



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΠΜΣ “ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ”

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ ΝΑΝΟΣΦΑΙΡΩΝ ΚΑΙ  
ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΑΤΜΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Ζαμπέλη Λουκά

Αθήνα  
2009



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΠΜΣ “ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ”

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ ΝΑΝΟΣΦΑΙΡΩΝ ΚΑΙ  
ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΑΤΜΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Ζαμπέλη Λουκά

Επιβλέπων:

Δ. Δαβάζογλου Ερευνητής Α ΕΚΕΦΕ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την .....29/1/09.....

Δ. Δαβάζογλου

Δ. Τσουκαλάς

Ι. Ζεργιώτη

Αθήνα  
2009

.....  
**Λουκάς Ζαμπέλης**

© (2009) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύσσουμε νανοδομές χαλκού επί διαφόρων υποστρωμάτων με εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών και εξετάζουμε την επιλεκτική χημική εναπόθεση από ατμούς Οξειδίου του βαναδίου στις δομές αυτές. Η λιθογραφία νανοσφαιρών, της οποίας βασική διάσταση είναι η διάμετρος των νανοσφαιρών, εφαρμόστηκε για διαστάσεις 1.39  $\mu\text{m}$ , 1.06  $\mu\text{m}$ , 508 nm και 281 nm με διάφορες μεθόδους και παραλλαγές αυτών. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν δομές από εξαγωνικά διατεταγμένες κουκκίδες (dots) χαλκού με θερμική εξάχνωση του μετάλλου και αφαίρεση (lift off) των νανοσφαιρών. Ακολούθως, έγιναν εναποθέσεις οξειδίου του Βαναδίου σε διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος από 135 °C έως 200 °C που βρέθηκε μόνο πάνω στις δομές του χαλκού. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο CVD του ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Εθνικού κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών "Δημόκριτος". Σκοπός των πειραμάτων είναι η αξιολόγηση των εκάστοτε μεθόδων της λιθογραφίας νανοσφαιρών καθώς και η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών επιλεκτικής εναπόθεσης VOx πάνω σε δομές χαλκού σε χαμηλές θερμοκρασίες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Χημική Εναπόθεση από Ατμό, Οξείδιο του Βαναδίου, Λιθογραφία Νανοσφαιρών, Επιλεκτικότητα

## Abstract

In this thesis patterned Cu structures with fine features were grown on various substrates using nanosphere lithography and the ability of selective chemical vapor deposition of Vanadium Oxide was examined on these structures. Nanosphere lithography, which basic characteristic is the diameter of the nanospheres in use, was applied on substrates using nanospheres with diameter at 1.39  $\mu\text{m}$ , 1.06  $\mu\text{m}$ , 508 nm and 281 nm by various means of methods and versions. Thereafter, hexagonally arranged Cu dots were obtained by thermal evaporation of the metal and lift-off of the nanospheres. Hereupon, depositions of Vanadium oxide were carried out at different substrate's temperatures varying between 135 °C and 200 °C and were found to be happening only on the Cu dots while not on the substrate. All experiments were conducted by the CVD laboratory of Institute of Microelectronics of NCSR "Demokritos". Goal of these experiments was the evaluation of every method of Nanosphere Lithography in use and the best conditions selection of selective deposition of Vanadium oxide on Cu structures at low temperatures.

KEYWORDS: Selective Chemical Vapor Deposition, Vanadium Oxide, Nanosphere Lithography, Selectivity

## Περιεχόμενα

<b>Εισαγωγή</b> .....	<b>6</b>
<b>Κεφάλαιο 1: Λεπτά υμένια στην Μικροηλεκτρονική</b> .....	<b>8</b>
1.1 Γενική περιγραφή των λεπτών υμενίων .....	8
1.2 Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων .....	9
1.2.1 Γενικά .....	9
1.2.2 Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ) .....	10
1.2.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ) .....	11
1.2.3.1 Χημική Εναπόθεση από Ατμό σε Ατμοσφαιρική Πίεση (ΑΠΧΕΑ) .....	12
1.2.3.2 Κινηματική της ΧΕΑ .....	13
1.2.3.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό σε Ελαττωμένη Πίεση (ΕΠΧΕΑ) .....	22
<b>Κεφάλαιο 2: Λιθογραφία νανοσφαιρών – NSL</b> .....	<b>24</b>
2.1 Γενικά .....	24
2.2 Μέθοδοι παρασκευής μασκών .....	26
2.3 Πλεονεκτήματα της NSL έναντι άλλων τύπων λιθογραφίας .....	29
2.4 Ιδιότητες και χρήσεις των SAMs .....	29
<b>Κεφάλαιο 3: Περιγραφή του συστήματος CVD για εναπόθεση υμενίων VO<sub>2</sub> και διαδικασία εναπόθεσης</b> .....	<b>32</b>
4.1 Σύστημα .....	32
4.1.1 Ο αντιδραστήρας .....	33
4.1.2 Το σύστημα θέρμανσης .....	33
4.1.3 Οι πηγές των αερίων .....	34
4.1.4 Οι γραμμές μεταφοράς των αερίων και οι βαλβίδες .....	35
4.1.5 Το σύστημα θέρμανσης της φιάλης πρόδρομου υλικού .....	36
4.1.6 Μονάδα ελέγχου των ροών των αερίων μεταφοράς .....	37
4.1.7 Μονάδα ελέγχου βαλβίδων .....	37
4.2 Διαδικασία Προσρόφησης .....	37
4.3 Διαδικασία Εναπόθεσης .....	39
<b>Κεφάλαιο 4: Περιγραφή του συστήματος PVD για εναπόθεση υμενίων Cu και διαδικασία εξάχνωσης</b> .....	<b>44</b>
5.1 Σύστημα .....	44
5.2 Διαδικασία Εξάχνωσης .....	47
<b>Κεφάλαιο 5: Εφαρμογές της NSL και των SAMs</b> .....	<b>49</b>
5.1 Μέθοδοι για την παρασκευή μασκών .....	49
5.2 Χρήση της NSL με την μέθοδο ρίψης σε νερό .....	53
5.3 Χρήση της NSL με την μέθοδο επίστρωσης με περιστροφή .....	59
<b>Κεφάλαιο 6: Επιλεκτική Χημική Εναπόθεση από Ατμό – SCVD</b> .....	<b>71</b>
<b>Κεφάλαιο 7: Σχολιασμός αποτελεσμάτων και μετρήσεων</b> .....	<b>88</b>
<b>Ακρωνύμια</b> .....	<b>91</b>
<b>Αναφορές βιβλιογραφίας</b> .....	<b>92</b>

## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη χρήση της λιθογραφίας νανοσφαιρών στην γενικότερη προσπάθεια μείωσης του κόστους παρασκευής μασκών για την μετέπειτα χρήση τους. Η λιθογραφία νανοσφαιρών βασίζεται στην ικανότητα και αυτοδιάθεση των κολλοειδών σφαιρών να οργανώνονται σε μια καλώς ορισμένη και περιοδική δομή περιγραφόμενη κατάλληλα από ένα κλειστό εξαγωνικό σχήμα. Οι κολλοειδής σφαίρες που χρησιμοποιούνται στην λιθογραφία νανοσφαιρών ποικίλλουν σε μεγέθη, ιδιότητες αλλά και από το υλικό από το οποίο προέρχονται. Το βασικό μέγεθος που χρησιμοποιείται στην λιθογραφία νανοσφαιρών είναι η διάμετρος των σφαιρών η οποία είναι συνήθως πολύ μικρή και πλησιάζει το πολύ το 1.5 μm. Μέσω κατάλληλων βημάτων η λιθογραφία νανοσφαιρών επιτρέπει την δημιουργία εξαγωνικών δομών με τις ακμές του κάθε εξαγώνου καταλυμένες από υλικό κατάλληλα εναποτιθέμενο σε ποικίλα υποστρώματα, ανεξάρτητα από την φύση τους. Επίσης, σαν επακόλουθο της εφαρμογής της λιθογραφίας νανοσφαιρών σε υπόστρωμα ενός τύπου και κατασκευής δομών από υλικό διαφορετικού τύπου δύναται η επιλεκτική χημική εναπόθεση από ατμούς με το τελικό χαρακτηριστικό να μην υπάρχει εναποτιθέμενο υλικό στο βασικό υπόστρωμα αλλά μόνο στις δομές.

Από παλαιότερα πειράματα στο IMHL έχει διαπιστωθεί ότι το οξειδίο του Βαναδίου όταν εναποτίθεται με ΧΕΑ (CVD) πάνω σε υποστρώματα πυριτίου μορφοποιημένα με δομές χαλκού, εναποτίθεται επιλεκτικά μόνο πάνω στο χαλκό (Cu) και όχι στο πυρίτιο (Si). Από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 είναι γνωστό ότι το διοξειδίο του Βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) υφίσταται μία αντιστρεπτή μετάπτωση από ημιαγωγός σε μέταλλο στους 68 °C. Η μετάπτωση αυτή συνοδεύεται και από κρυσταλλογραφική μεταβολή του υλικού, από μονοκλινική δομή σε τετραγωνική κρυσταλλική δομή. Αυτό το υλικό παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον γιατί εμφανίζει μεγάλη ποικιλία στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητές του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συνεπώς το διοξειδίο του Βαναδίου καθίσταται υποψήφιο για εφαρμογή σε αισθητήρες ως μέσο αίσθησης. Επίσης η αλλαγή στις ιδιότητες που συνοδεύει τη μετάπτωση του  $\text{VO}_2$  από ημιαγωγός σε μέταλλο καθιστά αυτό το υλικό

κατάλληλο για κατασκευή έξυπνων παραθύρων (Smart window coatings). Έξυπνα παράθυρα είναι αυτά που αντιδρούν με τον επιθυμητό τρόπο σε ένα εξωτερικό ερέθισμα δηλαδή στα οποία γίνεται έξυπνη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς το υλικό μπορεί να αλλάζει τις ιδιότητες της ανάκλασης και διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση των διαφόρων μεθόδων λιθογραφίας νανοσφαιρών (Nanosphere Lithography – NSL) συναρτήσει της αποτελεσματικότητας τους καθώς και η διερεύνηση του μηχανισμού της Επιλεκτικής Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (Selective Chemical Vapor Deposition – SCVD) σε ατμοσφαιρική πίεση, Οξειδίου του Βαναδίου (Vanadium oxide) σε δομές χαλκού που προέκυψαν από την εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών. Οι εναποθέσεις υμενίων οξειδίου του Βαναδίου έγιναν στο αντίστοιχο σύστημα εναπόθεσης του εργαστηρίου CVD του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος”. Τα λεπτά υμένια αναπτύχθηκαν με οξείδωση των ατμών του πρόδρομου υλικού χρησιμοποιώντας τους υδρατμούς ως μέσο οξείδωσης, μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης σε θερμοκρασίες υποστρώματος που κυμαίνονται από 135 – 200 °C.

Κλείνοντας την εισαγωγή αυτή, θα ήθελα να επισημάνω την μεγάλη προσφορά γνώσεων και τη σωστή καθοδήγηση που μου προσφέρθηκε για την επίτευξη της διπλωματικής αυτής εργασίας, από τον κ. Δ. Δαβάζογλου με τον οποίο είχα την ιδιαίτερη χαρά και ευχαρίστηση να συνεργαστώ. Είναι ένας ερευνητής με μέγιστο βαθμό γνώσεων, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο, καθώς έχει κατασκευάσει τα συστήματα εναπόθεσης του εργαστηρίου CVD, και ο οποίος με την συνεχή παρουσία του κατά τη διάρκεια της εργασίας, μου προσέφερε ένα μεγάλο ποσοστό γνώσεων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπότροφο διδακτορικό φοιτητή Γ. Παπαδημητρόπουλο, ο οποίος επίσης με καθοδηγούσε με τις γνώσεις και τις εμπειρίες του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου με τις σωστές υποδείξεις και παρατηρήσεις. Η βοήθειά του σε πολλές διαδικασίες με τη συνεχή παρουσία του στο εργαστήριο ήταν καταλυτική.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Λεπτά υμένια στην Μικροηλεκτρονική

### 1.1 Γενική περιγραφή των λεπτών υμενίων

Τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται πλέον ευρύτατα κατά τη διαδικασία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Με τον όρο λεπτά υμένια (thin films) εννοούμε τα διάφορα στρώματα από αγώγιμα, ημιαγώγιμα ή μονωτικά υλικά, των οποίων η επιφάνεια είναι της τάξης των  $\text{mm}^2$  ενώ το πάχος τους είναι της τάξης των μερικών nm.

Η συνεχής χρήση των λεπτών υμενίων στην τεχνολογία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι εξυπηρετούν κατασκευαστικούς και λειτουργικούς σκοπούς.

#### Κατασκευαστικοί ρόλοι:

- μάσκες ιοντικής εμφύτευσης
- μάσκες οξειδωσης
- μάσκες διάχυσης ( $\text{SiO}_2$ )
- πηγές διάχυσης για αβαθείς επαφές (εμπλουτισμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο)
- καλύμματα για προεναποθέντα εμπλουτισμένα στρώματα

Τα παραπάνω λεπτά υμένια μετά την επίτευξη του ρόλου τους απομακρύνονται από την επιφάνεια εναπόθεσης με χημικές ή μηχανικές διαδικασίες.

#### Λειτουργικοί ρόλοι:

- κατασκευή αντιστάσεων ακριβείας
- δημιουργία ηλεκτροδίων πύλης MOS ( $\text{SiO}_2$ , poly-Si)
- μόνωση μεταξύ αγώγιμων ή/και ημιαγώγιμων περιοχών
- ηλεκτρικές συνδέσεις πάνω στο ολοκληρωμένο κύκλωμα
- αδρανοποίηση του όλου κυκλώματος ( $\text{SiO}_2$ -P,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

- στοιχεία αίσθησης σε αισθητήρες
- αντανακλαστικά στρώματα σε φωτοβολταϊκά στοιχεία

Τα υμένια που έχουν λειτουργικό ρόλο στην κατασκευή Ο.Κ. σε αντίθεση με τα άλλα που έχουν κατασκευαστικό ρόλο, παραμένουν και μετά την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια, μετά βέβαια από κατάλληλη μορφοποίηση της γεωμετρίας τους. Γενικά, όπως παρατηρούμε η χρήση λεπτών υμενίων στη Μικροηλεκτρονική είναι ύψιστης σημασίας μιας και παρέχουν αγωγιμες περιοχές μέσα στο κύκλωμα, ηλεκτρική απομόνωση μεταξύ των μετάλλων και προστασία από το περιβάλλον.

Η διαδικασία ανάπτυξης ενός υμενίου σε μια επιφάνεια είναι ιδιαίτερα δύσκολη και πολύπλοκη και με πολλές απαιτήσεις για να έχουμε ένα σωστό αποτέλεσμα. Θα πρέπει να υπάρχει προσοχή ώστε το πάχος του υμενίου να είναι ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια του δισκίου κάθε φορά, η δομή και η σύνθεση του υμενίου να είναι ελεγχόμενη και επαναλήψιμη, να είναι ήδη γνωστές οι φυσικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες καθώς και η σταθερότητά του και ο χρόνος ζωής του.

Τα τελευταία χρόνια, τα λεπτά υμένια τείνουν να μετατραπούν σε νανοσωλήνες, νανοκαλώδια ή και νανοκουκίδες. Οι νέες τάσεις που επικρατούν στην κατασκευή των Ο.Κ. επιβάλλουν την γενικότερη ελαχιστοποίηση ωφέλιμης επιφάνειας επί του υποστρώματος και επιπρόσθετα πυκνότερης τοποθέτησης στοιχείων στην επιφάνεια αυτή σύμφωνα πάντα και με τον νόμο του Moore. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις νέες τεχνολογίες οδηγούν στην κατασκευή πολύπλοκων δομών όπου, όντας πιο εύκολο από την άποψη κατασκευής, αντί να επιστρώνονται στην επιφάνεια υποστρώματος ως λεπτά υμένια, να αναπτύσσονται κάθετα σε αυτήν ως καλώδια, σωλήνες ή κουκίδες.

## **1.2 Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων**

### **1.2.1 Γενικά**

Οι μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων συνήθως διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ), Physical Vapor Deposition (PVD)
- Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ), Chemical Vapor Deposition (CVD)

Σε κάθε περίπτωση το δισκίο τοποθετείται στο θάλαμο εναπόθεσης και τα υλικά που θα συνθέσουν το υμένιο μεταφέρονται σε αέρια μορφή στην επιφάνεια του υποστρώματος και εναποτίθενται. Στην περίπτωση της ΦΕΑ το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στην επιφάνεια καθώς χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι για να παραχθούν τα μόρια που περνώντας από την αέρια φάση συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζεται το υμένιο. Στην περίπτωση της ΧΕΑ τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στο θάλαμο εναπόθεσης όπου λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων αερίων πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και σχηματίζεται το υμένιο. Η ΧΕΑ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων κυρίως για εναποθέσεις πυριτίου (Si) και διηλεκτρικών, πρωτίστως λόγω της καλής ποιότητας υμενίων που παράγονται αλλά και λόγω του καλού βήματος κάλυψης (step coverage). Η ΦΕΑ χρησιμοποιείται περισσότερο για εναπόθεση μετάλλων κυρίως λόγω της ευκολίας με την οποία εναποτίθεται ποικιλία μετάλλων και κραμάτων μετάλλων τα οποία δύσκολα εναποτίθενται με ΧΕΑ.

### 1.2.2 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ)

Η ΦΕΑ χωρίζεται σε δυο υποκατηγορίες ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται:

- Εξάχνωση υπό κενό: Η εξάχνωση υπό κενό είναι η πιο κοινή μέθοδος επιμετάλλωσης κατά την οποία θερμαίνουμε το υλικό υπό συνθήκες υψηλού κενού. Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό, δημιουργεί μεγάλη κινητικότητα στα μόρια του υλικού τα οποία έχουν την τάση να κατευθύνονται προς ψυχρότερες περιοχές. Ψύχοντας έτσι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η εναπόθεση πετυχαίνουμε την ανάπτυξη του υμενίου. Για την εναπόθεση υμενίου με καλές ιδιότητες απαιτείται όπως προαναφέραμε χρήση υψηλού κενού (>10<sup>-6</sup>mTorr) για την αποφυγή οξειδωσης του εξαχνώμενου

υλικού. Η εξάχνωση πραγματοποιείται είτε με θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού μέσω διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος, είτε με τον βομβαρδισμό του υλικού με ηλεκτρόνια, από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (e- gun).

Με εξάχνωση υπό κενό εναποτίθενται αγώγιμα υλικά με εύκολο τρόπο. Πιο δύσκολη είναι η εξάχνωση κραμάτων λόγω των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους.

- Κονιορτοποίηση (Sputtering): Η τεχνική αυτή συνίσταται στην απομάκρυνση ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια ενός υλικού και την ακόλουθη εναπόθεσή τους σε ένα προεπιλεγμένο υπόστρωμα. Στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ ανόδου (υπόστρωμα) και στόχου (υλικό προς εναπόθεση) δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργό), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά τα άτομα ή τα μόρια του στόχου και τα οποία με τη σειρά τους κατευθύνονται προς το υπόστρωμα. Στο DC-sputtering χρησιμοποιείται dc τροφοδοσία υψηλής τάσης για τη δημιουργία της εκκένωσης. Στο RF-sputtering γίνεται χρήση εναλλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Τέλος στο Magnetron - sputtering χρησιμοποιούνται μαγνητικά πεδία από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό τον περιορισμό του πλάσματος σε συγκεκριμένο χώρο για αύξηση της ομοιομορφίας του.

### **1.2.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ)**

Η ΧΕΑ είναι μια από τις κυρίαρχες μεθόδους στην μικροηλεκτρονική γιατί δίνει λύσεις σε πολύ βασικά προβλήματα που προκύπτουν κατά την κατασκευή ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος. Είναι μια τεχνική κατασκευής από σύνθεση υλικών τα οποία βρίσκονται μέσα σε αντιδραστήρα υπό μορφή ατμών και αντιδρούν υπό ατμοσφαιρική ή χαμηλότερη πίεση και υπό υψηλές θερμοκρασίες ώστε να ευνοούνται οι χημικές αντιδράσεις, σχηματίζοντας έτσι ένα λεπτό στρώμα πάνω σε προεπιλεγμένα υποστρώματα. Όπως και στην περίπτωση της ΦΕΑ, έτσι και εδώ έχουμε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες γίνεται η εναπόθεση. Αναφορικά είναι η χημική εναπόθεση ατμού ατμοσφαιρικής πίεσης (ΑΠΧΕΑ), η ΧΕΑ ελαττωμένης πίεσης (ΕΠΧΕΑ) και η χημική εναπόθεση με τη βοήθεια πλάσματος. Όσο αφορά την τελευταία τεχνική τα υλικά συντίθενται με αντίδραση αερίων μέσα

σε εκκένωση αίγλης, υπό θερμοκρασίες εναπόθεσης χαμηλότερες εκείνων που συνήθως χρησιμοποιούνται κατά τις ΑΠΧΕΑ και ΕΠΧΕΑ.

Ένα σύστημα Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (ΧΕΑ) αποτελείται από 4 μέρη:

1) Την πηγή των ατμών, η οποία είναι κατασκευασμένη ανάλογα με τις ιδιότητες του πρόδρομου υλικού που χρησιμοποιείται. Αν το υλικό αυτό είναι αέριο τότε τοποθετείται απλώς σε φιάλες και οδηγείται στον αντιδραστήρα με την βοήθεια πίεσης. Στην περίπτωση όμως που αυτό είναι υγρό ή στερεό τότε προηγείται θέρμανση του υλικού και κατόπιν μεταφορά του παραγόμενου αερίου στον αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας αδρανές αέριο (άζωτο) ή χρησιμοποιώντας ένα δραστικό αέριο (υδρογόνο).

2) Τον αντιδραστήρα εντός του οποίου γίνεται η αντίδραση και ο οποίος είναι κατασκευασμένος από υλικό που αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες (χαλαζίας) και δεν περιέχει ιόντα ικανά να μολύνουν τα δείγματα.

3) Τις γραμμές μεταφοράς και ελέγχου των αερίων. Ο έλεγχος μπορεί να γίνει αυτόματα με τη βοήθεια υπολογιστή ή χειροκίνητα. Οι βαλβίδες ελέγχου ροής επιλέγονται ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των αερίων που κινούνται μέσα σε αυτές.

4) Τις αντλίες, αν αναφερόμαστε σε σύστημα χαμηλής πίεσης, και τον μηχανισμό απομάκρυνσης υποπροϊόντων όπου αυτό είναι απαραίτητο. Οι αντλίες που χρησιμοποιούνται στα συγκεκριμένα συστήματα είναι μηχανικές και αν αυτές δεν επαρκούν χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά αντλίες turbo για την επίτευξη ακόμα χαμηλότερων πιέσεων.

### **1.2.3.1 Χημική Εναπόθεση από Ατμό σε Ατμοσφαιρική Πίεση (ΑΠΧΕΑ)**

Το σύστημα που χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο για την εναπόθεση υμενίων διοξειδίου του Βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) και υμενίων διοξειδίου του Κασσιτέρου ( $\text{SnO}_2$ ) λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση οπότε η θεωρία της ΧΕΑ θα επικεντρωθεί στην ΑΠΧΕΑ.

Τα βήματα που περιλαμβάνονται σε μια διαδικασία Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό είναι τα ακόλουθα:

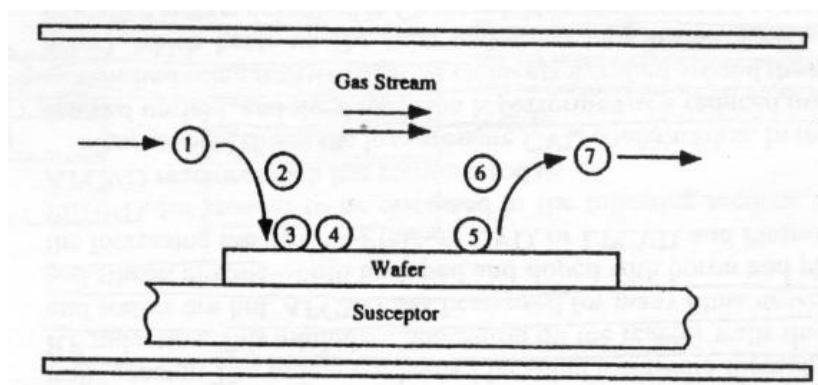
1. Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων με μεταγωγή θερμότητας στην περιοχή εναπόθεσης.

2. Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων με διάχυση από την κύρια ροή των αερίων στην επιφάνεια του δισκίου διαμέσου του οριακού στρώματος.
3. Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του δισκίου.
4. Διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια του δισκίου, όπως αποσύνθεση χημικής ένωσης, χημική αντίδραση, μετακίνηση πάνω στην επιφάνεια και προσκόλληση σε άλλο σημείο της επιφάνειας, ενσωμάτωση στο ίδιο σημείο της επιφάνειας και άλλες χημικές διεργασίες.
5. Αποκόλληση των υποπροϊόντων των χημικών αντιδράσεων από την επιφάνεια
6. Μεταφορά των υποπροϊόντων με διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος στην κύρια ροή των αερίων.
7. Μεταφορά των υποπροϊόντων με μεταγωγή μακριά από την περιοχή εναπόθεσης.

Μία διαδικασία που δεν αναφέρθηκε παραπάνω είναι η αποκόλληση των αντιδρώντων στοιχείων από την επιφάνεια του δισκίου πριν γίνει κάποια χημική αντίδραση. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό και σαν επανεκπομπή και σχετίζεται με το συντελεστή προσκόλλησης ενός στοιχείου πάνω σε μια επιφάνεια.

### 1.2.3.2 Κινηματική της ΧΕΑ

Η ολοκληρωμένη ανάλυση της κινηματικής της ΧΕΑ περιλαμβάνει όλα τα βήματα (1-7) όπως φαίνονται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Βήματα που περιέχονται σε μια διαδικασία CVD

Συνήθως, τα βήματα 2-5 είναι τα πιο σημαντικά γιατί αυτά καθορίζουν το ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου και συνεπώς αυτές οι διαδικασίες θα ληφθούν υπόψη στην ανάλυση που θα ακολουθήσει. Το βήμα 2 αντιστοιχεί στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων μέσα από το οριακό στρώμα. Για απλοποίηση, ομαδοποιούμε τα βήματα 3-5 και τα θεωρούμε σαν ένα βήμα που αντιστοιχεί στις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια. Σε αυτή την απλοποιημένη προσέγγιση θεωρούμε τις ροές για τις δύο βασικές διαδικασίες (τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια διαμέσου του οριακού στρώματος και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια) και τις εξισώνουμε υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης. Η ροή των αντιδρώντων στοιχείων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του δισκίου διαμέσου του οριακού στρώματος,  $F_1$  (σε  $molecules \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ ) περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

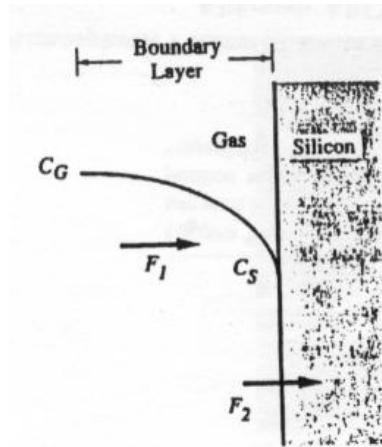
$$F_1 = h_G(C_G - C_S) \quad (1)$$

Ο όρος  $(C_G - C_S)$  είναι η διαφορά συγκέντρωσης (σε  $molecules \cdot cm^{-3}$ ) ανάμεσα στα αντιδρώντα της κύριας ροής αερίων και στην επιφάνεια του δισκίου και ο συντελεστής  $h_G$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (σε  $cm \cdot sec^{-1}$ ). Αυτή η ροή αντιπροσωπεύει την αέριας-φάσης διάχυση διαμέσου του στάσιμου οριακού στρώματος που σχηματίζεται ανάμεσα σε ένα αέριο που ρέει και σε ένα στέρεο σώμα.

Η ροή των αντιδρώντων που καταναλώνονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια,  $F_2$  περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F_2 = k_S \cdot C_S \quad (2)$$

όπου  $k_S$  είναι ο ρυθμός των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων (σε  $cm \cdot sec^{-1}$ ) και  $C_S$  η συγκέντρωση (σε  $cm^{-3}$ ) των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια. Όλες αυτές οι διαδικασίες που έχουν να κάνουν με τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις και την επιφανειακή διάχυση που οδηγούν στο σχηματισμό του υμενίου (βήματα 3-5) ενσωματώνονται μέσα σε αυτή την παράμετρο ( $k_S$ ).



Σχήμα 1.2: Περιοχή επιφάνειας του δισκίου σε μία διαδικασία ΧΕΑ, όπου φαίνονται οι συγκεντρώσεις και οι ροές των αντιδρώντων στοιχείων

Υποθέτοντας συνθήκες σταθερής κατάστασης για την εναπόθεση, οι δύο αυτές ροές πρέπει να είναι ίσες και συνεπώς ο ρυθμός της όλης διαδικασίας να καθορίζεται από την πιο αργή διαδικασία. Θα πρέπει να ισχύει:

$$F = F_1 = F_2 \quad (3)$$

Έτσι εξισώνοντας τις εξισώσεις (1), (2) προκύπτει η έκφραση για τη συγκέντρωση των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια  $C_S$ :

$$C_S = C_G \left( 1 + \frac{k_S}{h_G} \right)^{-1} \quad (4)$$

Ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη σχέση:

$$v = \frac{F}{N} = \frac{k_S \cdot h_G}{k_S + h_G} \frac{C_G}{N} \quad (5)$$

όπου  $v$  ο ρυθμός εναπόθεσης ή, η ταχύτητα εναπόθεσης (σε  $cm \cdot sec^{-1}$ ) και  $N$  ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου που ενσωματώνονται στο υμένιο (πυκνότητα) σε  $cm^{-3}$ .

Στη συνέχεια εκφράζουμε το γραμμομοριακό κλάσμα ( $Y$ ) των στοιχείων από την αέρια φάση που ενσωματώνονται στην επιφάνεια:

$$Y \equiv \frac{C_G}{C_T} \quad (6)$$



όπου  $C_T$  η συγκέντρωση όλων των μορίων στην αέρια φάση.

Συνεπώς ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί και από την ακόλουθη σχέση:

$$v = \frac{k_S \cdot h_G}{k_S + h_G} \frac{C_T}{N} Y \quad (7)$$

Είναι προφανές από την παραπάνω σχέση ότι η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τη μικρότερη τιμή των  $k_S$ ,  $h_G$ .

Αν  $k_S \ll h_G$  τότε

$$v = \frac{C_T}{N} k_S \cdot Y \quad (8)$$

Αυτή είναι η περίπτωση όπου η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις, καθώς η μεταφορά αέριας μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία ενώ η διαδικασία των χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια είναι αργή, ενώ από την εξίσωση (4) προκύπτει ότι  $C_S = C_G$ .

Αν  $k_S \gg h_G$  τότε

$$v = \frac{C_T}{N} h_G \cdot Y \quad (9)$$

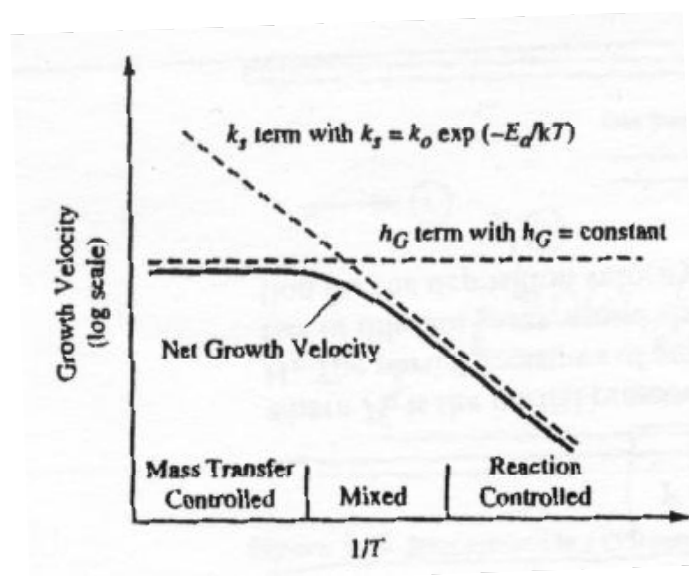
Αυτή είναι η περίπτωση όπου η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τη διάχυση αέριας μάζας στην επιφάνεια διαμέσου του οριακού στρώματος, καθώς οι επιφανειακές χημικές αντιδράσεις γίνονται γρήγορα σε σχέση με το ρυθμό μεταφοράς αέριας μάζας προς την επιφάνεια.

Γενικά στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό υπάρχουν δύο οριακές περιπτώσεις: η μία καθορίζεται από τις χημικές αντιδράσεις και η άλλη από τη διάχυση αέριας μάζας. Αλλά ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου και στα δύο συστήματα είναι γραμμικός με το χρόνο γιατί και τα δύο συστήματα έχουν σταθερούς ρυθμούς ανάπτυξης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο αναπτυσσόμενο υμένιο, και η διαδικασία της διάχυσης αφορά μεταφορά αέριας μάζας διαμέσου αέριας περιοχής σταθερού πάχους. Όμως οι δύο διαδικασίες κυριαρχούν σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων  $k_s$  είναι Arrhenius μορφής, δηλαδή:

$$k_s = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (10)$$

όπου  $k_0$  η αρχική τιμή,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $K$  η σταθερά του Boltzmann. Αντίθετα ο συντελεστής μεταφοράς μάζας  $h_G$  είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 1.3 αναπαρίσταται γραφικά η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Τα  $k_s$ ,  $h_G$  αναπαρίστανται γραφικά χωριστά για να φανεί η διαφορετική τους εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Όταν τα  $k_s$ ,  $h_G$  συνδυασθούν (εξίσωση 7), αυτό με τη μικρότερη τιμή κυριαρχεί και έτσι προκύπτει η τελική ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Γραφική παράσταση του ρυθμού ανάπτυξης συναρτήσει του  $1/T$  σε μία διαδικασία ΧΕΑ. Η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου εξαρτάται από τις διαδικασίες των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων και της μεταφοράς μάζας αέριας φάσης, οι οποίες ενεργούν σε σειρά, έτσι ώστε να κυριαρχεί η πιο αργή διαδικασία, σε κάθε θερμοκρασία

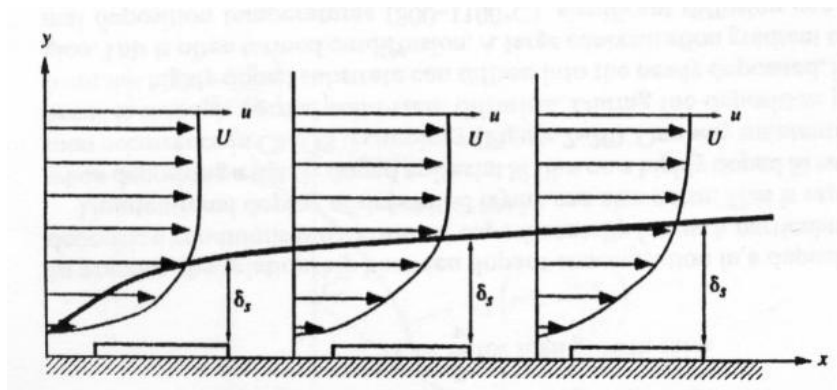
Στην πράξη, η τιμή της θερμοκρασίας όπου ισχύει  $k_s = h_G$  και η περιοχή θερμοκρασιών που κυριαρχεί ο κάθε μηχανισμός εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως τα αέρια που χρησιμοποιούνται, την ενέργεια

ενεργοποίησης της αντίδρασης, τον τρόπο τοποθέτησης του δισκίου, τις συνθήκες ροής των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα και την πίεση.

Όταν η εναπόθεση γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες όπου επικρατεί ο παράγων μεταφοράς μάζας, ο ρυθμός εναπόθεσης είναι σχετικά σταθερός με τη θερμοκρασία. Όμως επειδή περιορίζεται από τη μεταφορά μάζας στοιχείων διαμέσου του οριακού στρώματος αέριας φάσης, η ροή των αερίων και η μεταφορά των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια του δισκίου παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και συνεπώς μπαίνουν περιορισμοί στο σχεδιασμό του συστήματος εναπόθεσης και στον τρόπο τοποθέτησης του δισκίου μέσα στον αντιδραστήρα.

Αντίθετα όταν η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου κυριαρχεί ο παράγων των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων η διαδικασία είναι πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές θερμοκρασίας. Όμως η μεταφορά μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος δεν είναι τόσο σημαντική οπότε υπάρχουν λιγότεροι περιορισμοί σε ό,τι αφορά τη ροή των αερίων και την τοποθέτηση του δισκίου.

