



## CVD Kaplama

- Ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan 'katı' bir malzeme ile 'kaplanması' 'kimyasal buhar biriktirme' (**Chemical Vapour Deposition, CVD**) yöntemi olarak tanımlanır.
- Yöntem temelde 'buhar fazından ' ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda 'kimyasal' yöntemle 'katı' kaplama malzemesi üretmeye dayanır.



- Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, elementer ve seramik kaplamalar üretilir.
- Bunlar yaygın olarak elektronik sanayiinde, makina imalat sektöründe kesici-delici-aşındırıcı yüzey üretiminde, yüzeylere yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik esaslı kaplamalar üretiminde gittikçe artan oranda kullanılmaktadır.
- Gerek kaplama tekniğinin alışılmış yöntemlerden farkı ve daha gelişmiş donanıma ihtiyaç göstermesi, gerekse üretilen kaplamaların 'ileri teknoloji' nitelikli olması 'kimyasal ve fiziksel' buhar biriktirme yöntemlerini de 'ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri' arasına sokmaktadır.

- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kaplama elde etmekten çok önce nikel (Mond yöntemi) ve titanyum (Van Arkel ve Kroll yöntemleri) metal üretiminde başarı ile kullanılmıştır.
- Ayrıca kalın W ve alaşımları da bu yöntemle elde edilmiştir.
- Yöntemin metal üretiminden kaplama üretimine uyarlanması ise yepyeni olanaklar yaratmıştır. Yöntem yeni malzemeler ve yeni kaplamalar elde etme olanağı sağlamıştır.

- Bu şekilde üretilen kaplamaların gelişmiş
  - aşınma,
  - erozyon,
  - korozyon,
  - termal şok direnci,
  - nötron absorpsiyonu ve
  - elektriksel özellikleri,
- bu kaplamaların askerlik, bilim, mühendislik, havacılık, elektronik sanayileri başta olmak üzere birçok alanda önem kazanmasına neden olmaktadır.

- Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajı kaplamanın kaplanan metali her tarafta **uniform olarak kaplaması**, kaplanmayan yer kalmamasıdır.
- Ayrıca kaplama stokiometresi, morfolojisi, kristal yapısı ve yönü, kaplama parametreleri değiştirilerek kontrol altına alınabilir.
- Bazı yüksek ergime noktasına sahip elementler ise (tungsten, tantal, karbon gibi) zaten yalnız bu yöntem ile kaplanabilirler.

- Kimyasal-termik yöntemlerde yüzey tabakasının oluşumunda **metal ya da metal olmayan atomlar substrat malzeme içerisine nüfuz ettirilirken**, CVD yönteminde yalnızca tabaka/substrat sınır yüzeyinde bir difüzyon prosesi görülür ya da örneğin titan içerisine karbonun titankarbür olarak çöktürülmesi gibi, çöktürülen metal içerisine substrat malzeme nüfuz ettirilir.
- Sert madde kaplamalar için substrat malzeme olarak, çelikler, sert metal, seramik malzemeler ve demir olmayan metaller söz konusudur.

- Çöktürülen tabakanın kalınlığı, genellikle 10 ilâ 30  $\mu\text{m}$  arasındadır.
- Kaplama sıcaklığı, yapılan kaplamanın türüne bağlıdır ve genellikle 900 ilâ 1100  $^{\circ}\text{C}$  arasındadır.
- İşlem süresi yapılan tabaka kalınlığına bağlı olarak, çoğu zaman 2 ilâ 4 saat arasında değişir.

• CVD ve PVD arasındaki farklar

Teknoloji	Özellikler
Chemical Vapor Deposition (CVD)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Pahalı yüksek sıcaklık reaksiyon zincirlerine, vakum ortamına ihtiyaç duyar. Numunelerde sıcaklık ve basınç dayanıklı pahalı numunelerdir</li><li>• Numune yüksek sıcaklıklarda bütünlüğünü korumalıdır.</li><li>• Kullanılan yüksek enerji nedeniyle daha sağlam kaplamalar söz konusudur</li><li>• Endüstriyel kullanımları daha yoğundur</li></ul>
Physical Vapor Deposition (PVD)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Yüksek basınç ortamına ihtiyaç duyar</li><li>• Numune basınç dayanıklı olmalıdır</li><li>• Numuneler üzerindeki değişiklikler sınırlıdır</li><li>• Kaplamalar fazla dayanıklı değildir</li><li>• Dekoratif uygulamaları oldukça yoğundur.</li></ul>

PVD Fiziksel Buhar Çökeltme (biriktirme). Yüzeye difüzyon yok. herşey çarptığı yere yapışır



CVD Kimyasal Buhar Çökeltme daha tekdüze bir yapıya yol açarak, başlangıç maddeleri yüzeye difüze olur



- Kimyasal Buhar Çökeltme (biriktirme) yada CVD, gaz fazından katı bir maddenin çökeltilmesini içeren bir grup prosesin genel ismidir ve Fiziksel Buhar Çökeltmeye (PVD) bazı bakımlardan benzerdir.

