

CVD - WORD

1. Định Nghĩa:

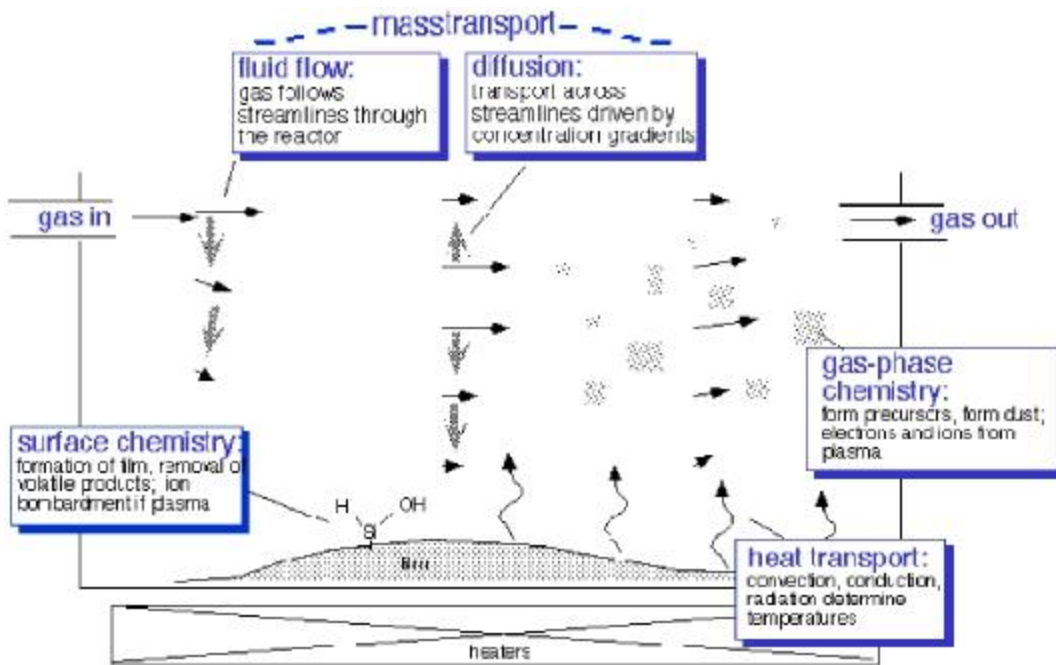
Lắng đọng hơi hóa học là một phương pháp mà nhờ đó vật liệu rắn được lắng đọng từ pha hơi thông qua các phản ứng hóa học xảy ra ở gần bề mặt để được nung nóng.

2. Giới Thiệu Chung

Trong CVD, vật liệu rắn thu được là dạng lớp phủ, bột hoặc đơn tinh thể. Bằng cách thay đổi điều kiện thí nghiệm, vật liệu đế, nhiệt độ đế, thành phần cấu tạo của hỗn hợp khí phản ứng, áp suất... có thể đạt được những đặc tính khác nhau của vật liệu.

Điểm đặc biệt của công nghệ CVD là có thể chế tạo được màng với độ dày đồng đều và ít bị xốp ngay cả khi hình dạng đế phức tạp. một điểm đặc trưng khác của CVD là có thể lắng đọng chọn lọc, lắng đọng giới hạn trong một khu vực nào đó trên đế có trang trí hoa văn. CVD được sử dụng để chế tạo nhiều loại màng mỏng. ví dụ chế tạo các màng ứng dụng trong công nghệ vi điện tử như: màng cách điện, dẫn điện, lớp chống gỉ, chống oxi hóa và lớp epitaxy. Chế tạo sợi quang chịu nhiệt, và có độ bền tốt. sử dụng được với những vật liệu nóng chảy ở nhiệt độ cao và chế tạo pin mặt trời, sợi composit nhiệt độ cao, các vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ cao.

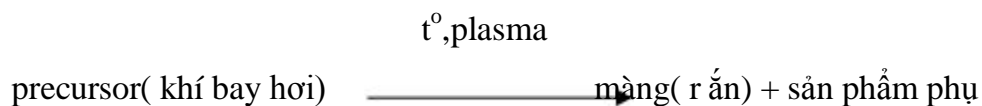
Phương pháp CVD có thể được mô tả như sau:



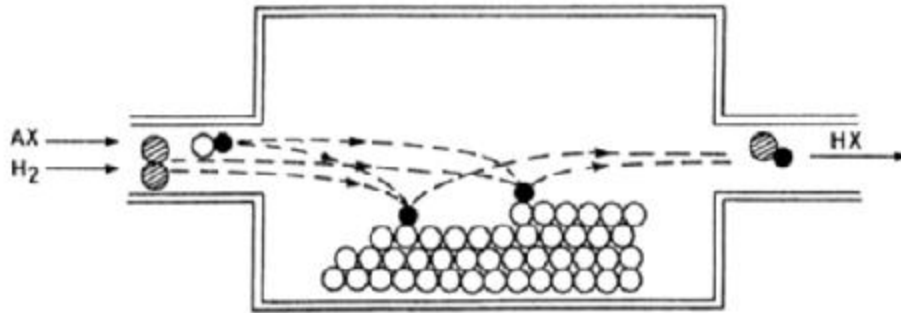
Hình 1. sơ đồ mô tả quá trình tạo màng bằng phương pháp CVD.

Khí precursor đưa được dòng đối lưu vận chuyển, gặp môi trường nhiệt độ cao hay plasma sẽ xảy ra hiện tượng va chạm giữa các electron với ion hay electron với neutron cũng có thể là electron va chạm với electron để tạo ra gốc tự do. Sau đó, các phân tử gốc tự do khuếch tán xuống đế, gặp môi trường nhiệt độ cao tại đế sẽ xảy ra các phản ứng tạo màng tại bề mặt đế. Sản phẩm phụ sinh ra sau khi phản ứng sau đó sẽ khuếch tán ngược vào dòng chất lưu, dòng chất lưu đưa khí precursor dư, sản phẩm phụ, khí độc ra khỏi buồng.

Ta có thể mô tả quá trình CVD bằng phương trình:

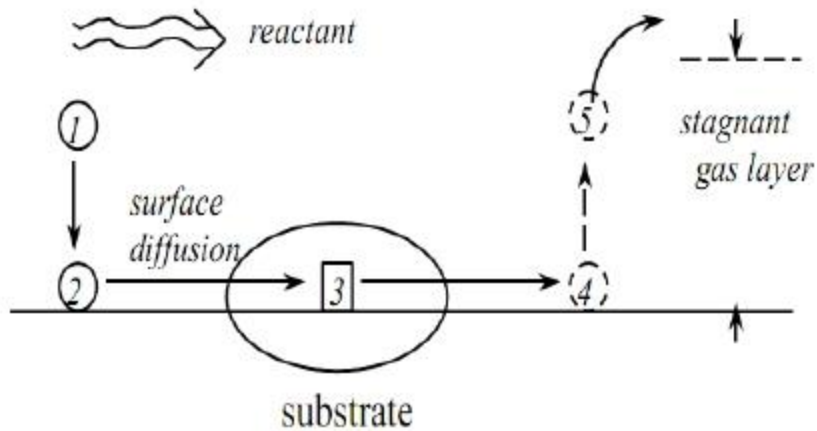


Trong CVD xảy ra phản ứng pha khí ở gần hoặc trên bề mặt đế được nung nóng: tác chất ở thể khí tạo thành vật liệu rắn cộng với sản phẩm ở thể khí.

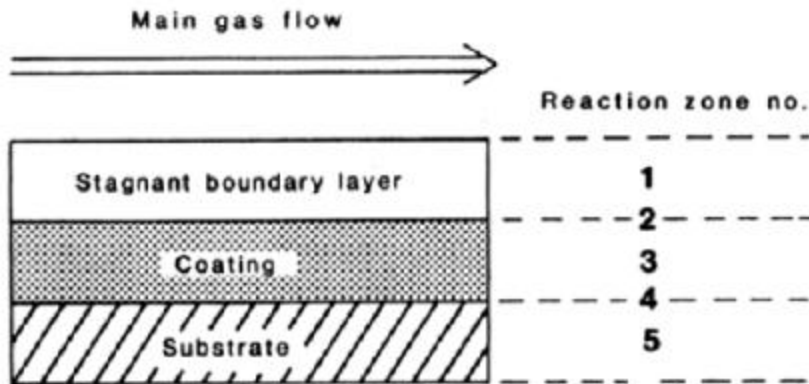


3. Cơ Chế Của Quá Trình

- 1 Khuếch tán của chất phản ứng tới bề mặt đế
- 2 Sự hấp phụ của chất phản ứng vào bề mặt đế
- 3 Xảy ra các phản ứng hóa học
- 4 Giải hấp của các sản phẩm khí sau khi phản ứng
- 5 Khuếch tán các sản phẩm phụ ra bên ngoài



Có 5 vùng phản ứng quan trọng trong suốt quá trình là:



Tính chất của màng sẽ bị ảnh hưởng bởi các quá trình tương tác xảy ra trong các vùng phản ứng này. Hỗn hợp khí chảy qua phía trên của bề mặt màng hay đế. Do động học của dòng chảy mà lớp biên ứ đọng sát pha hơi tới màng hoặc đế. Trong suốt quá trình lắng đọng các chất phản ứng pha khí hoặc sản phẩm phản ứng pha khí được vận chuyển ngang qua lớp biên. Trong vùng phản ứng 1 cũng như trong dòng khí có thể xảy ra phản ứng homogeneous ở pha hơi dẫn đến sự tạo thành homogeneous nucleation và kết quả là màng không bám dính tốt và dễ bong ra thành từng mảnh. phản ứng heterogenous xảy ra ở biên giới pha hơi và màng (vùng 2) quyết định tốc độ lắng đọng và tính chất của màng

Nhiệt độ tương đối cao có thể được sử dụng trong CVD. Các phản ứng trạng thái rắn khác nhau: biến đổi pha, sự lắng đọng, kết tinh, phát triển hạt có thể xảy ra trong suốt quá trình (vùng 3 và 5). Trong vùng 4, là vùng khuếch tán, các pha trung gian khác nhau có thể tạo thành. Phản ứng trong vùng này quan trọng đối với sự bám dính của màng vào đế.

