

4. 化学气相沉积 (CVD)

4.1 CVD 原理

4.2 CVD反应类型

4.3 CVD 反应动力学分析

4.4 CVD 技术分类

4.5 CVD 反应机理(一维材料)



单温区高温管式炉



三温区高温管式炉



双温区管式炉



三温区超长温区滑轨管式炉

From Jie's group



苏州大学
Soochow
University

- 所谓外延生长，就是在一定条件下在单晶基片上生长一层单晶薄膜的过程，所生长的单晶薄膜称为外延层
- 20世纪60年代初在硅单晶薄膜研究基础上出现，已可实现各种半导体薄膜一定条件的外延生长。
- 气相外延生长是最早用于半导体领域的较成熟的外延生长技术，促进了半导体材料和器件质量及性能提高。
- 制备半导体单晶外延薄膜的最主要方法是化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, 简称CVD)

4.1 CVD原理及特点

CVD (Chemical Vapor Deposition) 是利用气态的先驱反应物，通过原子分子间化学反应的途径生成固态薄膜的技术。

特点：

- 需要使用气态的物质作为反应物质；
- 源物质要经过化学气相反应生成所需要的材料；
- 需要相对较高的气体压力环境；
- 通常需要热，电磁场或光等的作用，促使化学反应的进行。

热能：热CVD，热丝CVD

光能：激光诱导CVD；紫外光诱导CVD

电磁场：等离子体增强CVD

4.1 CVD原理及特点

优点：

- 可准确控制薄膜的组分及掺杂水平；
- 可在形状复杂的基片上沉积薄膜；
- 系统不需要昂贵的真空设备；
- 高沉积温度会大幅度改善晶体的结晶完整性；
- 可利用某些材料在熔点或蒸发时分解的特点而得到其他方法无法得到的材料；
- 沉积过程可以在大尺寸基片或多基片上进行。

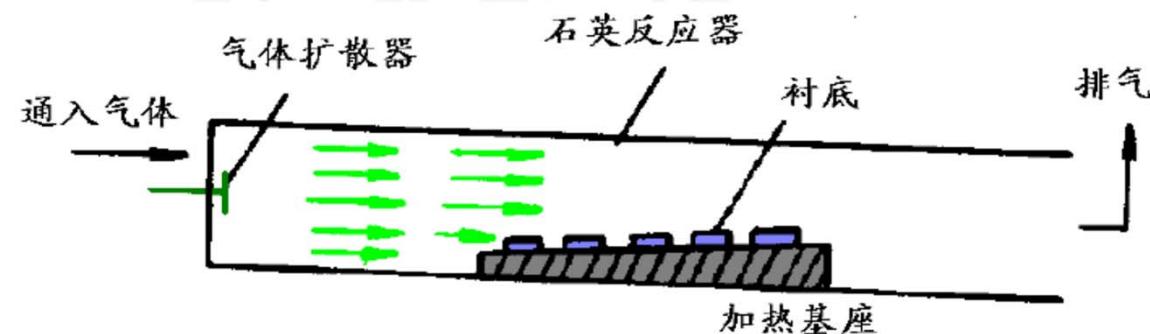
缺点：

- CVD外延层容易形成自掺杂；
- 化学反应需要高温；
- 反应气体会与基片或设备发生化学反应；
- 设备较为复杂，需要控制变量多。

应用：

- 在半导体集成电子技术中应用很多；
- 在硅片上硅的外延沉积；
- 集成电路中的介电膜如氧化硅、氮化硅的沉积。

CVD装置的主要部分：反应气体输入部分、反应激活能源供应部分和气体排出部分。



4.2 化学气相沉积类型

一、CVD反应类型

按生长设备可分为**闭管**和**开管**两种。

- **闭管**外延在密封容器内，源和衬底置于不同温度区。在源区，挥发性中间产物由于温差及压差，通过对流和扩散运输到衬底区。在衬底区产物沉积。反应产生的运输剂再返回到源区，如此不断循环使外延生长得以继续。
- 设备简单，可获得近化学平衡态的生长条件；
- 但生长速度慢，装片少，主要用于基础研究。

一、CVD反应类型

- 开管系统应用较多
- **开管外延**是用载气将反应物蒸气由源区输运到衬底区进行化学反应和外延生长，副产物则被载气携带排出系统。
- 开管系统中的化学反应偏离平衡态较大。
- 可在常压或低压条件下进行。
- 适于大批量生产。

硅 CVD外延生长三个基本热化学类型： 歧化反应、还原反应、热解反应

1. 歧化反应

包含二价卤化物的分解：



低温时，反应向右进行；高温时，反应向左进行。

- 大多数的闭管反应都是利用歧化反应，
- 将单晶硅衬底放在沉积区，沉积固态硅就可以获得单晶外延薄膜。

1. 歧化反应

- 大多数歧化反应，源区只有在高温下才能生成可进行歧化反应的中间产物。
- 源区的反应器壁也要处于高温下，以避免在反应器上进行沉积，如生成 SiI_2 中间产物需要1150 °C：



衬底区生成硅外延层的歧化反应只需900 °C：



歧化反应缺点：

- 要求气流流速低，暴露给输运气体的源表面积大；
- 反应效率低，源利用率不高；
- 系统沾污可能性大；
- 在闭管系统内的生长过程中引入掺杂剂较困难

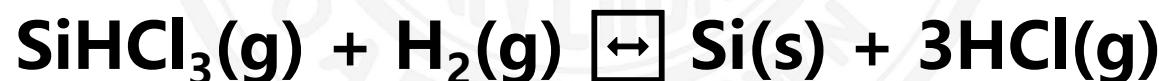
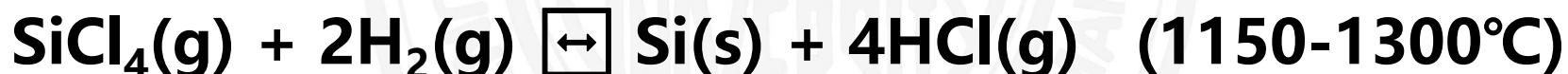
2. 还原反应

- 用还原剂还原含有欲沉积物质的化合物（大多数是卤化物）
- 吸热反应，高温下进行，可采用简单的冷壁单温区。
- 可逆反应。

2. 还原反应

- 最典型的是H₂（还原剂和载气）还原卤化物。
- 对于硅的外延，卤化物一般采用SiCl₄或SiHCl₃，

如：



2. 还原反应

- **SiCl₄和SiHCl₃常温下都是液体，氢气作载体，由鼓泡法携带到反应室。容器的温度和压力决定于硅源气体与载气H₂的体积比。要想维持稳定的生长速率，体积比必须保持恒定，使用SiCl₄和SiHCl₃所带来的问题是要维持一个恒定的温度。**
- **当H₂以鼓泡的形式通过液体时，由于蒸发作用使液体冷却。冷却使液体蒸气压降低，并减小硅源气体对氢气的体积比。根据理想气体状态方程n=PV/RT，维持硅源气体的蒸发速率，便可保持硅源气体与载气恒定的体积比。**

2. 还原反应

优点：

- 能在整个沉淀区实现比较均匀的外延生长；
- 可控制反应平衡移动；
- 可利用反应可逆性在外延生长之前对衬底进行原位气相腐蚀；
- 在深而窄的沟槽内进行平面化的外延沉积。

3. 热解反应

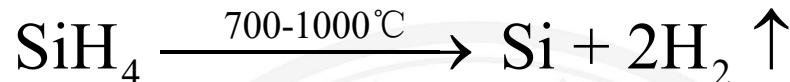
- 某些元素的氢化物和金属有机化合物高温下不稳定，发生分解，产物可沉积为薄膜，反应是不可逆的。

如：



- 多晶硅沉积的生长温度可低至600°C；单晶硅则需850 °C。当需要低温工艺时，硅烷可作为理想的硅源来使用。

(1) 氢化物



H-H键能小，热分解温度低，产物无腐蚀性。

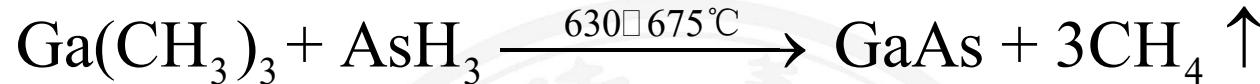
(2) 金属有机化合物



三异丙氧基铝

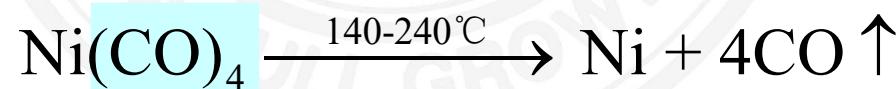
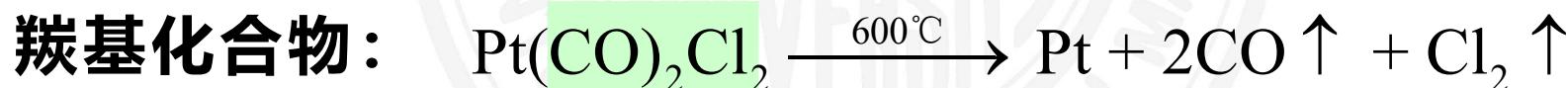
- M-C键能小于C-C键，广泛用于沉积金属和氧化物薄膜。
- 金属有机化合物的分解温度非常低，扩大了基片选择范围以及避免了基片变形问题。

(3) 氢化物和金属有机化合物系统



广泛用于制备化合物半导体薄膜。

(4) 其它气态络合物、复合物（贵金属、过渡金属沉积）



3. 热解反应

优点

- 是能够在低温下实现外延生长；
- 热解反应不可逆，不存在卤化物的气相腐蚀作用，
- 因而对衬底的腐蚀不严重，对异质外延生长有利。

主要问题是气态反应物的纯度、成本和安全使用等。

4. 氧化反应

利用氧气作为氧化剂促进反应：

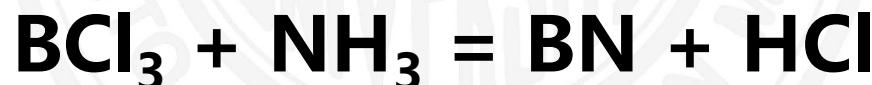


($\text{Si(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4$ 是正硅酸乙酯 简称TEOS)



5. 化合反应

➤ 只要所需物质的先驱物可以气态存在并具有反应活性，就可利用化学反应沉积其化合物。



- 最常用的是氢气还原卤化物来制备各种金属或半导体薄膜；
- 选用合适的氢化物、 卤化物或金属有机化合物来制备各种介质薄膜。
- 化学合成反应法比热分解法的应用范围更加广泛。
- 可以制备单晶、 多晶和非晶薄膜。 容易进行掺杂。

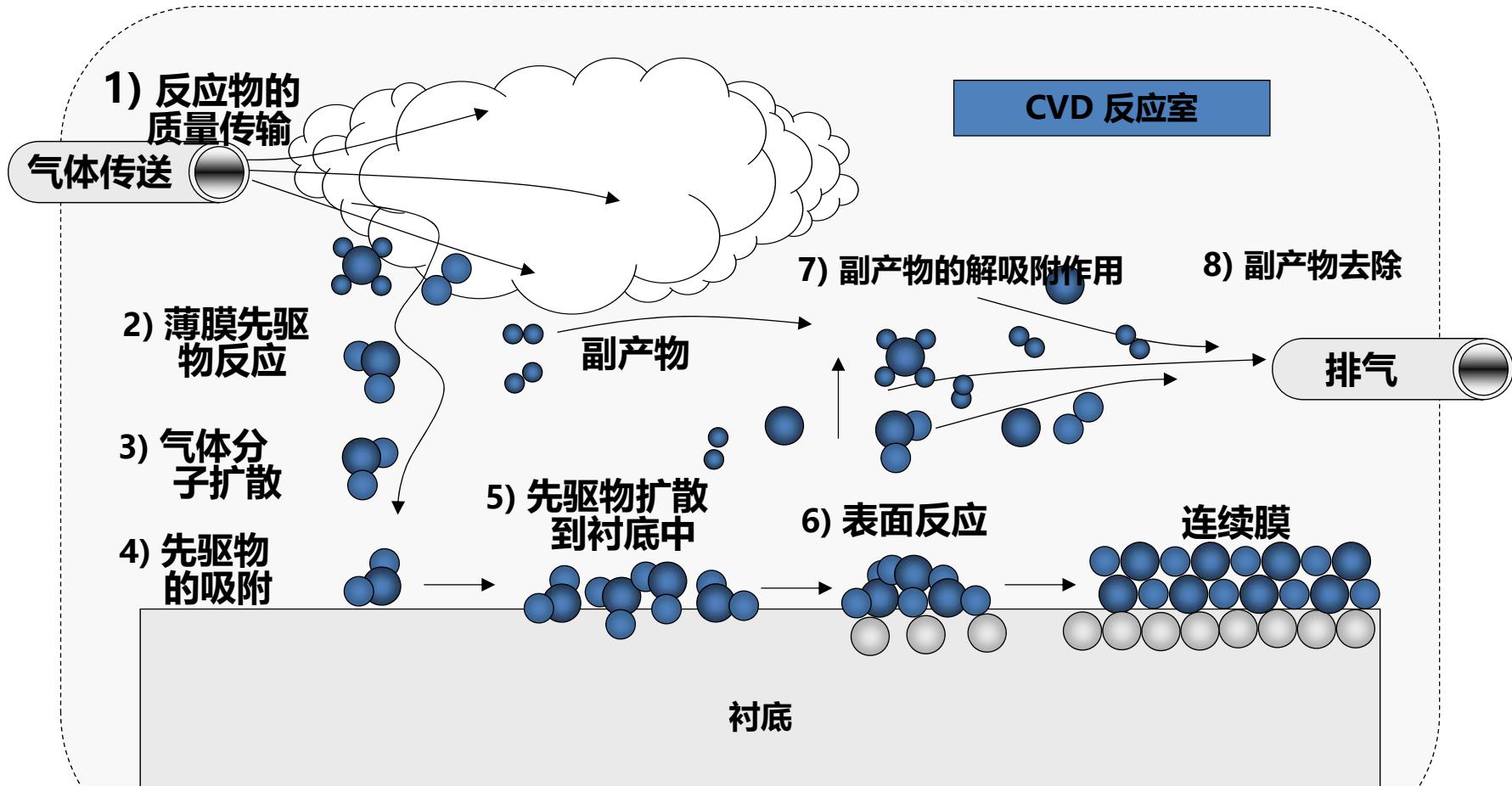
4.3 CVD动力学分析

- 应用气相外延制备外延片的质量和数量都与生长机理密切相关，因此了解气相外延生长动力学的基本过程和规律对外延工艺的选择、反应器的设计都具有重要意义。

- 掌握CVD反应室中的流体动力学是相当重要的，因为它关系到反应剂输运（转移）到衬底表面的速度，也关系到反应室中气体的温度分布，温度分布对于薄膜淀积速率以及薄膜的均匀性都有着重要的影响。

