

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika Instituut

Natali Koppel

Aatomkihtsadestamise protsesside mõju alumiiniumoksiid
kile mehaanilistele omadustele

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad: Helle-Mai Piirsoo, MSc

Taivo Jõgiaas, PhD

Tartu 2024

Aatomkihtsadestamise protsesside mõju alumiiniumoksiid kile mehaanilistele omadustele

Aatomkihtsadestatud (ALD) Al_2O_3 kile kasutatakse palju nano- ja mikrostruktuursetes seadmetes tema dielektriliste omaduste tõttu, kaasa arvatud painduval elektroonikal, kus polümeersele alusele transistorite valmistamisel peab temperatuur olema alla $350\text{ }^\circ\text{C}$. Antud töös vaadeldi 3 erineva ALD protsessi ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{O}_2$ plasma, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{O}_3$) ja 3 eri sadestustemperatuuri ($80, 150, 300\text{ }^\circ\text{C}$) mõju Al_2O_3 kile mehaanilistele omadustele. Mehaaniliselt karakteriseeriti kiled nanotäkkimisel, mil määrati nende kõvadus ja Youngi moodul. Kile kõvadus tõusis sadestustemperatuuriga sõltumata hapnikuallikast ja Youngi moodul H_2O ja O_3 kasutades. $80\text{ }^\circ\text{C}$ juures valmistati kõige kõvemad (9 GPa) ja kõrgema Youngi mooduliga (157 GPa) Al_2O_3 kiled O_2 plasma protsessis. Antud protsessi kiled olid kõige homogeensemad. Kõige suuremad paksuse gradiendid esinesid O_3 protsessides. $300\text{ }^\circ\text{C}$ juures valmistati kõige kõvemad (12 GPa) ja kõrgema Youngi mooduliga (174 GPa) Al_2O_3 kiled H_2O protsessis.

Märksõnad: Kõvad katted, aatomkihtsadestamine, nanotäkkimine

CERCS kood ja nimetus: T150 Materjalitehnoloogia; T155 Pinded ja pinnatehnoloogia

Influence of the Atomic Layer Deposition Processes on the Mechanical Properties of Aluminium Oxide Thin Film

Atomic layer deposited (ALD) Al_2O_3 films are widely used in nano- and microstructural devices as a dielectric, and also in flexible electronics, where the temperature must be below $350\text{ }^\circ\text{C}$ for the fabrication of transistors on polymer substrates. This study examined the impact of 3 different ALD processes ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{O}_2$ plasma, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{O}_3$) and 3 temperatures ($80, 150, 300\text{ }^\circ\text{C}$) on the mechanical properties of Al_2O_3 films. Thin films were mechanically characterized by nanoindentation, determining the hardness and Young's modulus. The hardness increased with the deposition temperature, regardless of the oxygen source, and the moduli increased for thin films made with H_2O and O_3 . Films deposited at $80\text{ }^\circ\text{C}$ were hardest (9 GPa) and with the highest Young's modulus (157 GPa) when O_2 plasma was used. Overall, the films were more homogeneous with O_2 plasma compared to the other oxidizers. The highest thickness variance occurred in O_3 processes. Films deposited at $300\text{ }^\circ\text{C}$ were hardest (12 GPa) and with the highest Young's modulus (174 GPa) when H_2O was used.

Keywords: Hard coatings, atomic layer deposition, nanoindentation

CERCS codes and names: T150 Material technology; T155 Coatings and surface treatment

Sisukord

Lühendid ja tähised	5
1. Sissejuhatus	6
1.2 Autori osa	7
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1 Alumiiniumoksiid kiled	8
2.2 Aatomkihtsadestamine	10
2.2.1 Sadestustsükkel	10
2.2.2 Sadestustemperatuur	11
2.2.3 Plasma aatomkihtsadestamine	12
2.3 Alumiiniumoksiidi aatomkihtsadestamine	13
2.3.1 Trimetüülalumiinium ja vesi	13
2.3.2 Trimetüülalumiinium ja osoon	14
2.3.3 Trimetüülalumiinium ja hapniku plasma	15
2.4 Lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia	15
2.5 Röntgenpeegeldumisanalüüs	17
2.6 Spektroskoopiline ellipsomeetria	17
2.7 Skaneeriv elektronmikroskoopia	18
2.8 Nanotäkkimine	19
3. Eksperimentaalne osa	22
3.1 Aatomkihtsadestamine	22
3.1.1 Aluste puhastamine	22
3.2 Lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia	23
3.3 Röntgenpeegeldusanalüüs	23
3.4 Skaneeriv elektronmikroskoopia	23
3.5 Ellipsomeetria	24

3.6 Nanotäkkimine	24
4. Tulemused	26
4.1 Kilede elementkoostis	27
4.1.1 Kile delamineerumine	28
4.2 Tahkiskilede paksus	28
4.3 Alumiiniumoksiid kilede mehaanilised omadused	30
4.4 Analüüs	33
4.5 Järeldused	34
5. Kokkuvõte	35
Summary	36
Viited	37

Lühendid ja tähised

ALD – aatomkihtsadestamine - *atomic layer deposition*

CSM – pidev jäikuse mõõtmine - *continuous stiffness measurement*

E – Youngi moodul

H – kõvadus

MEMS – mikroelektromehaaniline süsteem – *micro-electromechanic system*

PE-ALD – plasma aatomkihtsadestamine – *plasma enhanced atomic layer deposition*

PLD – impulslasersadestus – *pulsed laser deposition*

RF tolmutamine – raadiosageduslik tolmutamine – *radio frequency sputtering*

SE – spektroskoopiline ellipsomeetria – *spectroscopic ellipsometry*

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia – *scanning electron microscopy*

TMA – trimetüülalumiinium - *trimethylaluminium*

(WD-)XRF – (lainedispersiivne) röntgenfluorestsents spektroskoopia – *(wave-dispersive) x-ray fluorescence spectroscopy*

XRR – röntgenpeegeldus – *x-ray reflection*

1. Sissejuhatus

Aatomkihtsadestamise (*atomic layer deposition* – ALD) meetod on kiletehnoloogia arengus olulisel kohal, võimaldades luua iseküllastuvate pinnareaktsioonidega äärmiselt õhukest materjali ühtlaselt üle keerukate pindade ning kontrollida materjali kihtide paksuseid [1, 2]. Esimesed alumiiniumoksiid kiled sadestati ALD meetodil juba 1980. lõpus [3, 4]. Kuigi Al_2O_3 tahkiskile funktsionaalsus seisneb siiani palju selle dielektrilistes omadustes, on alumiiniumoksiid keemiliselt inertne ja heade mehaaniliste omadustega, mistõttu rakendatakse antud materjali ka kaitsekattena uudsetele nanostruktureeritud materjalidele [5-9].

Ekraanides kasutusel olevad kiletransistorid vajavad sarnaselt kõiksuguse tehnoloogiaga energiakasutuse tõhustamist. Ekraanide puhul on tulevikutrendid läbipaistvus ning paindumus, mida võimaldaksid amorfsetest oksiididest kiletransistorid [10]. Painduv mikroelektronika on polümeersel ja tihti näiteks polüimiid alusel, mille töötlemisel peab temperatuur jääma alla 350 °C [11]. Sellisel juhul suudab materjalisüsteemi efektiivsust parandada 70/10 nm paksune $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ isolaator, mille dielektrilised omadused on paremad kui need oleksid ränioksiidil [12].

Tahkiskilede struktuuri ning omaduste ühtlus on oluline elektromehaanilistes mikrosüsteemides (*micro-electromechanical system*) ehk MEMSides. MEMSe rakendatakse palju sensorites, mis suudavad näiteks tulevikuautes tuvastada vesiniku lekkimist [12]. Nendest võib Al_2O_3 leida mitmete materjaliomaduste pärast, kuid selliste süsteemide puhul on tihti määravad materjalide mehaanilised omadused ja seda detailide hõõrdumise ning sellest tingitud kulumise ja adhesiooni tõttu. Alumiiniumoksiidi puhul on madalamal temperatuuril sadestatud katted näidanud pikema aja vältel madalat hõõrdetegurit [13].

Valmistades alumiiniumoksiidi ALD meetodil on alumiiniumiallikaks peamiselt trimetüülalumiinium (TMA). Sadestusreaktsioonides on oksüdeerijana kas vesi, vesinikperoksiid, osoon või hapniku plasma [14]. Al_2O_3 kile saab edukalt valmistada temperatuurivahemikus 30 kuni 500 °C [14-17]. Aatomkihtsadestatud alumiiniumoksiid tahkiskilede puhul on vaadeldud alusmaterjali ning ka materjalikihi paksuse mõju selle mehaanilistele omadustele [18-20] Kuid materjali puhtust, struktuuri ja omadusi mõjutab ka valmistamise temperatuur [14]. On näidatud, et temperatuurivahemikus 110-300 °C varieeruvad $\text{H}_2\text{O}/\text{TMA}$ protsessis sadestatud sarnase paksusega Al_2O_3 kilede kõvadused ning Youngi moodulid erinevad vastavalt 29 ja 22 % [21]. Samuti on leidnud Aarik *et al.*, et samal temperatuuril, kuid erinevate sadestusreaktsioonidega valmistatud Al_2O_3 kilede mehaanilised omadused erinevad 10-23 % [22].

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk on uurida, kas ja kuidas aatomkihtsadestatud Al_2O_3 mehaanilised omadused on mõjutatud aatomkihtsadestamise protsessist ja kasvutemperatuurist. Alumiiniumoksiid kiled valmistati kolme erineva protsessiga kolmel temperatuuril. Mehaaniliseks karakteriseerimiseks kasutati nanotäkkimise meetodit, et määrata materjali kõvadus ja elastsusmoodul. Uuriti, kas Al_2O_3 kile kõvadus ja elastsusmoodul tõusevad koos kasvutemperatuuriga iga protsessi korral.

1.2 Autori osa

Töö raames tutvus autor erinevate õhukeste kilede karakteriseerimise meetoditega, milleks olid röntgenfluorestsents spektroskoopia, spektroskoopiline ellipsomeetria, röntgenpeegeldus, skaneeriv elektronmikroskoopia ja nanotäkkimine. Autor töötas iseseisvalt skaneeriva elektronmikroskoobiga FEI Helios Nanolab 600 SEM-FIB ja viis iseseisvalt läbi nanotäkkimise mõõtmisi Brukeri seadmega Hysitron TI 980 TriboIndenter. Andmetöötlus on sooritatud Microsoft Excelis ning pilditöötlus Microsoft Powerpointis.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Alumiiniumoksiid kiled

Õhukesed mikrostruktuurid materjalikatted võimaldavad optimeerida füüsikalisi omadusi, pikendada seadmete töövõimet ning tõsta mehaanilist stabiilsust [23]. Keraamiline alumiiniumoksiid on omadustelt inertne nagu looduses leiduv kristalne alumiiniumoksiid ehk korund. Kuigi Al_2O_3 tahkiskile on tuntud heade dielektriliste omaduste tõttu, on alumiiniumoksiid sarnaselt vastavale mineraalsele materjalile heade mehaaniliste omadustega (Tabel 1) [3, 4, 20, 24].

Tabelis 1 on ülevaade Al_2O_3 kilede ja katete valmistamise meetoditest ja kasutatud temperatuuridest. Välja on toodud saadud kilede paksused ning mehaanilised omadused. Al_2O_3 kõvadus varieerub vahemikus 4,7-28,8 GPa ning elastsusmoodul vahemikus 125 MPa kuni 260 GPa. Nendes suurustes on arvestatud ka termotöötuse järgsed mehaanilised omadused. Kuumutamine tõstab materjali kõvadust ja elastsusmoodulit.

Tabelis näha ka kolme teise meetodiga valmistatud Al_2O_3 kilede mehaanilised omadused [25], [26]. Nende kilede kõvadus on mitmel juhul madalam võrreldes ALD meetodil valmistatud Al_2O_3 . Kõvadus ja Youngi moodul ületavad 20 GPa ja 200 GPa väärtuseid vaid peale kõrget sadestustemperatuuri (800°C) plasma keemilise aurufaassadestuse korral [26]. Samas näitavad selles töös toatemperatuuril sadestatud Al_2O_3 kiled mehaanilisi omadusi, mida on saadud ka aatomkihtsadestamisel.

Kõige kõvem, 26 GPa, termotöötuseta aatomkihtsadestatud Al_2O_3 kile valmistati 450°C juures [22]. Selles protsessis kasvas Al_2O_3 polükristalsena, kui enamasti on ALDga valmistatud Al_2O_3 amorfne. Kõige kõvem, 17 GPa, ja kõrgema Youngi mooduliga, 240 GPa, amorfne ALD Al_2O_3 kile on saadud sadestades seda samast materjalist ehk Al_2O_3 alustele [18]. Ylivaara et al. mõtsid suurt kogust eri temperatuuride juures sadestatud Al_2O_3 kilesid ning oli näha, et 110°C juures sadestatud kile on pehmem, kui kõrgematel temperatuuridel valmistatud kiled, mille kõvadus ja jäikus palju ei varieerunud [21].

Aluse mõju mehaanilistele omadustele kirjeldab Fu töö, kus Al_2O_3 kile kõvadus on Si alusel pea poole väiksem kui Al_2O_3 alusel (Tabel 1) [18]. Aatomkihtsadestamisega jääb mittepölmüersetele alustele sadestatud tahkiskilede kõvadus 9,1-26 GPa vahemikku ja elastsusmoodul 132-244 GPa vahemikku. Välja jäetud polümeersetele materjalidele ehk nailon 6, polüpropüleen ja polüuretaan elastomeer sadestatud kilede Youngi moodulid on suuruselt vastavuses alusmaterjali endaga [27].

Tabel 1. Alumiiniumoksiid kilede valmistusmeetodid, paksused, kõvadus (H) ja Youngi moodul (E).

