

Теоретические аспекты химического осаждения из газовой фазы

Осаждение из газовой фазы можно определить как конденсацию газообразных (парообразных) элементов или соединений с образованием твердых осадков. В отличие от физического осаждения из газовой фазы (PVD) при химическом осаждении из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) ее состав и состав пленки могут существенно различаться, так как пленка образуется в результате химических реакций, протекающих в газовой фазе у поверхности подложки, на поверхности подложки или в поверхностном слое подложки.

Процессы химического осаждения из газовой фазы относятся к процессам молекулярного формирования, т.е. твердые осадки в виде порошков или пленок получают путем контролируемого осаждения вещества в виде отдельных атомов и молекул.

При химическом осаждении из газовой фазы осадок образуется в виде порошка, если химическая реакция его образования протекает только в газовой фазе, и в виде пленочного покрытия, если реакция происходит как в газовой фазе, так и на поверхности подложки.

Таким образом, слои материалов образуются при химическом осаждении из газовой фазы в результате сложных многомаршрутных и многостадийных химических реакций на границе раздела газ (пар, газоразрядная плазма) - твердое тело (подложка, пластина с покрываемым функциональным слоем), протекание которых определяется как процессами в газовой фазе, так и превращениями на поверхности в процессе роста слоя.

Например, результирующая гетерогенная реакция химического осаждения из газовой фазы слоя нитрида кремния из силана и аммиака



включает в себя последовательность реакций чисто газофазных



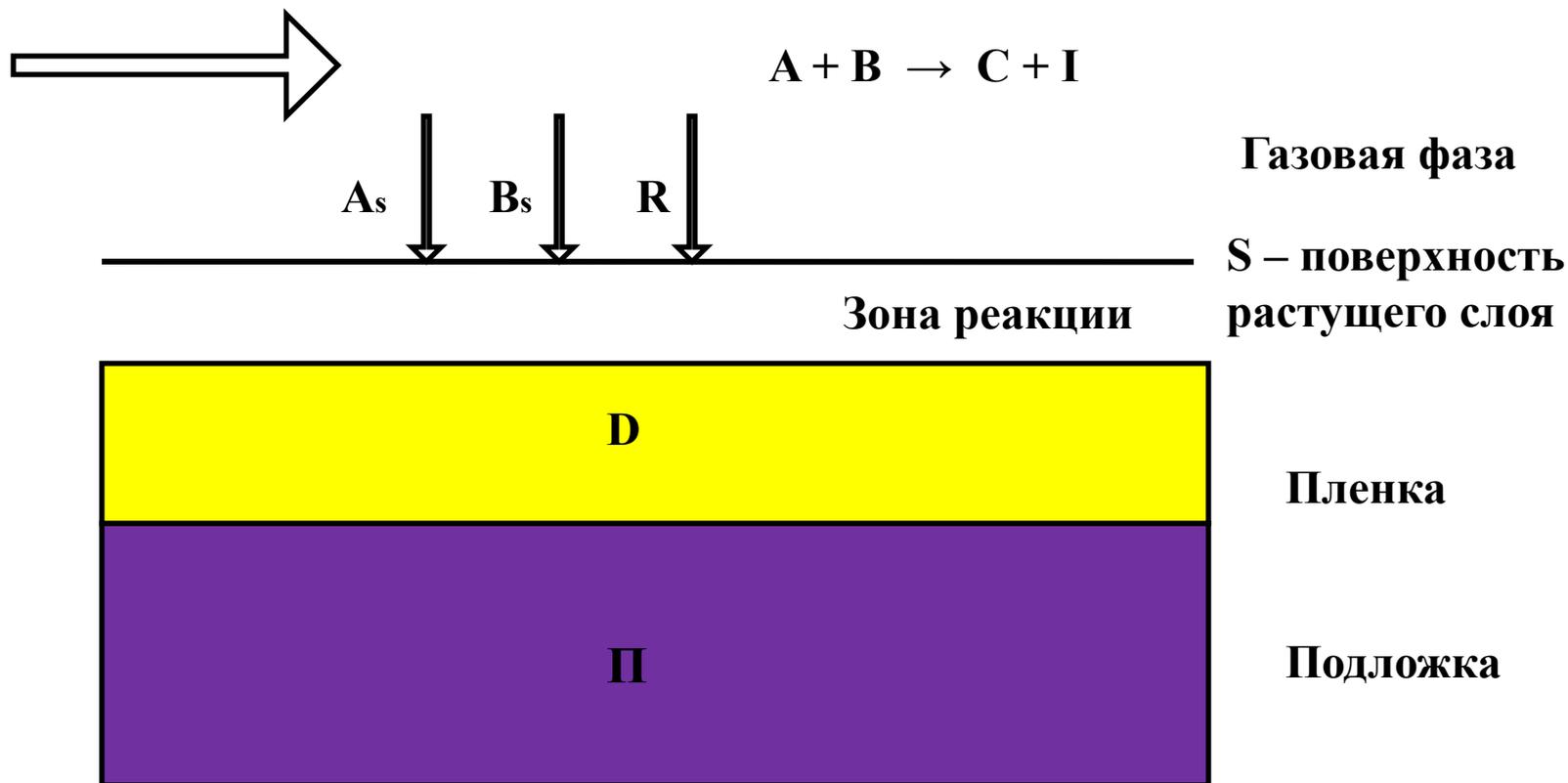
и реакций на поверхности



где индекс (адс) обозначает частицы в адсорбированном состоянии.

Необходимым условием осуществления химического осаждения из газовой фазы требуемого соединения (материала) на поверхность подложки (микроэлектроникой структуры) является образование в результате химической реакции этого соединения в стабильной при температуре и давлении процесса форме. В механизме химического осаждения из газовой фазы можно выделить следующие основные стадии:

- доставка исходных реагентов в зону осаждения (в газовую фазу у поверхности подложки);
- превращение исходных реагентов в промежуточные продукты в зоне осаждения;
- доставка исходных реагентов и промежуточных продуктов к поверхности нагретой подложки;
- адсорбция реагентов и промежуточных продуктов на поверхности подложки;
- реакция с участием реагентов и промежуточных продуктов на поверхности с образованием слоя материала и побочных конечных продуктов в виде газов;
- десорбция газообразных конечных продуктов и непрореагировавших реагентов с поверхности;
- отвод продуктов реакций из зоны осаждения.



Обобщенная кинетическая схема образования слоя материала D при его химическом осаждении из газовой фазы на поверхность подложки П в результате реакции $A + B \rightarrow C + D$, где A и B - исходные реагенты; A_s и B_s - реагенты в состоянии адсорбции; I и R - промежуточный продукт в газовой фазе и адсорбционном слое, соответственно, C - побочный продукт (обычно, газ), D - конечный продукт (слой материала)

Процессы химического осаждения из газовой фазы классифицируются по виду активации химической реакции на:

- процессы химического осаждения из газовой фазы с термической активацией (thermal CVD processes);**
- термические процессы химического осаждения из газовой фазы с дополнительной плазменной активацией (plasma enhanced CVD – PE CVD);**
- термические процессы химического осаждения из газовой фазы с дополнительной активацией озоном (ozone CVD processes);**
- по давлению газовой фазы они классифицируются на:**
- процессы химического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении (atmospheric pressure CVD – AP CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы при субатмосферном (50-700 Торр) давлении (sub - atmospheric CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы при пониженном (1-20 Торр) давлении (low pressure CVD – LP CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы из силана (silane CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы из металлоорганических соединений (metal organic CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы из тетраэтоксисилана (tetraethoxysilane (TEOS CVD);**

