

ЭПИТАКСИЯ

Практическое занятие №8

По курсу ФХОМиНЭ

Эпитаксия

Процесс кристаллографически ориентированного наращивания монокристаллического слоя на монокристаллической подложке, при котором новая фаза закономерно продолжает кристаллическую решётку подложки.

Происходит от двух греческих слов:

эпи – «на»;

таксис – «располагать в порядке».

Классификация эпитаксиальных процессов

**По природе взаимодействий
«подложка – растущая
кристаллическая фаза»:**

- автоэпитаксия;**
- гетероэпитаксия;**
- хемоэпитаксия.**

Автоэпитаксия (гомозэпитаксия)

Процесс ориентированного наращивания кристаллического вещества, одинакового по структуре и не отличающегося (или незначительно отличающегося) химически от вещества подложки. Отличие может заключаться в типе примесей и различном уровне легирования подложки и наращиваемого слоя.

Гетероэпитаксия

процесс ориентированного наращивания вещества, отличающегося по химическому составу от вещества подложки.

Путём образования гетероэпитаксиальных слоев в полупроводниках возможно формирование гетеропереходов, способных выполнять многочисленные функции как в дискретных приборах, так и в ИМС.

Хемоэпитаксия

процесс ориентированного наращивания, в результате которого образование новой кристаллической фазы – хемоэпитаксиального слоя – происходит за счет химического взаимодействия вещества подложки с осаждаемым веществом.

Полученный слой по химическому составу отличается как от подложки, так и от исходной фазы, но закономерно продолжает кристаллическую структуру подложки.

Как правило, толщина хемоэпитаксиального слоя невелика. При образовании таких слоев может быть сформирован гетеропереход или невыпрямляющий контакт.

Классификация эпитаксиальных процессов по химическому состоянию вещества

В зависимости от химического состава исходной фазы при переносе от внешнего источника к подложке эпитаксиальные процессы подразделяют на:

- прямые;**
- не прямые.**

ППрямые процессы

ППри процессах данного типа вещество переносится к подложке без промежуточных реакций.

ХХимический состав вещества источника, его состав в процессе переноса и состав эпитаксиального слоя одинаковы.

Примеры: вакуумное испарение; сублимация; молекулярная эпитаксия.

Непрямые процессы

В процессах данного типа при переносе вещества от источника к подложке происходят химические превращения: пиролиз, восстановление, окисление, диспропорционирование, различные стадии химического синтеза и др.

Т.е. состав промежуточной фазы отличается и от состава источника, и от состава растущего эпитаксиального слоя.

Данные процессы наиболее распространены.

Классификация эпитаксиальных процессов по агрегатному состоянию исходной фазы

- эпитаксия из газовой фазы;***
- эпитаксия в жидкой фазе;***
- эпитаксия в системе пар – жидкость – кристалл;***
- эпитаксия при твердофазном взаимодействии.***

Газофазная (парофазная) эпитаксия.

В прямых процессах данного типа осаждаемое вещество в исходной среде находится в виде атомного или молекулярного пара (молекулярных пучков) в вакууме или инертной атмосфере.

В не прямых процессах осаждаемое вещество или его компоненты содержатся в исходной среде в виде пара (или газообразных) химических соединений или их смесей с газовыми химически активными реагентами и газами – носителями.

Эпитаксия в жидкой фазе.

В данном случае осаждаемое вещество находится в виде раствора (раствора – расплава). Перенос вещества к подложке осуществляется при распаде пересыщенного раствора диффузионным путем, иногда при участии конвективного обмена в жидкой фазе.

Эпитаксия в системе пар – жидкость – кристалл

В данном случае рост эпитаксиального слоя происходит путём переноса осаждаемого вещества из газовой фазы через тонкую пленку промежуточной стабильной или метастабильной жидкой фазы.

Эпитаксия при твердофазном взаимодействии

Данный метод представляет собой перекристаллизацию вещества в поверхностном слое твердой фазы или его синтез в поверхностном слое с последующей перекристаллизацией.

