

بخش ۲: روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی بخار

نویسندگان: مبینا کلهریان، معصومه قاسمی نژاد

مقدمه:

تولید نانوذرات با رسوب‌دهی شیمیایی بخار از قرن نوزدهم ظهور پیدا کرد. در سال ۱۹۶۰ این روش برای ساخت نیمه‌هادی‌ها، پوشش‌های کاربردی روی ابزارهای تراشکاری و پوشش‌های تنگستنی مورد استفاده قرار گرفت.

در سال ۱۹۶۳ رسوب‌دهی شیمیایی بخار با کمک پلاسما در حوزه الکترونیک بکارگرفته شد. در ۱۹۶۸ کاربرد سماتته شده پوشش داده شده با روش CVD در صنعت مورد استفاده قرار گرفت. در سال ۱۹۸۰ نیز پوشش‌های الماسی با کمک CVD ظهور پیدا کرد.

امروزه همچنان پژوهش‌های گسترده‌ای در راستای گسترش و بهبود روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی صورت می‌پذیرد.

در این بخش برخی از روش‌های تولید نانوذرات با رسوب‌دهی بخار شیمیایی و اساس عملکرد آنها توضیح داده خواهد شد.

۱- انواع روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی بخار

منابع زیادی مانند گرما، پلاسما، لیزر، فوتون و ... برای تشکیل لایه نازک با رسوب‌دهی شیمیایی بخار استفاده می‌شود. بنابراین روش‌های زیادی با مکانیسم رسوب شیمیایی بخار منجر به تولید لایه‌های نازک می‌شوند. برخی از آنها در ادامه به اختصار توضیح داده شده است.

۱-۱- CVD گرمایی

در این فرآیند از انرژی گرمایی برای فعالسازی واکنش‌های گازی و گاز-جامد استفاده می‌شود. این فرآیند می‌تواند در حالت‌های دما بالا یا پایین، فشار بالا یا پایین، دیوار داغ یا سرد انجام شود. در همه این حالت‌ها

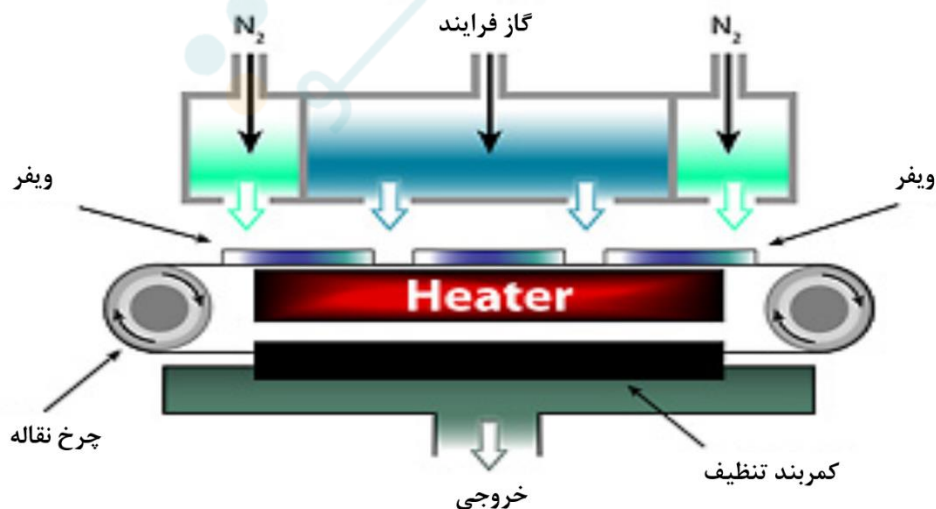
گازهای واکنش‌دهنده به راکتور انتقال یافته و زیرلایه برای افزایش بازدهی رسوب گرم می‌شود. همچنین محصولات فرعی از راکتور حذف می‌گردد.

رسوب‌دهی شیمیایی بخار در فشار اتمسفری (APCVD)

رسوب‌دهی شیمیایی بخار در فشار اتمسفری (APCVD) می‌تواند در دمای بالا و یا پایین مورد استفاده قرار گیرد. پوشش فلزی سخت مانند کاربید تیتانیوم و نیتريد تیتانیوم (راکتور دیواره داغ) و لایه‌های سیلسیوم اپیتکسیال (راکتور دیواره سرد) معمولاً در دمای بالا تولید می‌شود. تشکیل بسیاری از لایه‌های نازک (مانند SiO_2) نیز مستلزم رسوب در دمای پایین است. شکل ۱ نمایی از این دستگاه را نشان می‌دهد.

