

Осаждение диэлектрических слоев из газовой фазы

В.Ю.Васильев, С.М.Репинский

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13, факс (3832)33–2771*

Обобщены сведения о методах химического осаждения из газовой фазы тонких слоев диэлектриков на основе нитрида, оксинитрида и диоксида кремния, а также фосфор- и борсодержащих силикатных стекол. Описаны аппаратура и методология осаждения слоев. Особое внимание уделено анализу и обсуждению кинетики осаждения и кинетическим моделям роста слоев. Охарактеризованы процессы роста слоев и приведены данные об основных физико-химических свойствах тонкослойных ковалентных диэлектрических материалов. Библиография — 139 ссылок.

Оглавление

I. Введение	452
II. Общая характеристика процессов CVD диэлектриков	453
III. Характеристика процессов роста слоев	457
IV. Осаждение слоев нитрида кремния	462
V. Осаждение слоев оксинитрида кремния	467
VI. Осаждение слоев диоксида кремния	467
VII. Осаждение слоев многокомпонентных силикатных стекол	478
VIII. Заключение	481

I. Введение

Слоистые композиции полупроводниковых, диэлектрических и металлических материалов находят применение в прецизионных технологиях. На таких структурах базируется современная электроника, в частности, твердотельные интегральные микросхемы формируют на полупроводниковых подложках из монокристаллического кремния.

Создание и использование многослойных структур стало возможным после решения сложных задач в области полупроводникового материаловедения по синтезу совершенных слоев диэлектрических материалов, таких как диоксид кремния, нитриды кремния и бора, оксиды олова, титана, алюминия и др. В настоящее время такие слои получают, используя различные варианты метода химического осаждения из газовой фазы, обозначаемые в литературе как CVD (Chemical Vapor Deposition).¹

Для получения структур подложка – тонкий слой методы CVD стали использовать с середины 1960-х годов.^{2,3} Тонкий слой на нагретой до необходимой температуры поверхности подложки появляется в ходе CVD как результат необрати-

мых реакций исходных газообразных веществ. Для синтеза слоев диэлектриков используют лабораторные и промышленные проточные реакторы CVD, работающие при атмосферном, пониженном и низком давлении. Парогазовые смеси исходных соединений, окислителей или аммиака в присутствии различных газоносителей поступают в реактор либо при некотором перепаде давления в токе газа-носителя, либо в результате откачки системы вакуумным насосом. Одной из главных особенностей процессов осаждения из газовой фазы является возможность при относительно невысоких температурах создавать слои с толщинами от сотых долей микрометра до нескольких микрометров. Так, методами CVD слои диоксида кремния могут быть получены при температуре < 373 К, в то время как, например, при окислении монокристаллического кремния кислородом образование диоксида кремния с заметной скоростью происходит при температурах > 1173 К. Понизить температуру синтеза слоев можно также за счет дополнительной нетермической активации газовой фазы с помощью высокочастотного разряда, фотохимического или лазерного излучения.

Широкое распространение методов CVD в исследовательской практике и в промышленном производстве произошло благодаря их относительной аппаратурной простоте и безопасности, технологичности и высокому качеству тонкослойных покрытий, получаемых в оптимальных условиях синтеза. В частности, к настоящему времени процессы осаждения тонких слоев из газовой фазы стали базовыми технологическими процессами в электронике,^{4–6} причем по мере прогрессирующего усложнения приборов и технологии изготовления многослойных структур доля процессов CVD в общем технологическом процессе изготовления приборов постоянно возрастает.

В ходе исследований и практического использования методов CVD приходится решать задачу описания процессов

В.Ю.Васильев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИФП СО РАН. Телефон: (3832)30–8591, e-mail: vladislav_v_2000@yahoo.com

С.М.Репинский. Доктор химических наук, главный научный сотрудник того же института. E-mail: repinsky@land.ru
Область научных интересов авторов: атомно-молекулярные процессы в адсорбционных слоях и на границах раздела фаз, кинетика и механизмы процессов химического осаждения из газовой фазы, технологии микроэлектроники.

Дата поступления 26 ноября 2003 г.

роста слоев, которая сводится к нахождению нескольких функциональных зависимостей.

Во-первых, необходимо установить количественную связь между скоростью роста слоя и параметрами процесса CVD, например температурой (T), давлением (P), линейной скоростью газового потока (v), соотношениями концентраций компонентов в газовой фазе. При этом необходимо учитывать геометрию реактора, особенности пространственного расположения подложек в реакторе, а также его тепловой и газодинамический режимы. Этими факторами обычно определяется задача оптимизации процесса осаждения слоев, в конечном счете сводящаяся к достижению максимальной скорости наращивания слоя при минимально возможной (желательно в пределах нескольких процентов) неоднородности толщины осажденного слоя по всей поверхности подложки.

Имеется несколько удачных примеров решения задач оптимизации процессов роста слоев для разных типов реакторов и различных диэлектрических материалов. Успешным в этом отношении является моделирование работы проточного трубчатого изотермического реактора низкого давления.⁷ Для данного аппарата удалось количественно определить параметры и пространственное расположение подложек, отвечающие минимальным отклонениям толщины слоя при предельной загрузке (несколько десятков, или даже сотен, полупроводниковых подложек). Успех, в частности, обусловлен тем, что не потребовалось детальных знаний о химических стадиях процесса роста, а учитывали лишь константы скорости реакций на поверхности подложки или в газовой фазе и коэффициенты диффузии в газовой фазе. Однако при всей важности такого решения данный пример — только частный случай моделирования процесса CVD.

Второй функциональной зависимостью является взаимосвязь химического брутто-состава и микросостава слоев от входных параметров процесса. Например, брутто-состав слоев нитрида кремния, полученных по реакции аммонолиза моносилана, как правило, описывается формулой Si_3N_4 . Однако микросостав таких слоев нужно описывать, используя концентрации групп NH и SiH ,⁸ поскольку суммарная концентрация водорода в слоях нитрида кремния в зависимости от конкретного метода CVD может составлять от 4 до 20 ат.%. Для многих практических приложений в электронике микросостав имеет решающее значение, поэтому моделирование процесса на таком уровне требует знаний всех стадий, из которых складывается процесс роста.

В качестве третьей функциональной зависимости можно назвать корреляции между совокупностью свойств осажденных слоев и условиями их осаждения из газовой фазы. Следует отметить, что подавляющее число публикаций, посвященных описанию свойств диэлектриков, узко ориентированы на конкретный метод осаждения и неширокий диапазон параметров процессов CVD.

И наконец, последней важной задачей является поиск корреляций электрофизических свойств осажденных материалов с параметрами CVD, включая тип реактора, исходные вещества, условия осаждения и т.д.

Огромный интерес к процессам химического осаждения из газовой фазы выражается в непрерывном потоке публикаций, в большинстве своем носящих описательный характер режимов процессов, реакторов и свойств получаемых слоев. Степень исследования последних различна. Наиболее полно охарактеризованы слои на основе кремния, активно используемые в электронике. Результаты исследований слоев нитрида кремния до 1980 г. детально рассмотрены в монографии⁸. Данные по осаждению слоев диоксида кремния и особенно слоев бинарных и тройных силикатных стекол ранее почти не обобщались. Более сложные тонкослойные

материалы, например силикатные стекла, синтезируемые в четырех- и пятикомпонентных химических системах, исследованы очень мало. Следствием этого является не достаточно глубокое понимание физико-химических процессов, используемых в электронике. К такому выводу можно прийти, ознакомившись с содержанием известных коллективных монографий^{2–6}. Например, процессы эпитаксии, диффузии, термического окисления изучены к настоящему времени достаточно полно и подкреплены теорией, в то время как осаждение тонких диэлектрических слоев из газовой фазы носит пока явно описательный характер.

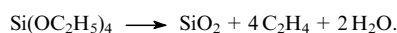
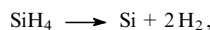
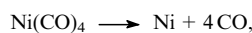
В настоящем обзоре проанализированы проблемы CVD диэлектриков. Обсуждены вопросы методологии осаждения и основы молекулярной теории роста слоев диэлектриков. Рассмотрены характеристики, определяющие процессы роста и основные физико-химические свойства слоев ковалентных диэлектрических материалов.

II. Общая характеристика процессов CVD диэлектриков

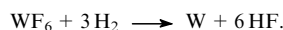
1. Реакции

В основе процессов CVD лежат следующие химические реакции: пиролиз (крекинг), восстановление, окисление, гидролиз, аммонолиз и дегидрирование соединений углерода и кремния. Ниже приведены некоторые примеры этих реакций.

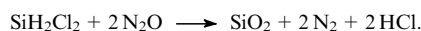
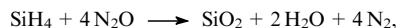
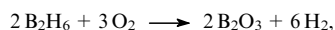
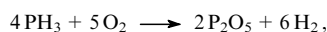
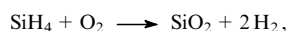
Пиролиз



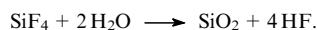
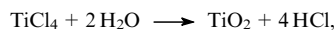
Восстановление



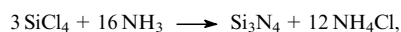
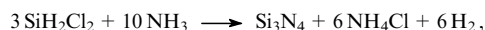
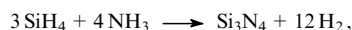
Окисление



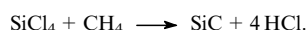
Гидролиз



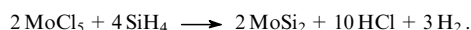
Аммонолиз



Взаимодействие с метаном



Взаимодействие с моносиланом



Среди этих реакций наиболее быстрые процессы гидролиза и окисления. Особое место среди последних занимает окисление силана, которое протекает как разветвленно-цепной процесс, поэтому слои SiO_2 удается получать при низких температурах (~ 343 К). Заметим, что применительно к процессам CVD приведенные схемы реакций условны, поскольку состав побочных продуктов зависит от конкретных обстоятельств. Например, продуктом реакции окисления гидридов при CVD может быть как водород, так и вода.

Более 40 лет тому назад были выполнены исследования процессов осаждения слоев нитрида кремния при взаимодействии SiCl_4 и NH_3 и слоев никеля при пиролизе его карбониллов. За прошедшее с тех пор время сложились определенные представления о характере протекания таких процессов.^{8,9} Методом CVD могут быть получены диэлектрические материалы (SiO_2 , бинарные и тройные стекла $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$, Si_3N_4 , оксинитрид кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiO}_2$, а также Al_2O_3 , AlN , Ge_3N_4 , TiO_2 , TiC , TiN), используемые в качестве маскирующих слоев, защитных покрытий, зеркал, волноводов; полупроводниковые поликристаллические и аморфные слои (кремния, SiC и соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$), используемые для формирования транзисторных структур; металлы и сплавы (Ni , Al , W , Ta , Mo , силициды никеля, марганца, железа, титана, кобальта, хрома, вольфрама, тантала, молибдена, платины, алюминия) для формирования проводников; сверхпроводники Nb_3Sn , Nb_3Ge , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n = 1\text{--}3$); сегнетоэлектрики $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ и $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$; прозрачные проводники типа $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ и др.

Композиции тонкий слой–подложка находят применение в различных областях техники — в электронике, машиностроении, энергетике, медицине и др. Среди известных методов синтеза тонких слоев, таких как термическое, плазменное или ионное напыление, метод CVD выделяется тем, что осаждаемые частицы имеют размеры порядка десятых долей нанометра; в других методах размеры частиц составляют десятки нанометров. Молекулярной дисперсностью осаждаемых частиц обусловлена возможность нанесения компактных покрытий на поверхности со сложным рельефом, при этом наблюдаются хорошая адгезия и высокие механические свойства покрытий.

2. Термодинамический аспект CVD

Задача наращивания диэлектрического слоя — часть известной проблемы образования твердой фазы из частиц газовой или паровой фазы. Ее термодинамический аспект впервые был рассмотрен Фольмером.¹⁰ Случаи сложных многокомпонентных систем, используемых в процессе эпитаксиального роста кристаллов, обобщены в работах Шефера¹¹ и Кузнецова с сотр.¹² Однако термодинамическое описание химических систем не позволяет анализировать скорость роста слоев, так как в подавляющем большинстве процессы синтеза диэлектрического слоя протекают в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

Относительно возможности применения для описания роста диэлектрического слоя подходов, используемых в теории роста кристаллов, можно заметить следующее.

Современная теория роста кристаллов рассматривает три основных проблемы:

- механизм образования зародышей новой фазы, которые могут возникать на поверхности кристалла или в среде, из которой кристалл растет, например в газовой или паровой фазе;

- природу процессов, определяющих кинетику разрастания зародыша (в частности, в соответствии с теорией слоевого роста — это процессы поверхностной диффузии);

- задачу сохранения растущей плоскости в кристалле; наиболее наглядно она решается в модели идеального кристалла Косселя, а для случая реального кристалла — в модели Франка, Бартон и Кабреры¹³ (движение фронта винтовой дислокации).

В теории газозафазного образования зародышей критический радиус сферического зародыша r_c выражается через поверхностную энергию σ и молекулярный объем зародыша v_m в зависимости от упругости пара P_v и равновесного давления P_e при температуре T

$$r_c = \frac{2\sigma v_m}{RT \ln(P_v/P_e)}. \quad (1)$$

В качестве примера рассмотрим образование слоев диоксида кремния по реакции окисления моносилана кислородом, предполагая состояние термодинамического равновесия в системе твердое тело–газ. Воспользуемся зависимостью[†]

$$P_e = 4.11 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{336.4}{RT}\right)$$

и получим для $T = 573$ К значение P_e , равное $4 \cdot 10^{-8}$ Па. С учетом данных работ^{14,15} — $v_m = 22$ см³ и $\sigma = 2 \cdot 10^{-5}$ Дж·см⁻² — для $P_e = 133.3$ Па получим $r_c = 0.03$ нм. Такой результат означает, что при образовании слоя диоксида кремния в начале процесса отсутствует стадия гомогенного зародышеобразования. Однако известно, что, во-первых, при взаимодействии моносилана и кислородсодержащих окислителей (O_2 , N_2O , CO) твердым продуктом реакции является SiO_2 , а во-вторых, при испарении SiO_2 молекулы диоксида кремния можно обнаружить в газовой фазе лишь над расплавом SiO_2 , т.е. при температуре ~ 2273 К.¹⁴ Следовательно, образование слоя диоксида кремния при химическом осаждении из газовой фазы происходит в условиях, исключающих возможность термодинамического равновесия. Рассуждая аналогично в случае роста слоев нитрида кремния при аммонолизе моносилана, придем к такому же заключению.

В предшествующем анализе исключена возможность образования трехмерных зародышей в газовой фазе, однако мы можем предположить возникновение на поверхности двумерного зародыша и рассмотреть особенности кинетики его разрастания. Ниже для кремния и его соединений приведены температуры (в К) плавления (T_m) и температурные интервалы (ΔT), отвечающие типичным условиям их синтеза.

Материал	T_m	$(2/3)T_m$	ΔT
Кремний	1693	1128	870–910
Диоксид кремния	1773	1182	470–970
Нитрид кремния	2173	1448	970–1120

Известно, что процессы атомных перемещений, такие как диффузия, вязкостное течение, рекристаллизация и др., активно протекают при температуре, превышающей $2/3$ от температуры плавления. Из приведенных данных видно, что во всех случаях образования слоев диоксида и нитрида кремния температуры синтеза на несколько сотен градусов ниже $(2/3)T_m$. Это означает, что в процессе синтеза подвижность атомов растущего слоя заторможена, и поверхностная самодиффузия не может проявляться в той мере, как предполагается в соответствии с теорией слоевого роста кристаллов.

[†] Здесь и далее размерность энергии активации кДж·моль⁻¹.

Количественные сведения о поверхностной диффузии можно извлечь из результатов экспериментов по спеканию мелкодисперсных порошков SiO_2 , полученных при гидролизе кремнийорганических соединений. Известно, что энергия активации процесса оплавления порошков составляет $\sim 711 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; с измеримой скоростью оплавление происходит лишь при 1273 К.¹⁶

Таким образом, слои диэлектрических материалов при CVD формируются в результате сложных гетерогенных химических реакций, включающих процессы в газовой фазе, а также превращения на растущей поверхности диэлектрика.

3. Кинетический аспект CVD. Многомаршрутность и многостадийность процессов роста слоев

Для получения слоев диэлектрических материалов осаждением из газовой фазы, содержащей не менее двух активных компонентов, используют в основном три типа химических реакций: пиролиз (термическое разложение элементоорганических соединений) и реакции окисления и аммонолиза. Так, для получения слоев SiO_2 можно использовать реакцию осаждения из газовой фазы и пиролиз, а слоев Si_3N_4 — реакции аммонолиза соединений кремния.

Проиллюстрируем особенности кинетики реакции осаждения из газовой фазы на примере слоев нитрида кремния при взаимодействии следующих соединений: 1) SiCl_4 и NH_3 ; 2) SiH_4 и NH_3 . Для реакции с участием SiCl_4 образование продукта прямого взаимодействия $\text{Cl}_3\text{SiNH}_2^+$ в газовой фазе было обнаружено методом масс-спектрометрического анализа,¹⁷ причем его концентрация составляла $\sim 20\%$ от начальной концентрации иона SiCl_3^+ . В заметных количествах были зарегистрированы также продукты вторичных столкновений, содержащие один или два атома кремния и группы NH_2 , кроме того в этих продуктах всегда обнаруживается HCl . Эти результаты свидетельствуют о том, что первым промежуточным продуктом взаимодействия в газовой фазе является Cl_3SiNH_2 , а последующие реакции приводят к образованию частиц $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ и Si_2NHCl_6 . Конкретный анализ этих схем и сведения о константах скорости различных стадий можно найти в литературе (см., например,^{8, 18, 19}). На рис. 1 приведена схема возможных превращений исходных реагентов при образовании слоев Si_3N_4 .

Для системы SiH_4 и NH_3 последовательность реакций, ведущих к образованию слоев нитрида кремния, можно представить, рассматривая чисто газофазные превращения:

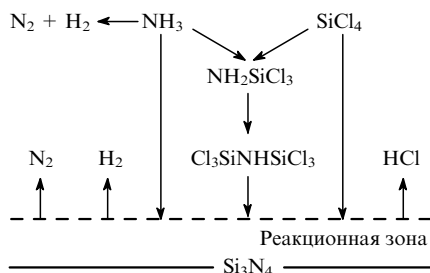
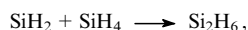
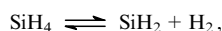
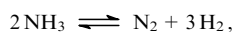


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая стадийность и маршруты превращений при образовании слоев нитрида кремния в системе $\text{SiCl}_4\text{--NH}_3$.¹⁸

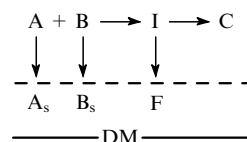
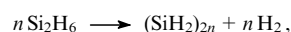
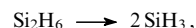
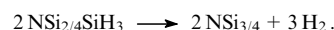
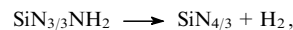
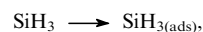
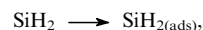
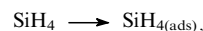
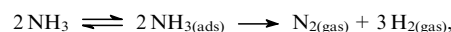
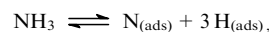
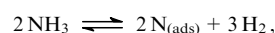


Рис. 2. Обобщенная кинетическая схема образования слоя диэлектрика при CVD.¹⁸

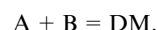
A и B — исходные реагенты; A_s и B_s — реагенты в состоянии адсорбции; I, F — промежуточные продукты в газовой фазе и адсорбционном слое соответственно; C — побочный продукт (газ или порошок); DM — конечный продукт, т.е. тонкий слой диэлектрического материала.



а также поверхностные превращения:



Приведенные схемы послужили основой для создания обобщенной кинетической модели сложной реакции CVD, определяющей рост слоя. Например, для исходных реагентов A и B (рис. 2) суммарная реакция приводит к образованию структурных единиц слоя диэлектрического материала (DM)



Это превращение протекает многостадийно и, в общем случае, по нескольким маршрутам. Рассмотрим три основных маршрута. Маршрут I — взаимодействие A и B в адсорбционном слое по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда либо Или–Ридила. Маршрут II — взаимодействие промежуточного продукта I с поверхностью растущего слоя S с образованием промежуточного продукта F, конечное превращение которого в реакционной зоне приводит к образованию структурных единиц диэлектрика и регенерации элемента чистой поверхности. Маршрут III характеризуется образованием в газовой фазе промежуточного продукта I и в дальнейшем побочного конечного продукта C.

Сказанное выше можно представить в виде матрицы стехиометрических коэффициентов стадий CVD (табл. 1).

Таблица 1. Матрица стехиометрических коэффициентов стадий CVD.¹⁸

№	Стадия	Маршрут		
		I	II	III
1	$A + B = I$	0	1	1
2	$A + S = A_s$	1	0	0
3	$B + S = B_s$	1	0	0
4	$A_s + B_s = F$	1	0	0
5	$I + S = F$	0	1	0
6	$F = \text{DM}$	1	1	0
7	$I = C$	0	0	1

В таком представлении процесс роста описывается как сложная реакция, протекающая по трем параллельным маршрутам, каждый из которых является многостадийным. Так, первый маршрут складывается из стадий 2, 3, 4, 6; второй — из стадий 1, 5 и 6; третий из стадий 1 и 7. Таким образом, рост диэлектрического слоя можно рассматривать как многомаршрутную многостадийную химическую реакцию. Для описания ее кинетики необходим полный набор констант скоростей отдельных стадий. Это сложная экспериментальная задача, но важно, что для ее решения можно использовать формальные подходы, разработанные в теории кинетики гетерогенного катализа.

4. Структурный аспект синтеза слоев при CVD

Образование слоев диэлектрических материалов при осаждении из газовой фазы протекает как гетерогенная химическая реакция, т.е. как последовательность единичных актов встраивания структурных единиц в матрицу растущего слоя. Важная особенность рассматриваемого класса веществ заключается в отсутствии в их структуре дальнего порядка. Ближний порядок в ковалентных диэлектрических материалах может быть описан с помощью структурных единиц, как предложено Мюллером.²⁰ Структурная единица — это минимально возможная совокупность атомов в ближайшей координационной сфере данного атома, отражающая его координацию и особенности встраивания в матрицу материала. Например, основная структурная единица диоксида кремния — $\text{SiO}_{4/2}$, оксида бора — $\text{BO}_{3/2}$ (но может быть и $\text{BO}_{4/2}$), оксида фосфора — $\text{O}^-\text{P}^+\text{O}_{3/2}$, оксида германия — $\text{GeO}_{4/2}$, а нитрида кремния — $\text{SiN}_{4/3}$. Свойства слоя во многом могут определять наряду с основными и неосновные структурные единицы. Так, в слоях SiO_2 могут присутствовать образования со связями $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ или $\equiv\text{Si}-\text{H}$, т.е. структурные единицы $\text{SiO}_{3/2}\text{OH}$, $\text{SiO}_{2/2}(\text{OH})_2$ или $\text{HSiO}_{3/2}$, $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$. Это означает, что состав слоев следует описывать как набор структурных единиц, определяющих ближний порядок в слое диэлектрика. Другая важная особенность связана с характером сочетания структурных единиц, который и определяет природу среднего порядка в слое. Известно, что в слоях SiO_2 возможно сочетание тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ таким образом, что формируются четырех-, пяти-, шести- и восьми-членные циклы из мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Это приводит к образованию в матрице микро- и мезопор.

Особенности строения синтезируемых слоев связаны и с характером дальнего порядка в структуре. При синтезе слоев полупроводников, как правило, удается получать монокристаллические слои. При синтезе металлических слоев обычно получают поликристаллы, а при синтезе диэлектрических материалов образуются стеклообразные или аморфные слои. Соотношение этих структур между собой иллюстрирует рис. 3, на котором показано, как строение слоя SiO_2 меняется по мере изменения степени беспорядка.²¹

При формировании строения слоя решающее значение имеет температура подложки, но в общем случае необходимо учитывать и другие входные параметры процессов осаждения из газовой фазы. Заметим, что свойства поверхности диэлектрика определяются набором поверхностных структурных единиц, на которых теплота адсорбции реагентов различна. В этом отношении можно предположить энергетическую неоднородность поверхности растущего диэлектрика. В отличие от модели кристалла Косселя, в которой энергетическая неоднородность определяется структурными особенностями, модель растущего слоя диэлектрика определяется дискретным набором структурных единиц, различающихся химическим составом. Это утверждение можно пояснить, рассмотрев данные по химии поверхности силикагелей и кварцевого стекла.



