

11,12

Особенности кинетики распада молекул дисилана на ростовой поверхности кремния в установках вакуумной газофазной эпитаксии

© Л.К. Орлов,^{1,2} Т.Н. Смылова¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Институт физики микроструктур РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

(Поступило в Редакцию 8 ноября 2011 г. В окончательной редакции 3 февраля 2012 г.)

На основе данных технологических экспериментов для ряда кинетических моделей определена область характерных частот распада радикалов молекул дигидрида, адсорбируемых поверхностью в диапазоне температур от 450°C до 700°C. Установлена связь скорости встраивания атомов кремния в растущий кристалл с характерной частотой пиролиза молекул дисилана на поверхности кремния. Зависимость скорости распада фрагментов дисилана на поверхности кремния от температуры обнаруживает немонотонное поведение, характер которого различен в разных температурных режимах. Показано, что наблюдаемый вид зависимости скорости распада молекул на поверхности роста описывается суммой двух активационных кривых с разными энергиями активации, определяемыми особенностями взаимодействиями молекулярного пучка с поверхностью в условиях низкого и высокого уровней заполнения поверхностных связей водородом.

Введение

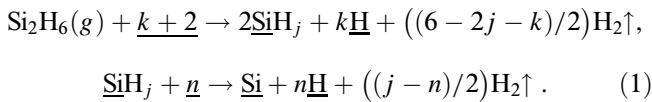
Эпитаксиальный рост современных кремниевых структур при пониженных температурах базируется сегодня в основном на методе вакуумной газофазной эпитаксии с гидридными источниками молекулярных потоков [1], исключая необходимость введения горячих элементов в объем реактора установки. Использование в эпитаксиальном процессе дигидридов кремния с меньшей энергией диссоциации молекул, чем моногидриды, обеспечивает существенно более высокие значения коэффициента адсорбции молекул [2] и, как следствие, более высокие (при прочих равных условиях) значения скорости роста пленок [3]. Различия и детали закономерностей, наблюдаемых при взаимодействии молекулярных пучков гидрида и дигидрида кремния с поверхностью Si в диапазоне ростовых ($400^\circ\text{C} < T_{\text{gr}} < 800^\circ\text{C}$) температур и связь их с особенностями протекания физико-химических процессов на эпитаксиальной поверхности, остаются, однако, несмотря на повышенный к ним интерес, еще до конца не установленными. Успешное решение проблемы контролируемого низкотемпературного роста пленок в установках вакуумной гидридной эпитаксии предполагает детальное понимание кинетики и энергетике протекающих на поверхности роста физико-химических процессов [4,5] и умение контролировать концентрации адсорбируемых молекул и их фрагментов на поверхности роста пленки. В связи с этим в современной литературе значительное внимание уделяется не только методикам выращивания вакуумным гидридным методом разнообразных эпитаксиальных структур и анализу их характеристик, но и изучению механизмов взаимодействия с поверхностью кремния молекулярных пучков, используемых в вакуумных технологических установках [6,7].

Решение большинства современных технологических задач требует проведения непосредственно в процессе выращивания структуры прецизионного контроля концентраций продуктов пиролиза молекул рабочих газов, адсорбируемых эпитаксиальной поверхностью. Оценка последних, в рамках обычно проводимого кинетического анализа, требует, однако, достоверного знания скоростей распада фрагментов на поверхности роста и значений энергий активации соответствующих процессов в условиях реальных ростовых экспериментов. В связи с этим на текущий момент наблюдается заметная активизация в развитии физико-химических и кинетических моделей, позволяющих не только расширить наше понимание механизмов процессов и реакций, протекающих на поверхности, но и уверенно проводить анализ наблюдаемых закономерностей распада адсорбируемых ростовой поверхностью молекул, а также с высокой степенью достоверности прогнозировать характеристики выращиваемого слоя. Нужно при этом отметить, что до сих пор все еще отсутствует полная ясность в путях прохождения реакций распада молекул гидрида и дигидрида кремния не только на стадии пиролиза радикалов молекул, уже захваченных поверхностью растущего слоя, но и на стадии самого захвата, т.е. непосредственно в процессе адсорбции молекулы. Используемые при этом модели по ряду принципиальных позиций отличаются у разных авторов [4–7], вследствие чего рассчитываемые значения кинетических коэффициентов и величин потенциальных барьеров, например для процесса хемосорбции, иногда сильно расходятся по абсолютным значениям. Относительно слабо на сегодняшний день развиты и кинетические модели роста эпитаксиальных слоев и молекулярных пучков с последовательным учетом всех стадий пиролиза молекул гидридов, включая процесс хемосорбции молекул, возможное взаимодействие радикалов на

поверхности и их распад, закономерности десорбции продуктов пиролиза с поверхности. Это приводит к сложности описания однозначным образом температурной зависимости скорости роста слоя на основе единой системы кинетических уравнений [8].

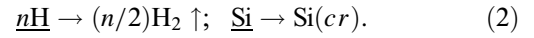
1. Уравнения кинетики пиролиза молекул дисилана на поверхности кремния

Целью настоящего исследования являлось (с использованием данных технологических экспериментов) установить взаимосвязь между скоростью распада молекул дисилана на поверхности кремния и скоростью встраивания атомов кремния в растущий слой. Определенные усилия были направлены также на понимание того, как сильно выбор модели распада молекулы дисилана влияет на характер температурных зависимостей соответствующих кинетических коэффициентов. Ниже будет рассмотрена как наиболее обсуждаемая модель распада молекулы Si_2H_6 на идентичные фрагменты SiH_3 [4,5], так и схемы распада с участием поверхностных радикалов SiH_2 и SiH , присутствие которых на поверхности обнаруживается самыми различными способами, в том числе с использованием методов термодесорбционной [9,10] и инфракрасной [6] спектроскопии. Совокупность мономолекулярных физико-химических процессов, протекающих на ростовой поверхности кремния, может быть записана в виде



Процесс захвата поверхностью газообразной молекулы $\text{Si}_2\text{H}_6(g)$ и ее пиролиз осуществляется на двух стадиях, описываемых соответственно первым и вторым уравнениями в системе уравнений (1). Первое уравнение соответствует захвату и распаду молекулы дигидрида у поверхности пластины при хемосорбции. На этой стадии молекулы дигидрида адсорбируются поверхностью Si с образованием радикала SiH_j ($1 \leq j \leq 3$, подчеркивание здесь обозначает связь с поверхностью), а оторвавшиеся от молекулы у поверхности кремниевой пластины k -атомов водорода ($0 \leq k \leq 6-2j$) захватываются свободными незаблокированными поверхностными связями. Оставшиеся $(6-2j-k)$ атомов водорода десорбируют в объем реактора и на рост слоя влияния не оказывают. Очевидно, что прохождение данной реакции требует наличия на поверхности $k+2$ свободных „болтающихся“ связей. На второй стадии (второе уравнение в системе (1)) происходит распад радикала SiH_j , захваченного поверхностью. Высвободившиеся при этом n атомов водорода ($0 \leq n \leq j$) адсорбируются n свободными поверхностными связями, тогда как оставшиеся $(j-n)$ атомов водорода уходят в объем реактора. Одновременно с процессами адсорбции и пиролиза важную

