

Atomi réteg leválasztás a nanotechnológiában

SZILÁGYI Imre Miklós*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék,
1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3. Magyarország

1. Az atomi réteg leválasztás története

Az atomi réteg leválasztás (atomic layer deposition - ALD) elméletének alapjait Aleskovski már az 1950-es években lefektette a Szovjetunióban, Leningrádban (Szentpéterváron). Ezt követően ő és Koltsov az 1960-as években végezték az első kísérleteket az általuk molekuláris rétegzésnek (molecular layering - ML) nevezett módszerrel. Tőlük függetlenül Suntola és munkatársai is kifejlesztették az ALD alapelveit Finnországban, Helsinkiben az 1970-es években, és egyben ők voltak azok, akik lehetővé tették az ALD ipari alkalmazását. Először a rétegeket epitaxiásan növesztették, és emiatt a módszert atomi réteg epitaxiának (atomic layer epitaxy - ALE) hívták [1-4].

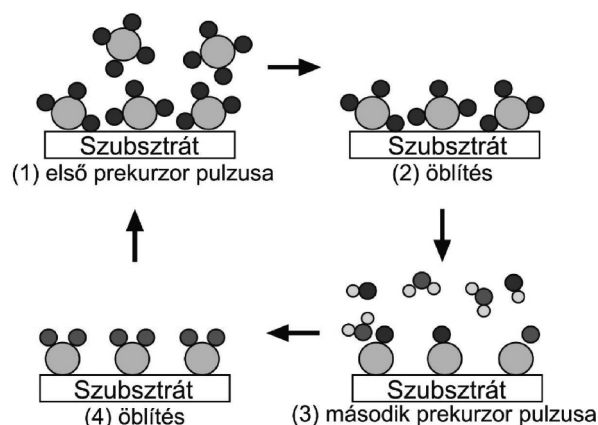
Az ALD első ipari felhasználására vékonyfilm elektrolumineszcens (thin film electroluminescent - TFEL) lapos kijelzők gyártásánál került sor. Bár már szinte a kezdetektől fogva az ALD alkalmazását számos más területen (pl. katalízis) is kutatták, a többi módszerhez képest az ALD hátránya a nagyon lassú filmnövekedési sebessége volt. A széleskörű elterjedésével meg kellett várni, amíg a növesztendő rétegek elvárt méretei annyira lecsökkentek, hogy az ALD alkalmazásával is megfelelő gyártási kapacitást lehessen elérni.

Így az igazi nemzetközi érdeklődés az ALD iránt csak az 1990-es években jött el, amikor eldöntötték, hogy a félvezető ipar jövőjében kulcsszerepet szánnak az ALD-nek. Ahogyan a szilícium alapú mikroelektronikai eszközökben a méretek zsugorodtak, az addig használt vékonyfilm növesztési módszereknek és maguknak a vékonyfilmeket alkotó anyagoknak komoly problémákkal kellett szembenézniük. Egyrészt az addigi módszerekkel bizonyos méreten alul már nem tudtak egyenletes és homogén filmeket növesztetni, másrészt a vékonyfilmeket alkotó anyagok tulajdonságai túl kis méret esetén már nem voltak megfelelőek, pl. a SiO_2 már nem szigetelt kellően. Ezért az ALD-t jelölték ki, hogy ez legyen a fő rétegnövesztési módszer számos anyag esetén, melyek különböző eszközökben szerepelnek, pl. félvezető-oxid tranzisztorok (metal oxide semiconductor field effect transistors - MOSFETs) nagy dielektromos állandójú kapu oxidjai, réz diffúziós gátjai egyes csatlakozóknál, nagy mélység/szélesség arányú struktúrák memória kapacitásoknál, stb. Ennek köszönhetően a 2000-es években a vezető félvezető ipari vállalatok az ALD-t már széleskörűen alkalmazták egyes gyártási folyamataikban. Ezzel párhuzamosan az ALD a nanotechnológiában is egyre inkább az érdeklődés középpontjába került, ahol számos

területen kezdték el alkalmazni, pl. szenzorok, tüzelőanyag cellák, napelemek, katalízis, nanobevonatok, kijelzők, LED-fényforrások, nanokompozitok, különféle nano-eszközök, stb. [5-9].

2. Az ALD jellemzői

Egy ALD-reakció négy egymást követő lépésből áll (1. ábra): (i) az első prekuzort pulzusszerűen bejuttatjuk egy általában vákuumozott reaktorba, ahol a szubsztrátum felületén kemisorbealódik; (ii) a prekuzor feleslegét vagy a felületi reakció gáznemű termékeit eltávolítjuk inert gázzal való öblítéssel és/vagy vákuumozással; (iii) a második prekuzor bejuttatása (pulzusa) következik, ami kizárólag a felületen elreagál az első prekuzorral; (iv) a második prekuzor feleslegét és a reakció melléktermékeket eltávolítjuk a gáztérből [10-13].



1. Ábra. Az ALD egy ciklusának vázlatja, mely során TiCl_4 és H_2O prekuzorok reakciójával TiO_2 -réteg jön létre a felületen (szürke: Ti, kék: Cl, piros: O, sárga: H) [14]

Az ALD-nek és a kémiai réteg leválasztásnak (chemical vapor deposition - CVD) számos hasonlósága van, de több ponton alapvetően különböznek, és ez teszi az ALD-t egyedivé. Az ALD-ben a reaktánsok adszorpciója a felületen önkorlátozott, és a különböző prekuzorok csak a hordozó felületén találkoznak és reagálnak el egymással, a gáztérben nem [15,16].

