

Chemické metody – plynná fáze

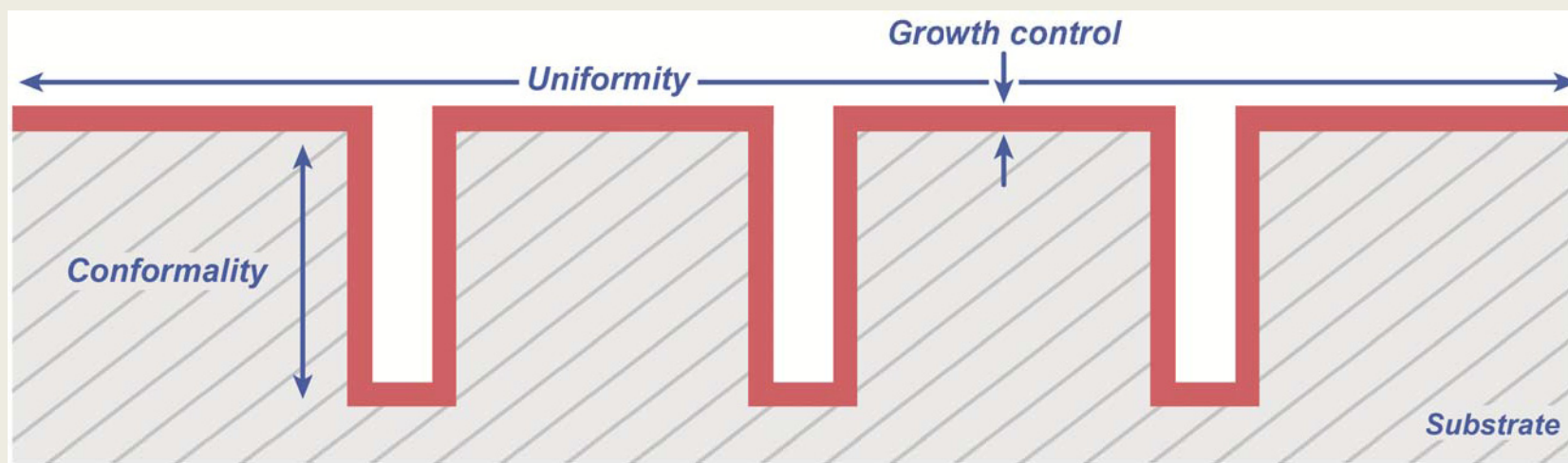
- Chemické reakce prekurzorů lze aktivovat i UV zářením – **PHCVD**.
- Foton aktivuje molekuly nebo atomy, které pak vytvářejí volné radikály nesoucí hodně energie -> ty pak rozbijí velké organické molekuly.
- Lze pak použít i velmi nízkou teplotu reaktoru (150°C).
- Typicky se používá rtuť jako volný radikál -> UV rtuťová výbojka v CVD reaktoru.
- Rtuť je významné omezení této technologie.

