

LPCVD 淀积速率分布的解析表达式

王永发 张世理* 王季陶

(复旦大学材料系, 上海)

1988年5月8日收到

通过引入轴向反应源转化率 $\eta(z)$ 和径向反应源转化率 $\eta_r(\rho)$, 分别导得了淀积速率在卧式反应器中沿轴向及径向分布的解析表达式。从中可以清楚地看出反应器几何参数以及工艺参数对淀积速率分布的影响。将其用于对多晶硅淀积的模拟, 与实验结果相符很好。

主题词: 低压化学气相淀积, 模拟

一、引言

低压化学气相淀积 (LPCVD) 工艺在集成电路器件的生产中占有越来越重要的地位。为了更好地把握这一新工艺, 许多作者发表了各种不同的理论模型和数学计算方法^[1-10]。其中绝大多数方法是基于求解扩散方程, 因此计算非常复杂, 定性的规律不易看出。王季陶等曾在1980年通过引入反应气体的转化率 η 得到了一组形式简单的一维模拟递推表达式^[11,12]。此后, 在考虑了反应气体的径向浓度梯度后得到了三维模拟算式^[13]。在此基础上, 又于1985年导得了一组简化的三维模拟算式^[14], 形式简单, 计算方便, 有很大的实用性。但由于采用的仍然是递推表达式, 因此影响淀积速率分布的规律主要是通过计算得出的。在本文中, 通过从积分来代替原来的求和, 得到了淀积速率分布的解析表达式, 从中可以直接得到几何参数及工艺条件对淀积均匀性的影响规律, 可以方便地用于模拟计算。

二、片间淀积速率分布计算

在讨论片间淀积速率分布时, 为了简单起见, 我们假定反应器中径向浓度梯度为零。这同时也假定了片内不均匀性为零。如果考虑到片内不均匀性不为零, 则可按文献[15]所给的方法对硅片面积作一修正, 图1为LPCVD反应器的示意图, 图中标出了硅片位置及一些反应器的几何参数。

如果在反应器中发生如下反应:

$$A^i + \sum_{l=1}^N \nu_l A_l = 0 \quad (1)$$

* Swedish Institute of Microelectronics P. O. Box 1084, S-164 21 Kista, Sweden.

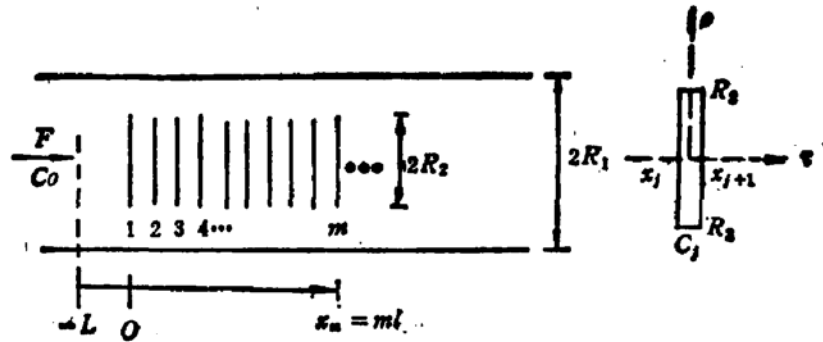


图1 LPCVD 反应器示意图

A' 为固相淀积产物, A_i 为气相组分, ν_i 为反应计量系数, 对反应物 $\nu_i < 0$, 对产物 $\nu_i > 0$. 在反应器中各气相组分 A_i 的摩尔浓度 C_i 均是轴向位置 x 的函数. 如引入某一反应物气体 A_i 沿轴向的转化率 $\eta(x)$ ^[12], 则各气相组分 A_i 的浓度 $C_i(x)$ 表达成初始浓度 C_i^0 及 $\eta(x)$ 的函数:

$$C_i[\eta(x)] = [C_i^0 + \beta_i C_i^0 \eta(x)] / [1 + \alpha \eta(x) C_i^0] \quad (2)$$

上式中: $\beta_i = -\frac{\nu_i}{\nu_j}$, $\alpha = \frac{1}{\nu_j} \sum_{i=1}^N \nu_i$.

