

Atomic Layer Deposition (ALD) Principi e Applicazioni

Dr.ssa Laura Borgese

INSTM - Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali UdR di Brescia
Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale, Università degli Studi di Brescia
Smart Solutions srl, Spin off dell'Università degli Studi di Brescia affiliato INSTM

Sommario

- ALD ieri e oggi
- Principi, meccanismo e caratteristiche dell'ALD
- Confronto con tecniche di deposizione (vapore)
- Strumentazione e reattori
- Processo termico e al plasma
- Precursori
- Applicazioni

Atomic Layer Deposition

- Inventato nel 1974 da T. Suntola (Finlandia)
- Prima applicazione: ZnS nei display elettroluminescenti (Helsinki Airport 1983-1998)
- Primo brevetto per «plasma/radical enhanced ALD» Sherman 1995 (oggi acquisito da Oxford Instruments)
- ALD è diventato parte della «roadmap» dei semiconduttori
- Intel Corp. utilizza ALD per depositare high-k gate dielectric nella tecnologia CMOS 45 nm

Ieri e oggi...

Winner 2018

Millennium
Technology Prize
2018



TAF

TECHNOLOGY
ACADEMY
FINLAND



Finland

Tuomo Suntola

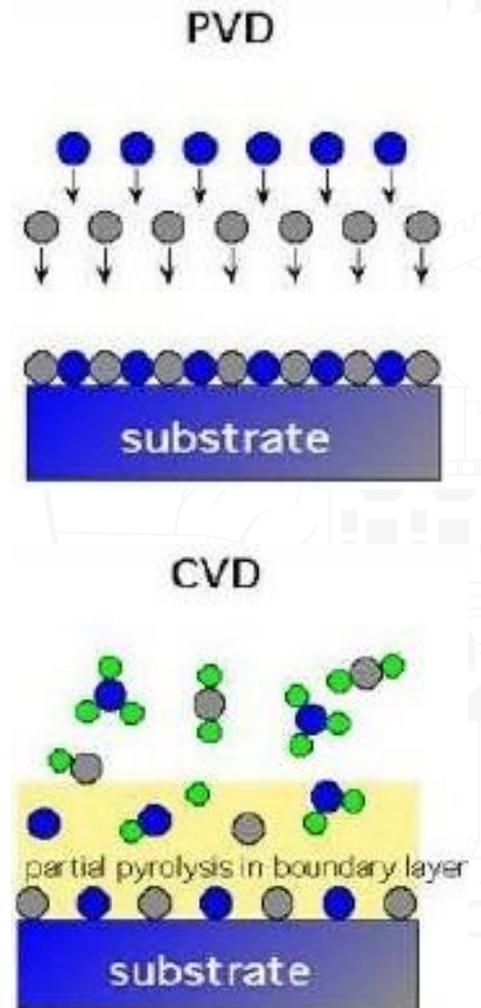
Enabling smart technology

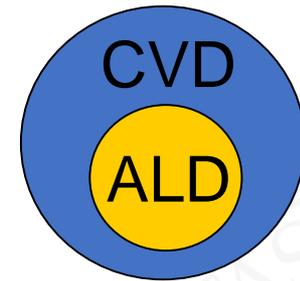
Dr. Tuomo Suntola received the 2018 Millennium Technology Prize for his technology of atomic layer deposition (ALD) that enables manufacture of nanoscale thin material layers for microprocessors and digital memory devices. The technology allows building of complex, three-dimensional structures one atomic layer at a time.

Thanks to the constantly evolving ALD technology, IT equipment has become smaller and less expensive yet more powerful. Suntola's innovation is one of the key factors in the continuation of the famous Moore's Law that has kept its validity to this day: the efficiency of microchips has doubled at approximately two-year intervals while their price has decreased. The extremely thin isolating or conducting films needed in microprocessors and computer memory devices can only be manufactured using the ALD technology developed by Tuomo Suntola.

Deposizione da fase Vapore

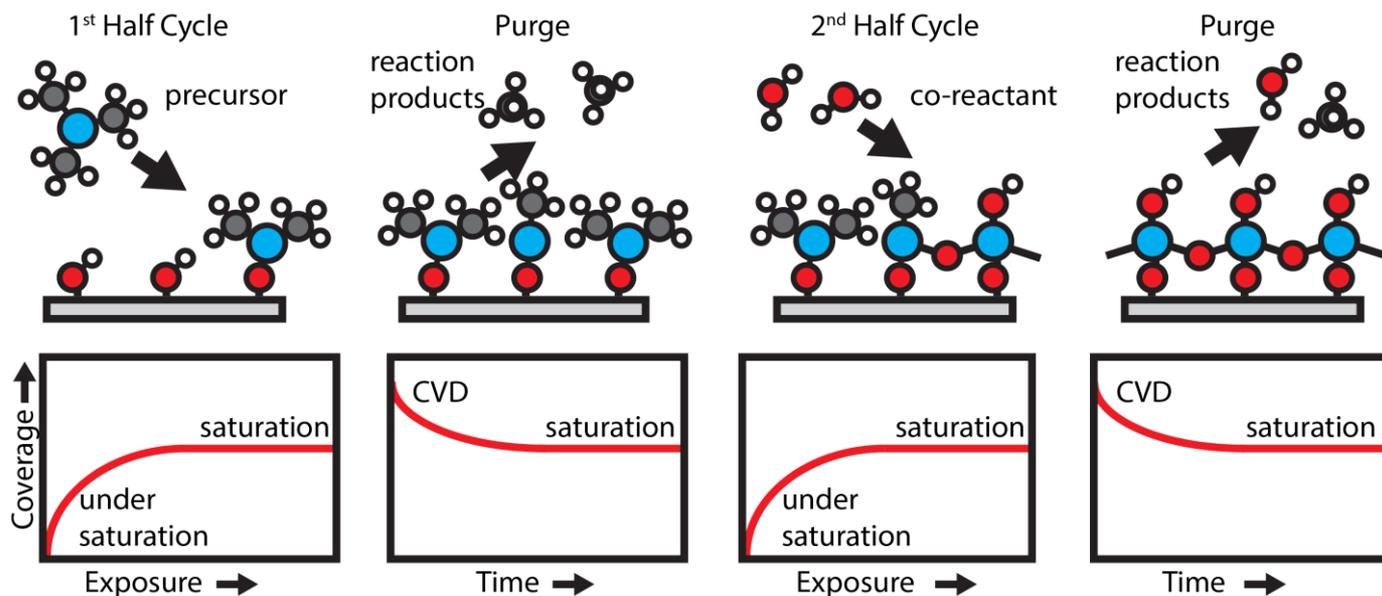
- Physical Vapor Deposition (PVD)
Evaporazione/ condensazione
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
Reazioni chimiche



