

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ ПИРОЛИЗОМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2006 Н.И. Пономарева

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н.Бурденко

Поступила в редакцию 04.07.05

Исследовано влияние оксидов азота (I) и (II), а также диэтиламина на CVD-процессы пленок на кремнии при термодеструкции гексаметилдилоксана, гексаметилдисилана и триметилхлорсилана. Изучен состав пленок методами электронно-зондового рентгеновского анализа и электронной оже-спектроскопии. Исследование кинетики и свойств позволили предположить механизм осаждения пленок.

ВВЕДЕНИЕ

При химическом осаждении из газовой фазы образование твердой фазы происходит в результате реакций на поверхности подложки, поэтому актуальны как выбор исходных соединений, так и изучение влияния материала подложки на процесс синтеза пленок. Пленки оксинитрида кремния сочетают в себе лучшие свойства оксида и нитрида кремния. Преимущества ПФХО оксинитридных слоев по сравнению с плазмохимическим осаждением и термическим азотированием были бы еще значительней, если бы удалось снизить температуру проведения процесса. Эту проблему можно решить путем использования новых исходных кремнийорганических соединений (КОС), разлагающихся при низкой температуре, и модифицировании процессов осаждения таких КОС введением азотсодержащих соединений с целью одновременного облегчения распада КОС и азотирования пленок. Для разработки новых процессов целенаправленного синтеза оксинитридных слоев актуально изучение влияния специфики термораспада исходных КОС (диктуемой имеющимися в самом КОС связями) и типа вводимых азотсодержащих добавок на процесс осаждения, состав и свойства растущих пленок.

Целью настоящей работы было установление физико-химических закономерностей формирования оксинитридных слоев путем пиролиза кремнийорганических соединений (КОС) (гексаметилдилоксана (ГМДСО), гексаметилдисилана [ГМДС(N)] и триметилхлорсилана (ТМХС) в

присутствии азотсодержащих добавок: NH_3 , N_2O и диэтиламин (ДЭА). Осаждение слоев осуществляли в печи с резистивным нагревом, регулировка температуры в которой осуществлялась с точностью ± 2 °С. КОС марки «ХЧ» и добавки подавали в реактор из барботеров, имеющих температуру 25 °С, с помощью потока аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [1-5], что в зависимости от имеющихся связей в исходных кремнийсодержащих соединениях их пиролиз протекает с образованием кремния (в случае силана и его хлорпроизводных) или оксида (для тетраоксисилана), однако введение азотсодержащих соединений в газовую фазу изменяет механизм их роста. В настоящей работе показано, что формирование оксида и оксинитрида кремния из трех вышеназванных КОС происходит в результате деструкции промежуточных продуктов взаимодействия КОС с азотсодержащими добавками (комплексы, фрагменты радикального распада КОС). Закономерности формирования диэлектрических пленок из КОС, их состав и свойства определяются механизмом взаимодействия азотсодержащих добавок с КОС (донорно-акцепторным или радикальным), стадии которого, в свою очередь, зависят от превращений азотсодержащих добавок при высоких температурах.

Процессы формирования пленок из КОС без введения азотсодержащих добавок могут быть представлены следующим образом. ГМДС(N) распадается на подложке до фрагментов с силановой связью, а затем происходит их окисление. Получен-

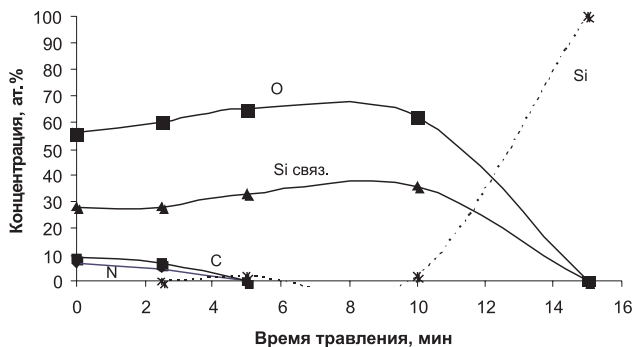


Рис. 1. Оже-профили распределения элементов по толщине пленок, осажденных при деструкции ГМДС(N) на воздухе: (расход ГМДС(N) = $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/ч, воздуха – 40 л/ч), температура – 600°С

