



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 007 588 A1** 2008.08.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 007 588.4**
 (22) Anmeldetag: **31.01.2008**
 (43) Offenlegungstag: **21.08.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 21/56** (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01)

(66) Innere Priorität:
10 2007 008 583.6 14.02.2007

(71) Anmelder:
Sentech Instruments GmbH, 12489 Berlin, DE

(74) Vertreter:
Anwaltskanzlei Gulde Hengelhaupt Ziebig & Schneider, 10179 Berlin

(72) Erfinder:
Wandel, Klaus, Prof. Dr., 13187 Berlin, DE; Arens, Michael, Dr., 12103 Berlin, DE; Besch, Wilfried, Dr., 17493 Greifswald, DE; Boeffel, Christine, Dr., 14163 Berlin, DE; Foest, Rüdiger, Dr., 17498 Neuenkirchen, DE; Ohl, Andreas, Dr., 17440 Hohendorf, DE; Steffen, Hartmut, Dr., 17493 Greifswald, DE; Wolf, Rainer, 12555 Berlin, DE

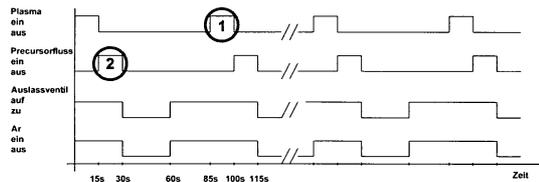
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einem mikrostrukturierten Bauelement und nach dem Verfahren erhaltene Bauelemente mit einer Barrierschicht**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einem mikrostrukturierten Bauelement. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einem mikrostrukturierten Bauelement zeichnet sich dadurch aus, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (i) Bereitstellen des Bauelements in einem Plasmareaktor, der zusätzlich eine Dampfdosiervorrichtung und eine für schnelle Gaswechsel ausgestattete Gaszufuhr besitzt;
- (ii) Plasmabehandlung des Bauelements im zu beschichtenden Bereich mit einem aus einem inerten Trägergas erzeugten Plasma und dabei Aktivierung des zu beschichtenden Bereichs;
- (iii) nach Beendigung der Plasmabehandlung gemäß Schritt (ii) Zusatz eines dampf- oder gasförmigen organischen Precursors zum Trägergas mittels der Dampfdosiervorrichtung, wobei sich der Precursor im aktivierten Bereich unter Ausbildung einer organischen Schicht abscheidet;
- (iv) nach Beendigung der Zuführung des Precursors gemäß Schritt (iii) Gaswechsel hin zum inerten Trägergas ohne Zusatz des Precursors und
- (v) n-faches Wiederholen der Schritte (ii) bis (iv) zur Erzeugung der Barrierschicht, wobei n = 2 bis 1000 ist.



Beschreibung

sind.

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einem mikrostrukturierten Bauelement. Weiterhin betrifft die Erfindung nach dem Verfahren erhaltene Bauelemente mit einer Barrierschicht.

Stand der Technik und technologischer Hintergrund

[0002] Die Abscheidung anorganischer und organischer Barrierschichten zum Schutz von Bauelementen für die Mikroelektronik, insbesondere elektronischen und optoelektronischen Bauelementen auf der Grundlage von Polymeren, war bisher vor allem für planare Flächen durchaus erfolgreich. Insbesondere sollen Bauelemente, die gegenüber dem Sauerstoff- und Wasserdampfgehalt der Luft empfindlich sind oder die zur Abgaskontrolle in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden, durch entsprechende Barrierschichten geschützt werden.

[0003] Beim Schutz solcher Bauelemente spielt die plasmagestützte Abscheidung (PECVD) eine wichtige Rolle. So führte die Schichtabscheidung auf der Basis der Ausgangsgase Silan und Ammoniak (für Si_xN_y) bzw. Silan und O_2 oder N_2O (für SiO_x) aus einem induktiv gekoppelten Hochdichteplasma auch bei niedrigen Prozesstemperaturen zu qualitativ hochwertigen Schichten (R. Wolf et al., *Surface and Coatings Technology* 2001, 142–144, 786).

[0004] Einzelschichten enthalten jedoch immer Defekte, die sich bei weiterem Wachstum in der Schicht fortpflanzen. Die Permeations- oder Barriereigenschaften solcher Schichten können in begrenztem Maße durch eine größere Schichtdicke verbessert werden. Darüber hinaus gehende Verbesserungen sind durch die Abscheidung von Mehrfachschichten möglich (siehe zum Beispiel WO 2006 007313 A und US 2007 0049155 A1), bei denen das Defektwachstum durch eine in der Regel organisch polymere Zwischenschicht unterbrochen wird und in der nächsten Barrierschicht nicht an gleicher Stelle erfolgt. Es ist jedoch schwierig, in einer Reaktorkammer nacheinander hochwertige Barrierschichten (z. B. Si_xN_y) alternierend mit typischen polymeren Entkoppelschichten auf der Basis von in ihrer Elementzusammensetzung stark von den Barrierschichten abweichenden Polymeren (z. B. CF_x -Polymere) abzuscheiden. Die Reaktorbedingungen und die Plasmazusammensetzungen ändern sich während der Polymerabscheidung so, dass die Eigenschaften der Barrierschichten schlechter werden. Demzufolge müsste für die Abscheidung solcher Entkoppelschichten ein zweiter Plasmareaktor Verwendung finden. Das stellt eine erhebliche Steigerung des Aufwandes dar, der noch zunimmt, wenn der Wechsel zwischen den Reaktoren unter Luftausschluss erfolgen muss, weil z. B. die zu schützenden Bauelemente sauerstoffempfindlich

