

طراحی و ساخت دستگاه پوشش دهی شیمیایی در حالت بخار با فیلامان گرم و کاربرد آن در رشد نانو ساختارها

محمود قرآن نویس*، مجید مجتهدزاده، مجید عشق آبادی، علی شکوهی، پروین علیزاده، سعید نصیری
مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

از جمله روشهای متداول لایه نشانی، پوشش دهی شیمیایی در حالت بخار (CVD Chemical Vapor Deposition) می باشد. با تکنیک HFCVD می توان خواص الکتریکی، نوری و تریبولوژیکی سطح را تغییر داد. روشی است که می توان از آن جهت ساخت فیلمهای الماس استفاده نمود و در تکنولوژی نانو نیز از کاربرد بسیار برخوردار است. سیستم جهت ساخت لایه های نازک چون الماس و نانوتیوبهای کربنی مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی: HFCVD، طراحی و ساخت، نانو لوله های کربنی، ویفر سیلیکون، گاز استیلن

مقدمه

روند توسعه، همچون دیگر روشهای لایه نشانی ارتباط نزدیکی با نیازهای جامعه داشته است. اولین بار در سال ۱۹۶۶ میلادی Blocher توانست پوشش کربنی را به کمک CVD به روی زیر لایه بنشانند.^(۱) انجام پوششهای مختلف فلزی بسیار خالص و مواد الکترونیکی در پنجاه سال اخیر دارای رشد بسیار بوده اند ولی بدون شک نیاز و تقاضای صنایع میکروالکترونیک و نیمه هادی نیروی محرکه اصلی رشد و گسترش روش CVD بوده

* عهده دار مکاتبات

است. (۲-۴) کاربرد وسیع لایه های نازک و نیاز به ساخت مواد پیشرفته از جمله مواردی هستند که در تنوع روشهای لایه نشانی تأثیر گذار بوده اند. طراحی و راه اندازی سیستم HFCVD، این امکان را فراهم می سازد تا در آینده در زمینه رشد الماس و نانوتکنولوژی بتوان فعالیت های چشمگیری در مقیاس نیمه صنعتی نمود.

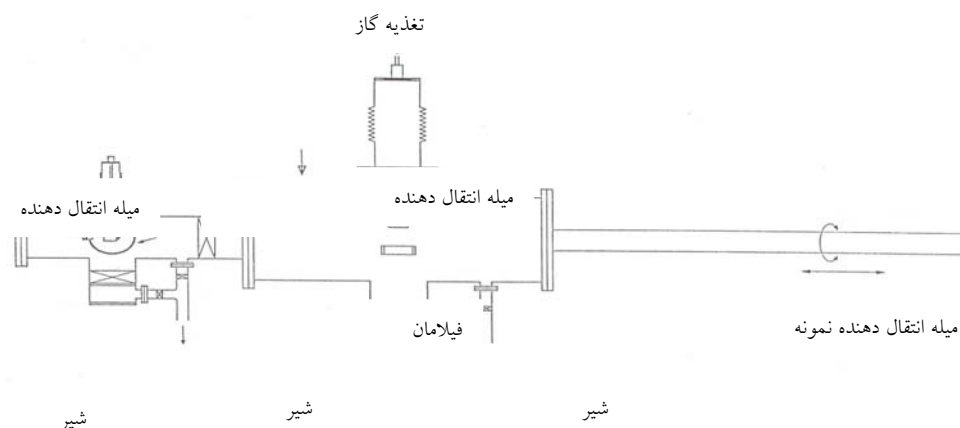
انباشت شیمیایی در حالت بخار (CVD) فرآیندی است که در آن فیلم جامد نازکی از فاز گازی به کمک واکنشهای شیمیایی بر روی زیر لایه می نشیند. لایه های نازک هادی فلزی^(۵) (Al, Cu, ...)، سیلیساید^(۶) (MoSi₂, TiSi₂)، لایه های هادی شفاف^(۷) (In₂O₃)، ابررسانا^(۸) (Tl-Ba-Ca-Cu-O)، لایه های نیمه هادی^(۹) (Si, GaInP)، لایه های اپتوالکترونیک^(۱۰) (GaAs, InP) و لایه های نوری بازتاب (Al, Ag, Au) و ضد بازتاب^(۱۱) (MgF₂) و ... از جمله موارد کاربرد روش فوق می باشند. در این روش جهت آغاز واکنشهای شیمیایی، نیاز به نیروی محرکه خارجی است که این نیروی خارجی با توجه به نیاز و نوع پوشش می تواند حرارتی و یا از نوع پلاسما باشد. در لایه نشانی الماس با توجه به اینکه روش CVD تنها روش ممکن است می توان از فیلمان جهت فعال سازی گاز استفاده نمود که به آن CVD با فیلمان گرم (HFCVD) اطلاق می گردد.