由于假定反应只在硅片表面及石英管内壁发生, 所以可得到转化率沿轴向的微分:

$$d\eta = \frac{\omega}{FC_i^0} \cdot r \cdot \left[2\pi R_1 + 2 \cdot \pi R_2^2 \cdot \sum_i \delta(x_i) \right] dx \quad (3)$$

上式中, r 为位置 x 处的淀积速率, F 为气体入口处的总流量, R_1 和 R_2 分别是石英管内壁和硅片的半径, x_i 为放置硅片处的 x 值, ω 为比例系数, $\omega = -\frac{d \cdot \tilde{V}}{N \nu_j}$, d 是产物 A' 的比重, N 为 A' 的分子量, \tilde{V} 为一摩尔气体在标准状态下所占的体积 (22400ml).

一般地, 淀积速率 r 可表达成温度 T , 压力 P , 以及气体浓度 C_i 的函数, 其中温度的影响可由 Arrhenius 公式表达. 考虑关系式(2)以后, 可把淀积速率写成:

$$r = e^{-E/RT(x)+E/RT_0} \cdot r(T_0, P, C_i^0, \eta) \quad (4)$$

上式中 E 为反应活化能, R 为气体普适常数. T_0 为参考温度. 将上式代入(3)式经分离变量后可得:

$$\left\{ \int_0^{\eta_m} \frac{r^0 d\eta}{r(T_0, P, C_i^0, \eta)} = \frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m \right. \\ \left. S_m = \int_{-L_1}^{x_m^-} e^{-E/RT(x)+E/RT_0} \cdot \left[2\pi R_1 + 2\pi R_2^2 \sum_i \delta(x_i) \right] dx \right. \quad (5)$$

在温度为零的情况下, $S_m = S_0 + mS$, 式中 S_0 为预淀区的总面积, S 为两相邻硅片及石英管环所围成的微环区淀积表面积, $S = 2\pi R_1 l + 2\pi R_2^2$, (5) 式中, $r^0 = r|_{\eta=0, T=T_0}$, $\eta_m = \eta(x_m^-)$, $x_m = ml$, x_m^- 略小于 x_m .

如果知道了淀积速率的动力学表达式, 则可由(5)式经积分得到 η_m 的超越方程. 再用数值求解法计算 η_m , 代入动力学表达式就可以计算得到 r_m . 当然也可以直接用计算机求解联立方程(3)和(4)式. 王季陶等以前所用的递推求和方法^[12,13] 便可认为是一种方

程(3)和(4)的数值求解方法。下面我们给出淀积速率解析表达式的推导。

由于一般 η 较小,故可将 r 按 η 展开:

$$r = r^0 + \frac{dr}{d\eta} \Big|_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2} \frac{d^2r}{d\eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3r}{d\eta^3} \Big|_{\eta=0} \eta^3 + \dots$$

如令: $\frac{dr}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = a_1 r^0$, $\frac{d^2r}{d\eta^2} \Big|_{\eta=0} = a_2 a_1 r^0, \dots$ 则上式可写成:

$$r = r^0 + a_1 r^0 \eta + \frac{1}{2} a_2 a_1 r^0 \eta^2 + \frac{1}{6} a_3 a_2 a_1 r^0 \eta^3 + \dots \quad (6)$$

同样可将 $\frac{r^0}{r}$ 按 η 展开:

$$\frac{r^0}{r} = 1 - a_1 \eta + \frac{a_1(2a_1 - a_2)}{2} \eta^2 + \dots$$

将上式代入(5)式经积分后可得:

$$\eta_m = \frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m + \frac{1}{2} a_1 \eta_m^2 - \frac{a_1(2a_1 - a_2)}{6} \eta_m^3 + \dots$$

由上式可得 η_m 的级数表达式:

$$\eta_m = \frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m + \frac{a_1}{2} \left(\frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m \right)^2 + \frac{a_1(a_1 + a_2)}{6} \left(\frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m \right)^3 + \dots$$

代入(6)式,最终可得 r_m 的解析表达式:

$$r_m = r^0 \left[1 + a_1 \frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m + \frac{a_1(a_1 + a_2)}{2} \left(\frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m \right)^2 + \frac{a_1(a_2^2 + 2a_1a_2 + a_2a_3)}{6} \left(\frac{\omega r^0}{FC_i^0} S_m \right)^3 + \dots \right] \quad (7)$$

