

**Атомно-слоевое
осаждение (Atomic Layer
Deposition, ALD) для
научных и промышленных
применений**

ALD – основы технологии

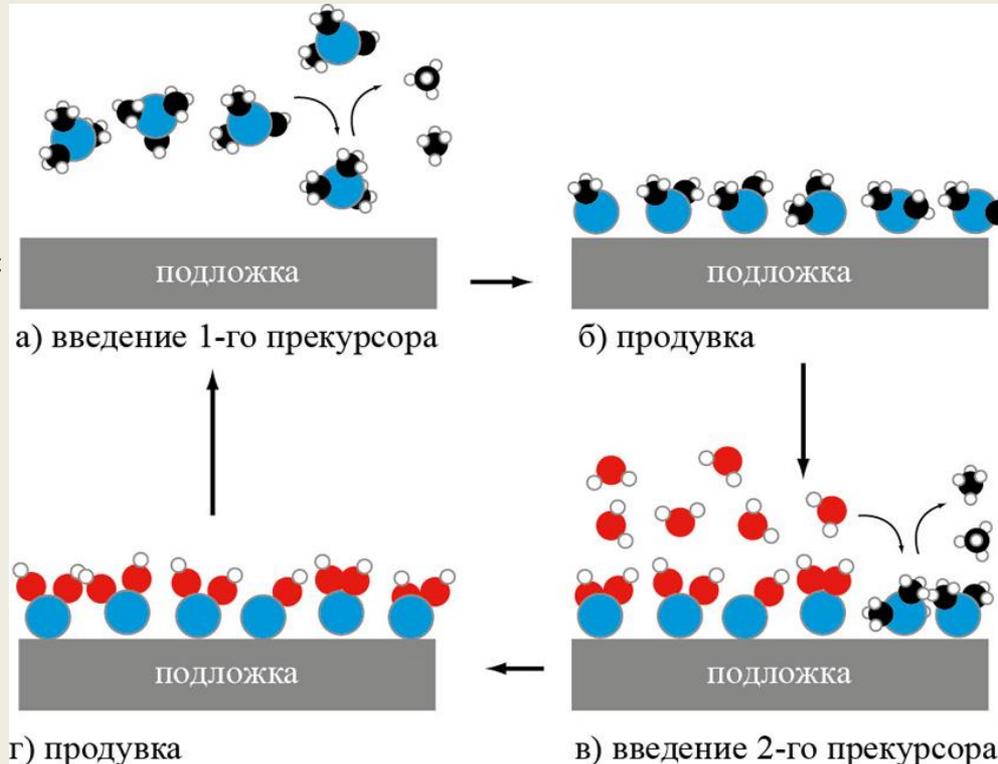
Что такое ALD?

- **Atomic Layer Deposition** (атомно-слоевое осаждение) = физико-химический метод нанесения сверхтонких нано плёнок из газовой фазы, плёнки обладают высокой однородностью и конформностью
- Основан на поверхностно-контролируемых и самонасыщаемых реакциях адсорбции между поверхностью и газовыми прекурсорами
- Рост плёнок осуществляется за счет последовательного нанесения атомных слоев что позволяет точно контролировать толщину плёнки и ее химический состав
- Вакуумный процесс (обычно **1-10 мбар**) при повышенной температуре (обычно **200-400 °C**; с использованием плазменного ALD возможно нанесение нано плёнок даже при температуре близкой к комнатной)

Принцип технологии ALD

На примере формирования одного слоя Al_2O_3

а) Напуск триметилалюминия (ТМА) в реакционную камеру, где молекулы реагируют и закрепляются на поверхности подложки. Процесс идет до тех пор, пока все активные группы поверхности не прореагируют с молекулами ТМА.



б) Через камеру пропускается инертный газ, который удаляет газообразные продукты реакции и оставшиеся реагенты.

г) Через камеру пропускается инертный газ, который удаляет газообразные продукты реакции и оставшиеся реагенты.

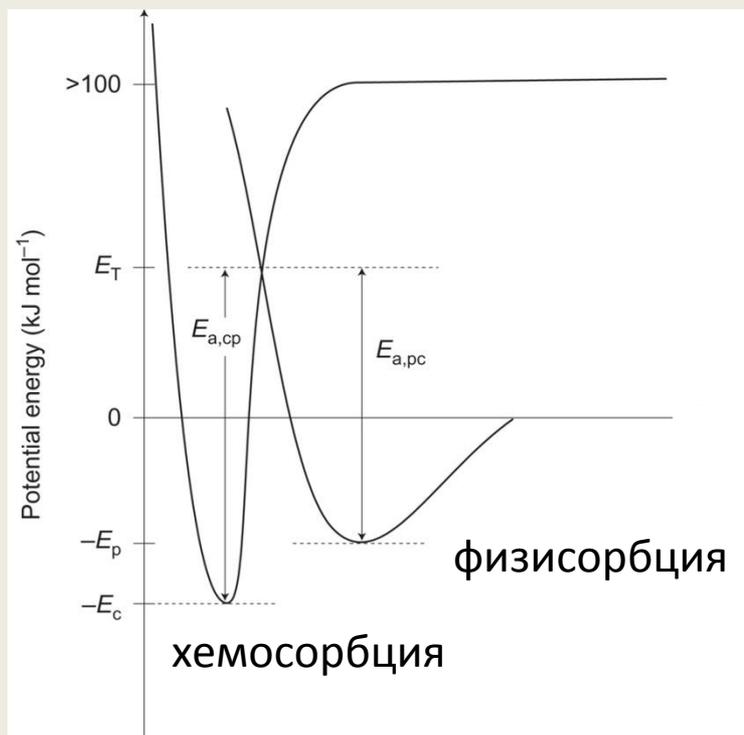
в) Напуск паров воды в реакционную камеру, где молекулы воды реагируют с поверхностью подложки, образуя слой оксида алюминия.

Выше описанные 4 этапа представляют собой один ALD цикл. Требуемая толщина пленки достигается путем повторения ALD цикла необходимое количество раз.

(Условия ALD Al_2O_3 процесса: Давление: 0.1–10 мбар или атмосферное; Температура: 50 - 500°C)

Физико-химические основы ALD

Суть ALD заключается в реализации в неравновесных условиях химических реакций на поверхности твердого тела между подводимыми извне реагентами и поверхностными функциональными группами (ФГ) подложки



Потенциал Леннарда-Джонса для взаимодействия молекул газа с поверхностью

Скорость процесса хемосорбции описывается уравнением:

$$d[A]_s / dt = v_A(1 - [A]_s / N(A)_s) - [A]_s R(A)_s, \quad (4.1)$$

где $[A]_s$ — концентрация на поверхности твердого тела; v_A — скорость, с которой A_g подлетает к поверхности (A_g — элемент A в газовой фазе); $N(A)_s$ — максимальная плотность насыщения A на поверхности твердого тела, то есть число адсорбционных центров для A ; $R(A)_s$ — вероятность десорбции A с поверхности с эффективной энергией активации $E(A)_s$:

После интегрирования получаем

$$[A]_s = \frac{N_0(A)_s}{1 + R(A)_s N(A)_s / v_A} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0(A)}\right) \right). \quad (4.3)$$

Поскольку вероятность десорбции мала, особенно в начальные моменты процесса, то

$$[A]_s = N(A)_s \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0(A)}\right) \right), \quad (4.4)$$

где t — время выдержки A_g в реакторе; $t_0(A) = N(A) / v_A$.

