

УДК 621.315.592:546.286

Т.Н. Смыслова, С.В. Ивин, Л.К. Орлов

**АДСОРБЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ  
МОНОСИЛАНА НА РОСТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ Si(100) В УСЛОВИЯХ  
ФОРМИРОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ РАДИКАЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Институт физики микроструктур РАН

Получены аналитические выражения, связывающие скорость встраивания атомов кремния в растущий кристалл с характерной частотой пиролиза молекул моносилана на поверхности кремния в диапазоне температур, соответствующих эпитаксиальному росту пленок Si(100).

*Ключевые слова:* моносилан, поверхность, скорость роста, пиролиз, частота диссоциации.

Решение проблемы получения высококачественных приборных кремниевых структур при гомо- и гетероэпитаксии в методе вакуумной химической эпитаксии требует осуществления в процессе роста прецизионного контроля процессов, протекающих на ростовой поверхности. Разработка соответствующих методов контроля, однако, невозможна без детального понимания физико-химических явлений, протекающих на эпитаксиальной поверхности роста. Необходимый минимум знаний предполагает наличие знания о конкретных путях распада молекул, т.е. типе, скоростях и энергиях активации реакций, протекающих на поверхности, значениях концентраций и временах жизни продуктов пиролиза на горячей поверхности.

Ясное понимание кинетики поверхностных реакций и знание соответствующих кинетических коэффициентов позволяет проводить расчет скоростей протекания физико-химических процессов и анализ концентраций продуктов пиролиза на ростовой поверхности. Данные, полученные в результате проведения кинетического анализа и расчета энергетического спектра радикалов молекул, адсорбируемых поверхностью, можно использовать как для прогнозирования толщины и состава получаемых в процессе эпитаксиального роста слоев, так и с целью повышения скорости протекания поверхностных физико-химических реакций, а соответственно и скорости роста пленок. Последнее является весьма актуальным при проведении низкотемпературного ростового процесса в методе вакуумной эпитаксии из газовой фазы.

Многочисленные исследования особенностей ростового гидридного процесса, проведенные разными методами, показали, что значительное уменьшение скорости роста пленок кремния при пониженной температуре эпитаксии связано исключительно с эффектом заполнения поверхностных связей продуктами распада гидридов, в частности, водородом. В конечном счете, падение скорости роста пленок связано с особенностями пиролиза молекул гидридов на ростовой поверхности. Разрабатываемые кинетические модели позволяют описывать физико-химические процессы на ростовой поверхности и определять области допустимых значений параметров, отвечающих за рост пленок. Развиваемые модели, основываясь на использовании конкретных данных технологических экспериментов, позволяют уточнять, а в ряде случаев, и определить значения кинетических коэффициентов, например, таких как скорость распада молекул, префакторы и энергии активации процессов десорбции и адсорбции, коэффициенты кристаллизации, имеющих фундаментальное значение.

Далее мы обсудим наиболее часто рассматриваемые схемы распада моносилана, базирующиеся, в общем случае, на решении системы уравнений баланса [1, 2], но, в отличие от ранее выполненных работ [2-6], рассмотрим ситуацию, когда адсорбируемые атомы и молекулы образуют не одиночные, как предполагалось ранее, а двойные связи с поверхностью.

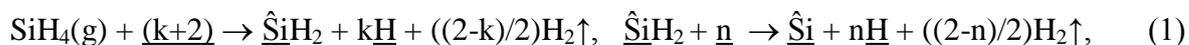
Основываясь на структуре поверхностных связей атомов в кристалле, можно предположить, что рассматриваемая в работе ситуация вполне реализуема на поверхности кремния, вырезанном в направлении (100), где каждый атом кремния на поверхности имеет две свободные болтающиеся связи [7].

