

УДК 621.3.049.77, 621.793.3

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ

А.С. ТУРЦЕВИЧ

УП "Завод Транзистор" НПО "Интеграл"
Корженевского, 16, Минск, 220108, Беларусь

Поступила в редакцию 18 декабря 2006

Представлена классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев по технологическим факторам. Показано, что химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) и его модификации остаются базовой технологией до уровня 0,065 мкм технологии и ниже.

Ключевые слова: химическое осаждение, газовая фаза, функциональные слои, активация процесса, атмосферное, субатмосферное, низкое и сверхнизкое давление, атомарное осаждение слоев из газовой фазы.

Проблема создания качественных диэлектрических покрытий и проводящих слоев в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем существует с момента зарождения этого направления науки и техники. В настоящее время наблюдается устойчивый рост интереса к диэлектрическим и проводящим слоям, получаемым химическим осаждением из газовой фазы (ХОГФ). Это обусловлено тем, что дальнейшее увеличение степени интеграции связано с использованием трехмерных, многослойных интегральных микросхем, где наиболее полно реализуются преимущества ХОГФ [1, 2]:

- конформное воспроизведение рельефа;
- отсутствие или уменьшение радиационных повреждений;
- высокая адгезия пленок к нижележащим слоям;
- селективность процесса осаждения;
- широкий спектр химических реакций и источников для реакций с благоприятными термодинамикой и кинетикой;
- высокая чистота пленок.

Химическое осаждение из газовой фазы представляет собой процесс, когда газы или пары реагируют с образованием твердых продуктов на поверхности подложки. ХОГФ позволяет получать практически все пленки, используемые в производстве ИС и полупроводниковых приборов.

В основе ХОГФ лежат химические реакции различных типов. К числу основных относятся реакции пиролиза (термического разложения), окисления, восстановления, а также гидролиз, образование нитридов и карбидов, реакции синтеза, диспропорционирования и химического переноса (см. табл. 1).

Протекание химических реакций является особенностью, отличающей данный процесс от физического осаждения из газовой фазы (PVD). В зависимости от места протекания реакции могут быть гомогенными, гетерогенными или представлять собой сочетание реакций обоих типов. Гомогенные реакции на границе газ–газ приводят к образованию частиц в реакционном объеме, что является наиболее значимой проблемой для химического осаждения из газовой фа-

зы. Гетерогенные реакции протекают на границе раздела твердое тело–газ и обеспечивают осаждение требуемых пленок.

Осаждаемые пленки могут иметь монокристаллическую, поликристаллическую или аморфную структуру. Химические и физические условия процесса осаждения могут оказывать влияние на состав и структуру образующейся пленки.

Возможности осаждения конкретных материалов зависят от процессов термодинамики, кинетики, наличия газообразных источников для реакции. Классификация ХОГФ-процессов представлена в работах [3–5]. Процессы ХОГФ можно классифицировать по способу подвода энергии, необходимой для проведения химической реакции, и по технологическим факторам при осаждении слоев следующим образом:

Таблица 1. Основные процессы ХОГФ [3]

Реакция	Пример	Примечание
Пиролиз	$\text{SiH}_4(\text{г}) \rightarrow \text{Si}(\text{тв.}) + 2\text{H}_2(\text{г})$	
Окисление	$\text{SiH}_4(\text{г}) + 4\text{N}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{тв.}) + 4\text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$	
Восстановление	$\text{WF}_6(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{W}(\text{тв.}) + 6\text{HF}(\text{г})$	
Гидролиз	$\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{г}) + 3\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 6\text{HCl}(\text{г}) + 3\text{CO}(\text{г})$	
Аммонолиз	$3\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{г}) + 4\text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{тв.}) + 6\text{H}_2(\text{г}) + 6\text{HCl}$	Образование нитридов
Образование карбида	$\text{TiCl}_4(\text{г}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC}(\text{тв.}) + 4\text{HCl}(\text{г})$	
Диспропорционирование	$2\text{GeI}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Ge}(\text{тв.}) + \text{GeI}_4(\text{г})$	
Металлоорганическая	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}(\text{г}) + \text{AsH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{GaAs}(\text{тв.}) + 3\text{CH}_4(\text{г})$	
Химического переноса	$6\text{GaAs}(\text{тв.}) + 6\text{HCl} \rightarrow \text{As}_4(\text{г}) + \text{As}_2(\text{г}) + 6\text{GaCl}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$	

