

原子层沉积 ALD 技术在材料表面处理中的应用

白金亮

应用材料(西安)有限公司 西安 710000

【摘要】原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)技术是一种用于精确控制薄膜厚度和组成的先进涂层方法。通过逐层沉积原子层,ALD技术可以在各种复杂表面上形成均匀且无缺陷的涂层。这种技术在提高材料表面耐腐蚀性、耐磨性和光学性能方面表现出显著优势。本文综述了ALD技术的基本原理、工艺特点及其在材料表面防护中的应用,涵盖了半导体、光学器件、医疗和能源等领域。本文还探讨了当前技术面临的挑战和未来发展方向,旨在为相关研究人员和工程师提供参考。

【关键词】原子层沉积;表面处理;保形性;耐腐蚀;耐磨损,抗菌

Application of Atomic Layer Deposition ALD Technology in Material Surface Treatment

Bai Jinliang

Applied Materials (Xi'an) Co., Ltd., Xi'an 710000

【Abstract】 Atomic Layer Deposition (ALD) technology is an advanced coating method used for precise control of film thickness and composition. By depositing atomic layers layer by layer, ALD technology can form uniform and defect free coatings on various complex surfaces. This technology exhibits significant advantages in improving the corrosion resistance, wear resistance, and optical properties of material surfaces. This article provides an overview of the basic principles, process characteristics, and applications of ALD technology in material surface protection, covering fields such as semiconductors, optical devices, healthcare, and energy. This article also explores the challenges currently faced by technology and future development directions, aiming to provide reference for relevant researchers and engineers.

【Key words】 atomic layer deposition; Surface treatment; Shape preservation; Corrosion resistance; Wear resistant, antibacterial

引言

随着现代科技的快速发展,材料表面的精细化处理在提高其综合性能方面变得越来越重要。原子层沉积(ALD)技术因其在纳米级别上精确控制涂层厚度和化学组成的能力,成为材料表面防护领域的一个重要工具。ALD最早在芬兰发明,应用于场致发光器件。现已广泛应用于多种领域,包括光学、医疗器械和能源等。本文旨在详细介绍ALD技术的工作原理、技术优势及其在不同领域中的应用,特别是在材料表面防护中的实际效果。

一、原子层沉积技术的基本原理

(一) ALD 技术的工作机制

1. 化学气相沉积(CVD)与ALD的比较

化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)和原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)都是常用的气相沉积技术,广泛应用于薄膜材料的制备^[1]。然而,它们的工作机制存在显著差异:

化学气相沉积(CVD)工艺:采用此工艺时,将前体气体同时注入至反应腔体中,并在受热底物的表面引发化学反应,形成目标的薄膜物质。基于化学反应的同步性,这项技术被广泛应用于迅速形成较厚的薄层材料。尽管如此,CVD的操作过程中对薄膜厚度进行精准掌控颇具挑战性,而且此技术往往造成薄膜层面的均匀度和一致性问题^[2]。原子层沉积(ALD)工艺:与CVD技术相比较,ALD工艺采取的是