Meetod (ALD protsess)	Alus	T _{valmistus} , [T _{töötlus}] (°C)	Paksus (nm)	H, [H _{töötlus}] (GPa)	E, [E _{töötlus}] (GPa)	viide
RF tolmustamine*	Si	22 [900]	150	4,7 [10,5 ^k]	134 [226 ^k]	[25]
PLD**	Si Si-SiO ₂	22 800	1000	6,4 7,7	116 138	[26]
PE-CVD***	Si Si-SiO ₂	22 800	1000	11,7 28,8	182 254	[26]
ALD (TMA/O ₂ plasma)	Si	300 [900]	150	12,3 [18,8 ^k]	244 [260 ^k]	[25]
ALD (TMA/H ₂ O)	Si	110 150 200 250 300	288 285 287 291 9,9-567	7,9 10,0 9,8 11,1 10,1-13,8	139 171 167 178 166-173	[21]
ALD (TMA/H ₂ O)	Si Al ₂ O ₃ YSZ	150 [1000]	100	9,1 [17,2 ^k] 17 [24,9 ^k] 12,3 [15,9 ^k]	133 [357 ^k] 240 [342 ^k] 186 [228 ^k]	[18]
ALD (TMA/H ₂ O)	Si	300	94		181	[28]
ALD (TMA/H ₂ O)	Nailon 6 Polüpropüleen Polüüretaan elastomeer	50, 100 100 50	29,3-45,3		~1, 4 ~1,00 ~0,125	[27]
ALD (AlCl ₃ /H ₂ O, AlCl ₃ /O ₃ TMA/H ₂ O)	Si + α-Cr ₂ O ₃	450	91 64 92	26 ^k 22 ^k 20 ^k	221 ^k 222 ^k 206 ^k	[22]
ALD (TMA/H ₂ O)	Si Safiir	300	300	10,3-11,6 10,5-10,9	169-185 186-200	[19]
ALD (TMA/H ₂ O)	Si	300	~70	11,2	154	[29]

*RF tolmustamisel (inglise keeles *radio frequency sputtering*) ehk raadiosageduslik tolmustamine

**PLD (inglise keeles *pulsed laser deposition*) ehk pulseeritud laser sadestamine

***PE-CVD (inglise keeles *plasma enhanced chemical vapour deposition*) ehk plasma keemiline aurufaassadestus

^k) proov on kristalse struktuuriga

Mõõtmistulemuste tõlgendamisel on oluline arvestada kile alusmaterjali omaduseid. Sarnaste omadustega materjalide puhul avaldub nanotäkkimisel aluse mõju üldiselt alates täkkimissügavusest, mis moodustab 10 % kile paksusest [20], [30]. Lisaks ei suuda kõva

materjali nagu Al_2O_3 kate polümeeride mehaaniliseid omadusi endaga samasse suurusjärku tõsta [27]. Palju levinud ning elektroonikas tavalise Si(100) aluse kõvaduseks on saadud 10,2-13,5 GPa ja Youngi mooduliks 147-169,5 GPa [21, 22, 29-32].

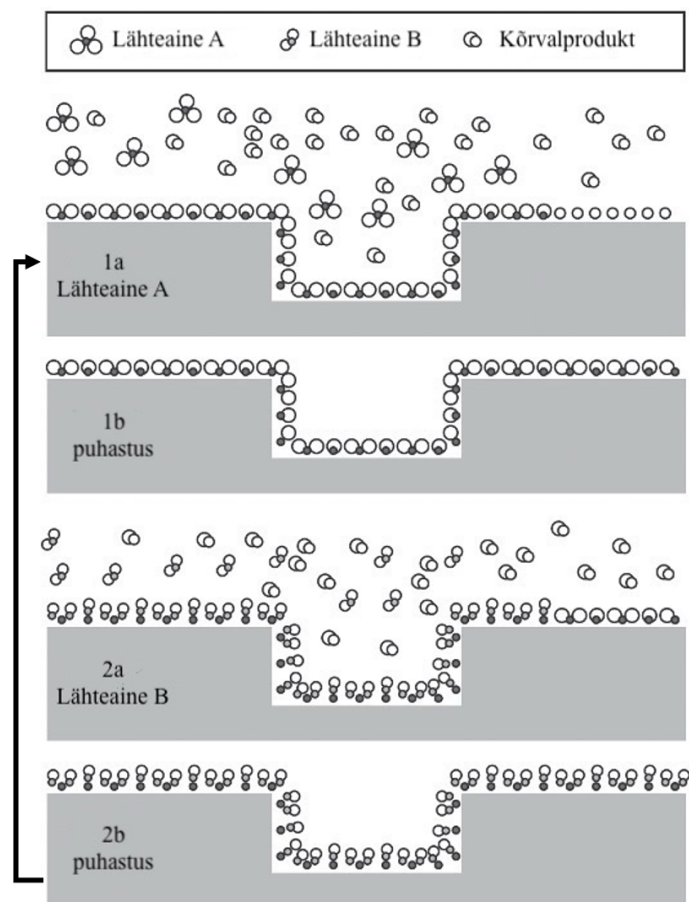
2.2 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamine (inglise keeles *atomic layer deposition*) ehk ALD on keemilise aurufaasist sadestamise variant, mille puhul suunatakse lähteained kasvatusreaktorisse eraldi ajahetkedel. Kile ehk väga õhuke materjalikiht sadestatakse iseküllastuvate gaas-tahkis pinnareaktsioonide tulemusel madala rõhuga sadestusreaktoris. Need iseküllastuvad reaktsioonid kulgevad sobivate reaktsioonitsentrite olemasolul ehk keemiline reaktsioon toimub aktiivsete ja piiratud hulga olemas olevate lähteainete vahel. Aatomkihtsadestuse reaktsioonid on limiteeritud eelkõige alusmaterjali pindmise reagendi arvelt. Iseküllastuvuse eelduseks on iga erineva sadestusprotsessi puhul vastavad sadestustingimused - sadestustemperatuur, lähteainete pulsipikkused ja aururõhud ning ka puhastuspulsi pikkus [14, 2, 33]. Lähteained võivad olla gaasilises, vedelas või tahkes faasis, kuid neid kuumutatakse sellisel määral, et aine aururõhk lubaks piisavat kogust reaktsioonikambris. Aatomkihtsadestamine on tänapäeval kommertsiaalne tahkiskilede valmistamise meetod, mis võimaldab luua materjali atomaarsete kihtide haaval. Lisaks saab kasutada rohkem kui kahte lähteainet ning valmistada nanolaminaate ja komposiitseid kilesid [2, 14].

2.2.1 Sadestustsükkel

Monokiht saavutatakse üldiselt 4-etapilise sadestustsükliga, millele vastab kahe lähteaine kasutamine. Joonisel 1 on need tähistatud kui A ja B. Ühe tsükli jooksul leiab aset kaks lähteaine pulssi ehk 1a ja 2a ning kaks puhastuspulssi 1b ja 2b. Lähteaineid suunatakse sadestuskambrisse ühekaupa, gaasifaasis ja ühes kandegaasiga. Puhastuse käigus juhitakse süsteemist läbi inertgaasi, mis eemaldab reaktorist füsisorbeerunud lähteaine jäägid ning kõrvalproduktid. Pulsside vaheldumine on nähtav ka jooniselt 1, kus kahele poolreaktsioonile ehk etappidele 1a ja 2a järgnevad vastavalt puhastuspulsid 1b ja 2b. Tsükli lõpuks moodustub ühendi monokiht ning tsüklikäiku korratakse, kuni on valminud soovitud paksusega materjal. Pulsaegade summa on tsükli pikkus ning seda märgitakse üldiselt üles pulsside kaupa ehk näiteks 1-4-15-4 s. Protsess algab lähteaine reaktorisse juhtimisega, seega vastab ka esimene ajahulk sellele (1a), teine (1b) ja neljas (2b) puhastussammule ning kolmas teisele lähteainele (2a) [2, 15]. Antud ajahulgad on olulised ning peavad sobima konkreetse protsessiga, kuna nad

mõjutavad sadestamisel saadava materjali struktuuri ning seeläbi kvaliteeti ja omadusi. Lisaks optimeeritakse pulsiaegasid sadestusprotsessi efektiivsuse tõstmiseks [2].



Joonis 1. Aatomkihtsadestuse tsükkel [15].

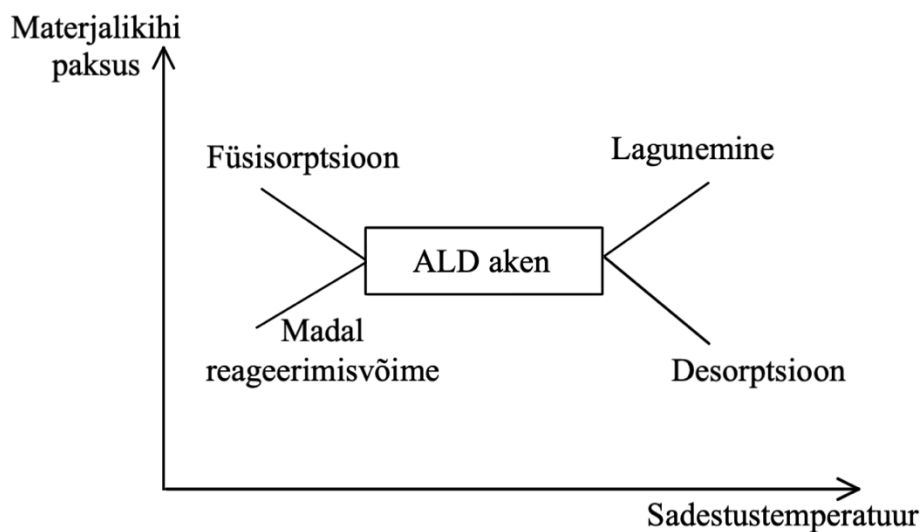
Sadestusprotsessi puhul vaadeldavaks parameetriks on veel kasv tsüklis (*growth per cycle* ehk GPC). Suurus kasv tsüklis on sadestatud materjali paksus jagatud tsüklite arvuga ning selle ühikuteks on ongströmid või nanomeetrid. Tihtipeale ei teki alusele ühe tsükli käigus täielikku monokihti, sest aset leiavad kasvu segavad interaktsioonid. Näiteks kandub lähteainet liialt alusmaterjali sisse, lähteained agglomeruvad aluse pinnal või mõjutab reaktsiooni lähteainete stereomeetria ning sobivate reaktsioonitsentrite tihedus pinnal [14, 15].

2.2.2 Sadestustemperatuur

Iseküllastuvate pinnareaktsioonide kulgemiseks peab sadestusreaktoris olema antud protsessile sobiv temperatuur, mis garanteerib piisava energia. Temperatuuri vahemikku, kus toimuvad iseküllastuvad pinnareaktsioonid, nimetatakse ALD aknaks (joonisel 2). Selles vahemikus on

kile kasvukiirus suhteliselt ühtlane. Kõrgemal temperatuuril üldiselt lähteaine termolüüsib või aurustub. Madalama temperatuuri rakendamisel on samuti kaks varianti - kas reaktsioon ei kulge või leiab aset lähteaine kondenseerumine. Eri temperatuuridel kuid samade lähteainetega sadestatud materjalidel võivad esineda erinevad kile paksused ja kristallstruktuurid [14, 15], [22]. Realses ALD kasvatases tihti isegi ALD aknas pinnareaktsioonid ei kulge lõpuni või ei ole täielikult iseküllastuvad ning kasv on ebaühtlane [1].

Sadestustemperatuuri valikul eelistatakse madalamat temperatuuri üldiselt madalama energiakulu tõttu, kuid kui alusmaterjali puhul on tegemist temperatuuri tundliku materjaliga, näiteks polümeerse või bioloogilise objektiga on vajalik kasutada madalat temperatuuri [1].



Joonis 2. Aatomkihtsadestuse aken.

2.2.3 Plasma aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamise protsesse saab liigitada termiliseks ja plasma aatomkihtsadestamiseks (inglise keeles *plasma enhanced atomic layer deposition*) ehk PE-ALD. Kuna plasma, mis on gaasisegu neutraalsetest ja laenguga osakestest, reageerib ioonsel või radikaali kujul, on tema reaktsioonid, võrreldes termilise ALD protsessiga, suurema aktiivsusega [6, 14]. Plasma juhitakse reaktorisse kandegaasita ning sellel kujul võib lähteainena kasutusel olla näiteks hapnik, vesinik või ka ammoniaak [1, 14]. Lähteaine sellisel kujul kasutamine on tihti ainus viis aatomkihtsadestada mõningaid ühest elemendist, üldiselt metallist või pooljuhist, koosnevaid materjale, mille korral pole soojusenergia piisav reaktsiooni käivitamiseks. Näiteks kasutatakse H₂ plasmat nii titaani kui tantaali aatomkihtsadestamiseks [1, 34]. Plasmapulssi on kasutatud ka ühes termilise ALD protsessiga, parandamaks materjali omadusi just madal

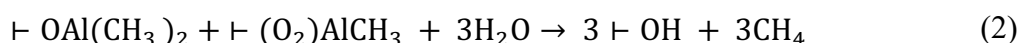
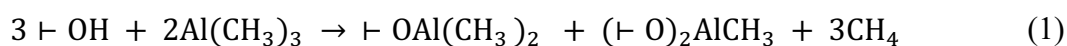
temperatuuril sadestamisel [35]. PE-ALD meetodiga on plasma aktiivsuse tõttu võimalik saada hea kvaliteediga tahkiskilesid toatemperatuuridel nagu 25 ja 30 °C [36, 37]. See laiendab suuresti alusmaterjalide valikut, kuid samas võib plasmaga sadestamisel lõpptulemus jääda mitte-planaarsele alusmaterjalile ebaühtlasem, kui see jääks termilise protsessi korral [1, 26].

2.3 Alumiiniumoksiidi aatomkihtsadestamine

Alumiiniumoksiidi saab sadestada, kasutades alumiiniumiallikana trimetüülalumiiniumi ehk TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) või alumiiniumkloriidi (AlCl_3), kuid viimase puhul võivad olla reaktsiooni kõrvalproduktid tugevalt happelised ning ohtlikud ALD seadmele [14]. Alumiiniumkloriid võimaldab lähteainena TMAst kõrgemaid sadestustemperatuure, kuid siiski on eelistatud sellega sadestada ≤ 500 °C juures [15]. Alküülrühmadega lähteainete sidemed on vähem ioonsed kui haliididel ning seetõttu lagunevad madalamatel temperatuuridel, mis põhjustab suuremat ebapuhtust. Sealjuures on trimetüülalumiiniumi kõrval hapniku allikana sobivad mitmed erinevad ühendid – vesi, hapniku plasma, vesinikperoksiid ja osoon [14].

