

# 1 Abscheidung

## 1.1 CVD-Verfahren

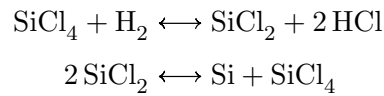
### 1.1.1 Siliciumgasphasenepitaxie

Epitaxie bedeutet „oben auf“ oder „zugeordnet“, und stellt einen Prozess dar, bei dem eine Schicht auf einer anderen Schicht erzeugt wird und deren Kristallstruktur übernimmt. Ist die abgeschiedene Schicht aus dem gleichen Material wie die Unterlage spricht man von Homoepitaxie, bei zwei unterschiedlichen Materialien von Heteroepitaxie. Der bedeutendste Fall bei der Homoepitaxie ist die Abscheidung von Silicium auf Silicium, bei der Heteroepitaxie wird meist eine Siliciumschicht auf einem Isolator wie z.B. Saphir erzeugt (Silicon On Insulator: SOI).

#### **Die Homoepitaxie:**

Je nach Prozess können die Wafer bereits vom Hersteller mit einer Epitaxieschicht angeliefert werden (z.B. bei CMOS), oder der Chiphersteller muss dies selbst durchführen (z.B. in der Bipolartechnik).

Als Gase zur Erzeugung der Schicht benutzt man reinen Wasserstoff in Verbindung mit Silan ( $\text{SiH}_4$ ), Dichlorsilan ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) oder Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ). Bei ca.  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  spalten die Gase das Silicium ab, das sich auf der Waferoberfläche absetzt. Das Silicium übernimmt die Struktur des Substrats und wächst dabei, aus energetischen Gründen, Ebene für Ebene nacheinander auf. Damit das Silicium nicht polykristallin aufwächst, muss immer ein Mangel an Siliciumatomen vorherrschen, d.h. es steht immer etwas weniger Silicium zur Verfügung, als aufwachsen könnte. Beim Siliciumtetrachlorid verläuft die Reaktion in zwei Schritten:



Damit das Silicium auf dem Substrat die Struktur des Kristalls übernehmen kann, muss die Oberfläche absolut rein sein, dabei macht man sich die Gleichgewichtsreaktion zu Nutze. Beide Reaktionen können auch in die andere Richtung verlaufen, je nachdem wie das Verhältnis der eingesetzten Gase ist. Befindet sich nur wenig Wasserstoff in der Atmosphäre wird, wie beim Trichlorsilanprozess zur Reinigung des Siliciums, auf Grund der hohen Chlorkonzentration Silicium von der Waferoberfläche abgetragen. Erst mit zunehmender Konzentration von Wasserstoff wird ein Wachstum erzielt.

Die Aufwachsrate beträgt bei  $\text{SiCl}_4$  ca.  $1 - 2 \mu\text{m}$  pro Minute. Da das einkristalline Silicium nur auf der gereinigten Oberfläche aufwächst, kann man mit Oxid bestimmte Bereiche maskieren, auf denen dann polykristallines Silicium aufwächst. Dieses wird jedoch im Vergleich zu einkristallinem Silicium sehr leicht durch die rückwärts ablaufende Reaktion abgeätzt. Werden den Prozessgasen noch Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) oder Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) hinzugefügt, kann man dotierte Schichten erzeugen, da sich die Dotiergase bei den hohen Temperaturen zersetzen und die Dotierstoffe im Kristallgitter eingebaut werden.

Der Prozess zur Herstellung von Homoepitaxieschichten wird im Vakuum durchgeführt. Dabei wird die Prozesskammer zunächst auf  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt, damit sich das natürliche Oxid, das sich immer auf der Siliciumoberfläche bildet, verflüchtigt. Wie oben erwähnt, kommt es bei zu geringer Wasserstoffkonzentration zu einer Rückätzung der Wafer, das macht man sich vor dem eigentlichen Prozess zu Nutze, indem man auf diese Weise die Oberfläche der Wafer reinigt. Durch Veränderung der Gaskonzentrationen findet dann die Abscheidung in einer Epitaxieanlage statt.