Развиваемая кинетическая модель процессов роста базируется на общепринятых представлениях и включает в себя различные стадии ростового процесса в условиях молекулярного течения газов: адсорбцию молекул ростовой поверхностью, их пиролиз и процессы десорбции, процессы кристаллизации и сегрегации. Введение временных производных в исходную систему уравнений позволяет рассматривать нестационарную кинетику роста и исследовать динамику протекания физико-химических процессов на ростовой поверхности. Развиваемые модели позволяют активно использовать данные технологических экспериментов и реальные технологические зависимости для вычисления кинетических коэффициентов, таких как частоты распада радикалов молекул, адсорбируемых поверхностью, энергии активации процессов пиролиза и десорбции, коэффициенты кристаллизации.

Решение поставленной ранее задачи проводилось путем решения системы кинетических уравнений, связывающих безразмерные концентрации  $\theta_i$  атомов и молекул, адсорбируемых ростовой поверхностью, с атомарными и молекулярными потоками веществ, поступающих к подложке, и с температурой последней. Для достижения поставленных целей наибольший интерес представляет определение поверхностных концентраций продуктов распада гидридов, а также определение либо уточнение констант, входящих в кинетические уравнения и ответственных за скорость протекания того или иного процесса на поверхности роста. Окончательный выбор рабочей системы уравнений, используемой для анализа процесса пиролиза и кристаллизации, в общем случае определяется составом либо видом используемых газов, а также выбором конкретной схемы их распада и способа десорбции водорода с поверхности. Общая система уравнений, описывающая кинетику распада гидридов на поверхности эпитаксиальной пленки, подчиняется общей схеме, по которой записываются кинетические уравнения в физической химии [8]. В самом общем случае система содержит большое число уравнений, задаваемых типом поверхностных реакций с чаще всего неизвестными кинетическими коэффициентами, в свою очередь, требующих доопределения методами квантовой химии либо непосредственно из эксперимента.

Возможные обсуждаемые в литературе схемы пиролиза молекул силана на ростовой поверхности рассматривались в работах [1, 3, 5]. Далее мы рассмотрим только простейшие модели распада моносилана. Наиболее часто при анализе ростовых процессов предполагается, что лимитирующим время распада молекулы процессом является пиролиз молекулы силана  $\text{SiH}_3$  [2, 4, 6], вследствие чего всеми остальными процессами и взаимодействиями на поверхности роста пренебрегается.

Если основным радикалом силана, адсорбируемым поверхностью, выступает молекула  $\text{SiH}_2$  с двумя свободными ковалентными связями, то она вполне может находиться на поверхности кристалла, занимая не одну, как рассматривалось ранее [1-6], а две позиции [7]. В настоящей работе это предположение выбрано в качестве рабочей гипотезы, на основе которой записана система кинетических уравнений. Последняя строится на базе следующих физико-химических реакций для  $j = 2$ :



где символ  $\hat{\text{Si}}$  ( $\hat{\text{SiH}}_2$ ) обозначает адатом кремния (радикал молекулы силана), связываемый с поверхностью двумя ковалентными связями, индексы  $k, n = 0 \div 2$  – показывают, на какой ступени процесса пиролиза и с какой эффективностью происходит захват водорода поверхностью. Соответствующая система кинетических уравнений для безразмерных поверхностных концентраций продуктов в стационарном пределе в этом случае принимает вид

$$\begin{aligned}
0 &= (k+2)!(S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}/n_s)(\theta_{\text{nbl}})^{k+2} - (n+2)!v_{\text{SiH}_2}(\theta_{\text{SiH}_2})^2(\theta_{\text{fr}})^n, \quad \theta_{\text{nbl}} = \theta_{\text{fr}} - 2\theta_{\text{SiH}_2}, \\
0 &= k \cdot (k+2)!(S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}/n_s)(\theta_{\text{nbl}})^{k+2} + n \cdot (n+2)!v_{\text{SiH}_2}(\theta_{\text{SiH}_2})^2(\theta_{\text{fr}})^n - \chi \cdot \theta_{\text{H}}, \\
0 &= (n+2)!v_{\text{SiH}_2}(\theta_{\text{SiH}_2})^2(\theta_{\text{fr}})^n - 2r_{\text{Si}}(\theta_{\text{Si}})^2, \quad 2\theta_{\text{SiH}_2} + 2\theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{fr}} = 1,
\end{aligned} \tag{2}$$

