



Projecte Final de Carrera

Enginyeria de Materials

Obtenció de capes primes d'alúmina mitjançant "Atomic Layer Deposition"

Jordi Salvat Cantó

Directora: Gemma Garcia Alonso
Grup de Nanomaterials i Microsistemes (GNaM)
Departament de Física
Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

Convocatòria: Setembre 2011

La sotasignada, Gemma Garcia Alonso, professora agregada de la Universitat Autònoma de Barcelona

CERTIFICA:

Que el treball “Obtenció de capes primes de alumina mitjançant ALD” a què correspon aquesta memòria ha esta realitzat sota la meva direcció per en Jordi Salvat Cantó.

Gemma Garcia Alonso
Grup de Nanomaterial i Microsistemes
Departament de Física
Universitat Autònoma de Barcelona



Agraïments

Durant la durada d'aquest treball he tingut la sort de comptar amb la col·laboració, consells i suport de diverses persones que, amb la seva experiència i coneixements, m'han ajudat a completar aquest projecte.

En primer lloc, agrair a la Doctora Gemma Garcia Alonso per donar-me l'oportunitat de fer aquest projecte i per la seva guia en la realització del present projecte. Agrair també al Doctor Martí Gich i al Doctor Edgar León per la seva ajuda i confiança mostrada en la realització dels experiments en sala blanca del ICMAB.

Gràcies també als membres del GNaM, Javier Rodríguez, Aitor Lopeandía, Marta González, Iris Moder, Manel Molina, Pablo Ferrando i Cristian Rodríguez per la seva ajuda i suport.

I finalment, donar les gràcies als professors de l'escola d'enginyeria de materials que ens han proporcionat els coneixements necessaris per a dur correctament a terme aquest projecte i que em serviran també en el futur, així com als meus companys.

A tots moltes gràcies.

Índex de continguts

| | |
|---|----|
| 1. Introducció i motivació | 1 |
| 2. Procediment experimental | 5 |
| 2.1. La tècnica ALD i l'estat de l'art de les capes d' Al_2O_3 | 5 |
| 2.2. El·lipsometria | 12 |
| 3. Objectius i metodologia | 21 |
| 4. Resultats i discussió | 23 |
| 4.1. Caracterització prèvia dels substrats emprats | 23 |
| 4.2. Creixement i caracterització de les capes crescudes seguint la recepta del fabricant | 24 |
| 4.2.1. Creixement a número de cicles constant | 24 |
| 4.2.2. Creixement a temperatura constant | 26 |
| 4.3. Optimització de la durada del cicle a baixes temperatures | 28 |
| 4.3.1. Optimització del temps de purga | 28 |
| 4.3.2. Control de la conformitat i uniformitat de les capes optimitzades | 30 |
| 4.3.2.1. Conformitat de les capes optimitzades | 32 |
| 4.3.2.2. Homogeneïtat del flux en grans superfícies | 34 |
| 5. Aspectes econòmics | 41 |
| 6. Conclusions i perspectives | 43 |
| 7. Bibliografia | 45 |

Índex de figures

| | |
|--|----|
| Figura 1. Esquema d'un microxip, amb diversos nivells i esglaons, adaptat de [10]. | 2 |
| Figura 2. Esquema dels cicles en un procés ALD | 6 |
| Figura 3. Variació del ritme de creixement en funció de la temperatura per (a) dins la finestra ALD, (b) procés limitat per condensació dels precursors; (c) procés limitat per reactivitat insuficient; (d) procés limitat per descomposició dels precursors i (e) procés limitat per desorció dels precursors [17]. | 8 |
| Figura 4. Esquema de les reacció dels precursors (TMA i H ₂ O) sobre una superfície per formar una capa d'alúmina [20]. | 9 |
| Figura 5. Esquema detallat de l'equip [21]. | 11 |
| Figura 6. Fotografia de l'equip ALD Savannah 100. | 11 |
| Figura 7. Esquema dels elements d'un el·lipsòmetre [24] | 13 |
| Figura 8. Representació esquemàtica de les diverses ones que donen les següents polaritzacions, d'esquerra a dreta: lineal, circular i el·líptica [22]. | 14 |
| Figura 9. Esquema dels feixos incident, reflectit i transmès, amb els seus angles i intensitats indicades [25]. | 14 |
| Figura 10. Representació esquemàtica del canvi de polarització del feix en ser reflectit en la superfície de la mostra [25]. | 15 |
| Figura 11. Captura del model obtingut amb el programa WinElli2 de SopraLab durant la caracterització d'una capa de alúmina dipositada sobre Si ₃ N ₄ . | 16 |
| Figura 12. Captura de l'ajust al model obtingut amb el programa WinElli2 de SopraLab durant la caracterització d'una mostra de Si ₃ N ₄ amb alúmina dipositada, diferent a la mostra de la figura 11. | 17 |
| Figura 13. Captura d'un ajust erroni al model durant la caracterització d'una mostra d'alúmina dipositada sobre SiO ₂ . | 18 |
| Figura 14. Captura d'un ajust correcte al model durant la caracterització d'una mostra d'alúmina dipositada sobre SiO ₂ . | 18 |
| Figura 15. Fotografia de l'el·lipsòmetre emprat en la caracterització de les capes d'alúmina. | 19 |
| Figura 16. Representació esquemàtica dels substrats utilitzats: Si, SiO ₂ i Si ₃ N ₄ . | 23 |
| Figura 17. Representació esquemàtica de la distribució dels substrats sobre la superfície de deposició. | 23 |
| Figura 18. Variació dels gruixos d'Al ₂ O ₃ en funció de la temperatura de dipòsit per a diferents substrats, sèrie a 500 cicles. | 25 |
| Figura 19. Variació dels gruixos d'Al ₂ O ₃ en funció del numero de cicles per a diferent substrats, sèrie a 120°C. | 27 |
| Figura 20. Imatge de FESEM de la superfície d'una mostra d'Al ₂ O ₃ dipositada sobre SiO ₂ a) seguint la recepta del fabricant. b) seguint la recepta de la primera optimització. | 31 |
| Figura 21. Imatge dFE-SEM en secció d'una capa d'Al ₂ O ₃ crescuda a 120°C durant 400 cicles seguint les condicions optimitzades sobre un substrat de silici dopat porós, amb a) a 900 augments; b) a 23.700 augments; c) a 106.000 augments. | 33 |
| Figura 22. Imatge de FE-SEM de la superfície d' una capa d'Al ₂ O ₃ crescuda a 120°C durant 400 cicles seguint les condicions optimitzades dipositada sobre silici porós, a 33.400 augments. | 34 |
| Figura 23. Representació esquemàtica de la col·locació del substrat per l'estudi de l'homogeneïtat de gruix en la cambra al llarg del flux en condicions optimitzades, 400 cicles i T _{dep} =120°C. | 35 |
| Figura 24. Representació esquemàtica de la col·locació dels substrats en el segon i tercer estudi de l'homogeneïtat de gruix en la cambra, 400 cicles a T _{dep} =120°C en condicions optimitzades. | 36 |
| Figura 25. Variació dels gruixos d'Al ₂ O ₃ en funció de la posició dins la cambra de reacció determinats mitjançant ellipsometria per les 3 optimitzacions, 400 cicles i 120°C. en funció del eix X. | 37 |
| Figura 26. Variació dels gruixos d'Al ₂ O ₃ en funció de la posició dins la cambra de reacció determinats mitjançant ellipsometria per les 3 optimitzacions, 400 cicles i 120°C. en funció del eix Y. | 37 |
| Figura 27. Gràfic de la distribució del cost del projecte, amb els percentatges indicats. | 42 |

Índex de taules

| | |
|---|----|
| Taula 1. Resum dels paràmetres experimentals descrits a la literatura per la preparació de capes primes de Al_2O_3 a partir del TMA. | 12 |
| Taula 2. Descripció dels paràmetres experimentals proposats pel fabricant per a créixer alúmina a diferents temperatures. | 24 |
| Taula 3. Gruixos i ritmes de creixement de les capes d' Al_2O_3 obtingudes sobre diversos substrats en la sèrie en temperatura, 500 cicles mesurats per el·lipsometria. | 25 |
| Taula 4. Comparació de la reducció de temps total en les receptes optimitzades respecte la del fabricant, a una temperatura de 120°C i 400 cicles. | 28 |
| Taula 5. Gruixos i ritmes de creixement de les capes d' Al_2O_3 obtingudes en la recepta del fabricant i en les tres sèries optimitzades, per a 400 cicles a $T_{\text{dep}}=120^\circ\text{C}$ | 29 |
| Taula 6. Pressupost desglossat del projecte. | 41 |

1. Introducció i motivació

La indústria semi-conductora en microelectrònica requereix capes que actuïn de barrera dielèctrica per una gran varietat d'aplicacions. Les capes dielèctriques s'utilitzen com a porta en transistors, com a capacitius per emmagatzemar càrregues en dispositius de memòria i en general com a interconnectors aïllants en molts dispositius. El SiO_2 ha estat el material dielèctric escollit per aquestes aplicacions ja que presenta un baix corrent de fuites, actua com a barrera de difusió per dopants i contaminants i forma una interfície ben definida amb el silici. Tanmateix, aviat el SiO_2 s'haurà de substituir per un altre material ja que la futura reducció de gruixos fins a l'ordre dels pocs nanòmetres fa que apareguin corrents de fuga [1]. Aquesta problemàtica implica que es preveu reemplaçar el SiO_2 per un altre material en els pròxims 5 anys. Desgraciadament aquest transició no és senzilla i el material escollit haurà de complir un requisits mínims en aspectes com permetivitat, estabilitat termodinàmica amb el substrat de silici, interfícies de qualitat, morfologia de la capa, compatibilitat amb el procés CMOS i fiabilitat. A més a més, l'estructura del dielèctric ha de ser amorfa ja que les fronteres de gra ofereixen camins per on el corrent de fuga pot ser molt elevat [1, 2, 3, 4].

Les alternatives que estan sorgint amb més força per aquest material, i per tant, en les que s'està duent a terme més investigació són els nous materials d'elevada constant dielèctrica, k , (High K dielectrics o High-K, amb k entre 10 i 10000) en comparació amb la del SiO_2 [5, 6], entre els que es troben ZrO_2 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , LaAlO_3 , SrTiO_3 o SrZrO_3 , tot i que, actualment, l'alúmina (Al_2O_3) i l'òxid de hafni (Hf_2O_3) són els més prometedors [7, 8, 9].

Tot i que s'han utilitzat una ampla gama de tècniques de preparació d'aquets materials high-k, només algunes tècniques de deposició són compatibles amb el processos microelectrònics, incloent la deposició química en fase vapor (CVD) i la deposició física en fase vapor (PVD). Entre elles i quasi exclusivament, la deposició atòmica de capes o ALD (de l'anglès Atomic Layer Deposition) és l'única tècnica que permet un control del gruix de les capes a nivell atòmic mantenint l'habilitat de recobrir peces de manera totalment conformal en estructures i geometries en 3D força complicades com la que es mostra en la figura 1, corresponent a la microfabricació necessària per mesurar les

propietats elèctriques d'una QD superlattice o quantum dot superxarxa. A més la tècnica ALD permet obtenir capes de gran densitat a baixes temperatures evitant així la possible cristal·lització de la capa. Remarcar que l'alúmina és un dels materials high-k més estudiats dipositats mitjançant ALD presentant excel·lents propietats com a aïllant.

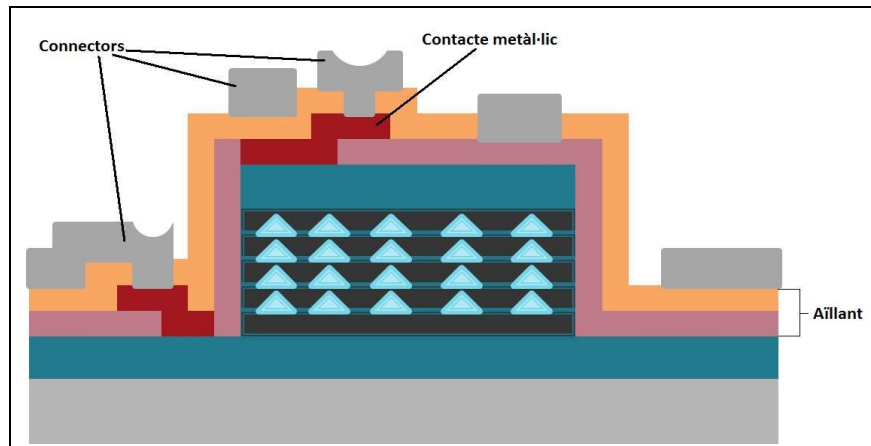


Figura 1. Esquema d'un microxip, amb diversos nivells i esglaons, adaptat de [10].

Remarcar que no només l'efecte aïllant elèctric és primordial per aquestes aplicacions sinó també la estabilitat del material enfront el silici utilitzat com a substrat. La formació d'una intercara de SiO_2 o d'aluminosilicat a la intercara $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ suposaria una reducció considerable de la constant dielèctrica del conjunt.

Aquest treball s'emmarca, per tant, en un estudi més ampli realitzat en el Grup de Nanomaterials i Microsistemes (GnaM) de la UAB, que consisteix en optimitzar les condicions de preparació de capes primes de materials dielèctrics com l' Al_2O_3 mitjançant diferents tècniques en fase vapor per utilitzar en els diversos microdispositius desenvolupats en el propi grup.

Per a dur a terme aquest projecte s'ha utilitzat, per a la deposició de capes primes de Al_2O_3 , l'equip ALD comercial del servei de nanoestructuració de l'ICMAB (Institut de Ciència de Materials de Barcelona), per a la caracterització del gruix un el·lipsòmetre, del mateix servei, i per a la caracterització de la superfície i la conformitat s'ha emprat un microscopi electrònic de rastreig d'efecte camp (FESEM) del Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Com ja s'ha comentat, la tècnica ALD permet preparar capes primes, principalment òxids,

amb un perfecte control del ritme de creixement i de la conformitat de les capes sobre superfícies amb forma complexa. Donada la fenomenologia de la tècnica, que es descriu en l'apartat següent, l'empresa fabricant proporciona, per un cert nombre de materials en catàleg, un seguit de receptes testades on s'indiquen els valors òptims dels diversos paràmetres experimentals. No obstant, aquestes taules de valors no sempre son completes.

La motivació principal d'aquest treball ha estat doncs verificar la bondat i completar les receptes originals de fabrica, així com intentar optimitzar-les en condicions de baixes temperatures de dipòsit generalment necessàries per limitacions de les heteroestructures analitzades en el grup.

