ХИМИЯ

УДК 539.23

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-3-77–84

Р. Р. Амашаев[1, 2], Г. Ш. Шахсинов[1], Ш. М. Исубгаджиев[1, 3], М. Х. Рабаданов[1], И. М. Абдулагатов[1]

Технологическая платформа системы термического и плазмастимулированного атомно-слоевого осаждения тонких пленок

[1] Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а;

[2] ООО «АСО Технологии»; Россия, 367032, г. Махачкала, ул. Поповича, 22а;

[3] ООО «Технологии АСО покрытий»; Россия, 368935, Гумбетовский р-н, с. Килятль, ул. Центральная 2-я; rustam.amashaev@gmail.com

Аннотация. В статье рассмотрено проектирование и конструирование технологической платформы атомно-слоевого осаждения с возможностью *in situ* мониторинга процессов изменения массы и толщины с точностью до 0,3 нг/см^2 и 0.037 Å/см^2 соответственно. В данной технологической платформе минимизировано количество импортных комплектующих за счет использования электроники и вакуумных фитингов отечественных производителей, что в свою очередь значительно снизит стоимость установки данного типа и сделает технологию атомно-слоевого осаждения доступной для большинства научных и научно-образовательных организаций России.

Ключевые слова: технологическая платформа, атомно-слоевое осаждение, тонкие пленки, нанотехнологии, вакуумное оборудование.

Введение

Нами представлено прототипирование технологической платформы атомно-слоевого осаждения тонкопленочных структур с возможностью мониторинга изменения массы и толщины в процессе роста пленок. В последнее десятилетие значительно усилилось внедрение технологии атомно-слоевого осаждения (АСО) в микроэлектронику [1–4], в связи с чем наблюдается интенсификация научных исследований в этой области во всех развитых странах. Научные исследования направлены на разработку полупроводниковых, диэлектрических и барьерных тонкопленочных структур толщиной <100 нм, поскольку в современной электронной промышленности растет потребность массового производства тонких и конформных пленок с прецизионным контролем толщины [5–7]. Однако осуществление научной и производственной деятельности в области АСО требует создания соответствующей инфраструктуры для тонкопленочного осаждения, исполнение которой зависит от поставленных задач.

Для проведения научных исследований большинство зарубежных и российских научно-образовательных организаций закупают установки для АСО у трех основных компаний: Picosun (Финляндия), Cambridge Nanotech (Великобритания), Beneq (Финляндия). Данные компании являются монополистами на рынке АСО вакуумного оборудования и фактически вынуждают заказчиков платить существенные суммы для приоб-

ретения АСО установок, где даже базовая модель стоит больше 250 тыс. $, тогда как совокупная стоимость узлов базовой установки по нашим подсчетам не превышает 30 тыс. $.

В условиях санкционной политики по отношению к России приобретение данного типа оборудования станет невозможным, либо увеличится его и так немалая стоимость вследствие усложнения логистики через третьи страны. Создание и развитие подобного класса вакуумного оборудования для проведения научных работ и налаживания производственных цепочек в тонкой электронике имеет стратегическое значение для нашей страны. Установка подобного типа востребована в российской научной сфере среди магистров, аспирантов и ученых, ведущих свою деятельность в области тонких плёнок, поскольку вследствие миниатюризации электронных устройств общемировые исследования тонкопленочных структур переходят с микрометровой в нанометровую область. Основными преимуществами предлагаемой в данном проекте установки АСО будут компактность, функциональность и простота исполнения, что позволит осуществлять экспериментальные работы в небольшой рабочей зоне и без длительного предварительного обучения оператора. В предлагаемую установку АСО планируется внедрение опции мониторинга прироста массы и толщины в процессе роста пленок, которая предоставляет важные экспериментальные данные для исследователей, однако отсутствует в большинстве базовых моделей импортных производителей. Значительно меньшая стоимость предлагаемой установки АСО по сравнению с импортными аналогами за счет использования отечественных электронных и вакуумных узлов типа терморегуляторов, реле, контейнеров для прекурсоров и т. д. и программное обеспечение собственной разработки позволят сделать исследования в области АСО повсеместно доступными для российских ученых.