Πιο πάνω υποθέσαμε ότι η ροή των αντιδρώντων από την κύρια ροή αερίων προς την επιφάνεια του δισκίου περιγράφεται από τη σχέση (1) όπου υποθέσαμε ότι ο συντελεστής  $h_G$  είναι σταθερός. Όμως η ροή αερίων μέσα σε έναν θάλαμο εναπόθεσης είναι πιο περίπλοκη, οπότε θα γίνει πιο λεπτομερής ανάλυση. Θα εξεταστεί η περίπτωση όπου το δισκίο τοποθετείται οριζόντια πάνω στον υποδοχέα. Σύμφωνα με την απλούστερη προσέγγιση, ένα στάσιμο οριακό στρώμα πάχους  $\delta_s$  υπάρχει σε μικρή απόσταση πάνω από την επιφάνεια του δισκίου. Αυτό σημαίνει ότι για κάποια απόσταση από την επιφάνεια τα αέρια δεν κινούνται καθόλου. Πάνω από το οριακό στρώμα τα αέρια αναμιγνύονται καλώς και κινούνται με συγκεκριμένη σταθερή ταχύτητα  $U$  παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 1.4, όπως επίσης είναι προφανές ότι το πάχος του οριακού στρώματος  $\delta_s$  αυξάνεται κατά μήκος του υποδοχέα.



Σχήμα 1.4: Ταχύτητες της ροής των αερίων μέσα στο οριακό στρώμα κατά μήκος του υποδοχέα. Το πάχος του οριακού στρώματος  $\delta_s$  αυξάνεται κατά μήκος του υποδοχέα, στη διεύθυνση της ροής των αερίων.

Η μεταφορά αερίων διαμέσου του οριακού στρώματος υποθέτουμε ότι γίνεται μέσω διάχυσης. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick η ροή αερίων διαμέσου του οριακού στρώματος, σε σταθερή κατάσταση δίνεται από την έκφραση:

$$F_1 = D_G \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{D_G}{\delta_s} (C_G - C_S) \quad (11)$$

όπου  $D_G$  ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων στοιχείων διαμέσου του οριακού στρώματος σε αέρια φάση. Από τις εξισώσεις (1), (11) προκύπτει:

$$h_G = \frac{D_G}{\delta_s} \quad (12)$$

Αν τα  $D_G$ ,  $\delta_s$  διατηρούν σταθερή τιμή τότε και ο συντελεστής  $h_G$  παίρνει σταθερή τιμή. Όμως το πάχος του οριακού στρώματος  $\delta_s$  δεν παραμένει σταθερό συναρτήσει της θέσης πάνω στον υποδοχέα.

Ακριβώς από την επιφάνεια του δισκίου η ταχύτητα των αερίων είναι μηδέν και αλλάζει από μηδέν σε  $U$  μέσα στην περιοχή του οριακού στρώματος. Το οριακό στρώμα προκαλείται από τη δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της ροής των αερίων με το στατικό υποδοχέα και το δισκίο. Αν η ταχύτητα των αερίων ακριβώς πάνω από την επιφάνεια του δισκίου δεν ήταν μηδέν, τότε μία απείρως μεγάλη δύναμη τριβής θα υπήρχε πάνω στην επιφάνεια η οποία θα μηδένιζε την ταχύτητα των αερίων πάνω

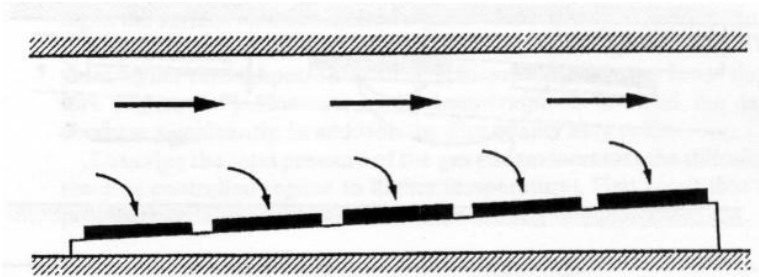
στην επιφάνεια. Με βάση τα παραπάνω και με τη βοήθεια του δεύτερου νόμου του Newton προκύπτει η έκφραση για το πάχος του οριακού στρώματος  $\delta_s$  συναρτήσει του  $x$  (της απόστασης από την αρχή του υποδοχέα).

$$\delta_s(x) = \left( \frac{\mu \cdot x}{\rho \cdot U} \right)^{1/2} \quad (13)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα των αερίων και  $\mu$  είναι το ιξώδες των αερίων. Επειδή το  $\delta_s$  αυξάνεται κατά μήκος του υποδοχέα τότε από τη σχέση (12) προκύπτει ότι ο συντελεστής  $h_G$  μειώνεται κατά μήκος του υποδοχέα. Συνεπώς εάν στην εναπόθεση κυριαρχεί το σύστημα μεταφοράς μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος, τότε ο ρυθμός εναπόθεσης μειώνεται καθώς προχωράμε από την αρχή του υποδοχέα προς το τέλος.

Επίσης, παρατηρείται ελάττωση των αερίων κατά μήκος του υποδοχέα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα αντιδρώντα αέρια καταναλώνονται σε χημικές αντιδράσεις για το σχηματισμό του υμενίου και συνεπώς οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται κατά μήκος του υποδοχέα. Επειδή ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ανάλογος των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στοιχείων, ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μειώνεται κατά μήκος της ροής των αερίων. Αν και η μείωση του ρυθμού ανάπτυξης λόγω της αύξησης του πάχους του οριακού στρώματος παρατηρείται μόνο στο σύστημα μεταφοράς μάζας, η μείωση του ρυθμού ανάπτυξης λόγω της ελάττωσης των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων αερίων εμφανίζεται και στο σύστημα μεταφοράς μάζας και στο σύστημα των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων.

Για να αποφευχθούν οι ανεπιθύμητες συνέπειες που θα έχει στην εναπόθεση η μεταβολή του πάχους του οριακού στρώματος κατά μήκος του υποδοχέα και η ελάττωση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων αερίων κατά μήκος του υποδοχέα, χρειάζεται μία αλλαγή στη γεωμετρία του αντιδραστήρα. Ο υποδοχέας του δισκίου τοποθετείται με μία μικρή κλίση όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5 .

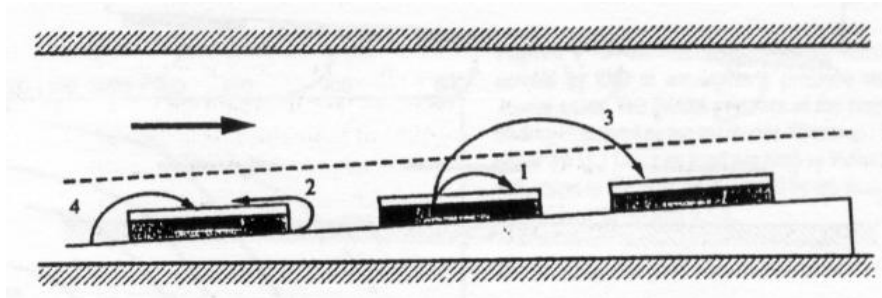


Σχήμα 1.5: Ο υποδοχέας σε οριζόντιο αντιδραστήρα έχει μικρή κλίση ώστε η διατομή του θαλάμου να μειώνεται κατά μήκος του υποδοχέα και συνεπώς να αυξάνεται η ροή της ταχύτητας των αερίων κατά μήκος του υποδοχέα. Έτσι αντισταθμίζονται οι επιδράσεις που έχουν στην εναπόθεση το οριακό στρώμα και η ελάττωση της συγκέντρωσης κατά μήκος του υποδοχέα.

Έτσι μειώνεται η διατομή του θαλάμου εναπόθεσης κατά μήκος του υποδοχέα και σαν αποτέλεσμα αυξάνεται η ταχύτητα των αερίων και εξασφαλίζεται ομοιόμορφη ροή σε όλη την επιφάνεια του δισκίου. Αυτή η κλίση του υποδοχέα επιπλέον αναιρεί την αύξηση του οριακού στρώματος κατά μήκος του υποδοχέα. Συνεπώς ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου διατηρείται σταθερός κατά μήκος του υποδοχέα.

Τα λεπτά υμένια που εναποτίθενται με ΧΕΑ μπορούν να ντοπαριστούν κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης χρησιμοποιώντας πηγή με το επιθυμητό dopant, το οποίο σε αέρια μορφή αναμιγνύεται με τις ροές των άλλων αερίων και μεταφέρεται πάνω από το υπόστρωμα όπου θα σχηματιστεί το υμένιο. Τα άτομα του dopant ενσωματώνονται σε κενές θέσεις του πλέγματος της επιφάνειας και στη συνέχεια θάβονται από άτομα του υλικού που θα σχηματίσει το υμένιο.

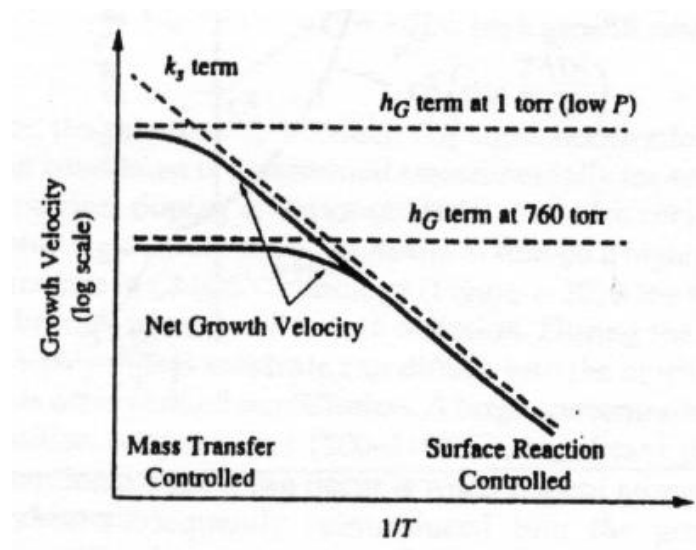
Επίσης σε μία διαδικασία ΧΕΑ μπορεί να συμβεί μη σκόπιμο ντοπάρισμα του σχηματιζόμενου υμενίου. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως autodoping και οι τρόποι με τους οποίους γίνεται φαίνονται στο σχήμα 1.6 .



Σχήμα 1.6: Διαδικασίας autodoping σε ΧΕΑ. Εξάτμιση ατόμων αερίου και επικάλυψη αυτών πάνω στην επιφάνεια του δισκίου από 1. την πάνω επιφάνεια του δισκίου 2. την κάτω επιφάνεια του δισκίου 3. άλλο δισκίο 4. τον υποδοχέα

### 1.2.3.3. Χημική Εναπόθεση από Ατμό σε Ελαττωμένη Πίεση (ΕΠΧΕΑ)

Στην περίπτωση της ΕΠΧΕΑ η διαφορά είναι ότι η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε χαμηλή πίεση με αποτέλεσμα η διάχυση των αερίων διαμέσου του οριακού στρώματος προς την επιφάνεια που θα αναπτυχθεί το υμένιο να γίνεται πολύ γρήγορα. Συνεπώς ο ρυθμός εναπόθεσης καθορίζεται από τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις που είναι πιο αργή διαδικασία για μεγαλύτερη κλίμακα θερμοκρασιών. Η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου φαίνεται στο σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για ΑΠΧΕΑ (760 Torr) και για ΕΠΧΕΑ (1 Torr). Στην περίπτωση της ελαττωμένης πίεσης η σταθερά  $h_G$  μετατοπίζεται προς τα πάνω, με

αποτέλεσμα ο ρυθμός εναπόθεσης να καθορίζεται από το σύστημα των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων για μεγαλύτερη κλίμακα θερμοκρασιών.

Ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων στοιχείων διαμέσου του οριακού στρώματος σε αέρια φάση  $D_G$  είναι αντιστρόφως ανάλογος της πίεσης μέσα στον αντιδραστήρα .

$$D_G \propto \frac{1}{P_{total}} \quad (14)$$

Μέσω της εξίσωσης (12) και θεωρώντας ότι το  $\delta_S$  παραμένει σταθερό προκύπτει ότι σε ελαττωμένη πίεση αυξάνεται η σταθερά  $h_G$ . Συνεπώς ο σημαντικός παράγοντας που θα καθορίσει το ρυθμό εναπόθεσης είναι το σύστημα ελέγχου μέσω των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων  $k_S$  ακόμα και για αρκετά μεγάλες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.7.



## ΚΕΦΑΛΙΟ 2

### Λιθογραφία Νανοσφαιρών – NSL και αυτοοργανωμένες μοριακές επιφάνειες – SAMs

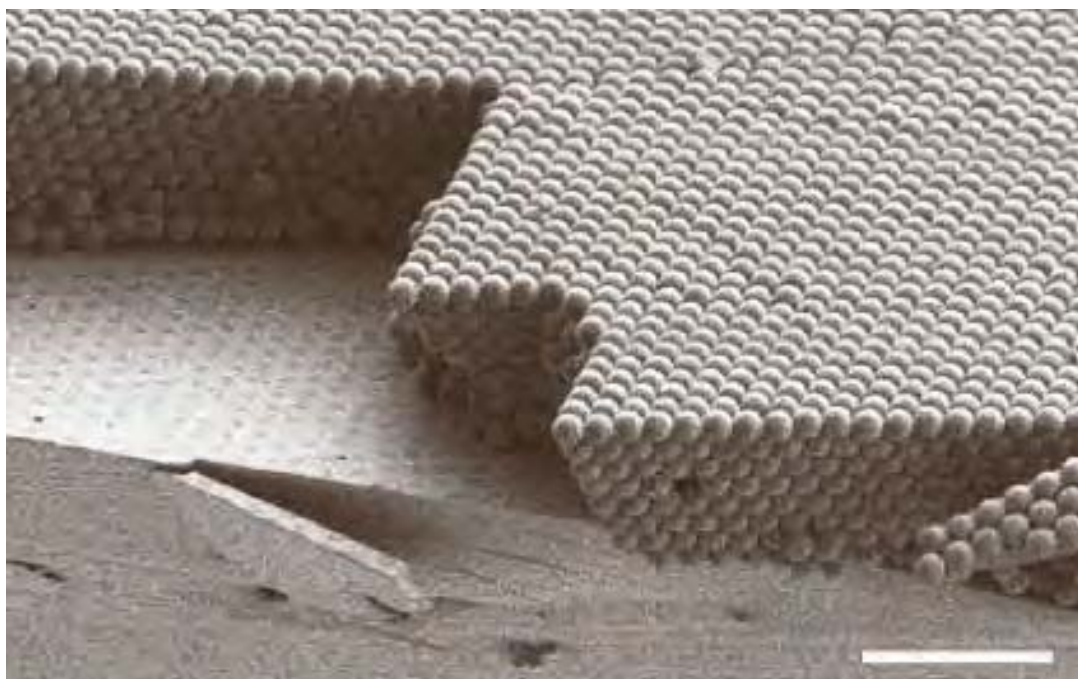
#### 2.1 Γενικά

Υλικά σε νανομετρική κλίμακα κατέχουν μοναδικές ιδιότητες εξαιτίας των μικρών τους διαστάσεων και αντιδράσεων μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν πολλές εφαρμογές σε πεδία όπως νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα, καταλύτες υψηλής απόδοσης, νανοχημικοί και βιοχημικοί αισθητήρες, νανοοπτικοί αισθητήρες κα. Παρόλα αυτά με τα υπάρχοντα είδη λιθογραφίας δεν είναι εφικτή η παρασκευή υλικών κλίμακας μικρότερης των 100 nm. Αυτό συμβαίνει γιατί με τις υπάρχουσες μεθόδους λιθογραφίας η κατασκευή μασκών (οπτική λιθογραφία, ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων, ακτινών X κα) ανεβάζει το κόστος της παρασκευής στα ύψη.

Μία εναλλακτική μέθοδος λιθογραφίας έχει αναπτυχθεί, η οποία βασίζεται στην αυτοοργάνωση δομικών μονάδων – συνήθως σφαιρών - σε μία καλώς ορισμένη, περιοδικά επαναλαμβανόμενη δομή. Οι σφαίρες που χρησιμοποιούνται στην εν λόγω λιθογραφία, είναι συνήθως πολυμερή διαμέτρου από μερικές έως αρκετές δεκάδες νανόμετρα αν και έχουν αναπτυχθεί και από άλλα υλικά όπως πυρίτιο, χαλκό και χρυσό. Οι δομές που σχηματίζονται εξαρτώνται έντονα από τις αλληλεπιδράσεις των γειτονικών δομικών μονάδων. Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι δομές ελέγχονται σχετικά εύκολα και καλύπτουν μεγάλη περιοχή χωρίς την ανάγκη πολύπλοκου εξοπλισμού. Η μέθοδος αυτού του τύπου λιθογραφίας ονομάζεται λιθογραφία νανοσφαιρών (NanoSphere Lithography –NSL).

Συγκεκριμένα, η κινητήριος δύναμη για την δημιουργία τέτοιων δομών είναι οι δυνάμεις συνάφειας και συνοχής μεταξύ των σφαιρών αλλά και του περιβάλλοντος υλικού και των σφαιρών. Το κεντρικό θέμα γύρω από την διαδικασία αυτοοργάνωσης είναι η αυθόρμητη (φυσική ή χημική) συσσωμάτωση κολλοειδών νανοσωματίων. Η αυθόρμητη αυτοοργάνωση εκμεταλλεύεται την τάση των κολλοειδών σφαιρών, νάνο ή υπομίκρο

κλίμακας, να οργανώνονται σε ένα εδροκεντρομένο κυβικό πλέγμα (FCC) (εικόνα 2.1).



*Εικόνα 2.1: Εικόνα SEM κάθετης τομής με σφαίρες πυριτίου διαμέτρου 855 nm σε εδροκεντρομένο κυβικό πλέγμα (FCC) επί υποστρώματος πυριτίου (ο marker βρίσκεται στα 5  $\mu\text{m}$ )*

Να αναφέρουμε εδώ ότι, από την βιβλιογραφία αναφερόμενη στις κολλοειδής σφαίρες δίδεται ο χαρακτηρισμός monodispersity όπου ουσιαστικά ορίζεται έτσι η μονοδιασπορά ή αλλιώς η μη διασπορά, όσον αφορά το μέγεθος, το σχήμα και τη μάζα των σφαιρών, ορίζεται με άλλα λόγια το γεγονός ότι όλες οι σφαίρες που χρησιμοποιούνται έχουν το ίδιο ακριβώς μέγεθος, σχήμα και την ίδια μάζα με πολύ μικρές παρεκκλίσεις σε ένα αρκετά μεγάλο στατιστικό δείγμα. Επίσης, ότι ισχύει για τις τρεις διαστάσεις εύκολα ανάγεται στις δύο διαστάσεις και συγκεκριμένα το πλέγμα της επιφάνειας αποτελούμενης από σφαίρες είναι κλειστό εξαγωνικό. Η διαδικασία της αυθόρμητης αυτοοργάνωσης προκαλείται από την επιθυμία του συστήματος να βρεθεί σε θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση ελαχιστοποιώντας την ελεύθερή του ενέργεια. Επιπροσθέτως, η διαδικασία αυτοοργάνωσης ενισχύεται από βαρυτικές, θερμαγωγικές και ηλεκτροδροδυναμικές δυνάμεις που εφαρμόζονται στο σύστημα με σκοπό την κατασκευή πολύπλοκων δομών.

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα, η διαδικασία αυτοοργάνωσης μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Θα αναφέρουμε μόνο για την χημική ότι απαιτείται πρώτα η δημιουργία μιας ειδικής επιφάνειας αποτελούμενης μόνο από ένα στρώμα μορίων (ή ατόμων) στο υπόστρωμα, η οποία προσδίδει ειδικές ιδιότητες και κάνει πιο εύκολη την αυτοοργάνωση των κολλοειδών στο υπόστρωμα. Επιφάνειες τέτοιου τύπου, οι οποίες φέρουν πολλές ιδιότητες ίδιες με αυτές των αυτοοργανωμένων κολλοειδών σφαιρών, ονομάζονται αυτοοργανωμένες μονοστρωματικές επιφάνειες (Self-Assembles Monolayers – SAMs) και θα τις αναπτύξουμε λεπτομερέστερα σε επόμενο κεφάλαιο. Η φυσικές διαδικασίες αυτοοργάνωσης είναι ουσιαστικά και οι μέθοδοι παρασκευής των μασκών και θα παρουσιαστούν στην συνέχεια.

## **2.2 Μέθοδοι παρασκευής μασκών**

Όπως αναφέρθηκε και στην θεωρητική προσέγγιση η δημιουργία μιας μάσκας ή μιας επιφάνειας από αυτοοργανωμένες κολλοειδείς σφαίρες εξαρτάται άμεσα από την προδιάθεση των σφαιρών να βρεθούν σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση και συγκεκριμένα σε (και θερμοδυναμικά) σταθερή κατάσταση με ελάχιστη (ελεύθερη) ενέργεια. Από αυτή την σκοπιά και μόνο καλύτερη μέθοδος θα είναι αυτή που από τα πρώτα βήματα της παρασκευής προσδίδει πολύ μικρή ενέργεια στο σύστημα με σταθερές την θερμοκρασία, την υγρασία κα. Παρόλα αυτά επειδή, οι σφαίρες είναι πολύ μικρές (από λίγα νανόμετρα μέχρι 1  $\mu\text{m}$  διάμετρο) η τυχαιότητα στις κινήσεις τους είναι τόσο μεγάλη και ασαφή που από την αρχή κάθε διαδικασίας ήδη το σύστημα έχει μεγάλη ενέργεια. Επομένως, θεωρητικά καλύτερη μέθοδος θα ήταν αυτή που προσδίδει ελάχιστη ενέργεια στο σύστημα αλλά και σε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας πλήρως ελεγχόμενες και σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές. Αυτό πρακτικά είναι αδύνατο γιατί αν και μπορεί να υπάρχουν διατάξεις που να προσφέρουν τέτοιο έλεγχο ο χρόνος παρασκευής είναι ασύμφορος για μια βιομηχανία (ερευνητικά όμως θα ήταν η σχεδόν τέλεια μέθοδος). Αν και υπάρχουν πολλές μέθοδοι στην βιβλιογραφία θα αναφερθούμε σε αυτές που δοκιμάστηκαν και εργαστηριακά ή και που έχουν ένα ενδιαφέρον.

Ως πρώτη μέθοδο θα αναφέρουμε την κλασσική πλέον, για τον σχηματισμό μασκών, όπου γίνεται διασκορπισμός των κολλοειδών σφαιρών σε ένα υγρό μέσο (νερό) και έπειτα συλλέγονται με άνωση του υποστρώματος. Ο όρος κλασσική χρησιμοποιήθηκε γιατί από τα πρώτα πειράματα που είχαν γίνει η μέθοδος αυτή είχε χρησιμοποιηθεί ευρύτατα. Τα αποτελέσματα σε μια επιφάνεια με αυτή τη μέθοδο είχαν δείξει ότι για μεγάλης διαμέτρου σφαίρες ( $>1\mu\text{m}$ ) η μέθοδος είναι ικανοποιητική αλλά για μικρής διαμέτρου προβληματική ( $<1\mu\text{m}$ ).

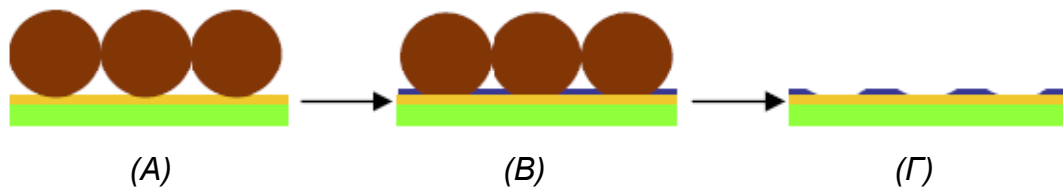
Η προσπάθεια των επιστημόνων να σταθεροποιήσουν τις σφαίρες στο νερό τους οδήγησε στην χρήση οργανικών διαλυμάτων που αραιώναν τις σφαίρες από το διάλυμα αγοράς τους αλλά υπήρχε ακόμα το πρόβλημα της άνωσης. Έτσι άλλαξε και το υγρό μέσο και μετά από λίγα χρόνια το μέσο υγρό μπορούσε να είναι νερό, μεθανόλη, αιθανόλη, βενζίνη κα. Το πρόβλημα παρέμενε όμως για τις μικρές σφαίρες και έτσι έπρεπε να αλλάξει τελείως η μέθοδος παρασκευής.

Η σημαντικότερες προσπάθειες που έδωσαν στην αρχή φαινομενικά εντυπωσιακά αποτελέσματα ήταν η επίστρωση του διαλύματος με περιστροφή σε ειδική βάση ( ο κλασσικός spinner που χρησιμοποιείται για την επίστρωση ρητινών στην οπτική λιθογραφία), η χρήση ειδικών μηχανημάτων (αυτοσχέδιων μέχρι στιγμής) που ήλεγχαν την πίεση την θερμοκρασία και την υγρασία και τέλος η χρήση τελείως διαφορετικών υλικών για υγρά μέσα και μέσα αραιώσης τα οποία θα πρόσδιδαν ειδικές ιδιότητες στο υπόστρωμα, ή στην επιφάνεια του νερού κοκ.

Στην περίπτωση της χρήσης του spinner, το διάλυμα με τις σφαίρες αναμειγνύεται ισόποσα με ένα άλλο διάλυμα μεθανόλης και ενός surfactant (Triton – X) ο οποίος βοηθάει το βρέξιμο της επιφάνειας του υποστρώματος. Όπως είναι λογικό σε όσες στροφές και αν λειτουργεί ο spinner προσδίδει τεράστια ποσά ενέργειας στις σφαίρες που περιστρέφονται. Αν και εφαρμόζεται συχνά αυτή η μέθοδος, δεν θεωρείται η πλέον αξιόπιστη.

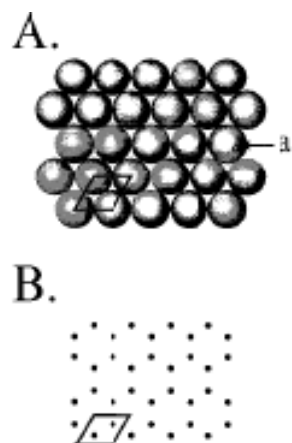
Τελευταία, χρησιμοποιείται πολύ αποτελεσματικά μια παραλλαγή της αρχικής μεθόδου η οποία βασίζεται στην διάθεση αυτοοργάνωσης των σφαιρών και στις επιφανειακές τάσεις του νερού με τις σφαίρες. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση νερού με  $\text{pH } 7.4$  και με αντίσταση  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$

καθώς και με μια χημική ουσία που αλλάζει τις επιφανειακές τάσεις στο νερό εξαναγκάζοντας τις σφαίρες να αυτοοργανωθούν.



Σχήμα 2.2: Το βασικότερο βήμα στην ΛΝΣ είναι επίστρωση των κολλοειδών επί του υποστρώματος (Α) ενώ ακολουθούν η εξάχνωση (ή εναπόθεση) ενός υλικού (πχ. Μέταλλο) (Β) και η αφαίρεση των σφαιρών (lift-off) (Γ).

Αν κοιτάξει κανείς στην βιβλιογραφία θα βρει και άλλες μεθόδους οι οποίες απορρέουν από αυτές που αναφέρθηκαν ή τελείως διαφορετικές αλλά εδώ αναφέρθηκαν μόνο αυτές που δοκιμάστηκαν (με παραλλαγές αλλά και αυτούσιες). Με το πέρας της κατασκευής της μάσκας γίνεται συνήθως εναπόθεση (ή εξάχνωση) ενός υλικού (συνήθως μετάλλου) το οποίο εναποτίθεται στο υπόστρωμα ή εξαχνώνεται και ηρεμεί στο υπόστρωμα και στην πάνω μεριά των σφαιρών. Έπειτα, με αφαίρεση των σφαιρών (lift-off) με κατάλληλη χημική ουσία, το εξαγωγικό πλέγμα αντιστρέφεται και παίρνουμε την εικόνα τριγωνικών δομών ευρισκόμενες στις ακμές κανονικού εξαγώνου (σχήματα 2.2,2.3).



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση του πλέγματος των κολλοειδών επί υποστρώματος (Α) καθώς και της τελικής μορφής του πλέγματος του εναποτιθέμενου υλικού μετά από το lift-off των κολλοειδών σφαιρών.

Ανεξάρτητα από την μέθοδο που ακολουθήθηκε για την επίστρωση των σφαιρών όλη αυτή η διαδικασία είναι η λιθογραφία νανοσφαιρών.

### **2.3 Πλεονεκτήματα της NSL έναντι άλλων**

- Είναι φθηνή σε κόστος διαδικασία για την κατασκευή σχεδίων σε νανοκλίμακα. Η ΛΝΣ (Λιθογραφία Νανοσφαιρών) χρησιμοποιεί ένα μικρό αριθμό κολλοειδών σωματιδίων από διάλυμα για την παρασκευή ταξινομημένων δομών και τα διαλύματα διατίθενται στο εμπόριο σε σχετικά χαμηλό κόστος. Επίσης, δεν απαιτείται πολύπλοκος εξοπλισμός.
- Είναι απλή μέθοδος. Ο σχηματισμός των δομών μέσω αυτοοργάνωσης γίνεται με εφαρμογή του δείγματος και του διαλύματος σε στρέψη ή εμβάπτιση του δείγματος στο διάλυμα.
- Τα παραγόμενα μεγέθη των δομών ελέγχονται απλώς με την αλλαγή των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται. Ακόμα, αλλαγές στο μέγεθος των δομών μπορούν να προκύψουν και κατά την ανόπτυση, την εγχάραξη ή και από άλλες διαδικασίες που μπορούν να επηρεάσουν άμεσα το μέγεθος των σωματιδίων.
- Τέλος, η ΛΝΣ είναι κατάλληλη για την σχεδίαση βιο-υλικών που σχετίζονται με την κατασκευή βιοαισθητήρων. Γενικά, η επιφάνεια των κολλοειδών μπορεί να μορφοποιηθεί κατάλληλα για την χρήση της ως υποδοχέας βιοχημικών αλυσίδων.

Το κυριότερο μειονέκτημα αυτού του τύπου λιθογραφίας είναι ο περιορισμός του τελικό αποτελέσματος όσον αφορά το σχήμα, αν πάντα έχει ξεπεραστεί το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης της ενέργειας.

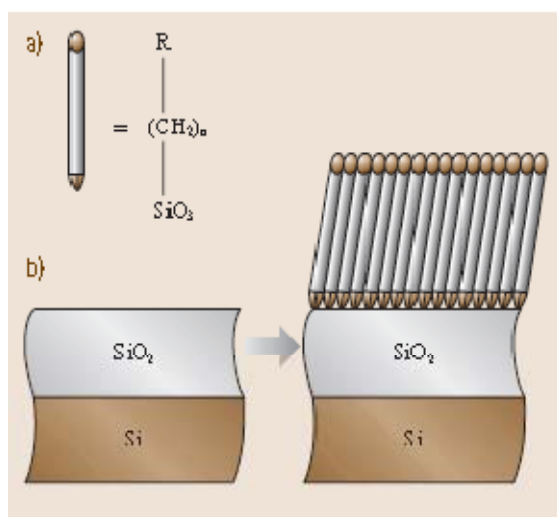
### **2.4 Αυτό-οργανωμένες μοριακές επιφάνειες – SAMs**

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα οι αυτοοργανωμένες μοριακές επιφάνειες (Self-Assembly Monolayers – SAMs) είναι επιφάνειες αποτελούμενες μόνο από ένα στρώμα μορίων (ή ατόμων) οι οποίες προσδίδουν στην επιφάνεια στην οποία εγκαθίστανται ιδιότητες διαφορετικές

από της προϋπάρχουσες. Ο όρος αυτοοργανωμένες σημαίνει ότι για την δημιουργία τους δεν απαιτείται κάποιο μηχάνημα αλλά συντίθενται ή συναρμολογούνται από μόνες τους λόγω των συνθηκών και των ιδιοτήτων τους όπως συμβαίνει και με τις κολλοειδής σφαίρες στην λιθογραφία νανοσφαιρών.

Η παρασκευή τους είναι πολύ απλή και εύκολη και χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε εφαρμογές βιολογικής ανίχνευσης, μόνωσης και λίπανσης ενώ, στην χημική διαδικασία αυθόρμητης αυτοοργάνωσης των κολλοειδών σφαιρών χρησιμοποιούνται σαν περιοχές αναγνώρισης και προσκόλλησης. Οι πιο γνωστές οργανικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι α) οργανικά συνθετικά του πυριτίου (Si) πάνω σε υποστρώματα γυαλιού ή native οξειδίου του πυριτίου, β) αλκανεθιόλες, διαλκυλικά διθειούχα άλατα και διαλκαλυλικά θειούχα άλατα σε χρυσό, γ) λιπαρά οξέα σε οξείδια μετάλλων και δ) το DNA.

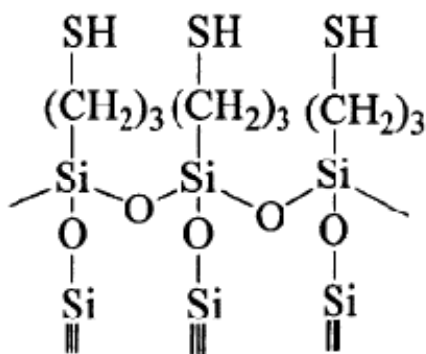
Τα SAMs είναι μεγάλα οργανικά μόρια τα οποία απορροφούνται χημικά από στερεά υποστρώματα. Συχνά έχουν υδρόφιλη κεφαλή που μπορεί να συνδεθεί με διάφορες στερεές επιφάνειες ενώ η ουρά τους είναι μακριά και υδρόφοβη και επεκτείνεται προς τα έξω. Σχηματίζονται από την εμβάπτιση του υποστρώματος σε αραιωμένο διάλυμα του μορίου με οργανικό διαλύτη. Το τελικό υμένιο είναι μια πυκνή δομή από τα μόρια διατεταγμένα με το τέλος της ουράς τους ακάλυπτο (σχήμα 3.1). Η αντοχή της εξαρτάται από την ικανότητα της κεφαλής του να συνδέεται δυνατά με το υπόστρωμα.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση α)οργανικού μακρομορίου (αλκυλιτριχλωρόσουλάνης) με κεφαλή κατάλληλη για την απορρόφηση του σε

υπόστρωμα *native* SiO<sub>2</sub> και β) της διαδικασίας για την δημιουργία αλκυλισουλάνης επί αυτού.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε και στο εργαστήριο με σκοπό την παρασκευή του SAM της μερκαπτάνης (MPTMS- mercaptopropyltrimethoxysilane) με αραιώσή της σε τολουόλη σε αναλογία 1:100 και θέρμανση για 60 λεπτά στους 60 °C. Ο χημικός τύπος της μερκαπτάνης – (CH<sub>3</sub>O)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH – δηλώνει ότι η κεφαλή της θα έχει ισχυρό δεσμό με υπόστρωμα το πυρίτιο λόγω της ύπαρξης πυριτίου ενώ η ουρά τελειώνει με ένα άτομο θείου (S) (σχήμα 3.2). Όπως θα δούμε στην συνέχεια ένα SAMS MPTMS είναι ικανό να ενωθεί με χαλκό εξαχνωμένο και έτσι να μην απαραίτητο το βήμα της ανόπτησης.



Σχήμα 3.2: Χημική αναπαράσταση του τελικού υπέρλεπτου υμενίου μερκαπτάνης σε υπόστρωμα Si/SiO<sub>2</sub>.