Az ALD önkorlátozó növekedése eredményezi a módszer számos kiemelkedő előnyét. Az ALD-vel a filmvastagságot atomi szinten lehet szabályozni, mivel azt az ALD-ciklusok számával könnyen és pontosan lehet beállítani. Emellett az összetétel pontos szabályozására is lehetőség nyílik, és az ALD-vel könnyen megvalósítható a vékonyfilmek pontos

* Tel.: +36-1-463-4212; fax: +36-1-4633408; e-mail: imre.szilagyi@mail.bme.hu

adalékolása (dópolása), és nanorétegződések (nanolaminált szerkezetek) előállítására. Az ALD rendkívül egyenletes rétegek növesztését teszi lehetővé, és az illékony prekursorok valamint az önkorlátozó növekedés miatt nagyon nagy mélység/szélesség arányú szerkezetek is egyenletesen bevonhatók. Az ALD esetén nem kell árnyék-hatással számolni, ami számos más fizikai vagy kémiai gázfázisú rétegnövesztési módszer hátránya, amelyeknél ha egy tárgy van a forrás és a célhordozó között, akkor ez jelentősen lecsökkentheti a tárgy mögött a filmnövekedés sebességét [17-21].

Az elmúlt évtizedekben az ALD-prekursorokémiája nagyon gyorsan fejlődött. Az ALD-reakciók során szilárd, folyadék vagy gáznemű prekursorokat is lehet használni. Ha a szilárd vagy folyadék prekursor parciális nyomása túl kicsi szobahőmérsékleten, hevíteni is lehet őket, hogy megfelelőek legyenek a szublimációs vagy párolgási körülmények. A prekursorok lehetnek elemek, molekulák, gyökök. Mára már nagyon nagyszámú anyagot lehet ALD-vel növesztetni. ALD-vel lehetséges leválasztani elemeket (Au, Ag, Pt, Ru, Fe, stb.), binér vegyületeket (pl. oxidok, nitridek, karbidok, szulfidok, fluoridok, mint Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , HfO_2 , GaN , TaC , CaS , SrF_2 , stb.), terner anyagokat (pl. MgAl_2O_4 , TiAlN). Polimerek és szerves anyagok növesztése is elérhető ALD-vel. A molekuláris réteg leválasztással (molecular layer deposition - MLD), ami az ALD egy friss változata és ahol nem atomok, hanem molekula részletek kerülnek a filmbe rétegeként, az ALD-vel előállítható anyagok száma szinte korlátlanul növelhető szerves és szerves/szervetlen (pl. cinkonok, alukonok, stb.) anyagokkal [22-29].

Az ALD jellemző reakcióhőmérséklet tartománya 100-400 °C között van, és az ideális hőmérsékletzónát gyakran az úgynevezett ALD-ablakkal jellemzik. A magasabb hőmérséklet hasznos a prekursorok és a szubsztátum reaktivitása növelésének szempontjából, és a szorpciós folyamatok sebességét is növeli. Ugyanakkor túl magas hőmérséklet esetén a prekursorok és a növesztett film bomlása következhet be. Alacsony hőmérsékleten a reaktivitás és a reakciók sebessége nem mindig kielégítő, és szennyezők is könnyebben maradnak a filmben. Mindent összevetve az ALD-reakciókat alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten is el lehet végezni, mindig az adott alkalmazás számára kell optimalizálni a paramétereket. A hőmérséklet a film morfológiáját, kristályszerkezetét is alapvetően befolyásolja. Az alacsony hőmérsékletű (akár szobahőmérsékletű) ALD-reakciók lehetővé teszik hőérzékeny szubsztátumok (pl. polimerek, bioanyagok) bevonását [30-32].

Komoly erőfeszítések történnek, hogy a hagyományos termikus ALD lehetőségeit bővítsék és kiterjesszék az ipari alkalmazások számára. A plazma ALD során az egyik (általában nemfémes) prekursor gyökös formában van jelen, és ezzel lehetővé vált Ag és Au filmek növesztése is. Az ALD-reakciók alapvetően vákuumban történnek, de kifejlesztették az atmoszférikus nyomású ALD-t is, ami nagyban megkönnyíti az ALD hozzáillesztését más ipari technológiai folyamatokhoz. Különösen a félvezető iparban fontos lehet, hogy a filmnövekedés ne a teljes

szubsztátumon, hanem csak egyes részein történjen, amit a területathatárolt (area selective) ALD-vel lehet elérni. Ugyancsak a félvezető iparban az ALD fordítottja, az atomi rétegtű marás (atomic layer etching – ALE) is egyre fontosabb, aminek a reakciósémája megegyezik az ALD-vel, de ez esetben a rétegeket nem atomonként építik, hanem visszabontják [33]. Az ALD lassú reakciósebességét ellensúlyozni lehet nagyszámú hordozó egyszerre történő bevonásával, valamint a görgőszalagszerű (roll-to-roll) vagy térben elválasztott (spatial) ALD technológiákkal [34-37]. Egyre fontosabbá válik porok bevonása is ALD-vel, amit fluidizációs vagy forgatott ALD reaktorokban lehet megtenni, illetve speciális (pl. porózus falú) mintatartók segítségével [38].

3. Az ALD alkalmazása a nanotechnológiában

Az ALD lehetővé teszi egyenletes filmek növesztését háromdimenziós (3D) hordozókon úgy, hogy a filmvastagságot nanométersnél is precízebben lehet szabályozni. Ezzel az ALD új stratégiákat nyújt nanoméretű anyagok tulajdonságainak módosításához, és új szintézis utakat nyit meg nanoszerkezetű anyagok előállításához.

Mára kiemelkedő eredmények születtek az ALD nanotechnológiai alkalmazása kapcsán, többek között nanoszemcsék, nanocsövek, nanoszálak, nanolaminátumok, pórusos nanoszerkezetű anyagok, inverz opál szerkezetek, nanokompozitok, bionanoanyagok előállítása és bevonása terén. [39-43]. Az ALD nanotechnológiai alkalmazásával kapcsolatos tanulmányok száma exponenciális nő. Ezt jól mutatja, hogy az ALD-vel előállított addigi összes nanoszerkezetet bemutató összefoglaló közlemény utoljára 2009-ben jelent meg [44]. Azóta viszont olyan mértékű volt a kutatás a területen, hogy lehetetlen volt az eredményeket egy cikkben összefoglalni. Így ezt követően az ALD nanotechnológiai felhasználásáról már elsősorban az egyes részterületeken születtek összefoglaló cikkek, pl. katalízis [45], energiátároló rendszerek [46,47], gá szenzorok [48], fotovoltaiikus [49] és fotokatalitikus [50] alkalmazások stb. témakörben.

