

NANOŠENJE TANKIH FILMOVA CVD POSTUPCIMA DEPOZITION OF THIN FILMS BY CVD TECHNIQUES

D. D. ČIKARA*, K. T. RAIĆ*

**Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, SCG*

Primljeno: 02. 11. 2004

IZVOD

Chemical vapor deposition – CVD je proces koji se izuzetno razvio u poslednjih dvadeset godina, a produkti njegove proizvodnje su danas bitni elementi u industriji poluprovodnika, reznog alata, optičkih vlakana, optoelektronici, i mnogim drugim. Razlozi ovakvog uspeha CVD tehnologija su: (i) CVD je relativno jednostavna i fleksibilna tehnologija koja može da se prilagodi velikim varijacijama uslova; (ii) sa CVD tehnologijom moguće je napraviti tanku prevlaku praktično bilo kojeg oblika i veličine; (iii) za razliku od drugih tehnika tankog filma, CVD može da se koristi za proizvodnju vlakana, monolita i prahova i (iv) cena ovog postupka je vrlo konkurentna. Najvažniji oblici CVD su plazma CVD (PACVD) i metalo-organski CVD (MOCVD) postupci čije osnove će biti opisane u ovom radu. Takođe, ovi postupci će biti ilustrovani odgovarajućim primerima.

Ključne reči: CVD, MOCVD, PACVD, substrat, prekursor

ABSTRACT

Chemical vapor deposition – (CVD) has rapidly grown in the last twenty years and applications of this fabrication process are now key elements in many industrial products, such as semiconductors, optoelectronics, optics, cutting tools, refractory fibers and many others. The reasons for the success of CVD are simple: (i) CVD is relatively uncomplicated and flexible technology which are accommodate many variations; (ii) with CVD is possible to coat almost any shape of almost any size; (iii) unlike other thin film techniques, CVD can also be used to produce fibers, monoliths and powders and (iv) CVD is economically competitive. Two major contributors to this rapid growth are plasma CVD (PACVD) and metalo-organic CVD (MOCVD), which will be explained in this work. Also, appropriate examples of MOCVD and PACVD experiments will be presented.

Keywords: CVD, MOCVD, PACVD, substrate, prekursor

1. UVOD

Chemical vapor deposition (u daljem tekstu CVD) je mnogostran proces, veoma primenljiv za proizvodnju prevlaka, prahova, vlakana i monolitnih komponenti. Putem procesa CVD moguće je proizvesti većinu metala, mnoge nemetalne elemente (ugljenik, silicijum) kao i veliki broj jedinjenja kao što su karbidi, nitridi, oksidi, boridi [1-7].

CVD je postupak koji se definiše kao nanošenje čvrste faze na zagrejanu podlogu putem hemijske reakcije u gasovitoj fazi. On spada u grupu procesa prenosa mase iz gasne faze, a čestice koje se tom prilikom nanose mogu biti atomi, molekuli ili njihova kombinacija. Pored CVD procesa nanošenje uključuje i mnoge PVD procese (*physical vapor deposition*).

CVD ima nekoliko važnih prednosti koje su u mnogim slučajevima od presudnog značaja za odabir ovog procesa. Nabrojaćemo najosnovnije:

- Pri CVD nije neophodno "line-of-sight" nanošenje, što je generalna karakteristika isparavanja i ostalih PVD procesa. Duboka udubljenja, rupe i ostali problemi trodimenzionalne konfiguracije najčešće se sa lakoćom mogu ispraviti.
- Velika brzina nanošenja i dobijanje slojeva velike debljine (u nekim slučajevima i do nekoliko cm). Proces je nekada i ekonomičnije od procesa PVD.
- Oprema potrebna za CVD postupke pod normalnim uslovima ne iziskuje ultravisok stepen vakuuma i prilagodljiva je većini procesnih uslova.

Neki od nedostataka CVD postupaka su:

- Nisu lako prilagodljivi temperaturama iznad 600°C zbog toga što mnoge podloge nisu stabilne na ovim temperaturama. Ovaj problem rešava se razvojem MOCVD i PACVD postupaka.
- Potreba za hemijskim prekursorom visokog pritiska gasne faze koji su često opasni i veoma toksični.
- Sporedni produkti CVD reakcija su takođe toksični i korozivni zbog čega moraju biti neutralisani što nekad iziskuje visoka novčana sredstva.

2. OSNOVE CVD POSTUPAKA

CVD je proces pri kome hemijski elementi reaguju u gasovitoj fazi blizu ili na zagrejanom podlozi stvarajući čvrstu naslagu. CVD tehnologija uključuje mnoge naučne i inženjerske discipline kao što su termodinamika, hemija, kinetika, fizika plazme, dinamika fluida. Reakcije koje se dešavaju tokom CVD procesa spadaju u reakcije pirolize, redukcije, hidrolize, oksidacije, cementacije,

nitiranja. U zavisnosti od toga kojom metodom su ove reakcije aktivirane CVD se deli na:

- MOCVD (*metalo-ogranic CVD*) – termalna aktivacija koja se odvija na visokim temperaturama ($>900^{\circ}\text{C}$), mada ta temperatura može biti i znatno niža ukoliko se koristi metalo-organski prekursor.
- PACVD (*plasma-assisted CVD*) – aktivacija plazmom koja se odvija pri znatno nižim temperaturama, $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$.
- Aktivacija fotonom – najčešće sa kratkotalasnim ultravioletnim zračenjem. Ona započinje direktnom aktivacijom reaktanta ili aktivacijom intermedijara.

