

Atomikerroskasvatuksen ymmärrys molekyylitasolla

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Fysikaalisen kemian osasto
24.10.2014
Jarno Linnera

Tiivistelmä

Tutkielmassa käydään lyhyesti läpi atomikerroskasvatuksen historia, mitä se on ja sivutaan myös sen käyttökohteita. Atomikerroskasvatus on teollisessa mittakaavassa merkittävä sovellus ja sen käyttökohteiden määrä kasvaa entisestään. Pääosin keskittyy kahden yleisimmin käytetyn yhdisteen, alumiinioksidin Al_2O_3 ja hafniumoksidin HfO_2 , kasvatukseen, niiden reaktiomekanismeihin ja siihen kuinka reaktiomekanismit on saatu selville. Kronologinen läpileikkaus alkaen ensimmäisistä tehdyistä reaktioista aina viimeisimpiin ominaisuuksien selvittämistä koskeviin ja atomitason reaktioita kuvaaviin tutkimustuloksiin antaa yleiskuvan siitä kuinka monipuolisesta teknologiasta on kysymys. Tutkielmassa korostuu myös laskennallisen ja kokeellisen datan yhteensovittamisen tärkeys ja se, miten paljon tutkimustyötä joudutaan tekemään, jotta saadaan edes jossain määrin tarkka kuva siitä, mitä pinnalla tapahtuu kun kaksi lähtöainetta reagoi keskenään peräkkäisissä sykleissä. Laskennallinen tutkimus nousee tutkielmassa hieman vahvemmin esiin. Pääpaino on alumiinioksidille ja hafniumoksidille suoritetuissa laskuissa tiheysfunktionaaliteorialla. Tutkielman lopussa on oma kappaleensa muille laskennallisille menetelmille kuin *ab initio*, keskittyen siihen miten niitä on käytetty atomikerroskasvatuksen tutkimiseen.

Esipuhe

Tämä tutkielma on tehty kesän 2014 aikana Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella yliopistotutkija Karoliina Honkalan tutkimusryhmässä yhteistyössä fysiikan laitoksen dosentin Timo Sajavaaran kanssa.

Haluan osoittaa kiitollisuuteni ohjaajiani Karoliinaa ja Timoa kohtaan ensinnäkin mahdollisuudesta tutustua tähän erittäin mielenkiintoiseen tekniikkaan, kuin myös luottamuksesta antaa tehdä töitä itsenäisesti ja ohjauksesta tarpeen tullen. Luonnollisesti myös fysiikan laitokselta saamani rahallinen tuki työn tekemiseen auttoi nousemaan aamuisin ja saattamaan työn loppuun jotakuinkin sovitussa ajassa.

Suuri kiitos kuuluu myös Nanoscience Centerin kahvihuoneen ihmisille ja opiskelutovereilleni, sekä luonnollisesti Riinalle, joka ymmärti haluni herätä kuumimpanakin kesäaamuna aikaisin ja viettää puolet päivästä sisätiloissa.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo.....	iii
Käytetyt lyhenteet.....	iv
1 Johdanto.....	1
2 Atomikerroskasvatus.....	2
2.1 Atomikerroskasvatuksen lyhyt historia.....	2
2.2 ALD-prosessin kulku ja vaatimukset.....	3
2.3 Yleiset reaktiomekanismit.....	4
2.4 Reaktiomekanismeista makroskooppiseen kerrostumiseen.....	6
2.5 Laskenta ja kokeelliset menetelmät.....	8
3 Alumiinioksidi.....	10
3.1 Trimetyylialumiini ja vesi lähtöaineina.....	10
3.2 Alumiinitrikloridi ja vesi lähtöaineina.....	14
3.3 Trimetyylialumiini ja otsoni lähtöaineina.....	16
4 Hafniumoksidi.....	24
4.1 Hafniumkloridi ja vesi lähtöaineina.....	24
4.2 Otsoni ja amiinit lähtöaineina.....	32
5 Atomikerroskasvatuksen tutkiminen muilla kuin <i>ab initio</i> -menetelmillä.....	35
5.1 Klassinen Molekyylidynamiikka.....	36
5.2 Kineettinen Monte Carlo.....	42
6 Nykytila, yhteenveto ja pohdinta.....	48
7 Kirjallisuusluettelo.....	51

Käytetyt lyhenteet

ALD = Atomic Layer Deposition, atomikerroskasvatus

CMOS = Complementary Metal Oxide Semiconductor

DFT = Density Functional Theory, tiheysfunktionaaliteoria

DMA = Dimetyylialumiini

DRAM = Direct Random Access Memory

IR = Infrapuna

KMC = Kineettinen Monte Carlo

RMS = Root Mean Square, neliöllinen keskiarvo

SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry, sekundaarinen ionimassaspektrometria

TDMAH = tetrakis(dimetyyliamino)hafnium

TEM = Transmission Electron Microscopy, läpäisyelektronimikroskopia

TEMAH = tetrakis(etyylimetyyliamino)hafnium

TFEL = Thin Film Electroluminescence, ohutkalvoelektroluminesenssi

TMA = Trimetyylialumiini

1 Johdanto

Teknologian kehitys nyky-yhteiskunnassa on tuonut mukanaan vaikeasti toteutettavan suuntauksen. Kaiken pitää olla suurempaa, isompaa ja parempaa mutta samalla sen pitäisi mahtua aina vain pienempään tilaan. Tietokoneiden suorittaman laskennan suuret tehot ovat mahdollisia entistä pienempien transistorien ansiosta ja näyttöpäätteiden ohentamisenkin mahdollistaa ohuiden kalvojen hallittu kasvattaminen.

Eräs käytetyimmistä menetelmistä ohutkalvojen valmistukseen on 1970-luvulla kehitetty ALD (eng. Atomic Layer Deposition, atomikerroskasvatus) jolla voidaan hallita kasvua jopa atomikerroksen tarkkuudella. Pitkään vain elektroluminesenssinäyttöihin käytetty tekniikka alkoi leviämään myöhemmin myös puolijohdeteollisuuteen, erityisesti CMOS-tekniologiassa (eng. Complementary Metal Oxide Semiconductor) vaadittavien high- κ -eristekalvojen valmistamiseen.¹

Atomikerroskasvatuksen uusia käyttökohteita keksitään jatkuvasti lisää aina aurinkokennoteknologian pintojen passivoinnista² hopeakorujen tummumisen estopinnoitteisiin.³ Usean vuosikymmenen tutkimus ja sovellusten kehitys ei vielä kuitenkaan ole antanut vastauksia kaikkiin ALD-kalvojen kasvua koskeviin kysymyksiin. Pintojen entistä yksityiskohtaisempi tutkiminen kokeellisin menetelmin ja laskennallisten resurssien kasvu erityisesti viimeisen vuosikymmenen aikana on avartanut ALD-prosessin atomitason ymmärrystä.⁴ Erilaisten pintojen kasvuun on esitetty lukuisia mekanismeja, mutta silti kaikkein enitenkin käytetystä menetelmästä, alumiinioksidin Al_2O_3 kasvattamisesta vedellä ja trimetyylialumiinilla, julkaistaan vuosittain uusia tutkimustuloksia, joilla pyritään entistä täsmällisempään ymmärtämiseen pinnan kasvusta.

Atomikerroskasvatuksella tuotetut kalvot ovat kuitenkin monesti amorfisia eikä konsensusa tarkasta atomitason kuvasta kasvatuksen eri vaiheissa muodostuvista pinnoista ole. Kehitystyö on ollut tasaisesti nousujohteista, ja nyt 40 vuotta täyttäneen tekniikan juhlavuoden kunniaksi on paikallaan tarkastella hieman, että mistä kaikki alkoi, mistä oikein on kyse, ja mikä meidät on tähän päivään tuonut.

2 Atomikerroskasvatus

2.1. Atomikerroskasvatuksen lyhyt historia

Atomikerroskasvatusta pidetään yleisesti suomalaisena keksintönä. Suntolan ja Atsonin tekemä patenttihakemus vuodelta 1974 (julkaistu 1976) on ensimmäinen julkinen englanninkielinen dokumentaatio atomikerroskasvatuksesta.⁵ Idea on lähtöisin kuitenkin jo 1960-luvulta Neuvostoliitosta. Tarkka päivämäärä tai artikkeli jossa ajatus on ensimmäisen kerran esitetty on tulkinnan alainen. Ensimmäisenä nykyaikaisen ALD-prosessin mukaiset kokeet suoritti Aleskovskiin ryhmä ja tulokset julkistettiin 1967 järjestetyssä konferenssissa.⁶ Kokeessa on selkeästi jaoteltu erilliset kemisorptioon perustuvat reaktiot, näiden välissä sivutuotteiden puhdistus ja atomikerroskasvatukselle ominainen useamman reaktiosyklin käyttö.

Kehitystyö jatkui kiivaasti ensimmäisen patentin jälkeen uusien materiaalien ja parempien laiteteknisten ratkaisujen löytämiseksi. 1980-luvun alussa atomikerroskasvatus otettiin ensi kerran käyttöön teollisessa mittakaavassa kun Suntola *et al.* kehittivät ohuissa TFEL-näytöissä (Thin Film Electroluminescence) vaadittavan komponentin valmistukseen käytännöllisen menetelmän.⁷ Mangaanilla seostettu sinkkioksidi ZnS:Mn on vielä tänä päivänäkin tyypillisin epäorgaaninen ohutkalvo TFEL-näytöissä.

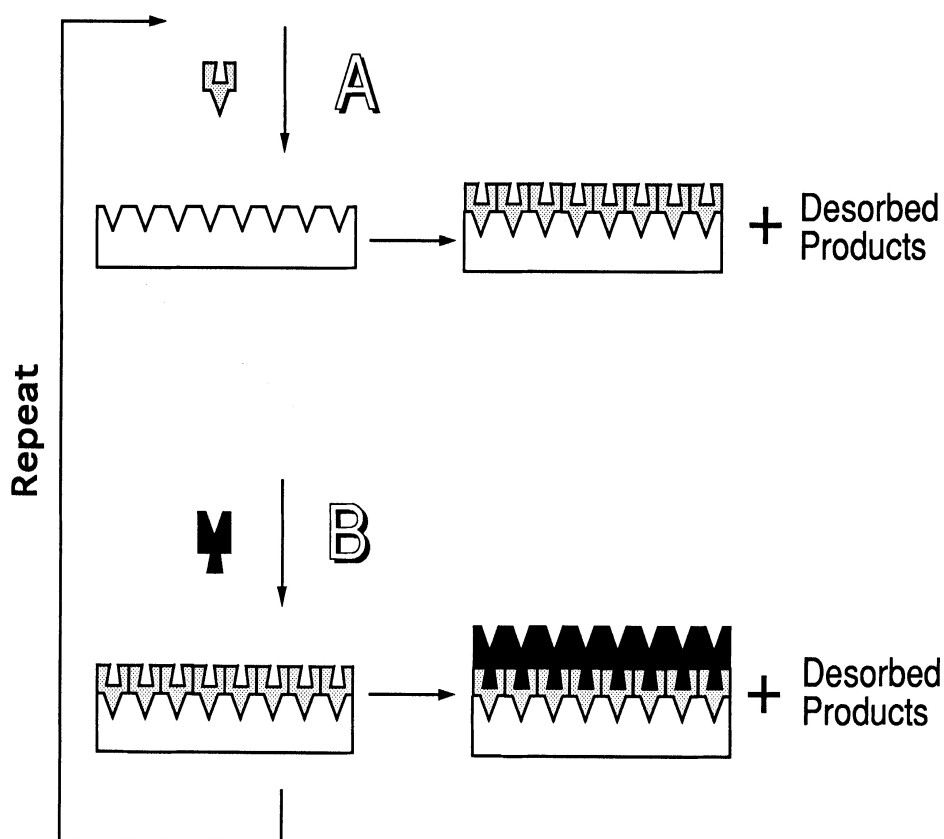
1970-luvun julkaisut koostuvat pääosin patenteista. Muita teollisia sovelluksia ALD:lle ei kuitenkaan löydetty kuin vasta 1990-luvun loppupuolella. Tarve pienentää elektronisia komponentteja ajoi myös osaltaan ALD:n kehitystä eteenpäin. DRAM-muisteissa (Direct Random Access Memory) käytetään dielektrisenä aineena ALD:llä kasvatettuja $ZrO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ -nanolaminaatteja ja elektroniikka on nykyään atomikerroskasvatuksen suurin teollinen käyttökohde.^{8,9} Johdannossa mainittujen aurinkokennojen passivoinnin lisäksi atomikerroskasvatusta on viime aikoina hyödynnetty myös erilaisissa katalyysisovelluksissa.¹⁰ Eriyisesti laajalti öljy-teollisuudessa, autojen pakokaasujärjestelmissä ja Fischer-Tropsch-synteesissä käytettävät metallinano-partikkelit, niiden alustat ja mahdollinen suojaava kerros pystytään ALD:n tuoman kasvatustarkkuuden avulla valmistamaan entistä pysyvämmiksi.

2.2. ALD-prosessin vaiheet ja vaatimukset

Atomikerroskasvatuksen tarkoituksena on kasvattaa materiaalin pinnalle hallitusti uusi pinta tai halutun paksuinen kalvo. Kaksi lähtöainetta sisältävän ideaalisen kierron voidaan katsoa koostuvan neljästä vaiheesta:^{11,12}

- 1) Lähtöaine A reagoi pinnan kanssa peittäen koko reaktiivisen pinnan
- 2) Ylimäärä lähtöainetta A ja mahdolliset kaasufaasiin irronneet pinnan ja lähtöaineen väliset reaktiotuotteet poistetaan
- 3) Lähtöaine B reagoi kohdassa 1) muodostuneen pinnan kanssa
- 4) Kohdan 2) mukainen puhdistus

Vaiheet 1) - 4) sisältävä sykli on havainnollistettu kuvassa 1.



Kuva 1. Kaksi reaktiovaihetta ja lähtöainetta sisältävä ALD-sykli.¹³ (Reprinted with permission from ref 13. Copyright 1996 American Chemical Society.)

Vaiheiden 1) ja 3) reaktiot pyritään valitsemaan siten, että reaktio pysähtyy kun pinta on täyttynyt lähtöaineesta A tai B. Tällöin tiedetään täsmälleen käytettyjen syklien mää-

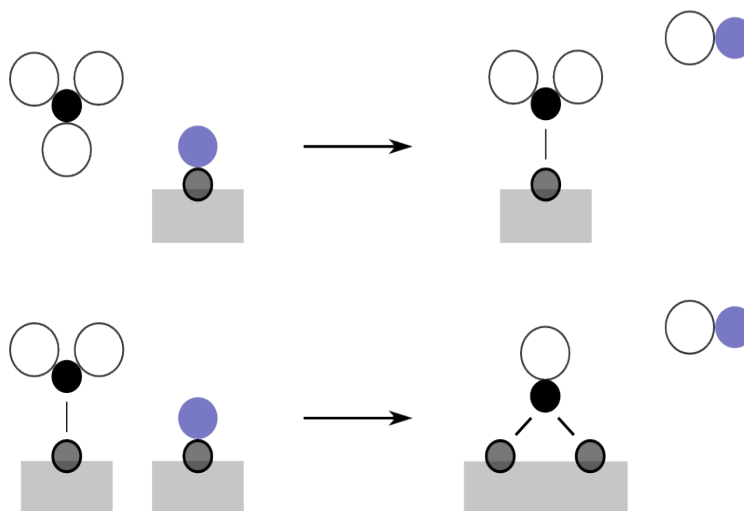
rästä kuinka paksu kerros pinnoitetta on muodostettu. Tarkimpaan paksuuden hallintaan päästään käyttämällä atomaarisia lähtöaineita kuten esimerkiksi Suntolan ja Atsonin ensimmäisissä kokeissa ZnS-kalvoille.

Alkuaineiden käyttö lähtöaineena oli suositumpaa atomikerroskasvatuksen kehityksen alkuvaiheessa.¹¹ Atomaarisen kaasun tuottaminen kuitenkin vaatii alkuaineelta korkean höyrynpaineen. Riippumatta siitä ovatko lähtöaineet atomaarisia vai molekulaarisia, niille pätee samat yleiset vaatimukset. Käytettävien materiaalien täytyy olla helposti haihtuvia, ne eivät saa hajota käytettävässä lämpötilassa, niiden täytyy olla reaktiivisia ja reaktioiden täytyy pysähtyä kun yksi kerros on lisätty, ts. reaktioiden täytyy olla itsestään päättyviä.¹² Reaktioiden päättyminen yhteen muodostuneeseen kerrokseen on kasvatuksen ydin ja tärkein vaatimus. Kalvon mahdollisimman tehokkaaseen kasvuun voidaan muiden tekijöiden osalta vaikuttaa esimerkiksi lämpötilaa, reaktanttien osapaineita tai reaktiovaiheiden kestoa säätelämällä.

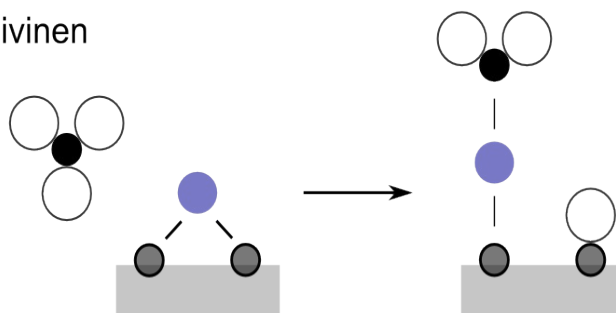
2.3 Yleiset reaktiomekanismit

Kaasufaasin molekyylien adsorptio pinnalle voi tapahtua kahdella tavalla, fysisorptiolla tai kemisorptiolla.¹¹ Fysisorptiossa molekyyli kiinnittyy pintaan heikkojen vuorovaikutusten, kuten van der Waalsin voimien avulla. Pinta voi peittyä kokonaan pelkästään fysisorboituneista lähtöaineista. Fysikaalinen adsorptio on kuitenkin yleensä reversiibeli prosessi ja heikomman sitoutumisen vuoksi adsorbantti voi irrota jo samassa reaktiosyklin vaiheessa tai seuraavassa puhdistusvaiheessa. Kemisorptiossa vuorostaan pinnan ja adsorbantin välille muodostuu kemiallinen sidos, joka on tarpeeksi vahva pitämään adsorbantin pinnassa kiinni puhdistusvaiheen ajan. Kun adsorbantit ovat muodostaneet sidoksen jokaisen mahdollisen pinta-atomin kanssa, reaktio päättyy ja pinnalle on muodostunut yksiatomikerros (eng. monolayer). On myös mahdollista, mutta ei toivottavaa, että lähtöaine reagoi edelleen muodostuneen yksiatomikerroksen kanssa. Pinta voi kasvaa tällöin enemmän yhden syklin aikana mutta stoikiometrinen suhde ja pinnan samanmuotoisuus voivat kärsiä. Kemisorptiolla atomikerroskasvatuksessa on olemassa kolme erilaista mekanismia, joilla kasvua kuvataan: ligandin vaihtoreaktio, dissosiativinen adsorptio ja assosiativinen adsorptio.¹¹ Reaktiotyypit on esitetty kaaviokuvilla kuvassa 2.

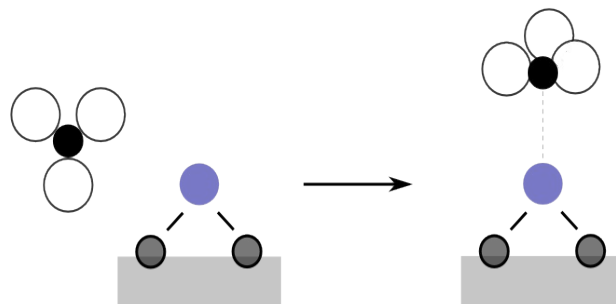
a) Ligandin vaihto



b) Dissosiativinen adsorptio



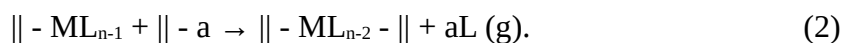
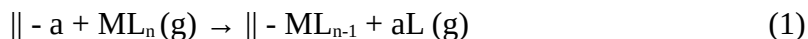
c) Assosiativinen adsorptio



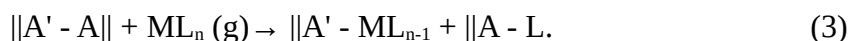
Kuva 2. Kemisorption mekaniimit atomikerroskasvatuksessa. Kohdan a) reaktiot vastaavat reaktioyhtälöitä (1) ja (2), kohta b) reaktiota (3) ja kohta c) reaktiota (4). (Piirretty uudestaan lähteestä 11.)

Ligandin vaihtoreaktio voi tapahtua kahdella eri tavalla. Jos pinnassa on reaktiivisia ryhmiä a , reaktantti ML_n (M = metalli, L = ligandi) voi kiinnittyä pintaan ja ligandi L voi muodostaa pintaryhmän a kanssa haihtuvan yhdisteen aL . Seuraavaksi yhdiste aL irttoa kaasufaasiin ja reaktantti jää kiinni pintaan muodossa ML_{n-1} . ML_n voi sitoutua myös pinnassa useampaan kohtaan ja vapauttaa useamman ligandin. Reaktioita voidaan kuvata yksinkertaisilla reaktioyhtälöillä, joista jälkimmäisessä reaktiossa pintaan kemi-

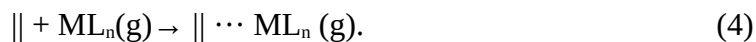
sorboitunut yhdiste reagoi uudelleen toisen pintaryhmän \parallel -a kanssa



Jos pinnalla on useampi reaktiivinen kohta, reaktantti voi adsorboitua dissosiatiivisesti. Tällöin reaktantti ML_n kiinnittyy pintaan ja ligandi irrotessaan kiinnittyy toiseen reaktiiviseen kohtaan pinnalla



Assosiatiivisessa adsorptiossa reaktantti muodostaa koordinatiivisen sidoksen pinnan kanssa eikä ligandeja irtoa



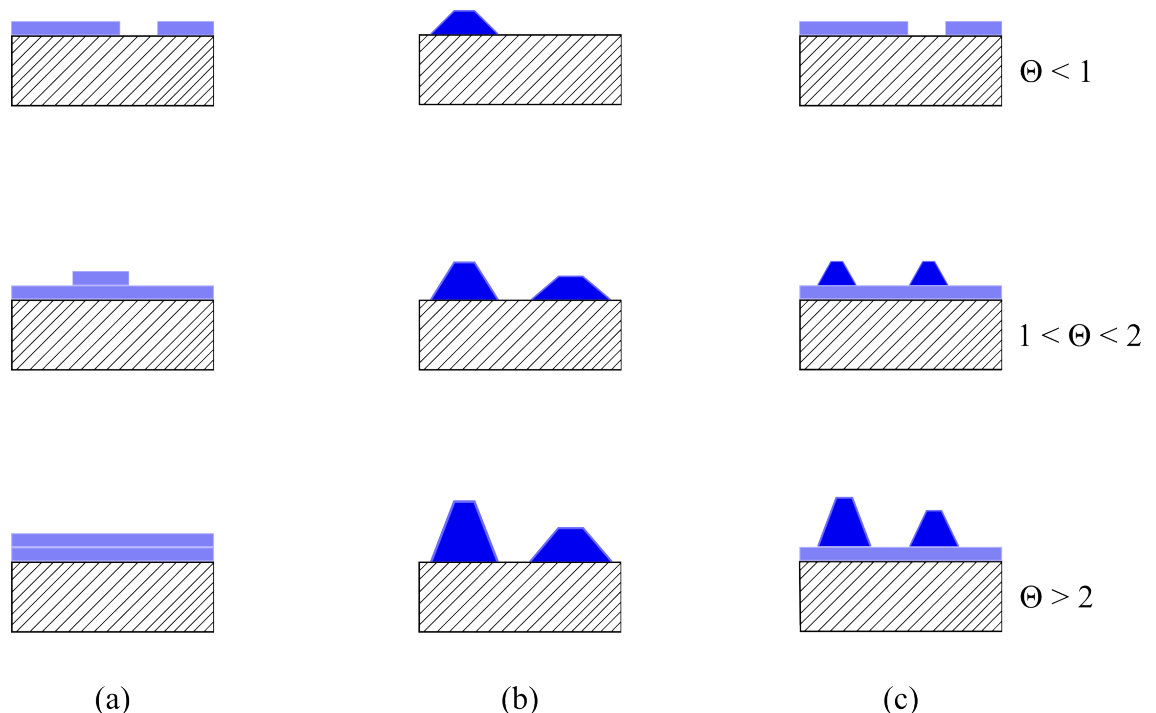
Olettaen, että lähtöaine ML_n ei reagoi muiden kuin kalvon kasvuun johtavien pintapaikkojen kanssa, reaktiot pysähtyvät kun kaikki pintapaikat ovat täyttyneet. Ideaalisessa tapauksessa jokainen vapaa pinta-atomi sitoo yhden molekyylin ML_n . Todellisuudessa näin ei kuitenkaan käy. Esimerkki tästä on dissosiatiivisen adsorptio. Ligandien L luoma steerinen este voi myös estää reaktanttien kiinnittymisen pintaan. Monissa reaktioissa ligandina on jokin suurikokoinen orgaaninen yhdiste ja adsorbantin kiinnittyminen jokaiseen pinta-atomiin on ligandien koon vuoksi mahdotonta.

