

УДК 621.793.06, 621.793.162, 621.793:621.315.595

АТОМНОЕ ПОСЛОЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАК НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОБЗОР

Семикина Т.В.

*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАНУ, Киев, Украина
E-mail: tanyasemikina@rambler.ru*

Представлен краткий обзор базовых принципов, положенных в основу работы метода атомного послойного осаждения (АПО), особенностей оборудования, некоторых технологических режимов, а также применения АПО, как одного из современных нанотехнологических методов. В нанoeлектронике технология АПО применяется при создании полевых транзисторов, конденсаторов в устройствах памяти (DRAM), металлизации и буферных слоев. Дана характеристика компаний – производителей оборудования АПО.

Ключевые слова: технология атомного послойного осаждения, оборудование, применение в электронике.

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение размеров компонентов полупроводниковой техники до нанометровых привело к возникновению новых терминов, таких как нанofизика, нанoeлектроника и нанотехнологии. Общим для них является то, что употребление приставки «нано» ограничивает размер физических объектов до нанометровых, а именно меньше, чем 100 нм. Таким образом, употребляя термин нанотехнологии, корректно говорить только о технологических методах и оборудовании, которые позволяют получать объекты (пленки, частицы, порошки) с размерами меньше 100 нм.

В данном обзоре дается характеристика метода молекулярного наслаивания или, как принято в зарубежной литературе, атомного послойного осаждения (АПО) (atomic layer deposition), как нанотехнологического метода, активно разрабатываемого и используемого в научных лабораториях и университетах во всем мире. На Украине данный метод еще неизвестен из-за отсутствия технологического оборудования. Поэтому в данном обзоре ставится задача восполнить существующий информационный пробел и кратко познакомить читателя с историей развития метода АПО, принципом его действия, дать характеристику оборудования и привести примеры применения метода, в частности, в нанoeлектронике.

1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДА АТОМНОГО ПОСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Основы метода молекулярной сборки или молекулярного наслаивания, впоследствии в зарубежной литературе получившего название атомной послойной эпитаксии, а позже атомного послойного осаждения, впервые был разработан в Советском Союзе в начале пятидесятых годов на химическом факультете

Ленинградского Технологического института им. Ленсовета В. Б. Алесковским с коллегами [1]. Первые публикации коллектива авторов В.Б. Алесковского, А.М. Шевьякова, Г.Н. Кузнецова, посвященные разработке принципов метода молекулярной сборки и получению новых оксидных и нитридных тонкопленочных структур, появились в шестидесятых годах и были представлены на советских конференциях и, в основном, русскоязычном журнале прикладной химии. Значительное количество публикаций С. И. Кольцова, Г. В. Свешникова, В. Б. Алесковского, А. Н. Волковой, А. П. Нечипоренко, А. А. Малыгина и других в семидесятых годах в том же «Журнал прикладная химия» говорит об интенсивных исследованиях по развитию метода АПО. Однако результаты работ не публиковались в англоязычных изданиях. Поэтому приоритеты советских ученых были полностью утеряны. Во всей англоязычной литературе родоначальниками метода АПО называют финских ученых Т. Сунтолу и его коллег, оформивших первый финский патент по разработке АПО в 1974 году и первый американский патент в 1977 [2]. Работы советских ученых не упоминаются. Первым и единственным исключением, где дается развернутая характеристика результатов работ советских и российских ученых в области развития АПО, является обзор Рикки Пуурунена [3], опубликованный в 2005 году. Работы российских ученых по применению метода АПО продолжают и в настоящее время.

Мировыми лидерами по разработке оборудования, работающего по принципу АПО, технологических режимов, синтезу и исследованию разных химических прекурсоров, являющихся источниками химических активных реагентов, осаждению пленок различных материалов для определенных применений, являются финские ученые. История развития АПО технологии в Финляндии начиналась с осаждения слоев ZnS для электролюминесцентных структур с последующим выпуском электролюминесцентных матричных дисплеев. В начале девяностых годов, например, были изготовлены солнечные элементы на основе CdTe, потом – каталитические покрытия. В настоящий момент продемонстрирована возможность получения практически всех групп неорганических материалов методом АПО.

