

# Группа компаний КРИОСИСТЕМЫ

## Краткий обзор CVD процессов, CVD-систем и их компонентов

**Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ)** ([англ. Chemical vapor deposition, CVD](#)) — это метод получения тонких пленок чаще при помощи высокотемпературных реакций разложения и/или взаимодействия газообразных прекурсоров на образце или подложке (получение пленок) или в объеме реактора/камеры (получение порошков).

Как правило, при процессе CVD подложка помещается в реактор, куда подаются пары одного или нескольких веществ (прекурсоры), которые, вступают в реакцию и/или разлагаются на поверхности или вблизи поверхности нагретого объекта/подложки, при этом на поверхности объекта в виде тонкой пленки осаждается необходимое вещество. Как правило, в ходе процесса образуется побочный газообразный продукт химических реакций, удаляемый из реактора с потоком газа.

Все CVD процессы различаются по способу инициации химических реакций т.е. ввода в реактор энергии, требуемой для осуществления химических реакций. Можно различить, например, термический CVD процесс (Thermal CVD), лазерный, фото CVD процесс, микроволновый и очень важный CVD процесс с ассистированием плазмой (PECVD).

Следующее различие CVD процессов между собой – это условия процесса (давление, способ транспортировки газов/паров в область подложки и т.д.). Например, различают следующие CVD процессы:

- APCVD - Atmospheric Pressure CVD – процесс при атмосферном давлении в реакторе
- LPCVD - Low Pressure CVD - процесс при пониженном давлении в реакторе
- MOCVD – процесс с использованием металлоорганических прекурсоров

Можно ввести и различать разные CVD процессы по другим критериям и здесь мы увидим использование плазмы, ионов, фотонов, лазеров, горячих катодов. В терминологии описания процесса есть производные, например, для того, чтобы выделить класс используемых в процессе химических веществ или молекул, такие как органо-металлический CVD процесс – OMOCVD и так до бесконечности.

Процесс CVD осаждения имеет много преимуществ, например в том, что осажденная пленка достаточно конформна, т.е. ее толщина на стенках сложных структур сравнима с толщиной пленки на горизонтальных участках этих структур. Это означает, что метод может быть использован для осаждения покрытий на весьма сложные по форме структуры или объекты. К другим преимуществам данного способа осаждения – это высокая чистота осажденных пленок, хорошие скорости осаждения, отсутствие нужды в глубоком вакууме. Отрицательные стороны процесса CVD лежат в области используемых прекурсоров.

## Покрытия и пленки

С помощью CVD-процесса производят тонкие пленки для оптики, микроэлектроники, оптоэлектроники, защитные антифрикционные и/или износостойкие пленки, разные жаропрочные покрытия, коррозионно-стойкие покрытия, различные структуры с интересными свойствами, такие как углеродные нанотрубки, графен, дисульфат молибдена и др.

---

Итак, как итог кратко мы можем охарактеризовать химическое осаждение из газовой фазы как:

- процесс осаждения твердой фазы из паровой/газовой фазы
- летучие газовые прекурсоры вступают в реакции или разлагаются в области нагретого объекта или подложки
- рабочие температуры процесса как правило находятся в интервале 200-1600°C

## Стадии CVD-процесса

Как правило, различают 6 стадий процесса химического осаждения паров на подложке:

1. Газо-фазное разложение
2. Диффузия к поверхности подложки
3. Адсорбция на поверхности подложки
4. Диффузия вдоль поверхности подложки
5. Разложение на поверхности подложки
6. Десорбция продуктов реакций

## Типы CVD реакторов

Выбор процесса/реактора определяется требованиями к материалу подложек, осаждаемым пленкам их толщине, однородности и морфологии, имеющимся прекурсорам и конечно ценовыми характеристиками целевых покрытий.

Можно различить реакторы для CVD-процессов по разным признакам, например:

- по геометрии (вертикальные, горизонтальные, цилиндрические)
- по типу (горячая/холодная стенка)
- по материалу из которого сделан реактор (кварц, сталь, керамика)
- по давлению (реакторы работающие при пониженном давлении и при атмосферном или чуть выше давлении)

## Фактор геометрии

Геометрия камеры реактора существенно влияет на характеристики и динамику газовых потоков, что в свою очередь влияет на свойства синтезируемых внутри реактора пленок.

