

METODA DEPUNERII CHIMICE IN STARE DE VAPORI (CVD)

Lelia-Irinel RIȚĂ¹

irinarr@yahoo.com

ABSTRACT: Chemical Vapor Deposition or CVD is one of the most important methods for preparing thin films and coatings of various inorganic compositions. It is used extensively. CVD technology involves completing a number of steps. The CVD system consists of several components: gas delivery system; reaction chamber; loading mechanism of the substrate; energy source; vacuum system; exhaust system; treatment plant and discharge; process control equipment. Application of the method: a method of making synthetic diamonds. Amorphous carbon structure is clearly different from that of diamond-like structure. Rough amorphous carbon material is of great interest to wear layers of protection due to high hardness and low friction coefficient. Numerous efforts have been made to synthesize harsh carbon layers. Therefore, various efforts were made to search for a new phase of carbon nitride including amorphous phases. Thus, they have a potential application as a surface coating for hard disks of computers alike and as solid lubricants.

KEYWORDS: vapor, deposition, application, method, materials.

Descrierea metodei

Depunerea chimică din stare de vapori sau CVD este una dintre cele mai importante metode de preparare a straturilor subțiri și a acoperirilor din materiale anorganice de compoziții diferite. Este utilizată pe scară largă:

- în industria semiconductorilor
 - pentru obținerea straturilor sintetice.
- Există o diversitate de variante a metodei:
- la presiune atmosferică (APCVD)
 - la joasă presiune (LPCVD)
 - activarea fonică a depunerii
 - activarea în plasmă a depunerii (PECVD)
 - la vid ultra înalt (UHVCVD), etc.

¹ Profesor la Colegiul Tehnic „Dimitrie Ghika” din Comănești, județul Bacău.

Tehnologia CVD implică parcurgerea unui număr de etape:

1. transportul precursorilor în fază gazoasă, de obicei cu ajutorul unui gaz purtător, până la zona de depunere
2. difuzia sau convecția precursorilor gazoși prin stratul limită (zona fierbinte sau stratul gazos din imediata vecinătate a suprafeței)
3. adsorbția precursorilor stratului pe suprafața de creștere
4. difuzia pe suprafață a precursorilor către punctele de creștere (este necesar să existe o anumită mobilitate a precursorilor la suprafață)
5. reacția chimică pe suprafață, având drept rezultat formarea stratului și a produșilor secundari
6. desorbția produșilor secundari
7. transportul produșilor secundari în afara reactorului

În Fig.nr. 1 sunt reprezentate schematic aceste etape.

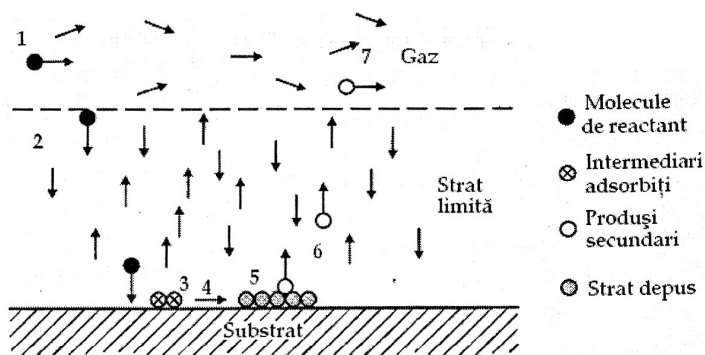


Fig. 1 – Reprezentarea grafică a principalelor procese implicate în depunerea straturilor subțiri prin CVD

În majoritatea proceselor CVD, reacția în fază gazoasă (în cele mai multe cazuri în stratul limită fierbinte) nu este de dorit înaintea adsorbției pe suprafață deoarece poate conduce la:

- formarea de particule
- descompunerea incompletă a precursorului
- scăderea concentrației de precursor la suprafață

Precursorii trebuie să participe la reacțiile chimice inițiate pe suprafață pentru depunerea materialelor dorite. Un precursor ideal trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie de preferat lichid, nu solid sau gazos
- să fie foarte volatil

- să aibă o stabilitate termică bună în sistemul de stocare, în timpul evaporării și a transportului în fază gazoasă
- să se descompună „curat” și în mod controlabil pe substrat, fără incorporarea contaminanților
- să genereze produși secundari stabili și ușor de îndepărtat din zona de reacție
- să aibă o puritate ridicată și să se purifice ușor
- să se găsească ușor și în cantități suficiente și la preț redus
- să nu fie toxic sau inflamabil.