4. ALD-vel előállított nanoszerkezetű anyagok a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken

A ma világszinten használt ALD-technológia alapja Finnországból, Helsinkiből származik. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéknek több évtizedes együttműködése van a Helsinkiben lévő Aalto University-vel (korábban Helsinki University of Technology – TKK) és a University of Helsinkivel. Az első intézményben dr. Lauri Niinistö vezette hosszú ideig a Szervetlen Kémiai Laboratóriumot, a University of Helsinkin pedig dr. Markku Leskelä az ugyancsak Szervetlen Kémiai Laboratórium vezetője évtizedek óta. Mindkét laboratórium világszinten is vezető az ALD kutatás területén. A BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék részéről előbb dr. Liptay György, majd dr. Pokol György és dr. Madarász János, végül dr. Szilágyi Imre Miklós vettek részt a közös munkában.

Kezdetben az együttműködés szervesen és fémorganikus anyagok előállítására, jellemzésére, termoanalitikai mérésére koncentrált, ahol külön figyelmet kaptak az ALD-reakciók során használt prekursorok vizsgálatai. Később már közvetlenül ALD-reakciók terén is több közös munka született, pl. alacsony oxidációs állapotú volfrámt tartalmazó volfrám-oxid filmek ALD-reakciójának kidolgozása [51].

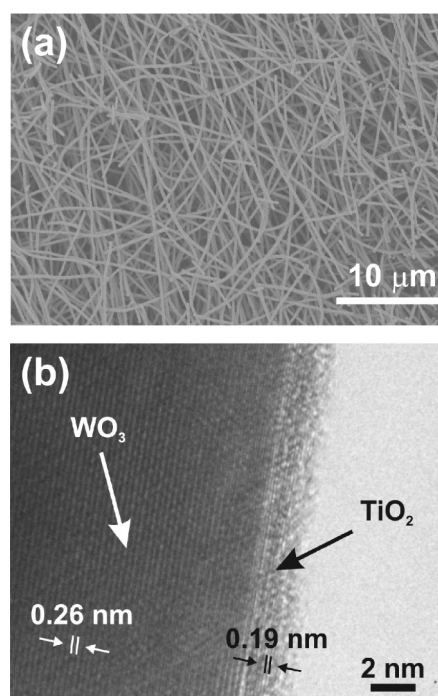
Az együttműködés során intenzív kutatócsere folyt a finn és magyar intézmények között. Az együttműködés mélységét jelzi, hogy dr. Lauri Niinistö a BME díszdoktora lett, valamint a Magyar Kémikusok Egyesülete (MTA) Fabinyi Rudolf díját is megkapta. 2010-2012 között dr. Szilágyi Imre Miklós a University of Helsinkin komplex nanostrukturákat állított elő ALD-vel, és onnan visszatérve kezdett egy új kutatócsoport kialakításába a BME Szervesen és Analitikai Kémia Tanszéken és az MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoportban.

A BME Szervesen és Analitikai Kémia Tanszéken az ALD-vel kapcsolatos kutatómunka fő fókuszja funkcionális nanoszerkezetű anyagok előállítása. Szubsztrátumként oxid (pl. WO_3 , TiO_2 , ZnO , stb.) nanoszemcséket, nanoszálakat, nanolemezeket, polimer (pl. poli(vinil-pirrolidon) - PVP, poli(vinil-alkohol) - PVA, poli(metil-metakrilát) - PMMA) nanoszálakat és nanoszemcséket, valamint szén nanoszerkezetű anyagokat (pl. fullerén, grafén-oxid, szén nanocső, szén aerogél, szén nanogömb) használnak. Ezeket változatos módszerekkel állítják elő, pl. termikus bontás, szol-gél, hidrotermális és elektrosztatikus szálhúzás eljárásokkal. A hordozókra döntően oxid (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3) filmeket visznek fel ALD-vel, és így mag/héj nanoszemcséket és nanoszálakat, porózus nanoszerkezetű anyagokat, nanocsöveket, nanokompozitokat stb. nyernek.

A kutatás célja az, hogy felderítsék a szubsztrátum és az ALD-film kölcsönhatását, és tanulmányozzák, hogyan lehet optimalizálni a nanorendszerek tulajdonságait (szubsztrátum összetétele, kristályszerkezete, morfológiája, valamint az ALD-film összetétele, vastagsága, szerkezete) az egyes alkalmazások számára. Eddig a nanokompozitok fotokatalitikus és gázszensor alkalmazása terén született a legtöbb eredmény, de számos további területen is aktívák (pl. öntisztító bevonatok, katalízis, elektrokróm filmek, fotovoltaiikus rendszerek, stb.).

