

Kapitola 7

Chemické metody depozice z plynné fáze

Chemickými procesy v plynné fázi jsou metody vytváření tenkých vrstev s využitím čistě chemických procesů, jedná se o reakci plynné fáze nebo par na jedné straně a pevné látky na straně druhé. Tato metoda zahrnuje chemickou depozici z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition – CVD) a růst vrstev vysokoteplotním termickým formováním (oxidace, nitridace).

7.1 Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze (dále CVD) je proces, při kterém jednotlivé plynné složky reagují na nebo blízko povrchu vzorku a vytvářejí pevný produkt.

Většina procesů při CVD by měla být **heterogenní**. **Homogenní** reakce v plynné fázi vedou k nukleaci částic, které mohou pak tvořit prášek a znečišťovat depozit.

Ovládním depozičních podmínek lze kontrolovat jak chemické složení vzorku, tak jeho fyzikální strukturu. Pro CVD je nutná znalost chemických reakcí v plynné fázi, termodynamiky, kinetiky, transportních mechanismů a teorie růstu vrstev.

- chemické reakce při CVD: pyrolýza (tepelný rozklad), oxidace, redukce, hydrolýza,

tvorbu nitridů a karbidů, syntetické reakce, chemické transportní reakce. Přičemž se může jednat o sérii takových reakcí.

- parametry depozice: teplota, tlak (od několika Pa – Low Pressure CVD (LPCVD) po atmosférický tlak – Atmospheric Pressure CVD (APCVD)), koncentrace, průtoky plynů, geometrie reaktoru, principy fungování. Kinetika reakcí může také záviset na faktorech jako materiál vzorku, jeho struktura nebo orientace.
- výchozí materiály: anorganické, organometalické a organické reaktanty. Plyny jsou vhodnější díky snadné manipulaci a distribuci do reaktoru. Kapalně a plynné reaktanty je třeba nejprve zplynit, aniž by došlo k jejich rozkladu vlivem vysoké teploty a následně transportovat do reaktoru pomocí nosného plynu skrze vyhřáté vedení.
- materiál tenkých vrstev: obecně se jedná o široké spektrum prvků a sloučenin. Materiály deponované za nízkých teplot (pod 600 °C v případě křemíku) mají většinou amorfní strukturu. Při vyšších teplotách začínají vznikat polykrystalické fáze a pro růst monokrystalických vrstev jsou nutné vysoké teploty (typicky 900–1100 °C v případě křemíku).
- aplikace
 - realizace mikroelektronických součástek – dielektrika (oxidy, nitridy, silikáty), polovodiče (Si, GeAs, atd.), vodiče (W, Mo, Al)
 - technologie pro výrobu nástrojů – tvrdé a otěru odolné vrstvy (bór, polykrystalický diamant, boridy, karbidy, nitridy)

- metalurgické aplikace – antikoroziční vrstvy (oxidy, nitridy)

Chemické reaktory musí poskytovat několik základních funkcí:

- transportovat reakční a případné ředící plyny na místo reakce
- poskytovat reaktantům dostatečnou aktivační energii (teplo, záření, plazma)
- udržovat potřebný tlak a teplotu
- zajistit optimální podmínky pro proces depozice tenkých vrstev
- odstraňovat vedlejší produkty a přebytečné plyny

v metodě CVD se nejčastěji používají průtočné chemické reaktory. V těchto reaktorech jsou vlastnosti deponovaných vrstev ovlivňovány prouděním plynů, které je dáno geometrií reaktoru. Dva základní typy průtočných reaktorů jsou:

- Reaktor s pístovým tokem (plug flow reactor), ve kterém vstupující plyn vytlačuje plyn, který se v reaktoru nachází, aniž by docházelo k směšování po sobě jdoucích složek. Pístové proudění je idealizovaná představa proudění plynu, při které se veškeré prvky pohybují stejnou rychlostí po paralelních drahách.

