

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 380 699

(2006.01)

(51) Int. Cl.: H01J 37/32 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/503 (2006.01)

C23C 16/513

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 05739735 .8
- 96 Fecha de presentación: 22.04.2005
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1774562
 97 Fecha de publicación de la solicitud: 18.04.2007
- ⁵⁴ Título: Sistema para la deposición química en fase de vapor asistida por plasma de baja energía
- 30 Prioridad: 08.06.2004 US 578191 P 24.11.2004 US 630209 P

- 73 Titular/es:
 DICHROIC CELL S.R.L.
 VIA SAN CRISPINO 82
 35128 PADOVA, IT
- 45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 17.05.2012
- 72 Inventor/es:

VON KAENEL, Hans y HAID, Reinhard

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: 17.05.2012
- (74) Agente/Representante: de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 699 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema para la deposición química en fase de vapor asistida por plasma de baja energía.

Antecedentes de la invención

5

10

20

40

45

50

55

La invención se refiere a un reactor y un procedimiento para la deposición epitaxial y la limpieza de la cámara del reactor.

La deposición química en fase de vapor (abreviado generalmente como CVD por sus iniciales en inglés: chemical vapor deposition), ha sido el principal procedimiento industrial usado para la fabricación de capas semiconductoras epitaxiales durante muchas décadas. Se utilizan muchos diseños de reactor diferentes, dependiendo principalmente de los materiales y de la presión de operación. Para la epitaxia del Si y de materiales compatibles con el Si, tal como el SiGe, se puede apreciar una tendencia principal, principalmente la tendencia hacia temperaturas de procesamiento inferiores que permitan perfiles de dopado más acusados, capas tensionadas y superficies más suaves. Para otros materiales, tales como GaN y SiC, la desadaptación térmica con el sustrato de Si es una preocupación importante, especialmente para temperaturas elevadas del sustrato durante el crecimiento [véase por ejemplo Tsubouchi et al., Appl. Phys. Lett. 77, 654 (2000)].

La disminución de las temperaturas del sustrato tiene un efecto importante sobre la cinética del crecimiento por CVD, la cual está limitada por los procesos de superficie más que por el transporte en fase gaseosa [véase, por ejemplo, Hartmann et al., J. Cryst. Growth 236, 10 (2002)].

Una forma de superar estas limitaciones es no seguir basándose en la descomposición térmica pura de los precursores gaseosos, como en el caso de la CVD. La CVD asistida por plasma puede ofrecer esta oportunidad, donde se usa una descarga de plasma para activar los precursores tales como el silano [véase, por ejemplo, la patente suiza CH Nº 664.768 A5 de Bergmann *et al.*]. En este enfoque, se ha utilizado una descarga en arco entre un cátodo caliente que se mantiene cerca del potencial de tierra y un ánodo polarizado positivamente en la cámara del reactor para producir una descarga de plasma de alta densidad. Además, durante la deposición de la capa se aplicó a los sustratos un voltaje de polarización negativo de hasta 610 V.

Sin embargo, se debe tener un gran cuidado cuando se usan plasmas para aumentar la tasa de crecimiento, ya que las partículas energéticas que afectan al sustrato pueden producir daños en la película en crecimiento. Las energías de los iones en el plasma se deben mantener, por lo tanto, por debajo del umbral de producción de daño. Un método para producir dicho plasma de baja energía ha sido descrito, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 6.454.855 de von Känel et al., y en la solicitud de patente europea Nº 04004051.1-2119 de von Känel et al. El método se basa también en una descarga en arco de bajo voltaje que se mantiene mediante un cátodo caliente localizado en una cámara de plasma unida al módulo de crecimiento. El procedimiento y el dispositivo para generar dicha descarga en arco de bajo voltaje ha sido descrito, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm et al. La aplicación del método para la fabricación de capas epitaxiales sin defectos ha sido descrita también en la patente estadounidense Nº 6.454.855 de von Känel et al., y en las solicitudes de patente europea Nº 0005879 de von Känel et al., así como en la Nº 0160620 de Wagner et al. [sic].

Sin embargo, la técnica antecedente ha encontrado serios obstáculos en el intento de cambiar la escala del equipo para tamaños de sustrato de 200 y 300 mm como es necesario para los procedimientos industriales. Un problema radica en la fuente de plasma con su cátodo caliente que no debe producir ninguna contaminación de las películas en crecimiento. En la técnica antecedente se ha demostrado que tasas de crecimiento epitaxial por encima de 5 mm/s son posibles en un reactor adecuado para un tamaño de sustrato de 100 mm [véase, por ejemplo, la solicitud de patente europea Nº 1.315.199 A1 de von Känel *et al.*]. Tasas de crecimiento de este tipo requieren que la densidad del plasma en el arco sea muy alta con el fin de evitar efectos de saturación en función del flujo de gas reactivo.

Aumentar el tamaño del sustrato manteniendo a la vez la densidad del plasma a través de toda la oblea significa que se debe suministrar una corriente de arco mayor en la fuente de plasma. Con un montaje como el descrito en la patente estadounidense Nº 5.384.018 y en el documento EP 1.315.199 A1, la corriente de arco puede aumentarse aumentando bien la temperatura del cátodo o bien el voltaje del arco. Sin embargo, en los presentes modos de realización, el cátodo consiste, por ejemplo, en un filamento de Ta que presentará una presión de vapor superior a 10⁻¹⁰ mbares cuando se calienta por encima de aproximadamente 1.700°C. Para una temperatura del filamento de 2.200°C, la presión de vapor asciende ya a aproximadamente 10⁻⁶ mbares. Como es probable que un cátodo que se evapora produzca contaminación metálica en la película en crecimiento, su temperatura debe evidentemente limitarse. Los filamentos de tungsteno son estables a mayores temperaturas, pero deben ser dopadas, por ejemplo, con un elemento de las tierras raras con el fin de reducir la función de trabajo y, por lo tanto, la temperatura de operación. Sin embargo, es probable que el dopante segregado en la superficie se evapore a temperaturas mucho menores que el material de la base, produciendo de este modo de nuevo una contaminación metálica inaceptable.

Por otra parte, aumentar la corriente del arco aumentando el voltaje del arco ha sido la solución preferida en la técnica antecedente, en la que el problema del bombardeo iónico fue menos serio ya que las capas depositadas no debían ser epitaxiales (véase, por ejemplo, la patente suiza CH Nº 663.768 A5 de Bergman *et al.*). En ese caso, las condiciones para una descarga de arco de bajo voltaje se definieron para aplicar voltajes de arco por debajo de 150 V y corrientes de al menos 30 A. En estas condiciones menos severas, se pueden permitir voltajes de arco que superan el umbral de deposición de todos los elementos. Sin embargo, para la epitaxia del Si, la pulverización del cátodo y de otros elementos metálicos debe evitarse totalmente si el material debe ser adecuado para aplicaciones electrónicas. Esto significa que incluso un voltaje de arco de 40 V a una corriente de 90 A, como se indica por ejemplo en la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm *et al.*, es demasiado elevada si se tiene en cuenta que el umbral de pulverización del Ta es de aproximadamente 20 eV.

