

04;06;12

Роль олигомеров в процессе роста пленки аморфного кремния в PECVD-реакторе

© Ю.Е. Горбачев

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: gorbachev@csa.ru

(Поступило в Редакцию 21 марта 2005 г.)

Построена расширенная плазмохимическая модель процессов в PECVD-реакторе, являющаяся развитием предложенной в работах [1,2] и учитывающая образование олигомеров Si_nH_m (до $n < 5$). Разработана соответствующая схема химических реакций, и проведено моделирование процесса роста пленки. Обнаружен эффект сильного влияния компонентов Si_2H_5 и Si_3H_7 на рост пленки. Интерес представляет получение более надежных экспериментальных данных, связанных с выявлением этих эффектов.

PACS: 81.20.-n, 81.05.Gs

Введение

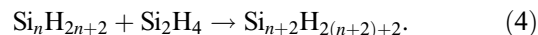
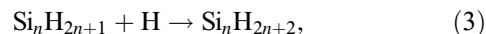
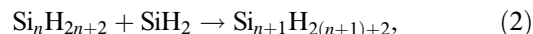
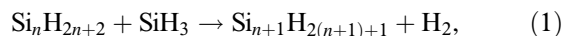
Интерес к моделированию процессов в силан-содержащих (SiH_4) смесях обусловлен тем, что они наиболее широко используются в плазмохимических, PECVD-реакторах, для выращивания полупроводниковых кремниевых пленок. Достаточно полная модель плазмохимических процессов в ВЧ разрядной плазме впервые была построена в работе Кушнера [3], однако в связи с ее сложностью (электронная концентрация и соответствующие константы скоростей рассчитывались методом прямого моделирования Монте-Карло) расчеты проводились лишь на очень малых временах (порядка 20 миллисекунд), когда процессы в реакторе еще не успевают выйти на стационарные режимы. С тех пор появились новые данные о химических реакциях в силановой плазме. В серии работ Перрина с соавторами были собраны сведения о путях реакций в такой плазме и соответствующих константах скоростей. Наиболее полный обзор этих результатов дан в статье [4]. В связи с продемонстрированной в последнее время эффективностью кластерного осаждения [5–7], попытками получения полиморфных пленок и тенденцией к увеличению площадей выращиваемых пленок, возрос интерес к исследованию процесса образования высших силанов (олигомеров — частиц Si_nH_m с промежуточными значениями n , а также полисиланов (большие n) или „пыли“ в терминологии [3]).

В работах [1,2] была построена упрощенная модель процесса роста пленки из ВЧ разрядной силановой плазмы для одномерной модели реактора и выполнен ряд расчетов, показавших удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. В работе [8] эта модель была обобщена на двумерный случай, а в [9] — на трехмерный, и создан программный комплекс REAF–3D [9,10]. Рассмотренный в [1,2,8,9] состав полисиланов ограничивался дисиланами и трисиланом (Si_3H_8), что не позволило корректно описать влияние высших силанов ни на рост пленки, ни на образование

„пыли“. Как показали исследования [11,12], крупные частицы образуются в виде полисиланов с малым содержанием водорода и полностью заполненными связями. В связи с этим механизм их влияния на растущую поверхность существенно отличается от влияния радикалов олигомеров. Целью настоящей работы является построение схемы образования олигомеров и выявление их влияния на процесс роста пленки.

Модель образования олигомеров

Анализ, выполненный как в [1,2], так и в работах других авторов, показал, что концентрация кремний-водородных молекул ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) существенно превышает концентрации соответствующих радикалов-частиц, имеющих свободные связи (Si_nH_m с $m < 2n + 2$). В основу модели роста полисиланов в [3] был положен следующий набор реакций молекул с силаном (SiH_3), силаном (SiH_2) и высокоактивным радикалом дисилана $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}=\cdot$, имеющим две свободные связи на одном атоме кремния и радикалов с атомарным водородом:



В этом механизме наибольшее сомнение вызывает первая реакция, поскольку она имеет низкую скорость, как при $n = 1$ (см. [3] и таблицу, реакция R9), так и в пределе больших n . В [13] эта реакция учитывается только при $n = 1$ (с той же, что и в [3], достаточно малой константой скорости), и не учитывается ни для $n = 1$, ни для трисиланов. Ситуация при очень больших n соответствует взаимодействию радикала силила с образцом гидрированного кремния, поверхность которого (S) представляет собой в основном силановые связи, заполненные пассивирующими их атомами водорода ($S-\text{H}$),

а также, в небольшой части, оборванные силановые связи (S—): $S = S-H + S-$. В работе [14] описан механизм роста пленки при взаимодействии силила с такой поверхностью, осуществляющийся по сценарию:



т. е. через образование промежуточного комплекса (физадсорбированного силила на пассивированной водородом части поверхности). Мигрирующий по поверхности физадсорбированный силил либо просто десорбируется, либо отрывает атом водорода от поверхности с образованием газофазной молекулы силана и оборванной связи на поверхности (образуя, таким образом, вакансии для присоединения силила), либо попадает на оборванную связь, что приводит к росту пленки. Этому процессу соответствует последняя стрелка в выражении (6).