Реакторы можно разделить на два типа газовых потоков:

- Реакторы вытесняющего типа, в котором входящая газовая смесь вытесняет/замещает смесь, уже присутствующую в реакторе с минимальным смешиванием.
- Реакторы, в которых входящая газовая смесь сильно смешивается с газом, уже присутствующим в реакторе до момента выхода смеси из реактора

### Горизонтальный реактор

Горизонтальный реактор относится к реакторам вытесняющего типа, в котором эффект истощения газовой смеси нивелируют разными способами, например наклоном держателя подложек или периодическим переключением откачки/подачи газа с одного конца реактор на другой. Фото 1 и 2 – типичные реакторы горизонтального типа.

### Вертикальный реактор

Вертикального типа реактор относят к реакторам смешивающего типа. Газовая смесь входит в реактор посредством насадки специальной формы, по форме напоминающей душевую насадку. Динамика газовых потоков в реакторе этого типа более сложна. Фото 4 дает представление о реакторе вертикального типа

## Фактор метода нагрева

Существуют два типа реакторов: реакторы с горячими стенками и реакторы с холодными стенками.

### Реакторы с горячими стенками

Реакторы с горячими стенками наиболее распространены для CVD процессов. Они представляют собой изотермическую печь. В такой конструкции, показанной схематично на Рис.1, подложка или образец, на который требуется нанести покрытие/пленку, расположена внутри камеры, обычно сделанной из кварца, а вокруг камеры находится нагревательный элемент. Подложка нагревается до нужной температуры и в реактор подаются пары/газы нужных веществ, которые вступают в химические реакции. Осаждение пленки на поверхности подложки может происходить как при пониженном давлении в реакторе (единицы – десятки Торр), так и при атмосферном давлении.

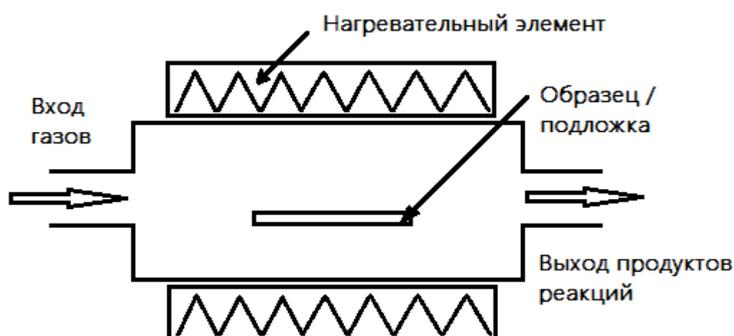


Рис. 1 Схема камеры-реактора с горячими стенками.

Для нагрева образцов/подложек в реакторе наиболее часто используют резистивный нагревательный элемент – печь, ИК-нагрев или ВЧ нагрев. На Фото 1. показан реактор с ВЧ-нагревом. Реактор этого типа использован заказчиком в проекте, который подробно можно посмотреть здесь: <http://www.cryosystems-mve.ru/proektyi/project21.html>

На фото 1 показан пример реактора с печью, в которой применен резистивный нагревательный элемент типа Kanthal.



Фото 1. Резистивный нагревательный модуль CVD-установки корейской компании **PlanarTech**

CVD-установки корейского производителя PlanarTech можно посмотреть здесь:

<http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/cvd/planartech/>

Реакторы с горячими стенками имеют большое преимущество в том, что их можно применять для обработки большого количества подложек одновременно, которые будут нагреваться до сравнительно однородной температуры и, таким образом, на всех получится однородная по толщине пленка. Недостаток реактора в сравнительно быстром загрязнении стенок реактора изнутри, что требует частой очистки реакторов в специальных растворах и кислотах, сравнительно большое потребление реактантов, возможность газо-фазных реакций.

#### **Реакторы с холодными стенками**

Реакторы с холодными стенками – это другая не менее важная категория CVD-реакторов. В реакторах этого типа нагревается сама подложка, а стенки реактора при этом остаются холодными. Схема реактора представлена на Рис 2, на фото 2 и 3 показаны примеры таких реакторов. Обычно такой тип реактора выполнен из нержавеющей стали или кварца и в некоторых случаях имеет водоохлаждаемую рубашку. Подложка в реакторе такого может нагреваться встроенным в держатель подложки резистивным нагревателем или ВЧ-катушкой снаружи реактора. Реакторы с холодными стенками часто используются в процессах, требующих относительно высокие давления (сотни Торр), вплоть до атмосферного и даже больше и используют реактивные прекурсоры, разбавленные газом носителем. Множество сложных CVD процессов требуют применения реакторов этого типа. Преимущества таких реакторов в уменьшенном осаждении загрязнений на стенках реактора, уменьшенном энергопотреблении, низкой вероятности газо-фазных реакций. Но за это приходится платить невозможностью загрузить большое кол-во подложек на цикл и возможный термический стресс, которым подвергаются подложки, если их скорости нагрева/охлаждения слишком быстры.

