

УДК 621.315.5:539.216.2

СОЗДАНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ СИСТЕМОЙ СТАБИЛЬНЫХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ ГЕРМАНИЯ И ТВЕРДОГО РАСТВОРА SI-GE



А.А. Ковалевский
Ведущий научный сотрудник
Центра
4.13 БГУИР



А.С. Строгова
Заместитель
начальника отдела
студенческой науки
и магистратуры
БГУИР



Д.Ф. Кузнецов
Проректор по воспитательной работе
БГУИР



Я.С. Воронец
Инженер-технолог,
ОАО "Минский НИИ
радиоматериалов"

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь
E-mail: strogova@bsuir.by

Аннотация. Важным параметром создание и получение наноструктурированных пленок это выбор компонентов. Дисилан и трисилан имея слабые связи, из-за которых происходит развал молекул с образованием активных радикалов SiH_2 обеспечивает формирование супертонких наноструктурированных пленок с малым размером кристаллитов (<100 нм). Установлено, что с точки зрения молекулярно-кинетических свойств радикалы силена (SiH_2) и гермена (GeH_2) являются самыми эффективным переносчиками кремния и германия к подложке, на которой происходит формирование структурных элементов супертонких пленок поликристаллического кремния.

Ключевые слова: химическое осаждение, моносилан, наноструктурированные пленки, нанокластеры, силан, дисилан, трисилан

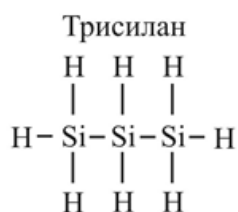
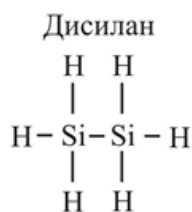
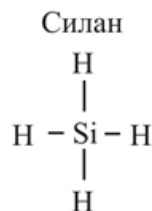
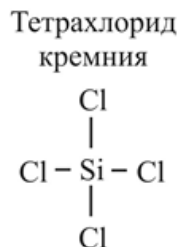
Тонкие и субтонкие пленки поликристаллического кремния (ППКК) нашли широкое и разнообразное использование в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем (микрочипов). Благодаря хорошо известным преимуществам (высокие производительность и экономичность, близкий к единице коэффициент заполнения микрорельефа, высокие однородность слоёв и равномерность покрытия подложки) химическое осаждение из газовой фазы в реакторах пониженного давления, известное в литературе как метод LPCVD (RPCVD), стало наиболее распространённым способом осаждения тонких и субтонких ППКК. В основе процесса осаждения тонких ППКК лежит разложение (пиролиз) моносилана или его производных, а также гидридов других элементов, таких как GeH_4 , B_2H_6 , PH_3 , AsH_3 , CH_4 , C_3H_8 и т.п.

При проведении процессов осаждения тонких ППКК, также, как и других материалов электронной техники, необходимо знать закономерности изменения толщины плёнок во времени, их состав, структуру и электрофизические параметры [1–6].

Одним из параметров создания и получения наноструктурированных пленок это выбор компонентов.

Ковалентная (или атомная) связь достаточно сложна. Характерным признаком ее является то, что она осуществляется электронами, общими для обоих взаимодействующих атомов. У атома кремния на внешней оболочке четыре неспаренных электрона. Число электронов, которое атом кремния может дать для образования связей с другими атомами, а, следовательно,

и валентность кремния определяются тем, что наружная электронная оболочка является наиболее устойчивой, когда обладает структурой из восьми электронов (электронный октет). В этом случае основные компоненты, используемые при получении НСППКК, можно представить так:



Учитывая величины энергии разрыва связи $\text{Si}-\text{H}$ – 395 кДж/моль, $\text{Si}-\text{Si}$ – 175,56 кДж/моль, $\text{Si}-\text{Cl}$ – 476 кДж/моль, $\text{H}-\text{H}$ – 426,5 кДж/моль, основные компоненты, используемые при осаждении тонких ППКК в ряду активности, можно распределить следующим образом: $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{SiH}_2$.

Самыми активными из них являются дисилан и трисилан, у которых есть самая слабая связь $\text{Si} - \text{Si}$ (175,56 кДж/моль), по которой происходит развал молекул с образованием самых активных радикалов SiH_2 , обеспечивающих формирование супертонких наноструктурированных пленок с размером кристаллитов много меньше 100 нм. Это один из важнейших аргументов в пользу выбора этих компонентов в качестве исходных при получении тонких ППКК и самоорганизации нанокластеров для нужд микро- и нанoeлектроники. Также необходимо учитывать скорость движения молекул газа.

