

Эпитаксия

Процесс эпитаксиального наращивания полупроводниковых слоев является важным этапом технологии изготовления ИМС. Он позволяет создавать монокристаллические пленки полупроводников с заданной кристаллографической ориентацией плоскости поверхности и равномерным распределением примесей в пленке.

Рост эпитаксиальных пленок

Термин "эпитаксия" происходит от греческих слов *"эпи"* - на и *"таксис"* - располагаться в порядке.

Эпитаксия - процесс ориентированного наращивания, в результате которого новая фаза продолжает кристаллическую решетку подложки с образованием переходного эпитаксиального слоя. Этот слой способствует когерентному срастанию двух решеток по плоскостям и направлениям со сходной плотностью упаковки атомов.

Эпитаксия может быть разделена на три вида: автоэпитаксию, гетероэпитаксию и хемоэпитаксию.

Автоэпитаксия (или гомоэпитаксия) - это процесс ориентированного наращивания кристаллического вещества, очень незначительно отличающегося по составу от вещества подложки. Как правило, это различие лежит в пределах концентрации бедного примесью твердого раствора на основе вещества подложки. В полупроводнике такое различие предполагает разный уровень легирования его соответствующими примесями, обуславливает существенное изменение электрофизических свойств и дает возможность образовывать гомогенный электронно-дырочный переход.

Гетероэпитаксия - процесс ориентированного наращивания одного вещества, отличающегося по составу от другого вещества.

Хемоэпитаксия - это процесс ориентированного наращивания, в результате которого образование новой фазы происходит при химическом взаимодействии вещества подложки с веществом, поступающим из внешней среды.

При кристаллизации на ориентированной монокристаллической подложке в условиях малых пересыщений осуществляется процесс эпитаксии, и структура пленки повторяет структуру подложки.

Пленка образуется при двумерном зарастании ступеней на поверхности подложки или в результате появления трехмерных зародышей и их последующего роста. Кинетика осаждения пленок по каждому механизму определяется температурой и давлением исходной паровой или жидкой фазы,

поверхностными энергиями образующихся границ раздела пленки с подложкой и окружающей средой.

В процессе эпитаксиального осаждения пленки на начальной стадии происходит образование некоторого переходного слоя между пленкой и подложкой, обладающего структурными и электрофизическими свойствами, отличными от свойств как пленки, так и подложки. Толщина переходного слоя и его свойства зависят от протекания процесса эпитаксии. Этот слой может включать большое количество структурных дефектов. Основными причинами образования дефектного переходного слоя являются:

- несовершенство механической обработки поверхности подложки и неполное химическое удаление нарушенного слоя;
- образование рельефа поверхности подложки при химическом или газовом травлении перед эпитаксией;
- загрязнение поверхности;
- захват атомов примесей поверхностью растущих зерен и ускоренная диффузия примесей из подложки в пленку.

Все эти факторы обуславливают наблюдаемое в эпитаксиальных пленках изменение концентрации и подвижности носителей заряда и электросопротивления, а также плотности дислокаций и дефектов упаковки.

Хотя ориентация кристаллических решеток зародышей повторяет ориентацию монокристаллической подложки, в области границы раздела возможна небольшая разориентация зародышей относительно подложки и относительно друг друга вследствие различных нарушений совершенства структуры.

Наиболее общей причиной несоответствия решеток и разориентации является легирование, например, бором пленок или подложек кремния. Деформация решетки при легировании вызывает возникновение напряжений, что приводит к образованию дислокаций несоответствия и других особенностей ориентированной кристаллизации.

Качество переходного слоя пленка - подложка в сильной степени зависит от температуры подложки в процессе эпитаксиального наращивания.

Даже на атомарно-гладкой грани неоднородности поверхности, связанные с присутствием точечных дефектов, дают значительное увеличение скорости зародышеобразования. Это особенно заметно при малых пересыщениях и большой концентрации примесей в подложке, когда размер зародыша сравним его средним расстоянием между атомами примесей на поверхности подложки (10 нм при 10^{18} см^{-3})

Кроме того, на скорость образования зародышей большое влияние оказывает ориентация подложки. От ориентации подложки в сильной степени

зависит величина критической скорости эпитаксиального роста, т.е. той скорости, при которой осаждающийся на поверхности подложки атом успевает "встроиться" в решетку подложки, прежде чем вступит во взаимодействие с вновь поступающим атомом.

