

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые multifunctional материалы и нанотехнологии"

Шенгуров В.Г.

**Эпитаксиальное наращивание слоев кремния
методом сублимации в вакууме**

(Лабораторная работа по УМК «Молекулярно-лучевая эпитаксия
кремния и кремний-германия»)

УДК 621.315.592:61

Эпитаксиальное наращивание слоев кремния методом сублимации в вакууме:
Лабораторная работа учебно-методического комплекса «Молекулярно-лучевая эпитаксия
кремния и кремний-германия» / Сост. Шенгуров В.Г. – Н.Новгород, ННГУ, 2010. – 13 с.

Целью работы является изучение процесса молекулярно-лучевой эпитаксии на
примере метода сублимации кремния.

Составители: д.ф.-м.н. Шенгуров В.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
(Национальный исследовательский университет), 2010

ВВЕДЕНИЕ

Назначение процесса эпитаксии в технологии полупроводниковых приборов состоит в нанесении тонкого слоя монокристаллического полупроводника на поверхность монокристаллической подложки. Эпитаксиальный слой и подложка могут состоять из одинаковых (гомоэпитаксия) или из различных (гетероэпитаксия) материалов.

Эпитаксиальное наращивание имеет следующие характерные особенности:

- 1) процесс можно проводить при температуре, меньшей температуры выращивания слитка монокристалла;
- 2) концентрация примесей и их распределение варьируются в широком диапазоне;
- 3) возможно получение эпитаксиального слоя с противоположным подложке типом проводимости;
- 4) получаемый эпитаксиальный слой содержит меньше дефектов, связанных с примесями кислорода и углерода, по сравнению с подложкой;
- 5) имеется возможность нанесения однородного по толщине тонкого эпитаксиального слоя на подложку большой площади;
- 6) эпитаксиальный слой может быть локально нанесен на определенные участки поверхности подложки.

Все это позволяет формировать интегральные схемы (ИС) разнообразных конструкций и топологий. Очень эффективно сочетание эпитаксии с термической диффузией примеси в подложку и ионной имплантацией.

В процессе изготовления биполярных ИС для обеспечения электрической прочности коллекторного перехода и снижения сопротивления в структуре транзисторов формируется *скрытый слой*, при создании которого другими способами возникает ряд трудностей. Эпитаксиальное наращивание эффективно применяется для формирования такого слоя, а также межэлементной изоляции с помощью *p-n*-перехода.

При изготовлении современных МОП БИС эпитаксия является необходимым процессом. В частности, ее использование в динамических запоминающих устройствах на *n*-канальных МОП-структурах позволяет сократить число случайных сбоев, ограничить генерацию горячих носителей и изменение потенциала подложки.

Применение эпитаксии в технологии КМОП ИС позволяет предотвратить эффект "защелкивания" за счет снижения сопротивления подложки и сопротивления кармана (n^-/n^+ , p^-/p^+ , локальный скрытый слой), а в случае интегрального объединения биполярных и КМОП-элементов обеспечивает снижение коллекторного сопротивления.

Полученные в процессе эпитаксии слои с низкой плотностью дефектов применяются при создании современных приборов с зарядовой связью (ПЗС), особо чувствительных к поверхностным дефектам.

Особенно перспективными являются технологии КНС (кремний на сапфире) и КНИ (кремний на изоляторе). Поскольку в КНС- и КНИ- структурах используются изолирующие подложки, электрические емкости элементов невелики, что способствует снижению потребляемой мощности и повышению быстродействия. Структуры КНС-типа уже реализованы на практике, а по КНИ-технологии в настоящее время разрабатываются конструкции трехмерных ИС.

Процесс эпитаксиального наращивания подразделяется на жидкофазную, газофазную и молекулярно-лучевую эпитаксию.

При молекулярнолучевой эпитаксии (МЛЭ) (molecular beam epitaxy — MBE) хорошо очищенная лицевая поверхность полупроводниковой подложки в сверхвысоком вакууме при строго контролируемых условиях обрабатывается пучком молекул или атомов, в результате чего осуществляется наращивание эпитаксиального слоя.

В последнее время этот метод широко используется для формирования структур на основе искусственных сверхрешеток из двух-трех элементов III и V групп периодической системы, а также для получения монокристаллических слоев кремния, отличающихся по свойствам от слоев, полученных методом газофазной эпитаксии. Основными достоинствами МЛЭ кремниевых слоев являются пониженные температуры роста (500-800°С) и возможность реализации различных профилей распределения легирующей примеси.

1. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ

Процесс эпитаксии

Поскольку при эпитаксиальном процессе растущая монокристаллическая пленка ориентирована в том же кристаллографическом направлении, что и подложка, то главную роль в процессе эпитаксиального наращивания играют начальные процессы зародышеобразования и развития роста на поверхности подложки. На атомном уровне эпитаксиальный процесс заключается в образовании упорядоченных агрегатов с последующей достройкой атомных плоскостей монокристаллической подложки.

Современные представления о механизме конденсации из паровой фазы и ориентированном росте сводятся к следующему. Поверхность подложки имеет, как

известно [1], определенный потенциальный рельеф, соответствующий расположению узлов ее кристаллической решетки. Для реальной поверхности строгое чередование потенциальных барьеров и ям нарушается под влиянием структурных дефектов поверхности: адсорбированных атомов, ступеней, обусловленных выходом винтовых дислокаций, и др. (рис. 1). Обычно эти дефекты приводят к возникновению более глубоких потенциальных ям и тем самым активизируют поверхность, поскольку активность поверхности определяется плотностью свободных атомных связей.

Атомы осаждаемого вещества при столкновении с подложкой могут попадать в потенциальные ямы. В результате флуктуаций тепловой энергии (особенно при повышенных температурах подложки) атомы могут переходить в соседние потенциальные ямы и таким образом перемещаться по поверхности подложки — мигрировать, а при очень высоких значениях температуры могут реиспаряться.

Попав в более глубокую потенциальную яму, например, встретив при миграции вакансию или ступеньку на поверхности (рис. 1), атом устанавливает прочную связь с соседними атомами кристалла. К этому атому присоединяются другие, и, в конечном счете, происходит достраивание кристаллической плоскости. Таким образом, благодаря наличию поверхностных дефектов при конденсации атомы находят наиболее устойчивые состояния на поверхности подложки.

При невысоких температурах длины поверхностной диффузии атомов невелики, и вероятность встраивания атома в месте первоначального попадания на подложку увеличивается. В результате этого происходит рост в вертикальном направлении и образование трехмерных зародышей. Для получения низкодефектных слоев с воспроизводимым микрорельефом предпочтителен рост в горизонтальном направлении (вдоль подложки), который представляется как достраивание и перемещение ступеней. При высоких температурах и сохранении незначительного пересыщения образование трехмерных зародышей маловероятно и мала скорость вертикального роста.

Создание условий пересыщения паровой фазы осаждаемым компонентом является основным условием зародышеобразования. Чем выше пересыщение потока у поверхности подложки и чем больше плотность дефектов на этой поверхности, тем выше вероятность образования зародыша новой фазы. С другой стороны, наличие дефектов на поверхности подложки определяет совершенство структуры выращиваемого слоя.

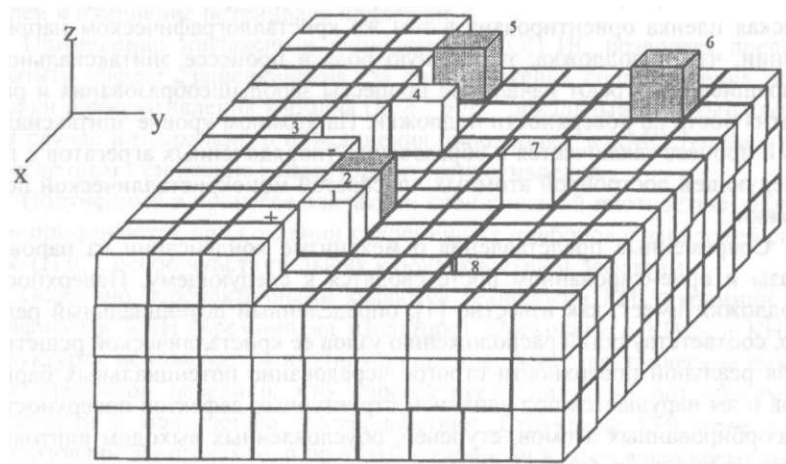


Рис. 1. Схема поверхности кристалла с точечными дефектами: 1 — свободный излом; 2 — "отравленный" излом; 3 — вакансии на краю ступени; 4 — атом, адсорбированный краем ступени; 5 — атом примеси, адсорбированный краем ступени; 6 — атом примеси, адсорбированный на поверхности; 7 — атом, адсорбированный поверхностью; 8 — вакансии на поверхности

