

В. А. Глинкин, А. А. Бикташев, Р. Н. Муртазин

## ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ПОСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Ключевые слова:* вакуумная установка, нанесение покрытий, атомно-послойное осаждение.

*Разработана и изготовлена установка для нанесения покрытий из различных химических соединений методом атомно-послойного осаждения (АПО) на образцах различной структуры. Рассмотрены основные характеристики метода. Представлены основные конструктивные и технологические решения, используемые в установке.*

*Keywords:* vacuum plant, coating, atomic layer deposition.

*Designed and manufactured the machine for deposition coating from various chemical compounds using atomic layer deposition method (ALD) on samples of various structures. The basic characteristics of the method are described. Basic design and technological solutions used in the machine is presented.*

### Введение

В современной промышленности широко используются различные методы модификации поверхности изделий и материалов в вакууме с целью придания им заданных свойств. Этому посвящено огромное количество публикаций в отечественных и зарубежных изданиях [1-4 и др.]. Все более широкое применение получают методы воздействия на поверхность с использованием наноразмерных материалов и структур. Одним из активно развивающихся методов нанотехнологического направления - получение наноструктур на поверхности материалов атомно-послойным осаждением (за рубежом ALD-Atomic Layer Deposition) [5,6].

Основы метода АПО впервые были разработаны в Советском Союзе в начале пятидесятых годов, в Ленинграде в ЛТИ. Большое число работ проводилось и в дальнейшем, но все эти работы публиковались в отечественных журналах и остались незамечены за рубежом. В итоге все приоритеты принадлежат западным ученым.

Сегодня 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. Ведущими компаниями, предлагающими АПО оборудование на мировом рынке, являются финские компании Picosun и Veneq [7,8]. Производят оборудование и ряд других американских и европейских фирм.

Некоторые области применения покрытий, получаемых методом АПО:

- создание полупроводниковых устройств памяти;
- создание различных по форме и распределению химических компонент нановолокон и нанотрубок;
- создание антиотражающих покрытий с регулируемым коэффициентом преломления;
- нанесение прозрачных проводящих оксидов, для солнечных элементов, жидкокристаллических дисплеев, органических светоизлучающих диодов, сенсоров;

- создание герметичных покрытий и пассивирующих слоев способных предотвратить проникновение бактерий и вирусов;
- гидрофобизация стеклянных поверхностей.

### Основы метода АПО

Идея метода состоит в последовательном осаждении паров различных материалов в виде монослоев на твердой поверхности и проведении между ними химической реакции. Методом можно получать как наноструктуры различного химического состава, так и осуществлять по атомную химическую сборку поверхностных нано, микро и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Процесс нанесения одного монослоя покрытия состоит из ряда этапов:

1. Напуск первого реагента, насыщение поверхности реагентом за счет физической адсорбции и хемосорбции. Толщина покрытия составляет один монослой.
2. Продувка объема инертным газом для удаления следов первого реагента.
3. Напуск второго реагента, насыщение поверхности реагентом за счет физической адсорбции и хемосорбции. Второй реагент вступает в реакцию с первым, формируя монослой соединения.
4. Продувка объема инертным газом для удаления следов второго реагента.

Управлять толщиной покрытия можно изменением числа циклов осаждения, поскольку за один цикл происходит осаждение одного монослоя. Толщина одного монослоя, в зависимости от материала, составляет от 0,1 нм. В процессе осаждения могут меняться или добавляться различные реагенты, что позволяет управлять структурой и составом покрытия.

Метод позволяет получать плотные покрытия, не имеющие микроотверстий, обладающие высокой однородностью по толщине даже при формировании покрытия внутри пор и полостей. Неоднородность пленок, получаемых на промышленном оборудовании, составляет меньше 0,25% [6]. Покрытия не имеют механических

напряжений внутри пленки благодаря молекулярной самоорганизации.

### Устройство установки

Была разработана и изготовлена установка для нанесения покрытий методом атомно-послойного осаждения «BATT 200ALD» (Рис.1).



