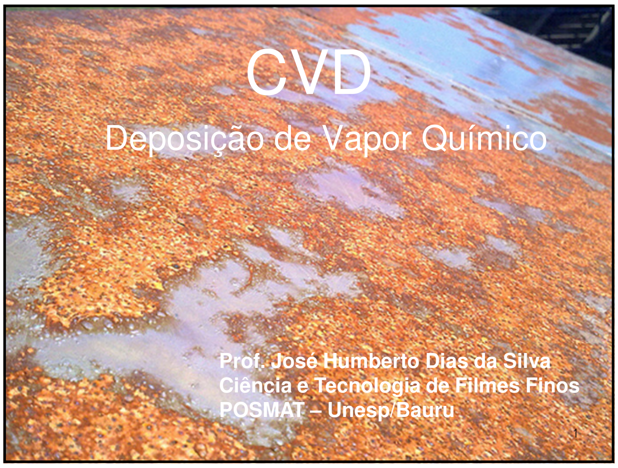


CVD

Deposição de Vapor Químico

Prof. José Humberto Dias da Silva
Ciência e Tecnologia de Filmes Finos
POSMAT – Unesp/Bauru

Deposição de Vapor Químico

I – Motivação e Aplicações

I.1 - Introdução

- PVD – Deposição Física de Vapor
  “*Physical Vapor Deposition*”
- CVD – Deposição Química de Vapor
  “*Chemical Vapor Deposition*”

PVD

Condensação de vapor

CVD – Reação química na superfície

Ex: oxidação

VANTAGENS DO CVD

- Filmes de alta qualidade (estrutural/eletrônica)
- Taxas de deposição maiores que evaporação ou sputtering
- Controle de estequiometria relativamente fácil
- Facilidade de dopagem

VANTAGENS DO CVD

- Produção em grandes áreas / várias amostras
- Simplicidade do sistema de bombeamento (p ~ atm)
- Objetos de forma complexa podem ser recobertos

- Cinética das reações complicada
- Uso de fontes térmicas / contaminação
- T altas => restrição dos substratos
- Gases reativos, tóxicos e corrosivos

DESVANTAGENS \ PROBLEMAS

- Alguns reagentes caros (metalorgânicos)
- Cuidados com homogeneidade/uniformidade
- Deposições em regiões internas

DESVANTAGENS \ PROBLEMAS

Aplicações: transistor MOS

Chemical Vapor Deposition

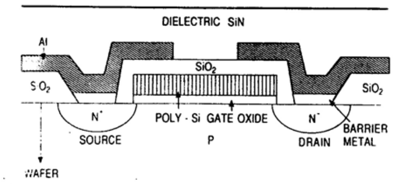
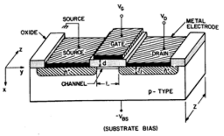


Figure 4-1. Schematic view of MOS field effect transistor cross section.



Schematic diagram of a MOSFET. (After Kahng and Atalla, Ref. 4.)

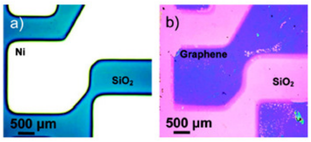
NANO LETTERS

Letter

Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition

Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S. Dresselhaus, and Jing Kong

Nano Lett., **2009**, 9 (1), 30-35• DOI: 10.1021/nl801827v • Publication Date (Web): 01 December 2008