2. Procediment experimental

A continuació es descriuen les dues tècniques principals que s'han utilitzat en aquest projecte: l'ALD per al creixement de les capes i l'el·lipsometria per a la caracterització del gruix i de els intercares.

2.1. La tècnica ALD i l'estat de l'art de les capes d'Al₂O₃

La tècnica ALD (Atomic Layer Deposition) és una tècnica química de creixement de capes primes a partir de la fase vapor. Una de les peculiaritats de la tècnica és que els precursors en fase vapor s'introdueixen de forma polsada i alternada, com veurem més endavant. Aquests precursors, que en el cas d'òxids simples generalment són dos, reaccionen amb la superfície del substrat per separat, és a dir, de forma seqüencial. En repetir-se l'exposició alternada dels precursors es va formant la capa prima. Degut a aquest mecanisme, la quantitat de material dipositat en cada cicle és teòricament constant, essent un procés auto-limitant que permet un control del ritme de creixement de la capa, de l'ordre de 0,1 Å per cada "mono-capa". L'ALD és una tècnica derivada del CVD, deposició química en fase vapor vapor (de l'anglès Chemical Vapor Deposition), a excepció que en l'ALD, com ja s'ha comentat, les reaccions tenen lloc de forma alternada en dues semi-reaccions, de manera que els diferents precursors es mantenen separats durant la reacció, contràriament al CVD, on tots els precursors reaccionen alhora. L'alternança dels precursors es produeix mitjançant un seguit de polsos de gasos (que contenen els precursors en fase vapor) dins la zona de reacció i durant l'aplicació d'un flux constant de gas inert d'elevada puresa ($\geq 99,999\%$), normalment nitrogen o argó, que s'utilitza com a gas de transport. Aquest flux continu de gas serveix a més de gas de purga per eliminar els excessos de precursor després de cada injecció de precursor, així com per expulsar els subproductes que s'hagin pogut generar. Aquesta purga assegura la completa separació dels gasos reactius entre pols i pols, evitant així deposicions paràsites tipus CVD [11, 12].

Aquesta metodologia s'anomena de mode continu a diferència del mode d'exposició, on el gas de purga també s'introdueix de forma polsada.

En la figura 2 es mostra, de forma esquemàtica, el principi de funcionament d'un procés ALD. El polsos dels precursors 1 i 2 s'alternen dins la zona de reacció, essent el temps d'injecció de cada precursor (t_1 i t_2) un dels paràmetres més importants, separats per un temps de purga (t_{p1} i t_{p2}) utilitzant un gas inert, generalment argó o nitrogen, la durada dels quals serà un dels altres paràmetres experimentals clau.

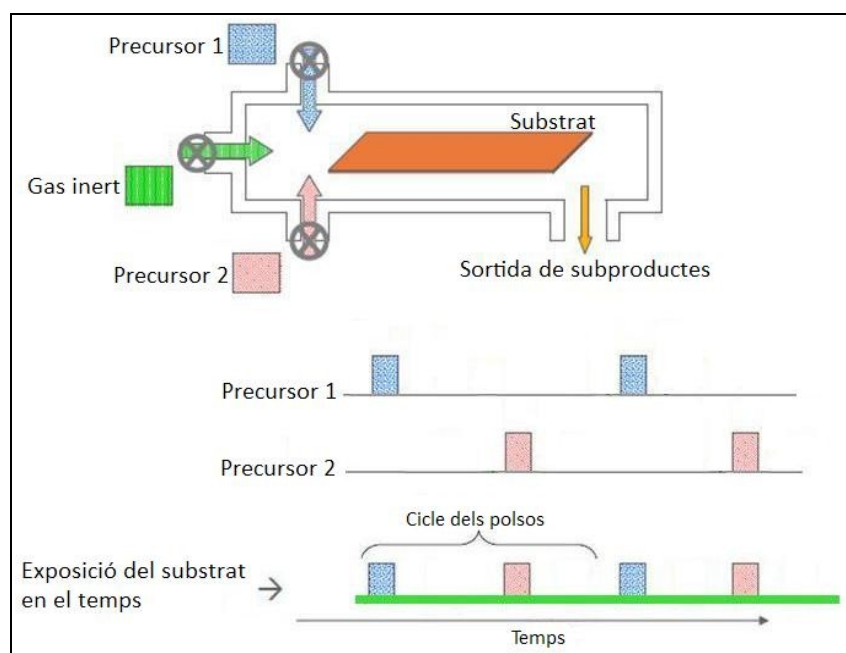


Figura 2. Esquema dels cicles en un procés ALD.

El temps total de cicle (t_c) es calcula, doncs, sumant els temps d'injeccions dels precursors (t_1 i t_2) i els temps de purga (t_{p1} i t_{p2}) entre cada precursor. El temps de purga és primordial ja que ha de permetre evacuar totalment de la zona de reacció les restes del precursor anterior que no hagin participat en la formació de la capa, abans que s'introdueixi el següent precursor, assegurant així la perfecta formació del revestiment "molècula a molècula". La durada total d'un experiment es calcularà multiplicant t_c pel nombre total de cicles, afegint els temps necessaris d'escalfament i refredament de la mostra.

Els principals avantatges d'aquest procés són que:

- El creixement està totalment controlat per la reacció en superfície, només es realitza l'enllaç on es troben les diferents terminacions químiques i per tant no es treballa mai en sobresaturació. Els precursors no utilitzats en el procés de creixement s'eliminen durant la purga. D'aquesta manera s'obté un mecanisme de creixement auto-limitant, permetent un perfecte control del gruix en funció del nombre de cicles, amb un control de superfície que permet obtenir un creixement totalment conformal sobre superfícies amb formes 3D, irregulars o fins i tot poroses.
- El fet de tenir un creixement quasi atòmic per cada cicle permet obtenir, de manera molt controlada, capes de pocs Ångstroms o nanòmetres.
- El procés es basa en l'alta reactivitat química entre els precursors seleccionats, que es produeix generalment en un rang de temperatures anomenat finestra ALD, generalment entre 20 i 500°C [11, 12].

Aquest últim punt és un avantatge principalment si es compara amb la tècnica CVD, que també permetria creixements conformals ja que en el cas del creixement d'alúmina les capes es poden obtenir, per ALD, entre 20 i 500°C, mentre que per CVD s'obtenen entre 550 i 827°C [11, 13, 14, 15]. Val a dir que, tot i que el procés de creixement es produeix teòricament capa a capa, no es forma obligatòriament cap ordenació cristal·logràfica ni en el pla ni en la direcció vertical al pla. Només en algunes situacions, principalment a alta temperatura, es poden obtenir capes policristal·lines o epitaxials. A tall d'exemple la finestra d' Al_2O_3 només permet obtenir capes amorfes [8, 16].

Com es mostra en la figura 3, la "finestra ALD" indica el rang de temperatures dins el qual el ritme de creixement és gairebé constant, mentre que a temperatures inferiors, el ritme de creixement pot estar limitat o per la condensació dels precursors o per una reactivitat insuficient, i per temperatures superiors el creixement pot estar limitat o per la descomposició prematura dels precursors o per la seva desorció.

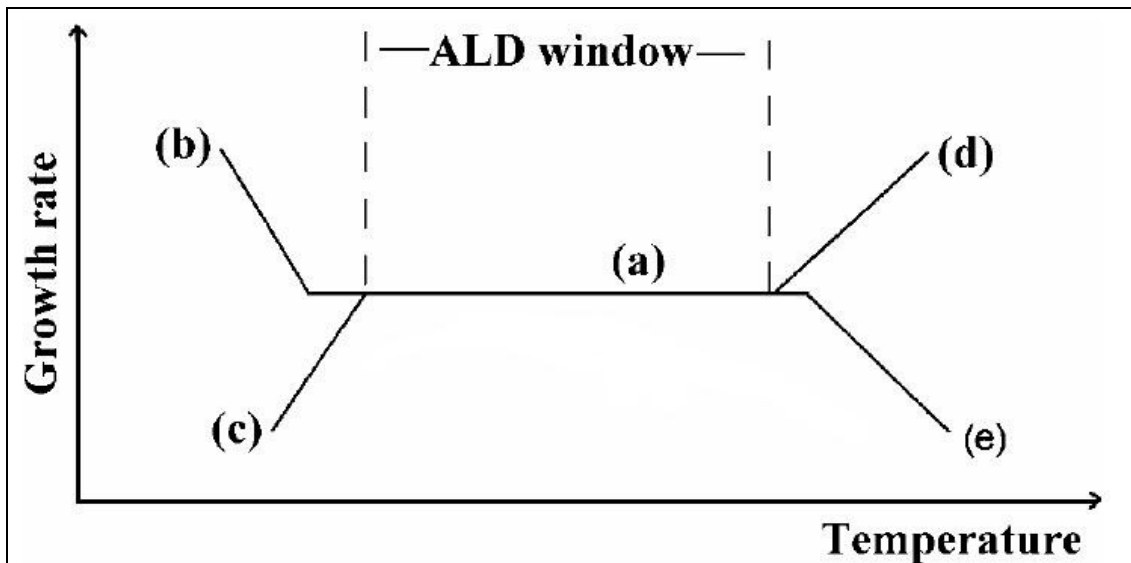


Figura 3. Variació del ritme de creixement en funció de la temperatura per (a) dins la finestra ALD, (b) procés limitat per condensació dels precursors; (c) procés limitat per reactivitat insuficient; (d) procés limitat per descomposició dels precursors i (e) procés limitat per desorció dels precursors [17].

Un factor clau pel bon funcionament de la tècnica serà, per tant, la tria dels precursors, que han de complir els següents requisits [12]:

- *Alta volatilitat*: per poder-los evaporar a baixa temperatura amb un alt control del ritme d'evaporació. Preferiblement hauran d'ésser líquids o gasos, tot i que també es pot treballar amb precursors sòlids.
- *Químicament estables*: tot i que s'espera que siguin altament reactius entre ells, és important que els precursors no es descomponguin al ser activats tèrmicament, i evitar així sortir de la finestra ALD on es podria tenir una reacció CVD.
- *Elevada puresa*: per no aportar cap impuresa a les capes.
- *Generar subproductes no reactius*: per evitar la corrosió, inclusió d'impureses i facilitar-ne la purga.

En el cas de l' Al_2O_3 , els dos precursors més utilitzats són el trimetilalumini ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, TMA), per l'aport de alumini, i el vapor d'aigua per l'aport d'oxigen. Altres precursors que es poden utilitzar són AlCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ o $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ per l'aport d'alumini i O_2 , R-OH , H_2O_2 , N_2O , NO_2 o O_3 per l'aport d'oxigen [12]. Això és degut a que el TMA permet unes temperatures de deposició menors que altres precursors, entre

25 i 300°C o majors [11, 13, 14, 18, 19], com el AlCl_3 , que necessita ser escalfat fins a uns 450-500°C [18]. Algunes de les propietats més importants del TMA són que és sensible a la humitat, és perillós degut a que és pirofòric, té el punt de fusió a 15,4°C, per tant líquid a temperatura ambient, té el punt d'ebullició a 127°C a 1 atmosfera i una densitat de 0,752 g/cm³ a 20°C. El dipòsit d'òxid es produeix generalment utilitzant H_2O o ozó (O_3), però aquest últim necessita d'un aparellatge que l'aigua no requereix.

Com es mostra en la figura 4, la primera etapa per la formació d'una capa d' Al_2O_3 consisteix en introduir vapor d'aigua dins la cambra, que reacciona sobre la superfície de la mostra a recobrir formant un enllaç O-H a la seva superfície. Després d'un temps de purga per eliminar l'aigua restant, s'introdueix el TMA, l'alumini del qual reacciona amb la terminació O-H, formant el primer enllaç O-Al. Aquesta etapa s'acompanya de l'evacuació d'una molècula CH_4 amb el gas de purga. Després d'un segon temps de purga, que pot ser diferent a l'anterior, es torna a introduir vapor d'aigua que aquest cop reacciona amb la terminació $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ formant un altre enllaç Al-O, i eliminant la resta de la molècula. Aquest primer cicle es pot repetir tantes vegades com sigui necessari per obtenir el gruix de capa desitjat [11, 12, 19].

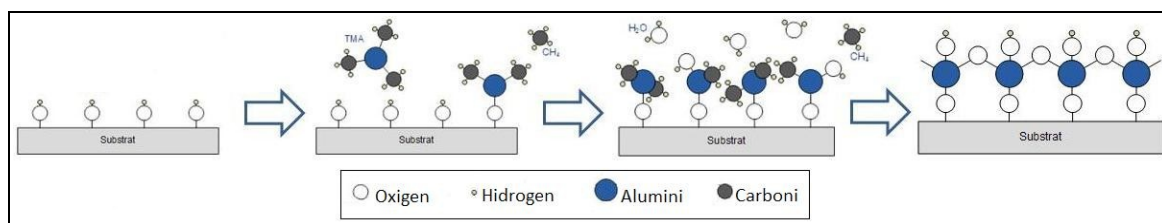


Figura 4. Esquema de la reacció dels precursors (TMA i H_2O) sobre una superfície per formar una capa d'alúmina [20].

Els sistemes ALD en general, i especialment el sistema emprat en aquest projecte, *Savannah 100*, de Cambridge Nanotech (figura 6) consten de quatre parts principals, que són:

- *Zona d'obtenció i control de la fase vapor* (figura 5): generalment per obtenir una pressió de vapor suficient, els precursors (TMA i H_2O) s'han d'escalfar a unes temperatures donades en funció de la pressió. Utilitzant una sèrie d'electrovàlvules s'introdueix de manera controlada i seqüencial la quantitat de precursor desitjada, que és transportada fins la cambra de reacció utilitzant un

flux controlat de gas de purga. En aquesta zona també se situa per tant el sistema de purga, introducció de gas de transport, i s'utilitza tota una línia de electrovàlvules que permeten seqüenciar l'aport de matèria amb total control.

