PLASMA ENHANCED CVD

Modifikace práškových částic diamantu v chemické plazmové rotační reaktorové komoře

Autor: Przemysław Ceynowa,
Koszalin University of Technology, Poland

CO JE CVD?

- **Chemical vapor deposition (CVD)** je chemický proces, který slouží k výrobě vysoce výkonných pevných materiálů s vysokým stupněm čistoty. Tento proces se často používá v polovodičovém průmyslu k výrobě tenkých vrstev. V typickém procesu CVD, pracuje wafer (podklad) s jedním nebo více těkavými prekurzory, které reagují a / nebo se rozloží na povrchu substrátu, aby bylo dosaženo požadované depozice. Často jsou produkovány vedlejší těkavé látky, které se odstraní průtokem plynu přes reakční komoru.

POPIS CVD

- Depozice vrstvy je zahájena chemickou reakcí uvnitř komory naplněné odpařovánými činidly v inertním nosném plynu

- Energie dodávaná okolí způsobí reakci rozptýleného činidla a vytvoří tak požadovanou materiálovou vrstvu přes cílovou plochu

CVD PROCES

- APCVD (simply CVD, atmospheric pressure CVD) :
  zvýšená teplota, ale za atmosférického tlaku (10^5 Pa)

- LPCVD (low pressure CVD) :
  využívá vakuum (< 10 Pa) ke zvýšení depoziční rychlosti a jednotnosti

- PECVD (plasma enhanced CVD) :
  posílení reakce a umožnění velmi nízké teploty depozice

CO JE PECVD ?

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) je proces, při kterém jsou zářící výboje plazmy trvale udržovány v reakční komoře. Tato technologie byla vyvinuta pro splnění poptávky z polovodičového průmyslu na nízké teploty nanášení vrstev nitridu křemíku pro pasivaci a izolaci kompletních zařízení, která by mohla být vystavena teplotám, které jsou běžné pro CVD ~1000 °C.

CO JE PECVD ?

Nejběžnější způsob, jak vybudit plazmu je RF pole. PECVD je většinou používán pro deponování dielektrik, proto vodiče nebude fungovat. Frekvenční rozsah je obvykle od 100kHz do 40MHz. Proces nevyžaduje hluboké vakuum, takže se používá snížený tlak mezi 50 mtorr a 5 torr. iontová hustota je obvykle mezi 109 – 1011 1/cm3 a průměrná elektronová energie mezi 1 a 10 eV.

CO JE PECVD ?

- Přítomnost plazmy mění termodynamiku povrchových reakcí a výrazně snižuje teplotu, při které jsou tyto reakce možné. Například, pro TiC není depoziční reakce termodynamicky možná pod 1218 0K. Nicméně, v přítomnosti plazmy, je reakce možná za velmi nízkých 700 0K.

- Následující tabulka obsahuje vzorky materiálů deponovaných PECVD metodou.

MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (MP-CVD)

Mikrovlnné výboje (tzv. indukce) jsou způsobeny zavedením elektřiny na plynu pomocí elektromagnetického pole o vysoké frekvence v rozsahu od 300 MHz to 10 GHz. Plazmové mikrovlnné výboje lze vyvolat v plazmových reaktorech různých typů. Obvykle to nejsou elektronické zařízení, pracující při tlacích 0.1 Pa do někola atmosfér, vzácné plyny a molekuly. Nejběžnější je plazmatická indukce, při které k ionizaci průtoku plynu dochází v důsledku jeho pohybu uvnitř cívky při vysokých frekvencích.

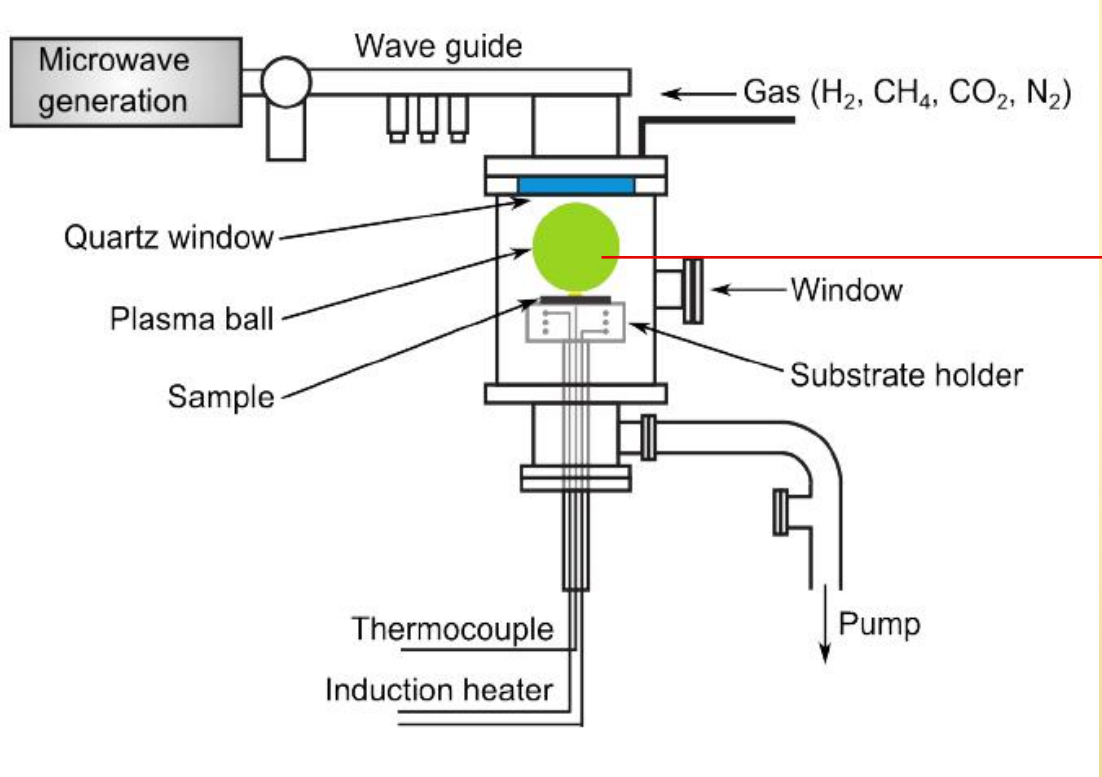
MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (MP-CVD)

Plasmatroniky jsou navrženy jako kapacitní mikrovlnné plazmové hořáky a generátory kavity. Kapacita mikrovlnných reaktorů se pohybuje v rozmezí od několika wattů do stovek kilowattů. Jejich hlavní aplikace jsou spojeny s tepelným zpracováním v moderní elektrometalurgii protože mikrovlnná plazma má své výhody, jako jsou vysoké teploty, vysoká čistota topného média a svoboda při výběru plynové atmosféry [1, 2].

