

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ СУБАТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ СЛОЁВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ОКИСЛЕНИЕМ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА СМЕСЬЮ ОЗОН-КИСЛОРОД ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУБМИКРОННЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМАХ

Часть 3.

Опыт выращивания слоёв при последовательно-импульсном режиме напуска реагентов

© В. Ю. Васильев

ООО «СибИС», 630049, г. Новосибирск, Красный пр-т, 220

В третьей части работы рассматриваются результаты экспериментальных исследований на промышленной установке DCVD Centura DxZ закономерностей роста слоёв диоксида кремния при низкой температуре окислением ТЭОС смесью озона и кислорода в условиях субатмосферного давления при последовательно-импульсной подаче реагентов. Полученные результаты могут быть основой для разработки высокоэффективного процесса осаждения диоксида кремния для структур интегральных микросхем с «агрессивными» аспектными отношениями.

Ключевые слова: слои диоксида кремния, осаждение из газовой фазы, тетраэтоксисилан, озон, конформность роста слоёв

Сведения об авторах: Васильев Владислав Юрьевич, д.х.н., профессор, vladislav_v_2000@yahoo.com, vasiliev@sib-is.ru

Благодарность: Автор выражает благодарность к.т.н. С. И. Патюкову за помощь в проведении экспериментов по импульсному осаждению и плодотворное обсуждение полученных результатов

LOW-TEMPERATURE TETRAETHOXYSILANE-OZONE SUB-ATMOSPHERIC PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE THIN FILMS FOR INTEGRATED CIRCUIT TECHNOLOGY

Part 3.

Thin film growth at consecutively-pulsed reactant injection

V. Yu. Vasilyev

LLC «SibIS», 630049, Novosibirsk, Krasny prospect, 220

Results of investigations of low-temperature tetraethoxysilane-ozone sub-atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon dioxide thin films are analyzed in this part of the work. In Part 1, a review of results and directions of further research was performed. In Part 2, experimental results of a study of thin film growth using production tool Precision-5000 at continuous reactant injection and 200 mm silicon substrates with different types of dielectric layers were presented. Thin film deposition processes, "surface sensitivity" effect and thin film growth on a stepped integrated circuit device surfaces were characterized. In Part 3, results of experimental studies of silicon dioxide thin film growth are presented. DCVD Centura DxZ tool has been used at low-temperatures and sub-atmospheric pressure with consecutively-pulsed reactant injection. Results obtained can serve as a base for development

of highly effective silicon dioxide deposition process for implementation in integrated circuits with highly aggressive device aspect ratios.

Keywords: silicon dioxide films, chemical vapor deposition, tetraethoxysilane, ozone, film growth conformity and gap-fill

Data of author: Vladislav Yurievich Vasilyev, Sc. D., Professor, vladislav_v_2000@yahoo.com, vasiliev@sib-is.ru

Acknowledgments: Author expresses his gratitude to S.I. Patyukov, Ph.D. for the help with pulsed deposition experiments and fruitful discussion of the obtained results

Введение

В первой части работы [1] выполнена систематизация и анализ опубликованных данных по процессу химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) слоёв диоксида кремния окислением тетраэтоксисилана (ТЭОС) смесью озон-кислород в условиях атмосферного и субатмосферного давления реагентов. Благодаря уникальным эффектам «поверхностной чувствительности» и «сглаженного» роста слоёв, особый интерес представляет применение данного процесса осаждения для высоко-развитых ступенчатых рельефов интегральных микросхем (ИМС). Во второй части работы [2] изложены результаты экспериментальных исследований закономерностей роста слоёв диоксида кремния в системе ТЭОС-озон-кислород в условиях непрерывной подачи парогазовой смеси в реактор на промышленной установке Precision 5000 и подложках диаметром 200 мм. Приведены микрофотографии «сглаженного» и конформного профилей осаждённых слоёв диоксида кремния на реальных рельефах субмикронных ИМС.

В третьей части работы рассматриваются результаты экспериментальных исследований закономерностей роста слоёв диоксида из тех же реагентов при их последовательно-импульсной подаче в реактор. Такой способ подачи реагентов является необходимым условием для реализации режима роста тонких слоёв, известного как «атомно-слоевое осаждение» (АСО). В ходе осаждения слоёв в режиме АСО имеет место локализация химической реакции формирования слоев строго на поверхности подложки [3] и, таким образом, создаются условия для

улучшения конформности осаждения тонких слоёв на рельефах ИМС с «агрессивными» аспектными отношениями. Обнаруженный эффект «поверхностной чувствительности» к материалу подложки в данном процессе [1, 2] указывает на существенный вклад поверхностных реакций формирования слоёв. Однако до настоящего времени отсутствуют данные о закономерностях роста оксидных слоёв в системе ТЭОС- O_3/O_2 при импульсном режиме напуска реагентов. Исследования выполнялись на современном прецизионном автоматическом промышленном оборудовании ХОГФ с замером параметров осаждённых слоёв на аппаратуре серийного микроэлектронного производства со статистическим контролем неоднородности толщины на поверхности подложек. Такой подход является необходимым в связи со сложностью процессов осаждения и, соответственно, аппаратуры для ХОГФ, а также в связи с очень малыми скоростями формирования покрытий в режимах АСО. Задачи настоящей работы заключались в оценке основных закономерностей роста слоёв диоксида кремния на подложках без рельефа при последовательно-импульсном режиме напуска реагентов с целью определения дальнейших направлений исследований на подложках с субмикронным рельефом ИМС.

Эксперимент

Для разработки процесса в условиях последовательно-импульсной подачи реагентов использовалась кластерная установка DCVD Centura DxZ производителя Applied Materials (США) с индивидуальными камерами осаждения (схема реактора и некоторые экспериментальные подробности представ-

лены в [2]). Для сравнения импульсного и непрерывного способа подачи реагентов в одном типе оборудования использован базовый процесс осаждения с непрерывной подачей реагентов, обозначенный в [2] как Метод 2; там же приведены режимы процесса и результаты осаждения слоёв диоксида кремния на разных диэлектрических слоях. Толщины всех диэлектрических слоёв измерены на установке OPTIPROBE 7341iXP (Thermowave, США) с усреднением замеров толщины по 49 точкам на подложке 200 мм.

