

## Workshop ALD FUNdamentals : hot topics in ALD

***Citation for published version (APA):***

Biemans, C., & Kessels, W. M. M. (2015). Workshop ALD FUNdamentals : hot topics in ALD. *Novac Blad*, 53(2), 17-20.

***Document status and date:***

Gepubliceerd: 01/01/2015

***Document Version:***

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

***Please check the document version of this publication:***

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

***General rights***

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

***Take down policy***

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.



**Breng 101 onderzoekers, promovendi en specialisten uit de industrie met praktische kennis van atoomlaagdepositie (ALD) bij elkaar en stimuleer de discussie over de belangrijkste vragen waar iedereen mee worstelt. Dan gaan deze specialisten met nog meer vragen naar huis en hebben ze inspiratie opgedaan voor het schrijven van nieuwe onderzoeksvorstellen en weten ze wie er in staat is om in samenwerking antwoorden te vinden voor het verleggen van de huidige ALD-grenzen. Dat is in het kort het idee achter de workshop Nanomanufacturing: ALD FUNdamentals, die op 8 en 9 juni georganiseerd werd door de groep van Erwin Kessels aan de Technische Universiteit Eindhoven.**

## Claud Biemans

Kessels is samen met Stephen Potts (Queen Mary University, VK) werkgroepvoorzitter van een onderdeel van de COST Actie Hooking together European research in atomic layer deposition (HERALD [1]). De workshop werd ondersteund door de NEVAC en was onderdeel van de onderzoeksprogramma's gefinancierd door COST en STW.

Er kwamen vijf onderwerpen aan bod: ALD bij lage temperaturen, de mogelijkheden van plasma's voor ALD van nitriden, ALD van metalen, ALD van oxiden en sulfiden van meerdere metallische elementen, en de verschillen tussen *temporal* ALD, waarbij de afzonderlijke stappen elkaar opvolgen in de tijd, versus *spatial* ALD, waarbij de deelprocessen van elkaar gescheiden zijn in de ruimte. De laatste methode wordt toegepast voor het opschalen van ALD.

De opzet was als volgt. Ieder onderwerp werd ingeleid door een spreker die de actuele stand van kennis belichtte, gevolgd door iemand met een praktisch voorbeeld uit de recente wetenschapspraktijk. Voorafgaande aan de workshop was aan de overige deelnemers gevraagd of ze een korte presentatie wilden geven over problemen die verband hebben met de vijf onderwerpen, waar ze zelf in hun werk tegenaan lopen. Omdat alle aanwezigen tijdens de presentaties ook meteen vragen konden stellen, ontstond er in korte tijd een beeld van de hot topics van ieder ALD-onderwerp.

### Lage temperaturen

Een derde van de deelnemers was afkomstig van bedrijven die werken met ALD of daar interesse in hebben. Het eerste onderwerp, ALD bij lage temperaturen,

was voor hen zeer van belang. ALD is een precisietechniek voor het deponeren van zeer dunne lagen zonder verontreinigen, waarbij de dikte van de laag overal hetzelfde is, ook bij niet vlakke dragermaterialen. Voor veel industriële toepassingen op grote schaal is het gewenst dat het proces plaatsvindt bij temperaturen onder de 150 °C en dan ook nog het liefst bij atmosferische druk. De reactiviteit van de dampen die nu in de universitaire laboratoria gebruikt worden kan bij lagere temperaturen flink afnemen en dan groeit de laag veel minder snel dan gewenst, of helemaal niet meer. De dampen kunnen ook condenseren, waardoor brokjes vaste stof op het oppervlak belanden en de laag poreus kan worden. Ook is het bij lagere temperaturen lastiger om dampen als water weer uit de reactor te verwijderen en kunnen stukken





FOTO CLAUD BIEMANS

**Vincent Vandalon bij de opstelling voor somfrequentiemetingen, die kunnen uitwijzen hoeveel van welke chemische groepen op een oppervlak aanwezig zijn. Geen koud kunstje om dat voor elkaar te krijgen.**

van liganden en co-reagentia in de laag achterblijven.

Er werden tijdens de workshop ideeën gevraagd en geopperd voor het gebruik van andere co-reagentia. En er kwam genoeg stof bovendien om met verenigde krachten te werken aan meer kennis over de chemische reacties en oppervlaktestructuren die een rol spelen bij ALD. Er wordt al veel onderzoek op dit gebied gedaan, maar een van de gesignaleerde problemen is dat er in de literatuur heel uiteenlopende doseringen van precursoren en co-reagentia worden gerapporteerd voor dezelfde deelreacties van een ALD-proces. Daarom is het noodzakelijk veel uitgebreider te rapporteren over hoe een experiment tot stand is gekomen. De hele inrichting van een experiment kan invloed hebben op de effectieve dosering van de dampen. Ook tijdens de sessie

over ALD van metalen kwam naar voren dat de reactorwand een behoorlijke invloed kan hebben op de kwaliteit van de dunne laag. De kunst is te achterhalen wat de relevante parameters zijn die bepalen wat de invloed is van de opstelling.

