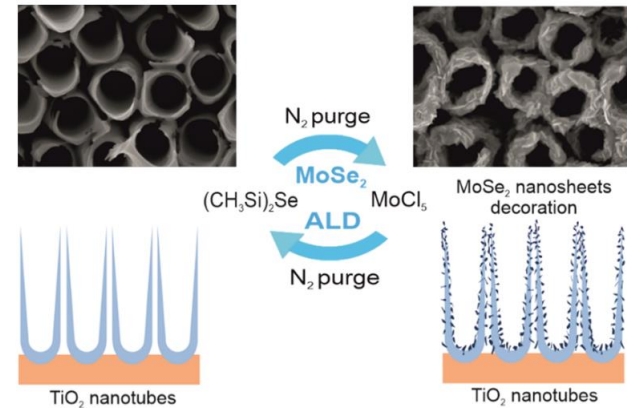
ChemPlusChem 2020, 85, 576– 579

MoSe<sub>2</sub>



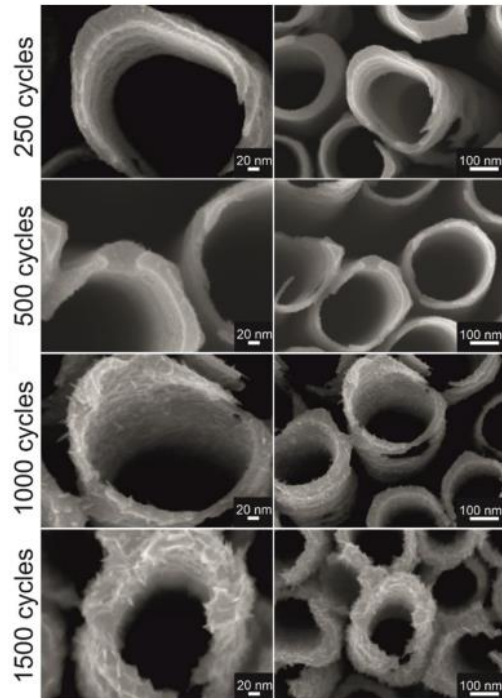
**Figure 2.** SEM top-view images at different magnification of MoSe<sub>2</sub> nanostructures deposited on thin anatase TiO<sub>2</sub> layer using MoCl<sub>5</sub> and cyclic selenide 1 (a, c) and 3 (b, d).

Scheme 1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Top View and Schematic Illustration of Anodic TiO<sub>2</sub> NTs (Left) before Being Deposited by MoSe<sub>2</sub> ALD Process (Center) for Fabricating MoSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotubular Heterostructure (Right)

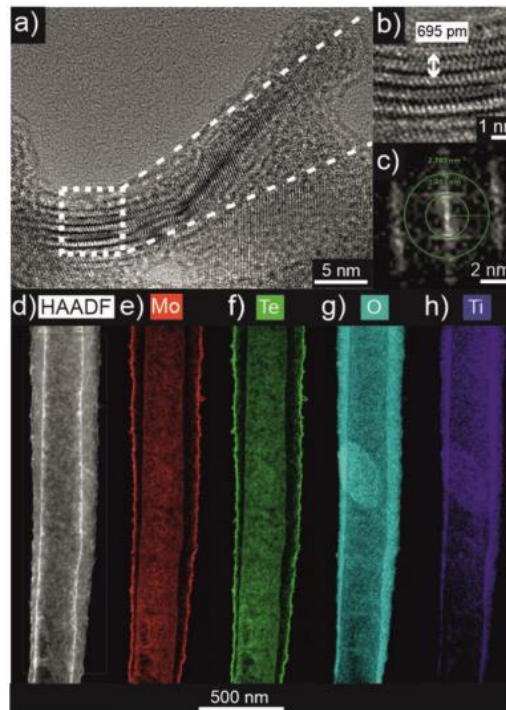


ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 12034–12045

MoTe<sub>2</sub>



**Fig. 1.** SEM top-view images at two different magnifications of the 5 μm-thick TNT layers decorated with a different number of MoTe<sub>2</sub> ALD cycles: 250, 500, 1000 and 1500.



