

Capítulo 11 – Deposição de Filmes Finos por CVD – Pt II

Ioshiaki Doi
FEEC - UNICAMP

Características e Aplicações de Reatores CVD

Processo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
APCVD	<p>Simples</p> <p>Alta taxa de deposição</p> <p>Baixa temperatura</p>	<p>Cobertura de degraus ruins</p> <p>Contaminação por partículas</p>	<p>Óxidos de baixa temperatura, dopados ou não</p>
LPCVD	<p>Excelente uniformidade e pureza</p> <p>Processamento de muitas lâminas por vez (até 200)</p>	<p>Alta temperatura</p> <p>Baixa taxa de deposição</p>	<p>Óxidos de alta temperatura, dopados ou não, nitreto de silício, polisilício, W e WSi.</p>
PECVD	<p>Baixa temperatura</p> <p>Alta taxa de deposição</p> <p>Boa cobertura de degrau</p>	<p>Contaminação química, como H₂ e por particulados</p>	<p>Deposição de dielétricos sobre metais em baixa temperatura e nitreto de silício</p>
RPECVD	<p>Mesmas que PECVD sem a radiação do substrato pelo plasma</p>	<p>Baixa taxa de deposição</p>	<p>Mesmas que PECVD e dielétricos de porta em estruturas MOS</p>
ECR	<p>Baixa temperatura</p> <p>Alta qualidade dos filmes depositados</p> <p>Alta taxa de deposição</p> <p>Boa cobertura de degrau</p>	<p>Alto custo do equipamento</p>	<p>Mesmas que RPECVD</p>

11.4. Métodos de Deposição de Filmes Dielétricos e Silício Policristalino

a) - Silício Policristalino (Si-poli)

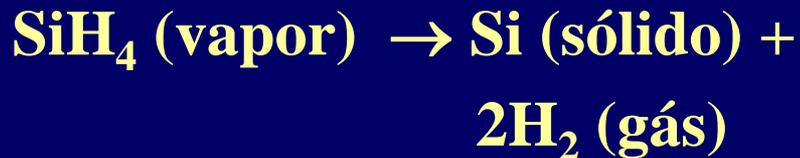
- **Aplicações:**

- Interconexão local
- Resistores
- Eletrodos de porta em CMOS
- Fontes de difusão para formação de junções rasas
- Emissores em tecnologia bipolar

- Características do Si-poli
 - boa estabilidade térmica;
 - boa interface com dióxido de silício;
 - boa conformalidade;
 - facilidade de deposição e processamento

- Método de Deposição

- **Reação:**

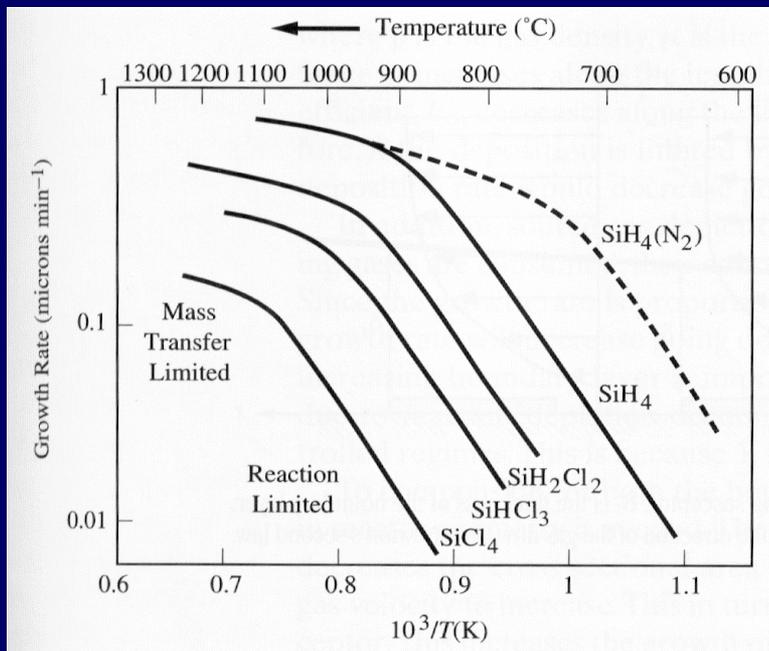


- **Deposição:**

- 1) - 100% de SiH_4 e pressões totais de 0.2 a 1.0 Torr.
- 2) - 20-30% SiH_4 diluída em nitrogênio nas mesmas pressões.
- 3) - 25% SiH_4 diluída em hidrogênio e pressões em torno de 1Torr.

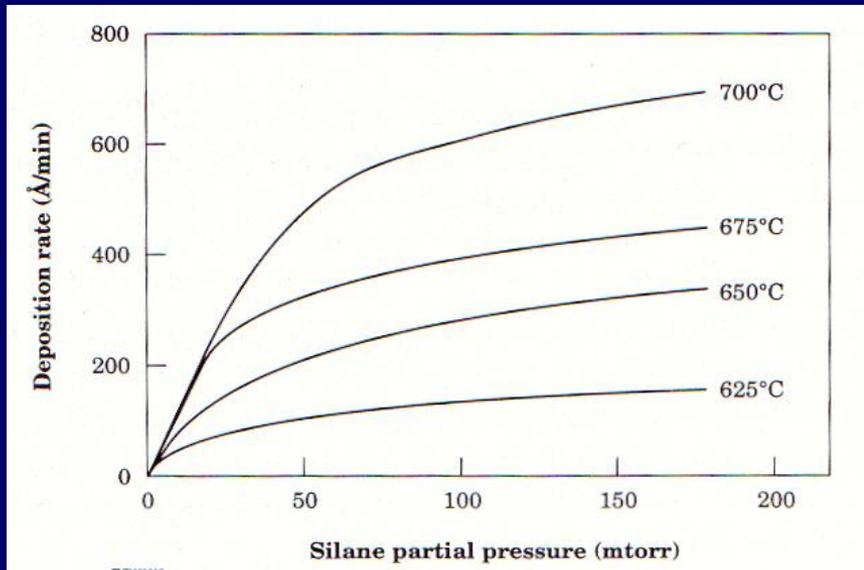
Taxa de Deposição: 100 – 500 nm/min.

• Taxa de Deposição X Temperatura



- **Parâmetros Variáveis:** T, P, concentração de SiH₄ e diluentes.
- **LPCVD horizontal,** necessita rampa de T de 5 a 15 °C.
- **Estrutura depende de:** dopantes ou impurezas, temperatura de deposição e de ciclos térmicos pós-deposição.

- **Influências de Concentração e Temperatura**



Efeitos da Concentração de Silana e de Temperatura na Taxa de Deposição de Si-poli.

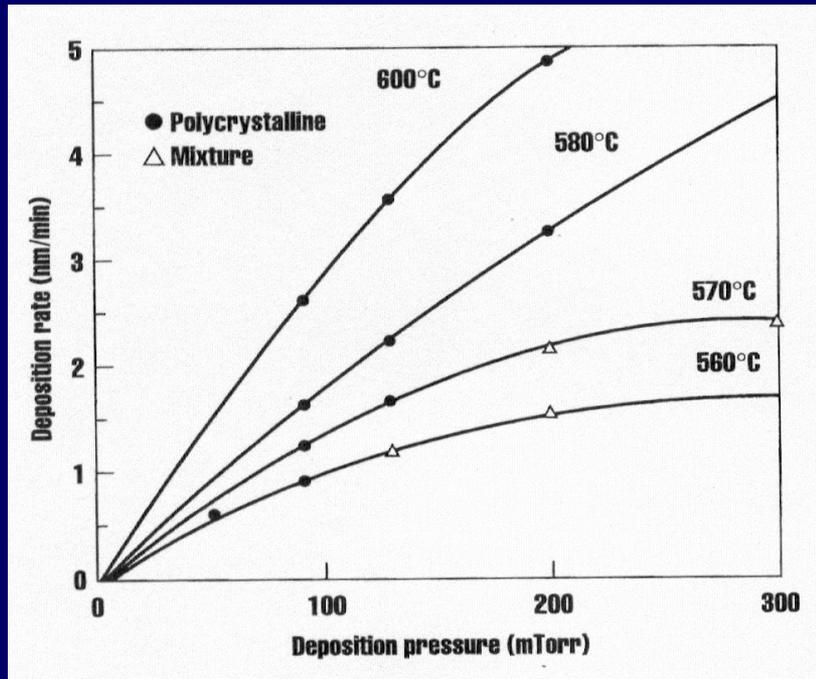
$T_{\text{depos.}} < 575 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Si amorfo}$

$T_{\text{depos.}} > 625 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Si-poli com estrutura colunar}$

Tamanho do grão:

- inicial: $0.03 - 0.3 \text{ } \mu\text{m}$
- após dopagem c/P, recozimento de $900-1000 \text{ } ^\circ\text{C}$, 20 min. $\Rightarrow 1 \text{ } \mu\text{m}$

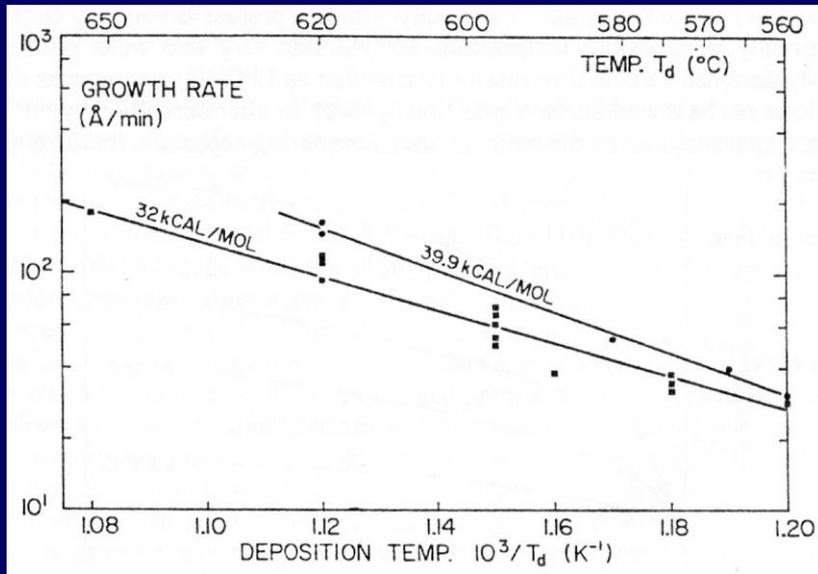
- Taxa x Concentração de Silana para T baixas



- Se reduzir a taxa de deposição \Rightarrow si-poli mesmo para $T < 575^\circ\text{C}$.