CVD prekursori (rastvarači u tečnoj fazi tj. prenosioci u gasnoj fazi materijala koji se nanosi). Pri odabiru prekursora bitne su sledeće njegove karakteristike:

- Stabilnost na sobnoj temperaturi
- Sposobnost da reaguju samo u zoni reakcije
- Dovoljna isparljivost na niskim temperaturama tako da je sprečena mogućnost kondenzacije prilikom transporta do reakcione zone
- Mogućnost proizvodnje sa izrazitim stepenom čistoće
- Sposobnost reagovanja bez izazivanja sporednih reakcija.

CVD je mnogostrana i dinamična tehnologija koja se konstantno širi i poboljšava kao potvrda skorašnjih napredaka u istraživanju MOCVD, plazma CVD i mnogih drugih postupaka. Kako se tehnologija širi, tako raste i polje njene primene. Posledica ovoga su stalne promene dizajna opreme i procesa i nastanak novih proizvoda i novih materijala. Osnovne oblasti primene CVD postupaka su u industriji poluprovodnika i u takozvanoj industriji metalurških-prevlaka koja uključuje proizvodnju alata za sečenje. CVD tehnologija je naročito važna u proizvodnji poluprovodnika i sa njima povezanih elektronskih komponenti. Ova proizvodnja zauzima oko 75% od ukupne CVD proizvodnje. Prema funkciji proizvoda, primenu CVD postupaka delimo na elektronsku, opto-elektronsku, optičku, mehaničku i hemijsku. Najviše nalazi primenu u elektronskoj, hemijskoj i optičkoj industriji i industriji alata. Prema formi u kojoj nastaju CVD produkti se dele na prevlake, prahove, vlakna, monolite i kompozite. Širok opseg CVD produkata predstavljen je sledećim komercijalnim produktima:

- Difuzioni granični slojevi duž celog obima naprednih poluprovodnika od titan-nitrida nanesenog putem MOCVD postupka.
- Prevlake na bazi “*diamond-like-carbon*” (DLC) proizvedene PACVD postupkom koje se koriste za čaure, kućišta ležaja i tekstilne komponente sa znatno poboljšanom otpornošću na habanje.

- Iridijum, nanesen MOCVD postupkom je pokazao izuzetnu korozijsku otpornost u malim raketnim duvnicama na temperaturama iznad 2000°C.
- Prevlake od titan-karbida i titan-nitrida za ugljeni alat veoma istiskuju alat bez prevlake i imaju sve veću ponudu na tržištu.
- Lonci za topljenje od pirolitičkog bor-nitrida proizvedeni CVD tehnologijom pokazuju veliku hemijsku inertnost i veoma se koriste u elektronskoj industriji.
- CVD bor-vlakna, izuzetno kruta i čvrsta koriste se kao ojačanja strukturnih komponenti u avio-kosmičkoj industriji.
- CVD dijamantski-filmovi velike toplotne provodnosti nanesen na pasivne hladnjake koji služe za rasipanje toplote integrisanih kola visoke gustine.
- Metalizacija poluprovodnika bakrom koji zamenjuje aluminijum nanesenim MOCVD postupkom, koji minimizira rasipanje elektrona. Danas CVD je glavni proces u proizvodnji naprednih poluprovodničkih komponenti.

CVD reakcije mogu se izvoditi u jednom od dva osnovna sistema: zatvoreni-komorni ili otvoreni-protočni reaktor. Zatvoreni reaktor je prvi tip koji je nastao i koristio se za prečišćavanje metala. U njemu se izvodi mešoviti proces koji se sastoji iz transporta u gasovitoj fazi i difuzije u čvrstom stanju. Kao što samo ime kaže, supstance se stavljaju u sud koji se potom hermetički zatvara. Ovo omogućava postizanje zadate temperature koja obezbeđuje energiju potrebnu za odigravanje hemijskih reakcija. Otvoreni CVD reaktor je suprotnost predhodno opisanom zatvorenom CVD reaktoru. U ovom slučaju reaktanti se kontinuirano uvode u sistem i protiču kroz reaktor. Sastoji se iz tri osnovna dela:

- Sistema za punjenje – dostavljanje reaktanta
- Sistema za nanošenje sloja
- Sistema za pražnjenje.

Na slici 1 dat je uopšteni primer tipične CVD aparature.