Реакции с термической активацией, в которых тепловая энергия обеспечивается путем резистивного, высокочастотного или ИК-нагрева. При этом реакции протекают при атмосферном (APCVD), пониженном (LPCVD) или сверхнизком (UHVCVD) давлении [6]. В случае термической активации технологический эффект достигается за счет придания молекулам реагентов дополнительной кинетической энергии, причем уменьшение температуры осаждения приводит к деградации качества. Нагрев должен быть непрерывным. В последнее время широко используется осаждение при субатмосферном давлении (SACVD); быстрое термическое ХОГФ (RTCVD) [2] и атомарное осаждение слоев (ALD или ALCVD) [7–11]. Атомарное осаждение слоев представляет собой последовательность самоограничивающихся поверхностных реакций при низкой температуре, приводящих к осаждению монослойных пленок. В пределах температурного окна процесс роста таких пленок полностью управляется поверхностью подложки. Температуры при атомарном осаждении слоев менее 400°C [9]. При этом используется импульсная подача реагентов при пониженном давлении [8]. Длительность цикла составляет 10–200 мс, а скорость осаждения 0,1–0,5 нм/мин. Скорость роста материала прямо пропорциональна количеству реакционных циклов, а не интенсивности расхода реагентов или времени роста, следовательно, пленки выращиваются послойно с моноатомной точностью. В настоящее время уже используется оборудование для ALCVD, позволяющее получать пленки диэлектриков, в том числе многослойных оксидов, а также прозрачных проводников и полупроводников, нитридов, фторидов, соединений $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$, и другие материалы. Кроме того, разрабатываются процессы осаждения металлических пленок из тантала и меди. Фирма Novellus сообщила о разработке импульсного осаждения слоев (PLD) со скоростями осаждения 0,5–1,0 нм/мин по сравнению с атомарным осаждением слоев в 2–10 раз более высокими. При этом процесс ограничивается не скоростью поверхностной реакции, а массопереносом (feed-rate limiting reaction) [12].

Реакции с плазменной активацией, в которых тлеющий разряд с ВЧ-возбуждением при низком давлении обеспечивает большую часть энергии, необходимой для активации процесса осаждения (PECVD). В этом случае в отличие от нагрева технологический эффект достигается за счет потенциальной энергии оборванных связей. В настоящее время широко используется химическое осаждение в плазме высокой плотности HDP-CVD с использованием электронно-циклотронного резонанса (ECR) и индуктивно-связанной плазмы (ICP) [8, 13]. Применение

плазмы для активации процесса ХОГФ приводит к появлению дополнительных эффектов, влияющих на свойства пленок и характеристики процесса и обусловленных ВЧ-мощностью, напряжением и частотой генератора, геометрией электродов и расстоянием между ними, наряду с традиционными, обусловленными температурой, составом газовой фазы, давлением, расходами газов, геометрией реакторов. Кроме того, имеются сообщения об активированном плазмой осаждении атомарных слоев (PEALD) [9].

Фотохимические и фотостимулированные реакции (PHCVD), в том числе лазерное осаждение (LCVD). Лазерное осаждение открывает большие возможности перед безмасочным формированием микрорисунка, однако технологическая база таких процессов находится на этапе разработки. При этом энергия, необходимая для реакции, подается электромагнитным излучением [3].

В работе [14] предложена классификация процессов ХОГФ на термические с дополнительной активацией и без дополнительной активации. Однако то, что термические процессы с дополнительной активацией имеют смысл только для низкотемпературных процессов при низком давлении, не нашло отражения в вышеуказанной работе. В работе [14] показано, что фотохимические процессы по виду и спектральному диапазону используемого излучения могут классифицироваться на процессы, активируемые:

- инфракрасным излучением (IRPHCVD);
- излучением видимого света (VLPHCVD);
- ультрафиолетовым излучением (HVPHCVD);
- глубоким ультрафиолетовым излучением (DHVPHCVD).