بیشتر بدانید:

در رشد مرتب کریستالی (ordered) کریستال‌های رشد یافته با یک الگوی دیگر نسبت به لایه زیرین رشد یافته و لایه‌های جدید را تشکیل می‌دهند ولی در فرآیند اپیتکسیال اتم‌های پوشش با توجه به ساختار کریستالی زیرلایه رشد کرده و ساختار کریستالی مشابه ساختار زیرین خود ایجاد می‌کنند.



شکل ۱: راکتور APCVD

کارایی زیرلایه به دلیل نرخ پایین رسوبدهی، کم است. سایر چالش‌های موجود در این روش شامل عدم یکنواختی ضخامت، پوشش‌دهی نامناسب سطوح غیر مسطح، آلودگی، دشواری برقراری استوکیومتری واکنش و وجود نواقص حفره‌ای است.

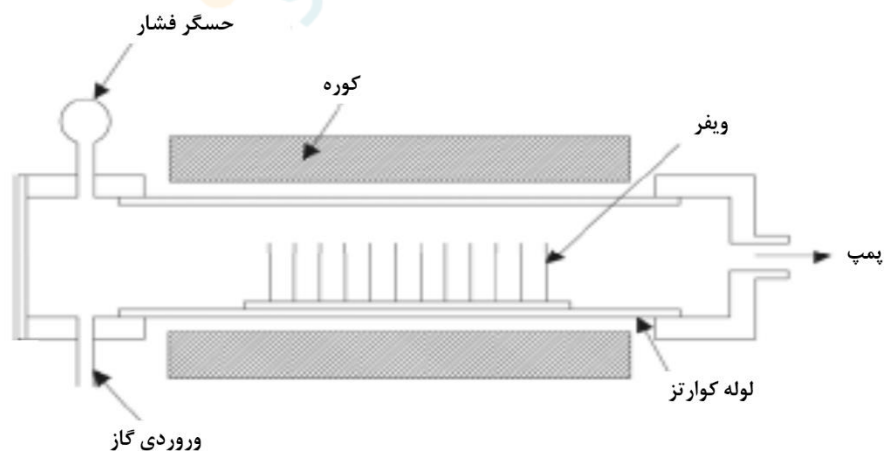
رسوبدهی شیمیایی بخار در فشار پایین (LPCVD)

فرآیند رسوبدهی شیمیایی بخار براساس محدوده فشار راکتور به حالت‌های زیر تقسیم‌بندی می‌شود.

- فشار بین ۱ تا ۱۰۰ تور، CVD در فشار کاهش‌یافته (RPCVD)
- فشار بین ۱ تا ۱۰ میلی تور، CVD فشار پایین (LPCVD)
- فشار در نزدیکی 10^{-7} تور، UHVCVD

در فشار پایین، غلظت بیشتری از گاز متراکم شده و مقادیر بیشتری از گاز به زیرلایه نفوذ می‌کند. اغلب رشد لایه نازک با نرخ واکنش محدود می‌شود. نواقص کمتری به دلیل فشار کم وجود دارد. یکنواختی پوشش و ضخامت فیلم در سطوح غیرمسطح بیشتر خواهد بود. این امر به دلیل کاهش واکنش‌های ناخواسته در فشار پایین است.

رشد کنترل شده با نرخ واکنش منجر به چسبندگی فشرده زیرلایه در اتاقک LPCVD می‌شود و این امر باعث افزایش کارایی زیرلایه می‌گردد. این راکتور می‌تواند بصورت دیواره داغ و یا سرد استفاده شود. ولی اکثر LPCVDهای تجاری دیواره داغ هستند. راکتورهای دیواره داغ توزیع دمایی یکنواخت‌تری دارند. اما سطح دیواره راکتور نیز پوشش داده می‌شود. این راکتور عمدتاً برای فیلم‌های پلی کریستال مناسب است. نرخ واکنش در راکتورهای دیواره سرد کاهش می‌یابد ولی کیفیت فیلم بهتر کنترل می‌شود و برای فیلم‌های اپیتکسیال مناسب است.