Un problema importante de la técnica antecedente es la pobre uniformidad del grosor producida por una fuente de plasma puntual y una apertura de ánodo comparativamente pequeña (véase, por ejemplo, la patente estadounidense N° 6.454.855 de von Känel *et al.*). Además, el sistema de 100 mm presenta excelentes prestaciones, como ha sido demostrado por numerosos investigadores acreditados (véase, por ejemplo, la solicitud de patente europea N° 1.315.199 A1 de von Känel *et al.*, y Enciso-Aguilar *et al.* en *El. Lett.* 39, 149 (2003), así como Rössner *et al.* en *Appl. Phys. Lett.* 84, 3058 (2004)].

Para tamaños de sustrato de 200 mm y más, la uniformidad del grosor es incluso más difícil de obtener con una fuente de plasma puntual, como también es evidente a partir de la solicitud de patente internacional Nº WO 02/068710 de Wagner *et al.* El problema que debe abordarse en la presente invención es cambiar la escala para un tamaño de sustrato de 300 mm de forma que se conserven las excelentes prestaciones (en particular, las tasas de crecimiento) del sistema de 100 mm, obteniendo a la vez simultáneamente la uniformidad de grosor requerida para los sistemas industriales. Además, los voltajes de arco deben mantenerse en un intervalo similar al de los sistemas más pequeños y la estabilidad de la descarga de plasma no debe verse comprometida por la introducción de los gases reactivos, tales como el silano y el hidruro de germanio.

- Un problema adicional de la técnica antecedente es la adecuada limpieza de la cámara con el fin de obtener niveles bajos de contaminación por partículas. La limpieza por plasma de las cámaras de CVD es un procedimiento estándar, como se describe por ejemplo en Raoux et al. en J. Vac. Sci. Technol. B 17, 477 (1999). La limpieza de un reactor de deposición química en fase de vapor asistida por plasma de baja energía (abreviado generalmente como LEPECVD por sus iniciales en inglés: low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition) del tipo descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 1424405 de von Känel et al., es sin embargo, complicado debido a problemas de compatibilidad de los materiales. Aquí, por ejemplo, la presencia de un ánodo en la cámara del reactor y de protectores de metales refractarios en la fuente de plasma son esenciales para que el procedimiento funcione (véase, por ejemplo, la solicitud de patente europea Nº 1.315.199 A1 de von Känel). Dichos componentes tienden a ser corroídos por los gases reactivos, tales como NF₃, usados habitualmente para la limpieza de cámaras de CVD.
- Un problema relacionado es el crecimiento epitaxial selectivo que es habitual en la CVD y para el cual se están utilizando gases que contienen átomos de halógeno [véase, por ejemplo, Goulding, *Mat. Sci. Eng. B* 17, 47 (1993)]. Los plasmas que contienen estas especies, tales como por ejemplo el CI, reaccionarán con los materiales usados en los reactores de LEPECVD de la técnica antecedente y por lo tanto deben ser excluidos si se debe evitar la contaminación de las capas epitaxiales. La epitaxia selectiva por CVD asistida por plasma usando un equipo convencional ha sido descrita, por ejemplo, por Baert *et al.* en *Appl. Phys. Lett.* 60, 442 (1991).

Resumen de la invención

5

10

15

20

45

Un sistema para la deposición química en fase de vapor asistida por plasma de baja energía según la presente invención se define en la reivindicación 1. Dicho sistema incluye una fuente de plasma de baja energía, la cámara de deposición/reactor (para el procesamiento de una única oblea) y un sistema de distribución de gas para la epitaxia del semiconductor sobre los sustratos de hasta 300 mm de tamaño. El sistema permite el cambio rápido entre tasas de deposición altas y bajas y el control del grosor al nivel de la monocapa. Incorpora el autolimpiador de la cámara y las provisiones para el crecimiento epitaxial selectivo.

Un objetivo de la invención es proporcionar una fuente de plasma capaz de generar un voltaje muy bajo, una descarga de arco de corriente elevada, sin necesidad de usar temperaturas de cátodo demasiado elevadas.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una fuente de plasma capaz de una densidad de plasma y una temperatura electrónica homogéneas a lo largo del sustrato de hasta 300 mm de tamaño.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una geometría del ánodo que permita una descarga de corriente elevada en presencia de gases reactivos.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una combinación fuente de plasma/ánodo adecuada también para la aplicación en implantación de iones de baja energía.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de LEPECVD para la deposición epitaxial del semiconductor compatible con el procedimiento de limpieza de la cámara del reactor.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un sistema que permita el uso de precursores halogenados en un procedimiento de LEPECVD.

5 Otro objetivo de la invención es proporcionar un plasma de baja energía para procedimientos de tratamiento de superficies.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático de un sistema de LEPECVD que comprende una fuente de plasma y una cámara de deposición (nótese que la fuente de plasma está aislada eléctricamente de la cámara de deposición).

Las figuras 2A y 2B muestra las vistas lateral y superior de la brida de filamento de la fuente de plasma que tiene tres cátodos termoiónicos con 3 filamentos direccionables independientemente.

La figura 3 es un gráfico de las características corriente-voltaje de una descarga de arco de bajo voltaje para un plasma de Ar puro con cátodos calientes elaborados con uno o dos filamentos de Ta.

La figura 4 es un diagrama esquemático de una fuente de plasma cubierta en forma de cabezal de ducha.

La figura 5 es un gráfico que compara el potencial flotante de una sonda de Langmuir a lo largo de una línea perpendicular a la columna de plasma medido en un sistema de 100 mm con un único orificio y un sistema de 200 mm con sistema de cabezal de ducha.

La figura 6A y 6B son las vistas superiores de dos variantes de posibles ánodos permeables al plasma.

La figura 7 es un gráfico que muestra la influencia del flujo de silano sobre el voltaje de arco para un ánodo perforado y una fuente de plasma con cabezal de ducha.

La figura 8 es un gráfico que muestra las características voltaje-corriente del arco para los tres filamentos operados simultáneamente y para dos configuraciones que difieren en el confinamiento del campo magnético.

La figura 9A y 9B son gráficos que muestran la variación del grosor de una película de Si medida a lo largo de dos direcciones perpendiculares de una oblea de 200 mm.

La figura 10 es un diagrama esquemático del diagrama de suministro de gas que muestra las tuberías de suministro de gas adecuadas para la conmutación rápida.

La figura 11 es una imagen de microscopía de transmisión electrónica de parte de un crecimiento en un periodo corto de una superred de Si/Ge por LEPECVD.

La figura 12 es una representación gráfica del escaneado de rayos X ω-2θ alrededor de la reflexión (004) del una superred Si/Ge de periodo corto obtenida por LEPECVD.

La figura 13A y 13B son diagramas esquemáticos que muestran la temperatura de sustrato y los flujos de masa de diclorosilano y HCl en función del tiempo para modos continuo y pulsado, respectivamente.