上式可直接用于模拟计算和均匀性讨论。

三、片内淀积速率分布计算

在讨论片内淀积速率分布时,我们假定在第 k 个微环区内,轴向反应物浓度梯度可以忽略,浓度仅是径向位置 ρ 的函数而与角度 ϕ 无关^[15],同样可引入径向反应物转化率 $\eta_k(\rho)$,得到的微分式如下:

$$d\eta_k(\rho) = - \frac{\omega}{\xi_k F_k C_i^k} r_k(\rho) 2\pi \rho d\rho \quad (8)$$

上式中, F_k 为主气流区中在位置 k 的总流量, ξ_k 是沿着径向流向中心的反应气体分流因子,其意义和计算方法可参考文献[15], $C_i^k = C_i(x_k, R_2)$, 用类似于片间速率分布推导方法可得:

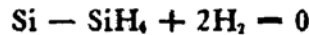
$$r_k(\rho) = r_k(R_2) \left[1 + \frac{a_1 \omega r_k(R_2) \pi R_2^2}{\xi_k F_k C_i^k} \left(1 - \frac{\rho^2}{R_2^2} \right) + \dots \right] \quad (9)$$

由于片内均匀性一般比较好,所以只需取一项就可以了。从上式可得片内不均匀性

$$\delta_k = \left| \frac{r_k(R_2) - r_k(0)}{2r_k(R_2)} \right| = \frac{a_1 \omega r_k(R_2) \pi R_2^2}{5_k F_k C_1^0} \quad (10)$$

四、多晶硅淀积的理论计算与实验比较

作为以上方法的应用,考虑用 SiH₄ 淀积多硅工艺。在此情况下淀积反应为:



取 $A_1 = A_2$ 为 SiH₄, A_3 为 H₂, 代入(2)式可得:

$$\begin{cases} C_1 = C_1^0(1 - \eta)/(1 + \eta C_1^0) \\ C_2 = (C_1^0 + 2\eta C_1^0)/(1 + \eta C_1^0) \end{cases} \quad (11)$$

有关 SiH₄ 热分解的动力学研究还没有一个比较统一的结果。对以 H₂ 作为携带气体,或者虽以 N₂ 作为携带气体,但 SiH₄ 的浓度较低的情况, Claassen 等的实验结果表明,动力学表达式可取为^[10]:

$$r = \frac{k e^{-E/RT} P C_1}{1 + K_1 P C_1 + K_2 P C_2}$$

上式中, E 为活化能, k, K_1, K_2 为动力学常数。将(11)式代入上式对 η 求导后可得:

$$\begin{cases} a_1 = - \frac{1 + C_1^0 + K_2 P (2C_1^0 + C_2^0)}{1 + K_1 P C_1^0 + K_2 P C_2^0} \\ a_2 = - \frac{2C_1^0(1 - K_1 P + 2K_2 P)}{1 + K_1 P C_1^0 + K_2 P C_2^0} \end{cases} \quad (12)$$

在 SiH₄ 浓度较大时,如以 N₂ 作为携带气体, Kuiper 等的实验结果表明,淀积速率的动力学表达式为^[9]:

$$r = \frac{k' e^{-E'/RT} (P C_1)^{1/2}}{1 + K' (P C_1)^{1/2}}$$

同样,将(11)式代入上式后可得:

$$\begin{cases} a_1 = - \frac{1 + C_1^0}{2[1 + K'(P C_1^0)^{1/2}]} \\ a_2 = - \frac{2(1 + C_1^0) - (3 - C_1^0)[1 + K'(P C_1^0)^{1/2}]}{2[1 + K'(P C_1^0)^{1/2}]} \end{cases} \quad (13)$$

由(7)式及(12)、(13)式便可进行模拟计算和讨论一些工艺参数和几何参数对淀积速率分布的影响。为了讨论片间均匀性,引入一与不均匀性成正变的量 Δ_m 。

$$\Delta_m = \frac{r_0 - r_m}{2r_m}$$

在只计及(7)式中一次项的情况下:

$$\Delta_m = - a_1 \frac{\omega r^0}{2F C_1^0} m S \quad (14)$$

从上式可看到 Δ_m 正比于 m , 装片量受到片间均匀性的限制。下面由(14)式讨论轴向温度梯度为零时的不均匀性:

(1) 反应器几何参数对均匀性的影响

由于 $\Delta_m \propto S$, 而 $S = 2\pi R_1^2 + 2\pi R_1 l$, R_1 是不变的, 能改变的是 R_1 及 l 。从上式可以看到减小 R_1 或者 l 都能减小 S , 减少源在管壁的消费, 从而提高片间均匀性。从实验中还可以看到, 适当减小 R_1 还能提高片内均匀性。虽然减小 l 也能提高均匀性, 但太小的片间距将影响反应气体向片子中心的迁移, 从而影响片内均匀性。为了提高装片量, l 的选择应在满足片内均匀性的条件下, 尽可能取得小些。图 2 为片间速率分布与片间距 l 的关系, 实验与讨论一致。

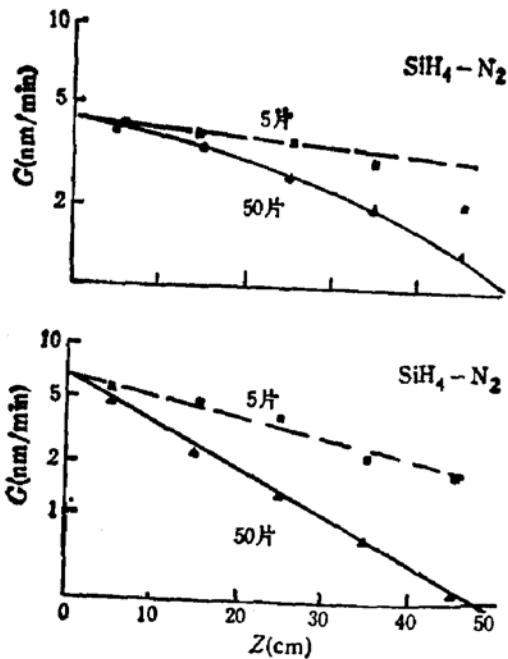


图 2 淀积速率作为片间距及位置函数的计算值与 Classsen 实验结果比较

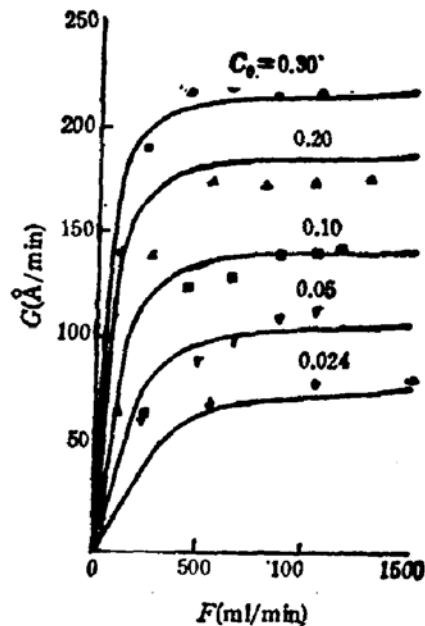


图 3 淀积速率作为流量、浓度及位置函数的计算值与 Kuiper 实验结果比较

(2) 流量对片间均匀性的影响

由于 $\Delta_m \propto \frac{1}{F}$, 所以流量越大, 均匀性越好, 这是因为在增大流量的情况下, 源消耗所引起的浓度变化减小, 从而使得淀积速率变化减小。当 F 足够大时, 淀积速率趋于一致。图 3 为第一片硅片上淀积速率与流量和浓度的关系。从图可看到, 在流量较小时, 第一片硅片上的淀积速率因为源在预淀积区的消耗而变小, 当流量足够大后, 淀积速率与流量无关。

(3) 温度对片间均匀性的影响

$\Delta_m \propto e^{-E/RT}$, 当温度升高后, 入口端的淀积速率增大, 源在入口端的消耗增大, 从而使后端的浓度降低, 造成片间的均匀性变差。图 4、图 5 显示了淀积速率分布受温度影响的实验结果与理论值的比较。

