

## Mikroelektronik

# Chemie der Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition): jüngste Entwicklungen\*\*

Markku Leskelä\* und Mikko Ritala

**Stichwörter:**

Atomlagenabscheidung · Dünne Filme ·  
Mikroelektronik · Nitride · Oxide

**N**eu Materialien, z. B. High-k-Dielektrika als Ersatz für  $\text{SiO}_2$ , Cu als Ersatz für Al und Sperrschichtmaterialien für Cu, revolutionieren die Fertigung moderner integrierter Schaltungen. Entscheidend dabei ist, dass diese Materialien als sehr dünne Filme auf strukturierten Oberflächen abgeschieden werden müssen. Der selbstkontrollierende Wachstumsmechanismus bei der Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) erleichtert die Steuerung der Filmdicke auf atomarer Ebene und ermöglicht eine Abscheidung auf großen und komplexen Oberflächen. Diese Eigenschaften machen die ALD zu einem vielversprechenden Verfahren zur Fertigung von integrierten Schaltungen, optischen Bauelementen, magnetischen Schreibköpfen und mikroelektromechanischen Systemen. Eine Schlüsselrolle, insbesondere bei der Auswahl der geeigneten Materialvorstufen, spielt die Chemie.

## 1. Einleitung

Die Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) ist in jüngster Zeit als eine potenzielle Methode zur Abscheidung dünner Schichten für hochentwickelte Dünnschichtstrukturen hervorgetreten. Entwickelt und eingeführt wurde die ALD bereits in den späten 70er Jahren – damals noch unter dem Namen Atomlagenepitaxie (Atomic Layer Epitaxy, ALE).<sup>[1]</sup> Auslöser zur Entwicklung der ALD war der Bedarf an einer Abscheidungsmethode zur Fertigung von Dünnschichtelektrolumineszenz (TFEL)-Displays, einer Anwendung, die das Aufbringen von hochwertigen dielektrischen und lumineszenten Schichten auf großflächigen Substraten

erfordert.<sup>[2]</sup> Die ALD wird auch heute noch bei der industriellen Produktion von TFEL-Displays eingesetzt.<sup>[3]</sup> Die mögliche Anwendung der ALD zur Fertigung von Epitaxialhalbleitern wurde Mitte der 80er Jahre aufgezeigt, sodass in der Folge ein beträchtlicher Forschungsaufwand in die Herstellung

von III-V-Verbindungen investiert wurde.<sup>[4]</sup> Wegen der chemischen Unverträglichkeit von Alkylverbindungen der Gruppe III und Hydriden der Gruppe V brachte die ALD aber keine echten Vorteile gegenüber der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) oder der Molekularstrahlepitaxie (MBE). Ab Mitte der 90er entwickelte sich dann ein verstärktes Interesse an der ALD als einer aussichtsreichen Fertigungstechnik in der Silicium-basierten Mikroelektronik, da schrumpfende Gerätedimensionen und steigende Aspektverhältnisse in integrierten Schaltkreisen die Suche nach neuen Materialien und Abscheidungstechniken für dünne Schichten notwendig machten. Die ALD gilt als eine der vielversprechendsten Methoden zur Abscheidung von dünnen einheitlichen Schichten, vor allem weil sie die Steuerung von Dicke und Zusammensetzung auf atomarer Ebene ermöglicht.

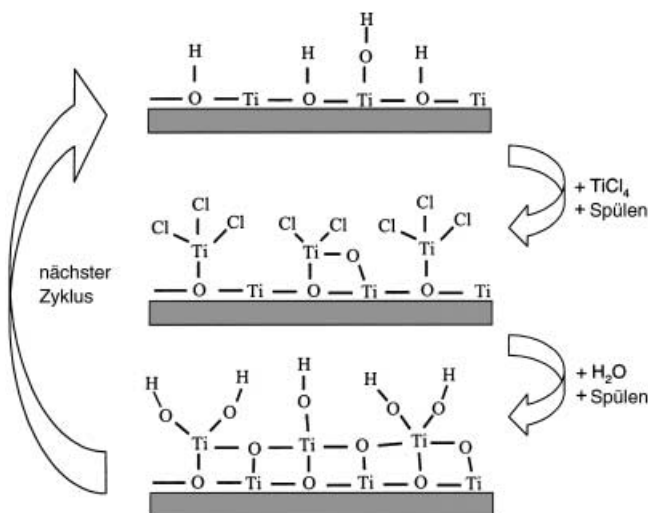
Im Folgenden werden die Prinzipien und charakteristischen Eigenschaften der ALD-Methode vorgestellt. Eine von uns publizierte Übersicht umfasst die Literatur zur ALD bis 2000,<sup>[5]</sup> sodass wir uns in diesem Kurzaufsatz auf neuere Arbeiten konzentrieren. Da die Forschungen zur ALD in erster Linie auf Anwendungen in der Mikroelektronik abzielen, stammen jüngste Ergebnisse überwiegend aus diesem Bereich.

[\*] Prof. M. Leskelä, Prof. M. Ritala  
Department of Chemistry  
University of Helsinki  
P.O. Box 55, 00014 Helsinki (Finnland)  
Fax: (+357) 9-191-50198  
E-mail: markku.leskela@helsinki.fi

[\*\*] Innerhalb dieses Kurzaufsatzes wird die in den Halbleiter-Materialwissenschaften gängige Gruppennummerierung des Periodensystems verwendet (I–VIII). Demnach ist z. B. GaAs ein III-V-Material.

## 2. Das Prinzip der Atomlagenabscheidung

Die ALD ist eine Variante der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Ihre Besonderheit ist, dass das Schichtwachstum in einer zyklischen Weise stattfindet. Gewöhnlich umfasst ein Wachstumszyklus vier Schritte (Abbildung 1): 1) Einwirkung der ersten Vorstufe, 2) Spülen der Reaktions-

