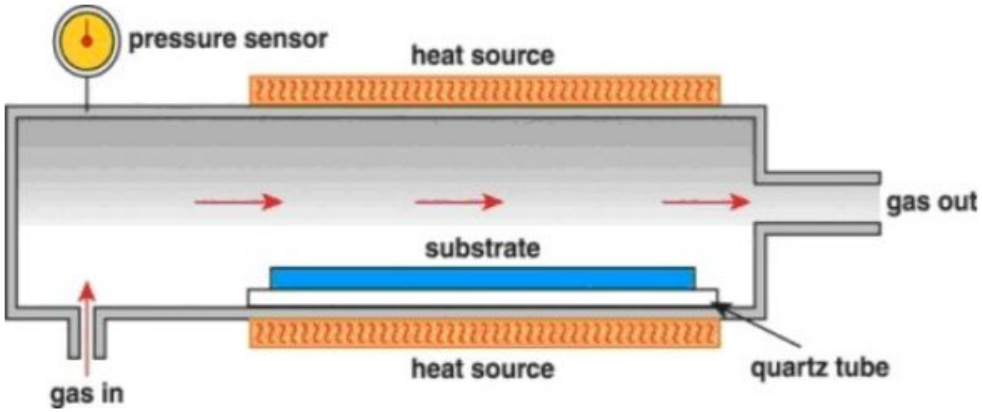
Химические методы

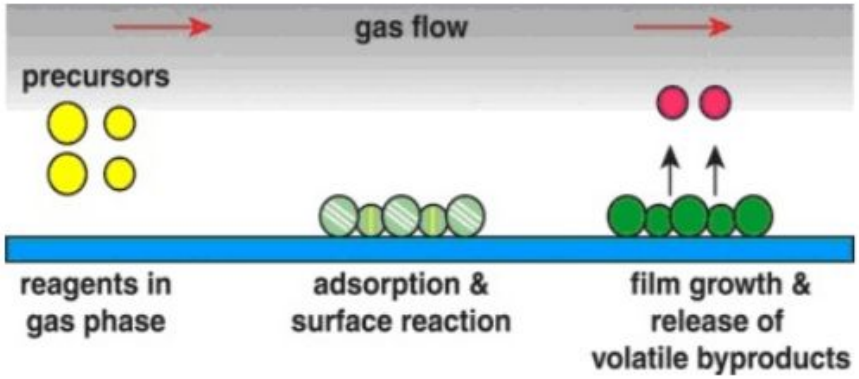
CVD, CBC, термоциклирование вблизи температуры фазового перехода

Химическое осаждение из паровой фазы представляет собой метод синтеза материалов, при котором летучие компоненты газовой фазы формируют на поверхности подложки твердую пленку посредством химических реакций.

В отличие от процессов PVD, при которых твердые материалы покрытия переводятся в газообразную фазу путем испарения или распыления, при процессе CVD в камеру подается смесь газов. Для переноса к подложке летучих компонентов, из которых формируется растущая пленка, часто используется газ-носитель (обычно H_2 или N_2).



Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой подложкой.



Схематично процесс CVD, протекающий на нагретой поверхности подложки, можно представить в виде следующих стадий:

— доставка паров реагирующих веществ-предшественников к поверхности подложки;

— адсорбция молекул предшественников на поверхности подложки;

— реакция разложения адсорбированных молекул;

— диффузия медных атомов на подложке;

— зарождение и рост тонкой пленки;

— десорбция продуктов реакции;

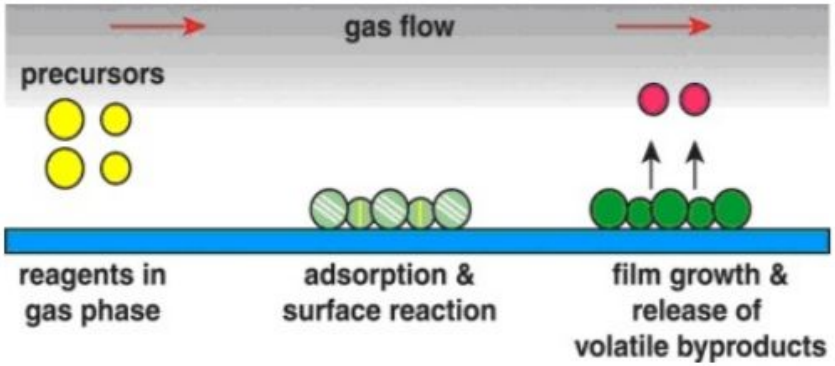
— отвод газообразных продуктов реакции от поверхности.

Скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

При умеренных и низких температурах нанесения стадиями, определяющими скорость гетерогенного процесса, могут быть процессы адсорбции, десорбции и химической реакции.

При более высокой температуре лимитирующими стадиями могут быть диффузия газообразных исходных соединений и продуктов реакции.

Скорость химической реакции также может лимитировать процесс синтеза пленок при больших скоростях потоков.

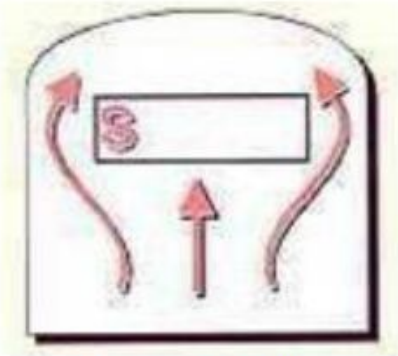


Метод химического осаждения из паровой фазы практически не имеет ограничений по химическому составу наносимых пленок.
Пленки любого состава могут быть сформированы на подложке, нагретой до определенной температуры, как продукт необходимых реакций исходных газообразных веществ.

