

Valtteri Paajanen

**ATOMIKERROSKASVATUS JA  
SEN KÄYTTÖ POLYMEERIEN  
PINNOITUKSESSA**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta

Kandidaatintyö

Toukokuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Valtteri Paajanen: Atomikerroskasvatus ja sen käyttö polymeerien pinnoituksessa

Kandidaatintyö

Tampereen yliopisto

Materiaalitekniikka

Toukokuu 2021

---

Atomikerroskasvatus on kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen pohjautuva pinnoitusmenetelmä, jolla voidaan valmistaa ohuita pinnoitekalvoja. Menetelmä perustuu kaasumaisten lähtöaineiden käyttöön, joille pinnoitettava aine, eli substraatti, altistetaan vuoron perään. Menetelmässä olennaista on lähtöaineiden kyky muodostaa oma kasvuaan rajoittavia kerroksia, joka sallii pinnoitekalvon paksuuden hallinnan nanometritasolla. Menetelmää voidaan käyttää myös hyvin monimutkaisille pinnanmuodoille.

Menetelmän toiminnan kannalta olennaisia ovat kasvatuskammiossa substraatin pinnalla tapahtuvat reaktiot. Onkin tärkeää tuntea miten erilaiset lähtöaineet reagoivat, jotta ne voidaan valita oikein halutun pinnoitteen aikaansaamiseksi. Lähtöaineet vaikuttavat myös kasvatusparametrien valintaan, sillä onnistuneeseen kasvatukseen vaaditaan lähtöaineista ja substraatista riippuvat olosuhteet.

Atomikerroskasvatusta on mahdollista tehdä myös matalissa lämpötiloissa, joka mahdollistaa sen käytön myös tavanomaisesti lämpötilaherkille materiaaleille, kuten polymeereille. Tämä avaa sille täysin uusia käyttökohteita esimerkiksi tekstiili- ja pakkausteollisuuden tarpeisiin. Atomikerroskasvatuksen käyttöä onkin käsitelty useissa tutkimuksissa uusien käytännön sovellusten löytämiseksi. Polymeerien perinteisistä substraateista poikkeava kemiallinen rakenne luo kuitenkin lukuisia haasteita sen toimivuuden kannalta.

Työ on kirjallisuuskatsaus, jossa käsitellään ensin atomikerroskasvatusta ja sen toimintaperiaatteita yleisellä tasolla. Tarkoituksena on perehtyä menetelmän perusteisiin, vaatimuksiin ja mahdollisuuksiin. Tämän jälkeen työssä tuodaan esiin polymeerien pinnoittamisen atomikerroskasvatuksella luomia haasteita ja miten näitä voidaan lähestyä. Lopuksi luodaan katsaus aiheesta tehtyihin tutkimuksiin ja niistä saatuihin tuloksiin.

Avainsanat: Atomikerroskasvatus, polymeeri, ALD

# ABSTRACT

Valtteri Paajanen: Atomic layer deposition and its applications in polymer coating

Bachelor's Degree Thesis

Tampere University

Materials Science

May 2021

---

Atomic layer deposition is a coating method based on chemical vapor deposition and it is used to fabricate solid thin film layers. It is based on the use of gas phase precursors which the substrate is exposed to one after another. In this method the ability of the precursors to form self-limiting monolayers on the substrate is essential. It allows to control the layer thickness on nanometer scale, and it can be applied on complex surface topographies.

For understanding the method, it is important to know how the surface reactions on the substrate work in the reaction chamber. This is essential for choosing the right precursors to achieve the desired coating. The precursors also affect the needed processing parameters to achieve suitable conditions for the chosen substrate.

Atomic layer deposition can also be done in relatively low temperatures, which enables it to be used on thermally sensitive materials, like polymers. This opens new possible applications for example in packaging and textile manufacturing. There are several research papers available considering the use of ALD in this field. However, the different chemical composition of polymeric materials creates several challenges for these applications to work.

This bachelor's degree thesis is a literature review about the basic functionalities and methods of atomic layer deposition. The purpose is to first to look into the requirements and possibilities of ALD. Then some difficulties and possibilities about polymer ALD coating are brought up. Finally, some existing research papers about the subject are brought up.

Keywords: Atomic layer deposition, polymer, ALD

# ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Tampereen yliopiston materiaalitekniikan laboratoriolle. Ilman kaikkea PB018:ssa vietettyä aikaa ja kandidutkinnon ohessa tehtyä kolmea lehteä tämä projekti olisi varmasti ollut valmis jo kauan sitten. Tästä huolimatta maailmanlaajuisista poikkeusoloista seurannut tapahtumakato motivoi minua saattamaan tämän projektin maaliin, vain maltillisesti myöhässä aikataulusta.

Lisäksi haluaisin kiittää työni ohjaajana toiminutta Petri Vuoristoa, kandidityöseminaarin vetäjää Johanna Ruorasta, sekä Jesse Saarta ideasta mainioon aihevalintaan.

Kiitos!

Tampereella 6.5.2021

Valtteri Paajanen

# SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	ATOMIKERROSKASVATUS.....	3
2.1	Toimintaperiaate.....	3
2.1.1	Pintareaktiot.....	4
2.1.2	Lämpötilaikkuna.....	5
2.2	Plasma-avusteinen ALD .....	7
2.3	Pinnoitemateriaalit.....	9
3.	POLYMEERIEIN ALD-PINNOITUS.....	12
3.1	Prekursorien kiinnittyminen polymeereihin.....	12
3.1.1	Hydroksyyliiryhmiä sisältävät polymeerit.....	13
3.1.2	Hydroksyyliiryhmiä sisältämättömät polymeerit.....	13
3.2	Käyttökohteet .....	15
4.	YHTEENVETO.....	18
	LÄHTEET .....	20

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

ALD	Atomic layer deposition, atomikerroskasvatus
ALE	Atomic layer epitaxy, atomikerrosepitaksia
CVD	Chemical vapor deposition, kemiallinen kaasufaasipinnoitus
GaAs	Galliumarsenidi
OLED	Organic Light Emitting Diode
PA-ALD	Plasma assisted ALD, plasma-avusteinen ALD
PE	Polyeteeni
PLA	Polylaktidi
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PP	Polypropeeni
PVA	Polyvinyylialkoholi
RE-ALD	Radical enhanced ALD, radikaaliavusteinen ALD
SEM	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
TEM	Transmission Electron Microscope, läpivalaisuelektronimikroskooppi
TMA	Trimetyylialumiini, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$

# 1. JOHDANTO

Erilaisten pinnoitusmenetelmien kehittäminen ja käyttökohteiden tutkiminen on olennainen osa materiaalitekniikkaa, sillä niiden avulla voidaan parantaa tuotteiden käyttöikää ja soveltuvuutta erilaisiin käyttökohteisiin. Tämä on usein huomattavasti helpompi tapa löytää uusia materiaaliratkaisuja kuin kokonaan uusien materiaalien kehittäminen. Erilaisten pinnoitteiden avulla voidaankin mahdollistaa tavanomaisten materiaalien käyttö vaativissa olosuhteissa tai pidentää niiden käyttöikää, joka puolestaan laskee yleisiä käyttökustannuksia ja esimerkiksi ympäristövaikutusta.

Atomikerroskasvatus on modernimpi versio jo 1920-luvulla kehitetystä kemiallisesta kaasufaasipinnoituksesta. Tässä vanhemmassa menetelmässä kuumennetun substraatin kanssa päästettiin reagoimaan prekursorikaasujen seos. Parhaat prekursorikaasut ovat tässä tapauksessa yleensä mahdollisimman reaktiivisia, sillä ne mahdollistavat korkean reaktionopeuden matalammissa lämpötiloissa. Menetelmän toimivuutta kuitenkin rajoittaa substraatin asettamat lämpötilarajat ja ongelmat, jotka syntyvät prekursorikaasuseoksen reagoidessa keskenään ennen substraatin pinnalle pääsyä. Nämä ongelmat edistivät menetelmään liittyvää tutkimusta, ja johtivat lopulta päivitetyn version, atomikerroskasvatuksen syntyyn. Atomikerroskasvatus onkin kasvattanut merkitystään etenkin elektroniikan valmistuksessa, jossa komponenteista pyritään jatkuvasti saamaan entistä pienempiä. [1,2]

Polymeeripohjaiset materiaalit ovat osa päivittäistä elämäämme. Nykyisin erityisesti synteettisten polymeerien käyttö on kasvanut niin paljon, että ne aiheuttavat jopa merkittäviä ympäristöongelmia. Tämän takia niiden käytön kehittäminen onkin suuri mielenkiinnon kohde materiaalitekniikassa. Usein myös yksittäisten polymeerien ominaisuudet eivät sellaisenaan ole riittäviä esimerkiksi elintarvikepakkauksissa käytettäväksi. Ongelma on ratkaistu käyttämällä pakkauksia useista eri polymeereistä koostuvia muovikalvoja, jotka ovat kuitenkin haastavampia kierrättää. Nykyisin atomikerroskasvatuksen käyttö polymeerien ominaisuuksien kehittämiseksi on suosittu tutkimuskohde. Erilaisia tutkimuksia onkin tehty niin parempien pakkausratkaisujen kuin kestävämpien tekstiilikuitujenkin kehittämiseksi.