Частные случаи:

- перекристаллизация стеклообразной фазы на поверхности монокристалла за счет фазового перехода 2 рода;**
- синтез тонких слоев химических соединений вблизи поверхности твердого тела ионной имплантацией одного из компонентов соединения с последующей рекристаллизацией в процессе эпитаксиального отжига.**

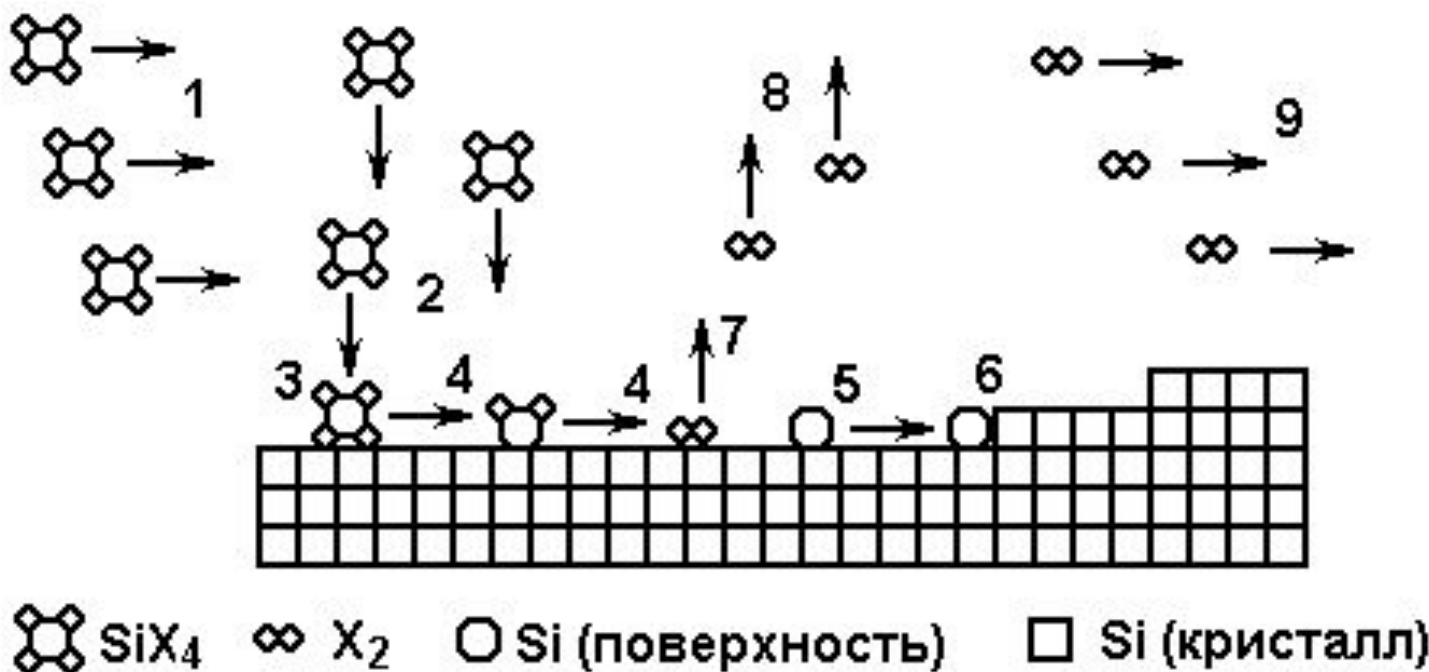
Этапы процесса эпитаксии из газовой фазы

Доставка: объёмная транспортировка реагентов к поверхности подложки; диффузия газообразных реагентов к поверхности подложки; адсорбция реагентов на поверхности подложки.

Поверхностные реакции: поверхностные реакции (либо реакции, протекающие в объёме газа над поверхностью); поверхностная диффузия; встраивание диффундирующих элементов в кристаллическую решётку;

Удаление продуктов реакции: десорбция продуктов реакции; диффузия газообразных продуктов реакции в направлении от поверхности; объёмная транспортировка продуктов реакции от зоны взаимодействия.