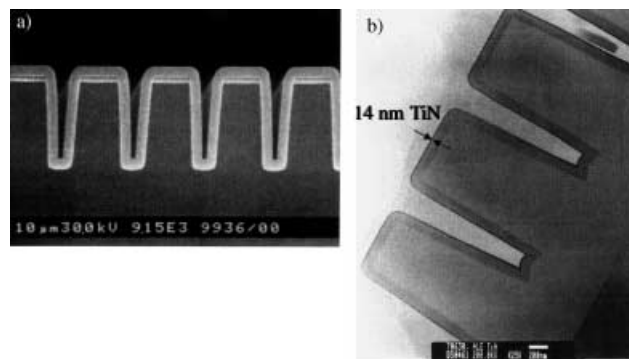


**Abbildung 1.** Ein ALD-Zyklus am Beispiel der Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten ausgehend von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

kammer, 3) Einwirkung der zweiten Vorstufe und 4) zweites Spülen der Reaktionskammer.<sup>[5]</sup> Die Wachstumszyklen werden so oft wiederholt, wie es für die gewünschte Filmdicke erforderlich ist. Je nach Verfahren und Reaktor dauert ein Zyklus zwischen 0,5 und einigen Sekunden, wobei pro Zyklus 0,1–3 Å an Filmmaterial erzeugt werden. Die Zyklusdauer richtet sich insbesondere nach der Aggressivität der schichtbildenden Reaktion. Anders als bei der CVD sind bei der ALD Reaktionen mit möglichst negativen  $\Delta G$ -Werten erwünscht.<sup>[5]</sup> Die pro Zyklus erhaltene Filmdicke kann von der Größe der Vorstufenmoleküle abhängen, da sterische Hindernisse zwischen großen Vorstufen die Zahl der auf der Oberfläche adsorbierbaren Moleküle begrenzt. Bei kleinen Molekülen und chemischen Elementen als Vorstufen ist die Bildung einer vollständigen Monoschicht pro Wachstumszyklus

möglich. Daneben beeinflusst auch die Zahl der Adsorptionsstellen an der Oberfläche die Menge der adsorbierten Moleküle.

Im Idealfall verläuft jeder Einwirkungs- und Spülschritt vollständig. Die Vorstufenmoleküle chemisorbieren oder reagieren mit den Oberflächengruppen bis zur Sättigung, und nach Bildung der chemisorbierten Schicht findet keine weitere Adsorption statt. Unter diesen sättigenden Reaktionsbedingungen vollzieht sich das Schichtwachstum selbstkontrollierend, d.h., die Menge des in jedem Reaktionszyklus abgeschiedenen Schichtmaterials ist konstant. Der selbstkontrollierende Wachstumsmechanismus verleiht der ALD mehrere Vorteile: 1) Die Schichtdicke hängt nur von der Zahl der Reaktionszyklen ab, was eine exakte und einfache Steuerung ermöglicht. 2) Die Anforderung an die Homogenität des Vorstufenflusses ist geringer als bei der CVD; die ALD eignet sich deshalb vorzüglich für die Beschichtung großer Flächen (große Chargen, einfaches Scale-Up) mit hoher Konformität (Abbildung 2) und Reproduzierbarkeit



**Abbildung 2.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Querschnitte) einer 300 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (a) und einer 14 nm dicken  $\text{TiN}$ -Schicht (b) auf einem gerasterten Siliciumsubstrat.

und vereinfacht den Einsatz fester Vorstufen. Die separate Dosierung der Vorstufen verhindert Gasphasenreaktionen und ermöglicht den Einsatz hochreaktiver Vorstufen. Damit bleibt jedem Reaktionsschritt genügend Zeit zur Vervollständigung, wodurch hochreine Schichten bei relativ niedrigen Temperaturen entstehen. Das ALD-Verfahren hat ein breites experimentelles Fenster und ist unempfindlich gegen

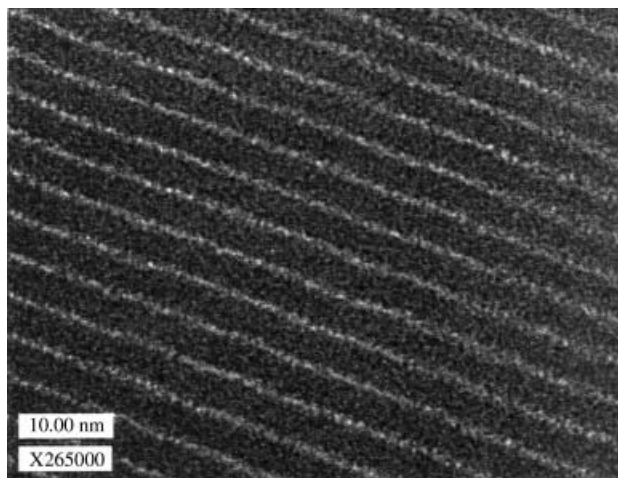


Markku Leskelä promovierte 1980 an der Helsinki University of Technology in Anorganischer Chemie. Er war Associate Professor an der Universität Oulu (1980–86), dann Professor an der Universität Turku (1986–90) und ist nun Professor für Anorganische Chemie an der Universität Helsinki. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung dünner Filme für die Mikro- und Optoelektronik sowie homogenen Katalysatoren für die Olefinpolymerisation und -oxidation. Er ist Autor von über 370 Veröffentlichungen und Inhaber mehrerer Patente.



Mikko Ritala promovierte 1994 an der Universität Helsinki in Anorganischer Chemie. Von 1995–2003 war er zunächst Postdoc und danach wissenschaftlicher Mitarbeiter an gleicher Stelle. 2003 wurde er zum Professor für Anorganische Materialien an der Universität Helsinki berufen. Seine Forschungen umfassen Methoden der Atomlagen- und elektrochemischen Abscheidung dünner Filme für Anwendungen in der Mikroelektronik sowie Echtzeituntersuchungen von Reaktionsmechanismen. Er ist Autor von 150 Veröffentlichungen und Inhaber mehrerer Patente.

kleine Schwankungen von Temperatur und Vorstufenfluss, was die Verarbeitung unterschiedlicher Materialien in einem kontinuierlichen Prozess möglich macht (Abbildung 3).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 3.** Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme (Querschnitt) eines  $\text{Zr}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{-Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ -Nanolaminats.

