

Применение методов химического осаждения тонких слоёв из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35-0,18 мкм.

Часть 4. Обобщённая методология анализа закономерностей процессов роста тонких слоёв

Васильев В. Ю.

В четвёртой части работы рассмотрена обобщённая методика анализа закономерностей процессов роста кремнийсодержащих слоёв, применяемых при изготовлении интегральных микросхем с технологическими нормами 0,35-0,18 мкм. За основу взяты отечественный и зарубежный личный практический опыт работы и публикации автора в области химического осаждения тонких слоёв из газовой фазы, а также литературные источники за последние 25 лет.

Введение

В двух первых частях настоящей работы [1,2] были проанализированы общие вопросы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ, в зарубежной литературе “Chemical Vapor Deposition”, CVD) неорганических тонкослойных кремнийсодержащих материалов, конструкции реакционных камер для осаждения тонких слоёв, аппаратные и методические особенности и параметры процессов ХОГФ. В третьей части работы [3] рассмотрены упрощённые методические подходы к описанию экспериментальных закономерностей роста тонких слоёв в промышленных реакторах ХОГФ, наиболее используемых в производстве субмикронных многоуровневых твердотельных интегральных микросхем (ИМС). Показано, что в ряде случаев такие подходы оказываются достаточными для разработки и оптимизации конкретных промышленных технологических процессов ХОГФ тонких слоёв, однако их недостатком является ограниченность использования результатов.

Для ХОГФ применяют различные реакторы, разнообразные комбинации реагентов (и, следовательно, разные химические реакции), существенно отличающиеся условия осаждения. Применительно к технологии микроэлектроники при ХОГФ тонкослойных материалов предполагается решение ряда технологических задач. К ним относятся: нахождение максимально эффективных условий реализации процессов, поиск окна оптимальных «входных» параметров для обеспечения определённого фиксированного состава тонкослойного материала и, следовательно, необходимого набора физико-химических и электрофизических свойств тонких слоёв на полупроводниковых подложках как не имеющих рельефа, так и на подложках с чрезвычайно развитыми ступенчатыми рельефами. При этом толщину покрытия и свойства слоёв необходимо воспроизводить на всех участках сложных рельефов, а также в узких зазорах между элементами ИМС.

Исследование ХОГФ для сложных и многофакторных химических систем обычно требует длительного времени, трудоёмко и затратно, в связи с чем объём работ стараются минимизировать. В результате таких исследований для частного процесса ХОГФ определяется диапазон параметров, дающий приемлемые ростовые характеристики и свойства слоёв. В подавляющем большинстве случаев результаты подобных исследований не применимы для описания других процессов осаждения и тонкослойных материалов, иных конструкций реакторов и условий ХОГФ. В монографиях [4-6], а также обзорной литературе могут быть найдены полезные сведения для многих процессов ХОГФ

применительно к технологии микроэлектроники. Однако до недавнего времени общего взгляда на закономерности роста тонких кремнийсодержащих слоёв методами ХОГФ применительно к задачам микроэлектронной технологии сформулировано не было. Это означает, что отсутствовали необходимые обобщённые «инструменты» как для адекватной, быстрой и экономически разумной оценки параметров промышленных и модифицируемых процессов осаждения, так и для прогнозирования ростовых характеристик и свойств материалов, которые нужно получать при иных условиях ХОГФ.

В настоящей четвертой части работы на основе многолетних исследований процессов ХОГФ рассматривается обобщённая методика эксперимента и анализа кинетики роста тонких слоёв при ХОГФ применительно к задачам технологии микроэлектроники. Методика включает определённый набор подходов, дающих возможность при минимальном объёме работ получать достоверные и достаточные экспериментальные данные. Принципиальное отличие методики заключается в том, что её целью является получение так называемых полных «кинетических профилей» (например, скорости осаждения или других параметров слоёв) во времени развития химической реакции с последующей количественной характеристикой параметров профилей. Показано, что с помощью предлагаемой методики можно эффективно разрабатывать, сравнивать и модернизировать процессы ХОГФ кремнийсодержащих слоёв. В статье использованы терминология и обозначения, введённые в предыдущих работах [1-3].

1. Обобщённая методика анализа процессов ХОГФ

Методика эксперимента

Рассмотрим обобщённую методику (далее ОМ) применительно к горизонтальному трубчатому цилиндрическому реактору низкого давления (РНД) с «горячими стенками» (см. схемы на рис. 2в,г,д,е в работе [2]). В таких промышленных трубчатых РНД (с горизонтально или вертикально расположенными реакторами) подложки в количестве до 150 штук устанавливаются коаксиально с небольшим зазором между собой. Ниже рассматривается пример определения только ростовых характеристик процессов ХОГФ, так как другие характеристики тонких слоёв могут исследоваться по аналогии.

Для анализа промышленных процессов в РНД традиционно (по упрощённой методике) используется полная загрузка подложек, среди которых устанавливаются несколько контрольных подложек. Например, либо одна контрольная подложка ставится в центре реактора, либо три подложки – в начале (I), центре (II) и конце (III) рабочей температурной зоны [3] (рис. 1а). В результате такого подхода получают типичную кривую скорости роста слоёв (W) по трём контрольным точкам реактора, показанную на рис. 1б. При проведении серии из трёх экспериментов при разных температурах реактора (T_d), давлении (P_d) и суммарном газовом потоке (G_0) можно, соответственно, получить серии кривых, аналогичных показанным на рис. 1в,г.

В отличие от упрощённого подхода согласно ОМ подложки существенно меньшего размера (или кусочки подложек) помещаются в реакторе на плоском длинном держателе горизонтально (рис. 2а). При этом их размещение проводят примерно на вдвое большей длине, чем длина рабочей зоны промышленного РНД (рис. 1д); в данном случае некоторым снижением температуры до и после рабочей зоны пренебрегают. Важно, что в этом случае подложки, являясь фактически частью стенки реактора, практически не искажают форму газового потока. При проведении процесса ХОГФ с таким расположением подложек и односторонним вводом газовой смеси в реактор удаётся установить: а) точку начала роста слоя в реакторе, которая обычно находится до начала «паспортной» рабочей зоны нагревателя считая от входа газового потока;

б) идентифицировать «кинетический профиль» скорости осаждения от начала роста до почти полного прекращения роста слоёв (рис. 1е,ж). Вместо величины суммарного газового потока (G_0) для анализа согласно ОМ используется величина линейной скорости потока газовой смеси (v) (формулы её расчёта приведены в [2]). Пример профилей скорости осаждения при использовании v приведён на рис. 1з. Величина скорости может измеряться, например, в см/с или м/с.