Схема реакций этапов процесса эпитаксии из газовой фазы



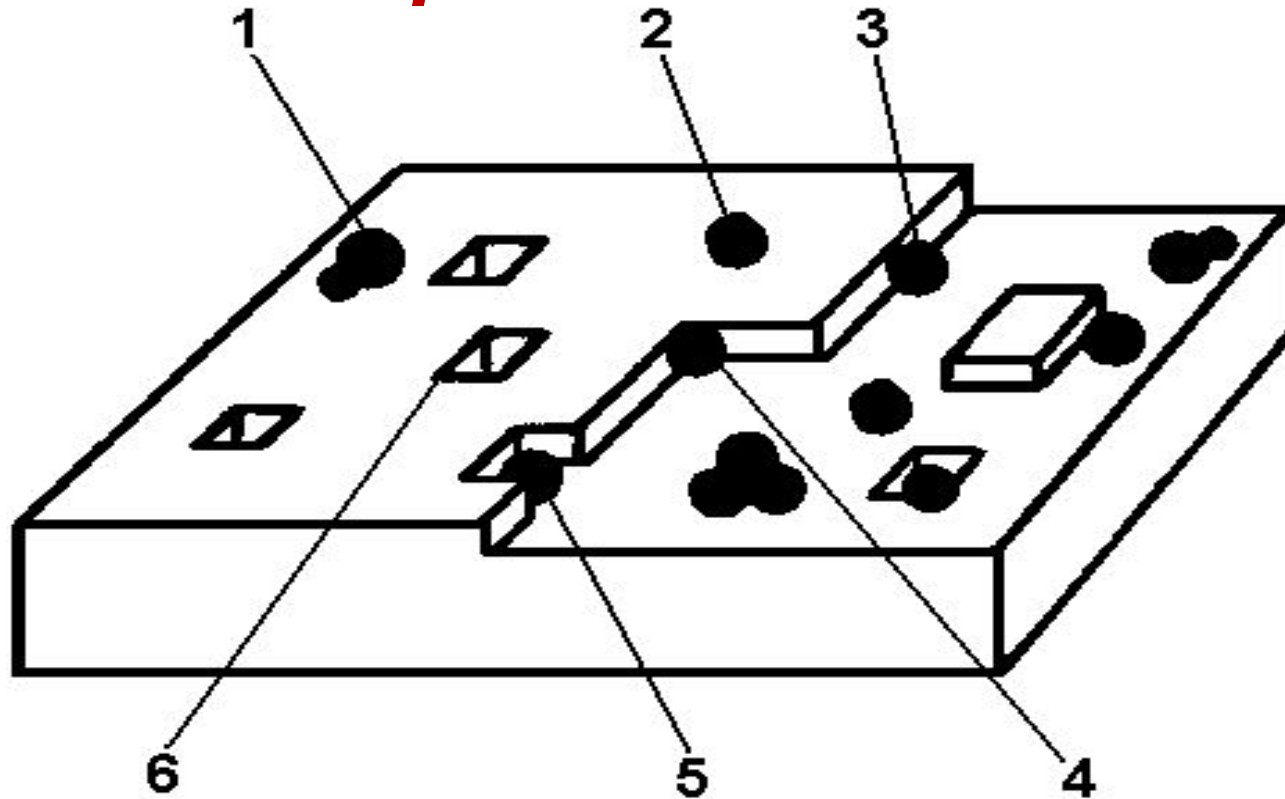
1 – объёмная транспортировка реагентов к зоне реакции;
2 – диффузия реагентов к поверхности подложки; 3 – адсорбция реагентов на поверхности подложки; 4 – реакции на поверхности подложки; 5 – поверхностная диффузия; 6 – встраивание диффундирующих элементов в кристаллическую решётку; 7 – десорбция продуктов реакции; 8 – диффузия продуктов реакции от поверхности; 9 – объёмная транспортировка продуктов от зоны взаимодействия

Кинетика процесса эпитаксии

Необходимое условие роста новой фазы - пресыщение реагирующей фазы осаждаемым компонентом.

- 1. Формирование системы зародышей.** Активными центрами образования зародышей являются вакансии, инородные адсорбированные атомы, дислокации, моноатомные ступени. Наибольшая вероятность осаждения атомов - у изломов ступеней.
- 2. Миграция по поверхности атомов, молекул или кластеров реагирующей фазы, осадившихся на подложки, их закрепление у зародышей, увеличение в размере и образование островковой структуры.**
- 3. Слияние островков в сплошной слой.**

Центры образования зародышей на поверхности подложки



1 – адсорбированные атомы двухатомного соединения; 2 – адсорбированный атом на поверхности; 3,4,5 - адсорбированные атомы на элементах ступеней; 6 – дефект поверхности

Лимитирующие стадии процесса эпитаксии

Скорость эпитаксиального роста лимитируется скоростью самой медленной стадии.

Если скорость роста ограничивается процессами массопереноса диффузии реагентов к подложке, то эпитаксия происходит **с диффузионным контролем.**

Если же скорость роста ограничивается кинетикой поверхностных процессов (адсорбции, поверхностных реакций, десорбции), то эпитаксиальный рост будет проходить **с кинетическим контролем.**

Лимитирующая стадия полностью определяется режимами технологического процесса, поэтому процесс может протекать **в переходной области как с диффузионным, так и с кинетическим контролем.**

Факторы, определяющие процесс эпитаксии

Детальное описание процесса эпитаксиального роста включает рассмотрение:

- термодинамики;**
- кинетики химических реакций;**
- механизм течения газового потока в реакторе.**

