

МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

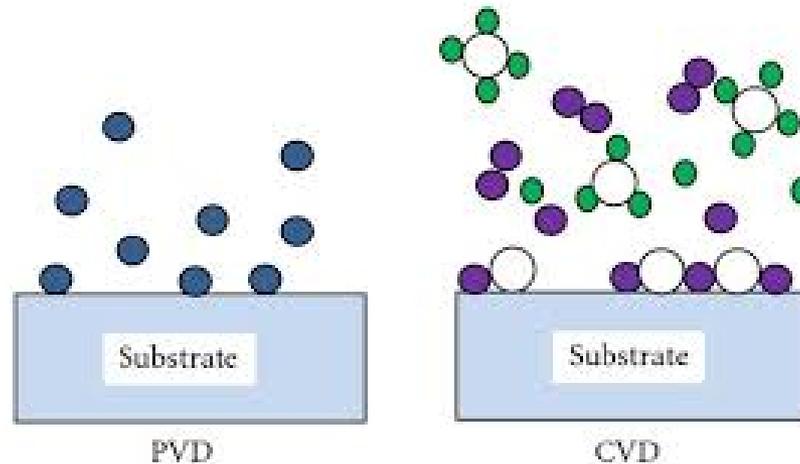
МОДУЛЬ 3. Тонкие пленки и покрытия

Лекция 13

Химические методы нанесения тонких пленок. Виды CVD –процессов.
Преимущества и недостатки. Области применения.

Методы нанесения тонких пленок путем осаждения делятся на две основные группы:

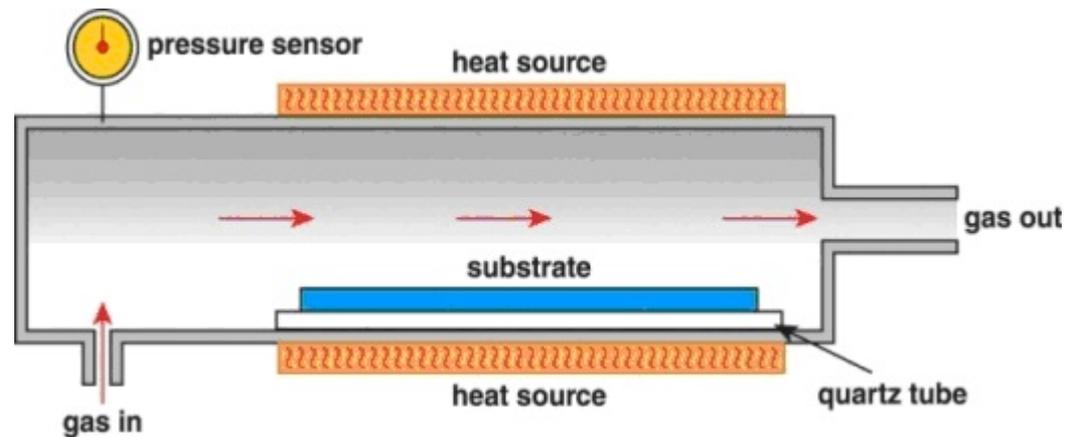
- **физическое осаждение из паровой фазы** (*Physical Vapor Deposition - PVD*), когда процесс осаждения протекает без каких-либо химических реакций
- **химическое осаждение из паровой фазы** (*Chemical Vapor Deposition - CVD*), когда формирование пленки происходит в результате химической реакции прекурсоров на подложке.



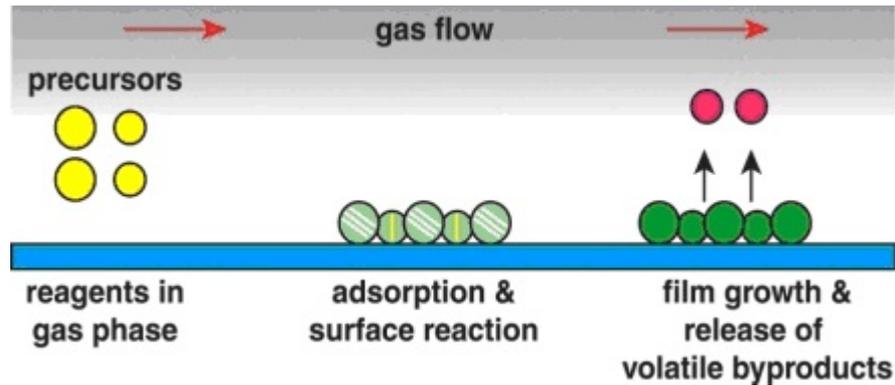
Метод CVD является более сложным по своей природе, чем PVD-методы, т.к. включает механизмы химических реакций как в газовой фазе, так и на поверхности подложки.

Химическое осаждение из паровой фазы представляет собой метод синтеза материалов, при котором летучие компоненты газовой фазы формируют на поверхности подложки твердую пленку посредством **химических реакций**.

В отличие от процессов PVD, при которых твердые материалы покрытия переводятся в газообразную фазу путем испарения или распыления, при процессе CVD в камеру подается смесь газов. Для переноса к подложке летучих компонентов, из которых формируется растущая пленка, часто используется газ-носитель (обычно H_2 или N_2).



Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой подложкой.