роль на поверхности кремния в условиях роста пленки играют процессы десорбции поверхностного водорода H и встраивания атомов Si в растущий кристалл $\text{Si}(cr)$:



В рассматриваемых нами моделях предполагается, что лимитирующей по времени является реакция распада радикала SiH_j , а десорбция водорода с поверхности идет на обеих стадиях процесса ($k, n \neq 0$). Соответствующую рассмотренной схеме пиролиза (1) систему кинетических уравнений (в стационарном случае систему уравнений баланса) для безразмерных поверхностных концентраций продуктов распада дисилана $\theta_i = n_i/n_s$ можно записать в виде, аналогичном использованному нами ранее при записи кинетических уравнений для роста пленки Si из моносилана [11]:

$$(k+2)!(S_{\text{Si}_2\text{H}_6} F_{\text{Si}_2\text{H}_6}/n_s)(\theta_{\text{nbI}})^{k+2} = 2(n+1)!v_{\text{SiH}_j} \theta_{\text{SiH}_j} (\theta_{\text{fr}})^n,$$

$$\theta_{\text{nbI}} = \theta_{\text{fr}} - j\theta_{\text{SiH}_j},$$

$$k(k+2)!(S_{\text{Si}_2\text{H}_6} F_{\text{Si}_2\text{H}_6}/n_s)(\theta_{\text{nbI}})^{k+2} + 2n(n+1)!v_{\text{SiH}_j} \theta_{\text{SiH}_j} (\theta_{\text{fr}})^n = m!\chi_{\text{H}}\theta_{\text{H}}^m,$$

$$2(n+1)!v_{\text{SiH}_j} \theta_{\text{SiH}_j} (\theta_{\text{fr}})^n = r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}},$$

$$\Sigma\theta_i = \theta_{\text{SiH}_j} + \theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{fr}} = 1. \quad (3)$$

Здесь $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ — концентрация адсорбционных центров на частой поверхности $\text{Si}(100)$. Индекс i принимает значения: (SiH_j , Si, H, fr, bl, nbI), отвечающие концентрациям адсорбируемых поверхностью радикалов гидрида (θ_{SiH_j}), атомов кремния (θ_{Si}), атомов водорода (θ_{H}), полному числу свободных (θ_{fr}), включающих заблокированные (θ_{bl}) и неблокированные (θ_{nbI}) адсорбируемой молекулой поверхностные „болтающиеся“ связи, в общем случае связанные соотношением: $\theta_{\text{fr}} = \theta_{\text{bl}} + \theta_{\text{nbI}}$. Факториальные множители соответствуют числу перестановок, т.е. числу возможных конфигураций мест двумерной поверхностной решетки, на которые можно разместить адсорбируемые молекулы и атомы. Индекс m равен 1, если атомы водорода десорбируют с поверхности кремния поодиночке, и 2, если в момент десорбции происходит их связывание в молекулу водорода. Кинетические константы v_{SiH_j} , χ_{H} , r_{Si} , входящие в систему уравнений (3), отвечают за скорость протекания соответствующего поверхностного процесса: распад радикала дисилана, десорбцию водорода, встраивание атомов Si в растущий слой. Коэффициенты $F_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ и $S_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ соответствуют потоку молекул к поверхности Si и ее адсорбционной способности по отношению к дисилану.

В литературе в большинстве работ, посвященных изучению температурной зависимости скорости роста слоя кремния, чаще всего используются более простые уравнения (см., например, [8]), исключая слагаемые, содержащие адсорбируемые фрагменты молекулы дисилана, и не учитывающие возможную блокировку ими свободных поверхностных связей. Допускаемые предположения соответствуют выбору схемы распада с $n=0$,

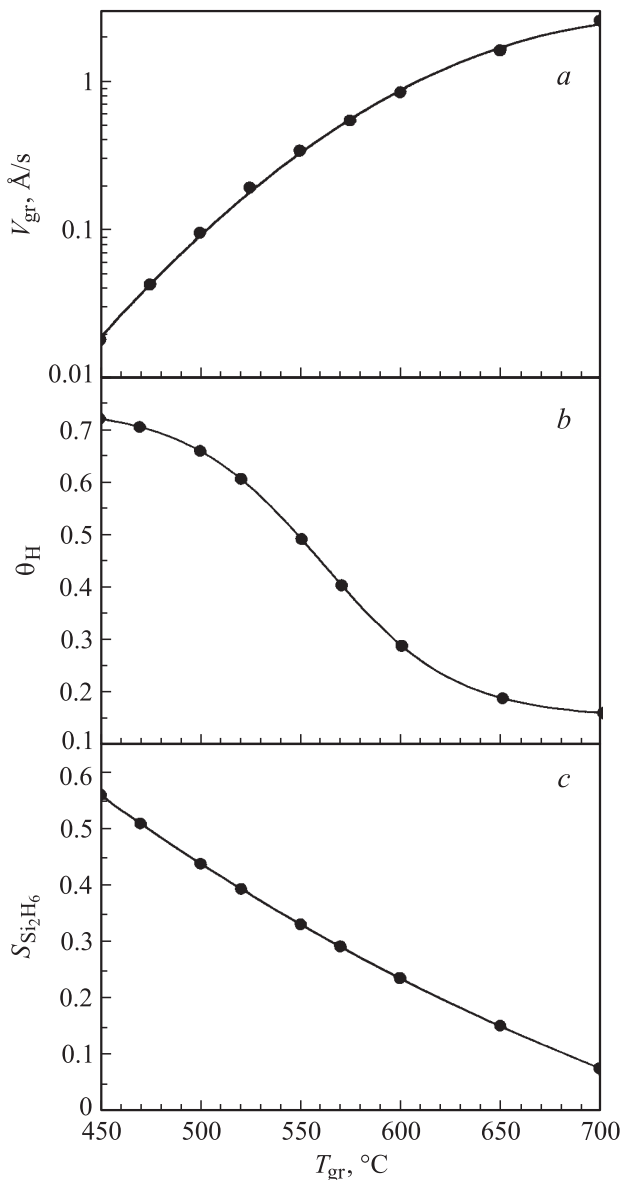


Рис. 1. Зависимости скорости роста пленки Si (a) [3], степени покрытия поверхности Si водородом θ_H (b) [3] и адсорбционной способности $S_{Si_2H_6}$ дисилана (c) [2] от температуры.

$k = j$. В этом случае предполагается, что полный распад молекулы на отдельные атомы происходит уже на первой стадии, т.е. непосредственно в момент захвата молекулы поверхностью при хемосорбции. Данная модель, вообще говоря, противоречит имеющейся на сегодняшний день экспериментальной информации. Однако соответствующая ей укороченная система уравнений легко решается в квадратурах, позволяя однозначным образом, хотя и не без проблем [8], связать концентрацию свободных связей на эпитаксиальной поверхности со скоростью роста пленки.