Chemické metody – plynná fáze

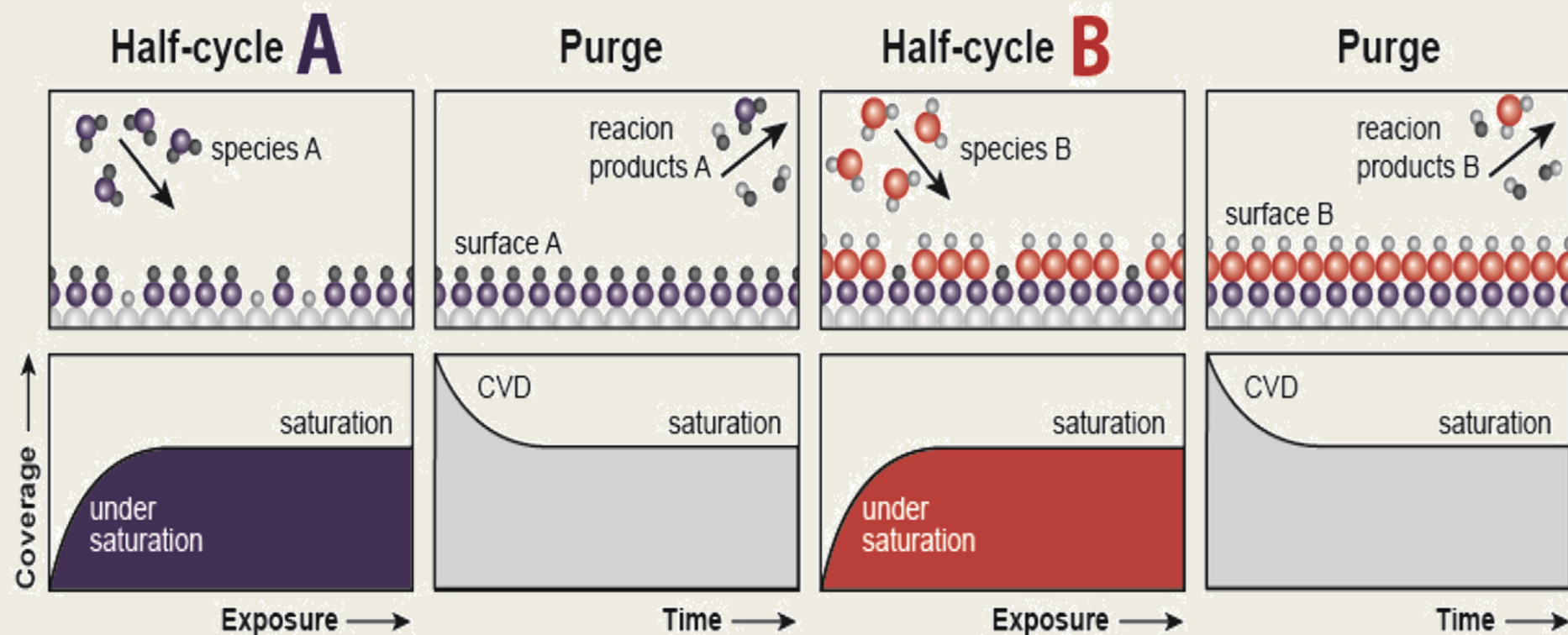
- **Laserem indukované CVD** (LCVD) využívá lokálního ohřevu substrátu laserem nebo k rozkladu prekurzorů.
- Je třeba najít shodu mezi potřebnou velikostí aktivační energie prekurzoru a vlnovou délkou laseru.
- Mezi CVD lze zařadit i **termální oxidaci**. Podložka je vyrobena z materiálu, který chci nechat zoxidovat.
- Velmi důležitá technologie polovodičového průmyslu, kdy je potřeba vyrobit velmi čistou strukturu SiO_2/Si .
- Skelný SiO_2 vytváří ochrannou vrstvu pro p-n přechod.
- Oxiduje se při teplotě 700°C až 1200°C : atmosféra kyslíku + vody, nebo v čisté vodní páře.
- Pára dosahuje větších rychlostí a rychlost oxidace závisí na parciálním tlaku páry.
- Rychlost oxidace klesá s tloušťkou SiO_2 -> je to bariérová vrstva.
- Současně je v reaktoru HCl , která na sebe váže nečistoty.

Chemické metody – plynná fáze

- Termální oxidací vytvořené oxidy kovů slouží většinou jako kondenzátory v IC, nebo antireflexní vrstvy (TaO_5) ve slunečních kolektorech, nebo jako funkční mezivrstva při vytváření spojů kov-sklo a v neposlední řadě jako antikoroziční úprava.
- V poslední době významně rozvíjející metodou je **ALD (atomic layer deposition)**.
- Perspektivní metoda umožňující deponovat tenkou vrstvu po jednotlivých monovrstvách.