**Fig. 2.** (a) HR-TEM image showing the multilayered MoTe<sub>2</sub> nanostructure deposited upon 1500 ALD cycles; (b) Locally amplified HR-TEM of the multilayered MoTe<sub>2</sub> nanostructure, where an interlayer spacing of around 0.69 nm was estimated; (c) corresponding Fast Fourier Transform pattern, where the measured radii 1.401 nm<sup>-1</sup> and 2.780 nm<sup>-1</sup> were about 0.71 nm in the real space value, confirming the as-deposited MoTe<sub>2</sub> interlayer spacing (≈ 0.7 nm); (d) STEM HAADF image of a fragment of 5 μm-thick TNT decorated with MoTe<sub>2</sub> nanosheets upon 1500 ALD cycles; (e-h) The corresponding STEM EDX elemental maps which exhibit the distribution of (e) Mo(L), (f) Te(L), (g) O(K) and (h) Ti(K).

Applied Materials Today 23 (2021) 101017

# 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				

# Fyzikálne depozičné metódy

- **Termické odparovanie**
  - Odporové odparovanie (Resistance evaporation)
  - Odparovanie elektrónovým lúčom (Electron beam evaporation)
  - (Ion vapour deposition)
  - (Cathodic arc deposition)
- **Laser ablation**
- **Molecular Beam Epitaxy**
  - (Growth by metalorganic molecular beam epitaxy (MOMBE))
  - (Gas-source MBE)
  - (Chemical beam epitaxy)
- **Naprašovanie – Sputtering**
  - (Glow discharge sputtering)
  - (Magnetron sputtering)
  - (Ion-beam sputtering)

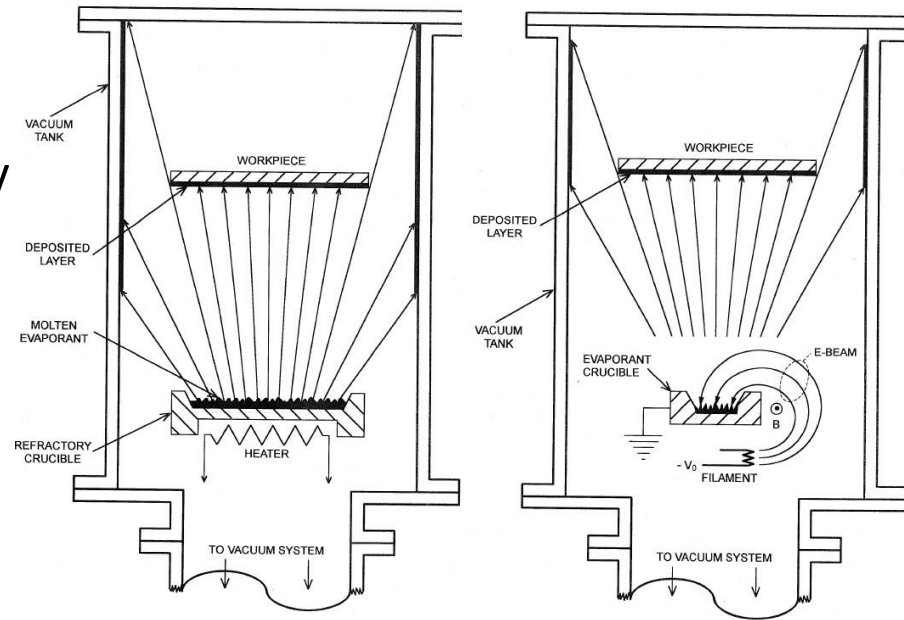
# Napařování (*evaporation*)

- 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 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**).