### 3. Vorstufenverbindungen

Als Vorstufen für die ALD kommen Gase, flüchtige Flüssigkeiten und Feststoffe infrage. Der Dampfdruck sollte genügend hoch sein, um einen effektiven Stofftransport zu gewährleisten; feste und einige flüssige Vorstufen müssen zur Verarbeitung erhitzt werden. Wegen des selbstkontrollierenden Wachstums ist die Bedingung einer konstanten Verdampfungsgeschwindigkeit weniger strikt als bei der CVD, was den Einsatz fester Vorstufen vereinfacht. Die anspruchsvolle Aufgabe einer gepulsten Zuführung der bei hohen Temperaturen verdampften Vorstufen wird durch Zumischung von Inertgas gelöst.<sup>[5,7]</sup> Da eine Zersetzung den selbstkontrollierenden Wachstumsmechanismus und die damit verbundenen Vorteile zunichte machen würde, müssen die Vorstufen bei der Wachstumstemperatur thermisch stabil sein. Bei einigen Anwendungen, z. B. für Schutzbeschichtungen, können thermisch leicht instabile Vorstufen vertretbar sein, wenn ihre Zersetzung langsam ist (gegenüber der Pulssequenz) und nur geringfügig zum Gesamtwachstumsprozess beiträgt. Die Vorstufen müssen an den aktiven Oberflächenstellen, z. B. an Hydroxygruppen auf Oxid-Oberflächen, adsorbieren oder reagieren (Abbildung 1). Der Adsorptionstyp, molekular oder dissoziativ, und die Reaktionsmechanismen wurden kürzlich in situ mit Quarzkristall-Mikrowaagen und durch massenspektrometrische Messungen untersucht. Bei unterschiedlichen Vorstufen fanden sich unterschiedliche Mechanismen.<sup>[5]</sup>

Typische Metall-Vorstufen in der ALD sind Halogene (insbesondere Chloride), Alkylverbindungen und Alkoxide. Unlängst sind auch metallorganische Verbindungen wie Cyclopentadienylkomplexe sowie Alkyl- oder Silylamide in den Blickpunkt gerückt.<sup>[6]</sup> Als Nichtmetall-Vorstufen dienen

Wasser, Wasserstoffperoxid und Ozon für Sauerstoff, Hydride für Chalkogene, Ammoniak, Hydrazin und Amine für Stickstoff und Hydride für Elemente der Gruppe V.<sup>[5]</sup>

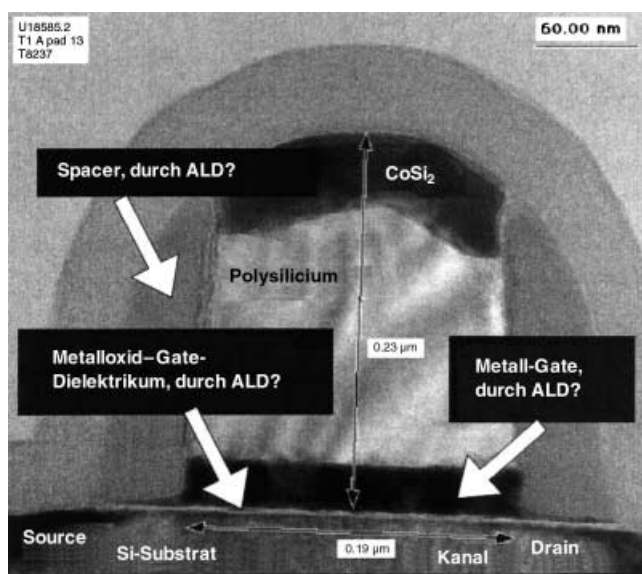
## 4. Atomlagenabscheidung in der Mikroelektronik

In der Mikroelektronik wird die ALD als ein potenzielles Verfahren zur Abscheidung von High-k-Gate-Oxiden, High-k-Dielektrika für Speicherkondensatoren, Ferroelektrika sowie Metallen und Nitriden für Elektroden und elektrische Schaltungen gehandelt. Bei High-k-Gate-Oxiden, für die eine steuerbare Abscheidung ultradünner Schichten essenziell ist, gelangt ALD wahrscheinlich nur in Verbindung mit 45-nm-Technologie zu einer breiteren Anwendung.<sup>[8]</sup> Metallisierungen erfordern einheitliche Schichten, und gegenwärtig wird erwartet, dass ALD in der Massenproduktion am 65-nm-Node genutzt wird. Noch höhere Konformitätsanforderungen gelten für dynamische Arbeitsspeicher (DRAMs), und ALD ist die einzige Methode, die für Strukturgrößen unter 100 nm einsetzbar ist.<sup>[8]</sup>

### 4.1. Gate-Oxide

Die Abscheidung der High-k-Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  war die in den vergangenen Jahren am intensivsten untersuchte Anwendung von ALD. Hintergrund dieser Arbeiten sind die bei Dimensionen unterhalb 1 nm auftretenden schädigend hohen Tunnelströme in den gegenwärtig verwendeten Gate-Dielektrika von Metalloxid-Feldeffekttransistoren (MOSFETs) auf  $\text{SiO}_2$ -Basis.<sup>[9]</sup> Bei Verwendung eines High-k-Materials kann das Gate-Dielektrikum physikalisch dicker ausgelegt werden, um die erforderliche Kapazitätsdichte zu erhalten, wodurch ein geringerer Tunnelstrom auftritt. Ein geeignetes Maß für die Kapazitätsdichte ist die Oxid-Äquivalenzdicke ( $\text{EOT} = d_{\text{high-k}} k_{\text{SiO}_2} / k_{\text{high-k}} = 3.9(d_{\text{high-k}}) / k_{\text{high-k}}$ ). Bei künftigen Bauelementen mit High-k-Dielektrika sollte dieser Wert 1.0 nm oder weniger betragen. Problematisch ist, dass Silicium durch diese High-k-Materialien leicht oxidiert wird, sodass sich eine dünne Grenzschicht von  $\text{SiO}_2$  oder einer Mischung von  $\text{SiO}_2$  und dem High-k-Oxid bildet, die zur Gesamt-EOT beiträgt. Andererseits wird die Si- $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche allgemein als die idealste Halbleiter-Isolator-Grenzfläche angesehen. Um daher eine EOT unter 1 nm bei guter elektrischer Charakteristik zu erhalten, sollte vorzugsweise eine sehr dünne, ein bis zwei Monoschichten dicke  $\text{SiO}_2$ -Grenzschicht zwischen dem Silicium und dem High-k-Oxid verbleiben. Der gesteuerte Aufbau einer solchen  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist eine sehr anspruchsvolle Aufgabe (Abbildung 4).

