

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ,  
ВЫРАЩЕННЫХ АТОМНО-СЛОЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ  
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ  
(Обзор 25 лет исследований)**

**В.Ю. Васильев**

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*  
E-mail: [vasilev@corp.nstu.ru](mailto:vasilev@corp.nstu.ru)

*Статья поступила*  
13.01.2022

*С доработки*  
29.01.2022

*Принята к публикации*  
03.02.2022

Рассмотрены итоги исследований 25 лет состава, структуры и основных функциональных свойств тонких пленок нитрида кремния ( $\text{SiN}_x$ ), полученных атомно-слоевым осаждением (Atomic Layer Deposition, ALD), применительно к задачам технологий микроэлектроники. Скорости осаждения пленок  $\text{SiN}_x$  для большинства исследованных процессов в интервале температур 200–600 °С по порядку величин соответствовали 0.1 нм/цикл для двух- и трехстадийных процессов с участием прекурсоров из групп хлорсиланов, силанов, аминсиланов, силиламинов, циклосилазанов и различных вторых реагентов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и их комбинации). Для исследований пленок  $\text{SiN}_x$  использовали методы XPS, RBS, FTIR, AES, AFM и др. Обсуждаемые схемы процессов роста подразумевали наличие поверхностных групп  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_2$ . Плазменная активация азотсодержащих реагентов необходима при подготовке поверхности растущей пленки  $\text{SiN}_x$  для начала хемосорбции прекурсора на последующем цикле осаждения и позволяет на несколько порядков величин снизить дозы прекурсоров. В процессах с плазменной активацией при участии хлорсиланов возможно формирование неприемлемых неоднородных по свойствам конформных по толщине пленок на боковых поверхностях сложных ступенчатых рельефов микроэлектронных приборов. Наилучшие характеристики по стехиометричности, составу и свойствам пленок  $\text{SiN}_x$  наблюдались для температур осаждения выше примерно 500 °С для процессов как с термической, так и с плазменной активацией. Сделан вывод о необходимости глубокого систематического обзорного исследования экспериментальных публикаций по плазмоактивированному ALD тонких пленок нитрида кремния, а также их составу, структуре и свойствам.

DOI: 10.26902/JSC\_id93866  
EDN: XNUJFF

**Ключевые слова:** микроэлектроника, нитрид кремния, тонкие пленки, атомно-слоевое осаждение, состав, структура, функциональные свойства.

**ВВЕДЕНИЕ**

Термином «нитрид кремния» характеризуется материал со стехиометрической формулой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{N/Si} = 1.33$ ). Ранее нитрид кремния был предметом обзорных публикаций [1–4], включая описание его в качестве «массивного» (объемного) керамического материала для создания,

например, износостойчивых деталей и узлов механических устройств [2], огнеупорных тиглей [5], мембран из нанопроволок [6], в качестве перспективного материала для биомедицинских применений [7]. В прецизионных технологиях изготовления различных типов электронных приборов нитрид кремния используется в виде тонких пленок толщиной менее  $\sim 1$  мкм. Синтезированные в различных исходных условиях, пленки существенно различаются по структуре, составу и свойствам, но традиционно именуются обобщенным термином «тонкие пленки нитрида кремния» (далее в обзоре —  $\text{SiN}_x$ ) [8—12].

Наиболее репрезентативные представители электронных приборов — интегральные микросхемы (ИМС), формируемые на подложках монокристаллического кремния. Технологии ИМС за прошедшие 50 лет получили колоссальное развитие, к настоящему времени вплотную подойдя к нанометровому диапазону характеристических размеров элементов приборов [13]. На протяжении технологических маршрутов, включающих несколько сотен отдельных технологических операций, в исходных подложках с использованием легирующих примесей (бор, фосфор, мышьяк и т.д.) формируются прецизионные диффузионные области, области диэлектрической изоляции, активные элементы транзисторных структур, пассивные элементы (сопротивления, конденсаторы), элементы памяти, в дальнейшем объединяемые на поверхности подложек системой изолированных друг от друга металлических проводников [14]. Для удобства маршруты изготовления ИМС разделяют на два субмаршрута (упрощенная схема строения ИМС, рис. 1). Первый субмаршрут создания совокупности транзисторных структур в подложках в англоязычной тематической литературе называют Front-End-Of-Line (FEOL). В ходе реализа-

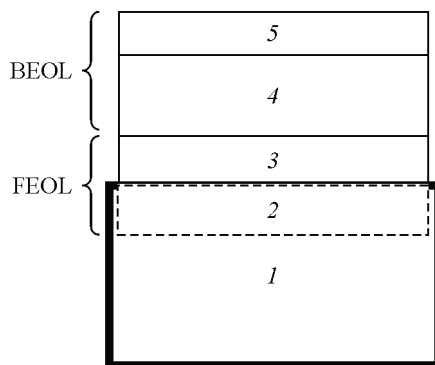


Рис. 1. Упрощенная схема сечения интегральной микросхемы с указанием субмаршрутов FEOL и BEOL: 1 — полупроводниковая подложка или полупроводниковая область на изолирующей подложке; 2 — диффузионные/изолирующие области в приповерхностной области подложки или в полупроводниковой области на диэлектрической подложке; 3 — транзисторные структуры, изолированные друг от друга; 4 — система контактов к транзисторным структурам с последующей многоуровневой разводкой из чередующихся проводников и диэлектриков; 5 — финишная пассивация интегральной микросхемы с вытравленными в диэлектриках окнами для приваривания выводов к открытым металлическим контактными площадкам

ции этого субмаршрута формирования ИМС допускается выполнение технологических операций при относительно высоких температурах, в частности, операций высокотемпературного термического окисления кремния и термических отжигов. Субмаршрут создания на поверхности подложек системы из изолированных диэлектрическими материалами металлических проводников (алюминий, медь) называют Back-End-Of-Line (BEOL). В этом случае технологические операции должны выполняться только при низких температурах ( $< \sim 450^\circ\text{C}$ ), не разрушающих системы металлизации ИМС.

Благодаря обнаруженной совокупности функциональных свойств с начала 1970-х гг. пленки  $\text{SiN}_x$  стандартно используют в технологии ИМС в двух основных случаях:

— на этапе FEOL в качестве вспомогательных (т.е. временно используемых) тонкопленочных материалов, необходимых для формирования в кремниевых подложках элементов диэлектрической изоляции транзисторных структур; в дальнейшем вспомогательные пленки полностью удаляются из конструкции ИМС;

— на этапе BEOL в качестве пассивирующих (защитных) покрытий поверх ИМС для предотвращения проникновения в приборы нежелательных примесей извне в ходе эксплуатации.

Тонкие пленки  $\text{SiN}_x$  могут использоваться и в иных случаях, например для элементов памяти, в качестве стоп-слоев для травления структур в жидкостных травителях, как часть сложных многослойных диэлектриков («liner»), в качестве барьерных слоев, для боковой изоляции транзисторных структур («spacer») и т.д. В зависимости от назначения в приборах температуры синтеза таких пленок также различаются.

Указанные применения уже в самом начале практического использования пленок  $\text{SiN}_x$  в технологиях ИМС установили требования к допустимым температурам их формирования и, как следствие, предопределили методы их синтеза. Для FEOL наиболее подходящими оказались технологии химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD), реализуемые при относительно высоких температурах около  $700\text{--}850^\circ\text{C}$  по реакциям аммонолиза моносилана и его хлорпроизводных [11]. В случае низкотемпературного BEOL, когда термически активированные процессы CVD реализовать невозможно, предложено использовать плазмохимическое осаждение (Plasma-Enhanced CVD, PECVD) с участием смесей моносилан—аммиак—азот [15]. Разделение процессов получения пленок  $\text{SiN}_x$  по температуре сохраняется до настоящего времени, оно определяющее и для вновь появившихся методов синтеза пленок. При этом низкотемпературные методы синтеза представляют наибольший интерес для исследований и практического применения как в непрерывно модернизируемых, так и в возникающих приборных технологиях.

Начиная с 2000-х гг. интенсивно развиваются методы атомно-слоевого осаждения (ALD) тонких пленок [16], в том числе пленок  $\text{SiN}_x$ . В настоящем обзоре основной предмет анализа публикаций за последние 25 лет по тематике ALD (Atomic Layer Deposition) — результаты исследований состава, структуры и функциональных свойств пленок  $\text{SiN}_x$ .

## КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ОБЗОРА

Получение тонких пленок кристаллического  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на кремнии возможно при азотировании последнего в атмосфере азота/аммиака при температурах выше  $900^\circ\text{C}$  [11]. Возможность синтеза  $\beta$ -кристаллического  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при взаимодействии кремния с плазмоактивированным азотом показана и при значительно меньших температурах [17]. Осаждаемые при CVD и PECVD тонкие пленки нитрида кремния в силу существенно меньших температур формирования априори считаются аморфными и содержащими некоторое значимое количество водорода. Принято считать получаемые при высокотемпературных методах CVD тонкие пленки близкими по составу к стехиометричному  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ввиду незначительного ( $<5\text{ ат.}\%$ ) содержания водорода. Для однозначного указания стехиометричного состава пленок  $\text{SiN}_x$  далее в обзоре используется обозначение  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . За последние 50 лет в микроэлектронных технологиях методы получения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при высокотемпературном CVD по реакциям аммонолиза моносилана и его хлорпроизводных практически не изменились. Метод CVD при использовании дихлорсилана и аммиака в условиях

реакторов пониженного давления (известен как Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) является стандартным для всей микроэлектронной и смежных приборных отраслей. Он характеризуется относительной простотой и безопасностью, высокой производительностью, скоростями наращивания 3—10 нм/мин, отличной конформностью покрытия ступенчатых рельефов приборов как следствие гетерогенного механизма роста пленок. Функциональные свойства  $\text{Si}_3\text{N}_4$  максимально приближены к свойствам объемного нитрида кремния для наиболее важных для технологии ИМС свойств в сравнении со стандартно применяемыми тонкими пленками диоксида кремния. Так, пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обнаружили низкие скорости растворения в растворах фтористоводородной кислоты, устойчивость к высокотемпературному окислению в кислородсодержащих средах, существенно большую твердость при химико-механической полировке структур  $\text{SiO}_2\text{—Si}_3\text{N}_4$ .

Однако при PECVD с пониженными температурами содержание водорода в составе получаемых пленок может возрастать до ~40 ат.%, и такие пленки не стехиометричны. Присутствие водорода обычно характеризуется совокупностью связей Si—H и N—H, регистрируемых в инфракрасных (ИК) спектрах пленок по пикам при ~2160 и ~3350  $\text{см}^{-1}$  соответственно [11]. Конкретный состав низкотемпературных пленок зависит от температуры, природы реагентов, состава газовых смесей, плотности высокочастотной мощности и других параметров плазменного разряда, и т.п. [11, 14]. По причине нестехиометричности полученные при PECVD покрытия в публикациях обозначались как  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  [11], a- $\text{SiN}_x\text{:H}$  [18],  $\text{H}_x\text{Si}_y\text{N}_z\text{H}_y$  [19], a- $\text{SiN:H}$  [20],  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiN}_x\text{:H}$  [20, 21]. В настоящем обзоре в качестве наиболее обобщенного и адекватного термина использует термин  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .

Процессы PECVD  $\text{SiN}_x\text{:H}$  реализованы на различных типах оборудования и также являются стандартными в технологиях ИМС. Однако важен тот факт, что их применение во многих случаях ограничено определенными генерациями ИМС. Так, присутствие в пленках  $\text{SiN}_x\text{:H}$  избыточного водорода существенно влияет на многие свойства материала, в том числе на плотность и скорость растворения. Помимо этого, водород в  $\text{SiN}_x\text{:H}$  относительно слабо связан и может диффундировать как наружу, так и в нижележащие области ИМС в ходе последующих за осаждением технологически необходимых термообработок. Например, использование низкотемпературных  $\text{SiN}_x\text{:H}$  в качестве материала для боковой изоляции в транзисторных структурах затворной системы «sрасет» приводило к неприемлемым ухудшениям характеристик приборов. Как следствие, для этого конкретного применения возникла задача разработки процессов осаждения с пониженным содержанием водорода [22]. Кроме того, хорошо известна общая для процессов PECVD проблема плохой конформности тонких пленок на сложных рельефах, что ведет к утончению и разрывам при последующей металлизации и к формированию неприемлемых пустот в рельефах, в особенности при высоких скоростях наращивания пленок [23].

В связи с изложенным именно низкотемпературные процессы PECVD, оборудование и свойства  $\text{SiN}_x\text{:H}$  были и остаются предметом многочисленных исследований, совершенствований и модификаций. Например, простейшим решением для снижения неприемлемо высокой концентрации водорода в  $\text{SiN}_x\text{:H}$  оказалась оптимизация составов парогазовых смесей с целью уменьшения концентрации водорода в исходных водородсодержащих соединениях (отказ от аммиака). Предложены процессы PECVD с так называемой удаленной плазмой, когда активация реагентов для снижения негативного воздействия на приборы происходит вне области поверхности подложки, снижая таким образом потенциально негативное воздействие на ИМС. Помимо модификаций метода PECVD, для получения покрытий на подложках при их температуре около 200 °C предложен метод так называемого каталитического осаждения (или осаждения «с горячей нитью»). В этом случае активация подаваемого в реактор аммиака происходит на расстоянии от подложки на нагретой до ~1400 °C вольфрамовой нити с последующей реакцией продуктов разложения на поверхности подложки вместе с моносиланом.

Кроме технологий микроэлектроники, проведение интенсивных исследований низкотемпературных методов и функциональных свойств покрытий мотивировалось появлением и интенсивным развитием технологий изготовления новых типов приборов, например сенсоров и микро-

электромеханических изделий (МЭМС) [24, 25], оптических МЭМС [26], устройств кремниевой фотоники [27] и многих других. Для каждого из указанных направлений развития приборов углубленно исследовались необходимые в конкретных технологиях свойства  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , как, например, механические напряжения и оптические характеристики. Важно отметить, что именно для процессов PECVD обнаружена возможность изменения состава осаждаемых покрытий в очень широких пределах при низкой температуре осаждения, что оказалось востребованным для новых технологических направлений. В технологиях современных приборов применяются производные от нитрида кремния материалы; например оксинитрид кремния [28], обогащенный кремнием нитрид кремния [21, 29]; перспективны и более сложные кремний-азот-углерод-содержащие материалы (карбонитриды) [30].

Обобщения данных по процессам получения пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiN}_x\text{:H}$  и сравнения свойств пленок неоднократно публиковались ранее [8—12, 14, 24, 25]. Накопленный значительный объем информации систематизирован в табличной форме в объемных обзорных публикациях последних пяти лет [20, 21]. В работах [31—35] систематизированы данные по процессам CVD, PECVD и каталитического осаждения, а также обобщены результаты исследований по составу и функциональным свойствам получаемых пленок [35—37]. При анализе электрических свойств пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiN}_x\text{:H}$  во внимание принимались данные только о типичных характеристиках диэлектрических материалов: диэлектрической проницаемости, электрической проводимости и величине электрического пробоя. Обсуждение строения и электронной структуры  $\text{SiN}_x$ , а также пленок оксинитрида кремния и обогащенного кремнием нитрида кремния, приведено в [38, 39].

С середины 1990-х гг. для тонкопленочных технологий современных и будущих ИМС одним из наиболее перспективных считается метод атомно-слоевого осаждения (ALD) [40]. Принципиальное отличие данного метода от традиционных CVD и тем более PECVD — возможность локализации роста тонких пленок на подложке за счет искусственного исключения взаимодействия реагентов в газовой фазе. Основной реагент («прекурсор») и второй реагент подаются к нагретой поверхности образца попеременными импульсами с их разделением импульсами инертного газа или вакуумной откачки. В данном случае наращивание пленки определяется дозами прекурсора и реагентов, создающими адсорбированный слой. Недостаток метода — чрезвычайно низкие скорости наращивания, серьезно влияющие на производительность процессов для производства даже с учетом общего тренда к снижению толщины пленок в современных приборах. Однако ключевая и важнейшая для многих приборных технологий особенность метода ALD — потенциальная возможность обеспечения конформного осаждения тонких пленок на все более и более усложняющихся рельефах современных приборов.

Исследования ALD  $\text{SiN}_x$  первоначально проводились для процессов с термической активацией (TA-ALD) и с использованием ранее известных промышленных реагентов (моносилян, хлориды кремния, аммиак, гидразин). В известном смысле условия реализации таких процессов можно считать близкими к процессам получения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при термически активированных CVD. Требуемые неприемлемо большие дозы реагентов побудили переключить внимание в исследованиях на плазмоактивированные процессы ALD (PE-ALD), при которых азотсодержащий реагент в ходе импульса подвергается воздействию плазменного разряда. Плазменная активация позволила снизить температуры для синтеза пленок и в особенности на несколько порядков уменьшить необходимые дозы реагентов. Однако известная проблема неконформности роста пленок для активированных процессов CVD и PECVD [23] оказалось присущей и процессам PE-ALD [41].

Имеется несколько обзорных публикаций по ALD тонких пленок  $\text{SiN}_x$  [20, 21, 42—44], в которых основное внимание уделялось ростовым характеристикам и технологии ALD. В обзорных работах [35, 45—47] обобщены данные по процессам синтеза пленок, а также по составу и некоторым функциональным свойствам получаемых при термическом и плазмоактивированном ALD пленок  $\text{SiN}_x$  в сравнении с тонкими пленками  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . Детальных обзорных публикаций, систематизирующих данные о составе, структуре и функциональных свойств

вах получаемых при ALD пленок к настоящему моменту времени нет. Например, в терминах рассмотренной ранее терминологии отнесение получаемых при ALD пленок к  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiN}_x\text{:H}$  зачастую затруднительно. Отчасти это можно объяснить тем, что собственно получение покрытий вызывало наибольшие проблемы исследований и, соответственно, на этом вопросе были сфокусированы опубликованные работы.

Основная задача настоящего обзора — обобщить опубликованную в течение последних 25 лет информацию о составе, структуре и функциональных свойствах тонких пленок  $\text{SiN}_x$ . Более детально рассматриваются результаты для термически активированных процессов ALD. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, многочисленные публикации по плазмоактивированным процессам ALD имеют большую практическую направленность, значительно шире по вариантам осаждения, связанным с применяемой плазменной активацией, а также с приемами дополнительной плазменной обработки поверхности. Совокупность таких данных заслуживает отдельного обширного обзора с более глубоким вниманием к публикациям последних лет. Во-вторых, все плазменные процессы ALD  $\text{SiN}_x$  включают в себя термоактивированные стадии, например хемосорбцию прекурсоров, а зачастую и термоактивированное взаимодействие со вторым реагентом в качестве первого этапа реакции с хемосорбированным прекурсором, после которого может быть использована плазменная активация. Тем не менее, в заключительной части обзора автор тезисно охарактеризовал основные, заслуживающие внимания направления исследований и результаты публикаций последних лет для PE-ALD  $\text{SiN}_x$ : проблемы, подходы, особенности, достижения, преимущества и недостатки.

## КРАТКАЯ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ CVD И ALD

ADL рассматривается многими авторами как вариант CVD (импульсный CVD) с некоторыми особенностями. Фактически оба метода используют похожее оборудование и следуют общей методологии синтеза тонких пленок.