Методология осаждения слоёв при импульсном режиме напуска реагентов

Применительно к используемой установке осаждение слоёв при последовательно-импульсном напуске реагентов представляет определённую сложность ввиду необходимости «подгонки» импульсного процесса под высокое рабочее давление 540 мм рт. ст. Сложность состоит в том, что при повышении рабочего давления в вакуумных камерах ХОГФ возрастает «постоянная времени вакуумной камеры, τ ». Эта величина может быть рассчитана двумя способами. Например, по известным величинам объёма камеры и эффективной скорости (быстроты) вакуумной откачки камеры (определяется величинами газового потока и создаваемого им давления в камере в режиме динамического вакуума) путём деления первой величины на вторую. Другой методикой экспериментального определения величины τ является расчёт по кривым скорости экспоненциального падения давления при откачке камеры осаждения после отключения газового потока.

Величина постоянной времени применительно к импульсному процессу напуска и отключения газового потока показывает, за какое время в режиме откачки камеры вакуумным насосом после отключения потока газа концентрация газа в камере уменьшается в e -раз (e – основание натурального логарифма). Важность знания величины постоянной времени вакуумной камеры объясняется тем, что организация импульсного режима осаждения слоёв должна обеспечивать локализацию химической реакции

на поверхности подложки. Для этого необходимо надлежащее удаление из камеры остатков одного реакционного вещества перед началом напуска другого, что позволяет исключить их взаимодействие в газовой фазе. Таким образом, длительность циклов удаления остатков реагентов должна быть согласована с величиной постоянной времени вакуумной камеры.

Для использованных экспериментальных условий величина постоянной времени оценивалась по первой из указанных выше методик. При использованном уровне рабочего давления 540 мм рт. ст. величина эффективной скорости откачки в рабочей камере была оценена на уровне 0,4 дм³/с, что при объёме камеры осаждения примерно в 7,3 дм³ дало расчётную величину $\tau \sim 18$ с. Полученное значение указывает, что если бы после полного отключения потока реагентов и в фиксированном положении дроссельной заслонки установки, обеспечивающей требуемое давление, происходила вакуумная откачка камеры с имеющейся эффективной скоростью откачки, то за $\tau \sim 18$ с концентрация реагентов в камере уменьшилась бы в $\sim 2,7$ раза. Однако в нашем случае удаление реагентов после окончания импульса осуществлялось не только вакуумным насосом, но и мощным потоком инертного газа (гелия) с расходом, равным суммарному расходу реакционных газов для поддержания постоянного рабочего давления в камере осаждения. Продолжительность импульса продувки была принята равной 20 с, предполагая, что за это время поток гелия с расходом 15000 см³/мин полностью очистит камеру объёмом 7,3 дм³ от остатков предыдущего реагента.

Также необходимо принимать во внимание конструкцию реакционной камеры. Фактически реакционный объём с повышенной относительно стенок реакционной камеры температурой ограничивается пространством между нагревателем и душевой газораспределительной системой. Принимая во внимание диаметр нагревателя около 220 мм и величину зазора около 10 мм, фактический объём реакционной зоны можно оценить равным 0,4 дм³, что примерно

в 20 раз меньше полного объёма камеры. Поскольку именно реальный реакционный объём необходимо очистить от остатков реакционных газов, то за время 20 с ожидался примерно 37-кратный обмен газовой фазы в зазоре между нагревателем и душевой газораспределительной системой при расчёте на нормальные условия (комнатная температура и атмосферное давление). Такого запаса по газообмену заведомо достаточно для очистки внутренних объёмов душевой газораспределительной системы и подводящих газовых трубок и при указанных условиях экспериментов очистку газовой фазы от нежелательных остатков реагентов можно считать полной.

Для осаждения диоксида кремния в последовательно-импульсном режиме были разработаны два базовых рецепта, использующие указанные в [2] газовые расходы и прочие остальные параметры процессов для непрерывного процесса осаждения по Методу 2.

Один полный цикл последовательно-импульсного процесса ХОГФ при суммарном газовом потоке 15000 см³/мин состоял из четырёх импульсов:

1) напуск первого реагента (смеси озона с кислородом) на заданное время t_{ox} с дополнительным компенсирующим расходом гелия 6000 см³/мин для поддержания суммарного расхода газов 15000 см³/мин;

2) продувка гелием в течение 20 с при расходе 15000 см³/мин;

3) напуск второго реагента (ТЭОС) на заданное время $t_{ТЭОС}$ совместно с дополнительным компенсирующим расходом гелия 14000 см³/мин для поддержания суммарного расхода газов 15000 см³/мин;

4) продувка гелием в течение 20 с при расходе 15000 см³/мин.

Таким образом, поддерживая постоянным суммарный расход газа, рабочее давление в камере сохранялось по ходу процесса на примерно постоянной величине для исключения автоматического реагирования дроссельной заслонки установки при изменении величины расхода газа, вызывающего изменение давления. Это даёт возможность также непосредственно сравни-

вать результаты импульсного и непрерывного процессов осаждения. Использованные расходы газа были такими же, как в случае непрерывного процесса по Методу 2 [2], однако при их импульсной подаче расход «продувочного» гелия был равен сумме всех расходов газа, то есть 15000 см³/мин. Длительности t_{ox} и $t_{ТЭОС}$ были выбраны равными по 10 с в первом рецепте импульсного осаждения (ИР1), и по 5 с во втором рецепте импульсного осаждения (ИР2). Общая базовая длительность процессов осаждения составляла 23 цикла, но в ходе отдельных экспериментов варьировалась от 10 до 46 циклов. Учитывалось, что в силу ограничений оборудования минимальная длительность цикла напуска не может быть менее 3-4 с, так как для регуляторов расхода газа необходимо время для стабилизации газовых потоков реагентов. Итоговые базовые параметры рецептов ИР1 и ИР2 сведены в табл. 1. По ходу проведения экспериментов некоторые параметры процессов изменялись: процессы проводились при изменении температуры, рабочего давления, концентрации окислителя (озона и кислорода), величины зазора между нагревателем и газораспределительной системой и т.д.

