

УДК 621.315

Моделирование процесса газофазного осаждения и базовых неоднородностей слоев оксида кремния

© 2021 г. В. Л. Евдокимов^{1,✉}

¹ *АО «НИИ молекулярной электроники»,
ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия*

✉ *Автор для переписки: vevdokimov@niime.ru*

Аннотация. Предложена молекулярно–кинетическая модель процесса осаждения слоев из газовой фазы, включающая комплексную схему стадий и выражения для расчета скоростей по гетерогенному и гомогенному механизмам роста. Модель учитывает диффузию, адсорбцию и химическое превращение реагентов с образованием на подложке и в пограничном газовом слое основного, побочного продуктов и кластеров. На основе полученных выражений сформулированы показатели химической, структурной и топологической неоднородностей, как отклонений базовых характеристик слоев. Сделаны оценки характеристик слоев оксида кремния на примерах их осаждения окислением моносилана и тетраэтоксисилана.

Ключевые слова: осаждение слоев, моделирование процесса, гетерогенный и гомогенный рост, показатели неоднородностей

Для цитирования: Евдокимов В.Л. Моделирование процесса газофазного осаждения и базовых неоднородностей слоев оксида кремния. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 88–96. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-88-96>

Modeling of kinetics of chemical vapor deposition and the basic characteristics of the layers

V. L. Evdokimov^{1,✉}

¹ *Molecular Electronics Research Institute, JSC,
6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia*

✉ *Corresponding author: vevdokimov@niime.ru*

Abstract. Proposed the molecular–kinetic model of formation of layers from the gas phase, including complex kinetic scheme of stages and equations for calculations of the speeds of heterogeneous and homogeneous growth. The growth rate takes into account the stage of diffusion, adsorption and chemical reaction with the formation on the substrate and in a boundary layer of the main gas, by–products and clusters. Defined indicators of chemical, structural and topological irregularities, as the deviations of the basic characteristics of layers. The characteristics of silicone oxide layers are estimated using examples of deposition by oxidation of monosilane and tetraethoxysilane.

По 1-й ветви слой формируется по гетерогенному механизму, включающему в себя стадии диффузии реагента G : (скорость r_{g0}), его адсорбцию (r_{ga}) и химическое превращение в основной продукт $S(r_s)$ с побочным продуктом $I(r_i)$, а также стадии дезактивации молекул побочного продукта (r_{da}), адсорбцию на подложке (r_{i1}) и диффузию из пограничного слоя (r_{id}).

По 2-й ветви рост протекает по гомогенному механизму с образованием продуктов в объеме пограничного слоя, в основном в области максимума реакции. Стадии включают в себя образование в газовом слое основного продукта S_v (скорость r_{sv}), побочного продукта $I_v(r_{iv})$, диффузию основного продукта к подложке (r_{ss}) и диффузию основного и побочного продуктов наружу пограничного слоя (r_{s0} и r_{i0}). Заметим, что при гомогенном механизме диффузия продуктов реакции протекает из области максимума, как к подложке, так и наружу пограничного слоя.

Ветвь 3 представляет собою также гомогенный механизм и определяет формирование слоя за счет кластеров, образующихся в пограничном слое. Кластеры, с их концентрацией C , образуются и растут в столкновениях молекул основного и побочного продуктов ($r_{sc} + r_{ic} \Rightarrow r_{nc}$) и диффундируют к подложке (r_{nd}), а также наружу пограничного слоя (r_{c0}).

Математические выражения для вышеуказанных скоростей и обозначения входящих в них аргументов приведены в Приложении.

Концентрация продуктов и характеристики кластеров

Равновесная концентрация основного продукта S_v (ветвь 2) определяется уравнением материального баланса

$$\frac{r_{g0}}{b} = r_s + 2 \left(r_{ss} + \frac{S}{Nr_{nd}} \right), \quad (1)$$

где b — стехиометрический коэффициент основного продукта в уравнении реакции.

Также равновесная концентрация побочного продукта I_v определяется уравнением

$$\frac{r_{g0}}{c} = r_{i1} + 0,5r_{id} + 2 \frac{I}{Nr_{nd}}, \quad (2)$$

где c — стехиометрический коэффициент побочного продукта в уравнении реакции. Множитель удвоения в уравнениях (1) и (2) учитывает приближение

$$r_{s0} \approx r_{ss}, \\ \text{и } r_{nd} \approx r_{c0}, r_{id} \approx r_{i0},$$

при допущении примерно симметричного распределения образующихся продуктов по толщине пограничного слоя.

Уравнения (1) и (2) совместно с выражениями для C и d_c (Приложение, пп. 3.2 и 3.3) образуют систему с неизвестными S_v , I_v , C и d_c . В приближении $d_g \approx d_s \approx d_i = d$, $D_g \approx D_s \approx D_i = D$, $I \approx cS/b$, $c/b \approx 2$, решение системы уравнений дает следующие выражения для неизвестных, определяющих скорости стадий гомогенного роста по ветвям 2 и 3:

$$S_v = G_s^{2/3} (ce_4 - be_1) \frac{vk_{ca}\delta}{3D\lambda}, \quad I_v \approx 2S_v, \\ d_c = 3S_v d^3 v \tau_c k_c, \quad C = 9S_v^2 d^2 v \tau_c k_c. \quad (3)$$

Концентрация адсорбированного реагента, которая влияет на скорость стадий гетерогенного роста по ветви 1, определяется из уравнения баланса скоростей смежных стадий $br_s = r_{ga}$. С учетом выражений для этих скоростей (Приложение, пп. 1.2 и 1.3)

$$G_a = G_s^{1/3} \left(\frac{vk_g e_1}{2\lambda b d^2 v_0 e_2 e_3} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Используемые в формулах (3) и (4) значения концентрации реагента G_s определяются из уравнения $r_g = r_{ga}$. С учетом пп. 1.1 и 1.2 Приложения, это уравнение принимает вид:

$$\frac{G_s D_g}{\delta} + \frac{G_s^{2/3} vk_g e_1}{\lambda} - \frac{G D_g}{\delta}, \quad (5)$$

и решается численным методом.

