

Kuva: TTK, Kestas Grigoras

ALD:n SUOMALAISET JUURET

menetelmä leviää vauhdilla maailmalla

Suomessa kehitetty atomikerroskasvatus eli ALD on viime vuosina vallannut yhä enemmän alaa elektroniikkateollisuudessa. Helsingin yliopistossa ALD-prosesseja on kehitetty lähes kahdenkymmenen vuoden ajan.

TEKSTI JARI KOPONEN

ALD-menetelmän kehitti tohtori **Tuomo Suntola**, joka 1970-luvulla etsi keinoja kestävien elektroluminisenssiin (EL) perustuvien näyttöjen valmistukseen. Silloisten näyttöjen ongelmana oli tarvittavien ohuiden eristekerrosten huono laatu, joka aiheutti näytöissä läpilyöntejä.

Ajatus käyttää hyväksi kemiallisia pintareaktioita kalvojen valmistukseen ei ollut uusi, mutta Suntola ryhtyi kehittämään 1974 ideasta teknologian ja teollisen menetelmän, jossa sekä luminoivat että eristekalvot kasvatettiin ALD-prosesseilla.

Kehittely tapahtui ensin Instrumentarium Dutexissa ja sitten Lohja Oy:ssä. Ensimmäiset tuotteet olivat vuonna 1983 Helsinki Vantaan lentokentälle toimitetut näyttötäulot, jotka ovat vieläkin käytössä. EL-näyttöjen teollinen valmistus alkoi vuonna 1985.

Liiketoiminta siirtyi vuonna 1990 Planar Systems Inc.:lle, joka tähän mennessä on myynyt yli kaksi miljoonaa litettä EL-näyttöä.

Alkuvaiheessa kaikki kehitystoiminta tapahtui tiukasti yhtiöiden sisällä. Vasta 1980-luvun alussa ryhdyttiin tekemään yhteistyötä korkeakoulujen ja Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen kanssa.

Akateemisen tutkimuksen alku

Akatemiaprofessori **Markku Leskelä** Helsingin yliopistolta teki väitöskirjansa luminoivista materiaaleista vuonna 1980 Teknillisessä korkeakoulussa. Samoihin aikoihin Lohja Oy aloitti yhteistyön, jossa olivat mukana sekä TTK että VTT. Ensimmäisen ALD-reaktorinsa TTK sai vuonna 1982, ja nykyään tämä täysin palvellut, Jaska 1:ksi ristitty kone, on Tekniikan museossa.

Yhteistyössä oli kuitenkin salakari. "Suuri ongelma oli siinä, ettei tuloksia saanut juuri julkaista. Esimerkiksi ensimmäistä aiheesta tekemämme julkaisua yhtiö sensuroi kovalla kädellä. Meillä oli melkoinen taistelu julkaisun toimittajien kanssa, joiden mukaan oli kyseenalaista julkaista näin niukasti informaatiota sisältävää tekstiä", muistelee Leskelä.

Varsinainen onnenpotku ALD-tutkimuksen kannalta oli Tekesin perustaminen vuonna 1983. "Alkuvaiheessa Tekes ei edes edellyttänyt yhtiöiden rahoitusta. Näin saimme toistakymmentä vuotta jatkuvasti muodostettua uusia ALD-projekteja".

Kehitystyö keskittyi pääosin kolmeen asiaan. "Kehitettiin erilaisia oksidipinnoit-

teita ja vuonna 1985 aloitettiin väri-EL-näyttöjen kehitysprojekti. Lisäksi meillä oli nitridikalvoihin perustuva suprajohdevaihe vuosina 1987 – 88. Tämä kuitenkin päättyi oksidipohjaisten korkean lämpötilan suprajohdeiden löytymiseen, joita ALD:llä on hankala valmistaa", Leskelä tiivistää.

Yhteistyöllä jatkuvuutta

Vuonna 1990 Leskelä siirtyi Helsingin yliopistoon epäorgaanisen kemian laboratorioon, jossa tutkimuksen pääkohteeksi vakiintui ALD-prosessien ja -kemian kehittäminen.

Alussa painopiste oli oksidikerrosten valmistuksessa ja prosesseja kehiteltiin muun muassa alumiinin, titaanin, zirkoniumin ja hafniumin oksideille. Viimeksimainittu prosessi julkaistiin vuonna 1994. Toissavuonna suuri komponenttivalmistaja Intel julkisti uuden transistorinsa, jossa käytetään ALD:n avulla tuotettua hafniumdioksidikerrosta.