[1] Janowski T. , St ryc zewska H. D. and Mizeraczyk J . (Guest Eds) Journal of Advanced Oxidation Technologies, Special Issue on selected papers from International Conference on Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection ELMECO'5, vo. 5, no 2, 2006

[2] Miz erac zek J . , Ja s iński M. , Zakrzewski Z. , Hazardous gas treatment by atmospheric pressure microwave discharges, Plasma Physics and Control Fusion, 47, Special Issue: invited papers from: 32 European Physical Society Conference on Plasma Physics, B589, B602, 2005

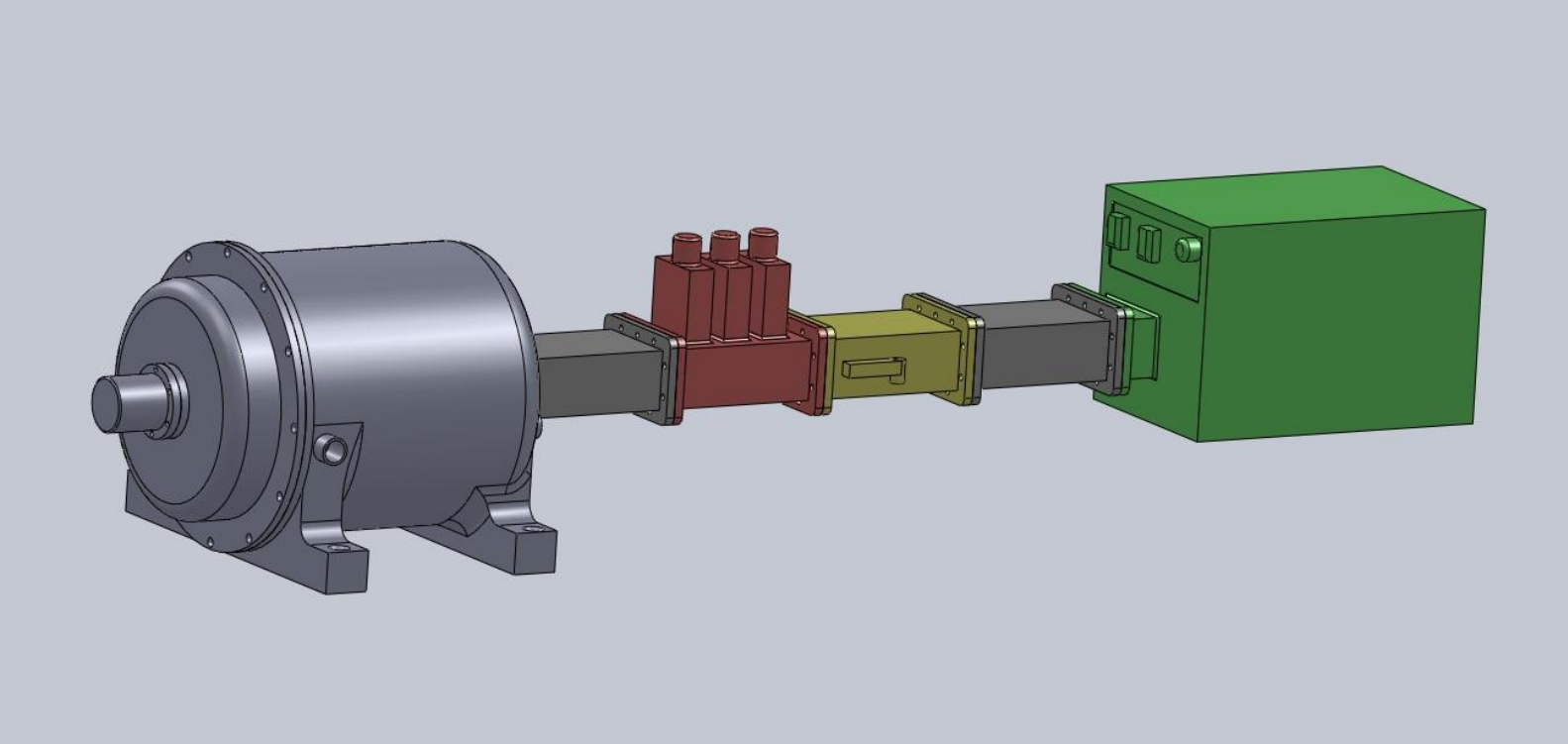
MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (MP-CVD)



Obr. 1 Schéma MP-CVD komory

CÍLE STUDIA

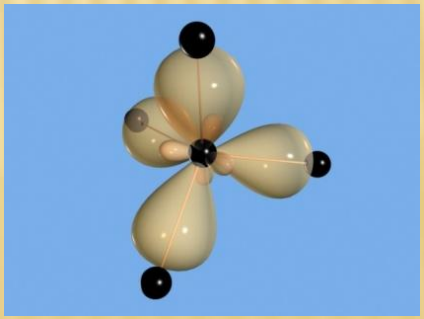
- Projekt se zaměřuje na rozvoj a návrh inovativní plazmové chemické otočné reaktorové mikrovlnné komory (MW PACVD) k úpravě diamantového prášku (DPP - diamond particle powders).