Tässä kandidaatintyössä perehdytään aluksi atomikerroskasvatuksen peruseriaatteisiin ja toimintamenetelmään ja käsitellään lyhyesti siihen liittyviä pintareaktioita sekä tyypillisimpiä pinnoitusmateriaaleja ja niiden käyttökohteita. Seuraavassa luvussa tuodaan esiin polymeeripohjaisten materiaalien pinnoittamista atomikerroskasvatuksen avulla, niiden ominaisuuksien aiheuttamia haasteita sekä polymeerien rakenteen vaikutuksia. Lopuksi esitellään muutamia tutkimuksia, joissa on perehdytty polymeerien ominaisuuksien muokkaamiseen atomikerroskasvatuksen avulla.



## 2. ATOMIKERROSKASVATUS

Atomikerroskasvatus (*ALD, Atomic Layer Deposition*) on kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen (*CVD, Chemical Vapor Deposition*) pohjautuva pinnoitustekniikka, jota käytetään ohuiden pinnoitekalvojen valmistukseen. Vastaavaa menetelmää tutkittiin Neuvostoliitossa jo 1960-luvulla, mutta nykyisin atomikerroskasvatuksena tunnettu menetelmä kehitettiin Suomessa 1970-luvulla [1].

Tutkijoiden Suntolan ja Antsonin alun perin esittelemä menetelmä tunnettiin atomikerrosepitaksiana (*ALE, Atomic Layer Epitaxy*), joka kehitettiin sinkkisulfidipinnoitteen valmistukseen elektrolumenenssinäyttöjä varten. Myöhemmin menetelmää kehitettiin edelleen erilaisten metallien ja metallioksidien käyttöä varten. Monia näistä pinnoitteista ei kuitenkaan kasvatettu epitaksiaalisesti, jolloin menetelmälle omaksuttiin yleispätevämpi nimi, atomikerroskasvatus. [3]

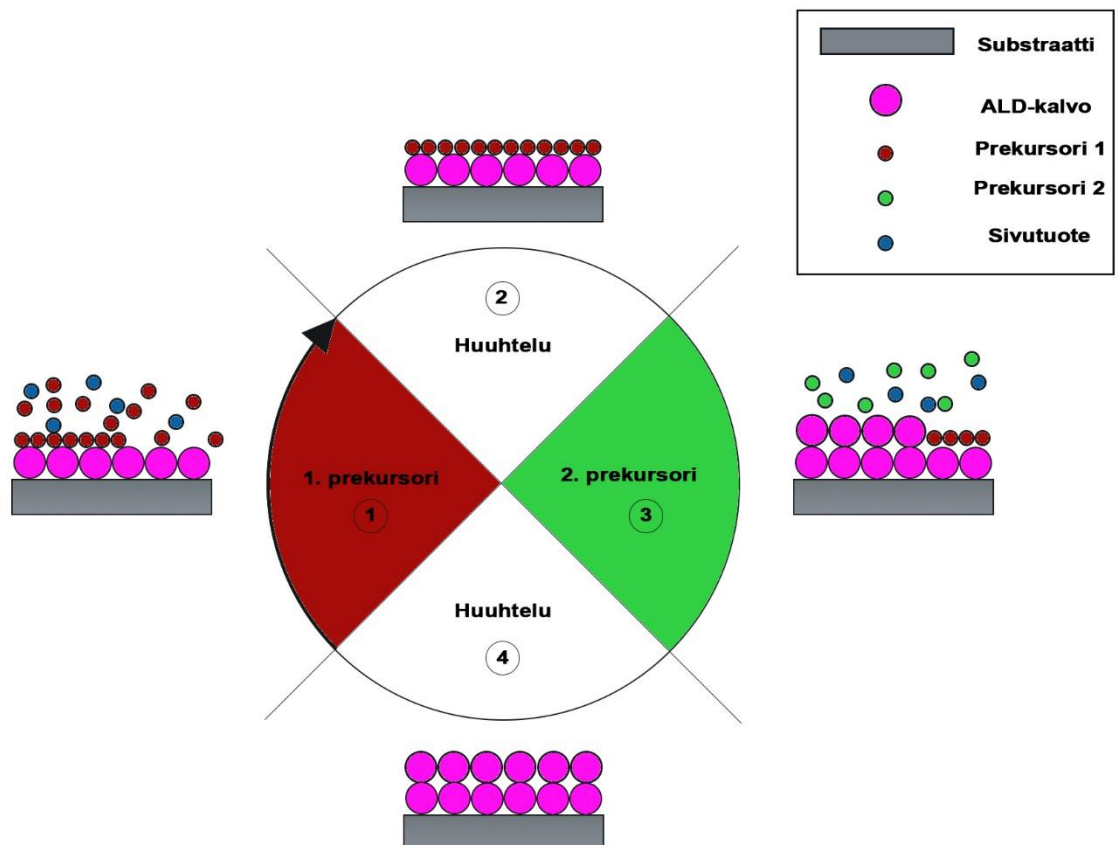
Atomikerroskasvatuksen suurimmat edut esimerkiksi CVD-pinnoitukseen verrattuna ovat pinnoitteen paksuuden hallinta nanometritasolla. Menetelmällä saavutetaan myös erinomainen tasalaatuisuus, joka voidaan saavuttaa myös monimutkaisille pinnanmuodoille [3].

### 2.1 Toimintaperiaate

Atomikerroskasvatuksessa kiinteä pinnoitettava aine eli substraatti altistetaan pinnoitteen kaasumaisille lähtöaineille eli prekursoreille tyhjiödyssä reaktiokammiossa. Tavanomaisesta CVD-pinnoituksesta poiketen prekursoreita ei kuitenkaan päästetä kammioon yhtä aikaa, vaan ne reagoivat substraatin kanssa vuorotellen. Kaasumaista lähtöainetta päästetään reagoimaan substraatin kanssa ennalta määrättyjen parametrien mukaan ja ylijäämä huuhdellaan pois inertin kaasun avulla, joka on tyypillisesti typpeä tai argonia. Samalla poistuvat reaktiossa syntyneet sivutuotteet.

Näin substraatin pinnalle saadaan muodostettua tasainen monokerros prekursoria. Tällöin reaktio myös toimii itseään rajoittavasti, sillä yksittäisen molekyylikerroksen muodostuttua prekursorilla ei ole enää tilaa kiinnittyä ja reaktio päättyy. Syklimäinen prosessi mahdollistaa myös hyvin reaktiivisten lähtöaineiden käytön, jolloin pinnoitus voidaan suorittaa matalammassa lämpötilassa.

Ensimmäisen vaiheen jälkeen toista prekursoria päästetään kammioon ja se reagoi vastaavalla tavalla aikaisemmin syntyneen kerroksen kanssa, jolloin substraatin pintaan syntyy ohut kerros haluttua pinnoitetta. Prosessia jatketaan, kunnes haluttu pinnoitepaksuus saavutetaan. Koska pinnoite kasvaa molekyylikerros kerrallaan, on paksuuden hallinta erittäin tarkkaa. Pinnoitteet ovat myös hyvin tasalaatuisia niin paksuudeltaan kuin koostumukseltaan, myös monimutkaisten pinnanmuotojen tapauksessa. [2,3] Kuvassa 1 on esitetty ALD-syklin perusvaiheet.