Descripción detallada del (de los) modo(s) de realización preferido(s)

La siguiente invención describe un sistema 10 totalmente computerizado para la deposición química en fase de vapor asistida por plasma de baja energía (LEPECVD). Con respecto a la figura 1, se puede ver que el sistema 10 comprende una fuente de plasma 100, una cámara de deposición 200; y un colector de inserción de gas conectado a un sistema 300 de distribución de gas (mostrado en detalle en la figura 10). El plasma generado en la fuente de plasma 100 se basa en una descarga de arco DC descrita, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm et al. Los primeros usos de dicho sistema 10 para la deposición de las capas de Si y SiGe epitaxiales sin defectos sobre Si han sido descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 6.454.855 de von Känel et al. El sistema 10 permite el cambio de la escala del procedimiento de LEPECVD para obleas de 300 mm y mayores. Los parámetros del plasma, los flujos de gas, el calentamiento del sustrato y la transferencia están todos controlados por ordenador.

A.- Visión general de la fuente de plasma:

30

La operación básica de una descarga de arco de bajo voltaje se ha explicado, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 5.348.018 de Ramm *et al.* para el caso de un único cátodo termoiónico y un único orificio de la fuente de plasma. La presente invención se diferencia en varios aspectos fundamentales. En primer lugar, la fuente

de plasma 100 contiene más de un cátodo termoiónico 118, todos los cuales pueden ser operados simultáneamente independientemente uno de otro. En segundo lugar, el orificio único descrito, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm *et al.* se reemplaza por varios orificios en forma de un cabezal de ducha 116, de forma que la fuente actúa como una fuente de plasma de área amplia. En tercer lugar, la configuración del ánodo 210', 210" está modificada esencialmente a partir del ánodo 210 con forma de anillo original descrito, por ejemplo, en la patente estadounidense Nº 6.454.855 de von Känel *et al.*, y en la solicitud de patente internacional WO 02/068710 de Wagner *et al.*

En el sistema 10 de la invención, se muestra explícitamente que la metodología sugerida en la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm *et al.* puede ser aplicada a varios cátodos 118 termoiónicos operados independientemente uno del otro. Esto tiene la ventaja de que se pueden alcanzar mayores corrientes de arco sin la necesidad de aumentar ni la temperatura del cátodo ni el voltaje del arco.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Con referencia a la figura 2, se muestra un modo de realización en el que tres cátodos están dispuestos en forma de filamentos 114 de Ta o W aislados mutuamente entre ellos y de las paredes de la fuente de plasma. Los filamentos 114 están montados en una funda 124 de tántalo alojada en bloques 122 de molibdeno que están en íntimo contacto térmico y eléctrico con rodillos 126 de cobre enfriados por agua. Este conjunto esta montado en la brida 128 inferior por medio de un aislante hermético 130. La brida 128 inferior está protegida contra la radiación térmica de los filamentos 114 mediante protectores 132 de Mo o Ta. La cámara del cátodo completa está recubierta con metales refractarios 132 y aislada eléctricamente de la cámara de deposición 200 mediante aislantes 136. Los filamentos 114 se pueden calentar, por ejemplo, mediante una corriente alterna 140 (mostrada en la figura 1 para un conector 126 con un único filamento).

Ahora, con respecto a la figura 3, se muestra el efecto de usar más de un cátodo caliente 118 en la fuente de plasma 100 sobre las características corriente-voltaje de la descarga de arco. La descarga de Ar gas se inyectó en la cámara de plasma 112 y había presente gas no reactivo en la cámara de deposición 200. La corriente se ajustó a 127 A en cada filamento 114 de alambre de Ta que tiene una longitud de 20 cm y un diámetro de 2 mm. La corriente de arco se varió por medio de una fuente de DC 142 en la figura 1. Para corrientes del filamento por debajo de 130 A no se pudo detectar ninguna evaporación durante 200 horas de operación continua.

Se ha demostrado que la operación simultánea de dos o más cátodos lleva a una disminución drástica del voltaje de arco necesario para mantener una corriente de arco dada. Por ejemplo, con dos cátodos 118 en forma de filamentos 114 operados simultáneamente, el voltaje de arco se puede mantener por debajo de 20 V para corrientes de arco por debajo de 75 A. Esto es suficientemente bajo para excluir la pulverización de cualquier parte en la fuente de plasma 100 y la cámara de deposición 200. Con dos filamentos 114 y una corriente de arco de 75 A, se ha obtenido una tasa de crecimiento de 2 nm/s sobre una oblea de 200 mm para un flujo de silano tan bajo como 30 ccem. Para más de dos cátodos 118 operados simultáneamente, la reducción del voltaje de arco es incluso más drástica de forma que se pueden alcanzar corrientes de arco por encima de 150 A para voltajes de arco muy por debajo de 30 V

Con respecto ahora a la figura 4, en el modo de realización preferido de la invención, la fuente de plasma 100 con los cátodos múltiples 118 está tapada con un diafragma 144 en forma de un cabezal de ducha 116, en lugar el único orificio descrito por ejemplo en la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm *et al.* Es conveniente proporcionar control de la temperatura al cabezal de ducha 116 y cubrir la superficie 146 frente a la cámara de deposición 200 con un revestimiento resistente a la corrosión. Los orificios 148 del cabezal de ducha 116 deben tener entre 0,8 y 1,5 mm de diámetro, preferiblemente aproximadamente 1 mm, y estar separado del vecino más cercano a una distancia de 1-3 cm.

El cabezal de ducha 116 tiene una gran influencia sobre la uniformidad de la columna de plasma. La uniformidad del plasma se midió moviendo una sonda de Langmuir a través de la columna de plasma y midiendo el potencial flotante (como medida de la temperatura electrónica) en intervalos de 1 cm.

Este procedimiento se realizó tanto en el sistema de LEPECVD para obleas de 100 mm (véase, por ejemplo, la patente estadounidense Nº de von Kânel *et al.*) equipado con una cubierta de fuente 144 que tiene un único orificio (véase, por ejemplo, la patente estadounidense Nº 5.384.018 de Ramm *et al.*), como para un sistema 10 de 200 mm que presenta una fuente de plasma 100 con el cabezal de ducha 116 mencionado. Estas medidas se hicieron trasladando la sonda de Langmuir a lo largo de la línea que pasa aproximadamente por el centro de la columna de plasma.

Con respecto ahora a la figura 5, es evidente que el potencial flotante es mucho más uniforme para la fuente de plasma 100 con el cabezal de ducha 116. Esto corresponde a una temperatura y densidad del plasma mucho más uniformes que en el caso anterior. Es importante tener en cuenta que en estos experimentos de ensayo, el diámetro del cabezal de ducha 116 se limitó a aproximadamente 130 mm. Si se quiere obtener uniformidad a lo largo del área completa del sustrato debe evitarse un tamaño del cabezal de ducha demasiado pequeño en comparación con el tamaño del sustrato. Esto es evidente a partir del aumento del potencial del plasma en los bordes de la columna de

plasma como se muestra en el gráfico de la figura 5. La uniformidad del plasma se puede extender en todo el ancho del sustrato completo aumentando el tamaño del cabezal de ducha 116.