Na osnovu metode koju koriste za dobijanje energije neophodne za pokretanje hemijskih reakcija CVD procesi se klasifikuju na: temperaturne, ftonske ili plazma procese. Za izvođenje termalnih CVD procesa postoje dva osnovna tipa reaktora: reaktor toplog zida i reaktor hladnog zida, koji mogu biti horizontalni ili vertikalni.

Reaktori toplog zida su suštinski izotermalne peći koje se najčešće zagrevaju izotermalnim elementima. Podloge koje se prevlače stavljaju se unutar reaktora, temperatura dostiže željeni nivo i uvode se reakcioni gasovi. Na Slici 2 prikazana je peć toplog zida koja se koristi za prevlačenje reznog alata sa

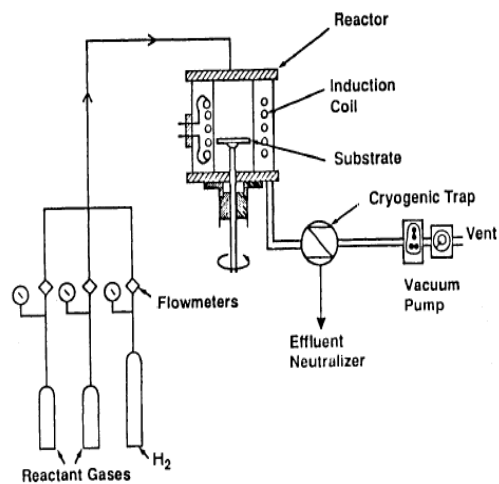
TiC, TiN i Ti(CN). Ovi materijali mogu se nanositi naizmjenično pod precizno kontrolisanim uslovima. Reaktori ovog tipa se obično velikih dimenzija i moguće je nanošenje na hiljade elemenata istovremeno. U nekim slučajevima podloge za nanošenje su postavljene vertikalno (primer su poluprovodničke silikonske ploče). Ovo smanjuje čestično zagađenje i značajno povećava kapacitet šaržiranja (što je suprotno horizontalnom šaržiranju). Prednost ovih reaktora je veoma laka kontrola i regulacija temperature, a mana je što se nanošenje odvija svuda, kako na željenim delovima tako i na zidovima reaktora.

Reaktori hladnog zida – u ovim reaktorima podloga na koju se vrši nanošenje se zagreva direktno indukcionim zagrevanjem ili zračenjem, dok ostatak reaktora ostaje hladan ili bar značajno hladniji. S obzirom da je najveći broj CVD reakcija endoterman, one apsorbuju toplotu i nanošenje se najvećim delom odvija na površini gde je i temperatura najviša, u ovom slučaju na substratu. Zidovu reaktora koji su kod ovog tipa hladniji ostaju ne presvućeni. Na Slici 3 prikazan je jednostavan tip laboratorijskog reaktora koji se koristi za nanošenje volframa na grafitnu podlogu. On se zagreva visokofrekventnom indukcijom (45 MHz), a reakcije se odvijaju pri niskom pritisku od 1Torr. Podloga rotira da bi nanošenje bilo uniformno.

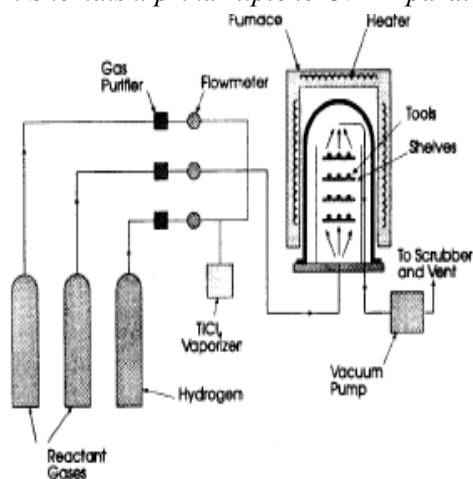
Primer mnogo razvijenijeg reaktora prikazan je na Slici 4 koja pokazuje reaktor konstruisan za nanošenje epitakalnog silicijuma u poluprovodničke svrhe. Kod ovog uređaja snaga se dobija iz generatora visoke frekvencije (20 KHz). Radijacioni reflektor, pokazan na detalju A povećava uspešnost i uniformnost nanošenja. Pritisak u sistemu varira od 100mbar do 1atm.

Reaktori sa atmosferskim i niskim pritiskom – efekat pritiska na prirodu nanesenog sloja je veoma značajan. Pri visokom pritisku (cca. atmosferski) nanošenje je kontrolisano difuzijom, dok pri niskom pritisku limitirajući faktor su reakcije na površini. U praksi, to znači da nizak pritisak generalno obezbeđuje da se dobiju nanešeni slojevi bolje uniformnosti, boljeg stepena pokrivenosti i traženog kvaliteta. Neki reaktanti pri atmosferskom pritisku moraju biti visoko razređeni inertnim gasovima da bi se sprečilo taloženje iz gasne faze dok pri niskim pritiscima razređenje nije potrebno. Ipak, reaktori sa atmosferskim pritiskom su mnogo jednostavnije konstrukcije i značajno niže cene. Oni postižu veću brzinu rada, kontinuirano i sa skorašnjim otkrićima po pitanju dizajna uređaja kvalitet nanešenog sloja je znatno poboljšan.