2.4 Reaktiomekanismeista makroskooppiseen kerrostumiseen

Makroskooppinen kasvu voi myös tapahtua usemmalla tavalla reaktanteista ja reaktioolosuhteista riippuen.¹⁴ Kaksiulotteinen kasvutapa, joskus myös Frank-van der Merwe -tyyppiseksi (FM) kasvutavaksi kutsuttu, on kenties intuitiivisin ja lähimpänä ideaalista mallia (kuva 3 (a)). Jokaisessa syklissä adsorbanttia jää monoatomaarinen kerros ja pinta peittyy täydellisesti. Kaksiulotteinen kasvu on harvinaista mutta esimerkiksi volframin kasvun piioksidipinnalla on havaittu noudattavan tätä mallia.¹⁵

Saarekkeisessa kasvussa (eng. island growth, myös Volmer-Weber-kasvu, WM) adsorbanttien väliset vuorovaikutukset ovat vahvempia kuin adsorbantin ja pinnan väliset vuorovaikutukset. Tästä johtuen reaktantit muodostavat substraatin pintaan saarekkeita, jotka kasvaessaan lopulta päätyvät lähelle toisiaan (kuva 3 (b)) ja yhdistyessään peittävät alkuperäisen pinnan. Yhdistymisen jälkeen pinta kasvaa tasaisemmin kun paikat ovat energeettisesti jotakuinkin yhtä suotuisia adsorptiolle. Saarekkeiden muodostumista havaitaan mm. alumiinioksidin kasvatuksessa piipinnalle.¹⁶

Kolmas mahdollinen kasvutapa on yhdistelmä edellisistä. Stranski-Krastanov-kasvussa tietyn määrän kerroksia jälkeen kasvu tapahtuu saarekkeina epitaksiaalisen kasvun sijaan (kuva 3 (c)). Markovin kehittämän mallin mukaan kriittinen kerroksien määrä riippuu kasvatettujen kerrosten jännityksestä ja kemiallisesta potentiaalista.¹⁷ Eagleshamin ja Cerullon esittämässä mallissa germaniumista Si(100)-pinnalla saarekkeet aiheuttavat saarekkeen alla olevien (100)-pinnan suuntaisten substraattikerrosten kaareutumista, joka pienentää pinnan jännitystä.¹⁸



Kuva 3. Eri kasvumalleja kaaviokuvilla esitettyinä. (a) vastaa kaksikulotteista kasvua, (b) saarekkeista ja (c) Stranski–Krastanov-kasvua. Θ ilmaisee yksiatomikerrosten määrää substraatin päällä. (Piirretty uudestaan lähteestä 17.)

Satunnaisessa kerrostumisessa (eng. random deposition) adsorbantit kiinnittyvät pintaan täysin satunnaisesti. Tämä on mahdollista jos pinnan adsorptiopaikat ovat identtisiä.

Pinta kasvaa tilastollisesti tarkasteltuna tasaisesti koko peitettävän kasvatusalustan päälle. Viittauksia satunnaisesta kasvusta ALD-prosessin alkuvaiheessa on saatu mm. alumiininitridin kiinnittymisestä SiO_2 -pintaan ja rautaoksidin kiinnittymisestä yttriiumilla stabiloituun ZrO_2 -pintaan.^{19,20}

Satunnaiseen kasvuun voi myös liittää ajatuksen pinnan relaxoitumisesta. Täysin satunnaisessa adsorbanttien sijoittumisessa voi paksummilla pinnoilla muodostua erilaisia virheitä, kuten kuoppia tai askelmia. On perusteltua olettaa, että adsorptioenergia ei ole tällöin kaikille paikoille sama. Ahn *et al.* simuloivat yksinkertaisella mallilla TEM-mittauksia vastaavia tuloksia peräkkäisten SrO- ja TiO_2 -filmien kerrostumista.²¹ Adsorbanttien mallinnus laatikoilla, jotka hakeutuvat kuoppiin, ei kuitenkaan kuvaa todellista tilannetta tarpeeksi hyvin. Ottamatta tarkemmin kantaa reaktanttien ja pinnan vuorovaiikutuksiin malli idealisoi pintojen epitaksiaalista kasvua. Tämä johtaa käytetyistä materiaaleista tai reaktio-olosuhteista riippumattomaan siistiin kasvuun. Sopivalla parametrisoinnilla mallia voisi mahdollisesti kehittää kuvaamaan erilaisia materiaaleja (vrt. kineettinen Monte Carlo, sivu 42).

Yhtä kaikki, erilaisten pintojen kasvatukseen on käytössä lukuisia lähtöaineita ja sitä myöten vieläkin enemmän erilaisia mekanismeja ja kasvutapoja selvitettävänä. Atomikerroskasvatuksen monipuolisuus tuo mukanaan haasteen sen kokonaisvaltaisessa ymmärtämisessä. Reaktiomekanismien selvittäminen pinnoilla pelkästään kokeellisin menetelmin on haasteellista. Laskennalliset menetelmät ovat laskentakapasiteetin suuren kasvun myötä nousseet tärkeäksi osaksi ja tueksi lähestulkoon kaikissa kemian tutkimuksen osa-alueissa.

2.5 Laskenta ja kokeelliset menetelmät

Laskennallisen kemian perusta on tehdä approksimaatioita oikeissa paikoissa oikeilla perusteilla. Schrödingerin yhtälön ratkaisu analyttisesti isommille systeemeille on nykytiedon valossa mahdotonta mutta variaatioperiaatteen nojalla menetelmiä voidaan laskentakapasiteettia silmällä pitäen kehittää lähes rajattomasti. Laskentamenetelmien tarkkuuden lisäksi vähintään yhtä tärkeää on pystyä valitsemaan tarkasteltava systeemi siten, että laskennallisia tuloksia voidaan käyttää kokeellisten havaintojen tulkintaan.

Käytetyin kvanttikemiallinen menetelmä kiinteän tilan kuvaamiseen on tiheysfunktio-naaliteoria (DFT, eng. density functional theory). Sen pohjana on kaksi Hohenberg-Kohn-teoreemaa, joiden mukaan perustilan ominaisuuksia vastaa yksilöllinen elektro-nitiheys ja on olemassa energiafunktioaali, jonka oikea perustilan elektronitiheys minimoi.²² Näin voidaan yksinkertaistaa laskennallisesti vaativa monen vuoro-vaikuttavan kappaleen ongelma, jossa jokainen kappale riippuu kolmesta paikka-koordinaatista, ongelmaksi, joka riippuu vain elektronitiheyden kolmesta paikka-koordinaatista. Eräs ilmaiseksi saatavilla oleva katsaus DFT:n teoriaan siitä kiinnostu-neemmille on luettavissa viitteestä 23. (Pohjautuu Helmut Eschrigin luentoihin.)

Tiheysfunktioaaliteoriassa on mahdollista kirjoittaa täsmällinen, usein muissa laskennallisissa menetelmissä ongelmallinen, vaihtokorrelaatiovuorovaikutus. Se kui-tenkin sisältää termin, jota ei tunneta kuin täysin tasaisesti jakautuneelle elektroni-kaasulle, vaihtokorrelaatiofunktioaalin. Yleisesti käytössä olevat funktioaalit pohjau-tuvat homogeenisen elektronikaasun funktioaaliin, lisäten siihen korjauksia, esim. gradientin. Vaihtokorrelaatiofunktioaali on siis vapaasti valittavissa ja vastuu sopivan funktioaalin käyttämisestä jää tutkijalle itselleen.²⁴

Tiheysfunktioaaliteoria mahdollistaa isojenkin systeemien laskemisen mutta makros-kooppisten kokonaisuuksien kvanttikemiallinen tarkastelu ei nykyresursseilla ole mahdollista. Siksi usein rakennetaan jokin pienempi malli, jonka tuloksilla voidaan selittää isompien kokonaisuuksien toimintaa. ALD-tutkimuksen alkuvaiheessa (ja vieläkin) reaktiomekanismeja selvitettiin käyttämällä pieniä klustereita kaasufaasissa ja myöhemmin pienistä äärettömästi toistuvista yksiköistä rakennettuja pintamalleja. Kaikissa jatkossa esitetyissä laskennallisissa tuloksissa menetelmänä on käytetty tiheysfunktioaaliteoriaa ellei toisin mainita. Lopuksi tarkastellaan omassa kappalees-saan erikseen muita laskennallisia menetelmiä (molekyylidynamiikka ja Monte Carlo) ja niiden tuomaa lisäinformaatiota atomikerroskasvatuksesta.

Kokeellisista menetelmistä tärkeimpiä reaktioiden ymmärtämisen kannalta ovat massa-spektrometria ja IR-spektroskopia. Knapas ja Ritala²⁵ ovat kirjoittaneet kattavan kokoelma-artikkelin *in situ* -menetelmistä atomikerroskasvatuksen mekanismien selvit-tämisen työkaluna. Listaus muista tekniikoista ja niiden käytöstä löytyy kyseisestä artikkelista, jatkossa keskitytään pääosin kahteen em. tekniikkaan niiden tuoman

reaktiomekanistisen lisätiedon vuoksi.

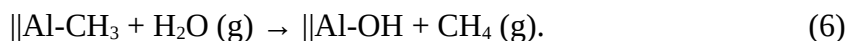
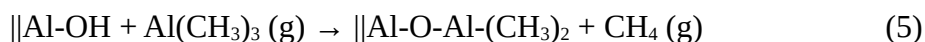
Atomikerroskasvatuksen tutkimusta ajaa vahvasti eteenpäin teollisuuden tarpeet ja erityisesti elektroniikassa käytettävät metallioksidit, kuten alumiini- ja hafniumoksidi, ovat saaneet osakseen paljon huomiota. Kronologinen läpyleikkaus näiden kasvattamiseen eri lähtöaineilla antaa hyvän yleiskuvan nykytilasta ja ymmärryksestä, sekä näyttää sen vaiheittaisen oppimisen ja vaadittavan tutkimuksen määrän, joka on edellytyksenä kahdella reaktioyhtälöllä kuvattavan prosessin kaikkien vaiheiden ja yksityiskohtien hahmottamiseksi.

3 Alumiinioksidi

Alumiinioksidi on hyvä lähtökohta erilaisten mekanismien tarkastelulle. Trimetyyli-alumiinin ja veden ALD-prosessia pidetään yleisesti lähes ideaalisena prosessina: molemmat lähtöaineet ovat reaktiivisia eivätkä hajoa käytettävässä lämpötilassa, kaasufaasin lopputuotteet eivät häiritse jatkoreaktioita ja tuotetut kalvot ovat hyvälaatuisia kasvualustan muodosta riippumatta.¹¹ Kaikkea tästäkään ei vielä tiedetä tai ole tutkittu. Tutkimukset jatkuvat edelleen, viimeisimmissä tutkimuksissa on selvitetty mm. aurinkokennoihin tehtävien passivointien tarttumista²⁶ tai paksumpien kalvojen lujuutta ja puristuvuutta sekä lämpötilan vaikutusta näihin ominaisuuksiin.²⁷

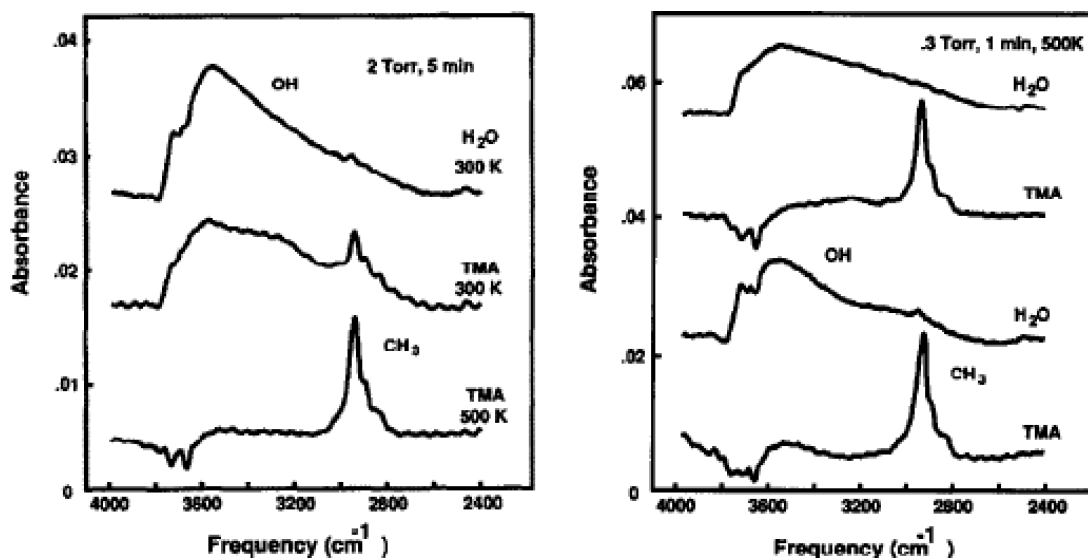
3.1 Trimetyyli-alumiini ja vesi lähtöaineina

Reaktiomekanismia tutkittiin ensimmäisten joukossa atomikerroskasvatuksen lippulaivalle alumiinioksidille, ja erityisesti sen kasvuun käyttäen lähtöaineina trimetyyli-alumiinia (TMA) ja vettä. Higashin ja Flemingin²⁸ ensimmäisenä esittämää kasvatusta voidaan kuvata kahdella reaktioyhtälöllä:



Ensimmäisten joukossa perusteellisemmin pinnalla tapahtuviin reaktioihin paneutuivat

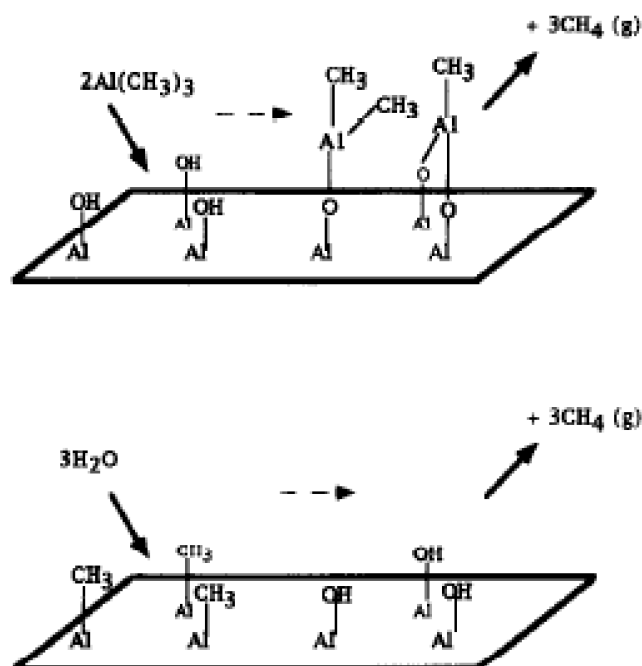
George *et al.* infrapunaspektroskopian avulla vuonna 1995.²⁹ Kuvaan 4 on kerätty absorptiospektrit TMA- tai vesisykliä jälkeen. Vertailemalla mitattuja absorptiospektrejä on mahdollista tehdä päätelmiä kussakin syklistä tapahtuvista reaktioista. Jollekin tietylle funktionaaliselle ryhmälle selkeästi kuuluvan piikin häviäminen spektristä kertoo sen kuluneen reaktiossa.



Kuva 4. Vasemmalla on absorptiospektrit (ylhäältä alas), kun 1000 K lämmössä käsitelty alumiinioksidikalvo on aluksi altistettu vedelle jonka jälkeen TMA:lle ensin 300 K lämpötilassa ja toisen kerran 500 K lämpötilassa 2 Torrin paineessa 5 minuutin ajan. Oikealla on absorptiospektrit peräkkäisistä vesi- ja TMA-sykleistä 500 K lämpötilassa alumiinikalvoille, joka on käsitelty samalla tavalla kuin vasemman puolen kuvien aloituskalvo. Reaktioaika oikean puolen kuvassa oli minuutti ja osapaineet 0,3 Torr.²⁹

Spektrit paljastavat TMA-syklillä hävittävän pinnalta OH-ryhmiä ja jättävän tilalle metyyliryhmiä. Lämpötilan vaikutus reaktiivisuuteen näkyy myös kiistatta. Vasta 500 K lämpötilassa OH-piikki selvästi romahtaa ja vastaavasti CH₃:n piikki nousee. Oikeanpuoleisen kuvan alimmasta spektristä näkee, että AlO-H-piikki ei häviä kokonaan. Pinnalle siis jää reagoimattomia hydroksyyli-ryhmiä. Sama havaitaan vaikka kalvoille tehdään vielä ylimääräinen TMA-altistus viiden minuutin ajan 2 Torrin paineessa.

Julkaisun matalan resoluution kuvista ei ole helppoa, jos edes mahdollista, tehdä hienorakenteellista määrittystä. Aikaisempien tutkimusten ja mitattujen spektrien perusteella pystyttiin kuitenkin määrittämään mm. kuvan 4 vasemmanpuoleisen spektrin CH₃-piikin pienemmät hartapiikit metyylin taivutuksien yliväriähdiksi. Spektrien pohjalta tulkitut yksinkertaiset reaktiomekanismit on esitetty kuvassa 5.

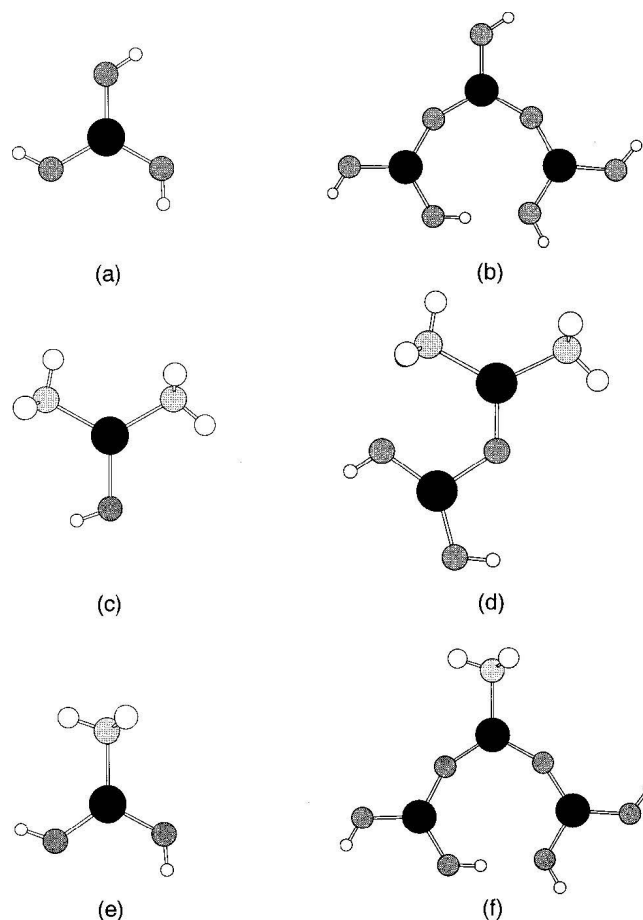


Kuva 5. Trimetyylialumiinin ja veden pinnalla tapahtuvat reaktiot. TMA kiinnittyy pinnan hydroksyyliiryhmään, jonka vety siirtyy metyylille ja pinnalta poistuu metaania. Vesi vastaavasti kiinnittyy alumiiniin ja veden toinen vety siirtyy metyylille ja taasen pinnalta poistuu metaania.²⁹

Huomattavasti nykypäivää pienemmän laskentakapasiteetin vuoksi kvanttikemiallisia tutkimuksia aiheesta jouduttiin odottamaan aina vuoteen 2002 asti. Widjaja ja Musgrave³⁰ käyttivät pieniä alumiiniklustereita kuvaamaan pintojen erilaisia sitoutumispaikkoja. Käytetyt klusterit on esitetty kuvassa 6.

Laskujen perusteella TMA kiinnittyy alumiiniin ja pinnan hapen välisellä koordinatiivisella sidoksella molekulaarisesti pintaan kiinni (vrt. kuva 2 c). Toisessa vaiheessa tapahtuu yhden metyyliryhmän reaktio pinnan hydroksyyliiryhmän vedyn kanssa ja seurauksena irtoaa metaania. Yhtälön (6) reaktiossa vesi kiinnittyy molekulaarisesti pinnan metyyliterminoituun alumiiniin ja vastaavanlaisesti kuin reaktiossa (5), muodostuu metaania, joka irtoaa pinnasta. Mekanismeissa ei havaittu muutoksia isommilla klustereilla ja reaktion eri vaiheiden suhteelliset energiat eri klusterien välillä olivat alle 0,1 eV päässä toisistaan.

Jaksolliseen pintamalliin perustuvia laskuja atomikerroskasvatuksen mekanismien mallintamiseen ensimmäisen kerran käyttivät Elliott ja Pinto³¹ sekä Elliot ja Greer³² vuonna 2004. He käyttivät $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)-pintaa $\text{AlMe}_3/\text{H}_2\text{O}$ -reaktiolle ja reaktio-

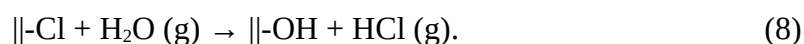
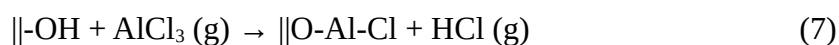


Kuva 6. (a) ja (b) vastaavat hydroksyloitua pintaa reaktioyhtälössä (5), (c) ja (d) vastaavat $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ pintapaikkoja, (e) ja (f) $\text{Al}-\text{CH}_3$ pintapaikkoja. Musta pallo kuvaa alumiiniatomia, tummanharmaa happea, vaaleanharmaa hiiltä ja valkoinen vetyä.²⁰

olosuhteita simuloidakseen he täyttivät pinnan OH-ryhmillä korvaamalla ylimmän kerroksen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ryhmillä. Tällöin pinnalla oli noin 40% enemmän OH-ryhmiä kuin mitä kokeiden perusteella oltiin määritetty. Liiallisesta OH-konsentraatiosta ei katsottu olevan haittaa ja laskut tuottivat vastaavia tuloksia kuin aiemmissa tutkimuksissa klusterimalleilla. Pintamalli kuitenkin osoitti, että metaanin irtoamiseen trimetyyli-alumiinista vaadittava vety irtoaa helpoiten viereisestä hydroksyyli-ryhmästä, toisin kuin aiemmin klusterimallissa, jossa vety irtosi samasta OH-ryhmästä johon TMA oli sitoutunut. Pinnasta irtoavan vetyatomien paikalla ei ole juuri minkäänlaista vaikutusta reaktion kulkuun isossa mittakaavassa, mutta tämä ei kuitenkaan käynyt ilmi klusterimalleilla suoritetuista laskuista. Reaktioenergiat eivät poikenneet toisistaan merkittävästi joten klusterimallin voidaan sikseen sanoa olevan pätevä ennuste, tai varmenne, reaktioiden tapahtumiselle.

3.2 Alumiinitrikloridi ja vesi lähtöaineina

Musgrave ja Heyman³³ selvittivät vastaavilla klusterimalleilla mekanismin myös reaktiolle, jossa alumiinin lähteenä toimii TMA:n sijaan alumiinitrikloridi AlCl_3 . Käytetyt klusterit saadaan korvaamalla kuvan 4 rakenteissa (c) - (f) esiintyvät metyylyiryhmät kloorilla. Kokeissa oltiin havaittu kloridilla kasvatetussa oksidissa epäpuhtauksien määrän lisääntyvän lämpötilaa alennettaessa vaikka lämpötilan laskeminen kuitenkin nopeutti prosessia. Reaktioyhtälöillä ilmaistuna kloridin reaktiot ovat hyvin samankaltaisia trimetyyli-alumiiniprosessin kanssa:

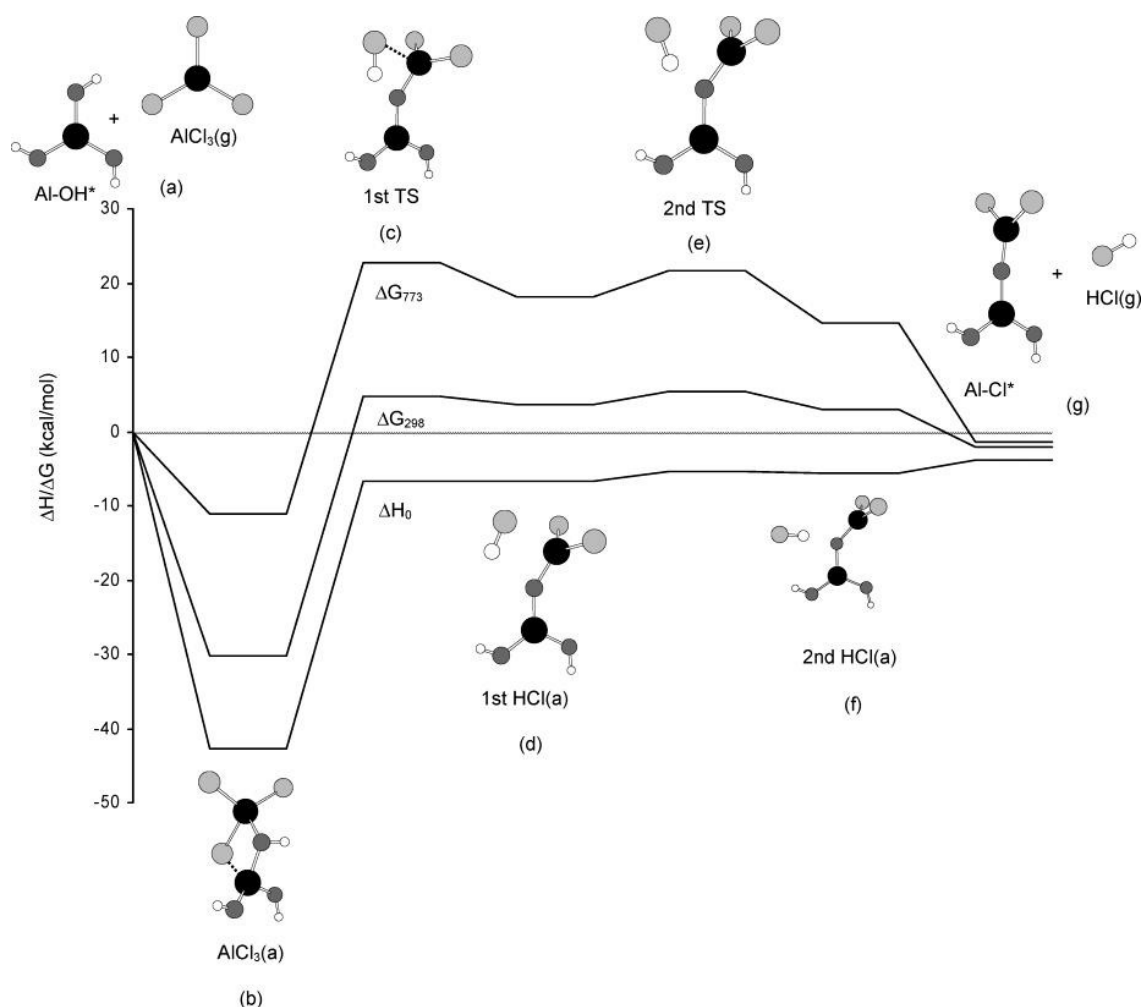


Tässäkin alumiinin lähde, nyt alumiinikloridi, kiinnittyy pinnan hydroksyyliiryhmän happeen, jonka jälkeen hydroksyylin vety muodostaa lähtevän ryhmän yhden ligandin kanssa ja irtoaa pois vetykloridina. Toisin kuin metaani, irronnut HCl voi fysisorboitua pintaan ja tälle löydettiin kaksi eri minimiä potentiaalienergiapinnalta, joissa HCl on koordinoitunut joko adsorboituneeseen alumiiniatomiin tai pinnan alumiiniin. Löydetyt rakenteet ja niitä vastaava energetiikka on esitetty kuvassa 7, jossa selvyuden vuoksi käytetyt alumiiniklusterit on esitetty pienimmillä vastineilla.