4. Các Cơ Chế Vận Chuyển Trong Cvd.

a. Vận chuyển nhiệt:

Hầu như các quá trình CVD đều làm việc ở nhiệt độ khác nhiệt độ phòng. Đôi khi chỉ có mẫu bị đun nóng (thành bình lạnh), trong một số trường hợp khác bù

bị nung nóng (thành bình nóng). Đôi khi các quá trình xảy ra ở nhiệt độ thấp (ví dụ lắng đọng của parylene từ dimer precursor).

Sự thay đổi của nhiệt độ đòi hỏi sự vận chuyển nhiệt (năng lượng nhiệt) từ một bộ phận cấp nhiệt tới mẫu. Nhiệt độ của dòng khí sẽ bị ảnh hưởng bởi môi trường xung quanh nó (bao gồm thành buồng và đế được nung nóng), và nhiệt độ này sẽ ảnh hưởng trở lại phản ứng hóa học ở pha khí.

Sự truyền nhiệt xảy ra theo 3 cách chủ yếu:

dẫn nhiệt: sự vận chuyển nhiệt trong chất rắn, chất lỏng, hoặc chất khí. Sự truyền nhiệt trong chất khí có cơ chế giống như trong vận chuyển khối. Vận chuyển nhiệt trong chất rắn có thể nghĩ giống như sự khuếch tán của phonon (sự dao động mạng). Sự dẫn nhiệt rất khác nhau trong những vật liệu khác nhau.

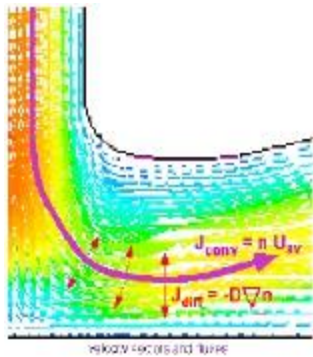
Sự đối lưu: xảy ra trong môi trường chất lỏng hoặc khí, khi có gradient nhiệt độ dẫn đến sự giãn nở nhiệt khác nhau. Cơ chế này cũng giống như trong vận chuyển khối ta sẽ xét bên dưới.

Bức xạ nhiệt: xảy ra ngay cả ở trong chân không bởi sự vận chuyển của các photon.

b. Vận chuyển khối:

Trong CVD, sự vận chuyển của nhiệt hay khối lượng vật chất có được bởi khuếch tán và đối lưu.

Ta xem hình ảnh dòng chất lưu chảy qua một khúc quanh:



J_{conv}: thông lượng dòng đối lưu (dòng chảy của chất lỏng).

J_{diff} thông lượng dòng khuếch tán.

D hệ số khuếch tán.

n nồng độ.

Dòng đối lưu không thể đưa vật chất xuống xuống đế. Sự lắng đọng(chuyển vật chất từ dòng chảy xuống đế) có được bởi dòng khuếch tán

hiện tượng khuếch tán:

là sự dịch chuyển của vật chất khi có gradient nồng độ.

khuếch tán tĩnh: thông lượng dòng khuếch tán tỷ lệ với gradient nồng độ và

tuân theo định luật Fick 1:

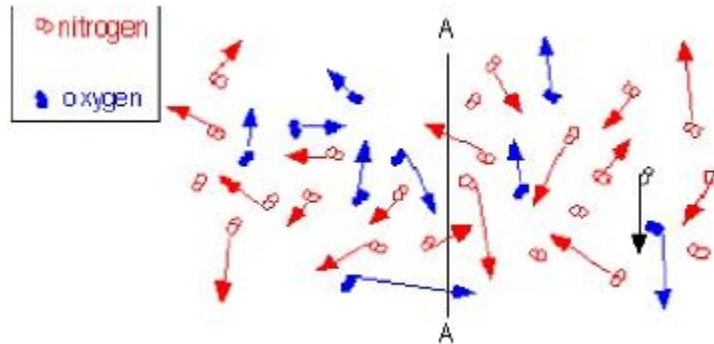
$$J = -D \frac{dn}{dx}$$

khuếch tán động: tuân theo định luật Fick 2:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

Trong đó C là nồng độ của vật chất.

hệ số khuếch tán:



Hệ số khuếch tán D bằng số phân tử đập vào mặt phẳng A-A sau một quãng đường tự do trung bình và chuyển động với vận tốc chuyển động nhiệt.

$$D = \sqrt{\frac{k_B T^{3/2}}{3m Pa}}$$

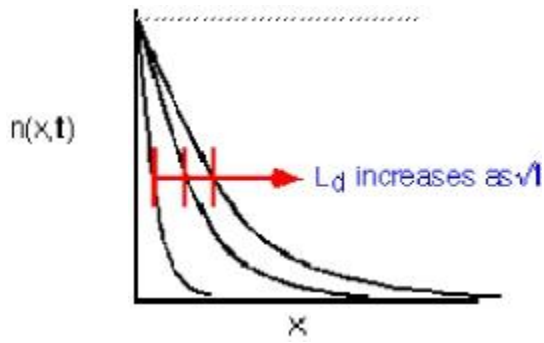
D phụ thuộc mạnh vào áp suất khí ở áp suất thấp.

Hiện tượng khuếch tán là hiện tượng gây ra lắng đọng trong CVD. Trong đó lớp biên đóng vai trò quan trọng.

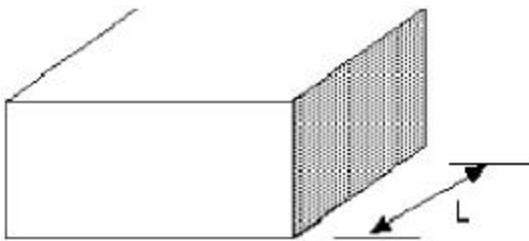
Độ dài khuếch tán thu được khi giải phương trình khuếch tán với điều kiện biên cho trước: độ dài mà qua đó nồng độ giảm đi e lần

$$L_d = \sqrt{Dt}$$

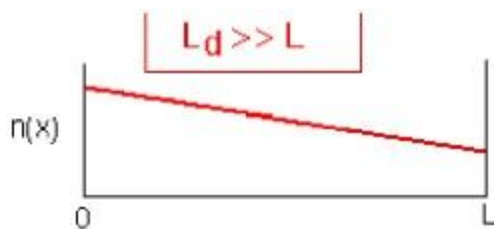
Độ dài khuếch tán đặc trưng cho kt. Nó tăng theo căn bậc 2 của thời gian.



Tuy nhiên trong hệ thống hữu hạn ,(như lắng đọng hơi hóa học) thì kết quả sẽ thay đổi phụ thuộc vào hệ thống lớn như thế nào so với độ dài khuếch tán .

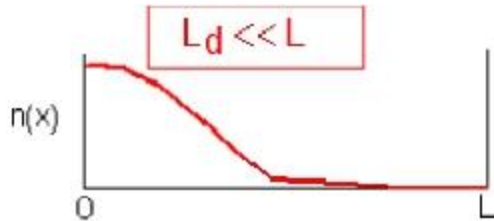


Nếu độ dài khuếch tán rất lớn hơn kích thước hệ , profile của nồng độ phải là đường thẳng, và không phụ thuộc vào thời gian. trong trường hợp này, vận tốc chảy thường không quan trọng. vận chuyển chủ yếu là khuếch tán. Nồng độ giảm không đáng kể trong buồng.



Nếu độ dài khuếch tán là rất nhỏ so với kích thước hệ: gradient có thể rất lớn, và nồng độ phụ thuộc nhiều vào thời gian. Sự thay đổi lớn của nồng độ trong một vùng có thể không ảnh hưởng đến các vùng khác nếu thời gian khuếch tán đủ ngắn

để độ dài khuếch tán nhỏ. Lúc này nồng độ giảm rất nhanh theo hàm $\exp(-x/L)$ trong buồng.



hiện tượng đối lưu.

là sự dịch chuyển của của chất khí ngay cả khi không có gradient nồng độ. Đối lưu thường xuất hiện khi có gradient nhiệt độ và chất khí ở trong một thể tích lớn.