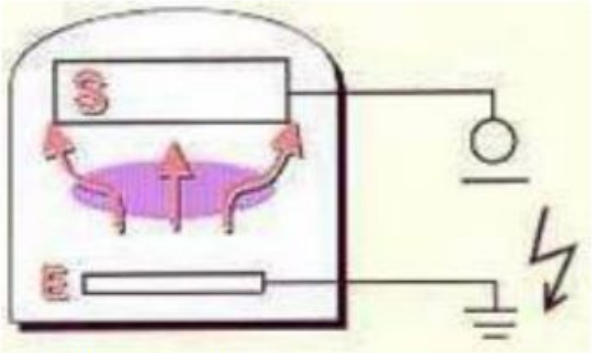
Основные типы CVD методов

thermal CVD:
- HTCVD (High Temperature CVD)
- APCVD (Atmospheric Pressure CVD)
- LPCVD (Low Pressure CVD)

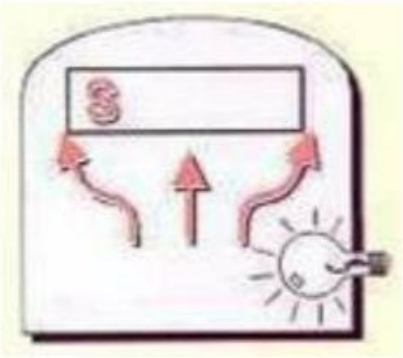
plasma CVD
photon CVD



Thermal CVD



Plasma CVD



Photon CVD

Поскольку неотъемлемой составляющей метода CVD является химическая реакция, то кроме контроля за обычными параметрами осаждения (температура подложки, рабочее давление, скорость потока и т.д.) для получения пленок с заданными свойствами необходимо тщательно подбирать:
- вещества, вступающие в реакцию,
- тип химической реакции.

Для CVD-процесса очень важен подходящий химический предшественник!

Исходное вещество — предшественник может быть газообразным, жидким или твердым. В последнем случае он должен быть достаточно летучим, чтобы испаряться при относительно низкой температуре и, реагируя с подложкой, давать сплошную тонкую пленку.

Основные требования к идеальному предшественнику для CVD-метода:

— *летучесть*;
— достаточную *термическую стабильность* в течение испарения
— высокую *чистоту*;
— легкое *удаление продуктов разложения* без загрязнения растущей пленки;
— *отсутствие токсичности*, как предшественника, так и продуктов пиролиза;
— *отсутствие взрывоопасности*;
— коммерческая *доступность* и низкая *стоимость*;
— *стабильность при хранении* в течение длительного периода.

Основные типы химических реакций, лежащих в основе процесса CVD

- Пиролиз
- Окисление
- Восстановление
- Гидролиз
- Образование нитридов
- Образование карбидов
- Диспропорционирование
- Реакции синтеза
- Газотранспортные химические реакции

Пиролиз

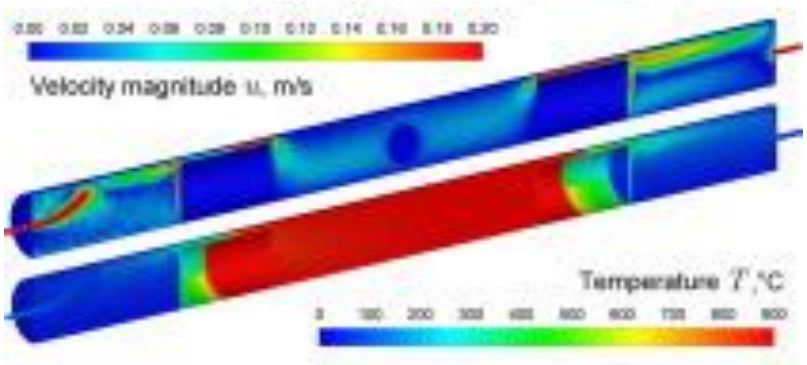
Пиролиз представляет собой термическое разложение газообразных органических и неорганических соединений на подогретой подложке.

Примерами реакции данного типа являются высокотемпературный пиролиз силана для получения поликристаллических или аморфных пленок кремния

$SiH_{4(газ)} \rightarrow Si_{(тв)} + 2H_{2(газ)}$ (650 °C)

и низкотемпературное разложение карбонильного никеля для получения пленок никеля:

$Ni(CO)_{4(газ)} \rightarrow Ni_{(тв)} + 4CO_{(газ)}$. (180 °C)



При температуре 600 - 650 °C и давлении от 25 до 150 Па скорость осаждения составляет 10 - 20 нм/мин.

Окисление

Окисление – это химический процесс, сопровождающийся увеличением степени окисления атома окисляемого вещества посредством передачи электронов от атома восстановителя (донора электронов) к атому окислителя (акцептору электронов).

Другими словами, это реакция, при которой кислород взаимодействует с другим элементом или веществом, в результате чего образуется оксид.

Примерами реакции данного типа являются осаждение слоев диоксида кремния

$SiH_{4(газ)} + O_{2(газ)} \rightarrow SiO_{2(тв)} + 2H_{2(газ)}$ (450 °C)

(данный метод часто используется при производстве интегральных схем, когда не подходят высокотемпературные методы нанесения пленок),

либо для получения пленок стекла, обладающих высокой текучестью и формирующих планарный изолятор:

$4PH_{3(газ)} + 5O_{2(газ)} \rightarrow 2P_2O_{5(тв)} + 6H_{2(газ)}$. (450 °C)

Восстановление

Восстановление – *это* процесс, при котором вещество теряет кислород, либо присоединяет водород или электроны.