Obr. 2 Návrh komory MP-CVD

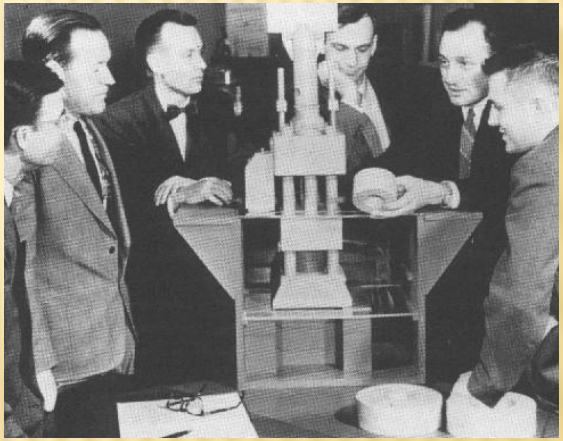
DIAMANT

- Diamant je alotropní odrůda karbidu metastabilní za normálních podmínek. Diamant jako materiál má extrémní vlastnosti. Je to nejtvrdší známý materiál, má nejvyšší tepelnou vodivost, je chemicky inertní a odolný proti opotřebení, je elektrický izolant a opticky transparentní. Tyto vlastnosti, buď jednotlivě, nebo v kombinaci, dávají diamantu hodnotu v širokém rozsahu extrémních podmínek. Z tohoto důvodu, mnoho lidí v průběhu posledních několika staletí sní o tom diamanty vyrábět. Na konci tisíciletí máme umělé diamanty vyrobené řadou metod.



HISTORIE SYNTÉZY DIAMANTU

- Syntéza diamantu za statických tlaků byla objevena na konci 50-tých let. V letech 1953-1958 byly úspěšně dokončeny studie prováděné nezávisle společnostmi: ASEA ve Švédsku a General Electric v USA [4]. V roce 1955, GE oznámila možnost výroby syntetických diamantů v průmyslovém měřítku [5,6] a patentovala metodu syntézy [7]. Tento objev podnítil další studie, zaměřené na využití energie výbuchu v syntéze diamantu.



Originální fotografie:
General Electric Diamond Team:
F.P.Bundy, H.M.Strong, H.T.Hall,
R.H.Wentorf, A.J.Nerad, J.E.Cheney

[4] I. Sigalas, R. J. Caveney, M. W. Bailey *Diamond Materials and their Applications, Handbook of Ceramic Hard Materials, Weinheim 2000, t.2, s. 479-481*

[5] Tillmann W. , Trends and market perspectives for diamond tools in the construction of industry. Corporate Research, Hilti AG, FL-9494 Schaan, Principality of Liechtenstein, 27 February 2001.

[6] James C. Sung, Shao Chung Hu, I Chiao Lin, Chia Cheng Tsai, The Revolution of Diamond Synthesis Technology, Materials Science Forum t. 534-536, 2007, s. 1141-1144

[7] Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.M., Method of making diamonds, U.S. Patent 2,947, 610 (August 2, 1960)

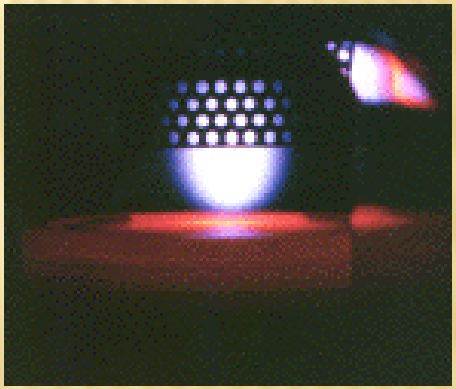
HISTORIE SYNTÉZY DIAMANTU

- Diamant byl poprvé detekován v USA v roce 1961 v zachovalém rychle komprimovaném grafitovém vzorku [4].
- Detonační syntéza nanodiamantů byla objevena v roce **1963** [5, 6]. **V.V. Danilenko** navrhoval a prováděl syntézu s výbuchy v explozní komoře místo syntézy ampulí. Grafit byl umístěn přímo do válcové nálože složené z trotyl-hexogen směsi TG40. Náboj byl obalen vodním pláštěm k potlačení grafitizace a snížení rychlosti tvorby syntetizovaného diamantu.

[4] I. Sigalas, R. J. Caveney, M. W. Bailey *Diamond Materials and their Applications, Handbook of Ceramic Hard Materials, Weinheim 2000, t.2, s. 479-481*
[5] Tillmann W. , Trends and market perspectives for diamond tools in the construction of industry. Corporate Research, Hilti AG, FL-9494 Schaan, Principality of Liechtenstein, 27 February 2001.
[6] James C. Sung, Shao Chung Hu, I Chiao Lin, Chia Cheng Tsai, The Revolution of Diamond Synthesis Technology, Materials Science Forum t. 534-536, 2007, s. 1141-1144

SYNTÉZA DIAMANTU

- Metody syntéza diamantů jsou obsaženy v knize [11]. Nejběžnější je metoda **detonace**.
- Pro syntézu a modifikaci diamantového prášku je zapotřebí energie, kterou mohou zajistit **PACVD** plazmové procesy (plasma-activated chemical vapor deposition). Zaslouží si zvláštní pozornost.
- MW PACVD je metoda, ve které je plazma generována pomocí typického napájení s frekvencí **2.45 GHz**. Je charakterizována vysokou hustotou elektronů.



Originální fotografie:
MW PACVD PLASMA

[11] Shenderova O, Gruen D (2006) Ultrananocristalline diamond. William Andrew, New York

MODIFIKACE ČÁSTIC DIAMANTOVÉHO PRÁŠKU (DPP)

- V současné době je velký zájem o rozvoj metod pro úpravu diamantového prášku (DPP), jehož prostřednictvím lze využít nové funkce. Diamantové prášky jsou upraveny chemickými metodami [12],

Obr. 4 Chemical cykloaddytion proces

[12] K. Adach, J. Skolimowski, K. Mitura, Chemical modification of nanodiamond particles, manufacture of detonation method, N.Ali, S.Mitura (eds); Nanosmat Abstracts Book, Krakow, 17-20 Oct. 2011, p. 34

MODIFIKACE ČÁSTIC DIAMANTOVÉHO PRÁŠKU (DPP)

- Diamantový prášek je upravován mechanickými [13,14], nebo plazmovými metodami. MW PACVD metoda je jednou z úprav aplikovaných na DPP (částice diamantového prášku).

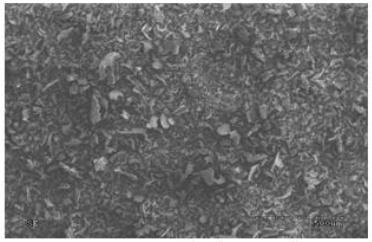


Fig.5 SEM image of carbon powder obtained by RF PACVD method.