"Meille oli hyvin luontevaa siirtyä titaanidioksidin kautta zirkoniumin ja hafniumin oksideihin. Ei meillä eikä varmasti muillakaan ollut silloin mitään käsitystä hafniumdioksidin soveltuvuudesta transistorien valmistukseen. Jälkikäteen on tietysti helppo kysyä miksemme patentoineet prosessia, mutta sellainen ei tuolloin tullut kyllä mieleenkään", kertoo professori **Mikko Ritala**, joka on ollut alusta lähtien mukana yliopiston ALD-tutkimuksessa.

Laaja-alainen yhteistyö on ollut se tekijä, joka on taannut yliopistolla pian kaksikymmentä vuotta kestäneen työn jatkuvuuden. Keskeiseksi yhteistyökumppaniksi professorit nimeävät ASM Microchemistryn. Tämä alunperin Mikrokemia-nimisenä Neste Oy:stä lohkaistu yritys on nykyisin osa hollantilaista ASM Internationalia. Yliopisto on äsken uusiutunut viisivuotisen yhteistyösopimuksen ASM:n kanssa.

ASM:llä on oma tutkimuslaboratorionsa yliopiston kampuksella Kumpulassa. Samassa rakennuksessa on ASM:n ja yliopiston ALD-reaktoreita yhteensä 17 kappaletta, mikä tekee Kumpulasta maamme suurimman ALD-tutkimuskeskuksen.

Prosessikehityksen ohella laboratoriossa kehitellään uusia prosessien lähtöaineita eli prekursoreita. Näitä tarvitaan jatkuvasti sekä uusiin prosesseihin että parantamaan vanhoja prosesseja. "Nykyisin kaikki suuret kemikaalivalmistajat ovat mukana prekursorien kehittämisessä ja myynnissä. Tämä luo meille yhteistyömahdollisuuksia näiden firmojen kanssa", sanoo Leskelä.

"Meillä onkin asian tiimoilta yhteistyötä muun muassa sellaisten suurten yhtiöiden kuin Sigma-Aldrich Fine Chemicals (SAFC), Air Liquide, Praxair, ATMI ja Air Products kanssa", täydentää Ritala. "Kehitämme myös itse uusia prekursoreita. Jos on valtavirrasta poikkeavia ideoita, on pienelläkin tutkimusryhmällä mahdollisuuksia menestyä".

Rahoitusta ja akateemisia näyttöjä

Yhteistyö yritysten kanssa tuo myös rahaa. Kaksi muuta tärkeää rahoittajaa ovat Tekes ja Suomen Akatemia. "Noin puolet rahoituksesta tulee yrityksiltä ja tämä yhdessä Tekesin ja Akatemian osuuden kanssa muodostavat noin 80 prosenttia koko rahoituksestamme", Leskelä selvittää. "Tekesin rahoitus on vähenemässä ja Akatemian raha on entistä kilpaillumpaa. EU-projektien merkitys tulee selvästi korostumaan tulevaisuudessa".

Yliopiston yksikkönä laboratoriolle ovat tärkeitä akateemiset näytöt eli julkaisut ja opinnäytteet. Edellisiä syntyy

15 – 20 kappaletta vuodessa, ja tohtorinväitöskirjoja keskimäärin yksi vuosittain.

"Nykyään sovimme jo yritys-yhteistyötä aloitettaessa julkaisemisesta. Yliopisto ei hyväksy sellaisia projekteja, joista ei voi julkaista mitään. Samoin patenttiasiat määritellään jo sopimusta solmittaessa", kertoo Leskelä nykykäytännöistä.

Läpimurto maailmalle

EL-näytöt pysyivät pitkään ainoana ALD:n suurimittaisena teollisena sovelluksena. Tilanne alkoi muuttua 1990-luvun loppua kohti mentäessä. Vuosituhannen vaihteen jälkeen ilmestyivät markkinoille magneettiset kirjoitus-lukupäät, joissa käytetään ALD:llä valmistettuja alumiinioksidikerroksia eristemateriaalina.

Pian lukupäiden jälkeen ryhdyttiin ALD:tä käyttämään DRAM-muistien valmistuksessa. DRAM-muisteissa bitit säilötään kondensaattoreihin, joiden koon jatkuvasti pienentyessä tarvitaan yhä parempia eristekalvoja.

"Muistikondensaattorit ovat hyvä esimerkki kehityksen nopeudesta ja jatkuvasta tutkimustarpeesta. Ensin muisteissa käytettiin alumiinioksidia, mutta koon pienentyessä alumiinioksidin

joukkoon jouduttiin lisäämään hafniumoksidia ja nykyään tarvitaan jo zirkoniumoksidia sisältäviä kerrosrakenteita", kuvaa Ritala.