Процессы CVD используются в реакторах проточного типа с одновременным вводом реагентов в реакционные камеры и непрерывным удалением побочных продуктов реакций вакуумной откачкой или потоком газоносителя. Подробные сведения об оборудовании и методологии осаждения могут быть найдены в предыдущих публикациях автора [31—35, 48, 49]. Процессы CVD обычно характеризуют температурой осаждения ( $T_d$ , °C), давлением ( $P_d$ , Па), временем осаждения ( $t_d$ , минуты или секунды), парциальным давлением реагентов. Расходы реагентов и  $P_d$  постоянны в ходе CVD (рис. 2a).

Толщина пленки для CVD ( $d$ ) определяется соотношением  $d = W_d \cdot t_d$ , где скорость осаждения CVD ( $W_d$ ) постоянна и описывается классическим уравнением  $W_d = k \cdot [A]^l [B]^m$  (в большинстве случаев в процессе используется два основных компонента реакции). Здесь  $k$  — константа скорости реакции с экспоненциальной зависимостью от температуры  $k = k_0 \exp(-E_a/RT_d)$ , где  $E_a$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная. Коэффициенты  $l$  и  $m$  отражают порядок химической реакции относительно реагентов А и В соответственно. Первый порядок реакций по компоненту А подтвержден во многих публикациях, а для обеспечения стехиометрии тонких пленок процессы CVD обычно выполняются при большом избытке вторых реагентов, что отвечает псевдонулевому порядку ( $m = 0$ ) по второму реагенту (рис. 2b). Типичный диапазон концентраций реагентов в реакционных камерах имеет порядок  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  моль/л, что дает возможность получать величины скоростей наращивания 10—100 нм/мин. Допущение  $m = 0$  при  $l = 1$  позволяет упростить приведенное уравнение следующим образом:  $W_d \sim k_{\text{eff}} \cdot C_{\text{Si}}$ , где  $C_{\text{Si}}$  — концентрация кремнийсодержащего реагента (моль/л). Для экспериментально исследованных процессов CVD кремнийсодержащих пленок значения «эффективной константы скорости осаждения» ( $k_{\text{eff}}$ ) находятся в диапазоне от ~0.1 см/с до ~10.0 см/с [48, 49]. Наименьшие  $k_{\text{eff}}$  обнаружены для CVD, описываемых механизмами гетерогенных реакций. Наибольшие  $k_{\text{eff}}$  характерны для высокоскоростных процессов CVD, таких как процессы окисления по механизмам разветленно-цепной реакции, и особенно для процессов PECVD. Величины  $k_{\text{eff}}$  удалось связать с важными для микроэлектронных технологий характеристиками процессов CVD, например

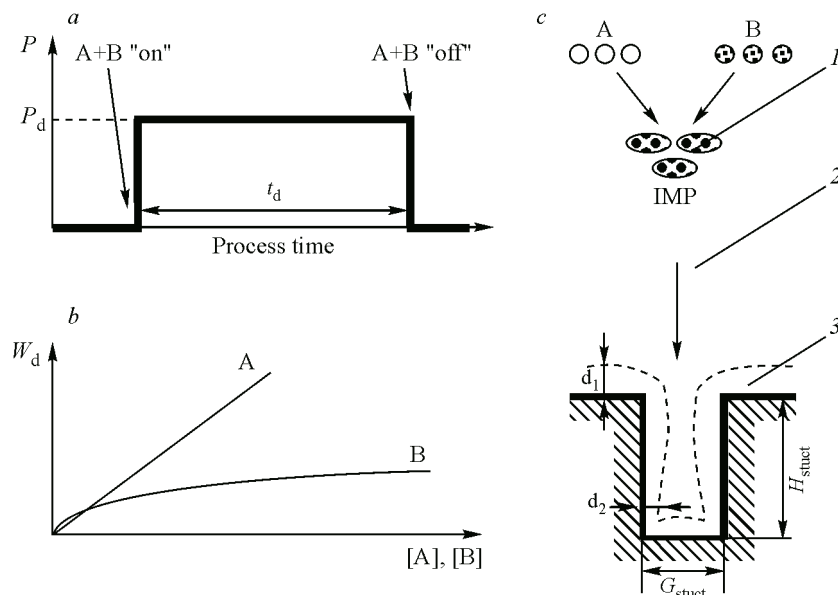


Рис. 2. Упрощенный пример отображения основных характеристик процесса CVD с одновременным напуском реагентов А и В: диаграмма процесса с индикацией постоянных  $P_d$  и времени осаждения  $t_d$ , при которых  $W_d$  постоянна (а); концентрационные зависимости  $W_d$  (b); упрощенная двухстадийная схема процесса CVD со стадиями взаимодействия реагентов в газовой фазе с образованием IMP — 1, их диффузии к поверхности подложки — 2, за которой следует стадия превращения/расхода IMP на поверхности с непрерывным образованием тонкой пленки — 3 (с)

с эффективностью использования реагентов, равномерностью толщины на поверхности подложек, конформностью осаждения тонких пленок, количеством неприемлемых для технологии микрочастиц, образующихся в газовой фазе [ 48, 49 ]. Схемы процессов CVD описаны с последовательными стадиями образования в газовой фазе промежуточных продуктов (Inter-Mediate Products, IMP) из исходных реагентов с последующей диффузией IMP к поверхности подложки, их превращений на подложке с непрерывным ростом тонкой пленки (рис. 2с) [ 48 ].

CVD может осуществляться также в импульсном режиме: 1) с одновременными импульсами реагентов, 2) с импульсами одного реагента при постоянном напуске другого, и 3) последовательными импульсами исходных реагентов и их разделением по времени импульсами продувочных газов и/или вакуумной откачкой (рис. 4). Достоинство импульсного CVD — повышенная точность управления процессом за счет контроля толщины ТП по количеству импульсов, что важно при получении ТП малой толщины.

Процессы PECVD в целом соответствуют описанию CVD, но отличаются относительно слабыми температурными зависимостями и дополнительно имеют ряд параметров, связанных с плазменным разрядом (чаще всего используют параметр плотности высокочастотной мощности на единицу поверхности подложки).

Процессы CVD и PECVD удовлетворяли всем основным требованиям технологии ИМС примерно до конца 1990-х гг. В это время одним из главных в технологии CVD стало требование конформности осаждения тонких пленок, обусловленное возрастающей сложностью ИМС. Процессы CVD, протекающие по механизмам гетерогенных реакций, обеспечивали хорошую (80—90 %) конформность тонких пленок на рельефах реальных приборов, сложность которых для зазоров в ИМС обычно характеризуется безразмерным параметром «Aspect Ratio» ( $AR_{struct}$ ). В простейшем случае  $AR_{struct}$  представляет собой отношение высоты зазора ( $H_{struct}$ , мкм) к его ширине ( $G_{struct}$ , мкм) (рис. 2с). Конформность оценивают по изображениям поперечного сечения

тестовых структур ИМС с осажденными пленками с помощью растровой электронной микроскопии. Для этого берется отношение толщины пленки в нижней части ступени устройства (или зазора) к толщине пленки в верхней части этой ступени (или зазора),  $d_2/d_1$  (%) (рис. 2с). Заполнение зазоров (характеризуется термином «gap-fill») — это характеристика структуры устройства, зазоры в которой могут быть заполнены пленками CVD без каких-либо нежелательных пустот внутри. Очевидно, что образование пустот и их размеры — следствие неконформного роста тонких пленок. Было показано, что конформность тонких пленок изменяется от нескольких процентов (для высокоскоростных и активируемых плазмой процессов CVD) до почти 100 % (для относительно медленных гетерогенных), что коррелирует с величиной  $k_{\text{eff}}$  [48, 49].

В начале 2000-х гг. размеры элементов ИМС и зазоров между ними достигли значения 100 нм. Доступные процессы CVD оказались неприменимы для решения возникающих технологических задач. В создании конформных покрытий на высокоаспектных структурах ИМС перспективным представлялось использование варианта импульсной циклической организации процессов, обозначенного ранее как способ (3) и известного как ALD [40]. В этом случае в единичном цикле осаждения используется только последовательный напуск реагентов, разделенных по времени импульсами продувочных газов и/или промежуточной вакуумной откачкой.

Метод ALD основан на экспериментально обнаруженном явлении «самоограничивающейся адсорбции» («self-limited adsorption»). Действительно, в ряде процессов CVD установлено отклонение (излом) в начале типичной для химических процессов экспоненциальной температурной зависимости скорости осаждения тонких пленок (рис. 3). В этом температурном диапазоне, который называют «окно ALD» (ALD window) (рис. 3, I), скорость наращивания может быть близкой к постоянной вследствие самоограничения процесса роста адсорбцией реагентов. Именно последовательно-импульсный способ реализации процессов позволяет экспериментально устанавливать наличие отклонений в температурных зависимостях, т.е. существование и протяженность «окон ALD». Вне этого температурного диапазона возможны два варианта: либо протекают десорбционные процессы, приводящие к снижению скорости осаждения (область II), либо развиваются типичные процессы CVD с взаимодействием в газовой фазе — с существенным увеличением скоростей наращивания (область III) и последующим ограничением скорости роста из-за лимитирования процессами массопереноса (область IV).

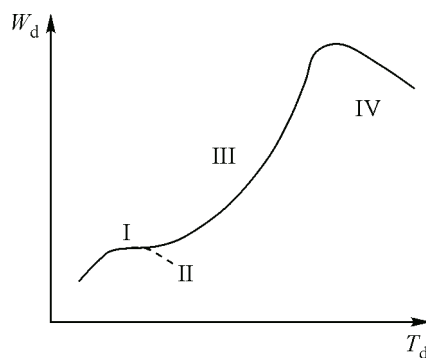


Рис. 3. Иллюстрация температурной зависимости скорости осаждения тонкой пленки при наличии окна ALD (область I) и десорбционных процессов (область II). Развитие CVD с участием процессов, контролируемых кинетикой реакции, происходит в области III, ограничения осаждения ТП явлениями массопереноса при CVD в области IV

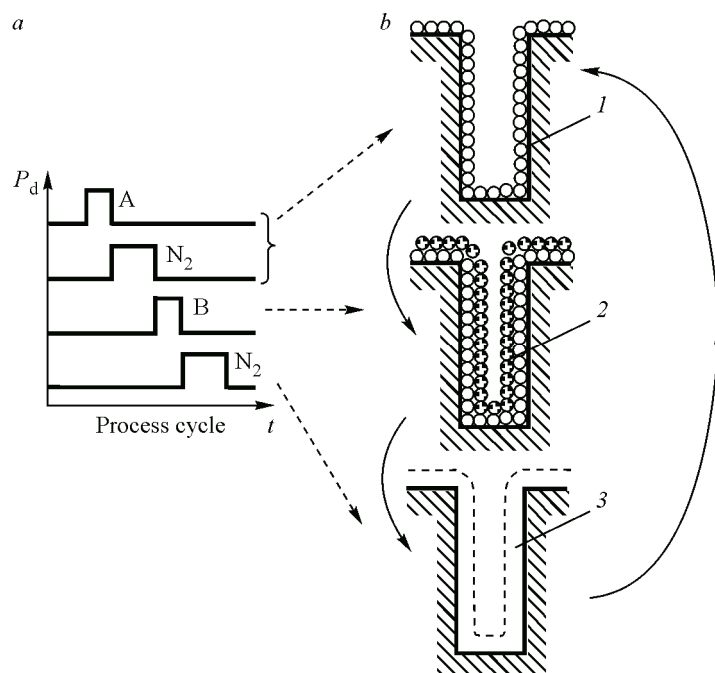


Рис. 4. Упрощенная схема последовательно-импульсного напуска реагентов при термически активированном циклическом процессе с прекурсором А, реагентом В, продувочным газом  $N_2$  (а) и отображение стадий ALD на поверхности ступенчатого объекта (b): 1 — ввод прекурсора А, хемосорбция прекурсора, удаление остатков прекурсора; 2 — ввод реагента В, взаимодействие с прекурсором А с формированием конформной тонкой пленки; 3 — удаление остатков реагента В и побочных продуктов реакции, готовность к началу следующего цикла ALD

Схема типичного циклического процесса (рис. 4а) отображает термически активируемый процесс TA-ALD. Согласно основной идее ALD, в ходе импульса исходного первого реагента, называемого в этом случае предшественником, или прекурсором (precursor), на нагретой поверхности подложки без термораспада или превращений в промежуточные продукты происходит его самоограниченная адсорбция (self-limited adsorption) или взаимодействие с поверхностными группами, т.е. хемосорбция. После удаления из реакционной камеры остатков прекурсора продувкой или вакуумной откачкой осуществляется напуск второго реагента, происходит прямая реакция адсорбированного на поверхности подложки прекурсора с поступающим в ходе второго импульса вторым реагентом. Таким образом, ALD в принципе может быть охарактеризовано как гетерогенный процесс. В случае простейшего варианта PE-ALD плазменный разряд обычно включается спустя небольшое время после начала импульса второго реагента и выключается в конце импульса.

Циклическая организация процесса полностью исключает взаимодействие реагентов в газовой фазе, образование и диффузию IMP. Все процессы локализованы на поверхностях объектов, даже если они имеют очень сложные ступенчатые поверхности. При правильно выбранных дозах исходных реагентов в ходе такого взаимодействия в теории должно происходить формирование монослоя синтезируемого вещества за один полный цикл ALD. Таким образом, в областях I, III, IV, указанных на рис. 3, могут использоваться любые способы реализации импульсного CVD (способы 1, 2, 3). Если в ходе кинетических исследований с использованием способа 3 четко обнаруживается область I с постоянной скоростью осаждения, такой процесс отвечает идее ALD. Если скорость осаждения в области I несколько возрастает или снижается, однозначная трактовка кинетики осаждения (ALD или CVD) является спорной [ 50 ].

Метод ALD оказался чрезвычайно востребованным в технологиях современной микроэлектроники. Основное его преимущество постулировано как точное послойное осаждение, обеспечивающее отличную конформность тонких пленок, что схематично показано на рис. 4*b*. Сравнительная оценка процессов ALD с точки зрения  $k_{\text{eff}}$  также возможна с некоторыми допущениями и учетом скорости осаждения, доз реагентов, объема реактора и т.д. Автором обзора порядок  $k_{\text{eff}}$  для процессов ALD оценен в диапазоне примерно  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см/с. Такие очень малые значения объясняют ключевой недостаток ALD — чрезвычайно низкую скорость роста, теоретически не превышающую значение монослоя за цикл процесса (причем чаще даже 0.01 нм за цикл процесса).

Типичное отображение температурной зависимости процесса ALD представляют в виде диаграммы, приведенной на рис. 5*a* [51]. Пронумерованы следующие процессы/экспериментально наблюдаемые зависимости: область возрастания скорости роста (1); область конденсации (2); область десорбции (4); область CVD (5). Область окна ALD (3) для процессов осаждения расположена между температурами  $T_2$  и  $T_1$ . В ней оба реагента должны демонстрировать насыщение  $W_d$  (чаще используют термин Growth Per Cycle, GPC, нм) от дозы прекурсора и второго реагента (рис. 5*b*). Это позволяет определить значения достаточной экспозиции реагентов для реализации их полной самоограничивающейся адсорбции. Требуемая толщина пленки достигается за счет увеличения количества циклов осаждения (рис. 5*c*). Обычно величина GPC остается постоянной в течение всего процесса, но в некоторых случаях на ранних его стадиях могут происходить задержки в росте (штриховая линия на рис. 5*c*). Для такого случая используются термины «growth delay», «nucleation delay»).

Несмотря на очень низкие по сравнению с процессами CVD значения скорости осаждения, процессы ALD по праву считаются адекватным решением для структур приборов с нанометровыми толщинами пленок и большими  $AR_{\text{struct}}$  [52, 53], включая традиционные и новые диэлектрические материалы на основе кремния [43]. Важно, что, с точки зрения формирования структуры тонких пленок, отличия процессов CVD (включая импульсные по способам 1, 2) от ALD состоят в меньшей температуре осаждения в последнем и влиянии поверхности подложки на рост пленок. Для CVD температура имеет определяющее значение, поскольку в большинстве процессов влияние подложки не характерно и поверхность не участвует в схемах роста пленок. Отметим, что по ходу изготовления ИМС поверхности перед CVD могут быть самыми различными. С практической точки зрения это означает, что в большинстве случаев после стандартных для микроэлектронной отрасли химических обработок какой-либо дополнительный конт-

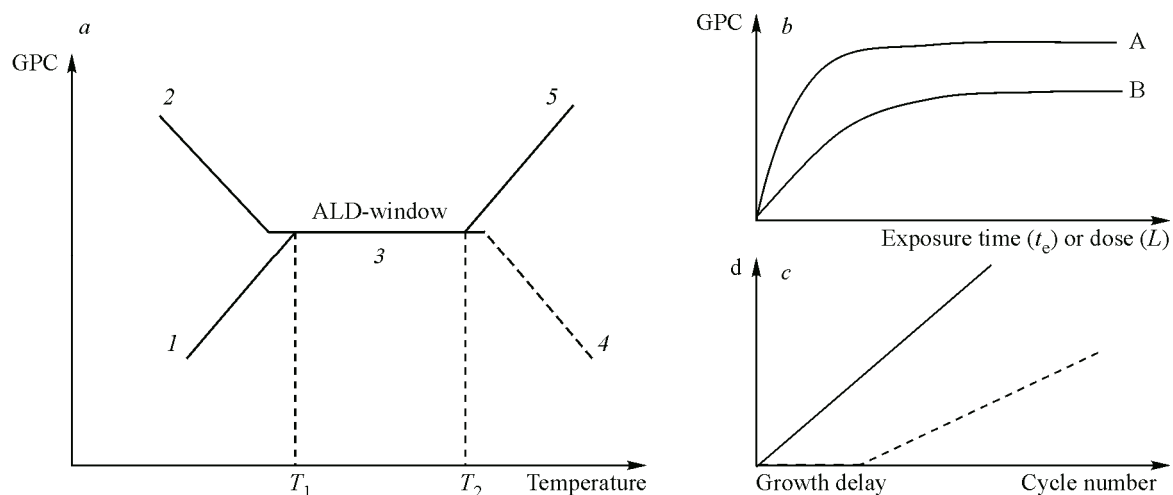


Рис. 5. Упрощенный пример отображения основных характеристик процесса ALD: зависимости скорости осаждения от  $T_d$  (a), кривые насыщения GPC ( $W_d$ ) от времени выдержки прекурсора и реагента ( $t_e$ ) или дозы ( $L$ ) (b), типичные зависимости толщины от количества циклов ALD с замедленным ростом пленки и без него (c)

роль поверхности перед процессами CVD не проводится. Для процессов ALD, напротив, поверхность подложек имеет определяющее значение и рассматривается как основной участник во всех схемах, при необходимости модифицируется для улучшения ростовых характеристик и т.д. Таким образом, при анализе публикаций о процессах ALD необходимо в обязательном порядке принимать во внимание информацию о влиянии поверхности (т.е. собственно о подложке и ее обработке) на закономерности роста и формирования тонких пленок.