(4) 压力及浓度对片间均匀性的影响

由于 r^0 及 a_1 中都包含有压力和浓度, 所以不均匀性与压力和浓度的关系比较复杂,

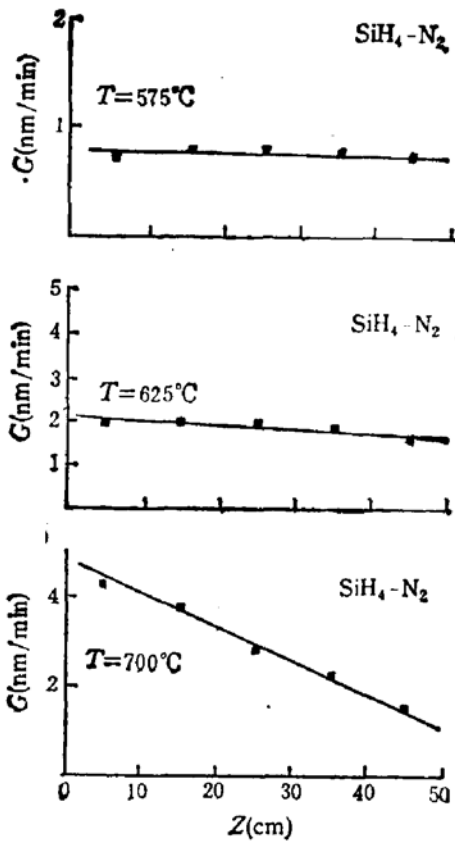


图4 淀积速率作为温度和位置函数的计算值与 Claassen 实验结果比较

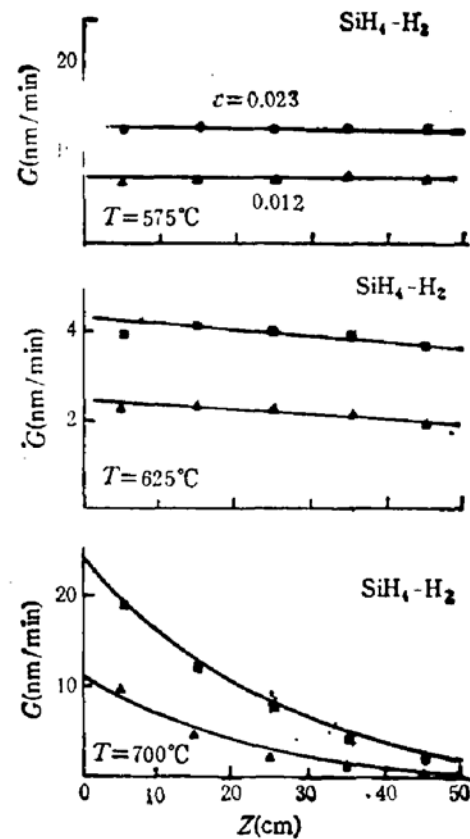


图5 淀积速率作为温度、浓度和位置函数的计算值与 Claassen 实验结果比较

与特定的反应体系有关。

(i) H_2 作为携带气体, 或者在 SiH_4 浓度较低的情况

将 a_1 及 r^0 表达式代入(14)式可得:

$$\Delta_m \propto \frac{1 + C_1^0 + K_2 P(2C_1^0 + C_1^0) p}{(1 + K_1 P C_1^0 + K_2 P C_1^0)^2}$$

压力越低, 片间均匀性越好。这主要是因为压力降低后, 淀积速率变小, 前端源的消耗减少了。由于 $K_1 P C_1^0 \ll 1$, 所以淀积均匀性与 SiH_4 浓度的关系是, 浓度越低均匀性越好。图5的理论值和实验结果均显示了这一情况。从 Δ_m 与 H_2 的关系可以看到, C_1^0 越大均匀性越好。图6为淀积速率分布与 H_2 的摩尔浓度关系, 确实存在这么一个关系。

(ii) 高 SiH_4 浓度下以 N_2 作为携带气体

$$\Delta_m \propto \frac{[C_1^0]^{1/2} + C_1^0]^{-1/2}}{[1 + K'(P C_1^0)]^2} \approx C_1^0^{-1/2} P^{1/2}$$

不均匀性与 $P^{1/2}$ 成正比, 压力越高均匀性越差。由于 $\Delta_m \propto C_1^0^{-1/2}$, 所以与 H_2 作为携带气体或者 SiH_4 浓度较低的情况相反, 当硅烷浓度增高时, 片间均匀性是变好而不是变坏, Kuiper 等的实验结果也与此相符(图7)。