Выражения для показателей неоднородности

Выражения для S_v , I_v , C и d_c позволяют определить скорости различных стадий процесса и оценить базовые показатели неоднородностей осаждаемого слоя.

Примесность, как показатель химической неоднородности, определяется долей скорости роста по побочному продукту в молекулярном виде и в составе кластеров в отношении в полной скорости по всем составляющим роста,

$$K_i = \frac{r_{i1} + r_{in}}{r}, \quad (6)$$

где $r = r_s + r_{i1} + r_{ss} + r_{nd}$.

Полиморфность, как показатель структурной неоднородности, выразим долей скорости роста за счет основного продукта, поставляемого из пограничного слоя в молекулярной и кластерной формах в общей скорости роста,

$$K_s = \frac{r_{ss} + r_{nd}}{r}. \quad (7)$$

Показатель отражает неупорядоченность аморфной структуры слоя вследствие нарушений из-за встроенных в него кластеров и молекул продуктов.

Неконформность, как показатель топологической неоднородности, отражает локальную неравномерность толщины слоев у элементов микрорельефа подложки и на ее поверхности при гетерогенном или гомогенном механизмах роста.

При гетерогенном росте, топологическая неоднородность возникает вследствие недостаточно быстрой поверхностной диффузии адсорбирующегося реагента. Она может быть выражена степенью превышения скорости адсорбции (r_{ga}) над последовательно связанной скоростью процесса адсорбции — диффузии (r_{ad}), как

$$K_{t1} = \frac{r_{ga} + r_{ad}}{r_{ga}}, \quad (8)$$

где $r_{ad} = r_d r_{ga} / (r_{ga} + r_d)$ и скорость поверхностной диффузии ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$)

$$r_d = \left(\frac{G_a v_0 a^2}{z h^2} \right) e^{-\frac{Q_{dg}}{RT_s}}. \quad (9)$$

Скорость диффузии выражена через количество перескоков молекул адсорбированного реагента G_a (см^{-2}) на площадке h^2 по узлам перескока с периодом решетки a . Площадка h^2 поверхностной диффузии принята сопоставимой с характерными размерами элементов рельефа; z — число кристаллографических направлений перескоков на поверхности; v_0 — характерная частота тепловых колебаний молекулы; Q_{dg} — энергетический барьер перескока.

Более простое выражение для показателя топологической неоднородности при гетерогенном росте, достаточное для оценки, может быть записано, как

$$K_{t1} = \frac{1 - r_s}{r}, \quad (10)$$

где $r = r_s + r_{ss}$ — общая скорость роста по гетерогенной и гомогенной составляющей. Очевидно, что при относительно больших значениях r_s приближающихся к значениям r , характерным для этого режима, показатель неоднородности имеет невысо-

кую величину, и неравномерность слоя на уступах рельефа подложки будет минимальной.

По гомогенной составляющей роста топологическая неоднородность на уступах рельефа определяется в основном неравномерностью диффузионной доставки продуктов. Для этих условий показатель топологической неоднородности выразим как

$$K_{t2} = \frac{r_{ss}}{r}. \quad (11)$$

Подчеркнем, что рассмотренные топологические показатели являются лишь индикаторами равномерности или неравномерности распределения толщины слоя на микрорельефе подложки. Количественный профиль слоя на уступах или в канавках рельефа зависит от их конкретной геометрии и может быть рассчитан отдельно с учетом условий доставки и диффузии реагента [15].

Результаты оценки и обсуждение скоростей стадий и показателей неоднородности

В порядке апробации модели оценивались скорости стадий и показатели неоднородности слоев. Типичный процесс осаждения оксида кремния окислением моносилана (SiH_4) либо тетраэтоксисилана (TEOS) проводится при давлениях в реакторе $P = 10$ Па и температуре подложки $T_s \approx 700$ К. Указанные реагенты имеют сопоставимую энергию активации окисления $E_a \approx 10$ ккал/моль [5], но существенно различающуюся теплоту адсорбции, Q_{ga} , соответственно, около 10 и 12 ккал/моль. Промежуточные продукты в газовой фазе, преимущественно SiH_2 для SiH_4 [7] или сополимеры в случае TEOS приравниваем к исходным реагентам. В качестве побочного продукта, химически загрязняющего осаждаемый слой, принимаются молекулы воды. Энергия активации поверхностной диффузии указанных реагентов принимается величиной порядка $Q_{gd} = 0,5 Q_{ga}$. Необходимый перечень исходных данных для расчета скоростей и показателей неоднородности приведен в таблице.