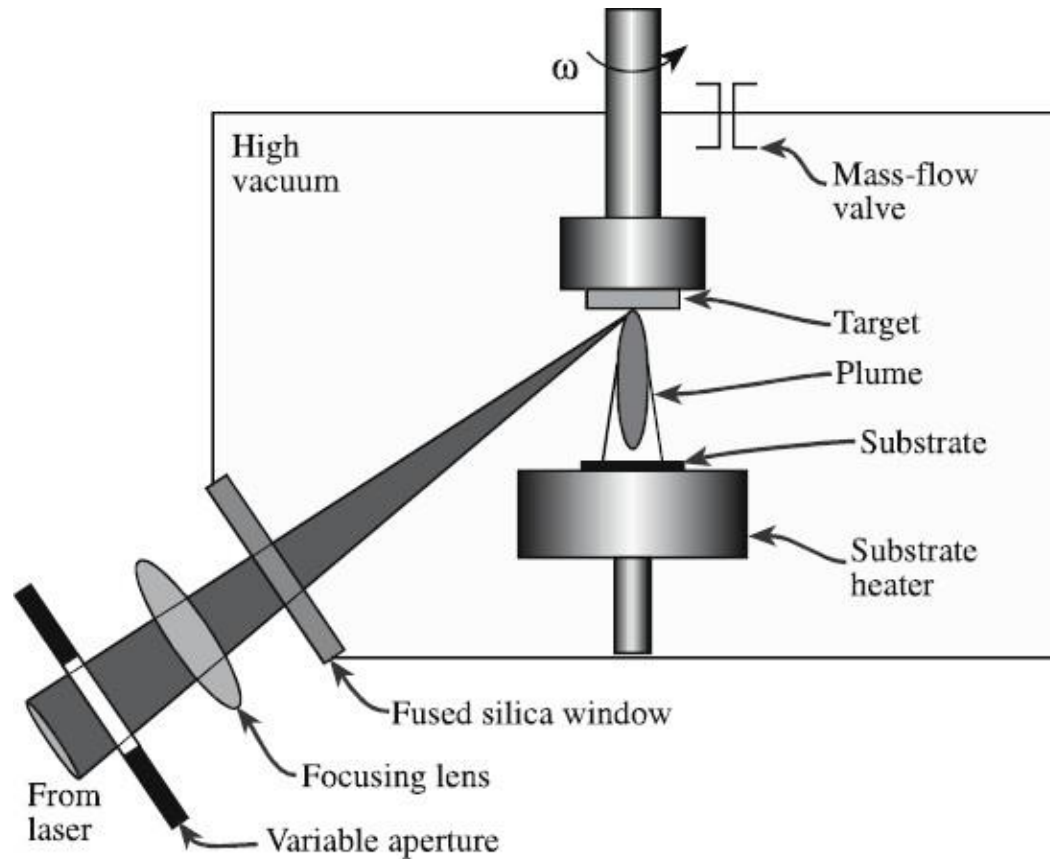
**Table A1.0.1.** The effect of vacuum pressure on film vapours. The pressure may be taken as either the total pressure or the reactive gas partial pressure during sputtering.

Pressure (Torr)	Mean free path	Arrival rate ratio*
$10^{-1}$	0.5 mm	0.0001
$10^{-2}$	5 mm	0.001
$10^{-3}$	5 cm	0.01
$10^{-4}$	50 cm	0.1
$10^{-5}$	5 m	1
$10^{-6}$	50 m	10
$10^{-7}$	500 m	100
$10^{-8}$	5 km	1000
$10^{-9}$	50 km	10000

\* The ratio of molecular film vapour arrival at  $10 \text{ \AA/s}$  to the molecular impact rate of the residual gas.