Chế độ dòng chảy:

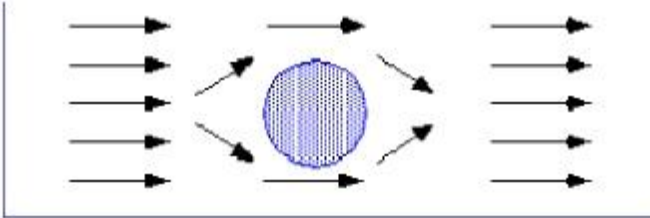
Khi quãng đường tự do trung bình dài hơn kích thước hệ thì dòng chảy trong chế độ nhớt, nếu quãng đường tự do trung bình của chất khí rất ngắn hơn kích thước của bình phản ứng thì sẽ có hai trường hợp. dòng chảy lớp nếu vận tốc chảy nhỏ và dòng chảy rối nếu vận tốc chảy lớn. đặc trưng cho chế độ dòng chảy là giá trị của số Reynold, Re:

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{\eta}$$

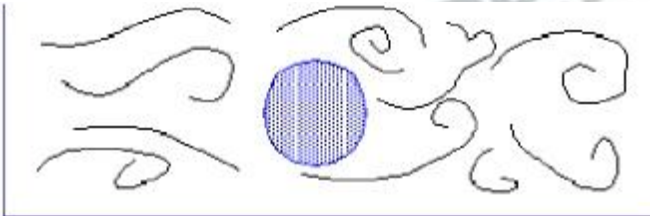
Khi $Re < 1100$ thì dòng chảy theo lớp, khi $Re > 2100$ dòng chảy rối và $1100 < Re < 2100$ dòng chảy bao gồm cả dòng chảy lớp và dòng chảy rối. số Reynold cho biết tính chất của dòng chảy trong môi trường đẳng nhiệt. trong môi trường không đẳng nhiệt như trong bình phản ứng có thành bình lạnh thì tồn tại đối lưu tự nhiên dẫn đến dòng chảy rối khi vận tốc chảy nhỏ. khi gradient nhiệt độ nhỏ thì không có sự di chuyển của chất khí, khi gradient nhiệt độ tăng lên chất khí bắt đầu chuyển động, ban đầu là dòng chảy lớp, khi gradient nhiệt độ đủ lớn dòng chảy trở lên rối loạn.

Khi ở áp suất cao thì chế độ dòng chảy là rất quan trọng đối với độ đồng đều về độ dày và thành phần của màng nhưng ở áp suất thấp thì khuếch tán được gia tăng và chế độ dòng chảy ít quan trọng hơn.

Khi Re nhỏ, dòng chảy rất đều đặn.



.khi Re gia tăng dòng trở thành phức tạp: trước tiên sự quay vòng và độ xoáy xuất hiện và sau đó dòng chảy trở nên rối loạn: không thể dự đoán được sự thay đổi theo thời gian

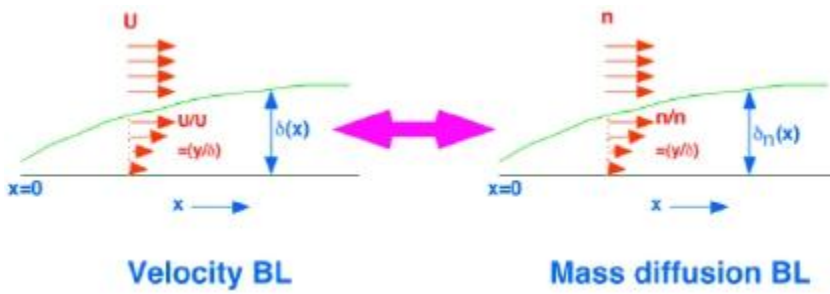


lớp biên.

Lớp biên vận tốc sinh ra do độ nhớt của dòng khí và ma sát giữa dòng khí với thành buồng.

Lớp biên nồng độ sinh ra do sự hấp phụ chất phản ứng vào đế. Nó gây ra gradient nồng độ, dẫn tới khuếch tán.

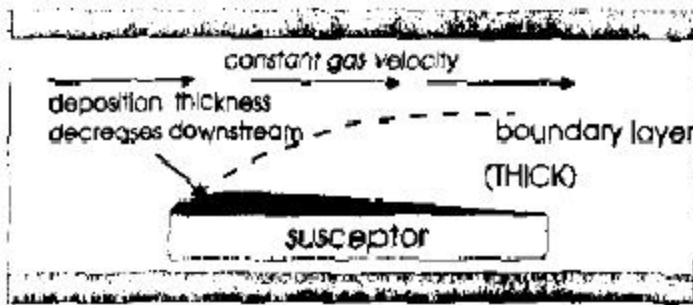
Lớp biên nồng độ có dạng tương tự như lớp biên vận tốc:



Độ dày của lớp biên được tính theo công thức:

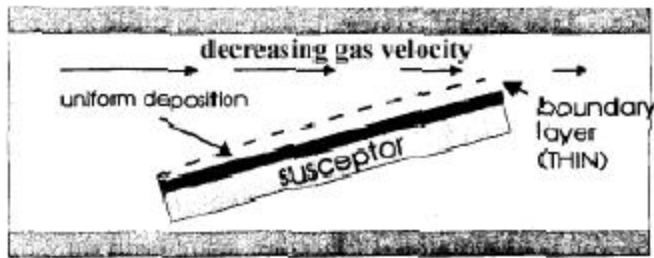
$$\sqrt{\frac{x}{Re}}$$

Càng vào sâu trong buồng, lớp biên càng dày do đó gradient nồng độ càng nhỏ nên độ dày màng càng không đồng đều.



(a)

Do vậy, ta cần đặt đế nghiêng song song với bề mặt lớp biên để làm giảm độ dày lớp biên do đó màng có độ dày đồng đều hơn.



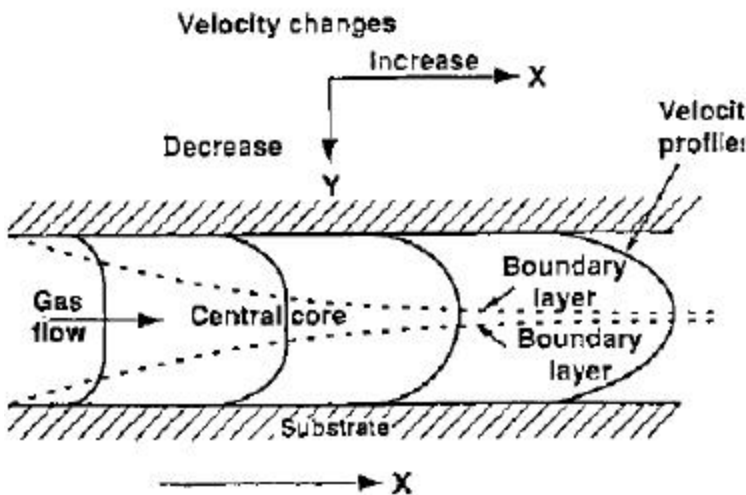
(b)

Độ dày lớp biên tăng khi dòng khí nhỏ và khoảng cách từ lối vào buồng đến hướng dòng trôi tăng. Lớp biên mỏng hay dày thì ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.

5. Hình Dạng Các Profile Vận Tốc, Profile Nồng Độ, Profile Nhiệt Độ.

Profile Vận Tốc:

Cho biết sự phân bố của vận tốc dòng khí trong buồng. profile vận tốc có dạng:



Khi vừa vào buồng thì khí có vận tốc như nhau, trong quá trình vận chuyển vào sâu trong buồng thì các luồng khí gần thành buồng bị ma sát với thành buồng nên vận tốc giảm, tương tự các luồng khí tiếp theo cũng bị ma sát với các luồng khí lân cận. vận tốc bằng không ở sát thành buồng và lớn nhất ở giữa buồng.