Исходные данные для расчета характеристик слоев Initial data for calculating the characteristics of layers

№	1	2	3	4	5
Обозначение	P	T_s/T_v	G	δ/λ	$d_{\text{SiH}_4}/d_{\text{TEOS}}$
Единицы	Па	К	см^{-3}	см	см
Величина	10	700/600	$10^{14}/10^{15}/10^{16}$	0,1/0,01	$3 \cdot 10^{-8}/6 \cdot 10^{-8}$
№	6	7	8	9	10
Обозначение	$D_{\text{SiH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2}/D_{\text{TEOS}}$	$V_{\text{SiH}_4, \text{H}_2\text{O}}/V_{\text{TEOS}}$	$E/Q_{\text{SiH}_4, \text{H}_2\text{O}}/Q_{\text{SiO}_2}/Q_{\text{TEOS}}$	$v_0 \text{SiH}_4/v_0 \text{TEOS}$	$k_z/k_i/k_g/k_c \text{SiH}_4/k_c \text{TEOS}$
Единицы	$\text{см}^2/\text{с}$	см/с	ккал/моль	с^{-1}	отн. ед.
Величина	$5 \cdot 10^3/10^2$	$5 \cdot 10^4/10^4$	10/12/20/12	$10^{13}/10^{10}$	$10^{-6}/10^{-1}/10^{-1}/10^{-1}/5 \cdot 10^{-2}$

Численное решение уравнения (5) для конкретных процессов осаждения SiO₂ окислением SiH₄ или TEOS при типичных концентрациях $G = 10^{14}, 10^{15}$ и 10^{16} см^{-3} дает значения G_s для SiH₄, соответственно, $6 \cdot 10^{13}, 6 \cdot 10^{14}$ и $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, и в случае TEOS значения G_s , составляют, соответственно, $9 \cdot 10^{13}, 9 \cdot 10^{14}$ и $9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Из полученных значений G_s рассчитываются соответствующие S_v, I_v, C и d_c (по формуле (3)) и скорости стадий гомогенного роста 2-й и 3-й ветвей. Значения поверхностной концентрации адсорбата, G_a , рассчитываются по формуле (4), и по ним — скорости стадий гетерогенного роста ветви 1.

Для настройки разрабатываемой модели некоторые неизвестные значения молекулярных характеристик, указанные в Приложении определялись по экспериментальным характеристикам слоев. Так, величина предэкспоненциального множителя v_0 для SiH₄ и TEOS выбиралась из сопоставления расчетной скорости роста ($r_s + r_{ss}$) с реальной в процессах осаждения для каждого реагента в отдельности. Для сопоставимости скорости роста с расчетом, которая составляла в экспериментах около 1600 Å/мин ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), при прочих исходных данных Приложения 2, приняты к расчетам значения $v_{0\text{SiH}_4} = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $v_{0\text{TEOS}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Теплота адсорбции воды Q_i уточнялась по данным о ее концентрации в осажденных слоях по инфракрасным спектрам поглощения (рис. 2). Для концентрации воды (вместе с гидроксильными группами), в слоях, осажденных из SiH₄ и TEOS, которая составляет, соответственно, 3 и 8 %, теплота адсорбции принята около 12 ккал/моль. При этом условии, измеренным значениям концентрациям удовлетворительно соответствуют расчетные показатели примесности, которые для указанных реагентов составляют соответственно около 1,5 и 5,3 % (см. рис. 6).

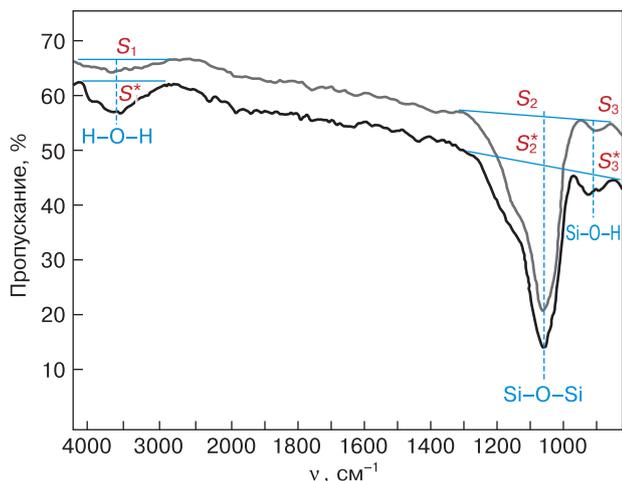


Рис. 2. Пики поглощения примесями воды и гидроксильными группами в инфракрасных спектрах слоев SiO₂ [14], осажденных из SiH₄ (верхний) и из TEOS (нижний)
 Fig. 2. Absorption peaks by water impurities and hydroxyl groups in the infrared spectra of SiO₂ layers [14] deposited from SiH₄ (upper) and from TEOS (lower)

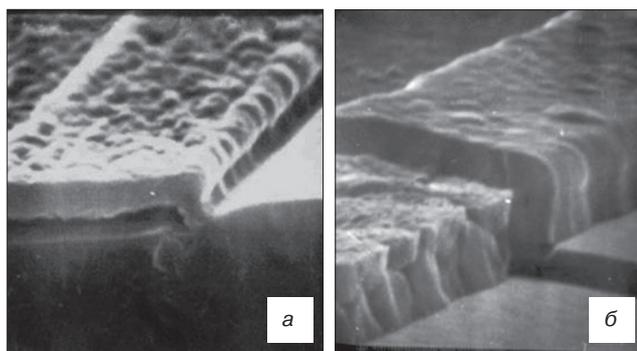


Рис. 3. Профиль слоев SiO₂, осажденных из SiH₄ в гомогенном режиме (а) и из TEOS в гетерогенном (б)

Fig. 3. Profile of SiO₂ layers deposited from SiH₄ in a homogeneous mode (a) and from TEOS in a heterogeneous mode (b)

Также уточнялась теплота адсорбции реагентов Q_g , которая в существенной мере определяет механизм роста — гетерогенный либо гомогенный. Неравномерный профиль слоя в случае SiH₄ (рис. 3, а) говорит о невысокой скорости адсорбции реагента, в связи с чем, $r_{ss} \gg r_s$, и слой формируется в основном доставкой продукта из объема. И, напротив, для TEOS $r_{ss} \ll r_s$, и профиль равномерный (рис. 3, б) так как при относительно большой теплоте адсорбции рост слоя контролируется кинетикой на поверхности и слабо зависит от доставки продуктов из объема. Для SiH₄ и TEOS выбраны значения, соответственно, $Q_{\text{SiH}_4} = 10$ ккал/моль и $Q_{\text{TEOS}} = 12$ ккал/моль, что примерно соответствует теплоте их испарения, коррелирующей с теплотой адсорбции. При этом расчетные значения показателя топологической неоднородности, K_t , слоев осаждаемых из SiH₄ и TEOS составляют соответственно 0,8—0,95 и 0,45—0,49 (см. рис. 6).