Основными характеристиками эпитаксиальных пленок являются их толщина, тип проводимости и удельное сопротивление. Эти характеристики могут быть измерены с помощью тех же методов, которые применяются для оценки диффузионных слоев.

Методы получения эпитаксиальных слоев кремния

Эпитаксиальные слои можно получить из газообразной фазы или из конденсированной фазы (жидкой и твердой). В настоящее время почти все практически важные методы получения авто- и гетероэпитаксиальных слоев относятся к первой группе.

Наиболее широкое практическое применение находят методы выращивания пленок при взаимодействии нагретой подложки с различными парогазовыми смесями в открытом процессе. Этими методами получают автоэпитаксиальные слои полупроводников (кремний, германий, арсенид галлия и др.), используя в качестве активного газа-носителя водород.

При эпитаксии из жидкой фазы можно проводить наращивание из расплавов элементов (металлов, полупроводников) и их сплавов, из солевых расплавов, из жидких электролитов.

Эти методы в настоящее время нашли применение при получении автоэпитаксиальных слоев GaAs, GaP и других соединений. Кремний обычно получают из парогазовых смесей.

Хлоридный метод

При выращивании эпитаксиальных слоев кремния этим методом над кремниевыми подложками пропускается поток водорода, содержащего пары тетрахлорида кремния. При этом происходит реакция, результирующее уравнение которой может быть записано следующим образом:



Процесс осаждения кремния на подложку может идти при сравнительно низких температурах, но для того, чтобы растущий слой представлял собой монокристалл, попадающие на поверхность атомы кремния должны обладать высокой подвижностью. Достаточно совершенный монокристаллический

слой, не содержащий структурных дефектов, может быть выращен, если температура процесса составляет не менее 1150 - 1250 °С.

Реакция (1) обратима. Если несущий газ содержит пары HCl, то может происходить не рост, а газовое травление кремния. Травление кремния тетрахлоридом идет в соответствии с реакцией

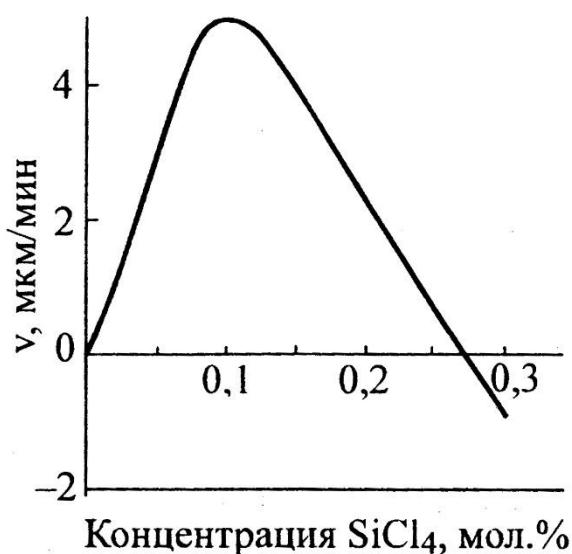
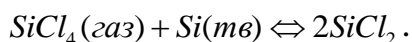
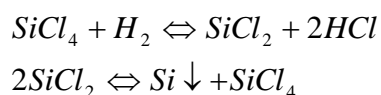


Рис. 1 Зависимость скорости роста эпитаксиального слоя от концентрации SiCl_4 ($T=1170^\circ\text{C}$)

В результате, если концентрация SiCl_4 слишком высока, травление будет происходить и в отсутствие HCl в несущем газе (рис.1). Вначале с увеличением концентрации SiCl_4 скорость осаждения растет. Для температуры 1170 °С при молярной концентрации SiCl_4 , равной 0,1, скорость роста максимальна, затем она снижается, и при концентрации около 0,27 - 0,28 начинается травление.