Учитывая, что такие компоненты газовой среды как силан, дисилан и трисилан важны при использовании в производстве НСППКК и нанокластеров, рассмотрим некоторые аспекты скорости движения их молекул на примере моносилана.

Пользуясь основным уравнением кинетической теории газов [6, 7]:

$$pV = 1/3 N_0 m \bar{u}^2 \quad (1)$$

преобразовав его путем замены произведения pV на равное ему RT и выделив в первой части произведение $\frac{m \bar{u}^2}{2}$, выражающее среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул, получим:

$$RT = \frac{2}{3} N_0 \frac{m \bar{u}^2}{2} \quad (2)$$

Обозначая среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекулы через

$\varepsilon = \frac{m\bar{u}^2}{2}$, мы можем переписать это уравнение в форме

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N_0} = \frac{3}{2} kT, \quad (3)$$

где: постоянная $k = \frac{R}{N_0}$ представляет собой газовую постоянную – постоянную Больцмана.

Из уравнения (3) можно определить среднюю квадратичную скорость молекул моносилана. Содержащееся в нем произведение $N_0 m$ (число молекул в одном моле N_0 на массу каждой молекулы m), равное массе одного моля моносилана, заменим численно равной величиной молекулярного веса M . Тогда, решая уравнение (2) относительно средней скорости \bar{u} , получим:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (4)$$

Это соотношение дает возможность определить среднюю квадратичную скорость молекул при данной фиксированной температуре, если известен молекулярный вес газа. Оно показывает, что для каждого конкретного газа средние квадратичные скорости молекул прямо пропорциональны корню квадратному из абсолютной температуры, а для различных газов при одинаковой температуре они обратно пропорциональны корню квадратному из молекулярных весов газов, т.е. чем меньше масса молекул, тем большей скоростью они обладают. В ряду моносилан–дихлорсилан–дисилан–трисилан наибольшей скоростью обладают молекулы моносилана:

$$\bar{u}_{\text{GeH}_4} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 273,16}{32}} = 46100 \text{ см/сек} = 461 \text{ м/сек}$$

Расчет проведен для температуры 0°C. R – постоянная газовая численно выражена в эргах, т.е. R в этом случае равно $8,314 \cdot 10^7$ эрг. Таким образом, средняя скорость данного газа зависит только от температуры. С повышением температуры скорости молекул возрастают. Так для моносилана средняя скорость молекул при температуре 600°C (873 К) достигает 2608,5 см/сек.

SiH_2 радикалы, которые являются производными при развале молекул дисилана, трисилана и, в определенной степени, силана в этих условиях имеют среднюю скорость движения $\bar{u} = 2694$ м/сек, что выше средней скорости движения молекул силана, а следовательно, они и достигают первыми подложки, на которой закрепляются с последующим образованием кристалла кремния. Таким образом, использование дисилана и трисилана, с точки зрения физико-химических параметров, более предпочтительно при получении тонких ППКК в любой системе, как в реакторах при атмосферном, так и в реакторах при пониженном давлении. Нами отмечено, что число столкновений и длина свободного пути молекул важна при получении НСППКК.

В любом газе молекулы движутся по зигзагообразному пути, который состоит из прямолинейных участков, соответствующих пути молекулы одного столкновения до следующего.

При рассмотрении многих вопросов кинетики роста ППКК необходимо знать хотя бы приблизительно число столкновений между молекулами или непосредственно связанную с ним среднюю длину свободного пути (средний свободный пробег) молекулы от одного столкновения до другого. Кинетическая теория газов дает возможность решить эти вопросы, хотя и приближенно, учитывая наличие у молекул конечных размеров, но допуская в качестве следующего приближение, что все молекулы обладают шарообразной формой и представляют собой абсолютно твердые шарики, не взаимодействующие между собой, ни в какой форме, кроме столкновений. При этом чтобы можно было пренебречь при расчете тройными столкновениями, рассматриваем газ, находящийся в состоянии достаточного разрежения.