Рис. 3. Схема, иллюстрирующая взаимосвязь дефектов в кристаллическом, стеклообразном и аморфном диоксиде кремния.²¹

Исследование поверхности скола SiO_2 показало наличие центров типа $\text{O}_2\text{SiO}_{3/2}$, $\text{OSiO}_{3/2}$ (см.²²). При изучении адсорбционных характеристик силикагелей^{23,24} установлено существование поверхностных центров $(\text{O}_{3/2}\text{Si})_2\text{O}$, $\text{HOSiO}_{3/2}$, $(\text{HO})_2\text{SiO}_{2/2}$. Результаты изучения процессов роста слоев поликристаллического кремния и данные по адсорбции водорода на его поверхности свидетельствуют об образовании поверхностных центров $\text{HSiSi}_{3/4}$ и $\text{H}_2\text{SiSi}_{2/4}$. Таким образом, в общем случае поверхность растущего диэлектрика может быть энергетически неоднородна вследствие химической неоднородности адсорбционных центров. Однако отметим, что проявляться такая неоднородность может лишь при условии, что степень заполнения адсорбционного слоя мала. Если же рост реализуется в режиме почти монослойных или сверхмонослойных заполнений реагентами, описание кинетики процесса следует проводить с учетом энергетически однородной поверхности.

В теории слоевого роста кристаллов важную роль играют винтовые дислокации, выходы которых на поверхность создают постоянный сток для адатомов к моноатомной ступени. Особенность стеклообразного состояния вещества заключается в отсутствии регулярных дефектов типа дислокаций. Это означает, что и поверхность диэлектрического слоя в структурном отношении представляет собой весьма совершенный объект. Определенные осложнения могут быть связаны с кристаллизацией слоев: если она имеет место, возникают структурные несовершенства поверхности диэлектрического слоя.

Анализ разнообразных процессов роста диэлектрического слоя возможен с единых позиций при введении понятия о реакционной зоне (напомним, что понятие реакционной зоны традиционно используют в химии твердого тела при рассмотрении топохимических реакций). В ряде простейших случаев размер реакционной зоны может соответствовать толщине монослойных покрытий поверхности. В общем случае толщина реакционной зоны составляет несколько атомных размеров.

III. Характеристика процессов роста слоев

1. Аппаратура и реагенты для CVD

Упрощенные схемы наиболее распространенных проточных реакторов для осаждения диэлектрических слоев представлены на рис. 4. В таких реакторах подложки могут размещаться либо на нагретых пьедесталах, либо внутри кварцевой трубы с изотермическим обогревом. В первом случае стенки реакторов имеют температуру ниже температуры подложки, поэтому такие реакторы называют реакторами с «холодными стенками». Во втором случае температура подложки и стенок реактора одинакова, такие реакторы называют реакторами с «горячими стенками». Пространственная ориентация подложек в них может быть различной: вдоль или поперек потока (см. рис. 4, *c, d*); такие реакторы являются соответственно проточными и проточно-диффузионными.

В зависимости от давления реагентов условно выделяют реакторы атмосферного ($P \geq 1 \cdot 10^5$ Па), пониженного ($P < 1 \cdot 10^5$ Па) и низкого ($P \sim 10 - 2000$ Па) давления (аббревиатуры от названий этих реакторов — РАД, РПД и РНД соответственно). С понижением давления при CVD значение коэффициента диффузии реагентов увеличивается, и процесс сдвигается в такой режим, при котором условия массопереноса становятся некритичными. Вследствие этого появляется возможность пространственной ориентации подложек и, следовательно, повышения производительности процессов CVD в проточно-диффузионных РНД (см. рис. 4, *d*).

Значение газовых потоков при осаждении может составлять от нескольких единиц в РНД до нескольких сотен кубических сантиметров в секунду в РАД, что соответствует примерному диапазону линейных скоростей движения газового потока от нескольких сантиметров в секунду в РАД до десятков метров в секунду в РНД. Вакуумная откачка РНД осуществляется форвакуумными насосами, при необходимости дополненными так называемыми насосами Рутса с производительностью откачки до нескольких сотен куби-

ческих дециметров в секунду при давлениях в диапазоне от нескольких десятков до сотен паскалей.

Существенный недостаток всех проточных реакторов — невысокая эффективность их работы из-за небольшого использования исходных реагентов (часто $< 10\%$), что явно не соответствует условиям экологической безопасности. Исследования возможности использования реакторов с замкнутым газовым циклом для синтеза слоев показали неудовлетворительные результаты ввиду интенсивного образования побочных продуктов (микрочастиц) в холодных частях реакторов. Однако для синтеза слоев нитрида кремния из SiCl_4 и NH_3 оказалось возможным использовать реактор низкого давления, работающий в режиме квазизамкнутости. После создания вакуума в реакторе задают расходы исходных реагентов в соотношениях, отвечающих стехиометрическому уравнению, и тогда стабильное низкое давление в реакторе сохраняется в процессе роста самопроизвольно, так как все продукты этой реакции выделяются в твердом виде и осаждаются на холодные стенки реакционной камеры.

Собственно осаждение тонкого слоя происходит при напуске парогазовой смеси заданного состава на необходимое время в реактор, освобожденный от атмосферных газов (путем продувки инертным газом или вакуумной откачкой) с предварительно стабилизированной температурой подложек. Более подробно с аппаратурой и методиками осаждения диэлектрических слоев можно ознакомиться в соответствующей литературе (см., например, ^{25–27}).

Для синтеза диэлектрических слоев методами CVD в ходе многолетних исследований были опробованы многочисленные комбинации различных веществ. Например, для осаждения кремнийсодержащих диэлектрических слоев использовали моносилан, дисилан, дихлорсилан, тетрагидрид кремния, тетраэтоксисилан (ТЭОС), диметилдихлорсилан, гексаметилдисилазан, гексаметилдисилоксан. Исходные комбинации соединений кремния для промышленного использования в электронике к настоящему времени определены.

Слои нитрида кремния получают в основном в РНД аммонолизом дихлорсилана, значительно реже — аммонолизом тетрагидрида кремния. Что касается реакции аммонолиза моносилана, то ее применяют преимущественно для осаждения с плазменной активацией.

Для слоев диоксида кремния и бор-, фосфорсодержащих стекол используют два направления CVD:

— гидридный метод с участием моносилана (а при необходимости также фосфина и диборана) и кислорода во всех типах реакторов при низкой температуре (~ 673 К); в ряде случаев вместо диборана и фосфина применяют хлорид бора и органические эфиры борной, фосфористой или фосфорной кислот;

— пиролиз тетраэтоксисилана при температурах выше 923 К или его окисление в смесях с органическими эфирами во всех типах реакторов при низкой температуре (~ 673 К); окислителями могут служить кислород или его смесь с озоном (концентрация последнего — до 13 мас.%).

2. Характеристики режимов осаждения слоев в проточных реакторах

Газовые потоки при CVD характеризуются числами Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{\rho_g v d}{\eta_g}$$

(ρ_g и η_g — плотность и вязкость газа, v — его линейная скорость, d — характерный линейный размер реактора),

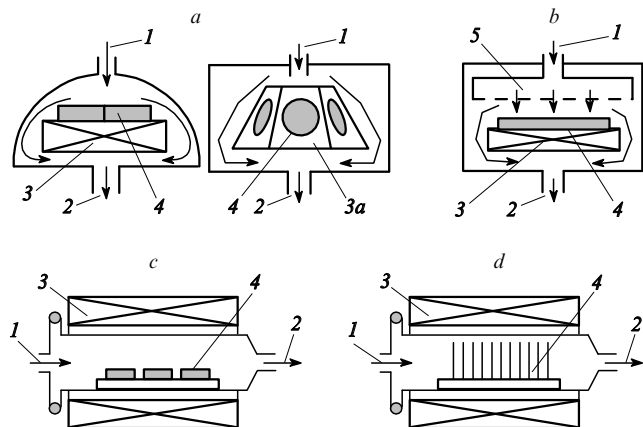


Рис. 4. Упрощенные схемы основных типов реакторов: атмосферного (*a*), пониженного (*b*) и низкого (*c*) давления, а также низкого давления с поперечно-вертикальным коаксиальным ориентированием подложек (*d*).

1 — ввод газа, 2 — выброс отработанной газовой смеси или вакуумная откачка, 3 — нагреватель, 3а — пирамидальный нагреватель, 4 — подложка, 5 — газораспределительная система (в том числе с подведенной высокочастотной мощностью).

изменяющимися в диапазоне от 10 до 100. При таких значениях Re эффекты турбулентности можно не учитывать. В зависимости от общего давления в реакторе числа Кнудсена (отношение длины свободного пробега молекул к линейному размеру реактора) меняются от 1 (в реакторах пониженного давления) до 10^{-4} (в реакторах атмосферного давления). При проведении процесса при давлении 133–1333 Па коэффициент диффузии реагентов повышается на 1.9–2.9 порядка величины по сравнению с таковым при нормальных условиях. Вследствие этого происходит смещение процесса в режим кинетического контроля реакции. Количественной характеристикой такого режима служит отношение скорости реакции к скорости диффузии — критерий Тиле, который для реакции первого порядка выражается в виде

$$\Phi = \frac{kd}{D},$$

где k — константа скорости реакции, D — коэффициент диффузии. При $\Phi \leq 0.1$ процесс определяется скоростью гетерогенной реакции, а при $\Phi \geq 1$ — контролируется диффузионными процессами.

3. Экспериментальное определение констант скорости роста слоев

Чрезвычайно важным для качественного описания процессов роста слоев из газовой фазы является методически правильное нахождение констант скорости роста. Особенности влияния процессов тепло- и массопереноса на скорости роста зависят от способа нагрева реактора и подложек, геометрии реактора и формы пьедесталов (подставок и лодочек, на которых размещаются подложки), способа ввода реагирующих газов, суммарного давления и величин линейных потоков газовых смесей. В ряде случаев для конкретных систем можно провести количественные расчеты тепло- и массопереноса и найти необходимые значения констант скорости роста. Но можно эти же величины получить экспериментально.

Наиболее удобными для проведения таких экспериментов оказались изотермические горизонтальные трубчатые реакторы с внутренним радиусом $r_r = 20–60$ мм (см. рис. 4, c, d) с достаточно протяженной зоной постоянной температуры в центре реактора (длина которой обычно не менее одной трети от общей длины реактора). Толщина осаждаемого слоя на подложках (их радиус r_w обычно составляет 20–50 мм) меняется по длине реактора: в начале температурной зоны она возрастает, достигает максимума и падает к концу температурной зоны. Сказанное иллюстрирует рис. 5. На начальном участке скорость осаждения (W) возрастает до максимального значения ($W_{\max}$), соответствующего моменту, когда поток газа прогревается во всем объеме. Последующее снижение скорости связано с обеднением газовой смеси моносиланом. Пусть газ движется вдоль реактора с линейной скоростью потока v ; точки x газовая смесь достигнет через время

$$\tau = \frac{x}{v},$$

называемое временем пребывания газовой смеси в реакторе. Используя данное соотношение, можно перестроить зависимость скорости процесса от координаты вдоль реактора в зависимость этой скорости от τ .

При такой обработке в новых координатах семейство зависимостей, представленных на рис. 5, выглядит как одна

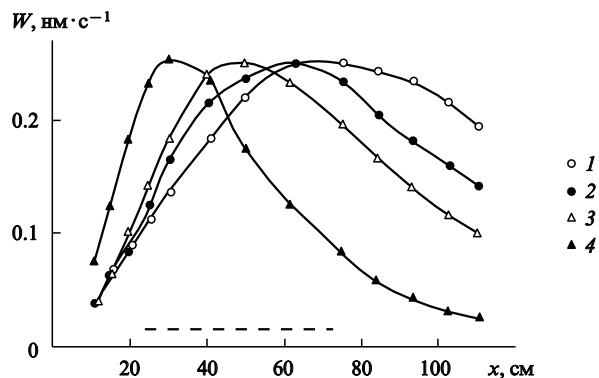


Рис. 5. Распределение скоростей роста слоев нитрида кремния вдоль оси горизонтального изотермического реактора с зоной равномерной температуры 1123 К (отрезок штриховой прямой).⁸ Линейная скорость, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 494, 2 — 395, 3 — 328, 4 — 197; $P = 1995$ Па, $[\text{SiH}_4] = 2.76 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4] = 90$.

кинетическая кривая с максимумом ($\tau_{\max}$). В таком случае процесс может быть описан моделью реактора идеального вытеснения, для которого существенны два предположения: 1) концентрация реагентов в данном сечении реактора должна быть постоянной; 2) скорость конвективного переноса реагента превышает скорость диффузии вдоль оси реактора. Анализ рис. 6, a показал еще одну важную особенность: обеднение газовой смеси экспоненциально падает (это явно видно на рис. 6, b).

Для химической реакции первого порядка скорость превращения i -го компонента с начальной концентрацией c_{0i} описывается уравнением

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i, \quad c_i = c_{0i} \exp(-kt).$$

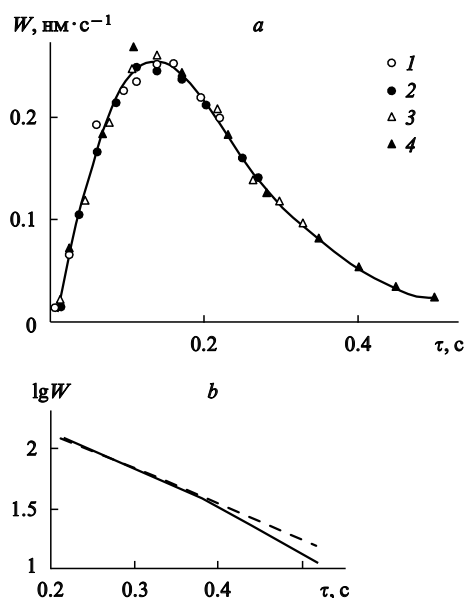


Рис. 6. Зависимости, приведенные на рис. 5, представленные в координатах скорость роста – время пребывания газовой смеси в реакторе (a) и в полулогарифмических координатах (b).⁸ 1–4 — см. рис. 5

Отсюда находим константу скорости реакции

$$k = \frac{\Delta \ln(c_i/c_{0i})}{\Delta t}.$$

Константу скорости реакции можно определить, построив график зависимости скорости роста слоя $W_{\max}$, отвечающей значениям максимумов на кривых $W(x)$ (см. рис. 5), от концентрации c_{0i}

$$W_{\max} = k c_{0i}^n.$$

При этом одновременно удастся установить и константу скорости k , и порядок реакции n . Трудность может представлять определение начальной концентрации c_{0i} . Дело в том, что на стадии, соответствующей возрастающему участку зависимости $W(\tau)$ (см. рис. 6,а), происходит частичное обеднение газовой смеси i -м компонентом, и c_{0i} не соответствует действительной входной концентрации. Величина обеднения Δc_i должна быть рассчитана путем интегрирования общей массы слоя, образовавшегося на стенках реактора от начала регистрации роста слоя, до точки $x_{\max}$, отвечающей положению максимума,

$$\Delta c_i = \xi \frac{\rho_f 2\pi r_f}{v_T M} \int_0^{x_{\max}} W_x dx.$$

Здесь ξ — стехиометрическое число, определяющее, сколько молей реагента i необходимо использовать для образования 1 моля продукта; ρ_f — плотность осадка; v_T — объемная скорость движения газа при температуре T ; M — молекулярная масса материала осадка. Выражение для Δc_i приведено для цилиндрического реактора с горизонтальным расположением пластин небольшого размера (см. рис. 4,с). В других случаях, например при вертикальном расположении пластин, расчет будет сложнее.

Установив изменение толщины осажденного слоя Δh за время Δt в случае проточного реактора площадью S (равное скорости осаждения W_s), можно найти число молей Δm образовавшегося продукта реакции

$$\Delta m = \frac{S \rho_f}{M} \frac{\Delta h}{\Delta t} \Delta t = \frac{S \rho_f}{M} W_s \Delta t.$$

Для статической системы или в условиях реактора идеального вытеснения

$$\Delta m = -\xi V \frac{\Delta c}{\Delta t} \Delta t = -\xi V W_v \Delta t,$$

где V — объем реактора, c — молярная концентрация реагента, W_v — скорость реакции в газовой фазе. Если процесс одномоментный, соотношение между этими скоростями устанавливается просто

$$\frac{dh}{dt} = \xi \frac{VM}{S \rho_f} \frac{dc}{dt}.$$

В общем случае, когда возможно протекание реакции по нескольким параллельным маршрутам, $W_v > W_s$, и соотношение между этими скоростями определяет вклад того или иного маршрута. Обратим внимание на то, что при экспериментальном исследовании кинетики процесса необходимо установить влияние на скорость процесса отношения площади поверхности реактора S к его объему V . Этот критерий позволяет ответить на вопрос, какая стадия (газофазного или

гетерогенного превращения) определяет скорость реакции. Положим, что для некоторого процесса установлена зависимость вида $W = kc$. Если скорость определяется замедленным превращением на поверхности, т.е.

$$W_s = \frac{dh}{dt} = k_s c,$$

где k_s — константа скорости поверхностной реакции, это отвечает скорости превращения реагента

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{S \rho_f}{M \xi V} \frac{dh}{dt}$$

и

$$\frac{dc}{c} = \frac{S \rho_f}{M \xi V} k_s dt.$$

Отсюда видно, что

$$W_s = k_s c_0 \exp\left(-\frac{S}{V} \frac{\rho_f}{M \xi} k_s t\right).$$

Определив константу скорости в момент времени $t = 0$ (что соответствует положению максимума на зависимости, приведенной на рис. 6,а), получим k_s , значение которой не зависит от геометрии реактора. Представив экспериментальные данные в координатах $\ln W$ от t , можно найти эффективную константу скорости реакции

$$k = \frac{S}{V} \frac{\rho_f}{M \xi} k_s,$$

значение которой зависит от отношения площади реактора к его объему. В частности, для цилиндрических реакторов $S/V = 2/r_f$. В этом случае удобно проводить сравнение времен развития реакции τ_1 и τ_2 , отвечающих одинаковым степеням превращения реагентов в реакторах с различными по площади сечениями (радиусы r_{f1} и r_{f2}). Видно, что имеет место соотношение $\tau_1/\tau_2 = r_{f1}/r_{f2}$, а его иллюстрацией может служить рис. 7, на котором представлены временные зависимости скорости роста слоев нитрида кремния при взаимодействии моносилана и аммиака в цилиндрических реакторах. Значения скорости в максимумах этих зависимостей одинаковы, хотя линейные скорости движения газа различаются

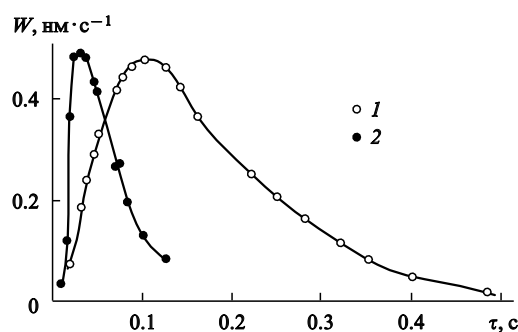


Рис. 7. Зависимости скорости роста слоя нитрида кремния от времени пребывания газовой смеси в реакторах с радиусами 38 (1) и 16 мм (2).⁸

$T = 1123$ К, $P = 2000$ Па, $[\text{SiH}_4] = 3.64 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, объемная скорость газа 70 см $^3 \cdot$ с $^{-1}$ при нормальных условиях, $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4] = 90$.

почти в 4 раза. Выбрав степени завершения реакции равными, например, 70%, найдем, что $\tau_1 = 0.26$ и $\tau_2 = 0.10$ с, а их отношение с хорошей точностью соответствует отношению $r_{r1}/r_{r2} = 38/16 = 2.4$.

Рассмотрим пример протекания объемной газофазной реакции. Предположим, что газ, содержащий активный реагент в концентрации c , двигаясь по реактору со скоростью v_T , образует осадок толщиной Δh за время Δt

$$\Delta h = \frac{M}{S\rho_F} v_T c \Delta t.$$

Константа скорости реакции осаждения будет

$$k = \frac{M\xi}{S\rho_F} v_T.$$

Отсюда

$$W = \frac{M}{S\rho_F} v_T c_0 \exp\left(-\frac{M\xi}{S\rho_F} v_T t\right).$$

Из этого уравнения видно, что, во-первых, значения скорости осаждения в момент $t = 0$ пропорциональны линейным скоростям движения газа. Во-вторых, снижение скорости со временем в реакторах с различными сечениями при проведении экспериментов с постоянной линейной скоростью газа не зависит от сечения реактора и обратно пропорционально площади его поверхности (для цилиндра $\sim r_r^{-1}$) при постоянной объемной скорости газа.

Можно заметить, что для определения констант скорости реакций роста наиболее информативны зависимости, описывающие этот процесс до глубоких степеней превращения. Как правило, во многих случаях по мере развития реакции могут происходить существенные изменения кинетики процесса и как следствие этого — изменения свойств слоев. В реакторах пониженного давления процесс проводят до малых степеней превращения (обычно 5–10%), и в этом отношении их применение для определения констант скорости реакций ограничено.

4. Сравнительные характеристики промышленных процессов CVD

На практике для реализации метода CVD в прецизионных технологиях используют различные реакторы, разнообразные комбинации реагентов (и следовательно, химические реакции), существенно отличающиеся условия осаждения. К тому же степень описания процессов CVD различается. Так, приведенные выше рассуждения, касающиеся определения констант скорости реакций, реализованы лишь для нитрида кремния. В многочисленной литературе приведены в основном зависимости скоростей осаждения от нескольких параметров процессов CVD для конкретных типов реакторов, зачастую даже без указания геометрических параметров последних.

Однако многолетние исследования в области синтеза диэлектрических материалов на основе кремния показали, что для сравнения различных процессов осаждения слоев с целью определения наиболее эффективного из них можно использовать упрощенные подходы, не противоречащие изложенному выше подходу к общему анализу констант скорости роста. Оснований для этого достаточно.

Во-первых, кинетические зависимости, приведенные в качестве примера на рис. 5, оказались справедливыми для всех процессов осаждения диэлектрических слоев с участием

двух и более компонентов. Они различаются только положением максимумов на кривых (исключение составляют реакции пиролиза моносилана и окислительного пиролиза ТЭОС). Кроме того, для изученных реакторов соблюдаются условия идеального вытеснения.

Во-вторых, практически все изученные процессы осаждения диэлектрических слоев имеют первый порядок по веществу, содержащему кремний, и псевдонулевой порядок по окислителям или аммиаку. Эффекты ускорения или замедления окислительных процессов в присутствии соединений фосфора или бора отражаются в соответствующих изменениях скоростей наращивания слоев.

В-третьих, промышленные процессы CVD реализуются в условиях максимального выхода реакций, что соответствует областям максимумов на кинетических кривых.

В-четвертых, современные процессы осаждения проводят при близких отношениях S/V , поскольку для качественного осаждения слоев в реакторах необходимо устранить «лишние» объемы, в которых возможны нежелательные газофазные процессы. Так, зазор до подложек в наиболее популярных промышленных реакторах CVD (см. рис. 4, b, d) составляет ~ 5 мм.

В-пятых, используя совокупность обнаруженных закономерностей роста слоев, для характеристики промышленных процессов можно применить упрощенный подход к многомаршрутности и многостадийности. В рамках обсуждаемой выше кинетической модели выбрана упрощенная модель процесса CVD, включающая 3 возможных маршрута: гетерогенный (I); двухстадийный с гомогенным образованием и гетерогенным расходом промежуточного продукта (II) или образованием побочных аэрозольных продуктов реакции (III).

Для обобщенной характеристики процессов CVD в качестве основного параметра установлена так называемая эффективная константа скорости процесса (k_{ef}) — отношение скорости осаждения, отвечающей значению максимума (W_{max}) на кривой $W = f(t)$, к концентрации кремниевого компонента [Si] в газовой фазе

$$k_{ef} = \chi \frac{W_{max}}{[Si]}, \quad (2)$$

где χ — коэффициент пропорциональности. Обоснование такого подхода к описанию процессов осаждения из газовой фазы и определению k_{ef} можно найти в литературе (см., например, ^{28–31}). При сравнении различных процессов синтеза слоев поликристаллического кремния, нитрида и диоксида кремния, а также стекол установлено, что для тонкослойных материалов экспериментальное значение k_{ef} находится в интервале $\sim 0.3–10$ см $\cdot$ с $^{-1}$.