Схематично процесс CVD, протекающий на нагретой поверхности подложки, можно представить в виде следующих стадий:

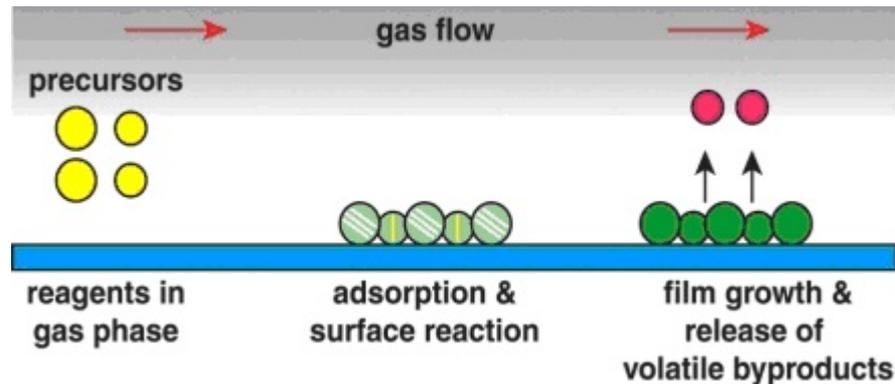
- доставка паров реагирующих веществ-предшественников к поверхности подложки;
- адсорбция молекул предшественников на поверхности подложки;
- реакция разложения адсорбированных молекул;
- диффузия медных атомов на подложке;
- зарождение и рост тонкой пленки;
- десорбция продуктов реакции;
- отвод газообразных продуктов реакции от поверхности.

Скорость процесса **определяется** скоростью наиболее медленной стадии.

При умеренных и низких температурах нанесения стадиями, определяющими скорость гетерогенного процесса, могут быть процессы адсорбции, десорбции и химической реакции.

При более высокой температуре лимитирующими стадиями могут быть диффузия газообразных исходных соединений и продуктов реакции.

Скорость химической реакции также может лимитировать процесс синтеза пленок при больших скоростях потоков.



Метод химического осаждения из паровой фазы практически не имеет ограничений по химическому составу наносимых пленок.

Пленки любого состава могут быть сформированы на подложке, нагретой до определенной температуры, как продукт необходимых реакций исходных газообразных веществ.

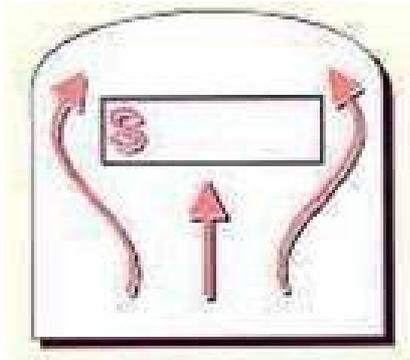
Основные типы CVD методов

thermal CVD:

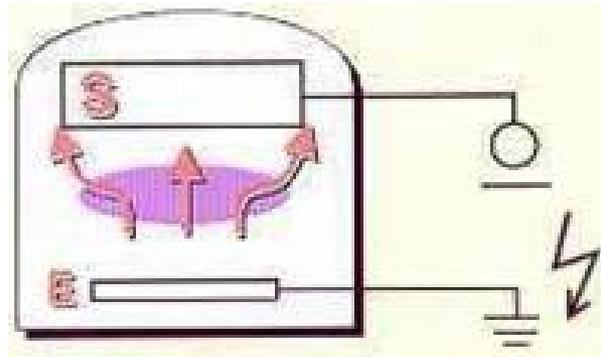
- HTCVD (High Temperature CVD)
- APCVD (Atmospheric Pressure CVD)
- LPCVD (Low Pressure CVD)

plasma CVD

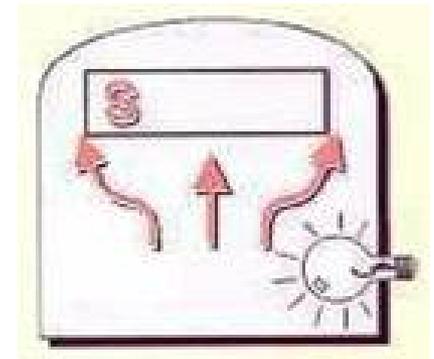
photon CVD



Thermal CVD



Plasma CVD



Photon CVD

Поскольку неотъемлемой составляющей метода CVD является химическая реакция, то кроме контроля за обычными параметрами осаждения (температура подложки, рабочее давление, скорость потока и т.д.) для получения пленок с заданными свойствами необходимо тщательно подбирать:

- вещества, вступающие в реакцию,
- тип химической реакции.

Для CVD-процесса очень важен подходящий химический предшественник!

Исходное вещество — **предшественник** может быть газообразным, жидким или твердым. В последнем случае он должен быть достаточно летучим, чтобы испаряться при относительно низкой температуре и, реагируя с подложкой, давать сплошную тонкую пленку.

Основные требования к идеальному предшественнику для CVD-метода:

- *летучесть*;
- достаточную *термическую стабильность* в течение испарения
- высокую *чистоту*;
- легкое *удаление продуктов разложения* без загрязнения растущей пленки;
- *отсутствие токсичности*, как предшественника, так и продуктов пиролиза;
- *отсутствие взрывоопасности*;
- коммерческая *доступность* и низкая *стоимость*;
- *стабильность при хранении* в течение длительного периода.

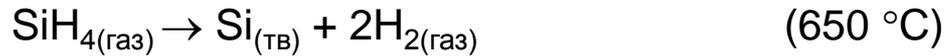
Основные типы химических реакций, лежащих в основе процесса CVD

- Пиролиз
- Окисление
- Восстановление
- Гидролиз
- Образование нитридов
- Образование карбидов
- Диспропорционирование
- Реакции синтеза
- Газотранспортные химические реакции

Пиролиз

Пиролиз представляет собой **термическое разложение** газообразных органических и неорганических соединений на подогретой подложке.

