

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ ПАРОВ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОГО УФ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.П. Агеев, И.Н. Белоконь, В.И. Конов, А.В. Кузмичев

Исследуется процесс стимулированного УФ лазерным излучением осаждения пленок гидрогенированного карбида кремния. Обсуждаются возможные механизмы самоограничения их роста.

С появлением нового типа мощных источников УФ излучения — эксимерных лазеров — значительно активизировались исследования физико-химических процессов на границе раздела твердое тело — газ, стимулированных потоками высокоэнергетических фотонов. В частности, широкий интерес вызывают процессы лазернестимулированного осаждения тонких пленок из паров элементоорганических соединений /1, 2/. В настоящей работе рассматриваются особенности динамики роста пленок карбида кремния на подложках из плавленого кварца и MgF_2 при УФ лазерном экспонировании поверхности в атмосфере паров CH_3SiCl_3 . Экспериментально исследуются зависимости скорости осаждения от давления паров P , фоновой температуры подложек T_0 , плотности импульсной энергии E лазерного излучения и дозы экспонирования D . Обсуждается роль фото- и термостимулированных процессов в механизме осаждения.

В качестве источника УФ излучения использовался электроразрядный импульсно-периодический ХеС1 лазер модели 1701 /3/ (длительность импульса по основанию $\tau = 40$ нс, по полувысоте $\tau_{1/2} = 10$ нс, энергия фотонов $h\nu = 4,03$ эВ превышала порог диссоциации молекул пара). С помощью специальной проекционной схемы в экспериментах обеспечивалось однородное облучение поверхности подложек в пятне диаметром 500 мкм. Динамика осаждения контролировалась по изменению пропускания воздействующего излучения пленкой. Корреляция между коэффициентами пропускания и толщинами пленок в ряде контрольных точек устанавливалась с использованием профилографа-профилометра модели 252 с точностью не хуже 200 Å.

Эксперименты показали, что по мере накопления дозы излучения $D = EN$ (N — число лазерных вспышек, E — плотность энергии в импульсе) процесс осаждения всегда проходит три характерные стадии: активации, развитого роста пленки и самоограничения ее толщины (рис. 1). При этом динамика осаждения и свойства пленок во многом определяются фоновой температурой подложек T_0 : при изменении T_0 от 20 до 130 °С коэффициенты поглощения УФ излучения в веществе пленок увеличиваются на два порядка (табл. 1), что свидетельствует о различных структурах осаждаемых покрытий.

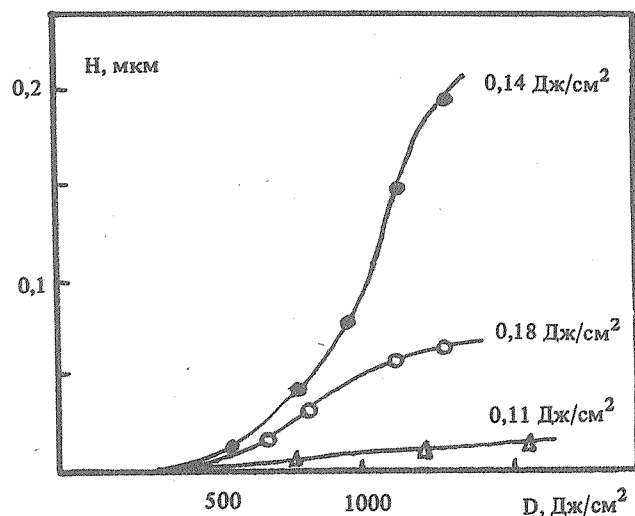


Рис. 1. Зависимости толщины пленок H от дозы экспонирования D для различных плотностей импульсной энергии УФ излучения ($T_0 = 130$ °С, $P = 10$ торр).