Установлено, что длины свободного пути молекул силанов очень малы, и в обычных условиях измеряются сотысячными и миллионными долями сантиметра (таблицы 1, 2). Число же столкновений, наоборот, соответственно велико, достигая для каждой молекулы нескольких миллиардов столкновений в секунду. Повышение степени разрежения (вакуума) приводит к увеличению длины свободного пути молекул и, напротив, к снижению числа столкновений для каждой молекулы. С точки зрения переноса вещества к подложке и в свете этих молекулярно-кинетических свойств газов предпочтение имеет, силен SiH_2 , а, следовательно, дисилан и трисилан, которые являются активными поставщиками SiH_2 .

Таблица 1

Молекулярно-кинетические свойства моносилана при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.ст.

Газ	Молекулярный вес	Средняя скорость \bar{u} , м/сек	Среднее число столкновений одной молекулы в секунду	Длина свободного пути, Å
SiH_4	32	478	$7 \cdot 10^9$	534
Si_2H_6	62	246	$6,35 \cdot 10^9$	460
SiH_2	30	523	$6,96 \cdot 10^9$	592

Таблица 2

Молекулярно-кинетические свойства моносилана, дисилана и силена при температуре 20° С и давлении 0,009 мм.рт.ст.

Газ	Молекулярный вес	Средняя скорость \bar{u} , м/сек	Среднее число столкновений одной молекулы в секунду	Длина свободного пути, Å
SiH_4	32	478	$2,7 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^7$
Si_2H_6	62	246	$2,1 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^7$
SiH_2	30	523	$1,6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^7$

Повышение давления в реакторе усиливает взаимное притяжение между молекулами, что приводит к соответствующему сближению их, т.е. уменьшению среднего расстояния между ними. Для моносилана и его производных, находящихся при постоянном внешнем давлении, взаимное притяжение между молекулами вызывает уменьшение объема, занимаемого газом, т.е. действует как некоторое добавочное давление, приложенное к газу.

Что касается собственного объема молекул, то наличие его уменьшает свободное пространство между ними и, соответственно, уменьшает длину свободного пути молекул.

Таким образом, и с точки зрения молекулярно-кинетических свойств радикал силан (SiH_2) является самым эффективным переносчиком кремния к подложке, на которой происходит формирование структурных элементов супертонких ППКК.

В свете этого, в реакторе, в котором происходит осаждение тонких ППКК в результате разложения моносилана или его производных, необходимо создать такие условия, при которых происходит образование радикалов силена (SiH_2).

Связывание носителя на германии как изовалентной примеси можно рассматривать как следствие различия электрических отрицательностей замещаемого атома кремния и атома германия. По Джонсону [8] известно, что электрическая отрицательность атома кремния равна 1.64, а атома германия 1.59. Если электрическая отрицательность атома изовалентной примеси меньше электрической отрицательности замещаемого атома, как это имеет место в случае германия с кремнием, то связываться будет дырка и германий, как изовалентная примесь, должен проявлять донорные свойства, что важно при совместном легировании ППКК германием и, соответственно, донорными и акцепторными примесями, такими как фосфор, мышьяк, сурьма и бор (рисунок 1).

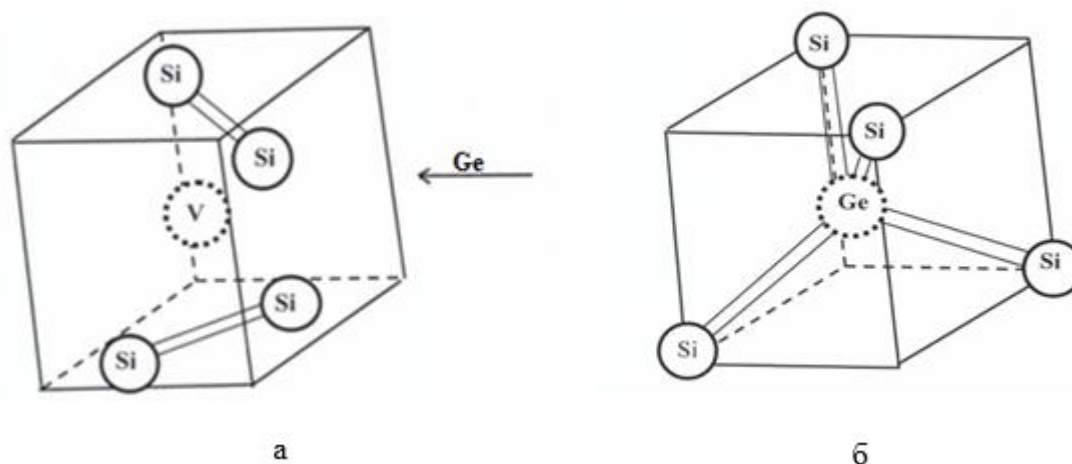
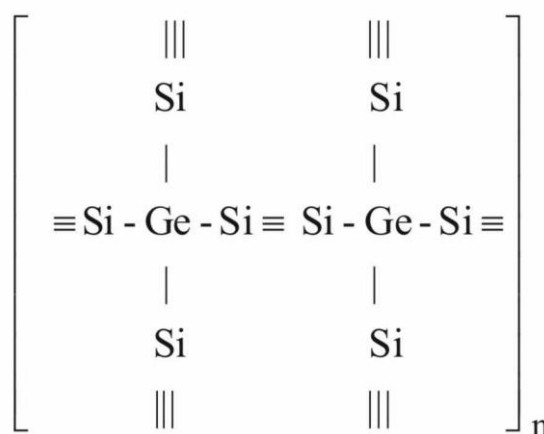