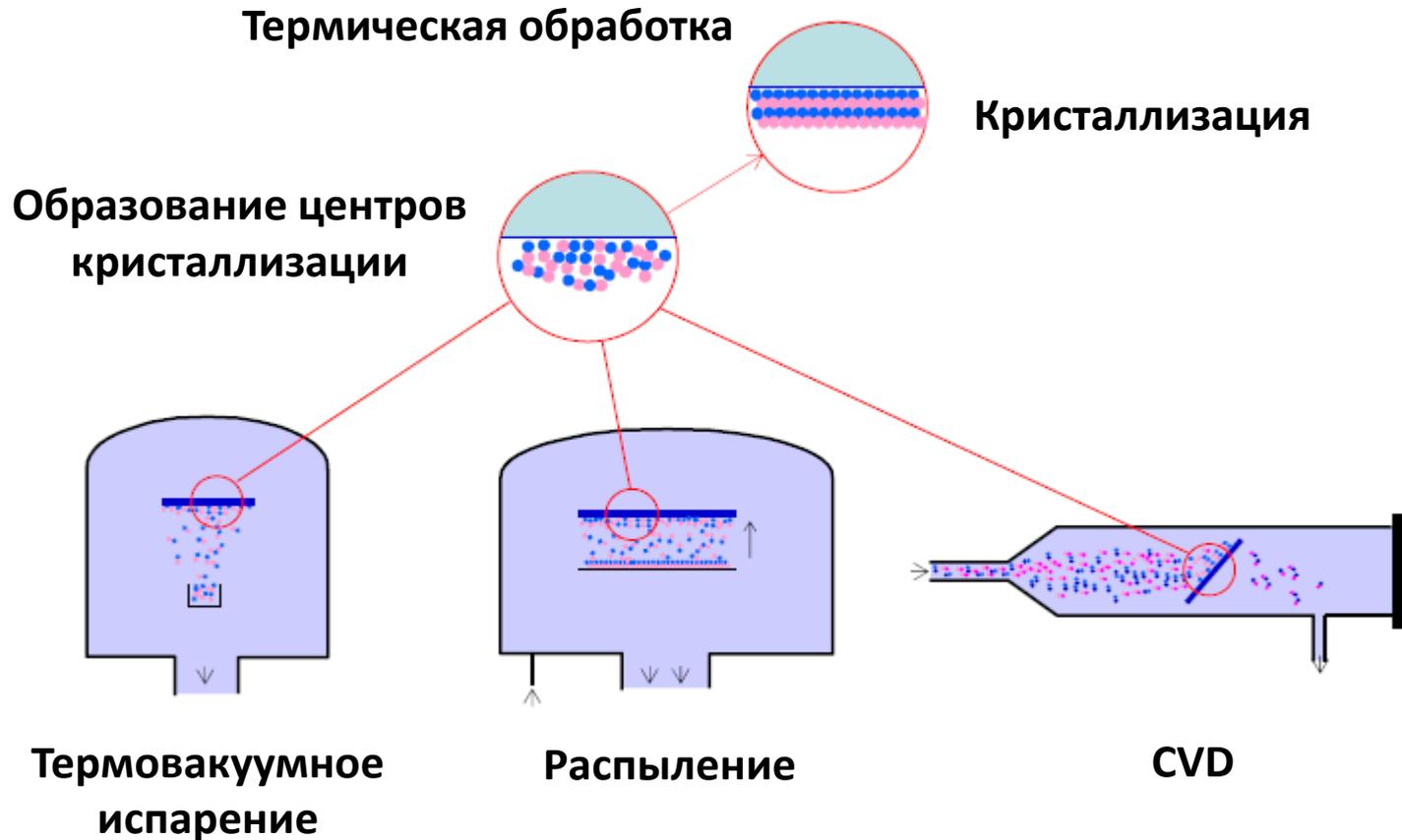
Наблюдаемые поверхностные эффекты в процессе ALD

В основе исследования свойств продуктов ALD применительно к материалам различного функционального назначения заложены фундаментальные структурно-размерные эффекты и подходы на их основе:

- эффект монослоя, т. е. резкое, скачкообразное изменение свойств материала при нанесении от одного до нескольких монослоев новых структурных единиц;
- эффект перекрывания подложки, когда наблюдается физическое экранирование поверхности матрицы при толщине нанослоя от 4-6 монослоев и выше;
- эффект взаимного согласования структуры наращиваемого нанослоя и приповерхностных слоев твердофазной матрицы подложки;
- эффект многокомпонентной системы на примере синтеза синергических наноструктур на поверхности полимеров.

Преимущества ALD

Традиционные методы осаждения тонких пленок



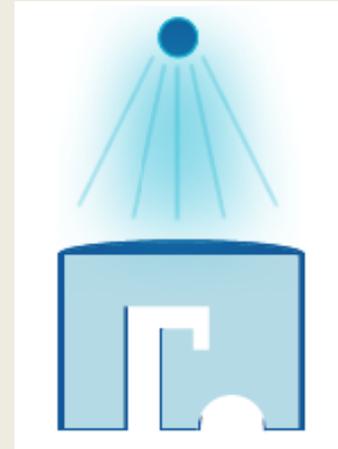
**CVD, PVD методы = контроль осаждения
осуц-ся за счет источников**

Преимущества ALD

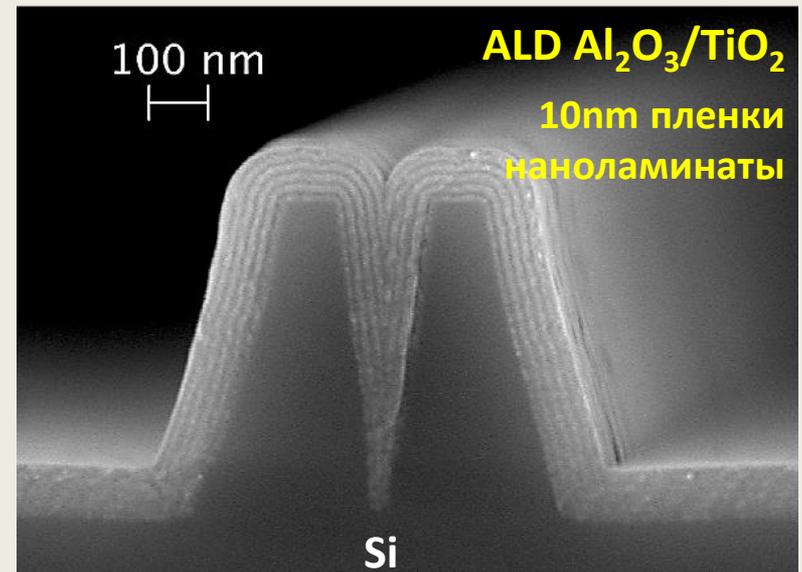
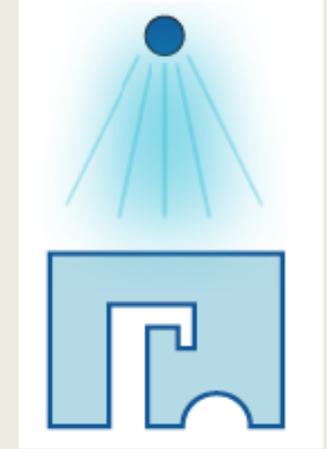
**ALD = поверхностно -
контролируемый метод**

- ~ 100% конформность покрытия на плоских подложках и **дисперсных материалах**
- Прецизионный контроль толщины
- Превосходная адгезия пленки
- Превосходная однородность
- Пленки с отсутствием микроотверстий и дефектов
- Воспроизводимый процесс
- Низкие темп-ры процессов
- Дифференцированные или смешанные слои/наноламинаты

Контроль источником



Контроль поверхностью



Материалы для ALD

Диэлектрики	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , MgO, B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , PrO _x , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , EuO _x , Gd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃ , SrTiO ₃ , BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , PbZrO ₃ , Bi _x Ti _y O, Bi _x Si _y O, SrTa ₂ O ₆ , SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ , YScO ₃ , LaAlO ₃ , NdAlO ₃ , GdScO ₃ , LaScO ₃ , LaLuO ₃ , Er ₃ Ga ₅ O ₁₃
Проводники/ Полупроводники	In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ :Sn, In ₂ O ₃ :F, In ₂ O ₃ :Zr, SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, ZnO, ZnO:Al, ZnO:B, ZnO:Ga, RuO ₂ , RhO ₂ , IrO ₂ , Ga ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , WO ₃ , W ₂ O ₃ , NiO, FeO _x , CrO _x , CoO _x , MnO _x
Другие тройные соедине-ния	LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaMnO ₃ , La _{1-x} Ca _x MnO ₃
Полупроводники/ диэлектрики	BN, AlN, GaN, InN, SiN _x , Ta ₃ N ₅ , Cu ₃ N, Zr ₃ N ₄ , Hf ₃ N ₄
Металлические соедине-ния	TiN, TiSiN, TiAlN, TiAlCN, TaN, NbN, MoN, WC _x , WN _x
Тройные соедине-ния	WN _x C _y , TaC _x N _y
Двойные соедине-ния	ZnS, ZnSe, ZnTe, CaS, SrS, BaS, CdS, CdTe, MnTe, HgTe,
Допированные соедине-ния	ZnS:M (M = Mn, Tb, Tm), CaS:M (M = Eu, Ce, Tb, Pb), SrS:M (M = Ce, Tb, Pb)
Двойные соедине-ния	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs
Двойные соедине-ния	CaF ₂ , SrF ₂ , MgF ₂ , LaF ₃ , YF ₃ , ZnF ₂
Металлы	Ru, Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Au, W, Cu, Co, Fe, Ni, Mo, Ta, Ti, Al, Si, Ge
	La ₂ S ₃ , PbS, In ₂ S ₃ , Cu _x S, CuGaS ₂ , Y ₂ O ₂ S, WS ₂ , TiS ₂ , SiC, TiC _x , TaC _x , WC _x ,