**Kuva 1.** ALD-syklin vaiheet. Vaiheissa 1 ja 3 prekursoria päästetään pulsseittain reaktiokammioon. Vaiheissa 2 ja 4 ylimääräinen prekursori ja syntyneet sivutuotteet huuhdellaan pois inertin kaasun avulla, mukailtu lähteestä [2, s. 23].

### 2.1.1 Pintareaktiot

Syklisen ALD-prosessin onnistumisessa olennaista on prekursorien kyky muodostaa kasvatettavalle pinnalle omaa muodostumistaan itse rajoittava molekyylikerros. Itseään rajoittava reaktio toteutuu, kun prekursorimolekyylit sitoutuvat substraatin pintaan mutta eivät toisiinsa, ja reaktio päättyy, kun koko pinta on peittynyt. ALD-prosessin kannalta on

oleellista ymmärtää, millä tavalla prekursorit kiinnittyvät substraatin pintaan, koska se vaikuttaa esimerkiksi vaadittavaan prosessilämpötilaan. Molekyylien adsorptio voi olla fysikaalista adsorptiota eli fysisorptiota, jolloin molekyylien väliset sidokset ovat suhteellisen heikkoja, tai kemiallista adsorptiota eli kemisorptiota, jolloin muodostuvat sidokset ovat selvästi voimakkaampia. [2]

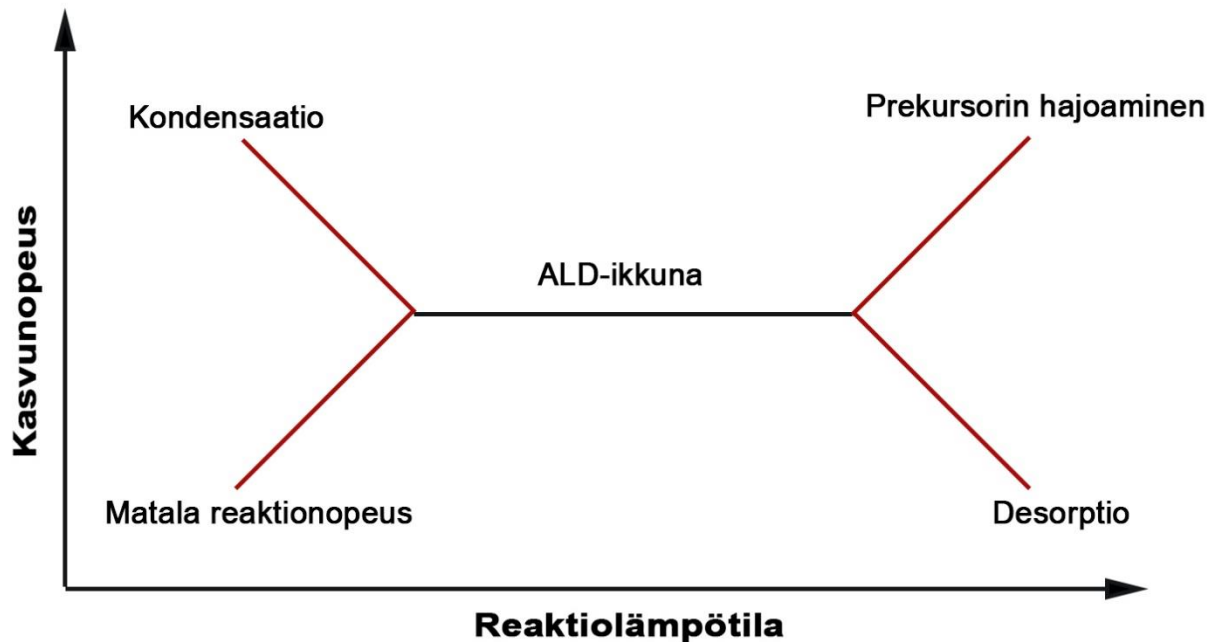
Fysisorptiossa molekyylit adsorptoituvat kiinteään aineen pintaan heikoilla van der Waals-voimilla ja tyypillisesti korkeilla adsorptionopeuksilla. Kaikille kaasuille on löydettävissä paine- ja lämpötilaikkuna, jossa fysisorptio voi tapahtua. ALD-prosessille otolliset olosuhteet ovat matala paine ja kohtalainen lämpötila. Fysisorptiossa on huomioitava, että tietyssä paineessa liian matala lämpötila aiheuttaa useamman kuin yhden molekyylikerroksen adsorption tai mahdollisesti prekursorin kondensoitumisen nesteeksi. Liian korkea lämpötila puolestaan saa molekyylit desorptoitumaan substraatin pinnalta. [2]

Kemisorptiossa molekyylit puolestaan muodostavat kovalenttisiä sidoksia substraatin pinnan kanssa. Sidokset ovat kestävämpiä kuin fysisorptiossa mutta riittävän nopeisiin reaktionopeuksiin vaaditaan korkeampia lämpötiloja. Kemisorption etuna ALD-prosessissa on se, että sen avulla sitoutuvat molekyylit muodostavat tyypillisesti vain yhden halutun monokerroksen substraatin pinnalle. Ylimääräisten prekursorien pitäisi fysisorptoitua pinnalle, ja korkeampi prosessilämpötila ehkäisee tämän tapahtumista. [2]

### **2.1.2 Lämpötilaikkuna**

ALD-pinnoituksen onnistumiseksi on valittava käytettäville prekursoreille ja substraatille sopiva prosessilämpötila. Substraatin osalta lämpötilaa rajaa aineen lämmönkestävyys. Edellä mainittujen prekursorien adsorptio-ominaisuuksien avulla voidaan muodostaa lämpötilaikkunaa esittävä kuvaaja, jossa vaaka-akselilla on lämpötila ja pystyakselilla reaktionopeus. [2] Esimerkkikuva ALD-prosessin lämpötilaikkunan kuvaajasta on esitetty kuvassa 2.

Liian korkeissa lämpötiloissa on mahdollista, että ensimmäinen prekursori hajoaa ennen kuin se ehtii reagoida seuraavan prekursorin kanssa. Vaihtoehtoisesti prekursori voi ennättää desorptoitua substraatin pinnalta. Tämä on todennäköisempää fysisorptuneille prekursoreille. [2]



*Kuva 2. ALD-prosessin lämpötilaikkuna esitettyinä kasvunopeuden ja reaktiolämpötilan avulla. Keskelle jäävä vaakasuora osuus kuvaa prosessille otollista lämpötila-alueita. Mukailtu lähteestä [2]*

Liian matalissa lämpötiloissa on taas mahdollista, että substraatin pinnalle adsorptoituu useampi molekyylikerros per sykli tai jopa kondensoituu nestettä. Toinen matalissa lämpötiloissa esiintyvä ongelma on liian pitkät reaktioajat, jotta prosessi toimisi sujuvasti ja tasainen molekyylikerros ehtisi muodostua. [2]

ALD-pinnoitusta tehdessä suositaan mahdollisimman reaktiivisia lähtöaineita, joilla prosessi voidaan suorittaa riittävällä nopeudella käytännöllisissä lämpötiloissa. CVD-prosessissa reaktiivisten lähtöaineiden käyttö voi olla haastavaa, mutta ALD-prosessissa ne reagoivat ainoastaan substraatin pinnalla, eikä korkea reaktiivisuus tuota ongelmia. [2]

On myös huomattava, että pinnoitteen kasvunopeus riippuu huomattavasti käytettävistä prekursoreista. On mahdollista, että yhdellä ALD-syklillä ei vielä saada aikaan koko substraattia peittävää monokerrosta. Tämä on seurausta siitä, että vaikka ensimmäinen prekursorimolekyyli tuottaisi kattavan itseään rajoittavan kalvon, kyseessä on usein suurikokoinen molekyyli, eikä se välttämättä sisällä riittävästi haluttua alkuainetta tuottaakseen yhtä kattavan kalvon toisen prekursorin kanssa. [2]