Az alábbiakban a teljesség igénye nélkül néhány fontosabb eredményüket soroljuk fel. Ezek egy része már megjelent cikkekben, más része publikálás alatt van. Először az általuk előállított fotokatalitikus nanoszerkezetű anyagok közül ismertetünk néhány példát. Egy új, teljesen vizes alapú eljárást dolgoztak ki monoklin (m-) WO_3 nanoszálak előállítására elektrosztatikus szálhúzással, és TiO_2 nanofilmekkel vonták be őket ALD-vel (2. ábra). A mag/héj WO_3/TiO_2 kompozit nanoszálak látható fényben aktív fotokatalizátorok voltak, és a TiO_2 filmvastagság változtatásával szabályozni lehetett a fotokatalitikus teljesítményt [52-53]. Elektrosztatikus szálhúzással ZnO és TiO_2 nanoszálakat is előállítottak, amelyeket ALD TiO_2 és ZnO rétegekkel vontak be. A mag/héj ZnO/TiO_2 és TiO_2/ZnO kompozit nanoszálakat fotokatalízis

alkalmazásokban vizsgálták [54]. Fontos eredmény volt, hogy kimutatták, hogy nem minden esetben javít az ALD-filmmel való bevonás a hordozó tulajdonságain. Az elektrosztatikus szálhúzással előállított oxid nanoszálak jellemzően kis oxid nanoszemcsékből állnak össze. Ha a szálra növesztett ALD-film túl vastag, akkor eltömi a szemcsék közötti réseket, csökkenti a fajlagos felületet, és ezzel romolhat a kompozit teljesítménye az adott alkalmazásban. Ez fontos információ, mert az ALD-filmek esetleges hátrányát kevesen vizsgálták. A fentiek mellett TiO_2 és ZnO nanocsöveket is készítettek úgy, hogy elektrosztatikus szálhúzással előállított PVA és PVP szálakat oxid ALD-filmmel vontak be, majd eltávolították a polimer magot hevítéssel vagy oldással. Az így kapott oxid nanocsövek fotokatalitikus hatékonysága elérte a fotokatalízisben általában referenciaként használt P25 TiO_2 -ét.



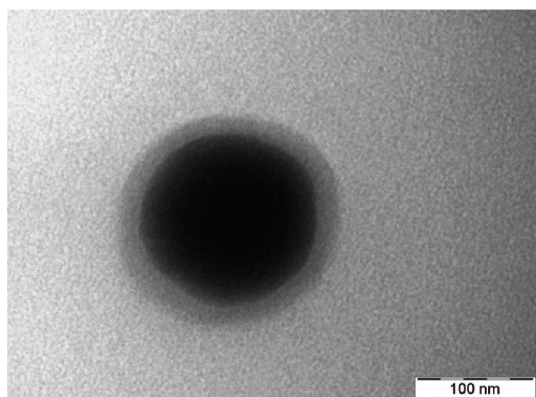
2. Ábra. (a) Elektrosztatikus szálhúzással előállított WO_3 nanoszálak SEM felvétele; (b) $\text{WO}_3/1.5 \text{ nm TiO}_2$ mag/héj kompozit nanoszálak HRTEM felvétele [53]. (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.)

Mikrohullámú hidrotermális szintézissel hexagonális (h-) WO_3 nanoszálakat készítettek, amikre TiO_2 -ot növesztettek ALD-vel, és a kompozitot fotokatalizátorként használták. Kimutatták, hogy míg az ALD-vel növesztett TiO_2 nanoszemcséket képez a h- WO_3 nanoszálakon, az m- WO_3 felületén egyenletes film formájában nő [55]. Ez azt jelenti, hogy a WO_3 eltérő módosulatain máshogy történik az ALD-nukleáció, ami úttörő eredmény. A WO_3 két módosulatának eltérő az összetétele. Míg az m- WO_3 teljesen oxidált, addig a h- WO_3 kis mennyiségű szennyező kationokat tartalmaz a csatornás szerkezetében, amik a metastabil hexagonális szerkezet stabilizálásához szükségesek. Emiatt a h- WO_3 -ban a volfrám atomok egy része részlegesen redukált. Ez kihat arra is, hogy a felszínén kisebb az -OH csoportok sűrűsége, mint az m- WO_3 esetében [56-57], ami kevesebb nukleációs helyet jelent az ALD-reakció során, és emiatt a TiO_2 csak szemcsékként növekszik, és nem egyenletes filmként.

Elsőként növesztettek ALD-filmet (TiO_2) lágy biológiai szövetre (a lótuuszlevél nanostrukturált felületére), és így egy szuperhidrofób és fotokatalitikus bionanokompozitot kaptak [58]. Az ALD-reakciót alacsony hőmérsékleten (65°C) végezték, és ekkor a lótuusz víztaszító hatását okozó mikroméretű dombokat és a rajtuk lévő 50-100 nm átmérőjű nanocsöveket is sikerült megőrizni. A TiO_2 vastagságának változtatásával szabályozni tudták a nedvesítési és fotokatalitikus tulajdonságokat. Az alacsony ALD-reakció-hőmérséklet miatt a TiO_2 amorf formában nőtt, de újdonságként mégis tapasztaltak fotokatalitikus hatást.

Az ALD-vel növesztett amorf TiO_2 fotokatalitikus hatását további hordozókon is vizsgálták. A TiO_2 szerkezetét (amorf vagy kristályos) az ALD-reakcióhőmérsékletével lehet szabályozni. Kb. 200°C alatt amorf formában nő a TiO_2 , felette pedig anatózsként (még magasabb hőmérsékleten rutil és brookit TiO_2 előállításáról is beszámoltak korábban mások) [22]. Ennek megfelelően amorf és anatóz TiO_2 -t növesztettek SiO_2 (3. ábra) és PMMA nanoszemcsékre, és bár az ALD-vel előállított amorf TiO_2 -nak jóval kisebb volt a fotokatalitikus hatása, mint a kristályosnak, de egyértelműen kimutatható volt. Ez meglepő eredmény, mivel korábban széleskörűen a TiO_2 -t csak kristályos formában tartották fotokatalitikusan aktívnak, amorf formában nem [59]. Azonban a kísérletek azt mutatják, hogy az ALD-vel növesztett amorf TiO_2 -nak van fotokatalitikus hatása, aminek pontos forrása egyelőre még nem tisztázott; szóba jöhetnek pl. a TiO_2 -ban lévő szennyezők (pl. C), kristályos nanodomének a makroszkopikusan amorf TiO_2 -ben, a szubsztrátum és az amorf TiO_2 kölcsönhatása.