Die Forschungen zur ALD von High-k-Gate-Oxiden konzentrieren sich auf drei Systeme:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HfCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ . Damit wurden im EOT-Bereich von 1–2 nm gute Ergebnisse erzielt,<sup>[9]</sup> allerdings ist die weitere Reduzierung der EOT schwierig und erfordert eine sorgfältige Vorbehandlung der Silicioberfläche. Trotz eines erheblichen Forschungsaufwandes wurden keine besseren Verfahren als die oben genannten gefunden. Niedrigste EOTs sollten mit Wasserstoff-terminiertem Siliciumsubstrat erhal-



**Abbildung 4.** TEM-Aufnahme (Querschnitt) eines MOSFET (Kanallänge 0.19 µm); hervorgehoben sind drei infrage kommende Anwendungen für ALD-Filme (Einzelheiten siehe Text).

ten werden, das frei von nativen Oxiden ist. Die Keimbildungseigenschaften, insbesondere von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$ , sind auf dieser Oberfläche jedoch ungünstig; es entstehen inhomogene Mikrostrukturen, sodass die direkte Abscheidung nicht praktikabel ist.<sup>[10]</sup> Weitere Arbeiten zur Optimierung der Grenzflächenzusammensetzung sind daher notwendig. Ein alternativer Ansatz zur ALD von Oxiden umfasst die Umsetzung von Metallalkoxiden als Sauerstoffquellen mit anderen Metallsalzen wie Chloriden.<sup>[11,12]</sup> Da die Sauerstoffatome in den Alkoxiden an die Metallzentren gebunden sind, wird das Silicium weniger stark als durch Wasser oxidiert, weshalb eine sehr glatte Grenzfläche entsteht. Allerdings bleibt bei diesen Verfahren ein höherer Restgehalt an Chlorid zurück (ca. 1 Atom-%) als bei konventionellen Metallchlorid-Wasser-Verfahren.

Der Fortschritt in den Anwendungen von High-k-Gate-Oxiden vollzieht sich etwas langsamer als noch vor einigen Jahren angenommen worden war, was im Wesentlichen an den Materialien und weniger an der technischen Implementierung der ALD-Methode liegt.<sup>[8]</sup> Durch den direkten Kontakt mit Silicium wird häufig die Elektronen- und Fehlstellenbeweglichkeit in der MOSFET-Kanalregion herabgesetzt, und durch die Wechselwirkung mit der Polysilicium-Top-Elektrode können Ladungen erzeugt werden, die die Schwellenspannung verändern.

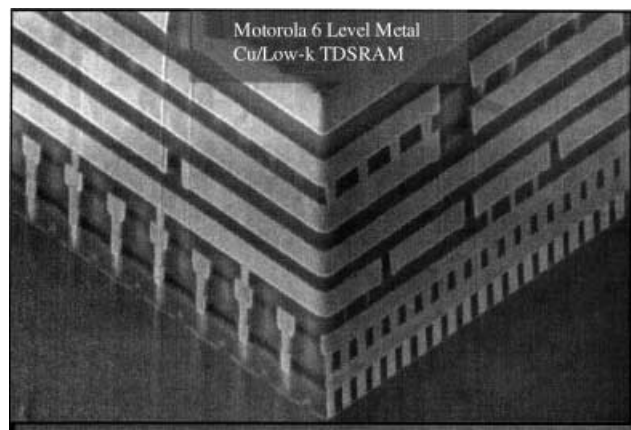
#### 4.2. DRAM-Kondensatoren

Die Entwicklung von Dielektrika für DRAM-Kondensatoren verläuft ähnlich wie die der Gate-Dielektrika:  $\text{SiO}_2$  hat bisher dominiert, wird aber in naher Zukunft wohl verdrängt werden. Künftige DRAM-Kondensatoren werden dreidimensional sein und erfordern somit ein hohes Maß an Konformität, wobei weiterhin Permittivitäten von über 200

verlangt werden. Die infrage kommenden Materialien unterscheiden sich daher von den Materialien, die für MOSFET-Gate-Dielektrika in Betracht gezogen werden. Das am ausführlichsten untersuchte Material ist  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ . Wegen der hohen Konformitätsanforderungen bei DRAM-Anwendungen erscheint die ALD als geeignete Methode, wenngleich ternäre und quaternäre Verbindungen bei der chemischen Abscheidung von dünnen Filmen gewöhnlich schwierig zu handhaben sind. Zur Herstellung von  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{BaTiO}_3$ -Materialien wurden Strontium- und Bariumcyclopentadienylverbindungen,  $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$  und Wasser als Vorstufen eingesetzt.<sup>[13]</sup> Für ausgeglühte  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten von mehr als 200 nm Dicke wurden Permittivitäten von 180 bzw. 165 gemessen, bei einer Schichtdicke von 50 nm sank die Permittivität auf 100.

#### 4.3. Übergangsmetallnitride

Übergangsmetallnitride wie TiN und TaN kommen als Metallisierungssperren und als Gate-Metalle infrage. Metallisierungssperren verhindern einerseits die Diffusion von Cu in die umgebenden Isolatoren und das Siliciumsubstrat und andererseits die Kontaminierung des Cu durch Diffusion von Atomen aus den Isolatoren (Abbildung 5). Metall-Gates



**Abbildung 5.** Querschnitt (mit fokussiertem Ionenstrahl) durch eine metallisierte Low-k-Kupferschaltung (sechs Schichten). Die ALD könnte hier zur Abscheidung dünner Metall- oder Metallnitrid-Sperrschichten (im Bild nicht aufgelöst), zur Absperrung der Kupferdrähte (helle Bereiche) oder zur Abscheidung von Impfschichten bei der Galvanisierung von Kupfer eingesetzt werden.

(Abbildung 4) werden benötigt, um den EOT erhöhenden Effekt der Sperrschichtkapazität in den gegenwärtig verwendeten Polysilicium-Gate-Elektroden zu eliminieren. Der am ausführlichsten untersuchte Nitrid-ALD-Prozess ist die Abscheidung von TiN ausgehend von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{NH}_3$ . Hiermit werden bei 400 °C Schichten mit geringem spezifischem Widerstand ( $< 200 \mu\Omega \text{ cm}$ ) und hervorragender Konformität erhalten (siehe Abbildung 2b).<sup>[14]</sup> Das Verfahren ist jedoch aufgrund der mäßigen Reaktivität des Ammoniaks, des Restgehaltes an Halogen und der niedrigen Abscheidungs-geschwindigkeit nicht optimal. Größter Nachteil ist die

Tatsache, dass das im Prozess als Nebenprodukt gebildete HCl Kupfer angreift.<sup>[14]</sup> Viele alternative Titan-Vorstufen wurden untersucht, eine ideale Lösung für das TiN-Verfahren konnte aber bisher nicht gefunden werden.

