



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Φοιτητής: Καλαϊτσίδης Λάζαρος (51204190)
Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Παναγιωτάτος Γεράσιμος

ΑΘΗΝΑ, 2019

Περίληψη

Τα λεπτά υμένια διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο σε όλους τους τομείς της επιστήμης και στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας. Οι επικαλύψεις λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες και τη μορφολογία μιας επιφάνειας ή ενός υποστρώματος. Στα πλαίσια της παρούσης πτυχιακής εργασίας παρουσιάζεται ένα σύνολο τεχνικών για τη σύνθεση τέτοιων υλικών.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στην επιστήμη της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων. Αναφέρονται περιληπτικά οι τεχνικές εναπόθεσης, οι βασικές αρχές και τα κριτήρια επιλογής μιας τεχνικής εναπόθεσης για συγκεκριμένες εφαρμογές, ενώ περιγράφονται και οι τρόποι ανάπτυξης των υμενίων.

Στο δεύτερο και το τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης, που είναι η ιοντοβολή και η εξάχνωση. Γίνεται περιγραφή των αντίστοιχων τεχνικών, ενώ δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη φυσική θεωρία, τον εξοπλισμό και τις εφαρμογές κάθε μεθόδου.

Στο τέταρτο και το πέμπτο κεφάλαιο εξετάζονται οι χημικές μέθοδοι εναπόθεσης, οι οποίες χωρίζονται στις τεχνικές αέριας και υγρής φάσης. Αναλύονται σε βάθος ορισμένες από τις τεχνικές των ομάδων και αναφέρονται οι βασικές αρχές λειτουργίας κάθε μεθόδου καθώς και οι ιδιότητες των λεπτών υμενίων που κατασκευάζονται από τις αντίστοιχες τεχνικές.

Το έκτο κεφάλαιο περιέχει τη στατιστική μελέτη που αφορά τον αριθμό δημοσιεύσεων κάθε τεχνικής ανά έτος από το 1975 έως το 2018. Σκοπός της μελέτης είναι η καταγραφή της πορείας των τεχνικών και η ανάδειξη αυτών που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.

Abstract

Thin films play an important role in all fields of science and in the development of nanotechnology. Thin film coatings are used to transform the physical and chemical properties and a surface or substrate's morphology. This thesis presents a set of techniques for synthesizing such materials.

In particular, the first chapter gives a brief introduction to the science of thin film technology. Deposition techniques, basic principles and criteria for selecting a deposition technique for specific applications are summarized, and the films' developing ways are described.

In the second and third chapters, the physical deposition methods are described in detail, which are sputtering and evaporation. A description of the respective techniques is given, with particular emphasis on the physical theory, equipment and applications of each method.

In the fourth and fifth chapters, chemical deposition methods, which are separated into gas and liquid phase techniques, are discussed. Some of the techniques of the groups are analyzed in depth and the basic operating principles of each method as well as the properties of the thin films formed by the respective techniques are discussed.

The sixth chapter contains the statistical study of the number of publications of each technique per year from 1975 to 2018. The purpose of the study is to record the techniques' progress and highlight those with the greatest scientific and technological interest in recent years.

Λίστα Συντομογραφιών

Κεφάλαιο 1

CVD: Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition)

MBE: Επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular beam epitaxy)

Κεφάλαιο 2

PVD: Φυσική εναπόθεση ατμών (Physical vapor deposition)

RF: Ραδιοσυχνότητα (Radio frequency)

IBS: Ιοντοβολή δέσμης ιόντων (Ion-beam sputtering)

HiPIMS: Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος (High-power impulse magnetron sputtering)

Κεφάλαιο 3

CAD: Καθοδική εκκένωση τόξου (Cathodic arc deposition)

PLD: Παλμική εναπόθεση λέιζερ (Pulsed laser deposition)

Κεφάλαιο 4

ALD: Εναπόθεση ατομικού στρώματος (Atomic layer deposition)

MOCVD: Χημική εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων (Metal organic CVD)

PECVD: Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα (Plasma-enhanced CVD)

ALE: Ατομική επιταξία στρώματος (Atomic layer epitaxy)

LPCVD: Χημική εναπόθεση ατμών χαμηλής πίεσης (Low pressure CVD)

Κεφάλαιο 5

CSD: Εναπόθεση χημικού διαλύματος (Chemical solution deposition)

MOD: Μεταλλο-οργανική αποσύνθεση (Metal-organic decomposition)

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	i
Λίστα Συντομογραφιών.....	iii
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή στην τεχνολογία λεπτών υμενίων.....	1
1.1. Γενικές αρχές.....	1
1.2. Τεχνικές σύνθεσης λεπτών υμενίων	4
1.2.1 Τεχνολογίες εξάχνωσης (Evaporative Technologies)	6
1.2.2. Τεχνολογίες εκκένωσης αίγλης (Glow-Discharge Technologies).....	6
1.2.3. Χημικές διεργασίες αέριας φάσης (Gas-Phase Chemical Processes).....	6
1.2.4 Χημικές διεργασίες υγρής φάσης (Liquid-Phase Chemical Formation)	7
1.3. Κριτήρια επιλογής τεχνολογίας εναπόθεσης για συγκεκριμένες εφαρμογές	7
1.3.1. Εφαρμογές λεπτών υμενίων	7
1.3.2. Χαρακτηριστικά των υλικών	9
1.3.3. Τεχνολογίες επεξεργασίας.....	10
1.3.4. Εξοπλισμός παραγωγής λεπτών υμενίων	13
1.4. Τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων	16
Κεφάλαιο 2. Ιοντοβολή	17
2.1. Εισαγωγή.....	17
2.2. Φυσική θεωρία ιοντοβολής	18
2.3. Συστήματα ιοντοβολής.....	20
2.3.1. DC δίοδος ιοντοβολής	20
2.3.2. RF δίοδος ιοντοβολής.....	21
2.3.3. Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή.....	23
2.3.4. Ιοντοβολή δέσμης ιόντων	25
2.4. Τεχνικές ιοντοβολής.....	26
2.4.1. Αντιδραστική ιοντοβολή	26
2.4.2. Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος	29
2.5. Συγκριτικός πίνακας.....	31
Κεφάλαιο 3. Εξάχνωση	32
3.1. Εισαγωγή.....	32
3.2. Συστήματα εξάχνωσης	34
3.3. Πηγές εξάχνωσης.....	36
3.3.1. Θερμαινόμενες πηγές με αντίσταση	37
3.3.2. Πηγές δέσμης ηλεκτρονίων	38

3.3.3. Πηγές αναπλήρωσης.....	39
3.4. Τεχνικές εξάχνωσης	40
3.4.1. Καθοδική εκκένωση τόξου.....	41
3.4.2. Παλμική εναπόθεση λέιζερ	43
3.4.3. Επιταξία μοριακής δέσμης.....	45
3.5. Συγκριτικοί Πίνακες.....	48
Κεφάλαιο 4. Χημική εναπόθεση ατμών	49
4.1. Εισαγωγή.....	49
4.2. Ζώνες αντίδρασης.....	51
4.3. Συστήματα χημικής εναπόθεσης ατμών	52
4.3.1. Σύστημα διανομής αερίου	53
4.3.2 Αντιδραστήρας	54
4.3.3. Σύστημα εξάτμισης.....	56
4.4. Τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών	58
4.4.1. Εναπόθεση ατομικού στρώματος	58
4.4.2. Χημική εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων	62
4.4.3. Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα.....	65
4.5. Συγκριτικός πίνακας.....	68
Κεφάλαιο 5. Εναπόθεση χημικού διαλύματος.....	69
5.1. Εισαγωγή.....	69
5.2. Ιδιότητες διαλύματος.....	74
5.3. Προετοιμασία διαλύματος.....	76
5.3.1. Διαδικασία sol-gel	77
5.3.2. Διαδικασία Chelate.....	78
5.3.3. Μεταλλο-οργανική αποσύνθεση	79
5.4. Τεχνικές εναπόθεσης χημικού διαλύματος.....	79
5.4.1. Εναπόθεση μέσω βύθισης.....	80
5.4.2. Εναπόθεση μέσω περιδίνησης.....	83
5.4.3. Εναπόθεση μέσω εκτύπωσης inkjet.....	86
5.4.4. Εναπόθεση μέσω εκτύπωσης gravure	89
5.5. Συγκριτικός πίνακας.....	93
5.6. Μελλοντικές εφαρμογές.....	94

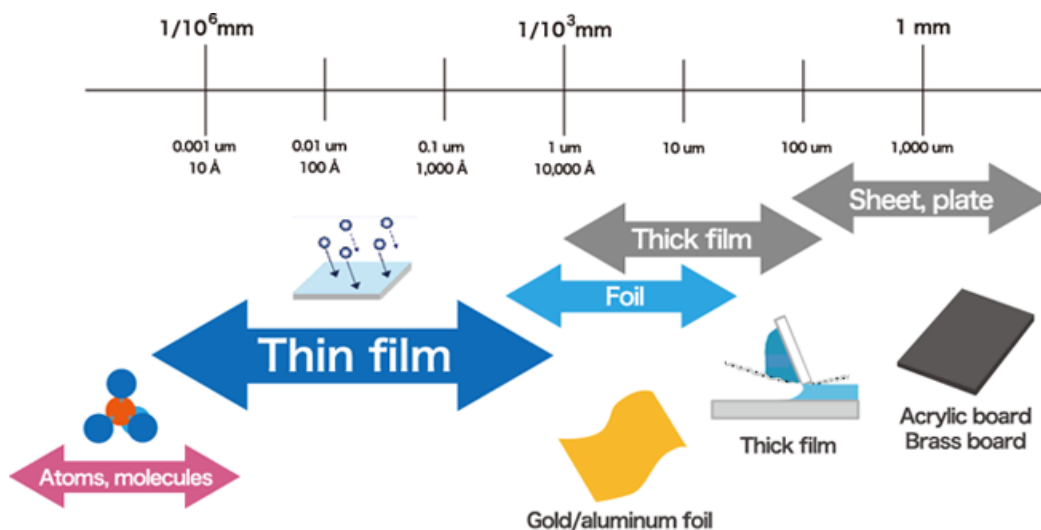
Κεφάλαιο 6. Στατιστική μελέτη της εξέλιξης των τεχνικών εναπόθεσης.....	97
6.1. Εισαγωγή.....	97
6.2. Φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης.....	98
6.3. Χημικές μέθοδοι εναπόθεσης.....	111
6.4. Συμπεράσματα.....	130
Βιβλιογραφία	134

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή στην τεχνολογία λεπτών υμενίων

1.1. Γενικές αρχές

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων κατέχει σήμερα κυρίαρχο ρόλο σε όλους τους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Ο όρος λεπτά υμένια (thin films) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν και να ενισχύσουν τη λειτουργικότητα ενός στερεού υλικού (bulk material) ή ενός υποστρώματος (substrate). Μπορεί να εφαρμόζονται για την προστασία των επιφανειών από τη φθορά και τη διάβρωση και για τη βελτίωση της ολισθηρότητας και της χημικής αντοχής. Σε πολλές περιπτώσεις τα λεπτά υμένια δεν αλλάζουν τις ιδιότητες των στερεών υλικών. Ωστόσο, μπορούν να αλλάξουν εντελώς την δυνατότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και τις οπτικές ή θερμικές ιδιότητες ενός υποστρώματος ή μιας επιφάνειας [1.1].

Η ανάπτυξη νέων προηγμένων υλικών είναι η μελλοντική προοπτική της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων. Ένας από τους λόγους που τα λεπτά υμένια παίζουν τόσο σπουδαίο ρόλο στη σύγχρονη επιστήμη είναι η δυνατότητα κατασκευής υλικών με μοναδικές ιδιότητες. Οι διάφορες δομές, όπως οι νανοσωλήνες, τα νανοςύνθετα υλικά, τα ευφυή υλικά και τα πολυμερή, έχουν την ικανότητα να αυξήσουν τη λειτουργικότητα των λεπτών υμενίων [1.2]. Εκτός από τις συμβατικές τεχνικές, αναπτύσσονται και χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των παραπάνω υλικών νέες, πιο εξελιγμένες και σύνθετες τεχνικές εναπόθεσης.

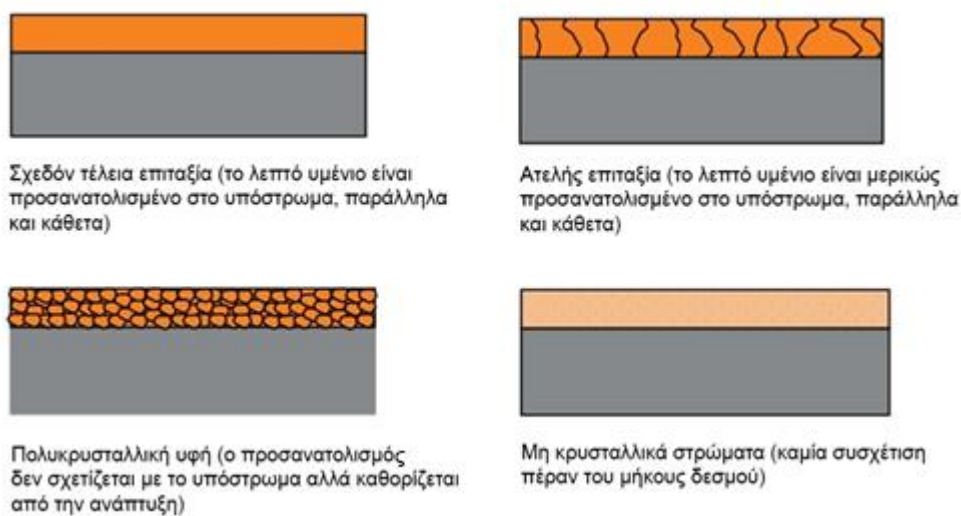


Εικόνα 1.1: Σύγκριση διαστάσεων λεπτών υμενίων με διάφορα προηγμένα λειτουργικά υλικά [1.3]

Τα λεπτά υμένια επομένως είναι υλικά μικρών διαστάσεων που κατασκευάζονται με την συμπύκνωση των ατόμων, μορίων ή ιόντων ενός άλλου υλικού εναποθέτη. Το πάχος τους κυμαίνεται από κλάσματα ενός νανομέτρου έως αρκετά μικρόμετρα, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.1. Τα λεπτά υμένια εναποτίθενται σε μία επιφάνεια με διάφορες τεχνικές [1.4]. Γενικά παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Η παραγωγή λεπτών υμενίων οποιουδήποτε υλικού γίνεται με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης, οι οποίες ξεκινάνε με μια τυχαία διαδικασία πυρηνοποίησης, ακολουθούμενη από τα στάδια της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης.
- Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των λεπτών υμενίων, οι διαδικασίες πυρηνοποίησης και ανάπτυξης εξαρτώνται κυρίως από τις παραμέτρους εναπόθεσης, όπως η θερμοκρασία ανάπτυξης, ο ρυθμός ανάπτυξης και η χημική σύσταση του υποστρώματος.
- Η διαδικασία πυρηνοποίησης μπορεί να τροποποιηθεί σημαντικά με εξωτερικές ενέργειες, όπως με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων ή ιόντων.
- Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πυρηνοποίησης, οι παράμετροι εναπόθεσης επηρεάζουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του αναπτυσσόμενου υμενίου.
- Η κρυσταλλική φάση και ο προσανατολισμός των λεπτών υμενίων καθορίζονται από τις συνθήκες εναπόθεσης.

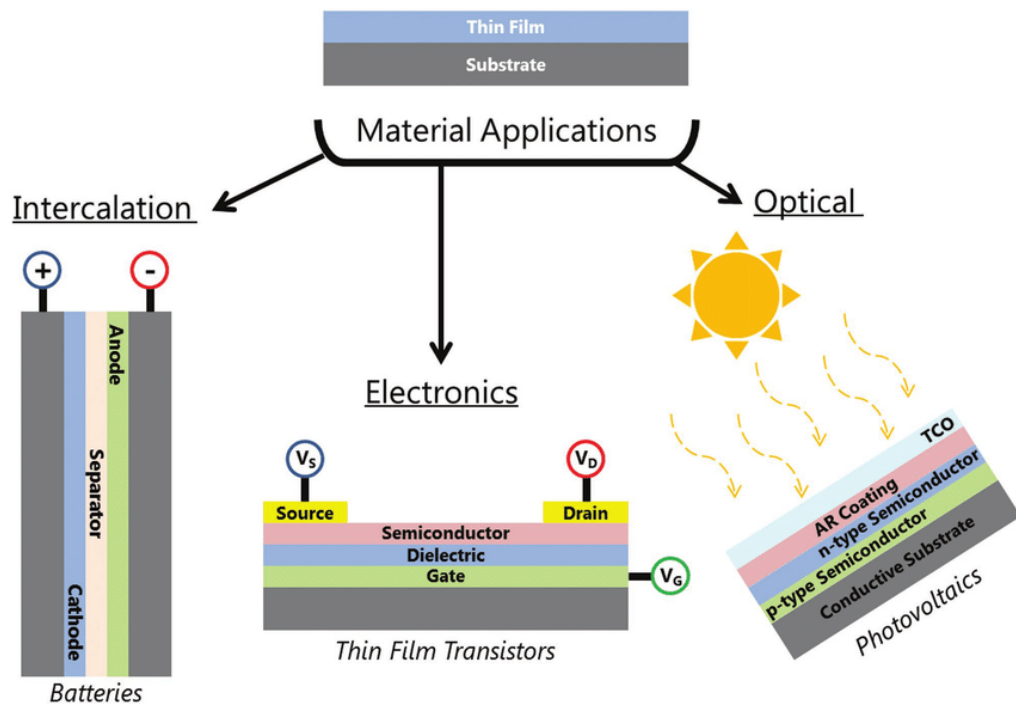
Οι βασικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων, όπως η σύνθεση, η κρυσταλλική φάση, το πάχος και η μικροδομή ελέγχονται από τις συνθήκες εναπόθεσης [1.5]. Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζονται κάποιες περιπτώσεις εναπόθεσης λεπτού υμενίου.



Εικόνα 1.2: Διάφορες περιπτώσεις εναπόθεσης λεπτών υμενίων [1.6].

Τα λεπτά υμένια, ως μία διδιάστατη δομή, δίνουν λύση σε πολλά προβλήματα του σημερινού κόσμου. Για παράδειγμα, το κόστος των υλικών των λεπτών υμενίων είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο των στερεών υλικών όταν πρόκειται για επιφανειακές διεργασίες. Προκειμένου να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες για μελλοντική εφαρμογή, είναι σημαντικό να αξιοποιηθούν οι γνώσεις και να γίνει προσδιορισμός της φύσης, των λειτουργιών και των νέων ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων.

Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές των λεπτών υμενίων αξιοποιούνται από τις βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης της μικροηλεκτρονικής, της οπτοηλεκτρονικής, της επικοινωνίας, των αισθητήρων καθώς και στην παραγωγή ενέργειας. Επομένως, ο αντίκτυπος της επιστήμης και της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων στη σύγχρονη ζωή είναι τεράστιος. Τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται τόσο σε απλές πτυχές της καθημερινής μας ζωής όσο και σε εξελιγμένες και υψηλής τεχνολογίας εφαρμογές [1.7]. Στην Εικόνα 1.3 απεικονίζεται κάποιες από τις βασικές εφαρμογές των λεπτών υμενίων.



Εικόνα 1.3: Παραδείγματα εφαρμογών λεπτών υμενίων σε αλληλεπιδραστικές, ηλεκτρονικές και οπτικές συσκευές [1.8].

1.2. Τεχνικές σύνθεσης λεπτών υμενίων

Οι ιδιότητες των λεπτών υμενίων, που απαιτούνται για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας πολλές τεχνικές εναπόθεσης. Η οπτική απορρόφηση, η κρυσταλλική δομή, η μορφολογία, η σύσταση και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων συνδέονται άμεσα με τις τεχνικές εναπόθεσης και τις προπαρασκευαστικές παραμέτρους. Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τη σύνθεση μετάλλων, κραμάτων, κεραμικών, πολυμερών, ημιαγωγών και υπεραγωγών σε διάφορα υλικά υποστρώματος. Κάθε μέθοδος παρουσιάζει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Καμία τεχνική δεν είναι ιδανική και είναι πιθανόν να μην καλύπτει όλες τις επιθυμητές προδιαγραφές, όπως το κόστος εξοπλισμού, οι παράμετροι εναπόθεσης και η φύση του υλικού του υποστρώματος.

Οι κατηγορίες των τεχνικών εναπόθεσης παρουσιάζονται στη συνέχεια, όπου έχουμε ομαδοποιημένες τις τεχνολογίες των λεπτών υμενίων σύμφωνα με τις τεχνικές εξάχνωσης, τις τεχνικές εκκένωσης αίγλης, τις χημικές διεργασίες αέριας φάσης και τις χημικές διεργασίες υγρής φάσης [1.9].

Τεχνικές εξάχνωσης (Evaporative methods)

Εξάχνωση υπό κενό (Vacuum Evaporation)

Conventional vacuum evaporation

Molecular-beam epitaxy (MBE)

Electron-beam evaporation

Reactive evaporation

Τεχνικές εκκένωσης αίγλης (Glow-discharge processes)

Ιοντοβολή (Sputtering)

Diode sputtering

Reactive sputtering

Bias sputtering (ion plating)

Magnetron sputtering

Ion beam deposition

Ion beam sputter deposition

Cluster beam deposition (CBD)

Διαδικασίες πλάσματος (Plasma Processes)

Plasma-enhanced CVD

Plasma oxidation

Plasma mediation

Plasma polymerization

Plasma nitridation

Plasma reduction

Microwave ECR plasma

CVD Cathodic arc deposition

Τεχνικές χημικής διεργασίας αέριας φάσης (Gas-phase chemical processes)

Χημική Εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition)

CVD epitaxy

Atmospheric-pressure CVD (APCVD)

Low-pressure CVD (LPCVD)

Metalorganic CVD (MOCVD)

Photo-enhanced CVD (PHCVD)

Laser-induced CVD (PCVD)

Electron-enhanced CVD

Τεχνικές χημικής διεργασίας υγρής φάσης (Liquid-phase chemical techniques)

Ηλεκτρικές διαδικασίες (Electro Processes)

Electroplating

Electroless plating

Electrolytic anodization

Chemical reduction plating

Chemical displacement plating

Electrophoretic deposition

Μηχανικές τεχνικές (Mechanical Techniques)

Spray pyrolysis

Spray-on techniques

Spin-on techniques

Printing techniques

Η επίδοση και το κόστος κατασκευής των υλικών των λεπτών υμενίων εξαρτάται από τις μεθόδους σύνθεσης. Γενικά, οι τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων είναι είτε καθαρά φυσικές, όπως οι μέθοδοι εξάτμισης (evaporative methods), είτε καθαρά χημικές, όπως οι χημικές διεργασίες αέριας και υγρής φάσης (gas-phase/liquid-phase chemical processes). Ωστόσο, ένας σημαντικός αριθμός τεχνικών που βασίζονται σε εκκενώσεις αίγλης (glow discharges) και σε αντιδραστική ιοντοβολή (reactive sputtering) συνδυάζουν τόσο τις φυσικές όσο και τις χημικές αντιδράσεις. Αυτές οι διαδικασίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως φυσικοχημικές μέθοδοι [1.10].

1.2.1 Τεχνολογίες εξάχνωσης (Evaporative Technologies)

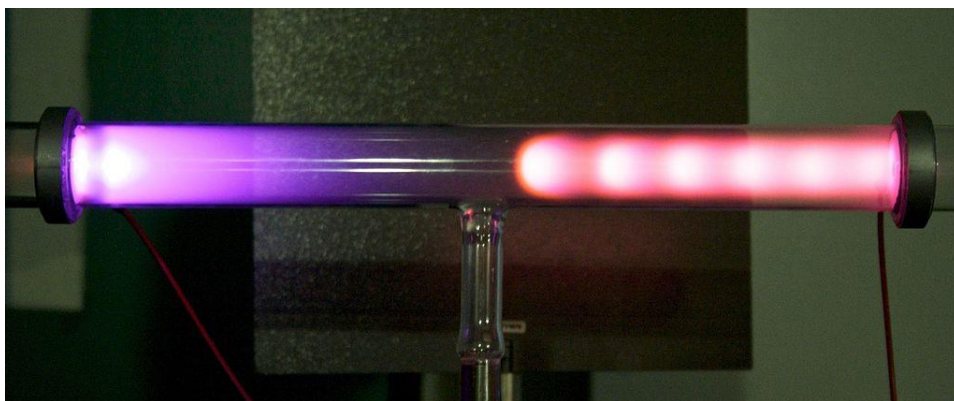
Παρόλο που είναι από τις παλαιότερες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων, η θερμική εξάχνωση ή εξάχνωση σε κενό, χρησιμοποιείται ακόμη ευρέως στα εργαστήρια και στη βιομηχανία για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων μετάλλου. Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στη μέθοδο αυτή είναι οι ακόλουθες: (i) παράγεται ατμός με βρασμό ή εξάχνωση ενός αρχικού υλικού, (ii) ο ατμός μεταφέρεται από την πηγή στο υπόστρωμα και (iii) ο ατμός συμπυκνώνεται σε ένα στερεό υμένιο στην επιφάνεια του υποστρώματος [1.11].

1.2.2. Τεχνολογίες εκκένωσης αίγλης (Glow-Discharge Technologies)

Τα φαινόμενα του ηλεκτροδίου και της αέριας φάσης σε διάφορα είδη εκκενώσεων με αίγλη, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.4, αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη πηγή διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση και τη χάραξη λεπτών υμενίων. Η ευρεία εκμετάλλευση αυτών των φαινομένων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών χρήσιμων διεργασιών για εναπόθεση, όπως παρατίθενται παραπάνω.

1.2.3. Χημικές διεργασίες αέριας φάσης (Gas-Phase Chemical Processes)

Οι μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων με καθαρά χημικές διεργασίες στις φάσεις αερίου ή ατμού περιλαμβάνουν χημική εναπόθεση ατμών και θερμική οξείδωση. Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι μια διαδικασία σύνθεσης υλικών με την οποία τα συστατικά της φάσης του ατμού αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω σε μια επιφάνεια υποστρώματος για να σχηματίσουν ένα στερεό προϊόν [1.12].



Εικόνα 1.4: Μια κλασική διαδικασία εκκένωσης αίγλης σε ένα σωλήνα Crookes [1.13]

Αυτή η τεχνολογία εναπόθεσης έχει καταστεί ένα από τα σημαντικότερα μέσα για τη δημιουργία λεπτών υμενίων και επικαλύψεων μιας πολύ μεγάλης ποικιλίας υλικών που είναι απαραίτητα για την σύγχρονη τεχνολογία. Ειδικά, στα ηλεκτρονικά συστήματα, όπου είναι ανάγκη να πληρούνται οι πιο εξειδικευμένες απαιτήσεις καθαρότητας και σύστασης. Το κύριο χαρακτηριστικό της CVD είναι η ευελιξία της για τη σύνθεση τόσο απλών όσο και σύνθετων ενώσεων με σχετική ευκολία σε γενικά χαμηλές θερμοκρασίες.

1.2.4 Χημικές διεργασίες υγρής φάσης (Liquid-Phase Chemical Formation)

Η ανάπτυξη ανόργανων λεπτών υμενίων από την υγρή φάση με χημικές αντιδράσεις επιτυγχάνεται κυρίως με ηλεκτροχημικές διεργασίες, που περιλαμβάνουν ανοδίσωση και ηλεκτρολυτική επικάλυψη και με χημικές διεργασίες εναπόθεσης, οι οποίες περιλαμβάνουν αναγωγή, ηλεκτρολυτική επίστρωση, επικάλυψη μετατροπής και απόθεση μετατόπισης. Μια άλλη κατηγορία τεχνικών σχηματισμού λεπτών υμενίων από την υγρή φάση βασίζεται σε χημικά αντιδρώντα υμένια που έχουν εναποτεθεί με μηχανικές τεχνικές [1.11].

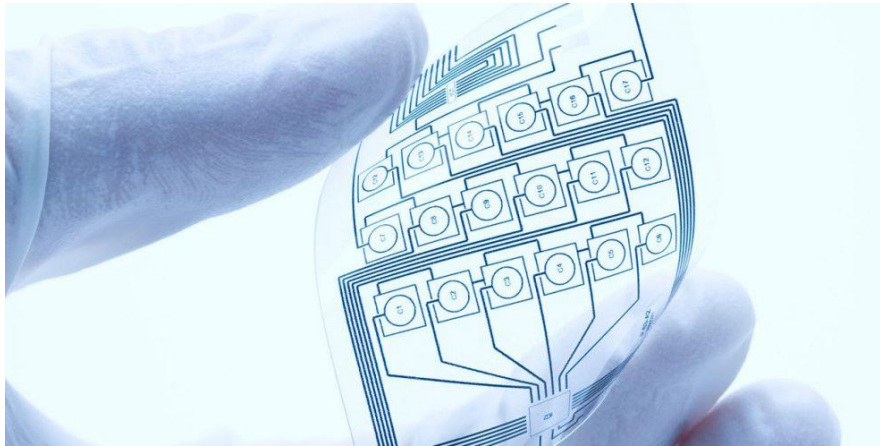
1.3. Κριτήρια επιλογής τεχνολογίας εναπόθεσης για συγκεκριμένες εφαρμογές

Η επιλογή μιας συγκεκριμένης τεχνολογίας για την εναπόθεση λεπτών υμενίων μπορεί να βασίζεται σε διάφορους παράγοντες. Ένα πλήθος λεπτών υμενίων διαφορετικών υλικών μπορεί να εναποτεθεί με μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Επομένως, δεν μπορούν να δοθούν γενικές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με το ποια θα είναι η καταλληλότερη τεχνολογία εναπόθεσης. Κατά την επιλογή μιας κατάλληλης τεχνολογίας εναπόθεσης για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετά κριτήρια, όπως τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά της διάταξης, η απόδοση και το κόστος του εξοπλισμού.

1.3.1. Εφαρμογές λεπτών υμενίων

Λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες εφαρμογές των λεπτών υμενίων, μπορούν να προσδιοριστούν οι ακόλουθες γενικές κατηγορίες.

Ηλεκτρονικές διατάξεις. Η κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων, ιδιαίτερα διατάξεων στερεάς κατάστασης και μικροηλεκτρονικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, έχει αναμφισβήτητα βρει τις ευρύτερες και πιο απαιτητικές εφαρμογές για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων. Αυτά τα υμένια γενικά αποτελούνται από υλικά ημιαγωγών, διηλεκτρικά και μονωτικά υλικά καθώς και μεταλλικούς αγωγούς πυριτίου [1.14]. Στην Εικόνα 1.5 απεικονίζεται ένα τυπωμένο ηλεκτρονικό σύστημα για εφαρμογές στην ιατρική.



Εικόνα 1.5: Τυπωμένο ηλεκτρονικό σύστημα για εφαρμογές στην ιατρική [1.15].

Οπτικές επικαλύψεις. Οι οπτικές επικαλύψεις εφαρμόζονται για αντιανακλαστικούς λόγους, ως φίλτρα παρεμβολής σε ηλιακούς συλλέκτες, ως ηλιακοί ανακλαστήρες υπέρυθρων γυάλινων πλακών και σε οπτικά λέιζερ. Κατά την κατασκευή των οπτικών φίλτρων, τα λεπτά υμένια με διαβαθμισμένο δείκτη διάθλασης αποτίθενται σε προμορφώματα (preforms) από τα οποία αντλούνται οι οπτικές ίνες. Αυτές οι επικαλύψεις απαιτούν διηλεκτρικά υλικά με επακριβώς καθορισμένους δείκτες διάθλασης και απορρόφησης. Τα οπτικά συστήματα λέιζερ απαιτούν μεταλλικές ανακλαστικές επικαλύψεις οι οποίες θα πρέπει να αντέχουν υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας. Οι υπέρυθρες ανακλαστικές επικαλύψεις εφαρμόζονται σε λαμπτήρες πυράκτωσης για την αύξηση της έντασης της φωτεινής ροής [1.16].

Μαγνητικές ταινίες για αποθήκευση δεδομένων. Τα λεπτά υμένια μαγνητικών υλικών έχουν βρει ευρεία εμπορική εφαρμογή για αποθήκευση δεδομένων σε υπολογιστές και συστήματα ελέγχου. Τα υποστρώματα μπορούν να είναι μεταλλικά, γυάλινα ή πλαστικά πολυμερή υλικά.

Διατάξεις οπτικής αποθήκευσης δεδομένων. Τα λεπτά υμένια βρίσκουν αυξανόμενη εμπορική χρήση για διατάξεις οπτικής αποθήκευσης δεδομένων σε συμπαγείς δίσκους και σε εφαρμογές μνήμης των υπολογιστών.

Αντιστατικές επικαλύψεις. Τα λεπτά υμένια από αγωγίμα ή ημιαγωγίμα υλικά εναποτίθενται με σκοπό την προστασία από ηλεκτροστατικές εκκενώσεις.

Επικαλύψεις σκληρών επιφανειών. Οι επικαλύψεις λεπτών υμενίων από καρβίδια, πυριτίδια, νιτρίδια και βορίδια βρίσκουν αυξημένες χρήσεις για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών φθοράς μεταλλικών επιφανειών για εργαλεία, έδρανα και εξαρτήματα μηχανών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επικαλύψεις “diamond-like carbon”, λόγω των ιδιοτήτων διασποράς της θερμότητας αυτού του υλικού, της ηλεκτρικής μόνωσης, της σκληρότητας και της αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες και στην ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Στην Εικόνα 1.6 παρουσιάζεται ένα δείγμα επικάλυψης “diamond-like carbon” σε εργαλεία [1.17].



Εικόνα 1.6: Diamond-like carbon επικαλύψεις σε εργαλεία με τη μέθοδο CVD [1.18].

1.3.2. Χαρακτηριστικά των υλικών

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του υλικού των εναποτιθέμενων υμενίων θα είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή μιας τεχνολογίας εναπόθεσης. Σε πολλές περιπτώσεις, αν όχι σε όλες, τα χαρακτηριστικά των λεπτών υμενίων μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικά από τις ιδιότητες του στερεού υλικού, δεδομένου ότι τα υμένια έχουν μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο από τα στερεά υλικά. Επιπλέον, η μορφολογία, η δομή, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των υμενίων μπορεί επίσης να είναι αρκετά διαφορετικά από εκείνα των στερεών υλικών.

Οι επιφανειακές ιδιότητες του υποστρώματος μπορούν να επηρεάσουν δραστικά τα χαρακτηριστικά των λεπτών υμενίων λόγω της επιφανειακής μόλυνσης, της διαδικασίας πυρηνοποίησης, της επιφανειακής κινητικότητας, των χημικών επιφανειακών αντιδράσεων, των προσροφημένων αερίων, των καταλυτικών ή ανασταλτικών επιδράσεων στην ανάπτυξη των υμενίων, της επιφανειακής τοπογραφίας και του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, εξαιτίας της αναντιστοιχίας της θερμικής διαστολής [1.19].

Οι κύριες φυσικές και χημικές παράμετροι των υμενίων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής.

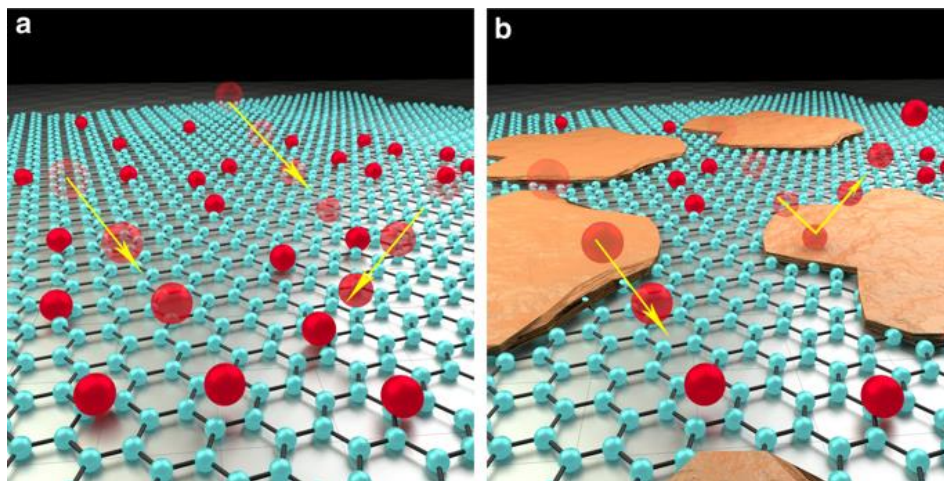
- Ηλεκτρικές: αγωγιμότητα για αγωγή υμένα, διηλεκτρική σταθερά, διηλεκτρική αντοχή, διηλεκτρική απώλεια, σταθερότητα κάτω από δυναμικό πολώσεως, ηλεκτρομεταφορά.
- Θερμικές: συντελεστής επέκτασης, θερμική αγωγιμότητα, διακύμανση θερμοκρασίας όλων των ιδιοτήτων, θερμοκρασία θερμική σύντηξης, πτητικότητα και πίεση ατμών.
- Μηχανικές: εσωτερική και σύνθετη καταπόνηση, προσκόλληση, σκληρότητα, πυκνότητα, ελαστικότητα.
- Οπτικές: δείκτης διάθλασης, απορρόφηση, διπλή διάθλαση, φασματικά χαρακτηριστικά, διασπορά.
- Χημικές: σύνθεση, προσμίξεις, δραστικότητα με υπόστρωμα και περιβάλλον, θερμοδυναμική σταθερότητα, ρυθμός αποτύπωσης, αντοχή στη διάβρωση, τοξικότητα, σταθερότητα.
- Μαγνητικές: μαγνητική αντίσταση, μαγνητική επαγωγή, μαγνητική διαπερατότητα.

1.3.3. Τεχνολογίες επεξεργασίας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχει διαθέσιμη μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογιών επεξεργασίας για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων. Οι τεχνολογίες διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό στις φυσικές και χημικές αρχές λειτουργίας τους και στους εμπορικά διαθέσιμους τύπους του εξοπλισμού. Κάθε τεχνολογία επεξεργασίας έχει αναπτυχθεί ή εξελιχθεί επειδή παρουσιάζει μοναδικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων. Ωστόσο, κάθε τεχνολογία επεξεργασίας έχει τους δικούς της περιορισμούς. Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των υμενίων, είναι απαραίτητη η κατανόηση των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών που ισχύουν σε κάθε περίπτωση.

Το επιθυμητό πάχος του υμενίου είναι στενά συνδεδεμένο με τους ρυθμούς εναπόθεσης, δεδομένου ότι οι οικονομικές εκτιμήσεις καθορίζουν, σε μεγάλο βαθμό, την επιλογή της πλέον κατάλληλης τεχνολογίας εναπόθεσης [1.20]. Τα λεπτά υμένια καλύπτουν ένα εύρος πάχους περίπου από 1 nm έως αρκετά μικρόμετρα ή από μονοστρωματικές μεμβράνες έως πάχη που πλησιάζουν τα χαρακτηριστικά των στερεών υλικών.

Μεγάλη σημασία έχει και η πυκνότητα των σωματιδίων που σχετίζεται με το εναποτιθέμενο υμένιο. Τα σωματίδια που προέρχονται από τον εξοπλισμό, το υπόστρωμα, το περιβάλλον ή τα αντιδρώντα υλικά μπορεί να προκαλέσουν σοβαρούς περιορισμούς στην αποτελεσματικότητα μιας διεργασίας εναπόθεσης ή του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα στην κατασκευή μικροηλεκτρονικών συσκευών υψηλής πυκνότητας όπου το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να είναι ίσο ή να υπερβαίνει τις ελάχιστες διαστάσεις της συσκευής. Οι διεργασίες εναπόθεσης για μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένα κυκλώματα απαιτούν, ή θα απαιτούν στο άμεσο μέλλον, πυκνότητα σωματιδίων μικρότερη από 0.1 ανά cm^2 για σωματίδια μικρότερα των 0.2 μm σε διάμετρο [1.21]. Στην Εικόνα 1.7 απεικονίζεται μια καθαρή και μια μολυσμένη επιφάνεια γραφένιου για μοριακή αλληλεπίδραση.

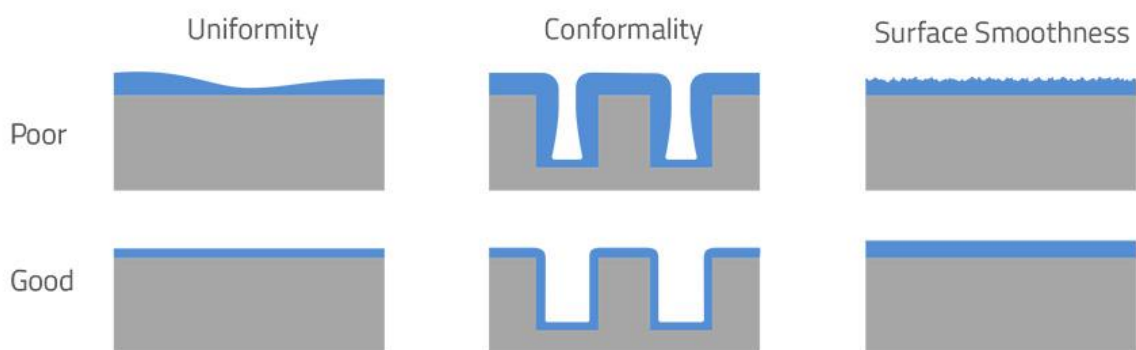


Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της διαθέσιμης επιφάνειας του γραφένιου για μοριακή αλληλεπίδραση, α) καθαρή επιφάνεια έναντι β) μολυσμένης επιφάνειας. Οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν μόρια που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την επιφάνεια, ενώ τα πορτοκαλί σχήδια αντιπροσωπεύουν τους ρύπους [1.22].

Όλος ο εξοπλισμός εναπόθεσης των υμενίων είναι αρκετά ευαίσθητος στο περιβάλλον επεξεργασίας. Κάποιες από τις διεργασίες εναπόθεσης που θα περιγραφτούν στα επόμενα κεφάλαια λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα πιέσεων μέσα στον θάλαμο αντίδρασης. Για τη σωστή πίεση ή για τον έλεγχο του υπολειπόμενου αερίου μέσα στο θάλαμο αντίδρασης, θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η ταχύτητα διαρροής των εξωτερικών αερίων. Για την τεχνική επιταξίας μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE) των λεπτών υμενίων, για παράδειγμα, απαιτείται μέγιστος ρυθμός διαρροής 10^{-12} torr-liter/cm²-sec, ενώ κάποιες άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας μπορούν εύκολα να αντέξουν πολύ υψηλότερα ποσοστά διαρροών [1.23].

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα αρχικά υλικά και στην μεταφορά τους στον αντιδραστήρα εναπόθεσης. Μπορούν όχι μόνο να είναι μια δύσκολα ανίχνευση πηγής μόλυνσης, αλλά μπορούν επίσης και να επηρεάσουν την ομοιομορφία των εναποτιθέμενων υμενίων. Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση των υμενίων μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Έχουν αναπτυχθεί ειδικές τεχνικές για την μεταφορά κάθε τύπου αρχικού υλικού και ρυθμού μεταφοράς στον αντιδραστήρα εναπόθεσης.

Η καθαρότητα του εναποτιθέμενου υμενίου δεν εξαρτάται μόνο από την καθαρότητα των αρχικών υλικών, που παραδίδονται στον αντιδραστήρα και τη στεγανότητα του συστήματος. Εξαρτάται επίσης σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία καθαρισμού του υποστρώματος. Έχουν αναπτυχθεί τεχνικές εναπόθεσης που επιτρέπουν την εναπόθεση υμενίων με επίπεδα καθαρότητας έως 10^{12} άτομα πρόσμειξης ανά cm³ [1.25]. Στην Εικόνα 1.8 απεικονίζονται κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να πληροί ένα εναποτιθέμενο υμένιο.



Εικόνα 1.8: Επιθυμητά χαρακτηριστικά μιας εναπόθεσης λεπτών υμενίων [1.24].

Η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα των διαδικασιών έχουν μεγάλη σημασία, ιδιαίτερα στην κατασκευή μεγάλης κλίμακας συσκευών ημιαγωγών. Πολλοί διαφορετικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία εναπόθεσης και είναι εξαιρετικά σημαντικό να κατανοήσουμε και να ελέγξουμε αυτές τις παραμέτρους [1.26]. Για να είναι αποδεκτή η διαδικασία εναπόθεσης ενός λεπτού υμενίου για την κατασκευή διατάξεων, απαιτείται συχνά ένας εκτενής και προσεκτικός χαρακτηρισμός των διαδικασιών και του εξοπλισμού. Οποιοσδήποτε αστάθειας διαδικασιών ή μη ελέγξιμες παράμετροι απόθεσης πρέπει να προσδιοριστούν και να διορθωθούν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Η ομοιομορφία των εναποτιθέμενων υμενίων, τόσο σε πάχος όσο και σε σύνθεση, αποτελεί την βασική ανησυχία για τις περισσότερες διαδικασίες εναπόθεσης. Στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, οι μικρές διακυμάνσεις της ομοιομορφίας του υμενίου μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την παραγωγική απόδοση.

Οι διεργασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων για την κατασκευή στερεών υλικών απαιτούνται σε πολλά βήματα στην διαδικασία παραγωγής. Είναι σημαντικό να επιλέγονται συμβατές διεργασίες εναπόθεσης που δεν παρεμβαίνουν στις δομές που έχουν ήδη ενσωματωθεί στη διάταξη. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας, η οποία πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις θερμικές επιδράσεις, τη χημική και μεταλλουργική συμβατότητα, καθώς και τις λειτουργικές απαιτήσεις και περιορισμούς, αποτελεί μείζονα παράγοντα για την επιτυχή επιλογή της διαδικασίας [1.27].

1.3.4. Εξοπλισμός παραγωγής λεπτών υμενίων

Ο εξοπλισμός για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις βασικές κατηγορίες: α) εξοπλισμός εναπόθεσης λεπτών υμενίων για έρευνα και ανάπτυξη, β) πρότυπος εξοπλισμός για τη μελέτη νέων ή καθιερωμένων διαδικασιών εναπόθεσης και γ) εξοπλισμός εναπόθεσης λεπτών υμενίων για την κατασκευή διατάξεων.

Ο εξοπλισμός εναπόθεσης για την έρευνα και ανάπτυξη νέων δομών διατάξεων πρέπει γενικά να πληροί εντελώς διαφορετικές απαιτήσεις από τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή διατάξεων σε μεγάλη κλίμακα. Ο εξοπλισμός έρευνας και ανάπτυξης απαιτεί υψηλό βαθμό ευελιξίας στις παραμέτρους εναπόθεσης, εξαιτίας των διάφορων υποστρωμάτων και στον εξοπλισμό παρακολούθησης της διαδικασίας. Η υψηλή απόδοση του προϊόντος και ο υψηλός βαθμός αυτοματοποίησης του εξοπλισμού συνήθως δεν απαιτούνται [1.28].

Ο εξοπλισμός εναπόθεσης των υμενίων που χρησιμοποιείται για κατασκευές μεγάλου όγκου σχεδιάζεται, στις περισσότερες περιπτώσεις, για ένα πολύ περιορισμένο φάσμα εφαρμογών. Το κύριο μέλημα είναι η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας του εξοπλισμού, η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως ο λόγος κόστους ανά διάταξη διαιρούμενο με την προστιθέμενη αξία στη διάταξη. Το κόστος του εξοπλισμού, το οποίο αποτελείται από το κόστος αγοράς, το κόστος απόσβεσης και συντήρησης, αποτελεί μείζονα παράγοντα για την επιλογή του εξοπλισμού εναπόθεσης. Η απόδοση του συστήματος, εκφρασμένη σε αριθμό υποστρωμάτων που υποβάλλονται σε επεξεργασία ανά ώρα για ένα δεδομένο πάχος μεμβράνης, αποτελεί επίσης σημαντικό κριτήριο επιλογής [1.29]. Στην Εικόνα 1.9 παρουσιάζονται κάποια συστήματα εναπόθεσης για PVD και CVD εφαρμογές.



Εικόνα 1.9: PVD και CVD συστήματα εναπόθεσης λεπτών υμενίων [1.30].

Η αξιοπιστία του εξοπλισμού, που χαρακτηρίζεται από το χρόνο λειτουργίας του εξοπλισμού, το μέσο χρόνο μεταξύ των βλαβών και το μέσο χρόνο επιδιόρθωσης, γίνεται ολοένα και περισσότερο μέρος των προδιαγραφών του εξοπλισμού. Το υψηλό κόστος κατασκευής εξοπλισμού για την εναπόθεση λεπτών υμενίων καθιστά αναγκαία την ευκολία συντήρησης και επισκευής. Επίσης, η ανεπιθύμητη εναπόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και στα εξαρτήματα πρέπει να ελαχιστοποιείται. Για το λόγο αυτό οι λειτουργίες αυτοκαθαρισμού που χρησιμοποιούν εκκενώσεις πλάσματος (plasma discharges) με αντιδραστικό αέριο κερδίζουν γρήγορα τη δημοτικότητα [1.31].

Μέχρι πρόσφατα, ο μεγαλύτερος αριθμός διατάξεων εναπόθεσης υμενίων ήταν τύπου επεξεργασίας παρτίδας. Κατά τη διαδικασία αυτή ένας περιορισμένος αριθμός επικαλυμμένων υποστρώματων φορτώνεται μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης και υφίσταται επεξεργασία ως μονάδα. Η επεξεργασία παρτίδων, αν και προσφέρει καλό έλεγχο της διαδικασίας, υποφέρει γενικά από περιορισμένη παραγωγικότητα. Ο χρόνος που απαιτείται για τη φόρτωση του υποστρώματος, την άντληση, τον καθαρισμό, την θερμική ισορροπία, την ανάκτηση και την ψύξη αντιπροσωπεύει σημαντικό ποσοστό του συνολικού χρόνου της επεξεργασίας παρτίδας [1.32].

Με τη διαθεσιμότητα όμως των συστημάτων ασφάλισης φορτίου, επιτρέποντας την εισαγωγή υποστρώματων μέσα στον θάλαμο του αντιδραστήρα χωρίς σημαντική διαταραχή της πίεσης και του περιβάλλοντος του θαλάμου επεξεργασίας, μπορεί να επιτευχθεί σημαντική βελτίωση στην απόδοση του προϊόντος και στην ποιότητα του υμενίου. Οι αντιδραστήρες συνεχούς διαδικασίας προσφέρουν τα πρόσθετα πλεονεκτήματα της ενσωμάτωσης σταδίων διεργασίας για τον καθαρισμό του υποστρώματος πριν από την εναπόθεση καθώς και για τις επεξεργασίες μετά την εναπόθεση, όπως η θερμική ανόπτηση [1.33].

Τέλος, η αυτοματοποίηση του εξοπλισμού εναπόθεσης σημειώνει ταχεία πρόοδο. Ένα αυτοματοποιημένο σύστημα κενού απεικονίζεται στην Εικόνα 1.10. Τα αυτοματοποιημένα συστήματα παρέχουν αυτόματη φόρτωση και εκφόρτωση, επεξεργασία ακολουθίας και έλεγχο μεταβλητών, όπως η πίεση του αντιδραστήρα, οι ροές αερίου και η θερμοκρασία υποστρώματος. Επιπλέον, ενσωματώνονται οι διαγνωστικές δυνατότητες ανίχνευσης και ανάλυσης των βλαβών του εξοπλισμού, των απαιτήσεων συντήρησης και της ακεραιότητας της διαδικασίας [1.31].

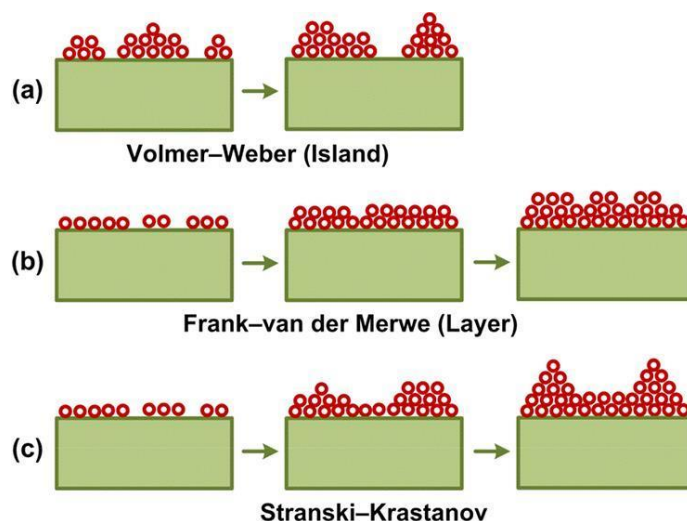


Εικόνα 1.10: Αυτοματοποιημένο σύστημα κενού με δυνατότητα χειρισμού πολλών δειγμάτων σε κάθε μονάδα, με τη βοήθεια ενός κεντρικού ρομπότ [1.34].

1.4. Τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι ανάπτυξης των υμενίων σε υποστρώματα, όπως απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 1.11. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης τρισδιάστατων νησίδων (island), ή της ανάπτυξης Volmer-Weber όπως αλλιώς λέγεται, μικρές συστάδες πυρηνοποιούνται απευθείας στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι συστάδες αναπτύσσονται στη συνέχεια σε νησίδες που με τη σειρά τους συγχωνεύονται σε ένα ενιαίο υμένιο. Αυτός ο τύπος ανάπτυξης συμβαίνει όταν τα εναποτιθέμενα άτομα συνδέονται ισχυρότερα μεταξύ τους παρά με το υπόστρωμα, όπως συχνά γίνεται σε μεταλλικές μεμβράνες σε μονωτήρες ή μολυσμένα υποστρώματα [1.35].

Η διδιάστατη ανάπτυξη σε στρώματα, ή ανάπτυξη Frank-Van der Merwe, εμφανίζεται όταν η σύνδεση μεταξύ των εναποτιθέμενων ατόμων είναι ίση ή μικρότερη από εκείνη μεταξύ των επιφανειακών ατόμων του υποστρώματος.



Εικόνα 1.11: Τρεις τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε μία καθαρή επιφάνεια [1.36].

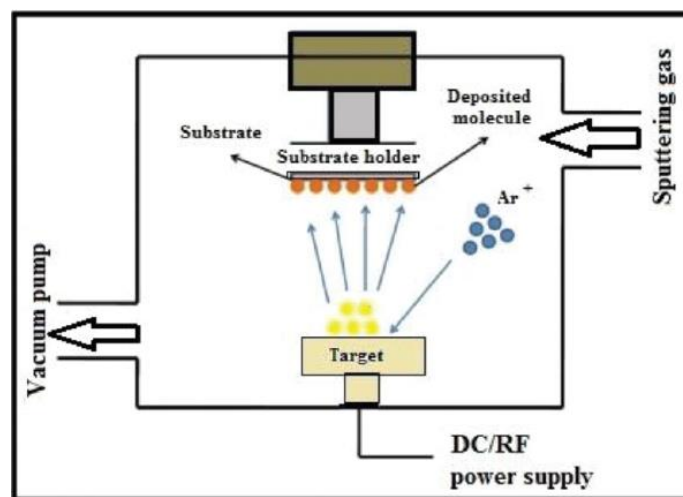
Ο τρίτος τρόπος ανάπτυξης, που συχνά αναφέρεται ως Stranski-Krastanov, είναι ένας συνδυασμός των δύο πρώτων. Στην περίπτωση αυτή, αφού πρώτα σχηματιστούν ένα ή περισσότερα στρώματα, η περαιτέρω ανάπτυξη στρώματος γίνεται δυσμενής και σχηματίζονται τρισδιάστατες νησίδες. Η μετάβαση από την διδιάστατη στην τρισδιάστατη ανάπτυξη δεν είναι πλήρως κατανοητή, αλλά μπορεί να δημιουργηθεί σε μερικές περιπτώσεις από την απελευθέρωση της ελαστικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υμένιο λόγω της αναντιστοιχίας πλέγματος των υμενίου/υποστρώματος [1.37].

Κεφάλαιο 2. Ιοντοβολή

2.1. Εισαγωγή

Η ιοντοβολή (sputtering) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την εναπόθεση λεπτών υμενίων σε υποστρώματα. Η τεχνική αυτή βασίζεται στο βομβαρδισμό με ιόντα ενός πηγαίου υλικού που ονομάζεται στόχος. Ο βομβαρδισμός με ιόντα παράγει ατμό που οφείλεται σε μια καθαρά φυσική διαδικασία, την ιοντοβολή του υλικού στόχου [2.1]. Συνεπώς, η τεχνική της ιοντοβολής είναι μέρος της κατηγορίας των φυσικών τεχνικών εναπόθεσης ατμού (physical vapor deposition, PVD), η οποία περιλαμβάνει και την τεχνική της εξάχνωσης που θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων με ιοντοβολή είναι η χρήση μιας μαγνητικά υποβοηθούμενης πηγής, στην οποία τα θετικά ιόντα που υπάρχουν στο πλάσμα, μιας μαγνητικά ενισχυμένης εκκένωσης λάμπης, βομβαρδίζουν το στόχο [2.2]. Το πλάσμα είναι ένα ιονισμένο αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Δημιουργείται στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος. Ο στόχος μπορεί να τροφοδοτηθεί με διαφορετικούς τρόπους, είτε από το συνεχές ρεύμα (DC) για τους αγωγίμους στόχους, είτε με ραδιοσυχνότητα (radio frequency, RF) για τους μη αγωγίμους στόχους, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος ιοντοβολής [2.3].

Η τεχνική της ιοντοβολής εφαρμόζεται σε διάφορες βιομηχανίες όπως είναι η επεξεργασία ημιαγωγών, το φινίρισμα επιφανειών και η κατασκευή κοσμημάτων. Η πιο διαδεδομένη βιομηχανική εφαρμογή είναι η εναπόθεση μετάλλων και η παραγωγή μονωτικών υλικών [2.4].