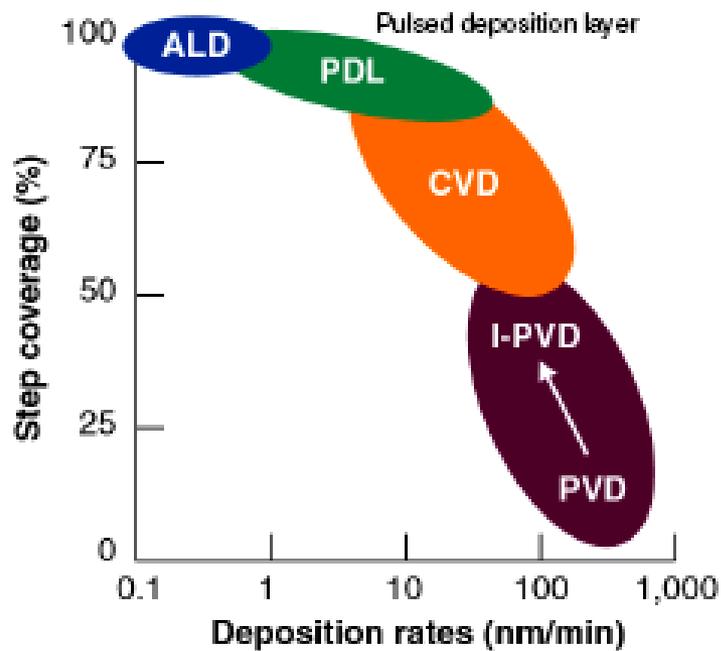


Atomic Layer Deposition

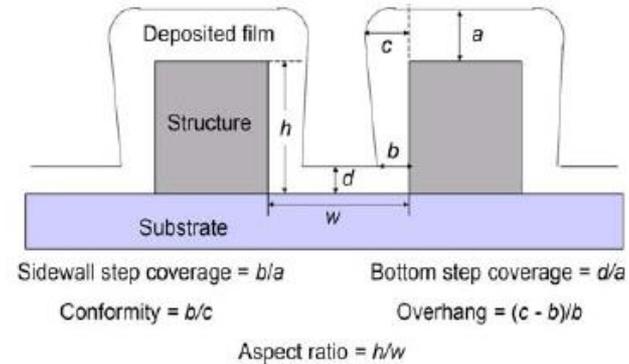
- Reazioni chimiche sequenziali controllate dalla superficie
- Elevata "penetrazione nei pori "



Velocità di deposizione e uniformità

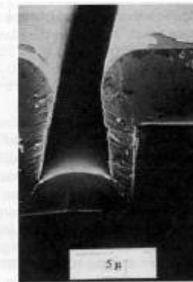
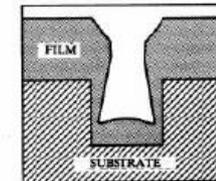
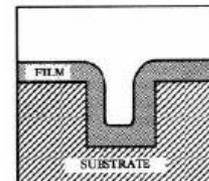


Step coverage and deposition rate Vs. deposition technique.



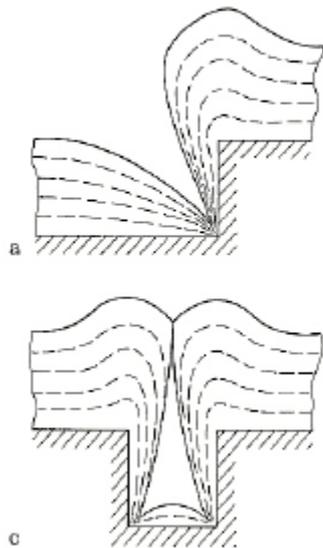
Good conformity
(CVD for low aspect ratio structures)

Poor conformity
(CVD for high aspect ratio structures and PVD)

