

Λεπτά Υμένια

Γεράσιμος Παναγιωτάτος

Καθηγητής

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Λεπτά υμένια

Διδιάστατες δομές στερεών

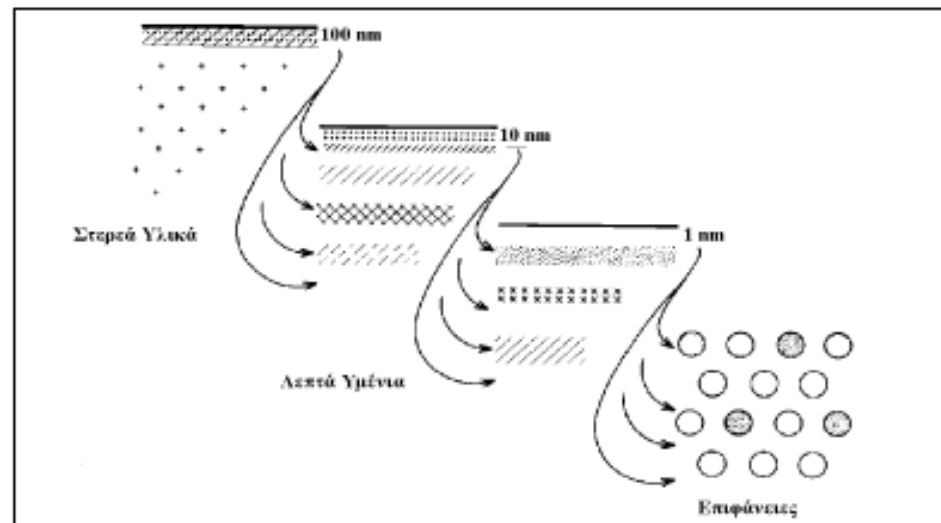
Υμένια: Τεχνητές δομές που η μια διάσταση τους είναι πολύ μικρότερη από τις άλλες δύο.

Παχιά Υμένια (Επικαλύψεις): $d > 0.5 \mu\text{m}$

Λεπτά Υμένια: $\sim 5 \text{ nm} < d < 0.5 \mu\text{m}$

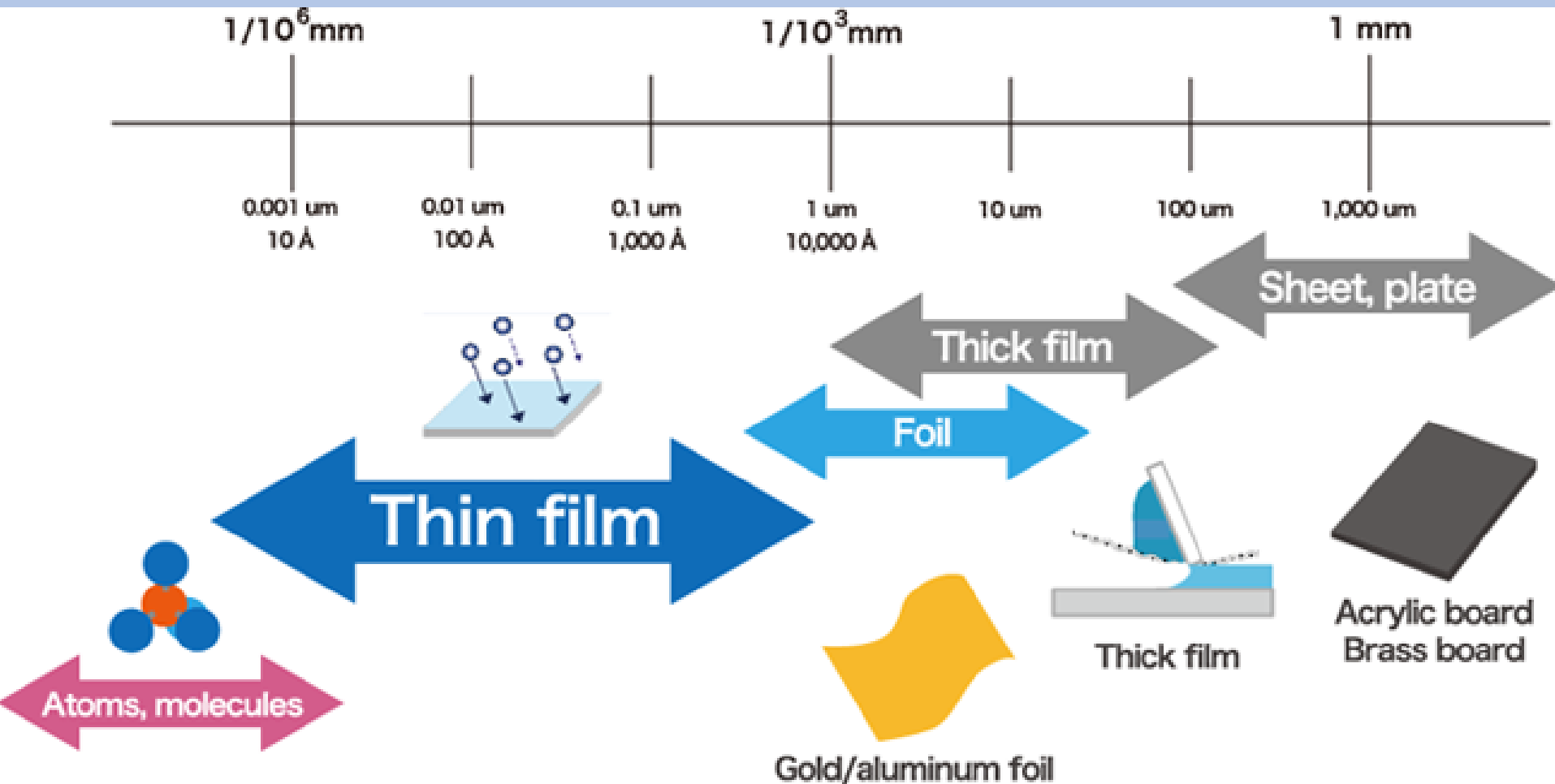
Υπερ-λεπτά Υμένια: $d < \sim 5 \text{ nm}$

Επιφάνεια: Τα δύο ως πέντε εξωτερικά, ατομικά στρώματα ενός στερεού ($0.3 \text{ nm} < d < 3 \text{ nm}$).



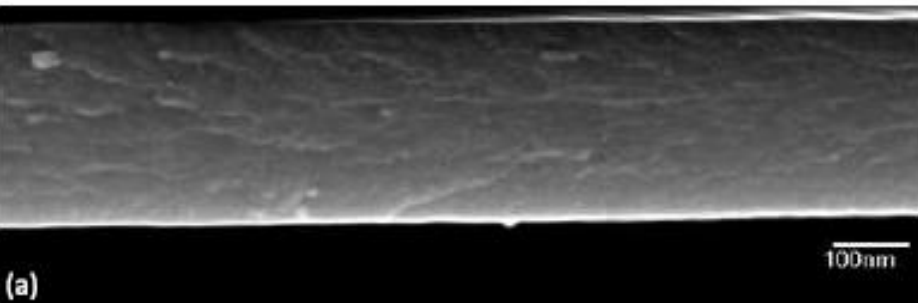
Τα υπερ-λεπτά υμένια και οι επιφάνειες είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών στη **NANOKΛΙΜΑΚΑ**

Λεπτά υμένια

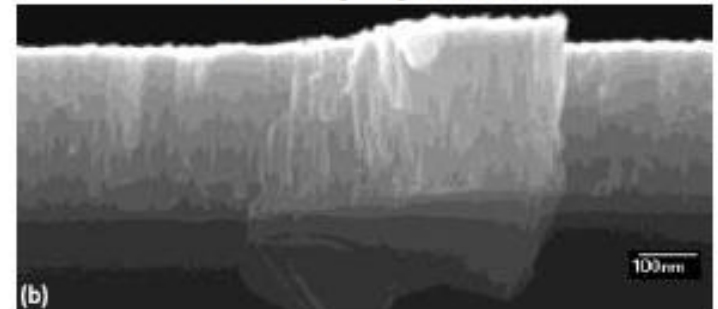


Μορφή Υμενίων-Επικαλύψεων

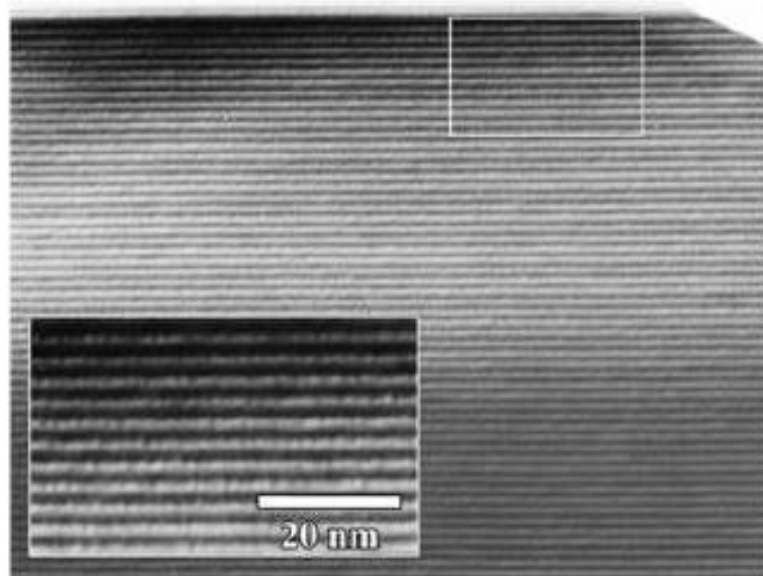
Ομογενή Υμένια



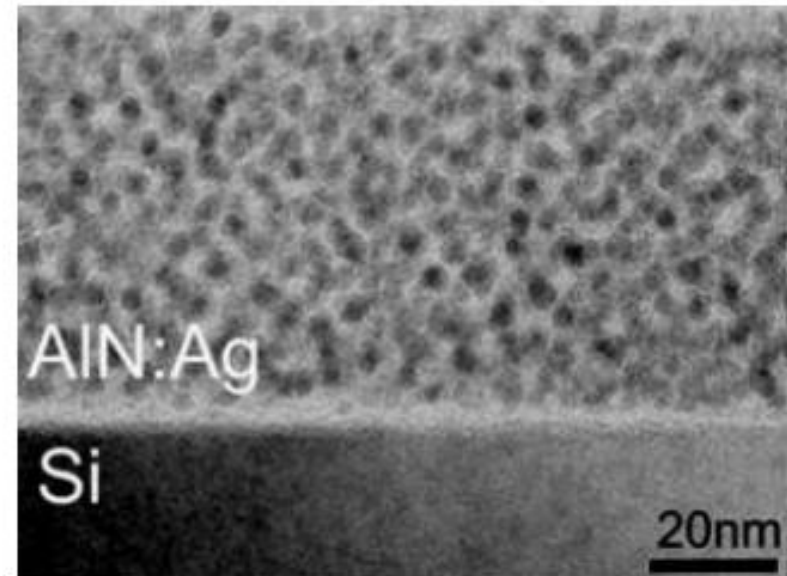
Ινώδη Υμένια



Πολυστρωματικά Υμένια

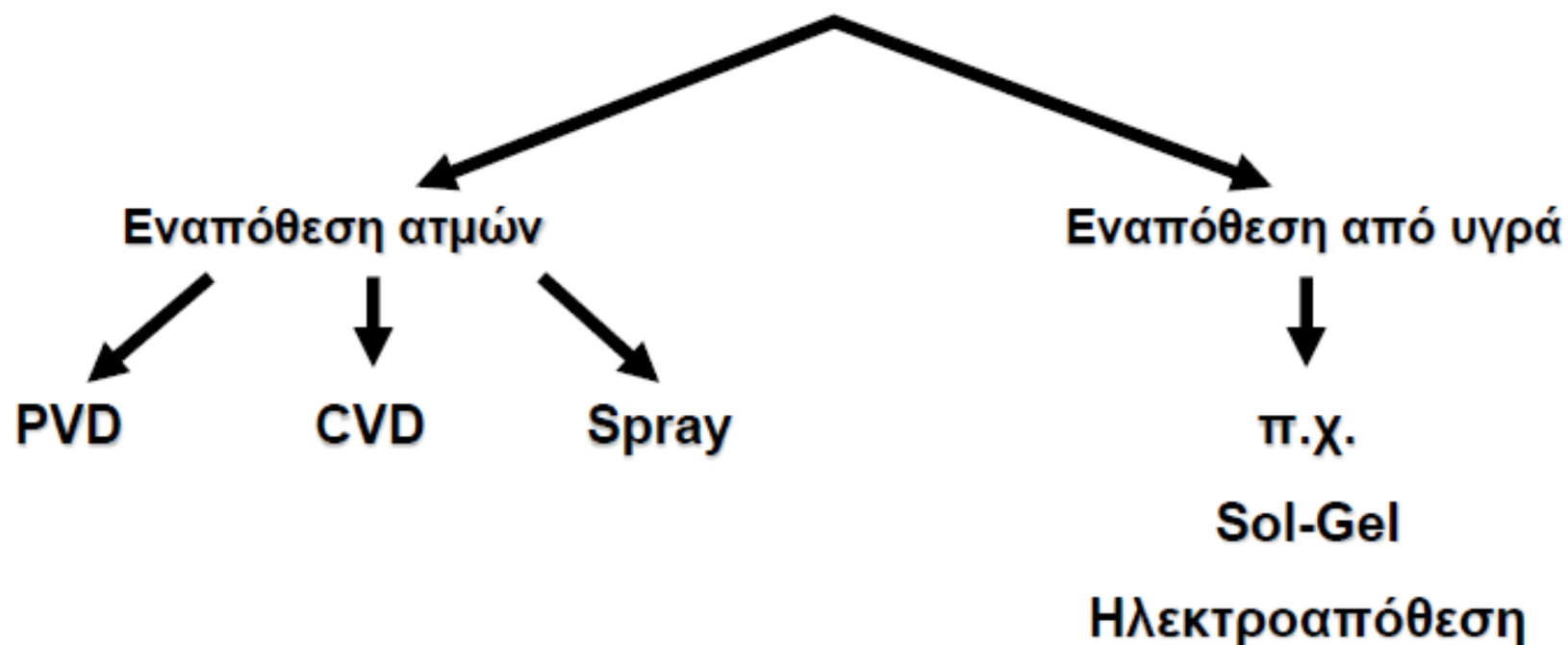


Νανოსύνθετα Υμένια



Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων

Για την παραγωγή των Λεπτών Υμενίων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές :



Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων

Παραγωγή λεπτών υμενίων με τεχνικές εναπόθεσης ατμών:

- Παραγωγή ατμών με φυσικές ή χημικές διεργασίες
 - Εξάχνωση (evaporation) – δέσμης ηλεκτρονίων, laser, κλπ
 - Εκκένωση τόξου (vacuum arc)
 - Ιοντοβολή από συμπαγείς στόχους (sputtering)
 - Ροή πτητικών (αερίων) αντιδραστηρίων (chemical vapor deposition)
- Μεταφορά των ατμών στην επιφάνεια του υποστρώματος
- Συμπύκνωση των ατμών στην επιφάνεια του υποστρώματος
 - Προσρόφηση
 - Επιφανειακή διάχυση
 - Χημικές αντιδράσεις
- Πυρηνοποίηση και ανάπτυξη υμενίου

Τεχνικές Εξάχνωσης

Εξάχνωση με αντιστάσεις:

Φαινόμενο Joule

Εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων:

Κρούσεις ηλεκτρονίων

Electron Beam Evaporation

Επιταξία Μοριακής Δέσμης:

ΕΒΕ/Knudsen υψηλής καθαρότητας

Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Εξάχνωση με laser:

Μαζική οπτική απορρόφηση μέχρι τήξης

Laser ablation or Pulsed Laser Deposition PLD

Εξάχνωση τόξου:

Διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος

Vacuum Arc

Εξάχνωση

Η τεχνική της εξάχνωσης είναι μια από τις πρώτες που αναπτύχθηκαν και ακόμα και σήμερα διακρίνεται για την υψηλή ποιότητα και καθαρότητα των υμενίων που παράγει.

Τα υμένια που παράγονται με την τεχνική της εξάχνωσης έχουν εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική, οπτική, τηλεπικοινωνίες, επιφανειακή κατεργασία και την ετερογενή κατάλυση.

Εξάχνωση

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της είναι:

- η καθαρότητα των παραγομένων υλικών,
- οι μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης, η ευκολία στη χρήση και το σχετικά χαμηλό κόστος.

Εξάχνωση κραμμάτων

Καμιά τεχνική εξάχνωσης δεν μπορεί εύκολα να εναποθέσει υμένια κραμάτων, μειγμάτων ή σύνθετων υλικών διατηρώντας τη στοιχειομετρία τους.

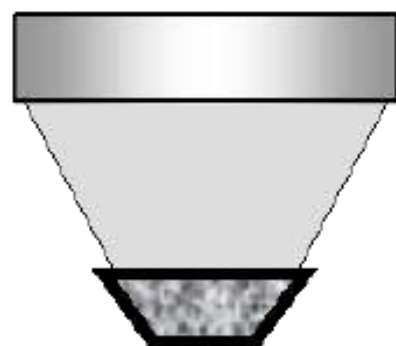
Σήμερα η εξεύρεση τρόπων εναπόθεσης σύνθετων υμενίων με τεχνικές εξάχνωσης είναι αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας.

Κατά την εξάχνωση τα συστατικά ενός κράματος εξαχνώνονται με διαφορετικούς ρυθμούς λόγω των διαφορετικών σημείων τήξεως τους με αποτέλεσμα το εναποτιθέμενο υμένιο να έχει διαφορετική στοιχειομετρία από το αρχικό εξαχνούμενο υλικό.

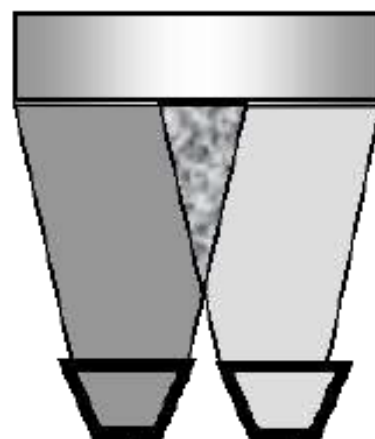
Εξάχνωση κραμμάτων

(α) εξάχνωση από στόχο κράμματος με χρήση ενός εξαχνωτή. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε ομοιόμορφη κατανομή αλλά διαφορετική στοιχειομετρία από αυτή του στόχου,

(β) εξάχνωση από στόχους των συστατικών του κράμματος με χρήση δύο ή περισσοτέρων εξαχνωτών. Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε σε μια περιοχή να επιτύχουμε την επιδιωκόμενη στοιχειομετρία αλλά δημιουργούμε και βαθμίδες συγκέντρωσης



(α)



(β)

Εξάχνωση με Αντιστάσεις

Οι πηγές που χρησιμοποιούνται ταξινομούνται σε:

(α) σπείρες (coils), και

(β) χοάνες (boats).



(b)

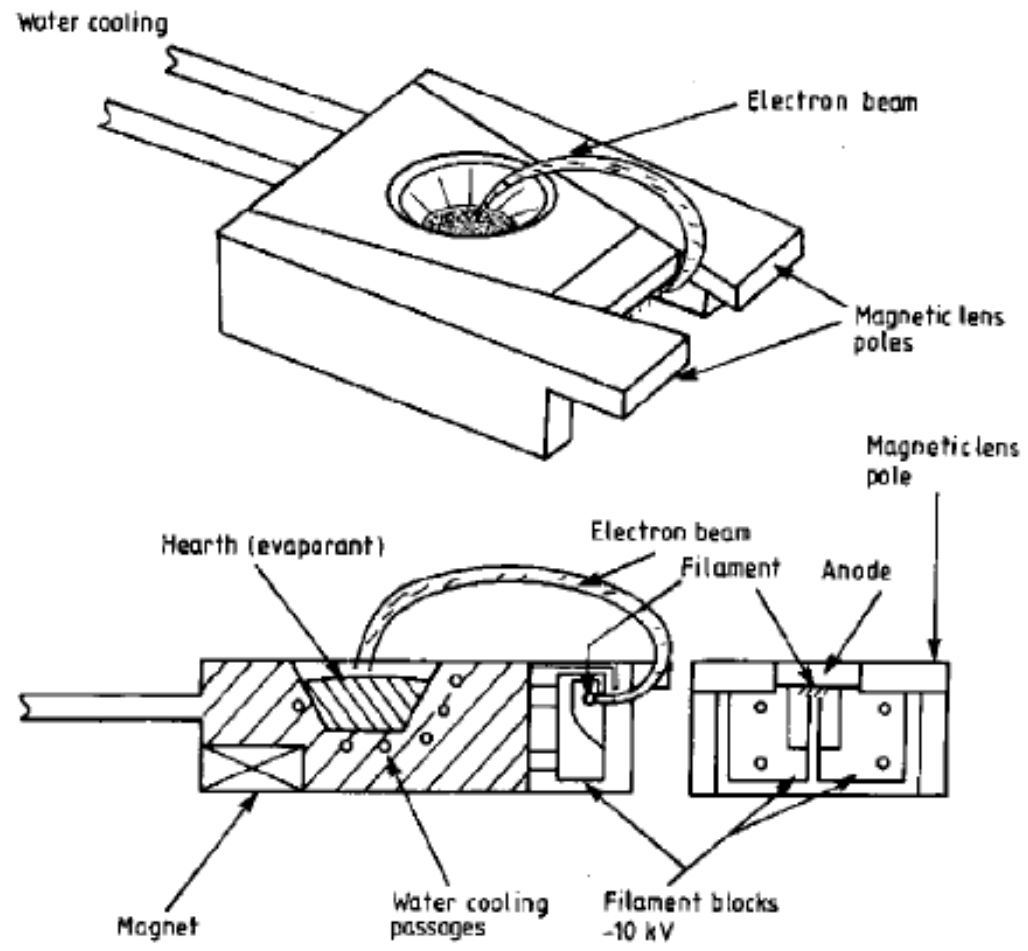


Εξάχνωση με Δέσμη Ηλεκτρονίων

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (ΕΒΕ) βασίζεται στη κινητικής ενέργειας από μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής εντάσεως που προσκρούει στην επιφάνεια του εξαχνούμενου υλικού που βρίσκεται τοποθετημένο σε μια κατάλληλη χοάνη (crucible) η οποία ψύχεται.

Η ψύξη της χοάνης και η επιφανειακή εξάχνωση του υλικού αποτρέπουν την κραμματοποίηση και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερος χρόνος ζωής της χοάνης (ανάπτυξη παχύτερων υμενίων), λιγότερες προσμίξεις στα υμένια και λειτουργία σε μεγαλύτερη ισχύ (μεγαλύτεροι ρυθμοί εναπόθεσης) από την εξάχνωση με αντιστάσεις.

Εξάχνωση με Δέσμη Ηλεκτρονίων

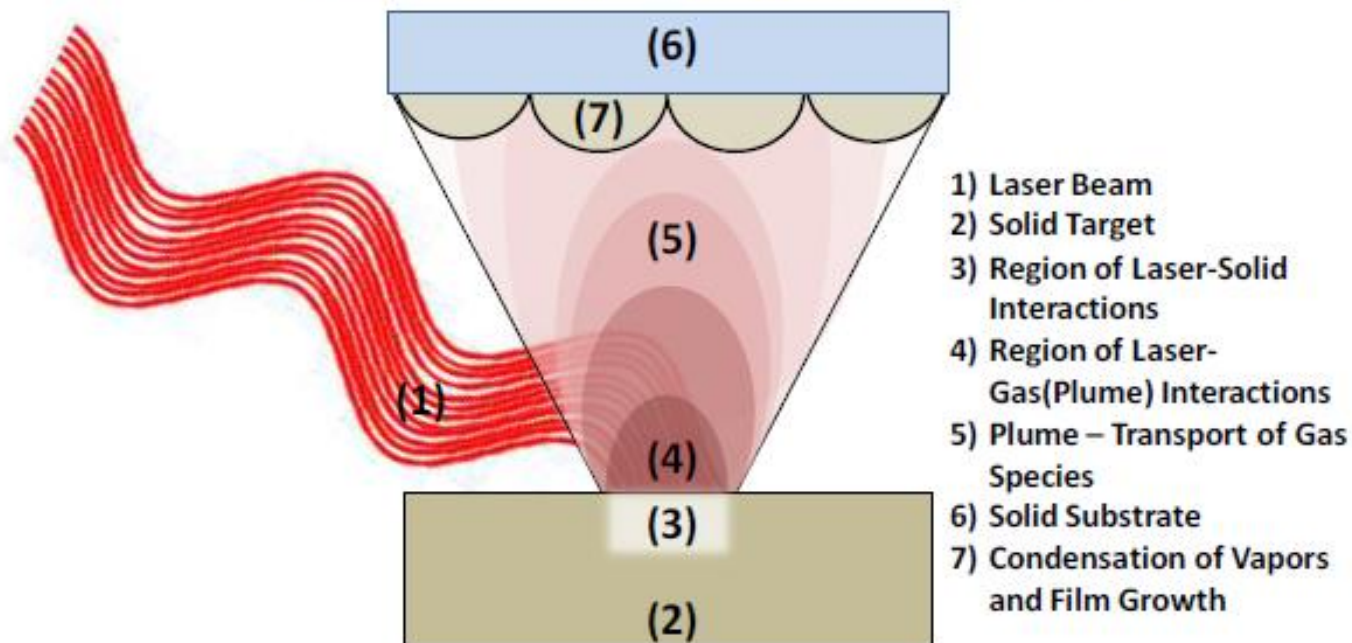


Εξάχνωση Παλμικού Laser Pulsed Laser Deposition (PLD)

