

Низкотемпературное осаждение из газовой фазы при субатмосферном давлении слоёв диоксида кремния окислением тетраэтоксисилана смесью озон-кислород для применения в субмикронных интегральных микросхемах. Часть 1. Обзор состояния, направлений и задач исследований

Васильев В. Ю.

Рассмотрены результаты исследований и разработки процессов низкотемпературного осаждения из газовой фазы при субатмосферном давлении слоёв диоксида кремния окислением тетраэтоксисилана смесью озон-кислород для применения в субмикронных интегральных микросхемах. В первой части работы выполнен литературный обзор состояния исследований, технологических проблем, направлений и задач исследования.

Введение

Тонкие изолирующие слои диоксида кремния SiO_2 давно широко применяются в качестве диэлектрических материалов в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем (ИМС), изготавливаемых на основе подложек монокристаллического кремния или структурах кремний-на-изоляторе. Помимо термически выращенных слоёв диоксида кремния в технологии ИМС используются слои диоксида кремния и силикатных стёкол на его основе, полученные методами

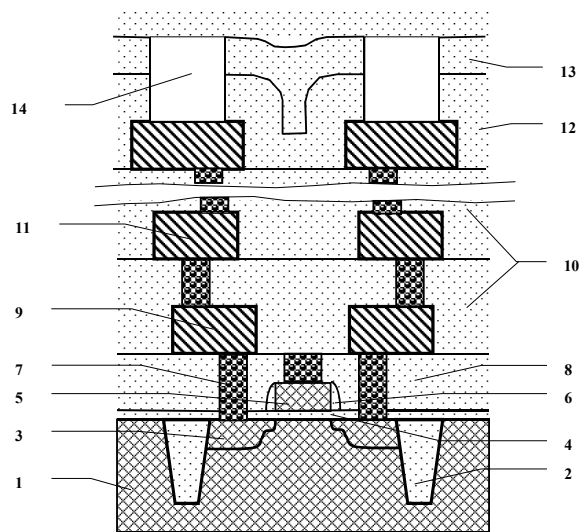


Рис. 1

Упрощённая схема поперечного сечения транзисторной структуры металл-оксид-полупроводник в интегральной микросхеме с изолирующими областями в кремнии и несколькими слоями металлических проводников (показано не в масштабе):

- 1 – подложка из монокристаллического кремния;
- 2 – изолирующая канавка в кремнии, заполненная диоксидом кремния;
- 3 – область стока-истока транзистора;
- 4 – подзатворный термический диоксид кремния;
- 5 – затвор транзистора;
- 6 – изолирующая область «спейсер»;
- 7 – контакт из вольфрама;
- 8 – слой предметаллического диэлектрика;
- 9 – слой первого уровня алюминия;
- 10 – слой межслойного диэлектрика;
- 11 – слой второго уровня алюминия;
- 12 – слой фосфоросиликатного стекла;
- 13 – слой нитрида кремния;
- 14 – вскрытая область для приваривания проволоочного контакта (области 10 и 11 могут повторяться несколько раз)

химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Совокупность вопросов применения методов ХОГФ тонких слоёв в технологии ИМС была детально систематизирована ранее [1-5].

С уменьшением проектно-технологических норм ИМС, появлением и усложнением систем диэлектрической изоляции и многоуровневой металлизации возрастает актуальность использования качественных и, с точки зрения промышленности, экономичных диэлектрических материалов. На рис. 1 приведена упрощённая схема типичного поперечного сечения транзисторной структуры металл-оксид-полупроводник в ИМС с суб-полумикронными ($< 0,25$ мкм) проектно-технологическими нормами с изолирующими областями в монокристаллическом кремнии и несколькими уровнями металлических проводников. На данной схеме можно видеть следующие узлы ИМС, где применяются слои диоксида кремния или стёкол на его основе: поверхностные канавки (“shallow trench isolation”, STI) в подложке (2), изолирующую область

«спейсер» (“spacer”) (6), предметаллический (“pre-metal”, PMD) (8) и межслойный (“inter-metal”, IMD) (10) диэлектрики, а также пассивирующее (passivation) покрытие (12).

Приведённые в таблице условия получения указанных диэлектрических слоёв методами ХОГФ показывают, что для конкретного местоположения в ИМС слои диоксида кремния могут быть получены с использованием различных методов ХОГФ, условий получения и химических реагентов.

В качестве составного диэлектрика с низкой диэлектрической проницаемостью, необходимого для современных субмикронных систем многоуровневой металлизации, (кроме указанных в табл.) используются слои фторированного диоксида кремния (“fluorinated glass”, FSG) и диоксида кремния, обогащённого кремнием (“silicon rich oxide”, SRO). В современных технологиях ИМС часто используются и другие «составные» диэлектрики, например SiO_2 -БФСС (ФСС)- SiO_2 .