Neben der ALD von TiN-Materialien wurde auch die Erzeugung von TaN- und WN<sub>x</sub>-Schichten untersucht. Diese sind schwieriger herzustellen als TiN-Schichten, da sie eine stärkere Reduktion erfordern. Bei der Abscheidung von TaN lieferte ein Verfahren mit drei Vorstufen (TaCl<sub>5</sub>/Zn/NH<sub>3</sub>) und Zn als Reduktionsmittel die besten Ergebnisse.<sup>[15]</sup> Da die Verwendung von Zink in mikroelektronischen Anwendungen nicht akzeptiert ist, wurden – mit wechselndem Erfolg – alternative Reduktionsmittel wie Trimethylaluminium,<sup>[16]</sup> Dimethylhydrazin<sup>[17]</sup> und *tert*-Butylamin<sup>[18]</sup> untersucht.

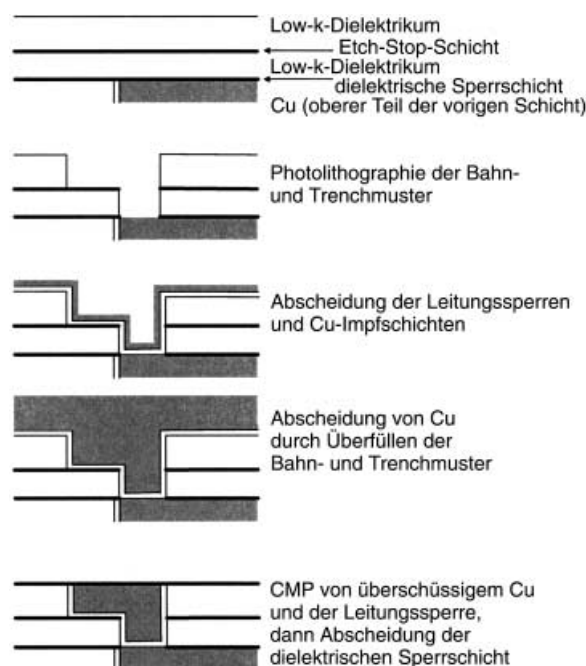
Neue Möglichkeiten für die ALD von TaN und anderen Übergangsmetallnitriden liefert die Plasma-Abscheidung. Mit dieser Methode wurde TaN ausgehend von *tert*-Butylimidotris(diethylamido)antal, [(Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Ta=NBu] und Wasserstoffradikalen als Vorstufen abgeschieden.<sup>[19]</sup> Der Prozess läuft bei niedrigen Temperaturen (260 °C) und mit guten Wachstumsgeschwindigkeiten ab (0,8 Å pro Zyklus), erfordert aber eine lange Einwirkungsdauer des Wasserstoffplasmas (30 s). In einem weiteren TaN-ALD-Plasmaverfahren wird TaCl<sub>5</sub> zusammen mit Wasserstoff- und Stickstoffplasma eingesetzt.<sup>[20]</sup> Durch Veränderung des Stickstoffpartialdrucks konnte das N/Ta-Verhältnis zwischen 0,3 und 1,4 geregelt werden, was darauf hindeutet, dass der Prozess nicht vollständig selbstkontrollierend ist. Die Filme wiesen einen geringen spezifischen Widerstand von 350 μΩ cm auf.

Ein alternatives Sperrschichtmaterial ist WN, das aus WF<sub>6</sub> und NH<sub>3</sub> bei 350 °C mit 0,42 Å pro Zyklus abgeschieden wurde.<sup>[14]</sup> In einer Hochvakuumkammer und bei längeren Einwirkzeiten führt das gleiche Verfahren zu einer erheblich höheren Abscheidungs geschwindigkeit von 2,55 Å pro Zyklus.<sup>[21]</sup> Auch bei diesem Verfahren ist ein gewisser Kupferfraß zu beobachten.<sup>[14]</sup> Kürzlich wurde über ein neues Verfahren berichtet, das von WF<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> und B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zur Abscheidung von WC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (Atom-%: W 57, C 30, N 13) ausgeht.<sup>[22]</sup> An 7-nm-Filmen dieses Materials wurde ein spezifischer Widerstand von 600–900 μΩ cm gemessen. Anders als bei TiN und WN<sub>x</sub> treten bei WC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Sperrschichten weder Cu-Fehler in doppelt damaszierten Kupfermetallisierungen (Abbildung 6) noch passivierendes Blistering auf, weshalb es das derzeit beste ALD-Sperrschichtmaterial ist.

#### 4.4. Metallfilme

Die ALD von Metallen ist für eine Reihe von Anwendungen von Interesse; dazu gehören 1) die Fertigung von Cu-Schaltungen und W-Plugs (oder von Cu-Impfschichten zur Cu-Elektroabscheidung und W-Impfschichten für W-CVD); 2) ALD von Ti und Ta zur Fertigung von Sperrmaterialien für Cu-Schaltungen; 3) ALD von Edelmetallen für ferroelektrische RAMs (FRAMs) und DRAM-Kondensatorelektroden; 4) ALD von Metallen mit hohen und niedrigen Austrittsarbeiten für Dual-Gate-MOSFETs.

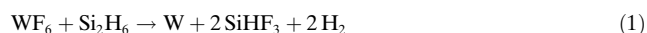
Die Verarbeitung von Metallen mit ALD-Techniken hat sich bisher als schwierig dargestellt, und die meisten Ver-



**Abbildung 6.** Prinzip der Fertigung doppelt damaszierter Kupferschaltungen. CMP = Chemisch-mechanisches Polieren.

suche, bewährte Metall-CVD-Prozesse auf ALD-Prozesse zu übertragen, verliefen erfolglos. Als Ursache wird angenommen, dass kein geeigneter Mechanismus zur Verfügung steht, durch den Metall-Vorstufen an Metalloberflächen adsorbieren, die keine reaktiven Zentren aufweisen (wie etwa Hydroxygruppen bei den Oxid-Prozessen). Ein weiterer Grund ist vermutlich die geringe Reaktivität des üblicherweise verwendeten Reduktionsmittels Wasserstoff.