В качестве восстановителя в реакциях данного типа обычно используется водород, который взаимодействует с галогенидами, галоидоокисями или другими кислородсодержащими соединениями. Примером такой реакции является восстановление $SiCl_4$ на монокристаллической кремниевой подложке для получения эпитаксиальных пленок Si:

$SiCl_{4(газ)} + 2H_{2(газ)} \rightarrow Si_{(тв)} + 4HCl_{(газ)}$. (1200 °C)

Пленки тугоплавких металлов, например W и Mo, можно получить посредством восстановления соответствующих гексафторидов:

$WF_{6(газ)} + 3H_{2(газ)} \rightarrow W_{(тв)} + 6HF_{(газ)}$ (300 °C)

$MoF_{6(газ)} + 3H_{2(газ)} \rightarrow Mo_{(тв)} + 6HF_{(газ)}$ (300 °C)

Гидролиз

Гидролиз – это химическая реакция взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений.

Реакция гидролиза используется, в частности, при осаждении пленок Al_2O_3:

$Al_2Cl_{6(газ)} + 3CO_{2(газ)} + H_{2(газ).} \rightarrow Al_2O_{3(тв)} + 3HCl_{(газ)} + 3Cl_{(газ)}$.

Образование нитридов

Реакция аммонолиза:

$3SiH_{4(газ)} + 4NH_{3(газ)} \rightarrow Si_3N_{4(тв)} + 12H_{2(газ)}$.

Образование карбидов

Реакция карбидизации:

$TiCl_{4(газ)} + CH_{4(газ)} \rightarrow SiCl_{(тв)} + 4HCl_{(газ)}$.

Диспропорционирование

Примером реакции диспропорционирования может служить разложение на подложке газообразных соединений йодида германия при высокой температуре и образование пленки Ge:

$2GeI_{2(газ)} \rightarrow Ge_{(тв)} + GeI_{4(газ)}$.

Реакции данного типа также широко применяются для получения пленок металлов. В качестве исходных веществ (предшественников) для CVD-процессов получения металлических пленок используются летучие соединения β-дикетонатов металлов.

β-Дикетонатные комплексы известны почти для всех металлов.
Это класс внутрикомплексных соединений с общей формулой
$(R_1\text{-CO-CH-CO-}R_2)_nM^{(n+)}$, где R_1, R_2 — алифатические или ароматические радикалы.

В частности, привлекательность β-дикетонатов меди (I) с точки зрения CVD-технологии обусловлена их способностью диспропорционировать при сравнительно низких температурах с образованием соответствующих производных меди (II) - летучих и поэтому легко удаляемых с подложки - и непосредственно металлической меди в виде тонкой пленки:

$2(\beta\text{-diket})Cu^{I}_{(газ)} \rightarrow Cu_{(тв)} + (\beta\text{ -diket})_2Cu^{II}_{(газ)}$

Реакции синтеза

Данный тип реакций используется для получения полупроводниковых пленок из металлоорганических соединений:

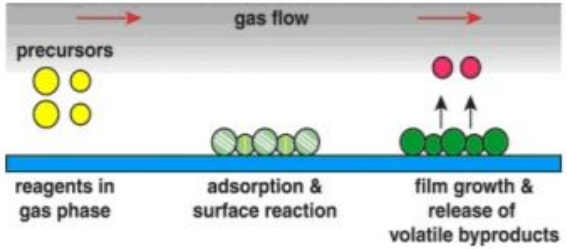
$(CH_3)_3Ga_{(газ)} + AsH_{3(газ)} \rightarrow GaAs_{(тв)} + 3CH_{4(газ)}$.

$(CH_3)_3Cd_{(газ)} + H_2Se_{(газ)} \rightarrow CdSe_{(тв)} + 2CH_{4(газ)}$.

Газотранспортные химические реакции

Проведение химической транспортной реакции связано с переносом вещества, обладающего относительно низкой летучестью, из зоны источника в зону подложки в потоке пара химически активного вещества, имеющего высокую летучесть. Реакция состоит из трех основных этапов:

1) превращения в результате химической реакции вещества источника в летучее соединение,
2) переноса пара к подложке,
3) разложение пара над подложкой и осаждения на ее поверхность материала источника.



Для осуществления транспортной реакции необходимо, чтобы при переносе вещества из роны источника в зону подложки равновесие реакции смещалось в необходимом направлении. Смещение равновесия реакции регулируется изменением температурит и давления пара. Следовательно, в зонах источника и подложки эти параметры должны быть различными.

Примером применения ГТХР в открытой проточной камере является хлоридный метод эпитаксии арсенида галлия в системе GaAs – $AsCl_3$ – H_2. В рабочую камеру подается газ-носитель H_2, насыщенный парами $AsCl_3$. Взаимодействие между водородом и хлоридом мышьяка во входной зоне дает газообразные продукты HCl и As_4, которые поступают в зону источника, содержащую лодочку с жидким галлием. Здесь газообразный мышьяк насыщает расплав галлия с образованием на его поверхности твердого слоя GaAs.