Области применения технологии ALD

Области применения технологии ALD

Полупроводники

Микро/наноэлектроника

- Диэлектрики затворов
- ДОЗУ (DRAM)
- Электроды затворов
- Металлич. соединя
- Головки чтения
- Диффузионные барьеры
- Многослойные конденсаторы
- МЭМС/НЭМС (MEMS/NEMS)

Износостойкие покрытия

- Твердотельные смазки
- Защита от коррозии
- Шаблоны и платы для электроники
- Края режущих инстру-тов

Оптика

- OLED слои
- Оптические фильтры
- Прозрачные проводники
- Солнечные фотоэлементы
- Просветляющие покрытия
- Фотонные кристаллы
- Интегрированная оптика
- Блокировка УФ
- Электролюминесценция
- Декоративные цветные покрытия
- Микроканальные пластины
- Зонные пластины Френеля

Наноструктуры

- Внутри пор
- Кантилеверы АСМ
- Поверхность наночастиц
- Нанотрубки/провода

Химия

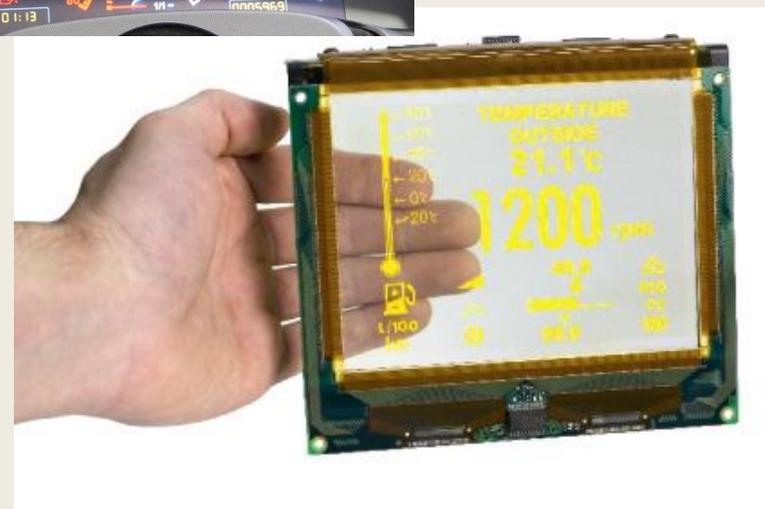
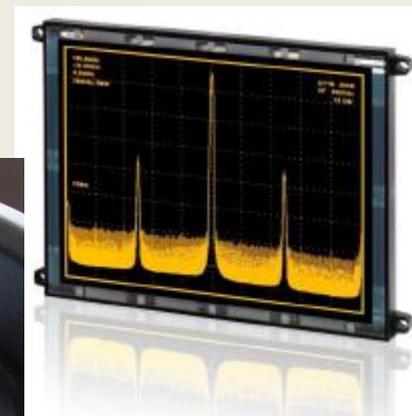
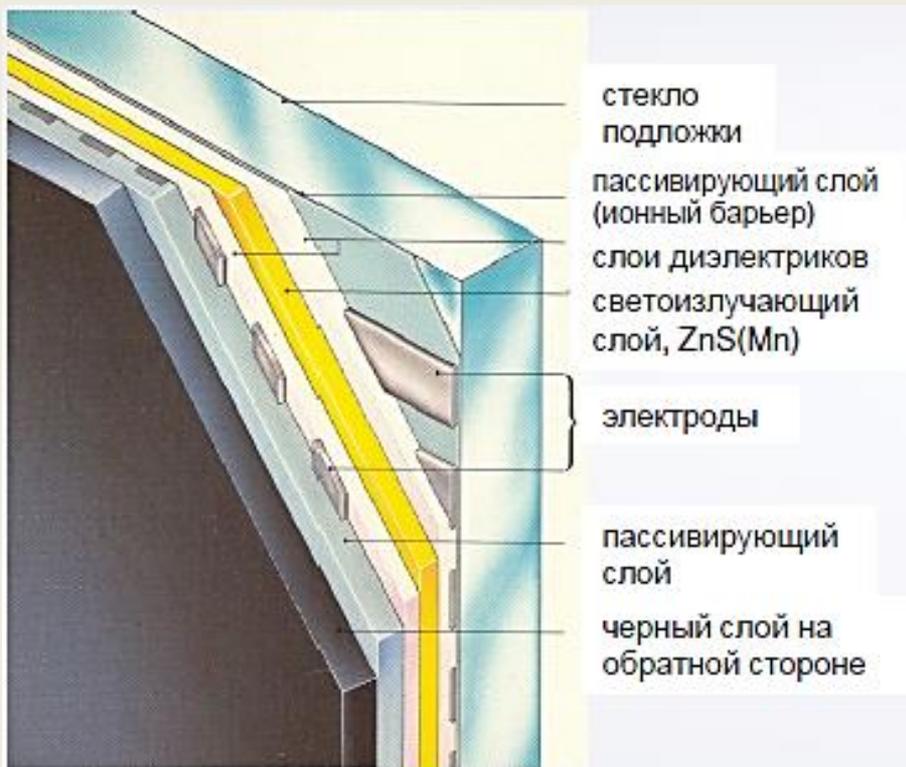
- Катализ
- Медицина
- Топливные ячейки
- Батареи

Другие покрытия

- Нано-клей
- Биосовместимые
- Магнитные

Электролюминесцентные плоские панельные дисплеи

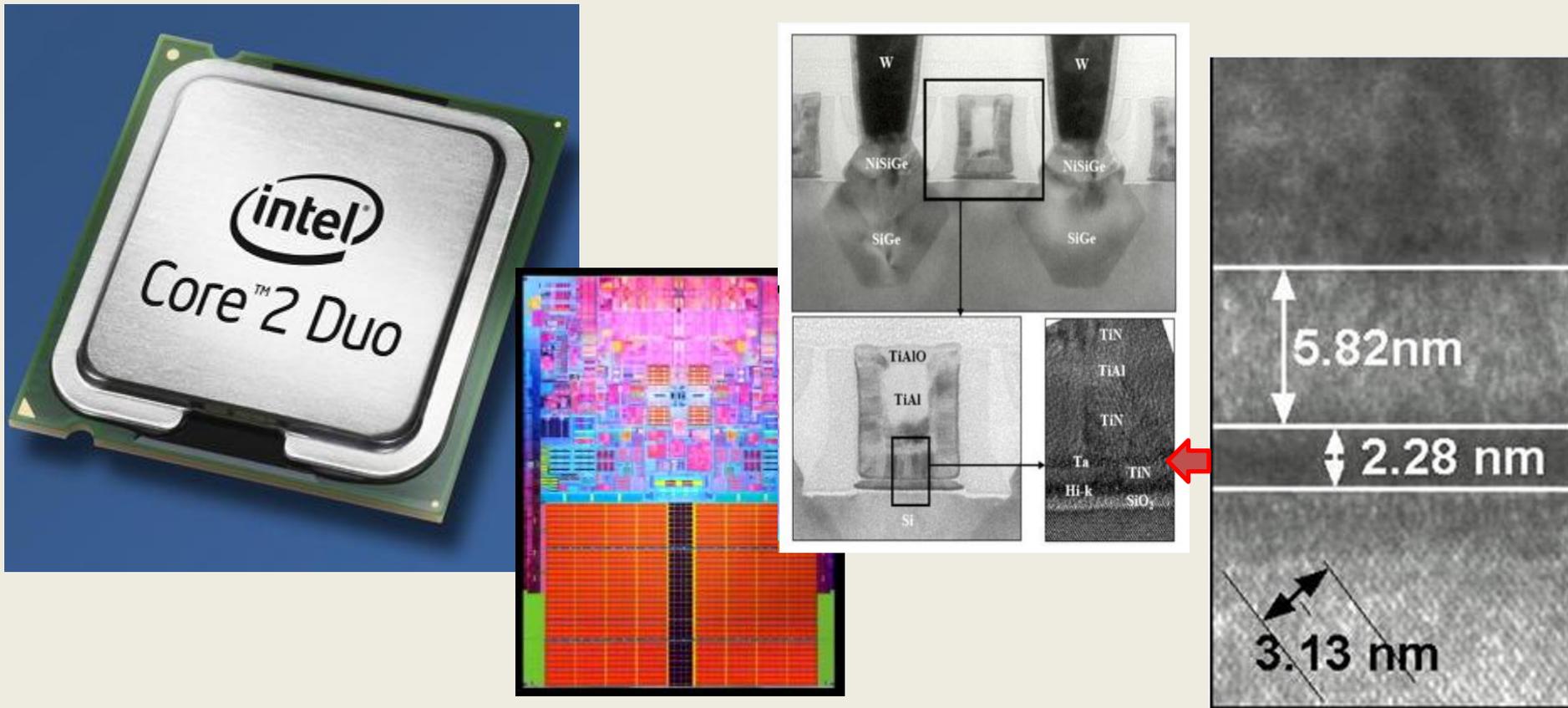
1ое промышленное применение **ALD** технологии: тонкопленочный электролюминесцентный дисплей на **ALD** люминофоре **ZnS:Mn**