Большинство ростовых дефектов эпитаксиального слоя зарождается на границе с подложкой. Это доказывают одинаковые размеры замкнутых фигур роста, которые увеличиваются с ростом толщины пленки. Дислокации, выходящие на поверхность подложки, распространяются и в эпитаксиальный слой. Наиболее важной причиной появления дефектов упаковки в осажденном слое является неполное удаление остаточных загрязнений (островков оксидного слоя, например) с поверхности подложки до начала эпитаксиального роста. Наличие островков оксидного слоя вызывает появление ступенек на поверхности подложки, которые и служат исходными участками для образования дефектов. Уменьшить количество дефектов, наследуемых из подложки, можно с помощью тщательной обработки ее поверхности. В связи с этим особое значение приобретают методы очистки, шлифовки и полирования поверхности подложки.

Критическими технологическими параметрами получения эпитаксиальных кремниевых слоев, применяемых в современных ИС, являются:

- 1) концентрации остаточных неконтролируемых примесей, присутствующих во время роста пленки в газовой фазе;
- 2) концентрации легирующей примеси, вводимой в пленку, а также равномерность распределения примеси в пленке;
- 3) структурное совершенство выращенных пленок;

- 4) структурное совершенство переходной области подложка — пленка. Кроме того, эпитаксиальные пленки должны удовлетворять весьма жестким требованиям по равномерности толщины.

Все параметры должны быть управляемыми и воспроизводимыми. Поэтому важной задачей является выбор метода нанесения пленок, поскольку каждый метод характеризуется своими возможностями управления технологическими параметрами процесса.

2. ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Существенным преимуществом процесса МЛЭ является сравнительно низкая температура подложки (500-750°C). При этой температуре скорость диффузии примесей ничтожно мала, что позволяет получать структуры с резкими *p-n*-переходами и резким изменением концентрации легирующей примеси на границах слой-подложка и слой-слой. Низкая скорость роста слоев в данном методе (несколько единиц мкм/час и менее) позволяет воспроизводимо получать слои субмикронной толщины.

Сущность процесса состоит в сублимации кремния и соиспарении одной или нескольких легирующих примесей, их переносе на разогретую подложку и кристаллизации на ее поверхности. Процесс МЛЭ осуществляется в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-9}$ - 10^{-11} Торр). Конденсация паров кремния и легирующей примеси осуществляется в условиях, практически исключаях реиспарение частиц с подложки, благодаря относительно низкой температуре и низкому давлению паров элементов. При этом отсутствуют промежуточные химические реакции и диффузионные эффекты. Это позволяет быстро и управляемо изменять свойства слоя.

3. СИСТЕМА ДЛЯ МЛЭ

На рис. 2 приведена типичная система для проведения МЛЭ кремния. По существу, она представляет собой высоковакуумную камеру, в которой расположены нагреваемые источники, содержащие чистый кремний и легирующие примеси (1, 2). Из этих источников направляется поток атомов к нагретой подложке. Испарение кремния обычно осуществляется за счет нагрева электронным лучом (3). Это связано с высокой температурой плавления кремния ($\sim 1423^\circ\text{C}$). Легирующую примесь испаряют путем

нагревания эффузионной ячейки (ячейки Кнудсена), которая представляет собой квазизамкнутый сосуд-тигель. В тигель помещают испаряемое вещество, пары которого выходят через небольшое отверстие (диафрагму) в направлении к подложке, на которой происходит эпитаксия. Температура ячейки контролируется термпарой (4). Отношение площади отверстия диафрагмы к площади поверхности испаряемого вещества должно быть меньше 1:10. При этих условиях молекулярный поток испаряемого вещества рассчитывают по формуле:

$$j = 3,51 \cdot 10^{22} \cdot P / (W \cdot T)^{1/2}, [\text{мол/с}] \quad (1)$$

где P — давление пара, мм рт. ст., W — атомная (молекулярная) масса, T — температура ячейки, К. На плотность потока пара вещества влияют геометрические факторы элементов системы испарения (размер зоны испарения и расстояние до подложки).

Для контроля химического состава остаточной атмосферы в рабочей камере до начала и в процессе выращивания установка МЛЭ оснащена масс-анализатором (6). Качество структуры растущей пленки контролируется с помощью встроенной рентгенодифракционной установки (7) и люминофоровой пластины (8). Во избежание загрязнений рабочей атмосферы из-за десорбции частиц с поверхности арматуры камеры ее элементы (10-13) выполняются из тугоплавких металлов.

