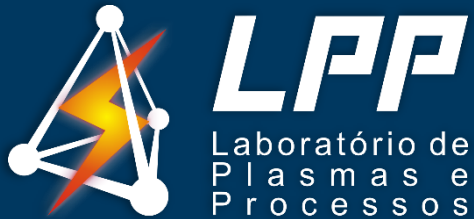




INSTITUTO  
TECNOLÓGICO  
DE AERONÁUTICA



[www.lpp.ita.br](http://www.lpp.ita.br)

[www.ita.br](http://www.ita.br)

# MT-203

## Ciência e Tecnologia de Filmes Finos

Prof. Douglas M G Leite

[leite@ita.br](mailto:leite@ita.br)

Sala LPP-203

[www.lpp.ita.br/leite](http://www.lpp.ita.br/leite)

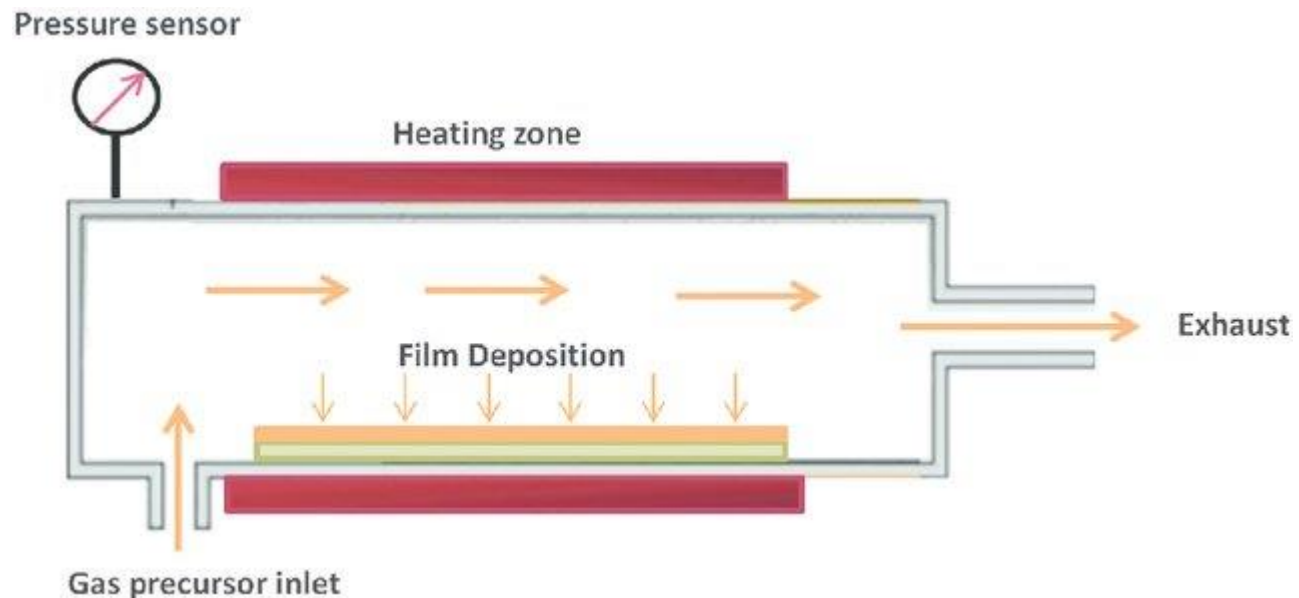
# Aula 07 – CVD – cap 7

- Características Gerais
- Suprimento de Gases
- Controle de Fluxo
- Geometrias e Convecção
- Reações Típicas
- Alguns Casos (Si e GaN)
- Exercícios

# Características Gerais CVD

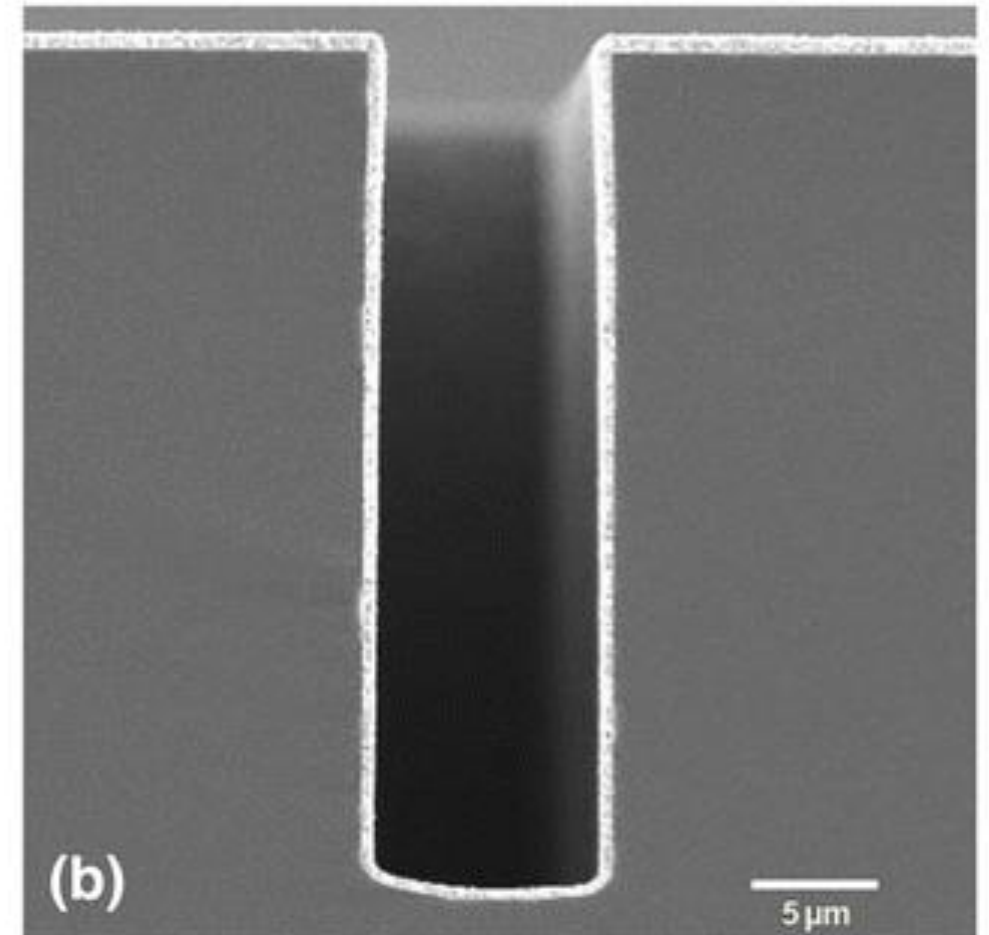
## Deposição Química de Vapor - CVD

- Os precursores podem estar em fase gasosa
- Ao atingir o substrato ou superfície em alta temperatura, os precursores reagem e formam então uma camada de filme sobre ele
- **Seletividade** (deposita somente onde está aquecido)