2.3.1 Trimetüülalumiinium ja vesi

TMA reaktsioon veega on standardne sadestusreaktsioon alumiiniumoksiidkile valmistamisel ALD meetodil [14, 33]. Tegemist on termilise sadestusprotsessiga, mis on iseküllastuv ja suhteliselt kõrge kasvuga tsüklis temperatuurivahemikus 30 kuni 300 °C. Samas on edukalt sadestatud ka kõrgematel temperatuuridel, maksimaalselt 500 °C juures [15]. Antud protsessi poolreaktsioonid on järgmised:



Märgis \vdash tähistab siin ja edaspidi funktsionaalrühma pinnal asumist. Trimetüülalumiiniumi ja vee kasutamisel Al_2O_3 sadestamiseks kulgevad reaktsioonid üheselt ning kõrvalprodukt metaan on inertne. Pinnale jäävad hüdroksüülrühmad dehüdreeritakse kõrgemal temperatuuril, mis kajastub GPC vähenemises ning tiheduse ja puhtuse tõusmises kõrgematel sadestustemperatuuridel [33, 38, 16, 21].



On leitud, et $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O}$ protsessi korral võib sadestatud kilesse jääva vesiniku kogus olla sadestustemperatuuride 33 ja 177 °C korral vastavalt 21,7 ja 6,9 aatomprotsenti [16]. Sama on

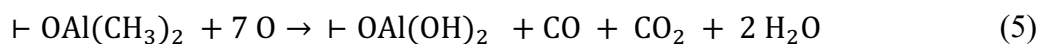
näidanud Ylivaara *et al.*, kelle töö kinnitab ka süsiniku sisalduse langemist 0,76 at% võrra sadestustemperatuuri tõusuga 110 kraadilt 300 kraadile [21]. Antud tulemust saaks parandada pikemate pulsiaegadega, mis võimaldaks eemaldada füsisorbeerunud vett reaktori seintelt. Samas ei parandaks see madalat reageerimisvõimet ning praktilises mõttes osutuks selline pikaldane sadestamine mitteefektiivseks [16].

2.3.2 Trimetüülalumiinium ja osoon

Metastabiilne osoon on hästi sobiv sadestades ligandsete ning vee suhtes inertsete lähteainetega. Osoon võib laguneda pinnaga reageerides või söövitada alusmaterjali või kile, mis põhjustab materjali ebaühtlast sadestamist. Üldiselt osoon siiski laguneb, andes saadusena metastabiilse atomaarse hapniku, mis osaleb sadestusreaktsioonis [14, 33].



TMA ja osooni vaheline reaktsioon on keerulisem reaktsioonist veega, sest esineb kolm võimalikku reaktsioonimehhanismi (joonis 3). Esimese mehhanismi puhul võtab hapnik koha süsiniku ja vesiniku vahel ning see on joonisel 3 märgitud vastavalt 1. mehhanism. C-H sideme lõhustumine on vähem tõenäosuslik ning leiab aset pigem esimestel sadestamise pulssidel, mil ei ole pinnal veel suuremas koguses hüdroksüülrühmasid. Teised mehhanismid joonisel 3 eeldavad hapniku asetumist alumiiniumi ja süsiniku vahelisse sidemesse [14, 39]. Nende kahe põhiliselt rakenduva mehhanismi korral on tegemist täieliku või mittetäieliku põlemisega, mida saab summaarselt esitada järgneva reaktsiooniga:



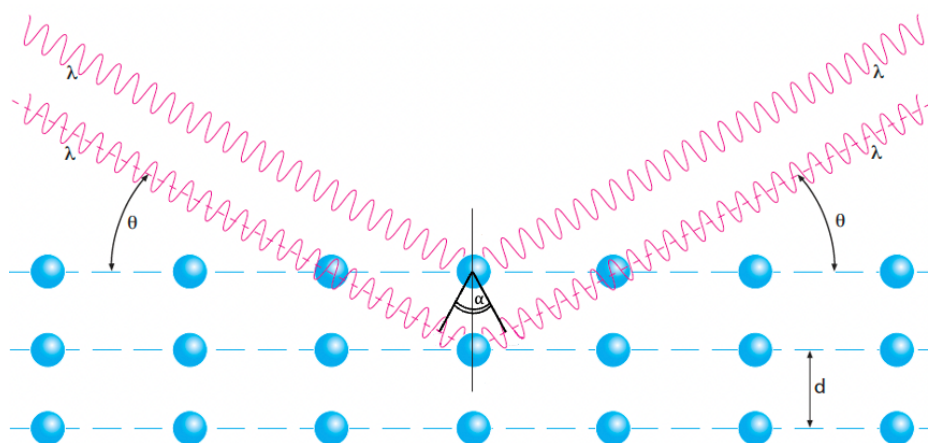
Kummagi lagunemise esinemise tõenäosuslikkus sõltub reaktsiooni tingimustest ehk lähteainete kogustest, aururõhust ja temperatuurist. Antud summaarsed reaktsioonid kirjeldavad kokkuvõtvalt reaalselt keerulist ja mitmeetapilist protsessi. Joonisel 3 on näha, et pindmiste ligandide lagunemine ei tekita alati hüdroksüülrühmasid kõigi mehhanismide lõpptulemusena. Hüdroksüülrühmad tekivad pinnale, kui süsinikupõhised funktsionaalrühmad reageerivad osoonipulsi kõrvalproduktiks oleva veega [14, 39, 40]. Seda kinnitab Goldstein *et al.* [39] uuring, kus osoonipulsi vältel vett ei tuvastatud.

Töös kasutatud lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia (inglise keeles *wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*) ehk WD-XRF võimaldab tuvastada elemente berülliumist uraanini ning määrata nende kontsentratsiooni materjalis. [43]

WD-XRF seade kasutab proovi ergastamiseks üldiselt röntgentoru, millest langeb pideva spektriga röntgenkiirgus katseobjektile. Antud röntgenkiirgus suudab ergastada proovi aatomi sisekihi elektrone. Tekkinud vakantsi või vakantse täidavad väliskihi elektronid, mis on kõrgemal energiatasemel. Kahe energiataseme vahele vastav seoseenergia võib vabaneda protsessi käigus karakteristliku röntgenkiirgusena (alternatiivselt võib tekkida Auger' elektron). Karakteristlik röntgenkiirgus langeb analüsaatorkristallile, mille aatomtasandite kaugused on samas suurusjärgus kiirguse lainepikkusega. Kristalli erinevatelt tasanditelt hajunud kiirte vahel tekib konstruktiivne interferents Braggi seaduse kohaselt:

$$n \lambda = 2 d \sin \alpha , \quad (9)$$

kus n on täisarv, λ on röntgenkiirguse lainepikkus, d analüsaatorkristalli aatomtasandite vahekaugus ja α on Braggi nurk ehk nurk langeva kiirguse ja aatomtasandi vahel (Joonis 5). Braggi nurga ning kristalli aatomtasandite kauguse abil on võimalik leida konstruktiivselt interfereerunud ja detektorisse peegeldunud karakteristliku kiirguse lainepikkus. Braggi nurga muutmisega on võimalik detekteerida laia lainepikkuste vahemikuga spekter. Elemendile on iseloomulik teatud lainepikkustega kiirguste komplekt. Proovis ergastatud elemendi karakteristliku kiirguse intensiivsust võrreldakse vastava puhta aine intensiivsusega ning selle läbi on võimalik määrata elemendi kontsentratsioon [43].



Joonis 4. Röntgenkiirguse interaktsioon materjaliga aatomtasandil [43].

2.5 Röntgenpeegeldumisanalüüs

Röntgenpeegeldus (inglise keeles *x-ray reflectivity*) ehk XRR meetodil uuritakse kilede paksust, tihedust ja pinnakaredust. Mõõtmisel registreeritakse proovile suunatud ja interaktsioonil peegelduvat madalanurgalist röntgenkiirgust. Röntgenpeegelduse mõõtmise käigus rakendatakse üldiselt langemisnurki väiksemad kui 10 kraadi [2, 44].

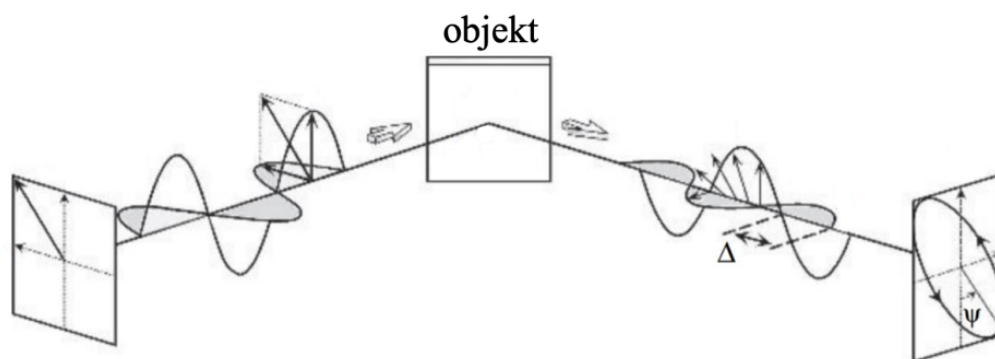
Kui kiirguse langemisnurk θ_1 on väiksem kui materjali kriitiline nurk θ_c siis peegeldub röntgenkiirgus täielikult (Joonis 5). Suurema nurga puhul leiab aset murdumine ning osa kiirgust hajub proovi pindmistes kihtidesse θ' ning väliskeskkonda. Mõõtmisel registreeritakse peegeldunud kiirguse intensiivsuse sõltuvus difraktsiooninurgast 2θ ehk joonisel $5\theta' + \theta_2$. Kile paksus ja tihedus leitakse lähendades mudel mõõtmistulemusega [2, 44].



Joonis 5. Röntgenkiirguse peegeldumine, murdumine ja hajumine proovile langedes [44].

2.6 Spektroskoopiline ellipsomeetria

Spektroskoopiline ellipsomeetria (inglise keeles *spectroscopic ellipsometry*) ehk SE on meetod, mis põhineb valguse polarisatsiooni muutumisel interaktsioonil prooviga. Mõõtmise andmetega on läbi matemaatilise analüüsi võimalik kirjeldada õhukeste ja mitmekihiliste kilede paksust ja murdumisnäitajat. Ellipsomeeter koosneb valguse allikast, proovile juhitava valguse polarisaatorist, analüüsivast polarisaatorist ja detektorist [2]. Ellipsomeetrias rakendatakse UV või nähtava piirkonna valguskiirgust, mis langeb proovile 50 kuni 80° nurga all. Mõõtmisel registreeritakse eri lainepikkustel parameetrid Ψ ja Δ , mis on vastavalt langeva ning peegeldunud kiire komponentide suhtelist amplituudi muutust tangentsiaalselt kirjeldav nurk ja faasierinevus (Joonis 6). Nende seosest eri polarisatsiooni Fresneli võrrandite suhtega on Snelli seadust rakendades võimalik leida hinnanguliselt proovi iga kihi murdumisnäitaja ja paksus [2, 44]. Spektroskoopiline ellipsomeetria on kiire, mittekontaktne ja mittekahjustav meetod, kuid välistab suure pinnakaredusega ning alla 10 nm paksuste proovide mõõtmise [44].



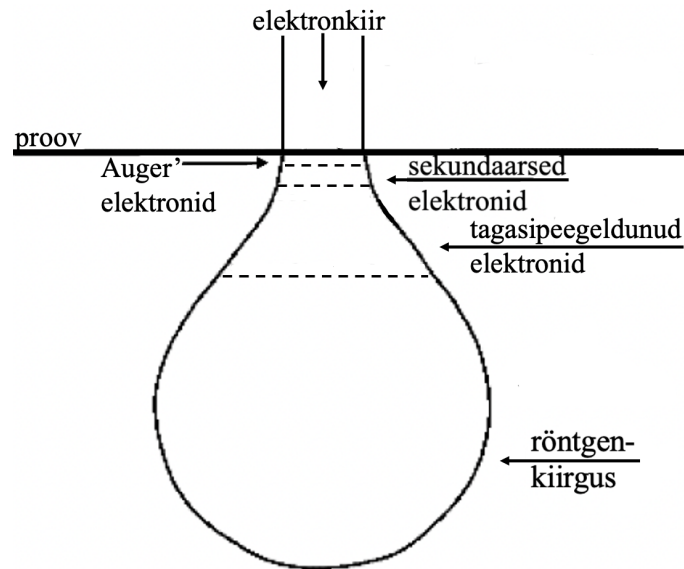
Joonis 6. Ellipsomeetrilise mõõtmise skeem [2].

2.7 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (inglise keeles *scanning electron microscopy*) ehk SEM põhineb uurimisobjekti skaneerimisel elektronkiirega, et saada kujutist selle pinnast. Kasutatav elektronkiir on kõrge energiaga, olles keskmiselt 1-30 keV ja maksimaalselt 60 keV. Proovist saadakse kujutis detekteerides ja võimendades proovilt tagasipeegeldunud ja sekundaarseid elektrone (Joonis 7) [45, 46].

Pildi moodustamiseks kasutatakse põhiliselt sekundaarseid elektrone, mis tekivad kui elektronkiir interakteerub pinnaga mitteelastselt ehk kaotades energiat. Sel juhul on elektronide energia keskmiselt 2-5 eV ning väljumissügavuseks 2-5 nm (Joonis 7). Mitteelastsel interaktsioonil tekkinud elektronide kogus ei sõltu prooviks oleva materjali aatomnumbrist. Sekundaarelektronide signaaliga saadakse proovist parim võimalik ruumiline lahutus. Lisaks sekundaarelektronidele väljuvad materjalist elektronkiire mitteelastsel interaktsioonil Auger elektronid ning röntgenkiirgus (Joonis 7) [45].

Tagasipeegeldunud elektronid tekivad elektronkiire elastsel interaktsioonil uuritava materjali pindmiste aatomite tuumadega. Sellised elektronid lahkuvad proovist registreeritava energia kaota. Mida suuremad on materjali aatomite aatomnumbrid, seda suurem on elastselt interakteeruvate elektronide kogus. Tagasipeegeldunud elektrone tekib proovi elektronkiirega skaneerimisel üldjuhul teistest signaalidest vähem. Nende energia on rohkem kui 50 eV, varieerudes vastavalt proovi koostisele. Kuigi elastsel interaktsioonil väljuvad elektronid on pinnatundlikud, võib signaalisügavus olla kuni 100 nm (Joonis 7) [45].