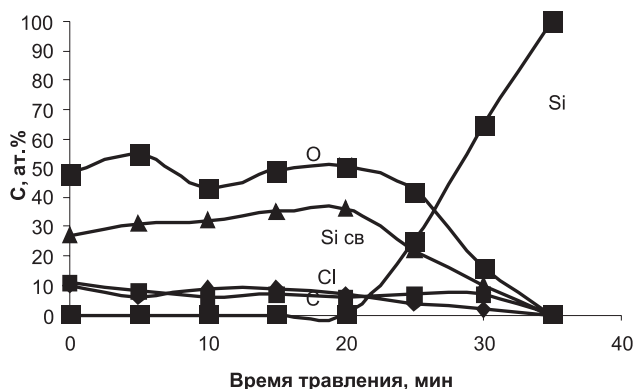
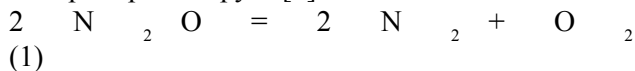


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов по толщине пленки, полученной при деструкции ТМХС (расход = 8×10^{-2} моль/ч) (расход воздуха = 30 л/ч) $t=850^\circ\text{C}$

ные при этом пленки, по данным ЭОС, содержат азот лишь во внешних слоях (рис. 1), а пленки, полученные из ТМХС и ГМДС(O) на воздухе, представляют собой диоксид кремния (рис. 2).

Наблюдаются общие закономерности влияния азотсодержащих добавок на кинетику роста пленок. Введение N_2O или смеси N_2O с NH_3 в газовую фазу при термораспаде вышеназванных КОС приводит к ускорению процесса роста пиролитических пленок на кремнии. При высоких температурах N_2O диспропорционирует [6]:



и максимально ускоряет процесс роста пленок. Так резкое повышение скорости роста слоев из ГМДС(O) в присутствии N_2O при температурах выше 600°С (рис. 3) обусловлено воздействием NO и O_2 , образующихся в результате реакций (1) и (2). Молекула NO содержит нечетное число электро-

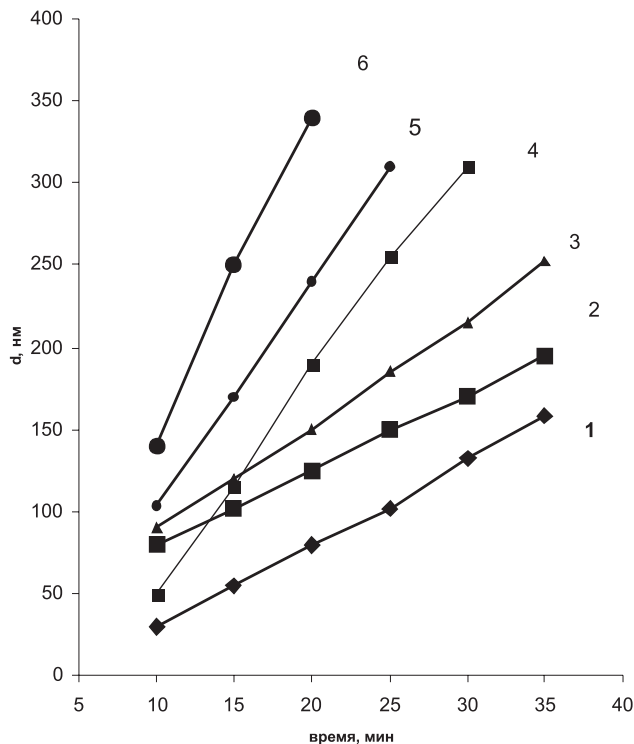
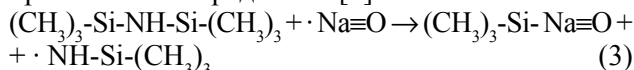
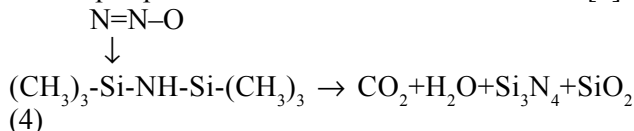


