

УДК 621.382.002

О. Ю. НАЛИВАЙКО, д. т. н. А. С. ТУРЦЕВИЧ

Республика Беларусь, г. Минск, ОАО «Интеграл»

E-mail: onalivaiko@integral.by

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИКРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ РОСТА

Исследовано влияние условий осаждения на состав пленок поликристаллического кремния, легированного в процессе роста кислородом (ПКЛК). Разработана адсорбционно-кинетическая модель процесса осаждения ПКЛК с использованием концентрированного моносилана и закиси азота. Определена область оптимальных соотношений их расходов и температуры осаждения, при которых обеспечиваются приемлемая скорость и однородность осаждения, а также управляемость по содержанию кислорода в пленках и конформное осаждение пленок ПКЛК.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, адсорбционно-кинетическая модель, процесс осаждения пленок.

Пленки поликристаллического кремния (ПК), получаемые при пониженном давлении, широко используются в технологии изготовления активных и пассивных элементов интегральных схем. Большой интерес вызывает процесс осаждения пленок ПК с одновременным его легированием.

Использование пленок полуизолирующего кремния (поликристаллического кремния, легированного кислородом — ПКЛК) позволяет повысить стабильность зарядовых состояний пассивирующих покрытий, исключить образование паразитных каналов и повысить пробивные напряжения дискретных высоковольтных приборов [1–6], т. к. в них полностью отсутствует характерный для пленок диоксида кремния эффект захвата инжектированных в процессе лавинного пробоя горячих носителей, который вызывает деградацию вольт-амперных и шумовых характеристик приборов. Кроме того, пленки полуизолирующего кремния могут использоваться для формирования высокоомных резисторов вместо поликремниевых резисторов, которые имеют большой разброс значений сопротивления и высокий температурный коэффициент [5–7].

Пленки полуизолирующего кремния получают окислением моносилана SiH_4 закисью азота N_2O [5, 6]. Несмотря на большое количество публикаций о процессе осаждения и свойствах пленок ПКЛК, сведения о кинетике осаждения ПКЛК при пониженном давлении являются недостаточно полными. Полученные в ряде работ аналитические выражения на основе предположений о гетерогенности реакции и адсорбции Ленгмюра не позволяют количественно описать зависимости скорости осаждения ПКЛК от парциальных давлений моносилана и закиси азота [8]. С другой стороны, как показано в [9], мо-

дель Ленгмюра непригодна для описания адсорбции большинства газов на реальной поверхности твердого тела.

В настоящей работе исследовалась кинетика процессов осаждения пленок ПКЛК в системе «концентрированный моносилан — закись азота» в горизонтальном реакторе пониженного давления с горячими стенками с предварительным рассмотрением кинетики роста нелегированных пленок поликристаллического кремния.

Методика проведения эксперимента

В качестве подложек использовали пластины кремния, легированного бором, диаметром 100 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 Ом·см, на которых предварительно выращивался термический оксид кремния толщиной $42,5 \pm 2,5$ нм. В качестве реагентов использовали концентрат моносилана и закись азота электронного класса чистоты.

Температуру осаждения $T_{\text{ос}}$ изменяли от 650 до 750°C. Температурный профиль поддерживали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Рабочее давление P_{Σ} изменялось в диапазоне 24–53 Па. При осаждении пленок ПК без легирования парциальное давление моносилана P_{SiH_4} изменяли путем добавления в газовую смесь азота.

При осаждении ПКЛК соотношение расходов N_2O и SiH_4 (γ) изменяли от 0,05 до 1,0 путем изменения расхода закиси азота.

Загрузка-выгрузка подложек — бесконтактная, с использованием консоли из карбида кремния.

Толщину осажденных пленок определяли при помощи спектрофотометра MPV-SP «Leitz». Определение содержания кислорода в пленках ПКЛК проводили при помощи Оже-спектрометрии на установке PHI-660.