# 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)

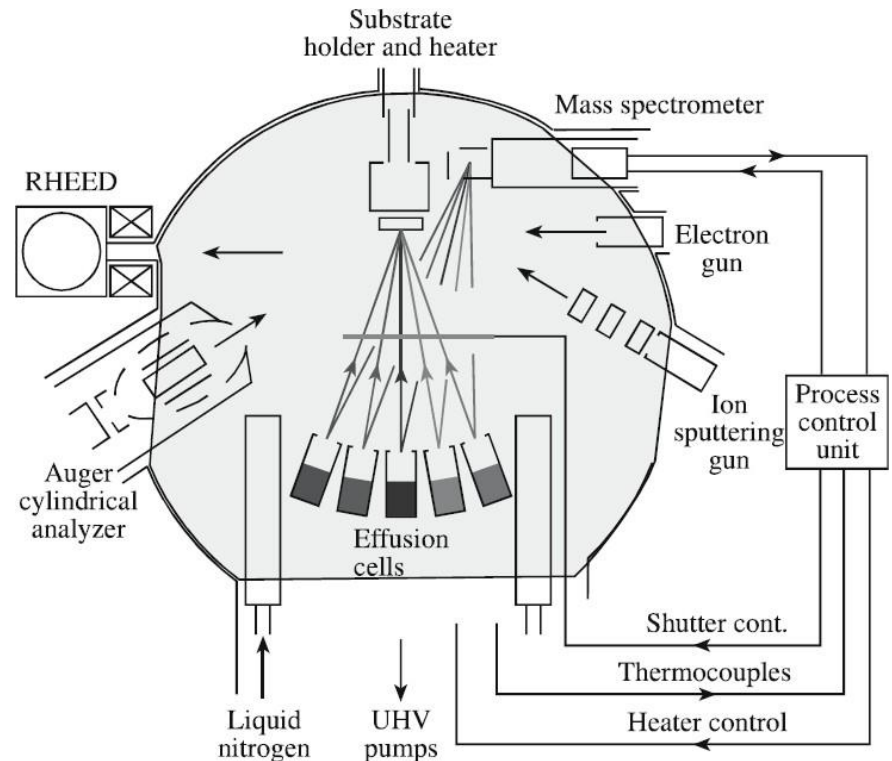
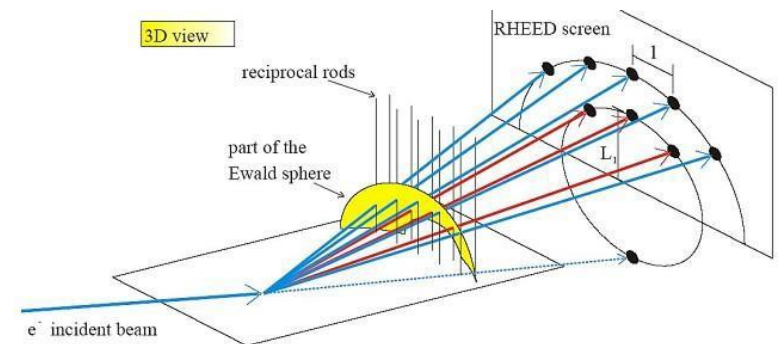
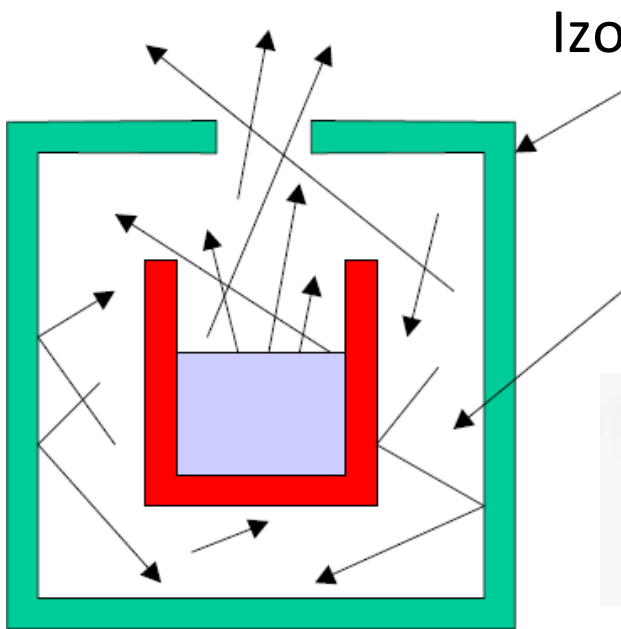


FIGURE 28.5 Schematic of an MBE system.



# 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. kapilárrou)

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  $T$ .