Durch die hohen Temperaturen kommt es jedoch zu einer Diffusion der Dotierstoffe im Substrat, bzw. zu einer Verunreinigung durch Dotierstoffe, die sich bei vorherigen Prozessen an den Reaktorwänden abgelagert haben. Bei der Verwendung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{SiH}_4$  sind solch hohe Temperaturen nicht nötig, weshalb man sich eher auf diese Gase beschränkt. Damit jedoch eine Scheibenreinigung durch Rückätzung stattfinden kann muss man zusätzlich als Gas HCl zugeben. Der Nachteil dieser Silane ist jedoch,

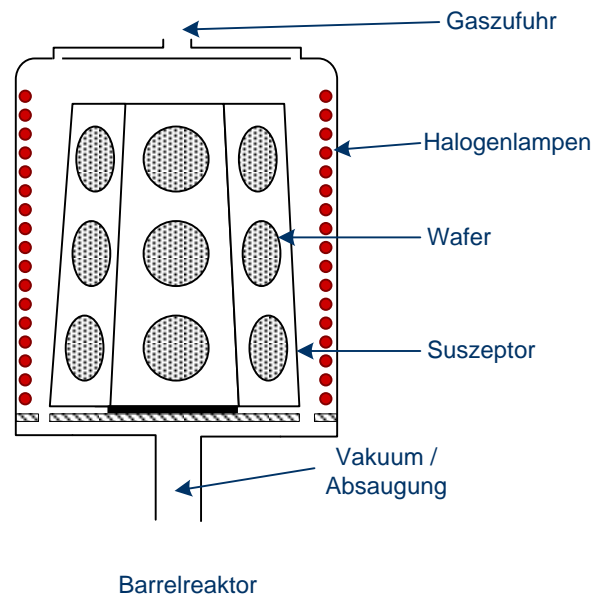


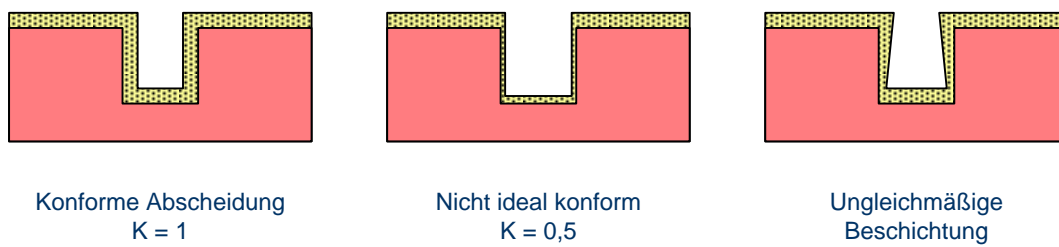
Abb. 1.1: Darstellung eines Barrelreaktors zur Epitaxieabscheidung

dass sich bereits in der Atmosphäre, vor der Abscheidung auf dem Wafer, Keime bilden. Dadurch ist die erzielte Qualität der Schicht nicht so hoch.

### 1.1.2 CVD-Verfahren: Chemical Vapor Deposition

Oftmals werden in der Halbleitertechnologie Schichten benötigt, die nicht aus dem Siliciumsubstrat erzeugt werden können. Bei Siliciumnitrid und Siliciumoxinitrid muss die Schicht z.B. durch thermische Zersetzung von Gasen erzeugt werden, die alle benötigten Materialien, wie Silicium, enthalten. Darauf basiert die Chemische Dampfabcheidung, kurz CVD (engl.: Chemical Vapor Deposition). Der Wafer dient dabei nur als Grundfläche und reagiert nicht mit den Gasen. Dabei wird das CVD-Verfahren je nach Druck und Temperatur in drei Verfahren unterteilt, deren Schichten sich durch Dichte und Kantenbedeckung unterscheiden. Ist das Schichtwachstum an vertikalen Kanten genau so hoch wie auf horizontalen Flächen ist die Abscheidung konform.