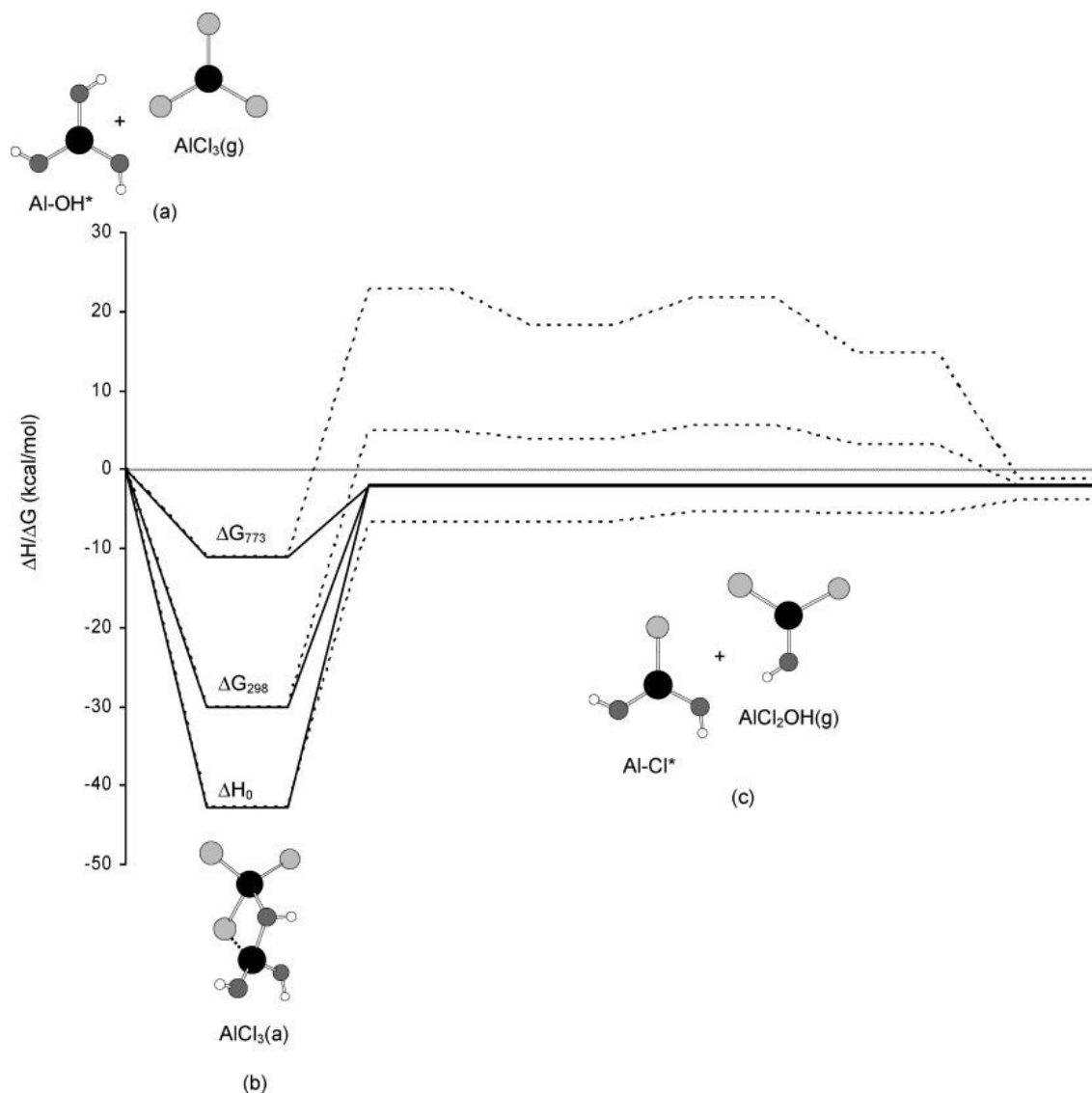
Adsorptiolle on prosessissa myös kilpaileva reaktio. Kloori voi muodostaa kovalenttisen sidoksen pinnan alumiiniatomin kanssa ja samalla pinnan hydroksyyliiryhmä lohkeaa ja muodostaa sidoksen adsorbantin kanssa. Tuloksena on AlCl_2OH , joka irtoaa kaasufaasiin ja pinnan hydroksyyliiryhmä on korvautunut kloorilla. Pinnan Al-OH -ryhmien korvautuminen Al-Cl -ryhmillä pysäyttää reaktion samalla tavoin kuin lisäalumiinin adsorptio.

Reaktioenergioiden perusteella reaktiot ovat selvästi kineettisesti kilpailevia ja pintaan tarttuneiden lähtöaineiden määrä vähenee. Reaktiopolkua ja energetiikkaa on esitetty kuvassa 8. H_2O -syklissä veden happi muodostaa kovalenttisen sidoksen pinnan alumiinin kanssa ja toisessa vaiheessa yksi veden vedyistä muodostaa kloorin kanssa lähtevän ryhmän HCl , joka irtoaa kaasufaasiin. Veden adsorptioenergia ei vaihdellut merkittävästi riippuen siitä, kiinnittyykö se AlCl- vai AlCl_2 -paikkaan. Korkeammassa lämpö-

tiloissa adsorboituneiden kompleksien stabiilisuus suhteessa irrallisiin reaktantteihin ja lopputuotteisiin pienenee. Tämä osaltaan selittää epäpuhtauksien määrän vähenemisen korkeammilla lämpötiloilla. Toisaalta korkea lämpötila vaikuttaa OH-konsentraatioon pinnalla. Pinnasta voi desorboitua vettä (vrt. kuvan 2 reaktio (b) väärään suuntaan), tällöin reaktiivisten paikkojen määrä vähenee ja adsorptio on epätodennäköisempää. Sama havaitaan myös TMA/H₂O -prosessissa. Laskut osoittivat, että endotermiset reaktiovaiheet eivät ole este atomikerroskasvatukselle ja kuinka pelkkä termodynamiikan selvittäminen ja potentiaalienergiakuoppien pohjien sokea tuijottaminen ei välttämättä yksin riitä. Atomikerroskasvatuksessa ei voida puhua systeemin asettuvan aina termodynaamiseen tasapainoon nopeiden reaktioaikojen ja kaasuvirtausten vuoksi.



Kuva 7. Potentiaalienergiapinta alumiinikloridin adsorptiolle eri lämpötiloissa. (a) on lähtötila jossa reaktantit ovat erillään, (b) adsorptiossa muodostunut kompleksi, (c) transiitotila jossa muodostuu lähtevä HCl, (d) ensimmäinen minimi fysisorboituneelle vetykloridille, (e) transiitotila jossa irronneen vetykloridin koordinaatio vaihtuu, (f) toinen minimi fysisorboituneelle vetykloridille ja (g) on lopputila, jossa HCl on irronnut pinnasta kaasufaasiin. (Reprinted with permission from ref 33. Copyright 2002 American Chemical Society.)

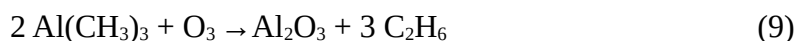


Kuva 8. Kilpailevan adsorptiomekanismin potentiaalienergiapinta. ALD-kasvun mekaanismin potentiaalienergiapinta on hahmoteltu katkoviivalla vertailun vuoksi. (a) ja (b) ovat samat kuin kuvassa 4, (c) alumiinikloridin yksi klooriligandi on vaihtunut pinnan hydroksyyliiryhmän kanssa. (Reprinted with permission from ref 33. Copyright 2002 American Chemical Society.)

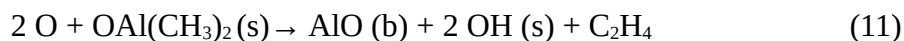
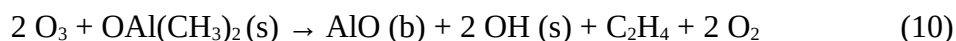
3.3 Trimetyylialumiini ja otsoni lähtöaineina

Metallioksidgeja on valmistettu myös käyttämällä veden sijaan otsonia. O_3 on reaktiivisempi ligandin eliminaation suhteen kuin vesi, jolloin stabiilimpienkin ligandien irroitus on mahdollista. Ensimmäistä kertaa alumiinioksidia kasvatettiin otsonilla Samsungin laboratorion kokeissa. Heidän jättämässään patentissa kuvaillaan alumiinioksidin atomikerroskasvatusta, jossa alumiinin lähteenä toimi dimetyylialumiinikloridi.³⁴

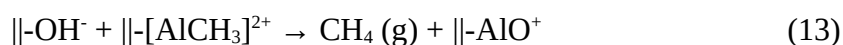
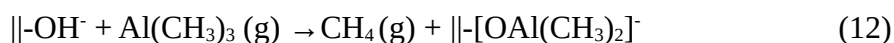
Otsonin ja trimetyylialumiinin tuottamia pintoja alettiin nopeasti tämän jälkeen tutkia. Tutkimuksissa havaittiin parempia elektronisia ominaisuuksia monikiteisellä Si(100)-pinnalla kasvatettuna (jopa sata kertaa pienempi vuotovirrantiheys).³⁵ Vuotovirta johtuu pitkälti piipinnalle muodostuneista alumiiniklustereista. Jos pinta kasvatettiin otsonilla, klustereita ei päässyt muodostumaan. Otsoni reagoi piipinnan kanssa ja alumiiniklusterien muodostuminen SiO₂-pinnalle on energieettisesti huomattavasti epäedullisempää. Hapetusvaiheelle ehdotettiin yksinkertaista reaktioyhtälöä, jossa kahdesta trimetyylialumiinista metyylit korvautuvat hapella ja vapautuu etaania.



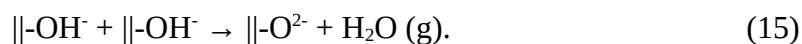
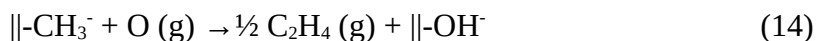
Ensimmäinen kosketus otsonin reaktiomekanismeihin laskennallisten menetelmien avulla julkaistiin 2003.³⁶ Hyvin suppeassa konferenssijulkaisussa esitettiin pienillä OHAl(CH₃)₂-klustereilla mallinnetut reaktiot, joissa joko otsoni tai otsonin hajoamistuotteena atomaarinen happi kiinnittyy trimetyylialumiiniin ja lopputuotteina poistuu otsonista molekulaarista happea O₂ ja eteeniä C₂H₄ tai atomaarisen hapen tapauksessa pelkästään eteeniä. Reaktioyhtälöinä prosessi voidaan esittää seuraavasti:



Eteenin muodostuminen otsonisyklin aikana näkyi selvästi massaspektrometrialla mutta etaania ei kyetty, ainakaan merkitsevissä määrin, havaitsemaan. Etaanihypoteesin ei löytynyt lisätukea kun mekanismia tutkittiin lisää. Isompaa systemaattista tutkimusta saatiin odottaa aina vuoteen 2006 asti. Elliott *et al.*³⁷ suorittivat laskuja ja niiden tulosten sekä aiempien julkaistujen perusteella heidän mukaansa reaktiossa ei muodostu lainkaan etaania. Heidän tulostensa perusteella trimetyylialumiinisyklin puolireaktioita kuvaa kaksi reaktioyhtälöä



ja otsonisyklin puolireaktioita kuvaa vastaavasti kaksi reaktioyhtälöä

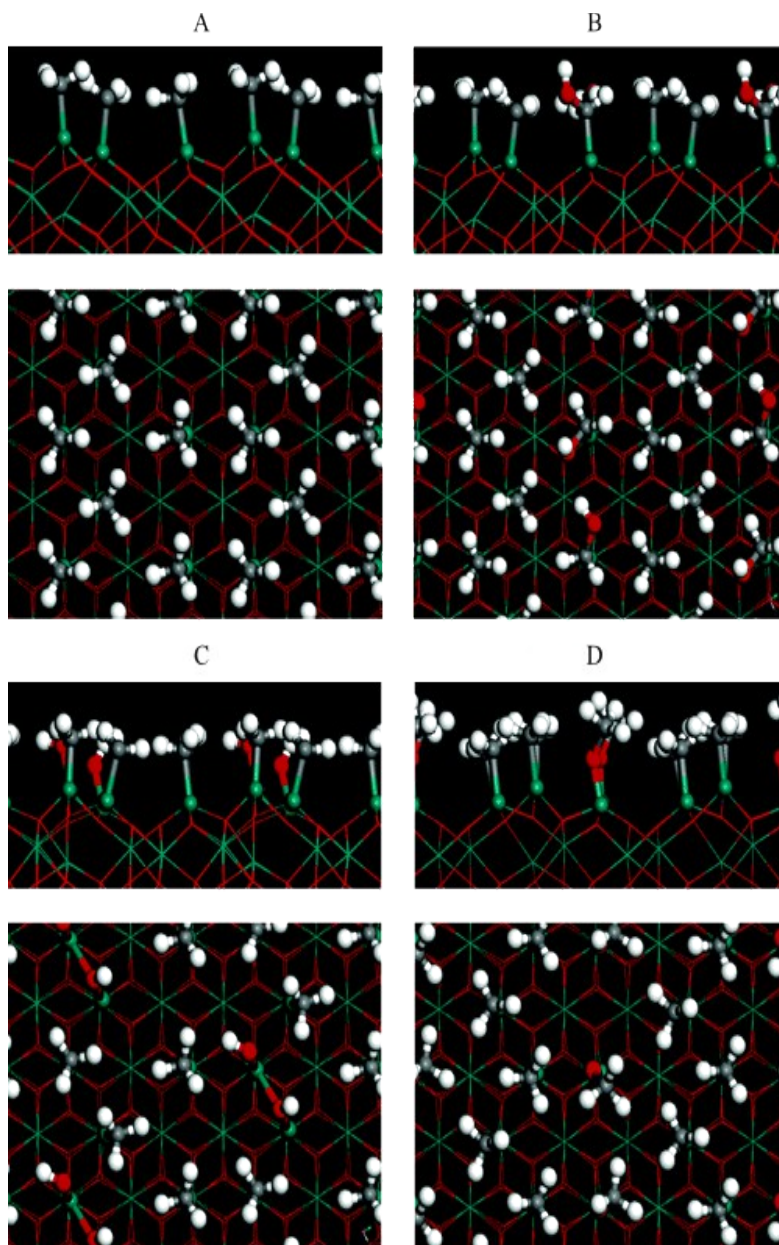


Määritettyjen kasvunopeuksien perusteella otsoniprosessi käyttäytyy lämpötilan funktiona kuin vesiprosessi. Molemmilla tavoilla kasvatetun pinnoitteen paksuus pienenee korkeammilla lämpötiloilla, kasvunopeus hidastuu ja pinnasta tulee epätasaisempi.

DFT-laskuissa käytettiin periodisiin reunaehtoihin perustuvaa pintamallia, jossa pinnaksi valittiin stabiilein alumiinioksidin pinta, α -aluminan (0001)-pinta. Kuudesta kerroksesta koostuvassa pintakaistaleessa oli yhteensä 48 Al_2O_3 -yksikköä. TMA-syklissä muodostunutta pintaa kuvattiin päällystämällä pinta metyyli-ryhmillä. Mallissa metyylipeitto pinnalla oli $7,5 \text{ CH}_3 / \text{nm}^2$, joka vastaa aiempaa teoreettista, metyyli-ryhmien van der Waals -säteisiin perustuvaa arviota suurimmasta mahdollisesta peitosta ($7,2 \text{ CH}_3 / \text{nm}^2$).³⁸ Otsonisyklin reaktiopolkua mallinnettiin lyhyellä (100 fs) klassisella molekyyli-dynaamisella simulaatiolla. Yksikkökopin päälle asetettiin happiatomi ja systeemin annettiin relaxoitua vapaasti. Simulaatiosta paljastuneiden mahdollisten reaktiopolkujen välituotteiden geometriat optimoitiin DFT:llä ja näiden pohjalta rakennettiin mallit reaktion eri vaiheille. Alkutila ja reaktiovaiheet on esitetty kuvassa 9.

Otsonisyklissä happi hyökkää pinnan metyyli-ryhmään ja muodostaa pinnalle CH_2OH -ryhmän. Kaksi vierekkäistä CH_2OH -ryhmää voivat edelleen muodostaa eteeniä C_2H_4 , joka irtoaa ja jättää pinnalle kaksi hydroksyyli-ryhmää. Tutkimuksessa ei löydetty tukea Prechtlin aiemmin esittämällä mallille, jossa happi asettuu alumiinin ja metyylin väliin muodostaen metoksiryhmän Al-O-CH_3 pinnalle. Metoksituote on energeettisesti yhtä suotuisa kuin CH_2OH -ryhmän muodostuminen, mutta tutkimuksissa ei löydetty reaktiopolkua, joka yhdistäisi metoksivälituotteen ja lopullisen hydroksoidun pinnan sekä irronneen eteenin.

Laskujen perusteella hapettuminen ei etene pinnalla pidemmälle. Reaktiopolku, jossa lopputuotteina irtoaa hiilidioksidia ja vettä on yli 250 kJ/mol korkeammalla energiassa. Kaasufaasiin irtoamisen jälkeen kaikki tuotteet lopulta hapettuvat täydellisesti reaktioastiassa olevan happiylimäärän ansiosta antaen hiilidioksidia ja vettä, mutta pinnalla niin ei käy eikä se siten vaikuta kasvuun.



Kuva 9. Elliottin käyttämä metyyliryhmillä täytetty pinta. Ylemmät kuvat ovat sivunäkymästä ja alemmat kuvat ylhäältä päin. **A** on lähtötilanne. **B**:ssä happi on hyökännyt metyyliryhmään ja muodostanut hydroksimetyylin CH_2OH . **C** on lopputilanne, jossa eteeni on irronnut ja pintaan jää hydroksyyli-ryhmät. **D** on Prechtlin esittämä tilanne, jossa pintaan muodostuu metoksi-ryhmä. Vihreät tikut ja/tai pallot ovat alumiiniatomeja, punaiset happia, harmaat hiiliä ja valkoiset vetyjä. (Adapted with permission from ref 37. Copyright 2006 American Chemical Society.)

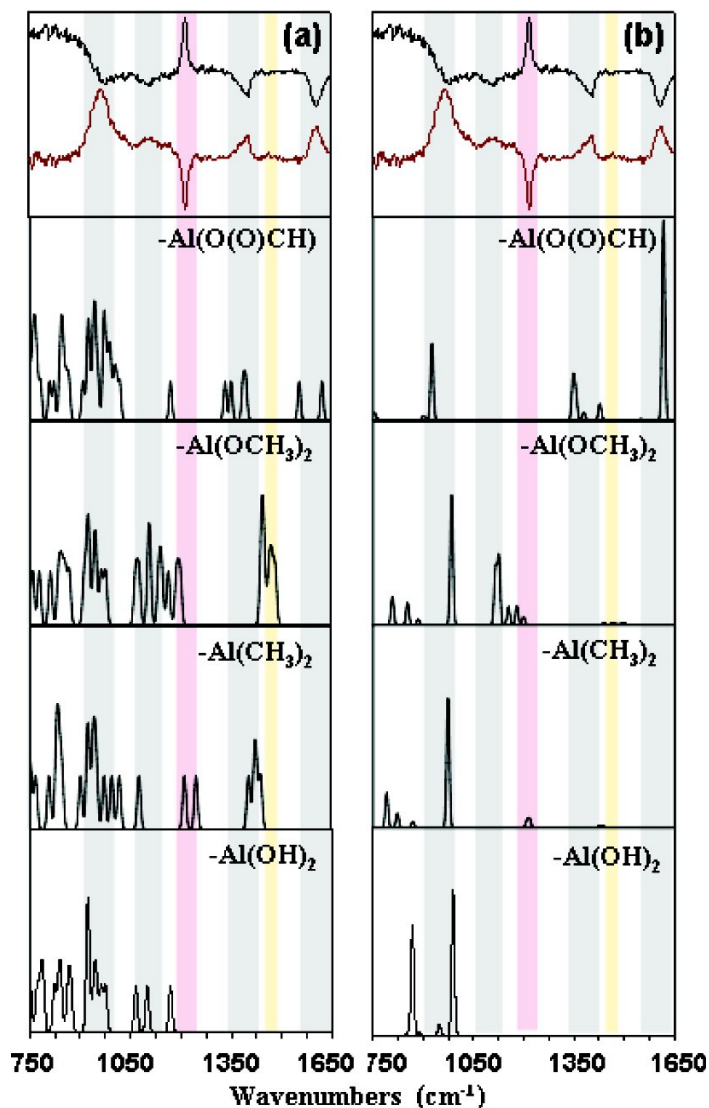
Eroja kasvunopeuksiin ja tiheyksiin lämpötilan funktiona selitetään hydroksyyli-ryhmien peitolla. Otsonilla hapetetulla pinnalla hydroksyyli-ryhmät ovat jakautuneet epähomogeenisesti. TMA-syklin oletetaan kulkevan samalla tavoin kuin aiemmissa tutkimuksissa on havaittu. Trimetyylialumiinin sitoutuminen pintaan riippuu vahvasti pinnan protoneista (ks. sivu 21). Epätasainen hydroksyylijakauma johtaa epätasaiseen metyyli-

jakaumaan, olettaen että matalammissa lämpötiloissa adsorbaatit eivät liiku pinnalla. Tämä voi johtaa saarekkeiseen kasvuun jonka lopputuloksena on epätasainen ja huokoinen pinta. Kun taas lämpötilaa nostetaan, protonien liikkuminen pinnalla on todennäköisempää, jakautuminen tasaisempaa ja tuloksena on tiheämpi pinnoite. Samanlaisesti kuitenkin korkeammassa lämpötiloissa pinta on epätasaisempi, minkä uskotaan olevan seurausta veden desorptiosta ja pienemmästä hydroksyylipeitosta.

Tieteelle ominaisesti koko totuus ei selvinnyt yhdellä kertaa. Goldsteinin ja Georgen ALD-konferenssissa esittämistä *in situ* IR-spektroskopiolla saaduista tuloksista ja kaksi vuotta myöhemmin kattavammista julkaisuista käy selkeästi ilmi myös formiaatin HCOO^- muodostuminen välituotteena pinnalla.³⁹⁻⁴¹ Mitattujen spektrien tueksi Chabal *et al.* laskivat kvanttikemiallisesti IR-spektrit sekä yksinkertaisilla klusterimalleilla että jaksollisella pintamallilla kaikille spektrien perusteella pinnalta löytyville ryhmille.⁴⁰ Molemmat mallit tuottivat samankaltaiset mitattuja vastaavat spektrit. Pintana käytettiin 5-kerroksista (001)- Al_2O_3 pintaa. Spektrit on esitetty kuvassa 10.