Кинетика роста пленок нелегированного ПК

Для описания кинетики роста пленок нелегированного ПК, полученных пиролизом концентрированного моносилана (при расходе закиси азота, равном нулю), использовали адсорбционно-кинетическую модель, предложенную в [10, 11]. Согласно этой модели, химическая реакция осаждения пленок поликристаллического кремния является гетерогенной реакцией 1-го порядка, и характеристиками процесса осаждения являются:

- константа K скорости протекания реакции при фиксированной температуре;
- константа $\beta = K\gamma\tau S_0$ (τ — среднее время пребывания молекул моносилана на поверхности, S_0 — начальное значение вероятности их «прилипания» к поверхности);
- произведение τS_0 ;
- коэффициент K_1 , учитывающий константы скорости десорбции и адсорбции на хемосорбционных центрах и коэффициент конденсации;

Для исследования кинетики процесса были получены экспериментальные зависимости скорости осаждения пленки V от парциального давления моносилана (рис. 1) и использована методика, изложенная в [11]. Результаты, полученные при различных значениях давления и температуры процесса осаждения, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

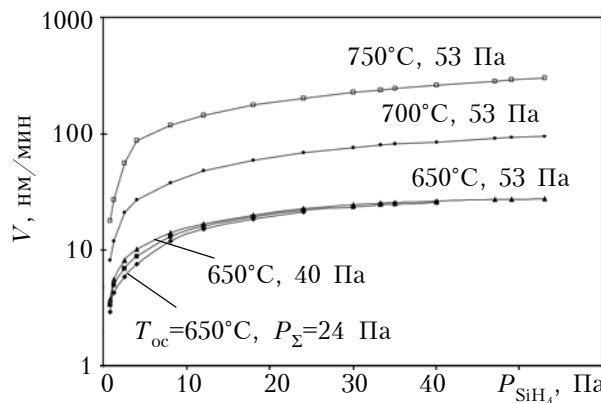


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения пленок нелегированного ПК от парциального давления моносилана для различных значений $T_{ос}$ и P_{Σ}

Таблица 1
Значения констант, характеризующих процесс осаждения пленок ПК

P_{Σ} , Па	$T_{ос}$, °C	K , с ⁻¹	K_1	τS_0 , 10 ⁻¹⁵ с	β , 10 ²³ н ⁻¹ с ⁻¹
24	650	4,21	0,994	4,768	3,073
33,25		4,29	1,01	5,070	3,330
40		4,36	1,01	5,291	3,531
49		4,33	1,06	5,736	3,802
		4,35	0,99	5,882	3,917
53	700	16,7	1,0	3,418	8,510
	750	61,4	1,0	2,096	18,70

Из табл. 1 видно, что при увеличении температуры осаждения значения K и β возрастают, а τS_0 уменьшается. С увеличением общего давления в реакторе наблюдается возрастание K , β и τS_0 . В то же время, для величины K_1 не было обнаружено систематических изменений.

Поскольку $K = \text{const}$ при фиксированной $T_{ос}$, из рис. 2, а можно увидеть, как изменяется вероятность прилипания S молекул моносилана к поверхности осаждения по мере роста степени заполнения адсорбционных центров θ : увеличение температуры осаждения приводит к смещению кривых в сторону увеличения $K\theta$ и к тому, что нисходящий участок становится более пологим. Эти зависимости свидетельствуют о том, что при более низких температурах с увеличением P_{SiH_4} степень насыщения изменяется быстрее, чем при высоких, при этом вероятность прилипания уменьшается тоже быстрее. В то же время, как видно из рис. 2, б, изменение суммарного давления в реакторе не оказывает существенного влияния на величину S .