Рис. 1 - Установка «BATT 200ALD»

Основные технологические элементы установки (Рис.2) размещены на раме – 2, управление установкой осуществляется со шкафа управления – 3. Отдельно вынесены линии форвакуумной откачки с химостойким пластинчато-роторным насосом – 9, с системой фильтрации рабочей жидкости, фильтром – 5 и ловушкой прекурсоров – 10. Отдельно расположены холодильная установка для системы замкнутого охлаждения – 12 и насос откачки масспектрометра – 11. На раме установлена водоохлаждаемая вакуумная камера, выполненная из нержавеющей стали – 1, с расположенным внутри реактором. Под камерой располагаются: линии подготовки и подачи газообразных прекурсоров – 8, линии подготовки и подачи жидких прекурсоров – 7, масспектрометр Vision 2000-С фирмы MKS в комплекте с откачной системой на основе турбомолекулярного насоса – 6. Линия подготовки труднолетучих прекурсоров – 4, расположена над рамой, сбоку от камеры.

Каждая линия подготовки и подачи прекурсоров имеет систему высокоточного задания и поддержания температуры. Емкости для прекурсоров – стандартные, общепринятые в мировой практике для подобных установок. Нагрев емкостей с прекурсорами осуществляется с помощью термoeлектрических элементов.

Контроль давления как в линиях подачи прекурсоров, так и в камере с реактором осуществляется с помощью высокоточных мембранно-ёмкостных датчиков фирмы MKS. Подача газа носителя в линии прекурсоров осуществляется с помощью высокоточных регуляторов напуска газа, также, фирмы MKS.

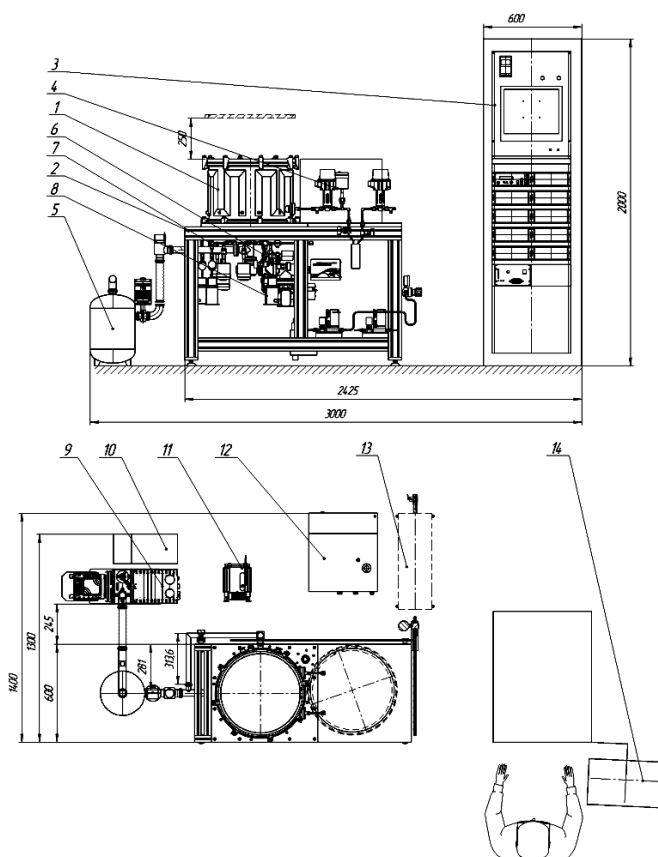


Рис. 2 - План установки «BATT 200ALD»

Для управления напуском прекурсоров используются специальные быстродействующие клапаны фирмы Swagelok.

В установку входит, также, осушитель газа носителя – 13 и ноутбук для работы с масспектрометром – 14, закрепленный на шкафу управления.