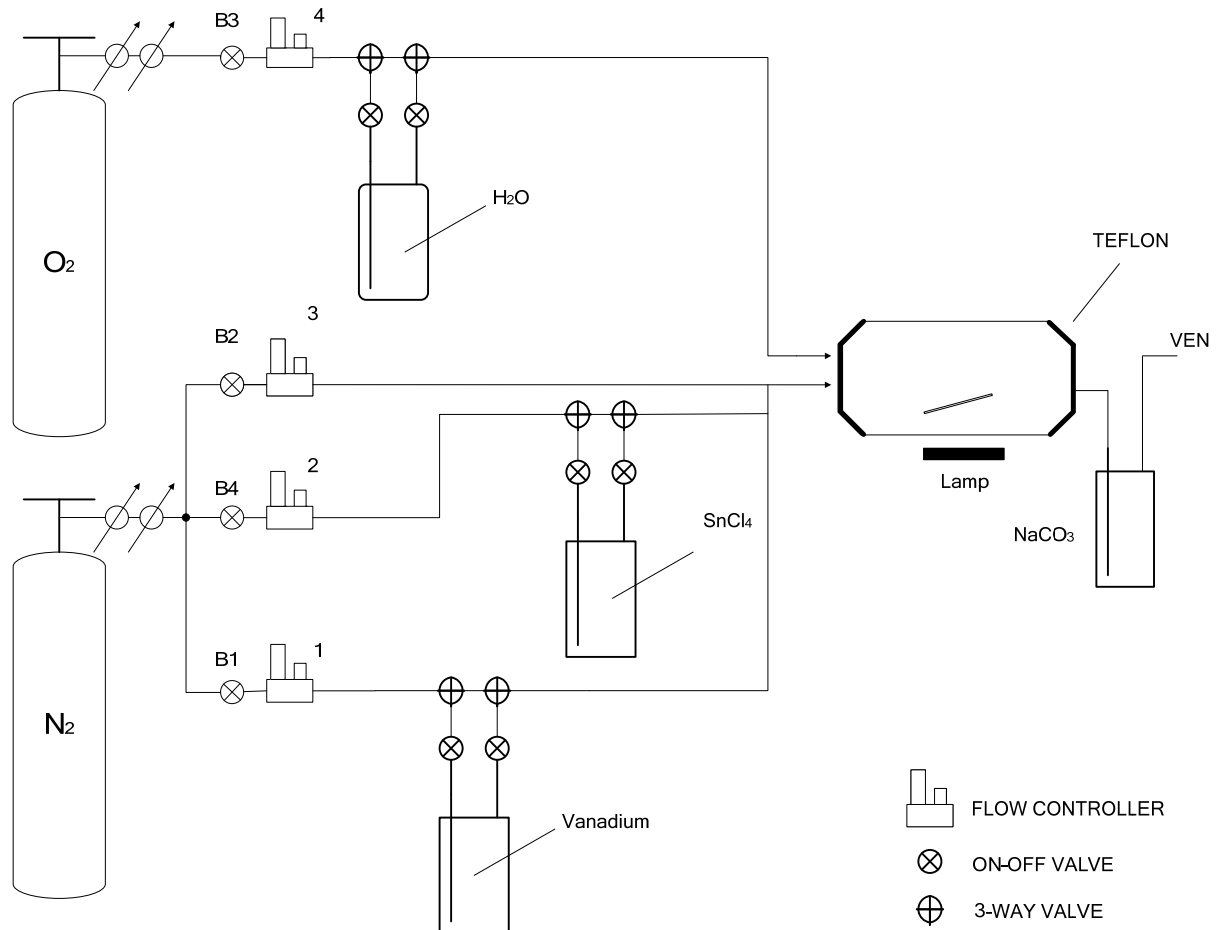


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Περιγραφή του συστήματος CVD για εναπόθεση $\text{VO}_2$ υμενίων και διαδικασία εναπόθεσης

#### 3.1 Σύστημα

Το σύστημα Χημικής Εναπόθεσης από Ατμούς (CVD) που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση υμενίων διοξειδίου του Βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) φαίνεται σχηματικά παρακάτω.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος CVD

Τα κύρια μέρη του συστήματος είναι :

### 3.1.1. Ο αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας είναι ένας κυλινδρικός, οριζόντιος θάλαμος με μήκος 50 cm και διάμετρο 12 cm μέσα στον οποίο γίνεται η χημική εναπόθεση σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Τα τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι διαφανή έτσι ώστε να καθίσταται δυνατός ο οπτικός έλεγχος της διαδικασίας της εναπόθεσης αλλά και για να απορροφούν τα τοιχώματα ελάχιστο μέρος του φάσματος του φωτός των λαμπτήρων με συνέπεια να μην ανεβαίνει πολύ η θερμοκρασία τους και να έχουμε εναπόθεση πάνω σε αυτά . Επίσης είναι κατασκευασμένα από χαλαζία (quartz) ώστε να παρουσιάζουν υψηλή θερμική και μηχανική αντοχή. Ο χαλαζίας αποτελεί ιδιαίτερα δημοφιλές και διαφανές υλικό κατασκευής των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, καθώς ο ίδιος δεν θερμαίνεται κατά τη διαδικασία θέρμανσης του εσωτερικού του θαλάμου και των υποστρωμάτων με χρήση λαμπτήρων και δεν εκπέμπει ιόντα που προφανώς θα μόλυναν το αναπτυσσόμενο υμένιο. Στο κέντρο του αντιδραστήρα υπάρχει ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο κομμάτι γραφίτη που αποτελεί τη βάση τοποθέτησης του δισκίου. Ο γραφίτης ακουμπά πάνω σε ένα σκελετό χαλαζία ο οποίος ακουμπά στο κάτω εσωτερικό κοίλο τοίχωμα του αντιδραστήρα. Η ύπαρξη του γραφίτη είναι προφανής. Έχει την ιδιότητα να απορροφά ένα μεγάλο μέρος της φωτεινής ενέργειας και να την μετατρέπει σε θερμότητα, με συνέπεια να ανεβαίνει η θερμοκρασία του. Ο αντιδραστήρας είναι ανοιχτός από τις δύο μεριές. Από τη μία μεριά έχουμε απόληξη σε μικρή δίοδο από όπου τα αέρια διοχετεύονται σε διάλυμα  $\text{NaCO}_3$  και από εκεί στον απαγωγό. Από την άλλη μεριά έχουμε δύο μικρές εισόδους. Από τη μία εισέρχεται το οξυγόνο ενώ από την άλλη το άζωτο παρασύροντας το πρόδρομο υλικό .Τα καπάκια του αντιδραστήρα που βρίσκονται στις δύο μεριές είναι κατασκευασμένα από Teflon και προσαρμόζονται με χρήση O-rings (ελαστικοί δακτύλιοι φραγής), ώστε να επιτυγχάνεται πολύ καλή μόνωση.

### 3.1.2. Το σύστημα θέρμανσης

Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η εναπόθεση, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους της διαδικασίας. Αύξηση της τιμής της οδηγεί σε

αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης ο οποίος με τη σειρά του επηρεάζει άμεσα τη δομή του παραγόμενου υμενίου.

Ο υποδοχέας χωρίζεται σε δύο ζώνες οι οποίες θερμαίνονται ανεξάρτητα από τέσσερις λάμπες αλογόνου ισχύος 1000 W η κάθε μία. Οι λάμπες είναι τοποθετημένες μέσα σε ένα ανοξείδωτο σκαφάκι που λειτουργεί σαν ανακλαστήρας για την καλύτερη εκμετάλλευση της φωτεινής ισχύος. Η θερμοκρασία κάθε ζώνης ελέγχεται αυτόματα από μία μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας, η οποία ελέγχει την ισχύ των λαμπών και δέχεται ένδειξη της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μέσα στην ζώνη του υποδοχέα από ένα θερμοστοιχείο τοποθετημένο σε μια οπή που έχει γίνει σε κάθε ζώνη του υποδοχέα. Με αυτή τη διάταξη επιτυγχάνεται ομοιομορφία στη θερμοκρασία που αναπτύσσεται πάνω στο γραφίτη με απόκλιση μικρότερη του 2%, κάτι το οποίο είναι πολύ ικανοποιητικό για αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων. Γύρω από τον αντιδραστήρα υπάρχουν τρεις ανεμιστήρες όπου ξεκινούν να λειτουργούν ταυτόχρονα με το που τίθεται σε ισχύ η μονάδα ελέγχου της θερμοκρασίας του υποδοχέα. Το σύστημα επιτυγχάνει θερμοκρασίες από 120°C – 550°C περίπου, καθώς μπορεί να ρυθμιστεί η απόσταση ανάμεσα στις λάμπες και τον αντιδραστήρα, καθώς και επειδή μπορούμε να επιλέξουμε πόσες και ποιες λάμπες να βρίσκονται σε λειτουργία.

### 3.1.3. Οι πηγές των αερίων

Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζουμε το τμήμα του συστήματος ΧΕΑ στο οποίο δημιουργούνται ή εκκινούν τα πρόδρομα υλικά (precursors) σε αέρια φάση, που πρόκειται να αντιδράσουν για την ανάπτυξη του επιθυμητού υμενίου. Στο σύστημά μας, υπάρχει η φιάλη (bubbler) που περιέχει το πρόδρομο υλικό (Vanadium oxytripropoxide) σε υγρή μορφή, το οποίο θα διοχετευτεί σε αέρια μορφή στο θάλαμο εναπόθεσης όπου θα αντιδράσει για το σχηματισμό του υμενίου. Επίσης υπάρχει μία φιάλη που περιέχει H<sub>2</sub>O και στην οποία διοχετεύεται O<sub>2</sub>. Οι υδρατμοί που παράγονται εκεί οδηγούνται στο θάλαμο εναπόθεσης. Επίσης υπάρχει μία φιάλη που περιέχει SnCl<sub>4</sub>. Το πρόδρομο αυτό υλικό χρησιμοποιείται για την εναπόθεση υμενίων SnO<sub>2</sub>, καθώς το σύστημα έχει και τη δυνατότητα παραγωγής υμενίων SnO<sub>2</sub>. Επίσης υπάρχουν δύο φιάλες αερίων, μία με άζωτο (N<sub>2</sub>) και μία με οξυγόνο (O<sub>2</sub>). Τα

δύο αυτά αέρια αποτελούν τα αέρια μεταφοράς (carrier gases) τα οποία μεταφέρουν τα πρόδρομα υλικά σε αέρια μορφή μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης.

#### **3.1.4. Οι γραμμές μεταφοράς των αερίων και οι βαλβίδες**

Οι γραμμές μεταφοράς των αερίων, οι βαλβίδες, οι σύνδεσμοι είναι όλα κατασκευασμένα από Teflon. Στο συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να γίνει και εναπόθεση  $\text{SnO}_2$  υμενίων με οξειδωση ατμών  $\text{SnCl}_4$ . Τα χλωριούχα αλλά και το Vanadium είναι πολύ διαβρωτικά, οπότε το σύστημα είναι κατασκευασμένο από Teflon, το οποίο είναι πολύ αδρανές, για να μη διαβρώνεται.

Μία φιάλη  $\text{O}_2$  και μία φιάλη  $\text{N}_2$  μεγάλης καθαρότητας τροφοδοτούν το σύστημα με τα αντίστοιχα αέρια. Από την έξοδο της φιάλης  $\text{O}_2$  ξεκινά η γραμμή μεταφοράς  $\text{O}_2$  η οποία διέρχεται από έναν ρυθμιστή ροής (flow controller) και στη συνέχεια διακλαδίζεται. Ο ένας κλάδος εισέρχεται στη φιάλη (bubbler) που περιέχει  $\text{H}_2\text{O}$ . Ο άλλος κλάδος καταλήγει κατευθείαν στον αντιδραστήρα. Υπάρχουν και οι σχετικές βαλβίδες οι οποίες καθορίζουν τη διαδρομή του αερίου. Από την έξοδο της φιάλης  $\text{N}_2$  ξεκινά η γραμμή μεταφοράς  $\text{N}_2$  η οποία χωρίζεται σε τρεις κλάδους. Σε κάθε κλάδο υπάρχει ο αντίστοιχος flow controller. Ο ένας κλάδος οδηγεί κατευθείαν στον αντιδραστήρα και χρησιμεύει στον καθαρισμό του αντιδραστήρα από  $\text{O}_2$  καθώς και στην πλήρωσή του με  $\text{N}_2$  το οποίο στην προκειμένη περίπτωση ονομάζεται αέριο καθαρισμού (purge gas). Ο δεύτερος κλάδος οδηγεί στην είσοδο του bubbler που περιέχει  $\text{SnCl}_4$  και στη συνέχεια τα αέρια που εξέρχονται από την έξοδό του καταλήγουν στον αντιδραστήρα. Ο τρίτος κλάδος οδηγεί στην είσοδο του bubbler που περιέχει Vanadium και στη συνέχεια τα αέρια που εξέρχονται από την έξοδο του καταλήγουν στον αντιδραστήρα. Υπάρχουν και οι σχετικές βαλβίδες οι οποίες καθορίζουν τη διαδρομή του  $\text{N}_2$  δηλαδή εάν το αέριο θα εισέλθει στο bubbler ή θα κατευθυνθεί προς τον αντιδραστήρα. Τα αντιδρώντα αέρια εισέρχονται στον αντιδραστήρα και τα παραπροϊόντα της αντίδρασης όπως και τα μη αντιδρώντα αέρια οδηγούνται μέσα από διάλυμα  $\text{NaCO}_3$  και από εκεί στον απαγωγό.

Οι βαλβίδες ελέγχονται ηλεκτρονικά μέσω μίας μονάδας ελέγχου η οποία συνδέεται με Η/Υ και με τη βοήθεια συγκεκριμένου λογισμικού προγραμματίζουμε ποιες βαλβίδες θα ανοίξουν, ποια χρονική στιγμή και για πόσο χρονικό διάστημα θα παραμείνουν ανοιχτές. Έτσι η διαδικασία αυτοματοποιείται σε μεγάλο βαθμό.

### **3.1.5. Το σύστημα θέρμανσης της φιάλης που περιέχει το πρόδρομο υλικό (Vanadium Oxytripropoxide)**

Το πρόδρομο υλικό που χρησιμοποιούμε δεν είναι αρκετά πτητικό, οπότε έχουμε κατασκευάσει σύστημα θέρμανσης το οποίο θερμαίνει το υγρό μέσα στο bubbler. Συγκεκριμένα έχουμε κατασκευάσει θήκη μέσα στην οποία υπάρχει αντίσταση η οποία τροφοδοτείται με ρεύμα. Συνεπώς παράγεται θερμότητα η οποία θερμαίνει τα τοιχώματα του bubbler και κατ' επέκταση θερμαίνεται το υγρό. Η εξωτερική επιφάνεια της θήκης είναι κατασκευασμένη από μονωτικό υλικό οπότε η θερμότητα διοχετεύεται όλη προς τα τοιχώματα του bubbler. Επίσης έχουμε κατασκευάσει μία μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας, η οποία ελέγχει το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση και δέχεται ένδειξη της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται από ένα θερμοζεύγος τοποθετημένο μέσα στη θήκη. Η μονάδα αυτή ελέγχει τη θερμοκρασία και παρέχει ρεύμα έτσι ώστε η θερμοκρασία να φτάσει στην προεπιλεγμένη τιμή που έχουμε θέσει και να διατηρηθεί εκεί. Επίσης έχουμε κατασκευάσει σύστημα θέρμανσης το οποίο θερμαίνει τη γραμμή μεταφοράς που ξεκινά από την έξοδο της φιάλης του πρόδρομου υλικού και καταλήγει στο θάλαμο εναπόθεσης. Συγκεκριμένα έχουμε τυλίξει μία αντίσταση γύρω από το συγκεκριμένο σωλήνα και γύρω από αυτή αλουμινόχαρτο το οποίο και συγκρατεί την αντίσταση σε επαφή με το σωλήνα αλλά και όντας μονωτικό περιορίζει τις απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον, οπότε επιτυγχάνεται γρήγορη θέρμανση του σωλήνα. Η αντίσταση τροφοδοτείται με ρεύμα μέσω ενός Variac. Η θέρμανση του σωλήνα σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από αυτή μέσα στην φιάλη με το υγρό πρόδρομο υλικό είναι απαραίτητη ώστε το αέριο που εξέρχεται από το bubbler και είναι θερμό να μην επικάθεται στα εσωτερικά τοιχώματα των σωληνώσεων, κάτι το οποίο θα συνέβαινε αν αυτά ήταν ψυχρά.

### **3.1.6. Μονάδα ελέγχου των ροών των αερίων μεταφοράς**

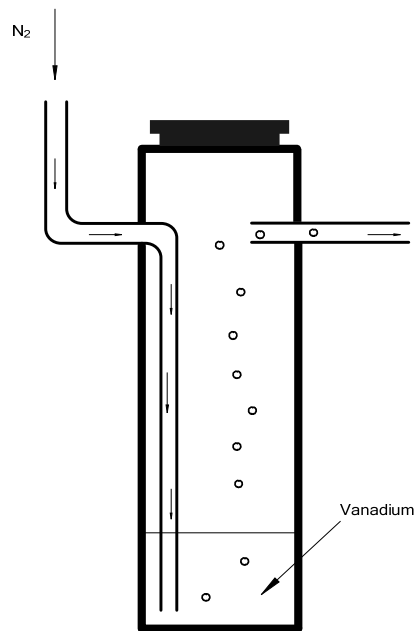
Το σύστημα περιλαμβάνει τη μονάδα ελέγχου των ροών των αερίων μεταφοράς. Αυτή η μονάδα ελέγχει τους τέσσερις ρυθμιστές ροής (flow controllers) και έτσι μπορούμε να ρυθμίσουμε ακριβώς τη ροή των αερίων μεταφοράς σε κάθε γραμμή μεταφοράς. Αύξηση της ροής των αερίων μεταφοράς συνεπάγεται και αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης καθώς μεταφέρονται ταχύτερα οι ατμοί που θα αντιδράσουν για το σχηματισμό του υμενίου, στο θάλαμο εναπόθεσης.

### **3.1.7. Μονάδα ελέγχου βαλβίδων**

Οι βαλβίδες ελέγχονται ηλεκτρονικά μέσω μίας μονάδας ελέγχου η οποία συνδέεται με Η/Υ και με τη βοήθεια συγκεκριμένου λογισμικού. Χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο λογισμικό, σχεδιάζουμε ένα πρόγραμμα στο οποίο επιλέγουμε ποιες βαλβίδες θα ανοίξουν, τη χρονική στιγμή που θα ανοίξουν και τη χρονική διάρκεια που θα παραμείνουν ανοιχτές. Στη συνέχεια στέλνουμε το πρόγραμμα στη μονάδα ελέγχου των βαλβίδων και εκκινώντας το από ένα διακόπτη της μονάδας ελέγχου, ξεκινά η διαδικασία η οποία φαίνεται σε πραγματικό χρόνο στην οθόνη του υπολογιστή. Ο χρόνος που θα παραμείνει ανοιχτή η βαλβίδα η οποία επιτρέπει στο αέριο μεταφοράς ( $N_2$ ) να εισέλθει στη φιάλη με το πρόδρομο υλικό (Vanadium Oxytrigoroxyde) καθορίζει και το χρόνο εναπόθεσης.

## **3.2. Διαδικασία Προσρόφησης (Bubbling)**

Η διαδικασία με τη οποία το υγρό πρόδρομο υλικό μεταφέρεται στο θάλαμο εναπόθεσης σε αέρια μορφή γίνεται μέσω του bubbling και φαίνεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 3.2: Διαδικασία προσρόφησης του πρόδρομου υλικού στις φυσαλίδες του αερίου μεταφοράς

Το άζωτο εισέρχεται στη φιάλη (bubbler) που περιέχει Vanadium. Καθώς εισέρχεται στο υγρό πρόδρομο υλικό, δημιουργούνται φυσαλίδες  $N_2$ . Οι φυσαλίδες βρίσκονται υπό συγκεκριμένη πίεση η οποία είναι το άθροισμα της ατμοσφαιρικής πίεσης και της υδροστατικής πίεσης. η υδροστατική πίεση εξαρτάται από την απόσταση της φυσαλίδας από την επιφάνεια του υγρού πρόδρομο υλικού. Αποτέλεσμα αυτής της πίεσης που δέχεται στα εξωτερικά της τοιχώματα η φυσαλίδα είναι να προσροφούνται μέσα στη φυσαλίδα άτομα του πρόδρομο υλικού μέχρι η πίεση μέσα στη φυσαλίδα να εξισωθεί με την εξωτερική της πίεση. Η φυσαλίδα στη συνέχεια οδεύει προς την έξοδο της φιάλης και κατευθύνεται στο θάλαμο εναπόθεσης, και έτσι μεταφέρεται το πρόδρομο υλικό σε αέρια μορφή πλέον στο θάλαμο εναπόθεσης.

Με τον ίδιο τρόπο το οξυγόνο εισέρχεται στη φιάλη (bubbler) που περιέχει νερό, και στις φυσαλίδες  $O_2$  προσροφούνται μόρια  $H_2O$ . Οι φυσαλίδες στη συνέχεια κατευθύνονται στο θάλαμο εναπόθεσης, και έτσι μεταφέρονται οι υδρατμοί στο θάλαμο εναπόθεσης.

### 3.3 Διαδικασία Εναπόθεσης

Αρχικά φορτώνουμε το δείγμα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετώντας το πάνω στο υπόστρωμα γραφίτη. Στη συνέχεια ανοίγουμε τον υπολογιστή και φροντίζουμε ώστε ο απαγωγός να λειτουργεί ώστε να απάγονται τα αέρια που στη συνέχεια θα διοχετευτούν στο θάλαμο εναπόθεσης. Ανοίγουμε τις φιάλες αζώτου και οξυγόνου.

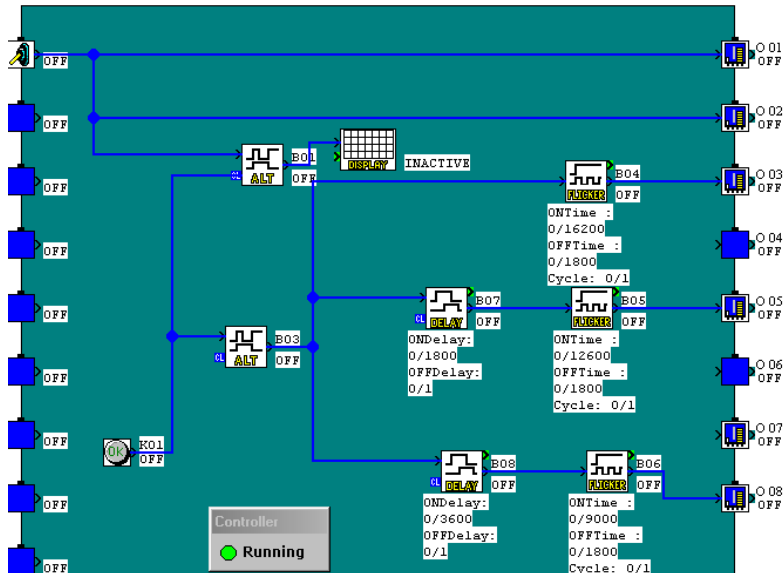
Στη συνέχεια θέτουμε σε λειτουργία τις μονάδες τους συστήματος.

1. Ανοίγουμε τη μονάδα θέρμανσης του πρόδρομου υλικού. Η θερμοκρασία στην οποία θα βρίσκεται το πρόδρομο υλικό κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης είναι 80 °C. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς που έχουν γίνει η θερμοκρασία αυτή επιτυγχάνεται σε 40 λεπτά.
2. Τροφοδοτούμε το μεταβλητό μετασχηματιστή (Variac) ώστε να θερμανθεί η γραμμή μεταφοράς που ξεκινά από την έξοδο της φιάλης του πρόδρομου υλικού και καταλήγει στο θάλαμο εναπόθεσης. Η θερμοκρασία που θα επιτευχθεί πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τους 80 °C. Συνήθως η θερμοκρασία αυτή είναι 100 °C .
3. Ανοίγουμε τη μονάδα ελέγχου των βαλβίδων.
4. Ανοίγουμε τη μονάδα θέρμανσης του υποστρώματος γραφίτη και ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία στην οποία θέλουμε να γίνει η εναπόθεση.
5. Ανοίγουμε τη μονάδα ελέγχου των ρυθμιστών ροής (flow controllers) και ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων. Στο πρώτο κανάλι ρυθμίζουμε τη ροή του αζώτου που θα διοχετευτεί μέσα στη φιάλη του πρόδρομου υλικού (Vanadium) και από εκεί στο θάλαμο εναπόθεσης. Στο δεύτερο κανάλι ρυθμίζουμε τη ροή του αζώτου που θα διοχετευτεί μέσα στη φιάλη του πρόδρομου υλικού ( $\text{SnCl}_4$ ) το οποίο χρησιμοποιείται για εναποθέσεις υμενίων  $\text{SnO}_2$ . Στο τρίτο κανάλι ρυθμίζουμε τη ροή του αζώτου που θα διοχετευτεί κατευθείαν μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης για να τον καθαρίσει (purge gas) και να τον γεμίσει με άζωτο. Στο τέταρτο κανάλι ρυθμίζουμε τη ροή του οξυγόνου που θα διοχετευτεί μέσα στη φιάλη του  $\text{H}_2\text{O}$  και θα μεταφέρει τους υδρατμούς στο θάλαμο εναπόθεσης.

Με χρήση Η/Υ φορτώνουμε το πρόγραμμα που έχουμε φτιάξει για την εναπόθεση Οξειδίου του Βαναδίου στο κατάλληλο λογισμικό και το στέλνουμε στη μονάδα ελέγχου των βαλβίδων. Ανάλογα με το χρόνο εναπόθεσης

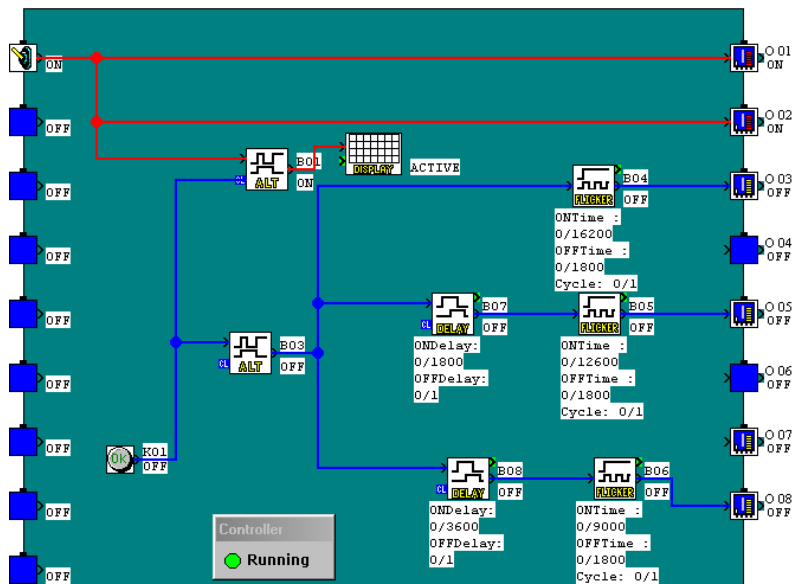


ρυθμίζουμε τις χρονικές στιγμές που θα ανοίξει και θα κλείσει κάθε βαλβίδα. Επιλέγουμε να παρακολουθούμε στην οθόνη τη διαδικασία σε πραγματικό χρόνο. Στην οθόνη του υπολογιστή φαίνεται η παρακάτω εικόνα σε πραγματικό χρόνο.



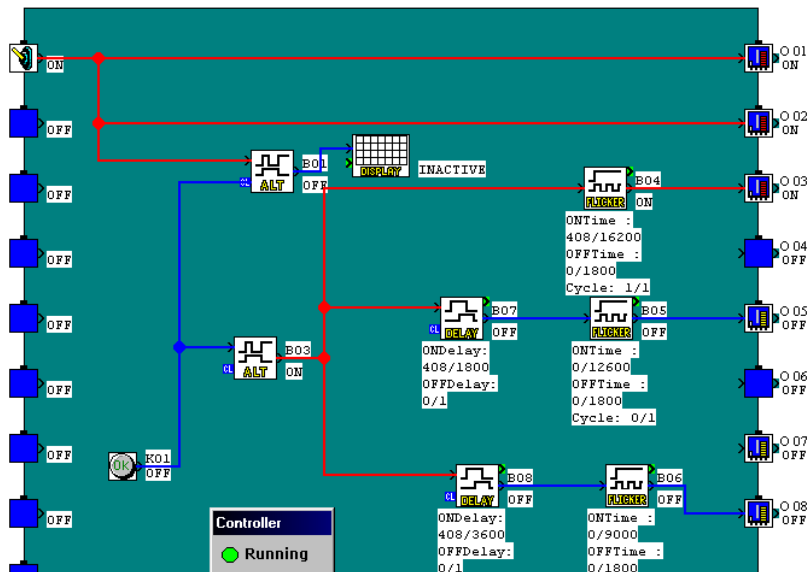
Σχήμα 3.3.1. Πρόγραμμα ελέγχου των βαλβίδων για εναπόθεση υμενίου Οξειδίου του Βαναδίου

Ανοίγουμε τις τέσσερις βαλβίδες που βρίσκονται πριν από τους ρυθμιστές ροής (flow controllers) και είμαστε πλέον έτοιμοι για να ξεκινήσει η διαδικασία της εναπόθεσης. Στη μονάδα ελέγχου των βαλβίδων θέτουμε το διακόπτη στη θέση ON. Αυτόματα ανοίγουν οι βαλβίδες 1 και 2 (σχήμα 3.3.2) που επιτρέπουν στο άζωτο να διοχετεύεται στο θάλαμο εναπόθεσης (purge gas), και επίσης επιτρέπουν στο άζωτο (carrier gas) να κατευθυνθεί προς τις φιάλες των πρόδρομων υλικών. Επειδή όμως οι 3-way βαλβίδες 7 και 8 είναι κλειστές, το άζωτο διοχετεύεται κατευθείαν στο θάλαμο εναπόθεσης. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η διαδικασία σε πραγματικό χρόνο στην οθόνη του υπολογιστή.



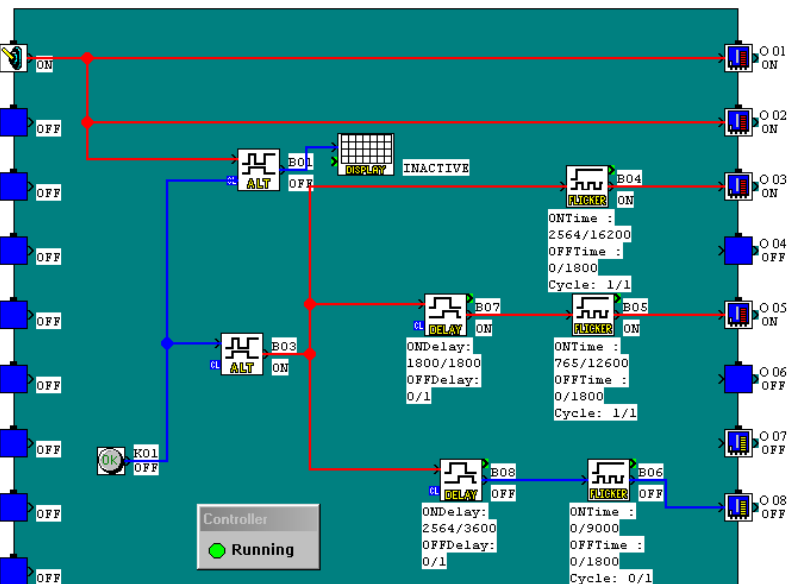
Σχήμα 3.3.2: Πρόγραμμα ελέγχου των βαλβίδων για εναπόθεση υμενίου Οξειδίου του Βαναδίου

Στη συνέχεια ανεβάζουμε τη θερμοκρασία του δείγματος ανάβοντας όσες λάμπες χρειάζονται από τη μονάδα θέρμανσης του υποστρώματος γραφίτη. Όταν η θερμοκρασία του υποδοχέα φτάσει την επιθυμητή τιμή και επίσης η θερμοκρασία του πρόδρομου υλικού είναι 80 °C και η θερμοκρασία της γραμμή μεταφοράς που ξεκινά από την έξοδο της φιάλης του πρόδρομου υλικού και καταλήγει στο θάλαμο εναπόθεσης είναι περίπου 100 °C , πατάμε το πλήκτρο OK από τη μονάδα ελέγχου των βαλβίδων και ανοίγει η βαλβίδα 3 (σχήμα 3.3.3), η οποία επιτρέπει στο οξυγόνο να διοχετεύεται στο θάλαμο εναπόθεσης.



Σχήμα 3.3.3: Πρόγραμμα ελέγχου των βαλβίδων για εναπόθεση υμενίου Οξειδίου του Βαναδίου

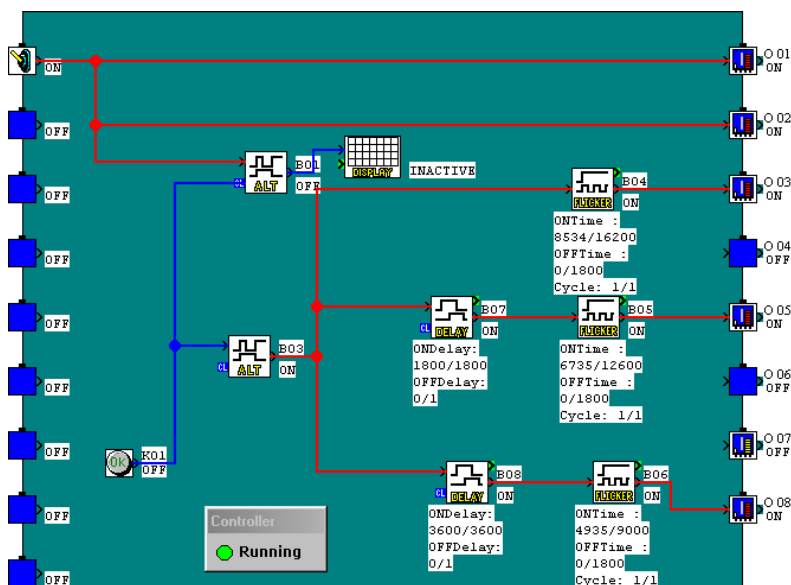
Σύμφωνα με το πρόγραμμα εναπόθεσης, τρία λεπτά μετά το άνοιγμα της βαλβίδας 3, ανοίγει και η βαλβίδα 5 (σχήμα 3.3.4), η οποία κατευθύνει τώρα το οξυγόνο προς την είσοδο της φιάλης του H<sub>2</sub>O, οπότε το οξυγόνο μεταφέρει τους υδρατμούς στο θάλαμο εναπόθεσης.



Σχήμα 3.3.4: Πρόγραμμα ελέγχου των βαλβίδων για εναπόθεση υμενίου Οξειδίου του Βαναδίου

Σύμφωνα με το πρόγραμμα εναπόθεσης, τρία λεπτά μετά το άνοιγμα της βαλβίδας 5, ανοίγει και η βαλβίδα 8 (σχήμα 3.3.5), η οποία κατευθύνει

τώρα το άζωτο (carrier gas) προς την είσοδο της φιάλης του πρόδρομου υλικού (Vanadium), οπότε το άζωτο μεταφέρει το πρόδρομο υλικό στο θάλαμο εναπόθεσης. Συνεπώς με το άνοιγμα της βαλβίδας 8 αρχίζει και ο σχηματισμός του υμενίου του Οξειδίου του Βαναδίου. Η βαλβίδες θα μείνουν ως έχουν για όσο χρόνο θέλουμε να διαρκέσει η εναπόθεση.



Σχήμα 3.3.5: Πρόγραμμα ελέγχου των βαλβίδων για εναπόθεση υμενίου Οξειδίου του Βαναδίου

Μόλις συμπληρωθεί ο χρόνος εναπόθεσης θα κλείσει η βαλβίδα 8, μετά από τρία λεπτά θα κλείσει η βαλβίδα 5 και μετά από τρία λεπτά θα κλείσει η βαλβίδα 3. Μόλις κλείσει η βαλβίδα 8, κλείνουμε και τις λάμπες θέρμανσης του δείγματος και αφήνουμε το δισκίο να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά τη διάρκεια ψύξης του δείγματος οι βαλβίδες 1 και 2 παραμένουν ανοιχτές ώστε το άζωτο που περνά μέσα από το θάλαμο εναπόθεσης να επιταχύνει την ψύξη του δείγματος. Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 60°C, στη μονάδα ελέγχου των βαλβίδων θέτουμε το διακόπτη στη θέση OFF, και αυτομάτως κλείνουν οι βαλβίδες 1 και 2. Επίσης κλείνουμε τις τέσσερις βαλβίδες που βρίσκονται πριν από τους ρυθμιστές ροής (flow controllers) και είμαστε πλέον έτοιμοι να ξεφορτώσουμε το δείγμα από το θάλαμο εναπόθεσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Περιγραφή του συστήματος PVD για εναπόθεση υμενίων Cu και διαδικασία εξάχνωσης

#### 4.1 Σύστημα

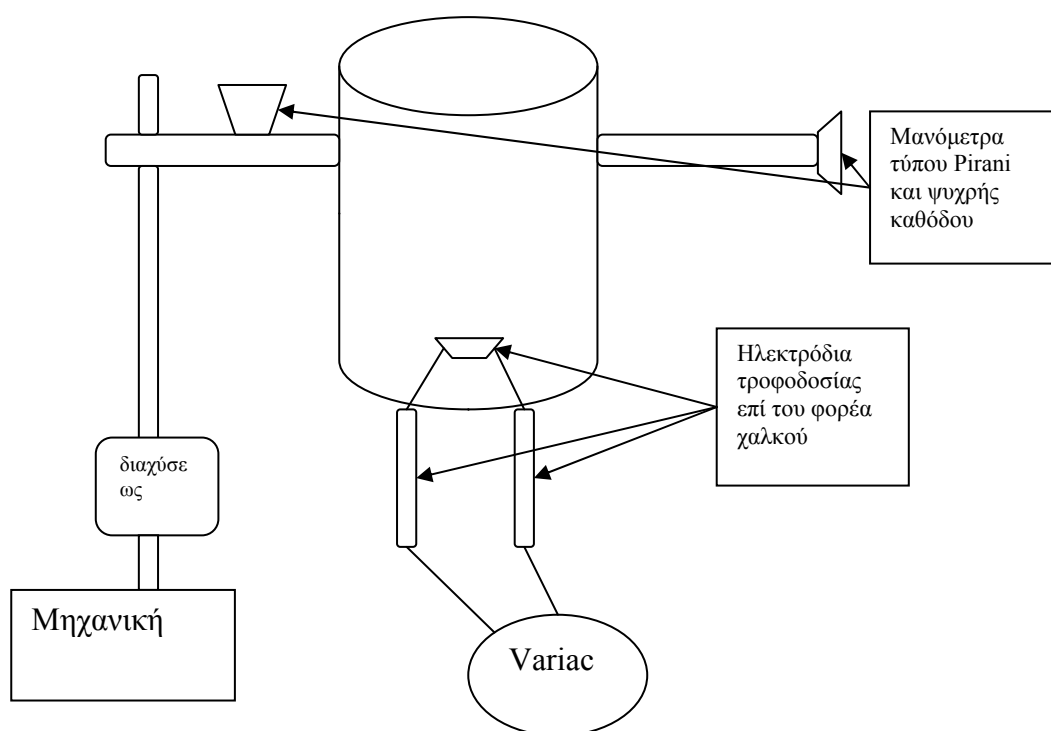
Η διάταξη PVD (εικόνα 4.1) που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση χαλκού αποτελείται από έναν κυλινδρικό θάλαμο (σχήμα 4.2) ο οποίος στην βάση του φέρει ειδική υποδοχή (βαρκάκι) για κομμάτια χαλκού συνδεδεμένα με ηλεκτρόδια. Στο καπάκι του θαλάμου υπάρχουν κατάλληλα διαμορφωμένα σύρματα για να συγκρατούν τα δείγματα. Ο θάλαμος συνδέεται με δύο αντλίες για την επίτευξη κενού μέχρι  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  Torr.