CVD模型 (1. Grove模型)

薄膜的生长过程取决于气体与衬底间界面的相互作用，可能涉及的步骤如下：



1、CVD模型 (Grove模型)

薄膜的生长过程取决于气体与衬底间界面的相互作用，
可能涉及以下几个步骤：

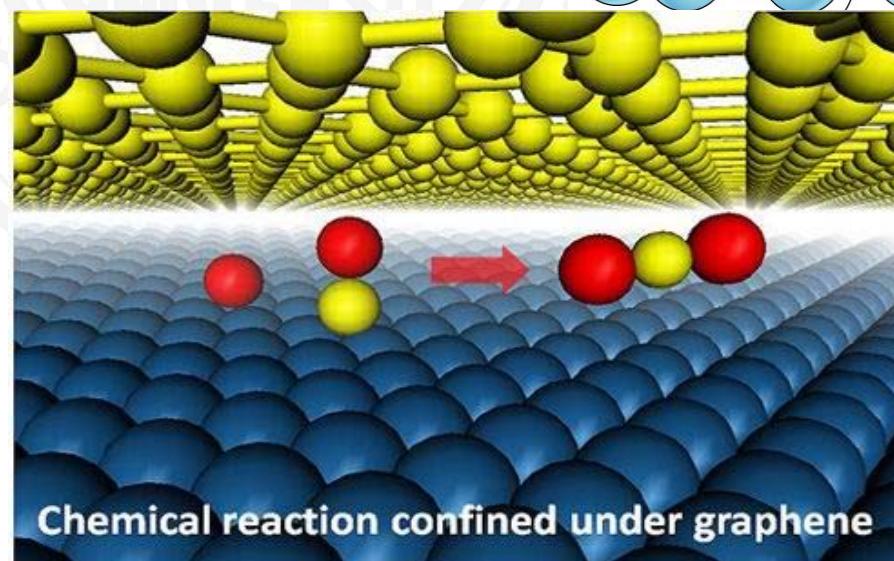
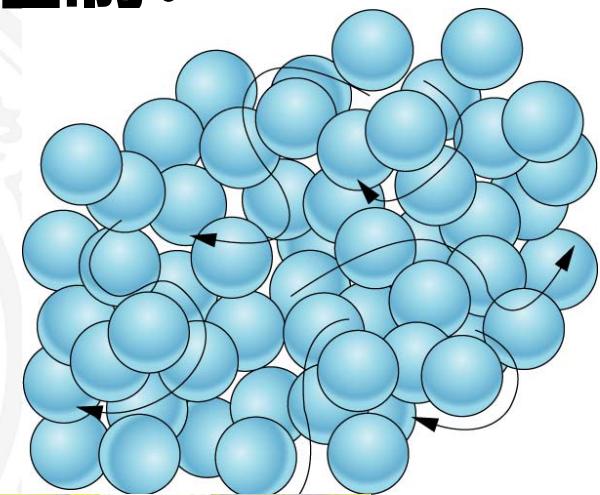
- (1) 反应气体从入口区域流动到衬底表面的淀积区域；
- (2) 气相反应导致膜先驱物
(组成膜最初的原子或分子) 和副产物的形成；
- (3) 膜先驱物附着在衬底表面；

- (4) 膜先驱物粘附在衬底表面;
- (5) 膜先驱物向膜生长区域的表面扩散;
- (6) 吸附原子(或分子)在衬底表面发生化学反应导致膜淀积和副产物的生成;
- (7) 气态副产物和未反应的反应剂扩散离开衬底表面;
- (8) 副产物排出反应室(进入主气流区被排除系统)。

CVD模型 (Grove模型)

CVD过程主要受两步工艺过程控制：

- (1) 气相输运过程；
- (2) 表面化学反应过程。



1、CVD模型 (Grove模型)

1966年Grove建立了一个简单的CVD模型。认为控制薄膜沉积速率的两个主要因素是：

- (1) 反应剂在边界层中的输运过程
- (2) 反应剂在衬底表面上的化学反应过程

虽然这个假设很简单，但能解释CVD过程中的许多现象，并且准确地预测了薄膜的沉积速率。

设在生长中的薄膜表面形成了界面层，其厚度为 δ ， c_g 和 c_s 分别为反应物的原始浓度和其在衬底表面的浓度，则

扩散至衬底表面的反应物的通量为：

衬底表面消耗的反应物通量与 C_s 成正比

平衡时两个通量相等，得

$$F_1 = h_g (C_g - C_s)$$

$$F_2 = k_s C_s$$

$$F_1 = F_2$$

$$C_s = \frac{C_g}{1 + \frac{k_s}{h_g}}$$

h_g 为气相质量输运系数， k_s 为表面化学反应速率常数

反应导致的沉积速率

$$G = \frac{F}{N_1} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_g}{N_1}$$

N_1 表示形成单位体积的薄膜所需原子个数

结论：

- 反应气体没有稀释时，沉积速率与反应剂浓度 C_g 成正比。

多数CVD中，反应剂先被惰性气体稀释，

$$C_g = Y C_T$$

Y是反应剂的摩尔百分比， C_T 单位体积中反应剂和惰性气体分子的总数，

则薄膜的生长速度：

$$G = \frac{F}{N_1} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_T Y}{N_1}$$

结论：

- 当反应剂稀释时，沉积速率与气相中反应剂的摩尔百分比Y成正比。

$$G = \frac{F}{N_1} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_T Y}{N_1}$$

结论：

- 在 C_g 或Y为常数时，薄膜沉积速率将由 k_s 和 h_g 中较小的一个决定。

结论：

在 $k_s \ll h_g$ 时，

$$G = \frac{k_s C_T Y}{N_1}$$

➤ 薄膜的沉积速率由表面反应速率控制

在 $h_g \ll k_s$ 时，

$$G = \frac{h_g C_T Y}{N_1}$$

➤ 薄膜的沉积速率由质量输运速率控制

表面反应速率控制的CVD

- 薄膜的沉积速率是由表面反应速率控制的，衬底的温度对沉积速率有较大影响，因为表面化学反应对温度的变化非常敏感。
- 当温度升高时，反应速率增加，薄膜的沉积速率加快。当温度升高到一定程度时，由于反应速度的加快，输运到表面的反应剂的数量低于表面反应所需的数量，这时沉积速率转为由质量输运控制，反应速度不再随温度变化而变化。

质量输运控制的CVD

- 质量输运过程是通过**气体扩散**完成的，扩散速度与**气体的扩散系数和边界层内的浓度梯度**有关。

- 质量输运速率控制的薄膜沉积速率与**主气流速度的平方根成正比**，增加气流速度可以提高薄膜沉积速率，当气流速率大到一定程度时，薄膜的沉积速率达到一稳定值不再变化。沉积速率转变为由表面反应速度控制。

➤ 质量输运和表面反应速度控制的CVD

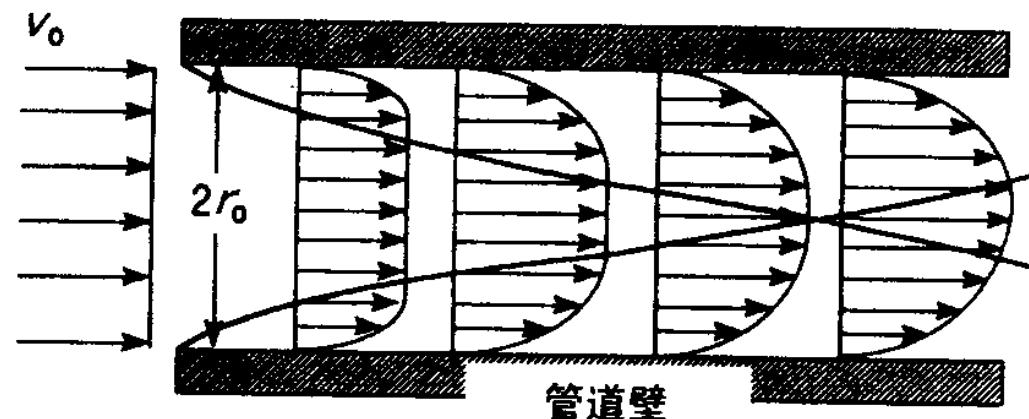
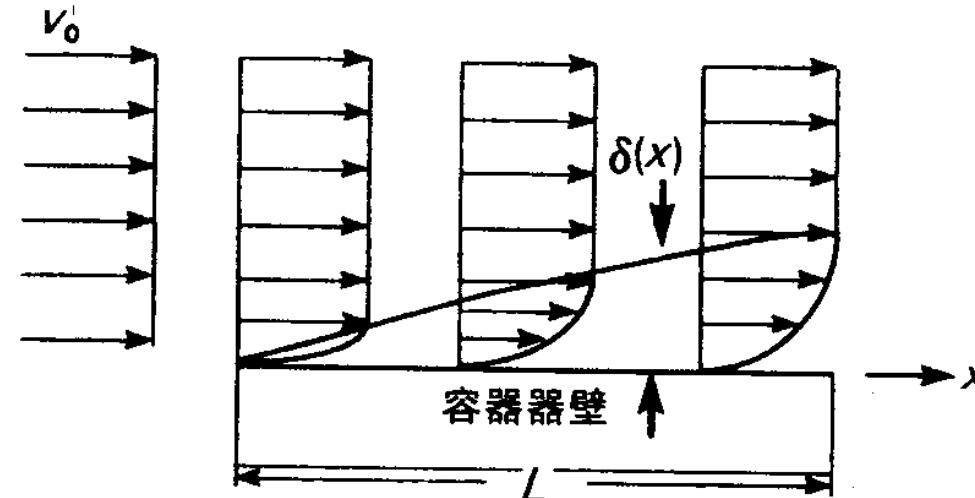
- 在由质量输运速度控制的沉积过程中，要得到均匀的薄膜，必须严格控制到达各硅片表面的反应剂的浓度，各硅片的温度的均匀性次要因素。
- 在由表面反应速度控制的沉积过程中，必须严格控制各硅片表面的温度，使各硅片均处于一个恒温场中。
- 综上所述，高温情况下，淀积速率通常为质量输运控制，而在较低温度下，淀积速率由表面化学反应控制。

CVD模型-边界层模型

- 流速受到扰动并按抛物线型变化、同时还存在反应剂浓度梯度的薄层被称为**边界层**，也称附面层、滞流层等。
- 是一个过渡区域，存在于气流速度为零的硅片表面与气流速度为最大的主气流区之间。



边界层厚度：从速度为零的硅片表面到气流速度为
 $0.99V_0$ (气流最大速度)时的区域厚度。



(1) 流动气体的边界层及影响因素

$$\delta(x) = \frac{5x}{\sqrt{\text{Re}(x)}}$$

边界层厚度

$$\text{Re}(x) = \frac{v_0 \rho x}{\eta}$$

流速、密度、粘滞系数

雷诺数是用来判断流体流动状态的一个无量纲的参数，
表示流体流动中惯性效应与黏滞效应的比

$\text{Re} > 5400$

湍流状态

$\text{Re} < 5400$

层流状态

对于一般的CVD过程，希望气体的流动处于层流状态

在CVD中，衬底表面的气体也要形成边界层。在边界层内，气体处于流动性很低的状态，反应物和反应产物都经过扩散过程通过边界层。边界层的存在限制了沉积的速度。根据

$$\delta(x) = \frac{5x}{\sqrt{\text{Re}(x)}}$$

$$\text{Re}(x) = \frac{\nu_0 \rho x}{\eta}$$

- 提高Re，降低边界层厚度
- 提高气体流速和压力，降低粘滞系数可提高雷诺数

结论

- 提高Re，可以降低边界层的厚度，促进化学反应和提高沉积速度。
- 但Re的增加受到一定限制，Re过高，气体的流动状态变为湍流，这将破坏CVD沉积过程中气流的稳定性，影响沉积的均匀性。