Рост кластеров в объеме реализуется по сценарию, отличающемуся от роста пленки. Это в сильной степени связано с тем, что наиболее химически активные элементы (радикалы с двумя свободными связями типа Si_nH_{2n} и др.) не достигают поверхности, а успевают прореагировать в объеме. Количественными характеристиками, позволяющими разделять компоненты по размерам областей их химического воздействия, являются диффузионно-реакционные длины, подробное описание которых дано в следующем разделе. Высокая химическая активность радикалов приводит к их низкой концентрации, поэтому наиболее существенными оказываются их реакции с силаном, концентрация которого, как правило, на много порядков превосходит концентрации остальных компонентов.

В связи со сказанным, вместо канала реакции силила с Si_nH_{2n+2} (1) будем учитывать другой канал этой реакции, идущий по схеме (5): $Si_nH_{2n+2} + SiH_3 \rightarrow Si_nH_{2n+1} + SiH_4$, а константы скорости будем брать по аналогии с реакцией $Si_3H_8 + SiH_3 \rightarrow Si_3H_7 + SiH_4$ [13]. Эти реакции являются основными, обеспечивающими уход компонентов вида Si_nH_{2n+2} и образование компонентов вида Si_nH_{2n+1} при $n > 2$.

Реакции (2) учитывались также в работе [15]. Возможно, такие реакции идут через образование промежуточного комплекса аналогично схеме образования Si_2H_6 в [3]: $SiH_4 + SiH_2 \rightarrow Si_2H_6^*$ с дальнейшей его дезактивацией через столкновения $Si_2H_6^* + M \rightarrow Si_2H_6$ или в результате распада $Si_2H_6^* \rightarrow Si_2H_4 + H_2$. В то же время в [3] реакция образования Si_3H_8 путем присоединения SiH_2 к Si_2H_6 рассматривалась без образования промежуточного комплекса. С ростом числа атомов в реагирующих частицах вероятности влияния избыточной энергии на эволюцию формирующейся частицы быстро падает. Таким образом, при больших n реакции (2) могут реализовываться напрямую. В этой связи в настоящей работе мы не будем рассматривать возможность формирования промежуточного комплекса в этих реакциях, а константы скорости будем считать теми же, что и

у реакции $SiH_2 + Si_2H_6 \rightarrow Si_3H_8$ [3]. Роль этих реакций при образовании частиц вида $Si_{n+1}H_{2(n+1)+2}$, при уходе частиц Si_nH_{2n+2} повышается с уменьшением давления и становится определяющей при давлениях, меньших 0.2 Торр.

Реакции (3), как показали проведенные расчеты, несущественны ни для ухода компонентов вида Si_nH_{2n+1} , ни для образования частиц с заполненными связями (Si_nH_{2n+2}), поэтому они не будут включены в схему роста олигомеров.

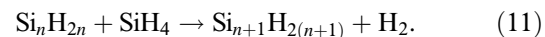
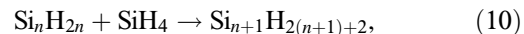
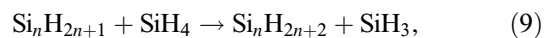
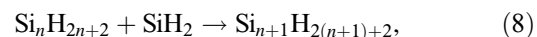
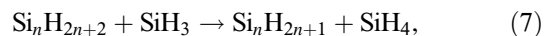
Реакции (4) оказались существенными только при образовании Si_3H_8 , поскольку одним из реагентов в этом случае является силан, концентрация которого очень высока. На уход компонентов Si_nH_{2n+2} эти реакции также не влияют, поэтому их мы не будем учитывать при образовании олигомеров.

В связи с тем что преобладающим кремнийсодержащим компонентом является силан, существенными оказываются реакции олигомеров с силаном, несмотря на малые значения соответствующих констант скорости реакций. К ним относятся реакции $Si_nH_{2n+1} + SiH_4 \rightarrow Si_nH_{2n+2} + SiH_3$, отвечающие за уход компонентов Si_nH_{2n+1} . Соответствующие константы скорости будем брать по аналогии с реакцией $Si_2H_5 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6 + SiH_3$ [3].

Аналогом реакций силана с SiH_2 и Si_2H_4 являются реакции вида $Si_nH_{2n} + SiH_4 \rightarrow Si_{n+1}H_{2(n+1)+2}$. Константы скорости таких реакций будем брать такими же, как для реакции $SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6$ [13]. Эти реакции являются основными в формировании частиц $Si_{n+1}H_{2(n+1)+2}$ и важными для ухода радикалов Si_nH_{2n} .

Другой канал реакции силана с Si_nH_{2n} был предложен в [15]: $Si_nH_{2n} + SiH_4 \rightarrow Si_{n+1}H_{2(n+1)} + H_2$. Для оценки вклада этих процессов будем использовать значение констант скорости реакций 10^{-11} см³/с. Эти реакции определяют образование радикалов $Si_{n+1}H_{2(n+1)}$ и играют важную роль в уходе радикалов Si_2H_{2n} , т. е. являются основным каналом формирования олигомеров с двумя оборванными связями.

Суммируя результаты проведенного анализа, предположим, что рост олигомеров происходит в результате следующей схемы реакций:



Концентрации радикалов с большим числом свободных связей малы и их образованием будем пренебрегать.