Poměr hmotnosti reaktantu A který se účastní reakce, dostaneme snadno jako:

$$F_A - (F_A + dF_A) = r_A dV.$$

- **Reaktor s dokonalým směšováním** je opakem posuvného reaktoru. Aby bylo

dosázeno ideálního promíchání, je třeba, aby čas, za který dojde úplnému smíchání přiváděných reakčních plynů s obsahem reaktoru, byl mnohem kratší než doba setrvání plynu v reakční komoře. Zásadní je předpoklad, že v reakční komoře je naprostá homogenita rozložení koncentrace a teploty.

Různé druhy CVD technik:

- CVD epitaxe a organometalická CVD

CVD epitaxe nebo také epitaxe z plynné fáze (vapour-phase epitaxy (VPE)) a organometalická CVD (metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD)) jsou používány k růstu epitaxních vrstev (např. křemíku nebo příměsových polovodičů), kde je potřeba vyrábět vrstvy s velmi přesnou tloušťkou a poměrem příměsí.

- nízkotlaké a atmosférické CVD

Tyto dvě metody jsou používány pro depozici polykrystalických nebo amorfních materiálů jako, polymorfního křemíku, nitridu křemíku a nízkoteplotních oxidů (Low Temperature Oxide (LTO)). Depozice tenkých vrstev pro polovodičová zařízení pomocí CVD metod za atmosférického tlaku (APCVD) byla široce používána do roku 1976 kdy byla na trh uvedena nízkotlaká CVD metoda (LPCVD). Do té doby byly používány především 3palcové wafery (destičky) a větší wafery byly využívány jen vzácně. V několika následujících letech se stalo LPCVD preferovanou metodou CVD pro tvorbu tenkých vrstev. Ačkoli transformace od APCVD k LPCVD vyžadovala obrovské náklady za nové zařízení, přechod samotný byl velmi prudký. Důvodem

byla výrazně lepší kvalita vrstvy, výrazné snížení nákladů a zvýšení kapacity výroby. Zvýšená kvalita vrstev také znamenala zvýšený výnos na jednotku ceny v době, kdy se toto odvětví průmyslu stávalo silně konkurenčním.

7.1.1 Epitaxe pomocí chemické depozice z plynné fáze

Slovo epitaxe je odvozeno z řeckého “epi” - na povrchu “taxis” -uspořádat. Tudíž depozice epitaxí vyžaduje schopnost uspořádat atomy do monokrystalického povrchu. Epitaxí se rozumí uspořádaný růst jedné krystalické, orientované látky na látce jiné. Specifické aplikace vyžadují bezdefektní krystalinitu a přesný poměr příměsí ve vrstvě. Rozeznáváme dva druhy epitaxe:

- Homo-epitaxe je růst epitaxní vrstvy stejného materiálu, jakým je materiál substrátu.
- Hetero-epitaxe je růst, ve kterém je složení vrstvy odlišné od složení substrátu.

Epitaxní vrstvy mohou být připravovány širokou škálou technik zahrnujících např.: napařování, rozprašování nebo tvorbu molekulárním svazkem. Epitaxní depozice pomocí CVD využívá transportu plynných reaktantů a chemické reakce. Důležitou aplikací CVD epitaxe je produkce krystalického křemíku (c-Si). S pomocí křemíkové epitaxe lze dosáhnout výrazných změn ve vlastnostech materiálu na velice malých vzdálenostech a přitom v rámci jedné krystalické struktury. Tato schopnost umožňuje růst lehce obohacených c-Si vrstev na povrchu silně obohacených c-Si vrstev, křemíku n-typu na p-typu nebo naopak s přesnou kontrolu příměsí atd.

Pro úspěšnou křemíkovou epitaxi je důležitá:

- vysoká povrchová mobilita dopadajících atomů,
- dostatek ekvivalenčních nukleačních center,
- komerčně využitelná rychlost růstu.