Результаты проведенных исследований и разработок позволили начать промышленный выпуск оборудования АПО в Финляндии. В настоящий момент ведущими компаниями, предлагающими АПО оборудование на мировом рынке, являются финские компании Picosun и Veneq Oy. Вслед за финскими компаниями начали производство АПО оборудования американские компании, например Cambridge NanoTechnological Inc., предлагающая простую и дешевую модификацию, рассчитанную для работы в Университетских лабораториях, и компания Aviza Technological Inc, выпускающая усложненную и дорогую модель, соизмеримую по цене с оборудованием молекулярно-лучевой эпитаксии. Предлагает АПО установки и такой гигант-производитель практически всех типов технологического оборудования как Oxford Instruments (Великобритания).

2. ОСНОВЫ МЕТОДА АПО

АПО – это технология, использующая принцип молекулярной сборки материалов из газовой фазы. Процесс нанесения пленки толщиной порядка 1 \AA состоит из нескольких шагов – газофазных реакций, протекающих импульсно за очень короткий промежуток времени (около 200 мкс). Именно такой фактор, как последовательный импульсный напуск и откачка рабочих газов в реакционной камере, является основным отличительным свойством технологии АПО от технологии CVD (chemical vapor deposition), в российской литературе известной как химическое осаждение из газовой фазы. В технологии CVD реакционные газы находятся в камере одновременно в течение длительного времени (десятки минут и более). Безусловно, скорости роста пленок методом АПО значительно ниже, чем CVD. Данный недостаток устраняется при использовании промышленных установок, когда в камеру одновременно загружаются сотни пластин. Окно рабочих температур в технологии АПО составляет $200\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако можно проводить процессы и при температурах $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ и $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($500 \text{ }^\circ\text{C}$ является верхним температурным пределом). Давления, используемые в процессе, составляют $0,1\text{...}10 \text{ кПа}$. Метод АПО позволяет получать пленки толщиной от 1 нм (и даже 1 \AA) и до нескольких мкм. Типичные толщины пленок, получаемых в результате молекулярной сборки, находятся в диапазоне $10\text{-}100 \text{ нм}$. Более подробно с особенностями технологии можно познакомиться в англоязычных обзорах [3, 6]. Для примера рассмотрим стадии, из которых состоит процесс осаждения одного слоя пленки сульфида цинка или один цикл (Рис.1). Вначале в реакционную камеру запускаются пары хлорида цинка. Время напуска составляет $100\text{-}150 \text{ мкс}$. В результате процесса химической сорбции молекулы ZnCl_2 присоединяются к поверхности подложки. Затем происходит откачка с одновременным напуском молекул азота, который является как несущим газом для химических реагентов, так и очищающим газом. Не присоединившиеся к поверхности молекулы ZnCl_2 удаляются из реакционной камеры. Время очистки составляет порядка 300 мкс . После этого в течение 100 мкс в реакционную камеру поступает сульфид водорода, молекулы которого вступают в химическую реакцию с присоединенными к поверхности радикалами молекул ZnCl_2 . В результате реакции на поверхности подложки растет моноатомный слой ZnS . Образовавшиеся молекулы HCl удаляются из реакционной камеры при последующем напуске азота и откачке. Таким образом, в результате одного цикла, который состоит из стадии напуска ZnCl_2 , откачки, напуска H_2S , откачки, формируется один слой ZnS , толщина которого составляет примерно 1 \AA . Полная длительность цикла ($1 - 2 \text{ с}$) зависит от времени каждой стадии, которые подбираются экспериментально. Размер реактора является одним из основных факторов, определяющих длительности стадий. Программно задавая определенное число циклов, мы получаем необходимую нам толщину пленки. При идеальном подборе технологических режимов зависимость числа циклов и толщины пленки имеет линейный характер.

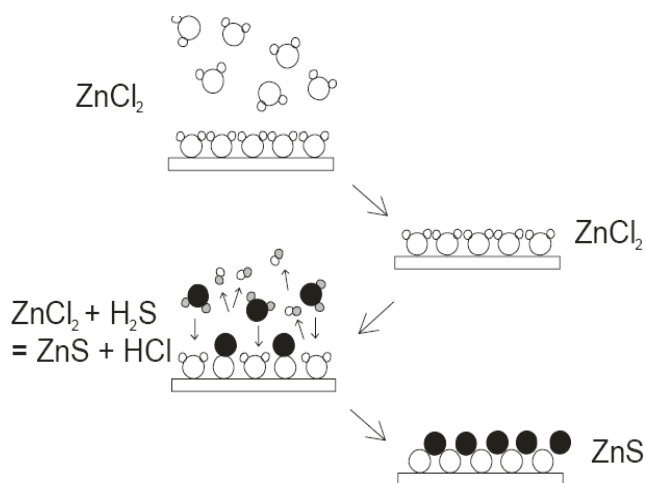


Рис. 1. Схематическое представление базовых принципов АПО процесса, показывающего рост пленки ZnS из молекул ZnCl₂ и H₂S.

