

01;04;05;11;12

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ПЛЕНОК ГИДРИРОВАННОГО АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ИЗ ВЧ РАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

© Ю.Е.Горбачев, М.А.Затеватин, И.Д.Каганович

Институт межфазных взаимодействий,
194291 Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 8 июня 1995 г.
В окончательной редакции 28 марта 1996 г.)

Построена модель, описывающая процесс роста пленки аморфного кремния из ВЧ разрядной силовой плазмы. На основании последних экспериментальных данных получены оценки для ряда констант реакций электронно-стимулированной диссоциации. С помощью численного решения системы уравнений химической кинетики проанализированы роль различных компонентов и влияние основных параметров (давления, межэлектродного расстояния, концентрации электронов) на процесс роста пленки. Для потоков силсила и силлилала на поверхность получены аналитические зависимости от параметров системы, характеризующие соответственно скорость роста пленки и ее качество. Аналитические выражения хорошо аппроксимируют результаты численных расчетов и позволяют проводить параметрические исследования.

Введение

Моделирование процесса роста пленок является эффективным средством исследования механизмов роста и позволяет оптимизировать соответствующие технологические процессы. Число работ, посвященных достаточно полному моделированию процесса роста пленок из ВЧ разрядной плазмы, весьма ограничено в связи со сложностью адекватного описания большого числа плазмохимических и адсорбционно-десорбционных процессов. Выдаваемая при этом информация ограничивается скоростью роста пленки и в лучшем случае описательными характеристиками ее качества. Все вышесказанное относится и к пленкам аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$). Роль подобных работ, однако, возрастает в связи с последними достижениями в понимании природы образующихся в пленках дефектов, а также в связи с появившимися возможностями непосредственного измерения концентрации дефектов [1], концентрации Si-H и Si-H₂ комплексов и показателя преломления [2] в зависимости от условий в ростовой камере.

Наиболее полная модель процесса роста a -Si:H пленок из ВЧ разрядной плазмы построена М. Кушнером [3]. Его исследования опираются на громоздкие расчеты для системы из более чем сорока компонентов (нейтральных и заряженных соединений вида Si_mH_n с $n \leq 2m + 2$) с использованием метода Монте-Карло при расчете функции распределения электронов по энергиям.

Благодаря проведенным в последнее время исследованиям ряда авторов [4-7] были уточнены значения констант скоростей некоторых плазмохимических процессов. Проведенный нами анализ показал, что новые константы скоростей приводят к качественному изменению путей образования различных компонентов.

В связи с попытками моделирования процессов роста пленок в литературе долгое время обсуждался вопрос о том, какой компонент дает преобладающий вклад в рост пленок. Основными претендентами на роль определяющих компонентов были SiH_3 , Si_2H_4 и SiH_2 . После *in situ* экспериментов [8,9] и анализа, проведенного в работах [6-8] для пленок так называемого приборного качества, этот вопрос был решен в пользу силсила (SiH_3). Остальным же радикалам, в том числе полисиланам, отводится роль компонентов, приводящих к ухудшению качества пленок [2,3,10,13-15].

Громоздкие численные расчеты, на наш взгляд, пока не оправданы, ввиду того что константы многих химических процессов известны с недостаточной точностью и надежностью. То же можно сказать и про константы процессов, стимулированных электронным ударом, поскольку даже в таких подробных исследованиях, как [3], расчет разряда проводился не самосогласованным образом. Помимо этого, расчеты на основе моделей типа использованной в [3] требуют столь значительных затрат машинного времени, что практически не позволяют получать результаты на представляющих интерес с точки зрения практических приложений временах, т.е. получать стационарные решения. Поэтому целью настоящей работы является построение качественной модели химической кинетики в объеме и процесса роста пленок гидрированного аморфного кремния из ВЧ разрядной силановой плазмы.

В работе сформулирована значительно более простая, чем в [3], модель, позволяющая проводить оперативные оценки всех основных параметров роста (зависимости скорости роста и качества пленки от условий в камере для напыления) с достаточной точностью. Проведено численное исследование физико-химических процессов в силановой плазме и получены аналитические выражения для потоков силсила и силсила (SiH_2) на поверхность. Если в этих выражениях использовать уточненные значения констант скоростей, то легко получить более точные данные о характеристиках роста пленок. Таких результатов трудно ожидать от громоздких расчетов с неконтролируемой точностью.

1. Выбор модели

Прежде всего на основании анализа приведенных в [3] данных о характерных значениях констант скоростей различных химических реакций и предположения о том, что концентрация радикалов значительно меньше концентрации основного компонента SiH_4 (что подтверждается

как результатами [3], так и нашими оценками [16] и расчетами, проведенными в настоящей работе), удается установить, что при описании роста пленки достаточно учитывать лишь двенадцать (помимо несущего компонента — силана) соединений: SiH_n , $n = 1-3$; H ; H_2 ; Si_2H_n , $n = 3-6$; Si_2H_6^* ; $\text{Si}_2\text{H}_6^{**}$ (звездочка означает электронно-возбужденные состояния) и Si_3H_8 .

В обычно используемых режимах выращивания пленок происходит активное образование полисиланов [17] — частиц Si_mH_n с $m > 2$ (при $m > 5$ их называют “пылью” [3]). Их выпадение на поверхность приводит к ухудшению параметров пленок. Как показывают оценки и проведенные расчеты, влияние неучитываемых в нашей модели полисиланов на концентрацию рассмотренных компонентов (по крайней мере в рассматриваемом в работе диапазоне параметров) не является определяющим, что позволяет, пренебрегая ими, получать качественно правильное описание процесса роста пленки.

Для описания газофазных процессов в рассматриваемой системе ограничимся учетом только процессов конвективного и диффузионного переноса. Соответствующая система уравнений химической кинетики имеет вид

$$\partial n_i / \partial t + u \nabla n_i = \nabla (D_i \nabla n_i) + F_i,$$

$$F_i = \sum_j n_j (n_e k_{ji} + \sum_l K_{jli} n_l) - n_i \sum_j (n_e k_{ij} + \sum_l K_{jli} n_l), \quad (1)$$

где k_{ij} — константы скорости процессов, индуцированных электронным ударом, K_{jli} — константы скоростей химических реакций, D_i — коэффициенты диффузии, n_i — концентрация компонента i , u — гидродинамическая скорость.

Для замыкания постановки рассматриваемой задачи необходимо задание граничных условий и констант скоростей различных процессов. Что касается констант химических реакций, то для их расчета использовались данные работ [3-6, 18]. При этом учитывались новые данные, позволяющие уточнять значения констант скоростей для ряда ключевых процессов.

Прежде всего это касается реакции $R15$ (см. таблицу): $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$. Как было показано в [4], использовавшееся ранее значение соответствующей константы было сильно заниженным, поэтому мы использовали данные работы [4]. Кроме того, как отмечалось в [18], приведенное в [3] значение константы скорости реакции $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$ ($R23$) превосходит частоту упругих столкновений, в связи с чем мы использовали значение этой константы, рекомендованное в [18].