Εικόνα 4.1: Η διάταξη PVD του εργαστηρίου

Η μία αντλία είναι μηχανική η οποία μπορεί να ελαττώσει την πίεση στο θάλαμο μέχρι το 1 mTorr και η δεύτερη είναι μία αντλία διαχύσεως η οποία είναι πιο ισχυρή από την μηχανική και ελαττώνει την πίεση στα επιθυμητά επίπεδα. Η αντλία διαχύσεως αποτελείται από μία παγίδα αζώτου η οποία εγκλωβίζει τους ανεπιθύμητους ατμούς λαδιού από την λειτουργία των δύο

αντλιών και από τα εν σειρά ακροφύσια από τα οποία εξέρχονται μόρια αζώτου μεγάλης κινητικής ενέργειας. Τα μόρια αυτά προσδίδουν στα μόρια του θαλάμου μεγάλη ταχύτητα και κατεύθυνση προς την μηχανική αντλία με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η πίεση. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με ένα μεταβλητό τροφοδότη ηλεκτρικού ρεύματος (Variac). Τέλος, για την μέτρηση της πίεσης εντός του θαλάμου είναι συνδεδεμένα με αυτόν δύο μανόμετρα, το ένα τύπου Pirani (θερμικής αγωγιμότητας) και το άλλο τύπου ψυχρής καθόδου.



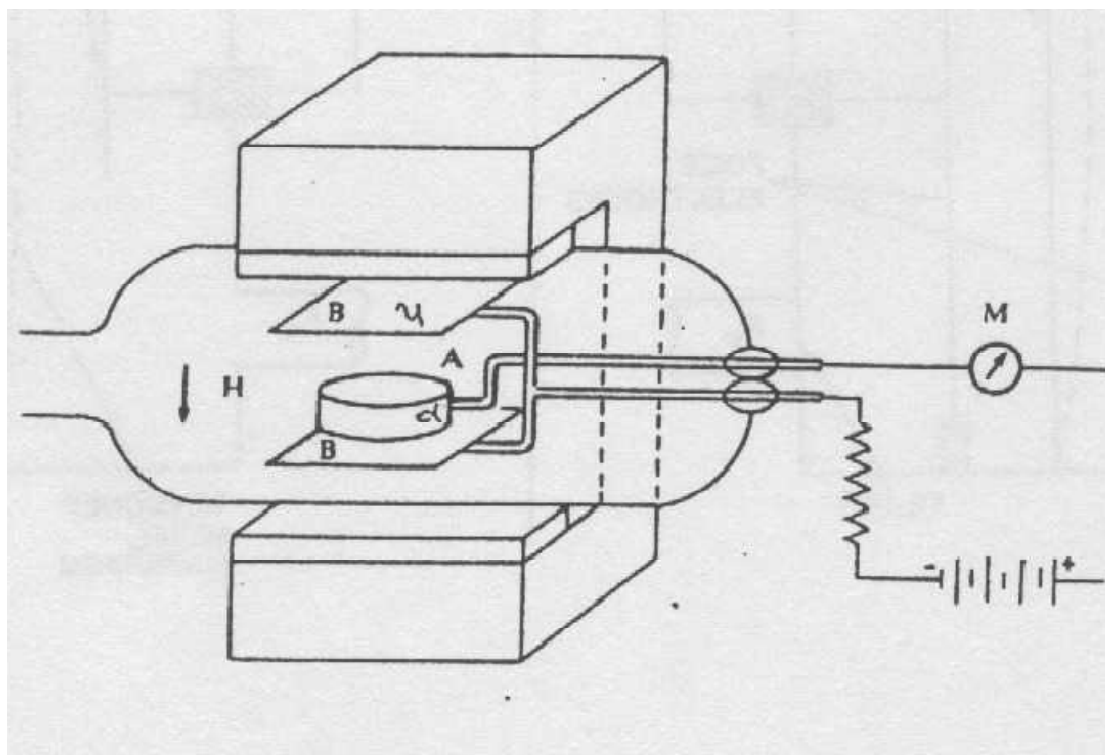
Σχήμα45.2: σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του εργαστηρίου

Το μανόμετρο τύπου Pirani ή θερμικής αγωγιμότητας βασίζεται στην ικανότητα ενός αερίου να άγει θερμότητα και έχει αρχή λειτουργίας την μεταβολή της μετρούμενης αντίστασης λόγω της ιδιότητας αυτής των αερίων. Συγκεκριμένα, όταν μέσα αέριο θερμανθεί σύρμα με συγκεκριμένη τάση ή ένταση τότε, η θερμοκρασία του σύρματος θα είναι ανάλογη της πυκνότητας του αερίου. Αν το αέριο είναι πυκνό (υψηλή πίεση) η θερμοκρασία του σύρματος θα είναι σχετικά χαμηλή και με συγκεκριμένη αντίσταση (από καταστατική εξίσωση  $PV=nRT$  με τον όγκο  $V$  σταθερό εκ του προκειμένου

προβλήματος, την τιμή  $R$  σταθερή εξ' ορισμού και την περιεκτικότητα ατόμων ή μορίων  $n$  του αερίου σταθερή εκ του προβλήματος). Όσο αραιώνει το αέριο (χαμηλή πίεση) η θερμοκρασία του αυξάνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η αντίσταση του σύρματος. Μετρώντας την μεταβολή της αντίστασης του σύρματος μπορούμε να εκτιμήσουμε την πίεση του αερίου που την περιβάλλει. Η μέτρηση γίνεται με μια γέφυρα Wheatstone.

Τα μανόμετρα ψυχρής καθόδου συγκαταλέγονται στην ευρύτερη κατηγορία μανομέτρου ιονισμού. Η λειτουργία των μανομέτρων ιονισμού στηρίζεται στον ιονισμό που προκαλείται σε αέριο χαμηλής πίεσης από ηλεκτρόνια ή ιόντα όταν επιταχύνονται σε ηλεκτρικό πεδίο. Ο αριθμός των ιόντων που παράγονται εξαρτάται από τον συνολικό αριθμό μορίων στον αέριο, δηλαδή από την πίεση. Από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι η μέτρηση της πίεσης μπορεί να αναχθεί στην μέτρηση του ρεύματος ιονισμού.

Η αρχή λειτουργίας των μανομέτρων ψυχρής καθόδου φαίνεται στο σχήμα 4.3. Τα ηλεκτρόνια που επανεκπέμπονται από τις καθόδους ακολουθούν ελικοειδή τροχιά, λόγω της ύπαρξης του μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 4.3: Μανόμετρο ιονισμού ψυχρής καθόδου

Τα περισσότερα από αυτά περνούν πολλές φορές μέσα από την άνοδο μέχρι να δεσμευτούν από αυτήν, και έτσι προκαλούν έντονο ιονισμό του

αερίου. Τα ιόντα που παράγονται, σχεδόν αμέσως συλλέγονται από τις καθόδους, αφού λόγω της μεγάλης τους μάζας δεν επηρεάζονται από το μαγνητικό πεδίο και προκαλούν την εκπομπή και άλλων ηλεκτρονίων, που με την σειρά τους προκαλούν ιονισμό κοκ. Η πίεση εξαρτάται από το ρεύμα ιονισμού με την σχέση:

$$P = \frac{1}{C} \frac{i_p}{i_e} \quad (15)$$

Όπου  $i_p$  η ένταση του ρεύματος ιονισμού και  $i_e$  η ένταση του ρεύματος ηλεκτρονίων. Αν η τελευταία παραμένει σταθερή τότε η πίεση είναι ανάλογη του  $i_p$ . Το C είναι η ευαισθησία του μανομέτρου και έχει σταθερή τιμή για κάθε μανόμετρο. Απαραίτητη προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του μανομέτρου είναι να μπορεί να διατηρεί σταθερό το ρεύμα ηλεκτρονίων και αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλες συνδεσμολογίες. Τέλος, τα μανόμετρα αυτά χρησιμοποιούνται στην περιοχή των  $10^{-3} - 10^{-8}$  Torr.

Απ' όσα αναφέραμε παραπάνω είναι εύκολα αντιληπτό ότι και το μανόμετρο ψυχρής καθόδου και η αντλία διαχύσεως λειτουργούν από μια περιοχή πίεσης και μετά (1 mTorr περίπου). Και στις δύο περιπτώσεις αυτό συμβαίνει γιατί το αέριο πρέπει να είναι ήδη σχετικά αραιό. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με την καταρχήν μείωση της πίεσης από μια μηχανική αντλία. Όσον αφορά την αντλία διαχύσεως, η λειτουργία σε περιοχή πιέσεων πάνω από την περιοχή λειτουργίας της, οδηγεί στην καταστροφή της και πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο στην περιοχή λειτουργίας που ορίζει ο κατασκευαστής.

## 4.2 Διαδικασία Εξάχνωσης

Η διαδικασία εξάχνωσης είναι ιδιαίτερη απλή στην εφαρμογή της αλλά αρκετά χρονοβόρα. Αρχικά, επιλέγουμε την ποσότητα χαλκού που θα εξαχνωθεί για να προκύψει το επιθυμητό πάχος του λεπτού υμενίου. Έχει υπολογισθεί ότι ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου συναρτήσε της μάζας χαλκού που χρησιμοποιείται είναι περίπου 25 Å/mgr. Έτσι, εάν για παράδειγμα θέλουμε να κατασκευάσουμε λεπτό υμένιο ύψους 100 nm απαιτείται χαλκός μάζας 40 mgr. Εφόσον, κόψουμε και μετρήσουμε το επιθυμητό βάρος του χαλκού, τοποθετούμε τον χαλκό προς εξάχνωση στο φορέα χαλκού και τα δείγματα στις βάσεις που βρίσκονται στο καπάκι του



θαλάμου. Σφραγίζουμε τον θάλαμο, και θέτουμε σε λειτουργία την μηχανική αντλία. Μετά από είκοσι λεπτά περίπου η πίεση εντός του θαλάμου έχει μειωθεί από την ατμοσφαιρική στο 1 mTorr. Τότε, διοχετεύουμε στην παγίδα αζώτου, άζωτο και θέτουμε σε λειτουργία την αντλία διαχύσεως ενώ αμέσως μετά τροφοδοτούμε για ψύξη και νερό στο εξωτερικό περιβάλλον της αντλίας. Μέχρι να μειωθεί η πίεση στην επιθυμητή τιμή απαιτούνται γύρω στις τέσσερις με πέντε ώρες και καθόλη την διάρκεια αναμονής πρέπει να ελέγχεται η παγίδα και να γίνεται αναπλήρωση του αζώτου. Μόλις επιτευχθεί το κενό τροφοδοτούμε τα ηλεκτρόδια με ισχυρό ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του *variac*, με αποτέλεσμα ο χαλκός που βρίσκεται στην υποδοχή να εξαχνωθεί με κατεύθυνση προς τα δείγματα. Κατόπιν κλείνουμε την τροφοδοσία ρεύματος στο *variac* όπως επίσης και την αντλία διαχύσεως. Για να κλείσουμε και την μηχανική πρέπει να περιμένουμε να εξατμιστεί όλο το άζωτο που βρίσκεται στην παγίδα αζώτου γιατί σε περίπτωση που έχει άζωτο τότε με το σβήσιμο της μηχανικής αντλίας ότι αέρια έχει παγιδεύσει το άζωτο θα πέσουν στην αντλία διαχύσεως κάτι που δεν είναι επιθυμητό. Η εξάτμιση του αζώτου διαρκεί πολλές ώρες και συνήθως το μηχάνημα παραμένει σε λειτουργία για όλη την νύκτα. Με το πέρας του βήματος αυτού κλείνουμε την μηχανική και σπάμε το κενό με κατάλληλη στρόφιγγα που βρίσκεται στο άνω μέρος στο καπάκι του θαλάμου. Έπειτα, λύνουμε το καπάκι και αφαιρούμε τα δείγματα στα οποία έχει δημιουργηθεί το λεπτό υμένιο χαλκού.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Εφαρμογές της NSL και των SAMs

#### 5.1 Μέθοδοι για την δημιουργία μασκών

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει αναφορά των περισσότερων από τις πειραματικές διαδικασίες που έλαβαν χώρα όσον αφορά την μελέτη τις λιθογραφίας νανοσφαιρών (NSL) και τις ιδιότητες της. Οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων είναι οι ίδιες ή με παραλλαγές με αυτές που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο CVD του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”. Οι σφαίρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σφαίρες πολυστυρενίου ( $[C_8H_8]_n$ ) διαμέτρου 1.39 και 1.06 στην κλίμακα των  $\mu m$  και 508 και 281 στην κλίμακα των nm (αγοράστηκαν από την Microparticles GmbH). Η κατασκευάστρια εταιρία αναφέρει ότι σχετική απόκλιση % από την μέση τιμή της διαμέτρου είναι 2.2% για όλα τα μεγέθη. Η σχετική πυκνότητα της σφαίρας για κάθε μέγεθος είναι ίση με  $1.05 \text{ g/cm}^3$  ενώ ο δείκτης διάθλασης δίνεται ίσος με 1.59 στα 589 nm. Παραλήφθηκαν σε υδατικό διάλυμα 10% κβ (100mg/ml) σε φιαλίδια των 15 ml.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Si/SiO<sub>2</sub> (native oxide – προϋπάρχον οξειδίο λόγω της αντίδρασης του πυριτίου με την ατμόσφαιρα), Si/SiO<sub>2</sub> (not native, oxidized), Si, Quartz (χαλαζίας) και γυαλί (glass). Να αναφέρουμε εδώ ότι δοκιμές επίστρωσης έγιναν και σε υποστρώματα Cu (bulk) καθώς και W (λεπτό υμένιο Βολφραμίου επί Si/SiO<sub>2</sub> native με χρήση του συστήματος CVD W/WO<sub>3</sub> του εργαστηρίου CVD του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”) αν και τα αποτελέσματα είναι ίδια ή παρόμοια. Εκτός από τα δείγματα στα οποία έγινε αφαίρεση του οξειδίου ή οξειδωση όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν άμεσα μετά την παραλαβή τους χωρίς κάποιο βήμα καθαρισμού. Όπως, θα αναφερθεί και αργότερα, σε πολλά δείγματα έγινε πρώτα εναπόθεση ενός SAM MPTMS. Οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν δίνονται αναλυτικά ανά χρονολογική σειρά χρήσης τους:

- Ρίψη σφαιρών σε νερό

Οι σφαίρες αραιώνονται σε ίση αναλογία με προπανόλη (2-προπανόλη -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$  -  $\text{C}_3\text{H}_8\text{OH}$ ) και μέσω σύριγγας (1 ml) ρίπτονται στο υπόστρωμα το οποίο είναι σε επαφή (κατά το ήμισυ εμβαπτισμένο) με το νερό και με κλίση (γωνία από την επιφάνεια του νερού γύρω στις  $30^\circ$ ). Οι σφαίρες λόγω βαρύτητας κινούνται προς τα κάτω και εκχέονται στο νερό. Λόγω υδροφοβικότητας (γνωστή ιδιότητα του πολυστυρενίου) οι σφαίρες οργανώνονται σε μια ενιαία δομή για να μειώσουν όσο το δυνατόν την επαφή τους με το νερό (επιτυγχάνεται έτσι και η συνθήκη ελαχιστοποίησης της ενέργειας). Το υπόστρωμα με κατάλληλες και αργές κινήσεις τοποθετείται κάτω από το ενιαίο πλέον στρώμα το σφαιρών και αναδύεται με αποτέλεσμα την δημιουργία της μάσκας στο υπόστρωμα. Παραλλαγή της μεθόδου είναι μετά την ρίψη των σφαιρών στο νερό αντί το υπόστρωμα να τοποθετηθεί κάτω από το στρώμα των σφαιρών να τοποθετηθεί πολύ κοντά στο στρώμα των σφαιρών υπό γωνία. Οι σφαίρες λόγω του μηνίσκου που δημιουργείται μεταξύ νερού και υποστρώματος ουσιαστικά σπρώχνονται προς τα επάνω και κινούνται αργά πάνω στο υπόστρωμα. Το περίεργο με αυτή την παραλλαγή είναι ότι οι σφαίρες κινούνται αντίθετα από την δύναμη της βαρύτητας και ότι αν και το υπόστρωμα είναι στεγνό αυτές κινούνται πάνω του μέχρι να εγκαταλείψουν τελείως την επιφάνεια του νερού.

- Επίστρωση σφαιρών με περιστροφή

Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται ο spinner που όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα δίνει πολύ μεγάλη ενέργεια στο σύστημα. Η μέθοδος απαιτεί την χρήση του triton-X ( $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ ). Το πολυμερές Triton-X ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των ενεργοποιητών επιφάνειας (surfactant – surface acting agent) των οποίων βασική ιδιότητα είναι να προσδίδουν μια διαφορετική ιδιότητα από τις ήδη υπάρχουσες της επιφάνειας την οποία ενεργοποιούν. Συνήθως αλλάζουν τις επιφανειακές τάσεις της επιφάνειας. Η αγγλική τους ονομασία δηλώνει το γεγονός ότι οι ενεργοποιητές παίζουν τον ρόλο της επιφάνειας, σαν να αποτελείται από το ίδιο υλικό με αυτούς όλο το υπόστρωμα. Το Triton-X 100 (πλήρης

ονομασία) είναι παχύρευστο υγρό σε συνθήκες δωματίου και αποτελείται από μια υδροφιλική και μια υδροφοβική ομάδα. Για την επίστρωση σφαιρών αραιώνεται σε μεθανόλη με αναλογία 1:400. Έπειτα, οι σφαίρες αραιώνονται σε ίση αναλογία με το διάλυμα Triton-X – μεθανόλης και ρίπτονται από σύριγγα στο υπόστρωμα. Τίθεται σε λειτουργία ο spinner και μετά από λίγα λεπτά (2-3') η μάσκα είναι έτοιμη. Οι στροφές το λεπτό στις οποίες ρυθμίζεται ο spinner εξαρτώνται από την διάμετρο των σφαιρών που χρησιμοποιούνται. Για τα δύο μεγάλα μεγέθη σφαιρών (1.39  $\mu\text{m}$  και 1.06  $\mu\text{m}$ ) ρυθμίζεται στις 300 rpm, για σφαίρες διαμέτρου 508 nm στις 600 rpm ενώ για σφαίρες διαμέτρου 281 nm στις 1300 rpm. Παραλλαγές της μεθόδου είναι η ρύθμιση του spinner σε διαφορετική τιμή και η αλλαγή στην αραιώση των σφαιρών στον διάλυμα Triton-X – μεθανόλης. Παρόλα αυτά οι παραλλαγές αυτές δεν δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα. Μια παραλλαγή που προέκυψε μετά την ενασχόληση με αυτή τη μέθοδο είναι να γίνει πρώτα στρωματοποίηση του διαλύματος Triton-X – μεθανόλης και έπειτα ρίψη των σφαιρών και στρωματοποίηση. Αυτό προέκυψε μετά την παρατήρηση ότι όταν γίνεται ρίψη των σφαιρών σε διάλυμα Triton-X – μεθανόλης χάνεται πολύ ωφέλιμη επιφάνεια καθώς το Triton-X δεν προλαβαίνει να βρέξει όλη την επιφάνεια του υποστρώματος.

- Ρίψη σφαιρών σε νερό με αλλαγή των επιφανειακών τάσεων
- Ουσιαστικά αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί τα πλεονεκτήματα των δύο προηγούμενων μεθόδων ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα λάθους που εμφανίζουν. Η ρίψη στο νερό εξασφαλίζει την ελαχιστοποίηση της ενέργειας κάτι που δεν συνέβαινε στην επίστρωση με περιστροφή. Από την άλλη μεριά η αλλαγή των επιφανειακών τάσεων κάνει πιο εύκολη την αυτοοργάνωση των σφαιρών στην επιφάνεια του υποστρώματος όπως γίνεται στην επίστρωση σε αντίθεση με την ρίψη στο νερό. Τα υποστρώματα πριν χρησιμοποιηθούν για μέσα μεταφοράς των σφαιρών στο νερό, εμβαπτίζονται σε διάλυμα δωδεκακκυλικού θειικού νατρίου ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) 10% για 24 ώρες. Το νερό που χρησιμοποιείται έχει τιμή pH 7.0 και αντίσταση  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Οι σφαίρες ρίπτονται στο υπόστρωμα και μόλις έρθουν σε επαφή με το νερό εκχέονται σε αυτό δημιουργώντας

συμπλέγματα. Ρίχνοντας στην επιφάνεια του νερού μερικά  $\mu\text{L}$  (3-4) διαλύματος δωδεκακαυλικού θειικού νατρίου περιεκτικότητας 2% αλλάζουν οι επιφανειακές τάσεις με αποτέλεσμα οι σφαίρες να δημιουργούν μια μεγάλη επιφάνεια αποτελούμενη από ένα μόνο στρώμα σφαιρών. Με ανύψωση του υποστρώματος οι σφαίρες εγκαθίστανται στην επιφάνεια του υποστρώματος και η μάσκα είναι έτοιμη. Σημαντικό σημείο σε αυτή τη μέθοδο είναι ότι οι ποσότητες των σφαιρών που χρησιμοποιούνται είναι ιδιαίτερα μικρές και συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται τόσες σφαίρες όσες απαιτούνται για την κάλυψη όλου του υπό χρήση υποστρώματος. Αυτό απαιτεί τον υπολογισμό του ακριβή αριθμού σφαιρών που απαιτούνται και έπειτα αναλογικά την ποσότητα. Το ίδιο είχε εφαρμοσθεί και την προηγούμενη μέθοδο. Το ευάλωτο σημείο αυτής της μεθόδου είναι η χρήση νερού υψηλής αντίστασης. Το νερό όταν βρίσκεται σε κίνηση έχει υψηλή αντίσταση ενώ όταν ηρεμεί η αντίστασή του σταδιακά μειώνεται. Επίσης, ακόμα και το νερό που χρησιμοποιείται στους καθαρούς χώρους του ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” φτάνει εν κινήσει την μέγιστη τιμή των  $17 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Για αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή δεν ερευνήθηκε συστηματικά αλλά και για λόγους χρονικών περιορισμών.

Σε όλα τα δείγματα πριν την επεξεργασία τους έγινε επίστρωση ενός SAM MPTMS. Σκοπός αυτής της επίστρωσης είναι ότι λόγω της ουράς του μονομερούς του MPTMS δύναται η επικόλληση του χαλκού σε αυτή. Συγκεκριμένα με την επεξεργασία του μακρομορίου  $(\text{CH}_3\text{O})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  η πρώτη ομάδα του  $(\text{CH}_3\text{O})$  αντιδρά στην επιφάνεια του υποστρώματος με τον διαλύτη (τολουόλιο  $\text{C}_7\text{H}_8$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )) με αποτέλεσμα το πυρίτιο της κεφαλής να συνδέεται με το υπόστρωμα είτε είναι  $\text{SiO}_2$  (υποστρώματα με native oxide, oxide, glass, quartz) είτε είναι Si (υποστρώματα Si). Η ουρά του μονομερούς περιέχει υδρόθειο το οποίο αποτελεί ουσιαστικά την κάτοψη της επιφάνειας του υποστρώματος. Σε περίπτωση εναπόθεσης χαλκού από ατμό το υδρογόνο σπάει τον δεσμό του με το θείο και την θέση του παίρνουν τα άτομα χαλκού. Στην περίπτωση εξάχνωσης παρότι η διαδικασία είναι φυσική τα άτομα του θείου συγκρατούν τα άτομα του χαλκού (πόλωση μορίων, δυνάμεις Van der Waals). Αυτή η διαδικασία μας δίνει το πλεονέκτημα επίστρωσης χαλκού σε οξειδίο ή μη του πυριτίου που σε άλλες περιπτώσεις

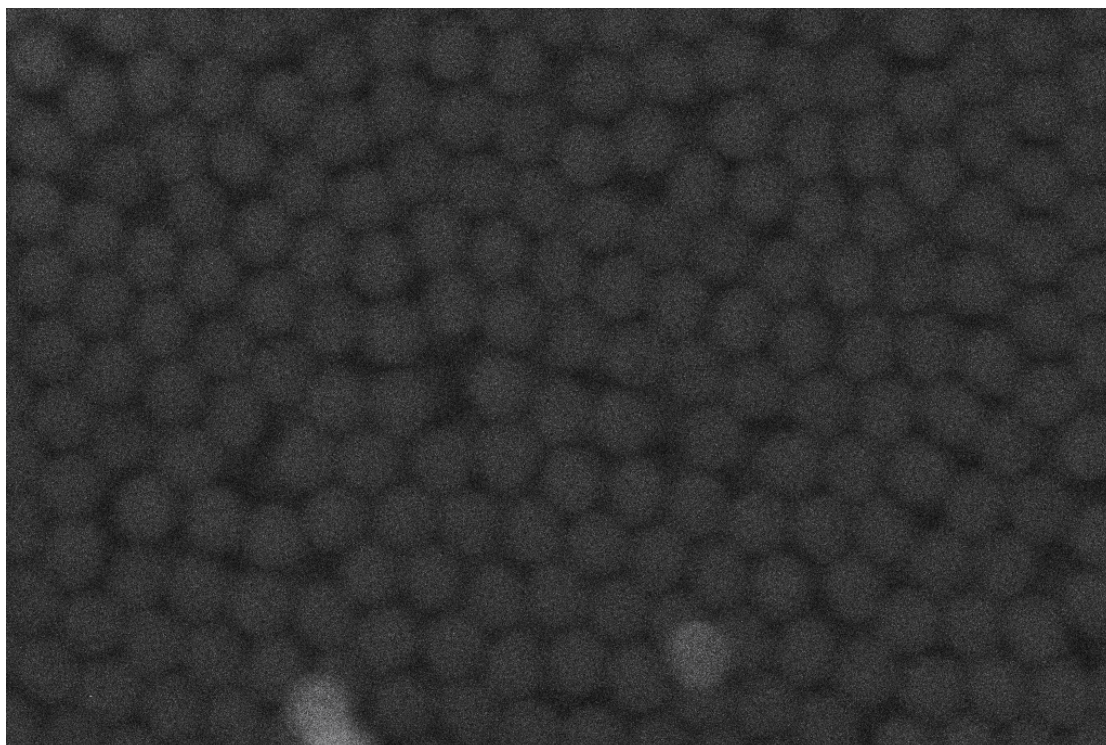
είναι απαγορευτική η εναπόθεση. Επίσης, το γεγονός ότι επιστρώνεται επιλεκτικά μέταλλο επί οξειδίου ανοίγει το δρόμο για πολλές εφαρμογές. Τέλος, πλέον δεν απαιτείται ανόπτηση των υποστρωμάτων αφού ο χαλκός είναι ισχυρά δεμένος με το υπόστρωμα. Σε παλιότερες μελέτες που είχαν γίνει από εργαστήριο CVD του ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” ήταν απαραίτητη η ανόπτηση του εξαχνωμένου χαλκού σε υπόστρωμα Si/SiO<sub>2</sub>/W έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν οι δεσμοί του με το W. Συμπερασματικά, η χρήση του SAM MPTMS, δίνει την δυνατότητα αποφυγής βημάτων εναπόθεσης υμενίων δεκτικών στο χαλκό αλλά και την περαιτέρω επεξεργασία των υποστρωμάτων (ανόπτηση) που είναι απαγορευτική όταν υπάρχουν ήδη κολλοειδής σφαίρες στο υπόστρωμα. Επίσης το κόστος παρασκευής υποστρωμάτων ελαττώνεται αισθητά. Παρόλα αυτά υπάρχει ένα μειονέκτημα σε αυτή τη μέθοδο. Ο διαλύτης σε ορισμένες περιπτώσεις αντί να δρα ως διαλύτης δρα ως καταλύτης με αποτέλεσμα να δημιουργείται πολυμερές στην επιφάνεια του υποστρώματος που ούτε εκμεταλλεύσιμο είναι, αλλά ενισχύει τις ανωμαλίες σε επιστρώσει, εξαχνώσεις και άλλες διεργασίες. Έγιναν προσπάθειες να ελαχιστοποιηθεί ο πολυμερισμός αλλά μέχρι την δεδομένη στιγμή κάτι τέτοιο δεν έχει συμβεί.

## 5.2 Χρήση της NSL με την μέθοδο ρίψης σε νερό

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε με επιτυχία σε σφαίρες με διάμετρο 1.39 μm και δοκιμάστηκε και για σφαίρες με διάμετρο 1.06 μm. Σε σφαίρες με μικρότερη διάμετρο η μέθοδος ήταν ανεπιτυχής και το πρόβλημα εντοπίζεται στο ότι το νερό δεν είχε επιφανειακές τάσεις κατάλληλες για να υποστηρίξουν το σύμπλεγμα των σφαιρών. Αντίθετα, λόγω βαρύτητας βυθίζονταν προκαλώντας ίζημα στο δοχείο με το νερό. Το πρόβλημα αυτό εμφανίστηκε και στις σφαίρες με διάμετρο 1.06 μm για αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή θεωρείται η πλέον κατάλληλη για σφαίρες αρκετά μεγάλης διαμέτρου (>1μm).

Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν είχαν πρώτα υποστεί την διαδικασία δημιουργίας του SAM MPTMS. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γυαλί (glass), χαλαζίας (quartz) και Si/SiO<sub>2</sub> (native oxide). Η αυτοοργάνωση των σφαιρών φαίνεται σε αυτό το σημείο ότι δεν εξαρτάται από το υπόστρωμα. Αυτό με την θεώρηση πάντα και μόνο ότι SAM MPTMS

δεν αναγνωρίζεται από τις σφαίρες σαν υπόστρωμα και δεν επηρεάζει την κίνησή τους. Στην αντίθετη περίπτωση απλώς συμπεραίνεται ότι οι σφαίρες δύναται να επιστρωθούν πάνω από το SAM MPTMS. Ο χαλκός είναι εξαχνωμένος και όπως αναφέρθηκε νωρίτερα δεν απαιτήθηκε η ανόπτηση. Το πάχος του είναι υπολογισμένο από τον ρυθμό εξαχνωσης που δίνεται στο κεφάλαιο που αναφέρει την διαδικασία και το μηχάνημα εξαχνωσης (25 Å/mgr). Η συνήθης μορφή της επιφάνειας μετά την επίστρωση των σφαιρών είναι αυτή της εικόνας 5.1.

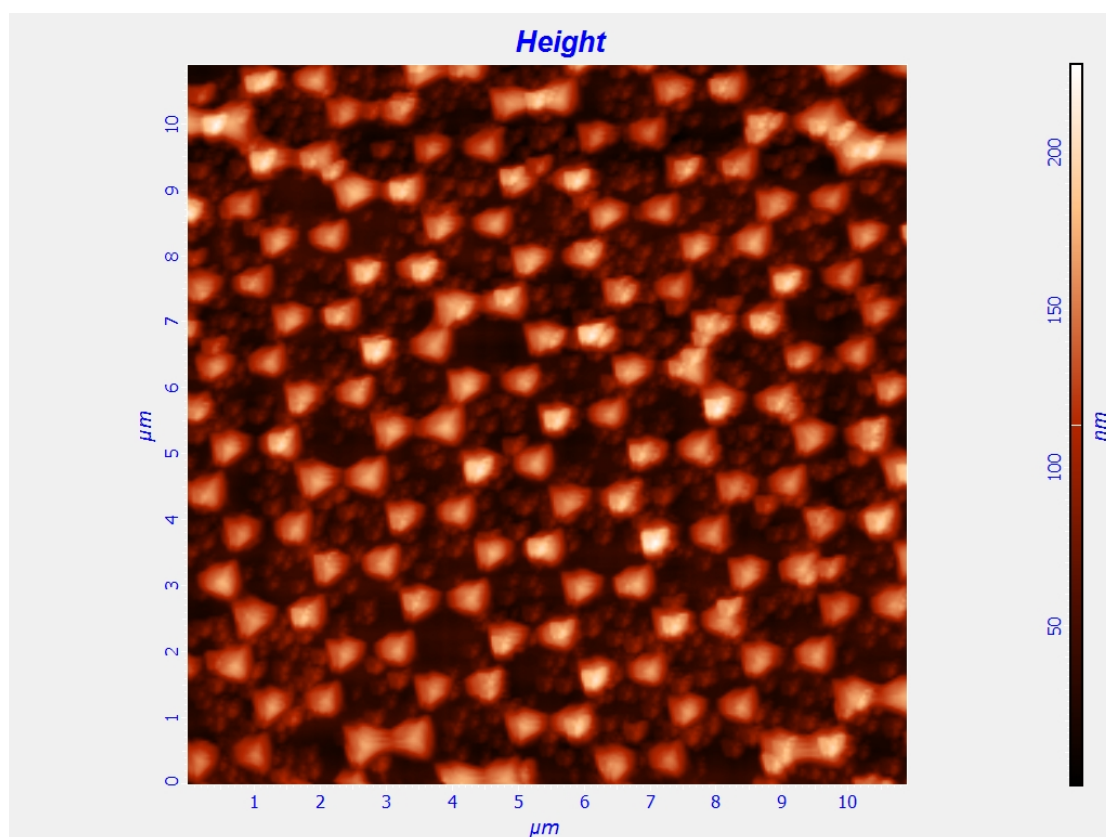


*Εικόνα 5.1: φωτογραφία SEM επιφάνειας Si/SiO<sub>2</sub> με επίστρωση σφαιρών διαμέτρου 1.39 μm.*

Λόγω προβλήματος του οργάνου μέτρησης του SEM δεν δίνεται ο marker αλλά αυτό που ενδιαφέρει είναι η διάταξη των σφαιρών. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν πολλές ατέλειες στο πλέγμα. Παρόλα αυτά από αυτή την φωτογραφία παίρνουμε την πληροφορία ότι οι σφαίρες επιστρώνονται σε κλειστό εξαγωγικό πλέγμα και ότι σε περίπτωση εξαχνωσης ενός υλικού, αυτό θα καλύψει τις σφαίρες αλλά θα εναποτεθεί και στο υπόστρωμα λόγω των κενών που υπάρχουν στο πλέγμα. Συγκεκριμένα γύρω από κάθε σφαίρα εφάπτονται μεταξύ τους ανά δύο αλλά και με αυτήν άλλες έξι. Έτσι υπάρχει κενός χώρος λόγω του σχήματος (σφαίρες όχι κύβοι) που δύναται να

εκμεταλλευτούμε κατάλληλα. Πράγματι, μετά την εξάχνωση χαλκού ακολουθεί το lift-off, διαδικασία στην οποία γίνεται αφαίρεση των σφαιρών με αποτέλεσμα να πάρουμε την αντίστροφη εικόνα του εξαγωνικού πλέγματος σαν αποτύπωμα που δεν είναι τίποτα άλλο από χαλκό ο οποίος δεν μπορεί να φύγει από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η διαδικασία του lift-off γίνεται με εμβάπτιση του υποστρώματος σε τετραϋδροφουράνη ( $C_4H_8O$ ) και έκθεση σε υπερήχους για 10 το πολύ λεπτά. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται και για τις υπόλοιπες μεθόδους.

Πράγματι, με την αφαίρεση των σφαιρών η μορφολογία της επιφάνειας αλλάζει και γίνεται όπως αυτή της εικόνας 5.2.

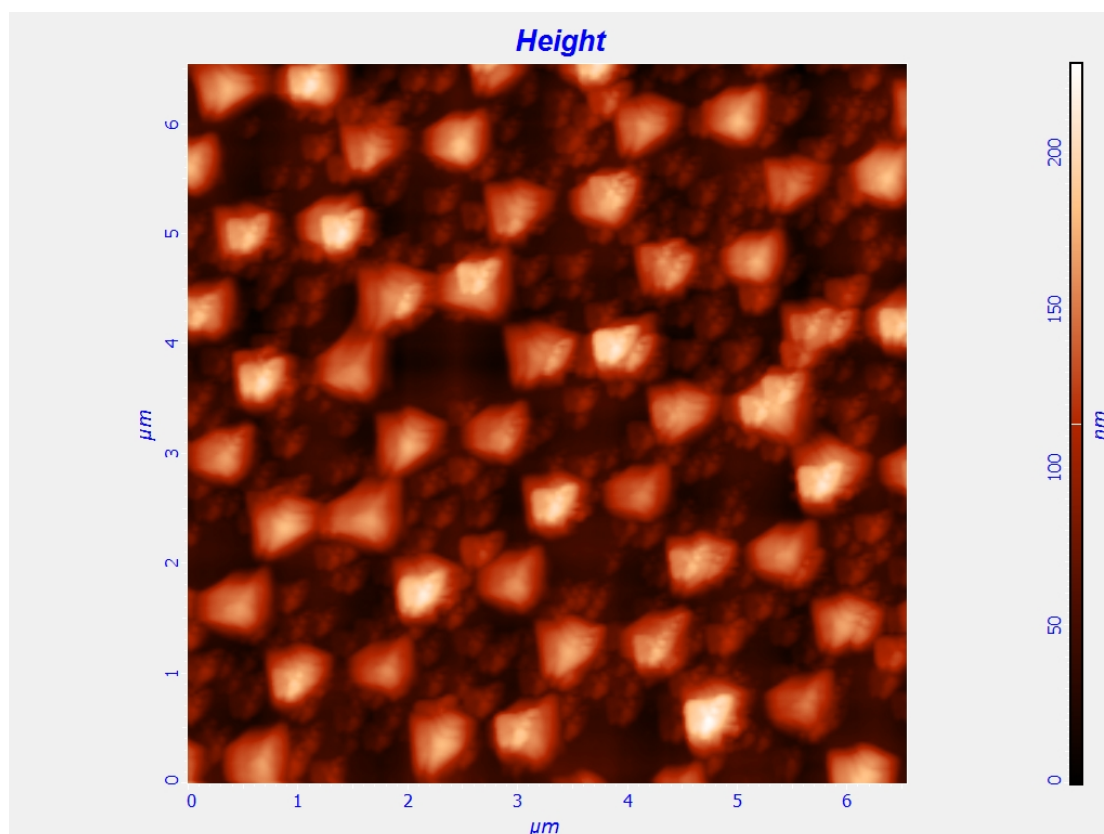


Εικόνα 5.2: Φωτογραφία AFM της επιφάνειας υποστρώματος μετά την διαδικασία του lift-off.