Кинетика роста пленок ПКЛК

Как отмечалось, например, в [12], введение легирующих добавок приводит к уменьшению скорости осаждения и существенно изменяет кинетику осаждения пленок поликристаллического кремния. Рассмотрим приведенные на рис. 3 экспериментальные зависимости, которые были

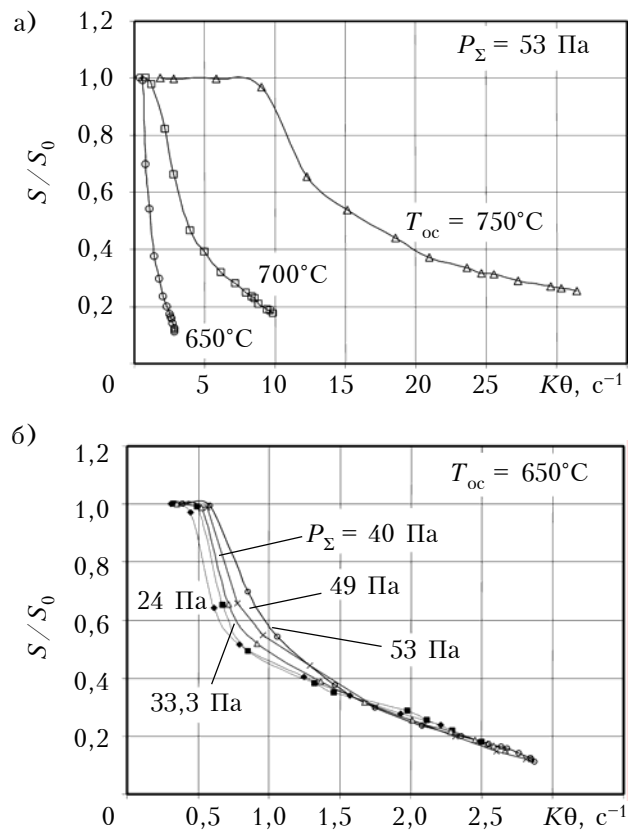


Рис. 2. Зависимость отношения S/S_0 от $K\theta$ при осаждении пленок нелегированного ПК для различных значений $T_{ос}$ (а) и P_{Σ} (б)

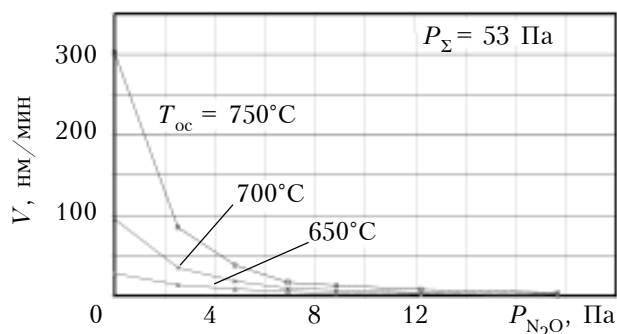


Рис. 3. Зависимости скорости осаждения пленок ПКЛК от парциального давления закиси азота для различных значений T_{oc}

использованы для изучения кинетики процесса по методике, приведенной в [11].

В отличие от плавной зависимости скорости осаждения от парциального давления закиси азота P_{N_2O} при $T_{oc}=650^\circ\text{C}$, при температуре осаждения 700 и 750°C наблюдается резкое уменьшение V при увеличении P_{N_2O} до $2-3$ Па. Однако в области высоких давлений скорость осаждения перестает зависеть от температуры (графики всех трех зависимостей практически совпадают), что свидетельствует о конкурентном характере адсорбции моносилана и закиси азота одними и теми же центрами адсорбции [12].

При осаждении пленок ПКЛК в системе «концентрированный моносилан — закись азота» соотношение S/S_0 будет зависеть от суммарной степени заполнения поверхности θ_Σ молекулами SiH_4 и N_2O . Значения θ_Σ были определены согласно [11] с использованием экспериментальных зависимостей рис. 3 и соответствующих значений K , K_1 и β (табл. 1). Степень заполнения поверхности закисью азота θ_{N_2O} равна разности между θ_Σ и θ_{SiH_4} . Типичные зависимости θ_Σ , θ_{SiH_4} и θ_{N_2O} от парциального давления N_2O представлены на рис. 4. Расчеты показывают, что уже при P_{N_2O} более 2 Па значение суммарной степени заполнения адсорбционных центров определяется в основном адсорбцией закиси азота.