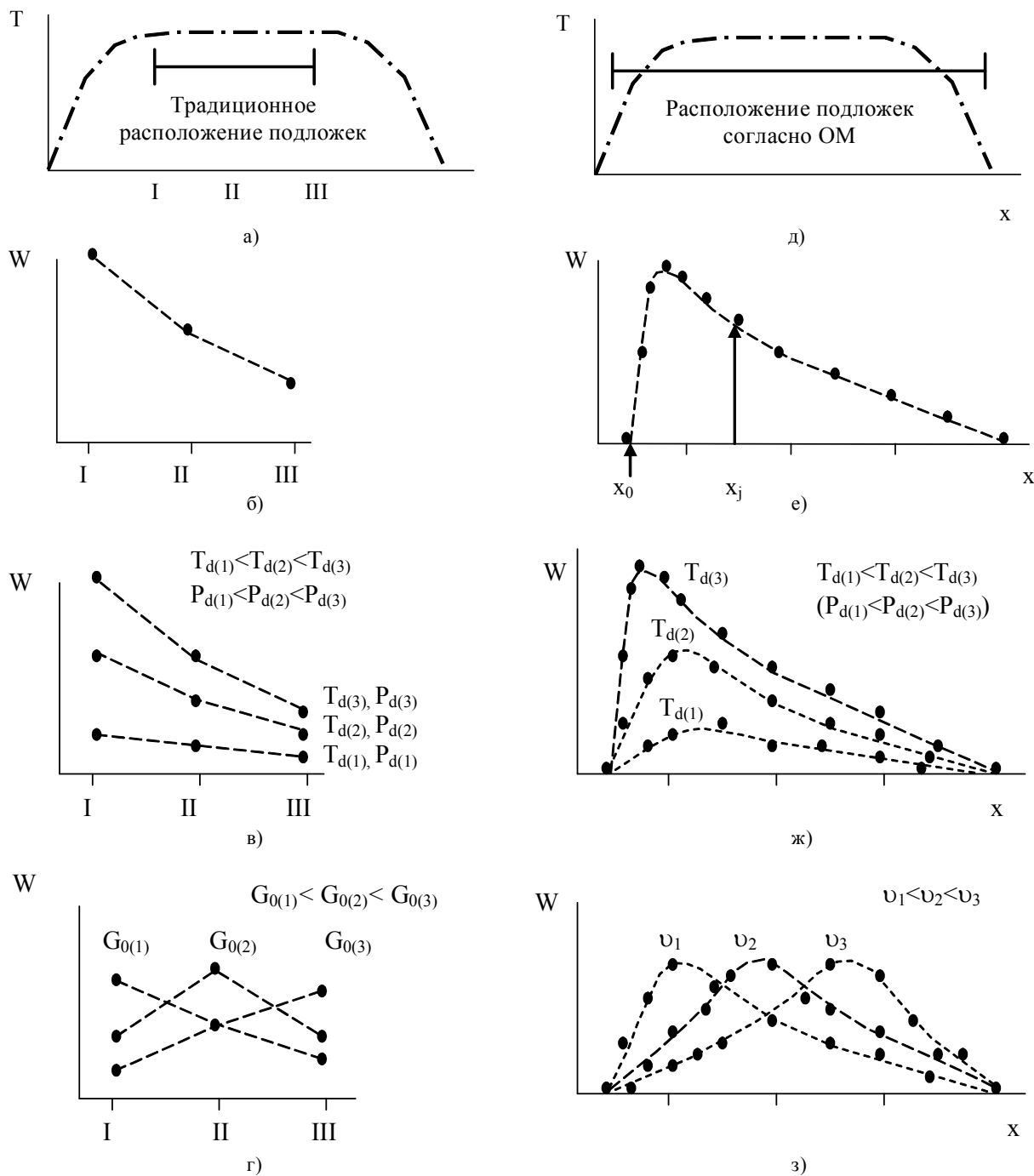


Рис. 1

Обобщённые кинетические зависимости в горизонтальном РНД с «горячими стенками» по упрощённой методике (слева) и обобщённой методике (справа): а, д – расположение подложек в реакторе; б, е – зависимость скорости осаждения от длины реактора; в, г, ж, з – зависимости скорости осаждения от температуры и линейной скорости газового потока

Сравнивая кривые, приведённые друг против друга слева и справа на рис. 1, можно видеть, что упрощённая методика анализа позволяет отобразить лишь небольшую часть реального кинетического профиля, по которой судить о кинетических особенностях процесса ХОГФ невозможно. Например, только регистрация полных кинетических профилей обнаруживает наличие областей нарастания и максимумов, причём их положение в реакторе может изменяться в зависимости от параметров процессов.

Обработка экспериментальных данных

Зная скорость движения газа по реактору v и координату каждой j -й подложки в реакторе (x_j), считая её от точки начала фиксирования скорости осаждения (x_0), экспериментальные величины скоростей осаждения соотносят не с координатой подложки в реакторе x_j (рис. 1е), а с координатой «время пребывания» t_j (рис. 3а), которая рассчитывается согласно соотношению (1):

$$\tau_j = \frac{x_j - x_0}{v}. \quad (1)$$

В ходе исследований различных процессов ХОГФ кремнийсодержащих слоёв оказалось, что профили скоростей осаждения, полученные при переменных линейных скоростях движения газовой смеси v , при перерасчёте в τ хорошо совпадают друг с другом (рис. 3б). Согласно теории, в этом случае в реакторе для химического синтеза реализуются условия, описываемые моделью так называемого «реактора идеального вытеснения». Для таких условий время пребывания газовой смеси в реакторе соответствует времени развития химической реакции. В этом случае положение

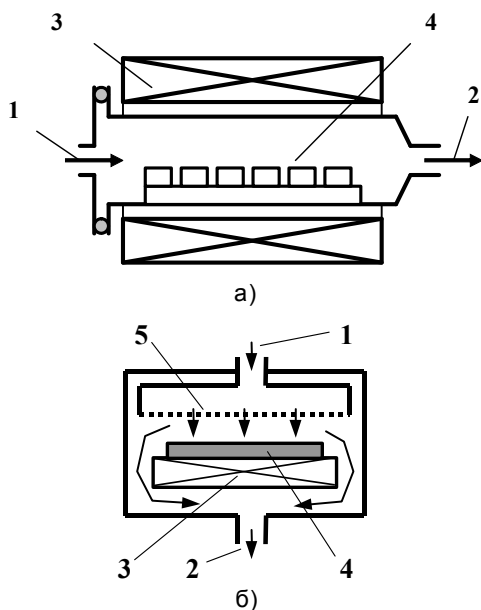


Рис. 2

Схема горизонтального трубчатого РНД с «горячими стенками» (а) и «индивидуального» реактора (б):
 1 – ввод газа; 2 – выброс газовой смеси;
 3 – нагреватель; 4 – подложка;
 5 – газораспределительная система

максимума на профилях скорости осаждения указывает на особенности изучаемой химической реакции. Таким образом, профили скорости осаждения, выраженные через время пребывания газовой смеси в реакторе, фактически отражают процесс развития химической реакции и указывают на область максимального выхода (то есть максимальной эффективности) реакции (W_{\max}), соответствующей определённому времени развития реакции (τ_{\max}). Таким образом, при использовании ОМ для исследований кинетики процессов ХОГФ необходимо экспериментально получить полный кинетический профиль скорости осаждения в координатах $W = f(\tau)$ и зафиксировать величину максимума W_{\max} и его положение (τ_{\max}) на профиле. При этом со строгих позиций величина W зависит от концентраций исходных реагентов (см. формулу (2) в [3]), в связи с чем для дальнейших количественных расчётов необходимо использовать величины не скоростей осаждения, а констант скоростей осаждения.