Να αναφέρουμε ότι το δείγμα της συγκεκριμένης εικόνας είναι Si/SiO<sub>2</sub> με SAM MPTMS με λιθογραφία νανοσφαιρών διαμέτρου 1.39  $\mu m$  και χαλκό από εξάχνωση για πάχος 100 nm. Το πλέγμα είναι πολύ καλύτερο σε σύγκριση με αυτό της εικόνας 5.1 (οι εικόνες αναφέρονται σε διαφορετικά δείγματα) και παρατηρείται το αντίστροφο πλέγμα του κλειστού εξαγωνικού. Ο

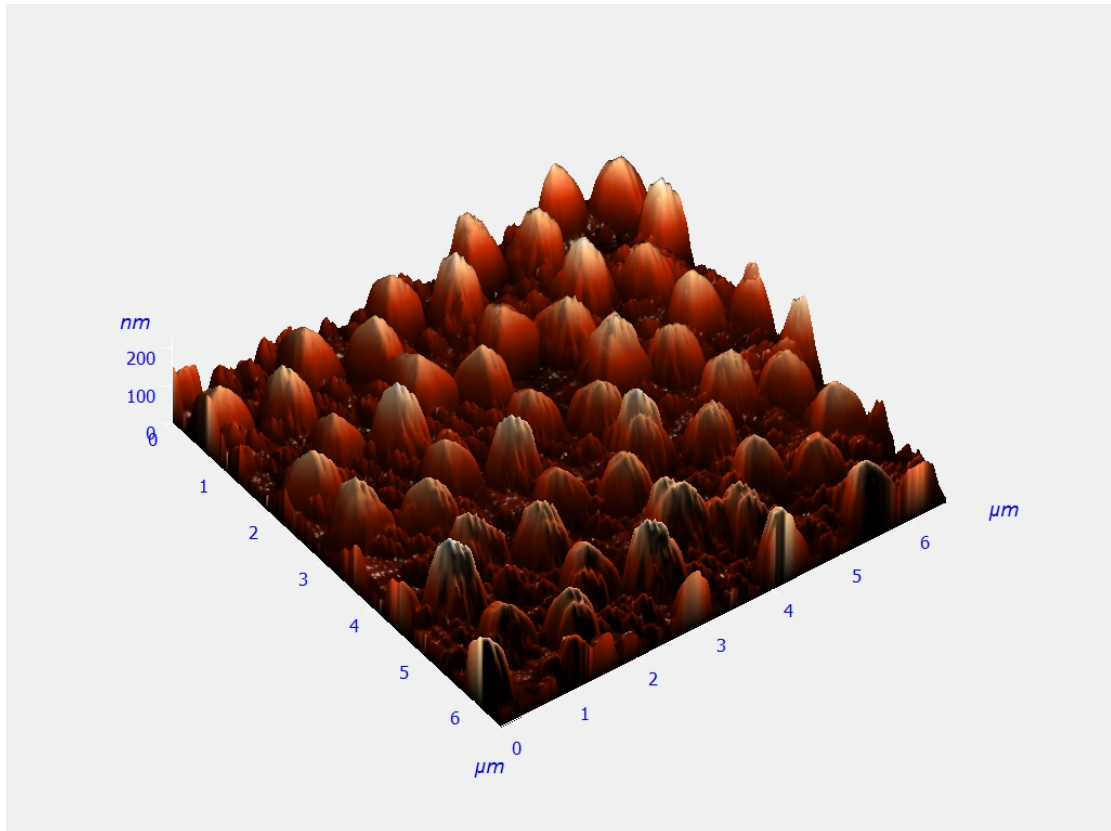


χαλκός έχει καταλάβει θέσεις στις ακμές εξαγώνων τα οποία έχουν κοινή πλευρά με τα γειτονικά ενώ το σχήμα του χαλκού στις ακμές είναι ισόπλευρο τριγωνικό. Το ύψος της πυραμίδας και κατ' επέκταση του πάχους του χαλκού που εξαχνώθηκε δίνεται από τον δεξί marker και έχει μέση τιμή τα 110 nm περίπου. Το ενδιαφέρον σε αυτή την εικόνα είναι και η εμφάνιση του πολυμερούς του MPTMS που βρίσκεται διάσπαρτο σε όλη την υπό εξέταση επιφάνεια. Στην εικόνα 5.3 η εμφάνιση του πολυμερούς είναι ακόμη πιο έντονα αναγνωρίσιμη.



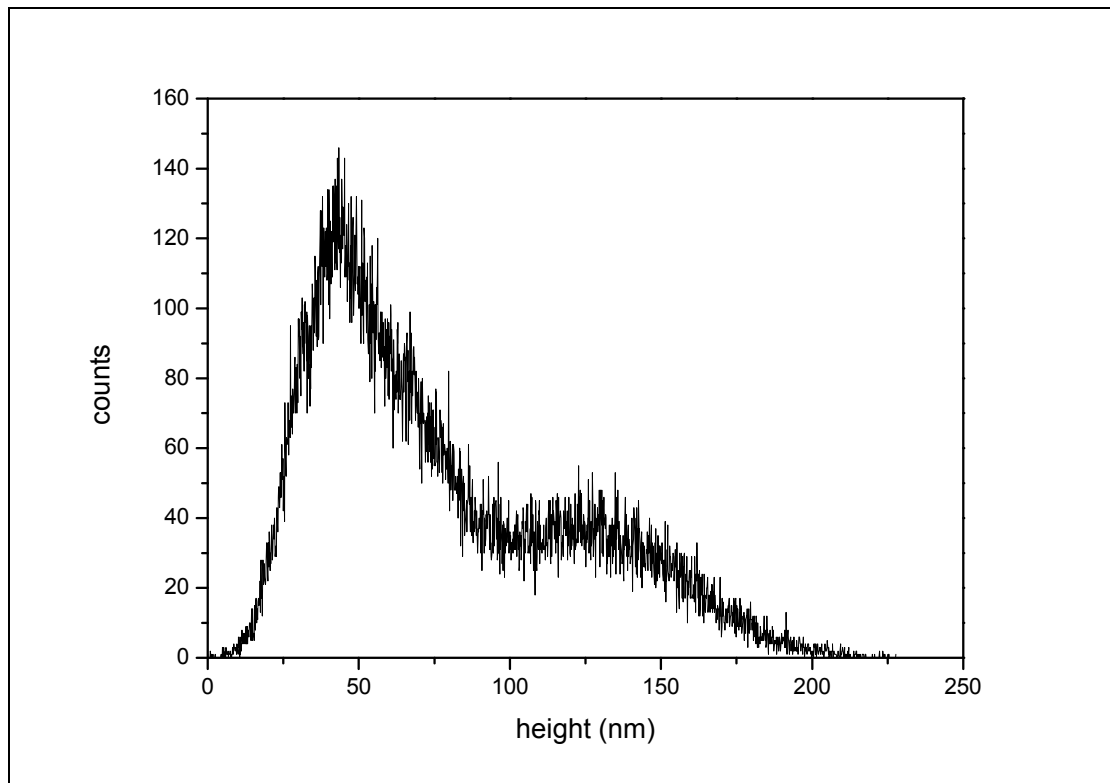
*Εικόνα 5.3: Φωτογραφία AFM της επιφάνειας υποστρώματος μετά την διαδικασία του lift-off με μεγαλύτερη μεγέθυνση – διακρίνεται ο πολυμερισμός του MPTMS.*

Παρατηρούμε ότι ο πολυμερισμός συμβαίνει τυχαία και δεν επηρεάζει την εξαχνωση του χαλκού. Οι εικόνες 5.2 και 5.3 προέρχονται από το ίδιο δείγμα ενώ η εικόνα 5.4 είναι η εικόνα 5.3 στις τρεις διαστάσεις με μετατροπή από το λογισμικό του οργάνου μέτρησης.



Εικόνα 5.4: Τρισδιάστατη απεικόνιση της εικόνας 5.3.

Το ενδιαφέρον σε αυτή την εικόνα είναι ότι το ύψος της πυραμίδας σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνει τα 200 nm και σε άλλες το πολύ τα 50 nm. Βλέπουμε επομένως την ανάγκη για στατιστική μελέτη του κάθε δείγματος. Επίσης, παρατηρούμε ότι ο πολυμερισμός του MPTMS σε ορισμένες περιπτώσεις προκαλεί συσσωματώματα ύψους μερικών nm (~25 nm). Διενεργώντας μια στατιστική μέσω του λογισμικού βλέπουμε ότι τα συσσωματώματα είναι πάρα πολλά και κατά μέσο όρο φτάνουν ύψος στα 50 nm ενώ ο χαλκός έχει κατά μέσο όρο ύψος 125 nm. Αυτά ακριβώς συμπεραίνονται από το παρακάτω σχήμα. Αν η εικόνα που εξετάζαμε ήταν μικρότερης μεγέθυνσης τότε όλες οι τιμές θα ήταν ενισχυμένες όσον αφορά τον ρυθμό εμφάνισης των τιμών με τις μέσες τιμές να συγκλίνουν όλο και περισσότερο στις τιμές που αναφέρουμε παραπάνω. Παρατηρούμε ότι η μέση τιμή των 125 nm αποκλίνει πολύ από αυτήν των 100 nm που θεωρητικά περιμένουμε να προκύψει. Αυτό οφείλεται στο ότι ο ρυθμός εξάχνωσης εξαρτάται και από την πίεση στην οποία βρίσκεται ο θάλαμος κατά την διαδικασία της εξάχνωσης αλλά και από την ποσότητα του χαλκού που τίθεται



Σχήμα 5.5: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 6.5.

στον θάλαμο για να εξαχνωθεί. Επίσης, η διακυμάνσεις των 25 nm από την μέση τιμή δηλώνουν ότι χαλκός που εξαχνώνεται δεν είναι της ίδιας ενέργειας αλλά και ότι σε κάποιες περιπτώσεις ο χαλκός εξαχνώνεται σε περιοχή στην οποία υπάρχει συσσωμάτωμα. Η δεύτερη περίπτωση είναι αυτή στην οποία παίρνουμε και τιμές μεγαλύτερες από τα 150 nm αλλά όπως βλέπουμε και από το ιστόγραμμα είναι πολύ λίγες συναρτήσει με το στατιστικό δείγμα μεταξύ των 100 και 150 nm.

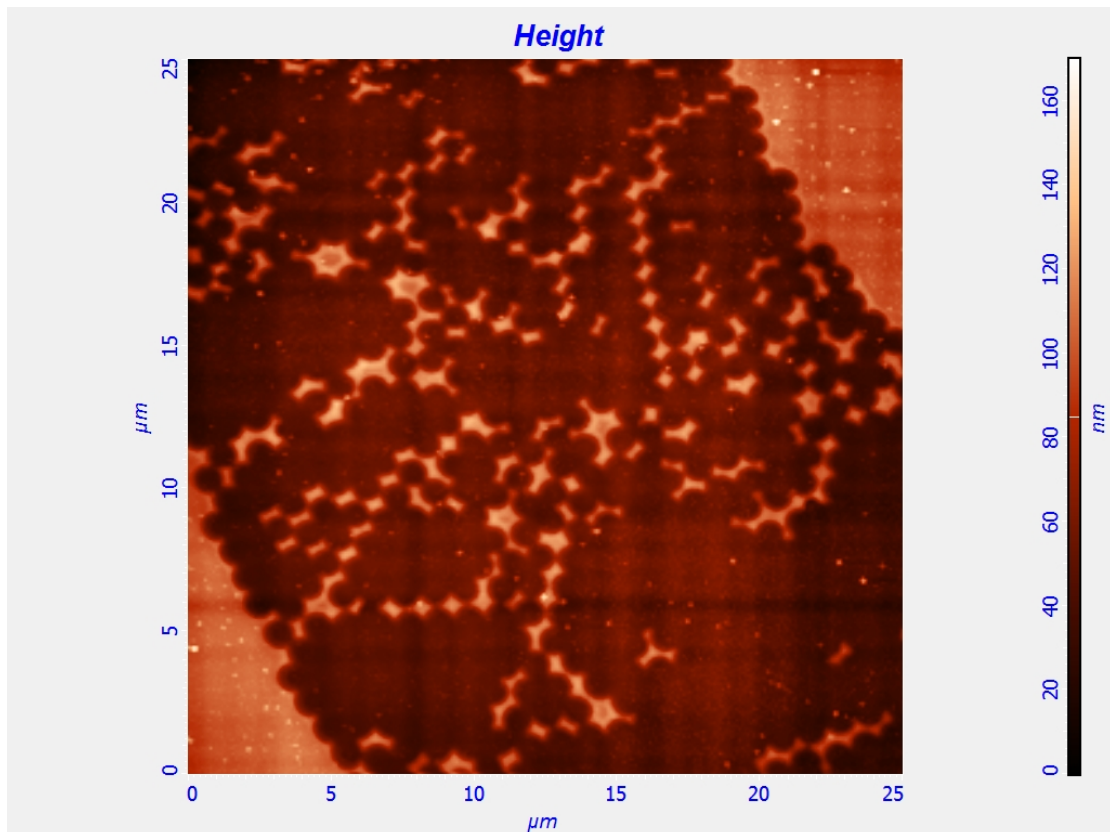
Όλα τα δείγματα στα οποία έγιναν επιστρώσεις σφαιρών διαμέτρου 1.39 μm με τη μέθοδο ρίψης σφαιρών στο νερό είχαν τα χαρακτηριστικά που αναφέρουμε στις παραπάνω παραγράφους. Δυστυχώς, τα δείγματα στα οποία έγιναν επιστρώσεις σφαιρών 1.06 μm με την ίδια μέθοδο ήταν προβληματικά χωρίς να υπάρχει κάποια περιοχή την οποία να μπορούμε να μελετήσουμε. Για αυτό το λόγο και δεν θα αναφερθούμε σε αυτά. Παρατηρούμε επομένως ότι, ενισχύεται η άποψη ότι η μέθοδος αυτή είναι ιδανική για σφαίρες μεγάλης διαμέτρου (>1 μm) ακόμα και όταν δοκιμάστηκαν παραλλαγές της μεθόδου. Αυτό οφείλεται όπως αναφέρθηκε και σε

προηγούμενα εδάφια στην ανυπαρξία επιφανειακών τάσεων να υποστηρίξουν τις σφαίρες στην επιφάνεια του νερού με αποτέλεσμα την βύθιση των τελευταίων. Όλα αυτά οδήγησαν στην εξεύρεση νέας μεθόδου η οποία θα υποστήριζε την χρήση σφαιρών διαμέτρου μικρότερης του 1 μm. Η μέθοδος αυτή ήταν η επίστρωση με περιστροφή και ακολουθούν τα αποτελέσματα της εφαρμογής της στην επόμενη ενότητα. Κλείνοντας, να αναφέρουμε ότι μια καλή επίστρωση είναι αυτή που έχει υψηλή περιοδικότητα του εξαγωνικού πλέγματος από χαλκό, χωρίς κενά ή ασυμμετρίες αλλά επιπρόσθετα καλύπτει και μεγάλη επιφάνεια του υποστρώματος (τουλάχιστον 1 mm<sup>2</sup>). Μόνο σε αυτή την περίπτωση θεωρείται και η μέθοδος επιτυχημένη αφού τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για εφαρμογές ανίχνευσης κα. Για την μέθοδο που αναλύσαμε σε αυτή την ενότητα μπορούμε να πούμε ότι ήταν επιτυχής με το μειονέκτημα περιορισμού στην χρήση σφαιρών μεγάλης διαμέτρου.

### **5.3 Χρήση της NSL με την μέθοδο επίστρωσης με περιστροφή**

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε με μερική επιτυχία σε σφαίρες με διάμετρο 1.06 μm, 508 nm και 281 nm. Ο όρος μερική χρησιμοποιείται γιατί όπως θα δούμε παρακάτω επιτυγχάνονται τα περισσότερα σημεία της τελευταίας παραγράφου στην οποία αναλύεται η επιτυχία μιας μεθόδου αλλά ποτέ δεν κατέστη δυνατή η κάλυψη μεγάλης επιφάνειας του υποστρώματος. Γενικότερα, η σύγκριση όλων των μεθόδων και η επιλογή μιας για μελέτη γινόταν με κριτήρια την υψηλή περιοδικότητα, την σταθερότητα του πλέγματος και την κάλυψη της επιφάνειας σε συνάρτηση με τον τεχνολογικό εξοπλισμό που θα χρησιμοποιείτο για λόγους κόστους και ευκολίας χρήσης της μεθόδου.

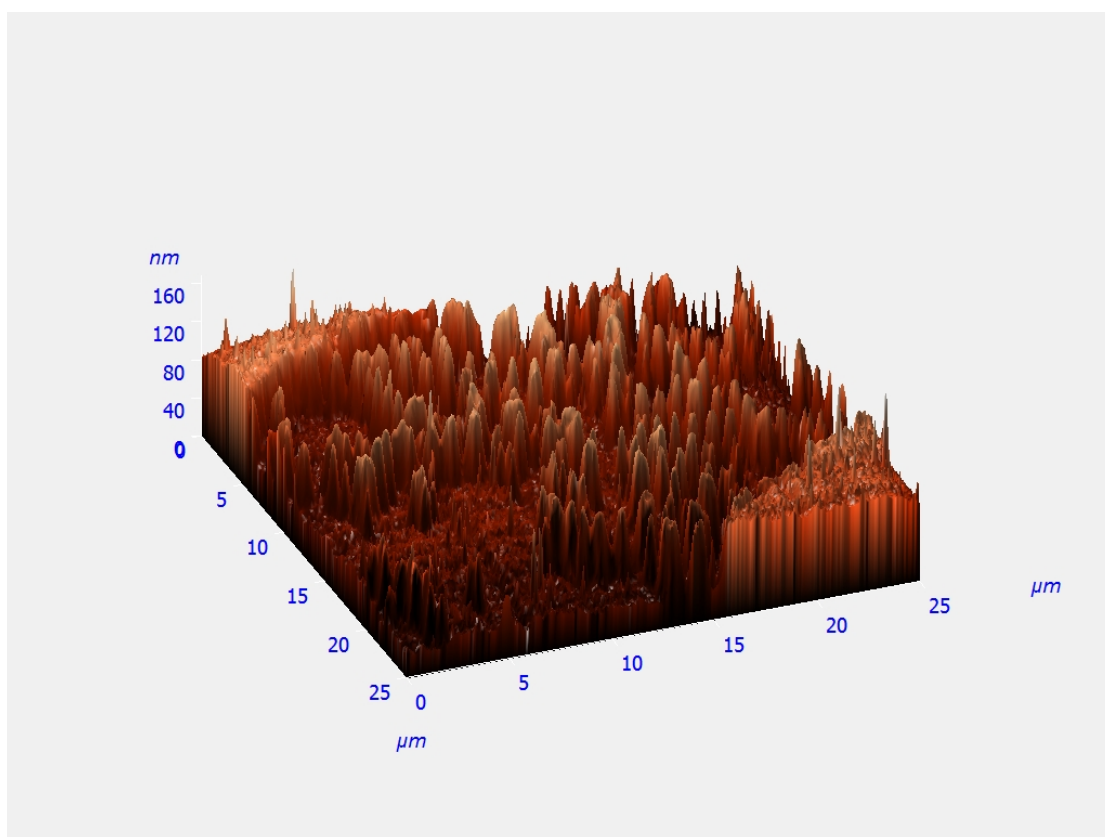
Όπως παρατηρούμε και στην εικόνα 5.6 για σφαίρες με διάμετρο 1.06 μm η μέθοδος επιτυγχάνει μερικώς με μεγάλες αποκλίσεις από το ζητούμενο. Παρατηρούνται μεγάλες περιοχές όπου δεν έχουν επιστρωθεί καθόλου σφαίρες αλλά και οι περιοχές στις οποίες έχουν επιστρωθεί σφαίρες, φαίνεται να έχει συμβεί είτε αποκόλληση του χαλκού από την επιφάνεια, ή οι σφαίρες να έχουν συμπιεστεί μεταξύ τους, μην αφήνοντας έτσι ελεύθερη επιφάνεια για εισέλθει ο χαλκός. Ακόμα, σε άλλα σημεία οι σφαίρες απέχουν περισσότερο από το κανονικό.



Εικόνα 5.6: Φωτογραφία AFM μετά την αποτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με σφαίρες διαμέτρου 1.06  $\mu\text{m}$ .

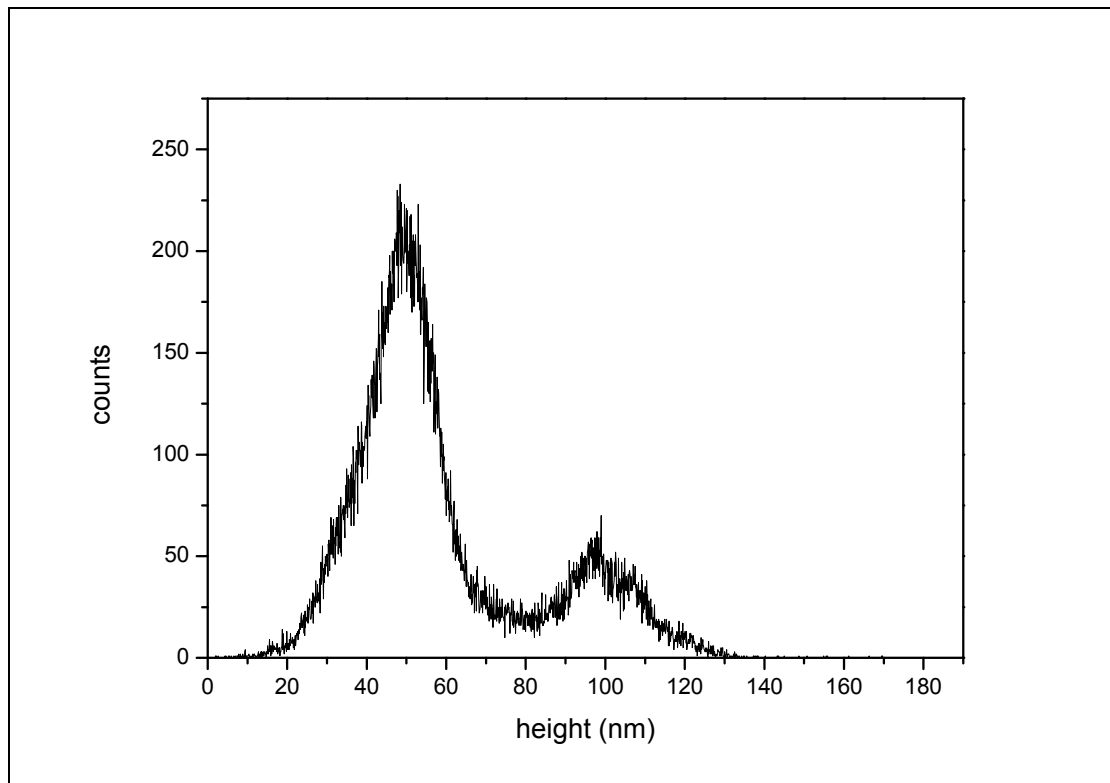
Γενικά, το πλέγμα είναι λανθασμένο και μη επιτυχές από όλες τις απόψεις. Σκοπός της έκθεσης αυτής της εικόνας AFM είναι ο προσδιορισμός των κυριότερων προβλημάτων που προκύπτουν από αυτή την μέθοδο και πιθανές εκδοχές αντιμετώπισής τους. Το συγκεκριμένο δείγμα είναι υποστρώματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) και η επιφάνειά του ενεργοποιημένη από το SAM MPTMS. Ο χαλκός είναι από εξάχνωση με επιθυμητό πάχος στα 50 nm. Η υπόθεση αδυναμίας του υποστρώματος να συγκρατήσει το χαλκό στα κενά μεταξύ των σφαιρών είναι αβάσιμη γιατί όπως εύκολα παρατηρείται, ο χαλκός υπάρχει και στην αναμενόμενη περιοχή αλλά και γύρω από αυτήν. Αν ίσχυε κάτι τέτοιο τότε κατά την διαδικασία του lift-off και λόγω των υπερήχων, ο χαλκός θα μπορούσε να καταστραφεί και να αποκολληθεί από το υπόστρωμα λόγω των βίαιων μηχανισμών που επικρατούν. Επομένως, συγκλίνουμε στο ότι το πρόβλημα έγκειται καθαρά στην εφαρμογή της μεθόδου. Πράγματι, όπως θα δούμε και σε αυτή την ενότητα για μικρότερες σφαίρες αλλά και στο επόμενο κεφάλαιο για πολλά μεγέθη σφαιρών παραλλαγές της μεθόδου

δουλεύουν ικανοποιητικά. Επίσης, στην συγκεκριμένη περιοχή που εξετάζουμε η μέση τιμή του ύψους των δομών σύμφωνα και με τον marker φτάνει τα 85 nm περίπου με μέγιστη τιμή τα 160 nm. Μία τρισδιάστατη απεικόνιση της ίδιας φωτογραφίας μπορεί να επιβεβαιώσει ότι ο πολυμερισμός του MPTMS είναι πολύ ισχυρός σε αυτή τη περιοχή δικαιολογώντας αυτή την διαφορά στο ύψος.



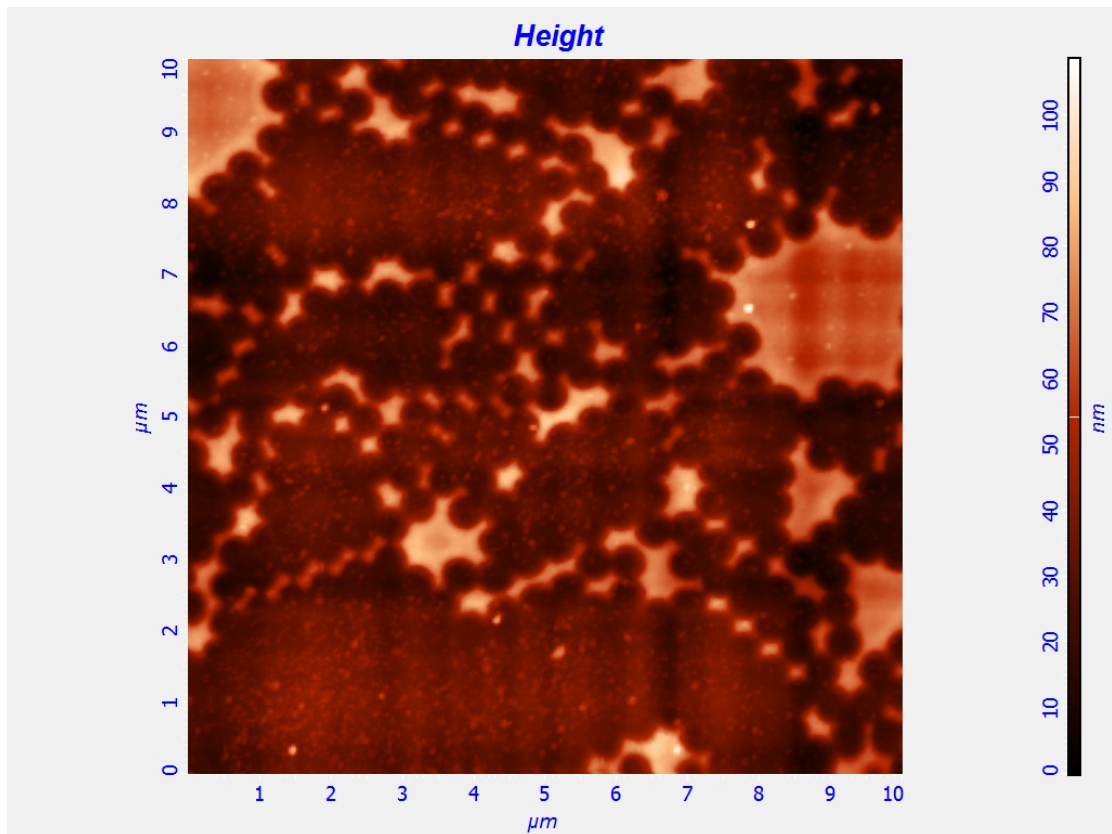
Εικόνα 5.7: Τρισδιάστατη απεικόνιση της εικόνας 6.6

Πράγματι, το ιστόγραμμα που ακολουθεί μας δίνει την σημαντική πληροφορία ότι ο πολυμερισμός του MPTMS έχει μέση τιμή 50 nm με τυπική απόκλιση περίπου 20 nm ενώ το ύψος του χαλκού έχει μέση τιμή 100 nm με ίδια τυπική απόκλιση. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το ύψος του χαλκού είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τον πολυμερισμό που εμφανίζει το MPTMS. Επιπροσθέτως, είναι επιτακτική ανάγκη η διερεύνηση του ζητήματος ελαχιστοποίησης του πολυμερισμού του MPTMS για να επηρεάζει όσο το δυνατόν λιγότερο την επίστρωση των σφαιρών, ελαχιστοποιώντας με άλλα λόγια της ανωμαλίες τις επιφάνειες για την καλύτερη κατανομή των σφαιρών στο υπόστρωμα.

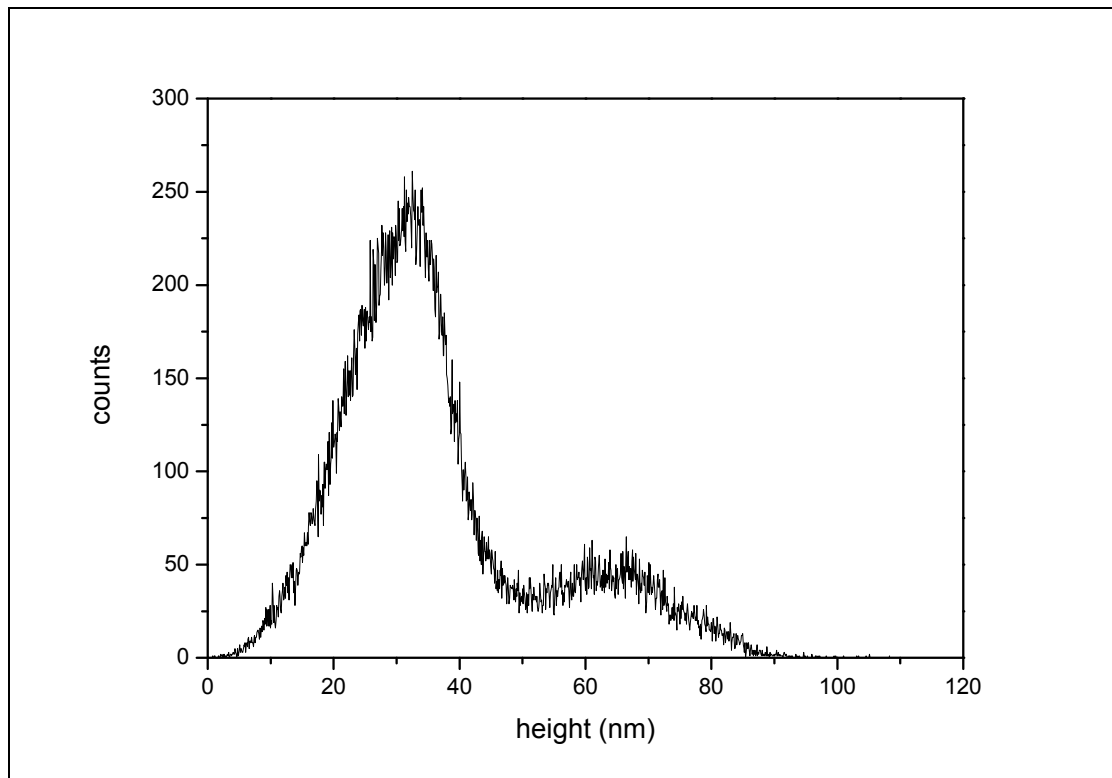


Σχήμα 5.8: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 5.6.

Στην περίπτωση χρήσης των σφαιρών με διάμετρο 508 nm έχουν προκύψει τα ίδια προβλήματα με αυτά της προηγούμενης ανάλυσης για σφαίρες με διάμετρο 1.06  $\mu\text{m}$ . Αν και δεν θα επεκταθούμε αναλυτικά τα προβλήματα είναι ακριβώς ίδια με αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το υπόστρωμα είναι τύπου Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS ενώ ο χαλκός είναι από εξάχνωση για πάχος 50 nm. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται με την προηγούμενη ανάλυση είναι ότι ο πολυμερισμός του MPTMS είναι πιο μικρός αλλά διακρίσιμος και έχει μέση τιμή τα 31 nm μ συνολικό εύρος τιμών 30 nm και απόκλιση 15 nm. Αντίστοιχα, όπως περιμέναμε και με την προηγούμενη ανάλυση ο χαλκός είναι στο εύρος τιμών [50nm,80nm] με μέση τιμή τα 65 nm. Όλα αυτά παρατηρούνται και στην εικόνα 5.9 καθώς και στο σχήμα 5.10. Να αναφέρουμε ότι το δείγμα της εικόνας 5.9 και αυτό της εικόνας 5.6 προέρχονται από το ίδιο δίσκιο. Με άλλα λόγια η επίστρωση του SAM είναι υπό τις ίδιες συνθήκες. Το ίδιο ισχύει και για το επόμενο δείγμα που αναλύεται παρακάτω και έχει γίνει χρήση των κολλοειδών σφαιρών με διάμετρο 281 nm.



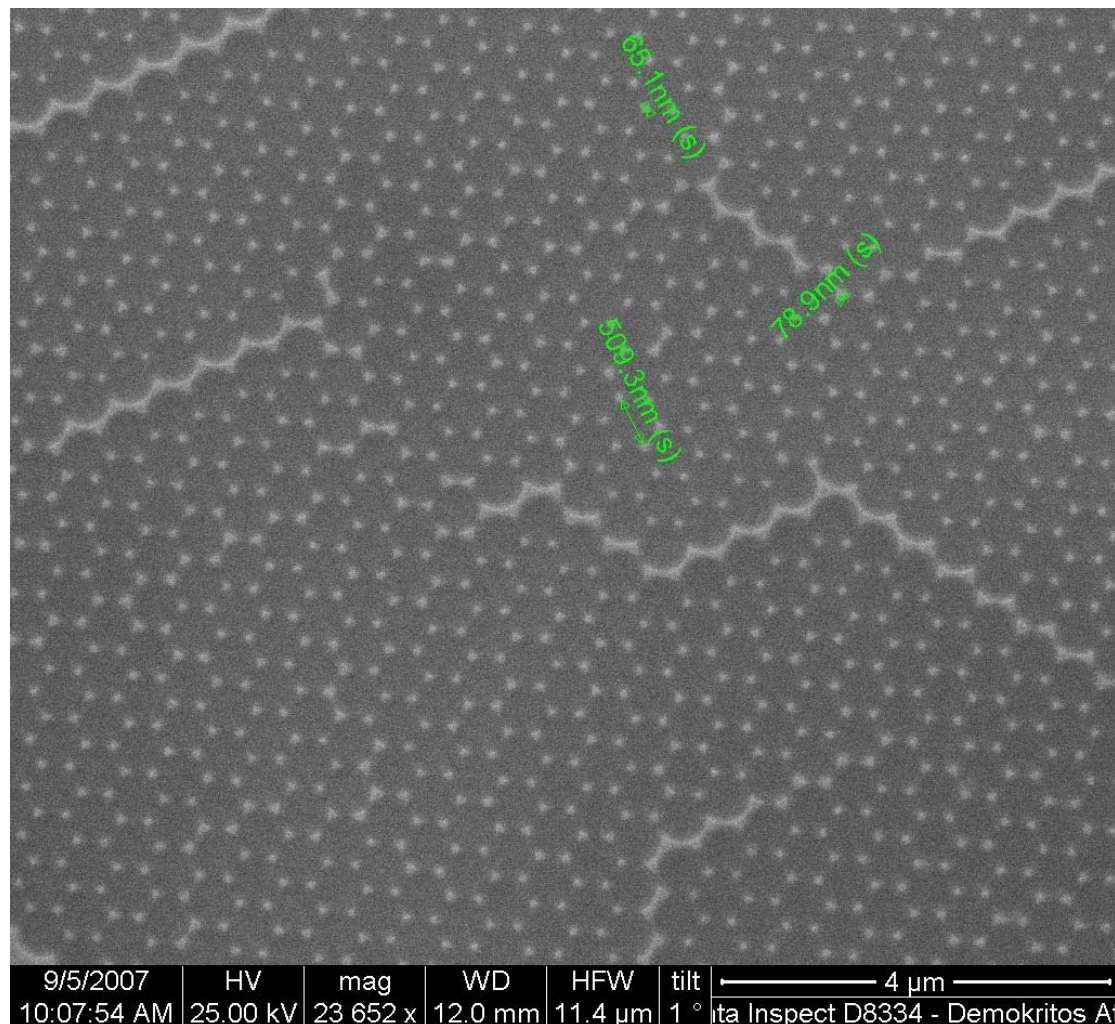
Εικόνα 5.9: Φωτογραφία AFM μετά την αποτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με σφαίρες διαμέτρου 508 nm.