不同硅源的外延生长

1、硅烷外延生长

在CVD过程中，利用硅烷进行硅沉积的总方程式：



并非一步完成，通常可分为5个步骤：

- (1) 容器气体内的硅烷通过边界层扩散；
- (2) 硅衬底附近，发生分解： $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
- (3) 表面吸附 SiH_2 ；
- (4) SiH_2 扩散到硅表面扭折位置；
- (5) H_2 脱附： $\text{SiH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

2、四氯硅烷外延生长

在CVD过程中， SiCl_4 沉积硅6步骤：

- (1) 边界层扩散；
- (2) 硅衬底附近，发生气相反应，但没有硅的析出；
- (3) 表面吸附 SiCl_2 ；
- (4) SiCl_2 扩散到硅表面扭折位置；
- (5) 发生表面反应；
- (6) 产物HCl和 SiCl_4 脱附，同时Si结合到硅晶格位置，完成外延生长。

在 $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ 反应体系，当HCl含量降低时，有利于Si的沉积；当HCl含量升高、 H_2 含量降低时，反应是逆方向进行的，不利于Si的沉积。

4.4 CVD技术的种类

- 广义上，CVD可分：在单晶衬底上气相沉积单晶外延层；在衬底上沉积薄膜，包括多晶和非晶薄膜。
- 根据所用源气体的种类不同：
卤素输运法和金属有机物化学气相沉积（MOCVD）
- 按反应室内压力：
常压CVD、低压CVD和超高真空CVD
- 采用能量增强辅助方法：
等离子增强CVD和光增强CVD

CVD实质上是一种气相物质在高温下通过化学反应而生成固态物质并趁机在衬底上的成膜方法。

挥发性的金属卤化物或金属有机化合物等与H₂Ar或N₂等载气混合后，均匀地输运到反应室内的高温衬底上，通过化学反应在衬底上形成薄膜。

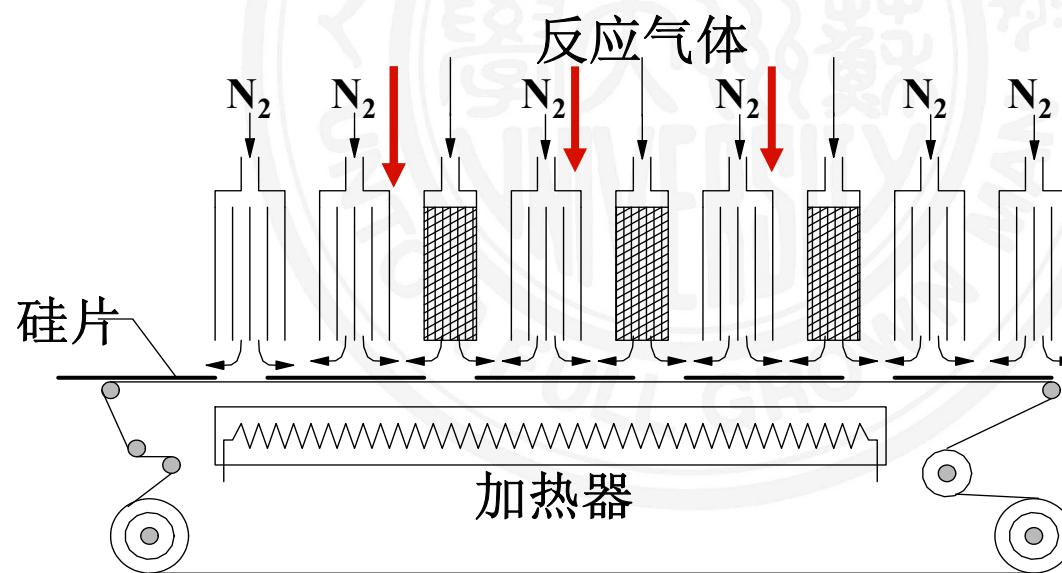
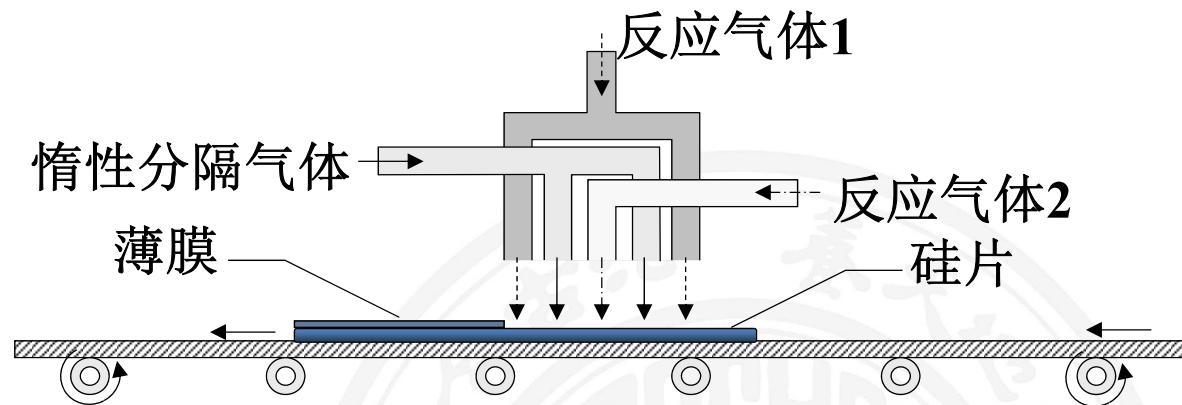
无论是哪种类型的CVD，沉积得以顺利进行 必须满足下列基本条件：

- 沉积温度下，反应物必须有足够高的蒸气压；
- 反应生成物，除了所需的沉积物为固态外，其余必须是气态；
- 沉积物本身的蒸气压应足够低，以保证在整个沉积反应过程中能使其保持在加热的衬底上；
- 衬底材料本身的蒸气压在沉积温度下足够低。

- 常压CVD(APCVD)的生长压强约 10^5Pa , 即一个大气压;
- 低压(LPCVD)的生长压强一般为 $10^3\text{-}10^1\text{Pa}$;
- 超高真空 (UHV/CVD) 生长室内本底真空压强可达 10^{-8}Pa , 生长压强一般为 10^{-1}Pa 。

一、常压CVD (APCVD)

- 操作简单，淀积速率高，特别适合于淀积厚的介质层。
易发生气相反应，产生微粒污染。
- 常压下进行，质量输运限制沉积速度
用到了不充足的反应气体（如 SiH_4 稀释到很低含量）。
- 外延温度可能是高温或低温，一般比材料的熔点低
30%-50%。



连续加工的APCVD反应炉

一、常压CVD应用

- 放在受热移动盘上或者传输带上的硅片连续通过非淀
积区和淀积区，淀积区和外围的非淀积区是通过流动
的惰性气体实现隔离。
- 连续工作的淀积区始终保持稳定的状态，反应气体从
硅片上方的喷头持续稳定地喷入到淀积区，同时硅片
不断地被送入、导出淀积区。这是目前用来淀积低温
二氧化硅薄膜的最常用的CVD系统。

一、常压CVD应用

1. 歧化反应生长Si外延层：



- 如果增加Si的沉积量，应降低反应温度，同时采用热壁反应器，以抑制Si在反应器上的沉积。
- 如果是吸热反应，则提高温度有利于Si的生长，采用冷壁反应器。

2. 用 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ 制备 SiO_2 , 用氩气或氮气将 SiH_4 稀释到2%-10%, 反应温度450-500 °C。
3. 用 $\text{TEOS} + \text{O}_3$ 制备 SiO_2 , 反应温度400°C。



- 采用APCVD, 不用等离子体, 在低于500°C的条件下, O_3 就能使TEOS分解, 且得到较高的沉积速率。
- 薄膜具有很好的保形性, 可以很好的填充沟槽以及金属线间的空隙。

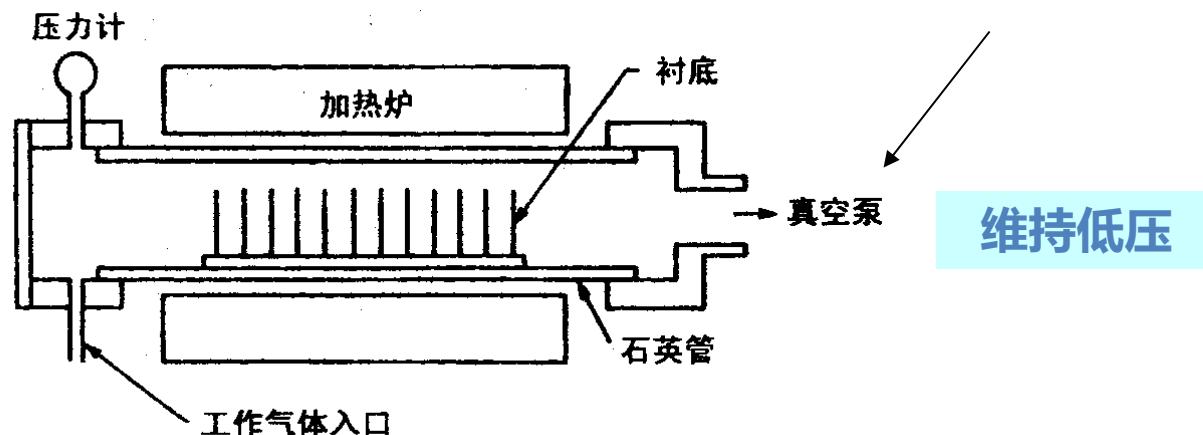
二、低压CVD (LPCVD)

降低工作室的压力可以提高反应气体和反应产物通过边界层的扩散能力，可提高反应气体浓度，是表面反应速度控制的。

(因为在较低的气压下 (大约133.3Pa) , 气体的扩散速率比在一个大气压下的扩散速率高出很多倍) 。

与APCVD比，薄膜的沉积速率高，膜性能好，成本低。

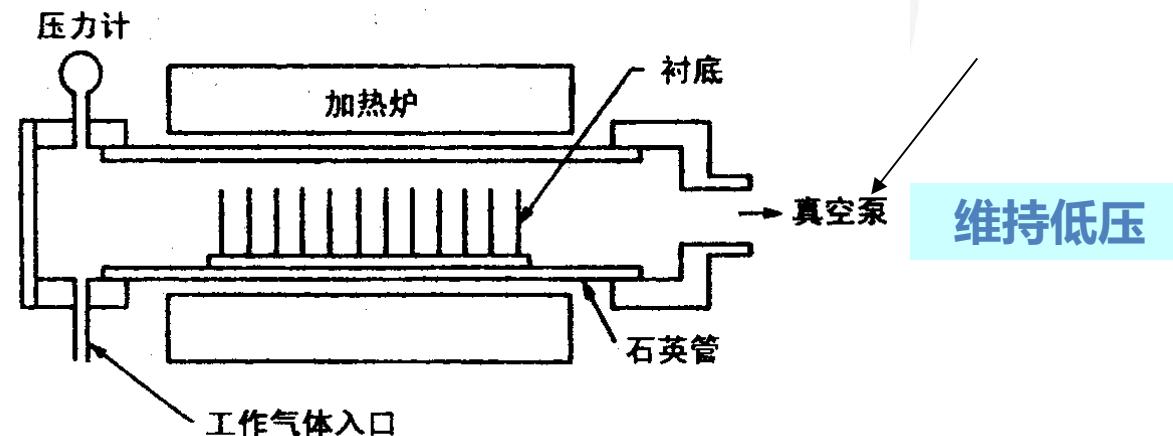
(一般是热壁型的)



低压CVD装置图

二、低压CVD (LPCVD)

在低压下Si边界层会变薄并获得改善，外延层厚度和电阻率的均匀性也得到改善。采用低压外延，在停止生长时能迅速清除反应室中残存的反应物和掺杂剂。低压外延减少了埋层图形的漂移和畸变，并且降低了系统玷污。



低压CVD装置图

二、低压CVD (LPCVD)

低压CVD可以外延生长各种半导体薄膜，

以SiC为例进行介绍。

- 在Si衬底上异质外延生长SiC常用高纯SiH₄、C₂H₂和H₂作为Si和C的气体源和载气。
- 常采用两步法生长。首先用H₂携带C₂H₂进入沉积室并在大约1600K下与Si反应生成一层由Si向SiC过渡的缓冲层；然后再引入SiH₄参加反应生长SiC薄膜。仅有后一半过程不能生长出高质量的单晶薄膜。
- 生长温度为<1500K。

二、低压CVD (LPCVD)

- 大多数多晶硅是在低压、热壁式反应室中完成的。
- 在580-650°C下热分解 SiH_4 (H_2 稀释) 制备多晶硅。
- SiH_4 被吸附在衬底的表面上，热分解形成固态薄膜和 H_2 。



- 当气体中所含 SiH_4 的浓度比较大时， SiH_4 在气相中也可发生热分解，使薄膜粗糙多孔，不能满足IC工艺的要求。用 N_2 和惰性气体稀释，硅烷的气相分解更容易发生。所以通常用 H_2 稀释（因为分解的产物有 H_2 ，用 H_2 稀释可抑制硅烷的气相分解）。

二、低压CVD (LPCVD)

