

Vytváření tenkých speciálních vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze

Teoretické základy:

Plazmochemická depozice z plynné fáze – metoda PECVD

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit procesní teplotu při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost fyzikálně chemické metody poskytují, když chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající plazmatu k vyvolání požadované chemické reakce, obvykle nazývají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze).

Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi ve výboji obklopujícím povrch povlakovaných předmětů. V plazmatu tohoto výboje dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukuje syntézu vrstev novým rovnovážným procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného předmětu na vysokou teplotu.

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu předmětů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených PECVD procesem při nízkých teplotách.

Pro generování plazmy lze použít elektrické pole, a to buď stejnosměrné, vysokofrekvenční nebo mikrovlnné. Přenos vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Při kapacitně vázaném výboji je možné různé uspořádání elektrod, např. pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami. Induktivně vázaný výboj umožňuje bez-elektrodové uspořádání a je využíván pro velké výkony. [1]

Jedním z nejčastěji používaných prekurzorů při depozicích tenkých TiO_2 vrstev metodou PECVD je metal organikum titanium IV isopropoxid $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ – TTIP. Reakce a procesy, které probíhají během depozice vrstev metodou CVD při použití TTIP jako zdroje titanu, byly studovány Gladfelterem a kol. V závislosti na teplotě při depozici byly formulovány následující reakce:



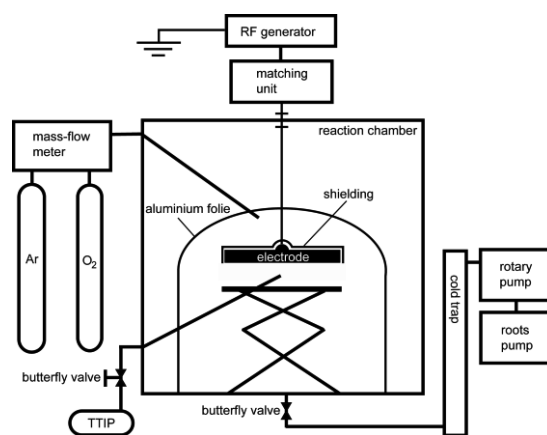
Tyto rovnice lze formulovat pouze pro procesy bez použití plazmového výboje, neboť plazmatické procesy jsou z hlediska fyzikálního i chemického velmi komplikované. Jednoznačná charakteristika těchto dějů nebyla dosud formulována. [2]

Příklady nízkotlakých systémů pro depozici metodou PECVD

V Laboratořích povrchového inženýrství na KMT na TU v Liberci je k dispozici několik zařízení umožňujících depozici tenkých vrstev metodou PECVD za nízkého tlaku. V následujících kapitolách jsou uvedeny základní charakteristiky těchto aparatur a možnosti jejich využití.

Depoziční zařízení využívající vysokofrekvenční generátor

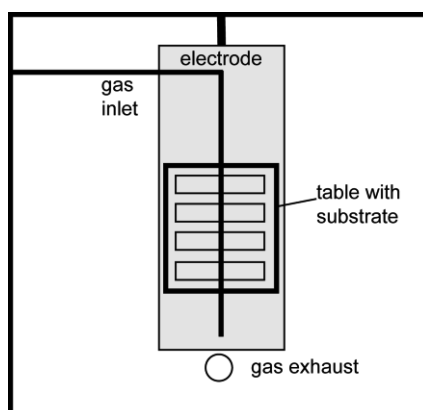
Na obr. 1 je znázorněno schéma depoziční aparatury, ve kterém jsou deponovány vrstvy TiO_2 na porézní substráty metodou PECVD. Jedná se o nízkotlaký planární reaktor s kapacitně vázaným RF výbojem.