Примерами реакции данного типа являются высокотемпературный пиролиз силана для получения поликристаллических или аморфных пленок кремния



и низкотемпературное разложение карбонильного никеля для получения пленок никеля:



При температуре 600 - 650 °С и давлении от 25 до 150 Па скорость осаждения составляет 10 - 20 нм/мин.

Окисление

Окисление – это химический процесс, сопровождающийся увеличением степени окисления атома окисляемого вещества посредством передачи электронов от атома восстановителя (донора электронов) к атому окислителя (акцептору электронов).

Другими словами, это реакция, при которой кислород взаимодействует с другим элементом или веществом, в результате чего образуется оксид.

Примерами реакции данного типа являются осаждение слоев диоксида кремния



(данный метод часто используется при производстве интегральных схем, когда не подходят высокотемпературные методы нанесения пленок),

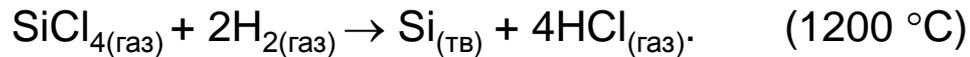
либо для получения пленок стекла, обладающих высокой текучестью и формирующих планарный изолятор:



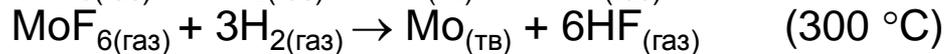
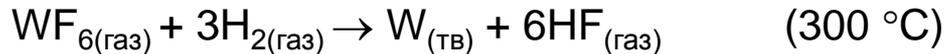
Восстановление

Восстановление – это процесс, при котором вещество теряет кислород, либо присоединяет водород или электроны.

В качестве восстановителя в реакциях данного типа обычно используется водород, который взаимодействует с галогенидами, галоидоокисями или другими кислородсодержащими соединениями. Примером такой реакции является восстановление SiCl_4 на монокристаллической кремниевой подложке для получения эпитаксиальных пленок Si:



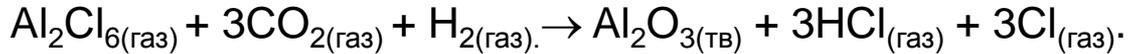
Пленки тугоплавких металлов, например W и Mo, можно получить посредством восстановления соответствующих гексафторидов:



Гидролиз

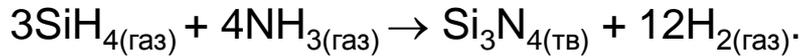
Гидролиз – это химическая реакция взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений.

Реакция гидролиза используется, в частности, при осаждении пленок Al_2O_3 :



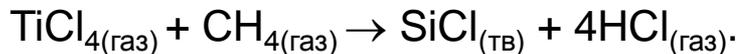
Образование нитридов

Реакция аммонолиза:



Образование карбидов

Реакция карбидизации:



Диспропорционирование

Примером реакции диспропорционирования может служить разложение на подложке газообразных соединений йодида германия при высокой температуре и образование пленки Ge:



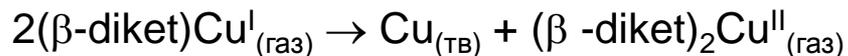
Реакции данного типа также широко применяются для получения пленок металлов. В качестве исходных веществ (предшественников) для CVD-процессов получения металлических пленок используются летучие соединения β -дикетонатов металлов.

β -Дикетонатные комплексы известны почти для всех металлов.

Это класс внутрикомплексных соединений с общей формулой

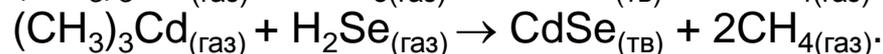
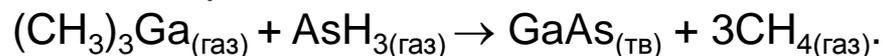
$(\text{R}_1\text{-CO-CH-CO-R}_2)_n\text{M}^{(n+)}$, где R_1, R_2 — алифатические или ароматические радикалы.

В частности, привлекательность β -дикетонатов меди (I) с точки зрения CVD-технологии обусловлена их способностью диспропорционировать при сравнительно низких температурах с образованием соответствующих производных меди (II) - летучих и поэтому легко удаляемых с подложки - и непосредственно металлической меди в виде тонкой пленки:



Реакции синтеза

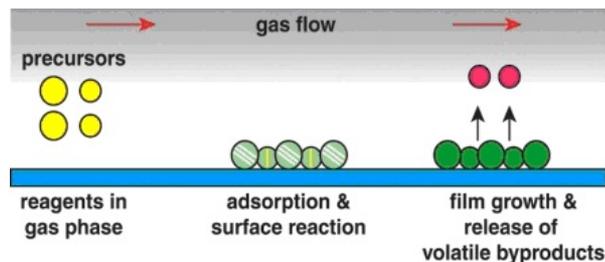
Данный тип реакций используется для получения полупроводниковых пленок из металлоорганических соединений:



Газотранспортные химические реакции

Проведение химической транспортной реакции связано с переносом вещества, обладающего относительно низкой летучестью, из зоны источника в зону подложки в потоке пара химически активного вещества, имеющего высокую летучесть. Реакция состоит из трех основных этапов:

- 1) превращения в результате химической реакции вещества источника в летучее соединение,
- 2) переноса пара к подложке,
- 3) разложение пара над подложкой и осаждения на ее поверхность материала источника.



Для осуществления транспортной реакции необходимо, чтобы при переносе вещества из зоны источника в зону подложки равновесие реакции смещалось в необходимом направлении. Смещение равновесия реакции регулируется изменением температур и давления пара. Следовательно, в зонах источника и подложки эти параметры должны быть различными.