На основе полученных данных была предложена классификация процессов осаждения кремнийсодержащих слоев из газовой фазы, ^{29–31} учитывающая особенности синтеза слоев в разных химических системах (табл. 2).

5. Рост тонких слоев диэлектриков на рельефных поверхностях

При создании прецизионных микроэлектронных приборов первоначально планарная поверхность подложек становится в той или иной степени рельефной. Зазоры между соседними элементами приборов и высота рельефа могут составлять от нескольких долей микрометра до нескольких микрометров. На рельефных поверхностях осаждение слоев происходит с разной скоростью. Этот факт учитывается величиной конформности ^{4–6} — отношением толщины слоя на боковой

Таблица 2. Классификация процессов осаждения кремнийсодержащих слоев из газовой фазы.^{30–32}

Характеристики процессов	Тип процесса CVD					
	А	Б	В	Г	Д	Е
Химическая система		SiH_4 (пиролиз) $\longrightarrow$ $\text{SiH}_4 - \text{PH}_3$; $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$; $\text{SiH}_4 - \text{O}_2(-\text{PH}_3)$ $\text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O} (< 950 \text{ K}) \longrightarrow \text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O} (> 950 \text{ K})$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 - \text{O}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 - \text{O}_2 - \text{PCl}_3$ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{NH}_3$; $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$; $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{N}_2\text{O}$				Высокоскоростные неоптимизированные процессы окисления и аммонолиза с участием SiH_4 , в том числе ПХО ^а нитрида и диоксида кремния
		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (пиролиз) $\longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} - \text{O}_2 - \text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} - \text{O}_3/\text{O}_2 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} - \text{O}_3/\text{O}_2 - \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$				
$k_{\text{ef}}, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	0.1–0.2	$< 2.7^b$ $\sim 0.38^c$	0.05–0.28	0.12–1.0	$\sim 0.37^d$ 1–2.6 ^е	> 2
Факторы, определяющие однородность слоя по толщине	Условия CVD	Условия CVD	Условия CVD	Условия CVD и конструкция реактора	Конструкция реактора	—
Минимальная неоднородность осажденного слоя по толщине, %	< 2	< 2	< 2	< 5	< 10	> 10
Образование аэрозоля	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть
Конформность слоя, %	~ 130	~ 100	90–100	70–90	40–70	0–20
Маршрут реакции, предполагаемая лимитирующая стадия	I	I	II, стадия расходования промежуточного продукта на подложке	II	II, стадия образования промежуточного продукта в газовой фазе	II и III, стадия образования промежуточного продукта в газовой фазе
Производительность процесса CVD для цилиндрического РНД (см. рис. 4, d), число подложек в процессе		250	200	80	50	—

Примечание. Стрелками указано, какому из типов будет отвечать исходный процесс CVD из групп А, Б, В, для которого имеют место замедление или ускорение реакции осаждения при изменении температуры, добавлении второго реагента (в реакции пиролиза), добавлении соединений бора и фосфора (в окислительные процессы). В качестве основы для сравнения взяты величины k_{ef} ; при этом учитывались данные о зависимости неоднородности толщины осажденных слоев от параметров процесса и от конструкции реактора, данные о неоднородности осаждения слоев на рельефных поверхностях (см. ниже) и т.д. Для наиболее распространенных проточных цилиндрических реакторов низкого давления в последней строке приведены усредненные данные о максимальной производительности процессов CVD (при указанной в таблице минимальной неоднородности толщины слоев).

^а ПХО — плазмохимическое осаждение. ^б Получено при пиролизе SiH_4 . ^с Получено при пиролизе $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. ^д Получено при совместном пиролизе SiH_4 и PH_3 . ^е Получено для реакций окисления и аммонолиза.

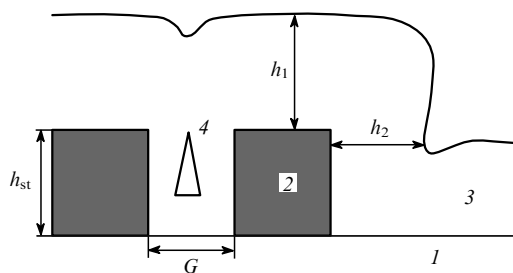


Рис. 8. Схема поперечного сечения ступенек с осажденным слоем с указанием основных параметров.³³ 1 — подложка, 2 — ступенька рельефа, 3 — осажденный слой, 4 — пустота в зазоре.

границы ступеньки к толщине на ее верхней части — h_2/h_1 (рис. 8). Установлено,^{29, 32, 33} что конформность в процессах осаждения диэлектрических кремнийсодержащих слоев зависит от k_{ef} и примерно соответствует эмпирическому отношению (%)

$$\frac{h_2}{h_1} \approx 45.4k_{ef}^{-0.51}.$$

Некоторые экспериментально найденные значения и интервалы конформности осаждения на прямоугольных в сечении ступеньках рельефа указаны в табл. 2.

При осаждении слоев на рельеф микронизированных устройств с ультрамалыми зазорами между элементами возникает проблема качественного (без пустот) заполнения этих зазоров осажденным слоем, в котором есть пустоты (см. рис. 8). В литературе эта проблема известна под названием «Gap fill» (заполнение зазоров). Критерием заполнения того или иного зазора может служить^{32, 33} его характеристика, выраженная отношением h_{st}/G^2 . Для оценки качества заполнения зазоров рельефа при использовании методов CVD можно пользоваться примерным соотношением

$$\frac{h_{st}}{G^2} \approx 3.03k_{ef}^{-1.47}$$

(размерность h_{st}/G^2 мкм⁻¹).

6. Современный подход к оптимизации промышленных процессов CVD

Современные прецизионные микронизированные технологии рассчитаны на так называемое групповое производство, т.е. совместную обработку в едином технологическом процессе определенного числа подложек. При таком подходе необходимо обеспечить чрезвычайно высокую (> 95%) воспроизводимость свойств материалов и размеров элементов приборов как в пределах одной полупроводниковой подложки, так и между всеми подложками в одной группе. Для исследуемых процессов CVD определяют наиболее важные параметры (влияющие на характеристики приборов) и строят их распределения, например, как схематично показано на рис. 9, а. Искомая воспроизводимость параметров прецизионных приборов достигается в результате оптимизации технологических процессов, под которой подразумевается поиск оптимального «окна параметров» процесса осаждения (см. рис. 9, б), реализуемого в реакторе при использовании конкретной комбинации исходных реагентов. В случае CVD число таких параметров достаточно велико: температура, концентрация реагентов, давление, скорость подачи реагентов и т.д.

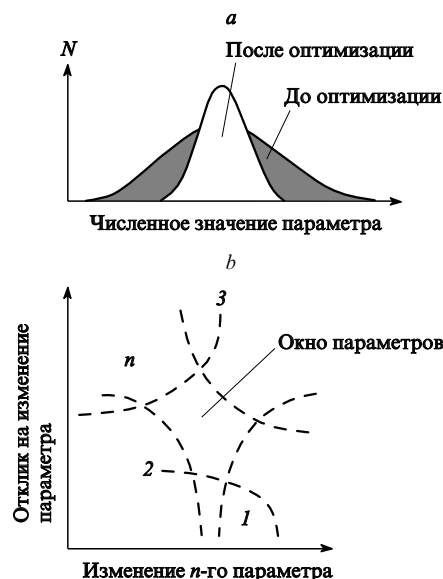


Рис. 9. Распределение условного параметра CVD до и после проведения оптимизации процесса осаждения (а) и окно параметров (б). Штриховыми линиями обозначены параметры 1–n.

В результате оптимизации процесса распределение параметров становится уже (см. рис. 9, а). Воспроизводимость процесса CVD в выбранном окне параметров подтверждается путем проведения тестов «marathon», т.е. проверки оборудования и технологического процесса в непрерывном режиме работы «на отказ». При таких тестах общее число круглосуточно обрабатываемых подложек может достигать нескольких тысяч, а контроль всех параметров слоев осуществляется, например, для каждой 25-й подложки. Контроль воспроизводимости процесса CVD и поддержание распределения параметров внутри заданных интервалов и в пределах необходимых отклонений осуществляют с использованием методов математической статистики. При таком подходе, а также при полной автоматизации оборудования для осаждения слоев, можно получать воспроизводимые параметры осажденных слоев как по толщине, так и по физико-химическим и электрофизическим свойствам.

IV. Осаждение слоев нитрида кремния

Реакции аммонолиза при повышенных температурах газовой фазы лежат в основе технологии получения слоев нитридов кремния и бора. При осаждении нитрида кремния используют гидриды и галогениды кремния, аммиак, гидразин.⁸

Результаты исследований кинетики реакций аммонолиза SiH_4 и SiCl_4 обобщены в работах^{8, 34}; публикаций по кинетике реакции аммонолиза дихлорсилана немного, и их обзор не сделан. Ниже рассмотрены основные данные о кинетике и механизмах роста в системах с участием SiH_4 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 и NH_3 .

1. Система $\text{SiH}_4\text{--NH}_3$

Основные кинетические характеристики процесса осаждения слоев нитрида кремния в температурном интервале 873–1123 К, зависящие от концентрации моносилана (в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) и аммиака (в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) установлены с использованием изотермического реактора в режиме идеального вытеснения при скоростях газового потока в интервале 4–20 см·с⁻¹. Скорость роста слоя увеличивается прямо

Таблица 3. Константы эмпирического уравнения (3), полученные для реакторов низкого и атмосферного давления ($\text{Å} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$).⁸

T, K			k_2	k_3
	РНД	РАД		
873	—	$0.58 \cdot 10^6$	—	—
973	$(10.6 \pm 1.6) \cdot 10^7$	$0.81 \cdot 10^7$	$0.26 \cdot 10^4$	$0.49 \cdot 10^3$
1023	$(4.9 \pm 0.6) \cdot 10^8$	—	—	—
1073	$(6.7 \pm 0.7) \cdot 10^8$	$0.33 \cdot 10^8$	$0.11 \cdot 10^4$	$0.31 \cdot 10^3$
1123	$(10.6 \pm 0.2) \cdot 10^8$	—	—	—

пропорционально повышению концентрации моносилана, и по температурной зависимости константы скорости определена энергия активации этой реакции, равная $160.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Скорость процесса не зависит от концентрации аммиака в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и далее монотонно возрастает. Совокупность полученных кинетических данных описана в виде эмпирического уравнения⁸

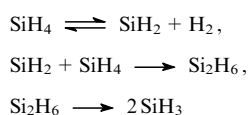
$$W = k_1[\text{SiH}_4] \left[\frac{k_2[\text{NH}_3]}{1 + k_2[\text{NH}_3]} + (1.80 \pm 0.05) \right] \frac{1}{1 + k_3[\text{H}_2]}. \quad (3)$$

Значения констант этого уравнения приведены в табл. 3. Значения констант k_1 для процессов при пониженных давлениях в 5–10 раз выше, чем в экспериментах при атмосферном давлении. Такое различие более существенно при сравнении процессов, проводимых при более высоких температурах. Можно предположить, что более точные значения k_1 определены в экспериментах при пониженном давлении. В этом случае можно наиболее точно зафиксировать значения скорости, отвечающих малым степеням превращения моносилана, когда в газовой фазе содержанием такого продукта реакции, как, например, водород, можно пренебречь.

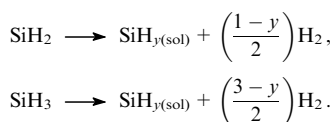
Для анализа взаимодействия моносилана с аммиаком вернемся к рис. 5, на котором представлено распределение скорости роста нитрида кремния по изотемпературной зоне реактора. В процессе реакции наблюдается уменьшение концентрации моносилана, соответствующее его превращению на 30–50%. Для таких степеней превращения скорость разложения моносилана описывается уравнением³⁵

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 10^{13.2} \exp\left(-\frac{214.0}{RT}\right) [\text{SiH}_4].$$

К сожалению, это уравнение справедливо для относительно узкого температурного диапазона, но предположив, что оно применимо при температуре 973 К, получим, что в случае ограничения процесса скоростью гомогенной реакции указанные степени превращения будут иметь место на расстоянии нескольких миллиметров от входа в изотемпературную зону. На основании этих оценок можно прийти к выводу, что в процессе синтеза нитрида кремния реакция термического разложения моносилана является быстрой. В реакциях



образуются частицы газовой фазы SiH_2 и SiH_3 , участвующие во взаимодействии с поверхностью твердого тела



Состав частиц, образующих твердое тело, меняется в зависимости от степени превращения моносилана. Четырехвалентный кремний в $\text{SiH}_{y(\text{sol})}$ участвует как в связи Si–H, так и в связи с атомами твердой фазы (Si–Si или Si–N). При $y = 2$ поверхностная группа SiH_2 практически не является центром адсорбции, но при $y < 2$ она способна к образованию хемосорбционной связи. Процессы десорбции водорода с поверхности кремния хорошо изучены,^{36, 37} и показано, что атомарный водород активно адсорбируется на поверхности кремния и при экспозициях 0.3 Ленгмюр образуются покрытия, близкие к монослойному. На спектрах термодесорбции хорошо различаются две адсорбционные формы. Предполагается, что первая форма отвечает поверхностному комплексу $\equiv \text{SiH}$ и характеризуется энергией десорбции $2.5 \pm 0.1 \text{ эВ}$, вторая форма может быть приписана структуре $\equiv \text{SiH}_2$ с энергией десорбции $1.9 \pm 0.3 \text{ эВ}$.

Термическое разложение аммиака в газовой фазе при малых давлениях пропорционально концентрации аммиака и инертного газа, при этом константа скорости (в с^{-1}) описывается уравнением³⁸

$$k = 10^{14.4} \exp\left(-\frac{275.8}{RT}\right).$$

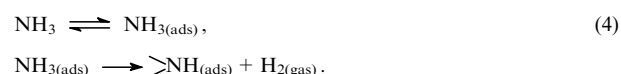
При исследовании скорости термического разложения аммиака в смеси с аргоном при содержании последнего $6 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ константу скорости первого порядка (в с^{-1}) находят по уравнению

$$k = 10^{12.82 \pm 0.54} \exp\left(-\frac{409.6 \pm 20.9}{RT}\right).$$

В этих условиях реакция протекает с разрывом связи N–H, прочность которой $427.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В процессе синтеза в газовой фазе не образуются стабильные промежуточные соединения (SiH_4 и NH_3). Исследование пиролиза смесей моносилан–аммиак с использованием метода лазерного ИК-нагрева показало,³⁹ что в условиях быстрого разложения моносилана концентрация аммиака практически не уменьшается, и в газовой фазе не обнаружены устойчивые продукты взаимодействия моносилана и аммиака. Однако в присутствии аммиака энергия активации пиролиза моносилана снижается с 250.4 ± 8.4 до $154.2 \pm 8.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этот эффект не имеет простого объяснения. Можно предположить, что продукты взаимодействия аммиака с моносиланом неустойчивы, поэтому облегчается процесс возникновения радикалов. Одним из таких продуктов может быть силиламин H_2NSiH_3 . В отличие от аналогичных соединений фосфора и мышьяка H_2PSiH_3 и H_2AsSiH_3 , силиламин неустойчив, и обнаружить его в газовой фазе не удастся.

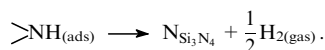
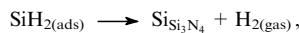
Таким образом, газофазное разложение аммиака может иметь место лишь при температурах, существенно более высоких, чем рассматриваемый интервал 873–1073 К. Следовательно, преобладающим механизмом разложения аммиака является гетерогенный, соответствующий реакциям



Видно, что для поверхности растущего слоя нитрида кремния выполняются условия, необходимые для установления адсорбционного равновесия. Так, обычные скорости роста слоев лежат в интервале $10^{-2} - 10^{-1} \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ молекула} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Частота столкновений молекул NH_3 с поверхностью для парциальных давлений 1330 Па составляет $3 \cdot 10^{16} \text{ молекула} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и на несколько порядков превышает скорость роста. Таким образом, по реак-

ции (4) устанавливается равновесие, и это влечет за собой концентрационную зависимость процесса по уравнению Ленгмюра. Найденная эффективная величина теплоты адсорбции аммиака на поверхности нитрида кремния составила $95.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В результате разложения моносилана и аммиака на поверхности слоя образуются группы, содержащие связи Si—H или N—H. Наличие на поверхности хемосорбированных атомов водорода затрудняет дальнейшую адсорбцию, поэтому необходимы реакции образования активных мест (десорбция водорода)



Тормозящее действие водорода в интервале температур синтеза $973\text{--}1073 \text{ К}$ при $[\text{SiH}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5}$ и $[\text{NH}_3] = 6.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ выражается в многократном уменьшении скорости осаждения⁴⁰ при изменении концентрации водорода в интервале от 0 до $3.5 \cdot 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Температурная зависимость константы адсорбции характеризует эффективное значение теплоты адсорбции водорода на поверхности нитрида кремния $67.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Другой причиной для замедления реакции синтеза нитрида кремния в присутствии водорода может быть смещение в обратную сторону реакции в газовой фазе, такой, например, как



В этом случае

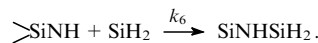
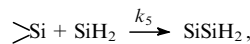
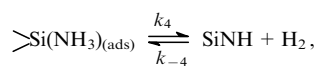
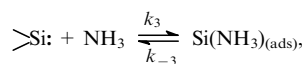
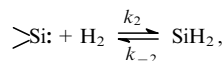
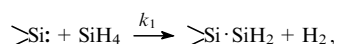
$$[\text{SiH}_2] = \frac{[\text{SiH}_4]}{[\text{H}_2]} K,$$

где K — константа равновесия.

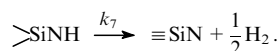
Исходя из естественного предположения, что скорость процесса прямо пропорциональна концентрации частиц SiH_2 , получим, что ее температурная зависимость будет иметь вид $\exp[-(E_a + \Delta H)/RT]$, где E_a — энергия активации процесса, когда в газовой фазе отсутствует водород, ΔH — энтальпия реакции получения SiH_2 из моносилана. Энтальпии образования моносилана и силана соответственно составляют⁴¹ 34.6 и $247.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, поэтому в присутствии водорода эффективная энергия активации процесса должна возрасти на $213.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Экспериментально установлено, что энергия активации осаждения слоев нитрида кремния в присутствии водорода составляет $234 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. возрастает на $\sim 66\text{--}75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это означает, что предположение о влиянии водорода посредством смещения равновесия некоторой реакции в газовой фазе не соответствует экспериментальным фактам.

Таким образом, скорость роста нитрида кремния при взаимодействии моносилана и аммиака определяется превращениями в адсорбционном слое, причем наиболее медленной стадией является десорбция водорода. Проведенное выше качественное рассмотрение позволяет получить выражение для скорости образования диэлектрического слоя. Будем учитывать возможность присутствия на поверхности растущего слоя нитрида кремния адсорбционных центров четырех типов: **I** — >Si , **II** — >SiH_2 , **III** — $\text{>Si}(\text{NH}_3)_{(\text{ads})}$, **IV** — >SiNH .

В газовой фазе будем учитывать протекание только одной реакции, к примеру (5). Рассмотрим следующие процессы с участием адсорбционных центров на поверхности растущего слоя



В глубине растущего слоя протекает реакция



Кроме рассмотренных стадий, на поверхности растущего слоя, вероятно, имеет место побочная реакция разложения аммиака



Ее эффект заключается в том, что по мере развития во времени, т.е. по мере движения газа вдоль оси изотермического реактора, в смеси возрастает концентрация водорода, и это приводит к снижению скорости образования нитрида кремния.

С учетом рассмотренной выше схемы последовательно-параллельных реакций на поверхности растущего слоя уравнение для скорости роста диэлектрического слоя может быть представлено в виде

$$W = k_1[\text{I}][\text{SiH}_4] + k_4[\text{III}] + k_5[\text{II}][\text{SiH}_2] + k_6[\text{IV}][\text{SiH}_2].$$

Отметим, что в этом выражении скорость образования структурных единиц со связями Si—N определяется слагаемыми с константами k_4 и k_6 . Слагаемые с константами k_1 и k_5 определяют скорость образования структурных единиц со связями Si—Si. Это означает, что в зависимости от условий проведения процесса стехиометрия синтезируемых слоев будет меняться. Скорости стадий, определяемых константами k_5 и k_6 , в явном виде зависят от концентраций промежуточных частиц газофазного разложения моносилана, таких как SiH_2 и SiH_3 , поэтому особенности реакций в газовой фазе будут проявляться в кинетике роста слоев нитрида кремния.

2. Система $\text{SiCl}_4\text{--NH}_3$

Обобщения экспериментальных данных по осаждению нитрида кремния в системе $\text{SiCl}_4\text{--NH}_3$ проведены в работах^{8, 18, 34}. Распределение скоростей роста слоев нитрида кремния по длине изотемпературной зоны проточного трубчатого изотермического реактора низкого давления в интервале температур $1023\text{--}1173 \text{ К}$, концентраций SiCl_4 и NH_3 в пределах $1 \cdot 10^{-5}\text{--}1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}\text{--}2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно имеет характерный вид кривых с максимумом, подобных кривым, представленным, например, на рис. 5. Положение максимума смещается в глубь реактора при увеличении линейной скорости движения газовой смеси. Эти данные свидетельствуют о выполнимости критерия реактора идеального вытеснения.⁴² Зависимости максимальных скоростей реакции от концентрации аммиака при разных концентрациях SiCl_4 и от концентрации SiCl_4 при постоянном содержании NH_3 показывают, что при начальных концентрациях скорость реакции пропорциональна концентрациям NH_3 и SiCl_4 . При фиксированных концентрациях SiCl_4 четко выражена область нулевого порядка по NH_3 , которая наблюдается, начиная с некоторой концентрации SiCl_4 . При

изменении концентрации SiCl_4 и фиксированном содержании NH_3 скорость реакции растет сначала по линейному закону и затем меняется на область нулевого порядка по SiCl_4 . В смесях с существенным избытком аммиака скорость реакции увеличивается с концентрацией SiCl_4 по закону более высокого порядка, чем первый.

С учетом характерных зависимостей скорости роста слоев нитрида кремния от концентрации аммиака было высказано предположение, что механизм процесса роста соответствует гетерогенной реакции типа реакции Ленгмюра–Хиншельвуда. Это означает, что процесс рассматривается как реакция в адсорбционном слое, причем скорость определяется степенями заполнения поверхности растущего слоя адсорбированными молекулами SiCl_4 и NH_3 . Однако рассмотренные выше закономерности показывают, что такое предположение может быть оправдано лишь для определенного набора параметров процесса. Например, при вертикальном размещении подложек в изотермическом реакторе низкого давления (см. рис. 4, *d*) имеет место зависимость скорости осаждения от величины зазора между подложками.⁴³ Анализ результатов показал, что такие особенности отвечают замедлению стадии поверхностного превращения при учете диффузионного подвода реагентов из газовой фазы.

Существенная зависимость скорости процесса от геометрии реактора обнаружена и для реактора атмосферного давления при больших концентрациях реагентов. На рис. 10 отражены результаты двух серий экспериментов, проведенных с использованием реакторов диаметрами 67 и 14 мм. Видно, что с уменьшением диаметра реактора снижается значение максимальной скорости роста. Такая закономерность становится понятной, если предположить, что в газовой фазе в объеме реактора протекает химическое превращение, предшествующее образованию слоя. Значит, при общем анализе следует исходить из того, что синтез нитрида кремния при взаимодействии SiCl_4 и NH_3 протекает как многостадийная двухмаршрутная реакция, определяемая вкладами последовательных и параллельных превращений в газовой фазе и на поверхности растущего слоя. В этом отношении важно учесть сведения об особенностях химического взаимодействия в системе $\text{SiCl}_4\text{--NH}_3$.