Пары SiCl_4 вводят в основной поток водорода, пропуская часть водорода через жидкий SiCl_4 , находящийся при низкой (0 - 30 °С) температуре. Концентрация тетрахлорида кремния зависит от скорости потока и давления паров SiCl_4 .

Восстановление SiCl_4 водородом происходит в два этапа:



Первый этап реакции идет в газовой фазе, а второй этап возможен только при наличии третьего тела, способного поглотить выделяющуюся энергию, и происходит только на поверхности подложки.

Скорость роста зависит от ориентации подложки, наименьшая скорость наблюдается на поверхности (111). При проведении процесса выращивания эпитаксиальных слоев большое значение имеет подготовка подложек. После механической и химической обработки подложки наращиваемые слои оказываются недостаточно совершенны. Поэтому непосредственно в эпитаксиальной камере проводят дополнительную обработку поверхности подложки: сначала предварительный прогрев в

водороде для удаления следов окисла, а затем травление в парах обезвоженного хлористого водорода.

Скорость травления механически полированных пластин кремния линейно зависит от концентрации HCl при содержании его более 2 об.% (рис.2) и не зависит от степени легирования пластин и качества исходной обработки их поверхности. Если концентрация HCl превышает значения, ограниченные кривой, то происходит селективное травление кремния, причем полированная поверхность покрывается ямками травления.

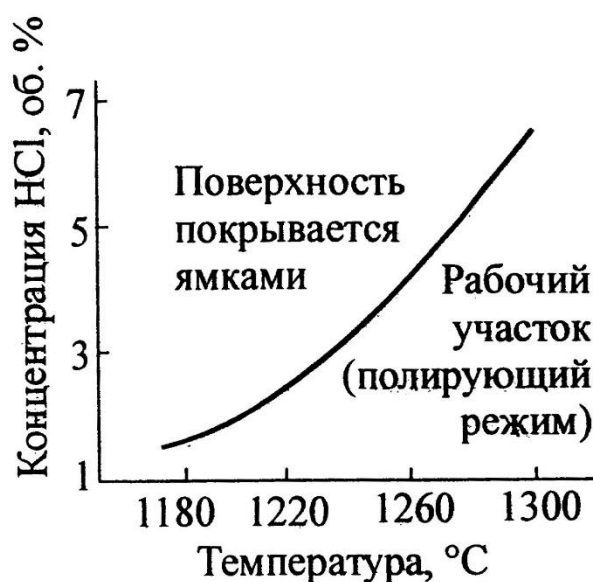


Рис. 2 Зависимость скорости травления кремния от концентрации HCl при различных температурах

В процессе выращивания эпитаксиальных слоев можно осуществлять их легирование. При этом атомы примеси внедряются в кристаллическую решетку растущей пленки. Соотношение атомов примеси и атомов кремния в газовой фазе регулируют таким образом, чтобы выращенный слой содержал заданное количество примеси. Изменяя тип примеси и ее концентрацию, можно в широких пределах изменять электрические свойства эпитаксиальных слоев.

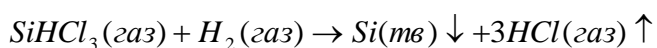
Обычно используют два метода легирования:

1) легирование из раствора (для получения пленок n-типа с $\rho \geq 0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). С этой целью к жидкому SiCl_4 добавляют летучие примеси PCl_5 и SbCl_5 , которые испаряются вместе с SiCl_4 и поступают в реактор. Недостатком этого метода является необходимость приготовления специального раствора для каждой степени легирования;

2) газовое легирование, являющееся более практичным. При этом примесь вводится в реактор отдельным газовым потоком. В качестве донорных примесей используется фосфин (PH_3) или арсин (AsH_3), а в качестве акцепторной примеси - диборан (B_2H_6). Эти газы разбавляют водородом и вводят в реакционную камеру. Используя такой метод, удастся выращивать эпитаксиальные слои n- и p-типа с концентрацией примеси $5 \cdot 10^{14} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

К достоинствам хлоридного метода следует отнести возможность получения достаточно совершенных слоев и относительную простоту оборудования. Недостатки - значительная диффузия примесей из подложки в слой и довольно высокая степень автолегирования. Диффузия обусловлена высокой температурой процессов; для ее уменьшения в качестве легирующей примеси в подложке выбирают элемент с наименьшим коэффициентом диффузии (в случае подложек n-типа не фосфор, а мышьяк или сурьму). Ограничением метода в ряде случаев является трудность получения достаточно чистого SiCl_4 .