В работе использованы также новые данные по константам скоростей процесса развала молекул силана электронным ударом. Суммарное сечение этого процесса известно с большой достоверностью. Недавние исследования [5-7], однако, показали, что распределение продуктов этой реакции по каналам $\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ ($R1$), $\text{SiH}_2 + 2\text{H}$ ($R2$), $\text{SiH} + \text{H} + \text{H}_2$ ($R3$), $\text{SiH}_2 + \text{H}_2$ ($R4$) существенно отличается от принятого ранее: 83% составляют продукты реакции $R2$ и 17% продукты реакции

Реакция	Номер реакции	Константа скорости ^a
$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$	R1	$3.0(-11)^{b,c}$
$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H}$	R2	$1.5(-10)^c$
$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH} + \text{H} + \text{H}_2$	R3	$9.34(-12)^c$
$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	R4	$7.19(-12)^c$
$\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H}$	R5	$4.49(-12)^c$
$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	R6	$2.86(-10)^c$
$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	R7	$1.23(-10)^c$
$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	R8	$2.53(-12)^{d,e}$
$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$	R9	$1.0(-11)^f$
$\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	R10	$1.7(-12)$
$\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	R11	$2.5(-12)$
$\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6$	R12	$5.0(-13)$
$\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	R13	$1.0(-10)^d$
$\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	R14	$1.0(-10)^d$
$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	R15	$1.5(-10)^d$
$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^{**}$	R16	$1.0(-11)$
$\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_4$	R17	$1.0(-10)^d$
$\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	R18	$1.0(-11)$
$\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5$	R19	$3.27(-12)^{d,e}$
$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2$	R20	$7.96(-13)$
$\text{SiH}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	R21	$1.2(-10)$
$\text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	R22	$1.7(-12)$
$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	R23	$1.0(-10)^d$
$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	R24	$1.0(-10)^d$
$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$	R25	$7.16(-12)^{d,e}$
$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	R26	$1.43(-11)^{d,e}$
$\text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	R27	$5.0(6)c^{-1}$
$\text{Si}_2\text{H}_6^* + M \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + M$	R28	$1.0(-10)^g$
$\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	R29	$2.3(7)c^{-1}$
$\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	R30	$2.3(7)c^{-1}$
$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4$	R31	$2.17(-11)^{d,e}$
$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$	R32	$1.0(-11)$

Примечание. Индекс *a* означает, что размерность приведенных констант соответствует $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в тех случаях, где это не оговорено специально; *b* — $3.00(-11) = 3 \cdot 10^{-11}$; *c* — данные приводятся при межэлектродном расстоянии $L_0 = 2.5$ см, парциальном давлении силана в ростовой камере $p_0 = 0.125$ Тор, температуре $T = 520$ К и удельной мощности $W' = 0.25$ мВт/см³; *d* — данные приводятся согласно работе [18]; *e* — константы вычислены в предположении равенства вращательной и поступательной температур; *f* — по поводу соотношения констант, предлагающихся в [3, 18], см. текст в конце раздела 4; *g* означает, что *M* — произвольная частица, являющаяся партнером Si_2H_6^* по столкновению. Остальные константы взяты из работы [3].

$R1$ (выход остальных реакций не определялся ввиду малости). Воспользуемся для суммы констант реакций $R1-R4$ данными, приведенными в [3], и будем считать, что отношение констант реакций $R1$ и $R2$ равно отношению выходов этих реакций (17:83), а для констант реакций $R3$ и $R4$ примем данные работы [3]. Тогда для соответствующих констант при межэлектродном расстоянии $L_0 = 2.5$ см, парциальном давлении силана в ростовой камере $p_0 = 0.125$ Тор и удельной мощности $W' = 0.25$ мВт/см³ получим $k(R1) = 3.00 \cdot 10^{-11}$, $k(R2) = 1.50 \cdot 10^{-10}$, $k(R3) = 9.34 \cdot 10^{-12}$, $k(R4) = 7.19 \cdot 10^{-12}$.

В [12] было показано, что наиболее эффективными каналами развала молекул Si_2H_6 электронным ударом являются реакция $Si_2H_6 + e = SiH_3 + SiH_2 + H$ ($91 \pm 9\%$ выхода) и $Si_2H_6 + e = H_3SiSiH + 2H$ ($9 \pm 9\%$ выхода), восстановить соответствующие константы не удалось.

Для констант процессов, инициированных электронным ударом, предлагается приближенный метод определения их зависимостей от параметров разряда. При получении такой параметризации функция распределения электронов по энергиям моделировалась в больцмановском виде, однако учитывалось, что входящая туда температура электронов T_e соответствует высокоэнергетическому "хвосту" электронного распределения и зависит от давления газа и межэлектродного расстояния. Для определения T_e использовалось соотношение баланса частиц: частота ионизации $\nu_i = Nk_i$ равна частоте диффузионного ухода частиц из объема, где k_i — константа ионизации, N — численная концентрация нейтрального газа. Из предположения о квазинейтральности следует, что частота ухода электронов равна частоте ухода ионов. В результате получаем

$$\pi^2 D_a / L^2 = N k_i = N \pi m_e \left(\frac{2}{\pi m_e T_e} \right)^{3/2} \int_{\epsilon_i}^{\infty} \epsilon \sigma_i \exp(-\epsilon/T_e) d\epsilon, \quad (2)$$

где $D_a = b_i T_e$ — коэффициент амбиполярной диффузии, b_i — подвижность ионов, m_e — масса электрона, σ_i — сечение ионизации, ϵ_i — порог ионизации, L — межэлектродное расстояние.

Для не слишком низких давлений можно считать, что D_a обратно пропорционален давлению в камере p .

Если температура электронов достаточно мала, $T_e \ll \epsilon_i$, то сечение ионизации можно аппроксимировать линейной функцией $\sigma_i = c_i(\epsilon - \epsilon_1)$, $c_i = \text{const}$ и получить для константы ионизации асимптотическое выражение

$$k_i = 2c_i \epsilon_i (2T_e / \pi m_e)^{1/2} \exp(\epsilon_i / T_e). \quad (3)$$

Поскольку выражения для констант реакций k_r , стимулированных электронным ударом, имеют тот же вид, что и для констант ионизации (2), но лишь с другими значениями параметров ϵ_i , σ_i , то для них получаются аппроксимации типа (3) с соответствующими изменениями. Для отношения таких констант, вычисленных при различных значениях электронных температур, легко получить $k_r/k_r^0 = (T_e/T_{e0})^{1/2} \times \exp[-\epsilon_r(T_e^{-1} - T_{e0}^{-1})]$, где ϵ_r — порог реакции. Аналогичное отношение может быть записано и для констант ионизации. Используя его

для определения связи электронной температуры с давлением и межэлектродным расстоянием с помощью балансного соотношения (2), получим окончательное выражение, определяющее в явном виде зависимость константы реакции k_r от текущих значений давления p и межэлектродного расстояния L

$$k_r(p, L)/k_r^0 = \left(\frac{p_0 L_0}{p L} \right)^{2\epsilon_r/\epsilon_i}, \quad (4)$$

где $k_r^0 = k_r(p_0, L_0)$; p_0 и L_0 — некоторые фиксированные значения p и L .

При использовании выражения (4) следует соблюдать определенную осторожность, поскольку при его получении был сделан ряд достаточно грубых приближений. Так, в ВЧ разряде электронная функция распределения может быть не максвелловской, при давлениях, больших 0.3 Тор , существенными помимо диффузионных оказываются и рекомбинационные потери, для больших мощностей существенный вклад в ионизацию могут давать высокоэнергетические γ электроны, может сказаться наличие отрицательных ионов [18,19] и т.д. Однако поскольку в реальных установках обычно используются давления ниже 0.3 Тор и малые мощности, то предложенная аппроксимация должна давать правильное, по крайней мере на качественном уровне, описание рассмотренных зависимостей.

Что касается граничных условий, то вопрос об их корректной постановке рассматривался, например, в [20,21]. Однако ввиду отсутствия подробной информации о законах взаимодействия рассматриваемых компонентов с поверхностью ограничимся результатами примитивной кинетической теории, аналогичными полученным в [22] и вытекающими из простого соотношения потоков падающих и отраженных частиц $\Gamma_{iout} = (1 - s_i)\Gamma_{iin}$. Здесь $\Gamma_{iin,out} = n_i c_i / 4 \mp (D_i/2) \partial n_i / \partial x$ — падающий и отраженный потоки частиц сорта i , $c_i = 2(2T/\pi m_i)^{1/2}$ — тепловая скорость, m_i — масса частицы i -го компонента, s_i — коэффициент осаждения частиц сорта i . Тогда для значений газодинамических параметров на поглощающей поверхности получим соотношение (предполагается диффузный закон отражения частиц от поверхности)

$$D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} = \frac{s_i c_i}{2(2 - s_i)} n_i, \quad (5)$$

где $\partial/\partial x$ — производная по нормали, внешней к поверхности.

Вообще говоря, при получении граничных условий требуется учитывать испарение с поверхности. При этом в правой части соотношения балансов потоков появится слагаемое вида $s_i n_i^e c_i / 4$, где n_i^e — концентрация насыщенного пара. Вследствие этого в правой части (5) следовало бы произвести замену $n_i \rightarrow n_i - n_i^e$. Однако поскольку в интересующих нас условиях идет интенсивное осаждение рассматриваемых компонентов на стенку, то пересыщение должно быть велико, $n_i/n_i^e \gg 1$, и мы в наших расчетах будем использовать соотношение (5).

