

Реализация нанотехнологии атомно-слоевого осаждения на оборудовании компании Beneq: от лаборатории к промышленности

Формирование национальной nanoиндустрии — приоритетное стратегическое направление государственной политики, определяющее новые подходы к модернизации отечественной экономики и инновационному развитию Российской Федерации. Решение этой задачи осуществляет Группа «Роснано», аффилированным лицом которой является компания Beneq (Финляндия, www.beneq.com) — производитель оборудования для нанесения тонких пленок по нанотехнологиям атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD) и аэрозольных покрытий. Актуальность этой технологии обусловлена практической возможностью управления свойствами материалов на атомарном уровне при нанесении слоев практически любого элементного состава, разной структуры и толщины для достижения требуемых характеристик. Спектр практических применений нанотехнологии ALD достаточно широк: с ее помощью осуществляется синтез материалов, применяемых в микро- и нанoeлектронике, фотовольтаике, освещении (LED и OLED), оптике, медицине, ювелирном деле. В статье рассматриваются основы нанотехнологии ALD, а также дан обзор оборудования, выпускаемого компанией Beneq, и приведены практические примеры применения ALD.

Эдгар МАЙОРОВ
Edgar.Maierov@beneq.com

Введение

Теоретическая база передовой технологии ALD, применяемой в настоящее время, была заложена именно в нашей стране профессором В. Б. Алесковским, предложившим концепцию ALD в 1952 году. Профессор С. И. Кольцов под руководством В. Б. Алесковского продолжил в 1960-е годы теоретическую разработку этого процесса в Ленинградском технологическом институте. (Первоначальное наименование процесса было «Молекулярное наложение».) Однако теоретические разработки не перешли в стадию практической реализации, и в 1970-е годы технология ALD была запатентована в Финляндии и коммерциализована во многих странах мира. Наиболее ярким (и известным) примером реализации технологии ALD является ее применение при производстве электролюминесцентных дисплеев при создании барьерных, изоляционных слоев и слоев люминофора.

Компания Beneq активно развивает направление ALD и производит оборудование для нанесения тонких пленок (толщиной от 0,1 нм) по технологиям ALD и аэрозольных покрытий. Еще одной сферой ее дея-

тельности является производство электролюминесцентных дисплеев: в Beneq входит дочерняя компания Lumineq, выпускающая дисплеи. Производство Beneq находится в пригородах Хельсинки: г. Вантаа (тонкопленочное оборудование) и г. Эспоо (дисплеи).

Нанотехнология атомно-слоевого осаждения (ALD)

В последнее десятилетие в области тонкопленочного нанесения все большее внимание уделяется уменьшению толщины наносимых покрытий при одновременной возможности прецизионного контроля толщины и состава тонкой пленки. В первую очередь, это обусловлено минимизацией структурных элементов микроэлектроники, например MIM- или MOSFET-структуры, где в последнее время широкое распространение получили диэлектрики с большой диэлектрической проницаемостью, такие как Ta₂O₅, ZrO₂, HfO₂ и т. д. Они проявляют свои лучшие свойства в диапазоне толщины наносимых пленок в несколько нанометров, обеспечивая хорошее емкостное сопротивление, при этом снижаются токи утечки.

Это, например, изолирующие пленки в конденсаторах DRAM, пленки подзатворных диэлектриков и др.

Помимо диэлектрических пленок, актуальность приобретают тонкопленочные покрытия в качестве буферных слоев, ионных барьеров, антиотражающих покрытий в оптике, металлических проводящих пленок и т. д. В ряде случаев требуется легировать материал тонкопленочных покрытий различными примесями, строго контролируя химический состав. При толщине пленок менее 100 нанометров задача получения равномерного покрытия контролируемой воспроизводимой толщины стоит особо остро. Для нанесения таких пленок, пожалуй, единственным методом, обеспечивающим постоянство толщины и заданный состав покрытия, является атомно-слоевое осаждение (ALD).