Примером применения ГТХР в открытой проточной камере является хлоридный метод эпитаксии арсенида галлия в системе GaAs – AsCl₃ – H₂. В рабочую камеру подается газ-носитель H₂, насыщенный парами AsCl₃. Взаимодействие между водородом и хлоридом мышьяка во входной зоне дает газообразные продукты HCl и As₄, которые поступают в зону источника, содержащую лодочку с жидким галлием. Здесь газообразный мышьяк насыщает расплав галлия с образованием на его поверхности твердого слоя GaAs.



Поскольку реакция является эндотермической, то кристаллизация GaAs на подложке происходит при температуре, пониженной относительно источника.

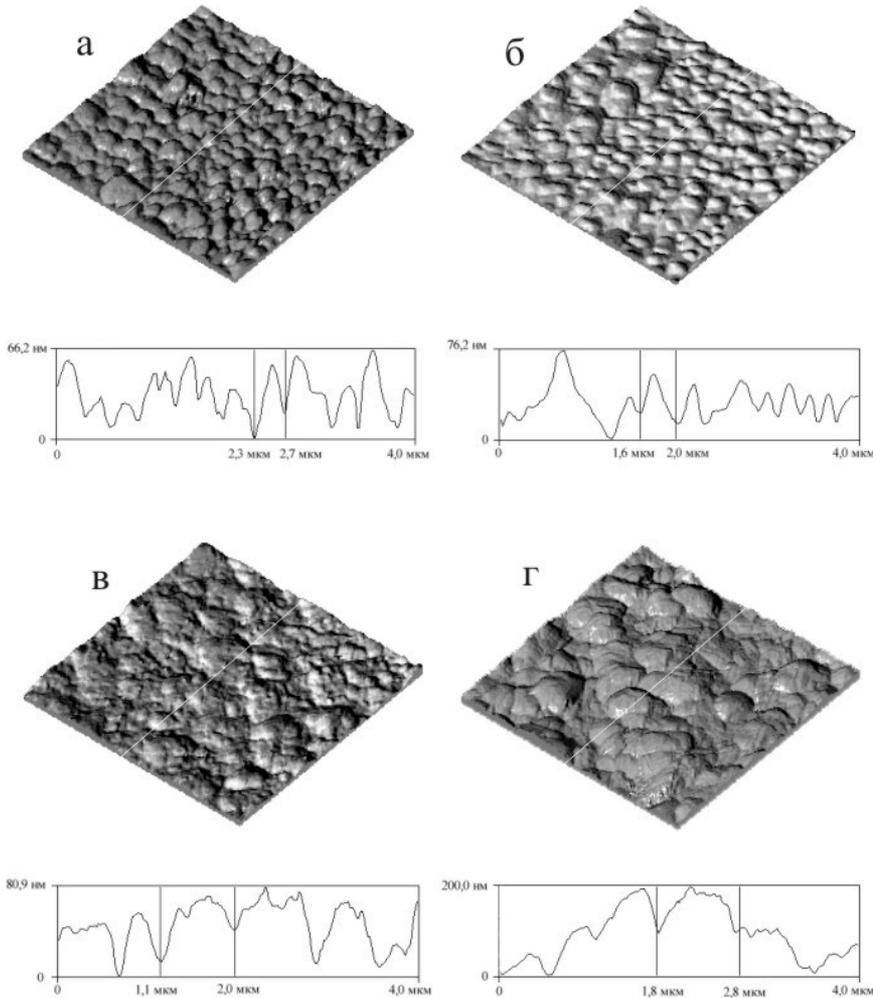
Параметры, регулирующие получение тонких пленок методом CVD

Основные технологические факторы, регулирующие процессы получения тонких пленок методом химического осаждения из паровой фазы:

- температурный режим в рабочей камере,
- давление в ней и скорость откачки,
- концентрация паров исходного соединения,
- объемная скорость газов,
- наличие добавок к парам исходного соединения.

Температура источника, температура подложки, время осаждения, толщина, латеральные размеры и высота зерен на поверхности пленок Si

№ образца	$T_{ист}$ °C	$T_{п}$ °C	t, мин	s, нм	L, нм	l, нм
1	50	180	35	200	240	70
2	60	180	35	200	250	35
3	50	190	35	200	320	60
4	50	200	60	400	500	100



СТМ-изображения и профилограммы образцов

№№ 1(а), 2(б), 3(в), 4(г). Размер изображений 4,0×4,0 мкм²

Температурный режим в рабочей камере

Под *температурным режимом в рабочей камере* подразумеваются:

- температура поверхности подложки,
- температура активного газа (пары исходного соединения, газообразные продукты его термораспада, газ-носитель, добавки), находящегося в свободном объеме.

Большое значение имеет также температура стенок и других деталей внутри рабочей камеры.

Оптимальная величина *температуры подложки* должна обеспечить максимальную скорость разложения исходного соединения на ее поверхности.

Превышение этой температуры может способствовать перегреву активного газа, что обязательно приведет к преждевременному разложению этого соединения в объеме рабочей камеры и осаждению пленок на ее стенки.

Последующее отслаивание этих пленок сопровождается осаждением на поверхность подложки мельчайших частиц вещества, ухудшающих свойства выращиваемых пленок.