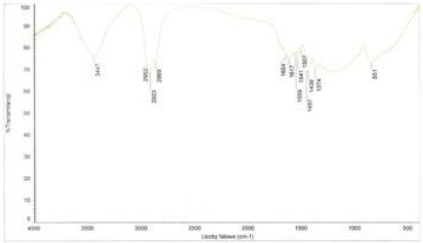


Fig.6 Spectrum FT – IR of the carbon powder

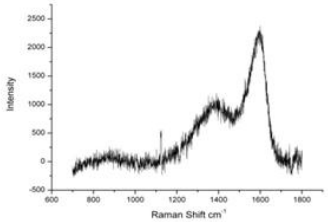


Fig.7 Raman spectrum of the powder RF PACVD

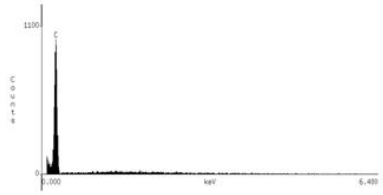


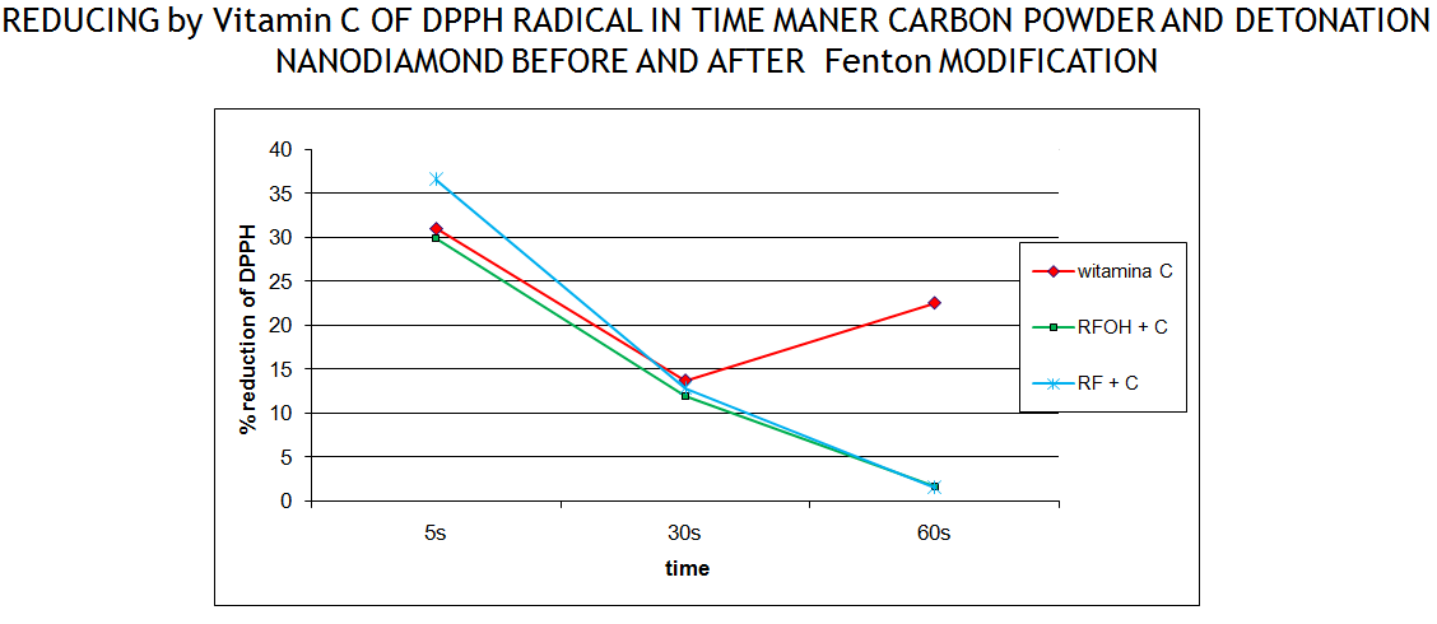
Fig.8 SEM image showing the elemental content of the test powder

[13] W.Z. Kaczorowski, T.Kaźmierczak, Micro and Nano Carbon Powders Manufactured Using Dual Frequency CVD Plasma, N.Ali, S.Mitura (eds); Nanosmat Abstracts Book, Krakow, 17-20 Oct. 2011, pp. 72-73

[14] P. Ceynowa, W. Zinka, W.Kaczorowski, K. Mitura, Biomedical and mechanical properties of diamond powder particles (DPP), produced by RF PACVD method with a mechanically modified particle size, N.Ali, S.Mitura (eds); Nanosmat Abstracts Book, Krakow, 17-20 Oct. 2011, pp. 284-285

MODIFIKACE ČÁSTIC DIAMANTOVÉHO PRÁŠKU (DPP)

- Výzkum diamantového prášku uvádí jeho dobrou biokompatibilitu a netoxicitu [15,16]. Tyto vlastnosti umožňují jeho široké použití v medicíně [17].