- *Sistema de buit* (figura 5): com en la majoria de sistemes de preparació de capes primes es requereix d'uns equips de buit primari i de buit mitjà, per treballar de forma dinàmica a baixes pressions per evacuar la cambra de treball i així eliminar-ne qualsevol impuresa de la zona de dipòsit. En el tram de sortida és habitual tenir un filtre abans de la bomba de buit, per tal de capturar els subproductes de les reaccions químiques i allargar la vida de la bomba.
- *Cambra de reacció* (figura 5): cambra on tenen lloc les reaccions químiques, està equipada amb un sistema escalfador que permet dipositar capes des de temperatura ambient a 300°C. La zona de reacció està preparada per encabir un substrat de 5 polsades (12,7 cm) de diàmetre, pel que, teòricament, en tota aquest superfície s'ha de poder obtenir una capa amb un gruix uniforme.
- *Sistema de control de paràmetres experimentals*: una interfase, connectada a un ordinador, que permet seleccionar els paràmetres de deposició tals com les temperatures dels escalfadors (temperatura de dipòsit i temperatura d'evaporació), els tipus i flux dels gasos introduïts, el temps (t_c) i nombre de cicles, que inclouen el temps de pols de cada precursor (t_1 i t_2) així com el temps de purga (t_{p1} i t_{p2}).

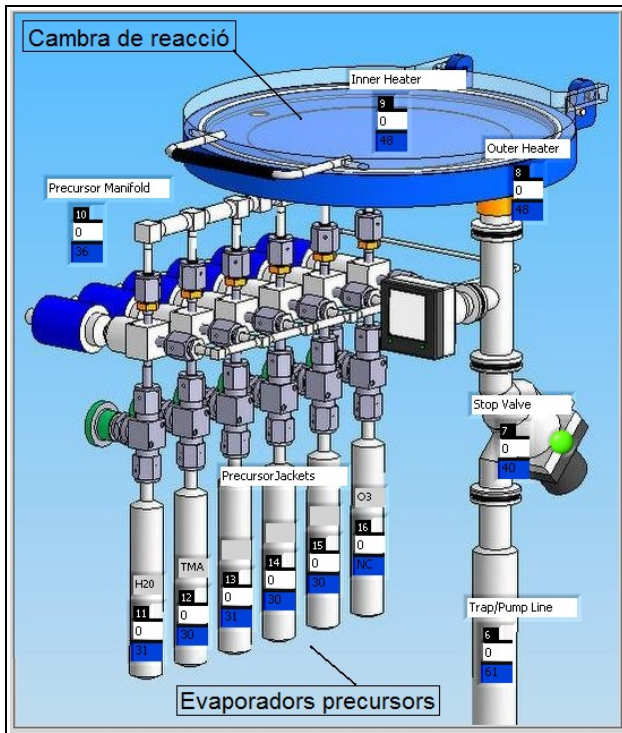


Figura 5. Esquema detallat de l'equip [21].



Figura 6. Fotografia de l'equip ALD Savannah 100.

En aquest cas els substrats utilitzats no tenen cap aplicació concreta, sinó que han de permetre estudiar el creixement de les capes sobre diferents superfícies tot controlant la uniformitat de gruix en funció dels paràmetres experimentals.

A partir de la literatura consultada sobre deposició d'alúmina per ALD utilitzant com a precursor per a l'alumini el TMA, s'ha elaborat la taula 1 on es detallen les temperatures de deposició, els diversos temps d'etapes de cicle (t_1 pel temps d'exposició de l'aigua, t_2 pel temps d'exposició del TMA, t_{p1} pel temps de purga de l'aigua i t_{p2} pel temps de purga del TMA), el nombre de cicles realitzats i el gruix i ritmes de creixement obtinguts. Com es pot observar en la taula, en algunes publicacions manquen part dels paràmetres experimentals.

| Precursor (Al) | Precursor (O) | T _{deposició} (°C) | t ₁ (s) | t ₂ (s) | t _{p1} (s) | t _{p2} (s) | Nº cicles | Gruix Al ₂ O ₃ (nm) | Ritme de creixement (Å/cicle) | Ref. |
|----------------|------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------|---|-------------------------------|------|
| TMA | O ₃ | 25 | - | - | - | - | 6 | 1 | 1,6 | [13] |
| TMA | H ₂ O | 33 | 2 | 1 | 180 | 20 | 300 | 33,2 | 1,11 | [19] |
| TMA | H ₂ O | 125 | 2 | 1 | 10 | 5 | 300 | 40,1 | 1,34 | [19] |
| TMA | H ₂ O | 177 | 1 | 1 | 5 | 5 | - | - | 1,1 | [14] |
| TMA | H ₂ O | 177 | 2 | 1 | 5 | 5 | 300 | 37,5 | 1,25 | [19] |
| TMA | H ₂ O | 180 | - | - | - | - | 80 | 20 | 2,5 | [6] |
| TMA | H ₂ O | 200 | - | - | - | - | 155 | 15 | 0,97 | [13] |
| TMA | H ₂ O | 250 | 0,6 | 0,2 | 3 | 3 | - | - | 1,0 | [18] |
| TMA | H ₂ O | 300 | - | - | - | - | - | - | 1,0 | [14] |
| TMA | H ₂ O | 300 | - | - | - | - | - | 3 | - | [8] |
| TMA | H ₂ O | 400 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | - | - | 0,8 | [18] |

Taula 1. Resum dels paràmetres experimentals descrits a la literatura per la preparació de capes primes de Al₂O₃ a partir de TMA.

Com es pot veure en la literatura i contràriament al que s'esperaria de la teoria de la finestra ALD, el ritme de creixement no és del tot constant dins del rang de temperatures, ja que s'observa com varia d'un autor a l'altre o d'una temperatura a l'altra en més d'un Å per cicle, i no s'aprecia a més cap tendència creixent o decreixent.

2.2. El·lipsometria

L'el·lipsometria és una tècnica amb origen als anys 60, però amb un interès creixent a mesura que s'ha anat requerint major sensibilitat per a mesurar capes d'escala nanomètrica, molt emprades en la microelectrònica. Aquesta tècnica no destructiva permet mesurar la majoria de tipus de materials: dielèctrics, semiconductors, metalls, superconductors, materials orgànics, recobriments biològics i compòsits, essent un mètode emprat principalment per a determinar gruixos de capes i constants òptiques, tot i que també es pot utilitzar per determinar la densitat de les capes, identificar la existència d'interfases així com caracteritzar la rugositat de la superfície o de la intercara.

Aquesta tècnica se sol utilitzar per a mesurar les capes el gruix de les quals varia des de dècimes de nanòmetres a unes poques micres. Per a capes més gruixudes, de diverses desenes de micres, les oscil·lacions d'interferència són cada vegada més difícils de resoldre, excepte amb longituds d'ona infraroigs. Els elements principals d'un el·lipsòmetre són els següents: una font de llum (normalment una làmpada o un làser d'heli o neó), un polaritzador, un analitzador de polarització i un detector, com s'observa en la figura 7. Com a polaritzador és molt emprada una làmina de quart d'ona, que proporciona un estat de polarització que pot variar de llum polaritzada linealment a llum polaritzada el·lípticament o a llum polaritzada circularment, variant l'angle respecte el feix de llum [22, 23].

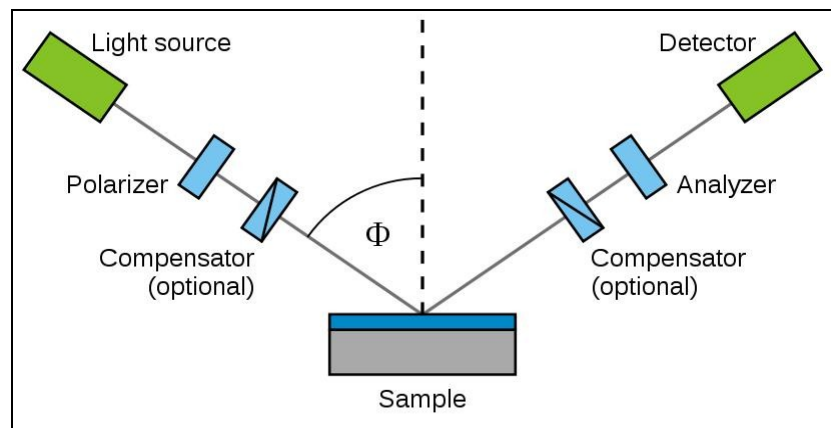


Figura 7. Esquema dels elements d'un el·lipsòmetre [24].

La llum pot ser descrita com una ona electromagnètica que viatja per l'espai. Per a l'aplicació de l'el·lipsometria es té en compte el comportament del camp elèctric en l'espai i en el temps, que es coneix com a polarització. Aquest camp elèctric de les ones sempre és perpendicular a la direcció de propagació d'aquestes, pel que si una ona viatja al llarg de la direcció Z, aquesta pot ser descrita per les seves components X i Y, tal i com es mostra en la figura 8. Quan l'orientació i la fase de la llum són totalment a l'atzar, es considera llum no polaritzada, però per a l'el·lipsometria interessa els tipus de camps elèctrics que segueixen un camí concret i tracen una forma concreta en cada punt, que és el tipus de llum que s'anomena polaritzada [22].

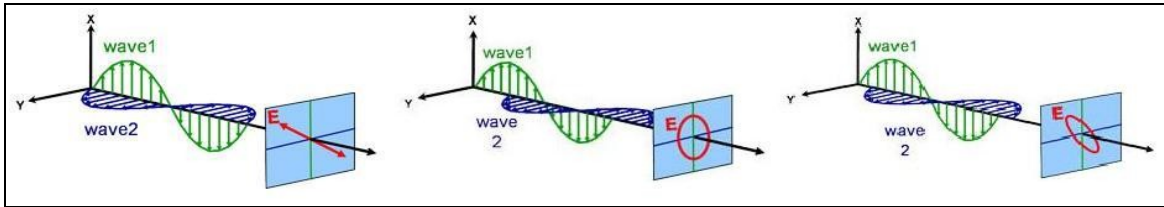


Figura 8. Representació esquemàtica de les diverses ones que donen les següents polaritzacions, d'esquerra a dreta: lineal, circular i el·líptica. [22]

El sistema canvia l'angle del polaritzador i de l'analitzador fins que es detecta una senyal mínima que es pugui estudiar. Aquest senyal mínim només es detecta si la llum reflectida per la mostra és polaritzada linealment, mentre que l'analitzador està configurat perquè només permeti el pas a la llum amb una polarització que sigui perpendicular a la polarització d'entrada [23].

El feix de llum és incident a la mostra amb un angle arbitrari, anomenat angle d'incidència, θ_i , que es defineix com l'angle entre la direcció del feix incident i la normal a la superfície de la mostra. Part de la llum es reflecteix, amb un angle θ_r , del mateix valor que l'angle incident, mentre que la resta del feix és transmès a través de la mostra, amb un angle θ_t . Aquests tres feixos, segons les lleis de Snell, han d'estar en el mateix pla, tal i com s'observa en la figura 9 [25].

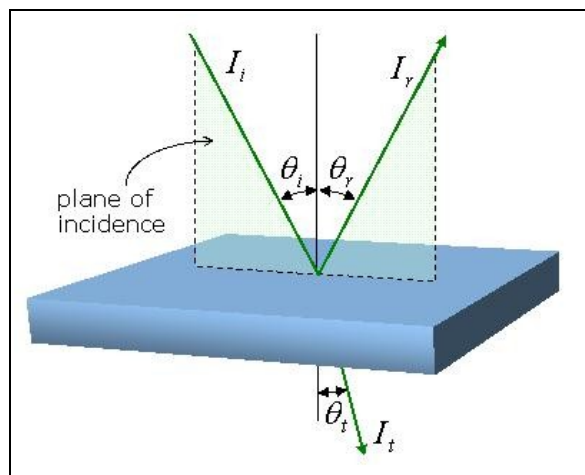


Figura 9. Esquema dels feixos incident, reflectit i transmès, amb els seus angles i intensitats indicades [25].

L'el·lipsometria mesura un canvi de polarització quan la llum és reflectida o transmesa des d'un material, tal i com es mostra en la figura 10. El canvi de polarització es representa com una relació d'amplitud, Ψ , i diferència de fase, Δ . La resposta mesurada depèn de les propietats òptiques i del gruix dels materials caracteritzats [22, 23].

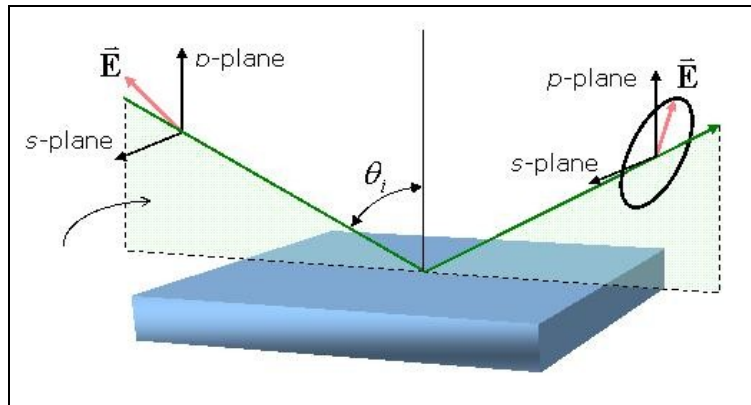


Figura 10. Representació esquemàtica del canvi de polarització del feix en ser reflectit en la superfície de la mostra [25].

Per a descriure les propietats òptiques s'utilitzen dos valors, que determinen la interacció de la llum amb un material: l'índex de refracció complex (\tilde{n}) i la funció dielèctrica (ϵ). L'índex de refracció complex consisteix de l'índex de refracció (n) i del coeficient d'extinció (k). L'índex de refracció descriu la fase de la velocitat del feix de llum (v) a mesura que viatja en un material en comparació amb la velocitat de la llum en el buit (c). La llum s'alenteix en entrar en un material amb un índex de refracció major, i degut a que la freqüència de les ones de llum roman constant, la longitud d'ona s'escurça [22].

En les mesures s'obtenen les relacions de transmissió i de reflexió, anomenades transmissància i reflectància, denominades per T i R respectivament. Aquestes relacions es defineixen com el quocient entre la intensitat del feix de llum transmesa o reflectida i la intensitat del feix incident, termes ja mostrats en la figura 9 [25].

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad R = \frac{I_r}{I_i} \quad [\text{eq.1}]$$

El gruix de les capes es determina per la interferència entre la llum reflectida des de la superfície i la llum que viatja a través de la capa. Depenent de la fase relativa en reincorporar-se la llum de la reflexió a la superfície, la interferència pot ser definida com a constructiva o destructiva. La interferència consisteix tant l'amplitud i la informació de fase [22].

