

Наноэлектроника

к.т.н., доц. Марончук И.И.

Тема 3.
ТЕХНИЧЕСКИЕ
СРЕДСТВА
НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Лекция 15.

Методы получения тонких пленок
Часть 2.

Целью лекции является: ознакомление с методами получения тонких пленок применяемых в наноэлектронике; рассмотрение подходов, объектов, механизмов тонкопленочных процессов; изучение принципов, основ, особенностей, аппаратного оформления, преимуществ и недостатков методов получения тонких пленок применяемых в наноэлектронике.

СОДЕРЖАНИЕ

- Формирование структур на основе коллоидных растворов
- Золь-гель-технология
- Атомно-слоевое осаждение
- Области применения технологии атомно-слоевого осаждения
- Пленки поверхностно-активных веществ
- Импульсное осаждение из дуговой электроэрозионной плазмы
- Контрольные вопросы

Формирование структур на основе коллоидных растворов

Коллоидные растворы или золи представляют собой жидкие системы с частицами дисперсной фазы или мицеллами, перемещающимися свободно и независимо в процессе броуновского движения. Золи или коллоидные растворы с водной дисперсионной средой называют гидрозолями, с органической — органозолями.

Коллоидная суспензия состоит из небольших сферических частиц, взвешенных в жидкости. Размер частиц лежит в пределах 10-100 нм. Частицы не могут располагаться друг относительно друга ближе, чем на диаметр частицы. Один из способов избегания агрегации частиц — сообщение им тем или иным способом электрического заряда. Если объем всех частиц превышает половину всего объема коллоидного раствора, то пространственное расположение частиц представляет собой объемно-центрированную (ОЦК) или гранецентрированную (ГЦК) решетки.

На рис. 1. показано, как изменяется состояние коллоидного раствора соли, содержащего сферы полистирола диаметром 720 нм, в зависимости от давления, нормализованного на тепловую энергию, и объемной доли дисперсной фазы.

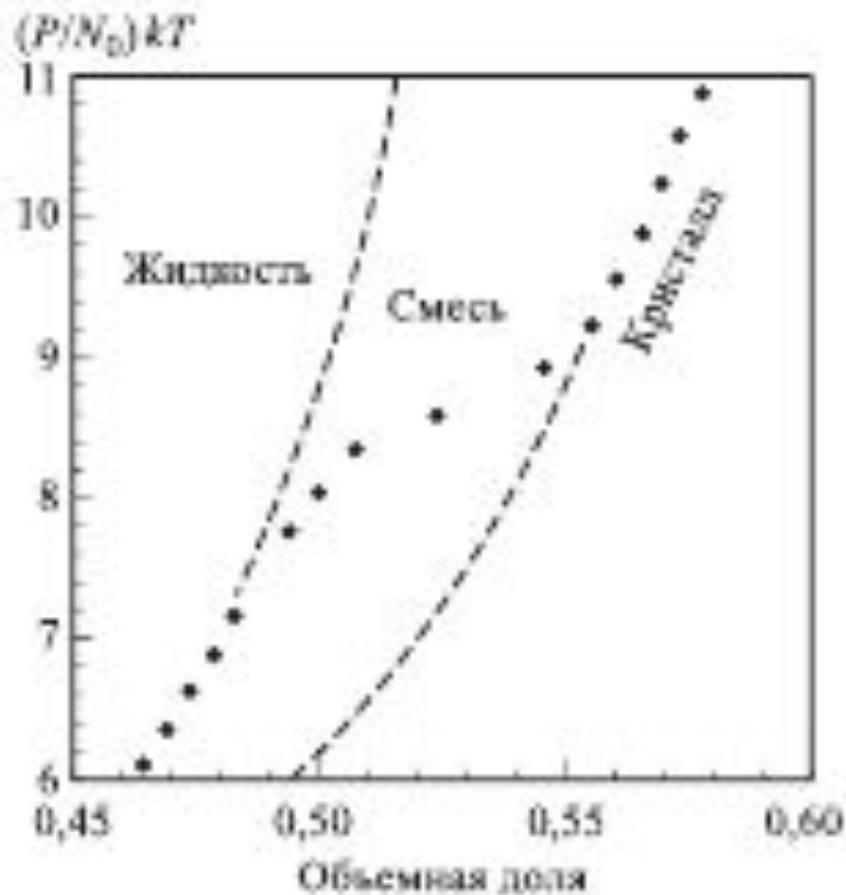


Рис. 1. Функции состояния коллоидного раствора, N_0 — число Авогадро

Метод формирования упорядоченных наноструктур непосредственно из наночастиц, сформированных в коллоидных растворах, дает возможность в широких пределах варьировать размеры частиц, позволяет менять по желанию адсорбционную оболочку и тем самым электронные свойства частиц. Применение этого метода практически не зависит от природы частиц. Метод получения коллоидных кристаллов был впервые реализован для наночастиц CdS. В процессе испарения происходит гомогенная либо гетерогенная (на подложке) нуклеация коллоидных кристаллов. Используя этот метод, можно формировать как трехмерные, так и двумерные коллоидные кристаллы. Схема процесса осаждения упорядоченных наноструктур представлена на рис. 2. Полученные структуры исследовали методами электронной микроскопии, показавшей наличие упорядоченности нанокристаллов в масштабах ~ 50 мкм.

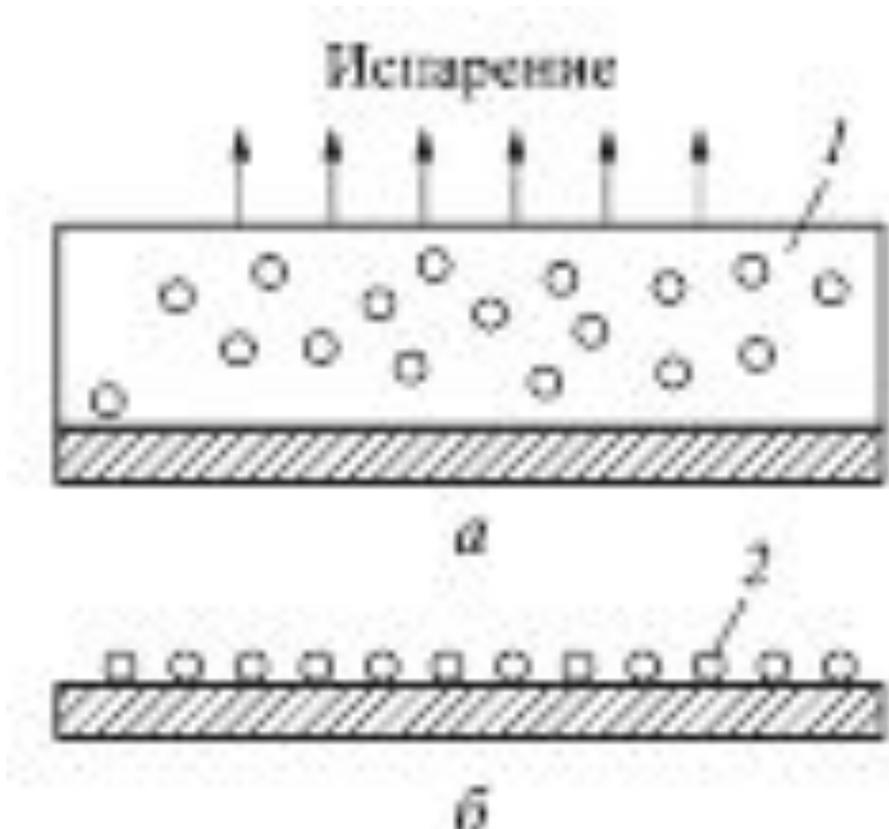


Рис. 2. Схема метода испарения коллоидного раствора (а) и получения упорядоченных структур (б): 1 — коллоидный раствор; 2 — структура изнаночастиц

Метод можно использовать для получения упорядоченных структур изнаночастиц металлов. Первоначально опыты проводили с наночастицами золота, поскольку в этом случае состав был стабилизирован. Кроме того, наночастицы золота, покрытые адсорбированным слоем алкантиолов, позволяют легко менять растворители, осаждать и снова диспергировать наночастицы, а также проводить обменные реакции с лигандной оболочкой. Под лигандом будем понимать молекулы или ионы в химических комплексных соединениях, которые непосредственно связаны с центральным, комплексообразующим атомом.

При получении коллоидных кристаллов методом испарения растворителя важную роль в процессах самоорганизации играют монодисперсность частиц, их форма и природа стабилизирующей оболочки. Была исследована самоорганизация наночастиц золота, серебра и платины.

Наночастицы первоначально получали в водной среде и лишь затем переносили в органические растворители, содержащие тиолаты, что позволило в широких пределах варьировать размеры и форму частиц. Как оказалось, способность к самоорганизации проявляют все исследованные системы. Изучено также влияние стабилизатора на получение коллоидных кристаллов. Эксперименты проводили с наночастицами золота, синтезированными в обратных мицеллах с использованием стабилизаторов различной природы, содержащих тиол-, амин- и сульфидные группы. В процессе формирования коллоидных кристаллов иногда наблюдается самопроизвольная сегрегация наночастиц по размерам. Организованные в кристаллы наночастицы проявляют коллективные свойства. Коллективные эффекты в самоорганизованных ансамблях наночастиц настолько сильны, что специальными приемами удастся получить структуры, проявляющие дихроизм. Можно даже управлять оптическими характеристиками упорядоченных слоев наночастиц. Если на многослойную пленку наложить электрический потенциал, то коэффициенты отражения и пропускания существенно меняются.

Золь-гель-технология

Преимущество коллоидного раствора перед истинным раствором, заключается, с одной стороны, в том, что в нем могут сосуществовать элементы, которые не сосуществуют вместе в истинных растворах, например бор или кремний (в виде боратов или силикатов) и переходные металлы. С другой стороны, в коллоидном растворе часто можно более свободно изменять соотношение компонентов; низкая растворимость больше не является препятствием, поскольку и само понятие "растворимость" к коллоидным системам, в строгом смысле, не применимо.

Кроме того, коллоидные системы состоят из очень мелких частиц (10 - 100Å), которые при высушивании по-разному распределяются в пространстве, и, таким образом, можно получить самые разнообразные по свойствам материалы.

Например, если нанести слой коллоидного раствора оксида на тонкую органическую пленку, а затем высушить его и сжечь пленку в кислороде, то получаем пористую мембрану для очистки жидкостей (например, питьевой воды) фильтрацией. Пропуская коллоидный раствор через фильтры с заданным размером отверстий и при этом, высушивая его, можно приготовить волокна. Простое высушивание таких растворов дает мелкие, очень реакционно-способные порошки с большой площадью удельной поверхности, что используется для приготовления катализаторов или получения плотных (иногда даже прозрачных) керамических изделий или стекол. Собирательное название этих методов - золь - гель - технология - подчеркивает, что в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю).

Золь-гель-технология (sol-gel process) представляет собой технологический процесс получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающий получение золя и перевод его в гель. Золь-гель-технология базируется на свойстве золя или коллоидного раствора коагулировать и превращаться в гели, которые представляют собой структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой.

Гели — студенистые тела, механические свойства которых подобны механическим свойствам твердого тела. В гелях частицы дисперсионной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, ячейки которой содержат дисперсионную среду. Гели лишены свойства текучести. Гели с водной дисперсионной средой называются **гидрогелями**, а с углеводородной — **органогелями**.

Золь-гель-технология — удобный путь получения дисперсных материалов, который позволяет исключить многочисленные стадии промывки. В качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта.

В основе золь-гель-технологии лежат реакции полимеризации неорганических соединений. **Различают следующие стадии золь-гель-технологии:**

- 1) приготовление раствора (в качестве растворителей служат спирты разной природы);
- 2) образование геля;
- 3) сушка;
- 4) термообработка

При использовании золь-гель метода можно получать наночастицы, пористые структуры с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор, нанопокрyтия, волоконные и моноклитные структуры.

Процесс состоит из следующих стадий:

1 стадия: Образование золя - гидролиз и поликонденсация мономерных соединений кремния.

Поликонденсация (от греч. polys - многочисленный и конденсация), синтез полимеров взаимодействием би- или полифункционал. мономеров и(или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, NH_3 , галогеноводорода, соответствующих солей и др.). **Полимеризация** - процесс получения высокомолекулярных соединений: молекула полимера образуется путем присоединения молекул (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. В П. вступают в-ва, содержащие кратные связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и т.д., либо способные раскрываться циклич. Группировки.

2 стадия - образование геля. На данной стадии происходит формирование пространственной сетки геля. При этом наблюдается резкое увеличение вязкости раствора. В кислой среде гидролиз протекает быстрее, чем поликонденсация. Поэтому на начальных стадиях преимущественно образуются цепи, затем происходит разветвление цепей и их и поперечное связывание. В щелочной среде образуются крупные сферические частицы.

3 стадия - старение геля (синерезис). Происходит уплотнение структуры геля, сжатие сетки и выделение из геля растворителя. Данная стадия может протекать несколько суток.

Сначала в системе образуются отдельные частицы оксида кремния. Затем протекает их коалесценция с образованием больших пористых структур.

Первоначально в материале образуется малое количество пор с большим диаметром. По мере протекания синерезиса геля количество пор возрастает, при этом поры становятся более тонкими.

4 стадия - сушка. Происходит удаление жидкости из пространственной структуры геля. Если удаление растворителя происходит в сверхкритических условиях, то образуется аэрогель. Если проводить сушку при повышенной температуре, то формируется более плотная структура - ксерогель (рис.)