Принцип нанесения тонких пленок по технологии ALD заключается в следующем. Покрываемая подложка, находящаяся в вакуумной камере при рабочей температуре, поочередно подвергается воздействию паров двух реагентов (прекурсоров), которые, встречаясь друг с другом на поверхности подложки, образуют монослой получившегося в результате реакции тонкопленочного

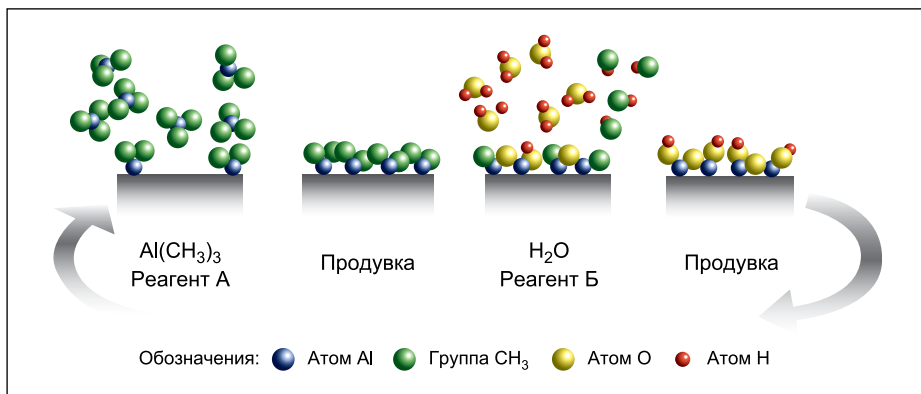


Рис. 1. Схема роста тонкопленочного покрытия в ALD-процессе

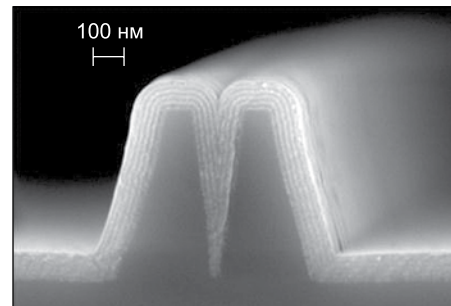


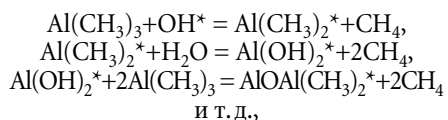
Рис. 2. Чередующиеся ALD-пленки: слои Al₂O₃ толщиной 10 нм (более светлые) чередуются со слоями TiO₂ толщиной 10 нм (более темные). (На фото видно, что тонкопленочные покрытия повторяют структуру исходной подложки)

покрытия. Например, в качестве иллюстрации механизма атомно-слоевого осаждения можно привести процесс выращивания пленки оксида алюминия (Al₂O₃) с использованием в качестве прекурсоров триметилалюминия (ТМА, Al(CH₃)₃) и воды (H₂O). Этот «классический» пример можно условно разделить на четыре последовательные стадии (рис. 1):

1. Ввод в камеру паров триметилалюминия. На поверхности подложки триметилалюминий связывается с поверхностью, теряя одну из метильных групп. Активными поверхностными группами становятся две метильные группы, связанные с атомом алюминия.
2. Продувка камеры газом-носителем для удаления из нее остатков прекурсора и продуктов реакции. После продувки на поверхности подложки остается связанный с поверхностью прекурсор.
3. Ввод в камеру паров воды. Молекулы воды мгновенно вступают в реакцию с поверхностным монослоем, образуя оксидную пленку и высвобождая метан в качестве летучего продукта реакции. После этой стадии активными поверхностными группами становятся гидроксильные группы.
4. Продувка камеры газом-носителем для удаления из нее остатков паров воды и продуктов реакции.

При последующем вводе первого прекурсора (в нашем случае — триметилалюминия) он снова реагирует с поверхностными гидроксил-группами, начиная новый цикл ALD-процесса. В результате получается тонкая пленка с активными поверхностными группами, участвующими в следующем полцикле.

В упрощенном виде ALD-процесс можно записать следующим образом:



где символом (*) обозначена поверхностная группа подложки.