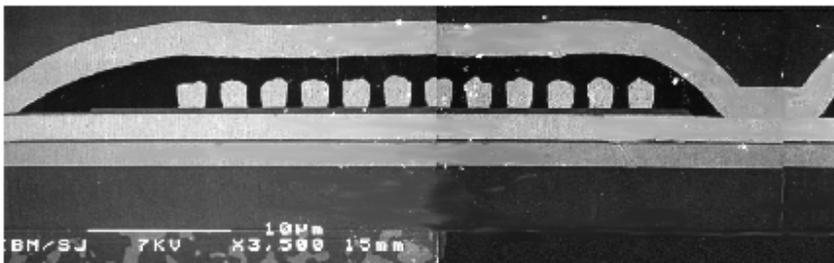
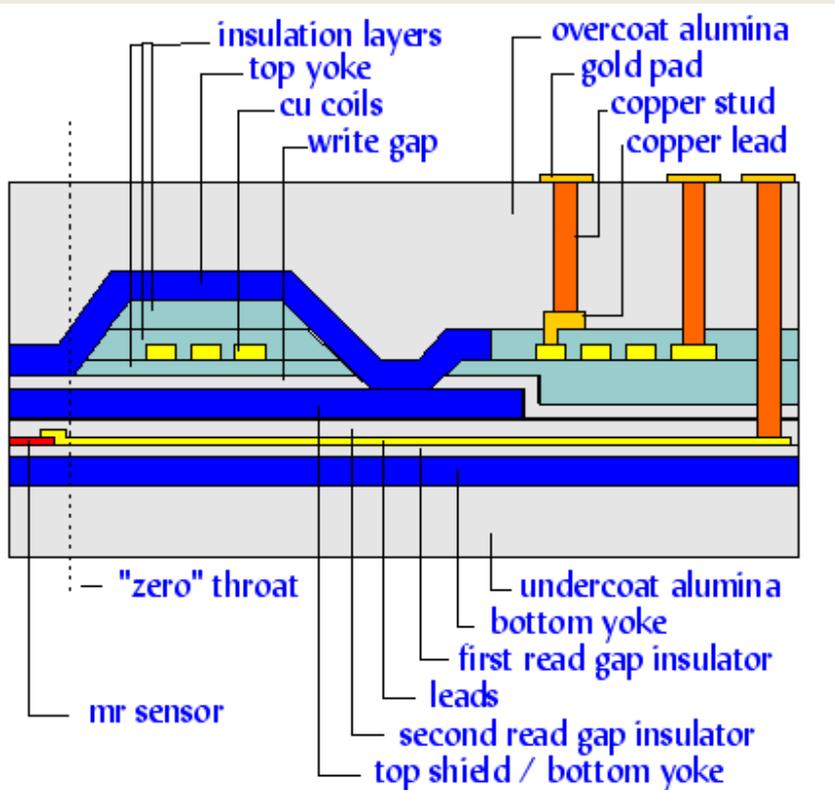
Структура тонкопленочного электролюминесцентного дисплея

Оксиды металлов: диэлектрики с большим значением k

Двухядерный микропроцессор Intel содержит в себе слои диэлектриков с большим значением k , нанесенные по технологии **ALD**



Головки чтения для жестких дисков



ALD Al_2O_3 в качестве пассивирующего слоя для головок чтения в компьютерных жестких дисках

ALD Al_2O_3 обладает высоким значением электрического пробоя (9 - 10 МВ/см), что гарантирует лучшую производительность и надежность

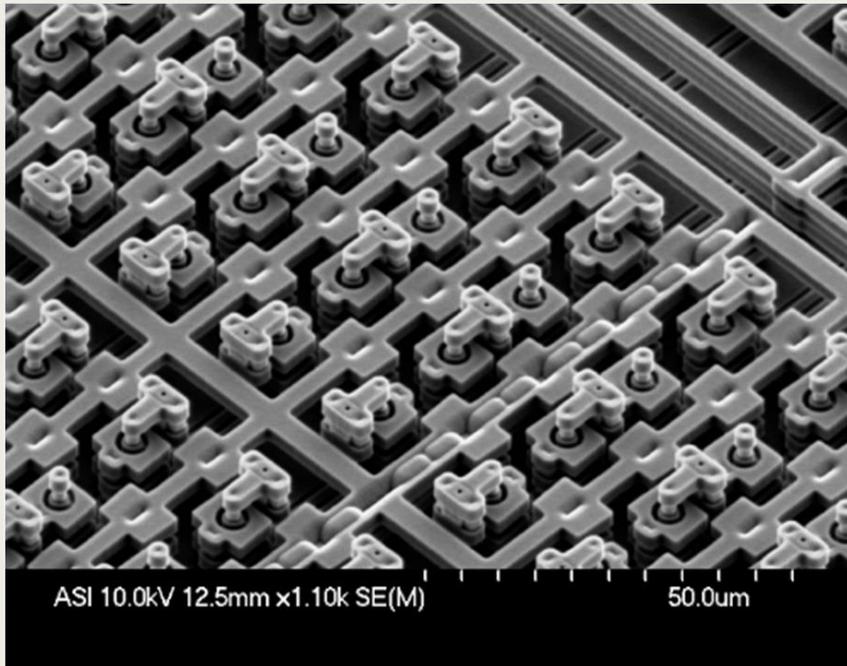
Источник: J. Electrochem. Soc., V148, pp. G465, 2001

Использование ALD в МЭМС (MEMS)

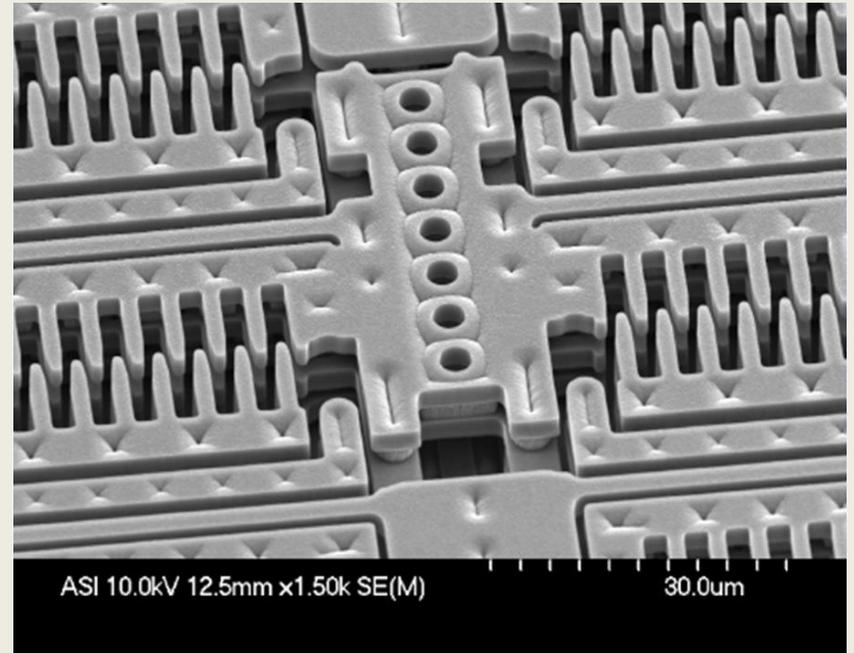
- Конформные, электро-изолирующие слои, нанесенные при низких температурах
- Маски и слои, препятствующие травлению
- Проводящие затравочные слои для нанесения покрытий
- Конформные, термо-проводящие слои
- Гидрофобные слои, приводящие к уменьшению трения
- Герметичные уплотняющие покрытия
- Биосовместимые покрытия
- Закрытие нано-размерных пор
- Оптические слои (отражение, просветление, поглотители)
- Слои, уменьшающие фрикционный износ

Использование ALD в МЭМС (MEMS)

Актуатор МЭМС



Электростатич. гребенчатый привод МЭМС



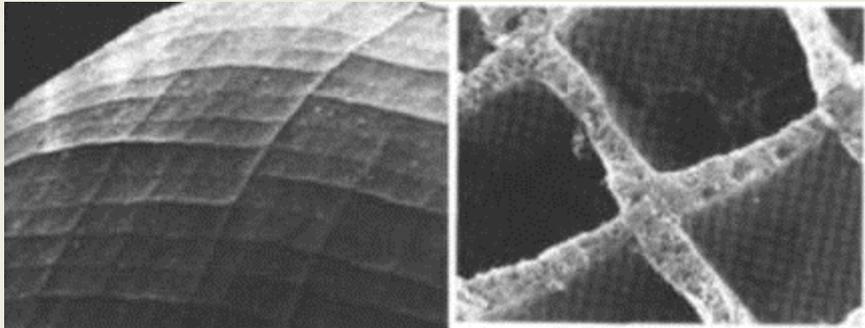
ALD Al_2O_3 и ZnO используются как зарядо-рассеивающие слои