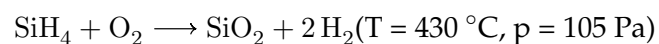
Die Konformität  $K$  ist der Quotient aus Schichtwachstum auf vertikalen Flächen  $R_v$  und dem Wachstum auf horizontalen Flächen  $R_h$ .  $K = R_v/R_h$ . Ist die Abscheidung nicht ideal konform, ist  $K$  deutlich kleiner als 1 (z.B.  $R_v/R_h = 1/2 \Rightarrow K = 0,5$ ). Hohe Konformitäten lassen sich nur durch hohe Prozesstemperaturen und niedrige Drücke erreichen.



### 1.1.3 APCVD: Atmospheric Pressure CVD

APCVD ist eine CVD-Abscheidung bei Normaldruck (atmosphärischer Druck) die zur Herstellung von dotierten und undotierten Oxiden eingesetzt wird. Das erzeugte Oxid hat eine geringe Dichte, die Kantenbedeckung ist auf Grund der niedrigen Temperatur mäßig. Durch verbessertes Equipment erlebt das APCVD-Verfahren aber eine Renaissance. Der hohe Waferdurchsatz ist ein großer Vorteil bei diesem CVD-Prozess.

Als Prozessgase dienen Silan  $\text{SiH}_4$  (stark verdünnt mit Stickstoff  $\text{N}_2$ ) und Sauerstoff  $\text{O}_2$  die bei ca.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  thermisch zersetzt werden und miteinander reagieren.



Durch Zugabe von Ozon  $\text{O}_3$  kann eine bessere Konformität erzielt werden, da es die Beweglichkeit der sich anlagernden Teilchen erhöht. Das Oxid ist porös und elektrisch instabil und kann durch einen Hochtemperaturschritt verdichtet werden. Damit sich keine Kanten bilden die Probleme bei der Erzeugung weiterer Schichten machen könnten, wird für Schichten, die als Zwischenoxid dienen, so genanntes Phosphorglas (PSG) eingesetzt. Dazu wird den zwei Gasen  $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$  zusätzlich noch Phosphin  $\text{PH}_3$  zugesetzt, so dass das entstandene Oxid 4 – 8 % Phosphor enthält. Ein hoher Phosphorgehalt erhöht die Fließigenschaften deutlich, es kann sich allerdings Phosphorsäure bilden, die Aluminium (Leiterbahnen) korrodieren lässt.

Da Temperschritte aber auch vorangegangene Prozesse (z. B. Dotierungen) beeinflussen können, wird zum Verfließen des PSG nur ein kurzzeitiges Tempern mit einer extrem starken Argonlampe (mehrere hundert Kilowatt,  $<10\text{ s}$ ,  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) an Stelle von langen Ofenprozessen angewandt. Analog zum Phosphorsilicatglas, kann gleichzeitig auch Bor hinzugefügt werden (Borphosphorsilicatglas, BPSG, 4 % B und 4 % P).