где  $\theta_{\text{SiH}_2}$ ,  $\theta_{\text{Si}}$ ,  $\theta_{\text{H}}$  – безразмерные (отнесенные к концентрации поверхностных связей  $n_s = 6.78 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) концентрации радикалов  $\text{SiH}_2$ , атомов кремния и водорода на поверхности роста;  $v_{\text{SiH}_2}$  – скорости распада радикалов силана на поверхности,  $\gamma$  – коэффициент десорбции водорода;  $r_{\text{Si}}$  – коэффициент встраивания атомов кремния в решетку кристалла;  $\theta_{\text{bl}}$ ,  $\theta_{\text{nbl}}$  – концентрация заблокированных и неблокированных свободных  $\theta_{\text{fr}}$  связей. Факториальные множители соответствуют числу перестановок, то есть числу возможных конфигураций мест, на которые можно посадить адсорбируемые молекулы (атомы).

Исключая из системы уравнений (2) поверхностные концентрации, нетрудно найти соотношение, связывающее частоту распада радикала моносилана  $v_{\text{SiH}_2}$  со скоростью кристаллизации  $r_{\text{Si}}$ :

$$v_{\text{SiH}_2} = 2^{n+2} \alpha / \{(n+2)![\gamma - (\alpha/2r_{\text{Si}})^{1/2}]^2 [\gamma + 2\beta^{1/(k+2)} - 3(\alpha/2r_{\text{Si}})^{1/2}]^n\}. \tag{3}$$

Коэффициенты в (3) равны:

$$\alpha = V_{gr}/l_0; \quad \beta = \theta_{\text{nbl}}^{(k+2)} = \alpha / \{(k+2)! S_{\text{SiH}_4} F_{\text{SiH}_4} / n_s\}; \quad \gamma = (1 - \beta^{1/(k+2)} - \theta_{\text{H}}), \tag{4}$$

где  $V_{gr}$  ( $\text{\AA}/\text{с}$ ),  $l_0 = 1.23 \text{\AA}$ . Безразмерные значения концентрации продуктов распада и плотность свободных поверхностных связей соответственно равны

$$\theta_{\text{Si}} = (\alpha/2r_{\text{Si}})^{1/2}; \quad \theta_{\text{SiH}_2} = (\gamma - (\alpha/2r_{\text{Si}})^{0.5})/4; \quad \theta_{\text{fr}} = 1 - 2\theta_{\text{SiH}_2} - 2\theta_{\text{Si}} - \theta_{\text{H}}. \tag{5}$$

Из уравнения (3) нетрудно установить асимптотики поведения кривой  $v_{\text{SiH}_2}(r_{\text{Si}})$ . В реальной ситуации коэффициент кристаллизации  $r_{\text{Si}}$  велик. Если  $r_{\text{Si}}$  стремится к  $\infty$ , то нетрудно найти минимальное значение частоты распада молекул:

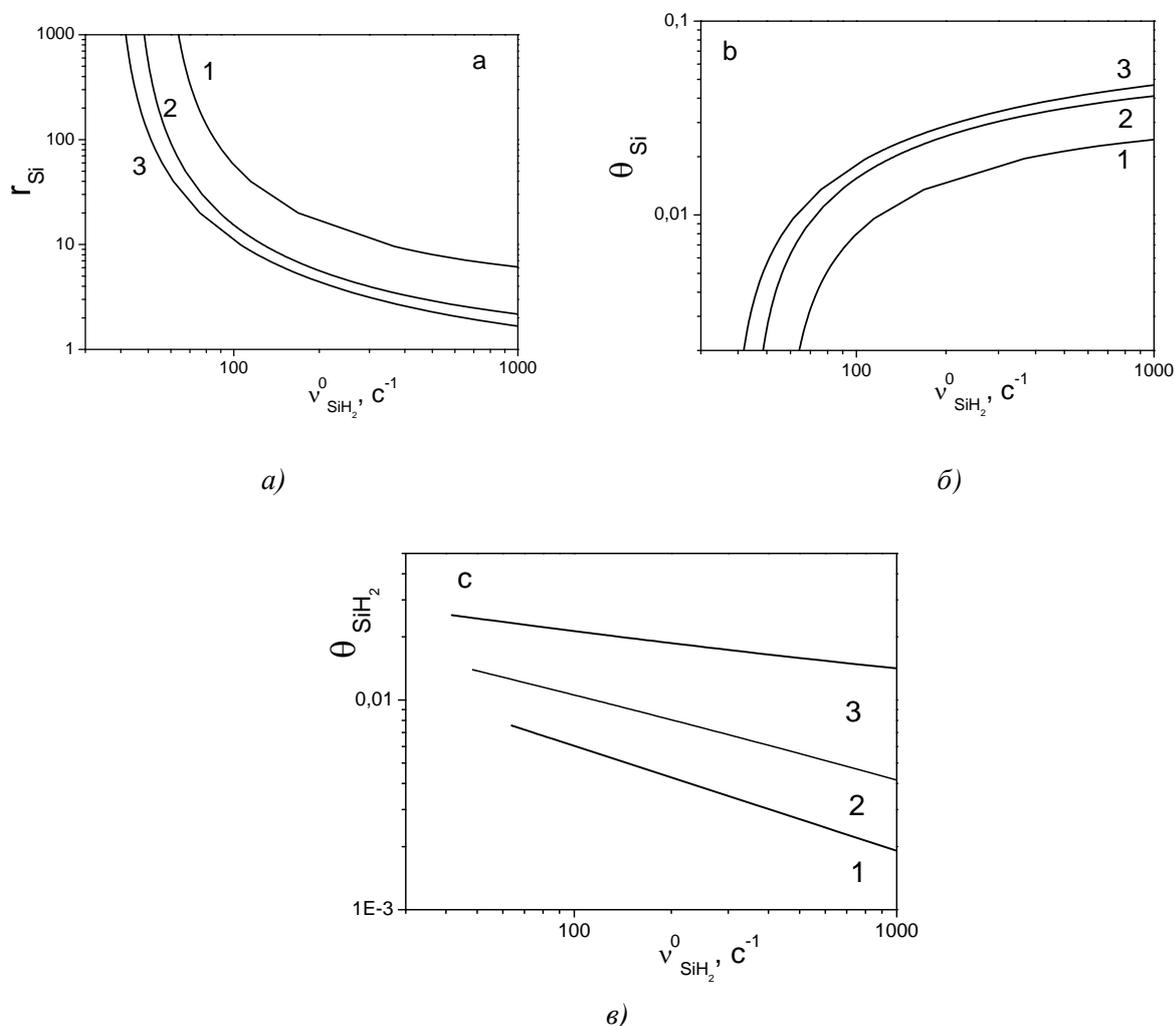
$$\tilde{v}_{\text{SiH}_2} = 2^{n+2} \alpha / \{(n+2)! \gamma^2 [\gamma + 2\beta^{1/(k+2)}]^n\}. \tag{6}$$

Величина  $\tilde{v}_{\text{SiH}_2}$  является функцией всех параметров задачи, включая выбор модели распада и характер заполнения поверхности водородом. Формула (6) показывает зависимость скорости роста пленки от величины  $\tilde{v}_{\text{SiH}_2}$  и позволяет оценить значение скорости распада моносилана на поверхности роста в условиях высокой скорости встраивания в решетку кристалла диффундирующих по поверхности атомов кремния.

Чтобы понять, какие решения реально допустимы в эксперименте, рассмотрим характерный вид зависимостей коэффициента встраивания и безразмерных поверхностных концентраций атомов кремния и радикалов молекулы силана от скорости ее распада для ряда наиболее интересных моделей системы. Расчет проведем, используя формулы (3,5) при температуре роста пленки  $450^\circ\text{C}$  для различных значений параметров ( $j=2, k, n$ ), соответствующих разным способам захвата поверхностью высвобождающегося из молекулы водорода. Ситуация с  $(k, n) = (2, 0)$  описывает адсорбцию водорода на первой стадии процесса пиролиза, ситуация с  $(k, n) = (0, 2)$  – адсорбцию водорода на второй стадии процесса. Ситуация с  $(k, n) = (1, 1)$  соответствует тому, что атомы водорода в результате разрыва связей в молекуле не сразу переходят в свободное состояние, а сначала переходят в связанное состояние на поверхности, а затем в процессе диффузии они объединяются в молекулу водорода, десорбируя с поверхности.