En otro modo de realización de la invención, se aumenta la resistencia a la corrosión de la fuente de plasma 100 colocando un diafragma 150, preferiblemente enfriado por agua, con un revestimiento 158 resistente a la corrosión frente a la cámara de deposición 100 por encima del diafragma 144. Lo orificios 254 en el diafragma 150 deben estar cuidadosamente alineados con los orificios 148 en el diafragma 144. El tamaño de los orificios 154 debe ser intermedio entre el tamaño de los orificios 148 en el diafragma 144 y los orificios 248', 248" en el ánodo 210', 210". Por lo tanto, el tamaño de los orificios aumenta del diafragma 144 al diafragma 154 al diafragma 210', 210" y están todos alineados. El diafragma 150 puede funcionar bien como ánodo o solo como un medio para crear un espacio 152 adicional en frente del cabezal de ducha 116. Cuando se desea que el diafragma 150 esté actuando como ánodo, se puede conectar eléctricamente a la cámara de deposición 200. Con el fin de que no actúe como ánodo, el diafragma 150 debe estar aislado de la cámara de deposición, por ejemplo mediante aislantes 164. El espacio 152 entre los dos diafragmas 150, 144 es preferiblemente bombeado de forma diferencial mediante una bomba turbomolecular 160 con el fin de evitar el reflujo de los gases reactivos de la cámara de deposición 200 que sean corrosivos para el diafragma 144 de metal refractario, el diafragma 150 adicional y el bombeo diferencial 160 se pueden considerar como opcionales.

B.- Cámara de deposición

5

10

15

30

35

50

55

Con respecto de nuevo a la figura 1, en un modo de realización preferido de la invención, la cámara de deposición 200 tiene una superficie interna 204 resistente a la corrosión expuesta al plasma y su temperatura puede ser controlada. Para productos químicos con cloro, puede ser adecuado el revestimiento de la pared interna 204 de la cámara, por ejemplo, con tántalo, diamante o algunos óxidos. Para productos químicos con flúor, se prefieren otros revestimientos, tales como nitruro u óxido de aluminio.

Preferiblemente se usa un ánodo 210', 210" de temperatura controlada permeable al plasma para controlar la descarga de arco (véase la figura 1).

Se usa un calentador 220 de lámpara de alta uniformidad para calentar los sustratos de Si desde la parte posterior. El soporte 250 del sustrato de Si no contiene ningún metal refractario ni otro metal que pueda corroerse en una atmósfera de gas reactivo. La oblea se mantiene preferentemente flotante. Alternativamente, su potencial puede ser controlado externamente mediante una fuente de alimentación 230. Los gases reactivos se alimentan en el reactor por medio de un anillo 260 de distribución de gas, elaborado por ejemplo de cuarzo fundido, o a partir de un colector de aluminio con temperatura controlada y revestido con una capa resistente a la corrosión. Las espiras 240 de campo magnético pueden ayudar a dar forma al plasma y a reducir su interacción con las paredes de la cámara. Se colocan series adicionales de espiras 240 de campo magnético a varias alturas de la cámara de deposición 200 de forma que se aumente la fuerza y la uniformidad del campo magnético. Además, la posibilidad de cambiar rápidamente el campo magnético proporcionado por las espiras 240 proporciona un medio para cambiar la densidad del plasma igualmente rápido. Como la densidad del plasma determina en gran medida la tasa de crecimiento (véase por ejemplo la patente estadounidense Nº 6.454.855 de von Känel et al.), la tasa de crecimiento puede cambiarse de varios nm/s a Å/s en fracciones de segundo cambiando de una densidad de plasma elevada a una baja.

En la invención, el ánodo 210 con forma de anillo descrito por ejemplo en la patente estadounidense N° 6.454.855 de von Känel *et al.* y en la solicitud de patente internacional WO 02/068710 de Ramm *et al.*, es reemplazado por un ánodo 210', 210", preferiblemente con temperatura controlada, que se extiende todo a través de la fuente de plasma 100 pero que es permeable al plasma. Esto se puede obtener, por ejemplo, mediante un ánodo con forma de red 210' o una placa perforada 210" como se muestra esquemáticamente en las figuras 6A y 6B, respectivamente. Para un rendimiento óptimo, las aperturas 248', 248" del ánodo deben estar cuidadosamente alineadas con las del cabezal de ducha 148 y 154, de forma que no resquarde el plasma que emana de la fuente de plasma.

El rendimiento óptimo del sistema fuente de plasma (100) – ánodo (210',210") se ha observado cuando el ánodo (210', 210") está a una distancia en el intervalo de 80-120 mm del cabezal de ducha (116).

Se ha encontrado que la nueva geometría del ánodo aumenta drásticamente el rendimiento del sistema de varias formas.

Como se observa en la figura 7, el voltaje de arco solo aumenta gradualmente cuando se añade silano a una descarga de plasma de Ar. Igualmente, la descarga de plasma sigue siendo estable hasta el flujo de silano más elevado permitido por la capacidad de los controladores de caudal másico, en el montaje experimental limitado a 10 ccem. Por el contrario, con todos los parámetros controlables fijos, se encontró que el plasma se hace inestable con un flujo de silano de menos de 10 ccem después de reemplazar el ánodo permeable por un ánodo anular convencional.

Alternativamente, las variaciones del confinamiento del campo magnético del plasma tienen un efecto menor sobre las curvas de corriente de arco-voltaje y ninguno sobre la estabilidad del plasma. Esto puede observarse en la figura 8 que muestra V_{arco} vs l_{arco} para dos configuraciones de campo magnético que se diferencian en la potencia del campo magnético en un factor de aproximadamente 2.

- De forma más importante, la microscopía óptica de interferencia escalonada (figura 9) ha demostrado que para un cabezal de ducha de 130 mm de diámetro, la variación del grosor de una capa de Si medida a lo largo de dos direcciones perpendiculares en una oblea de 200 mm es de ±4% a lo largo del área central del tamaño de la fuente o de ±17% a lo largo de la oblea completa. Esto está de acuerdo con la uniformidad medida de la columna de plasma mostrada en la figura 5. La uniformidad del grosor medida se ha obtenido sin añadir una componente lateral del campo magnético para hacer oscilar la columna de plasma, lo que podría mejorar la uniformidad adicionalmente según la patente estadounidense Nº 6.454.855 de von Känel *et al.* y en la solicitud de patente internacional WO 02/068710 de Ramm *et al.* En el experimento cuyos resultados se muestran de forma gráfica en la figura 9 se ha usado un flujo de gas reactivo de silano puro de 100 ccem, obteniéndose una tasa de crecimiento media de 3,5 nm/s sobre una oblea de 200 mm.
- Según la invención, la deposición epitaxial rápida de películas con grosor uniforme se hace posible sobre sustratos de un tamaño de al menos 300 mm usando una fuente de plasma 100 de área suficientemente amplia con un cabezal de ducha 116 combinada con un ánodo 210', 210" permeable.
 - La fuente de plasma 100 de área amplia con un cabezal de ducha 116 combinada con un ánodo 210', 210" perforado según la invención puede encontrar aplicaciones fuera del campo de la LEPECVD, por ejemplo en la implantación de iones de baja energía o, de forma más general, en el tratamiento de superficies con plasma de baja energía.