Из (5) видно, что при полном отражении частиц, когда $s_i = 0$, получается граничное условие обычного вида $\partial n_i / \partial x = 0$, а при $s_i \neq 0$ — условие, учитывающее скачок концентраций. Лишь в пределе нулевых

длин свободного пробега $l_f \propto D_i/c_i$ и при фиксированных s_i (т.е. при $l_f = 0$) оно переходит в обычно используемое $n_i = 0$.

В рамках такого анализа удается получить выражение для скорости роста пленки $R = \sum_i v q_i (\Gamma_{i\text{in}} - \Gamma_{i\text{out}})$, где v — объем, занимаемый атомом, участвующим в росте пленки (Si); q_i — число таких атомов в осаждаемой частице сорта i . Из вида выражений для потоков получим окончательное выражение

$$R = - \sum_i v q_i D_i \partial n_i / \partial x. \quad (6)$$

Следует отметить, что в отличие от [3] это выражение не содержит множителя s_i . Влияние неполного прилипания или отражения здесь автоматически учитывается граничными условиями (5). Предложенный подход определения скорости роста пленки является более последовательным. Наибольшая ошибка в определении R при использовании выражения из [3] возникает при малых, но конечных коэффициентах прилипания s_i ($s_i > \text{Kn} = l_f/l_h$, где l_h — характерный пространственный масштаб). Рассмотрим ситуацию, когда $1 \gg s_i \gg \text{Kn}$. Тогда из (5) следует, что можно пользоваться обычным граничным условием $n_i = 0$, как это делалось, например, в [3]. При этом парциальный вклад в скорость роста пленки от i -го компонента в [3] занижался из-за наличия в выражении для R дополнительных множителей s_i . Здесь же отметим ошибочность выводов о вкладе тех или иных компонентов в рост пленки, сделанных на основе предположения о том, что потоки компонентов на поверхность пропорциональны s_i (см., например, [23]): как видно из (5) и (6), при $\text{Kn} = l_f/l_h \ll s_i$ ни граничные условия, ни скорость роста пленки не зависят от коэффициента прилипания.

2. Предварительные оценки

Проведем ряд оценок, позволяющих исследовать влияние внешних условий на основные характеристики задачи — скорость роста пленок и их качество. С этой целью выполним ряд упрощений, на основании которых будут получены зависимости концентраций и потоков различных компонентов на поверхности.

Прежде всего заметим, что при расчете концентраций компонентов H , Si_2H_4 , Si_2H_6^* , $\text{Si}_2\text{H}_6^{**}$ в силу высокой скорости реакций, в которых они участвуют, их диффузией можно пренебречь. Диффузией H_2 , Si_2H_6 и Si_3H_8 можно пренебречь в силу того, что не учитываются изменения их концентраций в результате взаимодействия со стенками. Соответствующие равновесные значения плотности могут быть легко найдены (см. Приложение). Заметим, что для ряда компонентов равновесные значения плотностей в процессе роста не достигаются. Для удобства пути основных реакций приведены на схеме.

В скобках указаны те частицы, которые не являются результатом предыдущей работы, но участвуют в последующей. Стрелки, направленные на элемент, означают его появление в результате данной реакции, а направленные на знак + означают появление обоих компонентов. Отметим, что для таких компонентов, как $\text{Si}_2\text{H}_6^{**}$, Si_2H_6^* , Si_2H_6 , Si_2H_5 , Si_2H_4 и Si_2H_3 , на схеме приведены все реакции, в которых они

Окончательно, рассматривая одномерную постановку задачи, для баланса сил можно записать следующее уравнение (индекс 3 означает SiH_3)

$$-D_3 d^2 n_3 / dx^2 = R_{ef3}^+ \quad (7)$$

Используя зависимость концентрации силсила от координаты, получаемую из уравнения (13), для потока силсила на стенку найдем (величина L_{D2} определена в (14)).

$$\Gamma_{\text{SiH}_3} = k(R2)n_e n_{\text{SiH}_4} L \left(1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2L_{D2}}{L} \text{th}(L/2L_{D2}) \right) \right) \quad (8)$$

Здесь пренебрегалось изменением концентрации электронов n_e вдоль межэлектродной координаты, поэтому соответствующая средняя величина заменена ее текущим значением. Обратим внимание на то, что выражение (8) легко обобщается на пространственно неоднородный случай. При этом частоту образования силсила $k(R2)n_e$ в выражении для R_{ef3}^+ следует заменить на ее усредненное по межэлектродному промежутку значение

$$k(R2)n_e \rightarrow \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} k(R2)n_e dx.$$

Для оценки концентрации электронов воспользуемся ее связью с мощностью W подаваемого ВЧ разряда. Для не очень больших значений мощности энергии, вкладываемая в разряд, идет в основном на нагрев электронов. Тогда можно записать

$$W = \frac{j_0 E_0 L}{2} = (pL/2)n_e \left(\frac{E_0}{p} b_e p \right) \frac{E_0}{p}, \quad (9)$$

где j_0 — ток в разряде, p — давление в камере, E_0 — амплитуда ВЧ поля в разряде, b_e — подвижность электронов, L — межэлектродное расстояние.

При не очень низких давлениях ($p > 3 \cdot 10^{-2}$ Тор) отношение E_0/p и произведение $b_e p$ практически не зависят от давления и межэлектродного расстояния. Это позволяет переписать выражение силсила в виде $\Gamma_{\text{SiH}_3} \propto W \cdot k(R2)$. Используя соотношение (4) для оценки $k(R2)$, получим

$$\Gamma_{\text{SiH}_3} \simeq cW(pL)^{-2\epsilon_d/\epsilon_i} \left(1 + \frac{2L_{D2}}{L} \text{th}(L/2L_{D2}) \right), \quad (10)$$

где $c = \text{const}$, ϵ_d — порог реакции диссоциации силсила электронным ударом.

Из этого выражения видно, что при заданной мощности W поток силсила на поверхность, а следовательно, и скорость роста пленки имеют зависимость от давления и межэлектродного расстояния вида $(pL)^{-1.4}$, так как для рассмотренных реакций $\epsilon_d/\epsilon_i \simeq 0.7$. При заданной удельной мощности $W' = W/L$ величина Γ слабо зависит от L .

Для оценки качества выражаемой пленки определим потоки ионов и SiH_2 на поверхность, поскольку, согласно представлениям [3,10,13,15], именно они, осаждаясь, влияют на качество получаемого материала. Поток ионов определяется амбиполярной диффузией D_a (предполагается, что скорость прокачки u достаточно мала, так что $D_a \gg uL$)

$$\Gamma_i = \pi D_a n_e / L \propto n_e / (pL). \quad (11)$$

Тогда для отношения потока ионов и силсила имеем $\Gamma_i / \Gamma_{\text{SiH}_3} \propto [(pL)^2 k(R2)]^{-1}$. Используя зависимость $k(R2)$ от p и L , получим

$$\Gamma_i / \Gamma_{\text{SiH}_3} \propto (pL)^{-2(1-\varepsilon_d/\varepsilon_i)} \left(1 + \frac{2LD_2}{L} \text{th}(L/2LD_2) \right)^{-1}, \quad (12)$$

т.е. соотношение потоков ионов и силсила определяется давлением и межэлектродным расстоянием и не зависит от мощности.