همچنین جهت تولید پلاسما می توان از امواج میکرونی (MWCVD) و یا رادیوفرکانس (RFCVD) استفاده نمود. از جمله کاربردهای نوین این روش، رشد نانوتیوبهای کربنی و ذرات نانومی باشد که توجه بسیاری از محققین را در زمینه تکنولوژی نانو بخود جلب کرده است. (۱۲-۱۸)

مواد و روشها

طراحی کلی

دستگاه آزمایشگاهی شامل دو اتاق خلاء می باشد (مراجعه به شکل ۱). اتاقک سنتز که همان رآکتور CVD است و پوشش دهی در آن صورت می پذیرد به حجم تقریبی ۱۷ لیتر، اتاقک ورود که خروج و ورود نمونه در آن صورت می گیرد به حجم تقریبی ۷/۵ لیتر، دو سیستم خلا جداگانه که برای رسیدن به خلا مناسب بصورت موازی با هم کار می کند. سیستم نمونه گذاری که شامل دو انتقال دهنده (manipulator) نمونه عمودی و افقی می باشد، سیستم گرم کننده و فیلامان جهت رسیدن به شرایط دمایی مناسب برای زیرلایه و فعال سازی گازهای ورودی، سیستم خنک کننده پمپهای پخشی و بدنه محفظه و منبع تغذیه برای گرم کننده و فیلامان اجزای اصلی دستگاه پوشش دهی شیمیایی در حالت بخار با فیلامان گرم (HFCVD) را تشکیل می دهند.



شکل ۱: شماتیک دستگاه پوشش‌دهی شیمیایی در حالت بخار با فیلامان گرم (HFCVD)

سیستم خلا

دو اتاقک به کمک سیستم خلاء دیفرانسیل هر کدام به صورت مجزا تا 10^{-5} torr خلاء می‌شوند و بین این دو اتاقک یک شیر خلاء دروازه‌ای پنوماتیک وجود دارد که با بستن آن، اتاق سنتز به هنگام ورود و یا خروج نمونه همیشه در خلاء نگه داشته شده و تمیز باقی می‌ماند. دریاچه دیگر اتاقک ورود که در این مرحله به کمک فلنج بسته می‌باشد. در این دستگاه دو پمپ گردشی و ۲ پمپ پخشی برای ایجاد خلاء در نظر گرفته شده است. پمپهای پخشی و اتاقک‌های دوگانه سنتز و ورودی توسط دو شیر پروانه‌ای پنوماتیک از هم جدا می‌شوند. برای سیستم بای‌پس و ارتباط بین پمپها و اتاقک‌ها از بلوزهای استیل و شیرهای دستی از جنس استیل و برای اتصال آنها به یکدیگر از سیستم سنتزینگ کلمپی استفاده شده است.

سیستم نمونه‌گذاری

نمونه به کمک میله انتقال از اتاقک ورودی به اتاقک سنتز برده می‌شود و بین گرم‌کننده و فیلمان قرار می‌گیرد. این عمل توسط دو میله انتقال عمودی و افقی انجام می‌شود. روش کار به این شکل می‌باشد که ابتدا توسط باز کردن فلنج اتاقک ورودی نمونه درآسانسور میله انتقال عمودی قرار داده می‌شود، سپس فلنج بسته شده و دو اتاقک به صورت مجزا به خلا مناسب رسیده و دریاچه دروازه‌ای جداکننده دو اتاقک باز شده و نمونه توسط میله انتقال دهنده افقی به روی گرم‌کننده منتقل می‌شود.

سیستم گرم‌کننده و فیلمان

گرم‌کننده برای گرم کردن زیر لایه تا دمای 750°C درجه سانتی‌گراد و فیلمان برای گرم کردن و فعال‌سازی گازهای ورودی از طریق انتقال دهنده گاز با قابلیت تنظیم فاصله مابین نمونه و فیلمان، استفاده می‌گردد.