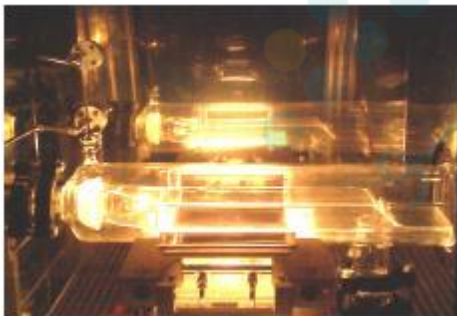
شکل ۲: نمایی از راکتور LPCVD

بطور کلی از مشخصه LPCVD می‌توان به نقص کم، عدم نیاز به گاز حامل، نرخ رشد کم، و وابستگی دمایی بالا اشاره کرد.

انواع ساختارهای نانوبلوری را می‌توان با استفاده از روش UHV-CVD تولید کرد. این روش برای تولید ویفرهای چند لایه‌ای و فیلم‌های اپیتکسیال با کیفیت بالا نظیر ژرمانیوم سیلیکون استفاده می‌شود. این فرآیند به طور وسیع در صنایع نیمه‌هادی برای رسوب فیلم‌های نازک نظیر GaAs روی سیلیکون کاربرد دارد. همچنین به دلیل استفاده از دمای خیلی پایین، برای تهیه ترانزیستورهای فیلم نازک (مورد استفاده در دیودهای PIN) نیز مناسب است.

۱-۲- رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (MOCVD)

در این فرآیند از مواد اولیه آلی-فلزی نظیر تانتالیوم اتوکسید و تترادی متیل آمینوتیتانیوم (TDMAT) برای تولید روکش‌هایی از جنس اکسید تیتانیوم (TiO_2) و برای تهیه نیتريد تیتانیم (TiN) استفاده می‌شود. واکنش‌دهنده‌ها در دمای نسبتاً پایین فرار هستند. در این روش می‌توان لایه‌های نازک اپیتکسیال با کیفیت بالایی در مقیاس نانو ایجاد کرد. هم واکنش‌دهنده‌ها و هم محصولات جانبی می‌تواند خطرناک باشد. وقتی این روش تحت خلاء خیلی بالا قرار گیرد، MOMBE نامیده می‌شود. شکل ۳ دستگاه MOCVD را نشان می‌دهد.



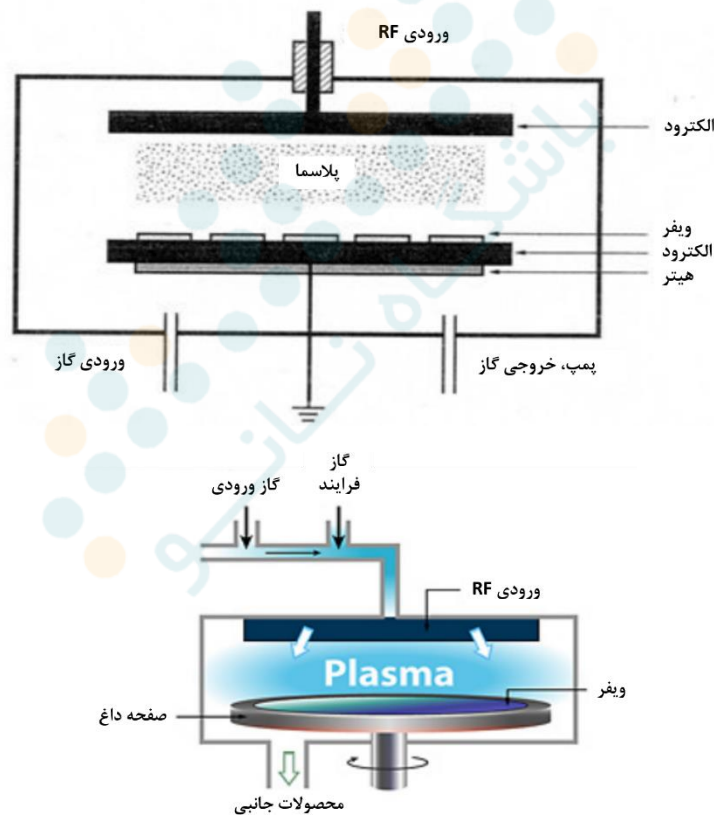
شکل ۳: نمایی از راکتور MOCVD

۱-۳- رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسمایی (PECVD)