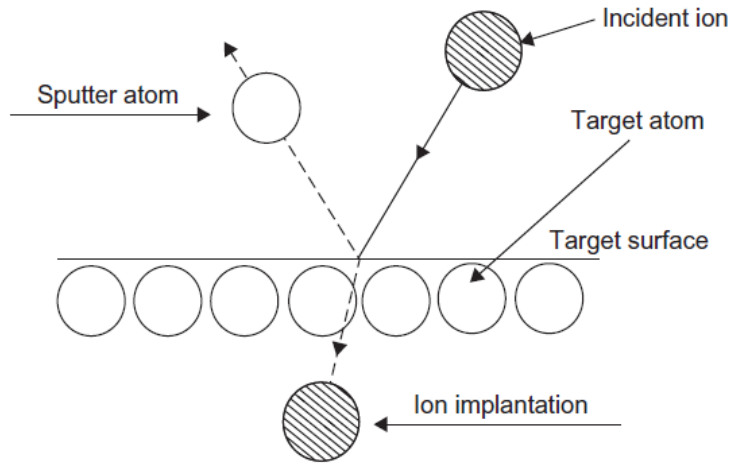
Η διαδικασία της ιοντοβολής έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους εναπόθεσης μετάλλων όπως η εξάχνωση, η επιμετάλλωση (plating) και η CVD. Η εναπόθεση με ιοντοβολή διακρίνεται από την εξάχνωση στο ότι παράγει ροή υψηλής ενέργειας, που έχει μεγάλη κινητικότητα επιφανείας και μπορεί, συνεπώς, να συμπυκνώνει λεία, πυκνά και συνεχή υμένα πιο εύκολα από την τεχνική της εξάχνωσης [2.5]. Έτσι, σε αντίθεση με την εξάχνωση ή την CVD, η ιοντοβολή διατηρεί τη στοιχειομετρία της πηγής στόχου αφού ο μηχανισμός φυσικού βομβαρδισμού της εκτόξευσης σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα μια σταθερή στοιχειομετρία στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η τεχνολογία εναπόθεσης με ιοντοβολή περιλαμβάνει πολλές παραλλαγές της βασικής διαδικασίας που περιγράφηκε παραπάνω [2.6]. Για παράδειγμα, οι επικαλύψεις μπορούν να σχηματιστούν:

1. Χρησιμοποιώντας μία πηγή αποτελούμενη από πολλά διαφορετικά υλικά.
2. Χρησιμοποιώντας πολλές διαφορετικές πηγές ταυτόχρονα για να παραχθεί ένα κράμα υμενίου.
3. Χρησιμοποιώντας πολλές πηγές διαδοχικά για να δημιουργηθεί μια σύνθεση με πολυεπίπεδη επίστρωση.
4. Με βομβαρδισμό ιόντων του αναπτυσσόμενου υμενίου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, προκειμένου να τροποποιηθεί η μικροδομή και η μικροχημεία του υμενίου.
5. Χρησιμοποιώντας ένα αέριο για να εισαχθεί ένα από τα υλικά επίστρωσης μέσα στο θάλαμο. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως αντιδραστική ιοντοβολή.

2.2. Φυσική θεωρία ιοντοβολής

Προκειμένου να κατανοήσουμε την διαδικασία της ιοντοβολής, είναι χρήσιμη μια ανασκόπηση των φυσικών μηχανισμών της. Η Εικόνα 2.2 δείχνει μια σχηματική απεικόνιση του τυπικού φαινομένου της ιοντοβολής. Το προσπίπτον σωματίδιο (incident ion) επιδρά στα άτομα της επιφάνειας (target atoms) ή κοντά στην επιφάνεια του στερεού με τόση ενέργεια ώστε να διασπάσει τους δεσμούς και να απομακρύνει τα άτομα. Εάν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ένα ή περισσότερα άτομα απομακρυνθούν από το στερεό, θεωρούνται ότι είναι διασκορπισμένα άτομα (sputtered atoms) [2.7].



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση του φυσικού φαινομένου της ιοντοβολής [2.1].

Συνεπώς, η ιοντοβολή πραγματοποιείται κάθε φορά που οποιοδήποτε σωματίδιο χτυπά μια επιφάνεια με αρκετή ενέργεια για να απομακρύνει ένα άτομο από την επιφάνεια αυτή. Η απόδοση της ιοντοβολής εκφράζεται από το λόγο του αριθμού των ατόμων που εκπέμπονται προς τα προσπίπτοντα άτομα [2.4].

Η διαδικασία της ιοντοβολής μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικά προσπίπτοντα σωματίδια, συμπεριλαμβανομένων ατόμων, ιόντων, ηλεκτρονίων, φωτονίων, νετρονίων, καθώς και μορίων και μοριακών ιόντων. Σχεδόν πάντα, σε όλες τις περιπτώσεις, η ιοντοβολή χρησιμοποιεί βομβαρδισμό ιόντων είτε με ιόντα αδρανούς αερίου όπως το αργό και το κρυπτό είτε με μικρά μοριακά ιόντα [2.7].

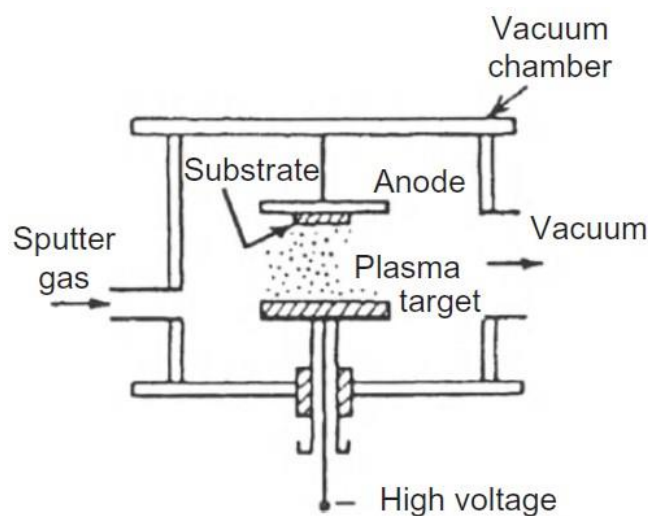
Η απόδοση για βομβαρδισμό μιας επιφάνειας με ένα ιόν ή ένα άτομο της ίδιας ενέργειας θα είναι ουσιαστικά ταυτόσημη. Η φυσική ιοντοβολή βασίζεται στη μεταφορά της φυσικής ορμής και της κινητικής ενέργειας από το προσπίπτον σωματίδιο στα άτομα της επιφάνειας και αυτό είναι ανεξάρτητο από το φορτίο του σωματιδίου [2.8].

2.3. Συστήματα ιοντοβολής

Υπάρχουν δύο κατηγορίες συστημάτων που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ιόντων. Τα συστήματα πλάσματος και τα συστήματα ιοντοβολής δέσμης ιόντων (ion beam sputtering, IBS). Η διαφορά ανάμεσα στα δύο συστήματα είναι ότι στην πηγή πλάσματος, η επιφάνεια που πρόκειται να βομβαρδιστεί έρχεται σε άμεση επαφή με το πλάσμα. Στην περίπτωση της δέσμης ιόντων, το πλάσμα διαχωρίζεται φυσικά από το στόχο και η δέσμη ιόντων εκβάλλεται από την πηγή των ιόντων για να βομβαρδίσει την επιφάνεια [2.9]. Προκειμένου να κατανοήσουμε τις αρχές των παραπάνω τεχνικών, θα κάνουμε μια σύντομη ανασκόπηση ορισμένων βασικών συστημάτων της ιοντοβολής.

2.3.1. DC δίοδος ιοντοβολής

Το σύστημα της DC δίοδου αποτελείται από ένα ζεύγος επίπεδων ηλεκτροδίων. Ένα από τα ηλεκτρόδια είναι κάθοδος και το άλλο είναι άνοδος. Η πάνω επιφάνεια της καθόδου, που επιδρά με το πλάσμα, καλύπτεται με ένα υλικό στόχου και η πίσω πλευρά ψύχεται με νερό. Τα υποστρώματα για την ανάπτυξη των υμενίων τοποθετούνται στην άνοδο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4. Όταν στο θάλαμο ιοντοβολής εισάγεται αέριο, συνήθως το αργό (Ar), με πίεση περίπου 0,1 Torr και εφαρμόζεται υψηλή τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων, ξεκινάει η εκκένωση λάμπης. Τα θετικά φορτισμένα, ιονισμένα άτομα αερίου (Ar) στην εκκένωση λάμπης επιταχύνονται κατά την πτώση της καθόδου και ιοντοβολούν τον στόχο, με αποτέλεσμα την εναπόθεση λεπτών υμενίων στα υποστρώματα [2.10].



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος DC δίοδου [2.11].

Στο σύστημα της DC δίοδου, τα διασκορπισμένα σωματίδια συγκρούονται με τα μόρια του αερίου και τελικά διαχέονται στο υπόστρωμα, καθώς η πίεση του αερίου είναι υψηλή και η μέση ελεύθερη διαδρομή των διασκορπισμένων σωματιδίων είναι μικρότερη από την απόσταση των ηλεκτροδίων.

Η τεχνική της DC ιοντοβολής είναι ο πιο βασικός και φθηνός τύπος για τη φυσική εναπόθεση μετάλλων και ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών στόχων. Δύο σημαντικά πλεονεκτήματα του συστήματος DC, ως πηγή ενέργειας, για αυτή τη διαδικασία είναι ότι είναι εύκολα ελέγξιμο και αποτελεί μια επιλογή χαμηλού κόστους για εναπόθεση μετάλλων για επικάλυψη. Η τεχνική χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ημιαγωγών για τη δημιουργία κυκλωμάτων μικροτσιπ σε μοριακό επίπεδο, για επιχρίσματα από χρυσό σε κοσμήματα, ρολόγια και άλλα διακοσμητικά φινιρίσματα καθώς και για μη ανακλαστικές επικαλύψεις σε γυαλί και οπτικά εξαρτήματα [2.12].



Εικόνα 2.4: Μονάδα κενού DC και RF ιοντοβολής [1.13].

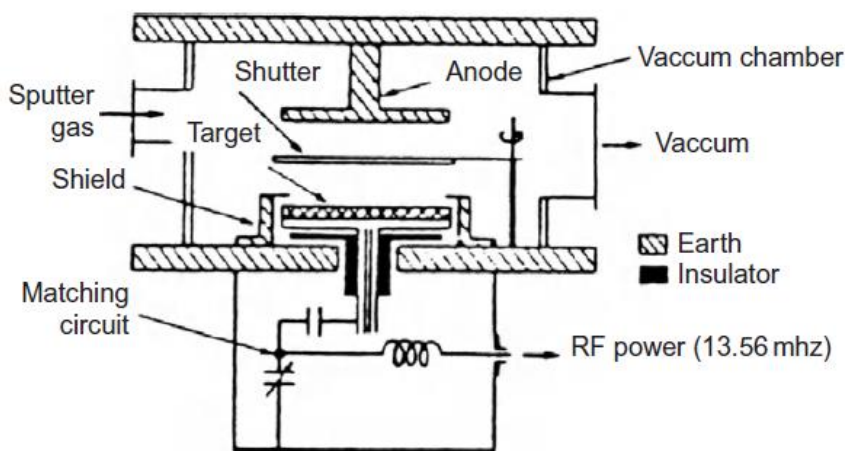
2.3.2. RF δίοδος ιοντοβολής

Λόγω της περιορισμένης ικανότητας της συσκευής δίοδου DC να επιτυγχάνει υψηλά επίπεδα ιονισμού αερίων και ιοντοβολής της καθόδου, μια εξέλιξη της συσκευής δίοδου DC αντικατέστησε την τροφοδοσία DC με μια πηγή RF εναλλασσόμενου ρεύματος. Η τυπική ραδιοσυχνότητα που παρέχεται στα ηλεκτρόδια είναι 13,56 MHz ή κάποια πολλαπλάσια ($2\times$ ή $3\times$). Η δίοδος RF λειτουργεί επίσης με έναν ελαφρώς διαφορετικό τρόπο από τη δίοδο DC [2.14].

Με την αντικατάσταση του μεταλλικού στόχου με έναν στόχο μονωτικού υλικού σε ένα σύστημα ιοντοβολής DC δίοδου, η εκκένωση λάμψης της ιοντοβολής δεν μπορεί να διατηρηθεί λόγω της άμεσης συσσώρευσης επιφανειακού φορτίου θετικών ιόντων στην μπροστινή πλευρά του μονωτικού υλικού. Για να διατηρηθεί η εκκένωση λάμψης με στόχο μονωτικού υλικού, η τάση συνεχούς ρεύματος DC αντικαθίσταται από τροφοδοσία RF εναλλασσόμενου ρεύματος [2.15]. Αυτό το σύστημα ονομάζεται RF δίοδος ιοντοβολής και αποτελεί παραλλαγή του προηγούμενου συστήματος, κυρίως ως προς την εναπόθεση υλικών που δεν είναι αγώγιμα. Στην Εικόνα 2.6 απεικονίζεται ένα τέτοιο σύστημα.

Η ιοντοβολή στην RF εκκένωση παρατηρήθηκε από τους Robertson και Clapp το 1933 [2.16], όταν διαπίστωσαν ότι η γυάλινη επιφάνεια ενός σωλήνα εκκένωσης ιοντοβολήθηκε κατά τη διάρκεια της RF εκκένωσης. Στη δεκαετία του 1960, η ιοντοβολή με την RF εκκένωση χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των διηλεκτρικών λεπτών υμενίων, καθώς αναπτύχθηκε ένα πρακτικό RF σύστημα. Επί του παρόντος, η τεχνική της RF ιοντοβολής κατέχει σημαντική θέση στην εναπόθεση λεπτών υμενίων [2.7].

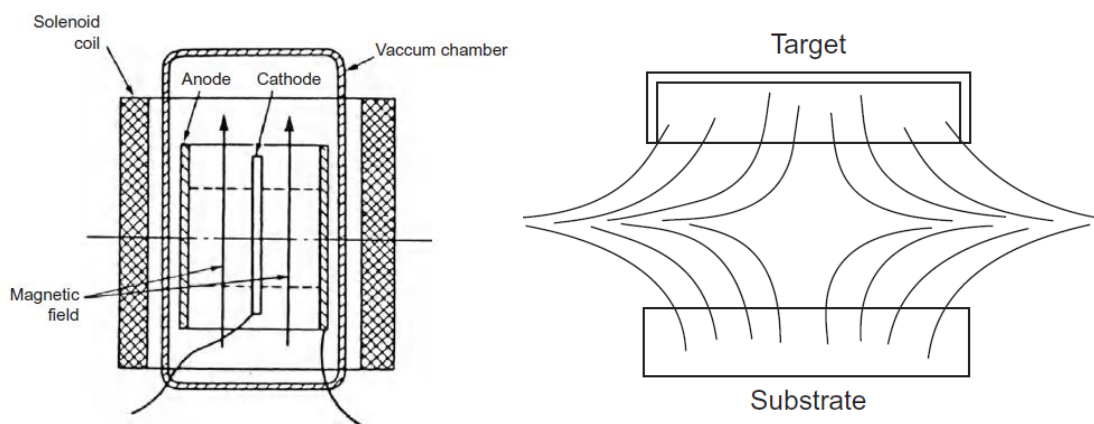
Το σύστημα ιοντοβολής με δίοδο RF απαιτεί ένα δίκτυο αντιστάθμισης της αντίστασης μεταξύ του τροφοδοτικού και του θαλάμου εκκένωσης. Η σύνθετη αντίσταση της τροφοδοσίας RF είναι σχεδόν πάντα 50 Ω ενώ η σύνθετη αντίσταση της εκκένωσης λάμψης είναι μεταξύ 1-10 kΩ. Στο σύστημα της RF ιοντοβολής, ένας πυκνωτής φραγμού συνδέεται μεταξύ του αντίστοιχου δικτύου και του στόχου. Η περιοχή του στόχου είναι πολύ μικρότερη από τη γειωμένη άνοδο και το τοίχωμα του θαλάμου. Αυτή η ασύμμετρη διάταξη ηλεκτροδίου προκαλεί αρνητικό δυναμικό πολώσεως στο στόχο και αυτό με τη σειρά του προκαλεί ιοντοβολή στο RF σύστημα [2.17].



Εικόνα 2.5: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος RF δίοδου [2.18].

2.3.3. Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή

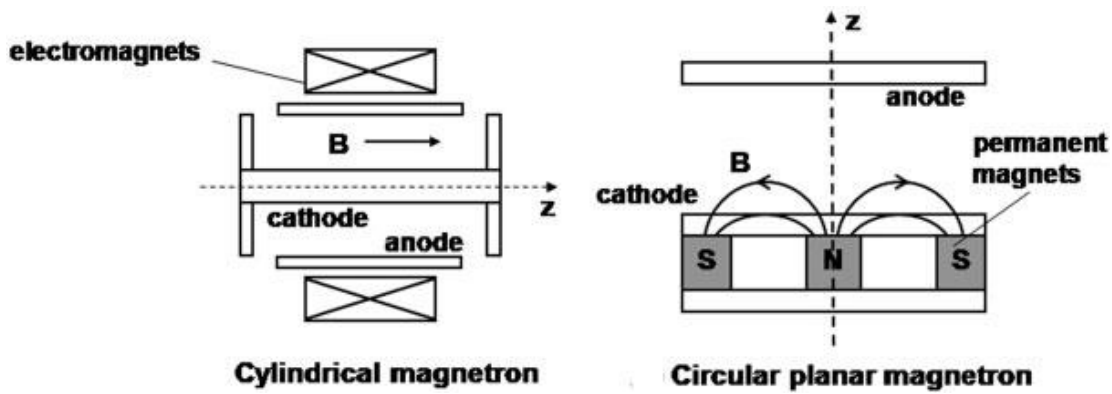
Η ιοντοβολή χαμηλής πίεσης είναι μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνικές για την παραγωγή διατάξεων λεπτών υμενίων. Το 1935, ο Penning μελέτησε αρχικά την ιοντοβολή χαμηλής πίεσης στην οποία ένα εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο υπερκαλύφθηκε σε ένα σωλήνα DC εκκένωσης [2.19]. Το πειραματικό σύστημα αποτελείται από ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια με αξονικό μαγνητικό πεδίο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6. Ο Penning διαπίστωσε ότι η επικάλυψη του μαγνητικού πεδίου μείωσε την πίεση του αερίου και προκάλεσε την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης των υμενίων με ιοντοβολή. Εκείνη την εποχή, το σύστημα αυτού του είδους δεν χρησιμοποιήθηκε ιδιαίτερα στην πράξη.



Εικόνα 2.6: Αριστερά απεικονίζεται το πειραματικό σύστημα του Penning και δεξιά το τετραπολικό μαγνητικό πεδίο για ένα σύστημα μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής [2.4].

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή επανεξετάστηκε ως μια ελκυστική διαδικασία για την εναπόθεση λεπτών υμενίων. Την περίοδο εκείνη, ο Kay και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εκκένωση λάμψης παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου σε σχέση με την εναπόθεση των λεπτών υμενίων. Διαπίστωσαν ότι, το τετραπολικό μαγνητικό πεδίο, όπως αυτό που απεικονίζεται στην Εικόνα 2.6, αυξάνει την πυκνότητα των ιόντων στην κάθοδο, κατά περισσότερο από μία τάξη μεγέθους συνοδευόμενη από την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης [2.20].

Δύο συστήματα μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων. Ο ένας είναι ο κυλινδρικός τύπος (cylindrical type) και ο άλλος είναι ο επίπεδος τύπος (planar type) οι οποίοι απεικονίζονται στην Εικόνα 2.7. Αν και οι κυλινδρικοί και οι επίπεδοι τύποι έχουν διαφορετικές γεωμετρίες, οι βασικές αρχές λειτουργίας τους είναι ίδιες, αλλά είναι γενικά ευκολότερο να κατανοηθούν από τη συμμετρία του κυλινδρικού τύπου. Ωστόσο, οι επίπεδοι τύποι της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής χρησιμοποιούνται ευρύτερα λόγω της ευκολίας στο σχεδιασμό και την κατασκευή τους [2.21].



Εικόνα 2.7: Αριστερά απεικονίζεται ένα κυλινδρικό σύστημα μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής, ενώ στα δεξιά απεικονίζεται ένα επίπεδο σύστημα μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής [2.22].

Γενικά, όλα τα παραπάνω συστήματα χρησιμοποιούν ισχυρά μαγνητικά πεδία, συνήθως από μόνιμους μαγνήτες, για να κρατήσουν τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια περιορισμένα στο χώρο κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Με τον περιορισμό των δευτερευόντων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του στόχου, ο χρόνος παραμονής τους στο πλάσμα είναι πολύ μεγαλύτερος με αποτέλεσμα μεγαλύτερο ιονισμό των ατόμων του αερίου ιοντοβολής, πυκνότερο πλάσμα και υψηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης των υμενίων [2.23]. Στην Εικόνα 2.8 απεικονίζεται ένα σύστημα διπλής λειτουργίας (DC-RF) μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής.



Εικόνα 2.8: Θάλαμος διπλής λειτουργίας (DC-RF) μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής [2.24].

2.3.4. Ιοντοβολή δέσμης ιόντων

Στο σύστημα εκκένωσης λάμπης, η πίεση του αερίου είναι τόσο υψηλή που τα εναποτιθέμενα υμένια ακτινοβολούνται από μόρια του αερίου κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους. Αυτό προκαλεί τον εγκλεισμό των μορίων του αερίου στα υμένια. Στο σύστημα ιοντοβολής δέσμης ιόντων (ion beam sputtering, IBS), τα προσπίπτοντα ιόντα παράγονται στην πηγή των ιόντων ενώ ο στόχος βομβαρδίζεται από τη δέσμη ιόντων σε ένα θάλαμο ιοντοβολής, που διαχωρίζεται από την πηγή των ιόντων [2.25].

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, ο Chopra και ο Randlett δημιούργησαν το σύστημα IBS ιόντων και έδειξαν πώς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση λεπτών υμενίων από μέταλλα και μονωτικά υλικά. Πιο πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί οι πηγές ιόντων ευρείας δέσμης τύπου Kaufman για χρήση σε διάφορες εφαρμογές των λεπτών υμενίων. Αυτός ο τύπος πηγής έχει συνήθως έναν θάλαμο πλάσματος εντός της πηγής ιόντων με μια κάθοδο θερμού σύρματος. Τα ιόντα που δημιουργούνται στην πηγή μπορούν να επιταχυνθούν μέσω πλέγματος πολλαπλών ανοιγμάτων για να σχηματίσουν μια μεγάλη, έντονη δέσμη [2.26].

Η IBS τεχνική είναι η πιο αργή και ακριβή μέθοδος εναπόθεσης, αλλά παράγει επίσης τα λεπτότερα υμένια υψηλής ποιότητας με ακρίβεια. Στην Εικόνα 2.9 απεικονίζεται ένα σύστημα IBS, τέτοιου είδους συστήματα χρησιμοποιούνται ευρέως για τη χάραξη με ιοντοβολή ημιαγωγικών συσκευών [2.27]. Αυξημένο ενδιαφέρον, πιο πρόσφατα, έχει δοθεί στη χρήση της ιοντοβολής δέσμης ιόντων και για την ανάπτυξη των εξωτικών υλικών (exotic materials), όπως τα Aerogel, Super Helium και Ferrofluid.



Εικόνα 2.8: Σύστημα ιοντοβολής δέσμης ιόντων υψηλή κενού, για ακριβείς επιστρώσεις και διαδικασίες χάραξης [2.28].

2.4. Τεχνικές ιοντοβολής

Η εναπόθεση ιοντοβολής αποτελεί ένα γενικό όνομα για μια ποικιλία διαδικασιών. Με την ανάλυση των συστημάτων ιοντοβολής γίνεται φανερό πως ταξινομούνται και διακρίνονται οι διάφορες τεχνικές ιοντοβολής. Συνοπτικά, προκύπτουν οι τεχνικές με τις DC διόδους ιοντοβολής, RF διόδους ιοντοβολής, η μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή και η τεχνική ιοντοβολής δέσμης ιόντων. Παρακάτω, θα αναλυθούν οι τεχνικές της αντιδραστικής ιοντοβολής και της ιοντοβολής ηλεκτρομαγνήτη υψηλής ισχύος (high-power impulse magnetron sputtering , HiPIMS).

2.4.1. Αντιδραστική ιοντοβολή

Η πρώτη χρήση του όρου «αντιδραστική ιοντοβολή (reactive sputtering)» έγινε από τον Gabor Veszi [2.29], τον Ιανουαρίου του 1953, κατά τη διάρκεια διάλεξης σε συνέδριο του British Institution of Radio Engineers στο Λονδίνο. Το αντίστοιχο έγγραφο δημοσιεύθηκε τον Απρίλιο του 1953, περίπου έναν αιώνα μετά τα πρώτα πειράματα που καταγράφηκαν με την τεχνική εναπόθεσης ιοντοβολής και είκοσι χρόνια μετά τα πρωτοποριακά πειράματα του Overbeck με την τεχνική της αντιδραστικής ιοντοβολής [2.30].

Η ιοντοβολή ενός σύνθετου στόχου παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες. Εάν το υλικό της ιοντοβολής είναι μονωτής ή μέταλλο με αντίσταση, η μόνη μέθοδος για την εναπόθεση του υλικού είναι η RF ιοντοβολή, με συνακόλουθα τα προβλήματα της θερμικής συσσώρευσης, ρωγμών και συγκόλλησης των μονωτικών υλικών. Όπου είναι εφικτό, χρησιμοποιείται μια εναλλακτική μέθοδος για τις περισσότερες εφαρμογές των ημιαγωγών που είναι η ιοντοβολή ενός καθαρά μεταλλικού στόχου (συνήθως Ti, Ta, Al) σε συνδυασμό με την αντίδραση με το κατάλληλο αέριο, συνήθως άζωτο ή οξυγόνο, στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτή η τεχνική έχει το πλεονέκτημα ότι παρέχει περισσότερο έλεγχο επί της στοιχειομετρίας του εναποτιθέμενου υμενίου με τη ρύθμιση της ροής του αερίου [2.31].

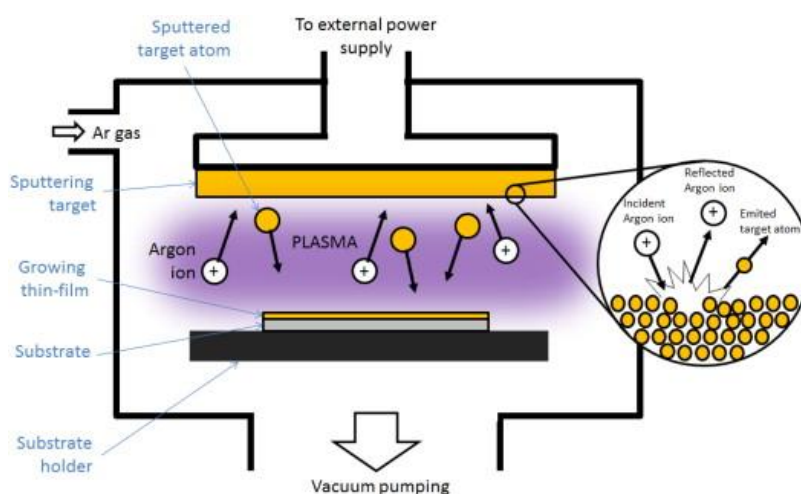
Η αντιδραστική ιοντοβολή ορίζεται από την αντίδραση μεταξύ ατόμων, που διασκορπίζονται από το μεταλλικό στόχο, και μορίων αντιδραστικού αερίου, που διαχέονται από ένα αέριο εκκένωσης στο υπόστρωμα για να παράγουν σύνθετα λεπτά υμένια. Η πιο σημαντική διαδικασία είναι η δισδιάστατη σύγκρουση ατόμων μετάλλου και μορίων αντιδραστικού αερίου στο υπόστρωμα. Όταν η αντίδραση συμβαίνει στο υπόστρωμα, το εναποτιθέμενο υμένιο γίνεται μέταλλο ή οξείδιο το οποίο επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον ρυθμό εναπόθεσης και την πίεση αερίου οξυγόνου [2.32].

Γενικά υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη αντιδραστικών πηγών, το ένα είναι πηγή αερίου και το άλλο μια σταθερή πηγή. Για τις πηγές αερίου της αντιδραστικής ιοντοβολής, ο στόχος είναι ένα καθαρό μέταλλο, κράμα ή μείγμα διάφορων ειδών. Η πηγή αερίου είναι ένα καθαρό ενεργό αέριο ή ένα αέριο μίγμα που αντιδρά με αδρανές αέριο. Το ενεργό αέριο περιλαμβάνει συστατικά στοιχεία, τα οποία εναποθέτουν τα επιθυμητά σύνθετα λεπτά υμένα. Διάφορα είδη αντιδραστικών αερίων έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση ενώσεων από μεταλλικούς στόχους [2.33]. Στον Πίνακα 2.1 απεικονίζονται κάποια από αυτά.

Μίγμα	Ενεργό αέριο ή υγρό
Οξείδιο	O_2 ή H_2O
Νιτρίδιο	N_2 ή NH_3
Οξυ-νιτρίδια	$O_2 + N_2$
Σουλφίδια	H_2S
Καρβίδια	C_2H_2 ή CH_4
Φθορίδια	HF ή CF_4

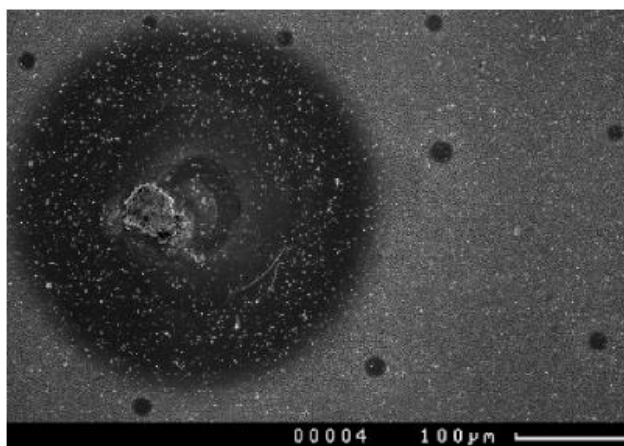
Πίνακας 2.1: Αντιδραστικά αέρια που χρησιμοποιούνται στην αντιδραστική ιοντοβολή

Ένας τυπικός θάλαμος αντιδραστικής ιοντοβολής είναι παρόμοιος με το σύστημα της DC διόδου ιοντοβολής και απεικονίζεται στην Εικόνα 2.10. Η πιο σημαντική διαφορά είναι η ικανότητα ροής ενός αντιδραστικού αερίου όπως το άζωτο ή το οξυγόνο. Υπάρχουν τρία βασικά προβλήματα που σχετίζονται με την αντιδραστική ιοντοβολή [2.31]. Το πρώτο είναι η δηλητηρίαση του στόχου, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.10, η οποία οδηγεί σε δημιουργία τόξου, η άνοδος που εξαφανίζεται και τέλος η υστέρηση της αντιδραστικής διαδικασίας.



Εικόνα 2.9: Θάλαμος αντιδραστικής ιοντοβολής [2.32].

Για τη μείωση των επιπτώσεων αυτών των προβλημάτων έχουν υιοθετηθεί διαφορετικές τεχνικές. Κάποιες από τις λύσεις περιλαμβάνουν τον διαχωρισμό, κατά την εισαγωγή, του αδρανούς και του αντιδραστικού αερίου, σε μια προσπάθεια να μειωθεί η δηλητηρίαση του στόχου. Μια επέκταση αυτού ήταν η χρήση ζωνών προστασίας μεταξύ γειτονικών αντιδραστικών διεργασιών για τη μείωση της διασταυρούμενης μόλυνσης και τον έλεγχο της δυναμικής ροής του αερίου. Επίσης, αναπτύχθηκε ένας πιο εξελιγμένος αυτόματος έλεγχος ανάδρασης και έλεγχος αερίων υψηλότερης ταχύτητας για να αποφευχθεί μια κατάσταση διαφυγής, επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο της αντιδραστικής διαδικασίας [2.33].



Εικόνα 2.10: Μικρογραφία που δείχνει βλάβη εξαιτίας τόξου στην επιφάνεια μιας κεραμικής επίστρωσης [2.31].

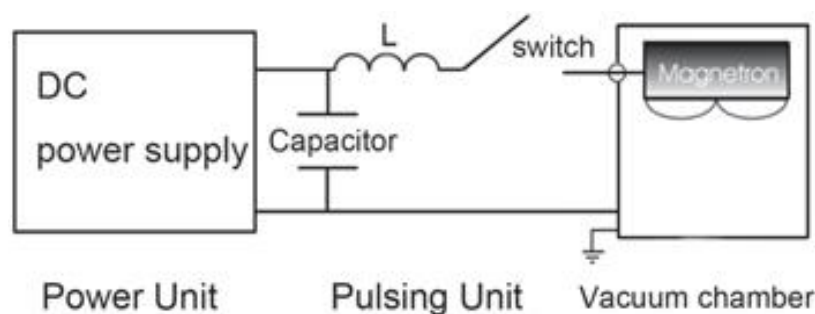
Η αντιδραστική ιοντοβολή μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για την εναπόθεση νιτριδίων, οξειδίων και άλλων ενώσεων, αλλά και για την παραγωγή νανοσύνθετων λεπτών υμενίων. Λόγω των μικρών κόκκων (1-20 nm), τα νανοσύνθετα υμένια εμφανίζουν νέες βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. αυξημένη σκληρότητα), που υπερβαίνει δύο ή και περισσότερες φορές εκείνη των χονδρόκοκκων υλικών. Επομένως, τα υμένια νανοσύνθετων υλικών μελετώνται εντατικά και αναπτύσσονται νέες μέθοδοι παραγωγής τους [2.32].

2.4.2. Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος

Ξεκινώντας από τα μέσα έως τα τέλη της δεκαετίας του 1990, αναπτύχθηκε μια άλλη παραλλαγή της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής, η οποία αργότερα έγινε γνωστή ως μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) [2.34]. Η τεχνική HiPIMS είναι μια σχετικά πρόσφατη προσθήκη στην τεχνολογία ιοντοβολής με βάση το πλάσμα.

Στη HiPIMS, εφαρμόζεται υψηλή ισχύς στο στόχο σε μονοπολικούς παλμούς, σε χαμηλό κύκλο λειτουργίας και σε χαμηλή συχνότητα επανάληψης, διατηρώντας τη μέση ισχύ περίπου δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την μέγιστη ισχύ [2.35]. Το αποτέλεσμα είναι υψηλή πυκνότητα πλάσματος και υψηλό κλάσμα ιονισμού του ατμού που έχει διασκορπιστεί. Το γεγονός αυτό, επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο της ανάπτυξης του υμενίου, με τον έλεγχο της ενέργειας και της κατεύθυνσης των ειδών εναπόθεσης. Αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι του συμβατικού συστήματος DC ιοντοβολής, όπου ο ατμός που έχει διασκορπιστεί αποτελείται κυρίως από ουδέτερα είδη [2.36].

Ένα μειονέκτημα της τεχνικής HiPIMS για εμπορικές εφαρμογές είναι ότι η επιστροφή μεταλλικών ιόντων στο στόχο, μεταξύ άλλων επιδράσεων, μειώνει το ρυθμό εναπόθεσης των λεπτών υμενίων. Ωστόσο, η πρόσφατη εισαγωγή του υβριδικού συστήματος HiPIMS/DC-Magnetron έχει αποδειχθεί ότι παρέχει, εκτός από τη χαμηλή τάση, υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης και πλήρως πυκνά υμένια σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος [2.34]. Στην Εικόνα 2.12 παρουσιάζεται η βασική μορφή σύνδεσης του εξοπλισμού της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής υψηλής ισχύος.

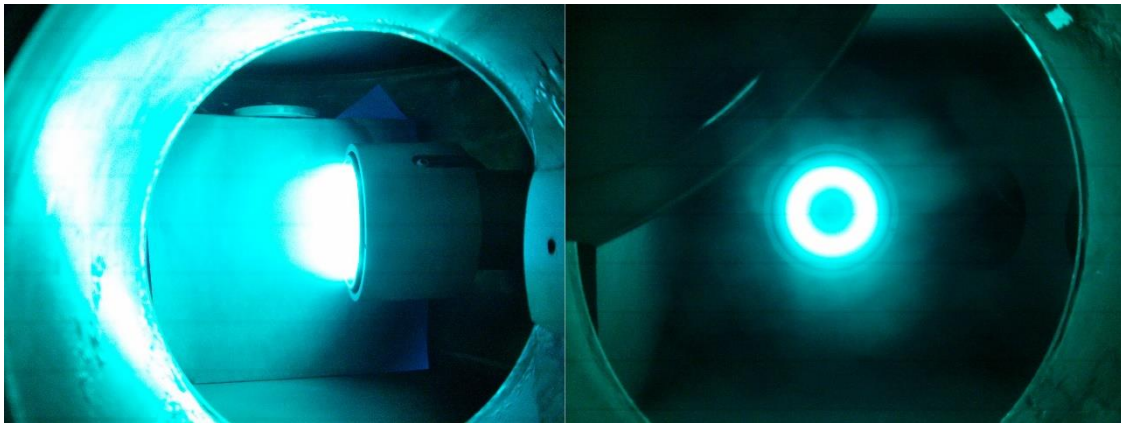


Εικόνα 2.11: Βασική μορφή της σύνδεσης εξοπλισμού της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής υψηλής ισχύος [2.37].

Η αντιδραστική εναπόθεση είναι ένας άλλος τρόπος λειτουργίας της HiPIMS, που αναφέρεται ως R-HiPIMS, ο οποίος επί του παρόντος λαμβάνει σημαντική προσοχή τόσο από την ερευνητική κοινότητα όσο και από τις κοινότητες εφαρμογών. Έχει αποδειχθεί ότι, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, μπορούν να εναποτεθούν διαφανή διηλεκτρικά στρώματα μεταλλικού οξειδίου σε έλεγχο ροής με μειωμένες επιδράσεις υστέρησης. Αυτό με τη σειρά του αποδίδει υψηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης των λεπτών υμενίων [2.38].

Αυτή η τεχνολογία ανοίγει ένα ελπιδοφόρο μέλλον για νέες εφαρμογές επικαλύψεων σε ευαίσθητα στη θερμοκρασία υποστρώματα, όπως τα πλαστικά, τα υφάσματα και οποιαδήποτε άλλα υλικά όπου η εναπόθεση χαμηλής θερμοκρασίας είναι ζωτικής σημασίας. Μεταξύ άλλων πεδίων, πέραν των σκληρών και διακοσμητικών επιστρώσεων, η τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε πρακτικές εφαρμογές όπως μακροχρόνιες αντιβακτηριακές επικαλύψεις ιατρικών υλικών, π.χ. ιατρικά κλινοσκεπάσματα, χειρουργικά εργαλεία, διαχωριστικά τοιχώματα ή ακόμα και πόμολα και λαβές για βρύσες νερού σε ευαίσθητες περιοχές.

Παρόμοιες τεχνολογίες της τεχνικής HiPIMS, αλλά προς την κατεύθυνση των καταναλωτών, αφορούν εφαρμογές όπως η επεξεργασία των αθλητικών ενδυμάτων υψηλών προδιαγραφών, όπου ο χρόνος ζωής και η λειτουργία τους μπορούν να αυξηθούν σημαντικά [2.37, 2.39].



Εικόνα 2.12: Εφαρμογή της HiPIMS τεχνικής σε χάλκινο στόχο [2.39].

2.5. Συγκριτικός πίνακας

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση των δύο βασικών τεχνικών που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο, της αντιδραστικής ιοντοβολής και της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής υψηλής ισχύος.

Πίνακας 2.2: Συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων της αντιδραστικής ιοντοβολής και της τεχνικής HiPIMS.

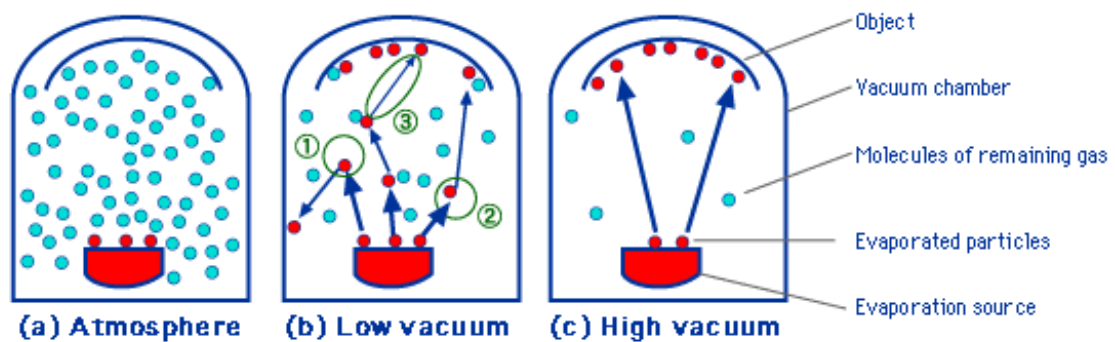
Ιδιότητες	Αντιδραστική ιοντοβολή	HiPIMS
Ρυθμός εναπόθεσης	Εξαρτάται από το ρυθμό ροής του αντιδραστικού αερίου	Εξαρτάται από την παλμική τάση, την διάρκεια του παλμού, την συχνότητα επανάληψης και το μέγιστο ρεύμα
Ενεργό αέριο	O ₂ , N ₂	O ₂
Αδρανές αέριο	Ar ⁺	Ar ⁺
Πλεονεκτήματα	Υψηλός βαθμός εναπόθεσης, καλή πρόσφυση, υψηλής καθαρότητας υμένια	Λεία, υψηλής πυκνότητας και μεγάλης σκληρότητας εναποτιθέμενα λεπτά υμένια
Μειονεκτήματα	Σχηματισμός μη αγώγιμων υμενίων στη κάθοδο και γύρω από τον θάλαμο, δηλητηρίαση στόχου	Απαίτηση υψηλής ισχύος σε σχέση με την συμβατική τεχνική μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής
Εφαρμογές	Λεπτά υμένια οξειδίων-νιτρίδιων, νανοσύνθετα υμένια	Προεπεξεργασία υποστρώματος, παραγωγή σκληρών επικαλύψεων

Κεφάλαιο 3. Εξάχνωση

3.1. Εισαγωγή

Η τεχνική της εξάχνωσης (evaporation), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι μια διαδικασία φυσικής εναπόθεσης ατμών στην οποία τα άτομα ή τα μόρια από μία πηγή θερμικής εξάτμισης φθάνουν στο υπόστρωμα χωρίς συγκρούσεις με τα μόρια των εναπομεινάντων αερίων (residual gases) μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης. Αυτός ο τύπος PVD διαδικασίας, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3.1, απαιτεί ένα περιβάλλον υψηλού κενού, το οποίο θα παρέχει μια μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) και θα επιτρέπει επίσης τον έλεγχο της ποσότητας μόλυνσης από αέρια και αμούς κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας [3.1]. Το κενό δημιουργείται από ένα σύστημα κενού, το οποίο περιλαμβάνει τον θάλαμο εναπόθεσης, τους θαλάμους εισαγωγής, το σύστημα άντλησης κενού, το σύστημα εξάτμισης, το σύστημα εισαγωγής αερίου και τα σχετικά υδραυλικά.

Ιστορικά, τα πρώτα λεπτά υμενία με την τεχνική της εξάχνωσης κατασκευάστηκαν πιθανότατα από τον Faraday [3.2] το 1857 όταν επεξεργάστηκε μεταλλικά σύρματα σε κενό. Η εναπόθεση λεπτών μεταλλικών υμενίων σε κενό με θέρμανση Joule ανακαλύφθηκε το 1887 από τον Nahrwold [3.3] και χρησιμοποιήθηκε από τον Kundt [3.4] το 1888 για να μετρήσει τους δείκτες διάθλασης τέτοιων υμενίων. Κατά την περίοδο που ακολούθησε, το έργο ήταν κυρίως ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος και αφορούσε οπτικά φαινόμενα που σχετίζονται με λεπτά στρώματα μετάλλων, καθώς και έρευνες σχετικά με την κινητική και την διάχυση των αερίων [3.5]. Η εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών σε βιομηχανική κλίμακα έπρεπε να περιμένει την ανάπτυξη των τεχνικών κενού και ως εκ τούτου χρονολογείται στην εποχή μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου.



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού λεπτού υμενίου σε (a) συνθήκες ατμόσφαιρας, (b) σε συνθήκες χαμηλού κενού και (c) σε συνθήκες υψηλού κενού [3.6].

Αν και μια από τις παλαιότερες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση λεπτών υμενίων, η τεχνική της εξάχνωσης εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως στα εργαστήρια και στη βιομηχανία για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων μετάλλων [3.7]. Κατά τη διαδικασία της εξάχνωσης λαμβάνουν χώρα τα ακόλουθα διαδοχικά βασικά βήματα: (i) παράγεται ατμός από το βρασμό ή την εξάχνωση ενός πηγαίου υλικού, (ii) ο ατμός μεταφέρεται από την πηγή στο υπόστρωμα και (iii) ο ατμός συμπυκνώνεται σε ένα στερεό υμένιο στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Οι εξατμιστές καλύπτουν ένα εξαιρετικό εύρος ποικίλης χημικής αντιδραστικότητας και πιέσεων ατμών. Αυτή η ποικιλία οδηγεί σε ένα μεγάλο εύρος εξαρτημάτων πηγών εξάχνωσης, που περιλαμβάνουν σύρματα θερμαινόμενα με αντίσταση, δέσμες ηλεκτρονίων, χοάνες που θερμαίνονται με αγωγιμότητα, ακτινοβολία ή επαγωγή καθώς επίσης και τόξα, εκρηκτικά καλώδια (exploding wires) και λείζερ [3.8].

Η τεχνική της εξάχνωσης παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές PVD [3.1].

Τα πλεονεκτήματα είναι:

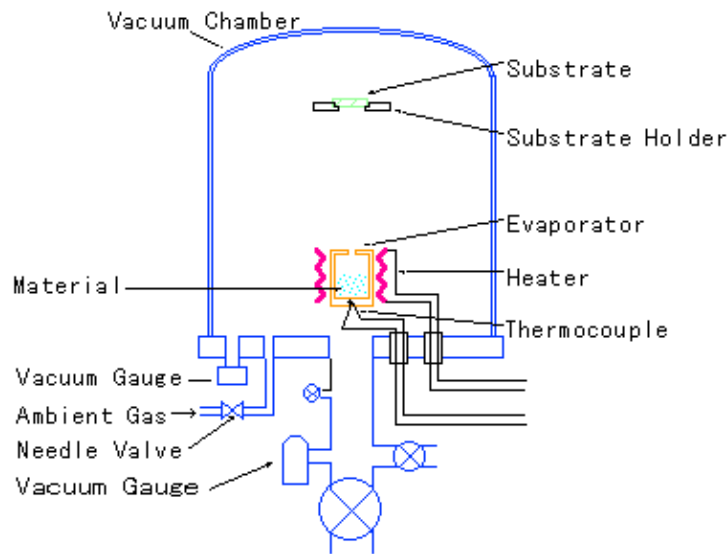
- Επίτευξη υψηλών ρυθμών εναπόθεσης.
- Σχετικά εύκολη παρακολούθηση του ρυθμού εναπόθεσης.
- Το υλικό της εξάχνωσης μπορεί να έχει πολλές μορφές, όπως χοντρά κομμάτια, σκόνη και σύρμα.
- Τα υμένια υψηλής καθαρότητας εναποτίθενται εύκολα από ένα πηγαίο υλικό υψηλής καθαρότητας αφού το περιβάλλον εναπόθεσης μπορεί να κατασκευάζεται ως μη μολυσματικό.
- Η τεχνική είναι σχετικά φθηνή σε σύγκριση με άλλες τεχνικές PVD.

Από την άλλη πλευρά τα μειονεκτήματα είναι:

- Περιορισμένο εύρος υλικών που μπορούν να εξαχνωθούν.
- Υψηλά φορτία θερμικής ακτινοβολίας κατά την επεξεργασία.
- Δυσκολία επίτευξης της επιθυμητής σύστασης σε κράματα.
- Περιορισμένη ικανότητα ελέγχου και επέμβασης στη διαδικασία σχηματισμού υμενίων που καθιστά δύσκολη τη δυνατότητα προεπιλογής των ιδιοτήτων των υλικών.

3.2. Συστήματα εξάχνωσης

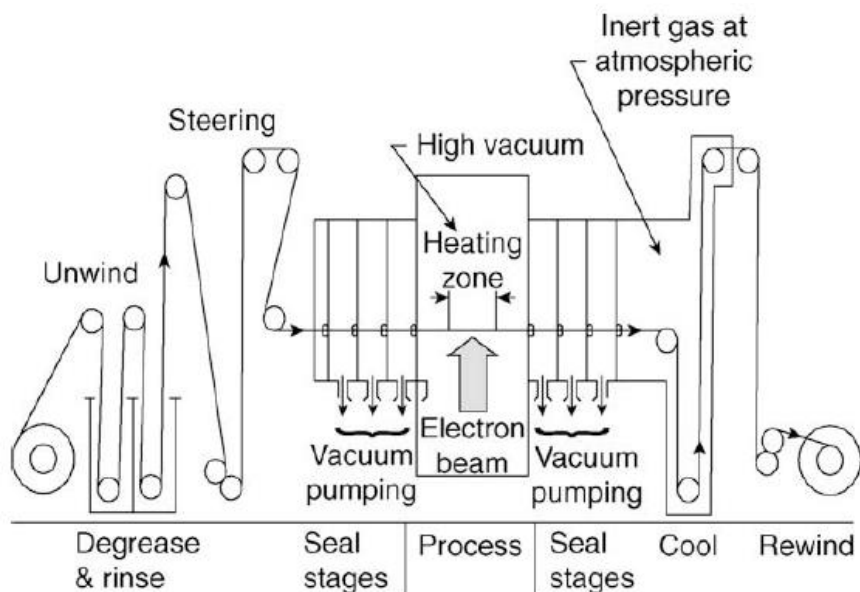
Μια σχηματική απεικόνιση μιας διάταξης εξάχνωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2. Τα συστήματα εξάχνωσης αποτελούνται γενικά από τον θάλαμο κενού, τις αντλίες κενού, τους μετρητές κενού, συμπεριλαμβανομένων των ολικών και μερικών μετρητών πίεσης σε εξελιγμένα συστήματα, τις υποδοχές υποστρωμάτων, τις πηγές εξάτμισης και τους μετρητές ταχύτητας εναπόθεσης και ελέγχου [3.9].



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση μιας διάταξης εξάχνωσης [3.10].

Αρχικά, ο θάλαμος κενού μπορεί να είναι από ένα απλό ορθογώνιο κιβώτιο, για μια πειραματική εφαρμογή ή για παραγωγή συγκεκριμένης παρτίδας προϊόντων, μέχρι ένα πολύπλοκο εργαλείο για βιομηχανικές εφαρμογές. Η τελευταία διάταξη μπορεί να αποτελείται από ένα θάλαμο εναπόθεσης με θαλάμους φόρτωσης και εκφόρτωσης, συνδεδεμένους στο θάλαμο εναπόθεσης με πολλαπλούς σωλήνες με απομονωτικές βαλβίδες υψηλού κενού. Αυτές οι διατάξεις ονομάζονται ως συστήματα επικάλυψης γρήγορων κύκλων [3.11].

Μια εναλλακτική επιλογή είναι ένα ημισυνεχές εν σειρά σύστημα όπου ένα υπόστρωμα λωρίδας τοποθετημένο στο θάλαμο κενού μπορεί να τροφοδοτείται συνεχώς από την πηγή. Μια άλλη παραλλαγή αποτελεί ένα συνεχές σύστημα, όπως αυτό που απεικονίζεται στην Εικόνα 3.3, όπου το υπόστρωμα λωρίδας ή φύλλου εισάγεται και απομακρύνεται από το θάλαμο εναπόθεσης μέσω σφραγίσεων αέρα-αέρα [3.5].



Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση ενός συνεχούς συστήματος με υπόστρωμα λωρίδας [3.5].

Το σύστημα άντλησης κενού βασίζεται συνήθως σε μια αντλία διάχυσης με ένα προστατευτικό διάφραγμα με ψύξη υγρού αζώτου και υποστηρίζεται με μια μηχανική αντλία ή με έναν συνδυασμό φυσητήρων Roots (Roots blower)/μηχανικών αντλιών για μεγάλα συστήματα. Πιο πρόσφατα, άρχισαν να χρησιμοποιούνται αντλίες στροβιλομοριακής και κρυογονικής αντίδρασης αντί των αντλιών διάχυσης όπου ήταν επιθυμητό [3.12]. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για την τεχνική επιταξίας μοριακής δέσμης, όπου ο έλεγχος της σύνθεσης και του πάχους του υποστρώματος είναι απαραίτητος και οι ρυθμοί εναπόθεσης μπορεί να είναι αρκετά χαμηλοί.

Οι υποδοχείς υποστρωμάτων μπορεί να έχουν πολύ απλή δομή για σταθερά επίπεδα υποστρώματα ή μπορούν να ενσωματώνουν πολύπλοκες κινήσεις, όπως για παράδειγμα σε περιστρεφόμενες διατάξεις. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι απαραίτητο να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία στο πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου και ο έλεγχος πάνω σε ένα μεγάλο αριθμό μικρών τμημάτων, όπως οι φακοί ή οι πλάκες πυριτίου. Η θέρμανση του υποστρώματος μπορεί να επιτευχθεί με ακτινοβολούμενους θερμαντήρες με πυρίμαχα καλώδια ή λαμπτήρες χαλαζία που λειτουργούν ως πηγή θερμότητας. Περιστασιακά, τα υποστρώματα θερμαίνονται απευθείας από μια σάρωση ή διάχυση δέσμης ηλεκτρονίων [3.9].

Οι πηγές εξάχνωσης θα εξεταστούν αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

3.3. Πηγές εξάχνωσης

Οι πηγές εξάχνωσης ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο θέρμανσης που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του στερεού ή υγρού εξατμιστή στη φάση των ατμών. Έτσι, μιλάμε για αντίσταση, τόξο, επαγωγή, δέσμη ηλεκτρονίων, λέιζερ και εκρηκτικά καλώδια. Στην Εικόνα 3.4 απεικονίζονται κάποιες από αυτές. Είναι πολύ σημαντικό να σημειώσουμε ότι δεν μπορούμε να εξαχνώσουμε κάθε υλικό από οποιοδήποτε από τα είδη πηγών που αναφέρονται παραπάνω [3.13].

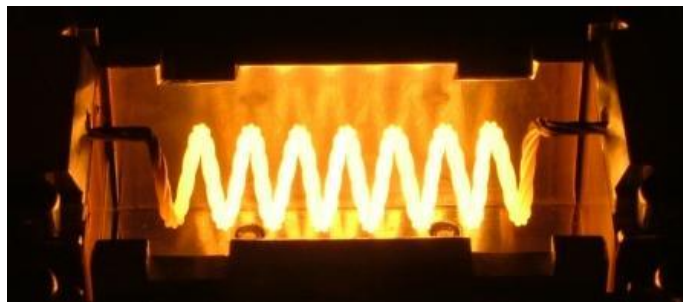
Σε κάποιες περιπτώσεις η χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του υλικού προέλευσης και του εξατμιστή θα οδηγούσε σε ακαθαρσίες στην εναπόθεση. Για παράδειγμα, η εξάτμιση του τιτανίου από μια πηγή MgO θα προκαλούσε ρύπανση από οξυγόνο και μαγνήσιο στο εναποτιθέμενο υμένιο. Επομένως, για την εξάχνωση των αντιδραστικών μετάλλων, όπως το τιτάνιο ή το ζirkόνιο, χρησιμοποιούνται χάλκινες χοάνες που ψύχονται με νερό [3.14]. Επιπλέον, μπορεί να προκύψει αντίδραση μεταξύ της μεταλλικής πηγής και του ατμού. Σε πολλές περιπτώσεις, σε υψηλές θερμοκρασίες δύο μέταλλα μπορούν να διαλυθούν αμοιβαία μεταξύ τους οδηγώντας σε καταστροφή της πηγής.



Εικόνα 3.4: Πηγές εξάχνωσης τύπου χοάνες, κουτιά, ενσύρματα καλώδια, σύρματα, θερμαντήρες και καλάθια κατασκευασμένα από Ταντάλιο, Ζirkόνιο, Χαλκό και Νικέλιο [3.15].

3.3.1. Θερμαινόμενες πηγές με αντίσταση

Ο συνηθέστερος τρόπος θέρμανσης υλικών που ατμοποιούνται κάτω από περίπου 1500 °C είναι η επαφή με μία θερμή επιφάνεια που θερμαίνεται μέσο ρεύματος. Οι πηγές εξάχνωσης πρέπει να περιέχουν υγρό και το τηγμένο υγρό πρέπει να αποτρέπεται από το να πέσει από την θερμαινόμενη επιφάνεια. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση ενός δοχείου, όπως μια χοάνη, είτε με την ύπαρξη μιας βρεγμένης επιφάνειας (wetted surface). Η θερμαινόμενη επιφάνεια μπορεί να έχει τη μορφή σύρματος, σκάφους ή καλαθιού [3.16]. Στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζεται η διαδικασία θερμικής εξάχνωσης με χρήση σύρματος θερμαινόμενο με αντίσταση.



Εικόνα 3.5: Θερμική εξάχνωση με χρήση σύρματος θερμαινόμενου με αντίσταση [3.17].

Η διαβροχή είναι επιθυμητή για να επιτευχθεί καλή θερμική επαφή μεταξύ της θερμής επιφάνειας και του υλικού που εξατμίζεται. Τα επιφανειακά οξειδία σε υλικά όπως το Βολφράμιο και το Ταντάλιο θα εξατμιστούν σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης των περισσότερων μετάλλων, επιτρέποντας στα τηγμένα υλικά να βρέξουν την επιφάνεια του μετάλλου χωρίς οξειδία. Οι υγρές πηγές είναι επίσης χρήσιμες για την εναπόθεση προς τα κάτω, πλευρικά ή από μη επίπεδες επιφάνειες [3.14]. Τα μεταλλικά σύρματα, τα πηνία και τα καλάθια είναι σχετικά φθηνά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Τα σύρματα για την εξάχνωση είναι συνήθως από Βολφράμιο, αλλά μπορεί να είναι και από Μολυβδαίνιο ή Ταντάλιο.

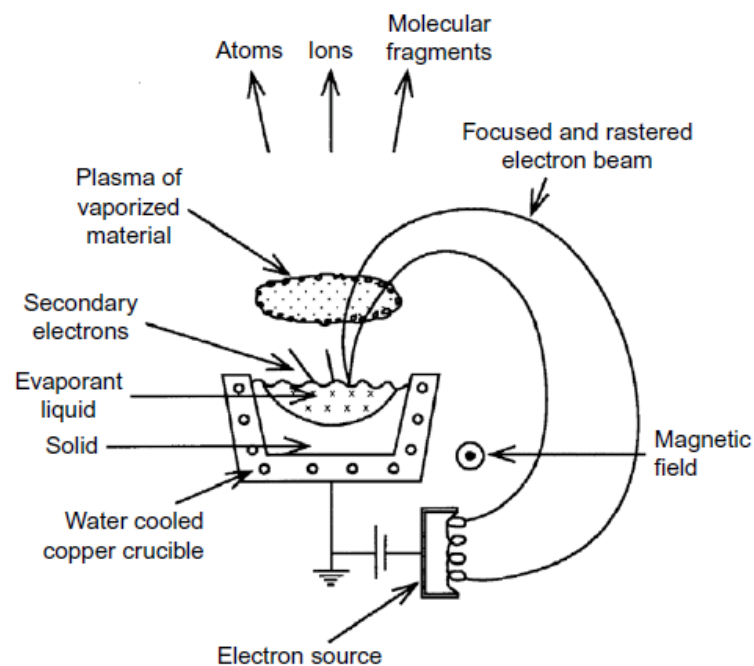
Κατά την εξάχνωση μιας μεγάλης ποσότητας υλικού από μία πηγή συρμάτων, το τηγμένο υλικό τείνει να ρέει στα χαμηλά σημεία όπου μπορεί να στάζει ως τηγμένα σταγονίδια. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτό το πρόβλημα, το νήμα μπορεί να έχει ένα αριθμό χαμηλών σημείων, όπως ένα οριζόντιο πηνίο, ή μπορούν να τοποθετηθούν κάμψεις στο σύρμα σε επιλεγμένα σημεία για τη συλλογή του τηγμένου υλικού στα σημεία αυτά [3.18].