Ниже приведена схема камеры с реактором для плоских подложек (Рис.3). Диаметр размещаемых подложек до 200 мм и толщиной до 3 мм. Рабочий диапазон температур реактора от 20 до 500 С.

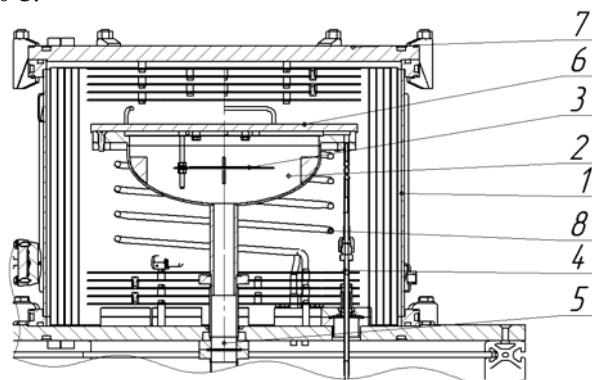


Рис. 3 - Камера с реактором для плоских подложек

Реактор – 2, расположен в вакуумной камере – 1 на трубе линии откачки - 5. Подложки размещаются в центре реактора на специальном держателе – 3. Прекурсоры подаются сверху

реактора по трубке – 4 и, таким образом, обеспечивается равномерное попадание паров прекурсоров на подложку. Для нагрева реактора с подложкой используется нагреватель – 8. Для поддержания равномерности температуры все внутренние поверхности камеры закрыты многослойными экранами. Для смены подложек необходимо снять крышку реактора – 6, которая не имеет специальных креплений, и крышку камеры – 7.

Камера спроектирована так, что в ней могут быть расположены и реакторы другой конструкции, способные разместиться в ней. Установка имеет и второй реактор для размещения объемных подложек. Рассматривается вариант конструкции реактора для дисперсных материалов.

Установка имеет систему управления на основе контроллера и компьютера с управлением всеми системами и заданием параметров процесса на мониторе с использованием мыши и клавиатуры.

### Основные характеристики установки

1. Габаритные размеры установки – 2100x1300x1600мм.
2. Габаритные размеры вакуумной камеры – 500x375мм.
3. Предельное остаточное давление – 0,03Па, не более.
4. Температурный диапазон подложки – 25-500 С.
7. Линий подачи газообразных реагентов – 2 шт.
8. Линий подачи паров жидких реагентов (от 5 до 30 С) – 4 шт.
9. Линий подачи паров твердых и труднокипящих жидких реагентов (от 20 до 300 С) – 2 шт.
10. Время напуска реагента – от 0,1 с до 20 мин.
11. Время откачки продуктов реакции – от 0.5с до 3 час.
12. Выдержка обрабатываемых образцов в атмосфере реагентов – от 1 с до 1 час.
13. Потребляемая электрическая мощность – 15 кВт.
14. Вес установки – 700 кг.

### Результаты первичных испытаний

Были проведены пробные процессы нанесения покрытий на установке.

1. Нанесение покрытия  $Al_2O_3$  на кремниевую подложку диаметром 100мм (Рис. 4):

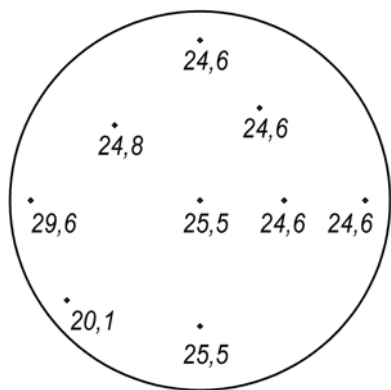


Рис. 4 - Схема измерений неравномерности толщины  $Al_2O_3$  на кремниевой подложке

- использовались прекурсоры - деионизированная вода и триметилалюминий;

- продувочный газ – азот;
- количество циклов – 200;
- время цикла – 2с;
- температура – 250 С.