Таблица 2

Значения констант, характеризующих процесс осаждения пленок ПКЛК

$T, ^\circ\text{C}$	$P_\Sigma, \text{Па}$	$P_{N_2O}, \text{Па}$	K_1'	β'	$\tau S_0', 10^{-4} \text{с}$
650	24	0–12,0	0–0,023	0,189374	1,1584
	40	0–13,3	0–0,0237	0,188868	1,1553
	53	0–17,7	0–0,0127	0,173761	1,0629
700	53	0–17,7	0–0,156	0,208966	1,3124
750	53	0–4,8	0,13–0,15	0,233162	1,5015

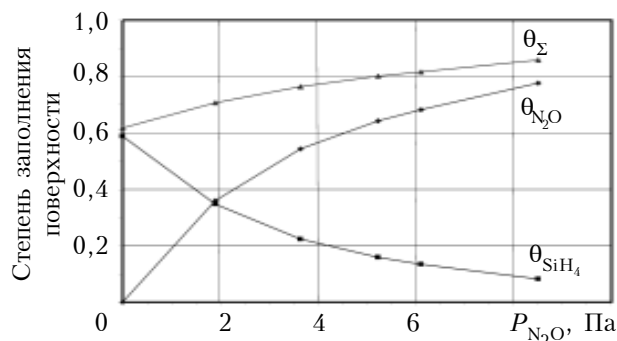


Рис. 4. Зависимости θ_Σ , а также степени заполнения поверхности молекулами SiH_4 (θ_{SiH_4}) и N_2O (θ_{N_2O}) от P_{N_2O} при $T_{oc} = 650^\circ\text{C}$ и $P_\Sigma = 40$ Па

Контакты, характеризующие процесс осаждения пленок ПКЛК, были получены в соответствии с [11] и приведены в табл. 2 (обозначения те же, что и в табл. 1, штрих указывает на отношение к пленкам ПКЛК).

Для оценки механизма адсорбции закиси азота для каждого из исследованных значений температуры и суммарного давления были построены зависимости вспомогательной функции z (см. [11]) от $1-\theta_\Sigma$ с использованием соответствующих значений β' и расчетных зависимостей θ_Σ и θ_{N_2O} от P_{N_2O} . В отличие от процесса осаждения пленок поликристаллического кремния, легированных в процессе роста фосфором, эти зависимости имеют линейный характер (рис. 5), что свидетельствует о недиссоциативном характере адсорбции молекул закиси азота.

Как видно из табл. 2, значения K_1' немного меньше 1, следовательно, для закиси азота коэффициент адсорбции намного больше коэффициента десорбции.

Теоретические зависимости скорости осаждения от парциального давления P_{N_2O} , полученные при помощи разработанной модели, хорошо аппроксимируют экспериментальные результаты и согласуются с результатами [14–16], основанными на многомаршрутности процесса осаждения пленок в системе $\text{SiH}_4-\text{N}_2\text{O}$. Необходимо отметить, что газозафазное разложение закиси азота может с заметной скоростью протекать лишь при температурах выше 1000°C [8].