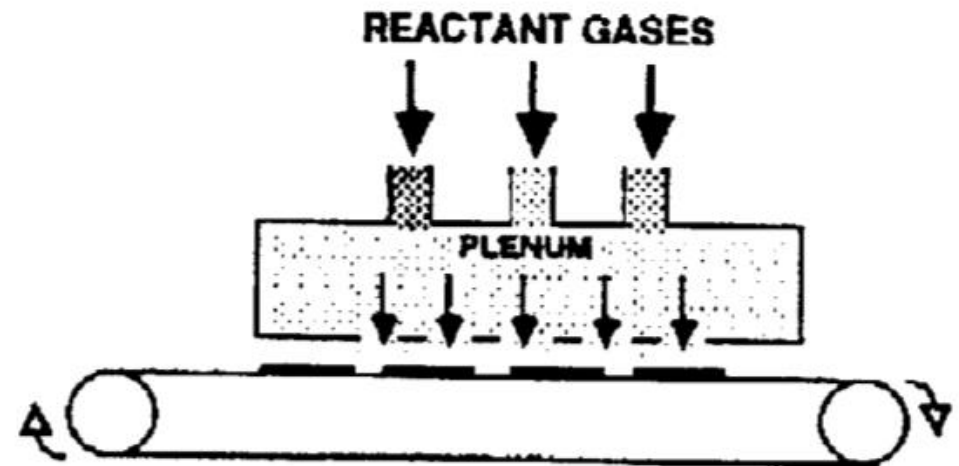
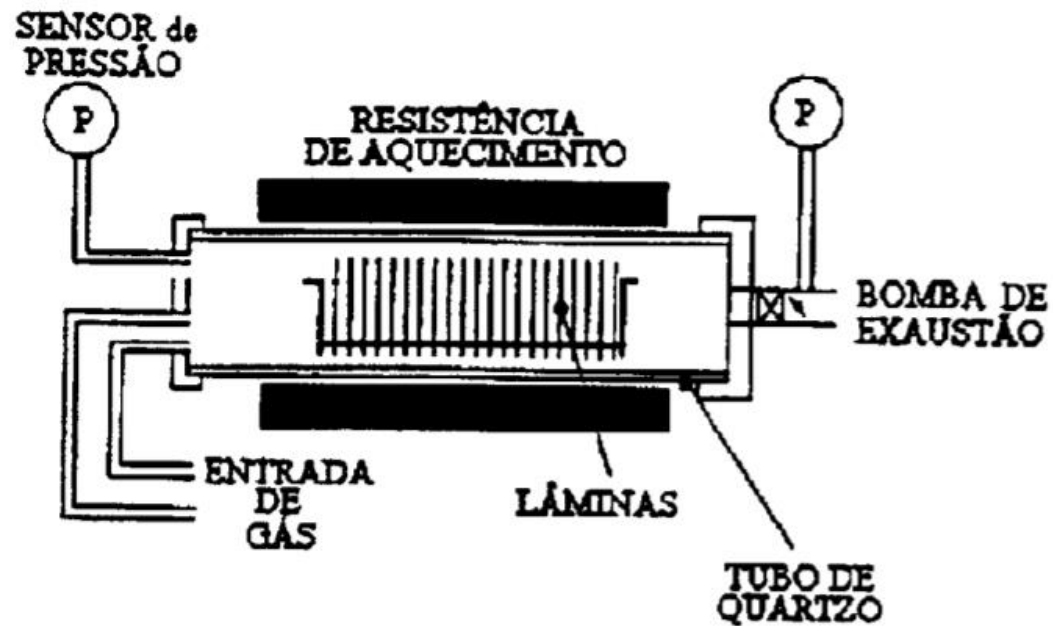
# Características Gerais CVD

- Deposição uniforme em substratos estruturados (**deposição conformal**)
- Deposição não direcional
- Deposição em muitos substratos de uma única vez



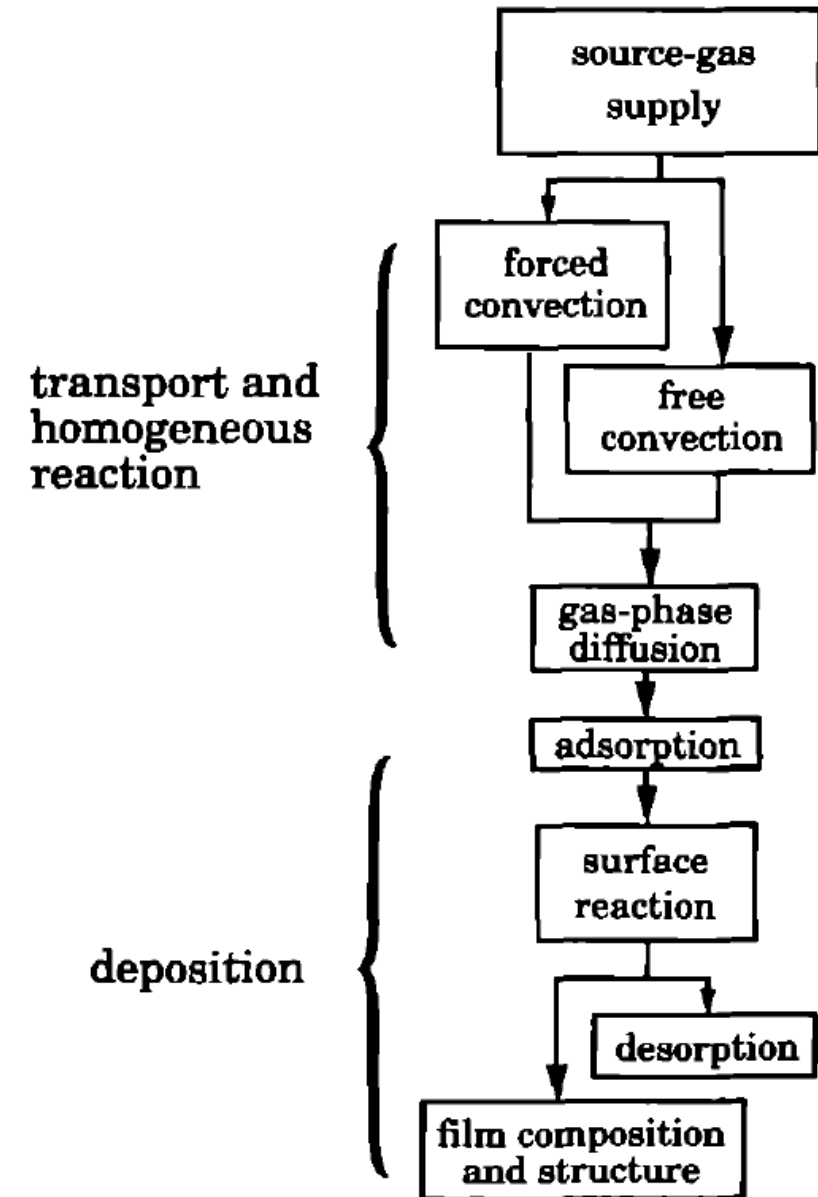
# Características Gerais CVD

- Pressões de deposição altas ( $Kn \ll 1$ ) – regime fluido
  - LP-CVD (precisa de bomba de vácuo primária)
  - AP-CVD (pressão ambiente / abertos)