Процессы, активируемые плазмой высокой плотности, кроме ЭЦР и индуктивно-связанной плазмы, активируются трансформаторно связанной плазмой (transformer coupled RFHDPCVD). Термоактивируемые процессы ХОГФ с импульсной (дискретной подачей реагентов) могут быть активированными не только плазмой (PEALD), но и фотонами (PHALD), и радикалами (REALD) [14].

В настоящее время нашли применение и каталитически активированные реакции (CECVD) для получения материалов с низкой диэлектрической проницаемостью [14, 15]. Современная классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев с учетом последних разработок представлена на рис. 1 и 2.

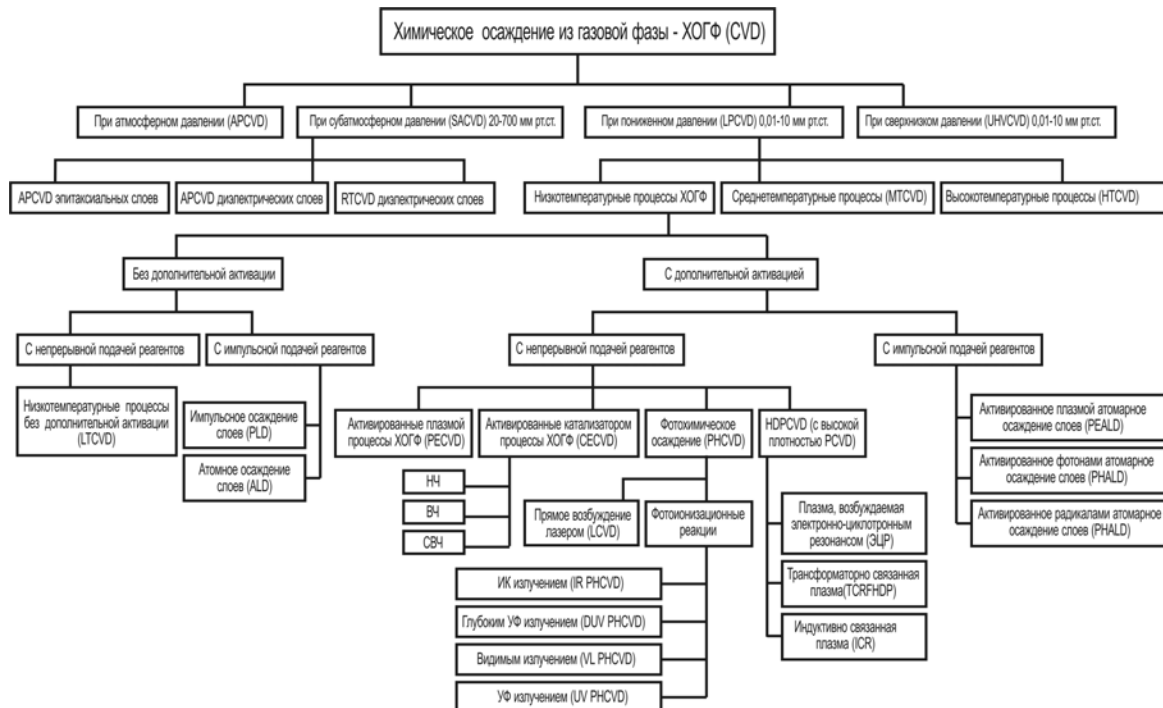


Рис. 1. Классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев по технологическим факторам (давление, температура, наличие дополнительной активации процесса)