Результаты многолетних кинетических исследований разных реакций ХОГФ кремнийсодержащих слоёв (суммированы в [7,8]) показали, что почти для всех реакций двух и более

веществ второй компонент реакции (окислитель, аммиак) обычно выбирается в существенном избытке по отношению к кремнийсодержащему веществу. В этом случае экспериментальные зависимости скорости осаждения от «входных» концентраций компонентов проявляют близкий к первому порядку реакции по кремнийсодержащему компоненту и псевдо-нулевой по второму компоненту (рис. 3а в работе [3]). Это даёт возможность существенно упростить классические выражения для зависимости скорости реакции от концентраций исходных реагентов (см. формулу (2) в [3]). Например, исходя из подтверждённого первого порядка реакций ХОГФ по кремнийсодержащему веществу и псевдо-нулевого порядка по остальным компонентам, можно определить так называемую «эффективную константу скорости процесса ХОГФ» (k_{eff}) как отношение скорости роста слоя в максимуме кинетической кривой W_{max} к концентрации кремнийсодержащего вещества в реакторе [Si]:

$$k_{eff} = \frac{W_{max}}{[Si]}. \quad (2)$$

В выражении (2) концентрация [Si] рассчитывается в соответствии с приведёнными в работе [3] формулами (3) и (4) и имеет общепринятую размерность моль/л. Очевидно, что чем выше величина k_{eff} , тем выше скорость наращивания слоя в процессе ХОГФ. Размерность константы скорости для химических реакций первого порядка c^{-1} , значит применительно к ХОГФ для k_{eff} – см/с. Заметим, что при расчётах для сохранения размерностей необходимо учитывать плотность осаждённого слоя, перевести величину W_{max} в количество получаемых молей тонкого слоя в секунду на единицу площади и использовать одинаковые размерности длины для площади и объёма.

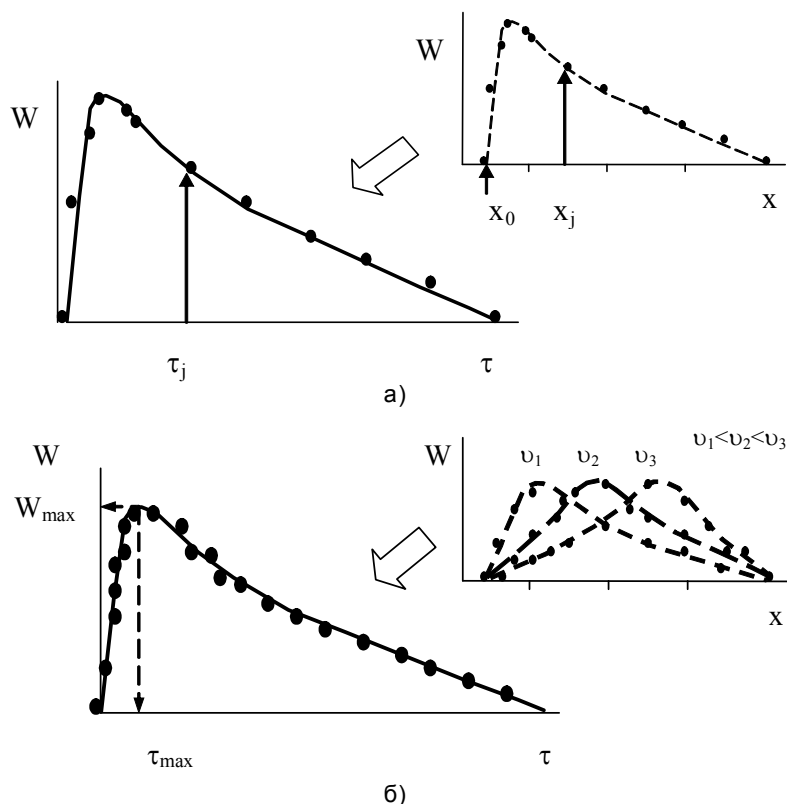


Рис. 3

Иллюстрация перерасчёта данных кинетической кривой из координат $W = f(x)$ в $W = f(\tau)$ для одной кривой (а) и для серии кривых, полученных при различных линейных скоростях газового потока и прочих равных условиях (б)

Сравнение адекватности методических подходов к анализу кинетических данных

Сравним данные, которые могут быть получены при исследовании процессов ХОГФ с помощью рассмотренных методических подходов: представленных в [3] и рассмотренной выше ОМ. В качестве примера проанализируем самый распространённый известный низкотемпературный процесс получения тонких слоёв диоксида кремния при окислении моносилана кислородом, в том числе в присутствии фосфор- и борсодержащих соединений.

Кривые (профили) скоростей осаждения SiO_2 , фосфоросиликатного стекла (ФСС) и боросиликатного стекла (БСС), полученные в процессах ХОГФ, проведённых в соответствии с ОМ в горизонтальном РНД с «горячими стенками», в координатах скорость осаждения-время пребывания показаны в общем виде на рис. 4. Отметим ряд принципиальных моментов. Во-первых, все кривые имеют чёткие максимумы. Во-вторых, относительно максимума на профиле для диоксида кремния максимум на профиле для ФСС смещён в сторону меньших величин τ , на профиле для БСС – в сторону больших τ . В-третьих, величина скорости роста в максимуме для ФСС выше, чем таковая в максимуме на профиле для диоксида кремния, а для БСС – наоборот. Используя для сравнения этих трёх процессов величины k_{eff} , можно сделать однозначный вывод об ускорении окислительной химической реакции моносилана фосфорсодержащими соединениями и о замедлении этой реакции борсодержащими соединениями. Если же изучать те же процессы ХОГФ при фиксированном положении контрольной подложки в реакторе согласно упрощённым методикам [3], то возможно получение зависимостей, не соответствующих действительным кинетическим характеристикам процессов осаждения. Поместив только одну контрольную подложку согласно упрощённой методике в одной произвольной контрольной точке реактора из обозначенных А,Б,В,Г, при изучении влияния на процесс фосфор- и борсодержащих веществ можно получить самые разные результаты. Например, может получиться, что фосфорные соединения (обозначены Р) и борные соединения (обозначены В) могут и ускорять (\uparrow), и замедлять окислительные реакции (\downarrow) в зависимости от того, на какие участки реальных кинетических профилей попали бы контрольные подложки (рис. 4).

Таким образом, именно W_{max} (и соответственно k_{eff}) должны регистрироваться при изучении зависимостей скорости осаждения от параметров процессов. «Полные» кинетические профили скорости осаждения позволяют также оценить эффективность использования реагентов в процессах ХОГФ. Для этого рассчитывается площадь под кривой и для реакторов с «горячими стенками», на которых имеет место рост слоёв, она умножается на ширину реактора (или окружность трубчатого реактора), что в итоге даёт объём образовавшегося материала, пересчитываемый в массу или число молей. Далее по стехиометрическому уравнению реакции делаются оценки доли реагента, истраченного на образование рассчитанного количества тонкого слоя. Заметим, что эти доли могут отличаться между процессами ХОГФ и составлять от 5 до 50% [7].