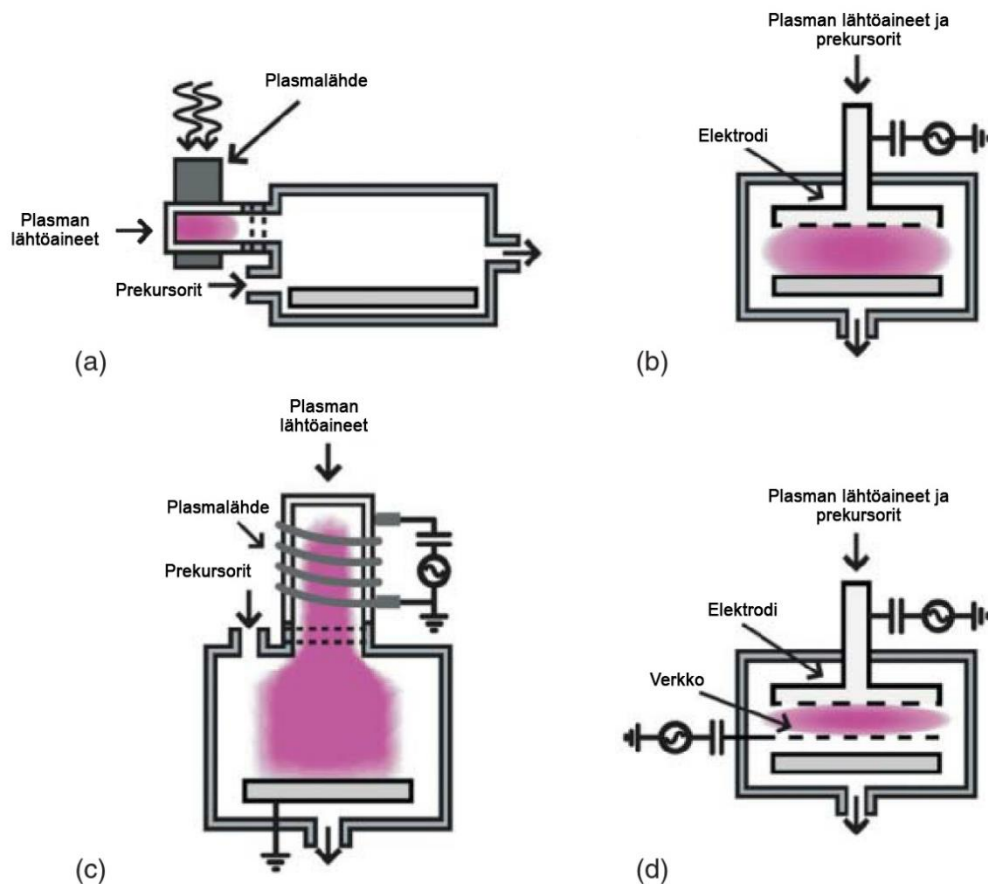
## 2.2 Plasma-avusteinen ALD

Alaluvussa 2.1.2 kuvattuun lämpötilaikkunaan vaikuttavat lähtöaineiden ja pinnoitettavan aineen ominaisuudet. Joillakin yhdistelmillä reaktion käynnistymiseen voidaan vaatia paljon energiaa, joka puolestaan kaventaa lämpötilaikkunaa, jos kaikki energia tuodaan lämmön avulla. On myös mahdollista, että ikkuna sulkeutuu kokonaan. Korkean lämpötilan aiheuttamien ongelmien ehkäisemiseksi on reaktioon mahdollista tuoda energiaa myös vapaiden radikaalien avulla. Reaktorin rakenteen mukaan menetelmää kutsutaan radikaaliavusteiseksi (*RE-ALD, radical enhanced ALD*) tai plasma-avusteiseksi (*PE-ALD, plasma enhanced ALD*) atomikerroskasvatukseksi. [4]

ALD:n apuna käytetty plasma tuottaa reaktioon helposti reagoivia ioneja ja radikaaleja. Tyypillisesti plasmaa tuotetaan happi-, typpi-, tai vetymolekyyleistä. Myös näiden seoksia on mahdollista käyttää. Ionien esiintyminen on kuitenkin tyypillisesti vähäisempää ja reaktiossa pyritään käyttämään radikaaleista saatavaa energiaa. Ioneja voidaan hyödyntää esimerkiksi substraatin pinnan muokkaamiseen, mutta vaarana on niiden aiheuttamat mahdolliset epäpuhtaudet pinnoitteessa. Syntyvät ionit ovat kuitenkin lyhytikäisempiä kuin radikaalit, joten ne eivät pääse yhtä kauas plasmalähteestä. Plasmalähteen sijoittelulla voidaan siis vaikuttaa substraatille asti pääsevien ionien määrään. [4]

Reaktortyyppiä, jossa plasmalähde on sijoitettu erilleen substraatista, kutsutaan radikaaliavusteiseksi ALD:ksi, sillä vain pitkäikäisemmät radikaalit pääsevät substraatille asti. Syntyneet ionit ja elektronit puolestaan yhdistyvät ennen tätä. Menetelmällä saadaan minimoitua ionien vaikutukset reaktioon, mutta toisaalta myös radikaalien pääsy substraatille hidastuu. [4]

Plasmalähde voidaan asettaa myös suoraan kontaktiin plasman kanssa. Tällaisessa asetelmassa substraatti asetetaan kahden elektrodin väliin, jolloin suuret määrät ioneja ja radikaaleja pääsevät kontaktiin sen kanssa. Tämä mahdollistaa yhtenäisen kalvon muodostuksen nopeillakin pulsseilla, mutta ionien suuri määrä saattaa aiheuttaa ongelmia prosessin aikana. [4]



**Kuva 3.** *Plasmalähteen sijoitusmahdollisuuksia ALD-reaktorissa. a) Radikaaliavusteinen ALD. b) Plasma-avusteinen ALD, suora kontakti. c) PA-ALD, plasmalähde kauempana substraatista. d) PA-ALD elektrodiverkolla. Plasma kuvassa violettina. [4]*

Suuren ionikuormituksen välttämiseksi plasmalähde on mahdollista sijoittaa etämmälle substraatista tai plasmalähteen ja substraatin väliin voidaan asettaa toisena elektrodina toimiva verkko, joka rajoittaa huomattavasti ionien pääsyä lävitsensä. Näissä tapauksissa kyseessä on varsinainen plasma-avusteinen ALD. Erilaisia reaktorikokoonpanoja plasmalähteen asetteluun on esitetty kuvassa 3. [4]

Tyypillisimpiä PA-ALD:llä saavutettavia etuja ovat korkeampi pinnoitteen tiheys, epäpuhtauksien vähäisyys. Suurempi kasvunopeus vähentää myös pinnoituksen kokonaisaikaa. Matalammat pinnoituslämpötilat ovat oleellisia etenkin polymeerien pinnoituksessa. [4]