L'anàlisi de dades procedeix de la següent manera:

- Després de mesurar una mostra, a partir del canvi de polarització de la llum reflectida per la superfície de la mostra, conegut a partir de la mesura de Ψ i Δ per a cada longitud d'ona que permeti l'el·lipsòmetre, valors que provenen dels coeficients de reflexió de les relacions de Fresnel, R_p i R_s , per a la llum polaritzada p i s , respectivament, on la direcció p es considera perpendicular a la direcció de propagació i continguda en el pla d'incidència, mentre que la direcció s es considera perpendicular a la direcció de propagació i paral·lela a la superfície de la mostra.

$$\tan(\psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad [\text{eq.2}]$$

- Es construeix un model òptic per descriure l'estructura de la mostra, com el de la figura 11, utilitzant tanta informació sobre la mostra com sigui possible, essent molt important tenir en compte totes les capes que conformen l'estructura de la mostra.

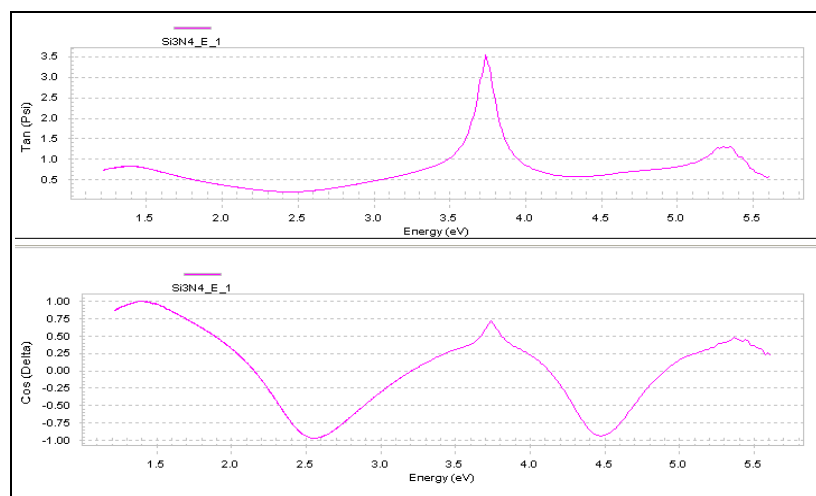


Figura 11. Captura del model obtingut amb el programa WinElli2 de SopraLab durant la caracterització d'una capa d'alúmina depositada sobre Si_3N_4 .

- D'aquest model se'n generen unes dades teòriques que intenten correspondre a les dades experimentals, com s'observa en la figura 12, que són comparades i amb diversos models i algoritmes de regressió s'intenten ajustar el màxim possible, per així finalment obtenir-ne els paràmetres desitjats, com el gruix de les capes, constants òptiques, rugositat de la superfície o la composició d'aquesta [22, 25].

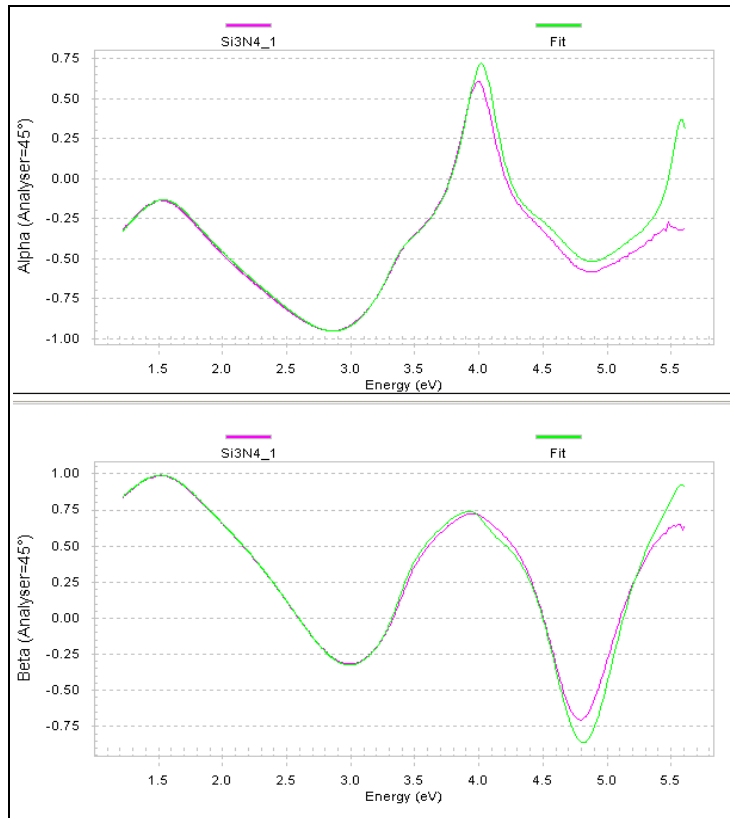


Figura 12. Captura de l'ajust al model obtingut amb el programa WinElli2 de SopraLab durant la caracterització d'una mostra de Si_3N_4 amb alumina dipositada, diferent a la mostra de la figura 11.

Com es pot deduir de l'equació 2, aquestes mesures tenen una part complexa, degut a la informació de fase del terme Δ , pel que per a cada longitud d'ona s'obtenen dos valors, proporcionant una gran sensibilitat.

El fet de conèixer d'entrada el màxim nombre de paràmetres, o una aproximació al seu valor, és molt important a l'hora de construir el model, tal i com es mostren en les figures 13 i 14, que són dues captures de la modelització d'una mostra de Al_2O_3 dipositada sobre SiO_2 , on primer es pensava que es tenia un gruix d'òxid de silici de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ i el programa no era capaç de generar un model que s'ajustés a les dades obtingudes (figura 13), però en indicar-li que el gruix era de l'ordre d' $1 \mu\text{m}$ el model va ajustar a les dades perfectament (figura 14).

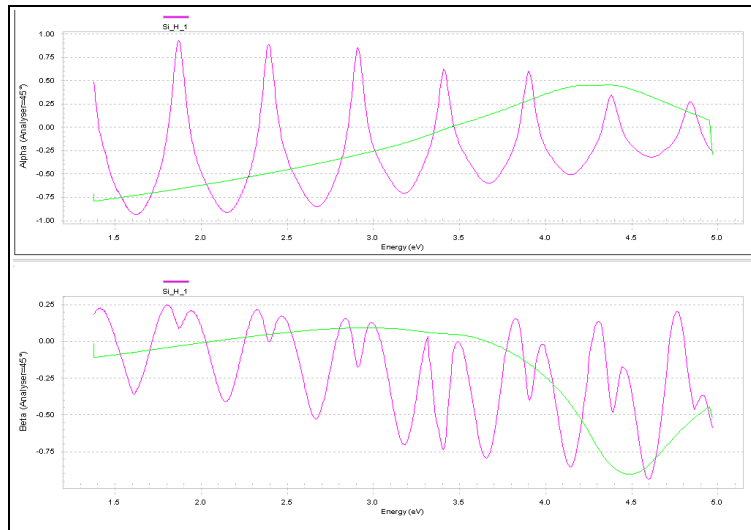


Figura 13. Captura d'un ajust erroni al model durant la caracterització d'una mostra d'alúmina depositada sobre SiO_2 .

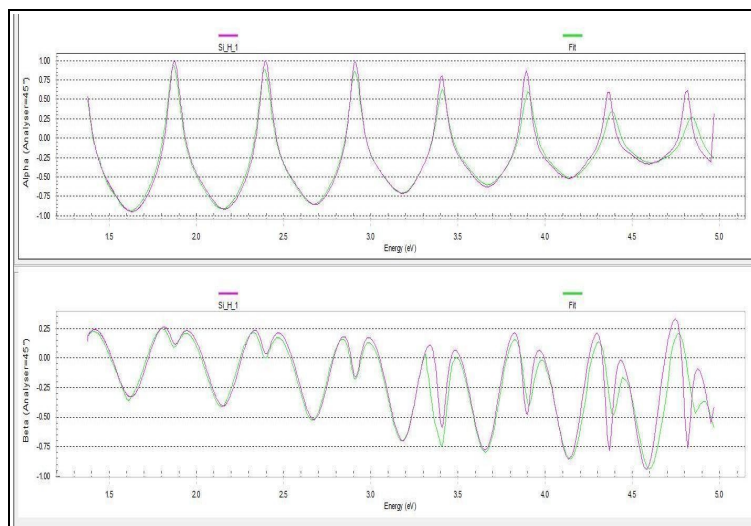


Figura 14. Captura d'un ajust correcte al model durant la caracterització d'una mostra d'alúmina depositada sobre SiO_2 .

L'el·lipsòmetre emprat en aquest estudi ha estat un Sopra GES5E com el que es mostra en la figura 15, i el programa per a modelitzar les capes i obtenir-ne els gruixos ha estat el WinElli2, també de SopraLab. En les modelitzacions s'ha considerat la densitat i l'índex de refracció teòrics dels diversos materials (alúmina, silici, nitrur de silici, etc.) que hi ha a la base de dades del propi programa per tal d'obtenir-ne els gruixos.

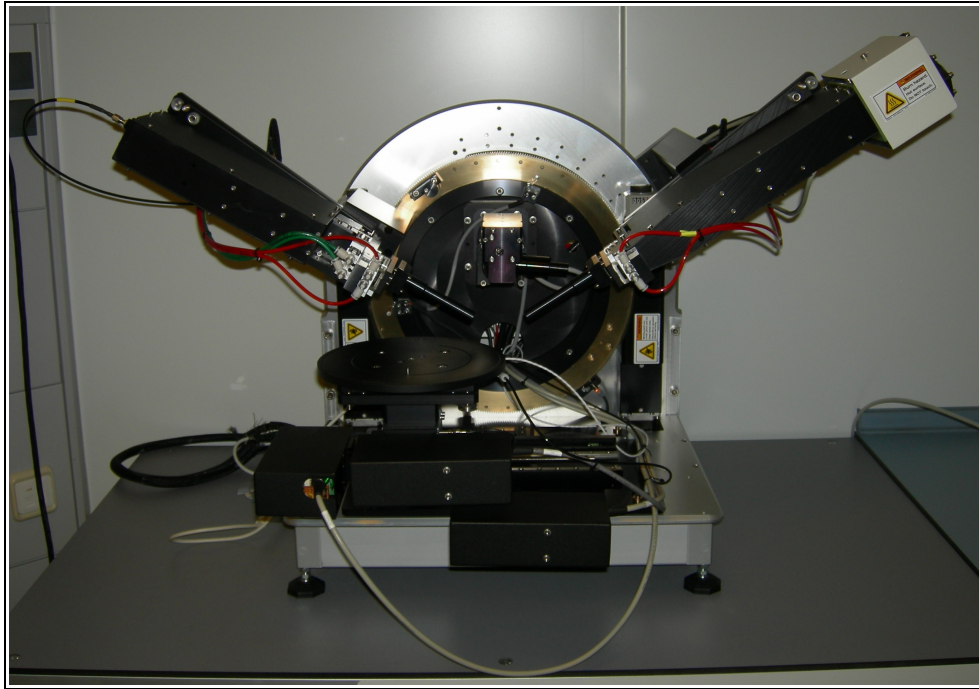


Figura 15. Fotografia de l'el·lipsòmetre emprat en la caracterització de les capes d'alúmina.

3. Objectius i metodologia

Els objectius d'aquest projecte es poden dividir en dos grans apartats:

- i) Preparació i caracterització de capes primes d' Al_2O_3 sobre diferents substrats, variant el número de cicles i a diferents temperatures.
- ii) Optimització del temps total de cicle (t_c) per reduir el temps de dipòsit a baixes temperatures.

La resolució de l'objectiu i) permetrà determinar els ritmes de creixement en funció del número de cicles, de la temperatura i del tipus de substrats, corroborant o contradient la teoria ALD. Mentre que la resolució de l'objectiu ii) permetrà una reducció considerable del temps total de preparació de capes quan la temperatura de dipòsit sigui un factor limitant.

Per assolir aquests objectius es realitzaran:

- Dipòsits d' Al_2O_3 , seguint la recepta del fabricant, a:
 - temperatura constant de 120°C i variant el número de cicles, sobre diferents substrats.
 - número de cicles constant (500 cicles), variant la temperatura sobre diferents tipus de substrats.
- Dipòsits d' Al_2O_3 variant el temps de purga.

Els substrats utilitzats han estat: silici (Si-001), òxid de silici preparat tèrmicament sobre silici (SiO_2), nitrur de silici (Si_3N_4) dipositat per CVD sobre silici i un substrat de silici porós.

Donat el gruix nanomètric de les capes obtingudes mitjançant ALD i el fet de que l' Al_2O_3 és un material dielèctric, la caracterització del gruix no ha estat trivial i s'ha utilitzat una tècnica no destructiva d'alta precisió com és l'el·lipsometria, ja explicada en l'apartat 2.2., on l'equip emprat ha estat un Sopra GES5E, de la plataforma de nanoestructuració. A més a més, donada la baixa conductivitat de les capes i l'escala nanomètrica ha estat impossible utilitzar la tècnica SEM convencional, de manera que, només en casos específics, s'ha pogut utilitzar el microscopi electrònic de rastreig d'efecte camp (FESEM, Zeiss Merlin) del Servei de Microscòpia de la UAB per a caracteritzar-ne la morfologia.

4. Resultats i discussió

4.1. Caracterització prèvia dels substrats emprats

Com ja s'ha comentat en l'anterior apartat, les capes han estat caracteritzades mitjançant el·lipsometria. Per això ha calgut caracteritzar primer els diferents substrats utilitzant la mateixa tècnica per obtenir els paràmetres necessaris per la correcta modelització dels resultats que donaran la precisió més elevada.

En la figura 16 es mostren els diferents substrats utilitzats amb els valors de gruix nominal, obtinguts a partir de la mitja de cinc mesures realitzades sobre diferents zones de cada mostra.

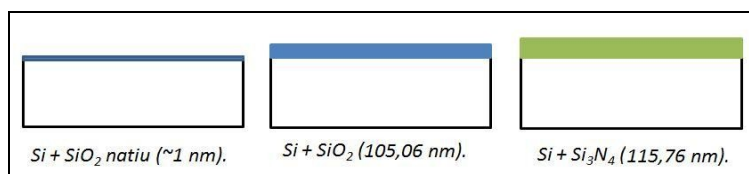


Figura 16. Representació esquemàtica dels substrats utilitzats: Si, SiO₂ i Si₃N₄.

La disposició dels diferents tipus de substrats en la cambra ha estat constant al llarg dels diversos experiments (figura 17) per tal d'evitar qualsevol variació deguda a la no uniformitat del gruix, característica que s'estudiarà més endavant. Com es pot observar, s'ha procurat ubicar les mostres al centre de la zona de dipòsit.