Источник:

Herrnland Cari F.; Delrio Frank W.; Miller David C.; George Steven M.; Bright Victor M.; Ebel Jack L.; Strawser Richard E.; Cortez Rebecca; Leedy Kevin D.; Sensors and actuators A, Physical (Sens. actuators, A Phys.) 2007, vol. 135, no1, pp. 262-272

Микроканальные пластины для рентгеновской оптики

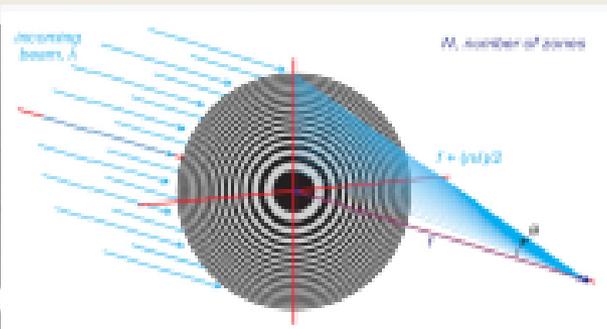
- Микроканальные пластины (МКП) используются для фокусировки рентгеновского излучения
- МКП изготавливаются из матрицы спеченных вместе пустополых стеклянных трубок
- Рентгеновское излучение отражается от стенок каналов МКП, покрытых плёнкой металла, за счет чего происходит фокусировка его на детектор:
 - Стенки трубок должны покрываться тонким слоем металла с высокой плотностью происходит более эффективная фокусировка рентгеновского излучения
 - Получение однородного и конформного металлического покрытия внутри полых стеклянных трубок является тяжелой задачей ALD



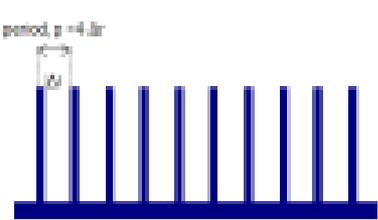
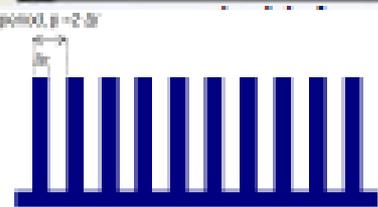
Подражание природе: глаз омара состоит из миллионов квадратных «каналов»; каждый канал имеет размер около 20 микрон. Используя коробчатые зеркала для фокусировки света в одну точку, глаза креветок и омаров улавливают в 250 раз больше света, чем человеческий глаз

Цель: Планируется, что МКП будут использованы в орбитальном аппарате *Bebicolombo Mercury Orbiter*, запуск которого намечен на 2014.

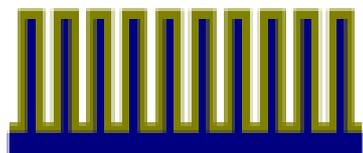
Зонные пластины Френеля



Зонные пластины Френеля изготовлены из материала, преломляющего рентгеновское излучение, состоят из набора концентрических колец с уменьшающейся толщиной при увеличении их радиуса



ALD-Ir



Частота x 2
→ разрешение x 2

Узкие линии могут быть достаточно легко изготовлены с использованием электроннолучевой литографии (ЭЛЛ). Плотность линий, которую возможно получить на внешних областях структуры, ограничена возможностями ЭЛЛ.

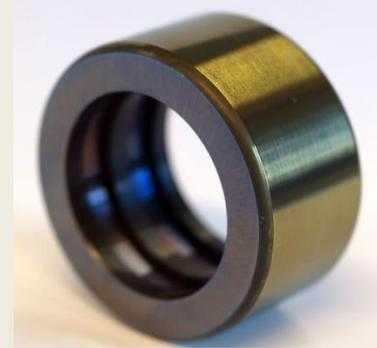
Принципиально новые разработки привели к **новому мировому рекорду** рентгеновской микроскопии. Впервые, удалось разрешить детали размером менее 10 нм.

Microscopy, 109, (2009), 1360-1364; Phys. Rev. Lett. 99, (2008), 264801-264803

Использование технологии ALD для защиты от коррозии

Защита от коррозии = увеличение срока службы изделий

- Увеличение срока службы деталей в промышленном производстве
- Экономия материалов
- Экономия затрат

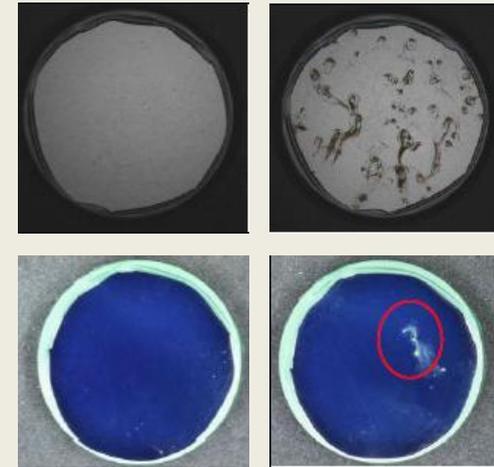


Результаты в рамках проекта ЕС "CORRAL"

- Покрyтия ALD превосходят другие сущ-щие антикорр. покрyтия (например: достигнута пористость < 0.001 % и сталь 100 Cr6 покрyтая CORRAL ALD подв. обр. > 600 часов в спрей-тестах в нейтральных солях, при требованиях автопромышленности 192 часа!)

- Только ALD или вместе с PVD

- ALD может быть также использовано для улучшения существующих покрyтий, т.е. блокирует трещины и микроотверстия и улучшает структурную и химич. стабильность (время жизни увелич. на фактор 3-10)

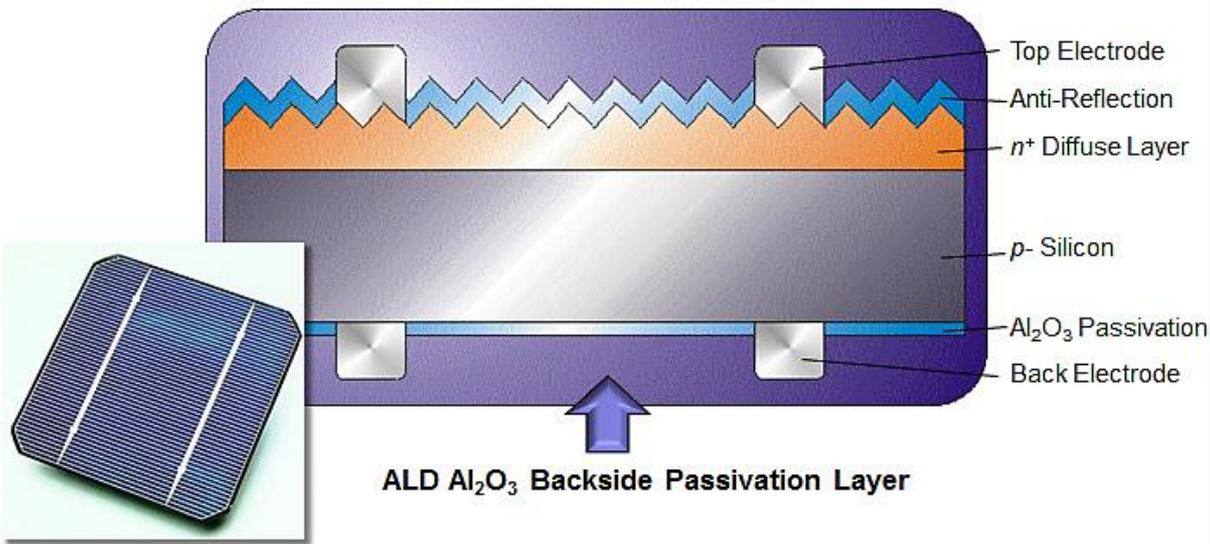


Нижние фотографии: Сталь 100Cr6 в тестах с соевым туманом, NSS (вверху слева: пластина со слоем PVD до NSS теста; вверху справа: пластина со слоем PVD после 2х часов NSS теста; внизу слева: покрyтие PVD+ALD до NSS теста; внизу справа: покрyтие PVD+ALD после 670 часов NSS теста).