### ALD С ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ РЕАГЕНТОВ

Далее рассмотрены исследованные реагенты, типы подложек и данные по подготовке поверхности перед ALD, охарактеризованы процессы ALD и ростовые особенности пленок  $\text{SiN}_x$ , данные о структуре и функциональных свойствах пленок, а также обсуждаемые в публикациях схемы роста пленок.

**Исследованные реагенты.** Основное внимание при TA-ALD тонких пленок  $\text{SiN}_x$  поначалу уделялось уже хорошо известным и длительно применяемым в микроэлектронной промышленности реагентам:  $\text{SiH}_4$  [54–56],  $\text{SiCl}_4$  [57–69] и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  [67, 70, 71] в сочетании с аммиаком. Изучены также относительно новые хлорпроизводные реагенты  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  [68, 69, 72–74] в сочетаниях с  $\text{NH}_3$  и гидразином  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  [69, 75] с аммиаком. Общая направленность исследований была связана с возможностями понижения температуры осаждения для ALD при приемлемой скорости наращивания.

Среди уже перечисленных есть несколько работ по моделированию процессов ALD с участием моносилана [55, 56] и хлоридов [68, 69] методом функционала плотности (density functional theory, DFT). В частности, в [69] величины энергетических барьеров в реакциях  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  с аммиаком оценены как 4.49 эВ, 3.93 эВ, 3.22 эВ и 0.92 эВ соответственно, что должно было бы указывать на некоторые преимущества последнего реагента. Авторы [76] выполнили сравнительные расчеты DFT для тетрагалогенидов кремния  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{SiI}_4$ . Экспериментальное исследование признанного наиболее перспективным реагентом  $\text{SiI}_4$  хотя и показало возможность осаждения пленок при наименьших температурах, но обнаружило неудовлетворительные скорости осаждения, структуру и свойства пленок. При моделировании по методу DFT для аминосиланов  $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  (BDEAS) и  $\text{SiH}_2[\text{Nt-H}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$  (BTBAS) с аммиаком [56] были сделаны выводы о наличии высоких активационных барьеров диссоциативной хемосорбции реагентов. Авторы [77] показали, что при 300 °C и использовании неактивированного аммиака из аминосиланов BDEAS,  $\text{Si}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_4$  (TEAS),  $\text{SiH}[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_3$  (TIPAS) и  $\text{SiH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  (DIPAS) вообще не происходит роста пленок. Экспериментальное исследование низкотемпературного взаимодействия  $\text{SiH}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (DSBAS) с гидразином на терминированной OH-группами поверхности (см. пояснения далее) в присутствии триметиалюминия как катализатора рассмотрено в [78]. Цель использования катализатора состояла в повышении скорости осаждения при низкой температуре (250 °C) за счет возрастания реакционной способности гидразина в отношении поверхностных групп — $\text{SiH}_3$ . Однако данных о структуре и составе покрытий приведено не было. Кроме того, пленка состава  $\text{Al-SiN}_x$  не является предметом обзора.

Таким образом, по совокупности реакционной способности и относительной безопасности наиболее целесообразными реагентами для TA-ALD тонких пленок  $\text{SiN}_x$ , по-видимому, остаются хлориды кремния и аммиак [43]. Краткие экспериментальные сведения о процессах TA-ALD с участием хлоридов кремния приведены в табл. 1 и обсуждаются далее.

**Типы подложек и подготовка поверхности подложек перед TA-ALD.** Формирование тонких пленок при ALD можно разделить на два этапа: рост первого (зародышевого) слоя на исходной или предварительно модифицированной подложке в ходе самого первого цикла осаждения и воспроизведение «тождественной исходной» поверхности как результат законченного цикла осаждения перед началом следующего цикла. В связи с этим для ALD важнейшей информацией является состояние поверхности образцов перед началом процесса осаждения, в том числе предварительная химическая обработка поверхности, а также использованные приемы ее изменения (модификации).

Т а б л и ц а 1

Результаты экспериментальных исследований роста пленок SiN<sub>x</sub>  
в циклических процессах TA-ALD с использованием хлоридов кремния

| Ссылка    | Подложка              | T <sub>d</sub> , °C | Реагенты                                           | P <sub>d</sub> , Па | Доза, Л                              | Время, с | GPC, нм   |
|-----------|-----------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|----------|-----------|
| [ 57 ]    | Si (100)              | 227—627             | SiCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>                | 13—133              | >10 <sup>10</sup>                    |          | 0.245     |
| [ 58 ]    | Si / SiO <sub>2</sub> | 375                 | SiCl <sub>4</sub>                                  | 26610               | —                                    | 120      | 0.19      |
|           |                       | 550                 | NH <sub>3</sub>                                    | 66500               | —                                    | 120      |           |
| [ 59—65 ] | Si (100)              | 375                 | SiCl <sub>4</sub>                                  | 22610               | —                                    | 305      | 0.08—0.17 |
|           | Si/SiO <sub>2</sub>   | 550                 | NH <sub>3</sub>                                    | 39900               | —                                    | 90       |           |
| [ 66 ]    | Ge (100)              | 400                 | SiCl <sub>4</sub>                                  | 23000               | —                                    | —        | 0.055     |
|           |                       |                     | NH <sub>3</sub>                                    | 44000               | —                                    | —        |           |
| [ 67 ]    | Si (100)              | 500                 | SiCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>                | —                   | 5.8·10 <sup>10</sup>                 | —        | 0.13      |
|           |                       |                     | SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> | —                   | 1.7·10 <sup>9</sup>                  | —        | 0.12      |
| [ 70 ]    | Si (100)              | 375                 | SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                   | 8                   | —                                    | 90       | 0.10      |
|           |                       |                     | NH <sub>3</sub>                                    | 24                  | —                                    | 20       |           |
| [ 71 ]    | Si (100)              | 450                 | SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> | —                   | 6·10 <sup>9</sup>                    | —        | 0.08      |
| [ 68 ]    | —                     | 300                 | Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub>  | —                   | 1·10 <sup>6</sup>                    | —        | 0.06      |
| [ 72 ]    | Si (100)              | 515—573             | Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>                    | 133                 | 2·10 <sup>8</sup>                    | —        | 0.23      |
|           |                       |                     | NH <sub>3</sub>                                    | 1330                | 1·10 <sup>8</sup> —1·10 <sup>9</sup> | —        |           |
| [ 73 ]    | Si (100)              | 525—650             | Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>                    | 133                 | —                                    | 15       | 0.23      |
|           |                       |                     | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                      | 13.3                | —                                    | 720      |           |
| [ 74 ]    | SiGe on Si            | 285                 | Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>                    | 50                  | 1.35·10 <sup>7</sup>                 | —        | ~0.05     |
|           |                       |                     | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                      | 133                 | 2.0·10 <sup>7</sup>                  | —        |           |
| [ 75 ]    | Si                    | 310—500             | Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>                    | 93                  | —                                    | 2—15     | 0.027     |
|           |                       |                     | NH <sub>3</sub>                                    | —                   | —                                    | 1—30     |           |
| [ 76 ]    | —                     | 350                 | SiI <sub>4</sub>                                   | —                   | —                                    | >8       | 0.02      |
|           |                       |                     | NH <sub>3</sub>                                    | —                   | —                                    | >3       |           |

Примечания: Л — единица измерения Лэнгмюр (10<sup>-6</sup> мм рт. ст.·с), прочерк означает отсутствие данных в публикации.

По данным табл. 1 в подавляющем большинстве случаев исходные подложки — это образцы монокристаллического кремния (100). Что касается предварительной обработки подложек перед TA-ALD, то по совокупности проанализированных публикаций невозможно сделать однозначного вывода о предпочтительности того или иного способа. В ряде случаев [ 58, 75 ] данных о подготовке поверхности не приведено вообще. Описанные способы подготовки поверхности разбиваются на три последовательных этапа, причем в ряде проанализированных публикаций эту последовательность использовали частично.

Этап 1: традиционная химическая обработка образцов, принятая для кремниевых подложек в полупроводниковых технологиях, например в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [ 54 ] или в растворе NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O [ 59—65 ], за которыми либо следовала промывка в деионизованной воде [ 54 ], либо нет [ 59—65 ]. В ряде случаев использовали химические обработки с участием органических растворителей: в [ 57 ] подложку Si (100) промывали метанолом, ацетоном и деионизованной водой, в [ 74 ] проводилась обработка в ультразвуковой ванне с ацетоном 10 мин, обработка в изопропиловом спирте 10 мин.

Этап 2: обработка образцов в растворах, содержащих фтористоводородную кислоту HF: в разбавленной HF (diluted HF, DHF) [ 59—66, 70, 73, 74 ] или в HF с буфером (buffered HF, BHF) [ 67, 71, 72 ]. При этом в некоторых случаях в публикациях указано использование после-

дующей промывки в деионизованной воде [ 71, 72, 73 ], а других — нет [ 59—67, 70 ]. Целью такой обработки авторы указывали удаление с поверхности кремниевых подложек естественного оксида [ 54 ] и формирование так называемой терминированной водородом поверхности (H-termination) [ 59—66, 70 ].

Этап 3: подготовка подложек к осаждению непосредственно после их установки в рабочую камеру. Например: авторы [ 54 ] после загрузки подложек в реактор подвергали образцы экспозиции в газообразном аммиаке. Такая обработка приводила к начальной нитридации поверхности подложки кремния перед последующим напуском моносилана. Терминирование поверхности NH группами обсуждалось в [ 73 ]. В [ 74 ] использовали отжиг подготовленных подложек в глубоком вакууме при 330 °C в течение 15 мин с последующей обработкой поверхности в атомарном водороде с дозой  $1.8 \cdot 10^3$  Л (один Лэнгмюр =  $10^{-6}$  мм рт. ст. · с) для удаления остатков углерода и экспозицией в гидразине с дозой  $4 \cdot 10^8$  Л для терминирования поверхности группами NH<sub>x</sub>. Помимо терминирования поверхности водородом с помощью обработок в DHF или BHf или группами NH путем отжига в NH<sub>3</sub> или N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, в публикациях рассматривались и более сложные случаи. Так, в [ 57 ] подготовленную подложку устанавливали в высоковакуумный реактор, прогревали в реакторе при 600 °C в течение 1 мин, после чего подвергали воздействию плазмы H<sub>2</sub>O для удаления углерода. Такая обработка позволяла получить SiO<sub>2</sub> толщиной около 2 нм с гидроксильной поверхностью SiOH\* (прием, известный как OH-терминирование, OH-termination). Далее при исследуемой температуре подложки проводился напуск SiCl<sub>4</sub> с дозой  $\geq 2 \cdot 10^9$  Л, реакция которого с поверхностью описана авторами схемой  $\text{SiOH}^* + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiOSiCl}_3^* + \text{HCl}$  (поверхностные группы здесь и далее обозначены звездочками). В ходе последующего напуска аммиака с дозой  $\geq 1.8 \cdot 10^{10}$  Л авторами предположена реакция по схеме  $\text{SiOSiCl}_3^* + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiOSiH}_2^* + \text{HCl}$  (любопытно, что азот в схеме отсутствует). После нескольких последовательных циклов напуска SiCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> поверхность, по мнению авторов, трансформировалась от SiO<sub>2</sub> к стехиометричному Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, однако соответствующих схем в работе не приведено.

**Обзорная характеристика данных о процессах TA-ALD SiN<sub>x</sub>.** Данные единственной публикации по эксперименту с послойным ростом пленок при участии моносилана приводятся [ 54 ], однако этот процесс вряд ли можно назвать ALD. Фактически авторы предложили двухстадийный процесс в установке с импульсным ламповым нагревом, включающий «нитридизацию» кремния в аммиаке при 300—800 °C с последующим напуском моносилана при 385 °C. Отметим, что термический распад SiH<sub>4</sub> начинается при температурах выше 520 °C [ 79 ], при которых взаимодействие реагента с аммиаком в традиционных условиях CVD не происходит [ 11 ]. Таким образом, в [ 54 ] приведены количественные данные по адсорбции атомов азота и кремния, полученные методом XPS. Поверхностная концентрация азота в интервале температур 300—800 °C изменялась от  $3 \cdot 10^{13}$  ат/см<sup>2</sup> до  $5 \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup> и обнаруживала насыщение от величины дозы аммиака (меньших при больших температурах). Для поверхностной концентрации атомов кремния в интервале  $(0.2—10) \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup> зависимости от доз моносилана линейные. Результаты работы указали на необходимость использования неприемлемо больших экспозиций реагентов для практического использования.

По данным авторов [ 57 ], при указанных в табл. 1 параметрах пленки формировались без нуклеационной задержки, линейно возрастаая в зависимости от количества циклов осаждения, т.е. с постоянной скоростью. Температурная зависимость скорости осаждения приведена на рис. 6а. Участок с примерно постоянной величиной GPC, соответствующих области 3 на рис. 5а, находится в интервале 420—650 °C. Снижение GPC вдвое при меньших температурах авторы объяснили снижением реакционной способности поверхности, что соответствует переходу от области 1 к области 3 на рис. 5а.

Особенности исследования [ 58 ] — в использовании разных  $T_d$  при напуске SiCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub>, а также промежуточного высокотемпературного отжига (900—1050 °C) между напусками реагентов. Отжиг обнаружил селективность скорости осаждения на поверхностях Si и SiO<sub>2</sub>: отно-

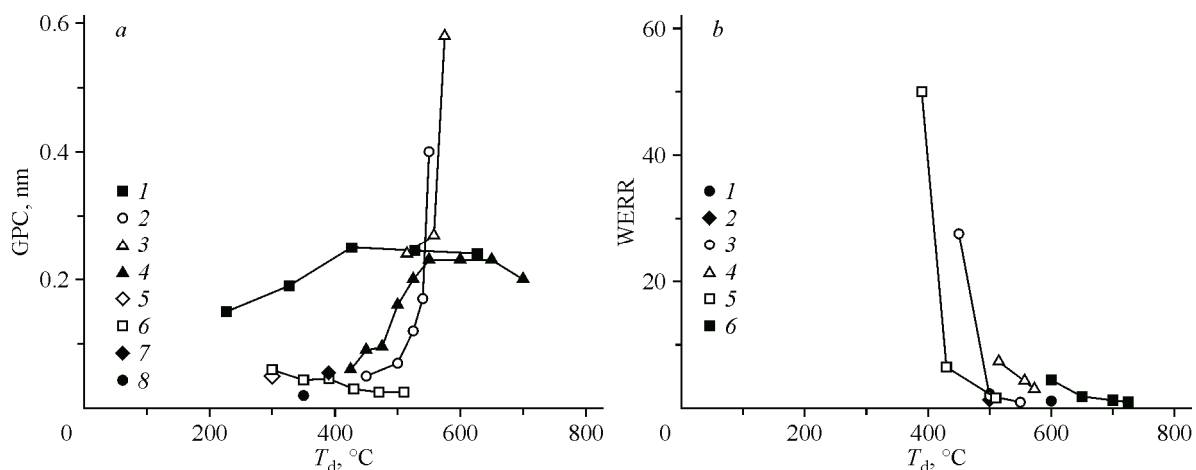


Рис. 6. Температурные зависимости скорости осаждения GPC (a) и нормированной скорости растворения WERR (b) по данным разных авторов для термоактивированных процессов ALD  $\text{SiN}_x$ : 1 —  $\text{SiCl}_4\text{—NH}_3$  [57]; 2 —  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  [71]; 3 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [72]; 4 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [73]; 5 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [68]; 6 —  $\text{Si}_3\text{Cl}_8\text{—NH}_3$  [75]; 7 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—N}_2\text{H}_4$  [74]; 8 —  $\text{SiI}_4\text{—NH}_3$  [76] (a); 1 —  $\text{SiCl}_4\text{—NH}_3$  [67]; 2 —  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  [67]; 3 —  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  [71]; 4 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [72]; 5 —  $\text{Si}_3\text{Cl}_8\text{—NH}_3$  [75]; 6 —  $\text{SiCl}_4\text{—NH}_3$  [83] (b)

шение составляло 2:1 при 900 °C и 20:1 при 1050 °C. Эффект отжига объяснен реакцией  $\text{SiO}_2^*$  и адсорбированного атома  $\text{Si}^*$  по схеме  $\text{SiO}_2^* + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$  (летучий продукт). Пленки оказались нестехиометричны, концентрация кислорода составляла около 20 ат.%. Источником кислорода авторы посчитали остаточные газы или примеси в исходных реагентах. Развитием работы [58] стала серия публикаций [59—65], авторы которых исследовали транзисторные/конденсаторные структуры  $\text{Si—SiO}_2\text{—SiN}_x\text{—Si}_{\text{poly}}(\text{B})$  (легированный бором поликристаллический кремний) с толщиной тонких пленок  $\text{SiN}_x$ , заданной в диапазоне 0.4—4.5 нм. Отметим, что в данной серии осаждение фактически проводилось на поверхность предшествующего слоя диоксида кремния с толщиной 1.7—2.0 нм. Этот слой получали в режиме термического окисления в сухом кислороде при 850 °C (что было упомянуто единственный раз в работе [63]). В таком случае указания авторов на проведение терминирования поверхности исходной подложки кремния водородом (т.е. подложки до высокотемпературного термического окисления) представляются не имеющими какого-либо значения для ALD собственно  $\text{SiN}_x$ .

Сравнение эффективности реагентов  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  при TA-ALD с использованием  $\text{NH}_3$  [67] показали линейные без насыщения зависимости от доз реагентов в интервалах  $(0.2\text{—}5.8) \cdot 10^{10}$  Л и  $(0.8\text{—}3.2) \cdot 10^9$  Л для пар  $\text{SiCl}_4\text{—NH}_3$  и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  соответственно. Повышенные скорости растворения полученных из  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  тонких пленок связывали с увеличенной концентрацией в них водорода (далее [H], ат.%) из-за его наличия в исходной молекуле  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . В [71] те же авторы более подробно рассмотрели систему  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$ , а также состав и свойства пленок в диапазоне температур 450—550 °C. Выход скорости осаждения на насыщение с величиной около 0.08 нм/цикл имел место только на уровне 450 °C при дозах реагентов  $(0.6\text{—}6) \cdot 10^{10}$  Л. С высокими температурами скорости осаждения возрастали при увеличении доз обоих реагентов, достигая  $\text{GPC} = 0.4\text{—}0.45$  нм (рис. 6a). Это явно не свидетельствовало в пользу наличия режима ALD, поскольку отвечает области 5 на рис. 5a. При этом низкотемпературные пленки оказались примерно в 40 раз более быстрорастворимыми в DHF, чем  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , и нестабильными во времени. И напротив, выращенные при более высоких температурах пленки оказались и более стабильными, и более стойкими к растворам DHF. Авторы объяснили это явление быстрым окислением низкотемпературных пленок на воздухе после осаждения с формированием быстрорастворимых оксинитридных пленок. Подробнее результаты исследований скорости растворения пленок рассматриваются далее.