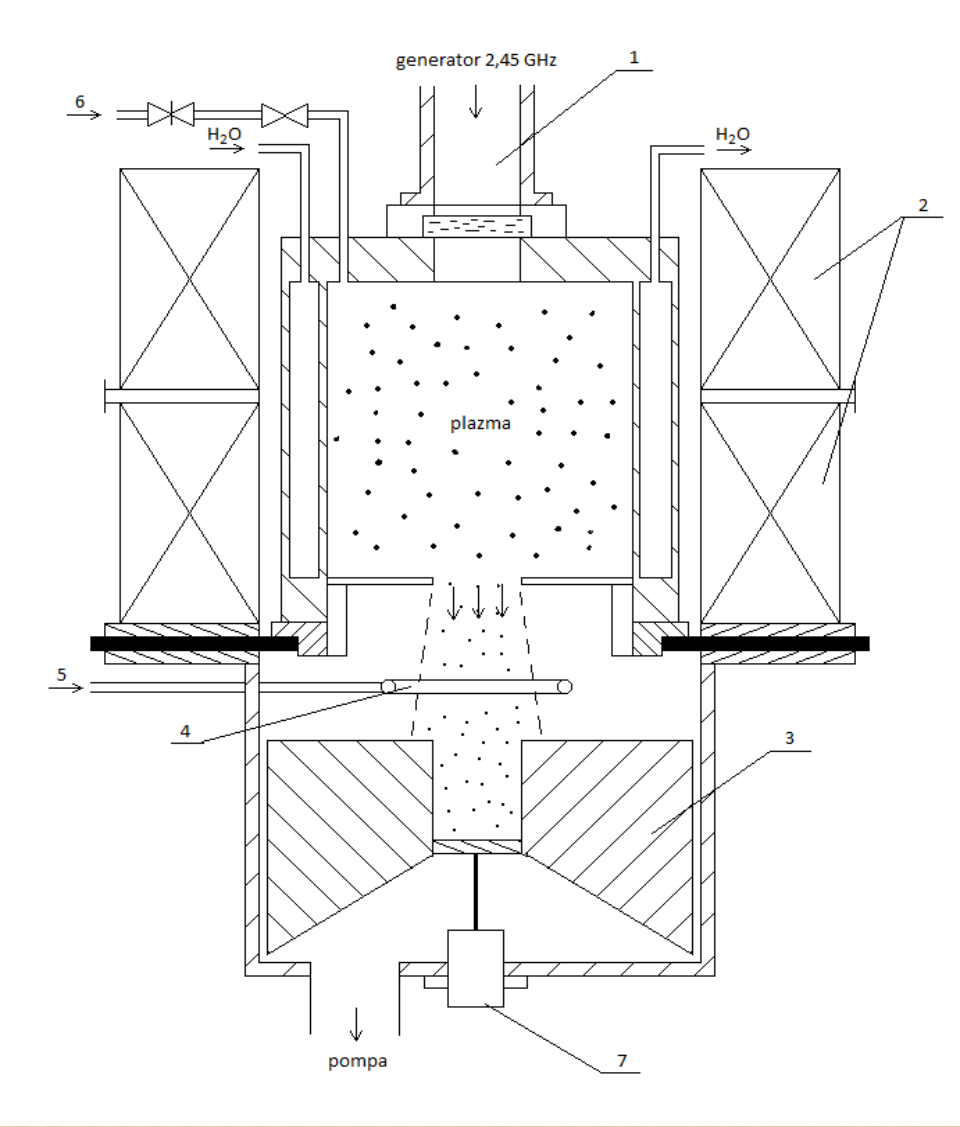


Obr. 9 Snížení vitamínu C

[15] K.Bakowicz-Mitura, G. Bartosz, S. Mitura, Surf. Coat. Tech., 201, 6131 (2007).
[16] M.Czerniak-Reczulska, P. Niedzielski, A. Balcerczyk, G. Bartosz, A. Karowicz-Bilinska, K. Mitura, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 1065, (2010)
[17] K.Bakowicz(Mitura),PhD, Thesis, Technical University of Lodz, Poland, (2003).

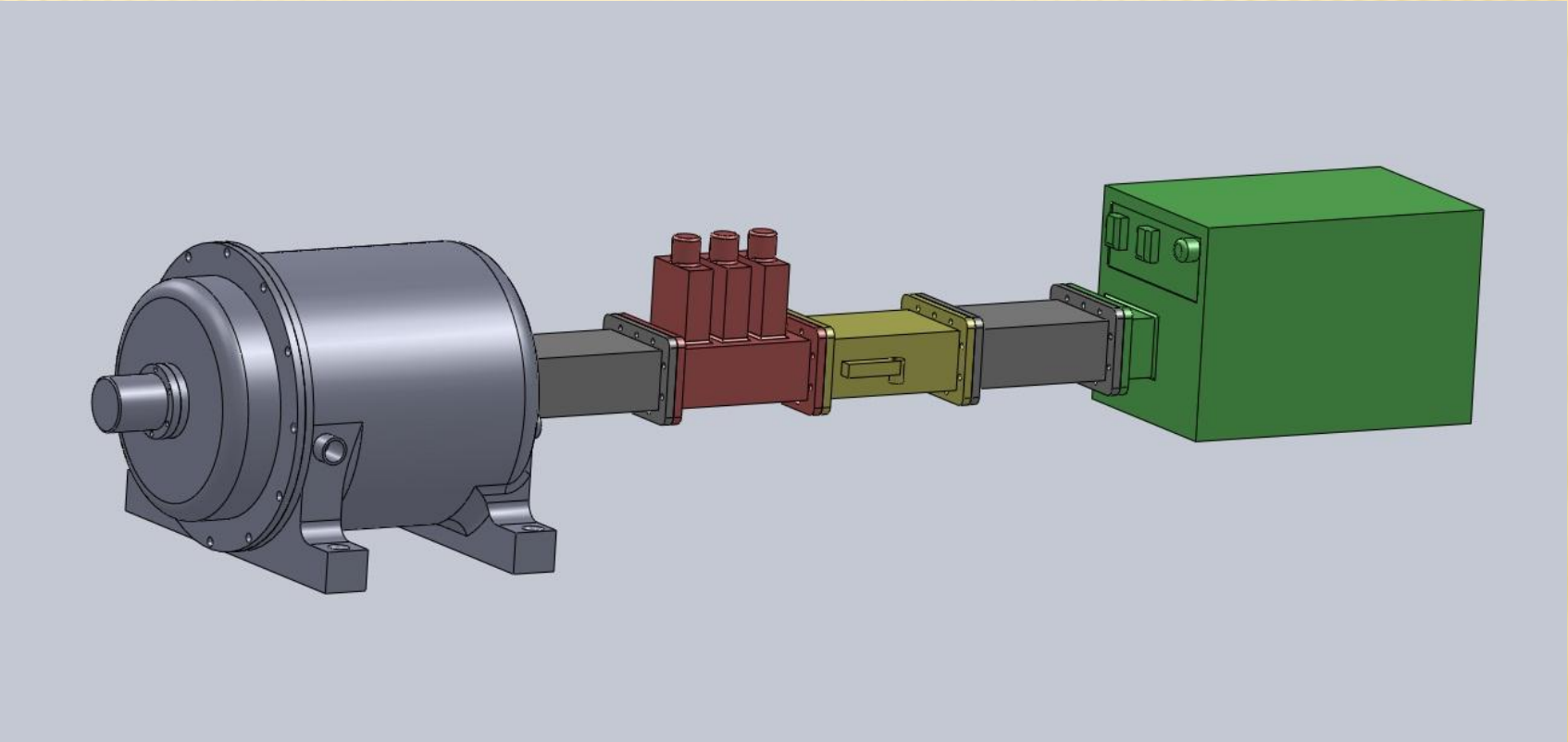
OBECNÁ KONSTRUKCE PLAZMOVÉ CHEMICKÉ ROTAČNÍ REAKTOROVÉ KOMORY (MP-CVD)