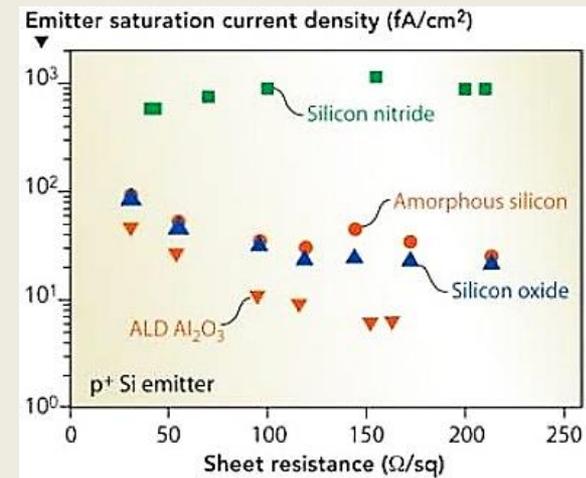
Использование ALD при производстве солнечных элементов на основе кристаллического кремния

ALD Al_2O_3 для пассивации солнечных элементов на основе кристаллического кремния

- Быстрый, простой, хорошо изученный ALD процесс
- Рентабельный (обработка пакетами или поточная)
- Щадящий к Si процесс (нет высоких темп-р или бомбардировки ионами)
- Al_2O_3 – превосходный пассивирующий мат-л (высокая плотность отриц-ных зарядов)



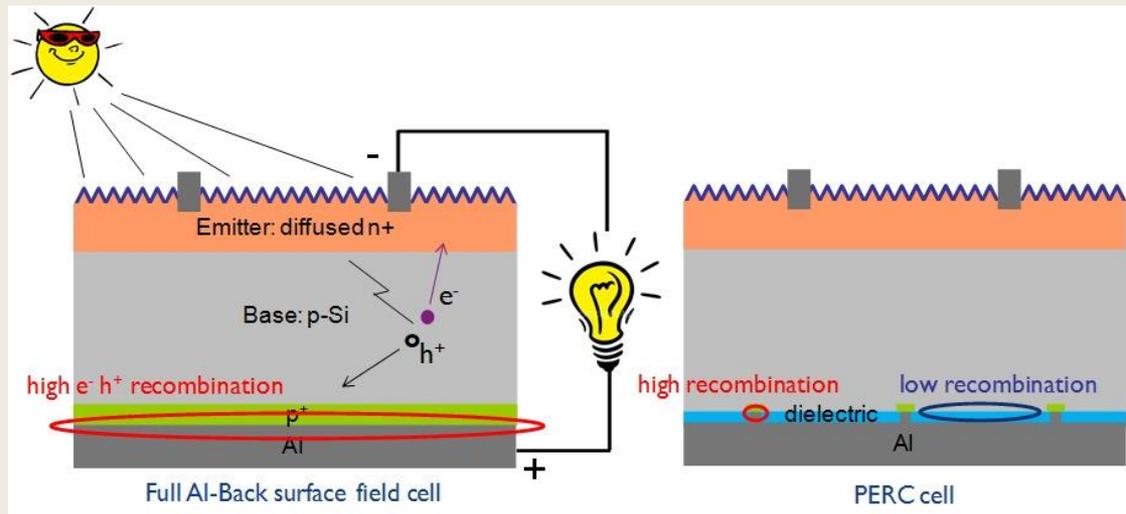
Пассивирующий слой **ALD Al_2O_3**
на обратной стороне



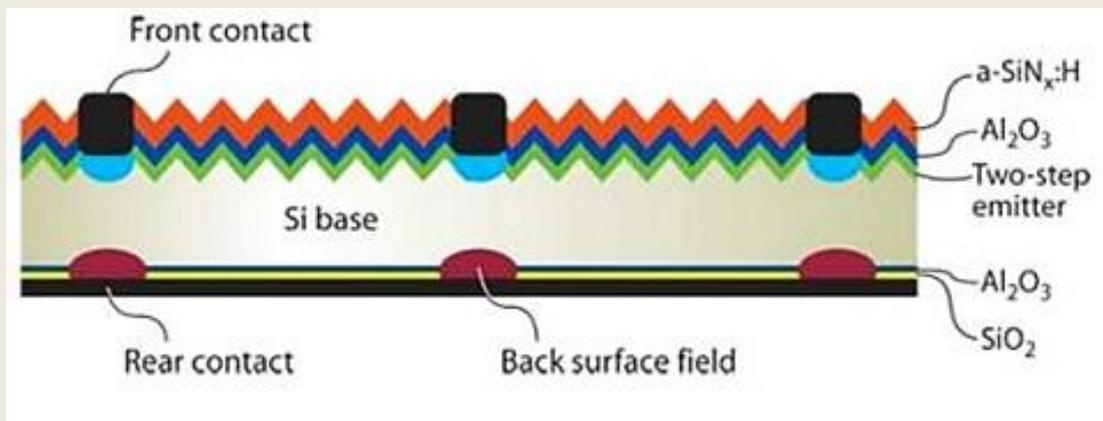
Сравнение различных материалов для пассивации поверхности. Чем ниже ток насыщения эмиттера, тем лучше пассивация. График из <http://www.pennenergy.com>

Использование ALD при производстве солнечных элементов на основе кристаллического кремния

Локализованный эффект «поля на тыльной поверхности» – солнечный элемент с пассивированными эмиттерной и тыльной поверхностями (PERC)



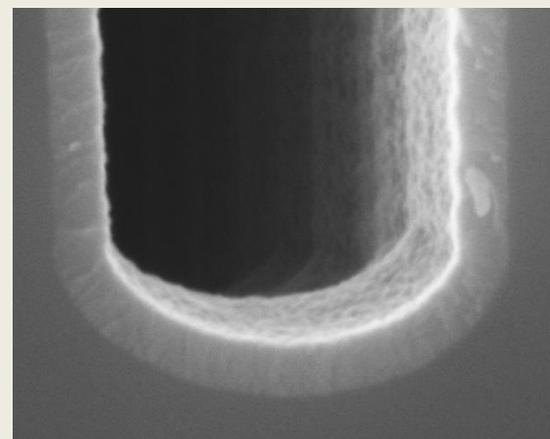
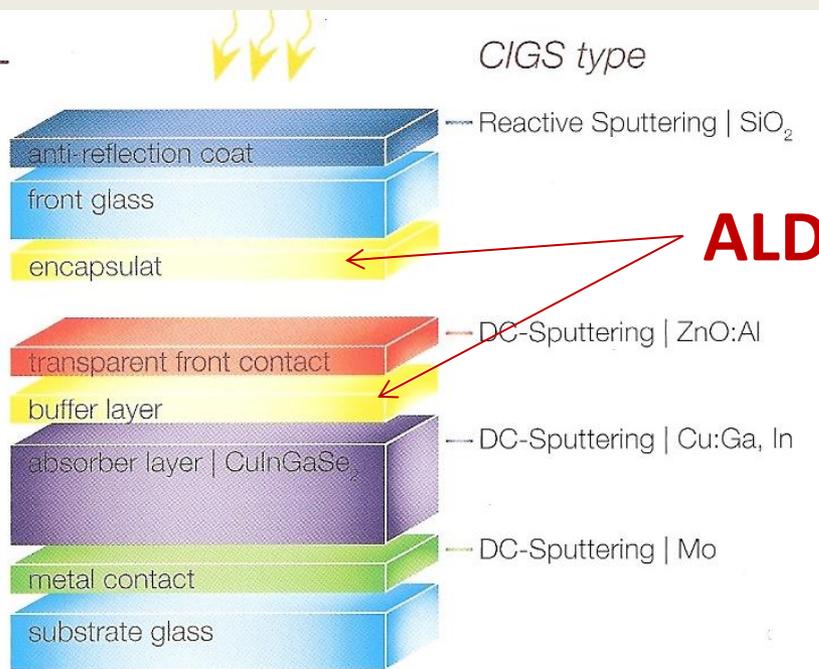
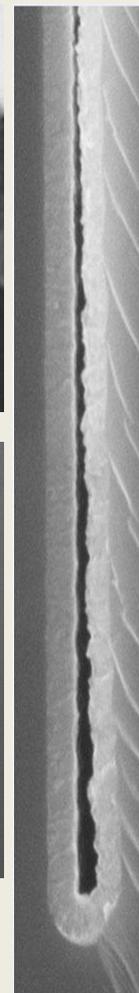
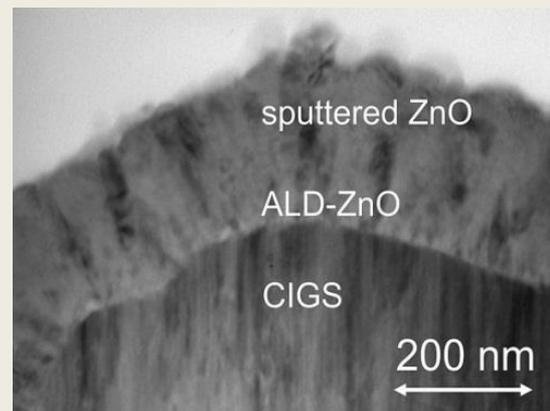
Улучшение абсолютной эффективности 1-2 %!