## 2.3 Pinnoitemateriaalit

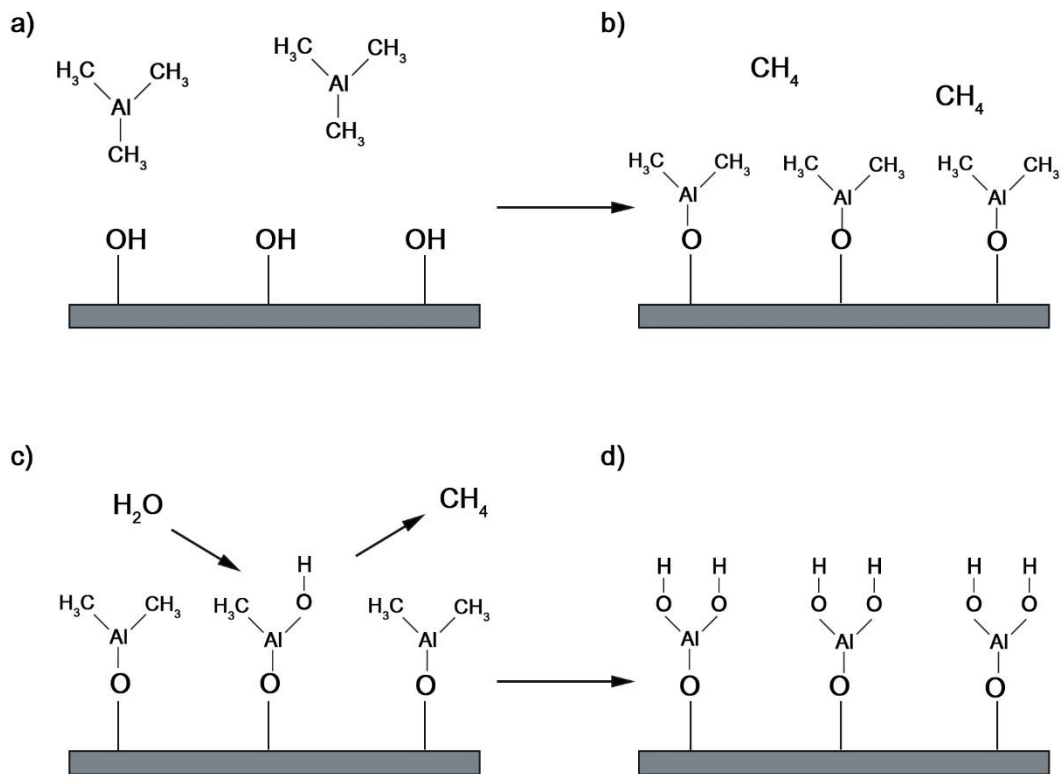
Nykyisin ALD:n avulla voidaan tehdä pinnoitteita lukuisista eri aineista ja uusia menetelmiä kehitetään jatkuvasti. Tyypillisimpiä ALD-pinnoitteita ovat erilaiset oksidit, nitridit, sulfidit, puolijohdeyhdisteet ja myös puhtaat alkuaineet [3]. Tyypillisimpiä pinnoitemateriaaleja on esitetty taulukossa 1. Myös käytössä olevien prekursorien määrä on kasvanut huomattavasti 1970-luvun jälkeen ja nykyisin käytössä on esimerkiksi erialaisia organometallisia yhdisteitä. Prekursoreiden tärkeimpiä vaatimuksia ovat riittävä stabiilisuus ja reaktiivisuus käytetyssä lämpötilassa, sekä sopivat adsorptio-ominaisuudet [5]. Tässä kappaleessa esitellään muutamia yleisimpiä ALD-pinnoitteita ja niiden käyttökohteita.

**Taulukko 1.** Nykyisiä ALD-menetelmällä valmistettavia pinnoitemateriaaleja [3]

Oksidit	Nitridit	Sulfidit	Puolijohteet	Alkuaineet
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiN	SrS	GaAs	Si
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NbN	CaS	InAs	Ge
ZrO <sub>2</sub>	TaN	BaS	InP	Cu
HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>		GaP	Mo
SiO <sub>2</sub>	MoN		InGaP	W
TiO <sub>2</sub>	WN			T
SnO <sub>2</sub>	BN			Ti
ZnO				Pt
				Ni

Alumiinioksidi on yksi tyypillisimpiä ALD-pinnoitteista ja sillä on lukuisia käytännön sovellutuksia. Prekursoreina käytetään usein trimetyylialumiinia (*TMA*, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ja vettä tai happiradikaaleja. Reaktiossa trimetyylialumiini reagoi ensin substraatin pinnan hydroksyyliiryhmien kanssa, jonka jälkeen vesi reagoi jäljelle jääneiden metyyliiryhmien kanssa kuvan 4 mukaisesti. Sivutuotteena syntyy metaania.

Alumiinioksidilla on laaja lämpötilaikkuna ja pinnoitus onnistuu huoneenlämmöstä alkaen, joten se soveltuu myös herkemmillä materiaaleilla. Pinnoitteista voidaan tehdä kiteisiä, mutta tämä vaatii paljon lämpöenergiaa, jonka takia ne ovat yleensä amorfisia [2]. Alumiinioksidin käyttöä on tutkittu muun muassa polymeerikalvojen barrieriominaisuuksien parantamisessa [6-8] ja aurinkokennojen [9] sekä akkujen [10] kehityksessä.



**Kuva 4.** Alumiinioksidipinnoitteen valmistus TMA- ja vesiprekursoreilla. a) ensimmäinen prekursori, TMA, reagoi substraatin hydroksyyliyhdyntien kanssa. b) sivutuotteina syntyy metaania, joka huuhdellaan pois ylimääräisen prekursorin kanssa. c) Toinen substraatti, vesi, reagoi jäljelle jääneen dimetyyli-alumiinin kanssa. d) Alumiinioksidikerros on muodostunut ja sykli voi alkaa alusta.

Erilaisia nitridikalvoja käytetään laajasti erilaisissa teollisuuden sovelluksissa. Piinitridin käyttöä on tutkittu eri elektroniikan käyttökohteissa, kuten OLED-näyttöjen happi- ja kosteudenkestön kehityksessä [11]. Myös titaanitridillä on todettu olevan hyvät barrieriominaisuudet, jonka lisäksi sen mekaaninen kestävyys tekee siitä soveltuvan myös esimerkiksi työkalujen pinnoittamiseen. Nitridipinnoitteissa käytetään usein prekursorina ammoniakkia, jonka parina toimii esimerkiksi titaanitetrakloridi. Myös organometallisten yhdisteiden käyttö on mahdollista. [2]



Atomikerroskasvatuksen käyttöä on myös tutkittu erilaisten puolijohdeiden valmistuksessa. Menetelmällä voidaan valmistaa puolijohdavia epitaksiaalisia kalvoja puhtaista alkuaineista, esimerkiksi piistä. Tämä on kuitenkin haastavampaa kuin monikiteisten yhdistekalvojen valmistus, sillä valmistuksessa on huomioitava myös substraatin kiderakenne. Tyypillinen ALD:llä valmistettava puolijohdeyhdiste on galliumarsenidi (*GaAs*), jonka valmistukseen voidaan käyttää organometallisia tai halidiprekursoreita. Haasteita valmistuksessa aiheuttaa kuitenkin epitaksiaalisen rakenteen saavuttamiseksi vaadittava korkea lämpötila, joka rajoittaa erityisesti organometallisten prekursorien käyttöä. Halidiprekursorien käytössä ongelmia aiheuttaa vaikeus löytää molekyyli-rakenteeltaan sopivia yhdisteitä, koska yhdisteiden sisältämät useat halogeeniatomit vaikeuttavat monokerroksen ja täten epitaksiaalisen rakenteen syntymistä. [2]

### 3. POLYMEERIEN ALD-PINNOITUS

Polymeeripohjaisia materiaaleja käytetään nykyisin lukemattomissa eri sovelluskohteissa tarjolla olevan suuren valikoiman, edullisen hinnan ja helpon prosessoitavuuden takia. Erityisesti pakkausmateriaalina erilaisia muoveja käytetään laajasti edellä mainittujen ominaisuuksien takia. Yksittäisillä polymeereillä ei kuitenkaan välttämättä ole kaikkia pakkaukselta vaadittavia ominaisuuksia, kuten hyvää mekaanista tai kemiallista kestävyyttä, barrieriominaisuuksia vedelle tai hapelle ja hyviä adheesio-ominaisuuksia tai sopivaa ulkonäköä. Tällaisissa tapauksissa on tyypillistä käyttää kerrosrakenteita, joissa halutut ominaisuudet saavutetaan usean päällekkäisen kalvon avulla. [12]

Matalissa lämpötiloissa tehtävä atomikerroskasvatus mahdollistaa menetelmän käytön myös tavanomaisesti lämpötilaherkempien polymeerien pinnoittamiseen. Polymeerien pinnoittaminen poikkeaa kuitenkin huomattavasti perinteisten kiinteiden substraattien käytöstä niiden erilaisten pintaominaisuuksien ja kemiallisen koostumuksen takia. Tavanomaisimmilla polymeereillä ei ole prekursorien kemisorptoitumiseen vaadittavia funktionaalisia ryhmiä ja prekursorit voivat reagoida kemiallisesti polymeeriketjujen kanssa. ALD on kuitenkin lupaava tekniikka polymeerien pintaominaisuuksien muokkaamiseen ja uusien käyttökohteiden saavuttamiseen. Tyypillinen polymeereille tehtävä pinnoite on trimetyylialumiinista valmistettava alumiinioksidi, jonka ominaisuuksiin seuraavissa kappaleissa keskitytään. [13,14]