一种轮替的方法引入前体和共反应剂,逐一堆叠构建形成原子级别的层。ALD 中的每一个化学反应步骤均具有自我限定性质,亦即每一轮的反应只会在表层形成单一原子级别的

厚度。这一自我限定的化学反应机制保障了涂层极高的均质性和对厚度的精准控制,从而使得 ALD 技艺能在复杂立体结构表面获得均一性的覆盖效果。

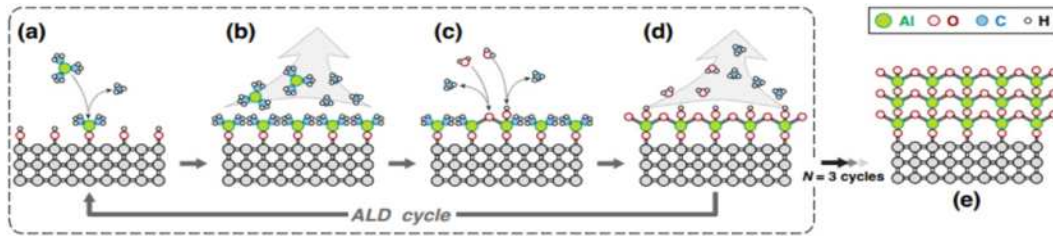


图1 Al₂O₃ growth by ALD

2. 自限制反应机制

原子层沉积技术 (ALD) 之核心所在, 乃是其自我限定的化学反应过程。其核心原理系物质与表面接触时能仅针对活性点进行化学作用, 形成一层单原子厚度膜层, 活性位点一旦满足, 便停止相应化学作用, 直至注入新的前驱体分子气体。通过如此自我循环的方式, 每次只在表面积累单原子层, 允许薄膜厚度达到精确调控。该机制赋予了原子层沉积技术以在纳米尺度上进行厚度和均一性调控的卓越能力, 超越了其他气相沉积技术。

(二) ALD 工艺流程

1. 前驱体选择

前驱体的选择直接影响 ALD 工艺的效率 and 涂层的质量。常用的前驱体包括金属有机化合物和无机化合物, 如三甲基铝 (TMA) 和水, 这些前驱体在反应过程中分别提供铝和氧, 生成氧化铝 (Al₂O₃) 薄膜。前驱体的选择需要考虑以下几个因素:

2. 化学稳定性

前驱体需要在常温下保持稳定, 不易发生分解或聚合。挥发性: 前驱体需要具有适当的挥发性, 以确保在反应温度下能够充分蒸发并扩散到基底表面。反应活性: 前驱体与共反应物之间需要有足够高的反应活性, 以确保在每个反应步骤中能够有效地形成单层原子膜。

3. 反应条件控制

在原子层沉积技术执行过程中, 须对反应的温度与压强等关键因素进行严格管理, 确保每一次化学反应都能平稳无误地完成, 并且获得所期望的镀膜特质。在设定反应的温度时, 需要保持在一个适中的水平以促使前体物质逸散及展开化学反应, 同时避免高温导致材料降解或对基质构成损伤。

一般情况下, ALD 过程中的操作温区介于 100° C 至 300° C 之间, 并会视具体前体物质以及实际应用要求做出相应调整。至于压力控制, 它通常设定在较低区间——从数毫巴至数十毫巴, 这样有利于掌控气相化学反应的速度和沉淀动作的一致性。此外, 较高真空度环境亦有利于前体物与共反应物在基底表面均匀的分布及沉淀^[3]。

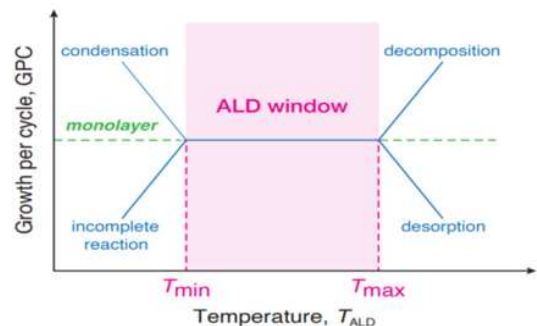


图2 ALD 工艺窗口与前驱体关系图

二、ALD 技术在材料表面防护中的应用

(一) 耐腐蚀涂层

1. 金属和合金表面的防腐蚀处理

通过原子级别的沉积工艺, 即原子层沉积 (ALD) 法, 在金属表面生成了致密的氧化膜, 有效提升了金属的抗腐蚀能力。通常应用于这种技术中的涂层材料涵盖了氧化铝 (Al₂O₃) 和二氧化钛 (TiO₂) 等。这层氧化膜起到了屏障的作用, 避免了腐蚀介质与金属底层的直接碰触, 进而增强了金属材料的耐用程度。例如, 在要求极高耐腐蚀性的航空航天及海事工程领域, 氧化铝涂层便因其出色的化学稳定性与结构牢固性而被频繁使用。ALD 法制备出的氧化涂层具备高度均匀性和密实性, 保障了金属表面得到全面而长效的保护^[4]。