Reaktori sa visokim stepenom vakuuma – CVD reakcije na ekstremno niskim pritiscima (10^{-5} Torr) su razvijene za nanošenje slojeva kod poluprovodničkih materijala kao što su silicijum-germanijum i neki optoelektronski materijali. Prednosti ovog postupka su u tome što se postiže znatno bolja kontrola strukture nanešenog sloja i velika redukcija nečistoća. U tabeli 1 dat je pregled tipičnih reaktora za CVD proizvodnju koja uključuje reaktore hladnog zida i reaktore toplog zida koji rade pri niskim i atmosferskom pritisku.



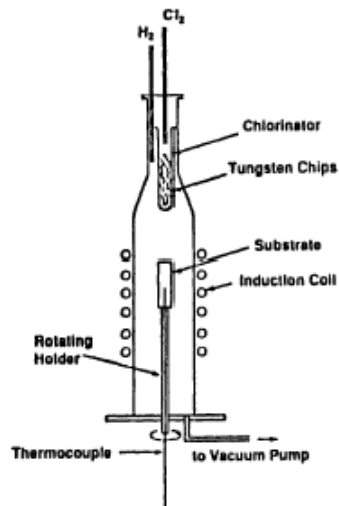
Slika 1. Shematski prikaz tipične CVD Aparature [1]



Slika 2. CVD reaktor toplog zida za proizvodnju reznog alata [1]

Tabela 1. Vrsta reaktora i tipična primena produkata [1]

Tip nanosenog sloja	Primena	Tip reaktora	Pritisak
BPSG (bor-foto-silikatno staklo)	Pasivizacija poluprovodnika	Hladan zid	cca. 1Torr
Epitaksalan silicijum	Poluprovodnici	Hladan zid	80Torr – 1atm
SiO ₂	Pasivizacija poluprovodnika	Hladan zid	1atm
TiC, TiN, Ti(CN)	Rezni alati	Topli zid	1Torr
Si premazi	Poluprovodnici	Topli zid	1Torr
TiO ₂	Solarne ćelije	Hladan zid	1atm
Volfram-silicid	Spojevi poluprovodnika	Hladan zid	1Torr



Slika 3. Laboratorijski CVD reaktor hladnog zida za nanošenje volframa [1]

3. MOCVD (METALO-ORGANIC CVD)

Danas najveću primenu MOCVD nalazi u proizvodnji poluprovodnika i optoelektronskih materijala [1-3].

Metalo-organska jedinjenja su ona kod kojih je atom elementa povezan sa jednim ili više atoma ugljenika iz jedinjenja koja pripadaju grupi ugljovodonika. Elementi koji se koriste pri MOCVD postupku uglavnom su metali iz Iia, Iib, IIIb, IVb, Vb i VIb grupe periodnog sistema elemenata. Metalo-organska jedinjenja na taj način zamenjuju hloride i karbonide koji služe kao prekursori za nanošenje prelaznih metala (IVa, Va i VIa grupa periodnog sistema elemenata) i njihovih jedinjenja. Termin "Metalo-organska jedinjenja" se u CVD tehnologiji ponekad upotrebljeva i kada se koriste jedinjenja koja ne sadrže metal već u svojem sastavu imaju Si, P, As, Se i Te.

Najveći broj MOCVD reakcija se odvija na temperaturama između 300-800°C i pritisku koji varira od 1Torr do atmosferskog.

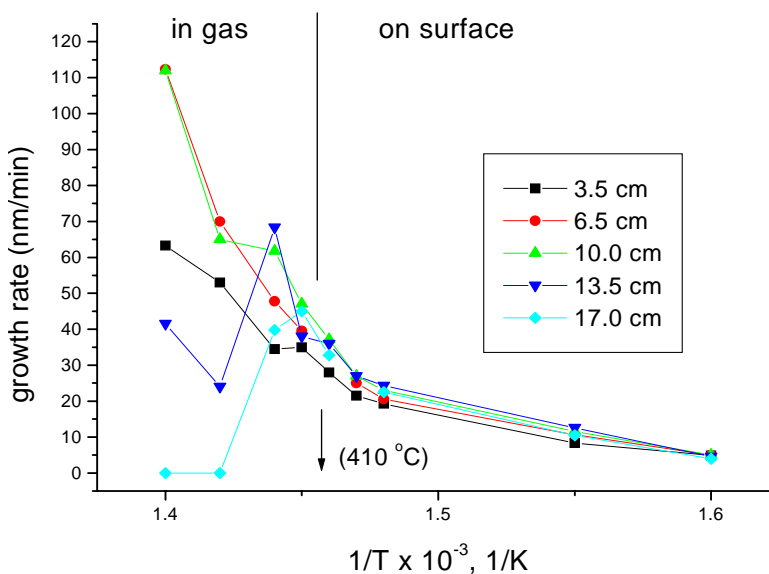
Oprema i hemikalije potrebne za MOCVD postupak imaju veoma visoku cenu, pa se iz tog razloga MOCVD primenjuje u slučajevima kada se traži veoma visok kvalitet i čistoća proizvoda. Kao prekursori pri MOCVD postupku koriste se alkil, cikloalkil, aril i acetilacetatna (acac) jedinjenja.