#### **Plasma's**

ALD met behulp van plasma's kan wellicht uitkomst bieden voor het werken bij lagere temperaturen. Het juiste plasma zorgt voor de verlaging van de energiebarrières van deelreacties, waardoor die bij lagere temperaturen kunnen plaatsvinden en de groeisnelheid van de gedeponeerde lagen niet afneemt. Een plasma bestaat uit gasdeeltjes maar ook uit radicalen, ionen en elektronen. De radicalen in een plasma zijn het belangrijkste voor de ALD-chemie, maar ionen kunnen een grote invloed hebben. Plasma-ALD

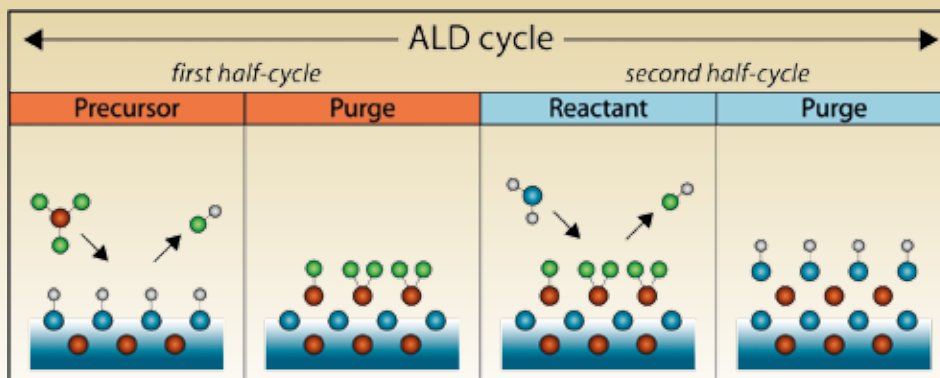
wordt in laboratoria veel toegepast voor het deponeren van nitriden, omdat het zonder gebruik te maken van plasma's extreem moeilijk is om goede laagjes van nitriden te groeien. Maar het is vaak onbekend wat zich er precies afspeelt aan het oppervlak en wat de reactiemechanismen zijn. Er kunnen bij lagere temperaturen ook makkelijker verontreinigingen achterblijven in de gedeponeerde laag, daarom wordt er onderzoek gedaan aan ALD bestaande uit een precursorstap, gevolgd door meerdere stappen met co-reagentia om verontreinigingen te verwijderen.

De eerste dag werd afgesloten met rondleidingen door de verschillende laboratoria van de Plasma & Materials Processing-groep in Eindhoven. Vincent Vandalon liet zijn opstelling zien waarmee hij somfrequentiemetingen doet die kunnen

# Atoomlaagdepositie (ALD)

ALD werkt als volgt. Je begint met een oppervlak, waaraan alleen reactieve groepen zitten, in dit voorbeeld nemen we OH. Dan laat je gasvormige moleculen binnen (*precursor*), vaak bestaand uit een metaalatom (hier Al) omringd door andere chemische groepen. We nemen hier  $\text{CH}_3$  maar het kunnen ook grotere groepen (liganden) zijn. De precursor bindt zich aan het oppervlak door een reactie waarbij een van de  $\text{CH}_3$  groepen van de precursor reageert met de OH oppervlaktegroep. Het reactieproduct,  $\text{CH}_4$ , wordt afgevoerd samen met het restant aan precursormoleculen die niet gereageerd hebben. Dit

gebeurt met behulp van een inert gas als argon (de zuiveringsstap). Tijdens de volgende stap wordt een *co-reagent* toegevoerd (in dit geval  $\text{H}_2\text{O}$ ), dat reageert met de overgebleven  $\text{CH}_3$  groepen op het oppervlak. De  $\text{CH}_3$  groepen worden vervangen door opnieuw reactieve OH groepen, wederom onder vorming van  $\text{CH}_4$ . Er is nu een laag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gedeponerd en desgewenst kan het proces opnieuw uitgevoerd worden totdat de gewenste laagdikte bereikt is. Dit is wat er gebeurt bij een temperatuur boven  $150^\circ\text{C}$ . Bij lagere temperaturen ontstaan er ook andere aluminiumverbindingen, zoals  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



Een ALD-cyclus in beeld.

uitwijzen hoeveel van welke chemische groepen op een oppervlak aanwezig zijn. Dat is handig om het verloop een ALD-proces precies te kunnen volgen. Bij de opstelling werd duidelijk dat er maanden werk zit achter één enkel grafiekje dat Vincent deze middag liet zien. Het is geen koud kunstje om de meetopstelling met de ultrasnelle laser zo in te richten en uit te lijnen dat het meetsignaal in beeld komt. Meerdere promovendi die bij de workshop aanwezig waren gaven te kennen dat ze veel meer uitwisseling van dit soort praktische kennis zouden willen. Het voor elkaar krijgen van je metingen is geen onderwerp waar je in een publicatie over uitweidt. Velen maakten gebruik van de gelegenheid om het daar tijdens de workshop wel over te hebben.