3. Ábra. Szol-gél SiO_2 szemcse TEM felvétele, melyre 20-30 nm amorf TiO_2 -réteg lett ALD-vel növesztve

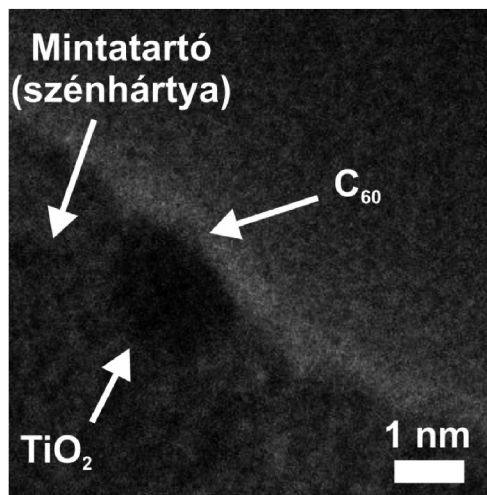


Amorf TiO_2 -t számos szén nanoszerkezetre is leválasztottak ALD-vel, és ezek a kompozitok is mutattak fotokatalitikus hatást. Többek között $-\text{OH}$ csoportokkal funkcionalizált fullerénre (fullerol) 1-2 nm TiO_2 szemcséket növesztettek (4. ábra). Ez volt az első tanulmány, ahol sikerült egyedi fullerén molekulára bármilyen ALD réteget növesztetni [60]. Grafén-oxidra és szén aerogélre is leválasztottak amorf TiO_2 -ot, valamint szén nanogömbökre. Ez utóbbi esetben a szén mag hevítéssel történő eltávolítása után üreges TiO_2 nanogömböket kaptak [61,62]. A fenti SiO_2 és szén nanoszerkezet rendszerek esetén a TiO_2 mellett referenciaként fotokatalitikusan aktív ZnO és nem aktív Al_2O_3 rétegeket is növesztettek.

Fotokatalízis mellett gázszenzor alkalmazásban is vizsgáltak ALD-vel előállított nanoszerkezetű anyagokat. Felderítették a korábban említett, elektrosztatikus szálhúzással és ALD-vel szintetizált mag/héj ZnO/TiO_2 , TiO_2/ZnO [54] valamint WO_3/TiO_2 kompozit nanoszálak gázérzékelő tulajdonságait is. Hevítéssel m- és h- WO_3 nanoszemcséket készítettek, és ezekre ZnO és Al_2O_3 rétegeket választottak le, majd gázszenzorként tesztelték a kompozitokat. Szén nanocsövekre (carbon nanotube - CNT) TiO_2 és ZnO rétegeket növesztettek több rétegben, és megmérték, hogyan befolyásolja a gázérzékelést az oxid rétegek fajtája és sorrendje a CNT/ TiO_2 , CNT/ZnO, CNT/ TiO_2 /ZnO, CNT/ZnO/ TiO_2 mag/héj nanocsövek esetén.

Azt is tanulmányozták, hogy ultravékony oxid filmeknek önmagukban van-e gázérzékelő tulajdonsága. Kimutatták, hogy már nagyon vékony (10-20 nm) ALD-vel növesztett ZnO és TiO_2 oxid rétegeknek is jó érzékenysége van kvarc kristály mikromérleg (quartz crystal microbalance - QCM) gázszenzorokban [63,64].

Az ALD mellett referenciaként más módszerekkel is, pl. CVD, MAPLE (matrix assisted pulsed laser evaporation), PLD (pulsed laser deposition) és ún. forgótárcsás eljárás (spin coating) készítettek oxid nanofilmeket, amiket elsősorban gázszenzorként és elektrokróm alkalmazásban vizsgáltak [65-69].



4. Ábra. OH-funkcionalizált C_{60} molekulára ALD-vel növesztett TiO_2 nanoszemcse TEM felvétele [60] (doi: 10.1088/0957-4484/24/24/245701. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.)

További alkalmazásokban is használtak ALD-vel előállított nanoszerkezetű anyagokat. Például egy pórusos, ion marmat polimer Kapton membránra TiO_2 és ZnO réteget növesztettek ALD-vel, és a kompozit membránt rugalmas MCP (microchannel plate) elektron detektorként tesztelték [70]. ALD réteg növesztésével kimutatták, hogy a madártollak felszínén lévő nanostrukturák szerkezeti szint okozhatnak; szajkó kék tollán fedeztek fel 100-200 nm hosszanti nanobarázdákat, amik hozzájárulnak a toll színéhez.

Az ALD nanotechnológiai alkalmazását az adott eredményeket leíró szakcikk mellett két összefoglaló közleményben is tárgyalták [71,72].

Összefoglalás

Az atomi réteg leválasztás egy gázfázisú vékonyfilm növesztési módszer, mely egyediségét az adja, hogy vele atomi szinten szabályozott vastagsággal és összetétellel lehet egyenletes rétegeket növeszteni erősen strukturált 3D hordozókra is. Az ALD-t már több mint egy évtizede széleskörűen alkalmazzák a félvezető iparban, de mellette számos más területen is egyre inkább előtérbe kerül.

A BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken az ALD-vel kapcsolatos kutatás komplex, funkcionális nanoszerkezetű anyagok programozott előállítására irányul. Elsősorban oxid nanofilmeket és nanoszemcséket növesztenek ALD-vel oxid, polimer és szén nanoszerkezetekre. A céljuk az, hogy a hordozó és különösen az ALD réteg paramétereinek pontos beállításával a nanorendszerek tulajdonságait az adott alkalmazás (pl. fotokatalízis, gázérzékelés) számára tervszerűen szabályozzák és optimalizálják, valamint teljesen új, egyedi, kiemelkedő tulajdonságú nanorendszereket állítsanak elő.