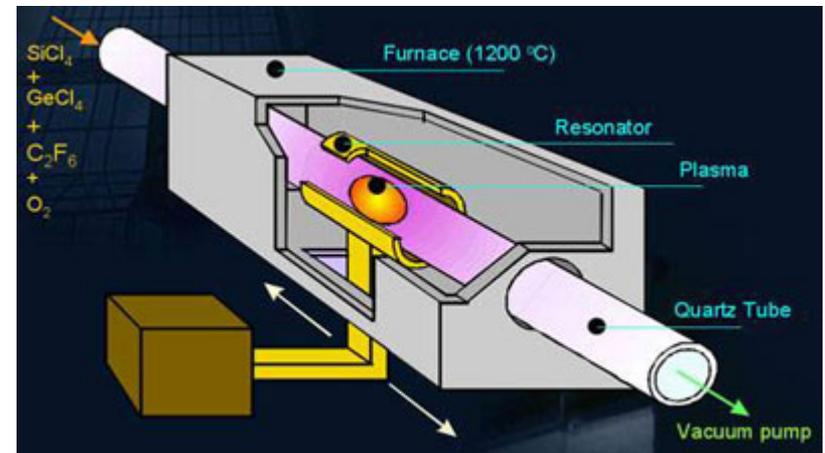
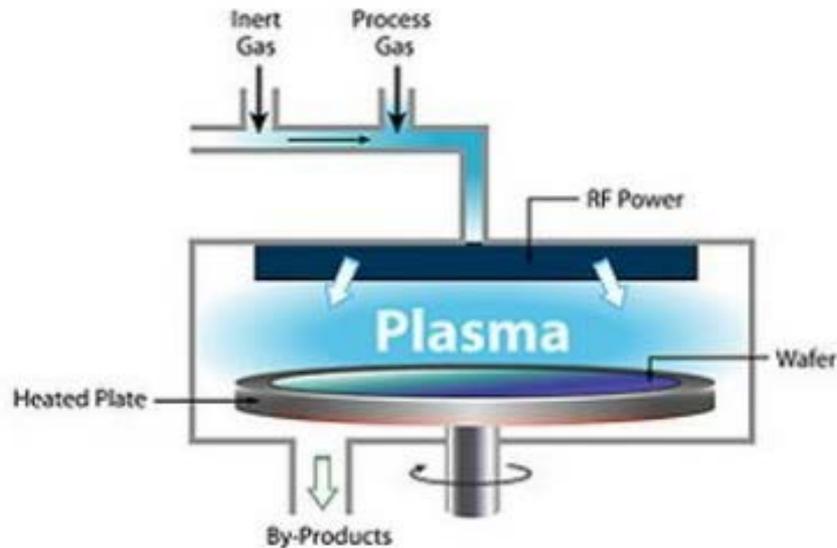
В CVD-методе очень важен способ *нагрева подложки*, выбор которого в первую очередь зависит от материала подложки (ее температурная стабильность), а затем уже от типа подложки (сплошная поверхность, дисперсные частицы) и характера ее поверхности.

Нагрев может осуществляться путем:

- пропускания через подложку электрического тока,
- токами высокой частоты с помощью индуктора,
- ИК-лучами через молибденовое или кварцевое стекло,
- жидкими теплоносителями с помощью термостатов и др.

Температурный режим в рабочей камере

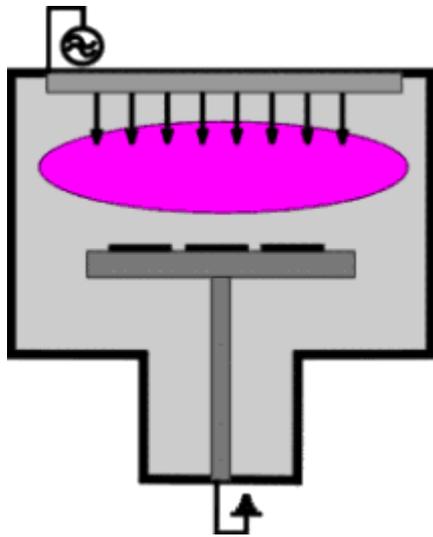
Для обеспечения протекания химических реакций и роста пленок при обычных процессах CVD требуется температура выше 400 °С. Однако использование плазмы вследствие ее неравновесности позволяет обеспечить протекание реакций при более низкой температуре в рабочей камере.



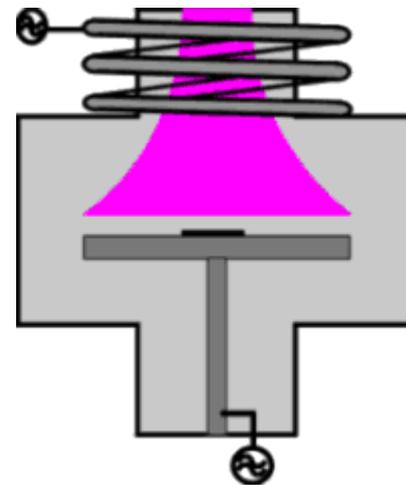
Усиленный плазмой CVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)*) — CVD-процесс, который использует плазму для разложения прекурсоров, активации поверхности подложки и ионного ассистирования. За счёт более высокой эффективной температуры поверхности подложки, данный метод работает при более низких температурах и позволяет получать покрытия, равновесные условия синтеза которых недостижимы иными методами из-за недопустимости перегрева подложек или иных причин. В частности, этим методом успешно получают алмазные плёнки и даже относительно толстые изделия, такие как окна для оптических систем.

Температурный режим в рабочей камере

Усиленный непрямой плазмой CVD (*Remote plasma-enhanced CVD (RPECVD)*) — в отличие от PECVD, в плазме газового разряда происходит только разложение прекурсоров, в то время как сама подложка не подвергается её действию. Это позволяет исключить радиационные повреждения подложки и снизить тепловое воздействие на неё. Такой режим обеспечивается за счёт пространственного разделения областей разложения и осаждения и может дополняться различными методами локализации плазмы (например, при помощи магнитных полей или повышения давления газа).