Предлагаемое решение

Данная работа направлена на разработку установки атомно-слоевого осаждения, а именно на проектирование, сборку и тестирование установки АСО настольного типа с возможностью in situ анализа прироста массы и толщины с вовлечением комплектующих, сделанных в России.

В настоящее время основным научно-технологическим трендом является нацеленность на использование кварцевых пьезоэлектрических микровесов, что дает значительное преимущество с точки зрения возможности исследования механизма реакции и нахождения оптимальных параметров осаждения. Данная опция, благодаря своей информативности, повсеместно внедряется в исследовательской практике за рубежом. Иностранные исследователи самостоятельно дополняют коммерческие установки АСО кварцевыми резонаторами, поскольку включение данного функционала в начальное техническое задание существенно повышает стоимость оборудования для производителя. Однако стоимость кварцевого резонатора отдельно вместе с электронным блоком не превышает 2 тыс. $. Предлагаемые в данном проекте установки АСО будут оснащаться кварцевыми резонаторами в базовой комплектации.

Следующими технологическими трендами для установок АСО являются компактность и функциональность. Учитывая всевозрастающий интерес российских ученых к технологии атомно-слоевого осаждения, предполагается спроектировать установку АСО компактного размера и с максимальной функциональностью, что сделает работу за ними максимально удобной. Крупные научно-образовательные организации, в штате которых числятся десятки молодых ученых, смогут закупать одновременно несколько установок АСО (благодаря относительно низкой стоимости по сравнению с

импортными аналогами) и тем самым оптимизировать рабочий процесс, уменьшив нагрузку на установки, и одновременно ускорить экспериментальные работы каждого сотрудника в отдельности. Проблема «очередей» за установкой АСО является типичной для зарубежных и российских научных организаций из-за наличия в организации в большинстве случаев всего одного реактора для атомно-слоевого осаждения и работы за ним большого числа ученых.

Практика показывает, что уменьшение габаритов реакционной зоны и длины линий подачи прекурсоров является наилучшим решением с точки зрения температурного контроля, отсутствия конденсации паров прекурсоров и уменьшения мощности установки. Однако уменьшение размеров реакционной зоны приводит к невозможности покрытия объемных предметов, но как показывает научная практика, в большинстве случаев достаточно осаждения малых площадей пластин подложек типа кремния, кварца, сапфира и т. д., поскольку для исследовательских целей достаточно иметь небольшой экспериментальный образец пленки на подложке. Уменьшение размеров реакционной зоны и линий транспортировки прекурсоров позволит в целом значительно уменьшить размеры самой установки АСО.

Способы и методы решения поставленных задач

Атомно-слоевое осаждение (АСО) – это технология осаждения тонких плёнок, которая базируется на последовательных химических реакциях между паром и твёрдым телом и имеет свойство самоограничения. Большинство реакций АСО используют два химических соединения, которые обычно называют прекурсорами. Такие прекурсоры поочередно вступают в реакцию с поверхностью. В результате многократного влияния паров прекурсоров происходит рост тонкой плёнки. АСО – это передовой процесс осаждения тонких пленок из газовой фазы. Этим методом возможно контролировать толщину наносимой пленки и ее состав на атомном уровне, обеспечивая осаждение на сложной поверхности.

Учеными и инженерами было разработано много методов осаждения пленок. Наиболее простые из них: способ спекания золь-гель растворов, метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), магнетронное распыление и т. д. Во многих этих методах сложно точно контролировать состав пленок, количество расходуемых химических реагентов, конформность осаждаемого покрытия. АСО технология позволяет решить все эти проблемы за счет высококонформного, равномерного покрытия с возможностью регулирования толщины пленки на атомарном уровне [8; 9]. Установки для реализации технологии атомно-слоевого осаждения относительно просты в техническом исполнении по сравнению с установками для химического осаждения из газовой фазы, молекулярно-лучевой эпитаксии и т. д., имеют высокую степень автоматизации, где достаточно одного оператора для установления всех необходимых параметров процесса.

