



## ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) CİHAZLARI VE ÇEŞİTLERİNDEKİ GELİŞMELER

Alper UĞUR<sup>\*1</sup>, Nuran AY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>İnce film kaplama, Atomik katman biriktirme (ALD), Reaktör, Akışkan yatak (AY), Toz partiküller.</i>	Malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ile elde edilen ürünlere kendi özelliklerinin yanında farklı işlevsellikler kazandırılmaktadır. Yüzey teknolojilerindeki gelişmeler yeni ürünlerin eldesini ve üretim süreçlerinin gelişmesini de sağlamaktadır. ALD yöntemi çok farklı uygulama alanlarında başarı ile uygulanma potansiyeline sahiptir. Global ALD endüstrisi market araştırmaları 2017-2025 yılları arasında yıllık %12'lik büyüme öngörmektedir. Bu makalede ince film biriktirme tekniklerinden biri olan atomik katman biriktirme (ALD) yönteminde kullanılan cihazların tarihsel gelişimi ve gelişen ALD çeşitleri incelenmiştir. Çalışma genel ALD çeşitlerinin yanında doğrudan yazmalı (Direct write) ve rulodan ruloya (Roll to roll) gibi yeni ALD çeşitleri hakkında bilgi vermektedir.

## IMPROVEMENTS OF ATOMIC LAYER DEPOSITION (ALD) DEVICES AND TYPES

Keywords	Abstract
<i>Thin film coating, Atomic layer deposition (ALD), Reactor, Fluidized bed (FB), Powder particles.</i>	The products obtained by changing the surface properties of the materials can be given different functionalities besides their own properties. Developments in surface technologies also provide the development of obtain new products and manufacturing processes. The ALD method has the potential to be successfully applied in many different application areas. The global market research on the atomic layer deposition industry estimated to annual growth of 12% from 2017 to 2025. In this paper the historical developments of devices and types used in the application of ALD method which is a types of thin film coating technique were investigated. It gives information about new ALD types like direct write and roll to roll ALD as well as general ALD approaches.

### Alıntı / Cite

Uğur A., Ay N., (2018). Atomik Katman Biriktirme (ALD) Cihazları ve Çeşitlerindeki Gelişmeler. Journal of Engineering Sciences and Design, 6(4), 590 – 605.

### Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

A, Uğur / 0000-0002-8310-8839  
N, Ay / 0000-0002-2228-9904

### Makale Süreci / Article Process

<b>Başvuru Tarihi / Submission Date</b>	08.02.2018
<b>Revizyon Tarihi / Revision Date</b>	28.05.2018
<b>Kabul Tarihi / Accepted Date</b>	04.10.2018
<b>Yayın Tarihi / Published Date</b>	10.12.2018

### 1. Giriş

Yüzey teknolojilerindeki gelişmeler yeni ürünlerin elde edilmesini ve üretim süreçlerinin gelişmesini, yığın özellikleri değiştirilmeden malzemelere ilave özellikler kazandırılmasını sağlamaktadır. Geliştirilen malzemenin uygulama alanına bağlı olarak birçok özelliği bir arada bulundurması istenmektedir. Yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi bu

anlamda önem taşımaktadır. Malzemelerin yüzeyleri farklı yöntemlerle modifiye edilerek, optimum özelliklerin (fiziksel, mekanik, kimyasal, metalurjik, biyolojik, manyetik ve elektriksel) elde edilmesine çalışılmaktadır. Yüzeyde yeni bir tabaka oluşturmak üzere termal püskürtme, çözeltiye daldırma, elektrolitik, elektroliz, elektroforetik kaplamalar ile kimyasal (CVD) ve fiziksel (PVD) buhar biriktirme ya

\* İlgili yazar / Corresponding author: [augur@anadolu.edu.tr](mailto:augur@anadolu.edu.tr)

da atomik katman biriktirme (ALD) gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır.

ALD yöntemi kaplanan malzemenin kaplanılacak malzeme üzerinde kendi kendini sınırlayıcı bir şekilde yüzey reaksiyonlarıyla büyüdüğü, reaktanların periyodik çevrimlerle dozalandığı, reaktanlar arasında gaz fazında reaksiyonların engellendiği, geniş alanlarda uniform, konformal film kalınlıklarının ultra ince seviyelerinde kontrollü olarak sağlanabildiği ince film biriktirme yöntemlerinden birisidir (George, 2010; George vd., 1996; Goldstein vd., 2008; Hakim vd., 2005; Jang ve Kim, 2016; Kim, 2011; King vd., 2012; Putkonen ve Niinistö, 2005; Vandalon ve Kessels, 2016). ALD zor geometrik formlarda dahil (Pinna ve Knez, 2012) kontrollü, konformal (her partikülün eşit miktarda kaplama aldığı aynı zamanda üniform bir ince film biriktirme yeteneği konformallık olarak tanımlanmaktadır (Ma vd., 2015; McCormick, 2007)) homojen filmlerin üretilmesinde yüksek bir potansiyele sahip bir yöntem olarak çeşitli uygulamalarda ön plana çıkmaktadır (George, 2010; Leskela ve Ritala, 2003). SiO<sub>2</sub> kaplamalara alternatif yüksek dielektrik dayanımlı oksitlere olan ihtiyaç ALD yöntemine ilginin artmasına neden olmuştur (Kääriäinen vd., 2013). ALD tekniği ile mikroelektronik endüstrisinde üretilen parçalarda boyut küçülmesi sağlamaktadır (Puurunen, 2014). ALD tekniği özellikle yarı iletken endüstrisinde tranzistör, hafıza çipleri, disk okuma-yazma kafaları, elektrolüminesans görüntülerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Paranjpe vd., 2001; Ritala ve Niinistö, 2009). Diğer uygulamalarda ise; fotovoltajik, enerji depolama üniteleri (Johnson vd., 2014), güneş hücreleri (Van Delft vd., 2012), batarya üretiminde (Jung vd., 2010), optik, oksidasyona karşı bariyer ve sensörlerde gaz bariyeri oluşturmak üzere (Valdesueiro vd., 2015) kullanılmıştır. Ayrıca paketlemede difüzyon bariyeri ve anti korozyon kaplamaların oluşturulmasında, biyomalzemelerde de (Bishal vd., 2015) ALD çalışmaları yapılmaya devam etmektedir (Knez vd., 2006; Pinna ve Knez, 2012).

Geçmişten günümüze gelindiğinde endüstrinin ihtiyaçları ve devam eden araştırmalar neticesinde hem kullanılan malzemeler, reaktanlar (Miikkulainen vd., 2013) hem de ALD reaktörleri çeşitlilik göstermektedir. Örneğin üzerinde biriktirme yapılan düz altlıklardan, yüksek yüzey alanlı nano tozlara, esnek altlıklara, kesikli reaktan beslemelerinden sürekli beslemeye, operasyon şartları olarak vakum şartlarından atmosferik basınca, metal oksitlerin biriktirilmesinden metallere/polimerler (ALD işleminin polimer yüzeyine uygulanması ile ilgili ilk çalışma B. Z. Motsenat vd., tarafından 1984 yılında titanyum tetraklorür ile polyamid yüzeyindeki hidroksil gruplarının oluşumu ve tepkimelerinin incelendiği çalışmadır (Ahvenniemi vd., 2017)) ve devamında da biyomalzemeler üzerine ALD çalışmaları gelişme göstermiştir. Ayrıca iki boyutlu büyütme mekanizmalarından adasal büyütmele,

termal ALD'den plazma ile geliştirilmiş ALD'ye (PEALD) ve reaktan besleme sürelerinde 1 sn'nin altındaki mertebelerden daha uzun sürelerde reaktan kullanılan ALD işlemlerine doğru gelişmeler ALD'nin farklı reaktör tasarımları ile farklı uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır (Bui vd., 2017).

Bu derleme makalesinde ALD yönteminin tarihsel olarak nasıl bir gelişme gösterdiği bu bağlamda gelişen reaktör tasarımları ve ALD çeşitleri incelenmiştir. 2016 yılında 1,09 milyar \$ olan global ALD endüstrisi market değerinin 2017-2025 yılları arasında yıllık büyüme oranı %12 ile 2025 yılında 3,01 milyar \$ olması beklenmektedir (Grandviewresearch.com, 2017). Çalışmanın amacı; mikroelektronik, güneş aygıtları, medikal ekipmanlar (Narayan vd., 2010) sektöründe hızla büyüyen dizüstü bilgisayar, akıllı telefonlar gibi tüketici elektroniği cihazları, bükülebilir ekranlar, doku mühendisliği, implant (Solovyev vd., 2013) gibi çok farklı alanlarda ultra ince nm seviyelerinde istenen kalınlıkların kontrollü sağlanması ile geniş uygulanma olasılığı olan ALD yönteminin malzemelerden farklı özelliklerin eldesinde yüksek bir potansiyele sahip olduğunu vurgulamaktır. ALD reaktör tasarımları ve tarihsel gelişimi dikkate alındığında, nano partiküllerin ve hızlı, yüksek miktarlarda üretim için gelişen çoklu waferların kaplanabildiği veya doğrudan yazmalı, rulodan ruloya ALD çeşitleri de ALD sektöründen beklenen büyüme oranlarını doğrular nitelikte gelişme göstermektedir.

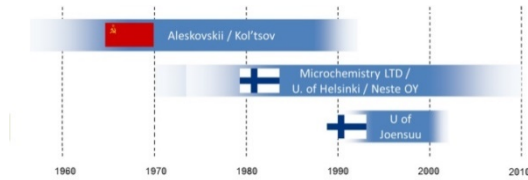
## 2. ALD Yönteminin Tarihsesi

1960 yılı öncelerinde Rusya'da ve 1970'lerde Finlandiya'daki çalışmalar ALD yönteminin tarihsel gelişiminde temel teşkil etmektedir (Şekil 1). İlerleyen yıllarda uygulama alanlarına göre kullanılan cihazlar ve malzemeler hızlı bir gelişme göstermiştir.

Rusya'da moleküler katmanlama (ML) adı altında bilinmekte olan ALD ile ilgili ilk çalışma 1952'de yayınlanan Prof. V.B. Aleskovski'ye ait doktora tezidir. ML yöntemi ile yüzeyde ardışık, iki aşamalı adsorpsiyon-reaksiyon prosesi kullanılarak, partikül yüzeyinde teorik olarak atomik tek katmanların oluşturulabileceğini açıklanmıştır. 1960'larda Rus araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda 10-1000 µm arasındaki partiküllerin mika, kuvars ve aerosil, silika jel gibi nano toz aglomeralar üzerinde ALD yapılabileceği ileri sürülmüştür. 1979'da Yakovlev ise ilk olarak akışkan yatak (AY) reaktörlerin ALD işlemi performansını artırıcı olarak (Silika jel üzerinde vanadyum oksit biriktirilmesinde (Van Ommen vd., 2015)) kullanılabileceğini ifade etmiştir (Delft-imp.nl, 2015; Parsons vd., 2013).