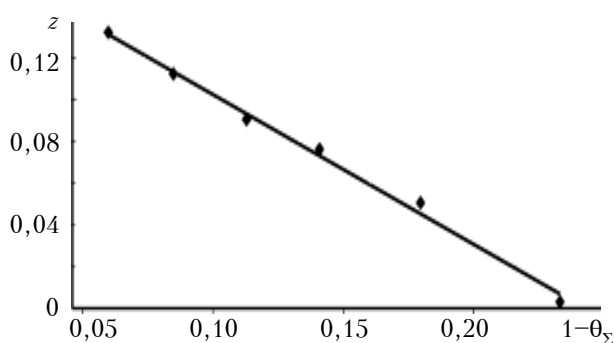


Рис. 5. Типичная зависимость z от $1-\theta_\Sigma$

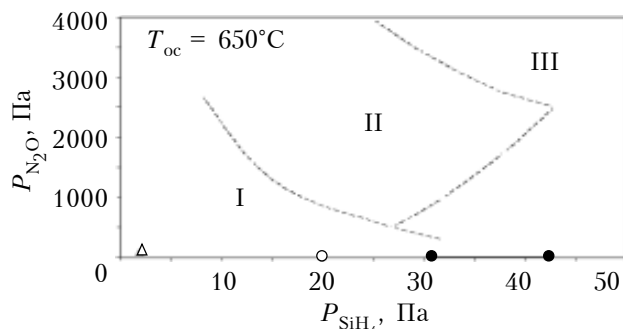


Рис. 6. Области формирования продуктов реакции SiH_4 и N_2O при температуре осаждения 650°C (Δ — условия получения SiO_2 в [18]; $\circ$ — пленок ПКЛК в настоящей работе; $\bullet$ — пленок ПКЛК в [12])

По мере увеличения отношения расходов N_2O и SiH_4 стимулируется протекание газофазных процессов полимеризации силана с образованием силилена, а также более высоких силанов и силиленов, которые тоже окисляются закисью азота и встраиваются в растущую пленку [16].

Известно, что на плоской поверхности вклад моносилана в рост пленки уменьшается при возрастании процентного содержания закиси азота [17]. Это приводит к большему вкладу в процесс осаждения радикалов силилена и к уменьшению общей скорости осаждения. При пиролизе моносилана (коэффициент прилипания 10^{-3} [17]) будет происходить однородное осаждение в любом месте топологического рельефа. С другой стороны, силилен, коэффициент прилипания которого близок к единице, будет быстро вступать в реакцию на плоской поверхности и сильно обедняться на вертикальной ступеньке (или стенке канавки). Поэтому основной вклад в рост пленки ПКЛК на поверхности вносит силилен, а на боковых стенках топологического рельефа — моносилан. Очевидно, что уменьшение соотношения расходов N_2O и SiH_4 позволяет повысить конформность воспроизведения топологического рельефа.

На рис. 6 показаны области формирования продуктов реакции SiH_4 и N_2O при температуре 650°C [14]. В области I происходит рост тонкого бездефектного слоя диоксида кремния [18], в области II на поверхности слоя проявляются видимые через оптический микроскоп частицы, в области III происходит массовое образование частиц в газовой фазе и появление микронизированного порошка SiO_2 (аэросила). Видно, что при парциальных давлениях моносилана более 20 Па заметен вклад газофазных реакций.

В [12] было показано, что при температуре 650°C в диапазоне значений γ от 0,05 до 1,0 происходит образование пленок ПКЛК, а при $\gamma > 1,0$ — пленок переходного состава SiO_x , близких к SiO_2 . По мере увеличения температуры осаждения до 750°C область, в которой происходит образование ПКЛК, сужается, поэтому при температуре 650°C процесс осаждения ПКЛК является более управляемым по содержанию кислорода.

Заключение

Адсорбционно-кинетическая модель осаждения пленки, предложенная в [11] и уточненная для системы «концентрированный моносилан — закись азота», позволила установить, что для достижения приемлемых скоростей и однородности осаждения пленок ПКЛК нужно обеспечить максимально возможную степень заполнения адсорбционных центров молекулами моносилана. Проведенные исследования показали, что на практике целесообразным режимом осаждения пленок ПКЛК является температура 650°C , суммарное давление порядка 24–40 Па и соотношение расходов N_2O и SiH_4 $\gamma = 0,1 - 0,25$. При таких условиях еще не происходит блокирования адсорбции моносилана молекулами закиси азота и обеспечивается хорошая управляемость процесса по содержанию кислорода в пленке при приемлемых скоростях осаждения, а также конформное осаждение пленок ПКЛК. При $\gamma > 0,25$ и при суммарном давлении выше 50 Па возрастает вклад газофазных процессов полимеризации силана с образованием силилена, а также более высоких силанов и силиленов, которые также окисляются закисью азота и встраиваются в растущую пленку, однако при этом ухудшается конформность осаждения.

