

低压化学蒸汽淀积 (LPCVD) 的计算机模拟*

王 季 陶

(复旦大学物理系)

提 要

本文对热壁低压化学蒸汽淀积技术进行了计算机模拟计算。利用硅烷热分解可以制取均匀性良好的多晶硅膜。如假定气流中反应物径向浓度梯度为零，并引入硅烷转化率参数，就可以直接推导出淀积速率分布的理论计算式。计算结果与实验基本相符。通过电子计算机的一系列计算，从理论上得出了一些指导性的结论。

在大规模和超大规模集成电路的生产和研制中，化学蒸汽淀积 (CVD) 薄膜技术有着广泛的应用。近几年，国外又发展了一种低压化学蒸汽淀积 (low pressure chemical vapor deposition 简称 LPCVD) 新技术。1976年，Motorola 公司和日本富士通公司首先投入使用^[1, 2]。由于这一新技术显示出巨大的优越性，到 1977 年就被普遍采用。据美国 Tempress 微电子公司统计^[3, 4]，采用 LPCVD 技术后，每一硅片上所化费的

气体用量	节省 98%
电力	节省 98%
人力	节省 90%
设备折旧费	节省 85%

而且，均匀性良好 ($\pm 3\text{--}5\%$ ，一般常压法： $\pm 8\text{--}12\%$)。所以，普遍认为：LPCVD 技术的出现是降低生产成本、提高劳动生产率和改善均匀性的一个重要突破^[2, 3, 5]。

作者和上无十四厂吕以金合作结合国内情况克服了硅片直径不统一的困难，成功地把 LPCVD 多晶硅技术用于实际生产中。目前已通过鉴定推广使用。

LPCVD 技术虽在国外已被广泛采用，但对这一技术的理论研究报道较少。R. J. Gieske 等^[4]在 1977 年的第六次化学蒸汽淀积 (CVD) 国际会议上曾报告了 LPCVD 反应器中，气流性质(层流等)的有关计算式。但是，对生产所关心的片间淀积速率分布的均匀性问题未能作出计算。本文证实硅烷热分解反应，在 1 托左右的低压下，是一级反应；并引入转化率参数，就可以直接推导出淀积速率分布的理论计算式；计算结果与实验基本符合。通过电子计算机对各种反应条件进行计算，得到一系列规律性的结论。因而可以很快地选择合适的反应参数，有利于掌握和改进 LPCVD 技术，并对设计制造专用设备有一定的价值。

* 1979 年 10 月 1 日收到。

实验部分

一、LPCVD 装置与操作

本文所用的装置见图 1。电阻炉是一般的扩散炉，炉温控制在 580—680℃，把硅片直立插在石英架上，推入石英炉管内，开真空泵，抽到 10^{-3} 托，温度稳定到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 后，通入硅烷气并调节抽气速率使压力达到指定值。利用硅烷热分解反应析出硅，淀积成硅薄膜。淀积结束时，再抽到 10^{-3} 托，迅速通入 N_2 或 Ar 到常压并取出片子。

二、淀积速率与温度的关系

从 $\log r - 1/T$ 图(见图 2)，可以求出反应的近似活化能 $\tilde{\Delta}E$ 为 31.4 仟卡/克分子。此值介乎 R. S. Rosler^[2] 的 36.8 仟卡/克分子和黑河^[3]的 26 仟卡/克分子之间，而与 R. J. Gieske^[4]的 32 仟卡/克分子基本相符。