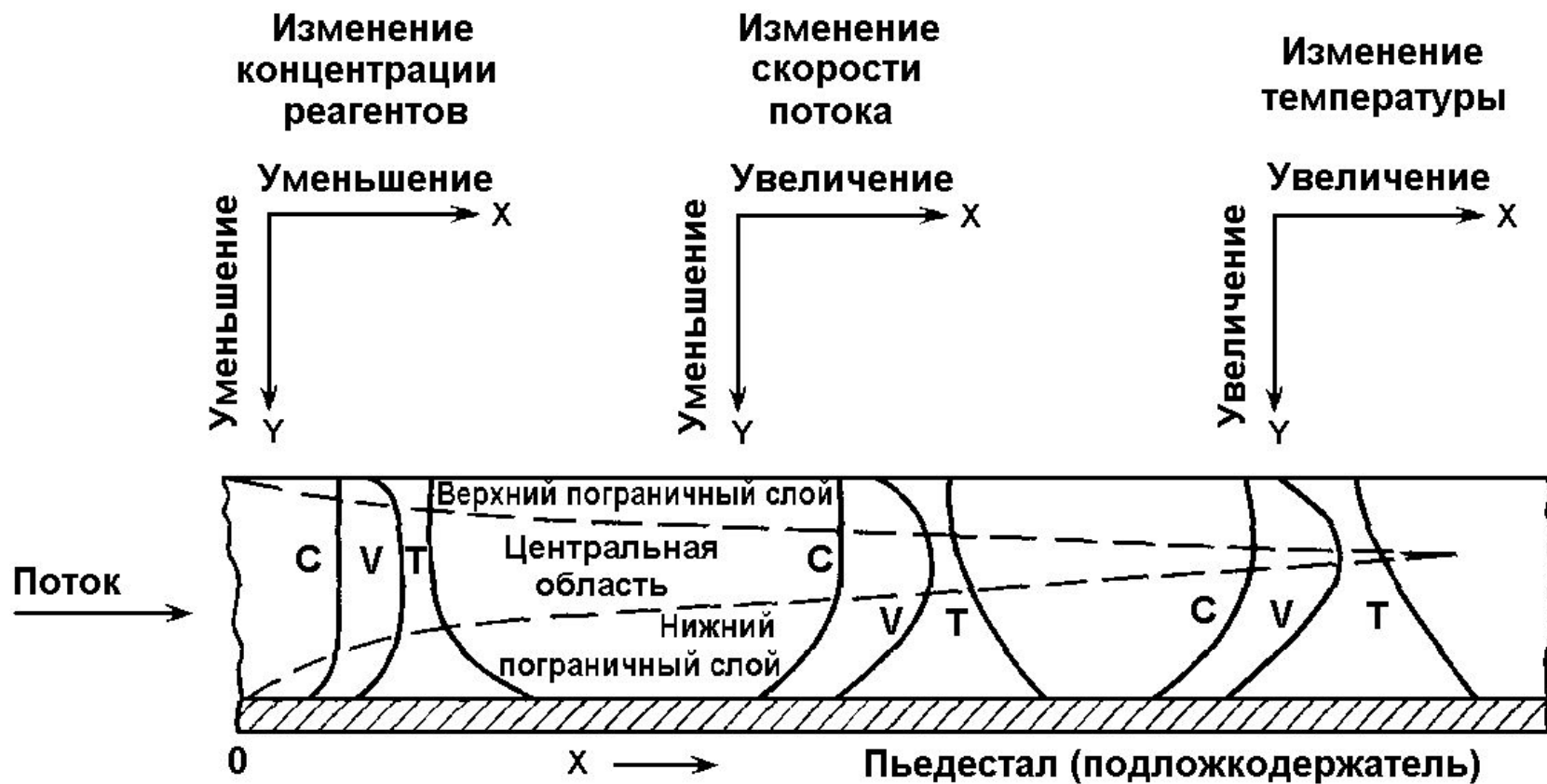
Течение газового потока в реакторе

При подаче в реактор потока парогазовой смеси над подложкодержателем и стенками на входе в реактор образуется пограничный слой, толщина которого увеличивается по мере продвижения вдоль реактора.

Через пограничный слой исходные реагенты переносятся из газового потока к поверхности подложек, а продукты реакции диффундируют в направлении от поверхности и удаляются основным потоком газа.

Таким образом, потоки реагентов, направленные к поверхности подложки и от нее, являются сложной функцией нескольких переменных: температуры, давления в системе, концентрации реагентов, и толщины пограничного слоя.