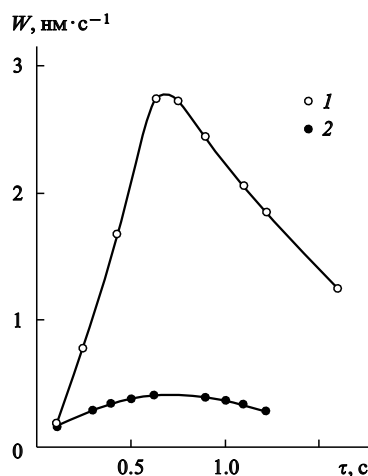
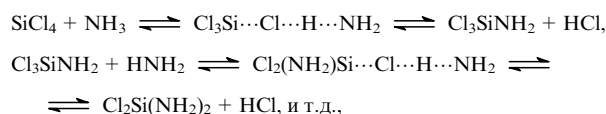


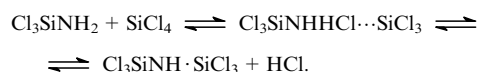
Рис. 10. Изменение скоростей роста слоев нитрида кремния в зависимости от времени пребывания для реакторов с диаметрами 67 (1) и 14 мм (2).⁴²

$T = 1023 \text{ K}$, $[\text{SiCl}_4] = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

В работе¹⁷ показано, что первым промежуточным продуктом взаимодействия в газовой фазе является SiNH_2Cl_3 , а последующие реакции приводят к образованию частиц $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ и Si_2NHCl_6 . Указанные особенности можно объяснить, предположив многостадийное протекание реакций

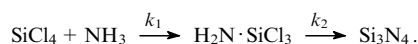


или



Многообразие полимерных частиц, содержащих несколько групп NH_2 , свидетельствует о том, что дальнейшие реакции протекают как последовательность случайных столкновений.

Можно предположить, что реакция в газовой фазе приводит к образованию SiNH_2Cl_3 , и в простейшем случае механизм роста слоя может включать две последовательные стадии с константами k_1 и k_2 соответственно⁴⁴



Для режимов в области нулевого порядка по NH_3 с учетом констант скорости приведенных выше стадий получено выражение для скорости, соответствующее максимумам на профилях скоростей осаждения в проточных реакторах.⁴⁴ Упрощенная форма этого уравнения

$$W_{\max} \approx k_2 [\text{SiCl}_4]_0 \left(\frac{S}{V} \frac{k_2}{k_1} \right)^{[(V/S)(k_1/k_2)-1]^{-1}},$$

где $[\text{SiCl}_4]_0$ — входная концентрация SiCl_4 , S/V — отношение площади к объему реактора. Оценки дали следующие выражения для констант скорости

$$k_1 = 1.3 \cdot 10^2 \exp \left(-\frac{25}{RT} \right),$$

$$k_2 = 1.5 \cdot 10^{25} \exp \left(-\frac{75.3}{RT} \right)$$

(размерность k_1 — с^{-1} , размерность k_2 — $\text{молекула} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

3. Система $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{--NH}_3$

Оригинальных публикаций, посвященных кинетике взаимодействия в системе $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{--NH}_3$ в реакторах различных типов, существенно меньше, чем публикаций, посвященных другим системам.^{45–53} Наиболее интересны работы, выполненные с применением проточных изотермических реакторов низкого давления,^{48–50} в которых проведено прямое сравнение закономерностей роста слоев из моносилана, дихлорсилана, диметилдихлорсилана и тетраглорид кремния в идентичных условиях.

Исследования кинетики роста слоев нитрида кремния по реакции аммонолиза дихлорсилана проведены в температурном интервале 1023–1123 К при изменении концентраций и соотношения реагентов $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_2\text{Cl}_2]$ от 1 до 17, интервале изменения давления 60–1200 Па, линейной скорости движения газовой смеси 1450–2870 $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$. В изученном диапазоне

скоростей движения газовой смеси по реактору форма профилей скорости роста и абсолютные значения скоростей не менялись, а скорость осаждения имела первый порядок по дихлорсилану и псевдонулевой по аммиаку при его многократном избытке по отношению к SiH_2Cl_2 . Эмпирическое выражение для скорости осаждения (в $\text{нм} \cdot \text{с}^{-1}$) следующее:

$$W = 3.15 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{152.3}{RT}\right) [\text{SiH}_2\text{Cl}_2].$$

Предполагались два возможных механизма реакции аммонолиза дихлорсилана:^{51–53} первый — аналогичный механизму аммонолиза SiCl_4 с образованием промежуточных продуктов типа $\text{SiH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$; второй — с отщеплением водорода и образованием промежуточного продукта SiCl_2 . Анализ закономерностей скоростей осаждения слоев нитрида кремния из SiH_4 , SiH_2Cl_2 и SiCl_4 , представленных на рис. 11,а, показывает существенное различие механизмов процессов аммонолиза моносилана и хлорпроизводных моносилана и свидетельствует о близких механизмах реакций аммонолиза хлорпроизводных. Более того, для реакции аммонолиза диметилдихлорсилана, SiH_2Cl_2 и SiCl_4 закономерности практически одинаковы, и это указывает на возможность образования промежуточных продуктов типа $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}_2\text{Cl}$. Эффективные константы скорости процессов в областях максимумов и степени превращения SiH_2Cl_2 и SiCl_4 близки (0.74 и 0.46 $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; 26.6 и 18% соответственно) и существенно ниже, чем для аммонолиза SiH_4 (4.9 $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ и 46.5%).

С учетом сказанного выше, закономерности роста слоев нитрида кремния хорошо описываются двухстадийным процессом гомогенного образования и гетерогенного расхо-

вания промежуточных продуктов. Теория последовательных односторонних реакций первого порядка



где A — исходное вещество, I — промежуточный продукт, F — конечный продукт, дает для различных лимитирующих стадий расчетные кривые накопления конечного продукта от времени развития реакции ($d[F]/dt$) (см. рис. 11,б), близкие по форме к кривым, имеющим место при осаждении слоев нитрида кремния (см. рис. 11,а). Для реакции аммонолиза моносилана лимитирующей является стадия образования промежуточного продукта, для реакции аммонолиза хлорпроизводных моносилана — стадия гетерогенного расходования промежуточного продукта.

4. Промышленные методы осаждения слоев нитрида кремния

С начала 1980-х годов наибольшее распространение в электронике получил промышленный метод с использованием дихлорсилана в проточных реакторах низкого давления. Типичные условия осаждения — $T \approx 973 \text{ К}$ при давлении менее 65 Па. При этом скорости осаждения составляют несколько сотых долей нанометра в секунду, а неоднородность толщины на подложках диаметром до 200 мм — менее $\pm 2\%$ при уровне привнесенной дефектности (в виде микропорошков размером $< 0.2 \text{ мкм}$) менее 0.1 дефектов на 1 см^2 . При этом концентрация водорода в слоях составляет $\sim 4 \text{ ат.}\%$, показатель преломления 1.96–2.00. В связи с переориентацией оборудования CVD для электроники на реакторы с одной подложкой (большой, до 300 мм, диаметр) (см. рис. 4,б) интерес к реакции аммонолиза моносилана сохраняется. Это обусловлено низкой степенью превращения хлоридов и, соответственно, интенсивным образованием побочных продуктов (силикоимидов), загрязняющих вакуумные системы установок.

Низкотемпературное осаждение слоев нитрида кремния осуществляется при температурах $< 723 \text{ К}$ из смесей моносилана, аммиака и/или азота с плазменной активацией (чаще всего для этого используют так называемые диодные системы (см. рис. 4,б)).⁵⁴ Состав слоев в этом случае сильно зависит от температуры и выбранного соотношения аммиака и моносилана. К сожалению, в низкотемпературных слоях нитрида кремния присутствует водород, связанный с кремнием или азотом. Суммарная концентрация водорода превышает 10^{21} атомов в 1 см^3 . Она зависит от температуры осаждения и, например для системы $\text{SiH}_4\text{--NH}_3\text{--N}_2$, может составлять при 573 К 20–30 ат.%, а при 873 К — до 5–10 ат.%. Исключение аммиака из смесей моносилана с азотом при повышении уровня подводимой высокочастотной мощности дает возможность снизить концентрацию водорода на 25–30% при тех же температурах осаждения.⁵⁵

При более низких температурах 373–573 К и плазменной активации используют также реакции плазменного пиролиза элементоорганических соединений, содержащих одновременно кремний и азот, таких как гексаметилдисилазан, гексаметилциклотрисилазан и диэтиламинотриметилсилан. Изменение уровня подводимой высокочастотной мощности дает возможность варьировать концентрацию групп CH_3 в конечном полимерном материале, который часто называют «нитридом кремния». В исходных молекулах связи Si--H отсутствуют, но при синтезе они появляются в значительном количестве:⁵⁶ происходит отрыв водорода и групп CH_3 от исходной молекулы с образованием радикалов, адсорбирующихся на поверхности, с последующим присоединением водорода к оборванным связям кремния. Таким образом, получение не содержащих водорода слоев путем плазмен-

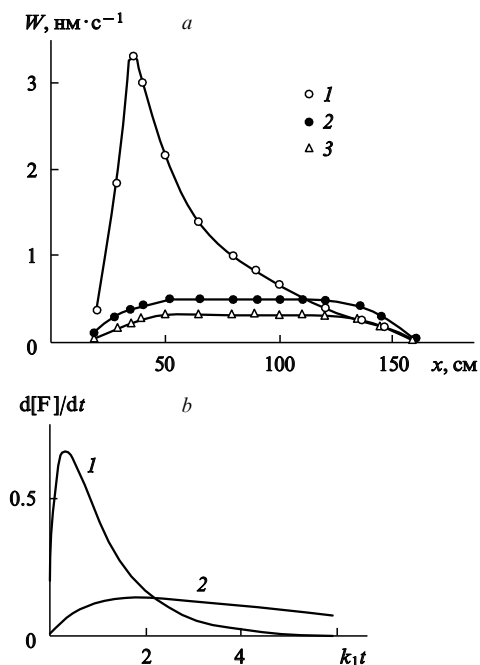


Рис. 11. Профили скоростей осаждения слоев нитрида кремния в проточном реакторе низкого давления для реакций аммонолиза моносилана (1), дихлорсилана (2), тетрачлорида кремния (3) (а) и профили скоростей осаждения по теории последовательных односторонних реакций для $k_2/k_1 = 5$ (1) и $k_2/k_1 = 0.2$ (2) (б).⁴⁹ а: концентрация кремниевого соединения $1.86 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, отношение концентраций аммиака и соединений кремния равно 17, $r_t = 61 \text{ мм}$, $T = 1098 \text{ К}$, $P = 333 \text{ Па}$, $v = 650 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

ного пиролиза элементоорганических соединений оказывается невозможным.

V. Осаждение слоев оксинитрида кремния

Для синтеза слоев SiON методом CVD предложен ряд систем $\text{SiH}_4\text{--NH}_3\text{--CO}_2$, $\text{SiH}_4\text{--NH}_3\text{--NO}$ и $\text{SiH}_4\text{--NH}_3\text{--N}_2\text{O}$.^{18, 57} Рассмотрим подробно первую систему.

При выводе выражения для скорости осаждения слоев различного химического состава необходимо пользоваться мольными единицами, например моль·мин^{−1}·см^{−1}. С помощью эллипсометрических измерений толщины и показателя преломления можно установить химический состав в линейном приближении, считая, что показатель преломления слоя оксинитрида кремния RI_{SiON} определяется через мольные доли нитрида и диоксида кремния — z_1 и z_2 соответственно (показатели преломления нитрида и диоксида кремния составляют $RI_n = 2.025$ и $RI_{\text{ox}} = 1.45$)

$$RI_{\text{SiON}} = z_1 RI_n + z_2 RI_{\text{ox}}.$$

Скорость роста слоя оксинитрида W_M (моль·мин^{−1}) можно найти по уравнению

$$W_M = \frac{\rho_f S W}{M} \cdot 1.67 \cdot 10^{-11}.$$

Здесь ρ_f и M — плотность и молекулярная масса, для нахождения которых удобно воспользоваться данными, приведенными в табл. 4; S — площадь горячей подставки, на которой располагаются образцы; W — скорость роста (нм·с^{−1}).

Эксперименты выполнены в вертикальном неизотермическом реакторе площадью 1058 см² при объемных скоростях газа 1.83 дм³·с^{−1} в условиях, когда снимается ограничение процесса скоростью массоподвода. Процесс характеризуется реакцией первого порядка по моносилану, а скорость осаждения не зависит от концентрации NH_3 и CO_2 в интервале от 10^{-3} до $5 \cdot 10^2$ мол. долей. Установлены эмпирические зависимости образования SiO_2 , Si_3N_4 и оксинитрида SiON при 1123–1323 К

$$k_{\text{SiO}_2} = 2.4 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{100.3}{RT}\right) [\text{SiH}_4], \quad (6)$$

$$k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 22.3 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{121.2}{RT}\right) [\text{SiH}_4], \quad (7)$$

$$k_{\text{SiON}} = 3.5 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{98.2}{RT}\right) [\text{SiH}_4].$$

Рассматривая процесс роста слоев оксинитрида как реакцию, протекающую по двум параллельным маршрутам — аммонолиза (W_n) и окисления моносилана (W_{ox}), выражение для W_{SiON} можно записать в виде

Таблица 4. Характеристики слоя оксинитрида кремния.¹⁸

Показатель преломления	Молекулярная масса	Молярная рефракция	Плотность, г·см ^{−3}
2.025	140.0	23.03	3.09
1.9	121.6	19.46	2.91
1.8	106.4	16.51	2.75
1.7	92.0	13.71	2.59
1.6	78.4	11.07	2.42
1.5	66.4	8.74	2.23
1.45	60.0	7.50	2.15

$$W_{\text{SiON}} = W_n + W_{\text{ox}}.$$

Далее, предполагая, что скорость образования структурных единиц $\text{SiN}_{4/3}$ и $\text{SiO}_{4/2}$ пропорциональна степеням заполнения поверхности молекулами NH_3 и CO_2 (θ_{NH_3} и θ_{CO_2} соответственно), с учетом уравнений (6) и (7) запишем

$$W_n = k_{\text{Si}_3\text{N}_4} [\text{SiH}_4] \theta_{\text{NH}_3}^{l_1},$$

$$W_{\text{ox}} = k_{\text{SiO}_2} [\text{SiH}_4] \theta_{\text{CO}_2}^{l_2},$$

где l_1 и l_2 — порядки реакций по соответствующим компонентам. Считая, что NH_3 и CO_2 — наиболее интенсивно адсорбирующиеся частицы, получим

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{(\alpha_{\text{CO}_2}/\alpha_{\text{NH}_3})P_{\text{CO}_2} + P_{\text{NH}_3}},$$

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{(\alpha_{\text{CO}_2}/\alpha_{\text{NH}_3})P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2}},$$

где α_{CO_2} и α_{NH_3} — соответственно константы адсорбционного равновесия CO_2 и NH_3 .

Обработка экспериментальных данных на основе такого подхода позволила найти характерные зависимости парциальных скоростей образования структурных единиц нитрида и диоксида кремния, из которых определены значения коэффициентов l_1 и l_2 , а именно $l_1 = 0.6$ и $l_2 = 0.5$. В общем случае скорости создания соответствующих структурных единиц при росте слоев оксинитрида кремния не равны скоростям роста слоев нитрида и диоксида кремния. Так, скорость возникновения $\text{SiN}_{4/3}$ в оксинитриде меньше, чем в нитриде кремния, а $\text{SiO}_{4/2}$ выше, чем в диоксиде кремния. Правда, следует отметить, что эти различия невелики и лишь немного превышают разброс экспериментальных данных.

В последние годы для получения оксинитридных слоев, используемых в качестве антиотражающих покрытий в электронике, стали применять низкотемпературные плазменные методы синтеза из смесей $\text{SiH}_4\text{--NH}_3\text{--N}_2\text{O--N}_2$. Используя такие методы, путем изменения соотношения компонентов газовой смеси можно получать слои с широким диапазоном составов.⁵⁴

VI. Осаждение слоев диоксида кремния

Слои диоксида кремния могут быть получены в температурном диапазоне от нескольких сотен градусов до 1300 К (и более) с помощью реакций окисления, пиролиза и гидролиза, а также реакций, активированных плазмой. Ниже рассмотрены результаты исследований некоторых важнейших процессов синтеза оксидных слоев методами CVD.

1. Окисление

Среди практически используемых реакций CVD наиболее изучены процессы окисления. В качестве источников кремния в этих реакциях применяют моносилан, хлориды кремния, алкил- и алкоксипроизводные моносилана, а в качестве окислителей — кислород, оксиды азота, уголекислоту, озон-кислородную смесь, пероксид водорода. Для низкотемпературного осаждения слоев (ниже 850 К) применяют плазму исходных компонентов.

а. Система $\text{SiH}_4\text{--O}_2$

К настоящему времени система $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ наиболее исследована и чаще всего используется при синтезе слоев диоксида

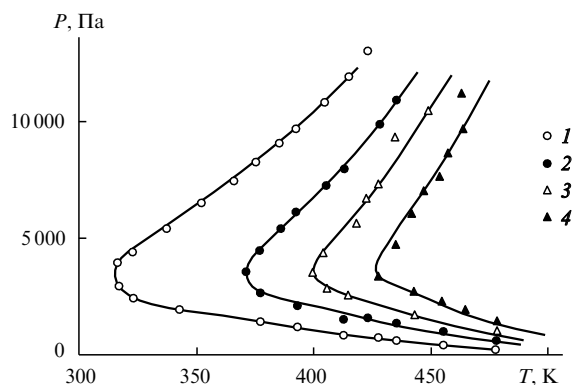


Рис. 12. Вид «полуострова воспламенения» при горении моносилана. $[\text{SiH}_4]$, об. %: 1 — 49, 2 — 39, 3 — 30, 4 — 14.⁵⁸

кремния. В течение многих лет ее изучали в реакторах различных типов как способ получения слоев диоксида кремния при температурах ниже 720 К, а также как основу для синтеза сложных силикатных стекол.

Горение моносилана впервые исследовано в работе Шантаровича.⁵⁸ Был установлен радикально-цепной характер этого процесса. «Полуостров воспламенения», определяющий область значений температуры и давления, внутри которой смесь $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ реагирует, представлен на рис. 12. При параметрах системы вне этой области газовая смесь инертна и может находиться без видимых изменений сколь угодно долго. Таким образом, при любых условиях образование продукта реакции в системе $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ (аэросила либо тонкого слоя диоксида кремния, либо того и другого) является конечным результатом разветвленно-цепного процесса (РЦП). Экспериментально движение по направлению извне внутрь «полуострова воспламенения» (например, при повышении температуры при постоянстве прочих параметров) будет давать ступенчатую форму кривой скорости процесса. В этой связи попытки объяснить экспериментально наблюдаемые ступенчатые температурные зависимости скорости осаждения слоев SiO_2 посредством использования механизма реакции между адсорбированными молекулами SiH_4 и O_2 на поверхности кремния или диоксида кремния^{59,60} (например, механизм Ленгмюра–Хиншельвуда) представляются безосновательными.

О характере реакции окисления моносилана при движении газовой смеси $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ по горизонтальному трубчатому реактору можно судить по следующим данным: наблюдается увеличение скорости реакции до достижения максимального значения толщины тонкого слоя диоксида кремния⁶¹ и ее быстрое снижение после достижения этого значения (рис. 13, а, б). Сопоставление этих зависимостей с профилем температуры в реакторе показало, что этап ускорения реакции приходится на участок, отвечающий подъему температуры. Характерно также, что с увеличением отношения $[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4]$ начальные участки зависимостей смещаются в глубь реактора, т.е. отвечают точкам с более высокой температурой.

Заметим, что для этого процесса значение скорости в точке максимума не является характерной величиной. Так, на рис. 13, а видно, что для реактора с крутым температурным профилем величина максимума возрастает при повышении содержания кислорода в газовой смеси. Однако в случае пологого профиля изменения температуры в реакторе (см. рис. 13, б) максимум на зависимости $W(x)$ сначала возрастает, а затем снижается с увеличением отношения $[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4]$; в итоге формируется куполообразный характер зависимости скорости осаждения в координатах $W_{\text{max}}\text{--}[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4]$.

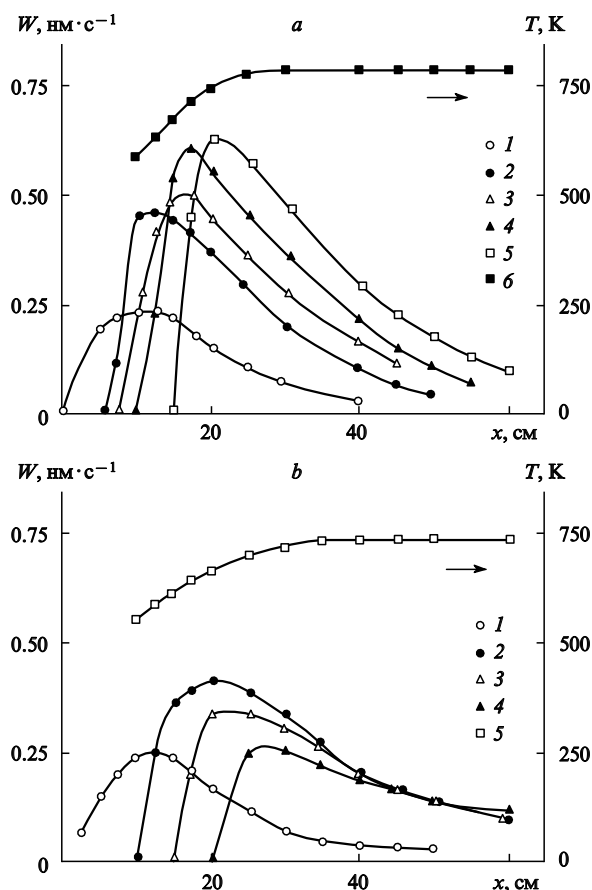


Рис. 13. Распределение скоростей роста слоев диоксида кремния вдоль оси реактора при соответствующих профилях температуры. а — $[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4] = 10$ (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4), 300 (5); б — $[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4] = 10$ (1), 70 (2), 120 (3), 180 (4); $[\text{SiH}_4] = 2.9 \cdot 10^{-2}$ мол. %, линейная скорость потока $19 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Кривые 6 и 5 на рис (а) и (б) соответственно — температурные профили в реакторе.⁶¹

Используя обсуждаемые зависимости, можно сопоставить пределы воспламенения смесей с критическими параметрами, определяющими образование слоев диоксида кремния. Данные по степени выгорания моносилана представлены на рис. 14, а на рис. 15 сопоставлены области роста

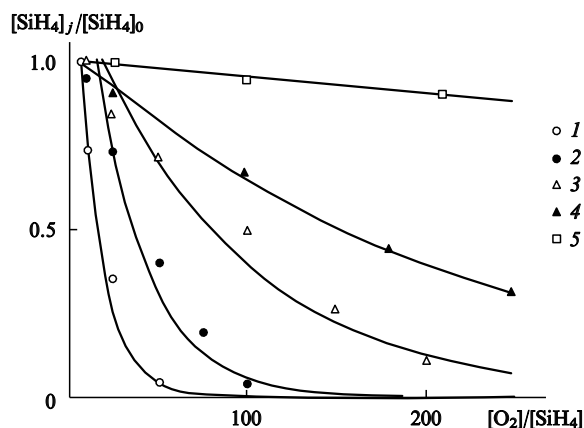


Рис. 14. Зависимости степени выгорания моносилана $[\text{SiH}_4]_x/[\text{SiH}_4]_0$ от концентрации кислорода.¹⁸
 $T = 573$ (1), 623 (2), 673 (3), 693 (4), 723 К (5); $[\text{SiH}_4] = 8.7 \cdot 10^{-2}$ мол. %.

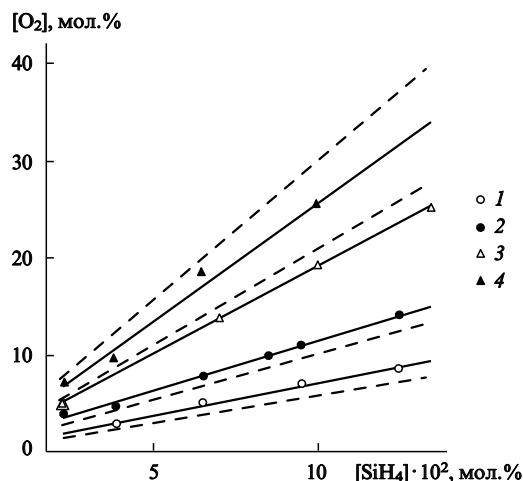


Рис. 15. Область роста слоев диоксида кремния (сплошные линии) и воспламенения моносилана (штриховые).¹⁸
 $T = 573$ (1), 623 (2), 673 (3), 693 К (4).

слоев SiO_2 и воспламенения моносилана. Приведенные результаты показывают, что рост слоев наблюдается только при условиях, отвечающих воспламенению моносилана, в данном случае — верхнему пределу воспламенения. Условия роста отвечают таким содержаниям O_2 и SiH_4 , которые находятся ниже соответствующих прямых. При этом

$$[O_2]/[SiH_4] = A \exp\left(\frac{-33.4}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель.