Kao primer MOCVD postupka imamo rast TiO_2 filma u sistemu niskog pritiska korišćenjem titantetraizopropoksida (TTIP) kao prekursora u horizontalnom cevnom toplozidnom reaktoru [7]. Ukupan pritisak sistema iznosio je 80Pa ($Re \approx 0,5$; laminarni režim), temperatura nanošenja bila je 350-430°C, a

debljina sloja koji je nastao kretala se u opsegu 300-600nm. Kao noseći (50sccm) i razređujući (10sccm) gas uzet je azot. Reaktor je bio opremljen sa FT-IR spektrometrom za praćenje otpadnih gasova, Pyrex pumpom unutrašnjeg prečnika 4,8cm i dužine 31cm, termoparom za merenje temperaturnog režima. Centralna zona reaktora, oko 150mm dugačka, pokazivala je skoro uniformnu temperaturu sa varijacijama od $\pm 2^\circ\text{C}$.

Promene brzine nanošenja u zavisnosti od temperature substrata pokazuju Arenijusov tip zavisnosti i date su na Slici 5. Energija aktivacije procesa može biti izračunata iz nagiba ravnih linija. Ove vrednosti jako izračunate na različitim položajima u reaktoru veoma su različite i to u rangu 35-150kJmol⁻¹, što uglavnom zavisi od različitih eksperimentalnih uslova. Brzina nanošenja prikazana na slici 1 merena je na 5 različitih položaja u reaktoru lociranim na 3,5; 6,5; 10; 13,5; i 17cm redno od ulaza. Ukupno gledajući imamo:

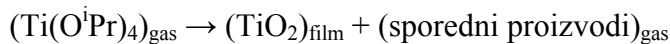
- Na nižim temperaturama: (1) uniforman rast TiO₂ filma duž x-koordinate reaktora, (2) veće brzine rasta filma i (3) veliku količinu neiskorišćenog prekursora.
- Na višim temperaturama: (1) neuniforman rast TiO₂ filma duž x-koordinate reaktora, (2) veće brzine rasta filma u nekim x-položajima i (3) dobro iskorišćenje prekursora.



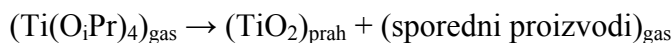
Slika 5. Temperaturna zavisnost ukupne konstante brzine [7]

Da bi došli do jednačine za određivanje brzine rasta filma koristili smo elementarne jednačine fenomena na površini kombinovane sa Frank-Kamenetskii-jevom jednačinom [8]. Za dobijanje modela za proračun u razmatranje su uzete dve mogućnosti: varijanta(I) i varijanta(II).

Varijanta(I) uključuje heterogenu reakciju:



i reakciju u gasovitoj fazi:



odavde, elementarnim računom dobijamo da je brzina taloženja jednaka:

$$r = d\delta/dt \text{ (nm/min)} \text{ ili } r = C_{(x)} L k^{\text{film}} (W_{\text{TiO}_2}/\rho)$$

gde je: W_{TiO_2} – molekularna masa TiO_2 ; ρ – gustina filma; r – brzina nanošenja, L – karakteristična površina.

U ovoj varijanti vrednost energije aktivacije iznosi: $E_a^{\text{film}} = 126 \text{ kJmol}^{-1}$ i $E_a^{\text{prah}} = 370 \text{ kJmol}^{-1}$ na temperaturama do 410°C .

Varijanta(II) se primenjuje za mnogo složenije i/ili mešovite/prikrivene situacije za temperature iznad 410°C . tj. model-varijanta(I) se kombinuje sa *Frank-Kamenetskii*-jevom jednačinom. Primenom ovakvog pristupa na kraju dobijamo da je:

$$[C_{s(x)}/C_{(x=0)}] = [r_{s(x)}/r_{(x=0)}] = [\exp(-K\xi)] / [1+Z_{(x)}]$$

gde je: $[C_{s(x)}/C_{(x=0)}]$ – relativna koncentracija na površini; $[r_{s(x)}/r_{(x=0)}]$ – relativna brzina nanošenja; $K = (k_g x_{\text{ref}}/u)$ – bezdimenziona gasna konstanta; $\xi = x/x_{\text{ref}}$ – normalizovani položaj; $Z = (k_s/k_d)$ – konstante brzine reakcija na površini i difuzije, nezavisne od položaja i brzine nanošenja.

Detalji prikaz varujante (I) i (II) dati su u radu [7]. Na osnovu analize vidimo da je kritična temperatura kada se transport mase premešta sa površine u gasnu fazu na oko 410°C .