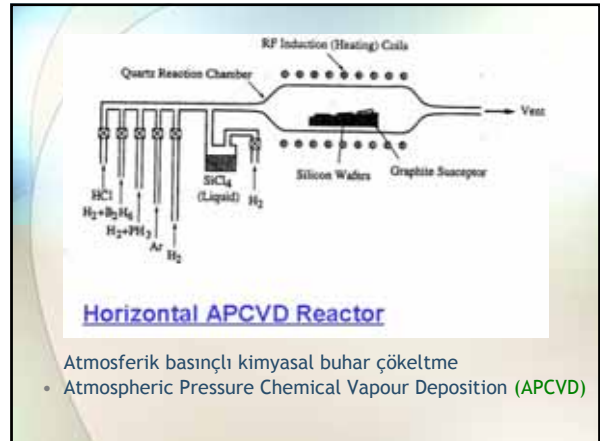
- Gaz halinde yapılan kaplama tekniklerinden olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

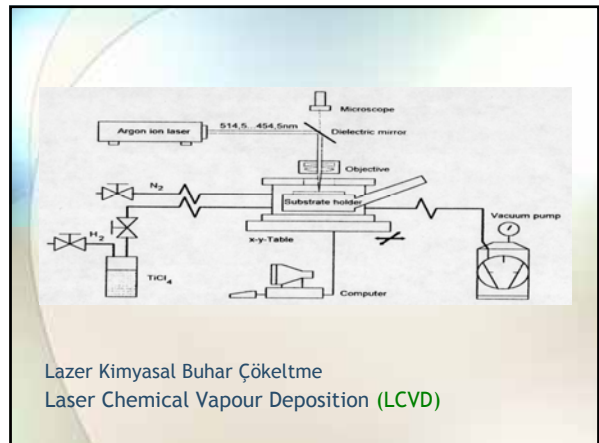
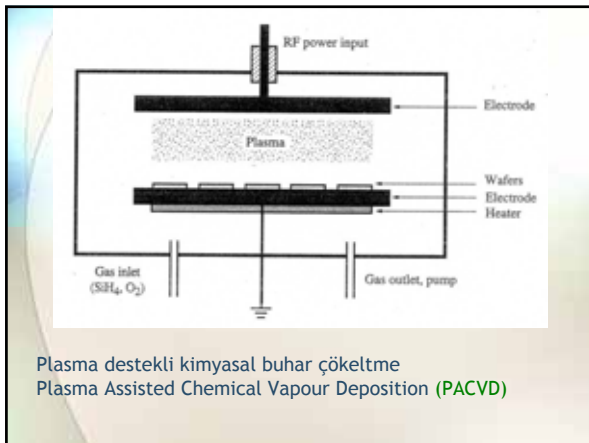
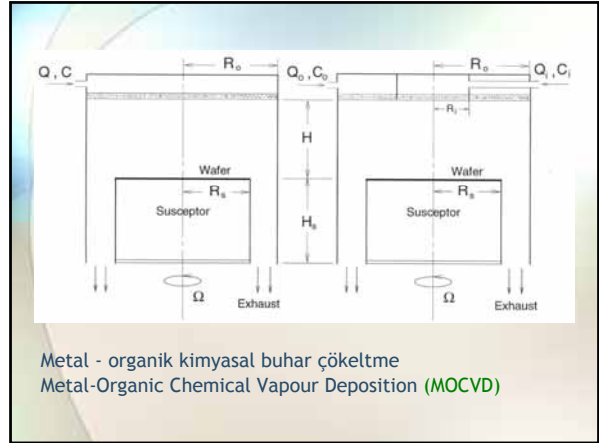
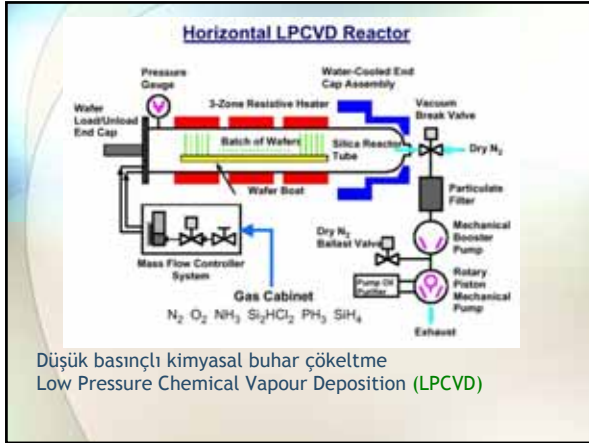
- Özellikle PVD yönteminin diğerlerine nispeten daha düşük işlem sıcaklıklarında yapılabilmesi ve geniş kaplama kalınlık aralıklarında kaplamaların elde edilmesi, PVD yöntemine daha geniş kullanım alanları sunmaktadır.