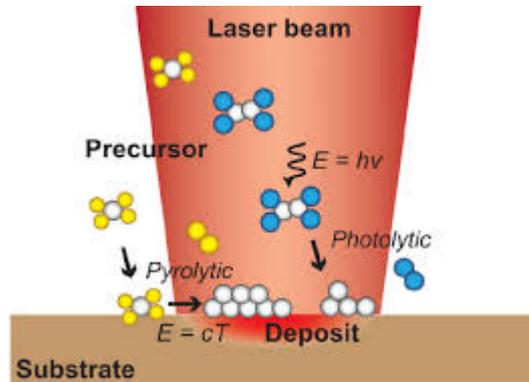


**Plasma enhanced
CVD**



**Remote plasma enhanced
CVD**

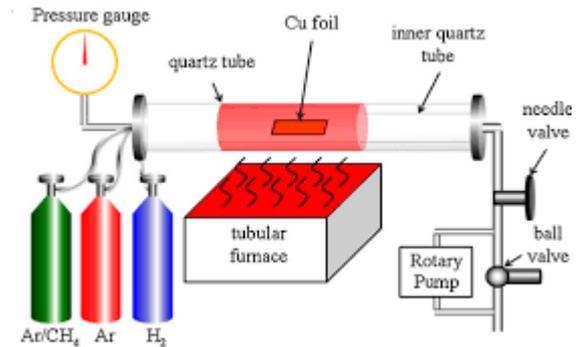
Температурный режим в рабочей камере



Фотостимулированное осаждение из паровой фазы (*laser – induced CVD*) - основано на поглощении лазерного излучения в подложке с целью нагрева и стимулирования термического осаждения или химической реакции газообразного прекурсора с образованием требуемых продуктов. В настоящее время этот метод используется для получения нанокристаллических пленок и порошков.

Давление в рабочей камере

При *атмосферном давлении* в рабочей камере (*atmospheric pressure CVD – APCVD*) основным фактором, определяющим **скорость** роста пленок, становится скорость массопереноса исходного соединения и летучих продуктов его распада. В случае чрезмерного повышения давления рост пленки сильно **замедляется** вследствие того, что повышенное давление **препятствует десорбции** газообразных продуктов распада исходного соединения и **затрудняет адсорбции** его новых молекул.



При *низком давлении* 0,25-2,0 Торр (*low pressure CVD – LPCVD*) массоперенос исходного соединения к подложке и продуктов распада увеличивается на порядок величины, и скорость роста пленок регулируется скоростью химических реакций на поверхности подложки. Поэтому в данном случае для увеличения скорости роста пленок необходим нагрев подложки.

Понижение давления в рабочей камере также приводит к уменьшению теплопроводности газовой фазы и, как следствие, снижению вероятности терморазложения в объеме. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведёт к более равномерному осаждению плёнки на подложку.

Увеличение глубины вакуума более 10^{-7} Торр (*ultra high vacuum CVD - UHVCVD*) может нарушить адсорбционно-десорбционный механизм образования растущего слоя.

Большинство современных CVD-установок — либо LPCVD, либо UHVCVD.

Скорость откачки в рабочей камере

Малая скорость откачки газообразных продуктов термораспада может **замедлять** рост пленок. Например, в случае разложения паров карбониллов, выделяющийся монооксид углерода приводит к общему повышению давления и к ужесточению конкуренции между молекулами СО и исходного соединения на поверхности подложки.

С другой стороны, чрезмерное **увеличение** скорости откачки **нарушает** массоперенос паров карбонила к подложке, и пары начинают выноситься из рабочей камеры, минуя ее. Результатом этого будет нехватка молекул исходного карбонила и прекращение роста пленки.

Концентрация паров исходного соединения

Концентрация паров исходного соединения существенно влияет на скорость роста пленки. Этот технологический фактор, по существу, определяет соотношение между распадом этого соединения на поверхности растущей пленки и в объеме. Увеличение концентрации паров исходного соединения в газовой фазе (при достаточной температуре) может привести к увеличению доли объемной составляющей реакции термораспада, замедлению скорости роста пленки и интенсивному росту частиц в объеме рабочей камеры. В результате значительно ухудшаются свойства пленок: возрастает пористость, ухудшается структура и т.д.