# Características Gerais CVD

## ➤ Overview do processo CVD

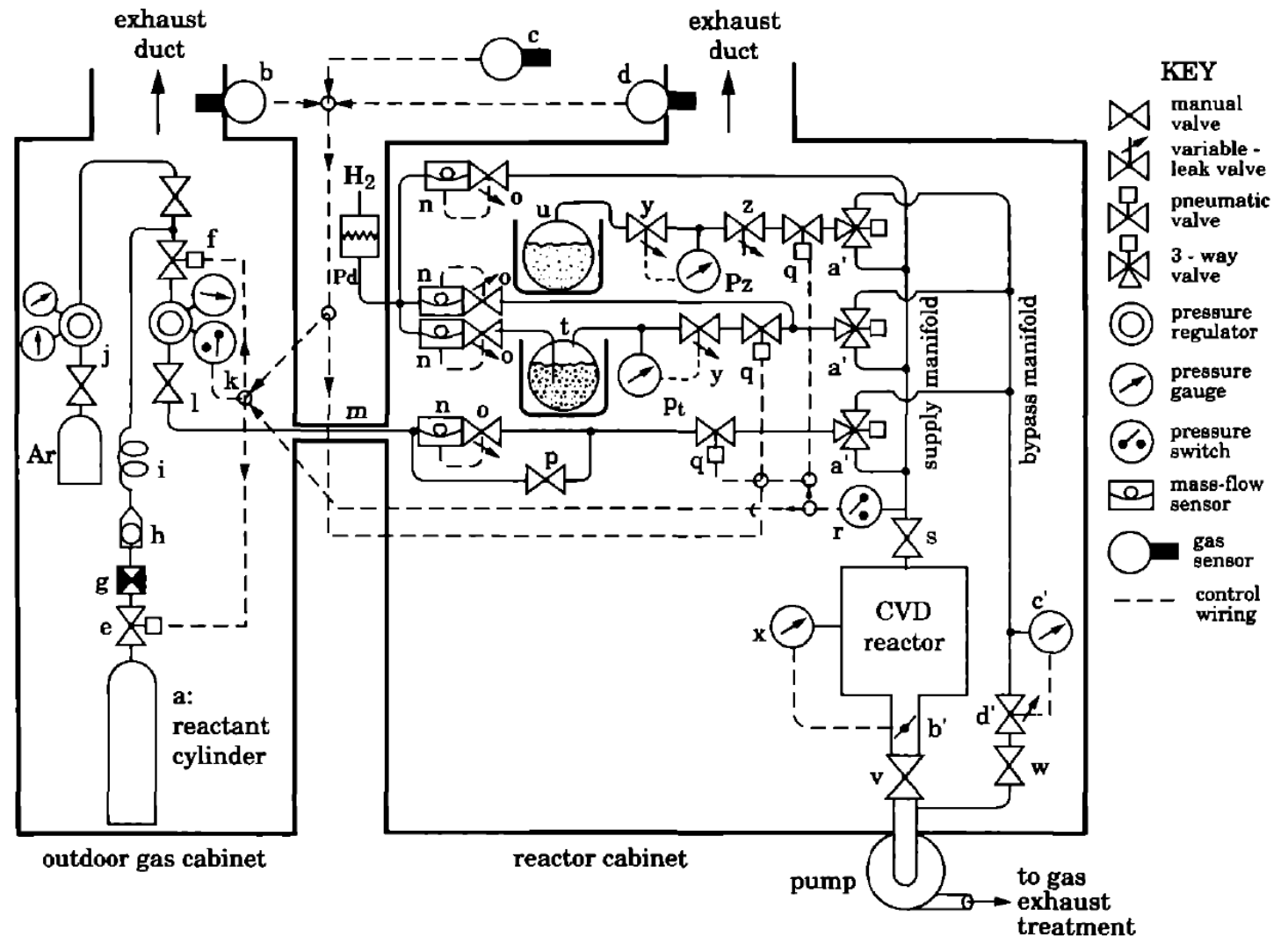


# Características Gerais CVD – Complicantes!

- A maioria das complicações do processo CVD reside **no transporte e oferta dos precursores**
- $Kn \ll 1 \rightarrow$  problemas como convecção, difusão, homogeneidade de oferta e reação
- Precursores em forma de vapor, precisam de **gases de arraste**
- Muitos dos precursores são perigosos/inflamáveis/corrosivos/tóxicos
- Controle apurado de temperatura e fluxo de cada precursor é crucial

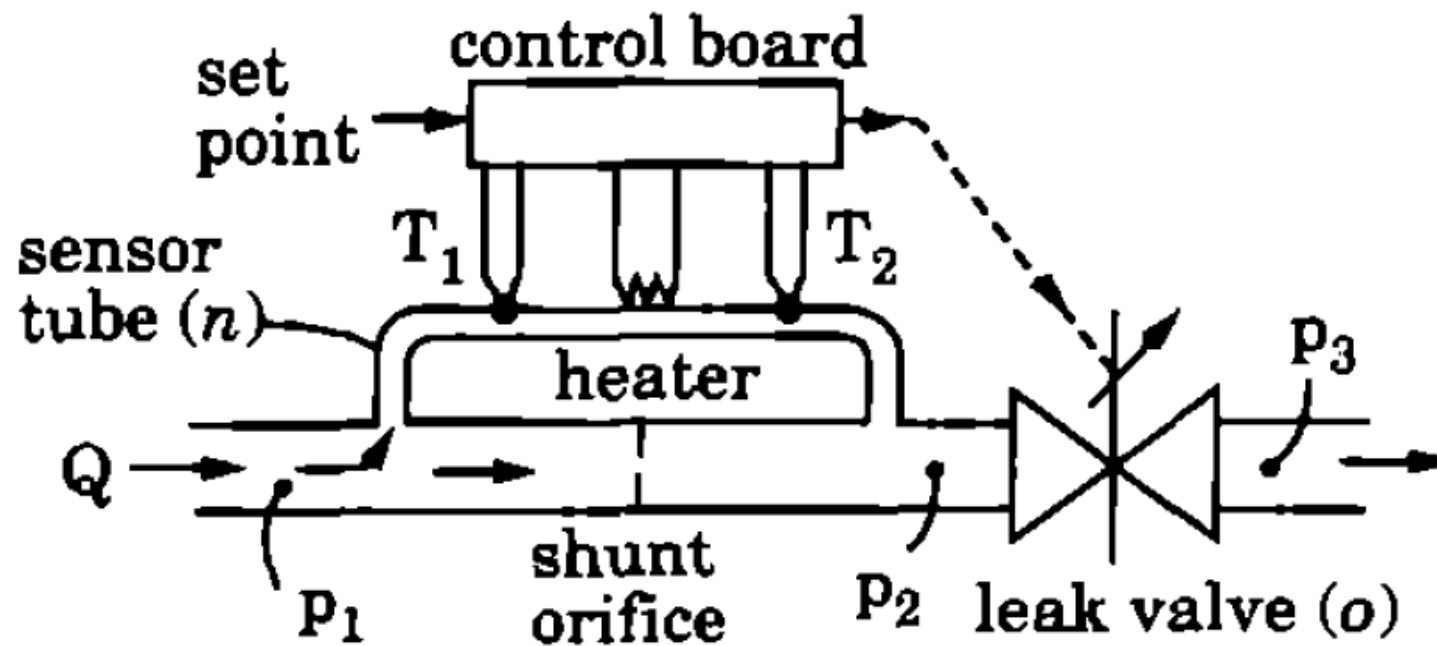
# Sistema de suprimento de gases

## ➤ Sistema típico



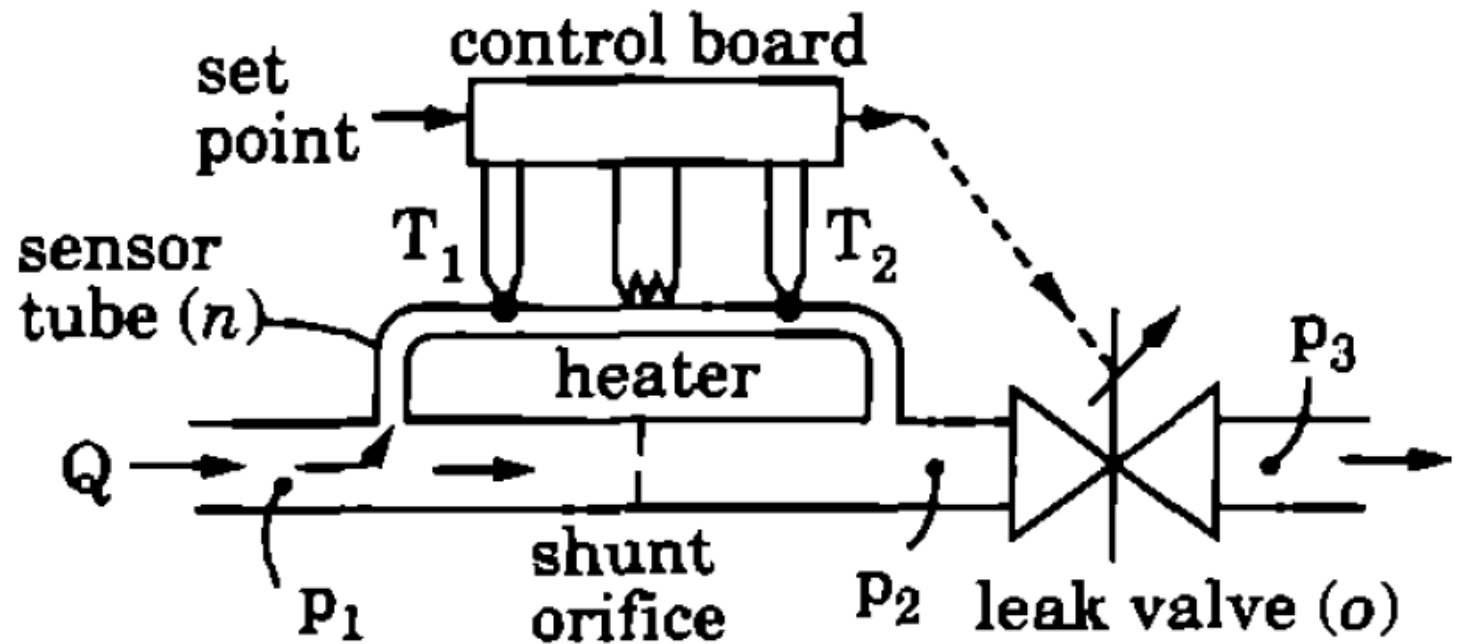
# Fluxômetro

## ➤ Controle de Fluxo – Fluxômetro (Mass Flow)



# Fluxômetro

- O controle da válvula (o) é realizado com base no valor de fluxo ( $Q$ ) medido no tubo (n), que deve ser da ordem de 1 - 10 sccm
- Para utilizar fluxos mais altos, utiliza-se um orifício em paralelo (shunt-orifice)