(5) 淀积速率分布曲线形状

如果计及二次项, 则可由(7)式中二次项系数的正负来确定 η 不太大时淀积速率分布

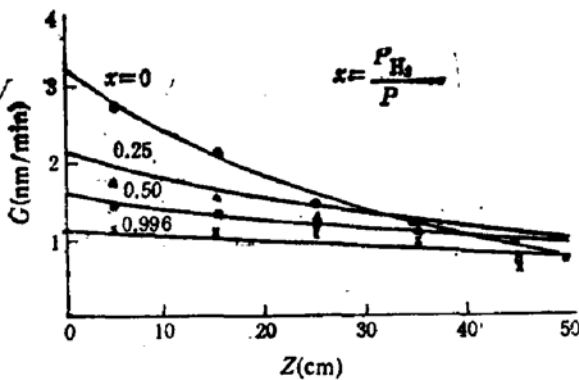


图 6 淀积速率作为 H₂ 浓度函数的计算值与 Claassen 实验结果比较

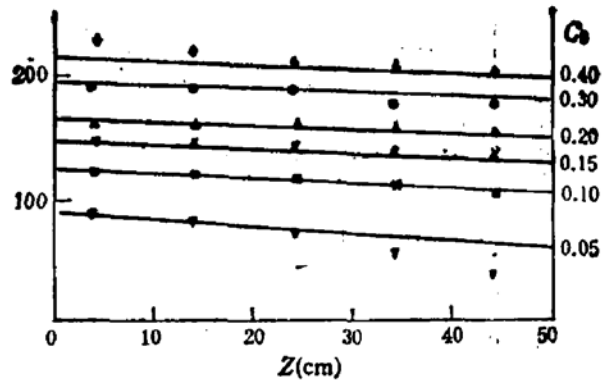


图 7 淀积速率作为浓度和位置函数的计算值与 Kuiper 实验结果比较

曲线的凹凸情况。

对 SiH₄ 热分解淀积多晶硅,从(12)及(13)式可看到 $a_1 < 0$, 而二次项中 $(a_1 + a_2)$ 的正负则与具体动力学表达式有关。对以 H₂ 作为携带气体,由(12)式可得:

$$a_1 + a_2 = - \frac{1 + 3C_1^0 + 6K_2PC_1^0 + K_2PC_1^0 - 2K_1PC_1^0}{1 + K_1PC_1^0 + K_2PC_1^0}$$

由于 $K_1PC_1^0 \ll 1$, 可知 $a_1(a_1 + a_2) > 0$, 所以淀积速率分布是凹函数分布(图5)。

对以 N₂ 作为携气,高 SiH₄ 浓度情况,

$$a_1 + a_2 = - \frac{3(1 + C_1^0) - (3 - C_1^0)[1 + K'(PC_1^0)^{1/2}]}{2[1 + K'(PC_1^0)^{1/2}]}$$

当 $C_1^0 > \left[2 \left(1 + \frac{3}{4} K'^2 P \right)^{1/2} - 2 \right]^2 \approx \left(\frac{3}{4} K'^2 P \right)^2$ 时, $a_1(a_1 + a_2) < 0$, 淀积速率分布呈凸函数。

五、讨 论

在用 r_m 的级数表达式(7)计算片间均匀性时,一般只需取到二次项就能与严格的理论计算相符。但当 η 较大时,(严格讲是 $r^0 S_m$ 比较大时),还必须计及高次项。在前面的推导中,有关函数的展开都是在 $\eta = 0$ 处展开的,同样也可以在 $\eta = \eta_0$ 处展开(η_0 为预淀积区的总转化率), η_0 可由计算得到(已知预淀积区内的温度分布),也可直接估算。由此得到的淀积速率分布表达式为:

$$r_m = r_0 \left[1 + a_1' \left(\frac{\omega r_0}{FC_1^0} mS \right) + \frac{a_1'(a_1' + a_2')}{2} \left(\frac{\omega r_0}{FC_1^0} mS \right)^2 + \dots \right]$$

上式中, r_0 为第一片硅片上的淀积速率, a_1' 及 a_2' 等具有(12)、(13)式相同的形式,只不过其中的 C_1^0 及 C_2^0 用 $C_1(\eta_0)$ 及 $C_2(\eta_0)$ 来代替。由于 $r_0 mS$ 要比 $r^0(S_0 + mS)$ 小得多,因此,尤其在 r^0 比较大的情况下,用上面的表达式更方便。

在前面的推导中,曾用到预淀积区,下面便讨论一下预淀积区的计算。由于预淀积区中温度分布是不均匀的。如已知预淀积区的温度分布,则可代人(9)式计算。另外,由于通过预淀积区,对后端的影响只是产生一个 η_0 , 所以在实际处理过程中,可把预淀积区看