Рисунок 1. Решетка кремния до (а) и после (б) внедрения Ge

В результате легирования ППКК германием, как изовалентной примесью, германий, концентрируясь по границам зерен, связывает оборванные связи в кремнии, не изменяя координационного числа замещаемой кристаллографической позиции, образуя ковалентную связь между кремнием и германием по схеме:



Установлено, что с точки зрения молекулярно-кинетических свойств радикалы силена (SiH_2) и гермен (GeH_2) являются самыми эффективным переносчиками кремния и германия к

подложке, на которой происходит формирование структурных элементов супертонких ППКК.

В свете этого, в реакторе, в котором происходит осаждение тонких ППКК в результате разложения моносилана или его производных, необходимо создать такие условия, при которых происходит образование радикалов силена (SiH_2) и гермена (GeH_2).

Список литературы

- [1] Dollet A., Caussat. Prediction of LPCVD silicon film microstructure from local operating conditions using numerical modeling. // J. Phys. Sec. 4. 1999. V.9. № 8(1). P. 181-188.
- [2] Волк Ч.П., Кравченко Д.Г., Лебедев С.В., Манжа Н.М. // Электронная промышленность. 1996. № 1. С. 68–70.
- [3] Nishioka Kunikazu, Mizutani Nobutaka. A model for predicting preferential orientation of chemical vapor deposited films. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 4. P.1440–1442.
- [4] Shibata N., Fukuda K., Ohtos H. et al. Preparation of polycrystalline silicon by hydrogen-radical-enhanced chemical vapor deposition. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. № 1. P.10–13.
- [5] Meyerson Yu.M.L. Phosphorous-doped polycrystalline silicon via LPCVD. Surface interactions of the silane / phosphine / silicon systems. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 10. P. 2366–2368.
- [6] Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. / Под ред. Кондратьевой В.Н. М. Наука. 1974. С. 30.
- [7] Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций // М.: Химия. 1975. 535 С.
- [8] Weiser K. Theoretical Calculation of Distribution Coefficients of Impurities in Ge and Si // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V.7. P. 118–126.

CREATION AND MANAGEMENT OF THE SYSTEM OF THE STABLE SELF-ORGANIZED NANODIMENSIONAL CLUSTERS GERMANY AND SOLID SI-GE SOLUTION

A.A. KOVALEVSKII
Leading researcher of
the Center 4.13
BSUIR

A.S. STROGOVA
Deputy Head of Student
Science and
Magistracy Department
of the BSUIR

D.F. KUZNIATSOV
Vice-rector for educational
work of the
BSUIR

Y.S. VORONEC
Engineer-technologist
"Minsk Research Institute
of Radio Materials"

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Republic of Belarus
E-mail: strogova@bsuir.by

Abstract. Important parameter creation and receiving the nanostructured films are the choice of components. Disilane and trisilane having weak communications because of which there is disorder of molecules about education of active radicals of SiH_2 provides formation of the superthin nanostructured films with a small size of crystallites (<100 nanometers). It is established that from the point of view of molecular and kinetic properties radicals it is strong (SiH_2) and germen (GeH_2) are the most effective carriers of silicon and Germany to a substrate on which there is a formation of structural elements of superthin films of polycrystalline silicon.

Key words: chemical sedimentation, monosilane, the nanostructured films, nanoclusters, silane, disilane, trisilane