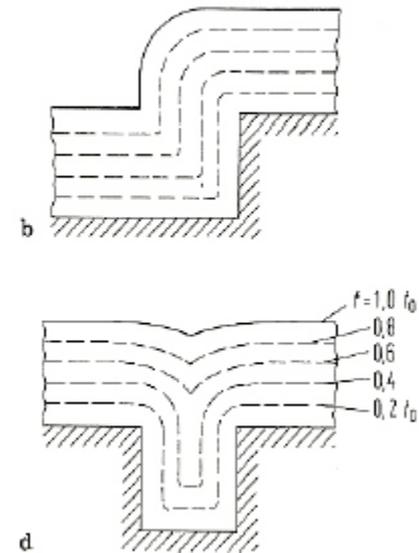


Meccanismi di reazione

Diffusion-controlled deposition



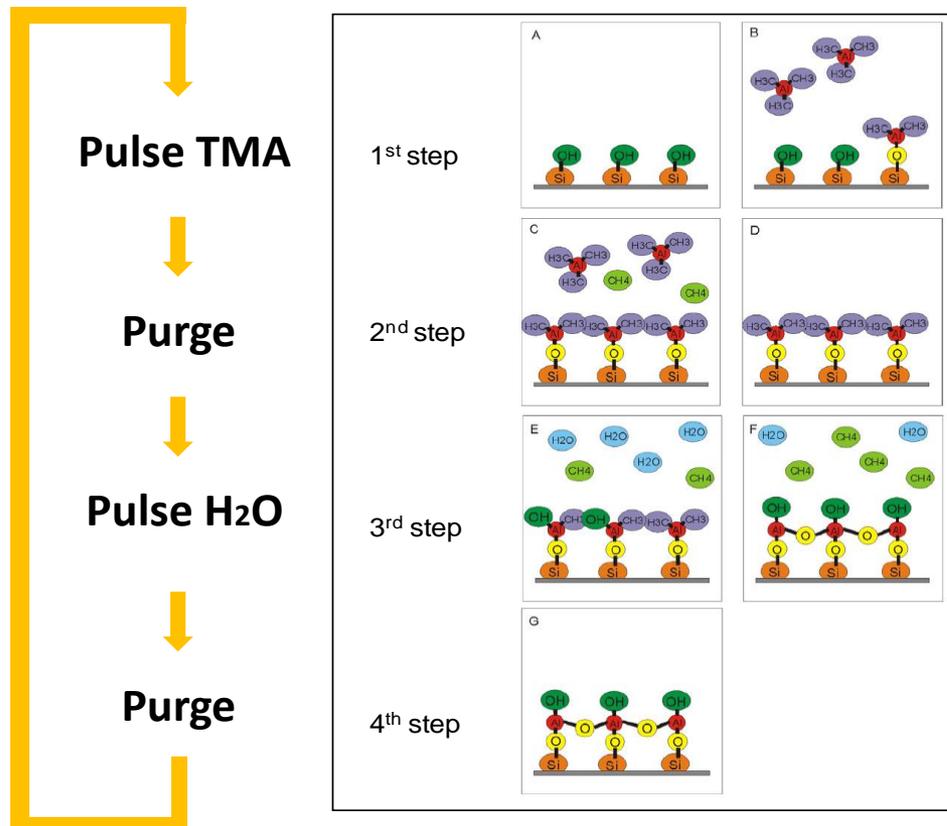
Reaction-controlled deposition



ALD TERMICO

Al_2O_3 da Trimetilalluminio (TMA) e acqua

FASI 1 – 4 → UN CICLO DI PROCESSO



1. Chemisorbimento

TMA si lega con i gruppi OH della superficie

2. Saturazione:

formazione del monostrato

3. Chemisorbimento

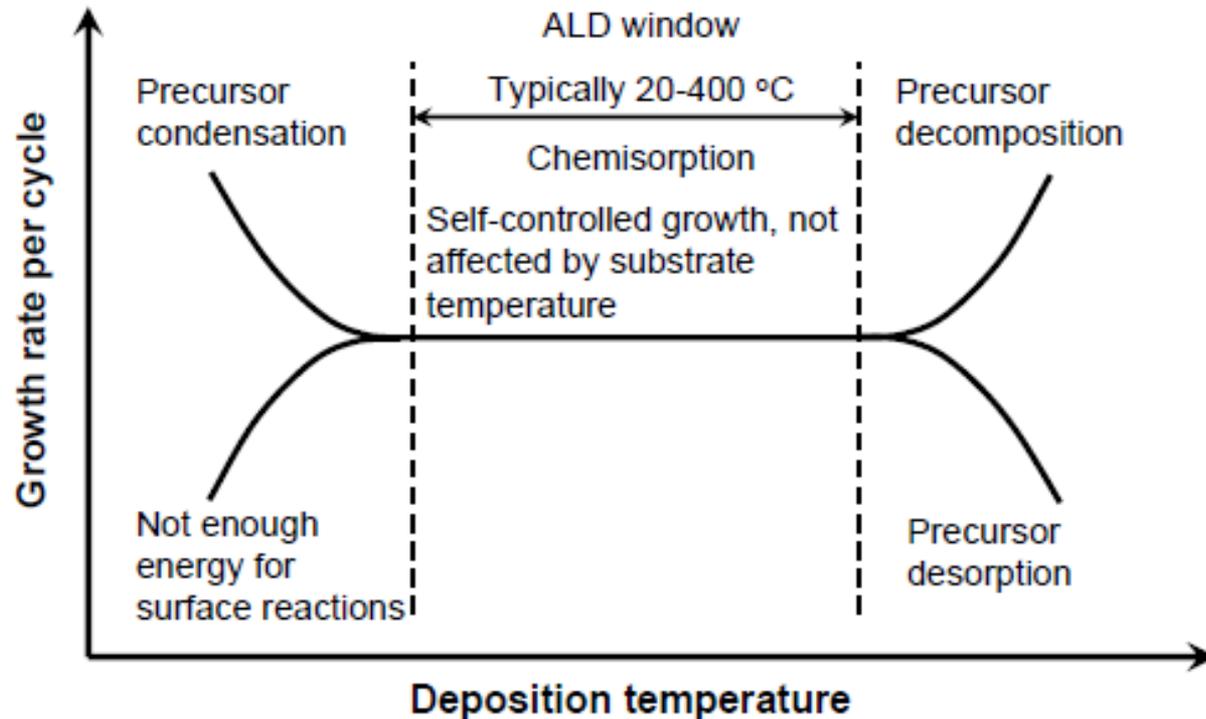
Sostituzione dei gruppi metilici legati all'Al con i gruppi OH dell'acqua

4. Saturazione:

formazione del monostrato

Temperatura di processo

- Necessario operare all'interno della FINESTRA ALD



Aspetti importanti del meccanismo

Chemisorbimento

- Temperatura adatta per il legame chimico, nessuna decomposizione termica
- Legame covalente → migliore adesione

Saturazione

- Dosaggio sufficiente di precursore
- Reazioni auto-terminanti → dosaggio estremamente preciso non richiesto

Reazioni superficiali controllate

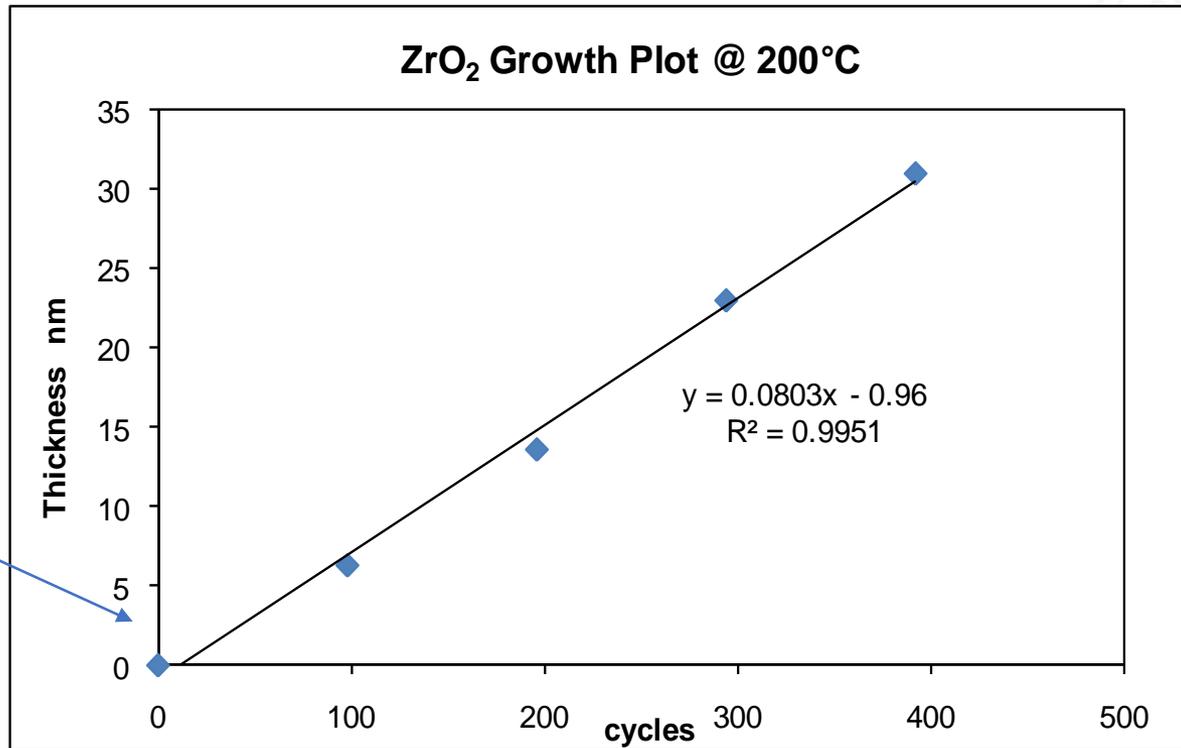
- Spessore del film indipendente dalla geometria del substrato → uniformità
- Sequenziale

Crescita lineare

- Necessario un sufficiente tempo di spurgo
- Buona fluidodinamica necessaria per garantire rapidi cambi di gas

Curva di crescita

Spessore misurato vs numero dei cicli - sperimentali



Crescita
leggermente
inibita dalla
superficie

Ottimizzazione parametri di processo

Dosaggio (tempi degli impulsi, temperature dei precursori)