中温LPCVD SiO₂

- 当沉积温度控制在680~730°C，用TEOS沉积的SiO₂通常有较好的保形性，足以能满足IC生产的要求。
- 这种沉积一般采用LPCVD技术，热壁反应。
- 与APCVD 相比，LPCVD系统有更低的成本，更高的产量和更好的膜性能。
- LPCVD是反应速度限控制的反应，只要严格控制温度，就可以在大量硅片表面沉积均匀的薄膜。

氮化硅通常在700~800°C下，采用LPCVD 技术，以二氯二氢硅（二氯硅烷，最常用的反应剂）和氨气反应沉积。



影响LPCVD氮化硅质量的主要因素为：

温度、总气压、反应剂比例等。

三、超高真空CVD (UHV/CVD)

是20世纪80年代后期在低压CVD基础上发展起来的一种新的外延生长技术，本底真空一般达 10^{-7}Pa 。

在低温、低压下进行，具有独特的方面：

- **超净生长环境的重要性。**
- **超低生长压强的重要性。**
- UHV/CVD外延生长技术不仅具有高质量薄膜生长能力，还具有产量大、易于工业化生产等优点；
- 所生长材料均匀性好，结构完整，界面过渡陡峭。

三、超高真空CVD (UHV/CVD)

在生长SiGe材料方面取得成功，归因于：

- (1) UHV背景有利于保持表面干净和生长高纯材料；
- (2) 非常低的生长压强 (10^{-1} Pa)，保证在生长过程中洁净的生长表面；
- (3) 气体流动方式介于粘滞流与分子流之间，减少气体之间的干扰，从而减少均相成核；
- (4) 低的粘滞系数，保证多片之间的均匀生长；
- (5) 低温下生长外延层，自掺杂现象得到抑制。

➤ UHV/CVD一般都是在低于850°C的温度下进行外延生长，甚至可以在450-600°C的低温下进行Si-Ge的外延生长。

通常采用热分解方式外延生长Si-Ge合金薄膜：



四、能量增强CVD技术

1、PECVD

- PECVD使用辉光放电等离子体的能量来产生并维持化学反应。PECVD的反应气压与LPCVD的气压差不多（5-500Pa），但PECVD的沉积温度比LPCVD低很多。
- LPCVD沉积 Si_3N_4 的温度800-900 °C，而用PECVD只需350°C。因为等离子体可以促进气体分子的分解、化合、激发和电离过程，促进反应活性基团的形成，因而显著降低了反应沉积温度。

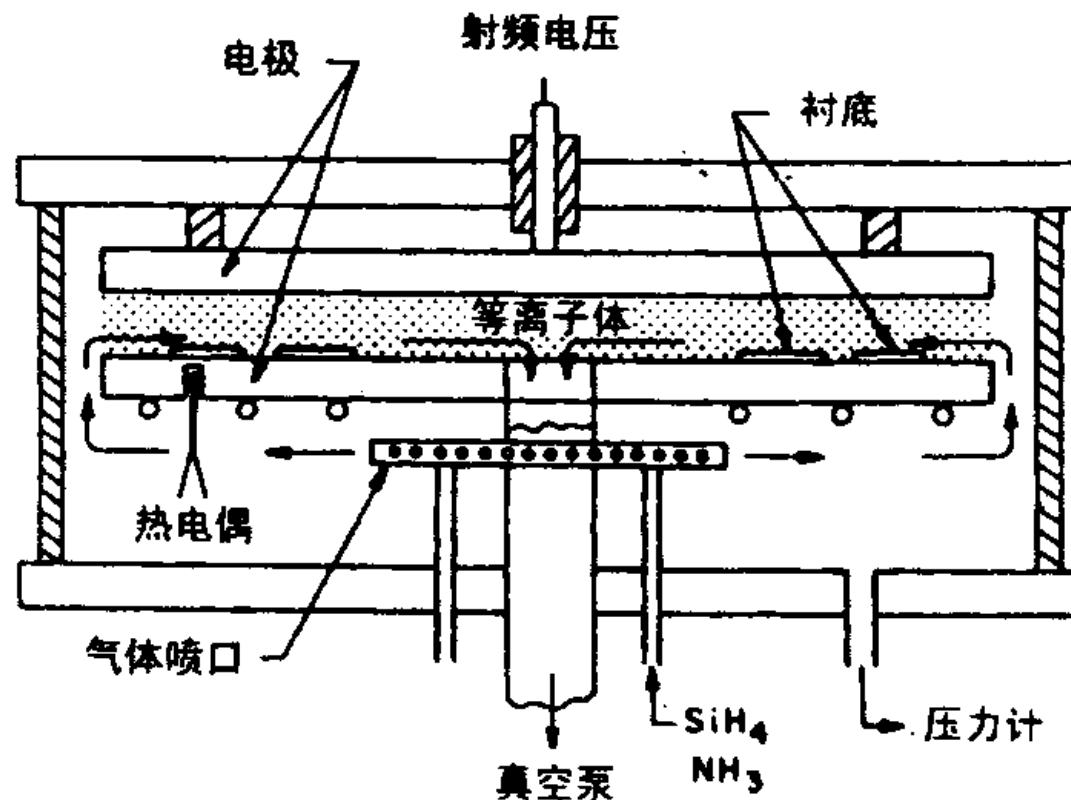


图 4.14 电容耦合的射频 PECVD 装置

RF频率13.56MHz

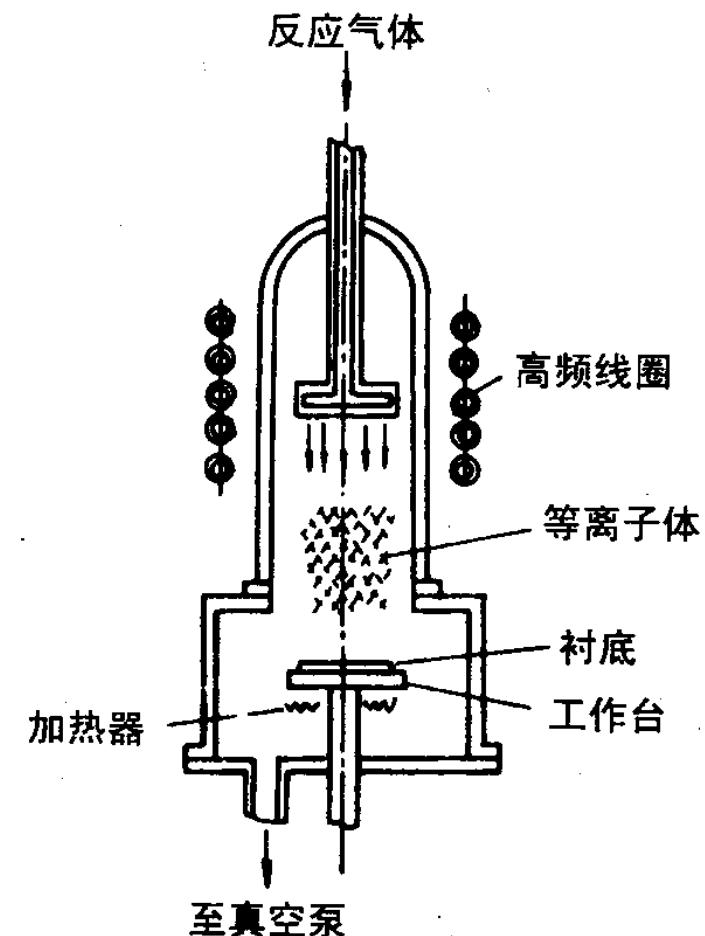
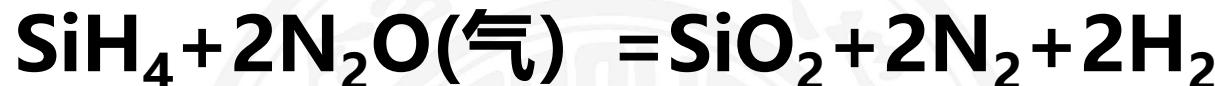


图 4.15 电感耦合的射频 PECVD 装置

苏州大学
Soochow
University

(1) 硅烷与N₂O反应，采用PECVD制备SiO₂。



- 反应温度200~400 °C;
- 较高的衬底温度和较低的N₂O:SiH₄比例能形成折射率接近1.6的SiO₂薄膜。
- 以硅烷为反应剂的PECVD SiO₂薄膜的台阶覆盖性差。

(2) TEOS为源的低温PECVD SiO₂

采用硅烷为反应剂存在安全隐患，因为硅烷一接触到空气就会燃烧。因此工业界尽量避免采用。TEOS-正硅酸四乙酯，分子式[Si(OC₂H₅)₄]，在室温下为液体，化学性质不活泼。

以N₂，O₂或He为载气携带TEOS蒸汽进入反应室，在一定温度下分解形成SiO₂。



反应温度在250~450 °C，气压266-1333 Pa

(3) 低温PECVD制备 Si_3N_4

- 在200-400°C下，采用PECVD 技术，以硅烷和氮气或硅烷和氮气为反应剂制备氮化硅。



- 如果采用 N_2 和 SiH_4 作为反应剂， $\text{N}_2:\text{SiH}_4$ 之比要高(100-1000:1)，以防止形成富硅薄膜。因为在等离子体中 N_2 的分解速度比硅烷的分解速度慢。

另外，由 N_2 和 SiH_4 制备的薄膜含有较少的氢和较多的氮。

四、能量增强CVD技术

2、光增强CVD

- **P-CVD**: 利用一定波长的光照射衬底区及源气进口到衬底之间的区域，使源气分子发生光激活和光分解，导致能够发生反应，**同时光照衬底区也产生新的吸附效应和提高原子的表面迁移率**，最终在较低的温度下发生反应，形成外延薄膜。
- 如采用激光作为辅助的激发手段，促进和控制CVD反应过程。

激光的作用：

(1) **热作用**：激光对衬底的加热作用促进衬底表面的化学反应，可实现在衬底表面薄膜的选择性沉积，即，只在需要沉积的地方才用激光照射，同时可有效降低衬底的沉积温度。

(2) **光作用**：高能量光子可直接促进反应物气体分子分解。

激光辅助CVD可用于制备金属和绝缘薄膜。

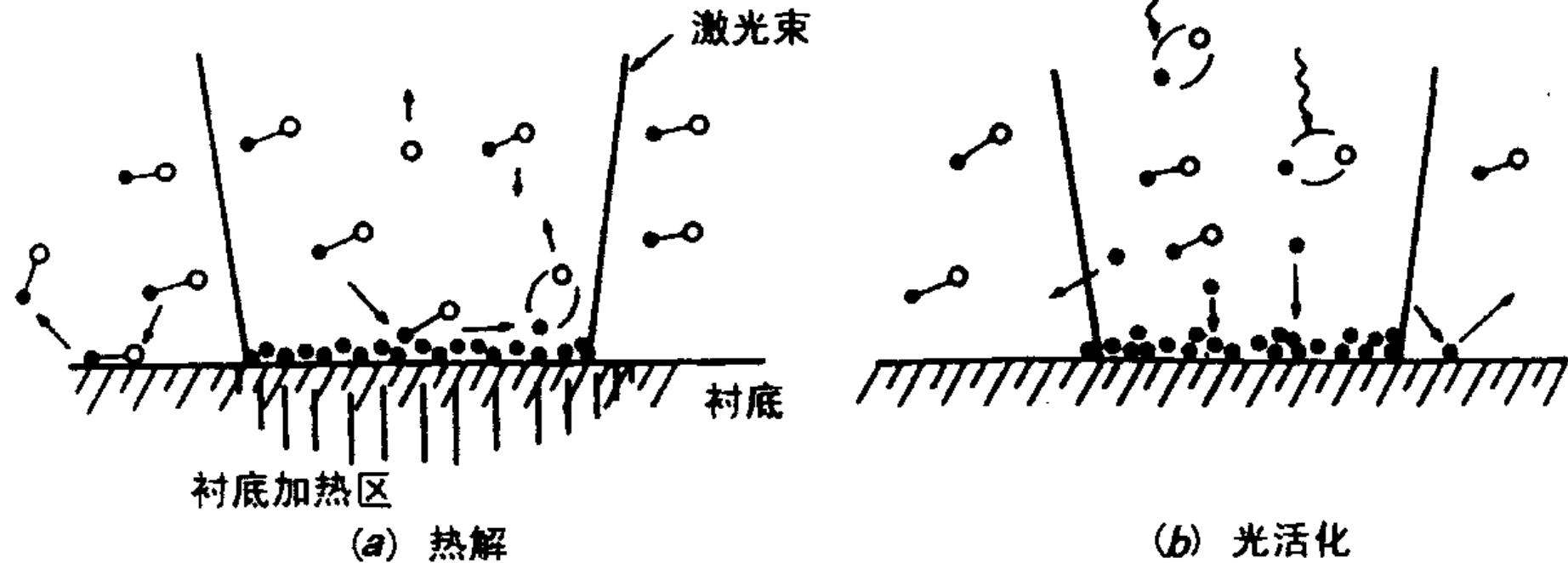


图 4.17 激光束在 CVD 沉积衬底表面的两种作用机理

优点：

- 不需要高真空，设备比较简单。
- 和PECVD相比，P-CVD没有高能粒子产生的衬底损伤；反应的可控性好。
- 作为光源，可以使用低压汞灯、氘灯以及从紫外线到红外线的各种激光器，可在气相中混入汞蒸气以提高激励灵敏性。