C.- Sistema de distribución de gas

20

25

30

35

40

45

Con respecto a la figura 10, el sistema 300 de distribución de gas proporciona un cambio rápido entre flujos elevados y bajos de gas, y de un gas a otro. Comprende una entrada 305 de gas con tuberías 307 de gas para 6 gases reactivos y 2 gases inertes, N₂ y Ar. Para cambiar rápidamente, controladores digitales de flujo másico (abreviado generalmente como DMFC por sus iniciales en inglés: digital mass flow controllers) 320 y 330 de alta y baja capacidad, respectivamente, están conectados en paralelo para los gases de procedimiento importantes, tales como SiH₄, GeH₄ y PH₃:Ar, B₂H₆:Ar. Los gases dopantes se diluyen generalmente a 0,1-1% en Ar. Se mantiene un flujo estable de gas mediante los controladores de flujo másico con el fin de evitar desbordamientos durante el cambio. Esto se obtiene mediante las válvulas 340 y 350 de "gas a la cámara de procedimiento" y "gas a la derivación", respectivamente, mediante las cuales el flujo de gas puede ser dirigido bien a la bomba turbomolecular 160, 355 o a la cámara de deposición 200 a través de la salida de gas 310. El cambio rápido de gas, en combinación con cambios rápidos en la densidad del plasma mediante la activación de las espiras 240 en la figura 1, hace posible obtener interfaces abruptas por LEPECVD. Además, el sistema 300 de distribución de gas incluye válvulas 360 de entrada principales, válvulas 370 de purga con N₂ y una válvula 380 principal para la salida 310 de gas a la cámara de deposición 200.

Con respecto a la figura 11, la imagen de microscopía electrónica de transmisión de parte de una superred (SR) de Si/Ge demuestra la excelente calidad del control de la deposición. El periodo es de solo 1,9 nm y el grosor de la capa de Si y Ge individual es de 1 nm y 0,9 nm, respectivamente. La temperatura del sustrato durante el crecimiento de la SR fue de 450° C. Durante el crecimiento de la SR se suministraron 10 ccem de H_2 a la fase gaseosa con el fin de suprimir la segregación aumentada por la tensión y el alabeo de las capas. La SR se hizo crecer sobre la superficie de una capa de amortiguador de SiGe, graduada linealmente hasta un contenido final de Ge de 50% y cubierta con un micrometro de material de composición constante. Con respecto ahora a la figura 12, esto puede observarse también a partir del escaneado de rayos X ω -2 θ alrededor de la reflexión (004). Esta figura muestra la intensidad continua entre el pico de sustrato de Si y el pico de la capa de aleación debida a la gradación y, además, la reflexión de primer orden de la superred a ángulos menores. Como la SR se ha hecho crecer en un amortiguador relajado con aproximadamente la misma composición media, las capas de Si y Ge individuales están casi simétricamente tensionadas.

D.- Autolimpieza de la cámara.

En el modo de realización preferido de la invención, el sistema 10 está equipado con al menos una tubería de gas para la limpieza de la cámara además de las tuberías 307 de gas para los gases reactivos usados para la deposición del material semiconductor. En esta aplicación, la descarga de arco se usa para generar los iones y radicales de baja energía, por ejemplo de gases que contienen flúor, tales como F₂ o NF₃, o de gases que contienen cloro. Los revestimientos 204, 146 y 158 resistentes a la corrosión de las paredes 204 de la cámara de deposición y del conjunto fuente de plasma/ánodo 144/210', 210" o 150/210', 210", se elige según la elección del producto químico para la limpieza de la cámara, como se ha descrito en las secciones A y B anteriores. Para productos químicos con

flúor, se usan preferiblemente revestimientos, por ejemplo, de nitruro de aluminio o de óxido de aluminio, mientras que para los productos químicos con cloro se pueden considerar, por ejemplo, tántalo, diamante u óxidos de tierras raras.

En contraposición al plasma *in-situ* de la técnica anterior, la limpieza del sistema de LEPECVD no implica ningún bombardeo de las paredes de la cámara con iones de alta energía. Esto permite evitar la necesidad de una fuente de plasma remota separada para la limpieza de la cámara, como se describe por ejemplo por Raoux *et al.* en *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 477 (1999).

E.- Crecimiento epitaxial selectivo

5

35

40

45

50

En un modo de realización preferido de la invención, la cámara de deposición 200 con temperatura controlada se basa en contenedores de aluminio o de acero inoxidable con revestimientos resistentes a la corrosión adecuados, tales como óxidos o nitruros. Esto, además del calentamiento del sustrato mediante lámparas, es asimismo compatible con el uso de gases reactivos que contienen cloro o flúor, por ejemplo, para la deposición de SiGe. Los conceptos desarrollados para el crecimiento epitaxial selectivo (abreviado generalmente como SEG por sus iniciales en inglés: selectivo epitaxial growth) en otros reactores de CVD pueden, por lo tanto, ser trasladados a un sistema de LEPECVD según la invención.

Preferiblemente, una oblea de Si (no mostrada) con una máscara estampada de óxido o nitruro (no mostrada) se somete a un flujo de diclorosilano (DCS) en presencia de un plasma de baja energía. El flujo de DCS puede suplementarse con flujos de cloro y de hidrógeno o de HCl.

Con respecto a las figuras 13A y 13B, los gases que contienen Si pueden suministrarse de forma continua o en una forma pulsada, respectivamente, con lo que la ventana de temperaturas del sustrato en las que se observa SEG puede ser aumentada considerablemente. En un modo de realización preferido, el sustrato cubierto con una máscara estampada de óxido o nitruro se calienta a una temperatura por encima de 500°C. Cada uno de los gases de DCS y HCl se introduce con un flujo másico de entre 1 y 50 ccem.

El uso del modo pulsado es recomendable cuando se debe obtener un grosor de capa grande. En este modo, el flujo de DCS es interrumpido después de un tiempo de retraso Δt, mientras que el HCl se mantiene fluyendo. Simultáneamente a la interrupción del flujo de DCS se pueden cambiar los parámetros del plasma. En un modo de realización preferido, la densidad del plasma se aumenta durante el flujo de HCl puro con el fin de acelerar el ataque de las pequeñas islas de Si que puedan haberse nucleado sobre la máscara. Este procedimiento de interrupción del DCS y cambio en los parámetros del plasma se repite hasta que se alcanza el grosor deseado del silicio epitaxial las áreas no enmascaradas. El tiempo de retraso Δt puede ser aumentado aumentando la temperatura del sustrato.

En otro modo de realización de la invención se usan DCS e hidruro de germanio puros como gases reactivos. Su flujo puede ser suplementado con flujos de cloro y de hidrógeno o de HCI. El sustrato se calienta a una temperatura por encima de 500°C. A continuación se establece un flujo másico de DCS y de hidruro de germanio junto con un flujo másico de HCI en exceso, bien de forma continua o bien de forma pulsada. En un modo de realización preferido de la invención, el sustrato, cubierto con una máscara estampada de óxido o de nitruro, se calienta a una temperatura por encima de 500°C. Cada uno de los gases DCS, hidruro de germanio y HCI se introducen con un flujo másico entre 1 y 50 ccem.