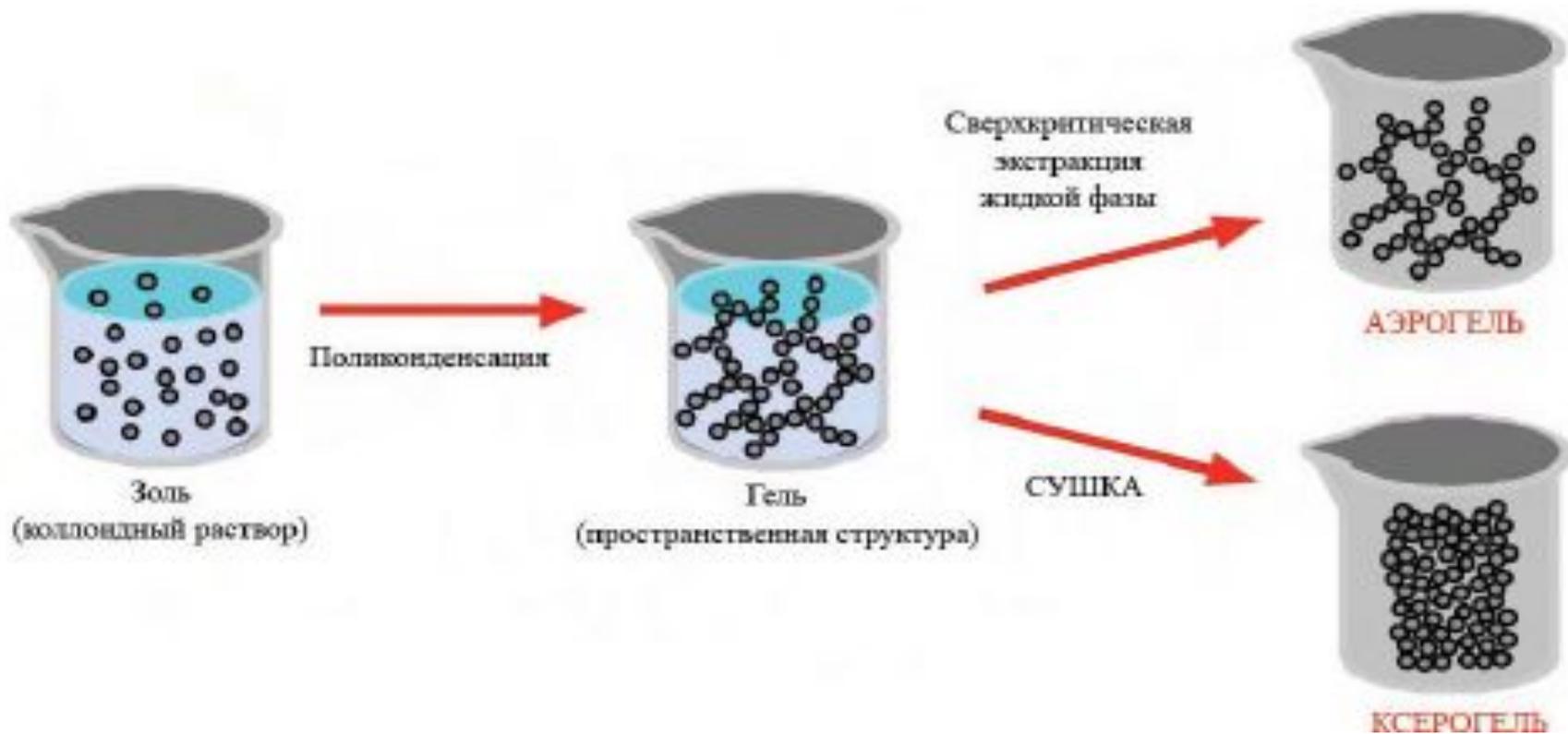
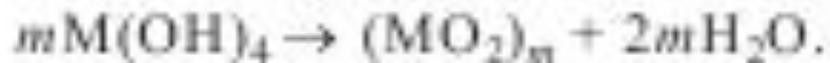
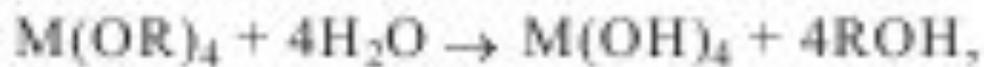


Рис. Схематичное представление золь-гель процесса

Обычно исходными веществами служат алкоксилы металлов с общей формулой $M(OR)_n$, где M — металлы (Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, Si, W, лантаниды и др.), OR — одновалентная атомная группа углеводородного радикала (алкила) и атома кислорода (отсюда и название — алкоксилы, например, CH_3O — метоксил, C_2H_5O — этоксил). Алкоксилы гидролизуются при добавлении воды. Обычно реакцию проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля, например, при $n = 4$:



Реальный процесс намного сложнее и протекает по многомаршрутному механизму. При этом существенное значение имеют условия протекания процесса, а именно — использование катализаторов, природа металла и тип алкоксильной группы.

Золь-гель-технология включает процессы гидролиза, полимеризацию (или химически контролируемую конденсацию) гелепрокурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией. В качестве прокурсоров чаще всего используют тетраметилоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые формируют силикагелевую структуру («хозяин») вокруг допанта («гость»). Формируется как бы специфическая клетка-ловушка. Нуклеация протекает через образование полиядерного комплекса, концентрация которого увеличивается, пока не достигается некоторое пересыщение, определяемое его растворимостью. С этого момента начинается рост зародышей, а новые зародыши уже не образуются. На стадии образования геля (желатинизации) можно проводить пропитку гелей ионами различных металлов.

Образующиеся оксополимеры имеют структуру ультратонкой пористой сетки с размерами пор 1-10 нм, подобную структуре цеолитов. Их удельная поверхность ($s_{уд}$) в зависимости от условий синтеза составляет 130-1260 м²/г, насыпная плотность равна 0,05-0,10 г/см³. Условия сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяют текстуру продукта. Образование структуры и текстуры продукта завершается на стадии термообработки.

Этим методом могут быть синтезированы наноконпозиты на основе керамики гетерометаллического типа, например, перовскита со структурой ABO_3 . Такие материалы (в основном пленочные, эпитаксиально ориентированные) обладают специфическими ферро-, пьезо- и пирозлектрическими свойствами и широко применяются в электронике и оптоэлектронике. Перовскиты (например, $PbTiO_3$) получают, прокаливая при температурах выше 600°С измельченную в вибромельнице смесь PbO и TiO_2 .

Однако оксид PbO токсичен, и присутствие его фазы в конечном продукте нежелательно. Золь-гель-технология получения перовскита $PbTiO_3$ свободна от этих недостатков. Исходные компоненты — $Ti(OPr)_4$, $Pb(AcO)_2$ * $3H_2O$, этиленгликоль и лимонную кислоту — перемешивают при $50\text{ }^\circ\text{C}$. Далее проводят полимеризацию полученных комплексов металлов при $130\text{ }^\circ\text{C}$ и пиролиз при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Образовавшийся порошкообразный прекурсор прокалывают на воздухе в течение 2 ч при $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. В итоге получают тонкие пленки $PbTiO_3$, сохраняющие свойства блочного материала.

Преимуществами золь-гель технологии, как и многих других методов химической гомогенизации или «мягкой химии», являются низкие температуры процессов и гомогенность на молекулярном уровне, поэтому использование этой технологии особенно полезно для получения сложных оксидов металлов, неоргананоорганических гибридных материалов, чувствительных к высоким температурам, метастабильных, люминесцентных, наноструктурированных, поверхностно-модифицированных материалов, мембран и т.д. (рис.). С помощью золь-гель технологии можно создавать такие интересные материалы, как аэрогели, обладающие чрезвычайно низкой плотностью, и ксерогели, характеризующиеся высокой пористостью и площадью поверхности. Золь-гель процесс применяют для создания покрытий, например для защиты от коррозии и создания просветленных стекол.

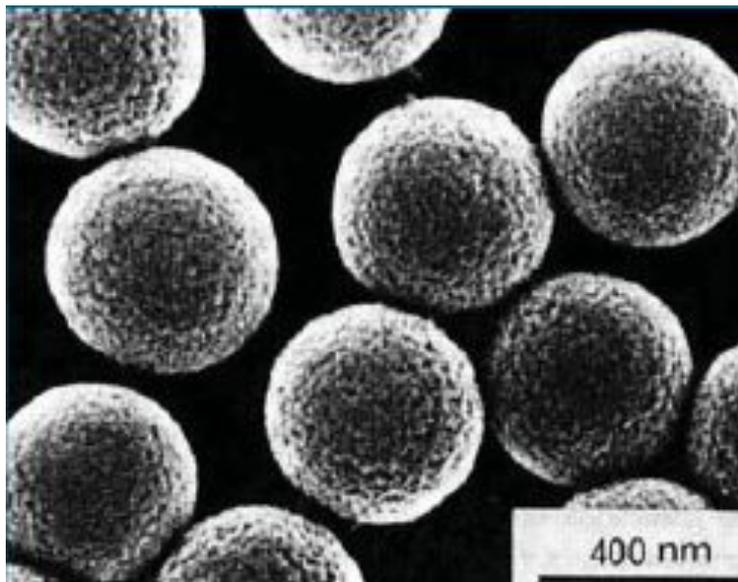


Рис. Частицы SiO_2 ,
полученные с помощью
золь-гель процесса

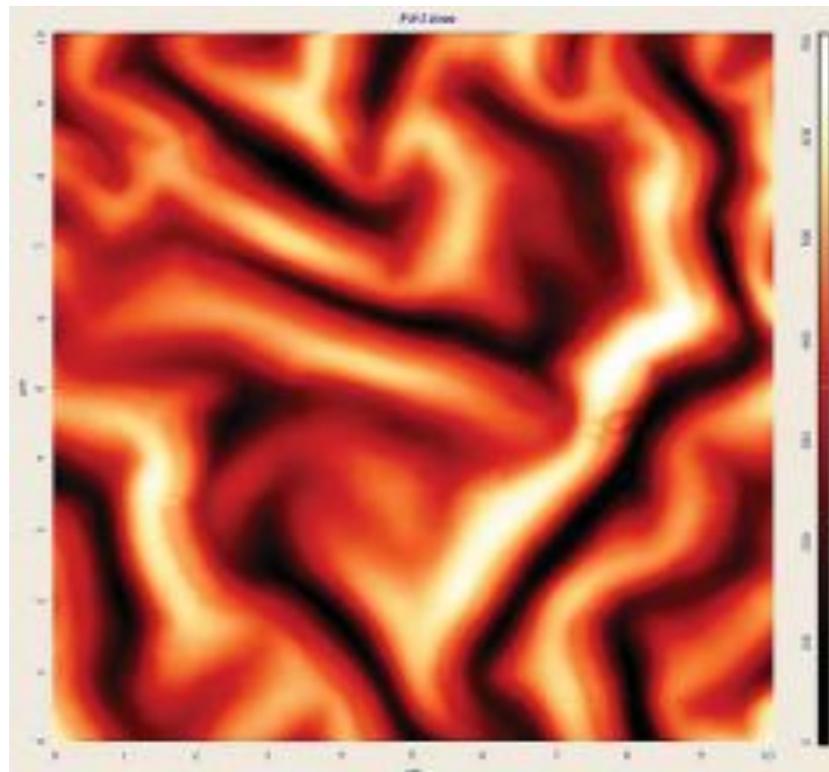
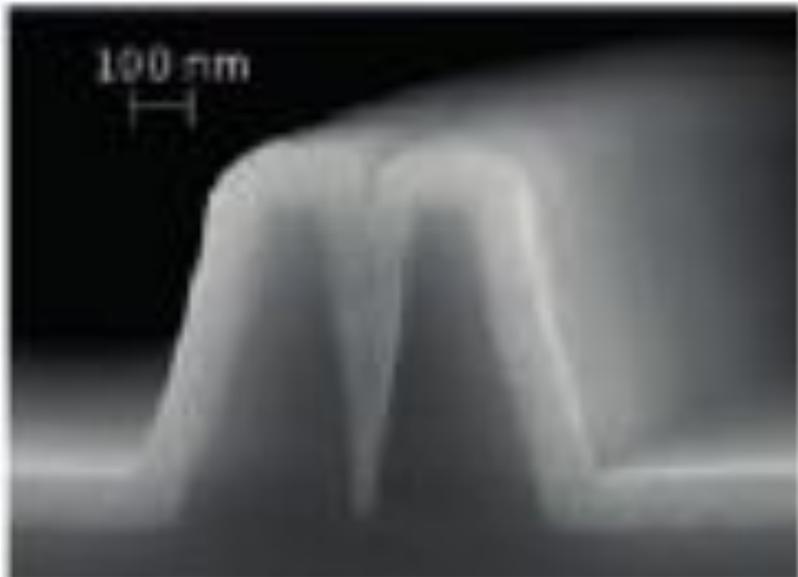


Рис. Тонкая люминесцентная
пленка, полученная с помощью
золь-гель технологии

Атомно-слоевое осаждение

Атомно-слоевое осаждение (Atomic Layer Deposition — ALD) — технологический процесс формирования сверхтонких и конформных тонкопленочных структур для самых различных полупроводниковых и тонкопленочных устройств. Пленки, нанесенные методом ALD, находят применение в областях, где требуется нанести абсолютно безпористые и равномерные покрытия с прецизионной точностью по толщине на подложки сложной формы и геометрии.

ALD - это технология, позволяющая производить новые материалы и изделия со свойствами, которые либо невозможно было достичь другими методами, сохраняя при этом экономическую эффективность, либо недостижимыми в принципе.



