



## Metoda atomowego osadzania cienkich warstw optycznych

P. Boryło<sup>a</sup>, M. Szindler<sup>b</sup>, M. M. Szindler<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie  
email: marek.szindler@polsl.pl

<sup>c</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych  
email: magdalena.szindler@polsl.pl

**Streszczenie:** W artykule opisano ideę metody atomowego osadzania warstw oraz możliwości jej zastosowania. Przedstawiono również przykładowe wyniki badań cienkich warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonych metodą ALD na systemie R-200 firmy Picosun zrealizowanych w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej.

**Abstract:** The article describes the idea of an atomic layers deposition method and the possibility of its application. It also presents examples of the results of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films deposited by ALD on a system R-200 of Picosun company realized at the Institute of Materials Engineering and Biomaterials.

**Słowa kluczowe:** atomowe osadzanie warstw, mikroskopia sił atomowych, elipsometria

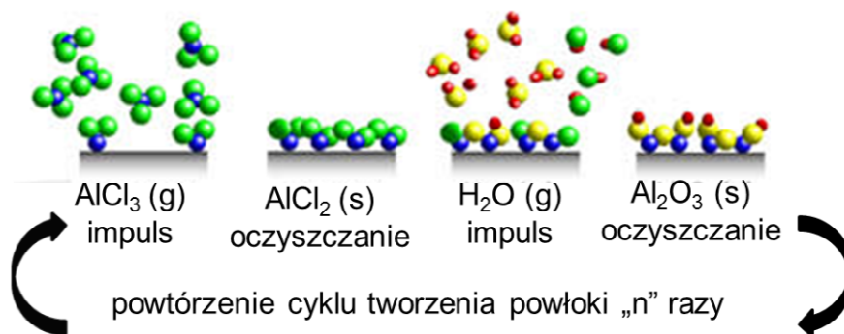
### 1. WSTĘP

Metoda osadzania warstw atomowych (z ang. Atomic Layer Deposition – ALD) jest stosunkowo nową metodą wytwarzania cienkich powłok. Sama metoda jak i wykorzystywane urządzenie zaprojektowano w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku przez Tuomo Suntolę oraz jego współpracowników w Finlandii. Pierwotnie, metodę ALD wykorzystywano do produkcji cienkowarstwowych wyświetlaczy elektroluminescencyjnych (z ang. Thin Film Electroluminescent – TFEL). Obecnie metoda ta jest wykorzystywana w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak optoelektronika, fotowoltaika, przemysł spożywczy, a nawet i w jubilerstwie [1-5].

Metoda ALD jest uważana za jedną z odmian metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (z ang. Chemical Vapour Deposition – CVD). Wynika to z wielu podobieństw pomiędzy metodą CVD oraz ALD. Jednak istotniejsze są różnice występujące pomiędzy tymi

metodami, które umożliwiają stosowanie znacznie reaktywniejszych związków oraz uzyskiwanie cieńszych warstw niż ma to miejsce w CVD. Metoda ALD ma charakter pulsacyjny. Oznacza to, że w danym czasie w komorze roboczej znajduje się tylko jeden prekursor, który jest źródłem dla co najmniej jednego ze składników osadzanego materiału. Reakcje pomiędzy prekursorami zachodzą jedynie na powierzchni podłoża pomiędzy gazem (dozowany prekursor) a ciałem stałym (materiał podłoża lub już osadzony inny prekursor). Dodatkowo dozowania poszczególnych prekursorów są rozdzielone płukaniem zarówno komory roboczej jak i całego systemu doprowadzania prekursorów. Do tego celu wykorzystuje się gaz obojętny (najczęściej stosowanym jest argon). Taki mechanizm procesu sprawia, że metoda ALD ma charakter pulsacyjny, a cały proces można podzielić na cykle. W najprostszym przypadku, przy wykorzystaniu dwóch prekursorów, jeden cykl będzie się składał z czterech etapów (rys. 1) [1-4, 6, 7]:

- wprowadzenie pierwszego prekursora,
- płukanie gazem obojętnym,
- wprowadzenie drugiego prekursora,
- płukanie gazem obojętnym.



Rysunek 1. Osadzenie monowarstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodą ALD

*Figure 1. Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolayer by ALD method*

Metoda ALD wymaga dużych nakładów czasowych, ze względu na mechanizm procesu. Jednak jakość osadzanych warstw i różnorodność stosowanych materiałów rekompensuje tę wadę. Powłoki osadzone w procesie ALD charakteryzują się bardzo wysoką jednorodnością na całej swej objętości, dobrą konformalnością niezależnie od ilości cykli oraz bardzo niską porowatością [1-4, 6, 8, 9].