Реакторы для исследований по обобщённой методике

Получение «кинетических профилей» скорости осаждения в координатах «скорость осаждения-время пребывания» в произвольном типе промышленного реактора может представлять определённые трудности. Однако для таких случаев можно принять несколько важных упрощений. Во-первых, опытные разработчики техпроцессов эмпирическим путём стараются оптимизировать процесс ХОГФ таким образом, чтобы максимально эффективно использовать реагенты, то есть найти максимальную скорость осаждения. Фактически это означает поиск условий, соответствующих максимуму на кинетических

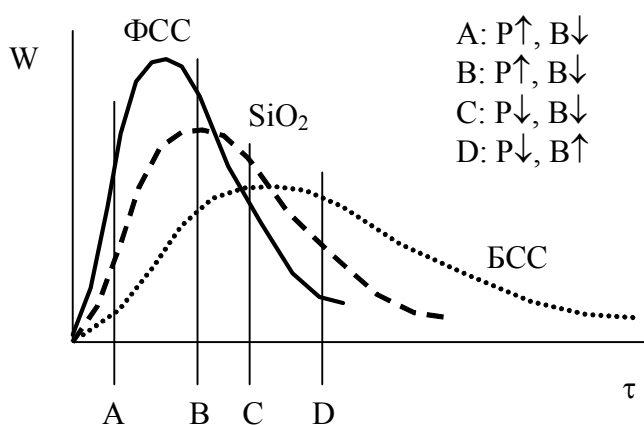


Рис. 4

Иллюстрация получения различных функциональных зависимостей при установке контрольной подложки в произвольную часть реактора по упрощенной методике (см. пояснения в тексте)

профилях скорости осаждения. Во-вторых, при исследованиях процессов ХОГФ в промышленных реакторах бывает вполне достаточным определить только часть кинетического профиля с участками максимума и областей нарастания и спада для того, чтобы точно идентифицировать положение W_{\max} . Такие эксперименты требуют существенно меньших экспериментальных усилий и затрат. В-третьих, кинетические закономерности роста слоёв в принципе одинаковы в разных типах реакторов. Если знать (например, из литературы) форму и параметры профилей, полученных для изучаемого процесса ХОГФ в каком-либо реакторе, то для

известных экспериментальных величин W и τ для процесса ХОГФ и параметров процессов в произвольном реакторе можно определить, на каком участке профиля скорости осаждения может находиться анализируемый процесс; при этом важно, чтобы температуры осаждения были как можно более близки. Пример подобного сравнения рассматривается ниже.

По совокупности исследований выделяются два типа наиболее удобных так называемых «базовых» реакторов, дающих возможность относительно просто и эффективно проводить исследования кинетики осаждения тонких слоёв из газовой фазы по обобщённой методике. Первым типом базового реактора является проточный трубчатый реактор с «горячими стенками», в котором: а) за один процесс осаждения регистрируется полный профиль скорости осаждения; б) профили легко регистрируются в широком диапазоне температуры, давления, парциальных давлений реагентов и линейных скоростей газового потока. В таком реакторе можно проводить как кинетические исследования, помещая подложки горизонтально (рис. 2а), так и изучать закономерности роста слоёв при коаксиальной постановке подложек в РНД. В этом случае дополнительной переменной величиной является зазор между подложками h , а подробности исследований освещены в предыдущей работе [3]. При использовании таких реакторов необходима дополнительная технологическая оснастка для работы с нестандартными подложками малого размера.

Вторым типом «базового» реактора является реактор «индивидуального» типа (рис. 2б). Его преимуществом является возможность работы с подложкой стандартного размера. Однако в отличие от трубчатых реакторов в таком реакторе зарегистрировать профиль скорости осаждения за один эксперимент невозможно. Кинетический профиль в таком реакторе можно построить путём выполнения серии экспериментов с переменной линейной скоростью газовой смеси v и зазором между подложкой и душевой газораспределительной системой (инжектором газа) x_s , рассчитывая время пребывания по формуле:

$$\tau = \frac{x_s}{v} \cdot \quad (3)$$

Зазор между подложкой и душевой газораспределительной системой в «индивидуальном» реакторе обычно составляет от 4 до 11 мм; чаще всего он поддерживается равным примерно 5 мм. Изменяя величину зазора или линейную скорость газового потока, можно «воссоздать» вид профиля скорости осаждения, как показано в качестве примера на рис. 5 по данным работы [9]. Можно видеть, что несмотря на некоторые расхождения абсолютной величины скорости осаждения, положения максимумов на всех кривых после перерасчёта совпадают. Таким образом, закономерности рассматриваемой реакции в «индивидуальном» реакторе также могут быть охарактеризованы величинами W_{\max} и τ_{\max} .

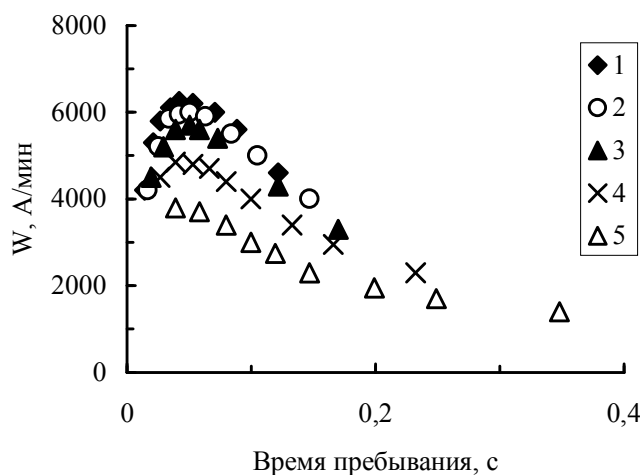


Рис. 5

Перерасчёт данных, полученных в «индивидуальном» реакторе при различных величинах зазора между инжектором газа и подложкой, в координаты $W = f(\tau)$. Величины зазора между подложкой и инжектором газовой смеси, мм: 1 – 4,2; 2 – 4,75; 3 – 5,5; 4 – 7,5; 5 – 11,25

2. Применение ОМ для исследований кинетики ХОГФ тонких слоёв

Наблюдаемые профили скоростей осаждения различных типов слоёв при ХОГФ оказалось возможным свести к четырём типичным профилям, показанным на рис. 6 в обобщённой форме. Примеры и особенности соответствующих процессов рассмотрены ниже.

Слои поликристаллического кремния получают в микроэлектронной промышленности пиролизом моносилана при температуре 600-700°C в трубчатых РНД с «горячими стенками» при давлении ниже 133 Па. Для этого процесса в базовом реакторе профиль скорости осаждения в РНД обычно плоский (кривая 1 рис. 6). Характерной особенностью является относительно высокая скорость осаждения и прекрасная однородность толщины слоя при любом расположении подложек. Однако при введении в газовую смесь даже небольшого количества фосфина для выращивания легированных слоёв поликристаллического кремния кинетические закономерности процесса резко изменяются: скорость осаждения резко уменьшается, на профиле появляется ярко выраженный максимум с последующим сильным спадом скорости осаждения, см. кривую 2 на рис.6.

Слои нитрида кремния можно получать в РНД по реакции аммонолиза моносилана или его хлорпроизводных (дихлорсилана или тетрахлорида кремния) в интервале температур 700-900°C. Закономерности роста слоёв нитрида кремния в «хлоридных» системах принципиально отличаются от таковых при аммонолизе моносилана. В базовом реакторе профили скорости осаждения для процессов аммонолиза хлоридов кремния соответствуют кривой 1, а моносилана – кривой 3 на рис. 6. Таким образом, профили

скорости осаждения для «хлоридных» систем плоские, а величины скоростей осаждения – относительно низкие. Напротив, при аммонолизе моносилана скорость осаждения имеет высокое значение, но имеет место быстрый рост скорости, максимум и сильная неравномерность скорости наращивания по длине рабочей зоны реактора. Промышленный процесс для технологии микроэлектроники реализован с участием дихлорсилана в РНД при давлениях ниже 133 Па.