Finlandiya'da ise 1970'lerde başlayan ALD uygulamaları düz yüzeyli ekranlarda görüntüleme ve bilgisayar çipleri üzerine olmuştur. Suntola ve Antson 1970'lerde düz panel görüntülemelerinde gelişmiş ince film ve yapıların üretimine olan ihtiyacın

sonucunda 1974 Ağustos/Eylül'de yapılan 1977'de patentini aldıkları cam üzerinde ZnS büyütülmesi çalışmasında kullandıkları yeni ince film biriktirme yöntemini "bir altlık üzerinde başka bir kristal katman oluşturma, atomic layer epitaxy (ALE)" olarak tanımlamışlardır (George, 2010; Parsons vd., 2013; Pinna ve Knez, 2012; Puurunen, 2014). ALD yönteminin nano elektronik, fotovoltaikler ve esnek elektronikte uygulama alanı bulmasında maliyet düşürme ana amacıyla yüksek verim, boyut küçültme ve farklı altlık malzemelerinin kullanımı ilgi çekmiştir (Kessels ve Putkonen, 2011). Yarı iletken endüstrisinde CVD yöntemiyle üretilen silikon filmlere alternatif yüksek dielektrik dayanımlı oksitlere olan ihtiyaç, reaktif gaz reaktan ile reaksiyonlarla düşük sıcaklıklarda homojen kalınlıkların geliştirilmesine olanak sağlayan ALD yönteminin gelişim yol haritasını belirlemiştir. ALD, CVD metodu grubuna ait olarak ilk başlarda tek katlı oksit dielektrikler sonrasında çok katlı oksitler nanolaminat (ATO) izolatör üretimi, yüksek güçlü lazer ışını ile füzyon enerjisi üretimi çalışmasında  $Al_2O_3$  /  $TiO_2$  yansıtma engelleyici kaplamasında kullanılarak geliştirilmiştir. 1980'nin ortalarında grup III-V malzemelerine odaklanarak yarı iletken uygulamalarında laboratuvar çalışmaları Japonya'da ve Amerika'da üniversite grupları tarafından da devam etmiştir (Kääriäinen vd., 2013; Leskela ve Ritala, 2003; Puurunen, 2014; Suntola, 2004). 1990-2000 yılları arasında Joensuu Üniversitesinde, akışkan yataкта rutheniyum, molybdenum, tungsten (Suvanto ve Pakkanen, 1998) ve kobalt katalizörler üretilmiştir. 2000'li yıllara kadar AY'da kesikli ALD adımları besleme, boşaltma yapılırken ilerleyen yıllarda sürekli tipe geçilmiştir (Delft-imp.nl, 2015).



**Şekil 1.** ALD yönteminin tarihsel gelişimi (Delft-imp.nl, 2015).

## 2.1. ALD Cihazlarındaki Gelişmeler

Rusya'da teorik ve uygulamalı kimya, katıların kimyasal dönüşümü konularında çalışmakta olan Prof. V.B. Aleskovskii katı, önceden belirlenmiş, kompozisyon ve yapıyla sağlam bir yapı oluşturabilir mi? sorusuna cevap aramaktaydı. Bu yönde katı yüzeylerinde kimyasal dönüşüm konularını araştırmıştır. 1952'de doktora tezinde geliştirdiği hipoteze göre herhangi bir katının kimyasal yapısı çekirdek ve çekirdeğin etrafındaki fonksiyonel gruplar ve arasındaki bağları kimyasal model olarak göstererek, formülize etmiştir. Bu yaklaşımla, katılardaki kimyasal dönüşüm için iki seçenek vardır. Birincisi katı bir matrisin yüzeyindeki yüzey fonksiyonel gruplarının değiştirilmesidir (bu

seçenekte çekirdek atomlar etkilenmez). İkincisi ise çekirdek atomların değiştirilmesidir. Aleskovskii malzemelerin kimyasal olarak diziler oluşturmada kullanılan yöntemi "moleküler katmanlama (ML)" olarak ifade etmiştir. Çalışmalarında ML yönteminde teknolojik ekipman dizaynı üzerine üç ana araştırma alanını konu edinmiştir. 1) Çoğunlukla yüksek poroz, yüksek yüzey alanlı ve yüksek yüzey hacim oranlı çözülen malzemeler (organik ve inorganik dolgu malzemeleri, poroz sorbentler, pigmentler, heterojen katalizörler için altlıklar, seramik sentezi için tozlar, fiberler) için atmosferik basınçta biriktirme için akış teknolojisi. 2) Makro ve nano ince filmler, yarı iletken malzemeler, optoelektronik v.b. uygulamaları için yüzey alan oranlarına büyük hacimli altlık oluşturulması süreçlerindeki vakum teknolojileri. 3) Bütünleşik vakum akışlı (flow-vacuum) teknolojiler'dir. Çeşitli yüzeylerdeki (partiküller, eyaflar, plakalar, dielektrik ürünler, yarı iletkenler, metaller, cam, polimerler, vb.) Belirli bir dizi katmanlar halinde ML ile ince filmlerin (oksitler, nitrürler, karbon, sülfürler, metaller) oluşturulması için her durumda gerekli olan fiziko-kimyasal basamaklar aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Malygin vd., 2015).

a) Fonksiyonel grupların arzu edilen kompozisyonunu ve yerini oluşturmak için matris yüzey hazırlığı yapılması. Bu, ısıl işlem veya çözelti veya gaz fazlı kimyasal işlem, plazma, UV ışınlanması, lazer ışınımı gibi diğer fiziksel ve kimyasal işlemlerle yapılabilmektedir.

b) Kimyasal reaksiyonlar. Kullanılan düşük molekül ağırlıklı (yüksek buhar basınçlı) reaktanların yüzey fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girmesi.

c) Kimyasal reaksiyonlar sonucunda reaksiyona girmemiş reaktifler ve gaz halindeki reaksiyon ürünleri, bir sonraki gaz-fazlı reaktanın beslenmesinden önce bertaraf edilmesi.

1952-1963 yılları arasında Rus dergilerinde ML üzerine herhangi bir bilimsel yayın olmamıştır. 1963'de Kol'tsov tez çalışmasında karbon tetraklorür ( $CCl_4$ ) silika jel ile etkileşimini konu edinmiştir. 1965'de fonksiyonel grup reaksiyonlarının bazı karakteristikleri üzerine Leningrad'daki konferansta ilk olarak Aleskovskii ve Kol'tsov tarafından ML ismi kullanılmıştır (Aarik vd., 2014). 1965'de "IR spektroskopisi ile hidratlanmış silis ve metal iyonları arasındaki reaksiyon ürünlerinin incelenmesi" başlıklı tez çalışmasını yapan G. N. Kuznetsova ve 1969'da "Bazı klorürlerin silika jel ile etkileşiminde moleküler katmanlama reaksiyonları" başlıklı tez çalışmasını yapan A. N. Volkova silisyum, fosfor, germanyum, titanyum oksitlerin silika jel yüzeyinde ML katmanlarının sentezlenmesi prensiplerini düzenlemişlerdir (Malygin vd., 2015).

1967'de Shevjakov vd., birbirinden ayrı, fiziksel adsorpsiyon bulunmayan, doymuş kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarını içeren ve inert gaz eşliğinde yapılan reaksiyon sonucu oluşan istenmeyen ürünlerin ortamdan boşaltıldığı basit anlamda ALD işleminin pratik adımlarını tanımlamıştır. Bu şekilde

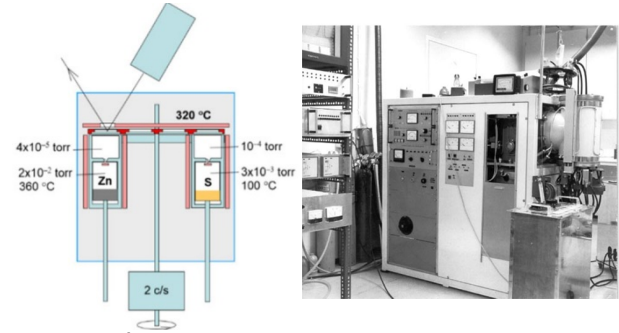
yapılan uygulamada silika jel  $TiCl_4$  ve  $H_2O$  veya  $GeCl_4$  ve  $H_2O$  maruz bırakma, boşaltma, hidroliz ve kurutma adımlarından oluşan çevrimlere tabi tutularak oluşturulan ince filmlerde  $TiO_2$  ve  $GeO_2$ 'ye ait pikler IR spektrumlarında elde edilmiştir. 1969'da Kol'tsov metal klorürler ve hidroksillenmiş silika jel ML reaksiyonlarının kimyası üzerine; metal-oksijen bağlarının oluşumu, yan ürün  $HCl$  oluşumu, yüzeyin su buharı ile tekrar hidroksile edilmesi olasılığını ayrıca, dar gözeneklerde  $-OH$  gruplarına erişilemezliğini incelemiştir. 1970'de Sveshnikova vd., tek kristal Si (111) yüzeyinde  $TiCl_4$  and  $H_2O$  reaktanları kullanarak  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $2\text{-}2,5\text{ nm}$  kalınlığında çok kristalli  $TiO_2$  kalınlığını elde etmiştir (Ahvenniemi vd., 2017).

1971'de Kol'tsov doktora tezinde yüzey modifikasyon tekniği olarak ML metodu prensiplerini formülize ederek ML yönteminin ilkelerini sınıflandırmıştır. Buna göre altlık ya da çekirdek yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla, belirli bir sırayı takip ederek; düşük moleküler ağırlıklı maddelerin bir parçası olan yapısal birimler (kimyasal olarak bağlanabilen atom veya atom grupları içeren) ile reaksiyona girerek ikinci düşük moleküler maddeyle tepkimeye girecek şekilde alt tabaka oluşturacak ve sürecin her bir aşamasında yeni yapısal birimler adım adım yeni bir katı hal, katman oluşturacaktır (Drozd, 2016). Kol'tsov geliştirdiği ilk akış tipli, kuvars kolon moleküler katmanlama deney düzeneğinde atmosferik basınç altında farklı reaktanlar ile silika yüzey gruplarını ( $-OH$ ) reaksiyona sokarak silika jel modifikasyonunu gerçekleştirmiş ve ilgili yeni yöntemin kauçuk dolgusu, seçici emici maddeler ve katalizör üretiminde kullanılabileceğini belirtmiştir (Malygin vd., 2015).

1975'de Bulgar K.P. Petrov vd. moleküler tabakalaşma reaksiyonlarının sonucu olarak oluşan tek katmanlı kaplamaların yoğunluğu üzerine İki boyutlu model çalışması yapmışlardır (Ahvenniemi vd., 2017). Doktora tezinde ayrıca ML reaksiyonlarının sonucu oluşan yüzey büyüme tiplerini; homojen, homojen değişmeli ve engellenmiş olarak üç farklı şekilde sınıflandırmıştır (Malygin vd., 2015). 1975'de V. E. Drozd tarafından ilk olarak manuel kontrollü (ince silikon yüzeyinde film kalınlığını görüntüleyen sistemli) elipsometre ile peltier elementini birleştirildiği ML reaktörü, 1977'de otomatik analog kontrol sistemli ML reaktörü yapılmıştır (Drozd, 2016; Malygin vd., 2015).

1970'in ortalarında; Finlandiya'da ALD yöntemi, Dr. Tuomo Suntola vd., tarafından ince film elektrolüminesans (TFEL) ekran görüntülerinde yüksek kalitede ince filmlerin eldesi için kullanılmıştır. Bu zamanlarda yöntemin adı ALE olarak isimlendirilmiştir. Reaktan olarak kullanılan saf elementlerle (İlk araştırma Zn ve S elementleri ile ZnS büyütülmesi üzerine yapılmıştır) bileşik ince filmlerin üretimi döner altlıklı reaktörde cam altlık üzerine yapılmıştır. İnce film bileşikler üretim için ilgili metodun 29 Kasım 1974'de patent başvurusu yapılmış ve 15 Kasım 1977'de (Rusya'da 28 Şubat

1981'de yayınlanan) patenti alınmıştır (T Suntola ve Antson, 1977) (Şekil 2) (Parsons vd., 2013). İlgili ekipman hibrit ALE-PVD sistemi olarak sınıflandırılmaktadır. Reaktörde  $10^{-6}$  Torr operasyon basıncında vakum hücre içinde Zn ve S elementleri ısıtılarak buhar basınçlarına ulaşması sağlanmıştır. Reaktör penceresinden cam altlık yüzeyinde değişen biriktirme kalınlıklarına göre optik olarak renk değişimleri incelenmiştir.  $12''$  T şekilli hücresi olan döner reaktör 2 çevrim/sn hızıyla dönmektedir (Şekil 2) (Puurunen, 2014).