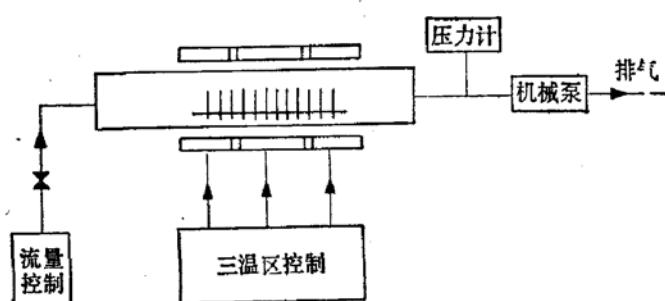


图 1 LPCVD 装置示意图

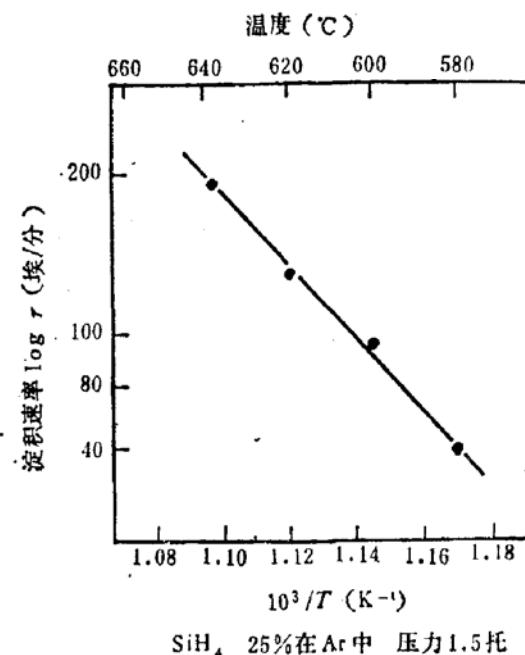
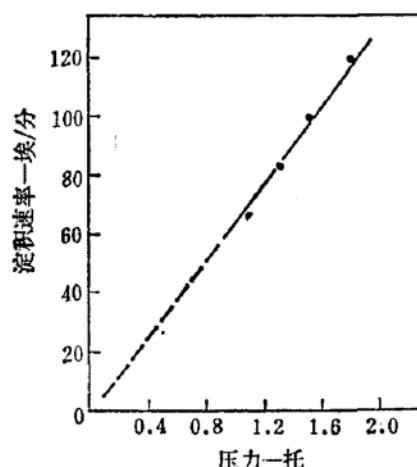
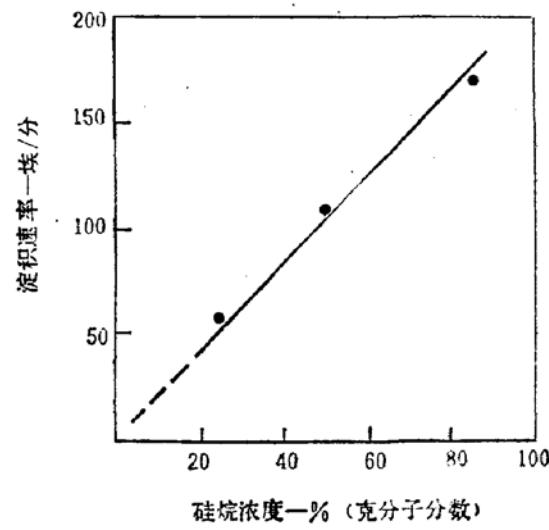


图 2 淀积速率与温度的关系



SiH_4 25% 在 Ar 中 600℃

图 3 淀积速率与压力的关系



压力 1 托 温度 600℃

图 4 淀积速率与浓度的关系

三、沉积速率与压力的关系

在硅烷浓度和沉积温度固定时，沉积速率 r 与反应系统的压力 P 之间存在着一个通过零点的直线关系（见图 3），即

$$r = K'P \quad (1)$$

四、沉积速率与浓度的关系

在反应系统压力与温度固定时，沉积速率 r 与硅烷浓度 C 之间，存在着一个通过零点的直线关系（见图 4），即

$$r = K''C \quad (2)$$

算 式 推 导

一、从沉积速率与压力关系的实验中得出

$$r = K'P \quad (1)$$

从沉积速率与浓度关系的实验中得出

$$r = K''C \quad (2)$$

把(1)、(2)式合并，得到

$$r = KPC \quad (3)$$

(K' , K'' , K 均为常数)

因为压力 P 与硅烷浓度 C 的乘积等于硅烷的分压 P_{SiH_4} ，所以得到

$$r = KP_{\text{SiH}_4} \quad (4)$$

由此得出结论：硅烷热分解反应在 1 托左右的低压下，对硅烷来说是一级反应。J. Y. W. Seto^[6] 曾证实硅烷热分解反应在常压下是一级反应。M. Jean-Pascal Duchemin^[7] 则证实这一反应在 15—500 托低压下也是一级反应。本文工作表明这一规律在 LPCVD 的工作条件下 (~ 1 托) 也适用。这一结果与 R. J. Gieske^[4] 的看法一致。