Такая ситуация может оказаться более предпочтительной, так как энергия указанного перехода атома водорода существенно меньше энергии связи его в молекуле. Решение, соот-

ветствующее захвату поверхности всех атомов водорода  $(k,n) = (2,2)$ , отсутствует. Характерный вид зависимостей  $r_{Si}(v_{SiH_2}^0)$  представлен на рис. 1, а. На рис. 1, б, в приведены соответствующие значения поверхностных концентраций  $\theta_{Si}$  и  $\theta_{SiH_2}$ . При высоких значениях коэффициента встраивания, соответствующего низкому уровню заполнения поверхностных связей адатомами кремния, а именно такая ситуация наиболее близко соответствует реальному эксперименту.



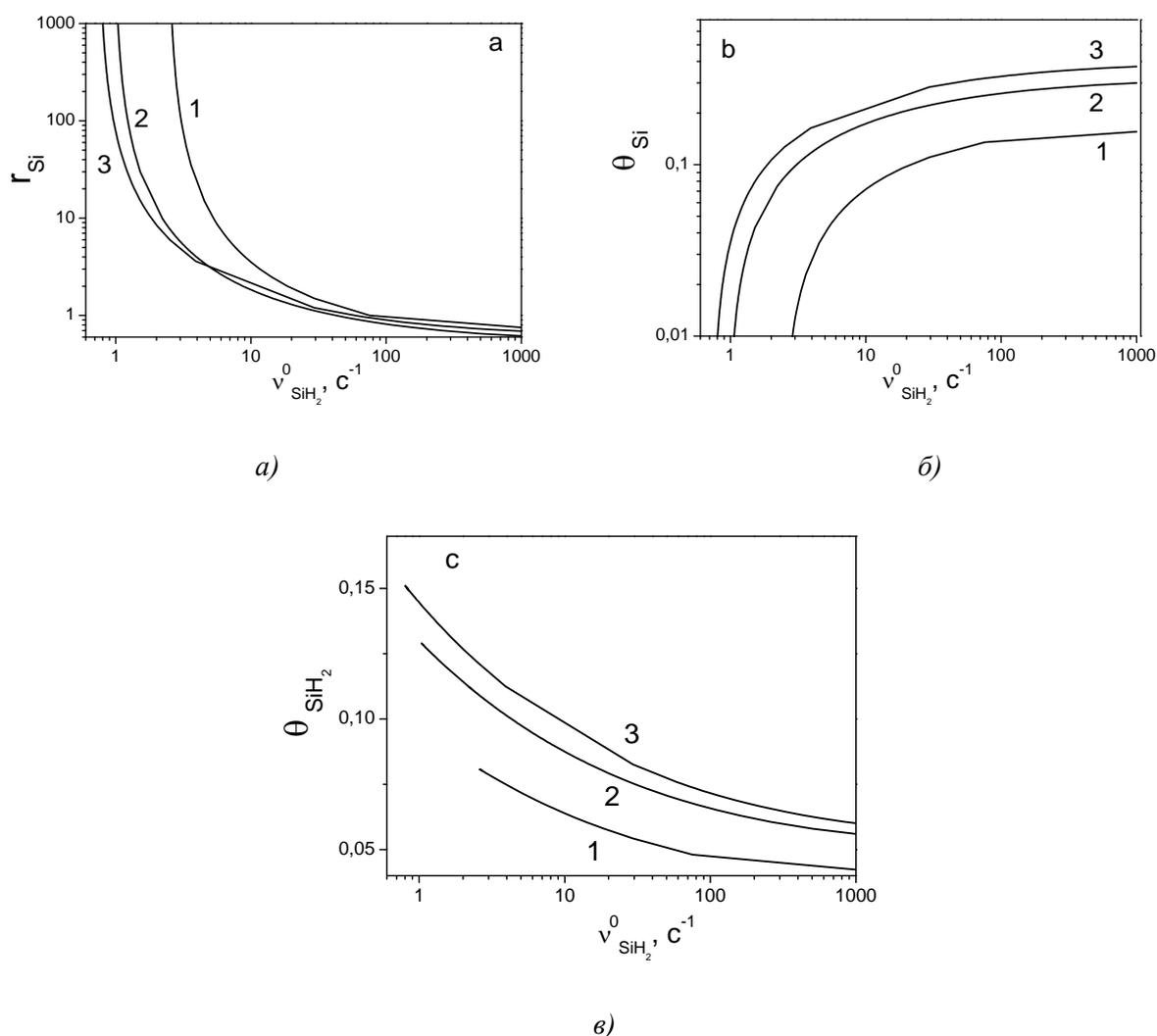
**Рис. 1.** Зависимость коэффициента встраивания  $r_{Si}$  (а), поверхностных концентраций  $\theta_{Si}$  (б) и  $\theta_{SiH_2}$  (в) от префактора частоты распада молекул моносилана  $v_{SiH_2}^0$  для моделей 211, 220 и 202 при температуре роста  $T_{gr} = 450^\circ\text{C}$ ,  $S_{SiH_4} = 0.007$  и давлении газа в реакторе  $P_{SiH_4} = 0.3$  мТор