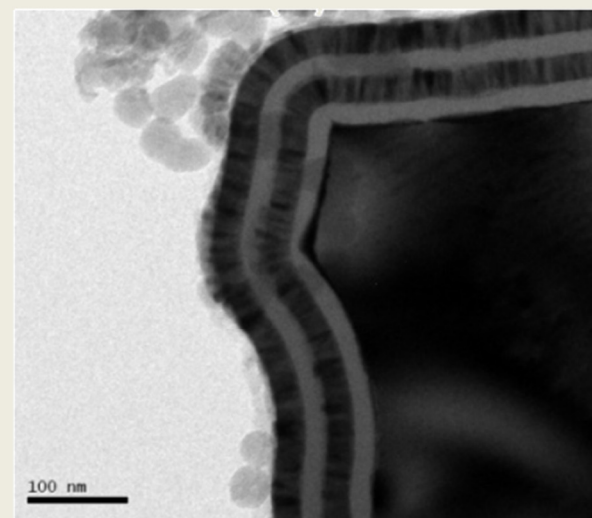
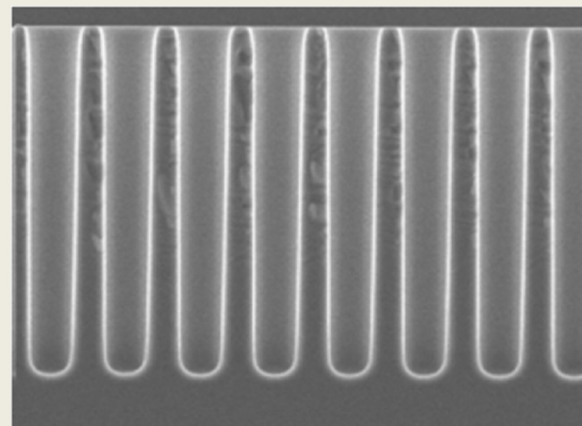
Chemické metody - ALD



- Reactants (precursors) are pulsed into reactor **alternately** and **cycle-wise** (ABAB..)
- Precursors react through **saturation** (**self-limiting**) surface reactions
- A **sub-monolayer** of material deposited **per cycle**

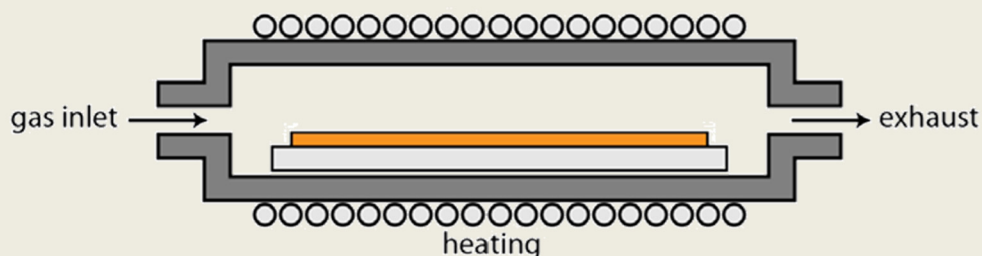
Chemické metody - ALD

1. Control of film growth and thickness
'Digital' thickness control
2. High conformality/step coverage
Self-limiting surface reactions
3. Good uniformity on large substrates
300 mm and even bigger
4. Low substrate temperatures
Between 25 - 400 °C
5. Multilayer structures and nanolaminates
Easy to alternate between processes
6. Large set of materials and processes
Many different materials demonstrated