Jak już wspomniano wcześniej, metoda ALD ma charakter pulsacyjny. Natomiast wzrost powłoki jest kontrolowany przez mechanizm reakcji chemicznych. Podczas jednego pulsu teoretycznie powstaje jedna monowarstwa osadzanego materiału, a reakcje chemiczne zachodzą do momentu całkowitego nasycenia powierzchni podłoża. W praktyce otrzymana monowarstwa jest niepełna, co wynika z budowy cząsteczek, które mają kształt molekuł odbiegający od idealnej kuli. W wyniku tego w monowarstwie występują puste wiązania atomowe, które zostają zapełnione dopiero po kilku cyklach ALD [1, 6, 10]. Wzrost powłoki poprzez nasycenie powierzchni jest tak zwanym samoograniczony mechanizmem wzrostu, który umożliwia dokładne kontrolowanie grubości osadzonej powłoki z dokładnością zależną od stosowanych prekursorów. Przeważnie w jednym cyklu następuje przyrost osadzonej warstwy o około 0.01÷0.3 nm. Mechanizm ten umożliwia wykonanie procesu dla dużej liczby elementów jednocześnie, co w pewnym stopniu rekompensuje czasochłonność procesu

[1-3, 6, 8]. W metodzie ALD możliwe jest stosowanie szerokiego zakresu temperatur, od 25 °C do ponad 500 °C, co wynika z reaktywności stosowanych prekursorów. Umożliwia to osadzanie powłok tą metodą zarówno na materiałach wrażliwych termicznie jak i na odpornych na działanie wysokich temperatur. Przykładem mogą być powłoki ochronne na poliwęglowych membranach czy też powłoki antyrefleksyjne na ogniwach krzemowych [1, 2, 6, 9, 11, 12].

## 2. CIENKIE WARSTWY OPTYCZNE OTRZYMANE METODĄ ATOMOWEGO OSADZANIA WARSTW

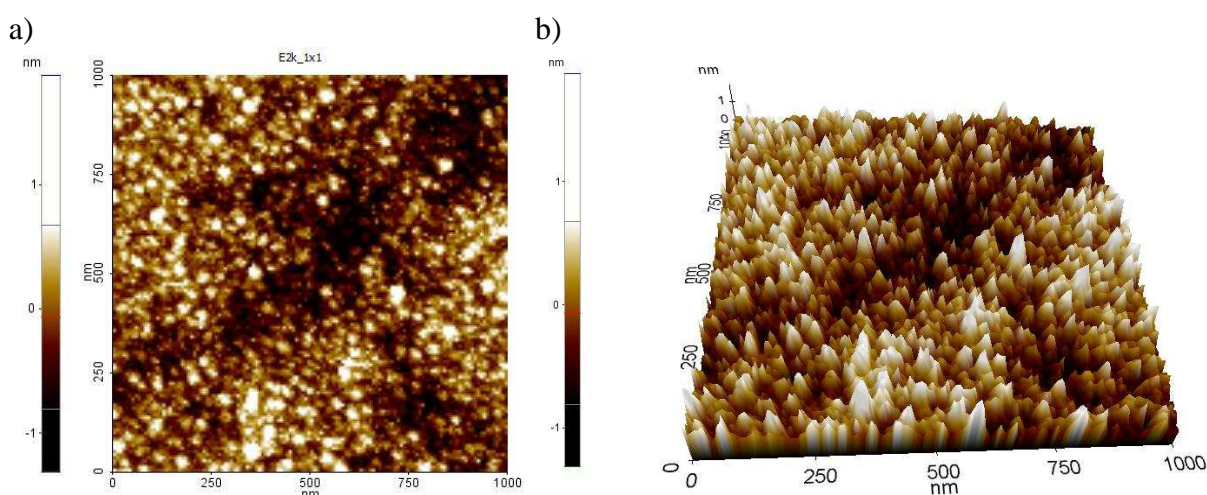
W przypadku osadzania cienkich warstw optycznych duże znaczenie ma dokładna kontrola grubości na poziomie nanometrycznym. W metodzie ALD grubość warstwy w dużej mierze zależy od ilości założonych cykli dzięki czemu w łatwy sposób można ją kontrolować. Dlatego też metoda atomowego osadzania warstw znajduje szerokie zastosowanie w optyce, optoelektronice czy fotowoltaice. Możliwa jest kontrola grubości z dokładnością w zakresie 0.01÷0.3 nm. W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych w pracowni Nanorurek i Nanomateriałów cienkie warstwy tlenkowe wytwarzane są metodą ALD na systemie R-200 firmy Picosun (rys. 2). Urządzenie wyposażone jest w dwa źródła dla prekursorów gazowych i ciekłych oraz jedno źródło dla prekursorów stałych. Maksymalna temperatura procesu wynosi 500 °C. System wykorzystuje gazy techniczne (argon, azot, sprężone powietrze).



