

REFERIRI LA SISTEME DE DEpunERE A STARTURILOR SUBȚIRI PRIN CVD

Monica L. ENESCU, Petre ALEXANDRU

Universitatea Transilvania din Brașov, Facultatea de Inginerie Tehnologică,

e-mail: monicaenescu@unitbv.ro, alex.p@unitbv.ro

Keywords: deposition technique, CVD, thin films.

Abstract. In this paper are made some references concerning the Chemical Vapour Deposition of thin films for obtaining solar pannels for the conversion of solar energy in electric current conversion which is based on photovoltaic effect. The deposition technique consists in passing through surface of supporter plate. This surface is warm up in a thight room, of a mixture of gases, chemical volatile compounds of the film which folow to be layed. There are producing chemical reactions between the vapours of metallic material (Al, Cu, TiN, WSi) and other gases producing in an atomistic way a solid storehouse on the supporter plate.

1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

Una din descoperirile științifice în ceea ce privește semiconductorul, acesta având un potențial considerabil și în industria fotovoltaică, o constituie tehnologia filmelor subțiri. Termenul de „film subțire” vine de la metoda folosită de depunere a filmului, și nu de la grosimea filmului. Necesitatea filmelor subțiri derivă din nevoia de a controla proprietățile materialelor, ceea ce se poate realiza doar pe distanțe mici, în imediata vecinătate a suprafeței, la interfață. Celulele de film subțire se depun în straturi foarte subțiri și consecutive de atomi, molecule sau ioni. [2]

Din studiul literaturii de specialitate rezultă că în prezent există mai multe metode de depunere a filmelor subțiri. Se pot depune pe suprafața pieselor, straturi extrem de dure. Este posibilă modelarea proprietăților stratului superficial în funcție de necesități, indiferent de natura substratului. În procesul de depunere, atomii depuși sunt legați numai prin legături moleculare datorate forțelor van der Waals, nu atât de puternice ca legăturile ionice. [3]

În lucrarea de față se realizează o scurtă prezentare a tehnicii CVD, pentru a se sintetiza unele dintre caracteristicile acestei tehnici, care fac ca ea să fie una dintre cele mai utilizate metod de depunere a filmelor subțiri.

2. TEHNICA CVD (Chemical Vapour Deposition). GENERALITĂȚI.

Tehnica CVD este cunoscută începând cu anul 1850, datorită lui Wöhler care depune Ti – C – N, carbonitrură de titan, un material cu o duritate foarte mare. Depunerea CVD este o tehnică de tip gaz, în care precursorii se găsesc în stare chimică. [4]

Tehnologia CVD **elimină** o serie de inconveniente caracteristice tehnologiilor tradiționale: consumuri energetice ridicate, durata mare de tratament, control dimensional dificil, necesitatea unor operații ulterioare de finisare în majoritatea cazurilor, prin urmatoarele proprietăți: creșterea rezistenței la uzare și modificarea caracteristicilor tribologice, creșterea rezistenței la oboseală, creșterea rezistenței la coroziune, îmbunătățirea aspectului estetic exterior al produselor. [6]

Această tehnică de depunere constă în trecerea peste suprafața pieselor metalice, încălzite într-o cameră etanșă, a unui amestec de gaze care conține elemente chimice ale stratului sub formă de compuși chimici volatili. Depunerea chimică din vapori (CVD) este un procedeu bazat pe reacții chimice, între un compus volatil al materialului care se

depune și alte gaze, reacții care au scopul de a produce în mod atomistic un depozit solid, nevolatil, pe un suport (substrat) plasat corespunzător.

Astfel, depunerea chimică prin vapori plasează o peliculă de mai multe metale sau compuși ai metalelor precum, Al, Cu, WSi_2 , TiN, pe substrat printr-o reacție chimică sau de descompunere a unei nitruri de gaz (folosită în tehnologia semiconductoare, producerii rulmenților, aplicații electronice, optice și procese corozive). Această tehnică este o acoperire stratificată sau un procedeu de acoperire cu modificarea suprafeței, în care un metal, aliaj, "compozit", dielectric sau ceramic este depus pe un substrat încălzit. În tehnologia CVD stratul rezultă în urma reacțiilor chimice complexe care au loc la temperaturi ale procesului donatorul de metal, gazele din amestec și suprafața metalică a piesei. Agenții gazoși sunt reduși sau combinați în vecinătatea unui substrat ducând la depunerea materialului elementar, aliajului sau compusului dorit pe substrat. [8]