# Fluxômetro

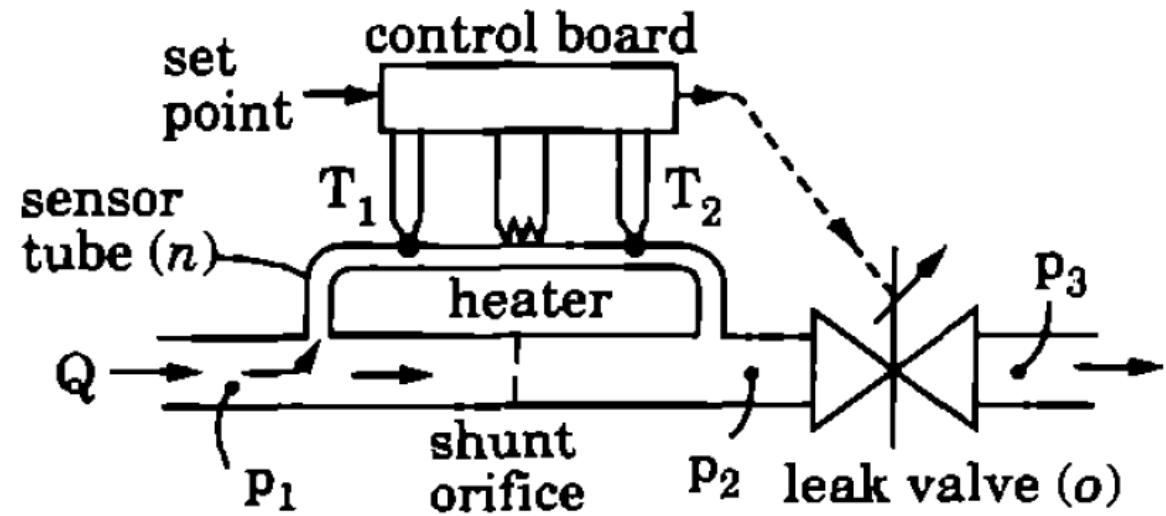
- Aquecedor do tubo (n) entre dois termopares
- Para fluxo ZERO,  $T_1 = T_2$
- Para fluxo  $\neq$  ZERO:

$$T_2 - T_1 = Bc_pQ$$

Onde: B é uma constante de proporcionalidade

$c_p$  é o calor específico do gás a pressão constante

Q é o fluxo de massa (molar) em sccm



# Fluxômetro

- O fornecedor do Fluxômetro calibra o sistema utilizando  $N_2$
- Cabe ao usuário fazer a correção para o seu gás de trabalho (A)

$$Q(A) = \frac{c_p(N_2)}{c_p(A)} Q(N_2) = K_f Q(N_2)$$

Onde:  $K_f$  é o fator de correção realtivo ao  $N_2$

# Fluxômetro

- Lembrando que isso é facilmente feito no controlador e que os valores de  $K_f$  geralmente são disponibilizados em tabelas no manual do fluxômetros

- MKS type 247

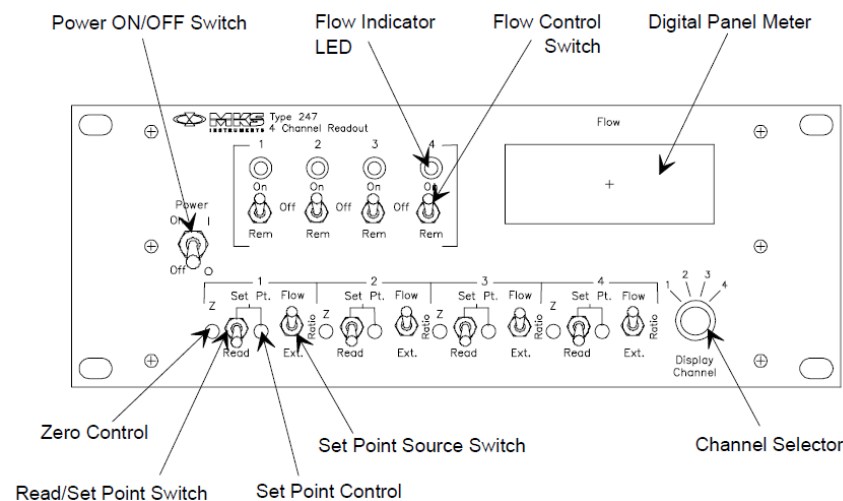


Figure 5: Front Panel Controls

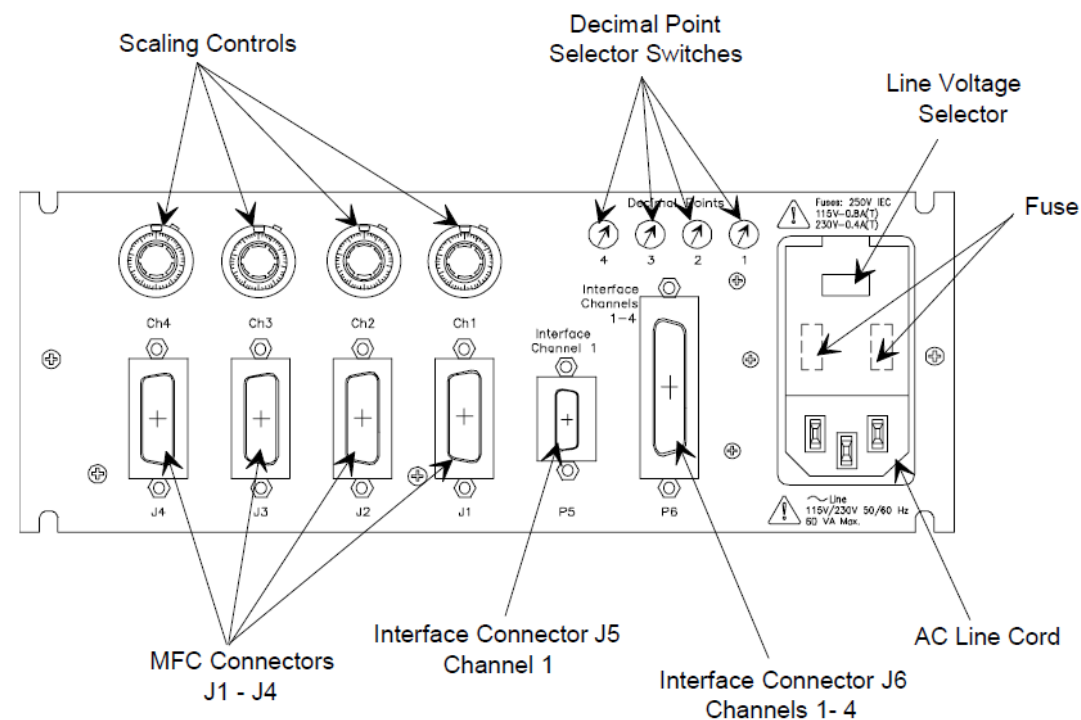


Figure 6: Rear Panel Controls

# Fluxômetro

- Lembrando que isso é facilmente feito no controlador e que os valores de  $K_f$  geralmente são disponibilizados em tabelas no manual do fluxômetros

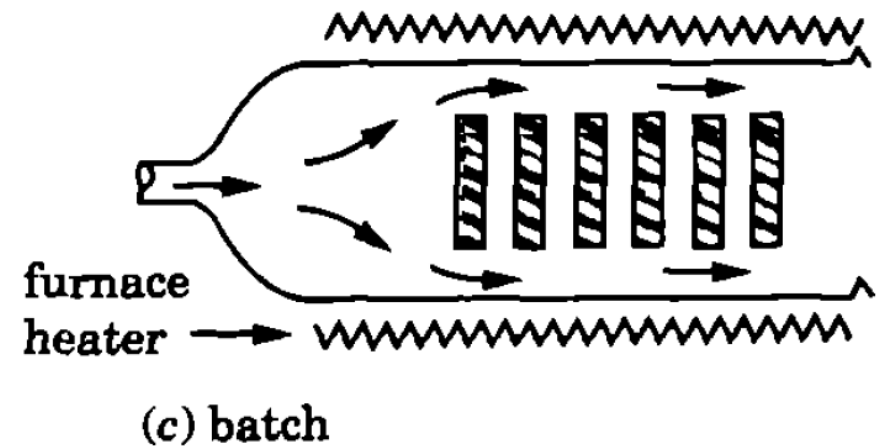
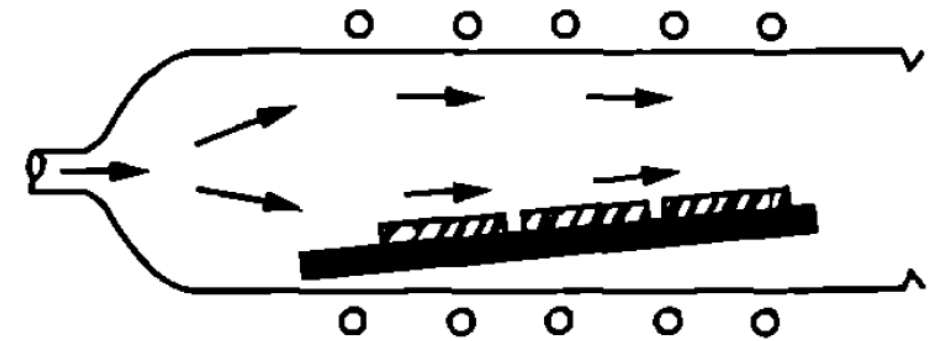
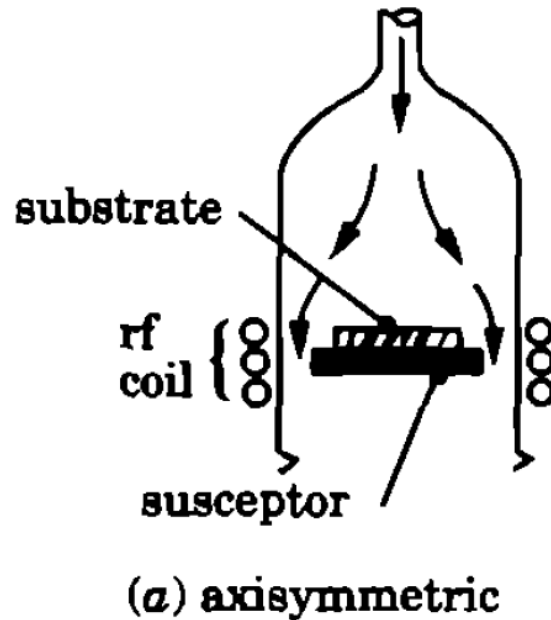
## Appendix C: Gas Correction Factors for Commonly Used Pure Gases