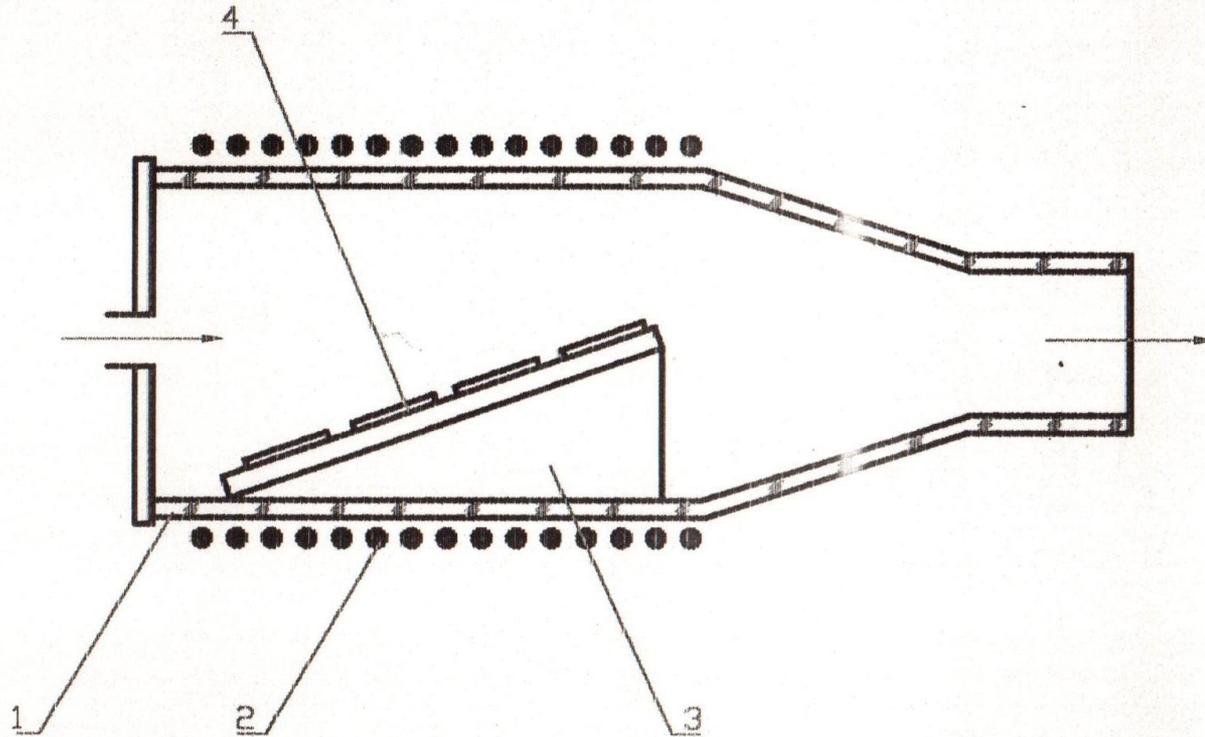
по виду осаждаемого материала на:

- процессы химического осаждения из газовой фазы металлов (metal CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы полупроводников (semiconductor CVD);**
- процессы химического осаждения из газовой фазы диэлектриков (dielectric CVD).**

Разработанная в последние годы и реализуемая одновременно в одной камере комбинация процессов химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении и ионного распыления в плазме аргона получила название химического осаждения из газовой фазы в плазме высокой плотности (high density plasma CVD).

D500 Химическое осаждение

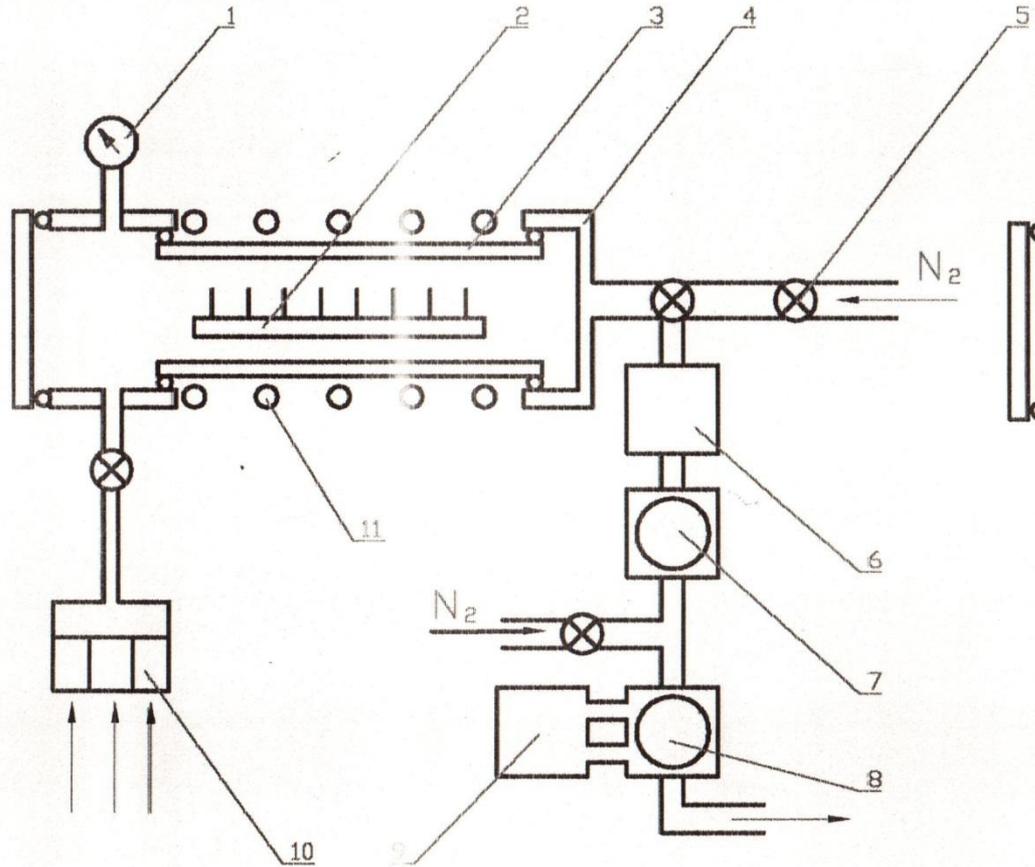
Из газовой фазы при высоком давлении (AP CVD): 1 – реакционная камера, 2 – нагреватель, 3 – подложкодержатель, 4 – подложки



D500

D501 Химическое осаждение

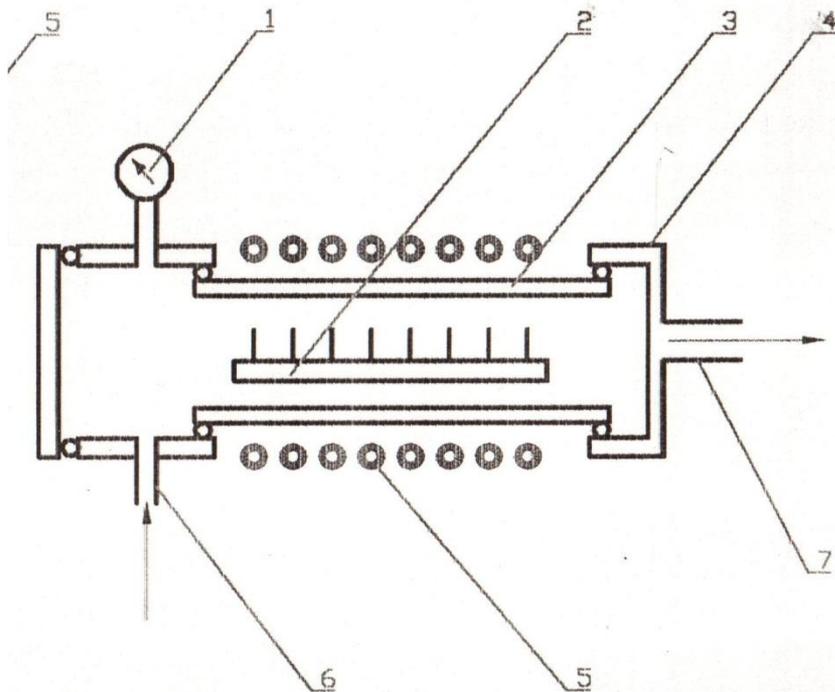
Из газовой фазы при низком давлении (LP CVD): 1 – датчик давления, 2 – лодочка с пластинами, 3 – кварцевый реактор, 4 – водоохлаждаемая заглушка, 5 – клапан напуска азота, 6 – фильтр, 7 – диффузионный насос, 8 – форвакуумный насос, 9 – картер, 10 – очиститель, 11 – резистивный нагреватель