Для экспериментов использовали полированные подложки кремния диаметром 200 мм ориентации <100> р-типа с сопротивлением 1-50 Ом*см. Поскольку осаждение в режиме АСО происходит очень медленно (типичными значениями являются величины в десятые и сотые доли (нм/цикл), то важным для экспериментов становится учёт толщины естественного оксида на поверхности подложек кремния. Оценки скорости наращивания слоёв на подложках кремния проводились по разности толщины слоя после процесса осаждения и толщины естественного оксида на кремнии. Исходные кремниевые подложки имели на поверхности слой естественного оксида толщиной около 0,9 нм. При использовании дополнительной стандартной химической обработки подложек в растворе HF:H₂O = 1:100 с последующей стандартной обработкой «RCA clean» толщина естественного оксида кремния составляла

Таблица 1

Некоторые параметры базовых рецептов ИР1 и ИР2

Параметр	Параметры импульсных процессов получения слоёв диоксида кремния	
	ИР1	ИР2
Обозначение		
Температура подложки (°C)*	498	498
Давление рабочее (мм рт. ст.)*	540	540
Расход ТЭОС (мг/мин)	1000	1000
Расход O ₂ /O ₃ (см ³ /мин)	5000	5000
Концентрация озона (масс. %)*	16	16
Расход кислорода (см ³ /мин)	4000	4000
Расход носителя гелия (см ³ /мин)	6000-15000	6000-15000
Суммарный расход газов* (см ³ /мин)	15000	15000
Зазор (мм)*	8,9	8,9
Длительность импульсов подачи окислителя и ТЭОС (с)	10	5
Число циклов*	23	23

* Отмечены изменяемые параметры базовых рецептов

около 0,5 нм. Аналогично исследованиям [2], в данной работе использовались различные диэлектрические слои, получаемые на исходных подложках (табл. 2).

Эксперименты проводились следующим образом. В камеру осаждения загружалась подложка с известным материалом поверхности (монокристаллический кремний с естественным оксидом или тонкослойными материалами, описанными в табл. 2), выполнялся импульсный процесс осаждения согласно разработанных рецептов, подложка выгружалась из камеры осаждения, проводился замер толщины и показателя преломления на подложке. Непосредственно после процесса осаждения каждой подложки согласно исходной ре-

комендованной технологии производителя оборудования следовал цикл очистки реакционной камеры путём её травления в потоке, содержащем атомы фтора, с последующим заращиванием стенок камеры слоем диоксида кремния («seasoning») для удаления адсорбированного на внутренних поверхностях камеры фтора. Такой приём даёт возможность обеспечивать одинаковые стартовые условия для осаждения всех экспериментальных подложек.

Методика обработки экспериментальных результатов

Основная проблема обработки результатов экспериментов состояла в оценке и трактовке получаемых величин скоро-

Таблица 2

Некоторые параметры использованных диэлектрических слоёв

Материал	Обозначение	Режим получения слоя на кремнии	Толщина, нм
SiO ₂	ТДК	Термическое пирогенное окисление	28
SiO ₂	БТДК	Быстрое термическое окисление	10

Таблица 3

Влияние длительности импульсов реагентов при осаждении на кремний

№ образца	Окислитель	t_{ox} (с)	t_{TEOS} (с)	W (нм/цикл)	W_{ox} (нм/с)	W_{TEOS} (нм/с)
1	O_3/O_2	5	5	0,057	0,0113	0,0113
2-3	O_3/O_2	5	10	0,058	0,0116	0,0058
2-2	O_3/O_2	10	5	0,061	0,0060	0,0121
2	O_3/O_2	10	10	0,077	0,0076	0,0076

стей осаждения (W). При ХОГФ в условиях непрерывной подачи реагентов величина скорости осаждения рассчитывается путём деления измеренной толщины слоёв на длительность процесса осаждения. В импульсных экспериментах после измерения толщины покрытий скорость осаждения можно рассчитывать несколькими способами, принимая во внимание либо:

- число циклов осаждения в процессе (в нашем случае 10, 23 или 46 циклов) без учёта длительности импульсов. В этом случае размерность скорости осаждения – $[W]$ нм/цикл;

- общую длительность подачи реагента, рассчитываемую как произведение длительности импульса одного из реагентов в процессе, умноженную на длительность циклов. В этом случае размерность скорости осаждения – $[W_{ox}]$ или $[W_{TEOS}]$ нм/с.

В первом случае, общепринятом для коротких импульсных процессов АСО, предполагается, что за один импульс подачи реагента на поверхности подложки должно создаваться достаточное количество адсорбированного реагента и тогда при увеличении длительности импульса рост слоя должен оставаться неизменным. Во втором случае предполагается, что процесс адсорбции идёт медленно и один из реагентов лимитирует процесс осаждения в целом. Тогда рассчитанные величины скоростей осаждения в пересчёте на длительность подачи одного из реагентов должны существенно различаться.

В ходе проведённых экспериментов мы попытались провести сравнение получаемых величин скоростей наращивания при различных длительностях импульсов ТЭОС и озона. В табл. 3 представлены результаты оценок для стандартного импульсного процесса по рецептам ИР1 (циклы по 10 с) и ИР2 (циклы по 5 с) длительностью 23 цикла выполняемого на кремнии

без дополнительной обработки (толщина естественного оксида около 0,9 нм). Эти же процессы выполнялись по удлинённым вдвое длительностям циклов одного из реагентов («несимметричным циклам»).