二、LPCVD 工艺中采用直立的密集装片方式，沉积表面积总和较大。气流中硅烷分子与表面接触逐步分解。因此气流中硅烷转化率逐步增加，它是气流离沉积区入口端距离 x 的一个函数。

又由于 LPCVD 工艺中每一硅片上沉积的均匀性极为良好 ($\sim \pm 3\%$)，可以认为反应管中径向浓度梯度近于零。

所以，气流中硅烷转化率 η 可写成是气流离沉积区入口端距离 x (本文中以下用硅片位置编号 i 代替) 一维的函数(见图 5)，即

$$\eta = \eta(i) \quad (5)$$

显然，起始条件

$$\eta(0) = 0 \quad (6)$$

从进入反应管的硅烷总量 $F \cdot C_0$ (sccm)，和到达 i 后所消耗的硅烷量，可以得出 $(i + 1)$ 位置的转化率是

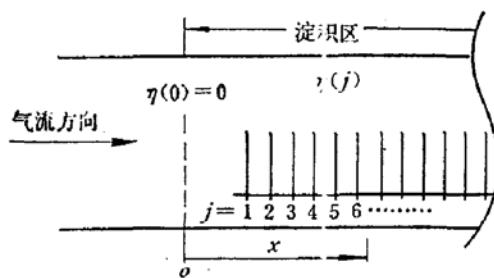


图5 硅烷气流在炉管内逐步转化

$$\begin{aligned}\eta(i+1) &= \left[\sum_{j=0}^i \{S(j) \cdot r(j)\} / F \cdot C_0 \right] \cdot [d_{Si} \cdot \tilde{V} \cdot 10^{-5} / M_{Si}] \\ &= \sum_{j=0}^i [S(j) \cdot r(j)] \cdot 1.85 \cdot 10^{-5} / F \cdot C_0\end{aligned}\quad (7)$$

d_{Si} , \tilde{V} , M_{Si} 分别是硅的密度(2.33克/厘米³), 示准状态下气体克分子体积(22.4升)和硅的克原子量(28.1克)

$S(o)$ 1号位置前沉积表面积(厘米²)

$S(j)$ j 号位置硅片与管壁的沉积表面积(厘米²)

$r(o)$ 1号位置前的平均沉积速率(埃/分)

$r(j)$ j 号位置的沉积速率(埃/分)

F 标准状态下气体总流量(毫升/分), 即(ccm)

C_0 气体入口端硅烷浓度(克分子分数)

三、每一个硅烷分子分解时, 生成二个分子氢气,



所以, j 位置上的硅烷浓度 $C(j)$ 与转化率 $\eta(j)$ 的关系是

$$C(j) = C_0 [1 - \eta(j)] / [1 + \eta(j) \cdot C_0] \quad (9)$$

$[1 + \eta(j) \cdot C_0]$ 是生成氢气后, 气体克分子总数增加的修正项。

四、把(9)式代入(3)式得

$$r(j) = K(j) \cdot P \cdot C_0 [1 - \eta(j)] / [1 + \eta(j) \cdot C_0] \quad (10)$$

$K(j)$ 是沉积速率常数(埃/分·托)

五、算式(10)中所用的 $K(j)$ 值可以从 Arrhenius 公式求出

$$\ln K(j) = -\Delta E / R \cdot T(j) + B \quad (11)$$

$T(j)$ 是 j 位置的绝对温度(K). 应该指出, 此处 ΔE 若以近似活化能 $\tilde{\Delta E}$ 数值代入, 计算结果与实验值有较大偏离。

利用式(7)、(10)及 $r(j)$ 值可以估算出 $\eta(j)$ 及 $K(j)$ 值(见表1). 再从 $\log K(j) - 1/T(j)$ 图(见图6)中, 求出活化能 ΔE 值为37.3仟卡/克分子.