Depunerea chimică din vapori se realizează prin următoarele etape:

- Precursorii sunt aduși în stare de vapori; difuzia reactanților către substrat.
- Descompunerea reactanților în fragmente, datorită temperaturii substratului vor rezulta fragmente mult mai reactive.
- Reacția chimică a fragmentelor cu formarea produșilor. Din reacția chimică rezultă produsul solid, dar mai pot rezulta și produși secundari de reacție și reactanți nereacționați.
- Ieșirea din reactor a produșilor secundari și a reactanților nereacționați.

Cu ajutorul tehnicii CVD, ca urmare a proprietăților enunțate anterior, se poate produce aproape orice tip de material, dar de cele mai multe ori sunt necesare temperaturi ridicate și uneori gaze toxice care sunt ulterior dificil de îndepărtat. Condițiile care se impun substratului sunt ca structura acestuia să nu se modifice ireversibil la temperatura depunerii, să prezinte o rezistență suficientă la coroziune față de gazele utilizate în proces și să fie compatibil cu materialul stratului. Utilizând energia calorică, eliberarea căldurii și radiația violetă, CVD poate fi realizată integral sau independent. Energia, temperatura substratului și rata reacțiilor determină proprietățile nanostraturilor.

Dificultățile procesului sunt date de costul ridicat al precursorilor, dificultatea dirijării reactanților către substrat. Pentru a se favoriza difuzia precursorilor către substrat, în CVD se poate utiliza o plită încinsă și pereți reci ai reactorului, regla concentrația precursorilor, utilizarea unui gaz purtător (gaz de antrenare) care favorizează deplasarea forțată a moleculelor de precursor către substrat.

În figura 1. (a) se prezintă vederea soluției constructive al reactorului chimic, iar în (b) un sistem de reactor CVD.



(a)



(b)

Fig. 1. Reactor CVD

Activare termică poate fi cu: reactorul cu pereți reci (a) și reactorul cu pereți calzi (b), reprezentate în figura 2.

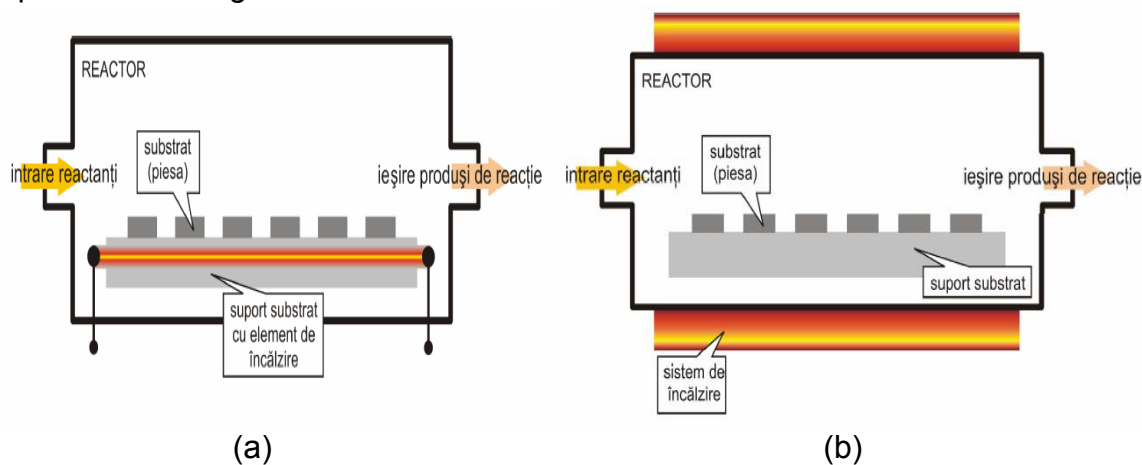


Fig. 2. Reactori

În cazul reactorului cu pereți reci fig. 2. (a) și plită încălzită, pe plită se găsește substratul a cărei temperatură trebuie să fie mai mare decât temperatura pereților reactorului.