În realitate un precursor nu poate îndeplini toate aceste criterii.

În Fig. 2 este reprezentată schema de principiu a unui reactor CVD.

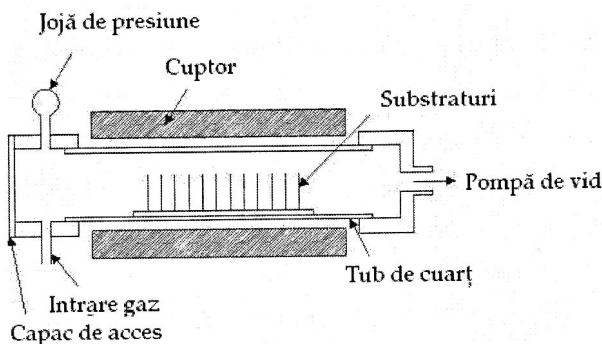


Fig. 2 – Schema de principiu a unui reactor CVD

Un sistem CVD constă din câteva componente de bază:

- sistem de eliberare a gazului – descarcă gazul în camera de reacție
- camera de reacție – unde are loc depunerea
- mecanismul de încărcare a substratului – un sistem pentru introducerea și scoaterea substraturilor din camera de reacție
- sursa de energie – asigură energia/căldura necesară pentru reacția/ descompunerea gazului
- sistemul de vacuum – un sistem pentru îndepărtarea gazelor care nu sunt necesare pentru depunere
- instalație de evacuare – această instalație îndepărtează produsele de reacție volatile din camera de reacție
- instalație de tratare și evacuare – în unele cazuri, gazele care trebuie evacuate nu pot fi eliberate în atmosferă, ci trebuie mai întâi transformate în componente inofensive

– echipament pentru controlul procesului – monitorizează parametri procesului (presiunea, temperatura, timpul). În această categorie sunt incluse alarmele și dispozitivele de securitate.

Aplicații ale metodei

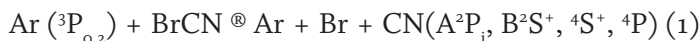
Iată în continuare o metodă de obținere a diamantelor sintetice prezentată de către profesorii Daisuke Tanaka, Yoshiaki Ohkawara, Noriko Itoh, Shigeo Ohshio, Haruhiko Ito și Hidetoshi Saitoh de la Universitatea de Tehnologie, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata, de la Societatea japoneză de fizică aplicată, iulie 2000 Japonia prezentată în articolul „*Duritatea și structura filmelor a- CN_x sintetizate prin metoda CVD*” .

Filmele a-CN_x (structura carbon amorf cu azot dur) dure mecanic au fost sintetizate folosind o combinație de bombardament ionic și depunerea chimică în stare de vapori folosind reacția de excitație disociativă a BrCN (cianurii de brom) cu atomi metastabili de Ar (Argon). Testele de nanoduritate au indicat faptul că duritatea, modulul lui Young și constanta de revenire elastică s-au mărit odată cu creșterea tensiunii de accelerare. Mai mult, gradul de curgere printre clusterse scade în proba bombardată cu ioni. Rezultatele sugerează că structurile interne și externe ale cluster-ului nitrurii de carbon s-au schimbat din bidimensionale în tridimensionale pentru legătura C-N. Structura carbonului amorf este în mod clar diferită de cea a structurii de tip diamant care conține azotat dur.

Carbonul amorf dur este un material de mare interes pentru straturi de protecție la uzură datorită înaltei durtăți și a coeficientului mic de frecare. În mod particular, au fost făcute numeroase eforturi pentru a sintetiza straturile de carbon dure. Pharr și alții au fabricat filme de carbon amorf cu 75% hibridizare sp³ folosind un fascicul de ion de C⁺ filtrat produs de un arc catodic de carbon. Acest strat a avut o duritate de 61 GPa, cea mai mare valoare printre filmele de carbon amorf. În general, lungimea legăturii simple C-C care apare în rețeaua de carbon hibridizat sp³ este de 1,54 Angströmi. Lungimea legăturii simple C-N este de 1,47 Angströmi. Dacă structura tridimensională este constituită din legături C-N, noul material va fi mai dens. De aceea, au fost realizate eforturi variate pentru a căuta o nouă fază a nitrurii de carbon, incluzând fazele amorfe (a – CN_x). Astfel, ele au o aplicație potențială drept strat de protecție pentru suprafața harddisk-urilor computerelor, deopotrivă și drept lubrifianți solizi.