Для замыкания постановки задачи необходимо определить взаимодействие различных компонентов с поверхностью, тем более что речь идет об их участии в росте пленки. В связи с тем что поверхностные химические реакции могут приводить к скачку концентраций на

поверхности, будем для них использовать граничное условие в виде [1] (подразумевается, что производная вычисляется по нормали к поверхности, направленной внутрь пленки):

$$-D_i \frac{d\rho_i/\rho}{dx} = \frac{s_i c_i}{2(2-s_i)} \frac{\rho_i}{\rho}, \quad (12)$$

где D_i , ρ_i , s_i , $c_i = 2(2kT/\pi m_i)^{1/2}$, m_i — коэффициент диффузии, массовая плотность, коэффициент осаждения, тепловая скорость, масса частицы i -го сорта, k — постоянная Больцмана, T — температура, $\rho = \sum_i \rho_i$ — полная массовая плотность смеси ($\rho_i = m_i n_i$).

Прилипанием молекул $Si_n H_{2n+2}$ к поверхности будем пренебрегать, полагая $s_{n,2n+2} = 0$. Это связано с тем, что молекулы могут образовывать предхемосорбционные состояния только на оборванных силановых связях, а в режимах, когда идет рост пленок аморфного кремния, их число достаточно мало [14]. Для радикалов с одной свободной связью $Si_n H_{2n+1}$ при малых n в [3] предлагалось использовать $s_{n,2n+1} = 0.15$ (индекс соответствует содержанию атомов кремния и водорода соответственно). Это условие будем использовать и для высших силанов.

Для радикалов с двумя и более свободными связями в [3] предлагалось использовать $s_{n,2n} = 1$. Рассмотрим адсорбцию таких радикалов несколько подробнее. Они переходят в хемосорбированное состояние в результате захвата атома водорода поверхности на одну из свободных связей радикала при одновременном замыкании образовавшейся свободной связи поверхности на вторую свободную связь этого радикала. Для столь эффективно прилипания этих радикалов необходимо, чтобы обе свободные связи были расположены рядом (как в случае $H_3Si-SiH=$). Число таких g -меров (частиц, содержащих g атомов кремния) обратно пропорционально числу поверхностных атомов соответствующего радикала (при фиксированном количестве g -меров с двумя оборванными связями), которые для достаточно больших g может быть оценено как $g^{2/3}$, а следовательно, коэффициент прилипания $s_{g,2g} \sim g^{-2/3}$. Как было показано в [1], при $s \gg Kn_{fg} = l_{fg}/L$ (Kn_{fg} — число Кнудсена, l_{fg} — длина свободного пробега g -меров в фоновом газе, L — характерный линейный размер) ни граничные условия, ни скорость роста пленки не зависят от величины s . Поэтому для достаточно больших s погрешность в его определении будет несущественной. Уточним ряд выполненных в [1] оценок, выходя за рамки сделанного там предположения о том, что сечения и массы примесных частиц являются величинами того же порядка, что и частиц фоновых газа. Для оценки характера поведения граничных условий (12) найдем отношение коэффициента диффузии и тепловой скорости g -меров: $D_g/c_g \sim l_{fg}(m_g/m_{gf})^{1/2}$, где m_{gf} — приведенная масса g -мера и частицы фоновых газа ($m_{gf} \sim m_f$), $m_g = m_1 g$, $m_1 \sim m_f$, $l_{fg} = (\pi \sigma_{gf} n)^{-1}$, n — численная плотность смеси, σ_{gf} — сечение столкновений g -мера с частицей фоновых газа, $\sigma_{gf} \sim \sigma_g \sim \sigma_{g0}(g/g_0)^{2/3}$. Таким образом,

из (12) получаем, что при $s_{g,2g} \gg l_{fg}(m_g/m_{gf})^{1/2}/L$ величина коэффициента прилипания несущественна для граничных условий. Поскольку $l_{fg} \sim l_0(g_0/g)^{2/3}$ (здесь индекс 0 означает некоторый фиксированный размер, начиная с которого можно выделять поверхностные частицы, будем полагать $g_0 \sim 5$), $s_{g,2g} = 1$ при малых g , и можно считать $s_{g,2g} \sim s_0(g_0/g)^{2/3}$, то влияние величины коэффициента прилипания будет сказываться лишь при $g \geq g_0(s_0/Kn_0)^2$. Таким образом, в широком диапазоне параметров системы нет необходимости уточнять коэффициент прилипания для радикалов с числом свободных связей не менее двух.

В качестве первого этапа развития модели рассмотрим процесс роста пленки с участием олигомеров с $g \leq 5$. Список используемых в расчетах реакций и соответствующих констант скоростей приведен в таблице. Значения констант скоростей брались из [3,4,13,16] и корректировались на основании анализа, проведенного в [1] и рассуждений, приведенных в начале этого раздела.

В рамках модели [1,2,8], основанной на полных уравнениях Навье–Стокса для смеси химически реагирующих газов, с новым набором констант, приведенным в таблице была выполнена серия расчетов процесса роста пленки в камере плазмохимического реактора в двумерной постановке. Поскольку основной задачей исследования была апробация модели, то использовалась модель с простейшей геометрией. Камера предполагалась в форме параллелепипеда со вдувом и выдувом на противоположных стенках (площадь входа и выхода совпадает с поперечным разрезом камеры). Электроды предполагались расположенными на стенках вдоль направления течения на равном расстоянии от входа и выхода. Параметры модели подбирались таким образом, чтобы они соответствовали реальной установке, описанной в [17]. Межэлектродное расстояние выбиралось равным $L = 0.05$ м, как и в экспериментах. Электрод выбирался в виде квадрата со стороной 0.13 м, что соответствует площади электрода экспериментальной установки (где электрод имеет форму круга). Это определило эффективную ширину камеры, необходимую для определения скорости вдува (0.13 м), а ее длина определялась из условия равенства объемов реальной и виртуальной камер и составила 1.4 м. Мощность разряда полагалась равной $W = 0.05$ Вт/см². Давление в камере менялось в диапазоне $p = 20-100$ Па. Скорость прокачки полагалась равной 10 стандартным сантиметрам в минуту. Температура подложки, совпадающей с одним из электродов, полагалась равной 520, а остальных стенок 300 К. Предполагалось, что ддувается смесь силана с водородом в равных молярных долях.