化学气相沉积的特点

- **具有保形性。** 沉积反应如在气固界面上发生，则沉积物将按照原有固态基底的形状包复一层薄膜。如果采用某种基底材料，在沉积物达到一定厚度以后又容易与基底分离，这样就可以得到各种特定形状的游离沉积物器具。
- **可以得到单一的无机合成物质。**
- **可以沉积生成晶体或细粉状物质，甚至是纳米尺度的微粒。**
- **反应原料是气态或易于挥发成蒸气的液态或固态物质。**
- **所用反应体系的选择要符合下面一些基本要求：**
 - ✓ 反应易于生成所需要的沉积物，而其它副产物保留在气相，排出或易于分离



整个操作较易于控制

Soochow
University

优势：

- 具有纯度高、清洁表面、粒度小、粒度分布均匀，分散性好、无粘结等
- 化学反应活性高，工艺尺寸可控和过程连续。通过对浓度、流速、温度、组成配比和工艺条件的控制，实现对粉体组成，形貌，尺寸，晶相的控制
- 容易制备出几纳米至几十纳米的非晶态或晶态纳米微粒

应用领域：

- 适用于制备各类金属、金属化合物，以及非金属化合物纳米微粒。
- 如各种金属氮化物，硼化物，碳化物等，后来用于制备碳纤维、碳纳米管等。

4.5 CVD 生长机理研究 (针对一维材料)

- VS 机理
- VLS 机理
- 氧化物辅助生长
- 碳热反应
- SLS机理

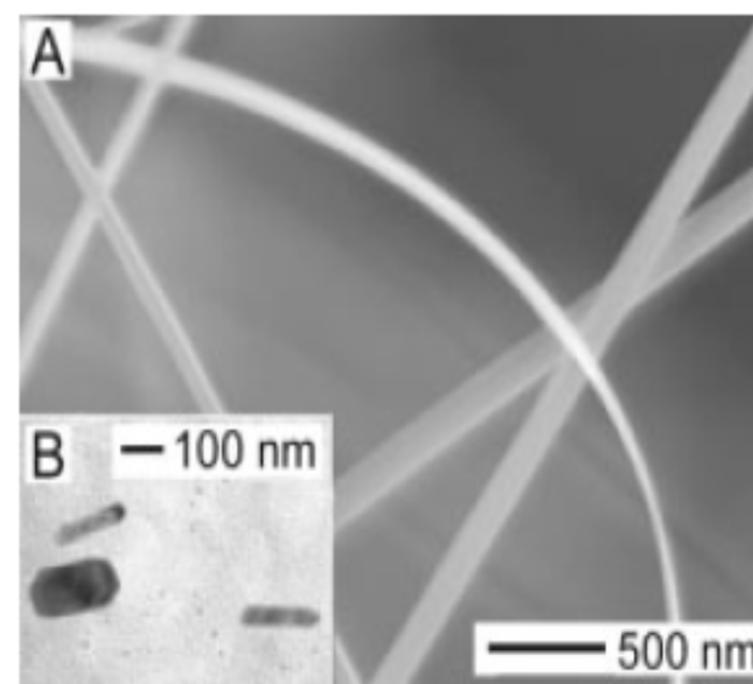
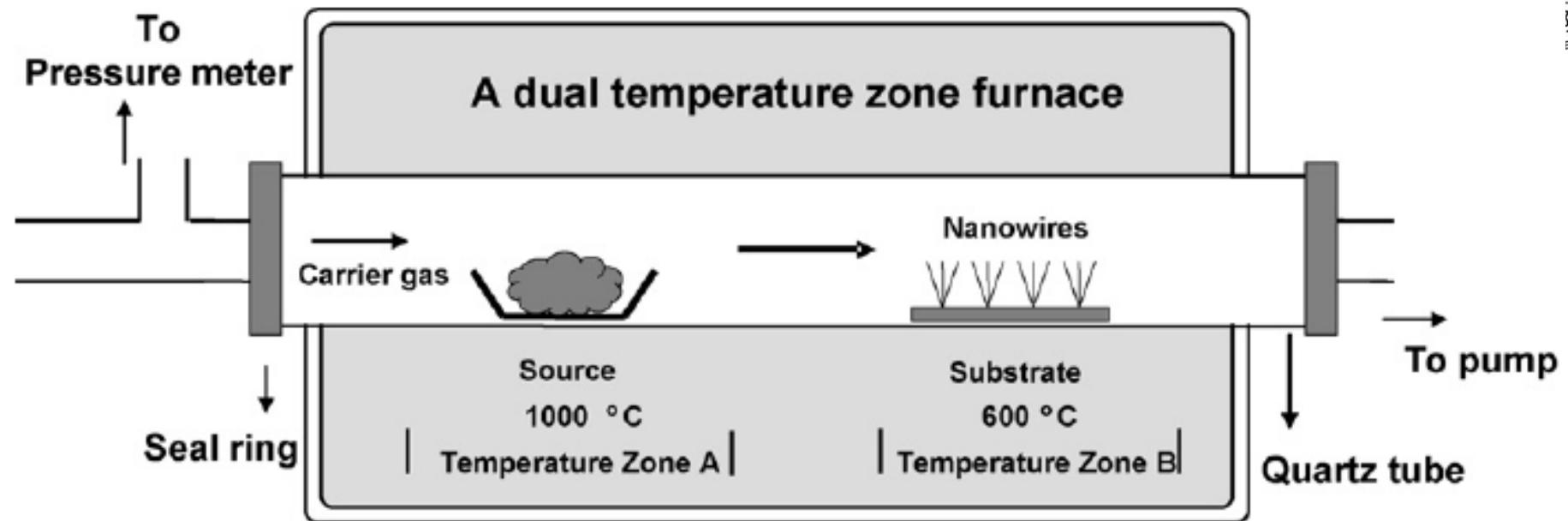
化学气相法制备1D 纳米材料

- ✓ 气相法是最为广泛被探索的合成1D纳米材料的方法，用于合成纳米晶须、纳米棒、纳米纤维等
- ✓ 原理上讲，通过控制过饱和度至某一较低水平，可以合成任何固体材料的1D结构
- ✓ 低的过饱和度是导致1D形貌的主要因素。而1D结构的直径则主要取决于过饱和因子、晶核尺寸以及生长时间等
- ✓ 气相生长法的定义：在适宜的气氛中，通过简单蒸发技术制备无机材料特别是元素或氧化物纳米线。具体可分为以下4类：
 - ✓ 气-固生长 (Vapor-solid growth)
 - ✓ 气-液-固生长(Vapor-liquid-solid growth)
 - ✓ 氧化物协助生长(Oxide-assisted growth)
 - ✓ 碳热反应(Carbothermal reaction)



气-固 (VS) 生长法

- ☑ 在VS过程中，首先是通过热蒸发、化学还原或气相反应产生气体，随后气体被传输并沉积在冷的基底上。包括直接VS和间接VS法。
- ☑ 直接VS法可用于许多固体晶须的制备，但一般获得的是氧化物的晶须，例如， ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 CdO 、 MgO 、 Ga_2O 和 Al_2O_3 ，因为反应体系很难以避免痕量 O_2 的存在。
- ☑ 间接VS法制备1D金属氧化物，涉及了两步，即：金属氧化物先还原并通过VS途径生成1D结构，再氧化。还原剂包括：C、 H_2 、 H_2O 等。
- ☑ VS方法中适当引入惰性气体，可控制过饱和度，有利于1D结构的生长。

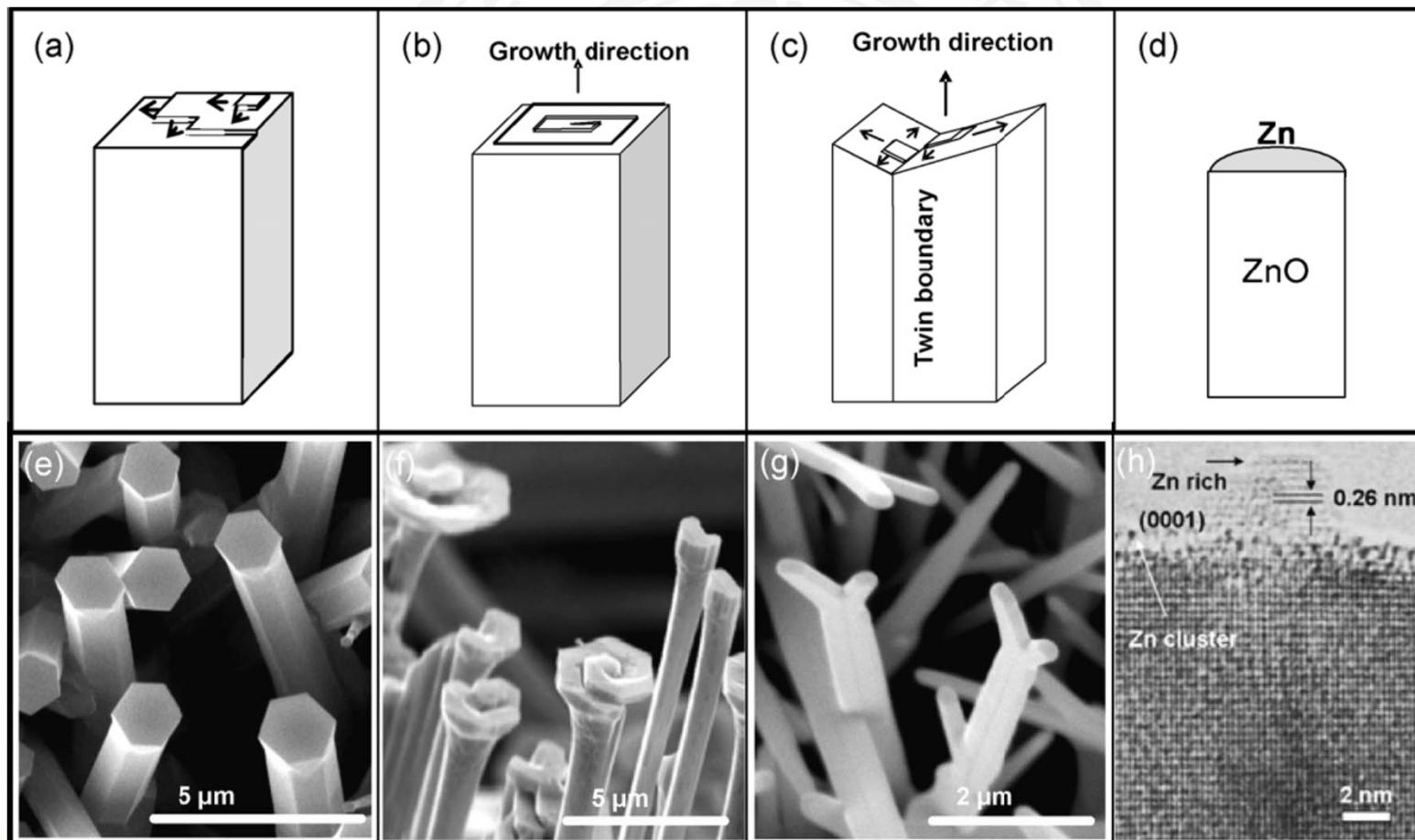


SnO_2 纳米带



苏州大学
Soochow
University

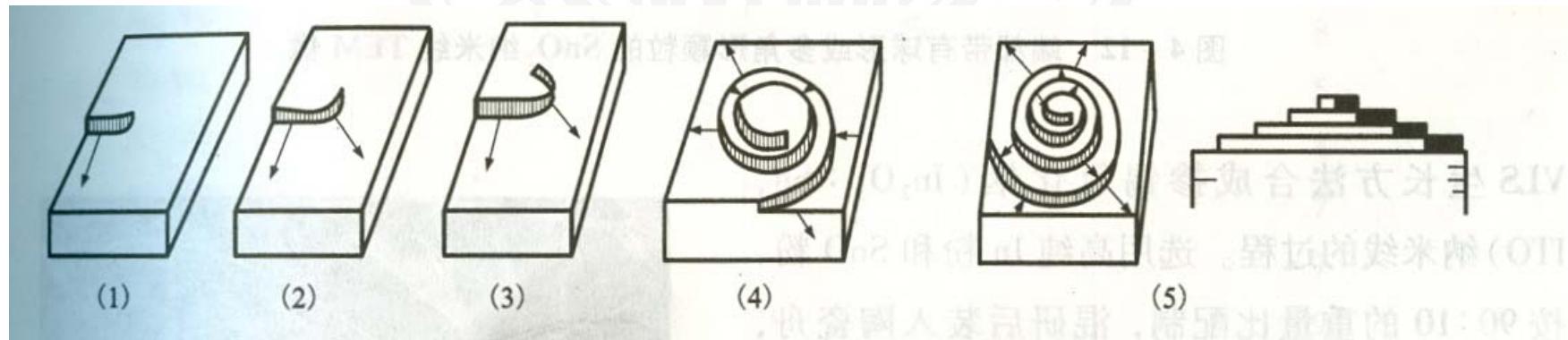
➤ VS方式生长晶须的机理尽管尚未有定论，但是经常被解释为是不对称生长机制、气固界面上的微观缺陷机制、自催化机制等的结果。



晶须生长

晶须生长必须满足的两个条件：

- 1) 轴向螺旋位错：**晶须的形成是晶核内含有的螺位错延伸的结果，它决定晶须快速成长的方向。
- 2) 防止晶须侧面成核：**侧面应该是低能面。晶须侧面附近的过饱和度必须足够低，以防止造成侧面形成二维晶核，引起横向生长。