Авторы из той же исследовательской группы [72] изучали TA-ALD из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{NH}_3$ . Обнаружено, что реальная температура подложки  $T_d$  при импульсном напуске реагентов существенно ниже задаваемой по приборам температуры процесса: 453 °C, 496 °C и 513 °C против 515 °C, 557 °C и 573 °C соответственно. При  $T_d > 513$  °C скорость осаждения резко возрастала (рис. 6a), соответствуя переходу от области 3 к области 5 на рис. 5a. Интересно отметить, что в обзорной работе [68] выводы по расчетам DFT проиллюстрированы экспериментальными данными для  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{NH}_3$  при очень низкой температуре 300 °C. При этом показано, что введение в цикл термического ALD дополнительного отжига в плазмоактивированном азоте после напуска аммиака и продувки (т.е. перед началом напуска прекурсора на следующем цикле) приводило к возрастанию GPC вдвое с  $\sim 0.054$  нм до  $\sim 0.11$  нм, а необходимая доза прекурсора сократилась на порядок (с  $\sim 10^7$  Л до  $\sim 10^6$  Л).

В [70] исследовали осаждение тонких пленок  $\text{SiN}_x$  при 375 °C с использованием принудительной активации на нагретой до 1700 °C вольфрамовой ленте импульсно подаваемого аммиака (вариант «каталитического» метода осаждения). Авторы обнаружили радикальные различия роста пленок на подложках кремния (линейный рост от количества циклов) и на поверхности пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На последнем обнаруживалась длительная ( $\sim 30$  циклов) нуклеационная задержка, объясненная недостатком на поверхности пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  групп  $\text{Si}-\text{H}_x$ , имеющих на терминированной водородом поверхности кремния.

По мнению авторов [73], реализация режима ALD имела место в интервале 525—650 °C при  $P_d < 133$  Па с GPC, равной толщине монослоя за цикл осаждения, оцененной авторами как 0.23 нм (рис. 6a). При  $P_d > 133$  Па скорость осаждения возрастала вдвое и более, что объяснено реакцией в газовой фазе остатков реагентов.

В [75] наблюдали слабую обратную температурную зависимость скорости осаждения (рис. 6a). Такой вид зависимости соответствует переходу от области 2 к 3 (на рис. 5a), однако насыщения скорости осаждения по реагентам не обнаружено. Основной вывод авторов исследования: рост тонких пленок идет, скорее, по реакции CVD.

По итогам анализа опубликованных работ можно выделить следующие основные особенности процессов TA-ALD с участием хлорпроизводных прекурсоров.

1. Для выхода кривых скорости осаждения на насыщение при GPC порядка 0.05—0.24 нм необходимы аномально большие дозы реагентов. Например, для систем  $\text{SiCl}_4-\text{NH}_3$  и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2-\text{NH}_3$  дозы находились на уровне  $10^9-10^{10}$  Л, а для систем  $\text{Si}_2\text{Cl}_6-\text{NH}_3$  и  $\text{Si}_3\text{Cl}_8-\text{NH}_3$  — примерно на два порядка меньше (табл. 1). Автор обзора ранее провел оценку минимальных величин необходимых доз реагентов для роста пленок со скоростью  $\sim 0.2$  нм/цикл при TA-ALD и пришел к порядку величин  $\sim 10^4$  Л [46]. Очевидно, что использование доз на 3—6 порядков больших относительно теоретически требуемых свидетельствует в пользу крайней неэффективности использования реагентов.

2. Температурные зависимости скорости наращивания приведены (или восстановлены автором по приведенным иным зависимостям) всего в пяти публикациях [57, 71—73, 75] (рис. 6a). Области плато большей или меньшей протяженности на приведенных кривых можно было бы трактовать в пользу существования так называемых окон ALD, т.е. области 3 (рис. 5a), свидетельствующей о реализации режима самоограничивающейся адсорбции. Однако для этого необходимо подтверждение насыщения скорости наращивания по дозам реагентов (т.е. выход на плато кривых GPC от величины доз реагентов), что не всегда имело место [67, 71, 75]. Обнаружение величин скоростей наращивания, в разы превышающих монослой, ставит под сомнение рост пленок по механизму самоограничивающейся адсорбции. Как результат, авторы большинства работ делали вывод о целесообразности использования повышенных температур TA-ALD, а данные рис. 6a указывают на оптимальную температуру не ниже  $\sim 450$  °C. Резкий рост скорости осаждения при температурах выше  $\sim 500$  °C для систем  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2-\text{NH}_3$  [71] и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6-\text{NH}_3$  [72] свидетельствует в пользу протекания реакций осаждения по механизмам, типичным для CVD. Интересно отметить, что экспериментально найденные величины GPC

(рис. 6а) для  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  с точностью до наоборот соотносятся с расчетными величинами активационных барьеров для этих реагентов [ 69 ].

3. В большинстве опубликованных работ отмечалось, что рост пленок  $\text{SiN}_x$  происходил без нуклеационных задержек и с постоянной скоростью. Обнаруженные задержка роста на поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [ 70 ] и селективность роста  $\text{SiN}_x$  на диоксиде кремния при использовании высокотемпературного отжига последнего [ 58 ] представляют интерес, хотя и не подтверждались другими авторами.

**Фактические данные о составе, структуре и функциональных свойствах пленок, полученных при TA-ALD.** Систематизированные данные по использованным авторами публикаций методам исследований приведены в табл. 2; расшифровка методов дается далее. Толщина пленок (от единиц до 10 нм) и показатель преломления (refractive index,  $n$ ) определялись методом эллипсометрии (Ell). Состав (главным образом характеризовалось отношение N/Si, которое для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 1.33) и структура покрытий — с помощью известных методов XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,  $\text{Si } 2p$ ,  $\text{N } 1s$ , в том числе с угловым разрешением, AR-XPS) [ 67, 71, 72 ], AES (Оже-электронная спектроскопия) [ 73 ], RBS (обратное резерфордское рассеяние) [ 57 ], ERD (метод ядер отдачи) [ 75 ], FTIR (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) [ 73 ], в том числе с многократным нарушенным полным отражением ATR-FTIR [ 70, 75 ]. Поверхность пленок исследовалась методом AFM (атомно-силовая микроскопия) [ 57, 60, 73 ], структура поперечных сечений определялась с помощью ТЕМ (просвечивающая электронная микроскопия) [ 61—63, 65, 75 ]. Проводилось также сравнительное изучение скоростей растворения пленок в DHF (Wet Etch Rate, WER) [ 67, 71, 72, 75 ]. В ряде работ

Т а б л и ц а 2

Состав и свойства  $\text{SiN}_x$  в циклических процессах TA-ALD

| Ссылка | Методы исследования                                                                                                           | Реагенты                               | $T_d, ^\circ\text{C}$ | N/Si | $n$             | WER, нм/мин |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|------|-----------------|-------------|
| [ 57 ] | Ell, RBS, AFM                                                                                                                 | $\text{SiCl}_4, \text{NH}_3$           | 427–627               | 1.35 | $2.01 \pm 0.05$ | —           |
| [ 58 ] | Ell, XPS, Electrical                                                                                                          | $\text{SiCl}_4, \text{NH}_3$           | 550                   | 0.8  | 1.8             | —           |
| [ 67 ] | Ell, XPS, WER<br>(100:1 DHF, для LPCVD $\text{Si}_3\text{N}_4$ при $760^\circ\text{C}$<br>WER = 0.12 нм/мин)                  | $\text{SiCl}_4, \text{NH}_3$           | 500                   | 1    | —               | 0.28        |
|        |                                                                                                                               |                                        | 600                   |      |                 | 0.14        |
|        |                                                                                                                               | $\text{SiH}_2\text{Cl}_2, \text{NH}_3$ | 500                   | 1    | —               | 0.14        |
| [ 70 ] | XPS, ATR-FTIR                                                                                                                 | $\text{SiH}_2\text{Cl}_2, \text{NH}_3$ | 375                   | 1    | 1.88            | 5           |
| [ 71 ] | Ell, XPS, WER<br>(500:1 DHF, для LPCVD $\text{Si}_3\text{N}_4$ при $700^\circ\text{C}$<br>WER = 0.25 нм/мин), Electrical      | $\text{SiH}_2\text{Cl}_2, \text{NH}_3$ | 450                   | —    | 2.34            | 8.3         |
|        |                                                                                                                               |                                        | 500                   |      | 1.99            | 0.6         |
|        |                                                                                                                               |                                        | 550                   |      | 2.33            | 0.3         |
|        |                                                                                                                               |                                        |                       |      |                 |             |
| [ 72 ] | Ell, XPS, AFM, WER<br>(500:1 DHF, для LPCVD $\text{Si}_3\text{N}_4$ при $700^\circ\text{C}$<br>WER ~ 0.25 нм/мин), Electrical | $\text{Si}_2\text{Cl}_6, \text{NH}_3$  | 515                   | 1    | 1.7—1.8         | 2.3         |
|        |                                                                                                                               |                                        | 557                   |      | для всех        | 1.3         |
|        |                                                                                                                               |                                        | 573                   |      |                 | 0.9         |
| [ 75 ] | Ell, ERD, AFM, WER<br>(100:1 DHF, 0.49 % HF)                                                                                  | $\text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{NH}_3$  | 350                   | 0.92 | —               | —           |
|        |                                                                                                                               |                                        | 390                   | 1.33 |                 | $15^{\#1}$  |
|        |                                                                                                                               |                                        | 430                   | 1.27 |                 | $1.3^{\#1}$ |
|        |                                                                                                                               |                                        | 470                   | 1.32 |                 | —           |
|        |                                                                                                                               |                                        | 510                   | 1.29 | ~2.0            | $0.5^{\#1}$ |
| [ 83 ] | XPS, RBS, FTIR, WER<br>(1 % HF)                                                                                               | $\text{SiCl}_4, \text{NH}_3$           | 600                   | 1.40 | 1.91            | 1.8         |
|        |                                                                                                                               |                                        | 650                   | 1.49 | 1.95            | 0.75        |
|        |                                                                                                                               |                                        | 700                   | 1.51 | 1.97            | 0.51        |
|        |                                                                                                                               |                                        | 725                   | —    | 1.98            | 0.4         |
|        |                                                                                                                               |                                        |                       |      |                 |             |

Примечания: прочерк — отсутствие данных в публикации;  $^{\#1}$  — нм/с.

описаны некоторые электрические свойства (Electrical) [59—65, 71, 72]. Далее даются пояснения по приведенным в публикациях результатам.

Данные [57] указывали на практически стехиометрический состав пленок, полученных при температурах выше 423 °C, что подтверждено типичными величинами показателя преломления (табл. 2).

По [58], в приповерхностной области толщиной ~0.5 нм концентрация кислорода возрастала с усредненной по толщине от 20 ат.% до ~30 ат.%. Авторы серии работ [59—65] той же группы исследователей в основном изучали специфические электрические характеристики структур Si—SiO<sub>2</sub>—SiN<sub>x</sub>—Si<sub>poly</sub>(B), которые среди прочего подвергались различным технологическим отжигам (отжиг при 850 °C в течение 10 мин после ионной имплантации бора в поликристаллический кремний, отжиг в аммиаке [61] при 550 °C в течение 90 мин). Некоторые данные о пленках опубликованы для структуры Si—SiO<sub>2</sub>—SiN<sub>x</sub>. Поверхность пленок SiN<sub>x</sub> на кремниевой подложке предельно гладкая: RMS = 0.031 нм [59, 63], 0.023 нм [60], 0.01 нм [61], что менее величины 0.3 нм, приведенной в [57]. Их структура по данным ТЕМ признана авторами аморфной [63]. Авторы [59] обнаружили с помощью AR-XPS, что интенсивность пиков N 1s (нормированных на пики O 1s) для структуры Si—SiO<sub>2</sub>—SiN<sub>x</sub> неоднородна. При уменьшении угла наклона оси анализатора к поверхности подложки от 30° до 5° наблюдалось двукратное изменение интенсивности пиков N 1s, что объяснено неоднородностью распределения азота по глубине изучаемой структуры. К сожалению, четкое положение максимумов не указано, а качество записи спектров позволяет оценить их положение как ~400 эВ. Подтверждения результата другими авторами не найдено, в связи с чем трактовать неоднородность концентрации азота невозможно. При этом высокотемпературный отжиг при 850 °C в течение 10 мин не приводил к изменению положения или интенсивности пиков в спектрах XPS. Величина диэлектрической постоянной определена равной 5.7 [60], но отжиг структур после процесса ALD в аммиаке при 550 °C в течение 90 мин позволил увеличить ее значение до 7.2 [61].

В [67] данные XPS для пленок SiN<sub>x</sub>, полученных при ALD SiCl<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—NH<sub>3</sub>, сопоставлялись с данными для пленок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CVD). Концентрация хлора была менее предела обнаружения метода. Пик азота N 1s с несимметричным характером был признан наложением двух пиков с максимумами при 397.6 эВ и 398 эВ. Первый максимум приписан авторами азоту в нитриде кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, второй — группе Si—NH<sub>x</sub>. Первый максимум несколько больше такового для ALD из SiCl<sub>4</sub>, а второй — несколько больше такового для LPCVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и для ALD из SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Пик Si—NH<sub>x</sub> связан с водородом из молекулы SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, поскольку замечен как для ALD, так и для пленок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, также полученных из SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> методом CVD. Согласно выводу авторов, использование Si Cl<sub>4</sub> дает меньшую (но количественно не указанную) концентрацию водорода в пленках. В спектре Si 2p, кроме максимумов при 101.8 эВ (положение пика Si в нитриде кремния соответствует 101.7 эВ), обнаруживались пики с максимумами при ~98 эВ, близкие к таковым для кремния (98.7—99 эВ). Соотношение N/Si ~ 1 определено авторами по отношению площадей соответствующих пиков XPS и указывает на избыток кремния в пленках, полученных при ALD.

Следует прокомментировать приведенное авторами [67] отнесение пиков XPS N 1s к Si—NH<sub>x</sub>, поскольку ссылок на информационные источники не указано. Согласно базе данных [80], диапазон положения максимумов для азота в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> по многочисленным данным составляет 397.4—398.6 эВ, что включает в себя положение обнаруженного пика при 398 эВ. Однако каких-либо ссылок на информацию об XPS пиках N 1s для Si—NH<sub>x</sub> в этой базе данных нет. Поиск публикаций по данному вопросу привел к двум подходящим. В [81] изложены результаты изучения методом AR-XPS процесса нитридации поверхности кремния (100) в плазменном разряде аммиака при температуре около 400 °C. Приведено изображение двойных пиков N 1s: немного несимметричного пика с максимумом при ~397.4 эВ, который авторы отнесли к Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (что не противоречит данным [80]), и слабого пика с максимумом при ~402 эВ, проявляющегося при увеличении времени нитридации. Этот слабый пик отнесен к слабосвязанному Si—NH<sub>x</sub> со ссылкой на [82], где методом XPS исследовалось реактивное испарение кремния

в атмосфере аммиака в широком температурном диапазоне. Согласно данным последней работы, пик с максимумом при  $\sim 398.3$  эВ обнаруживался в спектрах XPS при комнатной температуре. Его интенсивность значительно снижалась при  $300^\circ\text{C}$  с одновременным появлением в спектре пика N 1s с максимумом при  $397.3$  эВ. Далее этот пик полностью исчезал при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  и присутствовал только пик с максимумом при  $397.3$  эВ. В итоге авторы [82] отнесли его к  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а пик с максимумом при  $\sim 398.3$  эВ — к слабо связанным адсорбированным комплексам  $\text{NH}_x$  (где  $x = 1, 2, 3$ ), образующимся в результате неполной диссоциации  $\text{NH}_3$ . Повышение температуры приводило к увеличению десорбции этих комплексов. Данные из [81, 82] получены при температурах на  $100\text{—}200^\circ\text{C}$  ниже, чем использованы для ALD в [67], в связи с чем существование комплексов  $\text{NH}_x$  при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  неоднозначно.

По данным [70] соотношение N/Si  $\sim 1$  указывало на обогащение пленки по кремнию, однако найденное значение показателя преломления  $1.88$ , скорее, в пользу присутствия кислорода в пленке. Действительно, в приповерхностной области толщиной  $\sim 1.0$  нм концентрация кислорода возрастала от нескольких процентов в толще пленки до  $\sim 22$  ат.%; в пленке также присутствовал хлор с концентрацией около  $2\%$ .

В [71] пик Si 2p при  $99$  эВ, приписываемый кремнию (Si—Si), появлялся в спектрах пленок при  $T_d > 525^\circ\text{C}$ , а его интенсивность возрастала с увеличением доз реагентов. На основании полученных данных XPS авторы пришли к заключению о стехиометричности пленок  $\text{SiN}_x$ , полученных при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ , однако величина соотношения N/Si в работе не приведена. Более того, низкотемпературные пленки обнаружили не только повышенные значения показателя преломления и скоростей растворения (табл. 2), но и нестабильность их после осаждения. Последнее охарактеризовано как снижение показателя преломления с  $2.3$  до  $1.8$  и повышение толщины пленки на  $\sim 20\%$  в результате выдерживания образца на воздухе в течение  $48$  ч после получения. Такие изменения объяснены окислением пленки на воздухе.

В интервале исследованных температур состав пленок из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{NH}_3$  описан с помощью XPS как N/Si  $\sim 1$  [72]. При этом концентрация хлора ниже предела обнаружения, а кислорода — чуть менее  $8$  ат.%, что косвенно подтверждалось величиной показателя преломления пленок  $1.7\text{—}1.8$  во всем диапазоне проведенных исследований. Кроме того, отмечена значительно большая скорость растворения приповерхностных слоев пленки и отличия в XPS спектрах для исходных пленок и после травливания верхнего их слоя. Авторы объяснили этот факт по аналогии с [71] окислением пленки на воздухе после осаждения в направлении от поверхности в толщу. В исходных пленках максимум пика Si 2p находился между пиками для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $101.8$  эВ) и  $\text{SiO}_2$  ( $103.1$  эВ), а в образцах после удаления верхнего быстрорастворимого слоя он соответствовал  $101.8$  эВ. Величины шероховатости поверхности пленок в сравнении с образцами пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RMS =  $0.66$  нм) при температурах  $515^\circ\text{C}$ ,  $557^\circ\text{C}$  и  $573^\circ\text{C}$  составляли  $0.17$  нм,  $0.33$  нм и  $0.31$  нм соответственно. Авторы также отметили, что в сравнении с их предыдущей работой [71] пленки из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  показали значительно лучшие характеристики тока утечки через диэлектрик как по абсолютным величинам, так и по разбросу величин для образцов, полученных при разных температурах.

В [73] охарактеризовали состав пленок с помощью метода AES по сигналам Si(LVV) при  $82$  эВ и N(KLL) при  $380$  эВ. В пленках  $\text{SiN}_x$  с составами, близкими к стехиометричному (N/Si =  $1.39$ ), обнаружили наличие кислорода в концентрации  $\sim 4$  ат.% (объяснено присутствием следов воды в исходном гидразине с чистотой  $98\%$ ). Концентрация хлора ниже предела обнаружения, а водорода методом FTIR — на уровне  $1$  ат.% (использовались полосы поглощения Si—H при  $\sim 2200\text{ см}^{-1}$  и N—H при  $3400\text{ см}^{-1}$  и  $1185\text{ см}^{-1}$ ). Оценка электрических характеристик пленок дала величины тока утечки  $1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при  $10$  мВ/см и сопротивление порядка  $10^{16}$  Ом·см. Величина диэлектрической постоянной оценена на уровне  $5.4$ .