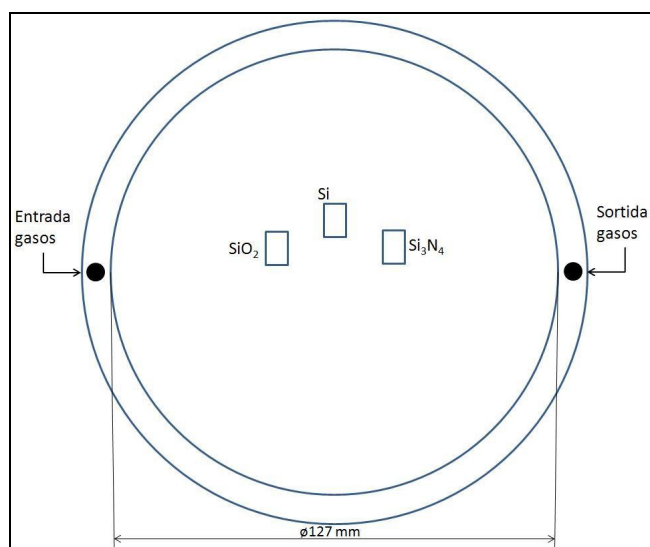


Figura 17. Representació esquemàtica de la distribució dels substrats sobre la superfície de deposició.

4.2. Creixement i caracterització de les capes crescudes seguint la recepta del fabricant

La recepta del fabricant proporciona, per a diferents temperatures de dipòsit, els temps d'injecció dels diferents precursors i els temps de purga de cada un dels precursors, tot i que el ritme de creixement només es dóna per a una temperatura determinada, de 200°C.

| T_{dep} (°C) | T₁ (H₂O, ms) | t_{p1} (s) | T₂ (TMA, ms) | t_{p2} (s) | Ritme de creixement (Å/cicle) |
|-----------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 50 | 30 | 60 | 30 | 60 | - |
| 120 | 15 | 45 | 15 | 45 | - |
| 200 | 15 | 8 | 15 | 8 | 1,1 |

Taula 2. Descripció dels paràmetres experimentals proposats pel fabricant per a créixer alúmina a diferents temperatures.

4.2.1. Creixement a número de cicles constant

S'han realitzat deposicions sobre diferents substrats amb 500 cicles a diverses temperatures de dipòsit de 50, 120 i 200°C per observar si es compleix la teoria de l'ALD, és a dir, que dins del rang de temperatures de la finestra ALD el ritme de creixement sigui constant.

En la figura 18 es mostra el gruix d'aquestes capes, determinat mitjançant el·lipsometria, on cada punt és el resultat de la mitja de diverses mesures, els valors dels quals es detallen, conjuntament amb els ritmes de creixement calculats, en la taula 3.

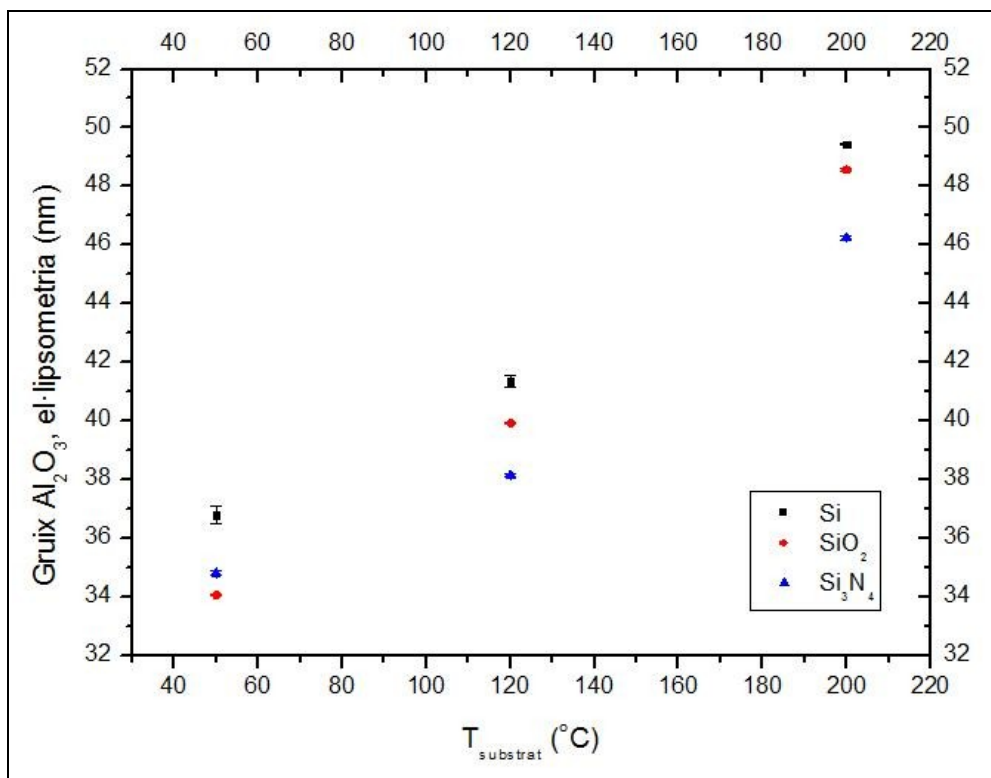


Figura 18. Variació dels gruixos d'Al₂O₃ en funció de la temperatura de dipòsit per a diferents substrats, sèrie a 500 cicles.

| T _{dep} | Gruixos d'Al ₂ O ₃ (nm) sobre: | | | Ritme de creixement (Å/cicle) | | | Temps total deposició | Ritme de creixement (Å/minut) | | |
|------------------|--|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|
| | Si | SiO ₂ | Si ₃ N ₄ | Si | SiO ₂ | Si ₃ N ₄ | | Si | SiO ₂ | Si ₃ N ₄ |
| 50°C | 36,8±0,3 | 34,1±0,1 | 34,8±0,1 | 0,74 | 0,68 | 0,70 | 16h 57' | 0,36 | 0,34 | 0,34 |
| 120°C | 41,3±0,1 | 39,9±0,1 | 38,2±0,1 | 0,83 | 0,80 | 0,76 | 12h 45' | 0,54 | 0,52 | 0,50 |
| 200°C | 49,4±0,1 | 48,6±0,1 | 46,3±0,1 | 0,99 | 0,97 | 0,93 | 2h 29' | 3,32 | 3,26 | 3,11 |

Taula 3. Gruixos i ritmes de creixement de les capes d'Al₂O₃ obtingudes sobre diversos substrats en la sèrie en temperatura, 500 cicles, mesurats per el-lipsometria.

Tot i que els resultats obtinguts dels models d'el-lipsometria donen uns errors de centèsimes de nanòmetre, s'ha considerat l'error només fins a la dècima. En canvi, en els ritmes de creixement s'han donat més xifres significatives, principalment per poder apreciar la poca diferència entre els diferents substrats emprats.

Els gruixos obtinguts a diferents T_{dep} per 500 cicles varien entre 12 i 14 nm amb la temperatura de dipòsit, variació més notable que la que s'aprecia entre els diferents

substrats, contràriament al que caldria esperar segons la teoria ALD, ja que enlloc d'obtenir uns ritmes de creixement constants en temperatura s'ha trobat que aquest ritme és major a mesura que s'augmenta la T_{dep} , tal i com s'observa en la figura 18. Malgrat la teoria, sembla lògic pensar que la reacció química sigui més efectiva en augmentar la temperatura, com ja han demostrat altres autors [19, 26], tot i que d'altres autors [18] s'han trobat amb un lleuger disminució del ritme de creixement en augmentar força la temperatura de deposició, de 250°C a 400°C.

Remarcar que el ritme de creixement obtingut a 200°C (0,99 Å/cicle pel silici) és similar al valor nominal d'1,1 Å/cicle proporcionat per l'empresa. Si es comparen aquests resultats amb la literatura (taula 1), els nostres valors són lleugerament inferiors a la mitjana, en que la majoria són més propers a 1 Å/cicle, fins i tot a baixes temperatures [6, 8, 13, 14, 19]. Dir també que amb les dades de la literatura no s'observa un patró clar d'influència de la temperatura de dipòsit.

4.2.2. Creixement a temperatura constant

S'han realitzat deposicions sobre diferents substrats a la temperatura de dipòsit constant de 120°C amb 100, 250, 400 i 500 cicles,

En la figura 19, es mostra la variació dels gruixos de les capes preparades a 120°C en funció del número de cicles, on cada punt també és, com tots els resultats en que no es digui el contrari, obtingut a partir de la mitja de diverses mesures sobre diferents zones de cada substrat.

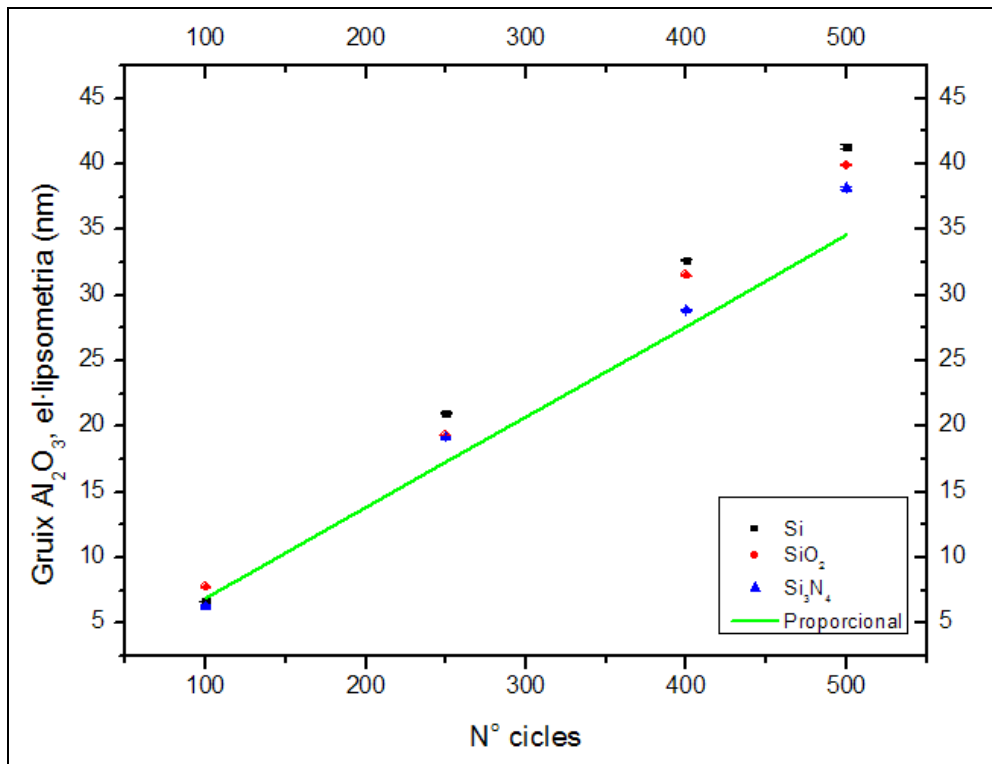


Figura 19. Variació dels gruixos d' Al_2O_3 en funció del número de cicles per a diferents substrats, sèrie a $120^\circ C$.

Com era d'esperar, el gruix de les capes augmenta de forma lineal amb el número de cicles, tanmateix no s'observa una proporcionalitat perfecta. Per a 100 cicles s'obté un gruix mitjà de $6,9 \pm 0,1$ nm i un ritme mitjà de $0,69 \text{ \AA/cicle}$, per a 250 cicles un gruix mitjà de $19,8 \pm 0,1$ nm, enfront dels 17,3 nm si fos proporcional ($6,91 \times 2,5$), i un ritme de creixement mitjà de $0,79 \text{ \AA/cicle}$, per a 400 un gruix mitjà de $31,0 \pm 0,1$ nm, enfront dels 27,6 nm si fos proporcional ($6,91 \times 4$), i un ritme de creixement mitjà de $0,78 \text{ \AA/cicle}$ i per a 500 cicles un gruix mitjà de $39,8 \pm 0,1$ nm, enfront dels 34,6 nm si fos proporcional ($6,91 \times 5$), i un ritme de creixement mitjà de $0,80 \text{ \AA/cicle}$. Aquestes diferències entre els gruixos obtinguts i els que resultarien si fos perfectament proporcional, equivalen a un 14%, 12% i 15% del gruix mitjà per a les deposicions a 250, 400 i 500 cicles respectivament.

4.3. Optimització de la durada del cicle a baixes temperatures

Com ja s'ha comentat, en la recepta a 120°C, els temps de purga entre injecció i injecció és de 45 segons, això vol dir que les capes crescudes a 120°C han necessitat 2 hores i 41 minuts, 6 hores i 27 minuts, 10 hores i 14 minuts i 12 hores i 45 minuts d'experiment, per a créixer 6,9, 19,8, 31,0 i 39,8 nm, respectivament.

Si tenim en compte que els equips d'ALD estan pensats no només per investigació sinó també per a producció industrial o semi-industrial, aquesta durada de treball és massa elevada.

4.3.1. Optimització del temps de purga

Per optimitzar el temps de cicle, s'han realitzat una sèrie de dipòsits a 120°C durant 400 cicles, mantenint els polsos (t_1 i t_2) de TMA i d'aigua a 0,015 segons, com en la recepta del fabricant, però reduint el temps de purga (t_{p1} i t_{p2}) entre els dos polsos de 45 a 20 segons per l'aigua i de 45 a 10 segons pel TMA en una primera optimització, i fins a 10 segons per l'aigua i 5 pel TMA en una segona i tercera optimització, tal i com es mostra a continuació en la taula 4.

| Sèrie | 1r cicle | | Resta de cicles | | Temps total (400 cicles) |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | Purga H ₂ O, t_{p1} (s) | Purga TMA, t_{p2} (s) | Purga H ₂ O, t_{p1} (s) | Purga TMA, t_{p2} (s) | |
| Recepta fabricant | 45 | 45 | 45 | 45 | 10h 14' |
| 1ª Optimització | 45 | 45 | 20 | 10 | 3h 35' |
| 2ª Optimització | 45 | 45 | 10 | 5 | 1h 55' |
| 3ª Optimització | 10 | 5 | 10 | 5 | 1h 54' |

Taula 4. Comparació de la reducció de temps total en les receptes optimitzades respecte la del fabricant, a una temperatura de 120°C i 400 cicles.