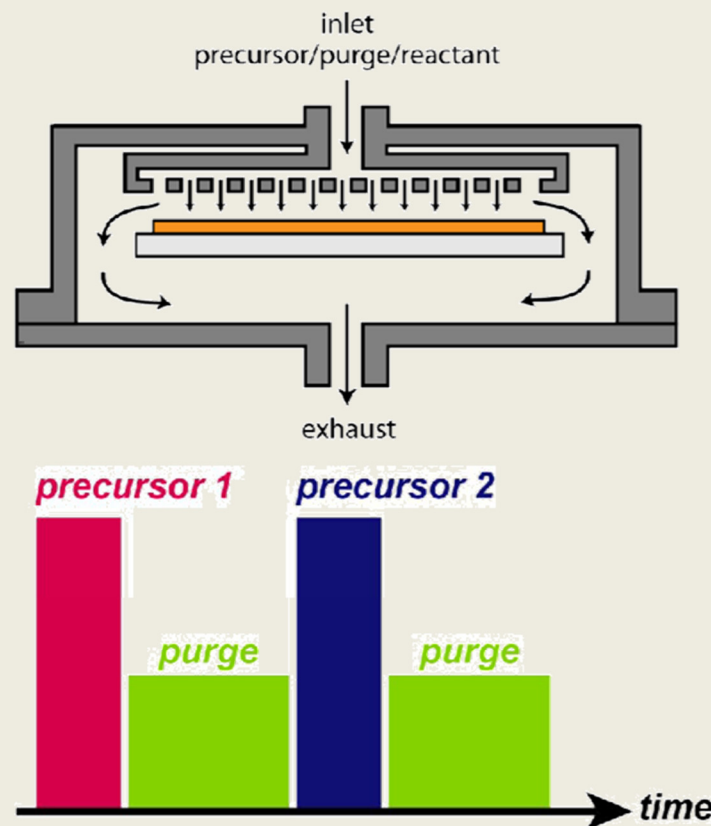


Chemické metody – ALD

Flow-type reactor (hot wall reactor)



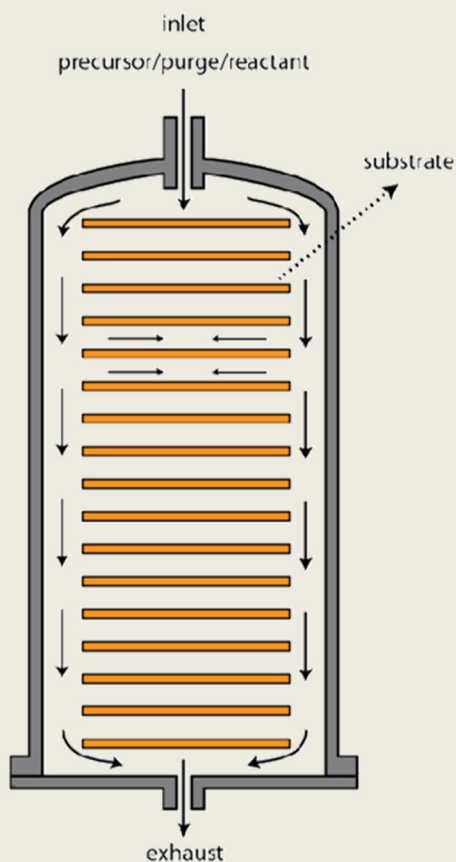
Shower head reactor (warm or hot wall reactor)



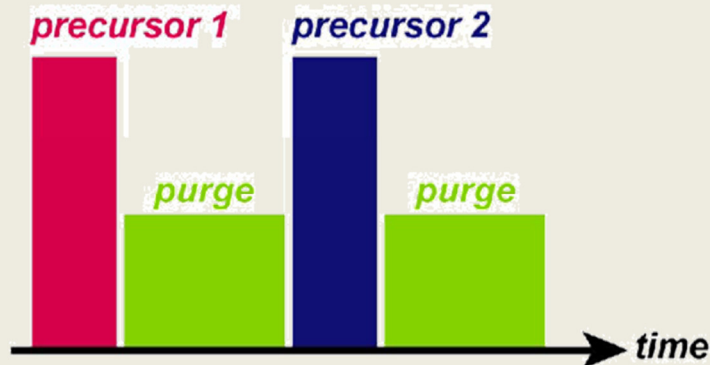
- **Temporal** ALD
- Pulse-train of precursors
- Reactor pressure **1-10 Torr**
- Applications: **semiconductor (logic)**

Chemické metody - ALD

Batch reactor



- **Temporal** ALD
- Typically **50-500 substrates** in a single deposition run
- Single-side deposition can be challenging
- Applications: **semiconductor (memory), displays, solar cells**, etc.