D501

D502 Химическое осаждение

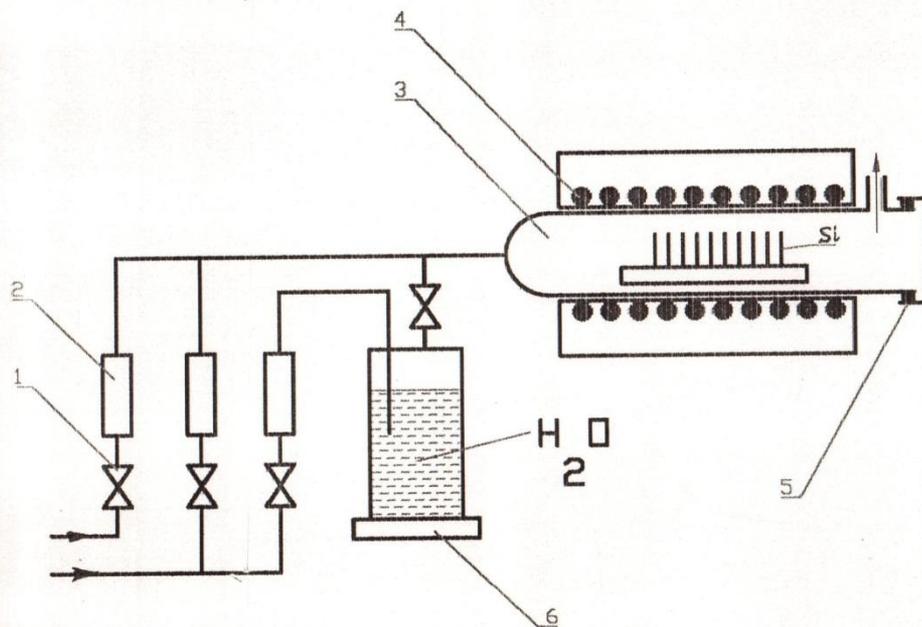
Газофазная эпитаксия: 1 – датчик давления, 2 – лодочка с подложками, 3 – кварцевый реактор, 4 – фланец, 5 – нагреватель, 6 – натекатель для реактивного газа, 7 – патрубок откачки



D502

D503 Химическое осаждение

Термическое окисление: 1 – клапаны, 2 – ротаметры, 3 – кварцевая труба - реактор, 4 – нагревательная печь, 5 – водоохлаждаемая заглушка, 6 – нагреватель воды



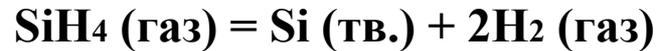
D503

Эпитаксиальное выращивание слоев кремния и арсенида галлия

Эпитаксия – это процесс ориентированного наращивания монокристаллических слоев вещества на подложку (**гомоэпитаксия** – кремний на кремнии, например; **гетероэпитаксия** – кремний на сапфире, арсенид галлия на фосфиде галлия, например).

В качестве кремнийсодержащего соединения используются **силан** (SiH_4), **дихлорсилан** (SiH_2Cl_2), **трихлорсилан** (SiHCl_3), **тетрахлорсилан** (SiCl_4).

Режимы осаждения: температура подложки 950 – 1250 К, скорость осаждения 0,2 – 3,0 мкм/мин., давление парогазовой смеси от $1\text{E}4$ Па до $1\text{E}5$ Па, плазменная или фотонная активация.

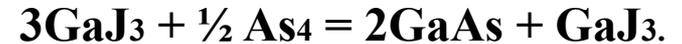


Арсенид галлия и другие эпитаксиальные структуры **A3B5** для СВЧ электроники в промышленных масштабах получают газофазной эпитаксией.

Иодидный процесс:

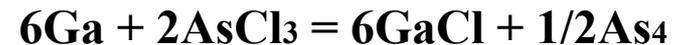
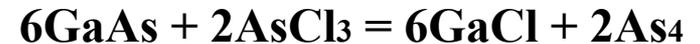
в высокотемпературной зоне источника проходит реакция $4\text{GaAs} + 2\text{J}_2 = 4\text{GaJ} + \text{As}_4$,

в низкотемпературной зоне



Хлоридный процесс:

реакции в области источника



в области подложки



Температура процесса 873 – 923 К.

Недостатки: токсичность и воспламеняемость используемых материалов.

Специальные требования в конструкции и материалам технологического оборудования.

Термическое окисление кремния

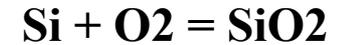
кислородом или парами воды при 1073 – 1573 К

толщина оксида 20 – 30 нм

Скорость окисления:

T – температура, К

$$V_o = \frac{p10^{8,28-5190/T}}{T}, A / \text{мин}$$



p – давление, атм;

Газофазное осаждение тонких пленок

CVD в реакторах атмосферного давления (РАД) и в реакторах пониженного давления (РПД): производительность, соответственно, 50 и 200 пл./цикл; погрешность толщины 7 и 2%, скорость осаждения 50 и 15 нм/мин., расход газаносителя 3 – 0,05 м³/ч.

Оптимальные условия проведения процесса $\Phi^{1/2} \leq 1$

$$\Phi = \frac{2r_0k}{Dh}, \text{ где } r_0 \text{ – радиус пластины; } k \text{ – константа скорости гетерогенной реакции; } D \text{ – коэффициент диффузии, } h \text{ – расстояние между пластинами в кассете.}$$

Бор аморфный:

$\text{B}_2\text{H}_6; \text{BCl}_3 - \text{H}_2; 673\text{K}; 6 - 60 \text{ нм/мин.}$

Фосфор аморфный:

$\text{P}_{\text{ТВ}} - \text{H}_2; 373 \text{ K}; 6000 \text{ нм/мин.}$

Мышьяк:

$\text{AsH}_3; \text{As}_{\text{ТВ}} - \text{H}_2; 373 \text{ K}; 600 \text{ нм/мин.}$

Оксид алюминия:

$\text{AlCl}_3 - \text{O}_2; 673\text{K}; 6 - 60 \text{ нм/мин.}$

Оксид титана:

$\text{TiCl}_4 - \text{O}_2; 573\text{K}; 6 \text{ нм/мин.}$

Нитрид кремния:

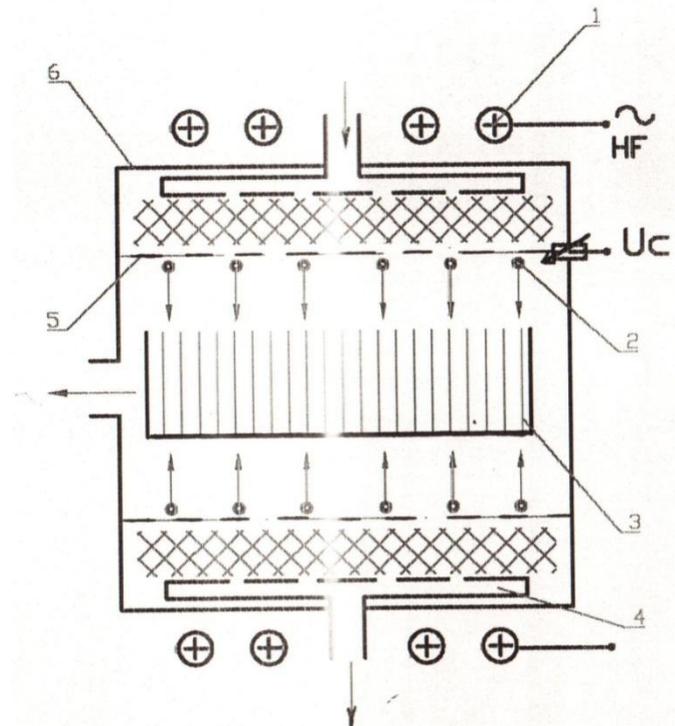
$\text{SiH}_4 - \text{N}_2; \text{NH}_3; 673\text{K}; 6 - 60 \text{ нм/мин.}$

Карбид кремния:

$\text{SiH}_4 - \text{C}_n\text{H}_m; 623\text{K}; 6 \text{ нм/мин.}$

D510 Химическое осаждение

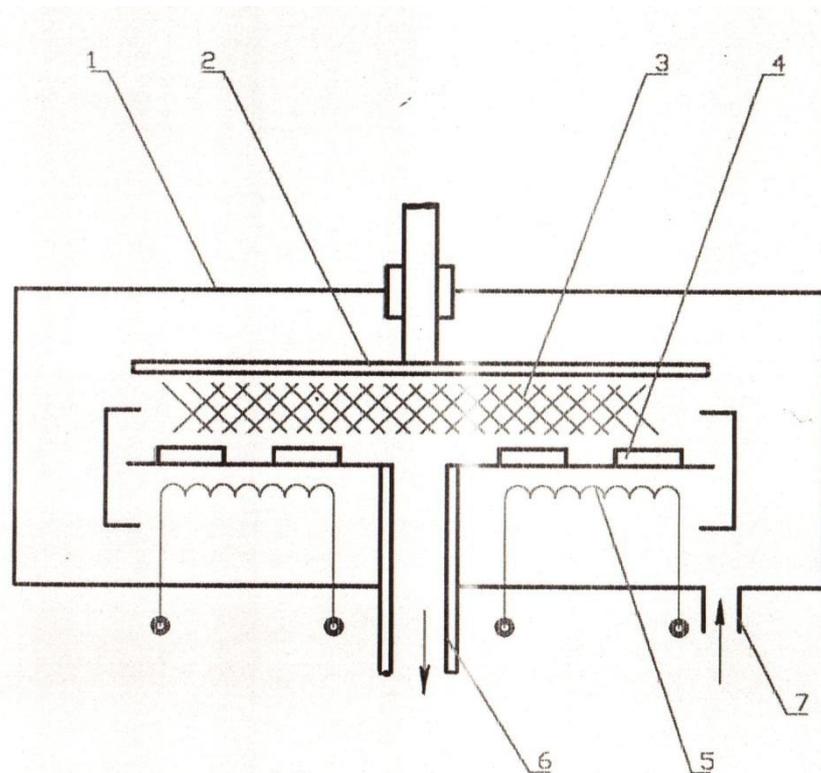
Плазмохимический безэлектродный высокочастотный: 1 – ВЧ индуктор, 2 – радикалы осаждаемого материала, 3 – кассета с пластинами, 4 – система подачи газа, 5 – сетка-электрод, 6 – кварцевая камера



D510 ✓

D511 Химическое осаждение

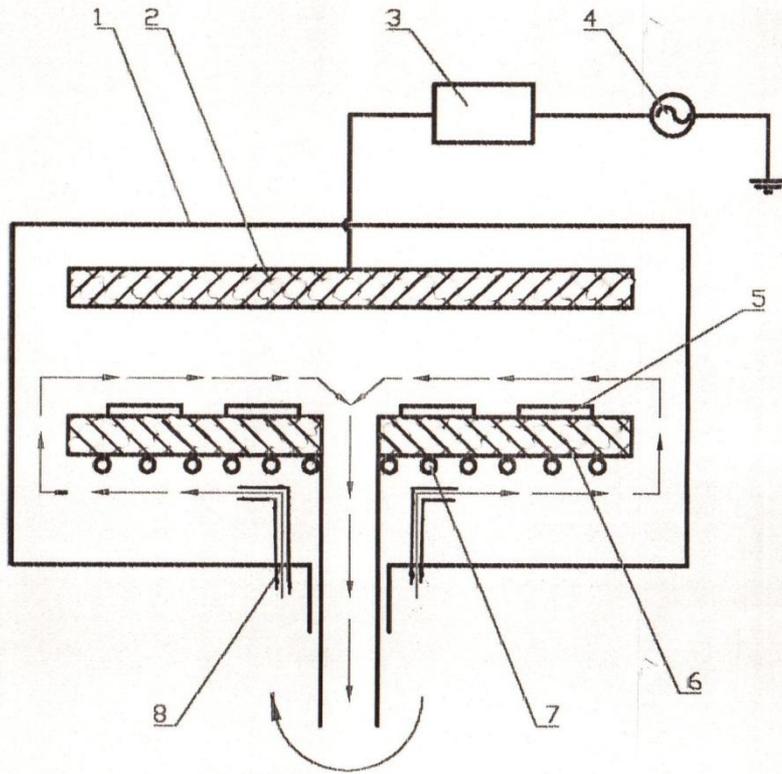
Плазмохимический диодный на постоянном токе: 1 – вакуумная камера, 2 – электрод, 3 – плазма, 4 – подложки, 5 – нагреватель, 6 – патрубок откачки, 7 – патрубок напуска реактивного газа



D511 ✓

D512 Химическое осаждение

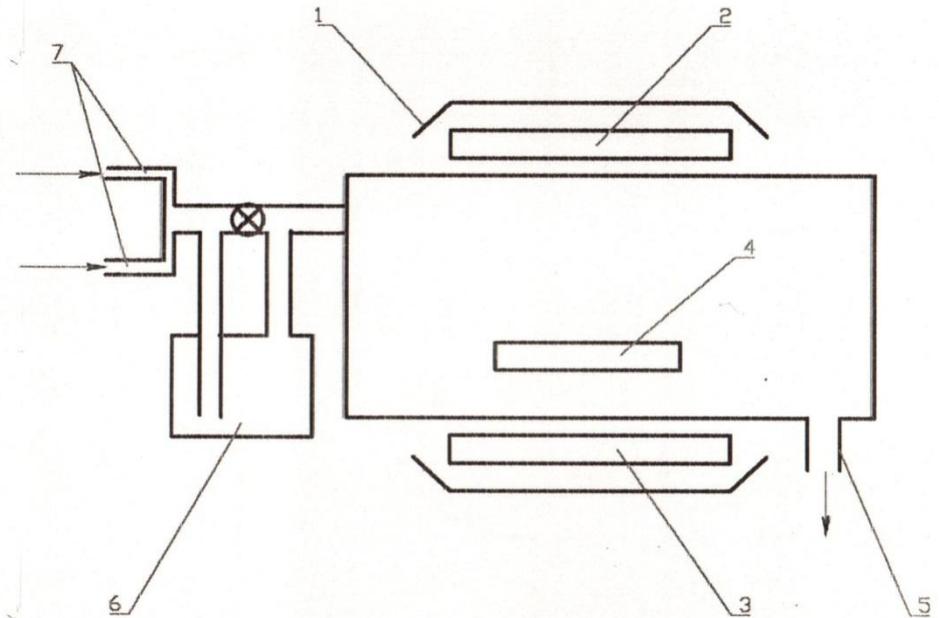
Плазмохимический диодный ВЧ: 1 – вакуумная камера, 2 – ВЧ-электрод, 3 – устройство согласования, 4 – ВЧ-генератор, 5 – подложки, 6 – заземленный электрод, 7 – нагреватель, 8 – система напуска рабочего газа