Η προθέρμανση και η διαβροχή του εξατμιστή στην επιφάνεια του θερμαντήρα πριν από την έναρξη της εναπόθεσης έχει πολλά οφέλη. Κάποια από αυτά είναι η δημιουργία καλής θερμικής επαφής, η

εξάερωση πτητικών ακαθαρσιών και ρύπων από τον εξατμιστή και από την επιφάνεια του θερμαντήρα και η αποφυγή υπερθέρμανσης της επιφάνειας του θερμαντήρα, ελαχιστοποιώντας έτσι την φθορά και την ακτινοβολούμενη θέρμανση από την πηγή [3.16].

3.3.2. Πηγές δέσμης ηλεκτρονίων

Οι εστιασμένες δέσμες υψηλής ενέργειας είναι απαραίτητες για την εξάχνωση των πυρίμαχων υλικών όπως τα περισσότερα κεραμικά, γυαλιά, άνθρακες και πυρίμαχα μέταλλα. Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζεται η λειτουργία μιας εστιασμένης πηγής με δέσμη ηλεκτρονίων. Η θέρμανση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam) είναι επίσης χρήσιμη για την εξάτμιση μεγάλων ποσοτήτων υλικών. Οι πηγές θερμότητας με δέσμη ηλεκτρονίων έχουν δύο σημαντικά πλεονεκτήματα. Το ένα είναι η πολύ υψηλή πυκνότητα ισχύος και κατά συνέπεια ένα ευρύ φάσμα ελέγχου του ρυθμού εξάχνωσης. Το άλλο είναι ότι ο εξατμιστής περιέχεται σε μια υδατο-ψυχρή εστία χαλκού, εξαλείφοντας έτσι το πρόβλημα της μόλυνσης της χοάνης [3.19].



Εικόνα 3.6: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μιας εστιασμένης πηγής με δέσμη ηλεκτρονίων [3.1].

Κάθε σύστημα δέσμης ηλεκτρονίων πρέπει να αποτελείται από τουλάχιστον δύο στοιχεία, μία κάθοδο και μία άνοδο. Επίσης, είναι απαραίτητο τα στοιχεία αυτά να περιέχονται σε ένα θάλαμο κενού προκειμένου να παράγεται και να ελέγχεται η ροή των ηλεκτρονίων, που διασκορπίζονται

εύκολα από τα μόρια του αερίου. Μία δυναμική διαφορά διατηρείται μεταξύ της καθόδου και της ανόδου και ποικίλλει από λίγα έως εκατοντάδες κιλοβόλτ.

Τα συστήματα δέσμης ηλεκτρονίων μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο τύπους, ανάλογα με την πηγή των ηλεκτρονίων, τα θερμιονικά κανόνια και τα κανόνια πλάσματος. Στα θερμιονικά κανόνια, η πηγή των ηλεκτρονίων είναι ένα θερμαινόμενο σύρμα ή δίσκος από μέταλλο ή κράμα υψηλής θερμοκρασίας, συνήθως Βολφράμιο ή Ταντάλιο. Τέτοια κανόνια έχουν τον περιορισμό μιας ελάχιστης πίεσης λειτουργίας αερίου, που είναι περίπου 1×10^{-3} Torr. Υψηλότερες πιέσεις προκαλούν διάχυση της δέσμης ηλεκτρονίων καθώς και έντονη μείωση της διάρκειας ζωής της καθόδου (αν πρόκειται για σύρμα ή νήμα) λόγω διάβρωσης με βομβαρδισμό ιόντων [3.20, 3.21].

Τα κανόνια πλάσματος χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα κανόνια πλάσματος δέσμης ηλεκτρονίων με κρύα κάθοδο και τα κανόνια με εκκένωση δέσμης με καυτή κάθοδο [3.22]. Τα κανόνια με δέσμη ηλεκτρονίων πλάσματος έχουν κυλινδρική κοιλότητα καθόδου κατασκευασμένη από μεταλλικό πλέγμα ή φύλλο που περιέχει το ιονισμένο πλάσμα από το οποίο εξάγονται ηλεκτρόνια μέσω ενός μικρού ανοίγματος στο ένα άκρο. Από την άλλη πλευρά, στα κανόνια με εκκένωση δέσμης η κάθοδος πρέπει να είναι κατασκευασμένη από πυρίμαχο μέταλλο μιας και λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα θερμιονικά κανόνια και τα κανόνια πλάσματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου καλά για την εξάχνωση. Η εστίαση του σημείου της δέσμης είναι ευκολότερη για τα θερμιονικά κανόνια ενώ τα κανόνια πλάσματος έχουν το πλεονέκτημα ότι λειτουργούν σε υψηλότερες πιέσεις, οι οποίες μπορεί να είναι σημαντικές για την εξάχνωση σκέδασης αερίου (gas scattering evaporation), την αντιδραστική εξάχνωση (reactive evaporation) και την επιμετάλλωση ιόντων (ion plating) [3.19].

3.3.3. Πηγές αναπλήρωσης

Οι πηγές αναπλήρωσης είναι πηγές όπου προστίθεται επιπλέον υλικό εξατμιστή στο λιωμένο δοχείο χωρίς να ανοίγει ο θάλαμος επεξεργασίας. Αυτή είναι μια σημαντική δυνατότητα εκτέλεσης μακρών διαδικασιών εναπόθεσης, όπως αυτές που χρησιμοποιούνται για επίστρωση με αλουμίνιο. Ο ρυθμός τροφοδοσίας μπορεί να ελέγχεται παρακολουθώντας το επίπεδο της επιφάνειας της λιωμένης δεξαμενής. Οι πηγές αναπλήρωσης μπορούν να χρησιμοποιούν σφαιρίδια, σκόνη, σύρματα, ταινίες ή ράβδους του υλικού προς εξάχνωση [3.23]. Στην Εικόνα 3.7 απεικονίζεται μια γραμμή πηγών τροφοδοτούμενη από σύρματα. Τα σφαιρίδια και η σκόνη προστίθενται συχνά με δονητικές

τροφοδοτικές συσκευές, ενώ τα καλώδια και οι ταινίες τροφοδοτούνται με προστριβή και κινητήριους τροχούς.

Οι πηγές τροφοδοσίας χρησιμοποιούνται για να διατηρούν τη στάθμη του υγρού σταθερή σε μια χοάνη, έτσι ώστε να διατηρείται μια σταθερή κατανομή της ροής ατμών από την πηγή και να επιτρέπεται η εξάτμιση μεγάλων ποσοτήτων υλικού.



Εικόνα 3.7: Γραμμή πηγών τροφοδοτούμενων από σύρματα για επίστρωση [3.1].

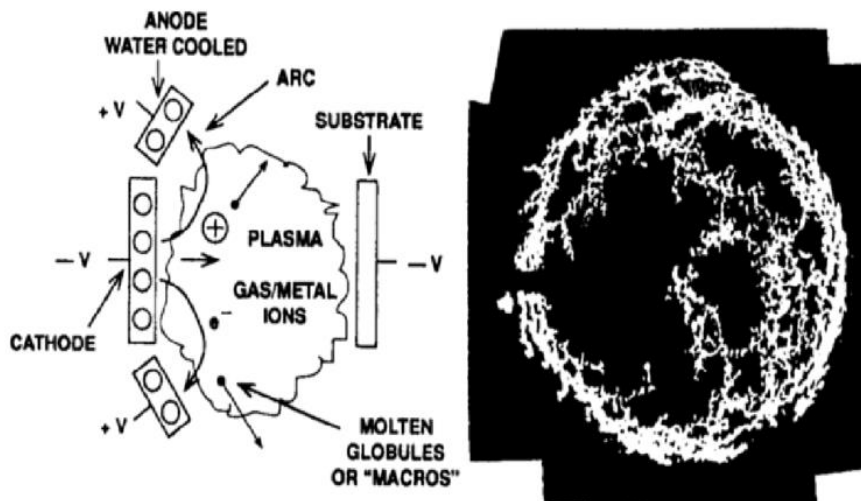
3.4. Τεχνικές εξάχνωσης

Οι τεχνικές εξάχνωσης θεωρούνται ως οι πιο συνηθισμένες τεχνικές εναπόθεσης υλικών με τη μορφή λεπτών υμενίων. Ο γενικός μηχανισμός αυτών των τεχνικών στηρίζεται στην αλλαγή της φάσης του υλικού από στερεή σε αέρια και μετατροπή πάλι σε στερεή φάση επί του ειδικού υποστρώματος. Πραγματοποιείται υπό κενό ή ελεγχόμενες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Οι τεχνικές εξάχνωσης που θα αναλυθούν παρακάτω είναι η τεχνική της καθοδικής εκκένωσης τόξου (cathodic arc deposition, CAD), η τεχνική της παλμικής εναπόθεσης λέιζερ (pulsed laser deposition, PLD) και η τεχνική της επιταξίας μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE).

3.4.1. Καθοδική εκκένωση τόξου

Η καθοδική εκκένωση τόξου (cathodic arc deposition, CAD) είναι μια εκκένωση πλάσματος χαμηλής τάσης και υψηλού ρεύματος που λαμβάνει χώρα μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων σε κενό. Η διαδικασία μπορεί να διεξαχθεί είτε σε υψηλό κενό είτε σε αέριο χαμηλής πίεσης και μπορούν να παραχθούν λεπτά υμένα από μέταλλα, κεραμικά, καθώς και από μερικούς ημιαγωγούς και υπεραγωγούς. Η τεχνική CAD είναι γνωστή ως μέσο παραγωγής επικαλύψεων από το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα και αυτό την καθιστά μία από τις παλαιότερες γνωστές τεχνικές κενού [3.24].

Η διαδικασία εκκένωσης τόξου ξεκινά με το χτύπημα ενός τόξου υψηλού ρεύματος και χαμηλής τάσης στην επιφάνεια μιας καθόδου (γνωστή ως στόχος) που δημιουργεί μια μικρή, εξαιρετικά ενεργητική περιοχή έντασης εκπομπής φωτός, γνωστή ως σημείο καθόδου [3.25]. Η τοπική θερμοκρασία στο σημείο της καθόδου είναι εξαιρετικά υψηλή (περίπου 1500°C), και έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία πίδακα υψηλής ταχύτητας ατμοποιημένου υλικού από την κάθοδο, αφήνοντας έναν κρατήρα πίσω στην επιφάνεια της καθόδου. Το σημείο καθόδου είναι ενεργό μόνο για σύντομο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια σβήνεται και αναφλέγεται σε μια νέα περιοχή κοντά στον προηγούμενο κρατήρα [3.26]. Αυτή η συμπεριφορά προκαλεί την εμφανή κίνηση του τόξου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας καθοδικής εκκένωσης τόξου [3.9].

Καθώς το τόξο είναι ένας αγωγός μεταφοράς ρεύματος, μπορεί να επηρεαστεί από την εφαρμογή ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετακινήσει το τόξο σε ολόκληρη την επιφάνεια του στόχου, έτσι ώστε η συνολική επιφάνεια να διαβρωθεί με την πάροδο του χρόνου. Το τόξο έχει εξαιρετικά υψηλή πυκνότητα ισχύος με αποτέλεσμα το υψηλό επίπεδο ιονισμού, πολλαπλά φορτισμένα ιόντα, ουδέτερα σωματίδια, συστάδες και μακρο-σωματίδια (droplets) [3.27]. Ένα μειονέκτημα της διαδικασίας εξάτμισης τόξου είναι ότι μπορεί να εκβάλλει μια εξαιρετικά μεγάλη ποσότητα από μακρο-σωματίδια. Αυτά τα σταγονίδια είναι επιβλαβή για την απόδοση της επικάλυψης καθώς είναι ελαφρώς προσκολλημένα και μπορούν να εκτείνονται κατά μήκος της επικάλυψης.

Η καταλληλότητα της τεχνικής CAD για παραγωγή υμενίων αναγνωρίστηκε και αναπτύχθηκε κυρίως τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Νωρίτερα το φαινόμενο θεωρούνταν σε μεγάλο βαθμό ως ένα πρόβλημα που πρέπει να αποφευχθεί, πρωτίστως στους τομείς της εναλλαγής κενού και της μόνωσης υψηλής πίεσης κενού. Μέχρι στιγμής, η πιο αναπτυγμένη τεχνολογική εφαρμογή είναι ο σχηματισμός υμενίων TiN, που χρησιμοποιούνται τόσο ως σκληρές επικαλύψεις όσο και ως διακοσμητικές [3.28].

Η εξαιρετική τριβολογία του TiN και η δυνατότητα προσομοίωσης του χρυσού οδήγησαν στην αποδοχή του για εφαρμογές επικάλυψης σε τομείς διαφορετικούς μεταξύ τους, όπως επικαλύψεις σε μηχανοκίνητα εργαλεία και τρυπάνια, κοσμήματα χαμηλού κόστους και υλικά κατασκευής. Οι βιομηχανικά σημαντικές παράμετροι επεξεργασίας, όπως το μέγεθος, η παραγωγικότητα και το κόστος, βελτιώνονται σταθερά και η αυξανόμενη κατανόηση της θεμελιώδους επιστήμης της φυσικής του πλάσματος και της επιστήμης των υλικών ανοίγει το δρόμο για νέα και καλύτερα συστήματα [3.29].

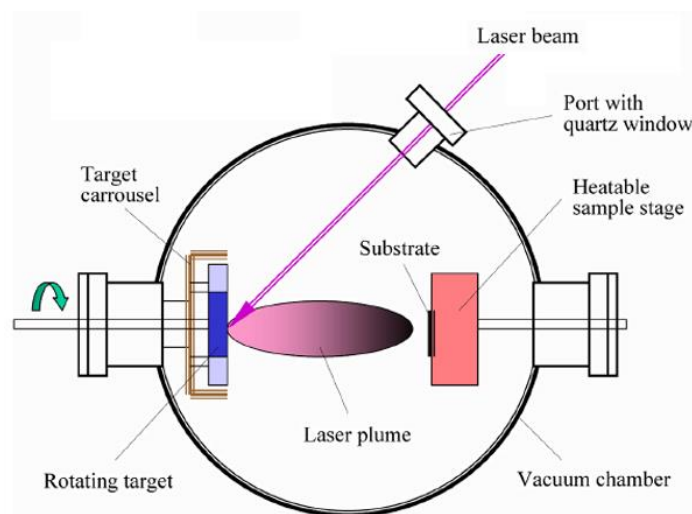


Εικόνα 3.9: (Αριστερά) επικαλύψεις με νιτρίδιο του τιτανίου (TiN) και (δεξιά) επικαλύψεις με νιτρίδιο αργιλίου τιτανίου (AlTiN) χρησιμοποιώντας την τεχνική καθοδικής εκκένωσης τόξου [3.30].

3.4.2. Παλμική εναπόθεση λέιζερ

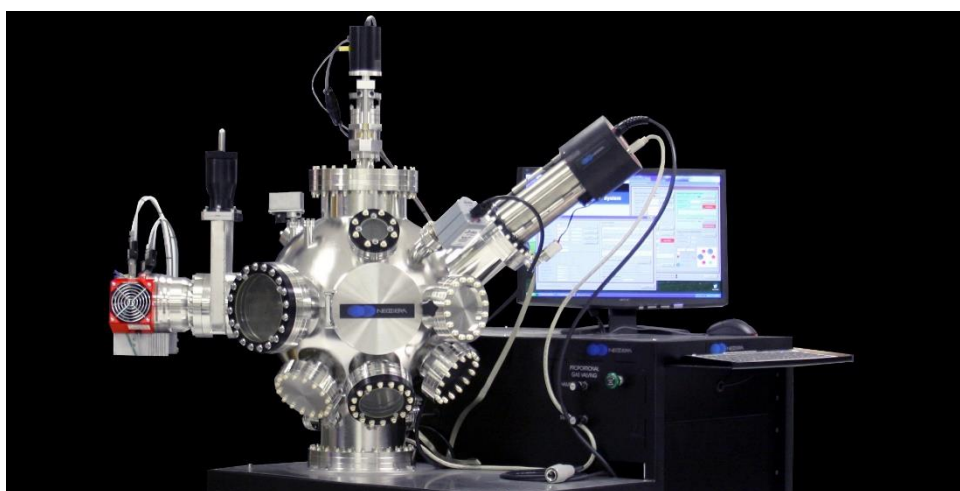
Το λέιζερ παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1960 και από τότε έχει εξελιχθεί σε ένα ισχυρό εργαλείο για πολλές εφαρμογές, όπως η επεξεργασία υλικών. Το λέιζερ διαθέτει πολλές μοναδικές ιδιότητες, όπως το περιορισμένο εύρος ζώνης συχνοτήτων, η συνοχή και η υψηλή πυκνότητα ισχύος. Επομένως, λόγω της υψηλής ακρίβειας, της αξιοπιστίας και της χωρικής ανάλυσης που παρουσιάζει, χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη βιομηχανία με σκοπό την κατεργασία λεπτών υμενίων. Η παλμική εναπόθεση λέιζερ (pulsed laser deposition, PLD) ως τεχνική ανάπτυξης υμενίων προσέλκυσε το ενδιαφέρον αφού χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την ανάπτυξη υπεραγωγίων υμενίων υψηλής θερμοκρασίας το 1987 [3.31].

Στην τεχνική παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ ένα λέιζερ υψηλής ισχύος αφαιρεί κάθε φορά μια μικρή ποσότητα υλικού από ένα στερεό στόχο, όταν μια εστιασμένη δέσμη λέιζερ απορροφάται από μια μικρή περιοχή της επιφάνειάς του στόχου. Η απορροφούμενη ενέργεια χρησιμοποιείται για την εξάλειψη του στόχου. Κατά την διάρκεια της αφαίρεσης, οι χημικοί δεσμοί των μορίων εντός του στερεού στόχου διασπώνται και το υλικό εξατμίζεται προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση [3.32]. Το εξατμισμένο υλικό στη συνέχεια απορροφά μια μεγάλη ποσότητα ενέργειας από τη δέσμη λέιζερ και παράγεται μια στήλη πλάσματος (plasma/laser plume), όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3.10. Έπειτα, η προς τα εμπρός κατευθυνόμενη στήλη πλάσματος επεκτείνεται μακριά από τον στόχο. Τέλος, το υλικό που έχει αφαιρεθεί συμπυκνώνεται σε ένα υπόστρωμα, το οποίο τοποθετείται σε μια γωνία αντίθετη προς τον στόχο, σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο [3.33].



Εικόνα 3.10: Σχηματική άποψη διαδικασίας εναπόθεσης με την τεχνική της παλμικής εναπόθεσης λέιζερ [3.34].

Η εναπόθεση με την τεχνική PLD είναι παγκοσμίως γνωστή για την παραγωγή ποιοτικών υμενίων διαφόρων ειδών όπως ημιαγωγοί, υπεραγωγοί, κεραμικά, σιδηροηλεκτρικά και πολυστρωματικά πολυμερή. Συγκεκριμένα, η PLD είναι χρήσιμη για την εναπόθεση υλικών σε σύνθετες μορφές που δεν μπορούν εύκολα να παραχθούν με άλλες μεθόδους. Πιο πρόσφατα, η τεχνική χρησιμοποιήθηκε επίσης για να τη σύνθεση νανοσωλήνων, κβαντικών τελείων και οργανικών λεπτών υμενίων που έχουν εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική. Επιπλέον, η ανάπτυξη νέων βιοϊατρικών διατάξεων, που απαιτεί συχνά την ικανότητα αποθήκευσης επιλεγμένων βιοϋλικών σε δεδομένη επιφάνεια, έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να είναι δυνατή με τη χρήση της PLD τεχνικής [3.35].



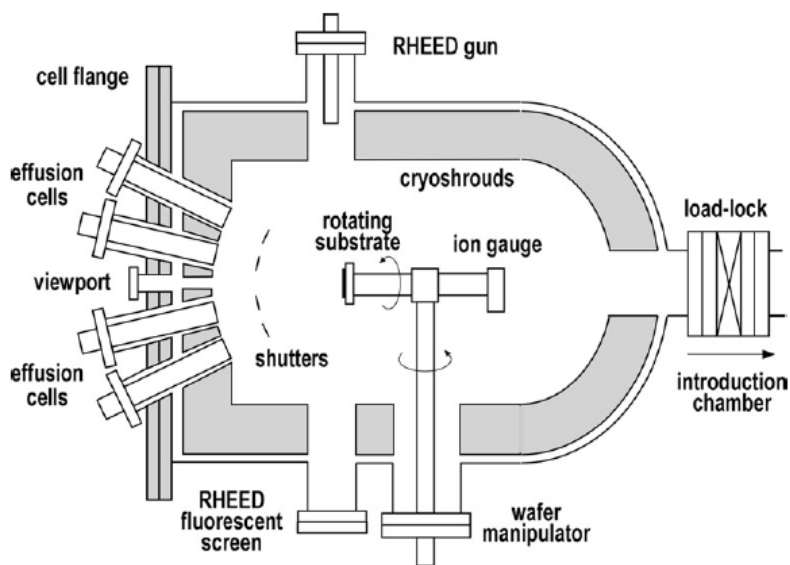
Εικόνα 3.11: Σύστημα PLD για την εναπόθεση λεπτών υμενίων [3.36].

Αν και η εξάχνωση με λέιζερ είναι μια ελκυστική προσέγγιση για τη σύνθεση των μεταλλικών κραμάτων υψηλής πυκνότητας και των σύνθετων υμενίων, έχει τους ακόλουθους περιορισμούς [3.37]. Πρέπει να χρησιμοποιηθούν πολύπλοκα συστήματα μετάδοσης και εστίασης για να κατευθύνουν τη δέσμη από το λέιζερ, που βρίσκεται έξω από το σύστημα κενού, πάνω στο εξατμιστή που βρίσκεται μέσα στο σύστημα. Αυτό περιλαμβάνει ειδικά σχέδια οπτικών διαδρομών και αυξάνει το κόστος της εγκατάστασης. Στην Εικόνα 3.11 απεικονίζεται ένα σύστημα PLD για εναπόθεση λεπτών υμενίων.

Επίσης, δεν είναι πάντοτε δυνατό να βρεθεί ένα λέιζερ με μήκος κύματος συμβατό με τα χαρακτηριστικά απορρόφησης του υλικού που πρόκειται να εξατμιστεί επειδή οι ιδιότητες υλικών, όπως η ανακλαστικότητα και ο συντελεστής απορρόφησης του στερεού στόχου, εξαρτώνται από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου λέιζερ. Έτσι, το μήκος κύματος του λέιζερ έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση των αφαιρεθέντων σωματιδίων.

3.4.3. Επιταξία μοριακής δέσμης

Τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες έχει αποδειχθεί ότι οι επιταξιακές τεχνολογίες για την ανάπτυξη υλικών έχουν μοναδικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων παρόμοιων τεχνολογιών, παρά το γενικά υψηλότερο τεχνολογικό τους κόστος. Ανάμεσα στις επιταξιακές τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 είναι και η τεχνική της επιταξίας μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE) [3.38]. Η τεχνική MBE είναι μια επιταξιακή διαδικασία με την οποία η ανάπτυξη των υμενίων λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες υπερυψηλού κενού σε ένα θερμό κρυσταλλικό υπόστρωμα με την αλληλεπίδραση προσροφημένων ειδών που παρέχονται από ατομικές ή μοριακές δέσμες ηλεκτρονίων. Οι δέσμες έχουν γενικά θερμική ενέργεια και παράγονται με την εξάχνωση κατάλληλων υλικών που περιέχονται σε πολύ καθαρές χοάνες [3.39].

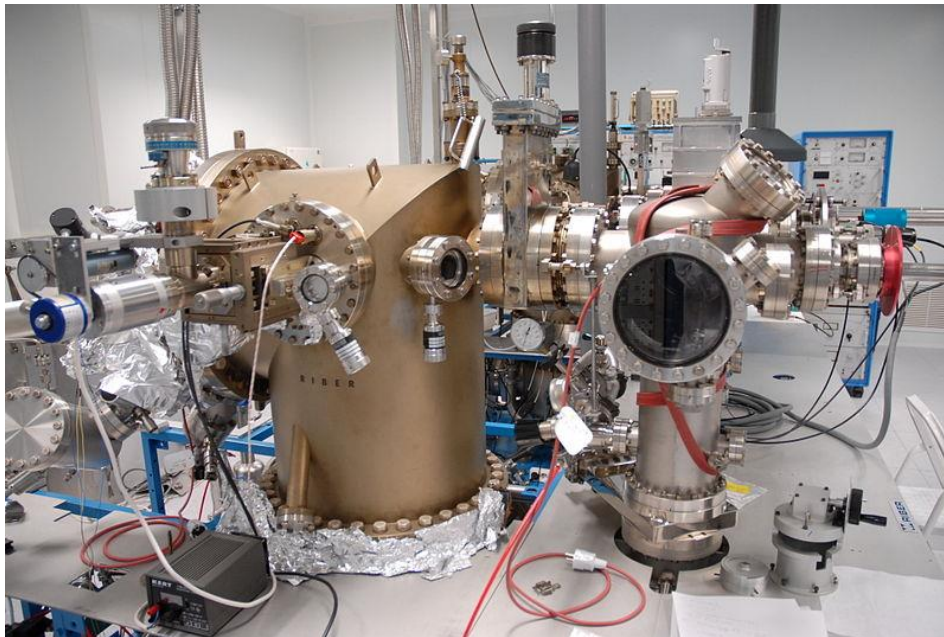


Εικόνα 3.12: Σχηματική όψη ενός θαλάμου ανάπτυξης επιταξίας μοριακής δέσμης [3.40].

Η τεχνική MBE αρχικά αναπτύχθηκε ως μια τεχνολογία για την ανάπτυξη μονοκρυσταλλικών υμενίων ημιαγωγών. Κάποια από τα πλεονεκτήματά της είναι η ικανότητα να παράγει καλά ελεγχόμενα και εξαιρετικά λεπτά υμένια (κάτω από ατομικές ή μοριακές διαστάσεις), καθώς και η δυνατότητα ακριβής παρακολούθησης του πάχους και των δομικών χαρακτηριστικών μέσω μετρητικών εγκαταστάσεων [3.41]. Η γενική αρχή που διέπει την ανάπτυξη υμενίων με την τεχνική MBE είναι σχετικά απλή. Αρχικά δημιουργούνται άτομα ή ομάδες ατόμων, τα οποία παράγονται με θέρμανση μιας στερεής πηγής. Στη συνέχεια τα άτομα αυτά μεταφέρονται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού και προσκρούουν σε μια θερμή επιφάνεια υποστρώματος, όπου μπορούν να διαχυθούν και τελικά να ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο υμένιο.

Παρά την εννοιολογική απλότητα, απαιτείται μεγάλη τεχνολογική προσπάθεια για την παραγωγή συστημάτων που αποφέρουν την επιθυμητή ποιότητα όσον αφορά την καθαρότητα του υλικού, την ομοιομορφία και τον έλεγχο διεπαφής. Τα συστήματα MBE ενδέχεται να έχουν διαφορετικές διατάξεις, ανάλογα με το εάν χρησιμοποιούνται για έρευνα ή παραγωγή, τα προς εναπόθεση υλικά και την συγκεκριμένη παραλλαγή της τεχνολογίας MBE που εφαρμόζεται στην πραγματικότητα [3.42]. Η Εικόνα 3.12 δείχνει ένα σχέδιο θαλάμου ενός συστήματος MBE. Ορισμένα βασικά στοιχεία που μπορούν να αναγνωριστούν είναι το σύστημα κενού και τα κελιά διαχύσεως (effusion cells).

Το σύστημα κενού αποτελείται από έναν θάλαμο ανάπτυξης ανοξείδωτου χάλυβα, συνδεδεμένο, σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού, με ένα θάλαμο παρασκευής. Όλα τα συστατικά του θαλάμου ανάπτυξης πρέπει να είναι ικανά να αντέχουν σε θερμοκρασίες μέχρι 200 °C για παρατεταμένες χρονικές περιόδους, οι οποίες είναι απαραίτητες για την ελαχιστοποίηση της εξάτμισης από τους εσωτερικούς τοίχους [3.43]. Στην Εικόνα 3.13 παρουσιάζεται ένα σύστημα επιταξίας μοριακής δέσμης.



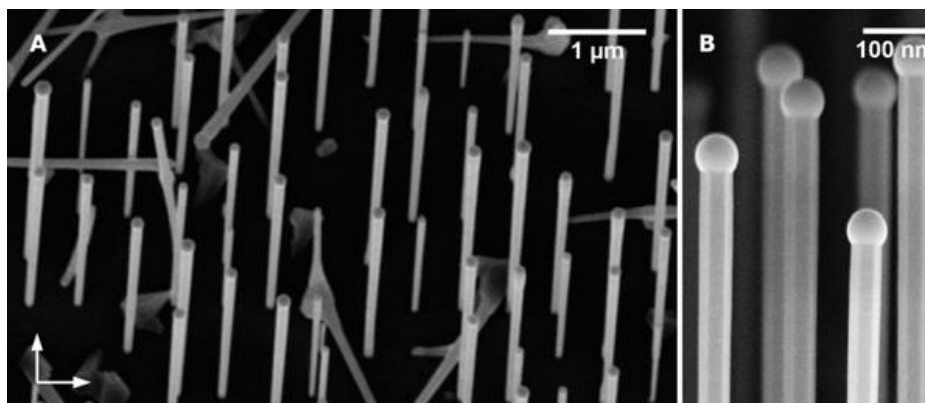
Εικόνα 3.13: Σύστημα επιταξίας μοριακής δέσμης στην τεχνολογική εγκατάσταση LAAS-CNRS στην Τουλούζη της Γαλλίας [3.44].

Τα κελιά διαχύσεως είναι τα βασικά στοιχεία ενός συστήματος MBE, επειδή πρέπει να παρέχουν εξαιρετική σταθερότητα και ομοιομορφία ροής, καθώς και καθαρότητα του υλικού. Επιπλέον, είναι τα μέρη που πρέπει να αντέχουν τις υψηλότερες θερμοκρασίες (έως 1400 °C) για μεγάλες περιόδους. Επομένως πρέπει να γίνεται προσεκτική επιλογή στοιχείων και υλικών. Τα κελιά (συνήθως έξι έως

δέκα) τοποθετούνται σε μια πηγή φλάντζας και συν-επικεντρώνονται στο θερμαντήρα υποστρώματος, για να βελτιστοποιήσουν την ομοιομορφία της ροής [3.42].

Η επιλογή της MBE και άλλων τεχνικών ανάπτυξης εξαρτάται από την επιθυμητή δομή και τις γενικότερες ανάγκες. Στην περίπτωση της μαζικής παραγωγής, η τεχνική MBE μειονεκτεί από χαμηλότερη απόδοση σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, όπως η επιταξία υγρής φάσης, λόγω χαμηλότερου ρυθμού ανάπτυξης. Αντίθετα, είναι η κατάλληλη τεχνική όταν απαιτούνται ορισμένες ιδιαίτερες απαιτήσεις, όπως ο έλεγχος των διεπιφανειών και του ρυθμού εμπλουτισμού, χάρη στη χαμηλότερη θερμοκρασία ανάπτυξης και το χαμηλότερο ρυθμό ανάπτυξης. Εκτός αυτού, ο έλεγχος στο περιβάλλον κενού και στην ποιότητα των αρχικών υλικών, επιτρέπει μια πολύ υψηλότερη καθαρότητα υλικού, σε σύγκριση με τεχνικές που δε βασίζονται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού [3.45].

Σήμερα, η τεχνική MBE χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την κατασκευή προηγμένων ηλεκτρονικών και οπτικοηλεκτρονικών συσκευών. Καθώς οι δυνατότητες ανάπτυξης υμενίων με MBE κατέστησαν σαφείς, οι ερευνητές άρχισαν να παράγουν μια μεγάλη ποικιλία διατάξεων. Κάποιες από αυτές είναι το τρανζίστορ υψηλής κινητικότητας ηλεκτρονίων (high electron mobility transistor, HEMT), το διπολικό τρανζίστορ ετεροεπαφής (heterojunction bipolar transistor, HBT) και το λέιζερ πολλαπλών πηγών (multiquantum well (MQW) laser) [3.46]. Ένα ακόμα σημαντικό επίτευγμα της τεχνικής MBE είναι η κατασκευή νανοδομών, που επέτρεψαν τον σχηματισμό ετεροσυνδέσεων (heterointerfaces) σε ατομικά επίπεδα υποστρώματα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κβαντικά δίκτυα τηλεπικοινωνιών και υπερυπολογιστές. Τέτοιες δομές έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην επέκταση της γνώσης της φυσικής και της ηλεκτρονικής [3.47]. Στην Εικόνα 3.14 απεικονίζεται ένα πεδίο νανοσωλήνων που έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική MBE.



Εικόνα 3.14: Απεικόνιση ενός πεδίου νανοσωλήνων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [3.48].

3.5. Συγκριτικοί Πίνακες

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών εξάχνωσης που αναλύθηκαν προηγουμένως.

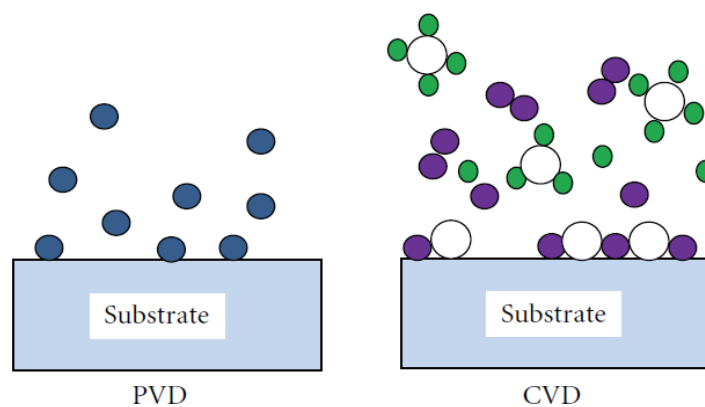
Πίνακας 3.1: Βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών εξάχνωσης

Ιδιότητες	CAD	PLD	MBE
Ρυθμός ανάπτυξης	Μεταβλητός	Μεταβλητός	Χαμηλός (1 μm/hr)
Τύπος θαλάμου	Χαμηλού κενού ή υψηλού κενού	Ατμοσφαιρικές συνθήκες έως υπερυψηλού κενού, χρήση αδρανούς αερίου	Υπερυψηλού κενού
Θερμοκρασία υποστρώματος	Χαμηλή (100-200 °C)	Μεταβλητή	Μεσαία (500-600 °C)
Τύπος υμενίου	Πολυκρυσταλλικό	Πολυκρυσταλλικό	Μονοκρυσταλλικό
Κόστος εξοπλισμού	Υψηλό	Υψηλό	Πολύ Υψηλό
Πλεονεκτήματα	Δυνατότητα ελέγχου της κατευθυνόμενης ενέργειας των ιόντων πλάσματος	Ευέλικτη, εύκολη στην εφαρμογή, μεταβλητός ρυθμός ανάπτυξης, επιταξία σε χαμηλή θερμοκρασία	Υψηλής καθαρότητας στρώματα με καλή κρυσταλλική δομή, υψηλή ομοιομορφία, δεν δημιουργούνται χημικά υποπροϊόντα στην επιφάνεια ανάπτυξης
Μειονεκτήματα	Μόλυνση εναπόθεσης από μακροστοιχεία του πλάσματος	Άνιση κάλυψη, υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων, ακατάλληλη για την ανάπτυξη υμενίων μεγάλου μεγέθους	Πολύ χαμηλοί ρυθμοί ανάπτυξης, υψηλό κόστος
Εφαρμογές	Διακοσμητικά και προστατευτικά επιχρίσματα, κεραμικά υλικά, ημιαγωγοί, βιοϋλικά	Ημιαγωγοί, υπεραγωγοί κεραμικά υλικά, προστατευτικές επικαλύψεις, εξωτικά κράματα και υμένια πολλαπλών συστατικών	Ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, υπεραγωγοί χαμηλής θερμοκρασίας, διπολικά τρανζίστορ

Κεφάλαιο 4. Χημική εναπόθεση ατμών

4.1. Εισαγωγή

Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD) αποτελεί μια μεγάλη κατηγορία διεργασιών, όπου ένα στερεό υλικό εναποτίθεται από την αέρια φάση, με μια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα πάνω ή κοντά σε μια θερμαινόμενη επιφάνεια υποστρώματος, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 4.1. Το στερεό υλικό που προκύπτει μπορεί να έχει τη μορφή λεπτού υμενίου, σκόνης ή μονοκρυστάλλου [4.1]. Μεταβάλλοντας τις πειραματικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένου του υλικού του υποστρώματος, της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της σύνθεσης του μείγματος των αερίων αντίδρασης, μπορούν να αναπτυχθούν υλικά με ένα ευρύ φάσμα φυσικών, τριβολογικών και χημικών ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό γνώρισμα της τεχνικής CVD είναι η εξαιρετική δύναμη ρίψης (throwing power), που επιτρέπει την παραγωγή επικαλύψεων ομοιόμορφου πάχους με μικρή αραιώση της ύλης, όπως και η ικανότητα τοπικής ή επιλεκτικής εναπόθεσης σε υποστρώματα πολύπλοκου σχήματος ή με μοτίβα [4.2].



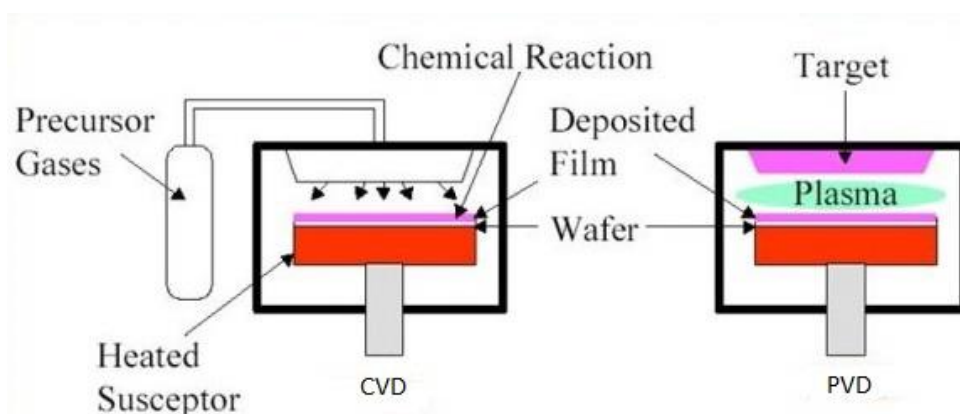
Εικόνα 4.1: Διαδικασία σχηματισμού λεπτού υμενίου με την φυσική εναπόθεση ατμών και την χημική εναπόθεση ατμών [4.3].

Η αξία της τεχνικής CVD ως τεχνολογίας επικαλύψεων αναγνωρίστηκε πριν από σχεδόν 130 χρόνια από τη βιομηχανία φωτισμού. Ωστόσο, η βιομηχανία των ηλεκτρονικών, με την εφεύρεση του τρανζίστορ το 1947 και το ολοκληρωμένο κύκλωμα το 1958 οδήγησε, και συνεχίζει να οδηγεί, στην επέκταση της έρευνας και ανάπτυξης της CVD, η οποία επέτρεψε την εναπόθεση λεπτών υμενίων υψηλής καθαρότητας απαραίτητη για την κατασκευή του ολοκληρωμένου κυκλώματος. Το έτος 1960 η τεχνική CVD εφαρμόστηκε για την κατασκευή ημιαγωγικών υλικών, ενώ η δεκαετία του '70 αποτέλεσε μια περίοδο ταχείας εξέλιξης για τις εναλλακτικές μεθόδους CVD χαμηλής θερμοκρασίας

[4.4]. Παρόλα αυτά, οι απαιτήσεις στην κλιμάκωση των διατάξεων σε ένα μαζικό περιβάλλον παραγωγής οδήγησαν στη δημιουργία και την επιβίωση μόνο ορισμένων τεχνολογιών CVD .

Σήμερα, οι διάφορες παραλλαγές της τεχνικής CVD χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές των λεπτών υμενίων, όπως των διηλεκτρικών, των αγωγών, των φραγμών οξειδωσης, των αγωγίμων οξειδίων, των επικαλύψεων ανθεκτικών στη διάβρωση και στη θερμότητα και των επιταξιακών στρωμάτων για τη μικροηλεκτρονική. Άλλες εφαρμογές της CVD είναι η παρασκευή υλικών υψηλής θερμοκρασίας (βολφράμιο, κεραμικά) καθώς και η παραγωγή ηλιακών κυψελών και σύνθετων ινών υψηλής θερμοκρασίας [4.5].

Ανάμεσα στις τεχνολογίες PVD και CVD υπάρχουν κάποιες ομοιότητες και κάποιες διαφορές. Πρώτον, το σύστημα κενού των δύο τεχνολογιών είναι παρόμοια. Έχουν θάλαμο κενού, περιστροφική αντλία για να παράγουν χαμηλό κενό και αντλία διάχυσης για να αποκτήσουν υψηλό κενό. Ωστόσο, η διαδικασία PVD συνήθως λειτουργεί κάτω από περιβάλλον υψηλού κενού, ενώ η CVD απαιτεί περιβάλλον χαμηλού κενού [4.6]. Δεύτερον, η θερμοκρασία εναπόθεσης και στα δύο συστήματα είναι γενικά μεγαλύτερη από 150°C. Τα λεπτά υμένια στην PVD διαδικασία εναποτίθενται μεταξύ των θερμοκρασιών 250°C με 450°C, ενώ στην CVD τεχνική η εναπόθεση πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες στην περιοχή από περίπου 450°C έως περίπου 1050°C. Τέλος, στη CVD τεχνική, το προς εναπόθεση υλικό εισάγεται σε αέρια μορφή στο θάλαμο εναπόθεσης και ακολουθεί μια χημική αντίδραση, σε αντίθεση με την PVD όπου το υλικό είναι σε στερεή κατάσταση και τα άτομα απλά εναποτίθενται στο υπόστρωμα [4.7]. Στην Εικόνα 4.2 απεικονίζεται ο θάλαμος κενού, με τα βασικά του μέρη, των τεχνολογιών CVD και PVD.



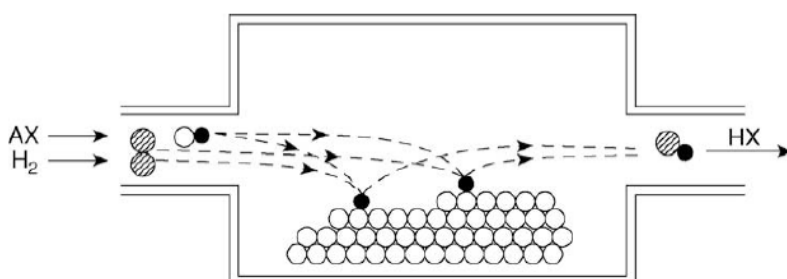
Εικόνα 4.2: Σύγκριση των συστημάτων της χημικής εναπόθεσης ατμών με την φυσική εναπόθεση ατμών [4.8].

Οι χημικές τεχνολογίες χωρίζονται γενικά σε δύο βασικές κατηγορίες, της αέριας φάσης στην οποία ανήκουν οι τεχνικές CVD και της υγρής φάσης που θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι CVD διαδικασίες σε σύγκριση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης είναι [4.2]:

- Ευελιξία, δυνατότητα εναπόθεσης οποιουδήποτε στοιχείου ή ένωσης
- Υψηλή καθαρότητα και υψηλή πυκνότητα εναποτιθέμενου υμενίου
- Ο σχηματισμός υλικού είναι πολύ χαμηλότερος από το σημείο τήξης
- Οικονομικό στην παραγωγή, δεδομένου ότι πολλά μέρη μπορούν να επικαλυφθούν ταυτόχρονα

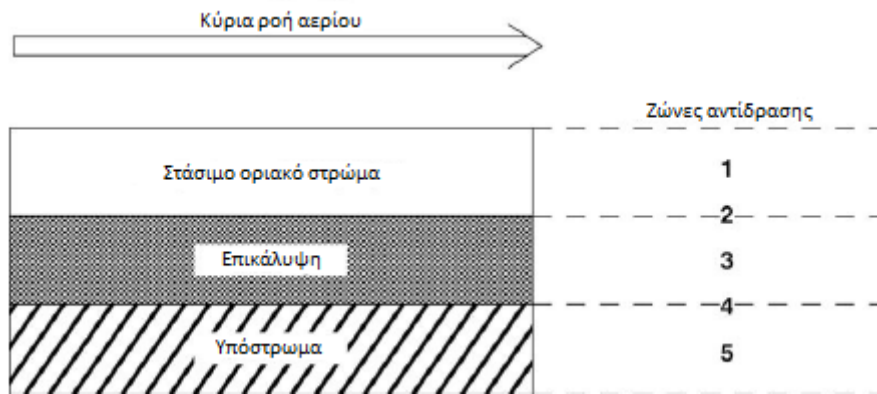
4.2. Ζώνες αντίδρασης

Σε κάθε διαδικασία CVD, αέρια αντιδραστήρια εισάγονται σε έναν αντιδραστήρα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3. Στη συνέχεια, κοντά ή πάνω σε μια θερμαινόμενη επιφάνεια υποστρώματος προκύπτει μια χημική αντίδραση.



Εικόνα 4.3: Σχηματική απεικόνιση της βασικής αρχής της τεχνικής CVD [4.2].

Πέντε σημαντικές ζώνες αντίδρασης που σχετίζονται με τις ροές αερίων και τη θερμοκρασία αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.4. Οι ιδιότητες των υλικών των τεχνικών CVD επηρεάζονται από τις αλληλεπιδρώντες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις ζώνες [4.9]. Γενικά, σε μια διαδικασία CVD, μία κύρια ροή αερίου (το μείγμα αερίου αντίδρασης) περνά πάνω από την επιφάνεια υποστρώματος/επικάλυσης. Η δυναμική του ρευστού της διεργασίας καταλήγει σε ένα περισσότερο ή λιγότερο στάσιμο οριακό στρώμα που εμφανίζεται στον ατμό δίπλα στο υπόστρωμα.



Εικόνα 4.4: Ζώνες αντίδρασης σε μια CVD διαδικασία [4.2].

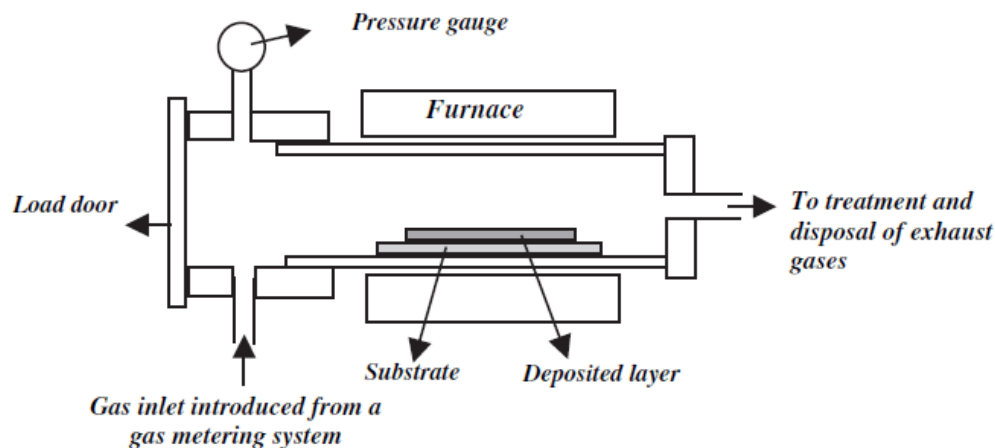
Κατά τη διαδικασία εναπόθεσης, τα αέρια αντιδραστήρια και τα αέρια προϊόντα αντίδρασης μεταφέρονται μέσω αυτής της οριακής στρώσης. Στη ζώνη αντίδρασης 1 καθώς και στο κύριο ρεύμα αερίων, ομοιογενείς αντιδράσεις μπορεί να εμφανιστούν στον ατμό, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητη ομοιογενή πυρήνωση που χαρακτηρίζεται από μία λεπτή και μη προσκολλημένη επικάλυψη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο, αυτές οι αντιδράσεις, όταν δεν συνοδεύονται από ομοιογενή πυρήνωση, είναι ευνοϊκές για τη διαδικασία CVD. Στη ζώνη 2 συμβαίνουν ετερογενείς αντιδράσεις ανάμεσα στον ατμό και την επικάλυψη ορίων φάσης. Αυτές οι αντιδράσεις τυπικά προσδιορίζουν τον ρυθμό εναπόθεσης και τις ιδιότητες της επικάλυψης [4.10].

Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της CVD μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας σε διάφορες αντιδράσεις στερεάς κατάστασης όπως για παράδειγμα μετασχηματισμός φάσης, καθίζηση, ανακρυστάλλωση και ανάπτυξη κόκκων. Οι αντιδράσεις αυτές μπορεί να εμφανιστούν στις ζώνες 3 έως 5. Στη ζώνη 4, η οποία είναι ζώνη διάχυσης, είναι δυνατόν να σχηματιστούν διάφορες ενδιάμεσες φάσεις. Οι αντιδράσεις στη ζώνη αυτή είναι σημαντικές καθώς παίζουν σπουδαίο ρόλο για την πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα [4.11].

4.3. Συστήματα χημικής εναπόθεσης ατμών

Η επιλογή ενός συστήματος CVD καθορίζεται από διάφορους παράγοντες. Κάποιοι από αυτούς είναι τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία, το μέγιστο αποδεκτό ποσοστό διαρροής για τον αέρα στο σύστημα, η απαιτούμενη καθαρότητα της εναπόθεσης, το μέγεθος και το σχήμα του υποστρώματος καθώς και το οικονομικό κόστος της διαδικασίας. Ένα σύστημα CVD, όπως αυτό που απεικονίζεται στην Εικόνα 4.5, γενικότερα αποτελείται από το σύστημα διανομής αερίου

αντίδρασης, τον αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένων των εξαρτημάτων για τον προσδιορισμό των ροών αερίου, και το σύστημα εξάτμισης που περιέχει έναν ρυθμιστή ολικής πίεσης, μια αντλία κενού και ένα σύστημα καθαρισμού ή ανακύκλωσης των αντιδραστηρίων [4.12].



Εικόνα 4.5: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος CVD [4.13].

4.3.1. Σύστημα διανομής αερίου

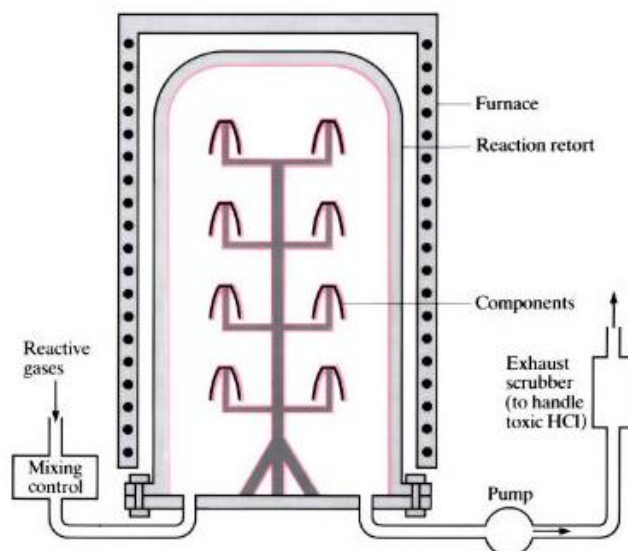
Τα αντιδραστήρια, τα οποία είναι αέρια σε θερμοκρασία δωματίου, αποθηκεύονται σε φιάλες αερίου. Μετά τη ρύθμιση της πίεσης, οι ροές τους μετρούνται με μετρητές ροής μάζας, η χρήση των οποίων αποδίδει υψηλή ακρίβεια και επιτρέπει τον έλεγχο από μικροεπεξεργαστή των ροών αερίου. Τα υγρά ή στερεά αντιδραστήρια σε θερμοκρασία δωματίου θα πρέπει να τροφοδοτούνται στο σύστημα με άλλους τρόπους [4.14]. Μπορούν να εισαχθούν για παράδειγμα με τη θέρμανσή τους πάνω από το σημείο βρασμού ή εξάχνωσης και ο ρυθμός εξάτμισης μπορεί να ελέγχεται με μεταβολή της θερμοκρασίας της πηγής.

Ένας άλλος τρόπος εισαγωγής αυτών των ουσιών είναι να χρησιμοποιηθούν ένας εξατμιστήρας (evaporator) ή ένας εξαχνωτής (sublimator) και ένα φέρον αέριο (carrier gas). Όταν χρησιμοποιείται εξατμιστήρας, το φέρον αέριο διοχετεύεται μέσω του υγρού που πρόκειται να εξατμιστεί ή ρέει πάνω από την επιφάνεια του. Με αυτόν τον τρόπο το αέριο παραλαμβάνει το υγρό υλικό και το μεταφέρει στον αντιδραστήρα. Ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του υγρού, τη στάθμη του υγρού στο δοχείο και την ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου. Για την καλύτερη δυνατή αναπαραγωγικότητα είναι σημαντικό να υπάρχει ένα σταθερό επίπεδο υγρού στο δοχείο [4.15]. Η αρχή του εξαχνωτή είναι παρόμοια με εκείνη του εξατμιστήρα, το υλικό μεταβιβάζεται στον ατμό με εξάχνωση και στη συνέχεια μεταφέρεται στον αντιδραστήρα με το φέρον αέριο.

Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας μέτρηση υγρών/στερεών που ακολουθείται από άμεση εξάτμιση σε ένα δοχείο. Για τη μέτρηση υγρών διατίθενται μετρητές ροής και διάφορες αντλίες διανομής. Σε αυτήν την περίπτωση η τελική εξάτμιση λαμβάνει χώρα σε έναν ψεκαστήρα, ο οποίος αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει κομμάτια πορσελάνης υψηλής θερμοκρασίας [4.9]. Τέλος, συχνά χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες CVD εκρηκτικά, εύφλεκτα και τοξικά αέρια (υδρογόνο, σιλάνιο, φωσφίνη, αρσίνη). Ο σωστός χειρισμός των αερίων είναι κρίσιμος για την ασφάλεια και θα πρέπει να λαμβάνονται όλα τα μέτρα προφύλαξης. Είναι ανάγκη επίσης να χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά συστήματα εξαερισμού και ανιχνευτές αερίων.

4.3.2 Αντιδραστήρας

Η επιλεγμένη διαδικασία εναπόθεσης, το μέγεθος, το σχήμα και ο αριθμός των υποστρωμάτων ορίζουν τον τύπο του αντιδραστήρα και τη γεωμετρία του. Δύο κύριοι τύποι αντιδραστήρων μπορούν να διακριθούν, ο αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος και ο αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος.



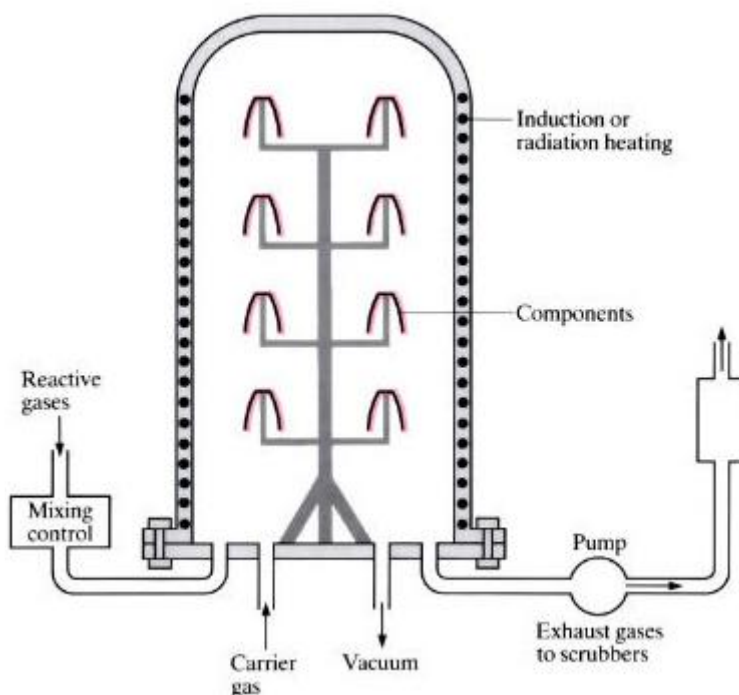
Εικόνα 4.6: CVD αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος [4.16].

Στην Εικόνα 4.6 απεικονίζεται ένας αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος. Σε ένα τέτοιο σύστημα, ο σωλήνας του αντιδραστήρα περιβάλλεται από έναν φούρνο σωλήνα. Ως αποτέλεσμα, τα υποστρώματα και τα τοιχώματα του αντιδραστήρα έχουν όλα την ίδια θερμοκρασία. Εκτός όμως από την ανάπτυξη του υμενίου που εμφανίζεται στα υποστρώματα, είναι πιθανό να εμφανιστεί και ανάπτυξη υμενίου στο εσωτερικό των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα [4.17]. Επομένως, υπάρχει κίνδυνος τα σωματίδια να αποκολληθούν και να πέσουν στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου

υμενίου προκαλώντας οπές. Τέλος, υπάρχει πιθανότητα να προκύψει μια διαδοχική εξάντληση των αντιδραστηρίων, καθώς αυτά μεταφέρονται μέσω του αντιδραστήρα. Μία τέτοια εξάντληση μπορεί να αποφέρει διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης και συνθέσεις μέσα στον αντιδραστήρα.

Στην Εικόνα 4.7 απεικονίζεται ένας αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος. Τα τοιχώματα ενός αντιδραστήρα ψυχρού τοιχώματος δε θερμαίνονται και ως εκ τούτου δεν υπάρχει εναπόθεση σε αυτά, εξαλείφοντας έτσι τον κίνδυνο διαρροής σωματιδίων. Επιπλέον, η χαμηλή θερμοκρασία του τοιχώματος μειώνει τον κίνδυνο μόλυνσης των αντιδράσεων ατμού - τοιχώματος.

Σε αυτόν τον τύπο αντιδραστήρα, οι ομοιογενείς αντιδράσεις στον ατμό καταστέλλονται και η σημασία των επιφανειακών αντιδράσεων αυξάνεται. Οι απότομες κλίσεις της θερμοκρασίας κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορούν δυνητικά να εισάγουν σοβαρές φυσικές μεταβολές με αποτέλεσμα ένα μη ομοιόμορφο πάχος υμενίου και μια μη ομοιόμορφη μικροδομή [4.18]. Ωστόσο, υπάρχει η τάση να χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες ψυχρού τοιχώματος συχνά στη μικροηλεκτρονική λόγω της μεγαλύτερης ευελιξίας τους, της υψηλής καθαρότητας, των υψηλών ποσοστών εναπόθεσης και των υψηλών ρυθμών ψύξης σε συνδυασμό με τις ανάγκες ομοιομορφίας πάχους [4.15].



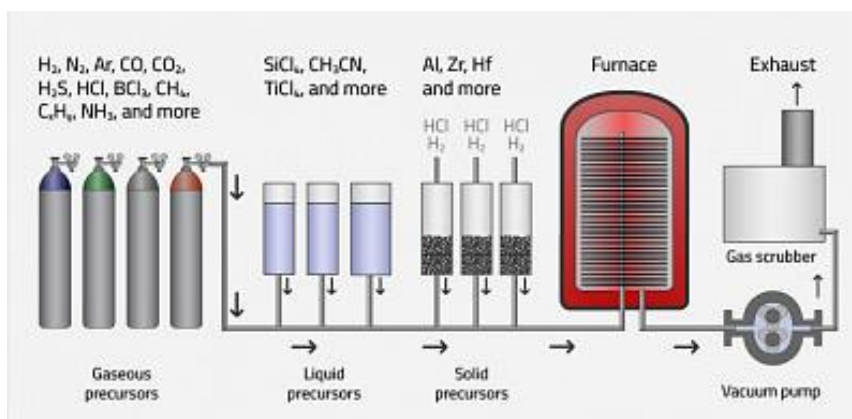
Εικόνα 4.7: CVD αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος [4.16].