Можно использовать восстановление трихлорсилана (SiHCl_3) водородом - метод, близкий к хлоридному методу. Наиболее вероятно протекание реакции по уравнению

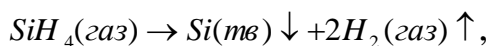


Зависимость скорости роста от параметров процесса аналогична той, которая имеет место при восстановлении SiCl_4 , а энергия активации равна 0,96 эВ.

Обычно считают, что при восстановлении трихлорсилана водородом кинетика реакции проще, чем в тетрахлоридном процессе, а качество получаемых слоев кремния примерно одинаково.

Пиролиз моносилана

Метод пиролитического разложения моносилана (SiH_4) основан на реакции пиролиза



которая может идти при достаточно низких температурах (1000 -1100°C), что в среднем на 100 - 150 °С ниже температур, используемых в хлоридном процессе. Это позволяет получать резкие градиенты концентраций примесей в пленках. При снижении температуры от 1100 до 1000 °С коэффициенты диффузии легирующих элементов (бор и фосфор) уменьшаются на порядок величины. Благодаря этому диффузия примесей из подложки в пленку резко уменьшается.

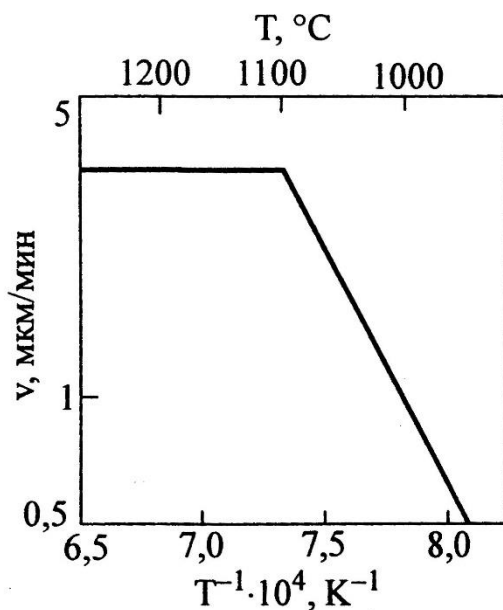


Рис. 3 Зависимость скорости роста эпитаксиальных плёнок кремния от температуры при пиролизе силана

На рис.3 приведена температурная зависимость скорости роста пленок при пиролизе моносилана в интервале температур 950 - 1260 °С. На графике четко выделяются два участка:

1) от 1260 до 1100 °С скорость роста при заданном давлении SiH_4 не зависит от температуры;

2) от 1100 до 950 °С скорость роста убывает при снижении температуры.

Скорость роста как функция давления SiH_4 также ведет себя по-разному в зависимости от того, нагрета подложка ниже или выше 1100 °С. Если предположить, что реакция гетерогенна, то лимитирующей стадией для температур выше 1100 °С будет массоперенос реагирующих веществ, а для температур ниже 1100 °С - адсорбция их, собственно процесс химической реакции или десорбция продуктов реакции.

Гетероэпитаксия кремния на диэлектрических подложках

Эпитаксиальные слои кремния могут быть выращены на некоторых ориентирующих диэлектрических подложках, которые должны обладать следующими свойствами:

- не вносить существенных загрязнений в слой жидкого полупроводника при температуре, близкой к точке его плавления;
- иметь близкие к полупроводнику значения коэффициентов термического расширения;
- быть химически стойкими к травителям, применяемым для обработки полупроводника.

Для получения эпитаксиальных слоев Si наиболее часто используется в качестве подложки сапфир, иногда кварц, окись бериллия.

В табл.1 представлены основные характеристики кристаллов диэлектриков, используемых в качестве подложек при гетероэпитаксии кремния.