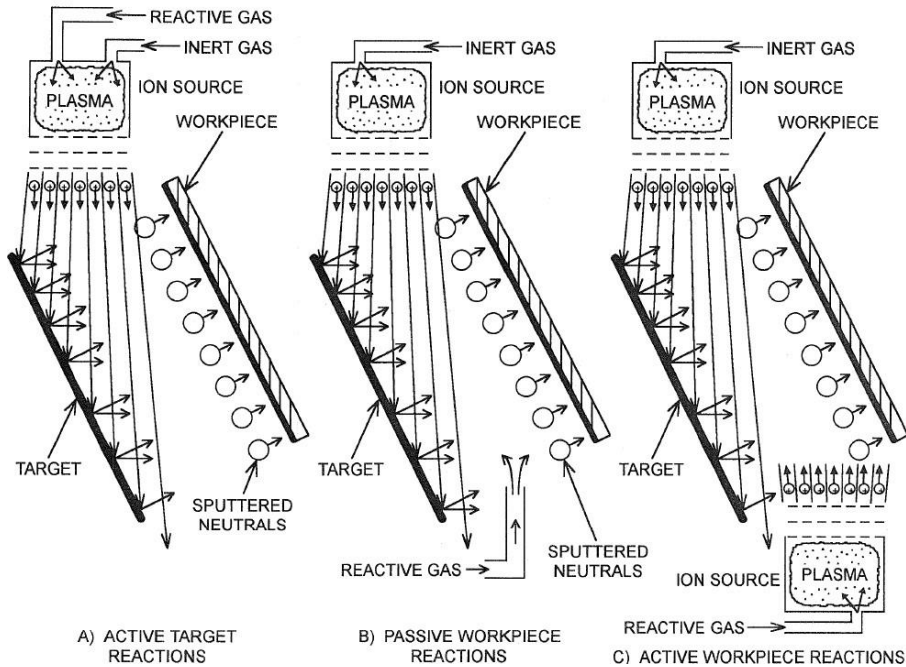


# Naprašovanie

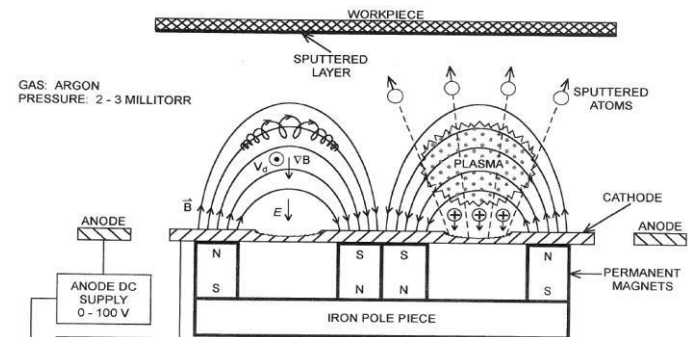
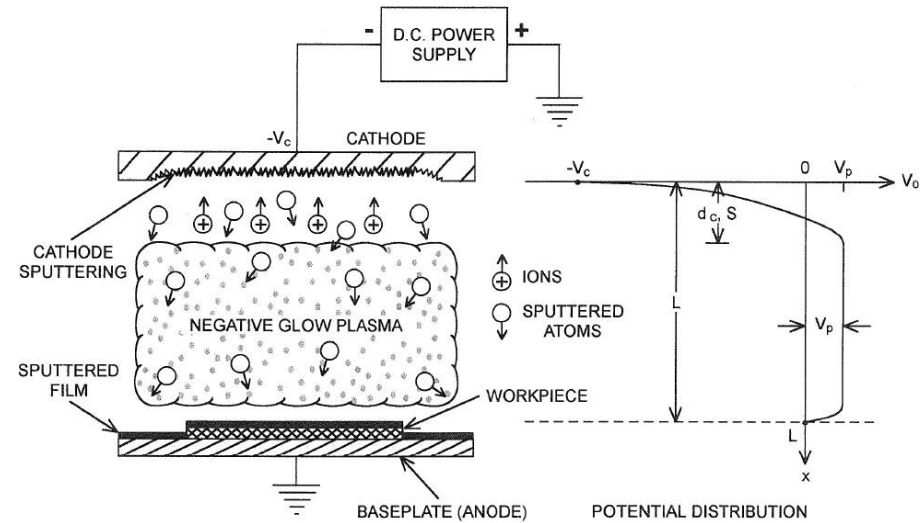
Atómy sú z povrchu pevného terča vyrážané (rozprašované) dopadom rýchlych iónov. Nedochoádza teda k taveniu, ako pri naparovaní.