4.3.3. Σύστημα εξάτμισης

Το σύστημα εξάτμισης περιλαμβάνει αντλία κενού, ελεγκτή συνολικής πίεσης, πλυντρίδες (scrubbers) και σύστημα ανακύκλωσης (αν χρησιμοποιείται) [4.19]. Οι διεργασίες που λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση δεν απαιτούν αντλίες κενού και έλεγχο συνολικής πίεσης. Σε μειωμένες πιέσεις, ωστόσο, πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντλίες καθώς και κάποιο είδος πλήρους ελέγχου πίεσης.

Η επιλογή της αντλίας κενού εξαρτάται από τις απαιτήσεις της διαδικασίας, όπως η επιθυμητή ικανότητα άντλησης, το εύρος πίεσης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί και τα αέρια που πρέπει να αντληθούν. Σε υψηλότερες πιέσεις διεργασίας (>30 Torr), χρησιμοποιούνται αντλίες νερού με στεγανοποιητικό δακτύλιο και διάφορες μηχανικές αντλίες. Οι αντλίες χημικών χρησιμοποιούνται επίσης σε χαμηλές πιέσεις (1 Torr), και στις χαμηλότερες πιέσεις σε συνδυασμό, για παράδειγμα, με μηχανικούς ενισχυτές [4.20].

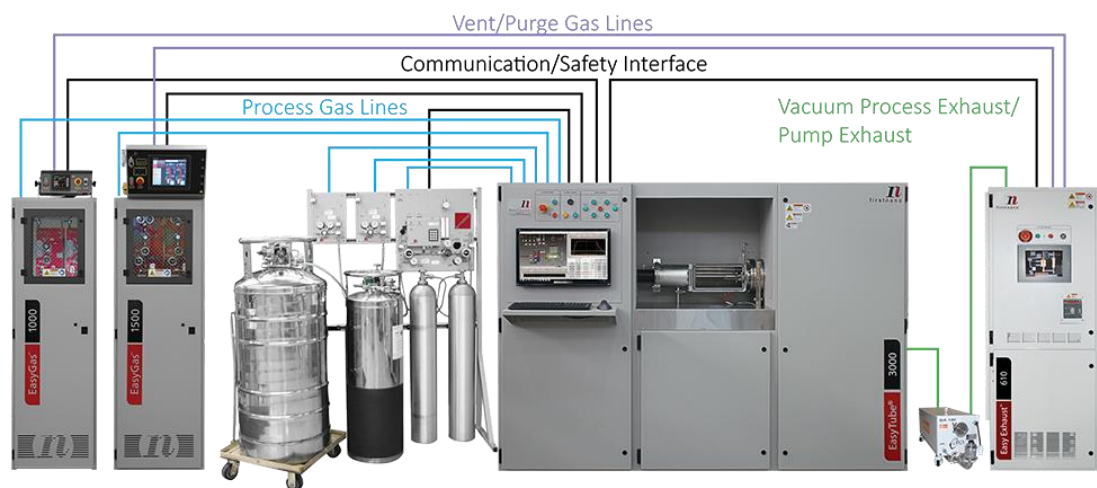
Όταν χρησιμοποιούνται μηχανικές αντλίες σε διαδικασίες CVD, το λάδι της αντλίας μπορεί να πολυμεριστεί ή να μολυνθεί με άλλους τρόπους από ορισμένα αέρια είδη. Οπότε, το λάδι της αντλίας πρέπει να επιλέγεται ως προς τη συμβατότητά του με τα συγκεκριμένα αέρια είδη. Τέλος, τα εξωτερικά συστήματα φιλτραρίσματος λαδιού μειώνουν τη φθορά των μηχανικών αντλιών σε διαδικασίες όπου σχηματίζονται στερεά σωματίδια και μεταφέρονται στον ατμό προς την αντλία [4.21].



Εικόνα 4.8: Απεικόνιση της λειτουργίας ενός συστήματος CVD όπου τα αντιδράντα αέρια (από αέρια, υγρά ή στερεά πρόδρομα υλικά) τροφοδοτούνται σε ένα θάλαμο αντίδρασης (αντιδραστήρα) σε μια καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση [4.22].

Σε μια διαδικασία CVD, όπως αυτή που απεικονίζεται στην εικόνα 4.8, γενικά χρησιμοποιούνται και σχηματίζονται τοξικά, εκρηκτικά και διαβρωτικά αέρια. Οι πλυντρίδες χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση τους πριν από την εξάτμιση και ο τύπος των πλυντρίδων πρέπει να είναι κατάλληλος για τη διαδικασία CVD που εφαρμόζεται. Για παράδειγμα, τα αλογονίδια μπορούν εύκολα να εξουδετερωθούν σε μια πλυντρίδα νερού, το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο μπορούν να καούν σε μια φλόγα και η αρσίνη μπορεί να αφαιρεθεί με απλή θέρμανση του αερίου του αντιδραστήρα σε φούρνο ειδικά σχεδιασμένο για αυτό το σκοπό [4.23].

Η ανακύκλωση χρησιμοποιείται συχνά για τη μείωση του κόστους διεργασίας και καθίσταται αναγκαία σε διεργασίες μεγάλης κλίμακας στις οποίες χρησιμοποιούνται ακριβά αντιδρώντα και η απόδοση μετατροπής των αντιδραστηρίων είναι χαμηλή. Οι τεχνικές ανακύκλωσης εξαρτώνται από τη διαδικασία. Απλή ανακύκλωση μπορεί να επιτευχθεί σε ορισμένες διεργασίες με επιλεκτική συμπίκνωση, η οποία μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε συστήματα όπου το προς ανακύκλωση συστατικό έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού. Κατά την παραγωγή ινών βορίου για παράδειγμα, όπου χρησιμοποιούνται υδρογόνο και τριχλωριούχο βόριο, το τριχλωριούχο βόριο που δεν έχει μεταβληθεί συμπυκνώνεται στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα [4.20]. Στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη εγκατάσταση ενός συστήματος CVD.



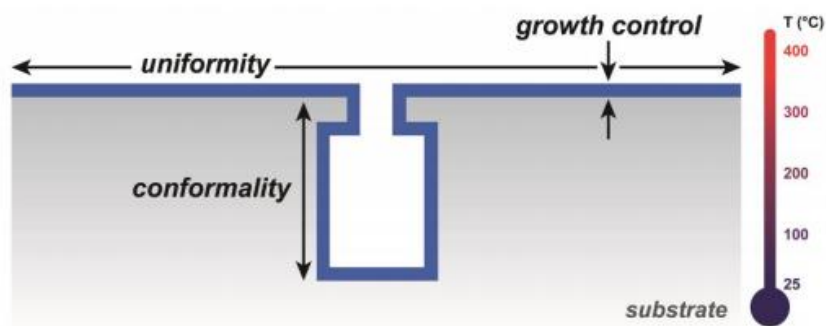
Εικόνα 4.9: Ολοκληρωμένος εξοπλισμός έρευνας και ανάπτυξης CVD διαδικασίας [4.24].

4.4. Τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μία από τις πιο κοινές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη σχεδόν οποιασδήποτε μεταλλικής ή κεραμικής ένωσης, συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων μετάλλων και των κραμάτων τους και των διαμεταλλικών ενώσεων. Η εναπόθεση ενός στερεού υλικού από την αέρια φάση επιτυγχάνεται μέσω χημικής αντίδρασης, μεταξύ πτητικών πρόδρομων υλικών και της επιφάνειας των προς επικάλυψη υλικών. Υπάρχουν διάφοροι τύποι διαδικασίας CVD, αυτοί που θα αναλυθούν παρακάτω είναι η τεχνική της εναπόθεσης ατομικού στρώματος (atomic layer deposition, ALD), η τεχνική της εναπόθεσης οργανικών μεταλλικών ενώσεων (metal organic CVD, MOCVD) και η τεχνική της εναπόθεσης με πλάσμα (plasma enhanced CVD, PECVD)

4.4.1. Εναπόθεση ατομικού στρώματος

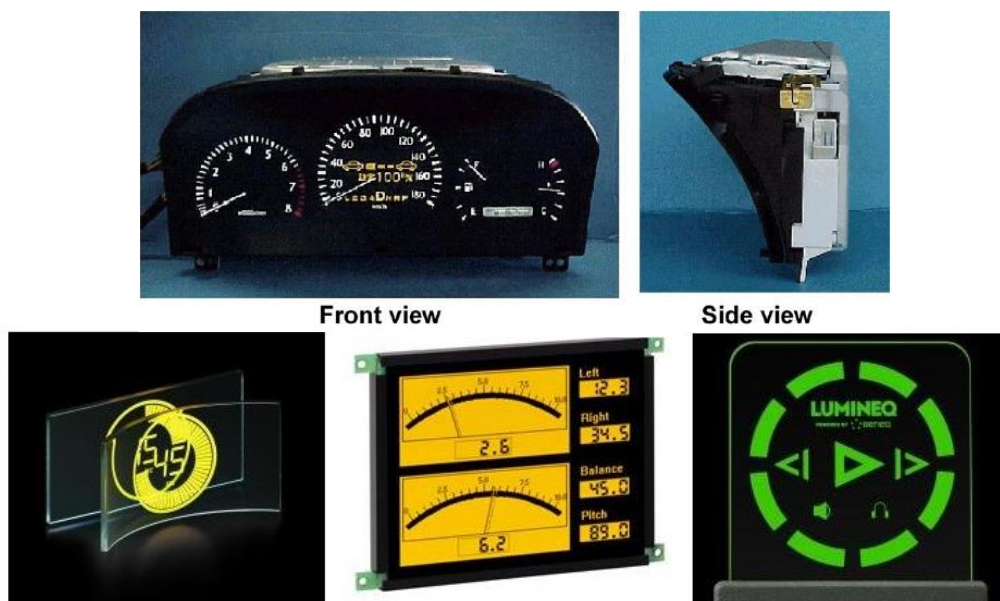
Η τεχνική της εναπόθεσης ατομικού στρώματος είναι μια επιφανειακά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων, ενός ατομικού στρώματος τη φορά. Τα στρώματα σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των κύκλων αντίδρασης με εναλλαγή των πρόδρομων υλικών και των αντιδραστηρίων και καθαρισμό με αδρανές αέριο μεταξύ κάθε παλμού. Λόγω της δυνατότητας να παράγει συμπαγή και λεία υμένια με εξαιρετική ομοιομορφία πάχους, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 4.10, η τεχνική ALD έχει προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον [4.25]. Η κάλυψη του υποστρώματος αξιολογείται χρησιμοποιώντας την ομοιομορφία, την προσαρμογή και το πάχος του υμενίου. Η δυνατότητα επίτευξης αυτών των χαρακτηριστικών σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μια επιπλέον σημαντική παράμετρος



Εικόνα 4.10: Χαρακτηριστικά εναπόθεσης μέσω της τεχνικής ALD [4.25].

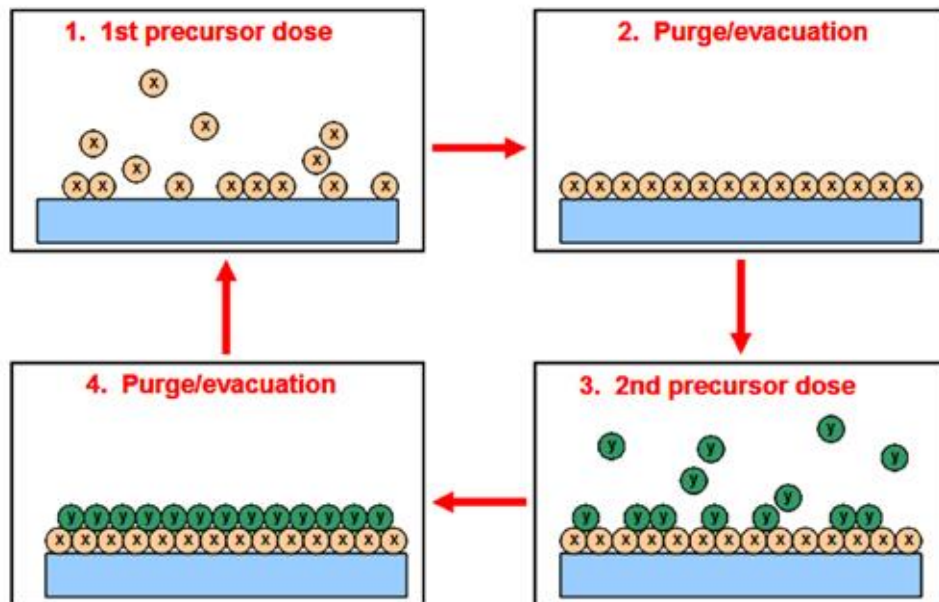
Η επεξεργασία των ημιαγωγών υπήρξε ένα από τα κύρια κίνητρα για την πρόσφατη ανάπτυξη της τεχνικής. Επιπλέον, η ALD έχει ανταποκριθεί θετικά σε απαιτητικές εφαρμογές σε άλλους τομείς, όπως η εναπόθεση υψηλής ποιότητας διηλεκτρικών για την κατασκευή πυκνωτών και δυναμικής μνήμης τυχαίας προσπέλασης (DRAM) [4.26]. Καθώς οι απαιτήσεις των συσκευών πιέζουν προς μικρότερες και περισσότερο χωροταξικά απαιτητικές δομές, η ALD παρουσιάζει πιθανά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών εναπόθεσης, λόγω της προσαρμοστικότητας και του ακριβούς ελέγχου του πάχους του υμενίου και της σύνθεσης σε ατομικό επίπεδο.

Η τεχνική ALD αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1970 στη Φιλανδία και το κίνητρο για την ανάπτυξή της ήταν η ανάγκη για λεπτά υμένια υψηλής ποιότητας σε επίπεδες οθόνες ηλεκτροφωταύγειας (TFEL displays). Στην Εικόνα 4.11 απεικονίζονται κάποια δείγματα τέτοιων συσκευών. Εκείνη την εποχή, η μέθοδος ονομάστηκε ατομική επιταξία στρώματος (atomic layer epitaxy, ALE). Μέχρι το 1980, η εξέλιξη της ALE προχώρησε επιτυχώς και ήταν πλέον σε θέση να παράγει οθόνες TFEL σε βιομηχανική κλίμακα. Ωστόσο, η αρχή της τεχνικής ALD, όπου οι επιφανειακές αντιδράσεις ακολουθούν μια δυαδική ακολουθία αυτοπεριοριζόμενων ημι-αντιδράσεων, δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά με την ονομασία μοριακή στοιβάθμιση (molecular layering), στις αρχές της δεκαετίας του 1960 από το Τεχνολογικό Ινστιτούτο του Λένινγκραντ στη Σοβιετική Ένωση. Το ενδιαφέρον για την ALD αυξήθηκε στις αρχές του 2000, οδηγούμενο έντονα από τη μικροηλεκτρονική με βάση το πυρίτιο [4.27].



Εικόνα 4.11: Διάφανες TFEL οθόνες [4.28].

Μια γενική διαδικασία της ALD απεικονίζεται στην Εικόνα 4.12. Αποτελείται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, από διαδοχικούς εναλλασσόμενους παλμούς αερίων πρόδρομων υλικών που αντιδρούν με το υπόστρωμα. Αυτές οι μεμονωμένες αντιδράσεις αερίου-επιφάνειας ονομάζονται ημι-αντιδράσεις και αποτελούν μόνο ένα μέρος της σύνθεσης των υλικών. Κατά τη διάρκεια κάθε ημι-αντίδρασης, το πρόδρομο υλικό πάλλεται σε έναν θάλαμο κενού (<1 Torr) για καθορισμένο χρονικό διάστημα. Έτσι επιτρέπεται στο πρόδρομο υλικό να αντιδράσει πλήρως με την επιφάνεια του υποστρώματος, μέσω μιας αυτοπεριοριζόμενης διαδικασίας η οποία αφήνει όχι περισσότερες από μία μονοστιβάδες στην επιφάνεια. Αυτή η διαδικασία στη συνέχεια επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί το κατάλληλο πάχος υμενίου [4.29].



Εικόνα 4.12: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ALD [4.30].

Ένα μειονέκτημα που συχνά αναφέρεται στην τεχνική ALD είναι ο βραδύτερος ρυθμός εναπόθεσης που σχετίζεται με κάθε κύκλο ανάπτυξης, καθώς ολόκληρη η διαδικασία είναι μια σειρά ξεχωριστών, χρονοβόρων βημάτων. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, έχουν αναπτυχθεί παραλλαγές της ALD που προσπαθούν να ενισχύσουν το συνολικό ποσοστό εναπόθεσης. Μία από αυτές είναι η τεχνική ALD υποβοηθούμενη με πλάσμα. Η χρήση ενός πλάσματος μπορεί, σε σχέση με τη συμβατική τεχνική ALD, να αυξήσει τους ρυθμούς αντίδρασης στην επιφάνεια, να ενισχύσει την απομάκρυνση των μορίων του προϊόντος και να επιτρέψει τη μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά την ανάπτυξη [4.31].

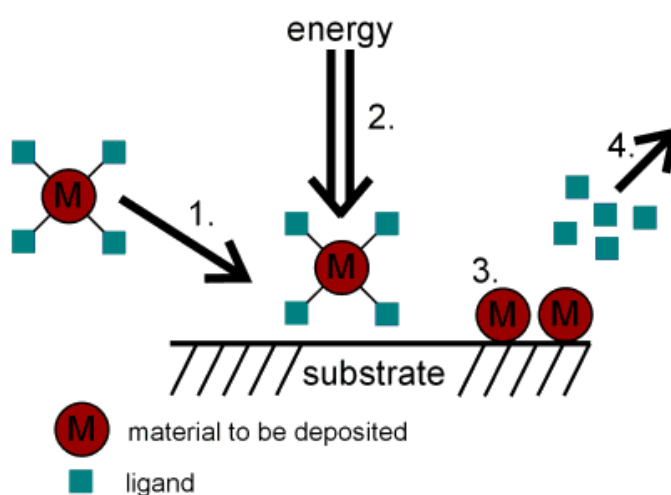
Οι τύποι των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία ALD μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα τον τρόπο άντλησης και τη χρήση του φέροντος αερίου. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι αντιδραστήρες ALD όπου τα αντιδραστήρια εκτίθενται χωρίς τη χρήση φέροντος αερίου. Μετά τις αντιδράσεις, τα αντιδραστήρια αφαιρούνται ανοίγοντας πλήρως την αντλία και εκκενώνοντας τον αντιδραστήρα. Ωστόσο, οι χρόνοι εκκένωσης για αυτούς τους αντιδραστήρες ALD μπορεί να είναι αργοί εξαιτίας της έλλειψης αερίων καθαρισμού. Στη δεύτερη κατηγορία είναι οι αντιδραστήρες ALD όπου τα αντιδραστήρια έρχονται σε επαφή με ένα φέρον αέριο που ρέει διαμέσου του αντιδραστήρα. Το φέρον αέριο είναι σε ιζώδη ροή και ρέει συνεχώς μέσα στην αντλία. Το πλεονέκτημα των αντιδραστήρων ιζώδους ροής είναι οι πολύ μικρότεροι χρόνοι κύκλου σε σχέση με τους αντιδραστήρες ALD που δεν χρησιμοποιούν φέρον αέριο κατά την έκθεση και την εκκαθάριση του αντιδραστήριου [4.32]. Στην Εικόνα 4.13 παρουσιάζεται μια εγκατάσταση με συστήματα ALD για κατασκευές παρτίδας.



Εικόνα 4.13: Συστήματα ALD κατασκευής παρτίδας σειράς P400 [4.33].

4.4.2. Χημική εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων

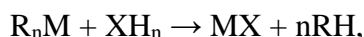
Η διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων σύνθετων ημιαγωγικών υλικών, από την πυρόλυση διάφορων συνδυασμών οργανομεταλλικών ενώσεων και υδριδίων, είναι γενικά γνωστή ως τεχνική εναπόθεσης οργανικών μεταλλικών ενώσεων. Παρουσιάστηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1960 για την εναπόθεση Φωσφιδίου του Ινδίου (I_nP) και Αντιοξειδίου του Ινδίου (I_nSb). Τα πρώτα αυτά πειράματα έδειξαν ότι η εναπόθεση κρίσιμων υλικών ημιαγωγών θα μπορούσε να επιτευχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τη συμβατική θερμική CVD και ότι η επιταξιακή ανάπτυξη θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με επιτυχία. Η ποιότητα και η πολυπλοκότητα του εξοπλισμού και η ποικιλομορφία και η καθαρότητα των πρόδρομων χημικών ουσιών βελτιώνονται σταθερά από τότε και η τεχνική Metal Oxide CVD (MOCVD) χρησιμοποιείται πλέον σε μεγάλη κλίμακα, ιδιαίτερα στις ημιαγωγικές και οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές [4.34]. Στην Εικόνα 4.14 παρουσιάζεται σχηματικά η βασική αρχή της διαδικασίας MOCVD.



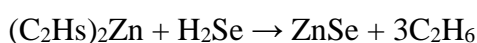
Εικόνα 4.14: Αρχή της τεχνικής MOCVD: (1) τροφοδοσία των μορίων στην αέρια φάση στο υπόστρωμα, (2) παροχή ενέργειας για την διάσπαση των μορίων, (3) εναπόθεση του υλικού, εκκένωση θραυσμάτων των μορίων στην αέρια φάση [4.35].

Τα οργανομεταλλικά είναι ενώσεις στις οποίες το άτομο ενός στοιχείο δεσμεύεται σε ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα μιας ομάδας οργανικού υδρογονάνθρακα. Οι περισσότερες αντιδράσεις της MOCVD εμφανίζονται στην περιοχή θερμοκρασίας των 300-800 °C και σε πίεση που κυμαίνεται από λιγότερα από 1 Torr έως την ατμοσφαιρική. Η διαδικασία της MOCVD λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα ψυχρού τοιχώματος σε περιβάλλον με μεγάλες θερμικές κλίσεις [4.36]. Μέσα σε αυτό το περιβάλλον, μπορεί να πραγματοποιηθούν πολλές χημικές αντιδράσεις, τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.15

Οι βασικές αντιδράσεις της MOCVD για την ανάπτυξη σύνθετων ημιαγωγών μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες: αυτές που αφορούν οργανομεταλλικές ενώσεις και υδρίδια, αυτές που περιλαμβάνουν αустηρά οργανομεταλλικές ενώσεις και εκείνες που περιλαμβάνουν άλλες μεταλλικές οργανικές ενώσεις, όπως τα πολυμερή [4.37]. Στην πρώτη περίπτωση, η αντίδραση που χρησιμοποιείται συχνότερα για την ανάπτυξη σύνθετων ημιαγωγών δίνεται σε γενική μορφή ως

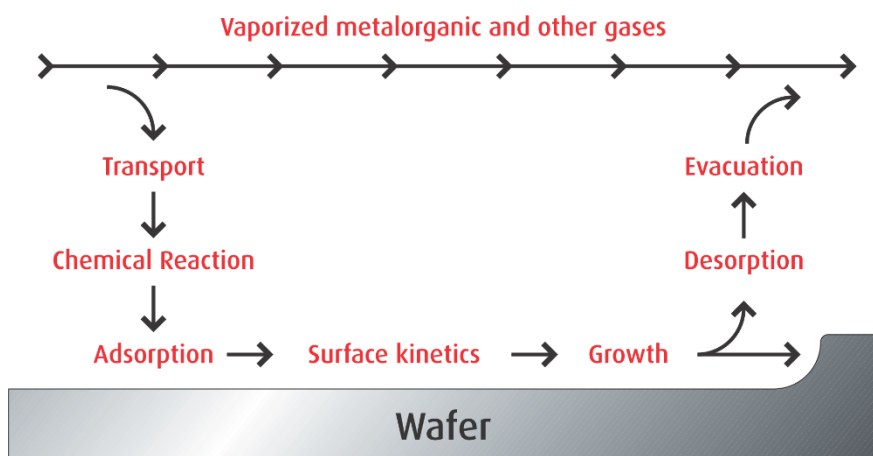


όπου το R είναι μια οργανική ρίζα, το M είναι ένα από τα συστατικά της ένωσης και το X είναι το άλλο. Ειδικά παραδείγματα αυτού του τύπου αντίδρασης δίνονται παρακάτω:



Σε αυτές τις αντιδράσεις, οι οργανομεταλλικές ενώσεις και τα υδρίδια πυρολύονται από τη θερμότητα του υποδοχέα και του υποστρώματος για να σχηματίσουν τις ατομικές ή μοριακές μορφές των συστατικών, οι οποίες στη συνέχεια αναδιαμορφώνονται για να σχηματίσουν τον ημιαγωγό.

Γενικότερα, διάφορες επιπλοκές ανάπτυξης που μπορούν να εμφανιστούν σε αυτή την διαδικασία περιλαμβάνουν αντιδράσεις αέριας φάσης κατά την ανάμιξη αντιδρώντων, διάχυση αντιδραστήριου ή και πυρόλυση στην οριακή στοιβάδα πάνω από το υπόστρωμα και θερμοδυναμική ή κινητική απόρριψη ειδών από το υπόστρωμα. Τα ανεπιθύμητα αυτά αποτελέσματα μπορούν να μειωθούν ή να εξαλειφθούν με τη χρήση κατάλληλου εξοπλισμού και συνθηκών διεργασίας [4.36].



Εικόνα 4.15: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας ανάπτυξης λεπτών υμενίων με την τεχνική MOCVD [4.38].

Ένα μεγάλο μέρος της ελκυστικότητας της MOCVD έγκειται στο γεγονός ότι μπορούν εύκολα να μεταφερθούν οργανομεταλλικές ενώσεις υψηλής καθαρότητας, για τα περισσότερα από τα στοιχεία που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την επιταξιακή εναπόθεση ημιαγωγών. Η ευελιξία της MOCVD είχε ως αποτέλεσμα να γίνει η τεχνική επιταξιακής ανάπτυξης για διάφορες εμπορικά χρήσιμες εφαρμογές, όπως οι συσκευές εκπομπής φωτός στην κλίμακα των 540 nm έως 1600 nm και, σε μικρότερο βαθμό, οι ανιχνευτές στην κλίμακα των 950 nm έως 1600 nm. Αυτές είναι συσκευές που χρησιμοποιούν υποστρώματα GaAs ή InP, απαιτούν λεπτές επιμεταλλωμένες επιταξιακές στρώσεις κράματος, αποτελούνται από διάφορους συνδυασμούς In, Ga, Al, As και P και πωλούνται σε ποσότητες σημαντικά μεγαλύτερες από την εργαστηριακή κλίμακα [4.39].

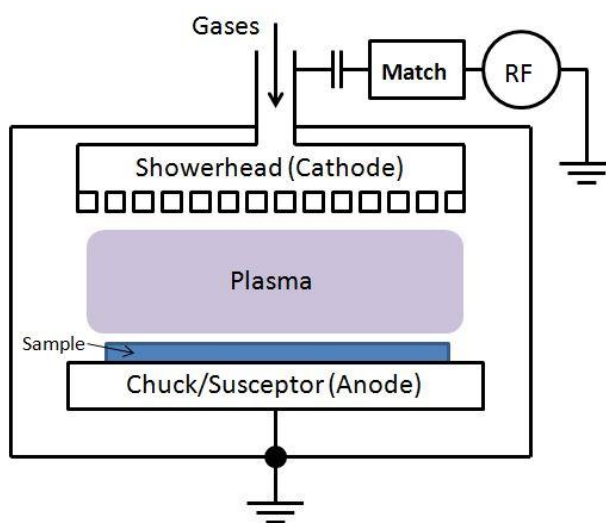


Εικόνα 4.16: GaAs υποστρώματα εντός του αντιδραστήρα MOCVD πριν και μετά την ανάπτυξη της δομής DBR [4.40].

Φυσικά, υπάρχουν και άλλες σύνθετες εφαρμογές ημιαγωγών που συνεχίζουν να χρησιμοποιούν άλλες επιταξιακές τεχνικές εξαιτίας κάποιων περιορισμών της MOCVD τεχνικής. Αρκετές προηγμένες συσκευές φωτονικής συστοιχίας, οι οποίες σχετικά πρόσφατα έγιναν εμπορικά βιώσιμες, όπως τα SEL λέιζερ και οι συσκευές οπτικού εφέ SEED, παράγονται με MBE και όχι με MOCVD τεχνική λόγω της μεγάλης ακρίβειας, ελέγχου και ομοιομορφίας που απαιτούν και της ικανότητας της MBE να ικανοποιεί καλύτερα αυτές τις απαιτήσεις [4.41]. Μεγάλο μέρος της προσπάθειας των τελευταίων ετών έχει επικεντρωθεί γύρω από τη βελτίωση της ποιότητας των υλικών που μπορούν να εναποτεθούν από την MOCVD, διατηρώντας παράλληλα και βελτιώνοντας την ομοιομορφία μεταξύ των διαστάσεων σε ολόένα και μεγαλύτερα υποστρώματα. Αυτή η προσπάθεια έχει οδηγήσει σε μεγάλες βελτιώσεις στον σχεδιασμό και την κατασκευή του εξοπλισμού της MOCVD, ιδιαίτερα από πλευράς των προμηθευτών .

4.4.3. Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα

Η εναπόθεση πλάσματος ανόργανων υμενίων και ο πολυμερισμός πλάσματος οργανικών αντιδραστηρίων, για την παραγωγή υμενίων οργανικών πολυμερών, συνεπάγεται με την εισαγωγή ενός πτητικού αντιδραστηρίου σε εκκένωση λάμψης, η οποία συνήθως παράγεται με μια δύναμη RF. Τα αντιδρώντα αέρια ή οι ατμοί αποσυντίθενται από την εκκένωση λάμψης σε επιφάνειες, αφήνοντας το επιθυμητό προϊόν αντίδρασης ως λεπτό στερεό υμένιο. Η εναπόθεση πλάσματος είναι ένας συνδυασμός διεργασιών εκκένωσης λάμψης και χαμηλής πίεσης χημικής εναπόθεσης ατμών (low pressure CVD, LPCVD) και μπορεί να ταξινομηθεί σε οποιαδήποτε από τις δύο κατηγορίες [4.42]. Επειδή το πλάσμα βοηθά ή ενισχύει την αντίδραση χημικής εναπόθεσης ατμού, η διαδικασία συνήθως συμβολίζεται ως PACVD (plasma assisted CVD) ή PECVD (plasma enhanced CVD). Οι διεργασίες εναπόθεσης πλάσματος χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή υμενίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος και με περισσότερο ενεργειακά αποδοτικό τρόπο από ό,τι μπορεί να παραχθεί με άλλες τεχνικές [4.43].

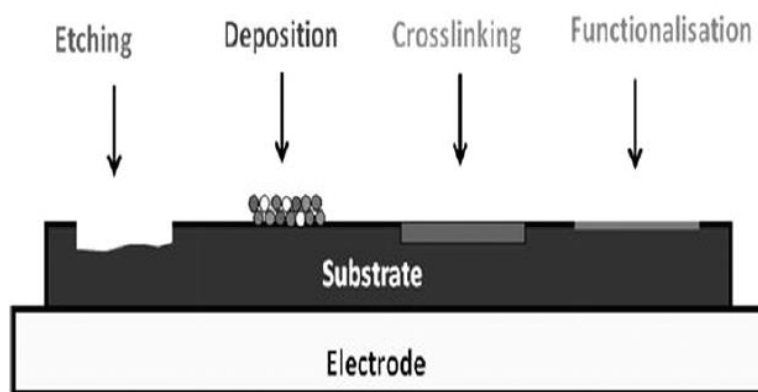


Εικόνα 4.17: Σχηματική απεικόνιση ενός θαλάμου PECVD [4.44].

Στη διαδικασία PECVD απαιτείται μια εξωτερική πηγή ενέργειας για τον ιονισμό των ατόμων και των μορίων (δημιουργία του πλάσματος), ένα σύστημα μείωσης της πίεσης (διατήρηση της κατάστασης του πλάσματος) και τέλος, η ύπαρξη ενός θαλάμου αντίδρασης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.17. Μια διαδικασία πλάσματος απαιτεί έλεγχο και βελτιστοποίηση διαφόρων παραμέτρων εναπόθεσης. Μέσα στη ζώνη αντίδρασης, πρέπει να ελέγχεται κυρίως η θερμοκρασία του υποστρώματος για να επιτευχθεί καλή ομοιομορφία του υμενίου. Άλλες παράμετροι που παρέχουν την ενέργεια αποσύνθεσης του αντιδραστηρίου περιλαμβάνουν την πυκνότητα ισχύος RF, τη

συχνότητα και τους πιθανούς κύκλους λειτουργίας. Η διαδικασία εναπόθεσης εξαρτάται με πολύ πολύπλοκο και αλληλοεξαρτώμενο τρόπο από αυτές τις παραμέτρους και πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη η σύνθεση του αερίου, οι ρυθμοί ροής, η θερμοκρασία και η πίεση [4.45].

Όταν το πλάσμα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια ενός πολυμερούς υποστρώματος, η τροποποίηση της επιφάνειας μπορεί να συμβεί με διαφορετικούς τρόπους. Τη χάραξη, όπου η επεξεργασία πλάσματος οδηγεί στην απομάκρυνση υλικών από την επιφάνεια, την εναπόθεση, όπου τα πρόδρομα υλικά στη ροή του πλάσματος εναποτίθενται ως πολυμερές λεπτό στρώμα πλάσματος στην επιφάνεια και τέλος με την διασταύρωση και λειτουργικοποίηση, η οποία περιλαμβάνει τροποποιήσεις των πολυμερών πλάσματος στην επιφάνεια, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 4.18.



Εικόνα 4.18: Διάφορες διαδικασίες που μπορούν να υποστούν οι επιφάνειες κατά το χρόνο έκθεσης στο ρεύμα πλάσματος [4.46].

Η τεχνική PECVD έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή και έχει χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα στη μικροηλεκτρονική για αρκετές δεκαετίες. Πλέον έχει διεισδύσει σε διάφορους άλλους τομείς, όπως της αεροδιαστημικής τεχνολογίας, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της βιοϊατρικής. Σε ορισμένες εφαρμογές (π.χ. στην οπτική), η βιομηχανική αποδοχή της ήταν αρχικά αργή, κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας των χημικών αντιδράσεων πλάσματος, των αλληλεπιδράσεων πλάσματος-επιφανείας και του ελέγχου της διαδικασίας. Ωστόσο, χάρη στη θεμελιώδη και εφαρμοσμένη έρευνα και την ανάπτυξη νέων εργαλείων, οι πρόσφατες εξελίξεις στην επεξεργασία πλάσματος και ιδιαίτερα στην PECVD έχουν αυξήσει σημαντικά το ενδιαφέρον για την κατασκευή διαφορετικών συστημάτων επικάλυψης [4.43].

Οι βασικοί παράμετροι για το εν λόγω ενδιαφέρον προκύπτουν από το ευρύ φάσμα του ελέγχου των χημικών αντιδράσεων πλάσματος και των αλληλεπιδράσεων πλάσματος-επιφανείας, που επιτρέπουν την βελτιστοποίηση της σύνθεσης και της μικροδομής του υμενίου. Τα εναποτιθέμενα υμένια έχουν

γενικά υψηλή πυκνότητα και είναι συνεπώς σκληρά και περιβαλλοντικά σταθερά. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μιας πολύ ελκυστικής κατηγορίας οπτικών συσκευών, όπως φίλτρα οπτικής πρόσκρουσης, καθώς και σκληρών προστατευτικών επιστρώσεων και βιοϊατρικών υλικών. Επίσης, η PECVD παρέχει υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης σημαντικά μεγαλύτερους από άλλες, πιο παραδοσιακές τεχνικές με βάση το κενό (π.χ. PVD). Το γεγονός αυτό την καθιστά μια αξιόπιστη τεχνολογία εναπόθεσης χαμηλού κόστους. Διαφορετικά σχήματα υποστρώματος (συμπεριλαμβανομένου των τρισδιάστατων) μπορούν να επικαλυφθούν ομοιόμορφα και τέλος, η τεχνική είναι συμβατή με διάφορους τύπους εξοπλισμού κατασκευής υμενίων [4.47].

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, οι τεχνολογίες με βάση το κενό για λειτουργικές επικαλύψεις έχουν εξελιχθεί σημαντικά. Ανάμεσα στις εφαρμογές της PECVD, η αποδοχή της για προστατευτικές επιστρώσεις σκληρού άνθρακα από τη βιομηχανία είναι πιθανώς πιο προχωρημένη σε σύγκριση με άλλα συστήματα εναπόθεσης. Η χρήση των προστατευτικών επικαλύψεων με βάση τον άνθρακα χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, όπου οι επιστρώσεις DLC (diamond-like carbon) εισήχθησαν ήδη από το 1994, για συστήματα έγχυσης κινητήρων ντήζελ [4.48]. Ένα παράδειγμα βιομηχανικού συστήματος, που αναπτύχθηκε από την εταιρία Hauzer Techno Coating, για επικαλύψεις DLC πάνω σε αυτοκίνητα και άλλα εξαρτήματα παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.19.



Εικόνα 4.19: Βιομηχανικό σύστημα εναπόθεσης πολλαπλών ζωνών για την κατασκευή επικαλύψεων DLC για εξαρτήματα αυτοκινήτων και άλλες εφαρμογές [4.48].

4.5. Συγκριτικός πίνακας

Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει τα βασικά γνωρίσματα των τεχνικών χημικής εναπόθεσης ατμού που αναλύθηκαν στις τρεις προηγούμενες υποενότητες. Περιλαμβάνει τα θετικά και αρνητικά χαρακτηριστικά, τις εφαρμογές, τα αντιδραστήρια, τους ρυθμούς ανάπτυξης, τον έλεγχο πάχους, την θερμοκρασία εναπόθεσης καθώς και την πίεση των τεχνικών ALD, MOCVD και PECVD.

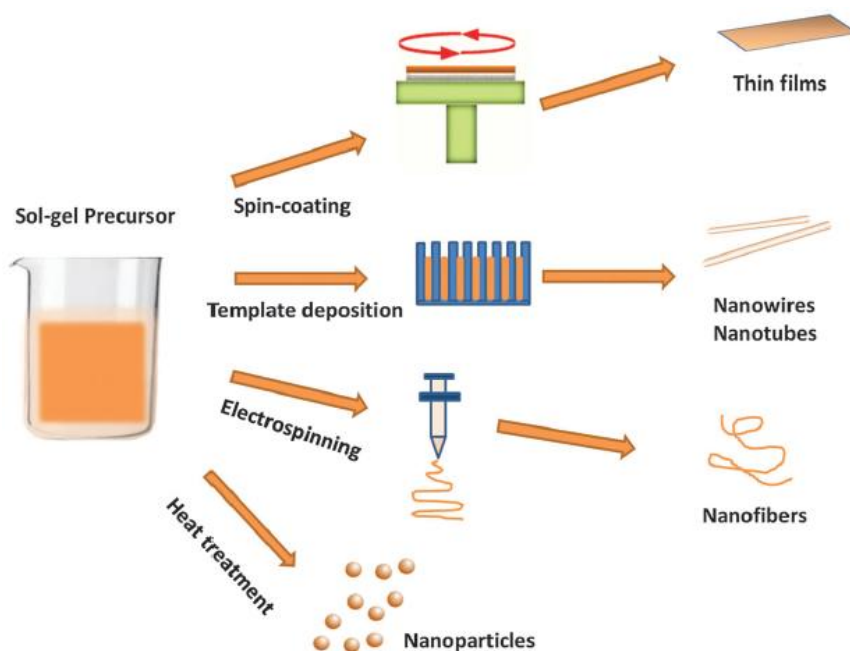
Πίνακας 4.1: Βασικά χαρακτηριστικά τεχνικών CVD.

Ιδιότητες	ALD	MOCVD	PECVD
Πλεονεκτήματα	Συμπαγής εναπόθεση, πολύ καλά ελεγχόμενο πάχος υμενίου	Πιο ευέλικτη, δυνατότητα παραγωγής μεγάλης κλίμακας, υψηλή καθαρότητα	Χαμηλή θερμοκρασία εναπόθεσης, γρήγορη εναπόθεση, καλή προσκόλληση
Μειονεκτήματα	Αργή διαδικασία εναπόθεσης, απαιτείται κατάλληλο υπόστρωμα	Χρήση τοξικών και εκρηκτικών αερίων, μεγαλύτερος έλεγχος παραμέτρων	Χημική και σωματιδιακή μόλυνση
Εφαρμογές	Μικροηλεκτρονική, επικάλυψη φραγμών μπαταριών, συσκευές μνήμης και μικροεπεξεργαστές	Οπτοηλεκτρονικές συσκευές, ηλιακά κύτταρα, λέιζερ, LED's	Μονωτές χαμηλής θερμοκρασίας σε μέταλλα, επικαλύψεις αδρανοποίησης
Αντιδραστήρια	Απλά αέρια και ατμοί (H ₂ O, NH ₃), αντιδραστήρια αέρια (όζον, υδραζίνη), πλάσμα (O ₂ , N ₂)	Αέριο αρσενίου (AsH ₃), μεθάνιο (CH ₄), γάλλιο (Ga)	Οξυνιτρίδια πυριτίου, σιλάνιο (SiH ₄), νιτρώδες οξείδιο (N ₂ O), αμμωνία (NH ₄), άζωτο (N ₂)
Ρυθμός ανάπτυξης	< 1 Å /s	Εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τα αντιδραστήρια	Εξαρτάται από τη θερμοκρασία
Έλεγχος πάχους	Καθορίζεται με ακρίβεια από τον αριθμό κύκλων	Εξαρτάται από τον ρυθμό ανάπτυξης επί τον χρόνο	Εξαρτάται από τον ρυθμό ανάπτυξης επί τον χρόνο
Θερμοκρασία εναπόθεσης	25 – 500 °C	300 – 800 °C	100 – 350 °C
Πίεση	< 1 Torr	10 mTorr – 100 Torr	250 mTorr – 2 Torr

Κεφάλαιο 5. Εναπόθεση χημικού διαλύματος

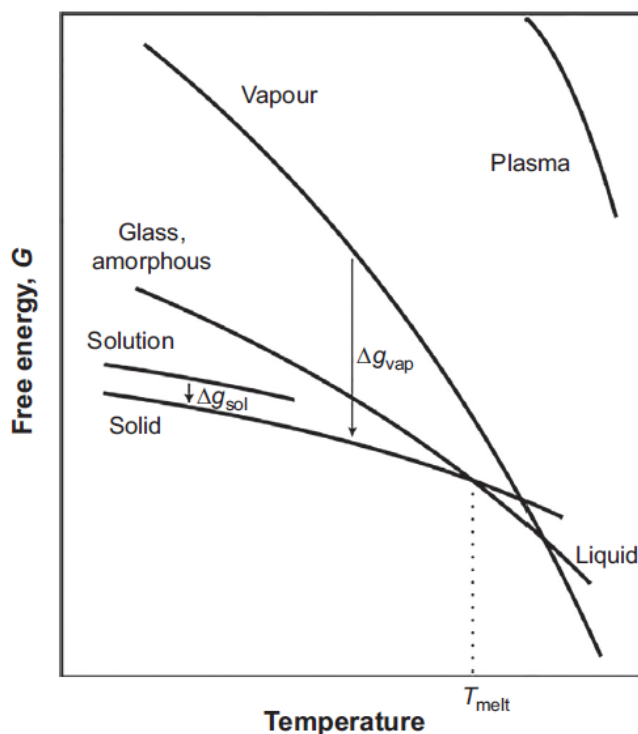
5.1. Εισαγωγή

Η τεχνική της εναπόθεσης χημικού διαλύματος (chemical solution deposition, CSD) είναι μια υγρή-χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την κατασκευή μιας ευρείας ποικιλίας κρυσταλλικών οξειδίων και άμορφων λεπτών υμενίων. Η ονομασία CSD αντιπροσωπεύει έναν όρο που περιλαμβάνει μια ομάδα μεθόδων σύνθεσης διαλύματος όπως είναι η διαδικασία κολλοειδούς πήγματος (sol-gel), η χηλική διαδικασία (chelate process) και η μεταλλο-οργανική αποσύνθεση (metallo-organic decomposition, MOD). Όλες οι μέθοδοι σύνθεσης βασίζονται στη δημιουργία στρώματος από πρόδρομα υλικά που διαλύονται στην υγρή φάση, τα οποία μετασχηματίζονται στο τελικό λειτουργικό υλικό με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης. Η τεχνολογία CSD μπορεί να προσφέρει την δυνατότητα επικάλυψης μικρών διατάξεων και ιδιαίτερα μεγάλης κλίμακας κατασκευών, λόγω του οικονομικού της κόστους και της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας [5.1]. Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζονται κάποιες από τις δομές που μπορούν να κατασκευαστούν με το sol-gel διάλυμα ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής που χρησιμοποιείται.



Εικόνα 5.1: Προετοιμασία διαφόρων δομών μέσω της διαδικασίας κολλοειδούς πήγματος [5.2].

Σε σύγκριση με τις διαδικασίες ατμού και πλάσματος, η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό και την κρυστάλλωση μιας στερεής φάσης από διαλύματα με βάση το υγρό είναι πολύ μικρότερη. Αυτό απεικονίζεται στην Εικόνα 5.2, όπου η ελεύθερη ενέργεια των καταστάσεων στερεού, διαλύματος, ατμού και πλάσματος ενός υποθετικού ενιαίου στοιχείου παρουσιάζεται σχηματικά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το κέρδος της ελεύθερης ενέργειας, Δg_{sol} , μιας διαδικασίας εναπόθεσης CSD είναι πολύ μικρότερο από το ενεργειακό κέρδος, Δg_{vap} , όταν το υμένιο σχηματίζεται μέσω συμύκνωσης ατμού [5.3].



Εικόνα 5.2: Σχηματικό διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας των καταστάσεων στερεού, διαλύματος, υάλου/άμορφου, ατμού και πλάσματος ενός συστήματος ενός συστατικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [5.3].

Η μικροδομή των υμενίων που προέρχονται από το διάλυμα ελέγχεται συνήθως από κινητικούς παράγοντες και όχι από θερμοδυναμικούς. Αυτό μπορεί να φανεί σαν μειονέκτημα με μια πρώτη ματιά, όμως οι κινητικοί παράγοντες είναι πιο εύκολο να χειριστούν αλλάζοντας τις συνθήκες της διαδικασίας από ότι οι θερμοδυναμικοί. Ο κινητικός έλεγχος επομένως προσφέρει δυνατότητες για τον έλεγχο της έκβασης της διαδικασίας ανάπτυξης [5.4].

Οι δυνατότητες της CSD τεχνολογίας αναπτύχθηκαν με την εφαρμογή μονής και πολυστρωματικής επίστρωσης τιτανίου (TiO_2), ζirkονίου (ZrO_2) και αλουμίνας (Al_2O_3) σε γυαλί SiO_2 τη δεκαετία του 1950 [5.5, 5.6]. Από εκείνη την περίοδο, οι οπτικές επιστρώσεις σε μεγάλα επίπεδα γυαλιού άρχισαν να παράγονται με την τεχνολογία CSD σε βιομηχανική κλίμακα. Στη δεκαετία του 1970 αναπτύχθηκαν οπτικά διαφανείς ηλεκτρικά αγώγιμα υμένα από το ερευνητικό εργαστήριο Aachen της Philips για φίλτρα που αντανakλούν τη θερμότητα [5.7, 5.8]. Τέλος, στη δεκαετία του 1980, τα πρωτοποριακά έργα του Fukushima [5.9] για την μεταλλο-οργανική αποσύνθεση (metallo-organic decomposition, MOD) και της ομάδας του Payne [5.10] για την sol-gel επεξεργασία λεπτών υμενίων ζirkονικής τιτανικής μολύβδου (zirconate titanate, PZT) ήταν τα πρώτα βήματα σε τριμερή και τεταρτοταγή περοβσκίτη, αποδεικνύοντας ότι σύνθετα ηλεκτρονικά λεπτά υμένα οξειδίων μπορούν να κατασκευαστούν με την CSD φθάνοντας στις επιθυμητές ιδιότητες παρόμοιες με τα αντίστοιχα στερεά υλικά.



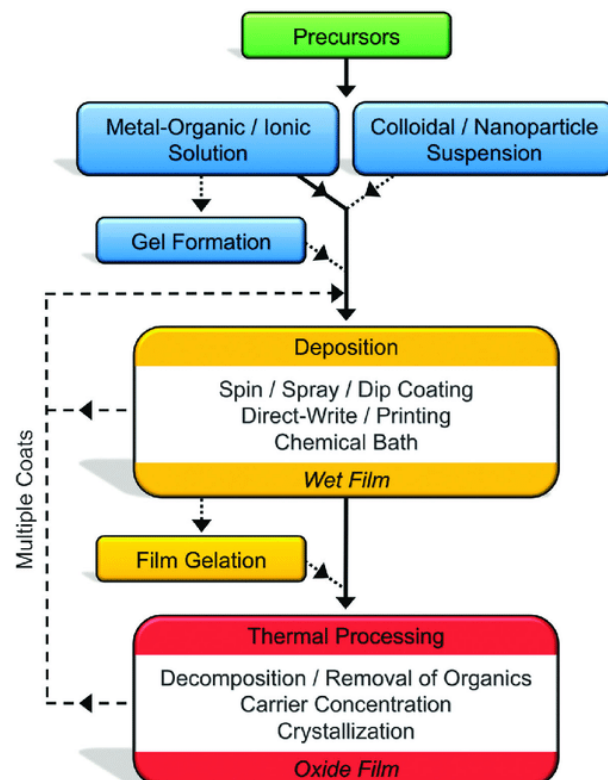
Εικόνα 5.3: Ζύμωση: TiO_2 από το κολλοειδές (αριστερά) έως το υγρό πήκτωμα (δεξιά) [5.11].

Μέχρι σήμερα, μια μεγάλη ποικιλία υλικών περοβσκίτη και άλλων ενώσεων σε διάφορους τύπους υποστρωμάτων έχει παρασκευαστεί ως λεπτό υμένιο με τις τεχνικές CSD. Έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση των διαδικασιών της τεχνικής, η οποία πλέον επιτρέπει την κατασκευή υψηλής ποιότητας συσκευών. Οι κύριοι παράγοντες που οδήγησαν στην πρόοδο της έρευνας ήταν τα υλικά σιδηροηλεκτρικού λεπτού υμενίου για εφαρμογές σε διάφορα είδη συσκευών μνήμης, ιδιαίτερα οι σιδηροηλεκτρικές μη πτητικές μνήμες (ferroelectric nonvolatile memories, FERAM), καθώς και πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες και ενεργοποιητές, πυροηλεκτρικοί ανιχνευτές υπέρυθρης ακτινοβολίας και ολοκληρωμένοι υψηλής διαπερατότητας πυκνωτές. Παράλληλα, η μέθοδος CSD εφαρμόστηκε με επιτυχία σε άλλα πεδία λειτουργικών οξειδίων, όπως αγωγοί λεπτών υμενίων καθώς

και για εφαρμογές σε οθόνες, κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων και επικαλυμμένους αγωγούς [5.12].

Σε σύγκριση με την χημική και τη φυσική εναπόθεση ατμών, η CSD παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Είναι γενικά πιο ευέλικτη και αποδοτική από πλευράς κόστους, δεν χρειάζεται επεξεργασία σε κενό και είναι σχετικά εύκολο να κλιμακωθεί για να καλύψει τις απαιτήσεις των διαδικασιών βιομηχανικής παραγωγής. Τα βασικά βήματα της διαδικασίας CSD περιγράφονται παρακάτω και απεικονίζονται στην Εικόνα 5.4 [5.13].

- Επιλογή πρόδρομου υλικού και διαλύτη
- Προετοιμασία διαλύματος
- Σχηματισμός υγρού υμενίου ή μοτίβου
- Ξήρανση του υμενίου
- Θερμική σταθεροποίηση
- Κρυστάλλωση



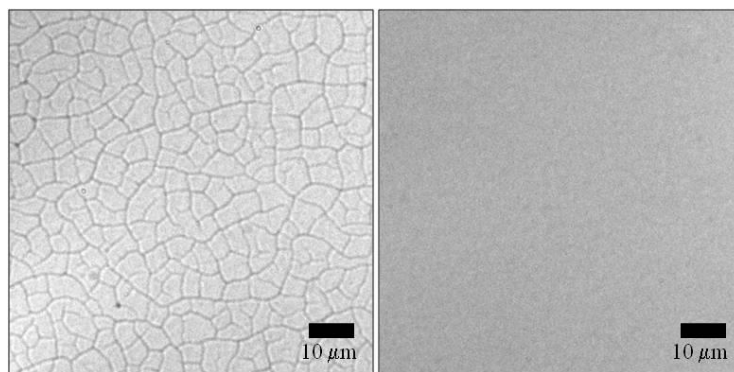
Εικόνα 5.4: Διάγραμμα απεικόνισης της διαδικασίας CSD [5.13].

Ένας μεγάλος αριθμός απαιτήσεων πρέπει να ικανοποιηθεί ταυτόχρονα μέσα σε αυτά τα έξι στάδια, προκειμένου να επιτευχθεί ένα πυκνό και χωρίς ρωγμές υμένιο. Είναι σημαντικό να σχεδιαστεί ένα κατάλληλο πρόδρομο διάλυμα, το οποίο να επιτρέπει τον σχηματισμό μιας ομοιογενούς γέλης πολλών συστατικών, χωρίς διαχωρισμό φάσεων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Όλα τα είδη που αντιδρούν πρέπει να έχουν τη σωστή κινητική της συμπύκνωσης και να παραμένουν διαλυτά στο υμένιο στο στάδιο της ξήρανσης. Τα διαλύματα πρέπει να είναι σε θέση να διαβρέξουν το υπόστρωμα και να προσκολληθούν σε αυτό μετά από την ξήρανση. Τα πρόδρομα υλικά θα πρέπει να μπορούν να αποσυντίθενται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας χωρίς να αφήνουν υπολείμματα ή ανεπιθύμητα παραπροϊόντα [5.14]. Επίσης, το υμένιο θα πρέπει να είναι ικανό να συρρικνώνεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και να κρυσταλλώνεται κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας χωρίς την εμφάνιση ρωγμών ή αποκόλλησης. Όλα τα βήματα στη διαδικασία της CSD θα αναλυθούν πιο αναλυτικά στη συνέχεια.

5.2. Ιδιότητες διαλύματος

Η χημεία του διαλύματος καθορίζει τη μορφολογία του εναποτιθέμενου υμενίου και απαιτείται μια ευρεία γνώση της χημείας για τη διαμόρφωση ενός πρακτικού διαλύματος. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί σε πολλά ζητήματα, όπως η αντιδραστικότητα μεταξύ των προδρόμων υλικών και του διαλύτη, η ομοιογένεια του διαλύματος, η πίεση ατμών του διαλύτη, η διαβρεξιμότητα του διαλύτη στην επιφάνεια του υποστρώματος, τα προϊόντα αντίδρασης, το pH και το ιξώδες του διαλύματος [5.15].

Η αντίδραση υδρόλυσης και συμπύκνωσης πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά για να προσαρμόζεται η μορφολογία του υμενίου. Οι πρόδρομοι με περισσότερες από δύο θέσεις υδρολύσεως είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην υδρόλυση και δημιουργούν τρισδιάστατα δίκτυα κατά τη διάρκεια σχηματισμού της γέλης. Το γεγονός αυτό προκαλεί ακαμψία στο δίκτυο μετάλλου-οξυγόνου-μετάλλου (M-O-M) και αναστέλλει την συμπύκνωση του τελικού υμενίου. Νερό, χηλικός παράγοντας (chelating agent) και τροποποιητικός συνδέτης (modifying ligand) προστίθενται για να μπλοκάρουν τις θέσεις υδρόλυσης των προδρόμων. Οι πρόδρομοι με δύο μη μπλοκαρισμένες θέσεις σχηματίζουν γραμμική δομή, η οποία διευκολύνει την σχεδόν χωρίς τάσεις συμπύκνωση προς όλες τις κατευθύνσεις [5.16].



Εικόνα 5.5: Λεπτά υμένα νανοσωματιδίων με ρωγμές σε ορισμένο πάχος (αριστερά). Με την προσθήκη στρώσεων λεπτότερων υμενίων οι ρωγμές αποφεύγονται (δεξιά) [5.17].

Η ομοιογένεια της σύνθεσης είναι επιθυμητή για την επιτυχή κατασκευή υμενίου χωρίς οποιοδήποτε ελάττωμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5. Η ράβδωση (striation) είναι ένα πολύ κοινό πρόβλημα που συνδέεται με ετερογενή διαλύματα. Πρόκειται για μια σειρά από κορυφογραμμές που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του πάχους σε όλο το υμένιο. Η ανομοιομορφία συνδέεται με τον διαχωρισμό του τμήματος του διαλύματος που είναι πλούσιο σε πολυμερές και του τμήματος που έχει έλλειψη, λόγω της παρουσίας τόσο των πολικών όσο και των μη πολικών προδρόμων σε ένα

πολυσύνθετο σύστημα. Επομένως, ένας διαλύτης και με τους δύο χαρακτήρες είναι επιθυμητός για να διατηρήσει την ομοιογένεια [5.15].

Η πίεση ατμών του διαλύτη είναι μια σημαντική παράμετρος επειδή ο διαλύτης καθορίζει το πάχος του υμενίου και την ακαμψία του. Οι αλκοόλες βραχείας αλυσίδας χρησιμοποιούνται γενικά για λεπτότερο υμένια, ενώ οι αλκοόλες μακράς αλυσίδας προορίζονται για παχύτερα. Οι αλκοόλες βραχείας αλυσίδας έχουν μεγαλύτερη τάση να αφήνουν το υμένιο γρηγορότερα λόγω της υψηλότερης πίεσης ατμών. Η υψηλότερη πίεση ατμών παράγει υψηλότερη τριχοειδή δράση, η οποία οδηγεί τα πρόδρομα υλικά σε μεγαλύτερη γειτνίαση, προκαλώντας έτσι μεγαλύτερη διασταύρωση μεταξύ των προδρόμων μεταλλικών οξειδίων. Αυτή η διασταύρωση προσφέρει ακαμψία στο υμένιο, δημιουργώντας ρωγμές. Από την άλλη πλευρά, οι διαλύτες με χαμηλή πίεση ατμών παρεμποδίζουν την αντίδραση διασταύρωσης, με αποτέλεσμα ένα υμένιο χωρίς ρωγμές [5.18].

Το pH του διαλύματος και το προϊόν που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης έχουν μεγάλη επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης συμπύκνωσης. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι αλκοόλη και νερό. Η αλκοόλη εξαλείφεται κατά την εναπόθεση. Η παρουσία νερού στο διάλυμα επιβραδύνει τη διαδικασία συμπύκνωσης, ενώ η πυκνότητα του υμενίου ενισχύεται με την παρουσία του νερού. Το ιξώδες και η συγκέντρωση του διαλύματος είναι οι άλλες μεταβλητές για τον έλεγχο του πάχους και την έναρξη των ρωγμών σε όλο το υμένιο. Υψηλότερη συγκέντρωση του διαλύματος παράγει παχύτερο υμένιο με ρωγμές [5.19].