Получены следующие результаты:

- наибольшая толщина  $S_{max}$ : 24,5;
- наименьшая толщина  $S_{min}$ : 20,1;
- неравномерность  $\delta = \frac{(S_{max}-S_{min})}{(S_{max}+S_{min})} * 100\% = 1,6\%$

Средняя номинальная толщина покрытия за один цикл составила 0,12нм.

2. Нанесение покрытия диоксида титана на образцы из диоксида кремния:

Прекурсоры: вода и  $TiCl_4$ .

Содержание титана в образцах кремнезёма, модифицированного титаноксидными структурами, определено фотоколориметрическим методом на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 420 нм после перенесения титана в жидкую фазу кипячением в навески образца в водном растворе серной кислоты (1:1) и перевода в окрашенную форму добавлением перекиси водорода. Результаты анализа образцов представлены в таблице.

Таблица 1 - Содержание титана в образцах кремнезёма, модифицированного титаноксидными структурами

Образец	Содержание титана, ммоль/г	Содержание модификатора в пересчете на диоксид титана, % масс.
После 1 цикла обработки парами $TiCl_4$ и воды	0.66	5.2
После 5 циклов обработки парами $TiCl_4$ и воды	2.43	19.4
После 10 циклов обработки парами $TiCl_4$ и воды	3.57	28.5

### Выводы

Разработанная и изготовленная установка «ВАТТ 200ALD» способна проводить нанесение покрытий методом атомно-послойного осаждения.

В установки использованы все последние достижения мировой техники, используемые в данном типе установок.

Отечественные производители способны производить оборудование данного типа не уступающие лучшим зарубежным образам.

### Литература

1. Духопельников, Д.В. Селективные покрытия солнечных коллекторов./ Д.В. Духопельников, С.Г. Ивахненко, М.К. Марахтанов // Известия высших учебных

- заведений. Машиностроение. М.– 2012. – №5. – С. 75-80.
2. Берлин, Е. Нанесение толстых диэлектрических покрытий в вакууме. Технологии и оборудование./ Е.Берлин, Л.Сейдман// Электроника: Наука, технология, бизнес. 2009. № 3. С. 66-71.
  3. Хубатхузин, А.А. Плазмохимическая обработка материалов./ А.А.Хубатхузин, И.Ш. Абдуллин, М.Ф.Шаехов, А.А.Башкирцев// Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. - № 15.- С.48-52.
  4. Хубатхузин А.А., Абдуллин И.Ш., Христюлова В.И., Христюлов Н.Р. Электрофизические методы обработки углеродистой инструментальной стали У8. Вестник Казан. технол. ун-та. 2014. Т.17, №10, с.30-33
  5. *Мальгин, А.А.* Нанотехнология молекулярного наслаивания./ А.А. Мальгин// Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3-4. С. 87-100.
  6. *Семикина, Т.В.* Атомное послойное осаждение как нанотехнологический метод для получения функциональных материалов. Обзор./ Т.В. Семикина// Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Физика». 2009. Т22 . № 1. С. 116-126.
  7. Atomic Layer Deposition Tools and Systems Beneq/http://www.beneq.com/atomic-layer-deposition.php. – 10.11.2009.
  8. Тузовский, В. ALD-оборудование и технологии компании Beneq Оу – от инновации к внедрению./ В.Тузовский, Д.Кравченко, А.Буздуган, А.Кравченко// Наноиндустрия. 2009. №3. С.10-12.

---

© **В. А. Глинкин** – старший преподаватель кафедры ВТЭУ КНИТУ, vladvac@mail.ru; **А. А. Бикташев** – генеральный директор ЗАО «Ферри Ватт», info@magnetron.ru; **Р. Н. Муртазин** – инженер технолог ЗАО «Ферри Ватт», ferrivatt@gmail.com.

© **V. A. Glinkin** – lecturer of KNRTU, vladvac@mail.ru; **A. A. Biktashev** – general Director CSC «Ferry Watt», info@magnetron.ru; **R. N. Murtazin** – lead engineer CSC «Ferry Watt», ferrivatt@gmail.com.