El uso del modo pulsado es recomendable cuando se debe obtener un grosor de capa grande. En este modo, los flujos de DCS y de hidruro de germanio son interrumpidos después de un tiempo de retraso Δt, mientras que el HCl se mantiene fluyendo. Simultáneamente a la interrupción de los flujos de DCS y de hidruro de germanio se pueden cambiar los parámetros del plasma. En un modo de realización preferido, la densidad del plasma se aumenta durante el flujo de HCl puro con el fin de acelerar el ataque de las pequeñas islas de SiGe que puedan haberse nucleado sobre la máscara. Este procedimiento de interrupción del DCS y cambio en los parámetros del plasma se repite hasta que se alcanza el grosor deseado del silicio-germanio epitaxial en las áreas no enmascaradas. El tiempo de retraso Δt se puede aumentar aumentando la temperatura del sustrato.

El sistema 10 de la invención permite un método 400 de CVD asistida por plasma de baja energía en el que se obtiene el crecimiento epitaxial selectivo usando gases precursores clorados. Dicho método 400 usa al menos dos cátodos 118 simultáneamente, reduciendo de este modo significativamente el voltaje de arco necesario para mantener una corriente de arco dada. Usando el método 400, la densidad del plasma en el sustrato, combinada con el cambio rápido de gas como se ha descrito en la presente memoria, permite el cambio rápido entre tasas de crecimiento elevadas y bajas.

En una ventaja de la invención, se proporciona una fuente de plasma 100 que es capaz de generar un voltaje muy bajo, una descarga de arco de corriente alta, sin necesidad de usar temperaturas de cátodo excesivas.

ES 2 380 699 T3

En otra ventaja de la invención, se proporciona una fuente de plasma 100 que es capaz de una densidad de plasma homogéneo y una temperatura electrónica a través de un sustrato de hasta 300 mm de tamaño.

En otra ventaja de la invención, se proporciona una geometría de ánodo que permite una descarga de alta corriente estable en presencia de gases reactivos.

- 5 En otra ventaja de la invención, se proporciona una combinación de fuente de plasma/ánodo 100/210', 210" que también es adecuada para la aplicación en implantación de iones de baja energía.
 - En otra ventaja de la invención, se proporciona un sistema de LEPECVD 10 para la deposición epitaxial de un semiconductor compatible con el procedimiento de limpieza de la cámara del reactor.
- En otra ventaja de la invención, se proporciona un sistema 10 que permite el uso de precursores halogenados en un procedimiento de LEPECVD.
 - En otra ventaja de la invención, se proporciona un plasma de baja energía que es adecuado para procedimientos de tratamiento de superficies.
- Son posibles múltiples variaciones y modificaciones de los modos de realización de la invención descritos en la presente memoria. Aunque aquí se han mostrado algunos modos de realización de la invención ilustrativos, en la descripción anterior se contempla una amplia gama de modificaciones, cambios y sustituciones. En algunos casos, algunas características de la presente invención se pueden usar sin un uso correspondiente de las otras características. Por ejemplo, aunque las ilustraciones proporcionadas para los presentes modos de realización de la invención se refieren a materiales que contienen Si y Ge, la invención se puede aplicar igualmente a otros sistemas de materiales, tales como por ejemplo GaN y SiC. Consecuentemente, es apropiado que la descripción anterior se considere de forma extensa y se entienda como dada únicamente a modo de ilustración y de ejemplo, estando limitado el alcance de la invención solo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un sistema (10) para la deposición química en fase de vapor asistida por plasma de baja energía adecuado para el crecimiento epitaxial de capas semiconductoras uniformes sobre sustratos de 300 mm de tamaño, comprendiendo el sistema:
- 5 (a) una fuente de plasma (100) de área amplia;
 - (b) una cámara (200) de deposición; y

10

20

35

- (c) un sistema (300) de distribución de gas,
- en el que la fuente de plasma (100) comprende un recinto (120), al menos dos cátodos (118) termoiónicos adaptados para ser operados independientemente el uno del otro e incluidos en una cámara catódica, y un cabezal de ducha (116) que tiene varios orificios (148); y en el que la cámara (200) de deposición está equipada con un ánodo (210', 210") que tiene orificios (248', 248") que hacen que el ánodo sea permeable al plasma y montada entre el cabezal de ducha de la fuente de plasma y el soporte (250) del sustrato, en el que dichos orificios (248', 248") del ánodo (210', 210") y dichos orificios (148) del cabezal de ducha (116) están alineados.
- 2.- El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que los orificios (148) están distribuidos en un área cuyo tamaño se aproxima al del área del sustrato sobre el que se debe producir la deposición.
 - 3.- El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que los orificios (248', 248") están distribuidos uniformemente sobre un área que se aproxima al área del sustrato sobre el que se debe producir la deposición.
 - 4.- El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que la fuente de plasma (100):
 - (a) está equipada con al menos un electrodo (150) en frente del cabezal de ducha (116), siendo dicho electrodo permeable al plasma y capaz de actuar como un ánodo;
 - (b) es adaptable a la implantación de iones de baja energía; y
 - (c) es adaptable al tratamiento de superficies con plasma de baja energía.
 - 5.- El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que el cabezal de ducha (116) tiene la temperatura controlada y tiene un revestimiento resistente a la corrosión sobre la superficie (146) enfrente de la cámara (200) de deposición.
- 6.- El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que la fuente de plasma (100) tiene un diafragma (150) enfriado por líquido por encima del diafragma (144) de metal refractario, y en el que el diafragma (150) con varios orificios (154) tiene la temperatura controlada y tiene un revestimiento resistente a la corrosión sobre la superficie (146) enfrente de la cámara (200) de deposición, y en el que el diafragma (150) está aislado eléctricamente de la toma de tierra del sistema mediante aislantes (164).
- 30 7.- El sistema (10) según la reivindicación 6, en el que los orificios aumentan en tamaño desde el diafragma (144) de metal refractario al diafragma (150) adicional enfriado por líquido al diafragma de ánodo (210', 210") y están todos alineados.
 - 8.- El sistema (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que las paredes de la cámara (200) de deposición tienen la temperatura controlada y están cubiertas con un revestimiento resistente a la corrosión sobre una superficie (204) interior que, cuando se usa, está expuesta al plasma.
 - 9.- El sistema (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el ánodo (210', 210") tiene la temperatura controlada y está cubierto por un revestimiento resistente a la corrosión.
 - 10-. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que la fuente de plasma (100) tiene cátodos (118) dispuestos como filamentos (114) de Ta o W aislados mutuamente unos de otros y del recinto (120) de la fuente de plasma (100).
 - 11.- El sistema (10) según la reivindicación 10, en el que la fuente de plasma (100) tiene filamentos (114) montados en fundas (124) de tántalo alojadas en bloques (122) de molibdeno.
 - 12.- El sistema (10) según la reivindicación 11, en el que los bloques (122) de molibdeno de la fuente de plasma (100) están en contacto térmico y eléctrico íntimo con los rodillos (126) de cobre enfriados por agua.
- 45 13.- El sistema (10) según la reivindicación 12, en el que la fuente de plasma (100) comprende rodillos (126) de cobre montados sobre una brida (128) por medio de aislantes herméticos (130).