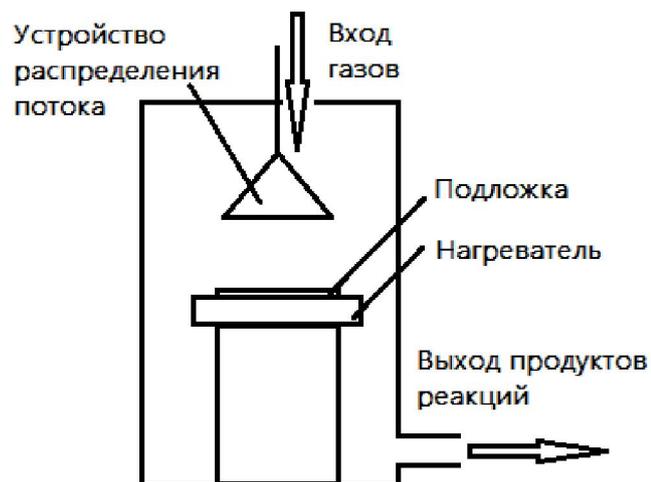


Рис. 2 Схема реактора с холодными стенками.

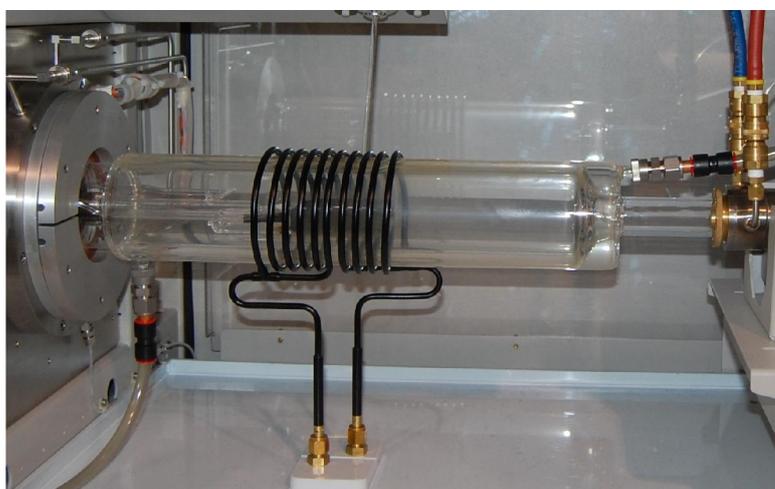
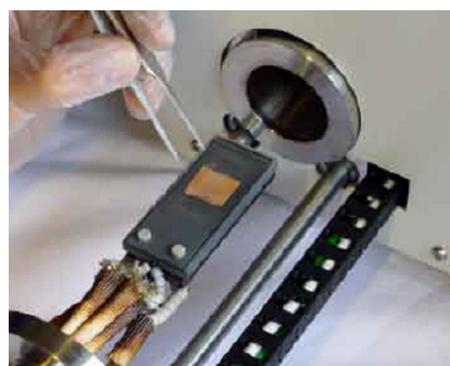
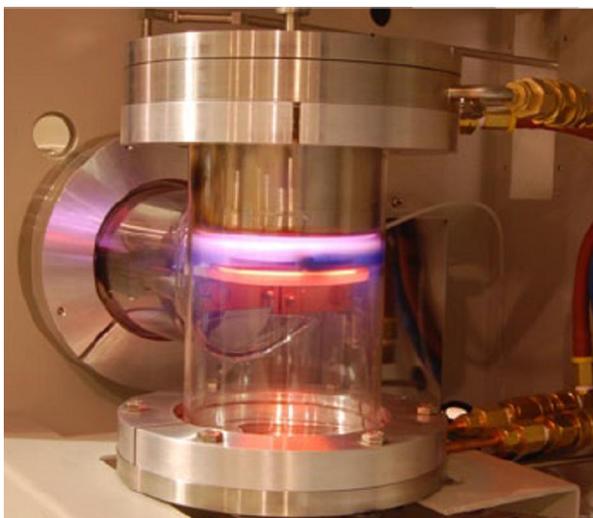


