



НОВЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ (АСО)

М.Путконен, В.Тузовский
tuzovskiy@gmail.com

АСО, хотя и существует уже более 35 лет, однако только недавно этот метод получил статус одного из основных направлений в области синтеза полупроводников и при получении высокоэффективных нанотехнологий.

Химия поверхности в технологии АСО

Технология АСИ является частным случаем метода химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1, 2].

Главная особенность процесса АСО – его послойный механизм осаждения (рис.1), бла-

годаря чему возможно формирование беспористых высококонформных тонкопленочных покрытий (табл.1) при создании объектов сложной формы.

Промышленная технология АСО разработана еще в середине 1970-х годов для производства тонкопленочных (ТП) элек-

тролюминесцентных плоскопанельных дисплеев (рис.2), однако в настоящее время она предлагается также и для других целей включая интегральные схемы (ИС), солнечные батареи, оптические изделия.

Процесс АСО может использоваться для модернизации уже существующих покрытий и материалов и как инструмент для создания новых инновационных продуктов. Хотя этот метод вследствие своей природы рассматривается в основном для получения пленок нанометрового диапазона, он также может применяться и в тех областях, где требуются пленки толщиной в несколько микрон. Относительная длительность процесса АСО (в нм/ч) может быть компенсирована за счет оптимизации размеров партий, а также хорошей динамики потока. Важно

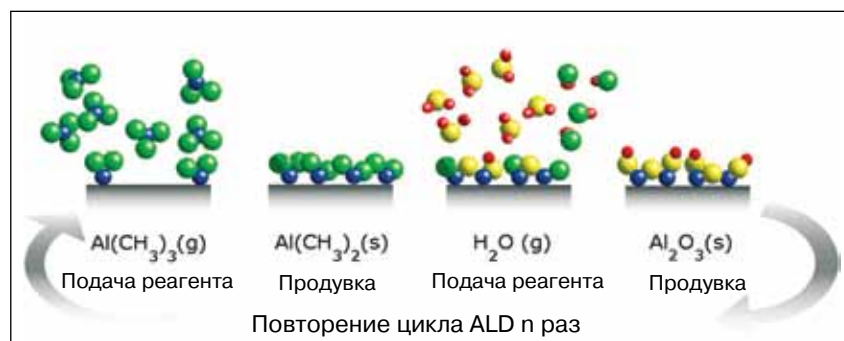


Рис.1. Схема одного цикла процесса АСО

Таблица 1. Особенности химического процесса ALD

Высокая конформность	Отличная конформность; покрытия нанотрубок, нанонитей, частиц, дифракционной оптики, DRAM, 3D поверхностей
Беспористые пленки	Беспористые пленки для пассивирующих, барьерных и изоляционных слоев
Воспроизводимость	Высокая воспроизводимость даже в промышленных условиях, не требуется втроенного измерительного оборудования
Масштабируемость	Процесс базируется на высоковоспроизводимой системе подачи прекурсоров, что позволяет легко его масштабировать
Ультратонкие, плотные, однородные пленки	Один атомный монослой - подходит для подзатворных диэлектриков, туннельных изоляторов, например, жестких дисков
Комплексные материалы	Цифровая природа роста пленки позволяет синтезировать комплексные материалы для инновационных исследований

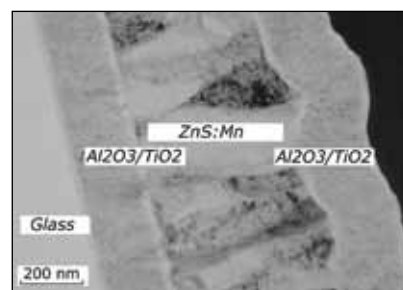


Рис.2. СЭМ-изображение структуры стекла тонкопленочного электролюминесцентного дисплея, изготовленного по методу ALD (Planar Systems Inc.)