ES 2 380 699 T3

- 14.- El sistema (10) según la reivindicación 13, en el que la fuente de plasma (100) tiene la brida (128) que está protegida frente a la radiación térmica de los filamentos mediante protectores (132) de Mo o Ta.
- 15.- El sistema (10) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cámara (112) del cátodo está protegida con metales (132) refractarios y aislada eléctricamente de la cámara de deposición mediante aislantes (136).
- 16.- El sistema (10) según la reivindicación 6, en el que el espacio (152) que separa los diafragmas (144, 150) se bombea de forma diferencial mediante una bomba turbomolecular (160) con el fin de evitar el reflujo de los gases reactivos en la fuente.
- 17.- El sistema (10) según la reivindicación 1, que comprende además un mecanismo (300) de cambio rápido que permite el cambio rápido entre tasas de crecimiento altas y bajas.

5

- 18.- El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que la cámara (200) de deposición/reactor comprende un mecanismo de autolimpieza que usa agentes de limpieza que comprenden iones y radicales generados a partir de gases halógenos, tales como flúor o cloro, en el plasma de baja energía y alta densidad disponibles en LEPECVD.
- 19.- Un método (400) de CVD asistida por plasma de baja energía que usa el sistema (10) según la reivindicación 1, en el que se obtiene el crecimiento epitaxial selectivo usando gases precursores que contienen cloro.
 - 20.- Un método (400) de CVD asistida por plasma de baja energía que usa el sistema (10) según la reivindicación 1, en el que al menos dos cátodos (118) se hacen funcionar simultáneamente, reduciendo de este modo significativamente el voltaje de arco necesario para mantener una corriente de arco dada.
- 21.- El método (400) según la reivindicación 20, en el que la densidad del plasma en el sustrato, combinada con el cambio rápido de gas, permite el cambio rápido entre tasas de crecimiento altas y bajas.

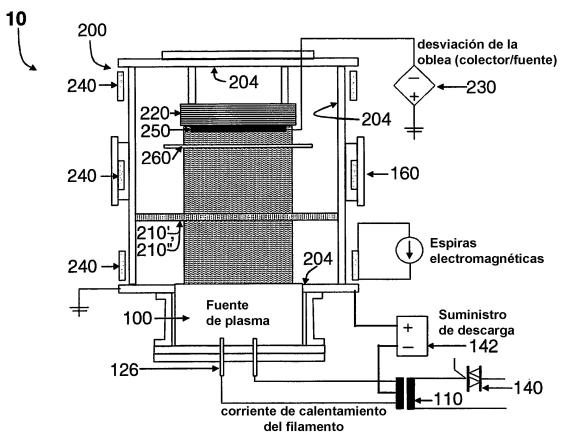
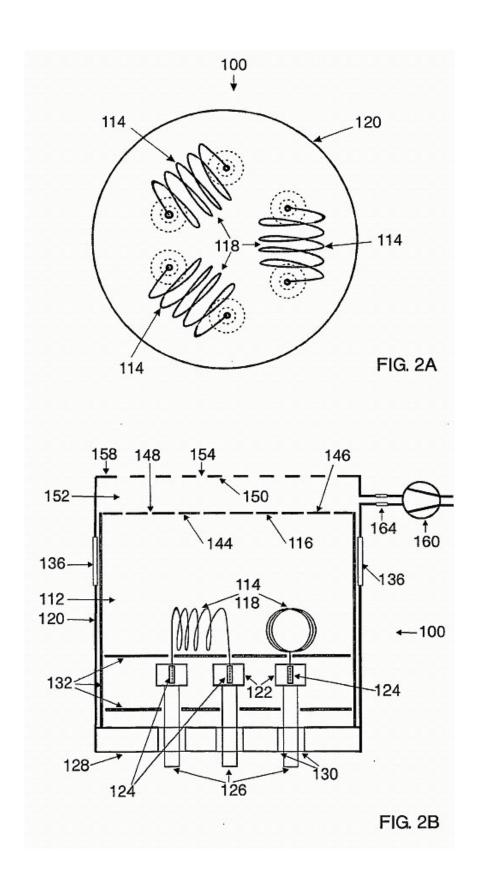