Отметим, что установленные закономерности роста пленок ПКЛК могут быть использованы при разработке процессов осаждения пленки с заданными свойствами на пластинах диаметром до 200 мм как в горизонтальных, так и в вертикальных реакторах пониженного давления, а также для получения слоев оксида кремния с нанокристаллами кремния.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Turtsevich A. S., Nalivaiko O. Y., Lesnikova V. P. et al. The effect of pressure and $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ ratio on the properties of SIPOS films // Books of Abstracts, International Conference "Micro- and Nanoelectronics 2005". — 2005. — Russia, Moscow, Zvenigorod. — P. 31.
2. Mimura A., Oohayashi M., Furakami S., Momma N. High-voltage planar structure using SiO_2 -SIPOS- SiO_2 film // IEEE Electron. Device Lett. — 1985. — Vol. EDL-6. — P. 189–191.
3. Блихер А. Физика силовых биполярных и полевых транзисторов / Под ред. И. В. Грехова. — Ленинград: Энергоатомиздат, 1986. [Blikher A. Fizika silovykh bipolyarnykh i polevykh tranzistorov / Pod red. I. V. Grekhova. Leningrad: Energoatomizdat, 1986.]
4. Турцевич А. С., Наливайко О. Ю., Ануфриев Л. П. и др. Структурно-морфологические и электрофизические свойства пленок полуизолирующего кремния // Вакуумная техника и технология. — 2006. — Т. 16. — № 4. — С. 259–266. [Turtsevich A. S., Nalivaiko O. Yu., Anufriev L. P. i dr. // Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya. 2006. Vol. 16. N 4. P. 259]
5. Kamins T. Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays. — Kluwer Academic Publishers. — 1998. — P. 1–86, 245–313.
6. Турцевич А. С., Ануфриев Л. П. Пленки поликристаллического кремния в технологии производства интегральных схем и полупроводниковых приборов. — Минск: Белорусская наука, 2006. — С. 99–106. [Turtsevich A. S., Anufriev L. P. Plenki polikristallichesкого kremniya v tekhnologii

производства integral'nykh skhem i poluprovodnikovyykh priborov. Minsk: Belorusskaya nauka, 2006. P. 99]

7. Патент №5751043 США. СЗУПВ с резистором из SIPOS, H01L 27/11/Чу-Сан Ю. — 12.05 1998. [Patent №5751043 SSHA./Chu-San Yu. 12.05 1998.]

8. Репинский С. М. Химическая кинетика роста слоев диэлектриков в сб. «Современные проблемы физической химии». — Н.: Наука. — Сибирское отделение. — 1988. — С. 118—124. [Repinskii S. M. V sb. «Sovremennyye problemy fizicheskoi khimii». N.: Nauka. — Sibirskoe otdelenie. 1988. P. 118]

9. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл — газ. — Москва: Мир. — 1981. [Roberts M., Makki Ch. Khimiya poverkhnosti razdela metall — gaz. Moscow: Mir. 1981]

10. Наливайко О. Ю., Турцевич А. С., Адсорбционно-кинетическая модель осаждения пленок поликристаллического кремния, легированного фосфором в процессе роста // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2009. — № 6. — С. 50—55. [Nalivaiko O. Yu., Turtsevich A. S. // Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature. 2009. N 6. P. 50]

11. Турцевич А. С., Румак Н. В., Наливайко О. Ю., Макаревич И. И. Кинетика роста пленок поликристаллического кремния, полученных пиролизом концентрированного моносилана при пониженном давлении // Электронная техника. Сер. 7. — 1993. — Вып. 4 (179)—5 (180). — С. 35—39. [Turtsevich A. S., Rumak N. V., Nalivaiko O. Yu., Makarevich I. I. // Elektronnaya tekhnika. Ser. 7. 1993. Iss. 4 (179)5 (180). P. 35]