Pro epitaxní růst c-Si vrstev se využívá chlorosilanů (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2) a SiH_4 ve H_2 atmosféře. Reakce je heterogenní a zahrnuje následující kroky:

- Doprava reaktantů
 - objemový transport reaktantů do reakčního prostoru
 - difuzi plynných reaktantů k povrchu
 - adsorpci reaktantů na povrch
- Povrchové reakce
 - povrchové reakce (k reakci může také dojít již v plynné fázi těsně nad povrchem vzorku)
 - difúze po povrchu
 - usazení do rostoucí krystalické mřížky
- Odstranění vedlejších produktů reakce

- desorpce vedlejší produktů reakce
- transport vedlejších plynných produktů reakce
- objemový transport vedlejší produktů reakce z reakční komory

Rychlost CVD je primárně dána rychlostí následujících kroků:

- rychlost dodávání reaktantů,
- povrchová reakční rychlost,
- rychlost odstraňování vedlejších produktů.

Pro typickou epitaxi (takovou, při které je preferována co nejlepší krystalinita), jsou podmínky nastaveny tak, aby rychlost dodávání reaktantů kontrolovala růstovou rychlost. Kvalita krystalické struktury epitaxní vrstvy je kontrolována především:

- povahou povrchu před samotnou epitaxí – Pokud je povrch kontaminován (například oxidy), nebo je jeho krystalická struktura defektní, dochází k tvorbě defektů. Proto je povrch připravován chemickým a mechanickým leštěním a odleptáváním nativních oxidů. Vypékání v H_2 atmosféře při $1150\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 minut odstraní nativní oxidy a vyhřívání a leptání pomocí plynného HCl/H_2 (směs 0.1% HCl/H_2 při $1150\text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow 0.1\text{--}0.3\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$) odstraní svrchní křemíkovou vrstvu. Pokud je však rychlost leptání pro danou teplotu příliš vysoká, dochází k tvorbě „děr“ místo k leštění substrátu.

- rychlost dodávání reaktantů v poměru k jejich difúzi k povrchu - Jestliže je rychlost dodávání reaktantů výrazně vyšší než rychlost jejich difuze k povrchu pak difundující atomy nemohou dosáhnout pozic s nejnižší energií \Rightarrow defekty.
- povaha růstu krystalové mřížky - rychlost růstu je funkcí krystalografické orientace, protože hustota míst pro umístění atomů je závislá na směru mřížky substrátu. Např. nízká rychlost růstu v případě (111) vrstev způsobuje defekt zvaný "faceting" nebo pomerančová kůra. Aby k tomuto defektu nedocházelo jsou (111) povrchy řezány mírně mimo krystalografickou rovinu (111).

Systémy pro funkční komerčně využitelnou křemíkovou epitaxi:

V případě *horizontálního reaktoru* je vhodné rozdělit profil tloušťky ve směru proudění plynů na přední a zadní polovinu. Každá polovina se pak dá popsat jako tenká nebo tlustá vrstva, vpředu nebo vzadu. Změny uniformity tloušťky pak popisujeme podobným způsobem.

Ve válcovém reaktoru

- Tloušťka na přední části se zvyšuje zvyšováním teploty nebo koncentrace reaktantu
- a v zadní části zvýšením celkového průtoku, natočením plynových trysek do spodní části nebo snížením tlaku procesu a zvýšením tlaku za vzorkem.
- Rovnoměrnost tloušťky se zvyšuje v rámci vzorku vyvažováním proudění ze dvou

trysek, snižováním teploty a zvyšováním vzdálenosti mezi vzorkem a zdmi reakční komory.

- Rozdíly v tloušťce jsou obecně srovnávány pomocí rotace vzorku.

V reaktoru typu *zvonové nádoby* je uniformita vrstvy v libovolné vzdálenosti získávána rotací držáku substrátů. Příčné rozdíly jsou pak funkcí průtoku plynů: nízký průtok \rightarrow ztenčení ve směru ke krajům, vysoký průtok \rightarrow vrstva je tlustší u krajů \Rightarrow je třeba najít optimální hodnotu.