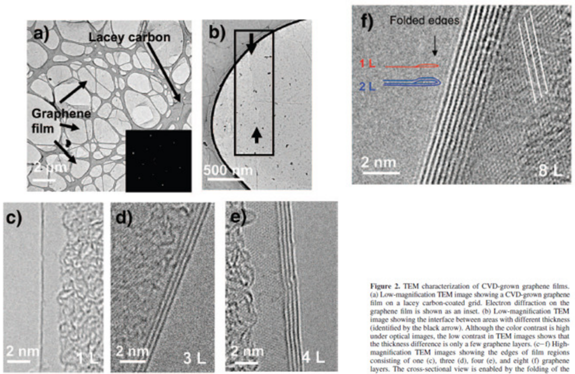


Figure 2. TEM characterization of CVD-grown graphene films. (a) Low-magnification TEM image showing a CVD-grown graphene film on a lacey carbon-coated grid. Electron diffraction on the graphene film is shown as an inset. (b) Low-magnification TEM image showing the interface between areas with different thickness (identified by the black arrow). Although the color contrast is high under optical images, the low contrast in TEM images shows that the thickness difference is only a few graphene layers. (c−f) High-magnification TEM images showing the edges of film regions consisting of one (c), three (d), four (e), and eight (f) graphene layers. The cross-sectional view is enabled by the folding of the film edge. The in-plane lattice fringes suggest local stacking order of the graphene layers.

CVD – Processos Químicos

Filme => Produto de Reação Química

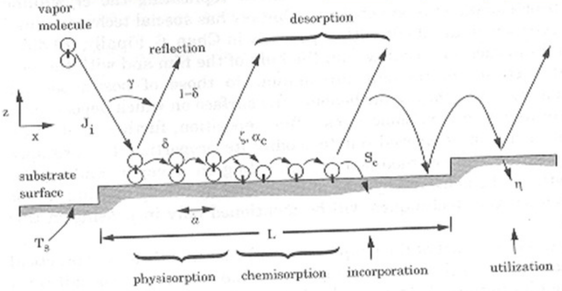
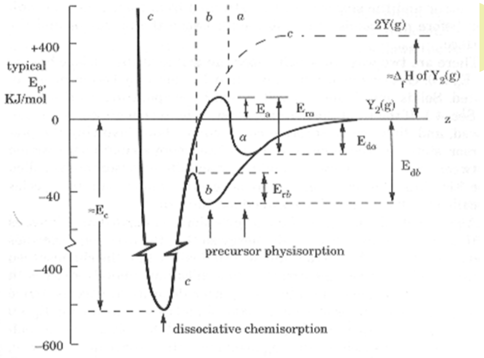


Figure 5.1 Adsorption processes and quantities. α_c is used only for condensation (adsorption of a material onto itself). A vertical connecting bar denotes a chemical bond.



Adsorção (fisisorção) ↔ Ligação (quimisorção)

Reator Simples

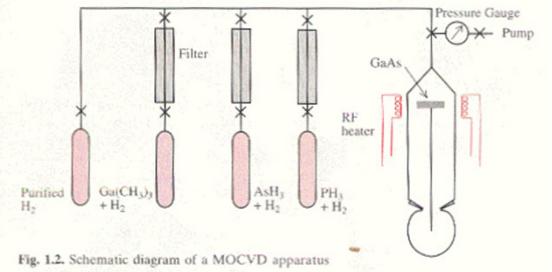
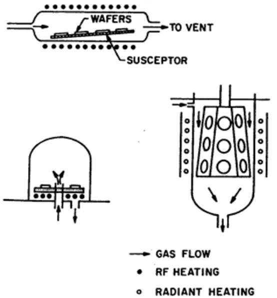


Fig. 1.2. Schematic diagram of a MOCVD apparatus

Yu-Cardona

Forma de reatores (Si)



4-13. Schematic diagrams of reactors employed in epitaxial Si deposition: rizontal; (lower left) pancake; (lower right) barrel. (Reprinted with permission Wiley and Sons, from S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and* y, Copyright © 1985, John Wiley and Sons).