Таблица 1

Основные характеристики диэлектриков, используемых при гетероэпитаксии кремния

Материал	Симметрия	Периоды решетки, Å ⁰		Температурный коэффициент расширения (ТКР) $\alpha \cdot 10^{-6}, град^{-1}$
		a	c	
Кремний	Кубическая (типа алмаза)	5,43	-	4,5(400-600)
Кварц	Гексагональная	4,90	5,39	8-13,4(0-80)
Сапфир	То же	4,75	12,95	9,5(20-1200)
Окись бериллия	То же	2,698	4,38	9,0(20-1200)

Различия как в постоянных решетки, так и в ТКР у кремния с этими кристаллами велики. Это приводит к образованию дислокаций несоответствия, растрескиванию и отслаиванию пленок кремния при охлаждении, особенно при значительной их толщине.

Наиболее перспективным в настоящее время представляется использование сапфира в качестве подложки для гетероэпитаксии кремния благодаря его структурному совершенству и экономической доступности.

Наиболее хорошие результаты получены при эпитаксии Si на $\alpha - Al_2O_3$. Качество пленок в сильной степени зависит от подготовки поверхности подложки. Поэтому кристаллы сапфира сначала тщательно полируются, а затем травятся для удаления нарушенного слоя в следующих реактивах:

фосфорной кислоте при $T = 400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$;

фтористом свинце PbF_2 при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$;

бораксе $N_2B_4O_7$ при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Однако даже такое травление не обеспечивает полностью гладкой поверхности: после H_3PO_4 она волнистая (при этом трудно регулировать скорость травления); PbF_2 оставляет на поверхности ямки; $N_2B_4O_7$ дает наиболее совершенную поверхность, но сам трудно удаляется, поэтому пленки Si получаются очень дефектными. Перед осаждением кремния сапфир обрабатывают в водороде при $T \sim 1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч (обработка поверхности при $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ дольше 2 ч сопровождается травлением сапфира). Кремний наращивается либо восстановлением тетрахлорида или трихлорсилана, либо пиролизом силана.

При восстановлении $SiHCl_3$ скорость роста пленок в пределах 0,2 - 2,5 мкм/мин не оказывает влияния на их качество. С повышением температуры роста от 1000 до 1200 $^{\circ}\text{C}$ монокристалл не образуется, получаются поликристаллические слои.

При пиролизе SiH_4 монокристаллические слои образуются при температуре 1100 - 1130 $^{\circ}\text{C}$. Ниже 1080 $^{\circ}\text{C}$ растет поликристаллический слой, а при 1000 $^{\circ}\text{C}$ - черный аморфный слой. При температуре 1200 $^{\circ}\text{C}$ и выше сплошные пленки отсутствуют, растут отдельные кристаллы, конденсат имеет грубую структуру.

Пленки, полученные пиролизом, более совершенны, чем при восстановлении галогенидов, что объясняется следующими причинами: при пиролизе силана скорость образования и плотность зародышей значительно выше; зародыши не имеют огранки, они мелкие и при срастании дают меньше дефектов, к тому же их срастание идет сразу после начала осаждения. Поэтому время образования сплошной пленки оказывается на порядок ниже, чем при осаждении из $SiCl_4$.

Надо отметить, что плотность дислокаций в монокристаллических пленках кремния на сапфире велика ($2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$). Это объясняется низким качеством кристаллов-подложек с высокой плотностью дислокаций $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ и деформацией пленок вследствие различия в значениях ТКР сапфира и кремния (на границе пленка - подложка возникают большие механические напряжения - до 10^{10} дин/см^2).