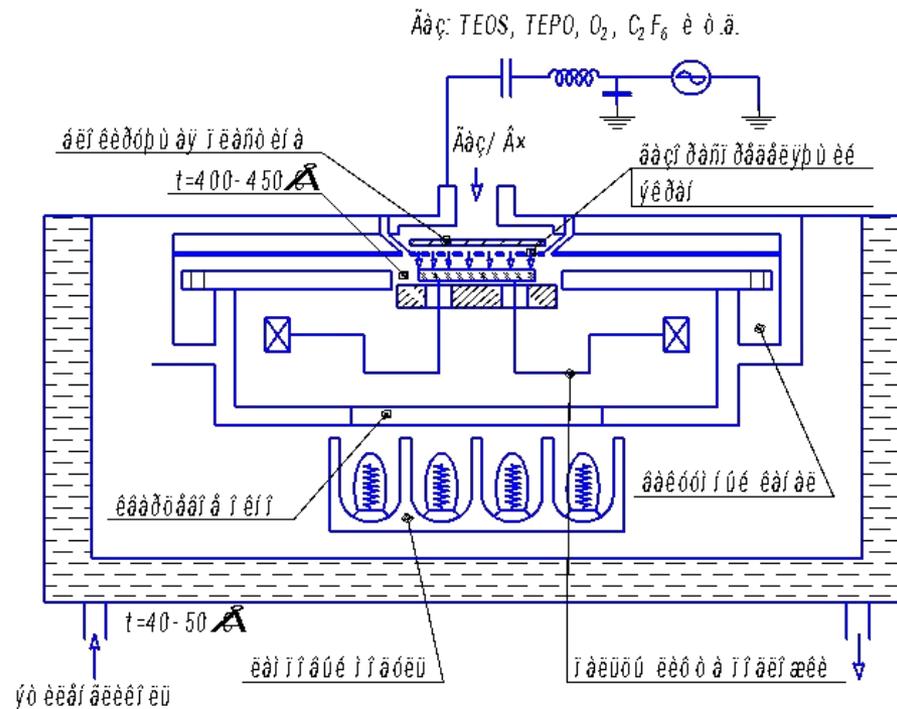
D512 ✓

D513 Химическое осаждение

Плазмохимический с фотонной стимуляцией: 1 – отражатель, 2 – ртутная лампа низкого давления, 3 – нагревательная лампа, 4 – подложка, 5 – откачной патрубков, 6 – барботер, 7 – трубопроводы подачи рабочих газов



D513



Í εαϕí άί ί ί á í έñέάέδí άαί έá ñ TEOS
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{εάó}$. Í δάαί έ=άñέέá ñí άάέί άί έý
 Δάάέί ú: t=390 °C; D=9 όί δδ
 W=350 Á; v=7750 Á/ ί έί

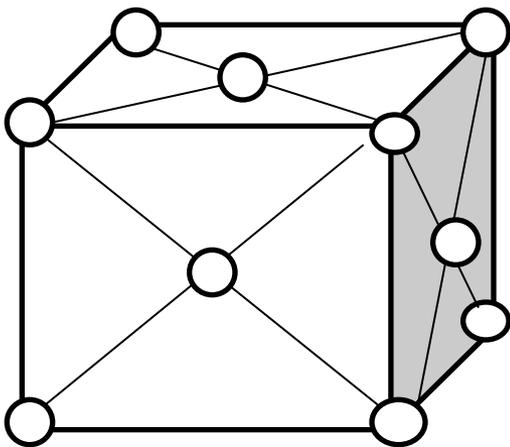
Άϕάέí ί άάέño άέá TEOS ñ ί ϕί ί ί ί
 $\text{O}_3 \rightarrow \text{í} + \text{í}_2$
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{εάó}$. Í δάαί έ=άñέέá ñí άάέί άί έý
 Δάάέί ú: t=390 °C; D=60 όί δδ
 W=350 Á; v=2200 Á/ ί έί

Схема установки CVD

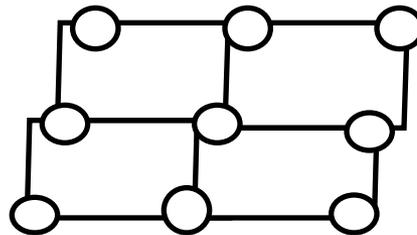
Процессы химического осаждения из газовой фазы могут быть использованы для получения пленок очень многих материалов, в том числе и тех, которые применяются в качестве функциональных слоев кремниевых микросхем, а именно:

- поликремния (легированного и не легированного);
- диоксида кремния;
- боросиликатного стекла (BSG),
- фосфорносиликатного стекла (PSG), боро - фосфорносиликатного стекла (BPSG);
- нитрида и оксинитрида кремния;
- эпитаксиального кремния;
- вольфрама и силицида вольфрама;
- алюминия.

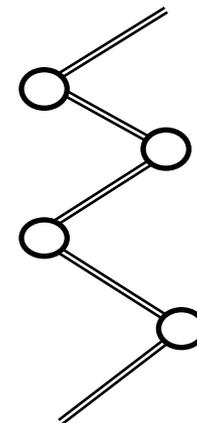
Тонкие пленки на основе углерода в микроэлектронике, оптике, машиностроении: полупроводниковые и теплопроводящие слои, отражающие, износостойкие, коррозионно-стойкие покрытия. Пленки α -C и α -C:H делятся на алмазоподобные, графитоподобные и карбиноподобные, с соответствующим соотношением sp^3 , sp^2 и sp -гибридизированных связей в атомах углерода.



sp^3 - алмаз



sp^2 - графит



sp - карбин

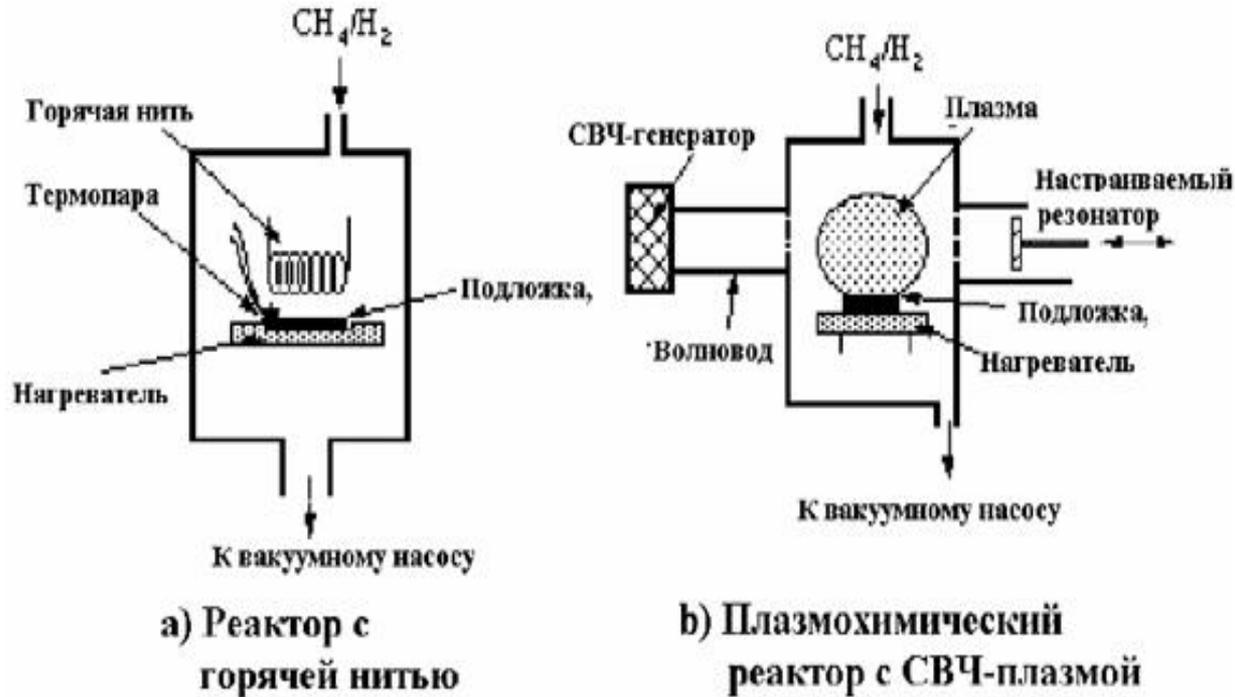
Оборудование и технология изготовления алмазных и алмазоподобных пленок методом плазмохимического газофазного осаждения



