



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

SZERVETLEN ÉS ANALITIKAI KÉMIA TANSZÉK

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

NUKLEÁCIÓ ATOMI RÉTEGLELVÁLASZTÁS SORÁN MÓDOSÍTOTT SZILÍCIUM FELÜLETEKEN

Készítette:

Mikula Gergő János (HPLEL8)

Vegyésszmérnök BSc hallgató (IV. évfolyamos)

Témavezetők:

Baji Zsófia

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Mikrotechnológia Osztály

Dr. Szilágyi Imre Miklós

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport

Budapest

2013.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
1.1. Gőzfázisú leválasztási módszerek és jelentőségük.....	4
1.2. A szakdolgozat célja	6
2. Az atomi rétegleválasztásról (ALD).....	8
2.1. Az ALD mechanizmusa.....	9
2.2. Az ALD-ablak – a hőmérséklet hatása a leválasztásra	11
2.3. Prekurzorok.....	13
2.3.1. Szervetlen prekurzorok.....	15
2.3.2. Fémorganikus prekurzorok.....	17
2.4. A nukleáció jelentősége	19
2.4.1. A vékonyréteg-növekedés mechanizmusa.....	21
2.4.2. A nukleáció szerepe az ALD során	23
2.4.3. Cink-oxid nukleációja szilícium szubsztráton.....	26
3. Kísérleti rész	28
3.1. A kísérletek célja	28
3.2. Felhasznált anyagok.....	28
3.2.1. Dietil-cink.....	28
3.2.2. Trimetil-alumínium	29
3.2.3. Titán-izopropoxid	29
3.2.4. Piranha oldat.....	29
3.2.5. Szilícium.....	29
3.2.6. Ioncserélt víz.....	29
3.3. Alkalmazott módszerek, készülékek, kísérleti körülmények.....	30
3.3.1. Atom rétegleválasztó berendezés	30
3.3.2. Atomerő mikroszkóp (AFM).....	31
3.3.3. Plazmamaró	31

3.3.4. Piranha oldatos kezelés.....	32
3.3.5. Peremszög-mérés.....	32
3.3.6. Hidrotermális növesztés	32
3.3.7. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)	32
4. Eredmények és értékelésük	34
4.1. Peremszög mérése hidroxilált Si-felületeken	34
4.2. Morfológia 5 ciklus ALD után.....	34
4.3. Morfológia 10 ciklus ALD után.....	36
4.4. Az első ciklus hosszának hatása	38
4.5. Hidrotermális leválasztás	41
4.6. Nukleáció más fém-oxidok leválasztása során	43
5. Összefoglalás	46
6. Függelék	48
6.1. Rövidítések jegyzéke	48
6.2. Plazmával kezelt minták felszíne 5 ALD-ciklust követően.....	49
6.3. Kezeletlen Si felszíne 5 ciklus ZnO ALD után.....	50
6.4. SEM képek a hidrotermálisan növesztett ZnO-rudakról	51
7. Irodalomjegyzék	53
8. Köszönetnyilvánítás	58

1. Bevezetés

1.1. Gőzfázisú leválasztási módszerek és jelentőségük

A technológiai fejlődés két legszembevetőbb velejárója az újabb vívmányok teljesítőképességének növekedése és méretük folyamatos csökkenése. Ez különösen igaz az elektronikai és más rokon iparágakra. Gondoljunk csak a Moore-törvényre, ami szerint az integrált áramkörökben megtalálható tranzisztorok száma – durva becsléssel azok számítási kapacitása – körülbelül 18 havonta megduplázódik. Ezt a tendenciát az Intel cég egyik alapítója, Gordon. E. Moore fogalmazta meg az első integrált áramkörök 1958-as létrehozásától az 1965-ben kiadott publikációjáig összegyűjtött adatok alapján. [1] Ez a megállapítás évtizedeken át megállta a helyét, jól leírva a fejlődő technológiák teljesítményét, bár a legújabb megfigyelések szerint 2013 után a számítási kapacitás növekedése lassulni fog és másfél év helyett háromra lesz szükség a megduplázódásához. Moore kijelentése alapvetően számítástechnikai vonatkozású, viszont őt követően mások is megfogalmazták hasonló megfigyeléseiket, például az LCD és LED kijelzők felbontására vagy a DNS-szekvenálás sebességére. [2]

Ahogy a készülékek mérete csökken és teljesítményük növekszik, úgy erősödik az igény az egyre pontosabban kontrollálható gyártási technológiákra. Az elmúlt évtizedekben számos technológia alakult ki vékonyfilmek létrehozására. Vékonyfilmnek valamely anyag folytonos rétegét nevezzük, ha annak vastagsága legfeljebb pár mikrométer. Alsó mérethatár nincsen, tehát elvben a legkisebb vékonyréteg egy atom vastagságú lehet. Az ezek leválasztásához használt gőzfázisú módszereket alapvetően két csoportba sorolhatjuk, így beszélhetünk fizikai és kémiai gőzfázisú leválasztási módszerekről. Előbbi esetben a leválasztandó szilárd vagy folyadék halmazállapotú anyagot nagyenergiájú állapotba hozzuk, minek hatására annak részecskéi távoznak a határfelületről és az alacsonyabb energiaállapotban lévő anyagra kerülnek át, melyen az energiaátadást követően szilárd réteget hoznak létre. A fizikai rétegleválasztási módszerek egyik válfaja a fizikai gőzfázisú leválasztás (angolul *Physical Vapor Deposition*, röviden *PVD*), melynek során az egyik komponenst valamilyen módszerrel elpárologtatják és a gőzfázisba kerülő molekulák alakítják ki a szubsztráton a kívánt réteget. Bár magát a PVD kifejezést 1966-ban használták először [3], Michael Faraday már 1838-ban kísérletezett hasonló technológiával. Az ebbe a csoportba

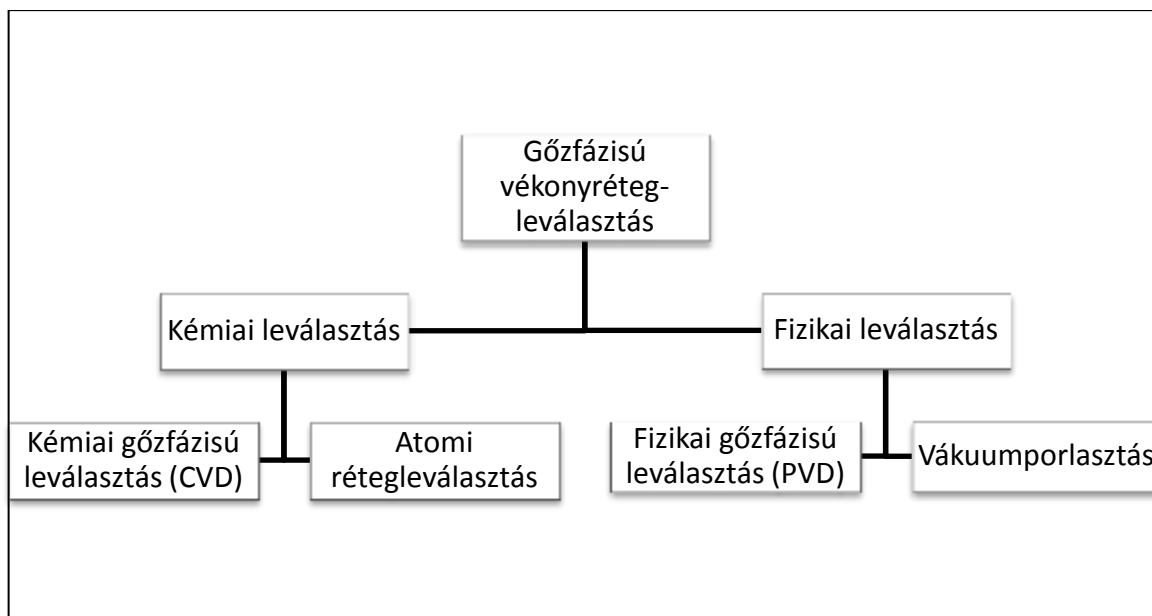
sorolható készülékek között a legjelentősebb eltérést az elpárologtatáshoz szükséges energia forrása jelenti, ami a legtöbb esetben termikus és/vagy elektromos eredetű.

A fizikai leválasztások másik típusa a vákuumporlasztás. Ez esetben valamilyen nagy energiájú töltött vagy semleges részecske ütközik a targettel, azaz a forrással, aminek hatására abból atomok vagy molekulák távoznak és jutnak el a szubsztrátra. Alkalmazása akkor előnyös, ha a felhasználandó anyag tenziója kicsi, így párologtatása nehézkes lenne, vagy ha két olyan komponenst kívánunk felhasználni, melyek gőznyomása jelentősen eltér egymástól. Leggyakrabban elektronokkal generált ionnyalábokat és plazmát használnak ütköztetésre. [4]

A fizikai leválasztási módszerek előnye, hogy viszonylag nagy sebességgel alakíthatóak ki a rétegek és a felhasználható vegyületek tárháza is széles – a nagyszámú szervetlen anyag mellett bizonyos szerves vegyületek fizikai leválasztása is megvalósítható. [5] Ugyanakkor az optimális körülmények biztosításához magas hőmérséklet és általában nagyvákuum (legfeljebb 100 mTorr nyomás) szükséges. Hátránya a fizikai leválasztásnak az is, hogy úgynevezett „line-of-sight” módszer, prekursor nem egyenletesen telíti a teljes felületet. Emiatt finoman strukturált és pórusos szubsztrátokon a leválasztás nem lesz egyenletes.

A vékonyfilm leválasztási módszerek másik csoportját a kémiai leválasztási módszerek alkotják. Ezek esetében a szubsztráttal kölcsönhatásba kerülő vegyület – az úgynevezett prekursor – fluid állapotú. A molekulák kemisorpcióval kötődnek meg a felszínen, ami az adszorpció irreverzibilis, kémiai reakción alapuló válfaja. Emiatt a felület funkcionálizáltságának és a felszíni reaktív csoportok ismeretének kiemelt szerepe van. Mivel a gáz vagy folyadék halmazállapotú prekursor kitölti a rendelkezésére álló teret, ezért a kémiai módszerek sokkal alkalmasabbak strukturált felszínű és pórusos szubsztrátok felületének bevonására. A kémiai reakciónak köszönhetően alacsonyabb hőmérséklet is elegendő és a rétegvastagság is sokkal egyenletesebb. Ugyanakkor bizonyos vegyületek esetén a prekursorok megválasztása nehézkes és a réteg növekedése is jelentősen lassabb, mint a fizikai leválasztási módszerek esetén – kémiai gőzfázisú leválasztásnál (CVD) ez 0,1 $\mu\text{m}/\text{percet}$ [6], PVD esetén 0,5 $\mu\text{m}/\text{percet}$ jelent [7].

A kémiai leválasztási módszerekre jellemző az egyenletes rétegvastagság, ezért jól alkalmazhatóak nanostrukturált, valamint mezo- és mikropórusos anyagok bevonására. Mivel a prekursorok és a belőlük előállítható vékonyrétegek igen sokrétűek, ezért az így előállított rétegek felhasználására is számos területen nyílik lehetőség. A félvezetőipari alkalmazás mellett akkumulátorok és világítástechnikai eszközök, valamint különböző funkcionális – például fotokatalitikus – bevonatok is kialakíthatóak ezekkel az eljárásokkal. Az itt ismertetett fontosabb módszereket az 1. ábra foglalja össze.



1. ábra: A legfontosabb gőzfázisú vékonyréteg-leválasztási módszerek.

1.2. A szakdolgozat célja

A kémiai vékonyréteg-leválasztási módszerek közé tartozik az atomi rétegleválasztás (atomic layer deposition – ALD). A folyamat során a prekursorok – melyek lehetnek szilárd, folyékony vagy gáz halmazállapotúak is – felváltva, pulzusszerűen jutnak be a reaktorba. Ezeket a pulzusokat egy úgynevezett öblítési lépés követi, ami során valamilyen inert gáz jut a készülékbe, megtisztítva a szubsztrát felületét és a reaktorteret a reagens maradékától. Így a CVD-re jellemző gőzfázisú reakciók elkerülhetőek és tisztán kemisorpció, azaz a prekursorok reaktív adszorpciója megy végbe. Mivel a folyamathoz bizonyos felületi funkció csoportok megléte szükséges, ezért belátható, hogy csak véges mennyiségű reagensmolekula tud megkötődni egy lépésben. [8] Elvben tehát egy ALD-ciklus eredménye egy atomi vagy molekuláris vastagságú réteg. Ez azonban csak a legritkább esetekben valósul meg.

Az atomi rétegleválasztás egyik előnye az alacsony, jellemzően 100-500 °C-os üzemi hőmérséklet. Bár az ideális tartomány a szubsztrátfelület és a prekursorok anyagi minőségének függvénye, a leválasztás számos esetben alacsony hőfokokon, 100-200 °C-on is már megvalósítható. [9] Ezzel elkerülhető a minta vagy a reagensek termikus degradációja és hőre érzékeny anyagok felületén is kialakíthatóak vékonyrétegek. A folyamat egy másik hasznos jellemzője a kiváló lépcsőfedési képessége. A vékonyréteg-leválasztási módszerek közül egyedül az ALD alkalmas arra, hogy nanostruktúrák és mikro- vagy nanopórusos anyagok felszínén egyenletes réteget hozzunk vele létre. [10] Ilyen esetekben azonban a folyamat paramétereinek körültekintő beállítása szükséges, aminek elengedhetetlen feltétele a

kérdéses reakció mechanizmusának ismerete. Mivel a prekursorok a reaktortérbe pulzusszerűen és váltakozva kerülnek be, ezért adalékolt félvezetők, többrétegű rendszerek és összetételgradienssel bíró vékonyrétegek is kialakíthatóak.

Az ALD iránt mutatkozó fokozott érdeklődés elsősorban mikroelektronikai alkalmazásainak köszönhető. Az ezzel a módszerrel leválasztott nagy dielektromos állandójú kapu-dielektrikumrétegek vastagsága jól szabályozható és a viszonylag alacsony üzemi hőmérséklet gátolja a komponensek egymásba diffundálását. A jól definiált, egyenletes vastagságú filmek emellett diffúziós gátként, szigetelőréteggént és elektródaként is hasznosíthatóak. Ez utóbbi különösen fontos flexibilis elektronika és napelemek létrehozása során. Az alacsony üzemi hőfokból kifolyólag atomi rétegleválasztással megvalósítható polimerek funkcionálizálása és szerves-szervetlen kompozitok létrehozása is. [11]

Az ALD-t rendkívül vékony rétegek leválasztásához használják [12], ezért az új fázis kialakulásának kezdeti lépése, a nukleáció kritikus lehet a termék minőségének szempontjából. Mivel kémiai leválasztási módszerről van szó, a szubsztrát-prekursor kémiai reakció a legfontosabb módja a rétegnövekedés megindulásának. Amennyiben a reakció mechanizmusa és a benne részt vevő funkciós csoportok ismertek, a nukleáció sebessége javítható a felületi speciesek sűrűségének növelésével. Így a prekuzormolekulák nagyobb számban képesek a kemisorpcióra és már kevesebb ciklusban létrehozható egy jó minőségű, összefüggő réteg. A reaktív helyek száma mellett fontos szempont a sztérikus gátlás is, ami a reagensmolekulák ligandumjainak méretéből fakad.

Jelen dolgozat célja az atomi rétegleválasztás, mint a legpontosabb vékonyrétegleválasztási technológia bemutatása, a nukleáció kérdéskörének és a felületkezelésnek az erre gyakorolt hatásának vizsgálata. Ehhez a dietil-cink / víz reagenspárossal végzett cink-oxid leválasztást tanulmányoztam, mint modellreakciót. A leválasztást natív oxidréteggel borított szilícium felületén hajtottam végre, ami ezt megelőzően különböző kezeléseknél lett alávetve. A központi kérdés az, hogy ezek a módszerek hogyan befolyásolják a nukleációt, a növekedés kezdeti fázisát és végső soron a növesztett fém-oxid tulajdonságait. Mivel az első pár ALD-ciklusban a vizsgált folyamat során a cink-oxid úgynevezett szigetek formájában válik le a felszínen, ezért a felület morfológiájából következtetéseket vonhatunk le a felület módosításának hatékonyságáról.

2. Az atomi rétegleválasztásról (ALD)

A ma atomi rétegleválasztásnak, az angol megnevezés után röviden ALD-nek nevezett technológiáról elsőként Aleszkovszkij és Kolsztov professzorok publikáltak az ötvenes évek első felében. Ők végezték el az első kísérleteket is ezzel, az általuk molekuláris rétegezésnek („*Molecular Layering*”) hívott módszerrel. [13] A következő jelentős lépcsőt a jól megvalósítható gyakorlati kivitelezés jelentette, ami a finn Tuomo Suntola és kutatócsoportja munkájának eredménye. Ez volt az úgynevezett atomi réteg epitaxia (*Atomic Layer Epitaxy* – ALE). [14] Azért kapta az atomi jelzőt, mert kezdetben a felhasznált prekursorok elemi állapotú anyagok voltak. Epitaxiáról (görög eredetű kifejezés, kb. „rajta rendeződni”) pedig akkor beszélhetünk, ha a kristályos szubsztrát felületén kialakuló új szilárd fázis kristályszerkezete igazodik az alatta lévő anyagéhoz. Attól függően, hogy a két fázis anyagi minősége megegyező vagy eltérő beszélhetünk homo- és heteroepitaxiáról is. Szintén Suntola csoportjának sikerült először ipari méretben alkalmazhatóvá tenni az ALE-technológiát: sikeresen választottak le nagy felületen kiváló minőségű cink-szulfid (ZnS) vékonyréteget elemi cink és kén prekursorok használatával. Ezt a réteget elektrolumineszcens¹ kijelzők készítéséhez használták, ahol a kellően kicsi felületi érdekesség és az epitaxiális növekedés elengedhetetlen. Eközben több, ipari méretben is alkalmazható konstrukció jött létre, amiket elsősorban III-V és II-VI típusú² félvezető vegyületek leválasztásához terveztek. [14] Ezek azonban ekkoriban még nem terjedtek el a bonyolult felületi kémia és a viszonylag lassú rétegnövekedés miatt. Ahogy a '90-es években megnőtt az igény az egyre precízebb elektronikai elemek és a néhány nanométer vastagságú filmek létrehozása iránt, úgy került előtérbe ez a korábban csak szűk körben elterjedt technika. Manapság már több neves cég is gyárt kutatás-fejlesztési és ipari felhasználásra alkalmas reaktorokat és a fokozott érdeklődésnek köszönhetően a legkülönbözőbb fizikai és kémiai tulajdonságokkal bíró vékonyrétegek létrehozására létezik kidolgozott módszer. A manapság használt atomi rétegleválasztás (*Atomic Layer Deposition* – ALD) megnevezés a kétezres években terjedt el, mivel egyre népszerűbbé vált az így kialakított rétegek felhasználása elektromos szigetelő és diffúziós gátként. Ezek az ALD-vel létrehozott rétegek jellemzően amorf vagy mikrokristályos szerkezetűek és az epitaxiális növekedés nem biztosítható és bizonyos esetekben nem is kívánatos folyamat. [15]

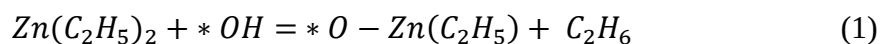
¹ Az **elektrolumineszcens** anyagok a rájuk áthaladó áram vagy rájuk ható erőter hatására fotonokat emittálnak.

² A **III-V és II-VI típusú félvezetők** olyan vegyületek, melyek atomjai a római számmal jelölt csoportokba tartoznak a periódusos rendszerben és az így alkotott vegyületeik félvezető jelleget mutatnak. Előbbire példa a gallium-nitrid (GaN), utóbbira pedig a cink-oxid (ZnO).

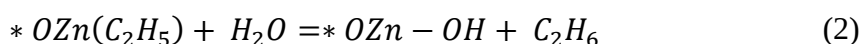
2.1. Az ALD mechanizmusa

Az atomi rétegleválasztás alapja a prekursorok kemisorpciója, azaz reaktív adszorpciója a szubsztrát felületén, majd az azon növekvő rétegen. A legfőbb eltérés az igen hasonló CVD-hez képest, hogy a gáz halmazállapotú reagensek időben elkülönülten jutnak be a reaktortérbe, így reakció elvileg csak a felszínen mehet végbe. A leválasztási folyamat négy jól elkülöníthető lépésből áll, amikben a legtöbb esetben kétféle prekursor vesz részt. Tipikusan ilyen folyamat a cink-oxid leválasztása [16], amit a 2. ábra szemléltet. Az ALD-ciklus részei:

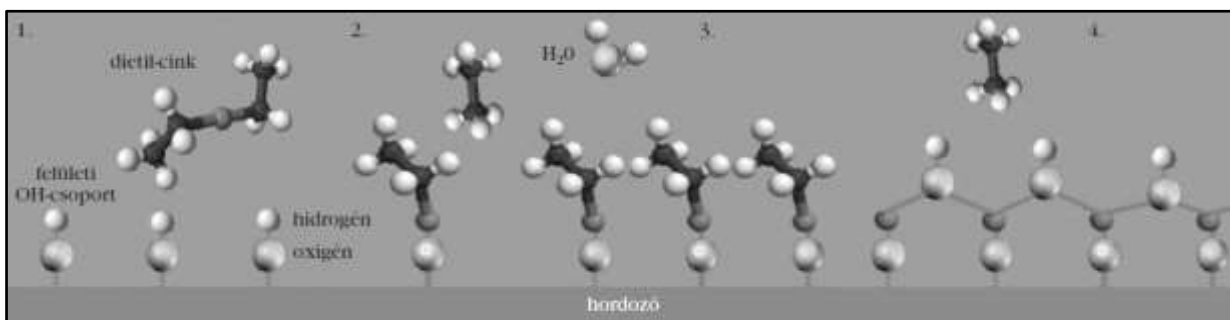
1. Az első prekursor belép a reaktortérbe. Mivel kémiai vékonyréteg leválasztási módszerről van szó, így a megkötődésének alapja kémiai reakció. A folyamat során gáz halmazállapotú melléktermékek képződhetnek, melyek a következő lépésben távoznak. A példareakció esetén a dietil-cink a fémtartalmú vegyület, ami reagál a felületi funkciós csoportokkal (A csillagozás a felületi funkciós csoportot jelöli):



2. A nem kemisorbeálódott reagensek illetve a keletkező melléktermékek eltávolítása a reaktortérből a következő lépés, ami történhet vákuum alkalmazásával vagy valamilyen inert gázzal végrehajtott öblítési lépéssel. Ezt szokás purgálásnak is hívni.
3. A második prekursor a reaktortérbe jutva az első lépésben kialakult reaktív csoportokkal reagálva létrehozza a következő ciklus megkezdéséhez szükséges felületi funkciókat és hozzájárul a réteg növekedéséhez:



4. Egy újabb purgálási fázis során a reaktortér ismét megtisztul és a ciklus véget ér.



2. ábra: Az ALD mechanizmusa (Forrás: [17])

Az atomi rétegleválasztással kapcsolatos leggyakoribb félreértés az, hogy egy ciklus eredménye minden esetben atomi vagy molekuláris vastagságú réteg. Ennek elengedhetetlen

feltétele a teljes felület telítése a reagens molekuláival, amivel különösen körültekintőnek kell lenni strukturált felszínű és pórusos szubsztátok esetén. Ehhez meg kell határozni a telítéshez szükséges prekurmennyiséget. [18] Ha a választott mennyiség kevés, akkor nem történik meg a felület telítése, az első ciklus után maradnak szabad funkciós csoportok, így a növekedés lassabb lesz és kevésbé egyenletes. Amennyiben túl sok reagens kerül a reaktortérbe, úgy egyrészt a prekursorot pazaroljuk, másrészt pedig jelentősen megnő a CVD-hez hasonló felszín fölötti reakciók valószínűsége, ami a kialakuló réteg durvaságát növeli. Mivel egy optimálisan működő ALD-folyamat esetén mindig a mennyiség helyes megválasztására törekszünk, ezért ez nem jelent problémát. Ennek ellenére a legtöbb esetben a rétegnövekedés sebessége elmarad az elméletileg lehetségestől, aminek elvi okai vannak.