Deposição de Vapor Químico

II – Exemplos de Reações

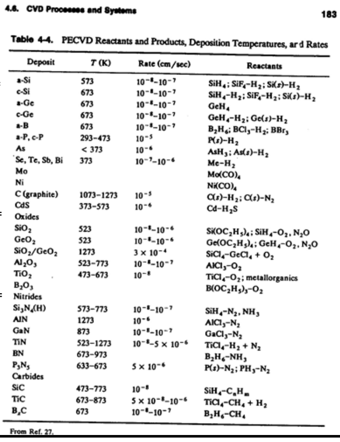
Exemplos

Monoatômicos =

Óxidos =

Nitretos =

Carbetos =



4.6. CVD Processes and Systems 183

Table 4-4. PECVD Reactants and Products, Deposition Temperatures, ar d Rates

Deposit	T (K)	Rate (cm/sec)	Reactants
a-Si	573	10^{-8}–10^{-7}	SiH_4; SiF_4–H_2; Si(s)–H_2
c-Si	673	10^{-8}–10^{-7}	SiH_4–H_2; SiF_4–H_2; Si(s)–H_2
a-Ge	673	10^{-8}–10^{-7}	GeH_4
c-Ge	673	10^{-8}–10^{-7}	GeH_4–H_2; Ge(s)–H_2
a-B	673	10^{-8}–10^{-7}	B_2H_6; BCl_3–H_2; BBr_3
a-P, c-P	293–473	10^{-5}	P(s)–H_2
As	< 373	10^{-6}	AsH_3; As(s)–H_2
Se, Te, Sb, Bi	373	10^{-7}–10^{-6}	Me–H_2
Mo			$Mo(CO)_4$
Ni			$Ni(CO)_4$
C (graphite)	1073–1273	10^{-5}	C(s)–H_2; C(s)–N_2
CdS	373–573	10^{-6}	Cd–H_2S
Oxides			
SiO_2	523	10^{-8}–10^{-6}	$Si(OC_2H_5)_4$; SiH_4–O_2, N_2O
GeO_2	523	10^{-8}–10^{-6}	$Ge(OC_2H_5)_4$; GeH_4–O_2, N_2O
SiO_2/GeO_2	1273	3×10^{-4}	$SiCl_4$–$GeCl_4$ + O_2
Al_2O_3	523–773	10^{-8}–10^{-7}	$AlCl_3$–O_2
TiO_2	473–673	10^{-8}	$TiCl_4$–O_2; metallorganics
B_2O_3			$B(OC_2H_5)_3$–O_2
Nitrides			
Si_3N_4(H)	573–773	10^{-8}–10^{-7}	SiH_4–N_2, NH_3
AlN	1273	10^{-6}	$AlCl_3$–N_2
GaN	873	10^{-8}–10^{-7}	$GaCl_3$–N_2
TiN	523–1273	10^{-8}–5×10^{-6}	$TiCl_4$–H_2 + N_2
BN	673–973		B_2H_6–NH_3
P_3N_5	633–673	5×10^{-6}	P(s)–N_2; PH_3–N_2
Carbides			
SiC	473–773	10^{-8}	SiH_4–C_nH_m
TiC	673–873	5×10^{-8}–10^{-6}	$TiCl_4$–CH_4 + H_2
B_xC	673	10^{-8}–10^{-7}	B_2H_6–CH_4

From Ref. 27.

Reaçoes no Quadro

I- Introdução

II – Exemplos de Reações

III- Termodinâmica / reações

IV- Solução de problemas práticos

V- Conclusões

III – Termodinâmica e Reações Químicas

Ao relento....

www.shutterstock.com · 11566654

www.shutterstock.com · 24478204

Oxida mais ou sai o óxido ?

- O que diz se uma reação pode ou não ocorrer espontaneamente?

- R: Espontânea se a G dos produtos for menor do que a G dos reagentes!