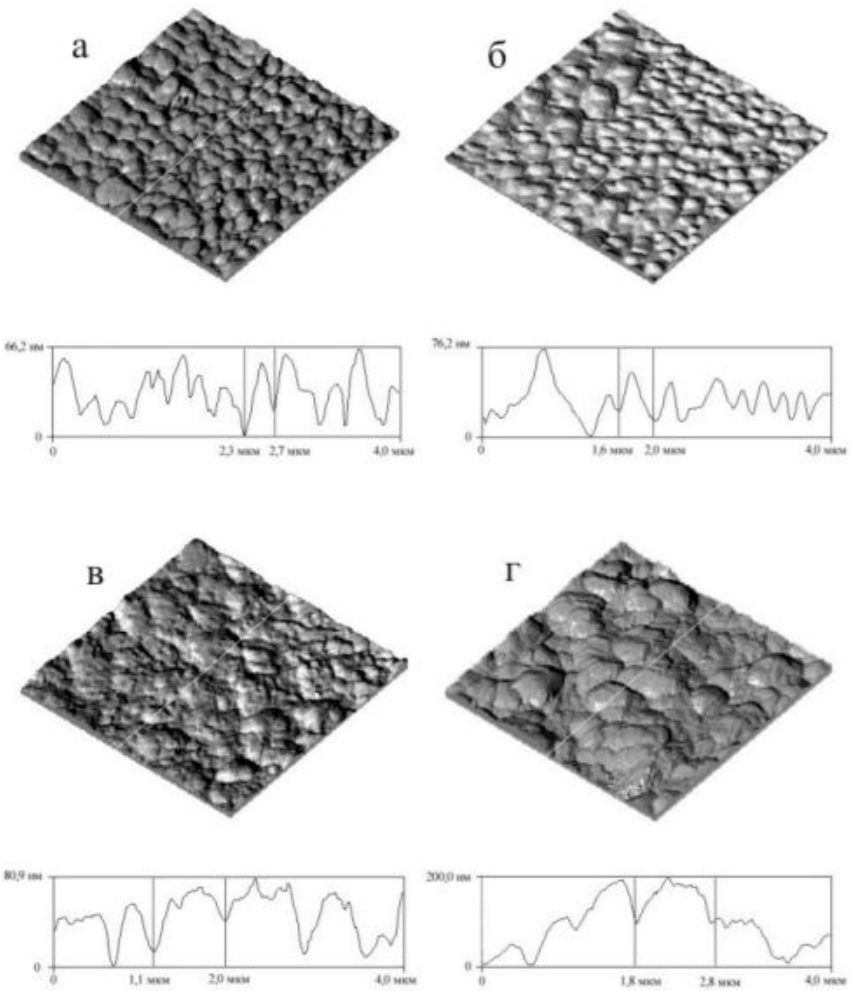
$$4GaAs_{(тв)} + 4HCl_{(газ)} \rightarrow 4GaCl_{(газ)} + 2H_{(газ)} + As_{(газ)}.$$

Поскольку реакция является эндотермической, то кристаллизация GaAs на подложке происходит при температуре, пониженной относительно источника.

Параметры, регулирующие получение тонких пленок методом CVD

Основные технологические факторы, регулирующие процессы получения тонких пленок методом химического осаждения из паровой фазы:

- температурный режим в рабочей камере,
- давление в ней и скорость откачки,
- концентрация паров исходного соединения,
- объемная скорость газов,
- наличие добавок к парам исходного соединения.



СТМ-изображения и профилограммы образцов

№№ 1(а), 2(б), 3(в), 4(г). Размер изображений 4,0×4,0 мкм^2

Температура источника, температура подложки, время осаждения, толщина, латеральные размеры и высота зерен на поверхности пленок Cu

№ образца	$T_{ист}$ °C	$T_п$ °C	t, мин	s, нм	L, нм	l, нм
1	50	180	35	200	240	70
2	60	180	35	200	250	35
3	50	190	35	200	320	60
4	50	200	60	400	500	100

Нагрев может осуществляться путем:

- пропускания через подложку электрического тока,
- токами высокой частоты с помощью индуктора,
- ИК-лучами через молибденовое или кварцевое стекло,
- жидкими теплоносителями с помощью термостатов и др.

Температурный режим в рабочей камере

Под *температурным режимом в рабочей камере* подразумеваются:

- температура поверхности подложки,
- температура активного газа (пары исходного соединения, газообразные продукты его термораспада, газ-носитель, добавки), находящегося в свободном объеме.

Большое значение имеет также температура стенок и других деталей внутри рабочей камеры.

Оптимальная величина *температуры подложки* должна обеспечить максимальную скорость разложения исходного соединения на ее поверхности.
Превышение этой температуры может способствовать перегреву активного газа, что обязательно приведет к преждевременному разложению этого соединения в объеме рабочей камеры и осаждению пленок на ее стенки.
Последующее отслаивание этих пленок сопровождается осаждением на поверхность подложки мельчайших частиц вещества, ухудшающих свойства выращиваемых пленок.

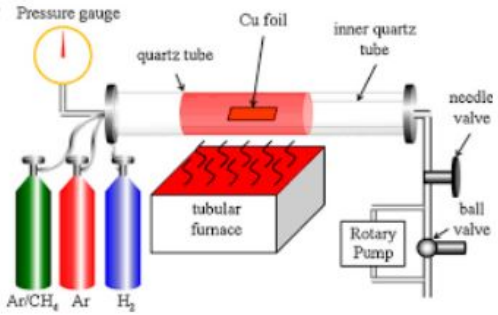
В CVD-методе очень важен способ нагрева подложки, выбор которого в первую очередь зависит от материала подложки (ее температурная стабильность), а затем уже от типа подложки (сплошная поверхность, дисперсные частицы) и характера ее поверхности.