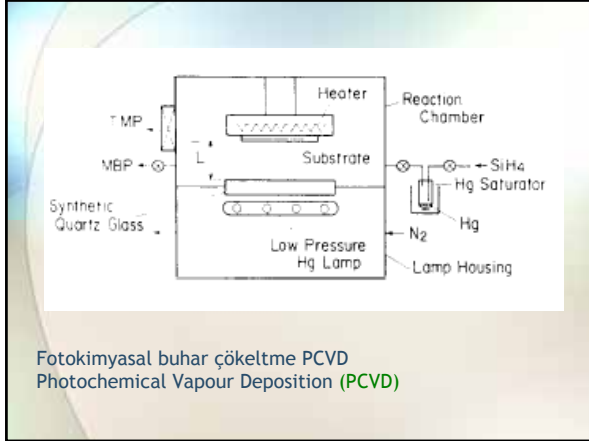
- CVD Ekipmanları
- CVD yöntemi birkaç basit alet ve cihaz içerir ;
- **Gaz dağıtım sistemi** - Reaktör odasına başlangıç maddelerinin sevkedilmesi için.
- **Reaktör odası** - Çökeltmenin olduğu oda
- **Kaplanacak maddenin yükleneyeceği mekanizma** - Maddeyi getirip uzaklaştırarak bir mekanizma
- **Enerji kaynağı** - Başlangıç maddelerinin reaksiyonu/dekompozisyonu için gereken ısı ve enerjiyi sağlar
- **Vakum sistemi** - Reaksiyon/çökeltme için gerekenlerden farklı diğer gazların ortamdaki uzaklaştırılması için
- **Ekzost sistemi** - Reaksiyon odasından uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için
- **Ekzost işlem sistemleri** - Ekzost gazları çevreye zararlı olabilir. Bu nedenle güvenli bileşikler haline dönüştürmek için
- **Proses kontrol ekipmanları** - Basınç, sıcaklık ve zaman gibi proses parametrelerinin kontrol ve izlenmesi için gereklidir.

- **Tipik Başlangıç Maddeleri**
- CVD başlangıç maddeleri aşağıdaki gibi birkaç kategoride sınıflandırılabilir :
- Halidler -  $TiCl_4$ ,  $TaCl_5$ ,  $WF_6$ ...
- Hidritler -  $SiH_4$ ,  $GeH_4$ ,  $AlH_3(NMe_3)_2$ ,  $NH_3$
- Metal Organik Bileşikler
- Metal Alkiller -  $AlMe_3$ ,  $Ti(CH_2tBu)_4$
- Metal Alkoksitler -  $Ti(OiPr)_4$
- Metal Dialilamidler -  $Ti(NMe_2)_4$
- Metal Diketonatlar -  $Cu(acac)_2$
- Metal Karboniller -  $Ni(CO)_4$
- Diğerleri - diğer metal, organik bileşik ve kompleksleri içeren.