Анализ результатов

Медленные течения реагирующих смесей (когда конвективным переносом можно пренебречь), описываются,

Список химических реакций и констант скоростей

№	Реакция	K (cm ³ /s)
R1	SiH ₄ + e → SiH ₃ + H + e	3.00(-11) ^{a,b}
R2	SiH ₄ + e → SiH ₂ + 2H + e	1.50(-10) ^b
R3	SiH ₄ + e → SiH + H + H ₂ + e	9.34(-12) ^b
R4	SiH ₄ + e → SiH ₂ + H ₂ + e	7.19(-12) ^b
R5	H ₂ + e → 2H + e	4.49(-12) ^b
R6	Si ₂ H ₆ + e → SiH ₃ + SiH ₂ + H + e	3.72(-10) ^b
R7	Si ₂ H ₆ + e → Si ₂ H ₄ + 2H + e	3.70(-11) ^b
R8	SiH ₄ + H → SiH ₃ + H ₂	2.67(-12) ^c
R9	SiH ₄ + SiH ₃ → Si ₂ H ₅ + H ₂	1.78(-15)
R10	SiH ₄ + SiH ₂ → Si ₂ H ₆ *	1.00(-11)
R11	SiH ₄ + SiH → Si ₂ H ₃ + H ₂	1.70(-12)
R12	SiH ₄ + SiH → Si ₂ H ₅	2.50(-12)
R13	SiH ₃ + H → SiH ₂ + H ₂	1.00(-10)
R14	SiH ₃ + SiH ₃ → SiH ₄ + SiH ₂	1.50(-10)
R15	SiH ₃ + SiH ₃ → Si ₂ H ₆ **	1.00(-11)
R16	SiH ₃ + SiH ₂ → Si ₂ H ₅	3.77(-13)
R17	SiH ₂ + H → SiH + H ₂	7.96(-13)
R18	SiH ₂ + H → SiH ₃	1.11(-12)
R19	SiH ₂ + H ₂ → SiH ₄	2.00(-13)
R20	SiH ₂ + SiH → Si ₂ H ₃	7.22(-13)
R21	SiH + H ₂ → SiH ₃	1.98(-12)
R22	Si ₂ H ₆ + H → SiH ₄ + SiH ₃	1.11(-12) ^c
R23	Si ₂ H ₆ + H → Si ₂ H ₅ + H ₂	1.20(-10) ^c
R24	Si ₂ H ₆ + SiH ₃ → Si ₂ H ₅ + SiH ₄	1.00(-12) ^c
R25	Si ₂ H ₆ + SiH ₂ → Si ₃ H ₈	1.20(-10)
R26	Si ₂ H ₆ + SiH → Si ₃ H ₇	1.00(-11)
R27	Si ₂ H ₆ + Si ₂ H ₄ → Si ₄ H ₁₀	1.00(-10) ^d
R28	Si ₂ H ₆ * + M ^e → Si ₂ H ₆ + M	1.00(-10)
R29	Si ₂ H ₆ * → Si ₂ H ₄ + H ₂	5.00(6) s ⁻¹
R30	Si ₂ H ₆ ** → SiH ₄ + SiH ₂	2.30(7) s ⁻¹
R31	Si ₂ H ₆ ** → Si ₂ H ₄ + H ₂	2.30(7) s ⁻¹
R32	Si ₂ H ₆ ** + M ^e → Si ₂ H ₆ + M	2.00(-10)
R33	Si ₂ H ₅ + H → Si ₂ H ₄ + H ₂	1.00(-10)
R34	Si ₂ H ₅ + SiH ₄ → Si ₂ H ₆ + SiH ₃	5.00(-13)
R35	Si ₂ H ₅ + SiH ₃ → Si ₂ H ₄ + SiH ₄	1.00(-10)
R36	Si ₂ H ₅ + SiH ₃ → Si ₃ H ₈	5.50(-11) ^c
R37	Si ₂ H ₅ + Si ₂ H ₅ → Si ₄ H ₁₀	1.00(-11)
R38	Si ₂ H ₄ + H ₂ → SiH ₄ + SiH ₂	1.00(-10)
R39	Si ₂ H ₄ + H ₂ → Si ₂ H ₆	5.33(-13)
R40	Si ₂ H ₄ + SiH ₄ → Si ₃ H ₆ + H ₂	1.00(-11) ^f
R41	Si ₂ H ₄ + SiH ₄ → Si ₃ H ₈	1.00(-10)
R42	Si ₂ H ₃ + H ₂ → Si ₂ H ₅	1.70(-12)
R43	Si ₃ H ₈ + H → Si ₂ H ₅ + SiH ₄	1.11(-12) ^g
R44	Si ₃ H ₈ + H → Si ₂ H ₆ + SiH ₃	1.11(-12) ^c
R45	Si ₃ H ₈ + H → Si ₃ H ₇ + H ₂	2.16(-12) ^c
R46	Si ₃ H ₈ + SiH ₃ → Si ₃ H ₇ + SiH ₄	2.49(-12) ^c
R47	Si ₃ H ₈ + SiH ₂ → Si ₄ H ₁₀	1.20(-10) ^c
R48	Si ₃ H ₈ + SiH → Si ₄ H ₉	1.00(-11)
R49	Si ₃ H ₈ + Si ₂ H ₅ → Si ₃ H ₇ + Si ₂ H ₆	2.49(-12) ^c
R50	Si ₃ H ₈ + Si ₂ H ₄ → Si ₅ H ₁₂	1.00(-10) ^d
R51	Si ₃ H ₇ + H → Si ₃ H ₈	1.00(-11)
R52	Si ₃ H ₇ + SiH ₄ → Si ₃ H ₈ + SiH ₃	5.00(-13) ^h
R53	Si ₃ H ₇ + SiH ₃ → Si ₃ H ₆ + SiH ₄	1.00(-10) ⁱ
R54	Si ₃ H ₇ + SiH ₃ → Si ₄ H ₁₀	5.50(-11) ^j
R55	Si ₃ H ₇ + SiH ₂ → Si ₄ H ₉	1.00(-11)
R56	Si ₃ H ₆ + SiH ₄ → Si ₄ H ₈ + H ₂	1.00(-11) ^f
R57	Si ₃ H ₆ + SiH ₄ → Si ₃ H ₈	1.00(-11) ^k
R58	Si ₃ H ₆ + SiH ₃ → Si ₄ H ₉	2.00(-11)

