

PLAZMAÖSSZETÉTEL VIZSGÁLATA CVD GYÉMÁNTLEVÁLASZTÁS KÖZBEN

PhD téziszfüzet

KOVÁTS ANTAL
Témavezető: DR. DEÁK PÉTER



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
ATOMFIZIKA TANSZÉK
2010

A kutatások előzménye

A gyémánt nemcsak ékszerészeti szempontból értékes, hanem más anyagokhoz viszonyított extrém tulajdonságai miatt az ipar és a technológia számára fontos és ígéretes anyag. A természetben előforduló gyémánt korlátozott méretei és elérhetősége miatt sok esetben nem teszi lehetővé a jó tulajdonságok kihasználását. Mindezek miatt hosszú ideje kutatják a mesterséges előállítás lehetőségét. A mesterséges gyémánt lehetővé teszi az olyan alkalmazásokat, amiket tömbi egykristályokkal nem vagy csak nagyon költségesen lehetne megvalósítani.

A kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) történő gyémántsintézis gyakorlati megvalósítása megnyitotta az utat a gyémánt különleges tulajdonságainak széleskörű alkalmazása előtt, melyek egy része már a piacra került (pl. vágó eszközök kopásálló bevonatok, optikai ablakok, lencsék). CVD módszerrel ma már számos szubsztrátra (hordozóra) lehet polikristályos gyémántbevonatot készíteni. A szubsztrátok közül a szilícium az egyik legelterjedtebb. A polikristályos réteg tulajdonsága sok szempontból hasonló az egykristályos réteg tulajdonságaihoz. Jó elektromos szigetelőképesége, nagy hővezetése és alacsony dielektromos állandója együttesen kitűnő elektronikai hordozóanyaggá teszik. Új irány a mikrokristályos rétegek fúziós reaktorban történő alkalmazása a nagy ellenálló képesség és jó hővezetés miatt. A MEMS és félvezető elektronikai eszközöket előszeretettel alakítják ki SOI (Silicon-on-insulator, szilícium szigetelőn) szeleteken. Utóbbi időben egyre nagyobb figyelmet kapnak a szilícium dioxid helyett CVD gyémánt szigetelő réteggel létrehozott ún. SOD (silicon-on-diamond, szilícium gyémánton) szeletek. A teljesítményelektronikai alkalmazáshoz egykristályos réteg szükséges, ami jelenleg még egykristályos gyémánt, illetve az igen drága bórnitrid szubsztrátok kivételével nem valósítható meg. Homoepitaxiális gyémántrétegek alkalmazásával már több működő, extrém tulajdonsággal rendelkező félvezető eszköz bemutatásra került (pl. Schotky diódák (Vescan2010) tranzisztorok (Aleksov2003)).

Természetesen a többi alkalmazásnál is jobban használhatóak lennének az egykristályos rétegek. Az első lépés ez irányban, ha texturált rétegeket növesztünk. A rétegek morfológiája a növesztési körülmények függvényében igen változatos képet mutat.

A korai leválasztási technikák közös vonása a 10–100 mbar közötti nyomású C/H/(O) gázkeverékkel fűtőszál vagy plazmakisülés révén közölt energia, és a 650–950 °C között tartott hordozó. A különböző gyakorlati eljárások fejlődéséhez jelentősen hozzájárult az a kísérleti és elméleti kutatómunka, amely tisztázta a gázkeverékben létrejövő különböző reaktív gyökök és molekulák, illetve a szubsztrát felület közötti transzport folyamatok és reakciók elméletét, valamint a felületi diffúziós, beépülési és növekedési mechanizmusokat

Az ismereteink a növesztési körülmények és a morfológia kapcsolatáról azonban még közel sem teljesek. A kialakult morfológiát praktikusán nehéz vagy lehetetlen lényegesen módosítani, ezért mindenképpen növekedés közben kell a morfológiát kontrollálni. Ehhez információt kell szerezni a növekedés közben lezajló folyamatokról.