Rysunek 2. System R-200 do osadzania powłok metodą atomowego osadzania warstw firmy Picosun

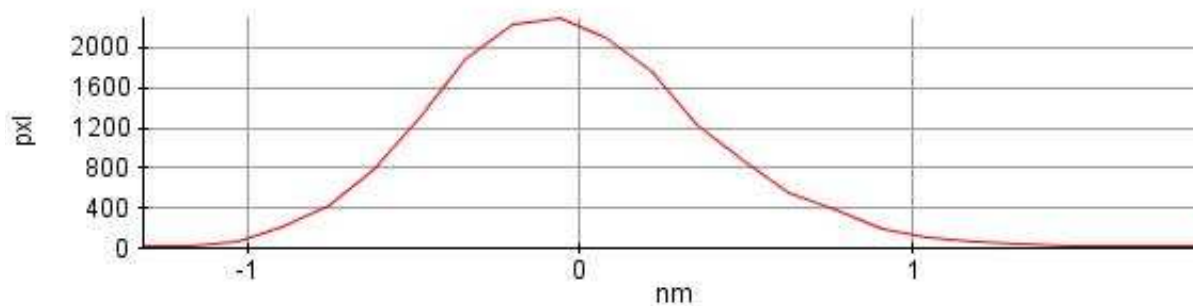
*Figure 2. The R-200 Picosun Company system for deposition coating by atomic layer deposition method*

Na rysunku 3 przedstawiono obraz topografii powierzchni cienkiej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonej po 830 cyklach metodą atomowego osadzania warstw. Obraz o powierzchni  $1 \times 1 \mu\text{m}$  uzyskano w mikroskopie sił atomowych w bezkontaktowym trybie pracy. Warstwa charakteryzuje się równomierną granulowaną strukturą. Średnie odchylenie kwadratowe RMS wynosi  $0.406 \text{ nm}$  a najwyższa nierówność nie przekracza  $2 \text{ nm}$  (rys. 4). W celu określenia grubości oraz współczynnika załamania światła cienkiej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykorzystano elipsometr spektroskopowy. Na podstawie mapy rozkładu grubości (rys. 5) można stwierdzić, że warstwa pokryła równomiernie podłoże, a różnice w jej grubości nie przekraczają  $2 \text{ nm}$ . Na rysunku 6 przedstawiono rozkład współczynnika załamania światła w funkcji długości fali. Dla długości fali  $660 \text{ nm}$  współczynnik załamania światła wynosi  $1.66$ .



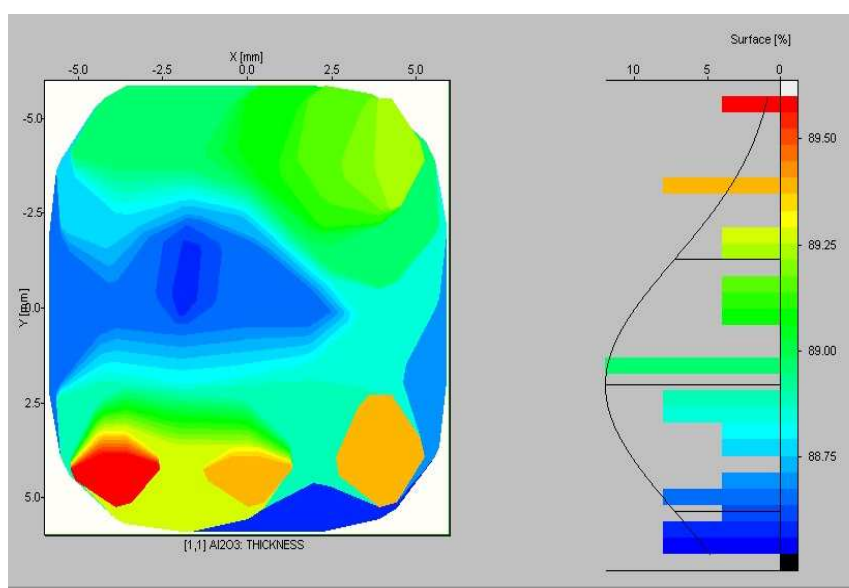
Rysunek 3. Obraz AFM 2D(a) oraz 3D(b) topografii powierzchni cienkiej warstwy ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonej po 830 cyklach