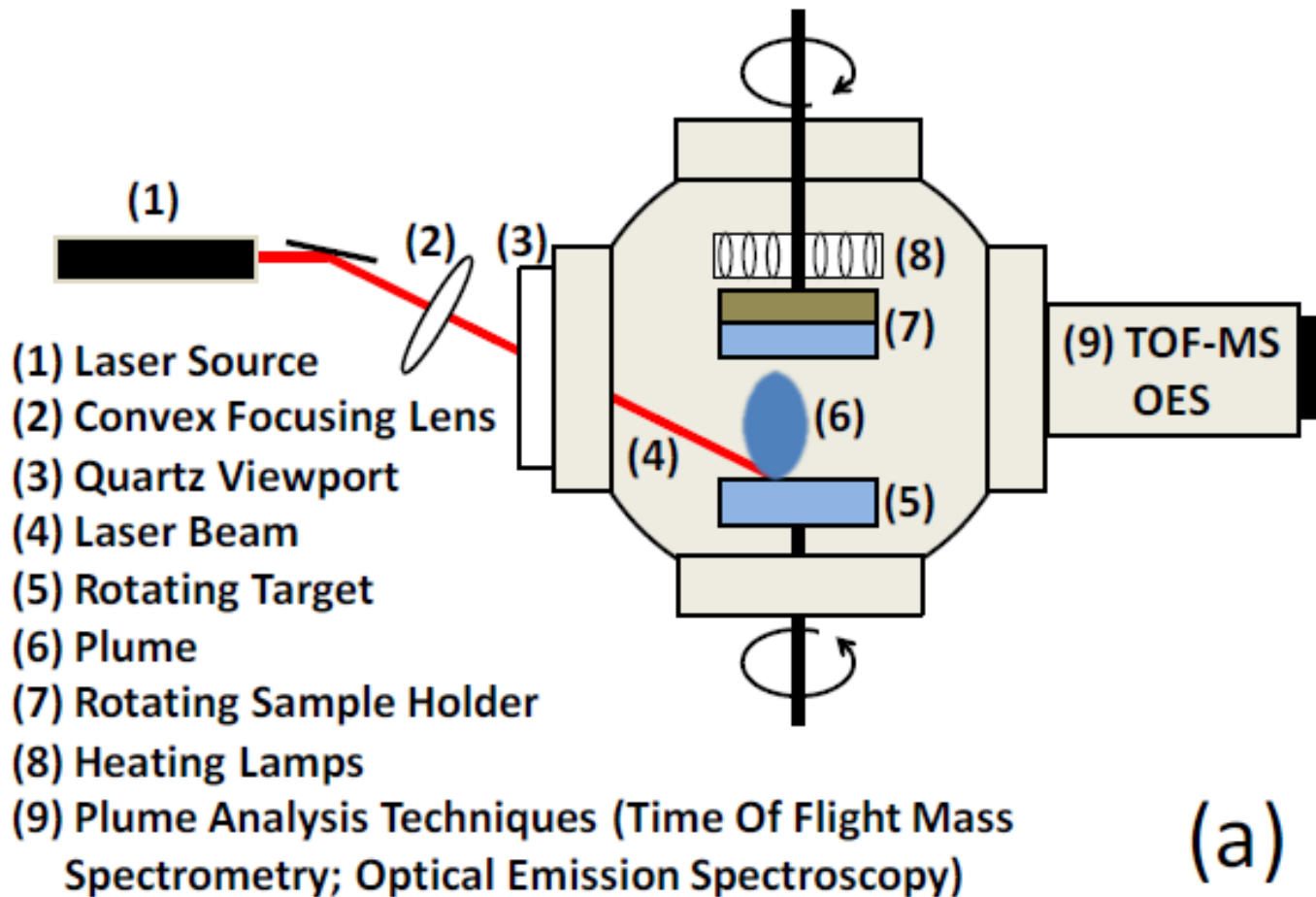
- Όταν τα φωτόνια απορροφηθούν ατμοί του υλικού εξέρχονται εκρηκτικά (ablation)
- Κατά τη διαδικασία ablation λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις φωτονίων-στερεού και φωτονίων-ατμών

Εξάχνωση Παλμικού Laser Pulsed Laser Deposition (PLD)

Κατά το ablation συμβαίνει ισχυρός ιονισμός των ατμών τόσο στην αέρια όσο και στη στερεή φάση, όπως επίσης και εκπομπή ηλεκτρονίων



Εξάχνωση Παλμικού Laser Pulsed Laser Deposition (PLD)



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Τί είναι το πλάσμα;

- Πλάσμα είναι η ΤΕΤΑΡΤΗ ΜΟΡΦΗ της ύλης στην οποία τα άτομα (μόρια) του αερίου έχουν τόσο μεγάλη ενέργεια ώστε να ιονιστούν.
- Συνεπώς, το πλάσμα αποτελείται από ΙΟΝΤΑ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ και ουδέτερα άτομα (μόρια).

Πώς δημιουργείται το πλάσμα;

- Απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία πλάσματος είναι η πολύ μεγάλη ενέργεια των σωματιδίων (μεγαλύτερη της ενέργειας ιονισμού).

Το φαινόμενο Sputtering (Ιοντοβολή)

Όταν μία επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (ιόντα) “διαβρώνεται” (eroded) και απομακρύνονται επιφανειακά άτομα.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “sputtering” στα Αγγλικά και “pulverisation” στα Γαλλικά.

Ο σχετικός Ελληνικός όρος είναι ‘ιοντοβολή’

Το φαινόμενο Sputtering (Ιοντοβολή)

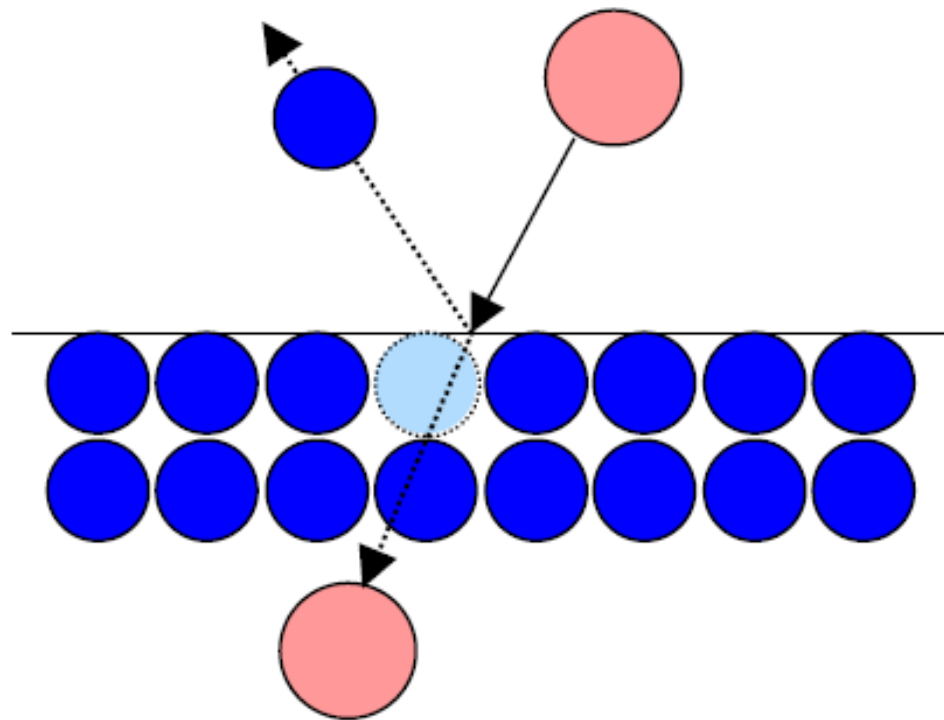
Sputtering:

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται από επιταχυνόμενα ιόντα τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων.

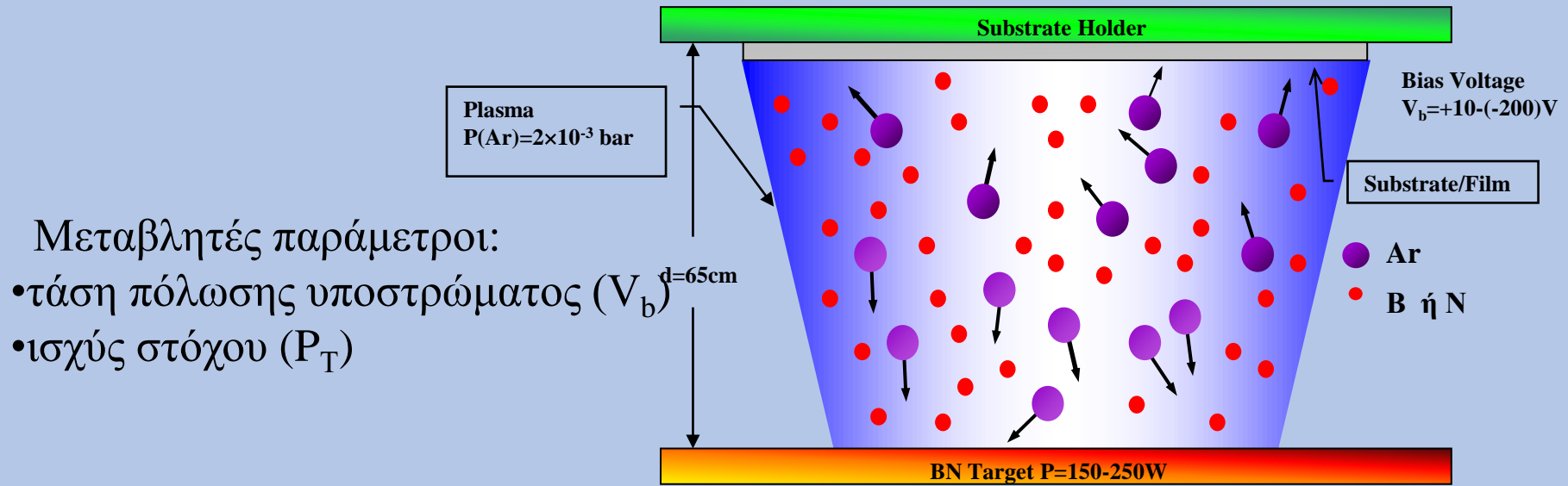
Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “back-sputtering” ή απλά “sputtering”.

Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του (implantation).

Το φαινόμενο Sputtering (Ιοντοβολή)



Συνθήκες Εναπόθεσης



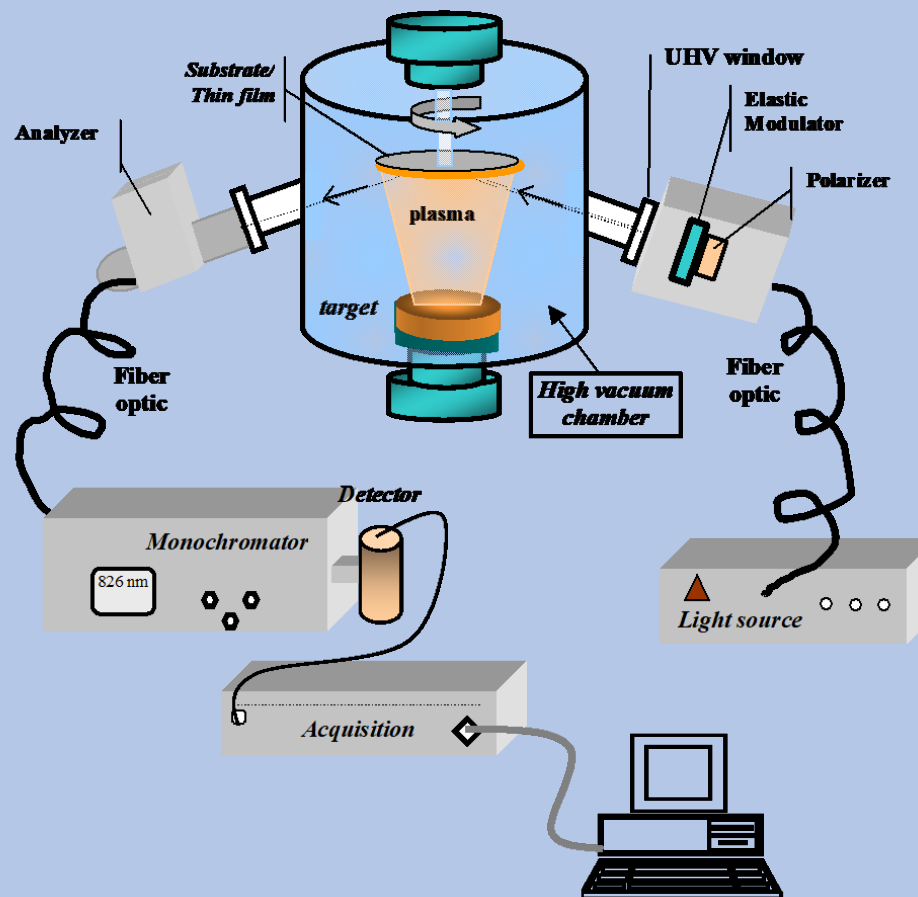
Μεταβλητές παράμετροι:

- τάση πόλωσης υποστρώματος (V_b)
- ισχύς στόχου (P_T)

Διαδικασία καθαρισμού των υποστρωμάτων c-Si (001)

In air
In vacuum

- Χημικός καθαρισμός για απομάκρυνση των οργανικών στοιχείων
- Ιοντικός καθαρισμός με ιόντα Ar για την απομάκρυνση του επιστρώματος SiO_2



Deposition conditions :