Таблица

Основные данные о получении диоксида кремния и материалов на его основе методами ХОГФ для применения в технологии ИМС

№	Материал тонкого слоя, условный температурный диапазон синтеза	Метод ХОГФ	Исходные вещества, температура синтеза	Назначение и обозначение на рис. 1
1	SiO_2	Высоко-температурный	РНД ТЭОС- O_2 , 650-700°C	Изолирующие области (2) и спейсер (6)
		Средне-температурный	РПД ТЭОС- O_3/O_2 , 550°C	Изолирующие области в кремнии (2)
	ПВП SiH_4 - O_2 , 650°C			
	Низко-температурный	РАД/РПД ТЭОС- O_3/O_2 , 400-440°C	Изолирующие области в кремнии (2) и межслойная изоляция (10) между слоями металлических проводников	
		ПХО ТЭОС- O_2 , < 400°C		
ПХО SiH_4 - N_2O , < 400°C				
2	Стёкла	Высоко-температурное (БФСС)	РПД ТЭОС- O_2 - $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ - PH_3 , 800°C	Предметаллический диэлектрик (8) между затвором и первым слоем металлических проводников
			Средне-температурное (ФСС, БФСС)	РПД ТЭОС- O_3 , O_2 - $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ - $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 400-550°C
	Низко-температурное (ФСС, БФСС)	ПВП SiH_4 - O_2 - PH_3 , 650°C		Предметаллический диэлектрик (8) и межслойная изоляция (10) между слоями металлических проводников
		ПХО ТЭОС- O_2 - $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ - $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, < 400°C		
		ПХО SiH_4 - N_2O - PH_3 , < 400°C	Защитное покрытие ИМС (12)	

Примечание: ФСС и БФСС – фосфоро- и борофосфоросиликатные стёкла; РНД – реактор низкого давления; РПД – реактор пониженного давления; РАД – реактор атмосферного давления; ПХО – плазмохимическое осаждение; ПВП – плазма высокой плотности; ТЭОС – тетраэтоксисилан.

Основная проблематика и особенности получения тонких слоёв для применения в технологии ИМС детально рассмотрены в [1]. Было показано, что снижение проектно-

технологических норм ИМС усиливает проблемы однородного (конформного) покрытия слоями, полученными методами ХОГФ, ступенек рельефа ИМС и качественного заполнения узких зазоров между элементами суб-полумикронных ИМС тонкослойными материалами для предотвращения образования пустот (“voids”), что влияет на надёжность ИМС. Учитывая тенденцию к снижению температуры формирования ИМС, очевидной становится необходимость фокусирования внимания исследователей и разработчиков технологических процессов для ИМС на низкотемпературных методах получения качественных изолирующих покрытий методами ХОГФ.

В работе рассмотрены результаты исследований процессов низкотемпературного осаждения из газовой фазы при субатмосферном давлении слоёв диоксида кремния окислением тетраэтоксисилана (далее ТЭОС) смесью озон-кислород. Такие процессы обнаружили совокупность уникальных характеристик и технологически являются универсальными для использования в технологиях ИМС и других прецизионных приборов. Действительно, низкотемпературные слои диоксида кремния могут быть использованы в различных узлах ИМС, в то время как среднетемпературные и особенно высокотемпературные слои диоксида кремния, несмотря на ряд преимуществ, имеют принципиальные ограничения по применению.

В первой части работы выполнен литературный обзор состояния исследований, технологических проблем, направлений и задач исследования. В последующих частях работы изложены результаты экспериментальных работ по исследованиям процессов осаждения диоксида кремния, выполненных в широком диапазоне экспериментальных условий с использованием современного промышленного оборудования субмикронного микроэлектронного производства. Конечной целью работы является оценка новых возможностей реализации вышеупомянутых процессов ХОГФ тонких слоёв диоксида кремния для использования в современных приборах с очень развитыми рельефами.

Анализ состояния, технологических проблем и задач для процессов ХОГФ для нужд субмикронных технологий

Конформность осаждения тонких слоёв и заполнение зазоров рельефа субмикронных ИМС методами ХОГФ. На изначально плоской поверхности практически любой оптимизированный метод ХОГФ даёт возможность получать слои с хорошей однородностью толщины на всей поверхности подложки, включая подложки большого диаметра (300 мм). Как правило, в этом случае целесообразно применение высокопроизводительных, то есть высокоскоростных методов, например плазменных процессов ХОГФ.

Однако в технологии ИМС осаждение слоёв материалов осуществляется в основном на подложки с более или менее сложным рельефом, формируемым процессами направленного плазменного травления слоёв. Упрощённо рельеф единичных элементов ИМС принято характеризовать геометрическим отношением глубины узкого пространства между элементами H к величине зазора между элементами G (рис. 2а). Это соотношение сторон обозначается термином “аспектное отношение” (“aspect ratio”, $AR = H/G$). Величина AR в зависимости от конструкции конкретного прибора может варьироваться от 1:1 до 10:1 и более, а угол наклона боковой стенки элементов микросхемы к плоскости её поверхности может составлять 90° , но на практике отличается от прямого в обе стороны. Снижение проектно-технологических норм ИМС вызывает появление так называемых «агрессивных» структур с повышенным AR . Кроме того, реальные формы полупроводниковых структур могут сильно отличаться от предполагаемых при проектировании структур со строго прямоугольными в сечении

«вертикальными» стенками.

При ХОГФ на рельефные подложки толщина слоёв на боковых поверхностях существенно различается, что характеризуется термином «неконформность» роста слоёв. Проблема реально обозначилась в ИМС с проектно-технологическими нормами менее 0,35 мкм, когда было установлено, что в зазорах между элементами структур после ХОГФ образуются пустоты (“voids”). В зарубежной литературе для характеристики заполнения зазоров применяется термин “gap-fill”.