Алмаз – самый твердый из известных материалов, имеет самый низкий коэффициент термического расширения, химически инертен и изнosoустойчив, обладает низким коэффициентом трения, высокой удельной теплопроводностью, является диэлектриком и оптически прозрачным от ультрафиолета (УФ) до далекого инфракрасного (ИК).

- Предельная механическая твердость (~90 ГПа);
- Один из самых прочных материалов с наивысшим объемным модулем ($1,2 \times 10^{12}$ Н/м²) и наименьшим коэффициентом сжатия ($8,3 \times 10^{-13}$ м²/Н);
- Наивысшее значение теплопроводности при комнатной температуре (2×10^3 Вт/м/К);
- Коэффициент теплового расширения (КТР) при комнатной температуре ($0,8 \times 10^{-6}$ К) сравним с КТР инвара;
- Широкая полоса пропускания оптического излучения от глубокого УФ до далекого ИК;
- Электрический изолятор (диэлектрик) (удельное сопротивление $\sim 10^{16}$ Ом·см при комнатной температуре);
- При легировании алмаза его удельное сопротивление может изменяться в широком интервале от 10 до 10^6 Ом·см, что превращает его в широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 5,4 эВ;
- Высокие химические антикоррозионные свойства;
- Биологически совместимый материал;
- Проявляет низкое или «отрицательное» электронное сродство.

Процесс химического газозафазного осаждения (CVD-процесс)



Рост алмазной пленки требует, чтобы подложка поддерживалась при температуре в диапазоне 1000–1400 К и чтобы исходный углеродсодержащий газ был разбавлен водородом.

Качество пленки – некая мера, связанная с отношением количества sp^3 -связанного углерода (алмаза) к количеству sp^2 -связанного углерода (графита) в образце, составом образца (например, содержанием связей С-С по отношению к количеству С-Н-связей) и его кристалличностью.

Атомы водорода играют решающее значение в процессе плазмохимического осаждения алмазных пленок, т.к. они завершают «оборванные» связи углерода на растущей поверхности алмазной пленки и предотвращают их от образования поперечных связей, приводящих к созданию графитоподобной пленки.

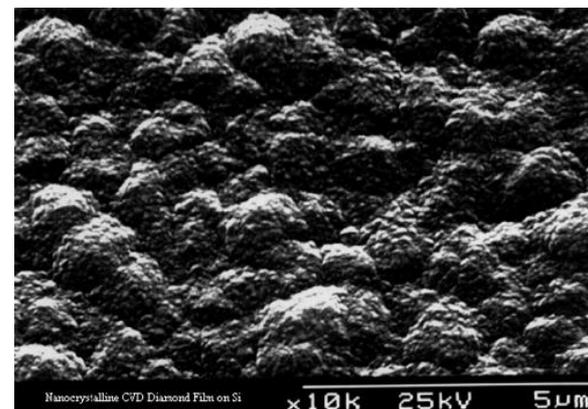
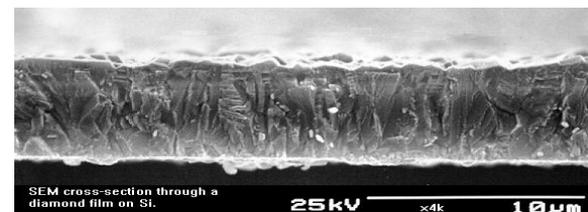
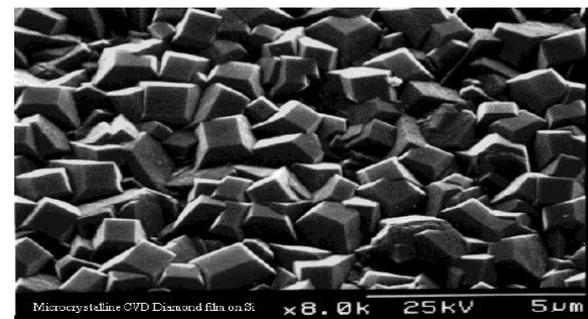
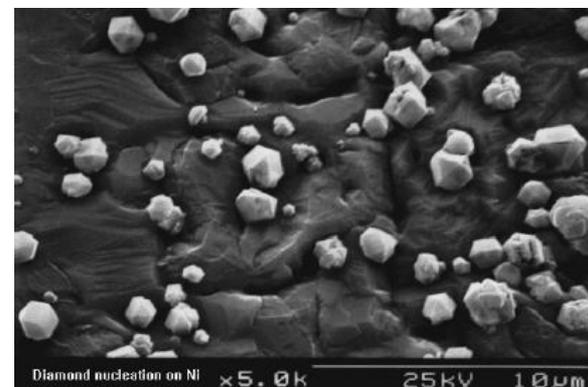
Выращивание алмазных пленок плазмохимическим методом

Рост алмазной пленки начинается с появлением зародышей, трехмерным ростом многочисленных микрокристаллитов вплоть до того момента, когда они в конечном счете соединяются в сплошную пленку. На изображении, полученном в растровом электронном микроскопе, показаны небольшие алмазные кристаллы, зародившиеся на поверхности Ni.