George et al.<sup>[23]</sup> konnten zeigen, dass Wolfram ausgehend von WF<sub>6</sub> und Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> abgeschieden werden kann. Aufgrund mechanistischer Studien schlugen sie die Reaktion (1) als



Gesamtprozess vor. Amorphe Silicium- und Fluor-freie Filme wurden mit einer Geschwindigkeit von 2,5 Å pro Zyklus abgeschieden. Aus den metallorganischen Vorstufen [Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] sowie Sauerstoff wurden Edelmetallfilme aus Ru und Pt erhalten.<sup>[24]</sup> Ein Schlüsselaspekt des Wachstumsmechanismus besteht darin, dass Sauerstoffatome nach dem Sauerstoffimpuls und der folgenden Spülsequenz auf den Ru- und Pt-Oberflächen adsorbiert bleiben. Wenn die metallorganischen Vorstufen auf die Oberfläche gelangen, oxidieren die Sauerstoffatome einen Teil der Kohlenwasserstoffliganden zu Kohlenstoffoxiden und Wasser. Der nächste Sauerstoffimpuls oxidiert die verbleibenden Liganden und Kohlenwasserstoff-Fragmente und stellt außerdem die Schicht aus adsorbierten Sauerstoffatomen wieder her. Mit dieser ALD-Methode wurden reine Filme mit spezifischen Widerständen von 10–20 μΩ cm erhalten. Das Verfahren dürfte auf alle Edelmetalle anwendbar sein, die die Dissoziation von molekularem Sauerstoff katalysieren.

Der Einsatz von Radikalen erschließt zusätzlich zu den thermisch aktivierten Verfahren neue Möglichkeiten für die ALD von Metallen. Titan und Tantal z.B. sind derart elektropositiv, dass ihre thermische Abscheidung bei vernünftigen Temperaturen anscheinend unmöglich ist. In Gegenwart hochreaktiver Wasserstoffradikale (erzeugt durch Remote-Plasmaentladung) konnten diese Metalle dagegen aus den entsprechenden Chloriden abgeschieden werden.<sup>[25]</sup> Die Metallfilme wurden bei guten Abscheidungsgeschwindigkeiten mit akzeptablen spezifischen Widerständen und Bedeckungsgraden pro Stufe erhalten. Ihr Sperrverhalten bei der Separierung von Kupfer und Silicium übertraf das von gesputtertem Tantal ähnlicher Dicke. Durch ein Wasserstoffplasma-ALD-Verfahren gelang sogar die Abscheidung von Aluminium ausgehend von Trimethylaluminium bei tiefen Temperaturen mit einer guten Abscheidungsgeschwindigkeit (1.5 Å pro Zyklus).<sup>[26]</sup> Die Herstellung von Nickelfilmen gelang durch indirekte Abscheidung; hierzu wurde zuerst das Oxid erzeugt und anschließend mit Wasserstoff<sup>[27]</sup> oder Wasserstoffradikalen<sup>[28]</sup> reduziert.

Trotz einiger vielversprechender Ansätze<sup>[29]</sup> gestaltet sich die ALD von Kupfer nach wie vor problematisch. Kürzlich vorgestellt wurde die indirekte Erzeugung von Kupferimpfschichten durch Abscheidung einer Kupferoxidschicht ausgehend von  $[\text{Cu}(\text{thd})_2]$  (thd = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat) und  $\text{O}_3$  und Reduktion von  $\text{CuO}$  mit Alkoholen, Aldehyden oder Carbonsäuren zu metallischem Kupfer.<sup>[30]</sup> Ebenso wurde gezeigt, dass Kupferschichten ausgehend von  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (acac = Acetylacetonat) und Einwirkung von Wasserstoffradikalen aus einer vorgeschalteten Mikrowellen-Plasmaentladung erzeugt werden können.<sup>[31]</sup> Die auf Glas abgeschiedenen Filme waren jedoch relativ rau und hatten bei einer Dicke von 30 nm spezifische Widerstände von 14  $\mu\Omega \text{ cm}$ .

## 5. Aktuelle Entwicklungen

Das wachsende Interesse an der ALD-Technik führte in jüngster Zeit zu einigen erfolversprechenden Neuerungen. Die Ergebnisse machen deutlich, dass das Funktionieren eines ALD-Prozesses entscheidend von der „richtigen Chemie“ abhängt. Auf der Grundlage thermisch aktivierter Prozesse gelang die Entwicklung neuer ALD-Verfahren und neuer ALD-Materialien. Ein jüngeres Beispiel stammt von Gordon et al., die über die außerordentlich schnelle Abscheidung (12 nm pro Zyklus) von  $\text{SiO}_2$  zusammen mit geringen Anteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus Trimethylaluminium-aktiviertem  $\text{Tris}(\text{tert-butoxy})\text{silanol}$  berichteten.<sup>[32]</sup> Bei einer niedrigen Prozesstemperatur von 250 °C wurden tiefe Löcher in einem Silicium-Wafer (Aspektverhältnis 70:1) mit hoher Konformität beschichtet. Der vorgeschlagene Filmwachstumsmechanismus beruht auf einer Polymerisationsreaktion, wobei im entscheidenden Schritt Silanolmoleküle in Al-O-Bindungen inserieren. Durch Umlagerung von *tert*-Butoxygruppen unter Eliminierung von Isobuten und *tert*-Butanol können die Ketten vernetzen. Für Gate-Dielektrika ist die Abscheidungsgeschwindigkeit zwar zu hoch, mögliche Anwendungen finden sich jedoch für die ALD von

$\text{SiO}_2$  in Spacern (Abbildung 4) und Trench-Isolatoren zwischen Transistoren, für optische Mehrschichtfilter, planare Lichtleiter, Schutzschichten und mikroelektromechanische Systeme (MEMS).

Ein weiteres interessantes Beispiel ist die Abscheidung von Wolframfilmen aus Wolframfluorid und Disilan.<sup>[23]</sup> Auch die durch thermisch aktivierte Verfahren oft schwierige Präparation unedler Metalle gelingt mit einer geeigneten Kombination von Vorstufen. Die Verwendung von Metallalkoxiden als Sauerstoffquellen bei der Fertigung von High-k-Gate-Oxiden demonstriert die Bedeutung der Chemie bei ALD-Verfahren.<sup>[11]</sup>

Neue Möglichkeiten ergeben sich durch die Verwendung einer dritten Komponente in einem ALD-Zyklus zur Abscheidung binärer Verbindungen. Der Einsatz von Basen als Katalysatoren in der Reaktion  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$  oder die Anwendung von Reduktionsimpulsen bei der Präparation von Nitridfilmen sind Beispiele hierfür.<sup>[15,33]</sup> Mit der dritten Komponente kann ein neues chemisches Element in den Film integriert werden; ein Beispiel ist  $\text{WC}_x\text{N}_y$ , das verbesserte Sperreigenschaften aufweist.