Решение поставленной задачи и нахождение поверхностных концентраций продуктов распада гидридов базируется на знании констант, входящих в кинетические

уравнения. В настоящей работе, используя результаты технологических экспериментов, широко представленные в литературе, предпринята попытка определить величину и характер температурного поведения такого важного, но практически не изученного параметра, как v_{SiH_j} . В этой цели для уменьшения числа независимых кинетических коэффициентов, входящий в систему уравнений (3), используем дополнительное уравнение, связывающее поверхностную концентрацию адатомов кремния со скоростью роста пленки \tilde{V}_{gr} (см/с):

$$\tilde{V}_{gr} = (n_s/n_0)r_{Si}\theta_{Si}. \quad (4)$$

Здесь $n_0 = 5.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — концентрация атомов кремния в единице объема кристалла. Зависимость скорости роста слоя Si \tilde{V}_{gr} от температуры T_{gr} являлась предметом широкого обсуждения в литературе в 90-е годы прошлого столетия [1,3,5]. Использование в теоретической модели температурных зависимостей скорости роста $\tilde{V}_{gr}(T_{gr})$ пленки (рис. 1, a) и концентрации поверхностного водорода θ_H (рис. 1, b), измеряемых одновременно в одном технологическом эксперименте [3], позволяет однозначно определить коэффициент десорбции χ_H водорода и тем самым уменьшить число уравнений в системе (3). В этом случае для параметра десорбции водорода χ_H из уравнений (3), (4) нетрудно получить соотношение, связывающее данный параметр с поверхностной концентрацией θ_H и скоростью роста слоя кремния $V_{gr}(\text{Å/с})$:

$$\chi_H = 1/(l_0 m!)(k + n)V_{gr}/\theta_H^m, \quad (5)$$

где $l_0 = (n_0/n_s) \cdot 10^{-8} = 1.23 \text{ Å}$. Из (5) следует, что десорбция водорода с поверхности в условиях роста пленки кремния из дисилана определяется только общим количеством водорода, адсорбируемого поверхностью, и не зависит от того, на какой стадии процесса пиролиза происходит его захват либо удаление с поверхности. Зависимости параметра десорбции водорода $\ln \chi_H$ от обратной величины температуры роста пленки, полученные с использованием экспериментальных данных, взятых из работы [3] (см. рис. 1, a, b), для процессов 1-го и 2-го порядков ($m = 1, 2$) показаны на рис. 2. Пунктирные кривые здесь соответствуют широко используемым для десорбционного процесса активационным зависимостям с независимым от температуры предэкспоненциальным множителем χ_0 и энергией активации $E_a(H) = 1.52 \text{ eV}$ для $m = 1$ и $E_a(H) = 1.93 \text{ eV}$ для $m = 2$. Найденные значения $E_a(H)$ укладываются в диапазон значений энергий активации атомов водорода с поверхности кремния (1.5–2.1 eV), используемых другими авторами [12–15], в том числе при анализе особенностей роста кремния из моносилана. Из рисунка, приведенного на вставке к рис. 2, однако, видно, что производная $\ln \chi_H$ от обратной температуры $1/k_B T_{gr}$ (здесь k_B — постоянная Больцмана) в общем случае не является константой, что следует из характера чисто активационных зависимостей, представленных на рис. 2 пунктирными линиями.

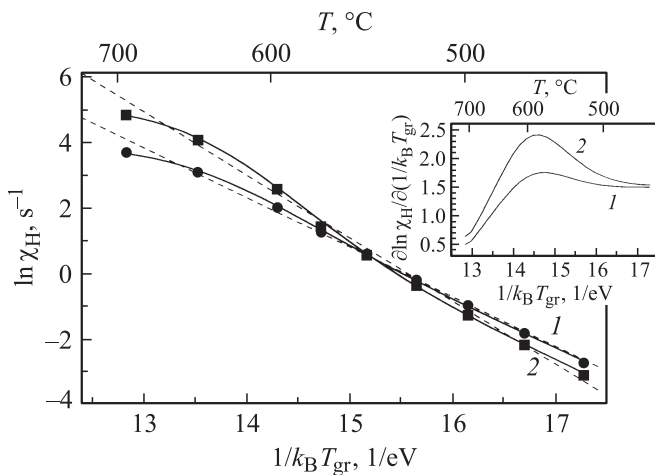


Рис. 2. Температурные зависимости константы десорбции водорода χ_H на поверхности кремния в условиях выращивания пленки кремния и дисилана ($P_{Si_2H_6} \approx 0.04$ mTorr) в рамках модели (303) с $m = 1$ (1), 2 (2). На вставке показан вид производной $\partial \ln(\chi_H)/\partial(1/k_B T_{gr})$ в зависимости от обратной температуры. Штриховые линии — линейные аппроксимации зависимости $\ln \chi_H(1/k_B T_{gr})$ с $E_a = 1.52$ eV (1) и 1.93 eV (2).

Показанный на вставке вид температурной зависимости производной $\ln \chi_H$ отражает характер температурной зависимости префактора $\chi_0(T_{gr})$ в интересующем нас диапазоне ростовых температур для процессов атомарной ($m = 1$) и молекулярной ($m = 2$) десорбции.

С учетом сделанных упрощений рассмотрим общее решение системы уравнений (3), выбирая в качестве независимых параметров следующие величины:

$$\alpha = V_{gr}/l_0, \quad \beta = \theta_{nbl}^{(k+2)} = \alpha / ((k+2)! S_{Si_2H_6} F_{Si_2H_6} / n_s),$$

$$\gamma = (1 - \beta^{1/(k+2)} - \theta_H). \quad (6)$$

Последние определяются через значения задаваемых технологических параметров: $F_{Si_2H_6}$ — через поток молекул к поверхности и T_{gr} — температуру роста, а также измеряемых в процессе роста пленки характеристик, таких как скорость эпитаксиального наращивания V_{gr} и степень покрытия поверхности Si водородом θ_H . Используя при проведении вычислений значения V_{gr} и θ_H , полученные в работе [3] для наиболее важного диапазона температур выращивания пленки (рис. 1), можно исключить в рассматриваемой системе уравнений безразмерные концентрации θ_i . Предполагая далее известной величину адсорбционной способности молекулы дисилана $S_{Si_2H_6}$ к поверхности Si (рис. 1, c, [2]), нетрудно установить взаимосвязь коэффициента встраивания атомов кремния в растущий кристалл r_{Si} со скоростью распада радикалов молекулы дисилана ν_{SiH_j} на поверхности пленки Si:

$$\nu_{SiH_j} = \{j(1 + 1/j)^{n+1}/2(n+1)!\} \alpha /$$

$$\{(\gamma - \alpha/r_{Si})[\gamma + (1 + 1/j)\beta^{1/(k+2)} - \alpha/r_{Si}]^n\}. \quad (7)$$

Характерный вид зависимости, демонстрирующий связь коэффициента встраивания атомов кремния с частотой распада фрагментов молекулы дисилана, имеет, так же как и для молекул моносилана [9,13], достаточно простой вид, определяемый в выражении (7) фактически только множителем $(\gamma - \alpha/r_{Si})$. Выражение (7) при заданной скорости роста пленки и заданной степени ее покрытия водородом устанавливает однозначным образом взаимосвязь между коэффициентом встраивания атомов кремния и скоростью распада радикалов дигидрида на поверхности слоя. Так же как и в случае с моносиланом [9], зависимость $\nu_{SiH_j}(r_{Si})$ характеризуется минимально допустимым для рассматриваемой ситуации значением частоты пиролиза $\tilde{\nu}_{SiH_j}$.