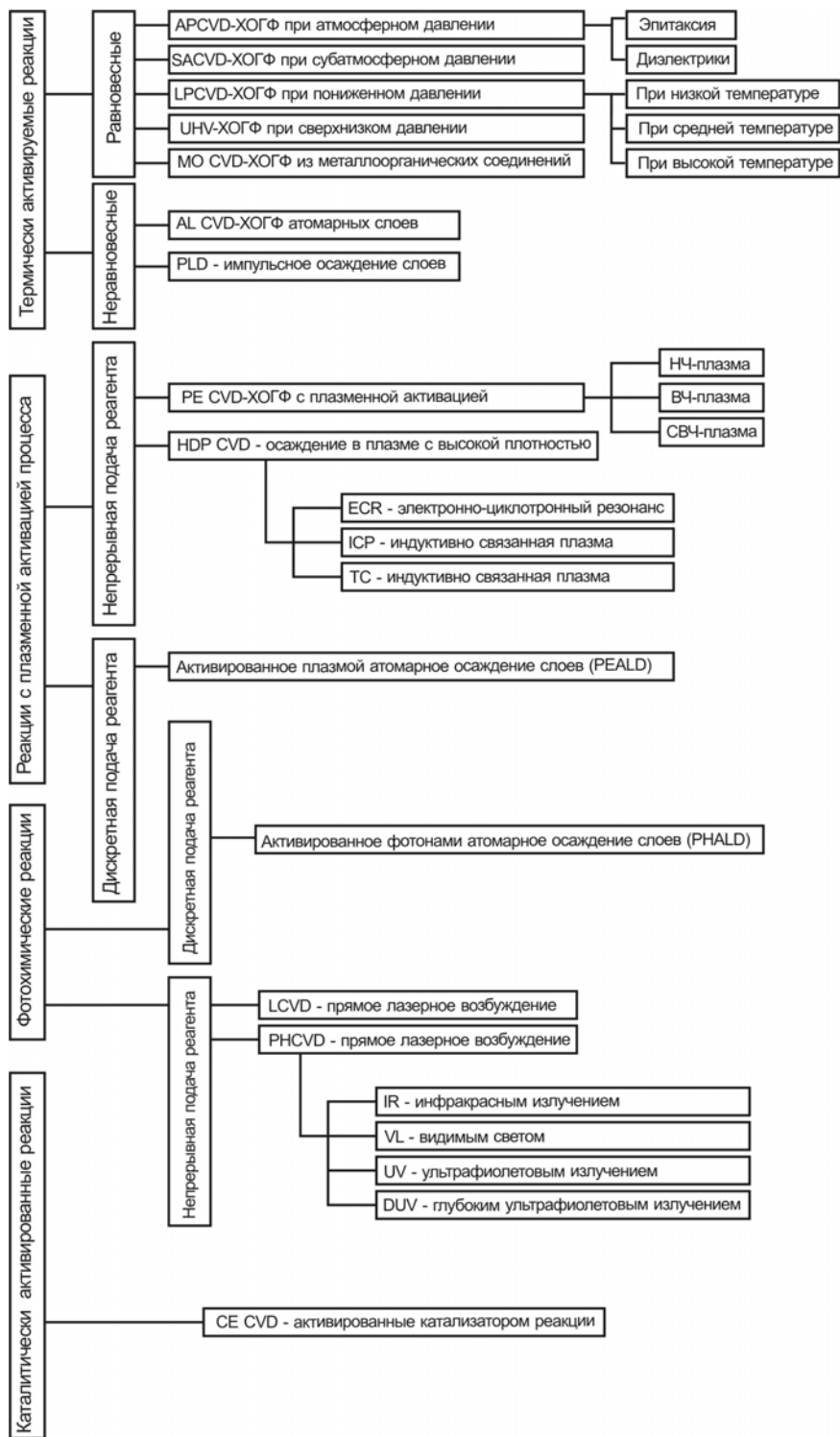


Рис. 2. Классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев по способу подвода энергии

ХОГФ процессы используются для осаждения полупроводниковых, проводящих (металлы, силициды и нитриды металлов) и диэлектрических слоев.

На смену методам физического осаждения из газовой фазы (ФОГФ) приходят методы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), модифицированные процессы ХОГФ, такие, как процесс фирмы "Novellus" — PDL (пульсирующее осаждение слоев), и, наконец, ALD (атомарное осаждение слоев из газовой фазы — АОС).