Образование силсила происходит в основном при развале силана электронным ударом, а также в результате реакции R23: $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$, а уход обеспечивается его реакцией с силаном. Используя выражение для численной плотности Si_2H_4 (см. Приложение), происходящие реакции, не связанные с электронным ударом, можно записать в виде реакции ухода силсила с эффективной константой реакции силсила с силаном

$$K_{ef2}^- = K(R9)K(R13)/(K(R13) + K(R23)n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiH}_4}),$$

которая при невысокой концентрации молекулярного водорода совпадает с $K(R9)$. В результате уравнение для концентрации силсила имеет вид (индекс 2 означает принадлежность к характеристикам SiH_2)

$$-D_2 d^2 n_2 / dx^2 = k(R2)n_e n_{\text{SiH}_4} - K_{ef2}^- n_2 n_{\text{SiH}_4}. \quad (13)$$

Для потока силсила на поверхность получаем

$$\Gamma_{\text{SiH}_2} = k(R2)n_e n_{\text{SiH}_4} L D_2 \text{th}(L/2LD_2), \quad L D_2 = \left(\frac{D_2}{K_{ef2}^- n_{\text{SiH}_4}} \right)^{1/2}. \quad (14)$$

Выделяя зависимость от L и p , это выражение можно переписать в виде (полагалось $K_{ef2}^- \simeq K(R9)$, индекс 0 означает, что данная величина вычисляется при $p = p_0$, $L = L_0$)

$$\Gamma_{\text{SiH}_2} = k_0(R2)(p_0 L_0 / pL)^{2\varepsilon_r/\varepsilon_i} n_e n_{\text{SiH}_4} L D_{20} \text{th}(pL/2p_0 L D_{20}). \quad (14a)$$

В результате для отношения потоков SiH_2 и SiH_3 имеем

$$\Gamma_{\text{SiH}_2} / \Gamma_{\text{SiH}_3} = \frac{2LD_2}{L} \text{th} \left(\frac{L}{2LD_2} \right) \left(1 + \frac{2LD_2}{L} \text{th} \left(\frac{L}{2LD_2} \right) \right)^{-1}. \quad (15)$$

Из этого соотношения видно, что качество пленки, определяемое осаждением SiH_2 , не зависит от мощности разряда и от электронно-стимулированных процессов, а определяется целиком межэлектродным расстоянием L и величиной L_{D2} , характеризующей расстояние, на которое успеет продиффундировать частица силана до ее вступления в химическую реакцию (диффузионно-реакционная длина). Величина L_{D2} в свою очередь определяется константой реакции $K_{ef2}^- \cong K(R9)$, коэффициентом диффузии D_2 и концентрацией силана.

Аналогичным образом с использованием данных о реакционно-диффузионных длинах (приведенных в Приложении) может быть проанализирована роль SiH , Si_2H_3 и Si_2H_5 .

3. Метод расчета

Численное моделирование рассматриваемой задачи проводилось в следующей постановке. Рассматривались процессы, происходящие между двумя параллельными электродами, разнесенными на расстояние L . Внутри этой области для 12 компонентов решалась система уравнений

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} + F_i \quad (16)$$

с F_i из (1). Список учитываемых реакций приведен в таблице.

Константы скоростей реакций брались из работ [3,4,18], при этом для реакций $R1-R4$ константы получены на основе рассуждений раздела I и данных работ [5,6]. Значения порогов реакций, определяющие зависимость констант электронно-стимулированных процессов, согласно формуле (4), брались из работы [18]: для реакции диссоциации силана электронным ударом $\varepsilon_d = 8.4 \text{ эВ}$, для реакции диссоциации водорода электронным ударом $\varepsilon_d = 8.85 \text{ эВ}$, для реакции ионизации силана при электронном ударе $\varepsilon_i = 12 \text{ эВ}$.

Коэффициенты диффузии брались из работы [11]: $D_n = 1250, 1350, 1470 \text{ см}^2/\text{с}$ для компонентов SiH_n $n = 3-1$ соответственно, при температуре $T = 520 \text{ К}$ и численной плотности силана $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а для атомарного водорода $D_H = 7000 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 300 \text{ К}$ и той же плотности. Для молекулярного водорода оценки коэффициента диффузии проводились с помощью выражений из монографии [24] на основе данных о параметрах межмолекулярных потенциалов, приведенных в [3].

Отметим, что данная система не является замкнутой в том смысле, что для такого продукта, как Si_4H_9 , уравнение не выписывается. Это возможно, поскольку концентрация Si_4H_9 не входит ни в одно из рассматриваемых уравнений, что делает постановку задачи замкнутой с математической точки зрения. Уход кремния в высшие силаны является весьма актуальной с точки зрения технологических приложений задачей, однако их формирование в широком диапазоне параметров не сказывается на химическую кинетику в объеме, а влияет на качество выращиваемых пленок и КПД установки. В связи с указанной возможностью расщепления задачи (вопрос о более точном определении границ применимости этого приближения будет рассмотрен отдельно) мы ограничились расчетом только основных процессов, формирующих

химический состав смеси, и учетом образования Si_4H_9 . Расчет образования высших силанов может быть выполнен на основе получаемых нами полей концентраций.

Выбор постановки задачи обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, рассматриваемый ниже диапазон условий характеризуется крайне малыми значениями диффузионного числа Пекле $Pe = LV/D$ [25], что позволяет пренебречь конвективным переносом и ограничиться рассмотрением только процессов диффузии. Во-вторых, несмотря на то что характерные времена диффузии и основных реакций намного меньше времени роста пленки, который длится десятки минут, рассматриваемая задача не имеет стационарного решения из-за накопления ряда компонентов (и, вообще говоря, понижения концентрации силана, не учитываемого в настоящей работе). В реальных условиях существование стационарного решения обеспечивается присутствием конвективного члена в уравнении (16), описывающего прокачку газовой смеси в реакторе. Детальный расчет процессов внутри реактора с учетом прокачки существенно усложняет постановку задачи, однако анализ особенностей этих процессов позволяет предложить схему, заключающуюся в замене исходной стационарной постановки задачи на нестационарную, решаемую на некотором конечном интервале времени $[0, \tau]$, где $\tau = M_0/Q$, M_0 и Q — масса газа в объеме и его массовый расход в реакторе. Действительно, в реальных установках величина τ обычно много больше характерного времени диффузии и времени протекания основных реакций. В этом случае можно рассмотреть упрощенную интегральную модель реактора, описываемую уравнениями вида

$$\frac{dM_i}{dt} = G_i - A_i M_i - \tau^{-1} M_i, \quad (17)$$

где M_i — масса i -го компонента в объеме реактора, G_i и A_i — скорость его образования и распада за счет реакций внутри объема.

При постоянных G_i и A_i стационарное решение уравнений (17) имеет вид

$$M_i = \frac{G_i}{A_i + \tau^{-1}} \approx \begin{cases} G_i/A_i & \text{при } \tau^{-1} \ll A_i, \\ \tau G_i & \text{при } \tau^{-1} \gg A_i. \end{cases} \quad (18)$$

С другой стороны решение нестационарной задачи для уравнения (17), в правой части которого опущен последний член, учитывающий влияние прокачки, дает

$$M_i(\tau) = G_i A_i^{-1} (1 - \exp(-A_i \tau)) \approx \begin{cases} G_i/A_i & \text{при } \tau^{-1} \ll A_i, \\ \tau G_i & \text{при } \tau^{-1} \gg A_i. \end{cases} \quad (19)$$

Сравнение (18) и (19) показывает, что предлагаемый подход позволяет рассчитывать концентрации как быстро, так и медленно реагирующих компонентов.

Решение задачи искалось в области $0 \leq x \leq L$, на обеих границах ставились условия (5), коэффициенты осаждения частиц s_i выбирались согласно [3]: $s_i = 0.15$ для SiH_3 и Si_2H_3 , $s_i = 1$ для SiH , SiH_2 , Si_2H_3 и Si_2H_4 , $s_i = 0$ для остальных компонентов.

Для численного решения была использована следующая схема, построенная с учетом специфических свойств системы (16). Источниковые члены в этой системе могут быть представлены в виде $F_i = f_i - A_i n_i$, где $f_i \geq 0$, $A_i \geq 0$ и $\partial f_i / \partial n_i = 0$. Тогда процедура решения системы (16) может быть представлена в виде

$$(1 + \Delta t A_i^l) n_i^{l+1} - \Delta t D_i n_{i,xx}^{l+1} = n_i^l + \Delta t f_i^l, \quad (20)$$

где Δt и l — величина и номер шага по времени.

На каждом шаге по времени система (20) решается скалярными прогонками, причем использование такой аппроксимации для каждого из уравнений обеспечивает выполнение условий, гарантирующих корректность прогонки и положительность решения при любом шаге по времени. Тестовые расчеты показали, что эта схема позволяет получать устойчивые решения при $\Delta t \gg t_m$, где t_m — характерное время наиболее быстрой реакции.