Анализ формулы (7) показывает, что положение кривых на плоскости (r_{Si}, ν_{SiH_j}) для разных температур роста определяется как выбором основного типа адсорбируемого радикала (параметр j), так и характером захвата водорода поверхностью (параметры k, n). Исходя из вида формулы (7), нетрудно найти нижнее предельное значение для скорости распада молекул дисилана на поверхности кремния, соответствующее предельно высоким значениям коэффициента встраивания $r_{Si} \rightarrow \infty$:

$$\tilde{\nu}_{SiH_j} = \{j(1 + 1/j)^{n+1}/2(n+1)!\} \alpha /$$

$$\{\gamma[\gamma + (1 + 1/j)\beta^{1/(k+2)}]^n\}. \quad (8)$$

Нижняя граница $\tilde{\nu}_{SiH_j}$ допустимых значений параметра ν_{SiH_j} определяется как температурой пиролиза, так и путями распадного процесса, на что указывает ее зависимость от выбора физико-химической модели процесса пиролиза. Минимально допустимое значение коэффициента встраивания определяется условием: $\tilde{r}_{Si} = \alpha/\gamma$ или $r'_{Si} = \alpha/[\gamma + (j+1)\beta^{1/(k+2)}]$. Как показывают расчеты второе асимптотическое решение можно не принимать во внимание, так как оно приводит к нефизическим значениям концентраций продуктов распада, либо свободных связей на поверхности роста.

Знание связи между параметрами r_{Si} и ν_{SiH_j} позволяет легко связать изначально искомые поверхностную концентрацию атомов кремния θ_{Si} , концентрации фрагментов молекулы дисилана θ_{SiH_j} и концентрацию свободных „болтающихся“ связей на поверхности кремния θ_{fr} с параметром ν_{SiH_j} :

$$\theta_{Si} = \alpha/r_{Si}, \quad \theta_{SiH_j} = (\gamma - \theta_{Si})/(j+1),$$

$$\theta_{fr} = 1 - \theta_{SiH_j} - \theta_{Si} - \theta_H. \quad (9)$$

2. Температурная зависимость скорости распада молекул дисилана

При построении кинетических моделей, используемых для описания температурной зависимости скорости роста пленки Si [1,8], обычно рассматривается баланс между адсорбционной (определяющей подток вещества

к поверхности) и десорбционной, по водороду, составляющими. Данная модель, как уже указывалось выше, отвечает процессу полного распада молекулы дисилана у поверхности Si ($j = 0, 3 \geq k \geq 1, n = 0$), т.е. непосредственно в момент хемосорбции молекулы. Процессом распада фрагментов молекулы дисилана, адсорбируемых поверхностью, пренебрегалось. Отбрасывание в системе уравнений (3) слагаемых, содержащих множители $\nu_{\text{SiH}_j}, \theta_{\text{SiH}_j}$, позволяет получить достаточно простую аналитическую зависимость скорости роста пленки от совокупности кинетических коэффициентов, входящих в рассматриваемую систему уравнений. Эффективность ростового процесса, однако, определяется не только адсорбционной ($\text{Si}_{\text{Si}_2\text{H}_6}$) и десорбционной (χ_{H}) константами, но и скоростью распада адсорбируемых молекул на ростовой поверхности. Роль последней становится особенно значимой в условиях выращивания многослойных гетерокомпозиций, сопровождаемых переключениями молекулярных потоков и появлением дополнительного механизма размытия гетерограниц, обусловливаемого конечным временем жизни молекул на поверхности роста [14,15]. Определение скоростей распада адсорбируемых ростовой поверхностью молекул и характера температурной зависимости процесса пиролиза молекул в диапазоне ростовых температур рассматривается сегодня как довольно важная технологическая задача. К сожалению, на сегодняшний день существуют значительные трудности в ее решении прямыми методами. До последнего времени основные усилия были направлены, главным образом, на выявление методом инфракрасной фурье-спектроскопии характерных спектральных линий, присущих основным типам радикалов, адсорбируемых поверхностью [16,17].

В связи с этим изучение температурной зависимости скорости распада захваченных поверхностью молекул гидридов даже на основании косвенных данных, получаемых, в частности, из технологических экспериментов, дает не только важную информацию о временах жизни продуктов пиролиза на ростовой поверхности, но позволяет также судить о путях и механизмах протекания поверхностных физико-химических реакций и характере взаимодействия адсорбируемых молекул с поверхностью пленки. Используя полученную формулу (7), нетрудно рассчитать температурную зависимость скорости распада молекул дисилана для условий конкретного ростового эксперимента. Соответствующие кривые для наиболее важных моделей распада с использованием технологических данных (рис. 1) в диапазоне температур 450–700°C и давления газа в реакторе $P_{\text{Si}_2\text{H}_6} \approx 0.04 \text{ mTorr}$ представлены на рис. 3,4. Здесь $P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ — давление дисилана в камере роста при комнатной температуре. Последнее связано с потоком молекул $F_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ соотношением $F_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 378.6 P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$. Параметры α, β, γ , входящие в формулу (7), легко оцениваются на основании данных, представленных на рис. 1. Здесь же на рис. 1, с показана характерная температурная зависимость адсорбционной способности дисилана, полученная для широкого температурного диапазона в работе [2]. Данная величина характеризуется отрицательной величиной энергии

активации на стадии хемосорбции молекулы Si_2H_6 во всем диапазоне ростовых температур в соответствии с общепринятой моделью хемосорбции дисилана через промежуточное физадсорбированное состояние молекулы [8,12].

Для упрощения процедуры проводимых вычислений температурные зависимости величин $V_{\text{gr}}, \theta_{\text{H}}, S_{\text{Si}_2\text{H}_6}$, взятые из работ [2,3] и представленные на рис. 1 символами, аппроксимировались функциями, отражающими с максимальной точностью специфику температурного поведения экспериментальных кривых. Наилучшее согласие с экспериментом дает аппроксимация экспериментальных точек на рис. 1 зависимостями:

$$F(T_{\text{gr}}) = A_2 + (A_1 - A_2) / \{1 + \exp[(T_{\text{gr}} - T_{\text{cr}}) / \delta T]\}, \quad (10)$$

получаемыми в рамках модели Больцмана (линии на рис. 1). Представленный характер зависимостей наилучшим образом отвечает реализуемой на поверхности кремния в диапазоне температур ($400^\circ < T_{\text{gr}} < 700^\circ \text{C}$) ситуации, при которой поверхность либо остается еще достаточно чистой ($T_{\text{gr}} > T_{\text{cr}}$), либо покрыта слоем атомов водорода, адсорбируемых поверхностью ($T_{\text{gr}} < T_{\text{cr}}$). Нужно заметить, что выбор аппроксимации экспериментальных кривых другими типами зависимостей совершенно непринципиален. В ходе проводимых расчетов предпочтение нами отдавалось аппроксимирующим кривым, с наибольшей точностью отражающим ход наблюдаемых экспериментальных зависимостей, чтобы с максимальной точностью в рамках изучаемых кинетических моделей отразить вычисляемый вид интересующей нас зависимости $\nu_{\text{SiH}_j}(T_{\text{gr}})$.