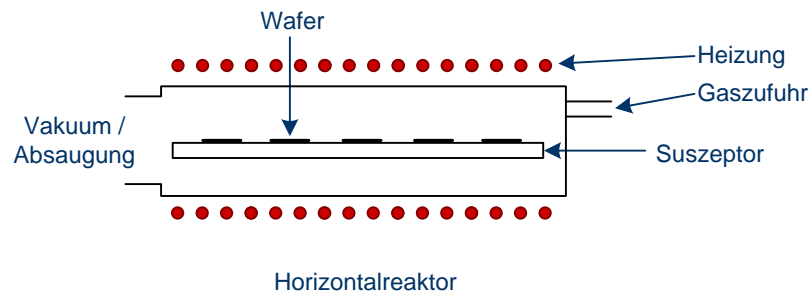


Abb. 1.2: Darstellung eines Horizontalreaktors zur APCVD-Abscheidung

### 1.1.4 LPCVD: Low Pressure CVD

Beim LPCVD-Verfahren findet der Prozess unter Vakuumatmosphäre statt, bei dem sich dünne Schichten wie Siliciumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Siliciumoxinitrid  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiO}_2$  und Wolfram W erzeugen lassen. LPCVD-Verfahren ermöglichen sehr gute Konformitäten von beinahe 1; Grund dafür ist der niedrige Druck von nur 10 – 100 Pa (normaler Luftdruck ca. 100.000 Pa), durch den die Teilchen keine Bewegung in einer Richtung erfahren, sondern sich selbst durch Zusammenstöße ausbreiten, somit werden die Kanten auf der Waferoberfläche von allen Gasteilchen gleichmäßig bedeckt. Die bis zu 900 °C hohe Prozesstemperatur trägt zur hohen Konformität bei. Im Gegensatz zum APCVD-Verfahren ist die Dichte und Stabilität sehr hoch.

Die Reaktionen für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiO}_2$  und Wolfram laufen nach den folgenden Reaktionsgleichungen ab:

- **$\text{Si}_3\text{N}_4$  (850 °C):**  $4 \text{NH}_3 + 3 \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{HCl} + 6 \text{H}_2$
- **$\text{SiON}$  (900 °C):**  $\text{NH}_3 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Nebenprodukte}$
- **$\text{SiO}_2$  (700 °C):**  $\text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{20} \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{Nebenprodukte}$
- **Wolfram (400 °C):**  $\text{WF}_6 + 3 \text{H} \longrightarrow 2 \text{W} + 6 \text{HF}$

Im Gegensatz zu den gasförmigen Ausgangsstoffen bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiON}$  und Wolfram, wird zur Erzeugung von  $\text{SiO}_2$  flüssiges Tetraethylorthosilicat (TEOS) verwendet; daneben gibt es noch weitere Flüssigquellen wie Ditertiabutylsilan (DTBS,  $\text{SiH}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$ ) oder Tetramethylcyclotetrasiloxan ( $\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_4\text{H}_{16}$ ).

Eine Wolframschicht lässt sich nur auf Silicium erzeugen. Somit muss, wenn kein Silicium als Grundfläche zur Verfügung steht, Silan hinzugefügt werden.

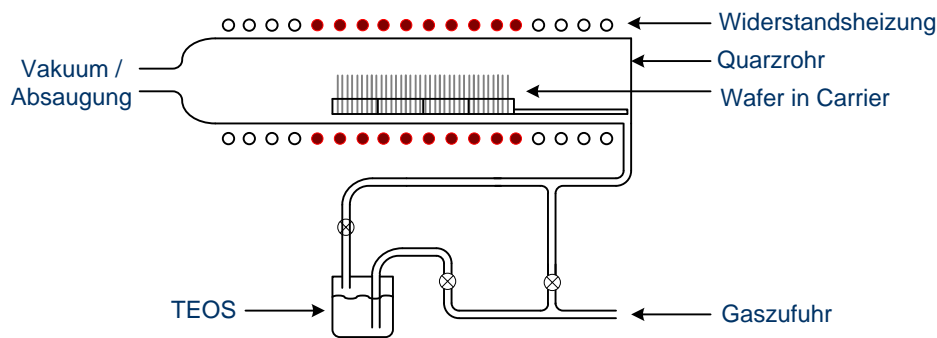


Abb. 1.3: Darstellung einer LPCVD-Abscheidungsanlage für TEOS-Schichten

### 1.1.5 PECVD: Plasma Enhanced CVD

Das Plasma unterstützte CVD-Verfahren findet bei 250 – 350 °C statt. Da die Temperatur zu niedrig ist um die Gase zu zersetzen, wird es mit Hilfe einer Hochfrequenzspannung in den Plasmazustand versetzt. Im Plasmazustand ist es sehr energiereich und scheidet sich dann auf der Scheibe ab. Besonders Leiterbahnen aus Aluminium können keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden (Schmelzpunkt von Aluminium ca. 500 °C) weshalb das PECVD-Verfahren vor allem hier zur Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  genutzt wird. Anstelle des  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  beim LPCVD-Verfahren wird Silan verwendet, da es sich bei den niedrigen Temperaturen leichter zersetzt. Die Konformität ist nicht so ideal wie beim LPCVD-Verfahren (ca. 0,6 – 0,8), jedoch ist die Abscheiderate mit 500 nm pro Minute deutlich höher.