- Taxa é limitado por desorção de H_2 .
- $E_a = 1.7 \text{ eV}$
- $T : 575 \text{ a } 650^\circ\text{C}$
- Taxa : $100 - 1000 \text{ \AA}/\text{min}$.

• Taxa de Deposição x Temperatura



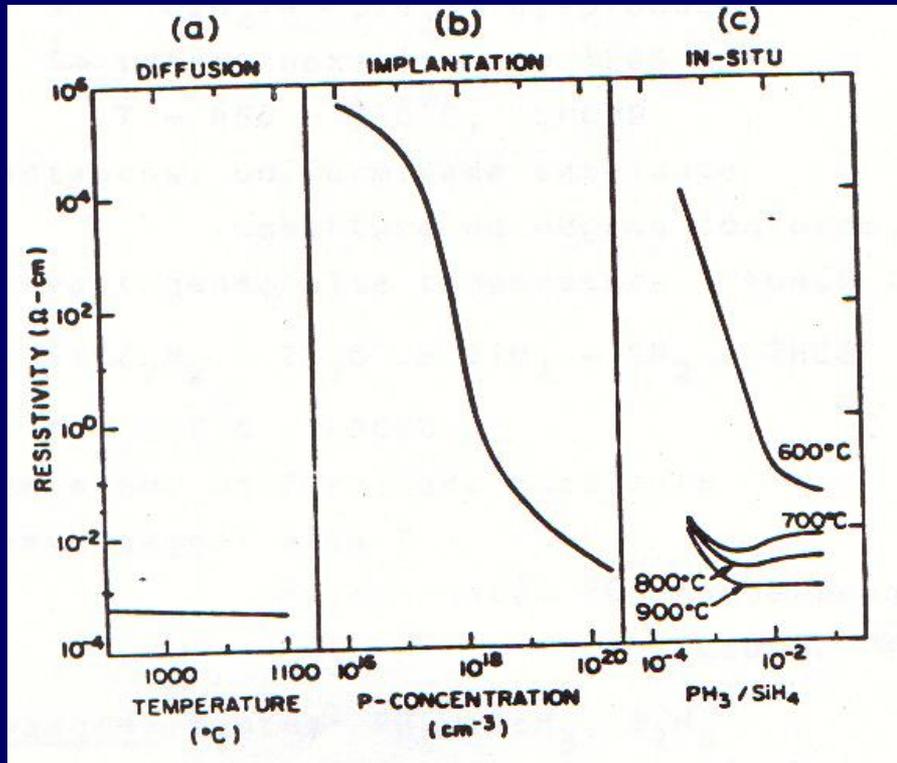
2 diferentes condições de deposição:

- a) P = 350 mtorr e SiH₄ = 200 sccm.
- b) P = 120 mtorr e SiH₄ = 50 sccm.

- E_a = 1.36 a 1.7 eV ⇒ depende da pressão da silana.
- T < 580°C, DR < 50 Å/min., muito baixo para uso prático.

- **Taxa de Deposição:** A taxa de deposição do filme é um parâmetro não diretamente controlado. É resultado da interação da temperatura, pressão, composição e fluxo dos gases reagentes e diluente empregado.

• Dopagem: difusão, I/I e Dopagem in-situ



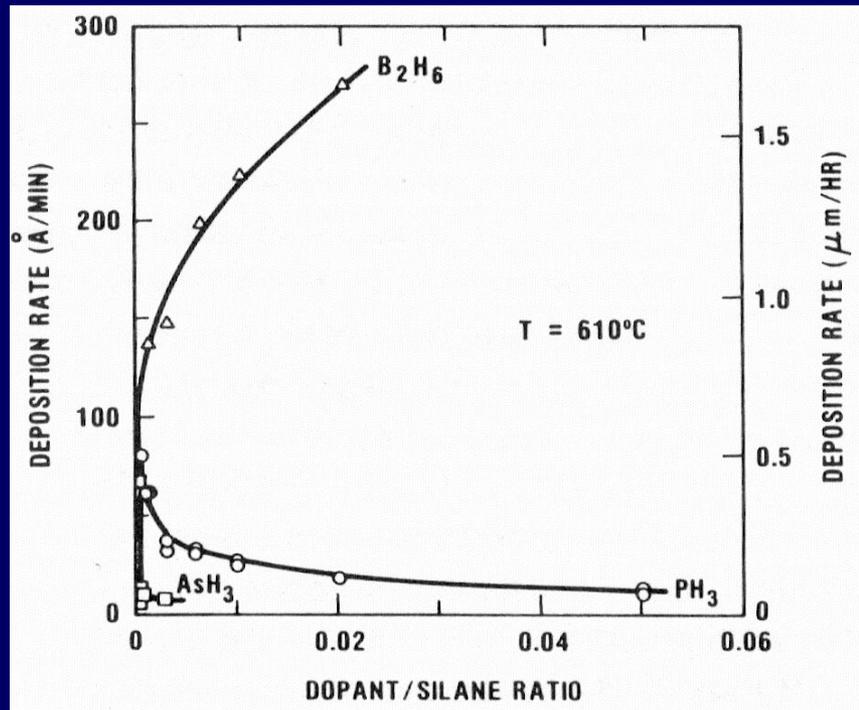
• Resistividade do Si-poli dopado com P.

- (a) Difusão. 1 h na temperatura indicada.
- (b) Implantação. 1h de recozimento a 1100 $^{\circ}\text{C}$.
- (c) In-situ. Depositado a 600 $^{\circ}\text{C}$ e depois recozimento de 30 min. na temperatura indicada.

• **Propriedades:**

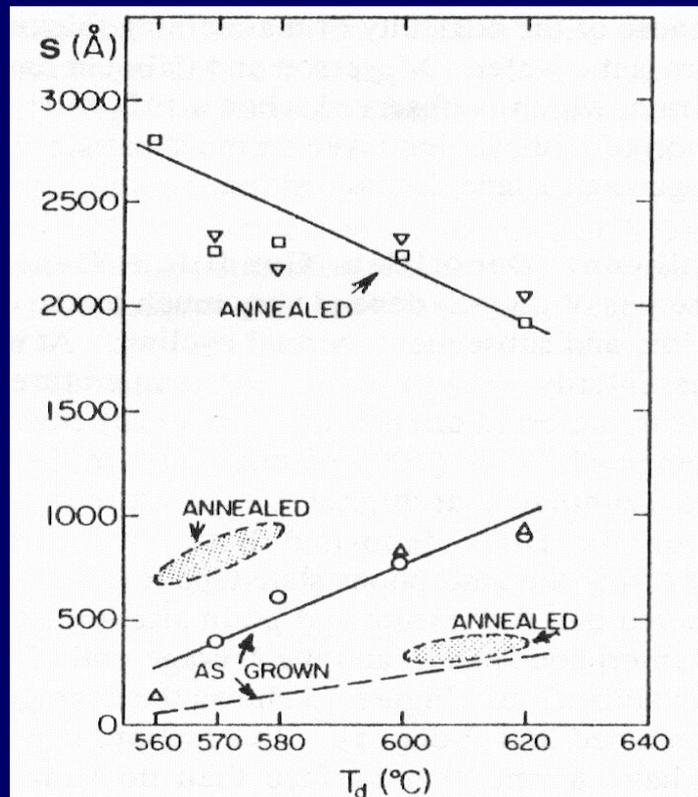
- 1) μ - 30-40 cm^2/Vs \Rightarrow difusão e I/I.
 μ - 10-30 cm^2/Vs \Rightarrow in-situ.
- 2) Si-poli dopado aumenta:
Taxa de corrosão
Taxa de oxidação
- 3) Densidade: 2.3 g/cm^3
- 4) coef. expansão térmica: $2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
coef. da resistência c/T : $1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$

• Influência do Dopante na Taxa de Deposição



- adição de B₂H₆ a silana durante a deposição ⇒ **umenta taxa de deposição.**
- Adição de PH₃ ou AsH₃ a silana ⇒ **reduz taxa de deposição.**

- Efeitos da Temperatura e do Dopante no Tamanho Médio dos Grãos.



- Filme dopado com P e não dopado (tracejado).

Filme as-grown: O - interface e

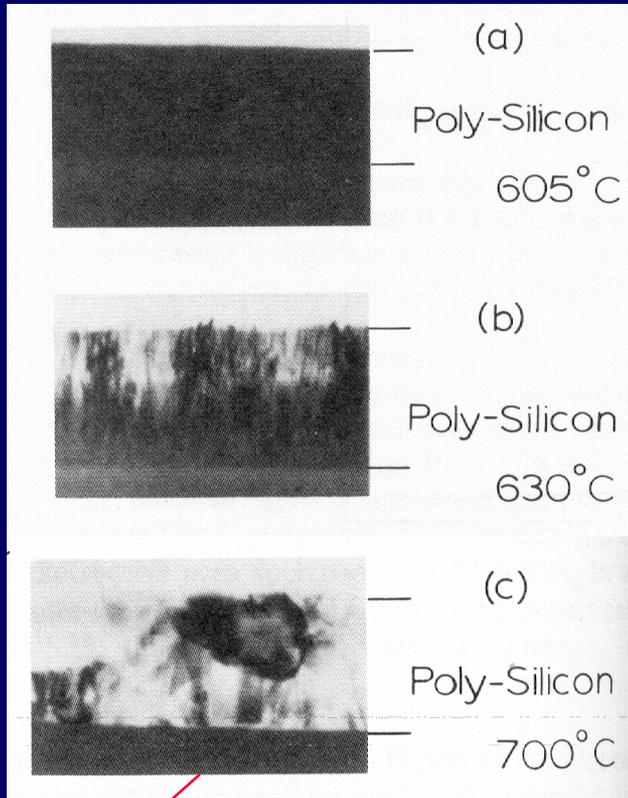
Δ - superfície

recozido a 1000°C: \square - interface e

∇ - superfície.