Joonis 7. Elektronkiire interaktsioonil proovist väljuvate signaalide sügavused [45].

SEMiga on võimalik suur teravussügavus ja lahutusvõime, mis sõltuvad sondi diameetrist ning voolust. Elektronkiire läbimõõt võib olla alla nanomeetri, kuid on üldiselt mõned(kümned) nanomeetrid. Seda võimaldab elektromagnetiline optika ning tänapäevased elektronallikad ehk mõne nanomeetrise läbimõõduga väljaemissioon filamendid [45, 46].

Elektrit mittejuhtivate materjalide uurimisel on vaja proov katta õhukese ehk alla 10 nm juhtiva metallikihi. Selleks, et tagada elektronkiire suunatud liikumine ning säilitada selle energia on seade vaakumis. Seega peab SEMis vaadeldav materjal olema vaakumi kindel. Lisaks on oluline, et proov ei magneetuks ega häiriks elektromagnetiliste läätsete tööd [45, 46].

2.8 Nanotäkkimine

Nanotäkkimine loodi peamiselt kõvaduse ja elastsusmooduli mõõtmiseks. Selle meetodiga on võimalik ka uurida õhukeste materjalikihtide elastset ning plastset deformatsiooni, roomavust ja kulumiskindlust. Mõõtmisel surutakse teravik proovi ning registreeritakse esinevat deformatsiooni samaaegselt rakenduva täpse jõuga. Nanotäkkimisel kasutatavad jõud on mikro- või millinjuutonites ning täkete sügavused jäävad nano- ja mikroskaalale [47].

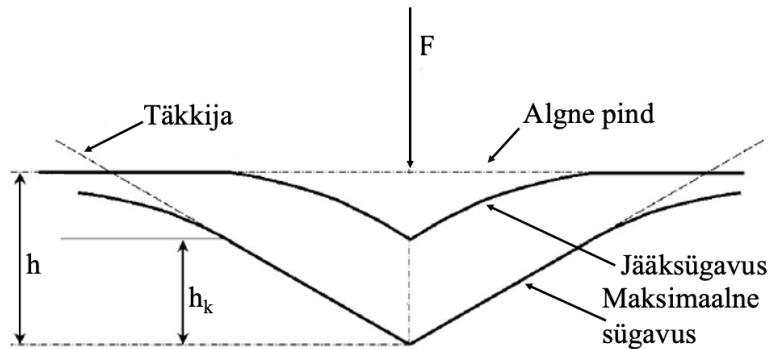
Täkkimisel mõõdetakse eelkõige kõvadust ning elastsusmoodulit. Kõvadus leitakse läbi teraviku tipufunktsiooni ehk pindala $A(h_k)$, kus h_k on täkke kontaktsügavus (Joonis 8).

$$H = \frac{F_{\max}}{A(h_k)} \quad (6)$$

F_{\max} vastab maksimaalsele täkkimisel rakendatavale jõule (Joonis 9). Teravikupindala funktsioon on defineeritud järgneval kujul:

$$A = C_0 h_k^2 + C_1 h_k + C_2 h_k^{\frac{1}{2}} + C_3 h_k^{\frac{1}{4}} + \dots + C_8 h_k^{\frac{1}{128}} . \quad (7)$$

Konstandid C_0 kuni C_8 leitakse kalibratsiooni käigus ja h_k on kontaktsügavus täkkimisel (Joonised 8, 9). Funktsiooni abil on võimalik väga täpselt kirjeldada teraviku pindala ning leida proovide omadusi [47].

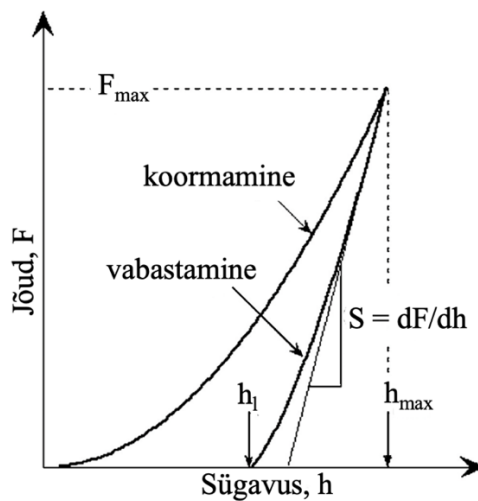


Joonis 8. Täkkimine kontaktil prooviga [47].

Selleks, et nanotäkkimisel saada proovi elastsusmoodul, arvutatakse esmalt proovi ja teraviku taandatud elastsusmoodul:

$$E_{\text{eff}} = \frac{S \sqrt{A}}{2\beta \sqrt{2}} . \quad (8)$$

β on parandusfaktor, mille väärtuseks on eksperimentaalselt ja arvutuslikult leitud 1,05. Tähisele S vastab kontaktjäikus, mis saadakse jõu (F) ning sügavuse muutusest (Joonis 9) [47].



Joonis 9. Koormamine, vabastamine ning nende käigus mõõdetavad suurused [47].

Katseobjekti elastsusmooduli arvutamiseks on vaja teada selle (ν) ning teraviku (ν_i) Poissoni tegureid lisaks teraviku enda elastsusmoodulile (E_i) [47].

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (9)$$

Nanotäkkimisel enimlevinud indenteerijaks on Berkovichi teemantteravik, mis on kujult kolmnurkne püramiid. Teravikku kontrollitakse läbi elektromagnetilise süsteemi, kus sondi ülemist osa ümbritsevaid mähiseid läbiv vool indutseerib elektromagnetilise jõu. Kui magnetiline induktsioon (B) püsib konstantsena on vool ($I(t)$) ja elektromagnetiline jõud ($F_e(t)$) võrdelised. Seda kirjeldab valem

$$F_e(t) = B \cdot l \cdot I(t) = D \cdot I(t) , \quad (10)$$

milles D on jõu tundlikkus ning l mähise pikkus. Selleks, et vältida kõigi täkkeri osade hõõrdumist on nad orienteeritud fikseeritud vedrudega. Nende jäikust (K_s) ja mähise nihkumist ($\text{nihe}(t)$) arvestatakse, et leida reaalselt proovile rakenduvat jõudu ($F_s(t)$) [47, 48].

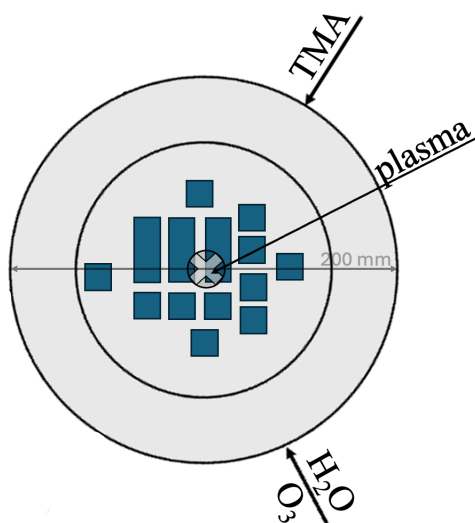
$$F_s(t) = F_e(t) - K_s \times \text{nihe}(t) \quad (11)$$

Nanotäkkimise mõõterežiim CSM (inglise keeles *continuous stiffness measurement*) ehk pidev jäikuse mõõtmine võimaldab määrata kontaktjäikust kestvalt mõõtesügavuse suurenemisel. Kui kvaasistaatilisel täkkimisel surutakse tervik proovi staatiliselt, siis CSMi käigus rakendatakse jõudu ostsilleerivalt. Seeläbi saab koguda rohkem mõõtepunkte korraga ning mõõtmise kestust suurel määral vähendada. Kasutades kõrgeid võnkesagedusi välditakse roomavuse ja soojusliku nihkumise mõju mõõtetulemustele. CSMi abil on võimalik määrata täpselt teraviku ja proovi esmast kontakti, mis on oluline punkt andmete kogumise jaoks [47].

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Aatomkihtsadestamine

Proovid valmistati Picosun ALD R200 reaktoris insener Aivar Tarre ja teadur Taivo Jõgiaasa poolt. Trimetüülalumiinium oli igas sadestusprotsessis alumiiniumiallikaks ning teise lähtena kasutati kolme eri oksüdeerijat – vesi, osoon ja hapniku plasma. Kokku sooritati 9 aatomkihtsadestust – varieerusid hapnikuallikad ja sadestustemperatuurid, mis olid 80, 150 ja 300 °C. Kõigi kilede alusmaterjaliks oli Si(100) ning iga sadestusprotsessi ja temperatuuri puhul sooritati 1200 tsükli. Aluste asetus reaktoris oli analoogne 10. joonisel nähtavaga, mis kujutab proovide asukohti TMA ja H₂O sadestusprotsessi puhul. Samal joonisel tähistab ringitatud rist keset 200 mm diameetriga reaktorit selle ülemises osas asuvat plasma sisselaskeava. Reaktoris on võimalik asetada maksimaalselt 200 mm läbimõõduga alusplaati. Vee kasutamisel olid pulsiajad 0,1–4–0,1–6s, osooni puhul 0,1–4–1,2–6s ja hapniku plasma korral 0,1–4–15–4s, kus esimene pulss oli TMA suunamine reaktoris, järgnes N₂ puhastuspulss, hapnikuallika reaktoris suunamine ning neljandana järjekordne N₂ puhastuspulss.



Joonis 10. Reaktsioonikambri plaan, kus sinisega tähistatud kujundid kujutavad proovide paigutust.

3.1.1 Aluste puhastamine

Puhastusprotsessis töödeldi ligikaudu 1x1 cm suuruseid ränialuseid Si(100) enne ALD reaktoris asetamist. Ränialuste puhastus sooritati inseneri Alma-Asta Kiisleri poolt. Alusmaterjali tükid töödeldi vastavalt 2. tabelis nähtavale eeskirjale tabeli ridade järjestuses. Peale suruõhuga kuivatamist asetati ränialused ALD reaktoris.

Tabel 2. Puhastusprotsessis kasutatud aineid, vastavad tegevused, nende kestus ja tingimused.

Kasutatav aine	Protseduur	Temperatuur (°C)	Aeg (min)
2 osa H ₂ O ₂ (35 %) + 5 osa H ₂ SO ₄ (95 %) lahus	Lahuses hoidmine	80	5
Destilleeritud vesi	Korduv loputus ja ultrahelivann	toatemperatuur	5
HF (7 %) lahus	Lahuses hoidmine	toatemperatuur	0,5
Destilleeritud vesi	Põhjalik loputus ja ultrahelivann	toatemperatuur	2
	Kuivatus suruõhuga	toatemperatuur	

3.2 Lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia

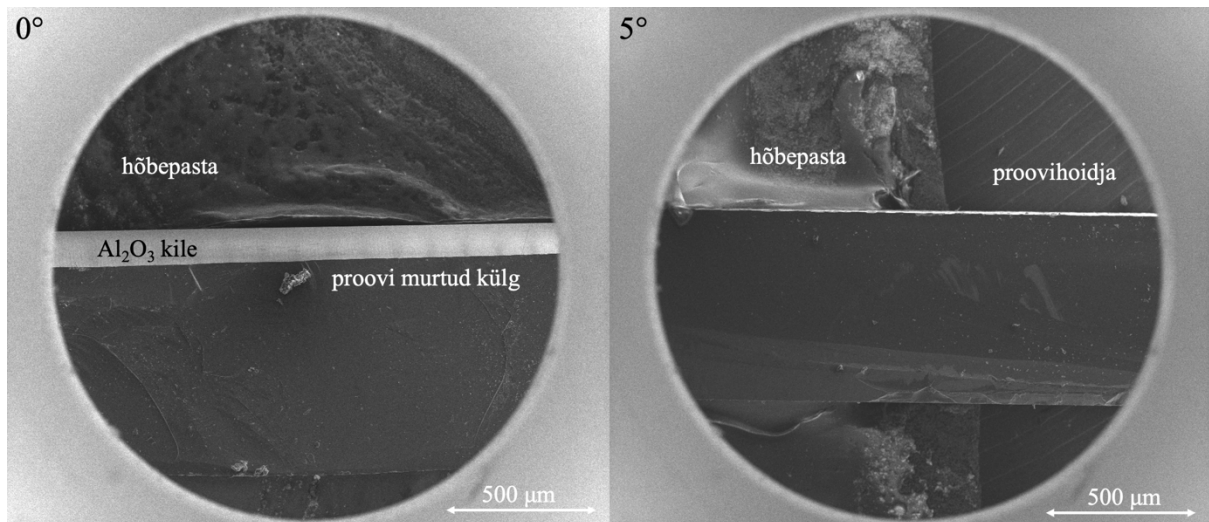
Proovide elementanalüüs sooritati lainedispersiivse röntgenfluorestsents spektroskoopiaga. Kasutati Rigaku ZSX-400 spektromeetrit. Proovid asetati pind allpool 10 mm diameetriga mõõtmisavausele. Mõõdeti kolme elementi: alumiinium (Al), hapnik (O) ja süsinik (C). Elementide pinnatihedused määrati ühikutes $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Tulemuste analüüs sooritati rakenduses Excel. Igast kasvatuses karakteriseeriti kaks kile, mis asetusi eripiirkondades reaktoris.

3.3 Röntgenpeegeldusanalüüs

Kilede paksus ja tihedus määrati röntgenpeegeldusega seadmega Rigaku SmartLab. Seade töötab vase $K\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm) röntgenkiirgusega. Difraktsiooninurk oli vahemikus 0,2–6,5 kraadi. Mõõtmistulemused modelleeriti rakenduses AXES. Mõõtmisi sooritas kaasprof Hugo Mändar. Igast kasvatuses mõõdeti üks kile.

3.4 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Proovide pinnast ning külgedest tehti kujutised FEI Helios Nanolab 600 SEM-FIB seadmega, kasutades 10 keV pinget. Pindade vaatlemiseks kinnitati kaetud räni tükid klambriga SEM alusele. Kilede ristlõigete vaatlemiseks asetati tükeldatud proovid hõbepastaga SEM alusele risti. SEMis proove kallutati, et külk oleks kiirega täpselt risti (Joonis 11).