4. PLAZMA CVD

Plazma CVD proces takođe je poznat i kao plazma-poguran CVD (PECVD) ili kao plazma-aktiviran CVD (PACVD). Pri ovom procesu reakcija je aktivirana plazmom, a temperatura nanošenja je bitno niža od temperature termalnog CVD [1,4-6].

Nastanak plazme objasnićemo na primeru dvoatomnog gasa, na primer vodonika. Ukoliko gas zagrevamo, svi molekuli će disosovati na atome ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$), a takođe većina atoma će biti jonizovana otpuštanjem elektrona. Formirana plazma se sastoji iz pozitivnih jona vodonika, negativnih elektrona i eventualno neutralnih nejonizovanih atoma vodonika. Jonizacija iziskuje ekstremno visoke temperature ($>5000\text{K}$), a pri radnoj temperaturi od 3700K dostiže se samo 10% jonizacije. Iz tog razloga mnogo prikladniji način dobijanja plazme je pomoću niskovrekventne električne energije, pri čemu se pri znatno nižim temperaturama postiže mnogo viši stepen jonizacije. Pri ovom tipu CVD postupka koriste se dva tipa plazme: neizotermalna i izotermalna.

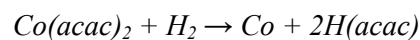
Važna prednost PACVD postupka je što se nanošenje odvija pri temperaturama na kojim ni jedna reakcija ne bi bila moguća pri termalnom tipu CVD postupaka. Ovde prevlaka nastaje na podlogama niske temperature od kojih su najčešće: aluminijski (koji bi se pri višim reakcionim temperatura istopio), organski polimeri (koji bi se u suprotnom razložili ili počeli da isparavaju), metalne legure (čije bi se strukturne geometrijske karakteristike na višim temperaturama promenile. Tipičan primer toga je austenitni čelik). PACVD se odvija na temperaturama u rasponu 250-800⁰C. Pri ovom procesu brzina nanošenja se povećava sa sniženjem pritiska, a kinetika površine je limitirajući faktor brzine. Niska temperatura nanošenja utiče na to da struktura nastalog sloja bude amorfna ili sačinjena od veoma finih kristala što znatno poboljšava osobine dobijenog materijala i još jedna je od prednosti PACVD postupka. U tabeli 2 date su tipične temperature nanošenja pri termalnom i plazma CVD postupku.

Tabela 2. Tipične temperature nanošenja za termalni i plazma CVD proces [1]

Materijal	Temperatura nanošenja (⁰ C)	
	Termalni CVD	Plazma CVD
Epitaksalni silicijum	1000-1250	750
Polisilikon	650	200-400
Silicijum-nitrid	900	300
Silicijum-dioksid	800-1100	300
Titan-karbid	900-1100	500
Titan-nitrid	900-1100	500
Volfram-karbid	1000	325-525

Neki od nedostaka PACVD su: teško dobijanje čistog sloja (za razliku od MOCVD postupka) bez sekundarnih produkata i gasova. Zbog niske reakcione temperature, gasovi naročito vodonik ostaju uključeni u nanešeni sloj. U slučaju jedinjenja kao što su nitridi, oksidi, karbidi ili silicidi, steheometrijski sastav je retko postignut. Generalno, ovo je štetno s obzirom da menja fizičke osobine i smanjuje otpornost na hamijsko nagrizanje i zračenje. U nekim slučajevima ovo je prednost, na primer amorfni silicijum koji se koristi za solarne ćelije ima poboljšane optoelektronske osobine ukoliko je prisutan vodonik. Pri plazma CVD procesu na nižim frekvencijama umeju da se jave naprezanja u nanešenom sloju. Ovo ne predstavlja problem kod veoma tankih filmova koji nalaze primenu kod poluprovodnika, ali kod debljih filmova tipičnih za primenu u metalurgiji ovaj proces može izazvati stvaranje prskotina i cepanje. Još jedan nedostatak PACVD procesa je što neke podloge koje se koriste pri proizvodnji poluprovodnika mogu biti oštećene bombardovanjem jona, naročito ako je energija jona iznad 20eV. Ovo ukazuje na to da brzina nanošenja, a često i osobine nanešenog filma zavise od uniformnosti plazme. Više izložene zone podloge biće oštećenije od onih zaštićenijih.

Primer PACVD postupka prikazaćemo na rastu Co-C-O sloja na čeliku C35 iz kobalt(II)acetilacetona, (acac) [9,10]. Istraživanja su izvođena u reaktoru paralelnih ploča pod visokom frekvencijom plazme (13056MHz), sa niskim stepenom jonizacije (stepen jonizacije $10^{-7} - 10^{-6}$, gustina elektrona $0,6 \times 10^{15} - 1,8 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$) i pritisku od 100-400Pa. Niska temperatura plazma reaktora (750K) uslovljena je brojnim parametrima kao što su gasni protok, temperatura, geometrija reaktora, električna snaga i frekvencija korišćene pri pražnjenju. Za modelovanje interakcije između aktivne plazme i rastućeg Co-C-O sloja predložen je koncept promene koncentracije ulaz/izlaz u okruženju plazme sa semi-teoretskim konceptom laminarnog graničnog sloja (koncept difuzije u čvrstom stanju). Slojevi sa opštom steheometrijom CoC_xO_y su nanešeni iz kobalt(II)acetilacetona, $(\text{Co}(\text{acac})_2)$ redukcijom sa vodonikom:

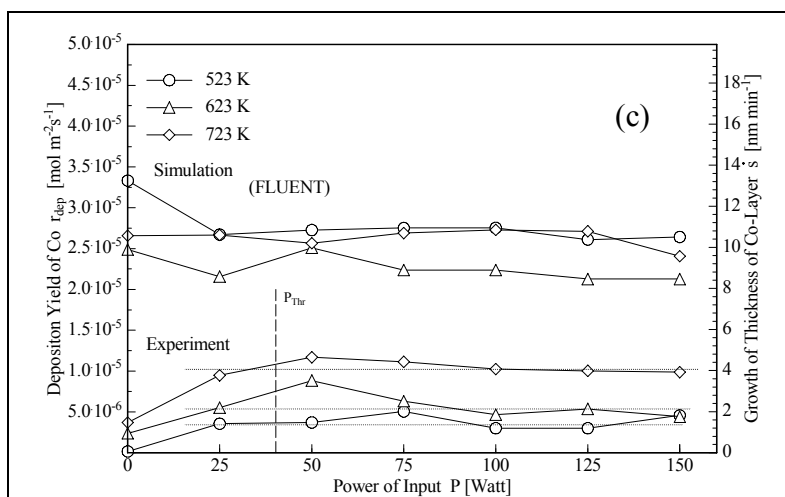


Za atmosferski pritisak Arenijusov pristup pokazuje istu brzinu nanošenja na $318\text{-}352^\circ\text{C}$; $270\text{-}310^\circ\text{C}$; $270\text{-}290^\circ\text{C}$. takođe u eksperimentima je pokazano da brzina nanošenja nije opadala sa padom temperature. Na višim temperaturama dolazilo je do pada brzine zbog sublimacije prekursora.

Reaktor se sastojao iz kontrolera masenog protoka, gornje i donje elektrode, NiCr/ni termopara na gornjoj elektrodi, Eurotherm kontrolera temperature, električne sonde za merenje jačine struje i napona postavljene 8mm iznad donje elektrode. Gornja elektroda bila je perforirana sa 1010 rupa prečnika 1mm. Donja elektroda je zagrejana na maksimalnu temperaturu od 723K i negativne je volataže u rasponu -20V do -475V u zavisnosti od električne snage. Reaktor je izrađen od nerđajućeg čelika sa metalnim zaptivačima. Podloga, prečnika 19,5mm bila je izrađena od čelika (C35), Knoop-ove čvrstoće $\text{HK}0,01=600\text{-}650$. Koncentracija prekursora u gasovitoj fazi je određena pomoću promene mase suda iz kojeg je prekursor isparavan. Molarne frakcije prekursora bile su u opsegu $x(\text{Co}(\text{acac})_2)=0,5\text{-}1\%$. Masa nanesenog sloja dobijena je merenjem mase podloge pre i posle eksperimenta. Vreme nanošenja iznosilo je 2h. odnos gasnog protoka $\text{Ar}(\text{sccm})/\text{H}_2(\text{sccm})$ održavan je na 15/35. Pumpa, gornja (tuš) i donja (podloga) elektroda zagrejane su redno na: $T_{\text{pumpe}}=323\text{K}$; $T_{\text{tuša}}=348\text{K}$; $T_{\text{podloge}}=523, 623 \text{ i } 723\text{K}$. Molarne brzine nanošenja izračunate su pretpostavkom da je nanešen čist Co. debljina sloja izračunata je pomoću gustine Co ($\rho=8,8\text{g}/\text{cm}^3$) i iznosila je $1\text{-}2\mu\text{m}$. Sastav slojeva određen je analizom talasne dužine dispergovanih x-zraka, a kristalna struktura pomoću difrakcije x-zraka. Svi naneseni slojevi sadržali su C i O pored Co. opšta steheometrija slojeva mogla bi se opisati formulom CoC_xO_y gde je $x \approx 0,5$ i $y=0,1\text{-}0,2$.

Zavisnost brzine nanošenja od električne snage sa temperaturom kao parametrom data je na Slici 6. Rasipanje izmerenih rezultata uglavnom potiče od rasipanja molarnih frakcija prekursora u gasovitoj fazi i nalazi se u opsegu $\pm 20\%$. Eksperimentalne krive za 200Pa i 400Pa ne pokazuju zavisnost od snage

iznad granične vrednosti snage, P_{thr} i pri visokim pritiscima. Pod drugačijim uslovima brzina nanošenja raste skoro linearno sa snagom. Granična snaga, P_{thr} je definisana kao snaga pri kojoj je postignuto 80% vrednosti zasićenja. Ona iznosi: $P_{thr} \approx 40W$ za $p=400Pa$; $P_{thr} \approx 90W$ za $p=200Pa$.