Особенностью ALD, отличающей ее от других тонкопленочных технологий, является то, что два реагирующих друг с другом прекурсора встречаются только на поверхности подложки. Газообразные прекурсоры вводятся в реакционную камеру с некоторым избытком; благодаря тому, что каждая из полуреакций — это самоограниченный процесс, взаимодействие протекает до конца, с участием всех имеющихся активных поверхностных групп, а оставшийся избыток вещества выводится из камеры при последующей продувке. В результате одного цикла из двух полуреакций образуется один монослой тонкопленочного покрытия. Таким образом, при повторении цикла слой за слоем образуется пленка заданной толщины.

Основным преимуществом, которое обеспечивает технология атомно-слоевого осаждения, является прецизионный контроль толщины наносимого покрытия на всем протяжении процесса, начиная от самого первого монослоя. Поэтому в каждый момент времени можно с определенной степенью точности предсказать толщину нанесенного покрытия для данных условий. В некоторых случаях по причине пространственных затруднений активных поверхностных групп за один цикл процесса толщина покрытия составляет даже менее одного монослоя. Тогда один монослой создается в результате нескольких циклов реакции.

Другой особенностью технологии АСО является непрерывность и бездефектность тонкопленочного покрытия. В ходе процесса все имеющиеся вакансии вступают в реакцию с введенным веществом прекурсора, образуя новые вакансии с новыми активными группами, которые при последующем полцикле также полностью реагируют. Таким образом, в каждой точке подложки толщина покрытия близка к постоянной. Например, при нанесении пленки оксида алюминия на поверхность кремниевой подложки при использовании в качестве прекурсоров триметилалюминия и деионизированной воды расхождение толщины пленки в пределах 200-мм подложки не превышает 1%.

Следующая особенность технологии атомно-слоевого осаждения — это возможность выращивания пленок заданного состава (рис. 2). Это позволяет создавать легированные тонкопленочные покрытия с контролируемым содержанием примесных компонентов, а также чередующиеся слои заданной толщины и состава (наноламинаты).

Поскольку толщина монослоев, наносимых при помощи ALD-технологии, составляет доли нанометра, технология с успехом применяется для покрытия труднодоступных областей и высокопористых структур с соотношением 50:1 и выше (в некоторых случаях до 2000:1). Такая пропорция характеризует отношение условной глубины поры (первое число) к ее условному поперечному размеру (второе число). При этом тонкопленочное покрытие ложится на всю поверхность равномерно, с постоянством толщины пленки на глубине пор и на поверхности образца. Как разновидность покрытия пористых образцов, технология успешно используется для покрытия порошковых частиц.

Оборудование для нанесения тонких пленок по нанотехнологии атомно-слоевого осаждения компании Veeco

Постоянное расширение областей применения технологии атомно-слоевого осаждения влечет за собой увеличение ассортимента оборудования, что позволяет использовать его для тех или иных условий и задач, с учетом технологических особенностей. Приоритетной задачей компании Veeco как производителя оборудования для атомно-слоевого осаждения является внедрение ALD-технологии в промышленность, оснащение современных производств высокотехнологичным оборудованием высокой производительности и снижение эксплуатационных затрат.

Вместе с тем масштабное промышленное применение какой-либо технологии невозможно без предварительной кропотливой



Рис. 3. Установка TFS 200



Рис. 4. Система TFS 200 для плазменных ALD-процессов

научно-исследовательской работы, тщательного изучения процесса, всех его особенностей и условий. Принимая это во внимание, компания производит оборудование для удовлетворения запросов обеих этих ниш: промышленного производства и лабораторий для осуществления научно-исследовательской деятельности и опытно-конструкторских работ.