Времена жизни зарядов более 10 мс были измерены на подложках кристаллического кремния для солнечных элементов, пассивированных с помощью **ALD Al₂O₃**!

Технология ALD и тонкопленочные солнечные элементы

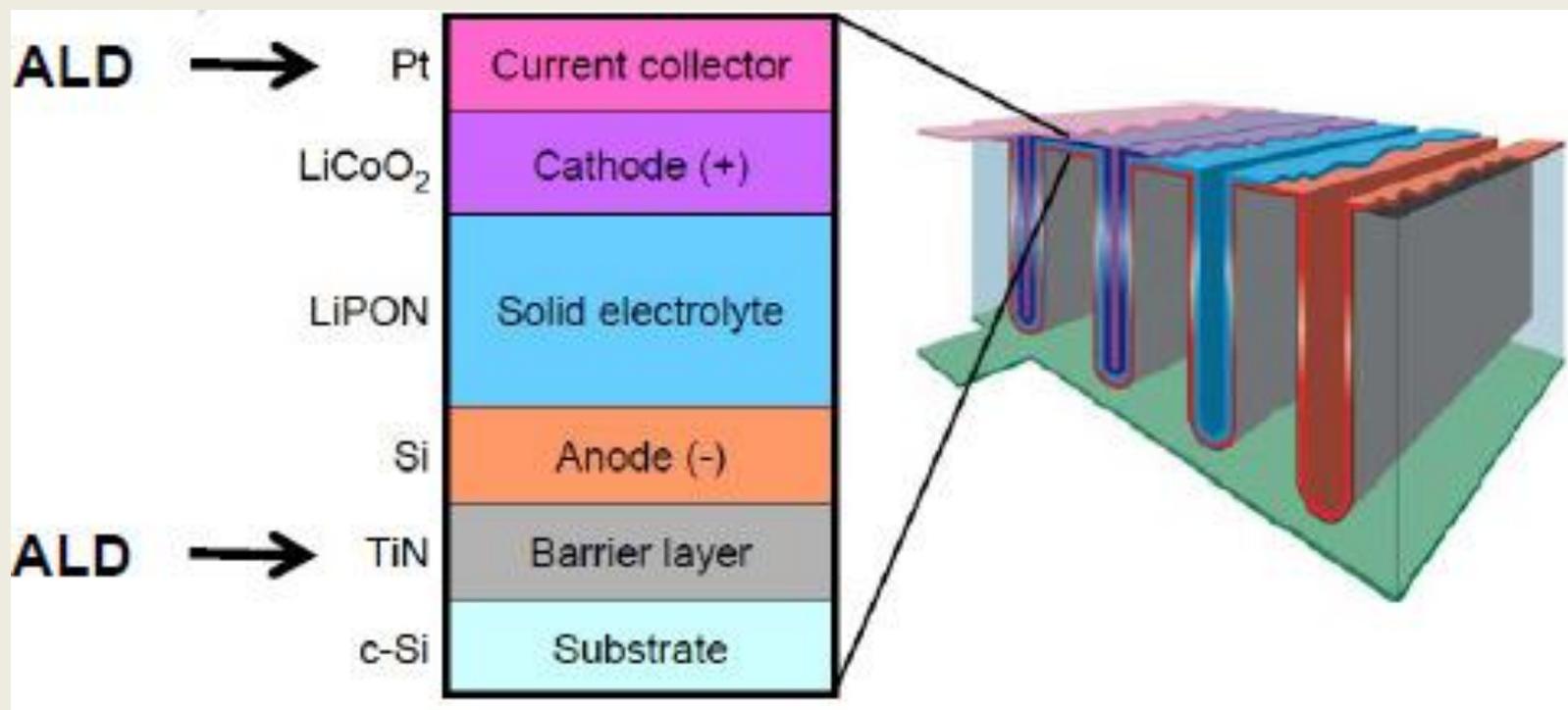
- Низкотемпературный **ALD Zn-Mg-O** как буферный слой для замены Cd содержащих материалов, что приводит к увеличению эффективности солнечных устройств на основе диселенида галлия-индия-меди (CIGS)
- Слой проводящего прозрачного оксида (TCO) с низким сопротивлением, например **ZnO:Al** (1.5×10^{-3} Ом·см)



~100% конформность **ALD ZnO:Al**
в глубоких микроканавках с
соотн-нием сторон AR=60

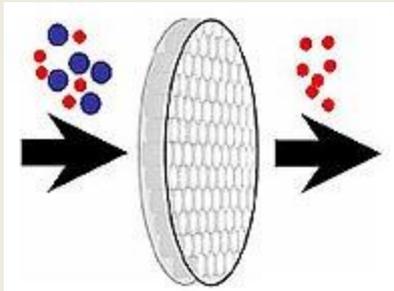
ALD для трёхмерных Li-батарей

Конформное тонкопленочное покрытие металлического электрода позволяет создавать трёхмерные Li-батареи с высокой эффективностью аккумулялирования энергии



ALD для очистки воды

ALD ZnO может быть использован для очистки воды: без хлора, масштабируемый процесс с низким расходом энергии



Разделительная мембрана с нанопорами

Свойства ZnO:

- Антимикробное
- Деградация бактериальных клеток
- Стабильность к высоким темп-рам



ALD ZnO сдерживает рост бактерий *E. Coli* и *S. Aureus*

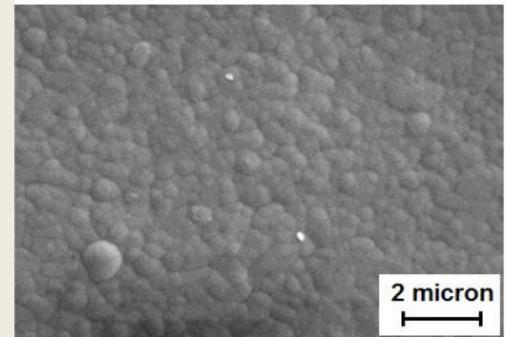
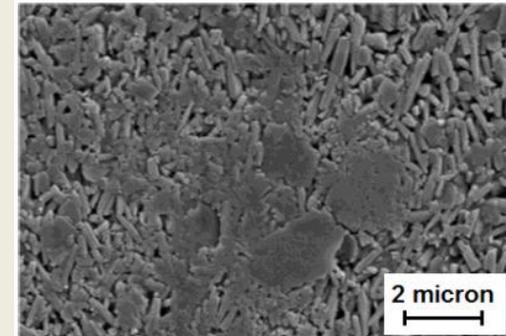
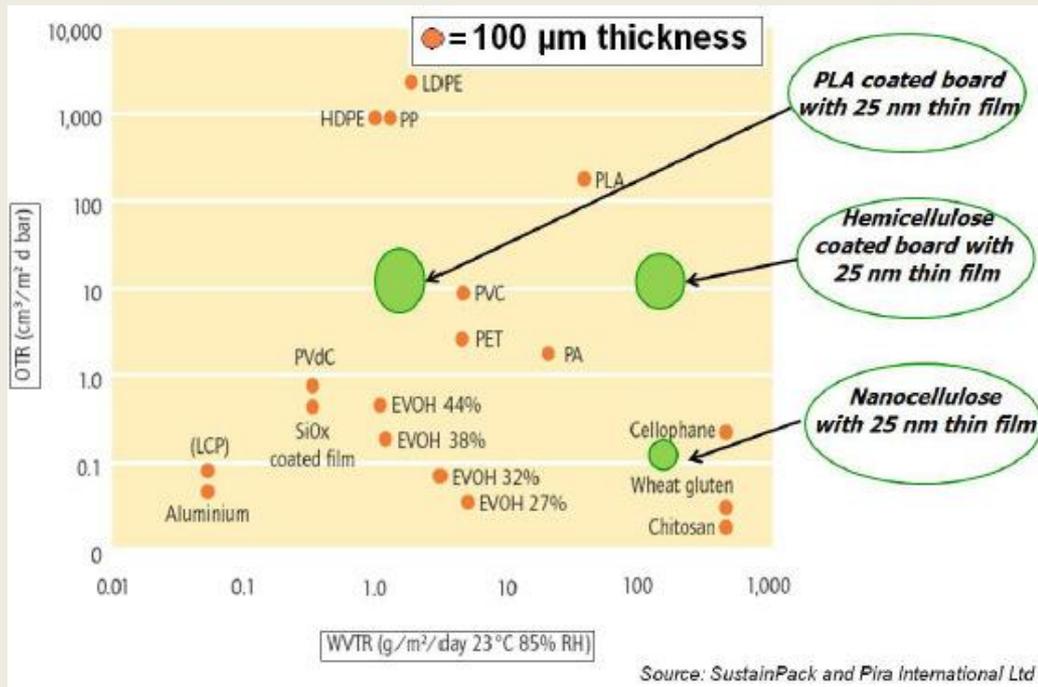
ALD для экологически безопасного пакетирования