در این روش، پلاسمای RF یا DC در نزدیکی زیرلایه ایجاد می‌شود. مانند روش کندوپاش، یون‌های پراثری مومنتوم و انرژی خود را به مولکول‌ها و اتم‌های گازی واکنش‌دهنده انتقال می‌دهند (شکل ۴). این انتقال انرژی

باعث شکست مولکول‌ها و کمک به واکنش‌های شیمیایی می‌شود. همچنین ممنوم انتقال یافته به یکنواختی بهتر پوشش کمک می‌کند. از طرف دیگر پلاسما کیفیت لایه نازک را در دما و فشار پایین‌تر بهبود می‌بخشد. به عنوان مثال کاربرد تیتانیوم که بصورت نرمال زیر ۱۲۰۰ درجه سلسیوس تشکیل نمی‌شود، با کمک پلاسما امکان تولید آن در ۷۰۰ درجه سلسیوس فراهم می‌گردد. زمانیکه لایه‌های فلزی (مانند Al) بین لایه‌های دی‌اکتریک (عایق مانند SiO_2) قرار گرفته است، استفاده از دمای پایین بسیار مفید می‌باشد.

در مقایسه با روش کندوپاش، در این روش فشار بالاتر (۵ تا ۵۰ میلی تور) است. بنابراین یون‌ها با انرژی کم‌تری به زیرلایه برخورد می‌کنند (ذرات بیشتر بایکدیگر برخورد کرده و انرژی خود را از دست می‌دهند). این امر نواقص کندوپاش را روی زیرلایه کاهش می‌دهد.



شکل ۴: نمایی از راکتور PECVD

❖ انواع راکتورهای PECVD

۱- راکتور نوع رینبرگ (Reinberg) (مستقیم):

* واکنش دهنده‌ها، محصولات جانبی، زیرلایه و پلاسما در یک فضا هستند.

* طراحی موازی صفحات

* زیرلایه چرخنده

* پلاسمای RF

۲- راکتور جریان پایین (Downstream) (غیرمستقیم):

* پلاسما در یک اتاقک جدا ایجاد شده و به راکتور پمپ می‌شود.

* کنترل بهتر کیفیت فیلم، خلوص و استوکیومتری

در رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو (MPCVD)، ماده اولیه در پلاسمایی که از برهمکنش امواج مایکروویو و مخلوط گازی (معمولاً مخلوط گازهای H_2 ، CH_4) ایجاد می‌شود، قرار می‌گیرد. این برهمکنش فرآیند هسته‌زایی ناهمگن (هتروژن) را القا می‌کند. در مرحله بعد هسته‌های مذکور به یکدیگر چسبیده و فیلم یکنواختی را تشکیل می‌دهند. جهت‌گیری هسته‌های اولیه وابسته به جریان DC اعمال شده و تأثیرات پلاسما می‌باشد. مورفولوژی (ریخت‌شناسی) روکش‌های ایجاد شده از این روش به چندین پارامتر نظیر فشار، ترکیب گاز، و بستر سیلیکون و... بستگی دارد.