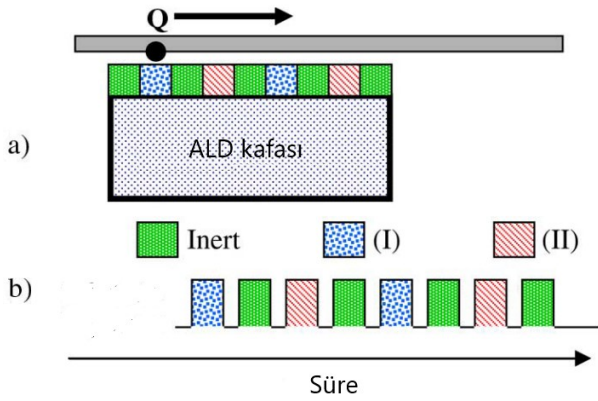


**Şekil 2.** İlk reaktör konfigürasyonu ve görüntüsü (Puurunen, 2014)

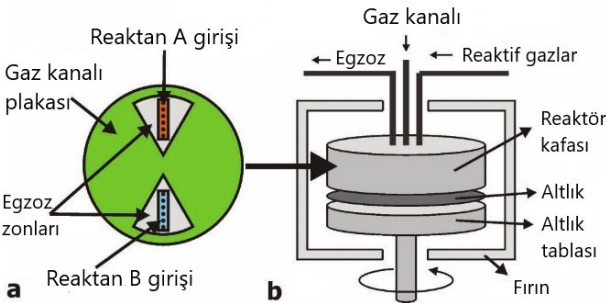
Suntola ve Antson'un 1977'de patentini aldıkları reaktörde reaktör ile altlık arası mesafe uzun olduğundan çapraz reaksiyonların engellenmesinde sorunlar yaşanmıştır. Bir gaz kanalı, yatağı kullanıldığında reaktör ve altlık arasındaki mesafe en aza indirilebilir ve birkaç on mikron ölçülerinde çok doğru ve kontrol edilebilir hale getirilebilir (Poodt vd., 2010). Ayrılmış gaz kanalları, yataklarının kullanılmasında reaksiyon bölgelerini tamamen kapatmaları ve reaktörü ortamdaki tamamen bağımsız hale getirmeleri ve böylece reaktörün pahalı vakum ekipmanları olmadan, atmosferik basınç koşullarında çalıştırılabilmesine imkan tanımıştır (Van Ommen vd., 2015). Suntola ve Antson bileşik ince filmlerin performansını arttırmak üzere geliştirdikleri ve 1983'de patentini aldıkları aparat ile; inert gazın kalkan vazifesi görmesiyle, altlık üzerinde ayrı ayrı tekrarlanabilir yüzey reaksiyonlarına imkan veren mekansal ALD konseptini tanımlamışlardır. Bu patentte 1977'de element olarak kullanılan reaktanların yerine moleküler reaktanlar kullanılmıştır. (Suntola vd., 1983). Gaz kalkanı olarak işlev gören gaz yataklarını içeren enlemesine mekansal ALD kafası patentini Eastman Kodak (Rochester, USA) firması 2009'da almıştır (Levy vd., 2009). Bu tasarım ile ilgili ilk yayın Eastman Kodak firması çalışanları Levy vd., aittir (Poodt vd., 2012). Levy vd., organik ışık yayan diyotlar, organik fotovoltaik hücreler ve yüksek performanslı paketleme folyoları gibi esnek alt tabakaların kaplanması için mekansal ALD'nin uygun bir yöntem olduğunu belirtmiştir. Havaya açık ortamda ALD biriktirme sisteminde çoklu katmanların oluşturulduğu ince film transistör (TFT) uygulamasında; hareketli altlık kullanılarak Şekil 3'de Q noktasından başlayarak I, II ile gösterilen reaktanlar



beslenilerek, ALD kafasının 148 titreşim yapmasıyla 592 ALD çevrimi ile 5 dak'dan daha az bir sürede krom altlık üzerine 500 Å  $Al_2O_3$  ve 44 titreşim yapmasıyla 176 ALD çevrimi ile de  $Al_2O_3$  üzerine 300 Å  $ZnO$  biriktirilmiştir (Levy vd., 2009). ASM International'ın yan firması Levitech'in geliştirdiği "Levitrac" yüksek verimli ALD sisteminde (genellikle 156 x 156 mm<sup>2</sup> boyutlarında waferlar) lineer olarak kaplama zonları (besleme, boşaltma girişlerini içeren) aralarında özel bir vana ile basınç etkisiyle yüzdürülerek (özellikle PV modül üretimleri için toplam sistem uzunluğu 10 m'ye kadar) tek taraflı olarak yüzey kaplanabilmektedir (Kessels ve Putkonen, 2011; Poodt vd., 2012). Hollanda Uygulamalı Bilimsel Araştırma Organizasyonu (TNO) çapı 150-200 mm olan döner altlıklı, sabit enjektör kafalı 400 °C'ye kadar ısıtılabilen prototipi ALD reaktörünü geliştirmiştir. TNO'dan Poodt vd., alümina biriktirmede altlığın sabit bir disk halinde olduğu mekânsal ALD reaktörünü (Şekil 4) kullanarak; 150 mm çapında silisyum wafer üzerinde 200 °C'de 1000 çevrimde, devir sayısı 600 rpm'de, 100 nm kalınlığında (GPC: 0,12 nm/çevrim)  $Al_2O_3$  katman biriktirmesini 1,2 nm/s hızında yapmışlardır (Poodt vd., 2010).



**Şekil 3.** a. S-ALD kaplama kafasının altlıkla etkileşimi'nin şematik gösterimi b. Q noktasından başlayarak inert gaz ve I, II reaktanlarının besleme sıraları gösterimi (Levy vd., 2009).



**Şekil 4.** Mekânsal ALD reaktörü konsepti a. reaktör kafasının alttan görünüşü, b. şematik gösterimi (Poodt vd., 2012; Poodt vd., 2010)

1978'de ALE tekniğiyle ekran üretme projesi (ALE-EL projesi) Lohja Oy firmasına satılmıştır. Lohja Oy ALE tekniğinde yüksek vakuma alternatif olarak

kullanılabilecek, uçucu reaktanların kesikli olarak beslenebileceği, akış tipli reaktörler üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmıştır. 1978'de sıcak duvarlı akış tipli, cam tüp ALD reaktöründe  $ZnCl_2/H_2S$  prosesi Sven Lindfors tarafından başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu reaktör tasarımı, günümüzde çalışan sıcak duvarlı viskoz akışlı reaktörlerin çoğunun öncüsü niteliğindedir (Puurunen, 2014). 1980'lerde buhar basınçlarında reaktanların kaynak ve reaksiyon hücresi arasında inert gaz akışını kontrol eden çok hızlı açma-kapama yapan valfler ALD cihazlarında kullanılmaya başlanmıştır (Pinna ve Knez, 2012). Gaz akışının eşzamanlı olarak modüle edildiği akış ve boşaltma işlemlerinin yapıldığı SMFD (synchronously modulated flow and draw) reaktörlerin ALD çevrim süreleri 1 sn'nin altındaki sistemler için uygun olduğu belirtilmektedir (George, 2010). ALD adımlarında (ardışık sıralı besleme ve boşaltma) olası basınç değişimlerini azaltan akışkanlaşma rejiminde homojenlik sağlanması açısından da valflerin kullanılması amaçlanmıştır. Daha sonra, tek oksitli dielektriklerin yerini alüminyum-titanyum oksit nanolaminat (ATO) gibi çok katmanlı oksitler almıştır. (Puurunen, 2014). 1985'de Plannar P1000 reaktörü, TFEL görüntüleri üretiminde önceleri ismi Planar International olan günümüzde Beneq adını alan Lohja Oy tarafından kullanılmıştır (Parsons vd., 2013). ALE işlemiyle üretilen EL görüntülerinin ilk uygulaması 1983'den 1998'e kadar Helsinki havalanında uçuş bilgilerinin gösteriminde kullanılmıştır (George, 2010).

1980'lerin başında ML yönteminin ince çoklu katman, süper-kafes yapılarının örneğin  $ZnS-CdSe$  büyümek için uygun olduğu ifade edilmiştir (Drozd, 2016). 1980'lerde V.P.Tolstoy ve S.N.Gruzinov, büyük boy altlıklar üzerinde ML işlemi için bir reaktör icat ederek, bu reaktörü test etmişlerdir (Şekil 5). İç içe geçmiş borulardan oluşan (boru içinde boru) Tolstoy reaktöründe ML katmanları, altlık yüzeyi boyunca belirli bir hızda ve altlık arasında belli bir mesafede hareket eden nozul ile yapılmıştır. Altlık kapalı bir reaktör haznesi içine yerleştirilmediğinden altlık boyutlarında bir ölçü sınırlaması yoktur. Patentte altlık olarak 2500x1000x10 mm boyutlarında cam plaka örnek gösterilmiştir. (Malygin vd., 2015). 1981'de Kol'tsov vd., Silikon yüzeyinde titanyum oksit katman sentezi çalışmasında elektrik alanın ML kaplama işleminde büyümeyi yönlendirmesine etkisini incelemişlerdir. 1982'de V. F. Dergachev vd., toz kaplamalar için, çok seçenekli otomatik ML akışkan yatak reaktörünü test ederek, geliştirmiş ve bu reaktörü üretmişlerdir. Reaktör silika jel yüzeyinde vanadyum oksit sentezinde kullanılmış ve endüstride IVS-1 adı ile isimlendirilen yüksek hassasiyetli gaz faz nem indikatörü üretilmiştir (Şekil 5) (Malygin vd., 2015).

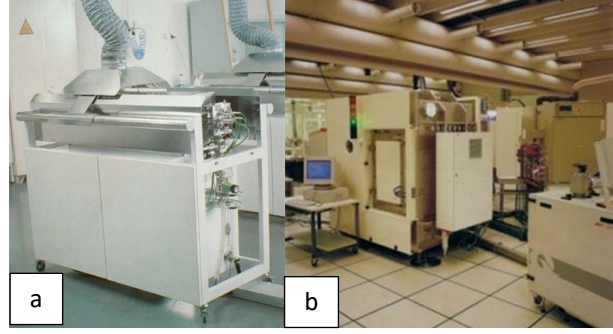


**Şekil 5.** Pilot ölçekli yüksek hassasiyetli gaz faz nem indikatörü üretimi için kullanılan ML reaktörü (Malygin vd., 2015)

1985'de Nishizawa vd.,  $AsH_3$  ve  $Ga(CH_3)_3$  beslemeleri ile ısıtılmış GaAs altlığı üzerine  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  Pa basınçlarında GaAs büyütülmesi çalışmalarında kullandıkları tekniği moleküler katman epitaksisi (molecular layer epitaxy, MBE) olarak ifade etmişlerdir. Suntola'nın işaret ettiği "ALE'de spesifik atomik elementler; MBE'de ise element içeren gaz molekülleri kullanılır" tanımlamasına karşın Nishizawa iki yöntemin de aynı teknik olduğunu belirtmiştir (Ahvenniemi vd., 2017).