Коэффициент встраивания адатомов кремния в решетку кристалла чаще всего выбирался нами при расчетах достаточно большим и постоянным ($r_{\text{Si}} = 1000$), что характерно для чистой эпитаксиальной поверхности. В этом случае, согласно выражению (4), температурная зависимость скорости роста слоя определяется соответствующей зависимостью концентрации адатомов кремния θ_{Si} на поверхности роста. Можно, однако, предположить, что концентрация адатомов на поверхности кремния, оставаясь достаточно малой, практически не меняется во всем исследуемом диапазоне температур. Зависящим от температуры в этом случае является коэффициент встраивания r_{Si} . При проведении расчетов подобный вариант нами также принимался во внимание. Предполагалось, что зависимость параметра r_{Si} от температуры можно представить в виде

$$r_{\text{Si}} = \exp(a + bT_{\text{gr}} + cT_{\text{gr}}^2), \quad (11)$$

с коэффициентами $a = -26.41$, $b = 0.0866$, $c = -0.0000586$, зависящими только от давления паров рабочего газа в реакторе и состояния поверхности Si. В этом случае в диапазоне температур 450–700°C величина r_{Si} менялась от 2 до 245 и точно воспроизводила ход температурной зависимости скорости роста слоя V_{gr} , приведенной на рис. 1, а.

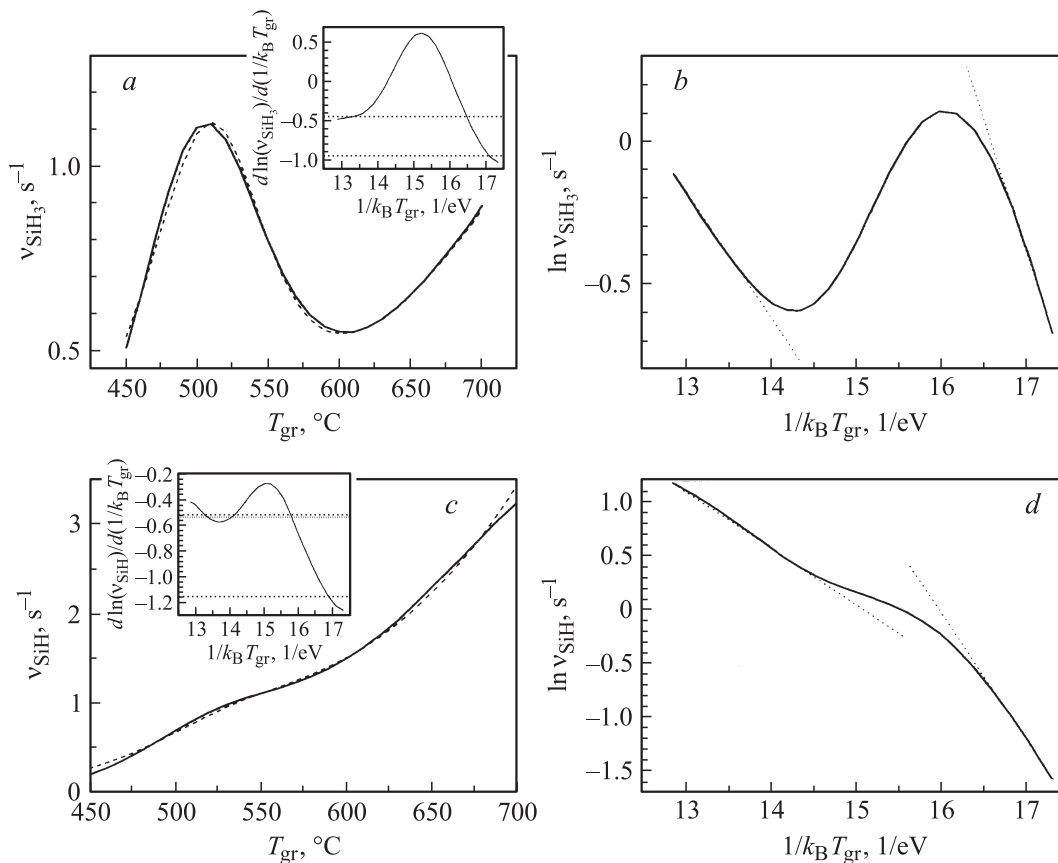


Рис. 3. Температурные зависимости частоты пиролиза молекул дисилана на ростовой поверхности кремния, полученные при $r_{\text{Si}} = 1000$, $P_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 0.04 \text{ mTorr}$ для моделей (303) (*a, b*); (121) (*c, d*). Пунктирные линии на рис. *b, d* — линейные аппроксимации зависимости $\text{Ln}(\nu_{\text{SiH}_j})/(1/k_{\text{B}}T_{\text{gr}})$ в разных интервалах температурного диапазона. Штриховые линии на рис. *a, c* — температурные зависимости частоты распада, полученные по формуле (12), для значений параметров: (*a*) $\nu_{01(2)} = 352(5.95 \cdot 10^6)$, $E_{a1(2)} = 0.47(0.95)$, $T_{\text{cr}} = 517^\circ\text{C}$, $\delta T = 19.5^\circ\text{C}$; (*c*) $\nu_{01(2)} = 17394(9 \cdot 10^7)$, $E_{a1(2)} = 0.665(1.19)$, $T_{\text{cr}} = 527^\circ\text{C}$, $\delta T = 27^\circ\text{C}$.

Характерный вид полученной зависимости скорости распада молекулы Si_2H_6 от температуры роста для двух принципиально разных моделей представлен на рис. 3. Анализ приведенных на рис. 3 кривых показывает, что зависимость величины ν_{SiH_j} от температуры для рассматриваемых моделей пиролиза ведет себя немонотонным образом, но степень немонотонности кривых неодинакова для разных моделей. Наиболее отчетливо немонотонный характер кривых проявляется в том случае, если захват поверхностью водорода осуществляется с радикала молекулы SiH_3 , захваченного поверхностью, т. е. при $k = 0$, $n = 3$ (рис. 3, *a*). Менее отчетливо неактивационное поведение кривых проявляется для $k > 0$, $n = 0$. В этом случае молекула частично распадается на составляющие ее атомы уже на стадии хемосорбции, а только потом ее фрагменты адсорбируются поверхностью.