Коэффициент зародышеобразования k_z (см. таблицу), который определяет концентрацию кластеров C_v и влияет на показатель полиморфности K_s , определялся по соответствию экспериментальным значениям расчетной поверхностной концен-

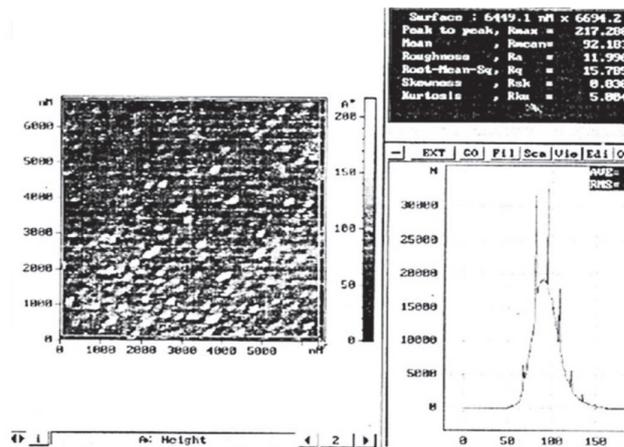


Рис. 4. Полиморфная структура слоя SiO₂ осажденного из TEOS (разрешение 1,2 нм)

Fig. 4. Polymorphic structure of the SiO₂ layer deposited from TEOS (resolution 1.2 nm)

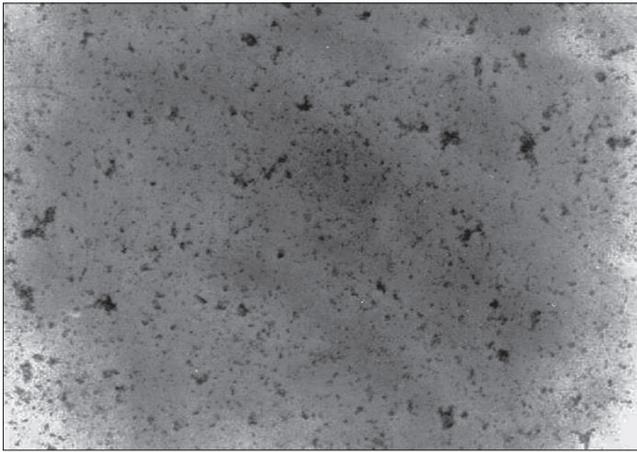


Рис. 5. Кластеры в полиморфной структуре слоя SiO₂, осажденного из SiH₄ (увеличение 10000^х)

Fig. 5. Clusters in the polymorphic structure of the SiO₂ layer deposited from SiH₄ (10000^x magnification)

трации кластеров ($C^* = C_v^{2/3}$ кл/см²). Это значение по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) составляет около $2 \cdot 10^8$ см⁻². Также неизвестный коэффициент прилипания молекул на кластерах, k_{ca} , в выражении для расчета размера d_c выбирался по соответствию среднему размеру в экспериментальных слоях, который составляет около 100 А при осаждении из TEOS и около 600 А — из SiH₄ (рис. 5). Для этих условий расчетные показатели полиморфности, K_s , слоев составляют соответственно 0,51—0,54 и 0,83—0,97 ед. (см. рис. 6).

Соотношения показателей примесности $K_{iTEOS} > K_{iSiH_4}$, полиморфности $K_{sSiH_4} > K_{sTEOS}$ и неконформности $K_{tSiH_4} > K_{tTEOS}$ (см. рис. 6) действительны для всего диапазона исходных концентраций

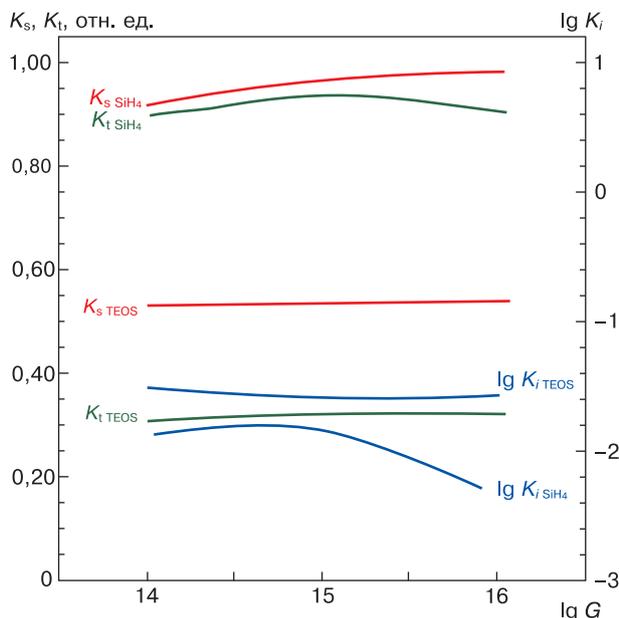


Рис. 6. Зависимость показателей примесности (K_i), полиморфности (K_s) и неконформности (K_t) от концентрации реагента (G, cm^{-3}) для SiH₄ и TEOS

Fig. 6. Dependence of indicators of impurity (K_i), polymorphism (K_s) and nonconformity (K_t) on the concentration of the reagent (G, cm^{-3}) for SiH₄ and TEOS

реагента. Являясь характеристикой осажденных слоев и исходных реагентов, их величины в широком диапазоне концентраций реагентов, изменяются несущественно.