- Estrutura do Si-Poli

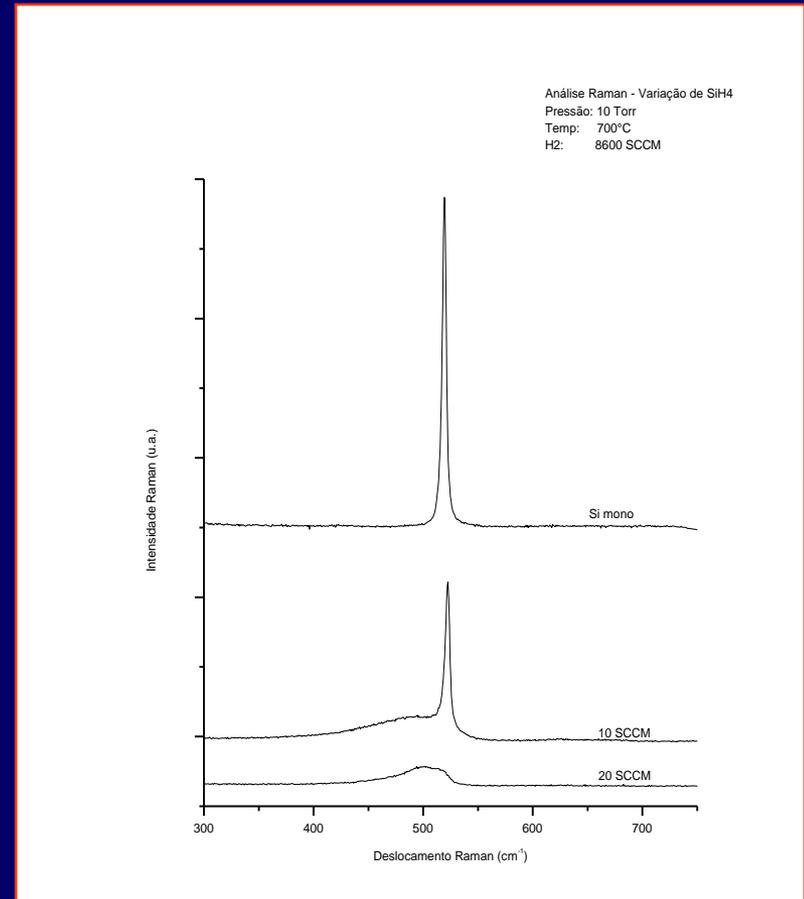
- Espectro Raman



amorfo

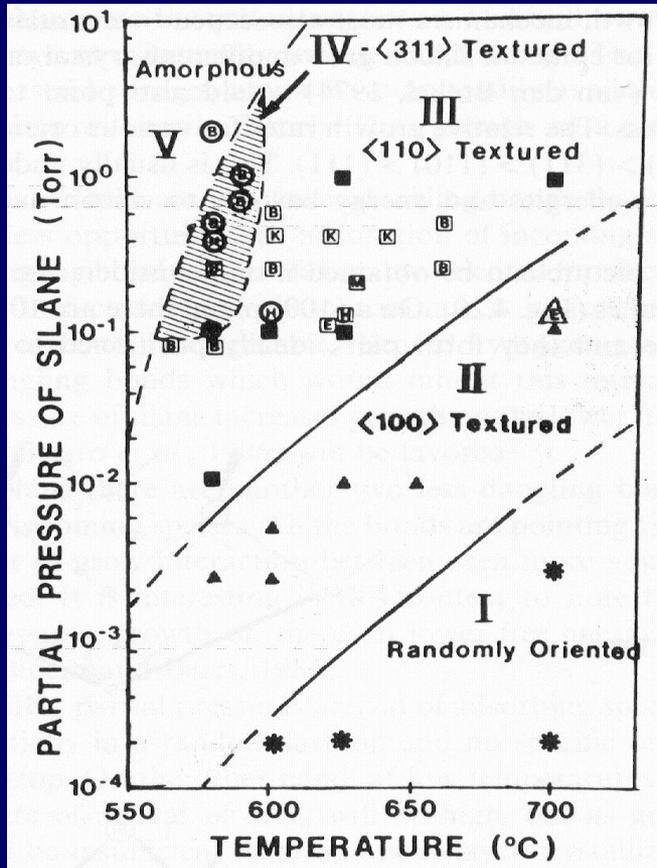
Estrutura colunar

amorfo \Rightarrow recozido a 700°C



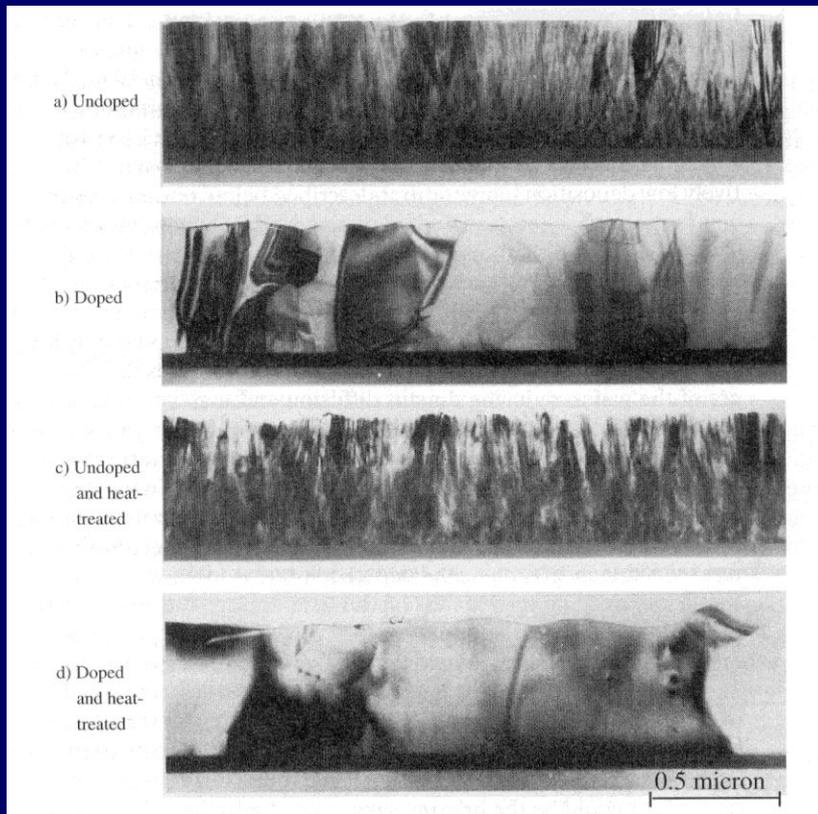
Si cristalino pico em 522 cm⁻¹

• **Influência de P e T na Textura do Filme**



- A **textura dominante** do filme de si-poli depositado por LPCVD é **dependente da pressão (P) e da temperatura (T)**. Deposição típica: $P = 350$ mtorr e $T = 580^{\circ}\text{C}$. Se $P = 2$ torr, si-poli pode ser depositada a $T = 600^{\circ}\text{C}$.

• Estrutura do Si-Poli dopado e não dopado



- a) – não dopado – **grãos estrutura colunar;**
- b) - dopado com P in-situ – grãos maiores;
- c) - não dopado c/tratamento térmico a 1000°C – grãos similares a a);
- d) - dopado com P e recozido a 1000°C – crescimento dos grãos similares a b).

• Micrografias TEM do Si-poli depositado a 625°C

b) - Óxido de Silício

- **Aplicações :**

- a) – não dopados :**

1. Isolante entre multiníveis de metal
2. Máscara contra difusão ou I/I
3. Dielétrico de porta
4. Capa protetora contra out-diffusion
5. Aumentar o óxido de campo

- b) dopados:**

1. Isolante entre camadas metálicas
2. Isolante entre multiníveis sobre si-poli
3. Passivação final do dispositivo
4. Fonte de gettering
5. Fonte de dopantes

- **Propriedades do SiO_2**

- alta rigidez mecânica;
- boa adesão com as camadas em que são depositadas;
- alta resistência elétrica;
- alta tensão de ruptura elétrica;
- impermeabilidade à umidade e metais alcalinos;
- alta estabilidade química e térmica.

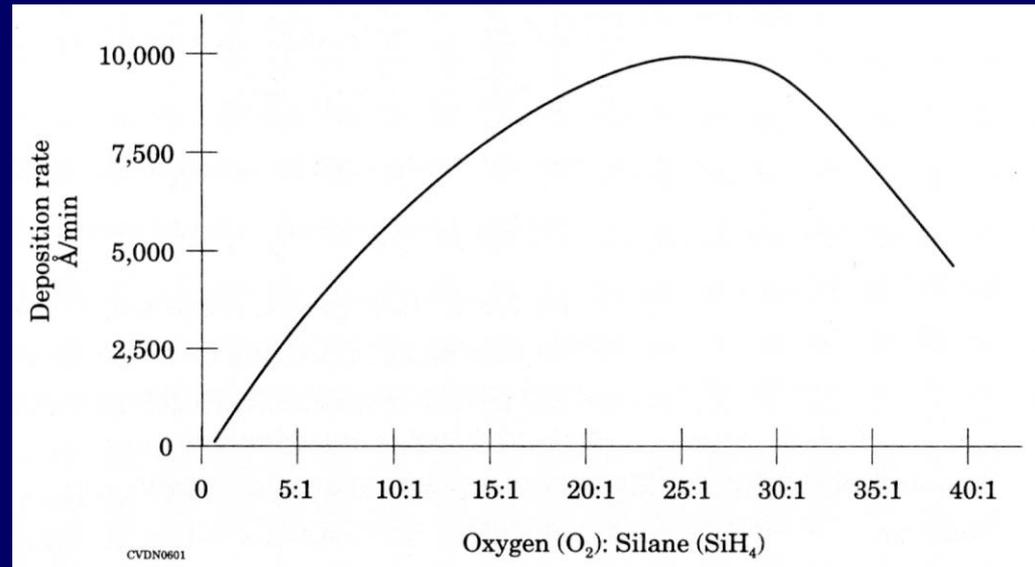
- Métodos de Deposição

- a) Deposições em baixas temperaturas (300-450°C)



- reatores APCVD, LPCVD e PECVD
- vantagem: baixa temperatura
- desvantagem: cobertura de degrau pobre
- adição de PH_3 produz um fósforosilicato (PSG) e B_2H_6 um borosilicato (BSG)
- o óxido produzido a baixa temperatura apresenta uma densidade menor que o óxido térmico

• SiO_2 APCVD



- Taxa de deposição (DR) depende da concentração de oxigênio.
- DR aumenta com aumento de O_2/SiH_4 até 20 – 30 : 1.
- Concentração maior de O_2 resulta em saturação da superfície e reduz o DR.