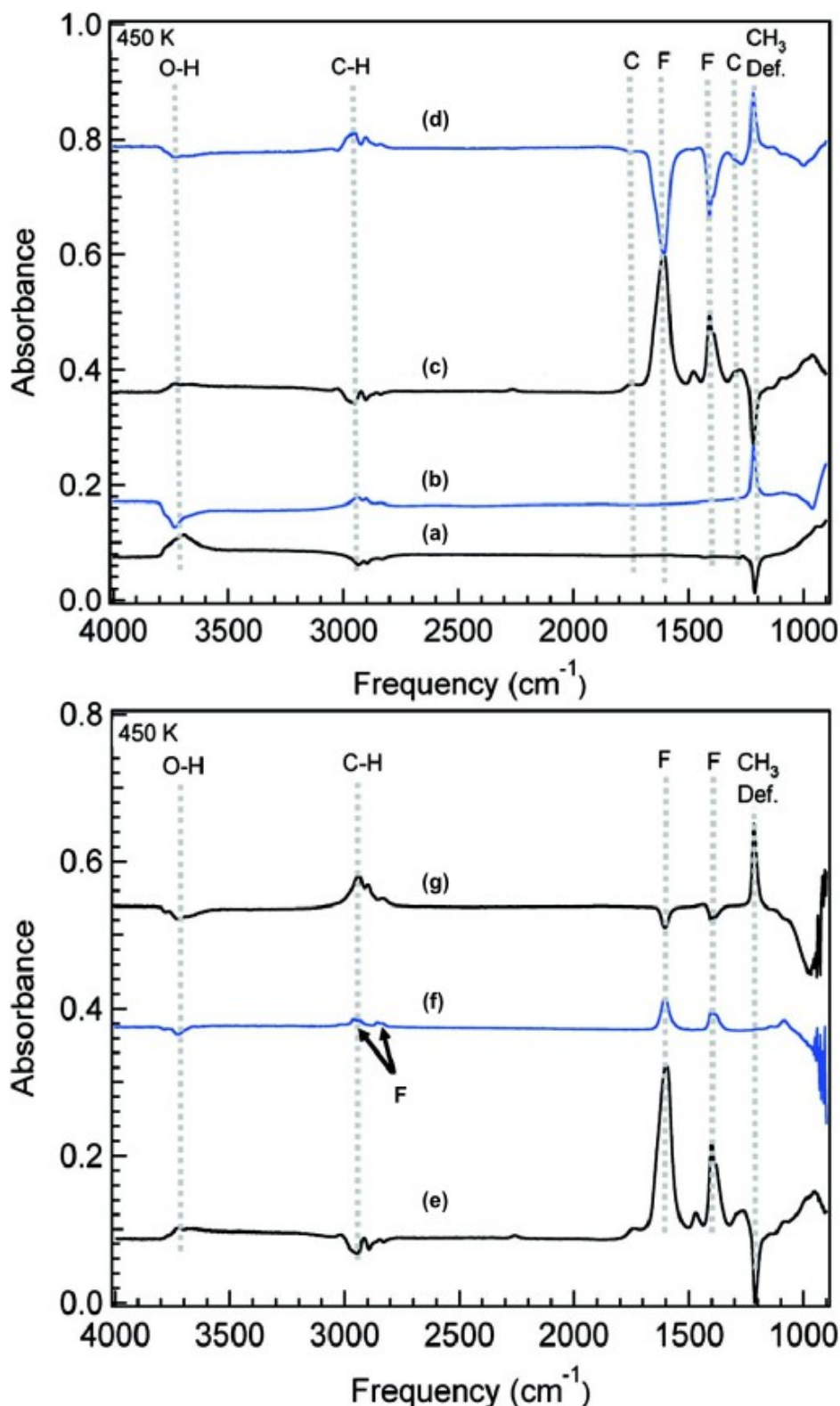
Spektreistä nähdään, että vain formiaatilla on piikit sekä 1400 cm^{-1} että 1600 cm^{-1} alueella, jotka molemmat havaitaan mittauksissa. Otsonin on aiemmin havaittu adsorboituvan dissosiatiiivisesti happamiin oksideihin muodostaen molekulaarista ja atomaarista happea. Nyt jos pinnalla on aiemmin ennustettua metoksia, metoksi voi reagoida atomaarisen hapen kanssa muodostaen formiaattia, josta voi lohjeta hiilimonoksidia. Hiilimonoksidilla on (ainakin tiettyyn tarkkuuteen asti) sama atomimassa kuin eteenillä, joka voi selittää aiemman 28 u massaisen havainnon massaspektrometrialla. Kessels *et al.*⁴² havaitsivat myös vuonna 2006 hiilimonoksidin muodostumisen pinnalla aikaerotteisen emissiospektroskopian avulla kun happilähteenä käytettiin O_2 -plasmaa. Plasmaa käytettäessä se hajoaa happiradikaaleiksi ja mekanismin voidaan olettaa kulkevan samaa polkua.

George *et al.* 2008 julkaisemassa tutkimuksessa esitetään lisää tukea formiaatin muodostumiselle ja ehdotetaan mallia kokonaisvaltaiselle mekanismille.⁴¹ He kasvattivat ZrO_2 -partikkelien päälle ensin kymmenellä syklillä alumiinioksidikalvon käyttämällä trimetyylialumiinia ja vettä. Tämän kalvon päälle kasvatettiin uutta alumiinioksidipintaa käyttämällä otsonia. Kuvaan 11 on yhdistetty kaksi kuvaajaa differentiaalispektreistä, joista käy selvästi ilmi eroja vesi- ja otsonikasvatettujen pintojen välillä.



Kuva 10. a) Projisoidut viritystilatiheydet pintamallille ja b) IR-laskujen antamat spektrit klusterimalleille. Ylimmät kuvat ovat kokeellisesti mitatut differentiaalispektrit syklien 18 ja 19 välillä. Musta viiva on otsonisyklin spektri ja punainen viiva on TMA-syklin spektri. x-akseli on ilmoitettu aaltoluvuissa (cm^{-1}) Värilliset pystyviivat ilmaisevat eri pintaryhmien piikkien tyypillisen paikan. (Adapted with permission from ref 40. Copyright 2008 American Chemical Society.)

Ylemmän kuvaajan spektrien (a) ja (c) ero tuo hyvin esille uusien rakenteiden muodostumisen. Siinä missä vesisykli (a) vain hävittää metyyliipiikin, otsonisykli (c) tuo viereen nipun uusia piikkejä, jotka on karakterisoitu aiempien tutkimuksien perusteella olevan formiaatti- ja karbonaattiryhmien värähdyksiä. 1388 cm^{-1} ja 1597 cm^{-1} piikit ovat formiaatin OCO-ryhmän symmetrinen ja antisymmetrinen värähdys, 1320 cm^{-1} ja 1720 cm^{-1} piikit taas kuuluvat alumiinioksiidiin kiinnittyneen karbonaatin symmetriselle ja antisymmetriselle OCO-värähdykselle. Formiaatin muodostuminen varmennettiin erillisellä kontrollikokeella.



Kuva 11. Ylemmässä kuvassa on IR-erotusspektit, kun viimeisin reaktio on ollut (a) viimeinen vesisykli, (b) vesisykliä seurannut TMA-sykli, (c) ensimmäinen otsonisykli ja (d) otsonisykliä seurannut TMA-sykli. Alemmassa kuvassa on vertailuksi IR-erotusspektit kun Al₂O₃-pinta on altistettu (e) otsonille, (f) hydroksyyli-terminoitu pinta on altistettu formaldehydille ja (g) formaldehydin jälkeen TMA:lle. Spektriviivat on erotettu toisistaan selvyuden vuoksi. Piikkien karakterisoinneissa käytetyt lyhenteet ovat F = formiaatti ja C = karbonaatti. (Adapted with permission from ref 41. Copyright 2008 American Chemical Society.)

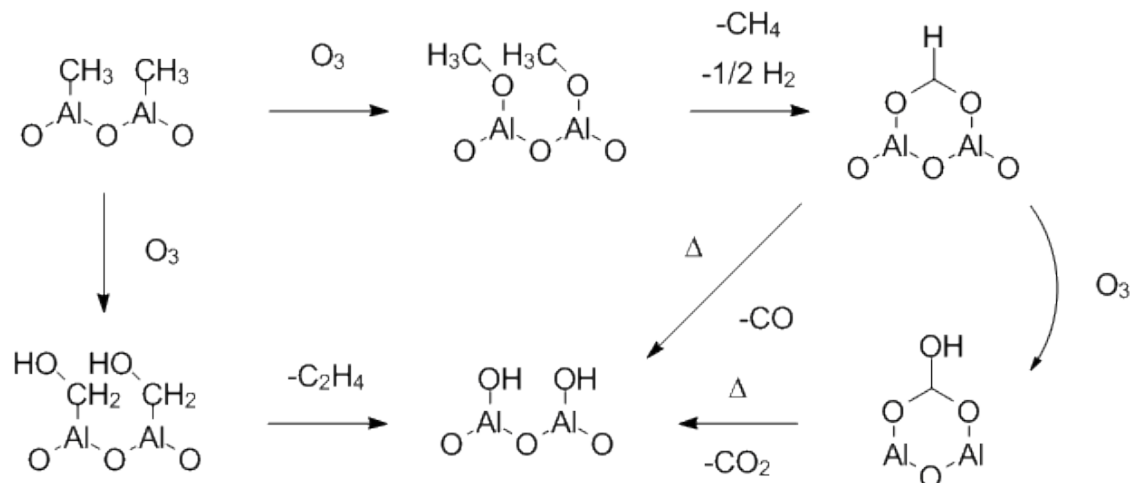
Kontrollikokeessa samalla tavalla kasvatettu Al_2O_3 -pinta altistettiin formaliinille, jossa oli 37 % formaldehydiä. Formaldehydin tiedetään muodostavan formiaattiryhmiä alumiinioksidipinnalla. Erotusspektri formaliinialtistuksen jälkeen on kuvan 11 alemmassa kuvaajassa viiva (f). Absorbanssihiikit 1388, 1404 ja 1597 cm^{-1} seudulla varmentavat formiaatin muodostumisen pinnalla. Formaliinin jälkeen pinnalle tehtiin TMA-sykli, jonka vaikutukset näkyvät spektrissä (g). TMA poistaa formiaatin pinnalta, mikä käy ilmi 1404 ja 1597 cm^{-1} piikkien pienenemisestä. Jäljelle jääneiden hydroksyyliyhmiin korvautuminen metyyliyhmillä näkyy 3700 cm^{-1} alueen piikkien häviämisestä sekä 1200 ja 2900 cm^{-1} piikkien noususta.

Myös lämpötilan vaikutusta pinnan reaktioihin tutkittiin tarkemmin. Matalan lämpötilan (363 K) spektrissä näkyi pienet piikit 1089 cm^{-1} ja 1456 cm^{-1} alueilla, jotka viittaavat metoksiin pinnalla. Kyseiset metoksimetoksista johtuvat piikit hävisivät vähitellen lämpötilan noustessa ja samanaikaisesti formiaatin ominaiset piikit kasvoivat. Myös metoksin metyyliyhmiin antisymmetriselle värähdykselle ominainen absorbanssihiikki havaittiin 2850 cm^{-1} alueella matalammissa lämpötiloissa. Kun lämpötilaa nostettiin aina 650 K asti, lähes kaikki karbonaatin ja formiaatin piirteet katosivat spektristä, viitaten niiden hajoamiseen hiilimonoksidiksi ja hiilidioksidiksi. Tätä tukee myös 650 K spektristä löytynyt heikko piikki 2324 cm^{-1} kohdalla, joka tulee koordinatiivisesti heikosti sitoutuneesta hiilidioksidista Lewis-emäksiseen paikkaan alumiinioksidipinnalla.

Tutkimuksessa löydettiin myös merkittäviä eroja ensimmäisissä ja myöhemmissä otsonisykleissä kaasufaasiin vapautuneiden tuotteiden välillä massaspektrometrian avulla. Eteeniä havaittiin aina kymmenenteen otsonipulssiin asti, jonka jälkeen se peittyi kohinan alle. Suurimman osan kaasufaasin tuotteista muodostaa metaani ja molekulaarinen happi. Kun kalvoa on kasvatettu 55 sykliä, spektrissä voi erottaa myös hiilimonoksidin ja hiilidioksidin. 550 K lämpötilassa mitattu spektri ensimmäisestä TMA-syklistä näyttää vain vahvan piikin metaanille ja pienen piikin hiilidioksidille, mistä voi päätellä formiaatin ja karbonaatin hajoamisen pinnalla.

Kaikesta tästä saadaan kasaan yhtenäinen mekanismi, joka selittää erinäiset spektrien muodot ja havainnot. Metyyliiterminoituun pintaan voi otsonin vaikutuksesta muodostua joko metoksia tai hydroksimetyyliä. Kaksi vierekkäistä hydroksimetyyliä voi muodostaa etaanin, joka lohkeaa pois ja jäljelle jää hydroksoitu pinta, johon TMA voi

tarttua. Metoksiyryhmistä taas voi lohjeta pois metaania ja vetyä, jolloin muodostuu formiaattia. Formiaatista voi irrota hiilimonoksidia, jolloin jäljelle jää OH-peitetty pinta. Formiaatti voi myös hapettua ensin karbonaatiksi, josta voi myöhemmin poistua hiilidioksidia. Otsonisyklin yleinen kulku on esitetty vielä rakennekaavoilla kuvassa 12.



Kuva 12. Metyyliterminoidun pinnan reaktiot otsonin kanssa. (Redrawn with permission from ref 41. Copyright 2008 American Chemical Society.)

4 Hafniumoksidi

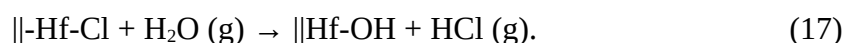
Hafniumoksidi on teollisesti jotakuinkin yhtä merkittävä kuin alumiinioksidi. Molempien reaktiokanta on samankaltainen, metallikloridit ovat suosittuja lähtöaineita ja vesi sekä otsoni toimivat kummassakin tapauksessa hapen lähteenä. Hafniumoksidi kuitenkin poikkeaa siinä määrin alumiinioksidista, että jos happilähteenä käytetään otsonia, hafniumlähteenä käytetään enemmän tyyppiä sisältäviä orgaanisia ligandeja.

4.1. Hafniumkloridi ja vesi lähtöaineina

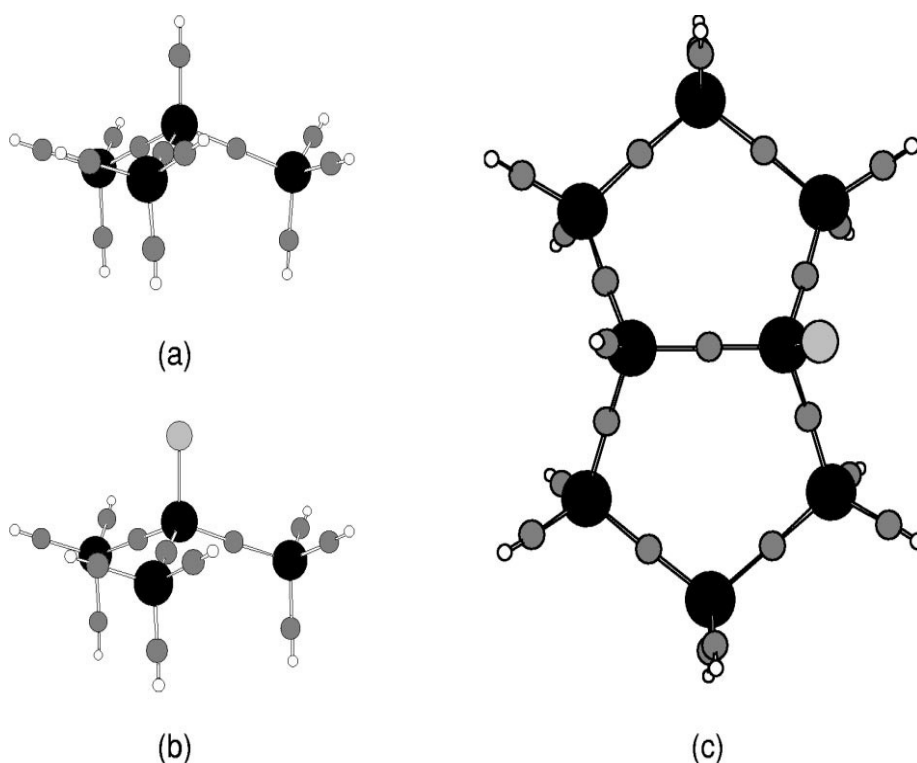
Hafniumoksidin valmistaminen atomikerroskasvatuksella raportoitiin ensimmäisen kerran tieteellisissä julkaisusarjoissa vuonna 1994.⁴³ Ensimmäiset viittaukset löytyvät kuitenkin jo yli 15 vuotta aiemmin vuonna 1978 julkaistussa venäläisessä kandidaatin-työssä (vastaa väitöskirjaa), jossa kuvaillaan atomikerroskasvatukselle tyypillisten menetelmien avulla piipinnan päälle kasvatettujen ohutkalvojen karakterisointia. Työssä mainitaan myös kloridien käyttö lähtöaineena.⁴⁴

Widjaja ja Musgrave^{45,46} julkaisivat samoihin aikoihin aiemmin esitetylle TMA/H₂O-

syklille vastaavat laskennalliset reaktiomekanistiset tutkimukset myös hafnium- ja zirkoniumoksidoille. Hafniumkloridin ja veden reaktioille oli jo aiemmin esitetty kaksi yleistä reaktioyhtälöä lähtöaineenaan kloridia käyttäville atomikerroskasvatusprosesseille:



Hafniumpintaa kuvaamaan käytettiin pienempiä klusterimalleja, joiden rakenteet on esitetty kuvassa 13. Hydroksyyliterminoitua pintaa kuvaa $\text{Hf-[O-Hf(OH)}_3\text{]}_3\text{-OH}$ ja klooriterminoitua pintaa taas $\text{Hf-[O-Hf(OH)}_3\text{]}_3\text{-Cl}$. Ympäröivän bulkkimateriaalin ominaisuuksia kuvaamaan käytettiin isompia $\text{Hf}_8\text{O}_{22}\text{H}_{13}\text{-OH}$ ja $\text{Hf}_8\text{O}_{22}\text{H}_{13}\text{-Cl}$ -klustereita.

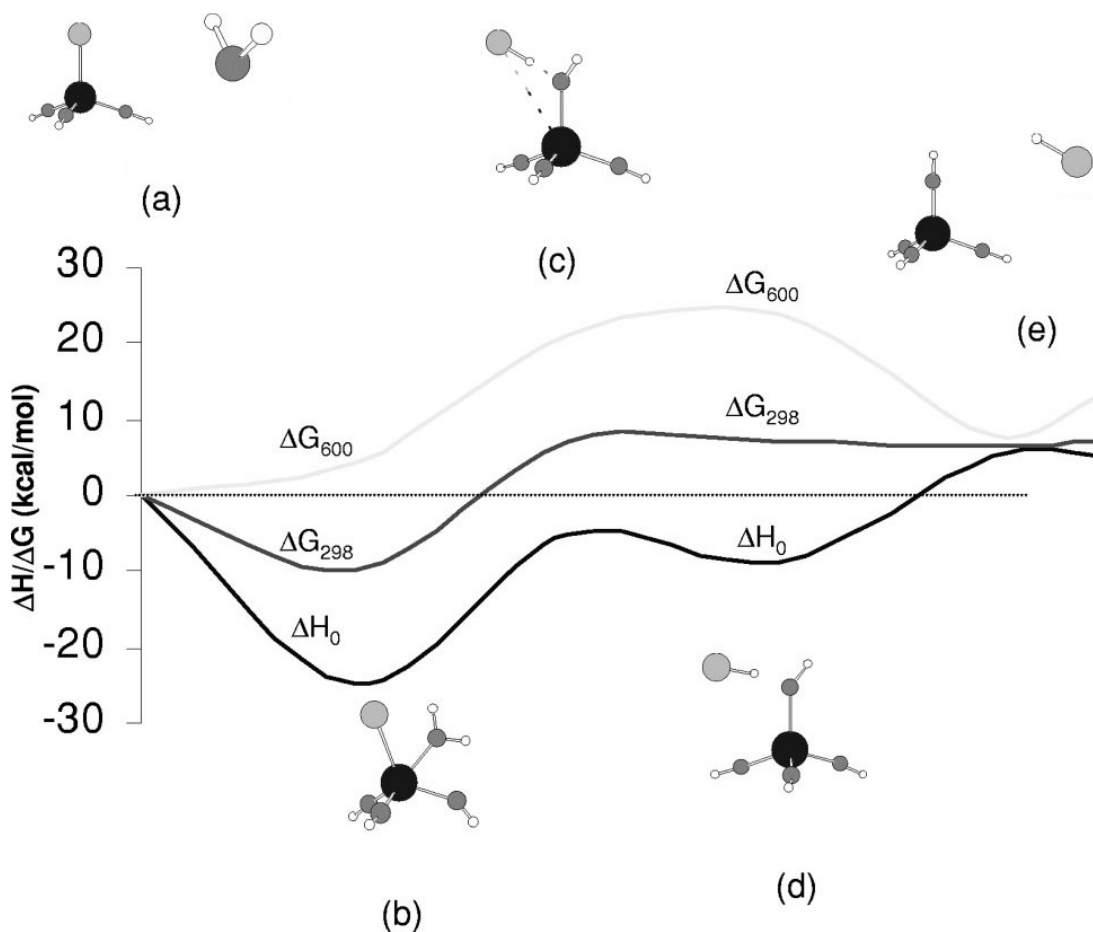


Kuva 13. Laskuissa käytetyt rakenteet. (a) $\text{Hf-[O-Hf(OH)}_3\text{]}_3\text{-OH}$ (b) $\text{Hf-[O-Hf(OH)}_3\text{]}_3\text{-Cl}$ (c) $\text{Hf}_8\text{O}_{22}\text{H}_{13}\text{-Cl}$. Mustat pallot ovat hafniumatomeja, valkoiset vetyjä, tummanharmaat happia ja vaaleanharmaat klooria. (Adapted with permission from ref 46. Copyright 2002 American Chemical Society.)

Reaktio on samankaltainen kuin alumiinikloridin tapauksessa. Kloridisyklissä HfCl_4 kiinnittyy ensin molekulaarisesti pinnan hydroksyyliyhdyntien happeen. Hydroksyyliyhdyntien vety ja yksi klooriatomi muodostavat tämän jälkeen vetykloridia joka irtoaa kaasufaasiin. Kuten alumiinikloridin tapauksessa, vetykloridin irtoaminen on aktivoitu pro-

sessi, sillä HCl on aluksi fysisorboitunut pintaan. Vesisyklissä H₂O kiinnittyy molekulaarisesti hafniumiin ja tätä seuraa veden toisen vedyn ja pinnan klooriatomin poistuminen vetykloridina.

Aiemmissa kokeellisissa tutkimuksissa Aarik *et al.*⁴⁷ havaitsivat klooria epäpuhtautena eri lämpötiloissa. Matalammissa lämpötiloissa (498 K) klooria jäi jopa 4,7 atomiprosenttia. Kloorijäämät hävisivät mutta myös kasvunopeus hidastui selvästi jos lämpötilaa nostettiin aina 673 K asti. Epäpuhtauksia selittää laskuista tehty havainto, että OH-terminoituun pintaan kiinnittynyt hafniumkloridi on alempana energiassa kuin välituote, jossa HCl on irronnut pinnalta mutta on vielä heikoilla vuorovaikutuksilla pinnassa kiinni. Luonnollisesti myös vetykloridin muodostukseen liittyy reaktiovalli, joka pitää ylittää, jotta kloori irtoaa hafniumista. Kuvassa 14 on esitetty vesisyklin reaktiopulun energetiikka laskuista saatujen tulosten perusteella eri lämpötiloissa.



Kuva 14. Klooriterminoidun pinnan ja veden reaktiopolku. (a) Alkutila, jossa on pinta ja H₂O kaasufaasissa. (b) H₂O on kiinnittynyt molekulaarisesti hafniumiin. (c) Siirtymätila, jossa HCl irtoaa pinnalta. (d) HCl on fysisorboitunut pintaan kiinni. (e) Pinnan kloori on vaihtunut hydroksyyli ryhmäksi ja HCl on irronnut kaasufaasiin. Selkeyden vuoksi pintaa kuvataan pienennetyillä Hf-(OH)₃-Cl-klustereilla. (Adapted with permission from ref 46. Copyright 2002 American Chemical Society.)

Termodynamiikka on laskettu suurkanonisesta partiofunktiosta värähdyslaskujen datan avulla. Matalammissa lämpötiloissa molekulaarisesti sitoutunut vesi on potentiaalienergiapinnan kuopan pohjalla, ja kompleksi ei muodosta helposti vetykloridia. Korkeammissa lämpötiloissa reaktiovallin ylityksen jälkeen vetykloridi irtoaa eikä pinnalle jää klooria. Adsorboitunut vesikompleksi on "jäykkä" suhteessa vapaaseen kaasumolekyylisiin ja sen entropia on huomattavasti pienempi. Korkeammilla lämpötiloilla pintaan kiinnittynyt lähtöaine desorboituu helpommin kuin jatkaa reaktiopolkua reagoimalla dissosiatiiivisesti pienemmän reaktiovallin vuoksi. Vetykloridin irtoamisen ja OH-terminoidun pinnan muodostamisen varmistamiseksi tarvitaan siis suuri ylimäärä kaasufaasin lähtöainetta. Tätä tukee myös aiemmat havainnot, joissa kasvunopeus oli suurempi, kun kokeissa käytettiin isompia annoksia hafniumkloridia ja vettä.⁴⁷

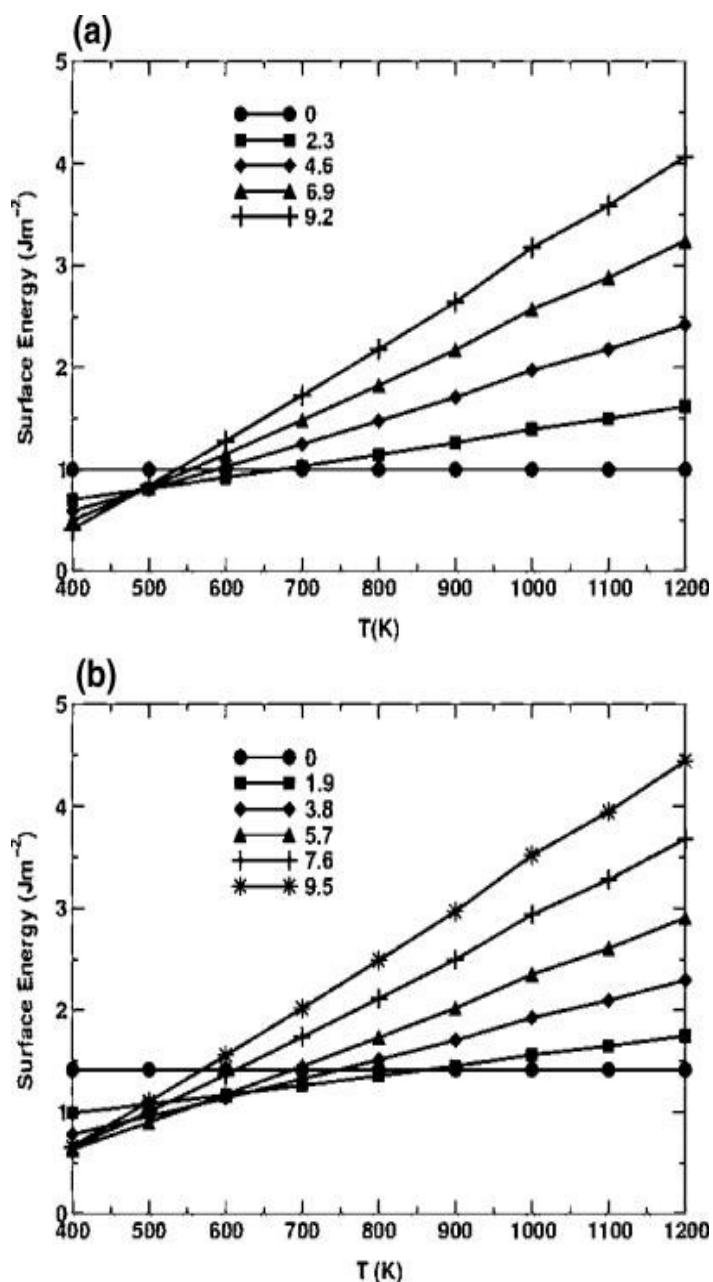
Seuraavina vuosina mittaukset keskittyivät lähinnä kasvatettujen kalvojen ominaisuuksiin ja kiteisyyteen ottamatta kantaa reaktiomekanismeihin. Tietoa kiteisyydestä voi kuitenkin käyttää hyödyksi laskennallisissa tutkimuksissa kun valitaan sopivaa mallia pinnalle. Mukhopadhyay *et al.* tarkastelivat laskennallisesti monokliinisen hafniumoksidin eri pintojen rakenteellisia ja elektronisia eroja.⁴⁸ Monokliinisen hafniumoksidin ($\bar{1}11$)-pinnan on aiemmin havaittu olevan merkittävä osa kasvatetun (yleensä monikiteisen tai amorfisen) kalvon rakennetta (011)- ja (111)-pintojen ohella.⁴⁹

Erilaisten pintojen ominaisuuksien jälkeen huomiota kiinnitettiin pintojen hydroksyylipeittoon eri lämpötiloissa ja paineissa. Hydroksylaatioastetta ja erilaisia sitoutumispaikkoja tarkasteltiin kahdelle pinnalle, stabiileimmalle ($\bar{1}11$)-pinnalle ja 570-770 K lämpötiloissa (001)-pinnalle.^{50,51} (001)-pinnalla on tasainen jakauma hafniumia ja kaksoissillattuja happiatomeja (hapella kaksi sidosta vierekkäisiin hafniumatomeihin.) ($\bar{1}11$) taas sisältää sekä kaksois- että kolmoissillattuja happiatomeja, joista kolmoissillattuja on melkein nelinkertainen määrä. Alhaisempi pintaenergia selittyy hyvin suuremmalla Hf-O-sidoksien määrällä.