Dva principiálne odlišné prístupy k vytvoreniu dostatočného toku iónov:

## Rozprašovanie iónovým zväzkom/ami

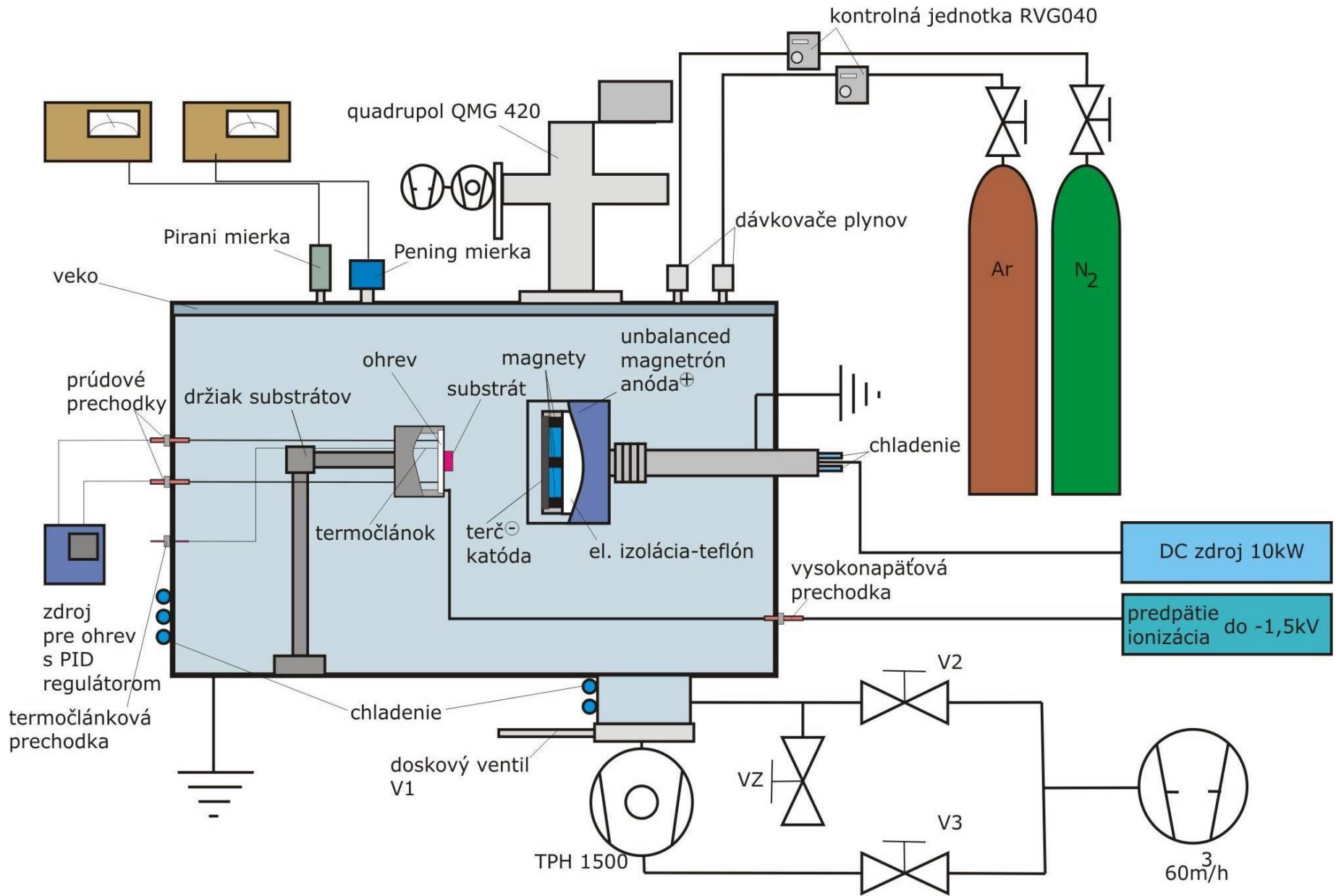


## Katódové rozprašovanie



Planárny magnetrón

# Naprašovanie – depozičná komora



# Naprašovanie 1902



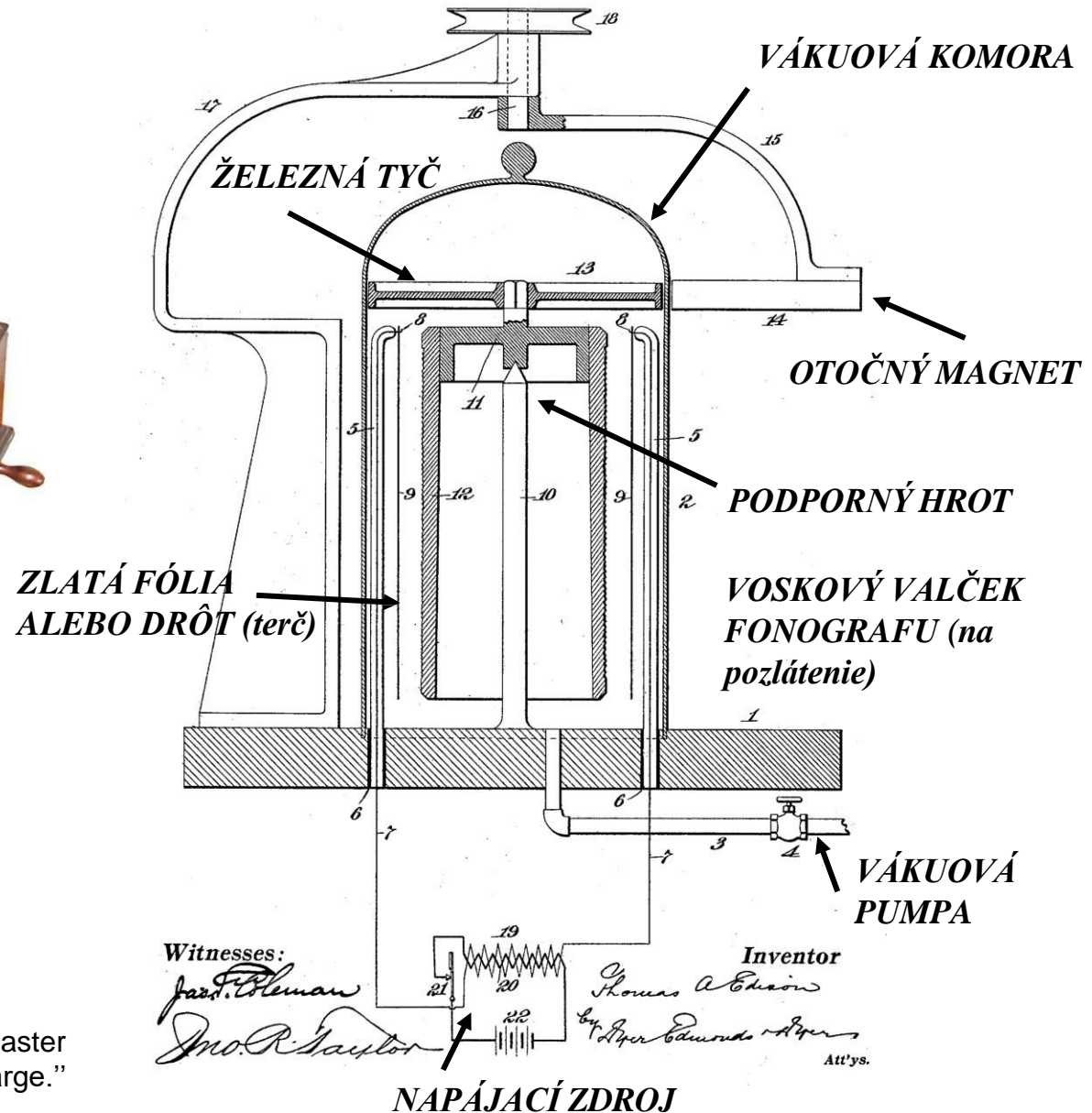
fonograf

No. 713,863.

Patented Nov. 18, 1902.

T. A. EDISON.  
PROCESS OF COATING PHONOGRAPH RECORDS.  
(Application filed June 16, 1900.)

(No Model.)



Patent for deposition of gold on wax record master by a "silent or brush discharge."

# Zhrnutie

- **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*

# 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