В пленках  $\text{SiN}_x$  из  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  и  $\text{NH}_3$  с помощью метода ATR-FTIR обнаружен пик поглощения при  $1411\text{ см}^{-1}$ , характерный для объемного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [75]. Предположительно, образование хлорида аммония на поверхности образцов происходило из-за охлаждения подложек после осаждения. При промывке всех образцов в деионизованной воде этот пик исчезал из спектра. Исследо-

вания состава пленок с помощью метода ERD позволили обнаружить очень высокую (19—65 ат.%) концентрацию кислорода во всех исследованных образцах, которая снижалась по мере повышения температуры ALD. Объяснением указанному стало окисление образцов разной исходной плотности на воздухе после осаждения. Содержание хлора составляло около 2—3 ат.%, соотношение N/Si для разных температур ALD показано в табл. 2. Исследования с помощью XPS (Si 2p) выявили отсутствие связей Si—Si в пленках, полученных при 510 °C, а наблюдаемый несимметричный спектр с максимумом при ~101.8 эВ был признан состоящим из двух компонентов: Si—N при 101.7 эВ и Si—O при 103.0 эВ. Шероховатость пленок определена на уровне RMS = 0.3 нм, величины показателя преломления и скоростей растворения для разных температур приведены в табл. 2, величина диэлектрической постоянной — 6.1.

В [76] ( $\text{SiH}_4\text{—NH}_3$ ) концентрацию кислорода определили равной 38.9 ат.% при составе N/Si ~ 1 (XPS) — это результат повышенной окисляемости пленок атмосферным воздухом после извлечения из реактора.

Единственный информационный источник данных о плотности и концентрации водорода в пленках TA-ALD  $\text{SiN}_x$  — патентная заявка [83]. Для температур осаждения 600—725 °C в приведенных примерах пленки признаны близкими к стехиометричным, величины плотности пленок составляют 2.84—3.02 г/см<sup>3</sup>, а концентрация водорода при 600 °C, 650 °C, 700 °C — 6—10 ат.%, что несколько выше, чем для пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Данные о WER и  $n$  приведены в табл. 2.

По итогам анализа опубликованных результатов можно заключить следующее.

1. В целом фактических данных о TA-ALD пленок  $\text{SiN}_x$  опубликовано немного, в основном внимание уделено вопросам получения пленок и характеристике их состава на соответствие стехиометричности и на наличие в пленках примесей хлора и кислорода. Данные об остальных свойствах единичные. При этом удивительным фактом является полное отсутствие в изученных публикациях развернутых ИК спектров для пленок ALD  $\text{SiN}_x$  с указанием положения типичных пиков.

2. Состав пленок  $\text{SiN}_x$  в подавляющем большинстве случаев определен как нестехиометричный, N/Si ~ 1. Концентрации примесей хлора не превышали нескольких атомных процентов. Данные по содержанию водорода различаются от 1 ат.% [73] до 6—10 ат.% [83], в то время как для разных типов пленок  $\text{SiN}_x\text{:H}$  при обычном PECVD при температурах ниже ~500 °C концентрация водорода может составлять 10—20 ат.% [36, 37]. В наиболее низкотемпературных пленках обнаруживалась значительная концентрация кислорода, снижающаяся в направлении от поверхности пленок в их толщу. Это объясняется протеканием окислительных процессов уже после извлечения образцов из реактора при их контакте с атмосферным воздухом. Такие данные косвенно свидетельствуют о рыхлой структуре пленок.

3. Предположение об аморфной структуре пленок при ALD выдвинуто только в одной публикации [63] для пары  $\text{SiCl}_4\text{—NH}_3$ .

4. Скорости растворения тонких пленок в жидкостных растворителях — важнейшее функциональное свойство для технологий микроэлектроники, в связи с чем они исследовались во многих публикациях. В целом скорости растворения тонких пленок  $\text{SiN}_x$  обнаружили тенденцию к возрастанию при снижении температуры TA-ALD (абсолютные измеренные значения в табл. 2). Авторы использовали различные составы DHF, поэтому сравнение данных по приведенным абсолютным величинам скоростей травления не представляется корректным. Однако в качестве объекта сравнения авторами использовались пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученные в стандартных для технологии условиях (LPCVD,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$ ,  $T_d \sim 750\text{—}800$  °C). Это позволяет перейти для сравнения к относительным величинам скоростей растворения (Wet Etch Rate Ratio, WERR). Подобную характеристику ранее предложили в [84] для сравнения низкотемпературных пленок диоксида кремния, где образцом сравнения служил термический диоксид кремния.

На рис. 6b приведены температурные зависимости WERR, рассчитанные по данным табл. 2. Можно видеть, что резкий рост WERR происходит при температуре ниже ~500 °C. Одна из важнейших технологических особенностей использования пленок  $\text{SiN}_x$  — селективность их жидкостного травления по отношению к быстрорастворимым пленкам диоксида кремния. Для

практического использования необходимо иметь минимально возможные скорости растворения пленок  $\text{SiN}_x$ . Это позволяет уточнить оптимальную температуру термоактивированного ALD как  $T_d > 500^\circ\text{C}$ . Повышенную скорость растворения низкотемпературных пленок непротиворечиво объясняют их пониженной плотностью и способностью к быстрому окислению атмосферным воздухом после извлечения из реактора. Предположение о пониженной плотности (т.е. о рыхлой структуре пленок) прямо экспериментально не подтверждено. При этом достаточно удивительно упоминание только в одной публикации [75] проблем с формированием в/на пленках побочных растворимых в воде продуктов реакций (например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), хотя явление образования силикоимидов при низкотемпературном взаимодействии тетрахлорида кремния с аммиаком известно давно [11].

**Схемы процессов роста и формирования структур  $\text{SiN}_x$ .** Предложены немногочисленные схемы процессов роста пленок  $\text{SiN}_x$  при ALD для случая начала процесса, т.е. формирования структуры на подложке монокристаллического кремния в ходе первого цикла осаждения. Это не соответствует реальным случаям по двум причинам: 1) в технологии микроэлектроники подложка может быть неэквивалентной монокристаллическому кремнию (в подавляющем большинстве рассмотренных случаев с ориентацией (100)) и уже иметь на поверхности иные материалы, и 2) «стартовая поверхность» для начала последующих за первым циклов роста пленок при ALD формируется в конце каждого предыдущего цикла осаждения на уже сформированном диэлектрике, априори неэквивалентном исходной кремниевой поверхности. При этом, согласно приведенному уже анализу описанных приемов подготовки подложек, исходная поверхность монокристаллического кремния может быть терминирована водородом (H-termination) [59—66, 70] или гидроксидом (OH-termination) [57]. Кроме того, данные публикаций [54, 73, 74] указывают на использование терминирования поверхности азот-водородсодержащими группами ( $\text{NH}_x$ -termination), осуществляемого непосредственно перед началом процесса осаждения путем отжига образцов в атмосфере аммиака или гидразина.

Для объяснения схемы полного цикла роста  $\text{SiN}_x$  авторы [57] использовали терминологию полуреакций («half-reactions»). Процесс синтеза  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , описываемый известной общей схемой  $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ , разбит на два этапа с протеканием при соответствующих импульсах  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  двух полуреакций по схемам:  $\text{SiNH}^* + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiNSiCl}_3^* + \text{HCl}$  и, далее,  $\text{SiCl}^* + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiNH}_2^* + \text{HCl}$ . Здесь и далее знаком \* обозначены поверхностные группы. Отметим, что подготовка поверхности для осаждения в данной работе включала предварительное преобразование исходной OH-терминированной поверхности после химической обработки в поверхность предположительно нитрида кремния. Схема процесса подтверждена снятием FTIR спектров в режиме in situ, на которых отслеживали изменения интенсивности поглощения при соответствующих напусках реагентов. В спектрах для групп N—H<sub>2</sub>, согласно принятым в англоязычной литературе терминам, отмечали полосы и пики «stretching» при 3400—3500 см<sup>-1</sup> и «scissors» при ~1500 см<sup>-1</sup>, а для Si—Cl — «stretching» при ~600 см<sup>-1</sup>.

Авторами [67] предположен вариант схемы процесса для системы  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ — $\text{NH}_3$ :  $\text{SiNH}^* + \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiNSiCl}^* + \text{SiNSiH}^* + \text{HCl}$  и далее трансформации поверхностных продуктов по реакции с аммиаком:  $\text{SiCl}^* + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiNH}^* + \text{HCl}$  и  $\text{SiH}^* + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiNH}^* + \text{H}_2$ .

Отсутствие на исходной поверхности пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  групп Si—H<sub>x</sub>, по мнению авторов публикации [70], приводило к значительной задержке начала роста пленки: она связана с отсутствием H-терминированной поверхности, выражаемой как Si—H<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3). По ходу процесса происходила нитридизация поверхности, начиная с первого напуска аммиака через раскаленную нить, которую авторы объяснили схемой:  $\text{NH}_y + \text{Si—H}_x^* \rightarrow \text{Si—NH}_z^* + \text{H}_2$ , при x = 1, 2, 3; y = 1, 2; z = 1, 2.

По мнению авторов [72], при  $T_d > 500^\circ\text{C}$  осаждение из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  идет двумя путями: 1) собственно ALD пленки  $\text{SiN}_x$  и 2) азотирование кремниевой тонкой пленки — продукта параллельного термораспада  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (схемы не приведены). Начало термораспада оценено в ~500 °C на основании резкого возрастания скорости осаждения при  $T_d > 513^\circ\text{C}$ . Для  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ — $\text{N}_2\text{H}_4$  в [73] сле-

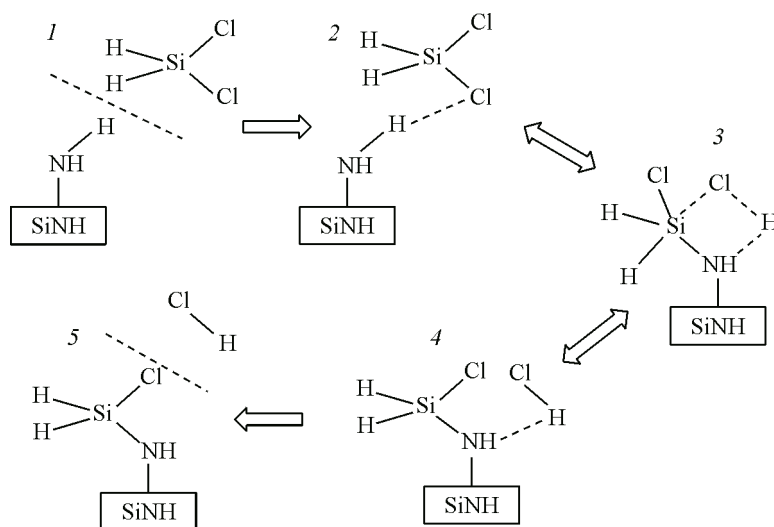


Рис. 7. Предполагаемые стадии взаимодействия прекурсора  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  с функциональными поверхностными группами  $\text{NH}_2$ . Цифрами обозначены стадии (в терминологии авторов [ 56 ]): 1 — свободных исходных реагентов; 2 — связанных реагентов; 3 — переходного состояния; 4 — связанных продуктов реакции; 5 — свободных продуктов реакции

лано предположение, что первоначально терминированная водородом кремний-азотсодержащая поверхность при экспонировании в  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  реагирует следующим образом:  $\text{SiN}-\text{H}_x^* + \text{Si}-\text{Cl} \rightarrow \text{SiN}-\text{Si}-\text{Cl}_y^* + \text{HCl}$ , а при последующей экспозиции в гидразине идет превращение по реакции  $\text{NSi}-\text{Cl}_y^* + \text{N}-\text{H} \rightarrow \text{NSi}-\text{N}-\text{H}^* + \text{HCl}$  (величины  $x, y$  не указаны).

В [ 56 ] предложена обобщенная пошаговая схема хемосорбции прекурсора с формулой  $\text{SiH}_2\text{X}_2$  на поверхности кремния и десорбции функциональных групп  $X$  посредством переноса протона от функциональной поверхности  $\text{Si}-Y-\text{H}$ , где  $Y = \text{O}, \text{NH}$  или  $\text{N}$ . На рис. 7 приведена адаптированная нами схема для случая ALD  $\text{SiN}_x$  из дихлорсилана и наиболее часто предполагаемых в публикациях поверхностных групп  $\text{NH}_2$  ( $Y = \text{NH}$ ).

Хронологически последней стала схема роста на рис. 8 [ 43 ]. Интересно отметить, что, по мнению авторов, она применима в случаях TA-ALD и PE-ALD с аммиаком. Отличие этой схемы от предыдущих в присутствии, помимо активных участвующих в реакции групп  $\text{NH}_2$ , пассивных групп  $\text{NH}$ , связанных с двумя кремниевыми атомами.

Таким образом, в приведенных схемах законченных циклов исходным агентом считается поверхность монокристаллического кремния с группами  $\text{NH}_x$ , на которых есть хемосорбция прекурсоров. Для обеспечения продолжения роста пленок новая вновь формирующаяся при ALD поверхность также должна иметь группы  $\text{NH}_x$  после каждого цикла перед началом следующего. Интересно сопоставить эти данные с исследованием [ 54 ], в котором авторы выделили в процессе взаимодействия аммиака с поверхностью кремния стадию физической адсорбции  $\text{NH}_3$  и его последующего взаимодействия с кремнием. Экспериментальные измерения поверхностной концентрации атомов азота проводились в интервале  $300-800^\circ\text{C}$  с временами экспозиции порядка десятков—сотен минут при давлении аммиака 124 Па. В условиях выхода кривых экспозиции на насыщение, например для  $500^\circ\text{C}$ , наблюдалось четырехкратное превышение поверхностной концентрации атомов азота над поверхностной концентрацией атомов кремния на  $\text{Si}(100)$  —  $\sim 2.7 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> против  $6.8 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup> соответственно. К сожалению, данных о концентрации водорода не представлено.

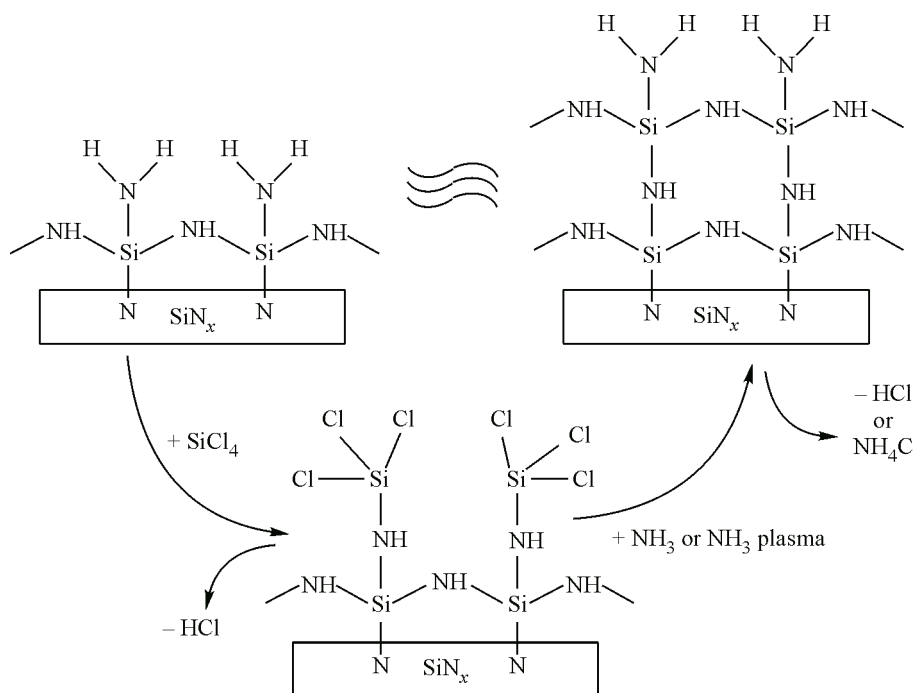


Рис. 8. Схема формирования структуры пленок нитрида кремния при ALD с воспроизведением тождественно равной поверхности после каждого цикла осаждения (перерисовано с небольшими изменениями по данным [43]): «+» означает добавление реагентов, «-» удаление побочных продуктов реакции

В [85] с помощью *in situ* FTIR показано, что при взаимодействии H-терминированной поверхности кремния с газообразным аммиаком появление групп NH<sub>2</sub>, уровень сигнала которых значительно выше, чем NH, начинается при температурах больше ~350 °C и сопровождается уменьшением концентрации групп ≡Si—H. В публикации [86] приведены данные расчетов DFT для роста нитрида кремния на поверхности Si(100)-(2×1) при взаимодействии с аммиаком. Обсуждаются для температуры 327 °C стадии адсорбции аммиака, его диссоциации на NH<sub>2</sub> и H с последующими преобладающими рекомбинацией и десорбцией, а также с превращением NH<sub>2</sub> в поверхностные NH и N с десорбцией водорода. Эти же авторы [87] провели исследование DFT по сравнительной адсорбции хлорсиланов на поверхности Si(100)-(2×1) и пришли к выводу о том, что барьер для адсорбции SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ниже, чем для моносилана, что объясняет его повышенный в сравнении с последним коэффициент прилипания.

Комментируя схемы роста пленок SiN<sub>x</sub> для хлоридов кремния как самых исследованных прекурсоров в TA-ALD, можно заключить следующее. Представленные на рис. 7, 8 схемы — обобщенные для разных условий осаждения. Перечислим главные противоречия этих схем и несоответствие с экспериментальными результатами.

— Допущение о присутствии слабоактивных мостиковых групп —NH—, встраивающихся в растущие пленки. Такая возможность должна подтверждаться довольно значительной (на уровне десятков атомных процентов) концентрацией водорода в пленках SiN<sub>x</sub>, что легко обнаруживалось бы известными методами анализа. Однако ни в одной из опубликованных работ о подобных значительных концентрациях водорода не сообщалось. Существующие экспериментальные данные по концентрации водорода [70, 83] указывают на довольно низкое его содержание и противоречат схеме на рис. 8.

— Объяснения экспериментально обнаруженным отклонениям состава SiN<sub>x</sub> от стехиометрического, выраженные в виде соотношения N/Si ~ 1, отсутствуют в большинстве публикаций.

При этом, однако, нет прямого инструментального подтверждения присутствия избыточного кремния в пленках  $\text{SiN}_x$ , выращенных в оптимизированных условиях.

**Оптимизация цикла TA-ALD.** По-видимому, можно принять, что наличие групп  $\text{Si}-\text{NH}_x^*$  на исходной подложке кремния — это необходимое условие для начала процесса ALD. Учитывая разделение цикла ALD на две полуреакции, согласно терминологии [ 57 ], процесс формирования поверхностных групп  $\text{Si}-\text{NH}_x^*$  может быть фактически представлен как подготовительная (предварительная) реакция азот-водородных реагентов с подложкой (или формирующейся пленкой) перед хемосорбцией прекурсоров в начале каждого цикла ALD.