سیستم خنک‌کننده

سیستم خنک‌کننده از دو سیستم بسته تشکیل شده است که یکی از آنها برای خنک کردن پمپ‌های پخشی و دیگری برای خنک کردن محفظه سنتز استفاده می‌شوند. این دو سیستم نیز توسط یک سیستم آب‌باز (آب شهر) خنک می‌شوند. آب داخل سیستم‌های بسته توسط یک الکتروموتور به داخل جداره‌های پمپهای پخشی و بدنه

محفظه سنتز پمپ شده و سپس در یک محفظه ۳۶۰ لیتری جمع آوری می شود. در داخل این محفظه لوله های ماریپیچی تعبیه شده که از داخل آنها آب شهری عبور می کند و گرمای آب داخل محفظه ۳۶۰ لیتری را جذب کرده و به بیرون انتقال می دهد.

منابع تغذیه

برای تامین توان لازم برای گرم کردن گرم کننده و فیلمان دو منبع تغذیه جداگانه طراحی شده است. منبع تغذیه گرم کننده از نوع D.C با جریان حداکثری ۵۰ آمپر و ۳۰ ولت می باشد و منبع تغذیه فیلمان از نوع D.C با جریان ۲۰ آمپری و ولتاژ ۲۰ ولت می باشد.

معیارهای طراحی

دستگاه ساخته شده در دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات (شکل دو) دارای خصوصیات زیر می باشد:

کاربرد دو اطاقک مجزای سنتز و اولیه را می توان به این شکل توضیح داد که در صورت خریداری دستگاه های آنالیز مانند XPS و میکروسکوپ اوزه و نصب آن بر روی اطاقک اولیه می توان آنالیزهایی بلافاصله بعد از سنتز و بدون قرار گرفتن در محیط انجام داد. همچنین برای انجام چند آزمایش متوالی می توان صرفه جویی چشمگیری در زمان انجام داد بعلاوه استفاده از دو اطاقک مانع از انتقال آلودگی به اطاقک سنتز در زمان جابه جایی نمونه ها می شود.

وجود دو اطاقک که قابلیت جدا شدن از هم را دارند نیاز به داشتن دو سیستم خلا موازی را ایجاب می کند. از ملزومات انجام آزمایشات متوالی وجود سیستمهای بای پس می باشد که در طراحی این سیستم نیز پیش بینی شده است.

با توجه به هندسه قرار گیری نمونه ها در اطاقک اولیه و محل سنتز در اطاقک سنتز نیاز به دو انتقال دهنده نمونه با دو درجه آزادی وجود دارد. انتقال دهنده نمونه از اطاقک اولیه به اطاقک سنتز یک درجه آزادی به صورت مستقیم در راستای افق و یک درجه آزادی به صورت چرخشی در صفحه عمود بر آن دارد. همچنین انتقال دهنده نمونه (آسانسور) در اطاقک اولیه دارای یک درجه آزادی به صورت مستقیم در راستای عمودی و درجه آزادی دیگری به صورت چرخشی در صفحه عمود بر آن می باشد.

باتوجه به مهم و قابل تغییر بودن پارامتر فاصله مابین نمونه و فیلمان در ساخت نانو لوله های کربنی لوله نگهدارنده فیلمان که وظیفه انتقال گاز را نیز دارد، قابلیت انتقال در جهت عمودی را دارا می باشد.

با توجه به شرایط خاص دمایی مورد نیاز در ساخت نانو لوله های کربنی در این روش از دو منبع گرمایی یکی بصورت گرم کننده کرافیتی و دیگری بصورت فیلامان استفاده می شود.

برای خنک کردن پمپهای پخشی خلا و همچنین جلوگیری از انتقال گرمای زیاد گرم کننده کرافیتی که به دیواره های اطاقک سنتز منتقل می شود از دو سیستم خنک کننده مجزا استفاده می شود.