Изучая распределение скоростей роста по длине изотемпературной зоны реактора,^{62,63} можно установить закономерности роста слоя диоксида кремния в условиях, отвечающих нижнему пределу воспламенения (рис. 16). При этом следует обратить внимание на закономерное возрастание скорости роста к концу изотемпературной зоны. Оно становится заметнее при увеличении парциального давления моносилана и отражает факт ускорения за счет развития разветвленно-цепного процесса.

Предельный характер явления отражен на рис. 17. Можно определить давление (P_1), отвечающее нижнему

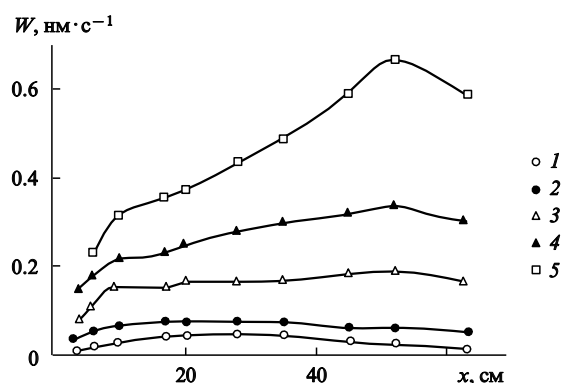


Рис. 16. Распределение скоростей роста слоев диоксида кремния в горизонтальном изотермическом реакторе.⁶³
 $T = 413$ К, диаметр реактора 1.3 см, парциальное давление моносилана, Па: 1 — 25.3, 2 — 26.7, 3 — 32.0, 4 — 36.0, 5 — 40.0; скорость потока газа $0.83 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $[O_2]/[SiH_4] = 2$.

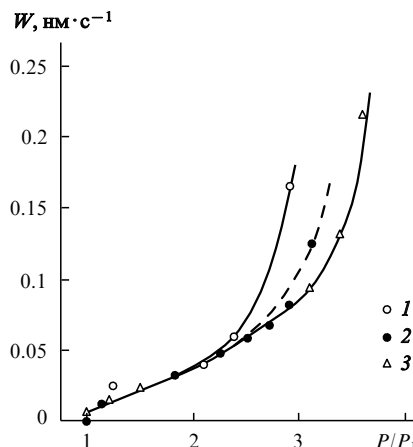


Рис. 17. Зависимости скоростей роста слоев диоксида кремния от давления моносилана в реакторах разных диаметров.⁶⁴
 Диаметр реактора, см: 1 — 2, 2 — 1.6, 3 — 1.3; $T = 373$ К; $[O_2]/[SiH_4] = 1$, скорость потока газа $0.56 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

пределу воспламенения смеси. В выражение для P_1 входят константы скорости разветвления (k_b) и гетерогенной гибели (k_d) реакционных цепей

$$P_1 = \frac{k_d}{2k_b f},$$

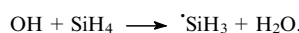
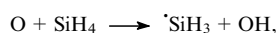
где f — молярная доля компонента, участвующего в акте разветвления.⁶⁴

В практике исследования РЦП обычно используют методiku наблюдения вспышки реагирующей газовой смеси. При определении нижнего предела воспламенения по вспышкам хемилуминесценции смесей SiH_4 и O_2 обнаружен ряд неожиданных особенностей.

Во-первых, положение нижнего предела «чувствительно» к состоянию стенок реактора. Это проявляется, в частности, в различии значений P_1 , определяемых при подходе к пределу при использовании смеси с давлением ниже P_1 (подход снизу) и при подходе со стороны больших давлений (подход сверху).

Во-вторых, особенность горения смеси $SiH_4 + O_2$ заключается в двукратном воспламенении в статических условиях.^{65–67} С помощью эмиссионных спектров удалось зафиксировать образование в пламени возбужденных частиц OH^* (полоса 306.4 нм),⁶⁶ а с помощью метода ЭПР⁶⁷ — присутствие в пламени гидроксильных групп и атомов кислорода в концентрации $10^{13}–10^{14}$ частиц в 1 см³. Активная роль атомов кислорода в процессах разветвления цепей доказана в экспериментах с добавками ингибиторов. Известно, что в присутствии пропилена скорость гибели атомов кислорода увеличивается. Так, добавки 1% C_3H_6 повышают нижний предел воспламенения на 40% при 623 К.⁶²

Из рис. 18 видно, что концентрации атомов кислорода и гидроксильных групп возрастают с увеличением отношения $[O_2]/[SiH_4]$.⁶⁷ Наиболее вероятно, что в пламени протекают следующие реакции:



Наличие в газовой фазе радикалов $\cdot SiH_3$ удалось обнаружить методом лазерного магнитного резонанса. Радикалы $\cdot SiH_3$ присутствуют в пламени моносилана⁶⁸ в концентрации $4 \cdot 10^{13}$ частиц в 1 см³. Анализ спектра люминесценции показал, что радикалы $\cdot OH$ находятся в электронно-возбужден-

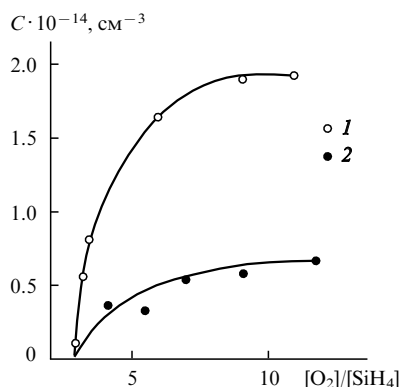


Рис. 18. Зависимости концентраций атомов кислорода (1) и гидроксильных групп (2) от отношения $[O_2]/[SiH_4]$ в исходной смеси в пламени SiH_4 .⁶⁷ Суммарное давление 400 Па, $T = 723$ К.

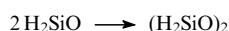
ном состоянии, и энергия кванта излучения составляет $388 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это дает основание предположить протекание реакции



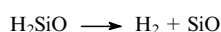
где L — молекула, участвующая в тройном столкновении. Косвенными измерениями установлено, что $[O][H] \approx 10^{26} \text{ частиц}^2 \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{с}^{-2}$. Наряду с перечисленными частицами по спектрам люминесценции удалось идентифицировать электронно-возбужденные молекулы SiO^* (полоса $A''\Pi - X'\Sigma^+$, энергия кванта $504 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Этими сведениями исчерпываются наиболее достоверные данные о составе газовой фазы в пламени горения моносилана. Вместе с тем следует напомнить, что еще в работе Шантаровича⁵⁸ предполагалось наличие промежуточного соединения силанона H_2SiO («силикоальдегида»). Известно образование продуктов (H_2SiO — силанон, $HSiOH$ — силаноник, $(HO)_2SiO$ — силициевая кислота), содержащих двойные связи кремний — кислород, которые удалось зафиксировать только на матрице аргона при 17 К.⁶⁹

При анализе данных по кинетике окисления моносилана необходимо учитывать возможность образования короткоживущих продуктов. Учет именно их свойств позволяет установить механизм процесса образования мелкодисперсного порошка аэросила SiO_2 , который обычно сопутствует росту слоя SiO_2 .

Расчет реакции димеризации



показал,⁷⁰ что образование четырехчленного цикла протекает безактивационно и энтальпия реакции $\Delta H_{298}^\circ = -441.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Образование три- и тетрамеров также характеризуется большим экзотермическим эффектом. Показано,⁷¹ что распад силанона по реакции типа



затруднен, так как энергия активации составляет $358.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Безактивационно протекает реакция димеризации SiO .⁷² В газовой фазе обнаружены конечные продукты H_2 и H_2O . В связи с этим в литературе обсуждаются два возможных маршрута горения моносилана:

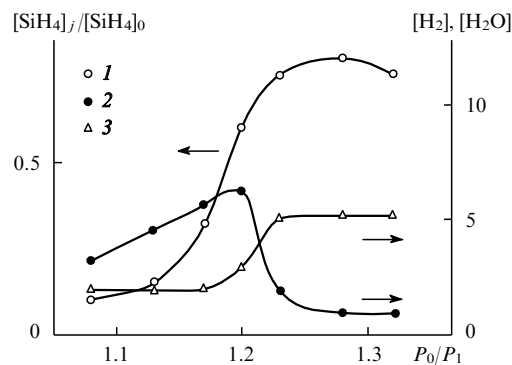
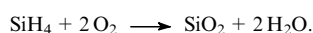
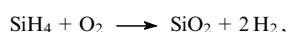
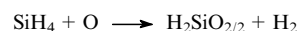


Рис. 19. Степень выгорания силана $[SiH_4]_f/[SiH_4]_0$ (1) и выход конечных газообразных продуктов H_2 (2) и H_2O (3) (отн. ед.) в зависимости от P_0/P_1 для смеси 9.4% SiH_4 + 64% O_2 + 26.6% He при 423 К и $P_1 = 203.9$ Па.⁷³

Получены вполне убедительные данные, показывающие, что вода в газовой фазе возникает не за счет последующего процесса горения водорода.⁷³ При анализе зависимостей степени выгорания моносилана от P_0/P_1 , представленных на рис. 19, видно, что соотношение концентраций водорода и воды меняется в зависимости от превышения исходного давления смеси P_0 над величиной P_1 . Молекулы воды могут возникать как продукт реакции в газовой фазе и как продукт десорбции с поверхности твердых частиц SiO_2 . По этой причине точное уравнение реакции горения моносилана найти не удастся.

Возникающие при горении моносилана в кислороде в газовой фазе атомы и радикалы — частицы с высокой реакционной способностью, при рекомбинации которых на поверхности образуются структурные единицы диоксида кремния. Некоторые варианты такого взаимодействия можно определить, используя сведения об энергиях разрыва химических связей. Например, реакция



приводит к появлению на поверхности атома кремния, сохраняющего две связи с водородом и связанного с матрицей оксида через два мостиковых атома кислорода. В таком процессе необходимо затратить энергию на разрыв двух связей $Si-H$, а при возникновении продуктов выделяется энергия двух связей $Si-O$ и энергия образования молекулы

Таблица 5. Энтальпии образования структурных единиц в системе $Si-H-O$.¹⁸

Структурная единица	Реакция	$-\Delta H$, кДж · моль ⁻¹
$SiO_{4/2}$	$SiH_4 + O_2 \longrightarrow SiO_{4/2} + 2 H_2$	802
$H_2SiO_{2/2}$	$SiH_4 + O_2 \longrightarrow H_2SiO_{2/2} + H_2O$	643
$SiO_{4/2}$	$(HO)_2SiO_{2/2} \longrightarrow SiO_{4/2} + H_2$	522
$SiO_{4/2}$	$HSiO_{3/2} + OH \longrightarrow SiO_{4/2} + H_2$	539
$H_2SiO_{2/2}$	$SiH_4 + O_2 \longrightarrow H_2SiO_{2/2} + H_2$	643
$H_2SiO_{2/2}$	$SiH_4 + O \longrightarrow H_2SiO_{2/2} + H_2$	647
$HSiO_{3/2}$	$H_2SiO_{2/2} + OH \longrightarrow HSiO_{3/2} + H_2$	539
$(HO)HSiO_{2/2}$	$H_2SiO_{2/2} + O \longrightarrow (HO)HSiO_{2/2}$	62
$(HO)_2SiO_{2/2}$	$(HO)HSiO_{2/2} + O \longrightarrow (HO)_2SiO_{2/2}$	62
$SiO_{4/2}$	$H_2SiO_{2/2} + O \longrightarrow SiO_{4/2} + H_2$	647
$H_2SiO_{2/2}$	$SiH_3 + O \longrightarrow H_2SiO_{2/2} + H$	581
$H_2SiO_{2/2}$	$SiH_2 + O \longrightarrow H_2SiO_{2/2}$	852
$SiO_{4/2}$	$SiH_3 + O_2 \longrightarrow SiO_{4/2} + H + H_2$	702
$SiO_{4/2}$	$SiH_2 + O_2 \longrightarrow SiO_{4/2} + H_2$	974

H_2 . Таким образом были оценены тепловые эффекты для различного типа структурных единиц (табл. 5).

Анализируя эти данные, следует обратить внимание на большой тепловой эффект образования основной структурной единицы — кремнекислородного тетраэдра $\text{SiO}_{4/2}$ и структурной единицы $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$, представляющей элемент двумерной структуры цепи. Нужно учесть также, что реакции расщепления одинарных химических связей с атомарным кислородом протекают, как правило, с низкой энергией активации⁷⁴ (обычно не выше $16.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Это обстоятельство дает основание считать, что главное направление реакций определяется стадиями с участием атомарного, а не молекулярного кислорода.

Наиболее важными в практическом отношении проблемами синтеза слоев диоксида кремния при окислении моносилана кислородом являются образование аэросила, нестационарность процесса осаждения и пористость слоев диоксида кремния.

Суть первой проблемы состоит в том, что размеры микрочастиц аэросила сопоставимы или превышают размеры элементов микронэлектронных устройств. Микрочастица, попавшая на поверхность подложки при синтезе слоя, с большой долей вероятности будет причиной дефекта в приборе. В этой связи уровень микродефектности тонких слоев является одной из важнейших характеристик промышленных реакторов CVD. Например, по состоянию на конец XX в. в полупроводниковой электронике уровень привнесенной дефектности слоев при CVD составил <0.1 дефекта на 1 см^2 поверхности подложки при размере микрочастиц $>0.2 \text{ мкм}$. С помощью микронзондового анализа газовой фазы в зоне синтеза слоев установлено, что образование микрочастиц аэросила при окислении моносилана кислородом происходит в реакторах любых типов.^{75–77}

Для определения условий, вызывающих рост дефектных слоев, представляют интерес публикации^{63, 78–82}. Указанные работы были выполнены при довольно низких значениях температуры осаждения слоев ($373–673 \text{ К}$) и давления реагентов ($<133 \text{ Па}$) в различных по размеру реакторах. Качественная картина расположения областей роста слоя диоксида кремния и образования аэросила при прочих фиксированных параметрах представлена на рис. 20. Линия *AB*

на рис. 20, *a* отвечает предельному давлению P_1 , ниже которого реакция не идет. При $P > P_1$ диоксид кремния в виде слоя образуется в области, ограниченной с одной стороны (снизу) участком кривой *AB* (сплошная линия), с другой — границей по давлению (штриховая линия). Выше этой границы находится область образования аэросила. С понижением температуры диапазон давлений ($\Delta P = P - P_1$), в котором можно получать диоксид в виде слоя, закономерно сужается. Ниже некоторой температуры при $P > P_1$, т.е. там, где кривая предельного давления проведена штриховой линией, реакция протекает только с образованием аэросила.

Общая тенденция смещения областей роста при изменении отношения величины внутренней поверхности реактора к его объему S/V в зоне осаждения прослеживается при анализе зависимостей, представленных на рис. 20, *b*. Видно, что параметр S/V увеличивается в соответствии с увеличением порядкового номера кривой. Влияние отношения S/V на условия образования слоев в реакторах различного размера подробно исследовано в работе⁶³. Осаждение проводили в трубчатых кварцевых реакторах при горизонтальном расположении пластин. Оказалось, что при заданных температуре, давлении и отношении $[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4]$ величины P_1 обратно пропорциональны диаметру реактора, т.е. возрастают с увеличением S/V , что характерно для РЦП. Важно, что при увеличении S/V (уменьшении диаметра реактора) одновременно с повышением предельного давления P_1 область образования диоксида кремния в виде слоя закономерно смещается в сторону низких температур и, что еще более важно, смещается граница образования аэросила. Это свидетельствует об улучшении условий синтеза бездефектных слоев.

Таким образом, изменяя только геометрию реактора, можно провести реакцию в любой из трех областей, выделенных на рис. 20, *a*. Изменяя S/V в ограниченных пределах (оставаясь в области роста слоев), можно также менять скорость роста слоя (с увеличением S/V скорость будет уменьшаться). При практической реализации РЦП для получения бездефектных слоев диоксида кремния величину S/V необходимо увеличивать за счет исключения «лишних объемов» в реакторах, например путем заполнения пространства слева и справа от подложек в трубчатом реакторе (см. рис. 4, *d*) полыми сосудами одинакового с подложками наружного диаметра для сохранения газодинамических параметров в реакторе.

Вторая и третья проблемы характерны для очень низкотемпературных ($373–473 \text{ К}$) условий осаждения слоев в системе $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$. При осаждении SiO_2 при таких температурах закономерности роста слоев существенно зависят от состояния внутренней поверхности реактора.^{78, 79} Состояние поверхности и в первую очередь состав и структура определяют ее адсорбционную способность и эффективность гибели цепей. Изменение этих свойств приводит к изменению скоростей гетерогенных стадий, разветвленно-цепных реакций и осаждения слоев SiO_2 при постоянных давлении, температуре и концентрации исходных реагентов. Если параметры процесса осаждения задаются и поддерживаются постоянными, то химическое состояние поверхности реактора контролю пока не поддается, а именно оно влияет на кинетику цепного процесса и приводит к нестационарности скорости роста на начальных стадиях. Такого рода нестационарность будет наблюдаться до тех пор, пока весь реактор не покроется новым слоем SiO_2 . Когда на поверхности растущего слоя формируется адсорбционный слой определенного состава, воспроизводящийся в ходе дальнейшего осаждения, происходит выход процесса на постоянную скорость роста. Если осаждение начинать в реакторе, где предварительно осажден слой диоксида кремния («модифицированный реактор»), то, казалось бы, переходных процессов в этом случае не должно быть. В действительности это не так, поскольку

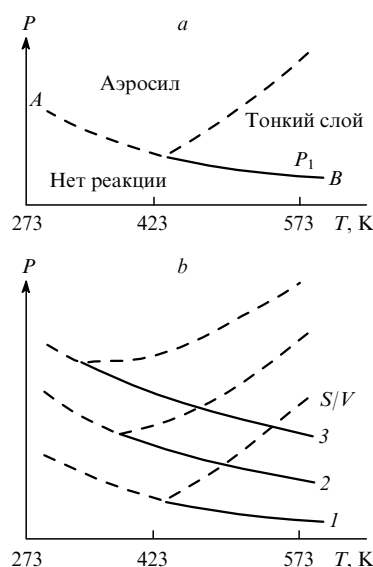


Рис. 20. Области роста слоев диоксида кремния и образования аэросила в системе $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ (*a*) и влияние отношения поверхности реактора к объему на положение областей $(S/V)_1 < (S/V)_2 < (S/V)_3$ (*b*). Пояснения см. в тексте.⁷⁸

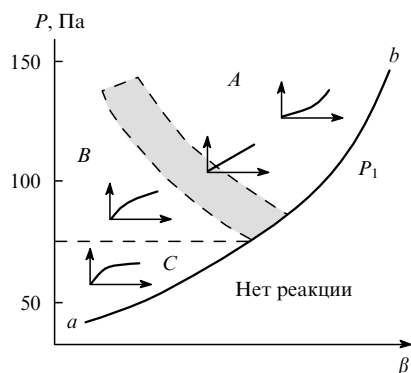


Рис. 21. Области с разной кинетикой начальных стадий роста слоев диоксида кремния.⁷⁸

Пояснения см. в тексте. P_1 — предельное давление.

химические свойства поверхности определяются составом реагирующей газовой смеси, из которой образуется материал. Поэтому образующийся новый слой диоксида кремния, как правило, будет иметь поверхностные свойства, отличные от свойств исходного оксида, т.е. переходный процесс будет наблюдаться и в модифицированном реакторе.

В работе⁷⁹ исследована кинетика начальных стадий роста слоев диоксида кремния до толщин 10–20 нм *in situ* с помощью быстродействующего автоматического эллипсометра. Результаты изучения обобщены в виде диаграммы, представленной на рис. 21, в координатах давление исходной газовой смеси (P) — эффективность гибели цепей (β). Величина β характеризует изменение химического состояния поверхности в ходе осаждения. Условная кривая ab (конкретный вид этой зависимости из экспериментальных данных получить невозможно, но известно, что P_1 возрастает с увеличением β) показывает изменение предельного давления P_1 при увеличении β . Ниже этой кривой лежит область условий, при которых реакция не идет. Заштрихованная область отвечает условиям квазистационарного роста. Экспериментально установлено, что процесс всегда идет в сторону квазистационарного роста. В зависимости от того, в каком направлении мы движемся по диаграмме (направо или налево), величины β и, соответственно, P_1 могут уменьшаться или увеличиваться.

Вид кинетической зависимости определяется начальными условиями: давлением и химическим состоянием поверхности. В выделенных областях A , B и C на рис. 21 схематически показаны кинетические зависимости (в координатах толщина слоя — время наращивания), которые реализуются на начальных стадиях роста. В области A наблюдается рост с ускорением, в областях B и C — с замедлением, причем в области B стационарный рост не реализуется, так как скорость падает до нуля. Таким образом, все наблюдаемое в эксперименте виды кинетических кривых, характеризующие нестационарность процесса на начальных стадиях, нашли объяснение в рамках представлений о переходном процессе формирования новой поверхности на стенках реактора и подложек. Свойства этой поверхности определяются условиями осаждения.

При исследовании кинетики роста слоев до толщин 100–1000 нм с помощью кварц-кристалльных микровесов обнаружено, что при температуре ниже 523 К квазистационарный рост, которым завершается резкое изменение скорости на начальных стадиях, сохраняется до достижения толщины 20–30 нм. При дальнейшем увеличении толщины наблюдается монотонное (суущественно более медленное по сравнению с изменениями на начальном участке) уменьше-

ние скорости роста.⁷⁸ Снижение скорости происходит тем быстрее, чем ниже температура синтеза и чем выше давление газовой смеси, а в длительных опытах скорость может снизиться до нуля.

В этих экспериментах падение скорости осаждения наблюдается после завершения начального переходного периода, когда в реакторе уже образовался новый слой SiO_2 . Это означает, что в ходе увеличения толщины слоя появляются другие причины торможения РЦП, не связанные с изменением химического состояния поверхности. Качественно объяснить наблюдаемое в этом диапазоне толщин снижение скорости можно, основываясь на следующих представлениях. В процессе роста слоя происходит формирование его макро- и микроструктуры, которые в существенной степени определяются условиями осаждения. С помощью метода адсорбционной порометрии обнаружено,⁸⁰ что в рассматриваемых условиях в слое образуется значительное число мезопор диаметром от 3 до 10 нм, имеющих выход на поверхность. Появление открытых пор увеличивает реальную поверхность растущего слоя и проницаемость слоя для диффузии сорбированных частиц в приповерхностный объем пленки. Все это способствует расширению зоны гетерогенной реакции, приводит к увеличению эффективности гибели цепей, отнесенной к единице поверхности, и, соответственно, к уменьшению скорости РЦП.

Такое объяснение подтверждают следующие экспериментальные результаты. Установлено,⁸⁰ что пористость слоев, синтезированных при температурах ниже 523 К, резко снижается при введении малых добавок аммиака в газовую смесь моносилана и кислорода. При осаждении этих слоев реальная поверхность не должна заметно увеличиваться. Если формирование пористой структуры является причиной снижения скорости осаждения, то при осаждении таких слоев скорость роста не должна меняться со временем. Действительно, было обнаружено качественное различие в кинетике роста слоев в присутствии и в отсутствие добавок аммиака.⁸¹ В присутствии аммиака скорость роста не изменялась во времени по крайней мере до толщин 1000 нм. Неизменность скорости роста слоев наблюдали и при температурах > 523 К, поскольку с повышением температуры синтеза пористость осажденного слоя резко уменьшается.

Нестационарность роста слоев диоксида кремния при низких температурах (< 573 К) и низких давлениях можно объяснить наложением двух процессов — быстрого (длительностью не более 120 с) и медленного. Быстрый процесс обусловлен изменением химического состояния поверхности в ходе начавшегося осаждения. Процесс медленного снижения скорости связан с изменением в ходе осаждения реальной поверхности пленки за счет образования в ней мезопор, имеющих выход на поверхность. Помимо упомянутого выше влияния температуры на пористость слоев диоксида кремния, на последнюю влияет и общее давление в процессе осаждения. Этот факт иллюстрирует зависимость минимального размера пор от общего давления, полученная при температурах ниже 473 К (рис. 22).

