**Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Prozessparametern und Schichteigenschaften bei Einsatz flüssiger Precursoren mit dem Ziel verbesserter Barrierewirkung**

im Rahmen des Kooperationsprojektes

**Anlage und Verfahren für die Herstellung von Barriereschichten mittels flüssiger Precursoren und hochdichten Plasmen**

zwischen Sentech Instruments GmbH, INP Greifswald und OUT e.V. mit dem Ziel, eine neue Technologie einschließlich der Anlagentechnik und Prozessführung für die plasmagestützte Herstellung von strukturkonformen Barriereschichten auf komplex strukturierten, dreidimensionalen Bauteilen - wie z. B. Sensoren – bzw. den Schutz neuer Materialien wie z. B. in der Polymerelektronik zu schaffen und zu erproben. Der innovative Kern des Projektes besteht in der Anwendung von flüssigen Ausgangssubstanzen im hochdichten ICP-Plasma zur Verkapselung dieser Bauelemente.

Kurzbezeichnung: Flüssigprecursoren
Laufzeit des Projektes: 12/05 – 12/07
Förderkennzeichen: KF 0005904CK5

- Ausgehend von den umfassenden Erfahrungen im OUT e.V. bei der Schichtabscheidung von $SiN_x$, $SiO_x$ und $SiO_xN_y$ unter Einsatz von Silan in induktiv gekoppelten hochdichten Plasmen (PTSA200/Si500D) konzentrierte sich der erste Teil der Untersuchungen auf den Zusammenhang zwischen Prozessparametern und Schichteigenschaften bei Einsatz von HMDSN (Hexamethyldislilazan) an einer Si500D (Sentech Instruments GmbH).
- Aus der Literatur ist bekannt, dass sich in hochdichten Plasmen ein sehr breites Eigenschaftsspektrum der resultierenden Schichten erzeugen lässt, je nachdem in welchem Umfang die Precursoren dissoziiert werden und welche weiteren Gase eingesetzt werden. Folgerichtig wurde zunächst der Precursor allein in der Quelle eingesetzt.
- Daran schlossen sich die Untersuchungen mit angeregtem Trägergas in der Quelle (Argon) und dem Precursoreinlass in einem Gasring oberhalb eines Wafers an. Erweitert wurden diese Untersuchungen mit dem zusätzlichen Einlass von weiteren Reaktanten ($NH_3/N_2$, $O_2$). Das zu variierende Parameterfeld umfasst die ICP-HF-Leistung, den Reaktordruck, die Gasflüsse, die Temperatur und eine zusätzliche bias.

**Ergebnisse**

- Für Schichten auf der Basis von HMDSN kann durch Parametersteuerung der Brechungsindex ohne eine bias im Bereich von n= 1.75 bis 1.93 justiert werden. Die Wachstumsraten liegen dabei zwischen 30 nm/min und 110 nm/min.

- Mit einer bias ist der Brechungsindex einstellbar zwischen n~1.87 und 2.22 bei Wachstumsraten $r_w$ ~ 62 – 75 nm/min.
- Eine zusätzliche Silaneinspeisung ohne bias ermöglicht Brechungsindizes n~1.82 – 2.42, überstreicht also die Werte, die mit einer bias erreicht werden.
- Schichten auf der Basis von HMDSN sind hart und kratzfest. Als Folge neigen sie bei lokaler Belastung zu Schollenbrüchen, wie sie bei Barriereexperimenten beobachtet wurden. Hier führt die Umwandlung von Kalzium an Defekten zu Volumenänderungen, die wiederum das Aufbrechen der Schicht bewirken.
- Als besonders erfolgreich erwies sich das Konzept, die Schichtabscheidung aus $SiH_4$-$NH_3$-$CH_4$-Plasmen als Referenz für die Flüssigprecursoren einzusetzen. Deren variable Gestaltung erlaubte ein Schichtspektrum von polymeren C:H-Schichten über DLC-Schichten (mit bias), SiC:H-Schichten bis zu SiCN:H-Material. Möglich wurden C:H-Matrizen mit Einlagerung von Si bis zu a-Si-Matrizen mit Kohlenstoffverunreinigung. Dadurch wurde es möglich, die aus Flüssigprecursoren hergestellten Schichten zu klassifizieren. Sind die atomaren Verhältnisse in diesen Ausgangsstoffen auch fest vorgegeben, so bestimmen der gewählte Arbeitspunkt und die Reaktorwandbelegung, ob überwiegend C-H-Gruppen oder auch Si-C-N-Spezies eingebaut werden. Der Vergleich von IR-Spektren und SIMS-Analysen mit den Messungen an obigen Schichten erlaubte dann eine Zuordnung. Der Brechungsindex hingegen war nur gering aussagekräftig, da C:H-, SiC:H- und SiCN:H-Schichten den Brechungsindexbereich von 1.5 -1.9 überdecken.
- Für Schichten auf der Basis von BDMADMS gab es anfangs nur zwei Bereiche: n < 1.6 ohne bias und mit bias n~1.75-1.8. Ohne bias konnte der Brechungsindex durch Zugabe von $NH_3$ bis auf n~ 1.75 gesteigert werden. Dieser Weg wird am INP weiter verfolgt. Problematisch blieb der Einfluss der Reaktorwandbelegung. So wurden im C:H-belegten Reaktor problemlos auf der Basis von BDMADMS und einer bias Schichten abgeschieden, im frisch gereinigten Reaktor wuchsen unter diesen Bedingungen erstmal keine Schichten. Ursache könnte eine fehlende Anfangsbekeimung sein.
- Der Durchbruch gelang mit der Zugabe großer Wasserstoffflüsse. Im BDMADMS-$H_2$-Plasma (ohne bias) lässt sich für die Schichten der Brechungsindex im Bereich von 1.6➔1.9 problemlos und reproduzierbar einstellen. Dabei ändert sich die Schichtstruktur von porös bis dicht( siehe SIMS-Messung 2.8). Eine SiCN:H-Struktur konnte nachgewiesen werden. Auch wenn über SIMS-Messung aus diesem Prozess eine Kohlenstoffverschleppung nachgewiesen wurde, so bleibt der Reaktor im Vergleich zu den Standardprozessen relativ sauber. Dadurch wurde eine gute Reproduzierbarkeit erreicht. Schichten aus diesem System sind damit gute Kandidaten für weiterführende Barrierenuntersuchungen.
- Barrierenuntersuchungen (Bestimmung der Wasserdampftransmissionsrate – WVTR) wurden an Einzelschichten und an Schichtsystemen fortgesetzt. Absolute Spitzenwerte WVTR~ $8*10^{-5}$ g/($m^2$d) für Einzelschichten und Schichtpakete mit Barrierendicken um 100 nm auf PES-Folien (Polyethersulfon) wurden realisiert. Der absolute Spitzenwert wurde von einem Mehrfachschichtsystem erreicht, ist aber statistisch noch nicht sicher, da die Streubreite dieser Experimente noch relativ hoch ist. Bedenkt man aber, dass in praktischen Anwendungen Mehrfachschichtstapel mit SiN/SiO-

Parylen oder die VITEX-Varianten international eingesetzt werden mit Gesamtschichtdicken im Bereich 1-6 µm, so ist hier ein ausgezeichneter Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen erreicht worden.

- Mit der Kopplung von obigen Schichten aus dem BDMADMS-$H_2$-Plasma und ICP-SiN auf PES wurden in einer größeren Serie eine WVTR im Bereich einiger $10^{-4}$ g/($m^2$d) erreicht.