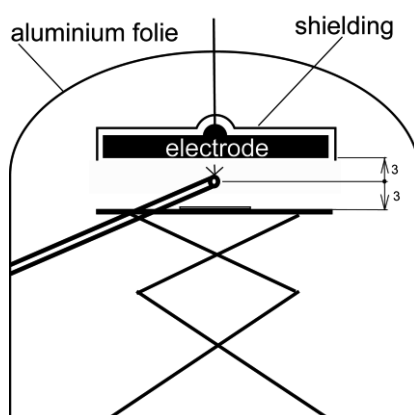
Obr.1 Schéma aparatury pro depozici TiO_2 vrstev

Aparatura je sestavena z uzemněné nerezové komory, RF elektrody, čerpacího systému, přívodu plynů a měřících zařízení. Čerpací systém tvoří rotační a Rootsova vývěva. Jejich ochrana proti chemickým produktům vytvořených během depozice je zajištěna vymrazovacím zařízením, které je chlazeno tekutým dusíkem. Tlak v aparatuře je nastavován pomocí škrcení rychlosti sání motýlkovým ventilem umístěným na výstupu z komory. Průtok plynů je řízen průtokoměry firmy MKS. Vysokofrekvenční elektroda je napájena z RF generátoru vysokého napětí s frekvencí 13,56 MHz a maximálním výkonem 300 W. Maximální efektivita přenosu RF napětí na elektrodu je zajištěna vyrovnávací impedanční jednotkou. K aparatuře byl připojen výparník s tekutým TTIP, jako zdrojem titanu. Dosažení požadované teploty výparníku a její udržení je zajištěno kapalinovým oběhovým termostatem s pracovním médiem ethylenglycolem. Vedení mezi výparníkem a komorou je odporově vyhříváno, aby nedocházelo ke kondenzaci par uvnitř vedení. Regulace průtoku par prekursoru je zajištěna jehlovým ventilem. Díky umístění přívodu par prekursoru přímo nad stolek se substráty byl zajištěn rovnoměrnější rozptyl par TTIP v prostoru výboje a byly tak vytvořeny vzorky s rovnoměrně nanosenou vrstvou TiO_2 . Aktivní prostor komory velikosti 500x500x500 mm, tj. objem cca 125 l, byl omezen pomocí stínění z hliníkové fólie. Ta je umístěna okolo elektrody a stolcem nesoucím substrát. Tímto zmenšením pracovního prostoru je zvýšena

koncentrace aktivních částic v plazmatu a lze tak dosáhnout vyšší efektivity vytváření vrstev. Vnitřní uspořádání aparatury je schématicky znázorněno na obr. 2 a 3.



Obr.2 Uspořádání substrátů v aparatuře, přívodu prekursoru a odsávání



Obr.3 Vnitřní uspořádání aparatury s naznačeným směrem toku prekursoru a vzdálenosti elektrody, substrátu a přívodu plynu

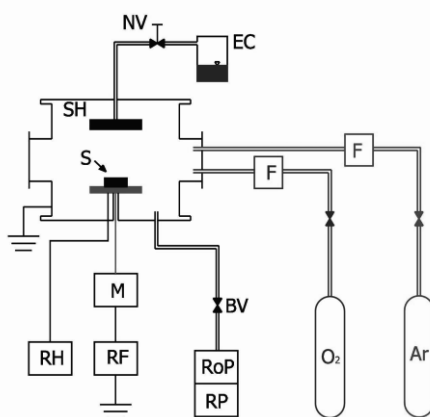
Depoziční zařízení využívající vysokofrekvenční generátor umožňující přehřev substrátu

Jednou z možností, jak ovlivnit výsledné vlastnosti nanášené vrstvy je přehřev substrátu. Níže charakterizované zařízení přehřev substrátu umožňuje. Depoziční aparatura pro plazmochemickou depozici tenkých vrstev umožňující přehřev substrátu je sestavena z uzemněné reakční nádoby z nerezové oceli, vysokofrekvenční elektrody, čerpacího zařízení, plynového hospodářství a přídatných měřicích zařízení. Čerpací zařízení je složeno z rotační olejové vývěvy (Leybold-Heraus) a Rootsovy suché vývěvy (Alcatel). Ochrana pump proti poškození částicemi prachu je zajištěna vymrazovacím zařízením s tekutým dusíkem umístěným před vstupem do pump.