На рис. 3, *b, d* показаны соответствующие рис. 3, *a, b* зависимости скорости распада радикала молекулы SiH_j от обратной температуры ($1/k_{\text{B}}T_{\text{gr}}$), позволяющие оценить степень отклонения анализируемых кривых от зависимости активационного типа $\text{Ln}(\nu_{\text{SiH}_j}) = \text{Ln}(\nu_0) - E_a/k_{\text{B}}T_{\text{gr}}$, часто используемой при вычисле-

ниях различными авторами. Однако при выборе соответствующего значения энергии активации единое мнение относительно величины E_a , в литературе отсутствует, вследствие чего в разных работах эта величина оценивалась в пределах от 0.6 [13,14] до 0.08 eV [11,18]. На рис. 4 представлены аналогичные кривые для других возможных типов моделей распада при $r_{\text{Si}} = \text{const}$ и $r_{\text{Si}}(T_{\text{gr}})$, задаваемых формулой (11). Приведенные на рис. 4 расчеты показывают весьма слабую чувствительность искомых решений (частоты распада ν_{SiH_j} и концентрации поверхностного радикала SiH_j) по отношению к характеру температурного поведения коэффициента встраивания r_{Si} . Видно, что различия кривых, представленных на рис. 4 для каждой модели сплошными и пунктирными линиями, весьма незначительны. Анализ кривых, приведенных на рис. 3, 4, показывает, что характерное время жизни фрагментов молекулы дисилана на поверхности Si для различных типов адсорбируемого радикала составляет величину порядка 1–10 s при температуре роста ниже 550°C и понижается до десятых долей секунды с повышением температуры роста до 700°C . Из вида зависимостей, представленных на рис. 3, *b, d* и рис. 4, следует, что для каждой из

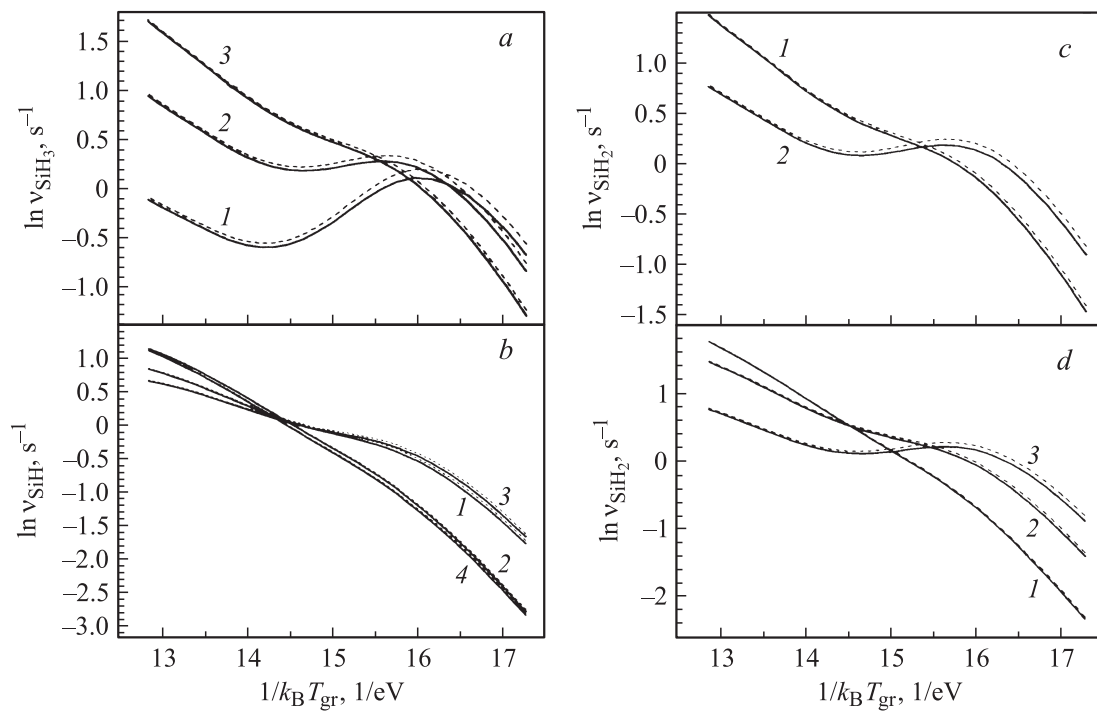


Рис. 4. Температурные зависимости частоты пиролиза молекул дисилана на ростовой поверхности кремния, полученные при $r_{Si} = 1000$ — сплошные линии, и для $r_{Si}(T_{gr})$, описываемой формулой (11), — штриховые линии для $P_{Si_2H_6} = 0.04$ мТорг и разных моделей (jk_n): (a) (303) — 1, (302) — 2, (301) — 3; (b) (101) — 1, (120) — 2, (111) — 3, (110) — 4; (c) (201) — 1, (202) — 2; (d) (210) — 1, (211) — 2, (212) — 3.

рассматриваемых моделей можно выделить две хорошо выраженные области температур (1 — ниже 550°C и 2 — выше 600°C), где указанные зависимости приближенно можно аппроксимировать прямыми линиями, но с разной степенью наклона. Соответствующие значения энергии активации, оцененные для представленных на рис. 3, 4 кривых, приведены в таблице.

Полученные нами на основе кинетического анализа экспериментальных данных температурные зависимости скорости распада радикалов молекулы дисилана (рис. 3, 4) явно указывают на неправомерность использования для описания этого параметра простейшей активационной модели с одной общей для всего рассматриваемого температурного интервала энергией активации. Существенно лучше подходит модель, основанная на предположении, что характер распада молекул, захва-

Значения энергий активационного процесса $E_{a1(2)}$, соответствующих представленным на рис. 3, 4 кривым, для двух диапазонов температур (1 — $T_{gr} < 550^\circ\text{C}$ и 2 — $T_{gr} > 600^\circ\text{C}$) и разных типов моделей процесса пиролиза, задаваемого совокупностью индексов (jk_n), E_{av} — среднее значение энергии активации для соответствующего температурного интервала

jk_n	301	302	303	201	202	210	211	212	101	121	120	E_{av} , eV
E_{a1} , eV	1.09	0.96	0.95	1.11	1.02	1.34	1.14	0.99	1.2	1.15	1.32	1.14
E_{a2} , eV	0.63	0.53	0.44	0.63	0.47	0.76	0.6	0.49	0.59	0.54	0.75	0.6

ченных поверхностью, существенно различен в разных температурных режимах, отвечающих условиям высокого и низкого уровней заполнения поверхности кремния водородом. В этом случае температурное поведение скорости распада молекул дисилана можно описать формулой, содержащей сумму активационных зависимостей с энергиями E_{a1} и E_{a2} , отвечающих высокотемпературному процессу распада на чистой поверхности кремния, и низкотемпературному процессу, протекающему на поверхности Si, заполненной атомами водорода соответственно:

$$v_{SiH_j} = v_{01} \exp(-E_{a1}/k_B T_{gr}) + v_{02}(\theta_H) \exp(-E_{a2}/k_B T_{gr}), \quad (12)$$

где $v_{01} = \text{const}$, а $v_{02}(\theta_H)$ зависит от степени покрытия поверхности водородом, т.е. в конечном счете от температуры роста слоя. Естественно выбрать зависимость $v_{02}(\theta_H)$ в соответствии с выражением (10) в виде

$$v_{02}(\theta_H) = v_{02} F(T_{gr}) = v_{02} / \{ (1 + \exp[(T_{gr} - T_{cr})/\delta T]) \}, \quad (13)$$

повторяющем температурный ход поверхностной концентрации θ_H , показанный на рис. 1, b. Характерный вид кривых $v_{SiH}(T_{gr})$, полученных с использованием формул (12), (13) для двух моделей (303) и (121), отвечающих захвату поверхностью всех атомов водорода с молекулы, показан на рис. 3, a, c штриховыми линиями.