Наноламинаты, синтезированные методом ALD. Аласаарела (слева) и Кауппинен и Джианг (справа), Университет Аальто, Финлянди

Технология ALD относится к группе методов, в основе которых лежат химические процессы. Изначально технология была разработана для нанесения изолирующих покрытий (Al_2O_3/TiO_2) и сульфида цинка (ZnS) для электролюминесцентных дисплеев. Производство таких дисплеев началось в середине 80-х, во многом благодаря возможностям технологии ALD. Уникальные свойства получаемых пленок совместно с высокой надежностью процесса явились основными факторами, позволившими осуществить запуск коммерческого производства.

ALD - это одна из технологий, которая широко используется в полупроводниковой промышленности. Метод ALD так же является важным элементом, благодаря которому соблюдается закон Мура о минитюаризации интегральных микросхем.

Атомно-слоевое осаждение является основой многих производственных технологий в различных областях промышленности. Сегодня ALD широко используется в таких областях промышленности, как фотовольтаика, оптика, химическое производство, для нанесения газобарьерных покрытий, печатная и органическая электроника, производство ювелирных и медицинских изделий и многих других.

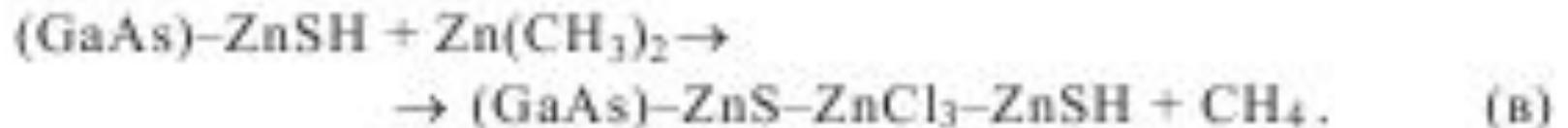
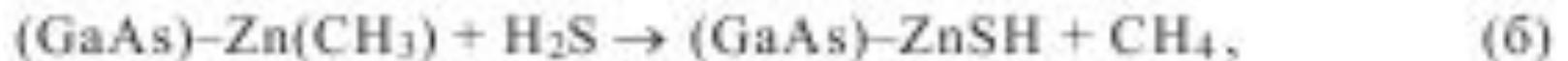
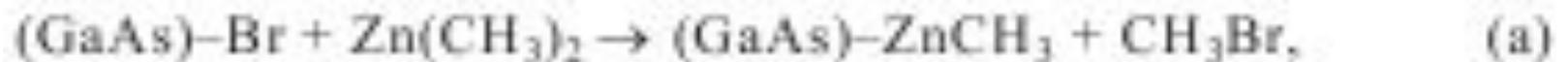
Можно с уверенностью сказать, что на сегодняшний день метод ALD является ключевым для исследований в области нанотехнологии, материаловедения и тонкопленочных технологий.

ALD как тонкопленочная технология позволяет:

- Прецизионный контроль толщины пленки.
- Формирование пленок с атомарно гладкой поверхностью, отсутствие пор и дефектов поверхности.
- Возможность нанесения пленок на подложки с большой площадью поверхности и на поверхности сложной формы, включая пористые материалы и порошки.
- Стабильные и легко масштабируемые для коммерческого производства процессы.

Технология атомнослоевого осаждения заключается в выполнении последовательных самоограниченных поверхностных реакций, позволяющих контролировать рост пленок в монослойном или субмонослойном режиме. При этом кристаллическая решетка служит матрицей для сборки пленочных структур. В методе молекулярного наслаивания предусмотрено наличие на поверхности определенных функциональных групп, которые реагируют с низкомолекулярным реагентом и позволяют образовывать устойчивые соединения. Под функциональными группами будем понимать некоторые компоненты синтезируемого слоя, например, для получения оксидных слоев используется группа $-OH$, для сульфидных $-SH$, для нитридных $-NH$.

Метод атомно-слоевого осаждения позволяет синтезировать наноструктуры на поверхности твердых тел путем запрограммированного многократного чередования химических реакций. При этом толщина образующегося слоя определяется не временем процесса или интенсивностью потока вещества, а количеством повторяющихся циклов химических реакций. То, что реакции протекают при небольших температурах, резко снижает вклад диффузионных процессов и позволяет создавать многослойные структуры с резкими границами. Например, для синтеза сульфида цинка на гидроксिलированном кремнии необходимо провести следующие реакции с использованием диметилцинка:



Чередование реакций (б) и (в) при условии постоянного удаления избытков реагентов и продуктов реакции позволяет вырастить цинкосульфидный слой (рис. 3). При этом не образуются трехмерные зародыши, а рост пленок происходит по слоевому механизму. К сожалению, метод атомно-слоевого осаждения можно проводить для лимитированного круга веществ и с достаточно низкой скоростью.

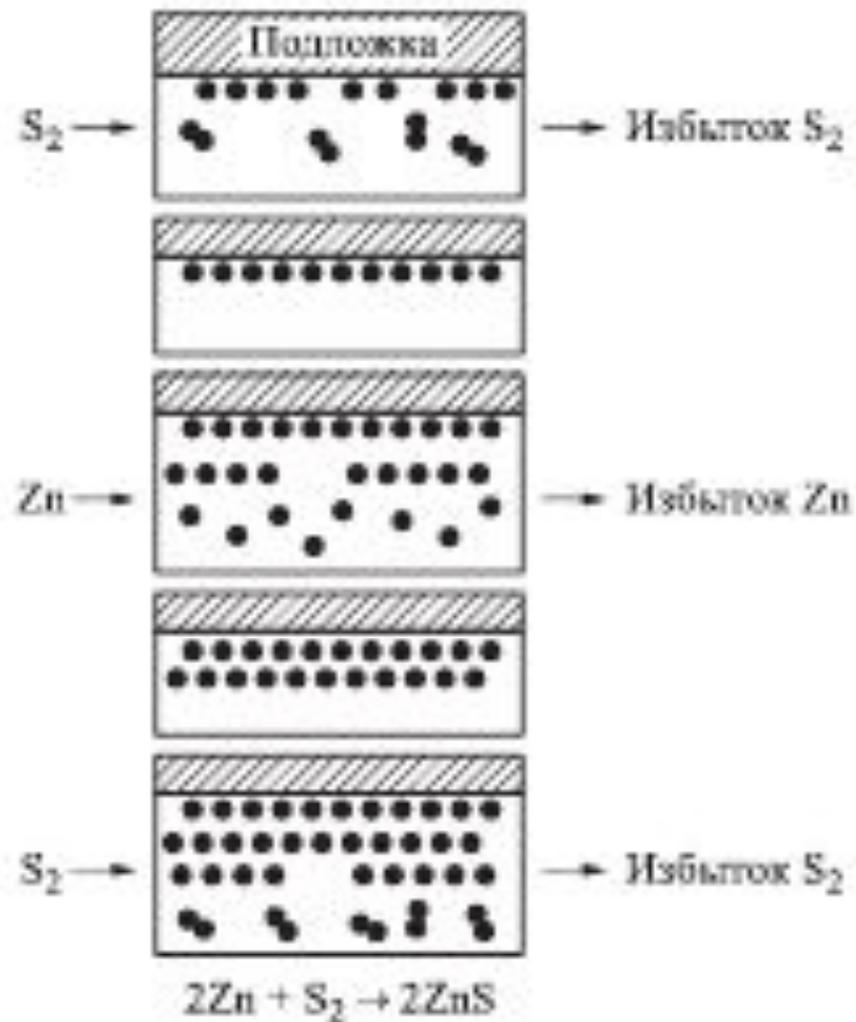


Рис. 3. Химическая сборка по методу атомно-слоевого осаждения

ALD реакторов используют проточную схему, когда инертный газ непрерывно пропускается через реактор, а реагенты небольшими дозами добавляются в газоситель. Газ-носитель доставляет реагент в реакционную камеру и далее через систему фильтрации и нейтрализации к вакуумному насосу. Типичный ALD цикл схематично показан на рисунке 4.

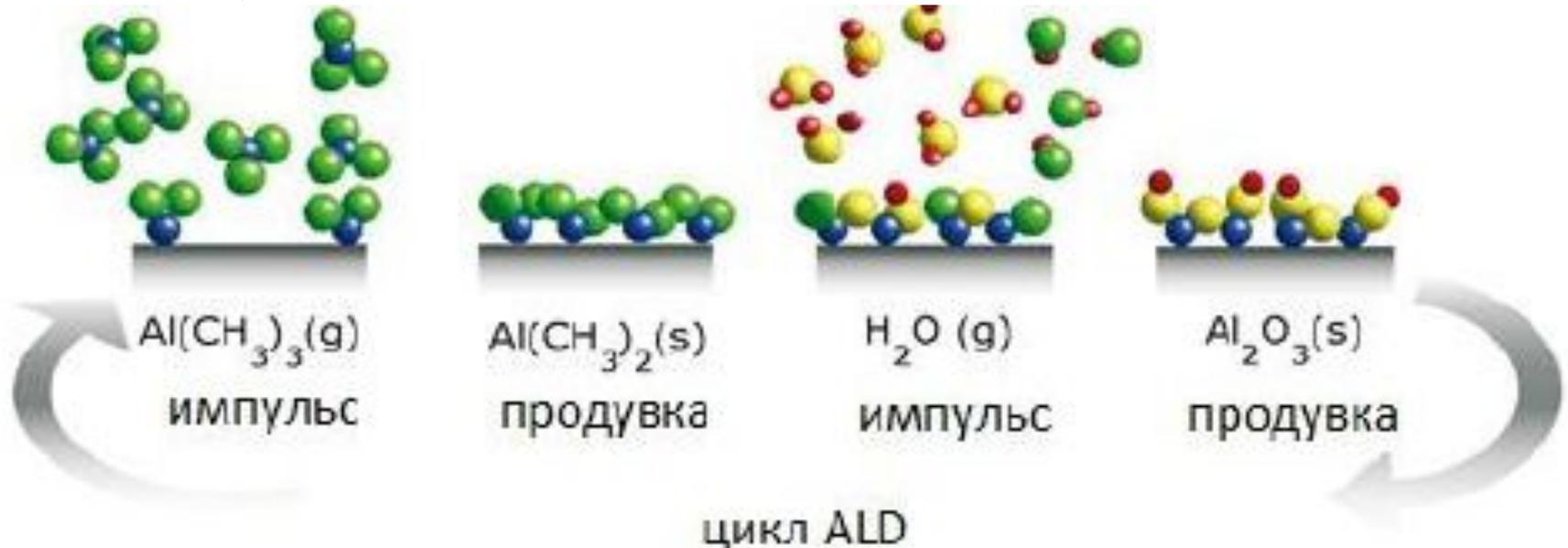


Рис. 4. Схема ALD цикла при осаждении оксида алюминия (Al_2O_3)

ALD цикл для осаждения оксида алюминия из триметил-алюминия (ТМА) и воды состоит из следующих этапов:

1. Напуск 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.

2. Пропускается инертный газ, который удаляет газообразные продукты реакции и оставшиеся реагенты.

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

4. Продувка камеры инертным газом для удаления газообразных продуктов реакции.

Описанные 4 этапа представляют собой один ALD цикл.

Требуемая толщина пленки достигается путем повторения ALD цикла необходимое количество раз.

Процесс атомно-слоевого осаждения обычно протекает при давлении 0.1 - 10 мбар и температуре 50 - 500 °C.

Этот метод может применяться также для модифицирования поверхностей полупроводниковых или функциональных слоев. Модифицирование поверхности заключается в формировании одного или нескольких монослоев, содержащих кислород, серу или азот для последующих процессов оксидирования, сульфидирования или нитридации поверхностей. При этом происходит «залечивание» дефектов границы раздела определенным типом ионов. Одновременно значительно улучшается качество границы раздела полупроводник-диэлектрик.

Методы атомно-слоевого осаждения используются для модифицирования слоев фоторезистов при проведении процессов фотолитографии. Они успешно применяются при формировании гетеро- и гомоморфных границ раздела, для уменьшения деградиационных явлений в полупроводниках, модифицирования различных функциональных слоев с целью повышения воспроизводимости результатов и повышения выхода качественных изделий.

ALD - осаждаемые материалы

Оксиды	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 _{1-x} O, Bi _x Si _{1-x} 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
Нитриды	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
Соедине-ния групп II-VI	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)
Соедине-ния групп III-V	Двойные соедине-ния	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs
Фториды	Двойные соедине-ния	CaF ₂ , SrF ₂ , MgF ₂ , LaF ₃ , YF ₃ , ZnF ₂
Элементы	Металлы	Ru, Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Au, W, Cu, Co, Fe, Ni, Mo, Ta, Ti, Al, Si, Ge
Другие		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 ,

Полученные методом ALD покрытия обладают следующими свойствами:

1. **Превосходная адгезия.** Хемосорбция прекурсора на поверхности и абсолютная равномерность покрытия обеспечивает отличную адгезию.
2. **Саморегуляция.** Благодаря тому, что процесс основан на химической реакции, рост носит саморегулирующийся характер, что избавляет от необходимости использования высокоточного оборудования и постоянного присутствия оператора в течение процесса. Полученные бездефектные и безпористые покрытия идеальны для поверхностной пассивации, барьерных слоев и изолирующих покрытий.

3. **Последовательный рост.** Дискретный и последовательный характер проведения процесса обеспечивает превосходную точность и стабильность роста без необходимости постоянного контроля со стороны оператора. Это упрощает аппаратное оформление, вследствие чего увеличивается надежность системы и уменьшается стоимость обслуживания.