Первая полуреакция для случая хлоридов, когда прекурсор хемосорбируется и взаимодействует с поверхностными группами  $\text{Si}-\text{NH}_x^*$  (рис. 7), оказывается идентичной для процессов термически- и плазмоактивированных ALD, хотя и реализуется на практике для последних при существенно меньших температурах. Интересны, однако, экспериментально обнаруженные огромные дозы прекурсоров и реагентов и сравнительные различия эффективности прекурсоров, хорошо видимые на графиках температурной зависимости рис. 6а. Максимальные и одинаковые скорости осаждения для TA-ALD наблюдались в диапазоне 500—550 °C для пар  $\text{SiCl}_4-\text{NH}_3$  [ 57 ],  $\text{Si}_2\text{Cl}_6-\text{NH}_3$  [ 72 ] и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6-\text{N}_2\text{H}_4$  [ 73 ]. В публикациях каких-либо экспериментальных сравнительных исследований эффективности прекурсоров не найдено.

Следует упомянуть исследования DFT хлоридов кремния как прекурсоров, хронологически опубликованные в работах [ 56 ] для адсорбции моносилана и хлоридов кремния, в [ 68 ] — для пар  $\text{SiCl}_4-\text{NH}_3$  и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6-\text{NH}_3$ , а также в [ 76 ] — для тетрагалоидов кремния и аммиака. Из перечисленных расчетных публикаций интересна работа [ 68 ]: представлена экспериментальная проверка расчетных данных для оптимизации процесса TA-ALD с участием  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{NH}_3$  при температуре 300 °C. Данные этой работы указывают на оптимизацию второй полуреакции для увеличения скорости наращивания пленок. Авторы рассмотрели три варианта структуры поверхности: «Н-терминированная поверхность» ( $\text{Si}-\text{H}$ ), « $\text{NH}_2$ -терминированная поверхность» ( $\text{Si}-\text{NH}_2$ ), и названная авторами «undercoordinated bare surface» ( $\text{Si}=\text{N}-$ ). Две первые структуры охарактеризованы как имеющие высокие энергетические барьеры для диссоциации атомов водорода, а третья, признанная предпочтительной, позволяет атомам кремния и хлора из прекурсоров с низким активационным барьером взаимодействовать с атомами азота и кремния поверхности. Для перевода структуры  $\text{Si}-\text{NH}_2$  в структуру  $\text{Si}=\text{N}-$  авторы предложили изменить цикл осаждения с общепринятого двухстадийного на трехстадийный, добавив в него после экспозиции в аммиаке и продувки еще и экспозицию в плазмоактивированном азоте. Практическая проверка такого предположения показала возможность удвоения скорости осаждения с 0.06 нм/цикл до 0.11 нм/цикл [ 68 ] при сокращении дозы прекурсора на порядок.

Ранее рассматривались результаты для ALD с участием хлоридов кремния. Интересно отметить, что термин «undercoordinated» также использован в публикации [ 88 ] тех же авторов, что и [ 68 ], но применительно к процессам с термической и плазменной активацией с участием BTBAS при 350 °C. Показано, что применение плазмоактивированного азота в двухстадийном цикле, а также в виде третьего импульса в трехстадийном цикле после импульсов аммиака, плазмоактивированных аммиака, водорода или смеси  $\text{N}_2-\text{H}_2$  позволяет достигнуть скорости наращивания около 0.12—0.14 нм/цикл. При двухстадийном цикле осаждения с использованием водородсодержащих смесей скорости наращивания в разы меньше. Выводы авторов после проведения расчетов DFT состояли в следующем: водородсодержащие реагенты терминировали поверхностные активные группы и ингибировали адсорбцию BTBAS, в то время как плазмоактивированный азот позволял генерировать активные места поверхности («undercoordinated surface sites»), усиливая адсорбцию.

Комментируя эти результаты, необходимо отметить, что описанные эксперименты проведены при достаточно низкой температуре TA-ALD и не подтверждены другими авторами. Даже удвоенная скорость осаждения остается более чем вдвое ниже максимальной скорости осаждения, приписываемой монослою  $\text{SiN}_x$  (~0.23 нм). К сожалению, никаких данных о составе таких

покрытий также не приведено. Остается неясным, например, каков механизм преобразования из одной структуры в другую, а также доли преобразованных поверхностных структур. Если допустить перевод всех поверхностных групп  $\text{Si}-\text{NH}_2$ , то это означает, что их поверхностная концентрация является лимитирующим фактором для скорости наращивания. На такую возможность указывают результаты [54], где поверхностная концентрация атомов азота на кремнии при 300 °C на полтора порядка меньше, чем при 500 °C, а также результаты [85], в которой взаимодействие аммиака с поверхностью кремния с образованием групп  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  при 300 °C (FTIR) не обнаружено вообще. Согласно мнениям разных авторов, активным поверхностным центром выступает группа  $\text{Si}-\text{NH}_x^*$ . Хемосорбция хлоридов кремния происходит с выделением  $\text{HCl}$  и образованием хемосорбированного прекурсора, например как показано на рис. 7, 8. Таким образом, наличие водорода в молекуле второго реагента обязательно.

Во второй полуреакции хемосорбированный прекурсор реагирует с азот-водородсодержащим реагентом — аммиаком либо с гидразином, результатом чего является связывание и удаление хлора в виде  $\text{HCl}$  как побочного продукта реакции. Действительно, концентрации хлора в пленках  $\text{SiN}_x$  были на низком уровне. Сравнительные расчетные данные DFT авторов [89] показали, что при TA-ALD активационный барьер существенно ниже для гидразина. Однако сравнительные данные табл. 1 показывают, что в TA-ALD из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  при температуре около 300 °C скорости наращивания для обоих вторых компонентов были практически одинаковыми на уровне ~0.05 нм/цикл [68, 74]. Прием с оптимизацией цикла за счет перехода к трехстадийному осаждению при обработке поверхности в плазмоактивированном азоте [68], приводящий к формированию «undercoordinated bare surface»  $\text{Si}=\text{N}-^*$ , по-видимому, удачен, так как позволяет удвоить скорости наращивания. К сожалению, никаких данных о структуре, составе и свойствах таких пленок в публикациях не найдено.

### ALD С ПЛАЗМЕННОЙ АКТИВАЦИЕЙ РЕАГЕНТОВ

Плазменные процессы ALD  $\text{SiN}_x$  рассмотрены в обзорных публикациях [20, 21, 42—44], в том числе нами в [35, 45—47]; имеется несколько новых работ по данной тематике [44, 90—93]. В целом публикаций по PE-ALD значительно больше, что обусловлено большим практическим интересом к низкотемпературным технологиям создания тонких пленок, что, по нашему мнению, указывает на необходимость специального детального обзора по данной тематике. Далее кратко сформулируем некоторые принципиально важные особенности, преимущества, недостатки, некоторые важные данные о свойствах и структуре PE-ALD  $\text{SiN}_x$ , требующие анализа и обобщения.

1. Для PE-ALD  $\text{SiN}_x$  в качестве прекурсоров чаще всего исследовали известные хлориды кремния  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . В качестве второго компонента использовали плазмоактивированные аммиак, азот, водородсодержащие смеси и их комбинации. Необходимые дозы прекурсоров при PE-ALD оказались на несколько порядков ниже, чем при TA-ALD. На рис. 9 приведен пример для систем  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2-\text{NH}_3$  и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6-\text{NH}_3$  с плазменной активацией аммиака по данным разных авторов. Там же показаны температурные зависимости для иных хлорпроизводных: трихлордисиана [92] и пентахлордисиана [97]. Авторы обзора [43] указали на необходимость использования водородсодержащих реагентов, так как качество покрытий при использовании только плазмоактивированного азота неудовлетворительно. Температурный интервал участка с примерно постоянной скоростью наращивания можно оценить как 250—450 °C, что несколько ниже, чем для TA-ALD. При этом скорости наращивания, как правило, находятся в интервале  $0.1 \pm 0.02$  нм/цикл.

Примеры температурных зависимостей для иных исследованных кремнийсодержащих прекурсоров из групп силанов, силиламинов, циклосилазанов, органических аминсиланов приведены на рис. 10. Можно выделить две особенности: 1) скорости осаждения наблюдались при меньших температурах, чем для хлоридов (от 100 °C) и 2) участки кривых в диапазоне 100—200 °C скорее отвечают области 3 на рис. 5а. Участки с равномерной GPC находятся в интервале

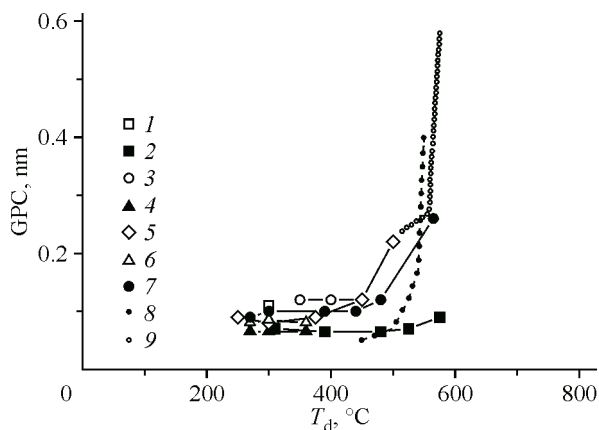


Рис. 9. Температурная зависимость GPC для PEALD из хлорпроизводных прекурсоров с плазмоактивированным аммиаком: 1, 2, 3, 4 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [68, 92, 95, 96] соответственно; 5 —  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  [94]; 6 —  $\text{Si}_2\text{HCl}_5\text{—NH}_3$  [97]; 7 —  $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{—NH}_3$  [92]. Пунктирными линиями показаны данные для термоактивированных процессов, взятые из рис. 6а: 8 —  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$  [71]; 9 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [72]

200—400 °C, а в целом величины GPC на уровне или несколько ниже, чем таковые для хлорпроизводных моносилана. Автор отмечает, что в сравнении с хлоридами кремния работы по иным прекурсорах пока не развиваются.

2. Дополнительными направлениями для анализа являются весьма многофакторные условия плазменного возбуждения: тип оборудования и вид плазменного разряда (прямой, удаленный, микроволновой и т.д.), мощность и частота возбуждения плазмы, удельная мощность разряда на единицу площади подложки, наличие потенциала смещения на электродах, состав азотсодержащих агентов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , их комбинации, а также последовательности их напуска при

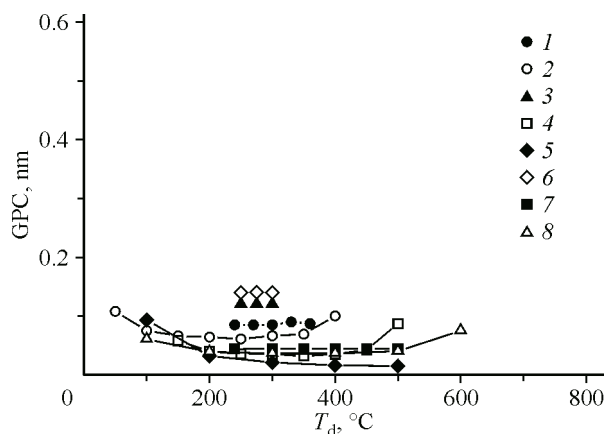


Рис. 10. Температурные зависимости GPC для PEALD из иных прекурсоров с плазмоактивированным аммиаком: 1 —  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_3\text{N—N}_2$  [91]; 2 —  $(\text{SiH}_3)_3\text{N—NH}_3$  [98]; 3 —  $(\text{SiH}_3)_3\text{N—N}_2$  [101]; 4 —  $\text{C}_9\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}_3\text{—N}_2$  [99]; 5 —  $\text{SiH}_2(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{—N}_2$  [100]; 6 —  $(\text{SiH}_3)_4\text{Si—N}_2$  [101]; 7 —  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si—N}_2$  [90]; 8 —  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2\text{—H}_2/\text{N}_2$  [93]

многостадийных циклах осаждения) и т.д. Некоторые вопросы и особенности ALD с плазменной активацией применительно к задачам и объектам электроники рассмотрены в [41, 102, 103]. При этом параметры плазменного разряда влияют не только на скорость наращивания пленок, но и на их свойства, в том числе — на однородность свойств пленок на трехмерных элементах ИМС. Помимо этого, важный, но совершенно не обсужденный до настоящего времени вопрос — соотношение времени импульса второго реагента с длительностью плазменного разряда, или использование трехстадийных процессов [104]. Например, включение плазменного разряда может совпадать с началом импульса азотсодержащего реагента, или быть позже, а по длительности короче. Это может означать, что в отсутствие разряда процесс фактически начнет развиваться как термоактивированный, в ходе которого будут происходить иные изменения поверхности растущей пленки, чем ожидаются только при плазменной активации. Кроме перечисленного, длительность плазменного разряда оказалась важным параметром с точки зрения качественного состава растущих пленок. Так, при коротких по времени разрядах вследствие эффекта, названного «ge-deposition», в пленку могут встраиваться побочные продукты реакции. Увеличение времени плазменного разряда в несколько раз позволило, например, вдвое снизить нежелательную концентрацию углерода [100].

3. Пример схемы роста для плазменных процессов приведен на рис. 8 [43]. Опубликованы довольно многочисленные данные по ИК спектроскопии, на основании которых предложены схемы роста пленок; некоторые простейшие схемы приводятся в [92, 95—97, 102, 104]. Во всех случаях предполагалось наличие на поверхности групп  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  и воспроизведение их по ходу процессов осаждения.

4. Состав и структура покрытий при PE-ALD исследовались теми же методами, что и для TA-ALD, главным образом XPS, SIMS, FTIR. Благодаря использованию различных типов прекурсоров и плазменной активации составы плазмоактивированных пленок оказались значительно более разнообразными. Как и для термоактивированных  $\text{SiN}_x$ , низкотемпературные плазмоактивированные пленки в большинстве опубликованных работ обнаруживали нарушения стехиометрии по соотношению  $\text{N/Si}$  в пользу существенно меньших величин 1.33 (хотя есть редкие исключения, см. далее). Однако данных XPS об избыточном кремнии, как это отмечено, например, в [71], в изученных публикациях не найдено.

Основные нежелательные примеси для прекурсоров групп хлорпроизводных и аminosиланов — водород ( $[\text{H}] \sim 7 \text{ ат.}\% [90]$ ,  $\sim 23 \text{ ат.}\% [95]$ ,  $\sim 8.1\text{—}13.4 \text{ ат.}\% [98]$ ,  $\sim 12 \text{ ат.}\% [104]$ , в виде  $\text{N—H}$  групп) и кислород ( $[\text{O}] \sim 6 \text{ ат.}\% [91]$ ,  $\sim 3 \text{ ат.}\% [96]$ ,  $\sim 2 \text{ ат.}\% [97]$ ) как результат возможного распыления материалов стенок кварцевых реакторов [98], а также быстрого окисления пленок после процесса при контакте с атмосферным воздухом. Примеси хлора определялись на уровне нескольких атомных процентов. Присутствие значительного количества водорода в плазменных пленках указывает на правильное использование для их характеристики ранее введенного термина  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , а не более широкого  $\text{SiN}_x$ .

В спектрах FTIR низкотемпературных PE-ALD тонких пленок отчетливо обнаруживались пики поглощения групп  $\text{NH}_2$  при  $1550 \text{ см}^{-1}$  («scissors») и  $\text{NH}_x$  ( $x = 1, 2$ ) при  $3300 \text{ см}^{-1}$  («stretching»). Интересно отметить, что при использовании хлорпроизводных прекурсоров [96, 97, 104] характерного для низкотемпературных PECVD пленок  $\text{SiN}_x\text{:H}$  пика  $\text{Si—H}$  при  $2100\text{—}2200 \text{ см}^{-1}$  не обнаруживали. Однако такие интенсивные полосы наблюдали, например, в низкотемпературных пленках PE-ALD  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , полученных из прекурсора  $\text{SiH}_2(\text{Nt-HC}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{N}_2$  при  $80\text{—}200 \text{ }^\circ\text{C}$  [105]. Интересно также отметить особенности состава низкотемпературных пленок  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , синтезированных из этого прекурсора. Во-первых, соотношение  $\text{N/Si}$  найдено существенно превышающим стехиометрическое соотношение 1.33 ( $1.4\text{—}2.7 [100]$  и  $1.6\text{—}1.9 [105]$ ). Во-вторых, пленки содержали несколько атомных процентов кислорода и водород, концентрация которого в диапазонах  $8\text{—}12 \text{ ат.}\% [105]$  и  $5\text{—}11 \text{ ат.}\% [100]$  обратно зависела от температуры осаждения. В-третьих, такие пленки включали значительное количество углерода, также обратно зависящее от температуры осаждения:  $5\text{—}14 \text{ ат.}\% [105]$  и  $2\text{—}25 \text{ ат.}\% [100]$ . Помимо прекурсоров с органическими группами, для синтеза  $\text{SiN}_x\text{:H}$  использовали второй углеродсодер-

жащий реагент  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в комбинации с  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и плазмоактивированным  $\text{N}_2$  при  $400^\circ\text{C}$  [104]. В этом случае при общей концентрации углерода  $\sim 5$  ат.% методом FTIR в пленках  $\text{SiN}_x\text{:H}$  обнаружены следующие углеродсодержащие группы:  $>\text{C}=\text{N}-$  при  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$  («stretching») и  $\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Si}$  при  $\sim 2180\text{ см}^{-1}$  («asymmetric stretching»). В этой же работе в ходе напуска реагентов в процессах роста пленок в спектрах in situ ATR-FTIR идентифицировались, например, пики  $-\text{CH}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) при  $\sim 2900\text{ см}^{-1}$  («stretching»), а также  $-\text{CH}_3$  при  $\sim 1450\text{ см}^{-1}$  («asymmetric deformation»). Данных о существовании углерода в пленках в виде кластеров в публикациях не найдено. Следует отметить, что введение в состав пленок  $\text{SiN}_x$  углерода может быть целенаправленным для синтеза кремний-азот-углеродсодержащих материалов (часто обозначаемых как  $\text{SiCN}$ ), однако представляет собой самостоятельное направление исследований. Применительно к рассматриваемым в обзоре пленкам  $\text{SiN}_x$  и  $\text{SiN}_x\text{:H}$  присутствие углерода нежелательно. Использование в технологиях микроэлектроники наиболее низкотемпературных тонких пленок  $\text{SiN}_x\text{:H}$  пока представляется сомнительным.

5. В публикациях по PE-ALD  $\text{SiN}_x$  приводятся различные данные о свойствах пленок, аналогичные тем, что были рассмотрены для термоактивированных. По-видимому, из функциональных свойств пленок, полученных при PE-ALD, скорость растворения  $\text{SiN}_x\text{:H}$  наиболее исследована ввиду практической значимости для технологий микроэлектроники. Данные WER получены при травлении в DHF разного состава, однако они также могут быть нормированы и использованы в виде WERR. На рис. 11 приведены температурные зависимости WERR для различных плазмоактивированных процессов ALD с указанием источников информации. При этом для прекурсоров групп силиламинов [91] и циклосилазанов [93] обнаружены аномально малые величины WERR на уровне нескольких единиц в широком диапазоне температур, включая самые низкие температуры осаждения. Эти данные ввиду больших сомнений в их адекватности на график не нанесены. Например, концентрация водорода в пленках по данным [91] составляла около 7 ат.%, углерод и хлор не обнаруживались, однако отношение  $\text{N/Si}$  в интервале  $240\text{—}360^\circ\text{C}$  составляло всего  $0.84\text{—}0.74$ .