Σχήμα 5.10: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 6.9



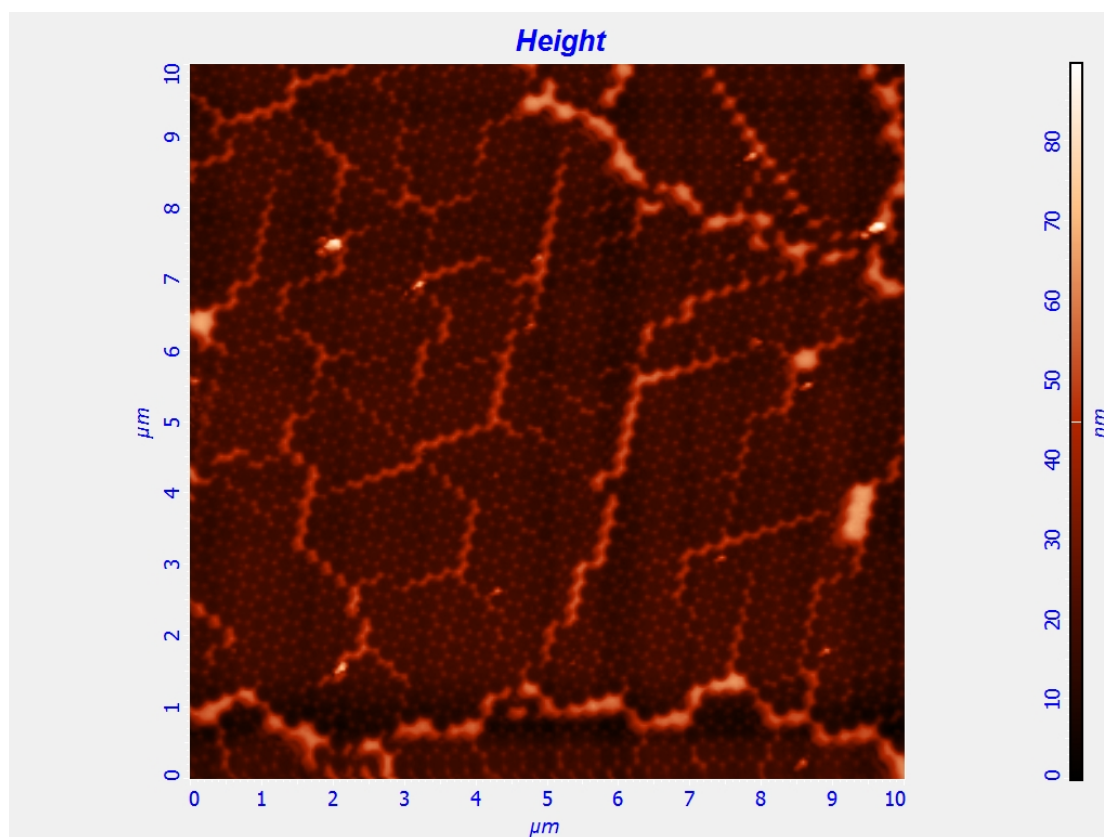
Παρόλα αυτά στη περίπτωση της χρήσης κολλοειδών σφαιρών διαμέτρου 508 nm παρατηρήθηκαν και περιοχές με αρκετά καλή περιοδικότητα χωρίς κενά αλλά με καταστροφή της συνέχειας του πλέγματος (εικόνα 5.11).



Εικόνα 5.11: Φωτογραφία SEM μετά την επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με σφαίρες διαμέτρου 508 nm.

Όπως παρατηρούμε και από την εικόνα 5.11 η μέθοδος με περιστροφή είναι αρκετά καλή με δημιουργία περιοδικού εξαγωνικού πλέγματος και με την μεσοκάθετο των ισόπλευρων πυραμίδων στην πλευρά που επικάθεται στο υπόστρωμα περίπου ίση με 65 nm. Από την άλλη μεριά οι περιοχές αυτές βρίσκονται δίπλα από περιοχές όπου δεν υπάρχουν καθόλου σφαίρες ενώ η επιφάνεια των πρώτων δεν ξεπερνά τα  $20 \mu\text{m}^2$ . Το υπόστρωμα δεν διαφέρει σε τίποτα με τα προηγούμενα και ο χαλκός που εξαχνώθηκε είναι για πάχος ίσο με 75 nm.

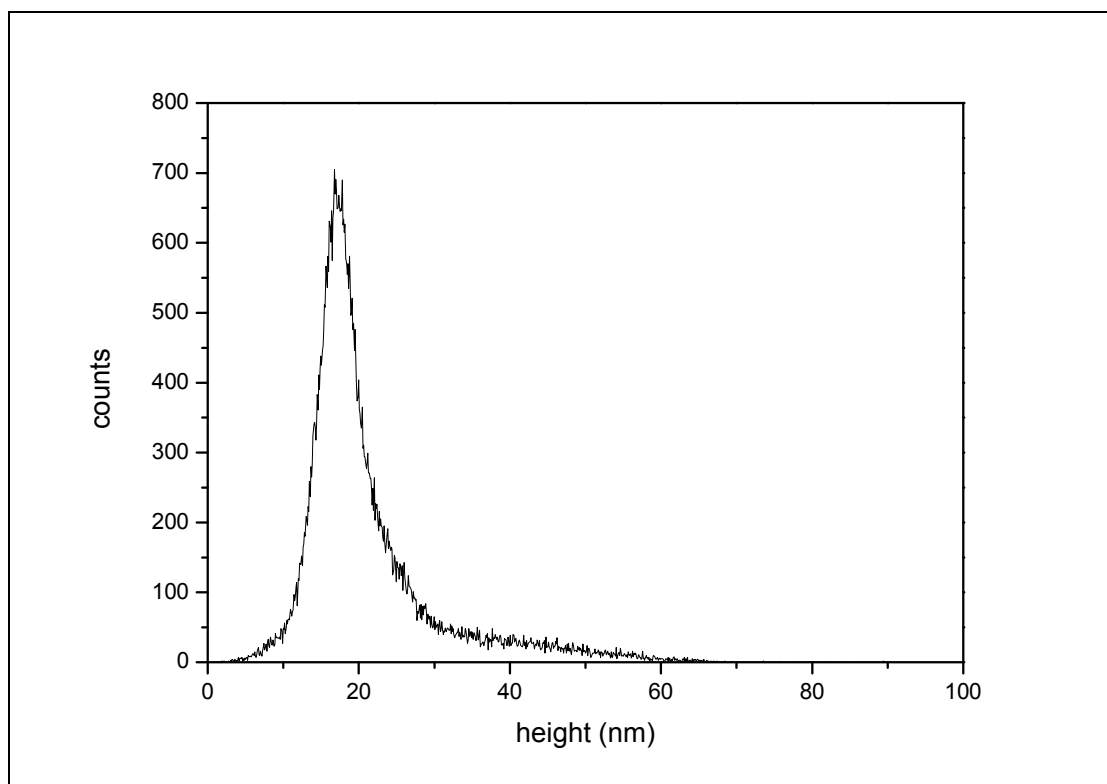
Στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου υπό συζήτηση με χρήση σφαιρών διαμέτρου 281 nm τα αποτελέσματα είναι πάλι τα ίδια, δηλαδή χωρισμένα μεταξύ αποτυχημένων με τα άνωθι χαρακτηριστικά και αντίστοιχα επιτυχημένων. Γενικά όμως παρατηρήθηκε η τάση μεγαλύτερης επιτυχίας με χρήση σφαιρών διαμέτρου 281 nm με την μέθοδο επίστρωσης με περιστροφή.



Εικόνα 5.12: Φωτογραφία AFM μετά την επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με σφαίρες διαμέτρου 281 nm.

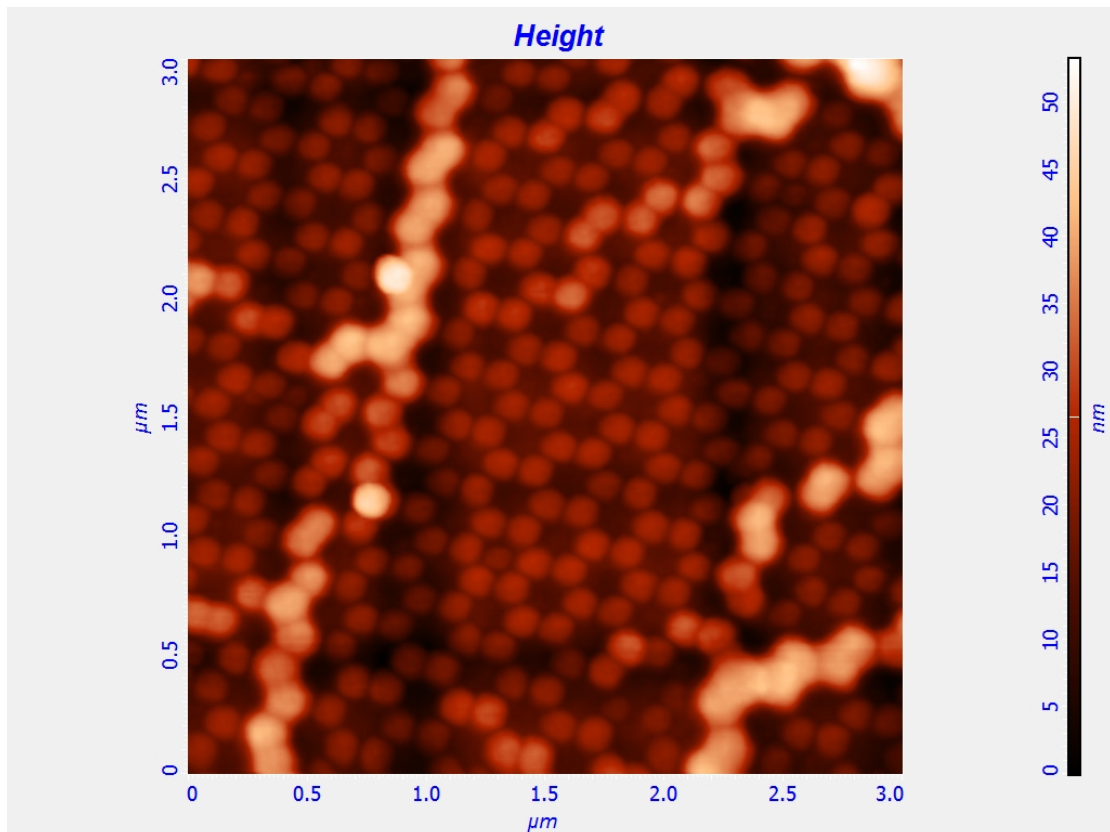
Όπως παρατηρούμε και από την εικόνα 5.12 το πλέγμα είναι αρκετά περιοδικό με εμφανείς ατέλειες πλέγματος καθώς και μη συνέχεια του πλέγματος. Επίσης οι περιοχές αυτές συνορεύουν με περιοχές όπου δεν υπάρχουν σφαίρες και έχει επιστρωθεί κανονικό στρώμα χαλκού. Τέλος αν και καταλαμβάνουν μεγάλη επιφάνεια ποτέ δεν ξεπερνά την  $200 \mu\text{m}^2$  για να γίνει και περαιτέρω επεξεργασία. Ένα σημαντικό στοιχείο που παίρνουμε από την επεξεργασία είναι ότι το SAM MPTMS είναι επιτυχές παρόλο που αυτό το δείγμα προέρχεται από το ίδιο δίσκο με τα άλλα δύο που προηγήθηκαν στα 508 nm και στα 1.06 μm και το γεγονός ότι ο μέσος όρος του ύψους του

χαλκού είναι 45 nm τιμή πολύ κοντά στα 50 nm που είναι η ζητούμενη. Το ιστόγραμμα όμως δίνει μια διαφορετική άποψη.



Σχήμα 5.13: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 5.12.

Το μέσο ύψος του χαλκού είναι στα 20 nm και υπάρχουνε ελάχιστες επαληθεύσεις για 50 nm. Επίσης, είναι εμφανές από το ιστόγραμμα ότι ο πολυμερισμός είναι σχεδόν μηδενικός. Επομένως, σε αρκετά μικρές διαστάσεις σφαιρών υπάρχει απώλεια χαλκού και αυτό που συμβαίνει μπορεί να είναι είτε εμπόδιση του χαλκού να εισχωρήσει με αρκετή δύναμη στο κενό, ή κατά την διάρκεια του lift-off να διαλυθεί και ο χαλκός. Όπως αναφέραμε και νωρίτερα το δεύτερο δεν γίνεται και επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η δομή είναι τόσο κλειστή που ο χαλκός εμποδίζεται να φτάσει σε αρκετή ποσότητα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ένα ακόμα στοιχείο που ενισχύει αυτό το συμπέρασμα είναι η μορφή της δομής του χαλκού στην ακμή του εξαγώνου. Όπως βλέπουμε και από την εικόνα 5.14 το σχήμα του χαλκού δεν είναι πλέον πυραμίδα αλλά σαν τραπέζιο με στρογγυλεμένες γωνίες και επέκταση αυτού στην τρίτη διάσταση. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την εικόνα 5.15 στην οποία ο χαλκός είναι ύψους 75 nm αντί για 50 nm.

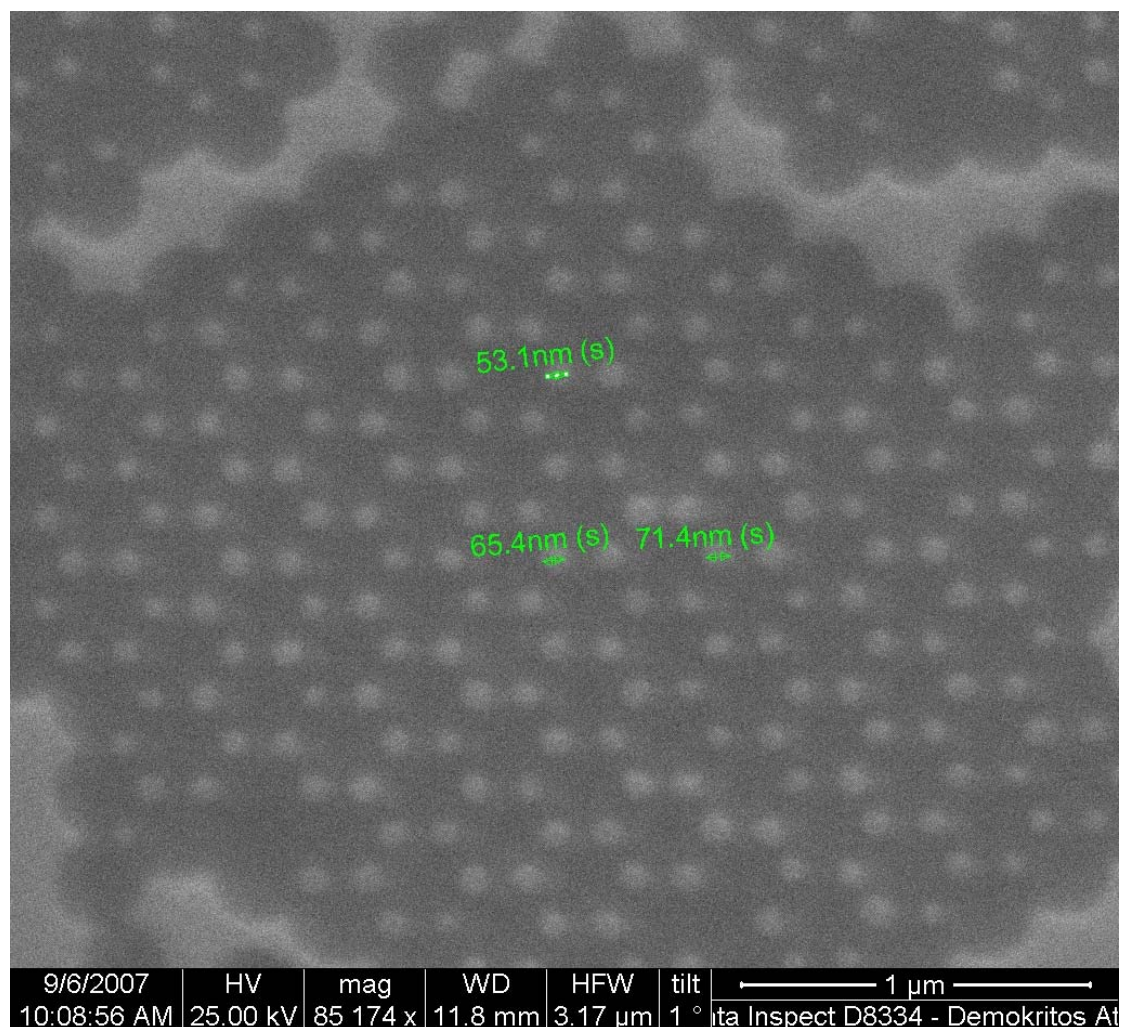


Εικόνα 5.14: Φωτογραφία AFM μετά την επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με σφαίρες διαμέτρου 281 nm.

Ένα ακόμα στοιχείο είναι ότι η μια παράλληλη στην επιφάνεια διάσταση είναι περίπου ίση με 65 nm όπως φαίνεται στην εικόνα 5.15 αλλά επιβεβαιώνεται και από το λογισμικό. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι από κάποια διάσταση σφαιρών και μικρότερη αλλάζουν τα χαρακτηριστικά των αποτελεσμάτων της εφαρμογής της NSL και κατ' επέκταση των δομών που προκύπτουν.

Μια τελευταία παρατήρηση για την επιτυχία της χρήσης της μια μεθόδου έναντι μιας άλλης είναι και η ομοιογένεια της κατανομής των σφαιρών πάνω στην επιφάνεια. Για το πόσο υπάρχει ή όχι αυτή η ομοιογένεια έγινε χρήση της μικροσκοπίας αντίθεσης διαφορικής συμβολής (DICM - Differential Interference Contrast Microscopy). Η μικροσκοπία αυτή βασίζεται σε ένα είδος διαφορικής συμβολής χρησιμοποιώντας ειδικά πολωτικά πρίσματα τοποθετημένα σύμφωνα με τη σχεδίαση Nomarski. Με την μέθοδο DICM επιτυγχάνεται ενίσχυση της αντίθεσης σε διάφανα δείγματα. Η DIC

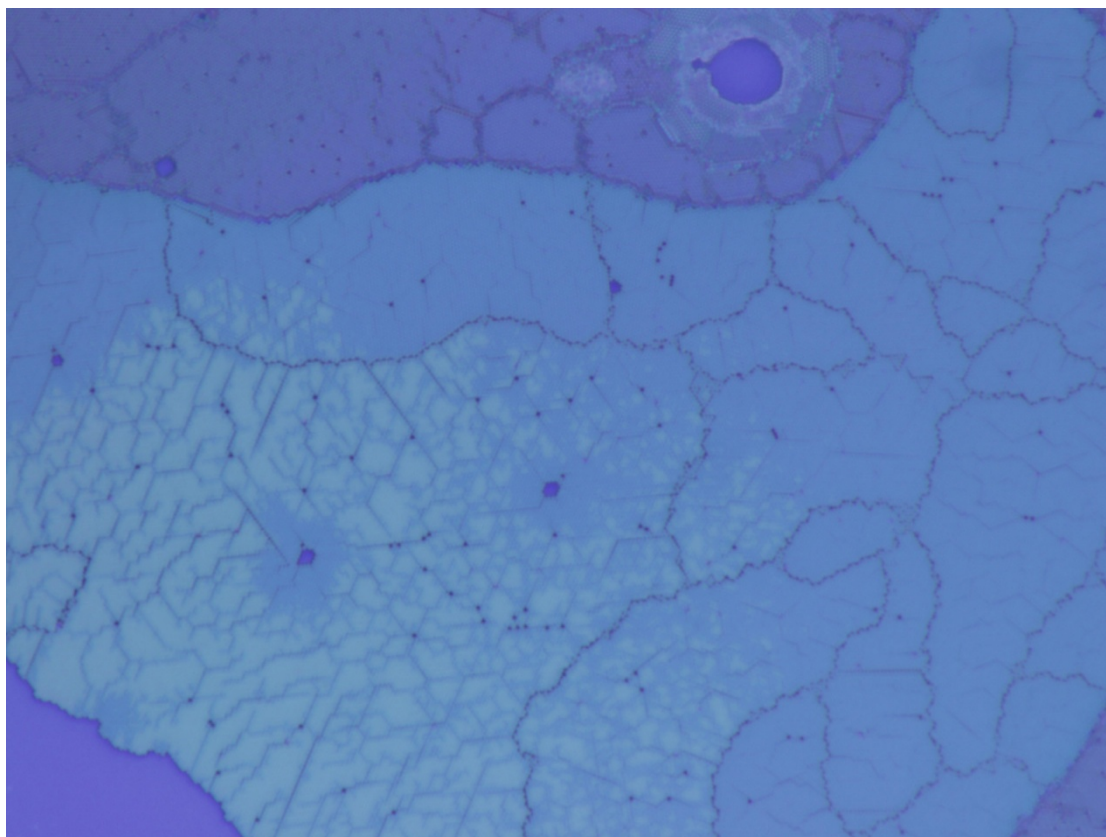
δουλεύει με τον διαχωρισμό πολωμένου φωτός σε δύο δέσμες οι οποίες παίρνουν ελαφρώς διαφορετικές διαδρομές μέσα από το δείγμα.



Εικόνα 5.15: Φωτογραφία SEM με μέτρηση μεγεθών μετά την επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με σφαίρες διαμέτρου 281 nm.

Όπου ο οπτικός δρόμος διαφέρει οι ακτίνες αλληλεπιδρούν και επανασυνδέονται. Αυτό δίνει την εμφάνιση μιας τρισδιάστατης φυσικής εικόνας που αντιστοιχεί στην μεταβολή της οπτικής πυκνότητας δίνοντας έμφαση στις γραμμές και στις άκρες χωρίς να προσφέρει τοπογραφικά ακριβή εικόνα. Στην περίπτωση χρήση της DICM για την μελέτη δειγμάτων με επίστρωση κολλοειδών σφαιρών παρατηρείται η πόλωση των σφαιρών ανάλογα με την κατεύθυνση επίστρωσής τους. Επίσης στην περίπτωση που γειτονικά στρώματα έχουν διαφορά ύψους αυτό αποτυπώνεται με διαφορετικό χρώμα κατά την πόλωση. Όπως βλέπουμε και από την εικόνα 5.15 ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την χρήση μιας μεθόδου

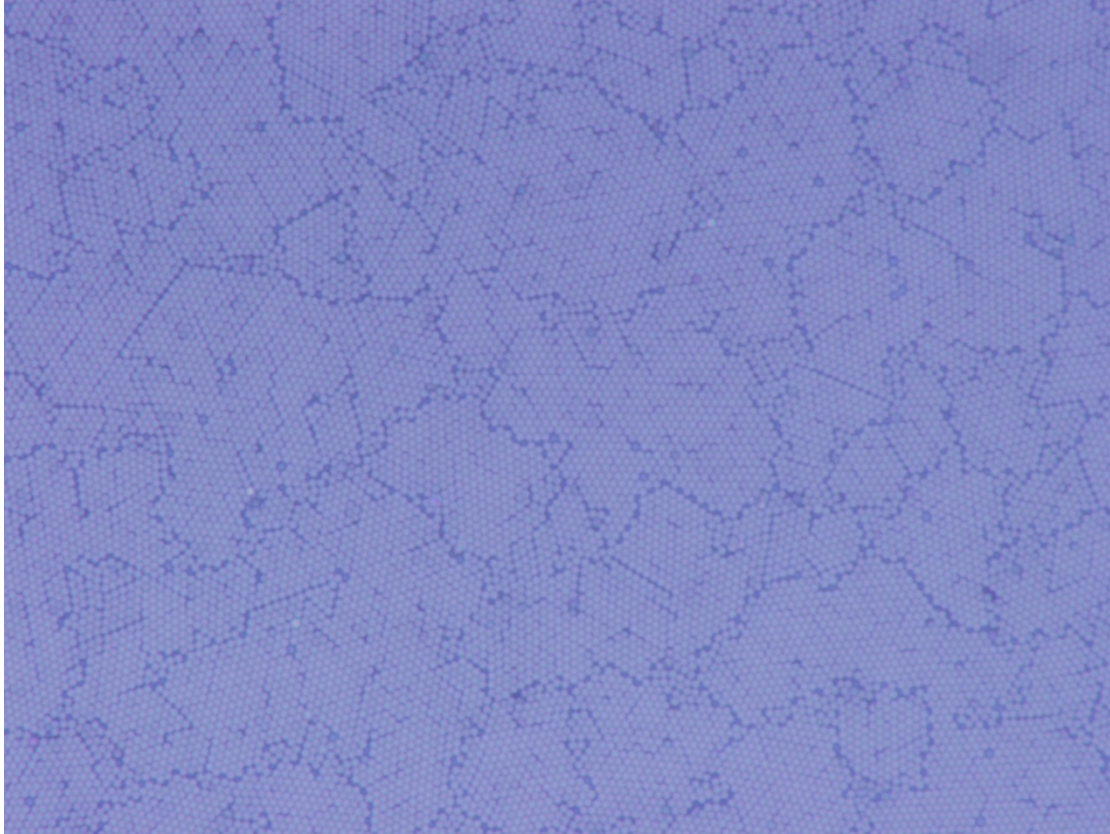
είναι η ικανότητα των σφαιρών να καταλαμβάνουν θέσεις ομοιόμορφα έτσι ώστε σε περίπτωση διέλευσης πολωμένου φωτός το αποτέλεσμα να είναι το ίδιο για όλη την επιφάνεια.



*Εικόνα 5.16: Φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο και κατά την διαδικασία DIC σε δείγμα με εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή για σφαίρες διαμέτρου 508 nm.*

Αυτό όπως εύκολα παρατηρείται στην εικόνα 5.16 δεν ισχύει αλλά υπάρχουν περιοχές με διαφορετική κατεύθυνση επίστρωσης το οποίο εκφράζεται από την διαφορετική απόχρωση που παίρνουν οι διάφορες περιοχές στην εικόνα. Επίσης, στα σύνορα μεταξύ των περιοχών η απόχρωση είναι αρκετά σκοτεινή λόγω του ότι σε τα σημεία αυτά δεν υπάρχουν σφαίρες. Στο δείγμα που εξετάζεται έγινε χρήση της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή με χρήση κολλοειδών σφαιρών διαμέτρου 508 nm σε υπόστρωμα Si/SiO<sub>2</sub> (oxidized) με ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS. Η μέθοδος DIC δεν μπορεί να δουλέψει στα δείγμα με επίστρωση σφαιρών στα 281 nm γιατί το φως που χρησιμοποιείται έχει μήκος κύματος συγκρίσιμο με το μέγεθος των σφαιρών.

Μια τελευταία αναφορά είναι το αποτέλεσμα της χρήσης της υπό συζήτηση μεθόδου με σφαίρες διαμέτρου 1.06  $\mu\text{m}$ . Αν και δεν θα γίνει πλήρης αναφορά όπως φαίνεται και από την εικόνα 5.17 η μέθοδος λειτουργεί αρκετά ικανοποιητικά.



*Εικόνα 5.17: Φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο σε δείγμα με εφαρμογή της μεθόδου επίστρωσης με περιστροφή για σφαίρες διαμέτρου 1.06  $\mu\text{m}$ .*

Αν και δεν γίνεται χρήση της DIC είναι ξεκάθαρο ότι η επίστρωση δεν έχει γίνει ομοιόμορφα. Το δείγμα είναι ίδιο με το προαναφερθέν αλλά με σφαίρες διαμέτρου 1.06  $\mu\text{m}$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Επιλεκτική Χημική Εναπόθεση από Ατμό – SCVD

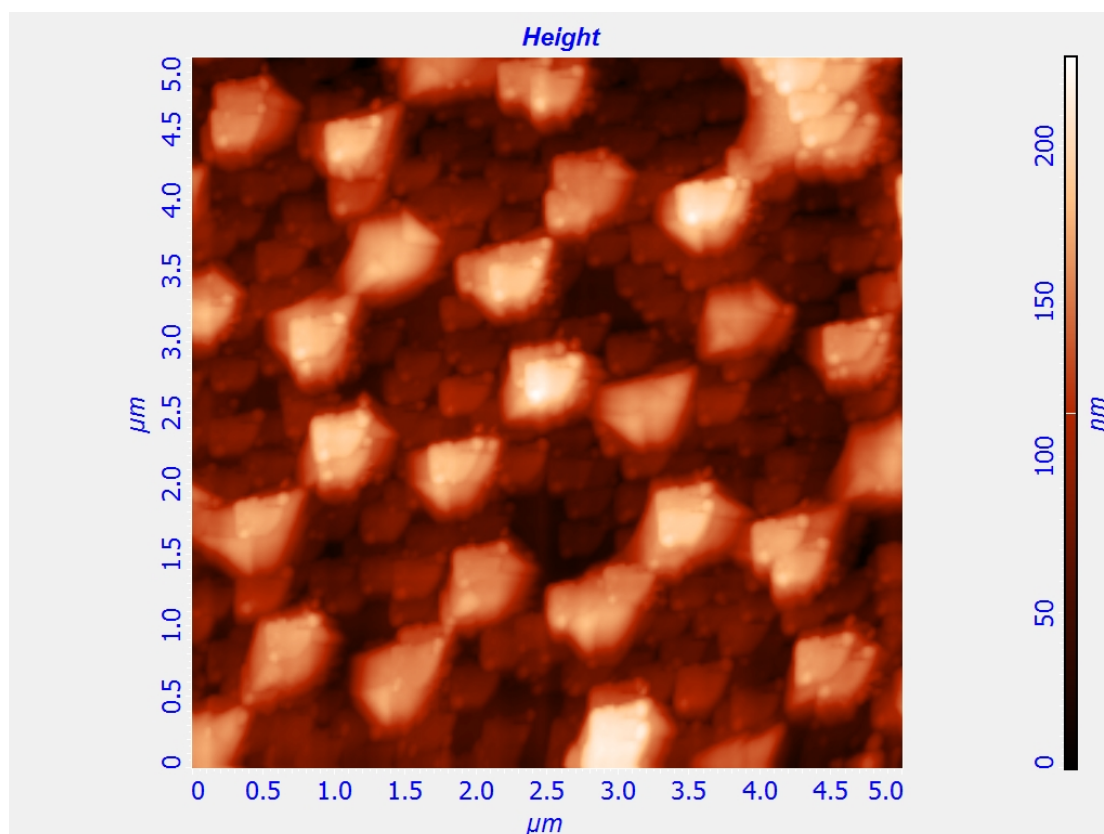
Η επιλεκτική χημική εναπόθεση από ατμό (Selective Chemical Vapor Deposition – SCVD) είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού της χημικής εναπόθεσης από ατμό και της λιθογραφίας νανοσφαιρών. Το αποτέλεσμα της ΛΝΣ είναι εξαγωνικές περιοδικές δομές με τις ακμές των εξαγώνων να καταλαμβάνονται από ένα εναποτεθέν υλικό. Αν το υλικό αυτό είναι συμβατό με ένα άλλο ενώ το ταυτόχρονα το υπόστρωμα δεν είναι τότε το αποτέλεσμα είναι η επιλεκτική χημική εναπόθεση από ατμό. Στην περίπτωση του οξειδίου του βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) το υλικό με το οποίο είναι συμβατό είναι ο χαλκός σύμφωνα με παλιότερα πειράματα του εργαστηρίου CVD του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι το  $\text{VO}_2$  εναποτίθεται στο χαλκό και όχι στο πυρίτιο ή στο οξειδίό του. Επομένως, με την χρήση της ΛΝΣ επετεύχθη η εναπόθεση του  $\text{VO}_2$  πάνω στις δομές του χαλκού ενώ το υπόστρωμα ήταν ανέπαφο. Αυτή διαδικασία είναι πολύ σημαντική και χρήσιμη στην περίπτωση που το ενδιαφέρον εστιάζεται στην περιοχή που θα εναποτεθεί ένα υλικό ή όχι.

Η SCVD εφαρμόστηκε για διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος και χρόνους εναπόθεσης με σταθερή την αναλογία αερίων  $\text{N}_2:\text{O}_2$  για όλα τα δείγματα και ίση με 1:6. Να επαναλάβουμε ότι το άζωτο είναι το φέρον αέριο του πρόδρομου υλικού και το οξυγόνο είναι υπεύθυνο για την διάσπαση του πρόδρομου υλικού και την δημιουργία του  $\text{VO}_2$ . Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υποστρώματα γυαλιού (glass), χαλαζία (quartz) και  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (native oxide/oxidized). Η ΛΝΣ που εφαρμόστηκε περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (και οι δύο μέθοδοι εφαρμόστηκαν) για σφαίρες με διάμετρο 1.39  $\mu\text{m}$ , 1.06  $\mu\text{m}$ , 508 nm και 281 nm. Ο χαλκός που εξαχνώθηκε ποικίλει και κυμαίνεται μεταξύ των 50 nm και των 100 nm.

Στην περίπτωση χρήση της ΛΝΣ με σφαίρες διαμέτρου 1.39  $\mu\text{m}$  η SCVD είναι απόλυτα επιτυχής. Επομένως, όσο καλύτερη είναι εφαρμογή της ΛΝΣ τόσο πιο ικανοποιητικά θα είναι και τα αποτελέσματα. Οι τρεις περιπτώσεις που αναλύονται παρακάτω ανήκουν σε μια σειρά πειραμάτων

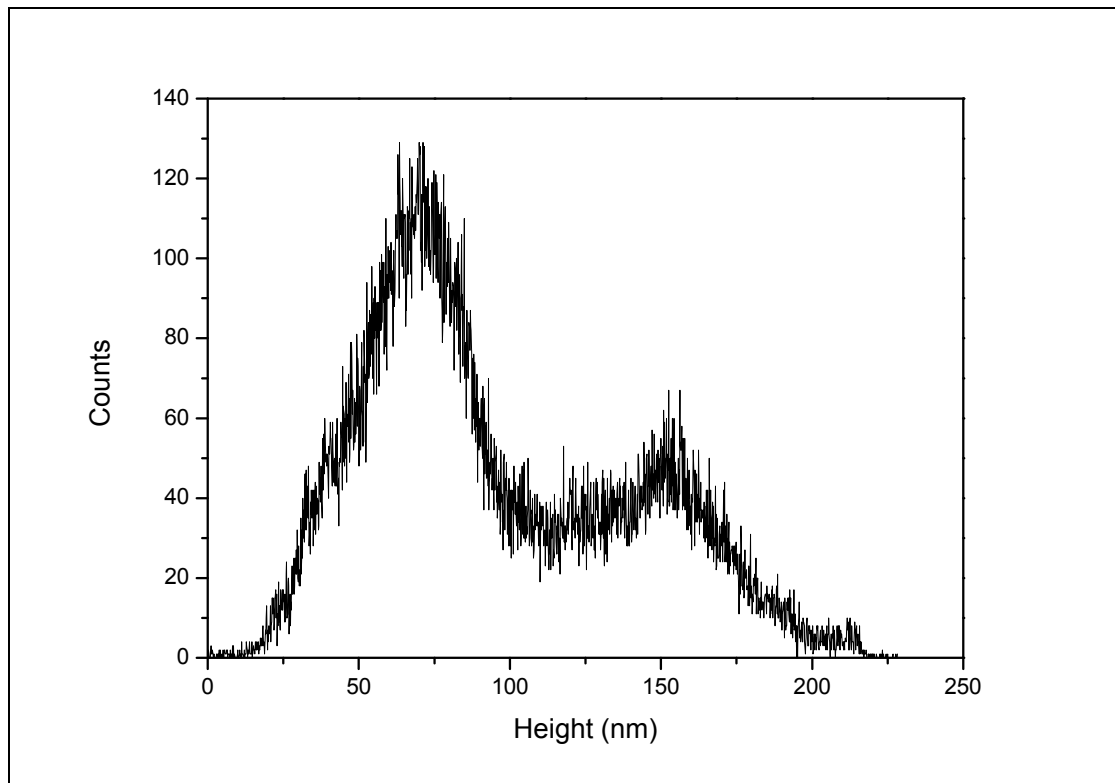


για την εξακρίβωση του μηχανισμού επιλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας εναπόθεσης. Όλα τα δείγματα υπό ανάλυση ήταν υποστρώματα γυαλιού με ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS και με χαλκό εξαχνωμένο για πάχος 75 nm. Όπως προέκυψε μετά την διαδικασία του lift off η μεσοκάθετος του τριγώνου προβολής της πυραμίδας χαλκού είναι ίση με 250 nm και ισχύει για όλα τα δείγματα. Στο δείγμα που αναλύεται παρακάτω η εναπόθεση του οξειδίου του βαναδίου έγινε με θερμοκρασία υποστρώματος 135 °C και για χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.