- **PECVD, $T < 400^{\circ}\text{C}$** , com decomposição de TEOS:

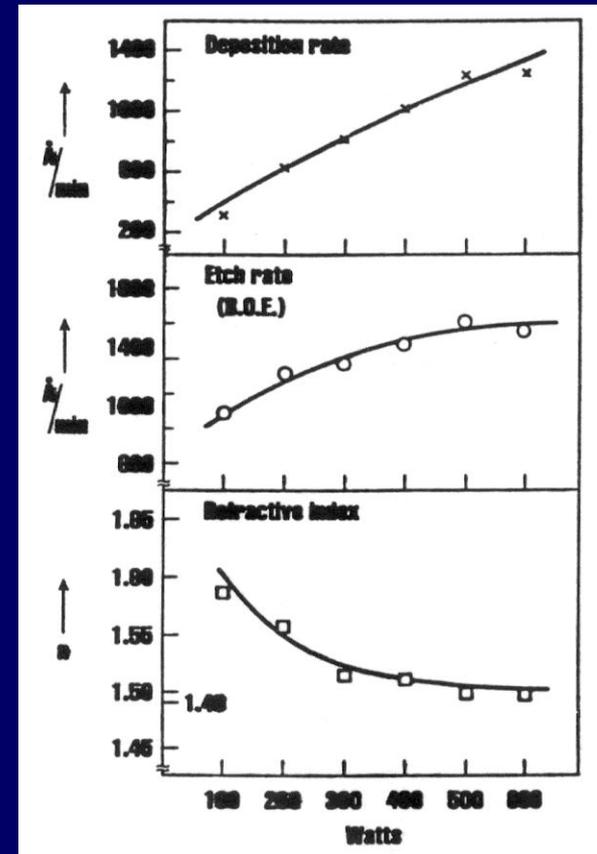
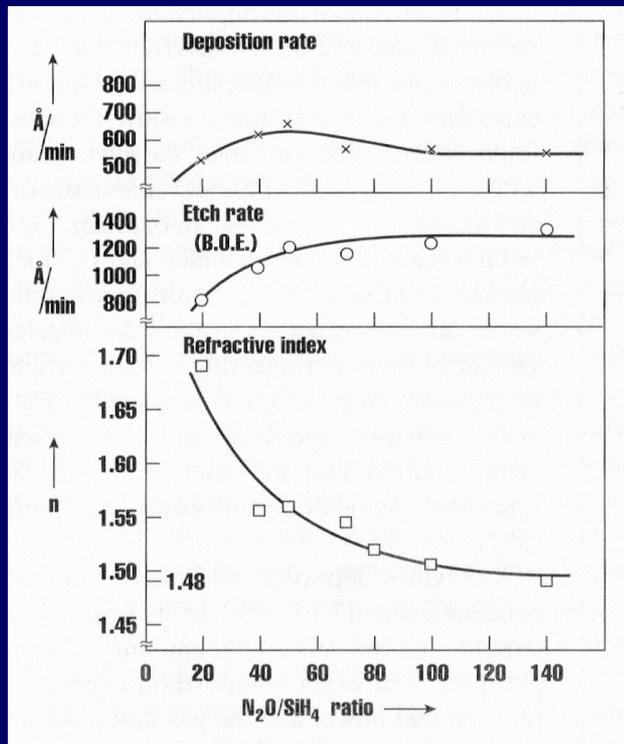


- **PECVD, 200-400 °C**, reação de silana com óxido nitroso e tetracloreto de silício com oxigênio:



- Incorporação de H (1-10%) e N
- Estequiometria pode ser diferente de 1:2
- Composição depende da potência RF e fluxo dos reagentes

• Resultados para SiO₂ PECVD



- DR aumenta com potência RF
- Aumentando N₂O na mistura SiH₄/NH₃, pode-se obter filmes com índice de refração variando de nitreto para óxido.

b) Deposição em temperatura média (650-750 °C)

- reatores LPCVD pela decomposição de tetraetil-ortossilicato (TEOS)



- **Vantagens:** uniformidade excelente, cobertura de degrau conforme, boas propriedades do filme.
- **Desvantagens:** alta temperatura, fonte líquida, difícil controle

c) Deposição em temperaturas altas (~ 900°C)

- reatores LPCVD, reação de diclorosilana com óxido nítrico.



- **Vantagem:** uniformidade e cobertura de degrau excelente
ER \approx do SiO₂ térmico.
- **Desvantagem:** - alta temperatura
- óxido contém HCl \Rightarrow pode reagir
c/Si-poli, causar rachadura do filme.

- **Dopagem:** PH_3 , AsH_3 , B_2H_6 e outros

- Dopagem com Fósforo (P) – PSG

1) - Processo com silana



2) – Processo com TEOS

trimetilfosfato – $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$

Oxicloreto de fósforo – POCl_3

- SiO_2 dopado possibilita o processo de “reflow” para planarizar a superfície do wafer (Exemplo: quinas e degraus para contatos).

• PSG reflow $\Rightarrow T \approx 900^\circ\text{C}$.

- Dopagem com Boro (B) - BSG

1) – Processo com Silana



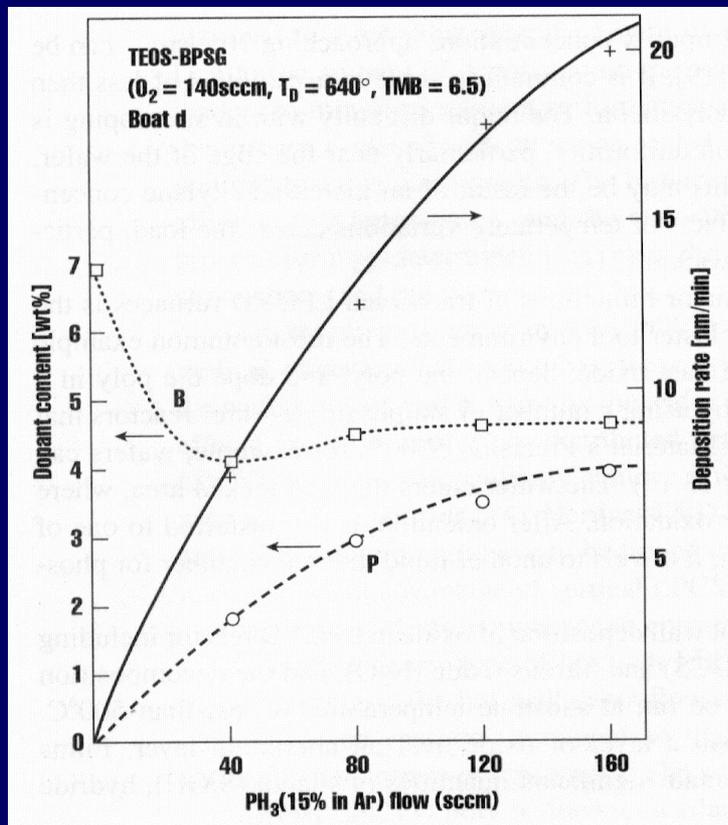
2) – Processo com TEOS



- Dopagem com Boro e Fósforo - BPSG
 - mesmas fontes de dopantes anteriores
 - concentrações: BPSG típico contém 5-6 wt% de P e B
 - mantém propriedades do PSG (stress e ER)

Reflow do BPSG \Rightarrow T : 750 - 950°C

• Taxa de Deposição do BPSG versus Pressão Parcial de TEOS (sistema TEOS/TMB)



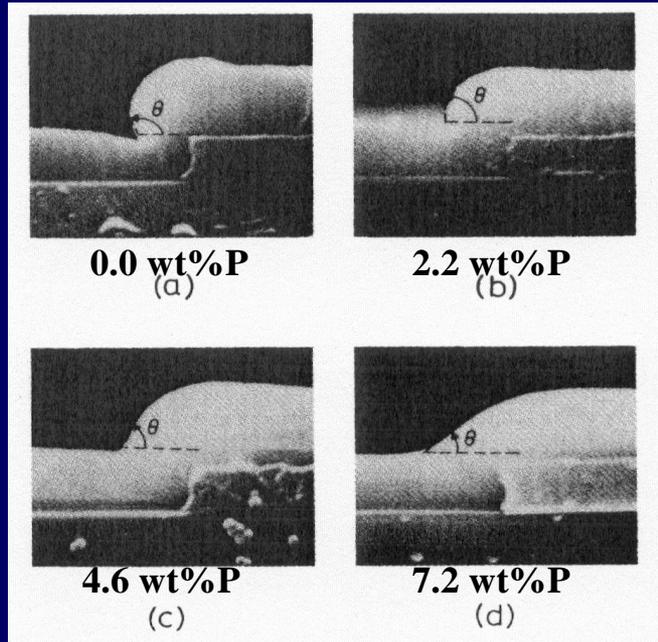
- DR e concentração de P \uparrow com \uparrow fluxo de PH_3 , mas degrada a uniformidade da deposição.
- Concentração de B \downarrow com aumento do fluxo de P até um determinado ponto. Após, \uparrow ligeiramente, mantendo-se constante nesta concentração. Afeta muito pouco a uniformidade do filme.

- **Concentração de Dopantes – Valores Típicos**

- a) - como fonte de dopantes: 5 a 15 wt%
- b) - passivação de isolante: 2 a 8 wt%
- c) - reflow: 6 a 8 wt%

- Se < 6 wt% não flui
- Se > 7 wt%, superfície do PSG torna altamente higroscópico, reage com umidade e forma ácidos. P forma ácido fósfórico \Rightarrow corroe o Al. Caso de B, forma ácido bórico.

- Reflow



SEM de amostra recozida em vapor a 1100°C, 20 min.

- Reflow é melhor em ambiente de vapor e alta temperatura.

- Quanto maior a concentração de P, melhor o reflow.
- Menor o ângulo de reflow, θ , melhor a planarização da superfície.

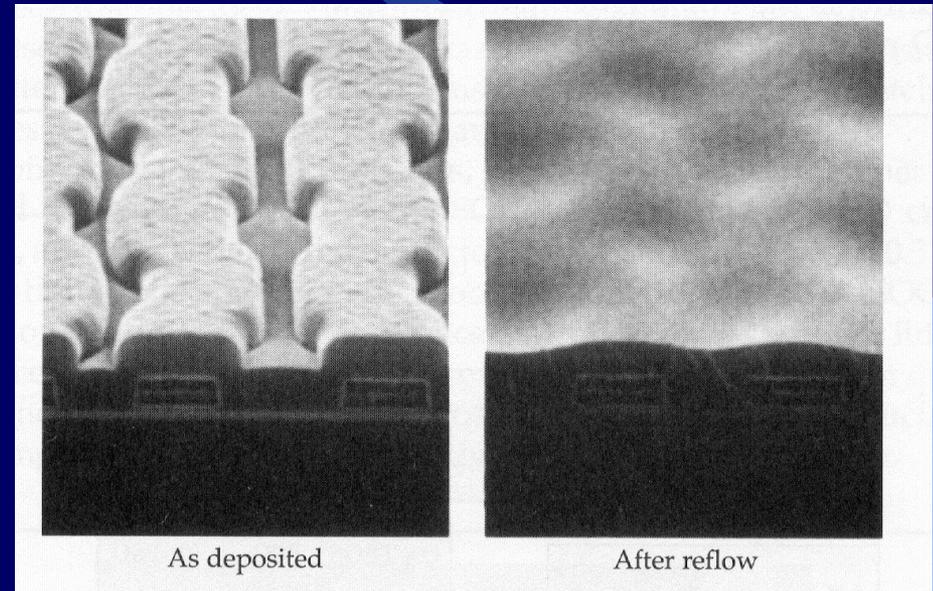
- Flow depende de:

- a) tempo de recozimento;
- b) temperatura de recozimento;
- c) taxa de aquecimento;
- d) concentração de P; e
- e) ambiente de recozimento (vapor é melhor)

- Reflow de BPSG

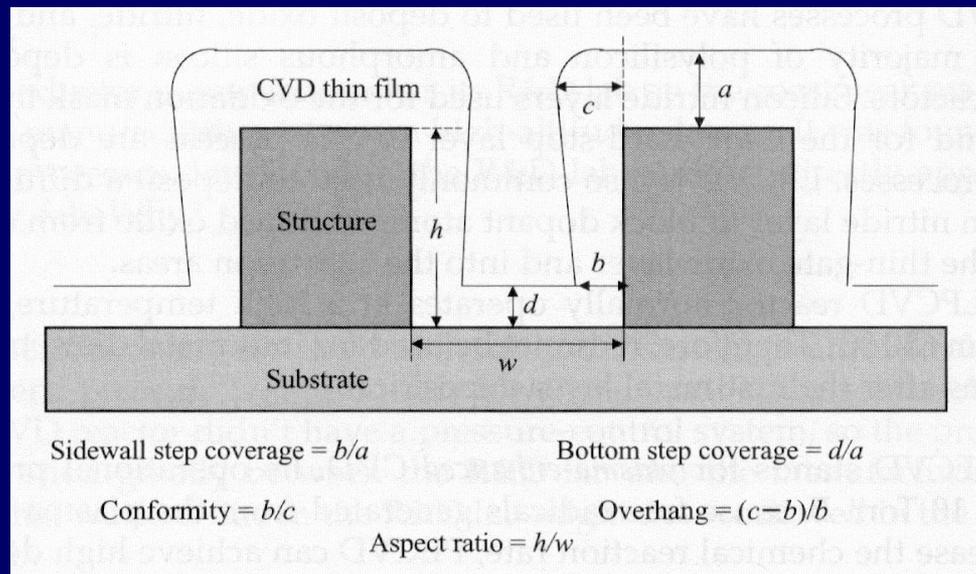
BPSG 4x4 wt%, reflow a 850°C, 30 min. em N₂.

- BPSG, reflow a temperatura mais baixa que PSG.
- BPSG largamente usada em CIs de 2 a 0.25 μm.
- 5x5 wt% limite da concentração de dopantes no BPSG



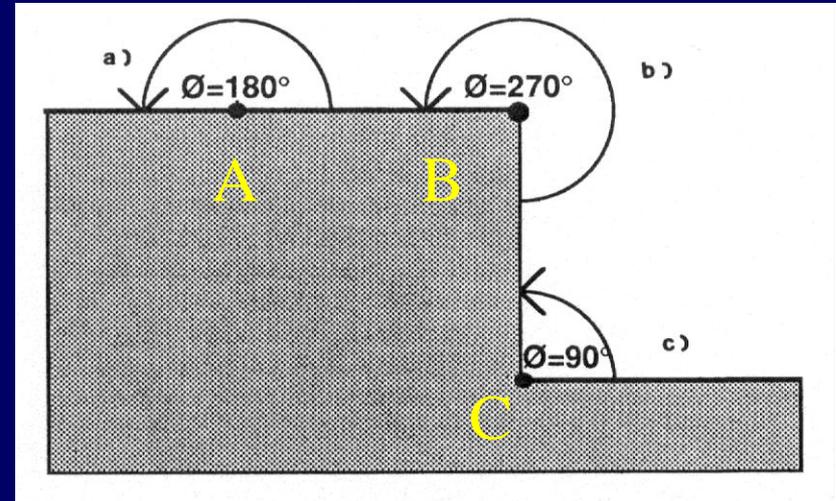
- Se B é alto no BPSG, B₂O₅ pode reagir com a umidade e formar cristais de ácido bórico (H₃BO₃) na superfície do BPSG e causar defeitos no dispositivo, similar a contaminação por partículas.

• Cobertura em Degrau – Step Coverage



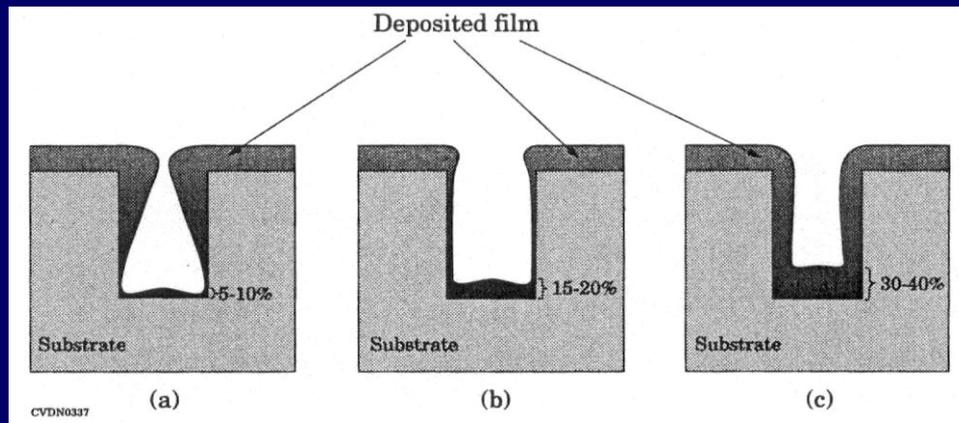
- **Step coverage:** mede a habilidade de depositar filmes sobre paredes laterais e no fundo de uma trincheira profunda ou vias.
- A figura acima define os parâmetros da cobertura em degrau e a conformalidade.

O ângulo de incidência e a mobilidade superficial do precursor determina a cobertura em degrau.



- ângulo maior (B), maior quantidade de átomos e moléculas precursores.
- Se reagir imediatamente, sem migração superficial, canto B, 1.5 vezes ($270/180$) mais deposição que A e em C, metade ($90/180$) da deposição de A.

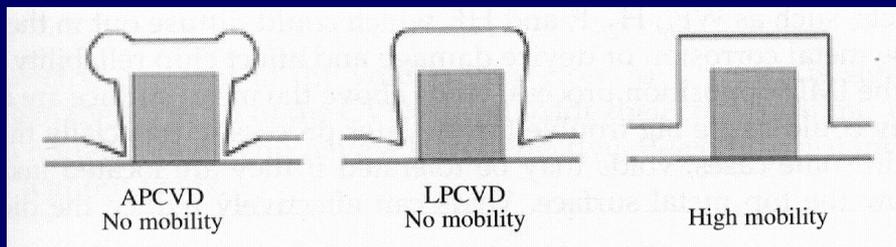
• Exemplos de Step Coverage



$T \downarrow$

$T \downarrow$

$T \uparrow$ ou PECVD

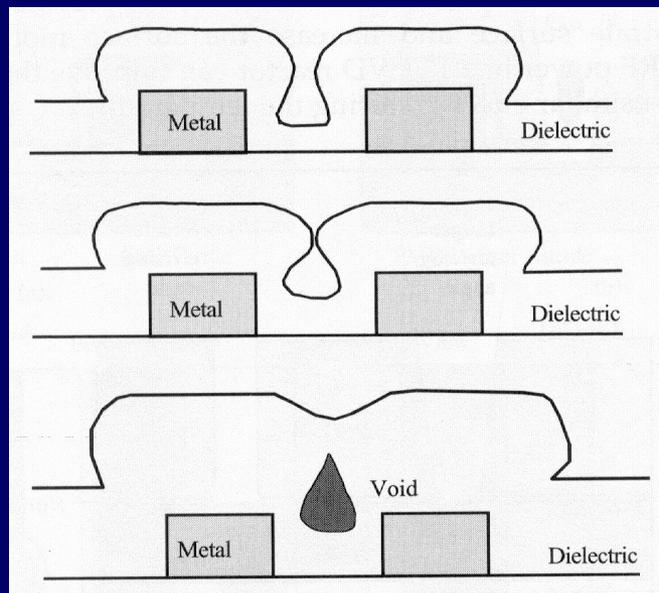


Relação da step coverage com pressão e mobilidade superficial

- Cobertura pobre devido a pouca ou nenhuma mobilidade do material depositado sobre a superfície.
- Cobertura melhor nas paredes laterais finas e mais deposição nos cantos.
- Ilustra o processo de excelente cobertura em degrau.

• Alta mobilidade superficial do precursor, melhor cobertura em degrau e melhor conformalidade.

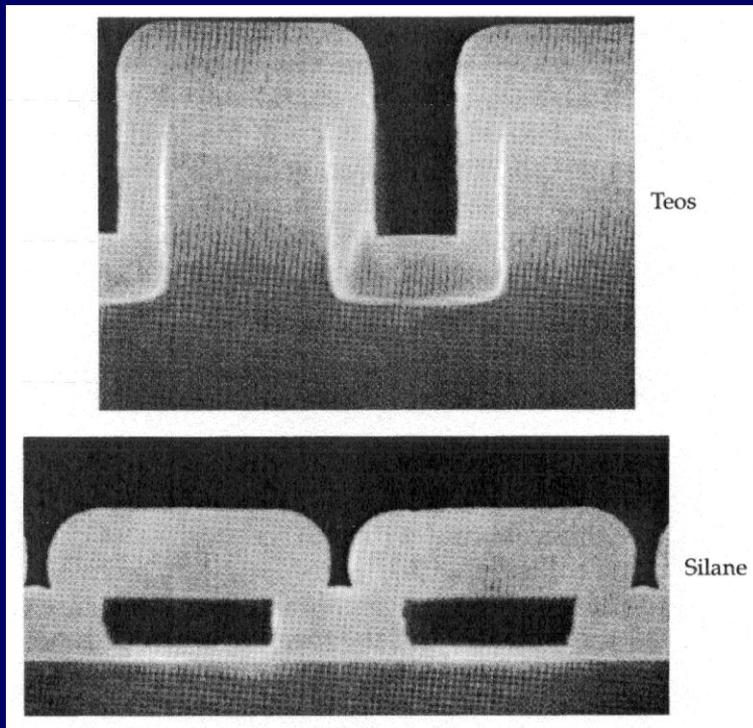
• Formação de Buraco



- Região de maior deposição produz saliências que com o aumento da espessura do filme, fecha o gap formando o buraco.
- Os buracos contém gases selados e podem difundir para os CIs e podem causar problemas em processos posteriores ou durante a operação do chip em um sistema eletrônico.

- Requer dos processos CVD o preenchimento do gap livre de buracos para assegurar a confiabilidade dos chips de CIs.