Obr 4 Diagram - rotační komora plasmový-chemický reaktor MW PACVD:
1 - vlnovod,
2 - elektromagnety,
3 - rotační buben,
4 - plazmový proud,
5 - reakční plyny,
6 - tvorba plazmového plynu,
7 - krokový motor



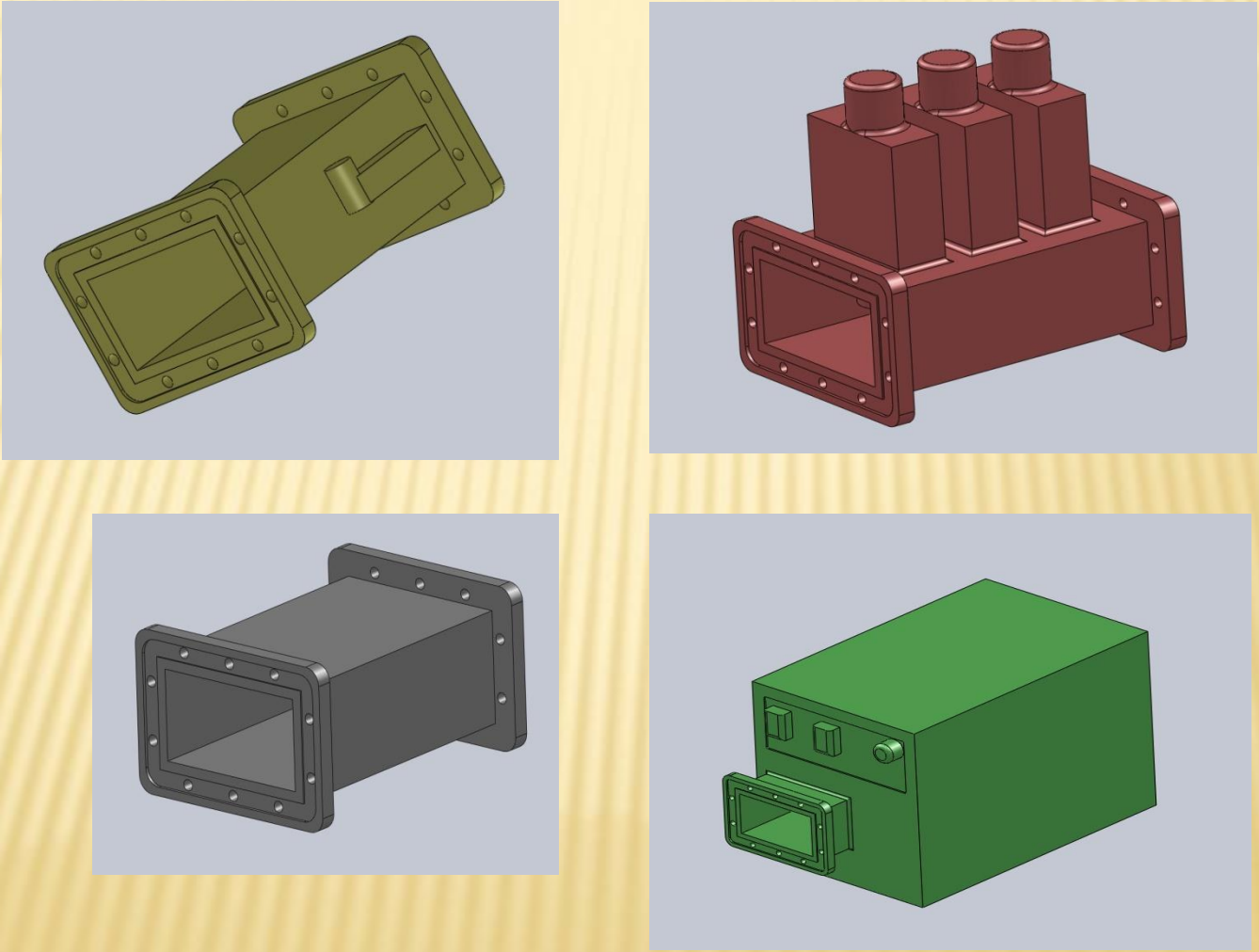
Obr. 10 Obecná konstrukce plazmové chemické rotační reaktorové komory (MP-CVD)

OBECNÁ KONSTRUKCE MIKROVLNNÉHO PLAZMOVÉHO SYSTÉMU S CHEMICKOU ROTAČNÍ REAKTOROVOU KOMOROU (MP-CVD)



Obr. 11 Obecná konstrukce mikrovlnného plazmového systému s chemickou rotační reaktorovou Komorou (MP-CVD)