图：晶须中螺旋位错的生长

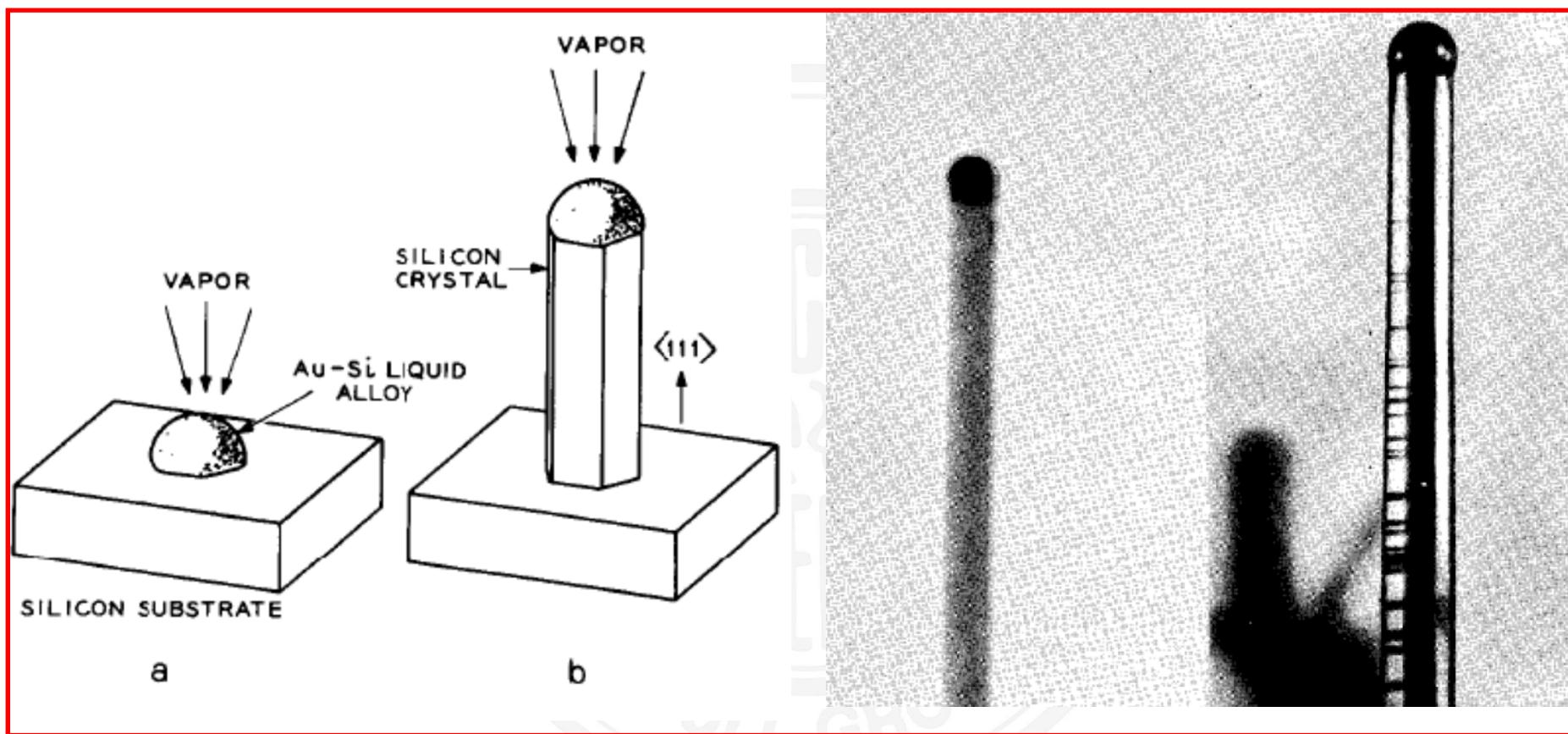
气-液-固(VLS)生长

- 在化学气相沉积法中，气-液-固 VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法是最成功的制备一维纳米结构的方法。
- 20世纪60年代，Wagner在研究单晶硅晶须(Whisker)的生长过程中首次提出了这种VLS方法。
- 近年来，Lieber、Yang 等人进一步发展了化学气相沉积法 VLS机制，制备出了II-VI族化合物、III-V 族化合物以及氧化物一维纳米线材料。

VLS生长机制

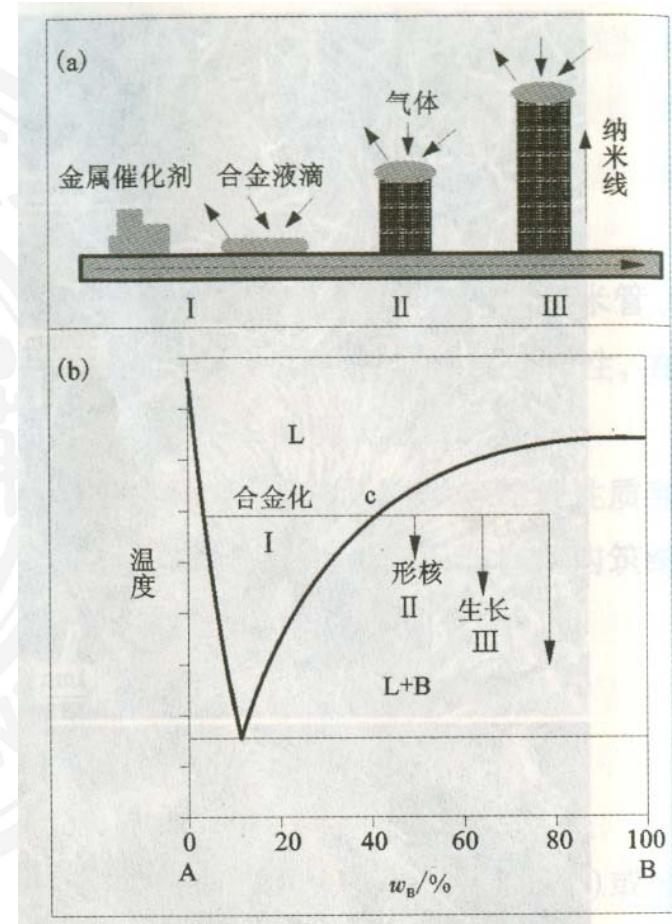
- ✓ 在衬底材料上分散作为催化剂的纳米尺寸的金属液滴，气相反应物溶入金属液滴中，然后成核，并沿一维方向生长。这样，在气相反应物和生长的纳米晶体之间就一直存在着晶体成分与液相生长剂(催化剂)形成的液相组分，气相不断地溶解于液相，并经液相进入固相，从而促使晶体按照一维方向生长成纳米线。形成纳米线。纳米线的直径可以通过金属液滴的大小来控制。
- ✓ 在纳米线生长过程中，液滴的大小基本不变。液滴起到了软模板的作用，限制了纳米线的径向生长。液滴与组成纳米线的组分最好是能够生成最低共融物。
- ✓ 该机理可概括为：合金化、成核、轴向生长。

- VLS生长机制一般要求有催化剂的存在。
- 在适宜的温度下催化剂能与生长材料的组元互溶形成低温共融的共融物液滴，从而在气相反应物和基体之间形成了一个对气体具有较高容纳系数的VLS界面层，
- 该界面层不断吸纳气相中的反应物分子，在达到了适合晶须生长的过饱和度之后，界面层在基体表面析出晶体形成晶核(或通过异相成核)。
- 随着界面层不断吸纳气相中的反应物分子和在晶核上进一步析出晶体，晶须不断的沿着固一液界面以择优的生长方向向上生长，并将圆形的低温共融液滴向上抬高，一直到停止生长，冷却后形成了按VLS机理生长晶须的基本特征--凝固的小液滴。



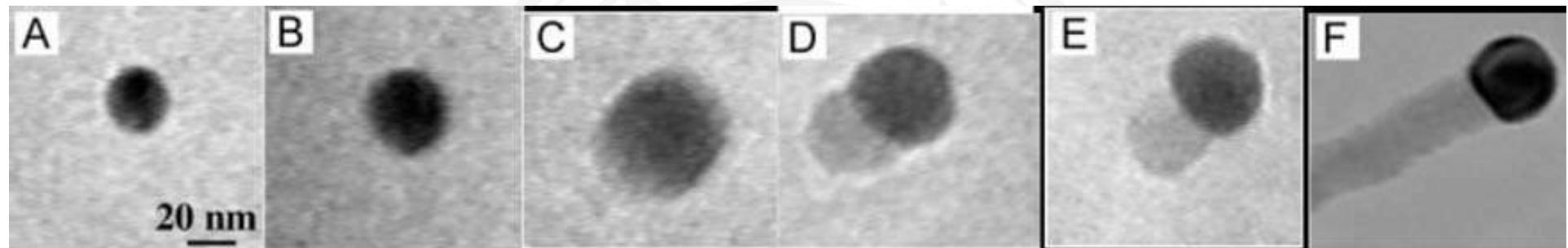
VLS三个阶段

- ✓ **金属合金化**: 气相基元B和含量较少的金属催化剂颗粒基元A通过碰撞、聚集形成合金团簇。
- ✓ **晶体成核**: 合金团簇达到一定尺寸后形成液相生核核心，简称液滴。气相基元B不断融入液滴，过饱和时即析出晶体B。
- ✓ **轴向生长**: 析出晶体的液滴又回到欠饱和状态，又吸入气相基元B，如此反复，可形成晶体B纳米线。小液滴最终残留在纳米线的生长端。