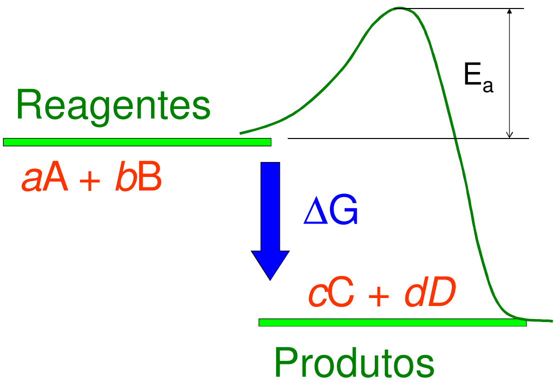
Termodinâmica de materiais

$$G = H - TS$$

Energia livre de Gibbs

$$H = E + PV$$ Entalpia

E - Energia
S – Entropia
T - Temperatura



Termodinâmica de materiais

•

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = G_f - G_i$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Delta G menor que zero => minimiza G => favorece reação/ formação

---

Reações Químicas

$$aA + bB \leftrightarrow cC$$

$$\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B$$

$$G_i = G_i^o + RT\ln(a_i)$$

a_i = atividade da espécie i = concentração termodinâmica específica
Ex:

$$a_C^c = [C]^c$$

$$\Delta G_i = \Delta G^o + RT\ln\left(\frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b}\right)$$

$$\Delta G = RT\ln\left(\frac{\left(\frac{a_C}{a_{C(eq)}}\right)^c}{\left(\frac{a_A}{a_{A(eq)}}\right)^a\left(\frac{a_B}{a_{B(eq)}}\right)^b}\right)$$

$\frac{a_i}{a_{i(eq)}} > 1$ => supersaturação da espécie i $\frac{a_i}{a_{i(eq)}} < 1$ => subsaturação da espécie i

---

$$-\Delta G = RT\ln K$$

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

K = Constante de equilíbrio da reação

Exemplo:

$$(4/3)Al + O_2 \rightarrow (2/3)Al_2O_3$$

$$K = \left(\frac{(a_{Al_2O_3})^{2/3}}{(a_{Al})^{4/3}P(O_2)}\right) = e^{-\Delta G/RT}$$

$\Delta G = -202kcal(1000°C)$; $P(O_2) = 2x10^{-35}atm$

CVD

III – Reação favorável / desfavorável?

$$mA + nB \rightarrow pC + rD$$

$$K = \left(\frac{[C]^p.[D]^r}{[A]^m.[B]^n} \right) = e^{-\Delta G/_{RT}}$$

$$\Delta G << 0, K >> 1 \Rightarrow prob.\_alta$$

$$\Delta G >> 0, K << 1 \Rightarrow prob.\_baixa$$

$$\Delta G \cong 0, K \cong 1 \Rightarrow reversível(\leftrightarrow)$$

1.5. Thermodynamics of Materials 25

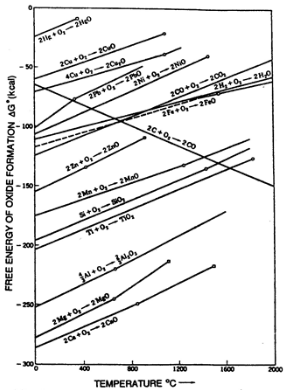


Figure 1-10. Standard free energy of oxide formation vs. temperature: ○ Melting point of metal; ☐ boiling point of metal (1 atm). (Reprinted with permission from A. G. Guy, *Introduction to Materials Science*, McGraw-Hill, Inc., 1972).

Exercício:
Filmes Epitaxiais de Si

Filmes epitaxiais de Si podem ser obtidos por redução com H2, ou por pirólise de tetracloreto de Si, silano, ou de clorosilanos (SiCl4). Pelo cálculo da energia livre de Gibbs encontrar em quais destes compostos pode ser aplicado o método pirolítico para precipitação de Si a 1.500 K. Trabalhar com todas as reações indicadas na tabela 5.1 e usar como referência os dados da tabela 5.2.

tabelas / exemplo

Table 5.1 Dissociation Reaction and Equilibrium Constant for Each Species of the Silicon, Hydrogen, Chlorine System