Для экологически чистой окружающей среды крайне необходимо использовать легко перерабатываемые упаковочные материалы



Технология ALD для создания диффузионных барьеров

Сверхтонкая пленка **ALD Al₂O₃** обладает превосходными свойствами барьера против доступа кислорода и диффузии влаги в различные упаковочные материалы

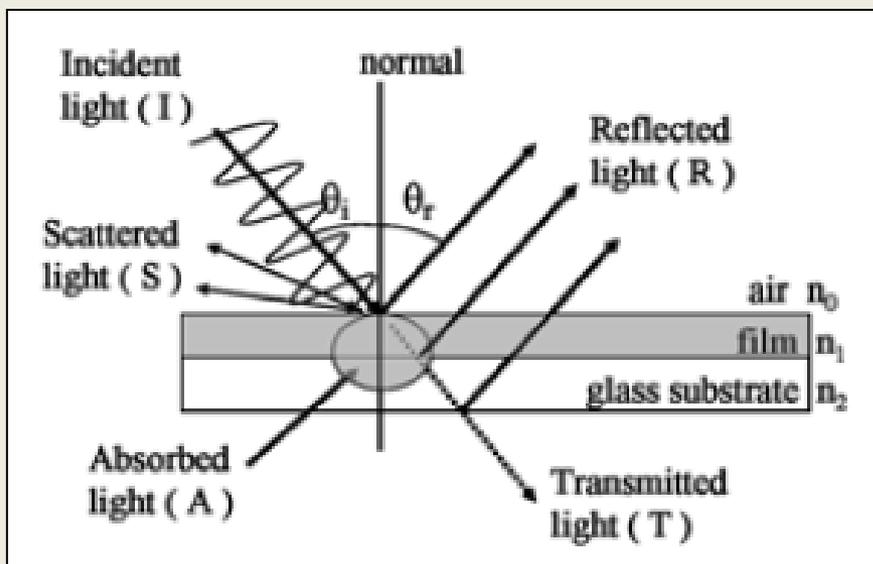


900 нм **ALD Al₂O₃** заполняет поры пигментированной бумаги и действует как диффузионный барьер

Источник: T. Hirvikorpi et al. 2010

ALD для декоративных покрытий

- Интерференция на тонких пленках может приводить к появлению широкого спектра цветов
- Требуемый цвет может быть получен путем варьирования толщины ALD пленки на атомном уровне



Интерференция на тонкой пленке



Изменение цвета пленки для различных толщин Al_2O_3 (нм; кремниевая подложка)

ALD покрытия защищающие от потускнения

ALD покрытия, защищающие от потускнения для серебряных ювелирных изделий и монет



В основе технологии лежит процесс нанесения абсолютно прозрачных, равномерных двухкомпонентных покрытий **ALD** Al_2O_3 и TiO_2 .

Возможности ALD технологии на примере ускоренного коррозионного теста с тиацетамидом



Две серебряные монеты после 48 часов пребывания в тиацетамиде. Монета покрытая методом **ALD** (слева), непокрытая (справа).

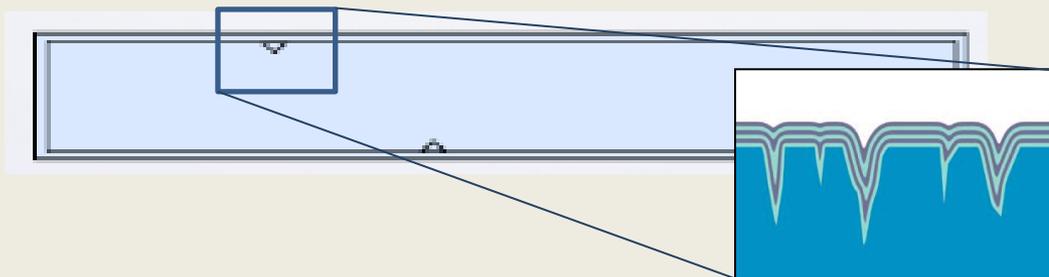
ALD для создания покрытий, предотвращающих образование трещин

Тонкопленочное покрытие на стекле может заполнять дефекты поверхности и улучшать механические свойства стекла против образования трещин

Микро-дефекты приводят к
уменьшению прочности стекла



Покрyтия **ALD Al₂O₃** и **SiO₂** увеличивают прочность
стекла, при этом оставаясь оптически прозрачным

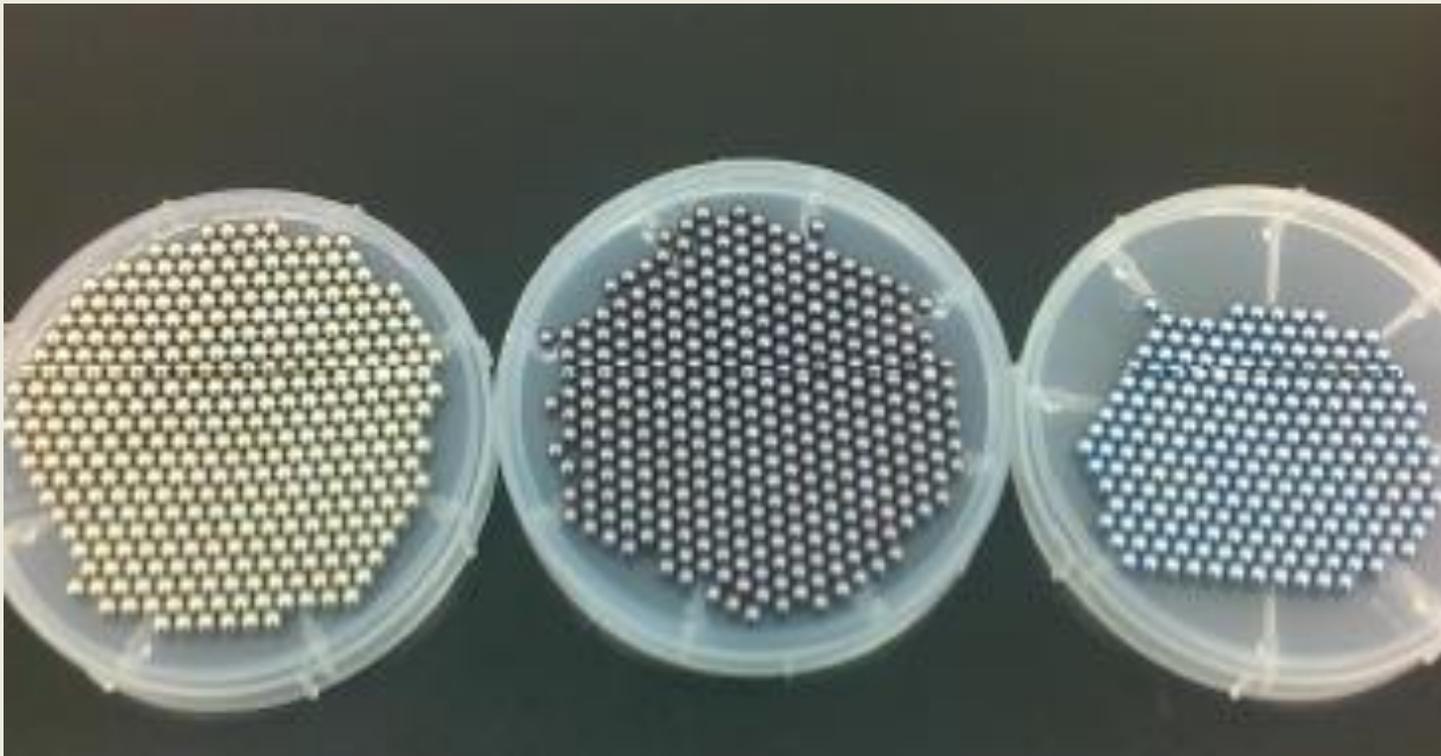


Прочные тонкие стекла
для тонких телефонов

Износостойкие покрытия ALD

Сверхтонкие износостойкие плёнки Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20-200 нм)

- Однородные покрытия на трехмерных объектах
- Износостойкие, препятствующие возникновению царапин, антикоррозийные покрытия



ALD Al_2O_3 покрытия различной толщины на шарикоподшипниках