Сублимация кремния, то есть его испарение из твердого состояния, осуществляется с разогретой до температуры 1350-1380°C поверхности кремниевого источника. Технически это часто осуществляется прямым пропусканием тока через брусок кремния. Метод получения слоев, основанный на сублимации кремния, является более простым в аппаратном исполнении, характеризуется сравнительно "чистыми" вакуумными условиями, однако обладает ограниченными возможностями для изготовления полупроводниковых приборов в условиях серийного производства.

Наиболее важными, в технологическом плане, являются следующие требования к выполнению процесса МЛЭ.

Требования к величине давления в рабочей камере определяются рядом условий: например, атомы кремния должны испытывать минимальное число столкновений с молекулами остаточных газов; минимальным должно быть и взаимодействие остаточных газов с подложкой и поверхностью роста.

Первое условие выполняется в том случае, когда длина свободного пробега атома становится много больше расстояния между источником и подложкой. Средняя длина свободного пробега атома (или молекулы) определяется выражением:

$$L = 1 / (\sqrt{2} \cdot \pi N \delta), \quad (2)$$

где N — концентрация атомов (молекул) газа при данном давлении и температуре, см^{-3} ;
 8 — эффективный диаметр частиц, см. При давлении 10^{-5} Торр для молекул воздуха $L=547$ см.

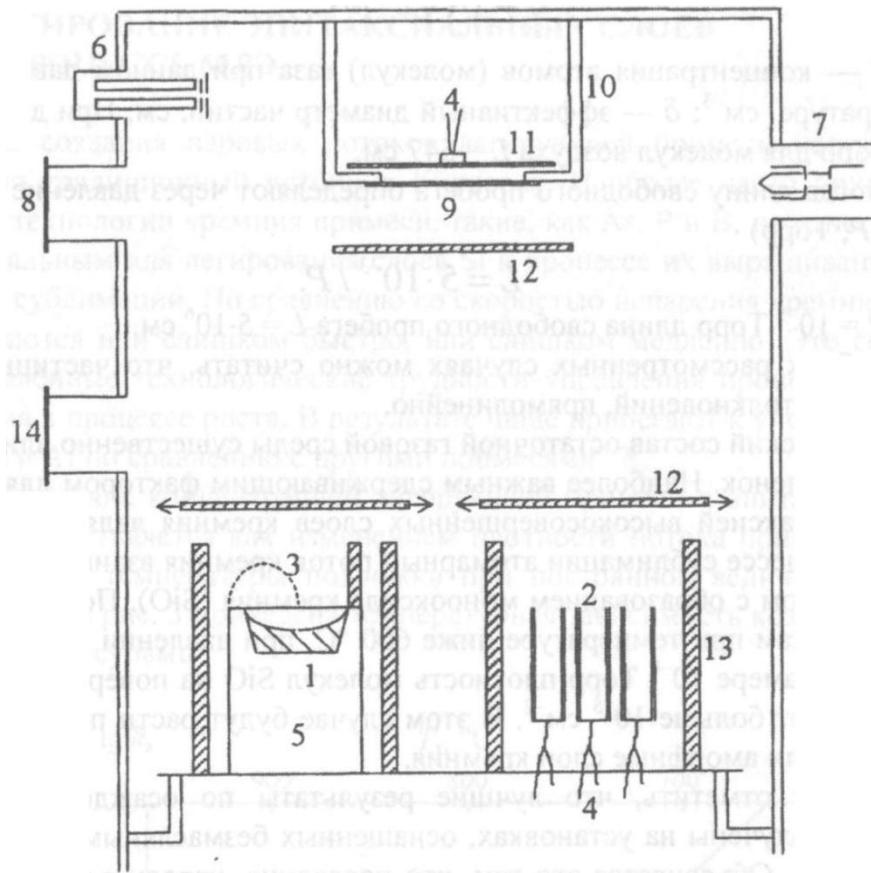


Рис. 2. Система для молекулярно-лучевой эпитаксии слоев на кремниевых подложках:
 1 — источник кремния; 2 — ячейка Кнудсена; 3 — электронный луч; 4 — термопара; 5 —
 электронная пушка и электронно-оптическая система; 6 — квадрупольный масс-
 анализатор; 7 — дифракционная установка; 8 — пластина, покрытая слоем люминофора;
 9 — кремниевая подложка; 10 — молибденовый корпус; 11 — пластина, отражающая
 тепловое излучение; 12 — заслонка; 13 — экран (при температуре жидкого азота); 14 —
 окно

Иногда длину свободного пробега определяют через давление в системе (P , Торр)

$$L = 5 \cdot 10^{-3} / P. \quad (2)$$

При $P=10^{-9}$ Торр длина свободного пробега $L=5 \cdot 10^6$ см.