Тенденции кривых на рис. 11 для хлорпроизводных кремния в целом укладываются в такие же для TA-ALD из хлоридов на рис. 6а с небольшим смещением ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) в область низких температур. Показано, что плотность пленок в интервале  $2.3\text{—}2.9\text{ г/см}^3$  имеет обратную зависимость от скорости растворения в DHF в интервале  $0\text{—}8\text{ нм/мин}$  [106]. Эти же данные корре-

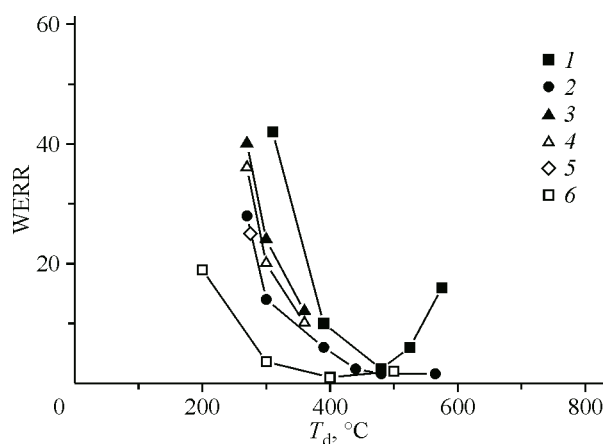


Рис. 11. Температурные зависимости нормированной скорости растворения WERR по данным разных авторов для плазмоактивированных процессов ALD  $\text{SiN}_x$ : 1, 3 —  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{—NH}_3$  [92, 96] соответственно; 2 —  $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{—NH}_3$  [92]; 4 —  $\text{Si}_2\text{HCl}_5\text{—NH}_3$  [97]; 5 —  $(\text{SiH}_3)_4\text{Si—N}_2$  [101]; 6 —  $\text{C}_9\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}_3\text{—N}_2$  [99]

лируют с упомянутыми данными о повышенной окисляемости низкотемпературных пленок в атмосферном воздухе после осаждения и извлечения из реакционных камер. Авторы [ 96 ] нашли прямую зависимость концентрации связей N—H в пленке от WER и обратную зависимость плотности пленок от последнего параметра. По совокупности данных для этих параметров можно однозначно заключить, что с увеличением температуры осаждения до примерно 500 °C структура материала существенно улучшается: повышается плотность пленок, снижаются скорость растворения и окисляемость пленок на воздухе, а также снижается концентрация водорода в пленках.

6. Исследование ростовых характеристик и свойств пленок  $\text{SiN}_x$  проводится обычно на подложках с ровной поверхностью. Задача получения конформного (равномерного) покрытия — самостоятельная и чрезвычайно актуальная для технологий микроэлектроники. Отклонения от конформности роста пленки на сложных рельефах рассматриваются как один из наиболее практически важных и изучаемых вопросов для плазмоактивированных нитридных пленок. Ухудшение конформности обусловлено принципиальными ограничениями плазменного осаждения тонких пленок. Причины детально рассмотрены ранее [ 23, 48 ], в том числе для процессов ALD [ 52, 53 ]. В обзоре [ 47 ] для пленок  $\text{SiN}_x$  показаны приемлемые величины конформности роста пленок. В более поздних по времени публикациях величины конформности улучшены до более чем 90 % на достаточно сложных рельефах (хотя и в сечении не строго вертикальных, а сужающихся от поверхности вглубь структуры) (например, в [ 90, 92, 93 ]).

По приведенным данным создание конформных по толщине пленок  $\text{SiN}_x$  на сложных рельефах ИМС можно было бы считать решенной задачей. Однако обнаружено удивительное и не известное ранее явление, которое можно назвать «неконформность свойств» PE-ALD  $\text{SiN}_x$ :H на сложном рельефе. Обнаружено, что для некоторых процессов PE-ALD скорости растворения пленок на боковых стенках в зазорах между элементами рельефа были намного выше, чем пленок на верхних поверхностях и на дне зазоров. В ходе травления это приводило к полному стравливанию пленок на боковых поверхностях зазоров при сохранении пленок на верхних элементах рельефов и на дне зазоров (упрощенная схема на рис. 12). Такой эффект показан, например, в работах [ 43, 92, 95, 104 ] для пленок, полученных с участием хлорсиланов и аммиачной плазмы, в [ 90 ] для пленок из циклосилазана и азотной плазмы. В [ 90 ] соотношение величин WERR для разных областей боковой поверхности рельефа составляло при температуре осаждения 200 °C около 16 раз, снижаясь до одного-двух раз при температуре ALD 500 °C.

В то же время для пленок из аминсиланов и азотной плазмы подобного эффекта не наблюдали [ 100 ]. Авторы объяснили наблюдаемые явления повышенным содержанием водорода в пленках, растущих на боковых стенках рельефов. Действительно, в обзоре [ 32 ] для многочисленных экспериментальных данных с различными типами плазменных  $\text{SiN}_x$ :H показано, что скорость растворения связана с концентрацией водорода соотношением  $\text{WER} \sim 0.99^{0.23[\text{H}]}$ . Однако

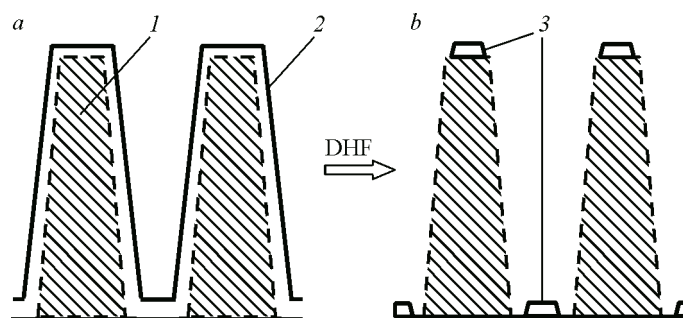


Рис. 12. Схематичное изображение исходной конформной пленки PE-ALD  $\text{SiN}_x$  на рельефе ИМС (a) и результата аномального жидкостного травления в DHF (b): 1 — элемент рельефа; 2 — конформная тонкая пленка; 3 — остатки пленки на верхних частях рельефа и на дне канавки

экспериментального подтверждения различия концентраций водорода в пленках по глубине рельефа в изученной литературе не найдено. Более того, полное травление пленок на боковой стенке и отсутствие травления на верхних/нижних частях рельефа должно свидетельствовать скорее о нереально огромной разнице концентрации водорода. Напротив, можно предположить, что проблема может быть также связана с образованием при низких температурах легко растворимых в водных растворах силикаимидов и хлорида аммония при малоэффективном удалении продуктов реакций из узких зазоров, например из-за недостаточно длительной плазменной обработки, о чем уже упоминалось. На это косвенно указывает обнаружение данной проблемы для процессов с участием хлорпроизводных кремния и аммиака.

7. Обзорные публикации [20, 21, 35, 42—44, 47] не позволяли сделать вывод о перспективности того или иного направления PE-ALD  $\text{SiN}_x$ , поскольку все изученные варианты обладали недостатками. По совокупности проведенных исследований авторы скорее отдавали предпочтение хлорпроизводным прекурсорами. Проблема, по нашему мнению, заключалась в подборе условий получения сверхтонких нанометровых покрытий  $\text{SiN}_x$  при низкой температуре осаждения, но с очень хорошим набором необходимых характеристик. Дополнительная сложность — такой материал должен быть конформным на очень сложных рельефах ИМС.

В недавней публикации [107] (доступ к ней автор получил уже после написания основного текста настоящего обзора) приводится возможное решение проблемы создания промышленной технологии PE-ALD  $\text{SiN}_x$  применительно к технологиям микроэлектроники. В составе авторов присутствуют представители японского отделения крупнейшей компании—производителя оборудования для осаждения ASM. Интересно отметить, что в самой публикации не приведены данные об использованном прекурсор, но сделана ссылка на патент [108], в котором перечислены различные иодсодержащие вещества. Цитируемая публикация определенно базируется на патентах авторов того же японского отделения ASM [109—111], где рассматривался, главным образом, прекурсор  $\text{SiH}_2\text{I}_2$  и второй реагент  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (условия осаждения в примерах отличались от [108]).

Примеры реализации из [108] при температуре 400 °C указывали на GPC ~ 0.05 нм (для других температур 250 °C, 350 °C и 450 °C величины GPC оценены на уровне 0.024 нм, 0.027 нм и 0.035 нм соответственно). Эти величины примерно вдвое ниже данных на рис. 9 для хлоридных прекурсоров. Для температуры осаждения 400 °C характеристики пленок следующие: N/Si ~ 1.5, [H] ~ 18.3 ат.%, плотность 2.63 г/см<sup>3</sup>,  $n \sim 2.04$ , шероховатость поверхности RMS ~ 1.76 нм, WER ~ 1.13 нм/мин (0.5 % DHF). Нужно отметить два момента: 1) предложенный процесс авторы описали как сочетающий в себе преимущества TA-ALD (равномерность травления пленок на рельефе) и PE-ALD (высокое качество пленок); 2) предположено, что удаление иода происходит до начала плазменного разряда, что позволяет исключить эффекты, описанные термином «re-deposition».

На наш взгляд, принципиальное отличие данных в публикации [107] состоит в использовании температур осаждения выше 500 °C в сочетании с плазменным разрядом разной мощности для решения разных технологических задач. Это, скорее, противоречит тренду публикаций, направленных на поиск вариантов ALD при минимальной температуре. Авторами продемонстрированы для применения в микроэлектронике (в качестве «liner» и «spacer») следующие режимы получения пленок: температуры 500 °C (вариант  $\text{SiN}$  №1) и 550 °C (вариант  $\text{SiN}$  №2) при уровне плотности высокочастотной мощности 0.2 Вт/см<sup>2</sup> и 500 °C (вариант  $\text{SiN}$  №3) при уровне плотности высокочастотной мощности 1.2 Вт/см<sup>2</sup>. В указанных режимах осаждения величины GPC составляли 0.056 нм и 0.101 нм для низкого и высокого уровня плотности мощности и не зависели от температуры осаждения. Соответствующие величины плотности и концентрации водорода составляли: 2.81 г/см<sup>3</sup> и 9.6 ат.%; 2.85 г/см<sup>3</sup> и 7.4 ат.%; 2.95 г/см<sup>3</sup> и 2.4 ат.% соответственно. Присутствие водорода подтверждалось ИК спектрами пленок при 500 °C, в которых обнаружены полосы поглощения при ~3300 см<sup>-1</sup> (N—H). Представленные величины плотности и концентрации водорода очень близки к таковым для пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2.9—3.1 г/см<sup>3</sup> и <5 ат.%) [32, 35]. Скорости растворения (0.7 % HF) для  $\text{SiN}$  №1,  $\text{SiN}$  №2,  $\text{SiN}$  №3 для толщины 5 нм

и 10 нм составили: 1.14 нм/мин и 1.08 нм/мин; 0.69 нм/мин и 0.68 нм/мин; 0.37 нм/мин и 0.40 нм/мин. Остальные приведенные параметры находились в следующих диапазонах: концентрация азота в пленках 53—57 ат.% (N/Si ~ 1.3), показатель преломления 1.95—1.96, диэлектрическая постоянная — 6.94—6.96. Также предложено управлять соотношением скоростей растворения на верхней и боковых поверхностях ступенек рельефа путем варьирования мощности ВЧ разряда [107, 110]. Таким образом, применительно к задачам современных микроэлектронных технологий представленные в [107] данные являются наилучшими в сравнении с таковыми в предыдущих обзорных публикациях, а также и в предыдущих патентах [108—111]. Судя по выбранному диапазону температур предложенные процессы ALD могут быть использованы, кроме уже указанных вариантов, для других применений в субмаршруте FEOL.

С нашей точки зрения, представленные обнадёживающие результаты определяются высокими температурами синтеза пленок, фактически близкими к таковым для термоактивированного осаждения (рис. 6а). Интересно отметить, что выбранные авторами [107] температуры PE-ALD практически совпали с обоснованными в настоящем обзоре ( $T_d > 500$  °C) как оптимальные для термического и плазмоактивированного ALD. Такое совпадение не исключает возможности сочетания при осаждении как термо-, так и плазмоактивированных процессов ALD. При этом стадия TA-ALD (т.е. взаимодействие хемосорбированного прекурсора и второго реагента) априори первая по ходу цикла осаждения. Однако обратим внимание, что диапазон 500—550 °C для TA-ALD из хлорпроизводных прекурсоров находится в областях резкого роста кривых скорости осаждения (рис. 6а), что соответствует области 5 на рис. 5а. Такой рост, по данным [71], сопровождался появлением пика Si 2p в спектрах XPS, который подтверждал обогащение пленки кремнием. В [107] структурных данных о пленках нет.

К сожалению, приведенные в [107] две фиксированные исследованные температуры не позволяют трактовать процесс как попадающий в область «самоограниченной» адсорбции 3 на рис. 5а. Остается также неясной и оптимальная дозировка прекурсора в области насыщения для оценки эффективности его использования. По данным [108] об условиях процессов (длительность импульсов прекурсора и давление в рабочей камере, создаваемой прекурсором) мы оценили порядок доз на уровне  $10^6$  Л. С одной стороны, это очень близко с данными работ [70, 94, 95], а с другой — необходимо учитывать существенное влияние на дозы площади подложек, используемых для исследований. Площадь современной подложки диаметром 300 мм составляет  $\sim 7 \times 10^2$  см<sup>2</sup>, что, безусловно, повышает величину требуемых доз реагентов почти на три порядка величины и должно учитываться при сравнении с результатами исследований на подложках малого размера.

Интересно отметить, что общий характер приведенных в [107] температурных зависимостей для свойств пленок в целом довольно близок к зависимостям, ранее приведенным для процессов PECVD с участием SiH<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub>—N<sub>2</sub> в интервале 480—580 °C и плотности ВЧ мощности 1.3—1.7 Вт/см<sup>2</sup> [112]. Исключение — только большая абсолютная величина концентрации водорода в пленках при PECVD, обусловленная принципиальной разницей исходных реагентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общепринятое деление процессов ALD на термически активированные и плазмоактивированные является достаточно условным. Для процессов с термической активацией осаждение включает две стадии (называемые также полуреакциями): 1) хемосорбцию прекурсора на исходной поверхности подложки (первый цикл осаждения) или на поверхности пленки, сформированной в предыдущем цикле осаждения; 2) взаимодействие хемосорбированного прекурсора с вторым реагентом. Плазменная активация процессов ALD предусматривает активацию только второго реагента. Исследованные варианты плазменной активации процессов ALD включают большое число переменных (состав реагентов, способ возбуждения, мощность и частоту плазмы, время плазменного разряда и т.д.). Помимо традиционно двухстадийных, в последнее время рассматриваются варианты трехстадийных процессов ALD. Третья стадия с плазменной активацией предполагает подготовку поверхности для осуществления последующего цикла, т.е. хемо-

сорбции прекурсора. Учитывая, что при двухстадийном процессе включение плазменного разряда обычно проводится спустя некоторое время после подачи импульса второго реагента, выделение третьей стадии процесса может означать в некоторых случаях искусственное разделение второй стадии в двухстадийном процессе на две: термически активированную (полуреакцию взаимодействия хемосорбированного прекурсора с вторым реагентом) и плазмоактивированную (полуреакцию подготовки поверхности для следующего цикла осаждения).

В настоящее время преимущества и недостатки тех или иных подходов к ALD  $\text{SiN}_x$  не ясны. По совокупности проанализированных данных наилучшие характеристики пленок  $\text{SiN}_x$  с плазменной активацией характерны для высоких температур осаждения — более  $\sim 500^\circ\text{C}$  (что практически перекрывает диапазон термически активированных процессов ALD) — с использованием хлоридов кремния. Высокие температуры ALD означают возможность ограниченного использования таких процессов только в субмаршруте FEOL. Для низкотемпературного осаждения (в том числе для BEOL) хлориды кремния менее предпочтительны, чем иные типы прекурсоров, из-за проблем с побочными хлорсодержащими продуктами реакций.

Для качества покрытий важна длительность плазменного разряда, целью которого является подготовка поверхности, в том числе удаление побочных продуктов реакции — результата возможных процессов «re-deposition». Этот вопрос, по сути, во многом определяет дозу прекурсора, необходимую для достижения максимально возможной скорости наращивания пленок. Для многочисленных вариантов ALD пленок  $\text{SiN}_x$  величины достигнутых скоростей наращивания находятся на уровне  $\sim 0.1$  нм/цикл. При этом цикл может быть двух- и трехстадийным, величины доз могут различаться на несколько порядков. Все эти факторы определяют производительность процессов ALD — одно из ключевых требований для массового микроэлектронного производства.

Как для TA-ALD, так и PE-ALD структура и состав тонких пленок нитрида кремния (в терминах стехиометричности состава по критерию N/Si и концентрации водорода в виде связей N—H) и важные для микроэлектронных технологий функциональные свойства (плотность пленок, скорость растворения и т.д.) обнаружили тенденцию к улучшению при повышении температур синтеза. Чрезвычайно важной особенностью процессов PE-ALD  $\text{SiN}_x$  является формирование неприемлемых для технологий неоднородных по свойствам, но конформных по толщине пленок на боковых поверхностях сложных ступенчатых рельефов микроэлектронных приборов. Проблема находится в стадии изучения и поиска способов выравнивания такой неоднородности и, безусловно, будет предметом последующих исследований разных авторов. Особый интерес для более широкого, чем ИМС, круга применений представляют исследования пленок, полученных при минимальных температурах PE-ALD с участием различных прекурсоров.