成具有与淀积区同一温度 T_0 , 且长度为 L_0 。这一等效预淀积区长度 L_0 可由(5)式计算得到:

$$L_0 = \int e^{-E/RT(x)+E/RT_0} dx$$

积分区域为整个预淀积区。从上式可以看到 L_0 仅与温度分布有关。在压力、流量、浓度等条件变化时, 只要对温度分布的影响不太大, 则可用同一等效预淀积长度 L_0 。而 η_0 则可由(7)式令 $m = 0$ 计算得到。

在前面的讨论中, 假定了温度的分布在淀积区是一致的。如有温度梯度, 则淀积速率表达式为

$$r_m = r_0 \frac{e^{-E/RT_m}}{e^{-E/RT_0}} \left[1 + a'_1 \left(\frac{\omega r_0}{FC_1^0} S'_m \right) + \frac{a'_1(a'_1 + a'_2)}{2} \left(\frac{\omega r_0}{FC_1^0} S'_m \right)^2 + \dots \right]$$

$$\text{上式中, } T_m = T(x_m), S'_m = \int_0^{x_m} \frac{e^{-E/RT(x)}}{e^{-E/RT_0}} \left[2\pi R_1 + \sum_i 2\pi R_i^2 \delta(x_i) \right] dx$$

从上式可以看到, 一者由于 $T_m > T$, 将使 $S'_m > mS$, 源的消耗加剧, 从而使 x_m 处的浓度下降更大, 淀积速率下降, 另一方面 x_m 处的速度升高, 使淀积速率按指数增大, 二者综合作用的结果可以使淀积速率分布趋于平坦。

由于 LPCVD 工艺过程实际上是一非常复杂的淀积过程。尤其是在工艺条件选得不太好时, 实际情况要比理论模型复杂得多。所以还需考虑一些其它因素, 如应该用一些流体力学知识解决一些气流问题。

参 考 文 献

- [1] R. J. Gieske and J. J. McMullen, Proceedings of 6th International Conference on CVD, p. 183, The Electrochem. Soc., Princeton, N. J. (1977).
- [2] M. L. Hitchman, Proceedings of 7th International Conference on CVD, p. 59, The Electrochem. Soc., Princeton, N. J. (1979).
- [3] M. L. Hitchman, J. Kane and A. E. Widmer, *Thin Solid Film*, **59**, 231(1979).
- [4] H. Huppertz and W. L. Engl, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**, 231(1979).
- [5] C. H. J. Van den Brekel and L. J. M. Bollen, *J. Crystal Growth*, **54**, 310(1981).
- [6] M. L. Hitchman and J. Kane, *J. Crystal Growth* **55**, 485(1981).
- [7] M. L. Hitchman and A. E. Widmer, *J. Crystal Growth*, **55**, 501(1981).
- [8] J. P. Charliar, *IEEE Trans. Electron. Devices*, **ED-28**, 501(1891).
- [9] A. E. T. Kuiper, C. J. H. van den Brekel, J. de Groot and G. W. Veltkamp, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2288(1982).
- [10] W. A. P. Claassen, J. Bloem, W. G. J. N. Valkenburg and C. H. J. Van den Brekel, *J. Crystal Growth*, **57**, 259(1982).
- [11] K. F. Jensen and D. B. Graves, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1950(1983).
- [12] 王季陶, 半导体学报, **1**, 6(1980).
- [13] 王季陶, 中国科学, A 辑, **26**(3), 273(1983).
- [14] 王季陶, 张世理, 王焕杰, 连美华, 半导体学报, **5**, 621(1984).
- [15] Ji-Tao Wang, Shi-Li Zhang and Yong-Fa Wang, *Solid-State Electronics*, **29**, 999(1986).

Analytical Expression of Deposition Rate Distribution in LPCVD

Wang Yongfa, Zhang Shili* and Wang Jitao

(Materials Science Department, Fudan University, Shanghai)

Abstract

Based on introducing the axial reactant conversion percentage $\eta(x)$ and the radial reactant conversion percentages $\eta_r(\rho)$ the analytical expressions of film thickness distribution in axial and radial directions of a horizontal LPCVD reactor are derived. The influence of technical parameters and geometrical parameters of reactor on the distribution of deposition rate can be seen clearly. The theoretical results of Poly-silicon deposition coincide well with experimental ones.

KEY WORDS: Simulation, LPCVD

* Swedish Institute of Microelectronics
P. O. Box 1084, S164 21 Kista, Sweden