Образование пограничного слоя в эпитаксиальном реакторе



C – распределение концентрации; V – распределение скорости потока; T – распределение температуры

Влияние лимитирующей стадии на совершенство структуры

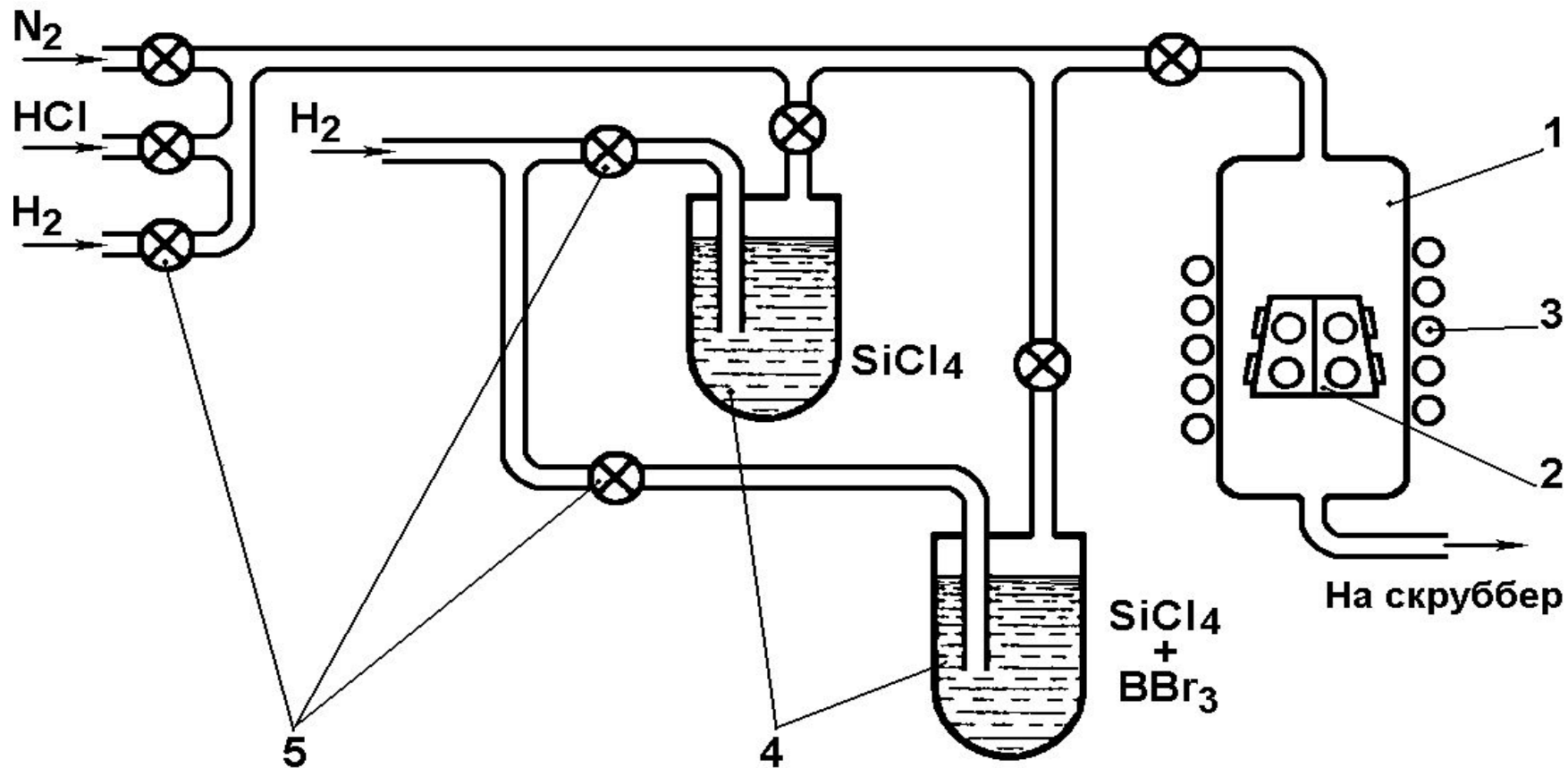
Наиболее совершенные эпитаксиальные слои с гладкой однородной поверхностью получают в процессах с **диффузионным контролем.**

Слои, полученные в процессе с **кинетическим контролем, характеризуются сильно развитой поверхностью, зачастую, мозаичной структурой.**

Автоэпитаксиальные слои кремния

Структуры данного типа формируют, как правило, *осаждением* кремния *из газовой фазы* в реакторе, изготовленном из стеклообразного кварца на расположенном внутри его пьедестале (подложкодержателе)

Схема установки наращивания кремния осаждением из газовой фазы



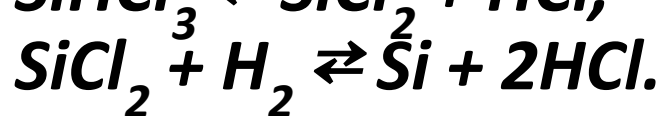
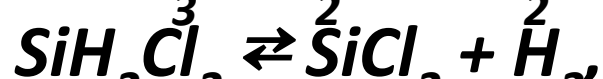
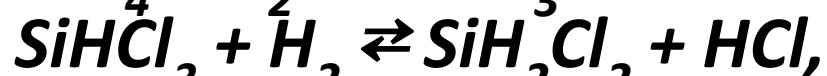
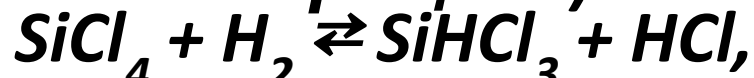
1– реактор; 2– пьедестал; 3– ВЧ-индуктор; 4–
питатели для жидких реагентов; 5 – запорные
вентили