В научно-исследовательском процессе успешно зарекомендовали себя и на протяжении последних лет доказали на практике свою высокую эксплуатационную гибкость компактные установки TFS 200 и TFS 500. Особенность этих систем в том, что они обладают максимальной на сегодня функциональностью, что позволяет решать широкий круг проблем. Научно-исследовательский процесс также зачастую предполагает частую смену задач, одновременное выполнение нескольких задач, осуществление процесса при изменяемых параметрах и в различных условиях. Как следствие, оборудование для таких условий эксплуатации должно отличаться высокой функциональностью, возможностью быстрой перенастройки, добавления большого количества различных опций, быструю смену материалов, покрываемых изделий и т. д. Вместе с тем обычно такие процессы не предполагают выпуска крупных партий изделий и не требуют высокой производительности. Все эти особенности учтены в установках TFS 200 и TFS 500. Эти системы компактны, и их легко можно установить в лаборатории.

Самой компактной ALD-системой производства Benep является TFS 200 (рис. 3). Хотя она предназначена в основном для работы

со стандартными 200-мм подложками, система TFS 200 тем не менее позволяет покрывать подложки меньшего диаметра, небольшие партии подложек, 3D-изделия, а также порошковые частицы. Для этого в оборудовании реализована возможность быстрой смены реакционных камер под ту или иную задачу. Выбор широк: кроме стандартных камер под подложки или 3D-изделия, имеются камеры для низкотемпературных плазменных процессов и покрытия порошковых частиц, а также выпускаются камеры по индивидуальному заказу. Заменить камеру легко и очень быстро — как правило, в течение одного часа, что позволяет оперативно перейти от одной задачи к другой. Внутренняя конструкция реакционных камер рассчитана таким образом, что в ALD-процессе вещество прекурсора распределяется по объему камеры и поверхностям находящихся внутри подложек по рассчитанной, максимально эффективной траектории, что позволяет контролировать нанесение и экономить материалы.

Разработчики системы TFS 200 позаботились и о том, чтобы обеспечить возможность параллельного выполнения нескольких задач, тем самым экономится время на перенастройку. Для этого можно одновременно подключать большое количество прекурсоров к системе: до восьми газообразных, четырех жидкостных и четырех твердых. Поскольку ALD-процесс подразумевает работу только с газовой фазой, то те вещества, которые при комнатной температуре имеют давление паров, недостаточное для ALD-процесса, помещаются в подогреваемый контейнер для твердых прекурсоров. Каждая

установка TFS 200 позволяет использовать до четырех подогреваемых источников с температурой до +300 °С либо двух — с температурой до +500 °С. Последовательный контролируемый нагрев всех зон на линии подачи подогреваемого источника, с постепенным нарастанием температуры от места испарения прекурсора к реакционной камере предотвращает конденсацию вещества во внутренних трубках оборудования.

Что касается жидкостных прекурсоров, то во избежание конденсации их внутри системы реализовано охлаждение контейнеров с жидкими прекурсорами. Таким образом, по мере движения паров прекурсора от контейнера к реакционной камере его температура увеличивается, и, как в случае с твердыми прекурсорами, полностью исключается конденсация веществ на стенках трубок.

Одновременное использование разных прекурсоров позволяет наносить пленки различного состава, а также легированные пленки и наноламинаты.

В некоторых случаях использование высоких температур в ALD-процессе ограничивается определенными факторами. Например, при нанесении тонкопленочного покрытия на пластиковые подложки высокая температура процесса может привести к размягчению и расплавлению подложки. Некоторые органические прекурсоры также чувствительны к высокой температуре и разлагаются при обычной температуре ALD-процесса: +200...300 °С. Для этих случаев в установках TFS-серии предусмотрена опция плазменного процесса (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD) (рис. 4 и 5). Использование плазмы повышает реакци-



Рис. 5. Опция плазмы в реакционной камере TFS 200

онную способность одного из участвующих в процессе прекурсоров и позволяет существенно снизить температуру нанесения — до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и менее. Также в ряде случаев опция плазмы снижает время ALD-цикла и увеличивает скорость роста пленки. В установках TFS 200 используется емкостно-связанная плазма, генерируемая электродом диаметром 200 мм, то есть равным диаметру подложки. Это обеспечивает равномерность концентрации образующихся свободных радикалов по всей поверхности электрода и подложки, а значит, и равномерный рост пленки.