- **Step Coverage de TEOS e Silana**

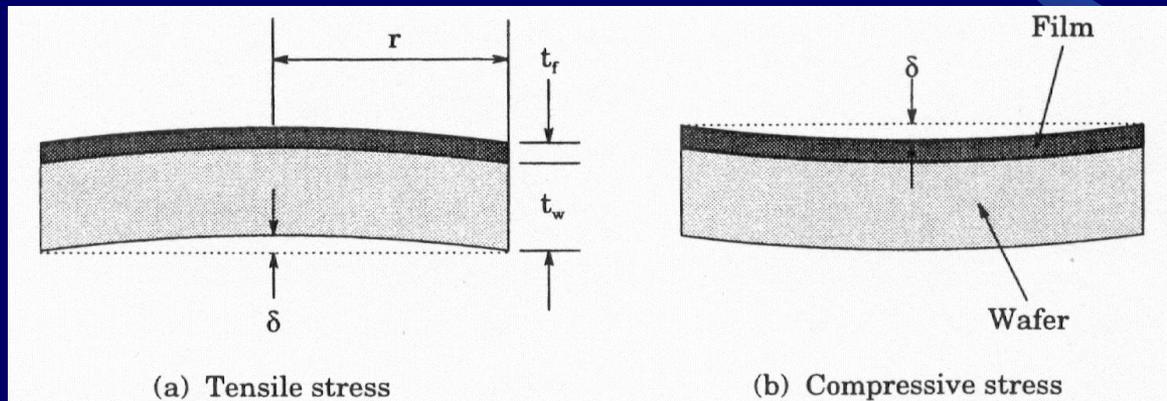


- Filme de óxido de TEOS tem melhor cobertura em degrau e conformalidade do que filmes de óxido de silana.

- TEOS apresenta baixa probabilidade de formar ligações químicas com átomos ou moléculas da superfície do óxido, ou seja possui alta mobilidade superficial.

SiH_3 é instável, SiH_2 e $\text{SiH}_3 \Rightarrow$ alta probabilidade de ligações químicas.

- **Stress do Óxido LPCVD**



T baixo : tensivo

T alto : compressivo

c) – Nitreto de Silício (Si_3N_4)

- **Aplicações:**
 - **passivação de dispositivos**
 - **máscara para oxidações seletivas (LOCOS)**
 - **dielétricos para capacitores**
 - **dielétrico entre níveis condutores**
 - **passivação final de CIs contra riscos mecânicos, partículas, difusão de sódio e ambiente**
 - **máscara contra I/I e etching**

- **Comparação Si_3N_4 versus SiO_2**

- a) Si_3N_4

- ϵ alto \Rightarrow bom para capacitor;
- melhor barreira contra difusão \Rightarrow bom para encapsulamento.

- b) SiO_2

- ϵ baixo \Rightarrow bom para isolante entre níveis de metalização.

- Métodos de Deposição

a) Reatores APCVD, T = 700 a 900 °C



b) Reatores LPCVD, T = 700 a 800 °C



Falta de $\text{NH}_3 \Rightarrow$ filme rico em Si.

\therefore usar NH_3 em excesso

c) Por reatores PECVD, T = 200 a 400 °C



Requer NH₃ em excesso, pois não decompõe rapidamente como a silana

- Taxa de Deposição : 100 – 500 Å/min.

Property	CVD	PECVD
	Si _x N _y	Si _x N _y H _z
Density (g/cm ³)	2.8–3.1	2.5–2.8
Refractive index	2.0–2.1	1.9–2.2
Dielectric constant	6–7	6–9
Dielectric strength (V/cm)	10 ⁷	6 × 10 ⁶
Bulk resistivity (Ω-cm)	>10 ¹⁵	10 ⁶ – 10 ¹⁶
Thermal expansion (/°C)	4 × 10 ⁻⁶	4–7 × 10 ⁻⁶
H ₂ O permeability	none.	low–none
Thermal stability	excellent	variable >400° C
Si/N ratio	0.75	0.8–1.0 buffered
HF etch rate room temp. (Å/min)	10–15	200–300
Plasma etch rate CF ₄ /O ₂ (Å/min)	200	500

- **Características do Processo e dos filmes PECVD**

- Há incorporação de outros elementos:

O : de vazamento de vácuo e contaminação do gás;

C : de óleo das bombas;

H : até 20 – 25%, se $T \downarrow \Rightarrow \%H \uparrow$

- H resulta em η mais baixo e ER mais alto.

- o filme não é estequiométrico com $Si/N \approx 0.8 - 1.2$
- incorporação de hidrogênio em grande quantidade (até ~ 20 at%).
- hidrogênio no filme pode provocar instabilidade do V_T de transistores MOS.

- **Vantagem** : temperatura baixa
- **Desvantagens** :

Controle de composição pobre (filme não estequiométrico)

Ligações não uniformes no filme;

Incorporação de átomos não desejados.

∴ Propriedades elétricas, mecânicas e químicas variáveis.

- **Pinholes :**

- é um defeito comum.
 - são furos com diâmetro $< 1 \mu\text{m}$.
- **origem:** partículas presentes na superfície;
 - partículas geradas durante a deposição.
- **contagem :** fazer revelação por solução que ataca o substrato e não o filme.

- **Parâmetros do processo:**

- Pressão;
- temperatura;
- frequência e potência do RF
- fluxos de gases

- **Características:**

- taxa de deposição;
- estequiometria;
- incorporação de H (%);
- impurezas;
- densidade;
- stress.

- **Caracterizações :**

- elipsometria (espessura e índice de refração);
- FTIR;
- outros.

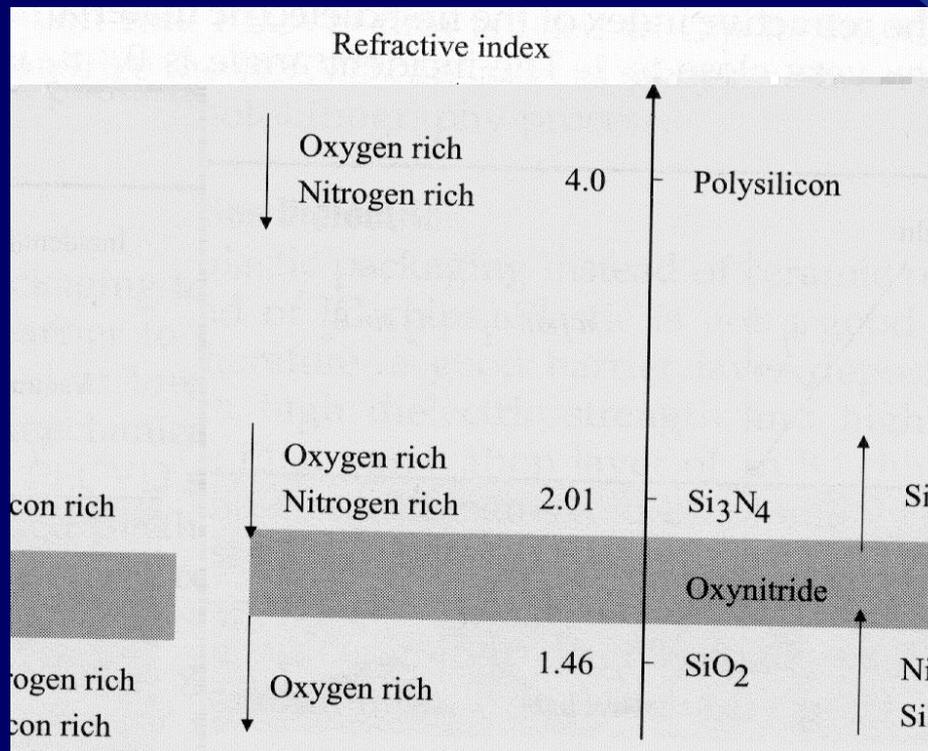
• Índice de Refração e Taxa de Etch (ER) em BHF

- 2 técnicas comuns para verificar a qualidade dos filmes.
- Índice de refração – elipsometria.

• Índice de refração fornece informações sobre composição química e condições físicas dos filmes.

Filme	n	Taxa de Etch(ER)
estequiométrico	2.01	10Å/min.
Rico em Si	> 2.01	
Rico em N ou O	< 2.01	> 10Å/min.