Ιδιότητες διαλύματος	Επίδραση
Πολικός και μη πολικός χαρακτήρας διαλύτη	Ραβδώσεις: μεταβολή του πάχους του υμενίου
Πίεση ατμών του διαλύτη	Σχηματισμός ρωγμών, αφυδάτωση
Συγκέντρωση και ιξώδες	Πάχος του υμενίου, σχηματισμός ρωγμών, ομοιομορφία του υμενίου
Τροποποιητικός συνδέτης	Πιθανή δημιουργία 2D δικτύου αντί για 3D
Πολυμερές μακρίας αλυσίδας	Χαμηλή τάση εφελκυσμού στο υμένιο
Παρουσία ύδατος	Βραδύτερη αντίδραση συμπύκνωσης
Παρουσία αλκοόλης	Ταχύτερη αντίδραση συμπύκνωσης

Πίνακας 5.1: Ιδιότητες διαλύματος

5.3. Προετοιμασία διαλύματος

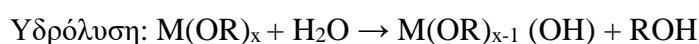
Η μέθοδος CSD χαρακτηρίζεται από τη διαδικασία μεταφοράς μαζών, η οποία διατηρεί την υγρή φάση ως μέσο μεταφοράς των πρόδρομων υλικών από την πηγή στο υπόστρωμα. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου CSD είναι η ομοιογένεια του προϊόντος και η χαμηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας, σε σύγκριση με τη θερμοκρασία για την πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση. Με βάση τις απαιτήσεις διαφορετικής μορφολογίας του υμενίου, η διαδικασία CSD μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις μεγάλες ομάδες: την διαδικασία κολλοειδούς πήγματος (sol-gel), την διαδικασία chelate (chelate process) και την μεταλλο-οργανική αποσύνθεση (MOD) [5.20]. Τα χαρακτηριστικά των τριών βασικών μεθόδων συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.

Μέθοδος	Πρόδρομοι και διαλύτες	Έλεγχος χημείας	Απλοϊκότητα
Sol-gel	<ul style="list-style-type: none">• Μεταλλικά αλκοξειδία ως πρόδρομοι• Αλκοόλες ως διαλύτες• Οξέα ή βάση ως καταλύτης• Νερό για πολυμερισμό	Υψηλός	Χαμηλή
Chelation	<ul style="list-style-type: none">• Καρβοξυλικό μέταλλο, αλκοξείδιο και β-δικετονικό ως πρόδρομοι	Μέτριος	Μέτρια
MOD	<ul style="list-style-type: none">• Μακράς αλύσου μεταλλικά καρβοξυλικά ως πρόδρομοι• Ξυλόλιο ως διαλύτης (αδρανές)	Χαμηλός	Υψηλή

Πίνακας 5.2: Σύγκριση μεταξύ των τριών διαδικασιών της CSD

5.3.1. Διαδικασία sol-gel

Μια κλασική διαδικασία κολλοειδούς πήγματος συνήθως περιλαμβάνει αλκοξείδια μετάλλων και αλκοόλες (M(OR) και ROH). Οι κοινές αλκοόλες είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη, η 2-μεθοξυαιθανόλη και η 1,3-προπανοδιόλη χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως. Η επιλογή των κατιονικών συστατικών και του διαλύτη είναι ζωτικής σημασίας για τον έλεγχο της επακόλουθης αντίδρασης υδρόλυσης και συμπύκνωσης, η οποία αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη σύντομων πολυμερικών ειδών και δεσμού μετάλλου-οξυγόνου-μετάλλου (M-O-M) κατά τη θερμική επεξεργασία [5.21]. Οι αντιδράσεις περιγράφονται παρακάτω:

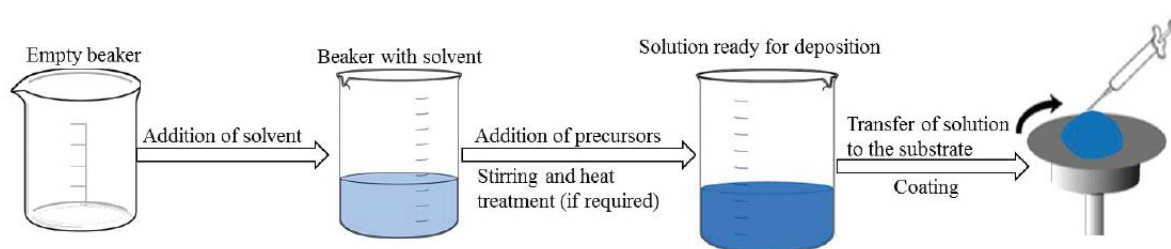


Η πρωταρχική εξέλιξη των ανόργανων δικτύων γίνεται μέσω της δημιουργίας μικρών σωματιδίων με αποτέλεσμα το κολλοειδές εναιώρημα (sol), που ακολουθείται από το σχηματισμό συνεχούς δικτύου σε υγρή μήτρα (gel). Ο σχηματισμός του κολλοειδούς και του πηκτώματος βοηθάται με την προσθήκη νερού, βάσης και οξέος. Η βάση και το οξύ λειτουργούν ως καταλύτες. Κατά την ξήρανση και τη θέρμανση, το πήγμα μετατρέπεται σε άμορφο υμένιο ενώ παράλληλα δέχεται συμπύκνωση. Με περαιτέρω θέρμανση, το άμορφο υμένιο κεραμοποιείται και ο ρυθμός συμπύκνωσης επιβραδύνεται [5.22].

Διαδικασίες διαλύματος που βασίζονται στη χρήση 2-μεθοξυαιθανόλης χρησιμοποιούνται ευρέως, λόγω της ικανότητας αυτού του διαλύτη να διαλυτοποιεί μια ποικιλία διαφορετικών προδρόμων. Όταν διεξάγεται σωστά, η διαδικασία προσφέρει εξαιρετικό έλεγχο, αναπαραγωγικότητα και τα μη υδρολυμένα διαλύματα παρουσιάζουν ελάχιστα σημάδια γήρανσης. Λεπτά υμένια με εξαιρετικές ιδιότητες έχουν παρασκευαστεί για διάφορα υλικά όπως τα $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), LiNbO_3 και BaTiO_3 (BTO). Ωστόσο, η 2-μεθοξυαιθανόλη είναι τοξική για τον μυελό των οστών, το οποίο παρουσιάζει μια σημαντική ανησυχία για την ασφάλεια και αναστέλλει τη χρήση της στις περισσότερες βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Ως εκ τούτου, η 2-βουτοξυαιθανόλη, η οποία είναι λιγότερο τοξική, έχει εισαχθεί στην επεξεργασία CSD των λεπτών υμενίων [5.23].

5.3.2. Διαδικασία Chelate

Η μέθοδος chelate συνήθως χρησιμοποιείται για διαλύματα πρόδρομων αναμειγμένων μετάλλων. Στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζεται η διαδικασία προετοιμασίας του διαλύματος για εναπόθεση. Πρόκειται για μια εξειδικευμένη διαδικασία της τεχνικής sol-gel που χρησιμοποιεί την αντίδραση χηλίωσης ως βασική διαδικασία για την παρασκευή του προδρόμου διαλύματος. Αυτή η μέθοδος, με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και ποικιλία χημικών συνθέσεων, δημιούργησε ένα ξεχωριστό κλάδο που ονομάζεται χηλική διαδικασία [5.24].



Εικόνα 5.6: Σχηματική απεικόνιση προετοιμασίας διαλύματος για εναπόθεση [5.12].

Η διαδικασία chelate στοχεύει στη μείωση της υπερδραστικής τάσης των αλκοξειδίων με την προσθήκη ακετυλακετονικού ή διαιθανολαμίνης. Στις περισσότερες συνθέσεις, καρβοξυλικά μέταλλα, β-δικετονικά και αλκοξείδια χρησιμοποιούνται ως πρόδρομοι. Κυρίως τα αλκοξείδια μεταβατικών μετάλλων παρουσιάζουν πολικότητα με υψηλή τάση προς ταχεία υδρόλυση και συμπύκνωση, απαιτώντας συμπλοκοποιητικά και χηλικά προσδέματα για να περιορίσουν τις ανεξέλεγκτες αντιδράσεις. Το οξικό οξύ και η ακετυλακετόνη προστίθενται στο πρόδρομο διάλυμα για να περιορίσουν τέτοια φαινόμενα. Το οξικό οξύ μπορεί να δρα ως παράγοντας χηλώσεως και γεφυρώσεως, ενώ η ακετυλακετόνη δρα μόνο ως χηλικός παράγοντας. Αυτός ο χηλικός παράγοντας μπλοκάρει τη θέση υδρόλυσεως με την αντικατάσταση του δραστικού συμπλοκοποιητού αλκοξειδίου [5.22]. Μια τυπική αντίδραση με οξικό οξύ περιγράφεται παρακάτω:



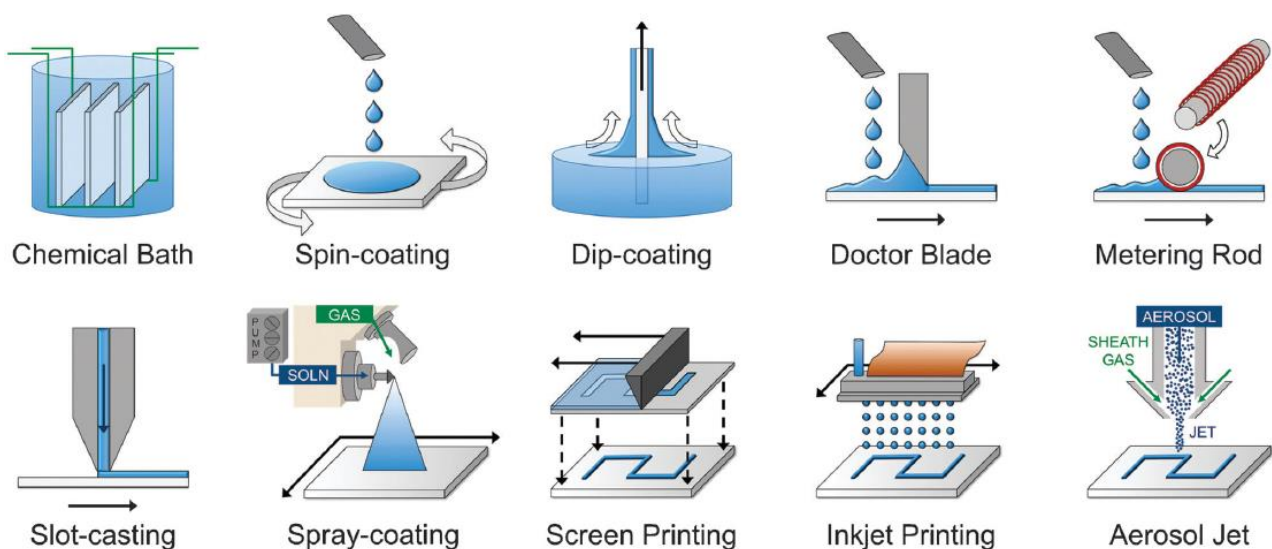
Η χημεία τέτοιων υβριδικών διαλυμάτων είναι πιο πολύπλοκη από εκείνη των διαδικασιών sol-gel, ενώ ο βαθμός ελέγχου της σύνθεσης του διαλύματος είναι μικρότερος.

5.3.3. Μεταλλο-οργανική αποσύνθεση

Η διαδικασία μεταλλο-οργανικής αποσύνθεσης τυπικά χρησιμοποιεί ως πρόδρομους καρβοξυλικά μακράς αλύσου, όπως το Pb(2-αιθυλοεξανοϊκό εστέρα). Η αλειφατική φύση και το μήκος μακράς αλύσου των συνδετών επιτρέπουν σε αυτούς τους προδρόμους να διαλυθούν σε μη πολικούς διαλύτες, όπως το ξυλόλιο. Ο πολικός πυρήνας του προδρόμου είναι θωρακισμένος από τον διαλύτη από το μη πολικό κέλυφος του συνδέτη. Επιπλέον, το νερό είναι ουσιαστικά αδιάλυτο στον μη πολικό διαλύτη. Επομένως, τα μίγματα MOD είναι ουσιαστικά απλά διαλύματα αρχικών αντιδραστηρίων που είναι ελάχιστα ευαίσθητα στην υδρόλυση [5.25]. Ενώ αυτό μπορεί να φαίνεται ότι είναι ένα πλεονέκτημα από την άποψη της απλότητας και της σταθερότητας του διαλύματος, η δομή του διαλύματος της πρόδρομης ουσίας δεν μπορεί να επηρεαστεί εύκολα και επομένως ο έλεγχος αυτής της διαδικασίας είναι μάλλον περιορισμένος. Συνήθως, τα αρχικά υλικά δεν είναι ευαίσθητα στο νερό και αποσυντίθενται μόνο κατά τη θερμική επεξεργασία στα τελικά στάδια της διαδικασίας CSD.

5.4. Τεχνικές εναπόθεσης χημικού διαλύματος

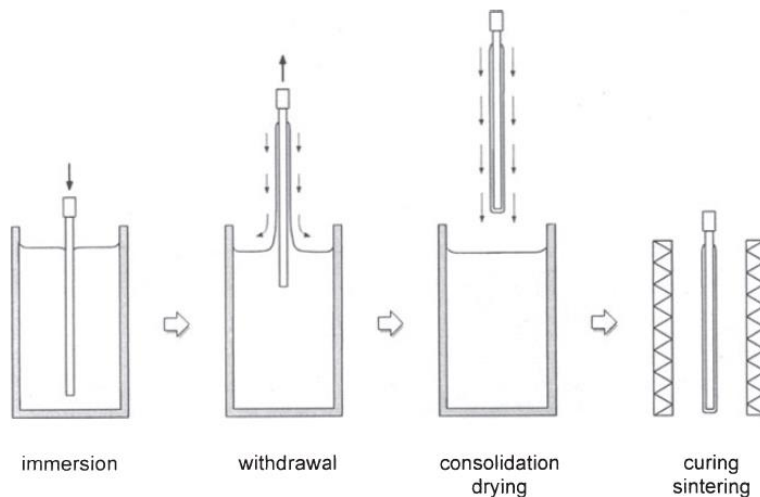
Τα διαλύματα CSD μπορούν να εναποτεθούν ως λεπτά υμένια ή δομές με μοτίβα με διάφορες τεχνικές, οι οποίες απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 5.7 και κάποιες από αυτές περιγράφονται παρακάτω.



Εικόνα 5.7: Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων με την διαδικασία εναπόθεσης χημικού διαλύματος [5.13].

5.4.1. Εναπόθεση μέσω βύθισης

Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνικών ανάπτυξης λεπτών υμενίων, η εναπόθεση μέσω βύθισης (dip coating) χρησιμοποιείται ευρέως για βιομηχανικές και ιδιαίτερα εργαστηριακές εφαρμογές, οι οποίες βασίζονται στην απλή επεξεργασία, το χαμηλό κόστος και την υψηλή ποιότητα επικάλυψης που προσφέρει. Η εναπόθεση μέσω βύθισης είναι μια διαδικασία όπου ένα καθαρό υπόστρωμα βυθίζεται σε ένα υγρό και στη συνέχεια απομακρύνεται με μια δεδομένη ταχύτητα υπό ελεγχόμενη θερμοκρασία και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η διαδικασία σχηματισμού του υμενίου περιλαμβάνει συνολικά αρκετά τεχνικά στάδια όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.8, όμως οι υποκείμενες χημικές και φυσικές διεργασίες παίζουν το σημαντικότερο ρόλο [5.26].



Εικόνα 5.8: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης μέσω βύθισης [5.3].

Ξεκινώντας με την βύθιση του υποστρώματος, συμπαγής υγρό υμένιο παρασύρεται κατά την απομάκρυνση του υποστρώματος από το υγρό επικάλυψης, το οποίο στη συνέχεια στερεοποιείται με ξήρανση και συνοδευτικές χημικές αντιδράσεις. Για να ληφθεί το τελικό υλικό επικάλυψης, απαιτείται ένα περαιτέρω στάδιο σκλήρυνσης ή συντήξεως (μετά την κατεργασία). Το τρίτο βήμα της ενοποίησης (consolidation) αντιπροσωπεύει την πραγματική μετάβαση σε κolloειδές πήγμα με συνακόλουθες τις διαδικασίες αποστράγγισης, εξάτμισης και υδρόλυσης. Λόγω της εξάτμισης και της ψύξης, σχηματίζεται μια στρωτή ροή ατμών προς τα κάτω, πάνω από την επιφάνεια του υγρού υμενίου, ενισχύοντας την ξήρανση και διατηρώντας το υγρό περιεχόμενο σχεδόν σταθερό. Σε αυτό το στάδιο της εναπόθεσης οποιαδήποτε αναταραχή ή μεταβολή στην ατμόσφαιρα θα οδηγήσει αναπόφευκτα σε ανομοιογένειες στις ιδιότητες του υμενίου [5.27].

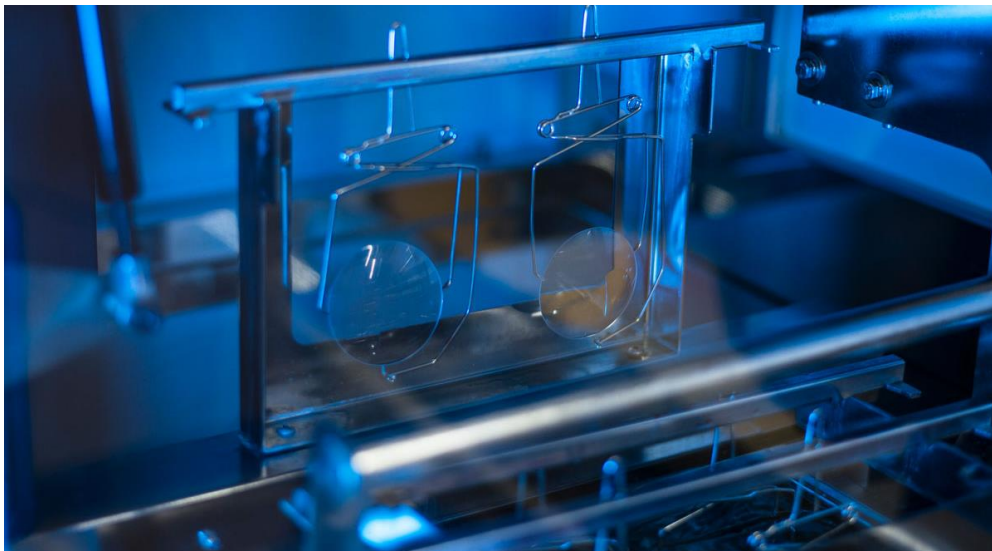
Μετά την εναπόθεση του υγρού υμενίου, απαιτείται ξήρανση ή σκλήρυνση και στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μια περαιτέρω θερμική επεξεργασία για να ληφθεί το επιθυμητό υλικό επικάλυψης. Ενώ η ξήρανση συνήθως εκτελείται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε μέτριες θερμοκρασίες έως 250 °C, η θερμική κατεργασία ειδικά στην περίπτωση επικαλύψεων με κολλοειδές πήγμα απαιτεί συχνά πιο δραστικές συνθήκες σε θερμοκρασίες από 400 έως 600 °C ή υψηλότερες.

Ένας από τους λόγους για τη δημοτικότητα του dip coating είναι ο απλός και χαμηλού κόστους τεχνικός εξοπλισμός, με αποτέλεσμα να διατίθενται στην αγορά πολλά συστήματα για εργαστηριακή χρήση καθώς και για βασικές βιομηχανικές διεργασίες [5.28]. Οι βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί μια συσκευή dip coating είναι η προστασία έναντι οποιουδήποτε κραδασμού και η απομάκρυνση του υποστρώματος πρέπει να είναι ελεύθερη και χωρίς ταλαντώσεις. Επίσης, επειδή τα υγρά επίστρωσης είναι περισσότερο ή λιγότερο διαβρωτικά, όλα τα μεταλλικά μέρη πρέπει να προστατεύονται από τη διάβρωση για να αποφεύγεται η μόλυνση του περιβάλλοντος. Τέλος, οι ατμοσφαιρικές παράμετροι όπως η υγρασία και η θερμοκρασία πρέπει να ρυθμιστούν προσεκτικά καθώς το ατμοσφαιρικό νερό είναι ένα βασικό αντιδραστήριο στο σχηματισμό υμενίου sol-gel και η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό ξήρανσης.



Εικόνα 5.9: Σύστημα εναπόθεσης μέσω βύθισης για την επεξεργασία παρτίδων τυπωμένων κυκλωμάτων μεσαίας έως μεγάλης ποσότητας [5.29].

Η διαδικασία dip coating είναι μια καλά εδραιωμένη τεχνική στη βιομηχανική παραγωγή μεγάλων όγκων κοινών οπτικών φίλτρων. Στην Εικόνα 5.10 απεικονίζεται η διαδικασία εναπόθεσης μέσω βύθισης για οπτικές επικαλύψεις. Το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς αποτελείται από τρεις αντιανακλαστικές στρώσεις επικαλύψεων για τεχνικά γυαλιά (π.χ. οθόνες, φωτισμός) και για πλαισιώσεις εικόνων και βιτρινών [5.30]. Ιστορικά, η βιομηχανική εφαρμογή της sol-gel εναπόθεσης μέσω βύθισης συνδέεται στενά με την εταιρία Schott Spezialglas (Γερμανία) με μακρόχρονη παράδοση σε αυτόν τον τομέα που εντοπίζεται στα τέλη της δεκαετίας του 1950 [5.31]. Αρκετά γνωστά προϊόντα προέκυψαν από αυτές τις δραστηριότητες, όπως το γυαλί Calorex με βάση το TiO_2 και οι αντιανακλαστικές επικαλύψεις Amiran και Mirogard. Σήμερα, τέτοιες επικαλύψεις παράγονται σε μια πλήρως αυτοματοποιημένη γραμμή παραγωγής μεγέθους $3,80 \times 1,90 \text{ m}^2$ (δομικά υαλοστάσια) ή $1,25 \times 1,90 \text{ m}^2$ αντίστοιχα, με περισσότερα από 4000 m^2 ανά ημέρα.

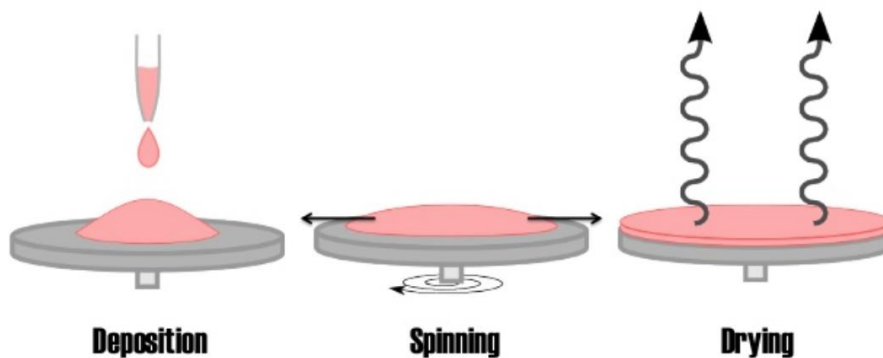


Εικόνα 5.10: Διαδικασία εναπόθεσης μέσω βύθισης για οπτικές επικαλύψεις [5.32].

Ένα πλεονέκτημα της διαδικασίας dip coating είναι η ευελιξία επεξεργασίας που επιτρέπει στον κατασκευαστή να προσφέρει ένα ευρύ φάσμα προϊόντων και να ανταποκρίνεται γρήγορα στις απαιτήσεις του πελάτη. Πρόκειται δηλαδή, για μια καλά εδραιωμένη τεχνική βιομηχανικής επίστρωσης με μακρά παράδοση στην εναπόθεση μεγάλων αντιανακλαστικών επικαλύψεων και φίλτρων παρεμβολής. Οι αδυναμίες που παρουσιάζει, όπως η ανάγκη για μεγάλη ποσότητα υγρού επίστρωσης και ο συγκριτικά χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης μπορούν να ξεπεραστούν με μια πιο έξυπνη επεξεργασία [5.28]. Όπως συμβαίνει σε όλες τις διαδικασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων ωστόσο, η καθαριότητα και ο έλεγχος των παραμέτρων ατμόσφαιρας είναι απαραίτητες για την παραγωγή υμενίων υψηλής ποιότητας. Εάν παρατηρηθούν αυτά τα βασικά πρότυπα, η τεχνική dip coating αποδεικνύεται ένα αξιόπιστο και ισχυρό μέσο για την εναπόθεση των οπτικών επιστρώσεων.

5.4.2. Εναπόθεση μέσω περιδίνησης

Η εναπόθεση μέσω περιδίνησης (spin coating) είναι μία από τις πιο κοινές τεχνικές για τον σχηματισμό λεπτών υμενίων, σε επίπεδα υποστρώματα, που προέρχονται από διαλύματα sol-gel. Πρόκειται για μία απλή και αξιόπιστη διαδικασία, η οποία αποτελείται από τρία σημαντικά στάδια: (1) εισαγωγή του διαλύματος επικάλυψης, (2) αραιώση του διαλύματος και (3) εξάτμιση του διαλύτη και επίστρωση της επικάλυψης [5.33], όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.11.



Εικόνα 5.11: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εναπόθεσης μέσω περιδίνησης [5.34].

Κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης, μια ποσότητα του επιθυμητού διαλύματος επικάλυψης διανέμεται πάνω σε ένα λείο υπόστρωμα. Για μονά υποστρώματα ή μικρό αριθμό δειγμάτων, αυτό μπορεί να γίνει χειροκίνητα με πιπέτα ή σύριγγα. Είναι συνήθως σημαντικό κατά τη διάρκεια του σταδίου διανομής να διασφαλιστεί ότι όλη η έκταση του υποστρώματος θα καλυφθεί με το διάλυμα επικάλυψης [5.35]. Επομένως, σε ορισμένες περιπτώσεις το υπόστρωμα περιστρέφεται σε πολύ χαμηλή ταχύτητα για να διευκολύνει την αργή εκροή του διαλύματος και την πλήρη διαβροχή της επιφάνειας. Για τα αυτοματοποιημένα συστήματα και τη μαζική παραγωγή, τα ακροφύσια διανομής μπορεί να έχουν προγραμματισμένη κίνηση πάνω από το αργά περιστρεφόμενο υπόστρωμα για να εξασφαλίσουν πλήρη διαβροχή και κάλυψη.

Στη συνέχεια, το υπόστρωμα επιταχύνεται σε μεγαλύτερη περιστροφική ταχύτητα (συνήθως στην περιοχή μερικών περιστροφών ανά λεπτό). Σε ορισμένα συστήματα η ταχύτητα μπορεί να επιτευχθεί σχεδόν άμεσα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις αυτό επιτυγχάνεται αυξάνοντας την ταχύτητα σε συγκεκριμένο αριθμό δευτερολέπτων. Η πιο βαθμιαία αύξηση είναι καλύτερη για τη μακροζωία του συστήματος, αλλά οι ρυθμοί αύξησης και η τελική ταχύτητα περιστροφής επηρεάζουν το τελικό πάχος του υμενίου και μπορεί επίσης να επηρεάσουν την ομοιομορφία της επικάλυψης.

Τέλος, αυτή η μέγιστη ταχύτητα περιστροφής διατηρείται σταθερή για μια καθορισμένη χρονική περίοδο (συντά 30-60 δευτερόλεπτα) επιτρέποντας τα συνδυασμένα αποτελέσματα της ροής ρευστού και της εξάτμισης του διαλύτη να αφήνουν ένα πολύ λεπτό στρώμα υμενίου στο υποστρώμα. Ο επικαλυμμένος δίσκος μπορεί στη συνέχεια να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία (θέρμανση, φωτο-πολυμερισμός, πλύσιμο, κλπ.) [5.36].

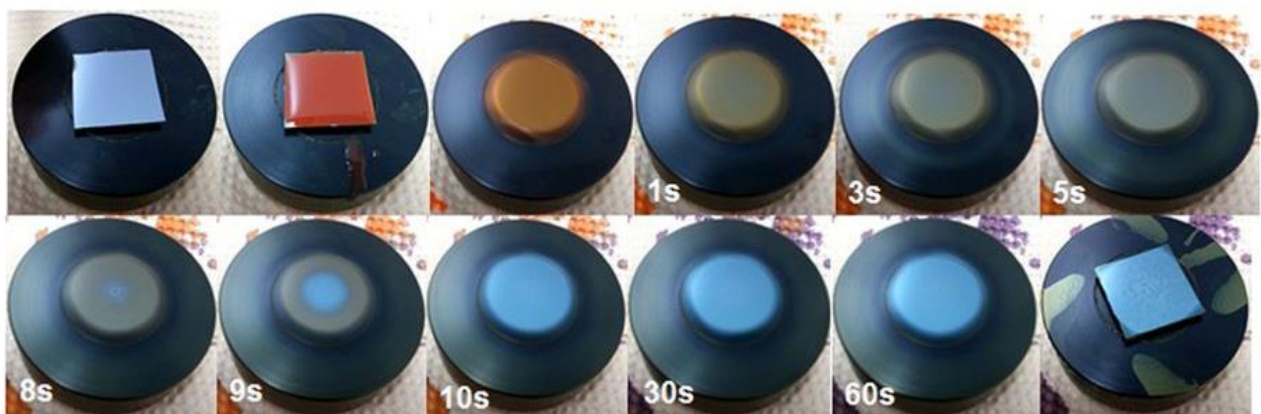
Όπως σημειώθηκε παραπάνω, η τεχνική spin coating παράγει πολύ ομοιόμορφα λεπτά υμένια σε επίπεδη υποστρώματα, αλλά υπάρχουν φορές που οι επικαλύψεις έχουν διακυμάνσεις πάχους ή ατέλειες που δεν μπορούν να γίνουν ανεκτές στην τελική εφαρμογή. Οποιαδήποτε σωματίδια μολυσματικών ουσιών που εισέρχονται στο διάλυμα εναπόθεσης, είτε κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, είτε κατά την διάρκεια της επικάλυψης μπορούν να προκαλέσουν ατέλειες ροής. Τα σωματίδια κολλάνε στην επιφάνεια του υποστρώματος και η ροή του ρευστού γύρω από κάθε εμπόδιο προκαλεί αυλακώσεις. Η χρήση ενός καπακιού κατά την επικάλυψη είναι ένας τρόπος να μειωθούν οι πτητικές πηγές σωματιδίων, αλλά ουσιαστικά τροποποιεί την εξάτμιση του διαλύτη που εμφανίζεται κατά την επικάλυψη [5.37]. Στην Εικόνα 5.12 παρουσιάζεται ένα σύστημα spin coating της εταιρίας Laurell για διαδικασίες χάραξης και ανάπτυξης.



Εικόνα 5.12: Συστήματα spin coating της εταιρίας Laurell για διαδικασίες χάραξης και ανάπτυξης [5.38].

Η πρώτη εμφάνιση της τεχνικής πραγματοποιήθηκε πριν από περίπου εξήντα χρόνια με την εξάπλωση, σε συμμετρικό άξονα, ενός λεπτού υμενίου νευτονικού υγρού, σε ένα υπόστρωμα που περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Η τεχνική spin coating εξετάστηκε αρχικά για την επίστρωση βαφής και πίσσας [5.39]. Σήμερα, χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, ιδιαίτερα στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής για την εφαρμογή ομοιόμορφων φωτοανθεκτικών και φωτολιθογραφικών υμενίων σε πλακίδια πυριτίου. Χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή σύνθετων υμενίων αλλά μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα. Επιπλέον, εφαρμόζεται σε συσκευές ηλιακών κυψελών, αισθητήρες, στην κατασκευή οπτικών κατόπτρων και μαγνητικών δίσκων για την αποθήκευση δεδομένων.

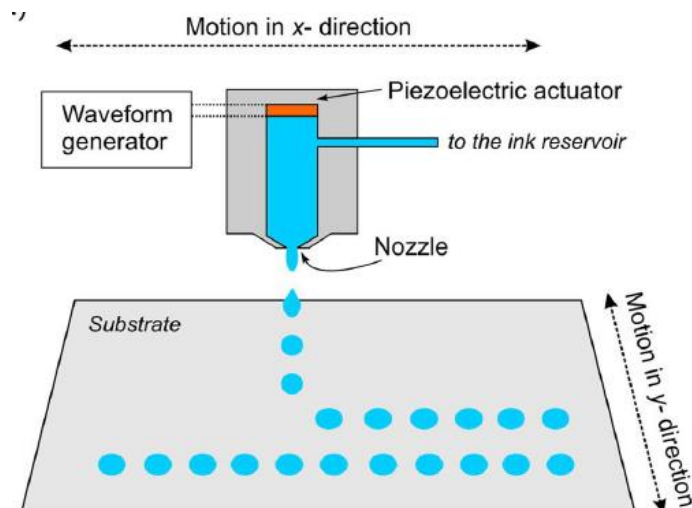
Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι η τεχνική spin coating περιορίζεται σε επίπεδα υποστρώματα, πράγμα που μειώνει την εφαρμογή της στα αντικείμενα κυκλικού σχήματος όπως οι κοίλες ίνες και οι σωληνοειδείς μεμβράνες. Ένα ακόμα μειονέκτημα της διαδικασίας είναι η αδυναμία εναπόθεσης σε μεγάλα υποστρώματα, καθώς δεν μπορούν να περιστρέφονται με επαρκώς υψηλή ταχύτητα ώστε να επιτυγχάνεται το επιθυμητό πάχος υμενίου. Επίσης, η έλλειψη υλικής απόδοσης αποτελεί ένα μειονέκτημα. Οι τυπικές διεργασίες spin coating χρησιμοποιούν μόνο το 2-5% του υλικού που διανέμεται στο υπόστρωμα, ενώ το υπόλοιπο 95-98% απομακρύνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το τελικό κόστος. Εάν πρέπει να διατηρηθεί οικονομικά εφικτό το κόστος παραγωγής, μια μέθοδος βελτίωσης αυτής της αξιοποίησης υλικού είναι πρωταρχικής σημασίας [5.40].



Εικόνα 5.13: Εικόνες της διαδικασίας spin coating σε συγκεκριμένους χρόνους, από την έναρξη μέχρι το τέλος [5.27].

5.4.3. Εναπόθεση μέσω εκτύπωσης inkjet

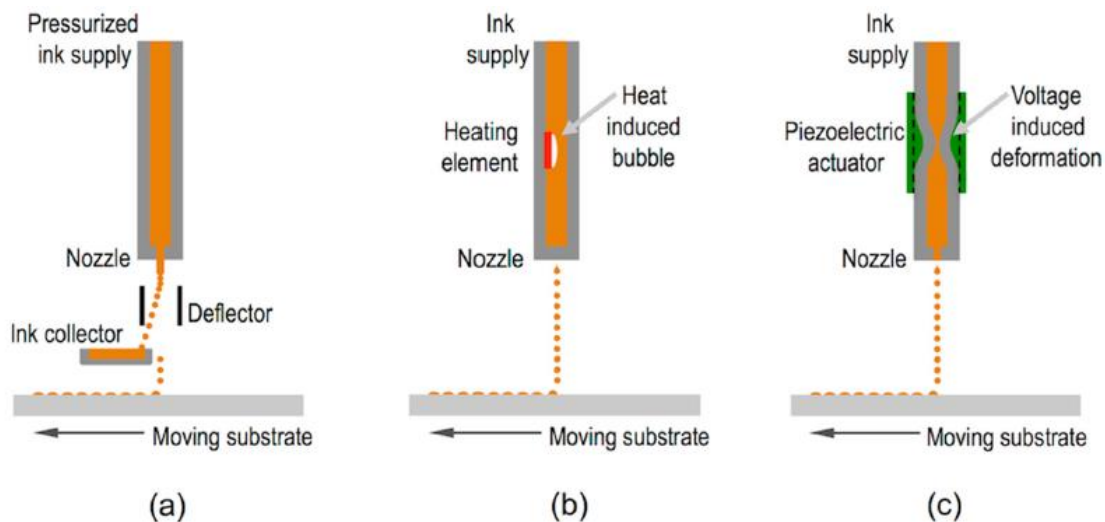
Τα τελευταία χρόνια, μεγάλη προσπάθεια επικεντρώθηκε στην εναπόθεση μεταλλικών συστημάτων μέσω προηγμένων τεχνικών εκτύπωσης, όπως η εκτύπωση inkjet, η άμεση γραφή και η εκτύπωση μ-contact. Τέτοιες τεχνικές εκτύπωσης αποτελούν ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με τις συνηθισμένες φωτολιθογραφικές και ηλεκτρολυτικές διαδικασίες, οι οποίες είναι χρονοβόρες, περίπλοκες και δαπανηρές. Με την εμφάνιση ευέλικτων ηλεκτρονικών συστημάτων, η δυνατότητα ενσωμάτωσης ανόμοιων υλικών, όπως κεραμικών, μετάλλων, ημιαγωγών και πολυμερών, σε ένα μοναδικό, ευαίσθητο στη θερμοκρασία υπόστρωμα, επιτρέπει την κατασκευή μικρών και πολυλειτουργικών συσκευών. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη των τυπωμένων ηλεκτρονικών, που αποτελεί μια τεράστια αγορά βασισμένη στην παραγωγή ηλεκτρονικών ειδών χαμηλού κόστους [5.41].



Εικόνα 5.14: Σχηματική απεικόνιση της inkjet πιεζοηλεκτρικής εναπόθεσης drop-on-demand [5.42]

Στην εκτύπωση inkjet το υλικό εναποτίθεται μόνο όπου και όταν χρειάζεται, γεγονός που συμβάλλει στη μείωση των αποβλήτων, του κόστους και του χρόνου που απαιτείται για την κατασκευή της συσκευής. Η διαδικασία εκτύπωσης βασίζεται στην ακριβή δημιουργία μικρών σταγονιδίων ενός υγρού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.14, τα οποία εκτοξεύονται από μία δεξαμενή μέσω ενός ακροφυσίου και εναποτίθενται σε ψηφιακά καθορισμένες θέσεις σε ένα υπόστρωμα. Υπάρχουν δύο τρόποι σχηματισμού των σωματιδίων, με συνεχή ροή και με drop-on-demand (DOD) [5.43]. Λόγω της μεγαλύτερης ακρίβειας, του μικρότερου μεγέθους σταγονιδίων και της μεγαλύτερης ευελιξίας, η εκτύπωση DOD είναι πιο κατάλληλη για χρήση σε μικρές επιχειρήσεις και εφαρμογές έρευνας. Για να σχηματιστούν τα σταγονίδια μόνο όταν απαιτείται, το υγρό διαμορφώνεται από ένα ακουστικό κύμα το οποίο παράγεται από θερμική ή πιεζοηλεκτρική διέγερση.

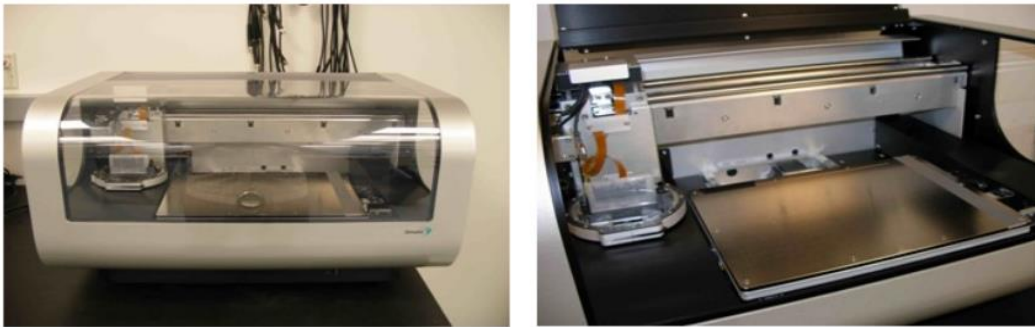
Στην πιεζοηλεκτρική εκτύπωση inkjet, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.15, ένα ηλεκτρικό σήμα, που συχνά αναφέρεται ως κυματομορφή, εφαρμόζεται σε ένα μορφοτροπέα. Ο σχεδιασμός της κυματομορφής καθορίζει τη σταθερότητα της εκτόξευσης, το μέγεθος της σταγόνας και την ταχύτητά της. Μετά την επιτυχή εκτόξευση από το ακροφύσιο, τα σταγονίδια προσγειώνονται σε προκαθορισμένη θέση στο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα και η κεφαλή εκτύπωσης κινούνται κατά τη διαδικασία εκτύπωσης για να προσδιοριστεί η θέση του εναποτιθέμενου υλικού. Θεωρητικά η διαδικασία είναι απλή, ωστόσο, στην πράξη μπορεί να γίνει αρκετά δύσκολη. Οι ειδικές απαιτήσεις του υγρού αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό περιορισμό για τις τεχνικές εκτύπωσης. Το υγρό θα πρέπει να έχει ένα ιξώδες και μια επιφανειακή τάση που να είναι εντός ορισμένων ορίων. Ο λανθασμένος σχεδιασμός μελάνης μπορεί να οδηγήσει σε στάξιμο στα ακροφύσια της κεφαλής εκτύπωσης, στην διαβροχή της πλάκας στο στόμιο και στο βούλωμα του ακροφυσίου [5.44].



Εικόνα 5.15: Σχηματική απεικόνιση του (a) συστήματος inkjet συνεχούς εκτύπωσης μελάνης και drop-on-demand με (b) θερμική και (c) πιεζοηλεκτρική τεχνολογία [5.45].

Η δυνατότητα εναπόθεσης σαφώς καθορισμένων, ομοιόμορφων και υψηλής ποιότητας εκτυπώσεων χωρίς να φράσσεται η κεφαλή εκτύπωσης απαιτεί μια θεμελιώδη κατανόηση της χημείας των μελανιών και των αντίστοιχων σχέσεων επεξεργασίας-ιδιοτήτων. Για πάνω από έναν αιώνα, τα MOD διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση μεταλλικών υμενίων. Μόνο πρόσφατα όμως σχεδιάστηκαν μελάνια με την τεχνική MOD για χρήση σε εφαρμογές ηλεκτρονικών. Ο κρίσιμος παράγοντας στην ανάπτυξη αγώγιμων μελανιών MOD είναι η επιλογή των κατάλληλων πρόδρομων χημικών ενώσεων. Οι πρόδρομες χημικές δομές θα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μετατρέπονται σε αγώγιμα μέταλλα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και σε υψηλά επίπεδα καθαρότητας [5.46].

Τέλος, οι επιλεγμένοι χημικοί πρόδρομοι πρέπει να είναι διαλυτοί σε γενικούς οργανικούς διαλύτες, να παράγουν ομοιόμορφα υμένια, να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και να προσκολλώνται καλά σε ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων. Λόγω της ευκολίας παρασκευής και της υψηλής απόδοσης, χρησιμοποιούνται συνήθως οι πρόδρομοι καρβοξυλικού αργύρου [5.43]. Στην Εικόνα 5.16 παρουσιάζεται ένα σύστημα εκτύπωσης ink jet.



Εικόνα 5.16: Ειδικός εκτυπωτής inkjet για την εναπόθεση λεπτών υμενίων σε υπόστρωμα [5.47].

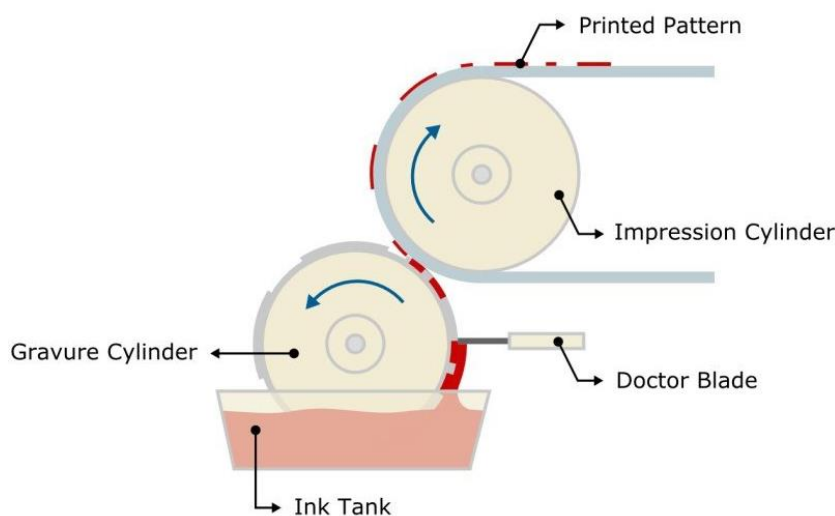
Μετά το βήμα της εκτύπωσης, το υπόστρωμα που έχει εναποτεθεί ξηραίνεται και συνήθως θερμαίνεται για να μετασχηματίσει τον οργανικό πρόδρομο σε λειτουργικό οξείδιο. Κατά την ξήρανση, οι διαλύτες εξατμίζονται και η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην εναπόθεση αυξάνεται σταδιακά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους μέχρι την μετάβαση σε κολλοειδές πήγμα. Σε αντίθεση με την τεχνική spin coating, όπου τυπικά παρασκευάζονται ομοιόμορφα υμένια, η ξήρανση των τυπωμένων δομών συχνά οδηγεί σε ένα μη ομοιόμορφο πάχος [5.48]. Στην πραγματικότητα, η εναπόθεση ομοιόμορφων λεπτών δομών αποτελεί μία από τις προκλήσεις για την inkjet εκτύπωση λειτουργικών υλικών. Τα περαιτέρω βήματα θέρμανσης δεν εισάγουν σημαντικές αλλαγές στο σχήμα του τυπωμένου υμενίου.

Η πλούσια ποικιλία των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων των μεταλλικών οξειδίων τα καθιστά τα υλικά επιλογής στα τυπωμένα ηλεκτρονικά, που κυμαίνονται από τα συμβατικά ηλεκτρονικά εξαρτήματα έως διάφορες εξελιγμένες συσκευές με νέες λειτουργίες. Η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί για κατασκευή μικροσκοπικών συσκευών, όπως αισθητήρες, MEMs, μπαταρίες και οθόνες. Τα τυπωμένα ηλεκτρονικά μπορούν επίσης να βρουν εφαρμογή στην πράσινη ενέργεια για την αύξηση της αξιοπιστίας και της απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων και των ανεμογεννητριών [5.49]. Η ανάπτυξη αυτών των τεχνολογιών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι οι αυξανόμενες τιμές ενέργειας και τα πρότυπα εκπομπών άνθρακα προωθούν την ανάπτυξη εναλλακτικών πηγών ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των βιοκαυσίμων, της ηλιακής και αιολικής ενέργειας.

5.4.4. Εναπόθεση μέσω εκτύπωσης gravure

Η εκτύπωση gravure είναι μία από τις παλαιότερες τεχνολογίες εκτύπωσης. Η εμφάνιση της χρονολογείται στις αρχές του 15^{ου} αιώνα και χρησιμοποιείται συχνά για την εκτύπωση μεγάλων όγκων περιοδικών και καταλόγων [5.50]. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες εκτύπωσης για την κατασκευή υμενίων ηλεκτρονικών διατάξεων μεγάλης επιφάνειας. Οργανικά φωτοβολταϊκά (organic photovoltaics, OPVs), οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων (organic thin film transistors, OTFTs), οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (organic light-emitting diodes, OLEDs) και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις (electrochromic devices, ECs) είναι όλα παραδείγματα τέτοιων τεχνολογιών. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνολογίες έχουν πλέον φθάσει στο στάδιο ωρίμανσης σε εργαστηριακό επίπεδο. Η αναβάθμιση και η ταχύτερη επεξεργασία τους γίνεται επομένως η επόμενη φάση ανάπτυξης. Στο πλαίσιο αυτό, η επεξεργασία roll-to-roll (R2R) σε εύκαμπτα υποστρώματα ήταν πάντα ο τελικός στόχος για μια τέτοια αναβάθμιση, καθώς αντιπροσωπεύει τον απόλυτο συνδυασμό γρήγορης επεξεργασίας και φθηνών υποστρωμάτων [5.51].

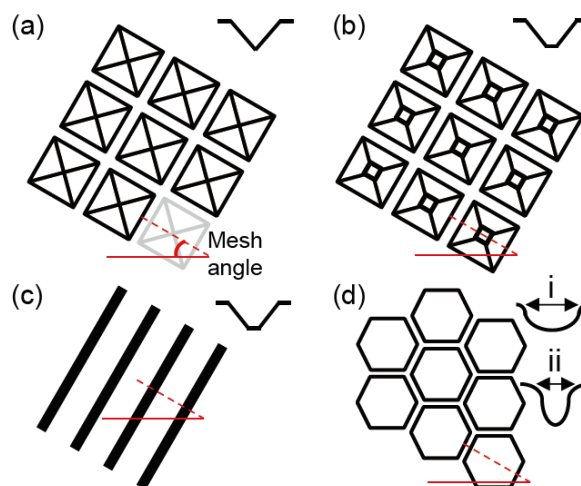
Μερικές από τις πιο κοινές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή οργανικών ηλεκτρονικών σε εργαστηριακή κλίμακα, όπως η τεχνική spin coating, δεν είναι συμβατές με τις R2R διεργασίες παραγωγής. Αντίθετα, η εκτύπωση gravure είναι μια R2R τεχνική υψηλής ταχύτητας και ανάλυσης. Ο βασικός μηχανισμός λειτουργίας της, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.17, περιλαμβάνει έναν εγχαραγμένο κύλινδρο βαφής (gravure cylinder), ένα δοχείο μελάνης (ink tank), μια λεπίδα που αναφέρεται ως «ιατρική λεπίδα (doctor blade)» και έναν κύλινδρο πίεσης (impression cylinder) που καλύπτεται συνήθως από ένα ελαστικό υλικό.



Εικόνα 5.17: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εκτύπωσης gravure [5.52].

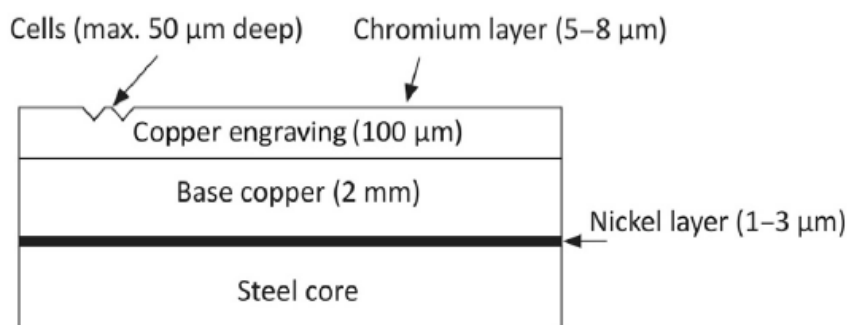
Η βασική αρχή της εκτύπωσης gravure είναι απλή. Η προς εκτύπωση εικόνα είναι χαραγμένη σε έναν κύλινδρο με τη μορφή χιλιάδων/εκατομμυρίων μικροσκοπικών εσοχών ή κυψελίδων. Αυτός ο εγχαραγμένος κύλινδρος περιστρέφεται σε ένα δοχείο μελάνης όπου κάθε εσοχή γεμίζει με μελάνι. Η λεπίδα που είναι τοποθετημένη με μια μικρή γωνία προς τον κύλινδρο, αφαιρεί το μελάνι από τις μη εκτυπώσιμες περιοχές στην επιφάνεια του κυλίνδρου βαφής, αφήνοντας μελάνι μόνο μέσα στις κυψέλες. Στη συνέχεια, ο εγχαραγμένος κύλινδρος έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα εκτύπωσης, ενώ ο κύλινδρος πίεσης πιέζει το υπόστρωμα πάνω στον πρώτο κύλινδρο. Μέσω αυτής της επαφής το μελάνι εξάγεται από τις κυψελίδες και μεταφέρεται στο υπόστρωμα, σχηματίζοντας τυπωμένες τελείες. Ύστερα το εκτυπωμένο σχέδιο τοποθετείται σε έναν σταθμό ξήρασης, που λειτουργεί συνήθως με θερμό αέρα, ώστε το σχέδιο αυτό να ξηραθεί [5.53].

Ο σωστός προσδιορισμός των κυψελίδων είναι κρίσιμος για την επιτυχία της παραπάνω διαδικασίας επικάλυψης, καθώς το σχήμα και το μέγεθος της κυψελίδας καθορίζουν τη λειτουργικότητα της διαδικασίας. Οι κυψελίδες μπορεί να έχουν μορφή συνεχών αυλακώσεων που εκτείνονται υπό κάποια γωνία γύρω από την επιφάνεια του κυλίνδρου ή μπορεί να είναι διακριτά σχέδια που αποτελούνται από μεμονωμένες κυψελίδες διαμορφωμένες στην επιφάνεια του κυλίνδρου. Στην Εικόνα 5.18 απεικονίζονται κάποιες από τις μορφές των τυπικών κυψελίδων. Οι κυψελίδες χαράσσονται πάνω στην επιφάνεια του κυλίνδρου με ηλεκτρομηχανικές διαδικασίες ή με λέιζερ. Οι διαδικασίες λέιζερ χρησιμοποιούνται ωστόσο όλο και περισσότερο καθώς οι χαραγμένες με λέιζερ κυψελίδες είναι μικρότερες και μπορούν να παραχθούν πιο γρήγορα [5.54].



Εικόνα 5.18: Σχηματική απεικόνιση τυπικών κυψελίδων. (a) πυραμιδοειδή, (b) τετράπλευρα, (c) συνεχή, (d) χαραγμένα με λέιζερ κεραμικά κύτταρα [5.54].

Ο κύλινδρος βαφής όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι εγχαραγμένος με το σχέδιο που πρόκειται να εκτυπωθεί και λειτουργεί ως εικόνα και φορέας του μελανιού. Το μέγεθος των κυλίνδρων κυμαίνεται από ένα πλάτος περίπου 50 cm μέχρι 3-4 m και διάμετρο από 10 cm έως 80 cm. Ο πυρήνας του κυλίνδρου είναι συνήθως κατασκευασμένος από χάλυβα ή για μικρότερες πιέσεις από πλαστικό, ενώ το στρώμα πάνω από το οποίο γίνεται η εγχάραξη είναι επικαλυμμένο με χαλκό [5.55]. Η δομή του κυλίνδρου βαφής απεικονίζεται στην Εικόνα 5.19.



Εικόνα 5.19: Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός κυλίνδρου βαφής [5.50].

Από την άλλη πλευρά, ο κύλινδρος πίεσης είναι ένας κύλινδρος με επικάλυψη από ελαστικό υλικό. Κατά τη διαδικασία εκτύπωσης συμπιέζει το υπόστρωμα στον κύλινδρο βαφής εξασφαλίζοντας καλή επαφή και κατά συνέπεια καλή μεταφορά μελάνης. Αυτοί οι κύλινδροι είναι μικρότεροι από τους κυλίνδρους βαφής (συνήθως 2:1) προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές πιέσεις επαφής. Αυτές οι πιέσεις τείνουν να κάμπτουν τον κύλινδρο πίεσης στη μέση, προκαλώντας μια μη ομοιόμορφη κατανομή πίεσης που επηρεάζει την ομοιογένεια της μεταφοράς. Λύσεις σε αυτό το πρόβλημα περιλαμβάνουν τη χρήση εφεδρικών κυλίνδρων για την αύξηση της ακαμψίας του συστήματος ώστε να εξασφαλίζουν σταθερή πίεση [5.56]. Στην Εικόνα 5.20 απεικονίζονται οι κύλινδροι βαφής και πίεσης.



Εικόνα 5.20: Στα αριστερά απεικονίζονται εγχαραγμένοι κύλινδροι βαφής ενώ στα δεξιά ένας κύλινδρος πίεσης [5.57].

Η τεχνική gravure είναι μια R2R βιομηχανική διαδικασία εκτύπωσης, η οποία είναι ικανή να παράγει εκτυπώσεις εξαιρετικής ποιότητας. Ένα βιομηχανικό σύστημα εκτύπωσης gravure απεικονίζεται στην Εικόνα 5.21. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας, η τεχνική gravure μπορεί να ανοίξει το δρόμο σε μια βιομηχανική ανάπτυξη για την κατασκευή χαμηλού κόστους λειτουργικών υλικών με τη μορφή λεπτών υμενίων. Λόγω του περιορισμένου αριθμού εξαρτημάτων και της απλότητας της δομής τους, η διαδικασία της εκτύπωσης μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί. Χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά γρήγορους χρόνους εκτύπωσης που φτάνουν μέχρι το 1 km/min. Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται είναι χαμηλού ιξώδους και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε διαλύτες γεγονός που τα κάνει να στεγνώνουν ταχύτερα [5.58].

Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία εκτύπωσης έχει η προσεκτική βελτιστοποίηση της επιφανειακής τάσης της μελάνης, καθώς η ποιότητα της εκτύπωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη ρεολογία της μελάνης, την ταχύτητα εκτύπωσης και την πίεση του κυλίνδρου. Ένα συχνό πρόβλημα στην εκτύπωση gravure είναι η παράλειψη κουκίδων (missing dots). Αυτό μπορεί να συμβεί όταν η επαφή μεταξύ της μελάνης εκτύπωσης και του υποστρώματος δεν είναι κατάλληλη, ή λόγω της υψηλής τραχύτητας ή της χαμηλής συμπίεσης του υποστρώματος και του κυλίνδρου πίεσης. Η παράλειψη κάποιων κουκίδων μπορεί να οφείλεται επίσης στο στέγνωμα της μελάνης όταν βρίσκεται ακόμα στις κυψελίδες [5.50].



Εικόνα 5.21: Σύστημα εκτύπωσης gravure για βιομηχανικές εφαρμογές [5.59].

5.5. Συγκριτικός πίνακας

Ο Πίνακας 5.3 παρουσιάζει τα βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών CSD εναπόθεσης μέσω βύθισης, περιδίνησης, inkjet εκτύπωσης και εκτύπωσης gravure.

Πίνακας 5.3: Βασικά χαρακτηριστικά τεχνικών εναπόθεσης χημικού διαλύματος.