#### 3.1 Prekursorien kiinnittyminen polymeereihin

Polymeerisubstraattien rakenne poikkeaa selvästi kiinteistä alkuaineista, esimerkiksi piistä koostuvista substraateista. Niistä puuttuu usein vaadittavia funktionaalisia ryhmiä ja pienet prekursorimolekyylit pystyvät läpäisemään useiden polymeerien pinnan ja kulkeutumaan niiden sisään polymeeriketjujen väliin. Tämä mahdollistaa erilaisia mekanismeja pinnoitteen muodostumiselle ja kasvulle, sekä saattaa muokata itse substraatin rakennetta. Lopputuloksena voi olla pinnan muodoiltaan ja laadultaan hyvin erilaisia pinnoitteita. [13]

ALD-pinnoitteen muodostumismekanismien perusteella polymeerisubstraatit voidaan luokitella kahteen kategoriaan. Näistä ensimmäinen on runsaasti reaktiivisia

hydroksyyliiryhmiä sisältävät polymeerit. Tällaisia ovat esimerkiksi polyvinyylialkoholi (PVA) ja selluloosa. Toinen ryhmä voidaan jakaa vielä kahteen osaan. Ensimmäiseen osaan kuuluvat polymeerit, joiden rakenteessa ei ole ollenkaan funktionaalisia ryhmiä, ja ne säilyvät inertteinä ALD-prosessin ajan. Näitä ovat esimerkiksi polyolefiinit, kuten polyeteeni (PE) ja polypropeeni (PP). Toiseen osaan puolestaan kuuluvat polymeerit, joissa ei ole reaktioon osallistuvia hydroksyyliiryhmiä, mutta polymeeriketjujen rakenteessa on Lewis-emäksenä toimivia ryhmiä, kuten karbonyyli- tai amiiniryhmiä. Tähän ryhmään kuuluu esimerkiksi polymetyylimetakrylaatti (PMMA). [13,15]

### 3.1.1 Hydroksyyliiryhmiä sisältävät polymeerit

Runsaasti hydroksyyliiryhmiä sisältävät polymeeriketjut käyttäytyvät ALD-prosessissa saman tapaisesti kuin kiinteät substraatit. Alumiinioksidia kasvattaessa pinnassa olevat hydroksyyliiryhmät reagoivat trimetyylialumiinin kanssa, jonka jälkeen vesi päättää ALD-syklin.

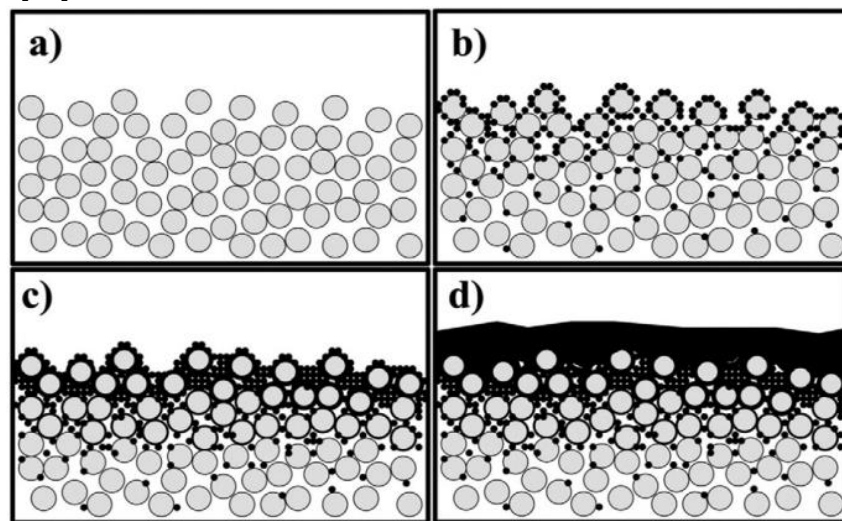
Prekursorien reagoidessa nopeasti substraatin pinnan kanssa muodostunut kalvo estää samalla lähtöaineiden tunkeutumisen syvemmälle substraattiin seuraavien syklien aikana. Muodostuneen kalvon ja substraatin välissä on havaittavissa selkeä raja, kuten kiinteillekin pinnoille tehtävässä atomikerroskasvatuksessa. [15]

### 3.1.2 Hydroksyyliiryhmiä sisältämättömät polymeerit

Suurella osalla tavallisimmista polymeereistä ei ole rakenteessaan funktionaalisia ryhmiä, joita voitaisiin hyödyntää atomikerroskasvatuksessa itseään rajoittavien kalvojen muodostuksessa. Prekursorimolekyylit pääsevät myös tunkeutumaan syvemmälle substraatin sisään, sillä tätä estävää kalvoa ei prosessin alkuvaiheessa muodostu. Trimetyylialumiini on myös Lewis-happo, joten se voi substraatin sisään päästessään reagoida polymeeriketjujen kanssa, mikäli niistä löytyy Lewis-emäksinä toimivia ryhmiä. Toisaalta jos tällaisia ryhmiä ei ole, polymeeriketjut pysyvät inertteinä ALD-prosessin ajan.

Täysin inerttien polymeerien tapauksessa ensimmäinen prekursori, tässä tapauksessa trimetyylialumiini läpäisee substraatin pinnan ja kulkeutuu polymeerin sisään diffuusion avulla. TMA-molekyylit jäävät kiinni polymeeriketjujen väliin, mutta tasaista peittävää kerrosta ei muodostu ja molekyylien määrä riippuu käytetystä lämpötilasta ja syklin kestosta. Seuraavassa vaiheessa vesimolekyylit reagoivat substraatin pinnassa ja sen sisällä olevien TMA-molekyylien kanssa muodostaen alumiinioksidipartikkeleita.

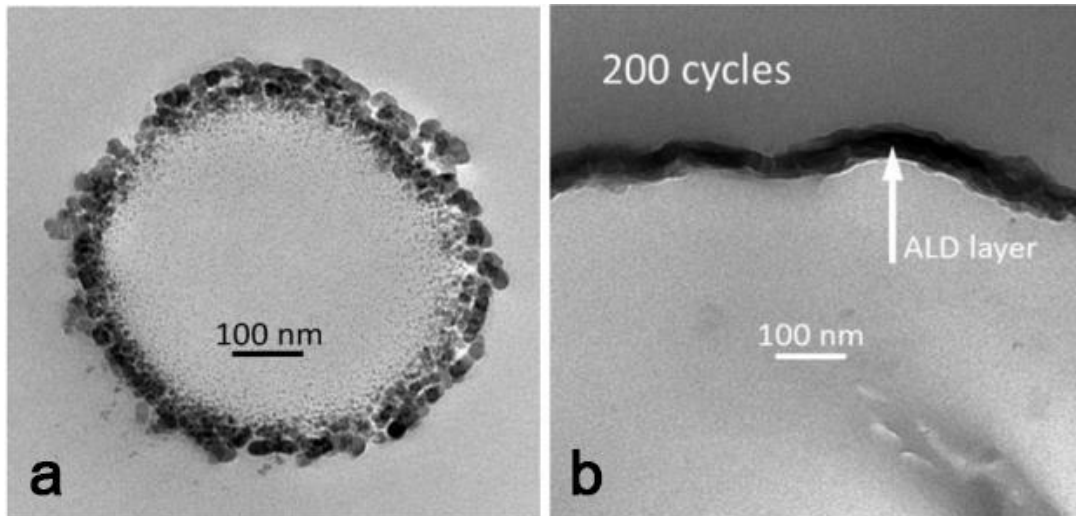
Prosessin jatkuessa alumiinioksidipartikkelit kasvavat ja yhdistyvät yhtenäiseksi kerrokseksi substraatin pinnan tuntumaan, jonka jälkeen ALD-prosessi voi jatkua tavanomaisella tavalla. Samalla muodostunut kalvo estää trimetyylialumiinin diffuusion jatkumisen substraattiin. Tällä tavoin muodostuva pinnoitus tuottaa hydroksyyliiryhmiä sisältäviin substraatteihin verrattuna selvästi epätasaisemman pinnoitteen, jossa ei ole nähtävissä selkeää rajapintaa substraatin ja muodostuneen pinnoitteen välissä. Pinnoitteen muodostumismekanismi inertin polymeerin tapauksessa on esitetty kuvassa 5 ja erot muodostuneen pinnoitteen rakenteessa inertin ja reaktiivisen polymeerin välillä kuvassa 6. [15]



*Kuva 5. ALD-pinnoitus inerteille polymeereille [15]*

Osalla polymeereistä on ketjuissaan Lewis-emäksenä toimivia funktionaalisia ryhmiä, jotka saavat sen reagoimaan trimetyylialumiinin kanssa. Tyypillisin tällainen on karbonyyliiryhmä, joita löytyy esimerkiksi polyamideista ja polyestereistä. Trimetyylialumiini voi karbonyyliiryhmien kanssa reagoidessaan häiritä polymeeriketjujen välisiä sidoksia, joka puolestaan edelleen edistää TMA:n diffuusiota substraattiin [15].