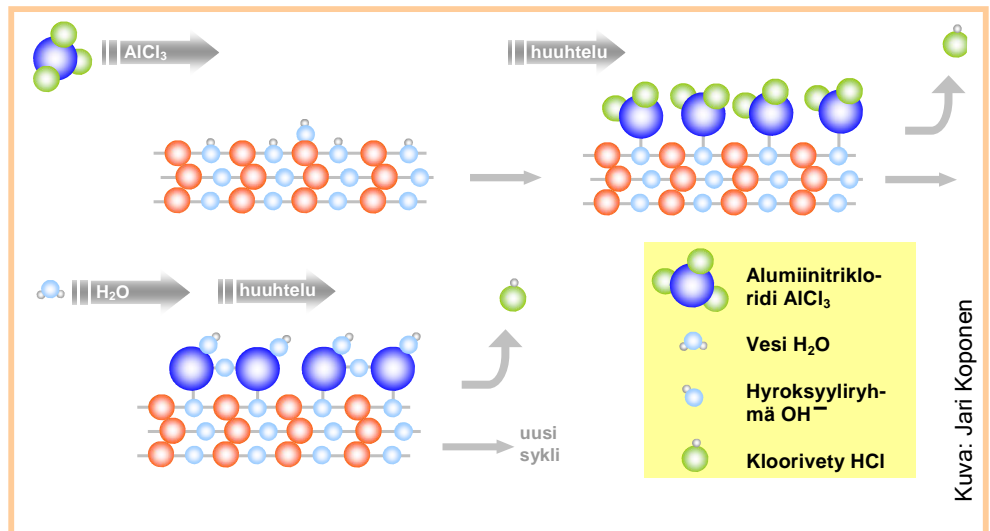
Uusimpana aluevaltauksena on jo edellä esitetty ALD:n käyttö transistorien valmistuksessa.

Uusien sovellusten myötä myös ALD-markkinat kasvavat. Markkinoilla tarkoitetaan laitteiden ja kemikaalien valmistajia sekä tutkimus- ja kehitystyöhön liittyvää alihankintaa.

Maailmalla toimii tällä hetkellä satoja ALD-tutkimusryhmiä, ja laite- sekä kemikaalitoimittajien lukumäärä on useita kymmeniä. Suurimmat yritykset, kuten esimerkiksi Hitachi Kokusai ja ASM ovat toimittaneet kumpikin jo yli sata teollisuusmittakaavan reaktoria asiakkailleen.

Markkinoiden arvo on nykyään muutama sata miljoonaa euroa, ja kasvu näyttää jatkuvan. Elektroniikkateollisuus toimii tässä veturina, sillä sen tuotteet ovat pienemässä kokoluokkaan, jossa ALD:n edut tulevat ilmeisiksi. Edellä mainittujen lukupäiden ja pienimpien transistorien valmistuksessa tarvittaville ALD-prosesseille ei ole tällä hetkellä kilpailevia tekniikoita.

Mikroelektromekaanisten eli MEMS-



ALD-prosessi kaavamaisesti esitettynä, esimerkkinä alumiinioksidikalvon valmistus. Ensimmäisessä vaiheessa piidioksidipinta aktivoidaan, jolloin sinne syntyy reaktiivisia hydroksyyliyhymiä. Tämän jälkeen pulssitetaan reaktoriin ensimmäinen prekursori eli kaasumainen alumiinitrikloridi, joka tarttuu pinnan aktiivisiin kohtiin. Huuhtelupulssilla poistetaan ylimääräiset kaasut. Toisena prekursorina pulssitetaan vettä, jolloin pinnalle muodostuu alumiinioksidikerros, jossa on myös reaktiivisia hydroksyyliyhymiä. Huuhtelupulssin jälkeen uudella kasvatussyklillä saadaan muodostumaan uusi atomikerros vanhan päälle.

laitteiden pienentyessä ALD:stä tulee käyttökelpoinen tekniikka myös tällä alueella. Yhtenä keskeisenä syynä on se, että rakenteiden pienentyessä ne muuttuvat tasomaisista kolmiulotteisiksi. Tällöin pinnoitteiden pitää pystyä seuraamaan tarkasti pinnan muotoja, ja tässä ominaisuudessa ALD on kilpailevia tekniikkoja selvästi parempi.