• Índice de Refração para Filmes Dielétricos

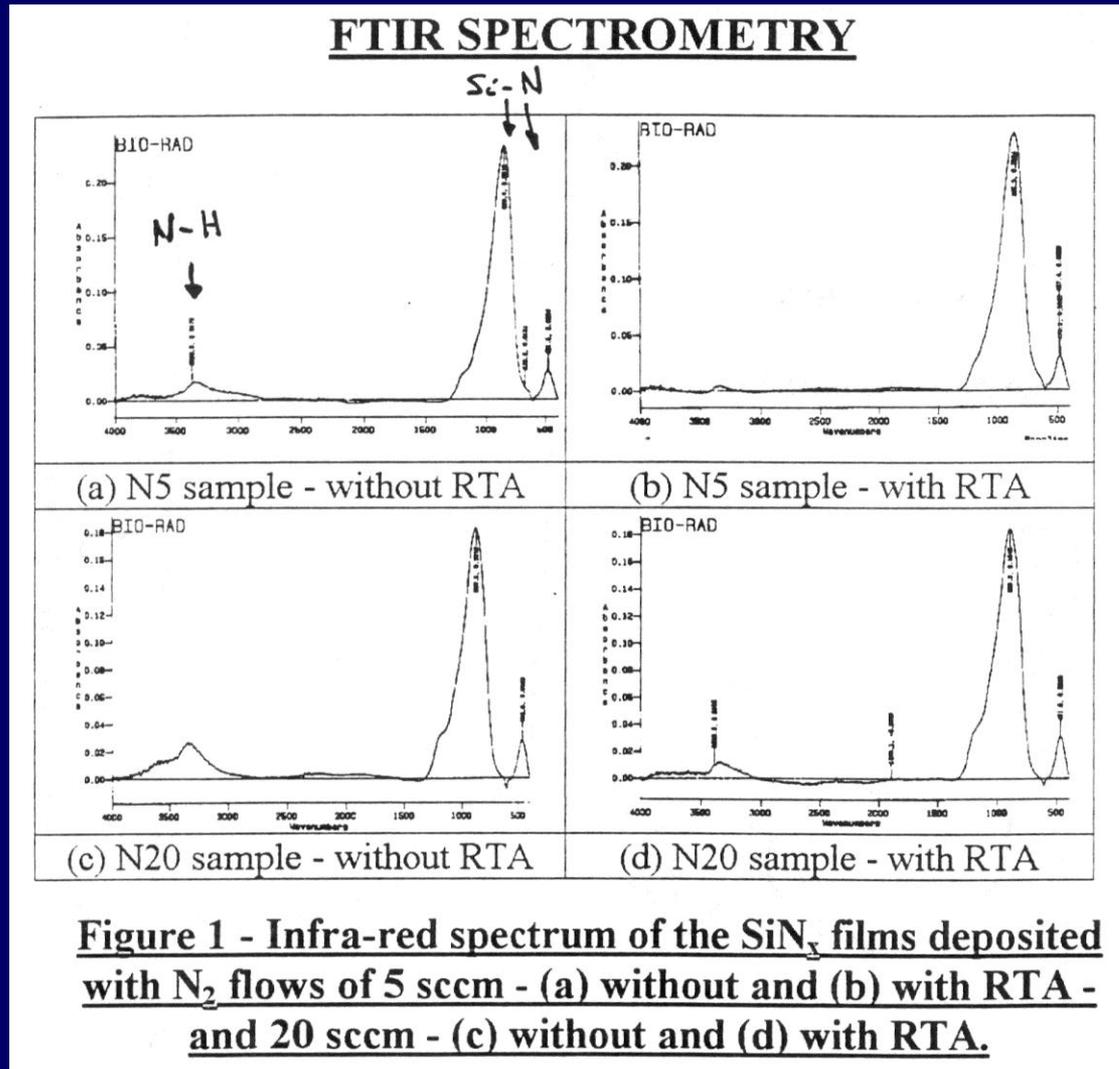


• Modos de Vibrações Si-H

Table 3
LOCAL Si-H VIBRATIONS FOR SiH, SiH₂, (SiH₂)_n, AND SiH₃ GROUPS

Group	Vibrational mode		● H	○ Si	
SiH	2000 cm ⁻¹ Stretch 	630 cm ⁻¹ Bend 			
SiH ₂	2090 cm ⁻¹ Stretch 	880 cm ⁻¹ Bend-scissors 	630 cm ⁻¹ Rock 		
(SiH ₂) _n	2090 ~2100 cm ⁻¹ Stretch 	890 cm ⁻¹ Bend-scissors 	845 cm ⁻¹ Wag 	630 cm ⁻¹ Rock 	
SiH ₃	2140 cm ⁻¹ Stretch 	907 cm ⁻¹ Degenerate deformation 	862 cm ⁻¹ Symmetric deformation 		
	630 cm ⁻¹ Rock 				

• **Espectros FTIR de Filmes SiN_x**



- **Espectros FTIR de Oxinitreto**

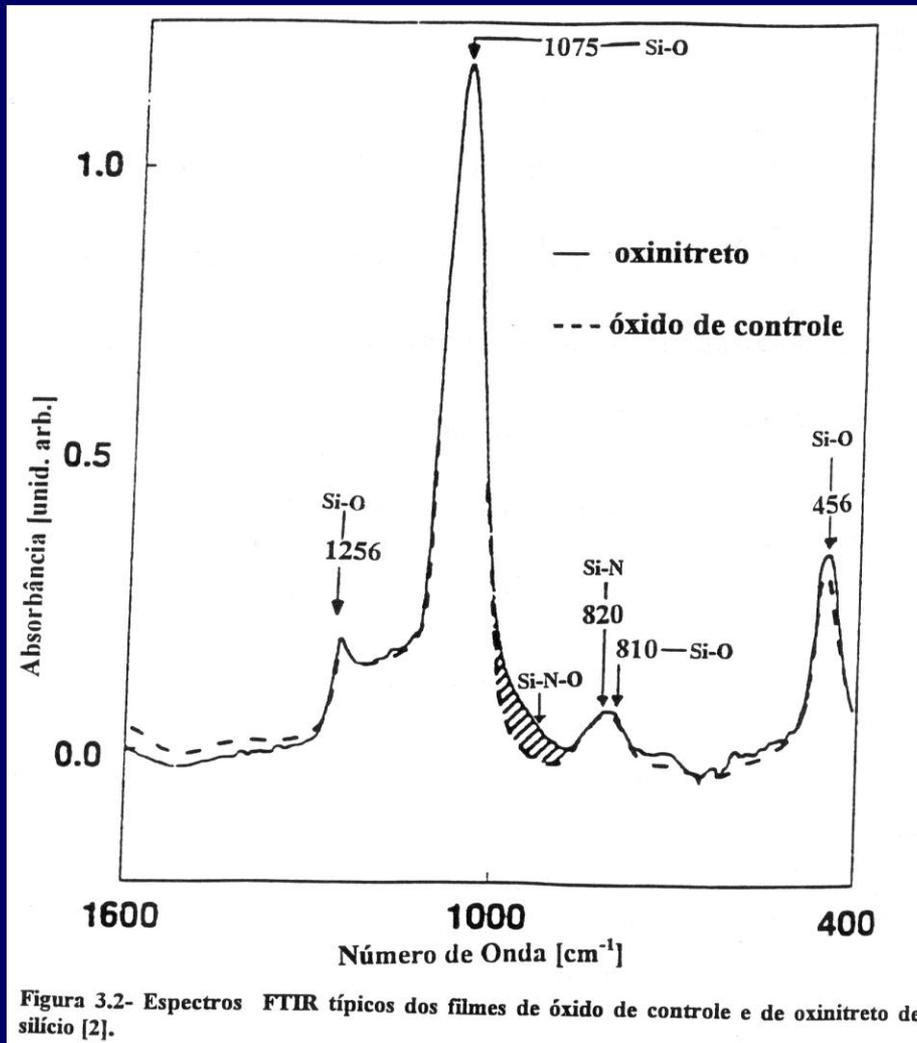
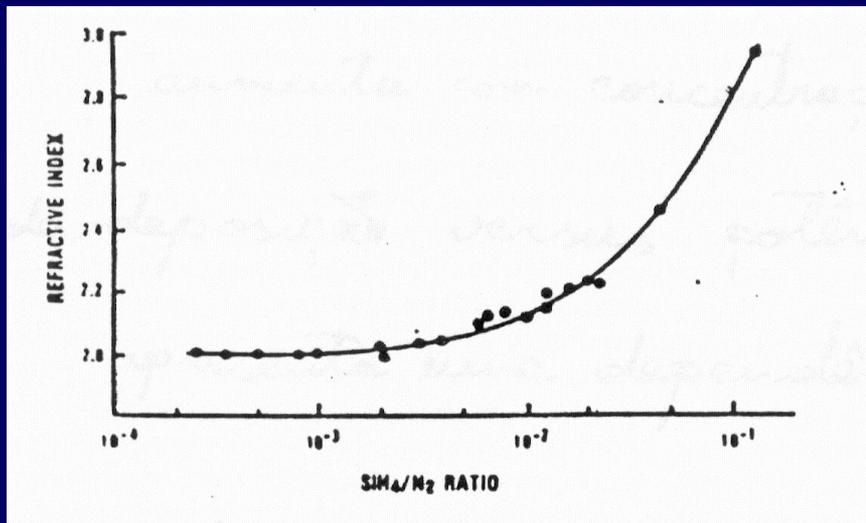
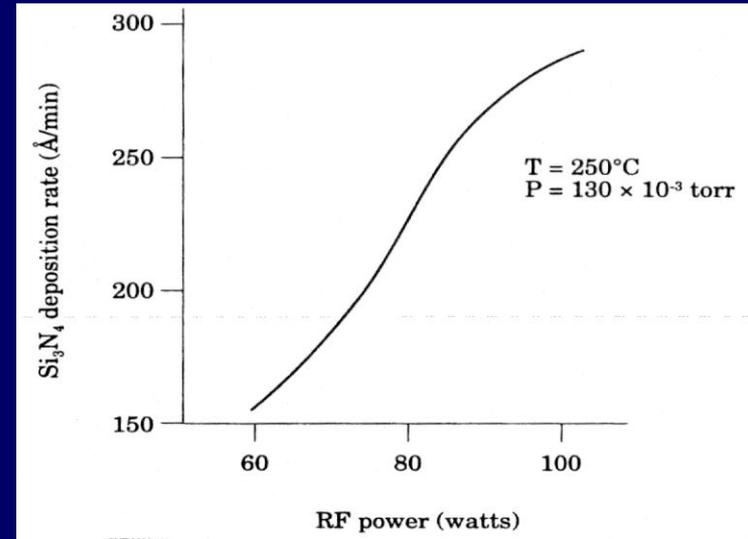


Figura 3.2- Espectros FTIR típicos dos filmes de óxido de controle e de oxinitreto de silício [2].

- Taxa de deposição x Potência RF

DR aumenta com potência RF

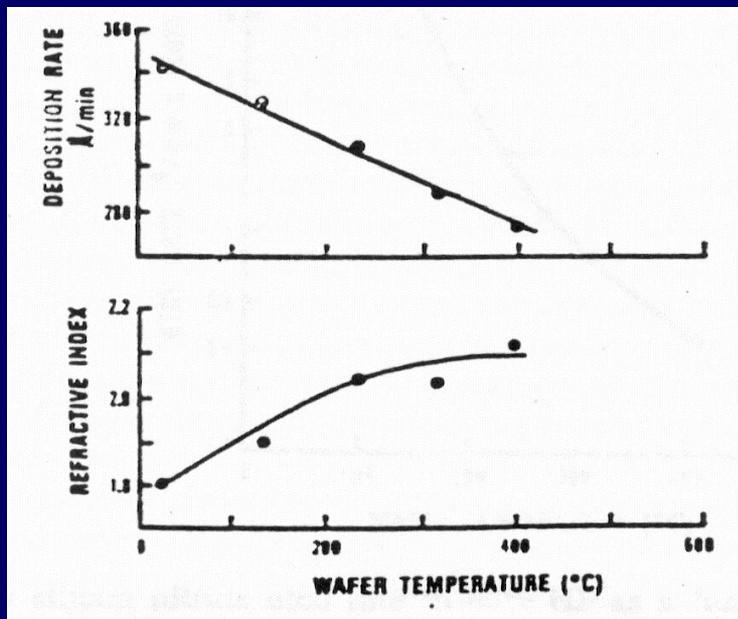
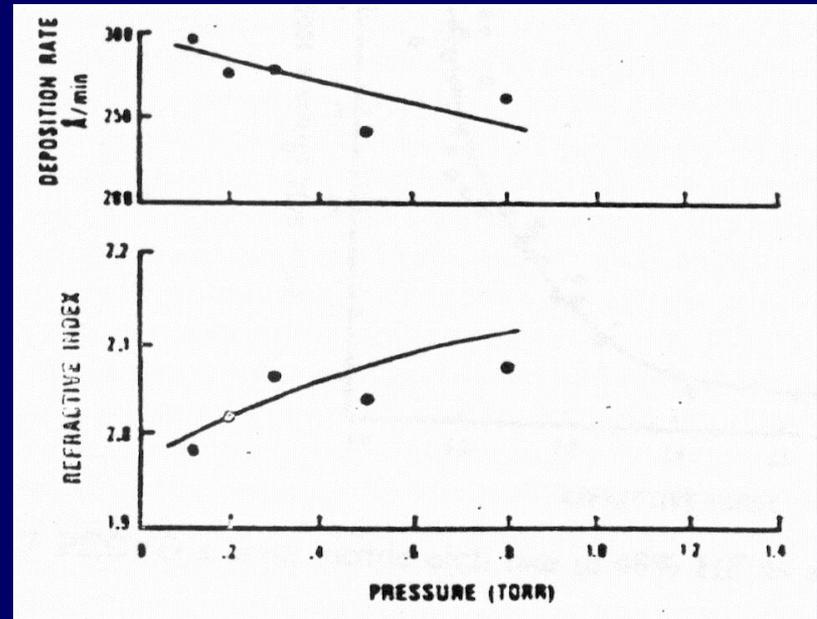