Laskujen tuloksena nähty erilaisten happiatomien jakauma selittää myös miten vesi adsorboituu pinnalle. ($\bar{1}11$)-pinnalla vesi sitoutuu pääosin molekulaarisella kemisorptiolla kun taas (001)-pinnalla, jossa on valmiiksi vähemmän Hf-O-sidoksia (matalampi koordinaatio), dissosiatiiivinen adsorptio on todennäköisempää. Veden adsorptioenergia nousee molemmilla pinnoilla kun peitto kasvaa, mutta ei tasaisesti. Kun vesi-

molekyylien määrä pinnalla kasvaa, $(\bar{1}11)$ -pinnalla adsorptioenergia nousee vain 20 kJ/mol kun (001)-pinnalla eroa on yli 80 kJ/mol. Adsorptioenergia asettuu kuitenkin molemmilla kyllästetyillä pinnoilla samoihin lukemiin (noin 90 kJ/mol).

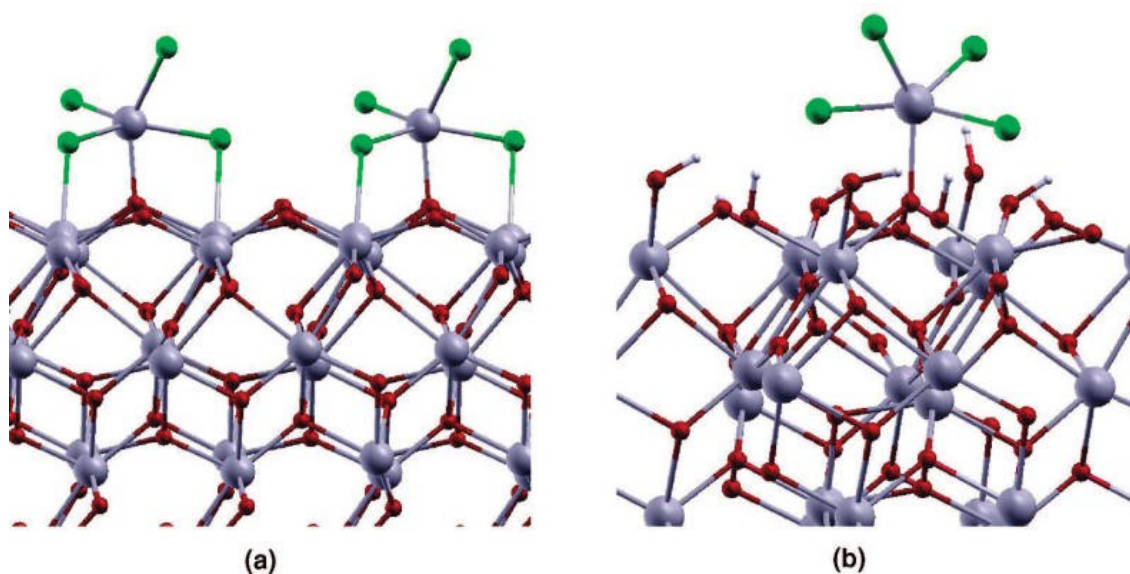
Kuvassa 15 on esitetty pintaenergian muutos lämpötilan funktiona eri peittoasteille molemmille käytetyille pinnoille (paine 10,1 Pa). 500 K asti $(\bar{1}11)$ -pinta on täysin peit-
tynyt vedellä ja tämän jälkeen lämpötilan noustessa pinnan OH-peitto laskee rajusti,



Kuva 15. Kahden pinnan pintaenergia lämpötilan funktiona eri peittoasteilla. (a) vastaa $(\bar{1}11)$ -pintaa ja (b) (001)-pintaa kun veden höyrynpaine on 10,1 Pa. Viivojen lukuarvot ovat yksiköissä H₂O / nm². (Adapted with permission from ref 50. Copyright 2006 American Chemical Society.)

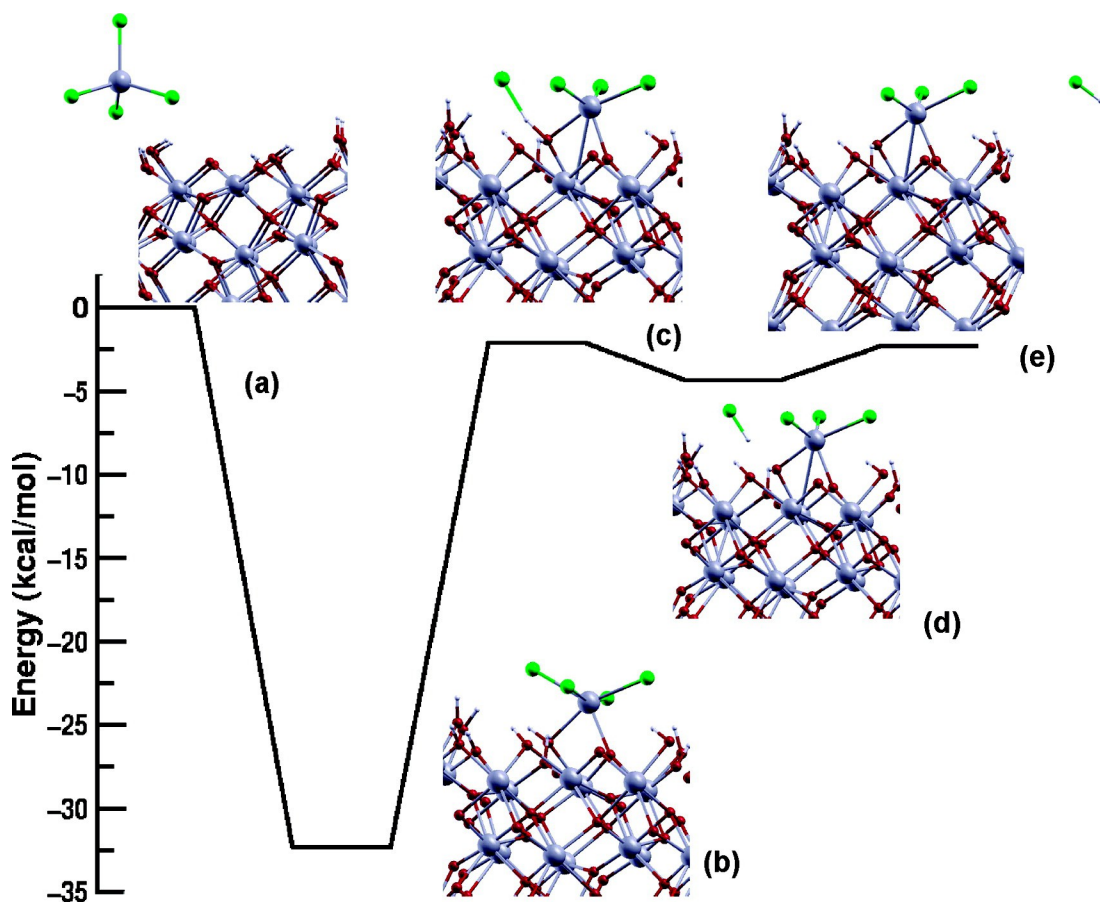
kunnes 680 K jälkeen pinnalla ei ole enää lainkaan vettä. Olettaen, että pinnan hydrokssyyliryhmät ovat aktiivisia paikkoja adsorptiolle ALD-prosessissa, tulokset tukevat vahvasti kokeellisia havaintoja, jossa kasvunopeus putoaa rajusti lämpötilan noustessa 470 kelvinitä 670 kelviniin, jonka jälkeen kasvunopeus pysyy vakiona.⁵¹

(001)-pinta dehydroksyloituu täysin vasta 860 K lähimaastossa, joka selittyy myös eri-arvoisilla sitoutumispaikoilla pinnalla. (001)-pinnalla on siis korkeammillakin lämpötiloilla OH-ryhmiä pinnalla ja kasvu on suotuisampaa stabiileimpaan pintaan verrattuna. Kokeissa havaittiin, että nostamalla lämpötilaa 570 kelvinitä aina 1170 kelviniin asti, kalvosta löytyvän kiteen pituus [001]-suunnassa kasvoi 30:stä aina 70:een nanometriin asti, mikä osaltaan vahvistaa (001)-pinnan olevan suotuisampi kasvulle korkeammisakin lämpötiloissa.⁵¹ Näiden tulosten perusteella tarkempiin reaktiomekanismitutkimuksiin valittiin (001)-pinta.⁵² Pinnalta löydettiin kaikkiaan viisi erilaista sitoutumispaikkaa eri OH-peittoasteesta riippuen. Hafniumkloridin adsorptioenergia vaihtelee eri paikkojen välillä myös veden peittoasteen funktiona. Matalammilla hydrokssyylipeitoilla osa pinnan hafniumatomeista on vajaasti koordinoituneita, ja adsorboituneen hafniumkloridin klooriatomit voivat koordinoitua näihin hafniumatomeihin ei-kovalenttisella sidoksella. Korkeammilla vesipeitoilla kloorien koordinoituminen pintaan ei ole mahdollista, kuten kuvasta 16 ilmenee.



Kuva 16. Monokliinisen hafniumoksidin HfO_2 (001)-pinta, johon on adsorboitunut hafniumkloridi HfCl_4 kun pinnalla on (a) 0 tai (b) 5,7 vesimolekyyliä / nm^2 . Korkeammalla vesipeitolla pinnan hafniumatomit ovat jo valmiiksi täysin koordinoituneita. Harmaat pallot kuvaavat hafniumatomeja, valkoiset vetyjä, vihreät klooria ja punaiset happia. (Reprinted with permission from ref 52. Copyright 2008 American Chemical Society.)

Pinnan OH-ryhmiä pidetään yleisesti oksidien atomikerroskasvatuksessa seuraavan metallisyklin suotuisimpana sitoutumispaikkana. Hafniumoksidin tapauksessa hydroksyloituneella pinnalla ei-kovalenttisten sidoksien puuttuminen johtaa epäsuotuisampaan adsorptioon. Aiempien tutkimusten perusteella ALD-prosessin olosuhteissa (575 K ja veden höyrynpaine 10,1 Pa) pinta ei ole kokonaan peittynyt vedellä, vaan peittoaste on noin 75 %. Energeettisesti suotuisimmassa paikassa hafniumkloridi muodostaa sidoksen sekä vedyttömän bulkkihapen että pinnan hydroksyyliiryhmän hapen kanssa. Suotuisimmalle kloridin adsorptiopaikalle laskettiin aiempien tutkimusten⁴⁶ mekanis- mia vastaavan reaktiopolun minimit ja siirtymätilat. Reaktiomekanismissa ei havaittu muutoksia klusterimallin laskuihin verrattuna. Potentiaalienergiaprofiili reaktion kululle on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17. Hafniumsyklin reaktiopolku pinnalla, joka on 75 % hydroksyloitunut. (a) Pinta ja irrallinen hafniumkloridi. (b) Hafniumkloridi on adsorboitunut pintaan. (c) Siirtymätila, jossa yksi kloori on irronnut kloridista ja muodostaa vetykloridia pinnan hydroksyyliiryhmän vedyn kanssa. (d) Välituote jossa vetykloridi on vetysidoksella kiinni pinnassa. (e) Lopputuotteet, jossa pinnalle jää HfCl₃ ja vetykloridi on irronnut kaasufaasiin. (Reprinted with permission from ref 52. Copyright 2008 American Chemical Society.)

Reaktioenergiat jaksollisen pintamallin ja aiemmin käytetyn klusterimallin välillä erosivat noin 40 kJ/mol verran. Ero selittyy hydroksyylipeitolla ja sen vaikutuksella hafniumkloridin adsorptioenergiaan. Kun sama reaktiopolkku laskettiin 100% hydroksyylipeitolla, klusterimallin ja jaksollisen pintamallin energiat erosivat toisistaan suurimmillaan enää noin 10 kJ/mol. Klusterimalli oli siis riittävän hyvä kuvaus täysin hydroksyloituneesta pinnasta. Hafniumkloridin adsorption jälkeen vesisykli voi edetä useammalla tavalla. Veden adsorptio hafniumkloridin hafniumiin on eksoterminen reaktio, jossa ei käytännössä ole minkäänlaista ylitettävää reaktiovallia (alle 1 kJ/mol) ja hafniumin koordinaatioluku nousee kuudesta seitsemään jos yhtään vetykloridia ei ole irronnut hafniumsyklissä. Tässä rakenteessa hafniumin ja yhden kloorin välinen sidospituus on venynyt merkittävästi ja kaksi asiaa voi tapahtua: 1) Kloori irtoaa kloridi-ionina tai 2) vetykloridi irtoaa pinnasta kuten normaalissa ALD-prosessissa.

Kloridin irtoaminen on eksoterminen reaktio siinä missä vetykloridin irtoaminen on endoterminen, ja energiavalli ionin irtoamiseen on noin 25 kJ/mol pienempi. Kloridin irtoamisen jälkeen kompleksi voi irrottaa uuden kloridin, irrottaa vetykloridin tai sitoa itseensä uuden vesimolekyylin. Vetykloridin irrottamiseen pintaan sitoutuneesta akvatriklorohafniumista vaaditaan paljon energiaa. Kun hafnium on koordinaatioluvulla 6, reaktiovalli on yli 100 kJ/mol ja reaktio on endoterminen noin 48 kJ/mol verran. Todennäköisesti kuitenkin kompleksi sitoo itseensä vettä kunnes hafnium on koordinaatioluvulla 7. Tällöin vetykloridin muodostamiseen ylitettävä energiavalli on alle 50 kJ/mol ja reaktion kokonaisenergia on noin -8 kJ/mol.

Kloridi-ionin irtoamisen voidaan energetiikan perusteella olettaa tapahtuvan helposti myöhemmissä reaktiovaiheissa vaihtoehtona vetykloridin muodostumisen rinnalla. Molekulaarisesti sitoutuneen veden täytyy tällöin luovuttaa pinnalle protoni jotta varaus-tasapaino säilyy. Tämä havaittiin myös samassa tutkimuksessa tehdyissä lyhyissä Born-Oppenheimer-molekyylidynamiikkasimulaatioissa. 10 pikosekunnin aikana lämpötilaa nostettiin 100 kelviniä 575 kelviniin vastaamaan normaaleja ALD-olosuhteita. Vaikkakin simulaatio on lyhyt ja lämpötilan nousu erittäin jyrkkä, voi tuloksia tulkita ainakin kvalitatiivisesti tarkempien laskujen tukena. Simulaatiossa havaitaan kompleksiin adsorboituneen veden luovuttavan protonin pinnan siltaavalle hapelle ja viimeisen kahden pikosekunnin aikana kompleksista irtoaa kaksi klooria kloridi-ioneina. Näin pinnalle jää hafniumiin kiinnittyneet OH-ryhmät.

4.2 Otsoni ja amiinit lähtöaineina

Hafniumoksidin kasvattaminen otsonin avulla yleistyi samaan aikaan kuin alumiinioksidilla. Park *et al.* ilmoittivat ensimmäisenä otsonin käytöstä ja vertailivat vedellä tai otsonilla Si(100)-kidelevyn päälle hafniumkloridista kasvatettujen oksidien ominaisuuksia.⁵³ Lämpökäsittelyn jälkeen otsonilla kasvatetun kalvon kapasitanssi tiheys putosi enemmän kuin vedellä kasvatetulla kalvolla, mutta tätä lukuunottamatta otsonikalvon sähköiset ominaisuudet olivat kaikin puolin paremmat. Otsonin käyttö happilähteenä tuotti kalvoon suuremman happikonsentraation ja kalvot olivat kiteisempiä.

Hafniumoksidin kasvattamista otsonilla on tutkittu kohtalaisen paljon, mutta kloridia ei käytetä niin paljoa kuin vesiprosesseissa. Otsoniprosesseissa huomio on kiinnittynyt enemmän amiineihin hafniumin lähteenä. Metallityppi-sidos ei ole niin vahva kuin metalli-kloori-sidos ja amiinit siten kiinnittyvät herkemmin hydroksyloituun pintaan. Käytännön sovelluksia silmällä pitäen amiinien etuna on suurempi riippumattomuus alustasta, jolle pintaa kasvatetaan. Ensimmäisen kerran hafniumoksidia valmistettiin atomikerroskasvatukselle tyypillisellä prosessilla amiineilla vuonna 2002.⁵⁴ Reaktioissa käytettiin aluksi happilähteenä vettä ja hafniumin lähteenä kolmea samankaltaista amiinia, joissa eroina oli ainoastaan tyypeen kiinnittyneet ryhmät (dietyyli, dimetyyli tai etyylimetyyli).

Liu *et al.*⁵⁵ valmistivat hafniumoksidia tetrakis(etyylimetyyliamino)hafniumista (TEMAH) ja otsonista ja vertailivat ominaisuuksia samalla tavoin vedellä kasvatettuun kalvoon. Pinnan kyllästyminen tapahtui molemmille puolireaktiolle nopeasti. Vedellä saturaatio oli paljon selvempää pidemmällä hafniumpulsseilla (kasvu yhtä sykliä kohden ei muuttunut juuri lainkaan kun pulssin kesto > 1 sekunti) kun taas otsonilla pinta kasvoi yhdellä syklillä selvästi enemmän vielä aina yli 4 sekuntia kestäneisiin pulseihin asti. Pinta kasvoi otsonilla nopeammin kuin vedellä (0,90 vs 0,75 Å/sykli 523 K lämpötilassa). Kun substraatin lämpötilaa nostettiin, kasvu hidastui. Kuitenkin 643 ja 693 K välillä kasvunopeus tuplaantui ja kuumimman kalvon taitekerroin putosi myös rajusti. Tätä voidaan selittää hafniumlähtöaineen hajoamisella, joka johtaa CVD-tyyppiseen reaktioon (Chemical Vapour Deposition, kemiallinen höyrysaostus), joka ei enää noudata peräkkäisten lähtöainesyklien muodostamaa kasvatustapaa.

SIMS-mittausten mukaan (Secondary Ion Mass Spectroscopy) matalammilla lämpötiloilla vesi jätti kalvoon huomattavasti vähemmän epäpuhtauksia, mutta 593 K lämmössä erot tasaantuivat ja epäpuhtauksien (hiili & vety) määrä jäi alle yhden atomiprosentin. Otsonia käytettäessä hiilen suhteellinen määrä pinnoitteessa on suurempi kuin vettä käytettäessä. Tämän ja reaktion jäännöskaasuanalyysin perusteella spekuloiitiin yksinkertaista reaktiomekanismia, jossa $\text{Hf}(\text{NC}_3\text{H}_8)_4$ kiinnittyy pinnalla kahteen happiatomiin ja kaksi typpiligandia irtoaa pois. Otsonisyklissä otsoni halkaisee hafniumin ja typen väliset sidokset, jolloin ligandit irtoavat ja jäljelle jää happiterminoitu pinta.

Jäännöskaasuanalyysi osoitti poistuvien tuotteiden sisältävän ainakin hiilidioksidia, vettä, formaldehydiä, dityppimonoksidia, typpimonoksidia ja typpidioksidia. Näitä syntyy kun otsoni hapettaa irronneita typpiligandeja reaktorissa. Koska hiiltä on otsoniprosessissa enemmän pinnassa epäpuhtauksina kuin vetyä, vedyn täytyy poistua C–H-sidoksista. Tällöin hiiltä sisältävillä molekyyyleillä on yksi tai useampi pariton elektroni ja se voi sitoutua tiukasti pintaan eikä otsoni voi hapettaa sitä pidemmälle. Korkeammilla lämpötiloilla kineettinen energia kuitenkin kasvaa lähemmäksi desorption tai otsonin aiheuttaman hapetuksen aktivaatioenergiaa, eikä hiiltä enää nähdä pinnassa juuri ollenkaan. Vesiprosessiin verrattuna korkeampi hiilipitoisuus kalvossa selittyy veden kyvyllä katkaista vain Hf–N-sidoksia. Tällöin pintaan tiukasti sitoutuvia, hiiltä sisältäviä molekyyliä joista on poistunut vetyä, ei muodostu.

Tobin *et al.*⁵⁶ vertailivat $\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ - ja $\text{TEMAH} + \text{O}_3$ -kasvatettujen oksidien ominaisuuksia kalvon koostumuksen perusteella. Aiemmin löydetyt trendit toistuivat, $\text{TEMAH} + \text{O}_3$ kasvoi huomattavasti nopeammin ja $\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ puolestaan tuotti tiheämmän oksidin. Pinnan muodoissa on havaittavissa selkeitä eroja. Siinä missä klorideilla otsoni tuottaa huomattavasti sileämmän pinnan, $\text{TEMAH} + \text{O}_3$ tekee juuri päinvastoin. Artikkelissa eroja selitetään kokeen lämpötilaeroilla. Kloridi + vesi -yhdistelmälle käytettiin 573 K lämpötilaa ja $\text{TEMAH} + \text{O}_3$ kasvoi 603 K lämpötilassa. Kloridin tuottaman pinnan karheuden neliöllinen keskiarvo ei poikennut merkittävästi aiemmasta Parkin tuottamista kalvoista.⁵³

Julkaisussa toisensa perään toistettiin otsonisyklin reaktioiden monimutkaisuutta ja sitä, miten tarkka mekanismi ei ole tiedossa. Tutkimukset ovat keskittyneet pääosin ensim-

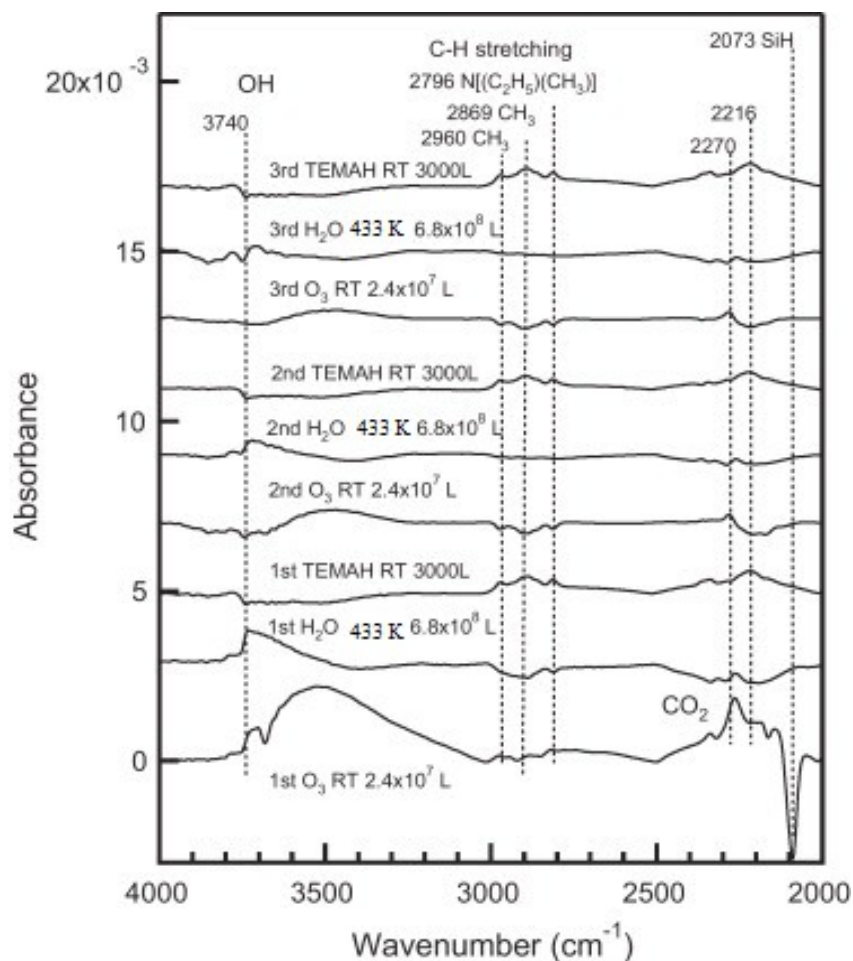
mäisiin sykleihin, sillä piin ja hafniumoksidin välisen rajapintakerroksen on havaittu olevan merkittävässä asemassa kalvon käyttökelpoisuudessa käytännön sovelluksissa. Jälkikäsitteilyä silmällä pitäen rajapinnan täytyy kestää kuumennusta ja rajapinnan kemiallisesta koostumuksesta riippuu myös monet muut valmistettujen komponenttien sähköiset ominaisuudet.