FIG. 1



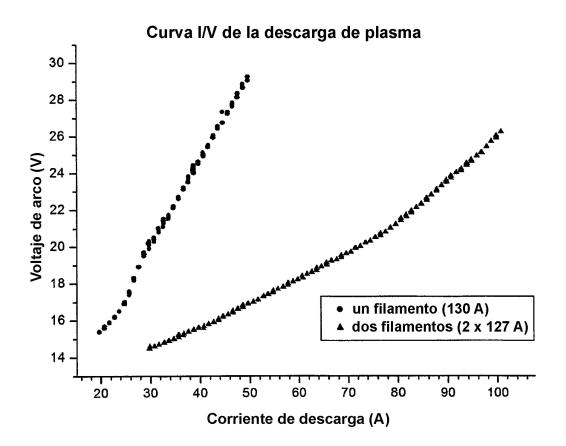


FIG. 3

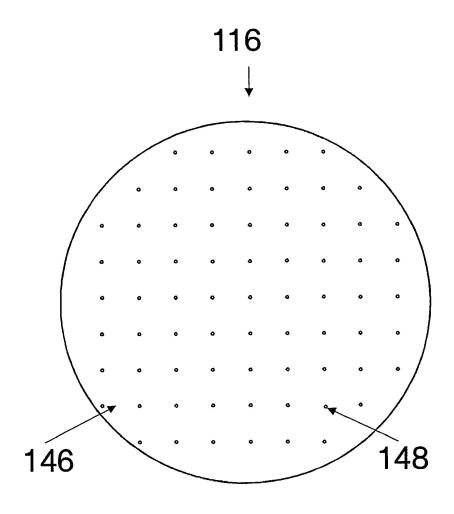


FIG. 4

Comparación de la distribución de potencial flotante

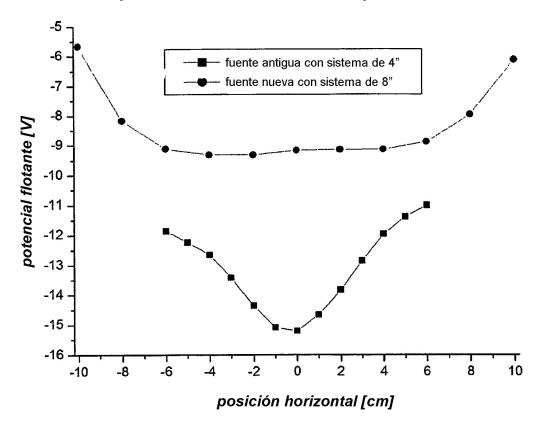


FIG. 5

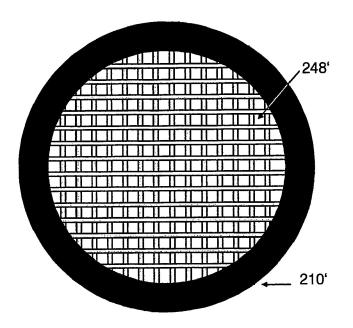


FIG. 6A

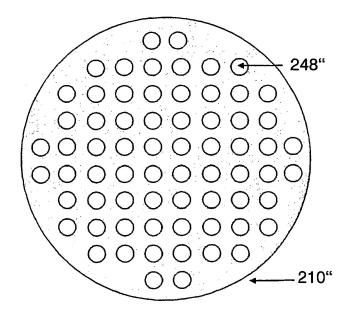


FIG. 6B

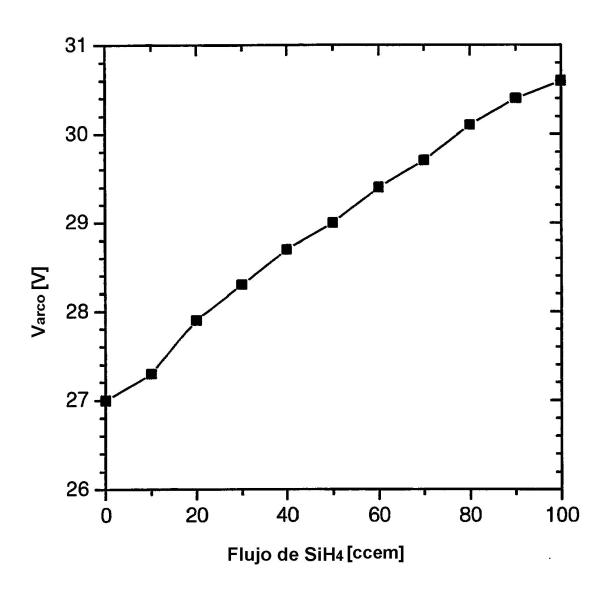


FIG. 7

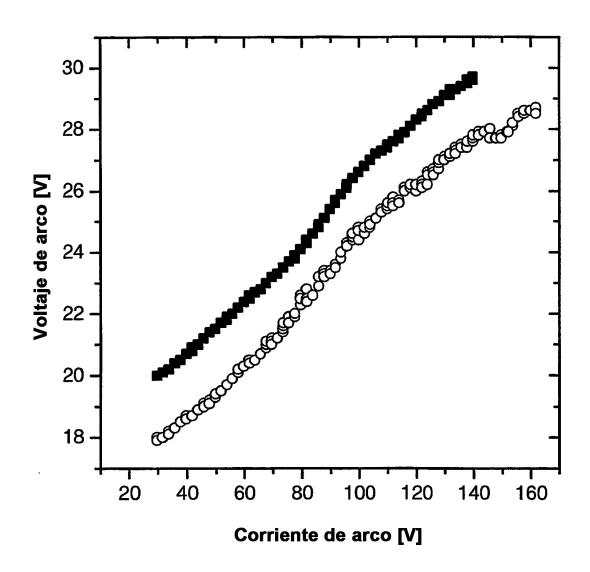
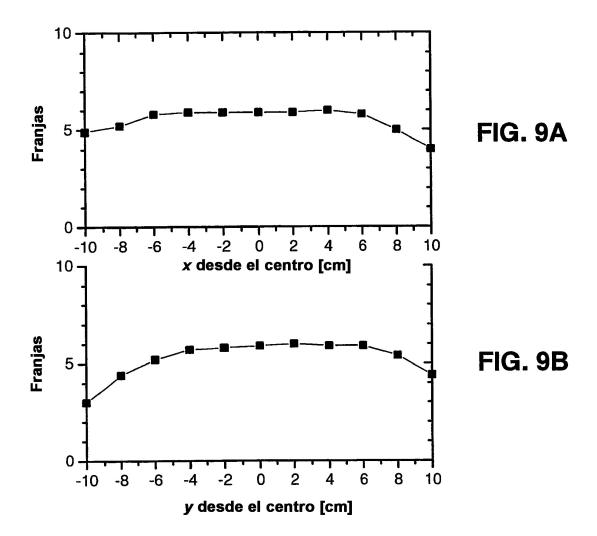


FIG. 8



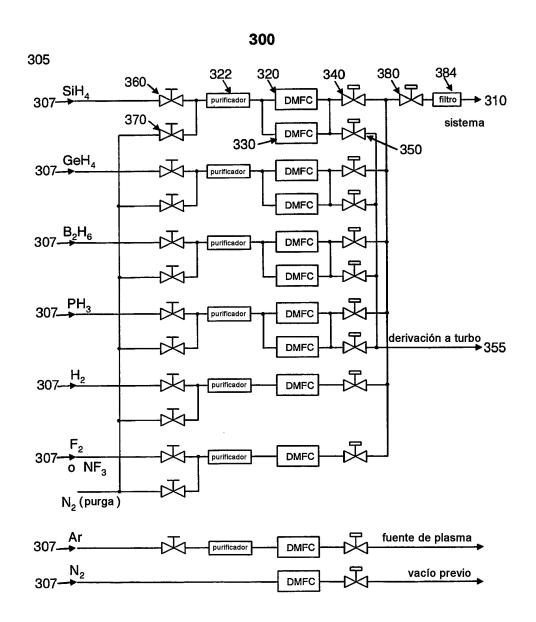


FIG. 10

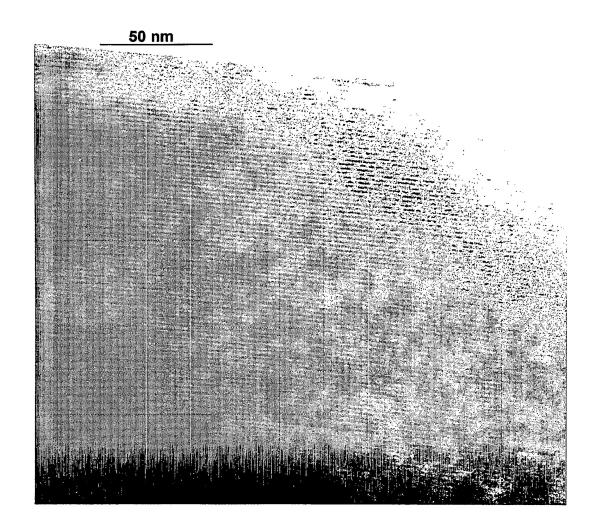


FIG. 11

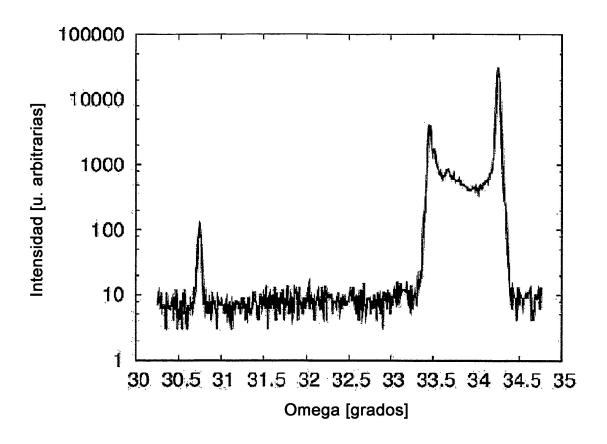


FIG. 12