При выращивании кремния на сапфире подложка не может быть произвольно ориентирована. Ориентация растущей пленки полупроводника зависит от ориентации подложки. Наиболее успешно можно получить пленки кремния при следующих ориентациях сапфировой подложки:

(110)	$[110] \text{ Si} \parallel (1120)$	$[2201] \text{ Al}_2\text{O}_3;$
(100)	$\text{Si} \parallel (0001)$	$\text{Al}_2\text{O}_3;$
(111)	$[112] \text{ Si} \parallel (0001)$	$[1230] \text{ Al}_2\text{O}_3;$
	$\parallel (0001)$	$[1100] \text{ Al}_2\text{O}_3.$

Для плоскости (111) кремния можно использовать и некоторые другие ориентации сапфира. Предполагается, что в плоскости сопряжения атомы кремния замещают атомы алюминия в кристалле сапфира. При этом ионы Al^+ диффундируют в растущую пленку, и происходит автолегирование кремния алюминием. Для улучшения структуры пленок и снятия механических напряжений проводят отжиг в водороде при температуре 1300°C . Автолегирование происходит уже при температуре 1250°C . При 1375°C коэффициент диффузии Al в кремнии $D_{\text{Al}} = 3 \cdot 10^{-10} \tilde{n} / \tilde{n}$, а в пленках из-за их дефектности, облегчающей диффузию, D_{Al} в 4 - 10 раз выше, чем в монокристаллическом полупроводнике. Поэтому за время отжига (примерно 30 мин) Al успевает продиффундировать на всю толщину пленки и его концентрация становится равномерной по глубине.

Легирование пленок из подложки особенно наглядно выявляется при отжиге пленок электронной проводимости (легированных фосфором), поскольку отжиг таких пленок сопровождается образованием на границе с подложкой прослойки с дырочной проводимостью.

Автолегирование приводит к уменьшению электросопротивления пленок. Происходит уменьшение удельного сопротивления примерно на порядок величины при возрастании температуры на 50°C . Одновременно наблюдаются малые (по сравнению с обычными) значения подвижности носителей заряда.

Перераспределение примесей при эпитаксии

Для изготовления полупроводниковых интегральных схем необходимо получать эпитаксиальные слои с различной концентрацией примеси (от 10^{20} до

10^{15} см^{-3}) и различными градиентами концентрации. При эпитаксиальном наращивании в принципе могут быть получены любые концентрационные профили при условии точной дозировки примеси в газовой фазе.

Однако достижению больших градиентов концентраций примеси в пленке могут препятствовать диффузия и автолегирование. Особенно существенны эти процессы в том случае, когда эпитаксиальные слои наращиваются на подложке противоположного типа проводимости или с высокой концентрацией легирующей примеси. В таком случае некоторое количество этой примеси переносится в растущий эпитаксиальный слой на начальных стадиях процесса, когда наряду с осаждением кремния на подложке возможно частичное испарение. Травление также приводит к испарению примеси и загрязнению ею окружающей среды. На последующих этапах эпитаксиального процесса эти загрязнения могут стать дополнительным источником примеси.

В свою очередь, примесь, легирующая эпитаксиальную пленку, может проникать в подложку. При эпитаксиальном наращивании, таким образом, имеет место обмен примесями между газообразной и твердой фазами, что приводит к перераспределению примесей в эпитаксиальном слое.

Результирующий профиль примесей, создающийся за счет диффузионного перераспределения примеси, изображен на рис.4.

Если тип проводимости в пленке и подложке различен, вблизи границы пленка - подложка создается p-n - переход.

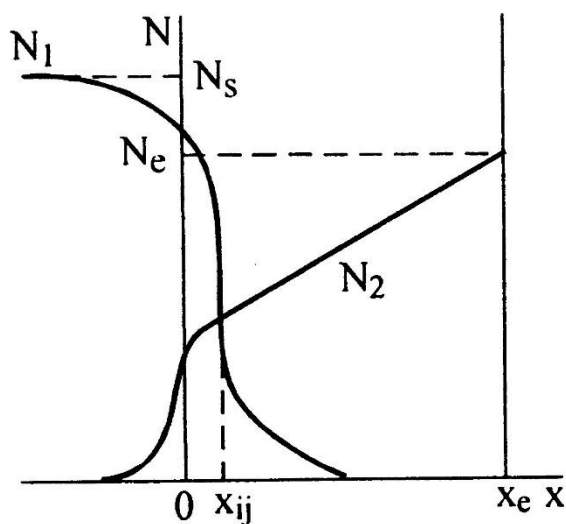


Рис. 4 Диффузионное перераспределение примеси при эпитаксии