Ritala *et al.*⁵⁷ tutkivat mekanismin selvittämiseksi *in situ* massaspektrometrialla reaktiotuotteita. Tuloksissa toistuu aiemmat havainnot lopputuotteista, otsonisyklin aikana poistuu hiilidioksidia, vettä ja typen oksideja. Etyylimetyyliamiinia ei havaita, sillä kuten jo aiemmin spekuloitiin, otsoni hapettaa sen havaituiksi lopputuotteiksi. Uutena löytönä havaittiin TEMAH-syklin aikana vapautuneen etyylimetyyliamiinin lisäksi myös hiilidioksidia ja vettä. Pinnalla täytyy siis olla hydroksyyli-ryhmien ohessa aktiivista happea, joka hapettaa typpiligandit.

Aktiivisen hapen löytymistä, tai ainakin hydroksyyli-ryhmien puutetta pinnalla tukee 2012 julkaistu tutkimus, jossa mitattiin IR-spektroskopiolla pinnalla tapahtuvia värähdyksiä.⁵⁸ Havaitut siirtymät tukevat aiempia havaintoja TEMAH:n kiinnittymisestä piipintaan. Otsonisykli pienentää etyylimetyyliamiinista johtuvia absorbanssi-*piikkejä*, mutta ei hävitä niitä kokonaan. Otsoni pienentää myös selvästi OH-*piikkiä*. Hydroksyyli-ryhmien pinnalta häviäminen rajoittaa tulevia syklejä, joka näkyy myös spektrissä. Toisen TEMAH-syklin erotusspektrissä näkyy pinnan $[N(CH_3)(C_2H_5)]$ -ryhmän *piikkien* kasvu ja sama viivanmuoto, mutta intensiteetti on vain kymmenyksen siitä mitä ensimmäisessä syklistä. Hydroksyyli-ryhmien vaikutus seuraaviin TEMAH-sykleihin testattiin hydroksyloimalla pinta erillisellä vesisyklillä otsonisyklin jälkeen. Erotusspektrit kolmesta ensimmäisestä syklistä on koottu kuvaan 19.

OH-*piikin* kuluminen ja nouseminen näkyy selvästi syklien välillä. TEMAH-syklin luoma etyylimetyyliamiinille ominainen *piikkiryppäs* kasvaa tasaisesti joka syklillä yhtä paljon. Otsoni- ja vesisyklit kuluttavat pinnalle jääneen etyylimetyyliamiinin kokonaan ja intensiteetin lähes vakioinen kasvaminen ja häviäminen kertovat hydroksyyli-ryhmien olevan tärkeässä roolissa. Tulkintoja tehdessä on muistettava, että kyse on ensimmäisistä piipinnalle tehtävistä sykleistä. Aiempien tulosten perusteella kolmannen syklin voidaan jo kuitenkin katsoa olevan hafniumoksidin ALD-kasvua.⁵⁹ Kasvavan hydroksyyli-*piikin* vaiheittainen siirtyminen ensimmäisen ja kolmannen syklin välillä kertoo myös

sen kemiallisen ympäristön muutoksesta. Artikkelissa ei oteta kantaa ensimmäisen otsonisyklin aiheuttamaan nousuun ligandin piikissä tai sitä seuranneen vesisyklin aiheuttamaan laskuun, jotka ovat kuitenkin selvästi näkyvissä. Jos aiempien tulosten mukaisesti pinnalta löytyy otsonisyklin jälkeen aktiivista happea, se voi olla osallisena veden pilkkoutumisessa ja hydroksyylipeiton muodostamisessa.



Kuva 19. Erotusspektrit peräkkäisten syklien jälkeen Si(100)-pinnalle. Kuvaan on merkitty viivojen kohdille kyseinen sykli ja annos yksiköissä $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$. Otsoni- ja TEMAH-syklit tehtiin huoneenlämpötilassa, H_2O -syklin lämpötila oli 433 K (muokattu lähteestä 58)

5 Atomikerroskasvatuksen tutkiminen muilla laskennallisilla menetelmillä kuin ab initio

Teoreettisen ja laskennallisen kemia pitää sisällään paljon muutakin kuin tiheysfunktionaaliteorian. Vaikkakin selkeästi yleisimmin käytössä ovat nimenomaan DFT tai aaltofunktiomenetelmät, suuremmille systeemeille kuten proteiineille, kvanttimekaniikka on yksinkertaisesti liian raskaita. Valintoja on jälleen paljon.

5.1 Klassinen molekyyldynamiikka

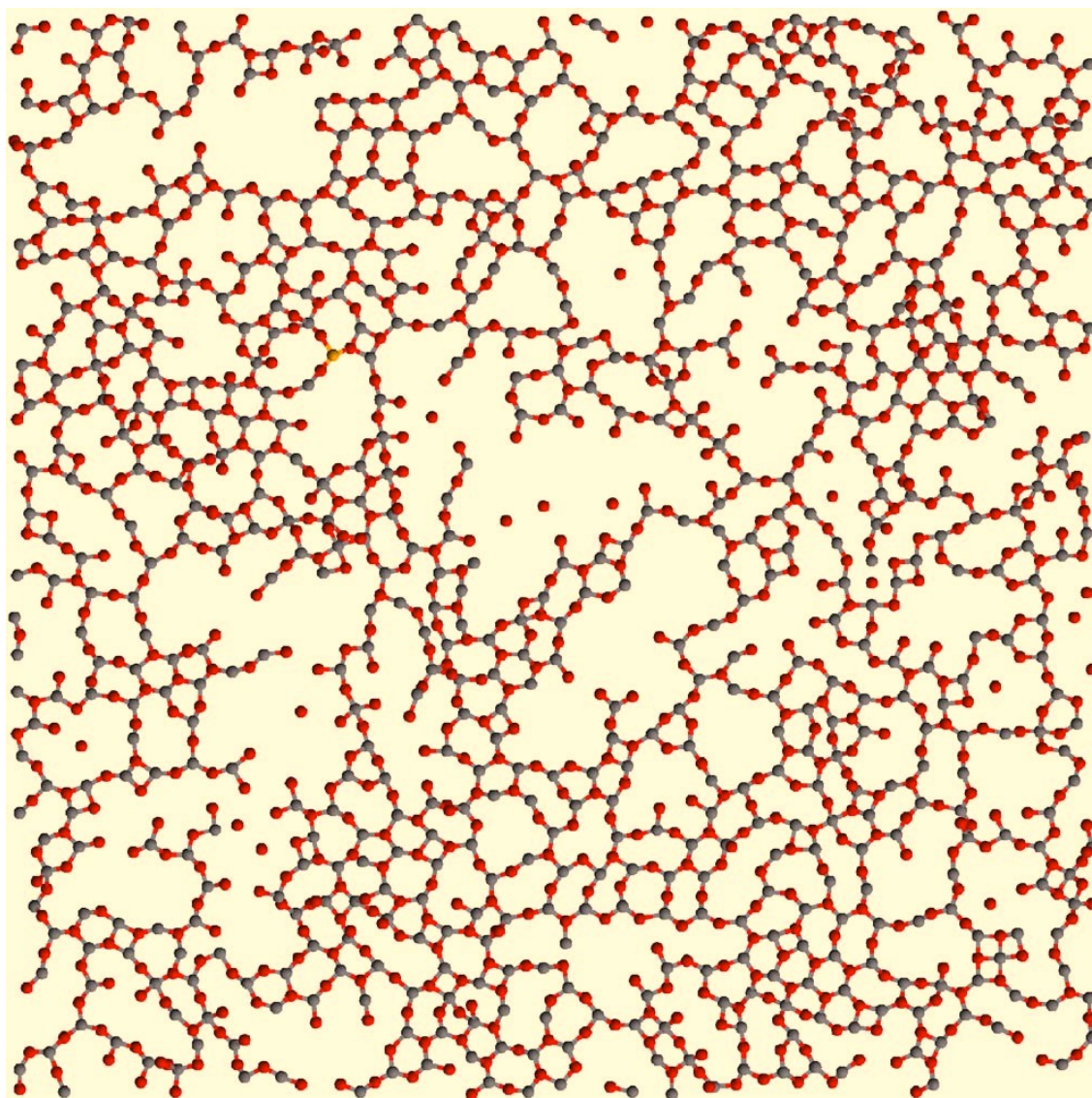
Klassinen molekyyldynamiikka mahdollistaa paljon suurempien systeemien tarkastelun, kun kvanttimekaaninen tarkkuus voidaan unohtaa laskuista ja molekyyliä tarkastellaan klassisten vuorovaikutusten avulla. Siinä missä ALD:n reaktio-mekanistinen tutkimus kvanttikemiallisin menetelmin yleistyi 2000-luvun alussa, molekyyldynamiikkaa hyödynnettiin verrattain vähän. Aiemmin yleistynyt molekyyldynamiikan käyttö pintojen ja bulkkimateriaalien tutkimiseen keskittyi pääosin erilaisten kiderakenteiden ominaisuuksien selvittämiseen.

Blonski ja Garofalini⁶⁰ tutkivat piioksidin ja alumiinoksidin rajapintoja asettamalla ortopiilihappomolekyyliä kahden α -alumiinioksidin (0001)-pinnan väliin, mutta puhtaasti niiden katalyyttisten ominaisuuksien vuoksi. Sciencessa julkaistussa artikkelissa Hass *et al.*⁶¹ olivat jo lähempänä ALD:tä kun he mallinsivat veden adsorptiota ja dissosiaatiota alumiinoksidipinnoilla. Mallina toimi sama α -aluminan (0001)-pinta kuin mitä Elliott ja Pinto myöhemmin käyttivät. Veden huomattiin dissosioituvan vedyttömälle pinnalle luovuttamalla vedyn kauemmalle pinnan happiatomille viereisen sijaan.

Siinä missä vuosikymmenen lopulla simulaatioissa saatettiin käyttää vain 135 atomia, vuonna 2006 mukana oli jo yli 20000 atomia. Atomikerroskasvatuksen sisällyttäminen (tai ainakin tulosten vertailu kasvatettuihin ohutkalvoihin) molekyyldynaamisiin simulaatioihin oli motivaationa kun Adiga *et al.*^{62,63} tutkivat amorfisen alumiinioksidin pintarakennetta ensin hydroksyloimattomalle pinnalle ja vuotta myöhemmin julkaistussa artikkelissa myös vedellä peitetyle pinnalle. Ensimmäisessä tutkimuksessa keskityttiin varmentamaan käytetyn pinnan ja bulkkirakenteen käyttökelpoisuus vertaamalla mm. sidospituusjakaumia, joista saa yleiskuvan alumiinin koordinaatiolukujakaumasta materiaalissa. Mitä pidempi sidospituus alumiinin ja hapen välillä on, sitä isompi on koordinaatioluku valenssielektronitiheyden jakautuessa useamman atomin välille.

Amorfinen bulkkimateriaali rakennettiin sijoittamalla 2375 atomia Al_2O_3 -stoikiometrialla heksagonaalisen α -aluminan ortorombiseen supersoluun. Koppi skaalattiin anisotrooppisesti $40 \times 40 \times 40$ Å kokoiseksi jonka jälkeen sen lämpötilaksi asetettiin 5000 K ja systeemin annettiin relaxoitua 600 ps ajan. Lämpötila laskettiin 3000 kelviniin ja atomien annettiin relaxoitua 300 ps ajan. Relaxoitumisen jälkeen

kopin koko ja atomien paikat skaalattiin samassa suhteessa niin, että systeemin tiheydeksi tuli kokeellisesti havaittu $3,236 \text{ g/cm}^3$. Yksikkökopin sivun pituudeksi tuli $29,18 \text{ \AA}$. Seuraavaksi koppi monistettiin x- ja y-suunnassa kolme kertaa niin, että pinnan suuntaisesti kopin koko oli $87,54 \text{ \AA}$ ja systeemissä oli yhteensä 21375 atomia. Lämpötila laskettiin 300 kelviniin asti asteittain. Koppiin lisättiin z-suunnassa 50 \AA tyhjiötä pintojen muodostamiseksi. Systeemi lämmitettiin vielä 1000 K lämpötilaan ja annettiin relaksoitua 1,2 ns ajan. Lopuksi systeemin annettiin relaksoitua 300 K lämpötilassa 1,2 ns ajan ja tulokset kerättiin viimeisen 600 ps ajalta. Kuva pinnan päällimmäisestä 3 ängströmistä on kuvassa 20.



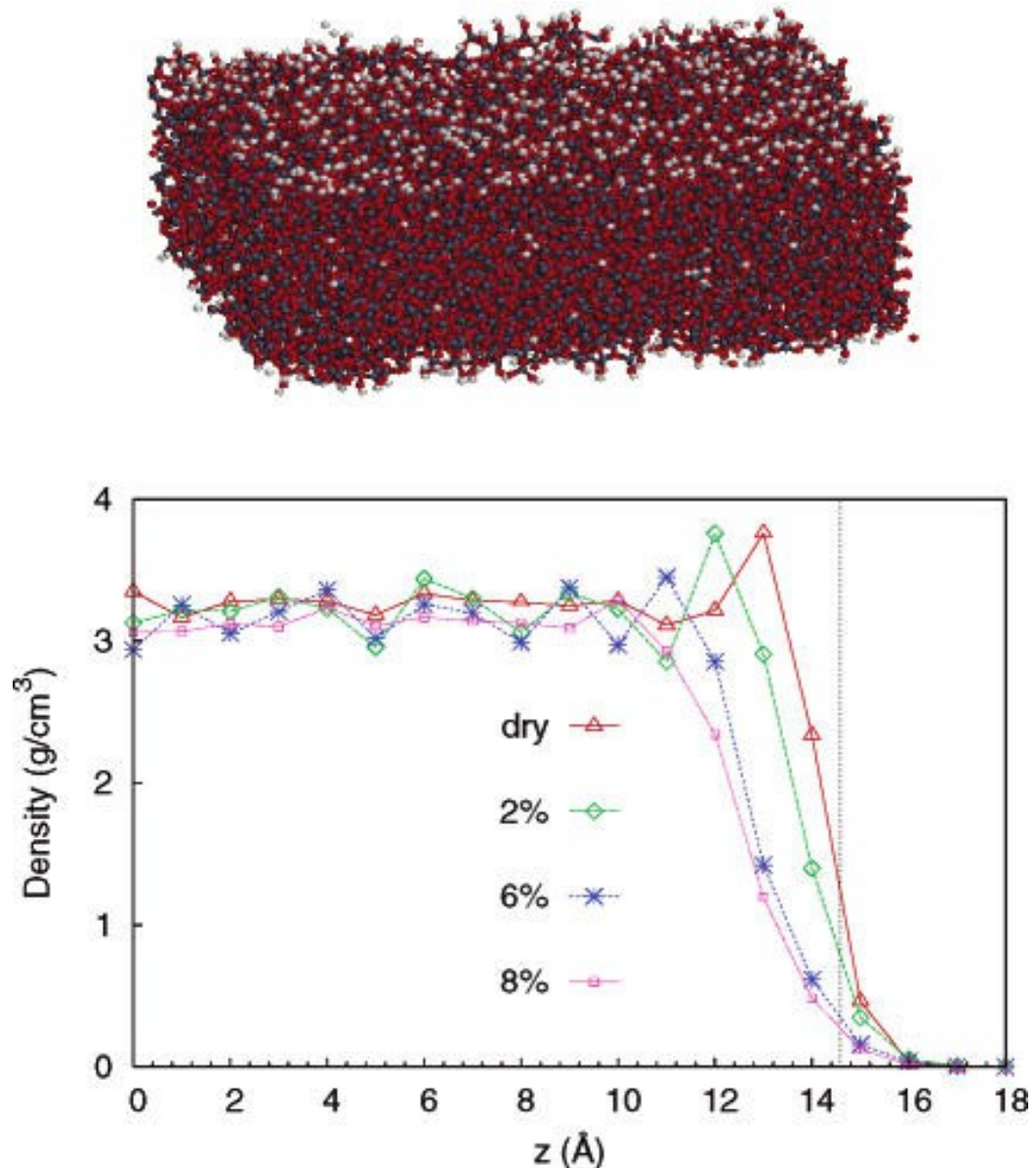
Kuva 20. Curtissin *et al.* simulaation tuottama amorfina alumiinioksidipinta. Kuvassa on atomit jotka ovat alle 3 \AA päässä ylimmästä atomista z-suunnassa.⁶²

Pinnan alumiinien koordinaatioluku on pienempi kuin materiaalin sisällä. Pinnalla alumiinit ovat pääosin kolmikoordinoituneita ja syvemmällä materiaalissa sen sijaan neljä tai viisikoordinoituneita. Sidospituuden keskiarvo on pinnalla hieman pienempi (noin 0,02 Å) verrattuna syvempien kerrosten sidospituuksiin. Keskimääräinen Al–O-sidospituus simulaatiossa oli 1,80 Å. Tulos on sama kuin Lamparterin ja Kniepin⁶⁴ aiemmin anodisella hapettamisella tuotetusta ohutkalvosta, josta sidospituus määritettiin käänteisellä Monte Carlo -menetelmällä röntgen- ja neutronidiffraktiodatasta.

Kokeellisen datan perusteella kuusikoordinaatiivisia alumiiniatomeja oli näytteessä erittäin vähän, jos lainkaan. Simulaatiossa niitä kuitenkin on noin 2%, joka käy ilmi sidospituudesta, jonka keskiarvo keskiarvon jää 1,79 ångstömiin jos yhteen lasketaan vain 3-, 4- ja 5-koordinaatiiviset alumiiniatomit kun keskiarvo on 1,80 Å koko systeemille. Simulaatiossa on 36 kerrosta ja aiemmin mitattu näyte puolestaan on erittäin huokoinen ja sillä on suuri pinta-ala. Syvemmältä materiaalista röntgen- ja neutronidiffraktiolla kerätty data on voinut jäädä vähäiseksi eikä kuusikoordinaatiivisia alumiineja ehkä tästä syystä havaittu.

Yleisesti havaittiin että monet muut alumiinin kidemuodot ja niiden pinnat ovat ominaisuuksiltaan lähempänä amorfista materiaalia kuin ALD:n tutkimiseen aiemmin käytetty α -alumina. Pintaenergialtaan tuotettu amorfinen malli oli lähellä aiemmin tiheysfunktionaaliteorian avulla laskettuja γ -aluminan (111)- ja (001)-pintoja.⁶⁵ ALD:n tutkimuksen tuloksia on itsessään vaikea soveltaa kun tiedetään pinnalla olevan paljon hydrokssyliryhmiä.

Myöhemmässä saman ryhmän suorittamassa MD-tutkimuksessa OH-ryhmät sisällytettiin mukaan korvaamalla valittu määrä alumiiniatomeja satunnaisista paikoista vetyatomeilla aiemmassa tutkimuksessa käytetystä yksiköstä, jonka tiheys oli säädetty arvoon 3,236 g/cm³. Atomeja vaihdettiin joko 450, 1215 tai 1575 vastaten 2,15, 6,02 tai 7,95 atomiprosenttia vetyä koko systeemissä. Jokaista lisättyä vetyatomia kohti poistettiin joukosta myös yksi happiatomi jotta systeemi on varausneutraali. Systeemille tehtiin samankaltainen monistus, lämmitys- ja relaksaatioprosessi sekä tyhjiön lisäys kuin aiemmassa tutkimuksessa ilman vetyä. Viimeisessä 1,2 ns mittaisessa 300 K lämpötilassa suoritettavassa simulaatiossa systeemi asettui tasapainoon 300 ps aikana ja tulokset kerättiin simulaation viimeisen 600 ps aineistosta. Kuva systeemistä ja sen

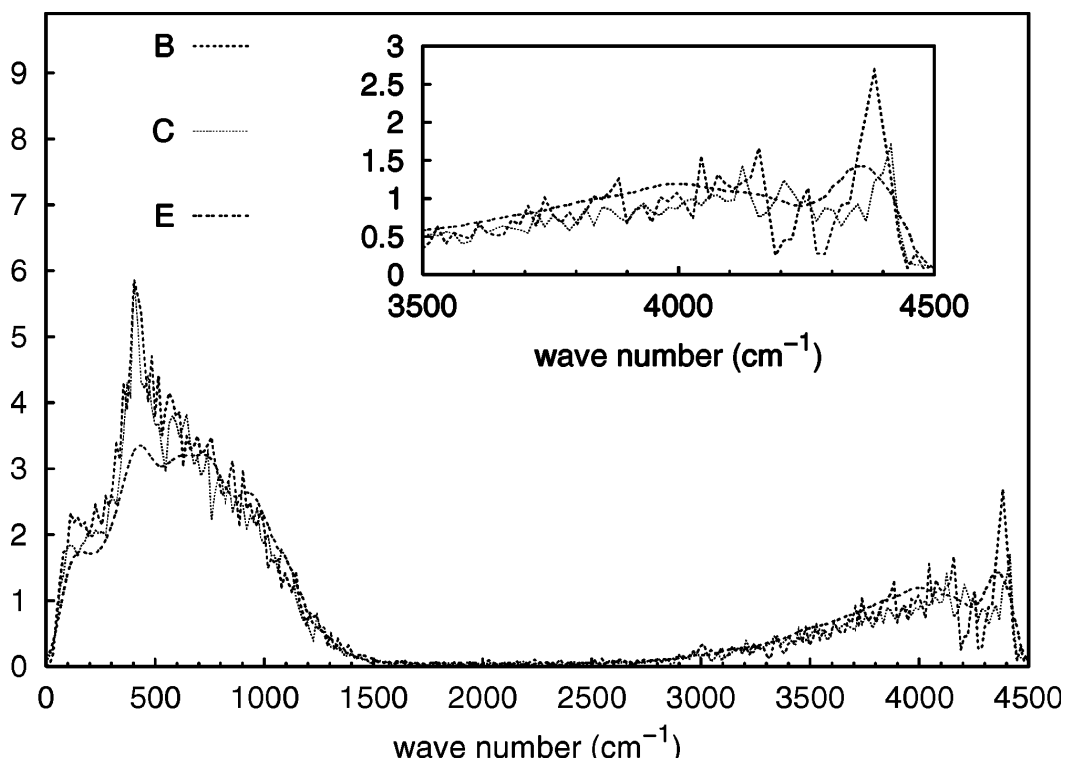


Kuva 21. Ylemmässä kuvassa on käytetty hydroksyloitu amorfinen alumiinioksidiyksikkö ja alemmassa kuvassa sen tiheysprofiili. y- akselilla on tiheys ja x-akselilla etäisyys z-suunnassa systeemin keskeltä. Katkoviiva 14,59 Å kohdalla merkkää pinnan korkeutta kun se leikattiin bulkkimateriaalista, ennen tyhjiön lisäystä. (Reprinted with permission from ref 63. Copyright 2007 American Chemical Society.)

tiheysprofiili on esitetty kuvassa 21. Kuvasta näkee, että vedyt siirtyvät pinnalle ja tiheysprofiilista erottuu selvästi, kuinka korkeimman tiheyden kohta siirtyy noin ångströmin kerrallaan kun vedyn määrä kasvaa systeemissä. Tiheydet on ilmoitettu molempiin suuntiin laskettujen tiheyksien keskiarvona. Tiheydet tasaantuvat samoihin lukemiin kun näytteessä mennään syvemmälle. OH-peitto näkyy myös koordinaatio-luvuissa. Pinnalla aiemmin kolmikoordinoituneet alumiiniatomit ovat painuneet syvemmälle materiaaliin ja niistä on tullut nelikoordinoituneita. Vedyn määrä korreloi suoraan myös pinnan karheuteen. Mitä enemmän vetyä systeemissä oli, sitä suuremmaksi nousi

pinnan RMS-karheus. Simuloitu pinta oli kuitenkin sileämpi kuin mitä kokeissa oltiin mitattu vastaavilla vetymäärillä.

Simuloidun yksikön vetyatomeille laskettiin viritystilatiheys, jonka avulla laskettiin IR- ja Raman-spektrit. Spektrejä varten mallinnettiin vielä neljäs vetyä sisältävä yksikkö, jossa pinnalle syötettiin vetyä ja OH-ryhmiä ylimäärin, ja relaksaation jälkeen pinnalle jääneet molekulaariset vedet poistettiin. Laskettu spektri on esitetty kuvassa 22. Spektri tukee aiempien kokeellisten spektrien tuloksia, joiden mukaan atomikerroskasvatuksella tehtyjen kalvojen pinnalta ei löydy eristettyjä OH-ryhmiä, vaan kaikki pinnan hydroksyyliit ovat vetysitoutuneet toisiin OH-ryhmiin.⁶⁶ Tämä käy ilmi spektrin yleisestä muodosta $>3500\text{ cm}^{-1}$ alueella, jossa selvät eri kemiallisen ympäristön aiheuttamat piikit sulautuvat yhteen kun pinnan OH-konsentraatio kasvaa. Pienemmillä aaltoluvuilla ($< 1500\text{ cm}^{-1}$) spektri koostuu Al-O-H-yksiköiden eri liikkeistä.