Egyre nyilvánvalóbbá válik, hogy a CVD gyémántsintézis további fejlődéséhez, különös tekintettel az egykristály növesztésre illetve az alacsony hőmérsékleten való növesztésre (melyek számos felhasználás szempontjából fontosak lennének), szükség van a gyémánt magok kialakulásának, azaz a nukleációjának illetve a gyémánt növekedésének jobb megértésére és szabályozására. A nukleáció meghatározó jelentőségű a réteg morfológiájánál, homogenitásánál, a hibahelyek keletkezésénél, a hordozóra való tapadásnál illetve, hogy milyen szubsztrátok vonhatók be gyémántréteggel. A növekedési folyamat mélyebb megértése pedig hozzájárulhat a gyors leválasztáshoz, nagyobb méretű felületek homogén réteggel történő bevonásához és jó minőségű rétegek tömeges előállításához.

A BME Atomfizika Tanszék Felületfizikai Laboratóriumában (BME-AFT) 1994-ben készült el egy mikrohullámú (MW) plazmával működő CVD berendezés, jó minőségű, tiszta gyémántrétegek előállítására, és 1998-ra kifejlesztésre került egy ún. ionsugár tömegspektrómetert (IBMS) ami alkalmas a plazma hordozófelület-közeli ionösszetételének és az ionok energia-eloszlásának in situ, on line mérésére előfeszítéses nukleáció (BEN) közben (Kátai1999) .

Célkitűzések

Doktori munkám az IBMS fejlesztésére és további alkalmazására irányult a CVD gyémántsztézis elméletéhez és gyakorlatához való hozzájárulás érdekében.

Első célkitűzésem azon az elképzelésen alapult, hogy az ionenergiák IBMS-sel történő mérése módot ad azok visszaszabályozására az előfeszítés megfelelő változtatásával, és így lehetővé teszi a másodlagos magképződés akadályozását vagy elősegítését: magyarul a kialakuló szemcseméretet, ill. a textúra kontrollját.

Második, a gyémátnukleáció mechanizmusára irányuló célkitűzésem azzal az irodalomban időről időre felbukkanó, a saját tapasztalataink által is megerősített megfigyeléssel állt kapcsolatban, hogy a nukleáció-sűrűség függ a szubsztrát hőmérsékletétől. Ez természetesen összefügghet a felületen lezajló folyamatok sebességével, de a változó hőmérsékleteken a szubsztrát felett beálló eltérő kvázi-stacionárius gázösszetételből érkező ionok változó energia-eloszlásával is. Ezért célul tűztem ki a szubsztráthőmérséklet és a nukleáció során mérhető ionenergiák közötti összefüggés vizsgálatát.

Az ionenergiák nukleációs paraméterektől való függésének ismerete a textúra kontrollja szempontjából is fontos, mert a gyémánt atomok kimozdítási küszöbenergiája kb. 80 eV, e felett tehát a kialakuló gyémántmagokon másodlagos nukleáció várható. Az egyes ionfajták relatív gyakorisága ismeretének viszont a nukleációs folyamat modellezhetősége érdekében van jelentősége