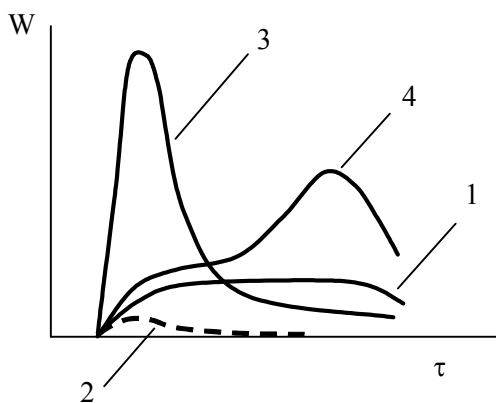


Рис. 6

Типичные профили скорости осаждения в РНД (в общем виде): 1 – плоский; 2 – низкая скорость осаждения с максимумом; 3 – высокая скорость осаждения с максимумом; 4 – плоский с последующим максимумом

Слои диоксида кремния получают в интервале температур 400-900°C различными способами: (окислительным) пиролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС), окислением ТЭОС смесью озона с кислородом, плазменным окислением ТЭОС кислородом, окислением моносилана кислородом, окислением моносилана закисью азота (в том числе с плазменной активацией), окислением хлорпроизводных моносилана закисью азота или кислородом и т. д. [1].

При исследованиях процессов роста слоёв диоксида кремния в базовых трубчатых РНД в основном встречались три типа профилей скорости осаждения, соответствующие кривым 1, 3 и 4 на рис. 6. Наиболее быстрой является реакция окисления моносилана кислородом, дающая при высокой скорости осаждения сильную неоднородность слоёв (кривая 3). При превышении

определённых критических скоростей осаждения имеют место также аэрозольные включения в осаждённые слои. Напротив, процессы пиролиза и окисления ТЭОС имеют меньшую скорость осаждения, но характеризуются высокой однородностью толщины слоёв (кривая 1); они не склонны к образованию побочных продуктов реакций в виде аэрозолей. Процессы роста слоёв с участием моносилана и закиси азота обнаруживали профили, соответствующие при низких температурах осаждения кривой 4, а при высоких – кривой 3.

Силикатные стёкла. В тех же химических системах и в реакторах тех же типов (в присутствии либо кислорода, либо озона, либо с любым окислителем при плазменной активации парогазовой смеси) возможно получение фосфоросиликатного (ФСС), боросиликатного (БСС) и борофосфоросиликатного (БФСС) стёкол. Для этого используют гидриды, эфиры, хлориды фосфора и бора, а содержание оксидов в слоях стекла обычно не превышает 5-6 масс. % в пересчёте на элементарные бор и фосфор. Установлено [7], что все изученные соединения фосфора в несколько раз ускоряют термоактивированные окислительные реакции кремнийсодержащих веществ в присутствии сильных окислителей (кислород, озон), но тормозят окислительные процессы при использовании слабых окислителей, например, закиси азота. При ускорении процессов изменяется форма профилей скорости осаждения относительно таковых для диоксида кремния. Примеры изменения профилей показаны на рис. 7 для ряда изученных химических систем в РНД и реакторах атмосферного давления (РАД) при использовании в качестве окислителей кислорода и смеси озона и кислорода. График показывает, что наибольшие изменения характерны при ускорении окислительных реакций органических производных моносилана, демонстрирующих при осаждении диоксида кремния плоские

профили скорости роста (сравним кривые 3 и 4, а также 5 и 6 на рис. 7). В то же время ускорение реакции для процесса окисления моносилана было минимальным, а форма профиля практически не изменилась (кривые 1 и 2 на рис. 7). Соединения бора ведут себя более сложно: они ускоряют окисление кремнийорганических соединений, но тормозят окисление моносилана [7].

Отметим, что соединения фосфора и бора являются третьими и четвёртыми компонентами окислительных процессов ХОГФ. В этом случае строгий анализ кинетики осаждения затруднён и требует учёта концентраций этих компонентов. Тем не менее, поскольку эти вещества приводят к многократному ускорению или замедлению процессов роста основного продукта реакции – диоксида кремния, то мы полагаем, что их влияние можно учитывать опосредовано путём анализа тех же кинетических профилей в зависимости от соотношения компонентов в смеси.

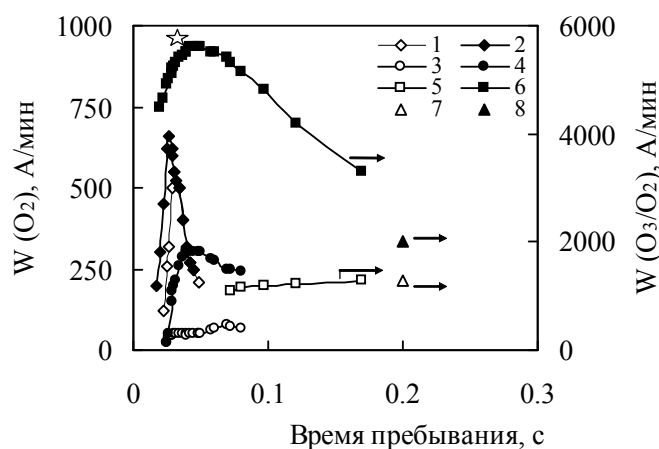


Рис. 7

Сравнительные кривые скоростей осаждения диоксида кремния и стёкол для различных окислительных систем (O_2 или O_3/O_2), пересчитанные в координаты $W = f(\tau)$. Температура осаждения для систем 1, 2, 5-8 – 420-450°C; 3, 4 – 800°C:
 1 – SiO_2 , SiH_4-O_2 , РНД; 2 – 5 мас. % ФСС (SiH_4-O_2), РНД; 3 – SiO_2 , $Si(CH_3)_2Cl_2-O_2$, РНД; 4 – 6 мас. % ФСС, $Si(CH_3)_2Cl_2-O_2$, РНД; 5 – SiO_2 , ТЭОС- O_3/O_2 , РНД; 6 – 5 мас. % [В] - 5 мас. % [Р] БФСС, ТЭОС- O_3/O_2 , РНД; 7 – SiO_2 , ТЭОС- O_3/O_2 , РАД; 8 – 4 мас. % [В] - 4 мас. % [Р] БФСС, ТЭОС- O_3/O_2 , РАД

Проблема образования аэросила при ХОГФ

Образование порошкообразных осадков при ХОГФ тонких слоёв является актуальнейшей проблемой. Она усугубляется как необходимостью использования прецизионной аппаратуры для контроля дефектности, так и постоянно повышающимися требованиями к качеству покрытий. Так, для технологии ИМС с проектными нормами выше 0,18 мкм допустимая макродефектность тонких слоёв после осаждения из газовой фазы принята на уровне $< 0,1$ шт/см² для дефектов размерами более 0,2 мкм.