[0005] Ein besonderes Problem ist die Erzeugung von Barrierschichten an Strukturkanten (zum Beispiel beschrieben in US 6.664.137). Es reicht nicht aus, die Barrierschichten nur auf den Stirnseiten der empfindlichen Bauelemente (mikrostrukturierten Bauelemente) aufzubringen, weil dann die Erosion durch Diffusion von den Seiten aus erfolgt. Üblicherweise verwendete Plasmabeschichtungsverfahren erzeugen jedoch Schichten, deren Dicke und deren Eigenschaften auf horizontal und vertikal orientierten Flächen voneinander abweichen. Im Extremfall wird auf den vertikalen Flächen überhaupt keine Schicht abgeschieden, besonders wenn sich zwei vertikale Flächen in geringem Abstand gegenüberstehen. Hier spielt die Spaltgängigkeit des Verfahrens eine entscheidende Rolle.

[0006] Die Atomic Layer Deposition (ALD) ist ein Verfahren, das solche Ansprüche erfüllt (als ALE beschrieben in DE 195 81 483 T5; M. Leskela, M. Ritala: *Thin Solid Films* 409 (2002) 138; K. E. Elers, et al., *Chemical Vapor Deposition* 12 (2006) 13; M. Kunz et al., US 2005 0147919). Die ALD ermöglicht – in gewissen Grenzen – eine Abscheidung in Strukturen von Bauelementen mit hohem Aspektverhältnis; es können weitgehend konstante Schichtdicken und weitgehend konstante Eigenschaften der Schichten (zum Beispiel elektrische Eigenschaften) realisiert werden. Das wird durch die Selbstlimitierung zweier alternierend erfolgreicher Prozessschritte erreicht. In einem ersten Prozessschritt werden metallorganische Precursoren eingesetzt, gefolgt von einem zweiten Prozessschritt unter Verwendung sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Verbindungen. So können zum Beispiel Al_2O_3 -Barrierschichten hergestellt werden (E. Langereis, et al. *Applied Physics Letters* 89 (2006)). Die Prozessschritte können auch plasmagestützt (plasmagestützte ALD: PALD oder PEALD) durchgeführt werden (P. F. Carcia et al.; *Applied Physics Letters* 89 (2006)). Bei den bisher bekannten ALD- oder PALD-Verfahren entstehen anorganisch vernetzte Barrierschichten.

[0007] ALD- oder PALD-Verfahren bieten sich somit für den Schutz von mikrostrukturierten Bauelementen mit hoher Spaltgängigkeit für Barrierschichten an. Die Eigenschaften und Dicke der Barrierschicht können durch eine geeignete Wahl der zwei Precursoren und durch die Prozesstemperatur beeinflusst werden. Das ALD- oder PALD-Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass damit keine organisch vernetzten Schichten und somit auch keine Schichtfolgen aus organisch und anorganisch vernetzten Schichten in der für eine ausreichende Barrierenwirkung erforderlichen Qualität in einem Reaktor erzeugt werden können. Ferner haben die bekannten ALD- oder PALD-Verfahren den Nachteil, dass die Schichteigenschaften weitgehend durch die chemische Reak-

tion der beiden Precursoren bestimmt sind und nur in geringem Umfang durch die Verfahrensparameter geändert werden können. Sie können daher auch nicht als effektives Verfahren für die Erzeugung von Barrierschichten eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Lösung

[0008] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können ein oder mehrere der genannten Nachteile des Standes der Technik überwunden werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einem mikrostrukturierten Bauelement zeichnet sich dadurch aus, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (i) Bereitstellen des Bauelements in einem Plasmareaktor, der zusätzlich eine Dampfdosiervorrichtung und eine für schnelle Gaswechsel ausgestattete Gaszufuhr besitzt;
- (ii) Plasmabehandlung des Bauelements im zu beschichtenden Bereich mit einem aus einem inerten Trägergas erzeugten Plasma und dabei Aktivierung des zu beschichtenden Bereichs;
- (iii) Nach Beendigung der Plasmabehandlung gemäß Schritt (ii), Zusatz eines dampf- oder gasförmigen organischen Precursors zum Trägergas mittels der Dampfdosiervorrichtung, wobei sich der Precursor im aktivierten Bereich unter Ausbildung einer organischen Schicht abscheidet;
- (iv) Nach Beendigung der Zuführung des Precursors gemäß Schritt (iii), Gaswechsel hin zum inerten Trägergas ohne Zusatz des Precursors; und
- (v) n-faches Wiederholen der Schritte (ii) bis (iv) zur Erzeugung der Barrierschicht, wobei $n = 2$ bis 1.000 ist.