Legelső közelítésben a felület telítődése a Langmuir-féle adszorpciós modellel jellemezhető. Természetesen figyelembe kell venni, hogy az ALD során elsősorban kemisorpció megy végbe. Így adszorpciós szempontból monomolekuláris rétegnek azt az adszorptívum-mennyiséget tekintjük, ami a felszínen rendelkezésre álló összes kötőhelyet betölti. Mivel esetünkben a hajtóerő a kémiai kötések létrejötte és esetleges felszakadása, ezért a réteg kialakulásához szükséges mennyiség függ a felszín szerkezetétől, az adszorptívum anyagi minőségétől és reaktivitásától. [19] A Langmuir-modell feltételei:

1. Az adszorbens felülete egyenletes, energetikailag homogén.
2. Minden szabad kötőhely egyenrangú.
3. Egy kötőhelyen csak egy molekula képes adszorbeálódni. Ha tisztán kemisorpció megy végbe, ez a feltétel teljesül.
4. A kötőhelyek és a rajtuk megkötődő molekulák között nincs semmilyen kölcsönhatás.

Ennek következménye, hogy a kötőhelyek feltöltődése véletlenszerű.

A modell nagy előnye a szemléletessége – a kemisorpciót igen jó közelítéssel írja le – és a szükséges paraméterek könnyű meghatározhatósága. Ugyanakkor a feltételezések egy része ritkán vagy egyáltalán nem teljesül ALD esetén.

Az egyik probléma a prekursorok méretéből fakadó szterikus gátlás. [20] Ha egy ilyen molekula megkötődik a felszínen és a rajta található ligandumok túl nagyok, akkor előfordulhat, hogy a következő reagentek egyszerűen nem férnek oda felszínen található többi funkciós csoporthoz. Ez a hatás egyértelműen a prekursorok anyagi minőségétől függ, így azok körültekintő megválasztásával ez a gátlás csökkenthető. Ebből a szempontból az elemi állapotú (mangán, cink) és kisméretű szerves (alkoxidok, alkilek) vagy szervetlen (fém-hidridek, -halogenidek) ligandumokkal rendelkező reagentek a legjobbak, ám nem minden esetben áll rendelkezésre a megfelelő tulajdonságokkal bíró anyag. (Isd. később)

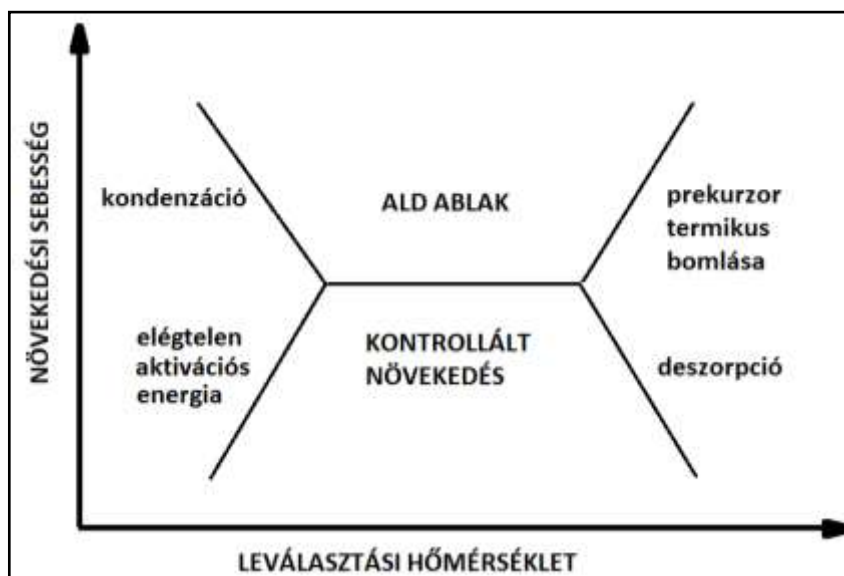
Mivel az ALD részlépései során végbemenő reakciók csak a legtrikább esetben egyszerű addíciós reakciók (pl. $A + B^* \rightarrow A-B^*$, ahol B^* a reaktív felületi species), ezért az adszorpció szempontjából érdemes tanulmányozni a lezajló folyamatok alapvető típusait. [19] *Ligandumcserével járó reakció* során a prekuzormolekula egyik liganduma lehasad és a felületi funkciós csoport egyik atomjával illékony mellékterméket képezve távozik. Ilyen esetekben a már megkötött molekula fennmaradó reaktív csoportjai elreagálhatnak a felület közeli szabad funkcióival. Amennyiben ez bekövetkezik a Langmuir adszorpciós modell feltételei érvényüket veszítik és nem lehetséges monomolekuláris, telített réteg kialakulása. Tipikusan ilyen eset a fém-oxidok leválasztása, ahol a fémorganikus prekuzor geminális és vicinális helyzetű hidroxilcsoportok megléte esetén mind a két funkciós csoporttal elreagálhat egyszerre. *Disszociációs reakció* során a lehasadó ligandum nem távozik, hanem egy közeli funkciós csoporttal elreagálva kemisorbeálódik a felszínen. Ez esetben egy molekula szorpciója mindig legalább két funkciós csoport reakciójával jár. *Asszociációs reakció* esetén a reagens koordinatív kötést létesít egy felszíni atommal vagy atomcsoporttal anélkül, hogy valamelyik ligandum lehasadna.

Összességében tehát elmondható, hogy a kemisorpció folyamatot a Langmuir modell jó közelítéssel leírja, ám figyelembe kell venni, hogy csak egy közelítő modellről van szó és a kezdeti lépésben szorbeálódó molekulák száma az elméletileg leírthoz képest az esetek döntő többségében alacsonyabb.

2.2. Az ALD-ablak – a hőmérséklet hatása a leválasztásra

Az atomi rétegleválasztás során befolyásolható paraméterek közül az egyik legfontosabb a leválasztási hőmérséklet. Ez az a tényező, amit a mai modern reaktoroknak köszönhetően gyorsan és nagy pontossággal befolyásolni tudunk. Ennek hatására vonatkozó vizsgálatok számos helyen fellelhetők a szakirodalomban [14, 15, 18, 19, 21, 22] és gyakran külön publikációk jelennek meg egyes anyagok alacsony hőmérsékleten végrehajtott leválasztásáról és a réteg minőségének alakulásáról a hőmérséklet függvényében [23, 24]. Jelentősége abban rejlik, hogy a fizikai szorpciós és CVD-típusú módszerek magasabb hőmérsékletet igényelnek, így az ALD kiemelkedően alkalmas hőérzékeny szubsztátok, például polimer alapú és biológiai minták bevonására. Mechanizmus szempontjából az optimális hőmérséklet szolgáltatja a reakcióhoz szükséges aktiválási energiát és segíti az el nem reagált prekuzorok és a keletkezett melléktermékek deszorpcióját a felszínről. Ennek

megválasztásához azonban alaposan ismernünk kell a kérdéses reakció mechanizmusát, valamint a leválasztandó réteg és a szubsztrát felületének tulajdonságait. Azt a hőmérséklettartományt, amin belül a folyamat megfelelően, állandó sebességgel zajlik, ALD-ablaknak nevezzük. Ennek határai és szélessége számos paraméter függvénye, köztük az anyagi minőség és a komponensek parciális nyomásáé is. Egy általános esetet szemléltet a következő ábra:



3. ábra: Az ALD-ablak (Forrás: [17])

Az ábrán a növekedési sebesség olvasható le a leválasztási hőmérséklet függvényében. [17] A vízszintes tartomány az ALD-ablak, ahol jól definiált, kontrollálható növekedési sebesség érhető el és a réteg tulajdonságai is megfelelőek lesznek. Az ablakon kívül mind alacsonyabb, mind magasabb hőmérsékleteken a függvény két-két ággal rendelkezik, jelezve, hogy ezekben a tartományokban a növekedési ütem nőhet és csökkenhet is a végbemenő folyamatoknak megfelelően. Ugyanakkor nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy az így kialakított film nem lesz megfelelő minőségű. Az alacsony hőmérsékletű zónában lehetséges folyamatok ellentétes hatásúak, de mind a két kimenetel alapja egy energiaszegény állapot kialakulása.

- a) Az alacsony hőmérséklettel összefüggésbe hozható a gőzök *kondenzációja*. Ez a prekursorok mellett vonatkozik a keletkező melléktermékekre is. Ilyenkor kemisorpció helyett gyakorlatilag egy folyadékfilm jön létre a felszínen. Egyes esetekben újabb reakció vagy gerjesztés hatására a kondenzátum elreagálhat és beépülhet a kialakuló szilárd fázisba [14], ilyenkor a megfelelő gerjesztő mechanizmussal az ALD-ablak szélessége növelhető.

- b) Tekintve, hogy a prekursor molekulák és a felület között kémiai reakció zajlik le, elengedhetetlen az aktivációs energia figyelembe vétele. Ha a hőmérséklet túl alacsony, akkor az aktivált átmeneti állapot nem képes kialakulni, így átlagosan kevesebb reagens épül be a létrejövő rétegbe.

A magas hőmérsékletű tartományban a molekulák energiája megnő és emiatt válik megbízhatatlanná a leválasztás.

- c) A prekursorok termikus bomlása a kondenzációhoz hasonlóan gyorsítja a réteg növekedését, de a szennyező bomlástermékek felhalmozódásához vezet.
- d) A hőmérséklet emelése gyorsíthatja a deszorpciót is, így gyakorlatilag a felszínre kerülő reagensek újra elpárolognak és a növekedési ütem lassul.

A két utóbbi, az ábrán szemléltetett folyamat mellett bizonyos esetekben előfordulhat a szubsztrát termikus degradációja is. Ez különösen fontos polimer alapú vagy biológiai minták esetén, de előfordulhat például akkor is, ha a felületen található hidroxilcsoportok jelentik a kemisorpcióhoz szükséges funkciós csoportokat. Ezek ugyanis magasabb hőmérsékleten vízvesztéssel bomlanak.

Előfordulhat olyan eset, hogy egy adott film leválasztásához több módszer is rendelkezésre áll, melyek ALD-ablaka jelentősen eltér egymástól. Egy sarkalatos példa a titán-nitrid (TiN) esete. Az egyik technikailag kivitelezhető út a film kialakításához a tetrakis(dimetilamino)títán ($[(CH_3)_2N]_4Ti$) és ammónia használata. Ezt a módszert korábban az igényeknek megfelelőnek tartották [24], azonban alaposabb vizsgálatok után kiderült, hogy az így létrehozott rétegben szennyeződések, bomlástermékek találhatóak és a szerkezete is igen porózus, így jobban ki van téve az oxidatív hatásoknak. Ennek következtében a jelenlegi álláspont szerint ennek a módszernek „nincs ALD-ablaka”, azaz nincs olyan hőmérséklet, ahol megfelelő minőségű film lenne előállítható. Ugyanakkor jó minőségű TiN-réteget lehet előállítani ALD-reaktorban titán(IV)-klorid ($TiCl_4$) és ammónia felhasználásával.

2.3. Prekursorok

A kémiai filmleválasztási technikákban prekursoroknak hívják az olyan vegyületeket, melyek a reaktortérbe kerülve egymással és a szubsztrátfelülettel reagálva alakítják ki a kívánt szilárd filmet.

Az atomi rétegleválasztás koncepciója nagyban hasonlít a kémiai gőzfázisú leválasztáshoz, annak impulzusüzemű változatának is tekinthető. CVD esetén a két prekursor egyszerre van jelen és a gőztérben reagálva a fűtött szubsztráton kiválva hozzák létre a kívánt

szilárd fázist. Ezzel szemben ALD során a vegyületek felváltva, pulzusszerűen jutnak be a reaktorba és ezen lépések között a szubsztrát felszínét általában valamilyen inert gázzal öblítik. Így reakció csak a felszínen mehet végbe és elkerülhetőek a CVD-szerű gőzfázisú folyamatok és kiválások, amik jelentősen befolyásolhatják a leválasztott film minőségét. [15] A mechanizmusbeli eltérések ellenére egy új típusú réteg ALD-leválasztásának kidolgozásakor általános koncepció az, hogy keresni kell egy megfelelő, működőképes CVD-folyamatot és a prekursorainak pulzusszerű adagolásával kell megpróbálni a rétegnövesztést. Ez a módszer több esetben is eredményesnek bizonyult, például titán-dioxid (TiO_2) titán(IV)-kloridból (TiCl_4) vagy cink-oxid (ZnO) dietil-cinkből [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] történő leválasztása esetén.

Napjainkra a periódusos rendszer elemei közül több mint hatvanat használtak fel sikeresen legalább egyféle film kialakításához a megfelelő prekursor segítségével. [25] Jellemzően a radioaktív elemeket, alkálifémeket és halogéneket tartalmazó vegyületek leválasztására nincsenek jól kidolgozott eljárások, bár fluortartalmú filmeket már több esetben is sikerült létrehozni. [26, 27] Az atomi rétegleválasztáshoz használt vegyületek lehetnek szilárd, cseppfolyós vagy gáz halmazállapotúak is, de ezen felül több kritériumnak is meg kell felelniük, hogy jól alkalmazhatóak legyenek. A leválasztási hőmérsékleten kellő illékonyssággal kell rendelkezniük, hiszen csak így lehetséges a heterogén reakció a szubsztrát felületével. Ezt a ligandumok körütekintő megválasztásával befolyásolhatjuk, hiszen így az intermolekuláris kötések erősségét változtathatjuk meg. Emellett termikusan stabilnak kell lenniük a tervezett leválasztási hőmérsékleten és szobahőfok körül is a tároláshoz. A bomlás ugyanis egyrészt csökkenti az elméletileg elérhető növekedési sebességet, másrészt a bomlástermékek szennyeződésként megjelenhetnek a létrehozott filmben, annak minőségi romlását okozva. Illékonyság szempontjából három kategóriába sorolhatjuk a prekursorokat. Az alacsony tenziójú vegyületek esetén a tárolóegység fűtése szükséges a kellő mennyiség gőzfázisba viteléhez. A második csoportot az ALD szempontjából megfelelő gőznyomású anyagok alkotják. Ide sorolható a fémorganikus anyagok többsége. Ha a tenzió túl nagy, akkor a pulzusok során a tömegáram pontos szabályozása jelenti megoldandó problémát. Az előbbi két feltételt együttesen felfoghatjuk úgy is, hogy az ALD-ablaknak kellően szélesnek kell lennie. Mivel a rétegleválasztás során a legtöbb esetben legalább kétféle prekuzzorral dolgozunk, ezért ezek tulajdonságait egyszerre kell figyelembe venni, tehát az ALD-ablak a prekuzzorok együttesére értelmezhető megfelelően. A film növekedési folyamata kémiai reakciók során alapul, ezért elengedhetetlen, hogy a vegyületek egymással és a szubsztrátfelülettel is stabil kötések hozzanak létre, még hozzá irreverzibilisen, hogy a keletkező vegyület elpárolgása gátolva legyen. Továbbá a gyors, egyirányú folyamat

hozzájárul a felületi reaktív csoportok teljes elreagáltatásához, aminek hatására a felület kemiszorpciós telítettsége rövidebb pulzusokkal is elérhetővé válik. Ez pedig a leválasztás gyorsulásához vezet. A prekursor korábban tárgyalt illékonysága mellett fontos szempont a keletkező melléktermékek illékonysága is, hogy azok ne rontsák a film minőségét. Biztonságtechnikai szempontból érdekes az alkalmazott vagy keletkező vegyületek toxicitása és a széleskörű elterjedés feltétele a megfizethető anyagok használata is.

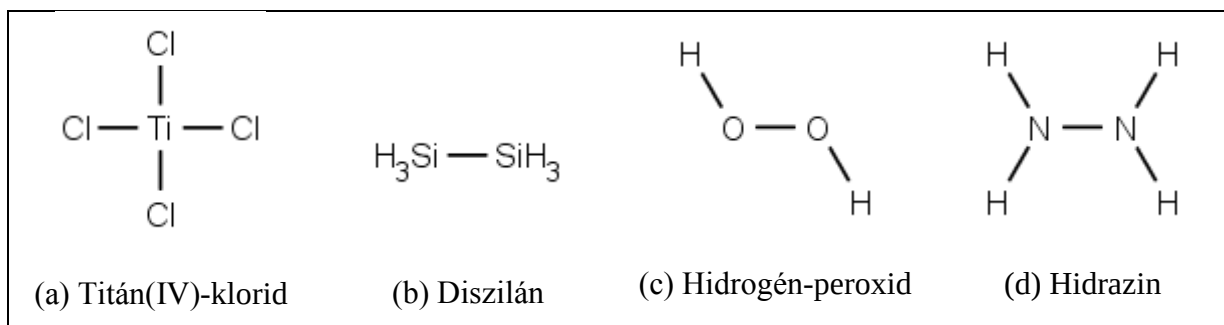
A felhasznált vegyületek két csoportba sorolhatóak, így megkülönböztetünk szervetlen és fémorganikus prekursorokat. A fontosabb típusokra az 4.-5. ábrák mutatnak példákat. Mind a két esetben megállapítható, hogy a molekula központi atomja általában a kérdéses atom, amihez a megfelelő ligandumok csatlakoznak. Leválasztás során a központi atom és valamelyik ligandum vagy ligandumok közötti kötések felhasadnak, a molekula szilárd fázisba kerül, a leváló részlet pedig valamilyen melléktermék formájában távozik a rendszerből.

2.3.1. Szervetlen prekursorok

A legrégebb óta alkalmazott anorganikus prekursorok közé tartoznak az elemi állapotú fémek és nemfémek. Előbbire példa a cink vagy mangán, utóbbira pedig az oxigén és a kén. Tuomo Suntola és csoportja már a hetvenes években hozott létre jó minőségű cink-szulfid (ZnS) filmeket elemi állapotú cink és kén prekursorok felhasználásával. [14] Mivel ezekben az esetekben nem csatlakoznak a fématomhoz ligandumok, amiknek távozniuk kell a reakciót követően a felszínről, ezért elemi reagensek használatával nagy tisztaságú filmek állíthatók elő. A nagy kiterjedésű molekularészletek hiánya miatt a sztérikus gátlás minimális, ami növeli az elméletileg elérhető rétegnövesztési sebességet. [20] Az elemi fém prekursorok használatát azonban jelentősen gátolja, hogy illékonyságuk csekély és emiatt csak néhány esetben érhető el a kellő tömegáram – eddig magnéziumot, mangánt, cinket, kadmiumot és higanyt használtak sikeresen, mint elemi fém prekursor. [25]

Aleszkovszkij és Kolsztov az első kísérleteikhez fém-kloridokat használtak reagensként. Így ezek a legelső ALD-prekursoroknak tekinthetőek, amiket azóta is széles körben alkalmaznak, de az elmúlt évtizedben megnőtt az érdeklődés a többi halogenid, főleg a jodidok iránt. [28, 29] Bár a fém-halogenidek többsége szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, intenzív fűtés mellett sem bomlanak számottevő mértékben, így megfelelő tenzió érhető el a leválasztáshoz. Bizonyos fém-halogenidek alacsony hőfokon, akár szobahőmérsékleten is alkalmazhatóak – ilyen például a titán(IV)-klorid [4. ábra (a)] – és

még 750 °C-on sem szenvednek termikus degradációt. [30] Emellett az előállítási költségük is viszonylag alacsony, ami az ipari megvalósításokhoz, méretnöveléshez elengedhetetlen. Könnyen reakcióba vihetőek, elsősorban vízzel, emiatt jól alkalmazhatóak fém-oxid rétegek prekursoraként. Ugyanakkor a halogénatomok nagy elektronegativitása miatt nagy a réteg szennyeződésének esélye és a keletkező melléktermékek – általában hidrogén-halogenidek – erősen korrozívak és kárt tehetnek a kialakítandó anyagban, a szubsztrátban vagy akár a berendezésben is.



4. ábra: Néhány példa (a) halogenid, (b) félfém-hidrid prekursorokra, valamint (c) oxigén- és (d) nitrogénforrásra

A legegyszerűbb ligandumokat tartalmazó vegyületek a hidridek, melyekben a központi atomhoz hidrogének kapcsolódnak. A könnyen hasadó hidrogének általában gond nélkül távoznak a rendszerből, így az elemi prekursorokhoz hasonló tisztaságú vékonyréteg hozható létre. Elsősorban nemfémeket és félfémeket tartalmazó filmek kialakításához használják fel őket és megfelelnek az általános feltételeknek. [31] Ugyanakkor bizonyos esetekben az atomi rétegleválasztás során alkalmazott alacsony hőmérséklet nem elegendő a kemisorpcióhoz, ezért valamilyen aktiválási mechanizmus szükséges. Ilyen például a szilícium hidridjei (szilán: SiH_4 , illetve diszilán: Si_2H_6 [4. ábra (b)]) esetén a hidrogéngyökök létrehozása a reaktortérben. [15] Emellett bizonyos hidrideknél fokozottan számolni kell azok mérgező hatásával, például a foszfin (PH_3), az arzin (AsH_3) vagy a stibin (SbH_3) esetében. Emellett azonban több olyan hidrogén ligandumot tartalmazó vegyület van, amik széles körben elterjedt ALD-prekursorok. Ilyen a víz, a kén-hidrogén vagy az ammónia.