Table 17 lists the gas correction factors for some commonly used pure gases. If the GCF for your gas is not listed, or you are using a gas mixture, you must calculate the GCF. Refer to Gas Correction Factor (GCF), page 49, for more information.

| Gas Correction Factors for Pure Gases |                  |                                              |                                   |                      |
|---------------------------------------|------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| GAS                                   | SYMBOL           | SPECIFIC HEAT, $C_p$<br>cal/g <sup>0</sup> C | DENSITY<br>g/l @ 0 <sup>0</sup> C | CONVERSION<br>FACTOR |
| Air                                   | ---              | 0.240                                        | 1.293                             | 1.00                 |
| Ammonia                               | NH <sub>3</sub>  | 0.492                                        | 0.760                             | 0.73                 |
| Argon                                 | Ar               | 0.1244                                       | 1.782                             | 1.39 <sup>1</sup>    |
| Arsine                                | AsH <sub>3</sub> | 0.1167                                       | 3.478                             | 0.67                 |

# Geometrias e Convecção

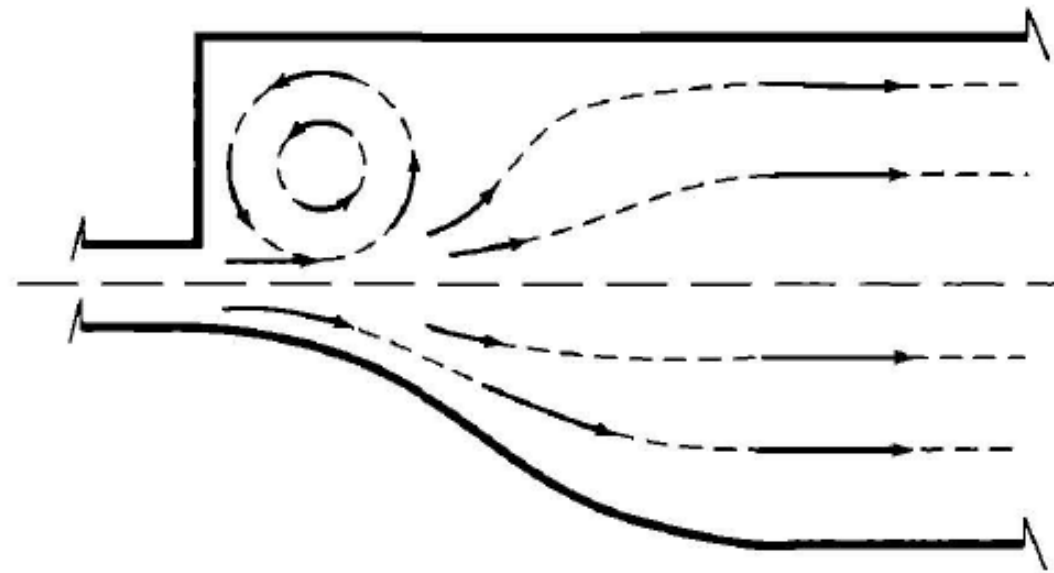
- Baixas velocidades ( $u \sim 4 \text{ cm/s}$ )
- Fluxo Laminar
- Tempo para reação
- Uniformidade



**Figure 7.5** Generic reactor types.

# Geometrias e Convecção

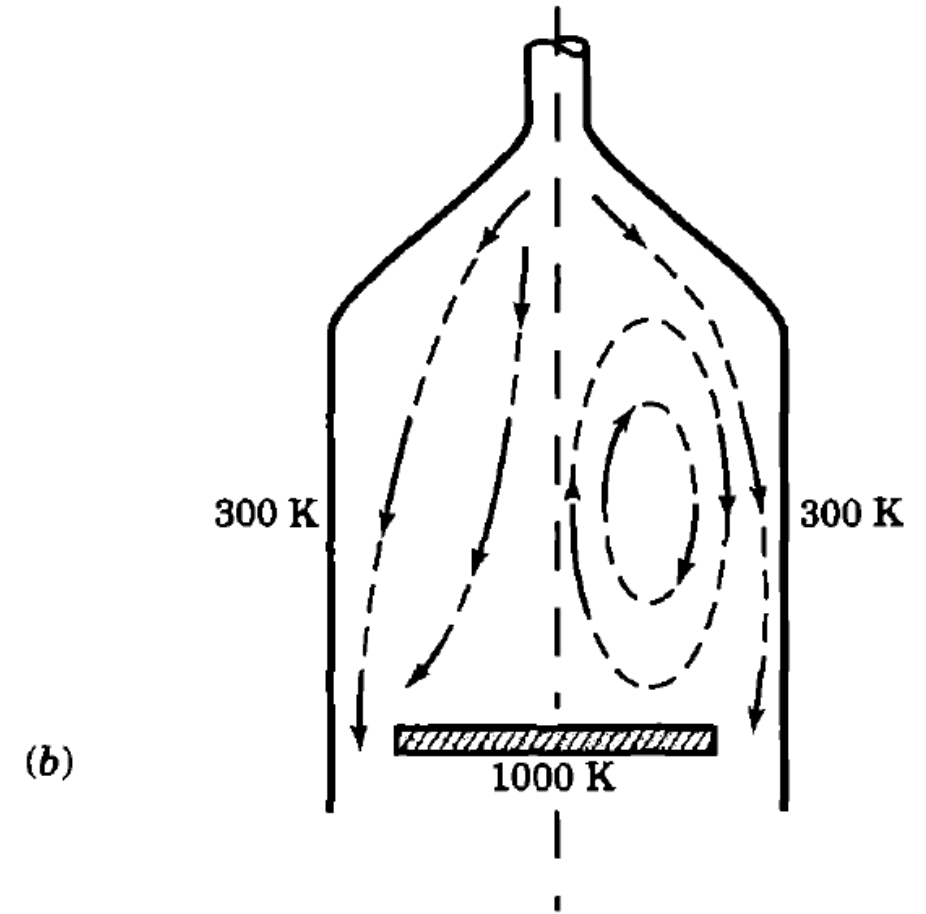
- Evitar turbulência



**Figure 7.7** Two alternative reactor-entrance geometries and flow patterns (upper and lower halves). The upper pattern is to be avoided.