[0009] Der Erfindung liegt unter anderem die Erkenntnis zu Grunde, dass auch in engen Strukturen von mikrostrukturierten Bauelementen eine Barrierschicht mit weitgehend konstanter Dicke und konstanten Eigenschaften abgeschieden werden kann, wenn eine alternierende Abfolge aus Plasmaaktivierung und Abscheidung eines organischen Precursors aus der Gasphase ohne gleichzeitige Plasmabehandlung erfolgt. Voraussetzung für die Beschichtung in engen Strukturen ist, dass die Schritte (ii) und (iii) selbstlimitierend sind. Dadurch kann die Dauer dieser Schritte so gewählt werden, dass alle Fläche der zu schützenden Struktur bis zur Sättigung aktiviert bzw. eine monomolekulare Schicht bis zur Sättigung abgeschieden ist. Mit anderen Worten, eine Dauer der Schritte (ii) und (iii) wird vorzugsweise so gewählt, dass für alle zu schützenden Flächen des Bauelements Sättigung erreicht wird. Die Abfolge umfasst wenigstens zwei Zyklen, d. h. die entstehende Barrierschicht setzt sich aus wenigstens zwei nacheinander abgeschiedenen Teilschichten zusammen.

[0010] Es wurde nun gefunden, dass ein selbstlimi-

tierender Prozess auch für organisch vernetzte Barrierschichten möglich ist. Für die angestrebte Spaltgängigkeit ist eine Voraussetzung, dass der Prozess selbstlimitierend verläuft. Selbstlimitierung bedeutet, dass das Schichtwachstum in einzelnen Teilschritten des Prozesses begrenzt ist, d. h. das Aufwachsen einer im Schritt (iii) erzeugten Teilschicht nur bis zu einer bestimmten maximalen Schichtdicke erfolgt, unabhängig davon, ob der Precursor weiterhin bereitgestellt wird. Selbstlimitierung im Sinn der Erfindung bedeutet darüber hinaus, dass in Schritt (ii) die Aktivierung über eine minimale Zeitdauer hinaus nicht zu einer weiteren Erhöhung der Schichtdicke führt. Mit anderen Worten, die hier gefundene Methode verwendet also eine Aktivierungsphase mit einem inerten, an sich nicht schichtbildenden Trägergasplasma und alternierend dazu die Anlagerung von Bestandteilen eines schichtbildenden Precursors in einer zweiten, plasmalosen Phase der Abscheidung.

[0011] Im Unterschied zum herkömmlichen ALD-Verfahren erfolgt die Anlagerung des Precursors auf einer plasmaaktivierten Unterlage. Ein weiterer, besonders vorteilhafter Unterschied ist, dass vom 2. Zyklus an ($n \geq 2$) im Schritt (ii) der Plasmabehandlung gleichzeitig mit der Aktivierung eine Vernetzung der zuvor angelagerten Precursormoleküle erfolgt. In Abhängigkeit von den Plasmaparametern werden die Precursormoleküle bei weitgehendem Strukturerehalt modifiziert und die zuvor abgeschiedenen Schichten untereinander vernetzt. Das bietet eine zusätzliche Möglichkeit zur Steuerung der Schichteigenschaften.

[0012] Vom bereits bekannten Plasmapfropfen (siehe zum Beispiel Siow, K. S. et al.; Plasma Proc. Polym. (2006) p. 392, oder US 20030129322) unterscheidet sich die gefundene Methode dadurch, dass der Plasmaprozess nicht nur einmalig auf das Substrat wirkt, sondern jede neu aufgebrachte Schicht dem Plasmaprozess ausgesetzt wird, wobei dieser nicht nur die Anbindung der nächsten Schicht, sondern wie sich zeigte auch einen plasmachemischen Umbau der aufgebrachten Schichten, vorzugsweise der zuletzt aufgebrachten, bewirkt.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem an sich bekannten Plasmareaktor durchgeführt, der zusätzlich mit einer Dampfdosiervorrichtung und einer für schnellen Gaswechsel ausgestatteten Gaszufuhr ausgestattet ist. Die Regelungen von Druck und Plasmaleistung sollten dem schnellen Gaswechsel entsprechen. Die Steuersoftware sollte Funktionen für die einfache Programmierung (Rezeptgenerierung) periodischer Abläufe beinhalten. Vorzugsweise weist der Plasmareaktor eine induktiv gekoppelte Plasmaquelle zur Erzeugung eines Hochdichteplasmas auf. Die induktiv gekoppelte Plasmaquelle (ICP) zur Erzeugung eines Hochdichteplasmas kann auf einem UHV-Plasmareaktor aus Edelstahl ange-

bracht sein. Die Plasmaquelle kann eine planare Dreifachspiralantenne benutzen, um die HF-Leistung durch eine dielektrische Aluminiumoxidscheibe in das Plasma einzukoppeln (siehe zum Beispiel DE 195 48 657). Für die Plasmaanregung kann ein HF-Generator bei einer Frequenz von 13.56 MHz und einer maximalen Leistung von 1000 W verwendet werden. Mit einer derartigen ICP-Quelle wird ein ebenes Plasma erzeugt, das sich durch gute räumliche Homogenität auszeichnet. In der Reaktorkammer befindet sich ein Probenstück, dessen Abstand zum Plasma variiert werden kann. Die zu beschichtenden Bauelemente sind deshalb sowohl im abklingenden als auch im aktiven Plasma behandelbar. Somit ist die Wirkung des Plasmas über die ortsabhängige Plasmazusammensetzung steuerbar. Eine HF-Leistung aus einem zweiten Generator kann an den Probenstück geliefert werden, um die Energie der aus dem Plasma auf die Probe treffenden Ionen zu steuern.