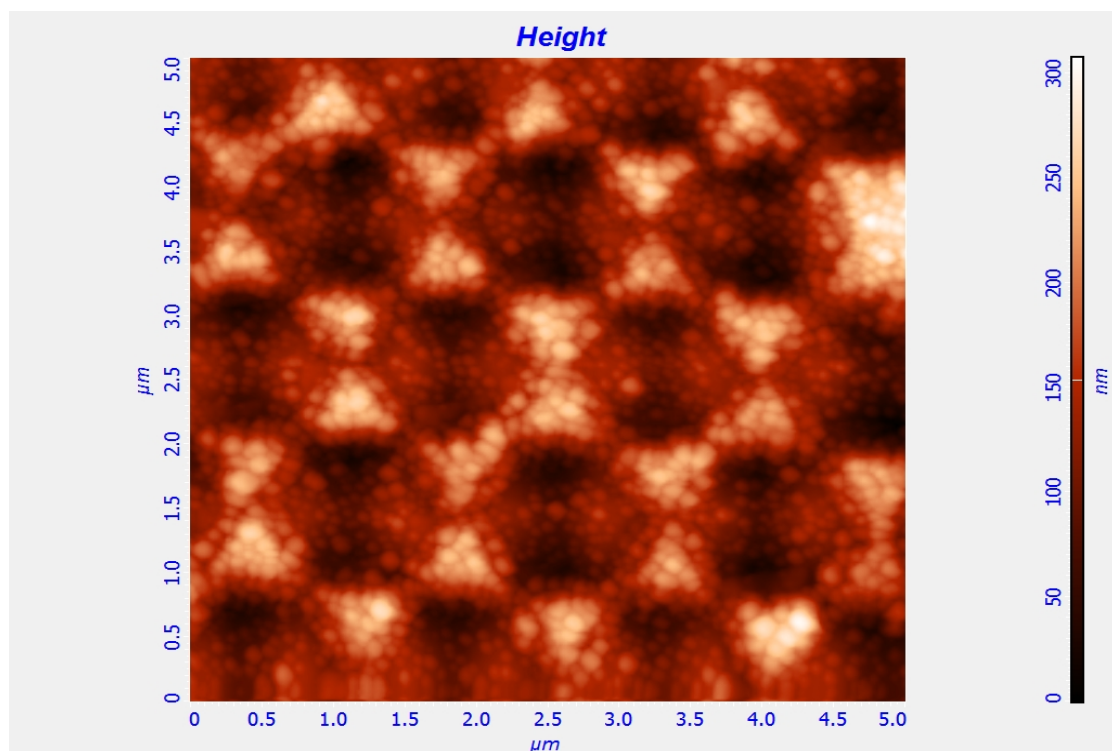
Εικόνα 6.1: Φωτογραφία AFM δείγματος γυαλιού με ΛΝΣ στα 1.39  $\mu\text{m}$  και εναπόθεση  $\text{VO}_2$ .

Παρατηρείται ότι η εναπόθεση δεν είναι πλήρως επιλεκτική καθώς έχει εναποτεθεί  $\text{VO}_2$  όχι μόνο στο χαλκό αλλά και στο υπόστρωμα. Όπως επιβεβαιώνει και το ιστόγραμμα που ακολουθεί το ύψος των πυραμίδων έχει αυξηθεί από τα 75 nm στα 150 nm κατά μέσο όρο ενώ όπως επιβεβαιώνεται και από άλλες εικόνες η εναπόθεση γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό στην κάθετη διεύθυνση. Επίσης, στην καθαρή περιοχή του υποστρώματος το εναποτιθέν  $\text{VO}_2$  έχει πάχος 75 nm κατά μέσο όρο.



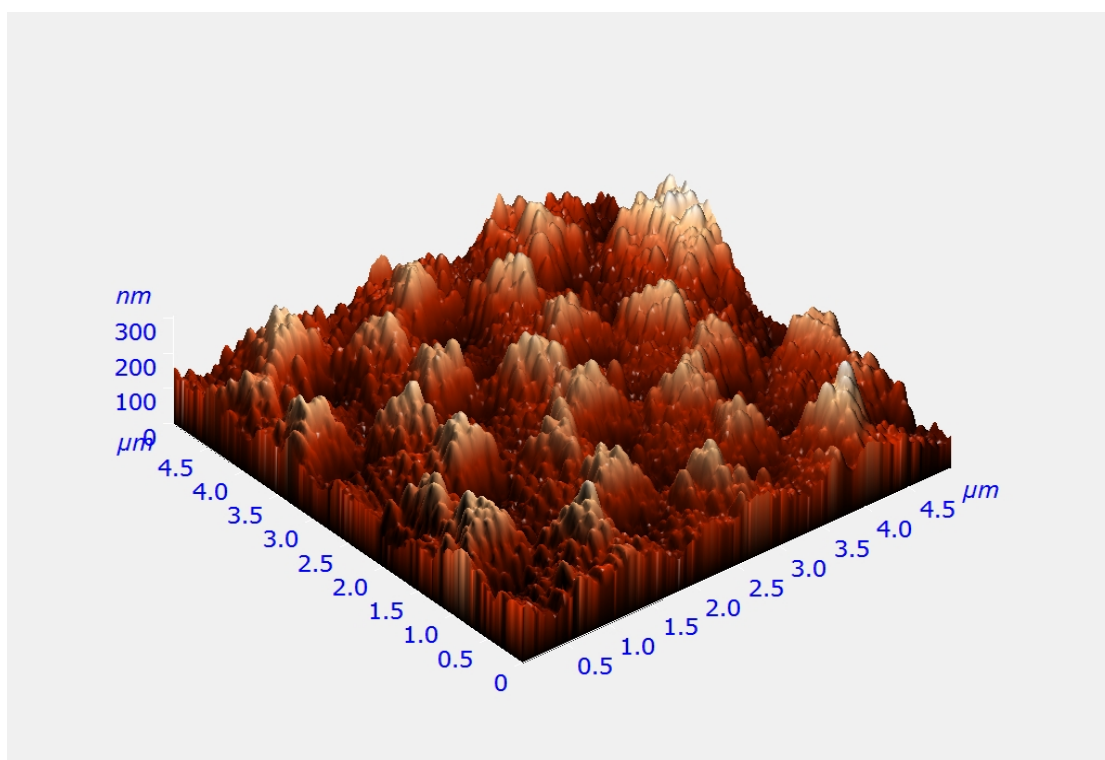
Σχήμα 6.2: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 6.1.

Στο επόμενο δείγμα η θερμοκρασία εναπόθεσης είναι 150 °C και η εναπόθεση διήρκησε 20 λεπτά.



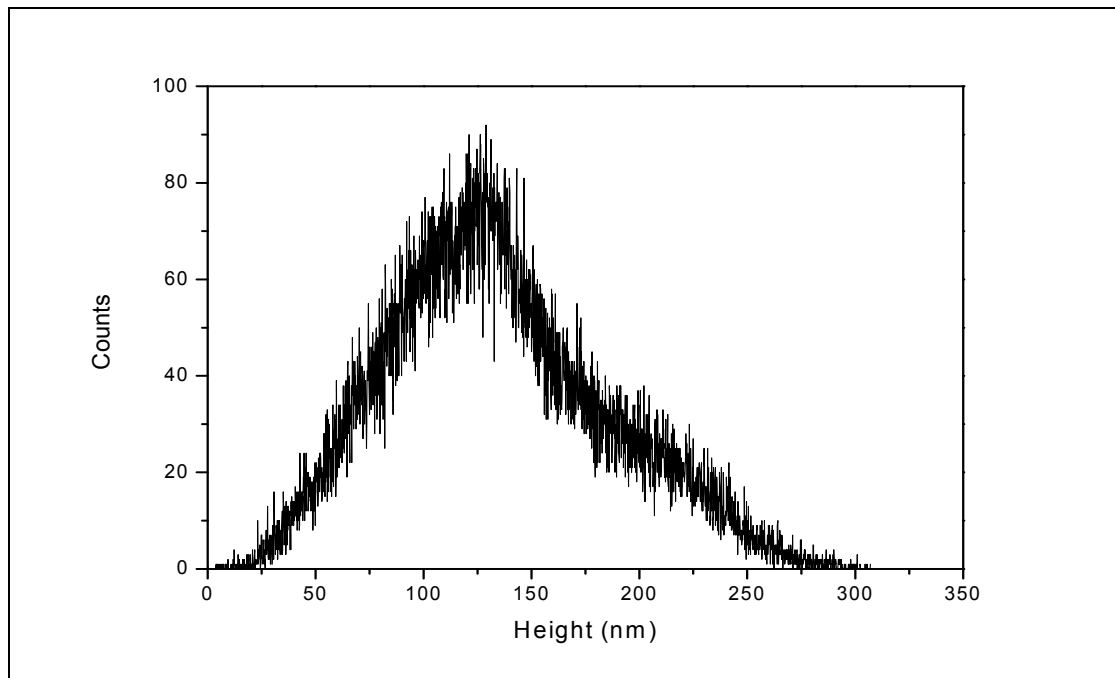
Εικόνα 6.3: Φωτογραφία AFM δείγματος γυαλιού με ΛΝΣ στα 1.39 μm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

Όπως παρατηρούμε από την εικόνα 6.3 το οξειδίο του βαναδίου έχει εναποτεθεί την επιφάνεια του χαλκού και φαίνεται να τον έχει καλύψει πλήρως. Επίσης, παρατηρείται ότι στο υπόστρωμα έχει γίνει εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου. Η τρισδιάστατη απεικόνιση της ίδιας περιοχής μας δίνει μια καλύτερη προσέγγιση για την μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος.



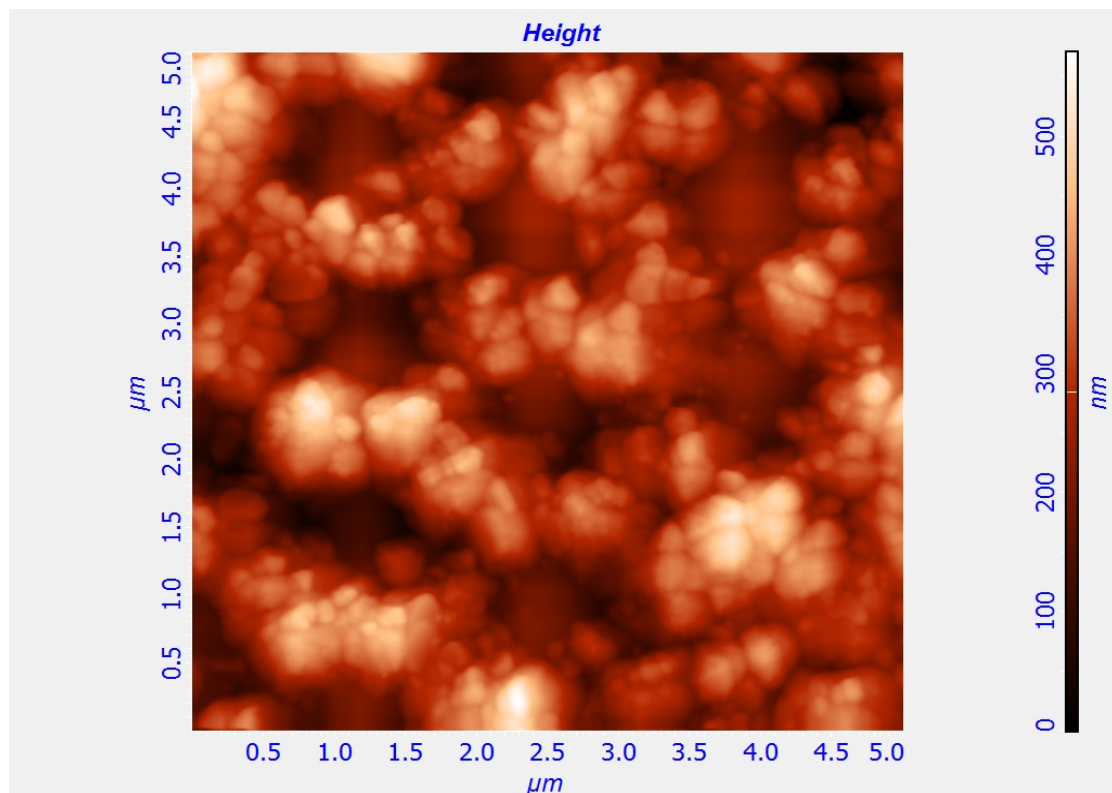
Εικόνα 6.4: Τρισδιάστατη απεικόνιση της εικόνας 6.3.

Όπως παρατηρείται και από τις δύο εικόνες τα συσσωματώματα που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα είναι πιο μικρά σε σύγκριση με αυτά της προηγούμενης περίπτωσης όπου η θερμοκρασία εναπόθεσης ήταν χαμηλότερη και άρα, η εναπόθεση στους 150 °C θερμοκρασία εναπόθεσης εμφανίζει χαρακτήρα περισσότερο επιλεκτικό από τον γενικότερο στην περίπτωση θερμοκρασίας εναπόθεσης στους 135 °C. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία εναπόθεσης είναι το κυρίαρχο στοιχείο στον μηχανισμό επιλεκτικής εναπόθεσης με σταθερές πάντα τις ροές αερίων. Ακόμα, από το ιστόγραμμα που ακολουθεί προκύπτει ότι είναι δύσκολη η διαχώριση των συσσωματωμάτων που εναποτέθηκαν επί του χαλκού και επί του υποστρώματος. βλέπουμε δηλαδή ότι η εναπόθεση είναι σχεδόν ίση μεταξύ επιλεκτικής και γενικής.



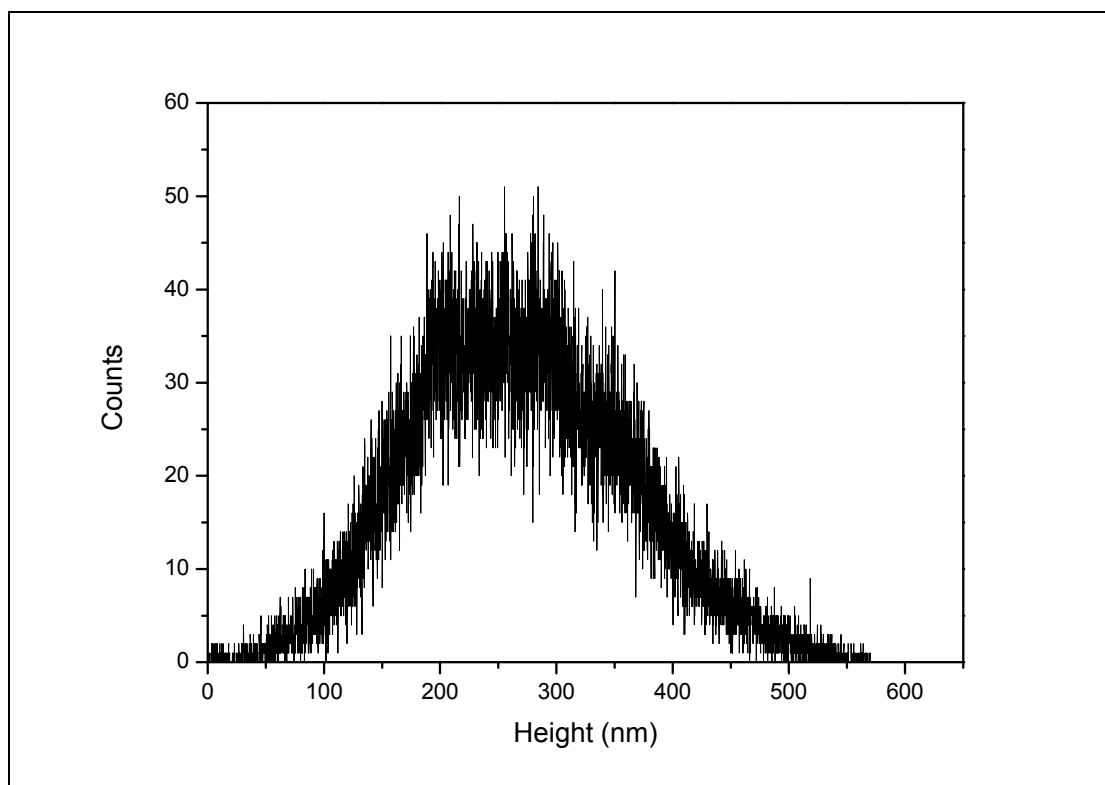
Σχήμα 6.5: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 6.3.

Η τελευταία περίπτωση είναι αυτή με θερμοκρασία εναπόθεσης στους 175 °C. Όπως θα επιβεβαιωθεί από τις εικόνες η εναπόθεση σε αυτή τη περίπτωση είναι πλήρως επιλεκτική.



Εικόνα 6.6: Φωτογραφία AFM δείγματος γυαλιού με LNΣ στα 1.39 μm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

Παρατηρείται ότι τα συσσωματώματα αν και μεγάλα σε μέγεθος έχουν εναποτεθεί μόνο πάνω στο χαλκό και καθόλου στο υπόστρωμα δηλαδή η εναπόθεση είναι πλήρως επιλεκτική από τους 175 °C θερμοκρασία εναπόθεσης και άνω. Αυτό είναι ένα σημαντικό συμπέρασμα για τον μηχανισμό επιλεκτικής χημικής εναπόθεσης και στην συγκεκριμένη περίπτωση με χρήση ατμών οξειδίου του βαναδίου είναι πολύ σημαντικό και το γεγονός ότι η επιλεκτικότητα εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία σε σύγκριση με αυτές που απαιτούνται για άλλες διαδικασίες εναπόθεσης, οξείδωσης κλπ. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το ιστόγραμμα στο οποίο παρατηρείται ένα μεγάλο πλατό και επιβεβαιώνει τα όσα αναφέρονται για την επιλεκτική εναπόθεση και την κάθετη ανάπτυξη οξειδίου του βαναδίου.



Σχήμα 6.7: Ιστόγραμμα του ύψους σε nm των διαφόρων υλικών στο υπόστρωμα της εικόνας 6.6.

Γενικά, η SCVD είναι μια διαδικασία κυριαρχούμενη από χημικές αντιδράσεις μεταξύ συγκεκριμένων περιοχών του υποστρώματος και μορίων και συσσωματωμάτων ατόμων πρόδρομου υλικού τα οποία σχηματίζονται στην αέρια φάση και φτάνουν στο υπόστρωμα. Έχει αποδειχθεί ότι μια αύξηση στην συγκέντρωση των ατμών του πρόδρομου υλικού στην αέρια φάση μειώνει την επιλεκτικότητα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι χημικές αντιδράσεις

λαμβάνουν χώρα τώρα και στην αέρια φάση και όχι μόνο στο υπόστρωμα όπως συμβαίνει για χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα μόρια του πρόδρομου υλικού αποσυντίθενται στην αέρια φάση και τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης επανα-αντιδρούν μεταξύ τους αλλά και με μη αντιδρώντα μόρια του πρόδρομου υλικού σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο συσσωματώματα τα οποία προσκρούονται στο υπόστρωμα. Αυτά τα συσσωματώματα είναι πιο βαριά από τα μόρια πρόδρομου υλικού τα οποία φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος στην περίπτωση χαμηλής συγκέντρωσης και επομένως είναι πιο πιθανό να σταθεροποιηθούν στο υπόστρωμα. Επιπροσθέτως, η επιφανειακή διάχυση αλλά και η τοπική συγκέντρωση των διαφόρων ειδών στην επιφάνεια, η οποία εξαρτάται και από την επιφανειακή διάχυση παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική ανάπτυξη των δομών.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση η επιλεκτικότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση του πρόδρομου υλικού αλλά και από την διάσπαση του στο υλικό προς εναπόθεση. Η συγκέντρωση του πρόδρομου υλικού εξαρτάται από την ροή του φέροντος αερίου αλλά και με την δυνατότητα να αντιδρά με το οξυγόνο στην περίπτωση του tri-*i*-propoxy Vanadium oxide. Το δεύτερο εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία του υποστρώματος. Βέβαια, στην περίπτωση χαμηλής θερμοκρασίας υποστρώματος και επομένως χαμηλής συγκέντρωσης πρόδρομου υλικού και δυνατότητας διάσπασης, αν ο χρόνος εναπόθεσης είναι μεγαλύτερος από κάποιο κρίσιμο χρονικό σημείο η εναπόθεση από επιλεκτική γίνεται ολική λόγω της διάρκειας της εναπόθεσης. Άρα, σε περίπτωση σταθερών ροών αερίων, η επιλεκτικότητα πρέπει να εξετάζεται συναρτήσει τη θερμοκρασίας υποστρώματος αλλά με αναφορά στο χρόνο εναπόθεσης.

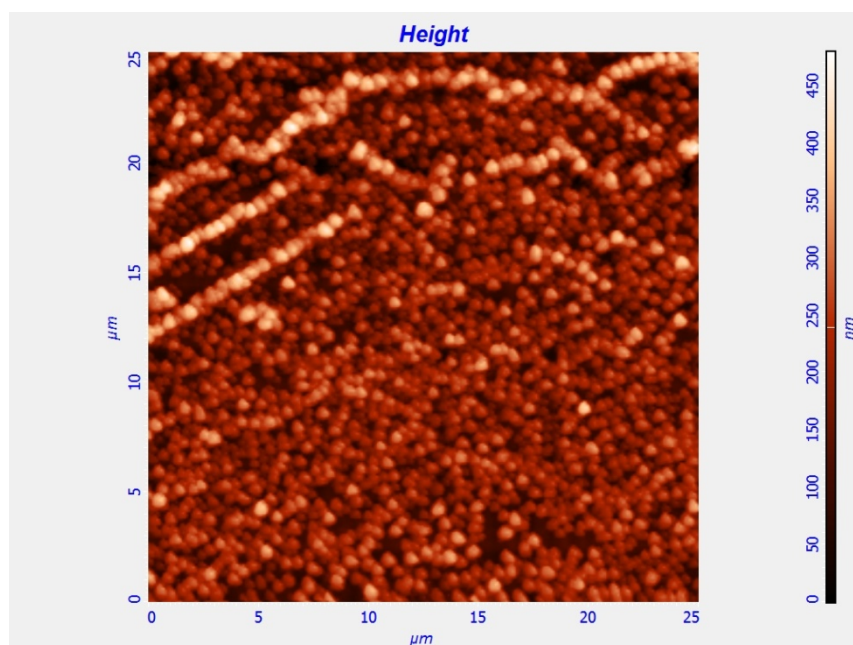
Όλα αυτά μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση δείγματος με θερμοκρασία εναπόθεσης στους 150 °C, παρόλο που η θερμοκρασία είναι χαμηλή (150 °C με χαμηλότερη παρατηρηθήσα εναπόθεση στους 135 °C) και επομένως και η συγκέντρωση πρόδρομου υλικού, ο χρόνος εναπόθεσης (20 λεπτά) είναι μεγαλύτερος του κρίσιμου και η εναπόθεση έχει πάψει να είναι επιλεκτική.

Η πιθανότητα όμως, επιλεκτικής εναπόθεσης σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία είναι δυνατή και έχει παρατηρηθεί. Βέβαια, εξαρτάται όχι μόνο από την θερμοκρασία υποστρώματος και χρόνου εναπόθεσης αλλά και από

τις ήδη υπάρχουσες δομές οι οποίες εξυπηρετούν το προς εναπόθεση υλικό σαν δέκτες του καθώς επίσης και από την συγκέντρωση του πρόδρομου υλικού. Γενικά όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία υποστρώματος τόσο πιο μεγάλο είναι και ένα συσσωμάτωμα πρόδρομου υλικού στην αέρια φάση το οποίο στην συνέχεια επικάθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

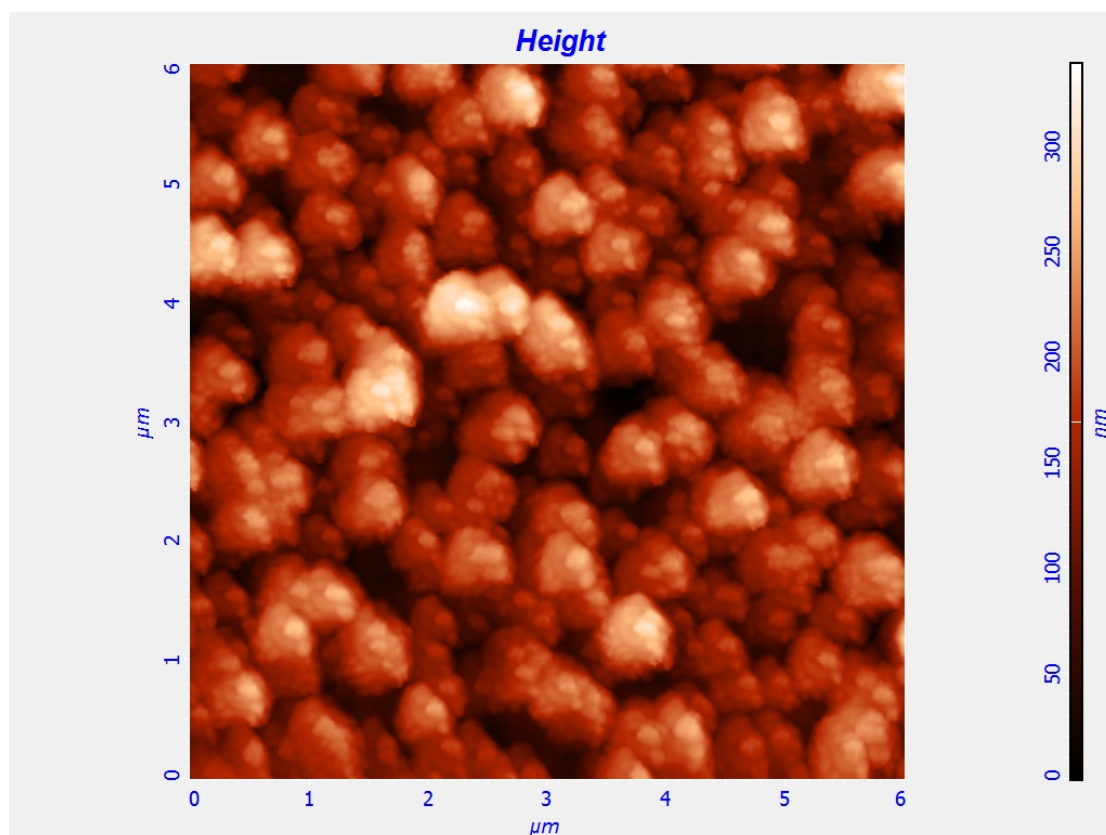
Δυστυχώς, με εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών με κολλοειδής σφαίρες διαμέτρου 1.06  $\mu\text{m}$  δεν παρατηρήθηκαν καλές δομές και δεν θα αναλυθεί η επιλεκτικότητα. Μετά το ενδιαφέρον στράφηκε σε άλλες εφαρμογές.

Στην περίπτωση χρήσης σφαιρών με διάμετρο 508 nm η επιλεκτικότητα παρατηρήθηκε και τα αποτελέσματα και συμπεράσματα είναι παρόμοια με αυτά που αναφέρθηκαν και παραπάνω. Συγκεκριμένα, παρατηρείτε γενικότερα ότι με θερμοκρασία υποστρώματος στους 200 °C η επιλεκτικότητα είναι αυστηρή, δηλαδή τα συσσωματώματα εγκαθίστανται μόνο πάνω στο χαλκό και όχι στο υπόστρωμα. Μόνο σε περίπτωση υπερπλήρωσης του διαθέσιμου χαλκού πιθανόν να γίνεται και εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου στο υπόστρωμα αλλά δεν έχει διερευνηθεί. Οι εικόνες που ακολουθούν είναι από δείγμα υποστρώματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS και εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών με κολλοειδής σφαίρες διαμέτρου 508 nm. Η SCVD έγινε με θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C με χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά και ροή αερίων 1:3.



Εικόνα 6.8:  
Φωτογραφία  
AFM δείγματος  
Si/SiO<sub>2</sub> (native)  
με ΛΝΣ στα 508  
nm και  
εναπόθεση  
VO<sub>2</sub>.

Η εικόνα 6.8 είναι σε σχετικά μεγάλη κλίμακα για να φανεί η εφαρμογή της ΛΝΣ και η SCVD. Εστιάζοντας καλύτερα σε μια περιοχή της εικόνας 6.8 φανερώνεται το γεγονός ότι η επιλεκτική CVD είναι επιτυχής, απουσιάζοντας από το υπόστρωμα. Πολύ σημαντικό στοιχείο στην επιλεκτική CVD οξειδίου του βαναδίου είναι η ροή των αερίων. Μέχρι στιγμής έχουμε δει ότι για χαμηλή θερμοκρασία και ροή αερίων 1:6 η εναπόθεση δεν γίνεται πλήρως επιλεκτικά ενώ για σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και ροή αερίων 1:3 η εναπόθεση είναι πλήρως επιλεκτική αλλά οι δομές που προκύπτουν είναι πολύ μεγάλες σε σύγκριση με τις δομές του χαλκού που τις υποστηρίζουν.

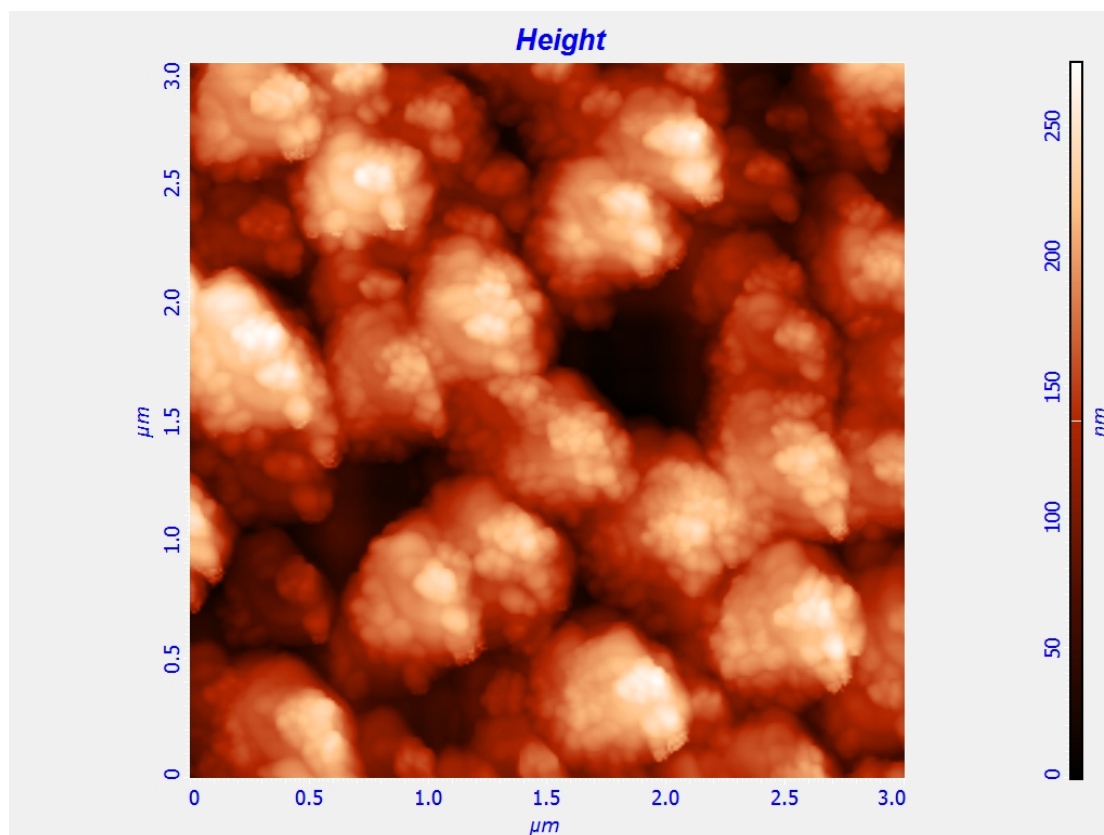


Εικόνα 6.9: Φωτογραφία AFM δείγματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ΛΝΣ στα 508 nm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

Το ενδιαφέρον σε αυτή τη περίπτωση είναι ότι τα συσσωματώματα του οξειδίου του βαναδίου έχουν εγκατασταθεί στο χαλκό, δεν έχουν εγκατασταθεί καθόλου στο υπόστρωμα όπως θα δούμε καλύτερα σε επόμενη φωτογραφία αλλά το σπουδαιότερο είναι ότι εμφανίζουν την τάση να επεκτείνονται προς τα επάνω παρά προς τα πλαϊνά σημεία του χαλκού. Σε κάποια σημεία της εικόνας 6.9 φαίνονται περιοχές όπου ένα μεγάλο κομμάτι από οξείδιο του βαναδίου βρίσκεται πάνω από άλλο ενώ φαίνεται και το υπόστρωμα στο



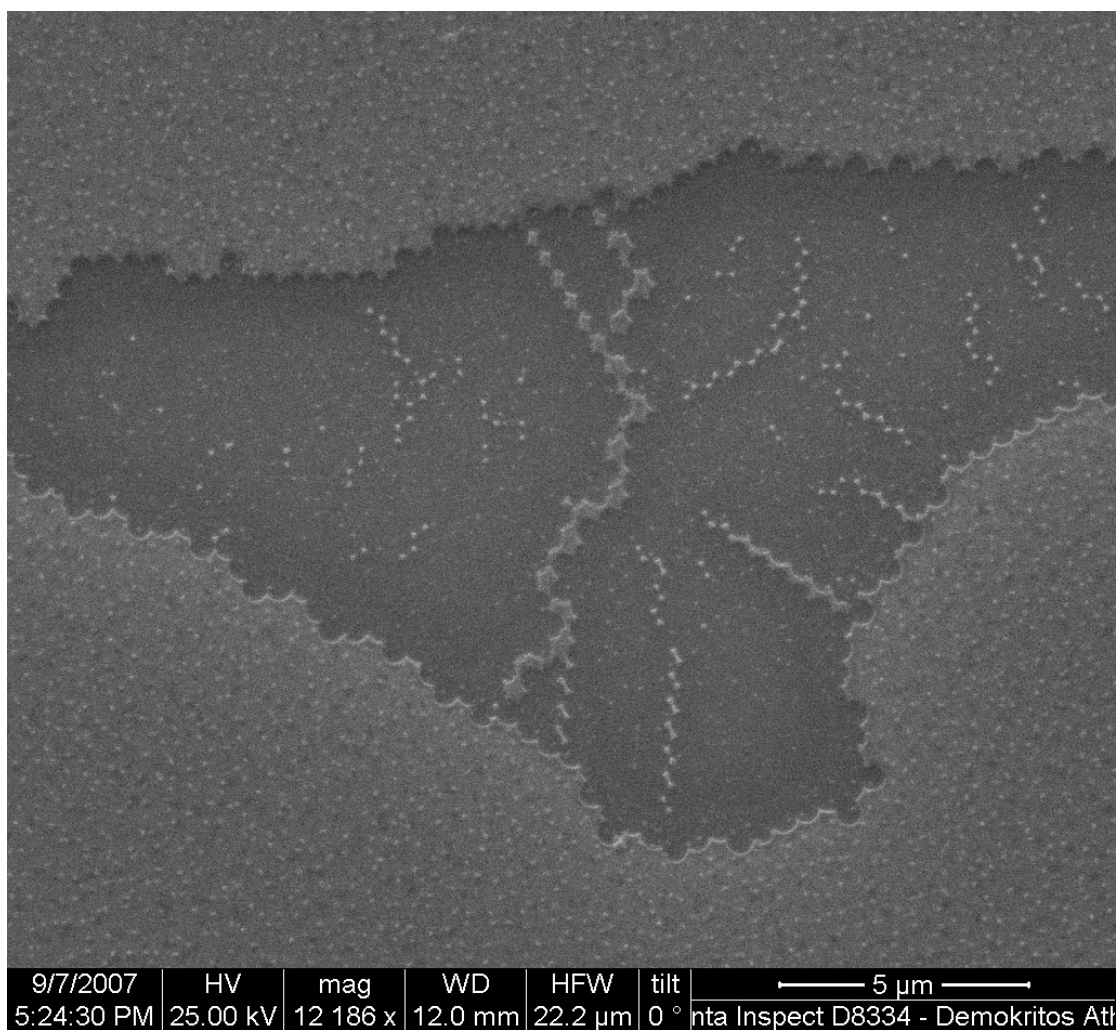
οποίο δεν έχει εναποτεθεί οξείδιο του βαναδίου. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση του οξειδίου του βαναδίου γίνεται κατά κύριο λόγο με κατεύθυνση προς τα επάνω και πολύ λιγότερο προς τα πλάγια. Αυτό καθώς και το ότι το υπόστρωμα είναι καθαρό χωρίς εναποτιθέμενο οξείδιο του βαναδίου παρουσιάζονται στην εικόνα 6.10.