Myös polymeeriketjussa olevan funktionaalisen ryhmän sijainnilla on väliä. Polymeeriketjun rungossa sijaitsevan ryhmän kanssa tapahtuva reaktio vaikuttaa lopputuotteen eheyteen huomattavasti enemmän, sillä se mahdollistaa reaktiot, joiden jälkeen lopputuotteessa ei ole polymeeriketjujen verkkoa koossa pitäviä karbonyyliiryhmiä. Polymeerien sivuketjuissa sijaitsevat karbonyyliiryhmät voivat puolestaan reagoida tavalla, jossa niitä esiintyy yhä polymeerissä TMA:ta seuraavan vesipulssin jälkeen. Näin niillä ei ole yhtä suurta vaikutusta lopputuotteen rakenteeseen [13].



**Kuva 6.** a) TEM-kuva polypropeenikuidusta, joka pysyy inerttinä ALD-reaktion aikana. Kuvasta on nähtävissä epätasainen pinta, joka muodostuu prekursorien kulkeutuessa substraatin sisään. b) TEM-kuva hydroksyyliiryhmiä sisältävästä selluloosakuidusta, jonka pintaan on muodostunut selkeärajainen ALD-pinnoite. [15]

### 3.2 Käyttökohteet

Vaikka atomikerroskasvatus on menetelmänä jo yli 40 vuotta vanha, se on yhä ajankohtainen aihe ja menetelmälle kehitetään jatkuvasti uusia käyttökohteita. Erityisesti polymeerien ALD-pinnoitus on nykyäänkin suosittu tutkimuskohde. Tässä kappaleessa käsitellään aiheeseen liittyviä artikkeleja ja niissä esitettyjä polymeerien ALD-pinnoituksen käyttökohteita ja ominaisuuksia.

Kääriäinen, Maydannik, Cameron *et al.* käsittelevät artikkelissaan [8] polymeeripohjaisten joustavien pakkausmateriaalien ALD-pinnoittamista metallioksidoilla. Tyypillisesti esimerkiksi kartongista valmistettuihin pakkauksiin lisätään ekstruusiopäälylystämällä muovikalvo, koska pelkän kartongin barrieriominaisuudet eivät yksinään ole riittäviä. Usein pakkauksissa on polymeerikalvon lisäksi alumiinilaminaatti, joiden yhteisvaikutuksesta riittävät ominaisuudet pakkaukselle saavutetaan. Nykyisin pakkausten ympäristöystävällisyyteen kiinnitetään paljon huomiota ja esimerkiksi alumiinifolio hankaloittaa pakkausten kierrätystä. Atomikerroskasvatuksella valmistettava ohutkalvo on siis erinomainen vaihtoehto barrieriominaisuuksien parantamiseen, mutta haasteita tuottaa suurien materiaalimäärien pinnoitus. Uusia

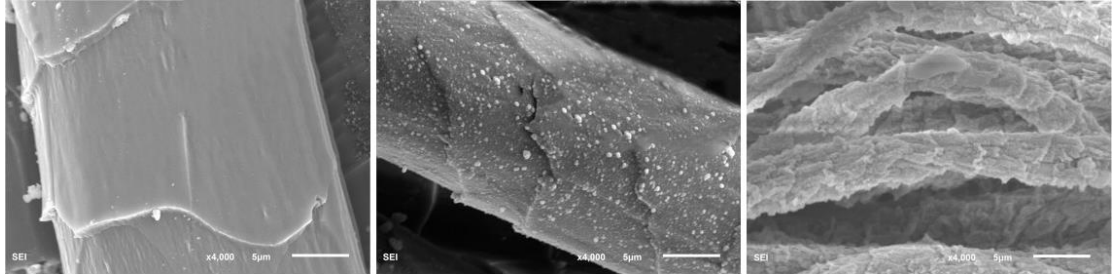
jatkuvan prosessin mahdollistavia ALD-tekniikoita on kuitenkin kehitteillä ongelman ratkaisemiseksi.

Artikkelia varten useilla eri polymeereillä päällystettyjä näytteitä pinnoitettiin alumiinioksidilla ja titaanioksidilla. Tuloksista nähtiin barrieriominaisuuksien paraneminen veden ja hapen diffuusiota vastaan. Polyeteenillä päällystetyn paperin barrieriominaisuuksien havaittiin paranevan nopeasti 15-30 nanometrin paksuisen ALD-pinnoitteen avulla. Vedelle optimaalisin barrieri muodostui noin 100 nanometrin pinnoitteella, mutta hapen kohdalla vastaavaa parannusta ei havaittu. Artikkelissa todettiin myös paksumpien ALD-pinnoitusten aiheuttavan osaltaan ongelmia, sillä ne kestävät huonommin mekaanista rasitusta. 40 nanometrin pinnoitteella saavutettiin riittävät barrieriominaisuudet, joita vaaditaan tavallisimmissa pakkausmateriaaleissa. Ominaisuudet eivät myöskään olleet enää riippuvaisia polymeerikalvon paksuudesta, joka mahdollistaa ohuempien kalvojen käytön. [8]

Myös Hirvikorpi, Vähä-Nissi, Mustonen *et al.* käsittelevät artikkelissaan [7] atomikerroskasvatetun alumiinioksidikalvon vaikutuksia pakkausmateriaalien barrieriominaisuuksiin. Työssä tutkittiin ALD-pinnoituksen vaikutuksia polymeeripäällysteisten ja päällystämättömien paperien, sekä pelkkien polymeerikalvojen ominaisuuksiin. Alumiinioksidipinnoitteen todettiin selvästi parantavan substraattien barrieriominaisuuksia, mutta myöskään tässä tapauksessa ne eivät hapen osalta muuttuneet tasaisesti kerroksen paksuuden mukaan. Pinnoituksen todettiin parantavan biohajoavan polylaktidin (*PLA, polylactic acid*) erittäin hyvin pelkän polymeerikalvon ja myös PLA-päällysteisen kartongin tapauksessa. Artikkelissa todetaan ALD-pinnoituksen parantavan huomattavasti tutkittujen materiaalien barrieriominaisuuksia myös ilman tarkempaa prosessin optimointia eri substraateille, joten menetelmää voidaan pitää lupaavana uusien pakkausratkaisujen kehittämisessä. [7]

Xiao, Cao, Chen *et al.* tutkivat artikkelissaan [16] atomikerroskasvatuksen käyttöä superhydrofobisten villakankaiden valmistukseen. Villakankaita käytetään lukuisiin erilaisiin sovelluksiin, mutta haasteita tuottaa niiden puhdistaminen. Tarkoituksena oli selvittää atomikerroskasvatuksella valmistetun alumiinioksidipinnoituksen käyttöä itsepuhdistuvien ja esimerkiksi lumen tarttumista ehkäisevien ominaisuuksien saavuttamiseen ja täten parantaa materiaalin käyttöarvoa. Villakangassubstraatille kasvatettiin alumiinioksidikerros 80 °C lämpötilassa trimetyylialumiinin ja veden avulla. Pinnoitetuista näytteistä otettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat, joissa alumiinioksidipartikkeleita oli selvästi nähtävillä kuitujen pinnoilla. Tämän jälkeen kuidut

kuumennettiin uunissa tunnin ajaksi 700 °C ja kuvattiin uudestaan. Kuvista nähtiin jäljelle jäänyt alumiinioksidipinnoite, joka muistutti muodoltaan kuitujen rakennetta. Tästä pääteltiin, että kuitujen päälle oli saatu muodostettua kattava alumiinioksidipinnoite.