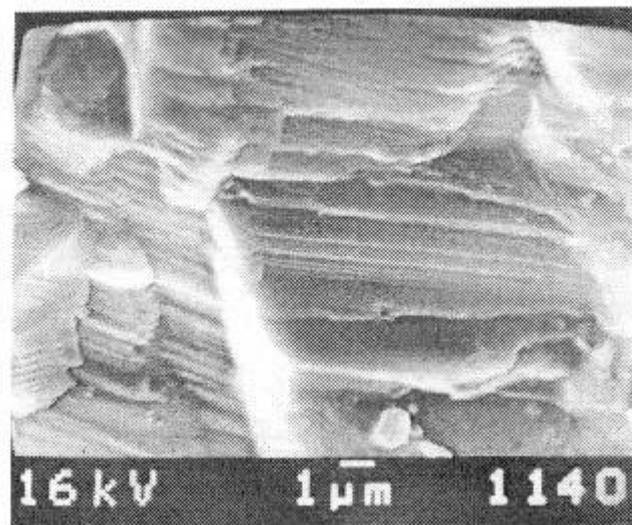
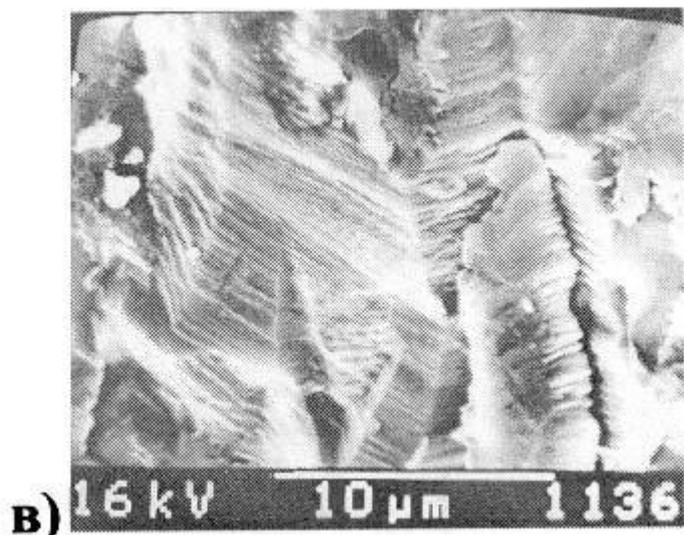
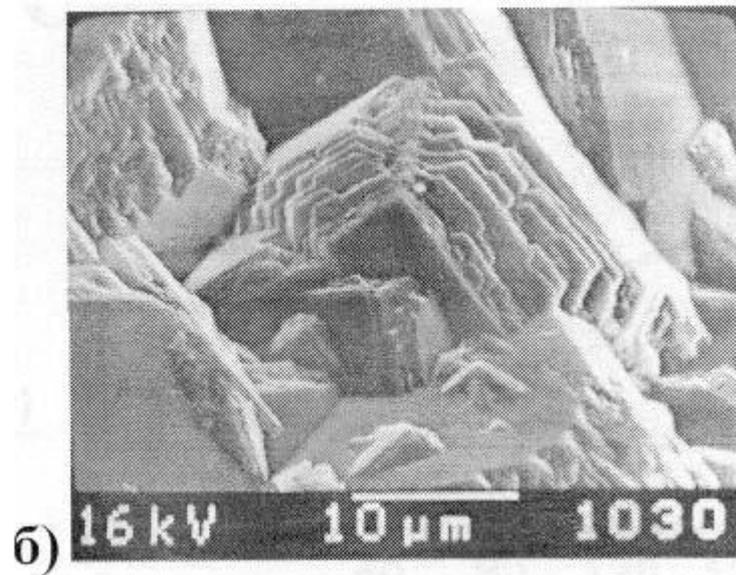
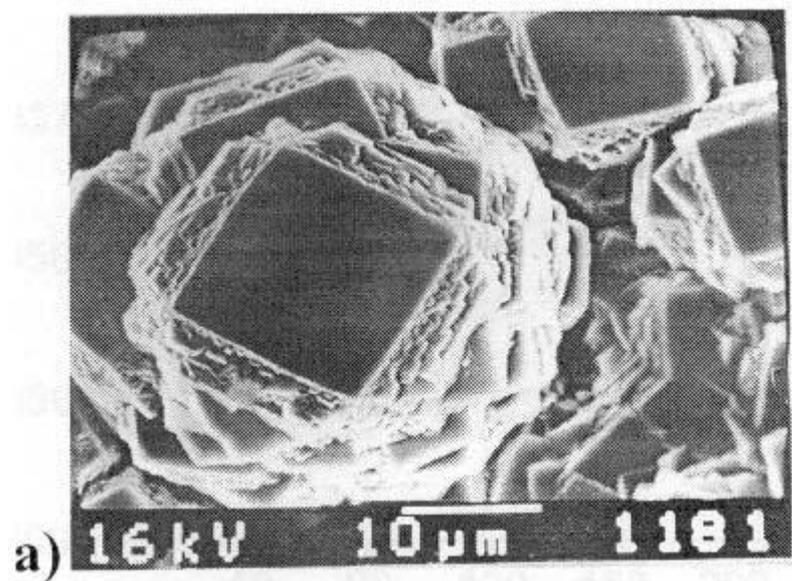
Морфология пленки при CVD-росте зависит от соотношения компонентов газовой смеси и температуры подложки. При «медленных» условиях роста – низком парциальном давлении метана CH_4 , и низкой температуре подложки – получается микрокристаллическая пленка с треугольными гранями.

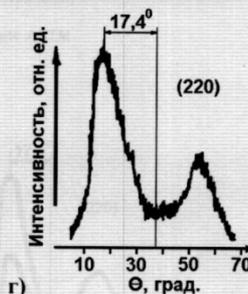
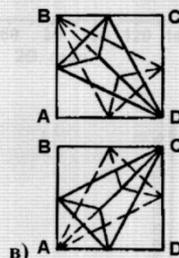
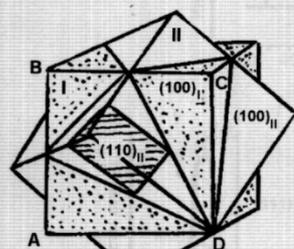
При возрастании концентрации CH_4 в исходной газовой смеси либо при увеличении температуры подложки начинают преобладать грани зерен, имеющие как квадратную, так и прямоугольную форму, рост имеет преимущественно столбчатый характер.

При еще более высоких парциальных давлениях CH_4 кристаллическая морфология совсем исчезает и начинает расти пленка, представляющая собой совокупность нанокристаллов алмаза и разупорядоченного графита.



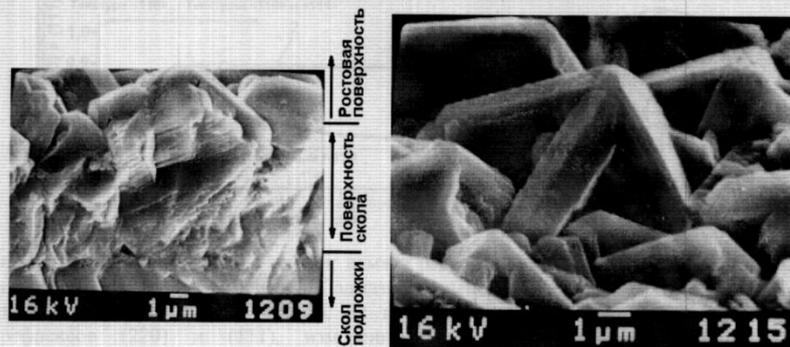
Алмазные пленки с SP3 фазой более 80%





а). Строение поперечного скола и морфология ростовой поверхности слоя алмаза на стадии образования конических текстур $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. б, в). Механизм двойникования по шпинелевому закону. г). Рентгеновская дифрактограмма качания отражения (220) алмазной пленки толщиной 198 мкм.

СТАДИЯ КОРОБЧАТЫХ ФОРМ РОСТА



Строение поперечного скола и морфология ростовой поверхности и слоя алмаза на стадии многократного двойникования.

Atomic Layer Deposition (ALD method)

Метод атомно-слоевого осаждения относится к CVD методам и является одним из ключевых методов в нанотехнологии