4. **Поверхностные реакции.** Так как движущей силой процесса является химическая реакция между поверхностью и реагентом, это позволяет наносить покрытия на подложки любой и формы, и размеров: плоские подложки, пористые материалы, порошки или на сложные структуры, такие как решетки, нанотрубки, нити и др.

5. **Точность и стабильность.** Толщина пленки, наслаиваемая за один цикл ALD, зависит от конкретного процесса и наслаиваемого материала, но обычно это значение лежит в пределах 0.1 нм. Высокая повторяемость результатов обеспечивается за счет проведения процесса в условиях, когда происходит полное насыщение поверхности реагентами.

6. **Тонкие, плотные, и равномерные.** Технология ALD позволяет наносить покрытия толщиной менее одного нанометра. На данный момент в некоторых областях промышленности используются пленки толщиной до 0.8 нм. Покрытия, нанесенные методом ALD очень плотные т.к. формируются последовательно, не более одного монослоя за цикл, что позволяет расти пленке в наиболее выгодной ориентации.

7. **Высокая производительность.** Саморегулирующийся характер процесса позволяет обрабатывать, как большие партии подложек за один раз, так и подложки с большой площадью поверхности.

8. **Плазмохимическое ALD.** Покрытия с новыми свойствами могут так же быть получены путем ионизации реагента в течении ALD цикла. Это позволяет наносить некоторые металлы, нитриды и снизить температуру процесса при нанесении оксидов.

9. **Непрерывное ALD:** Перевод процесса из периодического в непрерывный режим позволяет применять технологию ALD в совершенно новых областях, таких как, например, гибкая электроника.

Области применения технологии ALD

Полупроводники

Микро/нанoeлектроника

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

Износостойкие покрытия

- Твердотельные смазки
- Защита от коррозии
- Шаблоны и платы для электроники
- Край 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

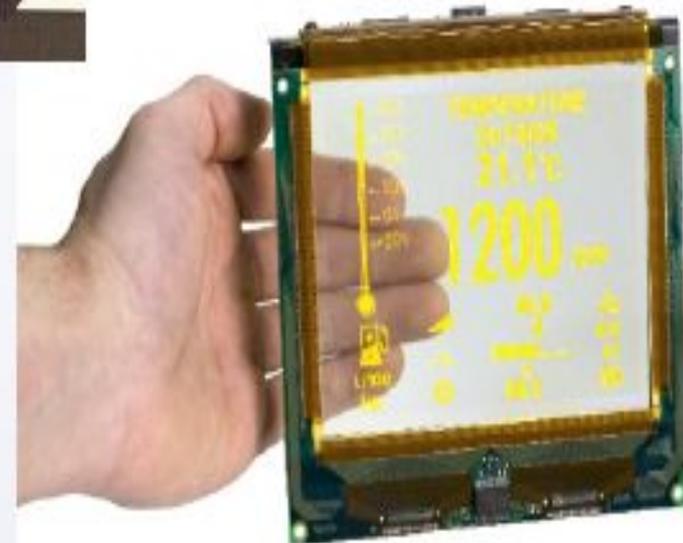
Химия

- Катализ
- Медицина
- Топливные ячейки
- Батареи

Другие покрытия

- Нано-клей
- Биосовместимые
- Магнитные

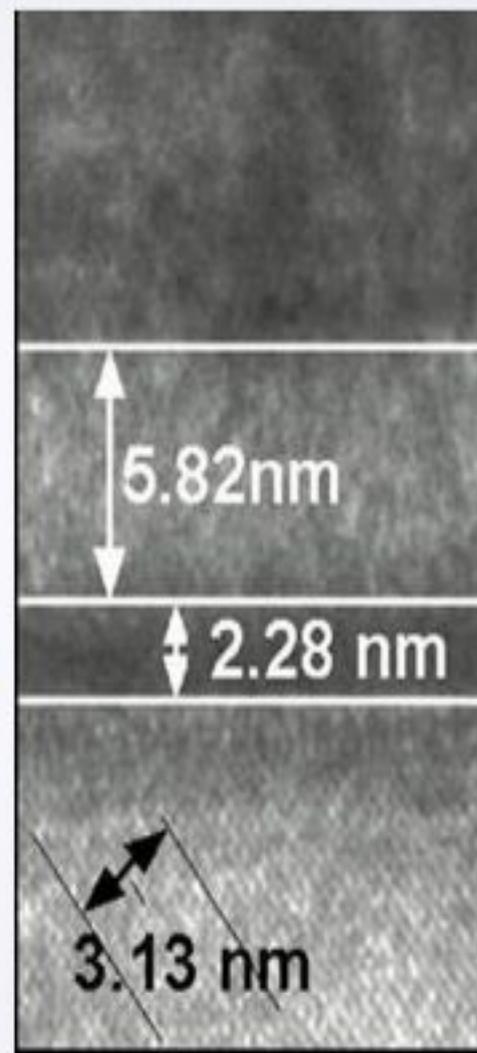
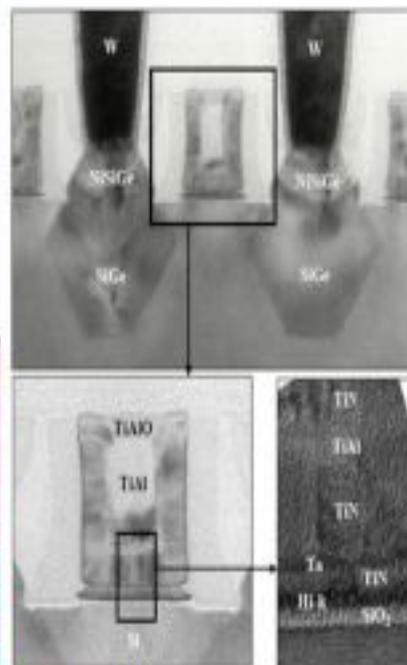
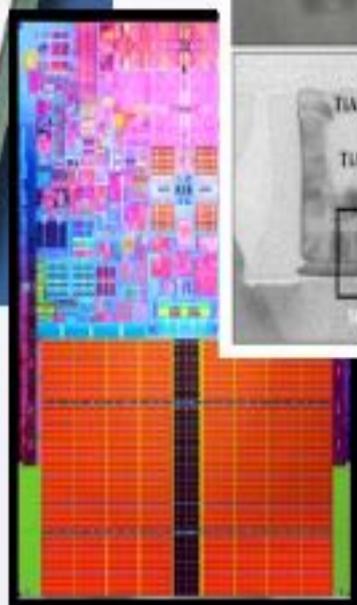
1^{ое} промышленное применение ALD технологии: тонкопленочный электролюминесцентный дисплей на ALD люминофоре ZnS:Mn



Структура тонкопленочного электролюминесцентного дисплея

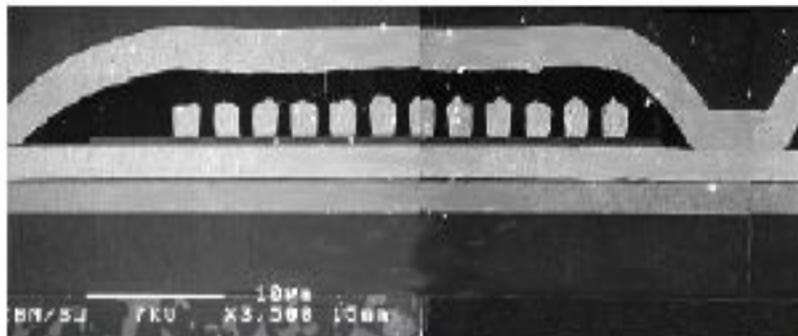
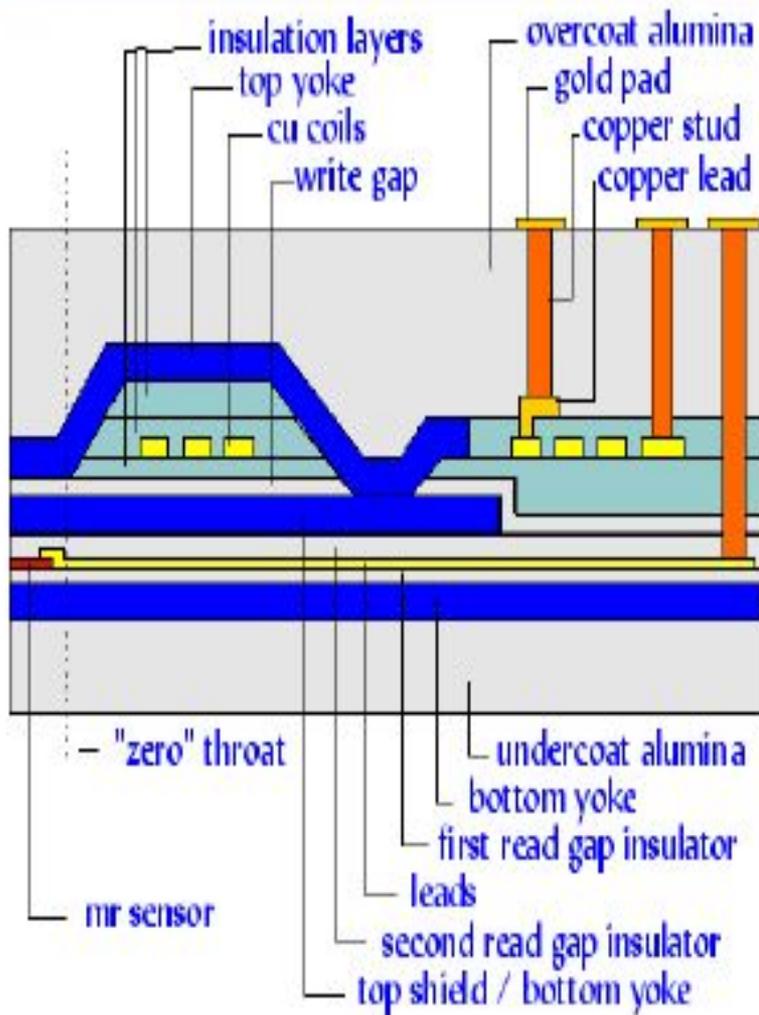
Изображения: д-р Туомо Сунтола

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



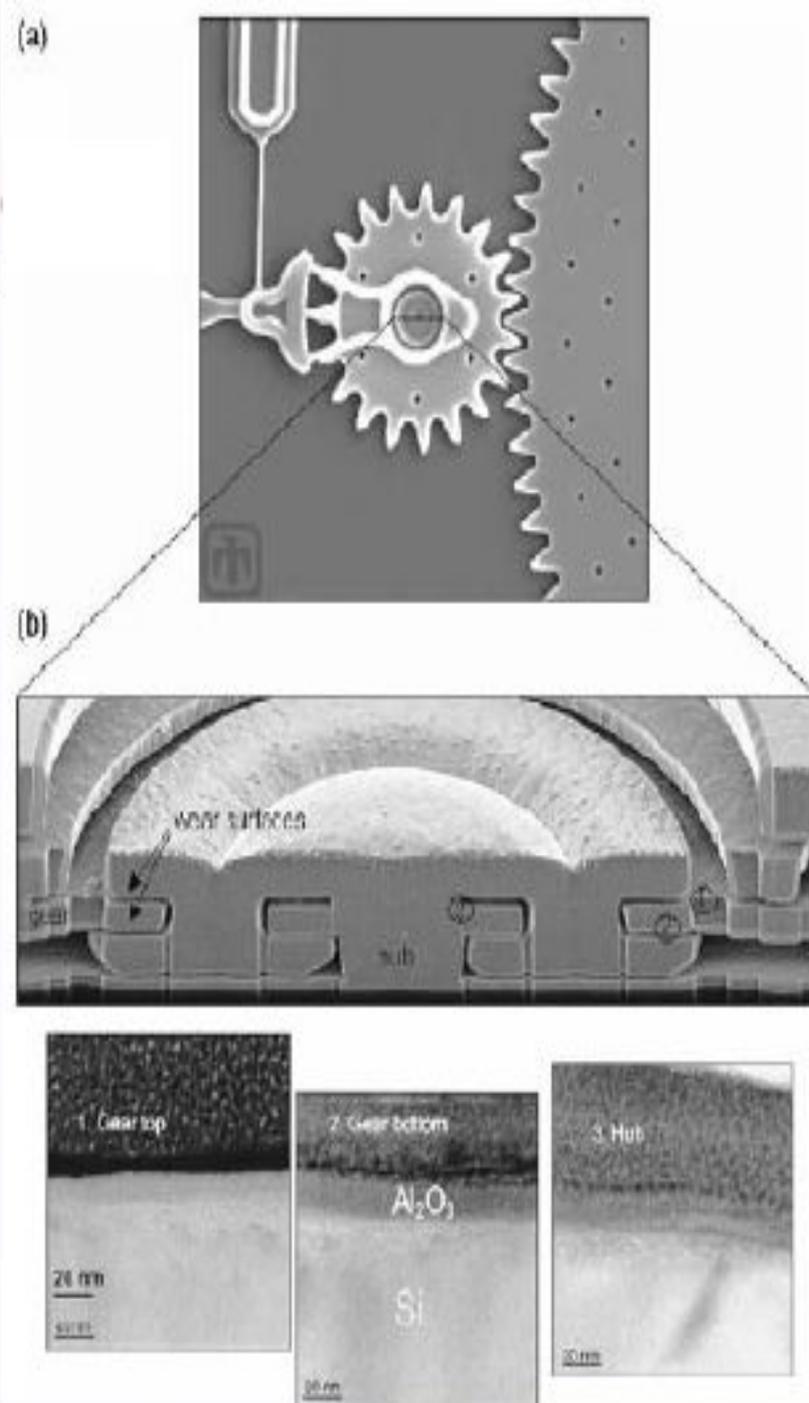
ALD Al_2O_3 в качестве пассивирующего слоя для головок чтения в компьютерных жестких дисках

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



МЭМС микродвигатель с ALD слоем

МЭМС микродвигатель,
состоящий из зубчатого колеса,
поворачивающегося на втулке



Источник:

T. M. Mayer et al., Appl. Phys. Lett.

82 (2003) 2883.