Спроектированную и находящуюся на стадии сборки установку АСО условно можно разделить на три основные зоны: 1 – реакционная зона, 2 – зона напуска прекурсоров и 3 – зона автоматизации процесса АСО.

1. Реакционная зона представлена в виде вакуумной камеры (рис. 1) высотой не более 120 мм и диаметром не более 190 мм. Вакуумная камера имеет в своем составе три порта CF2,75, два из которых находятся под углом 70^{o} по отношению к падающей плоскости для возможности инсталляции эллипсометра с целью измерения толщины

пленок в процессе их роста. Третий порт CF2,75 предназначен для инсталляции кварцевых пьезоэлектрических микровесов. Вакуумная камера будет сконструирована с минимальным количеством импортных комплектующих. Для производства реактора планируется использование отечественной нержавеющей стали марки 08Х18Н10Т, являющейся аналогом высоколегированной стали международного стандарта AISI321. Такие сложные узлы камеры, как порты для напуска прекурсоров и штуцеры для газов, приобретены у отечественных поставщиков вакуумного оборудования, в частности, у компаний ООО «ФлюидЛайн» и ООО "ЗЭНКО плазма".

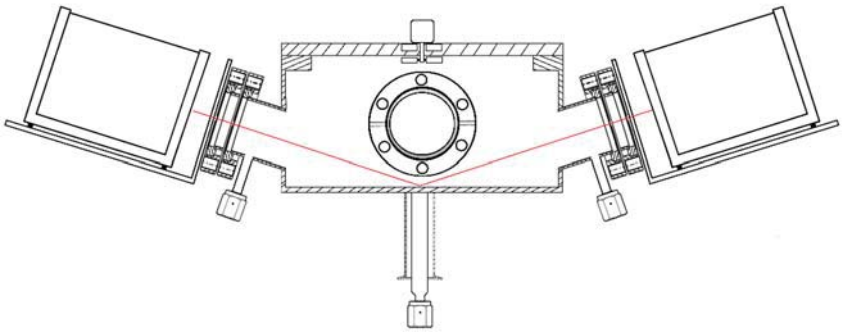


Рис. 1. Иллюстрация вакуумной камеры с возможностью *in situ* измерения толщины и прироста массы в процессе атомно-слоевого осаждения пленок

Реактор также имеет отдельный порт для подсоединения цифрового широкодиапазонного вакуумметра для считывания данных давления в режиме реального времени. Нагревательные элементы соответствующих размеров произведены в компании ООО ПК «Марион» (г. Санкт-Петербург), специализирующейся на производстве нагревательных элементов. Термопары для считывания и регулирования температуры нагревателей, а также блоки питания, RS-485 и другие электронные узлы приобретены у компании ООО «ОВЕН». Для мониторинга прироста массы в режиме реального времени подсоединяется кварцевый пьезоэлектрический резонатор (КПМ) с соответствующим фланцем CF2,75. Чувствительным сенсором в КПМ является АТ-резаный (35° 25' к оси Z) кварцевый диск с золотыми электродами (2) с обеих сторон. Для демонстрации возможностей КПМ на рис. 2 показан КПМ график 35 МН циклов ТМА-H_2O для Al_2O_3 при 140 °С. Из данного графика видно, что происходит мониторинг массы на уровне до нг/см^2. Для процесса атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 наблюдается рост, циклы строго воспроизводимы. Эллипсометрический мониторинг роста пленки показывает аналогичный ступенчатый график увеличения толщины с разрешением нм/цикл.