R60	Si ₄ H ₁₀ + SiH ₃ → Si ₄ H ₉ + SiH ₄	2.49(-12) ^m
R61	Si ₄ H ₁₀ + SiH ₂ → Si ₅ H ₁₂	1.20(-10) ⁿ
R62	Si ₄ H ₁₀ + SiH → Si ₅ H ₁₁	1.00(-11)
R63	Si ₄ H ₉ + H → Si ₄ H ₁₀	1.00(-11)
R64	Si ₄ H ₉ + SiH ₄ → Si ₄ H ₁₀ + SiH ₃	5.00(-13) ^h
R65	Si ₄ H ₉ + SiH ₃ → Si ₄ H ₈ + SiH ₄	1.00(-10) ⁱ
R66	Si ₄ H ₉ + SiH ₃ → Si ₅ H ₁₂	5.50(-11) ^j
R67	Si ₄ H ₉ + SiH ₂ → Si ₅ H ₁₁	1.20(-10) ⁿ
R68	Si ₄ H ₈ + SiH ₄ → Si ₅ H ₁₀ + H ₂	1.00(-11) ^f
R69	Si ₄ H ₈ + SiH ₄ → Si ₅ H ₂	1.00(-11) ^k
R70	Si ₄ H ₈ + SiH ₃ → Si ₅ H ₁₁	2.00(-11)
R71	Si ₅ H ₁₂ + H → Si ₅ H ₁₁ + H ₂	2.16(-12) ^l
R72	Si ₅ H ₁₂ + SiH ₃ → Si ₅ H ₁₁ + SiH ₄	2.49(-12) ^m
R73	Si ₅ H ₁₂ + SiH ₂ → Si ₆ H ₁₄	1.20(-10) ⁿ
R74	Si ₅ H ₁₁ + H → Si ₅ H ₁₂	1.00(-11)
R75	Si ₅ H ₁₁ + SiH ₄ → Si ₅ H ₁₂ + SiH ₃	5.00(-13) ^h
R76	Si ₅ H ₁₁ + SiH ₃ → Si ₅ H ₁₀ + SiH ₄	1.00(-10) ⁱ
R77	Si ₅ H ₁₀ + SiH ₄ → Si ₆ H ₁₄	1.00(-11) ^k

Примечание.

^a 3.00(-11) = 3.00 · 10⁻¹¹.

^b Данные по столкновениям с электронами приводятся при межэлектронном расстоянии $L_0 = 2.5$ см, парциальных давлениях молекулярного водорода и силана $p_0 = 0.125$ Торг и температуре $T = 520$ К.

^c Значение констант взято из [13].

^d Значение констант выбрано по аналогии с реакцией R41, взятой из [16].

^e M — парциальная частица (партнер по столкновению).

^f Реакции предложены в [15].

Значение констант выбрано по аналогии:

^g с реакциями R22 и R44, взятыми из [13].

^h с реакцией R34, взятой из [3].

ⁱ с реакцией R35, взятой из [16].

^j с реакцией R36, взятой из [13].

^k с реакцией SiH₂ + SiH₄ → Si₂H₆, взятой из [13].

^l с реакцией R45, взятой из [13].

^m с реакцией R46, взятой из [13].

ⁿ с реакцией R47, взятой из [13].

как правило, уравнениями типа реакция-диффузия вида

$$-\frac{d}{dx} D_i m n \frac{dn_i/mn}{dx} = \sum_{j,k} K_{j,k} n_j n_k - \nu_i n_i,$$

$$\nu_i = \sum_l K_{l,i} n_l, \quad (13)$$

где D_i , n_i , m_i — коэффициент диффузии, численная плотность и масса i -го компонента, $n = \sum_i n_i$ — полная численная плотность, $m = \sum_i m_i n_i / n$ — масса, $K_{j,k}$ — константы скоростей соответствующих реакций, ν_i — частота ухода i -го компонента вследствие химических реакций.