Защита от коррозии = увеличение срока службы изделий

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

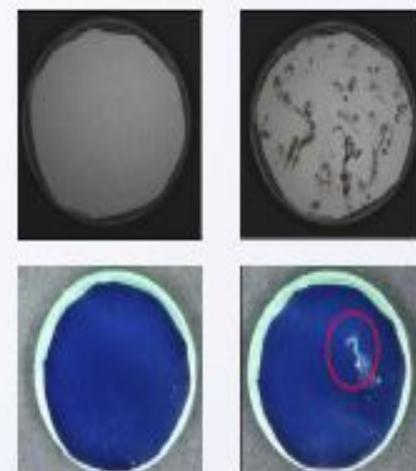


Результаты в рамках проекта ЕС "CORRAL"

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

• Только ALD или вместе с PVD

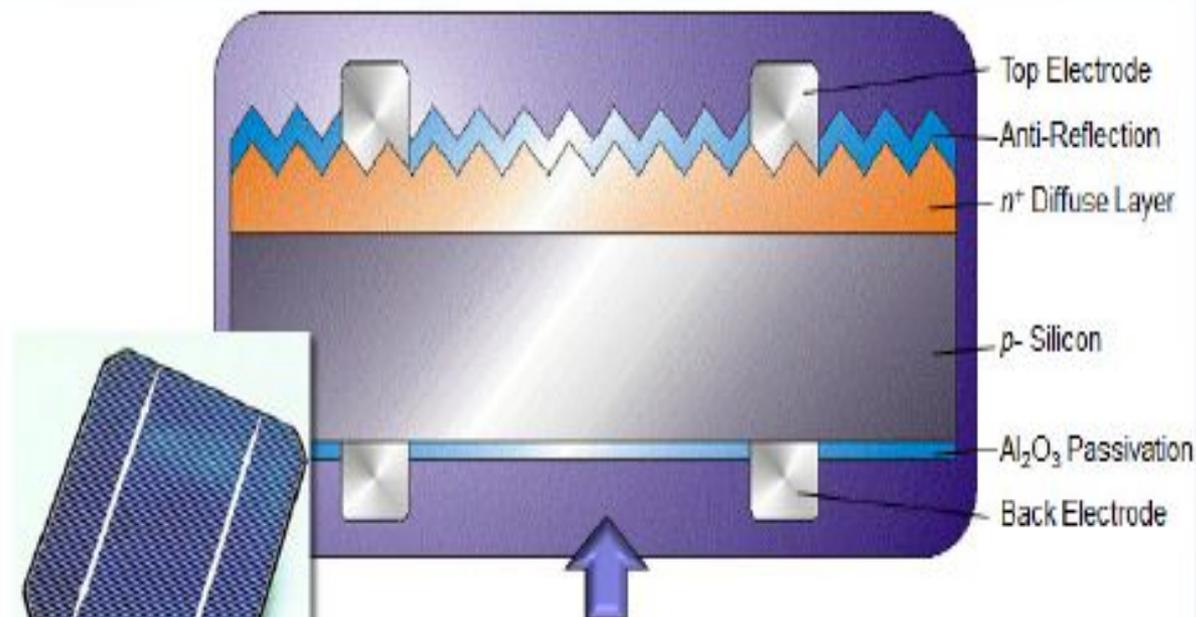
• ALD может быть также использовано для улучшения существующих покрyтий, т.е. блокирует трещины и микроотверстия и улучшает структурную и химич. стабильность (время жизни увелич. на фактор 3-10)



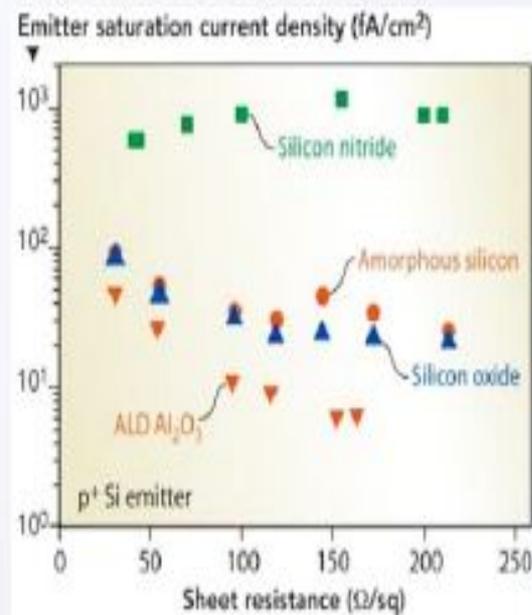
Нижние фотографии: Сталь 100Cr6 в тестах с соевым туманом, NSS [вверху слева: пластина со слоем PVD до NSS теста; вверху справа: пластина со слоем PVD после 2х часов NSS теста; внизу слева: покрyтие PVD+ALD до NSS теста; внизу справа: покрyтие PVD+ALD после **670 часов** NSS теста].

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)



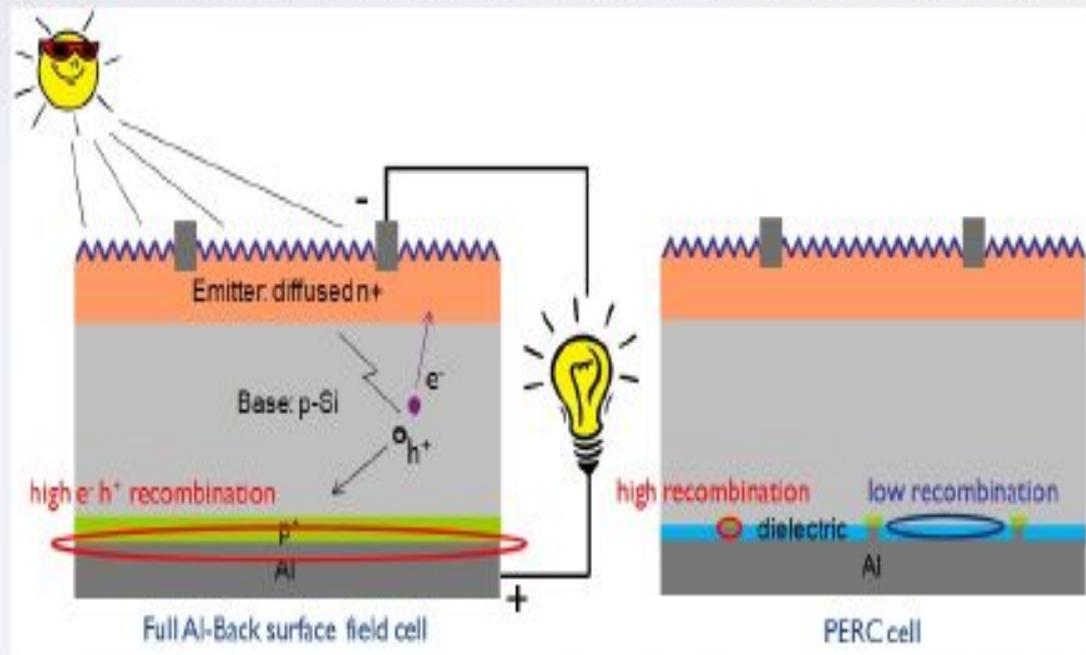
Пассивирующий слой ALD Al_2O_3
на обратной стороне



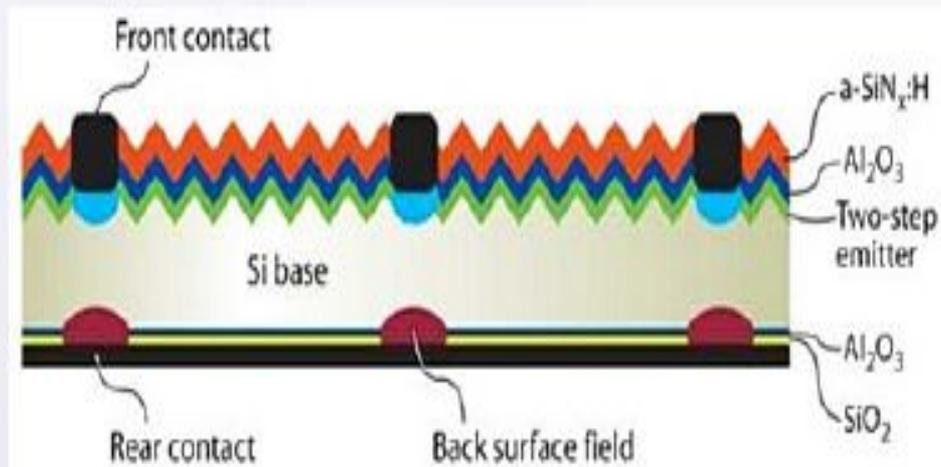
Сравнение различных материалов для пассивации поверхности. Чем ниже ток насыщения эмиттера, тем лучше пассивация. График из

<http://www.pennenergy.com>

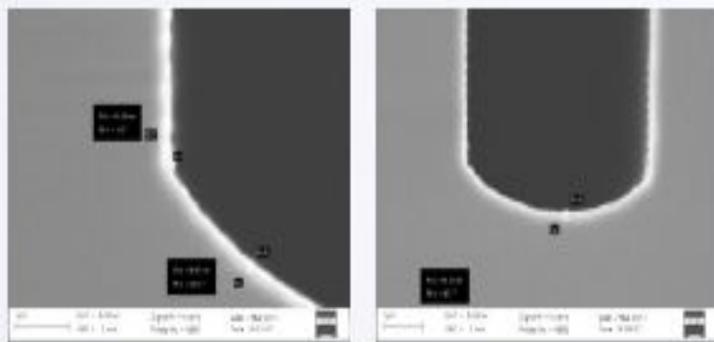
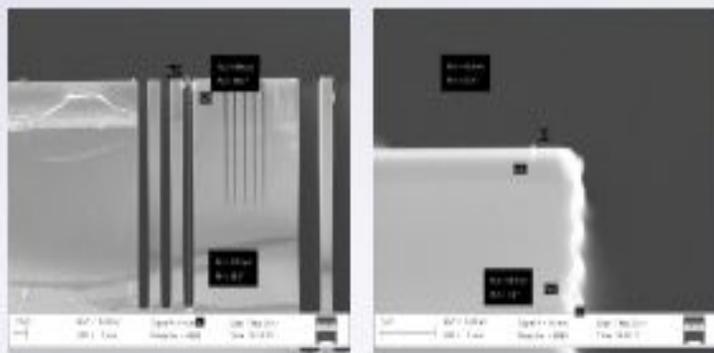
Локализованный эффект «поля на тыльной поверхности» – солнечный элемент с пассивированными эмиттерной и тыльной поверхностями (PERC)



Улучшение
абсолютной
эффективности 1-2 %!

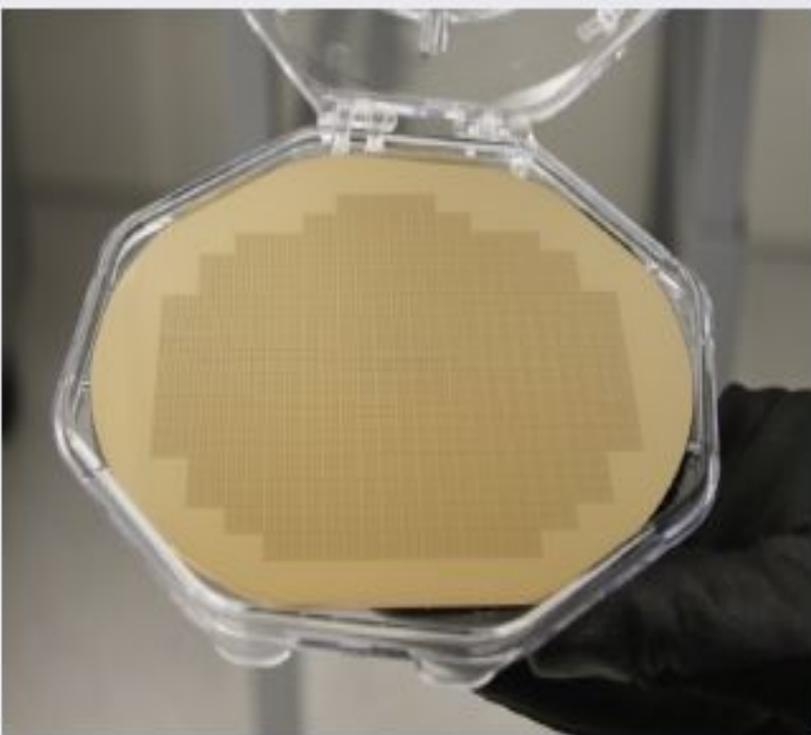


Времена жизни зарядов
более 10 мс были измерены
на подложках
кристаллического кремния
для солнечных элементов,
пассивированных с
помощью ALD Al₂O₃!