2. Зона напуска прекурсоров будет включать блок соленоидных клапанов импортного производителя SMC, которые в свою очередь будут контролировать пневматические клапаны с давлением актуации от 4 до 8 бар. Большинство производителей вакуумного оборудования для АСО используют высокотемпературные (до 204 ºС) пневматические клапаны компании Swagelok или Nupra (США), стоимость которых достигает ~ 800 $ за штуку, тогда как отечественные высокотемпературные пневматические клапаны, являющиеся фактически аналогами импортных и не уступающие им по качеству и длительности бесперебойной работы, имеют стоимость ~ 22 тыс. руб. за штуку (272 $). Всего в установке имеется 4 линии подачи прекурсоров, что достаточно для большинства наиболее часто используемых процессов атомно-слоевого осаждения.

Контейнеры для прекурсоров произведены по представленным чертежам, поскольку представляют собой полый резервуар из нержавеющей стали, со сваренной к нему резьбой (VCR). Обычный контейнер из нержавеющей стали объемом 50 мл с механическим вентилем импортного производства стоит до ~ 400 $. Вакуумные фитинги частично произведены самостоятельно, благодаря имеющейся на оптовых рынках нержавеющей трубке диаметром 1 мм и со сваренной к ее концам резьбой VCR. Зона напуска прекурсоров также включает в себя электронный расходомер, оснащённый как аналоговым, так и цифровым интерфейсом (RS-232) для регулирования потока инертного газа азота, использующегося для транспортировки прекурсоров в зону реактора и одновременной транспортировки продуктов поверхностных реакций взаимодействия к выходу.

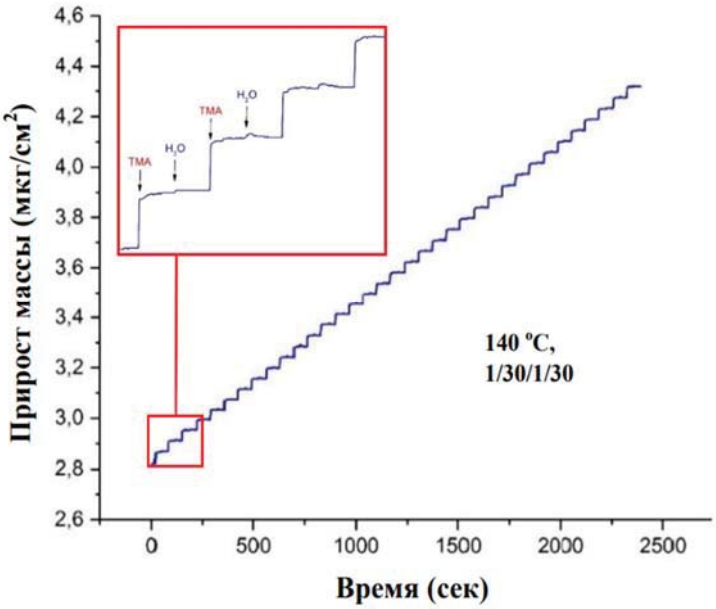


Рис. 2. КПМ – измерение прироста массы в зависимости от времени [10]

3. Наиболее сложной с технической точки зрения частью установки АСО является зона автоматизации процесса атомно-слоевого осаждения, которая представляет собой блок программно–логистического контроллера (ПЛК, англ. PLC – Programmable Logic Controller) с необходимым программным обеспечением. ПЛК будет включать в себя такие электронные компоненты, как твердотельные реле для подачи напряжения к электромагнитным клапанам, терморегулятор с интерфейсом RS-232 (435) для считывания температуры с термопар и регулирования температуры нагревателей (ООО «ОВЕН»). ПЛК будет одновременно обеспечивать подачу данных изменения давления на компьютер. Для управления всеми функциями через интерфейс программной платформы используется многофункциональное устройство ввода-вывода компании National Instruments либо программно-логистический контроллер отечественного производителя «ОВЕН». Непосредственное управление процессом осуществляется с помощью компьютера или ноутбука через USB кабель. Корпус для ПЛК вырезан на токарном станке с соответствующими отверстиями для вывода разъемов нагревателей, термопар и других узлов. Использование для установки АСО вакуумных и электронных узлов отечественного производства, самостоятельное конструирование отдельных частей

установки, а также собственное программное обеспечение позволяют в значительной степени сократить стоимость производства данного оборудования и минимизировать количество импортных комплектующих.