[0014] Im Schritt (ii) des Verfahrens erfolgt eine Plasmabehandlung des Bauelements im zu beschichtenden Bereich mit einem aus einem inerten Trägergas erzeugten Plasma. Hierdurch erfolgt eine Aktivierung des zu beschichtenden Bereichs für die nachfolgende Umsetzung mit dem Precursor. Die Plasmabehandlung im Schritt (ii) erfolgt vorzugsweise über eine Dauer im Bereich von 10 bis 40 s. Das Trägergas wird im Schritt (ii) vorzugsweise mit einem Fluss im Bereich von 20 bis 100 sccm zugeführt. Eine eingespeiste Plasmaleistung liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 W. Ein Gasdruck des Trägergases liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 Pa.

[0015] Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignete Bauelemente bestehen z. B. aus polymeren elektronischen Halbleitern.

[0016] Das Trägergas ist vorzugsweise Argon oder ein Gemisch auf Basis von Argon mit Stickstoff und/oder Wasserstoff.

[0017] Im Schritt (iii) des Verfahrens, also nach Beendigung der Plasmabehandlung aus Schritt (ii), wird ein dampf- oder gasförmiger organischer Precursor zum Trägergas mittels der Dampfdoziervorrichtung zugeetzt. Der Precursor scheidet sich im aktivierten Bereich unter Ausbildung einer organischen (Teil) Schicht ab.

[0018] Eine Dosierung der Precursoren kann über ein ringförmiges Gaseinlasssystem erfolgen, bei dem von einem zentralen Einspeisepunkt Strecken annähernd gleichem Strömungswiderstand zu allen Gasaustrittsöffnungen führen. So wird gewährleistet, dass große Austrittsöffnungen einen schnellen Gaswechsel ermöglichen, wobei aber die Gasflüsse aus den einzelnen Öffnungen nicht wie bei Verwendung ungleicher Strömungswiderstände voneinander ab-

weichen und zu einer nicht uniformen Abscheidung führen. Für die genaue Dosierung flüssiger Precursoren kann ein an sich bekannter Flüssigkeitsregler (Mass Flow Controller (MFC)) verwendet werden.

[0019] Der Precursor ist vorzugsweise eine stickstoffhaltige oder sauerstoffhaltige siliziumorganische Verbindung oder eine Kohlenwasserstoffverbindung. Die stickstoffhaltige siliziumorganische Verbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis(dimethylamino)dimethylsilan (BD-MADMS), Hexamethyldisilazan (HMDSN), Tetramethyldisilazan (TMDSN), Dimethylaminotrimethylsilan (DMATMS) Tris(dimethylamino)methylsilan (TD-MAMS) und Dimethylbis(2,2-dimethylhydrazyl)silan (DMBDMHS). Die sauerstoffhaltige siliziumorganische Verbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisiloxan(HMDSO), Tetraethoxysilane (TEOS) und Tetramethyldisiloxan (TMDSO). Die Kohlenwasserstoffverbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan und Ethin.

[0020] Die Zuführung des Precursors im Schritt (iii) erfolgt vorzugsweise über eine Dauer im Bereich von 1 bis 40 s. Das mit dem Precursor versetzte Trägergas wird im Schritt (iii) vorzugsweise mit einem Trägergasfluss im Bereich von 20 bis 100 sccm und einem Precursorgasfluss im Bereich von 0,3 bis 1,0 sccm zugeführt. Ein Gasdruck des mit dem Precursor versetzten Trägergases liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 Pa.

[0021] Im Schritt (iv) des Verfahrens, also nach Beendigung der Zuführung des Precursors im Schritt (iii), erfolgt ein Gaswechsel zurück zum inerten Trägergas ohne Zusatz des Precursors. Der Schritt (iv) kann sich in zwei Teilschritte gliedern, nämlich einem ersten Teilschritt der Evakuierung der Reaktorkammer unter Anlegen eines Vakuums und einem zweiten Teilschritt, in dem die Reaktorkammer mit einem Spülgas (üblicherweise dem Trägergas) gespült wird.

[0022] Die Schritte (ii) bis (iv) werden n-fach zur Erzeugung der Barrierschicht wiederholt (Schritt (v)). Eine Anzahl n der Zyklen wird auf $n = 2$ bis 1.000, insbesondere $n = 20$ bis 200 begrenzt.

[0023] Nach einer weiteren, bevorzugten Verfahrensvariante beinhaltet das Verfahren die folgenden zusätzlichen Schritte:

(vi) Nach Beendigung des Schritts (v), Zusatz des Precursors zum Trägergas mittels der Dampfdoziervorrichtung und Plasmabehandlung des Bauelements im zu beschichtenden Bereich, wobei sich der Precursor im zu beschichtenden Bereich unter Ausbildung einer organisch/anorganischen Mischschicht abscheidet;

(vii) m-faches Wiederholen der Schritte (ii) bis (vi) zur Erzeugung der Barrierschicht, wobei $m = 2$

bis 10 ist.