Slika 6 – Procenjene (FLUENT) i izmerene vrednosti brzine nanošenja u zavisnosti od RF-snage P . Temperatura substrata: 523K, 623K, 723K; ukupni pritisak 400Pa, $3.0-23.3 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$; gasni protok: Ar-15sccm, H₂-35sccm [9]

Generalno, naš PACVD proces možemo opisati sledećim simultanim procesima:

- (1) homogene hemijske reakcije i fenomeni plazma/gas (plazma potpomaže i čisti CVD hemijske reakcije), $[k_{(p/g)}]$;
- (2) difuzija kroz granični sloj, $[k_{(bl)}]$;
- (3) heterogene hemijske reakcije i fenomeni na čvrstoj podlozi, $[k_{(s)}]$.

Izračunata brzina nanošenja iznosi:

$$r = d\delta_f/dt = (M/\rho)K\Delta C$$

gde je: M – masa prekursora iznad podloge po molekulu; ρ – gustina prekursora iznad podloge; $K = 1/[1/k_{(p/g)}] + [1/k_{(bl)}] + [1/k_{(s)}]$ – ukupni koeficijent transporta; $k_{(p/g)}$ – konstanta brzine homogenih reakcija; $k_{(bl)}$ – konstanta brzine difuzije; $k_{(s)}$ – konstanta brzine heterogenih reakcija podloge; $\Delta C = (C_{max} - C_0)$, C_{max} – koncentracija prekursora ispod gornje elektrode; C_0 – koncentracija prekursora iznad substrata (podloge).

Brzina celog procesa kontrolisana je brzinom difuzije kroz granični sloj kao najsporije reakcije.

Odavde možemo zaključiti da je u sistemu Co-C-O nanošenje pod jakim uticajem stvaranja čestica u gasovitoj fazi. Zbog opreme za stvaranje vakuuma, podloge uvek sadrže kiseonik koji potiče iz prekursorove mešavine. Temperatura nanošenja je niska i maksimalno iznosi 750K.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu izneli smo osnovne postavke, mogućnosti i ograničenja CVD postupaka. CVD je prilagodljiv proces pogodan za proizvodnju prevlaka, prahova, vlakana i monolita. Danas ovo je jedna od glavnih tehnologija za proizvodnju poluprovodnika, reznih alata otpornih na habanje kao i nekih optičkih i optoelektronskih delova sa potrebnom visokom korozionom otpornošću. Po tipu CVD reakcije spadaju u pirolitičke, hidrolitičke, oksido-redukcione, karburizacione i nitrifikacione. Posebnu pažnju posvetili smo dvema vrstama CVD postupaka – MOCVD i PACVD. MOCVD je termalno aktiviran proces koji se odvija na visokim temperaturama ($>900^{\circ}\text{C}$), dok je PACVD proces aktiviran plazmom i odvija se na znatno nižim temperaturama ($300\text{-}500^{\circ}\text{C}$). Kao primer MOCVD postupka obrađeno je nanošenje TiO_2 filma pri čemu je dobijen opseg najbitnijih parametara procesa. Naročita pažnja posvećena je vezi između brzine rasta i temperature reaktora. Kao primer PACVD postupka opisali smo nanošenje Co-C-O podloga na C35 čeliku iz kobalt(II)acetilacetona. Zbog konstrukcije opreme za vakuum ovde je u podlozi uvek prisutan kiseonik.

REFERENCES

- [1] Pierson O.H., Handbook of chemical vapor deposition (CVD), Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- [2] Jensen, K.F., *Chem. Ing. Sci.*, **42**, 923 (1999)
- [3] Komiyama, H. et al., *Chem. Ing. Sci.*, **54**, 1941 (1999)
- [4] Rhee, S., Szekeley, J., J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 133, 2194 (1986)
- [5] Kushner, M. J., J. Appl. Phys. 63 (8), (1988)
- [6] Chin, D-T. and Tsang, C-H., J. Electrochem.Soc.:Electrochemical Science and Technology,(1978) 1461

- [7] Battiston, G.A., Gerbasi, R. and Raic, K.T., Design of MOCVD film growth in a hot wall tubular reactor, CVD-XVI / EUROCV D-14, ECS Meeting, PV 2003-08, Vol.1. Ch.Modeling and simulation, 249-258.
- [8] Frank-Kamenetskii, D.A., *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton, 1960.
- [9] Nurnberg, A., Stolle, R., Wahl, G. and Raic, K.T., Plasma activated CVD of Co-C-O-layers. Deposition rate phenomena, CIMTEC 10, Florence, Italy, 2002, Part C, Section F-1.2: Thin and Thick Film Deposition, 91-99.
- [10] Nurnberg, A., Stolle, R., Wahl, G. and Raic, K.T., Interaction between active plasma and growing Co-C-O layer during PACVD, CVD-XVI/EUROCV D-14, ECS Meeting, PV 2003-08, Vol.1. Ch.Plasma CVD and other assisted methods, 722-729