- Sotto dosaggio → tassi di crescita saturi più bassi e scarsa uniformità
- Sovradosaggio → rifiuti precursori e possibile componente CVD
- Processo leggermente sovradosato → garanzia di uniformità

Tempo di attesa

- Troppo breve → sovrapposizione dei precursore (componente CVD)
- Troppo lungo → aumento durata ciclo, possibile desorbimento o decomposizione termica

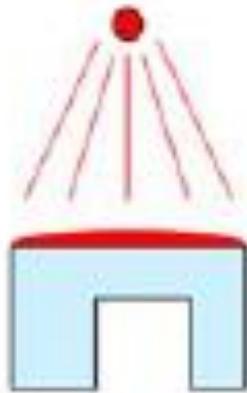
Temperatura di crescita

- Effetti sulle proprietà del film (purezza, cristallinità, conducibilità, ecc.)
- Tasso di crescita → Test di linearità (spessore vs n° di cicli)
- Pendenza e intercetta sono indicativi del meccanismo di reazione.

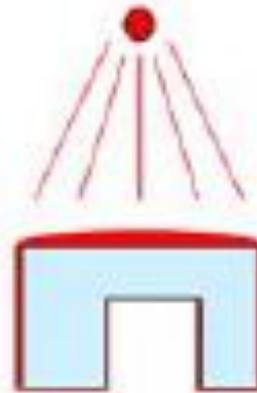
Uniformità del ricoprimento



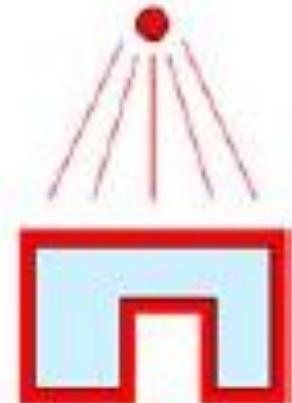
Liquid phase process
(sol-gel)



Source controlled gas phase process
(PVD)



Semi-surface controlled gas phase process
(CVD)



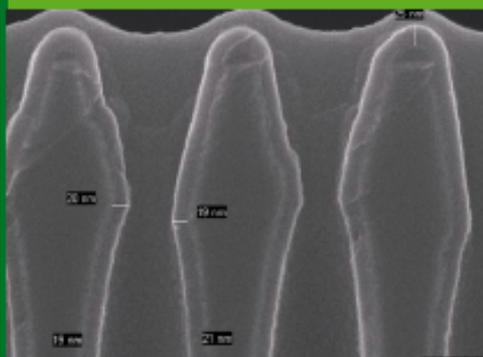
Surface controlled gas phase process
(ALD)

Tecniche di deposizione a confronto

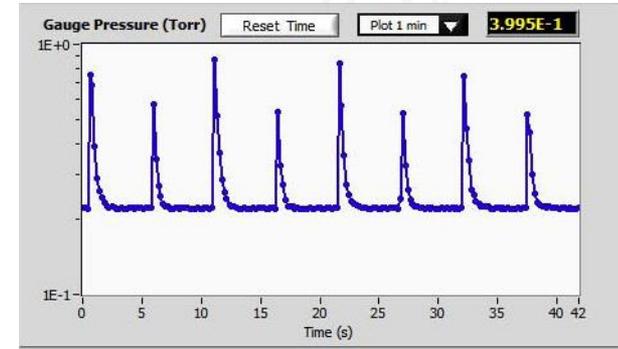
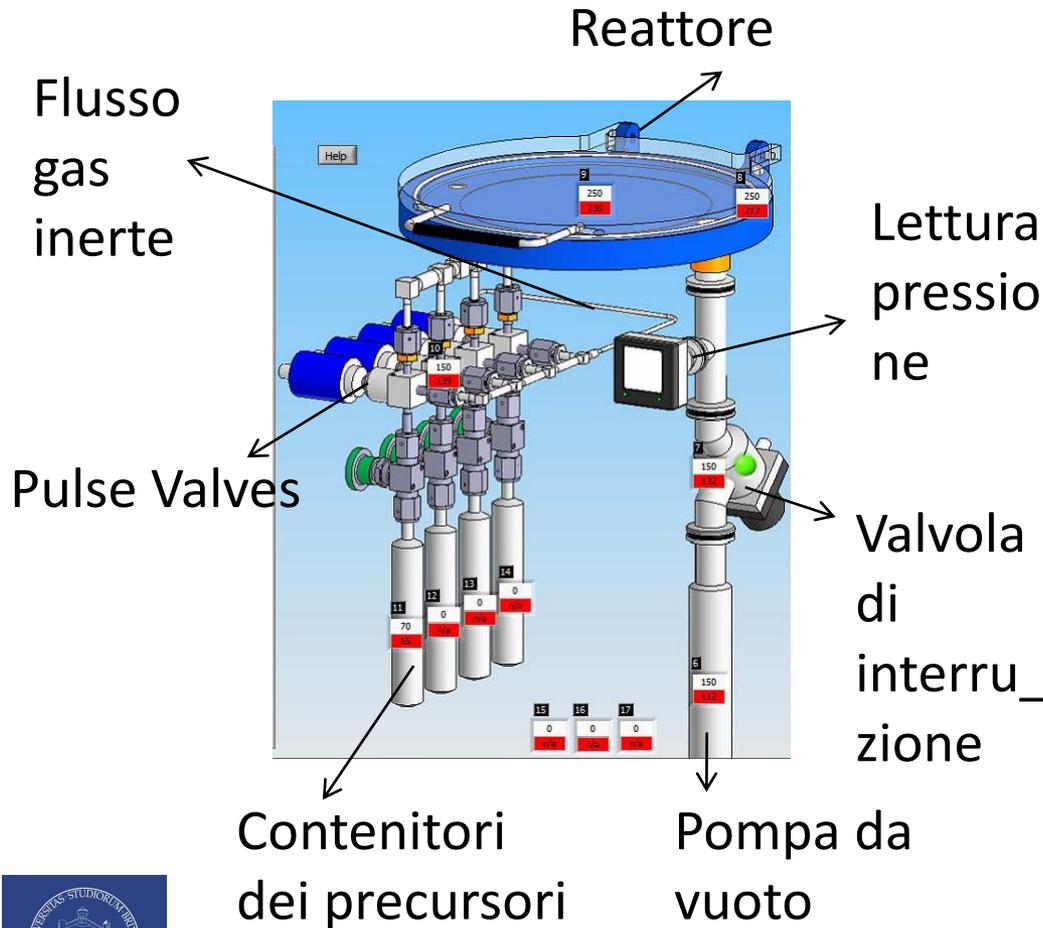
| | ALD | Plasma ALD | PECVD | ICP-CVD | PVD | (MO) CVD |
|----------------------|---------------|---------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------|
| Thickness range | <2000Å | <2000Å | >200Å | >100Å | >200Å | >100Å |
| Impurities | MID | LOW | MID | MID | LOW | HIGH |
| Film density | GOOD | HIGH | MID | GOOD | V HIGH (high stress) | LOW |
| Pin-holes | EXCEL | EXCEL | AVE | GOOD | GOOD | AVE |
| Step coverage | ~ 100% 60:1 | ~100% 30:1 | ~70% 1:1 | ~70% 1:1 | POOR | GOOD |
| Film types available | GOOD | EXCEL | LIMITED (Si based) | LIMITED (Si based) | GOOD | AVE |
| Process control | SELF LIMITING | SELF LIMITING | GOOD | GOOD | GOOD | GOOD |
| Low temp | AVE | EXCEL | AVE | GOOD | GOOD | POOR |