Нагрев может осуществляться путем:

- пропускания через подложку электрического тока,
- токами высокой частоты с помощью индуктора,
- ИК-лучами через молибденовое или кварцевое стекло,
- жидкими теплоносителями с помощью термостатов и др.

Давление в рабочей камере

При *атмосферном давлении в рабочей камере* (*atmospheric pressure CVD – APCVD*) основным фактором, определяющим скорость роста пленок, становится скорость массопереноса исходного соединения и летучих продуктов его распада. В случае чрезмерного повышения давления рост пленки сильно замедляется вследствие того, что повышенное давление препятствует десорбции газообразных продуктов распада исходного соединения и затруднения адсорбции его новых молекул.



При *низком давлении* 0,25-2,0 Торр (*low pressure CVD – LPCVD*) массоперенос исходного соединения к подложке и продуктов распада увеличивается на порядок величины, и скорость роста пленок регулируется скоростью химических реакций на поверхности подложки. Поэтому в данном случае для увеличения скорости роста пленок необходим нагрев подложки.

Понижение давления в рабочей камере также приводит к уменьшению теплопроводности газовой фазы и, как следствие, снижению вероятности терморазложения в объеме. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведёт к более равномерному осаждению плёнки на подложку.

Увеличение глубины вакуума более 10^{-7} Торр (*ultra high vacuum CVD - UHVCVD*) может нарушить адсорбционно-десорбционный механизм образования растущего слоя.

Большинство современных CVD-установок — либо LPCVD, либо UHVCVD.

Влияние подложки

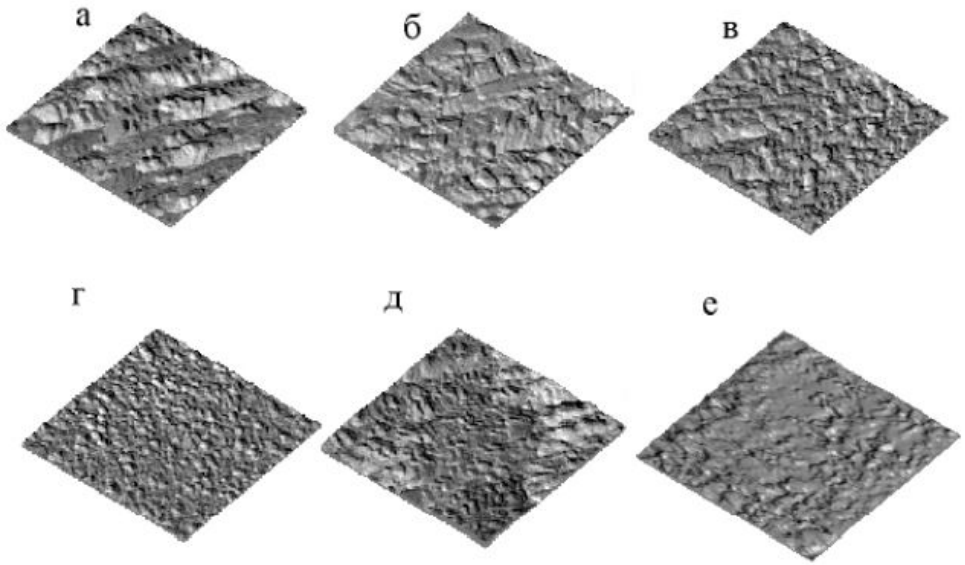
— подложка создает поверхность, которой соударяющийся атом меди может передать свою кинетическую энергию;

— силы связи между подложкой и адсорбированными атомами меди удерживают последние на поверхности;

— характер подложки влияет на скорость поверхностной диффузии адсорбированных медных атомов;

— подложка влияет на характер кристаллографической ориентации медной пленки;

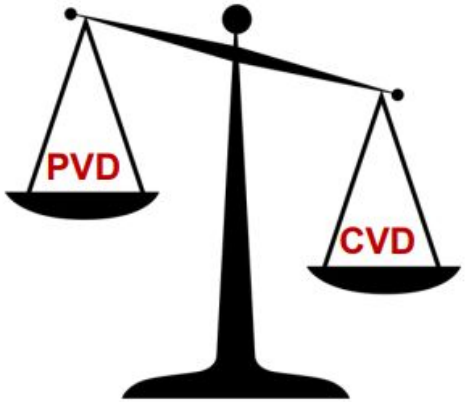
— дефекты поверхности подложки оказывают влияние на характер роста и структуру медной пленки.



СТМ-изображения поверхностей пленок Cu, нанесенных на подложки Ti (а), SiO_2/Si (б), Si_3N_4/Si (в), ситалла (г), фторопласта (д) и Cu (е). Размер изображений 4×4 мкм^2.

