

Szepes László

## Szárnyaló molekulák – felületi rétegek

*(Készült az ALKÍMIA MA c. sorozat keretében előadott anyag alapján, amely elhangzott 2013. február 14-én, az ELTE Kémiai Intézetében.)*

Felületi rétegek, bevonatok kialakítása szinte egyidős az emberi civilizáció történetével. Számos régészeti lelet árulkodik arról, hogy már őseink is előszeretettel alkalmazták a felületmódosítási technikákat, elsősorban dekoratív és felületvédelmi célzattal. Jó példa erre a legendás kínai agyaghadsereg, amelyet az első kínai császár, Csin Si Huang-ti sírhelyén tártak fel az i.e. III. évszázadból. A hadsereg egyes alakjainak színes lakkborítása egyaránt szolgált dekorációs és felületvédelmi célokat (1. ábra).



1. ábra. A kínai agyaghadsereg egy festett figurája

Továbbá, bizonyos fegyverek, így kardok felületén található 10-15 mikrométer vastag króm-oxid réteg pedig 2000 éven keresztül segített megőrizni azok élességét. Időközben a felületi rétegek kialakítása mind az alkalmazások, mind a technikák tekintetében egyre bővült és napjainkban a laboratóriumi és ipari eljárások fontos részét képezi. A technikák igen széles skálán váltakoznak a legegyszerűbbtől (festés, szórás) az oldatos és elektrokémiai módszereken (anódos oxidáció, katódos redukció) keresztül egészen a bonyolult megoldásokig, amely-

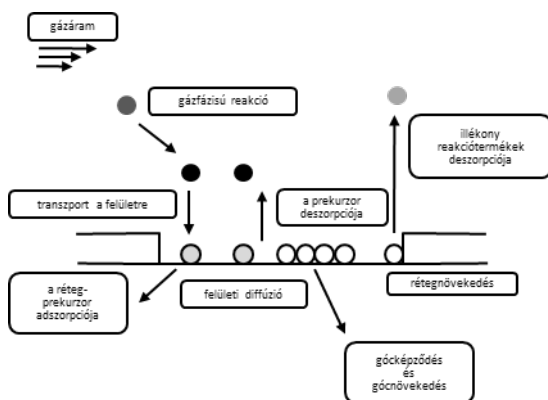
nek egyik jellemző képviselője a kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (azaz angolul Chemical Vapour Deposition, rövidítve: CVD).

Jelen írásban ez utóbbi technikával foglalkozunk részletesen. Választásunkat az indokolja, hogy modern világunk mindennapos eszközei számos esetben felületi vékonyrétegek kialakításával kapcsolatosak. Példaképp említhetjük a mikroelektronikai vékonyrétegeket (vezetők, szigetelők, félvezetők), vagy a felületi keménybevonatokat különböző gépi és kézi szerszámokon. A tárgyalás során bemutatjuk az alapjelenséget, a kiindulási anyagok (prekursorok) különböző fajtáit, a kísérleti berendezés jellemző alaptípusait (reaktorok), a leválasztott vékonyrétegek fontosabb anyagcsoportjait felhasználás szerint rendszerezve, végül áttekintésünket néhány alkalmazási példával zárjuk.

A kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (CVD) hő, fény, vagy plazma segítségével aktivált gáznemű reaktánsok (prekursorok) disszociációján és/vagy azok kémiai reakcióin alapul, amely stabilis, szilárd végtermék leválasztását eredményezi. A leválasztást homogén gázfázisú reakciók és/vagy heterogén kémiai reakciók eredményezik; ez utóbbiak egy fűtött felületen, vagy annak közvetlen környezetében játszódhatnak le. Mindez az alábbi „reakcióegyenlettel” összegezhető

**prekursor (*g*) + energia → felületi réteg (*s*) + egyéb termékek**

Mindez szemléletesen a 2. ábrán látható.