Очень удобными характеристиками для анализа этой системы уравнений являются диффузионно-реакционные длины

$$L_i = \sqrt{D_i / \nu_i}. \quad (14)$$

Уравнение (13) можно обезразмерить таким образом, чтобы перед его левой частью возник безразмерный параметр $Da_{2i}^{-1} = (L_i/L)^2$, представляющий собой величину, обратную так называемому второму числу Дамкеле-

ра. Здесь L — характерный размер (межэлектродное расстояние). Тогда первое слагаемое в правой части (13), описывающее источник данного компонента, станет равным отношению равновесного значения плотности рассматриваемого компонента $n_i^e = v_i^{-1} \sum_{j,k} K_{j,k} n_j n_k$ к его

характерному значению n_i^0 (на которое происходит обезразмеривание), а второе слагаемое в правой части, описывающее уход данного компонента за счет химических реакций, превратится в безразмерную концентрацию данного компонента (n_i/n_i^0). Таким образом, величина параметра Da_2 определяет характер пространственного распределения рассматриваемого компонента. При $Da_2 \ll 1$ имеем замороженные химические процессы (правой частью в уравнении (13) можно пренебречь) и концентрация определяется граничными условиями. В этом случае она будет постоянной, если данный компонент не оседает на поверхностях, и будет определяться уравнением (13), в котором уходом данного компонента в результате реакций (последнее слагаемое) можно пренебречь. При $Da_2 \gg 1$ концентрация принимает свое равновесное значение внутри области, а в узком пограничном слое происходит ее резкое изменение таким образом, чтобы решение уравнения (13) удовлетворяло граничным условиям (12).

Второе число Дамкелера является основным параметром, определяющим поведение системы, когда конвективным переносом можно пренебречь (малые диффузионные числа Пекле $Pe = LV/D$). Здесь оно введено через величину L_1 , имеющую наглядный физический смысл: как далеко успеет продиффундировать частица сорта i , прежде чем вступит в химическую реакцию. Сравнение величин L_i для различных компонентов смеси позволяет выявить особенности их пространственного распределения, определить роль различных компонентов в формировании состава смеси, выделить приграничную область, дающую основной вклад в рост пленки за счет i -го компонента, а также найти другие особенности газозафазных процессов.

На рис. 1 приведены зависимости величин $L_{i,j}$ (см) от давления в диапазоне 0.15–1 Torr у двух противоположных электродов, которые поддерживаются при температуре (а) $T_w = 300$ и (б) $T_w = 520$ К (здесь и далее двойным индексом будем обозначать величины, соответствующие компонентам Si_iH_j). Расчеты выполнялись с помощью программного комплекса REAF-3D [9,10].

Разделим все компоненты на три группы по значениям величин диффузионно-релаксационных длин и характеру их зависимости от давления. В первую группу выделим молекулы (частицы с заполненными связями). Для нее характерны достаточно большие значения диффузионно-релаксационных длин и их слабый рост с давлением. Для компонентов из этой группы реакциями, определяющими частоту ухода $v_{i,j}$, являются реакции с Si_2H_4 (молекулярный водород), реакции с атомарным водородом (SiH_4 и Si_2H_6) и реакция с SiH_3 , а при более низких давлениях и с SiH_2 (частицы вида Si_nH_{2n+2} с $n > 2$). Коэффициенты диффузии обратно пропорциональны давлению, а концентрации Si_2H_4 , H, SiH_3 , SiH_2

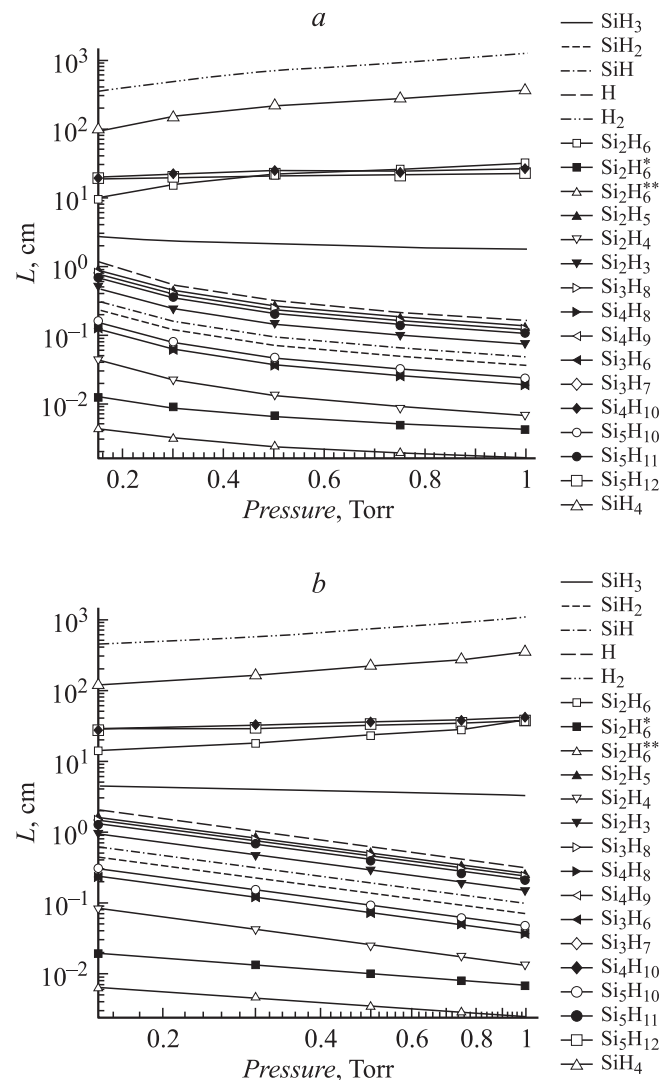


Рис. 1. Зависимость диффузионно-релаксационных длин (см) от давления (Torr). а — на „горячей“ ($T_w = 520$ К) и б — на „холодной“ ($T_w = 300$ К) стенках.