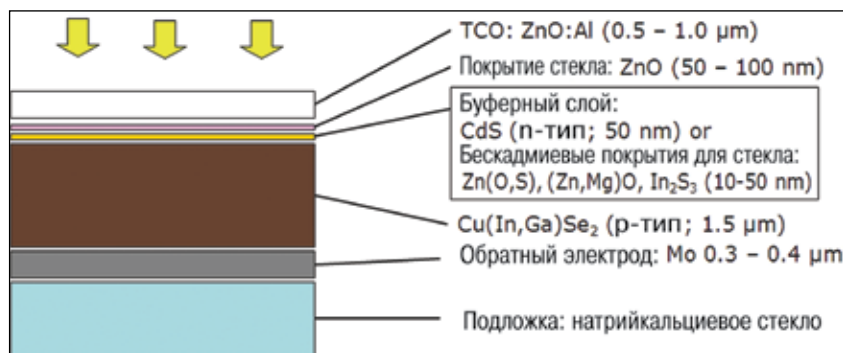


Рис.3. Схема структуры CIGS солнечной батареи



Рис.4. Стекло размерами 1200x1200 мм, покрытое с использованием ACO (встроенный модуль TFS 1200 компании Beneq)

отметить, что в этом случае достигается производительность ACO в пределах 1–3 мкм/24 ч (40–130 нм/ч) даже при изготовлении больших партий изделий.

ACO может быть использован для формирования CIGS (медь – индий – галлий – селен) солнечных батарей [3, 4]. Вследствие трудности получения достаточной толщины не представляется возможным при помощи метода ACO нанести покрытие полностью. Тем не менее, проведен ряд исследований, в которых продемонстрировано повышение эффектив-

ности батареи при использовании ALD-метода для создания буферных слоев на активной поверхности CIGS (рис.3) [5, 6].

Наилучшие результаты при пассивизации методом ACO CIGS солнечных батарей удается достичь, если такой слой наносится в вакууме, поэтому для подобного типа применений предпочтительны устройства типа TFS 1200 (рис.4).

В настоящее время для создания различных дисплеев и фильтров, если обеспечена достаточная прочность, используются очень тонкие стекла толщиной 0,1 мм.

Таблица 2. Влияние покрытий ACO на трещиностойкость натрийкальциевого стекла при четырехточечном изгибе

	Без покрытия	20 нм Al ₂ O ₃	16 нм SiO ₂
S _{ср} среднее сопротивление изгибу (МПа)	125,21	143,02	152,45
M Модуль Вейбулла	4,7	4,7	11,02

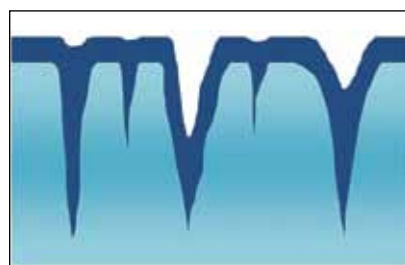


Рис.5. ALD-покрытие заполняет трещины в нанометровом масштабе на поверхности стекла и повышает его прочность

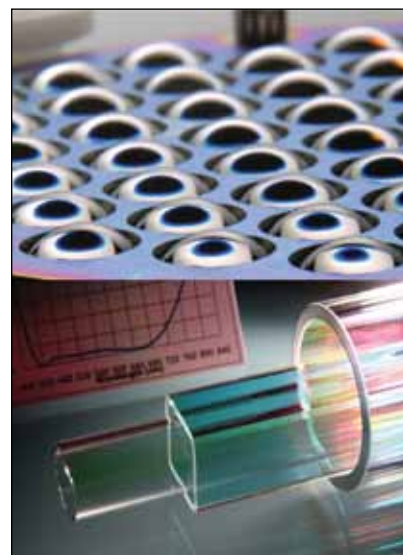


Рис.6. Оптические компоненты, покрытые ACO

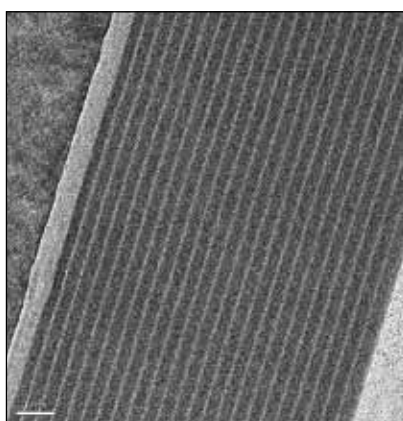


Рис.7. Высокий показатель преломления оптического материала – структурно измененного TiO₂ [13] (ПЭМВР фотография предоставлена Е. Кауппинен и Н. Цзян, ТМК, Финляндия)



Рис.8. Коэффициент преломления TiO_2 , осажденный из $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в партии размером 8 м^2