Hivatkozások

- Ritala, M.; Leskelä, M *In Handbook of Thin Films* Chapter 2 - Atomic layer deposition, Academic Press, **2002**
<https://doi.org/10.1016/B978-012512908-4/50005-9>
- Ahvenniemi, E.; et al, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2017**, *35*, 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>
- Johnson, R. W.; Hultqvist, A.; Bent, S. F. *Mater. Today* **2014**, *17*, 236.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
- Parsons, G. N.; George, S. M.; Knez, M. *MRS Bull.* **2011**, *36*, 865. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.238>
- Niinisto, L.; Paivasaari, J.; Niinisto, J.; Putkonen, M.; Nieminen, M. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1443.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200406798>
- Hwang, C. S. *Atomic Layer Deposition for Semiconductor*: Springer: New York, Heidelberg, Dordrecht, London, **2014**.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8054-9>
- Pinna, N.; Knez, M. *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2011**.
<https://doi.org/10.1002/9783527639915>
- Robertson, J. *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.* **2004**, *28*, 265.
<https://doi.org/10.1051/epjap:2004206>
- Leskelä, M.; Ritala, M. J. *Solid State Chem.* **2003**, *171*, 170.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00204-9)
- George, S. M. *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 111.
<https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- Puurunen, R. L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301.
<https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- Zaera, F. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3177.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.04.006>
- Putkonen, M.; Sajavaara, T.; Niinisto, L.; Keinonen, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 1791.
<https://doi.org/10.1007/s00216-005-3365-3>
- Barron, Andrew. R. *Atomic Layer Deposition*. OpenStax-CNX module: m25737,
[http://cnx.org/contents/rimBK1xx@2/Atomic-Layer-Deposition\(21 June 2017\)](http://cnx.org/contents/rimBK1xx@2/Atomic-Layer-Deposition(21%20June%202017))
- Devi, A. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3332.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.025>
- Emslie, D. J. H.; Chadha, P.; Price, J. S. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3282.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.010>
- Suntola, T. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *100*, 391.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00306-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00306-6)
- Niinisto, L.; Ritala, M.; Leskela, M.; *Mat. Sci. Eng. B* **1996**, *41*, 23. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01617-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01617-0)
- Elers, K. E.; Blomberg, T.; Peussa, M.; Aitchison, B.; Haukka, S.; Marcus, S. *Chem. Vapor. Dep.* **2006**, *12*, 13.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200500024>
- Ritala, M. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *112*, 223.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)01004-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01004-5)
- Ritala, M.; Leskelä, M. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 19.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/1/005>
- Miikkulainen, V.; Leskela, M.; Ritala, M.; Puurunen, R. L. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 021301.
<https://doi.org/10.1063/1.4757907>
- Lee, S. W.; Choi, B. J.; Eom, T.; Han, J. H.; Kim, S. K.; Song, S. J.; Lee, W.; Hwang, C. S. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3154. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.04.010>
- Sundberg, P.; Karppinen, M. *Beilstein. J. Nanotechn.* **2014**, *5*, 1104. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123>
- Hatanpää, T.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3297. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.002>
- Knisley, T. J.; Kalutarage, L. C.; Winter, C. H. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3222.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.019>
- Ramos, K. B.; Saly, M. J.; Chabal, Y. J. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3271.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.028>
- Tynell, T.; Karppinen, M. *Semicond. Sci. Tech.* **2014**, *29*, 043001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/4/043001>
- Putkonen, M.; Niinistö, L. *Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition in Precursor Chemistry of Advanced Materials* Springer: Berlin Heidelberg, 125 p. **2005**. <https://doi.org/10.1007/b136145>
- Parsons, G. N.; Atanasov, S. E.; Dandley, E. C.; Devine, C. K.; Gong, B.; Jur, J. S.; Lee, K.; Oldham, C. J.; Peng, Q.; Spagnola, J. C.; Williams, P. S. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3323. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.001>