Рис. 3. Кинетика процесса роста пленок при пиролизе ГМДС(N) (расход $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/ч): 1,3 – на воздухе (40 л/ч) при 850 и 900°С соответственно; 4,6 – в N_2O (расход 1,8 моль/ч) при 850 и 900°С соответственно; 2,5 – в смеси N_2O (расход 1,8 моль/ч) с NH_3 ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/ч) при 850 и 900°С соответственно

нов и при комнатной температуре представляет собой обладающий малой активностью радикал [6], активность которого при высоких температурах существенно увеличивается. NO участвует в реакциях радикального распада КОС, генерируя при этом новые радикалы [7]:



В процессах с ГМДС(N) и ГМДС(O) при низких температурах происходит образование комплекса по донорно-акцепторному механизму и, как следствие – ослабление связей Si-N и Si-O, в результате чего термораспад по этим связям облегчается [7]:



Невысокие концентрации азота в пленках подтверждают, что распад образовавшихся комплексов и радикальное взаимодействие начинаются в газовой фазе, а затем продолжают на подложке; они сопровождаются удалением углерода из пленок в

виде летучих соединений, в результате концентрация его падает по мере продвижения к подложке, на что указывают данные ЭОС (см. рис. 1 и 2).

Уменьшение скорости роста пленок при одновременном введении NH_3 и N_2O по сравнению с одним N_2O (рис. 3) объясняется снижением концентрации последнего (как окислителя) в результате некоторого разбавления аммиаком (восстановителем) реакционной газовой смеси, а в большей мере – образованием молекул азота по реакциям (1 и 2), которые не образуют донорно-акцепторных комплексов с КОС. Кроме того, в результате адсорбционно-десорбционного равновесия взаимодействия азота с активными центрами поверхности затрудняется контакт с последними образующих КОС с N_2O комплексов с переносом заряда. Отсутствие азота в слоях свидетельствует о предпочтительном протекании процесса окисdirования кремнийсодержащих радикалов по сравнению с их азотированием.

Выбор диэтиламина в качестве добавки обусловлен тем, что, во-первых, он может быть источником азота для получения оксинитридных пленок, а с другой стороны – как и все амины, является гасителем электронов, т.е. разлагаясь, он рекомбинирует

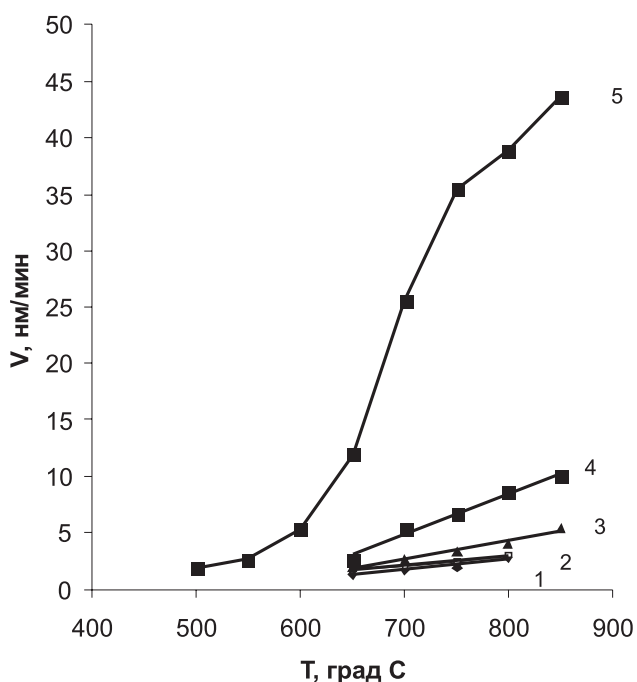
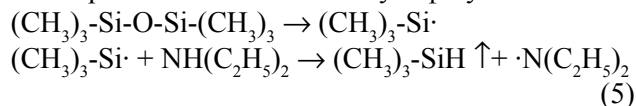