- Nitreto PECVD – Índice de Refração x Taxa SiH₄/N₂

Deseja-se $n = 2.0$

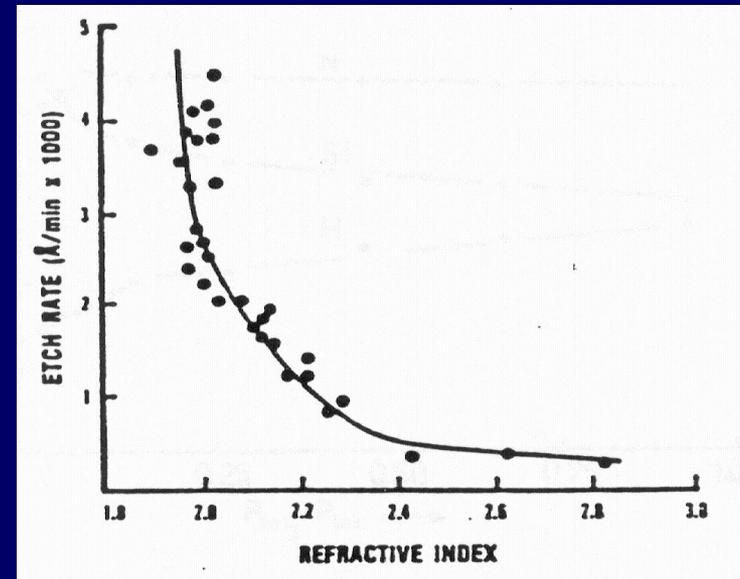
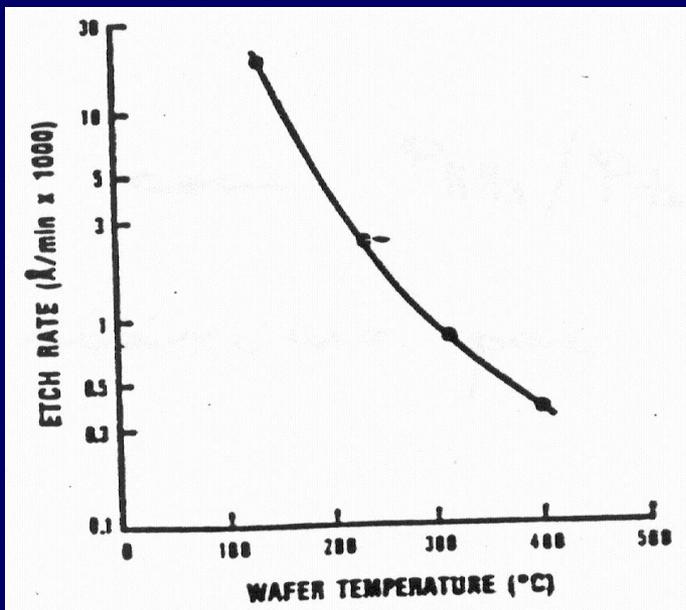
DR aumenta com concentração de SiH₄

- Nitreto PECVD – Taxa de Deposição e Índice de Refração x Pressão



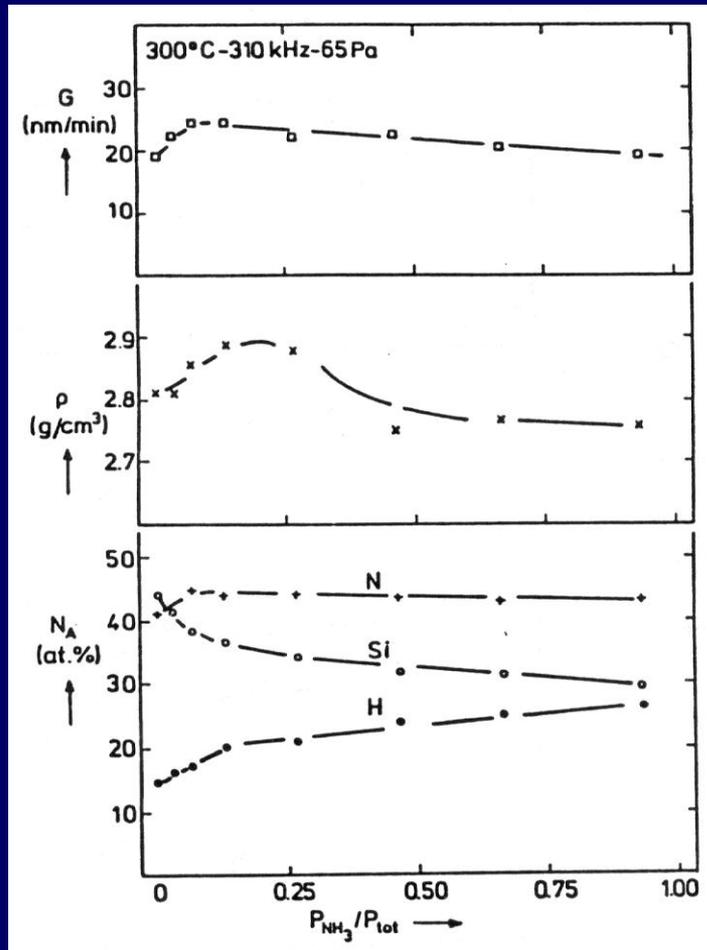
- Nitreto PECVD – Taxa de Deposição e Índice de Refração x Temperatura

- Nitreto PECVD – Etch Rate (ER) em 48% HF x Índice de Refração



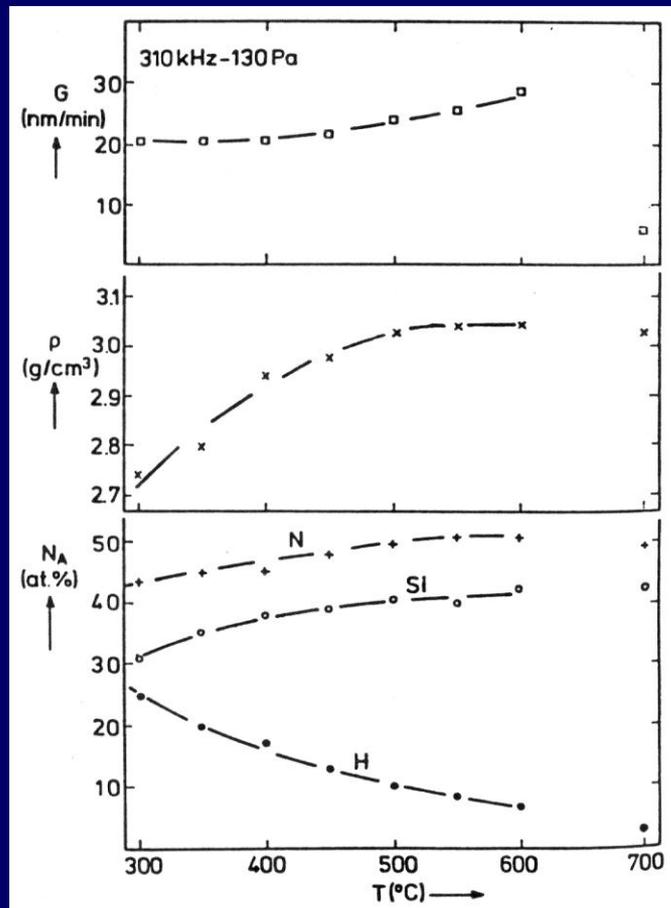
- Nitreto PECVD – Taxa de Etch em 48% HF x Temperatura de Deposição

- Característica do filme de nitreto em função da concentração de NH_3



- [H] aumenta com a concentração de NH_3 .
- Densidade ρ é máximo para $\text{Si}/\text{N} \approx 0.75$.

- **Característica do filme de nitreto em função da temperatura de deposição**



- Densidade ρ aumenta com T;
- %H diminui com aumento de T.

- Ponto para $T = 700^{\circ}\text{C}$, corresponde a CVD térmico sem plasma.

Reações Típicas para Deposição de Dielétricos e Polissilício

Material	Reagentes	Método	Temperatura(°C)	Observações
Polissilício	SiH ₄	LPCVD	580-650	Pode ser dopado in situ.
SiO ₂	SiH ₄ + O ₂ SiH ₄ + O ₂ SiH ₄ + N ₂ O SiCl ₂ H ₂ + N ₂ O Si(OC ₂ H ₅) ₄ [TEOS] ⁽¹⁾	APCVD PECVD PECVD LPCVD LPCVD	300-500 200-350 200-350 850-900 650-750	Fonte líquida
SiO ₂ dopado	SiH ₄ + O ₂ + PH ₃ SiH ₄ + O ₂ + PH ₃ SiH ₄ + O ₂ + PH ₃ + B ₂ H ₆ SiH ₄ + O ₂ + PH ₃ + B ₂ H ₆	APCVD PECVD APCVD PECVD	300-500 300-500 300-500 300-500	PSG PSG BPSG BPSG
Nitreto de Silício	SiH ₄ + NH ₃ SiCl ₂ H ₂ + NH ₃ SiH ₄ + NH ₃ SiH ₄ + N ₂	LPCVD LPCVD PECVD PECVD	700-900 650-750 200-350 200-350	

(1) – TEOS - Tetraethoxysilane

- Referências:

1. S. Wolf and R. N. Tauber; *Silicon Processing for the VLSI Era, Vol.1, Process Technology*, Lattice Press, 1986.
2. S. A. Campbel; *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, 1996.
3. J. D. Plummer, M. D. Deal and P.B. Griffin; *Silicon VLSI Technology – Fundamentals, Practice and Modeling*, Prentice Hall, 2000.