[0024] Nach dieser Verfahrensvariante folgt demnach dem Abscheiden einer ersten Mehrfachsicht gemäß den Schritten (ii) bis (v) ein Schritt (vi), bei dem derselbe Precursor jedoch bei eingeschaltetem Plasma abgeschieden wird. Die Bedingungen im Schritt (vi) entsprechen demnach den Bedingungen in einem herkömmlichen PECVD-Verfahren. Es entsteht eine dichte, teilweise anorganische Schicht. Auf diese Schicht wird eine zweite Mehrfachsicht gemäß den Schritten (ii) bis (v) aufgetragen. Schließlich wird eine weitere Schicht unter den Bedingungen des Schrittes (vi), also bei eingeschaltetem Plasma, aufgetragen. Eine Anzahl m der Zyklen aus Abscheiden der Mehrfachsichten gemäß den Schritten (ii) bis (v) und Plasmaabscheiden gemäß dem Schritt (vi) wird auf $m = 2$ bis 10, insbesondere $m = 2$ bis 5 begrenzt. Es entsteht die gewünschte Barrierschicht.

[0025] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Bauelemente, die eine nach dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Barrierschicht aufweisen. Derartige Barrierschichten sind bisher nicht im Stand der Technik beschrieben worden.

[0026] Das Verfahren wird nachstehend in Ausführungsbeispielen und an Hand der dazugehörigen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

[0027] [Fig. 1](#) Eine Illustration eines zeitlichen Ablaufs des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0028] [Fig. 2](#) Eine Wachstumsrate der Barrierschicht als Funktion der Precursorkonzentration.

[0029] [Fig. 3](#) Eine Wachstumsrate der Barrierschicht als Funktion der Plasmaaktivierungszeit.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0030] In den nachfolgenden Untersuchungen wurde eine induktiv gekoppelte Plasma-(ICP)-Quelle zur Erzeugung eines Hochdichteplasmas verwendet, die auf einem UHV-Plasmareaktor aus Edelstahl angebracht war. Über eine planare Dreifachspiralantenne wurde die HF-Leistung durch eine dielektrische Aluminiumoxidscheibe in das Plasma eingekoppelt. Für die Plasmaanregung wurde ein HF-Generator bei einer Frequenz von 13.56 MHz und einer maximalen Leistung von 1000 W betrieben. Mit dieser ICP-Quelle wurde ein ebenes Plasma erzeugt, das sich durch gute räumliche Homogenität auszeichnete.

[0031] Die Dosierung der flüssigen Precursoren mit für Gasphasenprozesse ausreichendem Dampfdruck erfolgte über ein ringförmiges Gaseinlasssystem, bei dem von einem zentralen Einspeisepunkt Strecken annähernd gleichem Strömungswiderstand zu allen

Gasaustrittsöffnungen führten. So wurde gewährleistet, dass große Austrittsöffnungen einen schnellen Gaswechsel ermöglichen, wobei aber die Gasflüsse aus den einzelnen Öffnungen nicht, wie bei Verwendung ungleicher Strömungswiderstände, voneinander abweichen und zu nicht uniformer Abscheidung führen. Für die genaue Dosierung des Precursor-dampfes wurde ein Flüssigkeits-Mass Flow Controller (MFC) verwendet.

[0032] in den Ausführungsbeispielen wurden Wafer aus Polyetheretherketon (PEEK) durch plasmaaktivierte Abscheidung unter Verwendung von Bis(dimethylamino)dimethylsilan (BDMADMS) sukzessive mit Monolagen beschichtet. Unter dem Einfluss der vernetzenden Plasmawirkung entstehen organische Polymerschichten.

[0033] Für den Prozess wurde der oben beschriebene Niederdruck-Plasmareaktor verwendet. Der PEEK-Wafer wurde in 18 cm Abstand zum Koppelfenster der induktiven Plasmaquelle und damit außerhalb des aktiven Plasmas im Vakuumgefäß angeordnet. In den Reaktor wurde Argon mit einem Fluss von 100 sccm eingelassen (sccm = Standardkubikzentimeter pro Minute). Der Gasdruck wurde auf 5 Pa und die eingespeiste Plasmaleistung auf 50 W eingestellt und geregelt. In nachfolgenden Teilschritt des Verfahrens (Schritt (ii)) wurde der Wafer mit einem Argonplasma für 15 s behandelt. Nach der Plasmaabschaltung wurden 0,3 sccm BDMADMS zu der Gasphase für 10 s hinzudosiert. Daran anschließend wurde der gesamte Gasfluss abgeschaltet und das Restgas für eine Dauer von 30 s abgepumpt. Nach einem Spülprozess mit Argon (30 s, 100 sccm, 5 Pa) wurde der Zyklus mit dem Einschalten des Plasmas neu begonnen. Das Plasma vernetzte und aktivierte nun die angelagerte Precursorschicht. Durch die Anzahl der durchlaufenen Zyklen wurde die Dicke der Gesamtschicht eingestellt. Mit 60 Zyklen wurden 24 nm Dicke erreicht.