于是得到

$$\ln K(j) = -37.3 \cdot 10^3 / 1.987 \cdot T(j) + B$$

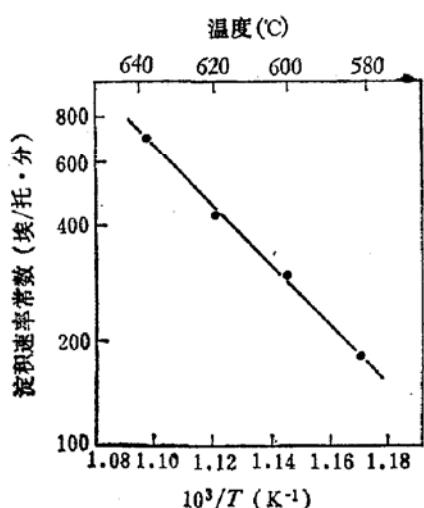
即

$$\ln K(j) = -18.8 \cdot 10^3 / T(j) + B \quad (12)$$

表 1

$T(j)^\circ\text{C}$	$10^3/T(j)(\text{K}^{-1})$	$r(j)$ (埃/分)	$\eta(j) (\%)$	$K(j)$ (埃/分·托)
581	1.171	60	6.9	174
600	1.145	95	10.9	291
619	1.121	130	15.0	423
638	1.098	190	21.9	680

在不同设备中测量的参数有一定的偏差，不同设备中自行确定 B 值可起到一定的补偿作用。



六、归纳以上所述，得到以下一组递推算式：

$$\eta(0) = 0 \quad (13)$$

$$r(j) = K(j) \cdot P \cdot C_0 [1 - \eta(j)] / [1 + \eta(j) \cdot C_0] \quad (14)$$

$$\eta(j+1) = \sum_{j=0}^j [S(j) \cdot r(j)] \cdot 1.85 \cdot 10^{-5} / F \cdot C_0 \quad (15)$$

再加上

$$\ln K(j) = -\Delta E / 1.987 \cdot T(j) + B \quad (16)$$

就可以对淀积速率分布，转化率与反应参数等相互关系，用计算机进行模拟计算。

计算结果与讨论

一、根据前面推导的一组算式 (13)–(16)，排出计算机程序，对 R. S. Rosler^[2] 一文中图 6 的反应参数在电子计算机上进行计算，得到的计算曲线与实验曲线很相似（见图 7）。计算中只引入一个假定：即冷气流入口端温度比出口端温度低 5°C，炉内温度梯度

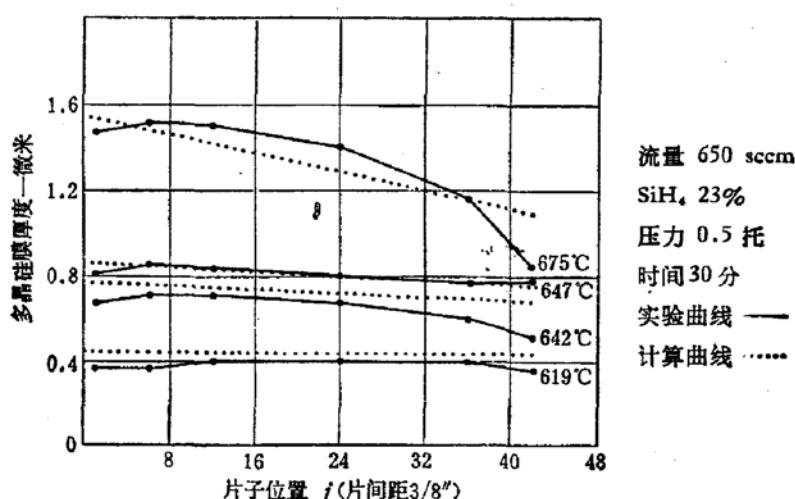


图 7 R. S. Rosler 的实验曲线与本文计算曲线比较图

平坦，测温点在炉管中部近 24 号片子位置处。显然这样的温度分布假定是合理的，因此也表明本文所推导的算式是能反映实验规律的。

计算中反应参数 F 、 C_0 、 P 和设备参数 S_0 、 S 等分别是：

$$F = 650 \text{ sccm} \quad C_0 = 0.23 \quad P = 0.5 \text{ 托} \quad S_0 = 613 \text{ 厘米}^2$$

$$S = 130 \text{ 厘米}^2 \quad \Delta E = 37.3 \text{ 仟卡/克分子} \quad B = 28.32$$

二、根据生产要求，必须确保整个一炉前后不同位置的基片上都得到均匀的淀积层（以下简称片间均匀淀积）。本文通过计算，考察了各种反应参数对片间淀积速率分布的影响，其目的也就在于从中可以求得片间均匀淀积条件，并把握住各种影响的规律性，达到稳定生产的目的。