Из приведённых в табл. 3 данных можно видеть, что оценки скоростей роста по приведённым алгоритмам дают противоположные данные. В расчёте на цикл осаждения скорость осаждения по первым трём экспериментальным подложкам в табл. 3 примерно одинакова, в то время как при расчёте на суммарные длительности подачи реагентов величины скоростей существенно и необъяснимо отличаются. В дальнейшем для характеристики процессов роста использованы величины скорости осаждения в расчёте на один цикл (то есть размерность скорости осаждения принята в нм/цикл) без учёта длительности цикла. В этом случае скорость осаждения возрастает с увеличением длительности цикла, как можно видеть из сравнения образцов № 1 и № 2 в табл. 3.

Экспериментальные результаты

Анализ основных зависимостей

В литературе температурные зависимости скорости осаждения в системе ТЭОС- O_3/O_2 отражались редко. Данные из найденных литературных источников, полученные в режиме непрерывной подачи ТЭОС и O_3/O_2 , свидетельствуют о наличии максимума скорости осаждения при ~ 300 °С [3] и ~ 380 – 400 °С [4-6]. Такая зависимость, в частности, приведена по данным работы [4] (рис. 5а) в работе [1]. На рис. 1а показана полученная нами экспериментально спадающая температурная зависимость по рецепту ИР1 (23 цикла) в области исследованных температур 488-508 °С, которая укладыва-

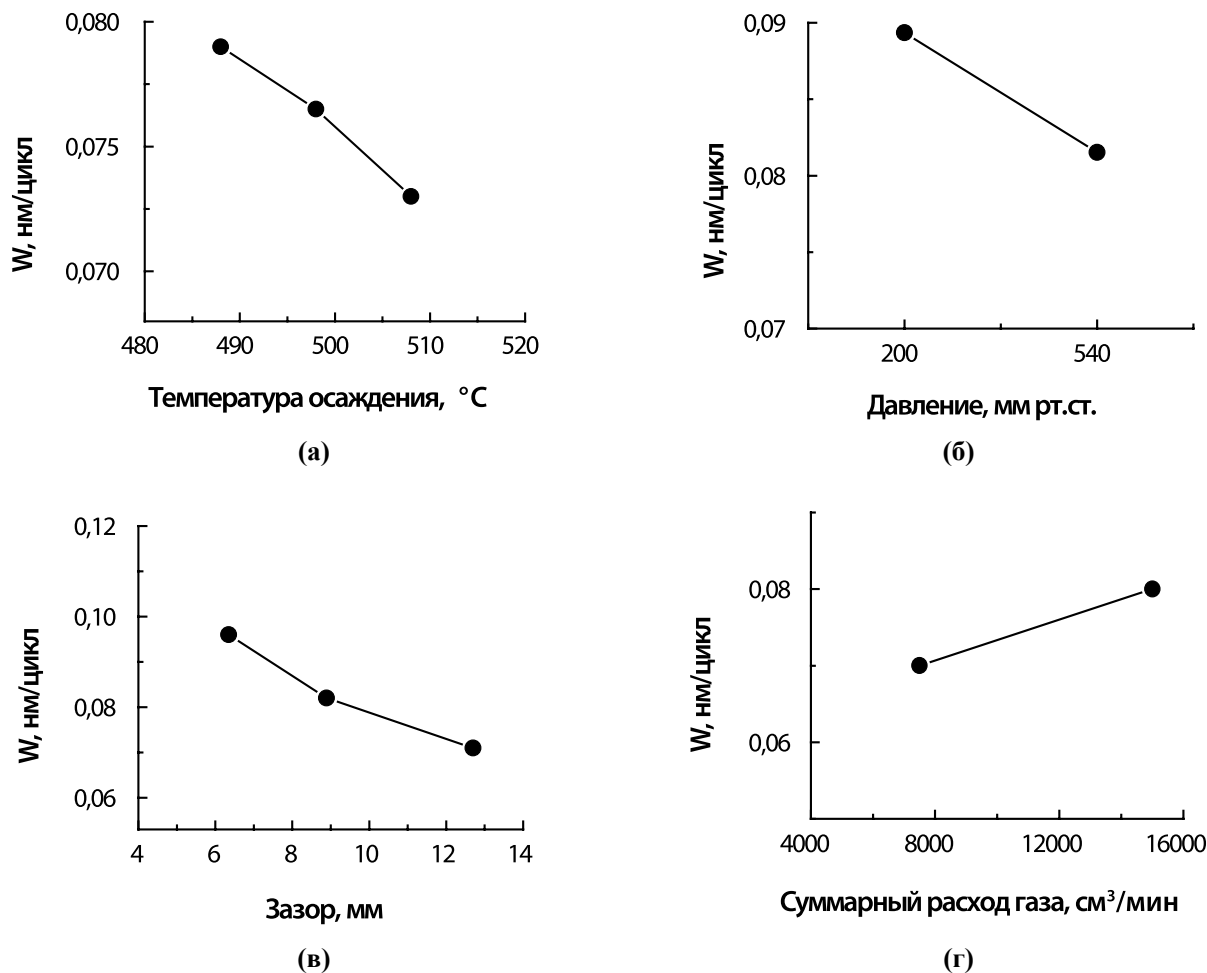


Рис. 1

Основные экспериментальные зависимости скорости осаждения на поверхности кремния для импульсного рецепта ИР1 при изменении одного из параметров процесса при сохранении остальных постоянными: от температуры (а); от рабочего давления (б); от зазора (в); от величины суммарного газового расхода (г)

ется тренд в спадающих участках температурных кривых, приведённых в [4-6].

На рис. 1б приведена зависимость скорости осаждения от рабочего давления, в целом совпадающая с трендами, найденными для условий непрерывной подачи реагентов и приведёнными на рис. 2 в работе [2], а также приведёнными в [7].