В таблице 1 приведены некоторые параметры технологических режимов, а также прекурсоры, используемые при осаждении оксидных и нитридных пленок, в научно-исследовательском центре ТКК MICRONOVA (Эспо, Финляндия).

Таблица 1

Примеры технологических параметров для осаждения оксидных и нитридных материалов

Процесс	Прекурсор	Скорость роста (Å/цикл)	Отклонения толщины от заданного значения, %	T (°C)
Al ₂ O ₃	TMA/H ₂ O, TMA/O ₃	1.1	<± 1	80- 400
ZnO	DeZn/H ₂ O, DeZn/O ₃	2	<± 1	100- 400
TiO ₂	TiCl ₄ /H ₂ O	0.5	<± 5	300- 500
Ta ₂ O ₃	TaCl ₅ /H ₂ O	0.8	<± 1.5	225
La ₂ O ₃	La(thd) ₃ +O ₃	0.4	<± 7	-
TiN	TiCl ₄ /TMA/NH ₃	0.5	<± 7	275- 400
TaN	TaCl ₅ /TMA/NH ₃	0.8	<± 1	275- 400
AlN	TMA/NH ₃	-	<± 1	400

Метод АПО дает очень однородное распределение толщины пленок. Максимальное значение отклонения толщины пленки 7 %, представленное в таблице 1, является не лучшим результатом, поскольку отклонение для пленок, получаемых на промышленном оборудовании АПО, составляет меньше 0,25 % [4]. Следует обратить внимание и на температуры, используемые в установках АПО. Именно возможность роста пленок при низких температурах 100-150 °С делает это оборудование практически незаменимым при использовании органических и стеклянных подложек при одновременном сохранении всех преимуществ вакуумной технологии.

Успех осаждения плотных, мало дефектных, однородных пленок методом АПО напрямую связан с синтезом новых прекурсоров (источников химических реагентов), обладающих очень высокой реакционной способностью. Для получения чистой бездефектной пленки чистота прекурсора должна быть не меньше 99, 999 %. Именно высокая стоимость прекурсоров сдерживает масштабное применение оборудования АПО в микро-, а теперь уже нанoeлектронной промышленности.

Однако, поскольку толщины получаемых слоев очень малы, а качество пленок уникально высокое, технология АПО уже повсеместно используется при производстве полевых транзисторов компанией Intel и в последние годы АПО оборудование массово приобретает азиатскими производителями [5].

Технологические режимы, используемые в процессах осаждения, зависят от конструкции реакционной камеры. Существует реакционная камера так называемого душевого типа, которая используется в оборудовании компании Picosun, и продольного протекания газов, например в оборудовании компаний Cambridge NanoTech. Inc., Oxford Instruments, Veeco Oy, ASM Microsystem. В литературе не обсуждается вопрос, какая из конструкций дает лучшие результаты. Однако наш непосредственный опыт ознакомления с оборудованием компаний Picosun и Veeco, использующих разные конструкции, показал, что кинетика протекания газофазных реакций, динамика формируемых потоков и, как результат, площадь и однородность растущих пленок сильно отличаются в зависимости от типа реакционной камеры. На рисунке 2 схематично представлена динамика движения молекул прекурсора в реакционной камере с продольным протеканием газов. Преимущество камеры данной конструкции заключается в том, что формируемый газовый поток имеет одинаковую динамику протекания над всей поверхностью подложки, что обеспечивает равномерность осаждения по всей площади при правильном подборе длительности напуска газов.

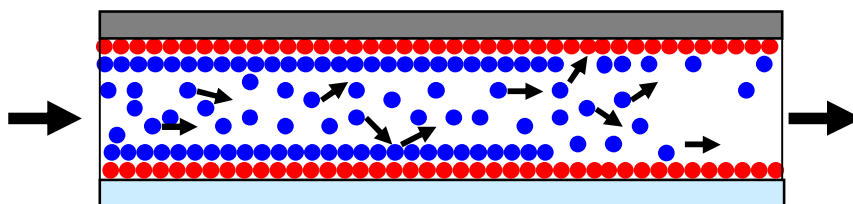


Рис. 2. Схематическое представление движения газового потока внутри реакционной камеры.

3. ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АПО

Итак, уникальность метода состоит в том, что можно выращивать моноатомные слои, а также различные комбинации слоев разных материалов. При этом растут плотные покрытия, не имеющие микроотверстий, обладающие высокой однородностью по толщине даже при формировании покрытия внутри пор, канавок, полостей. Метод АПО позволяет получать пленки (покрытия), имеющие следующие свойства [3, 6-7]: низкая плотность дефектов; хорошая адгезия, благодаря формированию химических связей на первом слое; возможность контроля (регулировки) толщины покрытия до атомного уровня; 100 % покрытие ступеньки; однородность покрытия больших площадей; покрытия свободные от микроотверстий; высокая повторяемость результатов; возможность осаждения наноламинатов и смешанных оксидов; покрытия гладкие и плоские на атомном уровне, хорошее повторение формы подложки; низкие механические напряжения внутри пленки благодаря молекулярной самоорганизации; 100 % плотность гарантирует идеальные свойства материала (коэффициент преломления, диэлектрическая постоянная, ширина запрещенной зоны и др.); относительная нечувствительность к пыли; возможность осаждения оксидов, нитридов, металлов, полупроводников; возможность получения аморфных или кристаллических покрытий в зависимости от подложки и температуры; высокий выход.

Итак, метод АПО позволяет получать очень широкий класс материалов: нитридные, оксидные, металлические, полупроводниковые пленки, наноламинаты, которые имеют аморфную или кристаллическую структуру в зависимости от температуры осаждения. Возможность проведения процесса при низких температурах (100-200 °С) позволяет проводить осаждение на стекло, пластики, полимерные материалы и даже тефлон.

В качестве примера на Рис. 3 представлена микрофотография кремниевой поверхности сложной формы, на которую нанесена тонкая пленка PtO_x [8]. На фотографии видна однородность по толщине нанесенной пленки PtO_x .

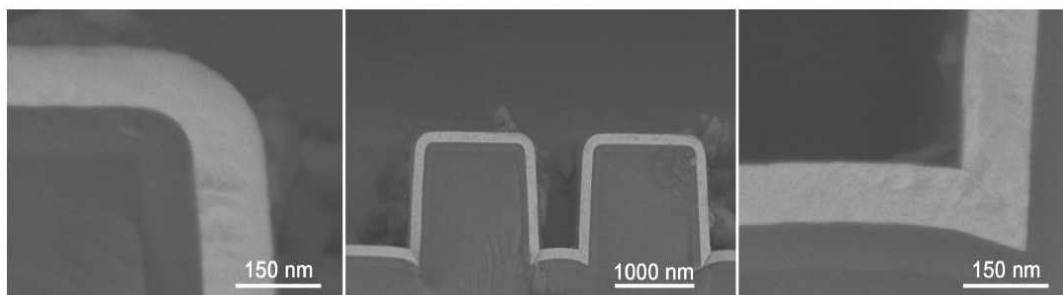


Рис. 3. Пленка PtO_x на кремниевой подложке сложной формы.

Одной из актуальных задач нанoeлектроники является равномерное нанесение диэлектрических пленок внутри глубоких канавок (тренчей) при изготовлении конденсаторных структур для устройств флэш-памяти. Наилучшие результаты получены именно при использовании оборудования АПО. Также равномерное заполнение канавок материалами с высокой величиной диэлектрической постоянной (high-k material) необходимо при изготовлении полупроводниковых устройств памяти. На Рис. 4 [7] показан пример равномерного заполнения глубокого отверстия пленкой Ta_2O_5 .

В основном, материалы с high-k используются как диэлектрические слои, находящиеся под затвором в полевых транзисторах. Диэлектрические пленки на основе оксидов гафния и стронция толщиной около 2-3 нм наносятся именно методом АПО в технологии компании Intel [9].

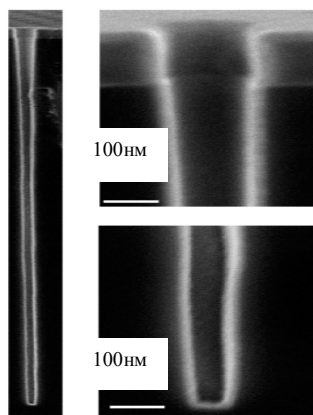


Рис. 4. Тонкая пленка Ta_2O_5 , нанесенная методом АПО, внутри отверстия глубиной 7 мкм и диаметром 170 нм.