计算方法仍然是用算式(13)～(16)，排出程序，用电子计算机对一系列反应条件进行了计算。计算中，按 3 英寸直径的硅片，装片 100 格，片间距 3/16 英寸来考虑；并取 $E = 37.3$ 仟卡/克分子， $B = 28.32$ ， $S_0 = 613$ 厘米 2 ， $S = 110$ 厘米 2 。

1. 温度对淀积速率分布的影响

从图 8 到图 12 可以看到，升高温度使气流入口端淀积速率迅速增加，气流出口端淀积速率则增加得较少。

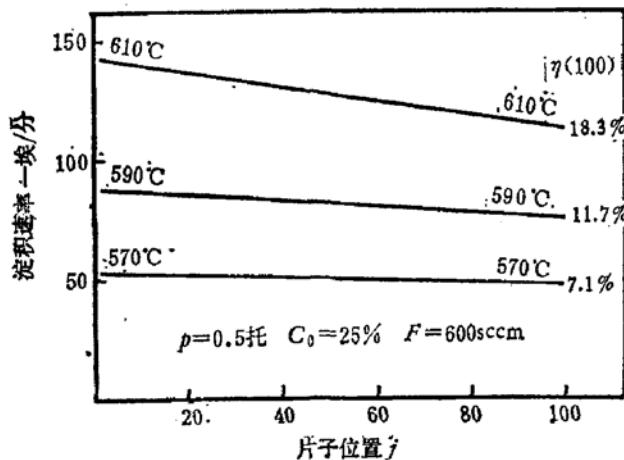
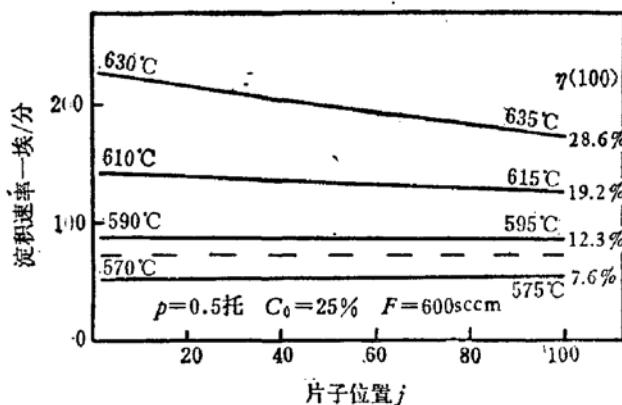
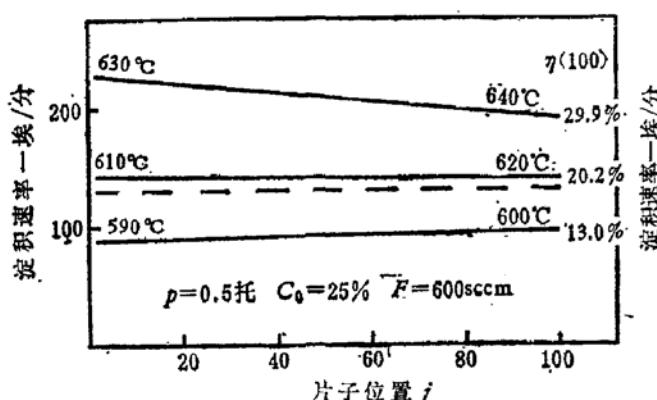


图 8 前后温差 $G = 0$ 时，温度对淀积速率分布的影响



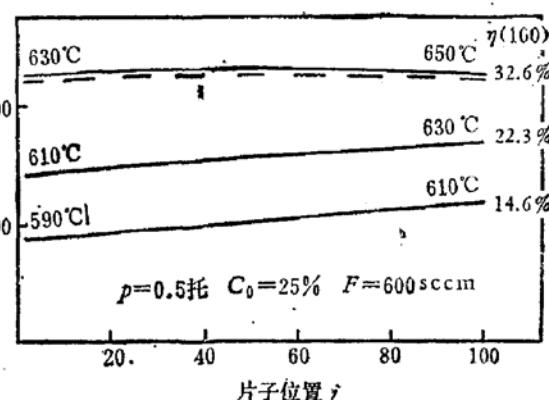
片间均匀淀积条件： $G = 5^\circ\text{C}$; $T(1) = 582^\circ\text{C}$; $\eta(100) = 10.2\%$