沉积 100–150 纳米厚 ALD 氧化铝膜的金属样品在盐雾腐蚀测试中表现出显著的耐久性。具体数据如下：在 72 小时的盐雾测试后，未沉积氧化铝膜的金属样品出现腐蚀，其表面腐蚀面积达到 10% 左右；而沉积 ALD 氧化铝膜的样品在相同条件下没有出现任何腐蚀。进一步延长测试时间到 144 小时，沉积 ALD 氧化铝膜的样品仍保持完好，未发现腐蚀，而未镀膜样品则几乎全面腐蚀，腐蚀面积达到了 90% 以上。

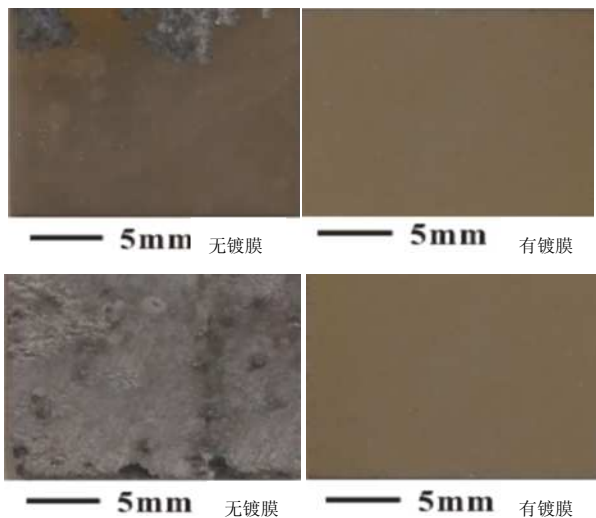


图 3 ALD 镀膜样品在不同时间盐雾腐蚀测试后的对比图（上下两组样品的测试时间分别是 72 小时和 144 小时）

2. 在极端环境下的应用

在极端的高热和高盐分环境中，普通的防锈漆容易出现功能衰退。相比之下，ALD 技术制备的覆层在这样的环境下展现了卓越的稳定性和持久性。以海洋这种环境为例，盐分浓度大和湿度高会促进金属腐蚀。但是，利用 ALD 工艺形成的 TiO_2 和 Al_2O_3 防护层能有效防止盐雾侵袭，极大地增强了金属构件的耐久力与信赖度^[5]。这些防护层在高温的条件下亦能保持其卓越性能，耐受长期的热循环及热腐蚀，适用于如能源和化工等行业。

（二）耐磨损涂层

1. 工业设备和工具的表面强化

ALD 工艺能在各种器械及机械构件的表层沉积如氮化钛 (TiN) 与氧化铝 (Al_2O_3) 等坚固涂层，从而增强其耐磨性能。这类坚硬膜因其高度耐磨及其较低的摩擦系数，(TiN 薄膜的维氏硬度约 1800–2100HV，摩擦系数约 0.4–0.6) 能有效降低工件在使用期间的损耗和故障率。譬如，将 TiN 涂层应用于切削工具的表面，不但能够提升切削效率，还能延

长工具的寿命，并减少替换与维修成本。

在一项连续钻孔实验中，对比了沉积和未沉积 200 纳米 TiN 的钻头在显微镜之下的外观。未沉积 TiN 膜的钻头在进行 100 次钻孔后出现明显磨损，而沉积了 TiN 膜的钻头在相同条件下进行 300 次钻孔后，仍保持锋利，显微镜下显示表面光滑，切削刃未见明显磨损^[6]。这表明，沉积 TiN 薄膜可以延长钻头寿命达到三倍以上。