Es va decidir variar els temps de purga i no els d'injecció ja que, primerament, és on més es pot guanyar en temps, al tractar-se de segons i no de mil·lèsimes de segon, i segon, perquè comparant amb la literatura (taula 1, pàgina 11) els valors donats per la recepta

eren molt més elevats. Fer esment que, seguint la tendència mostrada en la literatura, s'ha deixat un temps de purga per a l'aigua superior al temps de purga del TMA, ja que l'aigua té una desorció més lenta que el TMA [14, 18, 19]. Remarcar també que en les dues primeres optimitzacions del temps de purga, s'ha decidit mantenir un primer cicle idèntic a la recepta i variar només la resta de cicles. El motiu d'aquesta decisió és intentar assegurar el perfecte creixement de la primera monocapa, que és l'etapa crítica del creixement on es produeix la reacció entre precursors i substrats. En canvi, en la tercera optimització s'ha decidit reduir també els temps del primer cicle, per comprovar l'efecte del primer cicle.

Fer esment que, a nivell industrial, la reducció del temps necessari per a realitzar deposicions a baixa temperatura comporta també una reducció del cost final de les mostres, ja que es redueixen els gasos de purga consumits així com l'electricitat corresponent a l'equip.

En la taula 5 es mostren els gruixos obtinguts mitjançant el-lipsometria en les sèries optimitzades per 400 cicles amb una T_{dep} de 120°C i es compara amb les dades obtingudes per la recepta del fabricant.

| Sèrie | Gruixos d' Al_2O_3 (nm) sobre: | | | Ritme de creixement ($\text{Å}/\text{cicle}$): | | |
|-------------------|----------------------------------|------------|------------|--|---------|-----------|
| | Si | SiO_2 | Si_3N_4 | Si | SiO_2 | Si_3N_4 |
| Recepta fabricant | 32,65±0,05 | 31,53±0,03 | 28,84±0,09 | 0,816 | 0,788 | 0,721 |
| 1ª optimització | 33,73±0,03 | 31,96±0,03 | 30,72±0,07 | 0,843 | 0,799 | 0,768 |
| 2ª optimització | 33,37±0,04 | - | 31,59±0,08 | 0,834 | - | 0,790 |
| 3ª optimització | 32,94±0,03 | 30,48±0,01 | 34,73±0,05 | 0,824 | 0,762 | 0,868 |

Taula 5. Gruixos i ritme de creixement de les capes d' Al_2O_3 obtingudes en la recepta del fabricant i en les tres sèries optimitzades, per a 400 cicles a $T_{dep}=120^\circ\text{C}$.

Com es pot observar en la taula 5, l'alúmina crescuda amb les receptes optimitzades és aproximadament del mateix gruix que les de la recepta de fàbrica, especialment per les capes dipositades sobre silici. Remarcar que sobre Si_3N_4 la diferencia és més gran, a més que el gruix augmenta en disminuir el temps de purga, potser comportant una reducció de la densitat de la capa. La variació de gruix respecte el gruix mitjà entre els diferents substrats en cada sèrie es troba entre el 3% i el 5%, aproximadament.

Amb els resultats obtinguts sobre Si i SiO₂ no es pot concloure si el primer cicle és o no crític, ja que els gruixos obtinguts en la tercera optimització són molt similars als de la resta de sèries, amb una variació entre els gruixos obtinguts en cada substrat molt similar a la que s'obté seguint la recepta del fabricant. Però en el cas de les deposicions sobre Si₃N₄ l'efecte sembla força evident, ja que la diferència de gruix obtinguda és molt més gran que en qualsevol altre cas.

En conclusió podem dir que els gruixos obtinguts per un mateix substrat no varien considerablement en funció de la recepta utilitzada i, per tant, la optimització dels paràmetres, com a mínim tenint en compte el ritmes de creixement, sembla correcta. S'ha reduït per tant el temps total de deposició en un 65% en la primera optimització i en un 81% en les segona i tercera optimitzacions, tot mantenint el gruix d'alúmina dipositada.

4.3.2. Control de la conformitat i uniformitat de les capes optimitzades

Per a confirmar que les optimitzacions són correctes s'ha estudiat la morfologia, la uniformitat de gruix en tota la zona de dipòsit i la conformitat de les capes obtingudes seguint les receptes optimitzades.

En la figura 20 (a i b) es mostra la superfície de la capa crescuda sobre òxid de silici, on s'observa com la superfície de la mostra és totalment plana i sense defectes, tant en les capes preparades amb la recepta original com amb la recepta de la primera optimització.

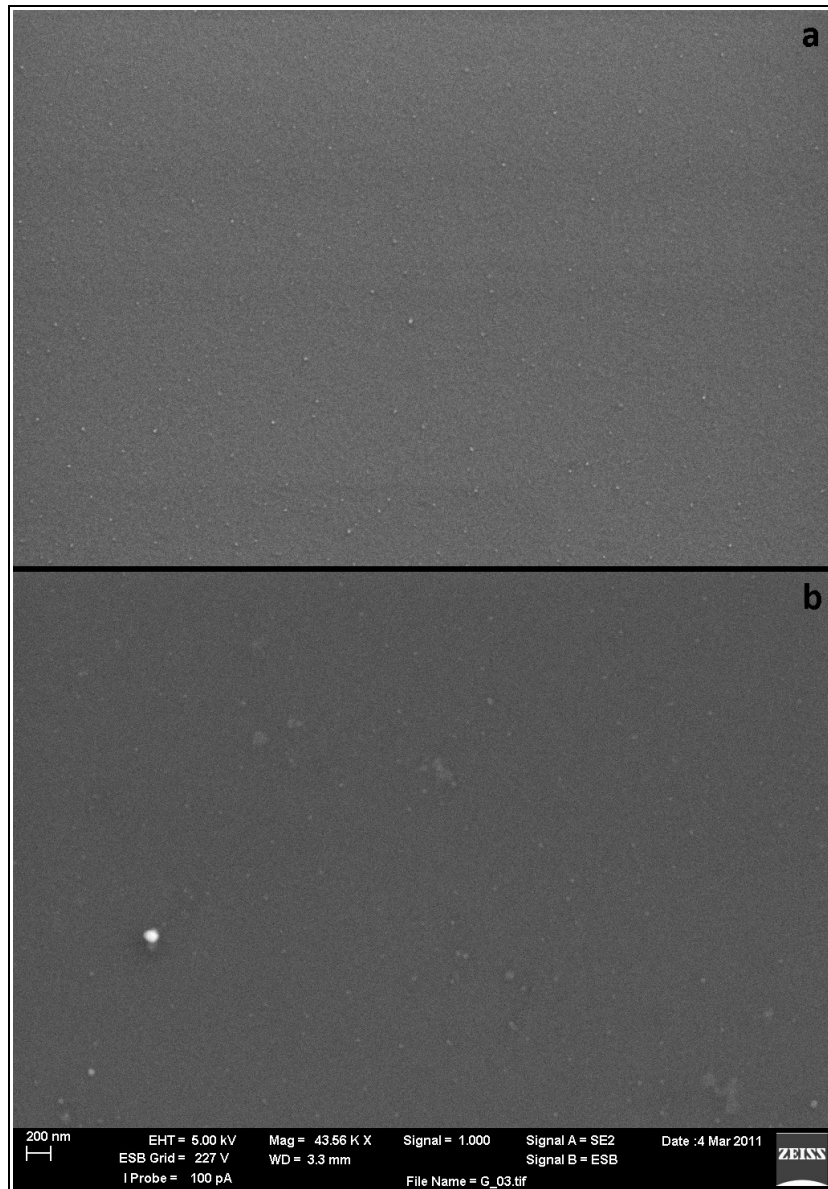


Figura 20. Imatge de FESEM de la superfície d'una mostra d' Al_2O_3 dipositada sobre SiO_2 a) seguint la recepta del fabricant. b) seguint la recepta de la primera optimització.

4.3.2.1. Conformitat de les capes optimitzades

Com ja s'ha comentat, la tècnica ALD és una de les poques tècniques que permeten obtenir revestiments totalment conformals sobre substrats de geometria complexa.

Per tal de validar la primera optimització, amb una reducció del temps de cicle de 90,03 a 30,03 segons, es va dipositar alumina, en les condicions de la primera optimització, però per 300 cicles enlloc de 400, sobre un substrat de silici porós, amb uns porus de entre 1 i 2,5 micres de diàmetre i unes 177 micres de profunditat. Remarcar que aquest silici porós estava força dopat, tal i com es va veure en l'EDAX realitzat, fet que va facilitar l'obtenció d'imatges més clares i més ben enfocades. Les figures 21 (a, b, c) mostren micrografies d'una secció de la capa obtinguda sobre el substrat porós a diferents augments, i en la figura 22 es mostra la part superior de la mateixa mostra.

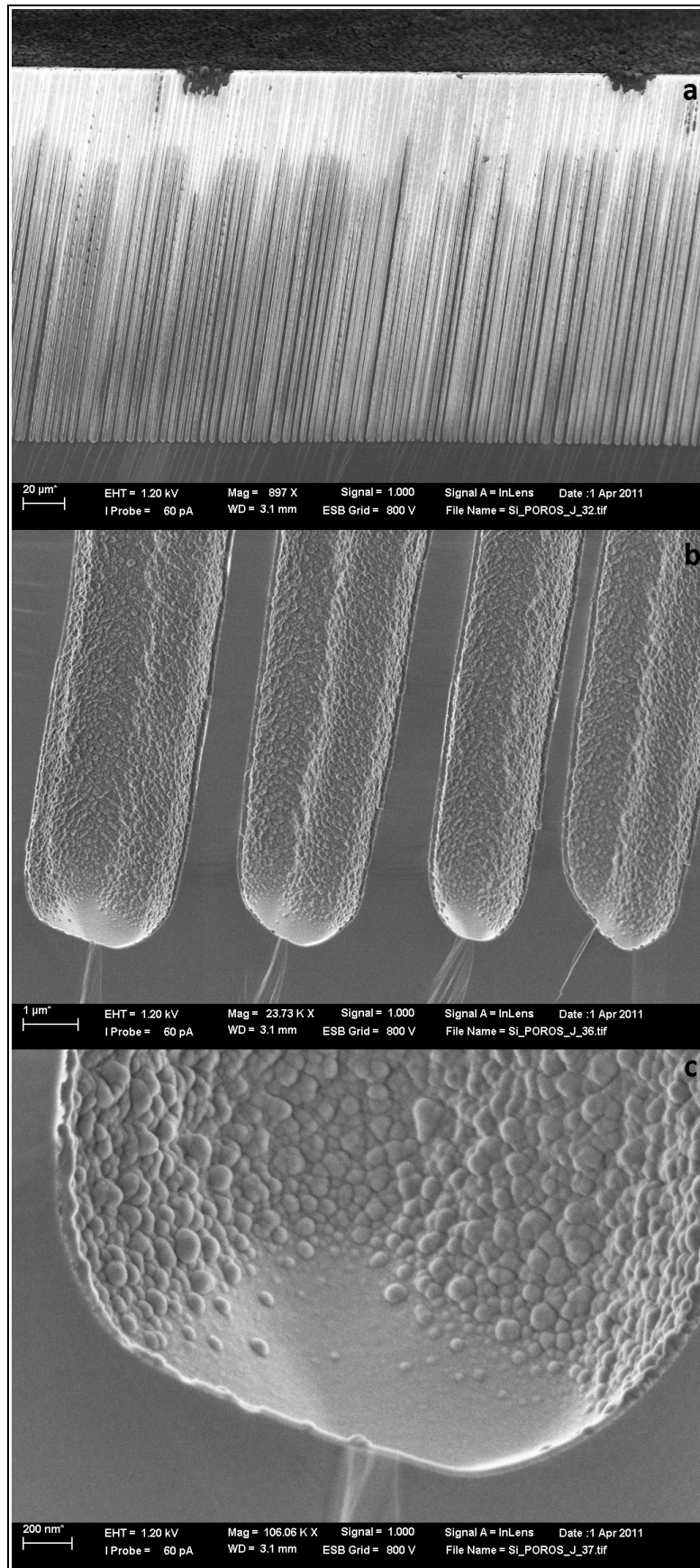


Figura 21. Imatge de FE-SEM en secció d'una capa d' Al_2O_3 crescuda a 120°C durant 400 cicles seguint les condicions optimitzades sobre un substrat de silici dopat porós, amb a) 900 augments, b) 23.700 augments, c) 106.000 augments

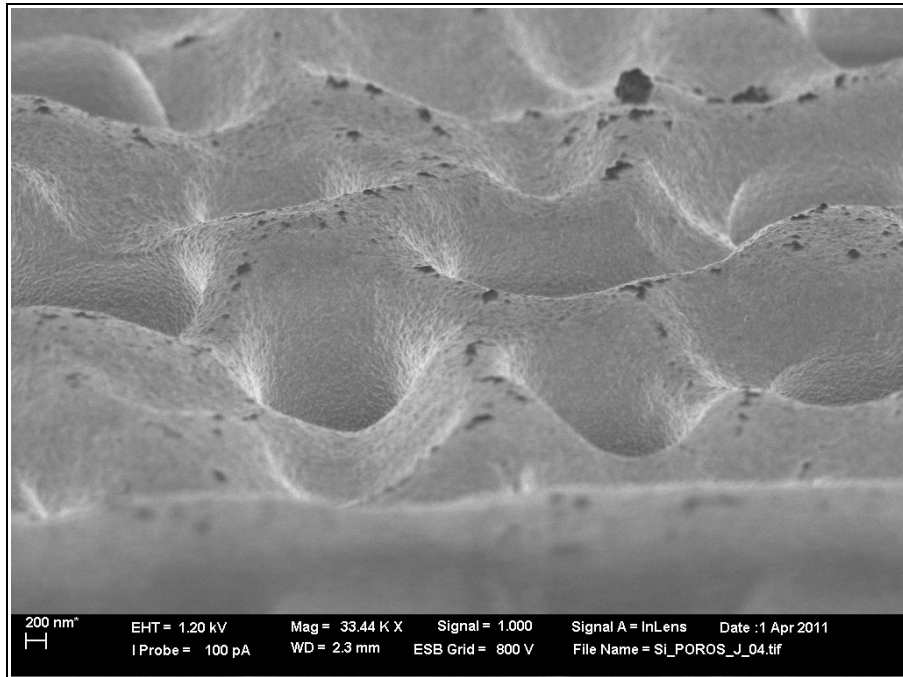


Figura 22. Imatge de FE-SEM de la superfície d'una capa d' Al_2O_3 crescuda a 120°C durant 400 cicles seguint les condicions optimitzades dipositada sobre silici porós, a 33.400 augments.