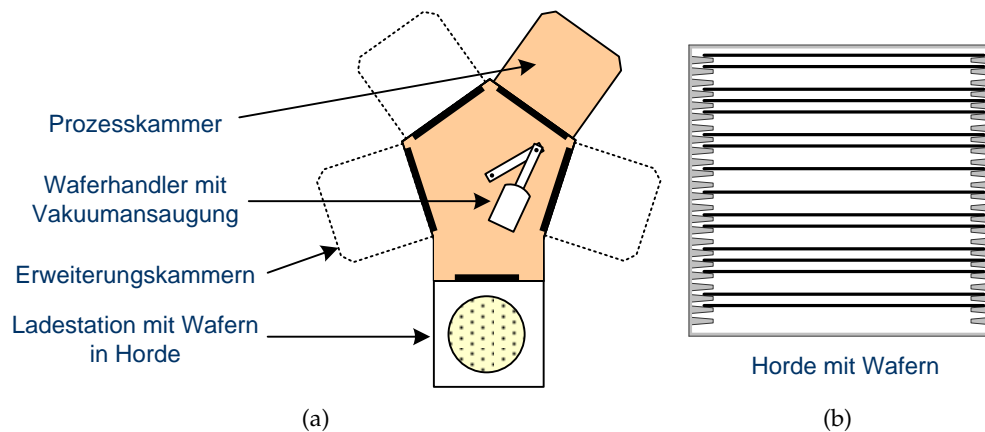


Abb. 1.4: (a) Darstellung einer PECVD-Abscheidungsanlage und (b) einer Horde mit Wafern.

### 1.1.6 ALD: Atomic Layer Deposition

Die Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, kurz ALD) ist ein CVD-Abscheidungsverfahren zur Erzeugung dünner Schichten. Dabei handelt es sich um ein zyklisches Verfahren, bei dem mehrere Gase abwechselnd in die Prozesskammer eingeleitet werden.

Jedes Gas reagiert dabei in der Art, dass die jeweiligen Oberflächenatome abgesättigt werden, die Reaktion also selbstbegrenzend abläuft. Das jeweils andere Gas kann dann an dieser Oberfläche weiterreagieren. Alternierend zu den reaktiven Gasen wird die Kammer mit Inertgasen, wie Argon oder Stickstoff gespült. Ein einfacher ALD-Zyklus, der meist nur wenige Sekunden beträgt, kann daher wie folgt ablaufen:

1. selbst begrenzende Reaktion mit dem ersten Gas, welches die Oberflächenatome absättigt
2. Spülschritt mit einem Inertgas
3. selbst begrenzende Reaktion mit einem zweiten Gas, welches an der neuen Oberfläche reagiert
4. Spülschritt mit einem Inertgas

Ein konkretes Beispiel ist die Abscheidung einer Aluminiumoxidschicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der als reaktive Gase Trimethylaluminium  $\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$  (TMA) und Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet werden.