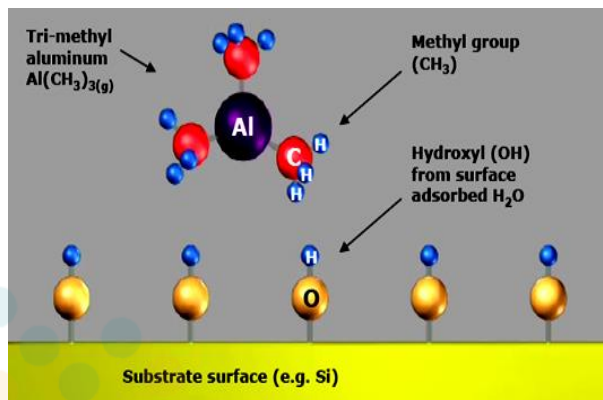
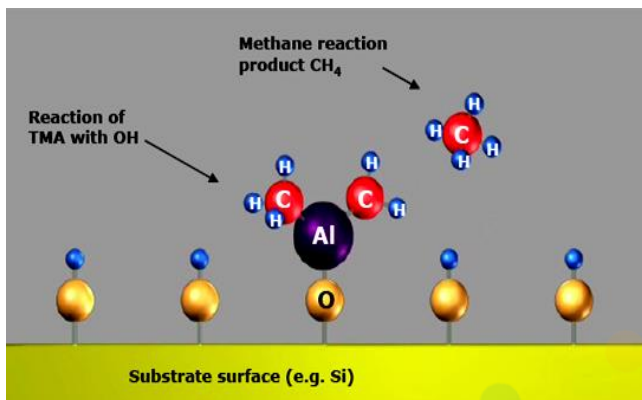
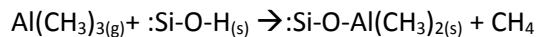
رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسمایی دور (RPCVD) مشابه روش PECVD است و تنها تفاوت آن در موقعیت ویفر نسبت به پلاسمای ورودی است. در واقع ویفر به طور مستقیم در ناحیه پلاسما قرار نمی‌گیرد. خارج کردن ویفر از ناحیه پلاسما باعث می‌گردد فرآیند در دمای اتاق انجام شود.

۱-۴- رسوب‌دهی شیمیایی بخار لایه اتمی (ALCVD)

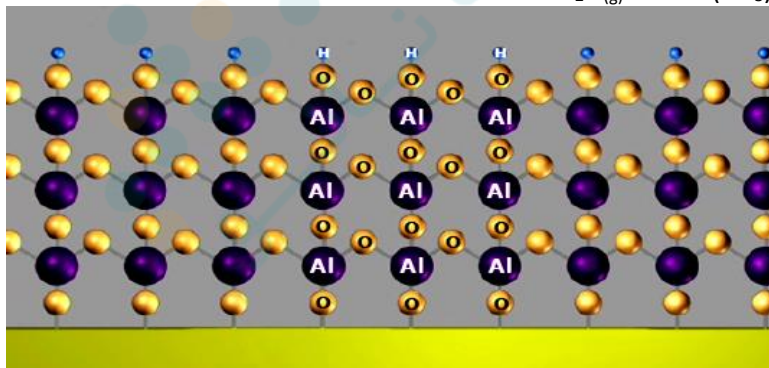
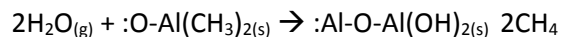
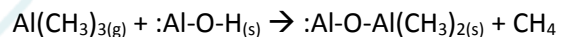
در فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار لایه اتمی، دو ماده اولیه به عنوان مثال $Al_3(CH)_3$ و آب) به طور متناوب داخل محفظه واکنش وارد می‌شوند. یکی از این مواد در غیاب ماده دوم روی سطح یک ویفر (سطحی که رسوب روی آن ایجاد می‌شود) جذب می‌شود. جذب این ماده تا اشباع شدن سطح ادامه می‌یابد. سپس ماده دوم به محیط اضافه شده و واکنش انجام می‌پذیرد. ضخامت فیلم با مقدار ماده ورودی به محفظه واکنش کنترل می‌گردد. در این روش امکان کنترل دقیق ضخامت فیلم و یک شکل بودن آنها وجود دارد (شکل ۵ و ۶).

بخار آب جذب سطح شده و گروه هیدروکسیل با سیلیکون پیوند برقرار می‌کند (Si-O-H)

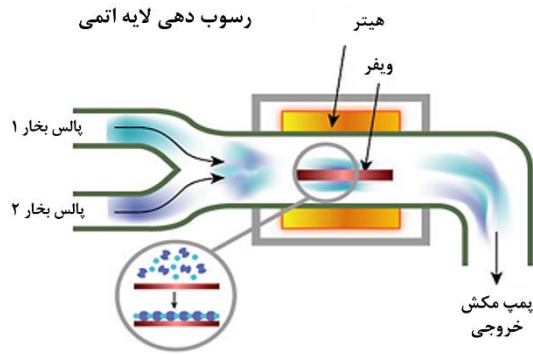
تری متیل آلومینیوم به محفظه اضافه می‌شود و با گروه هیدروکسیل روی سطح واکنش می‌دهد و متان به عنوان محصول واکنش تولید می‌شود.