## ALD van metalen en verschillende oxiden

Het deponeren van metalen met behulp van ALD kent zo zijn eigen problemen:

er ontstaat meestal geen uniforme dunne film, maar eerst hoopt het metaal zich op in eilanden, die na verloop van tijd tegen elkaar aangroeien. Daardoor ontstaat een film van clusters van allerlei afmetingen. Experimenten met een driestapsproces voor platina: platina-precursor -  $\text{O}_2$  plasma -  $\text{H}_2$  plasma, levert een veel kleinere spreiding in de afmetingen van de clusters. Door verontreinigingen van CO op het oppervlak (het is nog de vraag waar die koolstof vandaan komt), kan het groeiproces tot stilstand komen. Dit kan weer opgelost worden door een vierde stap in het proces toe te voegen: opnieuw  $\text{O}_2$  toevoegen levert een geheel schoon platina oppervlak. Ook dit onderwerp bracht weer een levendige gedachtenuitwisseling op gang, onder andere over de invloed van het beginmateriaal waar het metaal op gedeponerd wordt tot en met het al dan niet werken in ultrahogvacuüm.

Voor het maken van gedoteerde oxiden

met behulp van ALD staat de kennis over de fundamenteën nog behoorlijk in de kinderschoenen. Het maken van dit soort materialen, bijvoorbeeld voor toepassing als transparante (half)geleider, gaat vaak nog op de manier van trial and error. De groeisnelheid van het materiaal kan na het bijmengen van het doteergas opeens hoger zijn dan verwacht, maar het kan ook gebeuren dat de laagdikte na een aantal cycli minder wordt. Zijn verontreinigingen wellicht bruikbaar als doting, zoals H verontreinigingen in een ZnO laag, die de soortelijke weerstand kunnen beïnvloeden?

## Diffusiesnelheid

Het laatste onderwerp van de workshop was *spatial* ALD. Aan de opschaling daarvan wordt op dit moment hard gewerkt, bijvoorbeeld door TNO en door de Nederlandse bedrijven SolayTec en Levitech. In het universitaire lab vinden alle ALD-stappen na elkaar plaats, maar





FOTO HENNIE KEERIS (FOTOBURO BRABANT)

De zaal denkt actief mee over de mogelijkheden van het gelijktijdig toedienen van een mix van reagentia bij *spatial* ALD, naar aanleiding van de presentatie door Fred Roozeboom (TUE, links).

als het proces veel sneller moet gaan, kunnen de verschillende stappen beter ruimtelijk van elkaar gescheiden worden. Dat brengt met zich mee dat de snelheid voornamelijk bepaald wordt door de diffusiesnelheid van gassen in de buurt van het oppervlak. Daarom moet de partiële druk van de verschillende gassen behoorlijk worden opgevoerd. Daardoor is de verdampingseenheid van de machine van TNO een van de duurste onderdelen van de experimentele opstelling. Driedimensionale structuren op het oppervlak hebben nu waarschijnlijk wel invloed op het ALD-proces, omdat de diffusie naar lager gelegen delen meer tijd kost. Een ultrasnelle ALD-machine die zinkoxide lagen deponereert voor de productie van zonnecellen maakt lagen die een hogere soortelijke weerstand hebben dan lagen gemaakt met normale ALD. Een oorzaak kan zijn dat er door de snelheid van de depositie niet genoeg tijd is voor de zuurstofatomen om los te komen van het

oppervlak. Bij normale ALD is daarvoor wel relatief veel tijd. Een aantal tips uit de zaal was om naar de OH groepen die in de laag terechtkomen te kijken, of naar de kristalgrootte in de laag. Wellicht kan die groter gemaakt worden, waardoor de weerstand omlaag gaat. Iemand anders suggereerde de machine iets langzamer te laten lopen, maar dat is natuurlijk het laatste wat een producent zou willen...

Zo eindigde de workshop na twee dagen met veel tips, maar nog veel meer nieuwe vragen. En met enthousiaste deelnemers, die genoten van elkaars actieve bijdragen.

#### Referentie

1 <https://www.tyndall.ie/herald>

## Oproep aan bedrijfsleden

Het NEVAC blad heeft drie nieuwe rubrieken:

- Vacuümtechniek
- Nieuw product
- Viewport

Uw bijdrage voor deze rubrieken kunt u sturen naar:

[redactie@nevac.nl](mailto:redactie@nevac.nl)