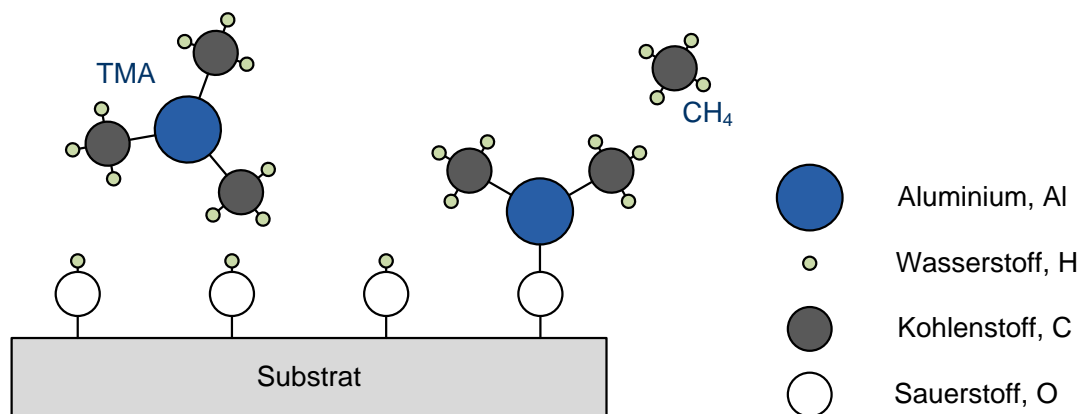


Abb. 1.5: Einlass von TMA in die Prozesskammer

Dabei entfernt eine Methylgruppe  $\text{CH}_3$  der Aluminiumverbindung im ersten Schritt oberflächennahe Wasserstoffatome unter Bildung von Methan  $\text{CH}_4$ . Die verbleibenden Moleküle werden an den nun ungesättigten Sauerstoffatomen gebunden.

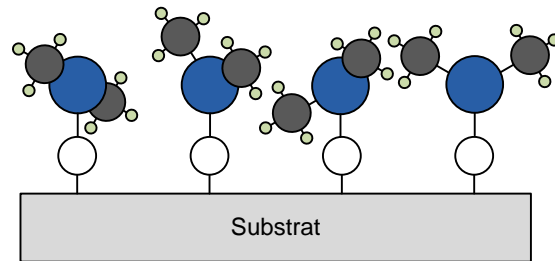


Abb. 1.6: Anlagerung von TMA an der Waferoberfläche

Sind diese Atome abgesättigt, kann keine weitere Anlagerung von TMA erfolgen.

Die Prozesskammer wird gespült und anschließend Wasserdampf in die Kammer eingeleitet. Durch je ein Wasserstoffatom der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle werden die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der zuvor abgeschiedenen Schicht unter Bildung von Methan entfernt.

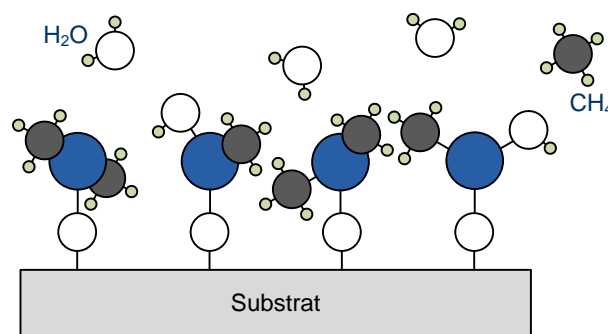


Abb. 1.7: Einlass von Wasserdampf in die Prozesskammer

Zurück bleiben  $\text{OH}^-$ -Ionen, welche sich nun mit dem Aluminium verbinden, so dass wiederum oberflächennahe Wasserstoffatome zur Verfügung stehen, die mit TMA reagieren können.

Die Atomlagenabscheidung bietet wesentliche Vorteile gegenüber anderen Abscheidungsverfahren, weshalb sie ein wichtiger Prozess zur Aufbringung verschiedener Schichten ist. Dabei können auch 3-dimensionale Strukturen (z. B. Gräben) sehr homogen beschichtet werden. Möglich sind sowohl isolierende als auch leitende Filme auf verschiedenen Substraten (Halbleiter, Polymere u. a.). Durch die Anzahl der Zyklen ist eine exakte Schichtdicke leicht zu realisieren. Da die reaktiven Gase nicht gleichzeitig



in die Kammer geleitet werden, kann es nicht schon vor der eigentlichen Abscheidung zu Keimbildung kommen. Die Qualität der Schicht ist damit sehr hoch.

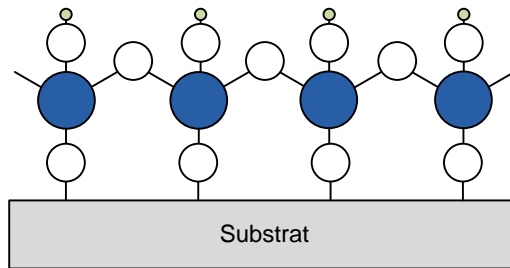


Abb. 1.8: Abgesättigte Oberfläche vor dem nächsten Zyklus