Рассмотренная выше проблема образования аэросила стимулировала поиск путей управления (фактически ингибирования) РЦП, в том числе и для решения задачи улучшения конформности осаждения слоев на ступенчатых рельефах. В качестве одного из вариантов изучалось влияние на реакцию окисления моносилана кислородом таких ингибиторов, как C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , NH_3 , NO и NO_2 .^{83,84} Установлено, что C_2H_2 и NO не влияют на реакцию, а остальные ингибируют окисление моносилана (рис. 23). При этом на подложке, положение которой в реакторе отвечало определенному времени реакции, происходит соответствующее уменьшение скорости роста слоя диоксида кремния, а также существенное улучшение конформности осаждения на боковых

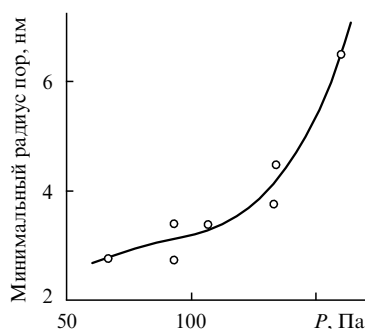


Рис. 22. Зависимость минимального радиуса пор от суммарного давления в процессе синтеза слоя диоксида кремния в системе $\text{SiH}_4\text{--O}_2$.⁸²

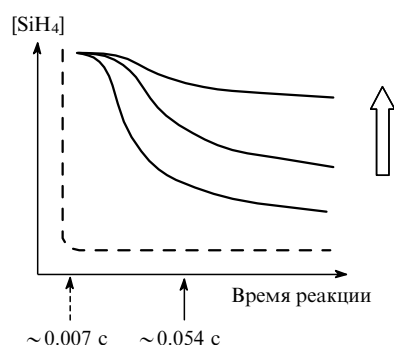


Рис. 23. Схема, иллюстрирующая влияние увеличения концентрации ингибиторов (большая стрелка) в газовой смеси $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ на скорость расходования моносилана. Штриховой линией и штриховой стрелкой указаны динамика и время полного расходования моносилана без ингибиторов, сплошной стрелкой — время, соответствующее положению подложки в реакторе.⁸³

поверхностях зазоров рельефов сложной формы. Тем не менее известные способы влияния на характер протекания РЦП окисления моносилана кислородом не позволяют пока принципиально улучшить качество осажденных слоев диоксида кремния. В этой связи, начиная уже с конца 1970-х годов, стали активно рассматривать и иные химические системы.

6. Система $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{O}$

Получение слоев SiO_2 в системе $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{O}$ возможно при температурах выше 773 К, т.е. больших, чем для системы $\text{SiH}_4\text{--O}_2$. Изменяя отношение $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$, состав слоев удается менять непрерывно от аморфного/поликристаллического кремния при $[\text{N}_2\text{O}] = 0$ до поликристаллического кремния, легированного кислородом, брутто-состава SiO_y ($y < 2$) при $0.2 < [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] < 10$ и, далее, до диоксида кремния при $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] > 50$. В двух первых случаях слои, строго говоря, являются полупроводниковыми или полуизолирующими, а не диэлектрическими, и потому представляют самостоятельный интерес.[‡]

‡ Для получения более полной информации адресуем читателя к специальным систематизированным публикациям^{18,85–88} по кинетике роста таких слоев.

Для проточных реакторов низкого давления слои аморфного кремния получают при температуре осаждения ~ 823 К, а слои поликристаллического кремния — при температуре выше 893 К, причем скорость роста слоев поликристаллического кремния зависит от времени развития реакции (она быстро уменьшается начиная с 0.05 с). На начальных стадиях роста скорость осаждения слоев поликристаллического кремния существенно зависит от материала подложки, причем до толщины слоя ~ 22 нм скорости относительно малы, и поэтому можно говорить об индукционном периоде роста. Этот период определяется длительностью стадий роста отдельных зародышей, их разрастания и смыкания в сплошной слой. По завершении индукционного периода рост продолжается на поверхности слоя поликристаллического кремния и не зависит от сорта материала подложки. В определенном диапазоне давлений скорость осаждения определяется процессами первого порядка по SiH_4 . Температурная зависимость скорости роста при малых степенях превращения моносилана определяется значением энергии активации $148.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при больших степенях превращения зависит от материала подложки. Пиролиз SiH_4 протекает по двум параллельным маршрутам с образованием активных молекул силена SiH_2 и радикалов силла $\cdot\text{SiH}_3$. При этом возникают промежуточные продукты — Si_2H_6 и Si_3H_8 . Присутствие в газовой фазе частиц SiH_2 и $\cdot\text{SiH}_3$ повлечет их более активную адсорбцию на поверхность роста, а наличие в газовой фазе молекул полисиланов облегчает образование кластеров кремния в газовой фазе.

При заданной концентрации SiH_4 суммарная скорость роста слоев поликристаллического кремния (SiO_y), легированного кислородом, меняется сложным образом⁸⁶ (рис. 24,а). Видно, что до отношений $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] = 10$ скорость роста снижается в соответствии с зависимостью

$$W = \frac{W_{\text{Si}}}{1 + g_{\text{N}_2\text{O}} p_{\text{N}_2\text{O}}},$$

где W_{Si} — скорость роста слоя поликристаллического кремния, $g_{\text{N}_2\text{O}}$ — константа, $p_{\text{N}_2\text{O}}$ — парциальное давление N_2O . При $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] > 10$ скорость роста монотонно возрастает;

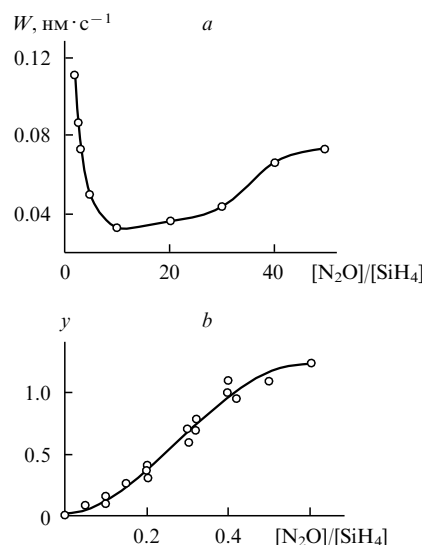


Рис. 24. Зависимости скорости роста (а) и содержания кислорода (б) в слоях диоксида кремния, легированных кремнием, от отношения $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$.⁸⁶
а: $T = 913$ К, $[\text{SiH}_4] = 8.0 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; б: $T = 923$ К.

при $0.05 < [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] < 0.6$ значение y в диапазоне от 0 до 1.25 меняется почти линейно (рис. 24, б).^{87, 88} Распределение скоростей роста слоев по длине реактора при временах развития реакции не больше 0.01 с имеет характерный максимум скорости, который и позволяет количественно описать процесс. Температурная зависимость скорости осаждения определяется значением энергии активации 140.8 ± 4.0 кДж·моль⁻¹.

Рост слоев поликристаллического кремния, легированного кислородом, определяется закономерностями превращения в адсорбционном слое. В связи с этим отметим, что получено прямое экспериментальное доказательство адсорбции молекул N_2O на поверхности диоксида кремния. Интересно, что константы адсорбционного равновесия на поверхности SiO_2 для SiH_4 и N_2O — $g_{\text{N}_2\text{O}}$ и g_{SiH_4} соответственно — соизмеримы.⁸⁶ Зависимость, приведенную на рис. 24, а, можно трактовать так: скорость роста слоев при повышении давления N_2O падает вследствие конкурирующей адсорбции SiH_4 и N_2O на одних и тех же активных центрах.

Рост слоев SiO_2 в рассматриваемой системе происходит при $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] > 50$.^{89–91} Процесс удобно наблюдать в диапазоне температур 833–1073 К. Профили скоростей осаждения вдоль оси реактора представлены на рис. 25. Максимумы на профилях скорости осаждения расположены в глубине реактора, причем тем дальше, чем смесь богаче моносилом. Начальные участки зависимостей линейны, угол их наклона пропорционален давлению N_2O . В области температур 1023–1073 К максимумы скоростей роста расположены в начале изотемпературной зоны, в глубине реактора скорости резко снижаются. Из этих зависимостей следует, что скорость процесса до температуры 973 К описывается выражением

$$W = k_1 p_{\text{N}_2\text{O}(0)} + k_2 (p_{\text{N}_2\text{O}(0)} - p_{\text{N}_2\text{O}(x)}),$$

в котором k_1 и k_2 — константы скорости; $p_{\text{N}_2\text{O}(0)}$, $p_{\text{N}_2\text{O}(x)}$ — парциальные давления N_2O на входе в изотемпературную зону и в точке x на оси реактора.

Приведенное уравнение отражает факт протекания реакции по двум маршрутам. Один из них, характеризуемый константой скорости k_1 , определяет адсорбционный механизм процесса образования SiO_2 . Другой маршрут, характеризуемый константой скорости k_2 , определяет влияние газофазных реакций на процесс роста слоев SiO_2 . Эффект

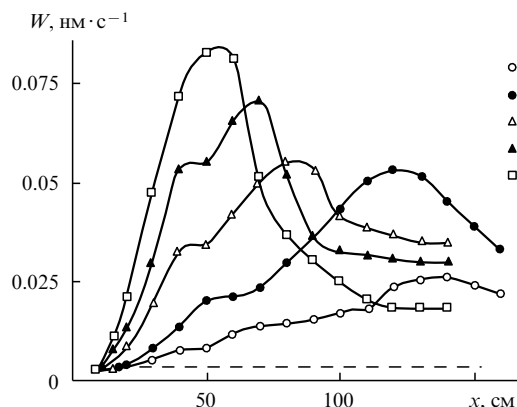


Рис. 25. Распределение скоростей роста слоев диоксида кремния в изотермическом реакторе атмосферного давления.⁹⁰ Парциальное давление SiH_4 10.6 Па; парциальное давление N_2O , кПа: 2.0 (1), 5.1 (2), 8.1 (3), 15.2 (4), 30.7 (5). Штриховой линией показана зона равномерной температуры 833 К.

участия газофазных стадий превращения наблюдается непосредственно при введении в газовую фазу малых добавок ингибиторов радикальных реакций. Так, при добавлении в газовую смесь < 1% этилена или пропилена скорости роста при 873 К снижаются в несколько раз. Такие же добавки при 1073 К уменьшают скорость всего на 20–25%. Температурная зависимость k_1 определяется энергией активации 196 кДж·моль⁻¹ (предэкспоненциальный множитель составляет $1.7 \cdot 10^{11}$ Å·мин⁻¹·(мм рт.ст.)⁻¹).

Таким образом, двухмаршрутный процесс образования SiO_2 складывается из параллельно развивающейся гетерогенной реакции между адсорбированными молекулами SiH_4 и N_2O и газофазной автокаталитической или цепной реакции с участием продуктов разложения N_2O . Наиболее вероятно, что ускоряющее влияние оказывает цепной процесс окисления моносилана кислородом, образующимся при гетерогенном разложении N_2O .

Для оценки скоростей осаждения (при $T = 923$ и 1023 К) в изотермических реакторах с плотной поперечно-вертикальной постановкой подложек (зазор ~ 15 мм) найдены⁹¹ следующие эмпирические соотношения (скорость осаждения SiO_2 в нм·с⁻¹)

$$W_{923} = 1.67 \cdot 10^{-5} p_{\text{SiH}_4}^{0.5} p_{\text{N}_2\text{O}},$$

$$W_{1023} = 5.0 \cdot 10^{-7} \left(320 - \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}}{p_{\text{SiH}_4}} \right) p_{\text{SiH}_4}^{0.5} p_{\text{N}_2\text{O}}.$$

Предположение о цепной разветвленной составляющей процесса окисления моносилана N_2O (что однозначно указывает на возможность появления аэрозольной фазы при CVD) экспериментально подтверждено при изучении условий массового образования частиц в газовой фазе для газовых смесей заданного состава.⁹¹ Были использованы методики контроля поверхности слоев в оптическом микроскопе на предмет присутствия на ней микрочастиц и методика рассеяния на частицах света гелий-неонового лазера (вводимого через прозрачные окна по оси проточного изотермического реактора с горячими стенками); интенсивность света регистрировали с помощью фотодиода. Рассеяние света для известного состава газовой смеси начиналось при превышении определенного суммарного давления в реакторе. Определив это давление для использованных составов смесей, можно рассчитывать соответствующие критические величины парциальных давлений N_2O и SiH_4 .

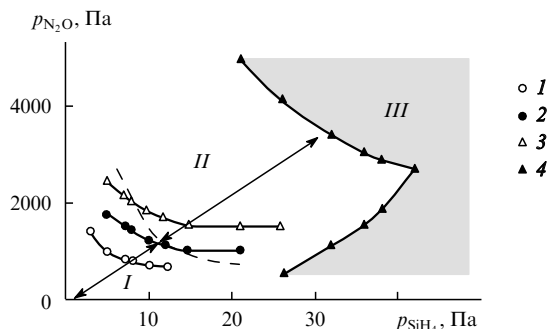


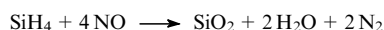
Рис. 26. Области формирования продуктов реакции окисления в виде бездефектного (I), дефектного (II) тонкого слоя и аэрозоля (III) при химическом осаждении из газовой фазы в системе SiH_4 – N_2O при 923 К.⁹¹

Скорость наращивания, нм·с⁻¹: 1 — 0.033, 2 — 0.066, 3 — 0.099. Штриховая линия показывает границу областей I и II, кривая 4 — границу области формирования аэрозоля (соответствующая область заштрихована).

На обобщенной диаграмме, представленной на рис. 26, выделены области формирования продуктов реакции в виде тонкого слоя и в виде аэрозоля для температуры осаждения 923 К. Корреляция дефектности осажденного слоя со скоростью его наращивания очевидна: в области *I* происходит рост бездефектного слоя диоксида кремния с достаточно низкими скоростями наращивания; в области *II* на поверхности растущего с большей скоростью слоя диоксида кремния наблюдаются видимые в оптическом микроскопе микрочастицы; в области *III* происходит массовое образование микрочастиц в газовой фазе: и на стенках реактора, и на подложках появляется порошок. Предельные скорости наращивания «бездефектных» слоев диоксида кремния в области *I* для температур осаждения 923, 1023 и 1123 К оценены в ~ 0.08 , ~ 0.17 и ~ 0.12 $\text{нм} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

в. Системы SiH_4 –NO, SiH_4 –NO₂

Для системы SiH_4 –NO в зависимости от соотношения концентраций SiH_4 и NO могут быть получены слои диоксида ($[\text{SiH}_4]/[\text{NO}] < 0.25$) и оксинитрида ($[\text{SiH}_4]/[\text{NO}] = 0.5–1.0$) кремния. Реакцию



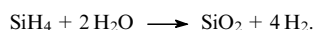
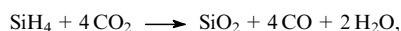
исследовали при малых степенях превращения.⁹²

Энергия активации этого процесса составляет 125.4 кДж·моль^{–1}. При изучении характера адсорбционных процессов на поверхности кремния при комнатной температуре и экспозиции 10 Ленгмюр^{93,94} установлена диссоциативная адсорбция NO с образованием монослойного заполнения, причем степени заполнения поверхности атомами кислорода и азота приблизительно одинаковы и равны 0.5.

При температуре ~ 723 К и давлении ~ 133 Па реакция протекает медленно и подчиняется закономерностям гетерогенного процесса. При повышении давления реакция резко ускоряется, и наблюдается интенсивная хемиллюминесценция в газовой фазе.⁹²

г. Система SiH_4 –CO₂

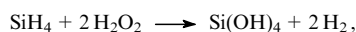
Осаждение слоев диоксида кремния в системе SiH_4 –CO₂ изучали в интервале температур 973–1373 К при соотношениях $[\text{CO}_2]/[\text{SiH}_4] = 100$.^{95,96} Скорость осаждения возрастает при повышении концентраций обоих компонентов и в среде аргона больше, чем в среде водорода. Предполагается протекание реакции по двум параллельным маршрутам



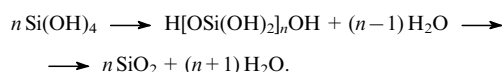
Наличие в слоях SiO_2 избыточного кремния указывает также на протекание параллельной реакции термического разложения моносилана.

д. Система SiH_4 –H₂O₂

Система SiH_4 –H₂O₂ при температуре осаждения, близкой к комнатной, и пониженном давлении предложена для решения актуальной проблемы качественного заполнения зазоров между элементами в сложных рельефах микроэлектронных устройств.⁹⁷ Закономерности роста слоев пока не описаны, но установлено, что основным фактором, влияющим на скорость осаждения, является давление. Предполагается следующая схема реакции окисления

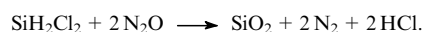


после которой происходит полимеризация с образованием слоя диоксида кремния



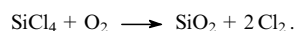
е. Окисление хлор- и органических производных моносилана

Системы SiH_2Cl_2 –N₂O, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ –N₂O, SiH_2Cl_2 –O₂ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ –O₂ изучали в условиях реакторов низкого давления при температурах 1023–1123 К.^{30,45,46,98} Однако кинетические данные практически не приведены. Для трех первых систем отмечены очень низкие скорости осаждения, не превышающие 0.016 $\text{нм} \cdot \text{с}^{-1}$, и сильная чувствительность процессов осаждения к общему давлению в реакторе, а в случае системы SiH_2Cl_2 –O₂ наблюдалось еще и интенсивное образование аэросила. Неоднородность толщины слоев по подложке для всех систем была очень низкой, но практическое применение в прецизионных технологиях нашла только система SiH_2Cl_2 –N₂O. Реакция для этой системы следующая:



Система $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ –O₂ оказалась наиболее перспективной для получения слоев силикатных стекол при приемлемо высоких температурах, поскольку скорости осаждения при тех же условиях были примерно на порядок больше.^{30,98} Эксперименты выполняли в изотермических РНД (см. рис. 4, *c,d*) при давлениях 260–775 Па в интервале температур 1023–1123 К. Профили скоростей осаждения в реакторах имели участки с низкой постоянной скоростью осаждения — плато, после которого наблюдалось увеличение скорости роста. Продолжительность области плато сокращалась с повышением давления и температуры. Порядок реакции по $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ близок к единице, а по O₂ — изменяется от первого к более высокому.

Взаимодействие SiCl_4 и O₂ происходит при температурах > 1430 К^{99,100} по реакции



При температурах 1073–1173 К образуются слои оксихлоридов Si_2OCl_6 и циклического $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$. При температурах ниже 1073 К изучены также процессы окисления тетрагалогенидов олова и титана кислородом для получения слоев оксидов олова и титана соответственно.¹⁸

ж. Системы $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiH}_2$ –O₂ и $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Si}$ –O₂

Процессы в таких системах как $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiH}_2$ –O₂ и $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Si}$ –O₂ предполагалось использовать в качестве альтернативы РЦП при низкотемпературном окислении моносилана, однако в силу малых скоростей осаждения практического применения они не нашли. Так, для первой из этих систем¹⁰¹ при температуре осаждения ~ 673 К в проточном реакторе атмосферного давления (при расходе $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiH}_2$ $1.7 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, кислорода 25 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, скорости движения газовой смеси 13 $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) типичный профиль скорости осаждения был близок к профилю, приведенному на рис. 11, *a*, с величиной скорости осаждения порядка 0.08 $\text{нм} \cdot \text{с}^{-1}$, что на ~ 2 порядка ниже, чем для реакции окисления моносилана. Для второй системы¹⁰² минимально приемлемая для практических нужд скорость осаждения, равная ~ 0.17 $\text{нм} \cdot \text{с}^{-1}$, имела место только при температуре выше 823 К.

3. Система $(C_2H_5O)_4Si - O_3/O_2$

Систему $(C_2H_5O)_4Si - O_3/O_2$ интенсивно используют в электронных технологиях, начиная с середины 1990-х годов. При относительно низких температурах осаждения скорость роста слоя диоксида кремния высока при низком уровне побочных аэрозольных явлений. Кроме того, обнаружен уникальный «сглаженный» характер роста слоев на ступенчатых рельефах, нашедший применение на практике. К сожалению, при многочисленности практически полезных технологических данных глубоких экспериментальных исследований кинетики роста слоев в этой системе пока не проведено.

Тетраэтоксисилан как исходное соединение используют для осаждения слоев диоксида кремния достаточно давно, однако сведения относятся в основном к реакции его пиролиза.^{102–106} Пиролиз ТЭОС протекает с заметной скоростью при температуре выше 923 К, а для практических нужд реализуется при температурах выше 973 К (подробнее эта реакция рассмотрена ниже). Однако установлено,¹⁰⁴ что в присутствии кислорода тонкие оксидные слои растут и при более низких температурах, причем максимум скорости осаждения имеет место при температуре ~673 К (рис. 27,а). Предполагалось, что такое взаимодействие происходит с образованием полимерных структур.

Большой практический интерес в начале 1990-х годов вызвали публикации^{107, 108}, в которых обсуждалась возможность существенного повышения скорости осаждения слоев при использовании в качестве окислителя для низкотемпературного окисления ТЭОС смесей озона с кислородом при концентрации первого выше ~1 мас. % (рис. 27,б). При более высоких абсолютных значениях скорости роста температурная зависимость скорости осаждения в присутствии озона сохраняет свою форму, представленную на рис. 27,а для системы ТЭОС– O_2 . При этом, однако, кроме практически важной прибавки в скорости роста имеет место нестационарность роста слоя в первые минуты осаждения и селективность

роста слоев на поверхностях кремния, диоксида и нитрида кремния, возрастающая с увеличением концентрации озона в газовой смеси. Увеличение селективности осаждения сопровождается улучшением конформности осаждения и, как следствие, появлением сглаженного профиля осажденных слоев на ступенчатых рельефах.¹⁰⁸

Осаждение слоев в системе ТЭОС– O_3/O_2 можно рассматривать как новое направление в CVD оксидных слоев, представляющее большой научный интерес. Однако до настоящего времени публикации ограничивались в основном практическими аспектами CVD для нескольких типов промышленных реакторов. Кроме свойств осажденных слоев диоксида кремния основными изучаемыми параметрами являются скорость наращивания слоев,^{108–110} селективность осаждения и способы управления ею при использовании модифицированных поверхностей и газовых добавок,^{111, 112} а также конформность осаждения слоев на ступенчатых рельефах.^{108–110, 113, 114}

При обобщении данных по скоростям роста для промышленных процессов осаждения слоев диоксида кремния при температуре ~670 К и давлении 25–100 кПа с учетом того, что порядок скорости осаждения близок к первому по ТЭОС и псевдонулевому по O_3 , получено значение эффективной константы скорости процесса в интервале 0.1–0.2 см·с^{–1}.

2. Реакции пиролиза

Для формирования слоев диоксида кремния (а также Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и т.д.) можно использовать реакции пиролиза паров элементоорганических соединений.⁹ Для осаждения SiO_2 в основном используют пиролиз ТЭОС.^{103–106} При проведении промышленных процессов осаждения слоев диоксида кремния в проточных изотермических реакторах низкого давления¹⁰⁶ для нужд электроники можно получать слои с очень низкой неоднородностью по толщине (~±2%) одновременно на 150 кремниевых подложках диаметром до 300 мм, расположенных на расстоянии ~5 мм друг от друга. При температурах выше 973 К скорости пиролиза в присутствии кислорода и без него примерно равны. Тем не менее добавки кислорода обычно используют в целях минимизации концентрации углеродсодержащих примесей в осажденном слое диоксида кремния.