(а с ними и соответствующие частоты ухода), падают с ростом давления быстрее, чем $1/p$, что и обеспечивает рост диффузионно-релаксационных длин (см. определение (14)).

Во вторую группу выделим силил, поскольку величина его диффузионно-релаксационной длины количественно отличается от соответствующих величин для остальных компонентов и, кроме того, она слабо уменьшается с ростом давления. Это связано с тем, что его уход обусловлен не только реакцией с самим собой, но и с силаном (при максимальных из рассматриваемых давлений вклад этих реакций сравнивается). Поскольку влияние последней реакции увеличивается с ростом давления (при этом, естественно, растет концентрация силана), то частота ухода оказывается функцией, уменьшающейся медленнее, чем $1/p$ (в рассматриваемом диапазоне давлений, а при больших давлениях она начнет возрастать). Это и обеспечивает уменьшение $L_{1,3}$.

К третьей группе отнесем все остальные радикалы. Для них характерны относительно малые диффузионно-релаксационные длины и их уменьшение с ростом давления. Это связано с тем, что частоты ухода этих компонентов пропорциональны концентрациям SiH_4 или H_2 , концентрация которых в рассматриваемом случае пропорциональна давлению и существенно превосходит концентрации остальных компонентов. Таким образом, соответствующие величины оказываются обратно пропорциональными давлению (см. (14)).

Перейдем теперь к анализу результатов расчетов процесса роста пленки. Скорость роста пленки R ($\text{\AA}/\text{min}$) и парциальные вклады в этот процесс различных компонентов R_i , определялись соотношениями [1]:

$$R = \sum_i R_i, \quad R_i = \nu q_i \Gamma_i,$$

$$\Gamma_i = -D_i m_i^{-1} \rho \partial(\rho_i/\rho)/\partial x, \quad (15)$$

где ν — средний объем, занимаемый атомом в выращиваемой пленке (для кремния $\nu \approx 22.0 \text{\AA}^3$ [3]), q_i — число атомов кремния в осаждающемся комплексе, Γ_i — поток i -го компонента к поверхности, x — нормаль к поверхности, направленная в сторону поверхности.

Результаты расчетов, приведенные на рис. 2, показали, что вклад в рост пленки от Si_2H_5 имеет тот же порядок, что и от SiH_2 ($R_{1,2}/R_{2,5} \sim 2-1$ при „низких“ и „высоких“ давлениях на „горячей“ (520 K) подложке). Интерес к количеству оседаемого силилена объясняется тем, что в большинстве работ он считается основным элементом, приводящим к ухудшению качества пленки [3]. Оседание в приблизительно таких же количествах других компонентов заставляет рассматривать их под тем же углом зрения. Анализ химических реакций, происходящих в камере реактора, показал, что столь высокая эффективность Si_2H_5 обусловлена тем, что его диффузионно-релаксационная длина примерно в четыре раза больше, чем у SiH_2 . Это означает, что зона, из которой происходит оседание Si_2H_5 больше, чем у силилена. В то же время наработка Si_2H_5 происходит, в основном, за счет относительно быстрой реакции R23 Si_2H_6 с атомарным водородом.

Вклад от Si_3H_7 также оказался достаточно высоким, всего в 2.5 раза меньшим, чем от Si_2H_5 . Высокая эффективность компонента Si_3H_7 вызвана его высокой концентрацией, обусловленной реакцией радикала Si_2H_4 с силаном, приводящей к высокой концентрации Si_3H_8 (R40: $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$), что, в свою очередь, за счет реакции с силилом приводит к образованию Si_3H_7 (R45: $\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_4$). Таким образом, относительно большой вклад в рост пленки именно Si_3H_7 определяется совпадением двух факторов: высокой концентрацией силана и высокой активностью радикала Si_2H_4 . При этом его диффузионно-релаксационная длина, так же как и у Si_2H_5 , в четыре раза больше, чем у SiH_2 , что приводит к тем же последствиям.

Ряд авторов считает, что существенный вклад в рост пленки вносит Si_2H_4 , поэтому обратим внимание на