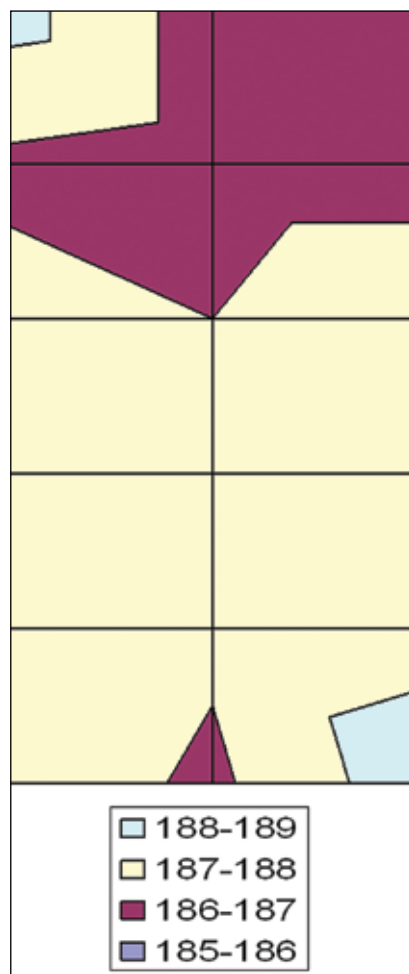


Рис.9. Карта однородности толщины подложек $600 \times 1200 \text{ мм}$. Разброс – 0,6% для пленки в 186 нм. Время цикла < 3 с

Недавно, тонкие АСО-покрытия из Al_2O_3 и SiO_2 были применены для повышения трещиностойкости стекла [7, 8]. Хотя механизм увеличения прочности еще не полностью понятен, но предполагается, что защитное покрытие АСО исключает возникновение Гриффит-подобных недостатков. Пленка растет внутри трещины нанометрового масштаба, в результате радиус закругления которой увеличивается, что затрудняет распространение трещин и таким образом увеличивает прочность стекла. Покрытие особенно укрепляет слабые места стекла, что объясняет улучшение модуля Вейбулла (табл.2, рис.5).

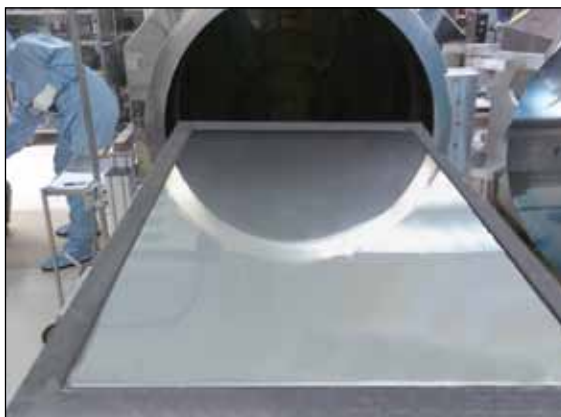


Рис.10. Результаты испытания установки для стекла площадью $1200 \times 600 \text{ мм}^2$ с использованием Beneq P800 (однородность Al_2O_3 до $\pm 1\%$)



Рис.11. Промышленная АСО-установка для нанесения покрытий (Beneq P800)

Высокая конформность, точность и воспроизводимость метода АСО используются во многих оптических устройствах [9, 10] (рис.6). Монослойный механизм роста АСО позволяет в едином процессе создавать сложные наноламинаты (рис.7).

Традиционными для АСО оптическими материалами являются Al_2O_3 , ZnO , ZnO:Al , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{:Al}$, ZrO_2 , Ta_2O_5 , ZnS . Хорошие коэффициенты поглощения в виде тонких пленок имеют также карбиды и нитриды некоторых металлов. Процессы получения фторидов металлов находятся в стадии разработки и пока не достигли промышленного уровня [11, 12].

В настоящее время оксидные пленки АСО используются для защиты серебряных ювелирных изделий или коллекционных монет [14], однако, поскольку метод обеспечивает беспористые покрытия, аналогичные структуры могут быть использованы также для пассивации серебряных зеркал с использованием относительно тонких пленок. Для таких приложений



Рис.12. Двустороннее осаждение TiO_2 на установке, состоящей из 36 полок ($240 \times 500 \text{ мм}^2$). Однородность партии площадью более 8 м^2 составляет $\pm 2\%$ (установка Veneq P400A)

пленки должны быть очень высокого качества и в то же время работать в качестве диффузионного барьера.