A nemfémes atomok prekursorai döntő többségben szervetlen vegyületek. [4. ábra (c) és (d)] A legtöbb esetben a központi atom beépül a rétegbe, de elemi fémek ALD-leválasztása során kizárólag oxidáló vagy redukáló szerepet töltenek be. Mivel a reakció nem minden esetben elég gyors, ezért bizonyos vegyületek esetén plazmagerjesztést alkalmaznak, hogy a kemisorpció kellően gyors legyen. A legfontosabb nemfémes elemek és az őket hordozó prekursorok:

- *Oxigén:* Vízgőz, hidrogén-peroxid, molekuláris vagy atomos oxigén, ózon
- *Nitrogén:* Ammónia, hidrazin (N_2H_4 , erősen mérgező), aktivált elemi nitrogén

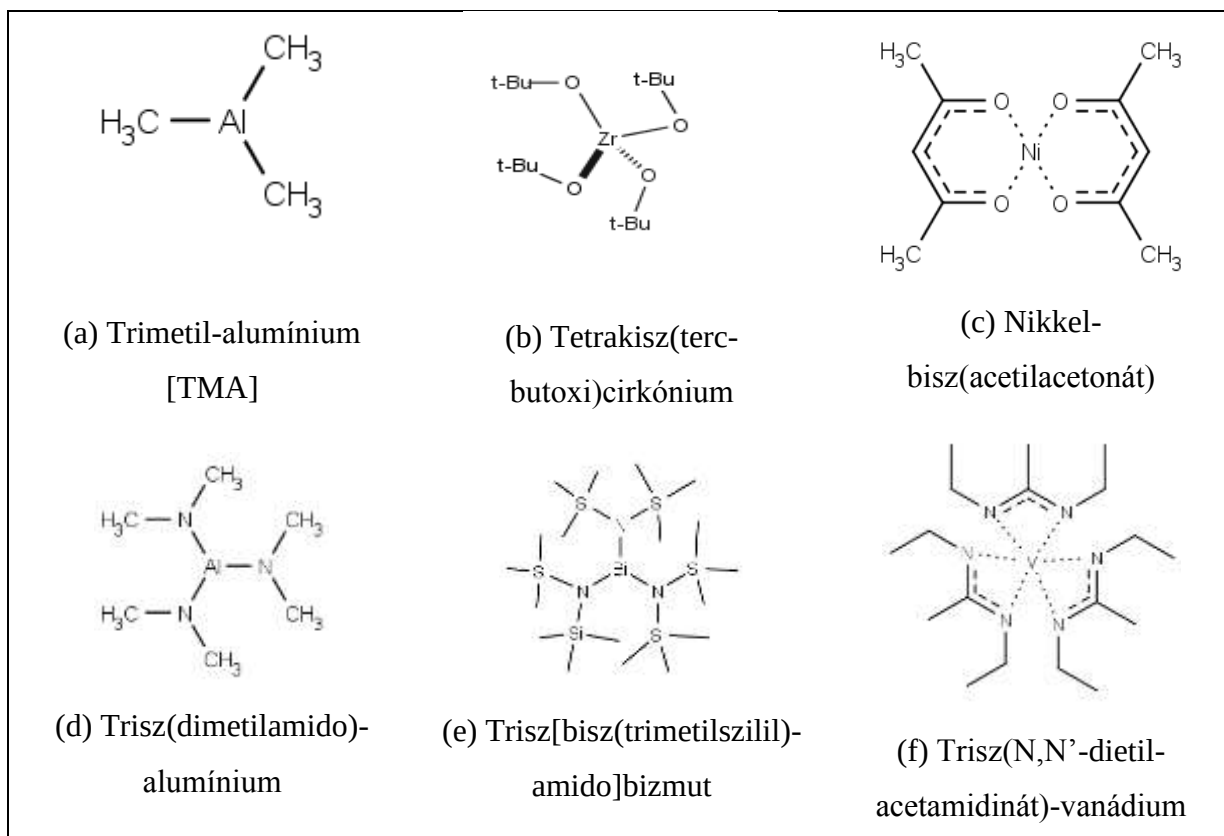
- *Kén*: Elemi kén, kénhidrogén (mérgező, de alacsony szagküszöbvel bír)

Felhasználás szempontjából az ezek a nemfém atomokat tartalmazó vékonyrétegek, azaz a fém-szulfidok, -oxidok és -nitridek a legfontosabbak félvezetőipari és egyéb elektrotechnikai hasznosításuk miatt. Ezek mellett fontos még, de kisebb volumenű a karbidok (mechanikai védőrétegek és diffúziós gátak) és a fluoridok leválasztása. Előbbi esetben elsősorban szerves vegyületeket használnak, utóbbiban pedig főleg fém-fluoridokat. Fluoridtartalmú rétegeket sikeresen hoztak létre szerves fluorid ligandummal rendelkező fém prekursor és ózon együttes használatával is. [26]

2.3.2. Fémorganikus prekursorok

A fémorganikus prekursorok szerkezetére általánosságban jellemző, hogy a kérdéses fém a központi atom, amihez a szerves ligandumok kapcsolódnak. A fématomhoz közvetlenül kapcsolódó atom általában szén, de előfordulnak fém-oxigén és fém-nitrogén kapcsolódások is. [25] Ez a kötés a főcsoportbeli elemek esetén erősen poláros jellegű, az alkálifémek esetén a kis elektronegativitásuk miatt már szinte ionosnak tekinthető. Az átmeneti fémek jellemzően koordinációs kötésekkel alakítanak ki a kapcsolódó csoportokkal. A továbbiakban ismertetett típusokra szolgáltat példát az 5. ábra.

A szerves ligandumokkal bíró ALD-prekursorok első képviselői a fém-alkilek voltak, melyekben a központi atomhoz fém-szén kötésen keresztül kapcsolódnak a szénből és hidrogénből álló molekularészletek. A legelterjedtebben cink- és alumínium-oxid rétegek létrehozására használják őket, ugyanis így közel ideális növekedési sebesség érhető el, és a film igen jó minőségű. Bár ezekben az esetekben a fém-alkilek jó választásnak bizonyultak, ez csak az elemek egy kis csoportjára igaz, más vegyületeknél a bonyolult felületi kémia miatt a ligandumok használata nem kivitelezhető. A speciesek jellemzően igen kisméretűek (például metil-, etil- vagy izopropil csoportok), így a szterikus gátlás minimális. Rendkívül reaktív vegyületek, ami ugyan az ALD szempontjából kedvező, ugyanakkor egyet jelent a bomlékonysággal is – a korábban említett alumínium-oxid egyik prekursora, a trimetil-alumínium $[Al(CH_3)_3]$, 5. ábra (a)] 300 °C fölött bomlik. [32] Emellett illékony pirofóros anyagok, azaz levegővel érintkezve spontán öngyulladásra képesek, kezelésük megfelelő körülményeket igényel.



5. ábra: az ALD fémorganikus prekursorai. (a) Fém-alkilek, (b) alkoxidok, (c) β -diketonátok, (d) alkilamidok, (e) szililamidok és (f) amidinátok

A kilencvenes évektől kezdődően terjedt el a fém-alkoxidok használata. Bár ezt követően számos eljárást kidolgoztak a segítségükkel, manapság már ritkán használják őket, szerepük elsősorban háromkomponensű filmek előállításánál jelentős. [33] Korlátozott felhasználásuk oka az, hogy kevés fém prekursoraként alkalmasak atomi rétegleválasztásra – elsősorban a titáncsoport (titán, cirkónium, hafnium) és a vanádiumcsoport (vanádium, nióbium, tantál) alkoxidjait alkalmazzák. [19, 30] Ezek a vegyületek hevesen reagálnak vízzel, így oxidrétegek létrehozására kiválóak. Ugyanakkor a stabil fém-oxigén kötés miatt más típusú filmek egyáltalán nem vagy csak lassú növekedés mellett alakulnak ki. Reakciójuk során alkoholok képződnek melléktermékként és ezek adszorpciója a szubsztrátfelület elszennyeződéséhez vezethet. Például cirkónium-oxid leválasztásakor vizet és tetrakis(terc-butoxi)-cirkóniumot [5. ábra (b)] használva 8 mólszázaléknyi hidrogént és két mólszázaléknyi szenet találtak szennyeződésként a termékben. [34] A fém-alkoxidok legnagyobb hátránya a termikus degradáció, ami már viszonylag alacsony hőmérsékleten megindul. A ligandumok módosításával stabilizálhatóak a molekulák, ez azonban a vegyület oxidképzését lassítja. Matero és munkatársai a már említett cirkónium-prekuzort módosították: két terc-butoxicsoportot cseréltek két dimetilamino-etoxi-csoportra. Az

elektron-donor dialkil-amin-csoport beépítése a vegyület stabilizálódását eredményezte a rétegnövekedés minimális lassulása mellett. [35]

Az atomi rétegleválasztásban problémát jelent az elektropozitív alkáli és alkáli földfémek vékonyrétegeinek kialakítása, mivel a prekursorok szerkezetileg alkalmas vegyületeik nem elég illékonyak. Ezt a hiányt igyekeztek pótolni a β -diketonátok alkalmazásával [5. ábra (c)]. Viselkedésük hasonló a fém-alkoxidokéhoz, ám azoknál univerzálisabbak. Több fém prekursoraként alkalmazhatóak és az oxidok mellett szulfidok, fluoridok és elemi fémek is leválaszthatóak velük. Ugyanakkor a nitridrétegek létrehozása a diketonátokkal is problémás, ami itt is a fém-oxigén kötés erősségére vezethető vissza. Ezen vegyületek legnagyobb hátránya a nagy méretük, ami jelentős szterikus gátláshoz vezet [36] és növeli a szennyeződés mértékét is. Egy ezzel kapcsolatos kutatás során Putkonen és társai ittrium-oxid (Y_2O_3) β -diketonát-prekursorból történő leválasztása során 2-2 mólszázalék szenet és hidrogént detektáltak a létrehozott rétegben. [37]

A fémorganikus prekursorok egy viszonylag új, izgalmas csoportja a fém-nitrogén kötést tartalmazó vegyületek. Ide tartoznak az 1990-es évek óta vizsgált alkilamidok és szililamidok [5. ábra (d)(e)], valamint a 2003 óta tanulmányozott amidinátok [5. ábra (f)]. Az előbbi két vegyületcsalád nagy előnye, hogy az oxidok mellett nitridek [38] és szelenidek leválasztására is alkalmasak. Ugyanakkor termikus stabilitásuk limitált és a szililamidok esetén fennáll a szilícium szennyezőként való megjelenésének esélye. Az amidinátok egy viszonylag új csoportját alkotják az ALD prekursorainak, így ismert felhasználásaik száma limitált, de már számos elem esetén folytattak velük kísérleteket [25] és ígéretes reagensnek tekinthetők az oxidok mellett szulfidok, nitridek és elemi fémek leválasztásához is.

2.4. A nukleáció jelentősége

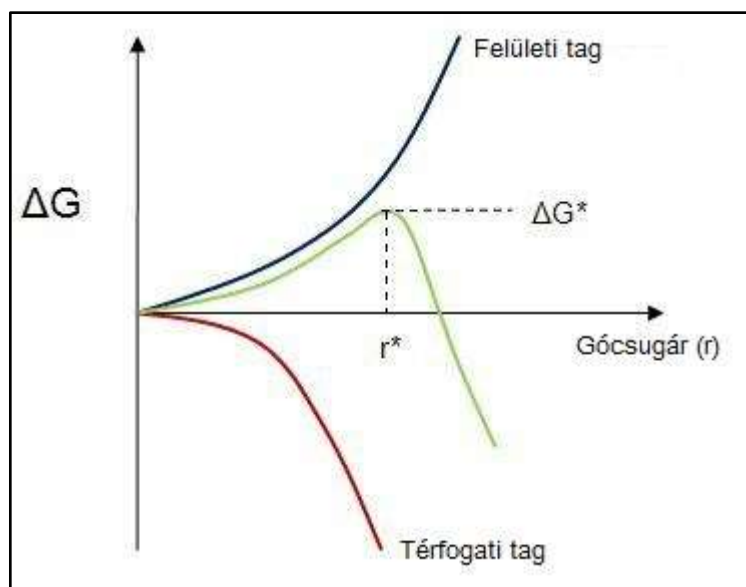
A nukleáció egy új fázis kialakulásának első, erősen lokalizált szakasza. Az elsőrendű fázisátmenetek közé tartozik, azaz az új fázis létrejövetelét hőeffektus kíséri. Tipikus hétköznapi példa erre a felhők képződése, ahol a lehűlő levegő páratartalma a légtér szilárd szennyezőin kondenzálódik. Mechanizmus szempontjából megkülönböztethetünk homogén és heterogén, a kezdeti közeg halmazállapota alapján pedig gőz- és folyadékfázisú nukleációt.

Homogén nukleáció során az új fázis a termodinamikai szempontból egyenmű régi fázis belsejében megy végbe. A folyamat hajtóereje a rendszer szabadentalpiájának csökkenése, aminek egyik lehetséges közelítése a cseppmodell, amiben a létrejövő fázis viselkedését egy gömb alakú csepp tulajdonságain keresztül vizsgáljuk. A nukleációs

folyamat szabadentalpia-változását két tagra bonthatjuk. [39] A térfogati tag azt az átmenetet jellemzi, amikor az anyag a metastabil régi fázisból a kialakuló új fázisba kerül át. Ez telített rendszerek esetén a szabadentalpia csökkenésével jár, ez a folyamat fő hajtóereje. A felületi tag a határfelület kialakulását jellemzi. Mivel két fázis határán a molekulák kölcsönhatási környezete más, mint a tömbfázisban, ezért a felület többletenergiával bír, azaz ez a tag a szabadentalpiát növeli. Azokban az esetekben indulhat meg a nukleáció, amikor a két ellentétes folyamat együttese a szabadentalpia csökkenését eredményezi. Az ezt leíró egyenlet általános alakja az egy molekulára jutó változásra felírva [39]:

$$\Delta g = \Delta g_{fel} + \Delta g_{terf} = 4\pi r^2 \alpha - \frac{2}{3} \frac{\pi r^3}{\Omega} \Delta \mu \quad (3)$$

Ahol r a kialakuló gömbszerű fázis sugara, α a határfelületi feszültség, Ω pedig az egy molekulára jutó térfogat, $\Delta \mu$ a kémia potenciál-különbség a két fázis között. Amennyiben a szabadentalpia változását a nukleációs mag sugarának függvényében ábrázoljuk [6.ábra] láthatóvá válik, hogy a szabadentalpia megváltozása kis gócsugarak esetén pozitív értéket vesz fel, azaz itt az új fázis kialakulása nem zajlik le. Ebben a tartományban nukleációt csak külső munkavégzéssel [39] vagy a folyamat heterogénné tételével érhetünk el. A maximumhelyet követően a gócnövekedés spontán folyamattá válik, megindul az új fázis makroszkopikussá válása. A szélsőértékhez tartozó sugár az úgynevezett kritikus gócméret.



6. ábra: A cseppmodellt leíró egyenlet ábrázolása homogén nukleáció esetén. ΔG^* a folyamat aktiválási energiagátja, r^* a kritikus gócméret. Forrás: [40]

A heterogén nukleáció azt jelenti, hogy az új fázis létrejötte valamilyen, már meglévő határfelületen megy végbe. Ez lehet szennyeződés vagy a rendszert tartalmazó tároló fala is, de ilyen a kristályosításnál alkalmazott oltókristály vagy a rétegleválasztási technikák esetén a

szubsztrátfelület. A jelenség a homogén nukleációt leíró cseppmodellhez hasonlóan tárgyalható, ugyanakkor figyelembe kell venni, hogy három fázis viszonyát vizsgáljuk. Így az ezek között fennálló összes határfelületi feszültségtagot figyelembe kell venni a 3. *egyenlet* felírásakor. Az egyenlet egy folyadék-szilárd fázisátmenetre [41]:

$$\Delta g = \Delta g_{fel} + \Delta g_{tér} = 4\pi r^2(2\alpha_{lc} + \alpha_{sc} - \alpha_{ls}) - \frac{2/3 \pi r^3}{\Omega} \Delta \mu \quad (4)$$

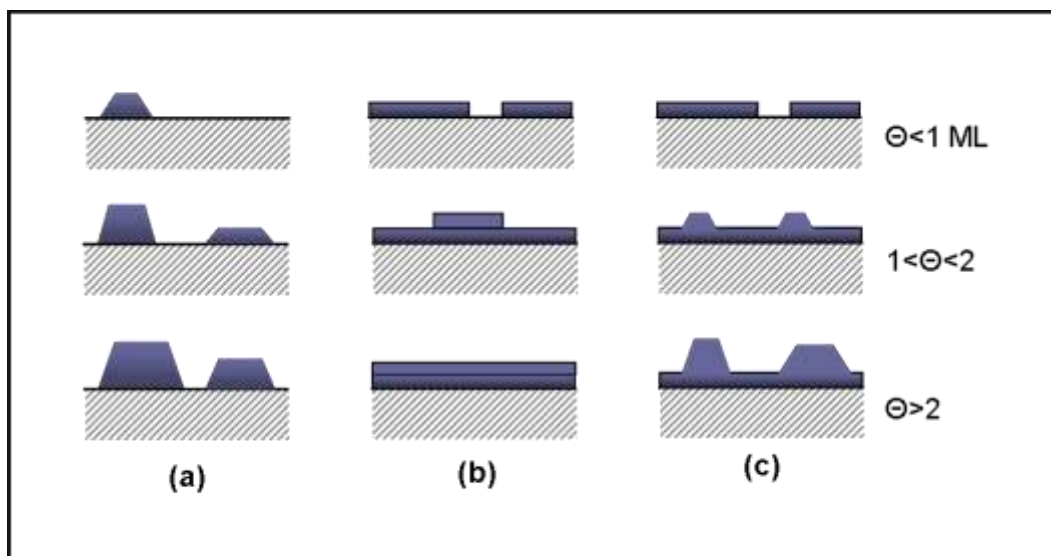
A határfelületi feszültségek indexei a folyadékfázist (liquid – l), a nukleációval létrejövő kristályt (crystal – c) és az ennek helyet adó szubsztrátfelületet (substrate – s) jelölik. A folyadék-szubsztrát határfelületre vonatkozó tag negatív előjelének az az értelme, hogy a kérdéses határfelület megszűnik, így ez a szabadentalpia csökkenésével jár. A két egyenletet összehasonlítva levonható az a következtetés, hogy a határfelületi feszültségek nagyságának függvényében a heterogén nukleáció a homogénhez képest rendelkezhet kisebb vagy nagyobb energiagáttal is. Azonban általánosságban elmondható, hogy a tömbfázistól idegen felület jelenléte csökkenti a termodinamikai gátlást.

Az előbbi kijelentés különösen igaz, ha a felület úgynevezett aktív kötőhelyekkel rendelkezik. Az aktív kötőhely egy olyan része a szubsztrát felületének, ahol a heterogén nukleáció aktiválási energiája kisebb, ezért itt a megkötődés valószínűsége nagy. Ennek oka lehet valamilyen fizikai, szerkezeti eltérés, például eltérő anyagi minőségű vagy kristályszerkezetű felület, de lehet kémiai reakció is [8]. Ilyenkor a heterogén reakció során kialakuló kötésből származó energianyereség az oka az aktiválási gát csökkenésének. Ez a jelenség a fő oka annak, hogy a kémiai rétegleválasztási módszerek jellemzően alacsonyabb hőmérsékletet igényelnek a fizikaiaknál.

2.4.1. A vékonyréteg-növekedés mechanizmusa

A vékonyrétegek leválasztása során három tipikus növekedési mechanizmust figyeltek meg [7. *ábra*]. Az, hogy ezek közül melyik zajlik le, az elsősorban a szubsztrát és a leválasztott film anyagi minőségének és kristályszerkezetének függvénye. Az úgynevezett *Volmer-Weber* (VW) mechanizmusú, háromdimenziós növekedés akkor valósul meg, ha a felület és a létrejövő szilárd fázis közötti kölcsönhatás gyengébb, mint az egyes fázisokban kialakuló. Ennek az a következménye, hogy a növekedés nem filmszerű, az anyag szigetes formában válik le és így növekszik. [7. *ábra* (a)] Bár hosszú távon ezek a képződmények növekedésük révén összeolvadnak, és folytonos réteget alkotnak, ennek felülete érdekesebb lesz, mintha eleve folytonos növekedéssel jött volna létre és más tulajdonságai is eltérőek lesznek.

A VW növekedési mechanizmus tipikus esete az atomi rétegleválasztásban a fémek nukleációja oxidos felületeken. Ezen folyamatok esetén a nukleáció csak nagyon nehezen megy végbe és tipikusan klaszterek alakulnak ki. Például volfrám ALD leválasztása során – ami jellemzően volfrám-hexafluorid (WF_6) és diszilán (Si_2H_6) reakciójával történik – azt tapasztalták, hogy oxidfelületeken nagyjából hat ciklus alatt fejeződik be a nukleáció. A felületi reaktív csoportok telítődését követően a szigetek növekedése következik, majd az összefüggő réteg kialakulását követően állandó növekedési sebesség érhető el. [31] Ugyanakkor ez a kezdeti szakasz rövidíthető valamilyen többletenergia segítségével [42], például plazma alkalmazásával. A Frank – van der Merwe (FvdM) típusú vagy kétdimenziós növekedés feltétele, hogy a szubsztrát és a prekursor molekulák kölcsönhatás erősebb legyen, mint az egyes tömbfázisok belsejében hatók. Ilyenkor a tökéletes nedvesedéséhez hasonló folyamat játszódik le atomi szinten. A leválasztott, új szilárd fázis molekulái teljesen beborítják a felületet, monomolekuláris filmet kialakítva és csak ezt követően indul meg a második réteg növekedése. [7. ábra (b)] Amennyiben összefüggő film létrehozása a cél, az ilyen mechanizmussal növekedő réteg felületi érdessége, kristálytani és egyéb tulajdonságai a legelőnyösebbek. Ugyanakkor a tökéletes molekuláris rétegződés csak a legritkább esetekben valósul meg az ehhez szükséges rendkívül erős szubsztrát-prekursor kölcsönhatás miatt. Amennyiben ez az intenzív interakció megvalósul, a kétdimenziós növekedés a többihez képest kezdetben jelentős energianyereséget jelent, ami az első molekuláris réteg létrejöttének köszönhető. Az ezt követő leválasztási ciklusok során a szabadentalpia már kevésbé, aszimptotikus jelleggel csökken. [43]



7. ábra: Növekedési mechanizmusok, a felületi borítottság (Θ) hatása. [ML – molecular layer – molekuláris réteg]
(a) Volmer-Weber (VW), (b) Frank - van der Merwe (FM) és Stranszki - Krasztanov (SK). Forrás: [44]

A Frank és van der Merwe által leírt elméleti modell feltételezi, hogy a kialakuló új fázis pszeudomorf³ a szubsztrát kristályszerkezetére nézve és a két kristályos fázis relatív illeszkedési pontatlansága legfeljebb 9% [45]. Ezek az eltérések feszültséget keltenek a felső rétegben, ami az előbb említett határ fölött egy metastabil állapotot eredményez. Ezekben a feszült rendszerekben fordulhat elő a *Sztranszki – Krasztanov* (SK) növekedési mechanizmus. A kezdeti szakaszban kialakuló struktúra réteges, Frank – van der Merwe módban jön létre. Azonban a vastagodó filmben többletenergiát jelentő feszültségek ébrednek, amik diszlokációk⁴ és a felettük kialakuló szigetek révén tudnak csillapodni. [46] Összességében tehát elmondható, hogy az SK mechanizmus egyfajta átmenetet jelent a másik két növekedési forma között. Ugyanakkor bizonyított, hogy bizonyos esetekben – például germánium szilícium felületre történő leválasztása során is ez a fajta növekedés figyelhető meg, azonban a rétegben nem jelentkeznek diszlokációk. Ennek hátterében a molekuláris rétegek elasztikus deformációja áll. [47] A szigetes növekedéshez hasonlóan itt is a felületi érdesség növekedése tapasztalható, ám ilyen irányú változást észleltek akkor is, ha a szigetképződéshez szükségesnél kisebb feszültség ébred a rétegben és a növekedés FvdM jellegű marad. [48]

2.4.2. A nukleáció szerepe az ALD során

Az atomi rétegleválasztás módszere alkalmas a legegyszerűsebb felszínű filmek létrehozására rendkívül jól kontrollálható vastagság mellett még pórusos és strukturált felszíneken is. Ez azonban nem valósítható meg megfelelő nukleáció nélkül. Mivel az ALD során a domináns kötődési folyamat a kemisorpció, ezért a prekursorok körültekintő megválasztása esetén a reakcióban részt vevő molekulák száma csak a pulzusserű bejuttatás hosszától, a gázfázisú reagens parciális nyomásától és a felületi aktív kötőhelyek számától függ [14]. Az első két paraméter a használt berendezésekben jól szabályozható, ezért a megfelelő nukleáció elsősorban az aktív helyek függvénye, ami elsősorban valamilyen, a prekuzorral irreverzibilisen reagálni képes felületi funkciós csoportot vagy hibahelyet jelent, ahol a molekulák kötődni képesek. Ezek száma a nukleációs magok kialakulásának alsó határát jelenti, ami ha nem elégséges, akkor a leválasztás nem vagy csak nagyon lassan indul meg és a kristályszerkezet sem lesz ideális. Ilyen esetekben Volmer-Weber típusú növekedés figyelhető meg. A felület maximális borítottsága egy adott folyamat ciklusai során nehezen határozható meg. Bár adott hőmérsékleten a legtöbb vegyületnek van egy preferált kristályszerkezete, amit felvesz, a leválasztás során a film atomi szintű és makroszkopikus

³ A kristálytanban egy ásvány **pszeudomorf** formában van, ha a kristálya nem a rá jellemző szerkezetet veszi fel.