# Geometrias e Convecção

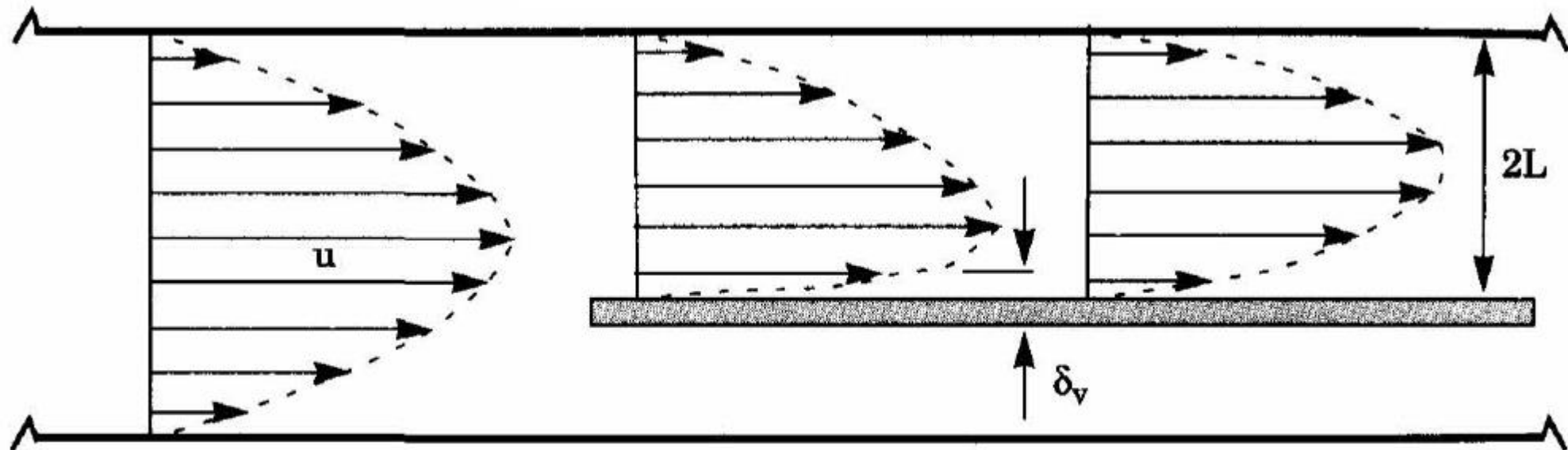
➤ Evitar recirculação



**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.

# Geometrias e Convecção

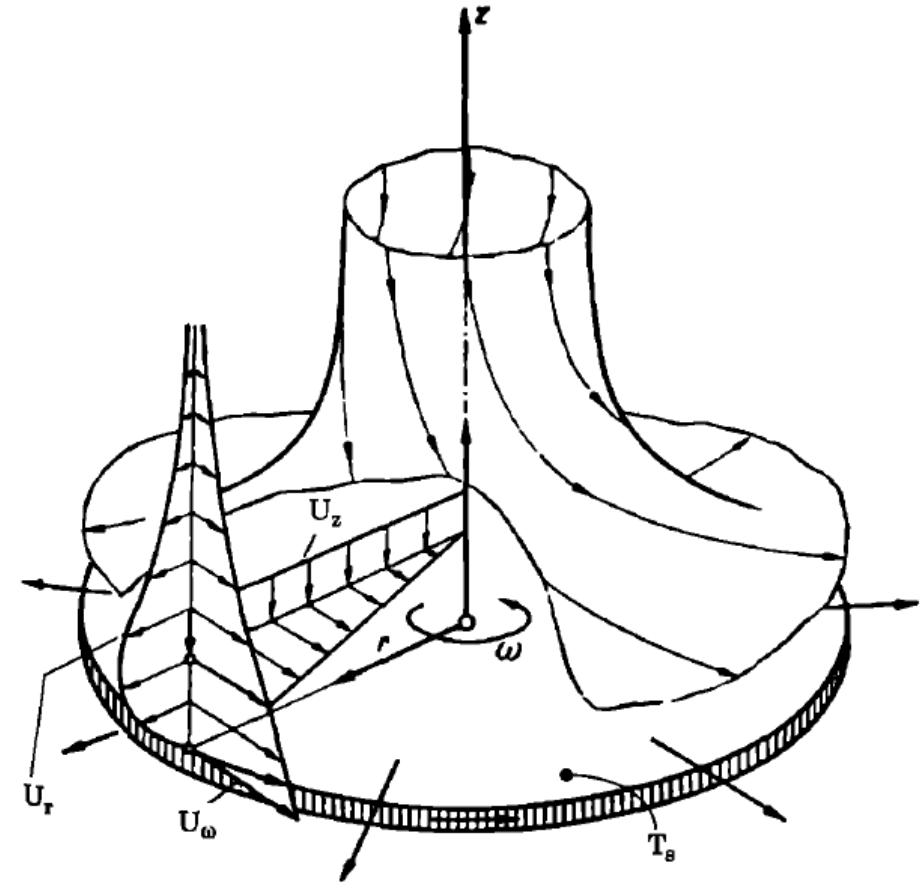
- Homogeneidade de fluxo próximo do porta-substratos (susceptor)



**Figure 7.8** Velocity boundary layer of width  $\delta_v$  forms at the susceptor leading edge in a tube reactor.

# Geometrias e Convecção

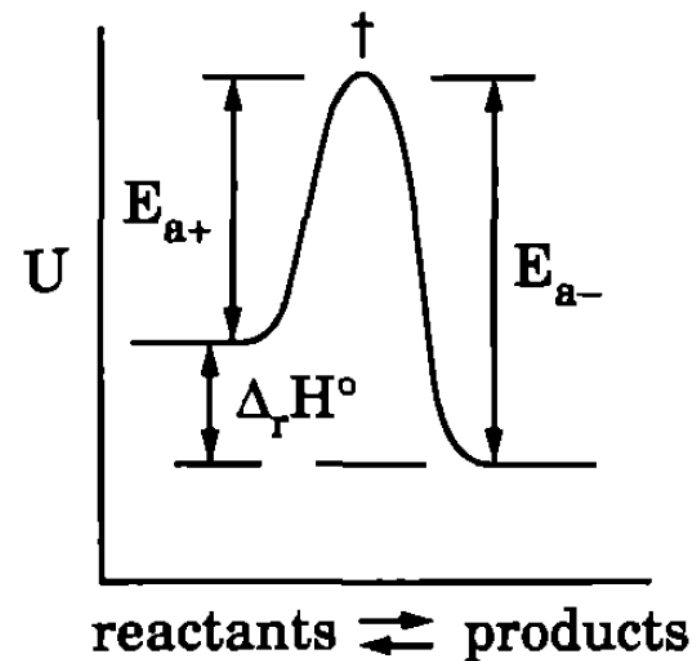
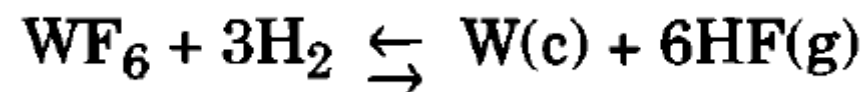
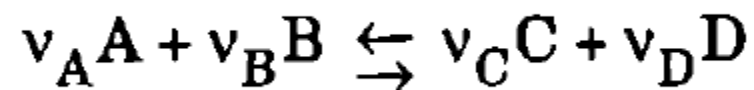
- Fluxo contra superfície do susceptor em rotação



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

# Reações

## ➤ Reação Global



# Reações

➤ Também segue a lei de Arrhenius

$$k_+ = B_+ e^{-E_{a+}/RT}$$

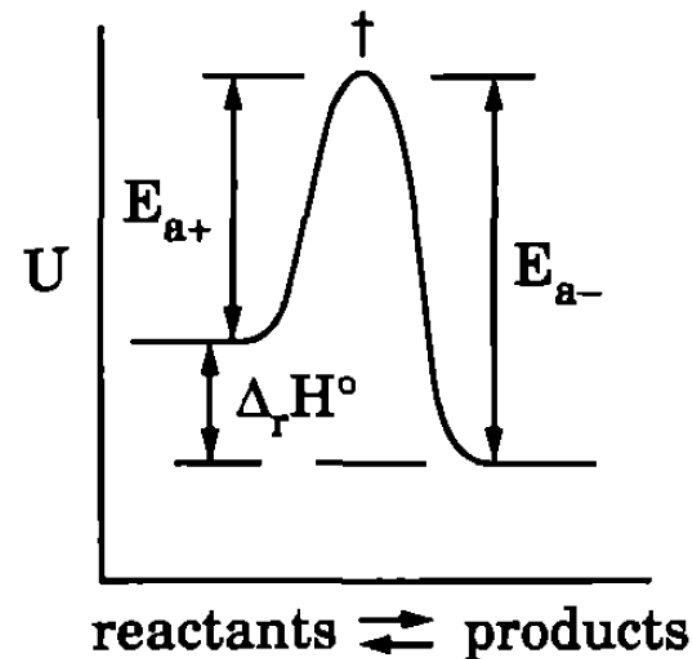
$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{B_+}{B_-} e^{-(E_{a+} - E_{a-})/RT}$$

$K$  = cte de reação global

$k_+$  = cte de reação direta

$k_-$  = cte de reação inversa

$E_a$  = energia de ativação (+/-) (direta/inversa)