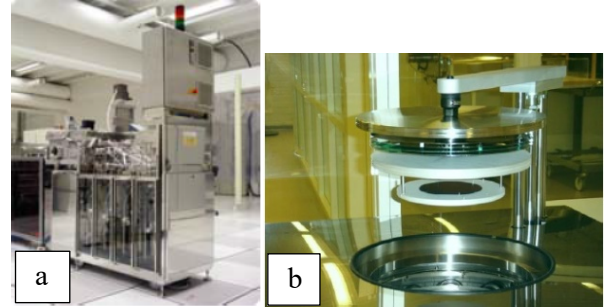
Finlandiya'da 1980 yılı ortalarında, ulusal yağ firması Neste Oy, yenilenebilir enerji çözümleri üzerine çalışacak olan Neste ileri güç sistemleri kurumsal girişim birimi (Neste advanced power systems) NAPS'i kurarak Fransa'da amorf silikon (a-Si) temelli güneş panelleri üretim fabrikasını açmış ancak 1997'de farklı üretim teknolojilerinin daha verimli panel üretmesi nedeni ile a-Si teknolojisinden çekilmiştir. 1987'de Tuomo Suntola'ya, ALE tabanlı solar panellerin geliştirilmesi için Neste'nin yan kuruluşu olarak Microchemistry Ltd'yi kurma şansı teklif edilmiştir (Puurunen, 2014). 1988'de Finlandiya'da tek ALE reaktör üreticisi olan, heterojen katalizörler, gelişmiş yüzey kimyası üzerine çalışmalarını yürüten Microchemistry Ltd. Şti. tarafından; Suntola ve Lindfors'un dizayn ettiği ilk ticari ALD reaktörü F-120 (Şekil 6.a) üretilmiştir. Reaktör hızlı çevrimlere imkan veren dar bir kanalda reaktör duvarı ve altlığından oluşmaktadır. Bu reaktör ticari olarak fotovoltaik uygulamalarında (CdTe güneş hücresi) kullanılmıştır. ALD yönteminin başarı ile uygulanmasında çapraz akışlı, inert taşıyıcı gazın kullanıldığı bu reaktörün kullanılması anahtar görevi görmüştür (Parsons vd., 2013). Sonrasında 450 mm x 450 mm boyutlu silisyum ve cam altlıklar için bilgisayar kontrollü olarak çalışan F-450 reaktörü daha sonra da F-1000 reaktörü (Şekil 6.b) Microchemistry Ltd. tarafından üretilmiştir (George, 2010; Puurunen, 2014; Suntola, 2004). F-450'de üretilen konformal  $Al_2O_3$  filmleri 1994'de Boston'da

yıllık ALE toplantısında Suntola tarafından sunulmuştur (Puurunen, 2014).



**Şekil 6.** a. F-120, b. F-1000 reaktörü (Puurunen, 2014)

1990'ın ortalarında yarı iletken üreticileri ve üniversite grupları analog ve digital devrelerde sık kullanılan metal oksit yarı iletken alan etkili transistör (MOSFED) yapılarında ve dinamik rastgele erişim belleği (DRAM) için engelleyici siper kapasitör üretiminde yarı iletken cihazlarda kullanılan yüksek dielektrik sabitli (k) (Ghiraldelli vd., 2008; Groner vd., 2002; Higashi ve Fleming, 1989; Weckman ve Laasonen, 2015) difüzyon bariyeri, pasifleştirici katmanlar üretmeye başlamışlardır (George, 2010; Leskela ve Ritala, 2003; Philip, 2011; Pinna ve Knez, 2012). 2000'li yıllara gelindiğinde reaktör üreticileri sayısı artış göstermiştir. ASM firması tarafından wafer küme aracı reaktörü, 2004 yılında Picosun tarafından R-1 reaktörü üretilmiştir (Şekil 7) (Suntola, 2004). 2000'li yıllara kadar dünyada yaygın olarak olmasa da ALE (Atomic layer epitaxy) olarak isimlendirilen metod için son 20 yıldır ALD terimi kabul edilmektedir (Pinna ve Knez, 2012).



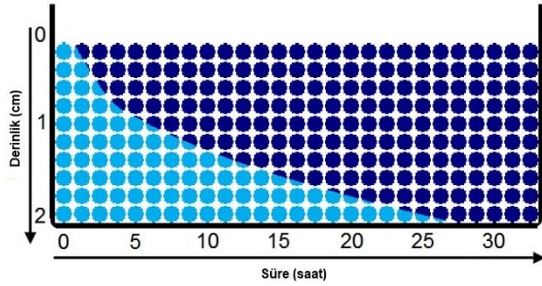
**Şekil 7.** a. ASM firması'nın ürettiği reaktör b. Picosun firması ALD R-1 çalışma istasyonu (Suntola, 2004)

ALD yönteminin toz partiküller üzerinde kullanılması 1972 yılından itibaren katalizör uygulamaları ile başlamıştır. Rusya'da A. N. Volkova vd., silika jel yüzeyinde Cr(III) ve P(V) oksit tabakaları sentezleme metodu için 5 Nisan 1974'de patent almışlardır (Ahvenniemi vd., 2017). 1992 yılında Finlandiya'da Suntola vd., yüksek poröz yüzeyli  $SiO_2$  ve  $Al_2O_3$  tozlarını akış tipli ALD reaktörde partiküllerin sabit olduğu durumda kaplamışlardır (Longrie, 2013). 1994'de Lindblad vd., alümina üzerine Ni ( $Ni/Al_2O_3$ ) (Lindblad vd., 1994), 1996'dan itibaren Krause  $SiO_2$  ve  $Al_2O_3$  tozlarının üzerine akış tipli reaktörde çeşitli metaller Co, Cr, Ir, Ni, Pd, Pt, Ru ve Ti kaplamışlardır

(Longrie vd., 2014). 1997'de yine Lindblad vd., SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarının üzerine Ti ve Zr (Lindblad vd., 1997) kaplaması ve 1998'de Backman vd., silika üzerine Co (Co/SiO<sub>2</sub>) (Backman vd., 1998) kaplaması uygulamaları ile katalizör malzemesi üretmişlerdir.

Toz partiküllerin ALD yöntemiyle biriktirme işlemleri farklı yollarla yapılmaktadır. Bunlar 1. Hareketsiz statik konumda, 2. Akışkan yatakta akışkanlaşan (Gaz eşliğinde akışkanlaştırılan) partiküllerin aglomerasyonunu engellemek üzere mekanik titreşimli (Wank vd., 2004), karıştırıcı (Kilbury vd., 2012; King vd., 2007), 3. Döner reaktörde çalkalanan 4. Pnömatik olarak taşınma şeklindedir.

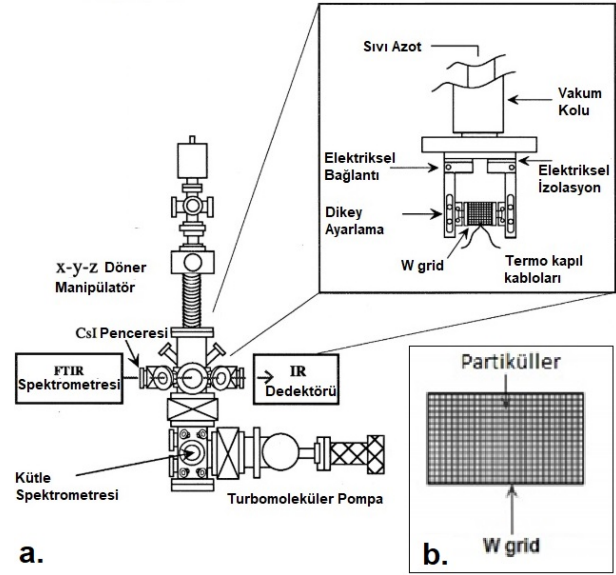
Şekil 8'de görülen 2 cm x 5 cm boyutlarında dikdörtgen metal pota içinde statik tozların kaplanmasında; düşük miktarda malzeme beslemelerinde reaktan gaz ile yeterli etkileşim gerçekleşerek kaplama gerçekleştirilirken, kaplanacak malzeme miktarı arttırıldığında pota altında kalan partiküllerin kaplanmadığı görülmüştür. Yüzeyi kaplanacak partiküllerin tane boyut dağılımına göre, yüzey alanı diğer taraftan kullanılan reaktanların ve reaktör haznesinin basınç farkı dikkate alındığında Şekil 9'da dairesel şekil ile gösterilen tüm partiküllerin kaplanması (koyu renk kaplanmış tanecikleri simgelemektedir) için uzun sürelere ihtiyaç duyulmaktadır (Longrie, 2013). Uygulamada ALD işlemi ile ZnO tozları (mikron boyutlu) 300 °C işlem sıcaklığı, 120 sn reaktan besleme süresi ve 150 çevrim şartlarında platin ile kaplanmış ancak pota altında yine de kaplanmayan ZnO partiküllerinin kaldığı belirlenmiştir (Longrie vd., 2014).



**Şekil 8.** Statik partiküllerin süreye bağlı olarak kaplama performansındaki değişimin şematik gösterimi (Longrie, 2013)

1999 yılında patent başvurusu yapılan (George vd., 1999), ALD yöntemiyle BN partikülleri üzerine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biriktirilmesi üzerine raporlanan ilk araştırmada (Weimer, 2004); Statik partiküllerin ALD tekniği ile kaplanmasında Ferguson vd., farklı olarak toz partikülleri 2 cm x 3 cm boyutlarında 0,0508 mm kalınlığında tungsten (W) grid (Şekil 9.b) üzerinde paslanmaz çelik kalıpta preslemiştir. Bu şekilde sabit bir altlık oluşturularak akışa dik pozisyonda ALD hücresine kaplanacak malzeme yerleştirilmiştir. Termo kapılar yardımıyla kaplanacak malzeme ısıtılmaktadır. Turbo moleküler pompalı, IR dedektörü monte edilmiş vakum hücreli cihaz Şekil 9.a'dadır. 450 K işlem sıcaklığında elde edilen çevrim başına büyüme

1,8 Å/çevrim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeriyle tipik 1,1 Å/çevrim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD kalınlık değerinin üzerinde kaplama kalınlıkları elde edildiği ifade edilmiştir (Ferguson vd., 2000a, 2000b).



**Şekil 9.** a. Vakum ALD hücresi (IR dedektörü ilave edilmiş), b. Tungsten grid, (Ferguson vd., 2000a)

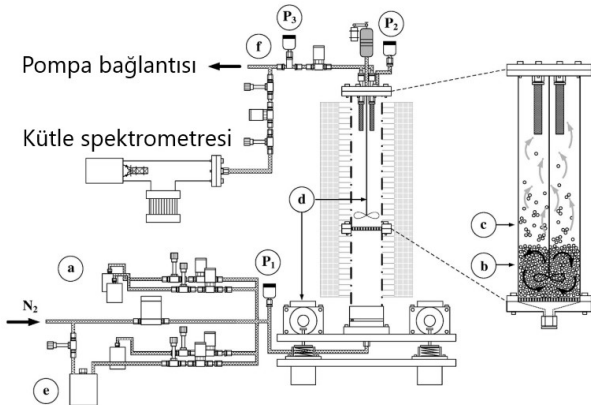
Akışkan yataklar (AY), yatak malzemesi ve boyutları farklı olarak genellikle bir boru şeklinde alttan inert gaz eşliğinde dağıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiş partiküllerin (özellikle ultra ince ve nano boyuttaki (Hakim vd., 2005)) ALD yöntemi ile reaktanlarla etkileşmesiyle katman biriktirilmesi işlemlerinde kullanılmaktadır. AY'da toz partiküllere yer çekimi ve inert taşıyıcı gazın etkisiyle sürüklenme kuvveti uygulanmaktadır. Bu iki kuvvetin eşit olduğu durumda minimum akışkanlaşma koşulu sağlanmış olur ve eğer akış hızı arttırılırsa, bu durumda taneciklerin asılı pozisyonda kaldıkları, sıvı gibi davrandıkları akışkanlaşma olayı gerçekleşir (Kunii ve Levenspiel, 1991; Scala, 2013). İlk olarak 1979'da Rus A.S. Yakovlev akışkan yatak yardımıyla moleküler katmanlanmanın matematiksel modeli çalışmasında akışkan yatak reaktörün ALD yöntemi ile silika jel partikülleri üzerinde vanadyum oksit biriktirilmesinde kullanılabileceğini ifade etmiştir (Aarik vd., 2014; Van Ommen vd., 2015).