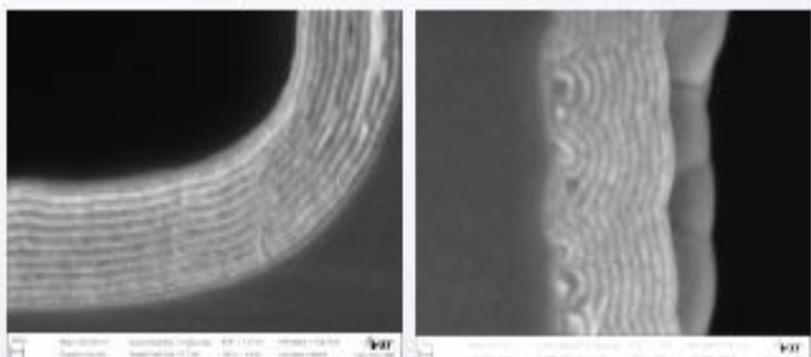


Высоко-конформная 80 нм плёнка Al_2O_3 на поверхностях наноканавок с высоким соотношением размеров (AR 1:48), моделируя переходные отверстия в кремнии (TSV-структуры) для пакетирования 3D MEMS/NEMS компонент.

Плёнка нанесена с исп-нием PEALD процесса в реакторе PICOSUN™, оборудованном генератором плазмы Picoplasma™.



Высоко-однородная и конформная пленка TiN на Si подложке с микроканавками



Многослойный наноламинат $Al_2O_3-TiO_2$ на структуре с микроканавками. Изображения VTT.



~100% конформный слой ZnO:Al в глубоких канавках с AR=60 нанесенная в реакторе Picosun. Источник: VTT 2010

Р-серия ALD инструментов PICOSUN™

- Полностью автоматическая одиночная или пакетная обработка подложек для промышленного крупносерийного произв-ва
- Подложки диаметром до 300 мм (вскоре до 450 мм) и большие 3D объекты /большие партии объектов
- Производительность может быть увеличена до 1000 подложек/час, используя несколько реакторов Р-серии, объединенных в кластер с промышленным манипулятором



Кластер PICOSUN™ Picoplatform™

- Многофункциональная, интегрированная кластерная ALD система включающая в себя несколько отдельных реакторов PICOSUN™ объединенных с помощью вакуумного центрального узла манипулятора полностью автоматическая покассетная загрузка
- Несколько различных одновременных ALD процессов с различными прекурсорами (оксиды, нитриды на металлических поверхностях, полимерах и др.)
- Автоматическое перемещение подложек между отдельными реакционными камерами без нарушения условий вакуума между различными ALD процессами
- Совместимость со сверхвысоким вакуумом и хлоридными процессами, нагрев источника до 300 оС, в одном кластере ALD и PEALD процессы, устройство улучшения диффузии и система остановки потока "stop-flow"
- Возможность интеграции других модулей для обработки, например предварительной очистки, травления, PVD/CVD



Пленки поверхностно-активных веществ

Пленки Ленгмюра-Блоджетт

Термин пленки Лэнгмюра-Блоджетт (Langmuir-Blodgett films) обозначает моно- или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода-воздух (в общем случае жидкость-воздух) на твердую подложку. Молекулярная пленка на границе раздела вода-воздух называется Лэнгмюровской пленкой. Первые систематические исследования монослоев из амфифильных молекул на границе раздела вода-воздух были выполнены Лэнгмюром в 1917 г. Первое исследование по осаждению многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты на твердую подложку было проведено К.Б. Блоджетт в 1935 г. Метод физического осаждения LB-пленок при погружении (или подъеме) в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка, называется LB-осаждением. В качестве жидкой среды чаще всего используется деионизованная вода, но могут использоваться и другие жидкости, например, глицерин и ртуть. С поверхности воды должны быть удалены все органические примеси фильтрацией (через фильтр из активированного угля).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой органические соединения, обладающие способностью адсорбироваться на межфазных границах и снижать поверхностное натяжение. Поверхностная активность обусловлена дифильным строением молекул. Это означает, что молекула содержит одновременно гидрофильную и гидрофобную атомные группы. Вещества, монослои которых переносятся LB-методом и взаимодействуют с водой (растворяются в воде), смачиваются или набухают, называются **гидрофильными**. Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются), не смачиваются и не набухают, называются **гидрофобными**. Такие вещества называют **амфифильными**. Обычно **амфифильное** вещество растворяется и в воде, и в жирах, но в данном случае **амфифиль** - это молекула, которая не растворяется в воде. Один конец такой молекулы является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому находится в воздухе (или в неполярном растворителе).

В качестве гидрофильных (полярных) могут выступать функциональные группы спиртов (-OH), кислот (-COOH), (-SO₃H), их солей, аминов (-NH₂) и т. п.

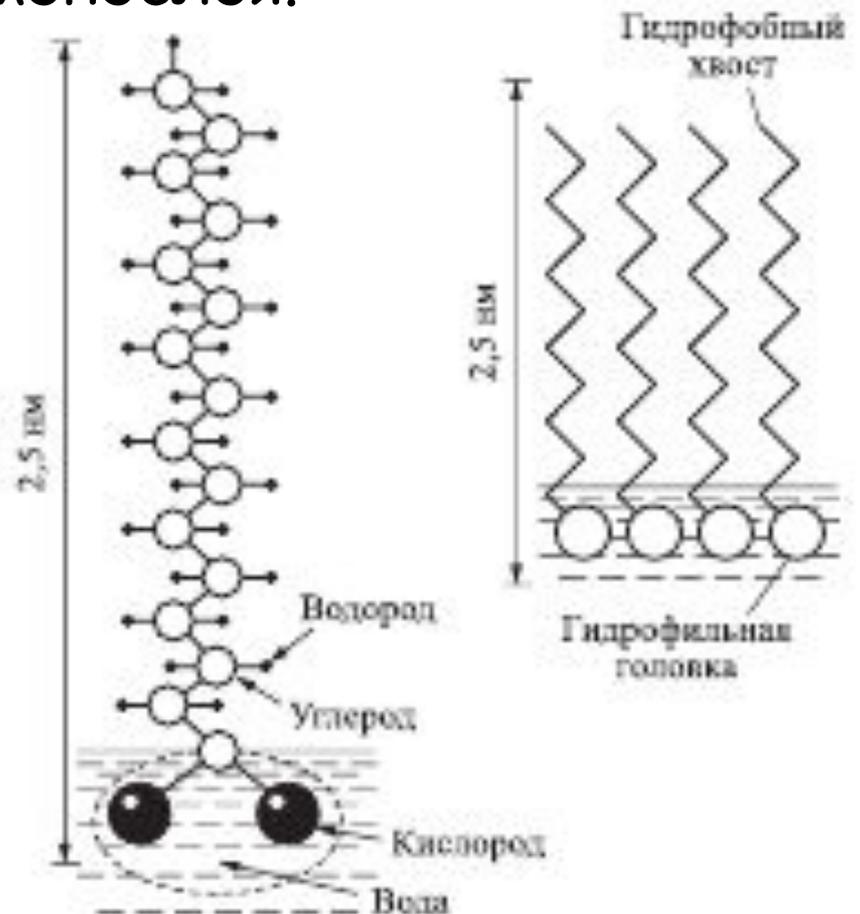
Гидрофобная группа обычно представлена углеводородными или фтороводородными радикалами. Одна молекула ПАВ может содержать несколько групп, относящихся к обоим видам. Обе группы атомов должны быть энергетически сбалансированы.

Классический пример амфифильного вещества - стеариновая кислота (C₁₇H₃₅CO₂H), в которой длинный гидрокарбонатный «хвост» (C₁₇H₃₅-) является гидрофобным, а основная (головная) карбоксильная группа (-CO₂H) является гидрофильной. Так как амфифили имеют один гидрофильный конец («head» - голова), а другой конец гидрофобный («tail» - хвост), они предпочитают располагаться на границах раздела, таких как воздух- вода или масло-вода. По этой причине их еще называют *surfactants* - поверхностно-активными.

На рис. представлена схема амфифильной молекулы, которая представляет собой несимметричную органическую молекулу, содержащую гидрофобный «хвост» и гидрофильную «голову». ПАВ способны спонтанно растекаться по водной поверхности и снижать ее поверхностное натяжение за счет образования монослоя.

Растекание по поверхности происходит тогда, когда силы адгезии между молекулами вещества и жидкости превосходят силы сцепления между молекулами этого вещества.

Рис. Структура молекулы стеариновой кислоты: гидрофильные головки опущены в воду, гидрофобные хвосты располагаются над поверхностью



Количественное условие растекания жидкости В по жидкости А можно выразить через коэффициент растекания: $S_{B/A} = \sigma_A - (\sigma_B + \sigma_{AB})$, где σ_A и σ_B — коэффициенты поверхностного натяжения жидкостей; σ_{AB} — коэффициент поверхностного натяжения на границе их раздела. Если $S_{B/A} > 0$, происходит самопроизвольное растекание, если же $S_{B/A} < 0$, жидкость В остается на поверхности жидкости А в виде линз. Например, в случае растекания стеариновой кислоты по поверхности воды адгезия ее молекул, содержащих полярную карбоксильную группу, к полярным молекулам воды больше сцепления между молекулами самой кислоты. Поэтому молекулы стеариновой кислоты при растекании будут притягиваться гидрофильными карбоксильными группами («головами») к молекулам воды. Поскольку неполярные углеводородные цепи очень слабо притягиваются к молекулам воды, молекулы стеариновой кислоты ориентируются почти вертикально, причем гидрофобные (не обладающие сродством к воде) группы («хвосты») оказываются наверху. Монослойные пленки на поверхности воды получили название «ленгмюровских» (LB).

Уникальным свойством LB-пленок является возможность формирования *упорядоченной структуры на твердой поверхности из некристаллического материала*. Это позволяет переносить монослои на различные подложки. В большинстве случаев используются подложки с гидрофильной поверхностью, когда монослои переносятся в стянутом (retraction) виде. Можно использовать такие материалы, как стекло, кварц, алюминий, хром, олово (последние в окисленном виде, например, Al_2O_3 /Al), золото, серебро и полупроводниковые материалы (кремний, арсенид галлия и др.). В типичных экспериментах используются пластины кремния, очищенные кипячением в смеси 30%-ной перекиси водорода и концентрированной серной кислоты (30:70 вес.%) при 90 °C в течение 30 мин. В зависимости от типа обработки поверхности подложке можно придать гидрофильные или гидрофобные свойства. Интересными являются подложки из только что расщепленной слюды. Они имеют атомарно гладкую поверхность и широко используются в LB- экспериментах самостоятельно и для изготовления атомарно плоских *Аи*- поверхностей.

В зависимости от внешних условий характерно существование различных состояний локализованного на границе раздела субфаза-газ монослоя, отличающихся величиной молекулярных ассоциатов, плотностью упаковки амфифильных молекул и степенью их упорядочения. Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости могут находиться в различных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния характеризуются разной энергией взаимодействия между молекулами ПАВ. В «расширенных» монослоях молекулы амфифильных веществ отдалены друг от друга на расстояния, значительно превышающие их размеры, и потому относительно слабо взаимодействуют между собой; углеводородные радикалы не имеют преимущественной ориентации, и их расположение варьируется от строго вертикального до почти горизонтального. Монослои амфифильных молекул можно перенести с поверхности воды на твердую подложку мет. Ленгмюра-Блоджетт (рис.).

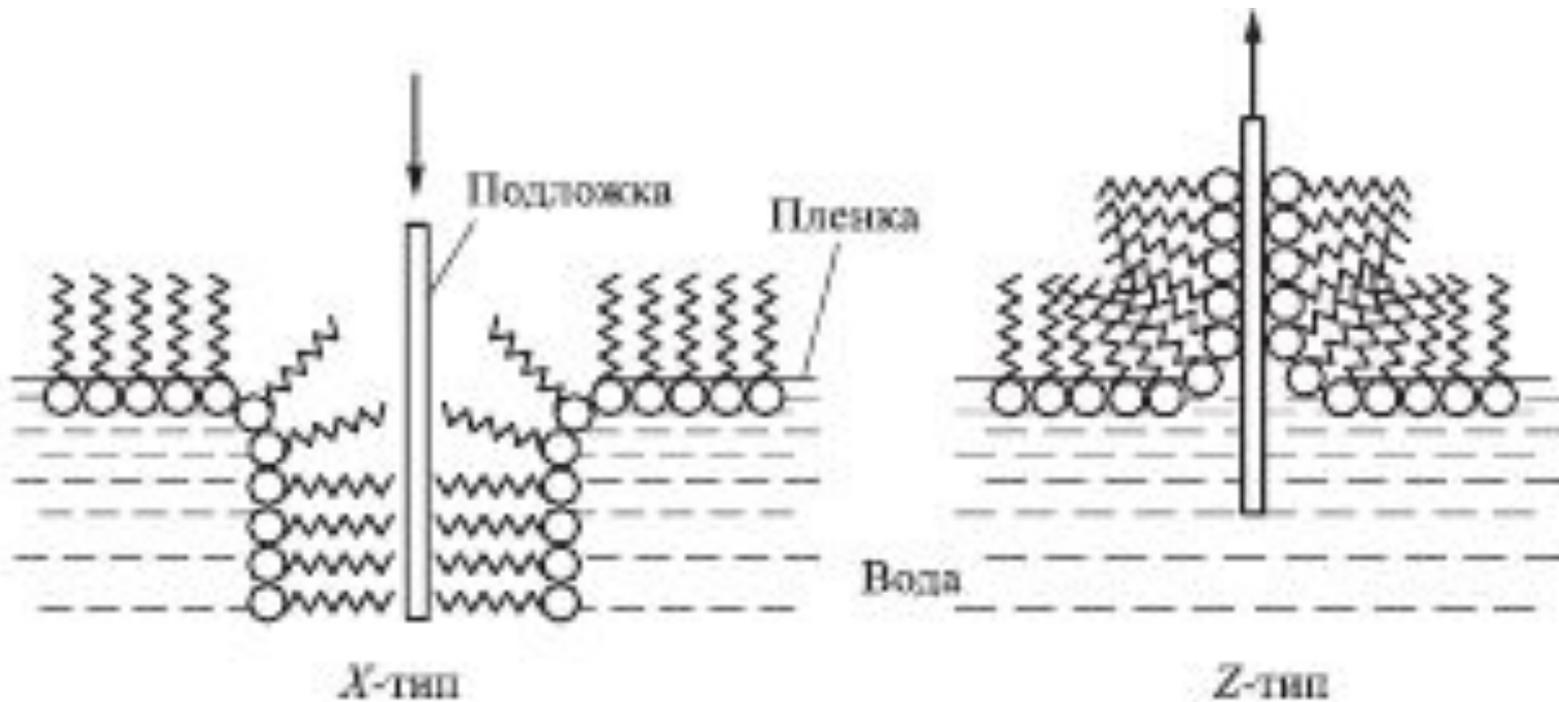
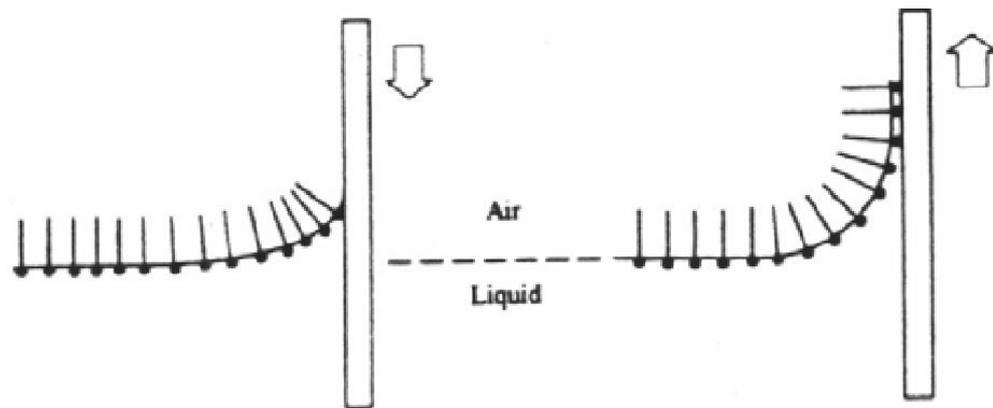