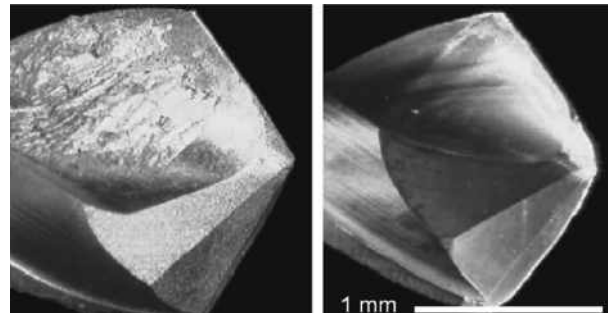


图 4 经过切削实验之后，

右侧有 TiN 涂层钻头和左侧无涂层钻头对比图

2. 提高涂层附着力和耐久性

ALD 涂层的高附着力和无缺陷结构，使其在长期使用中表现出更好的耐久性。相比传统的涂层技术，ALD 能够在复杂形状和高表面粗糙度的基底上形成均匀覆盖的涂层，确保涂层的附着力和稳定性。这种高附着力的涂层在高应力和高磨损环境下表现尤为出色，广泛应用于高性能机械部件和工业设备的表面防护。

（三）光学性能优化

1. 防反射涂层的制备

ALD 技术生产的防反射涂层能大幅减少光的损耗，从而增强光学元件的功能。这种防反射涂层可以降低光在物体表面反射引起的损耗，增加光的透过率^[7]。比如，在光学透镜的表面覆盖 SiO_2 或 Al_2O_3 防反射涂层，能有效地增强透镜的光学特性，并被广泛地运用于高精度的光学设备和工具中。

通过 ALD 技术制备的由 50 纳米厚的二氧化硅 (SiO_2) 和 30 纳米厚的氧化钛 (TiO_2) 交替沉积形成的光学薄膜（红外截止滤光片）能够过滤掉 98% 的近红外光线，防止影像传感器过饱和造成成像失真。具体表现为在波长 700nm 至 1100nm 的近红外区间，透过率降低到 2% 以下，而在其他可见光波段的透过率保持在 98% 以上。这种高效的红外截止性能使得该薄膜广泛应用于摄像设备和光学传感器中。

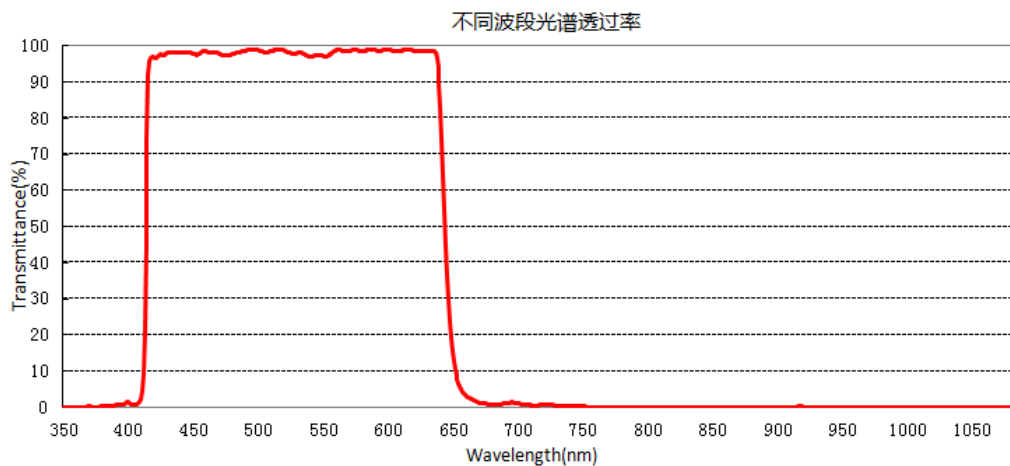


图5 不同波段光谱透过率

2.高性能光学器件的应用

ALD 涂层广泛应用于光学透镜、激光器件等高性能光学器件的制造中。例如，在激光器窗口或光纤表面沉积 ALD 涂层，不仅可以提高其耐用性，还能优化光学传输性能。此外，ALD 技术还用于制造高性能反射镜和滤光片，通过精确控制涂层的厚度和组成，实现对光学特性的精细调控^[8]。