[0034] Die zeitliche Abfolge des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Folgenden an [Fig. 1](#) näher erläutert. Der Prozess beginnt mit der Erzeugung eines Inertgasplasmas. Während dieser ersten Phase fließt kein schichtbildender Dampf (kein Precursor) durch den Reaktor. In dieser Phase wird die Oberfläche aktiviert. Im Beispiel dauert diese erste Phase 15 s (① in [Fig. 1](#)). Nach dem Abschalten des Plasmas wird in einer zweiten Phase für 15 s ein schichtbildender Precursordampf dem Trägergas zugesetzt (② in [Fig. 1](#)). Dieser reagiert mit der zuvor aktivierten Oberfläche. Im Schema der [Fig. 1](#) sind in der zweiten Phase die Zustände Plasma: <aus>, Precursorfluss: <ein>, Auslassventil: <auf> und Ar (Argon): <ein> realisiert. In einer dritten Phase läuft ein Ausräumprozess (Vakuum) mit den Zuständen Plasma: <aus>, Precursorfluss: <aus>, Auslassventil: <zu> und Ar: <aus>. Der Zyklus schließt mit einer vierten Phase,

einem Spülprozess, bei dem die Zustände Plasma: <aus>, Precursorfluss: <aus>, Auslassventil: <zu> und Ar: <aus> realisiert sind. Anschließend beginnt der Zyklus von neuem mit der ersten Phase.

[0035] Die Selbstlimitierung der beteiligten Prozesse von Aktivierung und Anlagerung wurde in ergänzenden Versuchen nachgewiesen.

[0036] Dazu wurden zunächst die obig beschriebenen Bedingungen für die Zeiten des Einlasses von BDMADMS zwischen 1 s und 40 s variiert. Auf jeweils neuen PEEK-Wafern wurden jeweils 60 Zyklen mit unterschiedlich langen Precursorfluss-Phasen (0 s, 1 s, 5 s, 10 s, 20 s bzw. 40 s) durchlaufen. Aus den erreichten Schichtdicken wurden die Wachstumsraten pro Zyklus bestimmt. [Fig. 2](#) zeigt eine Wachstumsrate (nm/Zyklus) als Funktion der BDMADMS-Dosis. Wie aus [Fig. 2](#) hervorgeht, wird schon nach 1 s Precursorfluss eine Wachstumsrate von ca. 0.4 nm/Zyklus erzielt. Diese Rate ändert sich mit längerer Precursorflusszeit nicht mehr – was die Selbstlimitierung der Anlagerung von BDMADMS nachweist. Eine vollständige Abdeckung der aktivierten Oberflächen mit einer gleichartigen Bedeckung ist anzunehmen.

[0037] In analoger Weise wurde in einer zweiten Versuchsserie die Dauer der Plasmaeinwirkung zwischen 0 s und 40 s bei konstanter Precursor-Flusszeit von 10 s variiert.

[0038] Das Ergebnis ist in [Fig. 3](#) dargestellt (Wachstumsrate (nm/Zyklus) in Abhängigkeit von der Plasmaaktivierungszeit) und zeigt, dass auch der Plasmaaktivierungsprozess selbstlimitiert ist.

[0039] Der Mechanismus der Selbstlimitierung selbst ist noch wenig aufgeklärt. Denkbar ist die Aktivierung durch metastabile Ar-Atome. Es kann angenommen werden, dass die Anlagerung beendet wird, wenn die Energie der aktivierten Oberfläche nicht mehr ausreicht, um Bindungen im Precusormolekül aufzubrechen. Die in kurzer Zeit beobachtete Selbstlimitierung des Aktivierungsprozesses ist noch überraschender und noch nicht verstanden, denn das aktivierende Plasma bewirkt zugleich eine chemische Veränderung der Schichten, vermutlich ohne dass dabei die Schichten wieder ganz oder teilweise entfernt werden können. Die Schichten werden moleküllagenweise aufgebracht. Deshalb kann das Verfahren im Unterschied zur PALD auch als plasmaaktivierte Abscheidung monomolekularer Monolagen (PAMM) bezeichnet werden.

[0040] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wurde die periodische plasmaaktivierte Abscheidung molekularer Monolagen mit einem gepulsten PECVD-Verfahren kombiniert. Zuerst wurde entsprechend der oben beschriebenen Verfahrensführung in 60 Zyklen eine organische Polymerschicht abge-

schieden. Daran anschließend wurde auf diese polymere Mehrfachsicht ohne Unterbrechung des Vakuums in demselben Plasmareaktor eine Schicht mittels PECVD-Verfahren aus BDMADMS abgeschieden. Dazu wurde ein Gasgemisch aus Argon (22 sccm), NH₃ (3 sccm) und BDMADMS (1 sccm) eingelassen. Der Gasdruck wurde auf 3,5 Pa und die eingesperte Plasmaleistung auf 550 W eingestellt und geregelt. Das Plasma wurde gepulst betrieben: 1 Sekunde eingeschaltet und 4 Sekunden ausgeschaltet. Die effektive Behandlungsdauer, bei der das Plasma eingeschaltet war, betrug insgesamt 3 min. Durch diesen Plasmaprozess entstand eine dichte, teilweise anorganische Schicht von 185 nm Dicke. Der beschriebene Gesamtvorgang wird einmal wiederholt. Auf die Weise entsteht ein Schichtstapel aus vier Schichten: alternierend zwei weiche polymere Mehrfachsichten und zwei harte, mittels PECVD abgeschiedene Schichten. Diese Barrierschicht besitzt eine im Vergleich zu einzelnen PECVD-Schicht von 2 × 185 nm Dicke verringerte Gaspermeation.