# Reações

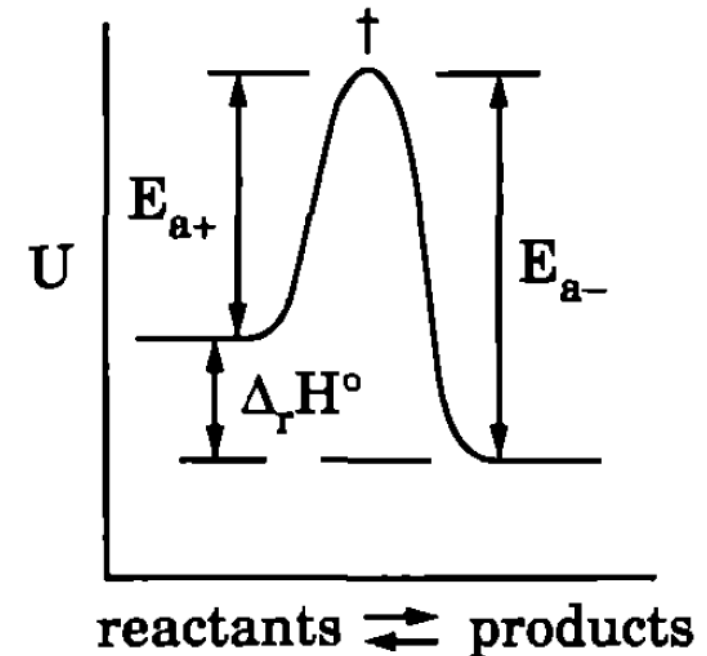
$$G = (U + pV) - TS = H - TS$$

➤ Também segue a lei de Arrhenius

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{\Delta_r S^\circ / R} e^{-\Delta_r H^\circ / RT}$$

(<sup>o</sup>) = em pressão  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$

$\Delta_r H^\circ$  is known as the heat of reaction.



# Reações

- Energia livre de Gibbs para alguns compostos sólidos e gasosos

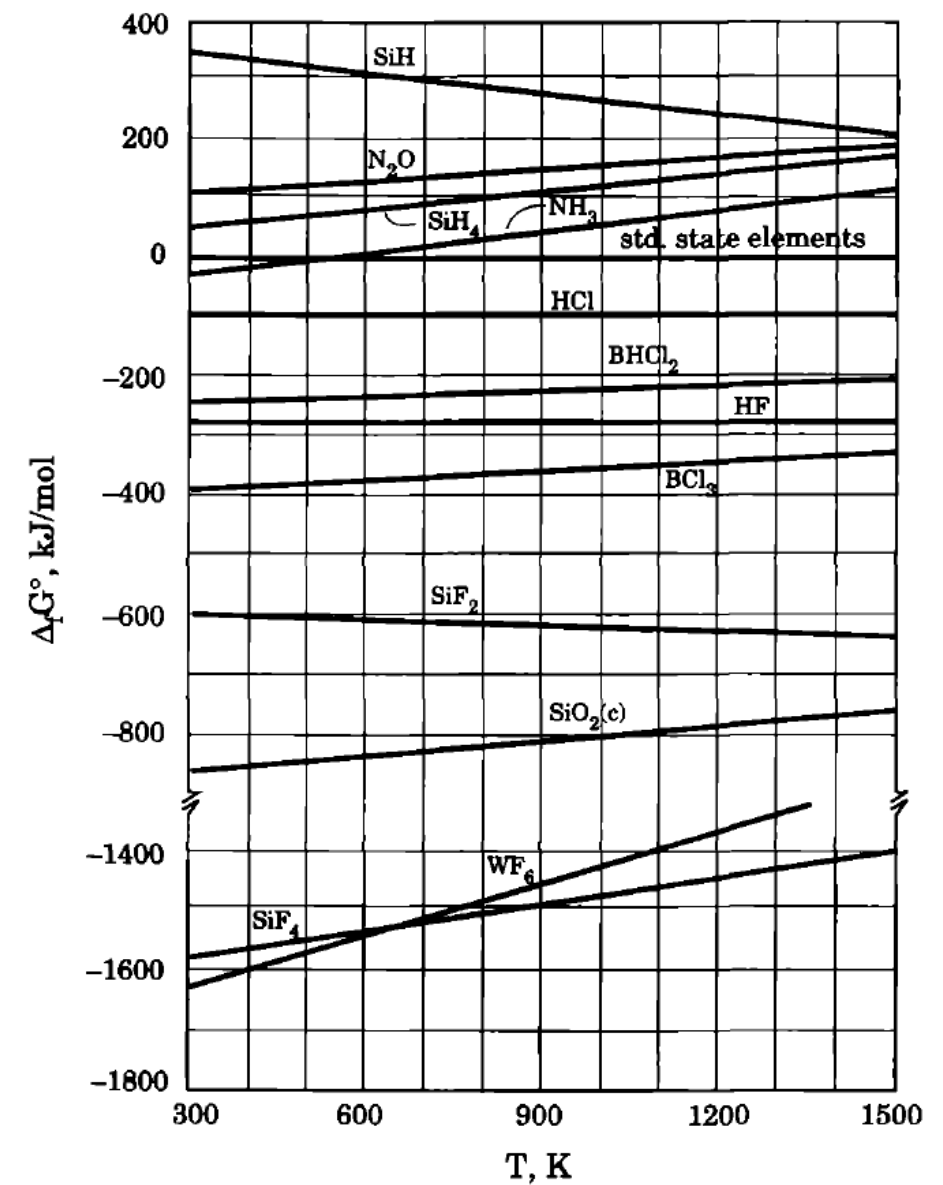


Figure 7.13 Gibbs free energies of formation for selected gaseous and solid (c) compounds at  $10^5$  Pa [12].

# Reações

**TABLE 7.1 Typical Overall Reactions Used in CVD**

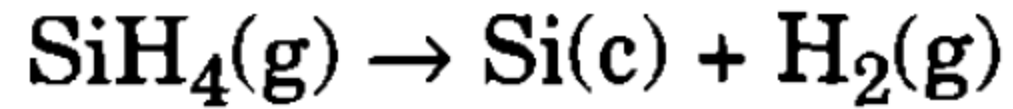
---

|                                   |                                                                                                                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| pyrolysis (thermal decomposition) | $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{H}_2(\text{g})$                                                    |
|                                   | $\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{HCl}(\text{g})$                                         |
|                                   | $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{diamond or graphite}) + 2\text{H}_2(\text{g})$                                    |
|                                   | $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{c}) + 4\text{CO}(\text{g})$                                           |
| oxidation                         | $\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$                 |
|                                   | $3\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{c}) + 12\text{H}_2(\text{g})$             |
| hydrolysis                        | $2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + 6\text{HCl}(\text{g})$      |
| reduction                         | $\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{c}) + 6\text{HF}(\text{g})$                               |
| displacement                      | $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaAs}(\text{c}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$            |
|                                   | $\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{ZnS}(\text{c}) + 2\text{HCl}(\text{g})$                   |
|                                   | $2\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiN}(\text{c}) + 8\text{HCl}(\text{g})$ |