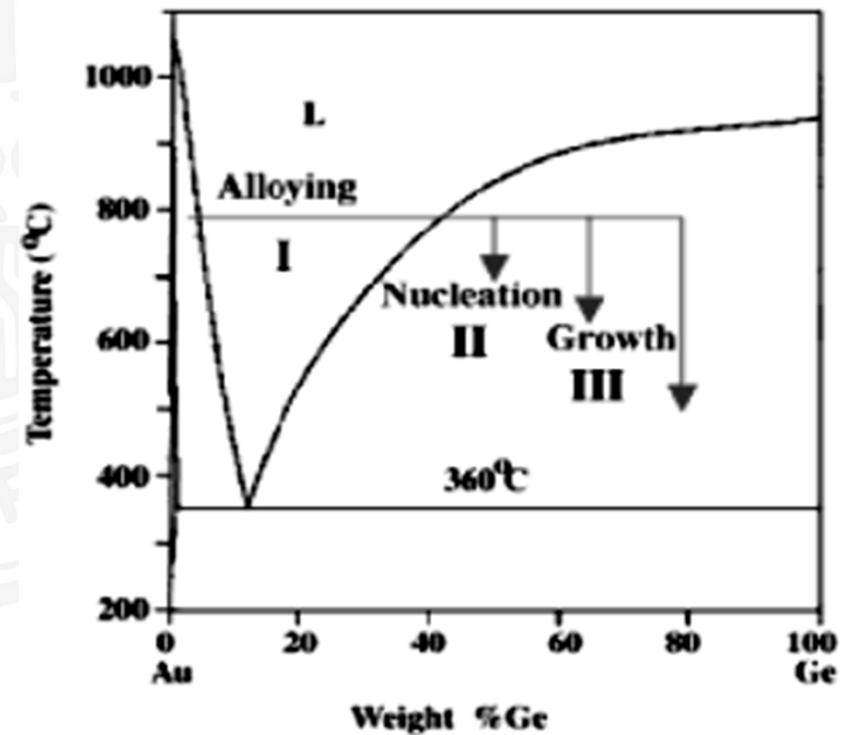
纳米线VLS 生长。a) 基本原理示意图；b) 二元A-B合金相图

➤ 2000年，Yang等利用透射电镜(TEM)原位观察了Ge纳米线在Au催化作用下的生长过程，直接证明了纳米线的VLS生长机制。

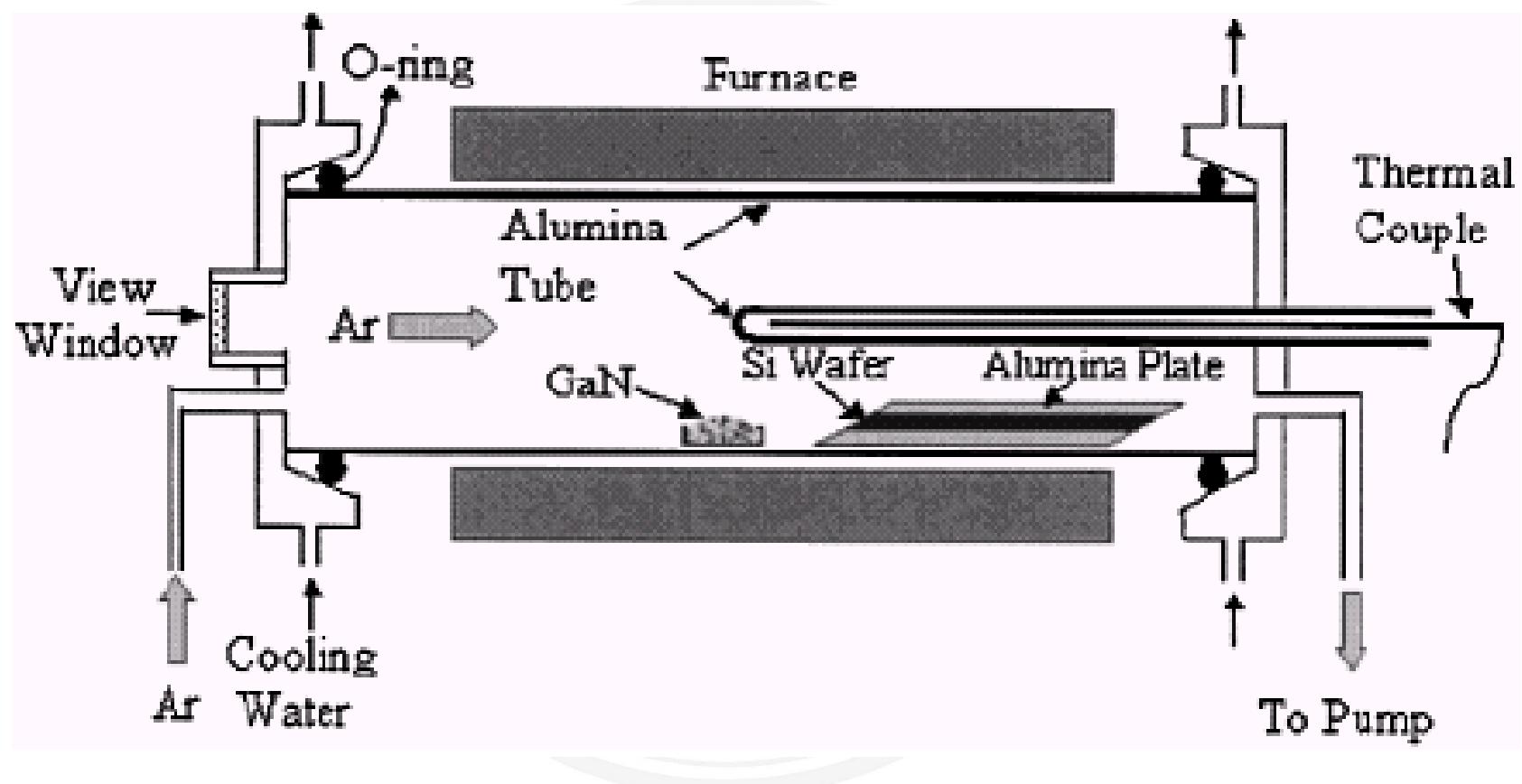


- (a) 500°C时的固态Au纳米团簇;
- (b) 800°C开始合金化，此时大部分Au仍为固态;
- (c) 液态Au/Ge合金;
- (d) Ge纳米晶在合金表面的生核;
- (e) 和 (f) Ge凝聚使得Ge长成纳米线

- Wu等在制备Ge纳米线的实验中通过原位透射电镜观察证实了VLS 生长过程可分为如图所示的三个阶段：金属合金化、晶体成核和轴向生长
- ✓ GeI₂前驱体的分解，由其他物理或化学方法，产生Ge蒸汽。
 - ✓ 360°C生成Ge-Au液态合金。随着其中Ge含量的增加，一旦达到Ge的过饱和，则沿着液固界面就会生长纳米线
 - ✓ 体系中Ge的蒸气压应足够低，以防止二次成核(会导致径向生长)



例：Ga催化合成SiO₂(准一维)纳米材料

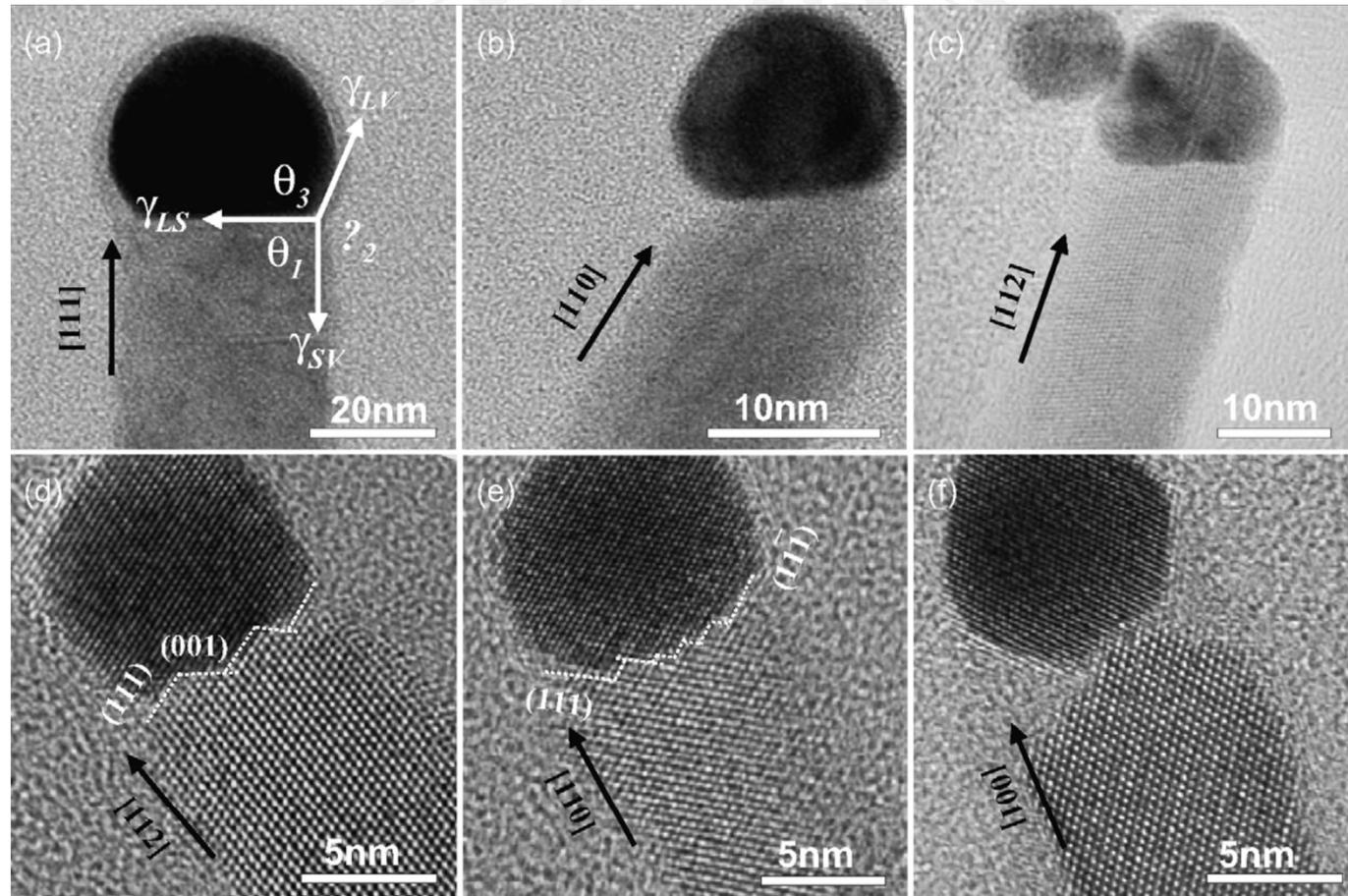


Ga催化合成 SiO_2 实验装置

(原料：硅片，催化剂：Ga)

□ 控制催化剂和纳米线的界面可以控制不同的生长方向。

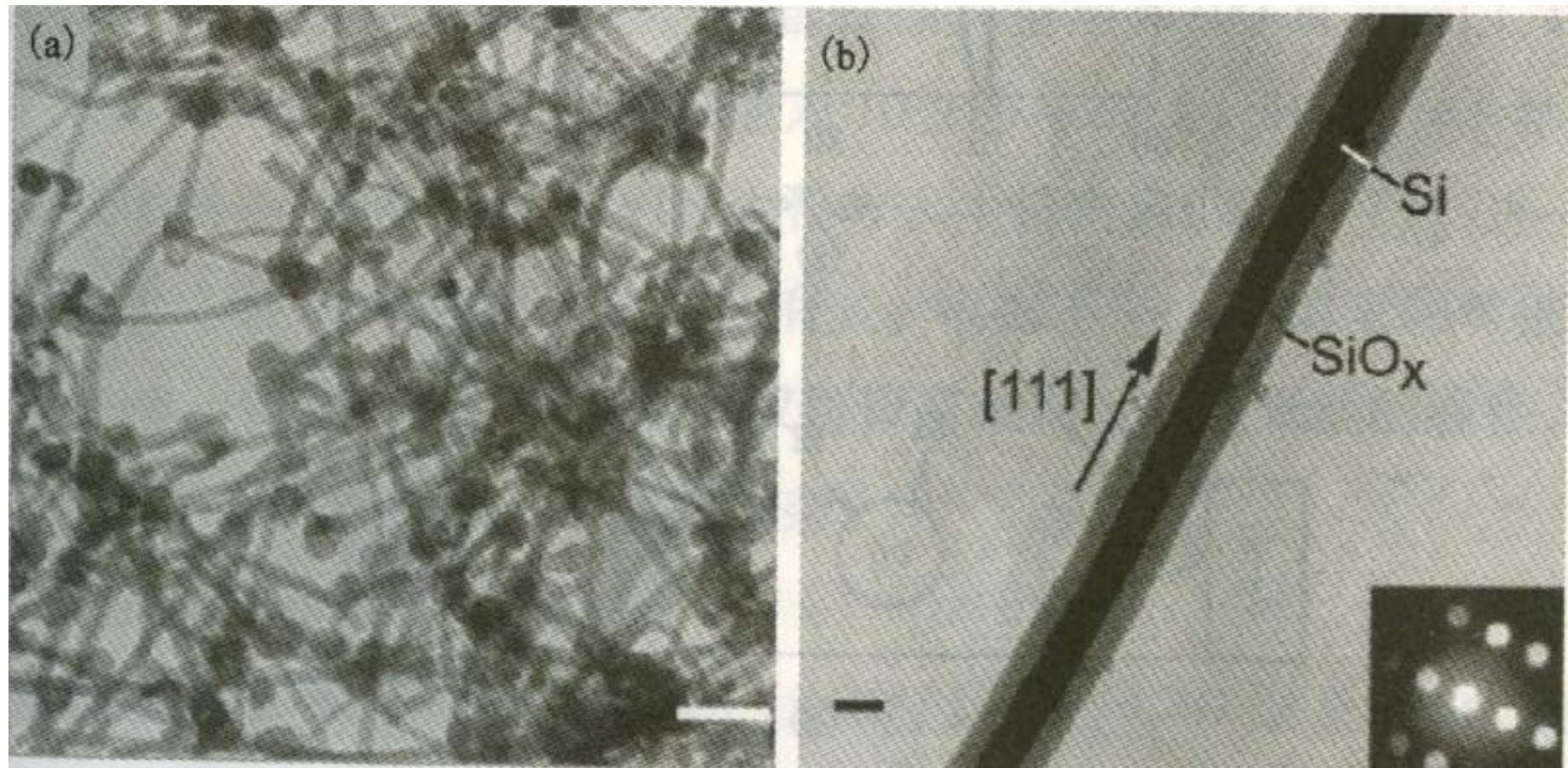
ZnSe nanowires grown along (a) [1 1 1], (b) and (e) [1 1 0],
(c) and (d) [1 1 2], and (f) [0 0 1] directions.



3. 氧化物协助生长

- S.T.Lee等发现当Si粉中含有SiO₂时，可大大促进Si 纳米线（电缆）的生长，于是提出了SiO₂ 促进的Si纳米线生长的机理，即氧化物协助生长机制。
- 采用Si和SiO₂混合物为原料。用激光烧蚀法进行气化。
- 气相中的SiO_x(x>1)是关键的中间体。Si的生成是通过方式两个反应实现的





图：包裹了 SiO_2 层的Si纳米线的TEM照片

- TEM研究表明，上述分解反应首先导致了包裹于 SiO_2 壳中的Si纳米颗粒的生成。这些颗粒会沉积在 SiO_2 基质的表面，并表现后续纳米线生长的晶种。
- 尽管详细的机理仍需验证，但作者提出了许多纳米线生长动力学的因素。例如，在每个纳米线顶端的 $\text{SiO}_x(x>1)$ 层似乎是起到了催化剂的作用。
- 该层处于或接近于熔融态，从而有利于原子的吸收、扩散和沉积。包裹在Si外部的 SiO_2 壳层(由SiO分解而来)则阻止了纳米线的径向生长。沉积、成核和生长总是存在于熔融层与纳米线交界处，因此，温度梯度为纳米线的生长提供了外部驱动力。

4、碳热反应

- 以活性炭或碳纳米管与氧化物反应先生成低氧化物蒸汽物种，该物种再与C、O₂、N₂ 或NH₃反应生成所预想的纳米线。
- 碳热反应方程：
 - ❖ 金属氧化物 + C → 金属低氧化物 + CO
 - ❖ 金属低氧化物 + O₂ → 金属氧化物纳米线
 - ❖ 金属低氧化物 + NH₃ → 金属氮化物纳米线 + CO + H₂
 - ❖ 金属低氧化物 + N₂ → 金属氮化物纳米线 + CO
 - ❖ 金属低氧化物 + C → 金属碳化物纳米线 + CO