Kuva 22. Hydroksoidusta alumiinioksidista laskettu yhdistetty IR- ja Raman-spektri. **B** vastaa pintaa jossa OH-konsentraatio on $6,02\text{ OH/nm}^2$, **C** vastaa konsentraatiota $7,95\text{ OH/nm}^2$ ja **E** $9,53\text{ OH/nm}^2$. (Reprinted with permission from ref 63. Copyright 2007 American Chemical Society.)

2009 samanlaista mallia, nyt ALD:n syklien ja kasvun mallintamiseen, käyttivät Hu, Shi ja Turner.⁶⁷ Atomeja oli kuitenkin huomattavasti vähemmän, alkuperäinen koppi mallinnettiin 600 atomilla, jonka jälkeen saatu koppi monistettiin x- ja y-suunnassa

kaksi kertaa. Lopullinen yksikkö sisälsi siis 2400 atomia. Hydroksyloitu pinta tuotettiin samalla tavalla kuin Curtiss *et al.*⁶³ olivat aiemmin tehneet.

ALD-syklejä ei mallinnettu suoranaisesti tuomalla systeemiin lähtöaineita, vaan eräänlaisella skannaustekniikalla. Algoritmi tutkii pintaa ja jos pinnalla on OH-ryhmä, siitä poistuu vety ja se korvautuu $\text{Al}(\text{OH})_2$:lla. Mallissa siis oletetaan jotakuinkin ideaalinen käyttäytyminen, jossa TMA-syklissä pinnasta irtoaa yksi vety ja lähtöaineesta irtoaa yksi ligandi. Vesisyklissä taas molemmat DMA:n ligandit korvautuvat OH-ryhmillä. Aiempiin DFT-laskuista saatuihin tuloksiin vedoten algoritmi ei korvausreaktion jälkeen korvaa alle 4,5 Å päässä olevien OH-ryhmien vetyjä metyylliligandien luoman steerisen esteen vuoksi. Lopuksi kun pinnalta ei enää löydy korvattavia vetyjä, systeemille suoritetaan 500 pikosekunnin mittainen relaksaatio.

Simulaatio tuottaa osaltaan verrattain hyviä tuloksia: kasvunopeus osuu samaan luokkaan kokeellisten havaintojen kanssa, pinta on sileä ja pinta kasvaa yhdellä syklillä enemmän kun pinnan OH-konsentraatio on suurempi. Lämpötilan vaikutuksesta pinnan kasvuun saatiin hieman ristiriitaisia tuloksia. Simulaation mukaan oksidi kasvaa nopeammin 573 K lämmössä kuin 323 kelvinissä. Aiemmissä tutkimuksissa on kuitenkin havaittu kasvunopeuden putoavan kun lämpötila nousee korkeammalle. (viite 11) Laskuissa korkeammassa lämpötiloissa relaksaation aikana havaitaan pintaan adsorboituneen kompleksin $\text{Al}(\text{OH})_2$ OH-ryhmien siirtymistä paikasta toiseen. Tällöin algoritmi löytää enemmän sopivia paikkoja adsorptiolle ja pintaan tarttuu enemmän materiaalia.

Molekyylidynaamiset simulaatiot ovat materiaalien koostumuksen ja ominaisuuksien tutkimiseen vahva työkalu, mutta ALD:n tutkimiseen sen soveltuvuus on vielä hieman kyseenalaista. Molekyylidynamiikassa käytettävien potentiaalien ja erinäisten lämmitykseen ja aikavälin valintaan liittyvien parametriseintojen lisäksi Hu *et al.* toivat mukaan myös tarttumiseen ja kasvuun lisää itse päätettäviä parametrejä. Käytettävät parametrit saadaan kvanttikemiallisista laskuista ja ovat siten numeroarvoiltaan, ja eritoten tarpeellisuudeltaan, perusteltuja. Atomitason ymmärrystä etsiessä kvanttimekaanisesta tarkkuudesta luopuminen on riski, ja vaikka TMA/ H_2O -prosessi on ehkäpä ideaalisin prosessi ALD:n kentällä, ei sitäkään pitäisi idealisoida liikaa.

5.2 Kineettinen Monte Carlo

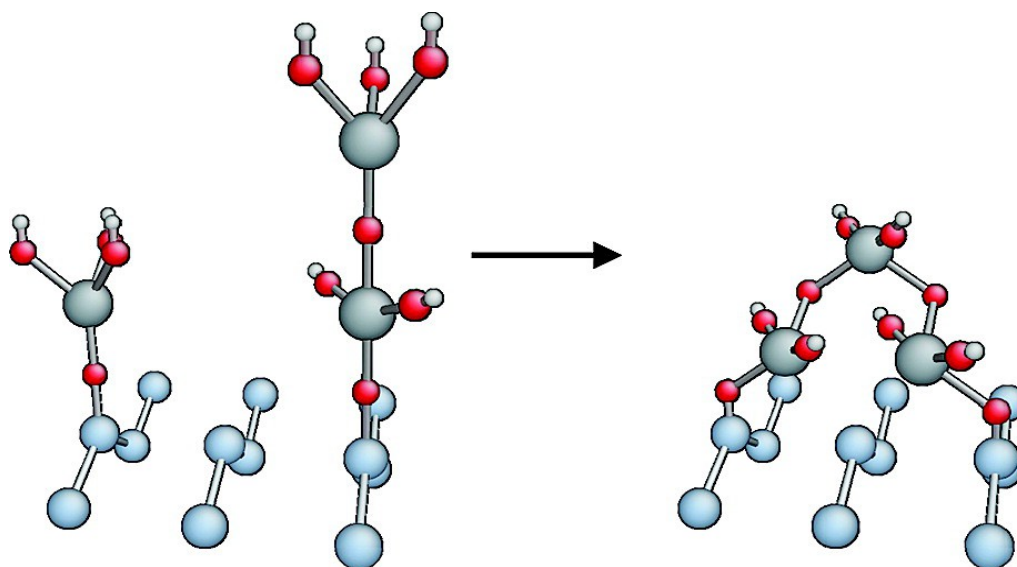
Kvanttikemiallisen tarkkuuden säilyttäminen ja samalla laskennallisen tehokkuuden yhdistäminen on mahdollista. Yksi vaihtoehto tähän on Monte Carlo -menetelmät, ja eritoten kineettinen Monte Carlo (lyh. KMC). Monte Carlon vahvuus on sen kyvyssä tuottaa tarkkoja tuloksia inhimillisessä ajassa. Toisin kuin *ab initio* -menetelmissä, jokaisessa optimointivaiheessa ei tarvitse ratkaista elektronirakennetta iteratiivisesti erikseen, vaan yksittäisiä tapahtumia mallinnetaan peräjälkeen stokastisesti. Monte Carlo -menetelmillä on mahdollista myös tutkia pidemmän aikavälin tapahtumia. Molekyylidynaamisissa simulaatioissa käytettävät aika-askeleet ovat muutamia femtosekunteja, ja useampien nanosekuntien jälkeen menetelmä alkaa käymään laskennallisesti hyvin raskaaksi.⁶⁸

Siinä missä tiheysfunktionaaliteoriassa joudutaan aina tekemään valinta käytettävästä funktionaalista ja molekyylidynamiikassa valitaan käytettävät potentiaalit, on Monte Carlo -menetelmissäkin tehtävä valintoja. Monte Carlo -menetelmissä vaaditaan, aiemmista tutkimuksista tai erittäin vahvasta intuitiosta, aluksi tieto systeemissä tapahtuvista muutoksista, kuten kemiallisista reaktioista ja erilaisista diffusioprosesseista. Nämä erilaiset prosessit ja ajat, jotka kuluvat niiden suorittamiseen, syötetään valitulle algoritmille, joka satunnaistaa niiden tapahtumisen ja siirtää kelloa eteenpäin tapahtumajan verran. Jotta tulokset ovat luotettavia ja vertailukelpoisia, täytyy systeemin siis olla jossain määrin hyvin tunnettu jo ennen simulaatioita. Monte Carlo ei siis kykene tuottamaan itse uusia reaktioita, vaan kaikki tapahtumat mitkä mallissa tapahtuvat, on algoritmille opetettu. Menetelmä on hyvin riippuvainen siitä, onko esimerkiksi ALD:n tapauksessa kaikki pintareaktiot tiedossa ja onko niiden energetiikka oikein. Jos esimerkiksi jonkin reaktion energiavalli on pielessä, algoritmille syötettävä reaktionopeus voi merkittävästi muuttua ja tulokset vaihdella sen mukana.

Monte Carlolla systeemin kokoa voidaan kasvattaa lähes mielivaltaisen suureksi. Eräs metodologia menetelmän soveltamiseen esitettiin 2005, jossa alumiinioksidia kasvatettiin piipinnan päälle trimetyylialumiinista ja vedestä.⁶⁹ Pinnan rakentaminen ja pinnan erilaisten reaktiivisten paikkojen on hyvin moniselitteinen prosessi ja siihen voi tutustua tarkemmin viitteessä 69. Vielä validointivaiheessa koodilla ajettiin simulaatio kolmesta ALD-syklistä pinnalla, joka oli lopuksi kokoluokkaa $>10^5$ atomia, ja laskenta-aikaa

kului alle puoli tuntia. Simulaatiosta itsestään ei voi vielä tehdä perustavanlaatuisia johdopäätöksiä, mutta tuloksista näkee, vaikkakin vain kvalitatiivisesti, oikeita asioita, kuten TMA:n sitoutuminen ja pinnan OH-konsentraation palautuminen vesisyklissä. Mallissa havaittiin vielä selviä puutteita, kuten pintarakenteen tihentymisen puuttuminen tapahtumajoukosta.

Muutamaa vuotta myöhemmin hafniumoksidille mallinnettavien tapahtumien määrä oli jo kasvanut merkittävästi. Hafniumoksidin kasvua mallinnettiin vastaavalla tavalla rakennetun piipinnan päälle.⁷⁰ Käytetty hilapohjainen KMC (eng. lattice KMC), jossa atomien paikat vaihtuvat hyppäyksinä tiettyjen todennäköisyyksien mukaan, on laskennallisesti paljon tehokkaampaa verrattuna molekyyldynamiikkaan, jossa atomit liikkuvat avaruudessa jatkumona. Atomien paikat hilassa täytyy olla hyvin määriteltyjä ja perustellusti valittuja. Erityisesti piin ja hafniumoksidin rajapinnalla reaktioiden yhteensovittaminen "oikealla" tavalla on äärimmäisen tärkeää. Reaktiovallit ja muu energetiikka laskettiin DFT:n avulla molemmille sykleille. Lopulliseen tapahtumajoukkoon simulaatiota varten valittiin 39 erilaista tapahtumaa. Kahdeksan näistä oli kemiallisia reaktioita, kuten lähtöaineiden adsorptioita ja ligandien irtoamisreaktioita, ja loput 31 erilaisia tihentymisprosesseja. Esimerkki yhdestä tihentymisreaktiosta pinnalla on esitetty kuvassa 23.

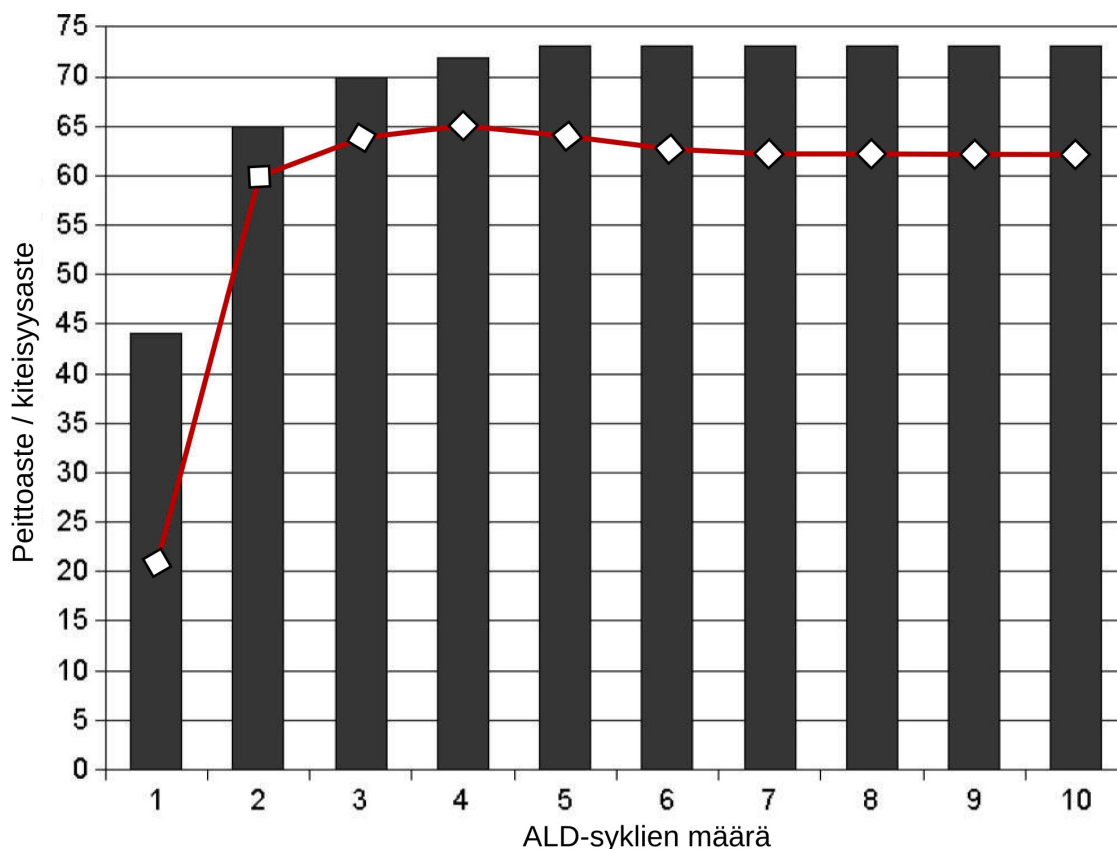


Kuva 23. Esimerkki OH-terminoidun pintarakenteen tihentymisestä "puu"- rakenteesta siltarakenteeksi. Vaaleansiniset pallot ovat piiatomeja, harmaat hafniumeja, punaiset happia ja valkoiset vetyjä. (Reprinted with permission from ref 70. Copyright 2008 American Chemical Society.)

Tihentymisprosesseja ei oltu tutkittu laskennallisesti juuri lainkaan tätä ennen (eikä ole vielä kovin paljoa). Kaasufaasista pintaan adsorboituneet molekyylit eivät tuota suoraan "lopputuotetta", vaan pinta muovautuu lopulliseksi oksidiksi erilaisten tihentymisprosessien kautta ja sitä mukaa kun siihen muodostuu lisäkerroksia.

Koska tihentymisprosesseista ei ollut parempaa tietoa, yhdessä käytetyssä tapauksessa metalliatomien koordinaatioluku ei kasvanut, vaikka niin todennäköisesti käy. Tiedon puutteen vuoksi jokaiselle tihentymisprosessille asetettiin aluksi 0,5 eV reaktio-
valli. Mallin todenperäisyyttä tutkittiin kasvattamalla reaktio-
valliä 0,1 eV kerrallaan ja tarkkailemalla sen vaikutusta hafniumoksidipeittoon ensimmäisen ALD-syklin aikana. Alle 1,3 eV reaktio-
vallilla valtaosa hafniumoksidista on kiteistä ja peiton määrä ei vaihtelee vaan pysyy noin 50 %:ssa täydellisestä yksikerroksesta. Suuremmilla arvoilla peittoaste kasvaa suurilla hyppäyksillä ja kiteisyys häviää. 1,6 eV vallilla peittoaste on jo lähes 90 % yksikerroksesta ja kiteisen oksidin määrä on häviävän pieni. Ensimmäisen syklin peittoasteelle tehty arvio (perustuu väitöskirjassa esitettyihin tutkimuksiin, väitöskirjasta ei tietoa saatavilla) 80% osuu lähimmäksi, kun reaktio-
valliä asetetaan 1,5 eV.

Tulokset 1,5 eV reaktio-
vallin simulaatioista on esitetty kuvassa 24. Viiden syklin jälkeen pinnan peittoaste ei enää kasva. Malliin kirjoitetut tihentymismekanismit eivät pysty täyttämään pintaa täydelliseksi yksikerrokseksi piioksidin päälle. Malli oli siis vielä selvästi joiltain osin puutteellinen. Kehitystyötä jatkettiin ja vuonna 2009 julkaistussa tutkimuksessa samalla koodilla selvitettiin lämpötilan, reaktioajan ja piipinnan OH-konsentraation vaikutusta ensimmäisen syklin tuottamaan HfO₂-
peittoon.⁵⁹ Simulaatioiden mukaan optimaalinen kasvatuslämpötila, ainakin ensimmäistä sykliä silmällä pitäen, olisi 573 K. Ensimmäisen syklin tuottama hafniumpeitto on laskujen mukaan korkeimmillaan kyseisessä lämpötilassa. Teollisia prosesseja ajatellen prekursoripulssin lyhentäminen ja sen myötä pinnoitteen valmistamiseen käytetyn ajan pienentäminen ei kuitenkaan olisi mahdollista (ainakaan ensimmäisen syklin perusteella). Jos myös ajatellaan kasvatuskokonaisuudessaan, 573 K voi olla liikaa, kun aiemmin jo huomautettiin kasvunopeuden putoavan merkittävästi kun lämpötila nousee 473 kelviniä 673 kelviniin.⁵¹ Korkeampi lämpötila olisi taas epäpuhtauksien kannalta parempi vaihtoehto. Suotavaa olisi, että valmistettu kalvo olisi mahdollisimman vähällä jälkikäsitteilyllä käyttökelpoinen sovelluksiin.



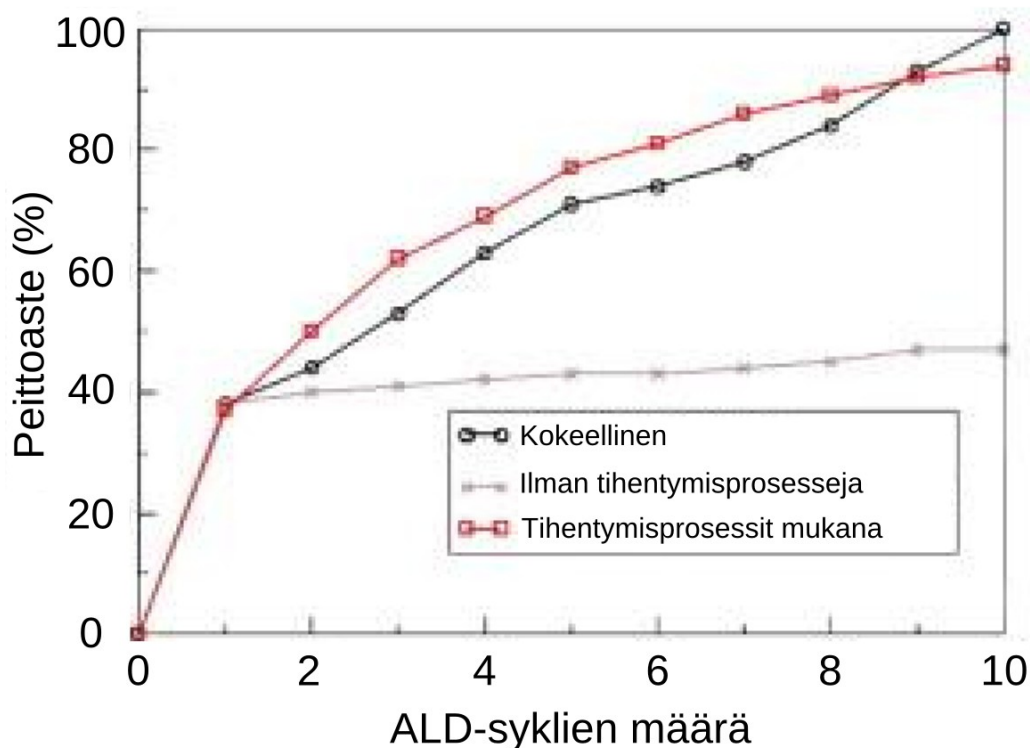
Kuva 24. Monte Carlo -simulaation tulokset kymmenen ALD-sykljen jälkeen. Palkit kuvaavat peiton kumulatiivista kertymää ja valkoiset ruudut kiteisyysastetta. y-akseli on ilmoitettu prosenteissa. (Adapted with permission from ref 70. Copyright 2008 American Chemical Society.)

Kasvunopeutta tarkastellessa on järkevämpää puhua adsorboituneiden hafniumatomien absoluuttisesta määrästä kuin yksikerroksista, joiden määrittely hämärtyy heti ensimmäisen syklin jälkeen kun alkuperäiselle pinnalle ei koskaan muodostu täydellistä yksikerrosta. Ensimmäiselle syklille simulaation tulokset täsmäivät hyvin kokeellisten tulosten kanssa. Tyypillisesti ensimmäisellä syklillä pintaan tarttuu runsaan tilan vuoksi paljon enemmän prekursoreita kuin jälkimmäisillä sykleillä. Kokeellisesti määrä putoaa neljännekseen heti toisessa syklissä, kun mallissa samassa suuruusluokassa ollaan vasta viidennen syklin jälkeen. Tiheysfunktionaliteorian avulla laskettujen energioiden perusteella piipinnan ja hafniumadsorbaattien välillä ei ole eroja, mikä heijastuu suoraan kasvunopeuden maltillisempaan putoamiseen simulaatiossa.

Kymmenen syklin jälkeen puutteellisten tihentymis- ja diffuusiomekanismien vuoksi pinnan kasvu pysähtyi. Kasvun pysähtymisen jälkeen pinnalta havaittiin erilaisia paikkoja joissa tihentymistä voi tapahtua, mekanismeilla joita ei vielä oltu implementoitu tai

joita senhetkinen koodi ei "nähty". Piipinnalle jäävien siloksaanisiltojen Si-O-Si aukeaminen on simulaatioiden mukaan reaktion pullonkaula ja suurin syy hidastumiseen. Kun piipinta on peittynyt kokonaan ja kasvu on vain hafniumia hafniumin päälle, adsorboituneiden prekursorien määrä yhdessä sykliissä kasvaa hieman verrattuna hidastuneeseen piipinnan täyttymiseen. Suurempi kasvunopeus hafniumpinnalla on helposti selitettävissä isommalla hydroksyylikonsentraatiolla.

Myöhemmin malliin lisättiin joitain tihentymismekanismia, joita oltiin saatu tutkimalta laskennallisesti kahden $\text{Hf}(\text{OH})_4$:n tai $\text{Hf}(\text{OH})_4$:n ja HfCl_4 :n muodostamia dimeerejä sekä ekstrapoloimalla energioita aiempien zirkoniumkloridin ALD:lle tehtyjen laskennallisten tutkimusten tuloksista.⁷² Kuvassa 25 on piipinnan peittymisaste käytettyjen syklien funktiona ja vertailuksi tulokset ilman tihentymismekanismia. Käyrät kokeellisesta ja laskennallisesta peittoasteesta osuvat neljän vuoden kehitystyön jälkeen jo kiihtyvän hyvin yhteen.

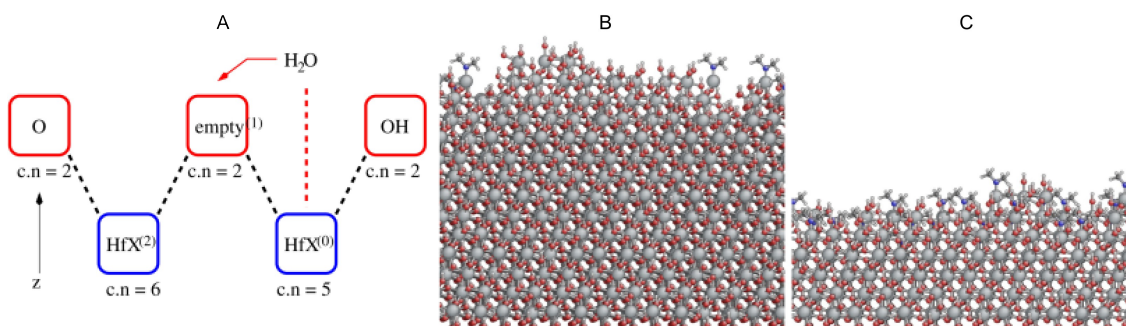


Kuva 25. Piipinnan peittoaste syklien funktiona kokeelliselle ja Monte Carlon tuloksille. (Muokattu lähteestä 72.)

Viimeisimmät Monte Carlo -menetelmillä julkaistut tulokset atomikerroskasvatuksesta tulevat Shirazin ja Elliottin mallinnoista.⁷³ Tässäkin tutkimuksessa mallinnettiin haf-

niumoksidin kasvatusta, mutta kloridin sijaan käytettiin tetrakis(dimetyyliamino)hafniumia (TDMAH). Käytetyt tapahtumat voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri tyyppiin. Hilapaikat on numeroitu käyttäen merkintöinä (0), (1) tai (2). (0) tarkoittaa tapahtumapaikkaa, (1) sen viereistä ja (2) vielä (1):stä seuraavaa paikkaa. Tapahtumatyypit jaetaan sen mukaan muuttaako se koordinaatiolukua vain tapahtumapaikasta (merkitään α), tapahtumapaikasta ja toisesta naapuripaikasta (β) tai tapahtumapaikasta ja viereisestä naapuripaikasta (γ). Kaiken kaikkiaan tapahtumia on mallissa mukana yli 200. Käytetyt kemialliset reaktiot pohjautuvat osin aiempaan Shirazin ja Elliottin tekemään laskennalliseen tutkimukseen samasta systeemistä (111)-pinnalle.⁷⁴

Monte Carlo -simulaatiossa pinnan kasvu vaihtelee välillä 0,49 - 0,75 Å/sykli ja on samoissa lukemissa kokeellisten havaintojen kanssa (0,79 Å/sykli). Kasvunopeutta voi käyttää hyvin mittarina siitä, kuinka kattavasti algoritmiin on syötetty kaikki tapahtumat. On perusteltua olettaa, että jos jostain pintaprosessista tiedetään kaikki mahdollinen, simulaation pitäisi olla melko lähellä kokeellisia tuloksia. Tiettyjen yksittäisten mekanismien läsnäolon havaittiin vaikuttavan merkittävästi tuloksiin. Esimerkiksi jos HfX_2 -ryhmien liikkuminen pinnalla ($X = \text{TDMAH}$) estetään, myöhemmissä sykleissä pinnan kasvunopeus romahtaa alle 0,20 Å sykliä kohti. Toiseen suuntaan huomataan vaikutus jos tapahtumajoukosta poistetaan nk. yhteistyövaikutukset (eng. "cooperative effects") veden adsorptioon, jossa HfX voi toimia adsorptiopaikkana vedelle jos vieressä on toinenkin HfX . Kaaviokuva yhteistyövaikutuksista (γ -tyypin tapahtuma) ja niiden merkitys simulaation kulkuun on havainnollistettu kuvassa 26.