Осажденные пленки характеризуются низким уровнем дефектов и микроотверстий. Итак, одним из основных преимуществ метода АПО является равномерное по толщине нанесение пленки на сложную поверхность (Рис. 5), что невозможно достигнуть другими распространенными технологическими методами, такими как золь-гель метод, методы, основанные на физическом распылении мишени (PVD), плазмо-химические (CVD).

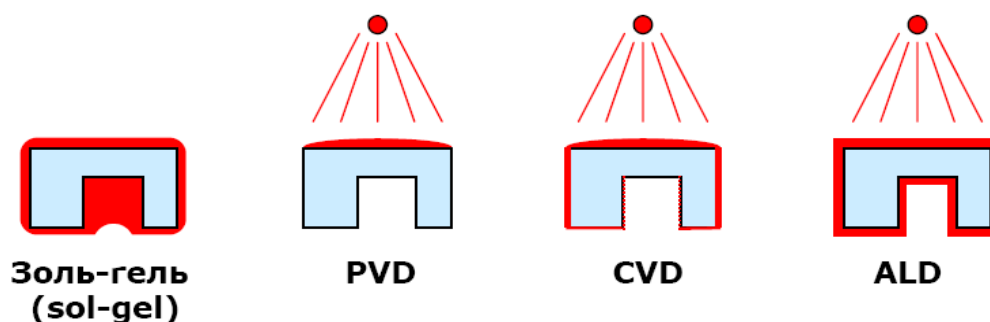


Рис. 5. Схематическое изображение пленок (темный цвет), осаждаемых разными технологическими методами.

4. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

К основным областям применения пленок, получаемых методом АПО, следует отнести: создание полупроводниковых устройств памяти, нанесение подзатворных диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной, нанесение различных барьеров, создание различных по форме и распределению химических компонент нановолокон и нанотрубок, создание антиотражающих покрытий с регулируемым коэффициентом преломления, нанесение прозрачных проводящих оксидов, используемых в солнечных элементах, жидкокристаллических дисплеях, органических светоизлучающих диодах, сенсорах. На Рис. 6 показаны никелевые нанотрубки, изготовленные методом АПО [8]. Для этого поры оксида алюминия вначале заполняются никелем. Далее проводится травление матрицы Al_2O_3 , в результате чего остаются чистые никелевые нанотрубки.

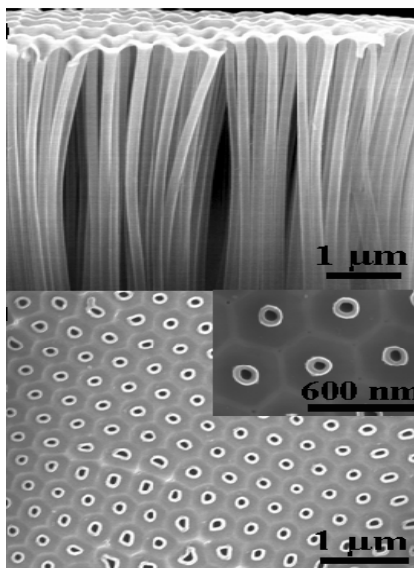


Рис. 6. Никелевые нанотрубки, полученные в результате заполнения никелем пор Al_2O_3 и последующего травления оксида алюминия.

Естественно, что невозможно получить все типы материалов, используя одну технологическую установку. Фирмы-производители предлагают гибкую комплектацию под конструкцию, которая будет необходима заказчику в зависимости от его задач. Также разработаны примерные технологические режимы для получения определенных групп пленок. Так, разработана технология nSOLAR™ финской компанией Veneq Oy [4] для осаждения функциональных и буферных слоев в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения (солнечные элементы на ультра тонких абсорберах и красителях). Возможно осаждение следующих соединений: In_2S_3 , ZnO , Zn(O,S) , $(\text{Zn, Mg})\text{O}$ и другие. Технология nCLEAR [4] позволяет наносить покрытия для защиты металлов и пластиков от воздействия внешней среды (коррозия, диффузия активных веществ и т.п.). Технология также может быть использована для защиты содержимого, упакованного в пластик или металл. В качестве защитного покрытия используются прозрачные, тонкие, беспористые керамические материалы. nTRIBO™ – это технология на базе оборудования АПО, позволяющая наносить износостойкие тонкие пленки на различные материалы, такие как: металлы, керамику, пластик, стекло. Покрытия nTRIBO™ имеют высокую адгезию и могут быть получены при относительно низких температурах (начиная с 60°C).