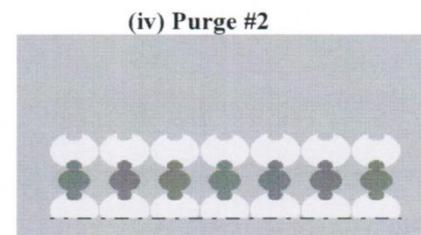
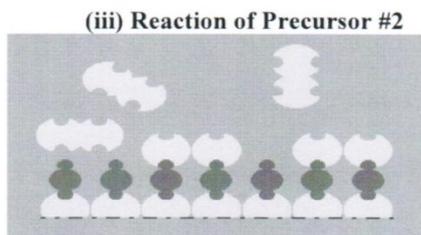
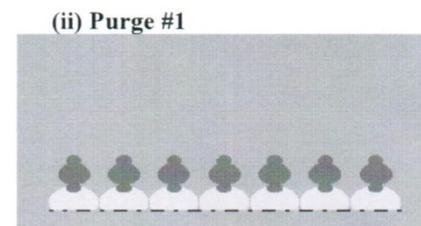
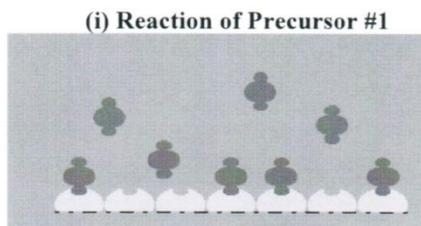
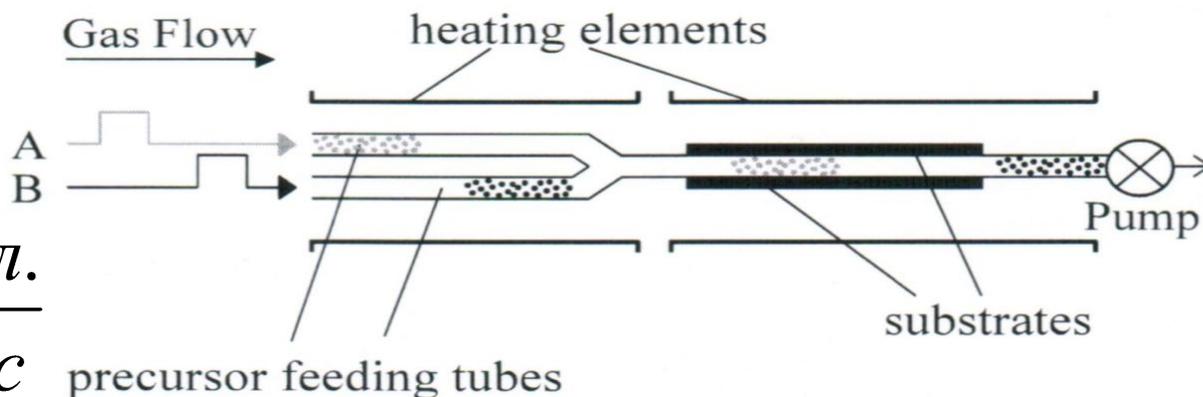
Благодаря строго дозированным потокам подаваемых газовых смесей, длительности нахождения каждой смеси в реакторе и промежуткам между подачей каждого типа газов можно воспроизводимо формировать строго упорядоченные слои нитридов, оксидов, АЗВ5 и других структур с минимальной толщиной 3 нм.

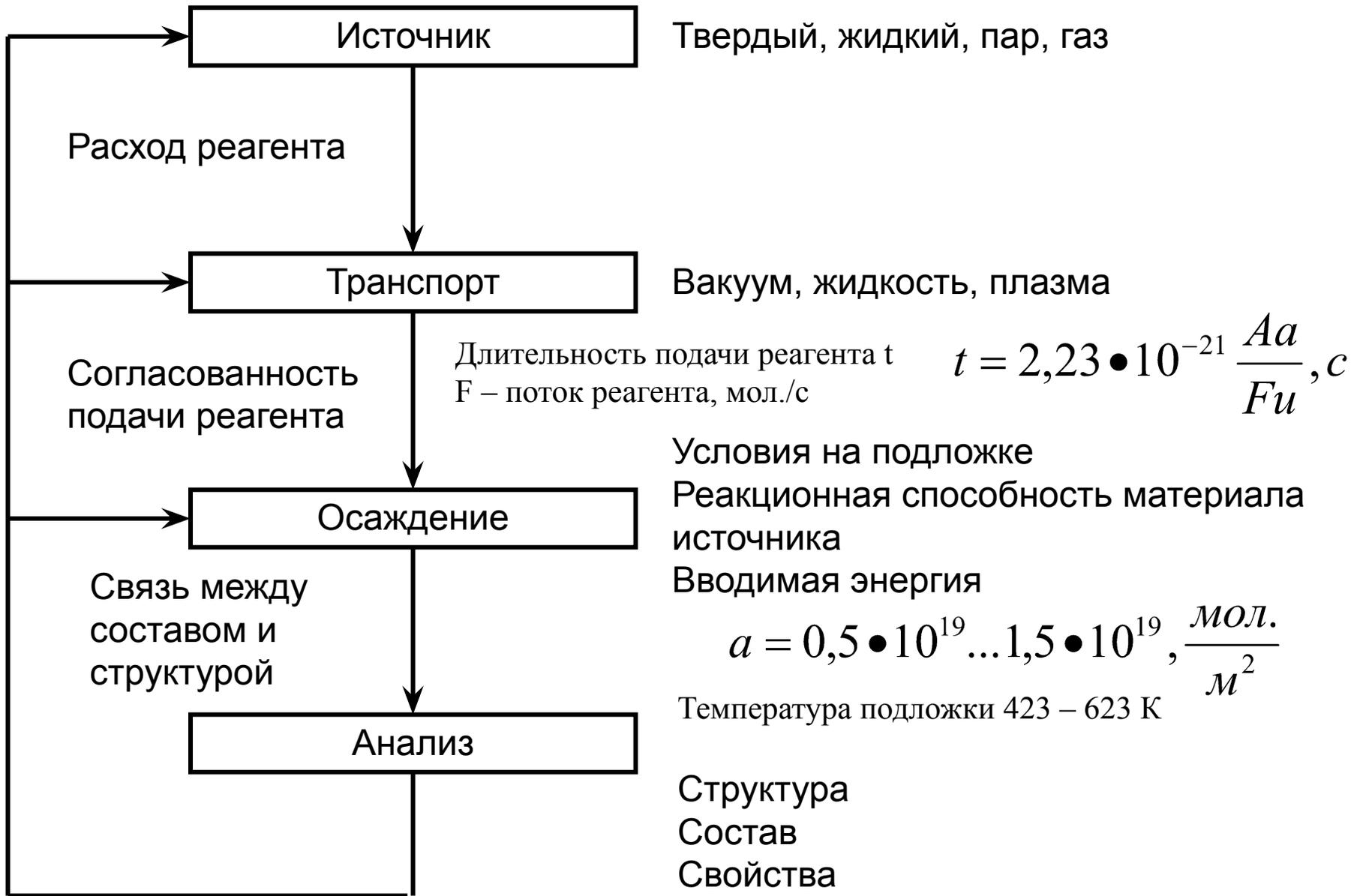
$$n = \frac{p_R}{kT}, \frac{\text{мол.}}{\text{м}^3}$$

$$N_1 = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \frac{\text{мол.}}{\text{м}^2 \text{с}}$$

$$\frac{p_R V}{kT u} = A a, \text{мол.}$$

A – площадь подложки, м²;
 a – плотность молекул на единице поверхности, мол./м²;
 u – коэффициент использования материала (обычно 0,1 – 0,8).





Тонкопленочные материалы, осаждаемые методом ALD

A2B6	ZnS,ZnSe,ZnTe, ZnS _{1-x} Sex, CaS,SrS,BaS,SrS _{1-x} Sex, etc.
A2B6 на основе TFEL	ZnS:M(M=Mn,Tb,Tm),CaS:M(M=Eu,Ce,Tb,Pb)
Люминофоры	SrS:M(M=Ce,Tb,Pb,Mn,Cu)
A3B5	GaAs,AlAs,AlP,InP,GaP,InAs, etc.
Нитриды (ПП, Д)	AlN, GaN, InN, SiNx
Нитриды (Me)	TiN, TaN, NbN, MoN
Оксиды (Д)	Al ₂ O ₃ , HfO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Ta ₂ O ₅ , La ₂ O ₃ , SiO ₂ , etc.
Оксиды (ПрП, ПП)	In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ :X(X=Sn, F, Zr), SnO ₂ , ZnO, ZnO:Al
Оксиды (СП)	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
Оксиды тройные	LaCoO ₃ , LaNiO ₃
Фториды	CaF ₂ , SrF ₂ , ZnF ₂
Элементы	Si, Ge, Cu, Mo, W
Другие	La ₂ S ₃ , PbS, In ₂ S ₃ , CuGaS ₂ , SiC