Рис. 4. Температурные зависимости скорости осаждения пленок при деструкции ГМДСО (расход $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/ч): 1 и 2 – в присутствии диэтиламина и на воздухе соответственно; 3- из смеси ($\text{Ar} + \text{N}_2\text{O} + \text{воздух}$); 4- в аргоне; 5- из смеси ($\text{Ar} + \text{N}_2\text{O}$)

с радикалами и способствует подавлению вторичных реакций разложения радикалов, ведущих к включению углерода в состав пленок. ДЭА образует с ГМДС(О) комплекс с переносом заряда, но, очевидно, при этом не происходит столь сильное ослабление связи Si-O, как это имеет место в аналогичном комплексе с N_2O , поэтому в присутствии ДЭА скорость роста пленок ниже, чем без него. Наличие в пленках азота (рис. 4) свидетельствует о протекании реакции замещения с образованием промежуточного кремнийорганического соединения со связью Si-N, а невысокие концентрации азота – что реакция начинается в газовой фазе, а продолжается затем на подложке. Введение аммиака (и ДЭА) в газовую фазу приводит к улучшению диэлектрических свойств пленок, являющимся результатом связывания данными соединениями углеродсодержащих радикалов и удаления углерода с поверхности пленки в газовую фазу:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые установлены следующие основные закономерности роста оксинитридных слоев из новых КОС при ведении азотсодержащих добавок:

- взаимодействие азотсодержащих добавок с КОС приводит, вероятно, к образованию комплексов по донорно-акцепторному механизму, а затем комплексы подвергаются окислительной термодеструкции с образованием промежуточных соединений, содержащих уже необходимые для формирования результирующей пленки связи (Si-N, Si-O);
- причиной различия скорости роста пленок в зависимости от типа добавок является различная степень ослабления связи (Si-N, Si-O, Si-Cl) в образованных ими с КОС комплексах с переносом заряда;
- при высоких температурах (выше 650°C) изменяется механизм взаимодействия КОС с азотсодержащей добавкой с донорно-акцепторного на радикальный вследствие диспропорционирования оксида азота (I) и образования оксида азота (II), что является причиной существенного увеличения скорости формирования оксинитридных слоев. Введенные одновременно в газовую фазу оксид азота (I) и аммиак вступают в реакцию между собой с образованием молекул азота, которые не реагируют

с КОС. Помимо этого, молекулы азота затрудняют взаимодействие донорно-акцепторных комплексов, образующих КОС с N_2O , с поверхностью и формирование оксинитрида кремния не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habraken F.H.P.M.* The chemical composition of LPCVD silicon oxynitride films with emphasis on the hydrogen content / F.Y.P.M. Habraken, E.J. Eners, G.A.P. Engebretink // *Insul. Films semicond. Proc. Jnt.* – Amsterdam, 1983. P. 121-125.

2. *Chu T.Z.* Films of silicon oxynitride films – silicon dioxide mixtures / T.Z. Chu, J.R., Szidon, C.H. Zie // *J. Electrochem.Soc. Solid State Science.* 1968. V. 115, № 3. P. 318-322.

3. Dry etching of the HMDC-LPCVD films / I. Kleps, G. Banoiu, A. Paunescu et al. // [Pap.] 9th Int. Colloq. Plasma Processes, June, 6-11. 1993 – Atibes-

Suan-Les-Pins, 1993. Сip. 93. P. 174-176.

4. *Davazolou D.* Silicon oxynitride thin films deposited by LPCVD from $SiCl_2H_2-NH_3-N_2O$ mixtures of variable composition / D. Davazolou, A. Illades // *Abstr. Mater. Res. Cos.Foll. Meet.* – Boston (Mass.), 1995. E.E. 5.5.

5. *Redhouane H.* Characterization of chemical vapor deposition of silicon oxynitride films from disilane and ammonia / H. Redhouane H., L. Labri, E. Scheid // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2.* 1995. V.34, № 4A. P. L437-L439.

6. *Угай Я.А.* Неорганическая химия Я.А. Угай. М.: Высшая школа, 1989. 463 с.

7. *Эммануэль Н.М.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. М.: Наука, 1988. 367 с.