Ιδιότητες	Εναπόθεση μέσω βύθισης	Εναπόθεση μέσω περιδίνησης	Εκτύπωση Inkjet	Εκτύπωση Gravure
Υποστρώματα	Σύνθετα, άκαμπτα	Μικρά, επίπεδα υποστρώματα μόνο	Άκαμπτα, εύκαμπτα, ενισχυμένα και μη ενισχυμένα	Εύκαμπτα
Ομοιομορφία	Υψηλή	Υψηλή	Χαμηλή	Υψηλή
Σπατάλη διαλύματος	Υψηλή	Υψηλή	Χαμηλή	Χαμηλή
Χρόνος ξήρανσης	Αργός (μπορεί να αυξηθεί με το θάλαμο σκλήρυνσης)	Γρήγορος	Εξαρτάται	Γρήγορος
Παράμετροι που επηρεάζουν την εναπόθεση	Ταχύτητα απομάκρυνσης, ιδιότητες διαλύματος	Ταχύτητα περιστροφής, χρόνος περιστροφής, ιδιότητες διαλύματος	Σχηματισμός σταγονιδίων, ιδιότητες διαλύματος	Ταχύτητα εκτύπωσης, πίεση, ιδιότητες διαλύματος
Κόστος	Χαμηλό (τα συστήματα κυμαίνονται από 1.800 έως 4.000 \$)	Μεσαίο (τα συστήματα κυμαίνονται από 2,000 έως 10,000 \$)	Μεσαίο	Μεσαίο
Πλεονεκτήματα	Απλή διαδικασία, ελεγχόμενο πάχος υμενίου, εναπόθεση και στις δύο πλευρές του υποστρώματος	Απλή διαδικασία, λεπτές και ομοιόμορφες επικαλύψεις, χαμηλό κόστος	Εναπόθεση πολλών τύπων σταγονιδίων σε διάφορα είδη υποστρωμάτων, χαμηλή σπατάλη υλικών, φιλικό προς το περιβάλλον	Μεγάλη ταχύτητα εκτύπωσης, εκτυπώσεις μεγάλης κλίμακας, χαμηλό κόστος
Μειονεκτήματα	Ευαισθησία σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, δύσκολη εναπόθεση σε καμπύλα ή εύκαμπτα υποστρώματα	Σχετικά χαμηλή απόδοση, απαίτηση ομαλού και επίπεδου υποστρώματος	Αργή ταχύτητα εκτύπωσης σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, προβλήματα στο στόμιο	Πιθανότητα αστοχίας
Εφαρμογές	Οπτικές επιστρώσεις, επικαλύψεις ανθεκτικές στη διάβρωση και στην οξείδωση	Φωτοανθεκτικά υλικά, αντιανακλαστικές επιστρώσεις, ημιαγωγοί, μονωτές, οργανικοί ημιαγωγοί	Αγωγοί, ημιαγωγοί, διηλεκτρικά	Οργανικές διατάξεις, τυπωμένα ηλεκτρονικά

5.6. Μελλοντικές εφαρμογές

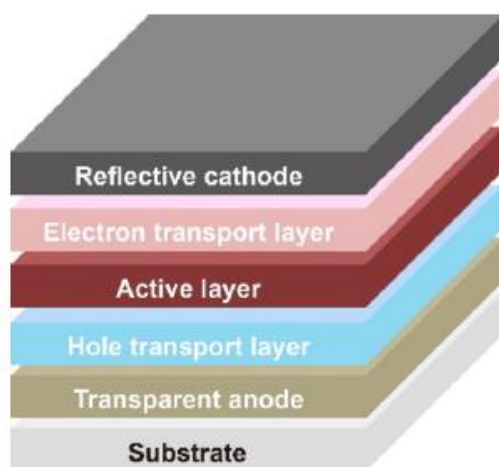
Οι οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο θέμα τα τελευταία χρόνια στην επιστήμη των υλικών λόγω των εύκολα προσαρμόσιμων φωτοηλεκτρικών ιδιοτήτων, που οφείλονται στη λεπτομερή μοριακή σχεδίαση και την ικανότητα επεξεργασίας μεγάλων περιοχών σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα σε εύκαμπτα υποστρώματα. Η ταχέως αναπτυσσόμενη αγορά των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών φωτοβολταϊκών (organic photovoltaics, OPVs), των οργανικών φωτοανιχνευτών (organic photodetectors, OPDs), των οργανικών τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field-effect transistors, OFETs), των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (organic light-emitting diodes, OLEDs), απαιτεί καινοτόμα παραγωγή από οπτοηλεκτρονικά υλικά με χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση και μεγάλης κλίμακας [5.60, 5.61].

Οι οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις χρησιμοποιούν συνήθως ημιαγωγούς με βάση οργανικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών και μικρών μορίων. Λόγω της ευκολίας της σύνθεσης, του ρυθμιζόμενου επιπέδου ενέργειας και της ικανότητας επεξεργασίας των οργανικών μορίων, τέτοιες διατάξεις αναμένεται να μειώσουν το κόστος παραγωγής. Σε αυτό συμβάλει κυρίως η χαμηλή κατανάλωση υλικού και η συμβατότητάς τους με την επεξεργασία μέσω χημικών διαλυμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες [5.62]. Στην Εικόνα 5.22 απεικονίζονται κάποιες από τις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.



Εικόνα 5.22: Παραδείγματα οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων [5.63].

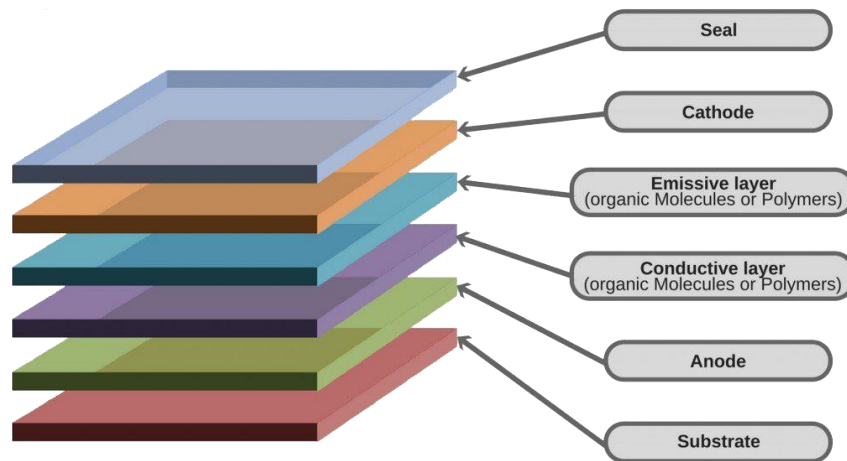
Με τις διαθέσιμες σήμερα τεχνολογίες, τα OPV μπορούν εύκολα να κατασκευαστούν σε πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις, σε εύκαμπτα ελαφριά πλαστικά υποστρώματα, χρησιμοποιώντας τεχνολογίες επεξεργασίας συμβατές με τις R2R τεχνικές. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.23, τα OPV έχουν στη βάση ένα διαφανές ηλεκτρόδιο ανόδου το οποίο δέχεται την ακτινοβολία. Έπειτα ακολουθεί ένα φωτοενεργό στρώμα, το οποίο κατασκευάζεται από δύο είδη οργανικών ημιαγωγών, τα οποία αποτελούν τα κύρια συστατικά της διάταξης. Τέλος, τοποθετείται ένα ηλεκτρόδιο καθόδου από αλουμίνιο ή ασβέστιο, στο οποίο αποθηκεύονται τα ηλεκτρόνια [5.64].



Εικόνα 5.23: Απεικόνιση της βασικής ενός δομής οργανικού φωτοβολταϊκού [5.65].

Κάθε στρώση σε μια δομή OPV έχει τις δικές της απαιτήσεις (παραλλαγές πάχους στρώματος, συνθήκες ανόπτησης) αλλά και τους δικούς της περιορισμούς (διαλυτότητα, ιξώδες, επιφανειακή τάση). Ιδανικά πλαστικά υποστρώματα απαιτούν επιπρόσθετες επικαλύψεις στρώματος φραγμού. Οι επιστρώσεις φραγμού μπορούν να μειώσουν την απορρόφηση και τη διαπερατότητα των ατμοσφαιρικών αερίων, να αυξήσουν την αντίσταση στις χημικές ουσίες επεξεργασίας, να ενισχύσουν την πρόσφυση των στρώσεων της διάταξης και να μειώσουν την τραχύτητα της επιφάνειας.

Μια διάταξη OLED είναι μία δίοδος εκπομπής φωτός, στην οποία η στρώση εκπομπής ηλεκτροφωταύγειας είναι ένα λεπτό υμένιο οργανικής ένωσης που εκπέμπει φως με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι διατάξεις OLED χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ψηφιακών οθονών, όπως τηλεοράσεις, οθόνες υπολογιστών και σε φορητά συστήματα όπως κινητά τηλέφωνα. Οι διατάξεις OLED χρησιμοποιούν υμένια με βάση το οργανικό άνθρακα, τοποθετημένα μεταξύ δύο φορτισμένων ηλεκτροδίων. Το ένα από τα ηλεκτρόδια είναι μεταλλική κάθοδος και το άλλο διαφανής άνοδος, η οποία μπορεί να είναι εύκαμπτο πλαστικό ή γυαλί. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα δύο ηλεκτρόδια, τα ηλεκτρόνια και οι οπές διαχέονται στο οργανικό στρώμα εκπομπής από τα ηλεκτρόδια. Αυτό οδηγεί σε μία διεγερμένη κατάσταση, η οποία αποδιεγείρεται συνοδευόμενη από εκπομπή ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή. Στην Εικόνα 5.24 απεικονίζονται μια βασική δομή OLED [5.66].



Εικόνα 5.24: Βασική δομή μιας διάταξης OLED [5.67].

Οι διατάξεις OLED είναι λεπτότερες και πιο ελαφριές σε σύγκριση με τα κρυσταλλικά στρώματα των LCD ή των LED. Επίσης είναι εύκαμπτες, μπορούν να διπλωθούν και να τυλιχτούν και διαθέτουν μεγαλύτερη φωτεινότητα από τα LED, καθώς δεν απαιτούν γυαλί που απορροφά κάποιο μέρος του φωτός. Ωστόσο, η διάρκεια ζωής των OLED είναι μικρότερη από τις οθόνες LCD. Επιπλέον, το υλικό που χρησιμοποιείται στις διατάξεις OLED για την παραγωγή μπλε φως υποβαθμίζεται ταχύτερα από τα υλικά που παράγουν άλλα χρώματα, γεγονός που προκαλεί μείωση της συνολικής φωτεινότητας [5.65].

Κεφάλαιο 6. Στατιστική μελέτη της εξέλιξης των τεχνικών εναπόθεσης

6.1. Εισαγωγή

Η τεχνολογία της εναπόθεσης λεπτών υμενίων αναπτύσσεται συνεχώς. Παράλληλα, αυξάνονται και οι απαιτήσεις στην απόδοση σχεδόν σε όλους τους τύπους υλικών λεπτών υμενίων. Για να ικανοποιηθούν αυτές οι απαιτήσεις, οι επικαλύψεις και οι δομές των υμενίων γίνονται όλο και πιο εξελιγμένες. Οι διαδικασίες εναπόθεσης και οι τεχνολογίες εξελίσσονται με γρήγορους ρυθμούς, ώστε να συμβαδίζουν με τα προηγμένα υλικά και τις εφαρμογές τους. Οι συμβατικές διεργασίες εναπόθεσης προσαρμόζονται επίσης σε νέες γεωμετρίες επικάλυψης για την παραγωγή δομών με βελτιωμένες επιδόσεις και ιδιότητες που δεν επιτυγχάνονται με συμβατικές μεθόδους. Επιπλέον, αναπτύσσονται νέες μέθοδοι εναπόθεσης για την επίτευξη νέων συνθέσεων και φυσικών ιδιοτήτων. Όπως έγινε φανερό από τα προηγούμενα κεφάλαια, τα λεπτά υμένια κατασκευάζονται τώρα με ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες ήταν αδύνατον να επιτευχθούν τις προηγούμενες δεκαετίες.

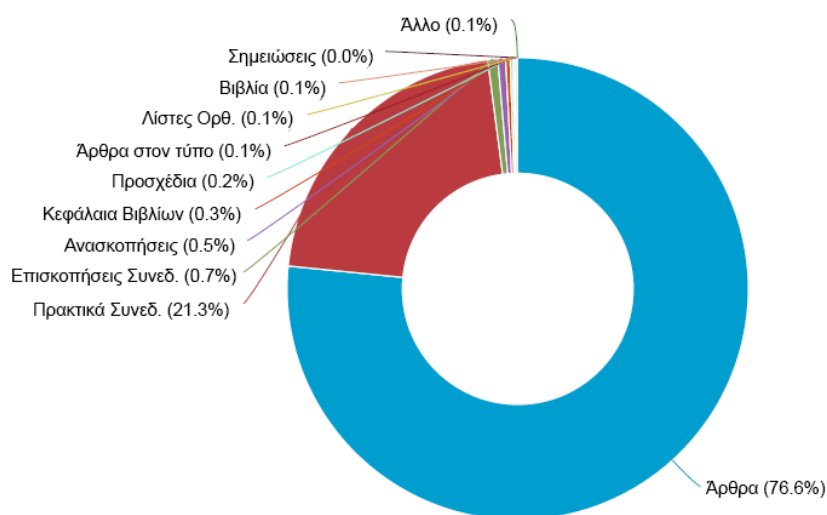
Η στατιστική μελέτη που ακολουθεί έχει σκοπό να συγκρίνει τις τάσεις των προηγούμενων ετών σχετικά με τις τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, που έχουν αναλυθεί στις προηγούμενες ενότητες της παρούσης εργασίας. Με τη βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης των επιστημονικών δημοσιεύσεων ανά έτος, θα είμαστε σε θέση να εντοπίσουμε ποιες τεχνικές παρουσιάζανε το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τα προηγούμενα χρόνια και ποιες έχουν προσελκύσει πιο έντονη προσοχή σήμερα. Θα μπορέσουμε, επίσης, να δούμε για ποιες τεχνικές το ενδιαφέρον έχει παραμείνει στάσιμο και ποιες παρουσιάζουν τάση μείωσης. Ταυτόχρονα, θα καταγράψουμε ποιες χώρες έχουν πιο έντονη παρουσία στις επιστημονικές και ερευνητικές εργασίες της κάθε τεχνικής. Τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη βασίστηκαν στη βάση δεδομένων Scopus[®] του οίκου Elsevier. Συμπεριλήφθηκαν δημοσιεύσεις που περιείχαν τις ονομασίες των τεχνικών εναπόθεσης σε τίτλους, περιλήψεις και λέξεις κλειδιά από το 1975 έως το 2018.

6.2. Φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης

Στην κατηγορία των φυσικών μεθόδων εναπόθεσης ανήκουν οι τεχνικές της ιοντοβολής και της εξάχνωσης. Οι τεχνικές ιοντοβολής που θα αναλυθούν είναι η αντιδραστική ιοντοβολή και η μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος. Οι τεχνικές εξάχνωσης που θα αναλυθούν είναι η καθοδική εκκένωση τόξου, η παλμική εναπόθεση λέιζερ και η επιταξία μοριακής δέσμης.

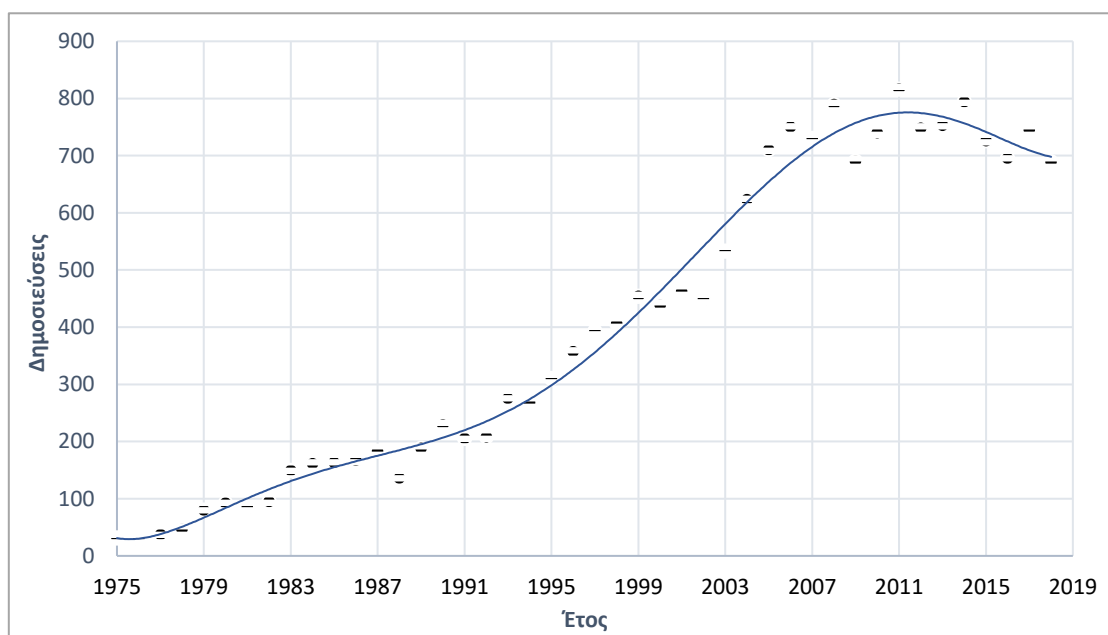
Αντιδραστική ιοντοβολή

Για την αναζήτηση «reactive sputtering (αντιδραστική ιοντοβολή)» εμφανίζονται 17.627 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 13 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 13.500 άρθρα, που αποτελούν το 76.6% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (3.761, 21.3%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι επισκοπήσεις συνεδρίων (124), ανασκοπήσεις (94), κεφάλαια βιβλίων (56), προσχέδια (36), άρθρα στον τύπο (18), λίστες τυπογραφικών λαθών (14), βιβλία (9), ανακλήσεις (4), σημειώσεις (4), σύντομες έρευνες (1), αναφορές (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 92.9% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.1. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.2.



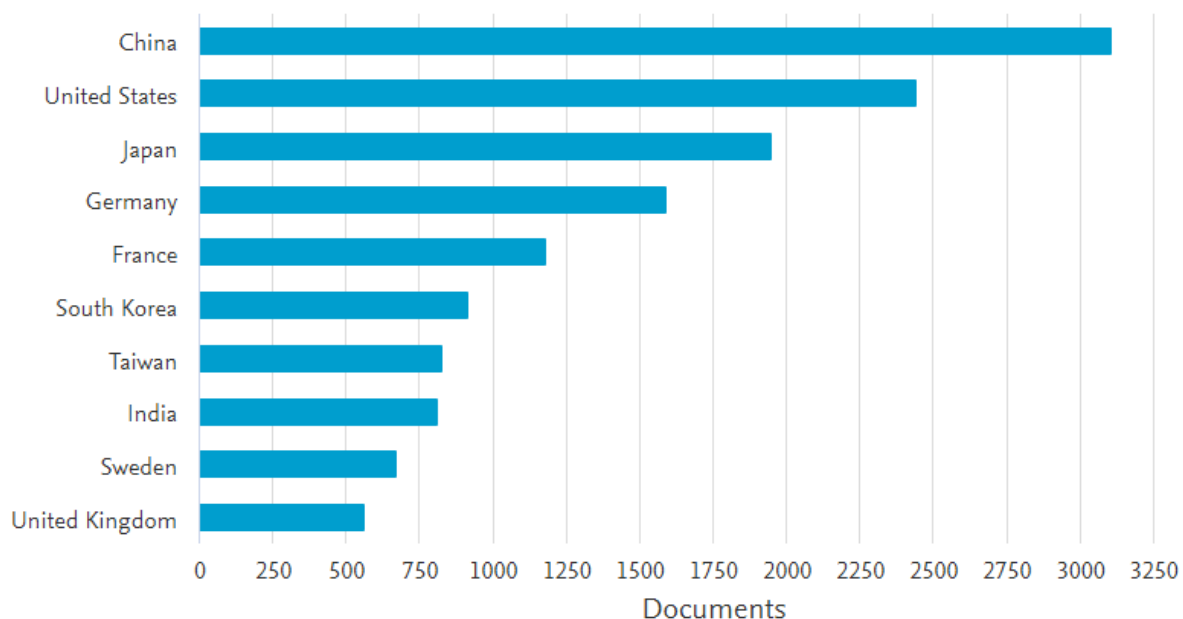
Εικόνα 6.1: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την αναζήτηση «reactive sputtering».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.2 οι δημοσιεύσεις από το 1975, που ήταν 31, παρουσιάζουν μια σχεδόν συνεχόμενη αυξητική τάση στα επόμενα χρόνια. Μέχρι το 1995 το νούμερο των δημοσιεύσεων φτάνει τις 310 και συνεχίζει να μεγαλώνει. Το 2003 παρατηρείται μια πιο απότομη αύξηση με 533 δημοσιεύσεις. Από το 2005 μέχρι το 2018 ο αριθμός κυμαίνεται περίπου μεταξύ των 700 με 800 αρχείων. Το 2011, σημειώνεται ο μεγαλύτερος αριθμός δημοσιεύσεων, που είναι 816. Τα επόμενα χρόνια οι δημοσιεύσεις παραμένουν σε χαμηλότερα αλλά σταθερά επίπεδα. Το 2015 παρατηρείται με μια μικρή τάση μείωσης και το 2018 οι δημοσιεύσεις φτάνουν στις 688.



Εικόνα 6.2: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «reactive sputtering».

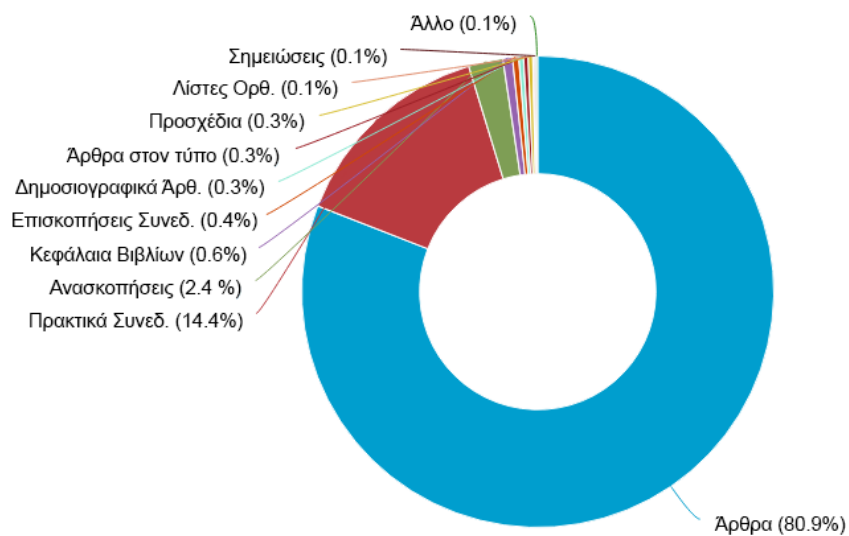
Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτη είναι η Κίνα με 3.103 δημοσιεύσεις, ακολουθούν οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Η.Π.Α.) με 2.443 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Ιαπωνία, με 1.945 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Γερμανία (1.591), η Γαλλία (1.180), η Νότια Κορέα (915), η Ταϊβάν (827), η Ινδία (808), η Σουηδία (671) και τέλος το Ηνωμένο Βασίλειο (562).



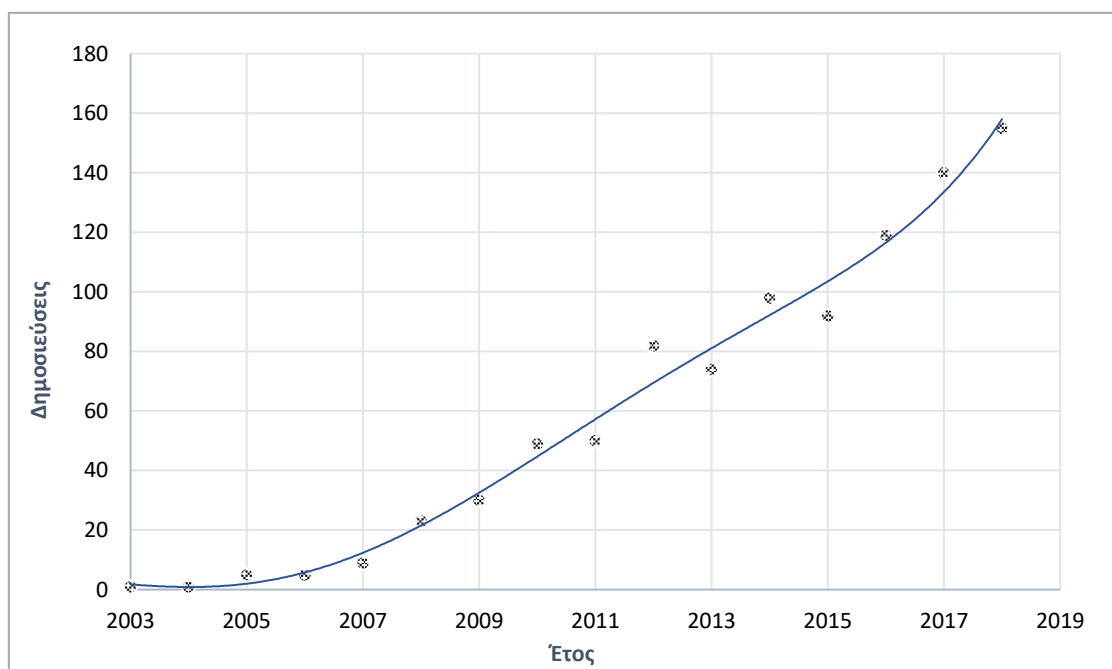
Εικόνα 6.3: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «reactive sputtering».

Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος

Για την αναζήτηση «high-power impulse magnetron sputtering (μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος)» εμφανίζονται 933 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 11 είδη δημοσιεύσεων. Καθώς πρόκειται για μια σχετικά καινούργια τεχνική ανάπτυξης υμενίων η πρώτη δημοσίευση καταγράφεται το 2003, οπότε η μελέτη αφορά την περίοδο 2003-2018. Υπάρχουν 755 άρθρα, που αποτελούν το 80.9% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (134, 14.4%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (22), κεφάλαια βιβλίων (6), επισκοπήσεις συνεδρίων (4), δημοσιογραφικά άρθρα (3), άρθρα στον τύπο (3), προσχέδια (3), λίστες τυπογραφικών λαθών (1), σημειώσεις (1), σύντομες έρευνες (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 96.1% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.4. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.5.



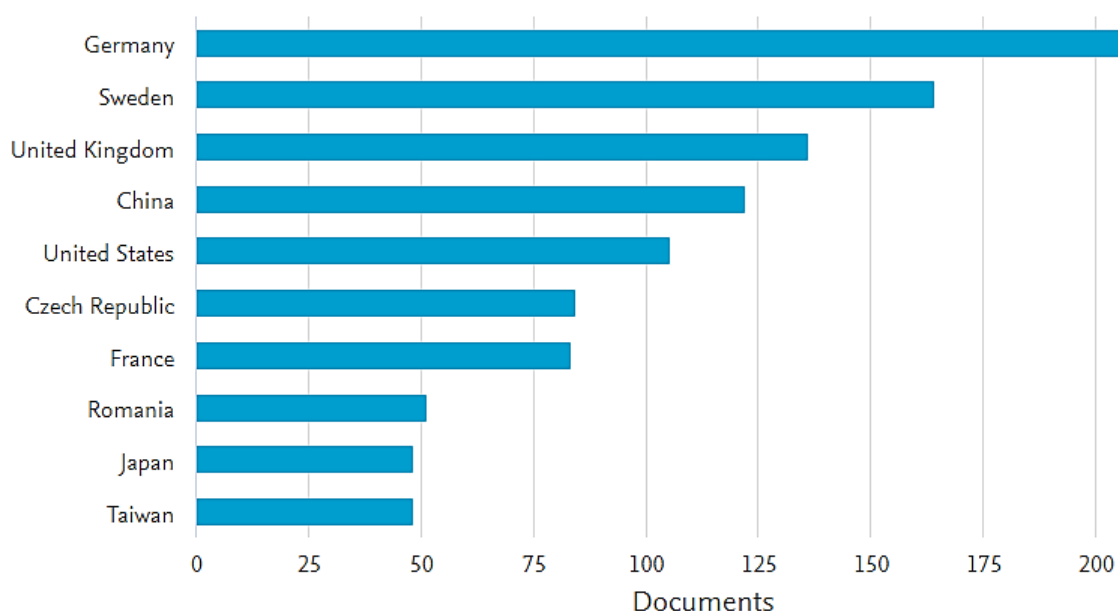
Εικόνα 6.4: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την αναζήτηση «high-power impulse magnetron sputtering».



Εικόνα 6.5: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 2003-2018, για την αναζήτηση «high-power impulse magnetron sputtering».

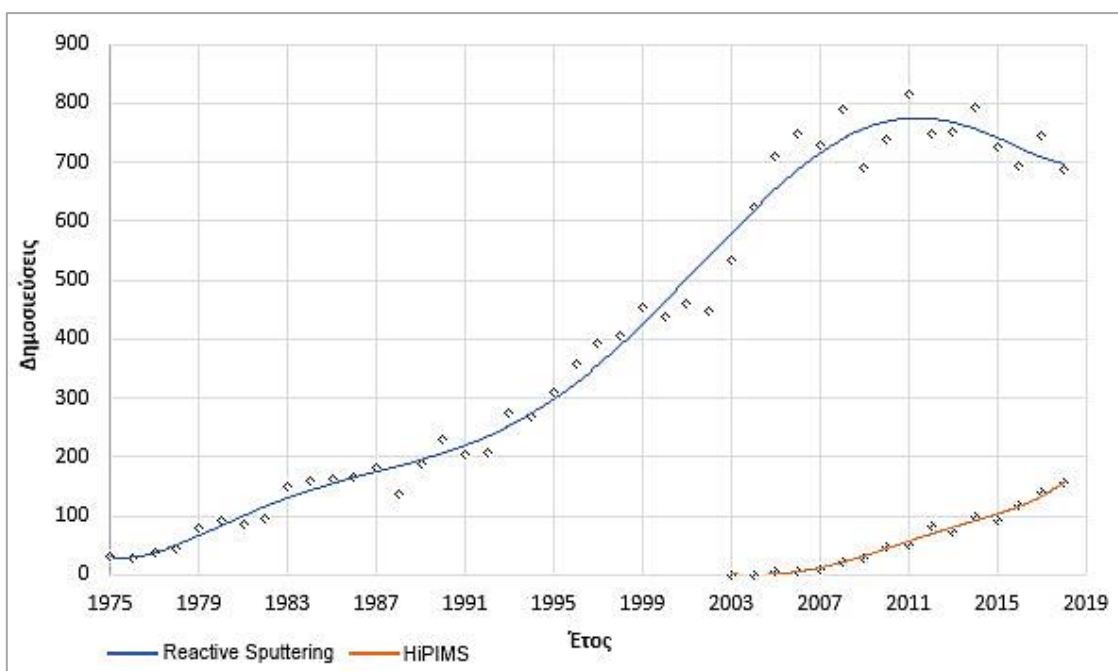
Όπως παρατηρούμε από το Εικόνα 6.5, η πρώτη δημοσίευση έγινε το 2003 και έκτοτε ο αριθμός των αρχείων συνεχώς αυξάνεται, αλλά παραμένει σε περιορισμένο εύρος. Από το 2015, με 92 δημοσιεύσεις, η τεχνική παρουσίασε μια πιο απότομη αύξηση και το 2018 ο αριθμός των δημοσιεύσεων έφτασε τις 155, που αποτελεί και το μεγαλύτερο νούμερο μέχρι σήμερα.

Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτη είναι η Γερμανία με 206 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Σουηδία με 164 δημοσιεύσεις και τρίτο είναι το Ηνωμένο Βασίλειο με 136 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις είναι η Κίνα (122), οι Η.Π.Α. (105), η Τσεχία (84), η Γαλλία (83), η Ρουμανία (51), η Ιαπωνία (48) και τέλος η Ταϊβάν (48).



Εικόνα 6.6: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις για την αναζήτηση «high-power impulse magnetron sputtering».

Στην Εικόνα 6.7 απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της ιοντοβολής, που είναι η αντιδραστική ιοντοβολή και η μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή υψηλής ισχύος.

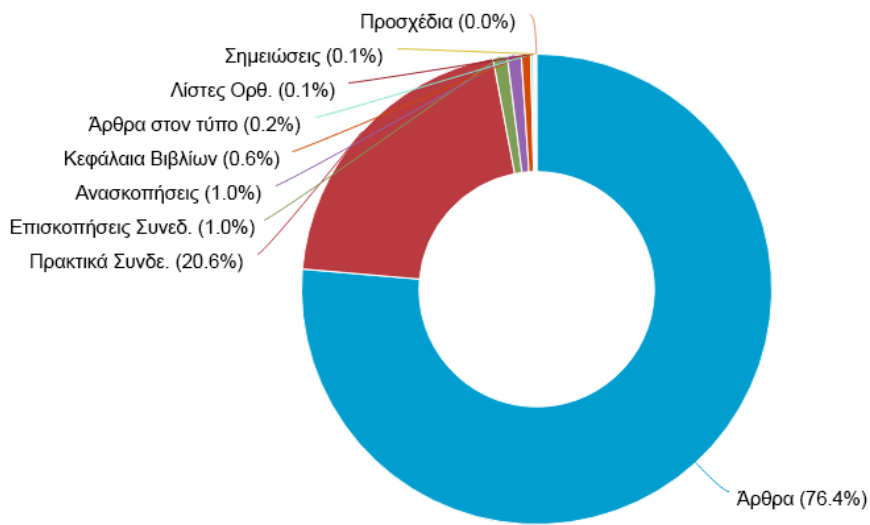


Εικόνα 6.7: Συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της ιοντοβολής.

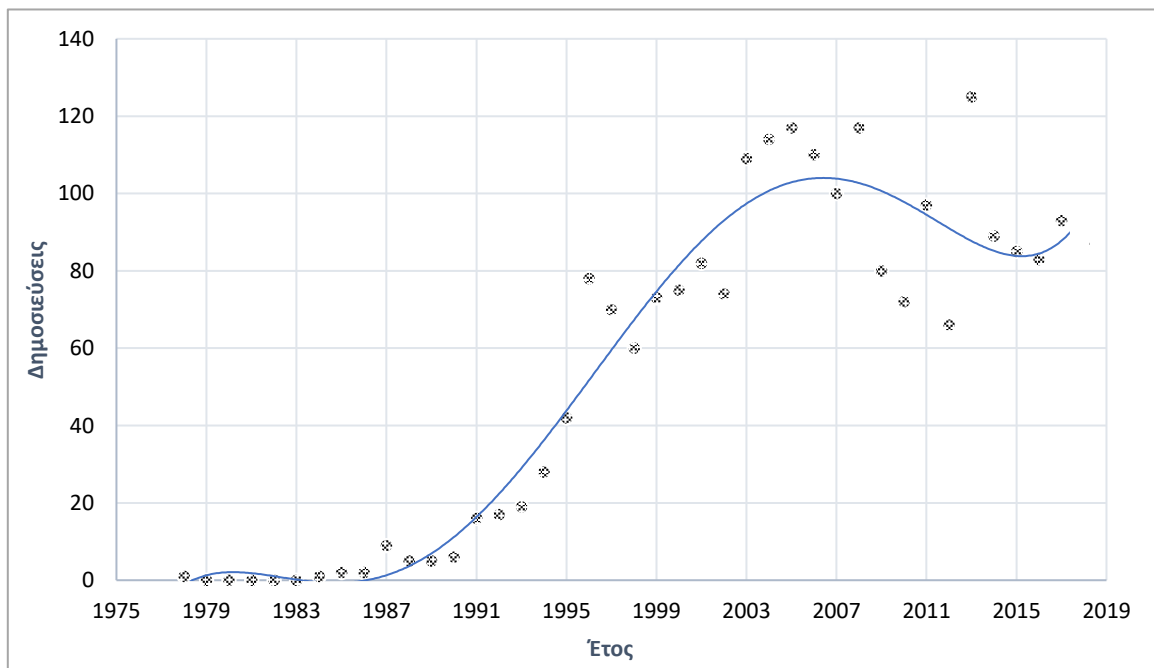
Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.7 τα νούμερα των δημοσιεύσεων της αντιδραστικής ιοντοβολής είναι πολύ μεγαλύτερα σε σύγκριση με την τεχνική HiPIMS, καθώς η τελευταία αποτελεί μια σχετικά νέα προσθήκη στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων.

Καθοδική εκκένωση τόξου

Για την αναζήτηση «cathodic arc deposition (καθοδική εκκένωση τόξου)» εμφανίζονται 2.209 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus®, από 9 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1978-2018. Υπάρχουν 1.687 άρθρα, που αποτελούν το 76.4% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (439, 20.6%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι επισκοπήσεις συνεδρίων (22), ανασκοπήσεις (21), κεφάλαια βιβλίων (14), άρθρα στον τύπο (4), λίστες τυπογραφικών λαθών (2), σημειώσεις (2), επιστολές (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 95.2% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.8. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.9.



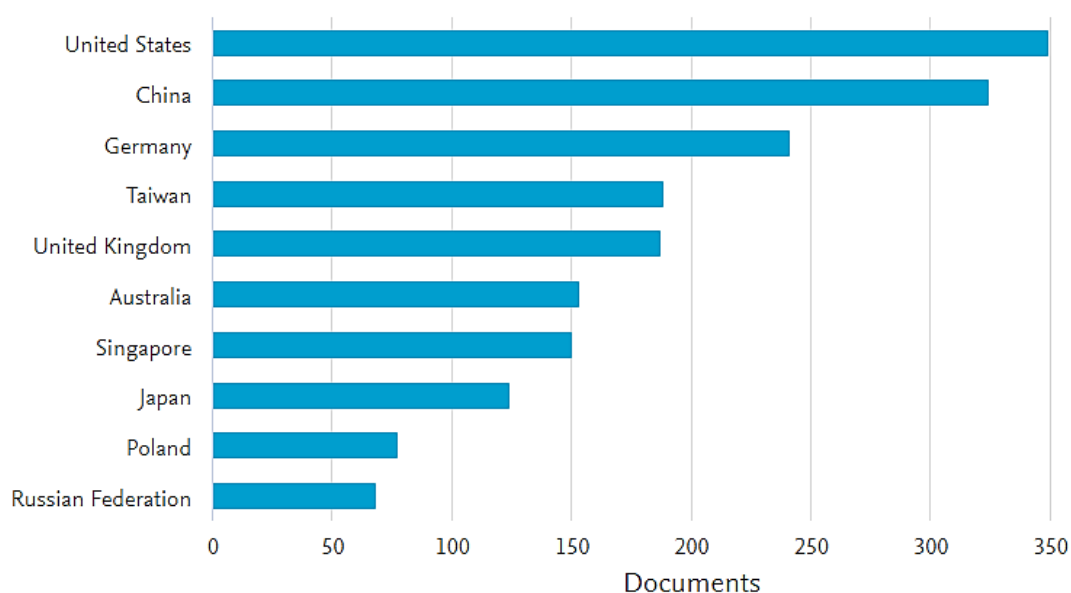
Εικόνα 6.8: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την αναζήτηση «cathodic arc deposition».



Εικόνα 6.9: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1978-2018, για την αναζήτηση «cathodic arc deposition».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.9, η πρώτη δημοσίευση για την τεχνική καθοδικής εκκένωσης τόξου καταγράφεται το 1978, και στα επόμενα πέντε χρόνια δεν δημοσιεύεται κάποιο νέο αρχείο. Μια πιο απότομη αύξηση την παρατηρούμε από το 1995 στο 1996, με 78 δημοσιεύσεις. Στα επόμενα χρόνια ο αριθμός των δημοσιεύσεων μειώνεται αλλά παραμένει σε σταθερά επίπεδα. Το 2003 σημειώνεται άλλη μια μεγάλη αύξηση με τον αριθμό των δημοσιεύσεων να φτάνει στις 109. Στα επόμενα χρόνια ο αριθμός των αρχείων κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα, αλλά το 2013 το νούμερο ανεβαίνει στις 125 δημοσιεύσεις, που αποτελεί και τον μεγαλύτερο αριθμό μέχρι το 2018. Από το 2014 μέχρι το 2018, ο αριθμός των δημοσιεύσεων είναι μειωμένος, αλλά παραμένει σε μεγαλύτερα επίπεδα από τα προηγούμενα έτη.

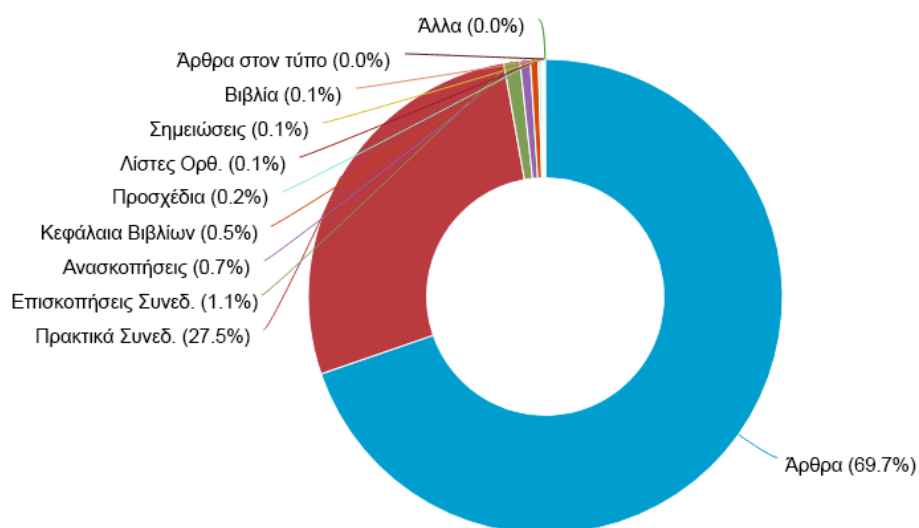
Στην Εικόνα 6.10 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus®. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 349 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Κίνα με 324 δημοσιεύσεις, και τρίτη είναι η Γερμανία με 241 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Ταϊβάν (188), το Ηνωμένο Βασίλειο (187), η Αυστραλία (153), η Σιγκαπούρη (150), η Ιαπωνία (124), η Πολωνία (77) και τέλος η Ρωσία (68).



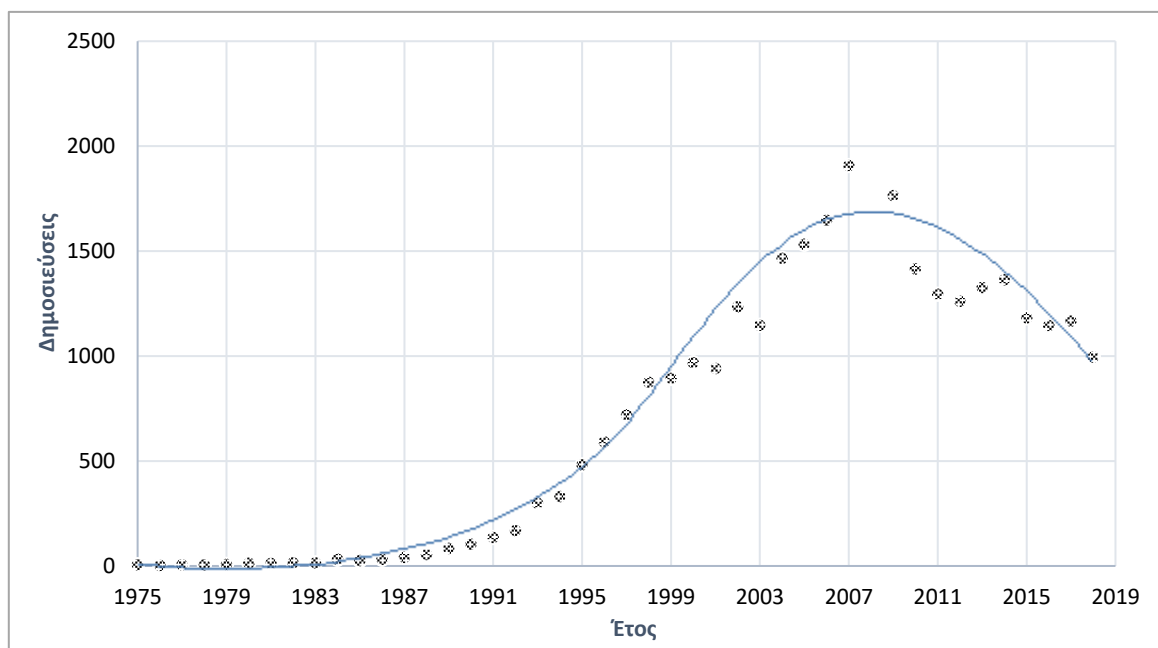
Εικόνα 6.10: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις για την αναζήτηση «cathodic arc deposition».

Παλμική εναπόθεση λείζερ

Για την αναζήτηση «pulsed laser deposition (παλμική εναπόθεση λείζερ)» εμφανίζονται 32.889 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 13 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 22.930 άρθρα, που αποτελούν το 69.7% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (9.037, 27.5%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι επισκοπήσεις συνεδρίων (360), ανασκοπήσεις (232), κεφάλαια βιβλίων (174), επιστολές (64), λίστες τυπογραφικών λαθών (25), σημειώσεις (23), βιβλία (18), άρθρα στον τύπο (12), σύντομες έρευνες (8), δημοσιογραφικά άρθρα (5), ανακλήσεις (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 96.5% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.11. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.12.



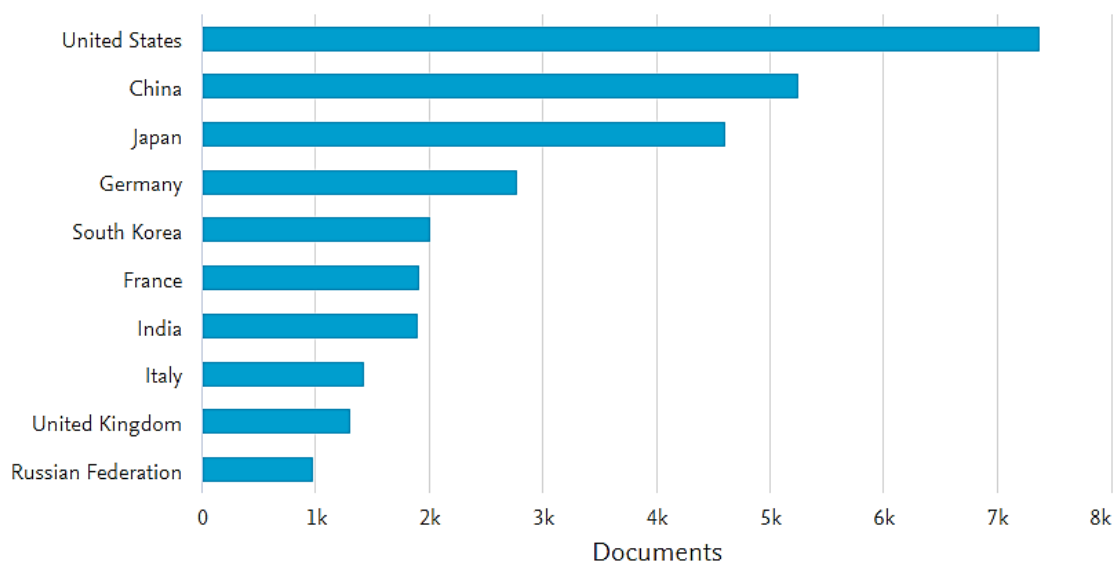
Εικόνα 6.11: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την αναζήτηση «pulsed laser deposition».



Εικόνα 6.12: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «pulsed laser deposition».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.12, οι δημοσιεύσεις από το 1975, που ήταν μόλις πέντε, έως και το 1990 βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα όμως συνεχώς αυξάνονται. Στην επόμενη δεκαετία ο αριθμός των δημοσιεύσεων παρουσιάζει πολύ πιο μεγαλύτερη άνοδο, με αποτέλεσμα το 2000 να καταγράφονται 968 δημοσιεύσεις συνολικά. Το 2008 παρατηρείται η πιο απότομη αύξηση, που έφτασε τις 4.169 δημοσιεύσεις από τις 1.907 που καταγράφηκαν το 2007. Το 2009 όμως ο αριθμός φτάνει και πάλι τις 1.764 δημοσιεύσεις και διατηρείται σχεδόν σταθερός για τα επόμενα τέσσερα χρόνια. Από το 2015 οι δημοσιεύσεις συνέχισαν να μειώνονται, ενώ το 2018 ο αριθμός τους έφτασε τις 991. Παρόλο που το γράφημα παρουσιάζει τάση μείωσης τα νούμερα των δημοσιεύσεων παραμένουν υψηλότερα απ' όλες τις τεχνικές που έχουν εξεταστεί μέχρι τώρα.

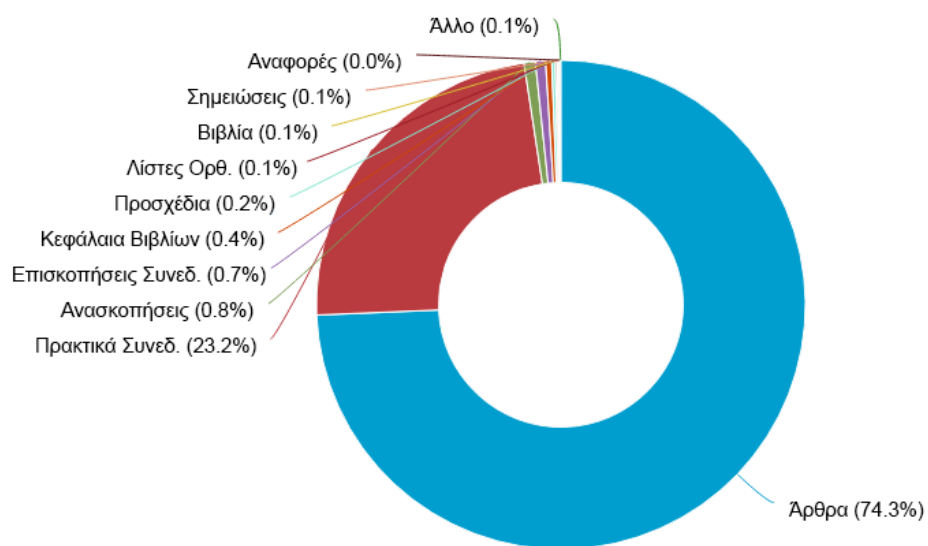
Στην Εικόνα 6.13 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus®. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 7.369 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Κίνα με 5.248 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Ιαπωνία, με 4.597 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις είναι η Γερμανία (2.770), η Νότια Κορέα (2.005), η Γαλλία (1.904), η Ινδία (1.891), η Ιταλία (1.421), το Ηνωμένο Βασίλειο (1.296) και τέλος η Ρωσία (972).



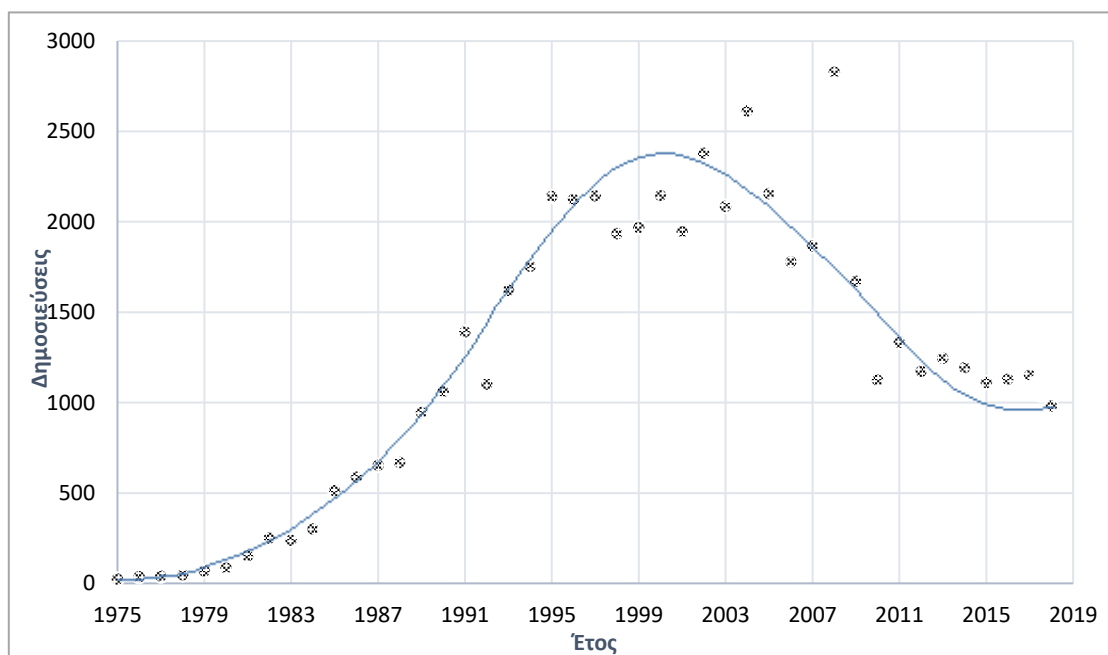
Εικόνα 6.13: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις για την αναζήτηση «pulsed laser deposition».

Επιταξία μοριακής δέσμης

Για την αναζήτηση «molecular beam epitaxy (επιταξία μοριακής δέσμης)» εμφανίζονται 53.784 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 13 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 39.984 άρθρα, που αποτελούν το 74.3% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (12.500, 23.2%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (408), επισκοπήσεις συνεδρίων (355), κεφάλαια βιβλίων (220), επιστολές (129), λίστες ορθογραφικών λαθών (53), βιβλία (39), σημειώσεις (37), αναφορές (23), δημοσιογραφικά άρθρα (14), σύντομες έρευνες (13), δημοσιεύσεις στον τύπο (9). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 97.7% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.14. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.15.



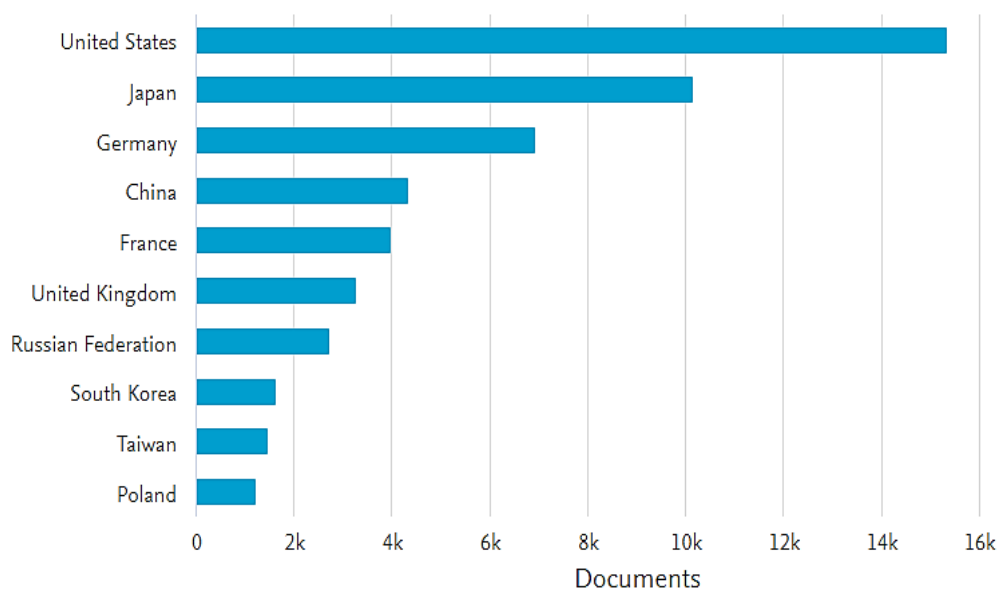
Εικόνα 6.14: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την αναζήτηση «molecular beam epitaxy».



Εικόνα 6.11: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «molecular beam epitaxy».

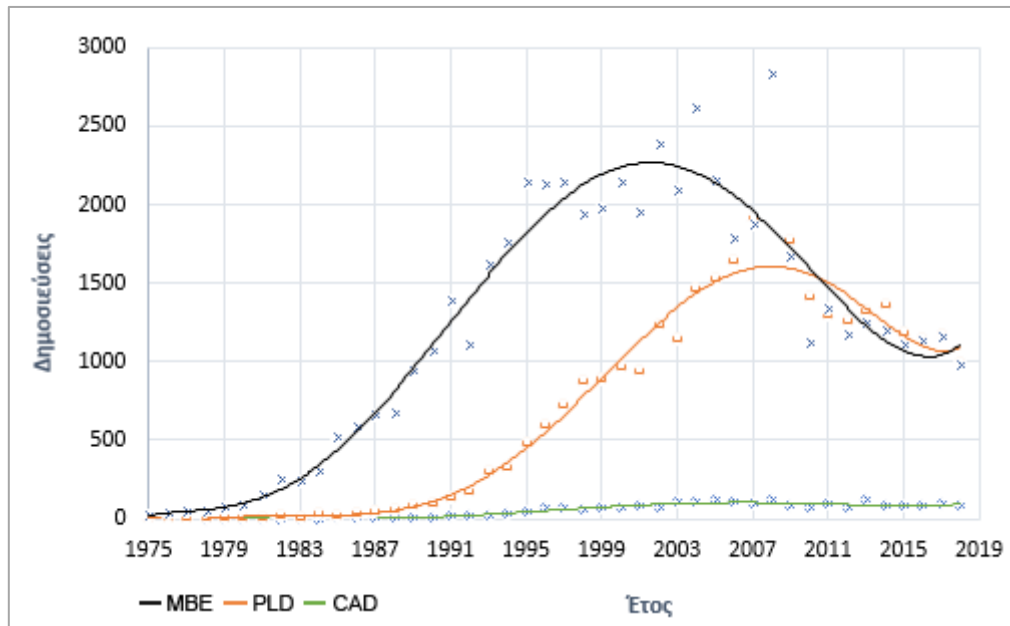
Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.15, οι δημοσιεύσεις το 1975 ήταν 25. Στο τέλος της επόμενης δεκαετίας, το 1985, ο αριθμός τους αυξήθηκε σε 514. Έκτοτε συνέχισε να αυξάνεται με κάποιες πολύ μικρές διακυμάνσεις και το 1995 τελικά έφτασε τις 2.140 δημοσιεύσεις. Στα επόμενα χρόνια ο αριθμός των αρχείων παρουσιάζει συνεχόμενες εναλλαγές, όμως παραμένει σε υψηλά επίπεδα. Ο μεγαλύτερος αριθμός δημοσιεύσεων σημειώνεται το 2008, που είναι 2.827. Δύο χρόνια αργότερα μειώνεται στις 1.124 και κυμαίνεται σε αυτές τις τιμές μέχρι το 2017. Το 2018 εντοπίζεται ο μικρότερος αριθμός δημοσιεύσεων, που φτάνουν τις 983.

Στην Εικόνα 6.16 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 15.330 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Ιαπωνία με 10.125 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Γερμανία με 6.919 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις είναι η Κίνα (4.321), η Γαλλία (3.960), το Ηνωμένο Βασίλειο (3.252), η Ρωσία (2.692), η Νότια Κορέα (1.625), η Ταϊβάν (1.447) και τέλος η Πολωνία (1.199).



Εικόνα 6.16: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «molecular beam epitaxy».

Στην Εικόνα 6.17 απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της εξάχνωσης, που είναι η καθοδική εκκένωση τόξου, η παλμική εναπόθεση λέιζερ και επιταξία μοριακής δέσμης.



Εικόνα 6.17: Συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της εξάχνωσης.

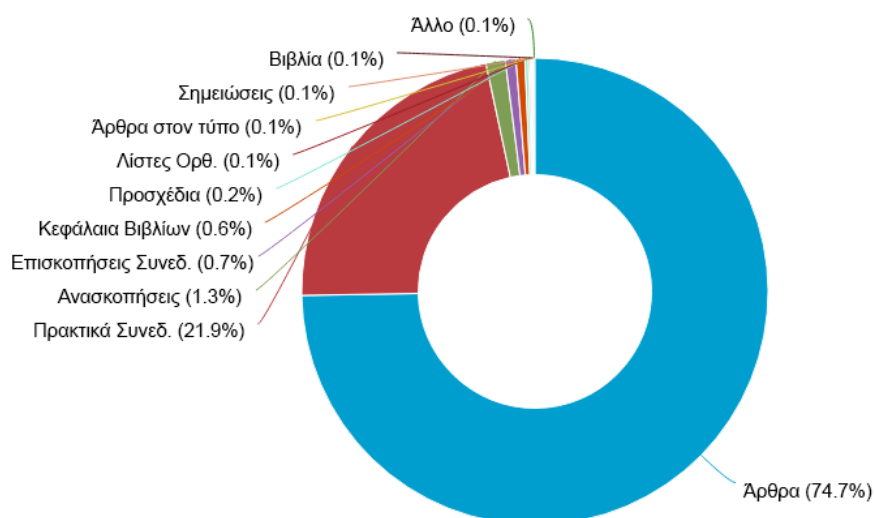
Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.17, η τεχνική MBE παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες, αλλά τα τελευταία χρόνια σημείωσε σημαντική μείωση και έφτασε σε σχεδόν ίδιο αριθμό και μικρότερο αριθμό δημοσιεύσεων με την PLD. Η τεχνική CAD παρέμεινε σε χαμηλότερα επίπεδα.