Все рассмотренные ниже результаты были получены при расчетах для условий постоянной мощности, когда $n_e \propto (pL)^{-1}$, и постоянного расхода газа, когда параметр τ прямо пропорционален давлению. При этом для стандартных значений $p_0 = 0.125$ Тор и $L_0 = 2.5$ см эти величины составляли $n_{e0} = 5 \cdot 10^9$ см $^{-3}$ и $\tau = 0.33$ с. Последнее значение относится к случаю, когда рабочий объем реактора равен 2 л, а величина параметра Q соответствует объемному расходу газа при атмосферном давлении 4 л/ч. Давление изменялось в пределах от 0.15 до 1 Тор.

4. Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов показал, что рассмотренные компоненты можно разделить на три группы: стационарные, нестационарные и квазистационарные. В первую группу входят компоненты, концентрации которых быстро (за время, много меньшее характерного времени τ , характеризующего время обновления газа в реакторе и определенного в разделе 3) выходят на свои стационарные значения, во вторую — чьи концентрации меняются при изменении параметра τ , а в третью — чьи концентрации зависят от времени только через концентрации нестационарных компонентов.

К первой группе можно отнести практически только такой компонент, как SiH. Причина этого достаточно проста: его образование полностью определяется реакцией R3 — реакцией развала силана электронным ударом, а уход обеспечивается двумя реакциями с тем же SiH $_4$.

Ко второй группе относятся частицы, не являющиеся радикалами (не имеющие незаполненных связей), — H $_2$, Si $_3$ H $_8$ и Si $_2$ H $_6$. Молекулярный водород настолько медленно реагирует с остальными компонентами, что его концентрация практически обратно пропорциональна скорости прокачки. При низких давлениях концентрация Si $_2$ H $_6$ почти успевает выйти на свое равновесное значение за время τ ($n_{\text{Si}_2\text{H}_6}(t = \tau) / n_{\text{Si}_2\text{H}_6}^e \simeq 0.92$ при $p = 0.15$ Тор). При повышении давления нестационарность этого компонента усиливается и при $p = 1$ Тор $n_{\text{Si}_2\text{H}_6}(t = \tau) / n_{\text{Si}_2\text{H}_6}^e \simeq 0.63$. Концентрация Si $_3$ H $_8$ за время τ успевает достаточно близко (с точностью до нескольких процентов) подойти к

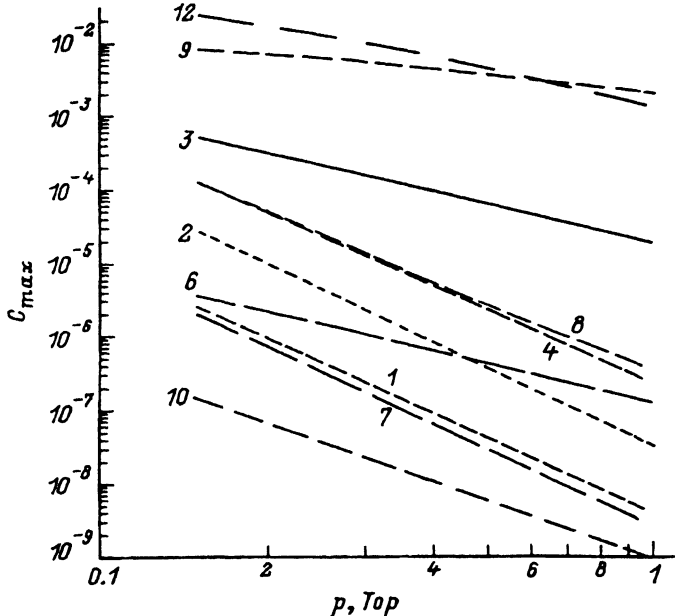


Рис. 1. Максимальные значения концентраций компонентов в объеме реактора, отнесенные к концентрации SiH_4 , в зависимости от давления при постоянных потерях мощности в разряде, т.е. при $n_e p L = n_{e0} p_0 L_0$.

1 — SiH , 2 — SiH_2 , 3 — SiH_3 , 4 — H , 6 — Si_2H_3 , 7 — Si_2H_4 , 8 — Si_2H_5 , 9 — Si_2H_6 , 10 — Si_2H_6 , 12 — Si_3H_8 .

своему равновесному значению. Здесь же заметим, что изменение скорости прокачки воздействует на процесс роста пленки через изменение концентраций компонентов прежде всего именно этой группы.

Компоненты третьей группы характеризуются крайне малыми значениями относительного дисбаланса (величины, равной отношению разности между их производством и уходом (через разложение и осаждение на стенки) к производству). Для большинства из них эта величина намного меньше 10^{-4} , однако их концентрации зависят от скорости прокачки. Наиболее заметными представителями этой группы являются Si_2H_5 и Si_2H_3 , причем концентрации последнего заметно возрастают с увеличением скорости прокачки. Причина этого заключается в следующем. Одним из основных поставщиков Si_2H_5 служат реакции с участием таких нестационарных компонентов, как Si_3H_8 и Si_2H_6 , в то время как разложение Si_2H_3 полностью определяется его реакцией с молекулярным водородом, концентрация которого падает при увеличении скорости прокачки.

Рассмотренные компоненты удобно также характеризовать безразмерными параметрами $K_{RD_i} = L_{D_i}/L$, где L_{D_i} — реакционно-диффузионная длина, введенная в (14), или просто величинами L_{D_i} . Результаты классификации по параметру K_{RD_i} будут использованы в дальнейшем анализе.

Проиллюстрируем результаты численных расчетов. На рис. 1 показано изменение концентраций различных компонентов в зависимости от давления в реакторе. Обращает на себя внимание относительно медленное убывание концентраций Si_2H_6 и Si_2H_3 с увеличением давле-

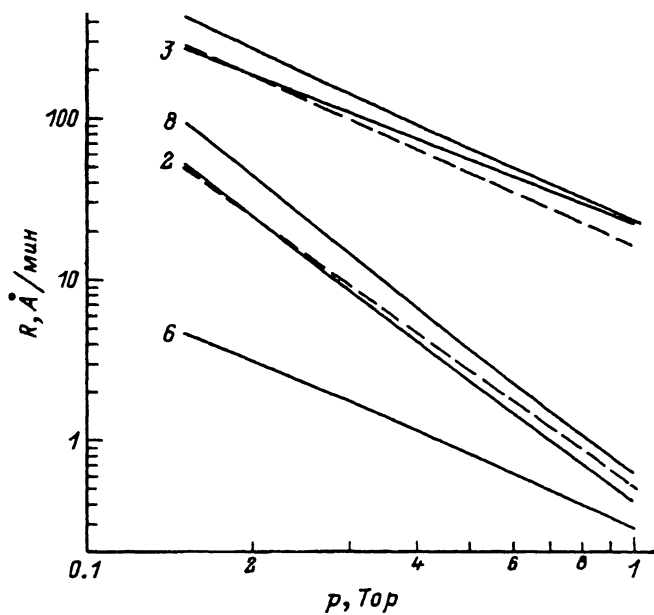


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки и вклада различных компонентов от давления.

Обозначения те же, что и на рис. 1. Штриховые кривые — результаты расчета по аналитическим формулам (8) и (14).

ния. Такое поведение для Si_2H_3 объясняется падением концентрации молекулярного водорода и уменьшением осаждения на стенки с ростом давления. Последнее обстоятельство еще будет рассмотрено ниже более подробно. Практически все реакции, участвующие в образовании или распаде Si_2H_6 , дают одинаковый вклад, что не позволяет выделить основные каналы, определяющие поведение этого компонента.

На рис. 2 представлены полученные в результате расчетов зависимости скорости роста пленки и вклада в нее отдельных компонентов от давления. Там же представлены результаты вычисления по аналитическим формулам (8) и (14). Анализ этих результатов позволяет выявить следующие их характерные особенности. Скорость роста падает с увеличением давления, когда количество силана в реакционном объеме возрастает. Увеличение скорости роста приводит к ухудшению качества пленки: увеличивается относительный вклад потока SiH_2 . Аналитические зависимости достаточно хорошо предсказывают потоки SiH_3 и SiH_2 .