Данные на рис. 1в и рис. 1г фактически свидетельствуют о том, что скорость осаждения несколько зависит от величины потока газа, достигающего поверхность подложки. На это же указывает и итоговый рис. 2, на котором суммированы данные рис. 1(б,в,г), пересчитанные в параметр «время пролёта, t » в зазоре между подложкой и душевой газораспределительной системой,

$t = \text{зазор} / \text{скорость пролёта газа}$, с. Для расчёта скорости движения (пролёта) газа в зазоре использовали выражения, приведённые в [8], и её величину для использованных экспериментальных условий оценили равной $\sim 3,3$ см/с. Пересчёт в параметр «время пролёта» даёт возможность проводить сравнительные эксперименты при изменении других параметров процесса и оценивать их влияние. Эксперимент с расходами газа, уменьшенными относительно приведённых выше стандартных условий процесса (то есть скорость пролёта в зазоре в этом случае в два раза меньше, примерно 1,67 см/с), при пересчёте во время пролёта дало открытую круглую точку на рис. 2. Эксперимент с уменьшенным

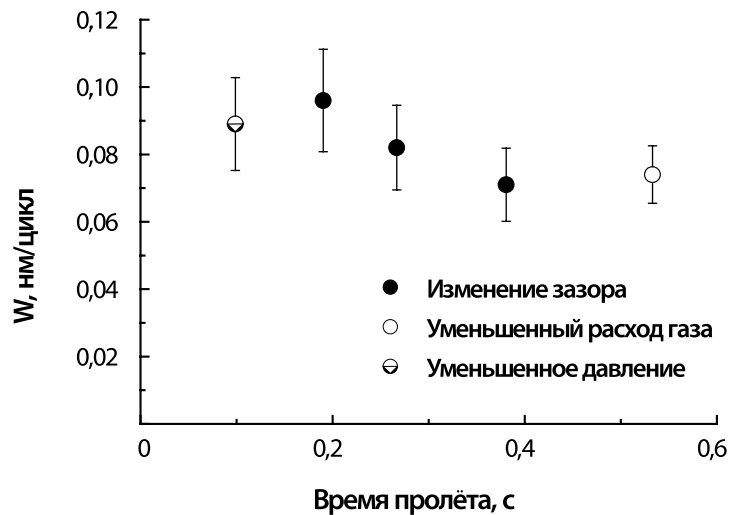


Рис. 2

Суммарная зависимость скорости осаждения от времени пролёта газовой смеси в зазоре между подложкодержателем и душевой газораспределительной системой, рассчитанная по данным рис. 1(б, в, г) для разных переменных процесса ХОГФ

относительно приведённых выше стандартных условий процесса давлением до 200 мм рт. ст (соответствующая скорость пролёта в зазоре 9,01 см/с), дал точку на рис. 2. В сумме полученные данные показывают, что все изменяемые параметры импульсного процесса, по-видимому, оказывают разное влияние на закономерности роста слоёв диоксида кремния.

График на рис. 3 показывает зависимость скорости осаждения от количества циклов

осаждения в интервале от 10 циклов до 46 циклов. Можно видеть, что имеет место практически стабильная скорость осаждения на подслое термического диоксида кремния, в то время как на подложке кремния имеет место явная зависимость скорости осаждения от количества циклов. Последнюю можно объяснить тем фактом, что по мере увеличения количества циклов увеличивается толщина формируемого слоя диоксида кремния, то есть, фактически, меняется материал поверхности.

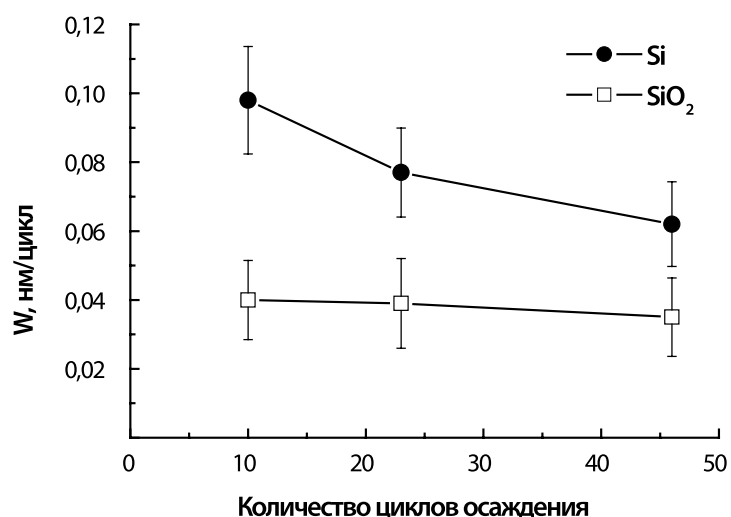


Рис. 3

Зависимости скоростей осаждения от длительности цикла по рецепту ИР1 для поверхности подложки кремния и поверхности быстрого термического диоксида кремния (БТДК)

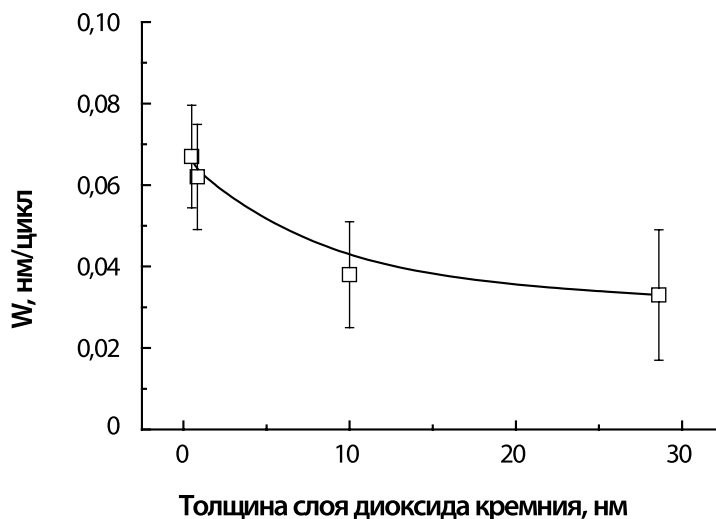


Рис. 4

Зависимость скорости осаждения от толщины слоя диоксида кремния (естественного и термически выращенного на поверхности кремния, БТДК и ТДК). Рецепт ИР1, длительность процессов 46 циклов

На это же указывают данные рис. 4, на котором показана зависимость скорости осаждения от толщины подслоя естественного или сформированного быстрым термическим окислением слоя диоксида кремния. Возможно также, что происходит некоторое уплотнение слоя в ходе длительного процесса осаждения.