(四) 医药和生物领域

1.医疗器械表面的防护

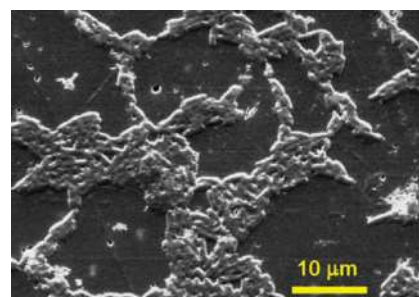
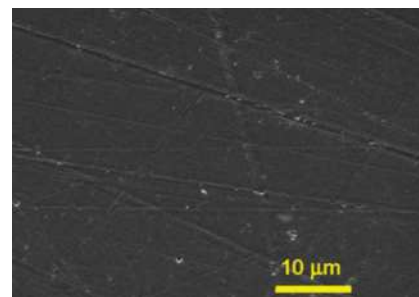
ALD 技术在医疗器械表面形成生物相容性涂层，提高了器械的安全性和耐用性。例如，在人工关节和植入物表面沉积 TiO_2 或 Al_2O_3 涂层，可以增强其抗菌性能和生物相容性，减少术后感染风险。同时，这些涂层还具有优异的机械强度，能够承受长期的生物环境中的磨损和腐蚀。

TiO_2 膜具有显著的抗菌性能，实验显示在聚合物样品表面沉积 50 纳米 TiO_2 膜，假单胞菌 *putida* 细胞在样品表面只有微量细菌生长，但是没有聚集，而没有 TiO_2 薄膜的表面则有明显聚集。

有人建议，含有 Ag- TiO_2 光催化剂的抗菌聚合物薄膜用于包装行业，生物医学和其他一般领域。

2.药物载体的表面修饰

ALD 涂层可以调控药物载体的表面特性，优化药物释放性能。例如，通过在纳米药物载体表面沉积一层薄薄的氧化物涂层，可以控制药物的释放速率，达到持续释放的效果。此外，ALD 技术还可以在药物颗粒表面形成保护层，提高药物的稳定性和生物利用度，从而提高治疗效果。


 图6 假单胞菌 *putida* 细胞在不同条件下生长的 SEM 照片

三、ALD 技术的优势与挑战

(一) 技术优势

1.精确的厚度控制

原子层沉积 (ALD) 技术能够在原子级别精确控制涂层的厚度，这得益于其独特的自限制反应机制。每次反应过程中，前驱体分子仅与基底表面的活性位点反应，形成单层原子膜。一旦这些位点被占据，反应即自动停止，确保了涂层的精确厚度控制。这种高度可控的沉积过程使得 ALD 技术在需要精密涂层厚度的应用中表现出色，如在半导体制造和纳

米技术领域中，能够实现对涂层厚度的纳米级控制。例如，在半导体器件的制造过程中，ALD 可以用来沉积绝缘层或介电层，精确的厚度控制对于确保器件性能的一致性至关重要。

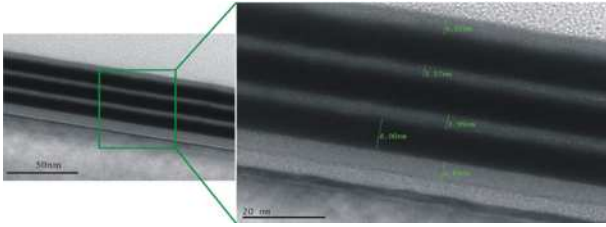


图7 SEM 显微镜下不同厚度的 ALD 薄膜

2.保型性和覆盖性能

ALD 涂层的优势显而易见，它的一致性和完整性十分出色，尤其对三维结构的复杂性非常适合。ALD 的反应过程是层层递增的，且每层的厚度可以被准确地调节，这使得 ALD 涂层在处理复杂的几何形状时，其保型性和均匀性明显优于其它的涂层方法。ALD 的独特属性让其在诸如微电子、光学元件和医疗装置等多个行业的运用十分普遍。比方说，ALD 有能力在微型的凹槽与裂缝里形成一个平滑的隔离层或者导电层，进一步增强了器件的效率与稳定性。ALD 有助于在光学设备上生产出抗反射的涂层和优质的光学过滤膜，从而增强其光学特性。