Таблица 1
Характерные значения коэффициентов поглощения k и отражения R УФ излучения пленок при различных температурах подложки T_0

$T_0, ^\circ C$	20	45	130
$k, \text{см}^{-1}$	$7 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$
R	0,1	0,15	0,2

Исследования элементного состава пленок методами рентгеноспектрального микроанализа и лазерной масс-спектрометрии показали, что в осаждаемом веществе практически отсутствует Cl. Масс-спектры наряду с линиями адсорбентов содержат линии C^+ , Si^+ , SiC^+ , SiC_2^+ , а также линии водородосодержащих комплексов $SiCH_2^+$ и SiC_2H^+ . В совокупности это позволяет сделать вывод, что в процессе экспонирования осуществляется осаждение гидrogenированного карбида кремния. Это косвенно подтверждается также близостью измеренных значений коэффициентов поглощения k пленок, осаждаемых на нагреваемую подложку, к типичным для фаз карбида кремния значениям $k = 5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} / 4$. Значительное отличие коэффициентов поглощения УФ излучения в пленках на "холодной" подложке от указанных величин может свидетельствовать о том, что при низких T_0 реализуется осаждение вещества либо с другой структурой (например, кремнийорганический полимер), либо с другой стехиометрией (например, с большим содержанием водорода). Структура и стехиометрия пленок в настоящее время изучаются.

Наиболее эффективно осаждение реализуется в узком интервале плотностей энергии $E = 0,1 - 0,2 \text{ Дж/см}^2$. При этом для $E < 0,2 \text{ Дж/см}^2$ осуществляется однородный рост пленок по всей апертуре пятна облучения. При $E > 0,2 \text{ Дж/см}^2$ осаждение происходит преимущественно по периферии зоны лазерного воздействия, порождая характерный "вулканообразный" профиль пленок (рис. 2).

Отличительной особенностью процесса является также нетривиальный характер зависимостей скоростей осаждения v от плотности энергии E (рис. 2) и давления P паров CH_3SiCl_3 (рис. 3). Как видно из представленных кривых, скорости осаждения имеют максимумы при определенных значениях указанных параметров. При этом значения максимальных скоростей зависят от фоновой температуры подложек.

Установленные закономерности свидетельствуют о тесной взаимосвязи термо- и фотостимулированных процессов, определяющих динамику роста пленок на различных этапах. Так, анализ зависимостей $H(D)$, полученных в различных экспериментальных условиях, показывает, что доза экспонирования на стадии активации D_a практически не зависит от плотности энергии E , т.е. по крайней мере на начальном этапе процесс имеет чисто фотолитический характер. Оценки с использованием измеренных значений сечений фотопоглощения 10^{-21} см^2 дают в этом случае значения скоростей осаждения $v \cong 3 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-2} \AA/имп соответственно при разложении молекул CH_3SiCl_3 в паровой фазе и адсорбированном слое. Характерно, что оцененные скорости осаждения за счет фоторазложения адсорбата оказываются близкими к реализуемым в экспериментах на начальной стадии.

Однако оставаясь в рамках представлений только о фотолитической природе процесса, нельзя объяснить факта самоускорения роста пленок до $v \cong 1 \text{ \AA/имп}$ и последующего ограничения их толщин. Причину названных и ряда других особенностей естественно искать в активизации процессов, связанных с лазерным нагревом первоначально зародышевой фазы, а затем уже непосредственно пленок. Для оценок импульсно-

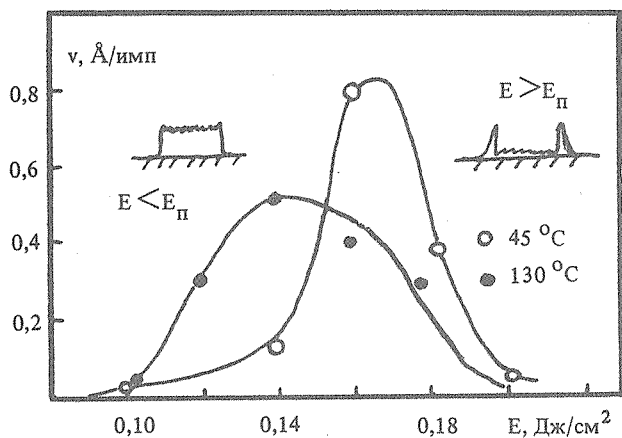


Рис. 2. Скорости роста пленок при различных температурах подложек в зависимости от плотности энергии излучения ($P = 10$ торр).