Более высокая расчетная примесность слоев, осаждаемых из TEOS обусловлена относительно высоким стехиометрическим выходом воды в реакции окисления реагента. Однако по показателям

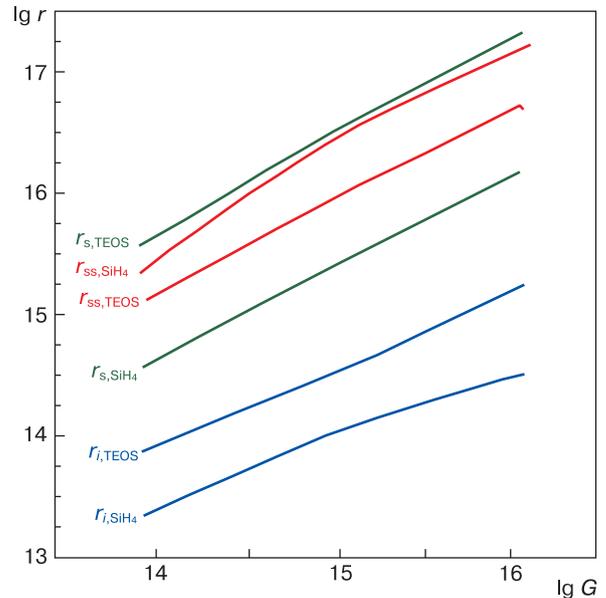


Рис. 7. Скорости ($r, \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) основных стадий формирования слоев из реагентов SiH₄ и TEOS в зависимости от их концентрации (G, cm^{-3})

Fig. 7. Rates ($r, \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) of the main stages of formation of layers from the reagents SiH₄ and TEOS depending on their concentration (G, cm^{-3})

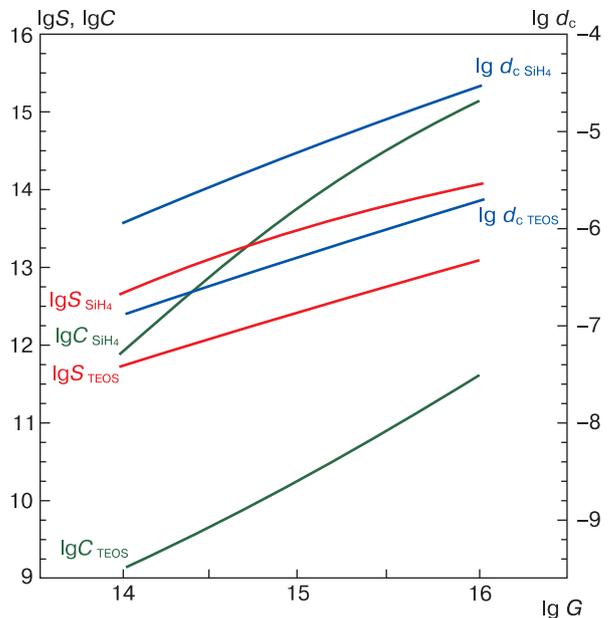


Рис. 8. Концентрации молекул основного продукта (S, cm^{-3}), кластеров (C, cm^{-3}) и размера кластеров (d_c, cm) в пограничном слое в зависимости от концентрации реагента (G, cm^{-3}) для SiH₄ и TEOS

Fig. 8. Concentrations of molecules of the main product (S, cm^{-3}), clusters (C, cm^{-3}) and cluster size (d_c, cm) in the boundary layer depending on the concentration of the reagent (G, cm^{-3}) for SiH₄ and TEOS

полиморфности и неконформности, качество слоев из TEOS существенно выше, чем в случае SiH_4 . Это обусловлено преимущественно гетерогенным характером роста со значением r_s/r_{ss} превышающим таковой для SiH_4 на порядок (рис. 7).

Гомогенный характер процесса из SiH_4 проявляется в высокой концентрации основного продукта (S) в газовой фазе, что приводит к резкому росту концентрации кластеров до значений $C = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и их размера до $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ при концентрациях реагента $G = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис. 8). При осаждении в тех же условиях из TEOS, концентрация и размер кластеров не превышают значений, соответственно, $C = 7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $d_c = 8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

Закключение

Разработанная кинетическая схема и модель процесса осаждения учитывают полный комплекс стадий, протекающих на подложке и в пограничном слое. Предложенные выражения позволяют оценить скорости и концентрации образующихся продуктов и кластеров. По их значениям могут быть рассчитаны показатели примесности, полиморфности и неконформности, как типы базовых неоднородностей слоев.

Сравнительный анализ процессов осаждения на примере SiO_2 из SiH_4 или из TEOS, как модельных реагентов различающихся теплотой адсорбции и энергией активации окисления, показывает, что примесность больше у слоев, осаждаемых из TEOS, полиморфность — у слоев из SiH_4 , и неконформность — также у слоев из SiH_4 .

Модель может быть применена для оценки и прогнозирования базовых характеристик различных типов слоев из различных реагентов. Неопределенность значений отдельных коэффициентов модели для конкретных типов слоев может быть снята их настройкой и верификацией по результатам измерения характеристик слоев в экспериментах.

Приложение

Выражения для скоростей стадий

Скорости стадий сформулированы на основе классических положений химической кинетики, диффузии и адсорбции и приведены в единицах потока (молекул/ $\text{см}^2\text{с}$).

1. Скорости стадий 1-й ветви.