Аналогичные выводы верны и для зависимости от межэлектродного расстояния, что является следствием полученной в разделе 1 зависимости констант диссоциации электронным ударом от произведения pL . Кроме того, на рис. 2 следует отметить еще две интересные особенности: достаточно высокий вклад Si_2H_5 в рост пленки, который, вообще говоря, падает с увеличением межэлектродного расстояния, и относительно небольшой вклад Si_2H_3 , хотя при больших давлениях его концентрация, как видно из рис. 1, даже превосходит концентрацию SiH_2 .

Для того чтобы выяснить причину этих явлений, рассмотрим более подробно характеристики основных процессов, происходящих в объеме при разложении силана. Вернемся к классификации компонентов

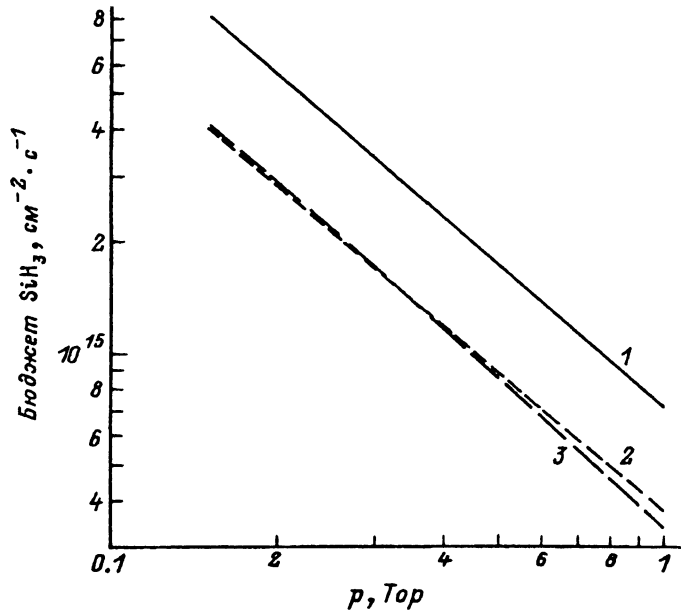


Рис. 3. Баланс силана в зависимости от давления в реакторе при $L = 2.5$ см. 1 — производство, 2 — разложение, 3 — осаждение.

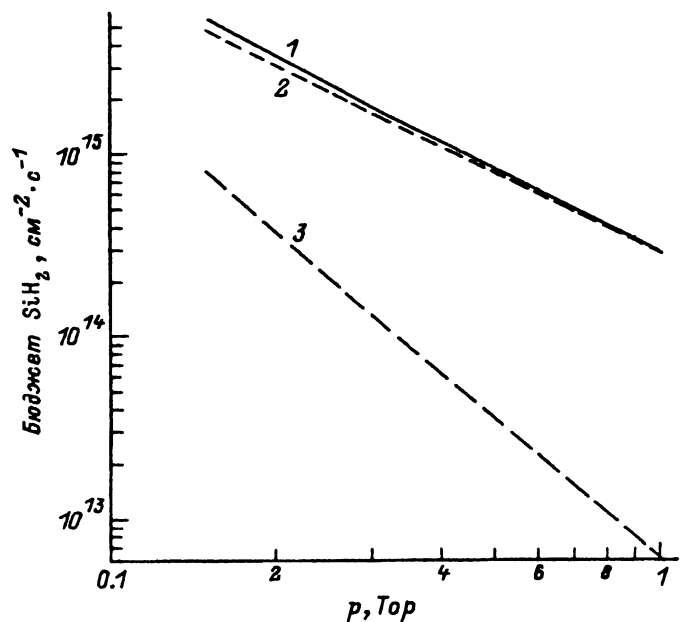


Рис. 4. Баланс силана в зависимости от давления в реакторе. Условия и обозначения те же, что и на рис. 3.

по реакционно-диффузионной длине L_D . У квазистационарных компонентов, для которых $L_D \ll L$ (к которым относятся SiH_2 и Si_2H_4), малость дисбаланса (см. выше) поддерживается в основном за счет внутриобъемных реакций, а осаждение на стенки играет незначитель-

ную роль. В отличие от них для компонентов, у которых длина L_D соизмерима с межэлектродным расстоянием или превышает его, осаждение на стенки дает существенный вклад в общий баланс и тем самым определяет значения концентраций. Типичными представителями этой подгруппы являются SiH_3 и Si_2H_3 . Таким образом, высокая концентрация Si_2H_3 поддерживается лишь за счет медленного течения внутриобъемных реакций, в то время как общее производство SiH_2 почти на два порядка больше, однако его осаждение происходит лишь из тонкого приповерхностного слоя. Это различие хорошо иллюстрируется рис. 3 и 4, на которых в качестве примера представлены суммарные балансы SiH_3 и SiH_2 .

Анализ полученных результатов показывает, что образование SiH_3 идет в основном за счет реакции $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$, а основной поставщик участвующего в этой реакции атомарного водорода — реакция $\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H}$, как и предполагалось выше. При этом справедлива оценка (10), предсказывающая падение общего производства SiH_3 при постоянной мощности, определяемое зависимостью константы реакции R_2 от p и L .

Уход SiH_3 происходит в основном за счет диффузии на стенки, а также за счет реакции с Si_3H_8 . С ростом давления возрастает роль ухода силсила через его реакцию с Si_2H_6 , хотя ее вклад и не превышает 28%. При постоянстве выделяемой в разряде мощности проявляется еще один маршрут ухода SiH_3 из объема — реакция силсила с самим собой R_{15} , роль которой увеличивается с уменьшением давления, так как при этом достаточно быстро увеличивается концентрация электронов, что в свою очередь через образование атомарного водорода приводит к росту концентрации SiH_3 . Вклад этой реакции не превосходит 30%.

Рассмотрим баланс SiH_2 (рис. 4). Его образование идет главным образом за счет развала молекул силана электронным ударом. Уход SiH_2 практически полностью обеспечивается одной реакцией R_9 : $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$. При понижении давления за счет циклической последовательности реакций $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ происходит частичное (до 20% при $p = 0.15$ Тор) восстановление концентрации силсила. Поток SiH_2 на стенки с увеличением давления резко снижается, что отчетливо видно на рис. 2 и 4. Это обусловлено двумя факторами, действующими в одном направлении. Во-первых, при этом быстро уменьшается скорость образования силсила из силана за счет электронного удара ($\propto p^{-1.4}$ см. (4)), а во-вторых, уменьшается реакционно-диффузионная длина ($L_{D2} \propto p^{-1}$), т.е. осаждение происходит из узкой приповерхностной зоны.

При анализе скорости роста пленки следует выделить два случая, характеризующиеся различным значением параметра $K_{RDSiH_2} = L_{D2}/L$. При малых значениях K_{RDSiH_2} , когда концентрация силсила близка к своему равновесному значению $n_{\text{SiH}_2}^e = n_e k(R_2)/K(R_9)$, за счет реакции с Si_3H_8 из объема уходит ровно половина образующегося силсила (см. уравнение (7), а также $n_{\text{Si}_3\text{H}_8}^e$ в Приложении). На поверхность же оседает только оставшаяся половина. В случае же больших K_{RDSiH_2} уход силсила в объеме будет малым, а следовательно, концентрация силсила окажется меньше своего равновесного значения. При этом концентрация Si_3H_8 будет малой (см. Приложение) и уход силсила в объеме малым, что, однако, как следует из выше проведенного анализа, не может увеличить скорость образования си-

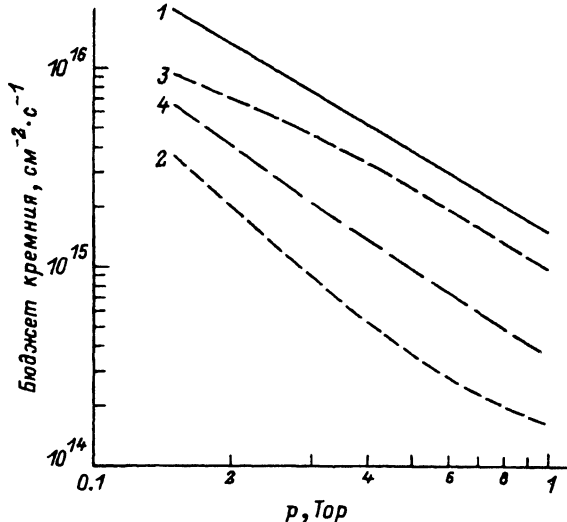


Рис. 5. Баланс атомов кремния в объеме реактора в зависимости от давления в реакторе.