Kuva 26. Shirazin ja Elliottin tutkimuksessa havaittu yhteistyövaikutus ja sen merkitys pinnan kasvuun. A on kaaviokuva veden adsorptiosta paikkaan 'empty', jossa se koordinoituu kahteen vierekkäiseen HfX -ryhmään. c.n. ilmaisee kunkin hapen tai hafniumin koordinaatioluvun. B on kuva sivusta 20 ALD-syklin jälkeen ilman yhteistyövaikutuksia ja C on vastaava kuva kun yhteistyövaikutukset ovat tapahtumajoukossa. Niiden poistaminen aiheuttaa vääristymän kasvuun ja kasvunopeus tuplaantuu.⁷³

Kuvasta näkyy myös selvästi että kyseessä on hilapohjainen KMC, ja lopputuloksena on kiteinen kalvo ja pinta on hyvin sileä verrattuna kokeellisiin havaintoihin. Tuloksia voi kuitenkin mahdollisesti käyttää jatkossa off-lattice-tyyppisiin simulaatioihin, joissa atomien paikat voivat relaxoitua muutenkin kuin täysin ennalta määrättyihin paikkoihin ja lopputulos voi muistuttaa enemmän amorfista rakennetta.

6 Nykytila, yhteenveto ja pohdinta

Atomikerroskasvatuksen ymmärrys molekyylitasolla on seurannut tiiviisti muun teknologian kehityskaarta. Tarkemmat mittauslaitteet ja suurempi laskentakapasiteetti mahdollistavat entistä täsmällisemmän kuvantamisen syntyneistä pinnoista ja sen kehittymisestä alkuperäisen kasvualustan päälle kehittyvästä yksikerroksesta paksuksi ja tasalaatuiseksi kalvoksi. Laskennallisten menetelmien kehitystä lukuunottamatta mitään varsinaisesti uutta ei kuitenkaan ole keksitty, vaan samat hyväksi todetut tekniikat yhdistettynä toisiinsa antavat parhaan kuvan tapahtumista.

Pinnan IR-spektroskopia on ollut Georgen ja kumppaneiden tekemästä alumiinioksidin TMA + vesi -yhdistelmän mekanistisesta avauksesta lähtien vahva työkalu. Kyky nähdä sykli kerrallaan pinnan eri funktionaalisten ryhmien häviäminen ja muodostuminen näyttää lähes kiistatta tapahtuman kulun kemiallisten reaktioiden kautta. Toki spektriin ilmestyvien piikkien tarkka määrittäminen hankaloituu, kun kemiallinen ympäristö ei amorfisuuden takia ole aina hyvin määritelty. Mittausteknisesti myöskään kyseessä ei ole aivan itsestäänselvä ja yksinkertainen rakennelma.

Massaspektrometrian avulla taas saadaan tieto reaktion toisesta puolesta, eli siitä mitä kaasufaasiin poistuu. Reaktiokannaltaan yksinkertaisemmissä prosesseissa, kuten TMA + vesi, massaspektrometrinen data ei tuo niin paljoa lisäinfoa kuin esimerkiksi TEMAH / TDMAH + otsoni -prosesseille hafniumoksidin kasvatuksessa. Massaspektrometria yksin ei kykene tuottamaan kovinkaan definiitivistä tietoa, mutta yhdistettynä muuhun dataan kuten pinnan ryhmiin ja niiden muutoksiin IR-spektroskopian avulla, käsitys reaktorin sisäisistä tapahtumista on jo astetta monipuolisempi.

Vaikkakin ALD:n tuottamat kalvot ovat amorfisia, tai parhaimmillaankin monikiteisiä,

röntgenkristallografia antaa oman panoksensa, joskaan ei suoraan pinnalla tapahtuviin reaktioihin, kalvon koostumuksesta ja eri faaseista. Kiteisyys on monesti käytännön sovellusten kannalta tärkeä tekijä. Kiteisyyteen vaikuttavia tekijöitä eri pinnoille on käsitelty perusteellisesti Miikkulaisen ja kumppaneiden kokoelma-artikkelissa.⁷⁵ Tietoa eri faaseista voi myös käyttää hyödyksi kvanttikemiallisissa tutkimuksissa, kun valitaan sopivaa pintarakennetta.

Laskennalliset tutkimukset nojaavat paljon kokeelliseen ennakkotietoon. Vaikkakin yleisimmin käytetään nk. *ab initio* -menetelmiä, jotka eivät vaadi mitään kokeellisista tuloksista saatuja parametrejä, on mielekkäiden ja ymmärrystä avartavien mallinnusten tekeminen erittäin vaikeaa, jos ei tiedä mitä etsiä. Laskennallisella kemialla pystytään vastaamaan hyvin asetettuihin tutkimuskysymyksiin kuten mikä reaktio on näissä olosuhteissa suotuisin tai mistä ligandi saa helpoiten protonin irrotakseen pinnalta. Laskennan vahvuus on tulosten tulkinnan validoinnissa, tai kumoamisessa, vaikka ennustuksiakin esimerkiksi uusista käytettävistä prekursoreista on toki mahdollista tehdä.⁷⁶ Jotta laskennallisilla tuloksilla voitaisiin validoida jotain, on pystyttävä osoittamaan myös niiden tulosten pitävän paikkaansa.

Uraa uurtavassa Widjajan ja Musgraven julkaisemassa TMA-tutkimuksessa 2002 jo huomautettiin, että kolme alumiiniatomia sisältävä klusteri voi aliarvioida todellisen systeemin jännityksestä aiheutuvaa muutosta sen energiaan. 2000-luvun alussa laskentakapasiteettia oli kuitenkin merkittävästi vähemmän kuin nykyään, kun yli 100 atomia sisältävät periodiset pintakaistaleet ovat kvanttikemiallisissa laskuissa arkipäivää. Elliottin ja Greerin käyttämä pinta on stabiilein tunnettu pinta alumiinioksidille, ja vieläpä kiteinen. ALD-olosuhteissa reaktio ei välttämättä kuitenkaan asetu täydellisesti termodynaamiseen tasapainoon. Bulkkimateriaalille ja pinnoille ominainen erilainen vyörakenne kuvataan kyllä tarkemmin verrattuna kaasufaasin irrallisiin klustereihin ja pinnan aiheuttama jännitys ei jää huomiotta. On syytä epäillä, onko tämäkään vielä hyvä kuvaus atomikerroskasvatuksen monimuotoisista reaktioista amorfisella pinnalla, jossa todennäköisesti esiintyy matalampia koordinaatiolukuja ja siten erilaisten reaktiivisten paikkojen määrä vaihtelee? Vielä ei ole osoitettu, että jaksollisten mallien käyttäminen amorfisen materiaalin kuvaamiseen vaikuttaisi negatiivisesti tuloksiin ja/tai niiden verrattavuuteen kokeellisten tulosten kanssa.

Valtaosa laskennallisista mekanistisista tarkasteluista atomikerroskasvatuksen prosesseille on tehty pienempiä klusterimalleja käyttäen.⁴ Vaikka klusterimallilla on selviä puutteita tiettyjen ilmiöiden kuvaamisessa, se on riittänyt. Jaksollisia pintamalleja käytävissä tutkimuksissakin yleensä keskitytään vain reaktion ensimmäisiin askeliin kasvu- alustan pinnalla tai myöhemmässä vaiheessa kasvatetulle pinnalle. Kemialliseen tarkkuuteen systemaattisesti pääseminen tiheysfunktioaaliteorialla on rohkea väite. Aaltofunktio menetelmät taasen vaativat isommilla systeemeillä huomattavasti enemmän laskenta-aikaa ja jossain vaiheessa on vain tehtävä valinta menetelmän suhteen. DFT:n avulla saatu tieto reaktioenergetiikasta on kuitenkin välttämätöntä itsessään mekanismien selvittämiseen, myös muiden menetelmien tueksi.

Kohti täydellistä reaktion hallintaa, edes tietokoneen ruudulla, on vienyt osaltaan askeleen eteenpäin myös kineettinen Monte Carlo, siinä määrin kuin mallin vaatimus systeemin käytöksestä ennakkoon antaa periksi. Mallien kehittyessä ja prosessilistojen kasvaessa simulaatiot vastaavat tutkimus toisensa jälkeen paremmin kokeellisia havaintoja. Kokeellisten tulosten toistaminen kuitenkin pitkälle määrittää käytettyjen mallien kelpoisuuden, ilman tukea mittauksista jokainen teoria on vain yksi teoria loputtomassa hyödyttömien mallien suossa. Ennustustyötä uusille mahdollisille käyttökelpoisille reaktioille sillä on kuitenkin mahdotonta tehdä. Se on puutteistaan erinomainen työkalu, jos halutaan tarkistaa tiedetäänkö jostain systeemistä kaikki tarpeellinen. Epäsäännöllisten rakenteiden tarkka määrittäminen vaatii valtavasti tietoa, josta osaltaan kertoo myös Shirazin ja Elliottin⁷³ simulaatioiden suuri prosessilista. Menetelmien kehityksen harteille lisää painoa luo vielä muistutus, että yli 200 tapahtuman lista oli tehty hilapohjaiselle Monte Carlolle, ja amorfista mallia tällä ei voida saada aikaan.

Suntolan ja Atsonin patentista tähän päivään mahdollisten reaktioiden määrä on ns. räjähtänyt käsistä. Puurunen¹¹ kokoelma-artikkelissa vuodelta 2007 on 1220 viitettä aikaisempiin tutkimuksiin. Päivitetystä Miikkulaisen ja kumppaneiden⁷⁵ 2013 julkaistussa kokoelma-artikkelissa on jo häkellyttävät 2386 viitettä. Tämäkin kattaa vain atomikerroskasvatuksen, molekyylikerroskasvatus on vielä sen päälle omana kategorianaan. Kaiken tämän täsmällinen ymmärtäminen on, ilman suuria mullistuksia laskentatehossa tai kokeellisten menetelmien kehityksessä, ehkä vain hullun haavekuva.

7 Kirjallisuusluettelo

1. K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Huessner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams ja K. Zawadzki, A 45nm logic technology with high-k + metal gate transistors, strained silicon, 9 Cu interconnect layers, 193nm dry patterning, and 100% Pb-free packaging, *Electron Devices Meeting*, Washington DC, USA, 10. -12.12 2007, ss. 247-250.
2. M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt ja P. Yang, ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 22652-22663.
3. nSILVER® Anti-Tarnish-Coating, Beneq, viitattu 24.10.2014., <http://www.beneq.com/nsilver-anti-tarnish-coating.html>.
4. S.D. Elliott, Atomic-scale simulation of ALD chemistry, *Semicond. Sci. Technol.*, **2012**, *27*, 074008.
5. T. Suntola ja J. Atson, Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvattamiseksi, *FI Pat.*, 52539, 1976.
6. A.M. Shevjakov, G.N. Kuznetsova ja V.B. Aleskovskii, Interaction of titanium and germanium tetrachlorides with hydrated silica, *Proc. of 2nd USSR conference on high temperature chemistry of oxides*, Leningrad, USSR, 26. - 29.11 1965, ss. 162-168. (Tieto muutamista historiallisista lähteistä, joita ei ole yleisesti saatavilla, on kerätty ALD-tutkijoiden yhteisestä projektista. Netissä on luettavissa ja kommentoitavissa oleva dokumentti, johon on kerätty viitteitä mahdollisesti ALD:tä koskevista raporteista ja julkaisuista joita alan tutkijat ovat lukeneet ja kommentoineet. Yleisidea ja linkit kyseiseen tiedostoon löytyy osoitteesta <http://aldpulse.com/node/189>.)
7. T. Suntola ja J. Atson, Electroluminescent display component, *U.S. Pat.*, 4,388,554, 1980.
8. O. Sneh, R.B. Clark-Phelps, A.R. Londergan, J. Winkler ja T.E. Seidel, Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing, *Thin Solid Films*, **2002**, *402*, 248-261.

9. H.J. Cho, Y.D. Kim, D.S. Park, E. Lee, C.H. Park, J.S. Jang, K.B. Lee, H.W. Kim, S.J. Chae, Y.J. Ki, I.K. Han ja Y.W. Song, New TIT capacitor with ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂ dielectrics for 60nm and below DRAMs, *Proceedings of the 36th European solid-state device research conference*, Montreux, Sveitsi, 19. - 21.09 2006, ss. 146-149.
10. J. Lu, J.W. Elam ja P.C. Stair, Synthesis and stabilization of supported metal catalysts by atomic layer deposition, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1806-1815.
11. R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 121301.
12. S.M. George, Atomic layer deposition: An overview, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 111-131.
13. S.M. George, A. W. Ott ja J.W. Klaus, Surface chemistry for atomic layer growth, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13121-13131.
14. J. Venables, *Introduction to surface and thin film processes*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
15. J.W. Elam, C.E. Nelson, R.K. Grubbs ja S.M. George, Nucleation and growth during tungsten atomic layer deposition on SiO₂ surfaces, *Thin Solid Films*, **2001**, *1*, 41-52.
16. R.L. Puurunen, W. Vandervorst, W.F.A. Besling, O. Richard, H. Bender, T. Conard, C. Zhao, A. Delabie, M. Caymax, S. De Gendt, M. Heyns, M.M. Viitanen, M. de Ridder, H.H. Brongersma, Y. Tamminga, T. Dao, T. de Win, M. Verheijen, M. Kaiser ja M. Tuominen, Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *96*, 4878-4889.
17. I. Markov, *Crystal growth for beginners*, 2. painos, World Scientific Publishing, Singapore, 2003.
18. D.J. Eaglesham ja M. Cerullo, Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100), *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *64*, 1943-1946.
19. R.L. Puurunen, A. Root, P. Sarv, M.M. Viitanen, H.H. Brongersma, M. Lindblad, A.O.I. Krause, Growth of aluminum nitride on porous alumina and silica through separate saturated gas-solid reactions of trimethylaluminum and ammonia, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 720-729.
20. M. de Ridder, P.C. van de Ven, R.G. van Welzenis, S. Helfensteyn, C. Creemers, P. Van Der Voort, M. Baltes, M. Mathieu, E.F. Vansant ja H.H. Brongersma, Growth of iron oxide on yttria-stabilized zirconia by atomic layer deposition, *J. Phys. Chem. B*,

2002, 106, 13146-13153.

21. J.H. Ahn, S.H. Kwon, J.H. Kim, J.Y. Kim ja S.W. Kang, Theoretical simulation of surface evolution using the random deposition and surface relaxation for metal oxide film in atomic layer deposition, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2010**, 26, 371-374.

22. P. Hohenberg ja W. Kohn, Inhomogenous electron gas, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864-871.

23. http://www.ifw-dresden.de/userfiles/groups/itf_folder/Helmut_Eschrig/dft.pdf

24. D.S. Sholl ja J.A. Steckel, *Density functional theory: A practical introduction*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

25. K. Knapas ja M. Ritala, *In situ* studies on reaction mechanisms in atomic layer deposition, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2013**, 38, 167-202.

26. V. Mäkinen, K. Honkala ja H. Häkkinen, Atomic layer deposition of aluminum oxide on TiO₂ and its impact on N3 dye adsorption from first principles, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 9250-9259.

27. O.M.E. Ylivaara, X. Liu, L. Kilpi, J. Lyytinen, D. Schneider, M. Laitinen, J. Julin, S. Ali, S. Sintonen, M. Berdova, E. Haimi, T. Sajavaara, H. Ronkainen, H. Lipsanen, J. Koskinen, S.-P. Hannula ja R.L. Puurunen, Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion, *Thin Solid Films*, **2014**, 552, 124-135.

28. G.S. Higashi ja C.G. Fleming, Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al₂O₃ dielectrics, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 55, 1963-1965.

29. A.C. Dillon, A.W. Ott, J.D. Way ja S.M. George, Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al(CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence, *Surf. Sci.*, **1995**, 322, 230-242.

30. Y. Widjaja ja C.B. Musgrave, Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3304-3306.

31. S.D. Elliott ja H.P. Pinto, Modelling the deposition of high-*k* electric films by first principles, *J. Electroceram.*, **2004**, 13, 117-120.

32. S.D. Elliott ja J.C. Greer, Simulating the atomic layer deposition of alumina from first principles, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3246-3250.

33. A. Heyman ja C.B. Musgrave, A quantum chemical study of the atomic layer deposition of Al₂O₃ using AlCl₃ and H₂O as precursors, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 5718-5725.

34. B.T. Lee, H.S. Park, I.S. Park, ja Y.U. Park, Method for forming aluminum oxide

film using atomic layer deposition, *KR Pat.*, KR2001084386-A, 2001.

35. J.B. Kim, D.R. Kwon, K. Chakrabarti, C. Lee, K.Y. Oh ja J.H. Lee, Improvement in Al_2O_3 dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 92, 6739-6742.

36. G. Prechtel, A. Kersch, G. Schulze Icking-Konert, W. Jacobs, T. Hecht, H. Boubekeur ja U. Schröder, A model for Al_2O_3 ALD conformity and deposition rate from oxygen precursor reactivity, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, **2003**, 245-248.

37. S.D. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli ja G. Pavia, Ozone-based atomic layer deposition of alumina from TMA: Growth, morphology, and reaction mechanism, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3764-3773.

38. R.L. Puurunen, Growth per cycle in atomic layer deposition: A theoretical model, *Chem. Vap. Deposition*, **2003**, 9, 327-332.

39. D.N. Goldstein, S.M. George, Mechanism of Al_2O_3 atomic layer deposition of using trimethylaluminum and ozone, *American Vacuum Society topical conference on atomic layer deposition (ALD2006)*, Seoul, Etelä-Korea, 24. - 26.7.2006.

40. J. Kwon, M. Dai, M.D. Halls ja Y.J. Chabal, Detection of a formate surface intermediate in the atomic layer deposition of high- κ dielectrics using ozone, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3248-3250.

41. D.N. Goldstein, J.A. McCormick ja S.M. George, Al_2O_3 atomic layer deposition with trimethylaluminum and ozone studied by in situ transmission FTIR spectroscopy and quadrupole mass spectrometry, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, 112, 19530-19539.

42. S.B.S. Heil, P. Kudlacek, E. Langereis, R. Engeln, M.C.M. van de Sanden ja W.M.M. Kessels, In situ mechanism studies of plasma-assisted atomic layer deposition of Al_2O_3 , *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 131505.

43. M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinistö, T. Prohaska, G. Friedbacher ja M. Grasserbauer, Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films*, **1994**, 250, 72-80.

44. V.E. Drozd, Synthesis and study of oxide coatings obtained by molecular layering on semiconductor surfaces, Väitöskirja, Leningrad, 1978.

45. Y. Widjaja ja C.B. Musgrave, Quantum chemical study of the elementary reactions in zirconium oxide atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 304-306.

46. Y. Widjaja ja C.B. Musgrave, Atomic layer deposition of hafnium oxide: A detailed reaction mechanism from first principles, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 1931-1934.

47. J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare ja V. Sammelselg, Influence of substrate

temperature on atomic layer growth and properties of HfO₂ thin films, *Thin Solid Films*, **1999**, *340*, 110-116.

48. A.B. Mukhopadhyay, J.F. Sanz ja C.B. Musgrave, First-principles calculations of structural and electronic properties of monoclinic hafnia surfaces, *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*, 115330.

49. K. Kukli, J. Aarik, M. Ritala, T. Uustare, T. Sajavaara, J. Lu, J. Sundqvist, A. Aidla, L. Pung, A. Hårsta ja M. Leskelä, Effect of selected atomic layer deposition parameters on the structure and dielectric properties of hafnium oxide films, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *96*, 5298-5307.

50. A.B. Mukhopadhyay, C.B. Musgrave ja J.F. Sanz, First-principles investigation of hydroxylated monoclinic HfO₂ surfaces, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3397-3403.

51. J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg ja T. Uustare, Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition, *J. Cryst. Growth*, **2000**, *220*, 105-113.

52. A.B. Mukhopadhyay, C.B. Musgrave, ja J.F. Sanz, Atomic layer deposition of hafnium oxide from hafnium chloride and water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11996-12006.

53. H.B. Park, M. Cho, J. Park, S.W. Lee, C. S. Hwang, J.-P. Kim, J.-H. Lee, N.-I. Lee, H.-K. Kang, J.-C. Lee ja S.-J. Oh, Comparison of HfO₂ films grown by atomic layer deposition using HfCl₄ and H₂O or O₃ as oxidant, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, 3641-3647.

54. D.M. Hausmann, E. Kim, J. Becker ja R.G. Gordon, Atomic layer deposition of hafnium and zirconium oxides using metal amide precursors, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4350-4358.

55. X. Liu, S. Ramanathan, A. Longdergan, A. Srivastava, E. Lee, T.E. Seidel, J.T. Barton, D. Pang ja R.G. Gordon, ALD of hafnium oxide thin films from tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and ozone, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, G213-G219.

56. D.H. Triyoso, R.I. Hedge, B.E. White Jr. ja P.J. Tobin, Physical and electrical characteristics of atomic-layer-deposited hafnium dioxide formed using hafnium tetrachloride and tetrakis(ethylmethylamino)hafnium, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 124107.

57. M. Rose, J. Niinistö, I. Endler, J.W. Bartha, P. Kücher ja M. Ritala, In situ reaction mechanism studies on ozone-based atomic layer deposition of Al₂O₃ and HfO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 347-350.

58. F. Hirose, Y. Kinoshita, K. Kanomata, K. Momiyama, S. Kubota, K. Hirahara, Y.

- Kimura ja M. Niwano, IR study of fundamental chemical reactions in atomic layer deposition of HfO_2 with tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAH), ozone, and water vapor, *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258, 7726-7731.
59. Y. Wang, M. Dai, M.-T. Ho, L.S. Wielunski ja Y.J. Chabal, Infrared characterization of hafnium oxide grown by atomic layer deposition using ozone as the oxygen precursor, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 022906.
60. S. Blonski ja S.H. Garofalini, Molecular dynamics study of silica-alumina interfaces, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 2201-2205.
61. K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni ja W. Andreoni, The chemistry of water on alumina surfaces: Reaction dynamics from first principles, *Science*, **1998**, 282, 265-268.
62. S.P. Adiga, P. Zapol ja L.A. Curtiss, Atomistic simulations of amorphous alumina surfaces, *Phys. Rev. B*, **2006**, 76, 064204.
63. S.P. Adiga, P. Zapol ja L.A. Curtiss, Structure and morphology of hydroxylated amorphous alumina surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7422-7429.
64. P. Lamparter ja R. Knip, Structure of amorphous Al_2O_3 , *Physica B*, **1997**, 234-236, 405-406.
65. G. Gutiérrez, A. Taga ja B. Johansson, Theoretical structure determination of γ - Al_2O_3 , *Phys. Rev. B*, **2001**, 65, 012101.
66. G. Xiong, J.W. Elam, H. Feng, C.Y. Han, H.-H. Wang, L.E. Iton, L.A. Curtiss, M.J. Pellin, M. Kung, H. Kung ja P.C. Stair, Effect of atomic layer deposition coatings on the surface structure of anodic aluminum oxide membranes, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14059-14063.
67. Z. Hu, J. Shi ja C.H. Turner, Molecular dynamics simulations of the Al_2O_3 film structure during atomic layer deposition, *Mol. Simul.*, **2009**, 35, 270-279.
68. A.P.J. Jensen, *An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions*, Springer, Berliini, 2012.
69. G. Malaleyrat, A. Estève, L. Jeloica ja M. Djafari-Rouhani, A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon, *Comput. Mater. Sci.*, **2005**, 33, 74-82.
70. A. Dkhissi, A Estève, C. Mastail, S. Olivier, G. Mazaleyrat, L. Jeloica ja M. Djafari Rouhani, Multiscale modeling of the atomic layer deposition of HfO_2 thin film grown on silicon: How to deal with a kinetic Monte Carlo procedure, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4, 1915-1927.

71. A. Dkhissi, G. Mazaleyrat, A. Estève ja M. Djafari Rouhani, Nucleation and growth of atomic layer deposition of HfO₂ gate dielectric layers, on silicon oxide: a multiscale modelling investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 3701-3709.
72. C. Mastail, C. Lanthony, S. Olivier, J.-M. Ducéré, G. Landa, A. Estève, M. Djafari Rouhani, N. Richard ja A. Dkhissi, Introducing densification mechanisms into the modelling of HfO₂ atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, **2012**, *520*, 4559-4563.
73. M. Shirazi ja S.D. Elliott, Atomistic kinetic Monte Carlo study of atomic layer deposition derived from density functional theory, *J. Comput. Chem.*, **2014**, *35*, 244-259.
74. M. Shirazi ja S.D. Elliott, Multiple proton diffusion and film densification in atomic layer deposition modeled by density functional theory, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 878-889.
75. V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala ja R.L. Puurunen, Crystallinity in inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *J. Appl. Phys.*, **2013**, *113*, 021301.
76. C. Murray ja S.D. Elliott, Density functional theory predictions of the composition of atomic layer deposition-grown ternary oxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 3704-3715.