Кинетические данные характеризуют этот процесс как гетерогенную реакцию, на начальных стадиях которой происходит диссоциативная адсорбция ТЭОС. Предполагалось, что мономолекулярный распад может протекать при температурах выше 773 К. Стехиометрия реакции пиролиза пока не установлена, поскольку состав побочных продуктов реакции (CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_4 и т.д.) точно не определен. Скорость роста слоев при 998 К и суммарном давлении 46.6 Па выражена через парциальное давление ТЭОС (p_{TEOS}) и описывается уравнением

$$W = \frac{k_1 p_{TEOS}^{0.5}}{1 + k_2 p_{TEOS}^{0.5}}.$$

Эффективная энергия активации процесса составляет ~194.4 кДж·моль^{–1} при суммарном давлении 33.3 Па. Для атмосферного реактора при 1023–1148 К и среды N_2 уравнение константы скорости пиролиза (в с^{–1}) имеет вид

$$k = 6.38 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{238.2}{RT}\right).$$

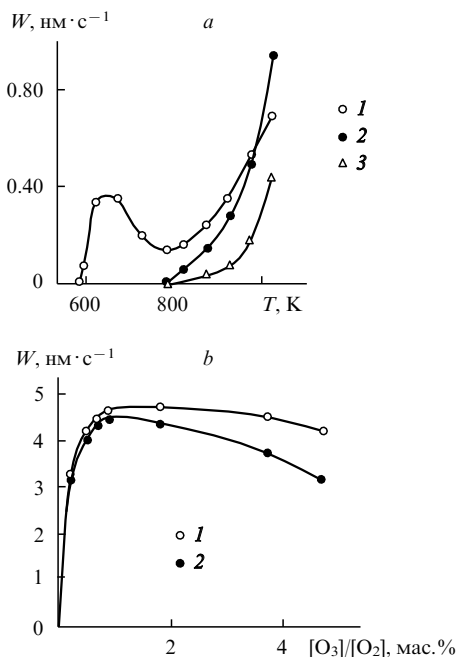
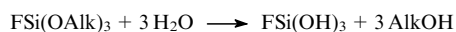


Рис. 27. Температурные зависимости скорости осаждения тонких слоев в системах ТЭОС– O_2 (1), ТЭОС– H_2 (2) и ТЭОС– Ar (3) (а), а также зависимости скорости осаждения слоев диоксида кремния от концентрации озона в газовой смеси для подложек из кремния (1) и термически выращенного на кремнии диоксида кремния (2) (б).^{107, 108}

3. Реакции гидролиза

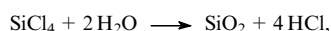
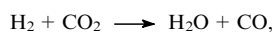
Реакции гидролиза в паровой фазе галогенидов кремния, а также олова и титана могут применяться для формирования слоев диоксидов этих элементов при относительно низкой температуре.^{115–117} Например, взаимодействие SiF_4 и H_2O изучалось при 753–858 К и давлении газовой смеси 11.9–93.3 кПа.¹¹⁵ Кинетика роста слоев SnO_2 исследована в диапазоне 753–981 К при линейных потоках $> 6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (в этом случае явления массопереноса не влияют на скорость реакции).¹¹⁶ Более сложные по составу слои диоксида кремния, содержащие фтор, получают гидролизом алкоксигалогенидов $\text{FSi}(\text{OAlk})_3$ при комнатной температуре



с последующей полимеризацией.¹¹⁸

Реакции гидролиза при низких температурах не нашли широкого практического применения в прецизионных технологиях для получения слоев диоксида кремния главным образом из-за недостаточного качества получаемых слоев.

Гидролиз AlCl_3 и его смесей с SiCl_4 при температурах выше $\sim 1123 \text{ К}$ в смесях с CO_2 и H_2 описывается следующими реакциями:^{119, 120}



которые в конечном итоге приводят к образованию либо Al_2O_3 и SiO_2 , либо алюмосиликатов (общей формулы, например, Al_2SiO_5) при совместном гидролизе галогенидов.

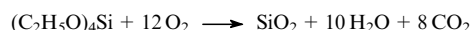
Процесс образования слоев Al_2O_3 изучали при давлении в системе 13.3 кПа в диапазоне температур 1173–1423 К и составах газовой фазы (мол. доли): водород — 0.05–0.95, AlCl_3 — 0.005–0.03, CO_2 — остальное.¹¹⁹ В этих условиях пересыщение парами воды менялось от 1.01 до 1.20 и парами AlCl_3 — от 10^7 до $7.0 \cdot 10^{11}$. Кинетические данные получены в условиях, когда скорость газового потока не влияла на скорость роста слоев. Скорость процесса при 1300 К возрастала по мере увеличения парциального давления AlCl_3 , достигала максимального значения при $\sim 133.3 \text{ Па}$ и снижалась при дальнейшем увеличении давления AlCl_3 . При изменении парциального давления H_2 скорость роста также сначала возрастала, достигала максимальной величины при $\sim 7.33 \text{ кПа}$ и затем уменьшалась. Температурная зависимость процесса определялась энергией активации, равной $146.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вероятнее всего, установленные закономерности отвечают протеканию гетерогенной реакции.

Совместный гидролиз SiCl_4 и AlCl_3 изучали при температурах 1123–1373 К, давлении 13.3 кПа, скоростях газового потока $3.67\text{--}16.7 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и мольных долях SiCl_4 — 0.006–0.05, AlCl_3 — 0–0.015 и CO_2 — 0.035–0.25.¹²⁰ При температуре осаждения выше $\sim 1273 \text{ К}$ в условиях, близких к оптимальным, получали слои со скоростью осаждения выше $\sim 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации процессов осаждения SiO_2 , Al_2O_3 и алюмосиликатов при температуре осаждения выше 1273 К составила $\sim 83.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, но при меньших температурах возрастала до $\sim 290 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для реакции гидролиза SiO_2 . Наиболее интересным результатом является явная линейная зависимость скорости осаждения алюмосиликатов от мольной доли AlCl_3 в смеси, сильно возрастающая при снижении температуры процесса, в то время как зависимости от мольной доли SiCl_4 в изученном диапазоне условий не наблюдалось.

4. Реакции окисления с плазменной активацией

Получение тонких оксидных слоев путем окислительных реакций при низких температурах ($\sim 670 \text{ К}$) и давлении порядка нескольких сотен паскалей с плазменной активацией газовых смесей представляет очень большой практический интерес и фактически является самостоятельной областью CVD. Публикаций и обзоров работ по данной тематике много (см., например,^{4–6, 54–56, 121–124}).

Первой для плазменного осаждения при температуре $\sim 670 \text{ К}$ стали использовать систему $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{O}$. Примерно с начала 1990-х годов распространение получила система ТЭОС– O_2 . Синтез оксидных слоев при низкой температуре с плазменной активацией в принципе возможен и с использованием реакций активированного плазмой пиролиза кремнийорганических соединений (например, ТЭОС, гексаметилдисилоксана, триметоксисилорметилсилана и т.д.) в бескислородной среде, поскольку в молекулах имеются связи Si--O .⁵⁴ Однако получаемые оксидные слои содержат значительное количество углерода, что нежелательно для микроэлектронных устройств. В связи с этим наличие окислителя признано необходимым условием для плазменного синтеза оксидных слоев нужного качества. При этом в соответствии с уравнением



даже при 12-кратном избытке окислителя по отношению к ТЭОС в слоях может иметь место высокое содержание углерода — до $\sim 3 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 см^3 , обнаруживаемое методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Установлено, что для минимизации содержания углерода в осажденных слоях на приемлемом уровне $\sim 0.3 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 см^3 необходим 30–40-кратный избыток кислорода по отношению к ТЭОС.¹²⁵

Скорость осаждения в изученных системах практически может быть охарактеризована как имеющая первый порядок по источнику кремния и псевдонулевой по окислителю. График зависимости скорости осаждения от подводимой высокочастотной мощности имеет форму кривой с линейным участком, за которым следует плато, где и проводится осаждение. Это дает возможность, варьируя уровень высокочастотной мощности, изменять механические напряжения в осажденном слое (оптимизация механических напряжений имеет важное значение для практического использования тонкого слоя диэлектрического диоксида кремния в качестве пассиватора металлизации электронных приборов). Энергии активации окислительных процессов с плазменной активацией составляют $\sim 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, и это дает основание не считать температуру фактором, значимо влияющим на кинетику роста слоев.

Оценка эффективной константы скорости плазменных окислительных процессов CVD показала, что $k_{\text{ef}} > 1$. В целом, плазменные процессы осаждения кремнийсодержащих слоев хорошо «встраиваются» в классификацию процессов CVD, приведенную в табл. 2, также они хорошо подчиняются закономерностям роста слоев на ступенчатых рельефах.

5. Промышленные методы осаждения слоев диоксида кремния

Слои диоксида кремния, используемые в электронике, в зависимости от температуры их осаждения разделяют на среднетемпературные (920–1000 К) и низкотемпературные ($\sim 670 \text{ К}$); последние используют для подложек, содержащих металлические проводники. Общепринятым среднетемпературным методом является окислительный пиролиз ТЭОС при низком давлении в изотермическом реакторе. Этот промышленный процесс имеет наилучшие характеристики

по производительности и по параметрам осажденных слоев SiO_2 , включая конформность роста слоев на сложных рельефах.

В настоящее время наиболее распространенными промышленными низкотемпературными методами CVD являются следующие: окисление моносилана кислородом при атмосферном или низком давлении; плазменное окисление ТЭОС кислородом и моносилана N_2O ; окисление ТЭОС смесью озона с кислородом при атмосферном или пониженном давлении. Недостаток последнего метода, ограничивающий его использование, — невысокая плотность слоев диоксида кремния, зависящая от материала, на который проводится осаждение. Высокоскоростные, в том числе плазменные методы осаждения диоксида кремния используют главным образом для получения слоев на подложках без рельефа; чтобы получить слои на подложках со сложным рельефом применяют окисление в смесях озон – кислород.

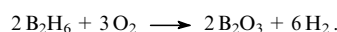
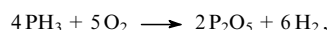
В последние годы для получения очень плотных слоев диоксида кремния с качественным (без пустот) заполнением узких (< 0.2 мкм) зазоров ступенчатого рельефа микроэлектронных устройств используют методы осаждения в так называемой «плазме высокой плотности» (ПВП), где процессы осаждения слоя в системе $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ при давлении до 1 Па совмещены с распылением осаждаемого материала ионами аргона.¹²⁶ Такие процессы детально систематизированы в работах^{32, 33}.

VII. Осаждение слоев многокомпонентных силикатных стекол

Многокомпонентные диэлектрические слои на базе стеклообразующих оксидов SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , относящиеся к силикатным стеклам, получают методами CVD и широко используют в прецизионных технологиях в качестве изолирующих материалов.^{3–6, 127, 128} Кроме того, силикатные стекла обладают еще и специфическими свойствами, например они способны геттерировать ионы щелочных металлов, способны к вязкому течению при повышенных температурах и т.д. Несмотря на уже довольно длительное использование

таких слоев, исследования кинетических характеристик их роста немногочисленны. Такие слои получали только в промышленных реакторах, поэтому результатов глубоких кинетических исследований пока не опубликовано. В известной мере это можно объяснить тем, что практически интересные составы силикатных стекол имеют преобладающую концентрацию SiO_2 (суммарная концентрация прочих оксидов обычно не превышает 30 мас. %), в связи с чем процессы CVD стекол обычно исследуют путем анализа изменений, происходящих при введении вторых, третьих и следующих компонентов в газовые смеси источника кремния и окислителя.

Наиболее изучены и востребованы в электронике слои бинарного фосфор-силикатного стекла (ФСС) и тройного бор-фосфор-силикатного стекла (БФСС).^{28, 30, 31, 127–137} При осаждении слоев стекол методами CVD обязательно использование сильного окислителя. В его отсутствие или при использовании слабого окислителя (например, N_2O) получение слоев стекол без избыточного кремния и углерода невозможно, а концентрация фосфора в слоях не превышает 1 мас. %. Принято считать, что составляющие стекла оксиды (SiO_2 , B_2O_3 и P_2O_5) образуются в результате независимых окислительных реакций гидридов SiH_4 , PH_3 , B_2H_6 , эфиров кремниевой, борной, фосфористой и фосфорной кислот, хлоридов бора и фосфора при CVD, например в соответствии со схемами



Однако, как отмечалось выше, точные уравнения реакций окисления получить невозможно, поскольку состав побочных продуктов реакций зависит от конкретных условий CVD и детально не исследован.

Можно выделить два основных направления получения слоев фосфор- и борсодержащих стекол, ставших основой для промышленных методов осаждения: 1) с использованием моносилана в комбинации с гидридами, хлоридами или органическими эфирами при температуре осаждения 620–720 К и атмосферном или низком давлении реагентов;

Таблица 6. Основные данные о промышленных процессах осаждения слоев стекол.^{30–32}

Характеристика или параметр процесса	Промышленный метод CVD				
	1	2	3	4 (ПХО)	5 (ПВП)
Тип реактора	См. рис. 4,а,с,д	См. рис. 4,с,д	См. рис. 4,б	См. рис. 4,б	См. ⁶
Диаметр подложки, мм	60, 76, 100	100, 150	150, 200	200	200
Температура осаждения, К	670–730	970–1130	710–770	650–690	650–890
Плазменная активация	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть
Источник кремния	SiH_4	ТЭОС	ТЭОС	ТЭОС	SiH_4
Источники фосфора и бора	PH_3 , B_2H_6 , эфиры	PH_3 , PCl_3 , эфиры	Эфиры	Эфиры	PH_3
Окислитель	O_2	O_2	O_3/O_2	O_2	O_2
Давление, Па	60–260	60–260	$(2–10) \cdot 10^4$	665–1730	~0.6
Газ-носитель	N_2/Ar	Ar	He	N_2	Ar
Скорость роста, нм·с ^{–1}	~0.5–8 (РАД), ~0.08–0.25 (РНД)	до ~0.35	5–10	до ~17	~7
Однородность по толщине, ±%	< 10	< 3	< 1.5	< 2	< 2
Влияние соединений фосфора на процесс осаждения	Ускорение	Ускорение	Ускорение	Ускорение	–
Влияние соединений бора на процесс осаждения	Замедление	Ускорение	Ускорение	Ускорение	–
τ_{max} , с	≤ 0.025	~ 0.05	~ 0.05	–	–
k_{ef} , см·с ^{–1}	2.0–2.6	0.8–1.1	1.1–1.5	2–5	–
Шероховатость, нм	~ 12 (РАД), ~ 2.5 (РНД)	–	~ 2.1 (РАД), ~ 0.9 (РНД)	0.8	0.5
Конформность (h_2/h_1), %	30–40	60–80	60–80	10–30	–
Тест Gap-fill (h_{st}/G^2), мкм ^{–1}	–	–	< 4	< 1	> 20

2) с использованием ТЭОС в комбинации с фосфином или органическими эфирами борной, фосфористой или фосфорной кислот. Второе направление реализовано в трех вариантах: при температуре 920–1000 К и низком давлении; при температуре ~673 К с плазменным возбуждением парогазовой среды; при температуре 670–770 К и атмосферном или пониженном давлении озон-кислородных смесей с концентрацией 4–12 мас.%. Характеристики пяти основных промышленных процессов CVD стекол приведены в табл. 6. Отметим, что помимо слоев БФСС с концентрацией бора и фосфора до ~6–8 мас.% каждого в пересчете на элементы, всеми указанными в табл. 6 методами осаждения могут быть также получены слои диоксида кремния и бинарных стекол путем соответствующего комбинирования исходных реагентов.

Изученные процессы осаждения стекол в целом схожи: они имеют близкий к первому порядок по кремнийсодержащим веществам и реализуются в условиях значительного избытка окислителя, что отвечает псевдонулевому порядку реакций по окислителю. Значения энергий активации окислительных процессов CVD по данным разных авторов находятся в диапазоне 62–209 кДж·моль⁻¹, исключая плазменные процессы, для которых энергии активации примерно на порядок меньше.

Влияние фосфор- и борсодержащих веществ на закономерности процессов CVD слоев стекол иллюстрирует рис. 28, *a*, на котором представлены зависимости отношения скорости осаждения (W) слоев ФСС и бор-силикатного стекла (БСС) к скорости осаждения диоксида кремния (W_{SiO_2}) от изменения мольного отношения соединений бора или фосфора к соединению кремния в газовой фазе.

В присутствии фосфорсодержащих веществ окислительные реакции кремнийсодержащих соединений ускоряются, при этом энергии активации этих реакций существенно (в 1.3–3 раза) снижаются. Ускорению реакций соответствует пропорциональное возрастание концентрации фосфора в

осажденных слоях ФСС и БФСС, а также ухудшение однородности толщины слоев и усиление образования побочных аэрозольных продуктов. Наибольшее ускорение процессов CVD силикатных стекол (от 3 до 7 раз) имеет место при использовании комбинации ТЭОС и PH_3 , наименьшее — при окислении моносилана в комбинации с любыми из перечисленных выше соединений фосфора.

Известно, что реакции окисления моносилана, фосфина и других соединений фосфора кислородом протекают по разветвленно-цепному механизму (см. выше). С учетом этого, а также установленного уменьшения ускорения окислительных реакций в ряду PH_3 — PCl_3 —органические эфиры, факт ускорения исследованных окислительных процессов CVD явно указывает на их разветвленно-цепной механизм. Однако соединения бора замедляют процессы CVD с участием моносилана и фосфина, т.е. ингибируют РЦП. Об этом свидетельствует снижение скорости осаждения стекол в окислительных процессах с использованием моносилана, а также снижение содержания фосфора в стеклах при введении в исходные газовые смеси соединений бора. Напротив, относительно медленные окислительные реакции ТЭОС ускоряются при введении в парогазовые смеси соединений бора. Влияние взаимодействия соединений бора и фосфора в ходе CVD на конечные параметры осажденных слоев БФСС может быть охарактеризовано следующим образом: соединения фосфора стимулируют внедрение бора в осажденный слой, а соединения бора подавляют внедрение фосфора в слой стекла.

Характер влияния эффектов ускорения и замедления процессов CVD наглядно иллюстрирует рис. 28, *b*. Для условного проточного реактора имеет место обобщенный профиль (см. кривую 3) скорости осаждения слоя SiO_2 (полученный пересчетом экспериментальных данных в координаты). Анализ экспериментально полученных профилей показал, что доминирующее влияние на кинетику осаждения слоев стекол оказывают соединения фосфора: в их присутствии, во-первых, реакции ускоряются, а профили скорости осаждения смещаются влево — в сторону меньших времен пребывания; во-вторых, стимулируется образование аэрозольных продуктов реакции. В то же время при замедлении окислительных реакций соединениями бора профиль скорости осаждения смещается вправо, а аэрозольных осадков не наблюдается (см. рис. 28, *b*). Для различных процессов осаждения имеют место предельные скорости наращивания слоев БФСС, превышающие в ~1.5–2 раза скорости наращивания, приведенные в табл. 6, что способствует включению микрочастиц в слои стекол. Направления усиления нежелательных аэрозольных эффектов при осаждении слоев БФСС указаны на рис. 28, *b* стрелками.

Сравнение различных окислительных процессов, используемых для осаждения стекол, показало, что в случае ФСС и БФСС величина $k_{\text{эф}}$ может составлять 1.1–2.5 см·с⁻¹. Таким образом, несмотря на существенное различие закономерностей осаждения слоев SiO_2 с участием моносилана и ТЭОС, оказалось, что эти процессы имеют достаточно близкие кинетические характеристики с процессами осаждения слоев стекол близкого состава.

При CVD слоев стекол с использованием РЦП актуальна проблема качества поверхности осажденных слоев. Для характеристики (по внешнему виду) шероховатости поверхности слоя стекла используют такие термины, как «зеркальный», «с включениями», «матовые» и т.д. Кинетические данные по CVD стекол можно проверить при исследовании шероховатости поверхности слоев БФСС (полученных различными методами) с помощью метода атомно-силовой микроскопии.¹³⁸ Измерять шероховатость поверхности тонких слоев этим методом стали примерно в середине 1990-х годов. При проведении сравнительных исследований поверхностей слоев стекол разного состава был выявлен ряд зако-

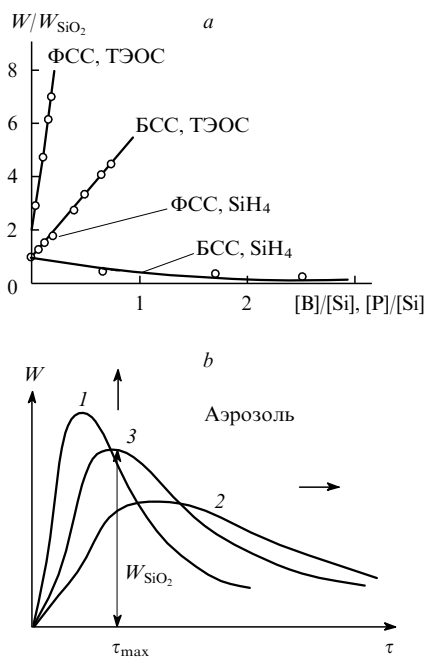


Рис. 28. Влияние фосфор- и борсодержащих веществ на закономерности процессов CVD (*a*) и влияние ускорения (1) и замедления (2) окислительной реакции на форму профиля скорости осаждения в проточном реакторе (3) (*b*).^{28, 30} Пояснения см. в тексте.

номерностей.¹³⁸ Так, ускорение окислительных реакций соединениями фосфора приводит к повышению шероховатости поверхности стекол, а замедление окислительных реакций соединениями бора — к ее снижению. Значения шероховатости поверхности слоев, полученных из ТЭОС по методам 3 и 4 (см. табл. 6), находится в диапазоне 0.8–2 нм, что в среднем в ~2.5 раза меньше, чем для слоев, полученных из моносилана по методу 1 при атмосферном, и в ~6 раз ниже, чем при низком давлении. Это подтверждает протекание интенсивных газофазных процессов в ходе CVD с использованием моносилана, причем различие (в несколько раз) в шероховатости слоев, полученных при низком и атмосферном давлении, можно объяснить существенно разными скоростями наращивания.

Для слоев БСС шероховатость поверхности примерно вдвое меньше, чем для слоев ФСС и БФСС, полученных в аналогичных условиях. Этот результат определенно указывает на снижение интенсивности газофазных реакций в присутствии борсодержащих веществ в парогазовой смеси. Максимальная шероховатость поверхности слоев диоксида кремния, полученного по реакции окисления ТЭОС озон-кислородной смесью, равна ~6 нм. Данное значение снижается более чем на порядок при введении в газовую смесь эфиров бора и фосфора; очевидно, что механизм процесса CVD при этом изменяется.

Эффекты ускорения и замедления окислительных процессов соединениями фосфора и бора свидетельствуют в пользу того, что окислительные реакции компонентов газовой смеси происходят не раздельно, а через образование общих промежуточных продуктов реакций. Хотя механизмы окислительных процессов получения БФСС не изучены, совокупность кинетических данных о влиянии соединений фосфора однозначно указывает на близость механизмов реакций осаждения слоев ФСС и БФСС с участием радикалов, образующихся при взаимодействии фосфорсодержащих соединений и окислителей. С учетом этого предложена обобщенная схема процессов синтеза оксидных слоев,^{28,30} развитая на базе рассмотренных выше представлений о многостадийности и многомаршрутности процессов роста диэлектрических слоев при CVD.

Для осаждения слоев диоксида кремния и стекол такая схема представлена на рис. 29 (приведен пример многокомпонентной химической реакции с участием ТЭОС, для которой эффект ускорения был выражен наиболее сильно). Маршрут гетерогенного образования диоксида кремния (I) реализуется либо как пиролиз ТЭОС на поверхности (высокие температуры), либо, в присутствии озона при низкой

температуре, как реакция адсорбированных ТЭОС и озона. В последнем случае формируется более шероховатая и пористая структура осажденного слоя по сравнению со слоями диоксида кремния, полученными с использованием кислорода в качестве окислителя, что указывает на большую структурную неупорядоченность первых слоев. При введении соединений бора и фосфора в газовую смесь процесс протекает по схеме двухстадийного маршрута II, предполагающего участие фосфорсодержащих радикалов (обозначены звездочкой) в гомогенном образовании промежуточных продуктов I_X и I_Y с последующим их гетерогенным превращением в осажденный слой материала на подложке. Для слоев ФСС и БФСС процессы роста слоев лимитирует гомогенная стадия образования промежуточных продуктов I_X, а для процессов роста слоев боросиликатного стекла лимитирующей по второму маршруту является гетерогенная стадия расходования промежуточных продуктов I_Y. Аэрозоли образуются по третьему маршруту — через образование кластеров в газовой фазе, в том числе содержащих оксиды бора и фосфора.

Для стеклообразных материалов, полученных из органических эфиров, характерно присутствие в осажденных слоях примеси углерода. Например, по данным метода вторичной-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), в слоях, обогащенных фосфором, которые были получены по методу 3 (7 мас.% фосфора и 3 мас.% бора), концентрация углерода по толщине слоя равномерна и в ~3 раза меньше, чем для слоев, содержащих близкие концентрации 4 мас.% фосфора и 4.5 мас.% бора: $\sim 1.05 \cdot 10^{19}$ и $\sim 3.19 \cdot 10^{19}$ атомов в 1 см³ соответственно. Водород присутствует в стеклах, полученных всеми методами осаждения, и в целом его концентрация возрастает, если температура CVD ниже 670 К. В толще слоев ФСС и БФСС с концентрациями по 4 мас.% бора и фосфора, свежесоздаваемых по методу 3, водород распределен равномерно, а его начальная концентрация составляет $\sim 3 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 см³. Для слоев стекол, полученных методом 4, концентрация водорода найдена равной $\sim 6 \cdot 10^{20}$, а по методу 5 — $\sim 4 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 см³.