Анализ данной проблемы и разработка методологии оценки сложности полупроводниковых структур и конформности осаждения и заполнения пустот в ИМС были проведены с использованием многочисленных экспериментальных исследований поперечных сечений структур ИМС методами сканирующей электронной микроскопии и опубликованы в работах [6,7]. Причина возникновения пустот при ХОГФ в таких структурах (характеризуется термином “voiding”) даже в ходе идеально “конформного” роста слоя осаждаемого материала объясняется следующим образом. Перед окончательным соприкосновением движущихся навстречу друг другу фронтов растущего слоя (рис. 2а) резко возрастает аспектное отношение (пример на рис. 2б для зазора структуры с начальной шириной 0,1 мкм) и ухудшается диффузия реагентов в зазор.

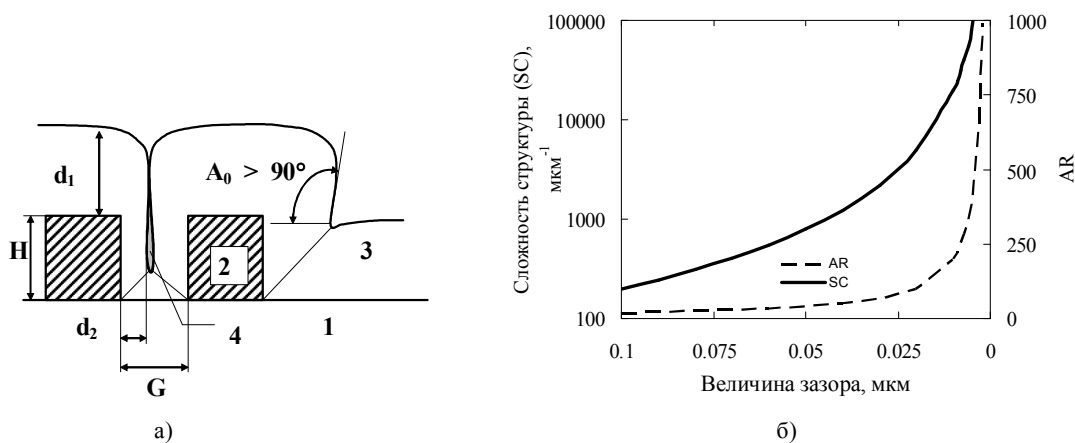


Рис. 2

Схемы поперечного сечения основных типов роста слоёв на ступеньках при ХОГФ:

- а) в большей и меньшей степени «неконформный»; б) расчётная зависимость изменения величины AR для случая идеально “конформного” осаждения слоя: 1 – подложка; 2 – проводник; 3 – осаждённый слой; 4 – пустота, формирующаяся после процесса ХОГФ

В результате диффузионных ограничений профиль на боковой грани ступенек не является плоским, а после соприкосновения фронтов неравномерно растущего слоя с двух сторон зазора происходит смыкание верхних частей растущих поверхностей и полное блокирование поступления реагентов в остающуюся пустоту. Геометрически данное явление дополнительно усугубляется при наличии обратных углов ступенек рельефа и несовершенстве поверхностей боковых стенок. Учитывая тренд к постоянному усложнению структур (прямая на рис. 3, рассчитанная по данным, приведённым в [8]), возрастание сложности отдельных полупроводниковых структур происходит экспоненциально. На рисунке величина H/G^2 , введённая и названная в [6] «сложность структуры, Structure complexity, SC», в дальнейшем выступает в роли инструмента для оценки, сравнения и прогнозирования эффективности заполнения зазоров в ходе ХОГФ на ступенчатых рельефах прямоугольной формы в ультрабольших ИМС. Так на рис. 2б можно видеть, что по мере возрастания аспектного отношения при росте слоя в зазоре сложность структуры возрастает по экспоненциальному

закону и реальные сложности таких сужающихся структур уже превосходят величины, рассчитанные по прогнозам ITRS на рис. 3.

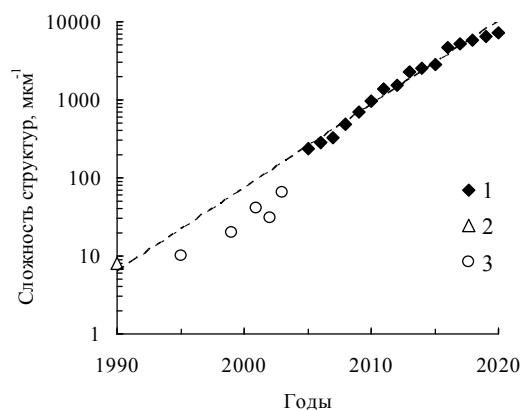


Рис. 3

Сравнение данных ITRS для требований к заполнению структур типа “High Aspect Contact” (1) с данными по заполнению пустот для процессов ХОГФ с наилучшей известной конформностью и заполнением пустот: 1 – «сложность структуры», рассчитанная по методике [6] и данным ITRS [8]; 2 – процессы с использованием ТЭОС (пиролиз, окисление с озоном); 3 – процессы осаждения в плазме высокой плотности с параллельным распылением осаждаемого материала

Количественная характеристика конформности осаждения покрытий и заполнения зазоров рельефа ИМС методами ХОГФ.

Наиболее остро проблема конформности осаждения слоёв на ступенчатых рельефах имеет место при использовании низкотемпературных процессов получения тонких слоёв при ХОГФ, например, при формировании изоляционных слоёв на первом и последующих уровнях металлизации ИМС. Температура осаждения в этом случае не должна быть выше ~ 450 °С. До недавнего времени для этой цели применялись только процессы синтеза на основе реакции окисления гидридов, а также плазмохимические процессы осаждения. Профили осаждения слоёв оксидов при термически активированном окислении моносилана обычно характеризуются как “сильно неконформные” (50 % и менее), при которых толщины на боковых гранях ступенек существенно меньше, чем на верхних и нижних

плоскостях микросхем. При ХОГФ в условиях атмосферного давления, что обычно осуществляется при очень высоких скоростях роста для достижения максимально возможной производительности процессов синтеза, неконформность обычно ещё более усиливается и заполнение зазоров ИМС ухудшается, что недопустимо.