OBECNÁ KONSTRUKCE MIKROVLNNÉHO PLASMOVÉHO SYSTEMU - DÍLY

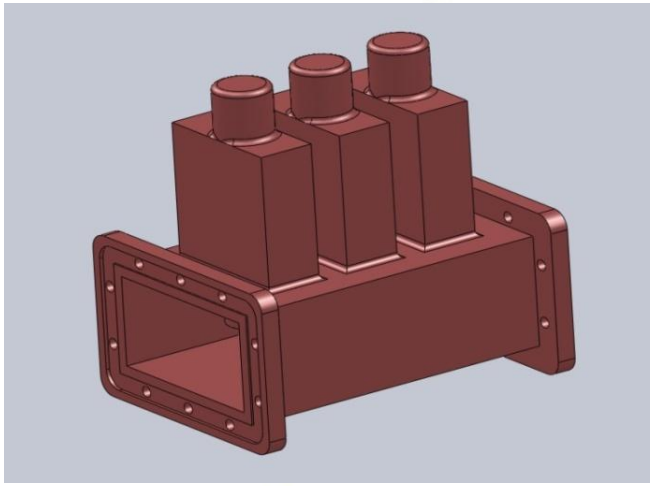


Obr. 12 Obecná konstrukce mikrovlnného plasmového systému - Díly

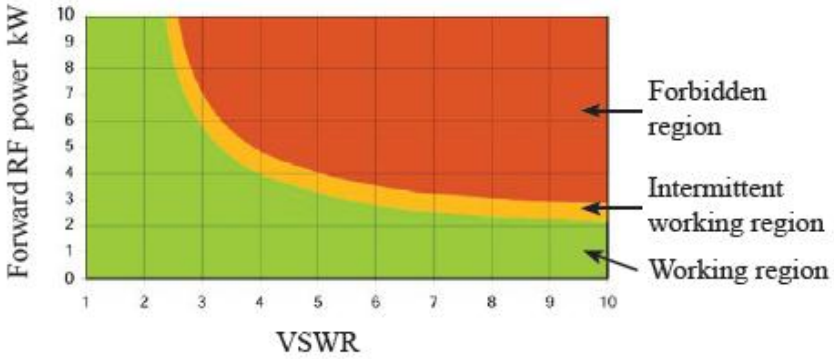
WR340TUNERA

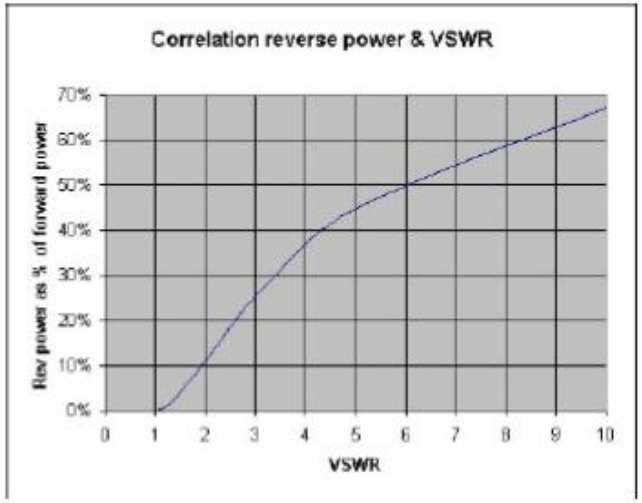
General description:

Waveguide type:	WR 340 (RETMA)
Flange type:	R 26 (IEC 153)
Frequency:	2450 Mhz +/- 50 Mhz
Power:	Look at graph
Material:	Aluminium (waveguide and stubs)
Finishing:	Alodine