Nastavení parametrů pro "*tapered cavity*" reaktor je obdobné jako u horizontálního reaktoru. Rotace kruhového systému kónických dutin průměruje počáteční rychlosti a koncentrace z několika vstupů plynů.

Defekty v epitaxních vrstvách

- *Zamlžení* které se objeví v odraženém světle je projevem jemného dírkování nebo texturace povrchu v důsledku přítomnosti oxidačních činidel v reaktoru nebo poškození podpovrchové poruchy krystalinity substrátu
- *Díry* jsou lokace s odprášeného substrátu nebo defekty způsobené zpomaleným růstem epitaxní vrstvy často způsobeným kontaminací povrchu před zahřátím vzorku.
- *Odlupování* je zdrsňený povrch, toto je způsobeno příliš rychlím růstem v poměru k

depoziční teplotě. Podpovrchové defekty krystalické struktury substrátu také mohou způsobovat odlupování.

- *Fasetovaný růst* je neuspořádaný, schodovitý růst na povrchu způsobený růstem na (111) substrátu. Křemíkový substrát musí být nařezán pod úhlem 3–5° k (111) rovině směrem k nejbližší (110) rovině).
- *Růst na hraně* nastává ve chvíli kdy je rychlost růstu na krajích substrátu výrazně vyšší než na jeho zbytku.
- *Leptané díry* jsou vytvořeny pomocí dekorativní leptové techniky a odhalují krystalografické dislokace produkované posunem nebo jinými defekty.
- *Krystalografický posun* je dislokační posun který je odpovědí na teplotní napětí v průběhu epitaxe.
- *Vrstevné poruchy* jsou geometrické defekty vznikající na krystalograficky defektních pozicích na nebo blízko povrchu vzorku. Rovnoměrná velikost vrstevných poruch ukazuje na přítomnost poruch na vzorku před epitaxí.
- *Bodliny a kopečky* jsou vážné defekty, které jsou také způsobeny pozicemi s narušenou krystalografií. Větší defekty jsou pak často výsledkem kontaminace vzorku částicemi.
- *Mělké díry a zamlžení* se projeví při dekorativním leptání nebo jenom leptání následovaném oxidačním cyklem a indikují přítomnost částic těžkých kovů.

7.1.2 Kontrola provozních podmínek

- *Testování netěsností* zahrnuje testování pomocí bublinového testu, hmotnostních spektrometrů, vysoce citlivých detektorů spalin a senzorů změny tlaku.

$$\text{rychlost natékání } \{sccm\} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V}{p_{\text{atm}}} \quad (7.1)$$

- *Kontrola průtoku plynů* se provádí pomocí
 - plováčkových průtokoměrů – kalibrace je funkcí tlaku v trubičce

$$\frac{\text{skutečný průtok}}{\text{kalibrovaný průtok}} = \sqrt{\frac{\text{skutečný tlak}}{\text{kalibrovaný tlak}}} \quad (7.2)$$

- hmotnostní průtokoměry jsou založeny na principu měření průtoku plynu o známé tepelné kapacitě.
- Průtokoměry pro tekutiny (probublávačky). V tomto případě je plyn (např. H_2) probubláván skrz tekutinu (např. SiCl_4)

$$Q(\text{SiCl}_4) = \frac{Q(\text{H}_2) p(\text{SiCl}_4) [\text{eff.}]}{p_{\text{celkové}}} \quad (7.3)$$

Probublávačky vyžadují konstantní teplotu a tlak. Efektivita probublávaček je závislá na velikosti bublin a délce dráhy, kterou bublina urazí v tekutině.