Dissociation	Equilibrium Constant
$SiCl_4 + 2H_2 \rightleftharpoons Si + 4HCl$	$K_{SiCl_4} = \frac{P^4_{HCl}}{P_{SiCl_4} P^2_{H_2}}$
$SiHCl_3 + H_2 \rightleftharpoons Si + 3HCl$	$K_{SiHCl_3} = \frac{P^3_{HCl}}{P_{SiHCl_3} P_{H_2}}$
$SiH_2Cl_2 \rightleftharpoons Si + 2HCl$	$K_{SiH_2Cl_2} = \frac{P^2_{HCl}}{P_{SiH_2Cl_2}}$
$SiH_3Cl \rightleftharpoons Si + HCl + H_2$	$K_{SiH_3Cl} = \frac{P_{H_2} P_{HCl}}{P_{SiH_3Cl}}$
$SiCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Si + 2HCl$	$K_{SiCl_2} = \frac{P^2_{HCl}}{P_{SiCl_2} P_{H_2}}$
$SiCl + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons Si + HCl$	$K_{SiCl} = \frac{P_{HCl}}{P_{SiCl} + P^{1/2}_{H_2}}$

Table 5.2 Values of the Change in Entropy and the Change in Enthalphy at 1500 K for the Dissociation Reactions Given in Table 5.1

Species	ΔS_{1500} (cal/mole K)	ΔH_{1500} (kcal/mole)
$SiCl_4$	35.9	59.8
$SiHCl_3$	29.9	49.3
SiH_2Cl_2	26.0	31.1
SiH_3Cl	23.7	12.9
SiH_4	23.6	−5.2
$SiCl_2$	−5.1	−7.7
$SiCl$	−21.5	−61.4

IV
Dificuldades, complexidade e solução de problemas práticos

Cinética da reação de deposição de Si

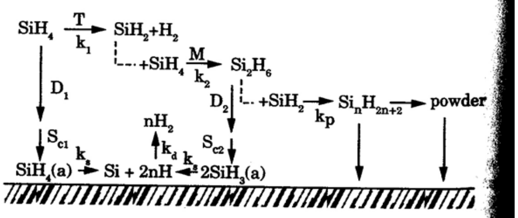


Figure 7.15 Gas-phase and surface reactions believed to be important in the thermal deposition of Si from SiH_4 gas: k_i = reaction rate constants, M = third body in a reactive collision, D_i = gas diffusivities, and S_{ci} = stickin coefficients.

Fluxo de gás / Inomogeneidades

322 Chemical Vapor Deposition

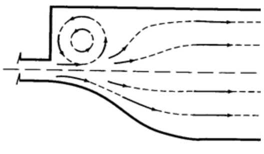


Figure 7.7 Two alternative reactor-entrance geometrie patterns (upper and lower halves). The upper patter avoided.

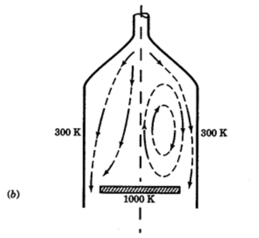


Figure 7.12 Typical free-convection roll cells: (*a*) horizontal rectangular-tube reactor (view along axis) with two alternate sidewall conditions, insulated (left) and cooled (right); (*b*) downflow axisymmetric reactor, showing two alternate flow patterns. In (*b*), the recirculating pattern (right) is to be avoided.

Distribuição de velocidades nas proximidades do susceptor (porta substratos).

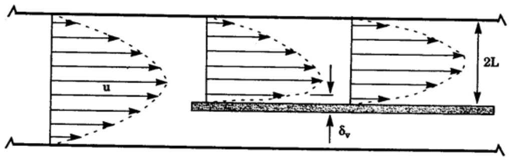
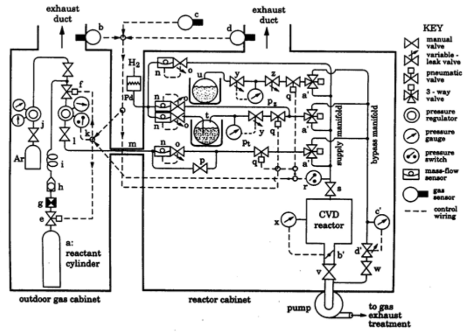


Figure 7.8 Velocity boundary layer of width δ_v forms at the susceptor leading edge in a tube reactor.