2. ábra: A CVD reaktorban lejátszódó folyamatok

A filmképződés egyes lépései tehát a következők:

- a reagensek (prekursorok) elpárologtatása és gázáramban történő bevitele a reaktorba;
- a prekursorok reakciói gázfázisban; melynek során reaktív átmeneti termékek (intermedierek) és gáz-halmazállapotú melléktermékek keletkeznek;
- a reaktánsok transzportja a céltárgy (szubsztrátum) felületéhez;
- a reaktánsok megkötődése (adszorpciója) a felületen;
- felületi reakció, diffúzió és gócképződés, amely végül a kívánt bevonat felépülését eredményezi;
- a bomlás illékony melléktermékeinek eltávozása a felületről (deszorpció), majd a reakciótérből.

Mindezek alapján meghatározhatók azok az általános elvárások, amelyek fontosak egyes anyagok prekuzorként történő felhasználásához, ezek a

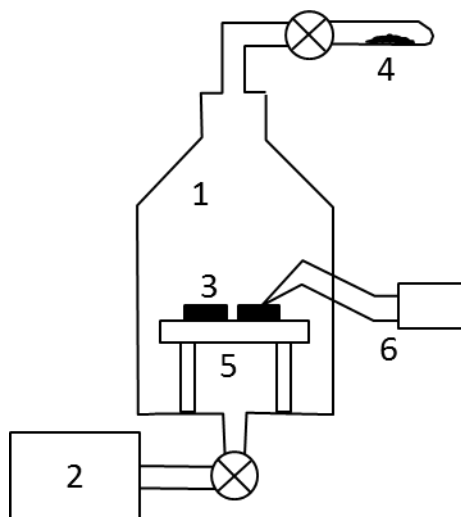
- megfelelő illékonyság mérsékelt elpárologtatási hőmérsékleten, amely szükséges a kielégítő rétegnövekedési sebesség biztosításához, („szárnyaló molekulák”);
- stabilitás (ne történjék bomlás az elpárologtatás során);
- elegendően nagy különbség a párolgás és filmképzés hőmérséklete között;
- nagy kémiai tisztaság (pl. mikroelektronika - félvezetők);
- világos, egyértelmű bomlási mechanizmus a keletkező melléktermékek beépülése nélkül (pl. halogénszennyezés elkerülése fém-halogenidek hőbontása során);
- jó kémiai összeférhetőség egyéb, reaktív reakciókomponensekkel, többkomponensű prekuzor-elegyek felhasználása során;
- hosszú élettartam közönséges körülmények között (biztonságos tárolás);
- egyszerű és olcsó előállíthatóság;
- egészségre ártalmatlan (vagy csak kismértékben ártalmas).

A rétegleválasztást CVD reaktorokban végzik, amelynek legfőbb egységei a prekuzor forrás; a gázkezelő rendszer, amellyel szabályozni lehet a reakciótérbe bejutó gázkeverék mennyiségét és össze-

tételét; a reakciótér, amely tartalmazza a mintatartót a szubsztrátummal (ez utóbbi kapcsolatban áll, valamilyen energiaforrással); és az elszívó rendszer a melléktermékek eltávolítására és a csökkentett nyomás biztosítására. Kisnyomású eljárás esetén: ez igen gyakran egy vákuumszivattyú, vagy bonyolultabb esetben egy vákuumrendszer.

A reaktorok többféle szempont szerint csoportosíthatók. A csoportosítás egyik leggyakrabban használt szempontja az energiaátadás mikéntje; ennek alapján beszélhetünk termikus, plazmával segített, valamint nagyenergiájú fotonokkal aktivált CVD folyamatokról.

A hagyományos, termikus CVD reaktorban magát a reaktor falát („melegfalú”), vagy a mintatartót („hidegfalú”) melegítik közvetlen ellenállásfűtéssel, illetve rádiófrekvenciás indukciós hevítéssel. A 3. ábra egy hidegfalú reaktor egyszerűsített rajzát mutatja.