Durificarea straturilor de a-CN_x este în mod semnificativ alterată de hidrogenul terminal și de prezența ordinii bidimensionale. Incorporarea hidrogenului contribuie la finalizarea clusterului care conține deopotrivă carbon și azot, rezultând formarea unor clustere de dimensiuni mici (Short range ordered SRO) în film. Clusterelor SRO se interconectează cu legături foarte slabe. Astfel, duritatea acestor straturi este scăzută. Pe de altă parte, structura care are conținut scăzut de hidrogen produce clustere medii (clustere de dimensiuni medii MRO). Filmul dur de a – CN_x trebuie să aibă clustere MRO cu o ordine tridimensională.

Conținutul de hidrogen în strat depinde puternic tehnica de depunere. În metoda depunerii chimice în stare de vapori (CVD), o cantitate semnificativă de hidrogen este incorporată în strat, deoarece hidrogenul și hidrocarburile sunt de obicei foarte reactivi. Conținutul de hidrogen în straturile de a – C:N:H obținute prin descompunerea plasmă de radionfrecvență a amestecului de metan și azot folosind tehnica CVD a fost de 12.0–16.6 at%. Totuși, Saitoh și alții au reușit să sintetizeze straturi de carbon cu structură asemănătoare diamantului fără hidrogen folosind halogenuri cianogene (cyanogen C₂N₂). Este cunoscut faptul că reacția disociativă a bromurii cianogene prin excitare cu atomi de argon metastabili produce radicali CN:



Reacția (1) precede depunerea straturilor de a – CN_x care nu conțin hidrogen pe suprafață în stare solidă. Duritatea și mărimea clusterelor filmelor devine mare în absența hidrogenului.

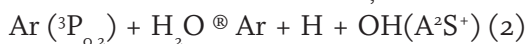
Mai este, de asemenea, cunoscut că bombardamentul ionic în timpul procesului de depunere mărește duritatea carbonului amorf. Fallon și alții au raportat că proprietățile mecanice și proporția de carbon hibridizat sp³ capătă valori maxime atunci când energia ionilor este în jur de 140 eV. Acești ioni penetrează suprafața atomică rezultând mărirea densității și a stresului comprimării. Mărirea densității și a stresului comprimării transformă legăturile locale din configurație stabilă sp² în configurație metastabilă sp³. În consecință, stratul se întărește. Kamata și alții au sintetizat un film ce conținea hidrogen (DLC:H) folosind un aparat CVD asistat de plasmă de rezonanță a unui ciclotron cu electroni. Substratul s-a autoîncărcat la 0–300V prin aplicarea unei puteri rf de 13,56MHz substratului.

Tridimensionalitatea filmelor a crescut odată cu creșterea tensiunii negative aplicată substratului. Dacă filmele sunt preparate într-un sistem în absența hidrogenului, este de așteptat ca proprietățile mecanice ale filmului să se îmbunătățească.

Procedură experimentală – Pregătirea probei

Filmele a – CN_x au fost depuse pe cristale sau plachete de siliciu nedopat Si (100) ale sistemului cu CVD în plasmă. Această instalație de tip CVD cu plasmă (PECVD) este compusă din două părți: o cameră de generare a plasmei și o cameră de alimentare cu reactant. În cazul reacției (1), camera de generare a plasmei produce atomi de argon metastabili prin aplicarea unei lungimi de undă de 2,45GHz. Plasma cu argon, incluzând radicali Ar (³P_{o,2}), este dirijată imediat spre camera de alimentare cu BrCN. Reactantul BrCN este evaporat cu ușurință la temperatura camerei. Vaporii de BrCN sunt introduși în camera de alimentare printr-o supapă de alimentare cu diametrul de 1 mm. În reactor, vaporii de BrCN sunt descompuși de reacția de excitație disociativă (1) și atunci starea solidă a a-CN_x este depusă pe substratul de Si (100). În timpul depunerii, substratul a fost încărcat negativ la o tensiune V_a cuprinsă între 0 și 50V prin aplicarea unei puteri de radiofrecvență de 13,56 MHz. Toate experimentele au fost realizate la o presiune totală de 0,1 Torr.