Реагенты для автоэпитаксиального наращивания кремния

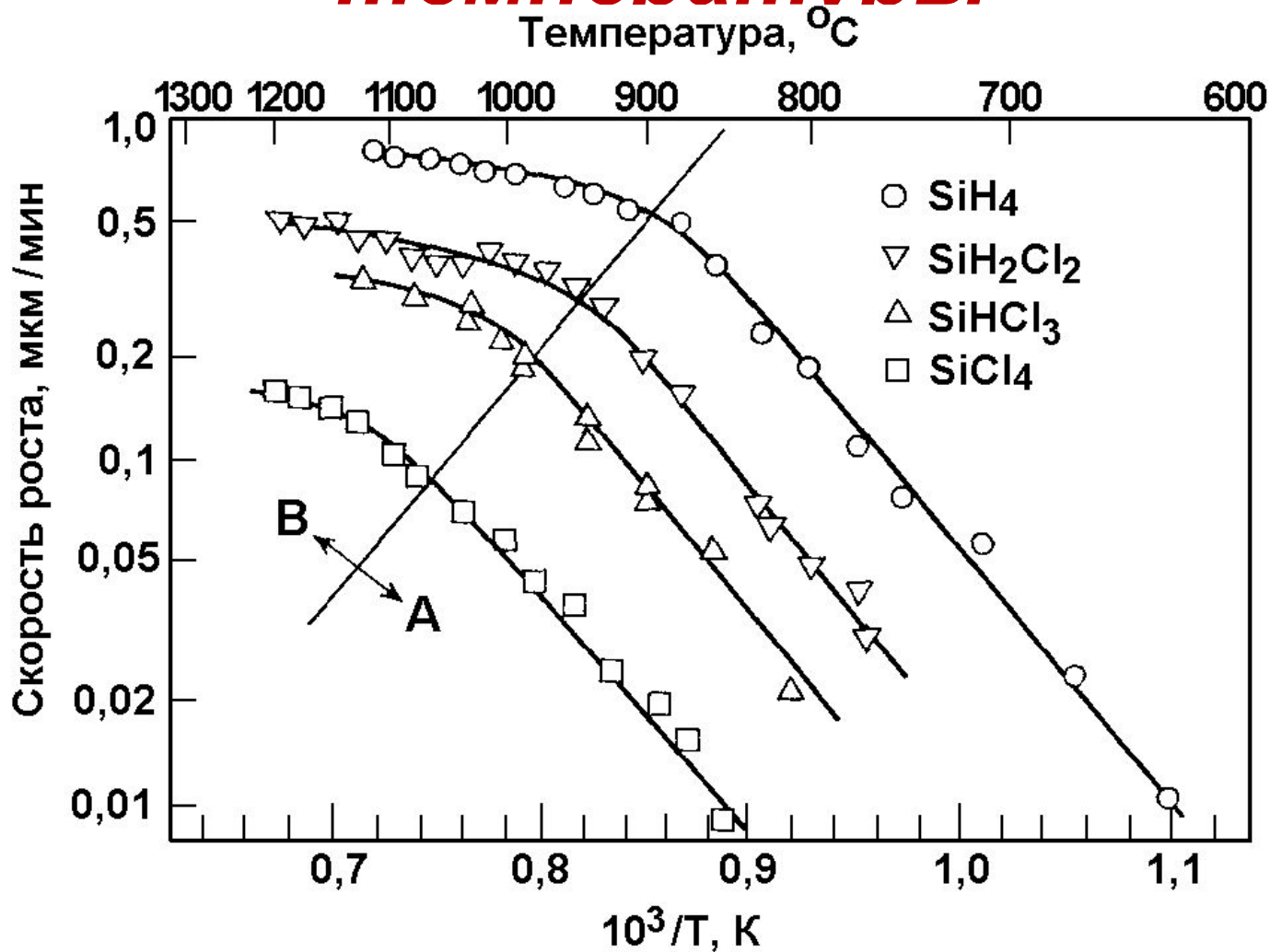
Могут использоваться четыре кремнийсодержащих компонента:

- тетрахлорид кремния (SiCl_4),
- трихлорсилан (SiHCl_3),
- дихлорсилан (SiH_2Cl_2),
- моносилан (SiH_4).