Parametrii de control ai tehnicii CVD sunt următorii:

- Temperatură plită și a pereților; temperatura plitei depinde și de stabilitatea precursorilor
- Presiunea și temperatura în vasul de precursori și determină concentrația precursorilor
- Debitul de gaz purtător

Morfologia suprafeței filmului depus este puternic influențat de viteza de reacție. Dacă viteza de reacție este mare atunci se obțin filme poroase, pentru că în acest caz viteza de germinare este mult mai mică decât viteza de creștere. Dacă viteza de creștere este mică atunci se obțin filme dense. Gazul purtător favorizează deplasarea forțată a moleculelor de precursor către substrat. Reglând parametrii de control se pot obține morfologii diferite ale filmului depus.

3. DIFERITE TEHNICI DE CVD

Tehnicile **C.V.D.** sunt specifice pentru depunerea de siliciu policristalin sau de straturi izolante. Ele se realizează în general în cuptoare în care se introduc substanțele reactive.

Calitatea depunerii, proprietățile structurale și electrice, este influențată de presiunea din cuptor. Tehnicile de joasă presiune LPCVD permit depunerea de siliciu policristalin, a cărui utilizare în tehnologia microelectronica a permis creșterea netă a gradului de integrare. În cazul depunerii de straturi izolante, randamentul reacțiilor chimice din cuptor poate fi ameliorat prin activarea moleculelor participante într-un câmp electromagnetic de înaltă frecvență. Frecvența folosită este de 13,56 MHz, valoare autorizată de administrația telecomunicațiilor. Aceasta tehnică este numită PECVD (Creșterea Plasmei prin Depunerea Chimică a Vaporilor). Avantajul acestei depunerii este că folosește în acest proces o temperatură scăzută. Proprietățile peliculei pot fi obținute printr-un bombardament controlat de ioni cu acțiune în substraturile voltaice. Tehnologia PECVD este folosită pentru depunerea straturilor dielectrice la temperatură scăzută, precursorii sunt acționați de plasmă, fluxul de precursor este trecut pe un flux de plasmă, fig. 3.

LPCVD (Presiune Joasă a Depunerii Chimice de Vapor) se caracterizează printr-o rată joasă de depunere, uniformitate înaltă, este folosită în parte, pentru depunerea peliculelor de polisiliciu. Tehnica LPCVD constă în realizarea depunerii chimice în faza de vapori, la joasa presiune. Depunerea se obține într-un cuptor cu pereți calzi, fig. 2. (b), la temperaturi de 500...600°C. Se injectează în incinta cuptorului gazele active care vor reacționa, sintetizând materialul ce urmează a fi depus. Este o tehnică CVD în vid, ceea ce face ca ea să fie scumpă. Această tehnică utilizează precursori instabili.

Straturile subțiri de până la 10 μm pot fi depozitate folosind presiune specială neutralizând procesele. PECVD sunt folosite în mod obișnuit pentru metalele pasive („protecție la zgârieturi”), gravare, măști generate, depunerea stratului superficial, depunerea stratului funcțional mecanic.

În tehnica PECVD substanțele sau elementele ce urmează a fi depuse sunt generate la joasa temperatura, prin aport de energie electromagnetică (furnizată de o sursă de radiofrecvență). Tehnica evita deci încălzirea la temperaturi înalte, care poate avea consecințe nedorite uneori (spre exemplu : redistribuirea dopanților). Totuși, pentru a obține o bună calitate a straturilor depuse, este necesară o încălzire ușoară a substraturilor pe care se realizează depunerea. (câteva sute de grade, eventual).

În figurile 3. și 4. sunt prezentate schematic principiile reactorului chimic de obținere/depunere a straturilor.