Помимо опции плазмы для повышения реакционной способности в установках Vepec также используется генератор озона. Эта опция укомплектована всем необходимым для безопасной эксплуатации: системой разрушения избыточного озона и озоновым детектором. Использование озона в ALD-процессе также позволяет снизить рабочую температуру и увеличить скорость реакции.

Оборудование Vepec оснащается вакуумным насосом, выбор которого из предложенного ассортимента ложится на заказчика. Наиболее часто используемые типы вакуумных насосов — масляный и сухой. Насос может располагаться в непосредственной близости от основного оборудования, в соседней комнате (так называемой «серой зоне») либо на другом этаже. Линия вакуумирования оборудована ловушкой для продуктов ALD-реакций и фильтром для твердых частиц, предохраняющим вакуумный насос от загрязнения и преждевременного износа.

Процесс нанесения тонкопленочных покрытий полностью автоматизирован и осуществляется с помощью программируемого логического контроллера фирмы Siemens. Контроллер одновременно управляет несколькими десятками клапанов, считывает показания множества датчиков температуры и давления отдельных зон системы. Управление системой осуществляется при помощи портативного компьютера, работающего в операционной системе Windows 7.

Графический интерфейс существенно упрощает эксплуатацию системы оператором: по своему выбору оператор загружает нужную программу нанесения и запускает процесс. Все остальное система делает автоматически. В тех случаях, когда необходимы проверка и подтверждение различных условий оператором, на экране возникает всплывающее окно с сообщением или предупреждением. В системе предусмотрена функция взаимной блокировки, которая предотвращает запуск процесса, если не соблюдены определенные условия, а также исключает ошибки оператора. Например, невозможно запустить ALD-процесс с одновременным участием газообразных водорода и кислорода в качестве прекурсоров. Также нельзя запустить процесс до тех пор, пока давление в реакционной камере не упадет до нужного значения.

Конфигурация функции взаимной блокировки разрабатывается отдельно для каждого конкретного случая. Система имеет многоступенчатую функцию защиты паролем для отдельных категорий



Рис. 6. Перемещение подложки из узла боковой загрузки в реакционную камеру

обслуживающего персонала и операторов. Это защищает оборудование от несанкционированного доступа, непреднамеренного внесения изменений в программы и предохраняет его от поломок.

Система для нанесения атомно-слоевого осаждения может комплектоваться опциональной системой ручной загрузки подложки в камеру (рис. 6). Эта опция позволяет решить одновременно ряд задач. Во-первых, при ее использовании реакционная камера постоянно находится в вакууме, а подложка загружается и извлекается из реакционной камеры с помощью камеры боковой загрузки. Это существенно экономит время проведения процесса, особенно если серия состоит из нескольких подложек. Во-вторых, камера ручной загрузки может располагаться внутри перчаточного бокса, что позволяет проводить эксперименты в инертной атмосфере — для тех случаев, когда материал нанесенного покрытия чувствителен к кислороду воздуха или влажности.

При небольшом серийном производстве систему TFS 200 можно дополнить опцией роботизированной подачи подложки. Подложки автоматически извлекаются из кассеты, помещаются в реакцион-



Рис. 7. Установка TFS 500 для R&D и небольшого производства



Рис. 8. Промышленные ALD-установки на собственном производстве Veneq

ную камеру, покрываются пленкой, извлекаются и помещаются в кассету с готовыми подложками. Весь процесс, включая программу нанесения тонкопленочного покрытия, полностью автоматизирован, что упрощает эксплуатацию и сокращает время эксперимента.

Более крупным аналогом системы TFS 200, с габаритной реакционной камерой, является система TFS 500 (рис. 7). Она, как и TFS 200, ориентирована на научно-исследовательский процесс, но при этом ее с успехом можно применять и для небольшого серийного производства, благодаря большим размерам камер и большей широте их выбора. Как и в TFS 200, в TFS 500 предусмотрено множество опций для решения любых задач с применением нанотехнологии атомно-слоевого осаждения.