12. Турцевич А. С., Наливайко О. Ю., Макаревич И. И. и др. Кинетика процесса осаждения слоев в системе $\text{SiH}_4\text{—N}_2\text{O}$ в реакторе пониженного давления. Часть 1. Поликристаллический кремний, легированный кислородом // Поверхность. — 1996. — № 8. — С. 10—18. [Turtsevich A. S., Nalivaiko O. Yu., Makarevich I. I. i dr. // Poverkhnost'. 1996. N 8. P. 10]

13. Сухов М. С. Механизм пиролиза моносилана при пониженном давлении // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы. — 1982. — Т. 18, № 7. — С. 1077—1082. [Sukhov M. S. // Izvestiya AN SSSR, ser. Neorganicheskie materialy. 1982. Vol. 18, N 7. P. 1077]

14. Турцевич А. С., Наливайко О. Ю., Гайдук П. И. Начальная стадия роста слоев поликристаллического кремния, легированного в процессе роста кислородом // Вакуумная техника и технология. — 2009. — Т. 19, № 1. — С. 25—30. [Turtsevich A. S., Nalivaiko O. Yu., Gaiduk P. I. // Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya. 2009. Vol. 19, N 1. P. 25]

15. Турцевич А. С., Емельянов В. А. Формирование из газовой фазы функциональных слоев интегральных микросхем. — Минск: Интегралполиграф, 2007. — С. 26—49. [Turtsevich A. S., Emel'yanov V. A. Formirovanie iz gazovoi fazy funktsional'nykh sloev integral'nykh mikroskhem. Minsk: Integralpoligraf, 2007. P. 26]

16. Турцевич А. С. Получение полуизолирующего кремния для высоковольтных приборов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2008. — № 1. — С. 35—41. [Turtsevich A. S. // Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature. 2008. N 1. P. 35]

17. Gris H., Caussat B., Cot D. et al. LPCVD silicon-Based Film Formation in Submicrometer Trenches in Industrial Equipment: Experiments and Simulation // Chem. Vap. Deposition. — 2002. — Vol. 8. — № 5. — P. 213—219.

18. Турцевич А. С., Наливайко О. Ю., Зайцев Д. А. и др. Кинетика процесса осаждения слоев в системе $\text{SiH}_4\text{—N}_2\text{O}$ в реакторе пониженного давления. Часть 2. Высокотемпературный окисел кремния // Поверхность. — 1996. — № 9. — С. 14—18. [Turtsevich A. S., Nalivaiko O. Yu., Zaitsev D. A. i dr. // Poverkhnost'. 1996. N 9. P. 14]

Дата поступления рукописи
в редакцию 29.09 2011 г.

Nalivaiko O. Yu., Turtsevich A. S. **Deposition kinetics of in-situ oxygen doped polysilicon films.**

Keywords: polysilicon, adsorptive-kinetic model, film deposition.

The influence of deposition conditions on composition of in-situ oxygen doped polysilicon films has been investigated. A kinetic model of adsorption-deposition process using concentrated silane and nitrous oxide has been developed. The range of optimal ratios of silane and nitrous oxide flows and deposition temperature, which provide the acceptable deposition rate, thickness uniformity, controllability of oxygen content in films and conformal deposition, have been determined.

Republic of Belarus, Minsk, «Integral».

Наливайко О. Ю., Турцевич А. С. **Кінетика процесів осадження плівок полікремнію, легованого киснем в процесі росту.**

Ключові слова: полікристалічний кремній, адсорбційно-кінетична модель, процес осадження плівок.

Досліджено вплив умов осадження на склад плівок полікристалічного кремнію, легованого в процесі росту киснем (ПКЛК). Розроблено адсорбційно-кінетичну модель процесу осадження ПКЛК з використанням концентрованого моносилану і закису азоту. Визначено область оптимальних співвідношень їх витрат та температур осадження, при яких забезпечуються прийнятна швидкість і однорідність осадження, а також керованість за вмістом кисню у плівках ПКЛК і конформне осадження плівок ПКЛК.

Республіка Білорусь, м. Мінськ, ВАТ «Інтеграл».