1.1. В соответствии с законом Фика при допущении постоянного градиента концентрации по толщине пограничного слоя, скорость диффузионной доставки реагента к подложке $r_g = (G - G_s)D_g/\delta$, где G и G_s — концентрация, соответственно, на поверхности эффективного пограничного слоя и вблизи подложки; D_g — коэффициент диффузии молекул реагента.

1.2. Скорость адсорбции реагента, r_{ga} , выразим через интенсивность бомбардировки подложки с учетом его теплоты адсорбции Q_{ga} . Бомбардировка протекает из фронта, находящегося на расстоянии длины свободного пробега λ при поверхностной концентрации молекул на фронте, $G_s^{2/3}$. В соответствии с законом Генри для малой степени заполнения адсорбатом (это реализуется в условиях непрерывно обновляющейся поверхности осаждения), скорость адсорбции реагента, пропорциональна концентрации или потоку доставки к подложке. Тогда $r_{ga} = G_s^{2/3}v k_g e_1 / 2\lambda$, где k_g — коэффициент прилипания молекул реагента; $e_1 = e^{Q_{ga}/RT_s}$ (положительная степень соответствует физической адсорбции); v — скорость теплового движения; λ — длина свободного пробега; делитель «2» показывает долю молекул, траектории которых направлены к подложке.

1.3. Скорость реакции в соответствии с уравнением Аррениуса запишем как $r_s = G_a J_a d v e_2$, где $e_2 = e^{-E/RT_s}$, E — энергия активации химической реакции; T_s — температура подложки; R — универсальная газовая постоянная; d — сечение столкновения, которое приблизительно равно диаметру адсорбированной молекулы в двухмерном пространстве на поверхности; $v = a v$ — скорость диффузии молекулы при перескоках с частотой $v = v_0 e_3$, где $e_3 = e^{-Q_{gd}/RT_s}$, Q_{gd} — энергия активации поверхностной диффузии реагента; a — расстояние перескока порядка параметра решетки. При расстоянии перескока $a \approx d$ и $G_a \approx J_a$, $r_s = G_a^2 d^2 v_0 e_2 e_3$.

1.4. Скорость образования побочного продукта связана со скоростью для основного продукта через отношение стехиометрических коэффициентов c/b уравнения реакции как $r_i = r_s c/b$, тогда, с учетом выражения из 1.3

$$r_i = G_a d^2 v_0 e_2 e_3 \frac{c}{b}.$$

1.5. Для определения концентрации побочного продукта I_s у поверхности осаждения (на расстоянии порядка λ от поверхности) и вывода выражения скорости его адсорбции необходимо учесть следующие эффекты. Молекулы побочного продукта, образовавшегося на подложке, имеют повышенную энергию быстро десорбируются (r_d) вследствие экзотермической реакции. Затем возбужденные десорбированные молекулы I_d^* дезактивируются (r_{da}) в столкновениях с «холодными» молекулами в газе и реадсорбируются (r_{a1}) как I_a . Так как скорость дезактивации существенно выше скорости диффузии, то $I_d^* \approx I_s$, а скорость реадсорбции дезактивированного побочного продукта бомбардирующего подложку, $r_{i1} = I_s^{2/3} v k_i e_4 / k_s e_5 2\lambda$, где $e_4 = e^{Q_{ia}/RT_s}$, $e_5 = e^{Q_{sa}/RT_s}$, Q_{ia} — теплота адсорбции побочного продукта, конкурирующего при адсорбции с основным продуктом, Q_{sa} — теплота адсорбции основного продукта k_i и k_s коэффициенты прилипания молекул побочного и основного продуктов.

1.6. Скорость диффузии побочного продукта наружу через активную и внешнюю области шириной 2δ пограничного слоя, $r_{id} = (I_s - I_0)D_i/2\delta$. Учитывая малость величины I_0 снаружи пограничного слоя, $r_{id} = I_s D_i/2\delta$.

1.7. Общая скорость роста слоя по первой ветви $r_1 = r_s + r_{i1}$.

2. Скорости стадий 2-й ветви.

2.1. Скорость образования основного продукта в единице объема пограничного слоя выразим как r_{sv} (молекул/см³с) = $GJ s_g v e_5$, где $e_5 = e^{-E/RT_v}$, E — энергия активации химической реакции; T_v — усредненная температура газа в активной части пограничного слоя; s_g — сечение столкновения молекул реагентов. Учитывая толщину активного пограничного слоя δ , в объеме которого образуется продукт, и принимая $G \approx J$, скорость на единицу поверхности осаждения r_{sv} (молекул/см²с) = $\delta G^2 s_g v e_5$. Оценки, сделанные на примере осаждения оксида кремния [14], показывают, что максимум скорости реакции r_{sv} находится на некотором расстоянии δ_3 от подложки в пограничном слое, где произведение температуры и концентрации, имеющие взаимообратные градиенты, максимально.

2.2. Скорость диффузионной доставки основного продукта к подложке $r_{ss} = (S - S_2)D_s/\delta$, где S_2 — концентрация у подложки; D_s — коэффициент диффузии основного продукта. Учитывая низкую упругость паров основного продукта (твердое вещество), его молекулы захватываются растущим слоем не десорбируясь, поэтому $S_2 \ll S$, и $r_{ss} = S D_s/\delta$.

2.3. Скорость диффузии основного продукта из пограничного слоя $r_{s0} = S D_s/\delta$.

2.4. Так как $r_{iv} = r_{sv} c/b$ и учитывая r_{sv} (2.1), скорость образования побочного продукта по толщине газового слоя δ отнесенная к единице поверхности осаждения, $r_{iv} = \delta G^2 s_g v e_5 c/b$, где c/b — соотношение стехиометрических коэффициентов побочного и основного продуктов.