Анализ совокупности накопленных экспериментальных данных по кинетическим особенностям роста тонких слоёв, выполненный в [3-6], позволил обнаружить и количественно охарактеризовать зависимости конформности осаждения слоёв и заполнения пустот от кинетических характеристик процессов ХОГФ. Такие зависимости приведены в работах [5,6] в виде экспериментальных кривых и эмпирических соотношений. При этом все исследованные процессы получения тонкослойных материалов методами ХОГФ применительно к технологии ИМС оказалось возможным охарактеризовать простым кинетическим параметром «эффективная константа скорости процесса ХОГФ» k_{eff} , которая рассчитывается на основании известных данных о процессе и по данным проведённых экспериментальных исследований находится в интервале 0,01-10 см/с. Наилучшие результаты по конформности осаждения и заполнению пустот оказались характерны для процессов получения тонких слоёв с очень малыми величинами k_{eff} , к которым отнесены процессы с лимитирующими поверхностными реакциями (стадиями процессов) роста слоёв (рис. 4).

Все высокоскоростные, в том числе низкотемпературные процессы с активацией газовой фазы плазмой, проявляют наихудшие результаты с точки зрения конформности осаждения. Количественно примерное соотношение конформности осаждения d_2/d_1 (рис. 2а) и k_{eff} оказалось возможным выразить следующим образом: $d_2/d_1 \approx 45,4 \times k_{eff}^{-0,51}$, где размерности k_{eff} – см/с, а d_2/d_1 – %. От этой зависимости, причём в большую сторону, отклоняются только процессы осаждения диоксида кремния,

полученного окислением ТЭОС озоном, и пиролиза SiH_4 (точка 9 и точка 10 на рис. 4 соответственно). Ограничение сложности структуры для заполнения пустот рельефа ИМС с прямоугольными элементами (исключающими появление сужающихся форм зазоров) предложено оценивать следующим образом: $SC (H/G^2) \approx 3,03 \times k_{\text{eff}}^{-1,47}$. Отметим, что на рис. 4 приведены данные только по процессам термически активированного и плазмоактивированного ХОГФ.

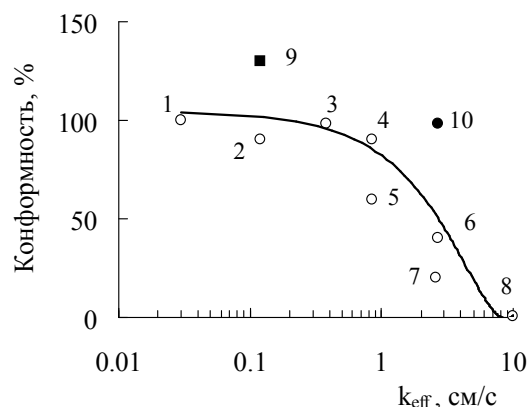


Рис. 4

Зависимость конформности роста от k_{eff} для различных процессов ХОГФ:

- 1 – процессы атомно-слоевого осаждения АСО; 2 – РНД, диоксид кремния, пиролиз ТЭОС; 3 – РНД, нитрид кремния, аммонолиз SiH_2Cl_2 и SiCl_4 ; 4 – РАД, РНД, стёкла из ТЭОС- O_2 ; 5 – РНД, диоксид кремния, SiH_4 - N_2O ; 6 – РАД, РНД, стёкла из SiH_4 - O_2 ; 7 – процессы ПХО; 8 – процессы ПВП без травления; 9 – РАД, РНД, диоксид кремния из ТЭОС- O_3/O_2 ; 10 – нелегированный поликристаллический кремний (пиролиз моносила)

экспериментальными данными для различных процессов ХОГФ по конформности и заполнению пустот, выраженные в одинаковых единицах «сложность структуры» SC. Можно видеть, что известные и лучшие по характеристикам процессы ХОГФ и процессы с одновременным распылением показывают существенно меньшие возможности заполнения зазоров, чем того требует прогнозный график ITRS. При этом отметим, что применение столь интенсивных плазменных процессов не всегда приемлемо для технологии ИМС.

Данные рис. 3 объясняют, в частности, появление и интенсивное развитие в последние годы термически активированного метода атомно-слоевого осаждения (АСО), который в силу направленной реализации химической реакции на поверхности полупроводниковых структур путём применения последовательно-импульсного напуска реагентов характеризуется практически 100 % конформностью [10]. Таким методом, в частности, получают различные изолирующие материалы, в том числе и используемые в технологии ИМС с проектно-технологическими нормами менее 0,1 мкм. Метод АСО инициировал появление нового оборудования для новых слоёв в ИМС и привёл к модификации уже используемых в технологии процессов ХОГФ. Согласно данным рис. 4 в группу наиболее эффективных и перспективных с точки зрения заполнения пустот рельефа ИМС попадает и технологический процесс низкотемпературного термически активированного ХОГФ слоёв диоксида кремния окислением ТЭОС смесью

В середине 1990-х годов в технологии ИМС стал активно использоваться метод осаждения, именуемый в зарубежной литературе термином “High Density Plasma, HDP”, обязанный своим рождением проблеме заполнения узких зазоров для ИМС с проектными нормами менее 0,25 мкм [9]. В этом методе одновременно совмещены процессы плазменного ХОГФ при очень низком давлении с использованием моносила и распыления осаждаемого слоя. Для этого непосредственно в ходе роста слоя производится бомбардировка структур под определённым углом к поверхности ионами аргона, вводимого специально для этой цели в газовую смесь.