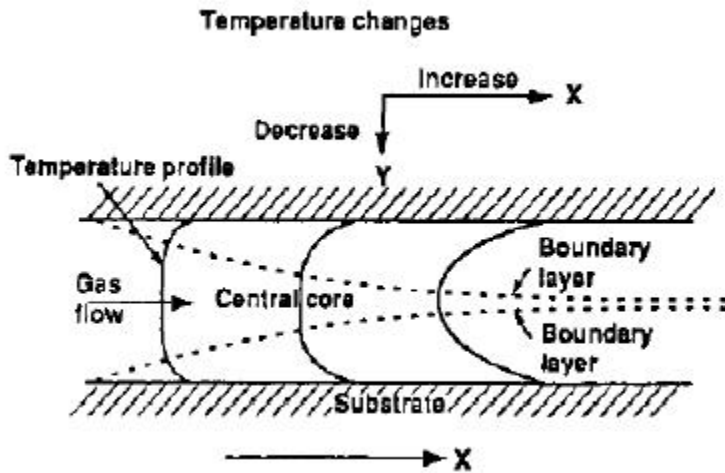
Trong trường hợp ống dẫn là hình trụ và dòng chảy dọc theo trục của ống thì sự phân bố vận tốc là:

$$u = 2u_{av} \left[1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right]$$

$$u_{av} = - \frac{R_c^2}{8\mu} \frac{dP}{dx}$$

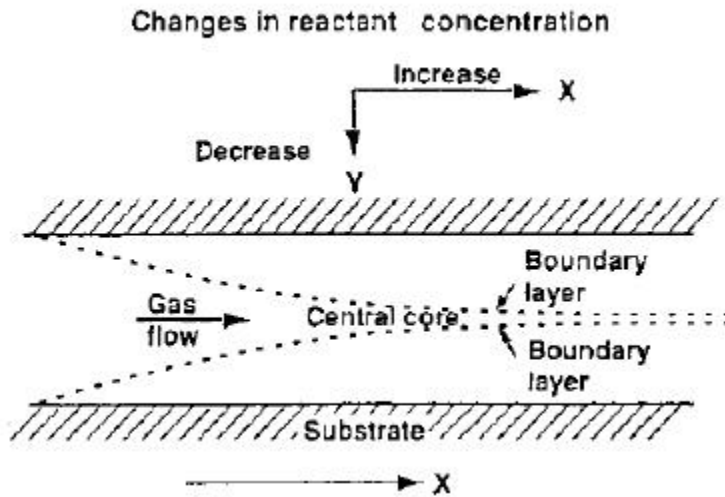
profile nhiệt độ.

Cho biết sự phân bố nhiệt độ của dòng khí trong buồng. profile nhiệt độ có dạng:



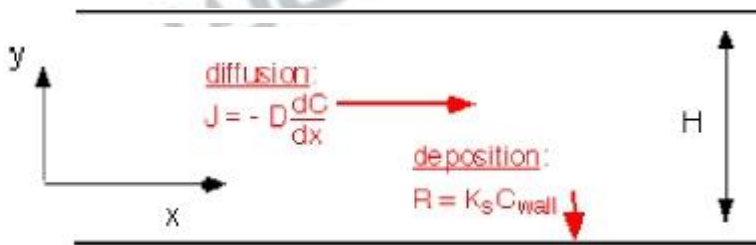
profile nồng độ:

khí vừa vào buồng có nồng độ như nhau, trong quá trình vận chuyển vào sâu trong buồng thì các luồng khí gần thành buồng khuếch tán xuống thành buồng, nồng độ của precursor giảm nên hình thành profile của nồng độ.



Hệ số Damkohler:

Hãy xem trường hợp độ dài khuếch tán rất dài hơn kích thước hệ .trong trường hợp này ,tất vận chuyển chủ yếu là khuếch tán: sự đối lưu ko đáng kể trong buồng. Nếu lắng đọng hoặc bất cứ phản ứng n ào khác xảy ra tại bề mặt, sẽ có mẫu bị mất vào thành buồng. như vậy chúng ta xem đồng thời xảy ra sự khuếch tán v à mất mát bởi lắng đọng,như biểu diễn bên dưới trong trường hợp vùng mỏng nơi mà nồng độ gần như là hằng số theo trục y và chúng ta xem như chỉ vận chuyển theo trục x.



Trường hợp này thường thấy trong thực tế, thí dụ trong bình phản ứng với đế đơn tại áp suất thấp (và dòng chảy nhỏ --chậm hơn) hoặc sự vận chuyển ở giữa các miếng trong một buồng dạng ống.

Số Damkohler là tỷ số giữa sự tiêu tán và sự khuếch tán tại bề mặt.

$$\text{Damkohler} = \frac{\text{consumption at surface } K_s C}{\text{diffusion to surface } D \frac{C}{H}}$$

K_s : là hằng số tiêu tán bề mặt.

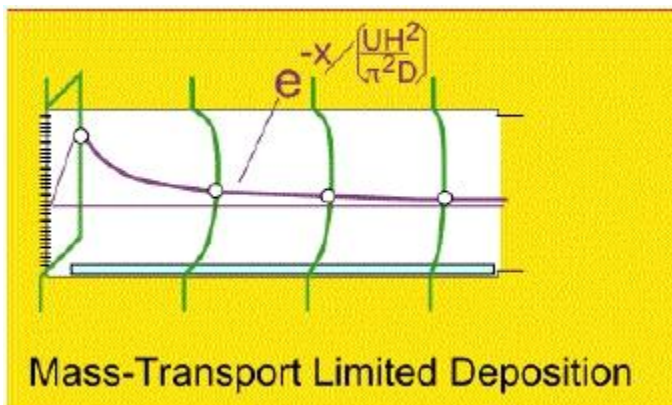
R_s : vận tốc tiêu tán bề mặt.

$$R_s = K_s \cdot n$$

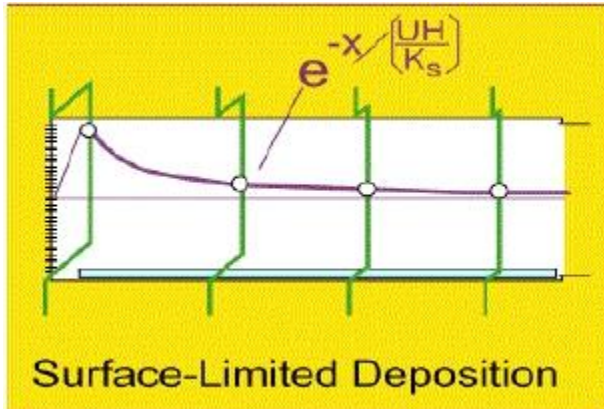
Dòng khuếch tán qua bề rộng H .

$$J = D \left(\frac{dC}{dx} \right) \sim D \left(\frac{C}{H} \right)$$

Khi số Damkohler $\gg 1$: tiêu tán nhanh hơn khuếch tán tại bề mặt và nồng độ giảm mạnh tại hai thành buồng. vận tốc khuếch tán xuống đế quyết định tốc độ lắng đọng.



Khi số Damkohler $\ll 1$: tiêu tán chậm hơn khuếch tán. nồng độ gần như không đổi theo chiều rộng buồng phản ứng. vận tốc phản ứng tại bề mặt quyết định tốc độ lắng đọng.



Tổng kết lại các trường hợp vận chuyển có thể xảy ra:

Khuếch tán trội hơn đối lưu : vận chuyển Thiele.	$D/L \gg U$	$C = \exp \frac{\pm x}{L_{Th}}$ $L_{Th} = \sqrt{\frac{HD}{K_s}}$
Đối lưu trội hơn theo trục x và khuếch tán nhanh hơn theo trục y.	$U \gg D/L$ $K_s \ll D/H_c$	$C = \exp \frac{\pm x}{L_{tr}}$ $L_{tr} = \frac{HU}{K_s}$ $= t_{con} * U$
Đối lưu trội hơn theo trục x, phản ứng bề mặt nhanh	$U \gg D/L$ $K_s \gg D/H_c$	$C = \exp \frac{\pm x}{L_{mix}} \sin \frac{\pi y}{2H}$ $L_{mix} = \frac{H^2 U}{D}$

Thông lượng của tác chất vận chuyển qua lớp biên:

$$j = \frac{D}{\delta} (N_g - N_0)$$

N_0 = concentration at top of boundary layer

N_g = concentration at surface

Thông lượng dòng phản ứng tại bề mặt đế:

$$j = k_s N_g$$

k_s = surface reaction rate

$$k_s = k' \exp\left(\frac{-E_A}{KT}\right)$$

k' = reaction constant

Vận tốc phản ứng tại bề mặt đế:

$$r = \frac{j}{\gamma} = \frac{DN_g k_s}{\gamma(D + \delta k_s)}$$

Tại nhiệt độ cao, phản ứng tại bề mặt nhanh hơn khuếch tán. Vận chuyển khối bị giới hạn:

$$r \approx \frac{DN_g}{\gamma\delta} \quad \delta k_s \gg D$$

Tại nhiệt độ thấp, khuếch tán nhanh hơn phản ứng tại bề mặt. phản ứng tại bề mặt bị giới hạn.

$$r \approx \frac{N_g k_s}{\gamma} \quad D \gg \delta k_s$$

6. Hóa Học Trong Cvd.

ngưng tụ:

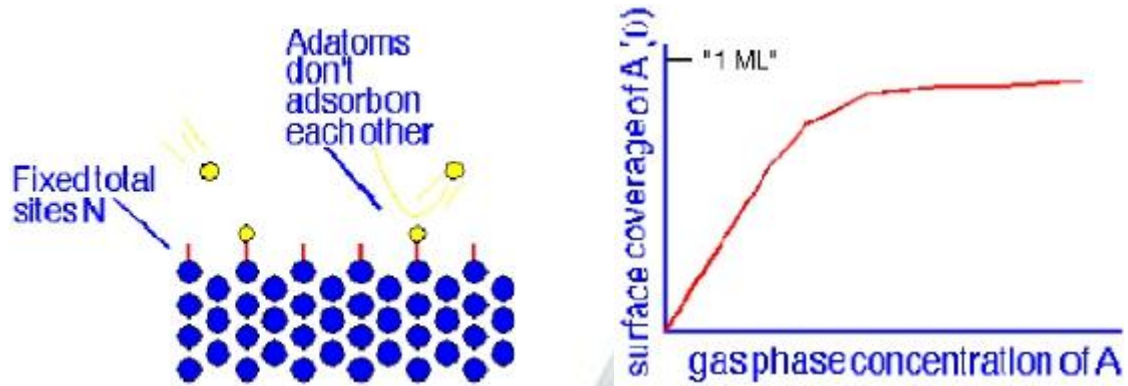
Trong công nghệ lắng đọng, việc đầu tiên là phải tạo ra nguồn cung cấp pha hơi từ vật liệu gốc. hơi đó sẽ ngưng tụ trên bề mặt để khi tồn tại pha hơi quá bão hòa trên bề mặt đó. Dòng ngưng tụ là hàm phụ thuộc vào dòng tới. tại nhiệt độ để xác định, dòng tới có một giá trị giới hạn gọi là dòng giới hạn. khi dòng tới lớn hơn dòng giới hạn thì màng được hình thành và nhỏ hơn thì không nhận được lắng đọng. nhiệt độ để càng cao thì dòng giới hạn càng lớn.

Hấp phụ:

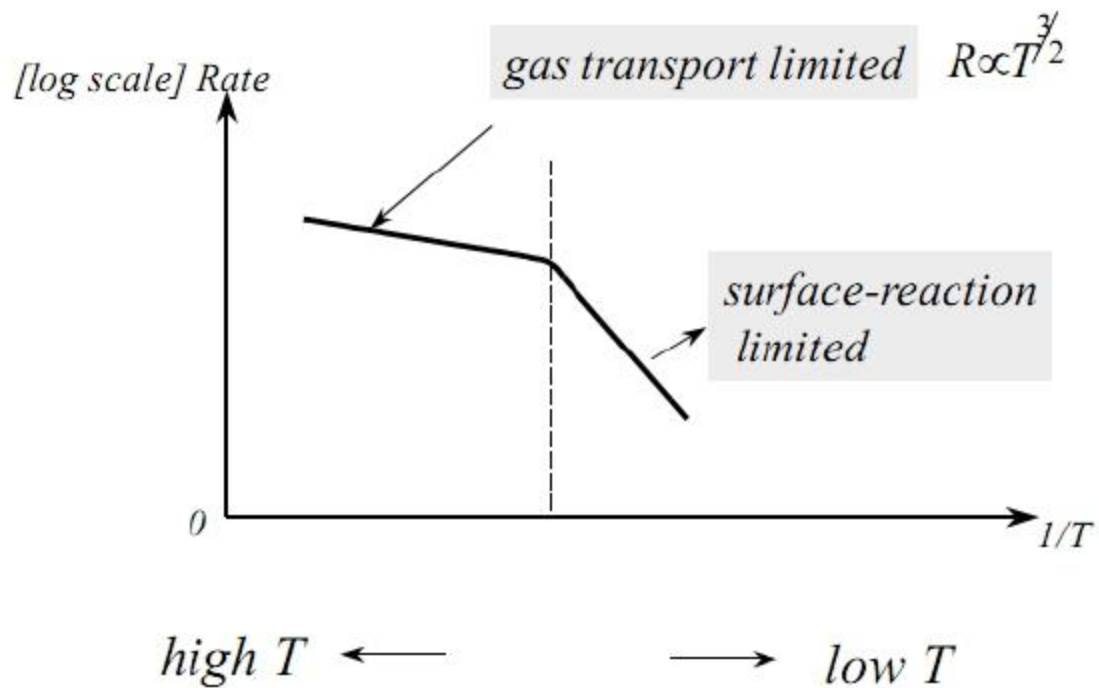
Hấp phụ thường được chia ra thành hấp phụ vật lý (lực bám dính về bản chất thường là lực van der Waals) và hấp phụ hóa học (liên kết cộng hóa trị mạnh được hình thành giữa phân tử và bề mặt). để tạo màng thì các nguyên tử phải hấp phụ hóa học lên trên bề mặt. Khi các phân tử ở trên bề mặt, chúng có thể thay đổi vị trí xung quanh một chút. Và có thể có các phản ứng trên bề mặt để tạo thành màng. Chuyển động của những mẫu trên bề mặt kim loại và bán dẫn là lớn nhất, nơi mà những liên kết là không định hướng, và hạn chế đối với bề mặt điện môi nơi mà liên kết cộng hóa trị định hướng cao dẫn đến sự giữ chặt một phân tử ở một chỗ khi nó bị hấp phụ hoá học. khi một phân tử hay nguyên tử tới bề mặt, để có sự hấp phụ nó cần có năng lượng lớn hơn rào thế Ea, tương ứng với năng lượng để phá vỡ những liên kết trên bề mặt và thiết lập liên kết mới.

Độ bao phủ bề mặt:

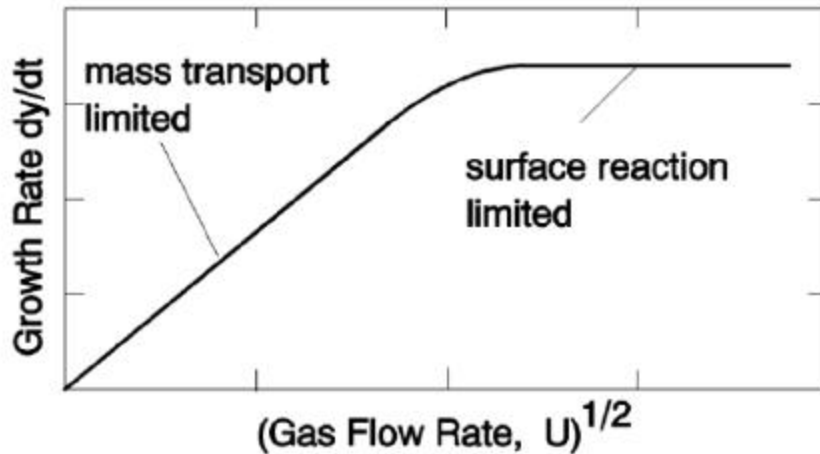
Mức độ bao phủ là tỷ số của những chỗ đã hấp phụ trên tổng số chỗ trên bề mặt. độ bao phủ phụ thuộc vào nồng độ pha khí.



Vận tốc lắng đọng:



Sự phụ thuộc của vận tốc phát triển màng vào vận tốc dòng khí.



ảnh hưởng của áp suất đến chất lượng màng.

Hệ số khuếch tán D thay đổi gần đúng theo $1/P$, P là áp suất toàn phần. Khuếch tán sẽ tăng khi áp suất toàn phần hạ thấp. tuy nhiên, thời gian phủ cũng thay đổi: dòng theo thể tích tại nhiệt độ cố định và dòng theo mol cố định gia tăng theo $1/P$. như vậy thời gian phủ tỷ lệ với P . độ dài khuếch tán phụ thuộc vào áp suất toàn phần.

sự giảm áp suất sẽ hữu ích cho sự gia tăng khuếch tán. Đại lượng có tính quyết định nghĩa là phụ thuộc và liên quan tới CVD là độ dài Thiele : nó phụ thuộc vào hệ số khuếch tán và phụ thuộc vào áp suất .chẳng hạn ,áp suất giảm, độ dài Thiele tăng, dẫn đến sự đồng đều được cải thiện(nhưng vận tốc lắng đọng bị giảm, vì vậy nồng độ chất thấp).

7.yêu cầu của precursor.

Tính chất dễ bay hơi phải thích hợp để đạt được tốc độ bay hơi thích hợp tại nhiệt độ bay hơi vừa phải

Sự bền để phân ly không xảy ra trong suốt quá trình bay hơi

Khoảng nhiệt độ giữa bay hơi và lắng đọng đủ để lắng đọng màng

Độ tinh khiết cao

Phân ly sạch mà không có sự hợp nhất của những tạp chất dư
Tương thích tốt với co-precursor trong sự phát triển của những vật liệu phức tạp
Bền với môi trường xung quanh và không khí ẩm
Sản xuất dễ dàng với độ bền cao và giá thành thấp
Không nguy hiểm hoặc mức độ nguy hiểm thấp.

Phân loại:

Thermal CVD: CVD kích hoạt phản ứng bằng nhiệt. thường được thực hiện ở nhiệt độ cao (trên 900°C). đây là phương pháp đầu tiên và cổ điển.

MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition): CVD nhiệt nhưng sử dụng precursor là hợp chất hữu cơ kim loại.

PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition): sử dụng năng lượng của plasma để kích hoạt phản ứng. do đó nhiệt độ thấp hơn nhiều, khoảng 300-500°C.

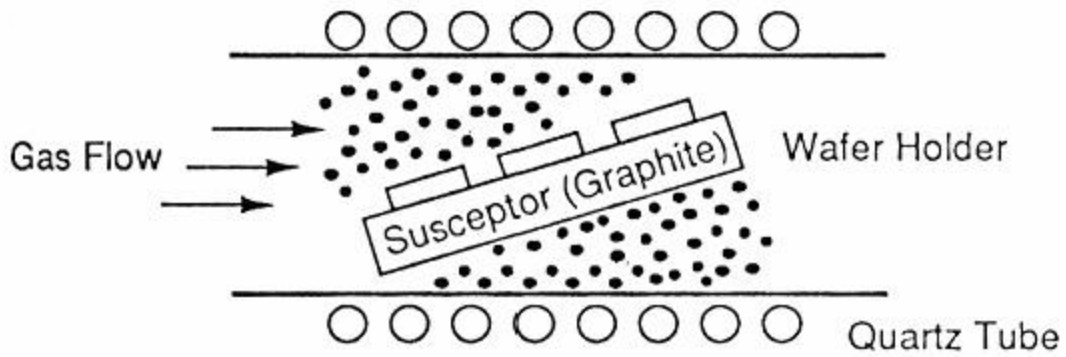
HDPCVD(lắng đọng hơi hóa học plasma mật độ cao):

ALCVD: lắng đọng hơi hóa học lớp nguyên tử: precursor thể khí được đưa vào liên tục tới bề mặt đế và lò phản ứng được làm sạch với khí trơ hoặc rút chân không. Phản ứng hóa học dẫn đến lắng đọng màng xảy ra trên đế tại nhiệt độ dưới nhiệt phân hủy của precursor chứa thành phần kim loại và phản ứng pha khí là không quan trọng.

CBE(epitaxy chùm hóa học): là phương pháp CVD chân không cao, sử dụng precursor hữu cơ kim loại dễ bay hơi và precursor thể khí.

MOMBE(epitaxy chùm phân tử hữu cơ kim loại): sử dụng precursor hữu cơ kim loại dễ bay hơi và precursor bay hơi từ thể rắn. trong CBE và MOMBE, phản ứng hóa học chỉ xảy ra ở trên đế, dẫn đến màng đơn tinh thể. Bởi vậy phản ứng pha khí không đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển màng.

APCVD(lắng đọng hơi hóa học ở áp suất khí quyển):

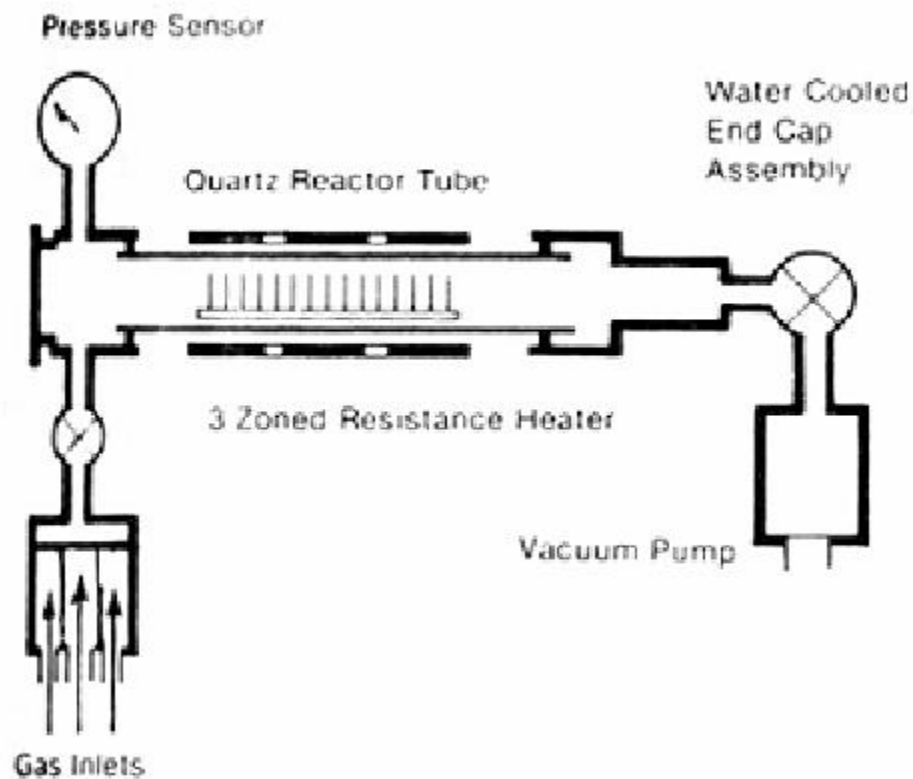


Vận chuyển khối bị giới hạn.

Vận tốc lắng đọng nhanh.

Độ bao phủ thấp.

LPCVD(lắng đọng hơi hóa học ở áp suất thấp):



Phản ứng bề mặt bị giới hạn.

Độ tinh khiết, độ đồng đều và mức độ bao phủ cao.

Vận tốc lắng đọng thấp.

Đòi hỏi phải có hệ thống bơm chân không.

PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition): sử dụng năng lượng của plasma để kích hoạt phản ứng. do đó nhiệt độ thấp hơn nhiều, khoảng 300-500°C.

Lý do thứ nhất sử dụng plasma trong lắng đọng là bề gãy những phân tử bền vững và kích thích sự lắng đọng ở áp suất và nhiệt độ thấp hơn trong CVD nhiệt.

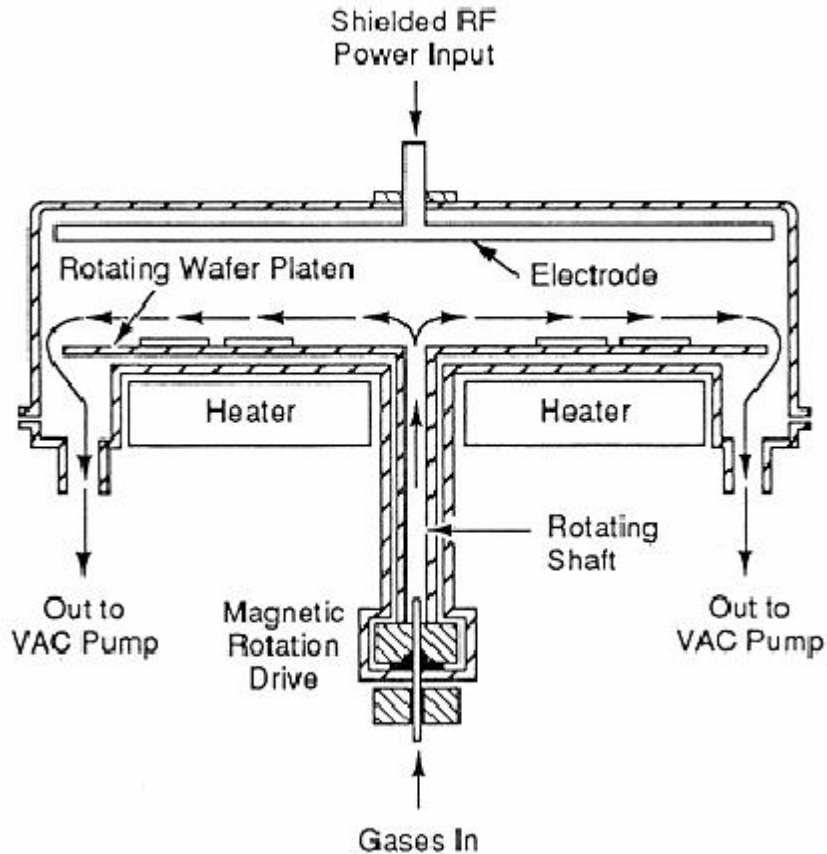
Lý do thứ hai là: bề mặt vật rắn đặt trong plasma tụ điện bị bắn phá bởi các e năng lượng cao, động năng của nó có thể thay đổi từ một vài eV đến 100 eV. Sự bắn phá ion này có ảnh hưởng đến tính chất của màng lắng đọng. gia tăng bắn phá ion dẫn đến màng tạo thành đặc khít hơn và gây ra ứng suất căng, màng bị biến dạng nén.

Trong trường hợp màng điện môi, màng xốp và chịu ứng suất kéo gây ra vấn đề về sự an toàn trong sản xuất. công nghệ lắng đọng tăng cường plasma có thể lắng đọng màng đặc khít ở nhiệt độ hàng trăm độ. tuy nhiên, ứng suất nén dư thừa cũng có thể dẫn đến độ an toàn kém. Khả năng điều chỉnh ứng suất thông qua sự thay đổi trong điều kiện xử lý, hình dạng buồng phản ứng, hoặc sự kích thích (tần số) là quan trọng.