**Kuva 7.** Vasemmassa laidassa SEM-kuva pinnoittamattomasta villakuidusta, keskellä ALD-pinnoitettu kuitu ja oikealla kuumennuksen jälkeen jäljelle jäänyt ALD-pinnoite [16].

Pinnoituksen jälkeen veden imeytymistä kankaaseen vertailtiin pisaroiden kontaktikulmien avulla. Aluksi vesipisaran kontaktikulma pinnoittamattomassa kankaassa oli 130°, jolloin se on jo itsessään hydrofobinen. ALD-pinnoitetulle kankaalle vastaava kulma oli 160°, joten se voidaan luokitella superhydrofobiseksi. Tilannetta tarkasteltiin uudestaan 30 minuutin jälkeen. Pinnoittamattomassa kankaassa kulma oli laskeutunut lähes 0°, ja vesi oli imeytynyt kankaaseen. Pinnoitetussa kankaassa se oli säilynyt lähes muuttumattomana. Kokeiden perusteella todettiin alumiinioksidipinnoitteen edistävän huomattavasti kankaan hydrofobisia ominaisuuksia ja että kankaiden ALD-pinnoitusta voidaan hyödyntää vedenpitävyyttä ja itsepuhdistuvuutta vaativissa sovellutuksissa. [16]

## 4. YHTEENVETO

Tärkeimpiä atomikerroskasvatuksen ominaisuuksia ovat sen kyky muodostaa erittäin tasalaatuisia pinnoitteita monimutkaisillekin pinnanmuodoille ja mahdollisuus hallita niiden paksuutta nanometritasolla. Merkittävin eroavaisuus kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen on tapa, jolla prekursorit päästetään reagoimaan substraatin pinnalle vuoron perään. Tämä mahdollistaa reaktiivisempien prekursorien käytön, matalammat prosessilämpötilat ja estää samalla prekursoreja reagoimasta keskenään ja tuottamaan epäpuhtauksia pinnoitteeseen. Plasma- tai radikaaliavusteisen ALD:n avulla voidaan saavuttaa korkeampia pinnoitetiheyksiä ja suurempia kasvunopeuksia. Se mahdollistaa myös pinnoituksen alhaisemmissa lämpötiloissa, joka on eduksi etenkin herkkien substraattien, kuten polymeerien pinnoittamisessa.

1970-luvun jälkeen niin valmistettävien pinnoitemateriaalien, kuin käytössä olevien prekursorienkin määrä on kasvanut huomattavasti lukuisten aiheesta tehtyjen tutkimusten myötä. Tyypillisesti pinnoitteita valmistetaan esimerkiksi erilaisista oksideista tai nitrideistä. Useita tutkimuksia on tehty muun muassa trimetyylialumiinin ja veden avulla valmistetun alumiinioksidipinnoitteen käytöstä. Huomion arvoista on sen laaja lämpötilaikkuna, jonka vuoksi sille on löydetty käyttökohteita niin aurinkokennojen kuin pakkaustekniikan kehityksessä.

Yksittäisten polymeerien ominaisuudet eivät usein sovellu moniinkaan käyttökohteisiin, jonka takia niihin lisätään usein seosaineita tai niitä käytetään osana useista polymeereistä koostuvaa kokonaisuutta, erityisesti pakkausteknisissä sovellutuksissa. Useiden tutkimusten mukaan atomikerroskasvatuksella luotujen ohutkalvojen avulla on mahdollista vähentää pakkauksessa käytettävän muovin määrää tai korvata esimerkiksi kerros, joka muussa tapauksessa tehtäisiin alumiinifoliosta. Tällaisten menetelmien avulla voidaan parantaa tuotteiden kierrätettävyyttä ja näin vähentää nykyaikana huomattavia muovien aiheuttamia ympäristöongelmia. Haasteita nykypäivänä kuitenkin aiheuttaa atomikerroskasvatuksen soveltaminen käytännössä pakkausteollisuuden vaatimiin suuriin volyymeihin. Kiinnostus aihepiiriä kohtaan vaikuttaa kuitenkin olevan suuri, ja sille löytyy varmasti yhä enemmän kysyntää tulevaisuudessa.

Oman haasteensa polymeerien ALD-pinnoittamiseen tuo niiden kemiallinen rakenne, joka poikkeaa huomattavasti perinteisistä kiinteistä substraateista. Polymeerien ominaisuuksilla onkin merkittävä vaikutus prekursorien kiinnittymistapoihin ja sitä kautta



syntyvän pinnoitteen laatuun. Tärkeässä roolissa tässä ovat polymeeriketjusta löytyvät funktionaaliset ryhmät tai niiden puute. Ne voivat toisaalta mahdollistaa tavanomaisen tasaisen pinnoitekerroksen syntymisen tai vaihtoehtoisesti vaikuttaa negatiivisesti lopputuotteen laatuun. Niiden puute puolestaan johtaa täysin erilaisiin pinnoitteen muodostumismekanismeihin. Voidaankin siis todeta, että atomikerroskasvatuksen käyttö polymeerien pinnoitukseen sisältää epäilemättä omia haasteitaan, mutta tehdyn tutkimuksen perusteella sille on kehitettävissä lukuisia hyödyllisiä sovellutuksia käytännön kohteissakin.

## LÄHTEET

- [1] Puurunen RL. A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy: A Short History of Atomic Layer. *Chemical vapor deposition* 2014;20(10-11):332-344.
- [2] Cameron D, Sherman A, Kääriäinen T, Kääriäinen M, Kriinen T, Kriinen M. *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications*. Somerset: John Wiley & Sons, Incorporated; 2013.
- [3] Johnson RW, Hultqvist A, Bent SF. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials today (Kidlington, England)* 2014;17(5):236-246.
- [4] Bachmann J. *Atomic layer deposition in energy conversion applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2017.
- [5] Martin PM. *Handbook of deposition technologies for films and coatings science, applications and technology*. 3rd ed. Amsterdam ;: Elsevier / WA; 2010.
- [6] Langereis E, Creatore M, Heil SBS, van de Sanden, M. C.,M., Kessels WMM. Plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moisture permeation barriers on polymers. *Appl Phys Lett* 2006;89(8):081915-1/3.
- [7] Hirvikorpi T, Vähä-Nissi M, Mustonen T, Iiskola E, Karppinen M. Atomic layer deposited aluminum oxide barrier coatings for packaging materials. *Thin Solid Films* 2010;518(10):2654-2658.
- [8] Kääriäinen T,O., Maydannik P, Cameron DC, Lahtinen K, Johansson P, Kuusipalo J. Atomic layer deposition on polymer based flexible packaging materials: Growth characteristics and diffusion barrier properties. *Thin Solid Films* 2011;519(10):3146-3154.
- [9] Cui X, Sun K, Huang J, Yun JS, Lee C, Yan C, et al. Cd-Free Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell with an efficiency greater than 10% enabled by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation layers. *Energy & environmental science* 2019;12(9):2751-2764.
- [10] Deng Q, Tian C, Luo Z. Atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on organic potassium terephthalate with enhanced K-storage behavior for K-ion batteries. *Ionics* 2020;26(4):1805-1812.
- [11] Andringa A, Perrotta A, de Peuter K, Knoops HCM, Kessels WMM, Creatore M. Low-Temperature Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Moisture Permeation Barrier Layers. *ACS applied materials & interfaces; ACS Appl.Mater.Interfaces* 2015;7(40):22525-22532.

[12] Peyroux J, Dubois M, Tomasella E, Petit E, Flahaut D. Enhancement of surface properties on commercial polymer packaging films using various surface treatment processes (fluorination and plasma). *Appl Surf Sci* 2014;315:426-431.

[13] Parsons GN, Atanasov SE, Dandley EC, Devine CK, Gong B, Jur JS, et al. Mechanisms and reactions during atomic layer deposition on polymers. *Coord Chem Rev* 2013;257(23-24):3323-3331.

[14] George SM. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem Rev* 2010;110(1):111-131.

[15] Guo HC, Ye E, Li Z, Han M, Loh XJ. Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials. *Materials Science & Engineering C; Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2017;70:1182-1191.

[16] Xiao X, Cao G, Chen F, Tang Y, Liu X, Xu W. Durable superhydrophobic wool fabrics coating with nanoscale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer by atomic layer deposition. *Appl Surf Sci* 2015;349:876-879.