[0041] Für die Herstellung von Barrierschichten kann die PAMM-Methode demnach mit einer herkömmlichen Niedertemperatur-Plasmaabscheidung (PECVD) kombiniert werden. Zum Beispiel kann aus einem siliziumorganischen Precursor eine erste Schicht durch herkömmliche plasmainduzierte Abscheidung gebildet werden. Eine zweite Schicht wird gebildet, indem der derselbe Precursor wiederholt nur für eine gewisse Zeit (typischerweise für 1–100 s) in ein gleichartig oder anders zusammengesetztes Trägergasplasma gegeben wird (gepulstes Plasma). Eine dritte Schicht wird dann mit der beschriebenen PAMM-Methode gebildet. Dabei bilden sich Schichten mit verschiedenen Eigenschaften: Die erste Schicht hat im Wesentlichen gute Barriereigenschaften. Die zweite und dritte Schicht enthalten größere Konzentrationen vernetzter CH-Bindungen und können daher zur Blockierung der Defekte der ersten Schicht dienen. Die dritte Schicht unterscheidet sich von der zweiten Schicht durch eine andersartige Vernetzung und größere Spaltgängigkeit und kann daher gut in geringeren Schichtdicken und zur Beschichtung komplexer, nicht ebener, mikrostrukturierter Substrate Verwendung finden.

[0042] Das Verfahren hat den Vorteil, dass der Precursor nicht gewechselt werden muss. Daher ist die Änderung der Reaktorbedingungen zwischen den Abscheidephasen gering und es können nacheinander Schichten der erforderlichen Qualität abgeschieden werden.

[0043] Für die alternierende Prozessführung sollte ein schneller Gaswechsel gewährleistet werden. Das wird durch minimales Volumen der Reaktorkammer und durch die Verwendung von Precursordampf-Puffervolumina unmittelbar vor dem Reaktor-Einlassventil erreicht, wobei aber die Uniformität der Schicht-

ten durch das System für die Einspeisung der Precursoren gesichert werden muss.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2006007313 A [0004]
- US 20070049155 A1 [0004]
- US 6664137 [0005]
- DE 19581483 T5 [0006]
- US 20050147919 [0006]
- US 20030129322 [0012]
- DE 19548657 [0013]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- R. Wolf et al., Surface and Coatings Technology 2001, 142–144, 786 [0003]
- M. Leskela, M. Ritala: Thin Solid Films 409 (2002) 138 [0006]
- K. E. Elers, et al., Chemical Vapor Deposition 12 (2006) 13 [0006]
- E. Langereis, et al. Applied Physics Letters 89 (2006) [0006]
- P. F. Garcia et al.; Applied Physics Letters 89 (2006) [0006]
- Siow, K. S. et al.; Plasma Proc. Polym. (2006) p. 392 [0012]

Patentansprüche

Gruppe bestehend aus Methan, Ethan und Ethin.

1. Verfahren zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einem mikrostrukturierten Bauelement, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (i) Bereitstellen des Bauelements in einem Plasmareaktor, der zusätzlich eine Dampfdosier- und eine für schnelle Gaswechsel ausgestattete Gaszufuhr besitzt;
- (ii) Plasmabehandlung des Bauelements im zu beschichtenden Bereich mit einem aus einem inerten Trägergas erzeugten Plasma und dabei Aktivierung des zu beschichtenden Bereichs;
- (iii) Nach Beendigung der Plasmabehandlung gemäß Schritt (ii), Zusatz eines dampf- oder gasförmigen organischen Precursors zum Trägergas mittels der Dampfdosier- und Gaszufuhr, wobei sich der Precursor im aktivierten Bereich unter Ausbildung einer organischen Schicht abscheidet;
- (iv) Nach Beendigung der Zuführung des Precursors gemäß Schritt (iii), Gaswechsel hin zum inerten Trägergas ohne Zusatz des Precursors; und
- (v) n-faches Wiederholen der Schritte (ii) bis (iv) zur Erzeugung der Barrierschicht, wobei $n = 2$ bis 1.000 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Trägergas Argon oder ein Gemisch auf Basis von Argon mit Stickstoff und/oder Wasserstoff ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem bei dem der Precursor eine stickstoffhaltige siliziumorganische Verbindung ist.

4. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die stickstoffhaltige siliziumorganische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bis(dimethylamino)dimethylsilan (BDMADMS), Hexamethyldisilazan (HMDSN), Tetramethyldisilazan (TMDSN), Dimethylaminotrimethylsilan (DMATMS) Tris(dimethylamino)-methylsilan (TDMAMS) und Dimethylbis(2,2-dimethylhydrazyl)silan (DMBDMHS).

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem bei dem der Precursor eine sauerstoffhaltige siliziumorganische Verbindung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die sauerstoffhaltige siliziumorganische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO), Tetraethoxysilane (TEOS) und Tetramethyldisiloxan (TMDSO).