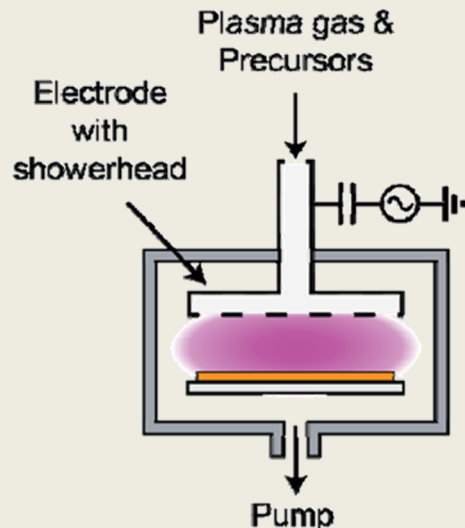
Chemické metody - ALD

Plasma-assisted ALD can yield additional benefits for specific applications:

1. **Improved material** properties
2. Deposition at **lower temperatures** (also room temperature)
3. **Higher growth rates/cycle** and shorter cycle times
4. **More versatility/freedom** in process and materials etc.

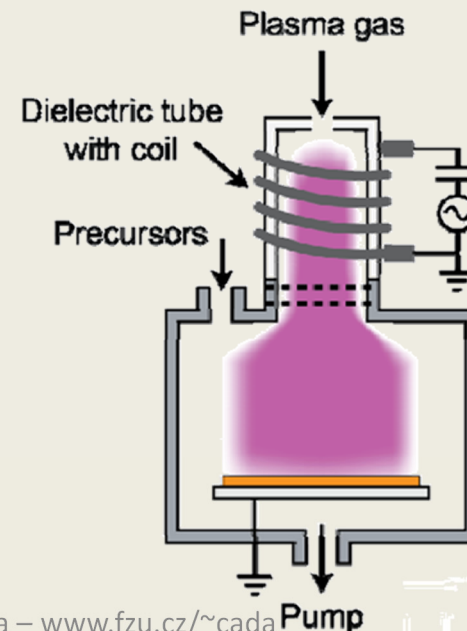
Direct plasma

Substrate part of plasma creation zone



Remote plasma

Substrate "downstream" of plasma creation zone



Chemické metody – kapalná fáze

- Tenká vrstva roste z prekursoru v kapalné fázi.
- Nepotřebuji vakuum.
- Kapalinu v principu nanesu na podložku a vyvolám chemickou reakci.
- Patří sem i elektrochemické procesy.
- **Elektrolytická anodizace.** Oxidová vrstva je vytvořena přímo z materiálu podložky (obdoba termální anodizace).
- Musím mít elektrické napětí mezi anodou a katodou vložených do elektrolytu.
- Anoda reaguje se zápornými ionty (kyslík) a oxiduje. Vodík se vylučuje na katodě.
- Používá se k oxidaci: hliníku, tantalu, zirkonia, niobu, titanu nebo křemíku. Oxidová vrstva je neporézní a má dobrou adhezi.
- Slouží jako ochranné vrstvy, barevná dekorace, elektrická izolace,...

Chemické metody – kapalná fáze

- **Galvanizace.** Vytvářím vrstvu čistého kovu na podložce.
- Musím mít anodu a katodu vloženou v elektrolytu s rozpuštěným kovem -> teče zde elektrický proud.
- Množství vyloučeného kovu se řídí Faradayovým zákonem.
- Ovlivnění procesu: proudová hustota, pH elektrolytu, teplota, složení roztoku, míra mechanického rozmíchávání.
- Materiály: Cr, Cu, Ni, Ag, Au, Rh, Zn, s slitiny (např. CrAl).
- Široce používáno v průmyslu – jednoduchá metoda, ale funguje jen u kovových substrátů.
- Jednoduše řídím tloušťku vrstvy.
- Mohu vytvářet i velmi tlusté vrstvy.
- Ekologicky nešetrná metoda (toxické elektrolyty).