Приведенные в настоящей работе краткие результаты исследований процессов PE-ALD  $\text{SiN}_x$  указывают на необходимость более глубокого и системного изучения опубликованных экспериментальных данных по составу, структуре и свойствам тонких пленок нитрида кремния. Даже с учетом неполноты представления в публикациях экспериментальных условий синтеза пленок подобная обзорная публикация представляется своевременной и целесообразной, поскольку ранее упомянутые обзорные публикации по данной тематике носили скорее технологически ориентированный характер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.A. Andrievskii. *Russ. Chem. Rev.*, **1995**, 64, 291. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n04ABEH000151>
2. F.L. Riley. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83, 245. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x>
3. G. Petzow, M. Herrman. *Silicon Nitride Ceramics*. In: *Structure and Bonding* / Ed. D.M.P. Mingos. Berlin, Heidelberg: Springer, **2002**, Vol. 102, 47–167. [https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6_2)
4. S. Hampshire. *Silicon Nitride Ceramics*. In: *Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects* / Eds. T. Ohji, M. Singh. Hoboken, New Jersey, USA: Wiley & Sons, **2016**, 79–97. <https://doi.org/10.1002/9781119100430.ch5>
5. S. Usherenko, V. Ovtchinikov, V. Shmuradko, N. Kirshina. *Litiyo Metall.*, **2000**, Iss. 2, 26. (In Russ.)
6. H. Liu, M. Fang, Z. Huang, J. Huang, Y. Liu, X. Wu. *Mater. Res. Express*, **2016**, 3, 085020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/8/085020>

7. R.B. Heimann. *Ceramics*, **2021**, 4, 208. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020016>
8. J.T. Milek. Silicon Nitride for Microelectronic Applications. Part 1. Preparation and Properties: Handbook of Electronic Materials, Vol. 3. New York—Washington—London: IFI/Plenum, **1971**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6162-6>
9. J.T. Milek. Silicon Nitride for Microelectronic Applications. Part 2. Applications and Devices: Handbook of Electronic Materials, Vol. 6. New York—Washington—London: IFI/Plenum, **1972**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9609-7>
10. C.E. Morosanu. *Thin Solid Films*, **1980**, 65, 171. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90254-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90254-0)
11. Silicon Nitride in Electronics / Ed. A.V. Rzhannov: Materials Science Monograph, Vol. 34. Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo: Elsevier, **1988**.
12. Si Silicon: Silicon Nitride in Microelectronics and Solar Cells. / Eds. A. Pebler, F. Schröder. Berlin, Heidelberg: Springer, **1991**. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09901-8>
13. N. El-Atab, M.M. Hussain. In: Advanced Nanoelectronics. Post-silicon Materials and Devices / Ed. M.M. Hussain. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, **2019**, 1–31. <https://doi.org/10.1002/9783527811861.ch1>
14. C.H. Ting. Inorganic Dielectrics. In: Handbook of Multilevel Metallization for Integrated Circuits / Eds. S.R. Wilson, C.J. Tracy, J.L. Freeman. Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications, **1993**, 202–273.
15. A.R. Reinberg. *J. Electron. Mater.*, **1979**, 8, 345. <https://doi.org/10.1007/BF02655633>
16. M. Ritala, M. Leskela. In: Handbook of Thin Film Materials. / Ed. H.S. Nalwa. San Diego: Academic Press, **2002**, Vol. 1, 103–159. <https://doi.org/10.1016/B978-012512908-4/50005-9>
17. S. Gangopadhyaya. In: Multilayer Thin Films — Versatile Applications for Materials Engineering / Ed. S. Basu. London: IntexOpen, **2020**, 29–46. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89412>
18. W.R. Knolle, J.W. Osenbach. *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, 1248. <https://doi.org/10.1063/1.336116>
19. V.I. Garmash, V.I. Egorkin, V.E. Zamlyakov, A.V. Kovalchuk, S.Yu. Shapoval. *Semiconductors*, **2015**, 49, 1727. <https://doi.org/10.1134/S1063782615130084>
20. A.E. Kaloyeros, F.A. Jove, J. Goff, B. Arkles. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2017**, 6, P691. <https://doi.org/10.1149/2.0011710jss>
21. A.E. Kaloyeros, Y. Pan, J. Goff, B. Arkles. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2020**, 9, 063006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/aba447>
22. M. Tanaka, S. Saida, I. Mizushima, F. Inoue, M. Kojima, T. Tanaka, T. Nakanishi, K. Suguro, Y. Tsunashima. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **2002**, 49, 1526. <https://doi.org/10.1109/TED.2002.802630>
23. V.Y. Vasiliev, J.L. Sudijono, A. Cuthbertson. *Solid State Technol.*, **2001**, 44(3), 129.
24. A. Stoffel, A. Kovacs, W. Kronast, B. Müller. *J. Micromech. Microeng.*, **1996**, 6(1), 1. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/6/1/001>
25. B.C. Joshi, G. Eranna, D.P. Runthala, B.B. Dixit, O.P. Wadhawan, P.D. Vyas. *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **2000**, 7(4), 303.
26. M. Graderi, R.F. Wolffenbuttel. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2016**, 757, 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/757/1/012032>
27. D.J. Blumental, R. Heidehman, D. Geuzebroek, A. Leinse, C. Roeloffzen. *Proc. IEEE*, **2018**, 106, 2209. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2018.2861576>
28. Y. Shi, L. He, F. Guang, L. Li, Z. Xin, R. Liu. *Micromachines*, **2019**, 10, 552. <https://doi.org/10.3390/mi10080552>
29. O. Debieu, R.P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perriure, F. Gourbilleau. *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**, 8(1), 31. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-31>
30. N.I. Fainer. In: Fundamental'nye osnovy protsessov khimicheskogo osazhdeniya plenok i struktur dlya nanoelektroniki (Fundamental Principles of the Processes of Chemical Deposition of Films and Structures for Nanoelectronics) / Ed. T.P. Smirnova. Novosibirsk: Publishing House SB RAS, **2013**, 97–126. (In Russ.)
31. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2018**, 20, 287. <https://doi.org/10.17587/nmst.20.287-296>
32. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2018**, 20, 542. <https://doi.org/10.17587/nmst.20.542-554>
33. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2018**, 20, 585. <https://doi.org/10.17587/nmst.20.585-595>
34. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2019**, 21, 3. <https://doi.org/10.17587/nmst.21.3-13>
35. V.Yu. Vasilyev. CVD Technologies and Basic Properties of SiNH-Contained Thin Films for Applications in Electronic Devices. In: Chemical Vapor Deposition (CVD). Methods and Technologies / Ed. L. Karlsson. New York: Nova Science Publishers, **2021**, 1–103.
36. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2019**, 21, 131. <https://doi.org/10.17587/nmst.21.131-142>
37. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2019**, 21, 352. <https://doi.org/10.17587/nmst.21.352-367>
38. V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin, I.P. Prosvirin, Yu.N. Novikov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **2019**, 156, 1003. <https://doi.org/10.1134/S0044451019110166> (In Russ.)

39. V.A. Gritsenko, I.E. Tyschenko, V.P. Popov, T.V. Perevalov. Dielektriki v nanoelektronike (Dielectrics in Nanoelectronics). Novosibirsk: Publishing House SB RAS, **2010**. (In Russ.)
40. S.M. George. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 111. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
41. H.C.M. Knoop, E. Langereis, M.C.M. Van de Sanden, W.M.M. Kessels. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, G241. <https://doi.org/10.1149/1.3491381>
42. X. Meng, Y.-C. Byun, H.S. Kim, J.S. Lee, A.T. Lucero, L. Cheng, J. Kim. *Materials*, **2016**, 1007. <https://doi.org/10.3390/ma9121007>
43. R.A. Ovanesyan, E.A. Filatova, S.D. Elliott, D.M. Hausmann, D.C. Smith, S. Agarwal. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **2019**, *37*, 060904. <https://doi.org/10.1116/1.5113631>
44. Y.J. Ji, K.S. Kim, K.H. Kim, J.Y. Byun, G.Y. Yeom. *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **2019**, *28*, 142. <https://doi.org/10.5757/ASCT.2019.28.5.142>
45. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2018**, *20*, 329. <https://doi.org/10.17587/nmst.20.329-339>
46. V.Yu. Vasilyev. *Nano- Mikrosist. Tekh.*, **2018**, *20*, 659. <https://doi.org/10.17587/nmst.20.659-675>
47. V.Yu. Vasilyev. *Elektron. Tekh., Ser. 3.: Mikroelektron.*, **2020**, *177*(1), 31. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S2410993220010042>
48. V.Yu. Vasilyev, S.M. Repinsky. *Russ. Chem. Rev.*, **2005**, *74*, 413. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH000886>
49. V.Yu. Vasilyev. Thin Film Chemical Vapor Deposition in Electronics: Equipment, Methodology and Thin Film Growth Experience. New York: Nova Science Publishers Inc., **2014**.
50. D.J.H. Emslie, P. Chadha, J.S. Price. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 3282. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.010>
51. M. Putkonen, L. Niinistö. In: Precursor Chemistry of Advanced Materials. Topics in Organometallic Chemistry. / Ed. R.A. Fischer. Berlin, Heidelberg: Springer, **2005**, Vol. 9, 125–145. <https://doi.org/10.1007/b136145>
52. V.Y. Vasiliev. *Nanoindustriya*, **2019**, *12*, 194. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.194.204>
53. V. Cremers, R.L. Puurunen, J. Dendooven. *Appl. Phys. Rev.*, **2019**, *4*, 021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>
54. T. Watanabe, M. Dakabura, T. Matsura, J. Murota. *J. Phys. IV France*, **1999**, *9*, Pr8-333. <https://doi.org/10.1051/jp4:1999841>
55. C. Mui, Y. Widjaja, J.K. Kang, C.B. Musgrave. *Surf. Sci.*, **2004**, *557*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.03.029>
56. C.A. Murray, S.D. Elliot, D. Hausmann, J. Henri, A. LaVoie. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 10534. <https://doi.org/10.1021/am5021167>
57. J.W. Klaus, A.W. Ott, A.C. Dillon, S.M. George. *Surf. Sci.*, **1998**, *418*, L14. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00705-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00705-5)
58. K. Ooba, Y. Nakashima, A. Nakajima, S. Yokoyama. Extended Abstracts of the 1998 International Conference on Solid State Devices and Materials, Hiroshima, Japan, Sep 7–10, 1998. Hiroshima, **1998**, 22. <https://doi.org/10.7567/SSDM.1998.A-2-2>
59. A. Nakajima, T. Yoshimoto, T. Kidera, K. Obata, S. Yokoyama, H. Sunami, M. Hirose. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 2855. <https://doi.org/10.1063/1.1320847>
60. A. Nakajima, T. Yoshimoto, T. Kidera, S. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 665. <https://doi.org/10.1063/1.1388026>
61. A. Nakajima, Q.D.M. Khosru, T. Yoshimoto, S. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 1252. <https://doi.org/10.1063/1.1447314>
62. A. Nakajima, Q.D.M. Khosru, T. Yoshimoto, T. Kidera, S. Yokoyama. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2002**, *20*, 1406. <https://doi.org/10.1116/1.1491550>
63. A. Nakajima, Q.D.M. Khosru, T. Yoshimoto, S. Yokoyama. *Microelectron. Reliab.*, **2002**, *42*, 1823. [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(02\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(02)00095-1)
64. A. Nakajima, Q.D.M. Khosru, T. Yoshimoto, T. Kasai, S. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 335. <https://doi.org/10.1063/1.1590424>
65. Nakajima, H. Ishii, T. Kitade, S. Yokoyama. IEEE International Electron Devices Meeting, Washington, DC, Dec 8–10, 2003. IEEE, **2003**, 657. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2003.1269366>
66. S. Zhu, A. Nakajima. *Jap. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, 7699. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.7699>
67. W.-J. Lee, J.H. Lee, C.O. Park, Y.-S. Lee, S.-J. Shin, S.-A. Rha. *J. Korean Phys. Soc.*, **2004**, *45*, 1352.
68. L.L. Yusup, J.-M. Park, Y.-H. Noh, S.-J. Kim, W.-J. Lee, S. Park. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 68515. <https://doi.org/10.1039/c6ra10909h>
69. L.L. Yusup, J.-M. Park, T.R. Mayagsari, Y.-K. Kwon, W.-J. Lee. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *432*, Part B, 127. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.060>

70. S. Yokoyama, N. Ikeda, K. Kajikawa, Y. Nakashima. *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, 130–132, 352. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00083-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00083-X)
71. W.-J. Lee, U.J. Kim, C.-H. Han, M.-H. Chun, S.-K. Rha. *J. Korean Phys. Soc.*, **2005**, 47, S598.
72. K. Park, W.-D. Yun, B.-J. Choi, H.-D. Kim, W.-J. Lee, S.-K. Rha, C.O. Park. *Thin Solid Films*, **2009**, 517, 3975. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.118>
73. S. Morishita, S. Sugahara, M. Matsumura. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, 112, 198. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)01006-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01006-9)
74. M. Edmonds, K. Sardashti, S. Wolf, E. Chagarov, M. Clemons, T. Kent, J.H. Park, K. Tang, P.C. McIntyre, N. Yoshida, L. Dong, R. Holmes, D. Alvarez, A.C. Kummel. *J. Chem. Phys.*, **2017**, 146, 052820. <https://doi.org/10.1063/1.4975081>
75. S. Riedel, J. Sundqvist, T. Gumprecht. *Thin Solid Films*, **2015**, 577, 114. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.045>
76. N.-K. Yu, C.H. Moon, J. Park, H.-B.-R. Lee, B. Shong. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 565, 150603. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150603>
77. S. Suh, S.W. Ryu, S. Cho, J.-R. Kim, S. Kim, C.S. Hwang, H.J. Kim. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2016**, 34, 01A136. <https://doi.org/10.1116/1.4937734>
78. A. Dangerfield, C.E. Nanayakkara, A. Mallikarjunan, X. Lei, R.M. Pearlstein, A. Derecskei-Kovacs, J. Cure, A. Esteve, Y.J. Chabal. *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 6022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01816>
79. F.C. Everstein, B.N. Put. *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 120, 106. <https://doi.org/10.1149/1.2403378>
80. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Ver.4.1. USA: National Institute of Standards and Technology, **2012**. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>
81. A. Ermolieff, P. Bernard, S. Marthon, J. Camargo da Costa. *J. Appl. Phys.*, **1986**, 60, 3162. <https://doi.org/10.1063/1.337729>
82. L. Kubler, R. Haug, J.J. Koulmann, D. Bolmont, K. Hill, A. Jaegle. *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 77/78, 945. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90817-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90817-8)
83. H. Lu, P. Lei, C.-T. Kao, M. Balseanu, L.-Q. Xia, M. Sriram. US Patent Application, 2017/0053792, **2016**.
84. L.-Q. Xia, S. Nemani, M. Galiano, S. Pichai, S. Chandran, E. Yieh, D. Cote, R. Conti, D. Restaino, D. Többen. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 1181. <https://doi.org/10.1149/1.1391742>
85. M. Dai, Y. Wang, J. Kwon, M.D. Halls, Y.J. Chabal. *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 825. <https://doi.org/10.1038/NMAT2514>
86. Y. Widjaja, C.B. Musgrave. *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 205303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205303>
87. M.A. Hall, C. Mui, C.B. Musgrave. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 12068. <https://doi.org/10.1021/jp0118874>
88. C.K. Ande, H.C.M. Knoop, K. de Peuter, M. van Drunen, S.D. Elliot, W.M.M. Kessels. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3610. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01596>
89. T.R. Mayangsari, L.L. Yusup, R. Hidayat, T. Chowdhury, Y.-K. Kwon, W.-J. Lee. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 535, 147727. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147727>
90. J.-M. Park, S.J. Jang, S.-I. Lee, W.-J. Lee. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 9155. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19741>
91. H.S. Kim, S.M. Hwang, X. Meng, Y.-C. Byun, Y.C. Jung, A.V. Ravichandran, A. Sahoya, S.J. Kim, J. Ahn, L. Lee, X. Zhou, B.K. Hwang, J. Kim. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 37, 13033. <https://doi.org/10.1039/d0tc02866e>
92. S.M. Hwang, H.S. Kim, D.N. Le, A.V. Ravichandran, A. Sahota, J. Lee, Y.C. Jung, S.J. Kim, J. Ahn, B.K. Hwang, L. Lee, X. Zhou, J. Kim. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, 4, 2558. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03203>
93. H. Cho, N. Lee, H. Choi, H. Park, C. Jung, S. Song, H. Yuk, Y. Kim, J.-W. Kim, K. Kim, Y. Choi, S. Park, Y. Kwon, H. Jeon. *Appl. Sci.*, **2019**, 9, 3531. <https://doi.org/10.3390/app9173531>
94. H. Goto, K. Shibahara, S. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 3257. <https://doi.org/10.1063/1.116566>
95. R.A. Ovanesyan, D.M. Hausmann, S. Agarwal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 10806. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01531>
96. H.S. Kim, X. Meng, S.J. Kim, A.T. Lucero, L. Cheng, Y.-C. Byun, J.S. Lee, S.M. Hwang, A.L.N. Kondusamy, R.M. Wallace, G. Goodman, A.S. Wan, M. Telgenhoff, B.K. Hwang, J. Kim. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 28, 44825. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15291>
97. X. Meng, H.S. Kim, A.T. Lucero, S.M. Hwang, J.S. Lee, Y.-C. Byun, J. Kim, B.K. Hwang, X. Zhou, J. Young, M. Telgenhoff. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 14116. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00723>
98. W. Jang, H. Jeon, C. Kang, H. Song, J. Park, H. Kim, H. Seo, M. Leskela, H. Jeon. *Phys. Status. Solidi A*, **2014**, 211, 2166. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431162>

99. J.-M. Park, S.J. Jang, L.L. Yusup, W.-J. Lee, S.-I. Lee. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 20865. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06175>
100. H.C.M. Knoop, E.M.J. Braeken, K. de Peuter, S.E.D. Potts, S. Haukka, V. Pore, W.M.M. Knoop. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 19857. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06833>
101. S. Weeks, G. Nowling, N. Fuchigami, M. Bowes, K. Littau. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2016**, 334, 01A140. <https://doi.org/10.1116/1.4937993>
102. H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2011**, 29, <https://doi.org/10.1116/1.3609974>
103. C. Vallee, M. Bonvalot, S. Belahcen, T. Yeghoyan, V. Jaffal, R. Vallat, A. Chaker, G. Lefevre, S. David, A. Bsiesy, N. Posseme, R. Gassilloud, A. Granier. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2020**, 38, 033007. <https://doi.org/10.1116/1.5140841>
104. A. Ovanesyan, D.M. Hausmann, S. Agarwal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 19153. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01392>
105. A.-M. Andringa, A. Perrotta, K. de Peuter, H.C.M. Knoop, W.M.M. Kessels, M. Creatore. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 22525. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06801>
106. J. Provine, P. Schindler, Y. Kim, S.P. Walch, H.J. Kim, K.-H. Kim, F.B. Prinz. *AIP Adv.*, **2016**, 6, 065012. <https://doi.org/10.1063/1.4954238>
107. A.P. Peter, T. Tomomi, E. Taishi, S. Eiichiro, A. Sepulveda, T. Blanquart, Y. Kimura, S. Subramanian, S. Baudot, B. Basoene, A. Gupta, A. Veloso, E. Capogreco, H. Mertens, J. Meerssaut, T. Conard, P. Dara, J. Geypen, G. Martinez, D. Batuk, S. Demuyne, P. Morin. *J. Vac. Sci. Techn. A*, **2021**, 39(4), 042401. <https://doi.org/10.1116/6.0000821>
108. A.J. Niskanen, S. Chen, V. Pore, A. Fukazawa, H. Fukuda, S.P. Haukka. US Patent 9564309, **2017**.
109. S. Ueda, T. Takayama, T. Ebisudani, T. Suzuki, T. Kubota. US Patent 10381219, **2019**.
110. D. Ishikawa, A. Fukazawa, E. Shiba, S. Ueda, T. Ebisudani, S.J. Chun, Y.M. Yoo, Y.K. Min, S.Y. Kim, J.W. Choi. US Patent 10529554, **2020**.
111. S. Ueda, T. Ebisudani, T. Suzuki. US Patent 10580645, **2020**.
112. T.J. Colter, J. Chapple-Sokol. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 2071. <https://doi.org/10.1149/1.2220766>