Условия те же, что и на рис. 3; 1 — производство, 2 — восстановление SiH_4 , 3 — накопление в объеме, 4 — осаждение.

лила более чем в два раза, а следовательно, увеличить поток силсила на поверхность более чем вдвое. Это легко понять на основании выражения (8).

Параметр K_{RDSiH_2} регулирует также и образование "пыли". За образование высших полисиланов отвечает реакция Si_3H_8 с силилом, а силлил отвечает за рост концентрации Si_3H_8 . Таким образом, соотношение между поверхностным и объемным ростом кремниевых образований определяется балансом между скоростью образования Si_3H_8 и скоростью осаждения силсила на поверхность. Оба эти процесса, как показал проведенный выше анализ, в сильной степени определяются параметром K_{RDSiH_2} . В случае преобладания первого из них идет интенсивное образование "пыли".

В литературе часто обсуждается вопрос о вкладе в рост пленки радикала Si_2H_4 . Оценки показывают, что реакционно-диффузионная длина для этого радикала порядка $L_D \sim 0.08p_0/p \text{ см} \approx 0.08l_f/l_{f0} \text{ см}$, т.е. порядка длины свободного пробега. Это означает, что концентрация этого компонента в объеме будет однородной, а на границе возникнет ее скачок. С другой стороны, несмотря на большую скорость производства Si_2H_4 за счет процессов $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$, в связи с большой эффективностью реакций Si_2H_4 как с силаном (приводящей к образованию Si_3H_8), так и с молекулярным водородом (приводящей к восстановлению SiH_4 и SiH_2) его концентрация остается низкой и поток на поверхность малым и не дающим существенного вклада в рост пленки. При этом необходимо отметить, что через цепочку реакций $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2(+\text{SiH}_4) \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H}_2$ не только образуется существенная часть водорода, но и происходит формирование основной части Si_3H_8 . Основной реакцией, ограничивающей рост концентрации Si_3H_8 , является его реакция с силилом с образованием Si_4H_9 , которая при больших давлениях обеспечивает практически весь его уход. При понижении давления, наоборот, существенная часть

атомов кремния из Si_3H_8 возвращается в низшие соединения за счет реакции с атомарным водородом (концентрация которого растет с понижением давления), а большая часть кремния оседает на стенках, что делает процесс роста пленки более эффективным с точки зрения расхода силана (рис. 5). Накопление атомов кремния в объеме реактора обусловлено в основном образованием Si_4H_9 и ростом концентраций Si_2H_6 и Si_3H_8 (рис. 1). Заметим, что рассчитанная зависимость концентрации Si_3H_8 от времени хорошо согласуется с данными расчетов [3], а концентрация Si_2H_6 на момент времени $t = 15$ мс даже оказывается на порядок меньшей, чем в [3]. Однако в связи с громоздкостью использованного метода расчеты в [3] были проведены только до момента времени 20 мс, что значительно меньше выхода соответствующих концентраций на их стационарные значения.

Проведенные расчеты соответствуют довольно большим значениям электронных концентраций ($n_{e0} = 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ при $L_0 = 2.5 \text{ см}$, $p_0 = 0.125 \text{ Тор}$). Анализ зависимости рассмотренных характеристик от n_e показал, что концентрации большинства компонентов пропорциональны n_e , $n_{\text{Si}_2\text{H}_6} \propto n_e^{1.5}$, а концентрации силила, а также Si_2H_3 и Si_3H_8 с уменьшением n_e спадают несколько медленнее, чем по линейному закону. Скорость роста пленки примерно пропорциональна n_e в то же время доли осаждающихся силила и силлилала остаются практически постоянными и, как видно из (15), не зависящими от концентрации электронов.

Изменение скорости прокачки сказывается прежде всего на концентрации Si_2H_6 . Так, увеличение скорости прокачки на порядок приводит к уменьшению на порядок концентрации Si_2H_6 и на полпорядка концентрации Si_3H_8 . Концентрация силила и скорость роста пленки при этом возросли слабо.

Рассмотрим вопрос, связанный с изменением схемы учитываемых химических реакций. Например, в [26,18] не учитывается образование Si_2H_6^* (хотя в [14], так же как и в [3], этот канал учитывался), а считается, что продуктом реакции силана с силлилалом является Si_2H_6 . В рассматриваемом диапазоне давлений константу реакции $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$ из [18] можно переписать в виде $\hat{K} = 1.76 \cdot 10^{-13} p$ (Тор). Таким образом, константа \hat{K} оказывается пропорциональной давлению, что свидетельствует об участии в этой реакции третьего компонента. Полагая, что эта реакция является результатом цепочки реакций $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^* + (M) \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + (M)$, где M — произвольный партнер по столкновению, и считая концентрацию Si_2H_6^* равновесной, рассматриваемую константу можно записать как

$$\hat{K} = K(R28) \frac{n_{\text{Si}_2\text{H}_6}^*}{n_{\text{SiH}_4} n_{\text{SiH}_2}} n_{\text{tot}} = \frac{K(R28)K(R9)}{K(R27)} n_{\text{tot}} \simeq 3.7 \cdot 10^{-12} p \text{ (Тор)}$$

(см. Приложение и таблицу, n_{tot} — суммарная концентрация смеси).

Полученная величина примерно в двадцать раз превосходит значение константы, приведенной в [18]. Расчет, выполненный с константой $K(R9)$, уменьшенной в двадцать раз (что соответствует скорости реакции $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$, приведенной в [18,26]), показал, что основные

изменения затронули только два компонента: SiH_2 и Si_2H_6 . Примерно на порядок увеличилась концентрация силилила, а его поток на поверхность увеличился в 4–5 раз. Это вполне естественно, поскольку процесс $R9$ — это основной путь ухода силилила из объема за счет химических реакций. Концентрация Si_2H_6 уменьшилась на порядок при малых давлениях и лишь в два раза при больших. Концентрации Si_3H_8 , Si_2H_6^* , Si_2H_5 и Si_2H_4 при малых давлениях упали в 2–3 раза, а при больших практически не изменились.

Проведенный анализ означает, что даже существенные изменения констант скоростей реакций, концентраций электронов и скорости прокачки слабо сказываются на соотношениях между концентрациями большинства компонент. Это позволяет сделать вывод о том, что не согласующаяся с распространенными представлениями и получаемая из расчетов высокая концентрация Si_2H_6 и Si_3H_8 действительно имеет место. Единственными свидетельствами в пользу малости концентраций этих компонентов являются масс-спектрометрические измерения. Однако множество каналов взаимодействия дисиланов и трисиланов с электронами, причем не только ионизационных, но и чисто диссоционных, с плохо определенными вероятностями заставляет усомниться в однозначности выводов масс-спектрометрических измерений в отношении концентраций этих компонентов.

В заключение следует также подчеркнуть, что полученные в работе аналитические выражения лучше согласуются с результатами численных расчетов в областях, характеризующихся малым содержанием молекулярного водорода, что связано с пренебрежением его концентрацией в аналитических формулах. К ухудшению согласования аналитических и численных расчетов приводит также слишком малая концентрация силила, поскольку в этом случае концентрация Si_3H_8 не успевает выйти на свое равновесное значение.