⁴ A **diszlokáció** a kristályrácsban kialakuló rács hibák és torzulások gyűjtőneve.

defektusokat tartalmazhat. Emiatt a telítettség matematikai modellezése nehézkes. Ideálisan sík felszín és megfelelő számú funkciós csoport esetén ezt az állapotot jó közelítéssel számíthatjuk a prekuzormolekulák szterikus gátlása alapján. Ekkor egy-egy kemisorbeálódott molekula a szorpcióért felelős kötés körüli rotációja miatt egy gömbszimmetrikus térrészt tölt ki. [36] Bár ez a modell csak kevés valós folyamatot ír le precízen, ugyanakkor a segítségével belátható a kisméretű, reaktív ligandumokkal rendelkező prekursorok használatának előnye.

Az elmúlt években fokozott érdeklődés mutatkozott a grafén⁵, illetve a szén nanocsövek⁶ elektronikai felhasználása iránt, ugyanis ezekben az anyagokban az elektronok mobilitása jóval nagyobb, mint a jelenleg széles körben használt félvezető anyagokban. Ugyanakkor ezeken a struktúrákon a vékonyréteg-leválasztás rendkívül problémás a felület inertsége, a funkciós csoportok hiánya miatt. A vizsgálati célokra leggyakrabban használt rendszer az alumínium-oxid növesztése trimetil-alumínium [(CH₃)₃Al, TMA] és vízgőz felhasználásával. A megfigyelések azt mutatják, hogy ebben a folyamatban az Al₂O₃ csak a hibahelyeken képes a nukleációra és a további lépésekben is itt észlelhető növekedés. [49] Azonban a sokkal reaktívabb ózont alkalmazva oxigén-prekuzorként már növekedést tapasztaltak a modellként használt HOPG⁷ hibátlan síkjain is. A tapasztalatok szerint ugyanez a hatás érhető el, ha a felületet a leválasztást megelőzően kezelték ózonnal és ez a felület érdességét sem befolyásolta számottevően. [50] Egy másik lehetséges út a felület funkcionálizálása anélkül, hogy annak tulajdonságai megváltoznának. Ez megvalósítható valamilyen jól adszorbeálódó gáz, például NO₂ használatával [51, 52] vagy tényleges funkciós csoportok, például fluorides csoportok létrehozásával. [53]

A tipikusan nukleációs problémákkal küzdő folyamatok egyike a fémek leválasztása oxidos felületeken. Ennek háttérében elsősorban a nagy határfelületi feszültség áll: a fémek nem nedvesítik az oxidok felületét, hanem jellemzően klasztereket képeznek. [15] Ugyanakkor az elemi fémek vékonyfilmes felhasználására nagy igény mutatkozik, főleg a katalitikus hatású elemek (például Pt) esetén. Ebben a kérdéskörben a W leválasztása a leginkább vizsgált folyamat, melyhez volfrám-hexafluoridot (WF₆) és diszilánt (Si₂H₆) használnak prekuzorként. A két komponens reakciója során a Si₂H₆ redukálja a volfrámot és fluortartalmú melléktermékek képződnek. A nukleáció azonban igen lassú, hozzávetőlegesen

⁵ A **grafén** szénatomok hexagonális szerkezetű, σ-kötések által összetartott, egy atom vastagságú rétege.

⁶ A **szén nanocsövek** a grafénhez hasonló felépítésűek, de atomi réteg helyett atomi falvastagságú, pár nanométer átmérőjű hengerekből állnak.

⁷ A **nagy orientáltságú pirolitikus grafit** (highly oriented pyrolytic graphite – HOPG) a legszabályosabb kristályszerkezetű szintetikus grafit. Szabályossága miatt a grafén tulajdonságainak modellezésére is alkalmas.

10 ciklust követően áll be a konstans 2,5 Å/ciklus növekedési sebesség [31]. Ez az úgynevezett felfutási szakasz azonban rövidíthető többletenergia [15] vagy hosszabb Si_2H_6 pulzusok használatával [54]. Ez a viszonylag lassú növekedés különösen szembetűnő $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminátumok létrehozása során. Ezeket a struktúrákat legfeljebb pár száz nanométer vastagságú rétegek alkotják és bizonyos tulajdonságaik jobbak, mint a kiindulási vegyületeké vagy azok egyszerű keverékéé lenne. Például mechanikailag erős nanolaminátum nyerhető, ha a rétegvastagság kisebb a kristályra jellemző csúszási sík méreteinél. Ha pedig ez a méret, kisebb, mint a fononok⁸ átlagos szabad úthossza, akkor az eredmény egy jó hőszigetelő struktúra. Egy ilyen rendszer létrehozása során azt tapasztalták, hogy az alumínium-oxid nukleációja már az első ALD-ciklusban teljes, a növekedés sebessége egyenletes a fluorid funkciós csoportokkal bíró volfrám felszínén. Ugyanakkor az elemi fém az előbbi esethez hasonlóan 4-10 ciklus alatt ért el az állandó növekedés fázisát. [55]

A nukleáció kérdése kiemelt jelentőséggel bír dielektrikumok⁹, például ZrO_2 vagy HfO_2 leválasztása során, ilyenkor ugyanis jó minőségű, ultravékony filmek létrehozása a cél. Bár a fém-oxid rétegek leválasztása általában energetikailag kedvező, exoterm folyamat, reaktív felületi speciestek hiányában a nukleáció csak nagyon lassan mehet végbe. Ez a hidrogén-passzívált szilícium¹⁰ esetén különösen nagy gondot jelent. Ezen az inert felületen például a HfO_2 növesztése során 25-30 ciklus szükséges az egyenletes növekedési sebesség eléréséhez [56]. Ugyanakkor ezeknek a vegyületeknek a leválasztása oxidfelületeken gyorsan, felfutási szakasz nélkül lezajlik, tehát az előbb említett nukleációs nehézség egy SiO_2 -réteg közbeiktatásával kiküszöbölhető. Ennek hátterében az eltérő felületi kémia áll: az oxidréteg felszínén található sziloxánkötések (-Si-O-Si-) és szilanolcsoportok (-Si-OH) könnyen elreagálnak a fémorganikus prekursorokkal [18].

Ugyanakkor érdemes megjegyezni, hogy bizonyos esetekben nincs szükség kémiai reakcióra a rétegnövekedés megindulásához. Al_2O_3 pórusos polimer szubsztátokra történő leválasztása során azt tapasztalták, hogy az inert felület ellenére megindult az oxid leválása, ami feltehetőleg a pórusokban található vízgőznek köszönhető. [10]

⁸ A **fonon** a szilárd testet alkotó atomok rezgési átmeneteinek energiakvantuma.

⁹ **Dielektrikumnak** nevezzük azokat az anyagokat, melyben a szigetelőkhöz hasonlóan elektromos erőter hatására nem folyik áram, ellenben polarizáció megy végbe, ami csökkenti a külső erőter hatását.

¹⁰ A **hidrogén-passzívált szilícium** készítésekor a Si felszínén található natív oxidréteget HF-dal maratják le. Így a felületi atomok is teljesen koordináltak lesznek és hozzájuk csak Si- és H-atomok kapcsolódnak.

2.4.3. Cink-oxid nukleációja szilícium szubsztráton

A cink-oxid egy széles körben tanulmányozott és alkalmazott n-típusú félvezető vegyület, amely széles tiltott sávval és nagy elektronmobilitással bír. [57] Az ebből készülő vékony filmek igen stabilak és jó fényáteresztők a látható és ahhoz közeli tartományban. Így kiválóan alkalmas kijelzők és napelemek készítésére. Felhasználható még fényemittáló és lézerdiodák alkotójaként és egyéb mikrotechnológiai alkalmazásokban is, valamint vékonyréteg és nanorúd formában szenzorikai célokra is. ZnO-nanorudak segítségével hoztak létre hidrogéngázra szelektív érzékelőt, aminek alsó mérési határa 10 ppm közelében van. [58] Atomi rétegleválasztás során a reakció hőmérsékletének gondos megválasztásával és Al adalékolásával optikai és vezetési tulajdonságai, valamint kristályszerkezete könnyen befolyásolható. Általánosságban elmondható, hogy alkalmazási területei és a felhasználásának módjai nagyban hasonlítanak a gallium-nitridéhez. Ennek háttérében a hasonló tulajdonságaik mellett a ZnO azon előnyös tulajdonsága áll, hogy ellenálló a nagyenergiájú sugárzásokkal és a kémiai marással szemben.

Cink-oxid nukleációja natív oxidréteggel rendelkező szilícium esetén a már korábban említett okok miatt viszonylag könnyen végbemegy. A leválasztásra leggyakrabban dietil-cinket használnak $[(C_2H_5)_2Zn, DEZ]$ és valamilyen oxigénprekurzort, ami a legtöbb esetben víz, vagy H_2O_2 vizes oldata. Ezek mellett még folytattak kísérleteket dimetil-cink $[(CH_3)_2Zn, DMZ]$ és cink-diacetát prekursorokkal is, viszont ezek nem bizonyultak megfelelőnek. Előbbi esetében a kristálytani szerkezet befolyásolása, utóbbiban pedig a kisebb illékonyság okozza a gondot, ráadásul a felület érdessége is jelentősen nagyobb. [59] A DEZ / H_2O folyamat ALD-ablaka viszonylag alacsony hőmérsékleten helyezkedik el. Bár ennek határai cikkenként igen eltérőek, a felső minden esetben $300\text{ }^\circ\text{C}$ alatt van és sikeresen választottak le jó kristályszerkezetű ZnO-ot $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on is az úgynevezett áramlásmegszakításos módszerrel [9]. Így lehetőség nyílik biológiai minták, polimerek és hőérzékeny szerves anyagok felületén cink-oxid leválasztására. Utóbbi különösen fontos az organikus napelemek gyártásához, melyek meglehetősen költséghatékony és jól befolyásolható tulajdonságú rendszerek. Az egyik leggyakrabban alkalmazott prekursorpáros a DEZ/víz rendszer, mivel már ez az oxigénforrás is megfelelő reaktivitást eredményez és a szubsztrátfelület oxidációja minimalizálható. A széleskörű felhasználása miatt a reakció mechanizmusa is tanulmányozott és jól ismert. Az egyes lépések bruttó reakcióit az (1) és (2) egyenletek írják le. A folyamat modellezésével nyert adatok alapján mind a két részreakció exoterm jellegű, önként lezajló folyamat. [16] A modell leírja a vicinális és geminális szilanolcsoportok viselkedését.

Ezekben az esetekben a DEZ a bekötődés után vagy a közeli második hidroxilcsoporttal reagálva megszakítja a részreakciók további láncolatát vagy a következő impulzusban érkező vízmolekulával reagálva a réteg további épüléséhez járul hozzá. Bár az utóbbi folyamat kinetikai szempontból gyorsabb, az előbbi időben hamarabb következhet be az öblítési fázis miatt, így általában ez a preferált útvonal.

Mint az látszik, a ZnO nukleációját alapjaiban befolyásolják és elősegítik a natív oxidréteg felületén található hidroxilcsoportok. Ezek jelentik a fém-oxid fázis kialakulásnak kiindulási pontjait. Az irodalomban széles körben tárgyalt megfontolásokat és a növekedésre jellemző Volmer-Weber mechanizmust is figyelembe véve belátható, hogy a nukleációs magok számának növelése jótékony hatással van a kialakuló réteg tulajdonságaira. Ugyanakkor a szakirodalomban nem tisztázott kérdés, hogy a szilícium szubsztrát felszínének megfelelő kezelése mennyiben befolyásolja az ALD-folyamat lejátszódását. Ez az oka annak, hogy kísérleteim középpontjában a szilanolcsoportok mennyiségének növelése áll, melyhez különböző módszereket használtam fel.

3. Kísérleti rész

3.1. A kísérletek célja

Atomi rétegleválasztás során a fém-oxidok szilíciumon végbemenő nukleációja a szakirodalom szerint a natív oxidréteg felületi hidroxilcsoportjai révén megy végbe. A kísérleteim fő célja ezek számának növelése, ezáltal a nukleáció elősegítése volt a DEZ/H₂O prekursorokkal végzett ZnO-leválasztás során és olyan módszerek keresése, amikkel minél kevesebb ciklussal összefüggő réteg alakítható ki. Ehhez a szubsztrátokat több, különböző felületmódosítási eljárásnak vetettem alá: két különböző minőségű, reaktív specieseket tartalmazó plazmát használtam plazmamaró készülék segítségével, illetve piranha oldatot is alkalmaztam. Az így hidroxilált minták hidrofilítását vízcsepp peremszögének mérésével vizsgáltam. A kezeléseket követően a minták vízbe kerültek, elősegítendő a hidroxilációt. Az egyes mintákon 5, illetve 10 ciklusos ZnO rétegleválasztást hajtottam végre, majd a kész minták morfológiáját vizsgáltam atomerő mikroszkóppal. Ebből a nukleáció folyamatára, a nukleációs helyek számára következtethetünk. A mintákra hidrotermális úton cink-oxid nanorudakat növesztettem, amik szelektíven a ZnO-szigeteken növekednek. Ezek méretét és mennyiségét pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányoztam. A nanorudak mennyisége közvetve szintén a nukleációs helyek számáról ad információt. Ezekkel a módszerekkel tanulmányoztam még az első ciklus tízszeresére növelésének hatását a nukleációra az egyes esetekben, valamint a felületkezelések hatását más fémoxidok, nevezetesen alumínium-oxid és titán-dioxid növesztése esetén is megvizsgáltam.

3.2. Felhasznált anyagok

3.2.1. Dietil-cink

A dietil-cink [diethylzinc, DEZ] egy fémorganikus vegyület, összegképlete: $(C_2H_5)_2Zn$, moláris tömege 123,50 g/mol. Szobahőmérsékleten színtelen folyadék, olvadáspontja -28 °C forráspontja 117 °C. A fém-szén kötés miatt rendkívül reaktív, pirofóros anyag, levegővel spontán öngyulladásra hajlamos, ezért a legtöbb esetben csak inert atmoszféra alatt szabad vele dolgozni. A felhasznált DEZ-et és az ALD-be szerelhető túszelepes acél tárolót a Strem Chemicals Inc. gyártotta.

3.2.2. Trimetil-alumínium

A trimetil-alumínium [trimethylaluminium, TMA] egy organikus alumíniumvegyület. Összegképlete $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, de folyadék- és gőzfázisban hajlamos dimerizációra. Moláris tömege 72,09 g/mol (monomer), szobahőmérsékleten színtelen folyadék, olvadáspontja 15 °C forráspontja 125 °C. Pirofóros, levegővel érintkezve gőzeiből fehér füst keletkezik. A TMA-t az alumínium-oxid egyik prekursoraként alkalmaztam.

3.2.3. Titán-izopropoxid

A titán-izopropoxid [titanium tetraisopropoxide, TTIP] a titán-dioxid-leválasztáshoz használt fémorganikus vegyület. Összegképlete: $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$. Színtelen, esetleg enyhén sárgás színű folyadék, olvadáspontja 17 °C forráspontja 232 °C.

3.2.4. Piranha oldat

Az általam használt piranha oldat tömény kénsav és 30%-os hidrogén-peroxid 4:1 arányú elegye, de más keverési arányú elegyeket is illetnek ezzel a névvel. [54] Erősen korrozív, oxidáló hatású anyag, ami kiválóan alkalmas szerves szennyeződések eltávolítására. Ez az oxidálóhatás abban is jelentkezik, hogy képes a legtöbb felület hidroxilációjára.

3.2.5. Szilícium

Az ALD-folyamatban használt szubsztrát olyan szilícium volt, ami p-típusú félvezető¹¹ és (1 0 0) Miller-indexszel jellemezhető kristályszerkezetű. Felületén natív szilícium-oxid található. Ez egy vékony, 1-2 nanométeres réteg, ami a szilíciumfelület és a levegő kölcsönhatása miatt jön létre. A Si-lapokat használtam fel szubsztrátként az elvégzett kísérletek során. Mielőtt a hidroxiláció vagy a leválasztás megtörtént volna, a felületet tömény, 90 °C-os salétromsavval és nagy tisztaságú ioncserélt vízzel tisztítottam meg a szennyeződésektől.

3.2.6. Ioncserélt víz

Az oxidatív prekursoraként használt ioncserélt víz ellenállása 5 MΩ, ami az elektrotechnikai alkalmazás miatt lényeges. Emellett a hidroxilációs módszerek utolsó lépésében is ioncserélt vizet használtam.

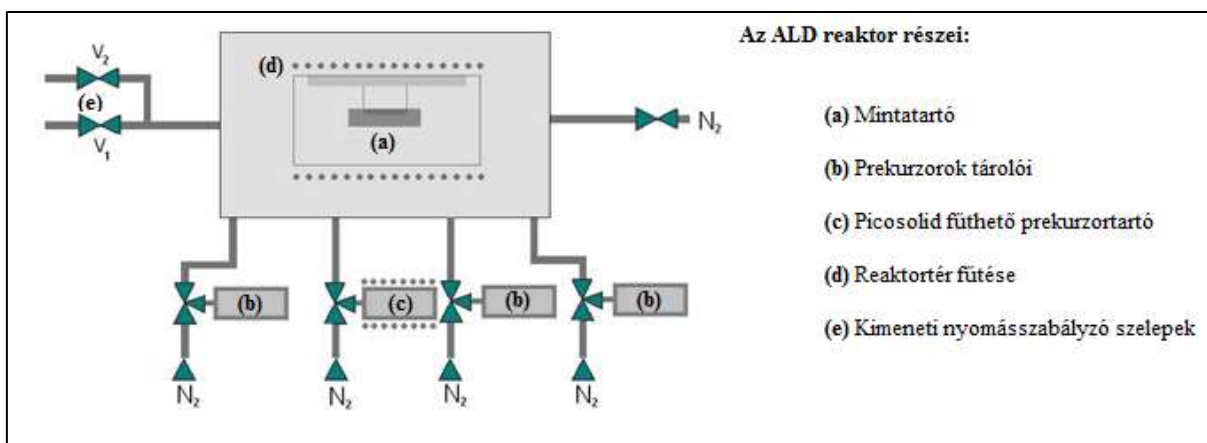
¹¹ A **p-típusú** („pozitív”) **félvezetőkben** az elektronhiányos helyek mennyisége a domináns, ezek „vándorlása” okozza a vezetőképességet.

3.3. Alkalmazott módszerek, készülékek, kísérleti körülmények

A pásztázó elektronmikroszkópos mérés kivételével valamennyi mintaelőkészítést és mérést az MTA MFA Mikrotechnológia osztály tisztaterű laborjaiban végeztem. A levegő szabályozott részecsketartalma csökkenti a mikroelektronikai folyamatok során a szennyeződés valószínűségét és mértékét.

3.3.1. Atomi rétegleválasztó berendezés

Az ALD-hez használt berendezés egy finn Picosun SUNALE™ R-100 típusú reaktor. Ez egy úgynevezett átáramlásos típusú atomi rétegleválasztó, azaz a prekursor molekulákat valamilyen inert vivőgáz – esetünkben 99,999 %-os tisztaságú N_2 – szállítja a reaktortérbe és ez a gáz öblíti a pulzusok között a szubsztrát felszínét. A minták elhelyezésére egy 100 mm átmérőjű mintatartó szolgál. A készülékben használt prekursorok – a TMA, DEZ, TTIP és a víz – saját, manuálisan állítható szeleppel rendelkező tárolójukban találhatók. Helyet kapott még egy Picosolid™ fűthető prekursor tároló is, amit szilárd vegyületek felhasználására alakítottak ki. A mintabevitel manuálisan történik a pneumatikus emelővel ellátott reaktorfedélen keresztül. Rétegleválasztás során a reaktortérben ideális esetben 10-15 mbar nyomás uralkodik, amit egy olajrotációs szivattyú biztosít. A készülék egy úgynevezett termikus ALD-reaktor, azaz a felületi reakció lezajlását egyedül fűtés segíti, mint energiaforrás. A folyamat egyes paramétereit (hőmérséklet, pulzus és öblítés hossza, ciklusszám stb.) egy érintőképernyős egységen keresztül lehet szabályozni.