31. Ponraj, J. S.; Attolini, G.; Bosi, M. *Crit. Rev. Solid State* **2013**, *38*, 203.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736886>
32. Kim, H. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003**, *21*, 2231.
<https://doi.org/10.1116/1.1622676>
33. Kanarik, K. J.; L.Thorsten.; Hudson, E. A.; Sriraman, S.; Tan, S.; Marks, J.; Vahedi, V.; Gottscho, R. A. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2015**, *33*, 020802.
<https://doi.org/10.1116/1.4913379>
34. Knoops, H. C. M.; Langereis, E.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, G241.
<https://doi.org/10.1149/1.3491381>
35. Potts, S. E.; Kessels, W. M. M. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3254. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.06.015>
36. Mackus, A. J. M.; Bol, A. A.; Kessels, W. M. M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 10941. <https://doi.org/10.1039/C4NR01954G>
37. Leskelä, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7)
38. Longrie, D.; Deduytsche, D.; Detavernier, C. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2015**, *32*, 010802.
<https://doi.org/10.1116/1.4851676>
39. Knez, M.; Nielsch, K.; Niinistö, L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3425. <https://doi.org/10.1002/adma.200700079>
40. Detavernier, C.; Dendooven, J.; Sree, S. P.; Ludwig, K. F.; Martens, J. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5242.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15091j>
41. Liu, M. N.; Li, X. L.; Karuturi, S. K.; Tok, A. I. Y.; Fan, H. *J. Nanoscale* **2012**, *4*, 1522.
<https://doi.org/10.1039/c2nr11875k>
42. Bakke, J. R.; Pickrahn, K. L.; Brennan, T. P.; Bent, S. F.; *Nanoscale* **2011**, *3*, 3482.
<https://doi.org/10.1039/c1nr10349k>
43. Marichy, C.; Pinna, N. *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3232. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.007>
44. Kim, H.; Lee, H. B. R.; Maeng, W. J. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2563. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>
45. O'Neill, B. J.; Jackson, D. H. K.; Lee, J.; Canlas, C.; Stair, P. C.; Marshall, C. L.; Elam, J. W.; Kuech, T. F.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1804.
<https://doi.org/10.1021/cs501862h>
46. Meng, X. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10127.
<https://doi.org/10.1039/C7TA02742G>
47. Ahmed, B.; Xia, C.; Alshareef, H. N. *Nano Today* **2016**, *11*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.04.004>
48. Marichy, C.; Pinna, N. *Adv. Mater. Interfac.* **2017**, *4*, 1600758. <https://doi.org/10.1002/admi.201600335>
49. Deng, K.; Li, L. *Adv. Mater. Interfac.* **2016**, *3*, 1600505.
<https://doi.org/10.1002/admi.201600505>
50. Wang, T.; Luo, Z.; Li C.; Gong, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7469. <https://doi.org/10.1039/C3CS60370A>
51. Dezelah IV, C. L.; El-Kadri, O. M.; Szilágyi, I. M.; Campbell, J.M.; Arstila, K.; Niinistö, L.; Winter, C.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9638.
<https://doi.org/10.1021/ja063272w>
52. Szilágyi, I. M.; Santala, E.; Heikkilä, M.; Kemell, M.; Nikitin, T.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 73.
<https://doi.org/10.1007/s10973-011-1631-5>
53. Szilágyi, I. M.; Teucher, G.; Firkala, T.; Santala, E.; Pore, V.; Nikitin, T.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Chem. Vapor Dep.* **2013**, *19*, 149.
<https://doi.org/10.1002/cvde.201207037>
54. Boyadjiev, S. I.; Kéri, O.; Bárdos, P.; Firkala, T.; Gáber, F.; Nagy, Z. K.; Baji, Z.; Takács, M.; Szilágyi, I. M. *Appl. Sur. Sci.* **2017**, in press,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.030>
55. Nagy, D.; Firkala, T.; Drotár, E.; Szegedi, Á.; László, K.; Szilágyi, I. M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 95369.
<https://doi.org/10.1039/C6RA18899K>
56. Szilágyi, I. M.; Madarász, J.; Pokol, G.; Király, P.; Tárkányi, G.; Saukko, S.; Mizsei, J.; Tóth, A. L.; Szabó, A.; Varga-Josepovits, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4116.
<https://doi.org/10.1021/cm800668x>
57. Szilágyi, I. M.; Főrizs, B.; Rosseler, O.; Szegedi, Á.; Németh, P.; Király, P.; Tárkányi, G.; Vajna, B.; Varga-Josepovits, K.; László, K.; Tóth, A. L.; Baranyai, P.; Leskelä, M. *J. Catal.* **2012**, *294*, 119.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.013>
58. Szilágyi, I. M.; Teucher, G.; Härkönen, E.; Färm, E.; Hatanpää, T.; Nikitin, T.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 245701.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/24/245701>
59. Huang, J.; Liu, Y.; Lu, L.; Li, L. *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *38*, 487. <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0365-0>
60. Justh, N.; Firkala, T.; László, K.; Lábár, J.; Szilágyi, I. M. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *419*, 497.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.243>
61. Bakos, L. P.; Justh, N.; Hernádi, K.; Kiss, G.; Réti, B.; Erdélyi, Z.; Párditka, B.; Szilágyi, I.M.; *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *764*, 012005.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012005>
62. Justh, N. Bakos, L. P.; Hernádi, K.; Kiss, G.; Réti, B.; Erdélyi, Z.; Párditka, B.; Szilágyi, I. M. *Sci. Rep.* **2017**, in press, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04090-0>
63. Boyadjiev, S.; Georgieva, V.; Vergov, L.; Baji, Z.; Gáber, F.; Szilágyi, I. M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *559*, 012013.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/559/1/012013>
64. Boyadjiev, S.; Georgieva, V.; Yordanov, R.; Raicheva, Z.; Szilágyi, I. M. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 1230.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.007>
65. Gesheva, K.; Arvizu, M.; Bodurov, G.; Ivanova, T.; Niklasson, G.; Iliev, M.; Vlahov, T.; Terzijska, P.; Popkirov, G.; Boyadjiev, S.; Jágerszki, G.; Szilágyi, I. M.; Marinov, Y. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *764*, 012010.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012010>
66. Boyadjiev, S. I.; Stefan, N.; Szilágyi, I. M.; Mihailescu, N.; Visan, A.; Mihailescu, I. N.; Stan, G. E.; Besleaga, C.; Iliev, M. T.; Gesheva, K. A.; *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *780*, 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/780/1/012013>
67. Boyadjiev, S. I.; Georgieva, V.; Stefan, N.; Stan, G. E.; Miroiu, F. M.; Mihailescu, N.; Visan, A.; Mihailescu, I. N.; Besleaga, C.; Szilágyi, I. M. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *417*, 218.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.212>
68. Boyadjiev, S.; Manduca, B.; Szűcs, J.; Szilágyi, I. M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *700*, 012019.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/700/1/012019>
69. Boyadjiev, S.; dos Lopes Santos, G.; Szűcs, J.; Szilágyi, I. M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *1722*, 140004.
<https://doi.org/10.1063/1.4944194>
70. Mättö, L.; Szilágyi, I. M.; Laitinen, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Nucl. Instr. Method. Phys. Res. A* **2016**, *832*, 254.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.132>
71. Gesheva, K.; Ivanova, T.; Bodurov, G.; Szilágyi, I. M.; Justh, N.; Kéri, O.; Bojadjev, S.; Nagy, D.; Aleksandrova, M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *682*, 012011.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/682/1/012011>
72. Szilágyi, I. M.; Nagy, D. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *559*, 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/559/1/012010>

Atomic layer deposition in nanotechnology

Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition technique, based on successive, alternative surface controlled reactions from the gas phase. ALD was already invented in St. Petersburg, Russia in the 1950-1960s and in the 1970s in Helsinki, Finland, independent of each other. However, the real international interest about ALD has arrived only in the 1990s, when ALD was considered to be a key future method in the semiconductor industry.