Учитывая многокомпонентность силикатных стекол, необходимо контролировать многие факторы. Главными факторами являются характер поведения фосфорного и борного компонентов стекла, концентрации и однородность распределения которых по площади подложек определяют либо с помощью разрушающих методов спектрального анализа, растворения и т.д., либо с помощью предварительно откалиброванных неразрушающих методов ИК-спектроскопии и рентгеновской флуоресценции.

После CVD в условиях значительного избытка окислителей составы стекол в слоях близки к составам стехиометрических стекол, т.е. содержат оксиды кремния SiO₂, бора B₂O₃ и фосфора P₂O₅. На отсутствие избыточного кремния указывают значения показателей преломления слоев (от 1.44 до 1.48), измеренные методом эллипсометрии. Фосфорсодержащие вещества окисляются до P₂O₅, однако в ряде случаев методами ионной хроматографии в стеклах обнаружено присутствие фосфора со степенью окисления +3 (с концентрацией менее ~1 мас.%), что соответствует оксиду фосфора P₂O₃. Это характерно для низкотемпературных процессов осаждения ФСС и БФСС из гидридов при низком давлении, а также для плазменных методов осаждения с участием фосфина при недостатке окислителя (или слабом окислителе) и при повышенном уровне подводимой высокочастотной мощности. Для плазменных методов осаждения стекол сообщалось также об обнаружении в спектрах ЭСХА наряду со связями Р—О (134 эВ) связи Si—Р (130 эВ). Для окислительных систем с участием органических эфиров при существенных избытках окислителей в слоях детектируется только фосфор со степенью окисления +5. При осаждении слоев

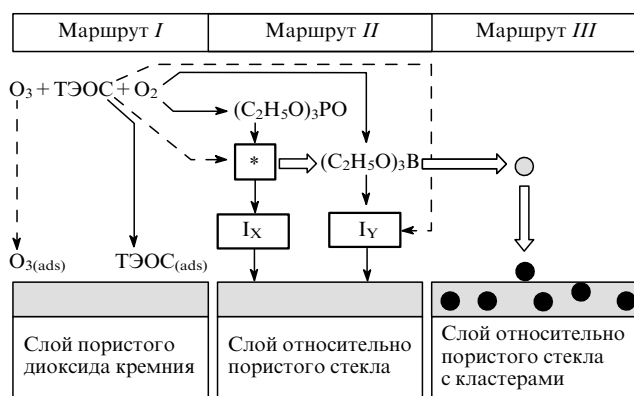
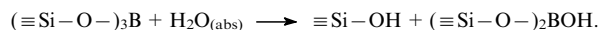
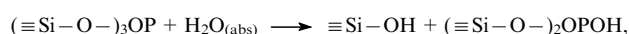


Рис. 29. Трехмаршрутная схема процесса CVD слоев диоксида кремния и стекол на примере химической системы с органическими эфирами кремниевой, борной и фосфорной кислот.^{28, 132}

ФСС в плазме высокой плотности с участием гидридов присутствия в осажденном слое фосфора с иными степенями окисления не обнаружено.¹³⁹ При методически правильном синтезе распределение бора и фосфора в толще различных осажденных слоев БФСС однородно; это подтверждает послойный анализ, проведенный с использованием метода ВИМС.

Свойства слоев силикатных стекол различаются, и прежде всего они различаются по степени дефектности. Необходимо различать две составляющие дефектности. Первая характеризует собственно метод осаждения (т.е. состояние аппаратуры и достаточную оптимизацию условий осаждения) и измеряется сразу после осаждения. Вторая характеризует дефектность стекол как специфическое свойство стеклообразного материала (например, БФСС) и проявляется в ходе контакта слоя стекла с атмосферным воздухом. Эта составляющая, в зависимости от состава стекла, может возрастать на несколько порядков величины в течение небольших промежутков времени.¹³⁴ Вопросы дефектности слоев стекол обобщены в публикациях^{31, 133–135}.

Различия свойств объяснены различием состава и строения стеклообразных слоев и связываются с методами осаждения. Строение слоев БФСС определяется прежде всего соотношением оксидов бора и фосфора в стекле. Зависимость реакционной способности слоев БФСС от их состава, например по отношению к абсорбированной влаге воздуха $\text{H}_2\text{O}_{(\text{abs})}$, можно объяснить наличием атомов бора с тройной координацией по кислороду (BO_3) в сетке стекла, в которой оксиды кремния и фосфора присутствуют в виде тетраэдров SiO_4 и PO_4 . Структурные группы стекла ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) $_3\text{OP}$ и ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) $_3\text{B}$ реагируют с парами воды следующим образом:



В результате продолжительного взаимодействия стекла с парами воды и замещения групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ на $-\text{OH}$ происходит постепенное выщелачивание бора и фосфора из слоя стекла с образованием на его поверхности мельчайших капелек, содержащих фосфорную и борную кислоты. Показано, что концентрация атомов бора с тройной координацией по кислороду уменьшается с ростом доли оксида фосфора в слое стекла, а концентрация атомов бора с четверной координацией по кислороду возрастает. В итоге, с ростом отношения содержаний фосфора и бора в стекле оно становится менее активным по отношению к парам воды воздуха.

Взаимосвязь свойств стекол с особенностями процессов осаждения можно объяснить следующим образом. Важнейшим физическим свойством тонких слоев стекол является их эффективная плотность (или обратная ей величина — пористость). К сожалению, к настоящему времени данных о плотности слоев БФСС, измеренных прямыми методами, в литературе нет. По совокупности данных, в частности по усадке и скоростям растворения образцов в водных растворах фтористоводородной кислоты, наибольшая пористость приписана слоям диоксида кремния, ФСС, БСС и БФСС, полученным низкотемпературным окислением органических эфиров смесью O_3/O_2 по методу 3 (см. табл. 6), а наименьшая — слоям тех же стекол, полученным с плазменной активацией парогазовой смеси по методу 4 и особенно по методу 5. Наибольшую пористость слоев SiO_2 и БСС, полученных по методу 3, связывают с низким значением k_{ef} . Этот процесс описан в рамках двухстадийной схемы последовательных реакций с лимитирующей гетерогенной стадией расходования промежуточных продуктов, чем обусловлено формирование в ходе процесса CVD неупорядоченных структур стекла. Напротив, высокоскоростные процессы осаждения,

описанные в рамках двухстадийной схемы последовательных реакций с лимитирующей гомогенной стадией образования промежуточных продуктов, позволяют получать существенно более упорядоченные (т.е. плотные) слои.

VIII. Заключение

В представленном обзоре приведены основные сведения об осаждении слоистых диэлектрических материалов из газовой фазы и о свойствах ковалентных диэлектриков, применяемых в электронике. Использование слоистых композиций диэлектрических материалов не ограничивается сферой прецизионных технологий и включает использование в машиностроении, энергетике, медицине и других областях. Перспективность методов CVD определяется их уникальными возможностями нанесения тонких и сверхтонких покрытий с заданными свойствами на поверхности со сложным рельефом при высоких механических качествах и адгезии.

Превращения реагентов на поверхности растущего слоя при CVD происходят в слое толщиной, большей толщины монослоя. Этим определяется понятие реакционной зоны. Для различных процессов CVD толщина реакционной зоны может составлять от нескольких десятков до единиц ангстрем. Отсутствие определенных сведений о строении реакционной зоны вынуждает исследователей применять традиционно практикуемое описание гетерогенных процессов, основанное на представлении об идеальном адсорбционном слое (кинетика Лэнгмюра–Хиншельвуда, либо Или–Ридила), использующем физически неточные модели. Перспектива развития методов CVD непосредственно связана с изучением строения и динамики реакционной зоны, от которых зависит не только динамика и кинетика процессов, но и основные характеристики растущего слоя. Успех в решении рассмотренных задач во многом определяется использованием современной техники эксперимента, в особенности методик регистрации непосредственно в ходе процессов CVD (*in situ*). К их числу относятся методы автоматической эллипсометрии и пьезокварцевых весов, позволяющие изучать динамику развития процессов, а в условиях стационарности — кинетику процесса. Техника лазерного нагрева (химический термометр) дает возможность выделить вклад чисто газофазных стадий, а методы ИК- и рамановской спектроскопии обеспечивают возможность контроля состава и температуры реагирующего газового потока. Современные методы исследования аэрозольной фазы дают возможность изучать зародышеобразование в газовой фазе и управлять однородностью структуры осаждаемых покрытий.

Литература

1. Д.Блочер. В кн. *Осаждение из газовой фазы*. (Под ред. К.Пауэлла, Дж.Окли, Дж.Блочера мл.). Атомиздат, Москва, 1970. С. 11
2. У.А.Плискин, Д.Р.Керр, Д.А.Перри. В кн. *Физика тонких пленок. Т. 4*. (Под ред. Г.Хасса, Р.Э.Туна). Мир, Москва, 1970. С. 303
3. W.Kern, V.S.Ban. In *Thin Film Processes*. (Eds J.L.Vossen, W.Kern). Academic Press, New York, 1978. P. 257
4. A.C.Adams. In *VLSI Technology*. (Ed. S.M.Sze). McGraw-Hill, New York, 1988. P. 223
5. S.Wolf, R.Tauber. *Silicon Processing for VLSI Era. Vol. 1*. Lattice Press, Sunset Beach, 1986
6. H.C.Cheng. In *VLSI Technology*. (Eds C.Y.Chang, S.M.Sze). McGraw-Hill, New York, 1996. P. 205
7. Л.Л.Васильева. В кн. *Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников*. (Под ред. А.В.Ржанова). Наука, Новосибирск, 1988. С. 152

8. Нитрид кремния в электронике. (Под ред. А.В.Ржанова). Наука, Новосибирск, 1982
9. Г.А.Разуваев, Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.А.Соломатин. *Металлоорганические соединения в электронике*. Наука, Москва, 1972
10. М.Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, Москва, 1986
11. Г.Шефер. *Химические транспортные реакции*. Мир, Москва, 1964
12. Ф.А.Кузнецов, Г.А.Коковин, Я.М.Буждан. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2**, 5 (1975)
13. Р.Лодиз, Р.Паркер. *Рост монокристаллов*. Мир, Москва, 1974
14. В.К.Леко, О.В.Мазурин. *Свойства кварцевого стекла*. Наука, Ленинград, 1985
15. Р.Айлер. *Химия кремнезема. Т. 2*. Мир, Москва, 1982
16. M.Nogami, Y.Moriya. *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 191 (1980)
17. S.S.Lin. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1877 (1978)
18. С.М.Репинский. В кн. *Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников*. (Под ред. А.В.Ржанова, С.М.Репинского). Наука, Новосибирск, 1988. С. 90
19. С.М.Репинский. *Хим. физика*, **11**, 1383 (1992)
20. Р.Л.Мюллер. В кн. *Химия твердого тела*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1965. С. 9
21. A.G.Revesz. *Phys. Status Solidi, A*, **57**, 657 (1980)
22. В.А.Радциг, В.А.Халиф. *Кинетика и катализ*, **20**, 705 (1979)
23. В.Ф.Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. Наука, Москва, 1970
24. Х.Дункен, В.Лыгин. *Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел*. Мир, Москва, 1980
25. В.Ю.Васильев, М.С.Сухов. *Обзоры по электронной технике. Сер. 7, вып. 3–4*. ЦНИИ Электроника, Москва, 1985
26. В.Ю.Васильев. *Хим. физика*, **11**, 1406 (1992)
27. В.Ю.Васильев. *Микроэлектроника*, **28**, 175 (1999)
28. V.Yu.Vassiliev, J.Z.Zheng, S.K.Tang, W.Lu, J.Hua, Y.S.Lin. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3039 (1999)
29. В.Ю.Васильев. *Микроэлектроника*, **28**, 183 (1999)
30. В.Ю.Васильев. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТИМ СО РАН, Новосибирск, 2002
31. V.Yu.Vassiliev. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, F211 (2003)
32. V.Yu.Vassiliev, J.L.Sudijono, A.Cuthbertson. *Solid State Technol.*, **44**, 129 (2001)
33. В.Ю.Васильев. *Микроэлектроника*, **31**, 263 (2002)
34. С.Е.Моросану. *Thin Solid Films*, **65**, 171 (1980)
35. J.H.Purnell, R.Walsh. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **293**, 543 (1966)
36. G.Schulze, M.Henzler. *Surf. Sci.*, **124**, 336 (1983)
37. Ch.Kleint, B.Hartmann, H.Z.Meyer. *Z. Phys. Chem.*, **250**, 315 (1972)
38. Г.А.Вомпе. *Журн. физ. химии*, **47**, 1269 (1973)
39. В.В.Носов, С.М.Репинский, Ф.Н.Дульцев. *Кинетика и катализ*, **25**, 530 (1984)
40. С.М.Репинский, Л.В.Миронова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2**, 44 (1975)
41. T.N.Bell, K.A.Perkins, P.G.Perkins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1779 (1981)
42. О.И.Семенова, Л.А.Ненашева, С.М.Репинский. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **20**, 791 (1984)
43. В.Ю.Васильев, Л.Л.Васильева. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **14**, 86 (1983)
44. О.И.Семенова, Л.А.Ненашева. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **25**, 56 (1988)
45. R.S.Rosler. *Solid State Technol.*, **20**, 63 (1977)
46. T.A.Brown, I.J.Kamins. *Solid State Technol.*, **22**, 51 (1979)
47. M.Praieur, J.Goldman. *Semicond. Int.*, **7**, 250 (1984)
48. В.Ю.Васильев, С.М.Марошина. *Электрон. промышленность*, **10**, 60 (1986)
49. В.Ю.Васильев, С.М.Марошина. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **25**, 600 (1989)
50. В.Ю.Васильев, С.М.Марошина. В кн. *Полупроводниковая микроэлектроника*. (Под ред. В.С.Шадрина). Изд-во НЭТИ, Новосибирск, 1989. С. 62
51. С.Е.Моросану, D.Iosif, E.Segal. *Thin Solid Films*, **92**, 334 (1982)
52. K.F.Roenigk, K.P.Jensen. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1777 (1987)
53. A.A.Korkin, J.V.Cole, D.Sengupta, J.B.Adams. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4203 (1999)
54. С.Н.Шепелев, В.Ю.Васильев, В.П.Попов. *Обзоры по электронной технике. Сер. 7, Вып. 7*. ЦНИИ Электроника, Москва, 1988
55. J.W.Lee, K.D.Mackenzie, D.Johnson, J.N.Sasserath, S.J.Pearson, F.J.Rep. *Electrochem. Soc.*, **147**, 1481 (2000)
56. Т.П.Смирнова. В кн. *Проблемы электронного материаловедения*. (Под ред. Ф.А.Кузнецова). Наука, Новосибирск, 1986. С. 61
57. A.K.Gaind, E.W.Hearn. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 139 (1978)
58. П.С.Шантарович. *Acta Physicochimica URSS*, **2**, 633 (1935)
59. C.Cobianu, C.Pavelescu. *Thin Solid Films*, **102**, 361 (1983)
60. C.Pavelescu, C.Cobianu, L.Condriuc, E.Segal. *Thin Solid Films*, **114**, 291 (1984)
61. Л.Л.Васильева, В.Н.Дроздов. В кн. *Проблемы физической химии поверхности полупроводников*. (Под ред. А.В.Ржанова). Наука, Новосибирск, 1978. С. 155
62. В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, Л.Л.Васильева, Л.А.Ненашева, С.Н.Нестерова. *Кинетика и катализ*, **25**, 1033 (1984)
63. В.В.Азатян, Л.Л.Васильева, Л.А.Ненашева, С.Н.Нестерова. *Кинетика и катализ*, **28**, 1068 (1987)
64. В.В.Азатян. *Успехи химии*, **54**, 33 (1985)
65. V.V.Azatyuan, V.A.Kalkanov, A.A.Shavard. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **15**, 367 (1980)
66. В.В.Азатян, В.А.Калканов, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **26**, 1292 (1985)
67. S.A.Harutunyan, T.G.Mkryan, E.N.Sarkisyan. *Oxid. Commun.*, **7**, 49 (1984)
68. V.R.Brain, L.N.Krasnoperov, V.N.Panlilov. *Oxid. Commun.*, **6**, 259 (1984)
69. R.Withnall, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2567 (1985)
70. T.Kudo, S.Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2589 (1985)
71. T.Kudo, S.Nagase. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2833 (1984)
72. L.C.Snyer, K.Raghavachari. *J. Chem. Phys.*, **80**, 5076 (1984)
73. N.K.Serdyuk, V.P.Strunin, V.N.Panfilov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 9 (1985)
74. F.Kaufman. *Prog. React. Kinet.*, **1**, 3 (1961)
75. A.Shintani. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1771 (1977)
76. A.Shintani. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 426 (1980)
77. E.Whitby, M.Hashino. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3397 (1996)
78. Л.Л.Васильева, Л.А.Ненашева, В.В.Носов. *Хим. физика*, **11**, 1399 (1992)
79. Л.Л.Васильева, В.Н.Кручинин, Л.А.Ненашева, В.В.Носов. *Поверхность*, **12**, 54 (1992)
80. M.R.Baklanov, L.L.Vasilyeva, F.N.Dulcev. *Thin Solid Films*, **171**, 43 (1989)
81. Л.Л.Васильева, Л.А.Ненашева, В.В.Носов. *Кинетика и катализ*, **33**, 1059 (1992)
82. F.N.Dultsev, L.A.Nenasheva, L.L.Vasilyeva. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2569 (1998)
83. T.Takahashi, K.Hagiwara, Y.Egashira, H.Komiyama. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1365 (1996)
84. T.Takahashi, K.Hagiwara, H.Komiyama, Y.Egashira. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1171 (1998)
85. А.А.Онищук, В.Н.Панфилов. *Успехи химии*, **70**, 368 (2001)
86. М.С.Сухов, Т.З.Щеглова. *Поверхность*, **4**, 72 (1985)
87. M.L.Hitchman, J.Kane. *J. Cryst. Growth*, **55**, 485 (1981)
88. M.L.Hitchman, A.E.Widmer. *J. Cryst. Growth*, **55**, 501 (1981)
89. Л.Л.Васильева, Л.И.Рабинович. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **9**, 65 (1981)
90. Л.Л.Васильева, С.Н.Нестерова. *Кинетика и катализ*, **25**, 1064 (1984)
91. В.Ю.Васильев, А.Н.Курченко. В кн. *Полупроводниковая тензометрия*. (Под ред. В.С.Шадрина). Изд-во НЭТИ, Новосибирск, 1988. С. 11
92. J.G.Wilkes. *J. Cryst. Growth*, **70**, 271 (1984)
93. M.Nishijima, H.Kobayashi, K.Edamoto, M.Onchi. *Surf. Sci.*, **137**, 473 (1984)
94. D.-R.He, F.W.Smith. *Surf. Sci.*, **154**, 347 (1985)
95. R.C.Swann, A.E.Pyne. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1014 (1969)

96. W.J.Kroll, R.L.Titus, J.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 573 (1975)
97. C.D.Dobson, A.Kiermasz, K.Beekman, R.J.Bilby. *Semicond. Int.*, **17**, 85 (1994)
98. В.Ю.Васильев. В кн. *Полупроводниковая тензометрия. Физические и технологические проблемы.* (Под ред. В.С.Шадрина). Изд-во НЭТИ, Новосибирск, 1986. С. 70
99. W.R.Sinclair, J.B.Macchesney, P.K.Gallagher, P.B.O'Connor. *Thermochim. Acta*, **30**, 225 (1979)
100. D.L.Wood, J.B.Macchesney, J.P.Luong. *J. Mater. Sci.*, **13**, 1761 (1978)
101. В.Ю.Васильев. Дис. канд. хим. наук. ИХТТМС СО РАН, Новосибирск, 1990
102. C.Smolinsky, R.Dean. *Mater. Lett.*, **4**, 256 (1984)
103. Ю.С.Дементьев, А.Г.Петрик, В.П.Токарев. *Журн. физ. химии*, **48**, 588 (1974)
104. Р.П.Калныня, И.А.Фелтынь, Л.А.Фрейберг, И.Э.Эглитис. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **5**, 1540 (1969)
105. A.C.Adams, C.D.Capio. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1042 (1979)
106. F.S.Becker, D.Pawlik, H.Anzinger, A.Spitzer. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **5**, 1555 (1987)
107. K.Fujono, Y.Nishimoto, N.Tokumasu, K.Maeda. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2883 (1990)
108. K.Maeda, S.M.Fisher. *Solid State Technol.*, **36**, 83 (1993)
109. M.D.Dobkin, S.Makhtari, M.Schmidt, A.Pant, L.Robinson. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2332 (1995)
110. L.-Q.Xia, S.Nemani, M.Galiano, S.Pichai, S.Chandran, E.Yieh, D.Cote, R.Conti, D.Restano, D.Többen. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1181 (1999)
111. K.Tsukamoto, D.Cheng, H.Komiyama, Y.Nishimoto, N.Tokumasu, K.Maeda. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 24 (1999)
112. K.Ikeda, S.Nakayama, M.Maeda. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1659 (1995)
113. K.Ikeda, S.Nakayama, M.Maeda. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1715 (1996)
114. M.Yoshimaru, T.Yashie. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2847 (1998)
115. В.А.Арсламбеков, К.М.Горбунова, В.И.Каратаева. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **6**, 1625 (1970)
116. R.N.Ghoshtagere. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 110 (1978)
117. K.S.Yeung, Y.W.Lam. *Thin Solid Films*, **109**, 169 (1983)
118. T.Homma. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 707 (1996)
119. J.-G.Kim, C.-S.Park, J.S.Chun. *Thin Solid Films*, **97**, 97 (1982)
120. S.F.Nitodas, S.V.Sotirchos. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1050 (2000)
121. J.R.Hollahan, R.S.Rosler. In *Thin Film Processes*. (Eds J.L.Vossen, W.Kern). Academic Press, New York, 1978. P. 335
122. A.K.Adams. *Solid State Technol.*, **26**, 135 (1983)
123. D.W.Hess. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **2**, 244 (1984)
124. D.L.Tolliver. In *VLSI Microelectronics Microstructure Science. Vol. 8*. (Ed. N.G.Einspruch). Academic Press, New York, 1984. P. 2
125. B.J.Schravendijk, D.Carl, F.Nagy, W.Hoek. In *Proceedings of the 1st International Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conference*. Santa Clara, 1995. P. 141
126. M.Sato, A.Yoshinobu. *J. Appl. Phys.*, **256**, L764 (1986)
127. R.A.Levy, K.Nassau. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 409 (1985)
128. Т.Г.Духанова, В.Ю.Васильев, Ю.И.Веретенин. *Обзоры по электронной технике. Сер. 3, Вып. 4. ЦНИИ Электроника*, Москва, 1988
129. В.Ю.Васильев, Т.Г.Духанова. *Хим. физика*, **11**, 1699 (1992)
130. S.M.Fisher, H.Chino, K.Maeda, Y.Nishimoto. *Solid State Technol.*, **36**, 55 (1993)
131. В.Ю.Васильев. *Журн. физ. хим.*, **73**, 1191 (1999)
132. В.Ю.Васильев. *Журн. физ. хим.*, **73**, 1351 (1999)
133. В.Ю.Васильев. *Физика и химия стекла*, **26**, 116 (2000)
134. В.Ю.Васильев. *Физика и химия стекла*, **26**, 130 (2000)
135. В.Ю.Васильев. *Физика и химия стекла*, **29**, 640 (2003)
136. V.Yu.Vassiliev, C.Lin, D.Fung, J.Hsieh, J.L.Sudijono. *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 80 (2000)
137. D.L.Simpson, R.T.Crosswell, A.Reisman, C.K.Williams, D.Tempie. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1560 (2000)
138. S.K.Tang, V.Yu.Vassiliev, S.Mridha, L.Chan. *Thin Solid Films*, **352**, 77 (1999)
139. M.C.Hughes, D.R.Wonsidler. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1488 (1987)

CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF THIN FILM DIELECTRICS

V.Yu.Vasilev, S.M.Repinski

*Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
13, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(3832)33-2771*

Data on the chemical vapour deposition of thin films of dielectrics based on silicon nitride, oxynitride and dioxide and phosphorus- and boron-containing silicate glasses are generalised. The equipment and procedures of layer deposition are described. The attention is focused on analysis and discussion of the deposition kinetics and kinetic models of film growth. The film growth processes are characterised and data on the key physicochemical properties of thin-film covalent dielectric materials are given.

Bibliography — 139 references.

Received 26th November 2003