8. ábra: Az ALD-reaktor sematikus rajza (Forrás: [17])

A reaktorral ZnO -ot, Al_2O_3 -ot és TiO_2 -ot választottunk le a korábban említett prekursorokkal. A normál pulzushossz 0,1 s volt, a fémorganikus vegyületek után 3 s, a vízgőz után 4 s öblítési idővel. Bizonyos esetekben az első pulzusok és öblítések hosszát a

tízszerezésre (1, 30, illetve 40 másodpercre) növeltük. A leválasztási hőmérséklet ZnO esetén 150 °C, Al₂O₃ és TiO₂ esetén 300 °C volt.

3.3.2. Atomerő mikroszkóp (AFM)

Az atomerő mikroszkóp (atomic force microscope – AFM) egy pásztázó tűszondás képalkotási módszer. Alapja a pár nanométer szélességű hegygel rendelkező tű és a vizsgált felület közötti kölcsönhatás. Kontakt módban a tű a felülettel folyamatosan érintkezve követi annak morfológiáját. Ez függőleges mozgáshoz vezet, amit a tű hátoldalán található tükröződő felületről visszaverődő lézersugár helyzetének regisztrálásával mérhetünk. Nonkontakt módban a tűt a rezonanciafrekvenciája közelében rezegtetve „végigkopogtatjuk” vele a felszínt és a nagyobb amplitúdók megjelenése jelzi a morfológiát.

A méréshez az AIST-NT Inc. által gyártott SPM SmartSPM™-1000 típusú AFM-készüléket használtam nonkontakt módban. Az AFM-tűk Budgetsensors Tap300-G típusúak voltak, melyek rezonanciafrekvenciája 55 és 500 kHz közé esik. Ennek pontos helyzetét számítógép segítségével határoztuk meg. A megengedett legnagyobb szkennelési méret 100*100*15 µm, a legnagyobb vizsgálható minta pedig 40*50*15 mm. A mérési eredmények feldolgozásához a Gwyddion nevű szoftvert alkalmaztam. Ez egy ingyenes, kifejezetten a pásztázó tűszondás mikroszkópok által szolgáltatott adatok kiértékelésére fejlesztett szoftver.

Ezzel a módszerrel a felületek leválasztás utáni morfológiáját vizsgáltam, jellemzően 10*10µm-es és 5*5µm-es területeken.

3.3.3. Plazmamaró

A folyamat során a plazmában kialakuló reaktív speciesek – amik lehetnek atomizált vagy különböző ionos állapotba került gázmolekulák – a felület szerves szennyeződéseivel reagálva azt megtisztítják. Emellett az O₂ és a vízgőz reaktív származékai elősegítik a felület hidroxilálódását.

Az előkészítés során két plazmamaró készülékkel is próbálkoztunk, de a 300 W hasznos teljesítményű berendezéssel nem sikerült a kívánt hatást, a felület megfelelő hidroxilációját elérni. A másik készülék esetében a mikrohullámú gerjesztő egység névleges teljesítménye 750 W. Ez utóbbi egy Plasmatic Systems Plasma Preen II-862 típusú egység, ami levegő- és oxigénplazma előállítására is alkalmas. A berendezés belsejében egy vízűtő tárgyasztal található. Amennyiben nem kívánjuk, hogy a szubsztrát töltéssel bíró

részecskével érintkezzen, akkor egy Faraday-kalitkát helyezhetünk fölé, de ezt ebben az esetben nem használtam.

A minták előállítása során levegő- és oxigénplazmát is alkalmaztam. A gerjesztő egység maximális, 750W-os teljesítménye mellett hat percig tartott a kezelés. Ez alatt a nyomás 3 kPa körül volt, a beáramló gáz térfogatárama pedig 2 láb³/óra (56,63 l/h). Ezután a minták 10 percre ioncserélt vízbe kerültek, majd szárítást követően egyből az ALD-reaktorba.

3.3.4. Piranha oldatos kezelés

A megtisztított szilíciumminták 10 percre 80 °C-os piranha oldatba, majd újabb 10 percre ioncserélt vízbe kerültek. A piranha oldat a szerves szennyeződések teljes körű eltávolítása mellett a felület hidroxilációjában is fontos szerepet kap. [60]

3.3.5. Peremszög-mérés

A módosított felületek hidrofilitásával arányos a rájuk cseppentett vízcsepp peremszöge, előbbi pedig a hidroxilcsoportok számával hozható összefüggésbe.

A szilíciumlapokra 5 µl-es desztillált víz-cseppeket helyezve azokról egy nagyfelbontású kamera készített képet.

3.3.6. Hidrotermális növesztés

Hidrotermális ZnO-leválasztás során a szubsztrát egy folyadék-szilárd heterogén reakcióban vesz részt. Ehhez a művelethez 4mM koncentrációban cink-nitrát hexahidrátot $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ és ekvivalens mennyiségű hexametilén-tetramint (hexamin) használtunk. A hexamin a növekvő kristály apoláros oldalain adszorbeálva azokat elzárják a Zn^{2+} -ionok elől. Emiatt a növekedés csak a poláros felületen folytatódhat. Ebben az esetben az ALD-vel létrehozott szigetek oltókristályként funkcionálnak, a rudak növekedése kedvezményezetten ezek felszínén indul meg. Ugyanakkor nem indul meg minden egyes szigeten a folyamat, de a létrejövő struktúrák száma összefüggésbe hozható a VW szigetek mennyiségével.

3.3.7. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp alapelve hasonló a közönséges optikai mikroszkópokéhoz, de fotonok helyett elektromos térben gyorsított elektronok lépnek kölcsönhatásba a felszínnel. Így nagyobb felbontás érhető el.

A készülék egy LEO 1540XB típusú SEM, Schottky-típusú elektronforrással és Gemini lencserendszerrel, amivel százszoros és százezerszeres nagyítás közötti képek jöttek létre. A tárgytávolságot 1,7 és 2,0 mm között változtattuk. A gyorsítófeszültség minden esetben 5 kV volt.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Peremszög mérése hidroxilált Si-felületeken

A mérés során a kezeletlen referenciaminta kivételével valamennyi esetben a folyadékcsepp közel tökéletes terülését figyeltük meg, így a peremszög csak az előbbi esetben volt meghatározható ($\Theta=24,5^\circ$). [9. ábra] Emiatt azonban csak az állapítható meg, hogy az általunk alkalmazott valamennyi módszer hidrofilebbé tesz a felületet, de közöttük így nem tudunk különbséget tenni.



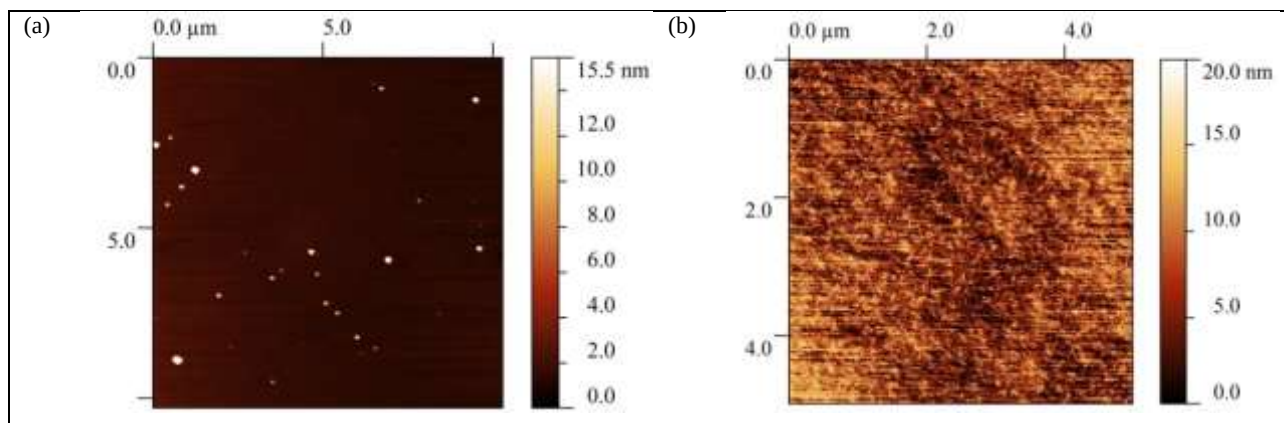
9. ábra: Peremszög meghatározása referencia Si felületen

4.2. Morfológia 5 ciklus ALD után

Az előzetesen megtisztított szilíciumszeletek a felületkezelési lépéseket követően vízbe kerültek, majd szárítás után végrehajtottuk a rétegleválasztást az ALD-reaktorban. Az így elkészített minták morfológiáját AFM-mel vizsgáltam, a mérési adatok kiértékelését a mikroszkóphoz készült programmal és a Gwyddion segítségével végeztem el.

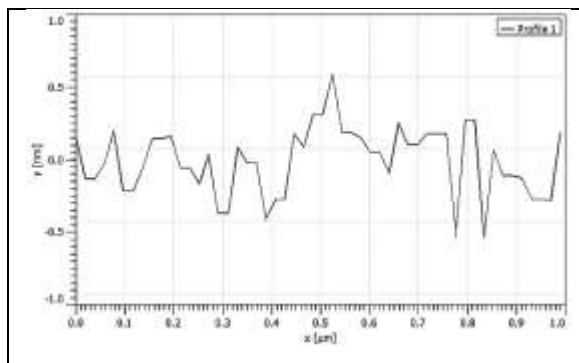
Mivel az atomerő mikroszkóp nem alkalmas az anyagi minőségre vonatkozó információ kinyerésére, ezért a felületre került esetleges szennyeződések elsősorban méretük alapján ismerhetjük fel. A mérés e tulajdonságának másik következménye az, hogy amennyiben kialakul egy folytonos ZnO-réteg, arra csak a felületi érdesség megváltozásából következtethetünk. A felhasznált szilícium felülete igen sima - esetünkben a szoftveresen meghatározott R_q -érték¹² 0,214 nm -, viszont a VW növekedés révén kialakuló összefüggő ZnO-réteg érdessége ennél nagyobb, és szigetes morfológia esetén ez az érték akár több nanométer is lehet.

¹² A felületi érdességet leggyakrabban a magasságértékek négyzetes középértékével (R_q) szokták jellemezni.



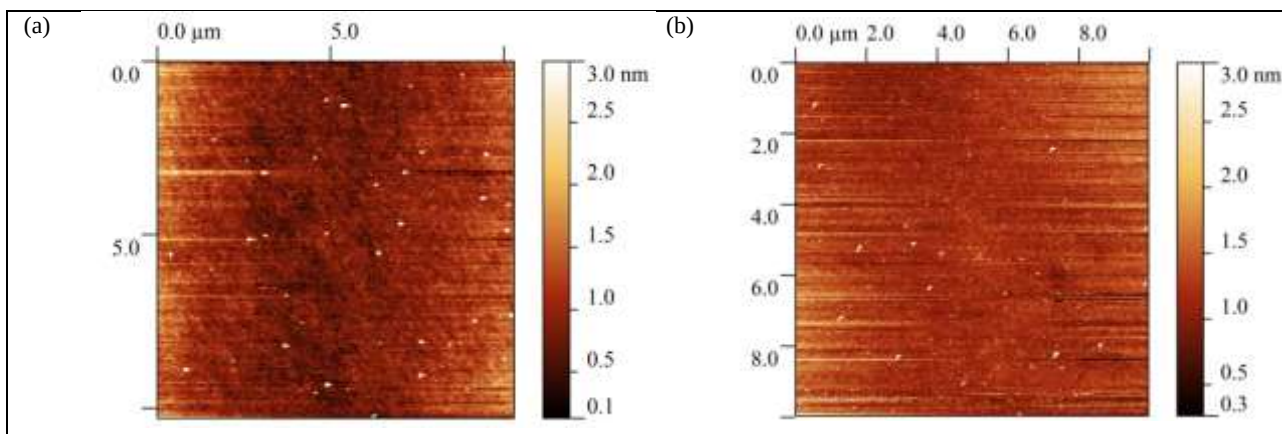
10. ábra: A (a) kezeletlen és (b) piranha oldattal kezelt Si felszíne 5 ciklus ZnO ALD után az AFM-en

A kezeletlen szilícium felületén [10. ábra (a)] jól megfigyelhető, hogy a ZnO ALD során Volmer-Weber mechanizmusú növekedés megy végbe. A nukleáció a felületi hidroxilcsoportokon megindult, azonban a ZnO szigeteket alkot. A piranha oldattal kezelt mintáról készült AFM-felvételen [10. ábra (b)] azonban nem figyelhetők meg olyan jól definiáltan a VW-szigetek, mint az előző esetben. A keresztmetszeti profil [11. ábra] és az R_q értéke (0,32 nm) viszont azt jelzi, hogy a ZnO leválasztása végbement. Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy az ilyen módon létrehozott minta felszínén öt ciklust követően számos kisebb méretű sziget jött létre, melyek egy része összeér egymással.



11. ábra: Keresztmetszeti profil piranhás kezelésen átesett Si felszínéről 5 ciklus ZnO ALD után (AFM-felvétel alapján)

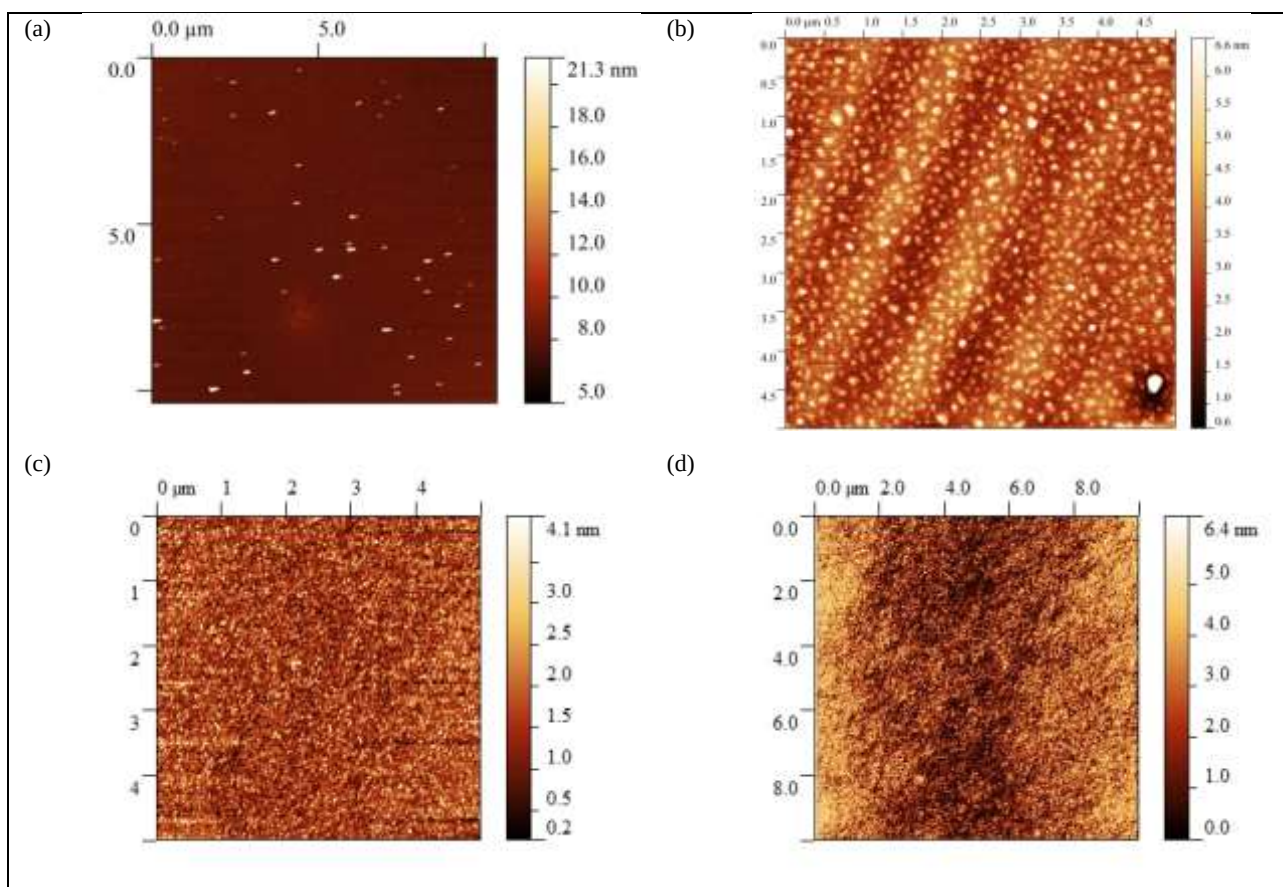
A plazmamarással előkészített minták felszínét AFM-mel vizsgálva szintén a kezeletlen felszínen végrehajtott ALD-hez hasonló növekedés figyelhető meg. Lényeges különbség van azonban a létrejövő szigetek számában és méreteiben. A két, ilyen módon kezelt minta felszínén egyértelműen több sziget alakult ki, ami a hidroxiláció sikerességét jelzi. Emellett az AFM-felvételek alapján [12. ábra (a) (b)] a különböző anyagi minőségű plazmák hatékonysága között is felfedezhető némi eltérés. A levegőplazmával kezelt felszínen több, kisebb sziget alakult ki. (A képek nagyobb változatát a Függelék tartalmazza.)



12. ábra: Az (a) O_2 - és (b) levegőplazmával kezelt minták felszíne 5 ALD-ciklus után (AFM-felvétel)

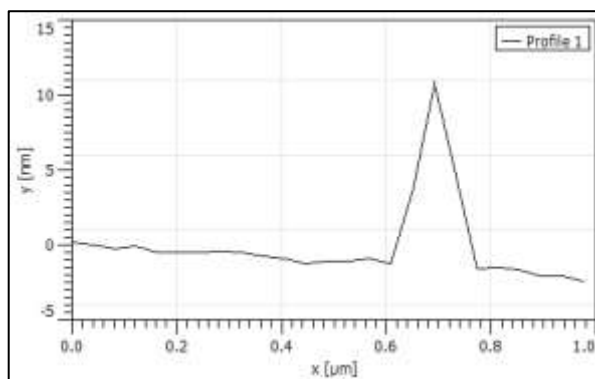
4.3. Morfológia 10 ciklus ALD után

A 10 cikusból álló leválasztás eredményeit a 13. ábra tartalmazza. Mint az várható a ciklusok növekvő számával a kialakult szigetek kiterjedése is nő. Ugyanakkor a két különböző ciklusszámmal létrehozott mintáról készült felvételeket összehasonlítva az is észrevehető, hogy a szigetek száma is növekedett. Ezzel a kérdéssel a 4.4. alfejezet foglalkozik.



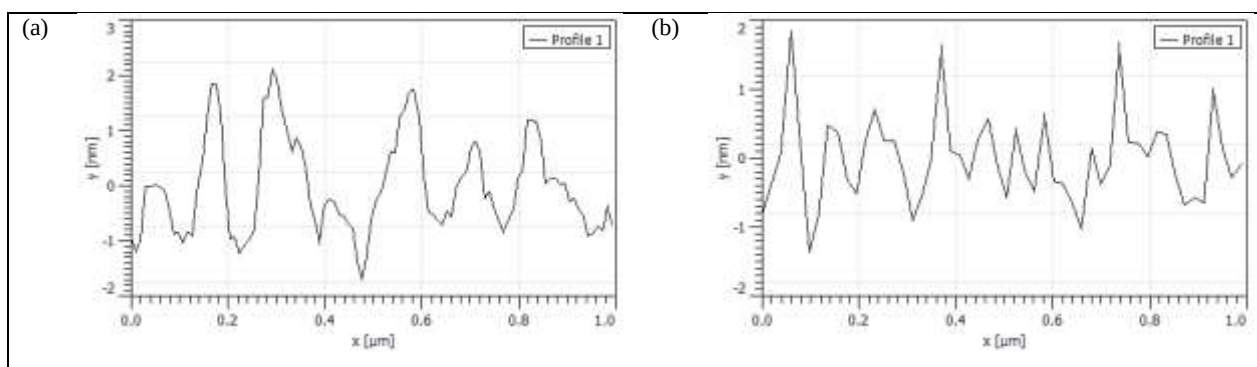
13. ábra: AFM-felvétel a 10 ciklusos ZnO ALD-leválasztás eredményéről. (a) Kezelés nélkül (b) O_2 -plazma (c) Levegőplazma (d) Piranha oldat

A kezeletlen felületen végrehajtott tíz ciklusos ZnO ALD eredménye a 13. ábra (a)-n látható. A további ciklusok hatására a szigetek növekedése folytatódott és a nukleáció újabb funkciós csoportokon is végbement. Emiatt belátható, hogy nem minden felületi hidroxilcsoport reagált el a DEZ-prekurzormolekulákkal az első ciklusok során. Egy tipikus ZnO-sziget keresztmetszetét mutatja a 14. ábra.



14. ábra: Egy ZnO-sziget keresztmetszete 10 ciklus ALD után (AFM-felvétel alapján)

A kétféle plazmás kezelés esetén [13. ábra (c),(d)] egymáshoz hasonlító morfológiát tapasztalunk, ami érthető, hiszen a plazma anyagi minőségén kívül valamennyi lépés összes paramétere megegyező. Ez összhangban áll a plazmával kezelt, öt ciklus ALD-ben részt vett minták esetén megfigyelttel. [12. ábra] Az AFM keresztmetszeti profilok [15. ábra] alapján megállapítható, hogy az oxigénplazmával kezelt minta esetén a diszkontinuitások sokkal jelentősebbek.

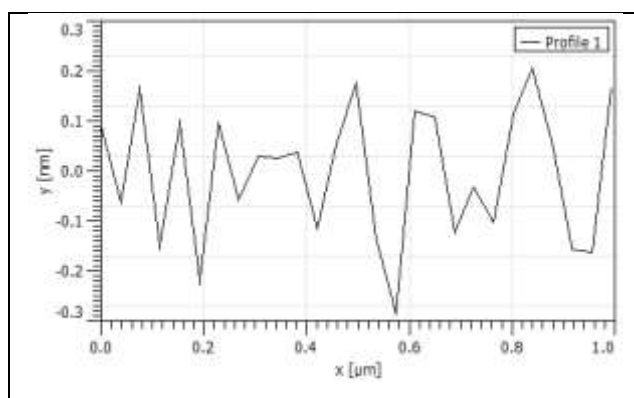


15. ábra: Az (a) O₂-plazmával és a (b) levegőplazmával kezelt minták keresztmetszeti profilja

Ez arra enged következtetni, hogy a kezelés elősegíti a nukleációt, azonban tíz ciklus alatt még nem érhető el folytonos réteg, csupán a szigetek összeolvadása indul meg. Levegőplazma esetén az érdesség növekedett a referenciához képest, de nem olyan mértékben, mint az oxigénplazmával kezelt esetben. Az R_q -értékek az egyes esetekben: a sima szilíciumfelületé 0,214 nm levegőplazmával 0,60 nm, oxigénnel pedig 1,14 nm. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az előbbi esetben a kezdeti ciklusokban a növekedés egyenletesebb volt. Így

itt hamarabb megindult a szigetek összeolvadása, ami további ciklusok esetén egy összefüggő ZnO-réteget eredményezne. Ez pedig a levegőplazma jobb hidroxiláló-képességének a következménye.