Wank vd., Ø40 mm, yükseklik 1000 mm, metal poröz dağıtıcı, boron silikat cam viskoz (N<sub>2</sub> gazı eşliğinde) akışkan yatak içinde ve düşük basınç vakum şartlarında, vibro motor (titreşim frekansı 20 - 60 Hz) kullanarak µm boyutlu BN toz partiküllerini akışkanlaştırmışlardır (Wank vd., 2001). İlgili reaktörde hem dozajlama hattında hem de AY çıkışında vakum pompası kullanılarak akışkanlaşma ve boşaltma gaz akışı kütle akış kontrolörü kullanılarak BN partikülleri yüzeyinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biriktirilmiştir (Wank vd., 2004).



Hakim vd., paslanmaz çelik boru tipli AY cihazında, 20 Hz titreşim frekansı ve 3.3 mm genlikle titreşim motorları kullanarak, gözenekli (20 µm por boyutlu) metal dağıtıcı ile silika nanopartiküllerini (40 nm) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kaplamışlardır (Hakim vd., 2005).

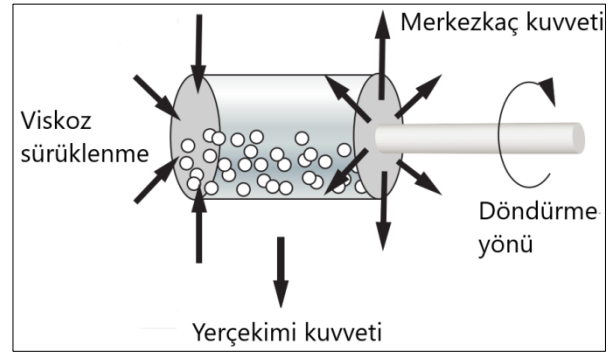
King vd., (2007) AY'da nanotozların akışkanlaştırılmasında hem mekanik titreşim hem de mekanik karıştırıcıyı kullanmışlardır. Şekil 11'de Laboratuvar ölçekli Ø 2,5 ve Ø 6,3 cm ve pilot ölçekli Ø 15 cm, devir sayısı 20 rpm olan karıştırıcılı dikey AY ALD reaktörü görülmektedir. Laboratuvar ölçekli olanlarda 1.6 mm diğer pilot ölçekli reaktörde 3.2 mm kalınlığında 10 µm poroz paslanmaz çelik dağıtıcı plaka kullanılmıştır. Kullandıkları AY ALD reaktörünün şematik gösteriminde; a, e: reaktörün kontrollü olarak reaktöre dozajlanmasını sağlayan bölge, b: akışkanlaşmanın olduğu bölge, c: hafif aglomeraların akışkanlaştığı bölge, f: kütle spektrometresi bağlantılı anlık gaz numunesi çıkışı bölgesi olarak ifade edilmiştir. d ile mekanik karıştırıcı ve vibrasyon üniteleri gösterilmiştir. Basınç değişimleri ve akışkanlaşma tespiti için P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> ve P<sub>3</sub> kapasitans manometreleri kullanılmıştır. Reaktör giriş çıkış P<sub>1</sub> ve P<sub>2</sub> arası basınç farkı AY basınç düşüşünü ifade etmektedir (King vd., 2007). Reaktan dozlama ve boşaltma aşamalarında geçiş yapmak için pnömatik valflerin, mekanik karıştırıcı ve vibrasyon ünitelerinin kullanımının amacı; akışkanlaşma rejiminin kararlı ve homojen olmasının sağlanması aynı zamanda partiküllerin en iyi şekilde reaktanlar ile etkileşime girmesini sağlamaktır.



**Şekil 10.** Şematik AY ALD reaktör gösterimi (King vd., 2007)

2007 yılında nanopartiküllerin yüksek yüzey alanlarına karşı yüksek miktarlarda reaktan ile reaksiyona girmesi gerekliliğinden hareketle, reaktan kullanımında %100 verim elde edilmesi amaçlanmış ve ALD işlemlerinde reaktör içi basıncı  $4 \times 10^{-2}$  mbar'dan düşük olan döner reaktör tasarımı geliştirilmiştir. Şekil 11'de ortalama boyutları 3 cm<sup>3</sup> veya 2 g olan partiküllerin 76,2 mm boyunda ve 19,05 çapında paslanmaz çelik poroz (10 µm) hazne içindeki döndürme yönü ve partiküllere etki eden kuvvetler gösterilmiştir. Daha büyük olan 7000 cm<sup>3</sup> üzeri

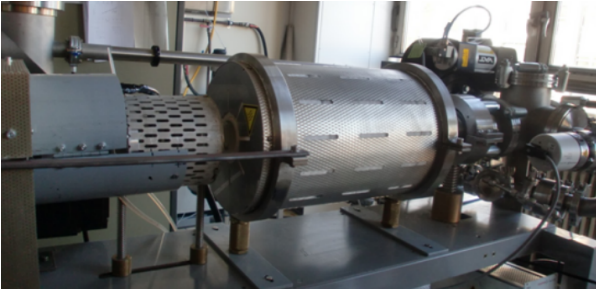
silindirlerde ise 5kg'a kadar kaplama yapılabilmektedir (McCormick, 2007; McCormick vd., 2007). Döner reaktörde literatürde farklı partiküllerin üzerine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve volfram (W) kaplanması uygulamaları yapılmıştır (Longrie vd., 2014). McCormick vd., ZrO<sub>2</sub> nanopartiküllerini (ortalama çapları 62 nm) 100-200 rpm çevirme hızlarında TMA/H<sub>2</sub>O reaktanlarını kullanarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kapladığı çalışmada; genel GPC değerini 1,1 Å'dan yüksek şekilde 2,0 Å olarak elde etmişlerdir (McCormick vd., 2007). Bu sonuç, reaktanlar ile toz partiküllerin döner reaktörde etkileşiminin çevrim başına elde edilen kalınlık değerinin artması ile verimli şekilde yapılabildiğinin göstergesidir.



**Şekil 11.** Rotary reaktör şematik gösterimi (Partiküllere etki eden kuvvetlerin gösterimi) (McCormick, 2007)

2010 yılında Detavernier vd., 100 nm'den küçük nanopartiküllerin ALD yöntemiyle kaplanması üzerine geliştirdikleri, iç basıncı 10<sup>-5</sup> mbar'dan düşük olan döner reaktörde reaktan gaz girişi sonrasında radyo frekansı bobini kullanarak, plazma ile geliştirilmiş ALD (PEALD) tekniğini uygulamışlardır (Şekil 12). PEALD termal ALD ile kaplama yapılamayan polimerler gibi sıcaklığa karşı hassas uygulamalarda daha düşük işlem sıcaklıkları kullanılabilir. Örneğin 50 çevrimde AlN'nin ZnO nano partikülleri üzerine hem TMA ve gaz NH<sub>3</sub> reaktanları kullanılarak 100 °C altlık sıcaklığında termal hem de TMA ve plazma NH<sub>3</sub> reaktanları kullanılarak PEALD uygulandığında termal işlemde AlN biriktirmesi olmazken PEALD'de biriktirme yapıldığı XPS ölçümleri ile doğrulanmıştır (Longrie, 2013; Longrie vd., 2012). Reaktörde ana reaksiyon hücresi kuvarstan yapılmış boru içindeki partiküller karıştırılmaktadır. Fırın sıcaklığı 1100 °C'ye çıkabilmektedir. Uygulamada ZnO nano tozları (ortalama 20-120 nm.) 50 çevrim sonunda 5 nm (GPC: 1 Å/çevrim) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kaplanmıştır (Longrie vd., 2014).

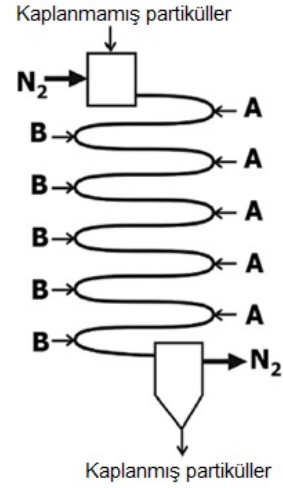




Şekil 12. Rotary reaktör (Longrie, 2013)

Döner reaktörlerde partiküllerin akışkanlaştırılması için taşıyıcı gaz kullanılmadan geniş aralıkta partikül boyutlarının (Ortalama boyutları ZnO; 20-120 nm, 10-20 µm, paslanmaz çelik 45-125 µm, titanyum 0,2-1,5 mm, cam taneler 2 mm) termal ve plazma ile geliştirilmiş ALD yöntemiyle kaplanması mümkündür (Longrie vd., 2014).

2010'da Ommen'in patentini aldığı reaktör 2 nm ile 1 mm aralığındaki partiküllerin üniform olarak kaplanması için dizayn edilmiştir. Ø1-20 mm, boyu 5-50 m olan bükülmüş borudan oluşan reaktör dizaynında partiküllerin 0,1-10 m/sn taşıyıcı gaz hızında pnömatik olarak taşınarak biriktirme hızları arttırılmıştır (Şekil 13). Taşıyıcı gazın ( $N_2$ ) hızı partiküllerin hareket hızlarından yüksektir. Hız farkı sonucunda sürekli rejimde reaksiyona girmeyen ya da reaksiyon sonucu oluşan gazlar partiküllerden ayrılarak boşaltma işlemi yapılmaktadır. Şekil 13'de şematik gösterimi yapılan reaktörde boruya girişte kaplanmamış partiküller AY'da titreşim kullanılarak ve/veya  $N_2$  eşliğinde akışkanlaştırılarak boru boyunca yol alması sağlanır ve ayrı yerlerde reaktanlar (A ve B) beslemeleri gerçekleşir. 5 A/B zonu 5 ALD çevrimine karşılık gelmektedir (Limpt vd., 2015; Longrie vd., 2014). İlgili tasarımda, ALD yöntemi besleme ve boşaltma adımları kesik kesik olmaksızın sürekli bir şekilde yapılmaktadır. Partiküllerin pnömatik yolla taşındığı durumda ALD'de kesikli bir biçimde ara besleme ve boşaltma adımları olmadığından biriktirme hızları arttırılmıştır. Uygulamada iç çapı Ø4 mm olan ve 27 m uzunluktaki reaktörde  $TiO_2$  nanotozları platin prekürsörü  $MeCpPtMe_3$  (A) ve  $O_3$  (B) kullanılarak 1 g/dak biriktirme hızında titanyum platin ile kaplanmıştır. Biriktirme hızları olarak aynı reaktörde ve mikron boyutlu tozlarda 20 g/dak'ya çapın Ø30 mm olması durumunda ise 1 kg/dak seviyelerine ulaşılmaktadır (Limpt vd., 2015).



Şekil 13. Partiküllerin pnömatik yolla taşındığı ALD reaktörünün şematik gösterimi (Longrie vd., 2014)

### 3. ALD Yönteminin Kullanıldığı Reaktör Çeşitleri

ALD yöntemi farklı amaç ve ihtiyaçları karşılamak üzere yapılmaktadır. Kaplama kalitesi ve performansı açısından üzerinde kaplama yapılacak malzeme ve kullanılacak reaktanların özellikleri dikkate alınarak, ALD yöntemi; operasyon basıncı ve akış şartlarına göre, kullanılan enerji kaynağına göre çeşitlendirilerek uygulanabilmektedir. Yöntem, sadece altlığın ısıtıldığı "soğuk duvarlı" ya da altlık, verilen gazlar ve ALD cihaz duvarı ısıtıldığında ise sıcak duvarlı olarak tanımlanabilir. Bu şekilde yapılan ALD işlemine termal ALD denilmektedir. Plazma ile geliştirilmiş ALD'de, plazma;  $O_2$ ,  $H_2$  ve  $N_2$  gibi gazlara, mikrodalga ya da radyo frekansı (RF) enerjisi uygulanarak reaktif radikaller elde edilir. Genellikle operasyon basıncı 100-500 mTorr aralığındadır (George, 2010).