Наиболее широкое применение в производстве получил процесс выращивания кремния восстановлением водородом тетрахлорида кремния (хлоридный процесс).



Зависимость скорости роста от температуры



A – кинетический контроль, B – диффузионный контроль

Жидкостное легирование эпитаксиальных слоёв

Для легирования эпитаксиальных плёнок кремния в газовую смесь намеренно вводят соединения легирующих элементов.

При жидкостном легировании в качестве таких соединений выступают галогениды легирующих элементов: PCl_3 , BBr_3 , $AsCl_3$.

Их добавление в парогазовую смесь осуществляют непосредственным смешиванием $SiCl_4$ с жидкими источниками галогенидов примесей.

Газовое легирование

В данном случае в газовую смесь вводят гидриды легирующих элементов, такие как:

- арсин (AsH_3);**
- фосфин (PH_3);**
- диборан (B_2H_6).**

Данные гидриды относительно устойчивы в среде водорода и могут хорошо храниться и дозироваться в виде разбавленных водородом газов.

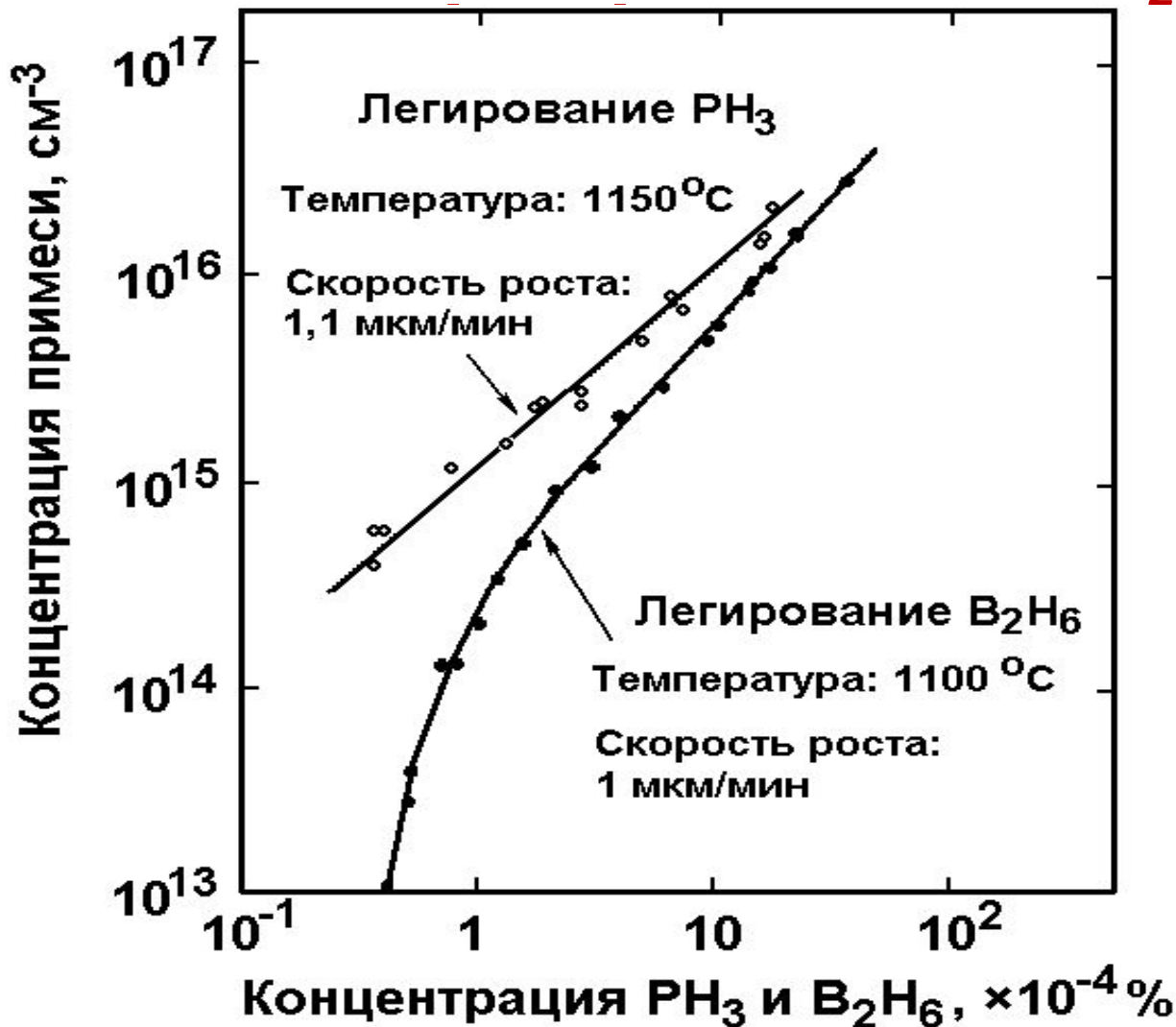
Процессы, происходящие при легировании во время роста эпитаксиальной плёнки кремния