A piranha oldatos hidroxiláció széles körben alkalmazott módszer felületek hidrofilebbé tételére. Ezzel összhangban áll az az eredmény, hogy az előbbieken ismertetett módszerekhez képest egy sokkal simább felszínű ($R_q=0,32\text{nm}$) összefüggő réteg alakult ki a tíz ciklus alatt. [16. ábra] Ugyanakkor nem lehet figyelmen kívül hagyni, hogy ez a módszer az erőteljes vegyszeres kezelés miatt növelheti az érdességet [16].



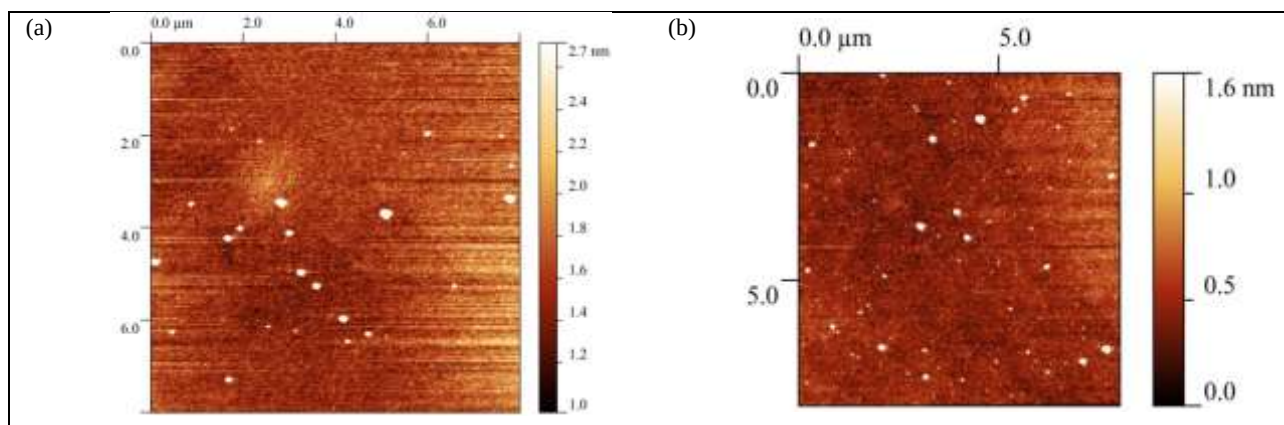
16. ábra: Piranha oldattal kezelt minta AFM-profilja tíz leválasztási ciklus után

A két különböző hosszúságú ALD-leválasztás eredményeinek vizsgálata révén az a következtetés vonható le, hogy általunk alkalmazott módszerek közül a piranha oldatos kezelés a leghatékonyabb hidroxilálási technika. Ezt követi a levegő-, majd az oxigénplazma.

4.4. Az első ciklus hosszának hatása

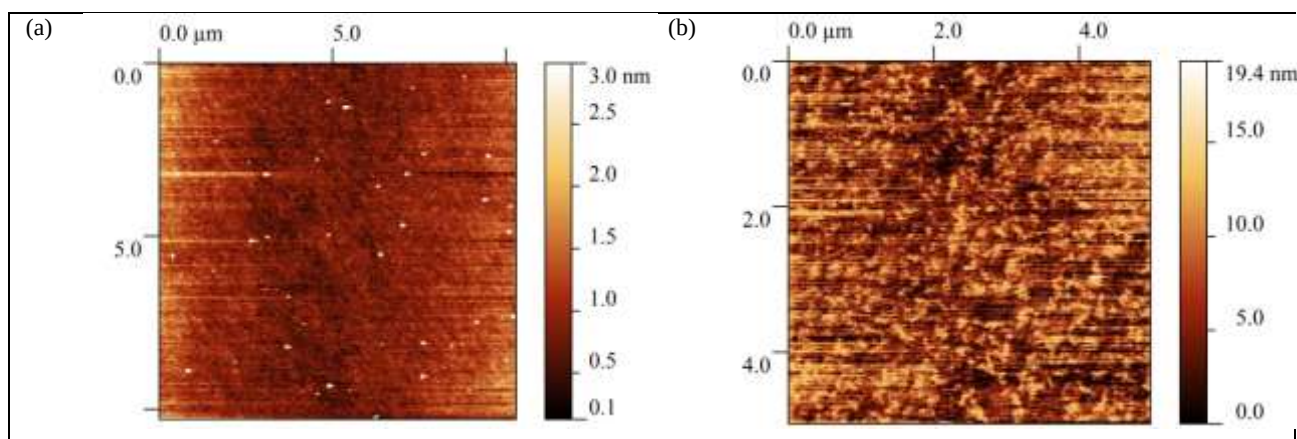
Baji és munkatársai kísérleteik során már vizsgálták az első ciklus hosszának hatását a nukleációra [61]. Munkájuk során megállapították, hogy a kezdeti lépések nem telítették a szubsztrátot prekursor molekulákkal és maradtak szabad funkciós csoportok a felszínen, amiken a nukleáció a későbbi pulzusok során megindulhatott. Ez a szigetek egyenlőtlen növekedéséhez vezet, ami a ciklusok számának növelésével durvább felületű összefüggő réteg kialakulását eredményezi. Ez a jelenség azonban elkerülhető az első ALD-ciklus hosszának növelésével. Így a felületi reaktív csoportok már az első pulzus DEZ hatására telítődnek [61] és a szigetek növekedése egyenletesebbé tehető, ami javíthatja a kialakuló réteg tulajdonságait. Érdemes azonban megvizsgálni, hogy milyen hatással van ez a változtatás a módosított szilíciumfelületeken végrehajtott ZnO ALD-re és hogy a telítés hatása megfigyelhető-e egyáltalán.

A kísérletek során az első ciklusban a prekursor-pulzusok és az ezt követő öblítési lépések hosszát is a tízszeresére növeltük. Ez azt jelenti, hogy az 1 s-os DEZ és víz pulzusokat 30 és 40 s-os öblítési lépések követték az első ciklusban, majd az ezt követő négy, illetve kilenc esetén a korábban ismertetett hosszakat alkalmaztuk (0,1 s pulzus, 3, illetve 4 s öblítés). Ezt követően a morfológia vizsgálata révén összehasonlíthatóak az egyes minták és ennek a módosításnak a hatása is.



17. ábra: Nukleáció kezeletlen felületen (a) öt normál, illetve (b) 1 hosszú + 4 normál ALD-ciklussal (AFM-felvétel)

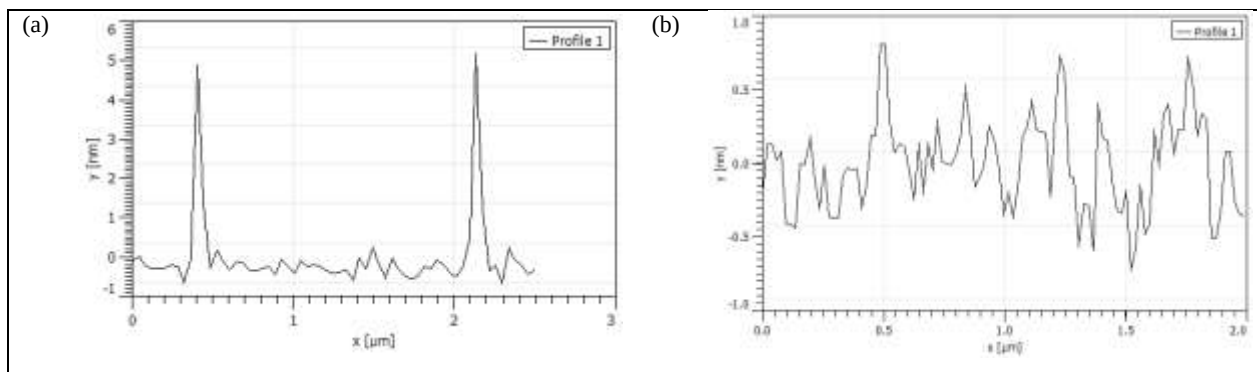
A normál szilícium felszín esetén alkalmazva a fenti módosításokat [16. ábra] az elméleti leírásnak megfelelő jelenség figyelhető meg. A hosszabb első ciklus hatására a nukleáció az első lépésben több helyen képes megindulni, a szigetek száma növekedett. (A képeket nagyobb méretben a Függelék tartalmazza.) Ez a folyamat a felületkezelésen átesett minták esetén is megfigyelhető.



18. ábra: Nukleáció O_2 -plazmával kezelt felszínen (a) normál (b) tízszer hosszabb első ALD-ciklussal (AFM-felvétel)

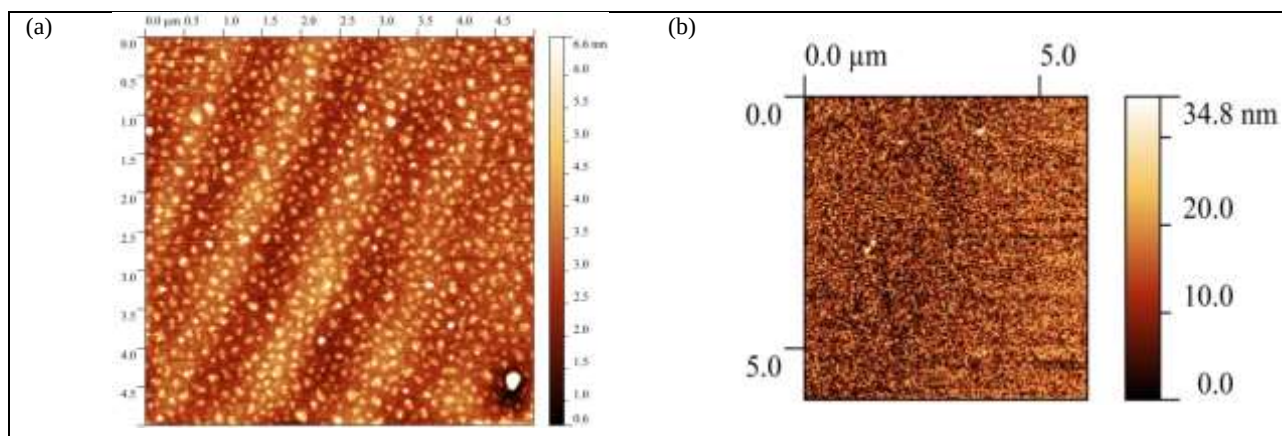
Mivel a módosítás célja a reaktív felületi speciesek számának növelése volt, így várható, hogy a hosszabb első lépés hatása ezekben az esetekben még látványosabb eredményt hoz. Ezt jól szemlélteti az oxigénplazmával kezelt mintán öt ALD-ciklusban leválasztott ZnO példája. Normál hosszúságú ciklusokkal a már korábban leírt növekedés

figyelhető meg. Ugyanakkor a második esetben [18. ábra (b)] merőben eltérő morfológiát tapasztalunk, a ZnO-szigetek száma jelentősen nőtt. A 19. ábrán látható profilok alapján megállapítható, hogy tízszeresére növelt pulzusidő hatására a felületen több helyen indulhatott meg a nukleáció, ami több, de kisebb méretű sziget növekedését idézte elő.



19. ábra: O_2 -plazmával kezelt minta AFM-profilja (a) normál és (b) extra hosszúságú első pulzussal végrehajtott ALD-t követően

Mivel az előbbieken részletezett példákban egyértelműen Volmer-Weber mechanizmusú növekedés ment végbe és a szigetek jól elkülönültek a normál első ciklussal végrehajtott leválasztás során, ezért a különbség a felület morfológiája alapján jól vizsgálható. A 4.3. alfejezetben vizsgált tíz ciklusos leválasztás oxigénplazmával kezelt felszínen alapvetően ZnO-szigeteket eredményezett, azonban ezek összeolvadása már megkezdődött. Emiatt érdemes megvizsgálni a hosszabb első pulzusok hatását ebben az esetben is.



20. ábra: O_2 -plazmával kezelt minta felszíne 10 ciklus ZnO ALD után (a) normál és (b) hosszú első pulzussal (AFM-felvétel)

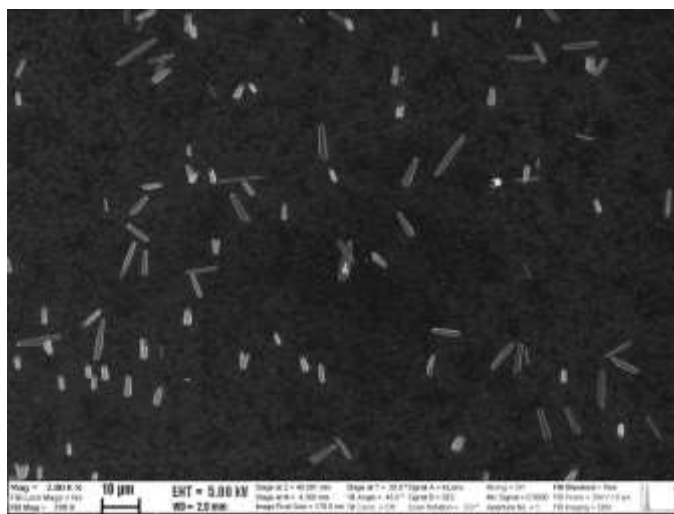
Az AFM-képek alapján az a következtetés vonható le, hogy a hosszabb első ciklusban több szilanolcsoport reagált el a prekuzorral, így jelentősen növekedett a továbbiakban kialakult szigetek száma. A felvételekből nem állapítható meg egyértelműen, hogy a ZnO vajon összefüggő filmet hozott-e létre. Bár az érdesség jelentősen csökkent (R_q értéke 1,14 nm-ről 0,88 nm-re változott), a felület még mindig durvább a piranha oldatos kezelés után létrehozott

mintához vagy a referencia szilíciumhoz képest (0,32 nm, illetve 0,21 nm). Mivel az előbb említett oldattal kezelt minta esetén már öt ciklusban kialakult a folytonos réteg, ezért az AFM nem alkalmas annak további vizsgálatára. A felvételek kiértékeléséhez használt Gwyddion szoftver által számított R_q -értékek: 5 normál ciklussal 0,32 nm, hosszú első ciklussal 0,25 nm. Ebből sejthető, hogy a nukleációt ebben az esetben is elősegítette a hosszabb pulzus és hamarabb alakulhatott ki az összefüggő réteg.

Összességében tehát levonható az a következtetés, hogy a hosszabb első ALD-ciklus elősegíti a nukleáció minél gyorsabb teljes lezajlását a módosított felületű szubsztrátokon is. Ez pedig összhangban áll a korábban a szakirodalomban leírtakkal. [61]

4.5. Hidrotermális leválasztás

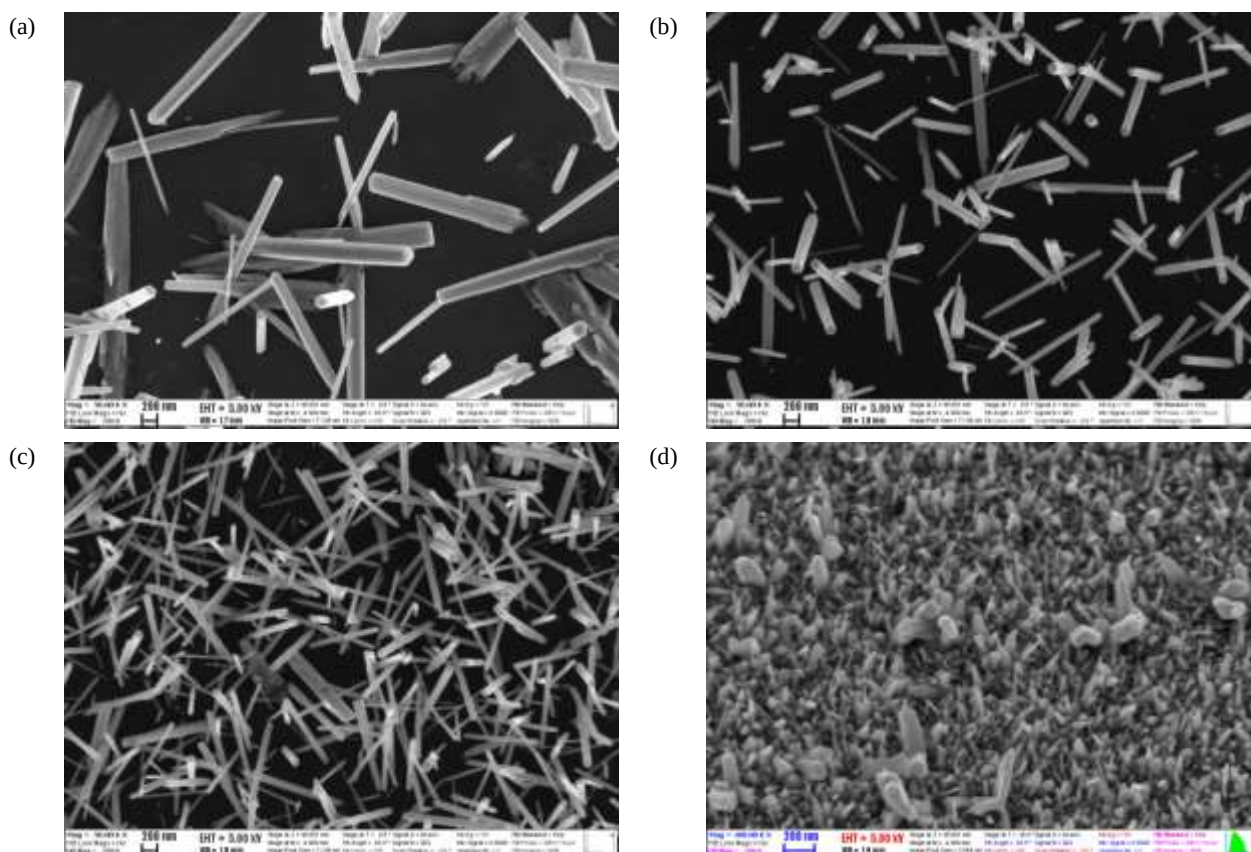
A 3.3.6. alfejezetben ismertetett módon hajtottunk végre hidrotermális ZnO-növesztést az egyes mintákon, melyek már átestek az atomi rétegleválasztáson. Így a cink-oxid rudak kialakulása csak ott indulhat meg, ahol a nukleáció végbement és már eleve megtalálható a fém-oxid a felszínen. Ez a fajta növekedés nem indul meg minden egyes ZnO-szigeten, de a rudak száma arányos lesz a felületen található szigetek számával. Az így létrejövő struktúra már a párszáz nanométeres – mikronos mérettartományba esik, így SEM-mel jól vizsgálható és a rudak megszámlálhatóak. Emellett a hidrotermális növesztést követően szabad szemmel is látható változás volt tapasztalható. Míg a módosítatlan minta felszíne megőrizte az eredeti szilíciumszeletekre jellemző szürkés fémes csillogását, addig a kezelt minták kisebb-nagyobb mértékben opálos szürkék lettek. Bizonyos esetekben a felület szinte fekete lett. Ez a jelenség a ZnO-rudak számával és a látható fény hullámhosszával összemérhető kiterjedésükkel hozható összefüggésbe.



21. ábra: ZnO-rúd a kezetlen Si felszínén (nagyítás: 2000x). A megadott lépték valódi hossza 10μm. (SEM-felvétel)

A kezeletlen szilíciumminta volt az egyetlen, amin a hidrotermális növesztést követően nem történt szabad szemmel látható változás. A SEM-mel készített felvételek alapján a rudak létrejöttek, de azok mennyisége nincs összhangban az AFM-mel készült képeknél tapasztaltakkal. Míg az AFM-es képen [16. ábra (a)] általában 1-2 μ m-enként találhatók szigetek, addig a hidrotermálisan növesztett rudak távolsága 5-15 μ m. Ennek a hátterében valószínűsíthetően az áll, hogy ha megindult a rúd növekedése a felület egy pontján, akkor ennek további épülése energetikailag kedvezőbb, mint a növekedés megindulása egy másik helyen. Emiatt alakulnak ki a nagyméretű ZnO-rudak és a közelükben az oldat elszegényedik a reagensekre nézve, így a közeli szigeteken csak lassan indul meg a ZnO kiválása az oldatból. Ezekről a kisméretű képződményekről a Függelékben található SEM-felvétel.

A 22. ábrán a különböző kezelésen átesett minták felszíne látható a hidrotermális ZnO-leválasztást követően. A világosabb színű struktúrák a ZnO-rudak. Ez a kontraszt a képkalkotás beállításainak és a rudakon jelentkező csúcshatásnak köszönhető.



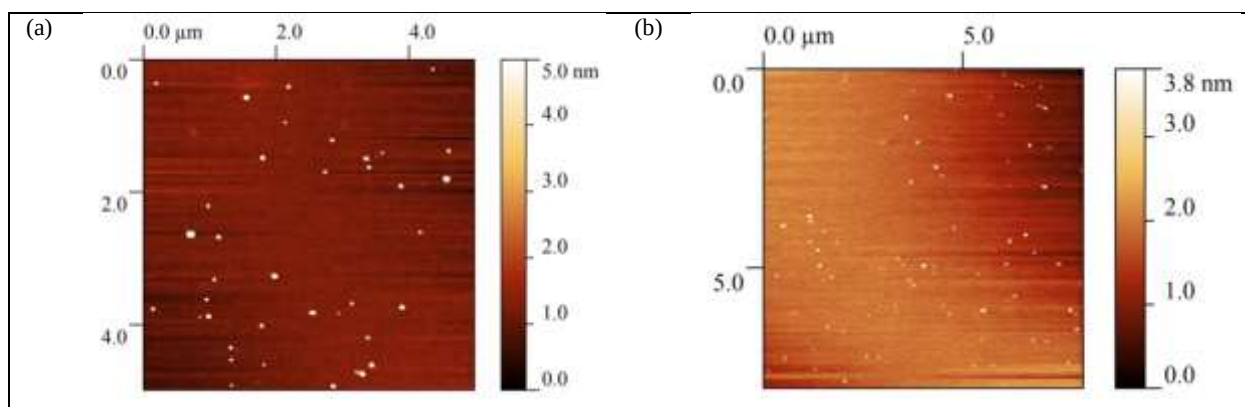
22. ábra: (a) O₂- és (b) levegőplazmával és (c) piranha oldattal kezelt minták felszíne (50000x nagyítás) 5 ciklus és (d) O₂-plazmával kezelt minta 10 ciklus ZnO ALD és hidrotermális leválasztás után (100000x nagyítás) (SEM-felvételek)

Ezt figyelembe véve látható az egyes felületkezelési módszerek hidroxilálásának hatékonysága: az O_2 - és levegőplazmával, valamint piranha-oldattal kezelt minták felszínén ebben a sorrendben egyre több ZnO-rúd található, ami az ALD-leválasztás során létrejött szigetek számával hozható összefüggésbe. Mivel egyre több helyen indul meg egyszerre a növekedés, ezért ezeknek a struktúráknak a száma mellett a méretei is eltérnek (lásd: Függelék). Mivel tíz leválasztási ciklust követően bizonyos kezelt mintákon már megindult a szigetek összeolvadása az ALD készülékben, ezért ezek felszínén számos, kisebb-nagyobb rúd alakul ki szinte összefüggően [22. ábra (d)]. A méretbeli eltérések hasonló megfontolásokon alapulnak, mint a kezeletlen felszínű minta esetén.

