

Técnica por ALD

ALD é uma técnica para controlar com precisão o crescimento de materiais e fabricar filmes finos sobre um substrato - ou seja, a formação de um revestimento. ALD é uma técnica de fase de vapor e o processo de formação utiliza um método de camada por camada para crescer e construir o filme usando uma abordagem de crescimento de nucleação de baixo para cima. Normalmente, o método precisa ser conduzido em uma faixa de temperatura controlada, também conhecida como janela de temperatura ALD, caso contrário, o processo não é eficiente. Na técnica ALD, o filme fino é lentamente depositado com a exposição repetida a precursores separados. A maioria das reações ALD usa produtos químicos chamados precursores. Esses precursores reagem com a superfície do material, um de cada vez, de maneira sequencial e autolimitada. Os precursores são pulsados e purgados no substrato (material) um de cada vez. Um precursor é introduzido, depois eliminado e o segundo precursor é introduzido. Este processo cria um revestimento de nível atômico, uma camada de cada vez. Este processo pode ser repetido quantas vezes forem necessárias, a fim de atingir a espessura desejada ou propriedades específicas da superfície [4-6].

A técnica de deposição ALD baseia-se em reações químicas autolimitadas pelas ligações das moléculas à superfície do substrato e onde promove a deposição dos filmes ultrafinos ao nível das partículas (escala atômica). Desta forma é possível obter-se um filme ultrafino com aspeto conformal em toda a superfície do substrato incluindo cavidades de reduzidas dimensões (nm). Tipicamente a técnica ALD permite a obtenção de filmes ultrafinos de alguns nanómetros de espessura (< 20 nm). Apresenta um excelente controlo na espessura dos filmes ultrafinos, além de permitir que estruturas 3D complexas possam ser cobertas com um revestimento (filme ultrafino) criando assim estruturas com alta proporção de rácio de aspeto (high-aspect-ratio). Além disso, a técnica ALD apresenta uma elevada uniformidade dos filmes depositados comparativamente com os filmes depositados por sputtering. Devido às características da técnica ALD, a obtenção de filmes finos em multi-camada é favorecida uma vez que apresenta excelente controlo da espessura, elevada uniformidade, e alta proporção de rácio de aspeto. As duas variantes utilizadas na técnica ALD consistem na variante de ALD térmico (Thermal ALD) e na variante de ALD assistido por plasma (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition – PEALD) [4-6].

Os sistemas ALD necessitam de elevada experiência no seu manuseamento por serem complexos e altamente dispendiosos. Contudo através da simples alteração de controlo dos parâmetros do equipamento é possível obter uma deposição de diferentes materiais como: Al_2O_3 , SiO_2 , SiNx , TiO_2 , TiNx , HfO_2 , HfNx .

As reações químicas para obtenção do filme ultrafino por ALD são obtidas através de compostos químicos chamados de precursores que contêm átomos na sua estrutura atômica do filme pretendido. Estes podem estar armazenados na forma líquida ou gasosa mas são sempre pulverizados na câmara de deposições em forma gasosa. Na técnica ALD são utilizados gases portadores como o Oxigénio (O_2) ou o Azoto (N_2) para promover a qualidade dos filmes obtidos e o rácio de aspeto através de pré-tratamento do substrato reduzindo o dano superficial. Na variante de PEALD os gases portadores O_2 e o N_2 são também utilizados como gás reagente específico para cada material pretendido. Desta forma a técnica ALD necessita da utilização de gases com elevada pureza ($\geq 99,999\%$). Além disso, os gases O_2 e N_2 na variante PEALD podem ser usados como gás ionizante para formar o plasma co-reagente. O ALD térmico difere do

PEALD, onde é utilizada água pura (H_2O) como co-reagente para cada material [6]. A Figura 2 apresenta a técnica de deposição PEALD.

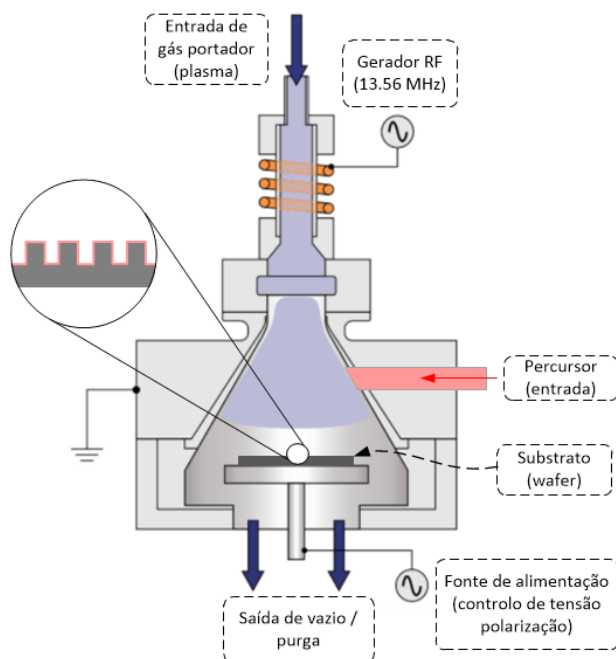


Figura 2 – Ilustração da técnica de deposição PEALD.

A técnica ALD consiste em 4 etapas sequenciais (divididas em 2 meio ciclos) que são repetidas até se obter a espessura pretendida do filme ultrafino. Na Figura 3 estão representadas as 4 etapas da técnica ALD considerando como exemplo a obtenção de um filme ultrafino de Óxido de Alumínio (Al_2O_3) conhecido por Alumina.