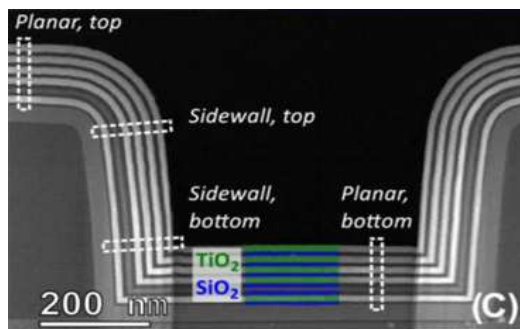


图8 SiO_2 与 TiO_2 叠层在半导体器件中 SEM 图片

(二) 技术挑战

1.前驱体选择的局限性

不同应用需要特定的前驱体，以确保在特定条件下能够顺利进行反应并形成所需的涂层。然而，目前可供选择的前驱体种类有限，这在一定程度上限制了 ALD 技术的广泛应用。前驱体的选择不仅影响到反应的效率和涂层的质量，还直接关系到工艺的可行性和经济性。例如，一些高性能涂层材料需要非常特殊的前驱体，这些前驱体可能难以合成或成本高昂，从而限制了这些材料在实际应用中的推广。当前的研究方向之一是开发新的前驱体材料，这些新材料需要具有

更好的化学稳定性、较低的挥发温度和较高的反应性，同时对环境友好。

2.工艺条件的优化

ALD 技术的复杂程度需要对众多因素，例如反应的温度、压力及前驱体的流速等做出准确的控制，这样才能保证所有的反应环节都能够正常运作，同时也能获取预设的涂层属性。任何一点的操作环境的误差，都可能引发涂层的厚薄不一或者是化学组成的出入，这将对涂层的效果产生负面的影响。所以，ALD 技术的运用面临着对工艺环境的优化的严峻考验。尤其在大型的工厂生产环节，如何有效地管理各项指标，从而确保各个批次的产品的统一性与质量，成为了亟待处理的核心难题。比方说，在大型的生产流程里，我们必须研究并开发出能够自动化并且具有高沉积速率的沉淀装置，来达到对工艺环境的准确管理及对涂料的平衡沉淀。

尽管 ALD 技术在涂层的厚度控制和覆盖性能方面具有显著优势，但前驱体选择的局限性和工艺条件的复杂性仍然是需要克服的挑战。未来的研究应致力于开发更多种类和更高效的前驱体，并进一步优化工艺参数，以推动 ALD 技术在更多领域的应用和普及。例如，开发适用于低温工艺的前驱体，能够扩展 ALD 技术在温度敏感材料（如聚合物和生物材料）上的应用。

四、未来研究方向

(一) 新型前驱体的开发

创造更加高效且环保的新型前驱体，是扩大原子层沉积（ALD）技术使用领域的核心。目前的前驱体在一些场景下存在一定的缺陷，例如反应活跃度低、挥发性较弱或者对环境产生负面影响。所以，科学家们正积极寻找新型前驱体，这类前驱体除了必须拥有较强的反应活跃度和合理的挥发性外，也必须拥有良好的环保属性。比方说，使用无机前驱体取代传统的金属有机前驱体，不仅能降低有机废气的产生，还能增强反应的选择性与效能。另一方面，研究水基前驱体及其他环保化学前驱体，对于推动 ALD 技术的可持续化具有积极的影响。

(二) 多功能涂层的探索

研究多功能复合涂层是 ALD 技术发展的另一个重要方向。这些涂层不仅能够提供基本的防护功能，还可以结合其

他特性，如防腐蚀、耐磨损和光学性能等。例如，在一个涂层系统中，ALD 技术可以通过多次循环沉积不同的材料，形成具有分层结构的复合涂层。这种涂层可以在底层提供防腐蚀保护，中间层提供耐磨损功能，而顶层则具备优异的光学性能。这种多功能涂层在航空航天、汽车工业和电子设备等领域具有广泛的应用前景。