Объемная скорость реакционных газов

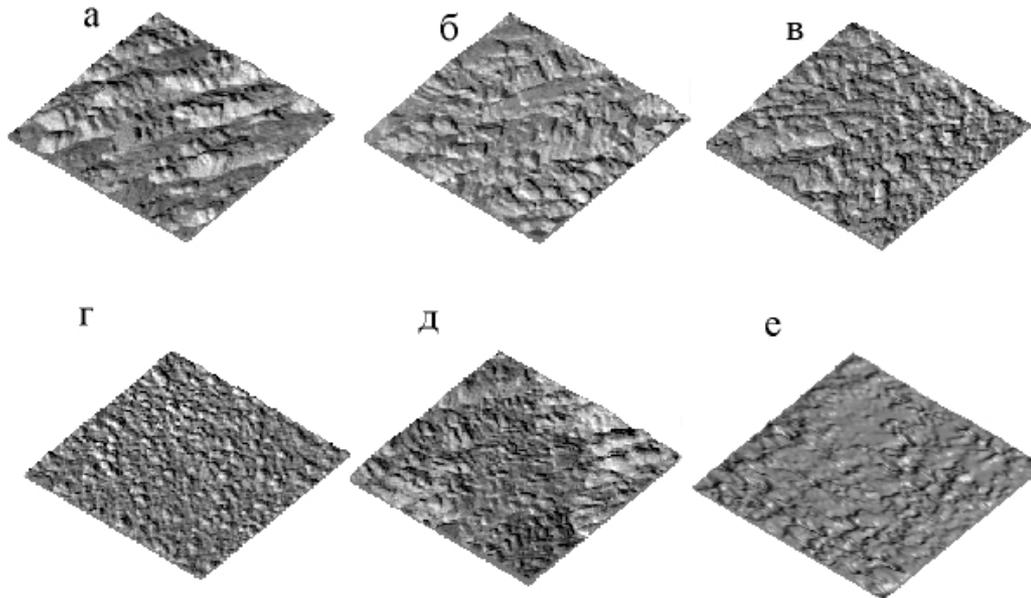
Объемная скорость реакционных паров также существенно влияет на скорость роста пленок. Однако при этом важно поддерживать определенную температуру подложки, которая должна обеспечить возможность осуществления CVD-процессов гетерогенного разложения исходного соединения.

Наличие добавок к парам исходного соединения

Каталитическое воздействие некоторых добавок на процесс термораспада исходного соединения приводит к увеличению скорости роста пленок. Так, добавки H_2S и CS_2 к парам $\text{Ni}(\text{CO})_4$ сильно ускоряют скорость роста пленок Ni.

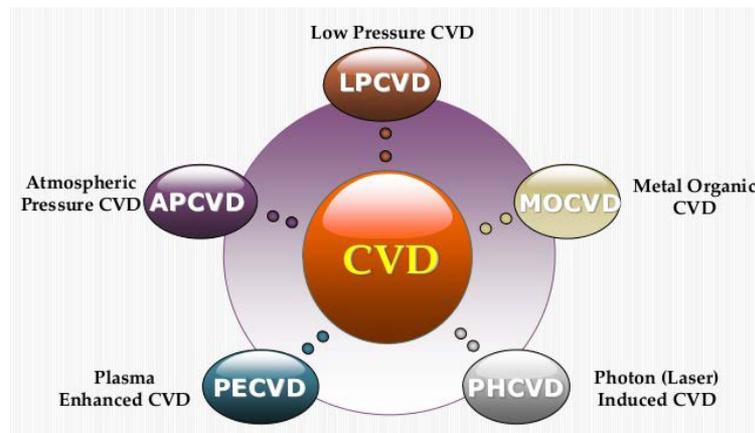
Влияние подложки

- подложка создает поверхность, которой соударяющийся атом меди может передать свою кинетическую энергию;
- силы связи между подложкой и адсорбированными атомами меди удерживают последние на поверхности;
- характер подложки влияет на скорость поверхностной диффузии адсорбированных медных атомов;
- подложка влияет на характер кристаллографической ориентации медной пленки;
- дефекты поверхности подложки оказывают влияние на характер роста и структуру медной пленки.



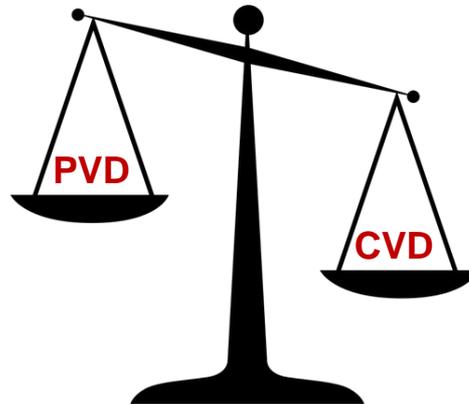
СТМ-изображения поверхностей пленок Cu, нанесенных на подложки Ti (а), SiO₂/Si (б), Si₃N₄/Si (в), ситалла (г), фторопласта (д) и Cu (е).
Размер изображений 4×4 мкм².

Метод	Преимущества	Недостатки	Область применения
APCVD	Высокая скорость осаждения, низкая температура, простота оборудования	Не очень высокая чистота пленок, узкий охват материалов	Получение пленок оксидов
LPCVD	Высокая чистота и однородность пленок, высокая производительность	Высокая температура, низкая скорость осаждения	Получение пленок оксидов, нитридов, W, WSi ₂ и др.
PECVD	Низкая температура, высокая скорость осаждения	Не очень высокая чистота пленок, внедрение молекул газа (H ₂)	Пленки диэлектриков, пассивирующие слои



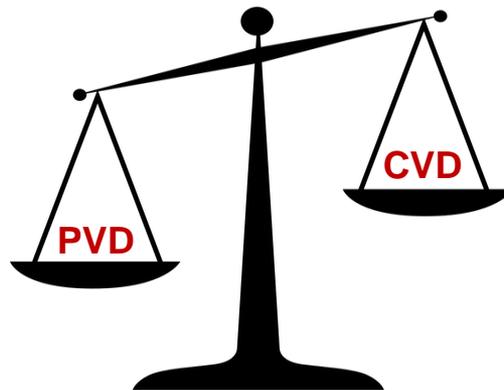
Основные преимущества метода химического осаждения из паровой фазы:

- 1) поскольку насосы и другое вакуумное оборудование обычно не применяются, установка имеет относительно простую конструкцию, и ее можно быстро подготовить к следующему циклу осаждения с целью получения новой пленки;
- 2) процесс осаждения можно проводить с высокой скоростью;
- 3) при получении пленок химических соединений легко регулировать их состав;
- 4) довольно простыми способами можно осуществлять легирование пленок, контролируя количество вводимой примеси;
- 5) возможно осаждение многокомпонентных сплавов;
- 6) осаждение тугоплавких материалов проводится при более низкой температуре по сравнению с вакуумным испарением;
- 7) возможно-выращивание эпитаксиальных слоев с высокой степенью совершенства структуры и низким содержанием примесей;
- 8) покрытия могут наноситься на объекты сложной конфигурации;
- 9) непосредственно перед процессом осаждения возможно проведение химического газового травления подложек.