ALD reaktör tasarımlarında reaktanların beslenmesinde ve reaksiyonlar sonucu oluşan gazların ya da fazla reaktan beslemelerinin reaktörden dışarı atılmasında temel olarak pompa ya da taşıyıcı inert gaz kullanılmaktadır. Reaktörler buna göre yüksek vakum altında çalışan ve reaksiyona girmeyen reaktan ve reaksiyon sonucu oluşan istenmeyen ürünlerin pompa ile reaktör dışına atıldığı "moleküler akış tipli" ve en uygun 1 torr ve üzerindeki basınçlarda sabit debide inert gaz (genellikle azot) eşliğinde yapılan "viskoz akış tipli" reaktörler (Gröner vd., 2002; Seghete vd., 2011; Xie vd., 2015; Xiong vd., 2005) olmak üzere ikiye ayrılır. Çalışma basıncı gaz difüzyonu ve partiküllerin sürüklenmesi ayrıca reaktör dışına verimli bir şekilde atılması için önemlidir. Taşıyıcı gazın kullanıldığı reaktörlerde diğerlerine oranla çevrim süreleri daha kısadır (George, 2010; Lei, 2006).

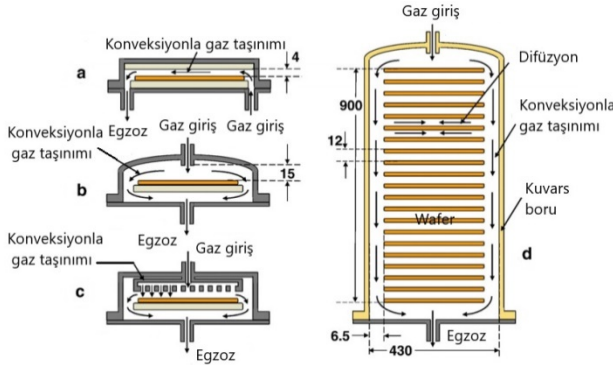
Günümüzde ALD tekniğinin uygulanabilirliğine ait teknolojik gelişmeler ve bilgi birikiminin artması ile daha hızlı işlem sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yönde kaplanılan parça sayısına göre, doğrudan

yazmalı ve rulodan ruloya kaplama yapılan reaktör tasarımları gelişme göstermiştir.

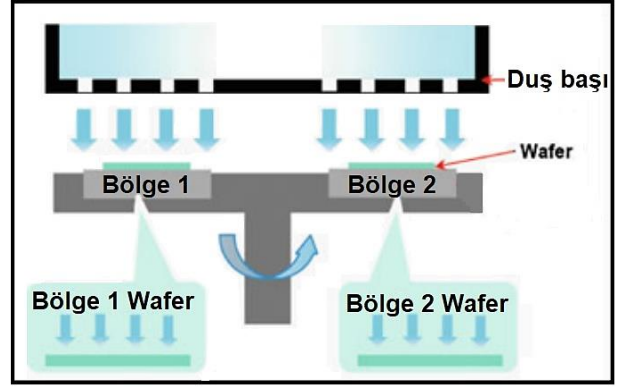
### 3.1. Kaplanan Parça Sayısına göre ALD Reaktörleri

Kaplanan parça sayısına göre reaktör içindeki altlık, yığın boyutu ve pozisyonu değişimine bağlı olarak; tek altlıklı, çok altlıklı (karosel) ve dikey fırınlı şeklinde gruplandırılabilir (Hwang ve Yoo, 2014). Tek altlıklı ALD reaktör sistemleri; cross-flow, traveling wave (Yun vd., 1997) olarak ifade edilen gaz akışının altlık yüzeyine paralel olduğu reaktör (Xie vd., 2015; Yamashita vd., 2011) (Şekil 14.a) Şekil 14.b'de gaz akışının altlığa dikey olduğu, dikey akışlı (Beetstra vd., 2009; Goldstein vd., 2008; Scheffe vd., 2009; Valdesueiro vd., 2015) ve Şekil 14.c'de akışın radyal olduğu dikey akışlı olarak sınıflandırılabilir. Gaz kanalının 4 mm olduğu cross-flow reaktörlerde gaz hızı gaz girişinin ortadan olduğu mesafenin 15 mm olduğu sisteme göre daha yüksektir. (Hwang ve Yoo, 2014; Jones ve Hitchman, 2009).

Tek altlıklı reaktörlerde örneğin 1 saatte, 10 wafer 10 nm kalınlıklarında kaplanabilir. Geçen süre açısından tek altlıklı reaktörler yüksek miktarlı üretimler için uygun değildir. Şekil 15'de çoklu altlıklı reaktör gösterilmiştir (Hwang ve Yoo, 2014). Dikey fırınlı batch reaktörde (Şekil 15.d) ALD, tek bir kuvars tüp reaktörüyle eşzamanlı olarak 100-150 adet wafer çıktıklarına ulaşabilmektedir. Wafer taşıyıcı PEALD yöntemi için plazma kaynağına bağlanmaya uygundur (Şekil 15.a, b, c) (Hwang ve Yoo, 2014; Kessels ve Putkonen, 2011).



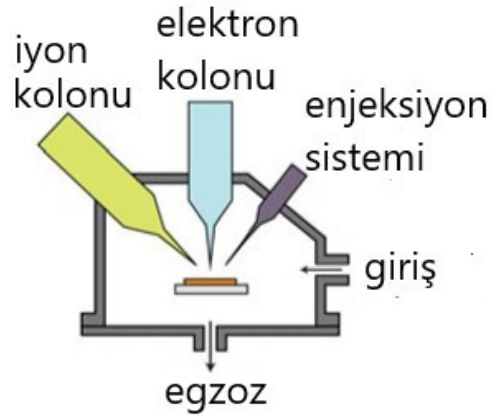
**Şekil 14.** Değişik tipli ALD reaktör sistemleri a. Cross flow reaktör, b. Ortadan gaz girişli sistem, c. Duş başlı sistem d. Dikey çoklu wafer reaktörü (Granneman vd., 2007; Kessels ve Putkonen, 2011)



**Şekil 15.** Ayrılmış bölgelerde karosel ALD reaktör örneğinin şematik gösterimi (Hwang ve Yoo, 2014)

### 3.2. Doğrudan Yazmalı (Direct Write) ALD

Uzun çekirdeklenme süreleri ya da tüm yüzeyde film büyümeleri sağlanmayan pilatin grubu metaller gibi seçici yüzeylerde iyon veya elektron ışınları ile birlikte ALD tekniği bir arada kullanılarak yüksek yoğunlukta malzeme biriktirmelerinin yapılabildiği sistemlerdir (Şekil 16). Uygulamada önce elektron (Electron beam induced deposition - EBID) ya da iyon (Ion beam induced deposition - IBID) demetiyle altlık üzerinde çekirdekler nanodesen şeklinde biriktirilmekte, ardından reaktanlar sıralı olarak beslenerek, vakum altında termal ya da plazma ile geliştirilmiş ALD işlemi ile film oluşturulmaktadır (Kessels ve Putkonen, 2011). Marcus vd.,  $10^{-5}$  Torr vakum basıncında MeCpPtMe<sub>3</sub> ve O<sub>2</sub> reaktanları kullanarak EBID PEALD işlemiyle 1000 çevrim sonunda 45 nm kalınlığında yüksek kalitede platin film elde etmişlerdir (Mackus vd., 2013).



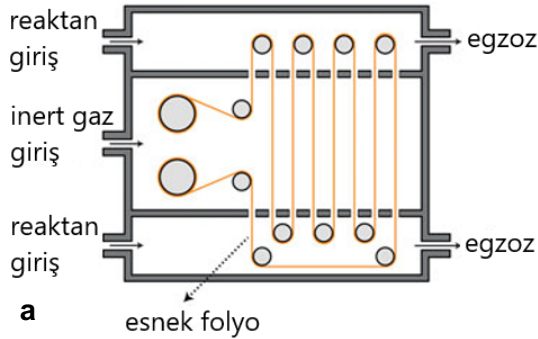
**Şekil 16.** Doğrudan yazmalı ALD (Kessels ve Putkonen, 2011)

### 3.3. Rulodan Ruloya (ROLL TO ROLL) ALD

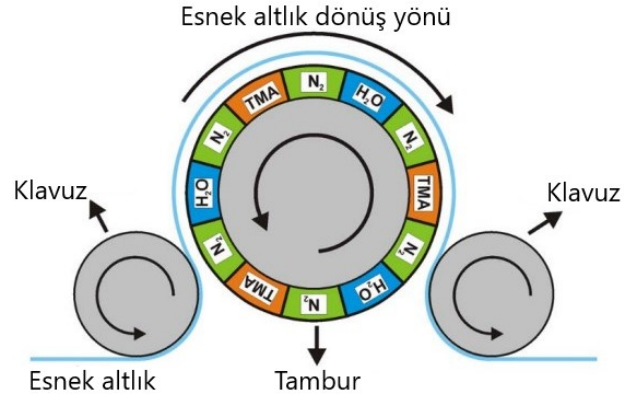
Yüksek hızda esnek altlıkların üzerine yapılan biriktirme yöntemidir. Uygulamada ALD yöntemiyle yapılan alümina kaplamalarının su buharı geçirgenliğini  $\sim 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/gün değerine indirmesi (Carcia vd., 2009) rulodan ruloya mekânsal ALD yöntemiyle esnek altlıklar üzerinde alümina gibi

kaplamaların yapılması yönünde yeni seçenekler ve uygulama alanlarının doğmasına sebep olmuştur (Poodt vd., 2012). Örneğin; organik LED (OLED) veya organik PV (OPV) uygulamalarında kullanılan esnek altlıkların kaplanması rulodan ruloya ALD yöntemi kullanılmaktadır. Lotus uygulamalı teknoloji şirketi (Hillsboro, USA) 2007 yılında tüm ekipmanları, üç bölgeye ayrılmış bir hücre içinde tasarlamıştır. İşlem basıncı 2 mbar'ın altındadır. İlk çalışmaların sonuçları  $Al_2O_3$  (TMA ve  $H_2O$  reaktanları kullanılarak) ve  $TiO_2$  ( $TiCl_4$  ve  $H_2O$  reaktanları kullanılarak) filmi oluşturularak 2009'da yayınlanmıştır. Şekil 17'de esnek folyo üzerine reaktan giriş bölgelerinden farklı reaktanların beslenmesiyle inert gaz eşliğinde ALD işlemi gerçekleştirilmektedir. Ambalaj malzemesi olarak kullanılan polimer malzemelerin üzerine alümina kaplanması ile bariyer oluşturulması uygulamasında polimer kaplı kağıt 10 nm kalınlığında  $Al_2O_3$  ile 600 m/dak hızları ile kaplanmıştır (Kessels ve Putkonen, 2011).

Gelişen tasarımlarda hem esnek malzeme genişliğinin (300-500 mm. aralığında) hem de işlem hızlarının artması ile kaplama kalitesinin artırılması çalışmaları yapılmaktadır. Bu yönde Şekil 18'de görüldüğü gibi TNO'un geliştirdiği mekanizmada esnek malzemenin tambur üzerinden geçerken ALD sıralı reaksiyonlarına (Örneğin TMA,  $N_2$ ,  $H_2O$ , TMA,  $N_2$  şeklinde devam eden) tabi tutularak kaplanması amaçlanmaktadır. Tambur hızıyla toplam kaplama kalınlıkları ayarlanarak kontrol edilmektedir (Poodt vd., 2012).