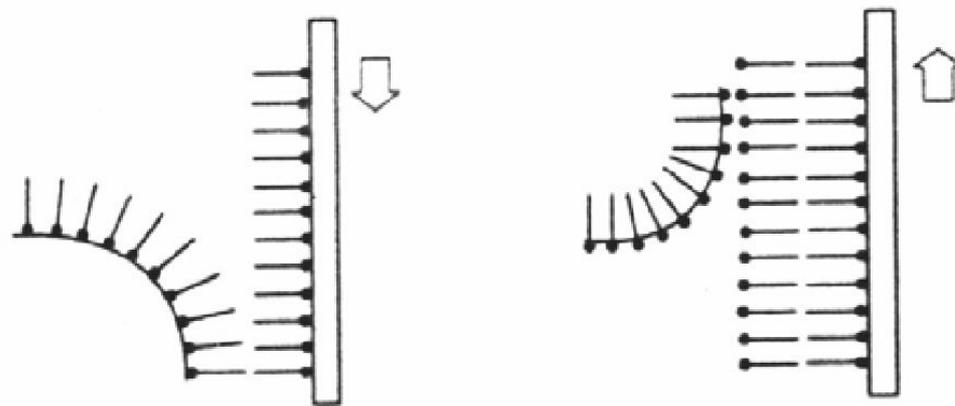
Рис. Схема получения пленок типа Ленгмюра-Блоджетт

Известны две разновидности метода переноса монослоев с границы раздела вода-воздух на твердую подложку. Первый, наиболее распространенный вариант - **вертикальное осаждение** был впервые продемонстрирован Блоджетт и Лэнгмюром. Они показали, что монослой амфифильного вещества может быть осажден с границы раздела вода-воздух посредством вертикального смещения пластины, как показано на рис. Когда подложка двигается через монослой на границе вода-воздух, монослой может быть перенесен в процессе всплывания (подъема вверх) или погружения (опускания вниз). Монослой обычно переносится в процессе всплывания, если поверхность подложки гидрофильная. Если же поверхность подложки гидрофобная, монослой можно будет перенести в процессе погружения, так как гидрофобные алкильные цепочки взаимодействуют с поверхностью. Если процесс осаждения начинается с гидрофильной подложки, она становится гидрофобной после осаждения первого монослоя, и таким образом второй монослой будет перенесен при погружении.



(a)

(b)



(c)

(d)

3

Рис. Схема формирования многослойных пленок методом Ленгмюра-Блоджетт: а - первое погружение; б - первый подъем; с - второе погружение; д - второй подъем

Этот вариант является наиболее общим способом формирования многослойных пленок для амфифильных молекул, в которых головные («head») группы являются сильно гидрофильными ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и др.), а другой конец («хвост») - является алкильной цепочкой.

Этот процесс может быть повторен для добавления следующего слоя. Данный тип осаждения Блоджетт назвала *Y-типом осаждения, а пленки - Y-пленками*. Такие пленки обладают либо гидрофобной, либо гидрофильной поверхностью в зависимости от направления, в котором подложка в последний раз проходила через монослой. Однако, если гидрофобная поверхность (например, поверхность чистого кремния) проходит из воздуха в воду, гидрофобные концы свяжутся с поверхностью.

Можно сконструировать устройство для перемещения подложки из непокрытой пленкой части воды и погружения ее в покрытую пленкой область воды, создавая таким образом последовательность «голова»-«хвост» слоев на подложке. Этот метод называется **X-типом осаждения, а пленки, состоящие из одинаково ориентированных монослоев, называют X-пленками.** Существенным здесь является следующее: во-первых, этот метод осаждения легко контролируется; во-вторых, толщина пленки точно определяется длиной молекулы; и наконец, X-тип осаждения является нецентросимметричным, что очень важно для устройств нелинейной оптики. Для сильно гидрофильных головных групп этот метод осаждения является наиболее стабильным, так как имеет место взаимодействие между соседними монослоями - «гидрофобный- гидрофобный» или «гидрофильный- гидрофильный», как показано на рис.

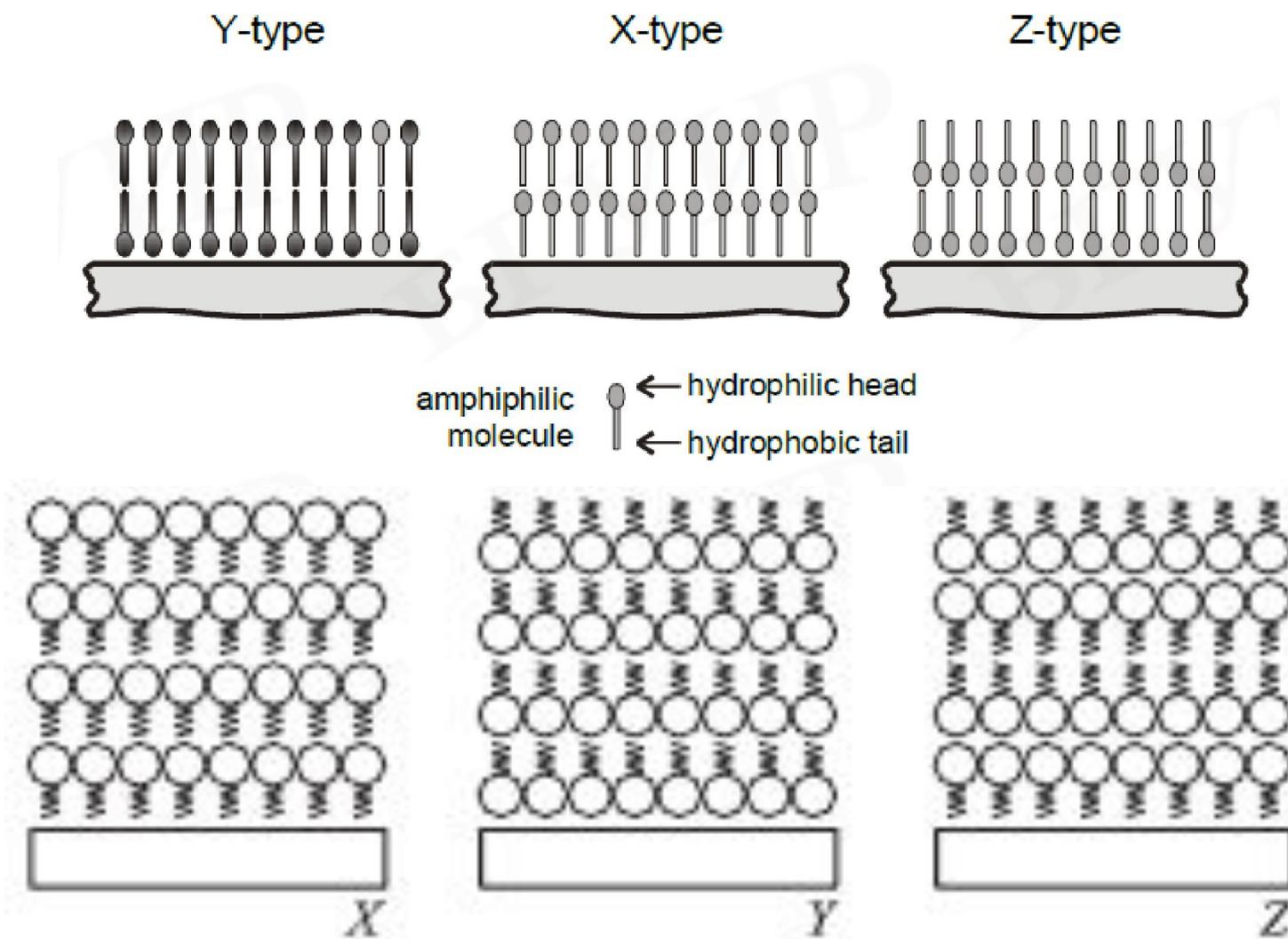


Рис. Три типа многослойных пленочных структур Ленгмюра-Блоджетт, отличающиеся ориентацией молекул

На рис. представлена схема устройства для осаждения LV-пленок. На этой схеме: **а** - ванна, обычно изготавливаемая из тефлона; **б** - движущийся барьер, позволяющий оказывать контролируемое давление на монослой; **в** - мотор, который двигает барьер; **г** измерительный прибор, позволяющий контролировать давление на поверхности воды; **д** - балансирующее устройство; **е** - мотор с редуктором (коробкой скоростей); **ж** - твердая подложка. Были разработаны и другие установки с двумя и более ваннами для осаждения.

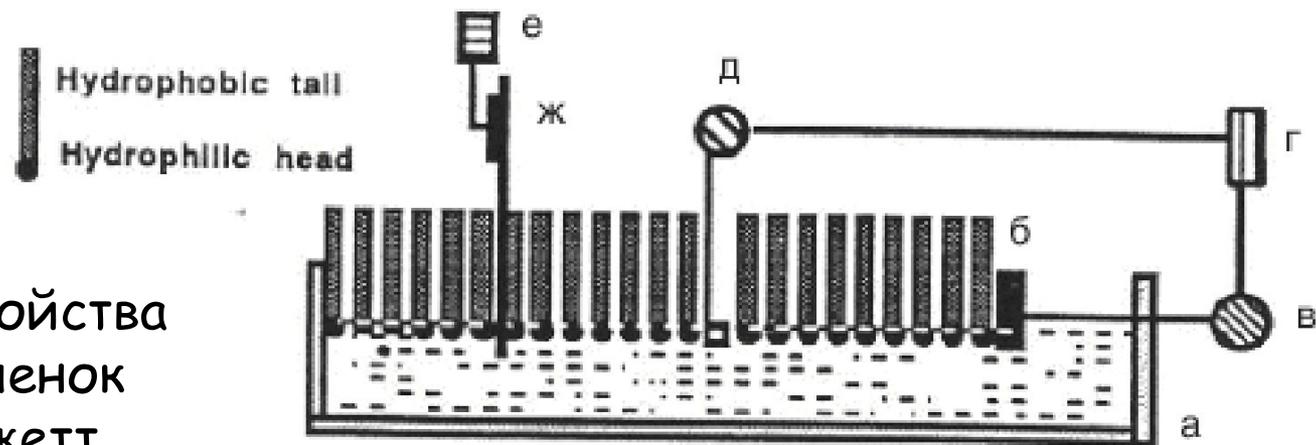


Рис. Схема устройства для осаждения пленок Лэнгмюра-Блоджетт

Несмотря на кажущуюся простоту, изготовление многослойных пленок LB-методом не является простым, легко воспроизводимым процессом. Необходим тщательный контроль за мельчайшими деталями изготовления пленок (атмосферное давление, температура, влажность, наличие загрязнений в воздухе и др.

Другой метод создания LB-многослойных структур - горизонтальный метод подъема (Schaefer's method), который был разработан Лэнгмюром и Шайфером в 1938г. Метод Шайфера полезен для осаждения очень твердых (жестких) пленок.