Source: Oxford Instruments

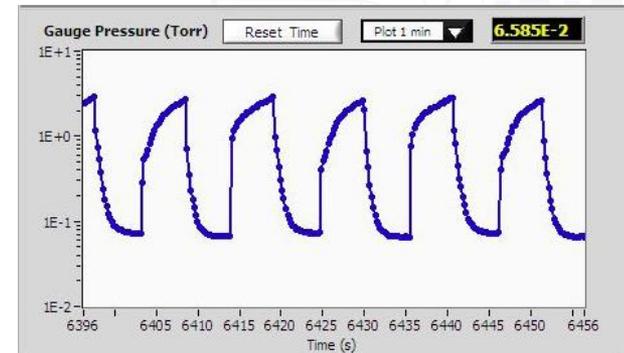
| PROPERTIES | CVC | PECVD | PVD | ALD |
|-------------------------------------|---|--|--|---|
| desposition rate | high 1-10 $\mu\text{m}/\text{h}$ | high 1-5 $\mu\text{m}/\text{h}$ | medium 0.1 – 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ | low 1-5 nm/min |
| homogeneity | high | medium / high | high for planar substrates | very high |
| deposition of complex 3D-geometries | very good | good | limited | excellent |
| temperature budget to substrate | high | low | low | low |
| adhesion of layers | very high | medium / high | medium / high | medium |
| variety of materials | high (depending on precursors, limited of metals) | high (depending on precursors, limited for metals) | high all metals, not possible for $\alpha\text{-C:H}$, $\alpha\text{-Si:H}$ | high (depending on precursors, limited of metals) |

| NOZZLE-COATING | | | TRENCH-COATING |
|--|--|---|--|
| PVD (e.g. sputtering) | CVD | ALD | |
|  |  |  |  |
| coatings on sidewalls too thin | bulging on edges | perfect conformity of the layer | trench-coating with a homogeneous alumina-layer (source: FhG IKTS) |

Schema della strumentazione ALD



Flusso continuo



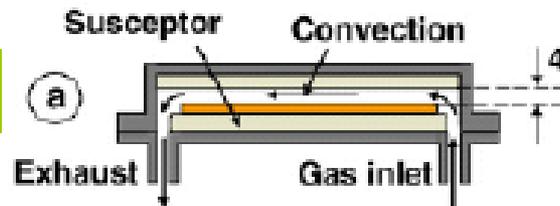
Flusso interrotto

Source: Cambridge NanoTech

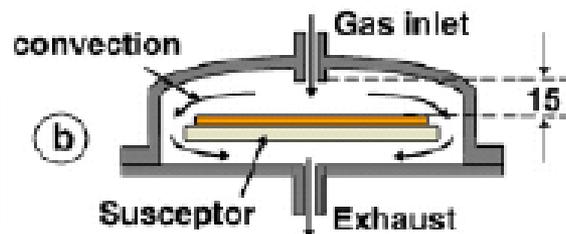
Reattori per ALD Termico

AS-ST

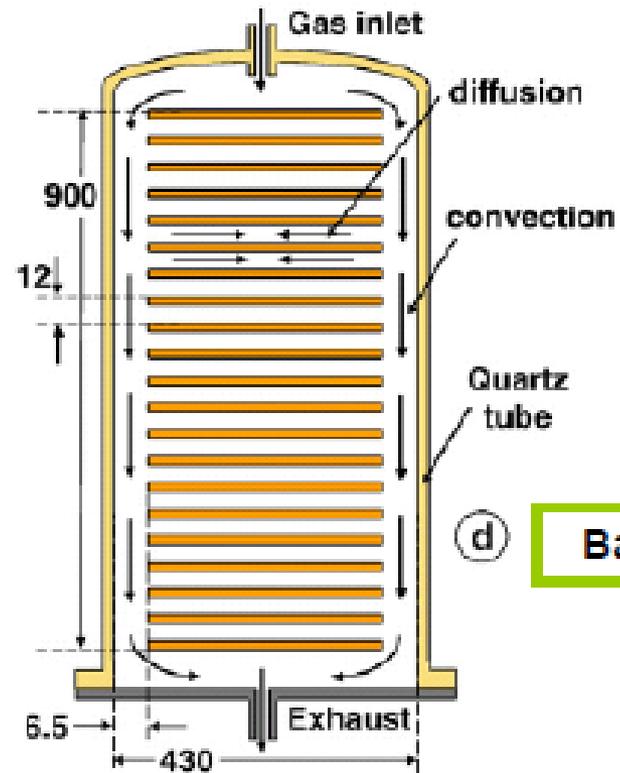
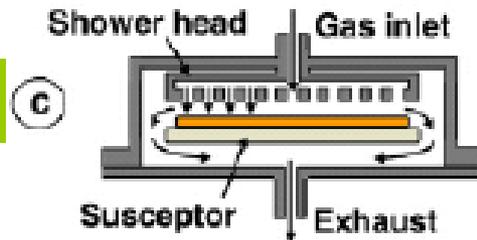
Cross-flow



Single injector



Showerhead



Batch

Surface & Coatings Tech. 201, 8899 (2007)

Limiti dell'ALD termico

Alta temperatura richiesta per migliorare reattività e la qualità del film

- Densificazione
- Cristallizzazione
- Purificazione



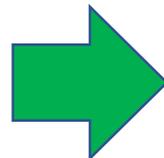
Resistenza termica del substrato limitata
Deposizione diretta ad alta T spesso impraticabile in ALD

Evitare reazioni indesiderate con il substrato / pellicola sottostante
es. formazione di strati parassiti (SiO_2)

Varietà dei materiali limitata
es. nessun processo ALD termico per Al, Ta, Ti ...