Фото 2. Пример реактора с холодными стенками. На фото показан кварцевый реактор компании **Firstnano** с ВЧ-нагревом образцов до 1500°C. Хорошо видна рубашка охлаждения и трубки подвода воды

Подробнее ознакомиться с серией 3000 CVD установок компании **Firstnano** можно пройдя по ссылке: <http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/cvd/firstnano/easytube3000.html>



**Фото 3.** Пример реактора с холодными стенками. На фото показан металлический реактор компании **Moorfield** с резистивным нагревом образцов до 1200°C.



**Фото 4.** Пример реактора с холодными стенками. На фото показан кварцевый реактор компании **Firstnano** применяемый в CVD установках серии EasyTube 4000 с встроенным в подложкодержатель резистивным нагревателем с нагревом образцов до 1100°C.

Подробнее ознакомиться с серией 4000 CVD установок компании Firstnano можно пройдя по ссылке: <http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/pecvd/firstnano/easytube4000.html>

## CVD процессы в плазме

Описанные ранее термические методы CVD процесса базируются на активации химической реакции привнесением термической энергии, при этом температуры осаждения пленок достаточно высокие. При использовании плазмы в процессе осаждения пленки, реакции активируются наличием плазмы и температуры осаждения гораздо ниже. При использовании плазмы происходит комбинация химических и физических процессов.

В современных CVD процессах используют два типа плазмы: тлеющий разряд (не является изотермической) и дуговой разряд (изотермичен)

Газоразрядная плазма в целом всегда неизотермична и может существовать только при наличии в ионизованном газе электрического поля, способного ускорять заряженные частицы, благодаря чему они приобретают возможность ионизовать нейтральные молекулы и атомы газа и тем самым восполнять потери носителей зарядов на телах, ограничивающих плазму.

В дуговом разряде высокого давления плазма изотермична, точнее — квазиизотермична, т. к., хотя температуры всех компонент равны, температура в разных участках столба дугового разряда не одинакова.

Плазма тлеющего разряда генерируется в газе посредством высокочастотного электрического поля. Наиболее часто применяются следующие частоты изменения электрического поля: 2,45 МГц (микроволновая плазма) и 13,56 МГц (ВЧ плазма)

Типичный реактор для ВЧ плазмы показан на фото 4. Он состоит из двух параллельных электродов, между которыми мы можем видеть газовый разряд.

## **Краткое сравнение методов CVD**

Наиболее часто используемыми методами CVD являются:

- APCVD - Atmospheric Pressure CVD – процесс при атмосферном давлении в реакторе
- LPCVD - Low Pressure CVD - процесс при пониженном давлении в реакторе
- PECVD – процесс с ассистированием плазмой

### **PECVD**

#### **Преимущества:**

Комбинация низкого давления в реакторе и низких температур дает лучшую однородность по толщине пленки

Хорошие скорости осаждения

Хорошее покрытие ступенек

Реактор можно использовать в других процессах

#### **Недостатки:**

Нужно контролировать большее кол-во переменных процесса по сравнению с другими процессами

Стоимость процесса больше из-за требования иметь большее кол-во элементов (например, вакуумного насоса)

Загрязнение осаждаемых пленок частичками реакций и химическое

### **APCVD**

#### **Преимущества:**

Относительно ниже стоимость процесса, т.к. не нужна вакуумная откачка и ее элементы

Простой реактор

Хорошие скорости осаждения

#### **Недостатки:**

При высоких температурах и давлениях страдает однородность покрытия по толщине

При высоких давлениях в реакторе тяжелее контролировать динамику газовых потоков

Плоховатое покрытие ступенек

Низкая производительность

Загрязнение пленок частичками реакций

### **LPCVD**

#### **Преимущества:**

Температуры процесса ниже, чем при APCVD процессах

Хорошее покрытие ступенек и однородность толщин пленок

Меньшая зависимость от динамики газовых потоков

#### **Недостатки:**

Более дорогой процесс, т.к. нужны элементы откачки и др.