A general ALD reaction has four consecutive steps (Fig. 1): (i) the first precursor is pulsed into the reactor, which chemisorbs on the surface of the substrate; (ii) the unreacted precursor or reaction byproducts are removed by an inert gas purge and/or by evacuation; (iii) the second precursor is purged, which reacts with the first precursor solely on the surface; (iv) the unused second precursor and the reaction byproducts are removed.

The uniqueness of ALD is based on that in ALD the adsorption of reactants is self-limited and the various precursors meet only on the surface of the substrate. The self-limiting growth leads to the many advantages of ALD. ALD can provide thickness control at an atomic level, as the film thickness can be programmed easily by the number of the ALD cycles. Not only the thickness, but also the composition of the film can be controlled precisely.

ALD can use solid, liquid or gaseous precursors. The precursors can be elements, molecules, radicals. ALD can be used to deposit elements, binary and ternary compounds, as well as polymers and organic materials. Molecular layer deposition (MLD), a recent version of ALD, where a molecular fragment is deposited during each ALD cycle, can increase the number of ALD prepared materials even further with organic or organic/inorganic (e.g. zircones, alucones) polymers. The usual reaction temperature is between 100-400 °C, and the ideal reaction temperature zone is often described by the so-called ALD window. However, ALD reactions can be performed at both higher and lower temperatures as well.

Considerable efforts have been made to extend the possibilities of traditional ALD to meet the industrial requirements. Plasma or radical enhanced ALD made it possible to deposit Ag or Au, which were not possible by thermal ALD. Usually ALD reactions take place in vacuum, but it is also possible to grow thin films by atmospheric pressure ALD, which makes it much easier to adapt the ALD reaction to other industrial processes. Especially in the semiconductor industry, it might be vital not to grow thin films on the complete substrate but only on parts of it, and this can be achieved by area selective ALD. Atomic layer etching (ALE), the reversed version of ALD is also becoming more and more important in the semiconductor industry. The slow growth rate of ALD can be overcome by coating a large numbers of substrates at the same time, or by using roll-to-roll or spatial ALD technology. The coating of powders is also getting increased interest, and it can be done in fluidized bed or rotary ALD reactors.

As ALD allows deposition of uniform thin films on three dimensional (3D) objects with thickness control of sub-nanometer precision, ALD provides new strategies in modifying the properties of nanoscaled materials and new synthetic routes to novel nanostructures. By now, outstanding results have been achieved by ALD in nanotechnology: preparing or coating nanodots, nanotubes, nanowires, nanolaminates, nanoporous materials, inverse opal structures, various nanocomposites, bionanomaterials, etc.

At the Budapest University of Technology, Department of Inorganic and Analytical Chemistry the ALD research is supported by a several decade long collaboration with the Aalto University (formerly Technical University of Helsinki) and the University of Helsinki, Finland. Both institutes are worldwide leaders in ALD.

At BME the ALD activity now is focused on the programmed preparation of complex, functional nanostructures. As substrates, oxide (e.g. WO_3 , TiO_2 , ZnO , stb.) nanoparticles, nanofibers, nanosheets, polymer (e.g. PVP, PVA, PMMA) nanofibers and nanoparticles, as well as carbon nanostructures (e.g. fullerene, graphene oxide, carbon nanotubes, carbon aerogels, carbon nanospheres) are used. These are synthesized by various techniques, e.g. thermal decomposition, sol-gel, hydrothermal and electrospinning methods. On the substrates mostly oxide (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3) films are deposited, and core/shell nanoparticles and nanofibers, porous nanostructures, nanotubes, nanocomposites etc. are prepared.

The aim of the group is to explore the interaction between the substrates and the ALD films, and to study how the nanostructure properties (e.g. substrate morphology, structure, composition and ALD film composition, thickness, structure) can be optimized in a planned way for the applications. Up to now, the largest number of results were achieved in photocatalysis and gas sensing; but the group is also active in various other fields (e.g. self-cleaning coating, catalysis, electrochromic films, photovoltaic systems).

Below some examples from the ALD results of the group at BME are listed. At first the photocatalytic nanostructures are mentioned. By combining electrospinning and ALD, WO_3/TiO_2 (Fig. 1) as well as ZnO/TiO_2 as TiO_2/ZnO core/shell nanofiber composites, and also TiO_2 and ZnO nanotubes were obtained. It was an important result that the group also explored the limitations of using ALD for coating electrospun oxide fibers, i.e. if the coating was too thick it could block the pores of the fibers, reduce the specific surface area and the photocatalytic activity. They explored that ALD nucleation happened in a different way on different 1D WO_3 polymorphs. They were the first to coat a soft biological substrate (i.e. the nanopatterned surface of lotus leaf) by ALD, and this way they obtained a photocatalytic and superhydrophobic lotus/ TiO_2 bionanocomposite. The TiO_2 layer was grown by low temperature ALD, and thus it was amorphous; however, it still had photocatalytic activity. The photocatalytic property was verified further by growing

amorphous but still photocatalytic ALD TiO_2 layers on SiO_2 nanoparticles (Fig. 3), PMMA nanoparticles, fullerene molecule (Fig. 4), graphene oxide, carbon aerogel and carbon nanoparticles.

The gas sensitivity of various ALD prepared oxide nanostructures was also tested, e.g. that of ZnO/TiO_2 , TiO_2/ZnO , and WO_3/TiO_2 nanofibers, WO_3/ZnO and $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles, as well as CNT/TiO_2 , CNT/ZnO , $\text{CNT}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$, and $\text{CNT}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ nanotubes. The gas sensing ability of ultrathin 10-20 nm ZnO and TiO_2 layers

grown by ALD was verified by quartz crystal microbalance gas sensors.

As further application, porous and flexible polymer/oxide, i.e. Kapton/ ZnO and Kapton/ Al_2O_3 , micro-channel plate electron detectors were produced by ALD. ALD was used also to discover the surface nanostructures on the surface of birds feathers contributing to structural coloring.

The group has co-authored two ALD review papers.