4. Путем дальнейшей незначительной модификации представленной вакуумной камеры планируется инсталляция полого катода для генерирования плазмы. Данный полый катод спроектирован и собран на одной из установок атомно-слоевого осаждения Дагестанского государственного университета. На рисунке 3 изображена ее 3D модель (а) и продемонстрирован процесс генерирования плазмы в потоке аргона (б). Для формирования тонкоплёночных структур, особенно на основе оксидов, эффективно подходят методы осаждения холодной плазмой, характеризующиеся слабой ионизацией и температурой газа в интервале от ~40 до ~150 °C. Низкие температуры важны для выращивания структур на подложках, чувствительных к высоким температурам, особенно таких, как полимеры или органические соединения, т. к. при высоких температурах может возникать дефектность из-за термического воздействия на поверхность подложки, наследуемая в последующем и пленкой, или термическое разложение пленок, что является важной и требующей решения проблемой при производстве микроэлектронных устройств. Установка плазмастимулированного атомно-слоевого осаждения, помимо наличия полого катода, предполагает взаимосвязь с тремя дополнительными узлами: генератором высоких частот (300–600 Вт); согласующим устройством (300–600 Вт); термостабилизатором рефрижераторным (чиллер). Выходной фланец полого катода стандарта 2,75CF из нержавеющей стали. Внутри фланца находится электроразрядная система, основанная на полом катоде. Полый катод будет обладать возможностью жидкостного охлаждения. Катод будет изготовлен в виде цилиндра из нержавеющей стали. Электрический потенциал на полый катод подается через металлические трубки охлаждения. Использование полого катода для генерирования плазмы имеет ряд преимуществ для системы атомно-слоевого осаждения тонких пленок:

- высокая плотность заряженных частиц в плазме, сравнимая с плотностью в источниках с индуктивно связанной плазмой;
- меньшее загрязнение кислородом материалов, получаемых с помощью технологий атомно-слоевого осаждения;
- меньшее повреждение тонких пленок, получаемых с помощью технологий атомно-слоевого осаждения;
- более высокие темпы роста пленок.

Выводы



Рис. 3 (а) 3D модель полого катода, (б) генерирование плазмы полым катодом внутри вакуумной камеры

В данной статье рассмотрены проектирование и разработка установки атомно-слоевого осаждения в термическом и плазма-стимулированном режиме с возможностью in situ мониторинга прироста массы и толщины. Как известно, режим термического атомно-слоевого осаждения (АСО) направлен преимущественно на послойный рост пленок, тогда как плазмастимулированное атомно-слоевое осаждение (ПС-АСО) позволяет проводить, помимо осаждения, также травление пленки, в т. ч. на выбранном участке (селективное атомно-слоевое травление). Тем самым комбинация АСО и ПС-АСО позволит перевести аддитивные технологии на моноатомный уровень и значительно расширит возможности существующей технологии АСО, а использование отечественных комплектующих и соответственно удешевление единицы продукции существенно расширит использование технологии АСО в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание FZNZ-2020-0002), а также при финансовой поддержке гранта Главы Республики Дагестан (договор № 13 от 25 декабря 2023 г.).

Литература

1. Meng X. Atomic and molecular layer deposition in pursuing better batteries // Journal of Materials Research. 2021. no. 36. – Pp. 2–25.