В реакторах горизонтального типа может проявиться эффект истощения прекурсоров

Низкие скорости осаждения

## Прекурсоры

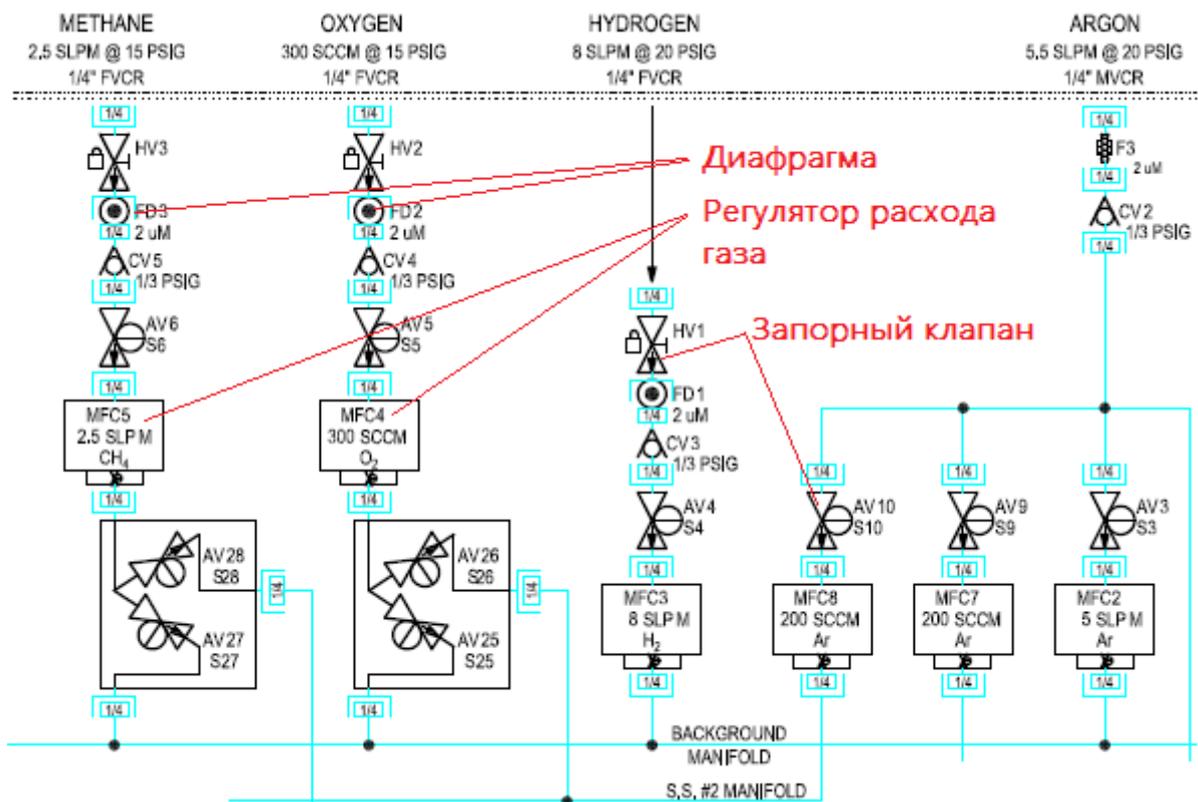
Как правило, в качестве прекурсоров используются либо газы, либо твердые или жидкие вещества или соединения, имеющее достаточно высокое давление паров при невысоких температурах (100 - 400°C; хлориды металлов, металлоорганические комплексные соединения). Необходимым условием получения высококачественных пленок этим методом является высокая точность контроля скорости газовых потоков и интенсивности испарения прекурсоров.

### Требования к идеальному прекуратору:

- лучше жидкий, чем твердый или газообразный
- хорошая летучесть (идеально если летуч при комнатных температурах)
- хорошая термостабильность в системе доставки, как во время испарения, так и при транспортировке до реактора
- контролируемое и чистое разложение на подложке
- дает стабильный побочный газообразный продукт химических реакций, легко удаляемый из области химических реакций и не опасный для окружающего пространства
- доступный на рынке и имеющий адекватную цену
- не токсичный, не коррозионный и не воспламеняющийся

**Газообразные прекурсоры** должны проходить в реактор абсолютно управляемым образом.

Управление потоком газов не представляет больших проблем и происходит при использовании датчиков и контроллеров давления, измерителей потока и регуляторов расхода газов.