6.3. Χημικές μέθοδοι εναπόθεσης

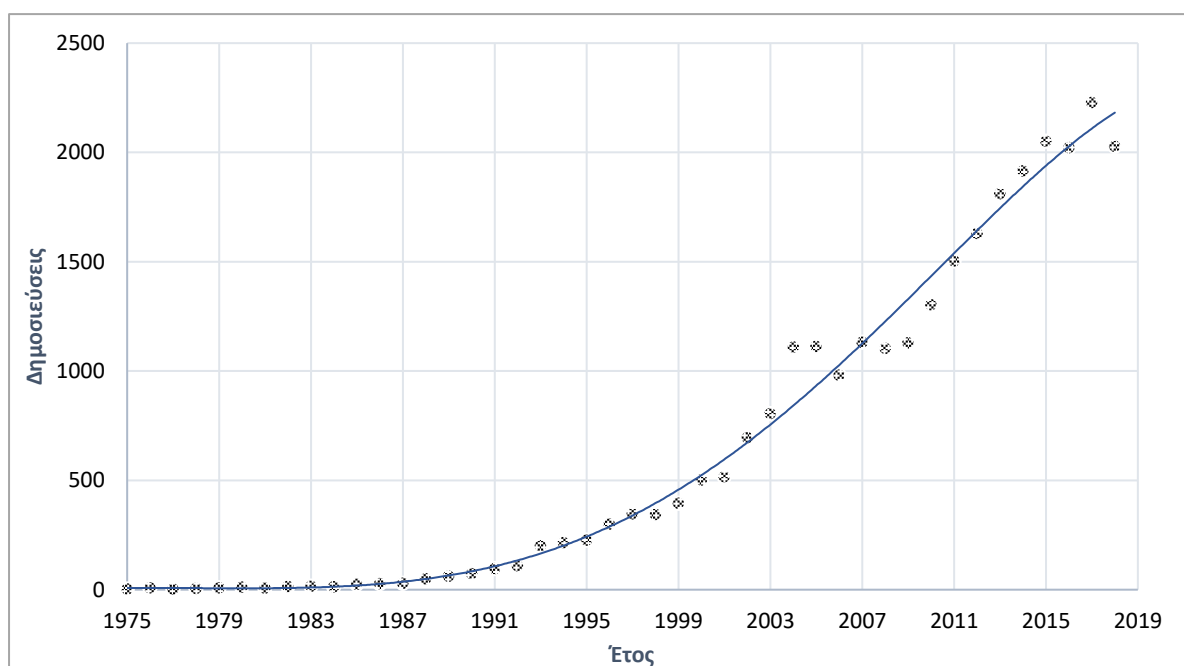
Στην κατηγορία των χημικών μεθόδων εναπόθεσης ανήκουν οι τεχνικές της χημικής εναπόθεσης ατμών και της εναπόθεσης χημικού διαλύματος. Οι τεχνικές της χημικής εναπόθεσης ατμών που θα αναλυθούν είναι η εναπόθεση ατομικού στρώματος, η εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων και η εναπόθεση ατμών με πλάσμα. Οι τεχνικές εναπόθεσης χημικού διαλύματος που θα αναλυθούν είναι η εναπόθεση μέσω βύθισης, η εναπόθεση μέσω περιδίνησης, η εναπόθεση μέσω εκτύπωσης inkjet και η εναπόθεση μέσω εκτύπωσης gravure.

Εναπόθεση ατομικού στρώματος

Για την αναζήτηση «atomic layer deposition (εναπόθεση ατομικού στρώματος)» εμφανίζονται 28.195 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 15 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 21.073 άρθρα, που αποτελούν το 74.7% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (6.173, 21.9%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (376), επισκοπήσεις συνεδρίων (208), κεφάλαια βιβλίων (177), επιστολές (63), λίστες ορθογραφικών λαθών (35), άρθρα στον τύπο (30), σημειώσεις (20), βιβλία (15), σύντομες έρευνες (10), δημοσιογραφικά άρθρα (9), αναφορές (4), επιχειρηματικά άρθρα (1), ανακλήσεις (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 98.1% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.18. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.19.



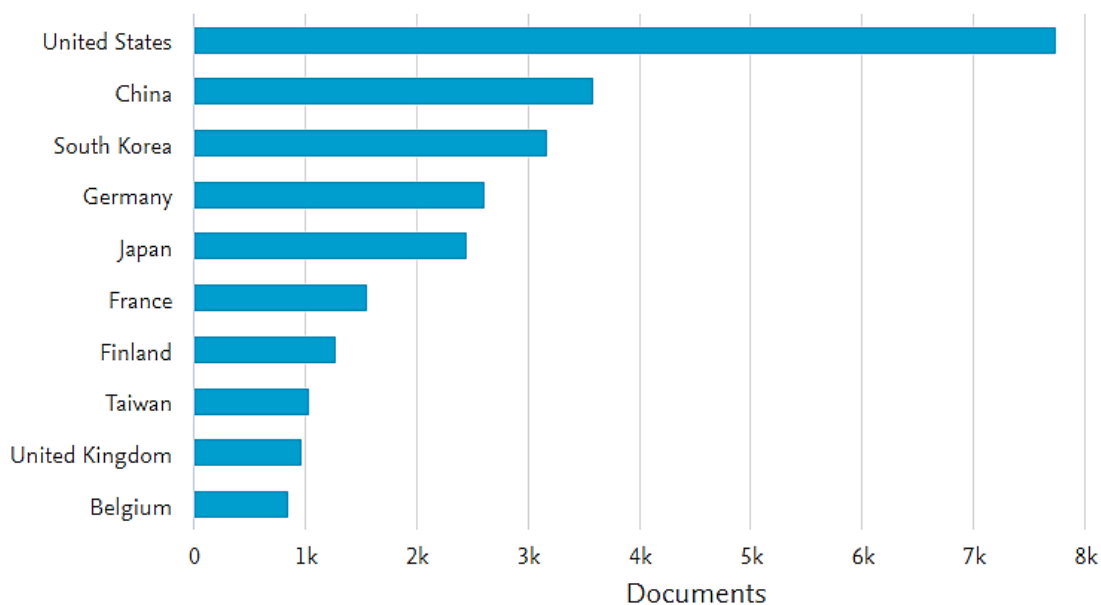
Εικόνα 6.18: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1975-2018.



Εικόνα 6.19: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «atomic layer deposition».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.19, ο αριθμός των δημοσιεύσεων το 1975 έφτανε τις τέσσερις. Στα επόμενα χρόνια παρουσίασε μια αργή αλλά συνεχόμενη αύξηση και το 1995 τελικά καταγράφηκαν 227 δημοσιεύσεις. Στην συνέχεια, ακολουθεί και πάλι ανοδική πορεία μέχρι το 2004 και φτάνει τις 1.110 εκείνη τη χρονιά. Για τα επόμενα πέντε χρόνια διατηρείται σε σχεδόν σταθερό επίπεδο και από το 2010, που καταγράφονται συνολικά 1.303 δημοσιεύσεις, αυξάνεται και πάλι. Το 2017, τα αρχεία έχουν σχεδόν διπλασιαστεί και φτάνουν τα 2.226, το οποίο αποτελεί και το μεγαλύτερο νούμερο δημοσιεύσεων μέχρι το 2018.

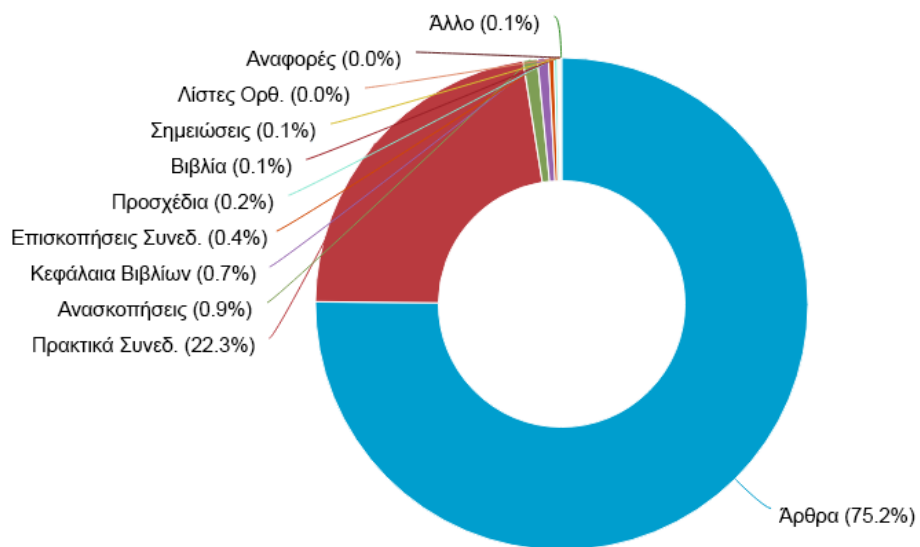
Στην Εικόνα 6.20 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 7.725 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Κίνα με 3.575 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Νότια Κορέα με 3.168 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Γερμανία (2.599), η Ιαπωνία (2.444), η Γαλλία (1.549), η Φινλανδία (1.273), η Ταϊβάν (1.027), το Ηνωμένο Βασίλειο (962) και τέλος το Βέλγιο (847).



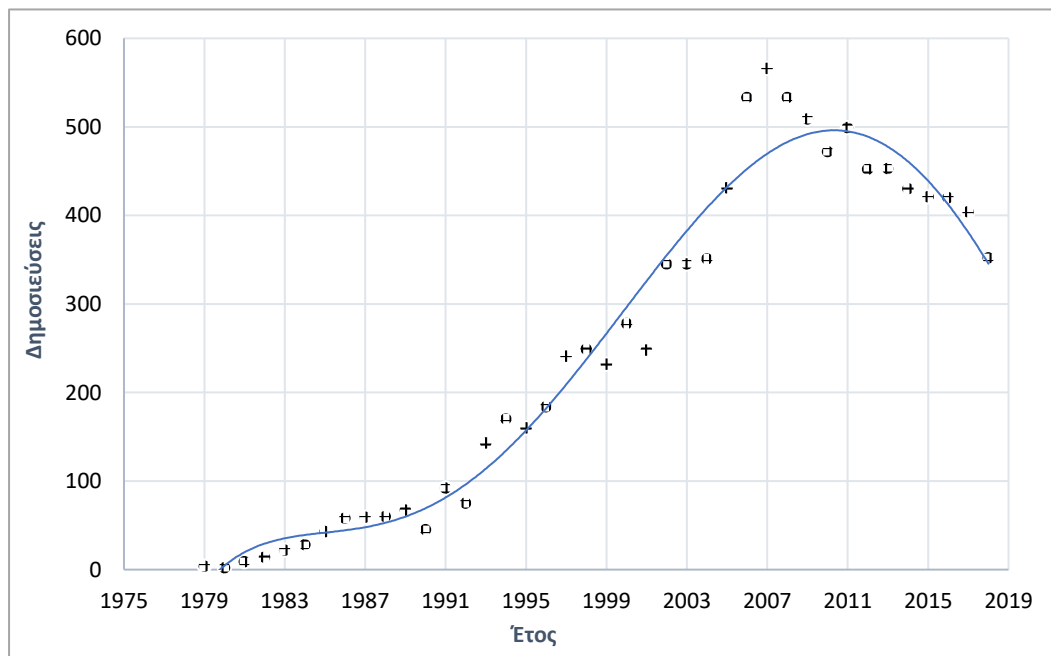
Εικόνα 6.20: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «atomic layer deposition».

Χημική εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων

Για την αναζήτηση «metal-organic chemical vapor deposition (χημική εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων)» εμφανίζονται 9.999 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 13 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1979-2018. Υπάρχουν 7.515 άρθρα, που αποτελούν το 75.2% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (2.234, 22.3%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (94), κεφάλαια βιβλίων (71), επισκοπήσεις συνεδρίων (36), επιστολές (23), βιβλία (7), σημειώσεις (6), λίστες ορθογραφικών λαθών (3), σύντομες έρευνες (3), αναφορές (3), άρθρα στον τύπο (2), δημοσιογραφικά άρθρα (2). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 95.7% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.21. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.22.



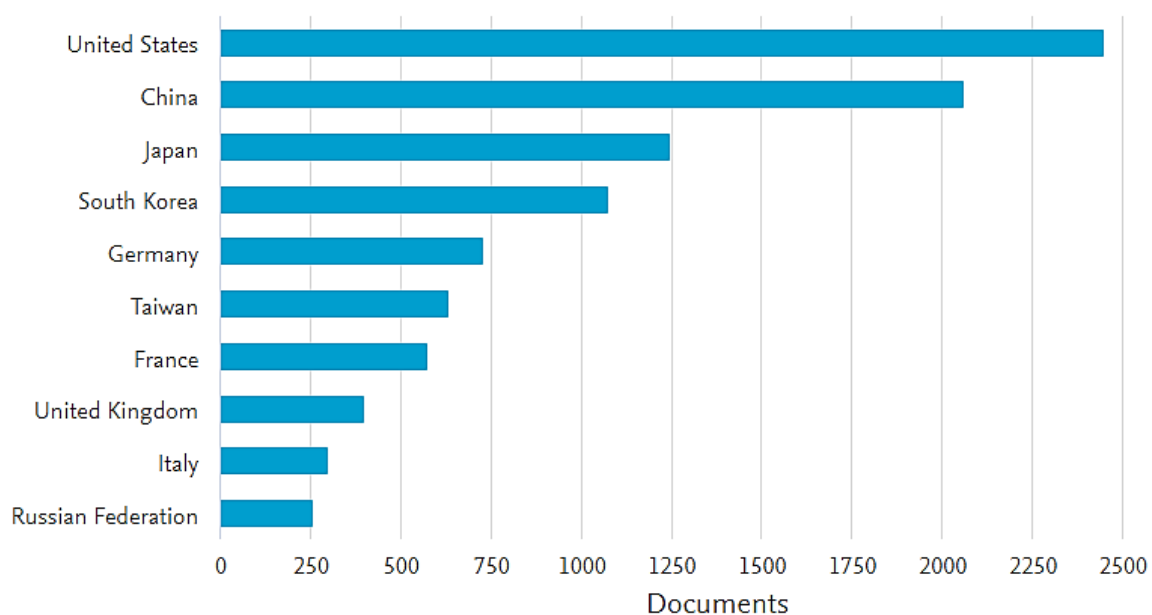
Εικόνα 6.21: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1979-2018.



Εικόνα 6.22: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1979-2018, για την αναζήτηση «metal-organic chemical vapor deposition».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.22, οι πρώτες δημοσιεύσεις για την τεχνική εναπόθεσης οργανικών μεταλλικών ενώσεων καταγράφονται το 1979. Στη επόμενα χρόνια παρουσιάζουν συνεχόμενη αύξηση και το 1995 ο αριθμός των δημοσιεύσεων φτάνει τις 160. Στη συνέχεια το νούμερο συνεχώς αυξάνεται και το 2007 φτάνει τις 566 δημοσιεύσεις. Από το 2006 όμως σημειώνεται μια σταθερή πτώση στα νούμερα, με αποτέλεσμα το 2018 τα αρχεία να υπολογίζονται στα 351.

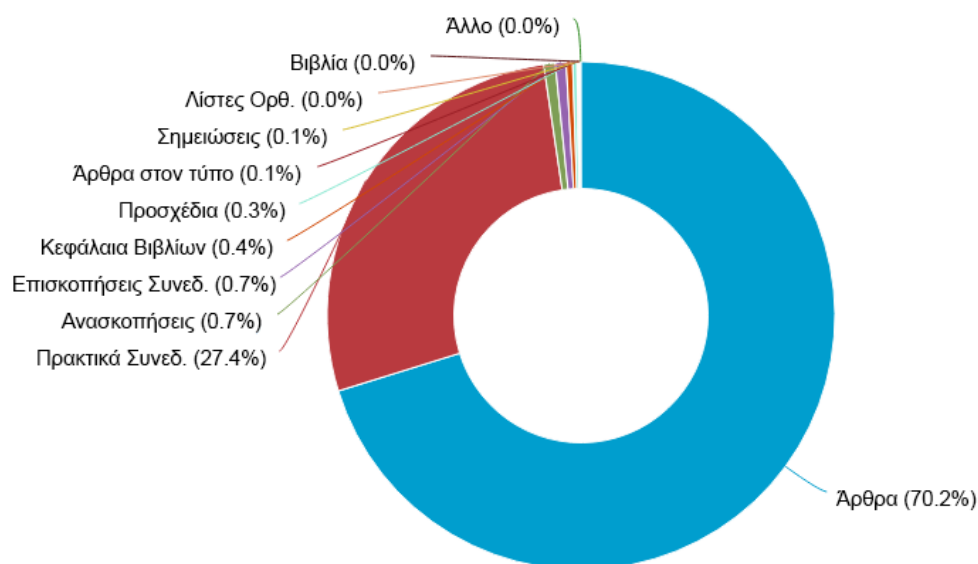
Στην Εικόνα 6.23 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 2.445 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Κίνα με 2.056 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Ιαπωνία με 1.242 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Νότια Κορέα (1.074), η Γερμανία (727), η Ταϊβάν (632), η Γαλλία (570), το Ηνωμένο Βασίλειο (396), η Ιταλία (296) και τέλος η Ρωσία (254).



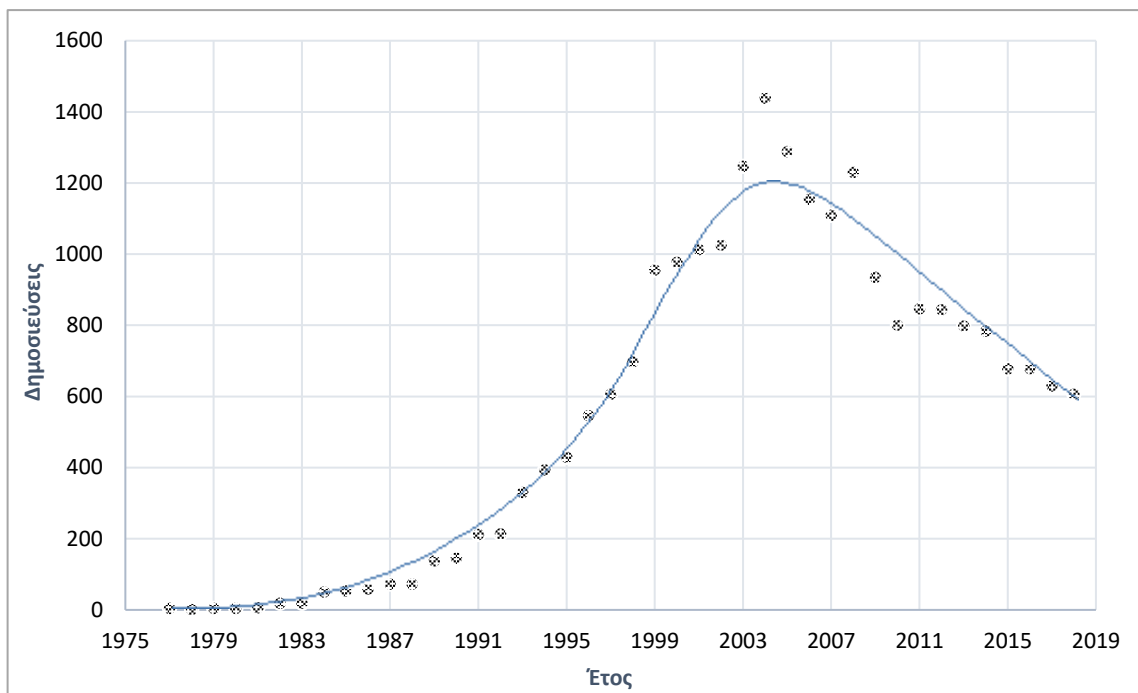
Εικόνα 6.23: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «metal-organic chemical vapor deposition».

Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα

Για την αναζήτηση «plasma enhanced chemical vapor deposition (χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα)» εμφανίζονται 23.100 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 14 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1977-2018. Υπάρχουν 16.219 άρθρα, που αποτελούν το 70.2% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (6.338, 27.4%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (169), επισκοπήσεις συνεδρίων (158), κεφάλαια βιβλίων (98), επιστολές (63), άρθρα στον τύπο (13), σημειώσεις (12), λίστες ορθογραφικών λαθών (11), βιβλία (8), σύντομες έρευνες (4), αναφορές (3), δημοσιογραφικά άρθρα (2), ανακλήσεις (2). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 95.5% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.24. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.25.



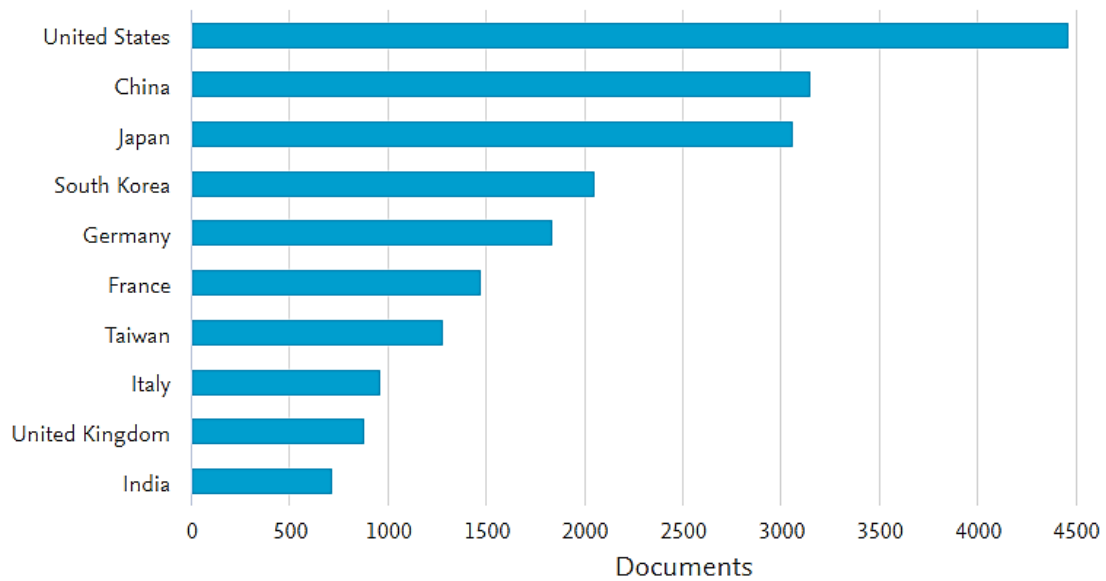
Εικόνα 6.24: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1977-2018



Εικόνα 6.25: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1977-2018, για την αναζήτηση «plasma enhanced chemical vapor deposition».

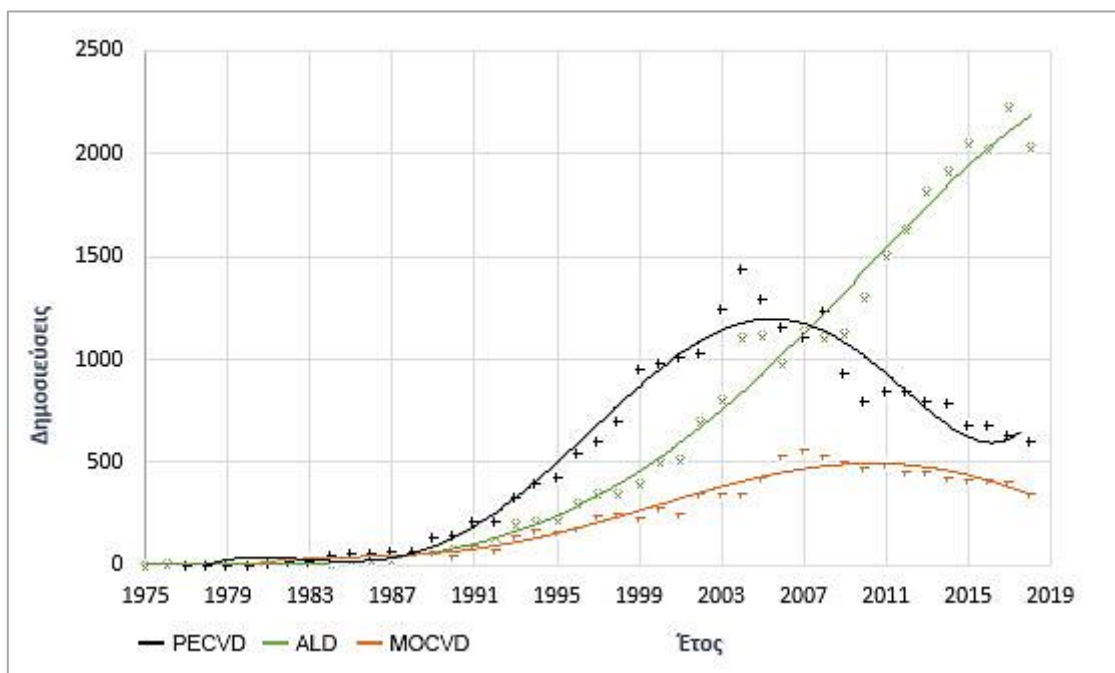
Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.25, οι πρώτες δημοσιεύσεις καταγράφονται το 1977. Στα επόμενα χρόνια ακολουθούν ανοδική πορεία και από το 1989 παρουσιάζεται μια μεγαλύτερη αύξηση, με τον αριθμό των δημοσιεύσεων να φτάνει τις 137. Μετά από πολυετή συνεχόμενη αυξητική τάση, το 2004 σημειώνεται ο μεγαλύτερος αριθμός δημοσιεύσεων, που είναι 1.438. Στα επόμενα τρία χρόνια τα νούμερα μειώνονται και η πιο απότομη μείωση παρατηρείται το 2009 με 934 δημοσιεύσεις. Έκτοτε ο αριθμός των δημοσιεύσεων κυμαίνεται σε χαμηλότερα αλλά σταθερά επίπεδα. Το 2018 καταγράφεται ο μικρότερος αριθμός δημοσιεύσεων των τελευταίων ετών, που φτάνει τις 606.

Στην Εικόνα 6.26 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 4.457 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Κίνα με 3.145 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Ιαπωνία με 3.054 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Νότια Κορέα (2.044), η Γερμανία (1.830), η Γαλλία (1.471), η Ταϊβάν (1.275), η Ιταλία (956), το Ηνωμένο Βασίλειο (878) και τέλος η Ινδία (712).



Εικόνα 6.26: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «plasma enhanced chemical vapor deposition».

Στην Εικόνα 6.19 απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της χημικής εναπόθεσης ατμών, που είναι η εναπόθεση ατομικού στρώματος (ALD), η εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων (MOCVD) και η εναπόθεση ατμών με πλάσμα (PECVD).

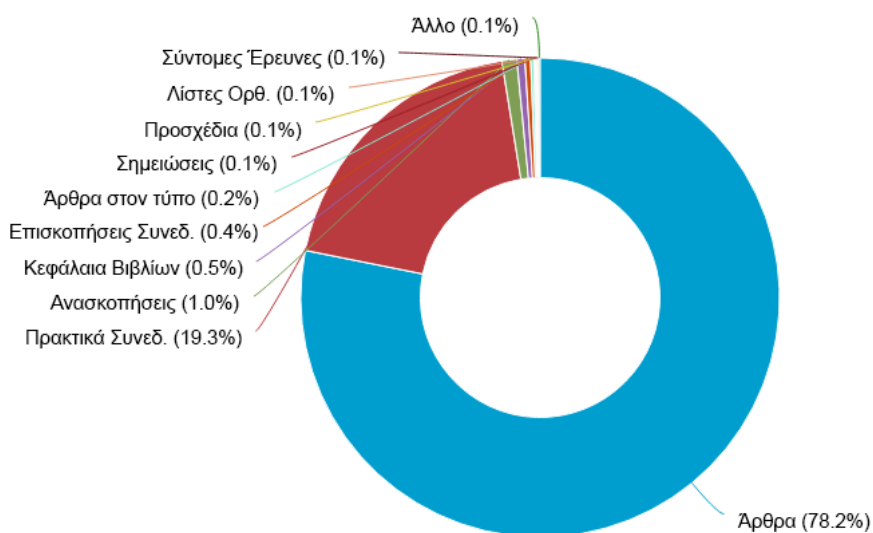


Εικόνα 6.27: Συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της χημικής εναπόθεσης ατμών.

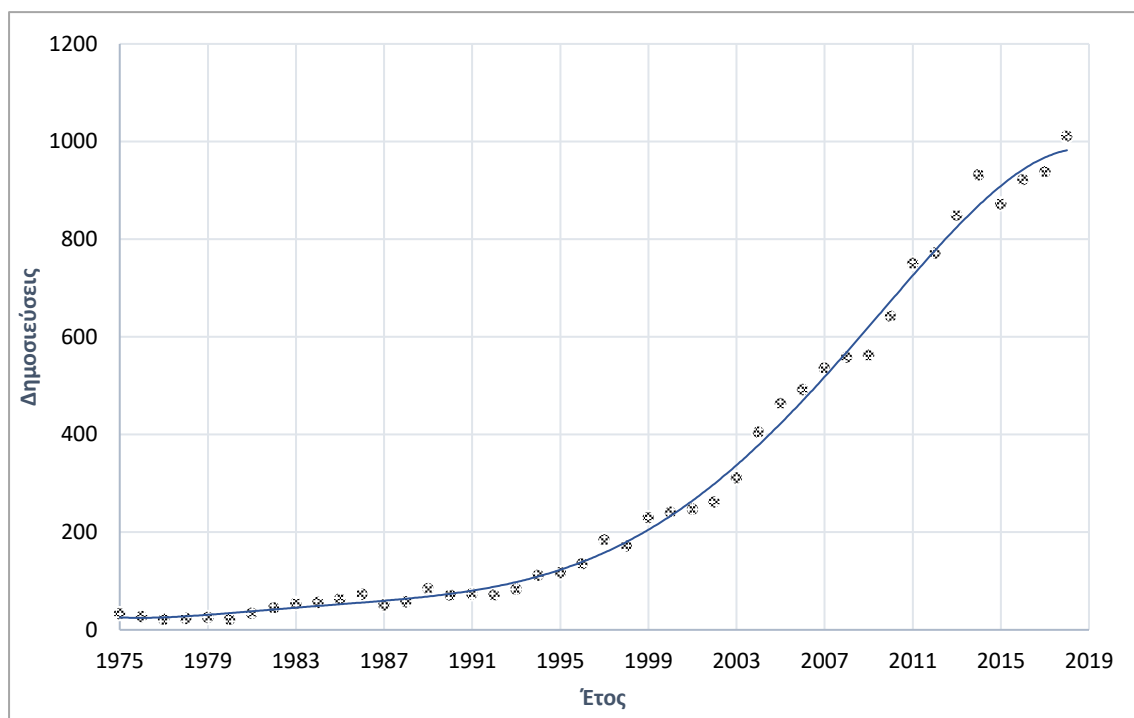
Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.27, σημαντική αύξηση παρουσίασε η τεχνική ALD, ενώ οι τεχνικές MOCVD και PECVD κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα, με την τελευταία να εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση μείωσης.

Εναπόθεση μέσω βύθισης

Για την αναζήτηση «dip coating (εναπόθεση μέσω βύθισης)» εμφανίζονται 13.680 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 13 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 10.691 άρθρα, που αποτελούν το 78.2% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (2.639, 19.3%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (139), κεφάλαια βιβλίων (74), επισκοπήσεις συνεδρίων (52), άρθρα στον τύπο (29), σημειώσεις (12), επιστολές (11), λίστες ορθογραφικών λαθών (10), σύντομες έρευνες (9), βιβλία (8), αναφορές (5), δημοσιογραφικά άρθρα (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 90.8% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.28. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.29.



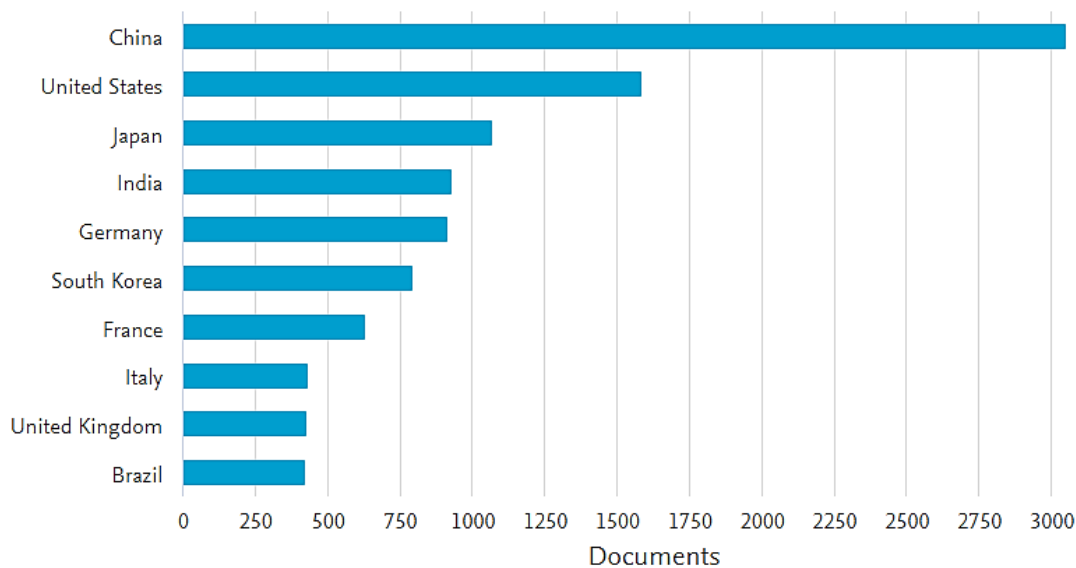
Εικόνα 6.28: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1975-2018.



Εικόνα 6.29: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «dip coating».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.29, το 1975 είχαν καταγραφεί 33 δημοσιεύσεις. Στα επόμενα χρόνια ο αριθμός κυμάνθηκε σχεδόν στα ίδια σταθερά επίπεδα και το 1997 παρουσίασε μια μεγαλύτερη αύξηση και έφτασε τις 184 δημοσιεύσεις. Από τότε οι δημοσιεύσεις ακολουθούν ανοδική πορεία με σχεδόν μηδενική μείωση ανά έτος. Το 2009 ο αριθμός αυξάνεται στις 562 δημοσιεύσεις, ενώ το 2014 φτάνει στις 932. Ο μεγαλύτερος αριθμός δημοσιεύσεων καταγράφεται το 2018 με σύνολο 1.004 αρχεία.

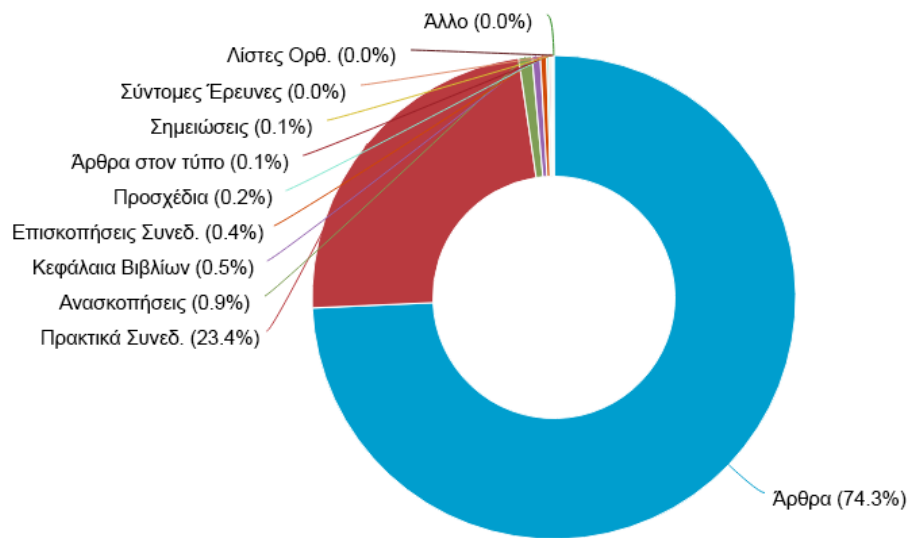
Στην Εικόνα 6.30 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτη είναι η Κίνα με 3.048 δημοσιεύσεις, ακολουθούν οι Η.Π.Α. με 1.580 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Ιαπωνία με 1.065 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Ινδία (927), η Γερμανία (913), η Νότια Κορέα (792), η Γαλλία (627), η Ιταλία (431), το Ηνωμένο Βασίλειο (422) και τέλος η Βραζιλία (419).



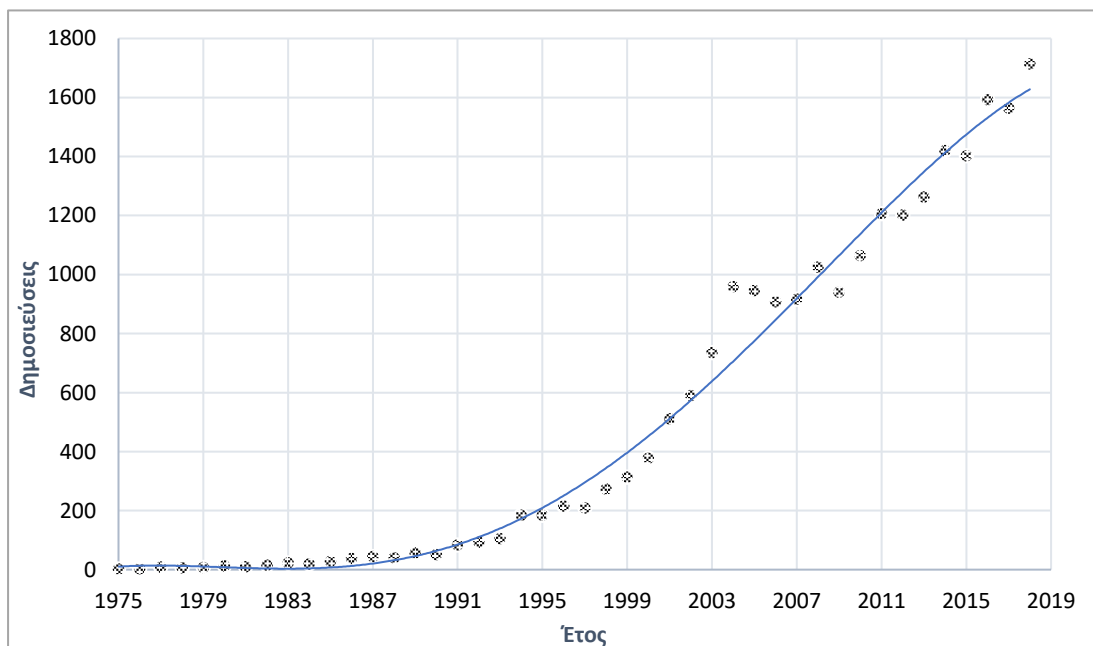
Εικόνα 6.30: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «dip coating».

Εναπόθεση μέσω περιδίνησης

Για την αναζήτηση «spin coating (εναπόθεση μέσω περιδίνησης)» εμφανίζονται 22.350 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 13 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1995-2018. Υπάρχουν 16.608 άρθρα, που αποτελούν το 74.3% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (5.222, 23.4%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (198), κεφάλαια βιβλίων (122), επισκοπήσεις συνεδρίων (95), επιστολές (35), άρθρα στον τύπο (26), σημειώσεις (20), σύντομες έρευνες (11), λίστες ορθογραφικών λαθών (7), βιβλία (3), αναφορές (1), δημοσιογραφικά άρθρα (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 95.8% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.31. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.32.



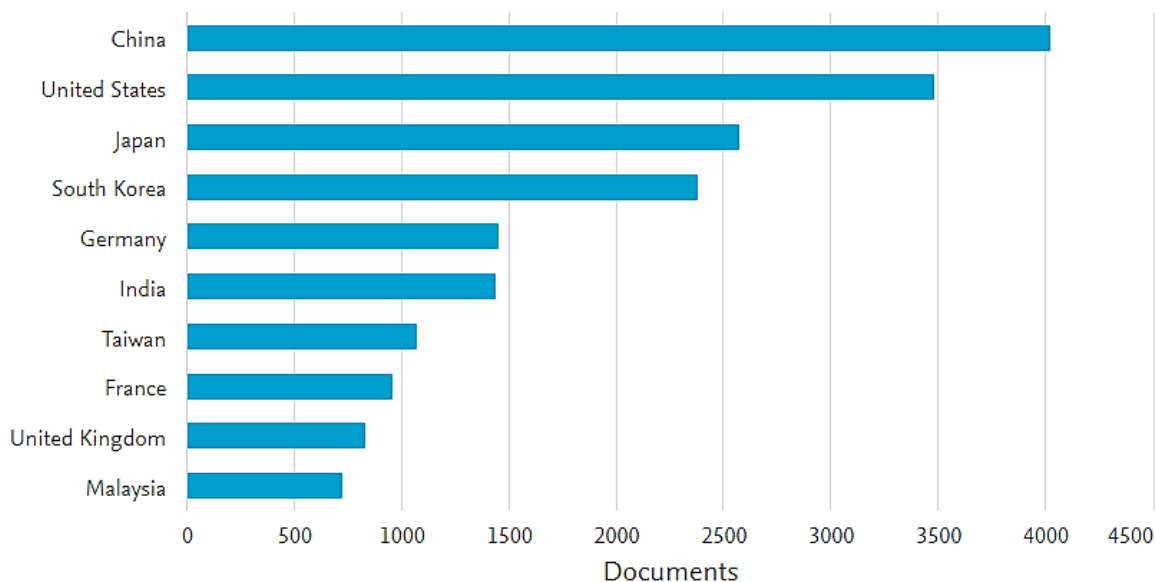
Εικόνα 6.31: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1975-2018.



Εικόνα 6.32: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «spin coating».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.32, το νούμερο των δημοσιεύσεων από το 1975, που ήταν δύο, συνεχώς αυξάνεται. Το 1994 ο αριθμός των δημοσιεύσεων φτάνει τις 184, ενώ το 2004 ο αριθμός αυξήθηκε στις 959 και διατηρείται σε σχεδόν σταθερά επίπεδα για τα επόμενα έξι χρόνια. Στην συνέχεια, από το 2011, σημειώνεται και πάλι αύξηση, με τον αριθμό των δημοσιεύσεων το έτος 2018 να αγγίζει τις 1.714 που αποτελεί και το μεγαλύτερο μέχρι σήμερα.

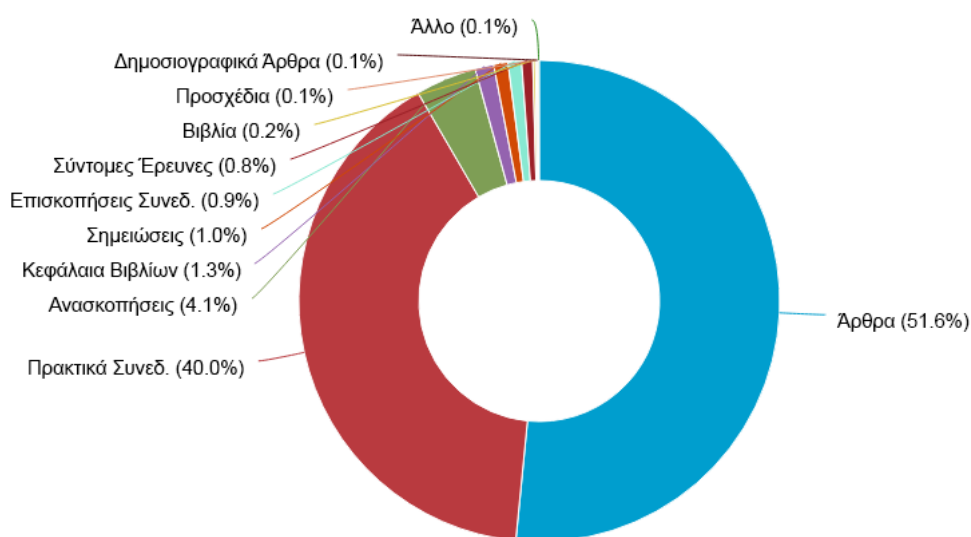
Στην Εικόνα 6.33 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus®. Πρώτη είναι η Κίνα με 4.018 δημοσιεύσεις, ακολουθούν οι Η.Π.Α. με 3.476 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Ιαπωνία με 2.573 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Νότια Κορέα (2.375), η Γερμανία (1.447), η Ινδία (1.437), η Ταϊβάν (1.068), η Γαλλία (956), το Ηνωμένο Βασίλειο (831) και τέλος η Μαλαισία (723).



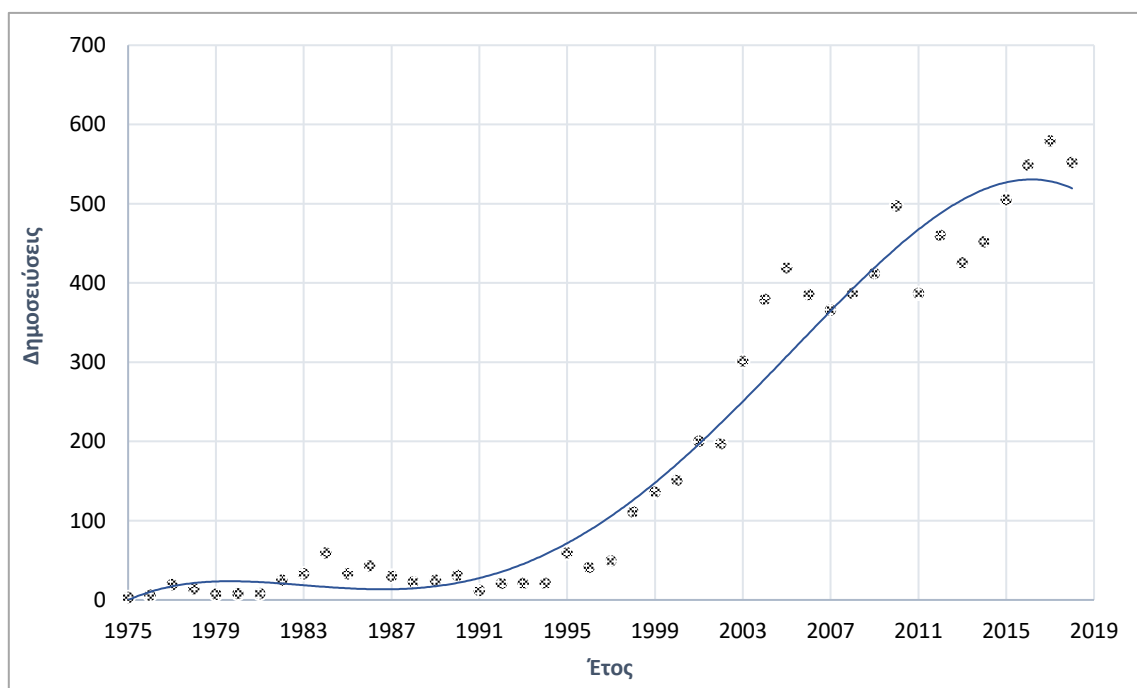
Εικόνα 6.33: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «spin coating».

Εναπόθεση μέσω εκτύπωσης ink jet

Για την αναζήτηση «ink jet printing (εναπόθεση μέσω εκτύπωσης ink jet)» εμφανίζονται 8.441 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 12 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 4.352 άρθρα, που αποτελούν το 51.6% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (3.380, 40%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (347), κεφάλαια βιβλίων (106), σημειώσεις (81), επισκοπήσεις συνεδρίων (76), σύντομες έρευνες (64), βιβλία (14), επιστολές (9), άρθρα στον τύπο (5), δημοσιογραφικά άρθρα (5), λίστες ορθογραφικών λαθών (2). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 94.3% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.34. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.35.



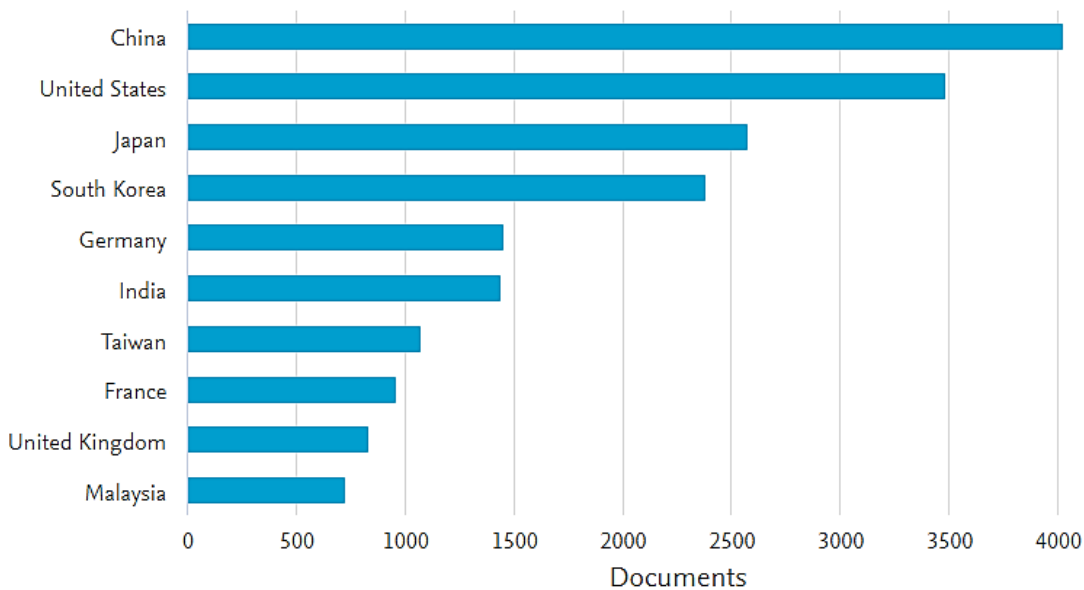
Εικόνα 6.34: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1975-2018.



Εικόνα 6.35: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «ink jet printing».

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.35, οι δημοσιεύσεις το 1975 ήταν μόλις τρεις. Η πορεία των αρχείων στα επόμενα χρόνια κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα και μόνο το 1984 ο αριθμός παρουσίασε μια μεγαλύτερη αύξηση και έφτασε τις 59 δημοσιεύσεις. Στη συνέχεια το νούμερο παρέμεινε σε χαμηλότερα επίπεδα και αυξήθηκε τελικά το 1995 ξανά στις 59 δημοσιεύσεις. Το 2003 παρουσίασε πιο απότομη αύξηση, με την καταγραφεί 300 δημοσιεύσεων. Στα επόμενα χρόνια τα νούμερα κυμάνθηκαν σε μικρότερα επίπεδα και το 2010 αυξήθηκαν και πάλι, φτάνοντας στις 497 δημοσιεύσεις. Το μεγαλύτερο νούμερο σημειώθηκε το 2017 με 579 δημοσιεύσεις.

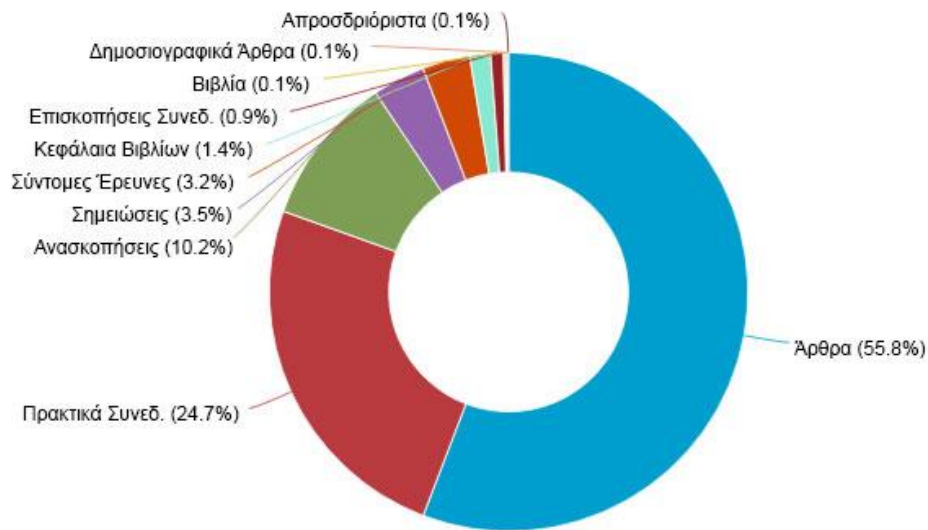
Στην Εικόνα 6.36 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus[®]. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 1.887 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Κίνα με 826 δημοσιεύσεις και τρίτο είναι το Ηνωμένο Βασίλειο με 732 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Ιαπωνία (683), η Γερμανία (651), η Νότια Κορέα (626), η Ταϊβάν (338), η Γαλλία (223), η Ιταλία (217) και τέλος η Φινλανδία (179).



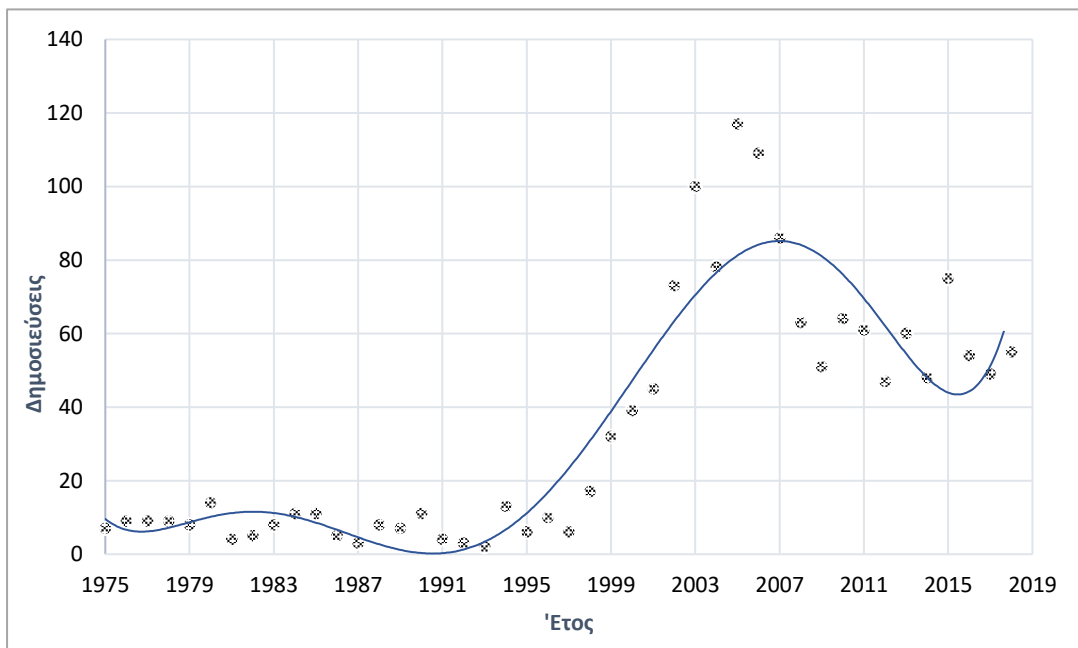
Εικόνα 6.36: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «ink jet printing».

Εναπόθεση μέσω εκτύπωσης gravure

Για την αναζήτηση «gravure printing (εναπόθεση μέσω εκτύπωσης gravure)» εμφανίζονται 1.496 αποτελέσματα στη βάση δεδομένων Scopus[®], από 10 είδη δημοσιεύσεων, για την χρονική περίοδο 1975-2018. Υπάρχουν 835 άρθρα, που αποτελούν το 55.8% των συνολικών δημοσιεύσεων, ακολουθούμενα από πρακτικά συνεδρίων (369, 24.7%). Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις είναι ανασκοπήσεις (152), σημειώσεις (53), σύντομες έρευνες (48), κεφάλαια βιβλίων (21), επισκοπήσεις συνεδρίων (13), βιβλία (2), δημοσιογραφικά άρθρα (2), απροσδιόριστα (1). Τα αγγλικά είναι η κύρια γλώσσα των δημοσιεύσεων και αποτελεί το 86.7% του συνόλου. Τα συνολικά ποσοστά των δημοσιεύσεων ανά είδος παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.37. Η πορεία των δημοσιεύσεων ανά έτος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.38.



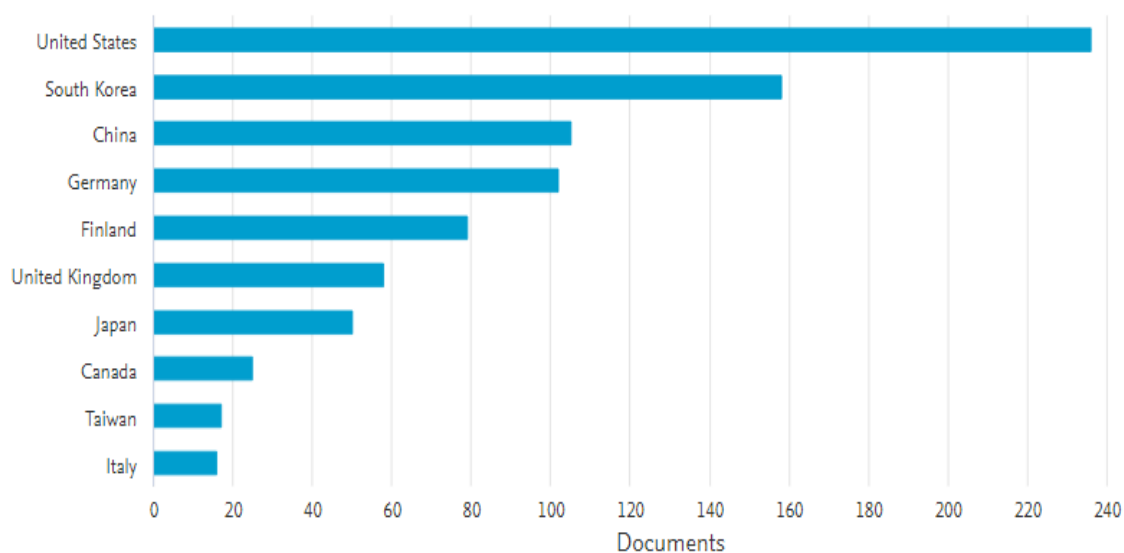
Εικόνα 6.37: Ποσοστά δημοσιεύσεων ανά είδος, για την περίοδο 1975-2018.



Εικόνα 6.38: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων ανά έτος, την περίοδο 1975-2018, για την αναζήτηση «gravure printing».