**Şekil 17.** Lotus rulodan ruloya reaktörü a. şematik gösterimi (Kessels ve Putkonen, 2011), b. fotoğraf görüntüsü (Poodt vd., 2012)



**Şekil 18.** TNO rulodan ruloya ALD tasarımı (Kessels ve Putkonen, 2011)

#### 4. Sonuç ve Tartışma

ALD yönteminin kavramsal olarak basit olması ve diğer kaplama yöntemlerine göre atomik seviyede, kontrollü, konformal kalınlıkların eldesi bakımından üstünlükleri bu teknolojiye kullanılan reaktör çeşitlerinin gelişmesini sağlamıştır.

Gelişen reaktör tasarımlarına tarihsel olarak bakıldığında; önceleri 1960'larda Rusya'da toz partiküller için akışkan yataklarda, Finlandiya'da 1970'lerde sabit altlıklı ve hareketli, döner altlıklı deney düzeneklerinde ALD yöntemiyle biriktirme işlemleri yapılmıştır.

İlerleyen yıllarda düz altlıklardan yüksek yüzey alanlı altlıklara, vakum şartlarından atmosferik basınçta yapılan uygulamalara ve reaktan besleme sürelerinin 1 sn'nin üzerinde olduğu ALD işlemlerine doğru, teknoloji gelişim göstermiştir. ALD yöntemi; operasyon basıncı ve akış şartlarına göre, kullanılan enerji kaynağına göre çeşitlendirilerek uygulanabilmektedir.

1 torr'un üzerindeki basınçlarda çalışan, sabit debide inert gazın kullanıldığı viskoz akış tipli reaktörlerin, yüksek vakumda çalışan moleküler akış tipli reaktörlere göre ekipman sayısı daha az olduğundan reaktör maliyetleri düşüktür. Operasyon basıncı, gaz difüzyonu ve reaksiyon sonucu oluşan gazların sürüklenmesi, reaktör dışına verimli bir şekilde atılması için önemlidir. Taşıyıcı gazın kullanıldığı reaktörlerde diğerlerine oranla çevrim süreleri daha kısa olmaktadır. Gaz akış yönüne göre; zıt akışlı reaktörlerde hızlı reaktan besleme ve boşaltma süreleri olmasına rağmen, homojen bir film kalınlığı kontrolü zorluğundan söz edilmektedir. Plazma ile geliştirilmiş ALD'de termal ALD'deki sıcaklık sınırlarına alternatif düşük sıcaklıklarda uygulama yapılabilir ancak bu avantajının yanında yüzeyde oksitlenme ve nitrürlenme gibi reaksiyonlar, yeni kombinasyonlar oluşabilir.

Toz partiküllerin kaplama performansının artırılması için akışkan yatakta mekanik titreşimli,



karıştırıcılı, döner reaktörde çalkalanarak reaktan kullanımında %100 verim ile toz partiküllerin döner reaktörde etkileşiminin çevrim başına elde edilen kalınlık değerinin artması sağlanmıştır. Pnömatik taşınmalı reaktör tasarımları ile reaktanların kesikli beslenmesinden sürekli beslenmesine doğru geçiş yapılmıştır. Günümüzde ALD tekniğinin uygulanabilirliğine ait teknolojik gelişmeler ve bilgi birikiminin artması ile daha hızlı işlem sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yönde kaplanan parça sayısına göre, elektron ya da iyon demetiyle altlık üzerinde yüksek yoğunlukta malzeme biriktirmelerinin yapılabildiği doğrudan yazmalı ve rulodan ruloya kaplama yapılan, reaktör tasarımları gelişme göstermiştir. Sabit altlık üzerine yapılan ALD işlemi gelişerek esnek altlıklar üzerine rulodan ruloya ALD ile nm. seviyelerinde yüksek hızlarda kaplanabilmektedir. Aynı şekilde toz partiküllerin gr. seviyelerinde kaplandığı reaktörlerden, partiküllerin pnömatik yolla taşındığı bükülmüş borudan oluşan reaktör dizaynında ALD'de biriktirme hızları 1 kg/dak seviyelerine ulaşmaktadır.

ALD yönteminin yoğun olarak kullanıldığı özellikle mikroelektronik sektöründe, boyutu küçültülmüş ince ürün tasarımları ve ürünlerden beklenen hızlı performans kriterleri doğrultusunda artan tüketici ihtiyaçları paralelinde hızlı ve verimli kaplama teknolojilerin uygulama alanı bulması 21. yy'da da hızla devam edecektir. Nano malzemelerin üretimi ve birçok alanda farklı işlevsellik özelliklerinin keşfedilmesiyle yeni malzeme uygulamalarında ALD yöntemi ile üretilmiş filmler geniş ölçeklerde kullanım potansiyeline sahiptir.

Son zamanlarda ALD tekniğinin önemine olan ilgi artarak reçete geliştirilmesindeki ilerleme ile sürdürülebilirlik araştırmalarına, enerji ve çevresel uygulamalarla ilgili yenilikçi nano ölçekli materyallerin, süreçlerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Yapay doku, implant kaplama ve hücre ekimi gibi ALD teknolojisinin biyoloji alanında kullanılmasına yönelik çalışmalar ve biyoyumlu malzemelerin üretimi araştırmacıların ilgisini çekmektedir. ALD market araştırmaları sektörün 2025 yılına kadar yıllık %12 büyüme oranı ile gelişeceğini öngörmektedir.

Buradan yola çıkarak, yapılan derleme makalesinde ALD yönteminin tarihsel gelişimi, cihazlardaki gelişmeler ve reaktör çeşitleri ele alınmıştır. Çalışmanın; yeni malzemeler geliştirme konularında farklı yöntemler kullanan araştırmacılara, ALD yöntemi hakkında bilgi birikimi oluşturacağı ve işlevselliği artırılmış, katma değerli ürünlerin eldesi yönünde yeni uygulamalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## Tesekkür

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi 1402F046 nolu proje kapsamında desteklenmiştir (Uğur, 2017).

## Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

No conflict of interest was declared by the authors.

## Kaynaklar

Aarik, J., Akbashev, A., Bechelany, M., Berdova, M., Cameron, D., Chekurov, N., . . . Ylivaara, O. 2014. On the Early History of ALD: Molecular Layering. 14th Int. Conf. on Atomic Layer Deposition'da sunulan bildiri. Kyoto, Japan.

Ahvenniemi, E., Akbashev, A. R., Ali, S., Bechelany, M., Berdova, M., Boyadjiev, S., . . . Yurkevich, O., 2017. Review Article: Recommended Reading List of Early Publications on Atomic Layer Deposition—Outcome of the “Virtual Project on the History of ALD”. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 35(1), 010801-13.

Backman, L. B., Rautiainen, A., Krause, A. O. I., Lindblad, M., 1998. A Novel Co/SiO<sub>2</sub> Catalyst for Hydrogenation. Catal. Today, 43(1-2), 11-19.

Beetstra, R., Lafont, U., Nijenhuis, J., Kelder, E. M., Van Ommen, J. R., 2009. Atmospheric Pressure Process for Coating Particles Using Atomic Layer Deposition. Chemical Vapor Deposition, 15(7-9), 227-233.

Bishal, A. K., Butt, A., K Selvaraj, S., Joshi, B., Patel, S., Huang, S., . . . Takoudis, C., 2015. Atomic Layer Deposition in Bio-Nanotechnology: A Brief Overview. Critical Reviews Biomed Eng., 43(4), 255-276.

Bui, H. V., Grillo, F., Ommen, J. R., 2017. Atomic and Molecular Layer Deposition: off the Beaten Track. The Royal Society of Chemistry Chem. Commun.(53), 45-71.

Carcia, P. F., McLean, R. S., Groner, M. D., Dameron, A. A., George, S. M., 2009. Gas Diffusion Ultrabarriers on Polymer Substrates Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition and SiN Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition. Journal of Applied Physics, 106(2), 023533-6.

Delft-imp.nl, 2015. History of ALD. Erişim Tarihi: 12.05.2015. <http://delft-imp.nl/technology/>

Drozd, V. 2016. Progress in Device from Molecular Layering to Atomic Layer Deposition

- Worldwide Technology. 14th. International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD)'da sunulan bildiri. St. Petersburg, Russia.
- Ferguson, J. D., Weimer, A. W., George, S. M., 2000a. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> on BN particles Using Sequential Surface Reactions. *Applied Surface Science*, 162(2000), 280-292.
- Ferguson, J. D., Weimer, A. W., George, S. M., 2000b. Atomic Layer Deposition of Ultrathin and Conformal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on BN Particles. *Thin Solid Films*, 371(1-2), 95-104.
- George, S. M., 2010. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1), 111-131.
- George, S. M., Ferguson, J. D., Weimer, A. W. 1999. U.S. Patent.
- George, S. M., Ott, A. W., Klaus, J. W., 1996. Surface Chemistry for Atomic Layer Growth. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13121-13131.
- Ghiraldelli, E., Pelosi, C., Gombia, E., Chiavarotti, G., Vanzetti, L., 2008. ALD growth, Thermal Treatments and Characterisation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers. *Thin Solid Films*, 517(1), 434-436.
- Goldstein, D. N., McCormick, J. A., George, S. M., 2008. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Ozone Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(49), 19530-19539.
- Grandviewresearch.com, 2018. Atomic Layer Deposition (ALD) Market Size. Erişim Tarihi: 25.01.2018.  
<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-atomic-layer-deposition-market>
- Granneman, E., Fischer, P., Pierreux, D., Terhorst, H., Zagwijn, P., 2007. Batch ALD: Characteristics, Comparison with Single Wafer ALD, and Examples. *Surface and Coatings Technology*, 201(22), 8899-8907.
- Groner, M. D., Elam, J. W., Fabreguette, F. H., George, S. M., 2002. Electrical Characterization of Thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition on Silicon and Various Metal Substrates. *Thin Solid Films*, 413(1-2), 186-197.
- Hakim, L. F., Blackson, J., George, S. M., Weimer, A. W., 2005. Nanocoating Individual Silica Nanoparticles by Atomic Layer Deposition in a Fluidized Bed Reactor. *Chemical Vapor Deposition*, 11(10), 420-425.
- Hakim, L. F., Portman, J. L., Casper, M. D., Weimer, A. W., 2005. Aggregation Behavior of Nanoparticles in Fluidized Beds. *Powder Technology*, 160(3), 149-160.
- Higashi, G. S., Fleming, C. G., 1989. Sequential Surface Chemical-Reaction Limited Growth of High-Quality Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectrics. *Applied Physics Letters*, 55(19), 1963-1965.
- Hwang, C. S., Yoo, C. Y. 2014. Atomic Layer Deposition for Semiconductors. Springer Science+Business Media. New York.
- Jang, B., Kim, S. H., 2016. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Using Dimethyl Aluminum sec-Butoxide and H<sub>2</sub>O Molecules. *Korean Journal of Materials Research*, 26(8), 430-437.
- Johnson, R. W., Hultqvist, A., Bent, S. F., 2014. A Brief Review of Atomic Layer Deposition: From Fundamentals to Applications. *Materials Today*, 17(5), 236-246.
- Jones, A. C., Hitchman, M. L. 2009. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications. RSC Publishing. USA.
- Jung, Y. S., Cavanagh, A. S., Riley, L. A., Kang, S. H., Dillon, A. C., Groner, M. D., . . . Lee, S. H., 2010. Ultrathin Direct Atomic Layer Deposition on Composite Electrodes for Highly Durable and Safe Li-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 22(19), 2172-2176.
- Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M., Sherman, A. 2013. Atomic Layer Deposition Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications. Scrivener Publishing LLC Wiley. Massachusetts.
- Kessels, W. M. M., Putkonen, M., 2011. Advanced Process Technologies: Plasma, Direct-write, Atmospheric pressure, and Roll-to-roll ALD. *Mrs Bulletin*, 36(11), 907-913.
- Kilbury, O. J., Barrett, K. S., Fu, X. W., Yin, J., Dinair, D. S., Gump, C. J., . . . King, D. M., 2012. Atomic Layer Deposition of Solid Lubricating Coatings on Particles. *Powder Technology*(221), 26-35.
- Kim, D., Baek, S., Kim, Y. 2011. Energy Barriers for Trimethylaluminum Reaction with Varying