A hidrotermális növesztés és azt ezt követően SEM-mel készített felvételek tehát igazolják, hogy az alkalmazott módszerek növelik a felületi szilanolcsoportok számát, így elősegítve a nukleációt. A kialakult nanorudak mennyisége alapján pedig az egyes módszerek között is különbség tehető.

4.6. Nukleáció más fém-oxidok leválasztása során

A cink-oxid leválasztásának mechanizmusa a szakirodalomban egy széles körben tanulmányozott folyamat, melyben a felületen található hidroxilcsoportok reagálnak el a prekursorokkal. Hasonló folyamat zajlik le más fém-oxidok leválasztása során is, ezért érdemes megvizsgálni a felületkezelések hatását más vegyületek esetében is.

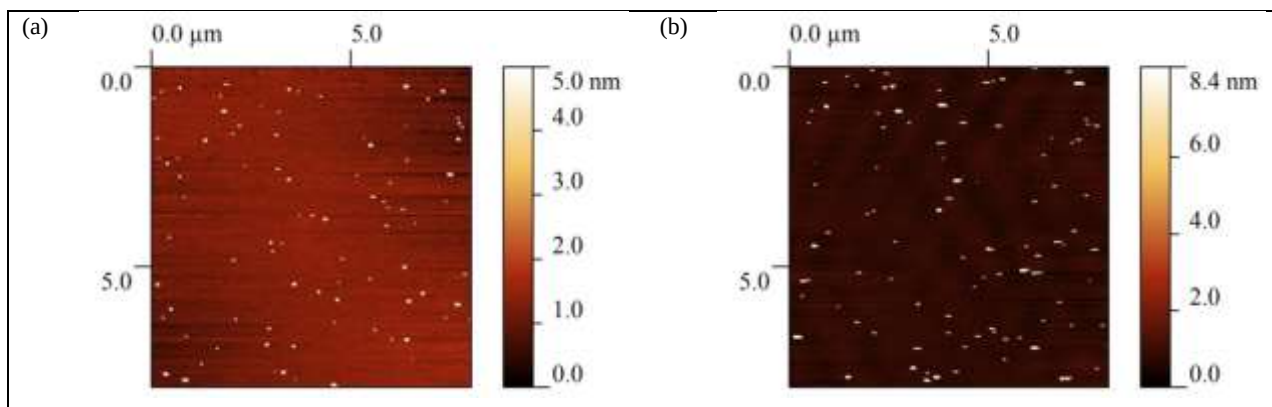


23. ábra: Fém-oxidok leválasztása kezeletlen Si felületen. (a) 10 ciklus Al_2O_3 és (b) 20 ciklus TiO_2 (AFM-felvételek)

A kísérleteim során alumínium-oxid és titán-dioxid ALD leválasztását vizsgáltam. Ehhez – a víz mellett – prekursorak trimetil-alumíniumot $[(CH_3)_3Al]$, TMA és titán(IV)-izopropoxidot $[(CH_3)_2CHO]_4Ti$, TTIP) használtam. A ciklusok hossza a ZnO esetén alkalmazottal azonos: 0,1 s hosszúságú prekursor-pulzusok között 3 s és 4 s az öblítési idő a fémorganikus vegyület, illetve a víz bejuttatását követően. Azonban a kérdéses oxidok

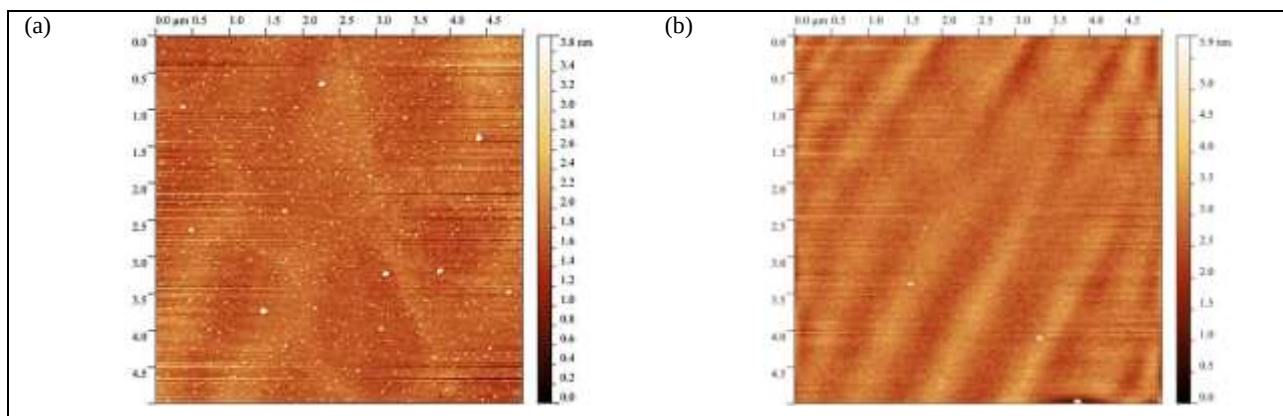
leválasztása lassabb és eltérő ALD-ablakokkal rendelkeznek, ezért a reaktortér hőmérsékletét 150 °C-ról 300 °C-ra növeltük és Al_2O_3 esetén tíz, TiO_2 esetén pedig húsz ciklusos ALD-t alkalmaztunk. Az így létrehozott minták morfológiája összehasonlítható a cink-oxidéval. A 23. ábra képei a kezeletlen szilícium felszínén végbemenő növekedés eredményéről adnak képet. A minták felszínén a ZnO tíz ciklusos leválasztásával kapott mintához [10. ábra (b)] hasonló szigetes növekedés zajlik mind a két esetben.

Összehasonlítva 24. ábrán látható AFM-felvételeket, melyek oxigénplazmával kezelt felületen végzett leválasztás eredményét mutatják, azt tapasztalhatjuk, hogy a szigetek száma megnőtt a kezeletlen felületen történő ALD-hez képest. Ez pedig összhangban van a ZnO-leválasztás során megfigyelttel [10. ábra (b), (d)], tehát megállapítható, hogy a módosított felület a ZnO-on kívül más fém-oxidok nukleációja során is fontos szerepet játszik.



24. ábra: Fém-oxidok leválasztása O_2 -plazmával kezelt Si felületen. (a) 10 ciklus Al_2O_3 és (b) 20 ciklus TiO_2 (AFM-felvételek)

A 3.4.4. alfejezetben vizsgáltam, hogy az első ciklus hosszának növelése milyen hatással van a cink-oxid nukleációjára. A jelenség megfigyelhető a többi fém-oxid leválasztása során is. Titán-dioxid ALD-je során a kezeletlen szilícium felszínén a hosszabb első ciklus hatására több sziget jött létre. [24. ábra (a)] Emellett érdemes megfigyelni, hogy a piranha oldatos kezelés és hosszabb első pulzus alkalmazásával TiO_2 ALD során is elérhető a ZnO-hoz hasonló morfológia. A felület érdessége összemérhető a ZnO ALD során létrehozott rétegekével ($R_q=0,42$ nm).



25. ábra: TiO_2 leválasztása 20 ciklusban. (a) Kezeletlen és (b) piranha oldattal kezelt felszínen hosszabb első ciklussal (AFM-felvétel)

Az ebben az alfejezetben hozott példák alapján megállapítható, hogy a vizsgált felületkezelések hatása általános érvényű fém-oxidok leválasztása során, feltéve, hogy a felületi reaktív csoport hidroxilcsoport. Bár az alumínium-oxid és titán-dioxid esetében a ciklusonkénti átlagos növekedési sebesség kisebb, a nukleációs helyek számának és a létrejövő struktúrák tekintetében hasonló jellegzetességek figyelhetők meg, mint a részletesebben vizsgált cink-oxid ALD esetén.

5. Összefoglalás

A vékonyréteg-leválasztási technikák egyik legígéretesebb képviselője az atomi rétegleválasztás (atomic layer deposition – ALD). Egy ALD-ciklus során a gőz/gázfázisú prekursorok felváltva, pulzusszerűen jutnak be a reaktorba. Az első prekursor megkötődik a szubsztrát felületén, majd egy öblítési lépés során a felesleg távozik a gáztérből. A második prekursor is a szubsztrát felületén megkötődik, és elreagál az első molekulával. A módszer segítségével a filmvastagságot a ciklusok számának növelésével pontosan lehet szabályozni, egyenletes rétegek növeszthetők akár pórusos és nanostrukturált mintákra is.

Kutatómunkám fő kérdésköre az ALD-vel növesztett új szilárd fázis kialakulásának első lépése, a nukleáció, ami különösen nagy jelentőséggel bír az ultravékony rétegek esetében. A felületi kémiai reakció miatt a nukleációs helyeket elsősorban a felületen található funkciós csoportok jelentik, így a célunk a felület megfelelő módosítása volt.

ZnO leválasztását szilícium egykristályszeletek felszínén végeztem el dietil-cink és víz prekursorok segítségével 150 °C-on, 0,1 s-os pulzusidőkkel. A megfelelőnek bizonyult módszereket teszteltük Al_2O_3 és TiO_2 rétegek esetén, ahol a reagens trimetil-alumínium és titán(IV)-izopropoxid volt. A szilíciumot több felületkezelési módszernek is alávetettük: plazmamarással két különböző teljesítményű készüléken és két különböző plazmával is kísérleteztünk (oxigén- és levegőplazma). Emellett az ún. piranha-oldatot is kipróbáltuk: tömény H_2SO_4 és 30 %-os H_2O_2 3:1 arányú elegyében a szilíciumot 10 percen át 80°C-on tartottuk. A kezelések után valamennyi mintát vízbe helyeztük, hogy elősegítsük azok hidroxilációját. A felületek hidrofilitását peremszög mérésével vizsgáltuk (CAM). A szubsztrátokra ALD-reaktorban választottuk le a fém-oxidot 5, illetve 10 ciklussal. A minták morfológiáját atomerő mikroszkóppal (AFM) vizsgáltuk. Azokon a mintákon, amelyekre ZnO-t választottunk le, hidrotermális úton nanorudakat növesztettem, melyek kizárólag a ZnO-n nőnek, a szubsztráton nem. Ezek méretei és mennyisége pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) jól vizsgálható, és indirekt módon mutatják a szigetek sűrűségét.

Vizsgálataimból az a következtetés vonható le, hogy a kiválasztott felületkezelési eljárások közül a nagyobb teljesítményű plazmás, illetve a piranha-oldatos kezelés növelte a cink-oxid nukleációs készségét a felületen és hasonló tendencia figyelhető meg más fém-oxidok esetén is. Ezt a morfológiai vizsgálatok is igazolták. Emellett a hidrotermális

leválasztás utáni vizsgálat közvetetten bebizonyította, hogy piranha-oldattal kezelt szubsztráton a plazmával kezeltékhez képest is több cink-oxid sziget jött létre.

A felületkezelés mellett a hosszabb első ciklus is elősegíti a nukleációt. Míg a kezeletlen felületen 25-30 ciklus után jön létre összefüggő réteg, az általam kidolgozott eljárással (piranha oldatos felületkezelés és hosszabb első ciklus) már öt ciklus után összefüggő réteget hoztam létre, melynek az érdessége is kisebb a kezeletlen felületen növesztett rétegekénél. Ennek az eredménynek fontos alkalmazási lehetőségei vannak ultravékony filmek növesztésénél. Ezen kívül az általam alkalmazott, az ALD-vel létrehozott struktúrákon végbemenő hidrotermális növesztésnek is további érdekes felhasználásai lehetnek. A felületen található szigetes alapréteg változtatásával szabályozott nanorúdstruktúrák hozhatóak létre.

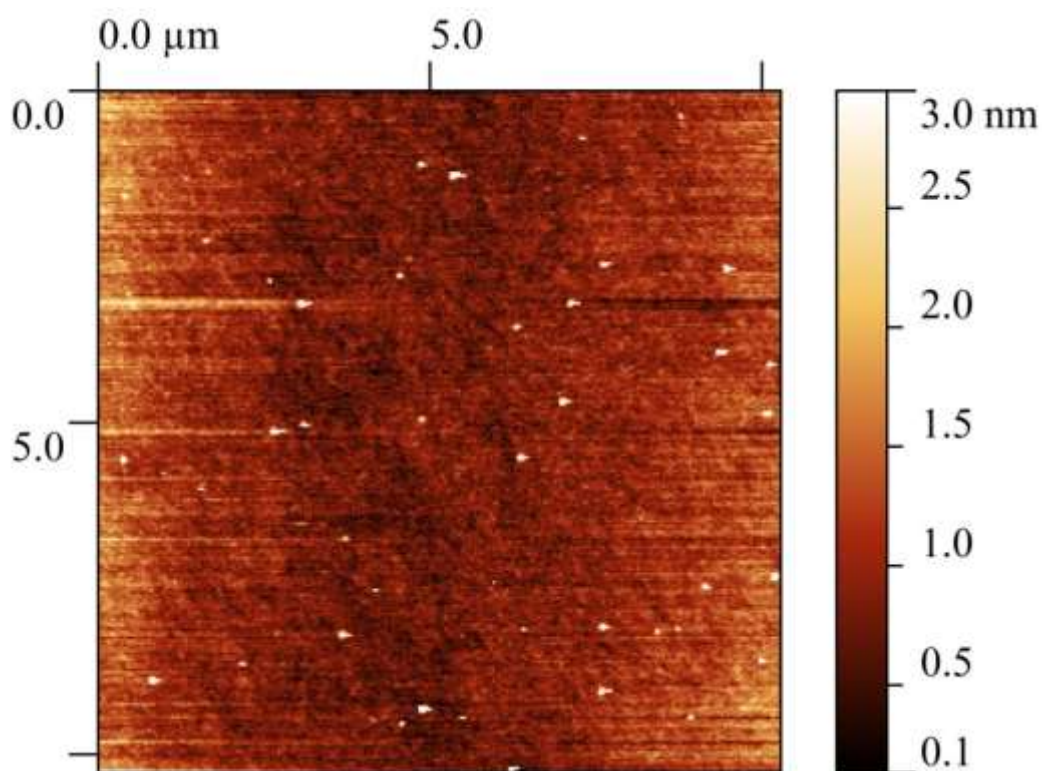
6. Függelék

6.1. Rövidítések jegyzéke

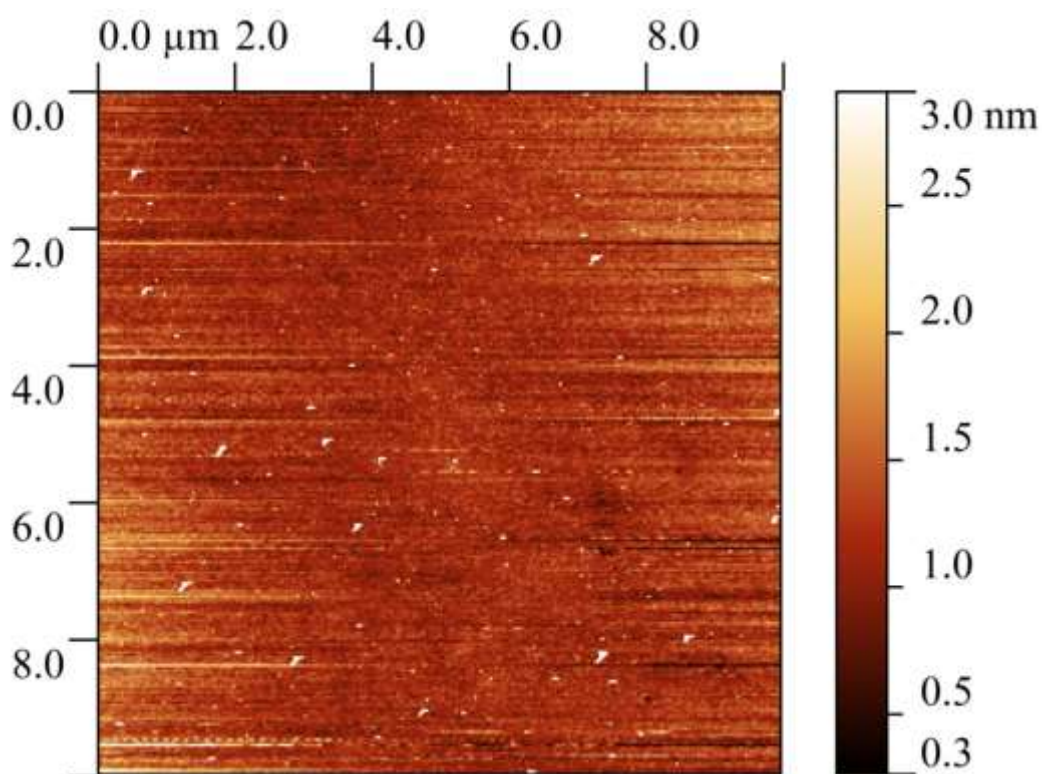
	Angol kifejezés	Magyar kifejezés
AFM	Atomic force microscope	Atomerő mikroszkóp
ALD	Atomic layer deposition	Atomi rétegleválasztás
ALE	Atomic layer epitaxy	Atomi réteg epitaxia
CAM	Contact angle measurement	Peremszög-mérés
CVD	Chemical vapour deposition	Kémiai gőzfázisú leválasztás
DEZ	Diethylzinc	Dietil-cink
DNS	Deoxyribonucleic acid (DNA)	Dezoxiribonukleinsav
FvdM	Frank van der Merwe (growth mode / növekedési mód)	
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite	Nagy orientáltságú pirolitikus grafit
LCD	Liquid-crystal display	Folyadékkristályos kijelző
LED	Light emitting diode	Fényemittáló dióda
MFA	Institute of Technical Physics and Materials Science	Műszaki Fizikai és Anyagtudomány Intézet
MTA	Hungarian Academy of Sciences	Magyar Tudományos Akadémia
PVD	Physical vapour deposition	Fizikai gőzfázisú leválasztás
SEM	Scanning electron microscope	Pásztázó elektronmikroszkóp
SK	Stranski-Krastanov growth mode	Sztranszki-Krasztanov növekedési mód
SPM	Scanning probe microscope	Pásztázó tűszondás mikroszkóp
TMA	Trimethylaluminium	Trimetil-alumínium
TTIP	Titanium-tetraisopropoxide	Titán-tetraizopropoxid
VW	Volmer-Weber (growth mode / növekedési mód)	