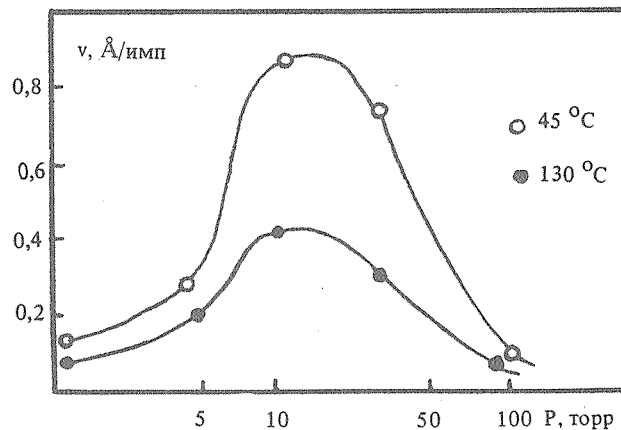


Рис. 3. Скорости развитого роста в зависимости от давления паров CH_3SiCl_3 ($E = 0,16 \text{ Дж/см}^2$).

го приращения температуры ΔT воспользуемся простейшим уравнением энергобаланса $(1 - R)E(1 - \exp(-kN)) = (CN + C_0 \sqrt{\chi_0 \tau_{1/2}}) \Delta T$. (Считается выполненным одно из достаточных условий однородного нагрева пленки: $kN \ll 1$ либо $\tilde{N} \ll \sqrt{\chi \tau_{1/2}}$; χ , χ_0 и C , C_0 - температуропроводности и удельные объемные теплоемкости вещества пленки и подложки, R - коэффициент отражения.)

Анализ показывает, что по мере увеличения толщины пленок N температура их импульсного нагрева первоначально быстро возрастает, достигает максимума при $\tilde{N} = (2C_0 \sqrt{\chi_0 \tau_{1/2}} / kC)^{1/2}$, после чего медленно убывает. Характерно, что наблюдаемое в эксперименте существенное замедление скоростей осаждения при больших дозах экспонирования происходит как раз при толщинах пленок $N \cong \tilde{N}$. Расчеты показывают, что при этом в типичных условиях эксперимента пленки карбида кремния с $N \cong \tilde{N}$ при облучении импульсами с $E = 0,15$ Дж/см² на кварцевых подложках будут нагреваться до $T = 10^3$ °С, вполне достаточной для активации термораспада исходных молекул на поверхности, но ниже порогов сублимации осаждаемого вещества.

С одной стороны, представленные оценки подтверждают определяющую роль нагрева пленок на стадиях развитого роста и самоограничения толщины. С другой стороны, уменьшение темпов роста в экспериментах происходит гораздо резче, чем это следовало бы из-за ослабления действия термического фактора для $N > \tilde{N}$. В этой связи необходимо отметить два основных взаимосвязанных возможных механизма, объясняющих этот факт. Во-первых, есть основания полагать, что и в случае термостимулированного осаждения рост пленок осуществляется за счет "переработки" адслоя. Тогда с повышением температуры пленок процессу осаждения все большее противодействие будет оказывать термодесорбция молекул с поверхности. Косвенным указанием на существенное влияние термодесорбции является с нашей точки зрения как сам факт существования максимумов на кривых $v(E)$, так и то обстоятельство, что максимальные скорости осаждения уменьшаются по мере роста фоновой температуры подложки (т.е. по мере уменьшения толщины исходного равновесного адслоя).

Во-вторых, как при фоторазложении, так и при термическом разложении исходного газа, наряду с фрагментами, участвующими в осаждении, образуются также химически активные радикалы (Cl, H), способные разлагать формируемые пленки, дополнительно ограничивая их рост с повышением температуры. О действенности такого механизма ограничения говорит существенное снижение скорости роста пленок при повышении давления паров (т.е. фактически при увеличении концентрации травящих реагентов).

Авторы благодарят С.М. Пименова и В.Э. Шуба за проведение предварительного анализа состава осаждаемых пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ehrlich D. J., Tsao J. Y. J. Vac. Sci. Technol., B1, 969 (1983).
2. Laser Processing and Diagnostics, ed. Bäuerle, Chemical Physics, 39, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
3. Агеев В. П. и др. Квантовая электроника, 13, 1744 (1986).
4. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, new series, 17a, 22a, 1984.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 30 июля 1987 г.