Наблюдаемый для разных моделей температурный ход изучаемых кривых нетрудно понять. В области повышенных $600\text{--}700^\circ\text{C}$ ростовых температур распад молекул

осуществляется за счет отрыва атома водорода от молекулы и захвата его свободной „болтающейся“ поверхностной связью. Соответствующая этому процессу средняя энергия активации E_{a2} , согласно таблице, близка к величине 0.6 eV, довольно часто используемой разными авторами. В условиях низких 450–550°C ростовых температур свободные связи на поверхности пластины кремния эффективно заполняются атомами водорода. В этом случае процесс распада поверхностного радикала молекулы дисилана происходит с большей энергией активации $E_{a1} \approx 1.1$ eV из-за участия в процессе пиролиза молекулы дисилана атомов поверхностного водорода. Можно предположить, что переход атома водорода с молекулы на поверхность идет одновременно с реакцией, связывающей в молекулу водорода атомы водорода с адсорбированной молекулой SiH_j и с поверхности кремния. Этот процесс, с одной стороны, обеспечивает эффективную десорбцию в вакуум поверхностного водорода. С другой стороны, он приводит к появлению дополнительной свободной поверхностной связи, необходимой для захвата поверхностью атома водорода. Наблюдаемая величина энергии активации этого процесса около 1 eV, что приблизительно в 2 раза ниже величины барьера, отделяющего хемосорбционное состояние молекулы у поверхности от состояния вакуума [8]. Разные механизмы перехода атома водорода с молекулы на поверхность, реализуемые с участием либо без участия в процессе распада молекулы поверхностного водорода, характеризуются существенной разницей в энергетике высокотемпературного и низкотемпературного процессов пиролиза, обуславливая соответственно значительную разницу энергии активации этих процессов в этих интервалах температур. В диапазоне промежуточных температур роста 550–600°C в соответствии с формулой (13) (см. также рис. 1, *b*) наблюдается резкое снижение концентрации поверхностного водорода на пластине кремния с ростом температуры. В связи с этим эффективность механизма распада с участием поверхностного водорода понижается, и более значимую роль начинает играть прямой процесс перехода атома водорода с молекулы на поверхность. Смена механизма распада радикала молекулы и обеспечивает наблюдаемый характер изменения параметра ν_{SiH_j} в области промежуточных ростовых температур. Величины активационных энергий для обоих диапазонов ростовых температур, согласно проведенным оценкам (см. таблицу), однако, слабо зависят от выбора модели пиролиза.

Нужно отметить, что ширина переходной области оказывается тем шире, чем больше отношение n/k (ср., например, модели (303, 212, 121)). Степень немонотонности отдельных кривых на рис. 3, 4 в значительной степени зависит от того, на какой стадии происходит распад молекулы и в каком количестве атомы водорода захватываются поверхностью. Наиболее ярко этот эффект проявляется в том случае, если распад захваченных поверхностью радикалов молекулы дисилана происходит только на второй стадии процесса пиролиза ($k = 0$, $n \neq 0$). Немонотонный характер кривых выражен при

этом тем сильнее, чем больше атомов водорода с молекулы адсорбируется на поверхности роста пленки. Для радикала SiH_3 это соответствует модели (303) — рис. 3, *b*, для радикала SiH_2 модели (202) — кривая 2 на рис. 4, *c*. Если предположить, что полный распад молекулы дисилана происходит в основном на стадии хемосорбции ($k \neq 0$, $n = 0$), то, согласно представленным на рис. 3, *d*, 4, *b, d* расчетам, характер зависимости частоты ν_{SiH_j} от температуры весьма незначительно меняется с ростом параметра k , задающего число атомов водорода, которые захватываются поверхностью в предхемосорбционном состоянии.

3. Влияние скорости распада молекул дисилана на скорость роста слоя кремния

Выше при расчетах скорость роста пленки предполагалась заданной в соответствии с результатами технологического эксперимента. Последняя с понижением температуры T_{gr} ниже 500°C (рис. 1, *a*) испытывает резкое падение до чрезвычайно низких значений. Существует, однако, вполне реальная перспектива решения данной проблемы либо путем ускорения процесса пиролиза адсорбируемых молекул дисилана, либо путем увеличения эффективности десорбции водорода с поверхности. Оба процесса можно проводить без изменения температуры роста, возбуждая связи атомов в молекуле электромагнитным излучением резонансной частоты. Частота распада радикалов молекулы гидрида на поверхности ν_{SiH_j} , как было показано выше, при заданной температуре и фиксированном в соответствии с формулой (11) значении коэффициента встраивания r_{Si} однозначным образом связана со скоростью роста слоя Si. Характерный вид зависимости скорости роста пленки Si от частоты распада молекул дисилана на поверхности кремния при фиксированном значении температуры поверхности $T_{\text{gr}} = 450^\circ\text{C}$, показан на рис. 5, *a, c*. Кривые получены для ряда моделей пиролиза, отличающихся характером захвата водорода поверхностью. На рис. 5, *a* значение r_{Si} выбрано равным 2 в соответствии с формулой (11). На рис. 5, *b* r_{Si} полагалось равным 1000 и не зависящим от степени заполнения поверхности кремния водородом. Кривые на рис. 5, *a* демонстрируют зависимость скорости роста пленки Si от частоты распада дисилана при постоянном значении концентрации водорода на поверхности роста. На рис. 5, *b* проведено сопоставление данных зависимостей при разной степени заполнения поверхности водородом. Пунктирные линии на рис. 5, *a* соответствуют значению скорости роста пленки $V_{\text{gr}} = 0.0019$ Å/s, полученному при $T_{\text{gr}} = 450^\circ\text{C}$ в эксперименте [3].