6.2. Plazmával kezelt minták felszíne 5 ALD-ciklust követően

O₂-plazma, 5 ciklus ZnO ALD

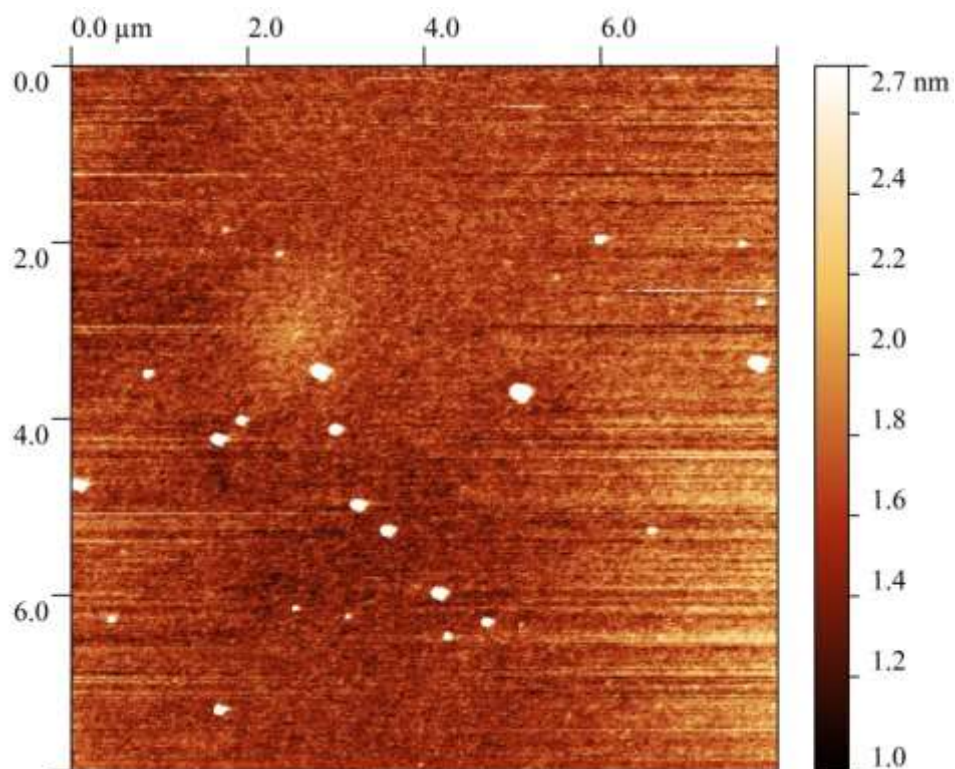


Levegőplazma, 5 ciklus ZnO ALD

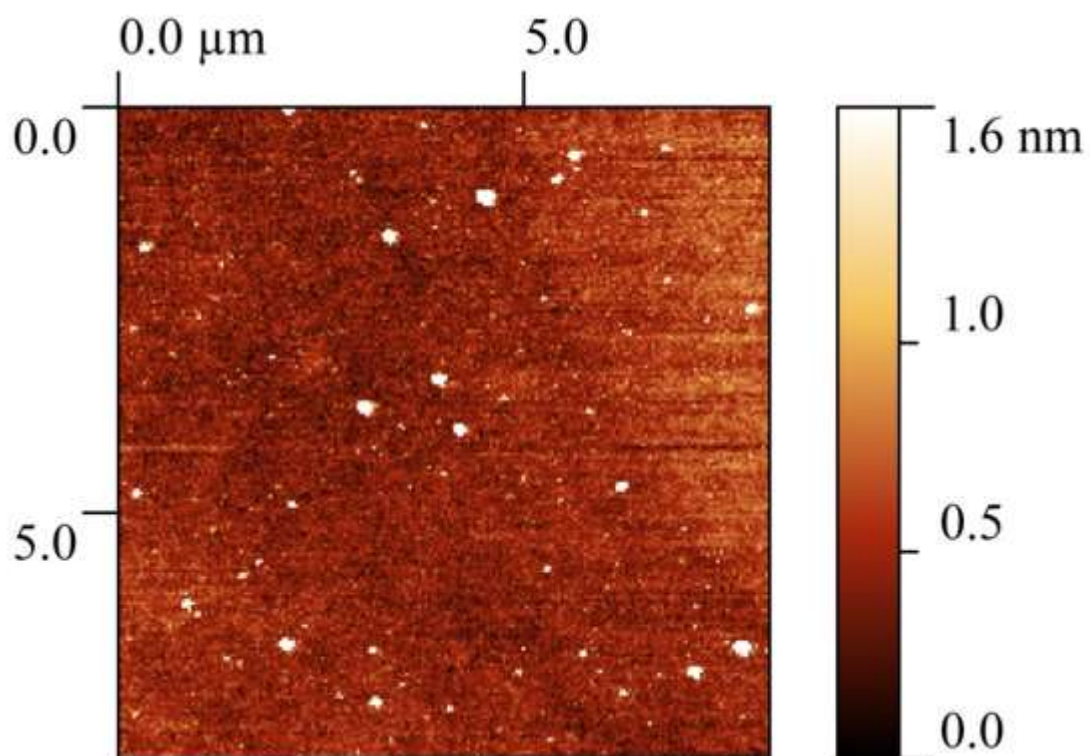


6.3. Kezeletlen Si felszíne 5 ciklus ZnO ALD után

Kezeletlen Si, 5 ciklus ZnO ALD normál ciklushosszakkal

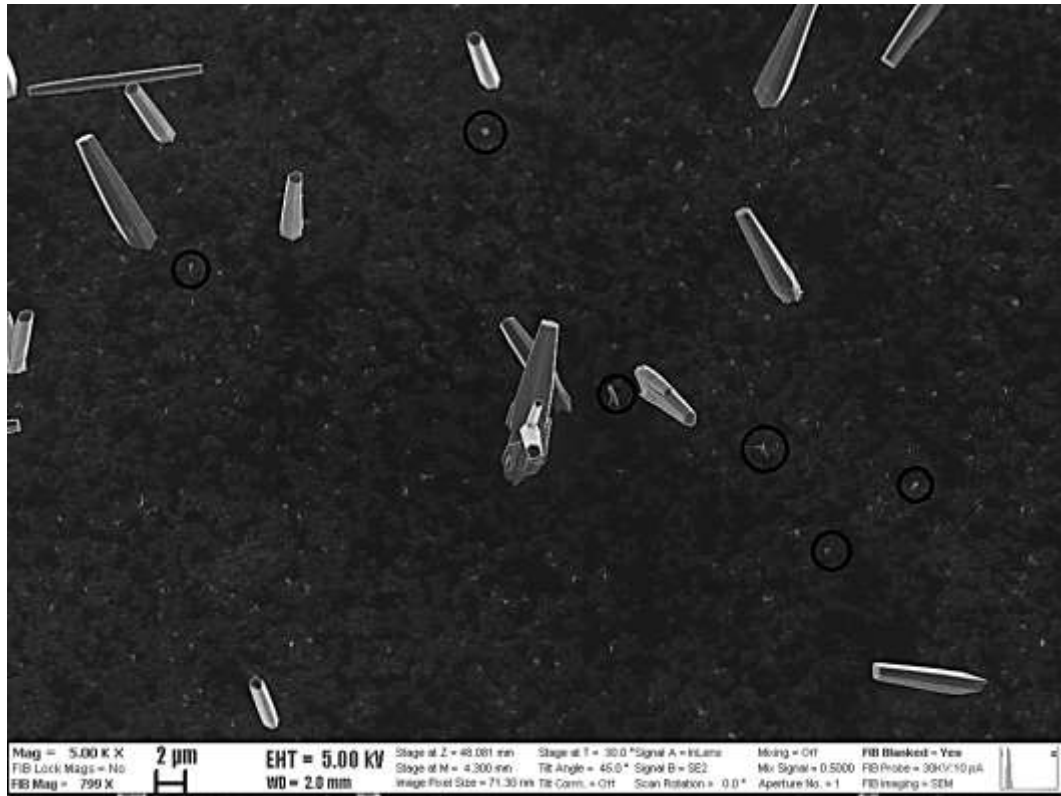


Kezeletlen Si, 1+4 ciklus ZnO ALD tízszer hosszabb első ciklussal

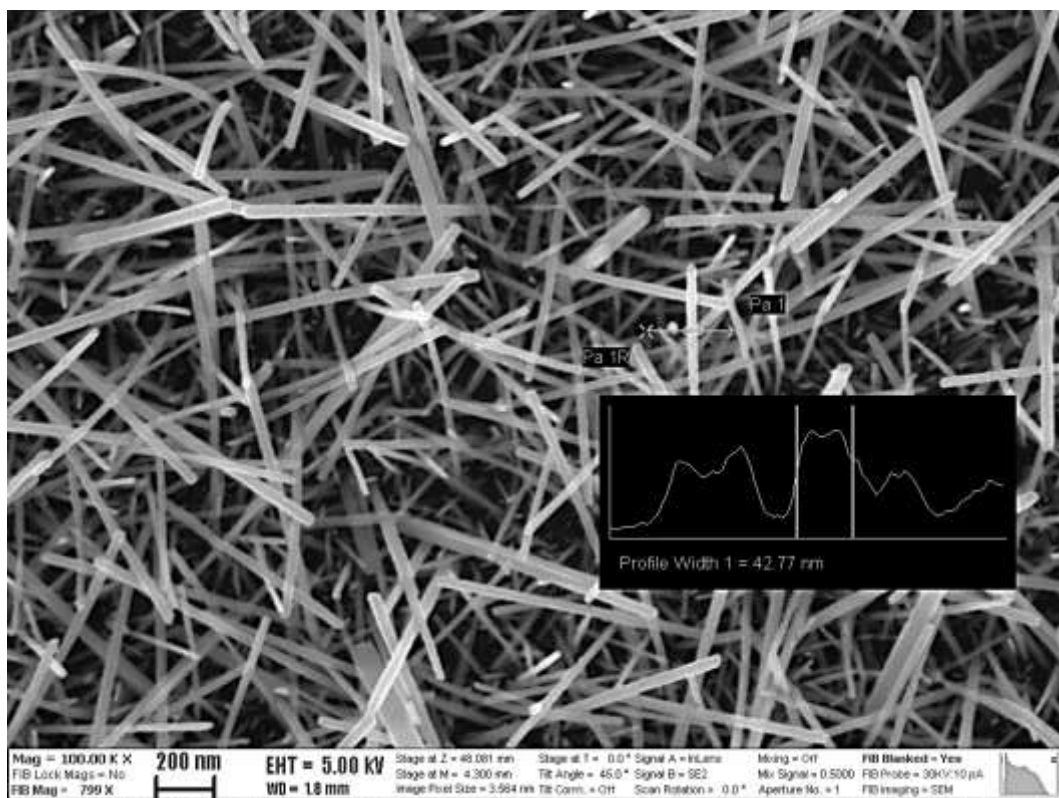
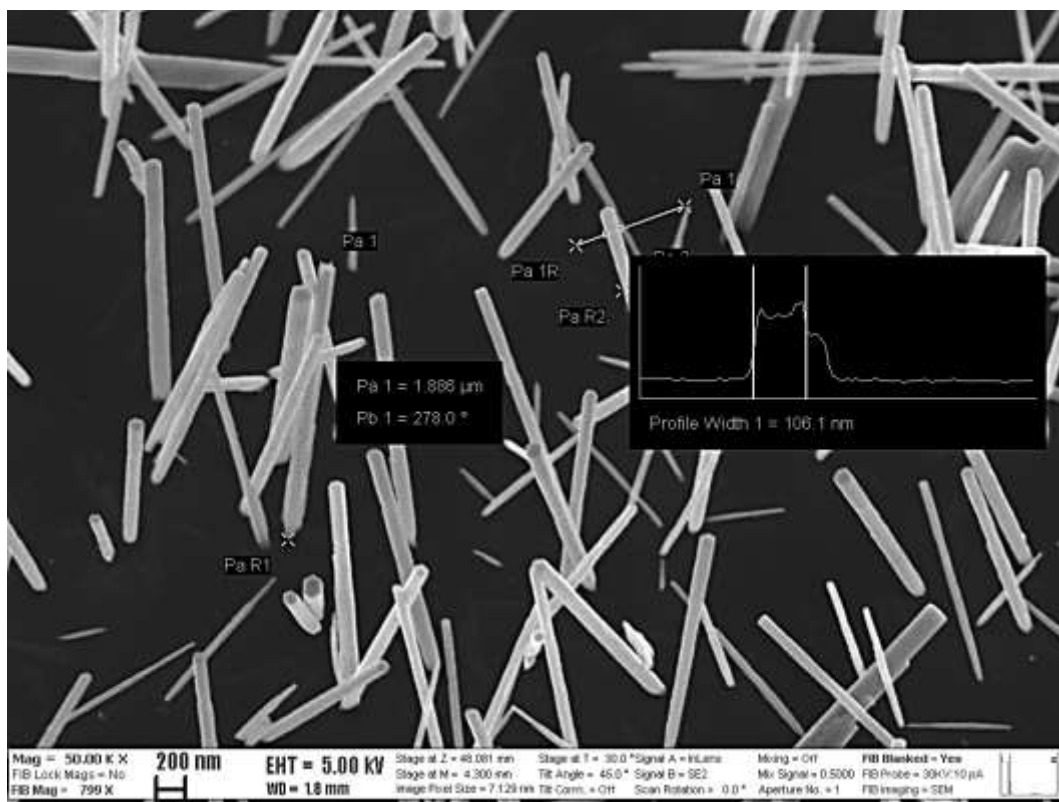


6.4. SEM képek a hidrotermálisan növesztett ZnO-rudakról

A kezeletlen Si felszínén lévő ZnO-szigetekre hidrotermálisan növesztett rudak nagyméretűek, közelükben a többi szigeten a növekedés lassul. Pár ilyen, lassan növekedő struktúra lett megjelölve a felvételeken.



A különböző módszerekkel kezelt felszíneken lezajló növekedés során a hidroxilcsoportok számával arányosan nő a kialakuló ZnO-rudak száma és csökken a méretük.



7. Irodalomjegyzék

1. G.E. Moore: *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. Electronics, 1965. **38**
2. R. Carlson: *The Pace and Proliferation of Biological Technologies*. Biosecurity and Bioterrorism: Biodefense Strategy, Practice and Science, 2003. **1**: p. 1-12.
3. C. F. Powell, J. H. Oxkley, J. M. Blocher Jr: *Vapor Deposition*. 1966, New York: John Wiley & Sons Inc.
4. K. Seshan: *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications*. 2002, Norwich, NY: Noyes Publications / William Andrew Publishing.
5. A. Mubarak, E. Hamzah, M. R. M. Toff: *Review of Physical Vapour Deposition (PVD) Techniques for Hard Coating*. Jurnal Mekanikal, 2005. **20**: p. 42-51.
6. M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas: *Chemical Vapor Deposition of Metals: Part 1. An Overview of CVD Processes*. Chemical Vapor Deposition, 1995. **1**: p. 8-23.
7. F.G. Tseng: *Advanced Micro System Fabrication and Lab*. 2001. (Egyetemi jegyzet)
8. F. Scholz: *Active Sites of Heterogeneous Nucleation Understood as Chemical Reaction Sites*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**: p. 932-933.
9. C.-S. Ku, H.-Y. Lee, J.-M. Huang, C.-M. Lin: *Epitaxial Growth of ZnO Films at Extremely Low Temperature by Atomic Layer Deposition with Interrupted Flow*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **120**: p. 236-239.
10. H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.-J. Maeng: *Applications of Atomic Layer Deposition to Nanofabrication and Emerging Nanodevices*. Thin Solid Films, 2009. **517**: p. 2563-2580.
11. M. Knez, K. Nielsch L. Niinistö: *Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition*. Advanced Materials, 2007. **19**: p. 3425-3438.
12. C.T. Campbell: *Ultrathin Metal Films and Particles on Oxide Surfaces: Structural, Electronic and Chemisorptive Properties*. Surface Science Reports, 1997. **27**: p. 1-111.
13. V.B. Aleskovskii: *Chemistry and Technology of Solids*. Journal of Applied Chemistry of the USSR, 1974. **47**: p. 2207-2217.
14. T. Suntola: *Atomic Layer Epitaxy*. Materials Science Reports, 1989. **4**: p. 261-312.

15. S.M. George: *Atomic Layer Deposition: An Overview*. Chemical Reviews, 2010. **110**(1): p. 111-31.
16. J. Ren: *Initial Growth Mechanism of Atomic Layer Deposition of ZnO on the Hydroxylated Si(100)-2x1: A Density Functional Theory Study*. Applied Surface Science, 2009. **255**: p. 5742-5745.
17. Zs. Baji: *Compound Semiconductor Layers for Optoelectronic and Photovoltaic Purposes*. 2012, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem. (Doktori disszertáció)
18. T. Suntola: *Surface Chemistry of Materials Deposition at Atomic Layer Level*. Science, 1996. **100**: p. 391-398.
19. R.L. Puurunen: *Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminium / Water Process*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 121301.
20. R.L. Puurunen: *Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model*. Chemical Vapor Deposition, 2003. **9**: p. 249-257.
21. László Krisztina: *Felületek Fizikai Kémiája*. 2011, Budapest: Typotex Kiadó.
22. K.-J. Qian, S. Chen, B. Zhu, L. Chen, S.-J. Ding, H.-L. Lu, Q.-Q. Sun, D. W. Zhang, Z. Chen: *Atomic Layer Deposition of ZnO on Thermal SiO₂ and Si Surfaces Using N₂-diluted Diethylzinc and H₂O₂ Precursors*. Applied Surface Science, 2012. **258**: p. 4657-4666.
23. E.S. J. Malm, J. Perälä, T. Sajavaara, M. Karppinen: *Low-Temperature Atomic Layer Deposition of ZnO Thin Films: Control of Crystallinity and Orientation*. Thin Solid Films, 2011. **519**(2011 SRC - GoogleScholar): p. 5319-5322.
24. J. W. Lim, H. S. Park, S. W. Kang: *Kinetic Modeling of Film Growth Rate in Atomic Layer Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**: p. C403-C408.
25. R.G. Gordon: *Overview of ALD Precursors and Reaction Mechanisms*. 2011. (Egyetemi előadás)
26. M. Putkonen, A. Szeghalmi, E. Pippel, M. Knez: *Atomic Layer Deposition of Metal Fluorides Through Oxide Chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(2011 SRC - GoogleScholar): p. 14461-14465.
27. T. Pilvi, M. Ritala M. Leskelä, M. Bischoff, U. Kaiser, N. Kaiser: *Atomic Layer Deposition Process with TiF₄ as a Precursor for Depositing Metal Fluoride Thin Films*. Applied Optics, 2008. **47**: p. C271-C274.

28. K. Kukli, M. Ritala, M. Schuisky, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, T. Uustare, A. Hårsta: *Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide from TiI₄ and H₂O₂*. Chemical Vapor Deposition, 2000. **6**: p. 303-310.
29. K. Kukli, K. Forsgren, J. Aarik, T. Uustare, A. Aidla, A. Niskanen, M. Ritala, M. Leskelä, A. Hårsta: *Atomic Layer Deposition of Zirconium Oxide from Zirconium Tetraiodide, Water and Hydrogen Peroxide*. Journal of Crystal Growth, 2001. **231**: p. 262-272.
30. T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä: *Precursors as Enablers of ALD Technology: Contributions from University of Helsinki*, in *Coordination Chemistry Reviews*. 2013: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854513001422>.
31. J. W. Elam, C. E. Nelson R. K. Grubbs, S. M. George: *Nucleation and Growth During Tungsten Atomic Layer Deposition on SiO₂ Surfaces*. Thin Solid Films, 2001. **386**: p. 41-52.
32. R. L. Puurunen, M. Lindblad, A. Root, A. O. I. Krause: *Successive Reactions of Gaseous Trimethylaluminium and Ammonia on Porous Alumina*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**: p. 1093-1102.
33. M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. I. Räisänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen: *Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources*. Science, 2000. **288**(5464): p. 319-321.
34. K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä: *Low-temperature Deposition of Zirconium Oxide-Based Nanocrystalline Films by Alternate Supply of Zr[OC(CH₃)₃]₄ and H₂O*. Chemical Vapor Deposition, 2000. **6**: p. 297-302.
35. R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, A.C. Jones, P. A. Williams, J. F. Bickley, A. Steiner, T. J. Leedham, H. O. Davies: *Atomic Layer Deposition of ZrO₂ Thin Films Using A New Alkoxide Precursor*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **303**: p. 24-28.
36. M. Ylilammi: *Monolayer Thickness in Atomic Layer Deposition*. Thin Solid Films, 1996. **279**: p. 124-130.
37. M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinstö: *Low-Temperature ALE Deposition of Y₂O₃ Thin Films from β -Diketonate Precursors*. Chemical Vapor Deposition, 2001. **7**: p. 44-50.
38. J. W. Elam, M. Schuisky, J. D. Ferguson, S. M. George, *Surface Chemistry and Film Growth During Ti Atomic Layer Deposition Using TDMAT and NH₃*. Thin Solid Films, 2003. **436**: p. 145-156.

39. Hórvölgyi Zoltán: *A Nanotechnológia Kolloidkémiai Alapjai*. 2011: Typotex Kiadó, Budapest.
40. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Critical_radius.jpg. Letöltés dátuma: 2013. 09. 21.
41. P. M. Dove, J. J. De Yoreo, S. Weiner: *Biom mineralization*. Vol. 48. 2003, Mineralogical Society of America, Washington D.C. 863-74.
42. L. Baker, A. S. Cavanagh, D. Seghete, S. M. George, L. Mackus: *Nucleation and Growth of Pt Atomic Layer Deposition on Al₂O₃ Substrates Using (Methylcyclopentadienyl)-trimethyl Platinum and O₂ Plasma*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**: p. 084333.
43. G. H. Gilmer, H. Huang, C. Roland: *Thin Film Deposition: Fundamentals and Modeling*. Computational Materials Science, 1998. **12**: p. 354-380.
44. <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/f/f7/GrowthModes.png>. Letöltés dátuma: 2013.09.25.
45. I. Markov, A. Milchev: *Theory of Epitaxy in a Frank-van der Merwe Model with Anharmonic Interactions*. Thin Solid Films, 1985. **126**: p. 83-93.
46. J. Palisaitis, R. Vasiliauskas: *Epitaxial Growth of Thin Films*. Physics of Advanced Materials Winter School, 2008.
47. D. J. Eaglesham, M. Cerullo: *Dislocation-free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100)*. Physical Review Letters, 1990. **64**(16): p. 1943-1946.
48. G. Springholz, N. Frank, G. Bauer: *The Origin of Surface Roughening in Lattice-Mismatched Frank van der Merwe Type Heteroepitaxy*. Thin Solid Films, 1995. **267**: p. 15-23.
49. Y. Xuan, Y. Q. Wu, T. Shen, M. Qi, M. A. Capano: *Atomic-Layer-Deposited Nanostructures for Graphene-Based Nanoelectronics*. Applied Physics Letters, 2008. **92**: p. 013101.
50. B. Lee, S.-Y. Park, H.-C. Kim, K. J. Cho, E. M. Vogel, M. J. Kim, R. M. Wallace, J. Kim: *Conformal Al₂O₃ Dielectric Layer Deposited by Atomic Layer Deposition for Graphene-Based Nanoelectronics*. Applied Physics Letters, 2008. **92**: p. 203102.
51. A.S. Cavanagh, C. A. Wilson, A. W. Weimer, S. M. George: *Atomic layer deposition on gram quantities of multi-walled carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2009. **20**(25): p. 255602.

52. D. B. Farmer, R. G. Gordon: *Atomic Layer Deposition on Suspended Single-walled Carbon Nanotubes via Gas-phase Noncovalent Functionalization*. Nano Letters, 2006. **6**(4): p. 699-703.
53. V. Wheeler, N. Garces, L. Nyakiti, R. Myers-Ward, G. Jernigan, J. Culbertson, C. Eddy Jr, D. K. Gaskill: *Fluorine Functionalization of Epitaxial Graphene for Uniform Deposition of Thin High- κ Dielectrics*. Carbon, 2012. **50**: p. 2307-2314.
54. Z. A. Sechrist, F. H. Fabreguette, O. Heintz, T. M. Phung, D. C. Johnson, S. M. George: *Optimization and Structural Characterization of W/Al₂O₃ Nanolaminates Grown Using Atomic Layer Deposition Techniques*. Chemistry of Materials, 2005. **17**: p. 3475-3485.
55. R. W. Wind, F. H. Fabreguette, Z. A. Sechrist, S. M. George: *Nucleation Period Surface Roughness and Oscillations in Mass Gain per Cycle During W Atomic Layer Deposition on Al₂O₃*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**: p. 074309.
56. M. L. Green, M.-Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs, W. Vandervorst, P. I. Muller, M. Bude, J. Grazul: *Nucleation And Growth of Atomic Layer Deposited HfO₂ Gate Dielectric Layers on Chemical Oxide (Si-O-H) and Thermal Oxide (SiO₂ or Si-O-N) Underlayers*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**: p. 7168-7174.
57. H. Morkoc, Ü. Özgür: *Zinc Oxide - Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
58. H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Lin, *Hydrogen-selective Sensing at Room Temperature with ZnO Nanorods*. Applied Physics Letters, 2005. **86**: p. 243503.
59. E. Guziewicz, M. Godlewski, T. Krajewski, L. Wachnicki, A. Szczepanik, K. Kopalko, A. Wójcik-Głodowska, E. Przeddziecka, W. Paszkowicz, E. Lusakowska, P. Kruszewski, N. Huby, G. Tallarida, S. Ferrari, *ZnO Grown by Atomic Layer Deposition: A Material for Transparent Electronics and Organic Heterojunctions*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**: p. 122413.
60. Massachusetts Institute of Technology EHS Office: *Fact Sheet - Piranha Solution*. MIT EHS Office Chemical Fact Sheets 2013. Letöltés dátuma: 2013. 10. 09.
61. Zs. Baji, Z. Lábadi, Zs. E. Horváth, Gy. Molnár, J. Volk, I. Bársony, P. Barna, *Nucleation and Growth Modes of ALD ZnO*. Crystal Growth & Design, 2012. **12**: p. 5615-5620.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek lelkiismeretes munkájukat. Baji Zsófiának, aki nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el, és aki ötleteivel végig támogatott, valamint dr. Szilágyi Imre Miklósnak tanácsaiért és észrevételeiért a munkámmal és eme írásművel kapcsolatban.

Köszönet illeti az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet Mikrotechnológia osztályának valamennyi munkatársát segítségükért. Holczer Esztert a peremszögmérésben és Szabó Zoltánt a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elkészítésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm szüleimnek, Mikula Jánosnak és Mikuláné Már Mónikának az odaadásukat, feltétel nélküli támogatásukat és azt, hogy olyan emberré neveltek, amilyen lettem.