Com es pot apreciar en les imatges, la capa d' Al_2O_3 és perfectament contínua i uniforme en gruix, d'uns 20-25 nm, al llarg de tot el porus de la mostra, demostrant l'alta conformitat de la tècnica fins i tot amb la recepta de la 1^a optimització. Remarcar que l'alta rugositat observada en les parets dels porus i que no s'observa amb tanta evidència en la superfície han estat associades a la rugositat del porus formada després de l'atac electroquímic del silici, desgraciadament no es tenen imatges de l'estat de la superfície dels porus. A més només es va aconseguir un tros de silici porós pel que no s'ha pogut fer l'anàlisi de la conformitat per les altres dues receptes optimitzades.

4.3.2.2. Homogeneïtat del flux en grans superfícies

Com ja s'ha comentat, la tècnica ALD i en particular l'equip utilitzat permet preparar capes sobre superfícies de 12,7 cm de diàmetre, que és la mida estàndard d'una oblea de silici. En aquest cas s'ha volgut comprovar la uniformitat de gruix al llarg de la zona de dipòsit per les diverses optimitzacions.

En les figures 23 i 24 es mostren les dues distribució de substrats (SiO_2) utilitzades a aquest efecte. En la primera geometria es va utilitzar un tros llarg que es va col·locar en la part central seguint l'eix horitzontal, i.e al equador de la cambra, en la segona geometria es van utilitzar substrats discrets distribuïts no només al llarg de l'eix horitzontal (eix X) sinó també al llarg del eix vertical (eix Y). Per tal de comprovar que les diverses optimitzacions de la recepta permetien mantenir la uniformitat del gruix, es van realitzar tres assajos, el primer amb la primera geometria i primera optimització (veure taula 4, pàgina 28 per les condicions experimentals), el segon assaig amb la segona geometria i segona optimització i el tercer assaig amb la segona geometria i la tercera optimització. Remarcar, per tant, que tots els assajos es van fer a 120°C i per 400 cicles.

Remarcar també que en tots els casos es pretenia utilitzar el mateix tipus de substrat per tal d'evitar l'efecte del mateix però ens vam adonar al fer les mesures d'el·lipsometria que, tot i que efectivament s'havia utilitzat SiO_2 tèrmic dipositat sobre silici, en el primer i segon assaig aquest tenia 1000nm de gruix mentre que en el tercer assaig el gruix va ser de 104 nm , cosa que com es veurà més endavant ha afectat les mesures més de l'esperat.

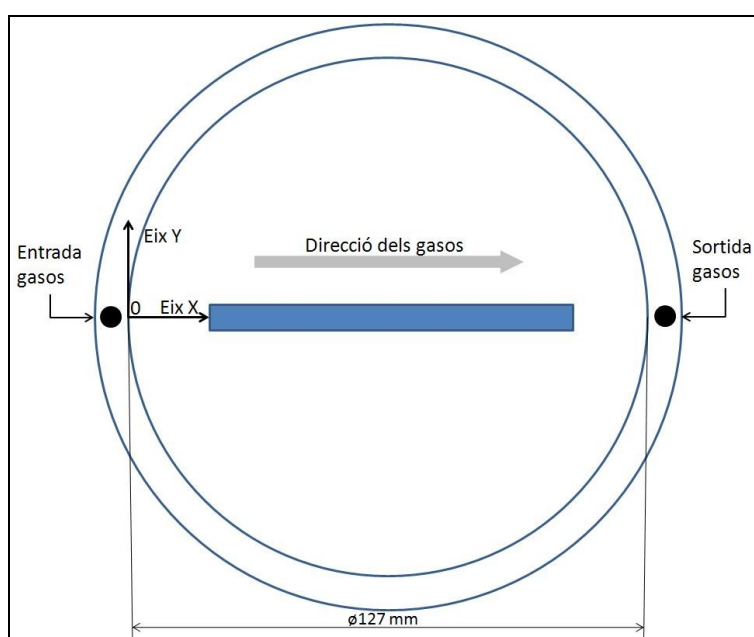


Figura 23. Representació esquemàtica de la col·locació del substrat per l'estudi de l'homogeneïtat de gruix en la cambra al llarg del flux en condicions optimitzades, 400 cicles a $T_{dep}=120^\circ\text{C}$.

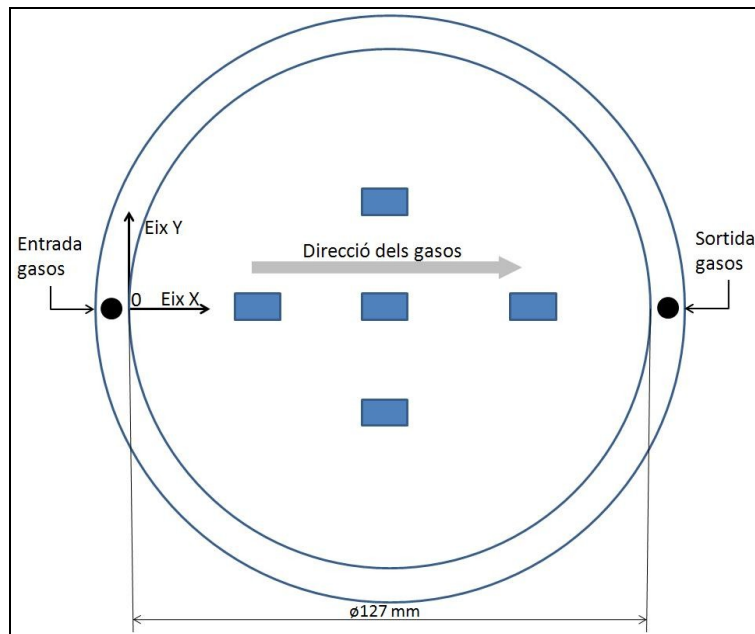


Figura 24. Representació esquemàtica de la col·locació dels substrats en el segon i tercer estudi de l'homogeneïtat de gruix en la cambra, 400 cicles a $T_{dep}=120^{\circ}\text{C}$ en condicions optimitzades, per la segona i tercera optimitzacions.

En el primer assaig (primera optimització, geometria equatorial, figura 23), es vol comprovar la influència del flux de gas en el gruix de la capa d'alúmina obtinguda al llarg de l'equador de la zona de reacció. Les dades de gruix es van obtenir a partir de la mitja de tres mesures realitzades en punts molt propers, obtenint 10 punts, un cada centímetre.

En els altres dos assajos es pretén augmentar la zona d'estudi, estimant la variació del flux també en la direcció perpendicular al flux de gas (eix Y).

En les figures 25 i 26 es mostren els gruixos determinats en els tres assajos en funció de la direcció eix horitzontal X i eix vertical Y.

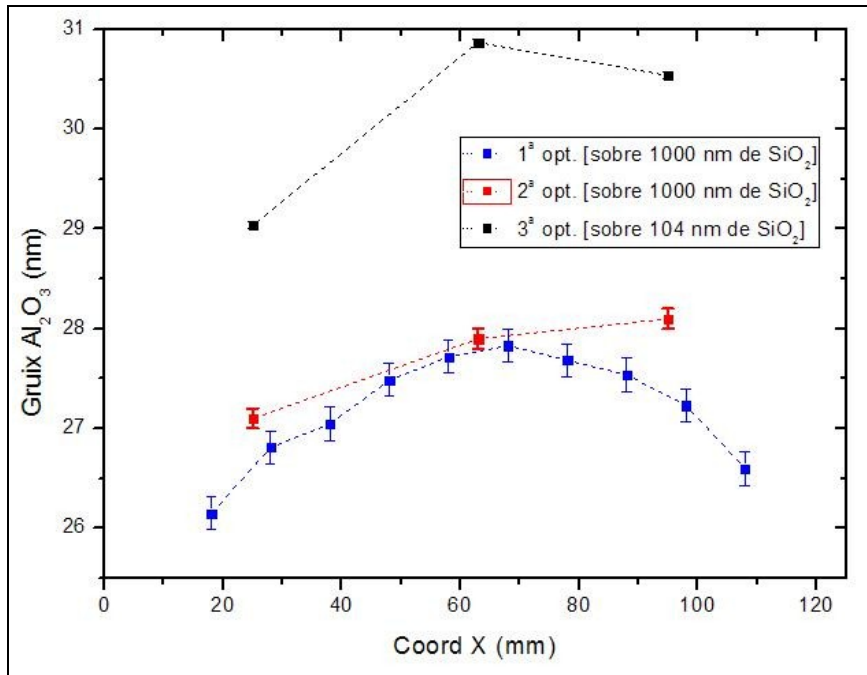


Figura 25. Variació dels gruixos d'Al₂O₃ en funció de la posició dins la cambra de reacció determinats mitjançant el-lipsometria per les 3 optimitzacions, 400 cicles a T_{dep}=120°C, en funció de l'eix X.

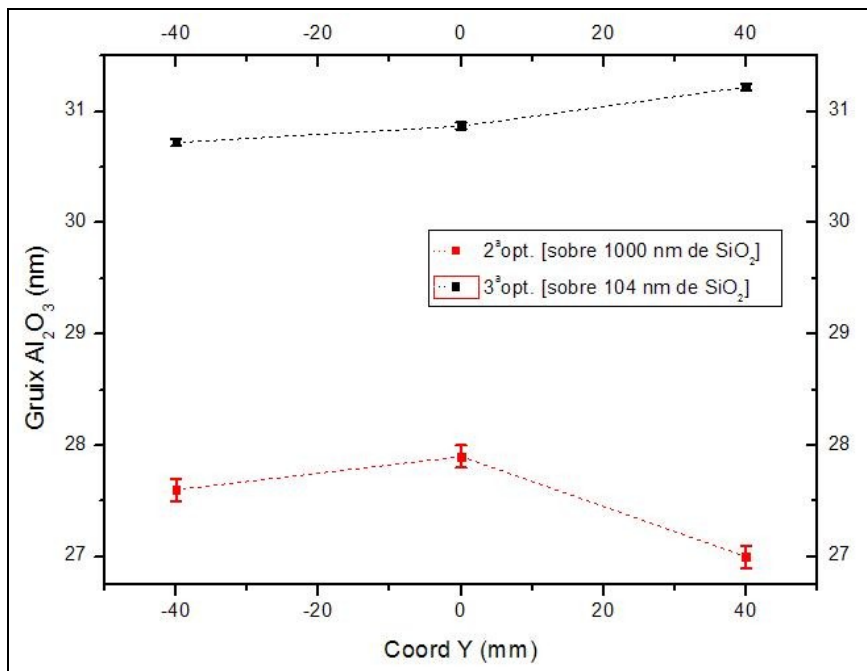


Figura 26. Variació dels gruixos d'Al₂O₃ en funció de la posició dins la cambra de reacció determinats mitjançant el-lipsometria per les 3 optimitzacions, 400 cicles a T_{dep}=120°C, en funció de l'eix Y.

Com es pot observar, el gruix de la capa no és tant uniforme com es podria esperar al llarg de l'eix X. Aquesta diferència amb X varia però en funció de l'optimització utilitzada. En el cas de la primera optimització, el gruix presenta un màxim en la zona central de la

mostra. La variació de gruix màxima obtinguda és del 6,2% respecte el gruix mitjà de tota la mostra, corresponent a la diferència entre el punt de l'extrem esquerre (zona més propera a l'entrada de gasos) i la zona central, mentre que la diferència entre els dos extrems és de només el 1,8%.

En la segona optimització, la diferència màxima de gruix s'ha donat entre els extrems, ja que el gruix augmenta des de la zona d'entrada dels gasos fins a la zona d'evacuació, i ha estat d'un 3,6% respecte el gruix mitjà, variació menor que en el cas de la primera optimització.

I en la tercera optimització, la variació màxima en l'eix X ha estat, com en el primer cas, del 6,2% respecte el gruix mitjà corresponent a la diferència entre l'extrem esquerre i el centre, que només és un 1% major que la diferència observada entre els diferents substrats en una mateixa sèrie, tal i com s'ha mostrat en la taula 5 (pàgina 26).

Aquestes diferències, tot i que poden semblar molt grans, estan per sota de l'error en uniformitat de la majoria de tècniques en fase vapor, tenint en compte les poques que poden dipositar capes en una superfície tant gran. De fet, aquestes variacions són molt petites si es comparen amb les que s'han obtingut en variar la temperatura de deposició, fet que pot indicar una possible no uniformitat en l'escalfament de la cambra de reacció que seria com a mínim en part causant de la no-uniformitat observada en aquests assajos.

Remarcar que en la zona central els valors dels gruixos són molt similars per les dues primeres optimitzacions, fetes sobre substrats del mateix gruix de SiO_2 , mentre que pel substrat de 1000 nm obtenim sistemàticament gruixos més elevats. La diferència de gruixos és semblant a la observa en els assajos amb diferents substrats, cosa que indicaria que la variació en el gruix de SiO_2 afecta el creixement ALD de manera considerable, l'altra hipòtesis seria que les mesures de gruix per el-lipsometria es veuen més afectades si el gruix de la capa inferior és relativament important, com és el cas aquí. Una altra hipòtesis seria que de la diferencia de gruix podria produir una diferencia de temperatura a la superfície del substrat que provoques aquestes variacions en el gruix mesurat.

En la figura 26 es mostra la variació de gruixos en funció de l'eix perpendicular al gasos.

En aquest cas l'estudi només es va fer amb la segona i tercera optimització. Com es pot veure en la gràfica, la variació màxima de gruix amb Y que s'ha obtingut en la segona optimització és del 3,3% respecte el gruix mitjà, que és una variació baixa, corresponent a la diferència entre la zona superior i central. Aquesta variació és molt similar a la que s'ha obtingut en l'eix longitudinal per aquesta mateixa recepta. Sembla, per tant, que l'error en gruix que podem fer seguint la segona optimització és només del orde del 3,3% en una superfície de 124,7 cm².

Per a la tercera optimització, la variació màxima de gruix en l'eix Y ha estat del 1,6% respecte el gruix mitjà, corresponent a la diferència entre la zona superior i l'inferior, però en aquest cas és una variació molt més petita que la que s'ha obtingut en l'eix longitudinal.