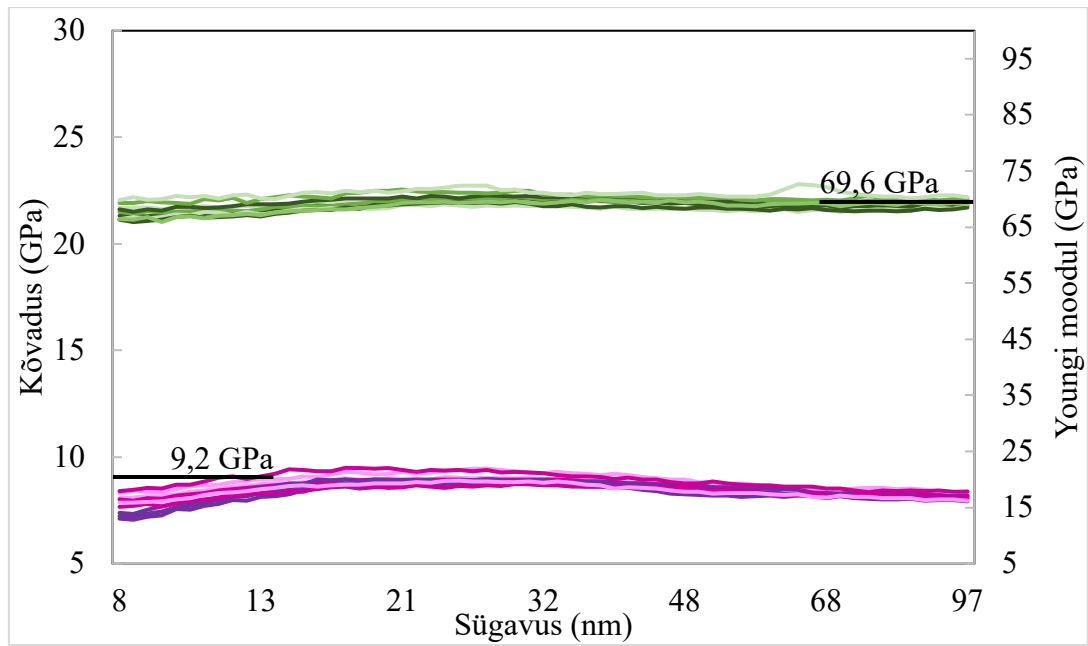
Joonis 11. SEM jäädvustus TMA ja O₂ plasmaga 80 °C juures sadestatud proovi küljest enne ja pärast aluse kallutamist.

3.5 Ellipsomeetria

Al₂O₃ kilede paksus määrati ellipsomeetrilistel mõõtmistel. Igale proovile rakendati 70 kraadise nurga all kiirgust energiavahemikus 1-5 eV. Mõõtmised ja tulemuste analüüsi viis läbi teadur Aarne Kasikov seadmel Semilab Sopra GES-5E. Igast kasvatusesst karakteriseeriti kaks kile.

3.6 Nanotäkkimine

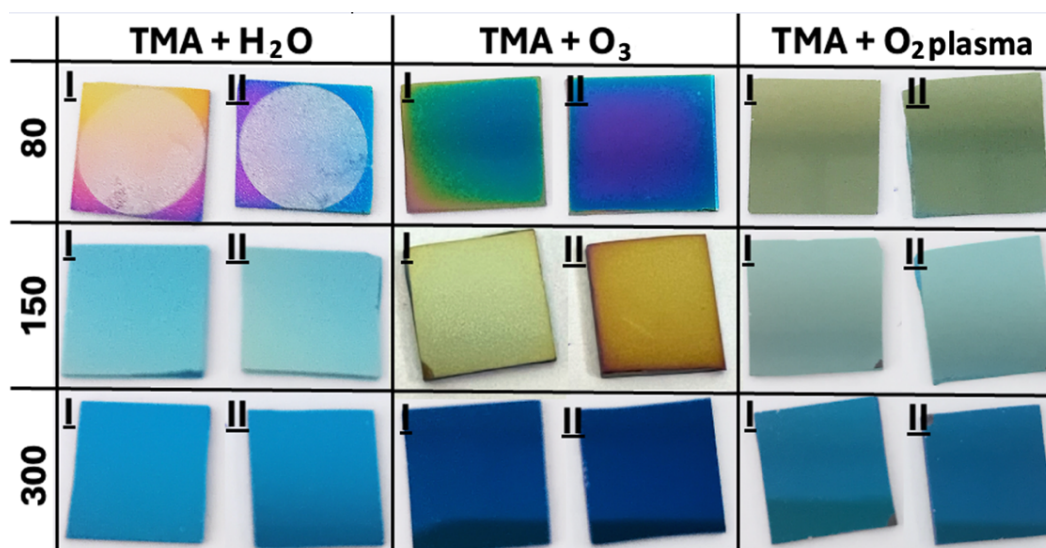
Kilede mehaanilised omadused mõõdeti Brukeri seadmega Hysitron TI 980 TriboIndenter. Iga proovi täkiti 10 korda CSM mõõterezhiimil, rakendades läbivalt 1 mN jõudu. Täket vaheline kaugus oli läbivalt 10 µm. Kõvadus ja elastsusmoodul mõõdeti kahe proovi pealt igast sadestusest. Enne mõõtmisi sooritati kalibreerimine kvartsklaasist referentsmaterjalil, nii CSM kui ka kvaasistaatilises sättes (Joonis 12). CSMi puhul tehti 10 täket ehk mõõtmist, mille vahekaugusteks oli 10 µm ning täketel varieeruvalt rakendatud jõu vahemik 100 kuni 2000 µN. Kvaasistaatilisel kalibratsioonil olid jõud ning mõõtmiste vahekaugused samad, kuid tehti 100 täket. Teraviku funktsiooni kehtivust testiti iga kuue mõõdetud proovi järel. Sooritati 8 mõõtmist jõuga 1500 µN.



Joonis 12. Teraviku funktsiooni kalibratsiooni testid, mis on sooritatud referentsmaterjalil. Graafikul on mustade joontega märgitud referentsmaterjali väärtused. Mõõdetud kõvadus on tähistatud roosaga ning Youngi taandatud moodul rohelisega.

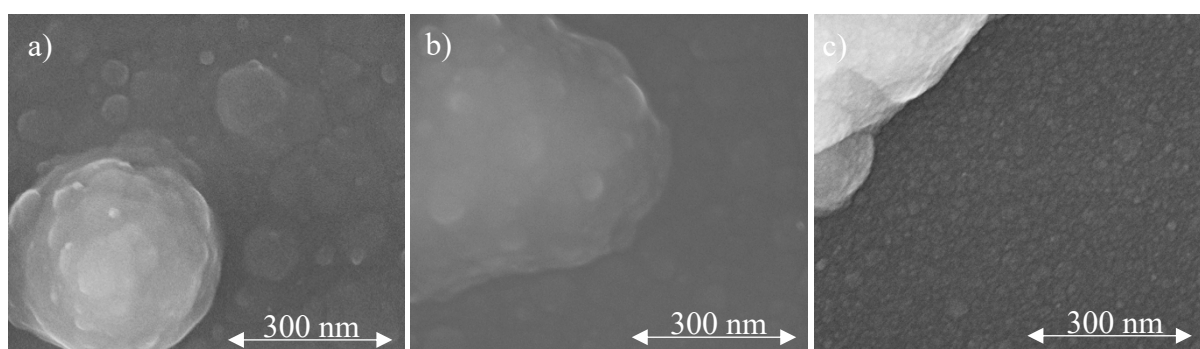
4. Tulemused

Töös vaadeldavad objektid on võetud üheksast kasvatusprotsessist – igast kaks proovi, millel esines suurim värvi või sadestatud materjali koguse erinevus. Kõik töös uuritavad proovid on näha joonisel 13. Proovide värv on tekkinud valguse interferentsist, mis sõltub Al_2O_3 kile paksusest ja murdumisnäitajast. Mitmevärvilisuus 80 °C juures veest ja osoonist sadestatud proovidel on tingitud kile heterogeensusest. Kuigi 150 °C korral osooniga sadestatud kiled omavad ühtlast värvi üle ühe proovi, kirjeldab nende omavaheline värvi erinevus, et proovi asukoht ALD reaktoris mõjutab sadeneva Al_2O_3 kile paksust. Joonisel 13 nähtavad pildid on tehtud peale XRF mõõtmiseid ning 80 °C ja H_2O sadestatud proovidel on näha sellest tingitult sõõrid ja kerge läige, mille teket ning struktuuri kirjeldatakse täpsemalt järgnevas peatükis.



Joonis 13. Proovide fotod.

SEM piltidelt nähti kiledel siledat amorfset pinda, välja arvatud veega 80°C juures sadestatud kilel ning O_3 valmistatud kiledel. Osooniga valmistatud kiledes esinesid pinnadefektid, mille sagedus vähenes ühes sadestustemperatuuri tõusuga (Joonis 14).



Joonis 14. Osooniga a) 80 °C, b) 150 °C ja c) 300 °C juures sadestatud kilede SEM kujutised.

4.1 Kilede elementkoostis

Kilede elemendilist koostist uuriti WD-XRF meetodil, mõõtmistulemused on toodud tabelis 3. Tabelist võib näha, et sadestustemperatuuri tõus tõi kaasa kile kogumassi langemise. On võimalik, et temperatuuri tõusmisel reageerivad lähteained aktiivsemalt ning sadestatud materjalikihti jääb vähem lisandeid. Uuringus, kus vaadeldi vesiniku sisaldust TMA + H₂O protsessi korral eri temperatuuridel leiti samuti, et kõrgemal temperatuuril oli vesiniku sisaldus pea 15 % madalam [16]. Kõrvalproduktide sisalduse vähenemist toetab ka süsiniku kontsentratsiooni langus koos temperatuuri tõusuga (Tabel 3). Suurim süsiniku kontsentratsioon muutus temperatuuriga esineb O₃ valmistatud kiles. Süsiniku sisaldus ei vähene temperatuuri tõstmisel veega sadestatud kiledes, kus süsiniku sisaldus on kõige madalam 150°C juures. Lisaks sooritati XRF mõõtmine 300°C juures TMA ja H₂Oga valmistatud kile kontroll sadestusprotsessist, kus C sisaldus oli samas suurusjärgus – 7,57 at%. Kõige ühtlasem ja väiksem süsiniku sisaldus oli O₂ plasmaga valmistatud proovides, kus eri temperatuuridel valmistatud kilede maksimaalne süsiniku koguse erinevus on 1,65 at%. Kõige kõrgemal temperatuuril on eri hapnikuallikatega tehtud kilede massid suhteliselt võrdsed (maksimaalne erinevus 14 %). Kõige vähem varieerus sadestustemperatuuride vahel kile kogumass O₂ plasmaga sadestatud kilede korral, mil masside erinevus oli 29 %. Sadestustemperatuuridel 80 ja 300 °C valmistatud kogumasside erinevus oli O₃ ja H₂O korral vastavalt 53 % ja 37 %.

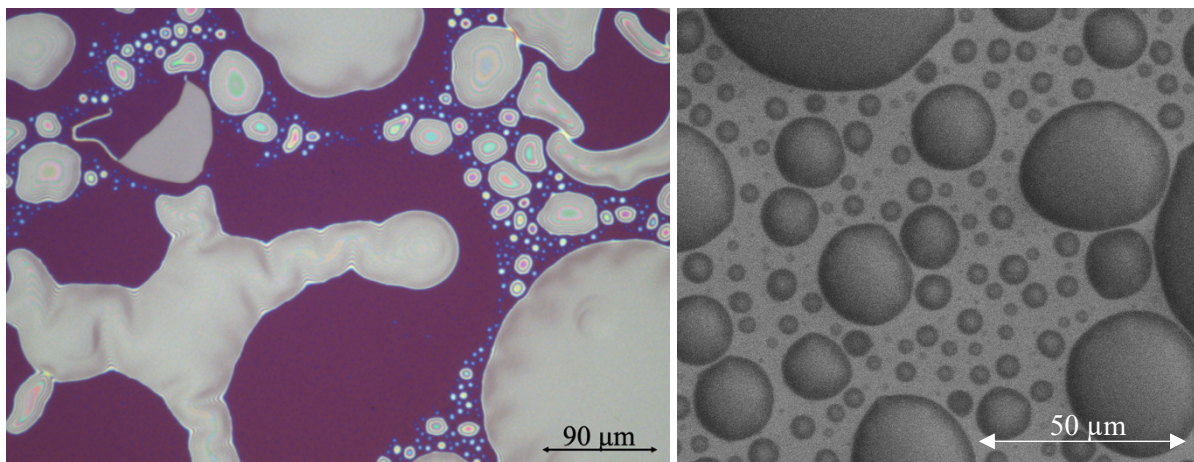
Tabel 3. Tahkiskiled on grupeeritud sadestustemperatuuri järgi ning värvikodeering omane ühele oksüdeerijale ka edasistes tabelites ja joonistel (H₂O tähistatud sinisega (●), O₂ plasma tähistatud oranžiga (●), O₃ tähistatud halliga (●)). Välja on toodud kile kogumass (m), elementide aatomprotsendid, alumiiniumi ja hapniku aatomite arvsuhe (Al/O).

T _{sadestus} (°C)	m (µg/cm ²)	Al (at%)	O (at%)	C (at%)	Al / O
80	55,3	31,3	63,2	5,44	0,50
	42,8	36,2	58,8	4,99	0,62
	64,7	36,5	45,9	17,6	0,80
150	37,6	38,9	56,7	4,40	0,69
	39,2	38,8	57,5	3,68	0,68
	49,6	32,0	56,9	11,1	0,56
300	34,9	36,7	51,7	11,6	0,71
	30,4	40,3	56,3	3,34	0,72
	30,5	39,8	56,3	3,89	0,71

Ühendi alumiinium(III)oksiid elementide aatomite suhe on 2:3 (Al:O) ehk 0,67. Tabelis 3 kuuendas veerus on toodud kilede stöhhiomeetria. 150 °C juures sadestatud kilede, mille oksüdeerijaks oli H₂O või O₂ plasma, Al/O suhe vastab Al₂O₃ stöhhiomeetriaale. Oksüdeerijaid võrreldes on korrektsele stöhhiomeetriaale kõige lähedasem aatomite arvsuhe O₂ plasma korral. Antud suhete põhjal on võimalik oletada, et 80 °C juures O₃ sadestatud kile koostisesse jäi reageerimata metüülrühmi ning 80 °C juures veega sadestatud kilesse jäi vett.