Акцентируем внимание на примерно двукратном различии скоростей осаждения на кремнии и диоксиде кремния, что наглядно указывает на наличие эффекта «поверхностной чувствительности» при последовательно-импульсном режиме осаждения.

Зависимость скорости осаждения от наличия и типа окислителя в процессе роста

Одним из ключевых и наиболее сложных вопросов при осаждении диоксида кремния из ТЭОС и O_3/O_2 является вопрос о влиянии концентрации окислителя (озона). Экспериментально было проверено влияние окислителей на процесс осаждения, выполняемый по рецепту ИР2 на подложках кремния. Эксперименты также проводились в отсутствие окислителей (режим термического пиролиза ТЭОС), в присутствии только кислорода, а также в присутствии озона с различной концентра-

цией. При проведении процесса осаждения по Методу 2 [2] при 498 °С, давлении 540 мм рт. ст. при непрерывном режиме напуска ТЭОС в течение 185 с было установлено, что в отсутствие окислителей вообще происходит образование диоксида кремния со скоростью примерно 0,00126 нм/с. При импульсной подаче ТЭОС в течение 23 циклов с длительностью импульса 5 с и 10 с в отсутствие окислителя скорости осаждения в расчёте на время непрерывной подачи ТЭОС составляли 0,0059 и 0,0067 нм/цикл, соответственно, а при расчёте на суммарное время подачи ТЭОС – 0,0012 и 0,00067 нм/с, соответственно. Таким образом, в указанных экспериментальных режимах имеет место чрезвычайно медленное образование SiO_2 путём пиролиза ТЭОС. В целом этот результат не представляется неожиданным, поскольку данные на рис. 5а в работе [1], взятые из работы [4], указывают на возможность осаждения путём пиролиза ТЭОС при температурах около 500 °С.

Введение импульса кислорода с длительностью 5 с приводило к заметному увеличению скорости осаждения слоя диоксида кремния до 0,010 нм/цикл, в то время как добавление озона с концентрациями 9,76 масс. % и 16 масс. % приводило к

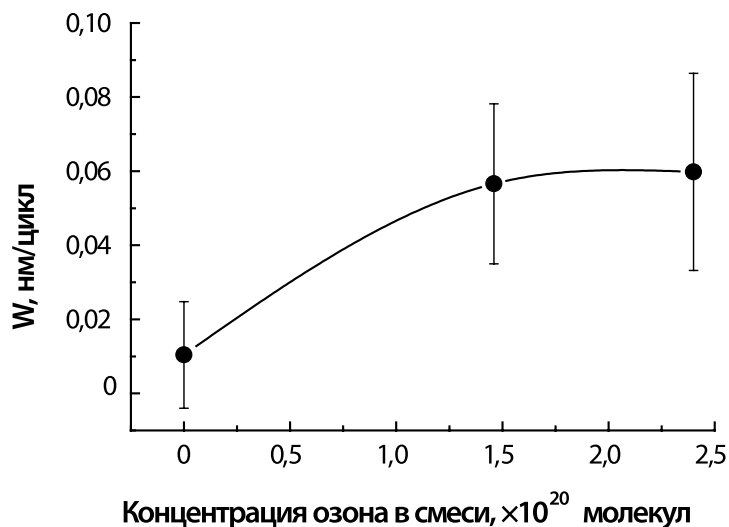


Рис. 5

Зависимость скорости осаждения на поверхности кремния от концентрации озона в смеси окислителей при осаждении на поверхность кремния по рецепту ИР2

резкому росту скорости осаждения до величин порядка 0,06 нм/цикл, как показано на рис. 5. Можно видеть, что тренд в целом соответствует тренду, установленному ранее для непрерывного режима подачи реагентов – скорость осаждения при увеличении концентрации озона возрастает.

Обсуждение экспериментальных результатов

В исследованном диапазоне экспериментальных условий скорости осаждения слоёв диоксида кремния в импульсных режимах составляют доли (0,03-0,1) нанометров за цикл, что по порядку величин соответствует скоростям осаждения, получаемым в режиме атомно-слоевого осаждения [9]. Эти скорости существенно меньше, чем таковые для непрерывных режимов осаждения слоёв диоксида кремния (результаты в [2] получены на том же оборудовании), что определённо подтверждает поверхностный характер роста слоёв, тем более, что образование каких-либо промежуточных продуктов реакции в газовой фазе было исключено организацией эксперимента. Вместе с тем остаётся неясной и, в дальнейшем, определённо требующей понимания, причина довольно существенной неоднородности толщины слоёв в пределах подложки 200 мм, что в том числе демонстрируют

полученные экспериментальные данные на рис. 2–рис. 5. При лимитировании процесса ХОГФ поверхностными стадиями (реакциями) неоднородность толщины в пределах подложки обычно очень низка.

При этом основные тренды зависимостей скоростей осаждения от исследованных параметров импульсного процесса ХОГФ оказались близкими к процессам осаждения в условиях непрерывной подачи реагентов в реакционные камеры. Это касается как эффекта «поверхностной чувствительности», так и основных зависимостей от температуры, давления и концентрации озона в реакторе. Остаются неясными результаты экспериментов с длительностью циклов осаждения, правильная трактовка которых, по-видимому, требует проведения дальнейших исследований.