2.5. Скорость диффузии побочного продукта к потоку вне пограничного слоя $r_{i0} = I_v D_i/\delta$. Заметим, что в отличие от основного продукта, диффузия побочного продукта, образовавшегося в газовом слое, может протекать только наружу под действием однонаправленного градиента вместе с другой частью побочного продукта (r_{id} — 1.6), который образовался на подложке.

2.6. Скорость роста слоя, формирующегося по второй ветви за счет основного и побочного продуктов, $r_2 = r_{ss} + r_{i1}$.

3. Скорости стадий 3-й ветви.

3.1. По классическому представлению о зарождении твердой фазы, ее зародыши формируются на активных центрах. Для рассматриваемых реагентов наиболее вероятными центрами могут быть молекулы побочного продукта, такие как полярные молекулы H_2O или валентно ненасыщенные радикалы $Si_n H_m$, $C_n H_m$ и др. Указанные центры, обла-

дая повышенной внутренней энергией, способны в столкновениях с молекулами основного и побочного продуктов присоединять их к себе с образованием устойчивых зародышей. Из них затем могут формироваться многомолекулярные кластеры. Зародыши примем в виде двух соединившихся молекул, как наиболее вероятное образование в парных столкновениях молекул побочного и основного продуктов. Частота зародышеобразования соответствует частоте столкновений с учетом коэффициента захвата k_z , и может быть выражена как r_z (зародышей/см³с) = $\pi N^2 d_n^2 v k_z/4$, где $N = S_v + I_v$ — суммарная концентрация молекул основного и побочного продуктов, $\pi d_n^2/4$ — сечение столкновения; d_n — усредненный диаметр молекул обоих продуктов.

3.2. Считая зародыши устойчивыми, концентрация растущих на них кластеров связана со временем их пробега (τ) в потоке у подложки, как C (кл/см³) = $\pi N^2 d_n^2 v k_z \tau/4$, где $\tau = L/V$, L — размер подложки; V — скорость потока, усредненная по толщине пограничного слоя.

3.3. Средний размер кластера d_c определим из его объема, образующегося за счет захвата молекул в количестве n_c за время роста τ . Количество молекул столкнувшихся с растущим кластером и захваченных им составляет $n_c = \pi N v d_c^2 \tau k_{ca}/4$, где k_{ca} — коэффициент прилипания молекул на кластере. Так как количество молекул в кластере $n_c = (d_c/d_n)^3$, тогда $d_c = d_n^3 \pi N v \tau k_{ca}/4$.

3.4. Скорость диффузионной доставки кластеров к подложке r_{cd} (класт./см²с) = $C D_c/\delta$, где D_c — коэффициент диффузии кластера среднего размера. С учетом соотношения коэффициентов диффузии частиц различного диаметра и массы (кластер, как большая молекула размером d_c), $D_c = D_n (d_n/d_c)^{7/2}$, тогда $r_{cd} = C D_n (d_n/d_c)^{7/2}/\delta$.

3.5. В осаждаемый слой попадают лишь те кластеры, время диффузии которых меньше времени выноса потоком $\tau_d < \tau_v$ или $\delta^2/D_c < L/V^*$. Так как $D_c = D_n (d_n/d_c)^{7/2}$, критические размеры кластеров способных попадать в осаждаемый слой, $d_c^* < \delta = d_n (D_n L/V^* \delta^2)^{2/7}$, где V^* — критическая скорость потока, при которой (и менее) кластеры размером d_c^* способны попадать в растущий слой.

3.6. Скорость диффузионной доставки основного и побочного продуктов в молекулярном исчислении в составе кластеров, $r_{nd} = r_{cd} (d_c/d_n)^3$, где $(d_c/d_n)^3$ — количество молекул в кластере. Учитывая r_{cd} (п. 3.4), $r_{nd} = C D_n (d_n/d_c)^{1/2}/\delta$.

3.7. Скорость диффузионной доставки основного продукта содержащегося в кластерах в доле S/N , равной таковой в газе, $r_{sn} = r_{nd} S/N$.

3.8. Аналогично, скорость диффузионной доставки побочного продукта содержащегося в кластерах $r_{in} = r_{nd} I_v/N$.

3.9. Скорость диффузионного выноса молекул основного и побочного продуктов, содержащихся в кластерной фазе $r_{c0} = C D_n (d_n/d_c)^{1/2}/\delta$.

3.10. Концентрация кластеров, содержащихся в единице объема осажденного слоя C^* (кл/см³) = r_{cd}^*/r_{sd} , где r_{cd}^* (кл/(см²·с)) — скорость доставки кластеров докритического размера, r_{sd} (см/с) — скорость роста толщины слоя. При этом концентрация кластеров лежащих на поверхности слоя C_s (кл/см²) = $(C^*)^{2/3}$, а концентрация кластеров в объеме осажденного слоя толщиной d_s , приведенная к единице его поверхности C_{s1} (кл/см²) = C^*d_s . Подчеркнем, что приведенная концентрация C_{s1} отражает микрошероховатость осажденного слоя, так как каждый кластер или микрочастица внутри слоя проявляются на поверхности в виде микро-выступа.

3.11. Скорость роста слоя по третьей ветви определяется диффузионной доставкой кластеров докритического размера d_c^* по п. 3.5, $r_3 = r_{nd}$.