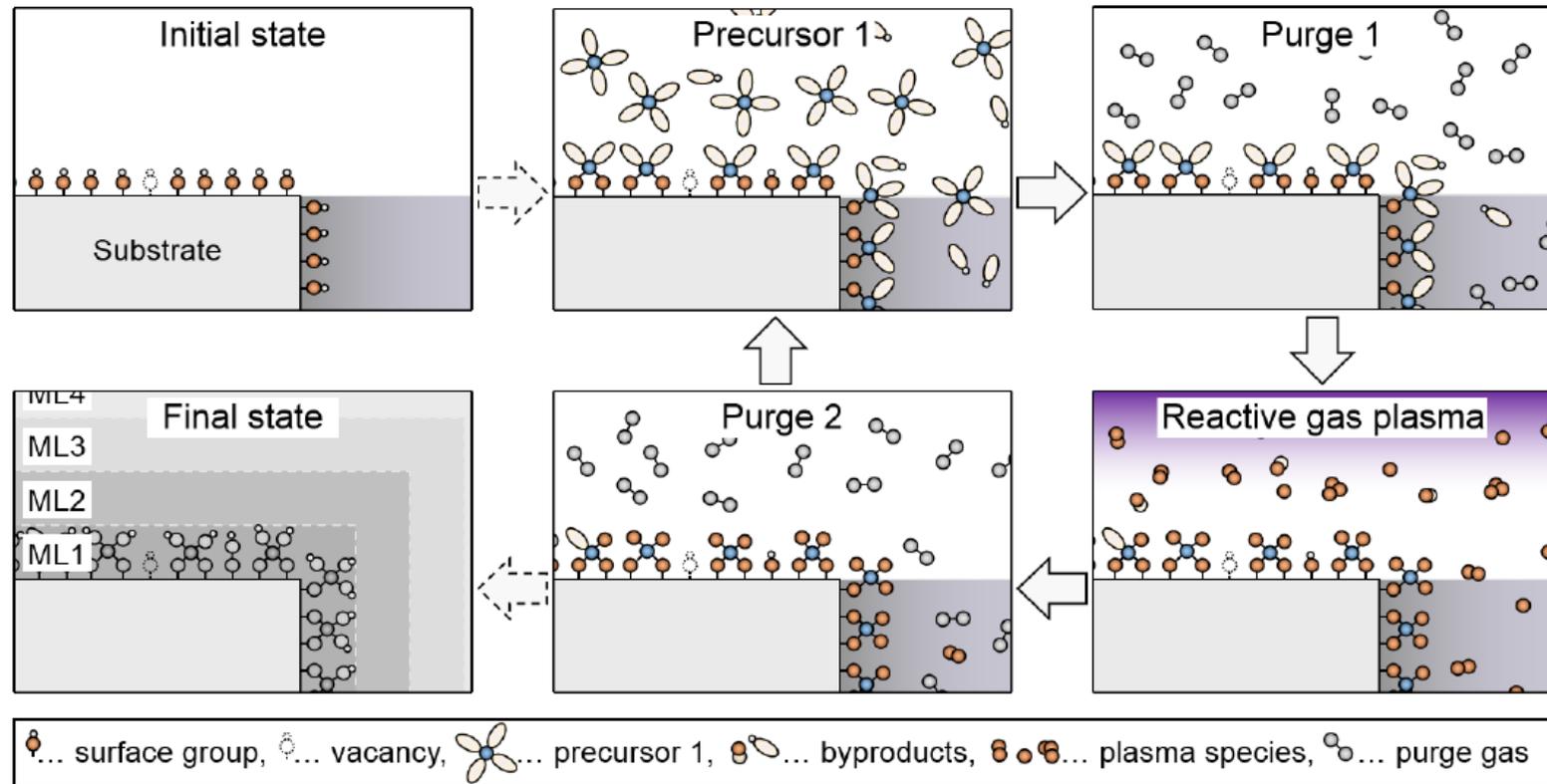
Crescita del film inibita dal substrato

- consumo precursore inefficiente
- Formazione di film con proprietà sfavorevoli

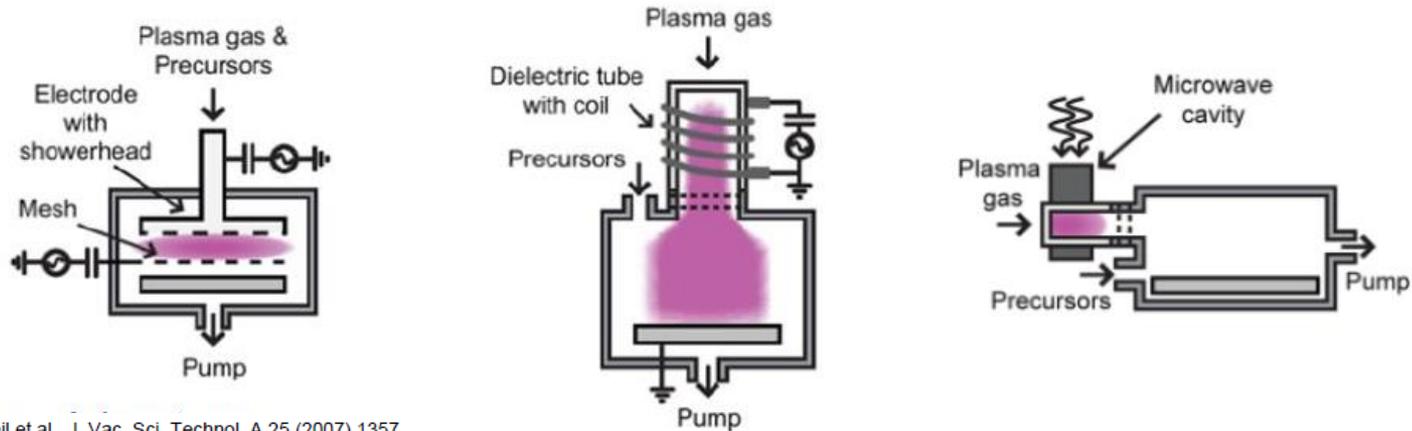


PLASMA ENHANCED ALD

PE-ALD Ciclo di processo



Reattori a «plasma remoto»



S.B.S. Heil et al., J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 1357

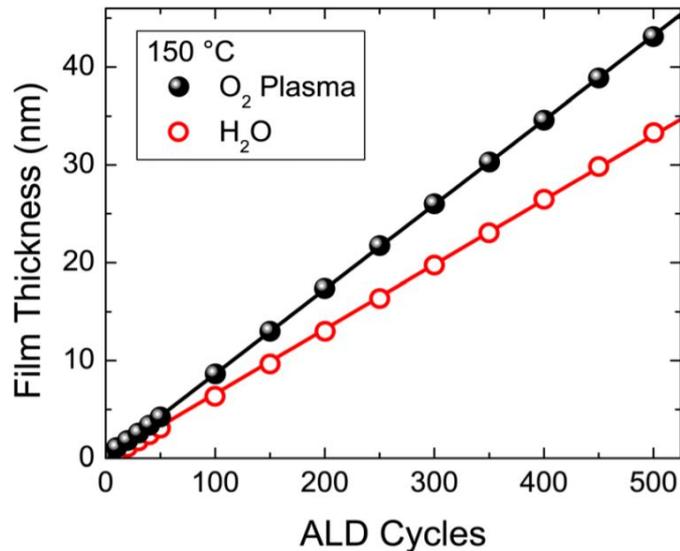
Vantaggi

- Separazione spaziale tra plasma e reazione
- Filtraggio (possibile) di ioni, elettroni e/o radiazioni