*Figure 3. AFM image 2D(a) and 3D(b) of the surface topography of ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film deposited with an 830 number of cycles*

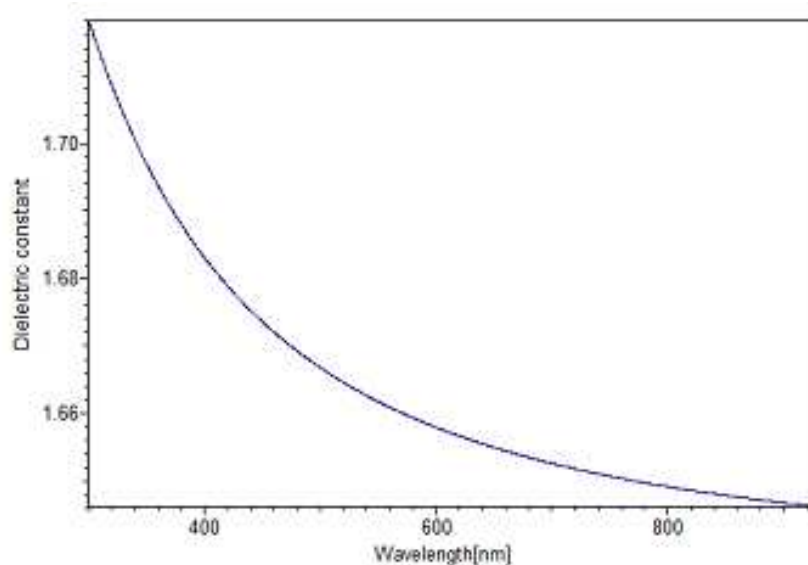


Rysunek 4. Histogram częstotliwości występowania nierówności na powierzchni cienkiej warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonej po 830 cyklach

*Figure 4. The histogram of frequency of the occur height on the surface for a ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film deposited with an 830 number of cycles*



Rysunek 5. Mapa rozkładu grubości cienkiej warstwy ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonej po 830 cyklach  
*Figure 5. The thickness distribution map for an ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film deposited with an 830 number of cycles*



Rysunek 6. Rozkład  $n$  dla cienkiej warstwy ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonej po 830 cyklach  
*Figure 6. Dispersion of  $n$  of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film deposited with an 830 number of cycles*

### 3. PODSUMOWANIE

Ze względu na wysoką jakość osadzanych warstw, ich jednorodność w całej objętości oraz możliwość kontroli grubości tych warstw w skali nanometrycznej metoda ALD znajduje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, między innymi w optyce, optoelektronice oraz fotowoltaice. W związku z powyższym w Instytucie Badań Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach w pracowni Nanorurek i Nanomateriałów wytwarzane są i intensywnie badane warstwy osadzone atomowo.

**LITERATURA**

1. N. Pinna (ed.), M. Knez (ed.), Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
2. H.S. Nalwa (ed.), Handbook of thin film materials Vol. 1, Deposition and processing of thin films, Academic Press, San Diego, 2002.
3. P.M. Martin (ed.), Handbook of deposition technologies for films and coatings - science, applications and technology, Elsevier Inc., Stany Zjednoczone, 2010.
4. C. Jones, M.L. Hitchman, Chemical Vapour Deposition 'Precursors, Processes and Applications', The Royal Society of Chemistry, Wielka Brytania, 2009.
5. T. Suntola, J. Anlson, U.S. Patent 4,058.430, 1977.
6. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.
7. Atomic Layer Deposition | Beneq, <http://www.beneq.com/atomic-layer-deposition.html>, 2013.
8. G. Łuka, Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice, Rozprawa doktorska, Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2011.
9. F. Li, L. Li, X. Liaoa, Y. Wanga, Precise pore size tuning and surface modifications of polymeric membranes using the atomic layer deposition technique, Journal of Membrane Science 385-386 (2011) 1-9.
10. M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, S. Gierałtowska, T.A. Krajewski, Ł. Wachnicki, Technologia Osadzania Warstw Atomowych – zastosowania w elektronice, Elektronika 8 (2011) 82-84.
11. Vermang, H. Goverde, A. Uruena, A. Lorenz, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, R. Mertens, Blistering in ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation layers as rear contacting for local Al BSF Si solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 101 (2012) 204–209.
12. L.A. Dobrzański, M. Szindler, Sol-gel and ALD antireflection coatings for silicon solar cells, Elektronika,8 (2012) 125-127.