Lý do cuối cùng là khả năng làm sạch bình phản ứng dễ dàng. Thí dụ, khí chứa florua (CF_4 ...) và đốt cháy plasma có thể làm sạch silicon, silicon nitride, hoặc silicon dioxide từ những bản điện cực và thành buồng.

Sự bắn phá lên bề mặt cũng dẫn đến sự phún xạ. Phún xạ có thể là nguồn gốc của những vết bắn kim loại trong màng PECVD.

Lắng đọng plasma của những màng kim loại và những màng dẫn điện cao là rất khó khăn. màng lắng đọng dẫn đến rút ngắn bản cực điện được cấp năng lượng của bình phản ứng plasma điện dung, hoặc sự che phủ của cách điện của bình phản ứng điện cảm, làm che chắn bình phản ứng với từ trường. Thiết bị tạo plasma cũng thêm vào đáng kể sự phức tạp và sự điều khiển cũng phức tạp.



Thermal CVD: CVD kích hoạt phản ứng bằng nhiệt. thường được thực hiện ở nhiệt độ cao (trên 900°C). đây là phương pháp đầu tiên và cổ điển.

MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition): CVD nhiệt nhưng sử dụng precursor là hợp chất hữu cơ kim loại.

HDPCVD (lắng đọng hơi hóa học plasma mật độ cao):

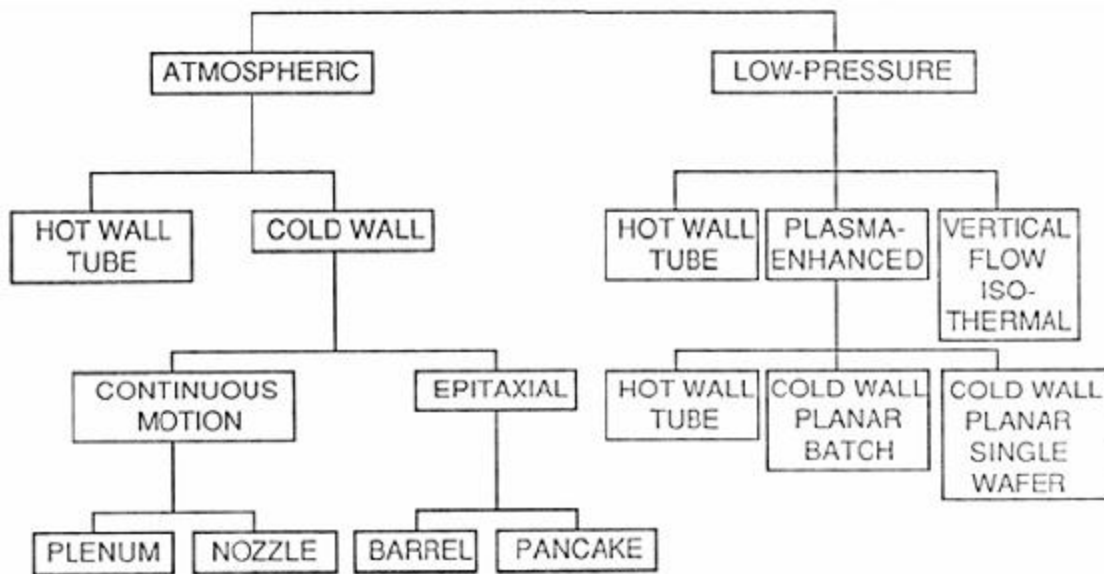
ALCVD: lắng đọng hơi hóa học lớp nguyên tử: precursor thể khí được đưa vào liên tục tới bề mặt đế và lò phản ứng được làm sạch với khí trơ hoặc rút chân không. Phản ứng hóa học dẫn đến lắng đọng màng xảy ra trên đế tại nhiệt độ dưới nhiệt phân hủy của precursor chứa thành phần kim loại và phản ứng pha khí là không quan trọng.

CBE(epitaxy chùm hóa học): là phương pháp CVD chân không cao, sử dụng precursor hữu cơ kim loại dễ bay hơi và precursor thể khí.

MOMBE(epitaxy chùm phân tử hữu cơ kim loại): sử dụng precursor hữu cơ kim loại dễ bay hơi và precursor bay hơi từ thể rắn. trong CBE và MOMBE, phản ứng hóa học chỉ xảy ra ở trên đế, dẫn đến màng đơn tinh thể. Bởi vậy phản ứng pha khí không đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển màng.

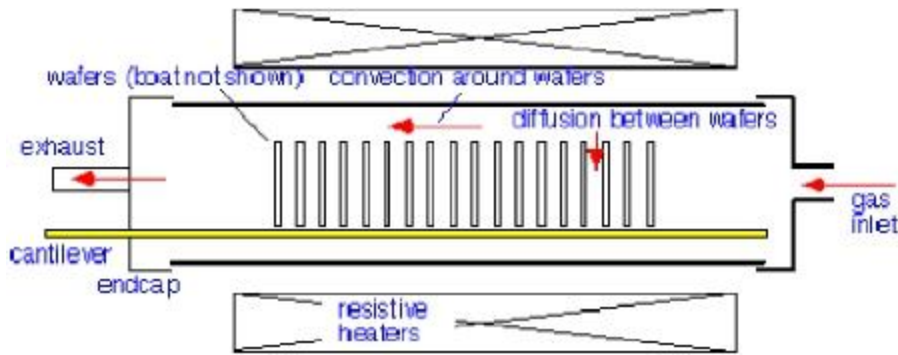


12. các loại bình phản ứng



a. bình phản ứng dạng ống.

bình phản ứng dạng ống thường có hai loại: bình phản ứng dạng ống thẳng đứng và bình phản ứng dạng ống nằm ngang. bình phản ứng dạng ống thường được sử dụng rộng rãi trong quá trình chế tạo chất bán dẫn vì tính đơn giản và hiệu quả của chúng. Những miếng bán dẫn hình tròn được xếp vào một cái thuyền thạch anh có rãnh và được xử lý đồng loạt khoảng 100-200 miếng trong một giờ. Một bình phản ứng dạng ống được biểu diễn dưới biểu đồ bên dưới. ống được chế tạo từ thạch anh và đường kính đủ lớn để tải kích thước miếng bán dẫn mong muốn. ống được đặt vào hộp gia nhiệt điện trở. Hộp này có hai hoặc nhiều hơn các vùng gia nhiệt được điều khiển độc lập với nhau cho phép điều khiển nhiệt độ dọc theo trục b ình phản ứng.



Các miếng bán dẫn được xếp thẳng đứng vào trong các rãnh của thuyền thạch anh. Khoảng cách giữa các miếng này là nhỏ nhất để gia tăng số miếng có thể. trong dạng nằm ngang thuyền có thể đặt trên bề mặt của ống, nhưng trong những bình phản ứng hiện đại thì thuyền lơ lửng trên một giá treo để tránh sự nạo và tạo thành hạt. khí được cho vào và rút ra bằng một thiết bị khác gắn vào ống. khi hoạt động ở áp suất thấp hệ thống nước lạnh giải nhiệt và hệ bơm chân không tránh sự tích bụi.

Bình phản ứng dạng ống là bình phản ứng có thành bình không nóng : nhiệt độ như nhau tại mọi chỗ, và màng sẽ lắng đọng lên tất cả bề mặt của ống. khoang chứa và các dụng cụ phải được làm sạch định kỳ để ngăn chặn sự nứt vỡ và sự tạo thành hạt. việc làm sạch có thể được thực hiện bằng cách di chuyển ống và ngâm chúng vào một bể hóa chất, mặc dù việc làm này có thể rắc rối, tương đối bản, và đắt, vì một lượng lớn axit độc phải được xử lý.

Các ưu nhược điểm của bình phản ứng dạng ống:

Ưu điểm:

Độ đồng đều tốt.

Xử lý được những đé lớn. Nhiều đé một lần.

Độ tinh khiết lớn.

Nhược điểm:

Thời gian xử lý dài.

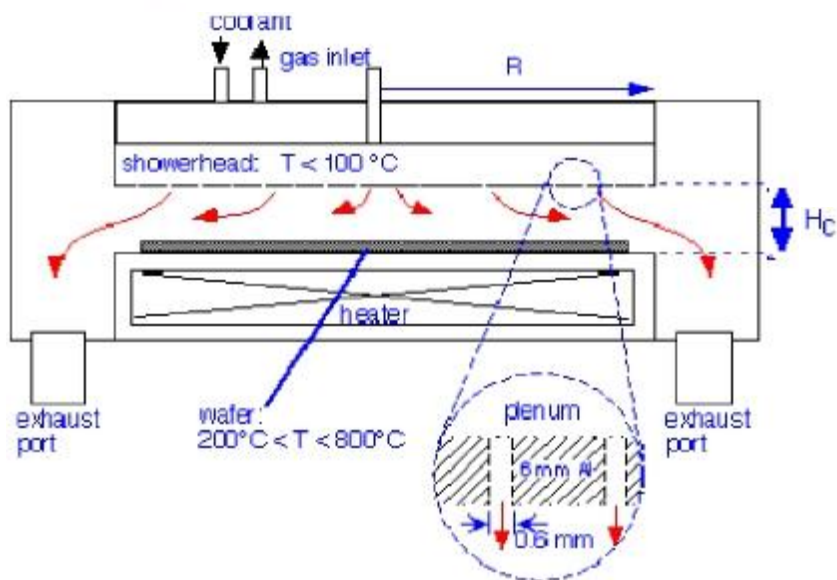
Cần kích thước bể lớn, giá đỡ phức tạp, bộ khung thuyên đắt.