Полученные результаты дают основания предположить, что дальнейшие исследования необходимо проводить в следующих направлениях:

1. Оптимизация цикла осаждения

Необходимо обеспечить поступление достаточного количества молекул ТЭОС и озона к подложке за цикл осаждения, чтобы обеспечить покрытие подложки адсорбированными реагентами. При постановке эксперимента оценки были следующими.

Площадь подложки диаметром 200 мм составляет 314 см^2 или $3,14 \times 10^{16} \text{ нм}^2$. При этом предполагается, что относительно холодные стенки камеры в процессе роста слоёв участия не принимают. Кроме того, не учитывается площадь душевой газораспределительной системы, температура которой также ниже температуры подложки (по оценкам – около $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Порядок потенциально возможного количества адсорбированных молекул озона на поверхности подложки 200 мм оценён в $\sim 2,6 \times 10^{18}$ молекул (оценка на основании справочных величин радиуса атома кислорода, длины связи, угла в молекуле даёт примерную площадь треугольной молекулы $\sim 0,012 \text{ нм}^2$). Оценки поступающих в ходе цикла реагентов в условиях использованных рецептов импульсных процессов дали нам следующие величины:

– ТЭОС с расходом 1000 мг/мин при перерасчёте с учётом молекулярной массы 208 даёт величину расхода $16,6 \text{ мг/с}$ или $4,8 \times 10^{19}$ молекул/с;

– отдельно подаваемый в камеру кислород с расходом $4000 \text{ см}^3/\text{мин}$ для нормальных условий даёт величину $1,8 \times 10^{21}$ молекул/с. Кислород с расходом $5000 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($\sim 0,12 \text{ г/с}$), содержащий 16 масс.% озона ($\sim 0,019 \text{ г/с}$), для нормальных условий даёт величину расхода для озона – $2,4 \times 10^{20}$ молекул/с, а для кислорода – $2,2 \times 10^{21}$ молекул/с. Суммарный расход кислорода, складывающийся из двух источников, можно оценить как $4,0 \times 10^{21}$ молекул/с.

Рассматривая возможности для адсорбционных процессов на поверхности подложки диаметром 200 мм, можно заключить, что за выбранную минимальную длительность импульса 5 с в реакционную камеру (а точнее – в реальный реакционный объём, охарактеризованный выше) подаётся кислорода на 3 порядка больше, озона на 2,5 порядка больше, а ТЭОС примерно на 2 порядка больше, чем дали оценки потенциально возможного заполнения поверхности. Таким образом, проведённые оценки показывают, что при условии полного достижения поверхности подложки молекулами ТЭОС, кислорода и озона, за один импульс создаётся на-

много большая, чем теоретически необходимая, концентрация реагентов, то есть недостаток реагента для адсорбции на поверхности подложки можно не рассматривать. Однако в данном случае стенки реактора, в силу их значительно меньше температуры, исключались из анализа. Если допустить, что это предположение ошибочно, то с учётом примерной внутренней поверхности реактора $2 \times 10^3 \text{ см}^2$ можно ожидать недостатка реагентов примерно на 1 порядок. Кроме того, если принять во внимание данные расчётов в работе [10], свидетельствующих о сильном, на порядки, снижении концентрации озона в зазоре между душевой газораспределительной системой и нагревателем, то правильность принятых предположений, безусловно, в дальнейшем необходимо уточнять. Вместе с тем отметим, что при принятых параметрах процессов осаждения зависимость от концентрации озона, (рис. 5) фактически свидетельствует о насыщении скорости осаждения по озону.

Приведённые оценки свидетельствуют о необходимости оптимизации цикла осаждения. Сюда же можно отнести и вопросы оптимизации длительности импульсов реагентов, поскольку использованное оборудование не является оборудованием, специально предназначенным для выполнения импульсных процессов осаждения, в которых, в частности, регуляторы расходов газов, как правило, не применяются.

Решение поставленных задач даст возможность подтвердить или опровергнуть возможность реализации процесса осаждения в системе ТЭОС- O_3/O_2 при низких температурах в режиме атомно-слоевого осаждения.

2. Оптимизация давления в реакторе

Использованное давление представляется достаточно большим и, на наш взгляд, неоптимальным, как с точки зрения собственно осаждения, так и с точки зрения организации цикла для импульсного режима ХОГФ. Действительно, из общих соображений, снижение рабочего давления в процессах ХОГФ является предпочтительным, поскольку повышается длина

свободного пробега молекул. Кроме того, при сниженном давлении (то есть при существенно большей скорости откачки и, соответственно, существенно меньшей постоянной времени камеры) можно существенно улучшить и ускорить возможности газообмена в реакторе для более быстрого удаления «лишних остатков» реагентов из газовой фазы в ходе продувки между импульсами. В пользу этого свидетельствуют данные, полученные в работе [2], а также приведённые в работе [7], которые указывают на то, что рабочее давление в данном процессе при осаждении в условиях непрерывной подачи реагентов может быть снижено до 100-200 мм рт. ст. без какого либо влияния на величину скорости осаждения.

3. Оптимизация роста слоёв на ступенчатых рельефах ИМС

После проведения работ по исследованию и оптимизации импульсного процесса осаждения необходимо провести оценки роста слоёв на реальных рельефах ИМС и, прежде всего, оценить конформность осаждения в импульсных режимах. Осаждение в конформном режиме с малыми скоростями наращивания должны позволить проводить конформное осаждение на более развитых рельефах ИМС, например, за счёт применения импульсных режимов осаждения. Например, можно было бы улучшить конформность осаждения на последних этапах процессов перед смыканием растущих поверхностей слоя в зазоре ИМС (см. пояснения на рис. 2 в работе [1]). Кроме того, подтверждённый для импульсного режима осаждения эффект «поверхностной чувствительности» свидетельствует о возможности его использования для решения технологических задач на структурах ИМС с развитым рельефом. С учётом крайне малых скоростей наращивания такие исследования потребуют привлечения мощной современной электронной микроскопии.