Нетрудно оценить значение скорости распада молекул силана на поверхности роста слоя кремния  $\tilde{v}_{SiH_2} = \tilde{v}_{SiH_2}^0 \exp(-E_a/kT_{gr})$  для  $E_a = 0.08$  эВ [10].

Выражение (3) при заданной скорости роста пленки и степени ее покрытия водородом устанавливает однозначным образом взаимосвязь между коэффициентом кристаллизации и скоростью распада моногидрида на поверхности слоя. Знание значений параметров  $r_{Si}$  и  $v_{SiH_2}$  легко позволяет найти поверхностные концентрации атомов кремния  $\theta_{Si}$ , радикалов молекулы силана  $\theta_{SiH_2}$  и концентрацию свободных связей на поверхности  $\theta_{fr}$ .

На рис. 2 на примере одной модели (2,0,2) показаны характерные зависимости скорости встраивания  $r_{Si}$  и поверхностных концентраций  $\theta_{Si}$ ,  $\theta_{SiH_2}$  от скорости пиролиза молекул для более широкого диапазона температур. Области допустимых значений концентраций  $0 < \theta_{Si}$ ,  $\theta_{SiH_2}$ ,  $\theta_{fr} < 1$  определяют нижний предел значения частоты распада молекул силана. Это значение, как видно из рис. 1 и рис. 2, зависит как от температуры роста, так и от характера

протекания реакций на поверхности, описываемого той или иной кинетической моделью. Из приведенных рисунков можно оценить минимальное значение, которое принимает префактор скорости распада молекул на поверхности роста пленки при заданных значениях параметров задачи. Из рис. 1 следует, что при низкой (450°C) температуре пиролиза префактор скорости распада молекул лежит в диапазоне 40-60 с<sup>-1</sup>. Скорость распада достаточно велика и по порядку величины близка к значению  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_2} \sim 10\text{с}^{-1}$ . С повышением температуры роста до 600-700°C значение префактора уменьшается до значений порядка 1, скорость распада падает до нескольких долей секунды.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента встраивания  $r_{\text{Si}}$  (а), поверхностных концентраций  $\theta_{\text{Si}}$  (б) и  $\theta_{\text{SiH}_2}$  (в) от префактора частоты распада молекул моносилана  $\nu_{\text{SiH}_2}^0$  для модели 202 и значений температур роста  $T_{\text{gr}}(^{\circ}\text{C}) = 600$  (1), 550 (2), 500 (3) при  $S_{\text{SiH}_4} = 0.007$  и давлении газа в реакторе  $P_{\text{SiH}_4} = 0.3$  мТор