Svantaggi

- Riduzione ridotta
- Grandi volumi e aree della camera
- Assenza di energia da bombardamenti ionici o radiazioni

Potenziale del PE-ALD



J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 30, No. 2, Mar/Apr 2012

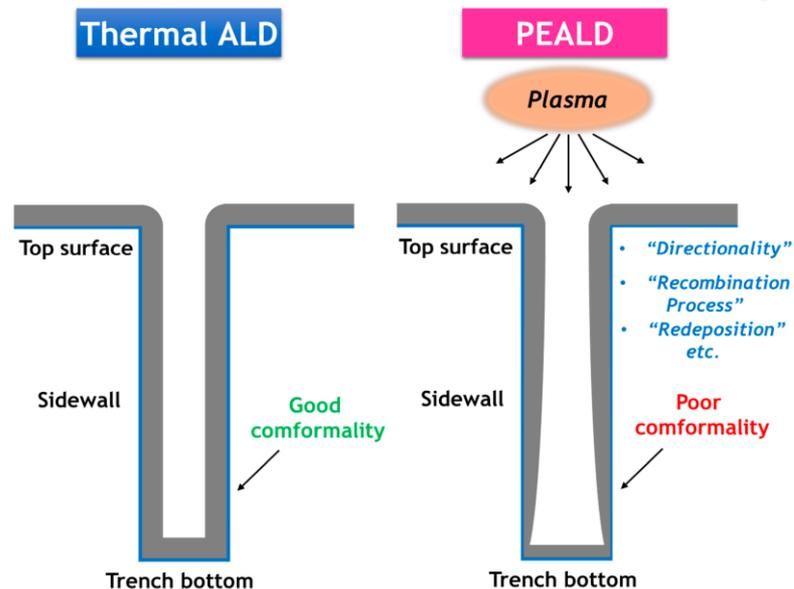
Confronto con ALD termico

- Specie altamente reattive
- Aumento della crescita per ciclo
- Rendimento più elevato
- Finestra di temperatura allargata
- ALD a bassa temperatura
- Aumento della scelta di precursori e materiali di deposizione
- Miglioramento delle proprietà dei film

Inconvenienti del PE-ALD

Direzionalità

- Possibilità di riflessione e/o ricombinazione dei radicali alla superficie (no reazione)
- Deposizione limitata dalla ricombinazione in presenza di pori



ALD termico e PE-ALD Valutazioni

Vantaggi rispetto ad ALD termico

- Radicali più reattivo rispetto alle loro forme molecolari (es H₂ and NH₃)
- Basse temperature di deposizione raggiungibili (estensione della finestra ALD)
- Aumento della scelta di precursori e materiali di deposizione
- Aumento (possibile) del tasso di crescita
- Miglioramento (possibile) delle proprietà del film (maggiore densità, bassa resistività ecc.)
- Composizione film componibile
- Possibile pre-trattamento con il plasma del substrato in situ

Limitazioni di ALD al plasma

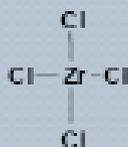
- Conformità ridotta e copertura dei fori limitata dalla ricombinazione
- Possibile generazione di difetti / danni radicali, ionici o foto-indotti
- Plasmi diretti: ridistribuzione di contaminazioni e rivestimento della fonte di plasma (possibile)

Caratteristiche dei precursori

- Elevata **tensione di vapore**
- **Stabilità termica** prima della deposizione (no-autodecomposizione)
- **Reazioni aggressive** con i precursori complementari
- **Facilità di utilizzo** e di trasferimento
- **Chemisorbimento** sul substrato
- Elevata **purezza**
- Bassa periosolosità **sottoprodotti**
- **No reazioni in fase gas**

Composti precursori

Inorganic



Metal Halides:

M-F, M-Cl, M-Br, M-I

Adv:

Thermal stability

Reactivity

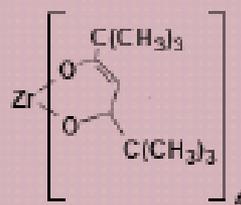
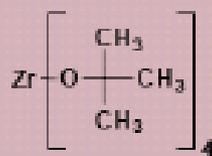
Molecule size

Disadv:

By-products

Vapor pressure

Metalorganic



Metal alkoxides

Metal β -diketonates

Metal dialkylamidates

Metal amidinates

Adv:

Vapor pressure

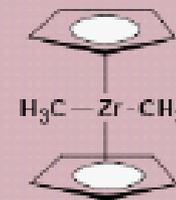
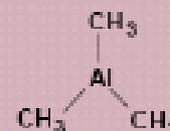
Disadv:

Thermal stability

Reactivity

Molecule size

Organometallic



Metal alkyls

Metal cyclopentadienyls

Adv:

Reactivity

Thermal stability

By-products

Vapor pressure

Disadv:

Availability

Esempi di applicazioni

Nitruri di metalli: es. TiN, NbN

- Ricoprimenti anti-usura
- Barriere di diffusione
- Superconduttori

Metalli: es. Pt, Ru, Ir

- Conduttori elettrici
- Strati di nucleazione ed adesione
- Metallizzazione in circuiti integrati

Ossidi di metalli: Al₂O₃, TiO₂, SnO₂, HfO₂, ZnO

- Ricoprimenti anti-corrosione
- Barriere di diffusione
- Sensori di gas
- Capacitori per circuiti integrati
- «Gap fill» per teste in memorie di lettura
- Film sottili per l'ottica