+ complexidade : esquema de um reator real



O que posso fazer para resolver problemas de homogeneidade nos filmes produzidos por CVD ?

CVD assitido por plasma (PECVD)

- Cilíndrico – fluxo radial / dep. de Si_3N_4

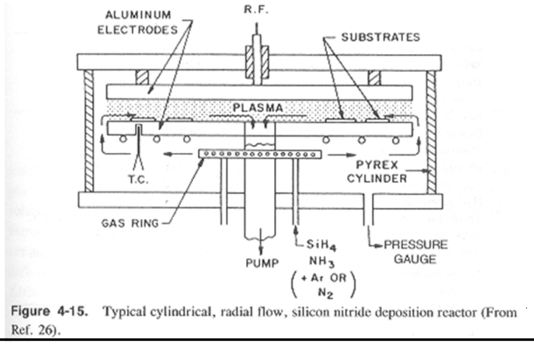


Figure 4-15. Typical cylindrical, radial flow, silicon nitride deposition reactor (From Ref. 26).

Linhas de fluxo de gás / simetria axial

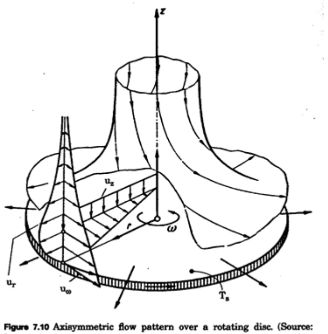


Figure 7.10 Axisymmetric flow pattern over a rotating disc. (Source: Reprinted from Ref. 7 by permission, © 1968 by McGraw-Hill Book Co.)

Pensar ... e ser criativo...

Ou investir ...

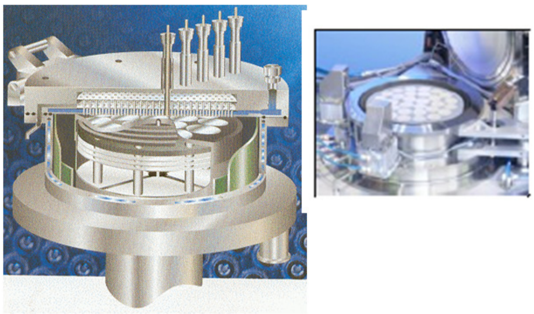
Reator comercial

(www.aixtrom.com)

Overview of reactor types

Capacity	Max. Deposition Temperature	Typical Applications
G3 24x2" 8x4"	1200°-1300°C	For GaN based materials
G3 49x2" 12x4" 7x6" 5x10"	850°C	For As/P based materials
G4 42x2" 11x4"	1200°-1300°C	For GaN based materials
G4 60x2" 15x4"	850°C	For As/P based materials

Reator complexo (comercial)



Comercial:

CCS MOCVD Systems

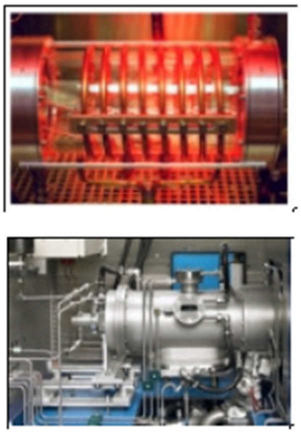
Your future...
is our business

- World leading supplier of MOCVD solutions
- Unique Close Coupled Showerhead (CCS) Technology
- Truly scalable reactor concept
- A range of Production and R&D systems available
- Low cost of ownership
- High yield
- Proven for a wide range of compound semiconductor materials
- Global service and support network