Ключевое направление деятельности Veneq — это поставка ALD-оборудования для промышленных целей. Компания имеет собственное производство, использующее ALD-процессы, — завод электролюминесцентных дисплеев, расположенный в г. Эспоо, Финляндия. На заводе круглосуточно, на протяжении более 30 лет функционируют несколько десятков мощных промышленных ALD-реакторов (рис. 8), которые не только обеспечивают потребности компании, но и позволяют наносить тонкопленочные покрытия по заказам организаций. Компания может по праву гордиться богатым практическим опытом в этом направлении, ее специалисты учитывают все особенности ALD-технологии при производстве современного оборудования.

Промышленные ALD-установки P400 и P800 производства Veneq отличаются высокой производительностью, надежностью в работе, предельной простотой эксплуата-

ции и технического обслуживания. Первые прототипы системы P400 введены в эксплуатацию в 1980-х годах и с тех пор безотказно функционируют в реальном производстве, причем в довольно жестком режиме: установки работают в круглосуточном режиме при частой смене задач, с различными эксплуатационными параметрами и обслуживаются разными операторами.

Установки P400 и P800 универсальны и могут использоваться в большинстве случаев для промышленного производства, применяющего ALD-технологии. Тем не менее компания предусмотрела возможность специфического, узконаправленного применения технологии, для чего выпускает на рынок специальные установки для конкретных задач. Например, в последнее время все большую популярность приобретают солнечные модули, и их производство год от года растет. Для обработки высокогабаритных солнеч-

ных модулей необходимы вместительные реакционные камеры. Поэтому компания Veneq выпустила на рынок специализированные установки серии TFS 1200 для нанесения буферных слоев, позволяющие вместить одновременно несколько панелей размером 1200×1600 мм, тем самым обеспечивается производительность до 60 панелей в час (рис. 9).

Другим актуальным направлением является выпуск светодиодов, в том числе органических. При их производстве большое внимание уделяется проблеме инкапсуляции (защиты от влаги и кислорода). Для решения этой задачи успешно используется технология атомно-слоевого осаждения, реализованная в установке TFS 600 производства Veneq, которая встраивается в производственную линию и позволяет полностью автоматизировать процесс тонкопленочного нанесения.

Для производства гибкой электроники компания Veneq создала первую в мире установку (рис. 10), позволяющую наносить ALD-покрытия в непрерывном режиме на гибкие подложки (рис. 11) по технологии roll-to-roll. Гибкая пластиковая пленка при ее перематывании с одной бобины на другую непрерывно покрывается ALD-слоем при помощи сложной наносящей головки, содержащей форсунки для обоих прекурсоров и подачи газа-носителя. Установка WCS 500 позволяет работать с гибкими подложками с шириной ленты до 500 мм, обеспечивая скорость покрытия до двух погонных метров в минуту и годовую производительность до 400 000 м².

Отдельным направлением компании Veneq является нанесение тонкопленочных покрытий по заказу предприятий. Это позволяет оценить преимущества ALD-технологии на практике, измерить характеристики покрытий, их свойства, произвести расчет технико-экономического обоснования и, убедившись в успешности технологии, принять решение о внедрении оборудования на конкретном производстве.