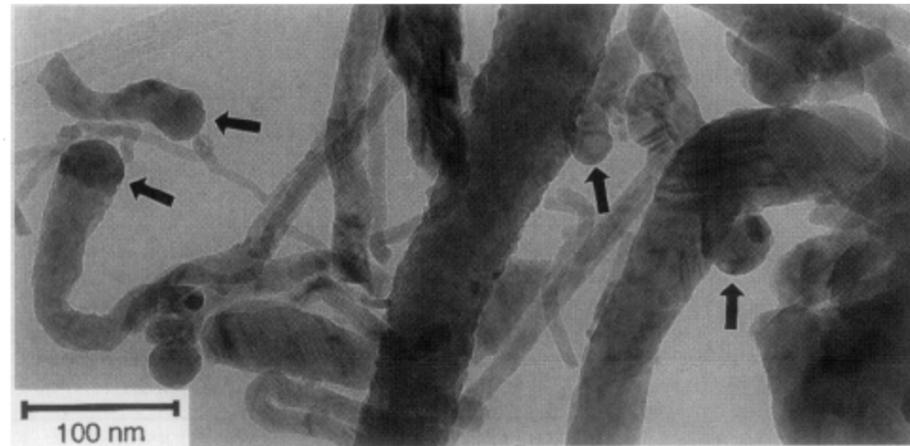
5. 溶液-液相-固相(SLS)

- ✓ 美国华盛顿大学Buhro小组在低温下通过SLS机制获得了高结晶度的半导体纳米线，如InP、InAs、GaAs纳米线，这种方法生长的纳米线为多晶或近单晶结构，纳米线的尺寸分布范围较宽。
- ✓ 相对VLS，SLS合成体系是在相对较低的温度下和较大压力下制备纳米线。
- ✓ 这种方法可以在低温下就获得结晶度较好的纳米线

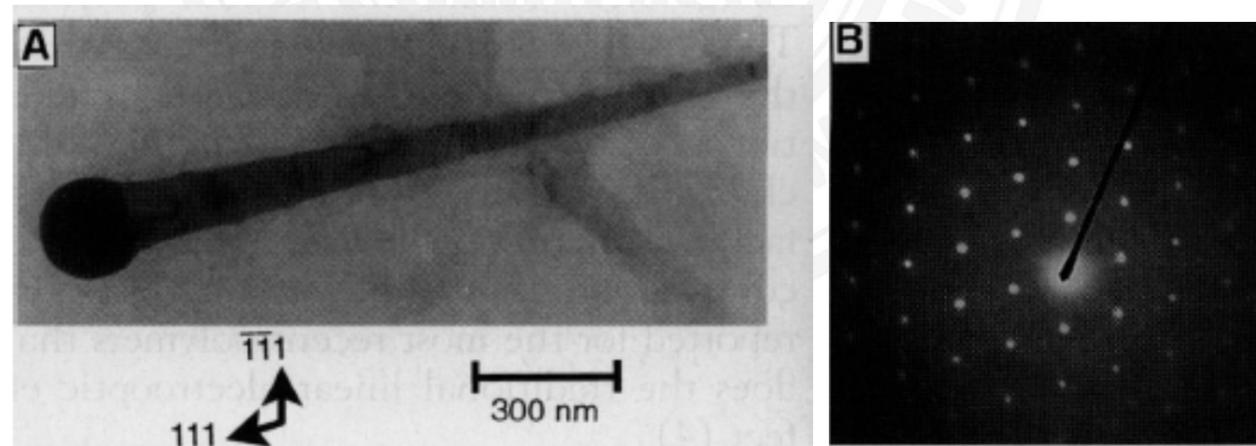
- SLS生长的机理有点类似于VLS机制，与VLS机制的区别仅在于，在VLS机制生长过程中，**所需的原材料由气相提供**；而在SLS机制生长过程中，**所需的原料是从溶液中提供**。

- 一般来说，此方法中常用低熔点金属(如In、Sn或Bi等)作为助溶剂(Fluxdroplet)，相当于VLS机制中的催化剂。

InP 顶部为金属粒子



GaAs



Nature重磅：一招合成47种二维材料，涉及12种金属，这个方法到底有多神奇！

物质研究院
& Soft Materials

2018-04-19 07:55

化学



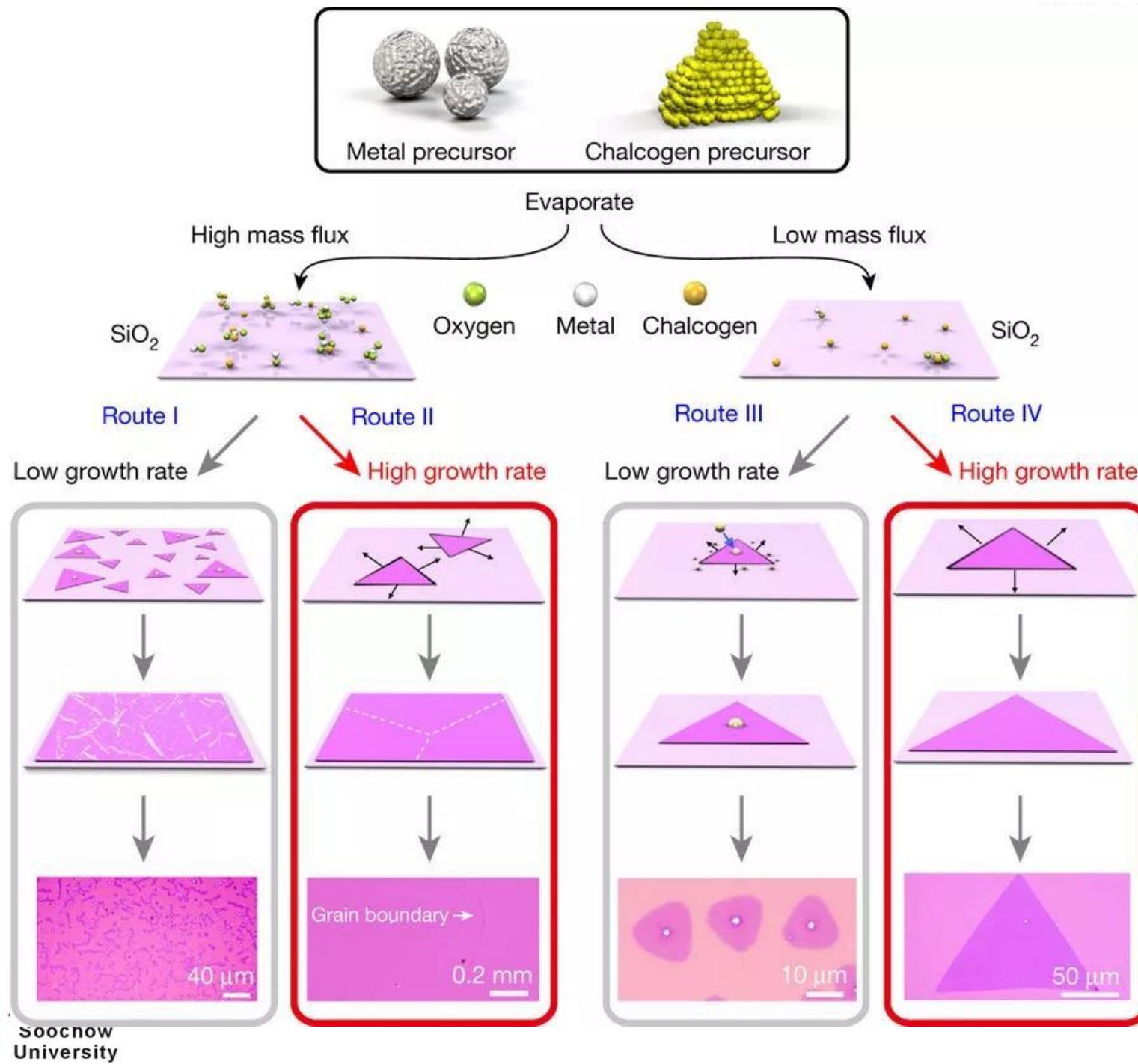
Letter

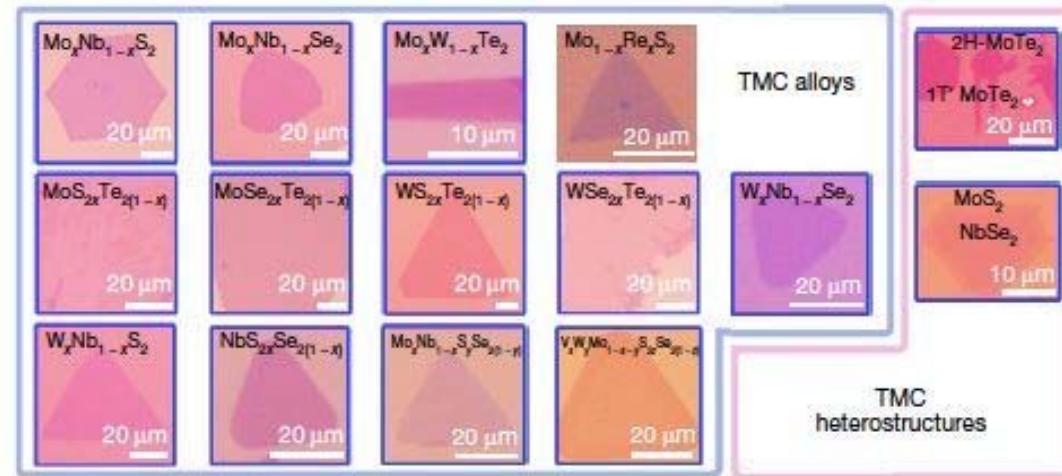
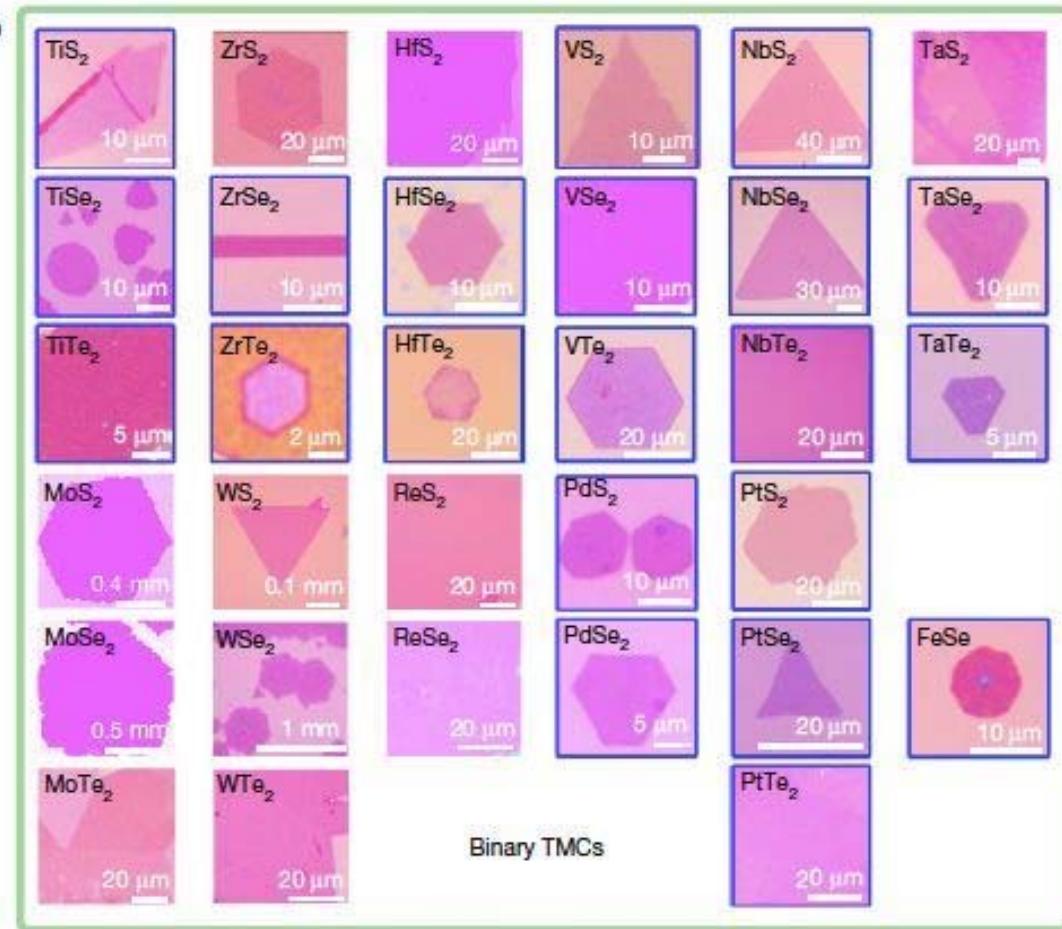
A library of atomically thin metal chalcogenides

新加坡南洋理工大学、日本国立产业综合研究所（AIST）和中国科学院物理研究所合作，发展并完善了一种普适性的熔融盐辅助化学气相合成策略，系统地合成出了四十七种过渡金属硫属化合物，涉及12种过渡金属和3种硫族元素。



苏州大学
Soochow
University





✓ 研究人员发展了一种熔融盐辅助的CVD合成方法，实现了二维TMDs的普适性合成。

✓ 研究人员利用Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Pd、Pt、Fe等12种过渡金属元素与S、Se、Te等3种硫族元素的排列组合。

✓ 系统性地合成了47种二维过渡金属硫属化合物中，包括32种二元过渡金属硫属化合物，13种合金以及2种异质结

FUNSOM

功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

谢谢大家！



蘇州大學
Soochow
University