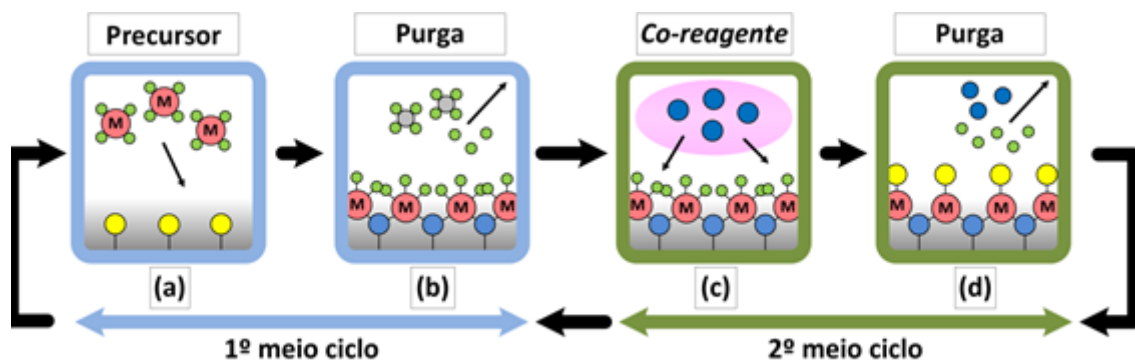


Figura 3 – Ilustração das etapas da técnica ALD

Na Figura 3(a) está representada a primeira etapa, onde o precursor Trimetilalumínio ($Al_2(CH_3)_6$) denominado por TMA é vaporizado na câmara de deposições. Antes do substrato ser exposto à pulverização do precursor é passivado com os grupos Hidroxilo ($H-O$) na superfície (amarelo). O TMA contém o átomo do metal (representado por “M”), Alumínio (Al) e reage com os grupos $H-O$. Esta reação é autolimitada pelas ligações moleculares existentes no precursor e substrato. Contudo esta reação produz Metano (CH_4). A segunda etapa representada na Figura 3(b) consiste na purga ou limpeza. Nesta fase forma-se a primeira subcamada atômica do filme ultrafino onde é importante assegurar uma eficaz limpeza a baixa pressão (10^{-4} mbar) com

a extração de excesso de TMA e CH₄. Tipicamente é utilizado o gás portador (N₂) para efetuar a purga.

Na Figura 3(c) está representada a terceira etapa e início do segundo meio ciclo da técnica ALD com a introdução do co-reagente. No ALD térmico o co-reagente é a água pura (H₂O) e o ambiente da câmara de deposições é aquecido. No PEALD o gás portador O₂ serve como co-reagente e também para a formação do plasma, mas H₂O também é utilizada. No PEALD o plasma é formado pelo gás portador de O₂ de baixo dano e é pulverizado na superfície do substrato onde os radicais de O₂ reagem oxidando e removendo os ligantes à superfície. Esta reação é autolimitada devido ao número de ligantes à superfície. Além disso a temperatura no substrato e ambiente da câmara de deposições é baixa (80 °C a 200 °C). Por outro lado na variante de ALD térmico as temperaturas no ambiente da câmara de deposições variam entre 150 °C e 350 °C. Na terceira etapa o co-reagente é pulverizado e reage com as moléculas do grupo Metil (CH₃) que são substituídas por O₂ formando assim pontes de alumínio-oxigênio e novamente CH₄ é produzido na reação. Torna-se necessário de novo limpar o excedente das moléculas de CH₄ e H₂O. A Figura 3(d) representa a quarta etapa onde o excesso de CH₄ e H₂O são purgados através do gás portador N₂. A camada final do filme ultrafino de Al₂O₃ é assim obtida e passivada com os grupos H-O à superfície do filme para a camada seguinte.

Tabela 1 Principais características da técnica ALD.

ALD	
Pressão (mbar)	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵
Rácio de aspeto	Muito elevada
Conformidade	Conformal
Controlo espessura	Elevado
Espessura dos filmes (nm)	< 20
Área de deposição	Completa do substrato
Materiais	Óxidos, Fluoretos, Nitreto, Sulfetos, Orgânicos-híbridos, Metais
Temperatura	PEALD - 80-200 °C
	Térmico – 150-350 °C

Tabela 2 – Lista dos precursores mais comuns para a técnica ALD.

Tipo	Filme	Precursor	Nome (inglês)	Composição	Co- reagente	T. Ciclo (s)	GPC (Å/ciclo)
Térmico	Al ₂ O ₃	TMA	Trimetilalumínio	(Al ₂ (CH ₃) ₆	H ₂ O	4	0,8
	TiO ₂	TTIP	Tetraisopropoxide	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	H ₂ O	13	0,2
	HfO ₂	TDMA-Hf	tetrakis(dimethylamido) hafnium	Hf(N(CH ₃) ₂) ₄	H ₂ O	25	0,9
Plasma	Al ₂ O ₃	TMA	Trimetilalumínio	(Al ₂ (CH ₃) ₆	O ₂ -plasma	4	1,1
	SiO ₂	BDEAS	Bis(diethylamino)silane	(Et ₂ N) ₂ SiH ₂	O ₂ -plasma	4	1,1
	TiO ₂	TTIP	tetraisopropoxide	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	O ₂ -plasma	15	0,4
	HfO ₂	TDMA-Hf	tetrakis(dimethylamido) hafnium	Hf(N(CH ₃) ₂) ₄	O ₂ -plasma	22	1,3
	Si ₃ N ₄	BDEAS	Bis(diethylamino)silane	(Et ₂ N) ₂ SiH ₂	N ₂ -plasma	8	0,2
	Pt	MeCpPtMe ₃	Trimethyl(methylcyclo pentadienyl) Platinum (IV)	C ₅ H ₄ CH ₃ Pt(CH ₃) ₃	O ₂ -plasma	17	0,6