4.1.1 Kile delamineerumine

Peale proovide XRF mõõtmist leiti, et 80°C juures veega sadestatud kilede pinnal toimusid muutused. See on muutus on märgatav ka joonisel 13, kus antud proovidel on eristatav XRFis pinnale kiiritatud ring. Optilise mikroskoobiga (Joonis 15) on hästi nähtavad pinnal esinevad eri suurusega mullid, mis tekkisid kile delamineerumisel. Suuremad mullid olid lagunened ja kokku kukkunud. Nende mullide suuruse erinevust kirjeldab ka SEM kujutis. Mullide teke põhjuseks võiks olla XRFiga mõõtmisel proovis esinenud temperatuuri tõus, mis põhjustas valmistamisel kilesse jäänud vee ja vesiniku kogunemise kile–aluse piirpinnale [49].



Joonis 15. Optilise ja skaneeriva elektronmikroskoopi jäädvustus 80°C juures TMA ja veega sadestatud kilest.

4.2 Tahkiskilede paksus

Proovide paksuse määrati spektroskoopilise ellipsomeetriaga (SE), SEM jäädvustustelt ning röntgenpeegeldusega. Tulemused on näha tabelis 3. Lisaks kasutati XRR meetodiga leitud tihedusi (Tabel 4) ühes XRFiga määratud kile massiga paksuse arvutamiseks (tabelis veerg “XRF”). Alumiiniumoksiid kile, mis valmistati 80 °C juures veega paksuse arvutamiseks võeti tiheduseks kirjandusest samadele protsessitingimustele vastav 2,8 g/cm³ [21, 50].

Veega 80 °C juures sadestatud proove ei olnud võimalik ellipsomeetriaga ega XRR meetodil karakteriseerida nende delamineerumise pärast. SE mõõtmistel olid kõige väiksemad determinatsioonikordajad samuti 80 °C juures osooni ja ühe plasmaga valmistatud proovi korral. Need jäid vahemikku 0,973-0,987, kui kõrgematel temperatuuridel olid väärtused üle 0,99. XRR puhul oli lähendamise kaalutud jääkvea keskmine väärtus 10 % ning maksimaalselt 12%. SEMiga määrati kile paksused lokaalselt paarist kohast ning antud juhul ei saa statistiliselt viga hinnata.

Tabelist 4 on näha, et 300 °C juures valmistati kõigi protsessidega umbes 100 nm paksused Al₂O₃ kiled. Antud paksus on vastavuses varem raporteeritud kasvukiirusega 0,1 nm/tsükklis [14]. Madalamatel temperatuuridel sadestati kõikide oksüdeerijatega paksem Al₂O₃ kile. Vähe erinevad 150 °C korral vett ning plasmat kasutades valmistatud proovide paksused. Osooniga sadestatud kilede paksuste väärtused jäid neist keskmiselt 40 % suuremaks. Kõikide 80 °C juures tehtud sadestuste puhul erinevad kilede paksused meetodite vahel. O₂ plasmaga valmistatud kile on kõige õhem jäädes alla 200 nm ning veega ja osooniga sadestatud proovide paksused on selgelt üle 200 nm. Ellipsomeetriaga ning SEMi jäädvustustelt leitud paksused on omavahel sarnased, omades suurimat erinevust 8,68 % osooniga 80 °C sadestatud tahkiskilede korral.

Tabel 4. Al₂O₃ kilede paksused, mis on mõõdetud SE, SEM, XRR ja XRF meetoditega.

Temperatuur (°C)	Kilede paksus (nm)			
	SE	SEM	XRR	XRF
80	delamineerumine	283	delamineerumine	198
	168	182	162	145
	311	284	213	244
150	149	143	151	126
	143	141	138	126
	215	199	202	181
300	117	109	113	110
	107	107	104	95
	109	110	104	96

Röntgenpeegelduse tulemuste lähendamisel leitud tihedused, mis on tabelis number 4 kasvavad hapnikuallikate puhul sadestustemperatuuri tõusul vahemikus 2,65-3,21 g/cm³. Selline vastavus on leitav ka kirjandusest, kus tihedused on olnud 2,85-3,10 ning 2,8-3,3 g/cm³ sadestustemperatuuridel vastavalt 110-250 °C ja 80-220 °C [21, 38].

Tabel 5. Al₂O₃ kilede tihedused, mis on leitud läbi XRR mõõtmise.

T _{sadestus} (°C)	80			150			300		
ρ (g/cm ³)	delamineerumine	2,96	2,65	2,98	3,11	2,74	3,18	3,21	3,17

Ellipsomeetria ning XRFiga karakteriseeriti ühest kasvatuses mõlemat proovi. Tabel 5 toob välja nende tulemuste abil leitud kilede paksuse ning massigradiendid. Kõige ühtlasemat tulemust näitab O₂ plasma, millega sadestatud kilede gradient jääb läbivalt alla 3 %. Kõige ühtlasem paksusegradient esines 300 °C juures, jäädes alla 3 % iga oksüdeerija puhul. Paksuse ja massigradiendid langevad kokku iga hapnikuallikaga 150 °C sadestatud proovide puhul.

Veega valmistatud Al₂O₃ kilede paksuse ning massigradiendid sarnanevad vaid 150 °C juures ning 300 °C juures on näha H₂O sadestatud proovide suuremat massigradiendi, mida võib selgitada suurem süsinikusisaldus (Tabel 3).

Suurimad gradiendid on proovidel, mille hapnikuallikaks oli osoon. Suurim massigradiend on sadestuse siseselt 80 °C juures, olles rohkem kui 70 %. Vastav paksuse gradient on erinev ehk 11,2 at% Selle sadestuse raskemal proovil on suur süsiniku sisaldus väärtusega 17,6 at% ning Al/O stöhhiomeetriline suhe on 0,80, millest on võimalik järeldada lähteaine või mõne kõrvalprodukti sisaldumist proovis. Osooniga tehtud kahel sadestusel kolmest on proovide paksuse ja massigradiend suurem kui 10 %. Tabelis 4 on toodud osooniga sadestatud proovide paksused ja on näha nende erinevust teiste hapnikuallikatega valmistatud kiledest kahel madalamal temperatuuril.

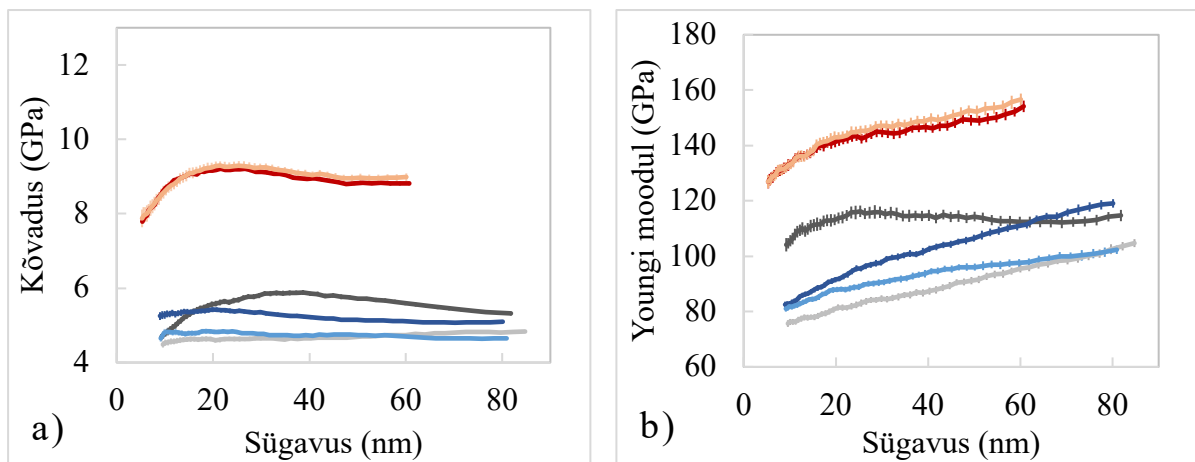
Tabel 6. Erinevate oksüdeerijatega valmistatud Al₂O₃ kilede kasvatusel esinenud paksuse ning massigradiend, mõõdetud spektroskoopilise ellipsomeetria (SE) ja XRFiga.

	T _{sadestus} (°C)	80			150			300		
Gradient (%)	SE	delamineerumine	1,0	11,2	5,5	0,9	18,1	0,5	2,3	1,6
	XRF	13,8	0,2	72,1	5,6	0,5	17,8	6,1	0,0	1,0

4.3 Alumiiniumoksiid kilede mehaanilised omadused

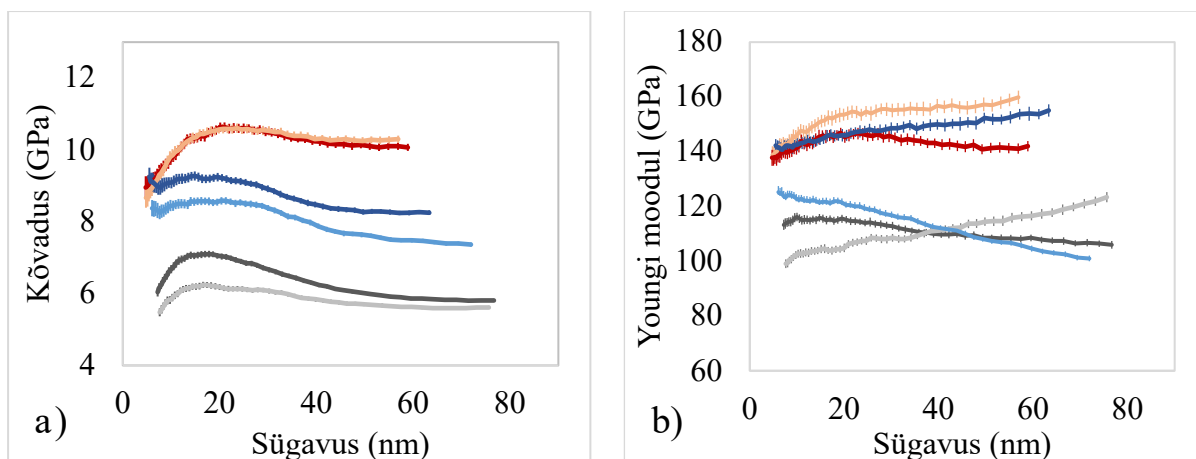
Al₂O₃ tahkiskilede nanotäkkimise tulemustest (Joonised 16-18) on näha, et eri temperatuuridel olid kõrgemad väärtused, kas O₂ plasma või H₂O kasutamisel ning osooniga sadestatud proovide kõvadus ja Youngi moodul olid läbivalt ühed madalamad. Kuna alusmaterjal mõjutab täkkimisel kile mehaanilisi omadusi alates 10 % kile paksusest olid paljude proovide puhul mõõdetud suurused mõjutatud alusmaterjalist [20].

Kõvadus ning elastsusmoodul muutusid koos sügavusega 80 °C juures sadestatud proovidel sarnaselt (Joonis 16). Joonistel 16 a ja b on näha, et sellel sadestustemperatuuril olid kõige kõvemad ning jäigemad kiled valmistatud kasutades hapnikuallikana O₂ plasmat. Maksimaalsed väärtused mõõdeti O₂ plasma II proovil, mille kõvadus oli 9,29 GPa ning Youngi moodul 157 GPa. Ka maksimaalsete täkkesügavuste järgi olid teised selle sadestustemperatuuriga proovid pehmemad. On võimalik näha, et H₂O protsessis sadestatud proovide kõvadus muutub sügavustega sarnaselt, kui O₃-ga sadestusel oli üks kile teisest tunduvalt jäigem.



Joonis 16. Eri hapnikuallikatega 80 °C juures valmistatud kilede a) kõvadus ja b) Youngi moodul koos standardhälvetega sõltuvalt täkkimise keskmistatud sügavusest, kus sadestused ja nendest valitud proovid on tähistatud järgnevalt: H₂O – ● I ● II, O₂ plasma – ● I ● II, O₃ – ● I ● II.

Sadestusprotsesside puhul, mis sooritati 150 °C juures (Joonis 17a), joonistub kõvaduse puhul välja korrapära, kus ühe sadestuse kiled on sarnaste väärtustega, aga eristuvad selgelt teiste lähteainetega valmistatud proovidest. Kõige kõvemad on plasmaga valmistatud proovid, millele järgneb H₂O protsess ning O₃ protsess. H₂O puhul mõõdeti kõvaduse maksimaalne väärtus 9,45 GPa väiksemal sügavusel kui plasma puhul, milleks oli 5,14 nm. Plasmaga 150 °C juures sadestatud mõlema kile maksimaalne kõvadus oli 10,6 GPa sügavusel 21,0-23,6 sõltuvalt proovist. Youngi moodulid (Joonis 17b) varieerusid sadestusprotsessides rohkem. Ühtlased elastsusmoodulid esinesid sadestusprotsessis O₂ plasmaga, kuid mitte nii ühtlaselt kui 80 °C juures (Joonis 16b). Kõige pehmemad kiled olid sadestatud osooniga ja selle protsessi Youngi moodulid muutuvad sügavusega erinevalt. Youngi moodulite ning maksimaalsete täkkesügavuste erinevust on näha ka veega 150 °C juures valmistatud Al₂O₃ kiledel (Joonis 17b).

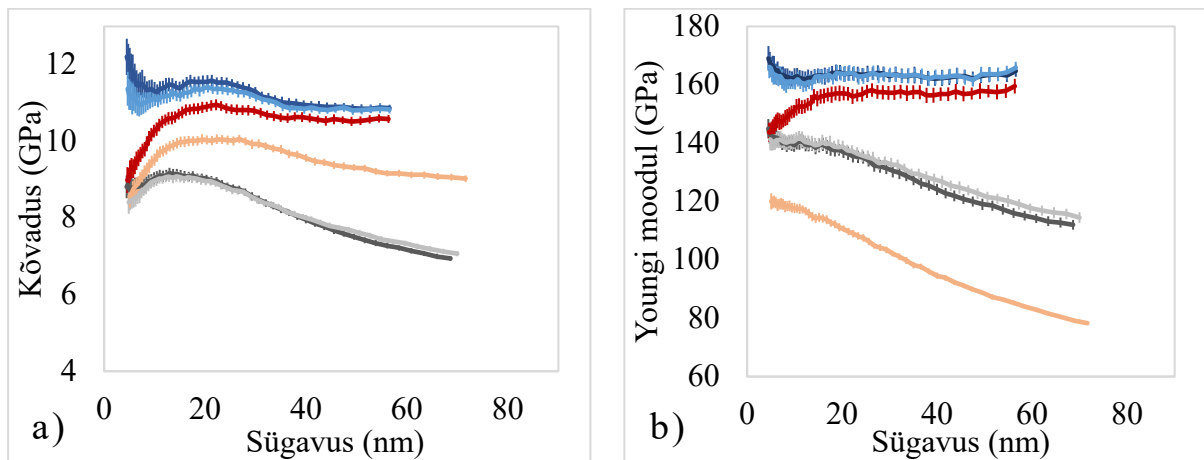


Joonis 17. Eri hapnikuallikatega 150 °C juures valmistatud kilede a) kõvadus ja b) Youngi moodul koos standardhälvetega sõltuvalt täkkimise keskmistatud sügavusest, kus sadestused ja eri proovid on tähistatud järgnevalt: H₂O – ● I ● II, O₂ plasma – ● I ● II, O₃ – ● I ● II.