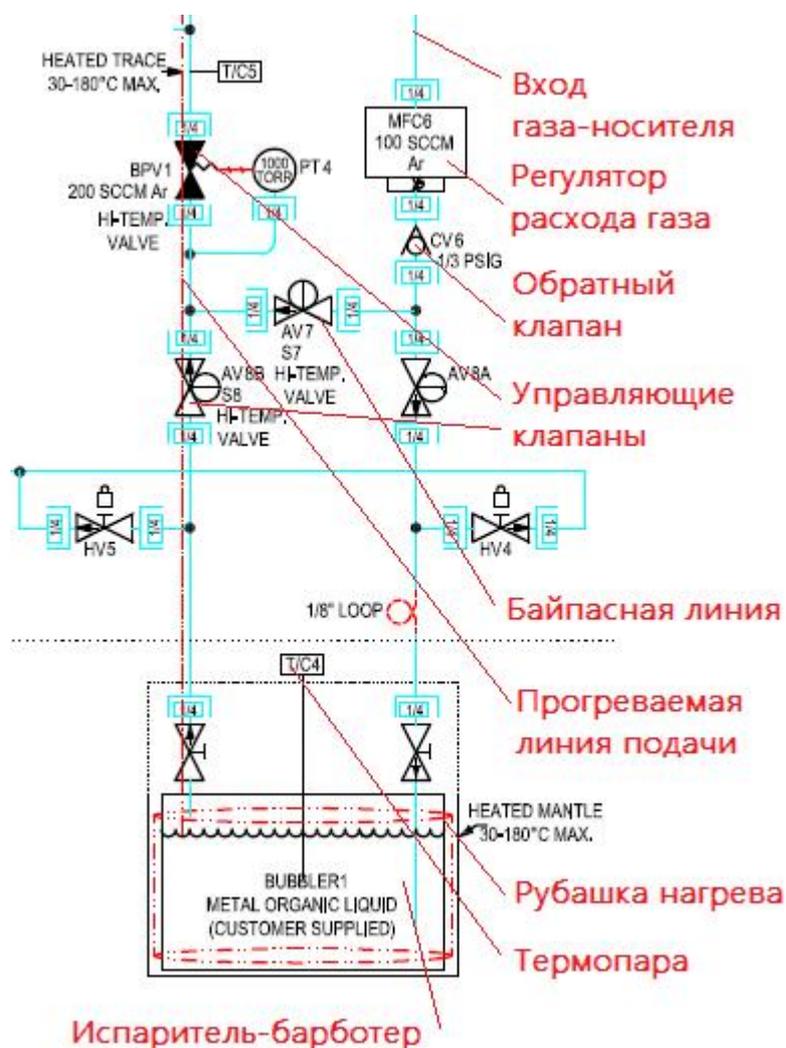


**Рис. 3** Часть схемы подачи газообразных прекурсоров установки EasyTube\_3000 американской компании Firstnano

**Жидкости.** Много прекурсоров-реактивов для процесса CVD поставляются только в жидкой фазе при комнатной температуре. Их нужно нагреть до своей температуры испарения и доставить до реактора при помощи газа-носителя, который может быть как нейтральным газом типа Аргона или Азота или другим реагентом, например Водородом. Если известно давление паров жидкого прекурсора, то его парциальное давление легко найти и контролировать при помощи скорости и объема потока газа-носителя.

Ниже показана схема доставки жидкого прекурсора на примере установки EasyTube\_3000:

Регулятор расхода пропускает нужное количество газа-носителя в нагреваемый объем испарителя-барботера, где находится реактант-прекурсор в жидком виде. Газ-носитель насыщается парами испаренного реактанта и проходит до реактора через управляющие потоком клапаны.



**Рис. 4** Схема доставки жидкого прекурсора на примере установки EasyTube\_3000

### Твердые прекурсоры

Реактанты в твердой фазе при комнатной температуре являются наиболее проблемными, т.к. их нужно нагреть до иногда довольно сильной температуры для получения достаточного количества паров. Устройство для получения паров материалов из твердой фазы иногда бывают достаточно сложными и дорогими. На фото ниже показан способ подачи паров таких материалов как цинк в реактор на примере установки EasyTube\_3000



**Фото 4.** Пример подачи паров твердых прекурсоров