A nukleáció IBMS vizsgálata mellett a növesztést is tanulmányozni kívántam. Fő célom az volt, hogy az IBMS-t alkalmassá tegyem, a nukleáció mellett, a növesztés közbeni gázösszetétel kimérésére is, hogy azután meghatározhassam a különféle aktív molekulák és gyökök emelt nyomású (100 mbar körüli) leválasztás esetén érvényes arányát. Az IBMS eredetileg a nukleációs szakasz ionösszetételének vizsgálatára készült, amikor a viszonylag alacsony ionizáltsági fokú plazmából az ionokat az alkalmazott előfeszítés hajtja a hordozófelület és az abba preparált mintavételező nyílás felé. Ez nem tette szükségessé, a bonyolult működési feltételek pedig lehetővé, hogy az IBMS-t a beérkező semleges részek utólagos ionizálására szolgáló (un. cross beam) elektronágyúval szereljük fel. Elvben az egyes szénhidrogén molekulák és gyökök ionizáltsági foka adott plazmakörülmények között eltérő lehet, tehát az ionösszetétel nem feltétlenül tükrözi a plazma hordozófelület közeli tényleges összetételét. Az sem szükségszerű, hogy a körülmények (pl. metán/hidrogén arány) változásával az ionösszetétel változása monoton kövesse a tényleges összetétel változását. Ugyanakkor korábbi méréseink (Katai2000; Kátai1999) mégis erre utaltak: az IBMS-sel mérhető ioneloszlás függése a bevezetett CH₄ arányától a 25 mbar körüli tartományban jól követte a (posztionizációval működő) MBMS mérés (McMaster1995) eredményeit. Az azonos körülmények között végzett MBMS és IBMS mérések hasonlósága adott reményt arra, hogy utóbbi segítségével is kaphatunk a tényleges plazmaösszetételre, vagy legalább annak metánarány függésére vonatkozó információt, és a kisnyomású MBMS méréseket referenciaként használva a magasabb nyomású (100 mbar körüli) növesztés körülményei között végzett IBMS mérés kalibrálásával meghatározható lesz, mennyiben tér el az összetétel az alacsonyabb (25 mbar) nyomáson érvényesektől.

Vizsgálati módszerek

A mérések során használt berendezés egy mikrohullámmal gerjesztett plazmával segített CVD reaktor a hozzáépített analitikai eszközökkel, az úgynevezett IBMS (Ion Beam Mass Spectrometry) berendezés. Ennek lényege az, hogy a mintán kialakított 10 mikronos lyukon a felületre érkező ionokból egy nyalábot formálunk, melyet egy kvadrupol tömegspektrométerbe és egy energiaanalizátorba vezetünk, majd detektáljuk. Így a minta felületén uralkodó körülményeket a nukleáció és a növekedés alatt in-situ módon követhetjük

Új tudományos eredmények

1. Az ionenergiák vizsgálata nukleáció közben

1a. Az ionenergiák BEN folyamat közbeni mérését felhasználva egy eljárást dolgoztam ki, amellyel sikerült a felületre érkező ionok energiáját végig a gyémánt atomelmozdítási küszöbe alatt tartva nukleációt létrehozni, illetve ezt követően gyémántrétget réteget leválasztani. Megmutattam, hogy ezzel a módszerrel homogénebb réteg állítható elő úgy, hogy a nukleáció-sűrűség kellően magas marad. [1][2] [3] [6][7]

1b. Megmutattam, hogy az előfeszítéses nukleáció során az ionenergiák a mintahőmérséklettől csak nagyon gyenge függést mutatnak, így a nukleáció sűrűség mintahőmérséklettől való függése a felületi reakciók eredménye.

2. Új mérési módszer kidolgozása és az IBMS berendezés tovább fejlesztése

Új eljárást dolgoztam ki az MW-CVD rétegleválasztás közben a hordozó felület-közeli gázösszetétel in situ, tömegspektrometriás meghatározására, amely minden eddigi eljárásnál alkalmasabb arra, hogy a metastabil gyökök részarányát is pontosan meghatározza. Ennek érdekében az IBMS berendezést alkalmassá tettem a 100 mbar tartományban való működésre úgy, hogy kis előfeszítés mellett is értékelhető intenzitás legyen. Ehhez az átalakítás során új ionoptikát terveztem és építettem be, mely lényegesen javított az érzékenységen és a reprodukálhatóságon. [4][8][9]