Наполнение канавок и планаризация дифракционных оптических элементов конформными покрытиями является примером идеального применения метода АСО, которому нет конкурентов для этих целей [15]. Конформность и точность покрытия АСО также могут быть использованы для создания оптических микро- и наноразмерных линзовых решеток с высоким коэффициентом заполнения, посредством конформного роста диэлектрических монослоев на предварительно подготовленных шаблонах [16].

Благодаря высокому качеству поверхности, получаемой при использовании АСО – это идеальная технология для разработки фотонных кристаллов [17]. Также были исследованы технологии АСО для производства легированных световодов и оптических волокон [18, 19].

Большинство имеющихся на рынке установок АСО предназначены для технологических операций с полупроводниками. Как правило, они используются для обработки одной пластины или небольших их партий, и не подходят для мас-

совых приложений вследствие небольшого размера камеры, например, для стекольной промышленности. Эксперты отмечают, что при масштабировании процессов для партий общей площадью до $5\text{--}10 \text{ м}^2$ необходимо получить достаточно точную про-

пускную способность метода. В то же время цикл осаждения должен быть менее 3–5 секунд (рис.9–10).

Первый вариант АСО системы проточного типа – на основе 100 мм вакуумируемой трубы. Размер реактора постоянно растет, достигая 800 мм (рис.11). 400 мм трубы установок серии Р400 АСО для больших партий были рутинными при производстве ТПЭЛ-дисплеев в Финляндии с середины 1980-х годов. Кроме того, установки серии Р400 используются для покрытия больших площадей в оптической промышленности (рис.12).

Фундаментальные преимущества обсуждаемого метода все более полно осознаются специалистами различных областей техники, и АСО уверенно становится основным инструментом модернизации.

Литература

1. T.Suntola and J.Antson, U.S. Patent, N°o. 4,058,430 (1977).
2. M.Ritala and M.Leskelä, in Handbook of Thin Film Materials, edited by H.S. Nalwa (Academic Press, San Diego, 2002), vol. 1, pp. 103–159.
3. G.Agostinelli, A.Delabie, P.Vitanov, Z.Alexieva, H.Dekkers, S.DeWolf, and G.Beaucarne, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 3438 (2006).

4. B.Hoex, J.J.H.Gielis, M.C.M. van de Sanden and W.M.M.Kessels. – J. Appl. Phys., 104, 113703 (2008).
5. D.Hariskos, et. al., Thin Solid Films 480–481 (2005) 99.
6. C.Platzer-Björkman et. al. – J. Appl. Phys. 100, (2006) 044506.
7. M.Putkonen, M.Rajala, J.Pimenoff, T.Mäntylä, Glass Worldwide, 19, 48 (2008).
8. M.Putkonen, P.Soininen, M.Rajala and T.Mäntylä, Increasing the glass cracking resistance by atomic layer deposition, AVS 55th International Symposium & Exhibition, TueA-10, October 21 (2008)
9. M.Ritala and M.Leskelä, Optical Interference Coatings, OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, 2004), paper MB1.
10. Wang J.J., Atomic layer depositions for sub-30 nm nanofabrication and various optical application, ALD 2008 Conference, Tue A2-1 June 29-July 2, 2008, Bruges, Belgium.
11. T. Pilvi et. al., Appl. Opt. 47 (2008) C271.
12. M.Putkonen. ALD Applications Outside IC Technology – Existing and Emerging Possibilities, ECS Transactions 25 (4) 143 (2009).
13. J.Maula, K.Härkönen, A.Nikolov, Patent EP1674890.
14. M.Mäkelä, P.Soininen, S.Sneck, US patent application, 20090004386.
15. J.J.Wang, X.Deng, R.Varghese, A.Nikolov, P.Sciortino, F.Liu and L.Chen, Optics Letters, 30, 1864 (2005).
16. J.J.Wang, A.Nikolov and Q. Wu, IEEE Photonics Technology Letters, 18, 2650 (2006).
17. E.Graugnard, D.P.Gaillot, S.N.Dunham, C.W.Neff, T.Yamashita, and C.J.Summers, Appl. Phys. Lett., 89, 181108 (2006).
18. K. S o l e h m a i n e n , M.Kapulainen, P.Heimala, and K.Polamo. – IEEE Photonics Technology Letters, 16, 194 (2004).
19. L.Norin, E.Vanin, P.Soininen, M.Putkonen. – Atomic Layer Deposition as a New Method for Rare-Earth Doping of Optical Fibers, CLEO 2007.