$P = 2 \times 10^{-7}$ mbar

Substrate-to-Target Distance : 65 mm

$P_{Ar} = 19 \times 10^{-2}$ mbar

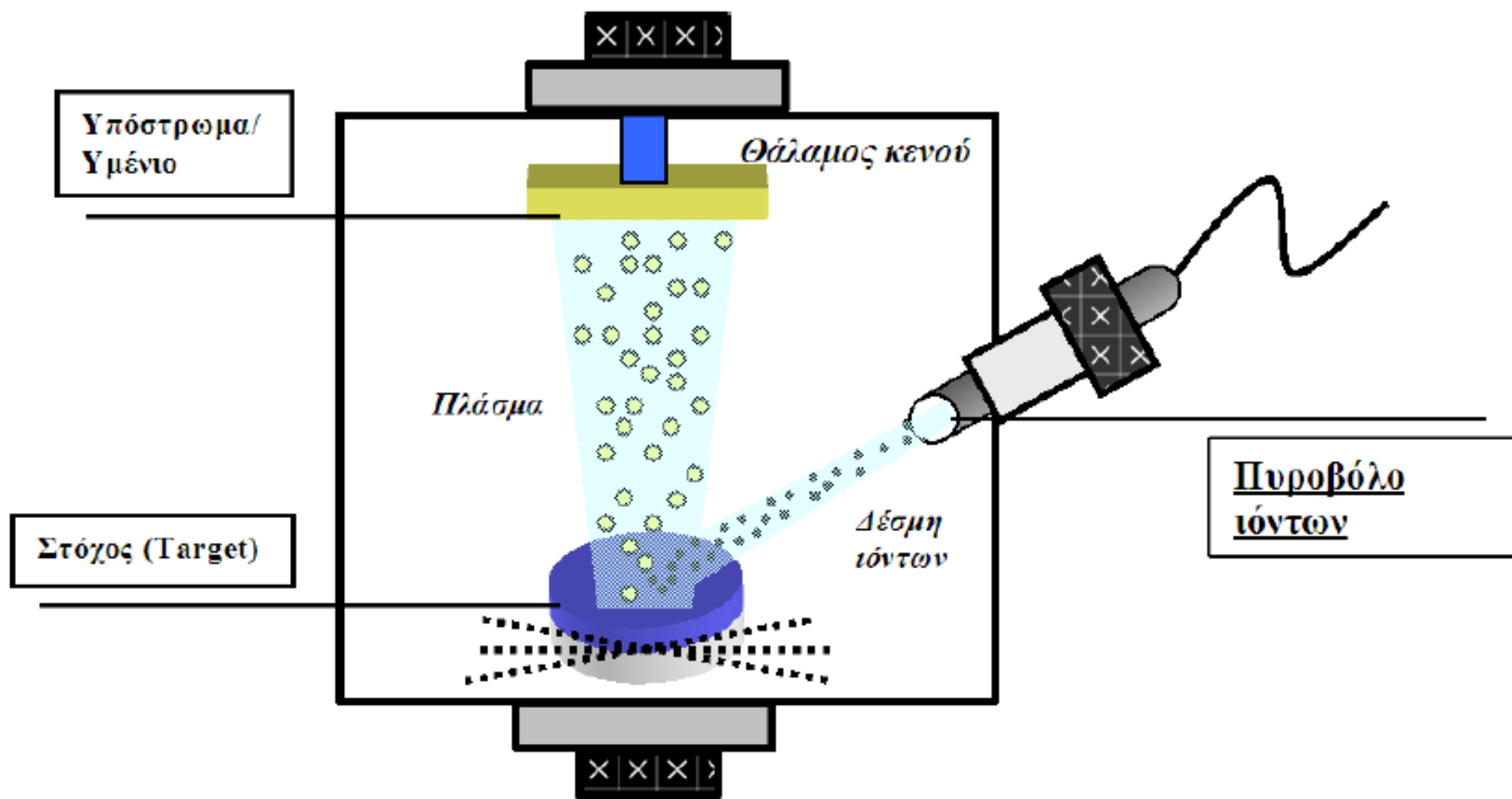
$P_w = 100$ Watt

Substrate bias V_b : (+10 V, sp^2 a-C) – (-20 V, sp^3 a-C)

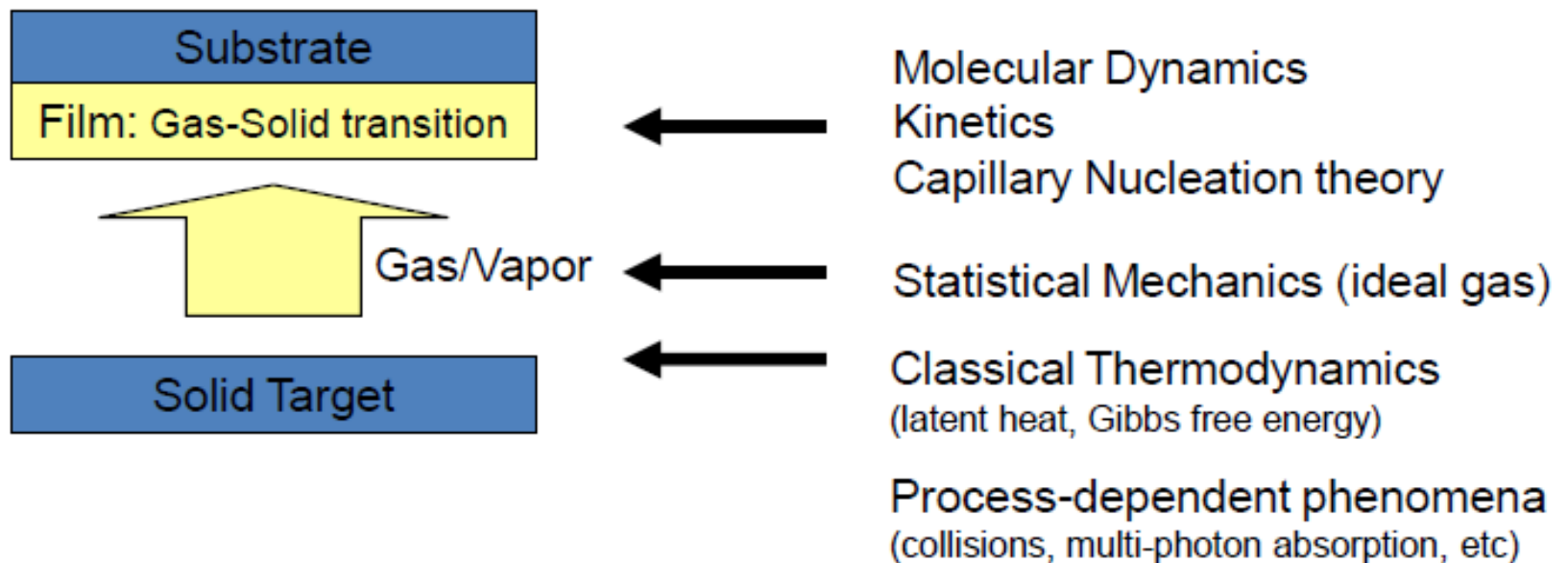
Substrate : c-Si (001)

Film thickness : $\sim 1000 \text{ \AA}$

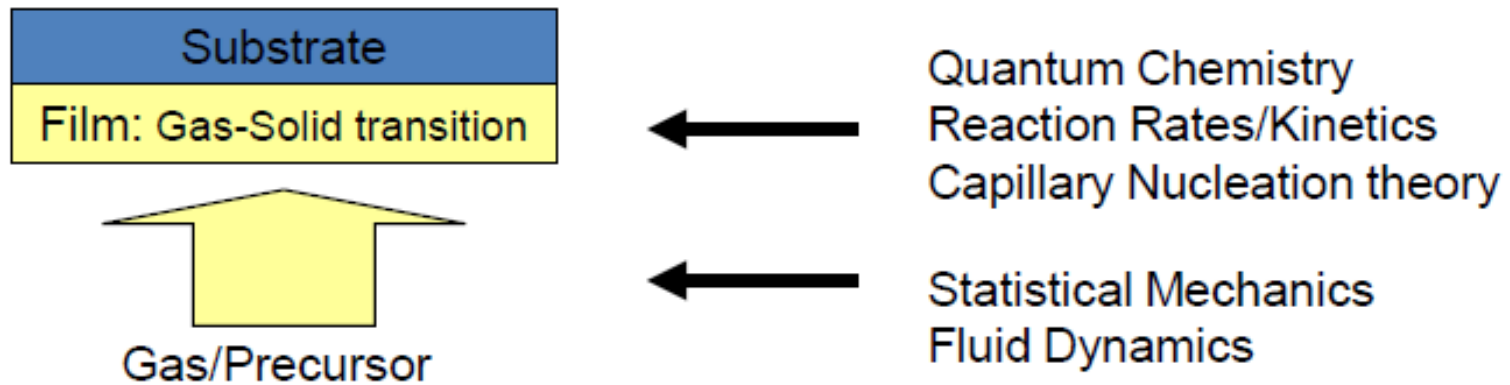
Ion Beam Sputtering



PVD Process



CVD Process



Τί είναι η Χημική Εναπόθεση Ατμών;

Ανάπτυξη υλικών μέσω χημικών αντιδράσεων αερίων αντιδραστηρίων. Η αντίδραση καταλήγει σε ένα στερεό προϊόν (υλικό) και αέρια προϊόντα τα οποία μεταφέρονται εκτός του αντιδραστήρα από τις αντλίες.

Η CVD μπορεί να παρασκευάσει ημιαγωγούς, μέταλλα, οξείδια, νιτρίδια και οργανικά υλικά.

Τί είναι η Χημική Εναπόθεση Ατμών;

Συνήθως οι διεργασίες CVD συμβαίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις (χωρίς να είναι απαραίτητο)

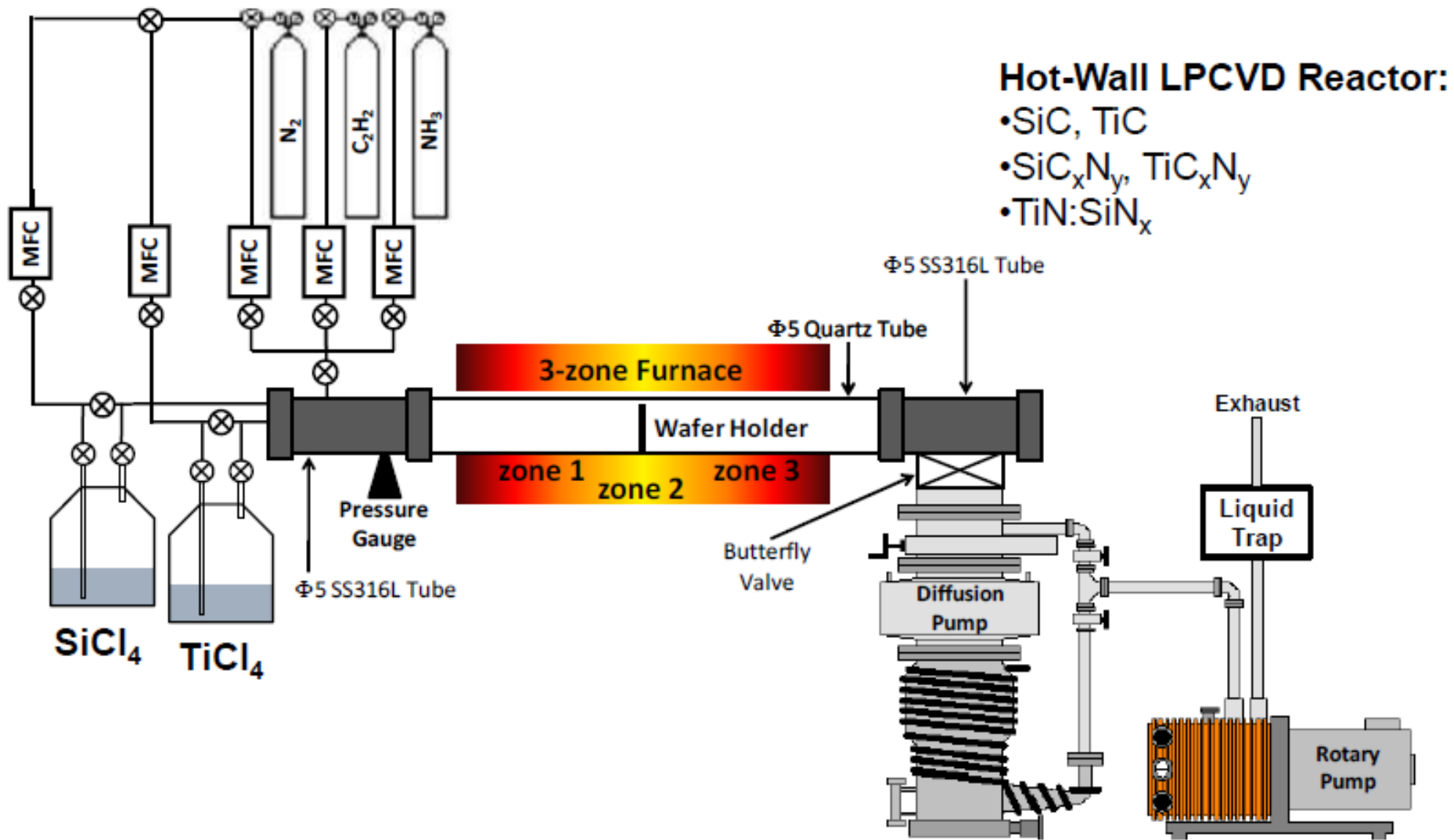
Όλες οι διεργασίες CVD απαιτούν την ύπαρξη μιας ενεργειακής πηγής για τη διάσπαση των αερίων αντιδραστηρίων και την έναρξη της χημικής αντίδρασης

Παραλλαγές Χημικής Εναπόθεσης Ατμών

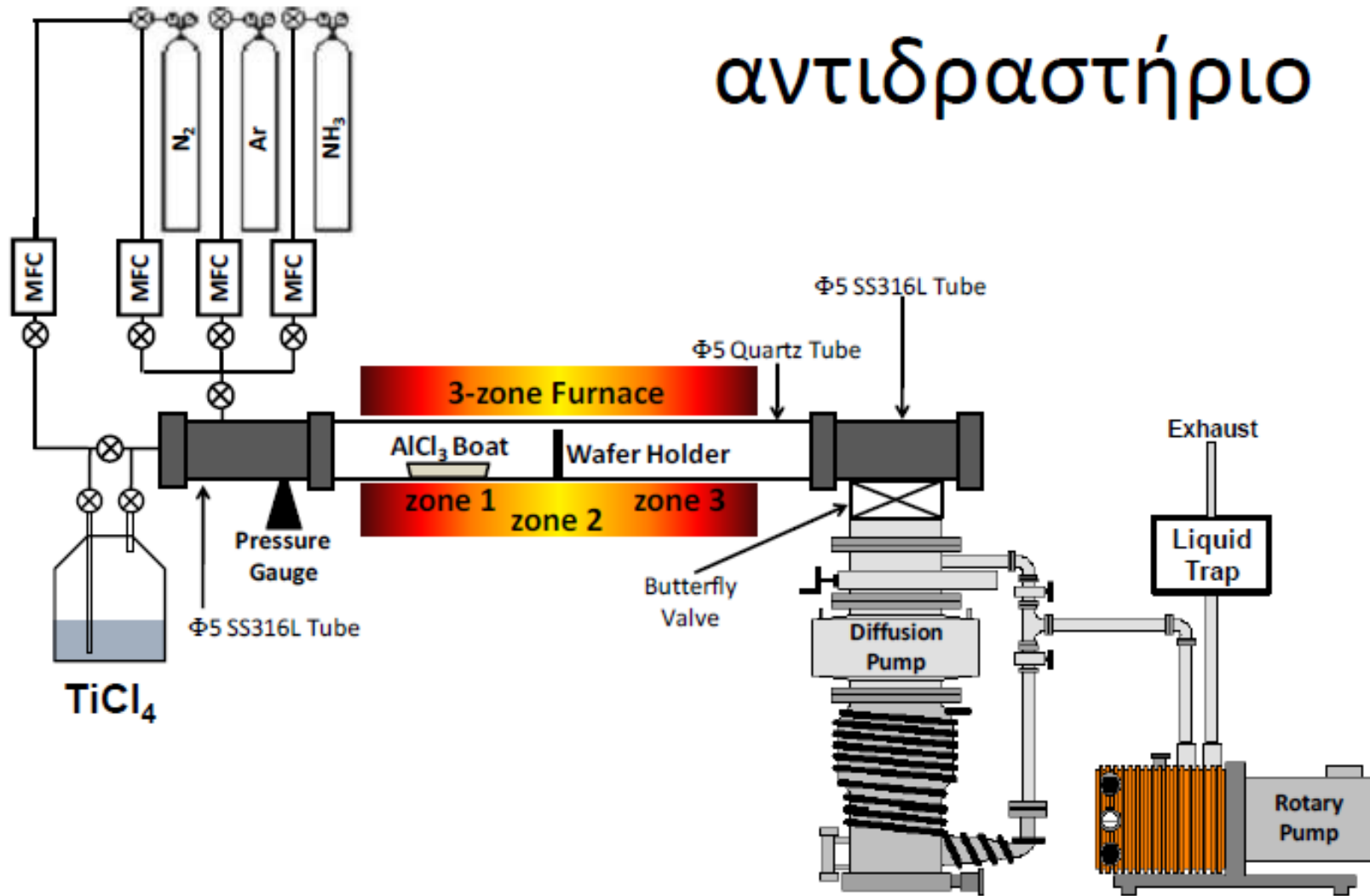
Low-Pressure CVD (LPCVD)

- Πίεση Λειτουργίας 10^{-2} -10 Torr
- Είναι η τεχνική παραγωγής Si από SiH_4

Low-Pressure CVD (LPCVD)



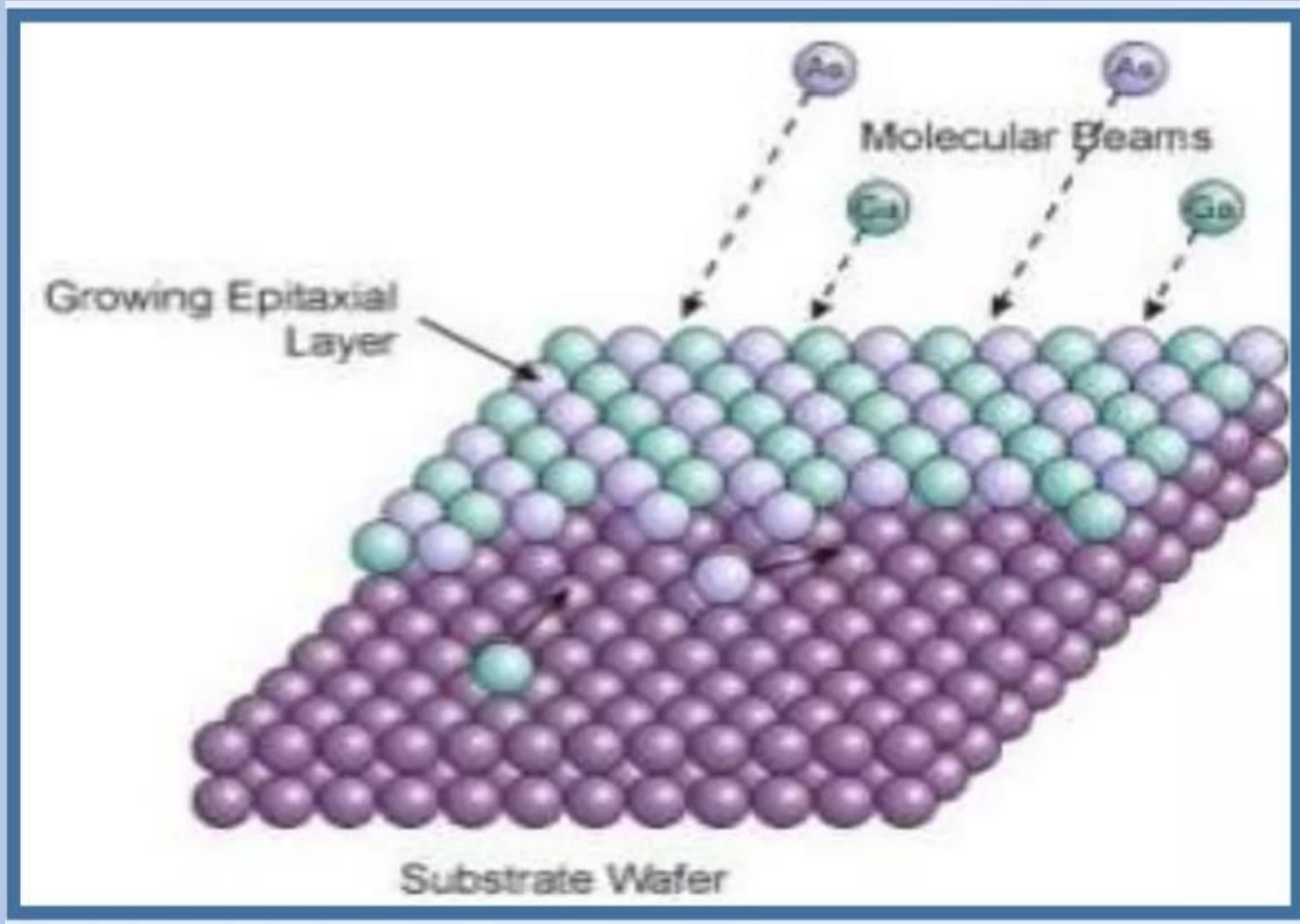
LPCVD και με στερεό αντιδραστήριο



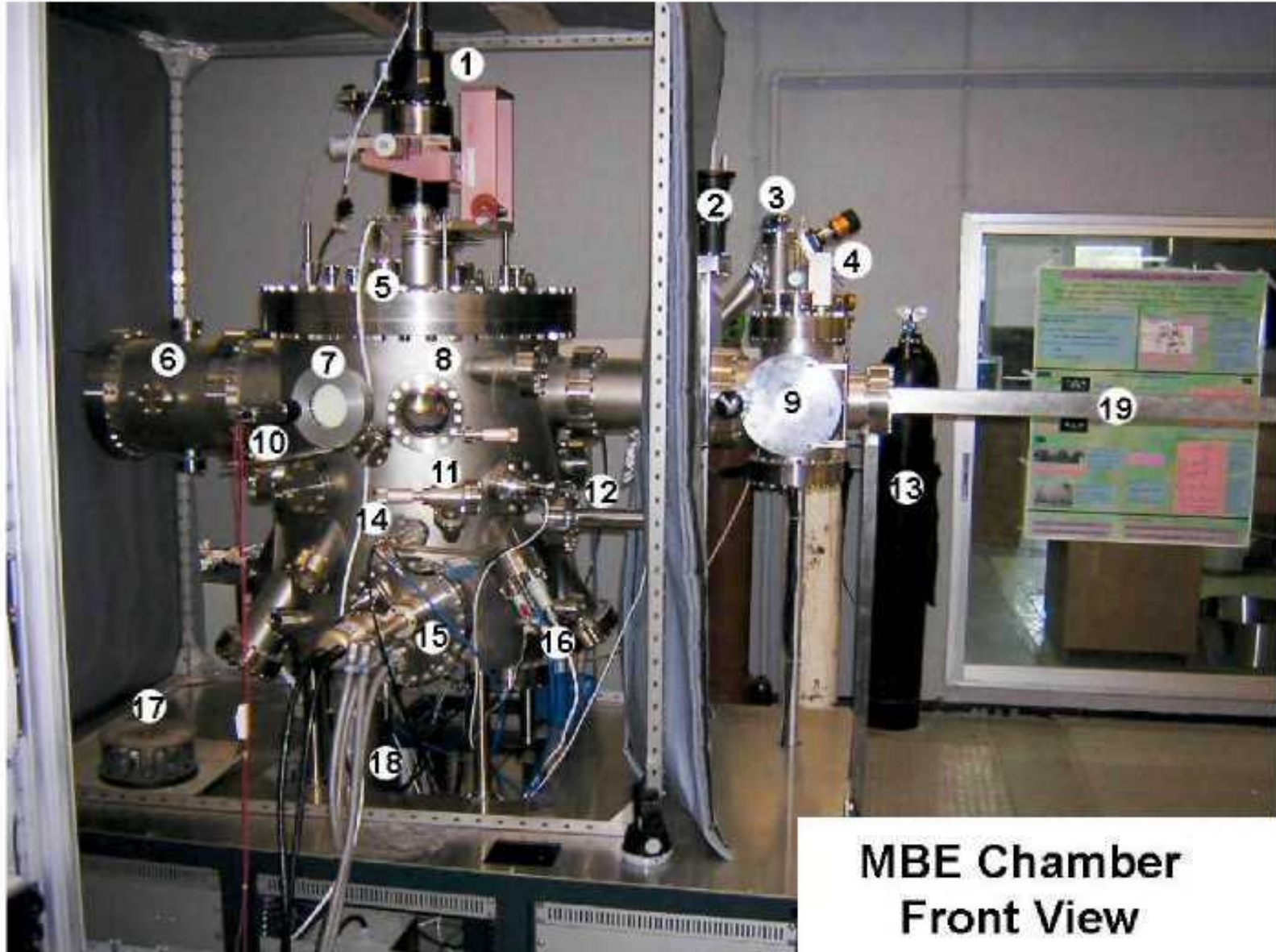
Τα πιο συνηθισμένα αντιδραστήρια

silane	SiH_4	silicon (amorphous & poly) silicon dioxide (SiO_2) silicon nitride (Si_3N_4 , SiN:H) tungsten silicide (WSi_x)
disilane	Si_2H_6	silicon (amorphous & poly)
dichlorosilane	SiH_2Cl_2	silicon (epi) silicon nitride tungsten silicide
TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	silicon dioxide
tungsten hexafluoride	WF_6	tungsten tungsten silicide
titanium tetrachloride	TiCl_4	titanium nitride
TDMAT	$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	titanium nitride
phosphine	PH_3	PSG, BPSG
diborane	B_2H_6	BSG, BPSG

Επιταξία με μοριακές δέσμες (ΜΒΕ)

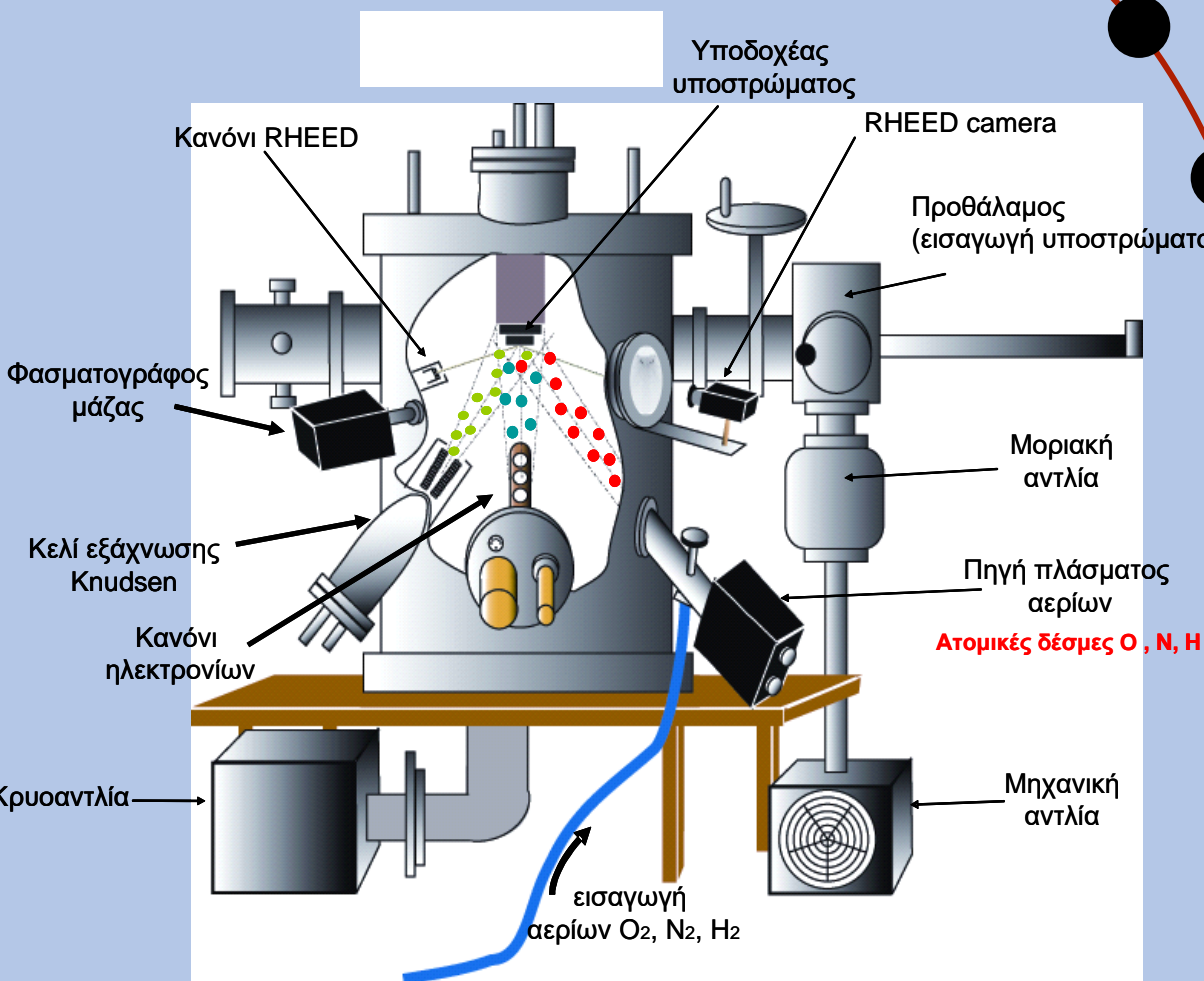


Επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE)



Επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE)

UHV $\sim 10^{-10}$ Torr



Γιατί MBE:

● Ιδανική μέθοδος για τη μελέτη νέων υλικών

● Ευελιξία στην ανάπτυξη (θερμοκρασία ανάπτυξης)

● Επιτόπου καθαρισμός υποστρώματος

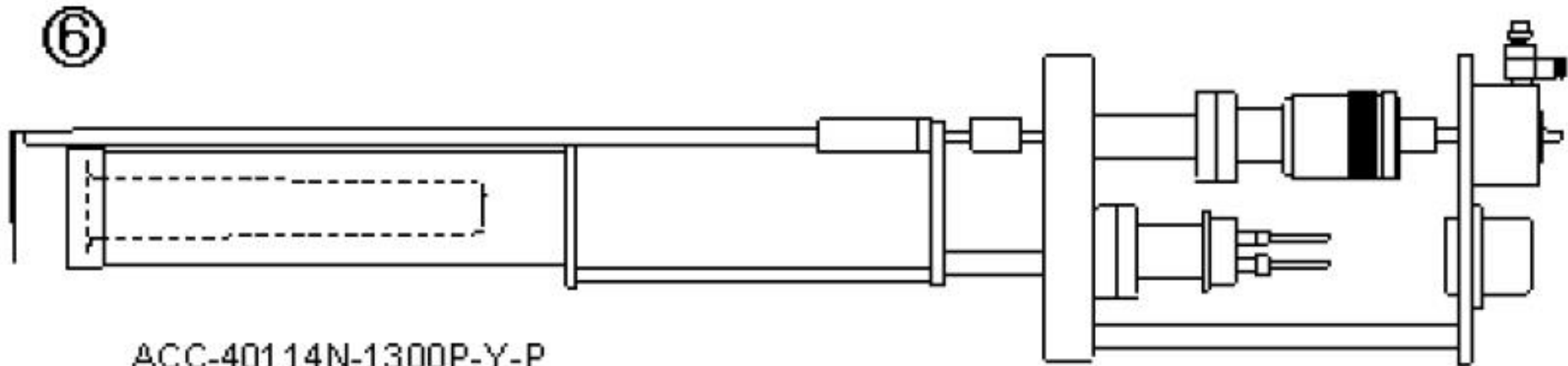
● Επιτόπου χαρακτηρισμός Έλεγχος ανάπτυξης σε ατομικό επίπεδο (RHEED)

● Πολύ καλός έλεγχος καθαρότητας

● Χρήση ατομικών δεσμών αερίων

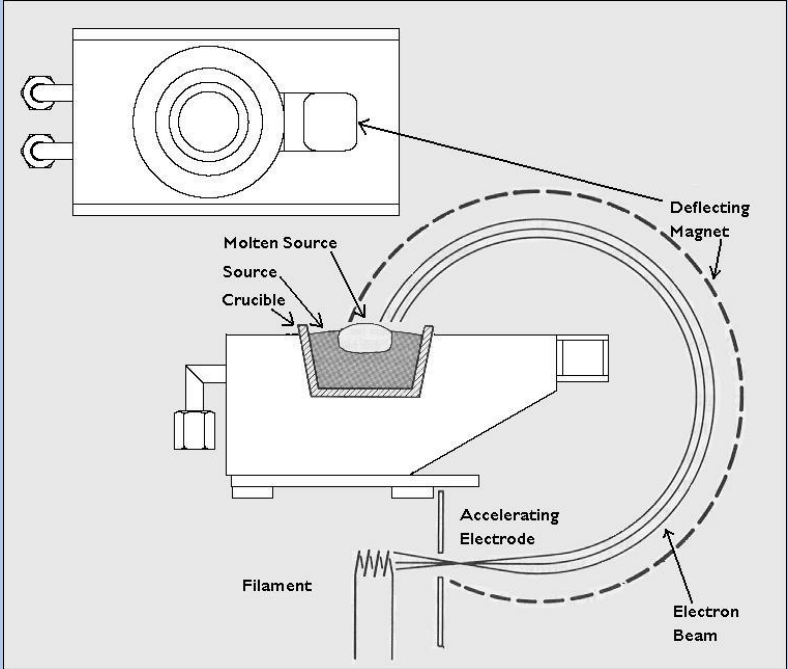
Κελιά Knudsen

⑥



ACC-40114N-1300P-Y-P

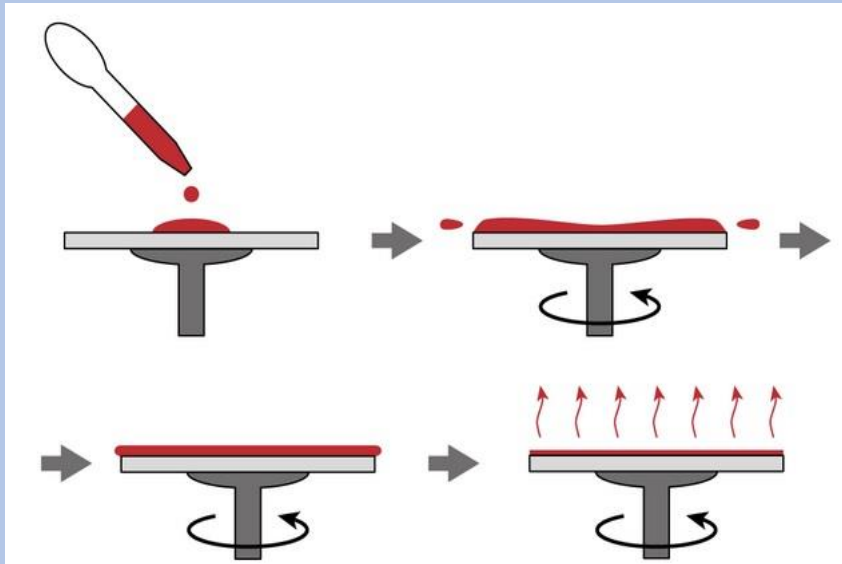




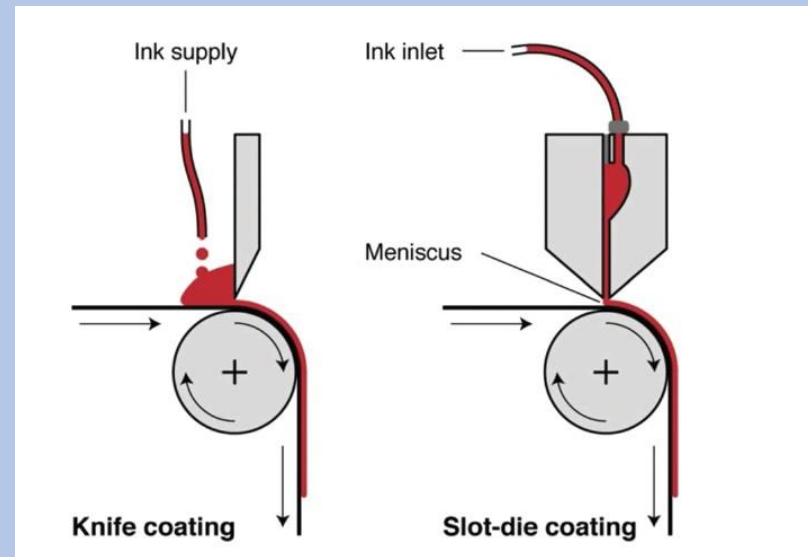


Εναπόθεση από υγρή φάση

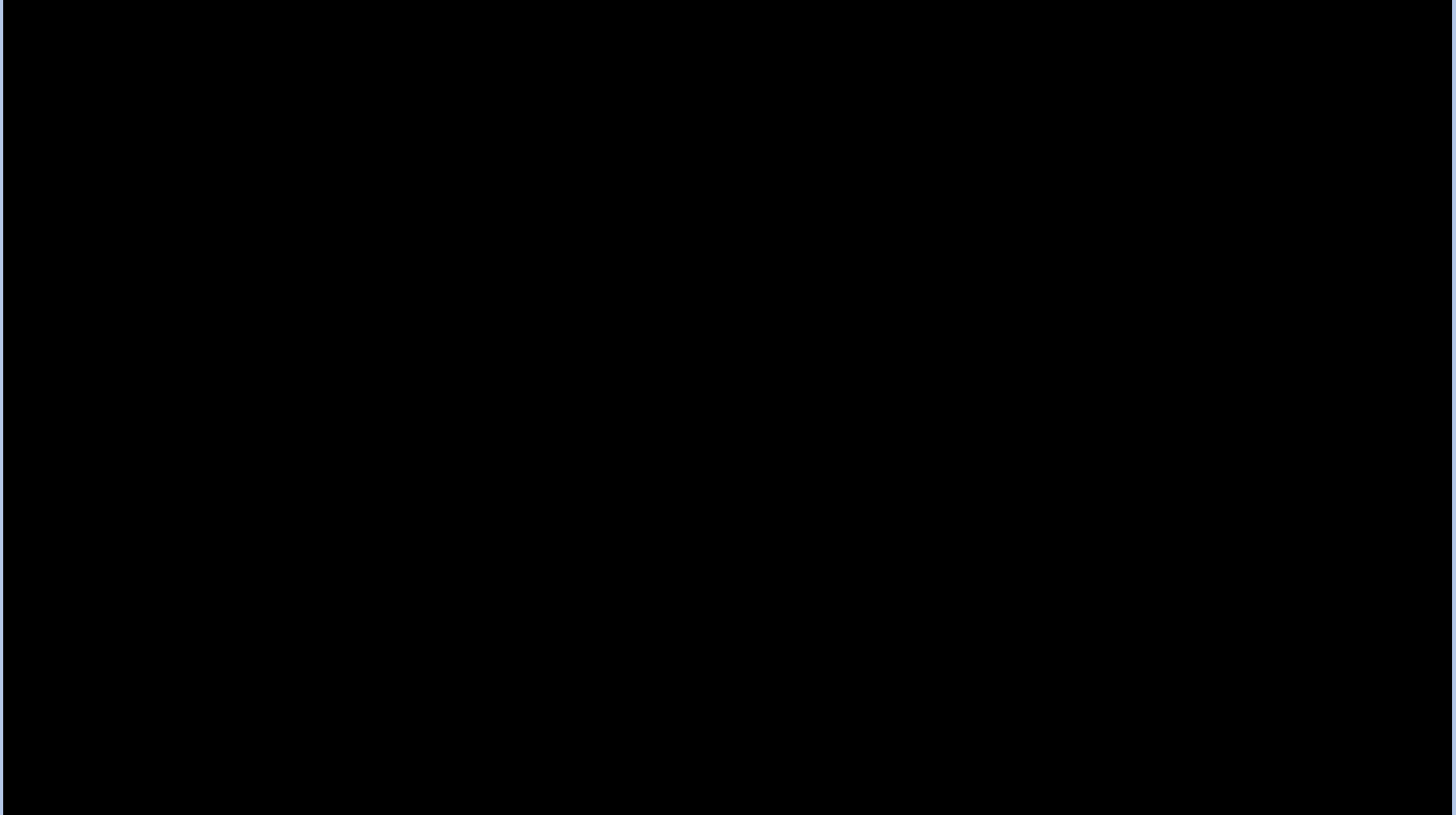
Επίστρωση με περιστροφή (Spin coating)



Slot-Die Επίστρωση και Επίστρωση Knife



Εναπόθεση από υγρή φάση



Εναπόθεση από υγρή φάση

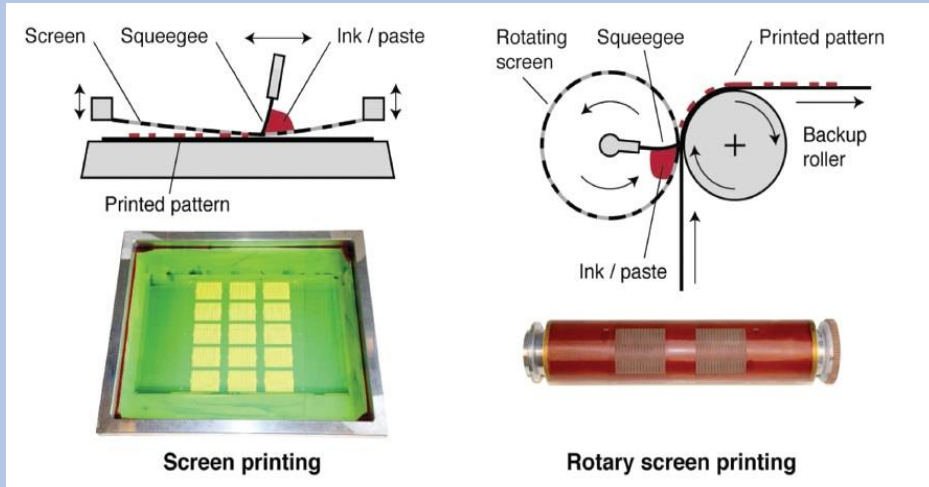
Discover Slot Die Coating



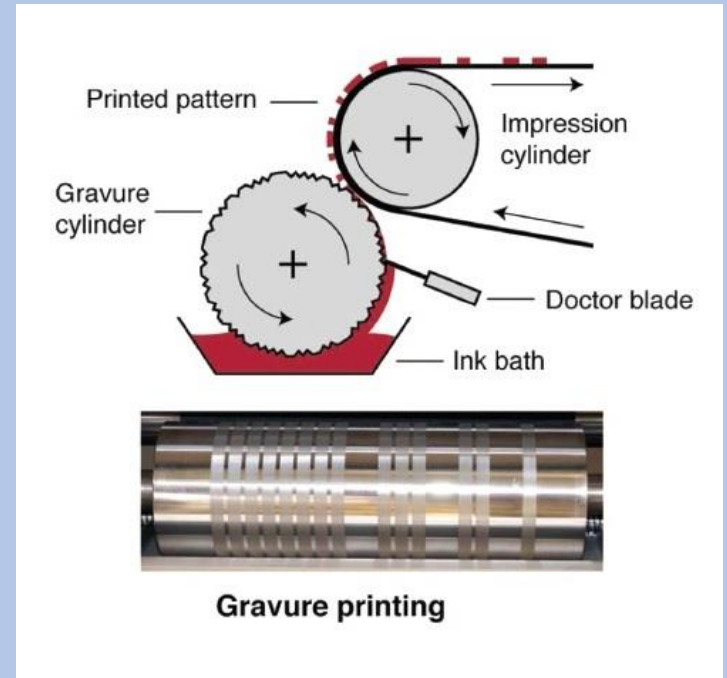
FOM
TECHNOLOGIES

Εναπόθεση από υγρή φάση

Screen Εκτύπωση

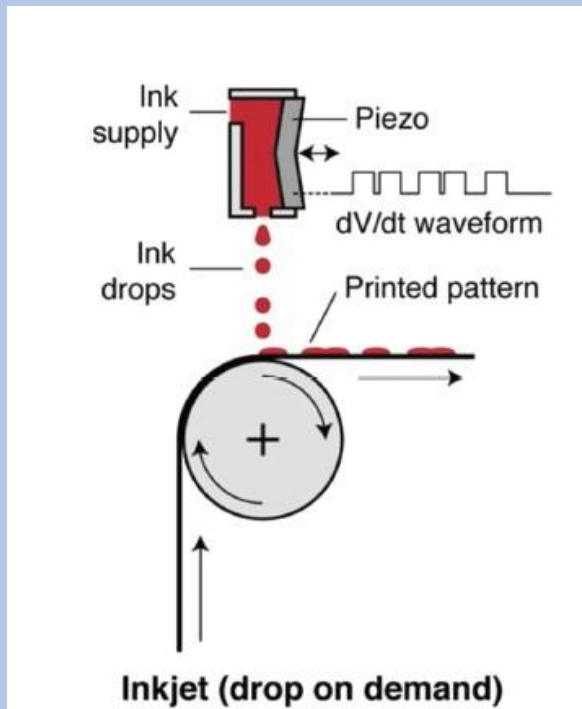


Gravure Εκτύπωση

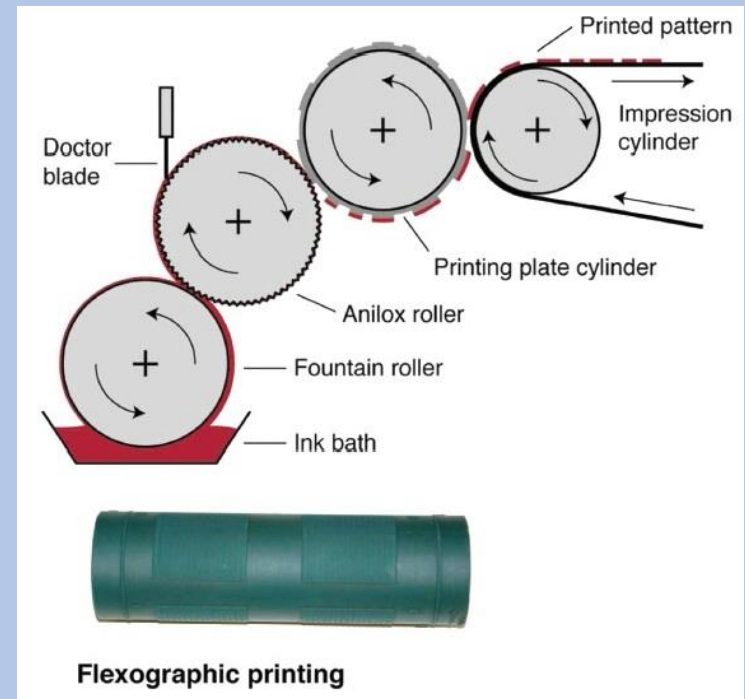


Εναπόθεση από υγρή φάση

Εκτύπωση Inkjet

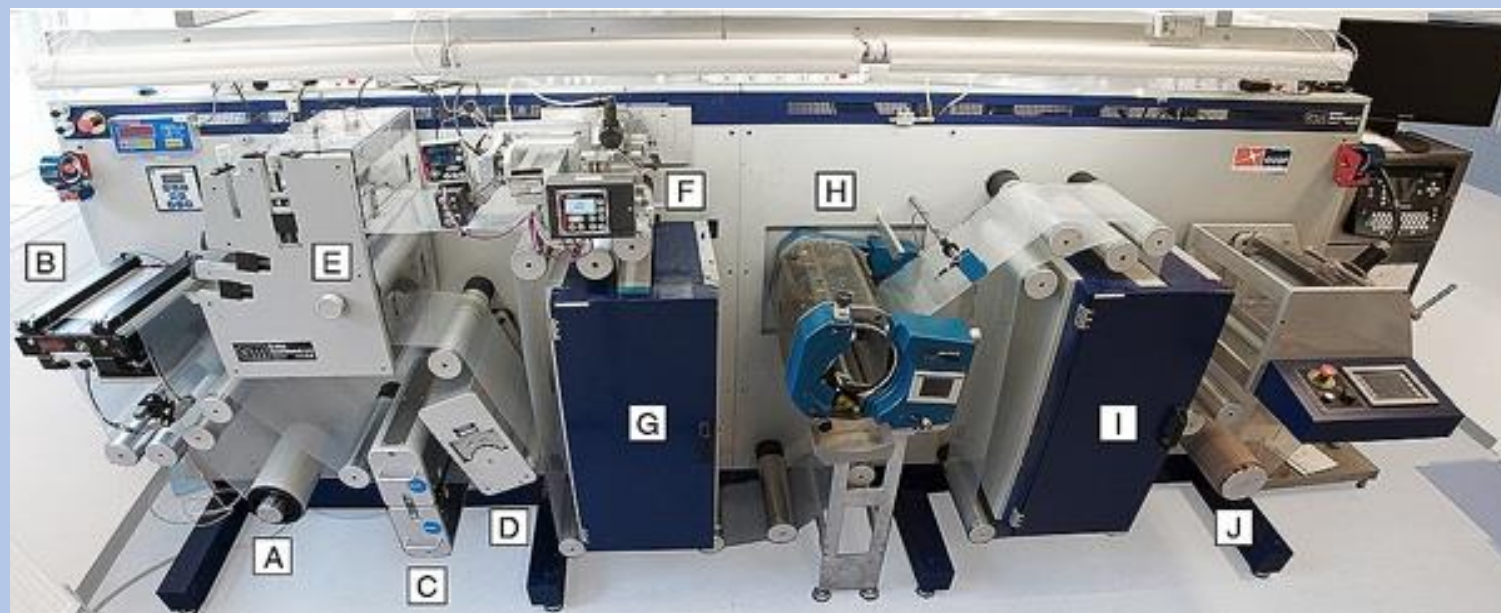


Εκτύπωση Flexographic



Εναπόθεση από υγρή φάση

Roll to Roll



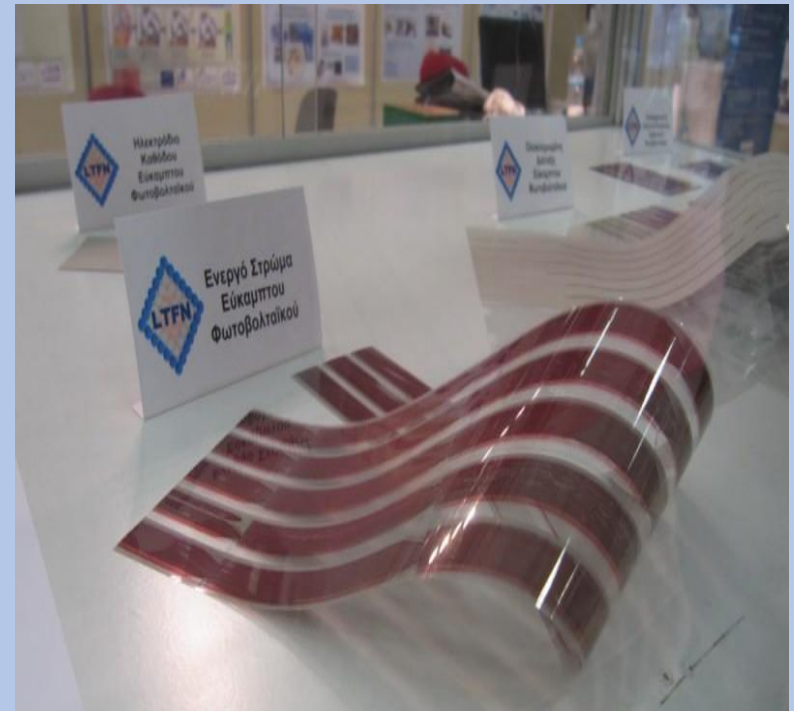
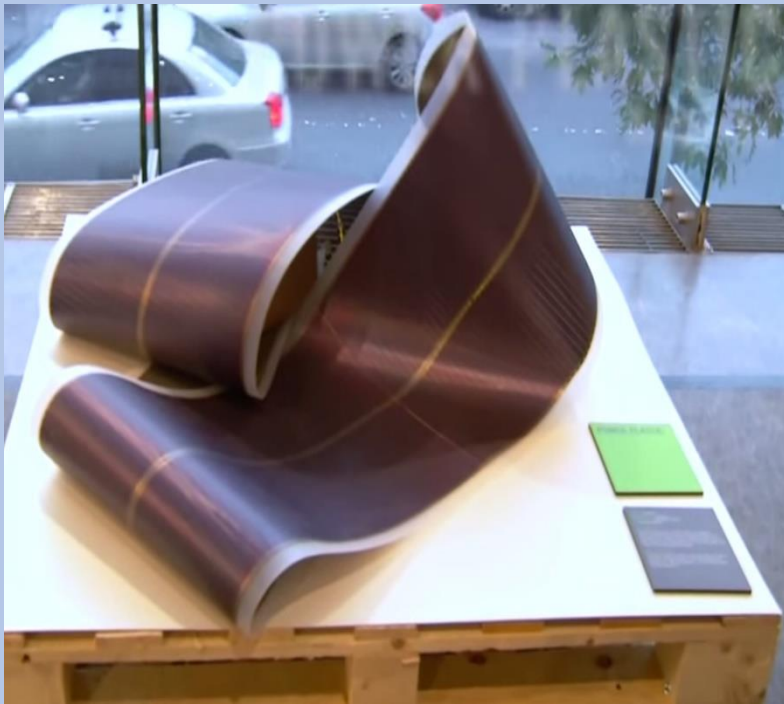
(A) Ξετύλιγμα υλικού βάσης, (B) Οδηγός άκρου, (C) Καθαρισμός, (D) Επεξεργασία κορώνας, (E) Μονάδα εκτύπωσης Flexographic, (F) Σταθμός slot-die, (G) Στέγνωμα με θερμό αέρα, (H) Μονάδα περιστροφικής εκτύπωσης, (I) Στέγνωμα με θερμό αέρα και (J) Τύλιγμα φωτοβολταϊκού.

Εναπόθεση από υγρή φάση

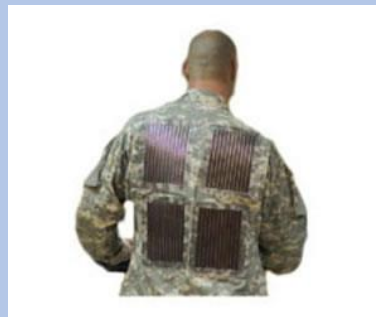
Roll to Roll



Οργανικά φωτοβολταϊκά

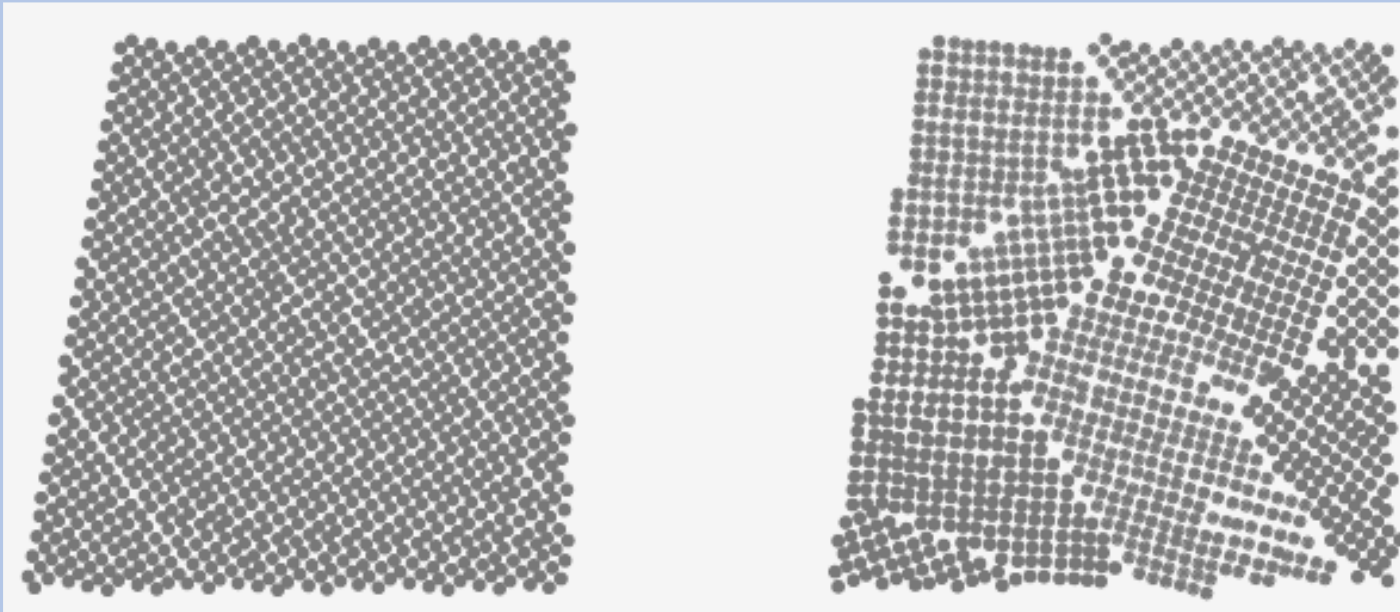


Εφαρμογές οργανικών φωτοβολταϊκών



**Πώς κατασκευάζονται
τα μονο και πολυ-κρυσταλλικά
δισκία πυριτίου?**

Μορφές κρυσταλλικού Πυριτίου



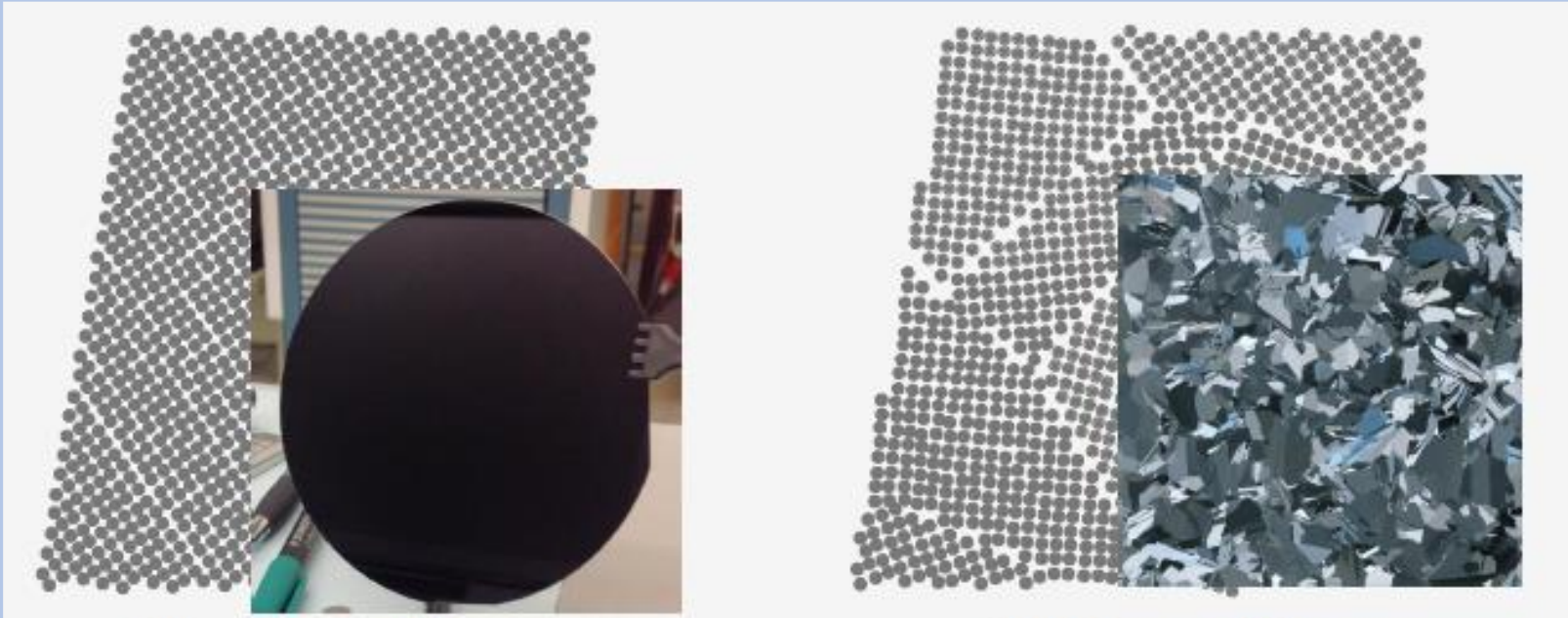
Μονοκρυσταλλικό

Συνεχόμενο πλέγμα χωρίς εσωτερικά όρια και με έναν κοινό προσανατολισμό

Πολυκρυσταλλικό

Αποτελείται από πολλούς μικρούς κρυσταλλίτες με τυχαίους προσανατολισμούς, μεταξύ των κρυσταλλιτών έχει εσωτερικά όρια

Μορφές κρυσταλλικού Πυριτίου



Μονοκρυσταλλικό

Πολυκρυσταλλικό

Στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο λόγω των πολλών ατελειών που υπάρχουν στο πλέγμα ο χρόνος ζωής των φορέων φορτίου είναι πολύ μικρότερος από ότι στο μονοκρυσταλλικό που οι ατέλειες είναι ελάχιστες

Η προέλευση του Πυριτίου

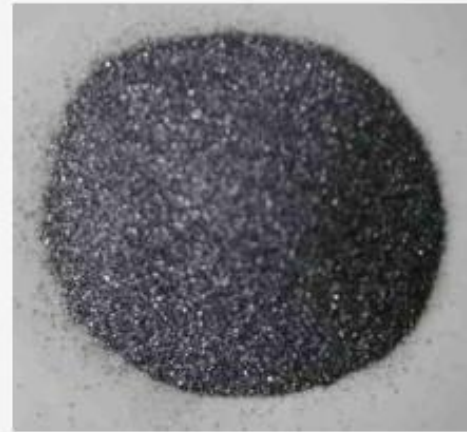
Quartzite



Πέτρα από καθαρό οξείδιο του Πυριτίου



Metallurgical silicon

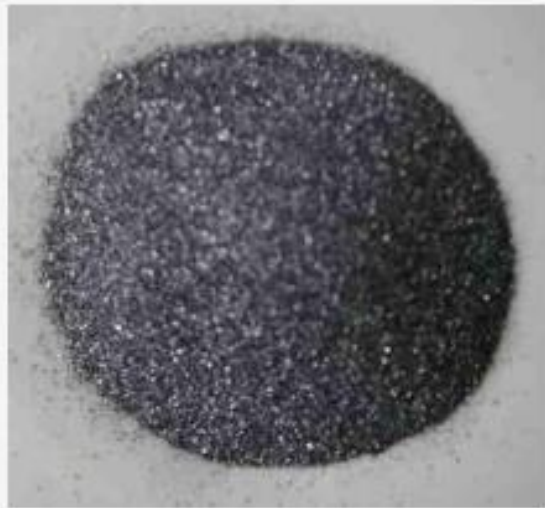


Το μεταλλουργικό πυρίτιο είναι η πιο χαμηλή ποιότητα Πυριτίου (καθαρότητα 98-99%)

Το 70% της παραγωγής χρησιμεύει για κατασκευή κραμάτων αλουμινίου-πυριτίου για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία

Βελτίωση ποιότητας Πυριτίου

Metallurgical silicon



Με τη χρήση της διαδικασίας Siemens κατασκευάζουμε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο

Polycrystalline silicon



Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο έχει καθαρότητα της τάξης του 99.9999% (1 άτομο στα 1.000.000 άτομα δεν είναι Si)

Από το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο στο μονοκρυσταλλικό

Poly-silicon



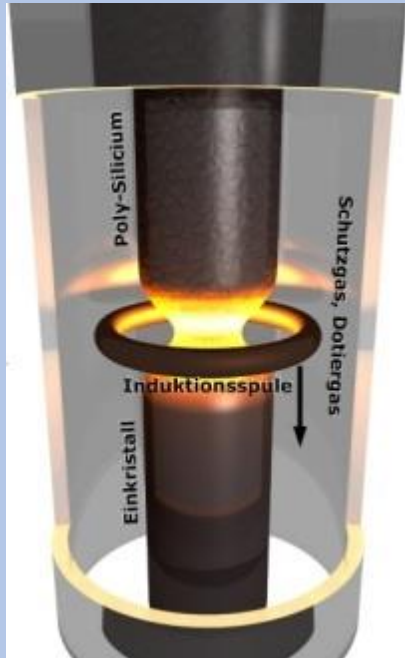
Silicon Ingot



Τέλειος μονοκρύσταλλος πυριτίου

Μέθοδος float-zone

Theuerer, 1962

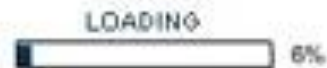


Κατασκευάζονται κύλινδροι διαμέτρου όχι μεγαλύτερης από 150mm, λόγω επιφανειακών τάσεων που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία.

Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα (Ar gas) για να μην έχουμε παρουσία προσμίξεων. Σε περίπτωση που θέλουμε να φτιάξουμε p ή n κρύσταλλο προσθέτουμε αέρια που περιέχουν P ή B, στο θάλαμο.

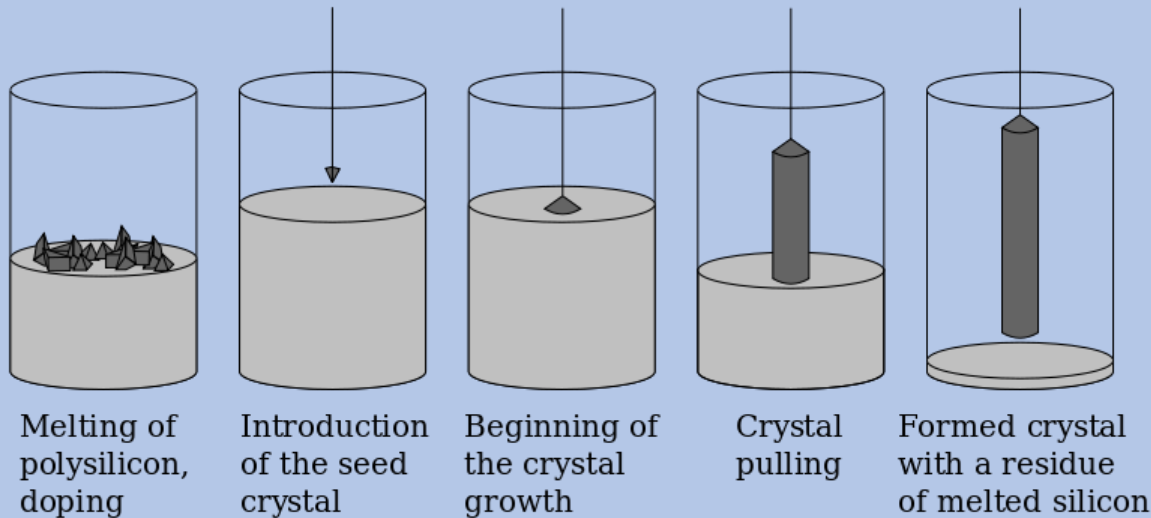
Η μέθοδος αυτή φτιάχνει μονοκρυστάλλους Si πολύ υψηλής καθαρότητας αφού το αρχικό υλικό δεν ακουμπάει πουθενά.

Μέθοδος float-zone



Μέθοδος Czochralski

Jan Czochralski 1918



Η διάμετρος του τελικού μονοκρυστάλλου (Si ingot) εξαρτάται:

- A) Από την ταχύτητα περιστροφής του άξονα
- B) Από την ταχύτητα ανόδου του άξονα

Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα (Ar gas) για να μην έχουμε παρουσία προσμίξεων

Σε περίπτωση που θέλουμε να φτιάξουμε p ή n κρύσταλλο προσθέτουμε P ή B στο λιωμένο Si

Ο προσανατολισμός του τελικού κρυστάλλου εξαρτάται από τον προσανατολισμό του κρυστάλλου που λειτουργεί ως «σπόρος» (100 ή 111)

Το δοχείο που λιώνει το Si είναι από SiO_2 με αποτέλεσμα να ελευθερώνεται O_2 κατά τη διαδικασία και να εισχωρεί ως πρόσμιξη στον κρύσταλλο



Κατασκευάζονται
κύλινδροι
διαμέτρου
200-300 mm και
μήκους 2 μέτρα