Höchste Anforderungen an einen ALD-Prozess stellt die zur Herstellung ferroelektrischer Oxide notwendige Abscheidung von ternären und quaternären Verbindungen: Erstens enthalten ferroelektrische Oxide mehrere Kationen, zweitens muss deren stöchiometrisches Verhältnis exakt eingestellt werden. Für die binären Oxide einiger dieser Kationen, z. B. für Blei-, Bismut- und zu einem gewissen Grade für Strontiumoxide, ist kein brauchbares ALD-Verfahren verfügbar. Eine Möglichkeit, das stöchiometrische Verhältnis der Kationen zu steuern, ist die Verwendung von Dimetallkomplexen als Vorstufen, in denen die Kationen im gleichen Verhältnis wie im gewünschten Film vorliegen. Zum Beispiel wurde  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  aus  $[\text{SrTa}_2(\text{OEt})_{10}(\text{dmae})_2]$  (dmae = *N,N*-Dimethylaminoethoxid) in Gegenwart von Wasser<sup>[34]</sup> oder Sauerstoffplasma<sup>[35]</sup> als weiterer Vorstufe abgeschieden. Gegenwärtig untersucht man die Einführung von Bismut in diesen Film, mit dem Ziel, das ferroelektrische  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  zu erhalten. Ein erheblicher Forschungsaufwand ist noch erforderlich, um ein steuerbares ALD-Verfahren zur Präparation von Ferroelektrika zu entwickeln.

Die Methode der Radikalanreicherung führte zu neuen Perspektiven für die ALD von Materialien, die mit rein thermisch aktivierten Prozessen nicht zugänglich sind. Anschauliche Beispiele hierfür sind die erfolgreiche Abscheidung von Titan, Tantal und Aluminium. Neben neuen Materialien sind durch die Radikalanreicherung auch alternative Routen (bei niedrigeren Temperaturen) für bislang konventionell hergestellte Materialien zugänglich. Durch Anwendung der Radikalanreicherung kann außerdem die Vorstufenchemie relativ einfach gehalten werden. Ein offensichtlicher Nachteil der Radikalanreicherung ist das erforderliche komplexe Reaktordesign.

Substrate mit großer Oberfläche sind wegen ihrer immensen Bedeutung für die heterogene Katalyse Gegenstand von ALD-Studien.<sup>[36]</sup> Sehr gute Ergebnisse lieferte z. B. die Abscheidung auf porösen Siliciumträgern.<sup>[37]</sup> Wegen des langsamen Transports der Vorstufen ist das Verfahren auch insgesamt langsam, da aber keine praktikablen Alternativen

existieren, bleibt die ALD vorerst die Methode der Wahl für die Abscheidung auf porösen Materialien.

Die selektive ALD ist ein sehr attraktives, aber auch äußerst schwierig umzusetzendes Konzept. Die selektive Abscheidung von  $\text{ZrO}_2$  bei der Fertigung von  $\text{Cu/ZrO}_2/\text{Si}$ -Kondensatoren mithilfe selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) als Passivatoren wurde kürzlich beschrieben.<sup>[38]</sup> Die Musterbildung von Spin-Coating-Filmen aus Octadecyltetra-chlorsilan (OTS) gelang durch Mikrokontaktdrucken.

## 6. Grenzen der Atomlagenabscheidung

Die entscheidende Einschränkung der ALD ist ihre niedrige Prozessgeschwindigkeit. Gewöhnlich wird nur ein Teil einer Monoschicht in einem Zyklus abgeschieden, und typische Abscheidungsgeschwindigkeiten betragen  $100\text{--}300\text{ nm h}^{-1}$ . Daher ist es wenig praktikabel, mikrometerdicke Filme durch ALD aufzuziehen. Das langsame Wachstum kann durch die mögliche Verarbeitung großer Substratchargen in einem einzigen Verfahrensschritt kompensiert werden, ein Ansatz, der z.B. in der TFEL-Produktion angewendet wird. In der Mikroelektronik ist zwar die Einzelverarbeitung von Wafern bevorzugt, da aber die Entwicklung bei integrierten Schaltungen hin zu immer dünneren Filmen geht, dürfte die niedrige Geschwindigkeit von ALD-Verfahren künftig kaum ins Gewicht fallen.

Trotz der breiten Auswahl an mittlerweile verfügbaren ALD-Schichtmaterialien,<sup>[5]</sup> können viele technisch wichtige Materialien (Si, Ge,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mehrere gemischte Oxide, bestimmte Metalle) gegenwärtig nicht mit ALD-Verfahren kosteneffektiv abgeschieden werden. Nur wenige Arbeitsgruppen widmen sich der Suche nach neuen ALD-Vorstufen und ALD-Verfahren, weshalb sich die Fortschritte im Rahmen halten.

Die ALD ist ein chemischer Prozess, und somit muss immer damit gerechnet werden, dass Reste der Vorstufe im Produkt zurückbleiben. Der Verunreinigungsgrad der Schichten hängt von der Vollständigkeit der Reaktionen ab. Bei typischen Oxid-Verfahren, in denen Metallhalogenide oder Alkylverbindungen zusammen mit Wasser als Vorstufen eingesetzt werden, finden sich Verunreinigungen in der Größenordnung von  $0.1\text{--}1\text{ Atom-\%}$ . Eine weitere Quelle für Verunreinigungen ist das Trägergas, was z.B. bei sauerstoffempfindlichen  $\text{AlN}$ -Schichten eine Rolle spielt. Weitaus reinere Umgebungsbedingungen herrschen bei Methoden der physikalischen Dampfabcheidung (PVD), die unter Vakuumbedingungen betrieben werden und ohne Vorstufenverbindungen mit unerwünschten Elementen auskommen.

Wegen ihres einzigartigen Verunreinigungsprofils können sich ALD-Materialien in ihren Eigenschaften von PVD-Materialien unterscheiden. Dies wird insbesondere bei Filmen aus Übergangsmetallnitriden deutlich, wo geringe Änderungen der Zusammensetzung die elektrischen Eigenschaften merklich beeinflussen.<sup>[8]</sup> Auch hinsichtlich Mikrostruktur und Morphologie können sich ALD- von PVD-Filmen unterscheiden, weshalb ALD-Materialien vor Gebrauch sorgfältig untersucht werden müssen. Ein wichtiger Teil der Forschungsarbeiten befasst sich daher mit den

Verfahrensschritten *nach* der Abscheidung, insbesondere dem Tempern unter variabler Atmosphäre, die günstige, aber auch ungünstige Auswirkungen auf Reinheit und Mikrostruktur haben können.