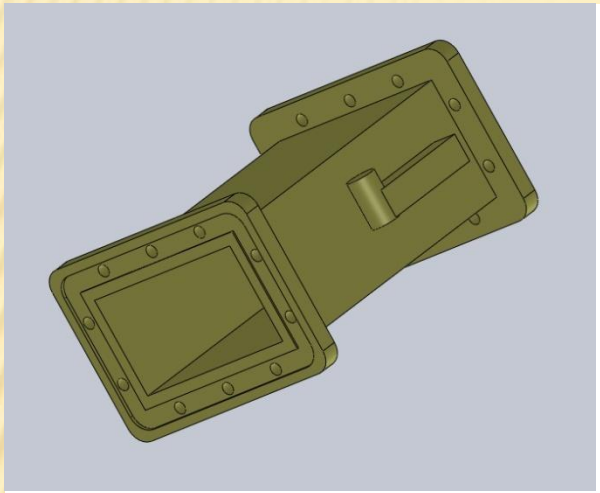
AG340M3 Working graph

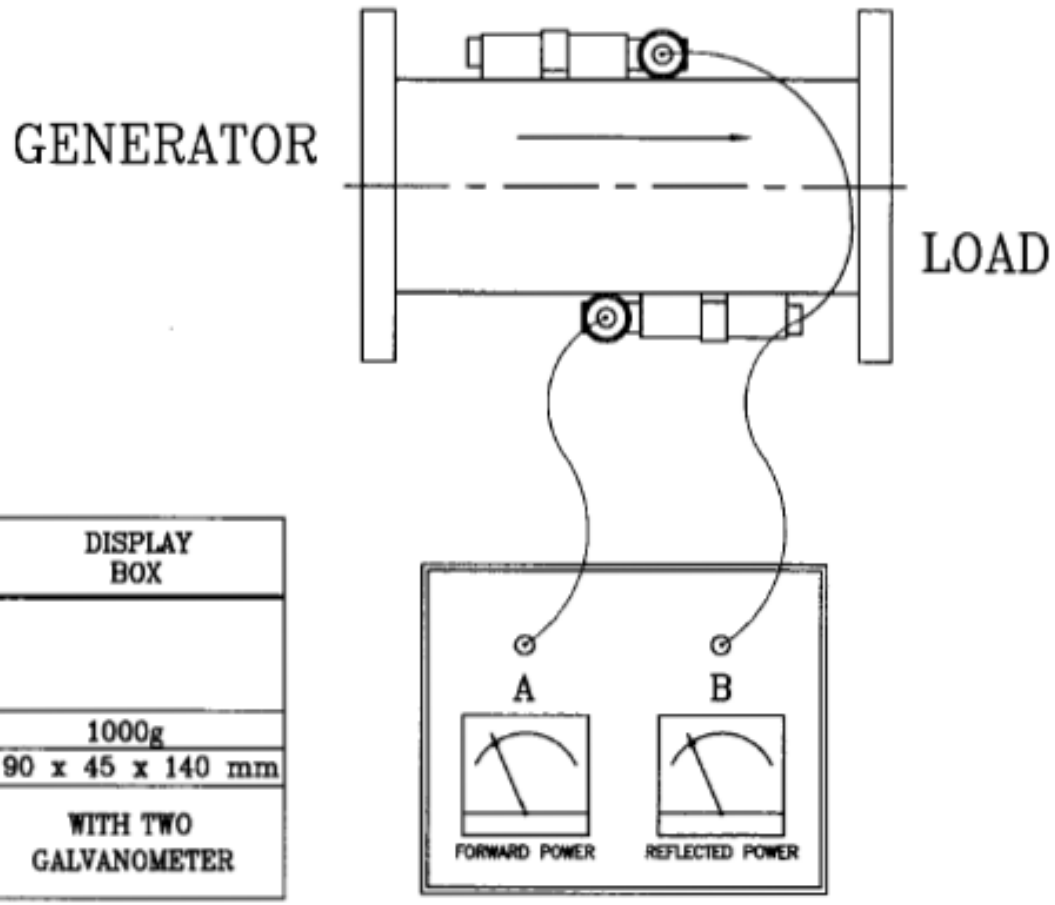




Obr. 13 Charakteristika částí – WR340TUNERA

WR340DDCB1.2

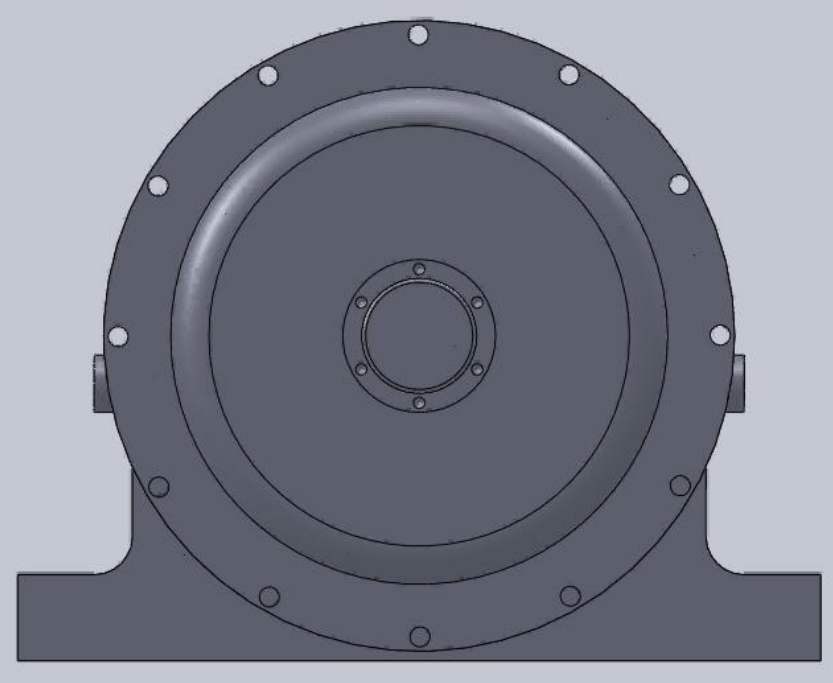




ITEM	DUAL DIRECTIONAL COUPLER	DISPLAY BOX
FREQUENCY	2450MHz±25MHz	
MAX. POWER	1.2KW	
VSWR	≤1.2	
WEIGHT	1500g	1000g
DIMENSIONS	140 x 140 x 95 mm	90 x 45 x 140 mm
MATERIAL	BRASS	WITH TWO GALVANOMETER
FLANGE	WR340	
OUTPUT	TWO BNC	

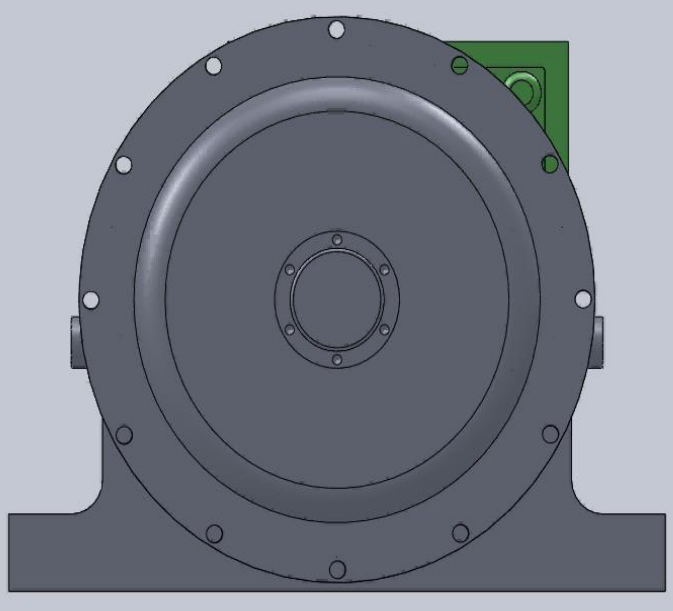
Obr. 14 Charakteristika částí – WR340DDCB1.2

OBECNÁ KONSTRUKCE REAKTOROVÉ KOMORY (MP-CVD)



Obr. 15 Animace - Obecná konstrukce reaktorové komory (MP-CVD)

OBECNÁ KONSTRUKCE REAKTOROVÉ KOMORY (MP-CVD)



Obr. 16 Animace - Obecná konstrukce reaktorové komory (MP-CVD)

ZÁVĚR

- Modifikace technologie DPP pomocí MW PACVD rotační reaktorové komory může být mnohem výhodnější ve srovnání s běžně používanými metodami, které používají statické reaktory. Umožňuje provedení modifikačního procesu kontinuálně a cyklicky (vícenásobná rotace reaktorové komory), do rozsahu, který není dosažitelný klasickými metodami. To také sníží náklady, zvýší produktivitu a umožní kontrolu stupně modifikace DPP. A to může vést k důležitým objevům materiálových a biomedicínských věd.

ZÁVĚR

- Tento projekt zahrnuje základní výzkum, který byl proveden v oblasti materiálových věd a techniky, specielně v plazmové metodě modifikace diamantového prášku. Projekt poskytuje důkladnou analýzu fyzikálních a chemických procesů, které se vyskytují v průběhu změny DPP (především vliv rotace reaktorové komory na celý proces). Nové poznatky o vlivu inovativní konstrukce reaktorové komory MW PACVD pro plazmovou modifikaci procesů v DPP, vyskytujících se v jeho interiéru, budou získány v následných experimentech.

VÝZKUM

- Výzkum bude zahrnovat výběr vhodných parametrů souvisejících se změnou DPP - navrženou konstrukci reaktorové komory, směr rotace, čas rotace, doba cyklu, rychlost otáčení.
- Vzorky takto pozměněného diamantového prášku podstoupí podrobné nestrukturální vyšetření za využití rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), infračervené spektroskopie (FTIR) a Ramanovy spektroskopie.

PODĚKOVÁNÍ

- Projekt byl financován Národním vědeckým centem na základě rozhodnutí číslo DEC-2011/03/N/ST8/06184
- Erasmus