- Surface Hydroxyl Density. *Applied Surface Science*, 258, 225–229.
- King, D. M., Liang, X. H., Weimer, A. W., 2012. Functionalization of Fine Particles Using Atomic and Molecular Layer Deposition. *Powder Technology*, 221, 13-25.
- King, M. D., A., S. J., Liang, X., Hakim, L. F., Weimer, A. W., 2007. Atomic Layer Deposition on Particles Using a Fluidized Bed Reactor with in Situ Mass Spectrometry. *Surface & Coating Technology*, (201), 9163-9171.
- Knez, M., Kadri, A., Wege, C., Gösele, U., Jeske, H., Nielsch, K., 2006. Atomic Layer Deposition on Biological Macromolecules: Metal Oxide Coating of Tobacco Mosaic Virus and Ferritin. *Nano Letters*, 6(6), 1172-1177.
- Kunii, D., Levenspiel, O. 1991. *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann. U.S.A.
- Lei, W. 2006. Sensor Based Atomic Layer Deposition for Rapid Process Learning and Enhanced Manufacturability. University of Maryland, Doctoral thesis, 99pp, College Park.
- Leskela, M., Ritala, M., 2003. Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges. *Angewandte Chemie-International Edition*, 42(45), 5548-5554.
- Levy, D. H., Kerr, R. S., Carey, J. T. 2009. U.S. Patent.
- Levy, D. H., Nelson, S. F., Freeman, D., 2009. Oxide Electronics by Spatial Atomic Layer Deposition. *Journal of Display Technology*, 5(12), 484-494.
- Limpt, V. B., Goulas, A., Ommen, J. R. 2015. Continuous production of ALD Nanostructured Particles for Catalysis. *EcoNanoForum'da sunulan bildiri*. [http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/06/12\\_Bart\\_van\\_Limpt\\_Continuous\\_production\\_of\\_ALD\\_nanostructured\\_particles\\_10\\_06\\_2015-1.2.pdf](http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/06/12_Bart_van_Limpt_Continuous_production_of_ALD_nanostructured_particles_10_06_2015-1.2.pdf)
- Lindblad, M., Haukka, S., Kytökivi, A., Lakomaa, E.-L., Rautiainen, A., Suntola, T., 1997. Processing of Catalysts by Atomic Layer Epitaxy: Modification of Supports. *Applied Surface Science*, 121/122, 286-291.
- Lindblad, M., Lindfors, L. P., Suntola, T., 1994. Preparation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts from Vapor Phase by Atomic Layer Epitaxy. *Catalysis Letters*, 27(3), 323-336.
- Longrie, D. 2013. Atomic Layer Deposition for Surface Engineering of Powders. Ghent University Doctoral thesis, 229 pp, Belgium.
- Longrie, D., Deduytsche, D., Detavernier, C., 2014. Reactor Concepts for Atomic Layer Deposition on Agitated Particles: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32(1), 010802-13.
- Longrie, D., Deduytsche, D., Haemers, J., Driesen, K., Detavernier, C., 2012. A Rotary Reactor for Thermal and Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition on Powders and Small Objects. *Surface & Coatings Technology*, 213, 183-191.
- Ma, L. L., Pan, D. Q., Xie, Y. Y., Yuan, C., 2015. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Process Emissions. *Rsc Advances*, 5(17), 12824-12829.
- Mackus, A. J. M., Thissen, N. F. W., Mulders, J. J. L., Trompenaars, P. H. F., Verheijen, M. A., Bol, A. A., Kessels, W. M. M., 2013. Direct-Write Atomic Layer Deposition of High-Quality Pt Nanostructures: Selective Growth Conditions and Seed Layer Requirements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(20), 10788-10798.
- Malygin, A. A., Drozd, V. E., Malkov, A. A., Smirnov, V. M., 2015. From V. B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 21(10-11-12), 216-240.
- McCormick, J. A. 2007. Atomic Layer Deposition on Nanoparticles in a Rotary Reactor. West Virginia University, Doctoral thesis, 174pp, USA.
- McCormick, J. A., Rice, K. P., Paul, D. F., Weimer, A. W., George, S. M., 2007. Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition on ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Rotary Reactor. *Chemical Vapor Deposition*, 13(9), 491-498.
- Miikkulainen, V., Leskela, M., Ritala, M., Puurunen, R. L., 2013. Crystallinity of Inorganic Films Grown by Atomic Layer Deposition: Overview and General Trends. *Journal of Applied Physics*, 113(2), 021301-101.
- Narayan, R. J., Adiga, S. P., Pellin, M. J., Curtiss, L. A., Hryn, A. J., Stafslie, S., . . . Elam, J. W., 2010. Atomic Layer Deposition-based Functionalization of Materials for Medical and Environmental Health Applications. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 368(1917), 2033-2064.



- Paranjpe, A., Gopinath, S., Omstead, T., Bubber, R., 2001. Atomic Layer Deposition of AlO<sub>x</sub> for Thin Film Head Gap Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(9), G465-G471.
- Parsons, G. N., Elam, J. W., George, S. M., Haukka, S., Jeon, H., Kessels, W. M. M., . . . Rossnagel, S. M., 2013. History of Atomic Layer Deposition and Its Relationship with the American Vacuum Society. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31(5), 050812-11.
- Philip, A. 2011. Preparation and Characterization of High-k Aluminum Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition for Gate Dielectric Applications. Cochin University, Doctoral thesis, India.
- Pinna, N., Knez, M. 2012. Atomic Layer Deposition of Nanostructures Materials. (First Edition). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. U.S.A.
- Poodt, P., Cameron, D. C., Dickey, E., George, S. M., Kuznetsov, V., Parsons, G. N., . . . Vermeer, A., 2012. Spatial Atomic Layer Deposition: A route Towards Further Industrialization of Atomic Layer Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(1), 010802-13.
- Poodt, P., Lankhorst, A., Roozeboom, F., Spee, K., Maas, D., Vermeer, A., 2010. High-Speed Spatial Atomic-Layer Deposition of Aluminum Oxide Layers for Solar Cell Passivation. *Advanced Materials*, 22(32), 3564-3567.
- Putkonen, M., Niinistö, L., 2005. Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition. *Top Organomet Chem*, 9, 125-145.
- Puurunen, R. L., 2014. A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy. *Chemical Vapor Deposition*, 20(10-12), 332-344.
- Ritala, M., Niinisto, J., 2009. Industrial Applications of Atomic Layer Deposition. *Atomic Layer Deposition Applications* 6, 25(8), 641-652.
- Scala, F. 2013. Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification. Woodhead Publishing Limited. Oxford.
- Scheffe, J. R., Frances, A., King, D. M., Liang, X. H., Branch, B. A., Cavanagh, A. S., . . . Weimer, A. W., 2009. Atomic Layer Deposition of Iron(III) Oxide on Zirconia Nanoparticles in a Fluidized Bed Reactor Using Ferrocene and Oxygen. *Thin Solid Films*, 517(6), 1874-1879.
- Seghete, D., Fabreguette, F. H., George, S. M., 2011. Using a Slit Doser to Probe Gas Dynamics During Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition and to Fabricate Laterally Graded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers. *Thin Solid Films*, 519(11), 3612-3618.
- Solovyev, A. A., Ovchinnikov, D. V., Korostelev, E. V., Markeev, A. M., 2013. Correlation Between Structural and Bioactive properties of Titanium Dioxide Formed by Atomic Layer Deposition. *Nanotechnologies in Russia*, 8(5), 388-391.
- Suntola, T. 2004. 30 Years of ALD. ALD 2004 Conference'da sunulan bildiri. University of Helsinki. <http://www.sci.fi/~suntola/Presentations/2004%20HY,%2030%20years%20of%20ALD.pdf>
- Suntola, T., Antson, J. 1977. U.S. Patent.
- Suntola, T., Pakkala, A. J., Lindfors, S. G. 1983. U.S. Patent.
- Suvanto, M., Pakkanen, T. A., 1998. Tungsten Hexacarbonyl on Alumina - Controlled Deposition from Gas Phase. 166, 105-113.
- Uğur, A. 2017. Bor Nitrür Partiküllerinin Ultra İnce Tabaka ile Kaplanmasının Araştırılması Anadolu Üniversitesi, Doktora tezi, 190s, Eskişehir.
- Valdesueiro, D., Meesters, G. M. H., Kreutzer, M. T., Van Ommen, J. R., 2015. Gas-Phase Deposition of Ultrathin Aluminium Oxide Films on Nanoparticles at Ambient Conditions. *Materials*, 8(3), 1249-1263.
- Van Delft, J. A., Garcia-Alonso, D., Kessels, W. M. M., 2012. Atomic Layer Deposition for Photovoltaics: Applications and Prospects for Solar cell Manufacturing. *Semiconductor Science and Technology*, 27(7), 074002 (13pp).
- Van Ommen, J. R., Kooijman, D., De Niet, M., Talebi, M., Goulas, A., 2015. Continuous Production of Nanostructured Particles Using Spatial Atomic Layer Deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 33(2), 021513-5.
- Vandalon, V., Kessels, W. M. M., 2016. What Is Limiting Low-temperature Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Vibrational Sum-frequency Generation Study. *Applied Physics Letters*, 108(1), 11607.
- Wank, J. R., George, S. M., Weimer, A. W., 2001. Vibro-fluidization of Fine Boron Nitride Powder at

Low Pressure. Powder Technology, 121(2-3), 195-204.

Wank, J. R., George, S. M., Weimer, A. W., 2004. Nanocoating Individual Cohesive Boron Nitride Particles in a Fluidized Bed by ALD. Powder Technology, 142(1), 59-69.

Weckman, T., Laasonen, K., 2015. First Principles Study of the Atomic Layer Deposition of Alumina by TMA-H<sub>2</sub>O-process. Physical Chemistry Chemical Physics, 17(26), 17322-17334.

Weimer, A. W. 2004. Particle Coating by Atomic Layer Deposition (ALD). PARTEC (International Congress on Particle Technology) sunulan bildiri.  
[http://www.aldnanosolutions.com/wp-content/uploads/2009/12/ALD\\_PARTEC\\_2004.pdf](http://www.aldnanosolutions.com/wp-content/uploads/2009/12/ALD_PARTEC_2004.pdf)

Xie, Y. Y., Ma, L. L., Pan, D. Q., Yuan, C., 2015. Mechanistic Modeling of Atomic Layer Deposition of Alumina Process with Detailed Surface Chemical Kinetics. Chemical Engineering Journal, 259, 213-220.

Xiong, G., Elam, J. W., Feng, H., Han, C. Y., Wang, H. H., Iton, L. E., . . . Stair, P. C., 2005. Effect of Atomic Layer Deposition Coatings on the Surface Structure of Anodic Aluminum Oxide Membranes. Journal of Physical Chemistry B, 109(29), 14059-14063.

Yamashita, S., Watanuki, K., Ishii, H., Shiba, Y., Kitano, M., Shirai, Y., . . . Ohmi, T., 2011. Dependence of the Decomposition of Trimethylaluminum on Oxygen Concentration. Journal of the Electrochemical Society, 158(2), H93-H96.

Yun, S. J., Lee, K. H., Skarp, J., Kim, H. R., Nam, K. S., 1997. Dependence of Atomic Layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Characteristics on Growth Temperature and Al Precursors of Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and AlCl<sub>3</sub>. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 15(6), 2993-2997.