Vysokofrekvenční elektroda je napájena z radiofrekvenčního (RF) generátoru vysokého napětí (ENI ACG-3B) s frekvencí 13,56 MHz. Minimalizace ztrát výkonu při přenosu na elektrodu je zajištěna vyrovnávací impedanční jednotkou (MFJ-949). Elektroda umožňuje odporový ohřev do 500°C. Průtok plynu je řízen kontrolní jednotkou MKS. K depoziční

nádobě je připojen kovový výparník s oběhovou ohřevovou jednotkou s ethylenglykolem s maximální teplotou ohřevu 150°C. Vedení mezi výparníkem a komorou je odporově vyhříváno, aby se zabránilo kondenzaci par na stěnách.

Aparatura umožňuje dvojí uspořádání, které výrazně ovlivňuje průběh depozice a tím také vlastnosti výsledných vrstev. V prvním případě je elektroda umístěna ve spodní části aparatury a vzorky se umísťovaly přímo na tuto elektrodu. V tomto případě je možné využít tzv. přepětí, záporné napětí na elektrodě, díky němuž radikály vznikající v plazmě jsou přednostně orientovány ve směru k této elektrodě. V druhém případě uspořádání je elektroda umístěna nahoře a vzorky se ukládají na stolek tvořený uzemněnou elektrodou. Přívod reakčního plynu umístěn na straně reaktoru. Schéma uspořádání je znázorněno na obr. 4.

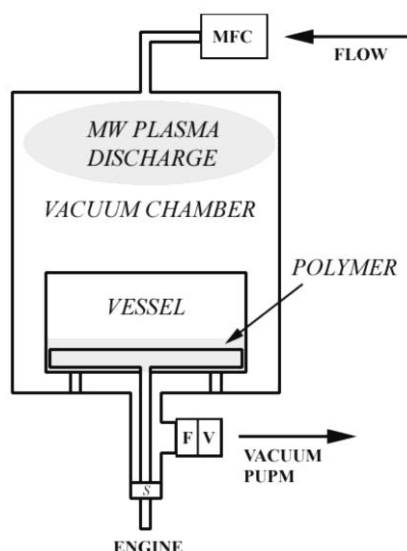


Obr.4 Schéma depoziční aparatury: O₂, Ar – pracovní plyny, F – hmotový průtokoměr, EC – výparník s prekurzorem TTIP, NV – jehlový ventil, SH – sprchová uzemněná elektroda, S – substrát, RH – odporový ohřev, M – matching unit (přizpůsobovací impedanční jednotka), RF – vysokofrekvenční generátor, RoP – rotační olejová vývěva, RP – Rootsova vývěva, BV – motýlkový ventil

Depoziční zařízení využívající mikrovlnný generátor – MW downstream systém

Princip systému downstream je, že ke generování plazmy dochází mimo oblast uložení ovlivňovaného vzorku, a tudíž je tento systém velice výhodný pro modifikaci citlivých materiálů (zvláště tepelně citlivých materiálů). Vzorek je vložen do toku radikálů z plazmy a parametry výboje jsou nastaveny tak, aby nedocházelo k nadměrné rekombinaci radikálů během transportu z místa generování plazmy ke vzorku.

Tento systém (Obr. 5) se sestává z generátoru plazmy, recipientu a plynového hospodářství. Generátor plazmy je složen ze zdroje mikrovln od firmy RADAN s.r.o. a rezonátoru SLAN OV I 425 od firmy Plasma Consult.