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem bei dem der Precursor eine Kohlenwasserstoffverbindung ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Kohlenwasserstoffverbindung ausgewählt ist aus der

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei dem die Plasmabehandlung im Schritt (ii) über eine Dauer im Bereich von ... bis ... s erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei dem die Zuführung des Precursors im Schritt (iii) über eine Dauer im Bereich von ... bis ... s erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Plasmareaktor eine induktiv gekoppelte Plasmaquelle zur Erzeugung eines Hochdichteplasmas aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei dem das Verfahren die folgenden zusätzlichen Schritte beinhaltet:

- (vi) Nach Beendigung des Schritts (v), Zusatz des Precursors zum Trägergas mittels der Dampfdosier- und Gaszufuhr, wobei sich der Precursor im zu beschichtenden Bereich unter Ausbildung einer organisch/anorganischen Mischschicht abscheidet;
- (vii) m-faches Wiederholen der Schritte (ii) bis (vi) zur Erzeugung der Barrierschicht, wobei $m = 2$ bis 10 ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Dauer der Schritte (ii) und (iii) so gewählt wird, dass für alle zu schützenden Flächen des Bauelements Sättigung erreicht wird.

14. Mikrostrukturiertes Bauelement mit einer Barrierschicht, die durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurde oder herstellbar ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

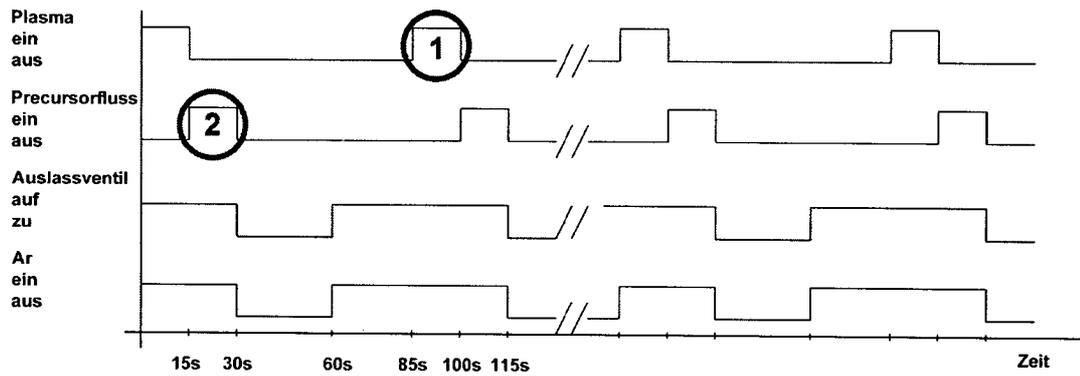


Fig. 1

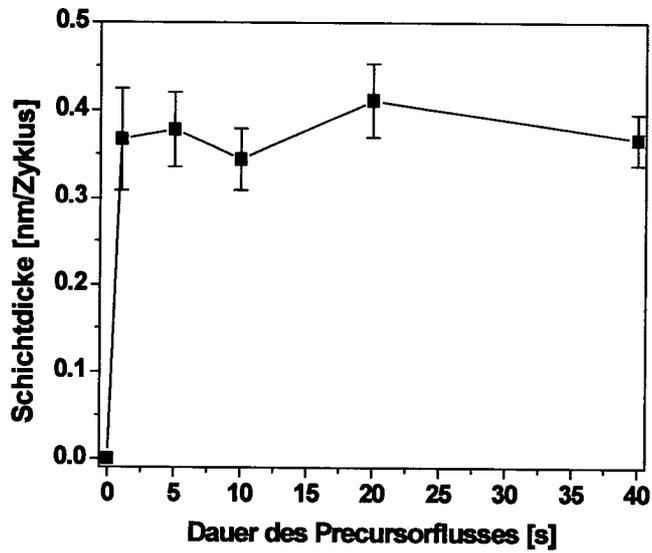


Fig. 2

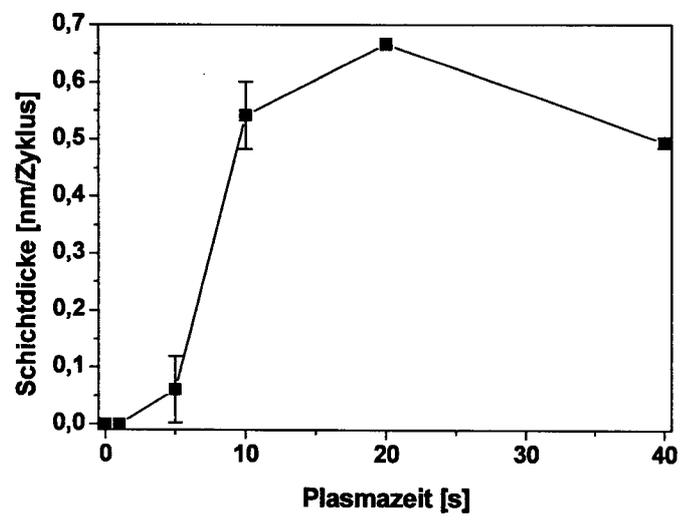


Fig. 3