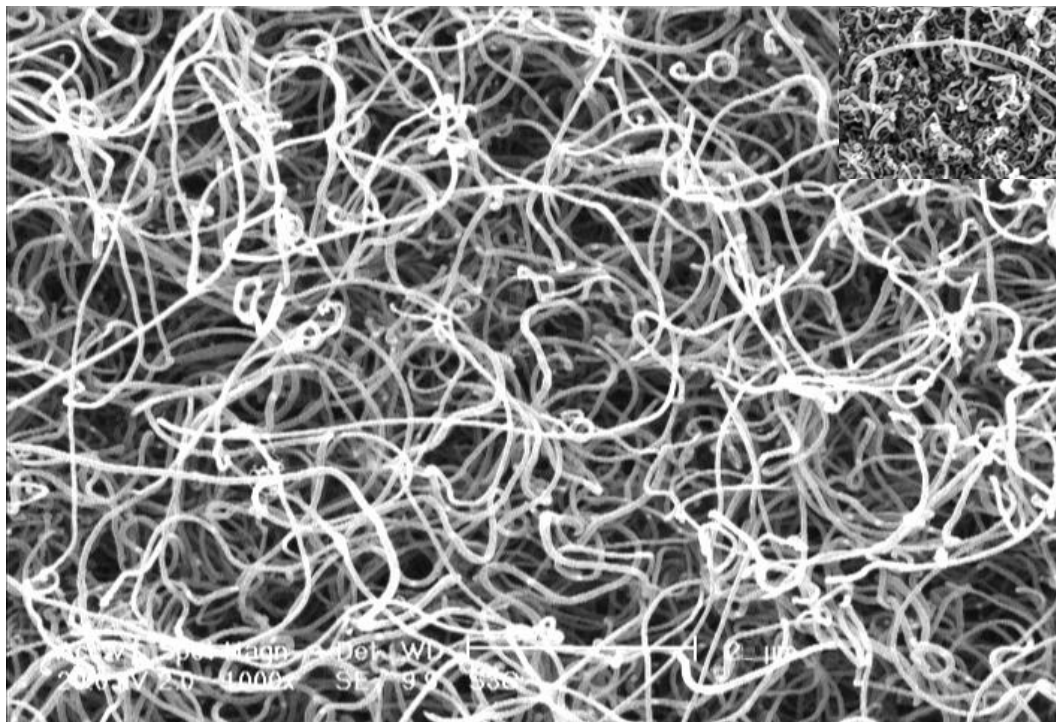
شکل ۲: دستگاه ساخته شده در مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما

تجربه عملی

پس از ساختن دستگاه و اتمام مراحل ساخت مهمترین مرحله استفاده از دستگاه و نمونه گذاری می باشد که در این مرحله هدف رشد نانولوله های کربنی بر روی بستر سیلیکون می باشد. به این منظور: ابتدا بستر سیلیکون با استفاده از امواج فراصوت در سه مرحله با حلالهای اتانول، استن و آب مقطر آماده سازی شد. سپس برای رشد نانولوله های کربنی در داخل محفظه دستگاه قرار گرفت. فشار جهت آماده سازی محفظه 10^{-5} torr بوده، پس از رسیدن به این فشار ابتدا در فشار کاری 10 torr با دبی جریان 100 sccm با دمای فیلامنت 1600°C و دمای بستر 500°C به مدت زمان 30 دقیقه گاز هیدروژن با خلوص 99/99٪ به منظور ایجاد تخلخل در سطح بستر به سیستم تزریق گردید. بعد از ایجاد تخلخل، مرحله اصلی رشد نانولوله های کربنی با تزریق گاز استیلن بعنوان گاز منبع کربن و گازهای هیدروژن و آمونیاک بعنوان گازهای رقیق کننده به ترتیب با دبی جریان 40 sccm و 200 sccm و 80 sccm به اجرا درآمد که در این مرحله فشار کاری برابر با 22 torr و دمای فیلامنت تقریباً 1800°C و دمای بستر 600°C بوده است. این کار در مدت زمان 60 دقیقه صورت گرفته است.

نتایج و بحث

نمونه پس از انجام پروسه رشد جهت آنالیز و گرفتن نتایج با استفاده از میکروسکوب روبش الکترونی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفت که نمونه ای از نتایج SEM در شکل شماره ۳ مشاهده می شود



شکل ۳: تصویر SEM نانو تیوب رشد داده شده بر روی بستر Si با استفاده از دستگاه HF-CVD ساخته شده در مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما

همانگونه که تصویر SEM نشان می‌دهد، نانو تیوب های رشد یافته دارای چند خصوصیت بارز می‌باشد: پیوستگی و داشتن طول زیاد: با توجه به محفظه‌ای عاری از مواد مزاحم که با ایجاد خلاء اولیه مناسب (10^{-5} torr) بدست آمده است و نیز یونیزاسیون پیوسته و مناسب مولکولهای گاز ورودی و نیز از طرفی یونیزاسیون نزدیک در محل نشت باعث ایجاد چنین پیوستگی و افزایش طول نانو تیوب‌های رشد یافته شده است. حجم بالای نانو تیوب‌های رشد یافته در واحد سطح: با توجه به اینکه سطح بستر قبل از رشد با استفاده از گاز هیدروژن مورد عملیات Etching قرار گرفته است. این عملیات با توجه به انتخاب مناسب زمان و دما و دبی گاز به بهترین شکل صورت گرفته و باعث افزایش میزان تخلخل و ایجاد سایت‌های اولیه در سطح بستر جهت رشد شده است.