**Таблица 1**

**Значения скорости роста пленок кремния из моносилана от температуры роста при давлении в реакторе  $P_{\text{SiH}_4} = 3$  мТор и соответствующая данным температурам степень покрытия поверхности Si адсорбируемым водородом**

|  |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $T_{\text{gr}}, ^{\circ}\text{C}$                | 600   | 550   | 500   | 450   |
| $V_{\text{gr}}, \text{Å}/\text{с}$               | 0.237 | 0.136 | 0.045 | 0.009 |
| $\theta_{\text{H}} = n_{\text{sH}}/n_{\text{s}}$ | 0.091 | 0.253 | 0.544 | 0.839 |

Таким образом, расчеты показывают, что температурная зависимость скорости распада молекул моносилана определяется не активационным множителем, а температурной зависимостью префактора  $\tilde{v}_{\text{SiH}_2}^0$ . Необходимо также отметить (рис. 1) сильную зависимость частоты распада молекул от того, на какой ступени процесса распада происходит захват атомов водорода с молекулы поверхностью. Распад происходит с наибольшей скоростью, если молекулы водорода адсорбируются на первой ступени пиролиза (кривая 1 на рис. 1). Скорость пиролиза при данной температуре роста минимальна, если молекулы водорода адсорбируются только на второй ступени пиролиза (кривая 3 на рис. 1).

Из формулы (3) можно также оценить минимальное значение, которое может принимать коэффициент кристаллизации  $r_{\text{Si}}$  для подстилающей поверхности, характеризуемой низким коэффициентом растворения атомов кремния. Предполагая скорость распада силана  $v_{\text{SiH}_2}$  большой величиной, для коэффициента кристаллизации  $r_{\text{Si}}$  получаем значение  $\tilde{r}_{\text{Si}} = \alpha/2\gamma^2$ . Второе решение всегда является лишним, не соответствующим реальным значениям поверхностных концентраций. Минимально допустимые значения коэффициента встраивания атомов кремния, соответствующие предельно высокой скорости распада молекул силана на поверхности роста, зависят только от параметров ( $k$ ,  $n$ ), то есть от характера десорбции водорода с поверхности в диапазоне низких температур роста.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проектам № 08-02-00065 и № 08-02-97017р - "Поволжье".*

#### Библиографический список

1. Greve, D.W. Materials Science & Engineering. В18, 22 (1993).
2. Potapov, A.V. Thin Solid Films / A.V. Potapov, L.K. Orlov, S.V. Ivin. – 1999. V. 336. – P. 191-196 (1999).
3. Орлов, Л.К. Поверхность, Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. – 2005. №11. С. 99-105.
4. Орлов, Л.К. Физика и техника полупроводников / Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. 2005. № 39. С. 1320-1324.
5. Орлов, Л.К. Физика и техника полупроводников / Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. 2006. Т. 40. № 45. С. 1427-1432.
6. Орлов, Л.К. Физика и техника полупроводников / Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. 2007. Т. 41. № 56. С. 1517-1522.
7. Зенгуил, Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. – М.: Мир. 1990. – 536 с.
8. Товбин, Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело / Ю.К. Товбин. – М. Наука. 1990. – 287с.
9. Appl. Phys.Lett / K.J. Kim [at all.] 1993. V. 62. P. 3461. – 3465.
10. Vittadini, A. Phys. Rev. Lett. Ser. A / A. Vittadini // Selloni. 1995. V. 75. P. 4756–4759.

*Дата поступления  
в редакцию 07.07.2010*

**T.N. Smislova, S.V. Ivin, L.K. Orlov**

#### **ADSORPTION AND KINETIC CHARACTERISTICS OF MONOSILANE MOLECULES ON GROWING SURFACE SI (100) AT DOUBLE BOUNDING FORMATION BETWEEN RADICALS AND SERFACE**

The analytic forms linking the silicon atom embedding rate with the typical frequency of silane molecular pyrolysis on the silicon surface were obtained. The temperature range corresponds to the Si(100) films epitaxial growth.

*Keywords:* monosilane, surface, growth rate, pyrolysis, dissociation frequency.