Εικόνα 6.10: Φωτογραφία AFM δείγματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ΛΝΣ στα 508 nm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

Για να τονιστούν καλύτερα τα σημεία από τα οποία εξαρτάται η επιλεκτική εναπόθεση έγιναν δοκιμές με διάφορες χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τους 200 °C και για μικρούς χρόνους με ροή αερίων 1:6 με εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών με σφαίρες διαμέτρου 508 nm σε υποστρώματα Si/SiO<sub>2</sub> με ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS. Ο χαλκός που εξαχνώθηκε ήταν για πάχος ίσο με 75 nm. Οι θερμοκρασίες υποστρώματος ήταν 135, 150, 175 και 200 °C ενώ η διάρκεια της εναπόθεσης ήταν 5 λεπτά. Για θερμοκρασία εναπόθεσης στους 135 °C το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε είχε δομές χαλκού από εφαρμογή της ΛΝΣ αλλά ήταν ανεπιτυχής. Παρόλα αυτά αξίζει η αναφορά των αποτελεσμάτων από την

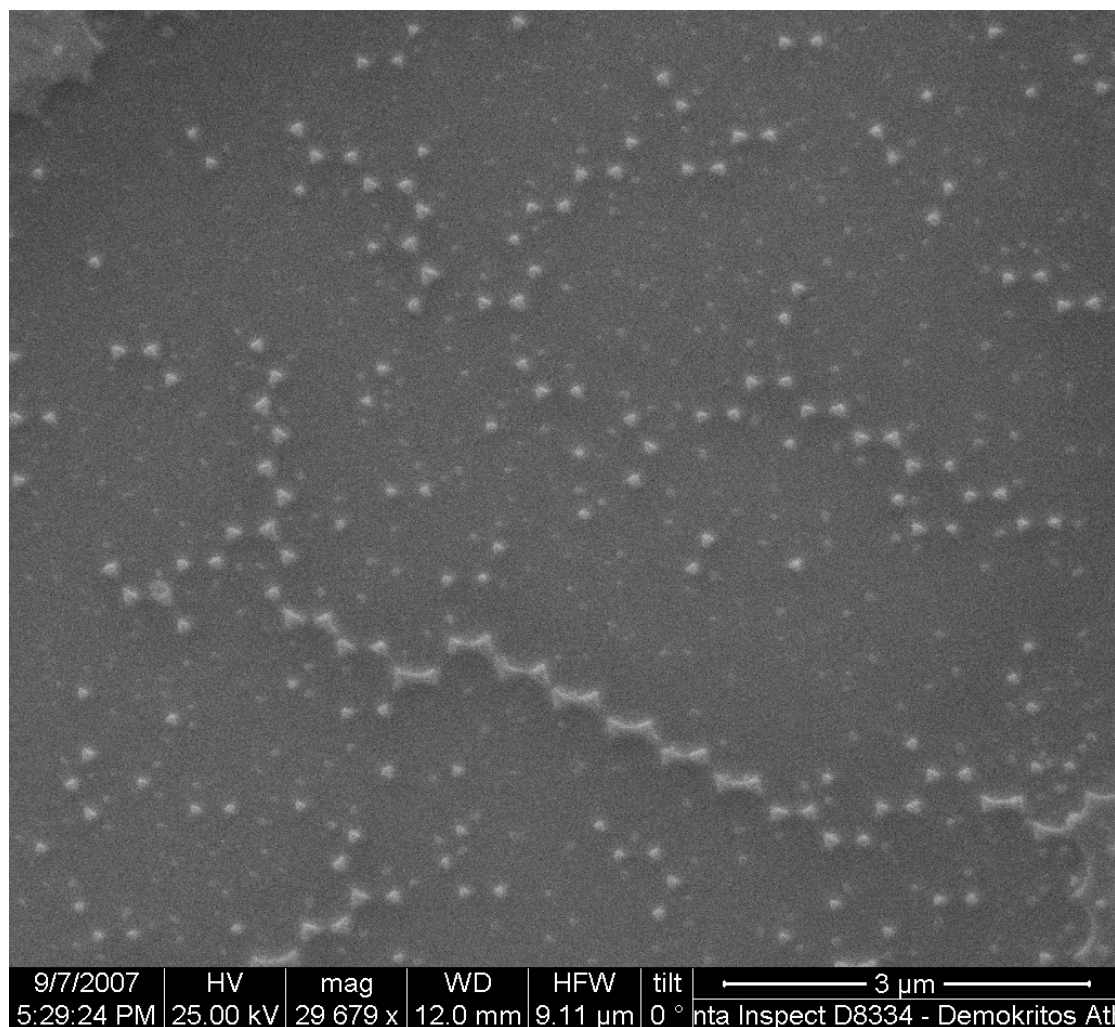
σκοπιά της μελέτης της επιλεκτικότητας μια χημικής εναπόθεσης. Όπως παρατηρούμε στην εικόνα 6.11 το οξειδίο του βαναδίου έχει εγκατασταθεί σε πολύ μικρές ποσότητες σε ορισμένες περιοχές με χαλκό ενώ ακόμα και σε περιοχές με συνεχές υπόστρωμα χαλκού η ποσότητα αυτή είναι πάλι μικρή. Τέλος, υπάρχει οξειδίο του βαναδίου εναποτιθέμενο και στο υπόστρωμα επομένως, συμπεραίνουμε ότι η εναπόθεση δεν είναι πλήρως επιλεκτική. Στην ίδια θερμοκρασία είχαμε παρατηρήσει για μεγαλύτερες διαστάσεις σφαιρών τα ίδια αποτελέσματα νωρίτερα όταν αναφερθήκαμε στην SCVD με εφαρμογή της ΛΝΣ με σφαίρες διαμέτρου 1.39. Τότε ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 20 λεπτά.



Εικόνα 6.11: Φωτογραφία SEM δείγματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ΛΝΣ στα 508 nm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

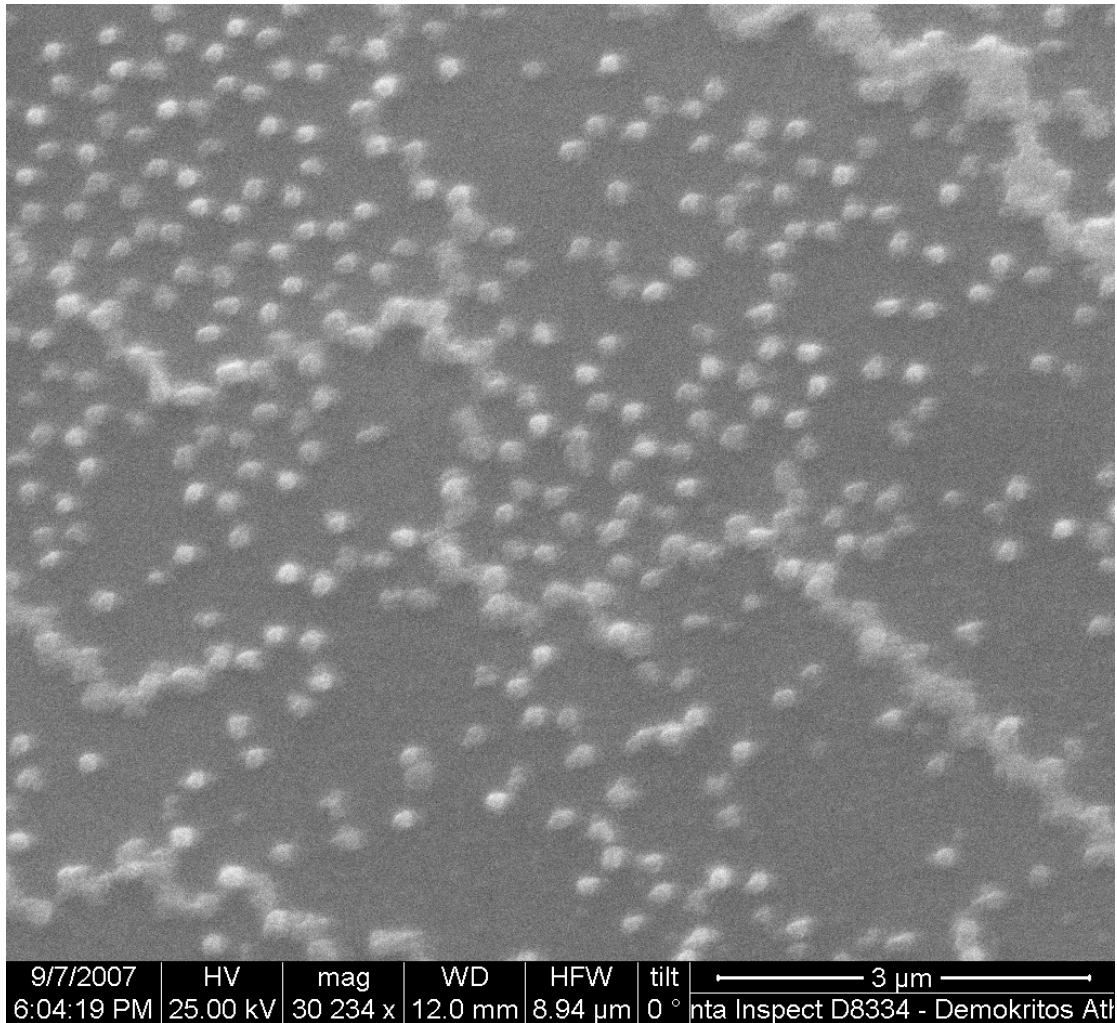
Στην εικόνα 6.11 βλέπουμε ότι η εναπόθεση έχει γίνει ελάχιστα ακόμα και σε περιοχές με εξαχνωμένο συνεχές υμένιο χαλκού. Συμπεραίνουμε ότι οι συνθήκες για την κατασκευή αυτού του δείγματος δεν είναι οι καλύτερες για

επιλεκτική εναπόθεση. Αυτό επιβεβαιώνει και η εικόνα 6.12 στην οποία παρατηρούμε εναπόθεση μικρών συσσωματωμάτων οξειδίου του βαναδίου και σε περιοχές υποστρώματος.



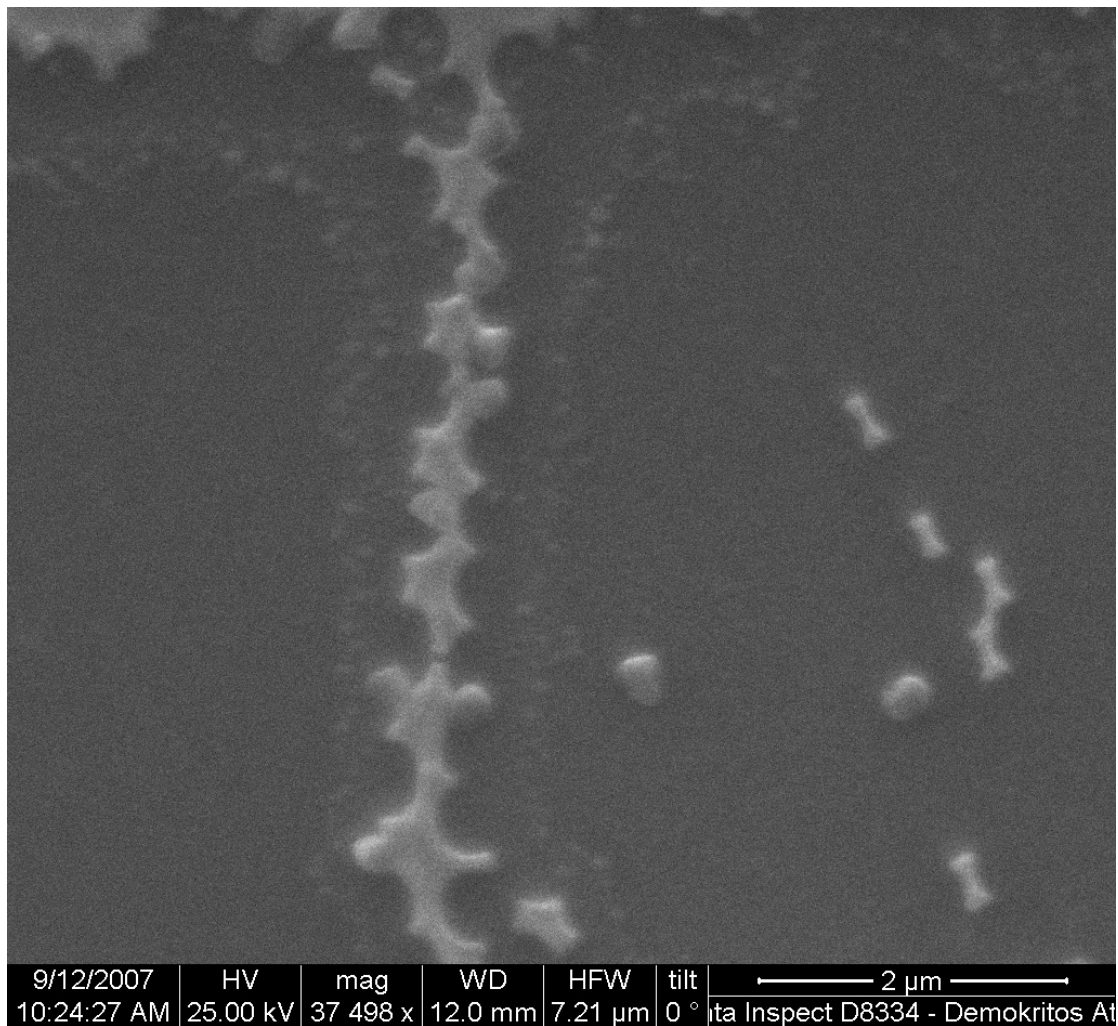
Εικόνα 6.12: Φωτογραφία SEM δείγματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ΛΝΣ στα 508 nm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

Η επιλεκτική εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου ήταν πλήρως επιτυχής όταν η θερμοκρασία υποστρώματος ήταν στους 150 °C. Τα μόρια του οξειδίου του βαναδίου εναποτέθηκαν μόνο στις πυραμιδοειδής δομές χαλκού και καθόλου στο υπόστρωμα. Επίσης, το εναποτεθέν συσσωμάτωμα είναι γενικά μεγαλύτερο σε σύγκριση με αυτό της αμέσως προηγούμενης ανάλυσης κάτι που περιμέναμε λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας υποστρώματος. Τέλος, δεν παρατηρείται εναπόθεση επιπλέον συσσωματωμάτων οξειδίου του βαναδίου πάνω από τα υπάρχοντα που σημαίνει ότι ο χρόνος εναπόθεσης είναι πολύ καλώς και σίγουρα πιο κάτω από τον κρίσιμο. Όλα αυτά παρατηρούνται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 6.13).



Εικόνα 6.13: Φωτογραφία SEM δείγματος  $Si/SiO_2$  (native) με ΛΝΣ στα 508 nm και εναπόθεση  $VO_2$ .

Όταν αυξήθηκε λίγο ακόμα η θερμοκρασία εναπόθεσης από τους 150 °C στους 175 °C η εναπόθεση έπαψε να είναι επιλεκτική και μάλιστα απ' ότι φαίνεται άλλαξε και όλη η φυσική διαδικασία της διαδικασίας. Όπως βλέπουμε και από την εικόνα 6.14 τα μόρια του οξειδίου του βαναδίου εναποτίθενται για τα πρώτα λεπτά της εναπόθεσης (σίγουρα για τα πρώτα 5 λεπτά) σε περιοχές κοντά στο χαλκό και επί του υποστρώματος αλλά όχι πάνω στο χαλκό. Σίγουρα σε κάποιο χρονικό σημείο τα μόρια εναποτίθενται και στο χαλκό αλλά ο μηχανισμός της εναπόθεσης ξεκινά ανάποδα από αυτόν που παρατηρούμε στην επιλεκτική ή στην μερικώς επιλεκτική εναπόθεση. Ο μηχανισμός παραμένει αδιευκρίνιστος αφού δεν έχει ερευνηθεί περισσότερο αλλά σχετίζεται με υδρατμούς που συσσωρεύονται κοντά σε δομές χαλκού κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Να αναφέρουμε ότι η ΛΝΣ ήταν ανεπιτυχής αλλά τα συμπεράσματα είναι πολύ σημαντικά για να αγνοηθούν.

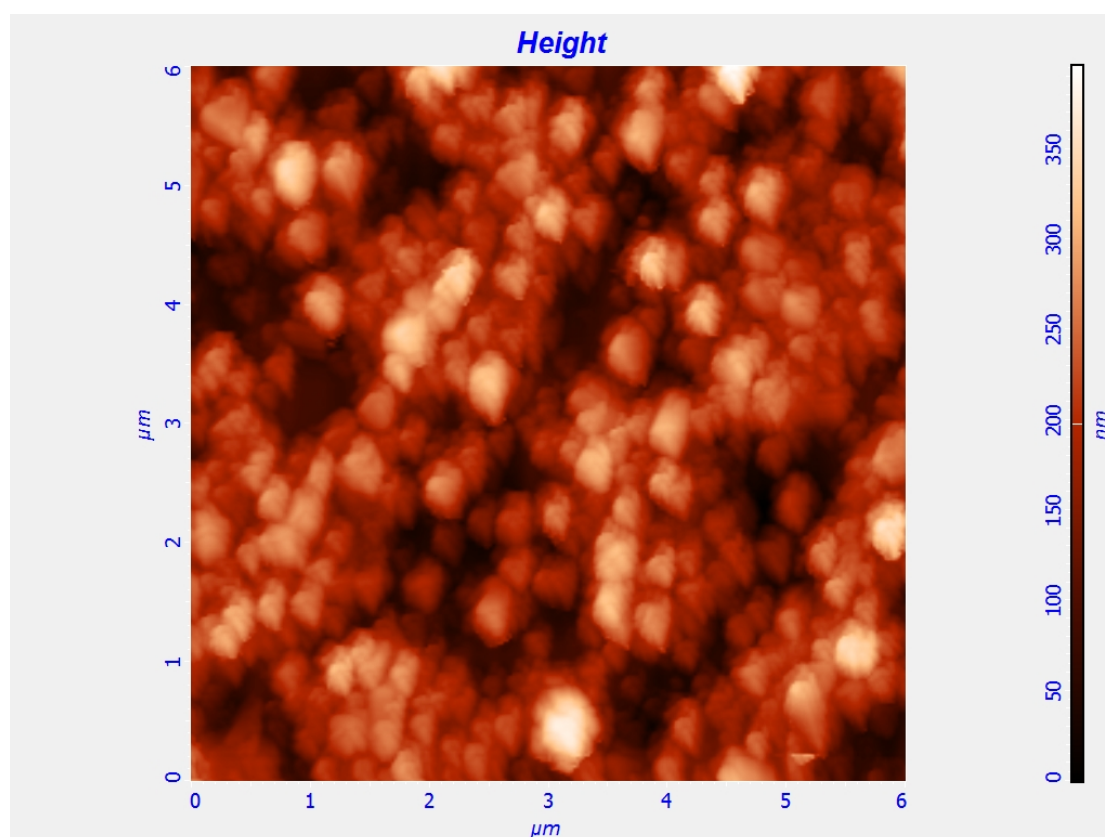


Εικόνα 6.14: Φωτογραφία SEM δείγματος  $Si/SiO_2$  (native) με ΛΝΣ στα 508 nm και εναπόθεση  $VO_2$ .

Η ύπαρξη οξειδίου του βαναδίου επιβεβαιώνεται και από το edax που διαθέτει το SEM. Με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 175 °C στους 200 °C η εναπόθεση γίνεται πάλι επιλεκτική καταρχήν στο χαλκό αλλά πλήρως επιλεκτική χωρίς μόρια οξειδίου του βαναδίου στο υπόστρωμα. Μάλιστα αν και ο χρόνος εναπόθεσης είναι μικρός (μόλις 5 λεπτά) τα συσσωματώματα που δημιουργούνται στην αέρια φάση είναι πολύ μεγάλα και εγκαθίστανται γρήγορα πάνω στο χαλκό. Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν όπως αναλύθηκαν στα προηγούμενα και στα δείγματα με ΛΝΣ στα 1.39 μm και στα 508 nm με ροή αερίων 1:3 και θερμοκρασία εναπόθεσης στους 200 °C. Συμπεραίνουμε επομένως, ότι στους 200 °C ανεξάρτητα των 2 ροών που χρησιμοποιήθηκαν τα συσσωματώματα που προκύπτουν από τις χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση είναι ιδιαίτερα μεγάλα. Αξιόλογο θα ήταν η

δοκιμή χαμηλότερης ροής οξυγόνου για να μειωθεί ο ρυθμός αντίδρασης του πρόδρομου υλικού με αυτό αλλά το θέμα απαιτεί περισσότερη έρευνα.

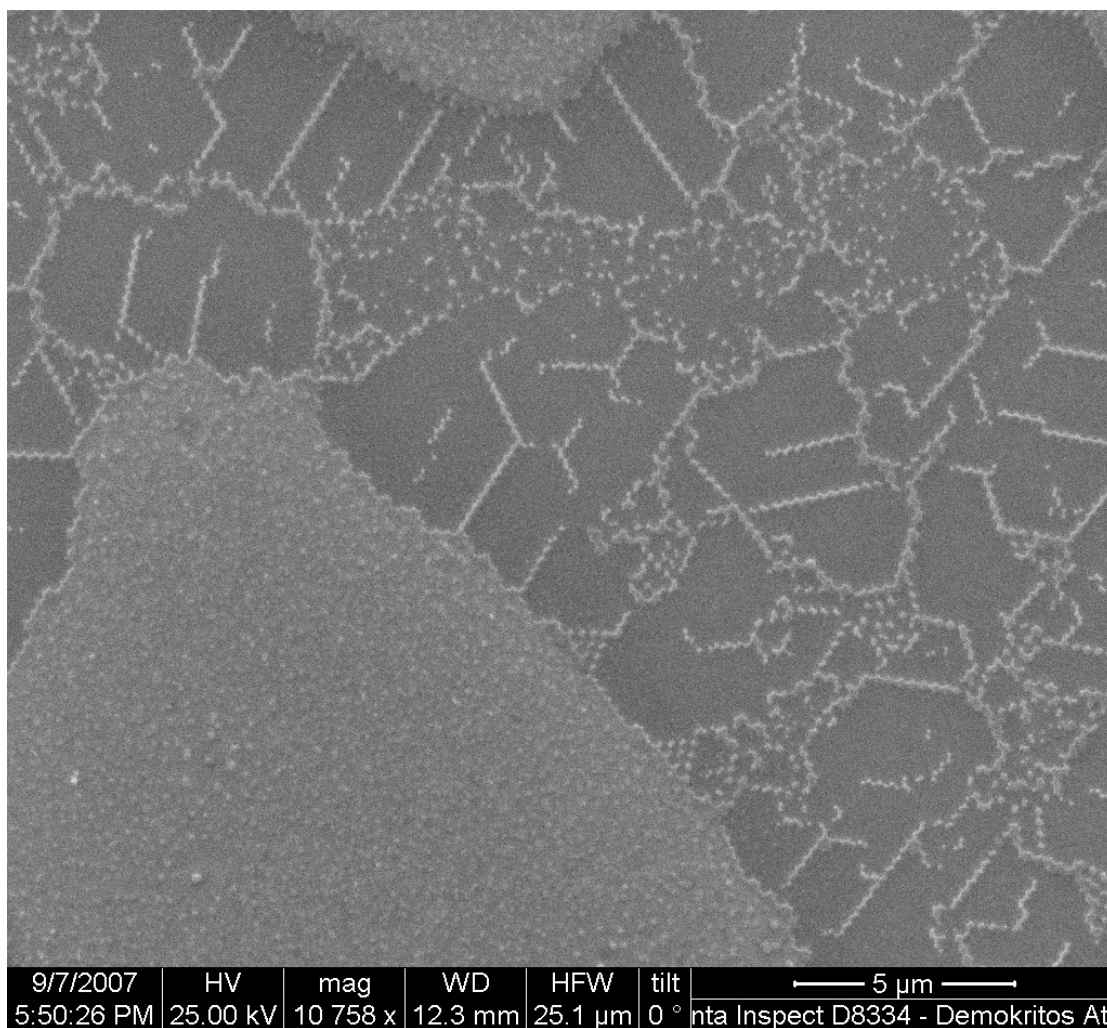
Επιστρέφοντας στην αρχική ανάλυση της δυνατότητας επιλεκτικής εναπόθεσης οξειδίου του βαναδίου σε σχέση με δομές χαλκού που προέκυψαν από την εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών θα αναλύσουμε τα αποτελέσματα με χρήση σφαιρών διαμέτρου 281 nm κατά το βήμα της ΑΝΣ. Σε μια περίπτωση έγινε επιλεκτική εναπόθεση στους 135 °C για 20 λεπτά σε υπόστρωμα Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS και με δομές χαλκού ύψους 75 nm. Αν και η λιθογραφία νανοσφαιρών ήταν ανεπιτυχής, η εναπόθεση ήταν επιλεκτική αλλά ο χρόνος εναπόθεσης ήταν μεγάλος με αποτέλεσμα την δημιουργία συσσωματωμάτων μεγάλης διαμέτρου τα οποία κάλυψαν μεγάλο μέρος της επιφάνειας χωρίς να είναι δυνατή η παρατήρηση των εξαγωνικών δομών και του υποστρώματος.



Εικόνα 6.15: Φωτογραφία AFM δείγματος Si/SiO<sub>2</sub> (native) με ΑΝΣ στα 281 nm και εναπόθεση VO<sub>2</sub>.

Όπως παρατηρούμε και από την εικόνα 6.15 οι δομές οξειδίου του βαναδίου που προέκυψαν είναι πολύ μεγάλες και δεν είναι δυνατή η παρακολούθηση του υποστρώματος. Φαίνεται ότι είναι αναγκαία η μείωση του

ολικού χρόνου εναπόθεσης. Στην περίπτωση που ο χρόνος μειώθηκε από 20 λεπτά στα 5 λεπτά η εναπόθεση είναι μερικώς επιλεκτική επιβεβαιώνοντας τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω σχετικά με την θερμοκρασία εναπόθεσης και παρόλο που οι δομές χαλκού δεν είναι ικανοποιητικές από την εφαρμογή της ΛΝΣ τα συμπεράσματα είναι ίδια με αυτά στις περιπτώσεις εναπόθεσης οξειδίου του βαναδίου με θερμοκρασία εναπόθεσης στους 135 °C.



Εικόνα 6.16: Φωτογραφία SEM δείγματος  $Si/SiO_2$  (native) με ΛΝΣ στα 281 nm και εναπόθεση  $VO_2$ .

Στην εικόνα 6.16 οι δομές του χαλκού είναι πολύ μικρές και δεν είναι δυνατή η παρατήρηση του οξειδίου του βαναδίου αλλά, στο συνεχές υμένιο χαλκού είναι εμφανής η εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου. Σε μεγαλύτερη κλίμακα παρατηρείται η ύπαρξη οξειδίου του βαναδίου σε ορισμένες δομές χαλκού λόγω της διαφορετικής απόχρωσης (πιο έντονης) του γκρίζου σε ορισμένες δομές χαλκού.

Κλείνοντας την ανάλυση της επιλεκτικής εναπόθεσης οξειδίου του βαναδίου σε δομές χαλκού από την εφαρμογή της ΛΝΣ να αναφέρουμε ότι έγιναν μετρήσεις διάδοσης και ανάκλασης σε δείγματα μετά από κάθε στάδιο παρασκευής των δειγμάτων μέχρι την τελική τους δομή μετά την εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα διαγράμματα είχαν επαληθευθεί και μέσω προγράμματος προσομοίωσης. Παρόλα αυτά οι δομές σε όλες τις περιπτώσεις δεν ήταν ιδανικές γιατί σύμφωνα και με τον ορισμό που δόθηκε στα προηγούμενα, οι δομές δεν ήταν πλήρως περιοδικές σε μεγάλη επιφάνεια (τουλάχιστον  $1\text{mm}^2$ ) με αποτέλεσμα και οι μετρήσεις να είναι ουσιαστικά συνδυαστικές μετρήσεις συνεχούς επιφάνειας και σημειακών δομών.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Σχολιασμός αποτελεσμάτων και μετρήσεων

Στο κεφάλαιο 5 αναλύθηκαν οι δύο μέθοδοι λιθογραφίας νανοσφαιρών. Καταλληλότερη μέθοδος θεωρείται γενικά αυτή που θα δώσει την χαμηλότερη ενέργεια στο σύστημα των σφαιρών για να επιτευχθεί πιο εύκολα η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας. Επίσης, μια μέθοδος χαρακτηρίζεται ως επιτυχής όταν κατόπιν της εφαρμογής της οι δομές που προκύπτουν είναι περιοδικές, με μια ισχυρή κατευθυντικότητα και καλύπτουν μεγάλο μέρος του υποστρώματος (τουλάχιστον  $1 \text{ nm}^2$ ). Στην περίπτωση ρίψης στο νερό παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη μόνο για σφαίρες μεγάλης διαμέτρου ( $>1 \text{ }\mu\text{m}$ ) ενώ για μικρότερες σφαίρες η μέθοδος είναι απορριπτέα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι επιφανειακές τάσεις του νερού είναι ανίκανες να συγκρατήσουν το σύμπλεγμα των σφαιρών στην επιφάνεια στην περίπτωση δεύτερη περίπτωση. Στην περίπτωση των μεγάλων σφαιρών η μέθοδος είναι ικανοποιητική γιατί οι δυνάμεις War de Waals που υπάρχουν είναι ικανές να συγκρατήσουν τις σφαίρες. Η μέθοδος από ενεργειακή άποψη είναι επιτυχής αλλά το μειονέκτημά της είναι ότι δουλεύει για σφαίρες μεγάλης διαμέτρου αλλά παραμένει το πρόβλημα κάλυψης μεγάλης επιφάνειας.

Στην περίπτωση επίστρωσης από περιστροφή από ενεργειακή άποψη η μέθοδος είναι ασύμφορη αφού δίνεται στο σύστημα των σφαιρών μεγάλη ποσότητα ενέργειας λόγω της περιστροφής σε υψηλές στροφές. Με κατάλληλες ενεργοποιήσεις της επιφάνειας είναι δυνατή η επίστρωση η οποία όμως συμβαίνει τμηματικά για ελάχιστα  $\mu\text{m}^2$ . Οι σφαίρες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αυτή τη μέθοδο είναι κάτω του  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Τροχοπέδη της μεθόδου η υψηλή ενέργεια με την οποία τροφοδοτείται το σύστημα και η αδυναμία κάλυψης μεγάλης επιφάνειας.

Η κάθε μέθοδος δεν εξαρτάται από το υπό χρήση υπόστρωμα είτε είναι πυρίτιο, γυαλί ή χαλαζίας. Η εξάχνωση του χαλκού είναι εφικτή όσο μικρή και αν είναι η ελάχιστη διάσταση. Ακολουθεί πίνακας με τις διαδικασίες, τα δείγματα και τις αναφορές που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 5

Πίνακας 7.1

	1.39 μm	1.06 μm	508 nm	281 nm
Ρίψη στο νερό	Μερική επιτυχία, πλήρωση κανόνα ελάχιστης ενέργειας	Αποτυγχάνει λόγω απουσίας επιφανειακών τάσεων		
Περιστροφή	Δεν παρατηρήθηκε	Μερική επιτυχία, μη πλήρωση κανόνα ελάχιστης ενέργειας		

Αν και δοκιμάστηκαν για μικρό χρονικό διάστημα και άλλες με μέθοδοι με μερική πάντα επιτυχία είναι αναγκαία η εξεύρεση μιας μεθόδου που θα καταστήσει την λιθογραφία νανοσφαιρών από ερευνητικό ζήτημα σε τεχνολογικό εργαλείο. Το κόστος κάθε μεθόδου είναι μικρό αλλά το γεγονός ότι καμιά δεν είναι ικανή με την εφαρμογή της να καλύψει μεγάλη επιφάνεια υποστρώματος παραμένει το βασικότερο εμπόδιο στην ευρύτερη χρήση της.

Η εφαρμογή της λιθογραφίας νανοσφαιρών σε διάφορα υποστρώματα οδήγησε στην επιλεκτική χημική εναπόθεση από ατμό οξειδίου του βαναδίου σε δομές χαλκού. Η διερεύνηση του μηχανισμού λειτουργίας της επιλεκτικής εναπόθεσης μελετήθηκε από σειρά δειγμάτων σε υποστρώματα Si, SiO<sub>2</sub> (native), SiO<sub>2</sub> (oxidized), γυαλιού (glass) και χαλαζία (quartz). Όλα τα υποστρώματα είχαν ενεργοποιημένη επιφάνεια από το SAM MPTMS με αποτέλεσμα την εύκολη σύνδεση χαλκού από εξάχνωση με το υπόστρωμα χωρίς την ανάγκη ανόπτησης. Η διαδικασία ήταν ανεξάρτητη του υποστρώματος. η επιλεκτική εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασίες από 135 °C έως 200 °C. Παρατηρήθηκε ότι ανεξάρτητα της ροής των αερίων (1:3, 1:6) η εναπόθεση από την χαμηλότερη προς την υψηλότερη μελετώμενη θερμοκρασία υποστρώματος και για μικρό χρόνο εναπόθεσης (5 λεπτά) γίνεται από μερικώς επιλεκτική σε πλήρως επιλεκτική με εξαίρεση τους 175 °C. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στην αέρια φάση.

Γενικά, η SCVD είναι μια διαδικασία κυριαρχούμενη από χημικές αντιδράσεις μεταξύ συγκεκριμένων περιοχών του υποστρώματος και μορίων και συσσωματωμάτων ατόμων πρόδρομου υλικού τα οποία σχηματίζονται στην αέρια φάση και φτάνουν στο υπόστρωμα. Έχει αποδειχθεί ότι μια

αύξηση στην συγκέντρωση των ατμών του πρόδρομου υλικού στην αέρια φάση μειώνει την επιλεκτικότητα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα τώρα και στην αέρια φάση και όχι μόνο στο υπόστρωμα όπως συμβαίνει για χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα μόρια του πρόδρομου υλικού αποσυντίθενται στην αέρια φάση και τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης επανά-αντιδρούν μεταξύ τους αλλά και με μη αντιδρώντα μόρια του πρόδρομου υλικού σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο συσσωματώματα τα οποία προσκρούονται στο υπόστρωμα. Αυτά τα συσσωματώματα είναι πιο βαριά από τα μόρια πρόδρομου υλικού τα οποία φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος στην περίπτωση χαμηλής συγκέντρωσης και επομένως είναι πιο πιθανό να σταθεροποιηθούν στο υπόστρωμα. Επιπροσθέτως, η επιφανειακή διάχυση αλλά και η τοπική συγκέντρωση των διαφόρων ειδών στην επιφάνεια, η οποία εξαρτάται και από την επιφανειακή διάχυση παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική ανάπτυξη των δομών.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση η επιλεκτικότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση του πρόδρομου υλικού αλλά και από την διάσπαση του στο υλικό προς εναπόθεση. Η συγκέντρωση του πρόδρομου υλικού εξαρτάται από την ροή του φέροντος αερίου αλλά και με την δυνατότητα να αντιδρά με το οξυγόνο στην περίπτωση του tri-i-propoxy Vanadium oxide. Το δεύτερο εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία του υποστρώματος. Βέβαια, στην περίπτωση χαμηλής θερμοκρασίας υποστρώματος και επομένως χαμηλής συγκέντρωσης πρόδρομου υλικού και δυνατότητας διάσπασης, αν ο χρόνος εναπόθεσης είναι μεγαλύτερος από κάποιο κρίσιμο χρονικό σημείο η εναπόθεση από επιλεκτική γίνεται ολική λόγω της διάρκειας της εναπόθεσης. Άρα, σε περίπτωση σταθερών ροών αερίων, η επιλεκτικότητα πρέπει να εξετάζεται συναρτήσει τη θερμοκρασίας υποστρώματος αλλά με αναφορά στο χρόνο εναπόθεσης.

Γενικά, παρατηρείται ότι η επιλεκτική εναπόθεση εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία εναπόθεσης, την συγκέντρωση αερίων και τον χρόνο εναπόθεσης με τον χρόνο και την θερμοκρασία να είναι ελαφρά αντιστρόφως ανάλογα για την εξασφάλιση ότι δεν θα καλυφθεί όλο το υπόστρωμα από οξειδίο του βαναδίου.

## ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ΑΠΧΕΑ	Χημική Εναπόθεση από Ατμούς Ατμοσφαιρικής Πίεσης
ΕΠΧΕΑ	Χημική Εναπόθεση από Ατμούς Ελαττωμένης Πίεσης
ΛΝΣ	Λιθογραφία Νανοσφαιρών
ΟΚ	Ολοκληρωμένα Κυκλώματα
ΦΕΑ	Φυσική Εναπόθεση από Ατμούς
ΧΕΑ	Χημική Εναπόθεση από Ατμούς
ΑFM	Atomic Force Microscope
CVD	Chemical Vapor Deposition
DICM	Differential Interference Contrast Microscopy
MPTMS	MercaptoPropylTrimethoxySilane
NSL	Nanosphere Lithography
PVD	Physical Vapor Deposition
SAM	Self-Assembly Monolayer
SCVD	Selective Chemical Vapor Deposition
SEM	Scanning Electron Microscope

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

- [1] Huaqing Li and Nianqiang Wu, *Nanotechnology* (2008) **19** 275301
- [2] Y.J. Zhang, W. Lib, K.J. Chenb, *Journal of Alloys and Compounds* (2008) **450** 512–516
- [3] J. Rybczynski, U. Ebels, M. Giersig, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2003) **219** 1-6
- [4] John C. Hulteen and Richard P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A* (1995) **13** 1552-1558
- [5] John C. Hulteen, David A. Treichel, Matthew T. Smith, Michelle L. Duval, Traci R. Jensen, and Richard P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* (1999) **103** 3854-3863
- [6] Masao Kondo, Kazuo Shinozaki, Lennart Bergstrom, and Nobuyasu Mizutani, *Langmuir* (1995) **11** 394-397
- [7] Antony S. Dimitrov and Kuniaki Nagayama, *Langmuir* (1996) **12** 1303-1311
- [8] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayamat, *Langmuir* (1992) **8** 3183-3190
- [9] Bharat Bhushan, “Handbook of Nanotechnology”, Springer, (2007)
- [10] Steffen Onclin, Bart Jan Ravoo, and David N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005) **44** 6282 – 6304
- [11] Jie-Qiong Bao, Qi Wang, Xin Liu, Liang Ding, *Surface Science* (2008) **602** 2250–2255
- [12] Minghui Hu, Suguru Noda, Tatsuya Okubo, Yukio Yamagushi, Hiroshi Komiyama, *Applied Surface Science* (2001) **181** 307-316
- [13] L. Kritikos, L. Zambelis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, *Surface & Coatings Technology* (2007) **201** 9334–9339
- [14] S.M Sze “*VLSI Technology* ” McGraw – Hill (1998)
- [15] S. Coyle, M. C. Netti, J. J. Baumberg, M. A. Ghanem, P. R. Birkin, P. N. Bartlett, and D. M. Whittaker, *Physical Review Letters* (2001) **87** 1-4
- [16] Wenyu Huang, Wei Qian, and Mostafa A. El-Sayed, *Advanced Materials*, (2008) **20** 733-737