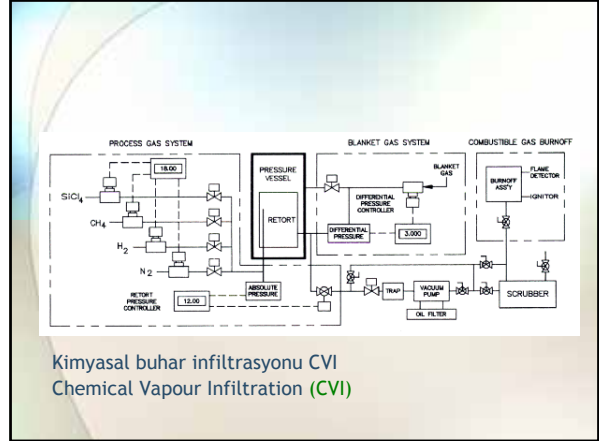
- CVD aşağıdaki gibi prosesleri içerir:
- Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition (APCVD)
- Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD)
- Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)
- Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) or Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)
- Laser Chemical Vapour Deposition (LCVD)
- Photochemical Vapour Deposition (PCVD)
- Chemical Vapour Infiltration (CVI)



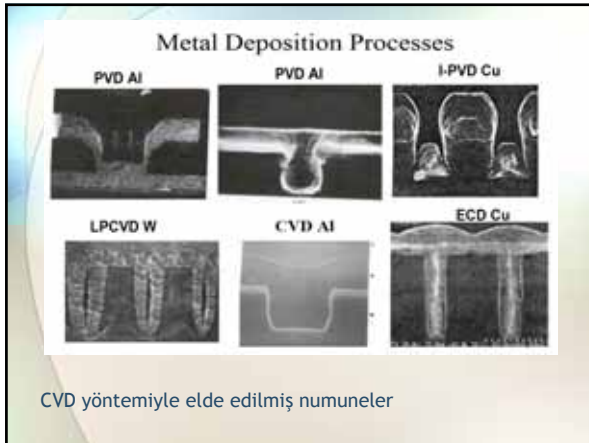




Fotokimyasal buhar çöktürme PCVD  
Photochemical Vapour Deposition (PCVD)



Kimyasal buhar infiltrasyonu CVI  
Chemical Vapour Infiltration (CVI)



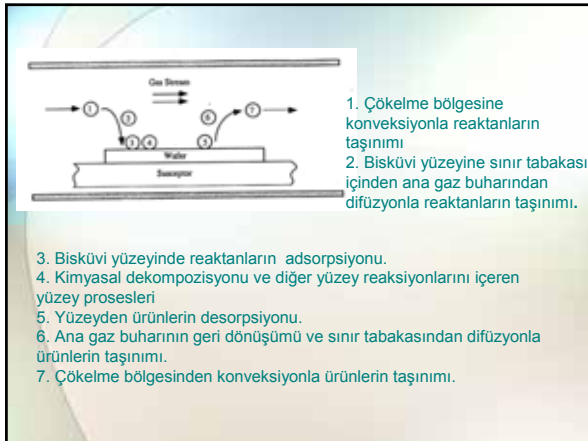
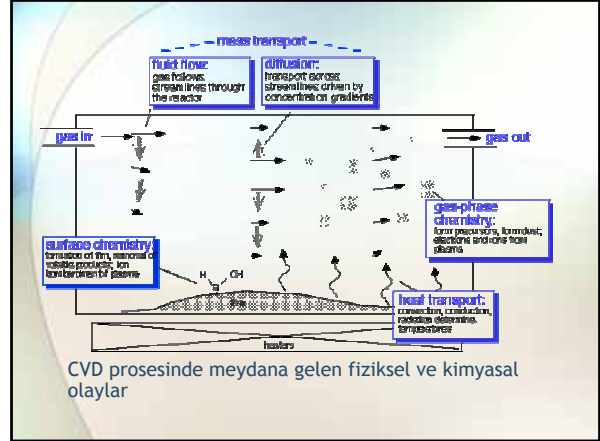
CVD yöntemiyle elde edilmiş numuneler