Đòi hỏi phải vệ sinh định kỳ.

Khó khăn để thực hiện trong plasma.

Bình phản ứng showerhead:

Bình phản ứng loại này sử dụng mặt phẳng có những lỗ nhỏ li ti để phân phối khí phản ứng nhiều hơn hoặc ít hơn một cách đồng đều hơn so với mặt phẳng song song thứ hai. Như vậy một dạng có thể sử dụng trong quá trình xử lý theo mẻ nhiều đế, nhưng cũng được sử dụng trong quá trình xử lý những miếng hình tròn đơn. Một bình phản ứng dạng vòi hoa sen thường có hình dạng như :



Ưu điểm:

Bình phản ứng đơn giản, linh động.

Xếp tải tự động dễ dàng.

Có thể tạo màng đa lớp.

Dễ dàng làm sạch bởi plasma.

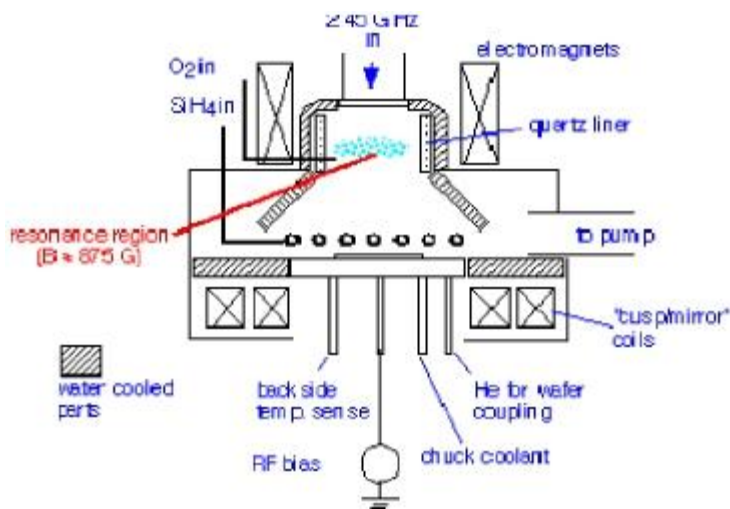
Nhược điểm:

Độ đồng đều không tốt. các lỗ nhỏ của bình có thể bị tắc nghẽn hoặc xói mòn làm giảm độ đồng đều.

Điều khiển nhiệt độ phức tạp.

Nhiễm bẩn do phóng điện plasma.

bình lắng đọng plasma mật độ cao: HDP.



Ưu điểm:

Màng đồng đều, bền, đặc khít, không cần quá trình ủ sau lắng đọng.

Nhược điểm:

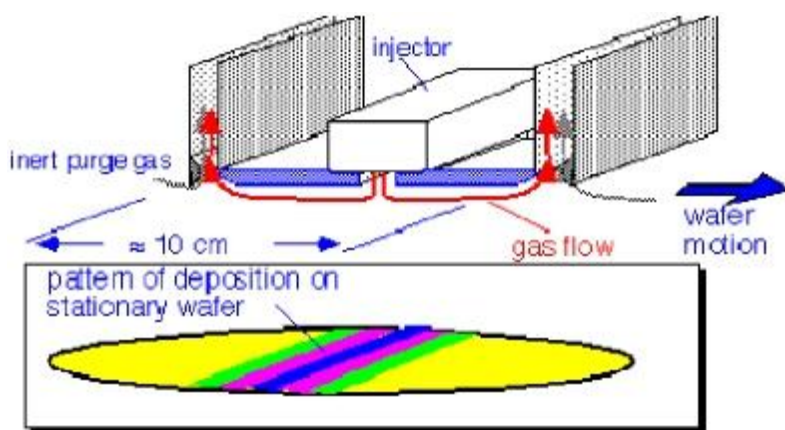
Bình phản ứng phức tạp, đắt tiền.

Phún xạ có thể làm hại tới cấu trúc màng

bình phản ứng ở áp suất khí quyển có bố trí vòi phun

Hãy khảo sát những dạng bình khác nhau. Bình phản ứng vòi phun thẳng, sử dụng hệ thống mở ở áp suất khí quyển, vận tốc khí cao đạt được ở thời gian phủ ngắn. bằng cách sử dụng vòi phun nhiều cổng để ngăn cản sự hòa lẫn của các khí phản ứng cho đến khi chúng được phân phối vào trong vùng lắng đọng. loại bình phản ứng này có thể sử dụng mức độ cao hỗn hợp khí phản ứng như silane và oxy tại áp suất khí quyển trong khi chất lượng màng vẫn tốt.

Vùng lắng đọng được biểu diễn ở giản đồ bên dưới:



Thông lượng khí lớn được sử dụng: thông lượng toàn phần có thể là 25 slpm – 200 mm. Hơn nữa, thông lượng khí trơ tinh khiết (như nito) được phân phối vào giữa buồng thông qua ống dẫn khí ở vùng lắng đọng, để đảm bảo rằng khí phản ứng được chứa trong vùng mong muốn của bình phản ứng và được loại bỏ một cách nhanh chóng.

Để lắng đọng đồng đều trên các miếng hoặc đế, đế phải được di chuyển trong suốt quá trình lắng đọng. thường bằng cách đặt đế trên một dây đai kim loại dẻo, cái mà mang chúng tới một chuỗi các vòi phun ở vị trí thấp hơn. Các miếng được lấy ra ở dưới đáy hệ và dây đai. bình phản ứng như vậy tốt cho quá trình liên tục: dây đai hoạt động tất cả mọi lúc, có thể tải hoặc dỡ tải các miếng sử dụng các trục lăn. không có sự trễ tải như đã bắt gặp trong những loại bình phản ứng khác. Cũng không đòi hỏi quá trình hút. Trong ngành hóa màng mỏng thường sử dụng lắng đọng có thể đạt được năng suất cao và giá thành thấp. sự cân bằng nghĩa là bình phản ứng khá lớn để cho phép các miếng được gia nhiệt trước khi đưa vào bình lắng đọng và làm lạnh trước khi dỡ tải, bởi vậy một số lượng lớn các miếng (khoảng 10-200 mm ...) trong lò phản ứng ở bất kỳ thời gian nào. Cài đặt nhiệt độ là khó khăn vì bình lớn và dây đai vận chuyển dẫn nhiệt kém. Hầu hết các phương pháp đều phát ra những hạt dư trong pha khí thành lập giống như lắng đọng dạng bột trên hệ thống xả khí và có phạm vi nhỏ hơn trên thành và trần buồng. tuy nhiên, bình có thể hoạt động với tính sạch sẽ rất tốt, vì gradient nhiệt độ lớn ở gần các miếng: lực vận chuyển phân tử ở áp suất khí thấp (thermophoretic) dẫn tới ngăn cản những phân tử tiến gần đến bề mặt miếng.

Ưu điểm:

Màng đồng đều, sạch.

Năng suất cao.

Nhược điểm:

Điều chỉnh nhiệt độ chậm.

Diện tích phủ nhỏ.

Cần phải vệ sinh thiết bị định kỳ.

4. những ưu điểm chính

- Hệ thiết bị đơn giản.
- Tốc độ lắng đọng cao (đến 1
- Dễ khống chế hợp thức hóa học của hợp chất và dễ dàng pha tạp
- Có khả năng lắng đọng hợp kim nhiều thành phần.
- Có thể tạo màng cấu trúc hoàn thiện, độ sạch cao.
- Dễ được xử lý ngay trước khi lắng đọng bằng quá trình ăn mòn hóa học
- Có thể lắng đọng lên đế có cấu hình đa dạng, phức tạp.

5. những nhược điểm chính

- Cơ chế phản ứng phức tạp.
- Đòi hỏi nhiệt độ đế cao hơn trong các phương pháp khác.
- Đế và các dụng cụ thiết bị có thể bị ăn mòn bởi các dòng hơi.
- Khó tạo hình linh kiện màng mỏng thông qua kỹ thuật mặt nạ.

6. ứng dụng

Phương pháp CVD được dùng để chế tạo màng mỏng:

các chất bán dẫn như: Si, Al_{0.4}In_{0.6}B_{0.4}V_{0.6}, Al_{0.4}In_{0.6}B_{0.4}V_{0.6},

các màng mỏng ôxít dẫn điện trong suốt như SnO₂, In₂O₃:Sn (ITO),

các màng mỏng điện môi như SiO₂, Si₃N₄, BN, Al₂O₃, ...

các màng mỏng kim loại





Wondershare™