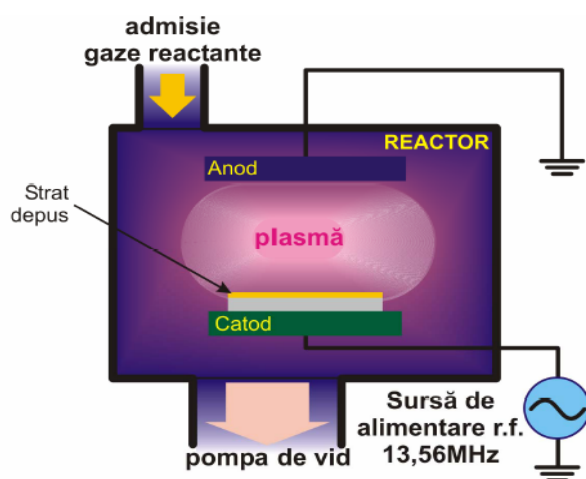


Figura 3. Reactor cu activare în plasmă

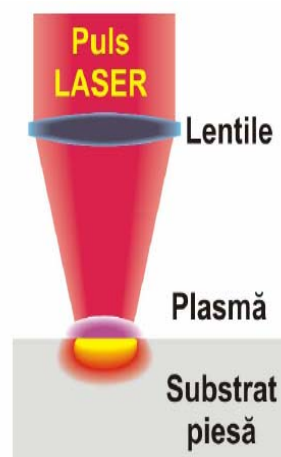


Figura 4. Reactor cu fascicul laser

Mecanismul pirolitic: fasciculul laser încălzește suprafața substratului, iar prin convecție o parte din energia termică primită de suprafață este cedată moleculelor de gaz din vecinătatea ei, amorsând astfel reacțiile chimice de depunere. Mecanismul fotolitic: descompunerea directă a moleculelor de gaze de către fotoni energetici, producând astfel specii atomice sau moleculare capabile să conducă la depuneri de straturi solide. [1]

Comparativ cu LPCVD care necesită temperaturi ridicate mai mari de 450°C. Această tehnică poate fi aplicată și în cazul aluminiului metalizat, pentru că procesul are loc la temperaturi de 300°C. [7]

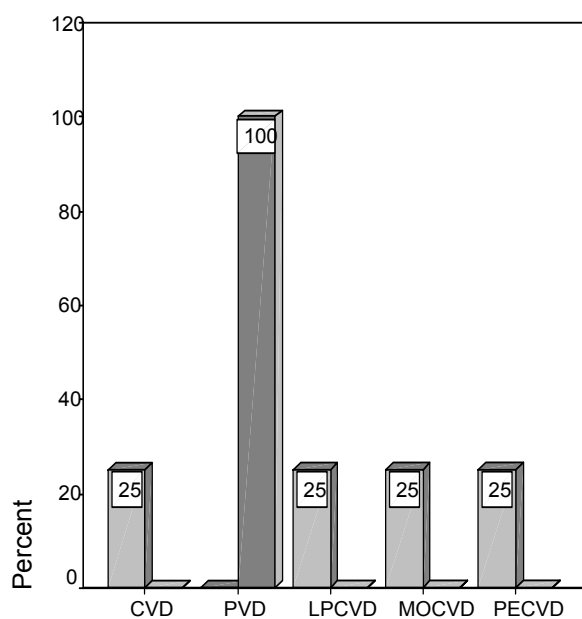
PECVD și APCVD sunt utilizate pentru producerea de nanopulberi și filme subțiri nanostructurate. APCVD (Depunerea Vaporilor Chimici prin Presiunea Atmosferică) este caracterizată prin rată înaltă de depunere, uniformitate săracă, nivel înalt de contaminare.

În cazul tehnicii LCVD (Depunere Chimică din Vaporii prin Laser) activarea precursorilor se obține cu ajutorul unui fascicul laser, fig. 4. Și această tehnică este o tehnică scumpă.

4. CONCLUZII

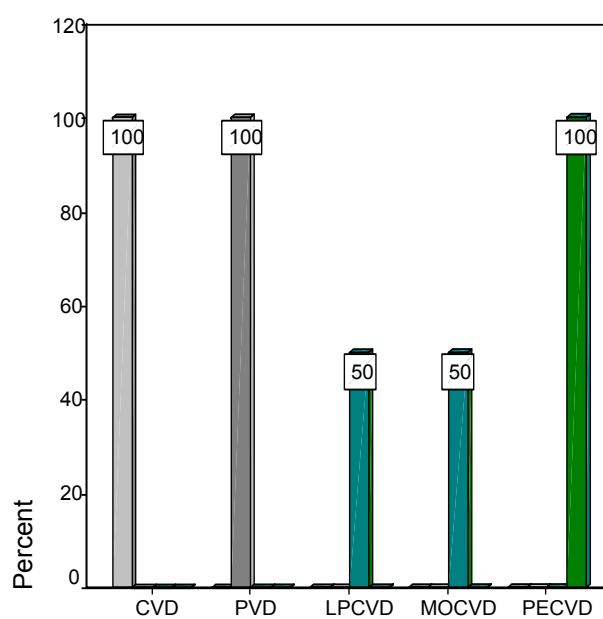
Utilizând programul de statistică SPSS, [1] și ținând cont de următoarele caracteristici: controlul grosimii filmului, controlul compoziției și controlul de contaminare, pentru tehnicile CVD, PVD, LPCVD, MOCVD și PECVD, datele sunt culese din bibliografia [7], au rezultat următoarele grafice:

➤ Graficul 1 - controlul contaminării în tehnicile de depunere



tehnici de depunere

Grafic 1. Corelație tehnici-control contaminare



tehnici de depunere

Grafic 2. Corelație tehnici-control grosime

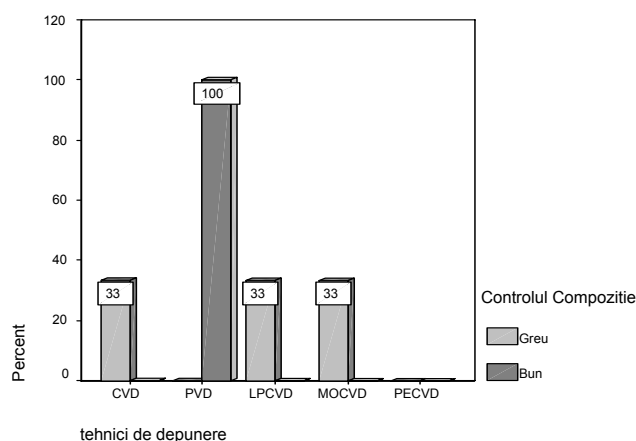
Interpretare grafic 1: În ceea ce privește tehnicile CVD, LPCVD, MOCVD și PECVD controlul contaminării s-a dovedit a fi în măsura de 25%, suprafețe îngrijite, curate. În tehnica PVD controlul contaminării este în proporție de 100%, adică o suprafață excelentă din punctul de vedere al contaminării.

➤ Graficul 2 - controlul grosimii

Interpretare grafic 2: în proporție de 100% în cazul tehnicilor CVD, PVD și PECVD, s-a observat că parametrul ce influențează grosimea depunerii este caracteristica reactanța a depunerii, care are o rată de curgere, temperatură și timp ce permit reacționarea produșilor. Celelalte două tehnici, MOCVD și LPCVD, sunt în proporție de 50%, concluzionând că în acest caz, parametrul ce influențează grosimea depunerii este reactanța metodei, având o rată de curgere, temperatură și plasmă suficiente pentru a reacționa produșii.

➤ Grafic 3 - controlul compoziției

Interpretare grafic 3: În studiul realizat, s-a dovedit că tehnica PVD este cea mai eficientă tehnică de depunere având o compoziție bună. Celelalte tehnici au o compoziție greoaie și din acest motiv ele nu sunt fiabile decât în proporție de 33%.



Grafic 3. Corelație tehnici - control compoziției

Tehnicile CVD au randamente mici, ca urmare a controlării dificile a difuziei reactanților către substrat. Această dirijare însă se poate obține, așa cum s-a prezentat în lucrare, prin introducerea unui gaz purtător, prin încălzirea plitei și răcirea pereților. Forma reactorului determină forma stratului de graniță, adică determină randamentul. Tehnica CVD se aplică la suprafețe mici de depunere, în cazul unor straturi cu rezistență mecanică foarte mare, cu duritate ridicată, materiale care se corodează foarte greu și materiale dense, de exemplu: Al_2O_3 , TiN, TiB, Si_3N_4 , SiC.

5. BIBLIOGRAFIE

- [1] Coman, C., Medianu, N. (2003) Statistică socială. Teorie și aplicații. Brașov, Informarket
- [2] Grove, A., S. (1967) Physics and Technology of Semiconductors Devices, New York
- [3] Maissel, L.I., Clang, R. (1970) Handbook of Thin Film Technology, New York
- [4] Muller, R. S. (1999) Handbook of Micro/Nano Tribology, CRC Press LLC
- [5] Singer, P., H. (1986) Semiconductor International
- [6] Taniguchi, N. (1995) Nanotehnologie – Sisteme de procesare integrată pentru produse ultrafine și de ultraprecizie. Tokyo
- [7] * http://cedb.postech.ac.kr/~lamp/eng/research_cvd.php
- [8] * <http://zeus.east.utcluj.ro>