Недостатки метода химического осаждения из паровой фазы:

- 1) высокая сложность (с точки зрения термодинамики и кинетики реакций) процессов, происходящих при осаждении пленки, и их недостаточное понимание;
- 2) необходимость нагрева подложки до более высокой температуры, чем при физическом осаждении пленок из паровой фазы;
- 3) высокая токсичность, взрывоопасность и коррозионная активность реакционных газов, используемых в процессе осаждения, и продуктов химических реакций;
- 4) возможность взаимодействия коррозионно-активных паров с подложкой, осаждаемой пленкой или материалами, из которых изготовлено оборудование, а также внедрение в растущую пленку в виде примесей летучих продуктов химических реакций, протекающих в процессе осаждения;
- 5) ограниченный выбор материалов подложки вследствие возможности диффузии, сплавления и протекания на поверхности подложки химических реакций при высокой температуре;
- 6) трудности в осуществлении контроля осаждения однородной пленки;
- 7) как правило, отсутствие возможности маскирования подложки.



CVD

(Chemical vapour deposition или *химическое парофазное осаждение*)

Классификация по физическим характеристикам пара

CVD с участием аэрозоля ([англ. Aerosol Assisted Chemical vapor deposition \(AACVD\)](#)) — CVD-процесс в котором [прекурсоры](#) транспортируются к подложке с помощью [аэрозоля](#), который может создаваться различными способами, например, [ультразвуком](#).

CVD с прямой инъекцией жидкости ([англ. Direct liquid injection chemical vapor deposition \(DLICVD\)](#)) — CVD-процесс, при котором прекурсор подаётся в жидкой фазе (в чистом виде либо растворённым в растворителе). Жидкость впрыскивается в камеру через инжектор (часто используются автомобильные). Данная технология позволяет достигать высокой производительности формирования плёнки.

Иные методы

Атомно-слоевое осаждение ([англ.](#) *Atomic layer CVD (ALCVD)*) — формирует последовательные слои различных материалов для создания многоуровневой кристаллической плёнки.

Пламенное разложение ([англ.](#) *Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD)*) — процесс сгорания в открытой атмосфере.

CVD с горячей нитью ([англ.](#) *Hot wire chemical vapor deposition (HWCVD) / hot filament CVD (HFCVD)*) — также известен как каталитический CVD ([англ.](#) *Catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD)*). Использует горячий носитель для ускорения реакции газов.

Металлорганический CVD ([англ.](#) *Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)*) — CVD-процесс, использующий металлоорганические прекурсоры.

Гибридное физико-химическое парофазное осаждение ([англ.](#) *Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition (HPCVD)*) — процесс, использующий и химическую декомпозицию прекурсора, и испарение твёрдого материала.

Быстродействующее термическое химическое парофазное осаждение ([англ.](#) *Rapid thermal CVD (RTCVD)*) — CVD-процесс, использующий лампы накаливания или другие методы быстрого нагрева подложки. Нагрев подложки без разогрева газа позволяет сократить нежелательные реакции в газовой фазе.

Парофазная эпитаксия ([англ.](#) *Vapor phase epitaxy (VPE)*).

Методы синтеза β -дикетонатных комплексов меди(II) на примере гексафторацетилацетоната меди(II) — $\text{Cu}(\text{hfa})_2$

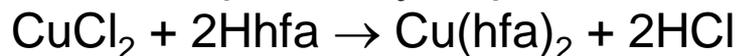
Наиболее широко исследуемым применительно к CVD-процессам веществом является гексафторацетилацетонат меди(II) $\text{Cu}(\text{hfa})_2$

методов получения β -дикетонатных комплексов меди(II), (способ 1 использован в данной работе для получения метокси- β -дикетонатов меди(II))

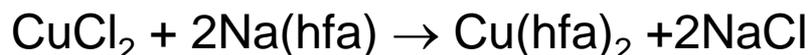
1. Реакции β -дикетонов с водным раствором соли меди: например добавление концентрированного водно-спиртового раствора ацетата меди к спиртовому раствору гексафторацетилацетона (ацетат меди $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ одновременно является основанием и источником иона Cu^{+2}) [2]. Обычно используют следующие соли меди: ацетат, нитрат, хлорид, оксихлорид, сульфат, оксалат (добавляя ацетат натрия в качестве основания).



2. Реакции b-дикетонатов с безводным хлоридом меди(II): нагревание избытка b-дикетоната с безводной суспензией хлорида меди в четыреххлористом углероде.



3. Реакция обмена между солью лиганда (обычно используют калиевые или натриевые соли b-дикетонатов) и какой-либо водорастворимой солью меди(II). Реакции проводят в водно-спиртовых средах.



В качестве исходных соединений при получении комплексов меди(II) с b-дикетонатами могут быть использованы оксиды или свежеприготовленный гидроксид меди. Также комплексы меди получают прямым взаимодействием порошкообразного металла с b-дикетонатами. В результате непосредственного растворения соли $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в чистом b-дикетонатном лиганде — гексафторацетилацетоне также образуется Cu(hfa)_2 [43].