Нанотехнология АПО позволяет получать многослойные структуры в одном технологическом цикле, где число слоев каждого из материалов может точно

регулироваться. Это очень важно для создания наноламинатов и других искусственных материалов, которые используются для создания диэлектрических зеркал, для защитных слоев, предотвращающих протекание коррозионных процессов. В микроэлектронике АПО используется для нанесения подзатворных оксидов, барьерных слоев, грунтовых слоев, электродов. За пределами микроэлектроники технология молекулярной сборки используется для получения оптических покрытий, плоских дисплеев, магнитных головок, топливных элементов, сенсоров [4, 8]. Поскольку технология АПО позволяет растить пленки без микроотверстий, то можно получать высококачественные поверхности и пленки, способные предотвратить проникновение бактерий и вирусов, создавать герметичные покрытия и пассивирующие слои.

Также технология АПО используется для создания материалов с модифицированной поверхностью, а именно для: гидрофобизации поверхностей стекол, сорбентов, наполнителей полимеров; сорбентов для собирания тяжелых металлов и кремний-органических соединений; гетерогенных металло-комплексных катализаторов; сенсоров для биологически активных молекул; рабочих тел для демпферов.

Использование данной технологии на Украине позволило бы создавать искусственные материалы с совершенно новыми свойствами и областями применений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Кассу Миановского за финансирование стажировки в институте физики (Варшава, Польша), а также Профессора М. Годлевского за предоставленную возможность работать на установках АПО в институте физики Польской Академии Наук. Выражаю благодарность финской компании Beneq Оу за финансирование визита в Эспо, Вантала и Хельсинки и возможность ознакомления с конструкциями оборудования АПО и технологией.

Список литературы

1. № 3 (3725), 22 февраля 2006 года / Санкт-Петербургский Университет / <http://www.spbumag.nw.ru/2006/03/17.shtml#o - 10.11.2009>.
2. Suntola T. and Antson J., U.S. Patent No. 4, 058,430 (15 November 1977).
3. Riikka L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum / water process / Riikka L. Puurunen // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97, – P. 121301-1 – 121301-52.
4. Atomic Layer Deposition Tools and Systems / Beneq / <http://www.beneq.com/atomic-layer-deposition.php>. – 10.11.2009.
5. [News & Events](http://www.picosun.com/news/2006) / Picosun / <http://www.picosun.com/news/2006>. – 10.11.2009.
6. Handbook of thin film materials: In 2 vol. / Ritala M., Leskela M.; Editor Nalwa H. – New York: Academic Press, 2002. - Vol. 1: Deposition and processing of thin films. Chapter 2, Atomic layer deposition. – 103 p.
7. Atomic Layer Deposition / Cambridge Nano Tech / <http://www.cambridgenanotech.com/ald>. – 10.11.2009.

8. ALD-applications / Cambridge Nano Tech / <http://www.cambridgenanotech.com/ALD-applications.php>. 12.11.2009.
9. 45-нанометровая производственная технология Intel® / Intel / <http://www.intel.com/corporate/techtrends/emea/rus/45nm/index.htm> - 10.11.2009.

Семікіна Т.В. Атомне пошарове осадження як нанотехнологічний метод для отримання функціональних матеріалів. Огляд. / Т.В. Семікіна // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61). – С. 116-126.

Представлений короткий огляд базових принципів, які покладені в основу роботи методу атомного пошарового осадження (АПО), особливостей обладнання, деякі технологічні режими, а також застосування АПО, як одного з найсучасніших нанотехнологічних методів. В наелектроніці технологія АПО застосовується при виготовленні польових транзисторів, конденсаторів в пристроях пам'яті, металізації та буферних прошарків. Дано характеристику компаній – виробників обладнання АПО.

Ключові слова: технологія атомного пошарового осадження, обладнання, застосування в електроніці.

Semikina T.V. Atomic layer deposition as a nanotechnological method for functional materials. Review. / T.V. Semikina // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1. – P. 116-126.

This paper is review of the main working principle of the modern nanotechnological method – atomic layer deposition (ALD). Some technological regimes, several peculiarities of the technological equipment and application of ALD are presented. In nanoelectronics the ALD technology is applied for FEMOS – transistors, capacitors in DRAM memory, metallization and buffer layers deposition. We shortly analyses the equipment of some companies - venders of ALD machines.

Keywords: atomic layer deposition, equipment, application in electronics.

Поступила в редакцію 12.11.2009 г.