Kaplama	Kimyasal reaksiyon	Çalışma sıcaklığı (°C)	Metod	Uygulama
TiC	TiCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	800-1000	CVVD	A
	TiCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>	800-1000	PACVD	E
HfC	HfCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	900-1000	CVVD	A,S,O
ZrC	ZrCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	900-1000	CVVD	A,S,O
	ZrCl <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>	>900	CVVD	A,S,O
B <sub>4</sub> C	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1400	CVVD	A,S,O
	SiH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1000-1200	PACVD	E,S
B <sub>2</sub> C	SiH <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	1200-1400	CVVD	A
B <sub>4</sub> C	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	800	PACVD	A,E,N
W <sub>2</sub> C	WF <sub>6</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	400-700	CVVD	A
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1200	CVVD	A
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1200	CVVD	A
TiC	TiCl <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1200	CVVD	A,E
VC	VC <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1200	CVVD	A
NaC	NbCl <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>	1500-1800	CVVD	A
TiD	TiCl <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	900-1000	CVVD	A
	TiCl <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	200-1000	PACVD	E
HfN	HfCl <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	800-1000	CVVD	A,S,O
	HfCl <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	>800	CVVD	A,S,O
B <sub>4</sub> N	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1400	CVVD	A,E,O
	SiH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	200-500	PACVD	A,S,O
	SiH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	300-400	PACVD	E
BN	BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1400	CVVD	A
	BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	25-1000	PACVD	E
	BH <sub>3</sub> ·N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -Ar	25-1000	PACVD	E
	B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> -Ar	800-700	CVVD	E,A
	BF <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1200	CVVD	A
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	400-700	PACVD	E
ZrN	ZrCl <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1100-1200	CVVD	A,S,O
	ZrBr <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	>800	CVVD	A,S,O

Tablo (Devamı)

Kapama	Kimyasal karışım	Çökeltme Sıcaklığı (°C)	Metod	Uygulama
TaN	TaCl <sub>5</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	800-1200	CCVD	A
AlN	AlCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	800-1200	CCVD	A
	AlBr <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	800-1200	CCVD	A
	AlBr <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	200-300	PACVD	E.A
VN	AlCl <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	900-1100	CCVD	E.A
	VCl <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	900-1200	CCVD	A
NbN	NbCl <sub>5</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	900-1200	CCVD	A.E
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	900-1100	CCVD	A,K,O
	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	200-500	CCVD	E,K
	Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	200-500	CCVD	E,K
SiO <sub>2</sub>	Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	200-500	CCVD	E,K
	SiH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	200-600	PACVD	E,K
	SiH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	200-600	PACVD	E
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	500-1000	CCVD	A,K
	TiCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	25-700	PACVD	E
ZnO	Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	25-700	PACVD	E
	ZnCl <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	800-1200	CCVD	A,K,O
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaCl <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	800-1000	CCVD	A,K,E
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(CO) <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	100-500	CCVD	A
TiB <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	500-1000	CCVD	A,K,E
	MoCl <sub>5</sub> -BBr <sub>3</sub>	1400-1600	CCVD	A,K
WBr <sub>6</sub>	WCl <sub>6</sub> -BBr <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1400-1600	CCVD	A,K
NbBr <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	800-1200	CCVD	A,K
TaBr <sub>5</sub>	TaBr <sub>5</sub> -BBr <sub>3</sub>	1200-1500	CCVD	A,K
ZrBr <sub>4</sub>	ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1500	CCVD	A,K,E
HfBr <sub>4</sub>	HfCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	1000-1600	CCVD	A,K

\*1. CCVD=Chemical CVD, PACVD=Plasma assisted CVD, A=aportörler ile yapılarak kaplama, E=Elektronik, K=Koruyucu gazlarla kaplama, O=Oksidasyonla gerçekleştirilen kaplama.



CVD prosesindeki örnek reaksiyon ve sıcaklıklar

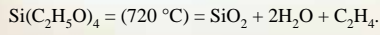
Layer		Reaction equations	Temperature (°C)
SiO <sub>2</sub>	LTO	SiH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> -> SiO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>	400-450
	TEOS	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -> SiO <sub>2</sub> + gas.RP	650-700
	HTO	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O -> SiO <sub>2</sub> + 2N <sub>2</sub> + 2HCl SiH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> -> SiO <sub>2</sub> + gas.RP	850-900 850-950
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		3SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 4NH <sub>3</sub> -> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 6HCl + 6H <sub>2</sub>	700-900
Polysilicon		SiH <sub>4</sub> -> Si + 2H <sub>2</sub>	600-650
Tungsten	Seçici örtü	2WF <sub>6</sub> + 3Si -> 2W + 3SiF <sub>4</sub> WF <sub>6</sub> + SiH <sub>4</sub> -> W + SiF <sub>4</sub> + 2HF + H <sub>2</sub>	300 400-450

### Oksitlerin CVD eldesi

Birkaç yöntem vardır, bunlardan birisi



Bu reaksiyon en iyi proses olan TEOS prosesinin ortaya çıkarılmasına kadar 1985'e kullanılmaktaydı.



$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  Tetraethylorthosilicate TEOS