3. ábra. Hidegfalú CVD reaktor

(1. reakciótér, 2. szivattyú, 3. szubsztrátum, 4. prekursor, 5. mintatartó és fűtés, 6. hőmérsékletmérés és -szabályozás)

A termikus CVD-nek az a hátránya, hogy a hőérzékeny céltárgyak károsodhatnak a leválasztás során. A leválasztás hőmérséklete csökkenthető plazmával segített CVD alkalmazásával (plasma-

enhanced CVD, PECVD), amelynek során csökkentett nyomáson gázfázisú elektromos kisülést hoznak létre a reakcióterben. A kisülésben keletkező elektronok a prekursor molekulákkal ütközve hozzák létre azokat a kémiai aktív részecskéket, amelyek részt vesznek a rétegleválasztásban.

Hasonló előnyökkel rendelkezik a nagyenergiájú fotonokkal végzett CVD eljárás is. Ennek során a rétegépítő anyag prekursorát ultrabolya sugárzással bontják.

Az alkalmazott nyomás is széles skálán változik az atmoszférikus nyomástól egészen a nagyvákuum körülményekig – ez is lehet egyféle osztályozási szempont (atmoszférikus, közepes nyomású, kisnyomású CVD).

Ezen túlmenően még számos osztályozási elv kínálkozik, ilyenek például a prekursor betáplálásának módja (vivőgáz, aeroszolos stb.) vagy kémiai összetétele (szervetlen, fémorganikus stb), de ezekre itt nem áll módunkban részletesen kitérni.

A CVD-vel leválasztott vékonyrétegek legfontosabb anyagcsoportjai a következők:

- félvezetők, pl. Si, Ge, úgynevezett III-V, II-VI anyagok mikroelektronikai, optoelektronikai és energiaátalakító berendezésekben (pl. napelemek);
- szigetelők mikroelektronikai alkalmazásra, pl.  $\text{SiO}_2$ , AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- védőbevonatok mechanikai, korróziós, oxidációs és egyéb kémiai behatások, valamint hőmérsékleti igénybevétel ellen, továbbá dekoratív célokból (pl. TiN, SiC, BN,  $\text{ZrO}_2$  stb);
- optikai anyagok, például fémtükrök (pl. Ag, Al, Ni).

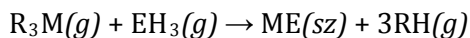
A következőkben néhány szemléletes példán mutatjuk be a vékonyrétegek előállítását és alkalmazását.

A félvezetőipar slágervegyületei az ún. III-V, vagy II-VI anyagok. Ebben az elnevezésben a „III-V”, illetve „II-VI” jelző a periódusos rendszer oszlopainak sorszáma utal. (Ez a számozás persze már idejélmúlt és a kémikusok nemzetközi szervezetének ajánlása szerint „13-15”, illetve „12-16” vegyületekről kellene beszélnünk, azonban a szakmai köznyelv – így mi is – még napjainkban is ezt a régies számozást használja.) Az elnevezés például, a III-V vegyületek esetén, arra utal, hogy ezek a vegyületek az Al-csoport (Al, Ga, In, Tl) és a N-csoport elemeiből (N, P,

As) keletkeznek. Ismertebb képviselőik a gallium-arzenid, GaAs; a gallium-nitrid, GaN; az indium-foszfid, InP; vagy az indium-gallium-arzenid-foszfid, InGaAsP.

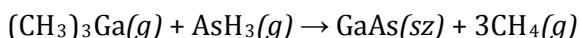
Ezeket az anyagokat úgynevezett optoelektronikus berendezésekben használják, amelyek jó hatásfokkal alakítják át az elektromos energiát fénné és fordítva, azaz a fényt elektromos energiává. A CD lejátszóknak és a száloptikás kommunikációs rendszerekben használt félvezető lézer optoelektronikus eszköz, de ilyenek még a napelemek és a világító diódák (LED-ek) is.