Заключение

В работе определены основные объемные химических реакций при разложении силана и росте пленок, что позволило описать зависимость скоростей осаждения силила и силилила от целого ряда параметров. Показано, что формирование высших силанов происходит по более сложному механизму, чем, например, в [17]. Выявлена важная роль таких компонентов, как Si_2H_6 и Si_3H_8 , в формировании состава смеси. Выяснен механизм воздействия изменения скорости прокачки газовой смеси на процесс роста пленки. Известно, однако, что качество пленки определяется не только выпадением на нее силилила и высших радикалов, но и содержанием в ней водорода в виде различных соединений. Его концентрация в основном определяется потоками к поверхности водородосодержащих радикалов, обеспечивающих рост пленки, и его уносом с поверхности радикалами силила и атомарным водородом, а также его термическим уходом. Анализ подобных эффектов, сопровождающих рост пленки, возможен только при учете более детальной поверхностной кинетики в граничных условиях.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда INTAS (гранты № 93-1916 и 94-740), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-02-16873).

Определение химически равновесных концентраций

Основным поставщиком атомарного водорода является реакция R2: $\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H}$, а за его уход отвечает реакция с силаном R8: $\text{H} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$, (см. таблицу и схему). Основные реакции производства H_2 — это R8 и R27: $\text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$, а его ухода — R23/22: $\text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_4/\text{Si}_2\text{H}_3 \rightarrow (\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2)/\text{Si}_2\text{H}_5$. Производство Si_2H_4 обеспечивается реакцией R27, а уход — реакциями R13: $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$ и R23. Si_2H_6^* образуется в результате единственной реакции R9: $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$, а уходит в основном за счет распада R27. Единственный путь образования $\text{Si}_2\text{H}_6^{**}$ — реакция R16: $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^{**}$, а уход осуществляется двумя каналами R29/30: $\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2/\text{SiH}_2$. Баланс Si_3H_8 поддерживается реакциями R13: $\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$ и R32: $\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$. В результате для равновесных значений концентраций получаем

$$n_{\text{H}}^e = (2k(R2)/K(R8))n_e, \quad n_{\text{H}_2}^e = \frac{K(R8)n_{\text{H}}n_{\text{SiH}_4} + K(R27)n_{\text{Si}_2\text{H}_6^*}}{K(R23)n_{\text{Si}_2\text{H}_4} + K(R22)n_{\text{Si}_2\text{H}_3}} =$$

$$= \frac{2k(R2)n_e + K(R9)n_{\text{SiH}_2}}{K(R9)n_{\text{SiH}_2}/(n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiH}_4} + K(R13)/K(R23)) + K(R22)n_{\text{Si}_2\text{H}_3}} n_{\text{SiH}_4},$$

$$n_{\text{Si}_2\text{H}_4}^e = \frac{K(R27)n_{\text{Si}_2\text{H}_6^*}}{K(R23)n_{\text{H}_2} + K(R13)n_{\text{SiH}_4}} = \frac{K(R9)n_{\text{SiH}_2}}{K(R23)n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiH}_4} + K(R13)},$$

$$n_{\text{Si}_2\text{H}_6^*}^e = \frac{K(R9)}{K(R27)}n_{\text{SiH}_4}n_{\text{SiH}_2}, \quad n_{\text{Si}_2\text{H}_6^{**}}^e = \frac{K(R16)}{K(R29) + K(R30)}n_{\text{SiH}_3}^2,$$

$$n_{\text{Si}_3\text{H}_8}^e = \frac{K(R13)K(R9)n_{\text{SiH}_4}n_{\text{SiH}_2}}{K(R32)n_3(K(R23)n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiH}_4} + K(R13))} \approx \frac{K(R9)n_{\text{SiH}_4}n_{\text{SiH}_2}}{K(R32)n_{\text{SiH}_3}}.$$

Последнее соотношение справедливо при малых концентрациях H_2 . Для значений констант, приведенных в таблице, получим $n_{\text{Si}_2\text{H}_4}^e = 0.1$, $n_{\text{SiH}_2}/(1+n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiH}_4})$, $n_{\text{Si}_2\text{H}_6^*}^e = 2 \cdot 10^{-18} n_{\text{SiH}_4}n_{\text{SiH}_2}$ и $n_{\text{Si}_2\text{H}_6^{**}}^e = 2.17 \cdot 10^{-19} n_{\text{SiH}_3}^2$, $n_{\text{Si}_3\text{H}_8}^e \approx n_{\text{SiH}_4}n_{\text{SiH}_2}/n_{\text{SiH}_3}$.

Реакционно-диффузионные длины для компонентов SiH , Si_2H_3 и Si_2H_5 равны

$$L_{D\text{SiH}} = \left(\frac{D_{\text{SiH}}}{(K(R10) + K(R11))n_{\text{SiH}_4}} \right)^{1/2},$$

$$L_{D\text{Si}_2\text{H}_3} = \left(\frac{D_{\text{Si}_2\text{H}_3}}{K(R22)n_{\text{H}_2}} \right)^{1/2}, \quad L_{D\text{Si}_2\text{H}_5} = \left(\frac{D_{\text{Si}_2\text{H}_5}}{K(R12)n_{\text{SiH}_4}} \right)^{1/2}.$$

Для значений констант из таблицы оказывается, что $L_{D\text{SiH}}$ примерно в полтора раза, а $L_{D\text{Si}_2\text{H}_3}$ примерно в пять раз больше $L_{D\text{SiH}_2}$. При малых концентрациях водорода $L_{D\text{Si}_2\text{H}_3}$ может существенно превосходить $L_{D\text{SiH}_2}$.

- [1] *Kounavis P., Mataras D., Spiliopoulos N. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 3. P. 1599-1606.
- [2] *Kawase M., Masuda T., Nagashima M. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. N 7A. P. 3830-3836.
- [3] *Kushner M.J.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 8. P. 2532-2551.
- [4] *Perrin J., Broekhuizen T.* // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50. N 8. P. 433-435.
- [5] *Doyle J.R., Doughty D.A., Gallagher A.* // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 9. P. 4375-4384.
- [6] *Doughty D.A., Gallagher A.* // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42. N 10. P. 6166-6170.
- [7] *Bohm Ch., Perrin J., Roca i Cabarrocas P.* // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. N 5. P. 2160-2162.
- [8] *Itabashi N. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. N 3. P. L505-507.
- [9] *Itabashi N. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. N 3. P. 585-590.
- [10] *Tanaka K.* Optoelectr. Devices and Techn. 1989. Vol. 4. P. 133-153.
- [11] *Doughty D.A., Gallagher A.* // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. N 1. P. 139-145.
- [12] *Doyle J.R., Doughty D.A., Gallagher A.* // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. N 10. P. 4771-4780.
- [13] *Мездрогина М.М., Бардамид А.Ф., Голикова О.А. и др.* // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 9. С. 1809-1813.
- [14] *Shiratani M., Matsuo S., Watanabe Y.* // Jap. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. N 8. P. 1887-1892.
- [15] *Boufendi L., Bouchoule A.* // ESCAMPIG-92. Abstr. of Invited Lectures and Contrib. Papers. Europ. Phys. Soc., 1992. P. 14-17.
- [16] *Gorbachev Yu.E., Zatevakhin M.A., Kaganovich I.D.* // ESCAMPIG-92. Abstr. of Invited Lectures and Contrib. Papers. Europ. Phys. Soc., 1992. P. 425-426.
- [17] *Sato N., Shiratani M., Watanabe Yu.* // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. N 7B. P. 4266-4270.
- [18] *Perrin J.* // J. Phys. D. 1993. Vol. 26. P. 1662-1679.
- [19] *Perrin J., Lloret A., De Bosny J., Schmitt J.P.M.* // Intern. J. Mass Spec. Ion Proc. 1984. Vol. 57. P. 249-281.
- [20] *Богданов А.В., Шапиро Д.В.* // Математ. моделирование. 1992. Т. 4. № 4. С. 3-10.
- [21] *Gorbachev Yu.E., Shapiro D.A.* Preprint of Phys. Tech. Institute. N 1609. St. Petersburg, 1993. 26 p.
- [22] *Semenoff N.N.* // Acta Phys. URSS. 1943. Vol. 18. P. 93.
- [23] *Stekolnikov A.F., Feshchenko D.V., Ivanov D.M., Pereversev A.E.* // ESCAMPIG-92. Abstr. of Invited Lectures and Contrib. Papers. Europ. Phys. Soc., 1992. P. 453-454.
- [24] *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
- [25] *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973. 848 с.
- [26] *Jasinski J.M., Chu J.O.* // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 3. P. 1678-1687.