---

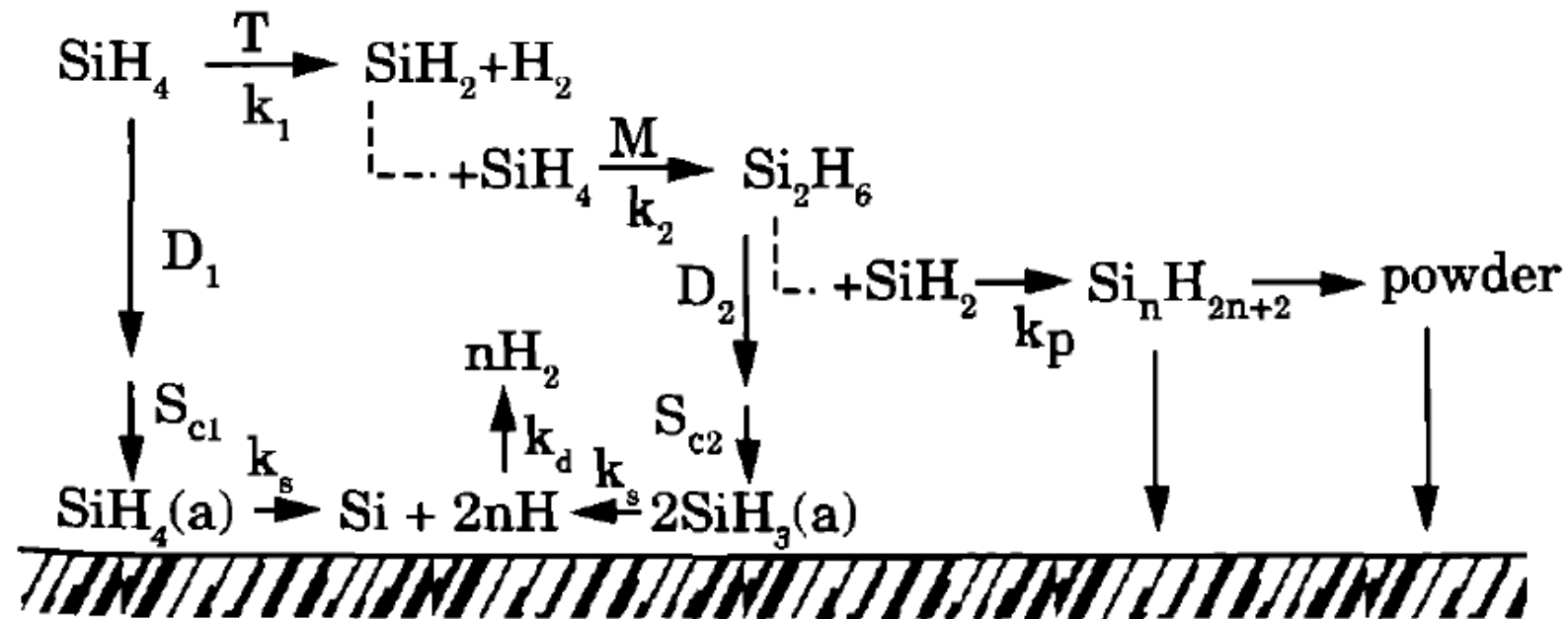
# Caso Si

- Temperatura entre 600 e 850°C (LP-CVD)



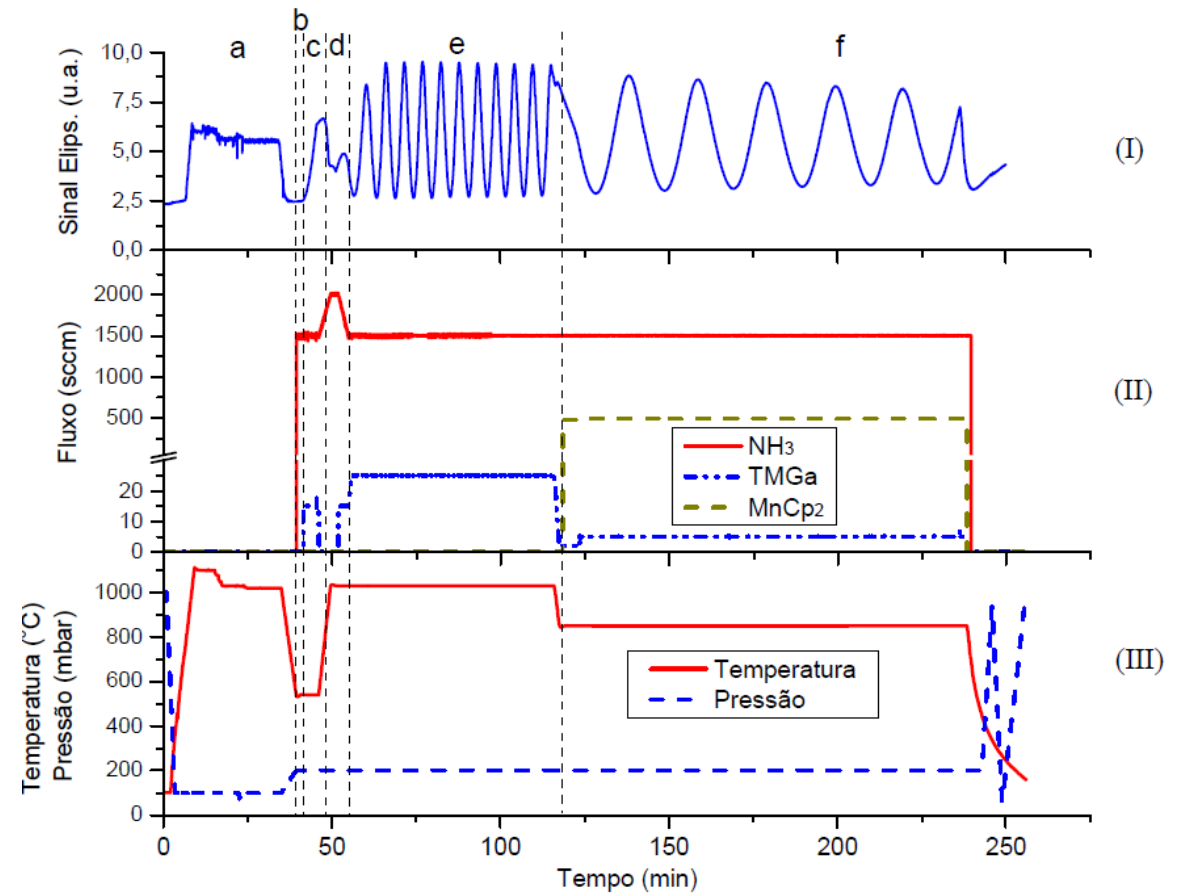
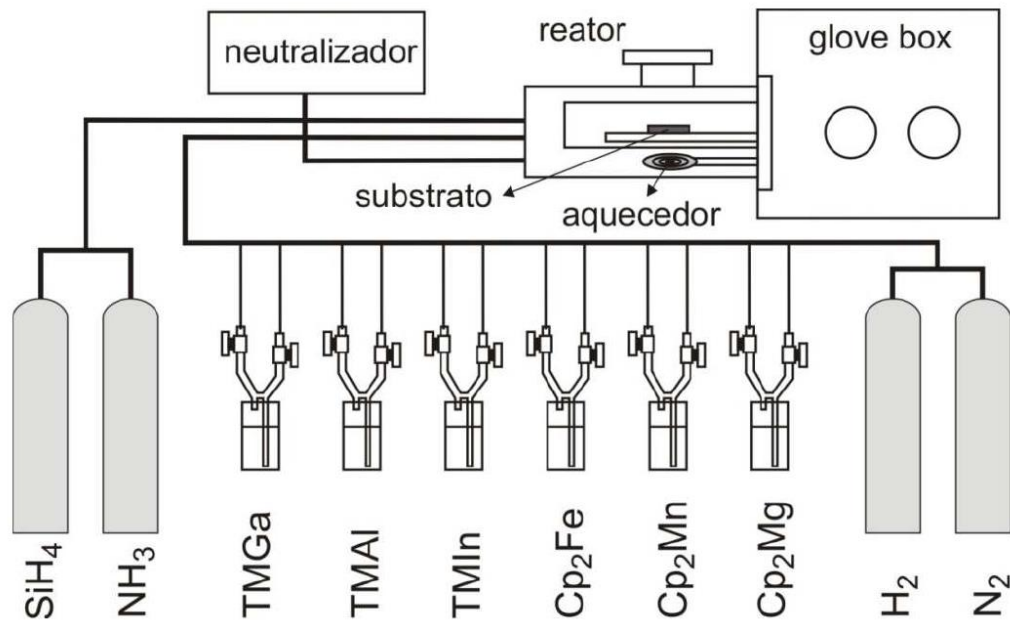
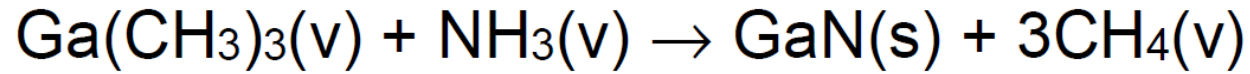
# Caso Si

- Temperatura entre 600 e 850°C (LP-CVD)



**Figure 7.15** Gas-phase and surface reactions believed to be important in the thermal deposition of Si from  $\text{SiH}_4$  gas:  $k_i$  = reaction rate constants,  $M$  = third body in a reactive collision,  $D_i$  = gas diffusivities, and  $S_{ci}$  = sticking coefficients.

# Caso GaN (MOVPE)



# Conclusão

- CVD é um dos processos mais complexos de deposição de filmes
- Muitos processos ocorrendo simultaneamente e não-uniformemente
  - Convecção forçada e livre
  - Reação homogênea
  - Difusão
- Porém, com um design apropriado e técnicas de controle de cada fenômeno, é possível até modelar o processo como um todo
- O baixo coeficiente de adesão dos precursores possibilitam a deposição em substratos estruturados ou ainda porosos
- A temperatura relativamente alta usada para ativar o CVD pode ser um limitante → PECVD

# Exercícios

Capítulo 7:

Exercícios 1, 5, 12,