Thomas Swan Scientific Equipment Ltd

erson Road, Buckingway Business Park, Cambridge, CB4 5FQ. UK. Web: www.thomasswan.co.uk
Tel: +44 (0) 1223 519444 Fax: +44 (0) 1223 519888 email: sales@thomasswan.co.uk
A member of the AIXTRON group of companies

Reator horizontal comercial



PECVD lab

Reator PECVD - Wikipedia

CVD – Conclusões /Resumo

I - **Pressões próximas da atmosférica**
- Simplifica bombeamento
- Reator simples (?!)
- Baixo “sticking” (Sc)
- Pode cobrir superficies complexas/rugosas

CVD – Conclusões /Resumo

II – **Uniformidade da deposição depende das uniformidades de:**

- Fluxo de gás
- Temperatura (Grad(T(r))~0).

CVD – Conclusões /Resumo

III – **Reação favorável / desfavorável?**

$$mA + nB \rightarrow pC + rD$$

$$K = \left(\frac{[C]^p.[D]^r}{[A]^m.[B]^n}\right) = e^{-\Delta G/RT}$$

$$\Delta G << 0, K >> 1 \Rightarrow prob.\_alta$$

$$\Delta G >> 0, K << 1 \Rightarrow prob.\_baixa$$

$$\Delta G \cong 0, K \cong 1 \Rightarrow reversível(\leftrightarrow)$$

CVD – Conclusões /Resumo

IV - **Cinética de reação pode ser complexa**

- Depende de produtos intermediários

CVD - Resumo

V – Altas temperaturas de substrato

- Pode excluir alguns materiais
  - Para contornar / otimizar
    - Precursores metalorgânicos M-$(CH_3)_n$ – MOCVD
    - Deposição assistida por plasma – PECVD (plasma usado para “quebrar” moléculas).

CVD – Conclusões /Resumo

I - Pressões próximas da atmosférica

II - Uniformidade da deposição ⇔ complexidade do sistema

III – Reação favorável => $\Delta G << 0$

IV - Cinética de reação ⇔ produtos intermediários

V – Altas temperaturas vs. MOCVD / PECVD

Bibliografia

Smith – Cap. 7

Ohring – Caps. 1 e 4

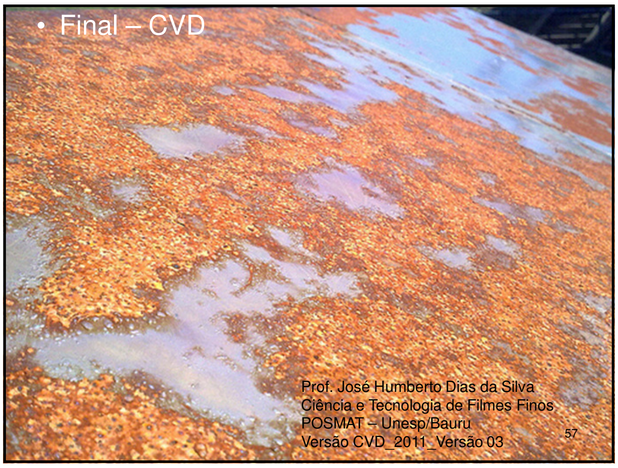
Notas de aula – prof. Mário Bica de Moraes (Unicamp).

Alguns sites de interesse

- http://www.timedomaincvd.com
- http://www.aixtron.com

D180 GaN MOCVD System

Exceptional GaN material development and production
Get proven advantages for the growth of advanced GaN-based devices, including UV LEDs, blue spectrum lasers and FETs -- and meet the challenges of Al-containing compounds -- with the Veeco Discovery D180 GaN. It's ideally suited to provide fast growth rates for quality GaN deposition and provides stable growth chamber conditions from run-to-run with minimal build-up of deposits above wafers. The D180 GaN optimizes repeatability with integrated RealTemp® 200 in-situ wafer temperature measurement.



- Final – CVD

Prof. José Humberto Dias da Silva
Ciência e Tecnologia de Filmes Finos
POSMAT – Unesp/Bauru
Versão CVD_2011_Versão 03