В обоих случаях подача реагентов производится импульсно, а циклы осаждения последовательно повторяются. При этом ALD позволяет наносить ультратонкие (~10 нм и менее)

конформные слои в пределах структур <200 нм шириной с аспектным соотношением (глубина/ширина) примерно 50/1 [11] (для традиционного ХОГФ характерное аспектное отношение 10/1). Сравнительный анализ методов АОС, ХОГФ и ФОГФ представлен в табл. 2 [8].

Таким образом, представлена современная классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев с учетом полученных разработок в СНГ и за рубежом. Показано, что ХОГФ и его модификации остаются базовой технологией создания функциональных слоев интегральных микросхем.

Таблица 2. Сравнение различных технологий осаждения пленок из газовой фазы

Критерий	ALD (АОС)	CVD (ХОГФ)	PVD (ФОГФ)
Диапазон толщин	<10 нм	>10 нм	>20 нм
Управление однородностью	На уровне 0,1 нм	На уровне 1 нм	На уровне 5 нм
Качество пленки	Превосходная стехиометрия, малое количество пор, возможность управления механическими напряжениями	Превосходная стехиометрия, малое количество пор, возможность управления механическими напряжениями	Ограниченная стехиометрия, большое количество пор, ограниченная возможность управления механическими напряжениями
Конформность покрытия рельефа	100% при аспектном соотношении 60:1	100% при аспектном соотношении 10:1, но покрытие ступеньки не гарантируется	50% при аспектном соотношении 10:1
Чистота	Нет частиц из-за отсутствия реакций в газовой фазе	Частицы из-за газофазных реакций	Частицы из-за распыления
Требования к вакууму	Средние	Средние	Высокие
Применимость	Нет ограничений	90–65 нм технология	100 нм технология

THE PROCESSES CLASSIFICATION OF CHEMICAL DEPOSITION OF FUNCTIONAL LAYERS FROM GAS PHASE

A.S. TURCEVICH

Abstract

The article introduces the classification of CVD processes of functional layers by technological factors. It is shown that CVD processes and their modifications remain the basic processes until the level of the 65 nm technology node and lower.

Литература

1. *Sequeda F.O.* // J. of Metal. 1985. №5. P. 63–91.
2. *Jensen K.E., Kern W.* // The Electrochemical Society. 1985. № 6. P. 3–56.
3. *Kern W.* Microelectronic Materials and Processes / Ed. R.A. Levy. Chemical vapour deposition. N.Y.: by Kluwer Academic Publishers, 1989. Ch. 5. P. 203–246.
4. *Турцевич А.С., Ануфриев Л.П.* Пленки поликристаллического кремния в технологии производства интегральных схем и полупроводниковых приборов. Минск, 2006. С. 3–231.
5. *Турцевич А.С., Ануфриев Л.П., Наливайко О.Ю.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2004. № 2. С. 106–109.
6. *Турцевич А.С., Гранько В.И., Смаль И.В. и др.* // Вакуумная техника и технология. 1992. Т. 2, №2. С. 10–13.
7. *Singer P.* // Semiconductor International. 1997. № 7. P. 126–134.
8. *Vogler D., Doe P.* // Solid State Technology. 2003. Vol. 46, № 1. P. 35–40.
9. *Colombo L., Seidel T.* // Solid State Technology. 2004. Vol. 47, № 5. P. 111–112.
10. *Seidel T., Longergan A., Windert J. et al.* // Solid State Technology. 2003. Vol. 46, №5. P. 67–71.
11. *Gelatos J., Chen L., Chung H. et al.* // Solid State Technology. 2003. Vol. 46, №2. P. 44–48.
12. *Somekh S.* // Micro. 2005. Vol. 23, № 4. P. 19–23.
13. *Machita K., Oikawa H., Ioshi N. et al.* // J Vac. Sci. and Technology. 1986. Vol. B4, № 4. P. 818–821.
14. *Киреев В., Столяров А.* Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М., 2006. С. 25–190.
15. *Васильев В.А., Воротилов К.А., Сизов А.С. и др.* // Электронная промышленность. 2004. №4. С. 145–153.