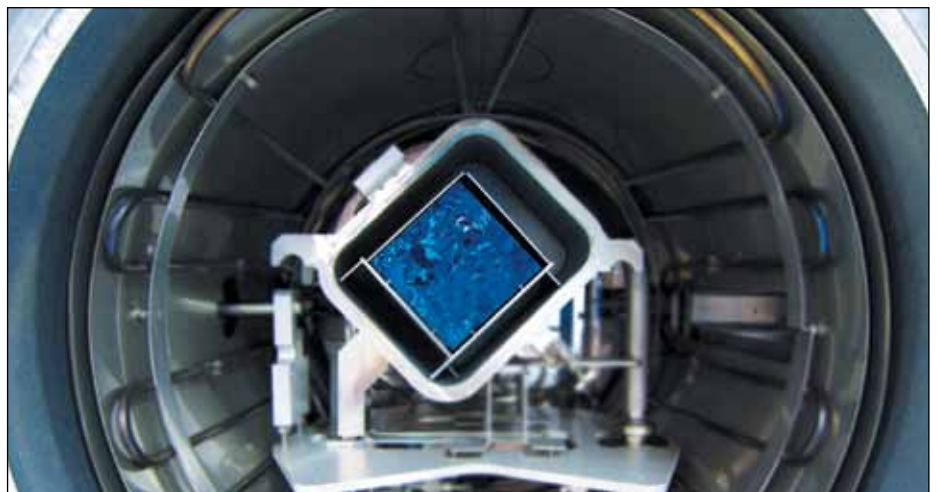


Рис. 9. Элементы солнечных модулей внутри камеры TFS 1200



Рис. 10. Система WCS 500 для нанесения ALD-покрытия по технологии roll-to-roll

Востребованность технологии атомно-слоевого осаждения для практического использования с каждым годом растет, и, соответственно, расширяется область ее применения в промышленности и науке. Начиная с восьмидесятых годов прошлого столетия и по настоящее время ALD-технология успешно используется при производстве электролюминесцентных дисплеев. Здесь технология реализуется для нанесения барьерных слоев, пленок диэлектриков и электролюминофора. Полученные дисплеи отличаются своей работоспособностью в экстремальных условиях: диапазон рабочей температуры — от -60 до $+105$ °С, перегрузки — до 200g, небольшое время отклика — менее 1 мс, постоянство яркости во всем диапазоне рабочих условий и весьма продолжительный срок службы — 30 лет.

Промышленные предприятия, выпускающие серебряные изделия, успешно применили технологию атомно-слоевого осаждения для защиты серебра от потускнения. Суть метода заключается в нанесении нанолamina общей толщиной 90 нм на поверхность серебряных изделий, который одновременно защищает металл от воздействия окружающей среды и повышает блеск изделий. Технология уже успешно используется на монетных дворах (например, в Финляндии и Польше), а также разными ювелирными компаниями. Получив готовую продукцию с нанесенным защитным слоем, компания-реализатор более не задумывается о трудоемкой и дорогостоящей процедуре периодической очистки изделий, таким образом, она сокращает свои расходы и себестоимость продукции.

В качестве примера современного использования ALD-технологии можно упомянуть нанесение каталитического слоя оксида железа для последующего выращивания углеродных нанотрубок, что нашло свое применение при создании суперабсорбирующего слоя, поглощающего 99% излучения (инфракрасный, видимый и ультрафиолетовый диапазон), и может быть использовано в космической области.

Ускоренными темпами ведутся работы по расширению областей применения технологии атомно-слоевого осаждения в электронике и оптике, а также в других областях, где особое внимание уделяется равномерности покрытия в сочетании с контролируемой толщиной.

Заключение

Тонкопленочное оборудование компании Vepeq широко применяется как в лабораторных условиях, так и на ведущих мировых наукоемких производствах. В России для проведения НИОКР осуществлены поставки систем TFS 200 в Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ) и другие российские вузы.

Осуществлены совместные проекты (с поставкой оборудования TFS 200, TFS 200R, TFS 500 и других систем Vepeq) с Хельсинкским университетом, Институтом Макса Планка, Кембриджским университетом, Институтом Фраунгофера, Космическим агентством США NASA, организацией «Атомные электронные системы» (США) и др.



Рис. 11. Образец гибкой подложки с ALD-покрытием

В связи с возрастающим спросом на технологию атомно-слоевого осаждения компания Vepeq в начале 2013 года открыла представительство в России, в г. Санкт-Петербурге. В ноябре 2013 г. компания Vepeq на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета (ЛЭТИ) планирует открыть совместную ALD-лабораторию, которая будет оснащена современным оборудованием для нанесения тонких пленок. Практическая реализация возможностей технологии ALD на базе этой лаборатории позволит исследовать тонкопленочные покрытия многообразных составов на подложках из разных материалов. ■

Литература

1. Стратегия ОАО «РОСНАНО» до 2020 года // www.rusnano.com