3. Gázösszetétel pontosabb kimérése a 25 mbar-os tartományban

Az új módszer segítségével megmértem a különböző szénhidrogének részarányát a H₂ gázhoz adott CH₄ arány függvényében, 0.35 és 8% között. Miközben a korábbi mérésekkel összhangban a leggyakoribb részecskék az acetilén molekulák (C₂H₂) és a metil gyökök (CH₃), az MBMS-sel (McMaster1995) korábban nem detektált C₂H gyökök mennyisége kvantitatíve megközelíti az utóbbiakét, valamint további gyökök is megjelennek. Méréseimet összehasonlítva az MBMS eredményekkel a stabil részecskék viselkedését illetően jó egyezés mutatkozik, de látszik, hogy az MBMS a növekvő szénhidrogén mennyiséggel növekvő mértékben a CH₃ részarányát is nagyságrendileg alulbecsli. Ez a gyökök mérés közben bekövetkező rekombinációjának következménye. A mérési eredményem megmutatta, hogy a CH₃ és C₂H gyökök együttes mennyisége összemérhető az acetilén molekulákéval, és így a tisztán acetilén reakciókon alapuló növekedési modellek kinetikai helyességét megkérdőjelezi [4][8][9]

4. Gázösszetétel mérése 100 mbar-on

A 100 mbar-os tartományban először sikerült megmérni a gázösszetételt CVD gyémántleválasztás során.

Megállapítottam, hogy, míg 25 mbar-on legnagyobb számban a C_2H_2 és CH_3 molekulák érkeznek a gyémántfelületre addig 100 mbar-on a C_2H a legjelentősebb összetevő, mely aránya kb. 8-szorosa az alacsonyabb nyomású esethez képest. Mindeközben a növekedési sebesség is hasonló mértékben nőtt, mely alátámasztja azt, hogy a C_2H -nek fontosabb szerepe van a növekedésben. Ez a megfigyelésem összhangban van az elméleti számítások eredményeivel, amelyeket azonban megfelelő kísérleti bizonyíték hiányában eddig figyelmen kívül hagytak. [5]

Irodalmi hivatkozások listája

- Aleksov, A. et al., 2003. Diamond field effect transistors—concepts and challenges. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7), 391-398.
- Csikvari, P. et al., 2009. Investigation of the combined effect of argon addition and substrate bias on the growth of ultrananocrystalline diamond layers. *Diamond and Related Materials*, 18(12), 1459-1465..
- Csorbai H et al., 2003. Microwave-CVD Diamond Protective Coating for 3D Structured Silicon Microsensors. *Materials Science Forum*, 414 - 415, 69-74.
- Kasu, M. et al., 2007. Diamond-based RF power transistors: Fundamentals and applications. *Diamond and Related Materials*, 16(4-7), 1010-1015.
- Katai, S. et al., 2000. Plasma analyser for plasma-assisted surface process diagnostics up to 100 mbar. *Vacuum*, 56, 39-43.
- Kátai, S. et al., 1999. Measurement of ion energy distributions in the bias enhanced nucleation of chemical vapor deposited diamond. *Journal of Applied Physics*, 86(10), 5549.
- McMaster, M.C. et al., 1995. Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH_4 versus C_2H_2 . *Diamond and related materials*, 4(7), 1000-1008
- Vescan, A. et al., 2010. High temperature, high voltage operation of diamond Schottky diode. *Diamond and Related Materials*, vol. 7, 1998, pp. 581-584.