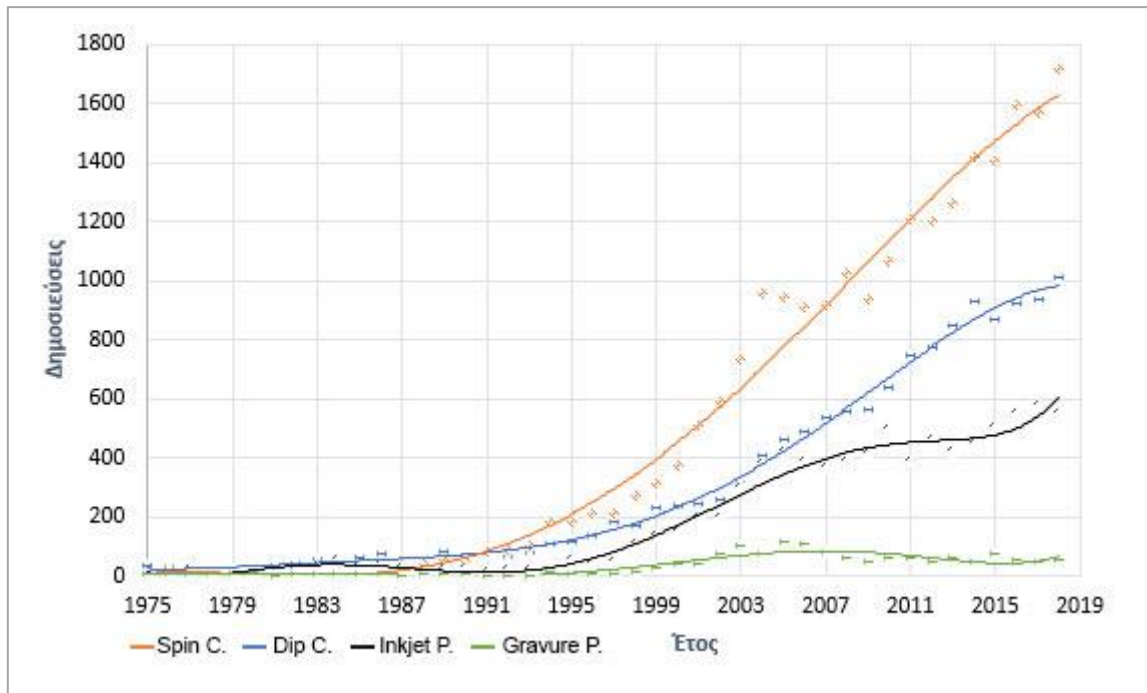
Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.38, οι δημοσιεύσεις μέχρι τις αρχές του 1990 κυμαίνονται σε σταθερά χαμηλά επίπεδα. Στα επόμενα χρόνια και ειδικά από το 1998 παρατηρούμε μια συνεχόμενη αύξηση των αρχείων, με αποτέλεσμα το 2005 να καταγράφεται το υψηλότερο νούμερο, που αγγίζει τις 117 δημοσιεύσεις. Έπειτα παρατηρείται μια μικρή πτώση με τον αριθμό των δημοσιεύσεων να μειώνεται στα επόμενα χρόνια στις 60 δημοσιεύσεις περίπου ανά έτος.

Στην Εικόνα 6.39 παρουσιάζονται οι δέκα χώρες με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, έτσι όπως έχουν διαμορφωθεί από τη βάση δεδομένων Scopus®. Πρώτες είναι οι Η.Π.Α. με 236 δημοσιεύσεις, ακολουθεί η Νότια Κορέα με 158 δημοσιεύσεις και τρίτη είναι η Κίνα με 105 δημοσιεύσεις. Στις επόμενες θέσεις βρίσκονται η Γερμανία (102), η Φινλανδία (79), το Ηνωμένο Βασίλειο (58), η Ιαπωνία (50), ο Καναδάς (25), η Ταϊβάν (17) και τέλος η Ιταλία (16).



Εικόνα 6.39: Σύγκριση των δέκα χωρών με τις περισσότερες δημοσιεύσεις, για την αναζήτηση «gravure printing».

Στην Εικόνα 6.28 απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών της εναπόθεσης χημικού διαλύματος, που είναι η εναπόθεση μέσω βύθισης, η εναπόθεση μέσω περιδίνησης, η εναπόθεση μέσω εκτύπωσης inkjet και η εναπόθεση μέσω εκτύπωσης gravure.

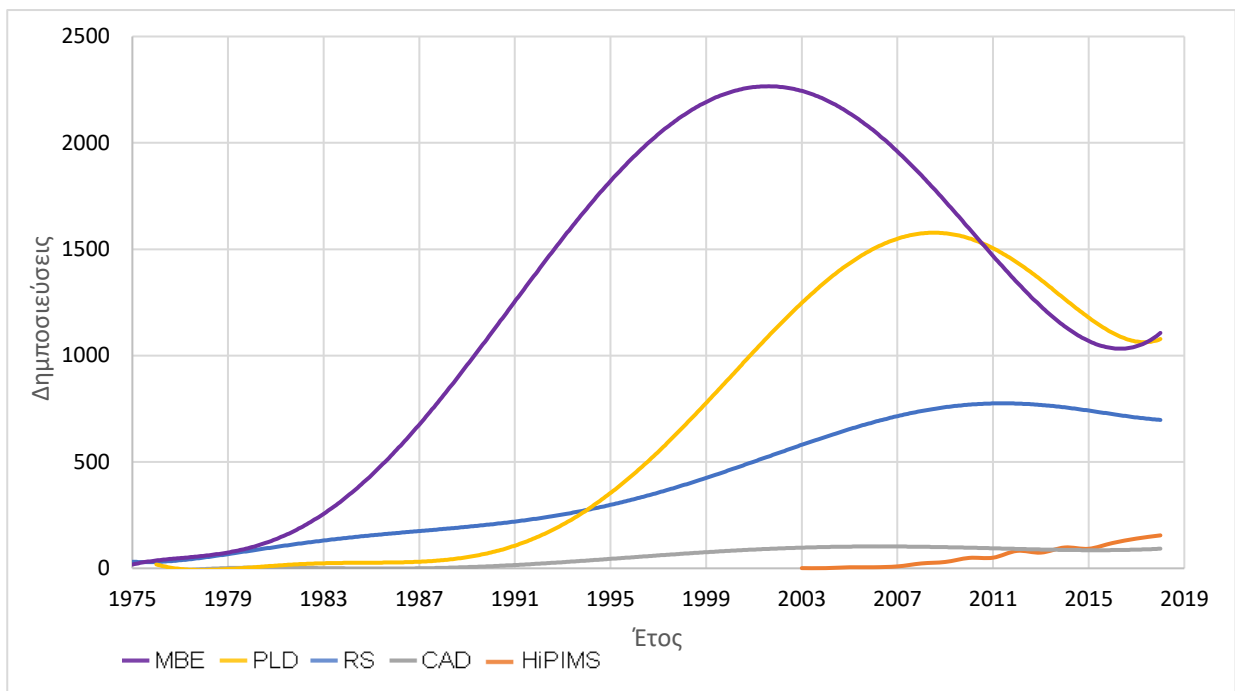


Εικόνα 6.40: Συγκριτικό διάγραμμα των τεχνικών εναπόθεσης χημικού διαλύματος.

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.40, όλες οι τεχνικές παρουσιάζουν ανοδική πορεία με την τεχνική spin coating να σημειώνει τα μεγαλύτερα νούμερα. Η τεχνική εκτύπωσης gravure κυμαίνεται σε χαμηλότερα αλλά σχεδόν σταθερά επίπεδα.

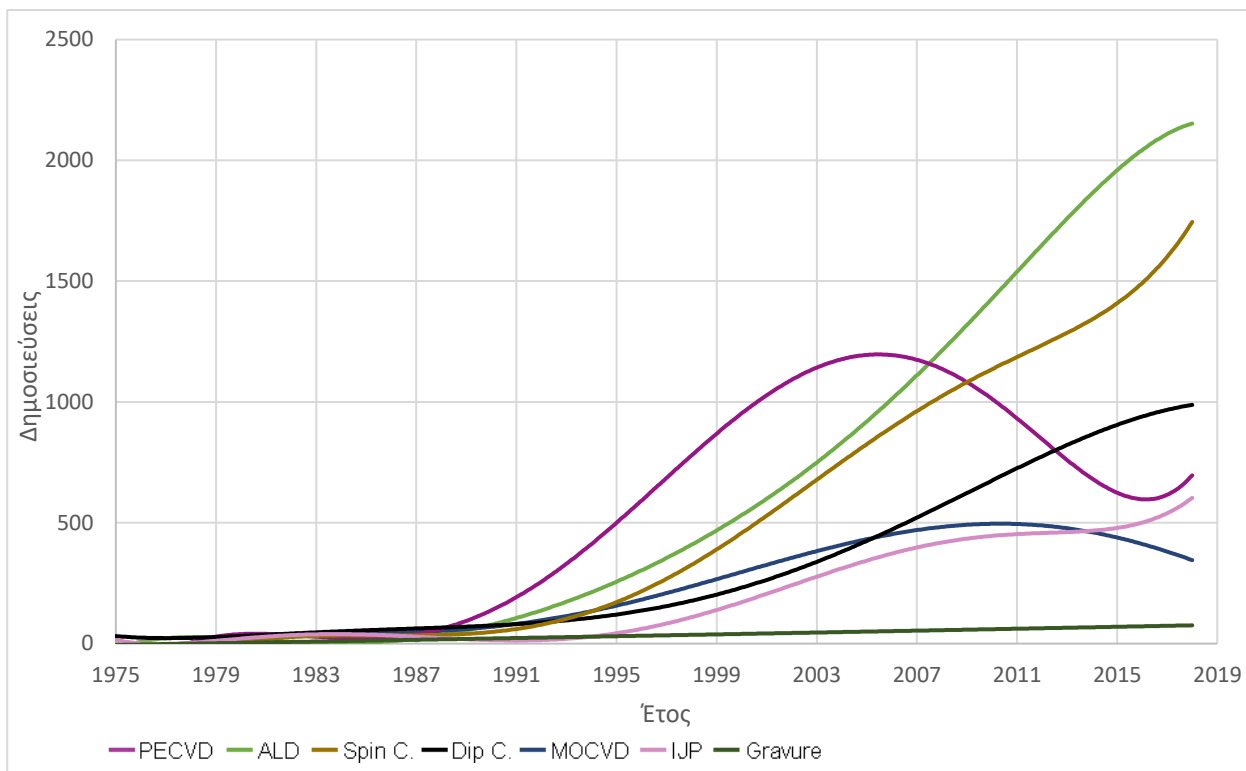
6.4. Συμπεράσματα

Από την έρευνα για την εξέλιξη των τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, έχουν προκύψει μερικά σημαντικά στοιχεία για τη χρονική περίοδο 1975-2018. Στην Εικόνα 6.41 παρουσιάζεται συνολικά η πορεία των δημοσιεύσεων για όλες τις φυσικές μεθόδους εναπόθεσης, ενώ στην Εικόνα 6.42 παρουσιάζεται η συνολική πορεία των δημοσιεύσεων για όλες τις χημικές μεθόδους εναπόθεσης.



Εικόνα 6.41: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων για τις φυσικές μεθόδους εναπόθεσης.

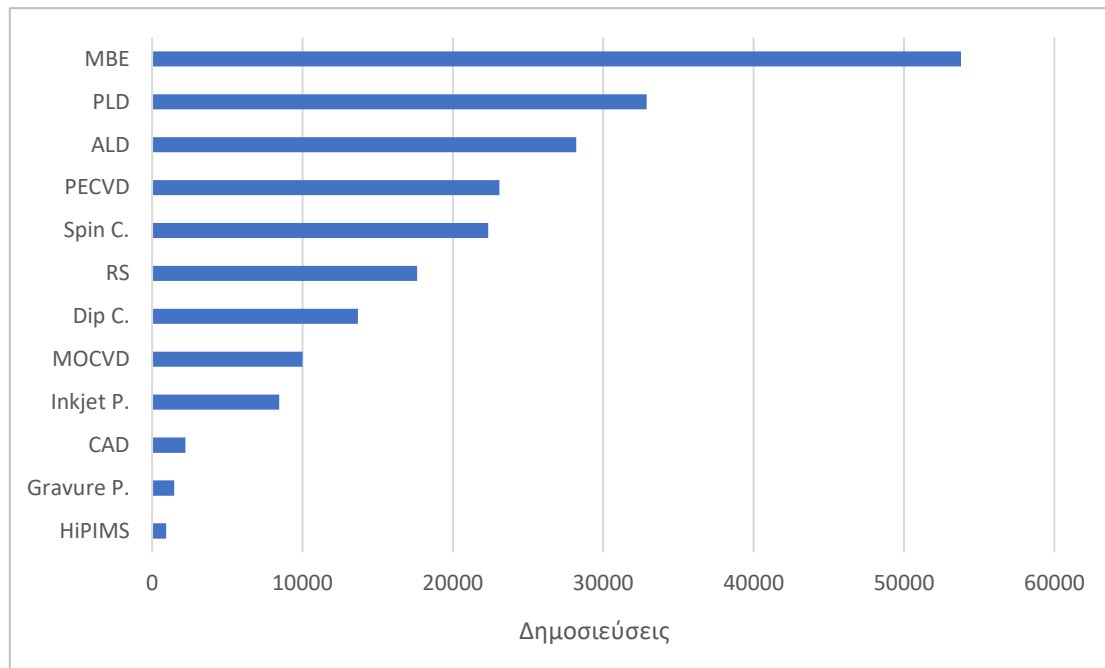
Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, παρατηρούμε πως οι δημοσιεύσεις της αντιδραστικής ιοντοβολής και της τεχνικής MBE κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα, χωρίς κάποια συγκεκριμένη τεχνική να ξεχωρίζει. Στα επόμενα χρόνια ωστόσο η τεχνική MBE παρουσίασε σημαντική άνοδο. Στις αρχές του 1990 αυξητική τάση παρουσίασε και η τεχνική PLD, ενώ ο αριθμός δημοσιεύσεων της CAD παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα. Από το 2003 και έπειτα εμφανίζεται στο γράφημα και η τεχνική HiPIMS η οποία σημειώνει μέχρι σήμερα μια μικρή ανοδική πορεία, με τον αριθμό δημοσιεύσεων ωστόσο να παραμένει σε χαμηλές τιμές. Τα τελευταία χρόνια οι τεχνικές MBE και PLD, αν και παρουσίασαν τάση μείωσης, συγκεντρώνουν πάνω από 1000 δημοσιεύσεις.



Εικόνα 6.42: Γράφημα πορείας δημοσιεύσεων για τις χημικές μεθόδους εναπόθεσης.

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 6.42, μέχρι τις αρχές του 1990 ο αριθμός των δημοσιεύσεων όλων των τεχνικών κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Στα επόμενα χρόνια όμως η τεχνική PECVD παρουσίασε μια πιο απότομη αύξηση σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές και ξεπέρασε το 2001 τις 1000 δημοσιεύσεις. Μια πιο αργή άνοδο βλέπουμε να παρουσιάζει και η τεχνική ALD. Ιδιαίτερα σημαντικό σε αυτήν την περίπτωση είναι το γεγονός πως η τεχνική δεν εμφάνισε καθόλου τάση μείωσης ξεπερνώντας σήμερα τις 2000 δημοσιεύσεις. Παρόμοια πορεία εμφάνισαν και οι τεχνικές χημικού διαλύματος. Συγκεκριμένα, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσίασε η τεχνική spin coating, η οποία έφτασε τα τελευταία χρόνια τις 1500 δημοσιεύσεις.

Στην Εικόνα 6.42 παρουσιάζεται ο συνολικός αριθμός δημοσιεύσεων για όλες τις τεχνικές. Όπως μπορούμε να δούμε τις περισσότερες δημοσιεύσεις συγκεντρώνουν οι φυσικές τεχνικές εναπόθεσης (MBE, PLD). Στη συνέχεια ακολουθούν οι τεχνικές χημικής εναπόθεσης αέριας φάσης (ALD, PECVD). Με λιγότερες δημοσιεύσεις αλλά με συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό είναι οι τεχνικές χημικής εναπόθεσης διαλύματος (spin coating, dip coating).



Εικόνα 6.42: Συνολικές δημοσιεύσεις ανά είδος τεχνικής, για τη χρονική περίοδο 1975-2018.

Όπως παρατηρούμε υπάρχει μια τεράστια ποικιλία διεργασιών και τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Οι συμβατικές διαδικασίες PVD και CVD είναι οι πιο συνηθισμένες τεχνικές για τη σύνθεση λεπτών υμενίων. Τέτοιες τεχνολογίες επεξεργασίας ωστόσο είναι πολύπλοκες και δαπανηρές. Ανάλογα με τις εφαρμογές, τα λεπτά υμένια πρέπει να πληρούν ειδικές απαιτήσεις και πολύ συχνά απαιτούνται χαμηλές πυκνότητες ελαττωμάτων. Για τις περισσότερες εφαρμογές, χρειάζονται υμένια με ειδική υφή (texture), χαμηλή πυκνότητα κόκκων και λεία επιφάνεια. Πολύ υποσχόμενες προσεγγίσεις για τη σύνθεση τέτοιων λεπτών υμενίων είναι οι διαδικασίες που χρησιμοποιούν συνδυασμό διαφορετικών διεργασιών (όπως η τεχνική PECVD) και οι τεχνικές CSD. Οι συνδυαστικές τεχνικές επιτρέπουν καλύτερο έλεγχο και προσαρμογή της μικροδομής και των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων. Οι τεχνικές CSD είναι πιο φθηνές και επιτρέπουν την εναπόθεση υμενίων με σύνθετη χημική σύσταση. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα άμεσης κατασκευής λεπτών υμενίων σε μεγάλη κλίμακα που προσφέρουν οι τεχνικές εκτύπωσης μέσω των διαδικασιών R2R.

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1

- [1.1] P. M. Martin, «Deposition Technologies: An Overview», σε *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, application and technology*, Norwich, William Andrew, 2010, pp. 1-31.
- [1.2] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, defect formation and surface evolution*, Rhode Island: Cambridge University Press, 2003.
- [1.3] Susumu International, «Manufacturing methods and characteristics of thin film resistors» [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.susumu-usa.com>. [Πρόσβαση 26/4/2019].
- [1.4] Donald L. Smith, *Thin Film Deposition: Principles and Practice*, San Francisco: McGraw-Hill Inc., 1995.
- [1.5] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, San Diego: Academic Press, 1992.
- [1.6] SlideShare, «Characterization Of Layered Structures By X Ray Diffraction Techniques», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.slideshare.net>. [Πρόσβαση 26/4/2019].
- [1.7] J. George, *Preparation of Thin Films (First Edition)*, New York: Marcel Dekker, 1992.
- [1.8] C. Glynn, C. O' Dwyer, «Solution Processable Metal Oxide Thin Film Deposition and Material Growth for Electronic and Photonic Devices», *Advanced Materials Interfaces*, 4(2), 23 January 2017.
- [1.9] J. L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes II*, London: Academic Press, 1978.
- [1.10] L. I. Maissel, R. Clang, *Handbook of Thin Film Technology*, New York: McGraw-Hill, 1970.
- [1.11] R. F. Bunshah, «Evaporation: Processes, Bulk Microstructures and Mechanical Properties», σε *Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications*, Park Ridge, Noyes Publications, 1982, pp. 157-261.
- [1.12] A. S. H. Makhlof, «Current and advanced coating technologies for industrial applications», σε *Nanocoatings and Ultra-Thin Films, edited by A. S. H. Makhlof, I. Tiginyanu*, Cambridge, Woodhead Publishing, 2011, pp. 3-23.
- [1.13] Plasma Universe, «Electric glow discharge», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.plasma-universe.com>. [Πρόσβαση 26/4/2019].
- [1.14] J. Zhao, Z. Chi, Z. Yang, X. Chen, M. S. Arnold, Y. Zhang, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, «Recent developments of truly stretchable thin film electronic and optoelectronic devices», *Nanoscale*, 10(13), pp. 1-29, 29 March 2019.
- [1.15] Market Reports, «Printed Electronics in Healthcare Market Report Disclosing Latest Trends and Advancement 2019 to 2023», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://amarketreportsjournal.com>. [Πρόσβαση 27/4/2019].
- [1.16] H. Angus MacLeod, H. Angus Macleod, *Thin-Film Optical Filters (4th Edition)*, New York: CRC Press, 2010.
- [1.17] S. Zhang, X. Zhang, «Toughness evaluation of hard coatings and thin films», *Thin Solid Films*, 520(7), pp. 2375-2389, 31 January 2012.
- [1.18] Drill Bit Grinder, «The advantages of CVD diamond coated tool», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.drillbitgrinder.com>. [Πρόσβαση 27/4/2019].

- [1.19] F. Gaspari, «Thin Films», σε *Comprehensive Energy Systems*, edited by I. Dincer, Oxford, Elsevier Inc., 2018, pp. 88-116.
- [1.20] H. Kumomi, F. G. Shi, «Deposition and processing of thin films», σε *Handbook of thin film materials*, edited by H. S. Nalwa, Los Angeles, Academic Press, 2001, pp. 319-370.
- [1.21] T. L. Mabe, J. G. Ryan, J. Wei, «Functional thin films and nanostructures for sensors», σε *Fundamentals of Nanoparticles*, edited by A. Barhoum. A. S. H. Makhlouf, Oxford, Elsevier Inc., 2018, pp. 169-213.
- [1.22] D. Esrafilzadeh, S. H. Aboutalebi, Y. M. Sabri, A. E. Kandjani, S. K. Bhargava, E. D. Gaspera, T. R. Gengenbach, A. Walker, y. Chao, C. Wang, H. Alimadadi, D. R. G. Mitchell, D. L. Officer, D. R. MacFarlane, G. G. Wallace, «Silicon as a ubiquitous contaminant in graphene derivatives with significant impact on device performance», *Nature Communications*, 9(1), pp. 1-13, December 2018.
- [1.23] E. H. Parker, *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, New York: Plenum Press, 1985.
- [1.24] A. Yanguas-Gil, N. Kumar, Y. Yang, J. R. Abelona, «Highly conformal film growth by chemical vapor deposition», *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 27(5), pp. 1244-1248, 1 September 2009.
- [1.25] S. M. Rossnagel, «Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies», *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21(5), pp. 74-87, 3 September 2003.
- [1.26] P. A. McKeowna, G. N. Peggsb, R. Whatmorea, J. Corbett, «Nanotechnology: International Developments and Emerging Products,» *CIRP Annals*, 49(2), pp. 523-545, June 2000.
- [1.27] J. A. Venebles, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [1.28] A. Wagendristel, Y. Wang, *An Introduction to Physics and Technology of Thin Films*, Singapore: World Scientific, 1994.
- [1.29] B. E. Perilloux, *Thin-Film Design*, Bellingham: SPIE Press, 2001.
- [1.30] Kurt J. Lesker Company, «Custom Thin-Film Deposition Systems & Capabilities», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.lesker.com>. [Πρόσβαση 27/4/2019].
- [1.31] W. Kern, K. K. Schuegraf, «Deposition Technologies and Applications», σε *Handbook of Thin Films Deposition*, edited by K. Seshan, Norwich, Noyes Publication, 2002, pp. 45-107.
- [1.32] T. K. Gupta, «Thin-Film Fundamentals», σε *Handbook of Thick- and Thin-Film Hybrid Microelectronics*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2003, pp. 180-220.
- [1.33] O. O. Abegunde, R. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, A. U. Ude, «Overview of thin film deposition techniques», *Materials Science*, 6(2), pp. 174-199, 13 March 2019.
- [1.34] AzoNano, «Automated Cluster System for Thin Film Deposition Processes», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.azonano.com>. [Πρόσβαση 27/4/2019].
- [1.35] J. E. Greene, «Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View», σε *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Burlington, Elsevier Inc., 2010, pp. 554-616.
- [1.36] V. S. K. Channam, «Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties», σε *PhD, Science et Génie des Matériaux*, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2017, p. 35.

[1.37] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, «Nucleation and Growth of Thin Films», σε *Surface Mobilities on Solid Materials*, New York, Plenum Press, 1983, pp. 341-404.

Κεφάλαιο 2

- [2.1] D. Depla, S. Mahieu, J. E. Greene, «Sputter Deposition Processes», σε *Handbook of deposition technologies for films and coatings (Third Edition)*, edited by P. M. Martin, Burlington, Elsevier Inc., 2010, pp. 253-294.
- [2.2] S. Rosnagel, «Sputtering and Sputter Deposition», σε *Handbook of Thin Film Deposition (Second Edition)*, edited by K. Seshan, Santa Clara, Noyes Publications, 2001, pp. 319-348.
- [2.3] Rigaku Mechatronics, «Sputtering systems», [Ηλεκτρονικό]. Διάθεσιμο: <https://en.rigaku-mechatronics.com>. [Πρόσβαση 15/7/2019].
- [2.4] K. Wasa, «Sputtering Systems», σε *Handbook of Sputter Deposition Technology*, edited by K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, Oxford, Elsevier Inc., 2012, pp. 78-138.
- [2.5] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings (Second Edition)*, Park Ridge: Noyes Publications, 1994.
- [2.6] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology*, Heidelberg: Springer, 2004.
- [2.7] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, Norwich: William Andrew, 2010.
- [2.8] R. Wördenweber, «Ferroelectric Thin Layers», σε *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, edited by P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura, Oxford, Elsevier Inc., 2011, pp. 177-205.
- [2.9] I.A. Parinov, S. H. Chang, S. Theerakulpisut, *Advanced materials - Studies and applications*, Hauppauge: Nova Science Publishers, 2015.
- [2.10] K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology (Second Edition)*, Norwich: William Andrew, 2012.
- [2.11] CNRFIN, «DC Sputtering», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.ifn.cnr.it>. [Πρόσβαση 15/7/2019].
- [2.12] J. Sarkar, *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, Norwich: William Andrew, 2013.
- [2.13] M. Hughes, «Semicore Equipment», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: www.semicore.com. [Πρόσβαση 25/6/2019].
- [2.14] J. S. Logan, «R.F. Diode Sputtering», *Thin Solid Films*, 188(2), pp. 307-321, 15 July 1990.
- [2.15] F. Shinoki, A. Itoh, «Mechanism of rf reactive sputtering», *Journal of Applied Physics*, 46(8), pp. 3381-3384, 17 March 1975.
- [2.16] J. K. Robertson, C. W. Clapp, «Removal of Metallic Deposits by High-Frequency Currents», *Nature* 132, p. 479-480, 23 September 1933.
- [2.17] R. A. Powell, S. M. Rosnagel, «PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing», *Thin Films*, 26, pp. 1-419, 23 October 1998.
- [2.18] CNRFIN, «RF Sputtering», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.ifn.cnr.it>. [Πρόσβαση 15/7/2019].

- [2.19] P. I. Odetola, P. Popoola, P. Oladijo, «Thin coating deposition by magnetron sputtering», σε *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*, edited by A. H. Pakseresht, Hershey, IGI Global, 2018, pp. 403-428.
- [2.20] G. Bräuer, «Films and Coatings: Technology and Recent Development», *Comprehensive Materials Processing*, 4, pp. 57-73, 2014.
- [2.21] K. Wasa, T. Matsushima, «Micro-Fabrication by Sputtering», σε *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, edited by K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, Oxford, Elsevier Inc., 2012, pp. 597-622.
- [2.22] S. N. Abolmasov, «Physics and engineering of crossed-field discharge devices», *Plasma Sources Science and Technology*, 21(3), pp. 1-14, 23 May 2012.
- [2.23] L.H. Mancini, C.L. Esposito, *Nanocomposites: Preparation, properties and performance*, Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009.
- [2.24] CSRI - National Aerospace Laboratories, «RF and DC Dual Chamber Magnetron Sputtering System», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.nal.res.in/en>. [Πρόσβαση 15/7/2019].
- [2.25] T. Som, D. Kanjilal, *Nanofabrication by ion-beam sputtering: Fundamentals and applications*, Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [2.26] J. J. Cuomo, S. M. Rosznagel, H.R. Kaufman, *Handbook of ion beam processing technology*, Norwich: Noyes Publications, 1989.
- [2.27] J. Li, D. Stein, C. McMullan, D. Branton, M. J. Aziz, J. A. Golovchenko, «Ion-beam sculpting at nanometre length scales», *Nature*, 412, pp. 166-169, 12 July 2001.
- [2.28] INTLVAC, «Ion Beam Etching», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://intlvac.com>. [Πρόσβαση 16/7/2019].
- [2.29] G. A. Veszi, «The modern single-layer selenium photo-electric cell», *Journal of the British Institution of Radio Engineers*, 13(4), pp. 183-189, April 1953.
- [2.30] J. E. Greene, «Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017», *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(5), pp. 1-61, 8 September 2017.
- [2.31] A. H. Simon, «Sputter Processing», σε *Handbook of Thin Film Deposition (Third Edition)*, edited by K. Seshan, Oxford, Elsevier Inc., 2012, pp. 55-88.
- [2.32] R. S. Pessoa, M. A. Fraga, L. V. Santos, N.K. A. M. Galvao, H. S. Maciel, M. Massi, «Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview», σε *Anti-Abrasive Nanocoatings*, edited by M. Aliofkhaezraei, Cambridge, Woodhead Publishing, 2015, pp. 455-479.
- [2.33] C. A. Bishop, «Reactive Sputter Deposition: Setup and Control», σε *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils (Second Edition)*, Norwich, William Andrew, 2011, pp. 375-387.
- [2.34] R. Bandorf, V. Sittinger, G. Brauer, «High Power Impulse Magnetron Sputtering - HIPIMS», *Comprehensive Materials Processing*, 4, pp. 75-99, 2014.
- [2.35] T. W. Boentoro, B. Szyszka, «Protective coatings for optical surfaces», σε *Optical Thin Films and Coatings*, edited by A. Piegari, F. Flory, Cambridge, Woodhead Publishing, 2013, pp. 540-563.
- [2.36] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, «High power impulse magnetron sputtering discharge», *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(3), pp. 1-36, 14 March 2012.

- [2.37] Y. Yuan, L. Yang, Z. Liu, Q. Chen, «High power impulse magnetron sputtering and its applications», *Plasma Science and Technology*, 20(6), pp. 1-18, 4 May 2018.
- [2.38] J. Keraudy, D. T. Nguyen, A. Ferrec, P. Jouan, «Comparison between DC and HiPIMS discharges. Application to nickel thin films», σε *Lecture Notes in Networks and Systems*, 63, New York, Springer Nature, 2019, pp. 196-203.
- [2.39] M. Hughes, «High Power Impulse Magnetron Sputtering», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: www.semicore.com. [Πρόσβαση 27/2/2019].

Κεφάλαιο 3

- [3.1] D. M. Mattox, «Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition», σε *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, Oxford, Elsevier Inc., 2010, pp. 195-236.
- [3.2] M. Faraday, «Experimental relations of gold (and other metals) to light», *Philosophical Transactions*, 247(1), pp. 145-181, 1857.
- [3.3] R. Nahrwold, «Ueber Luftelectricität», *Annalen der Physik*, 267(7), pp. 448-473, 1887.
- [3.4] A. Kundt, «Ueber die Brechungsexponenten der Metalle», *Annalen der Physik*, 270(7), pp. 469-489, 1888.
- [3.5] S. I. Shah, G. H. Jaffari, E. Yassitepe, B. Ali, «Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties», σε *Handbook of deposition technologies for films and coatings (Third Edition)*, edited by P. M. Martin, Oxford, Elsevier Inc., 2010, pp. 136-208.
- [3.6] ShinMaywa Industries, «Mechanism of the vacuum thin film coating system», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.shinmaywa.co.jp/english/index.html>. [Πρόσβαση 19/7/2019].
- [3.7] M. Parvinzadeh Gashti, E. Pakdel, F. Alimohammadi, «Nanotechnology-based coating techniques for smart textiles», σε *Active Coatings for Smart Textiles*, edited by J. Hu, Cambridge, Woodhead Publishing, 2016, pp. 243-268.
- [3.8] H. Frey, «Vacuum Evaporation,» σε *Handbook of Thin-Film Technology*, edited by H. R. Khan, Heidelberg, Springer, 2015, pp. 13-71.
- [3.9] M. Ohring, «Thin-Film Evaporation Processes», σε *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, London, Academic Press, 2002, pp. 95-144.
- [3.10] Tokyo University of Agriculture and Technology, «Film Formation by Gas Evaporation», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.tuat.ac.jp/en/>. [Πρόσβαση 19/7/2019].
- [3.11] C. V. Deshpanday, R. F. Bunshah, «Evaporation Processes», σε *Thin Film Processes II*, edited by J. L. Vossen, W. Kern, London, Academic Press, 1991, pp. 79-130.
- [3.12] R. J. Martín, P. A. Lakhtakia, «Vapor-Deposition Techniques», σε *Engineered Biomimicry*, Oxford, Elsevier Inc., 2013, pp. 383-398.
- [3.13] J. T. Yates, «Evaporation Sources», σε *Experimental Innovations in Surface Science*, New York, Springer International Publishing, 2015, pp. 437-469.
- [3.14] H. H. Sait, H. B. Ma, «An Experimental Investigation of Thin-Film Evaporation», *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 13(4), pp. 218-227, 20 July 2009.

- [3.15] Hexon Metal Technology, «Evaporation source», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.hexonmetal.com>. [Πρόσβαση 19/7/2019].
- [3.16] S. Bruschi, A. Ghiotti, «Hot Stamping», *Comprehensive Materials Processing*, 3, pp. 27-54, 2014.
- [3.17] Oxford Vacuum Science, «Thermal Evaporation», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.oxford-vacuum.com/index.htm>. [Πρόσβαση 19/7/2019].
- [3.18] J. A. Dobrowolski, A. Waldorf, R. L. Wilkinson, «A practical high capacity, high evaporation, rateresistanceheated source», *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21(3), pp. 881-885, 27 May 1982.
- [3.19] A. Belkind, «Electron beam evaporation», σε *50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters*, edited by D. M. Mattox, V. H. Mattox, Materials Park, Society of Vacuum Coaters, 2007, pp. 105-126.
- [3.20] A. Wagendriste, Y. Wang, «Thin Film Deposition Methods», σε *An introduction to physics and technology of thin film*, London, World Scientific Publishing, 1994, pp. 3-26.
- [3.21] C. A. Moore, Z. Yu, L. R. Thompson, G. J. Collins, «Laser and Electron Beam Assisted Processing», σε *Handbook of thin film deposition processes and techniques*, edited by K. Seshan, Norwich, Noyes Publications, William Andrew, 2001, pp. 349-379.
- [3.22] J. A. Venables, «Surfaces in vacuum: ultra-high vacuum techniques and processes», σε *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge, Cambridge University Press, 2003, pp. 36-60.
- [3.23] S. I. Shah, G. H. Jaffari, E. Yassitepe, B. Ali, «Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties», σε *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, edited by P. M. Martin, Norwich, William Andrew, 2010, pp. 135-252.
- [3.24] D. M. Sanders, A. Anders, «Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium», *Surface and Coatings Technology*, 133-134, pp. 78-90, November 2000.
- [3.25] Ian G. Brown, «Cathodic arc deposition of thin films», *Annual Review of Materials Science*, 28(1), pp. 243-269, August 1998.
- [3.26] J. Koskinen, «Cathodic-Arc and Thermal-Evaporation Deposition», *Comprehensive Materials Processing*, 4, pp. 3-55, 16 April 2014.
- [3.27] M. P. Delplancke-Ogletree, «Cathodic Arc Evaporation and its Applications to Thin-Film Synthesis», σε *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, edited by Y. Pauleau, Oxford, Elsevier Inc., 2006, pp. 383-410.
- [3.28] A. Anders, «Unfiltered and Filtered Cathodic Arc Deposition», σε *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, Norwich, William Andrew, 2010, pp. 466-531.
- [3.29] F. Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, A. Billard, «Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications», *Surface and Coatings Technology*, 205(23-24), pp. 5444-5453, 16 June 2011 .
- [3.30] Wikipedia, «Titanium nitride», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://en.wikipedia.org>. [Πρόσβαση 29/4/2019].
- [3.31] H. U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback, «Pulsed Laser Deposition (PLD) - A Versatile Thin Film Technique», *Advances in Solid State Physics*, 43, pp. 505-518, July 2003.

- [3.32] A. Sarangan, «Nanofabrication», σε *Fundamentals and Applications of Nanophotonics*, edited by J. W. Haus, Cambridge, Woodhead Publishing, 2016, pp. 149-184.
- [3.33] D. P. Norton, «Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Toward Applications», σε *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by R. Eason, Hoboken, Wiley, 2007, pp. 1-28.
- [3.34] S. Kumar, R. Prakash, V. K. Singh, «Synthesis, Characterization, and Applications of Europium Oxide: A Review», *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 4(11), pp. 247-257, December 2015.
- [3.35] H. Fujioka, «Pulsed Laser Deposition (PLD)», σε *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, edited by P. Rudolph, Oxford, Elsevier Inc., 2015, pp. 365-397.
- [3.36] Pioneer 180 PED System, «Neocera», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://neocera.com>. [Πρόσβαση 20/7/2019].
- [3.37] I. N. Mihailescu, E. György, «Pulsed Laser Deposition: An Overview», σε *International Trends in Optics and Photonics*, edited by T. Asakura, New York, Springer, 1999, pp. 201-214.
- [3.38] R. A. Kubiak, S. M. Newstead, P. Sullivan, «The Technology and Design of Molecular Beam Systems», σε *Molecular Beam Epitaxy*, edited by R. F.C. Farrow, Park Ridge, Noyes Publications, 1995, pp. 1-103.
- [3.39] S. Franchi, «Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects», σε *Molecular Beam Epitaxy*, edited by M. Henini, Oxford, Elsevier Inc., 2013, pp. 1-46.
- [3.40] Nanoscience Founders & Fine Analysis, «Physical and Chemical Growth techniques», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.nffa.eu>. [Πρόσβαση 22/7/2019].
- [3.41] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, S. Franchi, «Molecular Beam Epitaxy: An Overview», *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 3, pp. 480-522, 2011.
- [3.42] J. Orton, T. Foxon, «Machine Technology», σε *Molecular Beam Epitaxy: A short history*, Oxford, Oxford University Press, 2015, pp. 75-103.
- [3.43] J. R. Arthur, «Molecular beam epitaxy», *Surface Science*, 500(1-3), pp. 189-217, 16 March 2002.
- [3.44] Wikipedia, «Molecular-beam epitaxy», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://en.wikipedia.org>. [Πρόσβαση 4/29/2019].
- [3.45] A. J. Ptak, «Principles of Molecular Beam Epitaxy», σε *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, edited by P. Rudolph, Oxford, Elsevier Inc., 2015, pp. 161-192.
- [3.46] W. S. Knodle, R. Chow, «Molecular Beam Epitaxy: Equipment and Practice», σε *Handbook of Thin Film Deposition (Second Edition)*, edited by H. S. Nalwa, Santa Clara, Noyes Publication, 2002, pp. 381-444.
- [3.47] V. A. Shchukin, D. Bimberg, «Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces», *Reviews of Modern Physics*, 71(4), pp. 1125-1171, July 1999.
- [3.48] B. Bauer, A. Rudolph, M. Soda, A. Fontcuberta I Morral, J. Zweck, D. Schuh, E. Reiger, «Position controlled self-catalyzed growth of GaAs nanowires by molecular beam epitaxy», *Nanotechnology*, 21(43), pp. 1-5, 29 September 2010.

Κεφάλαιο 4

- [4.1] P. O'Brien, «Chemical Vapor Deposition,» σε *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Oxford, Pergamon Press, 2001, pp. 1173-1176.
- [4.2] J. O. Carlsson, P. M. Martin, «Chemical Vapor Deposition», σε *Handbook of deposition technologies for films and coatings, edited by P. M. Martin*, Burlington, William Andrew, 2010, pp. 314-361.
- [4.3] Md. Bellah, S. M. Christensen, S. M. Iqbal, «Nanostructures for Medical Diagnostics», *Journal of Nanomaterials*, 2012(2), pp. 1-21, 19 October 2012.
- [4.4] A. C. Jones, M. L. Hitchman, «Overview of Chemical Vapour Deposition», σε *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, London, RSC Publishing, 2009, pp. 1-36.
- [4.5] J. R. Creighton, P. Ho, «Introduction to Chemical Vapor Deposition», σε *Chemical Vapor Deposition*, Geauga County, ASM International, 2001, pp. 1-22.
- [4.6] D. A. Jameel, «Thin Film Deposition Processes», *International Journal of Modern Physics and Applications*, 1(4), pp. 193-199, 17 August 2015.
- [4.7] H. O. Pierson, «Fundamentals of Chemical Vapor Deposition», σε *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*, Park Ridge, Noyes Publication, 1999, pp. 36-67.
- [4.8] TheGadgetBlog, «Differentiating Physical Vapor Deposition from Chemical Vapor Deposition», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://thegadgetblog.com>. [Πρόσβαση 24/7/2019].
- [4.9] A. Rockett, «Chemical Vapor Deposition», σε *The materials science of semiconductors*, New York, Springer, 2008, pp. 573-608.
- [4.10] H. O. Pierson, «CVD Processes and Equipment», σε *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*, Park Ridge, Noyes Publication, 1999, pp. 108-144.
- [4.11] K. H. Dahmen, «Chemical Vapor Deposition», σε *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, edited by R. A. Meyers, Massachusetts, Academic Press, 2003, pp. 787-808.
- [4.12] L. A. Chow, «Equipment and Manufacturability Issues in Chemical Vapor Deposition Processes», σε *Handbook of Thin Film Deposition, edited by K. Seshan, D. Schepis*, Burlington, William Andrew, 2018, pp. 269-316.
- [4.13] Sh.K. Amin, M. Hassan, S. A. El-Sherbiny, H. Abdallah, «An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes», *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(12), pp. 7708-7721, 12 September 2016.
- [4.14] I. V. Shishkovsky, P. N. Lebedev, «Chemical and physical vapor deposition methods for nanocoatings», σε *Nanocoatings and Ultra-Thin Films, edited by A. S. H. Makhoulf, I. Tiginyanu*, Cambridge, Woodhead Publishing, 2011, pp. 57-77.
- [4.15] D. M. Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, Norwich: Noyes Publication, 2004.
- [4.16] Open Learn, «Chemical vapour deposition (CVD),» [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.open.edu/openlearn/>. [Πρόσβαση 26/7/2019].
- [4.17] Y. Kajikawa, «Roughness evolution during chemical vapor deposition», *Materials Chemistry and Physics*, 112(2), pp. 311-318, 1 December 2008.
- [4.18] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, «Chemical Vapor Deposition of Metals: Part 1. An Overview of CVD Processes», *Chemical Vapor Deposition*, 1(1), pp. 8-23, July 1995.

- [4.19] S. Biira, P. L. Crouse, H. Bissett, T. T. Hlatshwayo, J. H. van Laar, J. B. Malherbe, «Design and fabrication of a chemical vapour deposition system with special reference to ZrC layer growth characteristics», *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 117(10), pp. 931-938, October 2017.
- [4.20] G. Wahl, P. B. Davies, R. F. Bunshah, B. A. Joyce, C. D. Bain, G. Remmers, F. C. Walsh, K. Hieber, J. Sundgren, P. K. Bachmann, S. Miyazawa, A. Thelen, H. Strathmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [4.21] S. K. Griffiths, R. H. Nilson, «Chemical Vapor Infiltration: Optimization of Processing Conditions», σε *Chemical Vapor Deposition*, edited by J. H. Park, T. S. Sudarshan, Materials Park, ASM International, 2001, pp. 183-204.
- [4.22] Sucotec, «CVD Process», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.sucotec.ch>. [Πρόσβαση 26/7/2019].
- [4.23] D. M. Dobkin, M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition*, New York: Springer Science, Business Media, 2003.
- [4.24] Nanomat, «CVD Equipment», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.nanomat.com.tr/en/cvd-systems>. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.25] H. C. M. Knoop, S. E. Potts, A. A. Bol, W. M. M. Kessels, «Atomic Layer Deposition», σε *Handbook of Crystal Growth*, edited by T. Nishinaga, Oxford, Elsevier Inc., 2015, pp. 1101-1134.
- [4.26] R. W. Johnson, A. Hultqvist, S. F. Bent, «A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications», *Materials Today*, 17(5), pp. 236-246, May 2014.
- [4.27] G. N. Parsons, J. W. Elam, S. M. George, S. Haukka, H. Jeon, M. Leskelä, P. Poodt, M. Ritala, S. M. Rossnagel, «History of atomic layer deposition and its relationship with the American Vacuum Society», *Journal of vacuum science and technology A*, 31(5), pp. 1-11, September 2013.
- [4.28] Crystal Display Systems Ltd, «Impressive Thin Film Electroluminescent Displays, TFEL», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://crystal-display.com>. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.29] A. Pakkala, M. Putkonen, «Atomic Layer Deposition», σε *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, edited by P. M. Martin, Norwich, William Andrew, 2010, pp. 364-391.
- [4.30] Laser Optics Resource Guide, «An Introduction to Optical Coatings», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.edmundoptics.eu>. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.31] C. A. Bishop, «Atomic Layer Deposition», σε *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils (Second Edition)*, Norwich, William Andrew, 2011, pp. 331-336.
- [4.32] M. Ritala, M. Leskelä, «Atomic layer deposition», σε *Handbook of Thin Films*, Massachusetts, Academic Press, 2002, pp. 103-159.
- [4.33] Beneq Oy, «Latest developments in large scale ALD coating», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: www.beneq.com. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.34] K. Matsumoto, Y. Yano, H. Tokunaga, A. Ubukata, G. Piao, A. Mishima, T. Ikenaga, Y. Tomita, T. Tabuchi, «MOCVD growth of nitride semiconductors», σε *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs) (Second Edition)*, edited by J. J. Huang, H. C. Kuo, S. C. Shen, Sawston, Woodhead Publishing, 2018, pp. 25-41.
- [4.35] Materials Science and Technology Division, «2-Dimensional Materials», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.nrl.navy.mil>. [Πρόσβαση 26/7/2019].
- [4.36] M. Razeghi, «Growth Technology», σε *The MOCVD challenge (Second Edition)*, edited by Y. Xu, J. P. Leburton, London, CRC Press, 2011, pp. 23-43.

- [4.37] P. D. Dapkus, «Metalorganic Chemical Vapor Deposition for the Fabrication of Nanostructure Materials», *VLSI Electronics Microstructure Science*, 24, pp. 63-106, June 1994.
- [4.38] eLearn Central, «Institute of Electronics and Photonics», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://uef.fe.i.stuba.sk/moodle/mod/book/view.php?id=7920&chapterid=141>. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.39] K. Zhang, Y.C. Lin, J. A. Robinson, «Synthesis, Properties, and Stacking of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides», *Semiconductors and Semimetals*, 96, pp. 189-219, 2016.
- [4.40] Saha Institute of Nuclear Physics, «Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE)», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.saha.ac.in/web/>. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.41] R. D. Dupuis, «Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)», σε *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, edited by R. A. Meyers, Massachusetts, Academic Press, 2003, pp. 495-511.
- [4.42] Y. Hamedani, P. Macha, T. J. Bunning, R. R. Naik, M. C. Vasudev, «Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future», σε *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*, edited by S. Neralla, London, IntechOpen, 2016, pp. 247-280.
- [4.43] D. M. Mattox, «Plasmas and Plasma Enhanced CVD», σε *The Foundations of Vacuum Coating Technology (Second Edition)*, Norwich, William Andrew, 2018, pp. 61-86.
- [4.44] University of Michigan, «Plasma enhanced chemical vapor deposition», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: http://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Main_Page. [Πρόσβαση 1/5/2019].
- [4.45] P. R. Cabarrocas, «Amorphous Films, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition», σε *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, edited by K. H. Buschow, R. W. Cahn, P. Veysière, Oxford, Pergamon, 2001, pp. 157-160.
- [4.46] M. R. Wertheimer, «Plasma Processing and Polymers: A Personal Perspective», *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(3), pp. 363-376, May 2014.
- [4.47] F. Jansen, «Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition», σε *Handbook of Vacuum Science and Technology*, edited by D. M. Hoffman, B. Singh, J. H. Thomas, Massachusetts, Academic Press, 1998, pp. 711-730.
- [4.48] L. Martinu, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, «Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings», σε *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, edited by P. M. Martin, Norwich, William Andrew, 2010, pp. 392-465.

Κεφάλαιο 5

- [5.1] M. Bäcker, A. Baumann, O. Brunkahl, M. Erbe, T. Schneller, «Digital Encyclopedia of Applied Physics», John Wiley & Sons, Hoboken, 2019.
- [5.2] Q. Zhang, D. Sando, V. Nagarajan, «Chemical route derived bismuth ferrite thin films and Nanomaterials», *Journal of Materials Chemistry C*, 4(19), pp. 4092-4124, April 2016.
- [5.3] J. E. ten Elshof, «Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides», σε *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, edited by G. Koster, M. Huijben, G. Rijnders, Cambridge, Woodhead Publishing, 2015, pp. 69-93.
- [5.4] R. W. Schwartz, M. Narayanan, «Chemical Solution Deposition - Basic Principles», σε *Solution Processing of Inorganic Materials*, edited by D. B. Mitzi, Hoboken, John Wiley & Sons, 2009, pp. 33-68.

- [5.5] H. Dislich, E. Hussmann, «Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products.», *Thin Solid Films*, 77(1-3), pp. 129-140, 6 March 1981.
- [5.6] J. Livage, «Basic Principles of Sol-Gel Chemistry,» σε *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, edited by M. A. Aegerter, M. Mennig, New York, Springer, 2004, pp. 3-14.
- [5.7] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, «Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors», *Thin Solid Films*, 77(1-3), pp. 107-118, 6 March 1981.
- [5.8] H. Kostlin, R. Jost, W. Lems, «Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films», *Physica Status Solidi A*, 29(1), p. 87-93, 16 May 1975.
- [5.9] J. Fukushima, K. Kodaira, T. Matsushita, «Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds», *Journal of Materials Science*, 19(2), p. 595-598, February 1984.
- [5.10] D. A. Payne, K. D. Budd, S. K. Dey, «Sol-gel processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT and PLZT thin films», *British Ceramic Proceedings*, 36, p. 107-121, January 1985.
- [5.11] Wikipedia, «Sol-gel process», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: https://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel_process. [Πρόσβαση 2/5/2019].
- [5.12] T. Schneller, «Simple Alkoxide Based Precursor Systems», σε *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide*, edited by T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, New York, Springer, 2013, pp. 3-28.
- [5.13] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre, «Solution processing of transparent conductors: from flask to film», *Chemical Society Reviews*, 40(11), pp. 5406-5441, 17 June 2011.
- [5.14] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, «Solution-derived textured oxide thin films - A review», *Superconductor Science and Technology*, 19(2), pp. 1-21, 4 January 2006.
- [5.15] B. Mridula, P. C. Su, «Chemical Solution Deposition Technique of Thin Film Ceramic Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells», σε *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, edited by N. Nikitenkov, London, IntechOpen, 2016, pp. 319-343.
- [5.16] R. W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, «Chemical solution deposition of electronic oxide films», *Comptes Rendus Chimie*, 7(5), pp. 433-461, 18 May 2004.
- [5.17] University of Pennsylvania, «Researchers use 'spin coating' to prevent cracking in nanoparticle films», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://phys.org>. [Πρόσβαση 30/7/2019].
- [5.18] D. Haas, D. Birnie, M. Zecchino, J. Figueroa, «The effect of radial position and spin speed on striation spacing in spin on glass coatings», *Journal of Materials Science Letters*, 20(19), pp. 1763-1766, October 2001.
- [5.19] P. Glaser, C. G. Pantano, «Effect of the H₂O/TEOS ratio upon the preparation and nitridation of silica sol/gel films», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63(2), pp. 209-221, February 1984.
- [5.20] R. Wördenweber, «Deposition technologies, growth and properties of high-T_c films», σε *High-Temperature Superconductors*, edited by X. G. Qiu, Cambridge, Woodhead Publishing, 2011, pp. 3-37.
- [5.21] R. W. Schwartz, «Chemical solution deposition of perovskite thin films», *Chemistry of Materials*, 9(11), pp. 2325-2340, 9 September 1997.
- [5.22] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York: Academic Press Inc., 2013.

- [5.23] B. G. Rao, D. Mukherjee, B. M. Reddy, «Novel approaches for preparation of nanoparticles», σε *Nanostructures for Novel Therapy*, edited by D. Ficai, A. M. Grumezescu, Oxford, Elsevier Inc., 2017, pp. 1-36.
- [5.24] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, «The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis», *Materials Horizons*, 3(2), pp. 91-112, 15 December 2015.
- [5.25] R. W. Vest, «Metallo-organic decomposition (MOD) processing of ferroelectric and electro-optic films: A review», *Ferroelectrics*, 102(1), pp. 53-68, 15 January 1990.
- [5.26] S. Ebnesajjad, A. H. Landrock, «Adhesive Applications and Bonding Processes», σε *Adhesives Technology Handbook (Third Edition)*, Norwich, William Andrew, 2015, pp. 206-234.
- [5.27] E. B. Gutoff, E. D. Cohen, «Water- and solvent-based coating technology», σε *Multilayer Flexible Packaging*, edited by J. R. Wagner, Norwich, William Andrew, 2016, pp. 163-184.
- [5.28] G. Wypych, «Fillers in different processing methods», σε *Handbook of Fillers (Fourth Edition)*, Toronto, ChemTec Publishing, 2016, pp. 793-821.
- [5.29] SCH Technologies, «Equipment bundles», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.conformalcoating.co.uk>. [Πρόσβαση 2/5/2019].
- [5.30] L. W. McKeen, «Application of Liquid Coatings», σε *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition)*, Norwich, William Andrew, 2016, pp. 171-183.
- [5.31] H. Dislich, P. Hinz, «History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), pp. 11-16, March 1982.
- [5.32] Allentown Optical, «Allentown Optical’s NEW Dip Coater Producing Superior AR coatings», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.allentownoptical.com>. [Πρόσβαση 2/5/2019].
- [5.33] W. J. Lau, «Spin Coating», σε *Encyclopedia of Membranes (3)*, edited by E. Drioli, L. Giorno, New York, Springer, 2016, pp. 1727-1730.
- [5.34] FindLight Blog, «AR Coating Techniques: Thin Film Deposition Methods», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.findlight.net/blog/>. [Πρόσβαση 2/5/2019].
- [5.35] M. V. Kelso, N. K. Mahenderkar, Q. Chen, J. Z. Tubbesing, J. A. Switzer, «Spin coating epitaxial films», *Science*, 364(6436), pp. 166-169, 12 April 2019.
- [5.36] J. F. Taylor, «Spin coating: An overview», *Metal Finishing*, 99(1), pp. 16-21, 9 March 2001.
- [5.37] M. D. Tyona, «A theoretical study on spin coating technique», *Advances in Materials Research*, 2(4), pp. 195-208, 9 April 2013.
- [5.38] Laurell Technologies Corporation, «Spin Coaters and Spin Processors», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: www.laurell.com. [Πρόσβαση 2/5/2019].
- [5.39] A. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, «Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk», *Journal of Applied Physics*, 29(5), pp. 858-862, May 1958.
- [5.40] J. Y. Na, B. Kang, D. H. Sin, K. Cho, Y. Don Park, «Understanding Solidification of Polythiophene Thin Films during Spin-Coating: Effects of Spin-Coating Time and Processing Additives», *Scientific Reports*, 5(1), pp. 1-14, 24 August 2015.
- [5.41] S. Chung, K. Cho, T. Lee, «Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors», *Advanced Science*, 6(6), pp. 1-27, January 2019.
- [5.42] Nanowerk, «Inkjet printing of single-crystal films», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.nanowerk.com>. [Πρόσβαση 31/7/2019].

- [5.43] E. Tekin, P. Smith, U. S. Schubert, «Inkjet Printing as a Deposition and Patterning Tool for Polymers and Inorganic Particles», *Soft Matter*, 4(4), pp. 703-713, 26 February 2008.
- [5.44] A. Matavz, B. Malic, «Inkjet printing of functional oxide nanostructures from solution-based inks», *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87(1), pp. 1-21, 5 June 2018.
- [5.45] J. Alaman, R. Alicante, J. I. Pena, C. Sanchez-Somolinos, «Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications», *Materials*, 9(11), pp. 1-47, 10 November 2016.
- [5.46] A. Besgan, V. Zöllmer, R. Kun, E. Pál, L. Walder, M. Busse, «Inkjet Printing as a Flexible Technology for the Deposition of Thermoelectric Composite Structures», *Procedia Technology*, 15, pp. 99-106, 1 October 2014.
- [5.47] News Atlas, «Solar cells created with inkjet technology», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://newatlas.com>. [Πρόσβαση 2/5/2019].
- [5.48] G.D. Martin, S.D. Hoath, I. M. Hutchings, «Inkjet printing - The physics of manipulating liquid jets and drops», *Journal of Physics Conference Series*, 105(1), pp. 1-15, April 2008.
- [5.49] A. Soleimani-Gorgani, «Inkjet Printing», σε *Printing on Polymers*, edited by J. Izdebska, S. Thomas, Norwich, William Andrew, 2016, pp. 231-246.
- [5.50] R. Szentgyorgyvolgyi, «Gravure Printing», σε *Printing on Polymers*, edited by J. Izdebska, S. Thomas, Norwich, William Andrew, 2016, pp. 199-215.
- [5.51] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, F. C. Krebs, «Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells», *Materials Today*, 15(2), pp. 36-49, 24 February 2019.
- [5.52] B. E. Kahn, «Patterning Processes for Flexible Electronics», *Proceedings of the IEEE*, 103(4), pp. 497-517, 19 May 2015.
- [5.53] P. W. Brazis, D. Gamota, J. Zhang, J. Szczech, «Patterning Techniques for Solution Deposition», σε *Solution Processing of Inorganic Materials*, edited by D. B. Mitzi, Hoboken, John Wiley & Sons, 2009, pp. 379-401.
- [5.54] N. Kapur, R. Hewson, A. Sleigh, J. Summers, «A Review of Gravure Coating Systems», *Converttech & e-Print*, 1(4), pp. 56-60, July 2011.
- [5.55] D. Deganello, «Printing techniques for the fabrication of OLEDs», σε *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)*, edited by A. Buckley, Cambridge, Woodhead Publishing, 2013, pp. 360-385.
- [5.56] T. Dunn, «Rotogravure Printing», σε *Manufacturing Flexible Packaging*, Oxford, Elsevier Inc., 2015, pp. 13-25.
- [5.57] Indiamart, «Rubber Nip Roller», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.indiamart.com>. [Πρόσβαση 2/8/2019].
- [5.58] B. Roth, R. Søndergaard, F. C. Krebs, «Roll-to-roll printing and coating techniques for manufacturing large-area flexible organic electronics», σε *Handbook of Flexible Organic Electronics*, edited by S. Logothetidis, Cambridge, Woodhead Publishing, 2015, pp. 171-197.
- [5.59] Exporters India, «Roto Printing Machine», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.exportersindia.com>. [Πρόσβαση 2/8/2019].
- [5.60] M. Caironi, T. D. Anthopoulos, Y. Y. Noh, J. Zaumseil, «Organic and hybrid materials for flexible electronics», *Advanced Materials*, 25(31), pp. 4208-4209, 21 August 2013.
- [5.61] Y. Zhao, Y. Guo, Y. Liu, «25th Anniversary Article: Recent Advances in n-Type and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors», *Advanced Materials*, 25(38), pp. 5372-5391, 27 August 2013.

- [5.62] O. Ostroverkhova, «Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications», *Chemical Reviews*, 116(22), pp. 13279-13412, 10 October 2016.
- [5.63] Vilnius University, «Organic Optoelectronics», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.vu.lt/en/>. [Πρόσβαση 3/9/2019].
- [5.64] Y. W. Su, S. C. Lan, K. H. Wei, «Organic photovoltaics», *Materials Today*, 15(12), pp. 554-562, December 2012.
- [5.65] X. Xu, L. Sun, K. Shen, S. Zhang, «Organic and hybrid organic-inorganic flexible optoelectronics: Recent advances and perspectives», *Synthetic Metals*, 256(2019), pp. 1-20, 15 March 2019.
- [5.66] K. J. Choi, J. Y. Lee, J. Park, Y. S. Seo, «Multilayer slot-die coating of large-area organic light-emitting diodes», *Organic Electronics*, 26, pp. 66-74, 14 July 2015.
- [5.67] ScienceABC, «What Is OLED and how does it work», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.scienceabc.com>. [Πρόσβαση 3/9/2019].