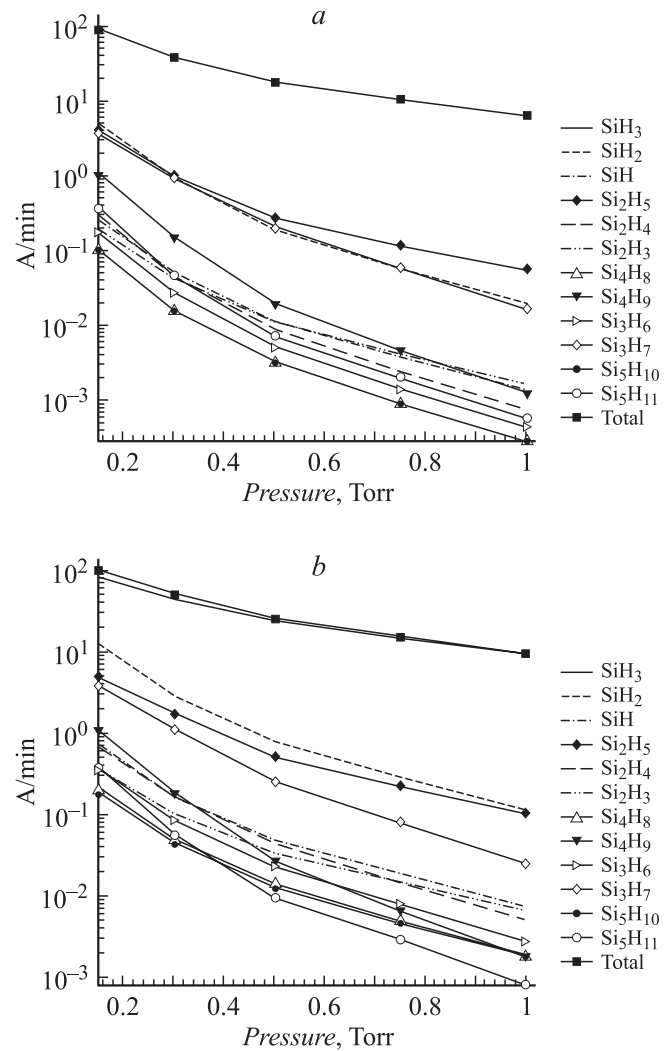


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения различных компонентов ($\text{\AA}/\text{min}$) от давления (Torr): *a* — на „горячей“ ($T_w = 520 \text{ K}$) и *b* — на „холодной“ ($T_w = 300 \text{ K}$) стенках.

то, что в результате расчетов он оказывается крайне малым, более чем на порядок меньшим, чем от SiH_2 . Это связано с малостью его диффузионно-релаксационной длины — он успевает прореагировать в объеме, не достигая поверхности.

Заключение

Выполненный анализ физико-химических процессов, происходящих в PECVD-реакторах при выращивании пленок аморфного гидрированного кремния из силан-содержащей плазмы, позволил построить схему химических реакций, приводящих как к образованию частиц Si_mH_n ($n \leq 2m + 2$) с малым содержанием атомов кремния ($m \leq 5$) (см. таблицу), так и олигомеров — частиц промежуточного размера, приводящих к образованию „пыли“. Схема образования олигомеров определяется реакциями (7)–(11).

В результате анализа результатов численного моделирования процесса роста пленки обнаружен существенный вклад компонентов Si_2H_5 и Si_3H_7 в ее рост. Этим результатам дано обоснование. Интерес представляет более детальное экспериментальное исследование этих эффектов, что может прояснить детали механизма роста пленки и выявить процессы, ответственные за качество получаемой пленки.

Автор благодарит В.В. Кржижановскую и О.В. Масленникову за помощь в проведении расчетов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом NWO 047.016.018.

Список литературы

- [1] Горбачев Ю.Е., Затевахин М.А., Каганович И.Д. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 12. С. 89–111.
- [2] Горбачев Ю.Е., Затевахин М.А., Кржижановская В.В., Швейгерт В.А. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 77–86.
- [3] Kushner M.J. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 8. P. 2532–2551.
- [4] Perrin J., Leroy O., Bordage M.C. // Contrib. Plasma Phys. 1996. Vol. 36. N 1. P. 3–49.
- [5] Roca i Cabarrocas P. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. Vol. 37. P. 64–166.
- [6] Roca i Cabarrocas P. // Amorphous and Microcrystalline Silicon Technology. MRS Symp. Proc. 507. 1998. P. 855.
- [7] Fontcuberta i Morral A., Brenot R., Hamers E.A.G., Vanderhagen R. and Roca Cabarrocas P. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 266. P. 48.
- [8] Krzhizhanovskaya V.V., Zatevakhin M.A., Ignatiev A.A., Gorbachev Yu.E., Sloop P.M.A. // Lecture Notes in Computer Science 2002. Vol. 2328. P. 879–888.
- [9] Krzhizhanovskaya V.V., Zatevakhin M.A., Ignatiev A.A., Gorbachev Yu.E., Goedheer W.J., Sloop P.M.A. // 3D Simulation of PECVD Reactors for Silicon-Based Film Production. ASME PVP Division Conference. 2004. Vol. 491–2. P. 59–68.
- [10] <http://www.csa.ru/comphyga/REAF.htm>.
- [11] Bhandarkar U.V., Swihart M.T., Girshich S.L., Kortshagen U.R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33. P. 2731–2746.
- [12] Bhandarkar U.V., Kortshagen U.R., Girshich S.L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 3. P. 1399–1408.
- [13] Shirafuji T., Tachibana K., Matsui Y. // Japan. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34. N 8A. P. 4239–4246.
- [14] Guizot J.-L., Nomoto K., Matsuda A. // Surf. Sci. 1991. Vol. 244. P. 22–38.
- [15] Sato N., Hsiratani M., Watanabe Yu. // Japan. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. N 7B. P. 4266–4270.
- [16] Perrin J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. Vol. 26. P. 1662–1679.
- [17] Biebericher A.C.W., van der Weg W.F., Rath J.K., Akdim M.R., Goedheer M.R. // J. Vac. Sci. Technol. Vol. A 21. N 1. P. 156–166.