Obr.5 Schematický náčrt MW aparatury

Systém zdroje umožňuje regulaci výkonu magnetronu a obsahuje jednotku pro časovou regulaci procesu. Výkon lze regulovat od 0 do 2000W s krokem po 100W, čas lze regulovat od 0 do 99 minut 99 sekund s krokem po 1 sekundě. Frekvence magnetronu je 2,54GHz. Rezonátor obsahuje systém ladění přenosu mikrovlnného záření do aparatury za účelem maximálního využití přiváděného výkonu. Je složen z antény a posuvného zkratu. Principem je docílení maximální amplitudy mikrovln právě na anténě a toho se dosáhne nastavením posuvného zkratu do vhodné pozice vůči anténě. K jemnějšímu doladění slouží tři kolíkový transformátor, který deformuje vlnění vzájemným postavením jednotlivých kolíků. Pro zjišťování hodnoty přenášeného výkonu slouží kombinace diod na vlnovodu měřící dopřední a odražený výkon.

Recipient je válcová nádoba z nerezové oceli opatřená dvěma přírubami DN 250 ISO-K na základně a množstvím menších přírub na obvodu pro připojení různých měřících zařízení jako jsou měřiče tlaku či snímače pro optickou spektrometrii.

Plynové hospodářství se skládá z vysokotlaké části a vakuové části. Hrubý přívod pracovních plynů je zajištěn přes regulační ventily na tlakových nádobách. Přesné dávkování zajišťuje hmotnostní průtokoměr (tzv. “mass flow unit”) od firmy MKS, který pracuje plně v automatickém režimu. Zařízení se skládá ze samotného automatického ventilu a řídicí jednotky, která pro každý plyn specifikovaný převodním indexem umožňuje dávkování v rozmezí 0 až 200 sccm (sccm – standardní kubický centimetr za minutu). Od tohoto ventilu je již vakuová část plynového hospodářství, která se skládá z uzavíracího ventilu na recipientu, kryogenického filtru (vymrazovačka), vlnovce, vakuových vývěv a hadice pro odvod vyčerpaného plynu mimo laboratoř. Aparatura je čerpána rotační a rootsovou vývěvou firmy Edwards. Vymrazovačka slouží ke kryogenickému lapání velmi malých částic a molekul plynů jako ochrana vývěv před těmito částicemi.

Zadání:

Proveďte depozici tenké vrstvy TiO_2 na skleněný substrát. Nanesení vrstvy proveďte metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD).

Pomůcky

- substráty - skleněná mikroskopická sklíčka
- prekurzor organikum titanium IV isopropoxid $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ – TTIP
- vymrazovačka – tekutý dusík
- pinzeta, etanol, čisticí tampónky, ultrazvuková čistička
- depoziční aparatura využívající vysokofrekvenční generátor umožňující přehřev substrátu

Postup

- Připravené a očištěné substráty s maskováním (pro následné měření tloušťky) vložte do aparatury a pečlivě uzavřete.
- Nastavte parametry pro čištění substrátu, které jsou uvedeny v tabulce 1.
- Proveďte vyčištění (předpravu) substrátu pomocí argonového (Ar) výboje.
- Nastavte parametry pro depozici TiO_2 vrstvy, které jsou uvedeny v tabulce 2.
- Proveďte depozici tenké vrstvy TiO_2 .
- Po ukončení depozice, vyjměte vzorek z aparatury, pečlivě uložte do připraveného obalu.

Tab. 1 Parametry výboje pro předpravu substrátu

Průtok pracovního plynu Ar_2	10 sccm
Tlak	5 Pa
Výkon	100W
Vzdálenost substrátu od elektrody	30 mm

Tab. 2 Depoziční parametry

Plyn	O_2 + TTIP
Průtok pracovního plynu O_2	20 sccm
Tlak	10 Pa
Výkon	200 W
Vzdálenost substrátu od elektrody	30 mm
Doba depozice	120 min

[1] Vacková T., Depozice tenkých vrstev TiO_x metodou PECVD, Diplomová práce TU v Liberci, 2004

[2] Kyoung-Ho A., Young-Bae P., Dong-Wha P., Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, 2003