Kõikide 300 °C juures sadestatud tahkiskilede korral (Joonis 18a) olid kõvaduse väärtused teistel temperatuuridel valmistatud kiledega võrreldes kõrgemad. Kui O₂ plasmaga valmistatud kiled näitasid kõige kõrgemat ning ühtlast elastsusmoodulit ja kõvadust 80 ja 150 °C juures (Joonis 16, 17), siis 300 °C puhul olid H₂O protsessis valmistatud proovid kõvemad ja jäigemad (Joonis 18). Plasmaga temperatuuril 300 °C juures valmistatud kilede Youngi moodulite maksimumid ei olnud suuremad, kui 150 °C valmistatud proovidel - ühel kilel jäi elastsusmooduli väärtus samaks, kui teisel oli see 25 GPa väiksem ehk 122 GPa (Joonis 18b). Proov II oli suurema täkkesügavuse tõttu tõenäoliselt pehmem, deformeerudes täkkimisel tunduvalt rohkem kui proov I. Maksimaalsed väärtused mõõdeti 300 °C juures veega sadestatud proovil II, mille kõvadus oli 12,5 GPa ning Youngi moodul 174 GPa. Need väärtused on kooskõlas kirjanduses leitavaga [20, 22, 21]. Erinevalt teistest sadestustemperatuuridest oli O₃ protsessiga 300 °C juures valmistatud proovidel väga ühtlased mehaanilised omadused, kuigi kõvaduse väärtused olid 300 °C juures siiski kõige väiksemad, võrreldes teiste hapnikuallikatega. Joonisel 18b on näha, kuidas osooniga sadestatud proovide Youngi moodulid olid ühest plasmaga sadestatud proovist suuremad.

Al₂O₃ kilede maksimaalsed kõvadused jäid vahemikku 4,83-12,5 GPa ja maksimaalsed elastsusmoodulid 102 ja 174 GPa vahele. Enim muutusid mehaanilised omadused veega sadestatud kiledel, mille väärtused katavad mõlemad eelnevalt toodud vahemikud pea täielikult. Osooniga sadestatud kilede maksimaalsed kõvadused olid vahemikus 4,83-9,17 GPa ja elastsusmoodulid 105-151 GPa. Kõige ühtlasemaid tulemusi näitas O₂ plasma, mille kõvaduse minimaalne väärtus oli 80 °C juures 9,21 GPa ning maksimaalne 300 °C puhul oli 11

GPa. Hapniku plasmaga sadestatud kilede vähim ja suurim elastsusmoodul olid vastavalt 122 ja 160 GPa, mis mõlemad esinesid 300 °C juures.



Joonis 18. Eri hapnikuallikatega 300 °C juures valmistatud kilede a) kõvadus ja b) Youngi moodul koos standardhälvetega sõltuvalt täkkimise keskmistatud sügavusest, kus sadestused ja eri proovid on tähistatud järgnevalt: H₂O – ● I ● II, O₂ plasma – ● I ● II, O₃ – ● I ● II.

4.4 Analüüs

Osooniga 80 ja 150 °C juures sadestatud Al₂O₃ kilede puhul nähtavad suured süsiniku sisaldused vastavalt 11 ja 17 at% ja moolsuhte väärtused 0,8 ja 0,56 (Tabel 3), võivad olla seotud protsessi madala reageerimisvõimega madalamatel temperatuuridel ehk toimub eelistatult üks ALD poolreaktsioonidest. Pinnale jäid tõenäoliselt süsinikupõhised funktsionaalrühmad, mida on näha reaktsioonimehhanismide vaheetappides (Joonis 3). Osooniga valmistatud kilede SEMis nähtud suurem pinnakaredus (Joonis 14), võrreldes teiste ALD protsessidega, kõrge kile paksus ja madal tihedus olid kooskõlas mustuse esinemisega materjalis. Nende 80 ja 150 °C juures sadestatud kilede suured paksuse ja massigradientide väärtused (Tabel 6) võivad selgitada sadestuses erinevaid mehaanilisi omadusi. Kõige kõvemad ja jäigemad Al₂O₃ kiled olid sadestatud osooniga 300 °C juures, mil koostis paranes (Tabel 3). Seda toetab ka kilede 100 nm lähedane paksus (Tabel 4) ning kõrgem tihedus (Tabel 5). Selle sadestuse mõlemad kiled sarnanesid mehaaniliste omaduste poolest, kuna ka gradiendid olid kõige väiksemad (Tabel 6).

Hapniku plasmaga valmistatud Al₂O₃ kiledel olid kõige ühtlasemad paksused (Tabel 4), massid ning moolsuhted (Tabel 3). Lisaks lubab ka läbiv väike süsinikusisaldus eeldada kilede suhtelist puhtust (Tabel 3). See kinnitab nende Al₂O₃ kilede mehaanilisi omadusi, mis varieeruvad kõige vähem sadestustemperatuuride vahel ning omavad läbivalt kõrgeid

väärtuseid (Joonised 16-18). Siiski esineb kõrgematel temperatuuridel varieeruvus elastsusmoodulite väärtustes, mis 300 °C puhul oli isegi 24 %. See viitab mehaanilisele ebastabiilsusele. Näiteks võisid kiledes olla sisepinged, kuid kõrgematel sadestustemperatuuridel on täheldatud just madalamaid väärtusi [51].

Veega sadestatud Al₂O₃ proovide kõvadus ja elastsusmoodul jäid suuruselt alla O₂ plasmaga sadestatud kiledele 80 ja 150 °C juures (Joonised 16-17). Kõige madalamal temperatuuril kile delamineerus (ptk 4.1.1). Seda kirjeldab proovi moolsuhe ehk 0,5, mis tunduvalt väiksem, kui teoreetiline ning viitab seega hapniku ja kirjandusest kinnitust leidvalt vesiniku ehk siis tõenäoliselt kasutatud hapnikuallika sisaldusele proovis [16]. Sadestustemperatuuril 150 °C oli sadestuses nii paksuse kui massigradient 5 % (Tabel 6). See võib selgitada joonisel 16b nähtavat kahe sama sadestuse kile elastsusmoodulite suurt varieeruvust. Kõige kõvemad ja jäigemad kiled valmistati 300 °C juures H₂O abil (Joonis 18), vaatamata suhtelisest suurest süsinikus sisaldusest nendes kiledes (Tabel 3). Kilesse jäänud süsinik ei tõstnud kile paksust (Tabel 4) ega alandanud kile tihedust (Tabel 5), mistõttu ilmselt ei avaldanud mõju ka mehaanilistele omadustele.

4.5 Järeldused

Töös karakteriseeritud proovidest ilmneb, et aatomkihtsadestuse protsessitingimused mõjutavad Al₂O₃ kile mehaanilisi omadusi oluliselt, sest nendest sõltub materjali puhtus ja tihedus. Sõltumata hapnikuallikast vähenes kõrgematel sadestustemperatuuridel kile tihedus ja paksus. Vaadeldud Al₂O₃ kiled näitasid hapnikuallikate vahel ühtlast paksust ehk ~ 100 nm ning moolsuhet ~ 0,7 vaid 300 °C juures sadestatud proovidel. Maksimaalne kõvadus, 12,5 GPa ja Youngi moodul, 174 GPa olid 300 °C juures TMA/H₂O protsessiga tehtud Al₂O₃ kilel. Madalamatel temperatuuridel sobib Al₂O₃ kilede sadestamiseks kõige paremini TMA/O₂ plasma protsess. TMA/H₂O ja TMA/O₃ protsesside teisi parameetreid nagu pulsiajad võiks proovida optimeerida, et vähendada lisandeid materjalis. Kõrgematel temperatuuridel valmistatud Al₂O₃ kilede Youngi mooduli varieerumise põhjuseid tuleks selgitada edasistes uuringutes.

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida, kas ja kuidas aatomkihtsadestatud Al_2O_3 kilede mehaanilised omadused on mõjutatud aatomkihtsadestamise reaktsioonist ja kasvutemperatuurist. Töös karakteriseeritud alumiiniumoksiid kiled olid valmistatud kolme erineva protsessiga kolmel temperatuuril ehk TMA/ H_2O , TMA/ O_2 plasma või TMA/ O_3 reaktsioonil temperatuuridel 80, 150 ja 300 °C. Kiled olid sadestatud Si(100) alustele. Igast sadestusest valiti 2 enim erinevat proovi. Al_2O_3 kilesid karakteriseeriti röntgenfluorestsents spektroskoopia ja röntgenpeegeldusel, skaneeriva elektronmikroskoobi uuringute ning spektroskoopilise ellipsomeetria abil. Leiti tahkiskilede tihedused, elementkoostised, paksused ning massi ja paksuse varieerumine ühes sadestuses. Mehaaniliseks karakteriseerimiseks kasutati nanotäkkimise meetodit ning määrati materjali kõvadus ja Youngi moodul.

Kõige puhtamad kiled olid valmistatud O_2 plasmaga ning kõige rohkem sisaldas süsinikku O_3 sadestatud Al_2O_3 tahkiskile. Temperatuuril 80 °C osooni ning veega sadestatud proovide Al:O moolsuhted erinesid Al_2O_3 teoreetilisest (0,67) enim. O_3 valmistatud kiled olid ainsad mille süsiniku sisaldus oli suur ning moolsuhe erinev 150 °C juures. Sellel temperatuuril mõõdeti kõige korrektsemad moolsuhte väärtused plasma ning veega valmistatud kiledel ehk vastavalt 0,68 ja 0,69. Proovid, mis sadestati 300 °C juures olid oma paksuse ja koostise poolest läbivalt kõige ühtlasemad. Sadestuse paksuse ja massigradiendid olid suurimad O_3 valmistatud kiledel. Al_2O_3 kilede tihedused tõusid ühes sadestustemperatuuriga, erinedes hapnikuallikate vahel.

Alumiiniumoksiid kilede kõvadus ja Youngi moodul on läbivalt suuremad kasutades kõrgemat sadestustemperatuuri. Veega valmistatud Al_2O_3 kilede kõvadus ja Youngi moodul sõltusid enim sadestustemperatuurist ja jäid vahemikku vastavalt 4,84-12,5 GPa ja 102-174 GPa. Maksimaalne kõvadus ja elastsusmoodul mõõdeti TMA/ H_2O protsessis 300 °C juures valmistatud Al_2O_3 kiledel. O_2 plasma abil sadestatud Al_2O_3 kilede mehaanilised omadused varieerusid kõige vähem sadestustemperatuuride vahel, mis võib tuleneda kilede puhtusest. Osooni protsessis tehtud tahkiskiled olid kõige kõvemad ja jäigemad, kui sadestustemperatuur oli 300 °C, mil oli ka nende puhtus suurim.

Uurimistöö raames näidati, et alumiiniumoksiid kile mehaanilised omadused sõltuvad aatomkihtsadestuse protsessi tingimustest. Alumiiniumoksiid kilede kõvadus suureneb sadestustemperatuuri tõusul ning elastsusmoodul tõuseb kõigil välja arvatud O_2 plasmaga sadestatud kilede puhul, mil 300 °C juures sadestamisel on elastsusmoodul väiksem või sama.

Summary

In this work, the dependency of aluminium oxide (Al_2O_3) thin film mechanical properties on atomic layer deposition (ALD) conditions was investigated. For all the methods trimethylaluminum (TMA) was the aluminium precursor and the second half of the deposition reaction was carried out by either H_2O , O_3 or O_2 plasma. The other varied condition of the ALD process was the deposition temperature, which was 80, 150 and 300 °C for every reaction mechanism. The thin films were deposited on Si(100) and from every deposition process 2 samples with biggest difference in the amount of deposited material were chosen. The densities, elemental compositions, thicknesses of films, and thickness and mass gradient in each ALD deposition were determined. Nanoindentation method was used for mechanical characterization, and the hardness and Young's modulus of the material were determined.

The purest films were deposited with O_2 plasma, while the Al_2O_3 thin film deposited with O_3 contained the most carbon. The Al:O molar ratios of the samples deposited with ozone and water at a temperature of 80 °C differed the most from the theoretical Al_2O_3 ratio (0.67). The films prepared with O_3 were the only ones with a high carbon content and a different molar ratio at 150 °C. At this temperature, the closest to the theoretical molar ratio values were achieved in the films prepared with O_2 plasma and H_2O , respectively 0.68 and 0.69. The samples deposited at 300 °C had the most uniform thicknesses and elemental compositions. The deposition gradients were overall largest in the films prepared with O_3 . The densities of Al_2O_3 films increased with the deposition temperature, differing between oxygen sources.

The hardness and Young's modulus of the Al_2O_3 films consistently increased with higher deposition temperatures. The hardness and Young's modulus of the Al_2O_3 films prepared with H_2O depended the most on the deposition temperature and ranged from 4.84 to 12.5 GPa and 102 to 174 GPa, respectively. The maximum hardness and elastic modulus of all the films in the study was measured for a film deposited in the TMA/ H_2O process at 300 °C. The mechanical properties of the Al_2O_3 films deposited using O_2 plasma varied the least between deposition temperatures, which can be explained by the high purity of the films. The hardness and Young's modulus of the thin films made with O_3 were the highest with deposition temperature of 300 °C, where their purity was also highest.

The research showed that the mechanical properties of Al_2O_3 films depend on the conditions of the atomic layer deposition process. The hardness of the aluminium oxide films increases with the rise in deposition temperature, and the Young's modulus increases in all cases except for the films deposited with O_2 plasma, where at 300 °C the value stays the same or is smaller.