A gallium-arzenid leválasztása MOCVD módszerrel történik, ahol az MO betűk a prekursor kémiai minőségére (*fémorganikus* = *metal-organic*, rövidítve: MO) utalnak, ugyanis az  $R_3M$  vegyület közvetlen fém-szén kötést tartalmaz, így az szerves fémvegyület. Az előállítást leíró kémiai egyenletek igen bonyolultak és szoros összefüggésben vannak a kísérleti körülményekkel, ugyanakkor a bruttó reakcióegyenlet igen egyszerű. Általános esetben:



ahol M a III. csoportbeli fématom, pl. Al, Ga, In; R szerves csoport, tipikusan metil-, vagy etilcsoport; és E jelöli az V. csoportbeli elemet, pl. N, P vagy As.

A GaAs konkrét esetében az előállítás bruttó reakcióegyenlete a következő:



Ebben az esetben persze nem beszélhetünk egészségre és környezetre ártalmatlan prekursorokról, mivel a trimetil-gallium és az arzán egyaránt igen mérgező és gyúlékony vegyület. Azonban a gallium-arzenid hatalmas tudományos haszna és a vele járó gazdasági előnyök nem kérdőjelezték meg költséges, ugyanakkor biztonságos, egészségre és környezetre nem ártalmas gyártási technológia kifejlesztését.

Itt érdemes megjegyezni, hogy a szerves fémvegyületeket igen gyakran használják prekursoroként, mivel általában illékonyak, kicsi (néhány-szor száz °C) a bomlási hőmérsékletük (gyenge fém-szén kötés!) és egyszerű bomlási mechanizmussal töredeznek (a szerves molekuláris lehasadása). További előnyt jelent az is, hogy bizonyos rétegek

leválasztásánál (Pl. fém-karbidok) a rétegalkotó elemek ugyanazon molekulában megtalálhatók (fém- és szénatomok).

A felületi rétegek egy kiterjedt és változatos családját képezik a felületi keménybevonatok. Az elnevezés arra utal, hogy bizonyos tömbanyag felületén kemény, mechanikai védelmet biztosító vékonyrétegekről van szó. Ez persze nem zárja ki azt, hogy a réteg nem rendelkezhet egyéb hasznos tulajdonságokkal is a korrózióvédelem és elektromos sajátságok területén. A szilícium-karbid (SiC) például kiváló keménybevonat, ugyanakkor félvezető is, továbbá védelmet nyújt számos kémiai behatással szemben. A keménybevonatok általában fémek karbidjai, szilicidjei, nitridjei és boridjai, azaz adott fémnek szénnel, szilíciummal, nitrogénnel és bórral alkotott binér vegyületei. A kemény anyagok legáltalánosabb sajátságait a karbidok példáján mutatjuk be.

A karbidok olyan vegyületek, amelyekben a szén hozzá hasonló, vagy nála kisebb elektronegativitású elemekkel vegyül. Előállításuk történhet elemekből, magas hőmérsékleten, közvetlen módszerrel; fém-oxidokból és szénből, szintén magas hőmérsékleten; gázfázisban, fématomok és szénhidrogének reakciójával, valamint CVD módszerrel fémorganikus vegyületekből vagy illékony fémvegyületekből (pl. halogenidok, hidridek) és szénhidrogénekből. A karbidok három csoportba sorolhatók, ezek a következők:

- Sószerű (ionos) karbidok, pl.  $\text{CaC}_2$  vagy  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Ezek a vegyületek vízzel és híg savakkal szénhidrogének keletkezése közben reagálnak.
- Kovalens karbidok, amelyekben az alkotóelemek méretben és elektronegativitásban igen hasonlóak. Rendkívül kemény, kémiaiilag inert vegyületek, jellemző képviselőjük a szilícium-karbid (karborundum, SiC), vagy a bór-karbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ).
- Intersticiális karbidok, az átmenetifémekkel alkotott binér vegyületek. Szerkezeti jellegzetességük, hogy az átmenetifémek rácsközi helyeibe szénatomok épülnek be. Legjellemzőbb tulajdonságaik a magas olvadáspont, nagy keménység, kémiai ellenállóképesség és elektromos vezetés.