2. Vishniakov P., Nazarov D., Koshtyal Y., Rumyantsev A., Shengjie P., Nemov S., Popovich A., Maximov M. Improvement of thin-film Ni-rich ALD cathode for microbatteries // Applied Surface Science. 2023. Vol. 609: 155265.

3. Mahlouji R., Zhang Y., Verheijen M. A., Karwal S., Hofmann J. P., Wilhelmus M., Kessels M., Bol A. A. Influence of High-κ Dielectrics Integration on ALD-Based MoS2 Field-Effect Transistor Performance // ACS Applied Nano Materials. 2024. Vol. 7, Issue 16. – Pp. 18786–18800.

4. Gieraltowska S., Wachnicki L., Witkowski B. S., Mroczynski R., Dluzewski P., Godlewski M. Characterization of dielectric layers grown at low temperature by atomic layer deposition // Thin Solid Films. 2015. Vol. 577. – Pp. 97–102.

5. Kunene, T. J., Tartibu, L.K., Ukoba, K., Jen, T.C. Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 62, Supplement 1. – Pp. 95–109.

6. Elam, Jeffrey W., Xiong, Guang, Han, Catherine Y., Wang, H. Hau, Birrell, James P., Welp, Ulrich, Hryn, John N., Pellin, Michael J., Baumann, Theodore F., Poco, John F., Satcher, Joe H. Atomic Layer Deposition for the Conformal Coating of Nanoporous Materials // Journal of Nanomaterials. 2006. Vol. 2006: 064501. – Pp. 1–5.

7. Amashaev R. R., Abdulagatov I. M., Rabadanov M. Kh., Abdulagatov A. I., Molecular Layer Deposition and Pyrolysis of Polyamide films for 3C-SiC formation // Russian Journal of Physical Chemistry. 2021. Vol. 95, Issue 7.

8. George S. M., Yoon B., Dameron A. A. Surface chemistry for molecular layer deposition of organic and hybrid organic-inorganic polymers // Acc Chem Res. 2009. Vol. 42, no. 4. – Pp. 498–508.

9. Cremers V., Puurunen R. L., Dendooven J. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling // Appl. Phys. Rev. 2019. Vol. 6, no. 2: 021302.

10. Amashaev R. R., Alikhanov N. M.-R., Ismailov A. M., Abdulagatov I. M. Synthesis of Ultrathin Heteroepitaxial 3C-SiC films by The Thermal Treatment of Molecular Layer Deposition Polyamide Films on Si // Journal of Vacuum Science and Technology. 2022. Vol. 40, no. 5: 052401.

Поступила в редакцию 9 сентября 2024 г.
Принята 15 сентября 2024 г.

UDC 539.23

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-3-77–84

Technological Platform for Thermal and Plasma-Stimulated Atomic Layer Deposition of Thin Films

R. R. Amashaev[1, 2], G. Sh. Shakhsinov[1], Sh. M. Isubgadzhiev[1, 3], M. Kh. Rabadanov[1], I. M. Abdulagatov[1]

[1] Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Dagestan State University"; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st. 43a;

[2] LLC "ALD TECHNOLOGIES"; Russia, 367032, Makhachkala, Popovich st., 22a;

[3] LLC "TECHNOLOGIES ALD COATINGS"; Russia, 368935, Gumbetovsky d-t, s. Kilyatl, Tsentralnaya st., 2. rustam.amashaev@gmail.com

Abstract. The paper discusses the design and construction of an atomic layer deposition platform with the ability to *in situ* monitor the processes of mass and thickness change with an accuracy of 0.3 ng/cm^2 and 0.037 Å/cm^2, respectively. This technological platform minimizes the number of imported components by using electronics and vacuum fittings from domestic manufacturers, which in turn will significantly reduce the cost of this type of installation and make atomic layer deposition technology available to most scientific and educational organizations in Russia.

Keywords: technological platform, atomic layer deposition, thin films, nanotechnology, vacuum equipment.

Received September 9, 2024
Accepted September 15, 2024