Cele două camere de Ar (argon) și de BrCN (cianură de brom) conțin inițial doar o cantitate mică de apă. Astfel, în timpul reacției (1), atomii de hidrogen sunt generați în stare de gaz de reacția (2) atunci când procedura de deshidratare a materialelor inițiale nu este suficientă.



Acest hidrogen poate fi consumat pentru formarea moleculelor de HCN (acid cianhidric) și/sau ale legăturii din stare solidă a nitrurii de carbon cum ar fi: =C-H, -O-H. Materialele inițiale sunt uscate folosind un desicant (o pulbere care usucă), P₂O₅ (pentaoxid de fosfor).

Bibliografie:

- [1] Dillon, R.O. and Woollam, J.A., *Phy. Rev. B* 29, 1984, p. 3482.
- [2] Fallon, P.J., Veerasamy, V.S., Davis, C.A., Robertson, J., Amaratunga, G.A.J. and Milne, W.I., *Physics Rev. B* 48, 1993, p. 4777.
- [3] Freire F.L. and Franceschini, D.F., *Thin solid Films* 293, 1997, p. 236.

- [4] Hammer, P., Victoria, N.M., and Alvarez, F., *J. Vac. Sci. & Technol. A* 16, 1998, p. 2941.
- [5] Imai Y., and Iwata, K., *Kobunshi Kozozairyo no Kugaku (Chemistry of Polymer Structural Material)* (Asakura, Tokyo, 1991) 1st ed., p. 176.
- [6] Ito, H., Ito, N., Takahashi, T., Takamatsu, N., Tanaka, D., Ohshio, S. and Saitoh, H., *Jpn. J. Applied Physics* 39, 2000, p. 1371.
- [7] Kamata, K., Inoue, T., Sugai, K., Saitoh, H. and Maruyama, K., *J. Applied Physics* 78, 1995, p. 1394.
- [8] Kaufman, J. H. and Metin, S., *Phy. Rev. B* 39, 1989, p. 13053.
- [9] Keulen, N.M., *J. Am. Ceram. Soc* 76, 1993, p. 904.
- [10] Kulkarni, A.V. and Bhushan, B., *J. Mater Res* 12, 1997, p. 2707.
- [11] Lazăr, Gabriel; Stamate, Marius, *Straturi subțiri. Metode de obținere*, Editura Pin, 2007.
- [12] Mariotto, G., Freire, F.L., Jr and C.A. Achete, *Thin solid Films* 241, 1994, p. 255.
- [13] Matsumoto, S., Chattopadhyay, K.K., Mieno, M. and Ando, T., *J. Mater Res.* 13, 1998, p. 180.
- [14] Nakayama, N., Tsuchiya, Y., Tamada, S. and Kosuge, K., *Jpn. J. Applied Physics* 37, 1993, L1465.
- [15] Nix, W.D., *Metall Trans. A* 20, 1988, 1989.
- [16] Pharr, G.M., Callahan, D.L., McAdams, S.C. and Tsui T.Y., *Applied Physics Lett.* 68, 1996, p. 779.
- [17] Pouchert, C.J., *The Aldrich Library of FT-IR Spectra* (Aldrich Chem Co., 1989, 1st ed., vol. 3, p. 13118.
- [18] Saitoh, H., Takamatsu, H., Tanaka, D., Ito, N., Ohshio, S. and Ito H., *Jpn. J. Applied Physics* 39, 2000, p. 1259.
- [19] Shiao, J. and Haoofman, R.W., *Thin solid Films* 283, 1996, p. 145.
- [20] Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (WIE, Tokyo, 1991) 5 th ed., p. 124
- [21] Tabbal, M., Merel, P., Moisa, S., Chaker, M., Gat, E., Ricard, A., Moisan, M. and Gujrathi, S., *Surf. Coat. Technol.* 98, 1998, p. 1092.
- [22] Tanaka, D., Ohshio, S. and Saitoh, H., *Jpn. J. Applied Physics* 35, 1996, L1452.
- [23] Zhao, X.A., Ong, C.W., Tsang, Y.C., Wong, Y.W., Chan, P.W. and Choy, C.L., *Applied Physics Lett.* 66, 1995, p. 2652.