(三) 工艺集成与规模化生产

优化 ALD 工艺，实现与现有制造工艺的无缝集成，是推动 ALD 技术规模化生产的重要一步。当前，ALD 工艺的复杂性和周期较长，限制了其在大规模生产中的应用。为了解决这一问题，研究人员正在探索多种工艺集成方案，如与化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD) 等技术的结合，以提高生产效率。此外，开发自动化和连续化生产设备，也是实现 ALD 技术大规模应用的关键。例如，卷对卷 (Roll-to-Roll) ALD 技术可以实现连续生产，显著提高生产效率，降低成本。

(四) 低温工艺的开发

在许多应用中，基底材料可能对高温敏感，如某些聚合物和生物材料。为了将 ALD 技术应用于这些材料，开发低温工艺显得尤为重要。低温 ALD 工艺需要开发适用于低温环境的前驱体和反应条件，以确保在低温下仍能实现高质量的涂层沉积。这一研究方向不仅能扩大 ALD 技术的应

用范围，还能为柔性电子、生物医学设备等领域提供新的解决方案。

(五) 新型反应器设计

为了进一步提高 ALD 工艺的效率 and 灵活性，新型反应器的设计也是一个重要的研究方向。例如，等离子增强 ALD (PEALD) 反应器通过在沉积过程中引入等离子体，可以显著降低反应温度并提高沉积速率。此外，模块化反应器设计能够根据不同的应用需求灵活调整反应器的配置，提高工艺的适用性和生产效率。这些新型反应器的开发将进一步推动 ALD 技术在工业生产中的应用。

结束语

原子层沉积 (ALD) 技术在材料表面防护中的应用展示了其巨大的潜力和广泛的适用性。通过精确控制薄膜厚度和化学组成，ALD 技术能够显著提升材料的耐腐蚀性、耐磨性和光学性能，适用于多个高需求领域。尽管在前驱体选择和工艺优化方面仍存在挑战，随着研究的深入和技术的不断进步，ALD 技术有望在未来发挥更为重要的作用。未来的研究应重点关注新型前驱体的开发、多功能涂层的探索以及工艺集成与规模化生产，以进一步提升 ALD 技术的应用效果和经济性。

参考文献

- [1]张羽翔, 姚川, 张时星, 等.一种原子层沉积技术 ALD 生长 NiSix 薄膜的方法: 202011077872[P][2024-07-12].
 - [2]贾毅.原子层沉积 ALD 技术的材料表面防护应用[C]//2014 中国功能材料科技与产业高层论坛摘要集.2014.
 - [3]曹燕强, 李爱东.等离子体增强原子层沉积原理与应用[J].微纳电子技术, 2012, 49 (7): 8.DOI: 10.3969/j.issn.1671-4776.2012.07.011.
 - [4] B C L A, B R I R, A D Z, et al.Role of Al₂O₃ inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment[J].Corrosion Science, 2018, 138: 96-104.DOI: 10.1016/j.corsci.2018.04.007.
 - [5] Jiang J, Wang Y X, Chi Y L, et al.Wear and Corrosion Resistance of TiN/PEEK Composite Coatings Fabricated by Gas Twin-Tunnel Plasma Spraying[J].Journal of Thermal Spray Technology, 2023.DOI: 10.1007/s11666-022-01527-5.
 - [6] Lee W S, Park Y S, Cho Y K .Significantly enhanced antibacterial activity of TiO₂ nanofibers with hierarchical nanostructures and controlled crystallinity[J].Analyst, 2014, 140 (2): 616-622.DOI: 10.1039/c4an01682c.
 - [7] Liu H L, Yang C K .Photocatalytic inactivation of Escherichia coli and Lactobacillus helveticus by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light[J].Process Biochemistry, 2003, 39 (4): 475-481.DOI: 10.1016/S0032-9592 (03) 00084-0.
 - [8]A.Kubacka, M.L.Cerrada, C.Serrano, M.Fernández-García, M.Ferrer, M.Fernández-García Plasmatic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties J.Phys.Chem.C, 113 (2009), pp.9182-9190
- 作者简介: 金亮 (1981, 11) 男, 陕西西安, 汉族, 大学本科, 材料物理。