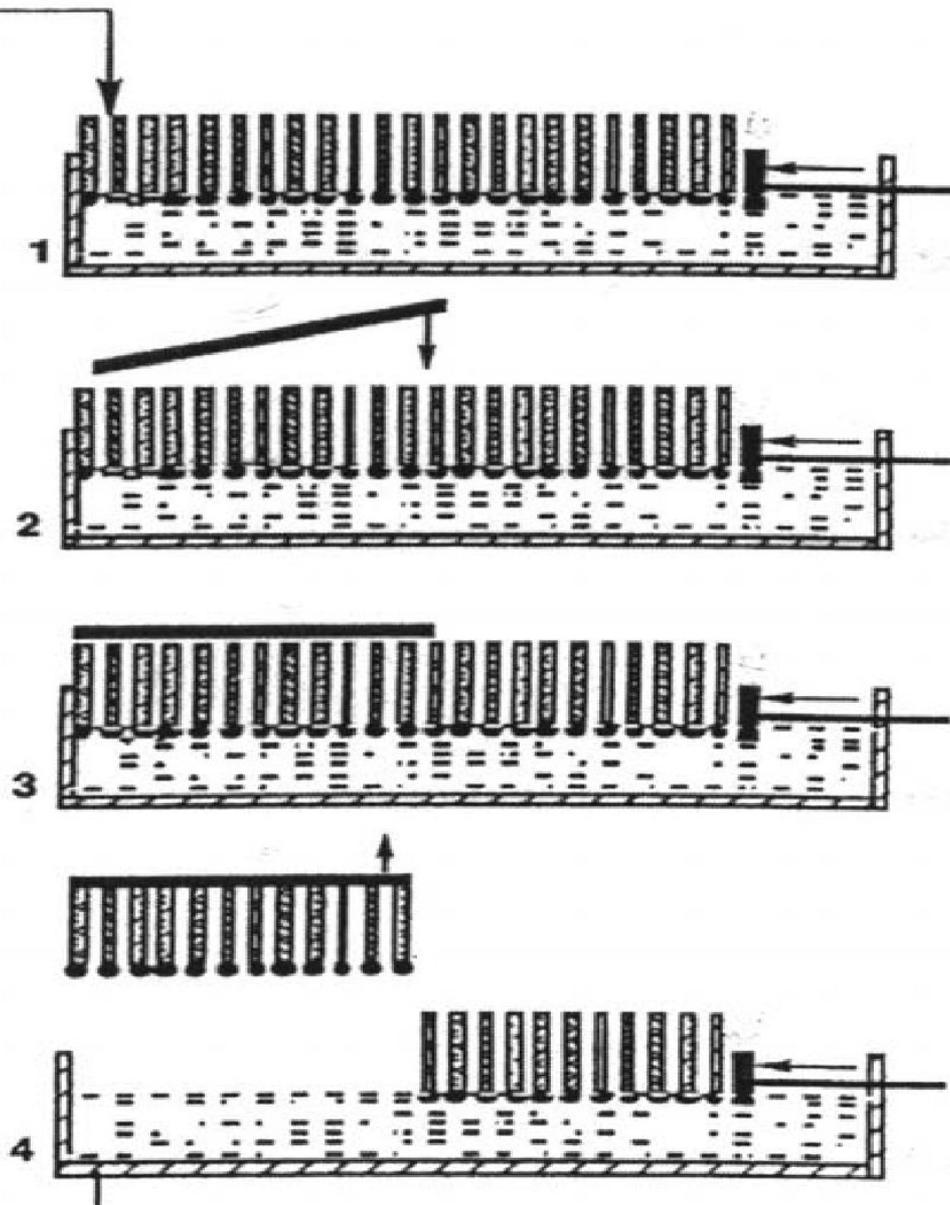


Рис. Схематическое изображение метода Лэнгмюра-Шайфера

В этом методе сначала формируется сжатый монослой на границе раздела вода-воздух (1, рис.). Затем плоская подложка располагается горизонтально на пленку монослоя (2, 3, рис.). Когда эта подложка поднимается вверх и отделяется от поверхности воды, монослой переносится на подложку (4, рис.), сохраняя, теоретически, такое же направление молекул (X-тип).

Как только практические проблемы будут решены, метод Шайфера найдет широкое применение благодаря своим существенным преимуществам. Первое преимущество состоит в том, что скорость горизонтального осаждения не уменьшается с увеличением вязкости пленки, и поэтому можно использовать полимерные пленки, которые дают термически стабильные монослои. Второе достоинство - формирование нецентросимметричных многослойных пленок X- типа, которые могут быть использованы в различных областях применения. Третье, наиболее важное пока преимущество, - это возможность конструировать *органические сверхрешетки*.

Под сверхрешетками мы понимаем плотноупакованные, упорядоченные, трехмерные молекулярные образования, которые проявляют новые физические свойства и создаются повторением процессов осаждения мономолекулярных слоев различных типов органических молекул.

Этот способ создания материалов на молекулярном уровне (молекулярная инженерия) представляет интерес, так как позволяет изготовить сверхрешетки с различными функциональными возможностями. Такие сверхрешетки могут быть использованы для конструирования молекулярных интегральных приборов, так как различные слои могут выполнять различные функции, такие, как усиление, оптическая обработка, электронная передача и др.

Несмотря на высокие потенциальные возможности рассмотренных методов они не нашли в настоящее время широкого применения из-за того, что LB-пленки не могут пока конкурировать с отработанными системами построения приборов и процессов их изготовления. Кроме того, остается открытым вопрос о термической и долговременной стабильности этих пленок.

При исследовании ленгмюровских пленок методом рентгеновской дифракции наблюдали дифракционные эффекты, свидетельствующие о том, что эти пленки имеют кристаллическую структуру. Отсюда следует, что процесс наращивания пленки, по существу, представляет собой механическое послойное выращивание кристалла. Действительно, такую методику наращивания можно иногда применять для кристаллизации некоторых веществ, например, ненасыщенных кислот, не поддающихся иным методам кристаллизации. Другой пример — стеарат меди, который трудно вырастить в виде массивного кристалла, но легко кристаллизовать методом Ленгмюра-Блоджетт.

Свойства ленгмюровских пленок

Мультислои Ленгмюра-Блоджетт — принципиально новый тип наноструктур. Для исследования свойств пленочных наноструктур используют установку, схема которой приведена на рис.

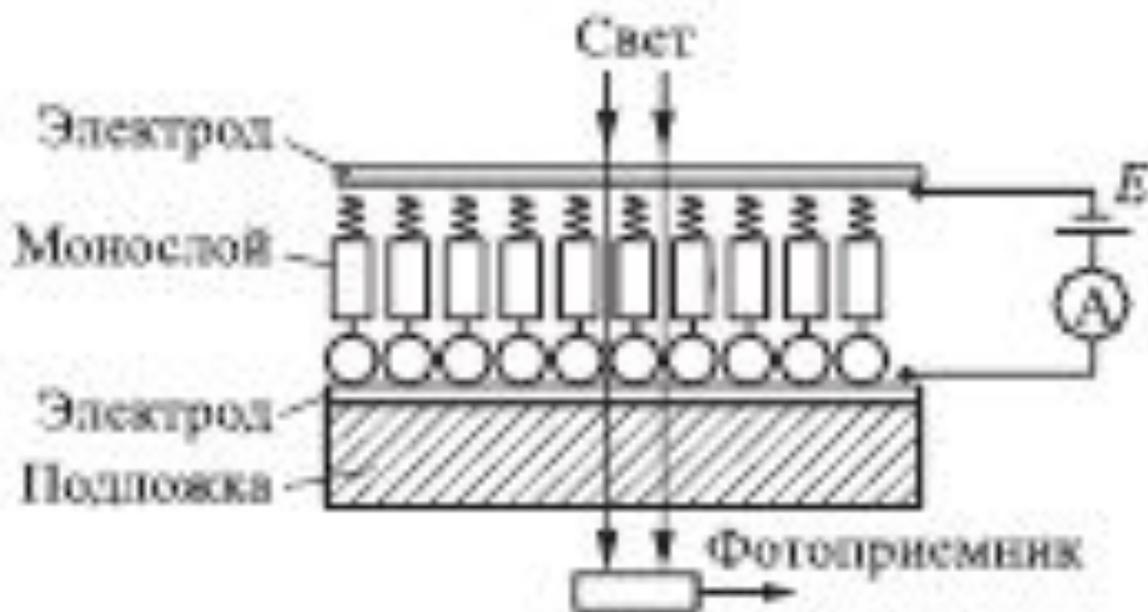


Рис. Схема установки для исследования монослоя

Монослой пленки Ленгмюра-Блоджетт помещен между двумя электродами, на которые можно подать напряжение. При подключении источника напряжения к монослою возникает эффект сдвига полос оптического поглощения, как в классическом эффекте Штарка, причем для пленок X-типа сдвиг происходит в красную часть спектра, а для пленок Z-типа — в синюю. По сдвигу полосы можно судить об ориентации диполей в монослое.

В пленках Ленгмюра-Блоджетт наблюдается перераспределение заряда при их освещении. Эффект внутримолекулярного переноса заряда способствует перемещению электронов вдоль молекулы и, соответственно, наведению тока во внешней цепи.

Внутримолекулярное перемещение зарядов можно вызвать и изменением температуры пленки. В этом случае во внешней цепи регистрируется пироэлектрический ток.

В ленгмюровских пленках наблюдается также квантовый эффект протекания туннельного тока через монослой. К необычным эффектам следует отнести создание двумерных магнитов на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт. С этой целью в амфифильные молекулы вводят атомы переходных металлов, например, марганца. При низких температурах происходит ферромагнитное упорядочение в двумерных системах.

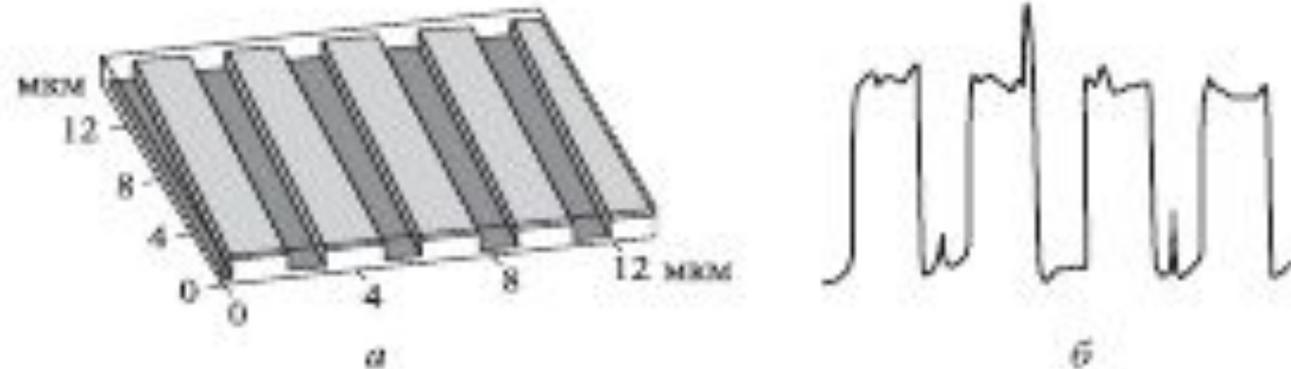
Электрическая прочность ленгмюровских пленок достаточно высока. Например, для стеарата бария для различных толщин она составляет 10^6 В/см. К конденсаторам с пленками стеарата бария и кальция толщиной 10-100 нм (4-40 слоев) можно прикладывать поля до $5 \cdot 10^6$ В/см. При исследовании разрушающего пробоя пленок стеарата бария в микроскопе на просвет отдельные дырки или каналы пробоя не наблюдались, как если бы пробой приводил к самозалечиванию без шунтирования.

Повидимому, наиболее фундаментальным и практически важным физическим параметром нанесенного монослоя является его толщина. Малая (порядка единиц нанометров), строго определенная и одинаковая по всему монослою толщина, которую к тому же можно контролировать (например, в пределах 2,5 нм), делает лэнгмюровские пленки удобными объектами для фундаментальных исследований. Так, например, лэнгмюровские пленки перспективны для использования в качестве изолирующего барьера при исследовании электронного туннелирования. Поскольку тонкая многослойная пленка служит хорошей моделью двумерного твердого тела, ее исследование позволит критически проверить некоторые фундаментальные представления теории твердого тела.

Импульсное осаждение из дуговой электроэрозионной плазмы

Один из перспективных методов формирования сверхтонких пленок — метод импульсного осаждения из дуговой электроэрозионной плазмы. С помощью этого метода удастся получать сплошные пленки толщиной от 2 нм. Пленки отличаются чистотой материалов, хорошей адгезией при высаживании на неподогреваемые подложки, высокой воспроизводимостью результатов. Методы магнетронного распыления, термического испарения в вакууме, катодного распыления, лазерного напыления и т. д. не позволяют получить сплошные сверхтонкие пленки.

Рис. 4. Изображение тестовой пленки вольфрама в АСМ (а) и профиль ее сечения (б)



Контрольные вопросы.

- 1. Что такое коллоидные растворы, какие коллоидные растворы Вы знаете?**
- 2. Расскажите, что вы знаете о золь-гель технологии.**
- 3. Какие стадии золь-гель технологии Вы знаете?**
- 4. Охарактеризуйте технологический процесс атомно-слоевого осаждения.**
- 5. Опишите принцип атомно-слоевого осаждения на примере осаждения пленки оксида алюминия.**
- 6. Какие области применения технологии атомно-слоевого осаждения Вы знаете?**
- 7. Что Вы знаете о пленках Ленгмюра-Блоджетт расскажите о их свойствах?**
- 8. Какие типы многослойных пленочных структур Ленгмюра-Блоджетт Вам известны?**
- 9. Опишите методы получения пленочных структур Ленгмюра-Блоджетт**
- 10. Что Вы знаете о импульсном осаждении из дуговой электроэрозионной плазмы?**