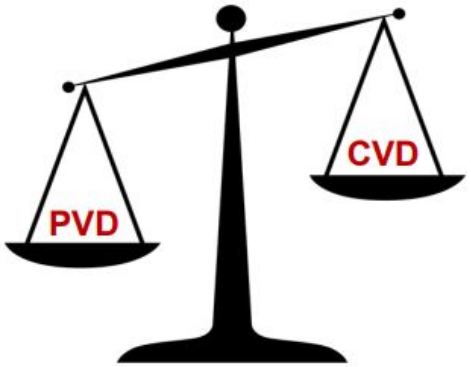
Основные преимущества метода химического осаждения из паровой фазы:

1) поскольку насосы и другое вакуумное оборудование обычно не применяются, установка имеет относительно простую конструкцию, и ее можно быстро подготовить к следующему циклу осаждения с целью получения новой пленки;
2) процесс осаждения можно проводить с высокой скоростью;
3) при получении пленок химических соединений легко регулировать их состав;
4) довольно простыми способами можно осуществлять легирование пленок, контролируя количество вводимой примеси;
5) возможно осаждение многокомпонентных сплавов;
6) осаждение тугоплавких материалов проводится при более низкой температуре по сравнению с вакуумным испарением;
7) возможно-выращивание эпитаксиальных слоев с высокой степенью совершенства структуры и низким содержанием примесей;
8) покрытия могут наноситься на объекты сложной конфигурации;
9) непосредственно перед процессом осаждения возможно проведение химического газового травления подложек.



Недостатки метода химического осаждения из паровой фазы:

1) высокая сложность (с точки зрения термодинамики и кинетики реакций) процессов, происходящих при осаждении пленки, и их недостаточное понимание;
2) необходимость нагрева подложки до более высокой температуры, чем при физическом осаждении пленок из паровой фазы;
3) высокая токсичность, взрывоопасность и коррозионная активность реакционных газов, используемых в процессе осаждения, и продуктов химических реакций;
4) возможность взаимодействия коррозионно-активных паров с подложкой, осаждаемой пленкой или материалами, из которых изготовлено оборудование, а также внедрение в растущую пленку в виде примесей летучих продуктов химических реакций, протекающих в процессе осаждения;
5) ограниченный выбор материалов подложки вследствие возможности диффузии, сплавления и протекания на поверхности подложки химических реакций при высокой температуре;
6) трудности в осуществлении контроля осаждения однородной пленки;
7) как правило, отсутствие возможности маскирования подложки.



Иные методы

Атомно-слоевое осаждение (англ. *Atomic layer CVD (ALCVD)*) — формирует последовательные слои различных материалов для создания многоуровневой кристаллической плёнки.

Пламенное разложение (англ. *Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD)*) — процесс сгорания в открытой атмосфере.

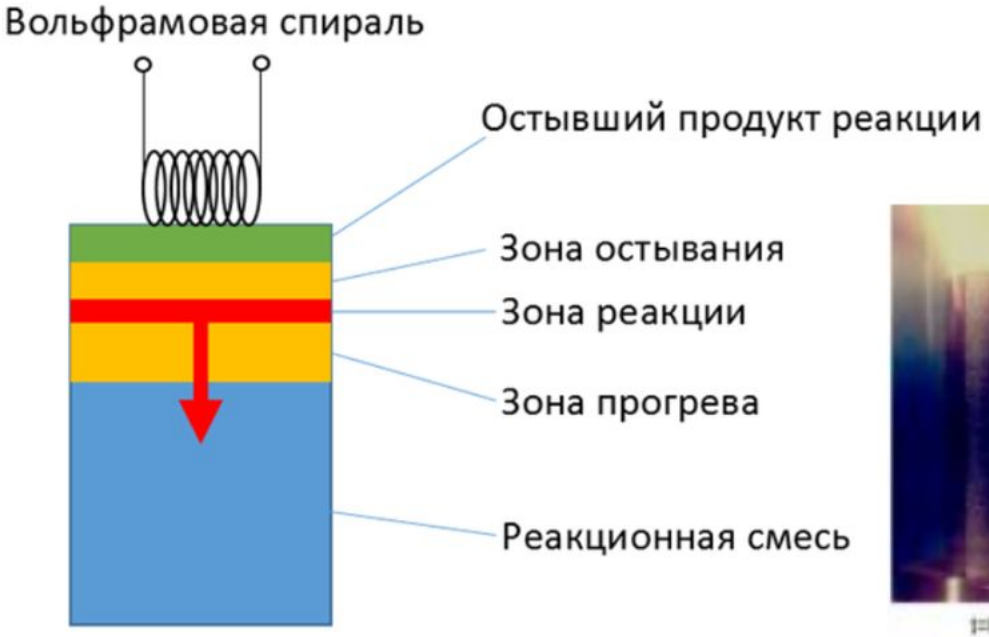
CVD с горячей нитью (англ. *Hot wire chemical vapor deposition (HWCVD) / hot filament CVD (HFCVD)*) — также известен как каталитический CVD (англ. *Catalitic chemical vapor deposition (Cat-CVD)*). Использует горячий носитель для ускорения реакции газов.

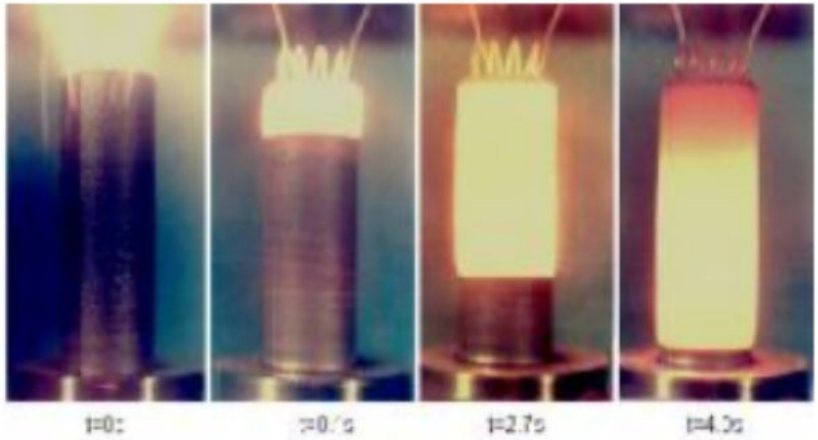
Металлорганический CVD (англ. *Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)*) — CVD-процесс, использующий металлоорганические прекурсоры.