В обоих рассмотренных случаях можно считать, что частицы движутся без столкновений, прямолинейно.

Химический состав остаточной газовой среды существенно влияет на свойства пленок. Наиболее важным сдерживающим фактором для получения эпитаксией высокосоввершенных слоев кремния является кислород. В процессе сублимации

атомарный поток кремния взаимодействует с кислородом с образованием монооксида кремния (SiO). По теоретическим оценкам при температуре ниже 600°C, при давлении кислорода в ростовой камере 10^{-8} Торр плотность молекул SiO на поверхности подложки будет больше 10^{15} см⁻². В этом случае будут расти поликристаллические или аморфные слои кремния.

Следует отметить, что лучшие результаты по осаждению слоев кремния получены на установках, оснащенных безмасляными средствами откачки. Объясняется это тем, что последние, наряду с более высокими вакуумом и скоростью откачки по сравнению с масляными средствами, создают в камере качественно другой спектральный состав остаточной атмосферы.

4. ПОДГОТОВКА ИСХОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК

Существенным условием получения совершенных по кристаллической структуре слоев кремния является качественная подготовка поверхности подложки.

Подложки кремния, вырезанные по определенным кристаллографическим направлениям из монокристаллических слитков, подвергаются механической шлифовке и полировке, а затем полируются химически. Однако из-за высокой скорости окисления кремния на воздухе поверхность подложек обычно покрыта слоем оксида толщиной 2-3 нм. Удаление этого слоя с поверхности подложек производят непосредственно в ростовой камере установки. Для этого обычно используют два варианта обработки: термический отжиг при $T=1250\div1350^{\circ}\text{C}$ в сверхвысоком ($\sim 10^{-9}$ Торр) вакууме или бомбардировку поверхности ионами инертных газов (обычно — Ar^{+}) с последующей термообработкой при температурах 800-900°C.

5. ЛЕГИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ В ПРОЦЕССЕ МЛЭ

Для создания паровых потоков легирующей примеси используют обычно традиционный источник Кнудсена. Наиболее часто применяемые в технологии кремния примеси, такие, как As, P и B, не относятся к оптимальным для легирования слоев Si в процессе их выращивания методом сублимации. По сравнению со скоростью испарения кремния, они испаряются или слишком быстро, или слишком медленно. Это создает определенные технологические трудности управления процессом легирования в процессе

раста. В результате чаще прибегают к употреблению Sb, Ga и Al по сравнению с другими примесями.

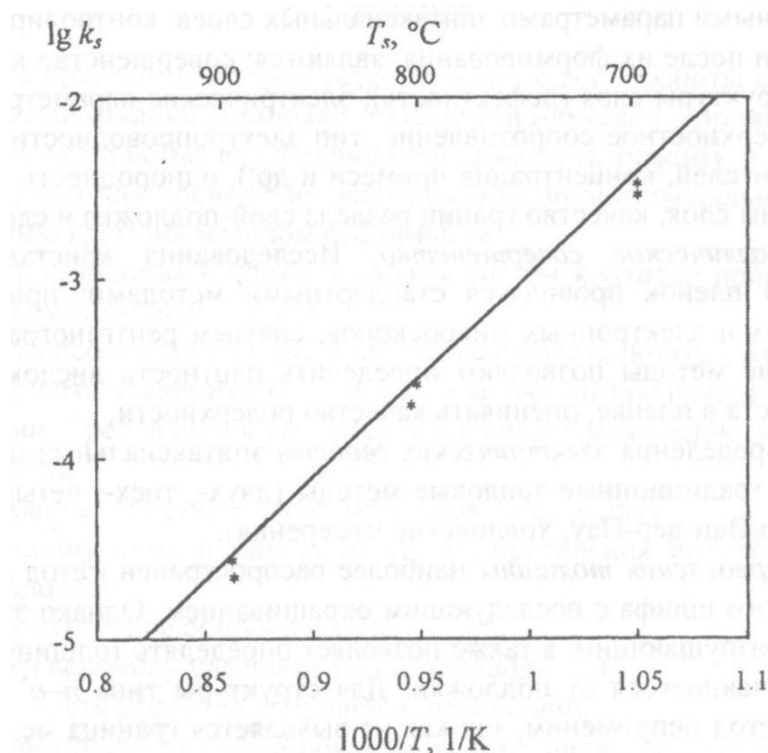


Рис. 3. Зависимость коэффициента прилипания сурьмы на поверхности Si (111) от температуры подложки

Управление концентрацией легирующей примеси в эпитаксиальном слое осуществляется как изменением плотности потока примеси, так и изменением температуры подложки при постоянной величине потока примеси. На рис. 3 приведена температурная зависимость коэффициента прилипания сурьмы.

6. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Качество структуры слоя зависит от качества поверхности подложки и параметров эпитаксиального процесса. Дефекты, прорастающие в слой с подложки, могут быть связаны со свойствами материала подложки и с обработкой поверхности пластин. В эпитаксиальном слое встречаются различные виды дефектов: линейные дислокации, прорастающие из подложки; дефекты упаковки, зарождающиеся на примесных преципитатах; примесные преципитаты, вызванные загрязнениями из остаточной атмосферы или некачественной обработки; линии скольжения, возникающие в результате

релаксации механических напряжений; трипирамиды, бугорки и другие ростовые образования. При тщательном контроле условий роста можно получить монокристаллические слои очень высокого качества.

7. О КОНТРОЛЕ ПАРАМЕТРОВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК

Основными параметрами эпитаксиальных слоев, контролируемыми в процессе и после их формирования, являются: совершенство кристаллической структуры слоя (дефектность), электрические параметры (удельное и поверхностное сопротивление, тип электропроводности, подвижность носителей, концентрация примеси и др.), однородность и величина толщины слоя, качество границ раздела слой-подложка и слой-слой.

Кристаллическое совершенство. Исследования кристаллической структуры пленок проводятся стандартными методами: при помощи оптических и электронных микроскопов, снятием рентгенограмм и т.п. Оптические методы позволяют определить плотность дислокаций, дефектов роста в пленке, оценивать качество поверхности.

Для определения *электрических свойств* эпитаксиальных пленок используют традиционные зондовые методы (двух-, трех-, четырехзондовые, метод Ван-дер-Пау, холловские измерения).

Для *определения толщины* наиболее распространен метод формирования косого шлифа с последующим окрашиванием. Однако этот метод является разрушающим, а также позволяет определять толщину слоя, по типу отличающегося от подложки. Для структуры типа $n-n^+$ или $p-p^+$ данный метод неприменим, так как не выявляется граница между пленкой и подложкой.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Гомо- и гетероэпитаксия. Условия ориентированного наращивания слоя на подложки.
2. Требования, предъявляемые к основным параметрам эпитаксиального слоя.
3. Методы выращивания эпитаксиальных слоев в планарной технологии.
4. Особенности сублимации кремния как метода молекулярно-лучевой эпитаксии.
5. Требования к величине давления остаточных газов в ростовой камере установки молекулярно-лучевого осаждения.
6. Требования к подложкам. Подготовка подложек.
7. Управление уровнем легирования в эпитаксиальных слоях кремния при получении их методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

8. Дефекты эпитаксиальных слоев кремния и их физико-химическая природа. "Технологические" дефекты.
9. Основные параметры эпитаксиальных слоев и способы их контроля.

ЗАДАНИЕ

1. Изучить принцип действия, устройство и порядок работы с системой вакуумной откачки установки молекулярно-лучевой эпитаксии.
2. Изучить устройство внутрикамерной арматуры, освоить порядок работы с ней для проведения эксперимента по эпитаксиальному наращиванию кремния методом сублимации.
3. Изучить принципы и порядок работы систем контроля процесса эпитаксии сублимацией кремния.
4. Провести работы по очистке и подготовке образцов-подложек.
5. Осуществить эксперимент по выращиванию эпитаксиального слоя на кремнии. Требования к процессу и выращиваемому слою задает преподаватель.
6. Исследовать свойства полученного слоя. Определить:
 - толщину слоя и однородность распределения его по площади подложки;
 - поверхностное сопротивление;
 - тип и величину удельной электропроводности;
 - плотность дефектов упаковки и дислокаций;
 - коэффициент переноса примеси из источника в растущий слой.
7. В случае наращивания слоя иного по отношению к подложке типа проводимости — измерить вольт-амперную характеристику перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Том 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.
2. Парфенов О.Д. Технология микросхем. М.: Высшая школа. 1986. 320 с.
3. Таруи Я. Основы технологии СБИС. М.: Радио и связь, 1985. 479 с.
4. Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. 4.1. Молекулярная, лазерная эпитаксия. Распределение примесей и дефектов. Новосибирск: Наука. 1984. 294 с.
5. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Плога. М.: Мир. 1989. 582 с.