Tulevaisuus lupaava mutta sumea

"ALD:n tulevaisuus näyttää sikäli lupaavalta, että menetelmän käyttö maailmalla laajenee ja uusia sovelluskohteita tulee koko ajan lisää", arvioi Leskelä. "Suomen kohdalla voidaan kysyä, onko laitteiden valmistus ja myynti se ainoa mahdollinen liiketoiminta-alue. Meiltä puuttuu sellainen elektronikkateollisuus, joka eniten tulee hyötymään ALD:sta".

"Näyttää olevan vaikea löytää sellaista tuotetta, jonka valmistus olisi täysin ALD:n varassa. On kylläkin olemassa paljon tuotteita, joiden ominaisuuksia voidaan parantaa ALD:lla", pohtii Leskelä.

Tutkimuspuolella akateemista ja teollisuuden alihankintatyötä riittää uusissa prekursoreissa, pinnoitemateriaaleissa ja jopa laitekehityksessä.

"Materiaalipuolella yksi kiinnostavimmista ALD:n uusista kohteista ovat faasimuutosmateriaalit, joita voidaan käyttää muistielementeissä. Olemme mukana EU-hankkeessa, jossa asiaa tutkitaan. Jos tekniikka pystytään kaupallistamaan, merkitsee se ALD:n käytön huomattavaa laajenemista. Tosin on muistettava, että faasimuutosmuistien lisäksi on kehitteillä 5 – 10 kilpailevaa tekniikkaa, ja on mahdotonta tässä vaiheessa ennustaa mitkä niistä lopulta otetaan käyttöön", Ritala kertoo.

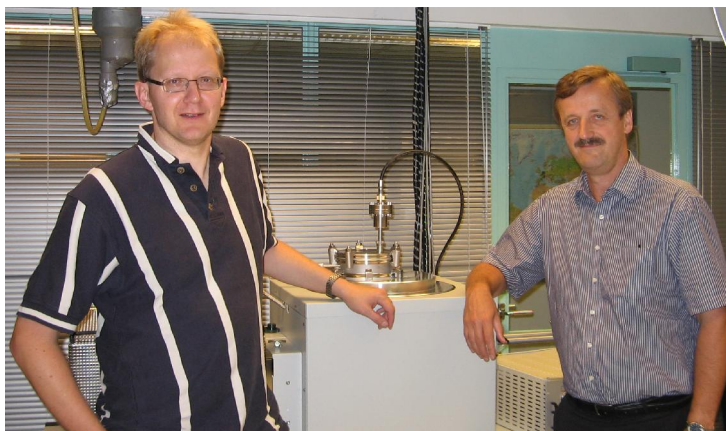
Laitekehityksessä kuuma aihe on rullalta-rullalle –reaktorin kehittäminen. Tällainen mahdollistaisi jatkuvan massatuotannon. Kehitystyössä on kuitenkin ongelmansa. "Tiedämme, että ALD:lla saadaan korkealaatuisia kalvoja paikallaan olevalle alustalle 250 – 300 asteen lämpötilassa. Rullalta-rullalle –menetelmässä sama pitäisi saavuttaa liikkuvalla alustalle 150 asteessa", selvittää Ritala.

ALD:n teollisessa soveltamisessa ja liiketoiminnassa Suomi on tipahtanut

1980-luvun monopoli asemasta mutta on edelleen tärkeä tutkimus- ja laitevalmistusmaa. Kotimainen alan tutkimus on ollut alan tienraivaaja ja on edelleen aivan maailman kärkeä. Uusia sovellusmahdollisuuksia, joita voitaisiin hyödyntää Suomessakin, avautuu kuitenkin jatkuvasti.

Yksi esimerkki on ALD:n käyttö aurinkokennoissa. Kotimainen Beneq Oy on valmistanut maailmanennätyskokoisen, $1,2 \times 1,2$ metrin kokoisia substraatteja pinnoittavan ALD-reaktorin, jota voidaan käyttää aurinkopaneelien valmistuksessa. Mikäli ennusteet ALD-markkinoiden kasvamisesta lähivuosina miljardiluokkaan pitävät paikkansa, lohjennee niistä jotain Suomeenkin.

Otsikkokuva: SEM-mikroskooppikuva sinkkioksidilla pinnoitetuista nanohuokosista.



Kuva: Jari Koponen

Helsingin yliopiston professorit Markku Leskelä (oikealla) ja Mikko Ritala ovat molemmat ALD-prosessien tutkimuksen uranuurtajia.



Kuva: Beneq Oy

Beneq Oy:n ALD-reaktorilla voidaan pinnoittaa lähes 1,5 neliömetrin substraatteja.