Проведенные расчеты показывают, что общий вид изучаемых кривых $V_{\text{gr}}(\nu_{\text{SiH}_j})$ слабо зависит от выбора доминирующего радикала на поверхности роста ($j = 2$ или 3). Численные значения скорости роста определяются, главным образом, характером захвата атомов

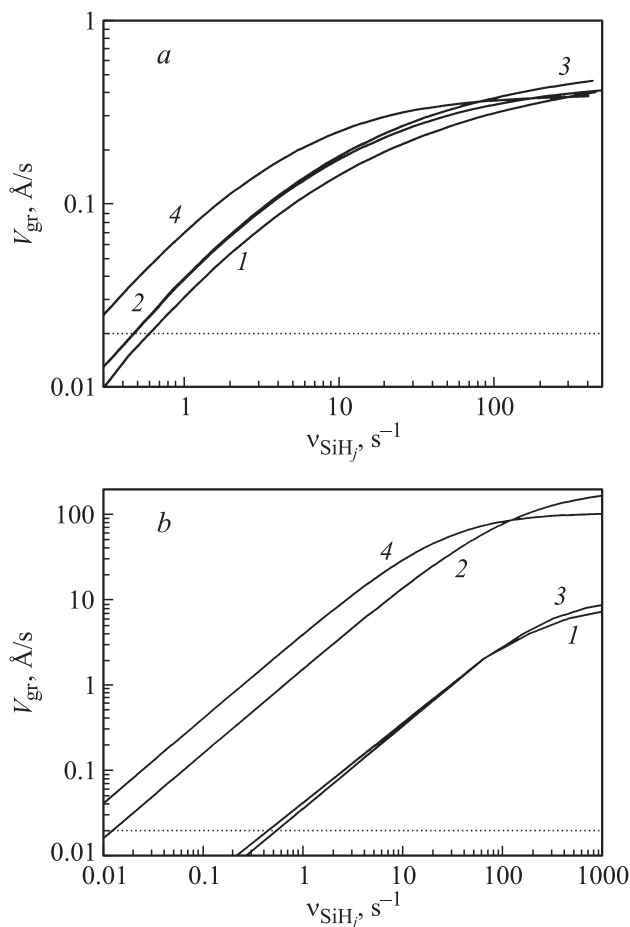


Рис. 5. Зависимость скорости роста пленки Si от частоты распада молекул дилилана при $P_{Si_2H_6} = 0.04 \text{ mTorr}$, $T_{gr} = 450^\circ\text{C}$, $S_{Si_2H_6} = 0.56$, $r_{Si} = 2$ (a); 1000 (b) для нескольких моделей пиролиза, определяемых совокупностью индексов (jk_n), и значений θ_H : (a) 1 — (303), 2 — (212), 3 — (202), 4 — (121), $\theta_H = 0.721$; (b) $\theta_H = 0.721$ (1, 3), 0.1 (2, 4) в моделях (303) — кривые 3, 4 и (212) — кривые 1, 2. Пунктир соответствует $V_{gr} = 0.019 \text{ Å/s}$ [3].

молекулярного водорода поверхностью. При этом при заданной частоте распада в соответствии с результатами расчета, представленного на рис. 5,а, скорость роста пленки в несколько раз выше в том случае, если активированный излучением распад молекулы идет на стадии взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, т.е. при $k = 0$ — кривые 2, 4. Особенно наглядно этот факт демонстрирует сравнение полученных кривых с кривыми 1, 3, соответствующими условию $n = 0$, т.е. ситуации, когда активированный излучением распад молекулы идет только на стадии хемосорбции молекулы. Максимальное возрастание скорости роста за счет ускорения процесса пиролиза, согласно рис. 5,а, имеет, однако, свои ограничения. Даже при максимально быстром развале молекулы величина V_{gr}^{max} не может быть сделана более 1 Å/s . Это связано с тем, что, несмотря на рост концентрации адатомов кремния на поверхности пластины, начинает быстро падать концен-

трация свободных связей и концентрация адсорбированных поверхностью радикалов.

Кривые на рис. 5, b демонстрируют зависимость скорости роста слоя $V_{gr}(v_{SiH_2})$ от количества водорода, адсорбируемого поверхностью. Из рисунка видно, что управлять скоростью роста с наибольшей эффективностью можно, ускоряя десорбцию водорода с поверхности кремния. Нарастание скорости роста при очистке поверхности от водорода (переход на рис. 5, b от кривых 1 к кривым 2) связано при этом как с увеличением числа свободных поверхностных связей, так и с повышением концентрации адсорбируемых поверхностью адатомов кремния. Из рис. 5, b следует, что, меняя степень покрытия поверхности кремниевой пластины водородом, оставляя при этом неизменными температуру роста и частоту распада молекул дилилана, можно существенно повысить скорость роста пленки до ее максимального значения. Максимально допустимая скорость роста пленки при этом будет значительно превышать наблюдаемую в стандартном технологическом эксперименте величину $V_{gr} \approx 0.019 \text{ Å/s}$.

Заключение

Получены аналитические выражения, связывающие скорость встраивания атомов кремния в растущий кристалл с характерной частотой пиролиза молекулы дилилана на поверхности кремния. С использованием данных технологических экспериментов определена область характерных частот распада радикалов молекул дигидрида, адсорбируемых поверхностью кремния в диапазоне ростовых температур. Поведение температурной зависимости скорости распада фрагментов дигидрида на поверхности Si определяется особенностями взаимодействия молекулярного пучка с поверхностью кремния в условиях изменения степени ее покрытия водородом при изменении температуры роста. Показана возможность повышения скорости роста пленки в условиях низкотемпературного эпитаксиального процесса за счет повышения скорости распада радикалов дилилана либо скорости десорбции водорода с поверхности.

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ 08–02–00065 и Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (шифр заявки 2012–1.2.1–12–000–2013–095 и 2011–1.3.2–200–023–030).

Список литературы

- [1] Bramblett T.R., Karasawa T., Hasan M.A., Jo S.K., Greene J.E. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 1884.
- [2] Ferguson B.A., Reeves C.T., Safarik D.J., Mullins C.B. // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 113. P. 2470.
- [3] Murata T., Nakazawa H., Tsukidate Y., Suemitsu M. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 746.
- [4] Shi J., Tok E.S., Kang H.C. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 164 713.

- [5] Ng R.Q.M., Tok E.S., Kang H.C. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 130. P. 114 702; Vol. 131. P. 044 707.
- [6] Shinohara M., Seyama A., Kimura Y., Niwano M. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 075 319.
- [7] Smardon R.D., Srivastava G.P. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 174 703.
- [8] Taylor N., Kim H., Desjardins P., Foo Y.L., Greene J.E. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 2853.
- [9] Gates S.M., Greenlief C.M., Beach D.B. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 7493.
- [10] Wright S., Hasselbrink E. // J. Phys. Chem. 2001. Vol. 114. P. 7228.
- [11] Орлов Л.К., Ивин С.В. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 566.
- [12] Орлов Л.К., Смылова Т.Н. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 1320.
- [13] Greenlief C.M., Lier M. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. P. 601.
- [14] Hofer U., Li L., Heinz T.F. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 9485.
- [15] Sinniah K., Sherman M.G., Lewis L.B., Weinberg W.H., Yates J.T., Janda K.C. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 5700.
- [16] Fujiwara H., Kondo M., Matsuda A. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 4181.
- [17] Shinohara M., Seyama A., Kimura Y., Niwano M. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 075 319.
- [18] Vittadini A., Selloni A. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 4756.