Библиографический список

1. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера; 2011. 800 с.
2. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Физико-технологические основы обеспечения качества СБИС. В 2 ч. М.: Микрон-Принт; 1999. Ч. 1. 226 с.
3. Kern W., Ban W.S. Chemical vapor deposition of inorganic thin films in thin film processes. In: *Thin film processes*. USA, NY: Academic Press; 1978: 257—331. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-728250-3.50012-X>
4. Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition. USA, NY: Academic Press; NJ: Pennington; 1992. 436 p.
5. Васильев В.Н., Репинский С.М. Осаждение диэлектрических слоев из газовой фазы. *Успехи химии*. 2005; 74(5): 452—483.
6. Rosenberger F. Flow dynamics and modelling of CVD. *Proc. 10th Int. Conf on CVD. Electrochemical Society*. USA, NJ: Pennington; 1987: 193—203.
7. Cobianu C., Rovelescu C. A theoretical study of the low-temperature CVD of SiO₂ films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1983; 130(9): 1888—1893. <https://doi.org/10.1149/1.2120118>
8. Morosanu C., Segal E. Mechanism of the CVD of Si₃N₄ films from SiH₂Cl₂ and NH₃ under diffusion controlled conditions. *Thin Solid Films*. 1982; 91(3): 251—256. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90114-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90114-6)
9. Vasilyeva L.L., Drozdov V.N., Repinsky S.M., Svitahev K.K. Deposition of silica films by the oxidaton of silane in oxygen. *Thin Solid Films*. 1978; 55(2): 221—228. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90052-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90052-4)
10. Arora R., Pollard R. A mathematical model for the coupled reaction kinetics and transport processes in CVD systems. In: *CVD-XI: Proc. of the Eleventh Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition*. USA, NJ: Pennington; 1990: 106—112.
11. Tobin P., Price J., Kempbell L. Gas phase composition in the low pressure CVD of silicon dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 1980; 127(10): 2222—2227. <https://doi.org/10.1149/1.2129379>
12. Shintany A., Suda K., Suzuki M., Maki M., Takami K. SiO₂ particulates dispersed in CVD reactor: I. Semi-in situ. *Journal of the Electrochemical Society*. 1977; 124(11): 1771—1776. <https://doi.org/10.1149/1.2133154>
13. Евдокимов В.Л. Моделирование процесса химического осаждения слоев из газовой фазы. *Электронная промышленность*. 1994; 6: 136.
14. Евдокимов В.Л. Молекулярно-кинетическая модель процесса осаждения слоев из газовой фазы. *Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника*. 2017; 4(168): 42—55.
15. Евдокимов В.Л. Моделирование топологической неравномерности слоев осаждаемых из газовой фазы на микро-рельефную подложку. *Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника*. 2020; 1(177): 47—53.

References

1. Krasnikov G.Ya. Design and technological features of sub-micron MOSFETs. Moscow: Tekhnosfera; 2011. 800 p. (In Russ.)
2. Krasnikov G.Ya., Zaitsev N.A. Physical and technological bases of VLSI quality assurance. In 2 p. Moscow: Mikron-Print; 1999. Pt 1. 226 p. (In Russ.)
3. Kern W., Ban W.S. Chemical vapor deposition of inorganic thin films in thin film processes. In: *Thin film processes*. USA, NY: Academic Press; 1978: 257—331. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-728250-3.50012-X>
4. Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition. USA, NY: Academic Press; NJ: Pennington; 1992. 436 p.
5. Vasilev V.Yu., Repinsky S.M. Chemical vapour deposition of thin-film dielectrics. *Russian Chemical Reviews*. 2005; 74(5): 413—441. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH000886>
6. Rosenberger F. Flow dynamics and modelling of CVD. *Proc. 10th Int. Conf on CVD, Electrochemical Society*. USA, NJ: Pennington; 1987: 193—203.
7. Cobianu C., Rovelescu C. A theoretical study of the low-temperature CVD of SiO₂ films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1983;130(9): 1888—1893. <https://doi.org/10.1149/1.2120118>
8. Morosanu C., Segal E. Mechanism of the CVD of Si₃N₄ films from SiH₂Cl₂ and NH₃ under diffusion controlled conditions. *Thin Solid Films*. 1982; 91(3): 251—256. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90114-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90114-6)
9. Vasilyeva L.L., Drozdov V.N., Repinsky S.M., Svitahev K.K. Deposition of silica films by the oxidaton of silane in oxygen. *Thin Solid Films*. 1978; 55(2): 221—228. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90052-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90052-4)
10. Arora R., Pollard R. A mathematical model for the coupled reaction kinetics and transport processes in CVD systems. In: *CVD-XI: Proc. of the Eleventh Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition*. USA, NJ: Pennington; 1990: 106—112.
11. Tobin P., Price J., Kempbell L. Gas phase composition in the low pressure CVD of silicon dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 1980; 127(10): 2222—2227. <https://doi.org/10.1149/1.2129379>
12. Shintany A., Suda K., Suzuki M., Maki M., Takami K. SiO₂ particulates dispersed in CVD reactor: I. Semi-in situ. *Journal of the Electrochemical Society*. 1977; 124(11): 1771—1776. <https://doi.org/10.1149/1.2133154>
13. Evdokimov V.L. Simulation of the process of chemical deposition of layers from the gas phase. *Elektronnaya promyshlennost'*. 1994; 6: 136. (In Russ.)
14. Evdokimov V.L. Modeling of kinetics of chemical vapor deposition and the basic characteristics of the layers. *Electronic Engineering. Series 3 Microelectronics*. 2017; 4(168): 42—55. (In Russ.)
15. Evdokimov V.L. Modeling the topological non-uniformity of the layers deposited from the gas phase on a substrate microrelief. *Electronic Engineering. Series 3 Microelectronics*. 2020; 1(177): 47—53. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the author

Евдокимов Владимир Лукьянович — научный сотрудник, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; e-mail: vevdokimov@niime.ru

Vladimir L. Evdokimov — Researcher, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6-1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; e-mail: vevdokimov@niime.ru