Гибридное физико-химическое парофазное осаждение (англ. *Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition (HPCVD)*) — процесс, использующий и химическую декомпозицию прекурсора, и испарение твёрдого материала.

Быстродействующее термическое химическое парофазное осаждение (англ. *Rapid thermal CVD (RTCVD)*) — CVD-процесс, использующий лампы накаливания или другие методы быстрого нагрева подложки. Нагрев подложки без разогрева газа позволяет сократить нежелательные реакции в газовой фазе.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез СВС





Реакции СВС

Горючее + окислитель = продукт реакции + тепловой эффект

Горючее: Ti, Zr, Nb, Mo, W и др.,

Окислитель: C, B, Si, S, Se, O_2, H_2, N_2 и др.,

Продукты реакции: карбиды, бориды, силициды, нитриды и др.,

Процессы СВС
Получение наноматериалов на основе смеси порошков
Получение наноматериалов на основе системы порошок-газ
Газофазный СВС
Стимулированный самораспространяющийся синтез: • электротепловой взрыв • локальный нагрев • механохимический СВС • гравитационное воздействие на СВС • СВС в электрических и магнитных полях

Получение на основе смеси порошков

$$TiO_2 + Al + C + ZrO_2 \xrightarrow[Ar]{СВС} Al_2O_3 + TiC + ZrO_2.$$

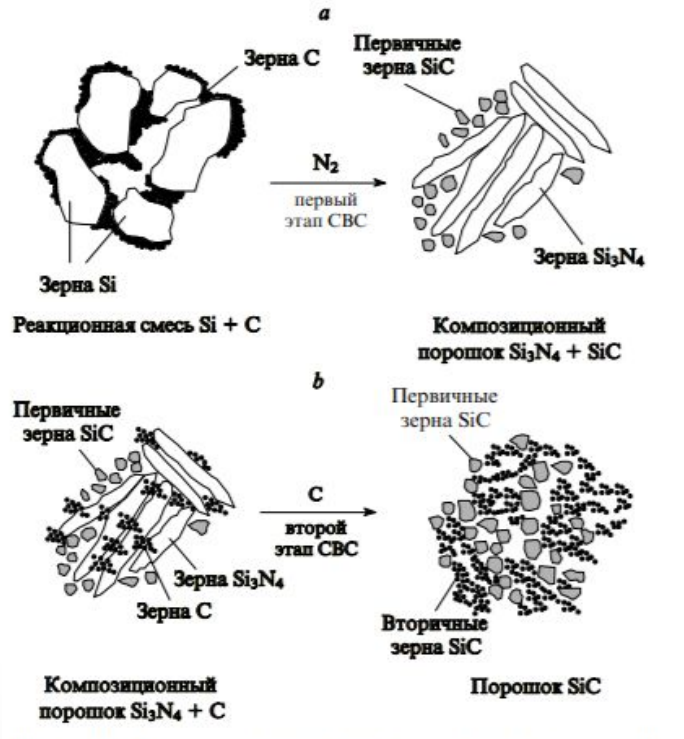
(Al_2O_3, Al_3O_3-ZrO_2, SiC) ZrO_2 от 10 мкм до 20 нм

Реакция за счет диффузии
Нет процессов рекристаллизации
Размеры частиц продуктов реакции = размерам частиц исходных компонентов

Получение из системы порошок-газ

$$Si + mC \xrightarrow{N_2} \frac{1-m}{3} Si_3N_4 + mSiC + Q_1,$$

$$\frac{1-m}{3} Si_3N_4 + mSiC + (1-m)C + Q_2 \longrightarrow SiC + N_2\uparrow.$$



Получение из системы порошок-газ

1) синтез из элементов

$$B \xrightarrow{N_2} BN,$$

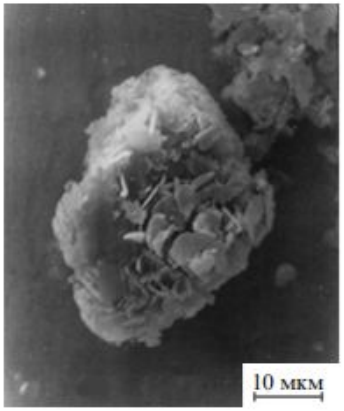
2) синтез с участием оксида бора

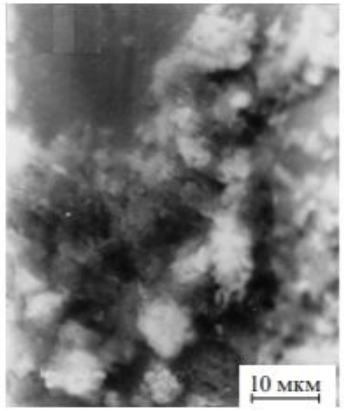
$$B + \alpha\text{-}B_2O_3 \xrightarrow{N_2} m\,BN + n\,B_2O_3 + O_2\uparrow,$$

3) синтез из B_2O_3 со стадией магниетермического восстановления

$$B_2O_3 + 3\,Mg \xrightarrow{N_2} 2\,BN + 3\,MgO.$$

Зародыши образуются в газовой фазе
Изменение объема системы останавливает рост кристаллов