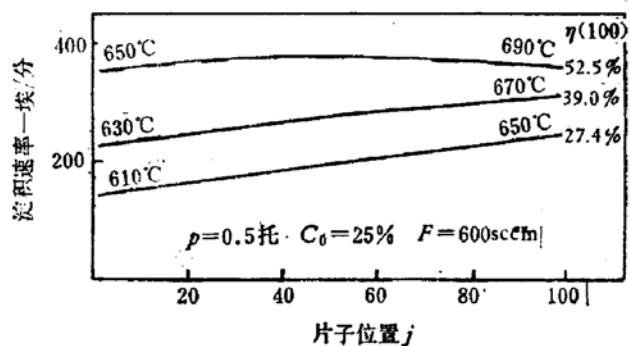
图 9 前后温差 $G = 5^\circ\text{C}$ 时，温度对淀积速率分布的影响



片间均匀淀积条件： $G = 10^\circ\text{C}$; $T(1) = 606^\circ\text{C}$; $\eta(100) = 18.5\%$ 片间均匀淀积条件： $G = 20^\circ\text{C}$; $T(1) = 629^\circ\text{C}$; $\eta(100) = 32.1\%$

图 10 前后温差 $G = 10^\circ\text{C}$ 时，温度对淀积速率分布的影响 图 11 前后温差 $G = 20^\circ\text{C}$ 时，温度对淀积速率分布的影响





片间均匀淀积条件: $G = 40^\circ\text{C}$; $T(1) = 650^\circ\text{C}$; $\eta(100) = 52.5\%$

图 12 前后温差 $G = 40^\circ\text{C}$ 时, 温度对淀积速率分布的影响

从图 8 中还可以看到在严格恒温的炉子 ($G = 0$) 中, 由于硅烷逐步分解, 气流入口端淀积速率必然大于出口端, 不可能得到片间完全均匀的淀积。因此实际生产中, 必须使炉内有一个温度梯度 (定义前后温差 G 是第 1 号片位与最后片位上的温度差, 在此 $G = T(100) - T(1)$, 并按相邻片位的温差相等来计算)。

计算的结果还表明, 选用不同的 G 值对硅烷总转化率 (在此以 $\eta(100)$ 计) 有很大的影响 (见表 2 及图 9—12)。硅烷总转化率适当大一些可以节省高纯硅烷气的用量。片间均

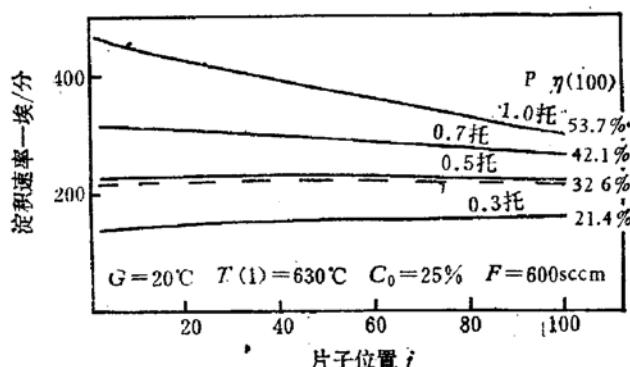
表 2 前后温差 G 值对片间均匀淀积温度及总转化率的影响

G	$T(1)(^\circ\text{C})$	P (托)	C_0	F (sccm)	$\eta(100)$
5	582	0.5	25%	600	10.2%
10	606	0.5	25%	600	18.5%
20	629	0.5	25%	600	32.1%
40	650	0.5	25%	600	52.5%

匀淀积温度也随 G 值而变化。一般设备中选用 $G \approx 20$ 为宜。 G 值过大时, 淀积情况对流量过于敏感, 这也是生产中所不希望的。

2. 压力对淀积速率分布的影响

压力升高时, 气流入口端淀积速率迅速增加, 气流出口端淀积速率增加较少 (见图 13)。

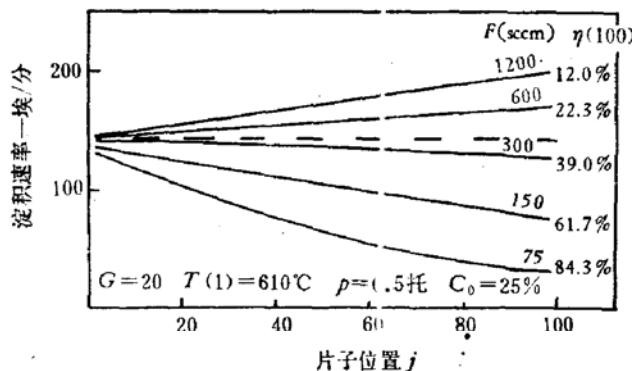


片间均匀淀积条件: $P = 0.49$ 托; $\eta(100) = 32.1\%$

图 13 压力对淀积速率分布的影响

3. 流量对淀积速率分布的影响

流量增加对气流人口端淀积速率没有明显影响(见图 14)，对气流出口端淀积速率的影响显著。



片间均匀淀积条件: $F = 370 \text{ sccm}$; $\eta(100) = 33.2\%$

图 14 流量对淀积速率分布影响

4. 浓度对淀积速率分布的影响

浓度对淀积速率分布的影响最为简单(见图 15)，整个图形近乎成正比地随浓度而升高。还可以计算出，选择适当的参数，用浓度为 100 % 的硅烷也还是能得到片间均匀的淀积。我们在生产中曾使用过 50 % 浓度的硅烷，同样能得到稳定的良好结果。但是从安全角度来考虑，通常仍选用 20—25 % 浓度的硅烷。

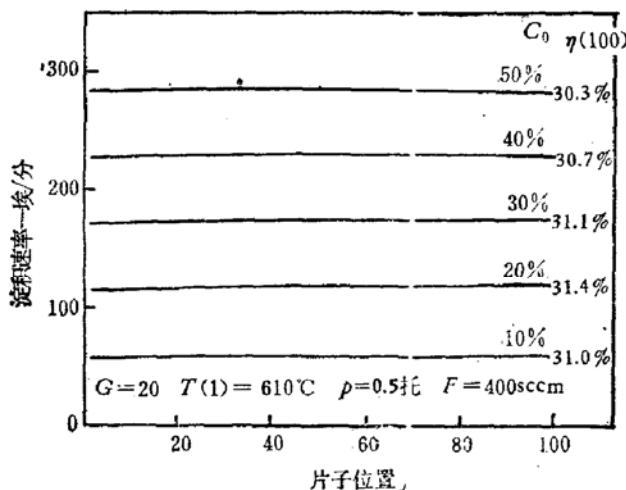


图 15 浓度对淀积速率分布影响

三、以上计算所得到的一些规律，与文献上发表过的一些实验曲线，从曲线的形状和趋势上来比较，都是很符合的。图 16 是 W. C. Benzing^[8] 压力对淀积速率分布的实验曲线，和本文的图 13 计算曲线相比较，很相似。图 17 是 W. C. Benzing^[8] 的浓度对淀积速率分布实验曲线，和本文的图 15 计算曲线相比较，可以看到整个图形都是近乎与浓度成正比地升高。本文计算得到的结果与 R. S. Rosler^[2] 归纳的一些经验规律也是符合的。从而也表明本文推导的计算式的正确性。

四、运用以上规律，在新系统中，可以很快就找到片间均匀淀积条件。图 18 是作者

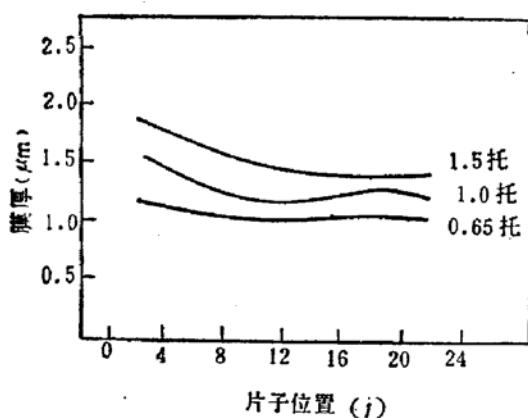


图 16 压力对淀积速率分布的实验
曲线 (W. C. Benzing)
温度: 695°C; SiH₄: 100 sccm; N₂: 1000 sccm

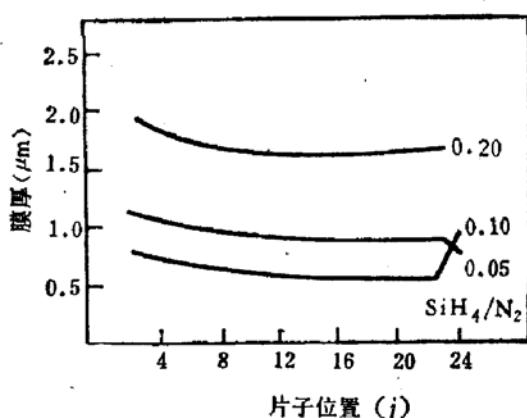


图 17 浓度对淀积速率分布的实验
曲线 (W. C. Benzing)
压力: 0.5 托; 温度: 675°C; N₂: 500 sccm

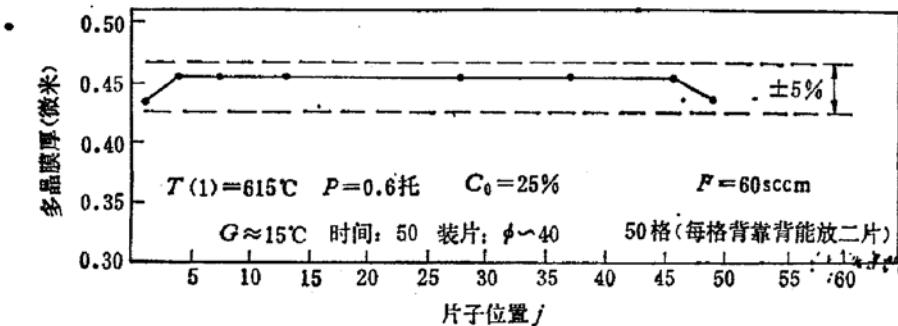


图 18 LPCVD 片间均匀淀积曲线实例

经过几次试验就得到成功的一个实例。片间均匀性 $< \pm 5\%$, 符合生产要求。

五、LPCVD 技术中, 还涉及到防止硅烷气相分解成核、晶态及形貌等问题; 但由于对本文所讨论的规律性影响不大, 且不作讨论。

感谢谢希德教授在繁忙中阅稿指导。

参 考 文 献

- [1] J. Chruma, P. Hilton: U. S. Patent 3,900,597 Aug. 19 (1975).
- [2] R. S. Rosler: *Solid State Technology*, 20(1977), No. 4, 63.
- [3] H. W. Markstein: *Electronic Packaging and Production*, 17 (1977), No. 5, 31.
- [4] R. J. Gieske, et al.: *Proceedings of Sixth International Conference, The Electrochem. Soc. Inc., U. S. A* (1977), P. 183.
- [5] 黑河、赤田、安田: 电子材料, 15 卷 (1976), 12 月号, 95.
- [6] J. Y. W. Seto: *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), No. 5, 701.
- [7] M. Jean-Pascal Duchemin, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978), No. 4, 637.
- [8] W. C. Benzing: 电子材料, 15 卷 (1976), 2 月号, 53.

COMPUTER SIMULATION OF LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Wang Ji-tao
(Fudan University)

Abstract

The computer simulation of hot wall LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) are made. A homogeneous film of polycrystalline silicon can be prepared by means of silane pyrolysis. Assuming that the radial concentration gradient of the reactant is negligible, the silane conversion efficiency, η , can be regarded as a function of the wafer position j only. Thus the recurrence formulae are given as follows.

$$r(j) = K(j) \cdot P \cdot C_0 \cdot [1 - \eta(j)] / [1 + \eta(j) \cdot C_0]$$

$$\eta(j+1) = \sum_{j=0}^j [S(j) \cdot r(j)] \cdot 1.85 \cdot 10^{-5} / F \cdot C_0$$

Where, $K(j)$ is rate constant ($\text{\AA}/\text{torr}\cdot\text{min}$), obtained from Arrhenius's equation.

If P (pressure, torr), C_0 (inlet silane concentration, molar fraction), F (flow, seem), $T(j)$ (temperature, K) and $S(j)$ (area of deposition at $j-\text{cm}^2$) are given, the deposition rate $r(j)$ ($\text{\AA}/\text{min}$) at each wafer position can be calculated by computer. It is found that the experimental results are in good agreement with calculated values. Some rules of LPCVD have been derived from these formulae.