

Hemijska depozicija prevlaka iz parne faze

Hemijska depozicija slojeva filma ili prevlaka iz parne faze (CVD) podrazumeva hemijsku reakciju gasovitih reaktanata na ili u bliskoj okolini površine neke zagrejane podloge. Ovaj "atomistički" metod depozicije može obezbediti dobijanje visoko čistih materijala sa kontrolisanom strukturu i to na atomskom ili nanometarskom nivou. Takođe, ovom metodom mogu se proizvesti jednoslojni, višeslojni, kompozitni, nanostruktturni i funkcionalni materijali sa strogo kontrolisanim dimenzijama i izvanrednom strukturu, na niskim temperaturama izvođenja procesa. Čak što više, jedinstvena osobina CVD metode, u odnosu na druge tehnike depozicije, je sposobnost depozicije i "izvan zone vidokruga" čime se omogućava presvlačenje konstrukcionih komponenti veoma kompleksnog oblika kao i proizvodnja nano- uređaja, C-C kompozita, keramičkih matričnih kompozita (CMC), komponenti slobodnog oblika. Raznovrsnost CVD tehnike je dovela do brzog rasta njene primene i ona postaje jedna od najvažnijih metoda u širokem spektru primena, uključujući poluprovodnike (npr. Si, Ge, $Si_{1-x}Ge_x$, III-V, II-VI), u mikroelektronici, optoelektronici, uređajima za konverziju energije, dielektricima za mikroelektroniku (npr. SiO_2 , AlN , Si_3N_4), vatrostalnim keramičkim materijalima koji se koriste za tvrde prevlake (npr. SiC , TiN , TiB_2 , Al_2O_3 , BN, $MoSi_2$, ZrO_2), zaštitu od korozije, kao oksidacione ili difuzione barijere, metalni filmovi za mikroelektroniku i zaštitne prevlake (npr. W, Mo, Al, Au, Cu, Pt), proizvodnju vlakana i presvlačenje vlakana.

U ovom radu će biti načinjen pokušaj da se prikaže jedan skraćen pregled primene CVD-a za nanošenje slojeva filma i prevlaka. Biće prezentovani fundamentalni aspekti CVD-a uključujući princip odvijanja procesa, mehanizam depozicije, hemizam reakcije, termodinamički, kinetički i transportni fenomeni. Takođe, biće prikazani praktični aspekti CVD-a kao što su CVD sistem i aparatura koja se koristi, procesni parametri CVD-a, tehnike procesne kontrole, asortiman sintetizovanih filmova, karakterizacija i međusobni odnos između strukture i osobina. Biće razmatrane i prednosti i ograničenja CVD-a kao i kratak pregled primene. Daće se pregled razvoja CVD tehnologija na bazi različitih metoda zagrevanja i tipa prekursora (prethodnika) koji se koristi, što je dovelo do različitih varijanti CVD metoda uključujući termički aktiviranu CVD, plazma pojačanu CVD, foto-pomaganu CVD, proces epitaksijalnog atomskog sloja, metaloorganski pomaganu CVD. Takođe, postoje i varijante kao što su CVD u fluidizovanom sloju razvijen za presvlačenje prahova, elektrohemisika parna depozicija za nanošenje gustih filmova na porozne osnove, hemijska parna infiltracija za dobijanje C-C kompozita i keramičkih matričnih kompozita posredstvom depozicije i zgušnjavanja keramičkih slojeva na poroznoj vlaknastoj podlozi. Biće razmatrano i pojavljivanje tehnika sa niskim nivoom troškova kao što su elektrostaticka-aerosolom pomagana CVD i plamenom pomagana CVD. Naučni i tehnološki značaj različitih varijanti CVD-a biće razmatran i upoređivan sa drugim parnim tehnikama kao što je Fizičko Nanošenje iz Parne Faze.

DEFINICIJE

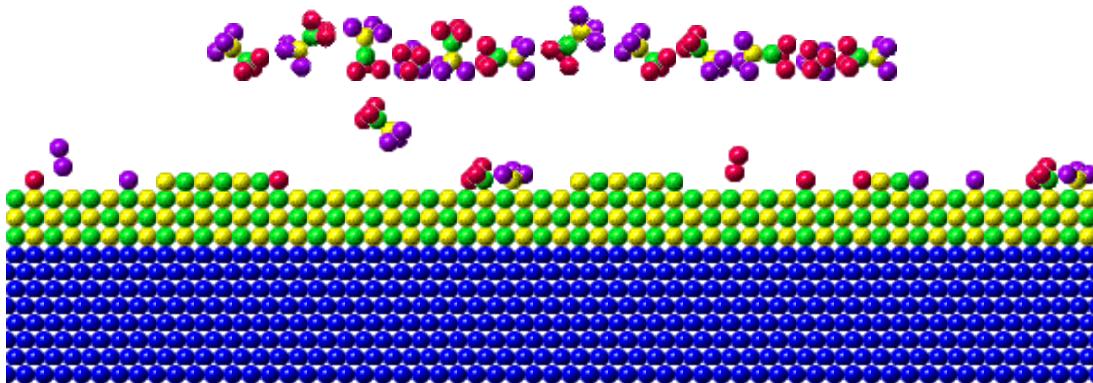
Hemijska depozicija iz parne faze (CVD) je metoda za dobijanje gustih strukturalnih delova ili prevlaka, uz pomoć dekompozicije relativno visoko isparljivih gasova u pobuđenoj okolini (toplota, svetlost, plazma). Gasovita jedinjenja materijala koji se deponuje se transportuju do površine substrata na kojoj se odigrava termička reakcija/depozicija dovodeći do formiranja prahova ili filma, respektivno. Nus-proizvodi reakcije se potom izvode van sistema.

Uprošćeno, hemijska depozicija iz parne faze (CVD) predstavlja niz hemijskih reakcija koje transfor-

mišu gasovite molekule , takozvani prekursor, u čvrst materijal , u obliku tankog filma ili praha, na površini substrata (osnove) , što je ilustrovano na slici 1.

CVD je veoma prilagodljiv proces koji se koristi za proizvodnju prevlaka, prahova, vlakana i monolitnih delova. Upotrebom CVD-a, moguća je proizvodnja većine metalnih ili nemetalnih elemenata, uključujući ugljenik i silicijum, kao i jedinjenja kao što su karbidi, nitridi, boridi, oksidi, intermetalici i mnogi drugi.

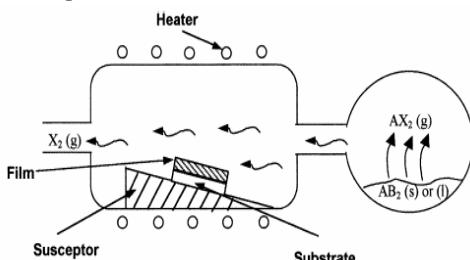
Adresa autora: Fabrika soli metala i galvanskih preparata, Save Kovačevića bb. 19210 Bor



Slika 1 - Ilustracija procesa hemijske depozicije iz parne faze

Glavna prednost CVD procesa leži u činjenici da su reaktanti koji se koriste gasovi, čime se preuzimaju mnoge korisne osobine gasova. Jedan od takvih pozitivnih rezultata je taj da CVD nije isključivo proces "u zoni vidokruga" poput većine ostalih procesa depozicije. Sem sposobnosti da prodre u porozna tela, slepe rupe, velike cevi, itd., CVD nudi i mnoge druge prednosti u odnosu na druge procese depozicije, kao što su:

- univerzalnost-može se deponovati bilo koji element ili jedinjenje,
- visoka čistoća – tipično 99,99-99,999%,
- visoka gustina – blizu 100% od teoretske,
- univerzalnost-može se deponovati bilo koji element ili jedinjenje,
- visoka čistoća – tipično 99,99-99,999%,
- visoka gustina – blizu 100% od teoretske,
- formiranje materijala dosta ispod tačke topljenja, prevlake deponovane CVD-om su podesne i bliske mrežnom obliku,
- ekonomičnost u proizvodnji, pošto se više delova može presvlačiti u isto vreme.



Slika 2 - Shematski prikaz procesa hemijske depozicije iz parne faze

1.1. Kako CVD radi?

Prekursori gasovi (često razblaženi u gasu nosaču) se dopremaju u reakcionu komoru na približnu temperaturu sredine. Kako prelaze preko ili dolaze u kontakt sa zagrejanim substratom, reaguju ili se razgrađuju formirajući čvrstu fazu koja se potom deponuje na substrat. Temperatura substrata je kritična i može uticati u kom pravcu će se reakcija odvijati.

Osnovni procesi reakcije Hemijske Depozicije iz Parne faze su:

1. Isparavanje i Transport Molekula Prekursora u Reaktor
2. Difuzija Molekula Prekursora do Površine
3. Adsorpcija Molekula Prekursora na Površinu
4. Razgradnja Molekula Prekursora na Površini i Ugradnja u Čvrst Film
5. Rekombinacija Molekularnih Nus-proizvoda i Njihova Desorpcaja

1.2. Izvori Energije za Proces Hemijske Depozicije iz Parne faze

Toplotna energija:

- elektro-otporno zagrevanje – cilindrične peći
- kvarcene volframove halogene lampe (odličan izvor energije) – radiaciono zagrevanje
- radio-frekventno – indukciono zagrevanje
- laser kao izvor topotne energije

Foto energija:

- UV – vidljive svetlosti
- laser kao izvor foto energije

1.3. Karakteristike dobijenih CVD prevlaka

CVD prevlake su obično:

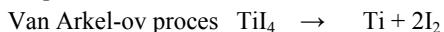
- Sitnozrne,
- Neprobojne,
- Visoke čistoće,
- Čvršće od sličnih materijala proizvedenih klasičnim procesima proizvodnje keramike.

CVD prevlake su obično samo nekoliko mikrona debele i generalno se nanose pri prilično malim brzinama, obično reda veličine nekoliko stotina mikrona na sat.

2. POREKLO I PRIMENA

Formiranje gareži za vreme nekompletne oksidacije sagorevanja drveta, još od praistorijskih vremena, je verovatno najstariji primer CVD depozicije. Industrijska eksploracija CVD-a bi se mogla pratiti još od 1893. godine, patentom De Lodyguine-a [1] koji je naneo prevlaku W na vlakna karbonske lampe koristeći redukciju WCl_6 u struji H_2 . Od tada, CVD proces se razvijao kao jedan ekonomski veoma uspešan industrijski proces na polju ekstrakcije i piro-metalurgije za proizvodnju visoko čistih vatrostalnih metala kao što su Ti, Ni, Zr i Ta.

Na primer:



Međutim, tek u poslednjih 40 godina se napravio značajniji pomak u dubljem razumevanju procesa i povećanju primene CVD-a uz pomeranje fokusa interesovanja sa ekstrakcije ka depoziciji. Ovo je CVD proces načinilo vrlo važnom tehnikom u tehnologiji presvlačenja pri proizvodnji poluprovodnih tankih filmova i prevlaka sa poboljšanim osobinama površine, kao što su zaštita od habanja, korozije, oksidacije, hemijske reakcije, termičkog šoka i adsorpcije neutrona. Ove prevlake obuhvataju i III-V i II-VI materijale, C, B, Si, boride, karbide, nitride, okside, silicide i sulfide.

U ranim 1970-tim, CVD je postigao značajan uspeh u proizvodnji elektronskih poluprovodnika i zaštitnim prevlakama za elektronska kola i potonjim naglim razvojem CVD tehnologija u oblastima prerađe keramike, a posebno naprednim keramičkim materijalima za proizvodnju visokotemperaturnih reznih ploča, lopatica za turbine, keramičkih vlakana, vlaknima ojačanim kompozitima, kao i visoko efikasnim solarnim čelijama. Danas, CVD tehnologija ima sve veći značaj na poljima sve-mirske i vojne industrije, nauke i inženjerstva. Ona je veoma prilagođena i pripremljena za mnoge napredne proizvode, uključujući i masivne materijale i kompozite, prevlake i filmove. CVD ima primenu u širokom spektru industrijskih zahteva:

a) Prevlake – za raznovrsne primene kao što je otpornost na habanje, koroziju, zaštitu od visoke temperature, zaštitu od erozije i kombinacije pomenutog.

b) Poluprovodnici i pripadajući uređaji – integralna kola, senzori i optoelektronički uređaji.

c) Gusti konstrukpcioni delovi – CVD se može koristiti za proizvodnju komponenti koje je teško ili ne-ekonomično proizvoditi klasičnim tehnikama proizvodnje.

d) Optička vlakna – za telekomunikacije.

e) Kompoziti – predforme mogu biti infiltrirane korišćenjem CVD tehnike u proizvodnji keramičkih materičnih kompozita kao što su C-C, C-Si, karbid i silicijum karbid - silicijum karbid kompoziti. Ovaj proces se ponekada naziva hemijska parna infiltracija ili CVI.

f) Proizvodnja finih metalnih i keramičkih prahova.

g) Proizvodnja vlakana.

h) Katalizatori.

i) Mikro i nanomašine.

3. PREDNOSTI I NEDOSTACI CVD

Iako CVD predstavlja kompleksan hemijski sistem, ima sledeće izrazite prednosti:

a) Sposobnost proizvodnje visoko čistih materijala, velike gustine.

b) Dobijanje uniformnih filmova sa dobrom reproduktivnošću i adhezijom pri umereno visokim brzinama depozicije.

c) CVD je proces "izvan zone vidokruga" sa dobrom moći izjednačavanja neravnina na rapavoj površini.

Zbog toga, može se korisiti za ujednačeno presvlačenje komponenti kompleksnog oblika i nanošenje filmova sa dobrom pokrivenošću.

d) Sposobnost kontrole kristalne strukture, površinske morfologije i orientacije CVD proizvoda kontrolisanjem procesnih parametara.

e) Brzina depozicije se može lako podešavati. Mala brzina depozicije je pogodna za rast tankih epitaksijskih filmova za primenu u mikroelektronici. Dotle, za depoziciju debljih zaštitnih prevlaka, velika brzina depozicije je preporučljiva i može biti veća od nekoliko desetina μm na čas.

f) Umereni troškovi procesa za konvencionalnu CVD tehniku.

g) Fleksibilnost u korišćenju širokog assortimenta hemijskih prekursora kao što su halidi, hidridi, organometalici koji omogućavaju depoziciju velikog spektra materijala uključujući metale, karbide, nitride, okside, sulfide, III-V i II-VI materijale.

h) Relativno niske temperature depozicije, tako da se na niskim energijama i željene faze mogu nanositi *in situ* za vreme reakcija parne faze, kao i nukleacija i rast na površini osnove (substrata). Ovo omogućava depoziciju vatrostalnih materijala na nižim temperaturama od njihovih temperatura topljenja.

Sa druge strane, nedostaci CVD-a uključuju:

a) Hemijske i bezbednosne rizike prouzrokovane korišćenjem toksičnih, korozivnih, zapaljivih i/ili eksplozivnih gasova prekursora. Međutim, ovi nedostaci se mogu umanjiti korišćenjem varijanti CVD-a kao što je Elektrostaticka Sprej Pomagana Parna Depozicija (CCVD), metoda koja koristi prekursore zahvaljujući po radnu okolinu.

b) Teškoće u nanošenju višekomponentnih materijala sa kontrolisanom stehiometrijom korišćenjem prekursora različitog porekla, jer različiti prekursori imaju različite brzine isparavanja. Ovo se može prevazići korišćenjem hemijskih prekursora istog porekla.

c) Upotreba sofisticiranijih reaktora i/ili vakuum sistema kao što je CVD niskog pritiska ili ultravisokog vakuma, plazmom pomagana CVD i foto-pomagana CVD teže ka povećanju troškova proizvodnje. Ipak, postoje i druge varijante CVD-a kao Aerosol Pomagana Hemijska Parna Depozicija (AACVD) i Plameno Pomagana Hemijska Parna Depozicija (FACVD) koje ne koriste sofisticirane reaktore i/ili vakuum sistem. Takve varijante mogu obezbediti alternativu za one primene gde proizvodni troškovi predstavljaju sporno pitanje.

4. CVD SISTEM

CVD se može izvoditi u "otvorenom" ili "zatvorenom" sistemu. U "zatvorenom" sistemu, i reaktanti i proizvodi se recikliraju.

CVD proces "zatvorenog reaktora" je danas od manje važnosti tako da se manji deo CVD procesa izvodi u ovakvim sistemima. Većina CVD procesa je "otvorenog" tipa, gde se nakon depozicije reakcione hemi-

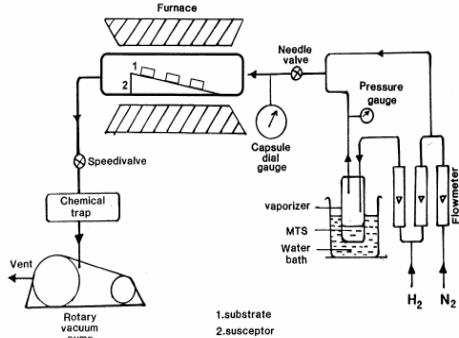
kalije uklanjuju iz reaktora, a reciklaža reaktanata se izvodi samo onda kada troškovi to dozvoljavaju.

CVD aparatura se sastoji od nekoliko osnovnih komponenti:

- Sistem za dopremu gasa – za snabdevanje prekursora do reakcione komore
- Reakciona komora – komora u kojoj se odigrava depozicija
- Mehanizam za unošenje substrata – sistem za uvođenje i uklanjanje substrata
- Izvor energije – obezbeđuje energiju koja je potrebna za razgradnju prekursora.
- Vakuum sistem – sistem za uklanjanje zaostalih gasovitih vrsta koje nisu potrebne za reakciju/depoziciju.
- Izduvni sistem – sistem za uklanjanje isparljivih nus-proizvoda iz reakcione komore.
- Izduvni sistem za tretman gasova – u nekim slučajevima, izduvni gasovi nisu pogodni za ispuštanje u atmosferu i zahtevaju tretman ili konverziju u neškodljiva jedinjenja.
- Oprema za procesnu kontrolu – merenje i kontrola procesnih parametara (pritisak, temperatura i vreme). Alarmi i sigurnosni uredaji mogu biti uključeni u ovu kategoriju.

Ne postoji univerzalna CVD oprema. Svaki deo CVD opreme se individualno pravi prema specifičnostima materijala prevlake, geometrije podloge (substrata), itd., bilo da se koristi za Istraživanja i Razvoj ili komercijalnu proizvodnju. Uopšteno, CVD oprema se sastoji od 3 glavne komponente, kao što je to prikazano na slici 3.:

- a) sistem za snabdevanje parnog hemijskog prekursora
- b) CVD reaktor
- c) Sistem za rukovanje otpadnim gasom



Slika 3 - Dijagram tipične laboratorijske CVD opreme za depoziciju SiC prevlaka

4.1. Sistem za snabdevanje parnog hemijskog prekursora

Uloga ovog sistema je da se hemijski prekursor generiše u parnom stanju i dopremi do reaktora. Kada je prekursor u tečnom stanju, često se koristi barboter za isparavanje reaktanata u reaktor, i nosač gasa (reaktivni gasovi kao što je H₂ ili inertni gasovi kao što je Ar) koji transportuje isparene reaktante do reaktora. Varnično isparavanje je druga metoda za uparavanje tečnosti.

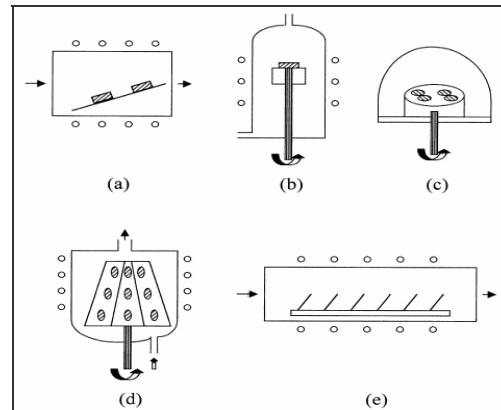
4.2. CVD reaktor

Iako se CVD reaktori značajno razlikuju, svi oni imaju nekoliko zajedničkih karakteristika: reakcioni prostor (posuda), izvor reagujućih gasova, zagrejani substrat, i izlazni sistem produkata reakcije. Glavna funkcija CVD reaktora je zagrevanje substrata do temperature depozicije. CVD reaktor može biti toplo-zidnog tipa ili hladno-zidnog tipa.

Toplo-zidni reaktor koristi peć za zagrevanje u koju se smeštaju substrati da bi bili indirektno zagrevani. Najčešće se koristi elektrotoporna peć za zagrevanje, sa tri zone, da bi se olakšala kontrola spoljnih zona i obezbedilo održavanje uniformnog temperaturnog profila u centralnoj zoni u kojoj se odigrava depozicija. Tokom procesa može doći do osiromašenja gasovitih reaktanata kroz reaktor. Zbog toga, substrati moraju biti postavljeni pod uglom od 45° u odnosu na gasovite rektante (slike 2. i 3.).

Kod hladno-zidnog reaktora, međutim, zagревa se samo substrat i držač na koji je on pričvršćen, bilo indukciono ili elektro-otporno, dok je zid reaktora hladan. Većina CVD reakcija su endotermne. Reakcija depozicije će se dešavati na zagrejanom substratu, sa zanemarljivim stepenom depozicije na zidovima reaktora. Iako su ovi reaktori kompleksniji, oni dopuštaju bolju kontrolu procesa depozicije, i minimiziraju depoziciju na zidovima reaktora kao i efekat osiromašenja reaktanata. Međutim, konvekcija toplove koja se odigrava u hladno-zidnom reaktoru može stvoriti koncentracijski gradijent reaktivnih vrsta i rezultirati neuniformnim prevlakama. Ovo ograničenje se može prevazići izvođenjem CVD depozicije u hladno-zidnom reaktoru pri smanjenom pritisku. Konačno, izlazni gasovi se uklanjuju iz reaktora i tretiraju u jedinici za hemijsko ispiranje.

Postoje različiti oblici reaktora. Na primer, horizontalni, vertikalni, polu-pljosnati, bubenjasti i višestruko pločasti kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4 - Različite konfiguracije CVD reaktora: (a) horizontalni; (b) vertikalni; (c) polu-pljosnati; (d) bubenjasti; (e) višestruko pločasti

4.3. Sistem za rukovanje otpadnim gasom

Glavna funkcija sistema za rukovanje otpadnim gasom je bezbedno uklanjanje opasnog nus-proizvoda i neizreagovalog toksičnog prekursora. Neizreagovali

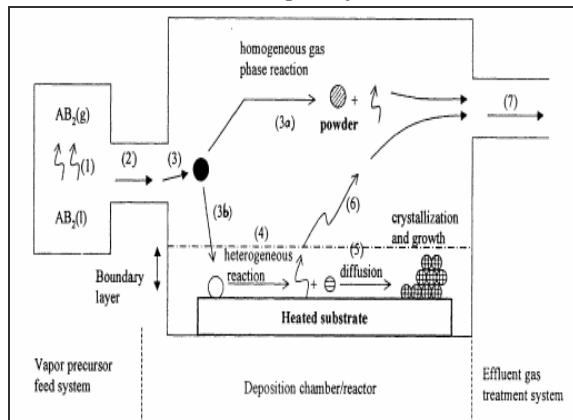
prekursori i korozioni nus-proizvodi kao što je HCl se neutralisu ili sakupljaju korišćenjem sabirnika sa tečnim azotom. Zapaljivi gasovi kao vodonik se sagorevaju. Neizreagovali a skupi prethodnici (npr. BCl_3) se mogu sakupljati na izlazu i reciklirati. Reciklaža će se obavljati onda kada to ima svoju ekonomsku logiku.

CVD reaktanti i proizvodi su često korozioni, toksični, otrovni, hidroskopni, zapaljivi, lako oksidirajući i imaju veliki pritisak pare. Različiti CVD sistemi koriste različite hemijske prekursore i zbog toga je potrebno da sistem za rukovanje otpadnim gasom bude napravljen za svaki pojedinačni CVD sistem.

5. PRINCIPI PROCESA I MEHANIZAM DEPOZICIJE

Uopšteno, CVD proces podrazumeva sledeće ključne korake [2]:

- 1) Generisanje aktivnih gasovitih reaktanata.
- 2) Prenos gasnih vrsta u reakcionu komoru.
- 3) Gasoviti reaktanti reaguju u gasnoj fazi formirajući intermedijарne vrste:
 - a) na visokoj temperaturi, koja je iznad temperature razgradnje intermedijarnih vrsta unutar reaktora, može se odigrati homogena reakcija u gasnoj fazi gde se intermedijарne vrste podvrgavaju naknadnoj razgradnji i/ili hemijskoj reakciji, formirajući prahove i isparljive nus-proizvode u gasnoj fazi. Prah se sakuplja na površini substrata i može predstavljati centre kristalizacije, a nus-proizvodi se transportuju izvan komore za depoziciju.
 - b) na temperaturama ispod temperature disocijacije intermedijарne faze, dešava se difuzija/konvekcija intermedijarnih vrsta kroz granični sloj (tanak sloj neposredno uz površinu substrata). Ove intermedijарne vrste se podvrgavaju narednim koracima 4) – 7).
- 4) Apsorbacija gasovitih reaktanata na zagrejani substrat, uz heterogenu reakciju na graničnoj površini gasovito-čvrsto, dobijajući tako depozit i nus-proizvode.
- 5) Depozit difunduje duž zagrejanog substrata formirajući centre kristalizacije i rast filma.
- 6) Gasoviti nus-proizvodi se uklanjanju iz graničnog sloja difuzijom ili konvekcijom.
- 7) Neizreagovali gasoviti prekursor i nus-proizvodi se izvode van komore za depoziciju.



Slika 5 - Shematski prikaz ključnih faza tokom CVD depozicije

Prilikom depozicije gustih filmova i prevlaka, uslovi odvijanja procesa se podešavaju tako da se favorizuje heterogena reakcija, dok se za depoziciju poroznih prevlaka primenjuje kombinacija heterogene i homogene reakcije gasne faze. Slika 5. prikazuje shematsku ilustraciju ključnih CVD faza za vreme depozicije.

6. HEMIJSKI PREKURSORI I HEMIZAM REAKCIJE

Prekursori za CVD procese moraju biti isparljivi, a istovremeno i dovoljno stabilni da bi bili sposobni da se dopreme do reaktora. Uobičajeni prekursori koji se koriste u CVD procesu su metali i metalni hidridi, halidi, halohidridi i metaloorganska jedinjenja. Generalno, metalni halidi i halohidridi su stabilniji od odgovarajućih hidrida. Metaloorganski prekursori nude prednosti izvođenja reakcije i depozicije na nižoj temperaturi nego što je to slučaj kod halida i hidrida a i manje su toksični.

Kriterijumi izbora pogodnog hemijskog prekursora za primenu u dobijanju prevlaka su:

- a) da je stabilan na sobnoj temperaturi,
- b) da ima nisku temperaturu isparavanja i visok pritisak zasićene pare,
- c) da se može generisati u paru koja je stabilna na niskoj temperaturi
- d) da ima prikladnu brzinu depozicije, i to male brzine depozicije za primenu kod tankih filmova i veliku brzinu depozicije za primenu kod debljih prevlaka,
- e) izlaganje razlaganju/hemijskoj reakciji na temperaturi ispod temperature topljenja i fazne transformacije substrata u zavisnosti od konkretne primene. Npr., pri depoziciji visokotemperaturnih zaštitnih prevlaka (oksida) i tvrdih prevlaka (karbida, borida i nitrida) mogu se koristiti halidi koji teže da reaguju na visokim temperaturama i nude više brzine depozicije. Za depoziciju tankih filmova poluprovodnika (Si, GaAs, SiO_2) mogu se koristiti hidridi i halidi na niskim temperaturama depozicije i maloj brzini rasta,
- f) da ima malu toksičnost, eksplozivnost i zapaljivost zbog bezbednosti prilikom rukovanja hemikalijama i izlaganja neizreagovalom prekursoru. Na primer, metalo-organski prekursori su generalno manje toksični, i manje opasni od hidrida i imaju sve veću upotrebu u industriji poluprovodnika za depoziciju III-V i II-VI filmova,
- g) da je troškovno isplativ za depoziciju tankog filma ili prevlake,
- h) da je lako primenljiv za komercijalnu elektroniku visoke čistoće.

7. TERMODINAMIČKI, KINETIČKI I FENOMENI TRANSPORTA MASE

Analiza CVD procesa podrazumeva razumevanje (a) termodinamike (b) hemijske kinetike i (c) fenomena prenosa mase. CVD je kompleksan hemijski sistem sa neravnotežnim reakcijama i proces je određen hemijskom kinetikom i fenomenima prenosa mase.

7.1. Termodinamika

Termodinamička izučavanja fazne ravnoteže za vreme CVD procesa, obezbeđuju osnovno razumevanje procesa i obezbeđuju korisne smernice za izbor uslova odvijanja procesa. Pre izvođenja CVD depozicije, bitno je utvrditi izvodljivost CVD reakcije, prirodu i količinu čvrste faze i gasovitih vrsta prisutnih u sistemu. Ovo se može odrediti iz proračuna termodinamičke ravnoteže (tj. ravnotežnih parcijalnih pritisaka vrsta) u datom skupu procesnih uslova kao što su temperatura depozicije, pritisak i koncentracija reaktanata.

7.1.1. Izvodljivost reakcije

Izvodljivost CVD reakcije se može utvrditi proračunom Gibsove slobodne energije reakcije ΔG_r , za datu temperaturu i pritisak. U cilju izračunavanja Gibsove slobodne energije reakcije, ΔG_r , prvo se mora odrediti slobodna energija formiranja, ΔG_f , pojedinačnih reaktanata i proizvoda, korišćenjem Jednačine (1) na temperaturi T [5] i Jednačine (2), gde su ΔH_f^o i S^o standardna entalpija formiranja i entropija na 298 K, respektivno, a C_p je topotni kapacitet.

$$\begin{aligned} \Delta G_f(T) &= \Delta H_f^o(298) + \\ &+ \int_{298}^T C_p dT - TS^o(298) - \int_{298}^T (C_p/T) dT \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_f(\text{proizvoda}) - \Delta G_f(\text{reaktanata}) \quad (2)$$

Reakcija će se odigravati kada je vrednost ΔG_r negativna, dok pozitivna vrednost ΔG_r znači da se reakcija neće odigravati. Pod izvesnim okolnostima kada postoji više mogućih reakcija, koje su sve termodinamički izvodljive, reakcija sa najnegativnijom vrednošću ΔG_r će dominirati, zato što ona ima najstabilnije proizvode reakcije. Ravnotežna konstanta, K , se može odrediti iz Jednačine (3), gde je R gasna konstanta a T je temperatura depozicije. Jednom kada se vrednost K odredi, aktivnost (ili parcijalni pritisak) gasovitih vrsta i proizvoda se može izračunati korišćenjem zakona o akciji masa, jednačina (4).

$$K = \exp(\Delta G_r / RT) \quad (3)$$

$$K = \text{proizvod aktivnosti proizvoda} \\ (\text{ili parcijalnih pritisaka}) / \text{proizvod aktivnosti} \\ \text{gasovitih reaktanata} (\text{ili parcijalnih pritisaka}) \quad (4)$$

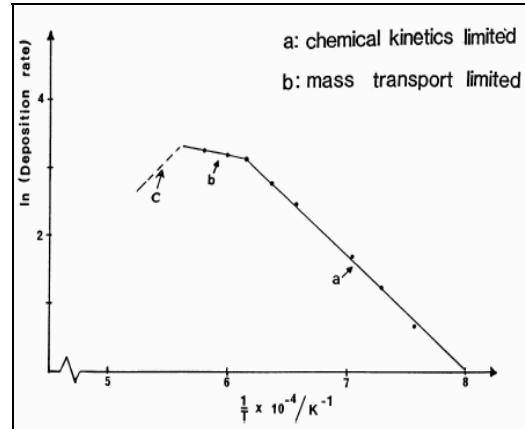
Ipak, CVD je neravnotežni proces i postoje studije koje ukazuju da su termodinamički proračuni i predviđanja vrlo osetljivi na tačnost termodinamičkih podataka [6]. Zbog ovoga, termodinamički proračuni nam mogu obezbediti samo osnovne informacije kao što je podatak da li je proces izvodljiv ili nije. Preciznije i tačnije analize sistema CVD reaktora zahtevale bi razmatranja hemijske kinetike i fenomena prenosa mase.

7.2. Kinetika

Kinetika CVD procesa uključuje hemijsku reakciju u gasnoj fazi, na površini substrata, hemisorpciju i de-

sorpciju. Ukupna brzina reakcije je ograničena njenim najsporijim korakom.

Široko korišćena metoda za dobijanje CVD kinetičkih podataka je određivanje brzine depozicije eksperimentalnim putem kao funkcije procesnih parametara (npr. temperature depozicije, pritiska, koncentracije reaktanata) i njihovo prilagođavanje mogućim brzinom-ograničenim reakcijama. Tipičan grafik zavisnosti brzine depozicije u funkciji temperature za depoziciju TiB_2 iz $TiCl_4$ i BCl_3 i vodonika, dat je na slici 6. [7]. Grafik se pokorava Arenijusovom zakonu.



Slika 6 - Arenijusova kriva CVD-a TiB_2 prevlaka

$$\text{Brzina Depozicije} = A \exp(-E_a/RT)$$

gde je: A konstanta, E_a aktivaciona energija, R gasna konstanta i T temperatura depozicije.

Arenijusova kriva logaritma brzine depozicije na suprot recipročnoj temperaturi ukazuje da se odvijaju dva različita mehanizma depozicije u opsegu temperature od 1050-1450°C.

Kada temperatura raste od 1050°C do 1350°C, brzina depozicije ima eksponencijalni rast (oblast a na grafiku). Ovo ukazuje da je za brzinu ograničavajući mehanizam površinske hemijske kinetike, tj. hemisorpcija i/ili hemijska reakcija, površinska migracija, ugradnja u rešetku i desorpcija. Ovi površinski procesi isključivo zavise od temperature depozicije.

Na višim temperaturama, iznad 1350°C, proces kinetike površine postaje tako brz da je tada brzina depozicije ograničena difuzijom aktivnih gasnih vrsta kroz granični sloj, do površine depozicije. Prema tome brzina depozicije je sada ograničena prenosom mase i uticaj temperature je neznatan (oblast b na grafiku). Nagib je sada primetno manji.

Na još višim temperaturama (oblast c), brzina depozicije može opadati, što je označeno na grafiku isprekidanim linijom, zbog osiromašenja reaktanata i/ili povećanja brzine desorpcije.

7.3. Fenomeni prenosa mase

Fenomeni prenosa obuhvataju:

- (I) dinamiku fluida, tj. tok fluida, prenos mase i topline reaktanata iz jedinice za snabdevanje parnog prekursora u reaktor, i

- (II) prenos mase reaktanata neposredno do površine substrata, difuziju kroz granični sloj substrata i desorpцију nus-proizvoda iz substrata i njihov prenos van substrata.

7.3.1. Dinamika fluida

Tok fluida u CVD procesu se može okarakterisati sa nekoliko bezdimenzionih parametara kao što je to Rejboldsov broj (Re) i Knudsenov broj (Kn) kao što sledi:

$$Re = \frac{\rho \cdot u}{\mu}, \text{ gde je } \rho \text{ masena gustina, } u \text{ gustina}$$

toka, μ viskozitet

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \text{ gde } \lambda \text{ ima značenje slobodne putanje a } L$$

karakterističnu dužinu

Re definiše granicu između laminarnog i turbulentnog režima strujanja ($Re > 2100$), dok Kn definiše granice između laminarnog, prelaznog i molekularnog toka [8]. Većina CVD reaktora radi pri laminarnom režimu ($Re < 100$) zbog male brzine strujanja prekursora. Ostale bezdimenzione veličine koje su važne prilikom karakterizacije procesa prenosa su Prandtl-ov, Schmidt-ov, Grashof-ov, Peclet-ov i Damkohler-ov broj [9].

7.4. Kontrola prenosa mase

Brzina prenosa mase zavisi od koncentracije reaktanata, debljine graničnog sloja, difuzivnosti aktivnih vrsta. Svi ovi faktori su zavisni od temperature depozicije, pritiska, brzine strujanja gasa, geometrije reaktora, itd. Granični sloj se definiše kao rastojanje na kome brzina gasa raste od nule na površini substrata pa do vrednosti u glavnoj struji [10]. Debljina graničnog sloja je izražena preko Re broja. Povećanje Re broja rezultuje tajnim graničnim slojem.

8. PARAMETRI CVD PROCESA

Glavni parametri CVD procesa kao temperatura, pritisak, koncentracija gasnih reaktanata i ukupni tok gasa, zahtevaju preciznu kontrolu i monitoring. CVD se odigrava kroz hemijske reakcije u koje spadaju piroliza, oksidacija, redukcija, hidroliza ili njihovom kombinacijom, i koje mogu biti katalizovane substratom. Odgovarajuća hemijska reakcija određuje i zahtevani opseg temperaturu.

Temperatura depozicije se mora dostići i održavati sa ciljem da se reakcija odigra na substratu a ne u gasnoj fazi, i sa odgovarajućom mikrostrukturom (npr. veličina zrna i oblik). Male promene temperature (npr. $\pm 25^{\circ}\text{C}$) mogu izmeniti reakciju, i/ili njenu kinetiku, rezultujući nekvalitetnijom prevlakom. Sposobnost reagujućih gasova da dospeju do površine substrata i temperatura na kojoj je reakcija difuzionalno limitirana, su važni u postizanju ravnomernosti prevlake [11].

CVD procesi se odvijaju na pritiscima od atmosferskog pa do visokog vakuma. Na atmosferskom pritisku, smatra se da je proces rasta "transportno kontrolisan". Parametri kao što su temperatura substrata,

brzina gasnog toka, geometrija reaktora i viskozitet gasa utiču na fenomene prenosa u graničnom sloju. Ovo utiče na strukturu i sastav nanešenog depozita. U cilju smanjenja zavisnosti brzine rasta i sastava filma od hidrodinamike u CVD reaktoru, mnogi CVD procesi se odvijaju na ukupnom prtisku gasa dosta ispod atmosferskog gde hemijske reakcije postaju važnije u određivanju karakteristika deponovanog filma. Postoji zavisnost između količine gasovitih produkata reaktanata i njihove putanje kretanja u reaktoru i okolo substrata. Optimiziranje gasnog toka tokom dopremanja reaktanata do substrata je od suštinskog značaja za dobijanje zadovoljavajućih prevlaka.

Ostali procesni uslovi koji utiču na ravnomernost prevlake, sastav i adheziju su sledeći:

8.1. Ravnomernost debljine prevlake

Osiromašenje raktanata može dovesti do neuniformne debljine prevlake. Ovo se može prevazići:

- (i) pomeranjem/rotiranjem substrata;
- (ii) poboljšanjem mešanja prekursora i reaktanata prekočnom promenom pravca gasnog toka;
- (iii) postavljanje substrata pod nagibom (npr. $\sim 45^{\circ}$)

8.2. Prevlaka-substrat adhezija

Adhezija prevlake na substrat se može poboljšati izbegavanjem:

- (i) kontaminacije substrata (npr. inherentnim oksidnim slojem tokom oksidacije)
- (ii) nagrizanja korozivnih neizreagovalih prekursora i/ili nus-proizvoda na substratu i formiranja stabilnih jedinjenja sa slabim vezama na međupovršini prevlaka-substrat
- (iii) stvaranje jezgara (nukleacija) u homogenoj gasnoj fazi može prouzrokovati formiranje slabo prianjujućih praškastih depozita; i
- (iv) osiromašenje gasnog prekursora može izazvati razlike u sastavu gasa i debljini prevlake sa različitim raspodelom napona.

9. POVEZANOST MIKROSTRUKTURNIH SVOJSTAVA OD PROCESA CVD

Na nukleaciju i kinetiku rasta utiču temperatura depozicije i super zasićenje (koncentracija reaktivnih vrsta). Super zasićenje je uslovljeno ukupnim pritiskom i parcijalnim pritiskom aktivnih gasnih vrsta u reaktoru. Povećanjem temperature povećava se površinska mobilnost apsorbovanih vrsta na površini substrata. Za vreme CVD procesa, hemijske reakcije se mogu odvijati u gasnoj fazi ili u neposrednoj blizini zagrejane površine substrata. Reakcije u gasnoj fazi dovode do homogene nukleacije čvrste faze iz gasne faze. Ovaj tip homogene nukleacije se normalno odvija na visokim temperaturama depozicije i super zasićenja, dovodeći do formiranja stabilnih čvrstih reakcionih proizvoda u obliku finog praha. Ovakav postupak je koristan za proizvodnju ultra finih prahova ali ne i za formiranje prevlake jer prisustvo homogene nukleacije zajedno sa heterogenom reakcijom utiče na strukturu deponovane pre-

vlake. Prah koji se dobija iz gasne faze se ugrađuje na površinu substrata i ometa površinsku nukleaciju i rast, što dovodi do praškastih prevlaka sa neodgovarajućom struktrom i lošom adhezijom prevlake. Heterogene reakcije u neposrednoj blizini površine substrata rezultuju adsorpcijom mobilnih atoma/monomera na površinu substrata koji se rasejavaju na odgovarajućim mestima po površini substrata gradeći embrione i stabilna jezgra. Rast se odvija dodatkom adsorbovanih monomera na mesta sa najnižom slobodnom energijom, kao što su izbočine i zavoji, formirajući kristalite. Sitni kristali se formiraju njihovim spajanjem. Heterogene reakcije mogu dovesti do različitih struktura, i to:

9.1. Epitaksijalni rast

Kod ovog tipa rasta kristali imaju istu orientaciju kao i substrat (na što ukazuje skoro perfektna kristalna struktura) što dovodi do depozicije filmova sa epitaksijalnom struktrom. Ovakva depozicija često se odvija pri niskim super zasićenjima i pri visokoj temperaturi substrata kako bi se obezbedila brza površinska difuzija, što dovodi do nukleacije i rasta čvrste materije u očekivanim pojedinačnim orientacijama koje imaju najnižu međupovršinsku slobodnu energiju nego ma koja druga orientacija. S ciljem da se omogući takav rast, važno je da površina substrata bude oslobođena površinske kontaminacije i defekata. Depozicija pri smanjenom pritisku ili vakuumu se često koristi da bi se izbegla kontaminacija i to desorpциjom nečistoća, što omogućava rad pri nižim temperaturama. Ovaj tip mikrostrukture je poželjan kod poluprovodnika i superprovodnika.

9.2. Polikristalni rast

Polikristalni rast je nukleacija koja se odigrava na različitim mestima površine substrata dovodeći do rasta "ostrva", koja se spajaju formirajući polikristalni sloj.

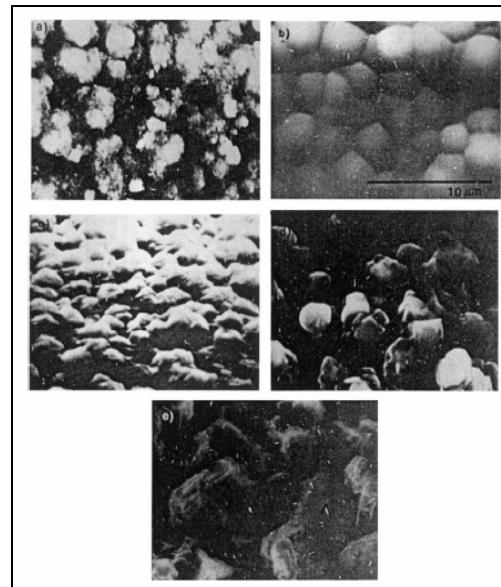
Polikristalnim rastom se mogu dobiti sledeće mikrostrukture:

- Stubasta struktura*, koja se sastoji od stubastih zrna željene orijentacije koja je izrasla iz prvog nukleusa, ekviaksijalnog sloja deponovanog na substratu. Ovakva mikrostruktura je rezultat visoke super-zasićenosti i niske temperature substrata i odатle otežane difuzije. Ova struktura je poželjna za visoko temperaturne primene, npr. toplotne barijere.
- Ekviaksijalna struktura*, koja se sastoji od finih i nasumično orijentisanih zrna. To je poželjno za postizanje osobina visoke mehaničke čvrstoće i izdržljivosti na lomove, saglasno Hall-Petch-ovom efektu. Ovakva mikrostruktura je rezultat visoke super-zasićenosti što omogućava brzo dopremanje reaktanata za renukleaciju novih zrna i niže temperature substrata koja ograničava površinsku difuziju i zadržava migraciju monomera do prioritetnih položaja u kristalnoj rešetki.

9.3. Amorfni

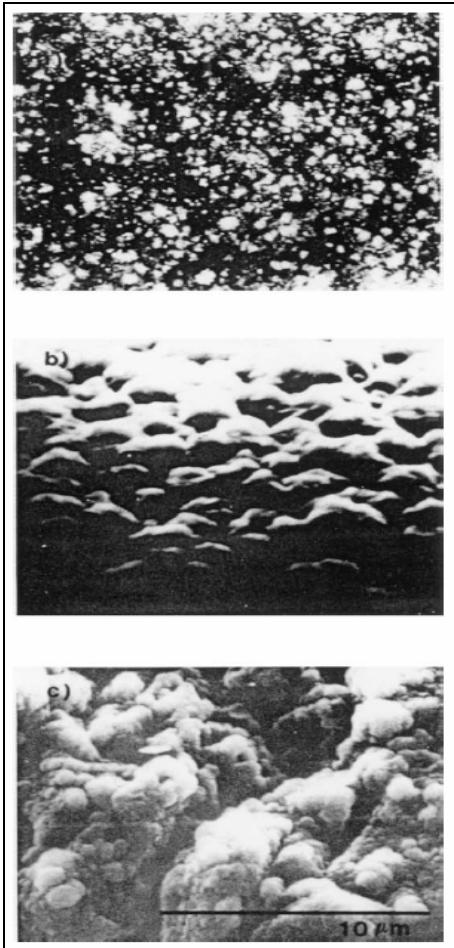
Ova struktura teži da se formira pri niskim temperaturama substrata kada je pokretljivost apsorbovanih vrsta relativno niska, tako sprečavajući te vrste da migriraju do viših energetskih položaja gde se nukleacija

takođe može odigrati. Jedan od važnih amorfnih materijala koji se proizvodi CVD-om je amorfni silicijumov film (a-Si:H) sa visokim sadržajem vodonika. On se rasprostranjeno koristi kod tranzistora, memorijskih prekidača, uredaja za konverziju solarne energije, itd. Morfologija površine TiB₂ prevlake pokazuje veliku osetljivost na temperaturu substrata, što je prikazano na slici 7.



Slika 7 - Mikrograf sa skenirajućeg mikroskopa površinske morfologije TiB₂ prevlaka dobijenih na različitim temperaturama: (a) 1050; (b) 1100; (c) 1150; (d) 1250; (e) 1400 °C

Kako se temperatura substrata povećava, depoziti koji se sastoje od nasumično orijentisanih sitno-zrnastih polikristala prerastaju u gušća i koherentna, stubasta zrna, a potom na još višim temperaturama (1250°C) prerastaju u pljosnata zrna. Daljim povećanjem temperature do 1400°C, pljosnata morfologija prerasta u još veća i izrazito pljosnata zrna. Takođe je otkriveno da se brzina depozicije takođe povećava od 0,19 do 2,55 μm/min sa povećanjem temperature substrata od 1050 na 1450°C. Slika 8. prikazuje skenirajući elektronski mikrograf morfologije površine TiB₂ prevlaka taloženih pri različitim pritiscima. Ako se pritisak povećava sa 6 na 15 kPa oblik kristalita postaje jasnije definisan i površina uglačanija, sa dominantnim zaobljenim rastom. Ovo se objašnjava činjenicom da se sa povećanjem pritiska povećava i koncentracija reaktanata (visoka super-zasićenost) a odatle i brzina nukleacije raste. Kao rezultat dobijaju se finiji i uglačaniji depoziti na visokom pritisku. Daljim povećanjem pritiska do 23 kPa dobijaju se još finija i manja zrna a usled veće brzine nukleacije, na povećanom pritisku, zrna se deponuju po vrhovima drugih formirajući grozdove zrna, slika 8.(c). Nadeno je da se brzina depozicije povećava od 0,10-0,84 μm/min sa povećanjem pritiska unutar ispitivanog opsega od 6-23 kPa.



Slika 8 - Mikrograf sa skenirajućeg mikroskopa površinske morfologije TiB_2 prevlaka dobijenih na različitim p : (a) 6 kPa; (b) 15 kPa; (c) 23 kPa

10. RAZLIČITE VARIJANTE CVD METODA

Konvencionalni CVD metod, tzv. Termički Aktiviran CVD (TACVD), koristi toplotnu energiju za aktiviranje hemijske reakcije. Međutim, CVD reakcija se takođe može inicirati upotrebom različitih izvora energije. Ovo daje razlog i za upotrebu drugih CVD metoda kao što su Plazmom Pojačan CVD (PECVD) i Foto Pomaganu CVD (PACVD) koje koriste plazmu i svetlost za aktivaciju hemijske reakcije. Epitaksija atomskog sloja (ALE) je specijalni vid CVD kod koga "monoatomski sloj" može rasti sekvencijalno u nizu. Ovakva CVD varijanta je korisna za kontrolisan rast epitaksijalnih filmova i proizvodnju prilagođenih molekulskih struktura. Još jedna varijanta CVD uključuje Metalo-organiski CVD (MOCVD) kod koga se koristi metalo-organik kao prekursor pre nego neorganski prekursor, kao kod konvencionalnih CVD metoda. Druge CVD varijante kao Pulsno Ubrizgavani MOCVD i Aerosol Pomagani CVD koriste posebnu generaciju prekursora i napojne sisteme drugačije od konvencionalnog CVD.

Plamenom Pomagana Depozicija iz Parne Faze (FAVD) koristi plamen za iniciranje hemijske reakcije i/ili zagrevanje substrata. Elektro-hemijska Depozicija iz Parne Faze (EVD) je varijanta CVD-a prilagođena za depoziciju gustih filmova na poroznim substratima. Hemijska Parna Infiltracija (CVI) je oblik CVD-a koji je prilagođen za depoziciju gustih keramičkih matrica tokom proizvodnje keramičkih vlakana u ojačanim keramičkim matričnim kompozitima. Sve ove varijante su opisane u narednim sekcijama.

10.1. Termički Aktivirana Hemijska Depozicija iz Parne Faze

Termički Aktivirana CVD je konvencionalan proces kod koga se hemijska reakcija inicira termičkom energijom u reaktoru sa toplim zidom ili hladnim zidom, uz upotrebu neorganskih hemijskih prekursora. Termička energija može biti u obliku rf zagrevanja, infracrvenog zračenja ili elektro-otpornog zagrevanja. Termički Aktivirani CVD proces se može dalje podeliti prema opsegu pritiska pod kojim se depozicija odigrava. On obuhvata CVD pri Atmosferskom Pritisiku (APCVD), CVD Niskog Pritisaka (LPCVD) ili CVD Ultravisokog Vakuuma (UHVCVD) u zavisnosti od pritiska procesa: (a) atmosferski pritisak, (b) niski pritisak ($0,01$ - $1,33$ kPa) ili (c) ultravisoki vakuum (manje od 10^{-4} kPa). Hemijske reakcije u gornjim slučajevima su u osnovi iste.

10.1.1. Poluprovodnici, dielektrični i metalni tanki filmovi za mikroelektroniku, optoelektroniku ili uređaje za konverziju energije

Počevši od 70-tih godina prošlog veka tehnologija tankog filma je načinila zapažen napredak u svojoj primeni za mikroelektroniku i optoelektroniku, razvoj opreme (automatizacija, kontrola čistoće gasa, sigurnost rukovanja) a sve u cilju dobijanja visokog kvaliteta i reproduktivnosti tankih filmova.

Polikristalni Si ili poli-Si tanki filmovi se široko primenjuju kod integralnih kola kao ulazne elektrode, emitera kod bipolarnih tranzistora, punivih rezistora i konektora.

Epitaksijalni Si filmovi se koriste kod bipolarnih integralnih kola i imaju sve veću upotrebu kod metal-oksidičnog silicijuma (MOS) i dinamičkih memorijskih uredaja.

SiO_2 je dielektrični materijal za industriju mikroelektronike. Trenutno, SiO_2 filmovi se najčešće dobijaju korišćenjem LPCVD procesa iz ulaznog prekursora $SiH_4:O_2$ u odnosu 1:3 pri relativno niskim temperaturama (oko 400 °C) [12,13].

Si_3N_4 ima dobre osobine električne otpornosti i visoke dielektrične snage. To je pogodan materijal za pasivizacione slojeve [13] i kondenzatore za skladištenje memorije kod DRAM i EPROM memorijskih čipova [14] u industriji mikroelektronike.

Metalni filmovi kao što su W, Mo, Pt, Al, Cu takođe igraju važnu ulogu u proizvodnji mikroelektronskih uredaja, opto-elektronici i optičkim uredajima, a i kao

dodaci za zaštitu od korozije. Upotrebom MOCVD i Plazma Pomaganom CVD omogućava se da se i ti filmovi nanesu na niskim temperaturama.

10.1.2. Keramičke zaštitne prevlake

Sljedeća korisna primena CVD-a je depozicija debeleih keramičkih prevlaka (npr. SiC, TiC, B₄C, TiN, BN, Si₃N₄, TiB₂, MoSi i Al₂O₃) za zaštitu konstrukcionih komponenti protiv hemijske difuzije, habanja, trenja, oksidacije i korozije.

CVD keramičkih prevlaka obično povlači za sobom visoke temperature depozicije sa ciljem obezbeđenja dobre adhezije debele prevlake na substratu, poredajući sa nižim temperaturama depozicije kod CVD-a tankih filmova. Takva dobra adhezija prevlaka je od suštinske važnosti za termičke, hemijske (otpornost na koroziju i difuziju) i/ili mehaničke (otpornost na habanje i abraziju) osobine. Zato ovakav zahtev može da bude limitirajući za upotrebu CVD-a u onim slučajevima u kojima je substrat ili konstrukcionalna komponenta osetljiva na visoke temperature. Na primer, depozicija debele prevlake, čvrste i otporne na habanje preko rezajućih čeličnih alata za visoke brzine, korišćenjem Termički Aktivirane CVD je manje pogodno zbog toga što čelični alati imaju nisku austenitnu temperaturu (450-550°C). CVD depozicija zaštitnih prevlaka kao što su TiC i TiN mogu zahtevati visoke temperature (>800°C) što je u okolini temperature kaljenja za većinu čelika. Druge varijante CVD-a kao što je Plazmom Pojačana CVD i Metaloorganska CVD imaju niže temperature depozicije i proizvode visoko kvalitetne zaštitne keramičke prevlake bez degradacije čeličnog substrata, ali njihovi troškovi proizvodnje su još uvek relativno visoki u odnosu na druge tehnike depozicije. Stoga, niska temperatura depozicije (>450°C) kakva je kod PVD tehnike (npr. špricanjem) je još uvek prioritetna i dominantna tehnika nanošenja za keramičke zaštitne prevlake na tržištu čeličnih alata. Međutim, visoko temepraturna CVD depozicija prevlaka može naći primenu onda kada su substrati vatrostalni materijali koji se mogu izlagati visokim temperaturama i to u sledećim ključnim oblastima primene:

10.1.2.1. Industrija alata od cementiranog karbida

Cementirani karbid je većinski sačinjen od kobalta sjedinjenog sa volfram karbidom koji je visoko stabilan na visokim temperaturama i može izdržati relativno visoke temperature depozicije prilikom odvijanja Termički Aktiviranog CVD procesa. Komercijalizacija CVD-a TiC na cementiranim karbidnim alatima je otpočela ranih 60-tih godina i njihova primena ima kontinuirano povećanje od tada. Očekivanja su da će preko 90% cementiranih karbidnih alata biti zaštićeno do 2002. Paleta keramičkih prevlaka i materijala kao TiN, TiC, TiB₂ i Al₂O₃ su pogodni za korišćenje, kao zaštitne prevlake za alate od cementiranog karbida a protiv habanja, abrazije, korizije i oksidacije i za druge primene kao što su ležajevi, ventili, mlaznice, itd [15, 16].

10.1.2.2. Primena za otpornost na koroziju

Iako je koroziona postojanost karbida na rastopljen metal slaba, karbidi imaju dobru postojanost na sumpornu kiselinu, morsku vodu i industrijski otpad.

Nitridi, kao što je bor-nitrid je jedan od koroziono najpostojanijih materijala i koji se često koristi kao zaštitni materijal za lonce za topljenje metala, proizvodnju keramike i stakla [17].

Silicidi, posebno MoSi₂, imaju dobru postojanost na oksidaciju pri visokim temperaturama zahvaljujući formiraju tankog adherentnog sloja oksida koji štiti silicide od dalje oksidacije sve do 1900°C. Zato se silicidi koriste kao prevlake za zaštitu od korozije pri visokim temperaturama kod konstruktivnih elemenata koji su izloženi korozionoj atmosferi kakva je CO₂, SO₂ i N₂O.

Oksidi poput Al₂O₃, SiO₂ se često koriste da bi se postigla efikasna zaštita nerđajućih čelika u korozionoj sredini kao što je CO₂ sve do 1000°C [17,18], i isto tako za zaštitu od oksidacije ugljeničnih čelika na povišenim temperaturama.

10.1.2.3. Primena u nuklearnoj tehnologiji

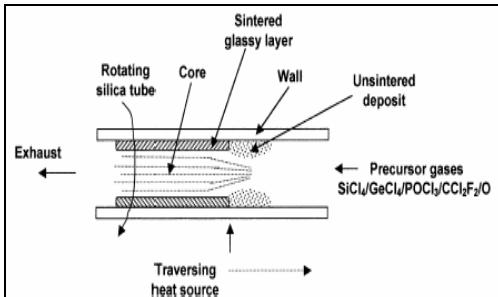
Hemijski inertni vatrostalni materijali sa malim atomskim brojem kao što su TiB₂, TiC i B₄C se koriste za oblaganje fuzionih uređaja. Na primer, TiB₂ i B₄C se upotrebljavaju za oblaganje spoljnih zidova fuzionih reaktora [19,20]. TiC prevlake se upotrebljavaju na grafitu za oklop neutronskog snopa [21]. CVD se takođe često koristi za oblaganje pirolitičkim ugljenikom čestica nuklearnog goriva kao što su fisioni U-235, U-233 i fertilni Th-232 [4]. Uloga ugljenične prevlake je da zadrži nus-proizvode fisione reakcije i tako minimizira upotrebu štitova. Takođe, ona služi i kao zaštitna prevlaka od korozije za vreme odvijanja procesa.

10.1.2.4. Biomedicinska primena

Izotropni ugljenik je u potpunosti biološki inertan. On ima malu gustinu (2,1 g/cm³) i visok napon istezanja (1,2%) [22]. CVD je dominantan proces depozicije za dobijanje izotropskog ugljenika za medicinske implante kao što su srčani zalisci, ušne proteze, zubni implanti, itd.

10.1.3. Optička vlakna

Postoje dve komercijalne metode za proizvodnju optičkih vlakana, i to CVD i direktno topljenje. Direktno topljenje je jednostavan i jeftin proces za proizvodnju debelih optičkih vlakana (do prečnika ~420 μm). Međutim, ovaj proces ima tendenciju ka inkorporiraju nečistoća u vlaknima za vreme proizvodnje, dovodeći do njihovog značajnog slabljenja. Ovakva vlakna imaju ograničenu upotrebu za multimodni prenos na velike razdaljine. CVD je sposoban za proizvodnju visoko kvalitetnih optičkih vlakana sa malim stepenom slabljenja koja su pogodna i za mono- i za multimodni prenos na velike razdaljine [4] i sa niskom cenom koštanja. Proces dobijanja optičkih vlakana CVD procesom je prikazan na slici 9.



Slika 9 - Vertikalni CVD reaktor sa hladnim zidovima za proizvodnju optičkih vlakana

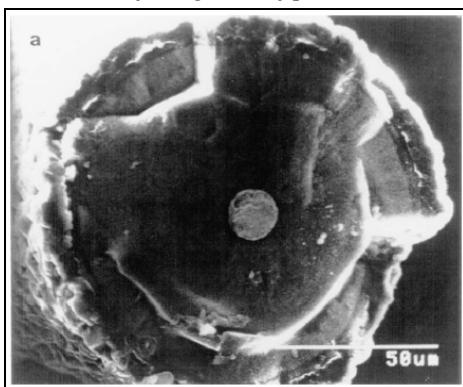
11.1.4. Keramička monovlakna

CVD je metoda koja se komercijalno koristi za proizvodnju B i SiC monovlakana. Ova vlakna su proizvedena depozicijom debelih prevlaka B i SiC preko vlastostalnih vlakana kao što su C ili W. Uopšteno, CVD se koristi za proizvodnju vlakana velikih prečnika, visoke čvrstoće i vrednosti istezanja. Ova vlakna, posebno SiC, se koriste kao pojačanje kod metalnih matričnih kompozita u proizvodnji visoko čvrstih, malih gustina i visoko otpornih na izvlačenje materijala, poput Ti metalnih matričnih kompozita (Ti-MMCs), za upotrebu u kosmonautici kao strukturalnih materijala. Monovlakna koja su danas u upotrebi kao pojačanje u MMCs se baziraju na SiC zato što je on relativno jeftiniji (BCl_3) je skuplji prekursor za proizvodnju B vlakana) i termohemijski stabilniji od B vlakana. Ova vlakna se uobičajeno proizvode u CVD reaktoru sa hladnim zidovima. Depozicija se izvodi pri atmosferskom pritisku čime se izbegava upotreba vakuum sistema i smanjuje cena koštanja proizvodnje [23,24].

10.1.5. Presvlačenje vlakana

10.1.5.1. Keramička monovlakna

Više međudifuzionih i hemijskih reakcija se dešava između SiC monovlakana i matrice od Ti-legure na povišenoj temperaturi ($>700^\circ C$) tokom dobijanja kompozita, dovodeći do formiranja krtog reakcionog sloja i pogoršavanja mehaničkih osobina kompozita [25,26]. Zbog ovoga su potrebne zaštitne prevlake da bi se umanjile SiC/Ti reakcije na graničnoj površini.



Slika 10 - Tipičan poprečni presek SiC monovlakna prešućenog sa TiB₂ upotrebom CVD reaktora sa hladnim zidovima

Sprovedena su brojna ispitivanja različitih tipova sistema presvlačenja koji su sposobni da zaštite SiC vlakna na titanijumskoj matrici. Na primer, Al_2O_3 , VB_x , TaB_x [27], Si, $TiSi_2$, Y_2O_3 , ZrO_2 i HfO_2 [28] dvostruki Y/ Y_2O_3 sloj [29], TiB_2 , TiC i TiN [29,30]. Među ovim sistemima zaštitnih prevlaka, jedino TiB_2 i TiC prevlakte uspešno sprečavaju reakcije na graničnoj površini SiC/Ti [31,32]. Slika 10. prikazuje karakterističan poprečni presek SiC vlakna presvućenog sa TiB_2 . Međutim, TiB_2 i TiC presvućena vlakna mogu zadržati samo 85% i 48%, respektivno, čvrstoće ogoljenog SiC vlakna [33]. Upotreba stepenasto sastavljenih sistema prevlaka kao što je C/TiC/Ti na SiC vlaknima se čini sposobnom da (i) reši probleme na graničnoj površini koji se susreću kod SiC/Ti, (ii) sačuva polaznu čvrstoću SiC vlakana i (iii) obezbedi efikasnu zaštitu SiC vlakana na Ti matrici od štetnih reakcija na graničnoj površini na visokim temperaturama [34].

10.1.5.2. Ugljenik-ugljenik kompoziti

Ugljenik-ugljenik kompoziti proizvedeni korišćenjem Hemiske parne infiltracije imaju relativno nizak prag oksidacije od oko $370^\circ C$ i zato zahtevaju zaštitne prevlake protiv oksidacije na visokim temperaturama. Zaštitni sistemi otporni na oksidaciju se mogu sastojati od:

- međusloja SiC za sprečavanje difuzije ugljenika, praćen spoljašnjim slojem Si i B koji popunjava eventualne pukotine u SiC i služi kao barijera za kiseonik [35], ili
- međusloja pirolitičkog ugljenika za povećanje mehaničke kompatibilnosti narednog SiC sloja sa ugljenik-ugljenik kompozitima, praćeno spoljašnjim Al_2O_3 slojem koji ima ulogu barijere za kiseonik [36].

Upotreba stepenasto sastavljenih prevlaka (takođe poznatih i kao funkcionalne) SiC/C je pokazala ne samo sposobnost da obezbede otpornost na oksidaciju već takođe i da poboljšaju ulogu termičke barijere i otpornosti na termičke šokove presvučenih komponenti.

10.2. Plazmom Pomognuta Hemiska Depozicija iz Parne Faze (PECVD)

10.2.1. Principi procesa

Plazmom Pomognuta Hemiska Depozicija iz Parne Faze (PECVD) koristi energiju elektrona (plazmu) kao aktivacioni metod za odigravanje depozicije na niskim temperaturama i umerenim brzinama [37-40]. Dovodenje električne energije dovoljno visokog napona u gas, pri smanjenom pritisku ($<1,3$ kPa), rezultuje cepanjem gasa i proizvodi plazmu koja se sastoji od elektrona, jona i elektronski pobuđenih vrsta. Parni reaktanti se ionizuju i razgrađuju tokom sudara sa elektronima i odatle proizvode hemijski aktivne jone i radikale koji se podvrgavaju heterogenoj hemijskoj reakciji na ili neposredno uz zagrejanu površinu substrata, gde se deponuje tanak film. Temperatura elektrona može biti nivoa 20.000 K ili više, dok temperatura parnih reaktanata ostaje bliska sobnoj temperaturi, u zavisnosti od pritiska pri kome se pražnjenje odgrava.

10.2.2. Nedostaci i prednosti PECVD

10.2.2.1. Nedostaci

Generalno, PECVD ima teškoća u depoziciji visoko čistih filmova. To je u najvećem zbog nekompletne desorpkcije nus-proizvoda i neizreagovalih prekursora na niskim temperaturama, posebno vodonika koji ostaje uključen u film. U nekim slučajevima uključak nečistoća je blagotvoran. Na primer, inkorporacija vodonika u film amorfног silicijuma obezbeđuje poboljшane optoelektronske osobine što je korisno za primenu kod solarnih ћелија, dok u nekim drugim slučajevima prisustvo nečistoća utiče na stehiometriju deponovanih filmova i odatle na fizičke, hemijske, mehaničke i električne osobine filmova [3].

Druga manja PECVD je da zahteva korišćenje vakuum sistema za proizvodnju plazme, kao i sofisticiraniji reaktor za održavanje plazme. Stoga je PECVD često skuplj od Termički Aktiviranog APCVD sistema. Ipak, PECVD može naći primenu tamo gde je tehnologija važnija od troškova proizvodnje, kao i tamo gde je niska temperatura depozicije potrebna za temperaturno osteljive substrate, koji ne mogu biti tretirani konvencionalnim CVD-om.

10.2.2.2. Prednosti

Glavna prednost, u odnosu na druge CVD metode, je da se depozicija može odigravati na relativno niskim temperaturama u širokim oblastima primene. Ona takođe nudi i fleksibilnost u pogledu mikrostrukture filma i njegove depozicije koje mogu biti kontrolisane zasebno.

Postojanjem metaloorganskih prekursora visokog pritska pare sa prihvatlјivom cenom, komercijalna upotreba Metaloorganski Pomognute PECVD se proširila sa poluprovodnih, dielektričnih i metalnih filmova na nove oblasti primene kao što su depozicija dijamantskih difuzionih barijera, optičkih filmova, abraziono otpornih prevlaka na polimeru, presvlačenje praha, presvlačenje vlakana i biomaterijala [41].

10.2.3. Primeri primene

10.2.3.1. Dijamant

Dijamantski film je jedan od potencijalno najpričudljivijih i najkorisnijih materijala zbog svoje velike tvrdoće, hemijske inertnosti, toplotne provodljivosti, optičke transparentnosti, male dielektrične konstante. Dijamant ima površinski centriran kubnu strukturu koja sadrži kao osnovu čist ugljenik i sa prisustvom vodonika manjeg od 1%. Svaki ugljenikov atom je tetraedarski koordinisan prema četiri susedna ugljenikova atoma, sa sigma trakama formiranim hibridizacijom sp^3 orbitala.

Postoje različite potencijalne primene dijamantskih filmova. Na primer, dijafragme zvučnika su presvučene tankim filmom dijamanta da bi se poboljšale akustičke osobine. Dijamantski filmovi takođe imaju potencijalnu upotrebu kod rashladnih elemenata u mikroelektronici i optoelektronici, senzorima, mikro-talasnim uređajima, prevlakama za IC prozore, kod nuklearnih detektora, UV uređaja, hladnih katoda [42-51]. Takođe se dosta koristi u istraživanjima u nuklearnoj i fizici atomske čestice.

Čisti dijamantski filmovi se ne mogu sintetizovati upotrebo konvencionalne Termički Aktivirane CVD ili drugih metoda Fizičke parne depozicije kao što su isparavanje, špricanje ili jonsko nanošenje. Potrebnii su mnogo jači izvori energije, kao što je to plazma, da bi se omogućio rast dijamantskog filma.

10.2.3.2. "Dijamantski" ugljenik

PECVD-om se lako mogu dobiti filmovi "dijamantskog" ugljenika koji sadrži kombinaciju sp^2 i sp^3 orbitala. Filmovi "dijamantskog" ugljenika imaju veoma visoku čvrstoću i hemijsku inertnost, sličnu dijamantu. Filmovi "dijamantskog" ugljenika se takođe koriste za poboljšavanje frikcionih osobina na dodiru između video glave i trake kod video rekordera, i to povećanjem anti-abrazionih i anti-frikcionih osobina. Performanse video glava presvučenih "dijamantskim" ugljenikom su testirane [52] za vreme od 1000 sati i pokazalo se da ovaj film štiti video glavu od površinskih oštećenja koja izaziva video traku kao i da se brzina habanja video glave smnjuje za oko 50%.

10.2.3.3. Nitridi

Plazmom asistirana CVD se može koristiti za proizvodnju ne-dijamantskih materijala kao što su nitridi. Proizvodni kapaciteti za IC-tehnologiju u primeni CVD-a za dobijanje TiN su u postupku uhodavanja i to može omogućiti smanjenje temperature depozicije do nivoa od 500-600°C. Nanokristalni nitridi/amorfni nitridi se takođe mogu proizvesti upotrebo PECVD. Čvrstoća takvih nanokristalnih filmova je veća ili jednaka od 50 GPa ($\sim 5000 \text{ kg/mm}^2$), moduo elastičnosti je veći ili jednak od 500 GPa i imaju visoku stabilnost na oksidaciju u vazduhu do temperature od 800°C. Čak što više, ovi filmovi su termodinamički stabilniji od dijamanta, c-BN i C_3N_4 i mogu se proizvoditi relativno lako.

10.3. Foto-asistirana CVD

Foto-asistirana CVD (PACVD) je proces koji se za povećanje temperature substrata oslanja na apsorpciju svetlosti što dovodi do termičke razgradnje prekursora u gasnoj fazi i ili površini substrata. Raspadnuti međuprodukti se nadalje podvrgavaju heterogenim hemijskim reakcijama na površini substrata formirajući željeni film. PACVD proces se može izvoditi na atmosferskom ili redukovanim pritisku (0,01-1 atm).

10.3.1. Foto-termalni mehanizam

Fotermalni mehanizam se često koristi za depoziciju na tačno lokalizovanoj površini, koja se može postići bilo laserskim skeniranjem, bilo projekcijom slike pomoću izvora pulsnog lasera. Upotrebo izvora pulsnog lasera se može obezbediti lokalizovano površinsko zagrevanje, bez zagrevanja ostale mase substrata. Time se izbegavaju bilo kakva termička oštećenja substrata prilikom postizanja dovoljno visoke prelazne temperature koja je potrebna za fotermalnu dekompoziciju.

10.3.2. Fotolitički mehanizam

Talasne dužine ultra-violetnog dela spektra ($\leq 250 \text{ nm}$) mogu izazvati netermičku razgradnju hemijskih prekursora i formiranje radikala, što dozvoljava depoziciju.

ciju i njeno odigravanje na nižim temperaturama od one pri foto-termičkoj dekompoziciji. Mehanizam i primeri fotolitičkih reakcija kod PACVD su prikazani u [53,54]. Uopšteno, fotolitički proces je pogodniji za depozicije pri niskim temperaturama pre nego za pomenutu lokalizovanu depoziciju.

10.3.3. Prednosti

Sledeće ključne prednosti PACVD metode opredeljuju razvoj i korišćenje ove metode:

- (i) Lokalizovana depozicija, tj. depozicija filmova na selektovanoj površini po obrazcu (šablonu) može se ostvariti fokusiranjem lasera na lokalizovanu površinu ili projekcijom slike po šablonu.
- (ii) Niska temperatura depozicije. Ovime se minimiziraju difuzija primesa, defekti, difuzija među slojevima i termički stres koji se javljaju pri odvijanju procesa pri visokim tempoma-turama. Ovaj postaje značajno kada dimenzije uređaja idu ka mikronskim veličinama.
- (iii) Niske energije ekscitacije (pobudivanja) obično <5 eV čime se izbegavaju oštećenja filma uključujući i ona koja nastaju bombardovanjem jona, kod plazmom potpomognute CVD.
- (iv) PACVD proces ima limitirane putanje odvijanja reakcije, u poređenju sa plazma pojačnim CVD ili termički aktiviranim CVD, usled ograničene distribucije energije fotona emitovanih iz lasera ili pak lampe sa filtriranim spektrom [55].

10.4. Epitaksijalni proces atomskog sloja (ALE)

Epitaksija atomskog sloja (ALE) se može posmatrati kao specijalni oblik CVD-a. To je proces površinske depozicije koji se može koristiti za kontrolisani rast epitaksijalnih filmova i proizvodnju "skrojenih" molekularnih struktura na površini čvrstih substrata. "Monatomicki slojevi" mogu narastati u sekvencama (nizovima) što je karakteristična osobenost za ALE. Tako, željena debljina sloja može biti dobijena prostim brojanjem sekvenci odvijenih reakcija tokom procesa. ALE proces ima potencijal za depoziciju visoko kvalitetnih tankih filmova sa izvanrednom uniformnošću i reproduktivnošću na širokom spektru substrata [56,57].

ALE proces se može izvoditi na atmosferskom pritisku ili u inertnoj atmosferi poput CVD u vakuumu. Detaljan pregled ALE procesa, reaktanata i reaktora koji se koriste dat je u [58].

ALE je prvo bitno razvijen za rast polikristalnih i amorfnih tankih filmova ZnS i dielektričnih oksida za elektro-luminiscentne displeje [59]. Danas se sintetiše široka paleta tankih filmova korišćenjem ALE metode. To podrazumeva poluprovodnike III-V [60-63], II-VI [64-66], okside [56,67-69], nitride [70,71], kovalentne materijale [72], fosfide [73] i metalične filmove [74].

ALE proces može proizvoditi filmove sa dobrom i podesnom pokrivnošću i ima sposobnost kontrole debljine filma sa preciznošću na sub-nanometarskom nivou. Ovako karakteristične prednosti čine ga poten-

cijalno primenljivom metodom i alatom u nanotehnologijama. Sposobnosti i izazovi u korišćenju ALE u nanotehnologijama su date u [75].

10.5. Metalo-organska CVD

10.5.1. Definicija

Metalo-organska CVD (MOCVD) je varijanta CVD-a koja koristi "metaloorganike" kao prekursore, tj. jedinjenja koja sadrže metalne atome spojene sa organskim radikalima. Jedinjenja koja imaju jednu ili više metal-ugljenik kovalentnih veza nazivaju se "organometalici". Upotreba organometaličnih prekursora vodi do preimenovanja procesa depozicije u Organometalična CVD (OMCVD) da bi se preciznije iskazao izbor prekursora koji se koristi. MOCVD se koristi za depoziciju široke palete materijala u formi amorfnih, epitaksijalnih i polikristalnih filmova. Jedan sveobuhvatan pregled metaloorganskih prekursora je data u [76, 77] a depozicija filmova upotrebom MOCVD u [78, 79, 80].

10.5.2. Karakteristike procesa i prednosti

Metaloorganski ili organometalični prekursori se generalno podvrgavaju dekompoziciji ili pirolitičkim reakcijama. Uopšteno, oni imaju niže temperature dekompozicije ili pirolize od halida, hidrida ili halohidrida čime je omogućeno i odvijanje MOCVD procesa na nižim temperaturama depozicije od konvencionalne CVD, koja koristi halide ili hidride. I MOCVD i OMCVD teže endotermnom režimu odvijanja reakcija tako da je moguće korišćenje reaktora sa hladnim zidovima i jednom temperaturnom zonom. Toplotni ambijent za odvijanje reakcija dekompozicije i/ili depozicije prekursora se može obezbediti upotrebom elektro-otpornog zagrevanja, radio-frekventnog ili zagrevanja infracrvenom lampom. MOCVD ili OMCVD se mogu odvijati i na atmosferskom i na niskom pritisku (oko 2,7-26,7 kPa) [78,81,82].

10.5.3. Ograničenja

Metaloorganski prekursori mogu biti veoma skupi u poređenju sa halidima, hidridima i halohidridima i ne mogu biti u komercijalnoj upotrebi za pojedine sisteme prevlaka. Takođe, oni često trebaju biti posebno sintetizovani za izvesne primene. Povrh svega, većina metaloorganika su isparljive tečnosti i zahtevaju preciznu kontrolu pritiska. Rast visoko kvalitetnih poluprovodnih materijala zahteva prekursore sa niskim sadržajem kiseonika, tako da se za dobijanje ovih filmova koriste specijalni visoko čisti prekursori sa niskim sadržajem kiseonika, što je često veoma skupo rešenje.

10.5.4. Primena

Uprkos visokoj ceni prekursora, MOCVD i OMCVD se koriste za epitaksijalni rast III-V [79-81,83,84] kao i II-VI [85-88] i IV-VI poluprovodnih materijala [89], za primenu u opto-elektronici (diode emiteri svetlosti, heterospojeni bipolarni tranzistori, solarne ćelije, fotokatode, laseri poboljšanog dizajna, itd.). Skoro sva III-V poluprovodnička jedinjenja se dobijaju

korišćenjem MOCVD ili OMCVD metode. MOCVD se takođe koristi za dobijanje metalnih filmova Al, Cu, CuAl i W kao metalnih međuveza visoke gustine kod tehnologije Si integralnih kola [90-92], za dobijanje filmova metalnih oksida kao što su feroelektrični ($PbTiO_3$, $PbZrTiO_3$, $BaTiO_3$) [93,94], dielektrici (ZnO) [95] i superprovodni filmovi ($YBa_2Cu_3O_x$) [96,97]. Ipak, MOCVD metoda dobijanja ovih filmova je još uvek u svom ranom razvoju i pogodniji metaloorganski prekursori tek trebaju da se razviju za ove primene.

10.6. *Pulsno ubrizgavajuća metaloorganska CVD*

10.6.1. *Problemi vezani za MOCVD metodu, posebno kod depozicije multikomponentnih oksida ili multislojeva*

Sinteza visoko kvalitetnih filmova zahteva isparljive prekursore koji će se lako podvrći pirolizi. Mala termička stabilnost metaloorganskih prekursora, usled njihove polimerizacije ili pak hidrolize, menja brzinu isparavanja sa vremenom, što dovodi do teškoća u kontrolisanju sastava kako parne faze tako i filmova. Ustvari, ovakvi problemi su uobičajeni i kod ostalih CVD metoda i ne mogu se prevazići ni upotrebom metaloorganskih prekursora kod MOCVD.

10.6.2. *Rešenja za probleme korišćenja jednog izvora i specijalne metode ubrizgavanja prekursora*

Prekursori iz jednog izvora (istog porekla) se koriste radi prevazilaženja problema kontrole parne faze i homogenosti nestabilnih prekursora. Prekursor iz jednog izvora je smešten u zatvoren rezervoar, sa inertnim atmosferom i na sobnoj temperaturi a mala količina prekursora se uvodi u isparivač na visokoj temperaturi gde trenutno isparava. Ovo omogućava brzo isparavanje prekursora i kratko vreme dopremanja parnog prekursora do reakcione zone što takođe dovodi do većih brzina rasta nego kod konvencionalne metode.

Ova tehnika takođe omogućava upotrebu prekursora niže isparljivosti od klasičnih prekursora iz više izvora, a i sastav pare je istovetan onom kod smeše prekursora, omogućavajući tako sintezu multikomponentnih filmova kao i bolju kontrolu sastava i stehiometrije i bolju reproduktibilnost [98-104].

10.6.3. *MOCVD pulsnim ubrizgavanjem*

10.6.3.1. *Principi*

Senateur i saradnici [105] su razvili metodu MOCVD pulsnim ubrizgavanjem koristeći princip ubrizgavanja goriva kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Ovaj metod podrazumeva serijsko ubrizgavanje mikro količina (nekoliko mg) rastvora metaloorganskog prekursora u isparivač uz pomoć mikro-električnog ventila visoke brzine, u prisustvu inertnog gasa pod pritiskom (na sobnoj temperaturi) unutar spremnika, gde rastvor trenutno isparava.

10.6.3.2. *Primena*

Ovom metodom se može nanositi širok spektar prevlaka, naročito prevlake višekomponentnog ili višeslojnog sastava, koje je inače teško dobiti korišćenjem konvencionalnih metoda CVD i MOCVD. Veoma pre-

cizna kontrola osobina rasta prevlake omogućava da se ovaj proces koristi za sintezu višeslojnih prevlaka nano-metarske debljine ili superrešetki od oksidnih materijala.

10.7. *CVD potpomognuta aerosolom (AACVD)*

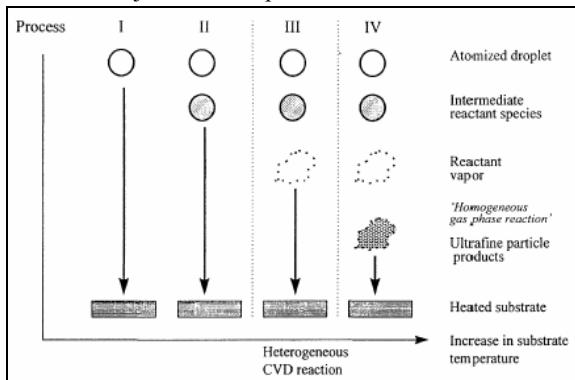
Postoje, takođe, varijante CVD procesa koje se baziraju na korišćenju aerosolnih prekursora (AACVD). Aerosol se može dobijati atomiziranjem hemijskog prekursora razdeljivanjem do nivoa veoma finih submikronskih tečnih kapljica. Kapljice se distribuiraju kroz gasni medijum korišćenjem ultrazvučnog aerosolnog generatora, elektrostatičkog aerosolnog generatora ili metodom elektroraspršivanja. Hemijski prekursor se može pripremiti rastvaranjem tečnih ili čvrstih polaznih hemikalija u rastvaraču (uobičajen je organski rastvarač sa visokom tačkom ključanja) ili smeša rastvarača da bi se pomoglo isparavanje hemikalija i obezbedila dodatna toplotna energija za disocijaciju ili dekompoziciju hemikalija. Dobijeni aerosol se doprema u zonu zagrevanja gde rastvarač naglo isparava ili sagoreva a umešani hemijski prekursori se podvrgavaju daljoj razgradnji i/ili hemijskoj reakciji neposredno uz ili na zagrejanoj površini substrata gradeći željeni film. Glavne prednosti AACVD su:

- (i) pojednostavljenja metoda formiranja pare prekursora i njegovog dopremanja u poređenju sa konvencionalnim CVD-om koji koristi metodu ključanja/isparavanja, i odатle, smanjenje troškova procesa depozicije;
- (ii) tendencija ka korišćenju prekursora iz jednog izvora što obezbeđuje dobro molekularno umešavanje hemijskih prekursora omogućavajući sintezu višekomponentnih materijala sa dobro kontrolisanom stehiometrijom;
- (iii) mogućnost brzog formiranja depozita na relativno niskim temperaturama zahvaljujući malim difuzionim rastojanjima između reaktanata i međuproizvoda; i
- (iv) relativno niži troškovi procesa u poređenju sa konvencionalnim CVD-om zato što se AACVD proces može izvoditi u otvorenoj atmosferi, kod depozicije oksida i nekih na kiseonik manje osetljivih neoksidnih materijala, bez potrebe za upotrebu sofisticiranijeg reaktora i/ili vakuum sistema.

Aerosol se može podvrgavati prema četiri moguća mehanizma depozicije u zavisnosti od temperature depozicije/ substrata (slika.11) [106].

- Proces I: Kapljice aerosolnog prekursora se raspršuju direktno na zagrejani substrat, uz uklanjanje rastvarača isparavanjem, i dekompoziciju prekursora do završnog proizvoda. Da bi se dobio deblji film, Proces I se može ponavljati nekoliko puta do dobijanja željene debljine.
- Proces II: Rastvarač isparava pre dolaska na površinu substrata i istaloženi prekursor se zatim deponeže na zagrejani substrat i dekomponuje i/ili podvrgava hemijskim reakcijama da bi se proizveo željeni materijal.

- Proces III: Rastvarač isparava u toku približavanja površini substrata, formirajući talog prekursora koji se podvrgava isparavanju u neposrednoj okolini površine i adsorbuje na zagrejanu površinu substrata, praćeno dekompozicijom i/ili hemijskim reakcijama do dobijanja željenog materijala.
- Proces IV: Pošto je temperatura depozicije/substrata veoma visoka, dekompozicija i/ili hemijska reakcija se odigrava u parnoj fazi, dovodeći do homogene nukleacije (slično kao kod homogene CVD reakcije) i formiranja finih stabilnih čestica u gasnoj fazi, koje se potom deponuju na zagrejani substrat. Čestice su tada sinterovane na zagrejani substrat, što dovodi do formiranja poroznih filmova, sa slabom adhezijom. Alternativno, prah se može sakupiti u gasnoj fazi i tako dobijati ultrafine prahove.



Slika 11 - Uticaj temperature na aerosolom potpomognut proces depozicije

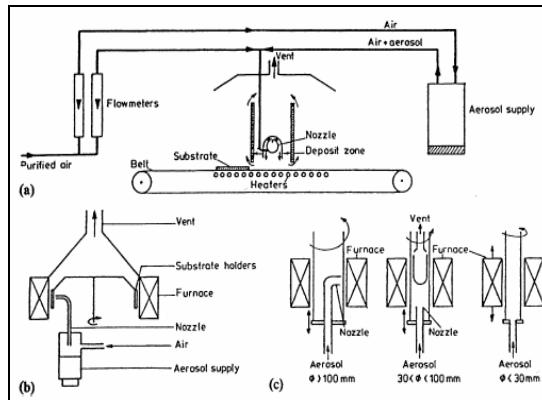
Samo procesi III i IV se mogu klasifikovati kao CVD potpomognuta aerosolom. Ovo je zato što prema definiciji CVD-a, hemijski prekursor mora biti u obliku pare koja se podvrgava hemijskim reakcijama (homogenim i/ili heterogenim). Primeri za CVD potpomognutu aerosolom za depoziciju visoko kvalitetnih filmova sa zadovoljavajućom reproduktivnošću su AAMOCVD, Pirosol CVD i ESAVD.

10.7.1. Pirosol

10.7.1.1. Principi procesa

Pirosol je patentirana metoda koju su razvili Spiz i Vigue [108]. Sam izraz Pirosol je skraćenica od termina piroliza aerosola. Metoda Pirosol se zasniva na CVD potpomognuto aerosolom [106] i uključuje princip ultrazvučnog dobijanja aerosola koji se prenosi pomoću gase nosača ka zagrejanom substratu da bi se potom dekomponovao pirolizom i deponovao u obliku tankog filma (npr. metalni oksidi, sulfidi i metali). Za depoziciju oksida, kao gas nosač se koristi vazduh, dok se neutralni gasovi, kao što su Ar i N₂, koriste za depoziciju neoksidnih materijala. Tipična Pirosol oprema je prikazana na slici 12. [109]. Glavne komponente koje se koriste kod Pirosol procesa su ultrazvučni atomizer, aerosolni sprej raspršivač, reaktor za pirolizu i sistem za transport izlaznih gasova. Glavni parametri procesa su temperatura substrata, rastojanje između aerosolnog sprej raspršivača i substrata, brzina stvaranja aerosola, brzina proto-

ka gase nosača. Parametri procesa se tako podešavaju da se metoda Pirosol odigrava po mehanizmu Procesa III za dobijanje gustih filmova.



Slika 12 - Tipična procesna oprema za pirosol proces

10.7.1.2. Primena

Može se koristiti za depoziciju tankih filmova, najčešće oksidnih filmova na staklu, keramici ili substratima od nerđajućeg čelika za primenu u optici, elektronici, dekoraciji i konverziji solarne energije. Uniformni transparentni filmovi visokog kvaliteta poput In₂O₃ i SnO₂ za primenu u elektrici i optoelektrici se takođe dobijaju uz pomoć ove jednostavnih i ne skupe metode. Iako se ova tehnika veoma uspešno koristi za nanošenje tankih filmova, izgleda da postoji ograničenje u debljinu prevlake (oko 1 μm) što joj sužava oblast primene. Zato se ne može koristiti za depoziciju debelih prevlaka za primenu kod toplotnih barijera (štitova).

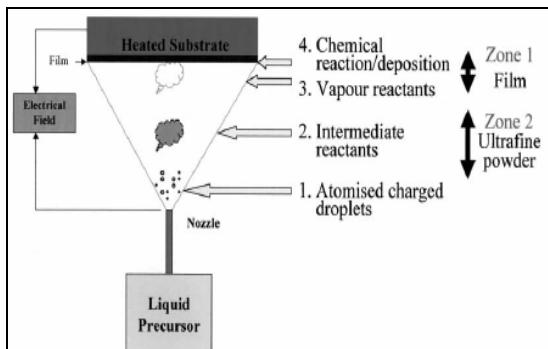
10.7.2. Elektrostatički potpomognuta parna depozicija

Elektrostatička Sprej Potpomognuta Parna Depozicija (ESAVD) [110] je prosta i sa aspekta troškova efikasna metoda depozicije koja se zasniva na AACVD procesu. Detaljan pregled ove nove tehnike koja je u razvoju je dat od Choy-a u [106,111,112].

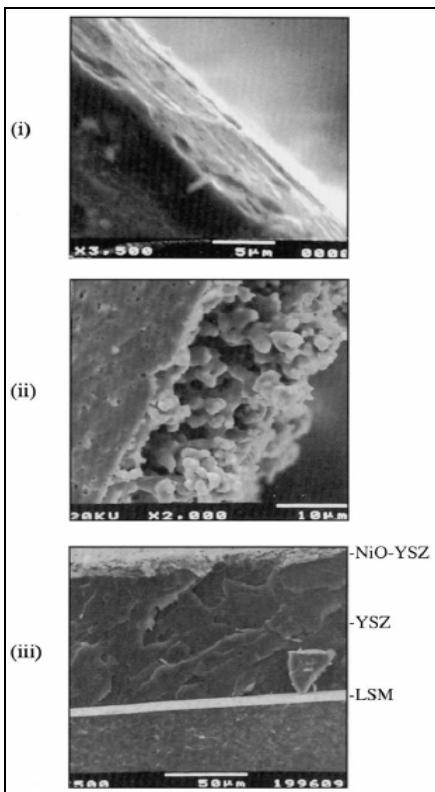
10.7.2.1. Principi procesa

Mehanizam depozicije ESAVD procesa je prikazan na slici 13. On uključuje sprej atomizirane kapljice prekursora kroz električno polje u zagrejanoj sredini, gde se kapljice sa električnim nabojem podvrgavaju dekompoziciji i hemijskoj reakciji u parnoj fazi. Hemijske reakcije se mogu tako prilagoditi da se odigravaju u različitim zonama u cilju dobijanja gustih filmova, poroznih prevlaka ili nanokristalnih prahova.

Slika 14. (i)-(iii) ilustruje tipične primere različitih mikrostruktura materijala koji se mogu proizvesti korišćenjem ESAVD procesa podešavanjem pogodne hemijske reakcije koja se odigrava. ESAVD je atomistička metoda depozicije kojom se mogu dobiti visoko čisti materijali sa kontrolisanom strukturu na nanometarskom nivou i pri relativno niskim temperaturama, optimiziranjem parametara procesa. Glavni parametri procesa ESAVD su temperatura depozicije, jačina polja, rastojanje između zagrejanog substrata i atomizera prekursora, brzina protoka prekursora, veličina sprej kapljica.



Slika 13 - Shematski prikaz ESAVD procesa



Slika 14 - Mikrograf na skenirajućem mikroskopu različitih mikrostruktura filmova deponovanih ESAVD procesom: (i) gusi filmovi; (ii) porozni film; (iii) višeslojne prevlake

10.7.2.2. Prednosti

U poređenju sa konvencionalnom CVD, ESAVD metoda ima sledeće prednosti:

a) Visok stepen efikasnosti depozicije ($>90\%$) jer je prekursor usmeren ka substratu i pod električnim poljem. Tako se minimiziraju gubici prekursora u okolini.

b) Ima malu potrošnju hemijskih prekursora sa relativno niskom koncentracijom (0,05 M).

c) ESAVD metoda ne uključuje korišćenje skrubera i pratećeg sistema za otpadne gasove za uklanjanje neizreagovalih prekursora ili toksičnih nus-proizvoda, jer su polazni materijali relativno pogodniji za okolinu i koriste se u malim količinama (0,05 M) kao i zbog visokog

stepena konverzije prekursora i efikasnosti depozicije ($>90\%$).

d) Ovo je prilagodljiva tehnika koja može proizvesti tanke ili debele filmove ($>250 \mu\text{m}$) u obliku jedno-slojnih, više-slojnih i kompozitnih prevlaka.

e) Mogu se proizvesti visoko čisti materijali na relativno niskim temperaturama procesa.

f) To je jednostepeni proces bez potrebe za dodatnim toplotnim tretmanom.

g) Prosta i fleksibilna tehnika koja dopušta uključivanje depozicionih tehnika u toku procesa.

10.7.2.3. Primena

Širok spektar tankih i debelih prevlaka sa gustom ili poroznom mikrostrukturom za različite primene se može dobijati upotrebom ESAVD metode. Mogu se uspešno deponovati prosti oksidi (TiO_2 , Al_2O_3 i SiO_2), više-komponentni oksidi (PbTiO_3 , BaZrO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$), legirani oksidi ($\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, $\text{Eu}-\text{Y}_2\text{O}_3$), sulfidi i selenidi (CdS , ZnS , CdSe), metalni (Pt, Pd, Ni) kao i polimerni filmovi (poliviniliden fluorid) [112-121]. U ovo spadaju i poboljšani katalizatori, komponente od čvrstog oksida za gorive ćelije, keramičke membrane za selektivnu separaciju gasa, prevlake za toplotne štitove, katalitičke prevlake, bioaktivne prevlake, optički filmovi i feroelektrični filmovi za senzore i memorije uređaje. Mogu se koristiti i provodni i neprovodni substrati (metalni, keramički ili plastični).

10.7.2.4. Upoređenje metoda baziranih na ESAVD sa drugim elektrosprej tehnikama

Sistematska istraživanja o ponašanju tečnosti u električnom polju su sprovedena od Taylor-a [107] u 1960-tim. Elektrostatsko raspršivanje se koristilo za raspršivanje boje u industriji automobila i raspršivanju ineskticida u poljoprivredi. Korišćenje elektrostatskog raspršivanja za dobijanje materijala počinje u 1980-tim. Većina tehnika zasnovanih na elektroraspršivanju se koriste za dobijanje:

(i) ultrafinih prahova, (ii) kvantnih kompozita

10.8. Plamenom potpomognuta CVD

Ovaj CVD proces uključuje sagorevanje tečnih ili gasovitih prekursora koji su dopremljeni do izvora plamena gde prekursor isparava i podvrgava se hemijskoj reakciji i/ili sagorevanju u plamenu. Izvor plamena i proces sagorevanja obezbeđuju neophodne toplotne zahteve za isparavanje, dekompoziciju i hemijsku reakciju. Izvor plamena takođe pomaže u zagrevanju substrata i time poboljšanje difuzije i površinske pokretljivosti apsorbovanih atoma na površini substrata u toku depozicije filma. Odavde, ovaj proces se može razlikovati od klasičnog CVD-a u načinu na koji se tečni prekursor uparava i mnogo kraćem vremenu koje je potrebno za odigravanje isparavanja, dekompozicije i hemijske reakcije.

Temperatura plamena je uobičajeno veoma visoka, $1727-2727^\circ\text{C}$, što često prouzrokuje homogenu reakciju u gasnoj fazi i dovodi do depozicije prahova, tako da se FACVD dosta koristi u komercijalnoj proizvodnji prahova.

Prednosti FACVD metode su te da visoka temperatura plamena dopušta:

(I) korišćenje isparljivih i manje isparljivih hemijskih prekursora za formiranje hemijske pare.

(II) formiranje produkata reakcije u jednom stepenu bez potrebe za naknadnim tretmanom.

(III) brzo mešanje reaktanata na molekularnom nivou, značajno smanjujući vreme trajanja procesa i omogućavajući bolju kontrolu stehiometrije višekomponentnih filmova, u poređenju sa konvencionalnom CVD i PVD metodom.

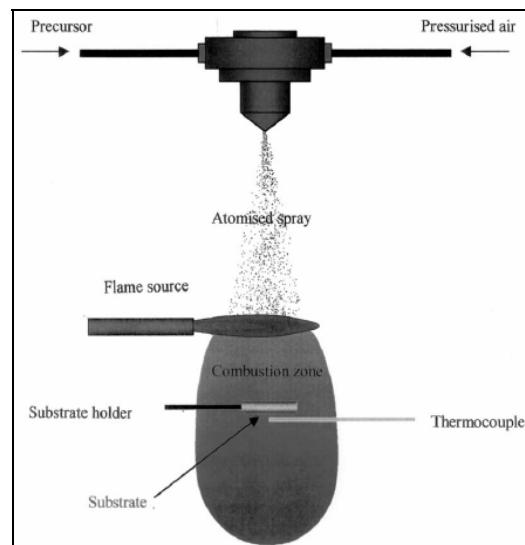
(IV) isparavanje, dekompozicija i hemijske reakcije koje dovode do velikih brzina depozicije, i

(V) relativno niska cena troškova u poređenju sa konvencionalnom CVD i PVD metodom jer se FACVD proces može izvoditi u otvorenoj atmosferi za depoziciju oksidnih prevlaka, bez potrebe za sofisticiranim reaktorom ili vakuum sistemom.

Glavna mana FACVD metode je veliko kolebanje temperature izvora plamena u toku depozicije, usled prisustva velikog temperaturnog gradijenta u samom plamu. Kao rezultat ovakvog ograničenja, FACVD se ne može koristiti za depoziciju uniformnih tankih filmova ili adherentnih debelih filmova. Međutim, češće se koristi za komercijalnu proizvodnju mikronskih ili submikronskih prahova, uz podešavanje homogene reakcije u gasnoj fazi. Prednosti u upotrebi FACVD su davno uočene u industriji oksidnih prahova kao najekonomičnije u troškovima i najzgodniji način za proizvodnju velikih količina prahova (desetine hiljada tona) TiO_2 i SiO_2 , korišćenjem prekursora od metalnog hlorida u plamenu ugljovodonika [122]. Prahovi proizvedeni korišćenjem ove metode se koriste kao polazni materijal za dobijanje naprednih keramičkih materijala, za konstrukcionu primenu (raketni motori i gorionici) i za funkcionalne namene (kondenzatori, piezoelektrični uređaji, termistori, katalizatori i solarne ćelije) [123,124]. Upotребa FACVD i njenih varijanti za sintezu ultrafinih nanokristalnih prahova je data u pregledu [2].

10.8.1. Plamenom-potpomognuta depozicija iz parne faze

Iako FACVD metodom može biti teško da se dobiju uniformne guste tanke prevlake, posebno na velikim površinama zbog velike fluktuacije temperature, ona se može koristiti za dobijanje adherentnih poroznih prevlaka podešavanjem kombinacije homogene i heterogene reakcije koje se odigravaju. FAVD metoda je kombinacija sprej pirolize i tehnika plamene sinteze. Rastvor prekursora sadrži sagorljivi rastvarač poput alkohola i tokom depozicije se atomizuje i ubacuje pomoću komprimiranog vazduha u otvoreni plamen. Proces koristi energiju koja se obezbeđuje iz izvora plamena i sagorevanja rastvarača da bi se oksidisao prekursor, koji se potom deponuje na substrat [125]. Slika 15. prikazuje shematski dijagram FAVD aparature.



Slika 15 - Shematski prikaz FAVD aparature

10.8.2. CVD sagorevanjem

Hunt i saradnici [126,127] su razvili metodu zvanu CVD Sagorevanjem (CCVD), koja se zasniva na FACVD metodi, kombinujući formiranje submikronskih kapljica upotrebom specijalno dizajniranog atomizera (Nanomizer) i plamenu sinteza prilikom depozicije tankih filmova. Kod ovog procesa hemijski prekursori se rastvaraju u organskom/sagorljivom rastvaraču. Dobijeni rastvor se atomizuje korišćenjem Nanomizera do nivoa submikronskih kapljica, koje se zatim dopremaju uz pomoć nekog oksidirajućeg gasa u plamen gde se podvrgava sagorevanju i pirolizi, da bi se deponovao tanak film na substratu. Čitav opseg materijala kao što su metal, keramika i neke plastike (Teflon) se mogu koristiti kao substrati.

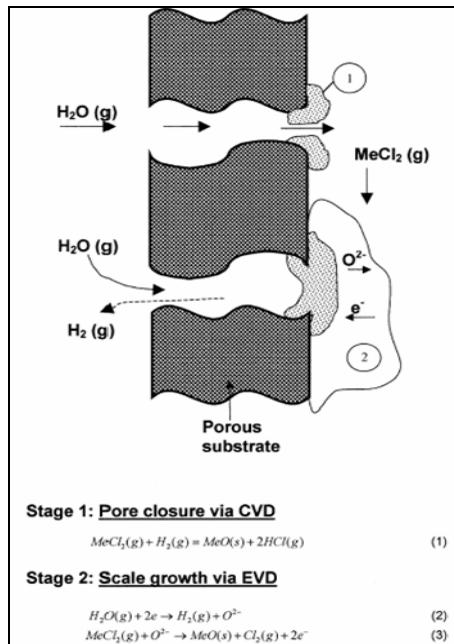
10.9. Elektrohemiska depozicija iz pare

Elektrohemiska depozicija iz pare (EVD) je još jedna varijanta CDV procesa. Prvi ga je razvio Isenberg u Westinghouse-u sredinom 1970-tih za proizvodnju komponenti gasnih zaptivki kod tehnologije Gorivih Čelijsa sa Čvrstim Oksidom (SOFC) a da bi se sprečilo curenje oksidirajućih i gorivih gasova [128]. Ovakva depozicija je teška za izvođenje korišćenjem drugih metoda depozicije iz pare, uključujući konvencionalne CVD i PVD metode. To je zbog toga što kod konvencionalnih metoda, para koja se približava sa jedne strane substrata prodire kroz porozni substrat, tako da je izuzetno teško dobiti uniformne filmove bez rupica na poroznim substratima.

10.9.1. Principi procesa

Formiranje gustog sloja kod EVD procesa se odigra u dve faze, Slika 16. U fazi 1, zatvaranje pora na poroznom substratu se postiže direktnom reakcijom između reaktanta izvora metala, obično hlorida metala npr. $MeCl_2$ (gde je Me kationska vrsta) sa reaktantom izvorom kiseonika, kao što je vodena para (jednačina 1 sa Slike 16.) [129]. Reaktanti se dopremaju sa suprotnih

strana poroznog substrata gde difunduju u otvorene pore koje su mesto za odigravanje depozicije oksida. Oksid deponovan CVD-om će konačno dovesti do zatvaranja pora i sprečiti svaki dalji direktni kontakt i reakciju reaktanata. U Fazi 2, mehanizam rasta je po svojoj prirodi elektrohemijski. Rast oksidnog filma preko zatvorenih pora se odgrava difuzijom čvrste faze jona kiseonika usled prisustva i dejstva velikog gradijenta aktivnosti kiseonika preko deponovanog filma. Redukcija vode (jednačina 2) iz vodene pare dovodi do stvaranja jona kiseonika koji nadalje difunduju kroz oksidni film do metalnog hlorida, reagujući sa njim, do formiranja oksida na rastućem oksidnom sloju prema jednačini (3).



Slika 16 - Shematski prikaz EVD procesa

10.9.2. Prednosti

Prednosti EVD-a u se ogledaju u sledećem:

(i) EVD je tehnologija koja omogućava depoziciju tanjih elektrolitnih filmova koji smanjuju omski otpor čime se minijatuzira proizvodnja elektrohemijskih uređaja (uredaja sa gustim i gas-nepropusnim elektrolitnim tankim filmom za separaciju gasa).

(ii) Koristi se za dobijanje gustih filmova na zakrivljenim površinama (npr. cevastim).

(iii) Vatrostalni i oksidni materijali se mogu depozovati na temperaturama koje su ispod njihovih tački topljenja ($\leq 1200^\circ\text{C}$).

10.9.3. Tehnološki status

EVD je pogodna za proizvodnju čvrstih elektrolita i interkonekcijskih materijala kod gorivih ćelija sa čvrstom oksidom, kao jedna čista i energetski efikasna metoda.

EVD proces koristi sofisticirani reaktor i veoma skup vakuum sistem. Cena EVD reaktora je veoma visoka, tako da komercijalni reaktor sposoban da daje produkciju od 60 ćelija može dostići cenu i od 20 miliona

US dolara. Da bi SOFC tehnologija bila sposobna da konkuriše drugim metodama, troškovi proizvodnje se moraju sniziti. Ovo se može ostvariti putem istraživanja izvodljivosti EVD procesa na atmosferskom pritisku čime se uprošćava reaktor, i/ili smanjenjem broja operacija koje se izvode u procesu proizvodnje [130].

10.10. Hemijska parna infiltracija (CVI)

10.10.1. Primena

Ključna prednost CVI metode u proizvodnji C-C kompozita i CMCs u odnosu na druge sinter metode i metode zgušnjavanja (toplo presovanje, toplo izostatsko presovanje) je relativno niska temepratura procesa (dos-ta ispod tačke topljenja ili temperature sinterovanja matričnih materijala) i rad bez visokih pritisaka, uobičajeno atmosferskom ili niže. Ova metoda se razvijala i komercijalno je korišćena u proizvodnji od oko 50% svih C-C kompozita [131]. CVI metoda se takođe koristi u proizvodnji keramičkih vlakana ojačanih keramičkim matričnim kompozitom (CMCs), npr. $\text{SiC}_{\text{vlakno}}/\text{SiC}_{\text{matrica}}$, $\text{C}/\text{SiC}_{\text{matrica}}$, i $\text{SiC}_{\text{vlakno}}/\text{Si}_3\text{N}_4$ matrica kako bi se dobila visoka čvrstoća, žilavost na lomljenje, koroziona i eroziona otpornost, visoko temperaturni konstrukcionalni materijali za svemirske brodove, izmenjivači topline i avionske kočnice. Kao rezultat ograničene raspoloživosti i visokih troškova proizvodnje, primena CVI je limitirana na sku-pocene priozvode u kosmičkim programima gde se oni mogu opravdati.

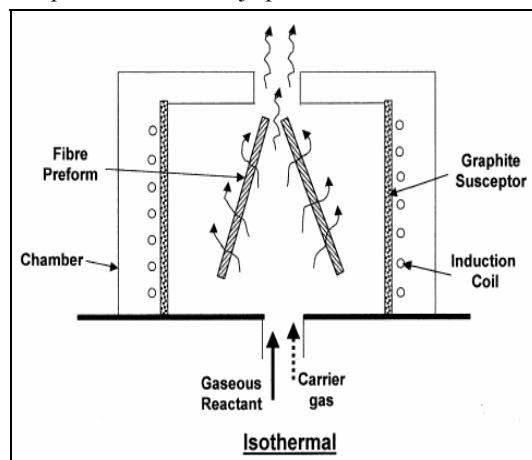
10.10.2. Metodologija

Vodeći CVI sistemi se mogu klasifikovati kao:

- (i) izotermni
- (ii) temperaturnog gradijenta, i/ili
- (iii) temperaturnog i gradijenta pritiska

10.10.2.1. Izotermni

Tokom izoternog procesa CVI, predforma vlakna se zagreva zračenjem iz indukcionog izvora topline čime se postiže uniformno prostiranje temperature u depozicionoj sredini. Gasovi reaktanti difunduju u vlakanstu predformu kao što je prikazano na slici 17.



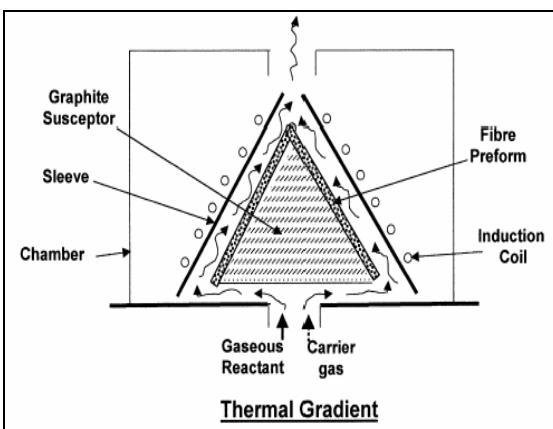
Slika 17 - Shematski prikaz izoternog CVI procesa

Uprkos ograničenjima CVI je jednostavnija i ekonomičnija metoda, u poređenju sa CVI procesima koji

koriste temperaturne gradijente ili temperaturne i gradijente pritiska, za proizvodnju tankozidnih kompozita. Izotermni CVI proces se komercijalno koristi u kompaniji DuPont (USA) u proizvodnji SiC matrica sa ugljeničnim vlaknima ili ojačanim SiC vlaknima.

10.10.2.2. Temperaturni gradijent

Vlaknasta predforma da bi bila spremna za infiltriranje se zagreva pomoću indukcionog grejanog grafitnog jezgra. Matrica se prvo presvlači na delu površine koji je u direktnom kontaktu sa jezgrom. Proces depozicije napreduje radikalno kroz vlaknastu predformu kako se ona zgušnjava i time postaje provodnja i toplija, (slika 18.) Ovaj proces može izbeći zatapanje površine i sprečiti ljuštanje i bilo kakvu mašinsku obradu jer je brzina depozicije viša u blizini grafitnog jezgra (njtoplja oblast) i spoljašnja površina vlaknaste predforme (najhladnija oblast) dobija malo ili nema uopšte depozita. Proces infiltriranja se obično odvija na atmosferskom pritisku sa jezgrom zagrejanim do $\sim 1100^{\circ}\text{C}$.



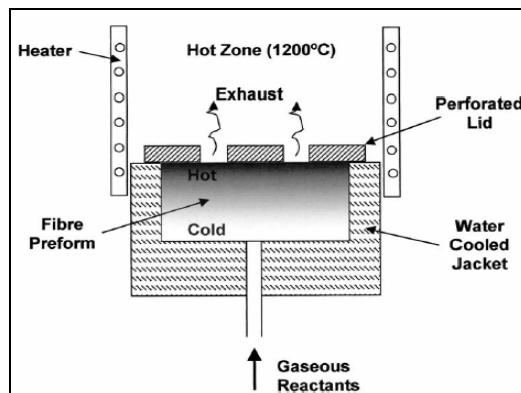
Slika 18 - Shematski prikaz CVI procesa koji koristi temperaturni gradijent

10.10.2.3. Temperaturni i gradijent pritiska

Ova metoda je razvijena u Oak Ridge Nacionalnoj Laboratoriji, SAD i još je u fazi razvoja [132, 133]. Shematski prikaz procesa je prikazan na slici 19.:

- (i) vlaknaste predforme su smeštene unutar grafitnog nosača koji je u kontaktu sa vodenom hlađenim distributerom metalnog gasa. Suprotan kraj predforme je izložen vrućoj zoni peći. Ovako je formiran veliki temperaturni gradijent preko vlaknaste predforme.
- (ii) gasovi reaktanti se dopremaju pod pritiskom ($\sim 2 \text{ MPa}$) do hlađene strane predforme i nastavljaju dalje do vrednog dela predforme u reaktoru, gde se reaktanti podvrgavaju dekompoziciji i hemijskoj reakciji do depozicije matričnog materijala. Ovakva depozicija povećava gustinu vrele oblasti predforme i time toplotnu provodljivost olakšavajući zoni depozicije da se premeta progresivno iz vreljih ka hladnijim oblastima. Ovakav prilaz značajno smanjuje vreme infiltracije sa nekoliko nedelja na manje od 24 h, i pot-

godan je za proizvodnju debelozidnih kompozita sa relativno prostim oblicima.



Slika 19 - Shematski prikaz CVI procesa koji koristi temperaturni i gradijent pritiska

11. POREĐENJE RAZLIČITIH METODA CVD

Iako postoji puno varijanti CVD procesa, kriterijum za izbor odgovarajućeg CVD procesa depozicije za specifičnu primenu i izbor metode za presvlačenje površine treba da:

- ne utiče ili pogorša osobine glavne mase materijala;
- bude sposobna za depoziciju zahtevanog tipa prevlake i njene debljine;
- bude sposobna za nanošenje uniformne prevlake na konstrukcionim komponentama imajući u vidu i veličinu i oblik;
- bude umerena u troškovima u odnosu na koštanje substrata, materijala prevlake, tehnike depozicije, smanjivanja vremena stajanja opreme i poboljšanja kvaliteta presvučenih krajnjih produkata.

Tabela 1. predstavlja rezime različitih varijanti CVD-a za depoziciju filmova, njihovih glavnih karakteristika različitih od termički aktivirane CVD i glavnih prednosti koje daju razlog za motivaciju njihovog razvoja.

12. UPOREĐENJE CVD SA DRUGIM TEHNIKAMA PRESVLAČENJA

Vredno je ukratko uporediti CVD sa drugim tehnikama depozicije iz parne faze, kao što je fizička depozicija iz parne faze (PVD), kao i ostale tehnike koje se ne odvijaju iz parne faze.

Postoje različiti načini proizvodnje prevlaka i filmova. Dobijanje iz parne faze izgleda kao jedini posupak koji je sposoban da proizvodi visoko čiste prevlake sa kontrolom strukture na atomskom nivou ili nanometarskom nivou i pri niskim temperaturama procesa, što je veoma važno naročito u industriji mikroelektronike i opto-elektronici. Osim toga, metode poluras-topa kao što je plazma raspršivanje i toplotno raspršivanje teže ka dobijanju poroznih debelih prevlaka koje imaju ograničeno polje primene.

Tabela 1 - Uporedenje različitih varijanti CVD-a

VARIJANTA CVD	KARAKTERISTIČNE OSOBINE	KARAKTERISTIČNE PREDNOSTI
Plazmom potpomognuta CVD	<ul style="list-style-type: none"> Koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju gasova kao i za obezbeđenje zagrevanja substrata Zahteva vakuum i složeniji reaktor za generisanje plazme 	<ul style="list-style-type: none"> Niže temperature depozicije i veća brzina depozicije Omogućava depoziciju šireg spektra filmova (dijamant, kubični BN, itd.) koje je teško sintetizovati konvencionalnim CVD ili PVD
Foto-asistirana CVD	<ul style="list-style-type: none"> Koristi svetlost kao izvor toplote (lučna lampa, CO₂ laseri, Nd-YAG lasere, argon jon laseri) 	<ul style="list-style-type: none"> Niže temperature depozicije i veća brzina depozicije Omogućava lokalizovanu depoziciju ili depoziciju selektirane oblasti Izbegava oštećenje filma zbog niskih energija pobudjivanja (<5 eV)
Epitaksija atomskog sloja	<ul style="list-style-type: none"> Koristi topotni/svetlosni izvor 	<ul style="list-style-type: none"> Kontrolisani rast epitaksijalnih filmova Depozicija monoatomskih slojeva
Elektrohemijska depozicija iz pare (EVD)	<ul style="list-style-type: none"> Obuhvata dvostepeni proces: <ol style="list-style-type: none"> zatvaranje pora CVD-om rast oksida EVD-om Izvori metalnog i kiseoničkog prekursora se uvođe sa suprotnih strana poroznog substrata i razdvojeni su proizvodima reakcije Deponovani materijali moraju posedovati izvesnu jonsku i elektronsku provodnost kako bi se nastavio rast gas-nepropusnih filmova 	<ul style="list-style-type: none"> Omogućava depoziciju gustih jon ili elektron provodnih oksidnih filmova na porozne substrate koji se ne mogu dobiti konvencionalnim CVD ni drugim tehnikama dobijanja iz pare
Metalo-organska CVD (MOCVD)	Koristi metaloorganike kao izvor prekursora	<ul style="list-style-type: none"> Niža temperatura depozicije
MOCVD Pulsnim Ubrizgavanjem	Koristi jedan izvor metaloorganskog tečnog prekursora i specijalnu brizgaljku/isparivač za generisanje parnog prekursora	<ul style="list-style-type: none"> Brzo isparavanje prekursora i kraće vreme dopreme parnog prekursora do reakcione zone, i veća brzina rasta ($\mu\text{m/s}$) Precizna kontrola debljine prevlake, stohiometrije i brzine rasta kod sinteze superrešetke i višeslojnih tankih filmova sa složenim slaganjem na nm nivou
Plameno potpomognuta CVD (FAVD i CCVD)	<ul style="list-style-type: none"> Koristi plamen kao izvor zagrevanja Izvodi se u otvorenoj atmosferi za depoziciju oksida 	<ul style="list-style-type: none"> Niski troškovi Brzo isparavanje prekursora i kraće vreme dopreme parnog prekursora do reakcione zone, i veća brzina rasta ($\mu\text{m/s}$)
Aerosolom potpomognuta CVD	<ul style="list-style-type: none"> Izvodi se u otvorenoj atmosferi za depoziciju oksida Koristi generisani aerosol prekursora 	<ul style="list-style-type: none"> Brzo isparavanje prekursora i relativno kraće vreme dopreme parnog prekursora do reakcione zone, i veća brzina rasta ($\mu\text{m/s}$) Niski troškovi Tanki ili debeli filmovi
• Pirosol • ESAVD/EAAJD	<ul style="list-style-type: none"> Ultrazvučni generator Elektrostatsko rapršivanje ili elektrostatski generator aerosola 	<ul style="list-style-type: none"> Tanki ili debeli filmovi Efikasnost troškova
Hemijska parna infiltracija	<ul style="list-style-type: none"> Uključuje difuziju i infiltriranje gasovitih reaktanata kroz poroznu vlknastu predformu gde se gasoviti rektanti podvrgavaju dekompoziciji i hemijskoj reakciji i depoziciji keramičkih matričnih materijala na površini vlakana u predformi 	<ul style="list-style-type: none"> Omogućava zgušnjavanje porozne keramičke predforme sa malim termičkim, hemijskim ili mehaničkim oštećenjima na lomljivim ojačanim vlaknima u poređenju sa klasičnim zgušnjavanjem i toplim presovanjem Komercijalna metoda za proizvodnju keramičkih matričnih materijala za kompozite keramičkih ojačanih vlakana

Tako su uspostavljene dve osnovne koncepcije depozicije iz parne faze, Hemijska depozicija iz Parne Faze (CVD) i Fizička Depozicija iz Parne Faze (PVD). PVD tehnike se dosta koriste od strane fizičara jer oni ne obuhvataju složenu hemiju i hemijske reakcije kao što je to slučaj kod na CVD baziranim tehnikama. Generalno gledano, ograničenja PVD-a su:

- (a) poteškoće u nanošenju prevlaka na komponentu složenog oblika zato što je to proces koji deluje "u zoni vidokruga";

- (b) poteškoće u depoziciji na velikim površinama zbog variranja u stehiometriji usled korišćenja čvrstih metala ili oksida, čija proizvodnja i instalacija dugo traje;
- (c) poteškoće u kontrolisanju stehiometrije što ima značajan uticaj na osobine filmova; i
- (d) relativno skup proces jer zahteva sofisticirani reaktor i vakuum sistem da bi se stvorili uslovi za generisanje i transport parnih vrsta.

Tabela 2. daje generalno poređenje između ove dve metode.

Tabela 2 - Poređenje između CVD i PVD depozicionih tehnika

CVD	PVD
Sofisticirani reaktor i/vakuum sistem	Sofisticirani reaktor i/vakuum sistem
Prostija oprema za depoziciju za koju nije predviđen vakuum sistem u varijantama CVD-a kao što su ESAVD, FAVD i CCVD	Vakuum sistem je definitivno neophodan da bi se olakšalo generisanje parnih vrsta i povećao srednji put parnih vrsta do dolaska na substrat
Skupe tehnike za LPCVD, plazmom potpomognute CVD, foto asistirane CVD, MOCVD, ALEP, EVD	Skupe tehnike
Relativno jeftine tehnike za AACVD i FACVD	
Proces "izvan zone vidokruga". Stoga, one mogu: <ul style="list-style-type: none"> • presvlačenje komponenti složenih oblika • depoziciju prevlaka sa dobrom i odgovarajućom pokrivnošću 	Proces "u zoni vidokruga". Stoga, one imaju: <ul style="list-style-type: none"> • poteškoće u presvlačenju komponenti složenih oblika • probleme sa pokrivnošću
Težnja ka korišćenju isparljivih/toksičnih hemijskih prekursora Manje isparljivo/"priateljiski" za okolinu prekursori su osvojeni kod varijanti CVD kao što su ESAVD i CCVD	Težnja ka korišćenju skupih sinterovanih meta/izvora koje imaju poteškoća u: <ul style="list-style-type: none"> • depoziciji na velikim površinama • variranju sastava i stehiometrije depozita
Prekursori iz više izvora teže da proizvode nestehiometrijske filmove Prekursori iz jednog izvora prevazilaze ove probleme	Više meta ili jedna meta imaju poteškoća u kontroli stehiometrije filmova jer različiti elementi isparavaju ili se raspršavaju pri različitim brzinama, izuzev kod metode laserskim odvajanjem
Visoke temperature depozicije kod konvencionalne CVD Niske do umerene temperature depozicije se mogu ostvariti upotrebom varijanti CVd kao što su plazmom potpomognuta CVD, foto asistirana CVD, MOCVD, ESAVD	Niske do umerene temperature

13. ZAKLJUČAK I PERSPEKTIVE

Ovaj rad je prezentovao pregled trenutnog i perspektivnog nivoa razvoja CVD procesa kao i njegove primene. Otkriveno je da je CVD važna tehnika za depoziciju visoko čistih filmova i prevlaka sa dobrom pokrivnošću. Različite varijante CVD-a su razvijene kako bi se zadovoljile potrebe za specifičnim primenama. To podrazumeva plazmom potpomognutu CVD, foto asistiranu CVD i metalo-organsku CVD za depoziciju na niskim temperaturama koja se koristi kod poluprovodnika; epitaksiju atomskog sloja za kontolisani rast epitaksijalnih filmova i depoziciju monoatomskih slojeva; MOCVD pulsnim ubrizgavanjem koja omogućava depoziciju super-rešetki i višeslojnih tankih filmova sa složenim pakovanjem na nanometarskom nivou; elek-

trohemijsku depoziciju iz parne faze za depoziciju gus-tih jon ili elektron provodnih oksidnih filmova na porozne substrate; hemijsku parnu infiltraciju za zgušnjavanje poroznih keramičkih predformi tokom proizvodnje keramičkih matričnih materijala za ojačane kompozite keramičkih vlakana.

Različiti CVD procesi nude širok spektar tankih filmova i prevlaka više nego bilo koja druga tehnika depozicije ili presvlačenja. Primeri primene CVD-a u oblastima poluprovodnih tankih filmova, zaštitnih prevlaka protiv habanja, korozije, oksidacije, hemijskih reakcija i otpornosti na termički šok, keramičkih vlakana i CMCs. Sposobnost CVD procesa da koriste bilo koji izvor prekursora i uslove procesa vode ka razvoju novih i poboljšanih materijala. Tu spadaju dijamantski filmovi

(koje je teško dobiti korišćenjem PVD ili drugih tehnika), super-rešetki i višeslojnih tankih filmova, nanostrukturnih materijala, slobodnih oblika i brzog modelovanja.

Pojava jeftinih, bez vakuma baziranih CVD tehnika (aerosolom potpomognuta CVD i plamenom potpomognuta CVD) nudi mogućnosti za primenu u velikoj oblasti masovne proizvodnje.

Mada metode bazirane na CVD-u generalno uključuju složen hemizam i hemijske procese, upotrebo online monitoringa i dijagnostičkih alata, zajedno sa boljim razumevanjem termodinamike, kinetike i transporta mase, pomoći će da se otkrije hemizam, mehanizmi kontrole brzine i dinamika fluida CVD procesa. Upotreba prekursora iz jednog izvora smanjuje broj parametara procesa koje treba pratiti. Ovakva poboljšanja u fundamentalnom razumevanju CVD procesa, kontroli depozicije i zaštiti okoline, zajedno sa mnogostranošću različitih varijanti CVD-a, kao i razvoj i pojavljivanje jeftinih tehnika i bez vakuma, će napraviti CVD važnom tehnologijom 21-og veka u oblasti tankih filmova i prevlaka, za poboljšavanje performansi filmova i razvoj novih naprednih materijala potrebnih za ispunjenje sve većih industrijskih i društvenih zahteva.

REFERENCE

- [1] De Lodyguine JS. Illuminant for incadecent lamps. US patent 575002 1893.
- [2] Choy KL. In: Nalwa HS, editor. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology, vol. 1; synthesis and processing. San Diego (CA): Academic Press; 2000. p.533.
- [3] Hartmann P, Haubner R, Lux B. Int J Refract Met Hard Mater 1998;16:207.
- [4] Pierson HO. Handbook of chemical vapour deposition. Park Ridge (NJ): Noyes; 1992.
- [5] Hunt LP, In: Cullen GW, editor. 10th Int. Conf. on chemical vapour deposition. Princeton (NJ): Electrochemical Society; 1987. p. 112.
- [6] Rebenne H, Pollard R. J Electrochem Soc 1985 1321932.
- [7] Choy KL, Derby B. J de Physique IV, Colloque C2 suppl. J de Physique II 1991;1:697.
- [8] Roth A. Vacuum tecnology. Amsterdam: North Holland; 1976. p. 60.
- [9] Jensen KF, In: Hitchman ML, Jensen KF, editors, CVD principles and applications. London: Academic Press; 1993. p. 50.
- [10] Schlichting H. Boundary layer theory. New York: McGraw/Hill; 1960.
- [11] Cranmer DC. Ceram Bull 1989;68:415.
- [12] Sherman A. Chemical vapour deposition for microelectronics. Park Ridge (NJ): Noyes; 1987.
- [13] Rossi RC. In: Schuegraf KK, editor. Handbook of thin film deposition processes and techniques. Park Ridge (NJ): Noyes; 1988. p. 80.
- [14] Kwakman LFT, Londow EJ, Granneman EHA, Martin F, Veler JC, Joly JP. Appl Surf Sci 1992; 70/71:629.
- [15] Bernex, (n. d). Report no. 756002 Bernex, CH-Olten, 1983.
- [16] Hintermann HWE. Thin Solid Films 1981;84:215.
- [17] Campbell I, Sherwood E. High temperature materials and technology. New York: John Wiley & Sons; 1967.
- [18] Bennet MJ, Houlton MR, Hawes RW. Corros Sci 1982;22(2):111.
- [19] Langley PA, Prevender TS. Thin Solid Film 1977;63:227.
- [20] Mattox DM. Thin Solid Film 1979;63:213.
- [21] Mullendore AW, Whitley JB, Pierson HO, Mattox DM. J Vac Sci Tecol 1981 181049.
- [22] Awasthi S, Wood J. Ceram Eng Sci Proc 1988; 9:553.
- [23] Mah T, Mendiratta M, Katz A, Mazodiyasni K. Ceram Bull 1987;66:304.
- [24] Kiesche RR, Clyne TW. Mater Sci Eng 1991; A135:145.
- [25] Das G. Metallurg Trans A 1993;21A:1571.
- [26] Staniaszek N. Mat World 1993;1:3.
- [27] Nathan M, Ahearn JS. Mater Sci Eng 1990; A126:225.
- [28] Bilba K, Manaud JP, Le Petitcorps Y, Quenisset JM. Mater Sci Eng A 1991;135:141.
- [29] Choy KL, Derby B. J de Physique IV Colloque C2 1991;1:697.
- [30] Choy KL, Durodola J, Derby B, Ruiz C. Composites 1995;26:91.
- [31] Choy KL, Derby B. Mater Sci 1994;29:3774.
- [32] Choy KL, Derby B. Mater Microscopy 1993;169:289.
- [33] Choy KL, Derby B. Electrochem Soc Symposium Proc 1993;93(2):408.
- [34] Choy KL. Scripta Matallurg et Material 1996; 34:1753.
- [35] Johnson DW, Curry DM. 27th Structures, Structural Design and Materials Conference, San Antonio (TX), May. AIAA paper No.86-0949-CP; 1986.
- [36] Oosterhout JC. Protective coating of carbon-carbon composites. Neth. Appl. NL 8402171; Feb 3 1986.
- [37] Hess DW, Graves DB. In: Hitchman ML, Jensen KF, editors. CVD principles and applications. San Diego: Academic Press; 1993. p. 387 [Chapter 7].
- [38] Bell AT. Solid State Technol 1978;21:89.
- [39] MsDavid EW, Cermak V, Dalgarno A, Ferguson EE, Friedman L. Ion molecule reactions. New York: Wiley; 1970.

- [40] Catherine Y. In: mathad GS, Schwarz GC, Smolinsky G, editors. *Plasma processing*. Pennington: Electrical Society, 1985. p. 317.
- [41] Jansen F. In: Glocke DA, Shah SI, editors. *Handbook of thin film process technology*. Bristol (UK): IOP; 1995.
- [42] Matsui Y, Yabe H, Sugimoto T, Hirose Y. *Diamond Relat Mat* 1991;1:19.
- [43] Shah SI, Waite MM. *Appl Phys Lett* 1992;61:26.
- [44] Ismat Shah S, Waite MH. In: Glocke DA, Shah SI, editors. *Handbook of thin film process technology*, X1.8. Bristol (UK): Institute of Physics; 1995.
- [45] Erdemir A, Bindal C, Fenske GR, Zuiker C, Krauss, Gruen DM. *Diamond Relat Mat* 1997;5:923
- [46] Bhusari DM, Yang JR, Wang TY, Lin ST, Chen KH, Chen LC. *Solid State Comm* 1998;107:301.
- [47] Erdemir A, Halter M, Fenske GR, Krauss A, Gruen DM, Pimenov SM. *Surf Coat Technol* 1997;94-95:537.
- [48] Asmann M, Herberlein J, Pfender E. *Diamond Rel Mat* 1999;8:1.
- [49] Wang WL, Liao KJ, Zhang RQ. *Mater Lett* 2000;44:336.
- [50] Huh JM, Yoon DY. *Diamond Rel Mat* 2000;9:1475
- [51] Plano LS, Stevenson DA, Carruthers JR, In: Purdunes AJ, Meyerson BM, Angus JC, Spear KE, Davis RF, Yoder MN, editors. *Diamond materials*, vol. 91-8. Pennington (NJ): Electrochemical Society; 1991. p. 290.
- [52] Lee KR, Eun KE, Kim KM, Choi KC. *Surface Coatings Technol* 1995;76-77:786.
- [53] Irvine SJC. In: Glocke DA, Shah SI, editors. *Handbook of thin film*
- [54] Donnelly VM, McCrary VR, Appelbaum A, Brasen D, Lowe WP. *J Appl Phys* 1987;61:1410.
- [55] Solanki R, Moore CA, Collins GJ. *Solid State Technol* 1985;58:1427.
- [56] Niinisto L, Ritala M, Leskela M. *Mat Sci Engng B Solid State mat Adv Technol* 1996;41:23.
- [57] Lau JE, Barth KW, Peterson GG, Endisch D, Topol A, Kaloyerous AE, et al. *Electrochem Soc* 1998;145:4271.
- [58] Suntola T. In: Glocke DA, Shah SI, editors. *Handbook of thin film process technology*, B1.5.1. Bristol (UK): Institute of Physics; 1995.
- [59] Suntola T, Anston J. *Soc Inform Display Dig* 1980:108.
- [60] Goto S, Higuchi K, Hasegawa H. *Inst Phys Conf Ser* 1991;120:547.
- [61] Goto S, Ishizaki J, Fukui T, Hasegawa H. *Jpn J Appl Phys* 1994;33:734.
- [62] Gupta JA, Woicik JC, Watkins SP, Mitano KE, Pellegrino JG, Croizer ED. *J Cryst Growth* 1998;195:34.
- [63] Isshiki H, Aoyagi Y, Sugano T. *Microelectron Eng* 1998;43-44:301.
- [64] Faschinger W, Sitter H. *J Cryst Growth* 1990; 99:566.
- [65] Rautiainen A, Koskinen Y, Skarp J. *Mat Res Soc Symp Proc* 1991;222:263.
- [66] Hsu CT. *Thin Solid Films* 1998;335:284.
- [67] Utriainen M, Kovacs C, Campbell JM, Niinistoe L, Reti F. *J Electrochem Soc* 1999;146:189.
- [68] Kukli K, Aarik J, Aidla A, Simon H, Ritala M, Leskelae M. *Appl Surf Sci* 1997;112:236.
- [69] Lujala V, Skarp J, Tammenmaa M, Suntola T. *Appl Surf Sci* 1994;82-83:34.
- [70] Jokinen J, Haussalo P, Keinonen J, Ritala M, Riihela D, Leskela M. *Thin Solid Films* 1996;289:159
- [71] Martensson P, Juppo M, Ritala M, Leskela M, Carlsson JO. *J Vac Sci Technol B* 1999;17:2122.
- [72] Suntola T. *Mat Sci Rep* 1989;4:261.
- [73] Ishii M, Iwai S, Kawata H, Ueki T, Aoyagi Y. *J Cryst Growth* 1997;180:15.
- [74] Utriainen M, Kroeger, Laukkonen M, Johansson LS, Niinistoe L. *Appl Surf Sci* 2000;157:151.
- [75] Ritala M, Leskelae M. *Nanotechnology* 1999;10:19.
- [76] CVD metalloorganics for vapour phase epitaxy, product guide and literature review, Danvers (MA): Morton International. Advanced Materials; 1993.
- [77] Ghandhi SK, Bhat IB. *MRS Bulletin* 1988;11:37.
- [78] Dupuis RD. In: Glocke DA, Shah SI, editors. *Handbook of thin film process technology*, B1.1:1. Bristol (UK): Institute of Physics; 1995.
- [79] Duchemin JP. *J Vac Sci Technol* 1981;18:753.
- [80] Ludowise MJ. *J Appl Phys* 1985;58:R31.
- [81] Stringfellow GB. *Organometallic vapour phase epitaxy, theory and practice*. San Diego (CA): Academic Press; 1989.
- [82] Putz N, Heinecke H, Heyen M, Balk P, Wayers M, Luth H. *J Crystal Growth* 1986;74:292.
- [83] Horikoshi Y, Minggawa S. *J Cryst Growth* 1994; 145:1.
- [84] Egawa T, Ishikawa H, Jimbo T, Unemo M. *Bull Mater Sci* 2000;22:363.
- [85] Anderson PL, Erbil A, Nelson CR, Tompa GS, Moy K. *J Cryst Growth* 1994;135:383.
- [86] Sugiura L, Shigendka K, Nakata F, Hirahara K. *J Cryst Growth* 1994;145:547.
- [87] Fujita S, Fujita S. *J Cryst Growth* 1994;145:552.
- [88] Pal P, Bhatt M, Narang V, Singh RA, Dube GC, Kumar V. *SPIE Proc Series* 1998;3316:810.
- [89] Manasevit HM, Simpson W. *J Electrochem Soc* 1975;122:444.
- [90] Tompa GS, Wolak E, Stall RA, George MA, Lippitt M, Norman JAT. *Mat Res Soc Symp Proc* 1992;282:323.
- [91] Jones AC, Alud J, Rushworth SA, Critchow GW. *J Cryst Growth* 1994;135:285.

- [92] Stall RA, Wolak E, Zawadski P. Mat Res Soc Symp Proc 1992;282:115.
- [93] Erbil A, Braun W, Zwak BS, Wilkens BJ, Boatner LA, Budai JD. J Cryst Growth 1992;24:84.
- [94] Tomonaga K, Sajashita Y, Nakashima H, Ada M. J Cryst Growth 1994;145:219.
- [95] Kumar ND, Kamalasan MN, Chandra S. Appl Phys Lett 1994;65:1373.
- [96] Sugimoto T, Yoshida M, Yamaguchi K, Yamada Y, Sugawara K, Shorohara Y, et al. J Crystal Growth 1991;107:692.
- [97] Sant C, Gibart P, Genou P, Verie C. J Cryst Growth 1992;124:690.
- [98] Senateur JP, Dubourdieu C, Galindo V, Weiss F. Application of pulsed injection MOCVD to the deposition of oxide single layers and superlattices. In: Choy KL, editor. Innovative/cost-effective processing of films and powders. London: Imperial College Press; 2002.
- [99] Molodyk AA, Gorbenko OY, Kaul AR. J Alloys Comp 1997;951:303.
- [100] Gorbenko OY, Bosak AA. J Cryst Growth 1998;186:181.
- [101] Leskela M, Mosla H, Ninistro L. Supercond Sci Tech 1993;6:627.
- [102] Gorbenko OY, Kaul AR, Wahl G. Chem Vapour Deposit 1997;3:4.
- [103] Studebaker DB, Zhang J, Marks YJ, Wang YY, David VP, Schindler JL. Appl Phys Lett 1998; 72:1253.
- [104] Matsuno S, Unemura T, Uchikawa F, Ikeda B. Jpn Appl Phys 1995;34:2293.
- [105] Senateur JP, Madar R, Thomas O, Weiss F, Madar R. In: Vincenzini P, editor. Advances in inorganic films and coatings. Italy: Techna srl.; 1995. p. 161.
- [106] Choy KL. Vapour processing of nanostructured materials. In: Nalwa HS, editor. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology. San Diego (CA): Academic Press; 2000. p. 533.
- [107] Taylor GI. Proc R Soc London Ser A 1964; 280:383.
- [108] Spiz J, Viuie JC. Fr. Patent 2, 110.622 1972.
- [109] Blandenet G, Lagrade Y. Thin Solid Films 1981; 77:81.
- [110] Choy KL, Bai W. British Patent 95 2550551995.
- [111] Choy KL, editor. Innovative and cost-effective materials processing method. London: Imperial College Press; 2002.
- [112] Choy KL. Electrostatic assisted aerosol based deposition methods. International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, ISMANAM-99, 1999, and the Euro Conference on Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials, Dresden, Germany; 1999.
- [113] Choy KL, Bai W, Carojrochkul S, Steele BCH. J Power Source 1997;71:361.
- [114] Choy KL, Feist JP, Heyes AL, Su B. J Mater Res 1999;14:3111.
- [115] Choy KL, Bai W. Preparation of oriented poly(vinylidene fluoride) thin films by a cost-effective ESAVD method. Thin Film Solid 2000;6:372.
- [116] Choy KL, Su B. J Mater Sci Lett 1999;18:943.
- [117] Su B, Choy KL. Mater Chem 1999;9:1629.
- [118] Su B, Choy KL. Thin Solid Films 2000;359:160.
- [119] Su B, Choy KL. J Mater Sci Lett 1998;18:1705.
- [120] Wei M, Choy KL. Inst Phys Conf Ser 2001;169:225.
- [121] Wei M, Choy KL. Advanced Materials-CVD Section 2002;8:15.
- [122] Ulrich GD. Chem Eng News 1984;62:22.
- [123] Pratsinis SE, Kodas TT. In: Willeke K, Baron P, editors. Aerosol measurement. New York: Van Nostrand-Reinhold; 1992 [chapter 33].
- [124] Sanders HJ. Chem. Eng News 1984;62:26.
- [125] Choy KL, Bai W, Charojrochkul S, Steele BCH. J Power Source 1998;71:361.
- [126] Hunt AT. In: Kumar A, Chung YW, Moore JJ, Smogorsky JE, editors. Surface engineering: science and technology I. The Minerals, Metals & Materials Society; 1999.
- [127] Hwang TJ, Shao H, Richards N, Schmitt JJ, Hunt A, Lin WY. Mat Res Soc Symp Proc 2000;575:239.
- [128] Isenberg AO. In: McItyre JDE, Srinivasan S, Will FG, editors. Proceedings of the symposium on electrode materials and processes for energy conversion and storage. Pennington (NJ): Electrochemical Society; 1977. p. 572.
- [129] Inaba M, Mineshige A, Nakanishi S, Nishimura I, Tasaka A, Kikuchi K, et al. Thin Solid Films 1998;323:18.
- [130] Bessette NF, George RA. Denki Kagaku 1996; 64:602.
- [131] Bickerdike RL, Brown ARG, Hughes G, Ranson H. Proc 5th Conf on Carbon. New York: Pergamon Press; 1962. p. 575.
- [132] Stinton DP, Besmann TM, Lowden RA. Am Ceram Soc Bull 1988;67:350.
- [133] Besmann TM, Stinton DP, Lowden RA. MRS bulletin 1988;13:45.

ABSTRACT

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF COATINGS

Chemical Vapour Deposition of films and coatings involve the chemical reactions of gaseous reactants on or heated substrate surface. This deposition method can provide highly pure materials with structural control at atomic or nanometer scale level.