Az eredmények hasznosítása

A nukleáció közbeni ionenergiák kifinomultabb szabályozása elvileg esélyt adhat egy sokkal jobban orientált vagy akár heteroepitaxiális gyémántréteg létrehozására. A visszszabályozás technikájával és a hordozó feletti potenciálviszonyok vizsgálatával sikerült nem sík felületet egyenletesen gyémánttal bevonni (Csorbai2003). Az összetétel mérések alapján új, pontosabb növekedési modellek állíthatók fel, amelyek a technológia ipari optimalizálásában, a nagy felületen, nagy sebességgel történő leválasztásban kaphatnak fontos szerepet. A továbbfejlesztett berendezéssel pedig a nanokristályos és ultrananokristályos gyémánt leválasztás alapkérdései is tisztázhatók, amelyre már az első kísérletek megtörténtek (Csikvári2009) Ezen túl a berendezés, és a kidolgozott módszer más plazma diagnosztikai mérésre is alkalmazható

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] Sz. Kátai, A. Kováts, I. Maros, P. Deák,
Ion energy distributions and their evolution during bias-enhanced nucleation of
chemical vapour deposition of diamond, *Diamond Relat. Mater.*, Vol 9 (2000) p.317-
321
Impakt faktor:**1,591**
Független hivatkozások:**7**
- [2] Kováts A., K. Csorbai H., Deák P
Újeredmények a kisnyomású szintéziss elelőállított gyémántrétegek terén
BKL-Kohászat 135, 33-38 (2002).
- [3] H. Csorbai, A. Kováts, Sz. Kátai, Gy. Hárs, Cs. Dücső, E. Kálmán, P. Deák
Microwave -CVD Diamond layers on 3D structured Si for Protective Coating
Diamond and Related Materials Vol. 11 (2002) 519–522
Impakt faktor:**1,734**
Független hivatkozások:**1**
- [4] Kováts, P. Deák
Gas composition at the substrate in MW CVD diamond growth: an old problem
revisited
Diamond Relat. Mater., Vol 14, (2005) p. 1517-1521
Impakt faktor:**1,670**
Független hivatkozások:**3**
- [5] Peter Deák, Antal Kováts, Peter Csíkváry, István Maros, and György Hárs
Ethynyl (C₂H): a major player in the chemical vapor deposition of diamond, *Applied
Physics Letters* 90, 051503 (2007)
Impact factor:**3,97**
Független hivatkozások:**1**

Konferenciák

- [6] Csorbai, A. Kováts, Sz. Kátai, Gy. Hárs, Cs. Dücső, E. Kálmán, P. Deák
Microwave -CVD Diamond layers on 3D structured Si for Protective Coating
*12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon
Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, 2-7 September 2001*
- [7] Hárs György, Kováts Antal, Kováchné Csorbai Hajnalka, Deák Péter
CVD gyémántrétegek és alkalmazásaik
*IV. Országos Anyagtudományi Anyagvizsgáló Anyaginformatikai Konferencia és
Kiállítás 2003. október 12-14.*
- [8] Kováts, P. Deák
Gas composition at the substrate in MW CVD diamond growth: an old problem
revisited
*15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon
Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Riva del Garda, Trento, Italy 2004*

- [9] Kovats, P. Deák
Gas composition at the substrate in MW CVD diamond growth
Carbon Materials Theoretical and Experimental Aspects -International Symposium(2005)

Nem a disszertáció témájához kapcsolódó egyéb közlemények

- [10] Battery status detection method and system, *szabadalom* JP2009244180
- [11] A. Kovats
Battery Management For Safety Critical Electrical Systems In Future Cars
2nd Automotive EESystems Forum, Munich, Germany, 2006 INVITED
- [12] A. Kovats
Battery Management For Safety Critical Electrical Systems In Future Commercial Vehicles
5th International CTI Forum Commercial Vehicles, Augsburg, Germany 2005 INVITED
- [13] T. Mihálffy, I. Maros, P. Basa, A. Kováts, L. Udvardi
Thermal and chemical analysis of a radio-frequency atmospheric air discharge with metal electrodes
Proceedings 17th Europhysics Conference on Atomic & Molecular Physics of Ionized Gases (2004)
- [14] T. Mihálffy, A. Kováts, T. Hornos, G. Purcsel, L. Udvardi, G. Varga, E. Shiba,
Experimental investigation and modelling of a radio-frequency atmospheric pressure air glow
Proceedings XVI. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (2003)