Традиционно проблема дефектности приписывалась окислительным процессам с участием гидридов, поскольку их окисление протекает по разветвлённо-цепному механизму [9]; различные аспекты этой проблемы применительно к ХОГФ систематизированы в работе [8]. При практическом использовании «гидридных» окислительных процессов оказалось важным минимизировать соотношение объёма реактора к его поверхности для исключения газофазных реакций. Например, в РНД с «горячими стенками» для процесса осаждения диоксида кремния, ФСС и БФСС с участием гидридов понадобилась модификация реактора путём использования по обе стороны подставки с подложками полых цилиндрических вставок с тем же диаметром, что и диаметр подложек (рис. 2д в [2]). Заметим, что относительно небольшое ускорение процессов ХОГФ с участием

моносилана соединениями фосфора в данном случае не приводило к обострению проблемы дефектообразования.

Применительно к окислительным процессам с участием органических производных моносилана ситуация оказалась намного сложнее. Если для процессов осаждения диоксида кремния проблема дефектности минимальна, то при ускорении процессов ХОГФ для осаждения ФСС и БФСС возможно образование слоёв с макродефектами. Применительно к профилям на рис. 4 и 7, полученным в базовых реакторах, этот эффект поначалу имеет место при временах реакции, соответствующих концу профилей скорости осаждения, то есть в областях глубокого превращения исходных реагентов. Однако при дальнейшем ускорении процессов параллельно с возрастанием скорости осаждения наблюдается постепенное смещение границы появления микрочастиц в сторону максимума на профилях скорости осаждения.

Примеры использования ОМ для сравнения процессов ХОГФ в промышленных реакторах

В настоящем разделе рассмотрены примеры использования данных, полученных с помощью ОМ, для анализа и объяснения закономерностей, обнаруженных в промышленных реакторах и процессах ХОГФ.

Рост слоёв в трубчатых РНД

Представляется интересным проследить влияние ускорения процессов ХОГФ (изменение формы «кинетических профилей») на закономерности роста слоёв применительно к промышленным РНД с «горячими стенками» и коаксиальной постановкой подложек. В предыдущей работе [3] была приведена классификация процессов в промышленных РНД на две группы, проявляющие принципиально различные закономерности роста в РНД. Использование ОМ для анализа процессов роста диоксида кремния, ФСС, БСС и БФСС с участием кремнийорганических соединений позволило установить, что ускорение процессов (изменение формы и параметров кинетических профилей процессов) приводит к радикальному изменению характеристик процессов в РНД. Например, процессы роста слоёв диоксида кремния соответствовали процессам группы 1, в то время как процессы роста ФСС и БФСС в этих же окислительных системах соответствовали группе 2.

Важным практическим выводом из этого наблюдения является вывод о том, что процессы ХОГФ слоёв ФСС и БФСС в исследованных химических системах в РНД проявляют одинаковые закономерности, характерные для группы 2. Ускоренные процессы осаждения легированных фосфором слоёв стекол обнаружили близкие характеристики и прежде всего величины $k_{эф}$. Это означает, что: а) все иные кремний-фосфорсодержащие окислительные химические системы должны обнаруживать аналогичное поведение; б) все «ускоренные» процессы осаждения слоёв стекол должны быть реализованы только в модифицированных РНД при фиксированном оптимальном расстоянии между подложками h_0 , определяемом в соответствии с формулой (10), приведённой в [3]. Проще говоря, если для процессов осаждения диоксида кремния мы можем использовать процессы ХОГФ с очень разными характеристиками в зависимости от используемых реагентов, то при осаждении ФСС и БФСС закономерности процессов из разных реагентов очень близки.

Сравнение промышленных процессов с помощью ОМ

Воспользуемся данными рис. 7 для иллюстрации возможности сравнения кинетических данных процессов ХОГФ тонких слоёв, реализованных в одной химической системе, но в принципиально различных по конструкции промышленных реакторах. Анализируемым тонкослойным материалом являются слои БФСС с примерно одинаковым

содержанием бора и фосфора. Термически активированный процесс осаждения БФСС происходит путём окисления эфиров кремния, бора и фосфора смесью озона с кислородом. Кинетический профиль 6 на рис. 7 получен в «индивидуальном» реакторе пониженного давления (фактически «базовом» РНД «индивидуального» типа) при давлении около 266 ГПа [10]. Кинетический профиль обнаруживает максимум скорости осаждения при времени пребывания примерно $\tau_{\max} = 0,05$ с, в области которого и реализован промышленный процесс получения слоёв БФСС. Сравним эти данные с процессами БФСС в двух промышленных реакторах других типов [11].

Точка 7 на рис. 7 отвечает термически активированному процессу осаждения диоксида кремния, реализованному в «индивидуальном» реакторе атмосферного давления (РАД) со специфической конструкцией камеры. Однако фактически эта точка логически продолжает кривую 5, полученную в РНД. Точка 8, показанная тёмным треугольником на рис. 7, соответствует процессу осаждения БФСС в том же РАД. Для этого РАД линейные скорости движения газа в процессе осаждения БФСС оказались примерно в 4 раза меньше, чем в РНД при пониженном давлении. Расчёт времени пребывания по известным величинам газовых потоков и сечения РАД дал величину $\tau \sim 0,2$ с, то есть примерно в 4 раза больше, чем в РНД. Можно видеть, что точка 8 примерно попадает в область продолжения спада скорости осаждения на полном кинетическом профиле скорости осаждения для РНД (кривая 6 на рис. 7). Полученные данные означают, что процесс в этом типе РАД реализован при существенно более глубоких степенях превращения реагентов, что вряд ли эффективно. Во-первых, скорость осаждения (эффективность процесса) не соответствует максимуму возможного (ускорение реакции невелико, сравним точки 7 и 8 на рис. 7 для диоксида кремния в этом реакторе). Во-вторых, глубокие степени превращения реагентов обычно означают тенденцию к повышенному образованию микрочастиц в газовой фазе, что и проявлялось на практике как повышенная макродефектность слоёв БФСС.

Второй анализируемый пример процесса был реализован в промышленном РАД конвейерного типа (см. рис. 2б в работе [2]). Реагенты и условия процессов были примерно те же, что и в предыдущем примере РАД. Однако принципиальным отличием оказался способ подачи газов к подложке. Если в предыдущем случае газовая смесь подавалась из душевого газораспределительного устройства (имеющего много параллельных узких прорезей), в рассматриваемом примере узкая однощелевая система напуска реакционных газов с большими расходами позволила реализовать процесс в условиях очень высокой линейной скорости газового потока. Расчёт времени пребывания для этого типа РАД показал, что анализируемый процесс соответствует звёздочке около максимума на кинетическом профиле, то есть на кривой 6 рис. 7 для «базового» РНД. Таким образом, сравнение рассмотренных процессов позволяет сделать вывод о том, что первый и третий примеры процессов и аппаратуры для БФСС реализованы так, что дают практически идентичные характеристики процессов ХОГФ. В то же время второй пример реализации процесса и аппаратуры существенно отличается в худшую сторону.

Особенности роста слоёв в реакторах ПХО

Формально плазменные процессы имеют другую природу в сравнении с термически активированными, но при определённых допущениях они также могут анализироваться с помощью подходов, предложенных в ОМ. Ниже рассмотрен пример анализа экспериментально обнаруженного явления радиальной неоднородности встроенного заряда в слое плазменного диоксида кремния по площади подложки при практически идеальном

распределении толщины, что имело место при осаждении в «индивидуальных» реакторах ПХО (рис. 2б).

Слои диоксида кремния и стёкол при плазменной активации поначалу получали окислением гидридов закисью азота. Во второй половине 80-х годов прошлого столетия была показана перспективность использования ТЭОС для промышленного осаждения плазменных низкотемпературных слоёв диоксида кремния и стёкол на его основе в «индивидуальных» реакторах [12,13]. Основные результаты исследований на подложках диаметром 200 мм заключались в следующем: а) скорость осаждения линейно зависела от суммарного давления в реакторе и от концентрации ТЭОС в смеси; при этом изменение мольного соотношения кислорода к O_2 /ТЭОС в диапазоне 10-30 практически не влияло на скорость осаждения; б) повышение ВЧ мощности приводило к линейному росту скорости осаждения, отклонение от которой с последующим выходом на постоянное значение начиналось при величинах плотности ВЧ мощности $\sim 0,65$ Вт/см²; в) для поддержания механических напряжений сжатия в слое диоксида кремния, необходимых для их использования в качестве диэлектрической изоляции между металлическими слоями в микросхемах, уровень плотности ВЧ мощности должен поддерживаться на уровне около 2 Вт/см², то есть в области, где скорость осаждения заведомо постоянна.

С началом массового использования в середине 90-х годов прошлого столетия рассматриваемого ПХО диоксида кремния в качестве межуровневого диэлектрика в системе металлизации суб-полумикронных ИМС была обнаружена проблема встроенного заряда в этих слоях (известная как “Plasma-Induced Damage”) [14-17]. Проблема выражалась в негативном влиянии слоя плазменного диоксида кремния на характеристики приборов вплоть до катастрофического ухудшения параметров ИМС. При использовании таких диэлектриков в качестве «барьерных» диэлектрических слоёв перед осаждением слоёв стёкол воздействие на приборы может усугубляться ещё и их непосредственным контактом с затворами ИМС.

Авторы работы [18] обнаружили близкую к линейной корреляцию заряда (оценённую с помощью вольт-фарадного метода при использовании ртутного зонда) с концентрацией углерода в слое (использовался метод вторично-ионной масс-спектрометрии). Концентрация углерода почти экспоненциально уменьшалась с $\sim 9,5 \times 10^{20}$ ат/см³ до $\sim 1 \times 10^{20}$ ат/см³ при изменении мольного отношения O_2 /ТЭОС от 2 до 40 и стабилизировалась на уровне $\sim 0,3 \times 10^{20}$ ат/см³ при больших соотношениях O_2 /ТЭОС. Изменению концентрации углерода от $0,3 \times 10^{20}$ до $5,5 \times 10^{20}$ ат/см³ соответствовало увеличение заряда от $0,1 \times 10^{10}$ до $2,5 \times 10^{10}$ ионов/см². Присутствие углерода в осаждённых слоях объяснено неполным окислением молекулы ТЭОС кислородом: уровень необходимого для минимизации заряда мольного соотношения O_2 /ТЭОС оценён > 30 .

Данные работы [18] были получены для реактора ПХО «диодного» типа, но рассчитанного на 6 подложек. Для «индивидуальных» систем ПХО оказалось, что неоднородность заряда в слоях по площади подложки диаметром 200 мм явно имела радиальную направленность. Учитывая однозначно найденную корреляцию встроенного заряда с концентрацией углерода в слоях, была предположена возможность формирования неоднородности условий окисления ТЭОС в зазоре между подложкой и душевой газораспределительной системой (вторым электродом), причём худшие условия предполагались для области центра подложки. На такой вывод однозначно указывали карты распределения встроенного заряда по площади подложки, полученные экспресс-методом оценки заряда Surface Photo Voltage (SPV) или Surface Charge Analysis (SCA) [19]. Данный метод используется в технологии субмикронных ИМС для оценки суммарной

величины заряда в тонких слоях естественного оксида после химической обработки поверхности кремния перед термическим окислением, а также для оценки суммарной величины заряда в слоях термического диоксида кремния с порядком толщин менее 100 \AA [20,21]. Однако эксперименты на более толстых слоях диэлектриков, полученных методами ХОГФ, не показали каких-либо существенных ограничений, принципиально ограничивающих использование данной методики для анализа ХОГФ слоёв [22-24].

При обследовании предоставленного поставщиком оборудования технологического процесса ПХО диоксида кремния при температуре 440°C и давлении реагентов 1090 Па с помощью прибора SPV CMS 400 фирмы Semiconductor Diagnostics Inc. (США) были получены карты распределения заряда по площади подложки, обнаружившие очевидный радиальный профиль неоднородности заряда (кривая 1 рис. 6). Как вариант улучшения неоднородности заряда на подобных установках авторами работы [25] было предложено повышать давление в процессе осаждения с 1090 до 1730 Па , сохранив при этом остальные параметры процесса осаждения неизменными. Действительно, такой приём оказался эффективным и приводил к выравниванию заряда по площади подложки (кривая 2 рис. 8). Однако известно, что повышение давления при ХОГФ вызывает увеличение неконформности осаждения слоёв в малых зазорах, что неприемлемо, например, для получения «барьерных» слоёв, осаждаемых на развитый ступенчатый рельеф ИМС перед слоями предметаллического диэлектрика БФСС. В этой связи в [24] было проведено многофакторное обследование процесса ПХО диоксида кремния с целью поиска оптимальных условий минимизации неоднородности заряда по площади подложки. Изучаемыми параметрами были выбраны плотность ВЧ мощности, суммарное давление, величина суммарного газового потока, соотношение кислорода к ТЭОС и величина зазора между душевым газораспределительным устройством и нагреваемым подложкодержателем. Температура осаждения в силу необходимости её поддержания одинаковой с температурой осаждения слоёв БФСС, осаждаемых в той же реакционной камере непосредственно за слоем «барьерного» диоксида кремния, составляла 440°C .

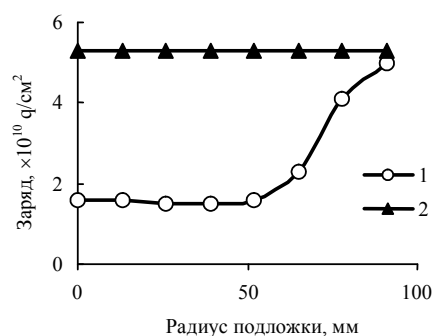


Рис. 8

Радиальные зависимости заряда в исходном (1) и модифицированном (2) процессах в «индивидуальном» реакторе ПХО

При обобщении полученной серии функциональных зависимостей физико-химических и электрофизических свойств диоксида кремния от «входных» параметров процесса ПХО было установлено, что ключевым параметром, определяющим неоднородность встроенного заряда, является время пребывания газа в зазоре между электродами (τ, c), которое рассчитывали по формуле (3). На основании проведённых исследований было найдено эмпирическое соотношение для условий минимизации неоднородности заряда по площади подложки диаметром 200 мм , соответствующее кривой 2 на рис. 8: плотность ВЧ мощности (Вт/см^2) $< \sim 85\tau \text{ (с)}$. При этом время пребывания может быть оптимизировано путём подбора давления, скорости потока, зазора между подложкой и инжектором газового потока.

Заключение

Обобщённая методика анализа кинетики роста тонких слоёв при ХОГФ применительно к задачам технологии микроэлектроники позволяет правильно поставить экспериментальные работы и адекватно интерпретировать полученные количественные

данные. Получение и анализ «кинетических профилей» исследуемых процессов ХОГФ во времени развития реакции даёт возможность при минимизированном объёме эксперимента получать достоверные количественные данные о процессах. К ним прежде всего относятся форма кинетических профилей, скорость осаждения и эффективная константа скорости процесса ХОГФ в области максимума на профиле, координата положения максимума, а также степень превращения исходных кремнийсодержащих веществ в осаждённый слой.

С использованием описанной методологии можно эффективно разрабатывать, оценивать, сравнивать и модернизировать процессы ХОГФ кремнийсодержащих слоёв. Кроме того, применение обобщённой методики эксперимента даёт возможность объяснить полученные количественные данные с помощью классических представлений кинетики химических реакций, что будет рассмотрено в следующей части работы.

Литература

1. Васильев В. Ю. Применение методов химического осаждения тонких слоёв из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35-0,18 мкм. Часть 1. Основные тенденции развития методов // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 2010. – Вып. 1(224) – с. 67-82.
2. Васильев В. Ю. Применение методов химического осаждения тонких слоёв из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35-0,18 мкм. Часть 2. Аппаратура и методология осаждения слоёв // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 2011. – Вып. 1(226) – с. 51-66.
3. Васильев В. Ю. Применение методов химического осаждения тонких слоёв из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35-0,18 мкм. Часть 3. Закономерности роста слоёв в промышленных реакторах // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 2011. – Вып. 2(227) – с. 24-36.
4. Cheng H.C. Dielectric and Polysilicon Film Deposition. // In “ULSI Technology” / Ed. C.Y.Chang and S.M.Sze. 1996. McGraw-Hill Int. Ed. P.205-269.
5. Ting C.H. Inorganic Dielectrics. // In “Handbook of Multilevel Metallization for Integrated Circuits” / S.R. Wilson, C.J.Tracy and J.L.Freeman, eds, 1993. Noyes Publications. – P. 202-273.
6. Киреев В. Ю., Столяров А. А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы // М.: Техносфера. – 2006. – 190 с.
7. Васильев В. Ю. Процессы химического осаждения из газовой фазы и свойства фосфор- и борсиликатных стеклообразных слоёв. // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук – Новосибирск. – 2002.
8. Васильев В. Ю., Репинский С. М. Осаждение диэлектрических слоёв из газовой фазы // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 5. – С. 452-483.
9. Азатян В. В., Васильева Л. Л., Ненашева Л. А., Нестерова С. Н. Роль разветвлённо-цепного механизма окисления силана в процессе образования слоёв диоксида кремния // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – № 5. – С. 1068-1072.
10. Xia L. Q., Yieh E., Gee P., Campana F., and Nguyen B. C. Process Characteristics for Subatmospheric Chemical Vapor Deposited Borophosphosilicate Glass and Effect of Carrier Gas. // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144. – № 9. – P. 3208-3213.
11. Vassiliev V.Y. Modern BPSG Film Technology // (Invited lecture) / Visual Booklet of Tutorial Course on the 4th Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf., DUMIC (Santa Clara, USA, 1998). – P. 111-192.
12. Chin B.L. and Ven E.P. Plasma TEOS Process for Interlayer Dielectrics. // Solid State Technol. – 1988. – V. 31. – № 4. – P. 119-127.
13. DeCrosta D.A., Hackenberg J.J., and Linn J.H. Characterization of High Oxygen:Tetraethylorthosilicate Ratio Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Films. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – № 3. – P. 1079-1087.
14. Stamper A.K., Lasky J.B., and Adkisson J.W. Plasma-Induced Gate-Oxide Charging Issues for Sub-0.5 mm Complementary Metal-Oxide Semiconductor Technologies. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1995. – V. 13. – № 3. – P. 905-911.

-
15. Mena R.A., Baumert D.C., Ullo C.A., Lee H., Lewis J.M., Larson S.B., McMullan R., and Alhburn B.T. Process induced Plasma Damage Due to PETEOS Inter-Metal Dielectric Deposition. // Proc. of 4th Intern. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. (DUMIC). – 1998. – Santa Clara. USA. – P. 271-274.
 16. Hwang G.S. and Giapis K.P. Mechanism of Charging Damage During Interlevel Oxide Deposition in High-Density Plasma Tools. // Proc. 3rd Intern. Symp. on Plasma Process-Induced Damage (P²ID). – 1998. – Santa Clara. USA. – P. 164-167.
 17. Lin Y.M., Jang S.M., Yu C.H., Lei T.F., and Chen J.Y. Plasma Charging Damage and Water-Related Hot-Carrier Reliability in the Deposition of Plasma-Enhanced Tetraethylorthosilicate Oxide. // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – № 7. – P. 2525-2530.
 18. Schravendijk B.J., Carl D., Nagy F. and Hoek W. The Role of Carbon in PECVD TEOS Films. // Proc. of 1st Intern. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. (DUMIC) – 1995. – Santa Clara. USA. – P. 141-146.
 19. Kamienieski E. Surface Photovoltage Measured Capacitance: Application to Semiconductor /Electrolyte System. // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. – № 11. – P. 6481-6487.
 20. Ajuria S.A., Fitch J.T., Workman D., and Mele T.C. Comparison of Surface charge Analysis and MOS C-V as Techniques for Ionic Impurity Detection in Si/SiO₂ Structures. // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V. 140. – № 7. – P. L113-L115.
 21. Lipkin L.A. Real-Time Oxidation Monitoring with a Surface Charge Analyzer // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V. 140. – № 8. – P. 2328-2332.
 22. Vassiliev V.Y., Tang S.K., Zheng J.-Z., and Liao M. Application of Surface Charge Analysis Technique for Fast Non-Destructive Characterization of Sub-Atmospheric Pressure TEOS-Ozone BPSG Films // Proc. 4th Intern. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. (DUMIC). – 1998. – Santa Clara. USA. – P. 253-260.
 23. Vassiliev V.Y., Huang L., Sudijono J., and Cuthbertson A. Application of Surface Charge Analysis Technique for Non-Destructive Characterization of Low Temperature Oxide Films // Proc. 16th Intern. VLSI Multilevel Interconnection Conf. (VMIC). – 1999. – Santa Clara. USA. – P. 480-482.
 24. Cha C.L., Vassiliev V.Yu., Chor E.F., and See A.K.. Improved PECVD pre-metal oxide liner deposition process with low residual charge non-uniformity in film to avoid excessive PID. // Proc. 5th Int. Plasma-Induced Damage Conf. (P²ID). – Santa Clara. USA. – May 2000. – P. 38-41.
 25. Becker F.S., Pawlik D., Anzinger H., and Spitzer A. Low-Pressure Deposition of High-Quality SiO₂ Films by Pyrolysis of Tetraethylorthosilicate. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1987. – V. 5. – № 6. – P. 1555-1563.