مراحل بالا مجدد تکرار می‌شود و لایه‌های Al_2O_3 بر روی هم تشکیل می‌شود. واکنش‌های انجام شده در هر سیکل:



شکل ۵: مراحل تشکیل فیلم نازک با روش ALD



شکل ۶: نمایی از دستگاه ALCVD

۲- مزایا و معایب عمومی روش CVD

مزایا:

- ✓ با توجه به ماهیت واکنش‌ها، لایه‌نشانی روی زیرلایه‌های حفره‌دار هم به خوبی قابل انجام است، ضخامت لایه یکنواخت و مستقل از شکل بستر است.
- ✓ سرعت لایه‌نشانی نسبتاً بالاست (۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر بر ثانیه)
- ✓ چسبندگی آن بهتر از روش‌های فیزیکی است.
- ✓ این روش برای لایه‌نشانی‌های چندلایه‌ای، بسیار مناسب است.
- ✓ فرآیند را در فشار معمول می‌توان کنترل نمود.

معایب:

- ✓ با توجه به اینکه واکنش‌های قابل قبول در درجه حرارت‌های پایین به ندرت قابل انجام است، بنابراین در این روش، انجام واکنش‌ها نیاز به درجه حرارت بالایی دارد که این موجب ایجاد تنش‌های حرارتی می‌شود که یک عامل منفی روی لایه و زیرلایه قلمداد می‌شود.
- ✓ در بعضی واکنش‌های لایه‌نشانی به دلیل استفاده از بخارهای خورنده امکان تخریب زیرلایه وجود دارد.
- ✓ کنترل واکنش‌ها و در نتیجه کنترل یکنواختی بسیار مشکل است.

- ✓ جزئیات ترمودینامیک در این روش بسیار پیچیده و کنترل آنها گاهی بسیار سخت می‌شود.
- ✓ امکان بروز واکنش‌های ناخواسته در این روش وجود دارد که گاهی ممکن است موجب اشکالات جدی در لایه‌نشانی و یا داخل راکتور شود.
- ✓ امکان وجود خطر انفجار هیدروژنی در راکتور وجود دارد.
- ✓ اکثر مواد واکنش‌دهنده گران هستند.

۳- مقایسه روش‌های CVD

در جدول زیر برخی از مزایا، معایب و کاربردهای ۴ روش مختلف CVD ارائه داده شده است.

جدول ۱: مزایا، معایب و کاربردهای روش‌های مختلف CVD

PECVD	MOCVD	LPCVD	APCVD	
دمای کم برای انجام لایه-نشانی، چسبندگی بالا	قابل استفاده برای فلزات، نیمرساناها و دی‌الکتریک‌ها	یکنواختی عالی، خلوص بالا	ساده، نرخ رسوب گذاری بالا، ارزان	مزایا
پلازما گاهی موجب تخریب لایه و حتی نمونه می‌شود	بسیار رسمی، گران قیمت	نرخ رسوب گذاری پایین	یکنواختی کمتر، خلوص کمتر	معایب
لایه‌نشانی دی‌الکتریک	ساخت LED، دیود لیزرها، نیمرساناها	لایه‌نشانی دی‌الکتریک‌ها، پلی‌سیلیکن	لایه‌های اکسیدی ضخیم	کاربرد عمده

۴- نتیجه گیری

روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی بخار در دماهای بالا و فشار پایین انجام می‌شود. سه مرحله اصلی این روش‌ها عبارتند از واکنش سطحی (سینتیکی)، نفوذ (انتقال جرم) و واجذب. CVD براساس نوع منبع گرمایی، دما و فشار اتاقک به چندین روش تقسیم می‌شود. هر یک از این روش‌ها براساس هزینه مورد نیاز، یکنواختی پوشش، قابلیت ایجاد لایه اپیتکسیال، کنترل مشخصه لایه نازک تولید، دارای مزایا و معایبی هستند.

منابع:

1. Ch. .Bhattacharjee and A. Nath, Review article Chemical vapour deposition (CVD) technique and the synthesis of carbon nano materials (CVMs).
2. M. Kumar and Y. Ando, Review article Chemical vapour deposition of carbon nano tubes: a review in growth mechanism and mass production.
3. M. Kumar and Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production
- 4- C. Jones, Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications