



ТЕХНОЛОГИЯ МИКРОРЕАКТОРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУР – НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

LOCALIZED MICROREACTOR DEPOSITION OF THIN FILMS AND NANOSTRUCTURES AS NEW APPROACH TO INVESTIGATION OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

УДК 621.793, ВАК 05.27.06, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.75.4.76.82

С.Конаков*
S.Konakov*

В статье анализируется современное состояние развития метода химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Определена основная проблема технологии и анализируются ее фундаментальные причины. Показаны дефицит экспериментальной информации о результатах ХОГФ, а также несовершенство подходов к организации опытных исследований, что ведет к сложности оптимизации технологии получения тонких пленок с заданными физико-химическими параметрами. Для решения этой проблемы впервые предлагается использовать технологию микрореакторного ХОГФ. Сформулировано определение этого метода, описаны его основные свойства. Показано, как с помощью микрореакторного ХОГФ можно систематически проводить большое число экспериментов, получая большой объем экспериментальной информации, необходимый для качественного решения задач оптимизации осаждения тонких пленок и наноструктур.

The paper analyzes the current state of the chemical vapor deposition (CVD). The basic problem of the technology is described and the fundamental reason for its existence is analyzed. The paper demonstrates a constant deficit of the experimental data on the results of CVD, as well as inadequate approaches to experimental research. All of this leads to the poor solution of the optimization problem of thin film deposition with desired physical and chemical parameters. We are firstly proposing to use a microreactor CVD. The definition of microreactor CVD is formulated in this paper, and the basic properties of the technology are described. The paper shows how the method can help to carry out large number of experiments under limited recourses, which will be used for optimization of CVD of thin films and nanostructures.

Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) или в зарубежной терминологии Chemical Vapor Deposition (CVD) является одной из базовых технологий современной микро- и нанoeлектроники [1]. С ее помощью на подложках создаются металлические, полупроводниковые и изолирующие слои толщиной до сотен микрон [2]. Метод ХОГФ и его модификации составляют универсальную технологию получения тонких пленок, в том числе и с наноструктурой. Современный

этап развития метода ХОГФ имеет следующие особенности:

- широкая номенклатура осаждаемых материалов. Число веществ, которые можно получить методом ХОГФ достигает нескольких сотен [2];
- неоднородность научных знаний. Существует большое число работ по исследованию соединений, используемых при производстве высокотехнологичных изделий (SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , C, SiC, GaAs, Ni и др.). Другие вещества исследованы

* Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого / Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.



хуже, причем по осаждению некоторых материалов, например ZrB_2 , имеется чуть более десятка работ [3];

- сложность и недостаточная изученность физико-химических процессов, происходящих во время осаждения из газовой фазы. Процесс ХОГФ включает множество явлений на разных пространственных и временных масштабах, поэтому его детальное изучение очень трудоемко.

Перечисленные особенности приводят к тому, что разработка новых технологических процессов ХОГФ сталкивается с существенными практическими трудностями. Большинство из них можно свести к решению задачи оптимизации технологии для получения покрытий с заданными физико-химическими свойствами. На сегодняшнем этапе развития ХОГФ задача оптимизации наиболее часто встречается в научной и инженерной практике.

Основную проблему современной технологии ХОГФ можно сформулировать как отсутствие общей теоретически обоснованной модели технологического процесса, которая имела бы достаточную точность в описании имеющихся экспериментальных данных и была бы пригодна для решения задач

оптимизации. В настоящий момент нет обобщенных подходов, которые позволили бы проводить оптимизацию технологического процесса ХОГФ по свойствам получаемых покрытий или другим параметрам.

ОБЪЕКТИВНЫЕ ПРИЧИНЫ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ

Для исследования причин существования проблемы сформулируем этапы построения задачи оптимизации технологии ХОГФ. На практике, на первом этапе формулируются требования к функциональным свойствам покрытия, причем рассматривается не единичный параметр, а целый набор свойств, поэтому в общем случае мы имеем задачу многопараметрической оптимизации. На втором этапе могут формулироваться требования к пленке на микроуровне, например, ограничения по составу, примесям, дефектам и др. На третьем этапе происходит выбор основной технологической схемы процесса ХОГФ, то есть выбор прекурсоров, способа инициации химической реакции, технологического оборудования. На основе этого определяется число важных технологических параметров и границы диапазона их изменений. Далее формулируется задача оптимизации – найти такое сочетание технологических

The Chemical Vapor Deposition (CVD) is one of the basic technologies of modern micro- and nano-electronics [1]. It is used for creation of metal, semiconductor and insulating layers with thickness up to hundreds of microns on substrates [2]. CVD and its modifications are a universal technology for thin films deposition including ones with nanostructure. The current stage of development of the CVD method has the following features:

- wide range of deposited materials. Hundreds of substances can be obtained by the CVD method [2];
- discontinuity of scientific knowledge. There are a large number of papers on the study of the compounds used in the manufacture of high-tech products (SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , C, SiC, GaAs, Ni, etc.). Other substances are poorly investigated, and only about a dozen of papers are devoted on the deposition of some materials, such as ZrB_2 [3];

- complexity of the physical-chemical processes occurring during CVD and insufficient knowledge on it. The process of CVD includes many phenomena at different spatial and temporal scales, so their detailed study is very time consuming.

These features lead to the fact that the development of new technological processes of CVD faces considerable practical difficulties. Most of them can be reduced to the optimization of technology for obtaining coatings with desired physical-chemical properties. At the present stage of development of the CVD, the optimization problem is most actual for scientific and engineering practice.

The main problem of CVD can be formulated as a lack of a theoretically justified model of the process, which would have sufficient accuracy in the description of the experimental data and would be suitable for solving optimization problems. Currently, there

is no generic approaches that would allow to optimize the process of CVD on the properties of the deposited coatings or other parameters.

OBJECTIVE REASONS OF SCIENTIFIC PROBLEM

To investigate the causes of the problem we will formulate the stages of creation of the task for optimization of CVD. In practice, in the first stage, the requirements to the functional properties of the coating are formulated, and not a single parameter but a set of properties is considered, so in general case we have the task of multiple parameter optimization. In the second stage, the requirements to the film on the micro level, for example, the constraints on the composition, impurities, defects etc. can be formulated. The third stage is the choice of the basic technological schemes of the CVD, that is, the choice of precursors, method of initiating a chemical reaction, process equipment. This



параметров процесса ХОГФ, которое обеспечивало бы осаждение пленки с набором требуемых характеристик, отличающихся от заданных в пределах допуска.

Упростить задачу можно путем использования дискретного набора возможных значений аргументов, то есть рассматривая некоторый массив точек во всей области изменения технологических параметров. При этом каждая точка соответствует условиям проведения конкретного эксперимента по ХОГФ. Тогда возможно прямое решение задачи оптимизации, которое заключается в проведении экспериментов во всех точках рассматриваемой области изменения параметров, после чего по измеренным свойствам осажденной пленки выбираются значения, удовлетворяющие условиям задачи. Можно оценить число необходимых опытов, если в качестве основных технологических параметров рассматривать температуру подложки, давление, расход газа, химический состав газовой смеси (например, из двух независимых компонентов). Если каждый из этих пяти параметров может принимать только десять различных значений, то общее число необходимых для проведения экспериментов составит 10^5 . При традиционном подходе к выполнению ХОГФ и рациональной затрате ресурсов провести такое число экспериментов невозможно. Отсюда следует вывод, что практическое решение задачи оптимизации процесса ХОГФ проводится при существенном дефиците экспериментальной информации. Эта ключевая характеристика современного состояния исследований, которая напрямую влияет на возможности оптимизации.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОВЕДЕНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА ХОГФ

Для коренного изменения сложившейся ситуации необходим новый подход, который позволил бы провести более 10^5 опытов при использовании рационального количества ресурсов. Такой подход должен удовлетворять следующим условиям:

- низкая стоимость одного эксперимента. Для этого следует минимизировать количество технологических материалов (газов прекурсоров, материала подложки);
 - максимальная автоматизация процессов осаждения и исследования свойств полученных материалов. Автоматизация позволяет снизить трудозатраты на одну операцию (понизить ее стоимость).
- Таким образом, новый процесс ХОГФ предполагает использование автоматической технологической линии, в которой осаждение тонкой пленки происходит с минимальными затратами газовых реагентов на маленькой площади подложки, как бы "точечно". При этом область осаждения должна смещаться относительно подложки с формированием массива таких "точек". Для анализа этого массива следует использовать технологическое оборудование, которое позволяет в автоматическом режиме выполнять сканирование и картографию подложки. Этот процесс является стандартным на предприятиях, производящих микроэлектронику. Таким образом, единственным недостающим компонентом, который пока не позволял реализовать описанную методику, является сам способ "точного" осаждения.

determines the number of important process parameters and the range of their changes. Next, the task of optimization to find such combination of process parameters of CVD process, which would ensure deposition of a film with a set of the required characteristics differing from those specified within a tolerance, is formulated.

To simplify the task by using a discrete set of possible values of arguments, that is, considering some array of points in the entire region of change of technological parameters.

We can simplify the task by using a discrete set of possible values of arguments, that is, considering some array of points in the entire

region of change of process parameters. In this case, each point corresponds to conditions of the particular experiment of CVD. Then the direct solution of the optimization task is possible, which consists in conducting experiments at all points of the considered range of parameters, and then according to the measured properties of the precipitated film are selected values of that satisfy the problem conditions. After this, based on the measured properties of the deposited film the values that satisfy the task conditions are selected. It is possible to estimate the number of required experiments, if to consider the substrate temperature, pressure,

gas flow rate, chemical composition of the gas mixture (for example, of two independent components) as the main process parameters. If each of these five parameters can take only ten different values, the total number of the experiments required will be 10^5 . In the traditional approach to the implementation of CVD and at the rational expenditure of resources, it is impossible to conduct such number of experiments. Hence, it can be concluded that the practical solution of the problem of optimization of the CVD process is carried out with a significant shortage of experimental information. This is a key feature of the current state of researches,

ТЕХНОЛОГИЯ МИКРОРЕАКТОРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Для решения вопроса локального, "точечного" осаждения материалов разработана специализированная технология, которая называется микрореакторное химическое осаждение из газовой фазы (далее МР ХОГФ, или $\mu\text{R CVD}$ в англоязычном обозначении). Введем два определения:

- микрореакторное химическое осаждение из газовой фазы (МР ХОГФ, $\mu\text{R CVD}$ или ХОГФ в микрореакторе) – модификация метода ХОГФ, основной отличительной особенностью которой является проведение осаждения в локализованной области на поверхности подложки с характерными размерами от 1 мм и менее, что достигается за счет особого способа струйной подачи газовой фазы в область над подложкой;
- микрореактор для МР ХОГФ – устройство микро-системной техники, которое благодаря системе микроканалов обеспечивает особую конфигурацию выходной газовой струи для локализации области осаждения на подложке, располагаемой на расстоянии от единиц до сотен микрон от микрореактора.

Применение микрореактора позволяет проводить локальное, "точечное" осаждение материала на подложку. Соответственно, он является основным функциональным элементом технологической линии для проведения большого количества опытов по ХОГФ. В нее также входят система перемещения микрореактора относительно подложки, вакуумная и газовая системы.

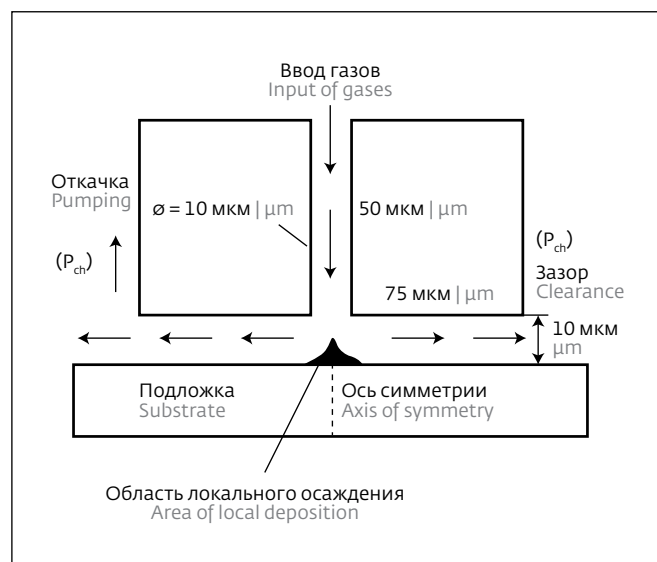


Рис.1. Схема микрореактора

Fig.1. Scheme of microreactor

ПРИНЦИП ЛОКАЛИЗАЦИИ ОБЛАСТИ ОСАЖДЕНИЯ В МИКРОРЕАКТОРЕ

Ключевой особенностью метода МР ХОГФ является локализация области осаждения. Физические причины этого явления можно проиллюстрировать на примере самой простой конструкции микрореактора с единичным микроканалом. В этой модели используется точечный источник газовой фазы, которая движется в плоском зазоре, образованном стенками микрореактора и подложкой, как показано на рис.1.

which directly affects the optimization potential.

NEW APPROACH TO CONDUCTING EXPERIMENTS ON RESEARCH OF CVD PROCESS

A radical change in this situation requires a new approach that would allow more than 10^5 experiments with use of a rational amount of resources. This approach should satisfy the following conditions:

- low cost per experiment. This requires minimization of the amount of process materials (precursor gases, substrate material);
- maximum automation of the processes of deposition and

investigation of properties of obtained materials. Automation can reduce costs per operation.

Thus, a new CVD process requires the use of automatic processing line in which the deposition of a thin film is carried out with minimal consumption of gas reactants in a small area of the substrate, as if "pointwise". At the same time, the area of the deposition should shift relative to the substrate with the formation of an array of such "points". For the analysis of this array, it is necessary to use processing equipment, which allows automatically scanning and mapping of the substrate. This process is standard for companies that produced

microelectronics. Thus, the only missing component for implementation of the described technique is the method of the point-deposition.

MICROREACTOR CVD PROCESS

The question of local, point-deposition of materials have been solved by the development of specialized technology, called Microreactor Chemical Vapor Deposition ($\mu\text{R CVD}$). We introduce two definitions:

- microreactor Chemical Vapor Deposition is a modification of the CVD method, the main distinctive feature of which is the deposition in a localized region on the surface of the substrate with characteristic

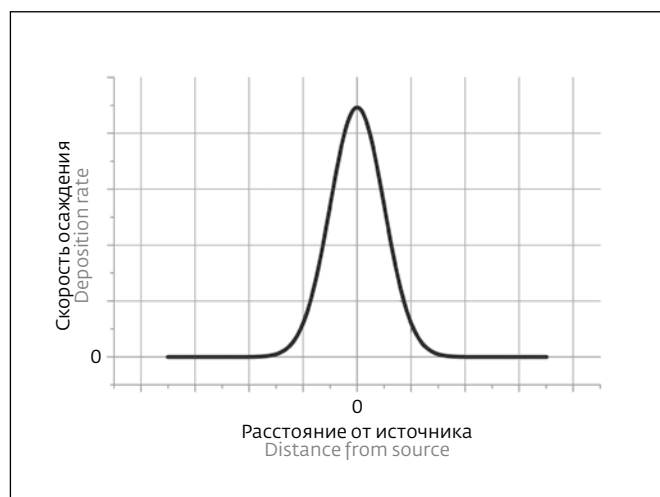


Рис.2. Распределение скорости осаждения в микрореакторе
Fig.2. Distribution of deposition rate in microreactor

В процессе реакции осаждения пленки исходные компоненты газовой смеси расходятся, и их концентрация будет уменьшаться с удалением от источника. Соответствующее распределение концентрации реагентов над подложкой обуславливает распределение скорости осаждения. С использованием моделирования работы реактора в режиме идеального вытеснения, аналитическим путем можно получить кривую распределения скорости осаждения от расстояния до источника. Моделирование с применением численных методов решения задач механики вязкого реагирующего газа также показывает наличие локализации скорости осаждения.

В работах [4, 5] приведены описания и результаты расчетов для некоторых процессов МР ХОГФ. На рис.2 представлен типичный график распределения скорости осаждения в микрореакторе.

Для оперативных численных оценок профиля осаждения можно использовать его полуширину, которая определяется на графике зависимости толщины осажденной пленки или скорости осаждения от радиуса (это прямые данные, получаемые при измерении на профилометре). Анализ физико-химических процессов, происходящих в микрореакторе, позволяет сформулировать основные факторы, от которых зависит распределение скорости осаждения:

- скорость поверхностной химической реакции;
- температура подложки;
- давление газа над подложкой;
- концентрации исходных компонентов в газовой смеси;
- скорость движения газа в зазоре между микрореактором и подложкой.

Даже обобщенный обзор показывает, что, рассматривая непосредственно измеряемую величину полуширины профиля осаждения, можно судить о скорости поверхностной химической реакции, ее зависимости от температуры, давления, концентрации исходных веществ, а также о влиянии диффузии на процесс осаждения. Естественно, при этом достигается и основная цель, для которой была предложена технология МР ХОГФ, – проведение большого числа экспериментов при рациональной затрате ресурсов.

dimensions of 1 mm and less, which is achieved due to the special way of the jet flow of the gas into the area above the substrate;

- microreactor for μ R CVD is a MEMS device, which thanks to a system of microchannels provides a special configuration of the output gas jet to localize the area of deposition on a substrate located at a distance from units to hundreds of microns from the microreactor.

The use of microreactor enables local, point-deposition of material on a substrate. Accordingly, it is the main functional unit of the processing line for conducting a large

number of experiments on CVD. It also includes a system to move the microreactor relative to the substrate, vacuum and gas systems.

PRINCIPLE OF LOCALIZATION OF DEPOSITION IN MICROREACTOR

A key feature of the μ R CVD method is the localization of the area of deposition. The physical causes of this phenomenon can be illustrated on the example of the simple design of a microreactor with a single microchannel. This model uses a point source of gaseous phase that moves in a plane gap formed by the walls of the microreactor and the substrate, as shown in Fig.1.

During the reaction of film deposition the source components of the gas mixture are consumed, and their concentration will decrease with distance from the source. The corresponding distribution of the concentration of the reactants over the substrate determines the distribution of the deposition rate. Using the simulation of the reactor in the mode of ideal displacement, it is possible to obtain an analytical dependence of the distribution of the deposition rate on the distance to the source. Modeling with numerical methods of solving problems in the mechanics of viscous reactive gas also shows the presence of localization of the deposition rate. Papers [4, 5]



Для численной оценки предположим, что в качестве подложки используются пластины стандартного диаметра 100 мм. Будем считать, что при применении МР ХОГФ можно проводить осаждение в области диаметром 100 мкм. Для исключения взаимного влияния соседних точек расположим их на расстоянии 1 мм друг от друга. Тогда на одной подложке можно расположить более 7000 областей осаждения, соответствующих экспериментам с разными условиями. Для покрытия выборки из 10^5 опытов необходимо использовать всего 15 пластин – рациональное количество даже для лабораторного исследования.

Таким образом, предложенный подход к организации экспериментальных исследований процесса ХОГФ с применением микрореакторов позволяет эффективно проводить опыты с целью набора большого количества статистической информации. МР ХОГФ является сегодня единственным методом, который способен разрешить проблему дефицита экспериментальной информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе определена основная проблема технологии ХОГФ на современном этапе ее развития – отсутствие общей теоретически обоснованной модели технологического процесса, которая

обеспечивала бы достаточную точность описания имеющихся экспериментальных данных и была бы пригодна для решения задач оптимизации. Причиной данной проблемы является недостаток экспериментальной информации. Это объясняется большим количеством технологических параметров, которые должны быть включены в рассмотрение процесса, а также тем, что современные подходы к постановке экспериментов по ХОГФ не позволяют при использовании рационального количества ресурсов проводить систематическую экспериментальную работу, охватывающую все поле допустимых значений технологических параметров.

Предлагаемый метод МР ХОГФ отличается реализацией осаждения на малой площади подложки с минимальным расходом прекурсоров, что позволяет в автоматическом режиме проводить множество экспериментов (более 10^5). Непосредственная оценка результатов осаждения с применением стандартного аналитического оборудования позволяет получать информацию о физико-химических закономерностях исследуемого процесса ХОГФ. Опытные данные могут использоваться как для решения текущих задач, так и для обобщения при построении теоретически обоснованной модели технологического



процесса ХОГФ. Практическая реализация МР ХОГФ будет способствовать развитию технологии ХОГФ и существенному расширению сферы ее практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kern W. Thin film processes II. – Academic press, 2012. Т. 2.
2. Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications. – William Andrew, 1999.
3. Wang P et al. Polycrystalline ZrB₂ coating prepared on graphite by chemical vapor deposition // *Physica status solidi (b)*. 2016. Т. 253. № 8. С. 1590–1595.
4. Konakov S.A., Krzhizhanovskaya V.V. Modeling chemical vapor deposition of silicon dioxide in microreactors at atmospheric pressure // *Journal of Physics: Conference Series* // IOP Publishing, 2015. Т. 574. № 1. С. 012145.
5. Konakov S.A., Krzhizhanovskaya V.V. A novel three-jet microreactor for localized metal-organic chemical vapour deposition of gallium arsenide: design and simulation // *Journal of Physics: Conference Series* // IOP Publishing. 2016. Т. 741. № 1. С. 012018.

contain the descriptions and results of calculations for some μ R CVD processes. Fig.2 shows a typical distribution graph of the deposition rate in a microreactor.

For operational numerical estimates of deposition profile you can use its half-width, which is determined on the graph of dependence of the thickness of the deposited film or deposition rate on the radius (this is direct data obtained in the measurement on the profilometer). Analysis of physical-chemical processes in the microreactor allows to formulate the main factors that affect the distribution of the deposition rate:

- rate of surface chemical reactions;
- temperature of the substrate;
- pressure of the gas over the substrate;
- concentration of initial components in the gas mixture;
- rate of gas flow in the gap between the microreactor and the substrate.

Even a common review shows that, using the directly measured value of half-width of deposition profile we can estimate the rate of surface chemical reaction, its dependence on temperature, pressure, concentration of initial substances, and also the impact of diffusion on the deposition process. It is natural that at the same time also the main objective of μ R

CVD is achieved – carrying out a large number of experiments at rational expense of resources.

For the numerical estimate, let us assume that the standard 100 mm wafers are used as a substrate. We assume that μ R CVD allows deposition in an area with a diameter of 100 μ m. To eliminate the mutual influences, the neighboring points are placed at a distance of 1 mm from each other. Thus, one substrate can accommodate over 7000 areas of deposition corresponding to the experiments with different conditions. So only 15 wafers is necessary to implement 10^5 experiments, which is a rational amount even for laboratory studies.

Thus, the proposed approach to experimental study of the CVD process with the use of microreactors allows to effectively conduct experiments to obtain a large set of statistical information. μ R CVD is today the only method which is able to solve the problem of lack of experimental information.

CONCLUSION

The present paper describes the main problem of the CVD technology at the present stage of its development – the lack of a theoretically justified model of the process, which would provide sufficient accuracy of the description

of the experimental data and would be suitable for solving optimization problems. The reason for this problem is the lack of experimental information. This is caused by the large number of technological parameters that should be included in the model of the process, as well as by the fact that current approaches to the design of experiments on CVD not allow to carry out systematic experimental work covering the entire field of admissible values of technological parameters at the use of a rational amount of resources.

The proposed method of μ R CVD differs by implementation of deposition on a small area of the substrate with minimal consumption of precursors, which allows to automatically carry out many experiments (more than 10^5). Direct evaluation of the results of deposition with the use of standard analytical equipment allows to obtain information about the physical-chemical regularities of the investigated CVD process. Experimental data can be used to solve current problems and for generalization when creating a theoretically justified model of CVD process. The practical implementation of μ R CVD will contribute to the development of CVD technology and to the broadening of the scope of its practical application. ■