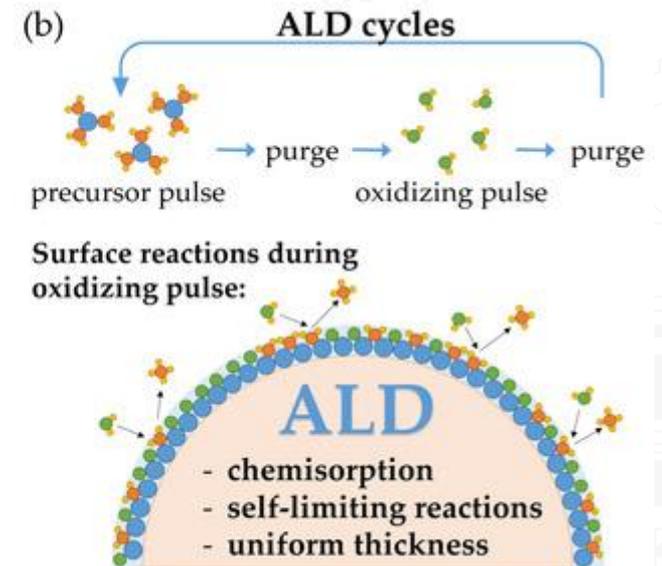
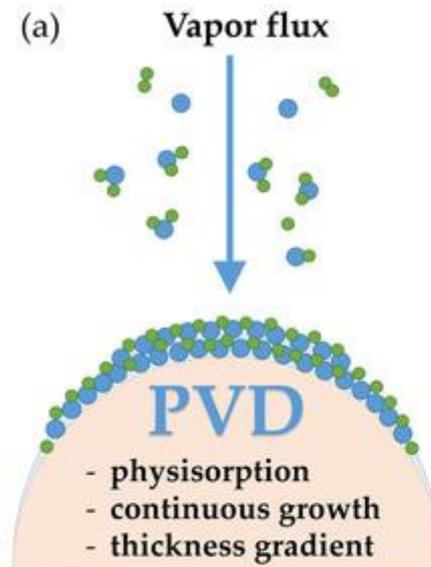
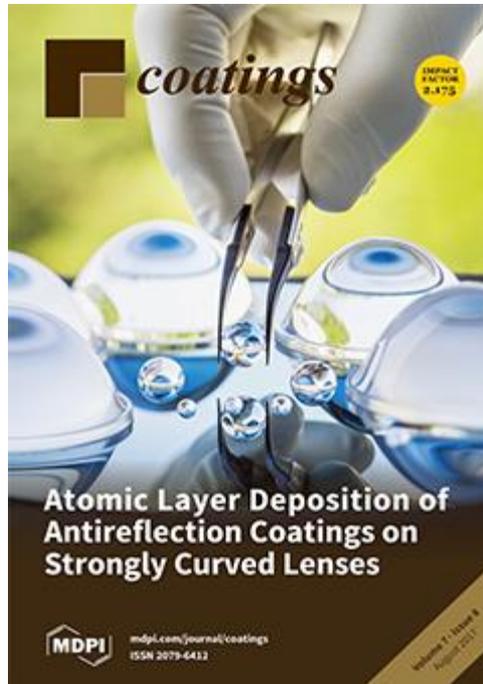
Metal Sulphides: ZnS

- Materiali a emissione di luce

Spessore tipico variabile in
funzione dell'applicazione

1-200 nm

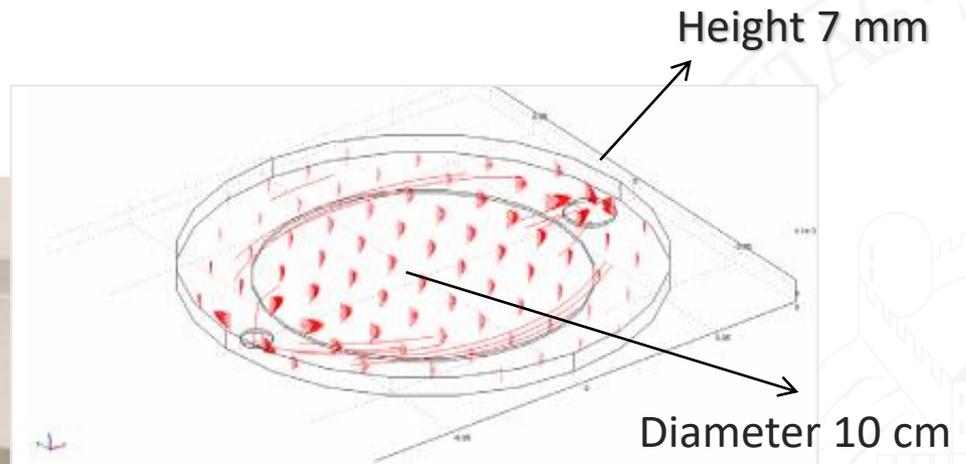
Numerose «nuove applicazioni»



Oltre i limiti delle altre tecniche di deposizione

ALD@Chem4Tech: Strumentazione

Savannah 100



ALD@Chem4Tech: Materiali studiati

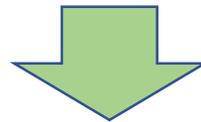
| Material → Substrate↓ | TiO ₂ | ZnO | Ti-Zn Mixed Oxides | Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Al doped SiO ₂ |
|----------------------------|------------------|-----|-----------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------|
| Si wafer | X | X | X | X | X | X |
| Steel | X | X | | X | | |
| ITO coated Glass | X | X | | | | |
| Glass | | | X | | | |
| Kapton® | X | | | | | |
| HSS | | | | X | | |
| Teflon® | X | X | | | | |
| Brass | X | X | | | | |
| Plastic (PP,PE, ecc...) | X | | | | | |

Ricerca: Il progetto MALDIT



«New Materials for Medicine, Energy and Aerospace through Atomic Layer Deposition based Integrated (multi Step) Technologies»

- Accordo di collaborazione per la “sperimentazione d’iniziativa di sviluppo, valorizzazione del capitale umano e trasferimento dei risultati della ricerca con ricaduta diretta sul territorio lombardo”
- Responsabile: Prof.ssa Laura E. Depero
- Post-doc 2 anni Laura Borgese



Smart Solutions srl, Spin-off e start-up innovativa

Trasferimento tecnologico ALD

Smart Solutions srl

- Approccio orientato al cliente
 - Studi di fattibilità dedicati
- Supporto tecnico
 - Sviluppo sperimentale
 - Ricerca industriale
 - Progettazione
- Strumentazione ALD
 - Ricerca & piccola produzione



Trasferimento di know-how



Bibliographic data: WO2017021407 (A1) — 2017-02-09

★ In my patents list ➤ EP Register 📄 Report data error

🖨️ Print

COATED INSERT FOR FOOD EXTRUDER

Page bookmark [WO2017021407 \(A1\) - COATED INSERT FOR FOOD EXTRUDER](#)

Inventor(s): ADDARIO GIANCARLO [IT]; BARDIANI ITALO [IT]; MARIANI MANUEL [IT]; BRISOTTO MARIANGIOLA [IT];
BORGESE LAURA [IT] ±

Applicant(s): **BARILLA** FLLI G & R [IT] ±

Classification: - international: [A21C11/16](#); [A21C3/04](#); [C23C16/40](#); [C23C16/455](#); [C23C18/36](#)

- cooperative: [A21C11/16](#); [A21C3/04](#); [C23C16/402](#); [C23C16/405](#); [C23C16/45555](#); [C23C18/1662](#); [C23C18/36](#)

Application number: WO2016EP68425 20160802 ⓘ [Global Dossier](#)

Priority number(s): [IT2015UB02900](#) [20150805](#)

Also published as: → [ITUB20152900 \(A1\)](#)

Abstract of WO2017021407 (A1)

Translate this text into ⓘ

Select language ▼

↔ **patenttranslate** powered by EPO and Google

The present invention relates in general terms to a process for coating an insert for a die for food products which can be used for example for extruding pasta, by means of atomic layer deposition (ALD) or by means of a liquid phase autocatalytic deposition technique. The coated insert thus obtained is particularly advantageous in terms of wear resistance and duration over time, ensuring optimum versatility and the possibility of recycling.



Sviluppo di know-how

- Simulazione e realizzazione di colori di interferenza mediante ricoprimenti ALD



Domanda di brevetto Italiana depositata
Beneficiario di INNODRIVER Misura C



Ricerca di partner per l'estensione





Grazie per l'attenzione

laura.borgese@unibs.it