5. Aspectes econòmics

Per a la realització d'aquest projecte s'han emprat un seguit d'equipaments i materials, a part dels recursos humans, tal i com es desglossa en la taula 9. Comentar que els valors utilitzats provenen de les diferents tarifes d'ús dels equips amb petites variacions: hi ha dos preus unitaris per a la sala blanca, ja que per a processos de més d'una hora en que no cal que hi hagi cap usuari el preu és inferior, i també que, el preu de tècnic de sala blanca per als diferents equips, ha estat calculat com la diferència entre el cost d'utilitzar l'equip corresponent amb l'ajut d'un tècnic i el d'utilitzar-lo com autoservei.

| Tipus de cost | Concepte | Quantitat | Preu unitari | Cost (€) |
|-------------------|---|--------------|--------------|-----------------|
| Equipament | ALD | 70 hores | 10,10 €/hora | 707,00 |
| | El-lipsòmetre | 8 hores | 9,94 €/hora | 79,52 |
| | Sala Blanca ¹ | 20 hores | 4,14 €/hora | 82,80 |
| | Sala Blanca ² | 58 hores | 0,30 €/hora | 17,40 |
| | FESEM | 7 hores | 29 €/hora | 203,00 |
| Fungibles | Oblia de Si | 1 unitat | 30 €/unitat | 30,00 |
| | Oblia de SiO ₂ | 1 unitat | 100 €/unitat | 100,00 |
| | Oblia de Si ₃ N ₄ | 1 unitat | 100 €/unitat | 100,00 |
| | Precursors ALD | 4.600 cicles | 0,14 €/cicle | 644,00 |
| R.R.H.H. | Estudi bibliogràfic | 25 hores | 30 €/hora | 750,00 |
| | Tècnic sala blanca (ALD) | 12 hores | 26,5 €/hora | 318,00 |
| | Tècnic sala blanca (el-lipsòmetre) | 8 hores | 26,5 €/hora | 212,00 |
| | Tractament de dades | 30 hores | 30 €/hora | 900,00 |
| | Redacció de l'informe | 60 hores | 30 €/hora | 1.800,00 |
| | Supervisió | 20 hores | 60 €/hora | 1.200,00 |
| | | | TOTAL | 7.143,72 |

Taula 6. Pressupost desglossat del projecte.

La major part del cost prové dels recursos humans, com es pot apreciar en la figura 27, mentre que el cost del material i de l'equipament són força similars, en bona part degut a que els precursors necessaris per al procés ALD s'han computat dins dels fungibles, ja que es consumeixen amb l'ús i tenen un cost a part.

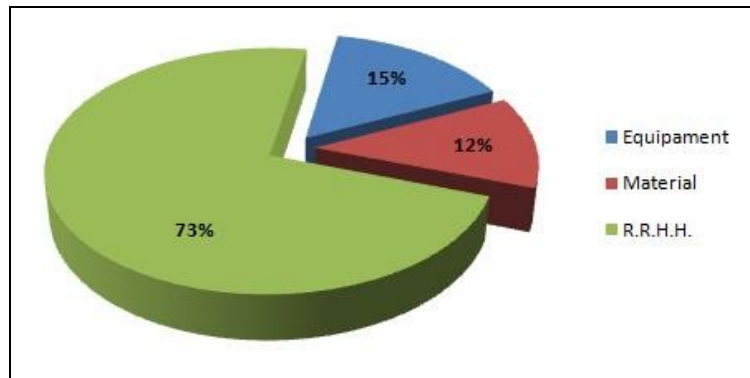


Figura 27. Gràfic de la distribució del cost del projecte, amb els percentatges indicats.

6. Conclusions i perspectives

Un cop finalitzat aquest projecte, s'han assolit els dos objectius que s'havien plantejat. S'han preparat i caracteritzat capes primes d' Al_2O_3 sobre diferents substrats, variant la temperatura de deposició i el nombre de cicles, s'ha vist com no es compleix del tot la teoria de l'ALD, ja que els ritmes de creixement obtinguts a diferents temperatures han resultat no ser constants, arribant a tenir diferències de $0,3 \text{ \AA/cicle}$. I en les deposicions a T_{dep} constant, variant el nombre de cicles de cada deposició, s'ha vist com es pot tenir un molt bon control del gruix obtingut a partir del nombre de cicles que es duguin a terme, ja que la relació entre nombre de cicles i el gruix és lineal, malgrat que, com ja s'ha comentat, no del tot proporcional. D'aquesta manera, amb els paràmetres experimentals de la recepta original s'han pogut preparar capes amb la qualitat esperada però amb un ritme de creixement lleugerament inferior al esperat.

El segon objectiu també s'ha pogut assolir satisfactòriament, ja que s'ha reduït els temps de purga (t_{p1} i t_{p2}), de 45 a 20 segons per l'aigua i de 45 a 10 segons pel TMA, mantenint-se tant el ritme de creixement de les capes així com l'alta qualitat i conformitat de les capes, amb una reducció de fins al 81% del temps total en les deposicions a 120°C , ja que s'havia considerat que la durada global de la preparació de les capes a baixes temperatures era molt elevada.

A més, s'ha vist com la deposició és molt homogènia en la superfície de la cambra de reacció, obtenint una variació de gruix de entre el 2 i el 6% en la direcció del flux de gasos, i de entre l'1,5 i el 3,5% en la direcció perpendicular, en les deposicions seguint receptes optimitzades, que és una variació de gruix menor a la que s'obté entre diferents substrats en deposicions en condicions del fabricant.

Tot i que alguns valors i algunes variacions poden semblar molts grans, aquests són molt baixos si es comparen amb altres tècniques, tanmateix aquest estudi és necessari per posar a punt l'equip comercial i sobretot observar aquestes petites diferències entre la teoria i la pràctica.

Per tot això, crec que en aquest estudi s'ha demostrat la qualitat de la tècnica ALD per a

preparar capes nanomètriques perfectament conformals d' Al_2O_3 .

Personalment, la realització d'aquest projecte m'ha permès entendre millor el procés de creixement de capes primes, posar en pràctica alguns dels coneixements adquirits a classe, treballar amb un equip comercial de preparació de capes primes, així com amb un equip d'el·lipsometria, que és una tècnica de caracterització molt singular, alhora que necessària per mesurar els gruixos de nanòmetres amb que s'ha treballat. Ambdós equips situats en sala blanca de classe 10.000 (ISO 7), pel que també m'he pogut familiaritzar amb el treball en sala blanca, en condicions de pressió, temperatura i humitat perfectament controlades, on els protocols d'actuació són més restrictius que en la majoria de laboratoris.

Com ja s'ha comentat aquest treball forma part d'un estudi més ampli i més llarg en el temps. Un cop confirmat la bondat de la tècnica ALD per obtenir capes d' Al_2O_3 en temps molt més reduïts que la recepta del fabricant, serà necessari comprovar les característiques elèctriques de les mateixes, si es volen utilitzar les capes com a aïllants dielèctrics. L'estudi de les fugues de corrent en funció dels paràmetres experimentals i sobretot del gruix, permetran determinar un gruix mínim de capa a ser emprat tenint ja optimitzades - en aquest estudi - les condicions experimentals per obtenir aquest límit.

7. Bibliografia

- [1] Wilk, G.D.; Wallace, R.M.; Anthony, J.M. Applied Physics Vol. 89, p. 5243-5275, 2001. *High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations.*
- [2] Kingon, A.; Maria, J.; Streiffer, S. Nature Vol. 406, p. 1032-1038, 2000. *Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices.*
- [3] Nalwa, H.S., Ed. Academic Press, San Diego, CA, 1999. *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Volume 1: Materials and Processing.*
- [4] Singh, R.; Ulrich, R.K. Electrochemical Society Interface, Vol. 8, p. 26-30, 1999. *High and low dielectric constant materials.*
- [5] Kwo, J.; Hong, M.; Kortan, A.R.; Queeney, K.L.; Chabal, Y.J.; Opila, R.L.; Muller, D.A.; Chu, S.N.G.; Sapjeta, B.J.; Lay, T.S.; Mannaerts, J.P.; Boone, T.; Krautter, H.W.; Krajewski, J.J.; Sergnt, A.M.; Rosamilia, J.M. Applied Physics Vol. 89, p. 3920-3927, 2001. *Properties of high k gate dielectrics Gd_2O_3 and Y_2O_3 for Si.*
- [10] Ferrando, P. Treball de Grau en Física, UAB, 2011. *Desenvolupament d'un dispositiu microfabricat per mesurar propietats termoelèctriques en capes primes.*
- [6] Ghirdelli, E.; Pelosi, C.; Gombia, E.; Chiavarotti, G.; Vanzetti, L. Thin Solid Films Vol. 517, p. 434-436, 2008. *ALD growth, thermal treatments and characterisation of Al_2O_3 layers.*
- [7] Suri, R.; Kirkpatrick, C.J.; Lichtenwalner, D.J.; Misra, V. Applied Physics Letters Vol. 96, p. 042903-1 a 042903-3, 2010. *Energy-band alignment of Al_2O_3 and HfAlO gate dielectrics deposited by atomic layer deposition on 4H-SiC.*
- [8] Lin, H.C.; Ye, P.D.; Wilk, G.D. Solid-State Electronics Vol. 50, p. 1012-1015, 2006. *Current-transport properties of atomic-layer-deposited ultrathin Al_2O_3 on GaAs.*
- [9] Kingon, A.I.; Maria, J-P.; Streiffer, S.K. Nature Vol. 406, p. 1032-1038, 2000. *Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices.*

- [11] George, Steven M. Chemical Reviews Vol. 110, p. 111-131, 2009. *Atomic Layer Deposition: An Overview*.
- [12] Ritala & Leskelä, Academic Press (ISBN: 0-12-512909-2), Chapter 2, 2002. *Handbook of Thin Film Materials*.
- [13] Kim, J.; Lee, B.; Mordi, G.; Kim, M.J.; Chabal, Y.J.; Vogl, E.M.; Wallace, R.M.; Cho, K.J.; Colombo, L. Applied Physics Letters Vol. 97, 043107, 2010. *Characteristics of high-k Al₂O₃ dielectric using ozone-based atomic layer deposition for dual-gated graphene devices*.
- [14] George, S.M.; Groner, M.D.; Elam, J.W.; Fabreguette, F.H. Thin Solid Films Vol. 413, p. 186-197, 2002. *Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates*.
- [15] Nemetz, W.; Pulver, M.; Wahl, G. Surface and Coatings Technology Vol. 125, p. 400-406, 2000. *CVD of ZrO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ from metalorganic compounds in different reactors*.
- [16] Jakschik, S.; Schroeder, U.; Hecht, T.; Gutsche, M.; Seidl, H.; Bartha, J.W. Thin Solid Films Vol. 425, p. 216-220, 2002. *Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films*.
- [17] Niinistö, L.; Päiväsaari, J.; Niinistö, J.; Putkonen, M.; Nieminen, M. Physica Status Solidi Vol. 7, p. 1443-1452, 2004. *Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k-dielectrics and other oxide materials*.
- [18] Yun, S.J.; Lee, K-H.; Skarp, J.; Kim, H-R.; Nam, K-S. Vacuum Science and Technology Vol. 15, p. 2993-2997, 1997. *Dependence of atomic layer-deposited Al₂O₃ films characteristics on growth temperature and Al precursors of Al(CH₃)₃ and AlCl₃*.
- [19] George, S.M.; Groner, M.D.; Fabreguette, F.H.; Elam, J.W. Chemical Materials Vol. 16, p. 639-645, 2004. *Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition*.
- [20] Recurs online d'una web de teoria de semiconductors <<http://www.halbleiter.org>>
- [21] Savannah 100, 200 & 300 ALD System Manual, Cambridge NanoTech 2009.

[22] Recurs online de J.A. Woollam Co., Inc., Ellipsometry Solutions; web d'una empresa dedicada a l'el·lipsometria <<http://www.jawoollam.com/>>

[23] Recurs online del Department of Electrical, Computer, and Energy Engineering; web de la University of Colorado at Boulder <<http://ecee.colorado.edu/~bart/book/ellipsom.htm>>

[24] Recurs online del Center for Nanoscale Science and Engineering; web de la University of Kentucky <<http://www.engr.uky.edu/~cense/equipment/se.html>>

[25] Recurs online de la web de la University of Texas Arlington, departament d'òptica <<http://www.uta.edu/optics/research/ellipsometry/ellipsometry.htm>>

[26] Lopes, M.E., 2006. *A study of the effects of ALD growth temperature on Al₂O₃ gate oxide by C-V and G-V measurements.*

Resum

En aquest projecte s'ha estudiat la posada a punt d'un equip comercial ALD per a l'obtenció de capes primes d'alúmina a escala nanomètrica utilitzant vapor d'aigua i TMA com a precursors.

Per tal de comprovar la bondat de les receptes experimentals aportades pel fabricant així com comprovar alguns aspectes de la teoria ALD s'han realitzat una sèrie de mostres variant els diferents paràmetres experimentals, principalment la temperatura de deposició, el nombre de cicles, la durada del cicle i el tipus de substrat. Per a la determinació dels gruixos nanomètrics de les capes i per tant dels ritmes de creixement s'ha utilitzat la el·lipsometria, una de les poques tècniques no destructives capaç de mesurar amb gran precisió gruixos de capes o interfases de pocs àngstroms o nanòmetres.

En una primera etapa s'han utilitzat els valors experimentals donats pel fabricant del sistema ALD per determinar el ritme de creixement en funció de la temperatura de dipòsit i del número de cicles, en ambdós casos sobre diversos substrats.

S'ha demostrat que el ritme de creixement augmenta lleugerament en augmentar la temperatura de dipòsit, tot i que amb una variació petita, de l'ordre del 12% en variar 70°C la temperatura de deposició. Així mateix s'ha demostrat la linealitat del gruix amb el número de cicles, tot i que no s'observa una proporcionalitat exacta.

En una segona etapa s'han optimitzat els paràmetres experimentals, bàsicament els temps de purga entre pols i pols per tal de reduir considerablement les durades dels experiments realitzats a relativament baixes temperatures. En aquest cas s'ha comprovat que es mantenen els ritmes de creixement amb una diferència del 3,6%, 4,8% i 5,5% en optimitzar el cicles en 6,65h, 8,31h, o 8,33h, respectivament. A més, per una d'aquestes condicions s'ha demostrat que es mantenia l'alta conformitat de les capes d'alúmina.

A més, s'ha realitzat un estudi de l'homogeneïtat del gruix de les capes en tota la zona de dipòsit del reactor ALD. S'ha demostrat que la variació en gruix de les capes dipositades a 120°C és com a màxim del 6,2% en una superfície de 110 cm². Confirmant l'excel·lent control de gruixos de la tècnica ALD.