## 7. Perspektiven

Trotz der Erfolge der letzten Jahre verbleiben noch zahlreiche Aufgaben für die zukünftige Entwicklung der ALD für mikroelektronische Anwendungen. Die Grundlagenforschung zur Chemie der Vorstufenmaterialien und zum Abscheidungsprozess wird weiter eine bedeutende Rolle spielen, insbesondere was die Anwendung von ALD für neue Materialien und Bauelemente betrifft, z.B. ferroelektrische Oxide für Permanentspeicher. Ein bleibendes Thema ist die Einbindung der ALD-Verfahren und -Materialien in den Verfahrensablauf – ein Punkt, der auf einer möglichst frühen Stufe der Prozessentwicklung berücksichtigt werden sollte.

Durch den beträchtlichen Forschungsaufwand, der in die Anwendung der ALD für die Mikroelektronik investiert wurde, hat diese Technik inzwischen eine gewisse Popularität erlangt, und gleichzeitig ist auch das Interesse an alternativen Einsatzgebieten gestiegen. Infrage kommende Anwendungen betreffen Isolatorschichten in magnetischen Schreib-Lese-Köpfen, mikroelektromechanische Systeme und eine Reihe von anspruchsvollen Anwendungen in der Optik und der Schutzschichttechnik.

*Wir danken Dr. David Gilmer (Motorola, Austin) für die Abbildungen 4 und 5. Der Academy of Finland und der Finnish Technology Development Agency (TEKES) danken wir für finanzielle Förderung.*

Eingegangen am 1. April 2003 [M1652]

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] T. Suntola, J. Antson, U.S. Patent 4,058,430, **1977**.
- [2] M. Leskelä, W.-M. Li, M. Ritala, *Semicond. Semimetals* **1999**, *64*, 413–487.
- [3] <http://www.planar.com>.
- [4] *Atomic Layer Epitaxy* (Hrsg.: T. Suntola, M. Simpson), Blackie, Glasgow, **1990**, S. 182.
- [5] M. Ritala, M. Leskelä in *Handbook of Thin Film Materials*, Bd. 1 (Hrsg.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, **2001**, S. 103–156.
- [6] M. Leskelä, M. Ritala, *J. Phys. IV* **1999**, *9*(8), 837–852; M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138–146.
- [7] T. Suntola, *Mater. Sci. Rep.* **1989**, *4*, 261–312.
- [8] A. Hand, *Semicond. Int.* **2003**, *26*(May), 46–51.
- [9] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5243–5275.
- [10] E. P. Gusev, E. Cartier, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, *Microelectron. Eng.* **2001**, *59*, 341–349; M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 436–438.
- [11] M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. I. Räisänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, *Science* **2000**, *288*, 319–321.
- [12] A. Rahtu, M. Ritala, *Langmuir* **2002**, *18*, 10046–10048.



- [13] M. Vehkamäki, T. Hatanpää, T. Hänninen, M. Ritala, M. Leskelä, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 504–506; M. Vehkamäki, T. Hänninen, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara, E. Rauhala, J. Keinonen, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 75–80.
- [14] K.-E. Elers, V. Saanila, P. J. Soininen, W.-M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanaja, W. A. Besling, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, 8, 149–153.
- [15] M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihelä, K. Kukli, M. Leskelä, J. Jokinen, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1712–1718.
- [16] P. Alén, M. Juppo, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, G566–G571; M. Juppo, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 211–217.
- [17] M. Juppo, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3377–3381.
- [18] M. Juppo, P. Alén, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5, C4–C6; P. Alén, M. Juppo, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä, *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 107–114.
- [19] J.-S. Park, H.-S. Park, S.-W. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, C28–C30.
- [20] H. Kim, A. J. Kellock, S. M. Rossnagel, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 7080–7085.
- [21] J. W. Klaus, S. J. Ferro, S. M. George, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1175–1181.
- [22] S. Smith, W.-M. Li, K.-E. Elers, K. Pfeiffer, *Microelectron. Eng.* **2002**, 64, 247–253.
- [23] J. W. Klaus, S. J. Ferro, S. M. George, *Thin Solid Films* **2000**, 360, 145–153.
- [24] T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, 9, 45–49; T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1924–1928.
- [25] S. M. Rossnagel, A. Sherman, F. Turner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, 18, 2016–2020; H. Kim, C. Cabral, Jr., C. Lavoie, S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, 20, 1321–1326.
- [26] J. Lee, S.-W. Kang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5, C91–C93.
- [27] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 157, 151–158.
- [28] J. Chae, H.-S. Park, S. Kang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5, C64–C66.
- [29] P. Mårtensson, J.-O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2926–2931.
- [30] J. Kostamo, V. Saanila, M. Tuominen, S. Haukka, K.-E. Elers, M. Soininen, W.-M. Li, M. Leinikka, S. Kaipio, H. Huotari, *AVS Topical Conference on Atomic Layer Deposition—ALD2002* (August 2002, Seoul), Abstracts S. 21.
- [31] A. Niskanen, M. Ritala, M. Leskelä, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] D. Hausmann, J. Becker, S. Wang, R. G. Gordon, *Science* **2002**, 298, 402–406.
- [33] J. W. Klaus, O. Sneh, S. M. George, *Science* **1997**, 278, 1934–1936.
- [34] M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, A. C. Jones, H. O. Davies, E. Rauhala, T. Sajavaara, J. Keinonen, *J. Electrochem. Soc.*, eingereicht.
- [35] W.-J. Lee, I.-K. You, S.-O. Ryu, B.-G. Yu, K.-I. Cho, S.-G. Yoon, C.-S. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2001**, 40, 6941–6944.
- [36] S. Haukka, E.-L. Lakomaa, T. Suntola, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 120, 715–750.
- [37] C. Ducso, N. Q. Khanh, Z. Hovarth, I. Barsony, M. Utriainen, S. Lehto, M. Nieminen, L. Niinistö, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 683–687.
- [38] D. Jeong, J. Park, N. Park, H.-J. Yang, J.-G. Lee, H. Shin, M.-M. Sung, J. Kim, *AVS 4th International Conference on Microelectronics and Interfaces* (März 2003, Santa Clara), Abstracts S. 225.