4. Исследование механизма реакции осаждения

Как было отмечено, процесс осаждения в системе ТЭОС- O_3/O_2 известен и ис-

пользуется в промышленности достаточно давно. Однако механизм реакции, а также причины наблюдаемых уникальных особенностей этого процесса, до сих пор не ясны. Предложенный последовательно-импульсный режим подачи реагентов, при котором полностью исключается взаимодействие реагентов в газовой фазе, может служить хорошей основой для проведения углубленных исследований механизма формирования слоёв диоксида кремния на поверхности подложки. Такие исследования возможны с использованием масс-спектрометрического анализа газовой фазы реакторов непосредственно в ходе ХОГФ.

Заключение

С использованием промышленного оборудования в широком диапазоне экспериментальных условий ХОГФ проведены многофакторные исследования закономерностей роста слоёв диоксида кремния при низкой температуре окислением ТЭОС смесью озона и кислорода в условиях субатмосферного давления и последовательно-импульсной подачи реагентов в реактор. Исследуемыми параметрами процессов осаждения были температура, рабочее давление, величины потоков газа и зазора между подложкой и душевой газораспределительной системой, концентрация окислителя и т.д. Определены типичные скорости осаждения на подложках диаметром 200 мм с диэлектрическими слоями различной природы; количественно охарактеризован эффект «поверхностной чувствительности» исследованного процесса ХОГФ. Основные закономерности скоростей осаждения от исследованных параметров импульсного процесса ХОГФ оказались близкими к таковым в процессах осаждения в условиях непрерывной подачи реагентов в реакционные камеры. На базе проведённых исследований сформулированы направления дальнейших исследований процесса осаждения в условиях последовательно-импульсной подачи реагентов для исследования возможности реализации процесса осаждения в системе ТЭОС- O_3/O_2 при низких температурах в режиме атомно-слоевого осаждения.

Литература

1. Васильев В. Ю. Низкотемпературное осаждение из газовой фазы при субатмосферном давлении слоев диоксида кремния окислением тетраэтоксисилана смесью озон-кислород для применения в субмикронных интегральных микросхемах. Часть 1. Обзор состояния, направлений и задач исследования // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 2013. – Вып. 1 (230). – С. 76-87.
2. Васильев В. Ю. Низкотемпературное осаждение из газовой фазы при субатмосферном давлении слоёв диоксида кремния окислением тетраэтоксисилана смесью озон-кислород для применения в субмикронных интегральных микросхемах. Часть 2. Исследование роста слоёв в условиях непрерывного напуска реагентов // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 2014. – Вып. 1 (232). – С. 52-62.
3. 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, № 2, pp. 550-554.
4. Калныня Р. П., Фелтынъ И. А., Фрейберга Л. А., Эглитис И. Э. Влияние газа-носителя на процесс образования и свойства пиролитических пленок SiO₂ // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1969. – Т. 5, № 9. – С. 1540-1546.
5. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Low Temperature, Atmospheric Pressure CVD Using Hexamethyldisiloxane and Ozone // J. Electrochem. Soc., 1992, vol. 139, № 8, pp. 2282-2287.
6. 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, № 2, pp. 772-774.
7. 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, pp. 3208-3213.
8. 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.
9. Ritala M., Leskelä M. Atomic Layer Deposition // In Handbook of Thin Film Material, H.S. Nalwa, Ed., 2002, Academic Press, New York, vol. 1, pp. 103-125.
10. 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, № 6, pp. 1682-1686.

References

1. Vasilyev V. Yu. The low-temperature gas-phase deposition at subatmospheric pressure of silicon dioxide layers by means of tetraetoksisilan oxidation by ozone-oxygen mixture for application in submicron integrated circuits. Part 1. Review of situation, directions and tasks of investigation. *Elektronnaya tekhnika. Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory* [Electronic engineering. Ser. 2. Semiconductor devices], 2013, № 1 (230), pp. 76-87.
2. Vasilyev V. Yu. The low-temperature gas-phase deposition at sub-atmospheric pressure of silicon dioxide layers by means of tetraetoksisilan oxidation by ozone-oxygen mixture for application in submicron integrated circuits. Part 2. Investigation of layer growth in condition of continuous lapping reagents. *Elektronnaya tekhnika. Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory* [Electronic engineering. Ser. 2. Semiconductor devices], 2014, № 1 (232), pp. 52-62.
3. 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, № 2, pp. 550-554.
4. Kalnynya L. P., Feltyn I. A., Freyberg L. A., Eglitis I. E. The influence of carrier-gas on growth and characteristics of SiO₂ pyrolytic films. *Izv. AN SSSR, Neorganicheskie materialy* [Proceedings of USSR Academy of Sciences, Non-organic materials], 1969, vol. 5, № 9, pp. 1540-1546.
5. Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K. Low Temperature, Atmospheric Pressure CVD Using Hexamethyldisiloxane and Ozone [Низкотемпературное химическое осаждение из газовой фазы при атмосферном давлении с использованием Гексаметилдисилоксана и озона] // J. Electrochem. Soc., 1992, vol. 139, № 8, pp. 2282-2287.
6. 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, № 2, pp. 772-774.
7. 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, pp. 3208-3213.
8. Vasilyev V. Yu. Chemical Vapour Deposited Thin Films for microchips with technological standards 0.35 – 0.18 μm . Part 2. Equipment and technology of thin film deposition. *Elektronnaya tekhnika. Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory* [Electronic engineering. Ser. 2. Semiconductor devices], 2011, № 1 (266), pp. 51-66.
 9. Ritala M., Leskelä M. Atomic Layer Deposition // In Handbook of Thin Film Material, H.S. Nalwa, Ed., 2002, Academic Press, New York, vol. 1, pp. 103-125.
 10. 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, № 6, pp. 1682-1686.