- Zvyšování *teploty* se dosahuje pomocí:
 - Indukčního ohřevu, využívá frekvence 3–400 kHz, s cívkami umístěným buď vně nebo uvnitř reakční komory.
 - Radiačního ohřevu, využívá silných infračervených lamp o vysoké intenzitě, které jsou umístěny vně reaktoru.
 - Odporového ohřevu, využívá topná tělesa umístěná v reakční komoře.
 - Kombinací předchozích metod.

Teplota je kontrolována měřením. V případě epitaxe Si vrstev je třeba dosáhnout přesnosti na několik °C v rozsahu teplot 900–1300 °C a jedinou metodou, jenž umožňuje tak přesná měření je pyrometrické měření jelikož termočlánky jsou ve H₂ prostředí nestabilní.

- Pyrometrie na principu mizejícího vlákna: svítivost žhaveného vlákna je srovnávána se svítivostí vzorku v úzkém rozsahu vlnových délek (650 nm).
 - Elektronické pyrometry: intenzita světla v úzkém profilu vlnových délek je přímo měřena pomocí fotovoltaiických článků (Si fotočlánky - 0.8 μm, PbS fotočlánky 2.2 μm) nebo termočlánků v sérii (soustavy termočlánků, na které je záření fokusováno).
- *Tlak* v rozsahu 5–760 Torr implikuje viskózní proudění plynů a pro konstantní tok hmotnosti má pouze malý vliv na přísun reaktantů ⇒ vliv průtoku plynů na

uniformitu vzorku je stejný. To kolikrát se objem vymění za jednotku času, je tudíž inverzně proporcionalní k tlaku \Rightarrow silný efekt na vlastnosti materiálu (začlenění příměsí, krystalinita).

7.2 Vysokoteplotní termické formování substrátu v plynné fázi

V plynné fázi, termální oxidace a nitridace je proces, při kterém je vrstva vytvářena přímo z materiálu vzorku (kovu, polovodiče) jeho nitridací nebo oxidací. Tato technika je pochopitelně mnohem více více limitovaná při použití než CVD.

7.2.1 Termická oxidace

Termická oxidace je velmi důležitá pro mikroelektronické součástky založené na křemíku kde jsou vyžadovány tenké, velice čisté vrstvy Si/SiO₂. **Termická oxidace křemíkových** povrchů produkuje sklovité vrstvy SiO₂, které slouží k ochraně vysoce citlivých p-n můstků a vytváření dielektrických vrstev pro zařízení MOS. Teplota procesu je rozsahu od 700 °C do 1200 °C při použití buď suchého kyslíku, nebo vodních par jako oxidantu. Oxidace pomocí vodních par probíhá výrazně rychleji než oxidace pomocí suchého kyslíku. Rychlost oxidace je funkcí parciálního tlaku oxidantu a je ovládána převážně rychlostí difúze oxidantu skrz rozhraní rostoucí SiO₂ vrstvy, což vede k snížení rychlosti růstu s nárůstem tloušťky oxidové vrstvy. Proces se často provádí za přítomnosti par HCl nebo organických sloučenin obsahujících chlór. Páry

HCl fungují jako účinný odstraňovač nečistot, čímž zlepšují vlastnosti a stabilitu Si/SiO₂ rozhraní. **Oxidace křemíku za zvýšeného tlaku** je technologický postup který lze aplikovat při požadavku minimální teploty procesu, jako například ve VLSI zařízeních. Jelikož rychlost oxidace křemíku je přibližně úměrná tlaku, lze zvýšit rychlost růstu vrstvy nebo snížení teploty. V komerčních systémech se využívá jako oxidant H₂O, které se produkuje pyrogenézí z H₂ a O₂. Obvyklý tlak je 10 atm a teplota se pohybuje od 750 °C do 950 °C.

Plynná **oxidace jiných materiálů** má omezené technické využití. Jako příklad může sloužit oxidace tenkých vrstev tantalu, ten se konvertuje na pentoxid tantalu, který se používá jako antireflexní povlak.