Интересно сравнить полученные при анализе данные по возможностям процессов ХОГФ с прогнозами International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) [8]. На рис. 3 приведены данные ITRS по нарастающей во времени сложности наиболее «агрессивных» структур ИМС в сравнении с полученными

озон-кислород (точка 9 на рис. 4). Характеристики этого процесса ХОГФ являются во многом уникальными, в связи с этим представляет несомненный интерес исследование возможности реализации данного процесса в режиме АСО.

Характеристика ХОГФ тонких слоёв в системе ТЭОС-окислитель

Особенности процессов роста слоёв. Впервые необычную температурную зависимость скорости осаждения диоксида кремния при ХОГФ с использованием ТЭОС и кислорода привели авторы работы [11]. Было установлено, что в присутствии кислорода тонкие оксидные слои растут и при низких температурах, причём имеет место максимум скорости осаждения при температуре около 380-400 °С (рис. 5а). Предполагалось, что такое взаимодействие происходит с образованием полимерных кремний-кислородных структур. Однако скорость наращивания слоёв оказалась недостаточной для требований производства того времени. В связи с этим довольно длительное время для технологии ИМС использовали ХОГФ с участием ТЭОС при повышенных температурах порядка 650-800 °С либо по реакции термически активированного пиролиза ТЭОС (в инертной или окислительной среде), либо по реакции окисления с получением фосфоросиликатного (ФС) [12] или борофосфоросиликатного стекла (БФС) [13]. Для применения при низких температурах были разработаны плазменные процессы получения из ТЭОС низкотемпературного диоксида кремния [14] и силикатных стёкол [15]. Однако (как отмечалось выше и показано на рис. 4) высокоскоростные плазменные процессы не позволяют получать осаждённые слои с хорошей конформностью и заполнением пустот и, таким образом, имеют существенные ограничения для применения в субмикронных ИМС с проектно-технологическими нормами менее 0,5 мкм.

Новая серия исследований окислительных процессов ТЭОС при низких температурах началась в конце 1980-х годов, когда на нескольких конференциях по технологии микроэлектроники группа японских исследователей из Semiconductor Process Laboratory представили результаты исследований реакции ТЭОС и озона при атмосферном давлении, позже изложенные в публикациях [16-20]. Авторами было установлено, что присутствие нескольких процентов озона в смеси ТЭОС и кислорода при низкой температуре вызывает многократное ускорение процесса роста слоёв (рис. 5б). При этом сохраняется температурный тренд, показанный на рис. 5а. На рис. 5б можно видеть, что при превышении примерно 1 масс.% озона скорость осаждения стабилизируется и даже несколько снижается, при этом существенно различаясь на подложках из разного материала. Так максимальная скорость осаждения имела место на подложке монокристаллического кремния, отличаясь в меньшую сторону на 20-30 % на подложках, покрытых термически выращенным диоксидом кремния.

Этот эффект японские авторы назвали эффектом «поверхностной чувствительности» ("surface sensitivity" effect). При исследованиях был зафиксирован нестационарный рост слоя в течение нескольких первых минут осаждения, то есть возрастание скорости наращивания во времени процесса. Аналогичные исследования проводились японскими авторами с использованием других соединений кремния [21,22], впрочем, не получившие какого-либо практического продолжения. Впоследствии на основе процесса осаждения в системе ТЭОС- O_3/O_2 были разработаны процессы получения так называемых «легированных» оксидов или, правильнее, слоёв силикатных стёкол; характерно, что для слоёв стёкол эффект «поверхностной чувствительности» не имел место.

Исследования японских авторов выполнялись на установке с индивидуальным

реактором, рассчитанным на одну подложку, располагаемую в реакторе рабочей стороной вниз. В дальнейшем на базе проведённых исследований были разработаны промышленные технологические процессы ХОГФ при атмосферном давлении, реализованные на оборудовании серии АРТ фирмы Quester Technology (США) [23]. С небольшим отставанием по времени от японской группы исследователей разработку промышленных процессов на конвейерной установке атмосферного давления проводили сотрудники фирмы Watkins-Johnson [24] (США), а также группа сотрудников предприятия Applied Materials Inc. (США). Последние использовали кластерную установку с индивидуальными реакторами (известными как Precision-5000 [25]), работающими при давлении ниже атмосферного (субатмосферное давление, “subatmospheric pressure”, SACVD) для получения слоёв диоксида кремния [26-28] и впоследствии стёкол. В конечном итоге именно осаждение при субатмосферном давлении и соответствующие установки заняли доминирующее положение в полупроводниковой промышленности в технологии субмикронных ИМС.