Chemické metody – kapalná fáze

- **Galvanizace pomocí chemické redukce.** Do elektrolytu se přidá redukční činidlo.
- Typicky elektrolyt obsahuje nitráty nebo sulfidy kovů a jako redukční činidlo se použije např. hydrazin.
- Redukce je homogenní chem. reakce (probíhá hlavně v objemu a ne na povrchu).
- Vzniklé ionty pak jdou na anodu, kde se tvoří vrstva -> stříbření zrcadel.
- Další modifikací je **bezelektroodová galvanizace** nebo se taky nazývá **autokatalytická galvanizace**. Je to selektivní metoda, kdy kovový iont musí být redukován redukčním činidlem.
- Metoda je omezena na pár kovů a jejich slitin (Ni, Cu).
- Lze aplikovat i na dielektrické substráty nebo pokrývat podložku selektivně.
- Vrstva vzniká jen na katalyzačním povrchu, kde proběhne redukce, často podložka musí obsahovat stejný kov, který chci deponovat -> autokatalýza.

Chemické metody – kapalná fáze

- **Elektroforetická depozice.** Elektrolyt obsahuje rozptýlené koloidní částice, které se deponují na vodivou podložku (anoda nebo katoda).
- Koloidní částice se elektricky nabijí v přiloženém elektrické poli.
- Koloidní nabitá částice se pohybuje k elektrodě, kde ztratí náboj a usadí se zde -> vzniká vrstva.
- **Ponorné pokovování.** Substrát vložíme do vodného roztoku soli kovu.
- Dojde k chemickému oddělení. Oddělí se více a méně elektronegativní kovy -> vznikne elektromotorická síla.
- Na substrátu získám tzv. katodická (tlustší vrstva) a anodická místa. V praxi se to používá jen na měď a její slitiny.

Chemické metody – kapalná fáze

- Rozprašování, spin-coating, namáčení, natírání, offsetový tisk, a další -> mechanické chemické metody.
- Princip spočívá v mechanickém nanášení kapaliny na podložku.
- Pak dojde k aktivaci chemické reakce: termální oxidace, hydrolýza, pyrolýza,... za vzniku požadované tenké vrstvy.
- Rychlá příprava vrstvy, velká plocha, technologicky málo náročné, lze dobře zautomatizovat, nízká cena výroby, lze připravovat i tlusté vrstvy, nepotřebují vakuum.
- Kvalita vrstvy není vždy dobrá: kapičky roztoku, špatná adheze, toxické prekurzory, většinou nutnost podložku zahřát na vyšší teplotu, uniformita vrstvy se těžko kontroluje, musíme hlídat hydrofobní podložky.

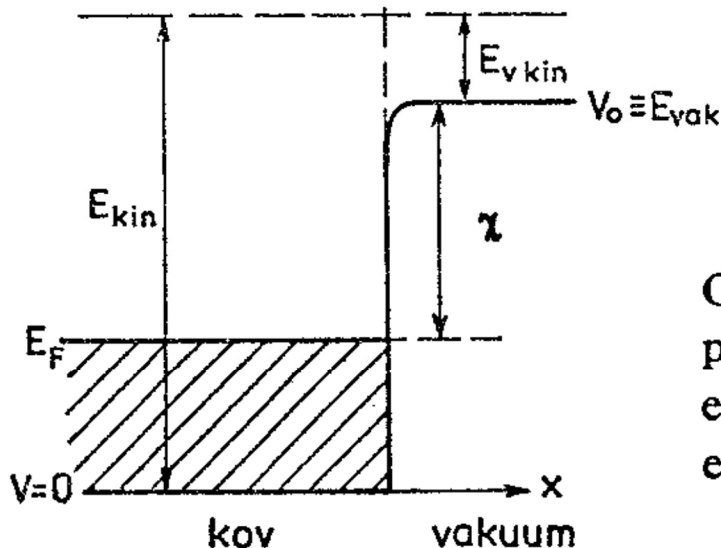
Jevy na rozhraní pevná látka – vakuum

Termoemise

- Zahřívání pevné látky -> atomy získávají více energie -> projeví se to na povrchu -> zvýšení migrace po povrchu, difúze, rekystalizace.
- Atomy nebo elektrony mohou překonat vazebné síly -> uniknou do vakua.
- Vypařování, desorpce, tepelná emise elektronů.
- V praxi se nejvíce využívá termoemise elektronů z povrchu pevné látky.
- Elektrony jsou rozloženy podle Fermi - Dirackova rozdělení -> mají určitou potenciální energii (pás).
- Ve vakuu je elektron volný -> má Maxwell – Boltzmannovo rozdělení.