یکنواختی نسبی نانو تیوب‌های رشد یافته از نظر قطر: یکنواختی نیز با توجه به عوامل مؤثر ذکر شده بر پیوستگی و طول زیاد نانو تیوب‌ها و نیز حجم بالای رشد نانو تیوب‌ها در واحد سطح قابل توجیه می‌باشد. به این ترتیب که با توجه به ایجاد عملیات Etching مناسب سطح و نیز استفاده از یک گاز مناسب در این مورد سایت های ایجاد شده دارای اختلاف کمتری از نظر اندازه با یکدیگر می‌باشد. این مسئله در کنار یونیزاسیون مناسب و دبی

گاز و نیز در نظر داشتن سایر پارامترها مانند فاصله فیلامنت از بستر و دمای بستر باعث ایجاد یکنواختی نسبی شده است.

نتیجه‌گیری

در نهایت می‌توان با بررسی نتایج بدست آمده و مقایسه این نتایج با سایر نمونه‌های مشابه رشد داده شده، با استفاده از تکنیک‌های دیگر نظیر CVD نتیجه گرفت که دستگاه HFCVD جهت رشد نانوتیوب‌های کربنی دارای کارایی بالایی می‌باشد. از طرفی با توجه به وجود تعدد پارامترهای مؤثر در عملیات رشد، کنترل و محاسبه این پارامترها و انتخاب بهینه آنها از اهمیت بسزایی جهت رسیدن به نتیجه مطلوب برخوردار است؛ که با استفاده از سیستم HFCVD قادر به کنترل بهتر این پارامترها می‌باشیم.

References:

- Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K., and Jagadish, C., Editors, *Semiconducting transparent thin films*, Institute of Physics Publishing, London (1995).
- Hitchman, M.L., and Jensen, K.F., (Editors) *Chemical Vapor Deposition on Over View*, Academic press Lnc., San Diego (1993).
- Sze, S.M., *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, Wiley and Sons, New York (1985).
- Constand, L., Speisser, C., and Le Normond, F., *Surf. Sci.*, **387**, 28 (1997).
- Arnault, J.C., Demuynck, L., Speisser, Le., and Normand, C.F., *Eur. J. Phys. Chem. B* **11**, 327 (1999).
- Cojocar, C.S., Larijani, M., Misran, D.S., Singh, M.K., Veis, P., and F. Le Normand, *Diamond and Related Materials*, **13**, 270 (2004).
- Sanchez, G., Wang, W.L., Polo, M.C., and Estere, J., *Diamond and Related Materials*, **9**, 200 (2000).
- Song, B. H., and Yoon, D.Y., *Diamond and Related Materials*, **9**, 82 (2000).
- Huang, J.T., Yeh, W.Y., Hwang, J., and Chang, H. *Thin Solid Films*, **315**, 35 (1998).
- Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassel, A., and Hash, A., *Plasma Source Sci. Tech*, **12**, 205 (2003).
- Arnault, J.C., Vonau, F., Wyczisk, F., and Legagneu, P.X., *Diamond and Related Materials*, **13**, 261 (2004).
- Dikonimos M.Th., Giorgia, R., Lisia, N., Pillionia, L., Salernitanoa, E., Sarto, F., and Alvisib, M., *Diamond and Related Materials*, **13**, 305 (2004).
- Zhang, Y.F., Tang, Y.H., Zhang, Y., and Lee, C.S.I., *Chemical Physics Letters* **330**, 48 (2000).
- Suna, Y. Gua, C.Z., Liua, W., and Jin, Z.S., *Diamond and Related Materials*, **13**, 1187 (2004).

15. Oida, S., Sakai A., and Nakatsuka, O., *Applied Surface Science*, **254**, 7697 (2008).
16. Okazaki, T., and Shinohara, H., *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 606 (2003).
17. Choi, S., Lee, S., and Koh, K.H., *Current Applied Physics*, **651**, 38 (2006).
18. Lee, S., Choi, S., Park, K.H., Chae, K.W., Cho, J.B., Ahn, Y., Park, J.Y., and Koh, K.H., *Thin Solid Films*, **516** (5), 700 (2008).