Viited

- [1] S. M. George, „Atomic Layer Deposition: An Overview“, *Chem. Rev.*, kd 110, nr 1, lk 111–131, jaan 2010, doi: 10.1021/cr900056b.
- [2] J. Dendooven ja C. Detavernier, „Basics of Atomic Layer Deposition: Growth Characteristics and Conformality“, *Atomic Layer Deposition in Energy Conversion Applications*, 1. tr, J. Bachmann, Toim, Wiley, 2017, lk 1–40. doi: 10.1002/9783527694822.ch1.
- [3] G. S. Higashi ja C. G. Fleming, „Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al₂O₃ dielectrics“, *Appl. Phys. Lett.*, kd 55, nr 19, lk 1963–1965, nov 1989, doi: 10.1063/1.102337.
- [4] R. Hezel ja K. Jaeger, „Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, kd 136, nr 2, lk 518, veebr 1989, doi: 10.1149/1.2096673.
- [5] M. Broas, O. Kanninen, V. Vuorinen, M. Tilli, ja M. Paulasto-Kröckel, „Chemically Stable Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ Films for Processability“, *ACS Omega*, kd 2, nr 7, lk 3390–3398, juuli 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00443.
- [6] J. Sheng, J.-H. Lee, W.-H. Choi, T. Hong, M. Kim, ja J.-S. Park, „Review Article: Atomic layer deposition for oxide semiconductor thin film transistors: Advances in research and development“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, kd 36, nr 6, lk 060801, nov 2018, doi: 10.1116/1.5047237.
- [7] S. Kajita, N. Yoshida, ja N. Ohno, „Tungsten fuzz: Deposition effects and influence to fusion devices“, *Nucl. Mater. Energy*, kd 25, lk 100828, dets 2020, doi: 10.1016/j.nme.2020.100828.
- [8] R. Sarriddine *et al.*, „A Review on Potential Mechanically Resistant Materials for Optical Multifunctional Surfaces: Bioinspired Surfaces with Advanced Properties“, *Adv. Mater. Interfaces*, kd 11, nr 8, lk 2300793, 2024, doi: 10.1002/admi.202300793.
- [9] V. Fauvel, Y. Gaillard, R. Guillemet, P. Garabédian, ja F. Richard, „Numerical and experimental crossed analysis of coated nanostructures through nanoindentation“, *Int. J. Mech. Sci.*, kd 245, lk 108091, mai 2023, doi: 10.1016/j.ijmecsci.2022.108091.
- [10] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, ja H. Hosono, „Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors“, *Nature*, kd 432, nr 7016, lk 488–492, nov 2004, doi: 10.1038/nature03090.
- [11] J. W. Park, B. H. Kang, ja H. J. Kim, „A Review of Low-Temperature Solution-Processed Metal Oxide Thin-Film Transistors for Flexible Electronics“, *Adv. Funct. Mater.*, kd 30, nr 20, lk 1904632, mai 2020, doi: 10.1002/adfm.201904632.
- [12] S.-H. Lee, S.-Y. Bak, C.-Y. Park, D. Baek, ja M. Yi, „Enhancement of electrical performance in indium-zinc oxide thin-film transistors with HfO₂/Al₂O₃ gate insulator deposited via low-temperature ALD“, *Displays*, kd 80, lk 102566, dets 2023, doi: 10.1016/j.displa.2023.102566.
- [13] L. Kilpi *et al.*, „Tribological properties of thin films made by atomic layer deposition sliding against silicon“, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, kd 36, nr 1, lk 01A122, jaan 2018, doi: 10.1116/1.5003729.
- [14] S. T. Barry, *Chemistry of Atomic Layer Deposition*. De Gruyter, 2021. doi: 10.1515/9783110712537.
- [15] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, ja R. L. Puurunen, „Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends“, *J. Appl. Phys.*, kd 113, nr 2, lk 021301, jaan 2013, doi: 10.1063/1.4757907.

- [16] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, ja S. M. George, „Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition“, *Chem. Mater.*, kd 16, nr 4, lk 639–645, veebr 2004, doi: 10.1021/cm0304546.
- [17] A. Hiraiwa, A. Daicho, S. Kurihara, Y. Yokoyama, ja H. Kawarada, „Refractory two-dimensional hole gas on hydrogenated diamond surface“, *J. Appl. Phys.*, kd 112, nr 12, lk 124504, dets 2012, doi: 10.1063/1.4769404.
- [18] Z. Fu, „Effect of atomic layer deposited Al₂O₃ and subsequent annealing on the nanomechanical properties on various substrates“, *J. Mater. Sci.*, kd 56, nr 13, lk 7879–7888, mai 2021, doi: 10.1007/s10853-021-05804-6.
- [19] X. Liu, E. Haimi, S.-P. Hannula, O. M. E. Ylivaara, ja R. L. Puurunen, „On the reliability of nanoindentation hardness of Al₂O₃ films grown on Si-wafer by atomic layer deposition“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, kd 32, nr 1, lk 01A116, dets 2013, doi: 10.1116/1.4842655.
- [20] M. K. Tripp *et al.*, „The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro- and nano-electromechanical systems“, *Sens. Actuators Phys.*, kd 130–131, lk 419–429, aug 2006, doi: 10.1016/j.sna.2006.01.029.
- [21] O. M. E. Ylivaara *et al.*, „Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion“, *Thin Solid Films*, kd 552, lk 124–135, veebr 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.11.112.
- [22] L. Aarik, H. Mändar, A. Tarre, H.-M. Piirsoo, ja J. Aarik, „Mechanical properties of crystalline and amorphous aluminum oxide thin films grown by atomic layer deposition“, *Surf. Coat. Technol.*, kd 438, lk 128409, mai 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128409.
- [23] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, ja H. Clemens, „Microstructural design of hard coatings“, *Prog. Mater. Sci.*, kd 51, nr 8, lk 1032–1114, nov 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002.
- [24] M. E. Broz, R. F. Cook, ja D. L. Whitney, „Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals“, *Am. Mineral.*, kd 91, nr 1, lk 135–142, jaan 2006, doi: 10.2138/am.2006.1844.
- [25] M. L. Grilli *et al.*, „A Comparative Study of the Mechanical and Tribological Properties of Thin Al₂O₃ Coatings Fabricated by Atomic Layer Deposition and Radio Frequency Sputtering“, *Phys. Status Solidi A*, kd 219, nr 1, lk 2100398, 2022, doi: 10.1002/pssa.202100398.
- [26] C. Cibert *et al.*, „Properties of aluminum oxide thin films deposited by pulsed laser deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition“, *Thin Solid Films*, kd 516, nr 6, lk 1290–1296, jaan 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.05.064.
- [27] C. D. McClure, C. J. Oldham, ja G. N. Parsons, „Effect of Al₂O₃ ALD coating and vapor infusion on the bulk mechanical response of elastic and viscoelastic polymers“, *Surf. Coat. Technol.*, kd 261, lk 411–417, jaan 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.029.
- [28] J.-P. Niemelä *et al.*, „Mechanical Properties of Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃/Y₂O₃ Nanolaminate Films on Aluminum toward Protective Coatings“, *ACS Appl. Nano Mater.*, kd 5, nr 5, lk 6285–6296, mai 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c00378.
- [29] H.-M. Piirsoo, T. Jõgiaas, P. Ritslaid, K. Kukli, ja A. Tamm, „Influence to Hardness of Alternating Sequence of Atomic Layer Deposited Harder Alumina and Softer Tantalum Nanolaminates“, *Coatings*, kd 12, nr 3, lk 404, märts 2022, doi: 10.3390/coatings12030404.
- [30] Y.-G. Jung, B. R. Lawn, M. Martyniuk, H. Huang, ja X. Z. Hu, „Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation“, *J. Mater. Res.*, kd 19, nr 10, lk 3076–3080, okt 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0380.

- [31] M. Ducarroir, M. Nadal, E. Tournié, ja J.-P. Faurie, „Nanoindentation of Si, GaP, GaAs and ZnSe single crystals“, *J. Phys. Appl. Phys.*, kd 36, lk L5, dets 2002, doi: 10.1088/0022-3727/36/1/102.
- [32] L. J. Vandeperre, F. Giuliani, S. J. Lloyd, ja W. J. Clegg, „The hardness of silicon and germanium“, *Acta Mater.*, kd 55, nr 18, lk 6307–6315, okt 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.036.
- [33] R. L. Puurunen, „Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process“, *J. Appl. Phys.*, kd 97, nr 12, lk 121301, juuni 2005, doi: 10.1063/1.1940727.
- [34] J. Castillo-Saenz *et al.*, „Properties of Al₂O₃ Thin Films Grown by PE-ALD at Low Temperature Using H₂O and O₂ Plasma Oxidants“, *Coatings*, kd 11, nr 10, lk 1266, okt 2021, doi: 10.3390/coatings11101266.
- [35] Z. Zhu, S. Merdes, O. M. E. Ylivaara, K. Mizohata, M. J. Heikkilä, ja H. Savin, „Al₂O₃ Thin Films Prepared by a Combined Thermal-Plasma Atomic Layer Deposition Process at Low Temperature for Encapsulation Applications“, *Phys. Status Solidi A*, kd 217, nr 8, lk 1900237, 2020, doi: 10.1002/pssa.201900237.
- [36] A. Strobel, H.-D. Schnabel, U. Reinhold, S. Rauer, ja A. Neidhardt, „Room temperature plasma enhanced atomic layer deposition for TiO₂ and WO₃ films“, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, kd 34, nr 1, lk 01A118, jaan 2016, doi: 10.1116/1.4935356.
- [37] S. E. Potts, H. B. Profijt, R. Roelofs, ja W. M. M. Kessels, „Room-Temperature ALD of Metal Oxide Thin Films by Energy-Enhanced ALD“, *Chem. Vap. Depos.*, kd 19, nr 4–6, lk 125–133, juuni 2013, doi: 10.1002/cvde.201207033.
- [38] C. Guerra-Nuñez, M. Döbeli, J. Michler, ja I. Utke, „Reaction and Growth Mechanisms in Al₂O₃ deposited via Atomic Layer Deposition: Elucidating the Hydrogen Source“, *Chem. Mater.*, kd 29, nr 20, lk 8690–8703, okt 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02759.
- [39] D. N. Goldstein, J. A. McCormick, ja S. M. George, „Al₂O₃ Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Ozone Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry“, *J. Phys. Chem. C*, kd 112, nr 49, lk 19530–19539, dets 2008, doi: 10.1021/jp804296a.
- [40] J. W. Choi, Y.-S. Min, ja K. C. Kim, „Mechanistic Mapping of Ozone-Dosed Al₂O₃ Atomic Layer Deposition Half-Cycles“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, kd 61, nr 27, lk 9695–9702, juuli 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c01663.
- [41] S. B. S. Heil, P. Kudlacek, E. Langereis, R. Engeln, M. C. M. van de Sanden, ja W. M. M. Kessels, „In situ reaction mechanism studies of plasma-assisted atomic layer deposition of Al₂O₃“, *Appl. Phys. Lett.*, kd 89, nr 13, lk 131505, sept 2006, doi: 10.1063/1.2357886.
- [42] V. R. Rai, V. Vandalon, ja S. Agarwal, „Influence of Surface Temperature on the Mechanism of Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide Using an Oxygen Plasma and Ozone“, *Langmuir*, kd 28, nr 1, lk 350–357, jaan 2012, doi: 10.1021/la201136k.
- [43] P. Brouwer, *Theory of XRF: getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical, 2003.
- [44] G. G. Politano ja C. Versace, „Spectroscopic Ellipsometry: Advancements, Applications and Future Prospects in Optical Characterization“, *Spectrosc. J.*, kd 1, nr 3, Art. nr 3, dets 2023, doi: 10.3390/spectroscj1030014.
- [45] P. J. Goodhew, J. Humphreys, ja R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis, Third Edition*, 3. tr. Hoboken: Taylor and Francis, 2014.
- [46] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, ja P. E. J. Flewitt, *Physical methods for materials characterisation*, 2. ed. Series in materials science and engineering. Bristol: Inst. of Physics Publ, 2003.

- [47] W. C. Oliver ja G. M. Pharr, „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology“, *J. Mater. Res.*, kd 19, nr 1, lk 3–20, jaan 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [48] Y. Huan, D. Liu, R. Yang, ja T. Zhang, „Analysis of the practical force accuracy of electromagnet-based nanoindenters“, *Measurement*, kd 43, nr 9, lk 1090–1093, nov 2010, doi: 10.1016/j.measurement.2010.04.005.
- [49] R. Matsumura ja N. Fukata, „Direct Detection of Free H₂ Outgassing in Blisters Formed in Al₂O₃ Atomic Layers Deposited on Si and Methods of Its Prevention“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, kd 14, nr 1, lk 1472–1477, jaan 2022, doi: 10.1021/acsami.1c20660.
- [50] G. Dingemans, M. C. M. Van De Sanden, ja W. M. M. Kessels, „Influence of the Deposition Temperature on the c-Si Surface Passivation by Al₂O₃ Films Synthesized by ALD and PECVD“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, kd 13, nr 3, lk H76, 2010, doi: 10.1149/1.3276040.
- [51] S. Shestaeva *et al.*, „Mechanical, structural, and optical properties of PEALD metallic oxides for optical applications“, *Appl. Opt.*, kd 56, nr 4, lk C47, veebr 2017, doi: 10.1364/AO.56.000C47.

Tänuavaldused

Aitäh Alma-Asta Kiisler, Aivar Tarre ja Taivo Jõgiaas töös vaadeldud proovide ettevalmistamise ja valmistamise ning Aarne Kasikov ja Hugo Mändar assisteerimise ja abieest proovide karakteriseerimisel. Soovin väga tänada oma juhendajat Helle-Mai Piirsood, kes mind igati toetas, suunas ja põhitõdesid õpetas. Suur tänu kuulub ka Taivo Jõgiaasale, kes kaasjuhendajana valdkonda tutvustas ja alati visiooni jagas.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Natali Koppel,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Aatomkihtsadestamise protsesside mõju alumiiniumoksiid kile mehaanilistele omadustele“, mille juhendajad on Helle-Mai Piirsoo, MSc ja Taivo Jõgiaas, PhD, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Natali Koppel

29.05.2024