Termoemise - elektronů

- Energie vakua – volný elektron má nulovou kin. energii.
- E_{vak} = energetická hladina vol. elektronu



Obr 6.1 Energetické schéma povrchu kovu. Hloubka potenciálové jámy je E_{vak} ; E_{kin} — kinetická energie elektronu v kovu, E_{vkin} — ve vakuu, V — potenciální energie

Termoemise - elektronů

- Počet elektronů v objemu PL s energií ($E, E + dE$):

$$dn(E) = Z(E) \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} dE, \text{ kde } Z(E) \text{ je}$$

hustota stavů.

- Jednotkou plochy PL projde do vakua

$$dv_x(E) = \frac{\bar{p}_x(E)}{m} dn(E) \text{ elektronů.}$$

- $R(E)$ – koeficient odrazu elektronu zpátky do objemu PL.

Termoemise - elektronů

- Tedy tok elektronů z povrchu do vakua je:

$$\begin{aligned} v &= \int (1 - R(E)) dv_x = \\ &= \int_{E_{\text{vak}}}^{\infty} [1 - R(E)] Z(E) \frac{\bar{p}_x(E)}{m} \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} dE, \quad \bar{p}_x \geq \bar{p}_{x0}. \end{aligned}$$

- Směr osy x je kolmý k povrchu. Směry y a z jsou v rovině povrchu $\rightarrow$ nezajímají nás.
- Odvodili jsme obecný vztah pro plošnou proudovou hustotu elektronů z povrchu PL.

Termoemise - kovy

- Velké množství elektronů je ve vodivostním pásu.
- Vodivostní elektrony si mohu představit, že se pohybují v potenciálové jámě hloubky $V_0 = E_{vak}$.
- Minimální kin. energie elektronu, aby vystoupil do vakua (překonal poten. bariéru) je: $\frac{p_{x0}^2}{2m} = E_{vak}$ a na velikosti p_y a p_z nezáleží.

Termoemise - kovy

- Tedy termoemisní proud elektronů z kovů je:

$$j = ev =$$
$$= e \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{p_{x0}}^{\infty} [1 - R(E)] \frac{2}{mh^3} \frac{p_x dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m kT} - \frac{E_F}{kT}\right) + 1}$$

- Koeficient $R(E)$ se určuje experimentálně a většinou je velmi malý. Pak lze rovnici upravit na tvar:

$$j = \frac{2e}{h^3} 2\pi kT (1 - \bar{R}) \int_{p_{x0}}^{\infty} -\ln\left(1 + \exp\left\{-\frac{p_x^2}{2mkT} + \frac{E_F}{kT}\right\}\right) p_x dp_x$$

Termoemise - kovy

- Protože platí $\frac{p_x^2}{2mkT} - \frac{E_F}{kT} \geq \frac{E_{\text{vak}} - E_F}{kT}$ a teplota tání kovů (4 000 K) je mnohem menší jak výstupní práce $E_{\text{vak}} - E_F = \chi$ kovů (2 až 6 eV), lze integrál zjednodušit na:

$$\ln \left(1 + \exp \left\{ - \frac{p_x^2}{2mkT} + \frac{E_F}{kT} \right\} \right) = \exp \left\{ - \frac{p_x^2}{2mkT} + \frac{E_F}{kT} \right\}$$

- Integrací pak získáme Richards-Dushmanův vztah

$$j = \frac{4\pi me k^2 T^2}{h^3} (1 - \bar{R}) e^{-\chi/(kT)} = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 e^{-\chi/(kT)}$$