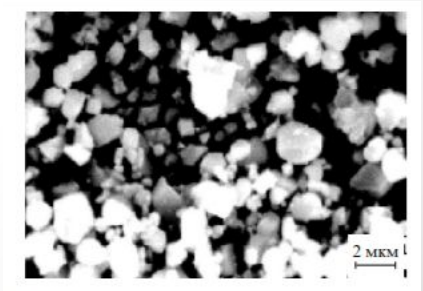


Газофазный СВС

1) Натриевотермическое восстановление хлоридов $SiCl_4+4Na=Si+4NaCl$
$TiCl_4+4Na=Ti+4NaCl$

2) Газофазное окисление горючих газов (у/в, силанов, боранов)
Получение Si, Ge, SiO_2, GeO_2, Si_3N_4, SiC, BN

3) Синтез в пламене (более низкая температура)
Инертное пламя TiAl, Ti-W, SiO_2, TiB_2, Si_3N_4, GaN, AlN



НаночастицыTiB2

Стимулированный СВС:

- электротепловой взрыв
- использование лазерного облучения
- механохимический СВС
- гравитационное воздействие на СВС
- СВС в электрических и магнитных полях

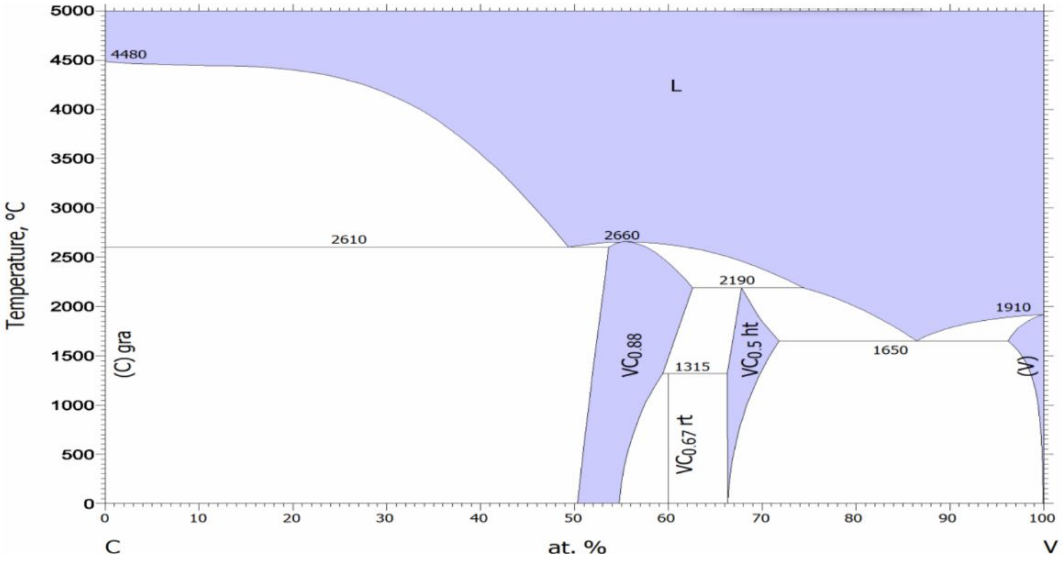
Метод синтеза	Продукт синтеза
Механоактивация в шаровых мельницах	Fe, Co, Ni, NiAl, TiAl, FeSn
Синтез под действием лазерного облучения	AlN, MnO_2, TiO_2, Ti
Конденсация из газовой фазы	Fe, MgO, Cu, TiO_2
Напыление	Al, Cu, Mn
Химическое осаждение	SiC, $BaTiO_3$, W – Cu, Mo – Cu
Плазменная индукция	Fe, AlN, Cu, металлические бориды, нитриды и карбиды
Микроволновая плазма	Fe, Co, Mo, Ni, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3

Факторы способствующие образованию наночастиц в процессе СВС:

- Использование наноразмерных реагентов
- Множество центров кристаллизации
- Регулирование темпа охлаждения продуктов горения
- Воздействие на процессы кристаллизации, рекристаллизации и химической конденсации
- Самоограничение роста кристаллитов в многофазных продуктах горения

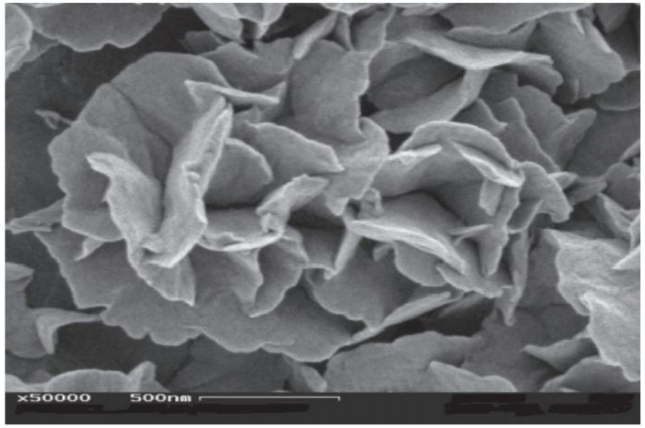
Термоциклирование вблизи температуры структурных фазовых переходов

Карбиды переходных металлов IV, V, VI групп



Нестехиометрический состав

При быстром охлаждении смесь фаз - растрескивание



$VC_{0.875}$

Размер частиц (400X20 нм)