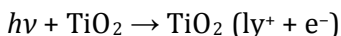
A fenti felsorolásból látható, hogy keménybevonatként a kovalens és intersticiális karbidok jöhetnek számításba. Az alábbi táblázatban

néhány karbid alkalmazását és CVD előállításának prekursorait gyűjtöttük össze.

Fém-karbid	Alkalmazás	CVD prekursorok
TiC	keménybevonat vágó, hengertő és prészszerzőmokon	[TiCl <sub>4</sub> ]/[CH <sub>4</sub> ]; [(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> ]/[H <sub>2</sub> ]
ZrC	atomreaktorok üzemanyag kapszulája	[ZrCl <sub>4</sub> ], [ZrBr <sub>4</sub> ]/[CH <sub>4</sub> ]
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	védőbevonat korróziós és mechanikai behatások ellen	[CrCl <sub>3</sub> ]/ <i>n</i> -bután
WC, W <sub>2</sub> C, W <sub>3</sub> C	szerszám-bevonat, katalizátor	W(CO) <sub>6</sub>
V-karbid	védőbevonat korróziós és mechanikai behatások ellen	[V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]
SiC	kék LED-ek, védőbevonat	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>4</sub> Si

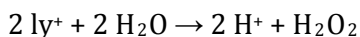
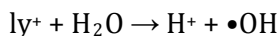


Végül érdemes szót ejteni a vékonyrétegek egy katalitikus alkalmazásáról, az öntisztító üvegekről. A jelenség lényege a fotokatalízis. Ezt a hatást az üveg felületére CVD technikával leválasztott titán-dioxid ( $\text{TiO}_2$ ) réteg fejt oly módon, hogy a félvezető tulajdonságú oxidrétegre eső fotonok elektron ( $e^-$ ) - lyuk ( $ly^+$ ) párokat hoznak létre, amelyek elősegítik szabad gyökök képződését. Ennek következtében – víz és oxigén jelenlétében – hidroxilgyököket eredményező oxidációs-redukciós folyamatok játszódnak le a titán-dioxid rétegen az alábbiak szerint:

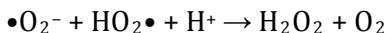
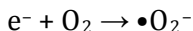


ahol "ly+" a félvezetőben képződő pozitív lyukat jelenti.

Az oxidációs lépés:



A redukciós lépés:



A hidroxilgyökök igen reaktív, oxidáló ágensek, amelyek az üveg felületén megtapadt szerves szennyezőket elbontják. A vízdékony bomlástermékeket végül is az eső lemossa és az üvegfelület megtisztul a nagyvárosi aeroszokok zsíros szennyeződéseitől.

Ebben az írásban áttekintést szeretnénk volna adni a kémiai gőzfázisú rétegleválasztás alapjairól és alkalmazásairól. Az áttekintés szükség-szerűen felszínes és hézagos, mivel egy naponta megújuló, hatalmas tudományterületről van szó. Mégis abban reménykedünk, hogy sikerült hasznos ismereteket átadni egy olyan technikáról, amelynek kézzelfogható termékei jelen vannak a legbonyolultabb tudományos eszközökben és a leghétköznapiabb használati tárgyokban is. Ami pedig a jövőt illeti – az elemek periódusos rendszerére tekintve – a perspektíva szinte határtalan a lehetséges variációk nagy száma miatt. Így bizton állítható, hogy jelen sorok olvasóinak is akadhat még dolga ezen a területen, ha pályaválasztásuk és szakmai érdeklődésük úgy alakul.