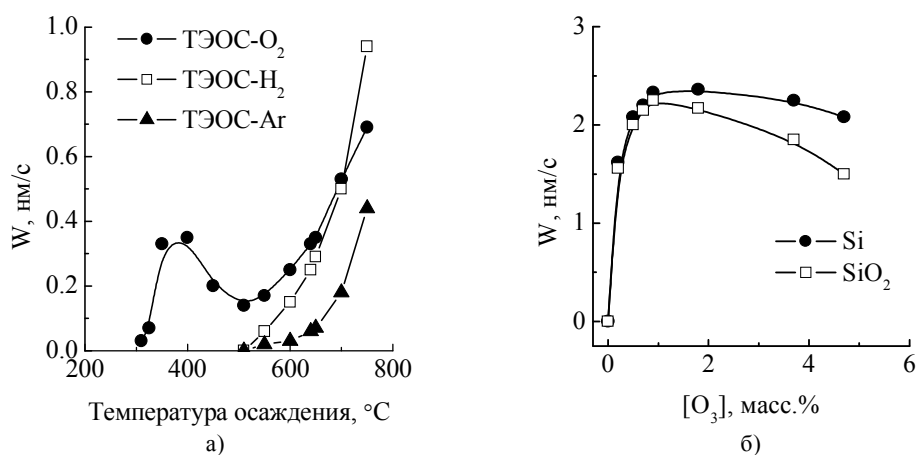


Рис. 5

Температурные зависимости скорости осаждения тонких слоёв в системах ТЭОС- O_2 , ТЭОС- H_2 и ТЭОС- Ar (а) [15]; зависимость скорости осаждения слоёв диоксида кремния от концентрации озона в газовой смеси для подложек кремния и термически выращенного на кремнии диоксида кремния (б) [16]

Особенности свойств тонких слоёв, выращенных в системе ТЭОС- O_3/O_2 .

Вышеупомянутый эффект «поверхностной чувствительности» кроме отличия в скорости осаждения обнаруживал разницу в свойствах слоёв диоксида кремния, выращенных на подложках монокристаллического кремния и термически выращенного диоксида кремния. Фотографии поверхности осаждённых слоёв могут быть найдены в [17]. Отличия состоят в качестве покрытия: на кремнии слой более плотный и гладкий, а на поверхности термического диоксида кремния – неровный, шероховатый с высокой скоростью растворения; разница свойств возрастает с увеличением концентрации озона в парогазовой смеси. Так, по данным [17], при увеличении концентрации озона в парогазовой смеси от 0,6 до 6 масс.% шероховатость слоя диоксида кремния, выращенного на термическом диоксиде, возрастает на порядок, а скорость растворения возрастает вдвое.

Особенности роста слоёв на рельефе ИМС. Появление эффекта «поверхностной чувствительности» при высоких концентрациях озона сопровождалось изменением закономерностей роста слоёв на ступенчатых рельефах ИМС. При повышенных концентрациях озона в парогазовой смеси обнаруживалось явление формирования уникального «сглаженного» профиля осаждённого слоя на рельефе, обозначаемого в

зарубежной литературе термином “flow-like” профиль [16] (рис. 6а). Покрытие ступеньки в этом случае может быть охарактеризовано как значительно лучшее, чем конформное (при выражении через $d_2/d_1 \sim 120-140\%$).

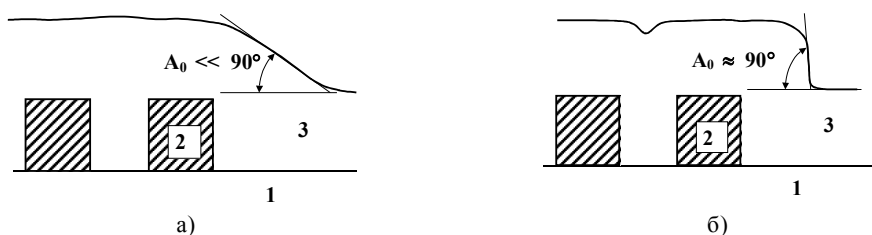


Рис. 6

Схемы поперечного сечения основных типов роста слоёв на ступеньках при ХОГФ:
а) «сглаженный»; б) «конформный» (1 – подложка; 2 – проводник; 3 – осаждённый слой)

Формулировка направлений и задач исследования

Несмотря на многочисленные исследования системы ТЭОС- O_3/O_2 и многолетнее практическое использование разработанных технологических процессов для нужд технологии микроэлектроники на промышленном оборудовании, процессы из ТЭОС исследованы недостаточно. Особенностью перечисленных выше публикаций является то, что их авторы – в основном представители предприятий-разработчиков оборудования и технологии. Это, как правило, означает публикацию ограниченного объёма позитивной информации о процессах и оборудовании. В действительности, использование сложного промышленного оборудования для проведения многофакторных экспериментальных работ весьма затруднительно и, вероятно, именно этим можно объяснить относительно немногочисленные и ориентированные на решение конкретных технологических задач публикации других групп исследователей [29-38].

Выводы автора о недостаточности проведённых исследований относятся прежде всего к кинетическим исследованиям, результаты которых могли бы однозначно объяснить обнаруженные эффекты «поверхностной чувствительности» и «сглаженного» роста слоёв на рельефе ИМС. Приведённых в литературе данных об этих эффектах, о селективности роста слоёв на различных поверхностях, а также объяснений причин возникновения эффектов и неоднородности осаждаемых покрытий недостаточно. В принципе селективность роста слоёв при ХОГФ в системе ТЭОС- O_3/O_2 является уникальной особенностью, не проявляющейся более ни в каком другом процессе осаждения диоксида кремния. Представляется, что с использованием этого эффекта возможно развитие уникальных технологических решений, хотя для ряда технологических применений в прошлом наличие селективности роста оказалось неприемлемым. В связи с последним рядом исследований предпринимались попытки модификации поверхностей структур с целью выравнивания их свойств, например, различными обработками (этанолом, плазменным разрядом, выращиванием дополнительных слоёв и т. д.), а также использованием повышенной температуры осаждения [28].

Безусловно, особый интерес вызывают исследования закономерностей роста слоёв на ступенчатых рельефах. Данные рис. 3 показывают, что процесс осаждения слоёв в системе ТЭОС- O_3/O_2 является на сегодняшний день единственным термически активированным процессом осаждения низкотемпературных слоёв, которые могут быть использованы в любых узлах современных субмикронных интегральных микросхем и других прецизионных приборов. Однако поскольку такие исследования должны предваряться исчерпывающими кинетическими исследованиями, основными направлениями работы можно представить следующие:

– исследование кинетических особенностей процессов роста и характеристика свойств осаждённого материала на разных подложках в широком диапазоне экспериментальных условий при непрерывной подаче реагентов в реакционные камеры;

– исследование основных режимов процесса осаждения в условиях последовательно-импульсной подачи реагентов, обеспечивающей режимы АСО слоёв.

При этом исследования целесообразно выполнять в условиях современного прецизионного автоматического промышленного оборудования для ХОГФ с замером параметров осаждённых слоёв на аппаратуре для серийного производства со статистическим контролем неоднородности толщины на поверхности подложек. Отметим, что в последнее десятилетие появилось несколько публикаций по атомно-слоевому осаждению слоёв диоксида кремния, в том числе с использованием ТЭОС и озона [39,40]. Это подтверждает необходимость проведения более глубоких исследований особенностей процесса роста слоёв в системе ТЭОС- O_3/O_2 и его дальнейшего развития, вероятнее всего, при реализации в режиме АСО.

Заключение

В настоящей работе изложен обзор результатов проведённых исследований одного из самых интересных и перспективных процессов получения тонких слоёв диоксида кремния при низкой температуре окислением ТЭОС смесью озона и кислорода в условиях атмосферного и субатмосферного давления. Выполнены систематизация и анализ опубликованных данных по процессу ХОГФ и сформулированы задачи дальнейших исследований. В последующих частях работы будут изложены результаты исследований основных закономерностей роста слоёв диоксида кремния в промышленных реакторах в условиях непрерывной подачи реагентов и приведены основные данные по реализации процесса осаждения в импульсном режиме с постановкой задач для дальнейших исследований.

Проведение экспериментальных работ в анализируемом направлении затруднительно ввиду ограничения доступа к серийному промышленному оборудованию, которое необходимо адаптировать под режимы осаждения покрытий в последовательно-импульсную подачу реагентов, необходимую для реализации режима АСО. Тем не менее, именно оценка возможностей процесса на промышленном оборудовании и подложках промышленных размеров представляет наибольший экспериментальный интерес, поскольку современные микроэлектронные технологии априори требуют чрезвычайно высокой воспроизводимости параметров процессов и структур. В связи с этим представляемые в последующих частях работы экспериментальные результаты могут рассматриваться как первоначальный материал для проведения углублённых исследований и разработки конкретных технологических применений процессов роста слоёв при ХОГФ в системе ТЭОС- O_3/O_2 .

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. 1(227). – С. 24-36.

-
4. Васильев В. Ю. 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 // *Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы*. – 2012. – Вып. 1(228). – С. 3-18.
 5. Васильев В. Ю. Применение методов химического осаждения тонких слоёв из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35-0,18 мкм. Часть 5. Схемы роста и корреляция закономерностей осаждения и свойств тонких слоёв // *Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы*. – 2012. – Вып. 2(229). – С. 54-69.
 6. Vassiliev V.Yu., Sudijono J.L., and Cuthbertson A. Trends in Void-Free Pre-Metal CVD Dielectrics // *Solid State Technology*. – 2001. – Vol. 44. – N 3. – P. 129-136.
 7. Vasilyev V., Chung S.-H., Song Y.W. Quantifying ALD technology for High Aspect Ratio Structures // *Solid State Technology*. – 2007. – Vol. 50. – N 8. – P. 53, 54, 56.
 8. The International Technology Roadmap for Semiconductors: www.itrs.com.
 9. 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.
 10. Ritala, M.; Leskeld, M. Atomic Layer Deposition // In *Handbook of Thin Film Material*, H.S. Nalwa, Ed. – 2002. – Academic Press. – New York, NY. – Vol. 1. – P. 103-125.
 11. Калныня П. П., Фелтынь И. А., Фрейберга Л. А., Эглитис И. Э. Влияние газа-носителя на процесс образования и свойства пиролитических плёнок SiO₂ // *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*. – 1969. – Т. 5. – № 9. – С. 1540-1546.
 12. Adams A.C., Capio C.D. The Deposition of silicon Dioxide Films at Reduced Pressure // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – Vol. 126. – N 6. – P. 1042-1046.
 13. Becker F.S., Pawlik D., Schafer H. and Staudigl G. Process and Film Characterization of Low Pressure Tetraethylorthosilicate-Borophosphosilicate Glass // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1986. – Vol. 4. – N 3. – P. 732-744.
 14. Emesh I.T., D’Asti G., Mercier J.S., L.P. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide Using Tetraethylorthosilicate (TEOS) // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. – Vol. 136. – N 11. – P. 3405-3408.
 15. Shanfield S. and Bay S. Process Characterization of PSG and BPSG Plasma Deposition // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – Vol. 131. – N 9. – P. 2202-2203.
 16. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Silicon Dioxide Deposition by Atmospheric Pressure and Low-Temperature CVD Using TEOS and Ozone // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – N 9. – P. 2883-2887.
 17. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Dependence of Deposition Characteristics on Base Materials in TEOS and Ozone CVD at Atmospheric Pressure // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138. – N 2. – P. 550-554.
 18. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Surface Modification of Base Materials for TEOS/O₃ Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – Vol. 139. – N 6. – P. 1690-1692.
 19. Fujino K., Egashira Y., Shimogaki Y., Komiyama H. Step-Coverage Simulation for Tetraethoxysilane and Ozone Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – N 8. – P. 2309-2312.
 20. Maeda K. and Fisher S.M. CVD TEOS/O₃: Development History and Applications // *Solid State Technol.* – 1993. – Vol. 36. – N 6. – P. 83-87.
 21. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Low Temperature and Atmospheric Pressure CVD using Polysiloxane, OMCTS, and Ozone // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138. – N 12. – P. 3727-3732.
 22. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Low Temperature, Atmospheric Pressure CVD Using Hexamethyldisiloxane and Ozone // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – Vol. 139. – N 8. – P. 2282-2287.
 23. Fisher S.M., Chino H., Maeda K., and Nishimoto Y. Characterizing B-, P-, and Ge-Doped Silicon Oxide Films for Interlevel Dielectrics // *Solid State Technol.* – 1993. – Vol. 36. – N 9. – P. 55-60.
 24. Dobkin D.M., Makhtari S., Schmidt M., Pant A., Robinson L. Mechanisms of Deposition of SiO₂ from TEOS and Related Organosilicon Compounds and Ozone // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – N 7. – P. 2332-2340.
 25. Applied Materials Inc. The Precision 5000 Story // *Solid State Technology*. – 1997. – Vol. 40. – N 5. –

P. 117-126.

26. Huang J., Kwok K., Witt D., Donohoe K. Dependence of Film Properties of Subatmospheric Pressure Chemical Vapor Deposited Oxide on Ozone-to-Tetraethylorthosilicate Ratio // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140. – N 6. – P. 1682-1686.

27. Kwok K., Yieh E., Robles S., Nguyen B.C. Surface Related Phenomena in Integrated PECVD/Ozone-TEOS SACVD Process for Sub-Half Micron Gap Fill: Electrostatic Effects // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – N 8. – P. 2171-2177.

28. Xia L.Q., Nemani S., Galiano M., Pichai S., Changan S., Yieh E., Cote D., Conti R., Restano D., Tobben D. High Temperature Subatmospheric Chemical Vapor Deposited Undoped Silicate Glass. A Solution for Next Generation Shallow Trench Isolation // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – N 3. – P. 1181-1185.

29. Ikeda Y., Numasawa Y., and Sakamoto M. Ozone/Organic-Source APCVD for Conformal Doped Oxide Films // J. Electronic Mat. – 1990. – Vol. 19. – N 1. – P. 45-49.

30. Murase K., Yabumoto N., Komine Y. Thermal Desorption Studies of Silicon Dioxide Deposited by Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition Using Tetraethylorthosilicate and Ozone // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140. – N 6. – P. 1722-1727.

31. Sorita T., Shiga S., Ikuta K., Egashira Y., Komiyama H. The Formation Mechanism and Step Coverage Quality of Tetraethylorthosilicate-SiO₂ Films Studied by the Micro/Macro cavity Method // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140. – N 10. – P. 2952-2959.

32. Kubo A., Homma T., Murao Y. An SiO₂ Film Deposition Technology Using Tetraethylorthosilicate and Ozone for Interlayer Metal Dielectric // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143. – N 5. – P. 1769-1773.

33. Shareef I.A., Rubloff G.W., Gill W.N. Role of gas phase reactions in subatmospheric chemical-vapor deposition ozone/TEOS processes for oxide deposition // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1996. – Vol. 14. – N 2. – P. 772-774.

34. Whidden T., Lee S.Y., Bao X., Couturier M., Taylor J., Lu P., Romet S., Xiaozhong Z. In situ Studies of TEOS/OZONE CVD: Experimental Considerations for Probing Reactions in Commercial CVD Equipment // The Electrochemical Society Proceedings Volume PV98-28. – 1998. – P. 153-162.

35. Yoshimaru M., Yoshie T. Effects of Substrate on the Growth Characteristics of Silicon Oxide Films Deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using Si(OC₂H₅)₄ and O₃ // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145. – N 8. – P. 2847-2853.

36. Vassiliev V.Y., Zheng J.Z., Tang S.K., Lu W., Hua J., and Lin Y.S. Growth Kinetics and Deposition-Related Properties of Subatmospheric-Pressure Chemically Vapor Deposited Borophosphosilicate Glass Films // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – N 8. – P. 3039-3051.

37. Romet S., Couturier M.F. Whidden T.K. Modeling of Silicon Dioxide Chemical Vapor Deposition from Tetraethoxysilane and Ozone // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148. – N 2. – P. G82-G90.

38. Chang C., Abe T., Esashi M. Trench filling characteristics of low stress TEOS/ozone oxide deposited by PECVD and SACVD // Microsystem Technologies. – 2004. – Vol. 10. – P. 97-102.

39. Ferguson J.D., Smith E.R., Weimer A.W., George S.M. ALD of SiO₂ at Room Temperature Using TEOS and H₂O with NH₃ as the Catalyst // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151. – N 8. – P. G528-G535.

40. Kamiyama S., Miura T., Nara Y. Comparison between SiO₂ films deposited by atomic layer deposition with SiH₂[N(CH₃)₂]₂ and SiH[N(CH₃)₂]₃ precursors // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 1517-1521.