- адсорбция молекул гидрида примесного элемента на поверхности;**
- диссоциация молекул гидрида;**
- встраивание атомов примесных элементов в эпитаксиальный слой.**

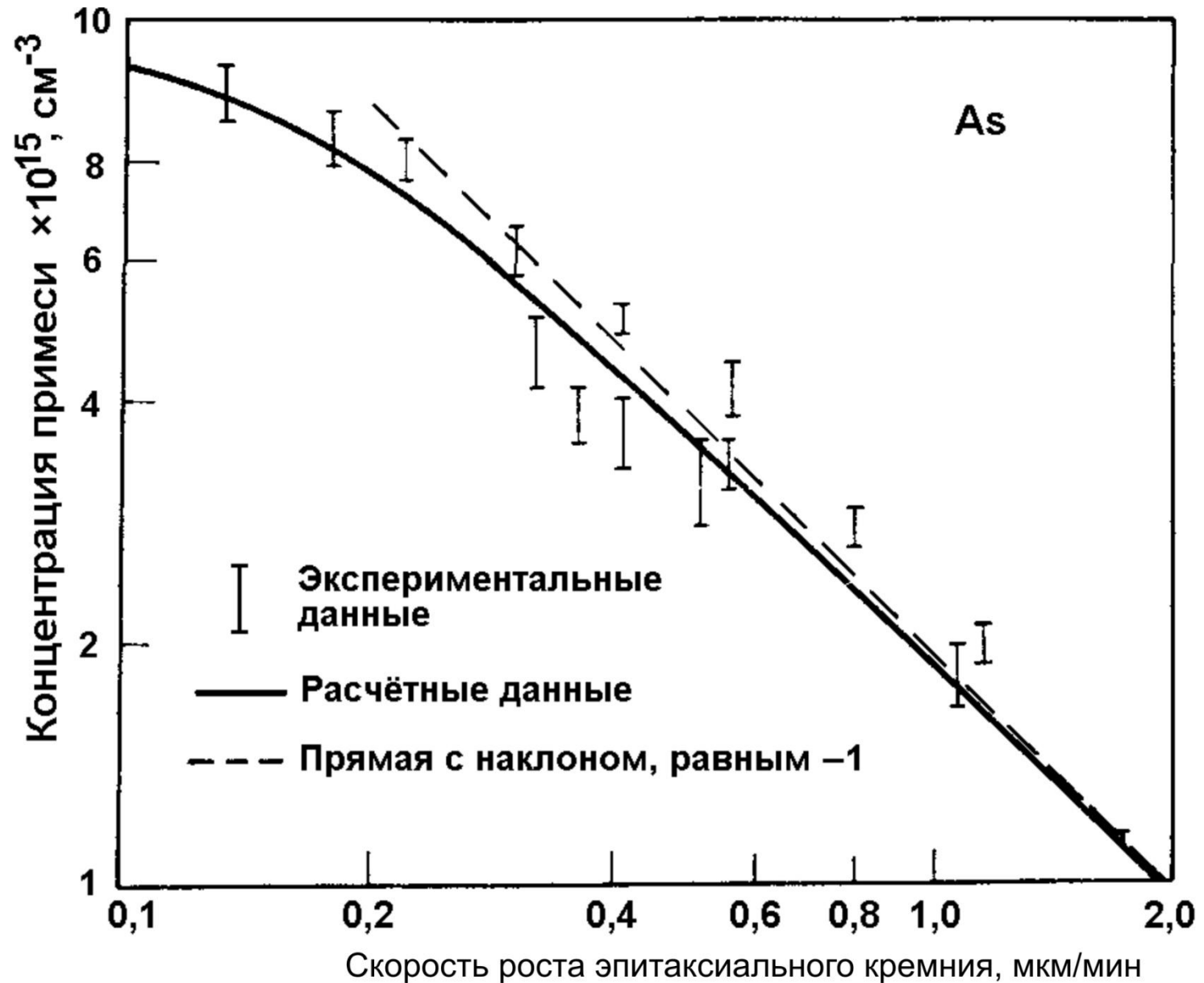
Уровень легирования эпитаксиальной плёнки определяется:

- концентрацией легирующего элемента в газовой смеси;**
- скоростью роста эпитаксиальной плёнки;**
- температурой процесса эпитаксии.**

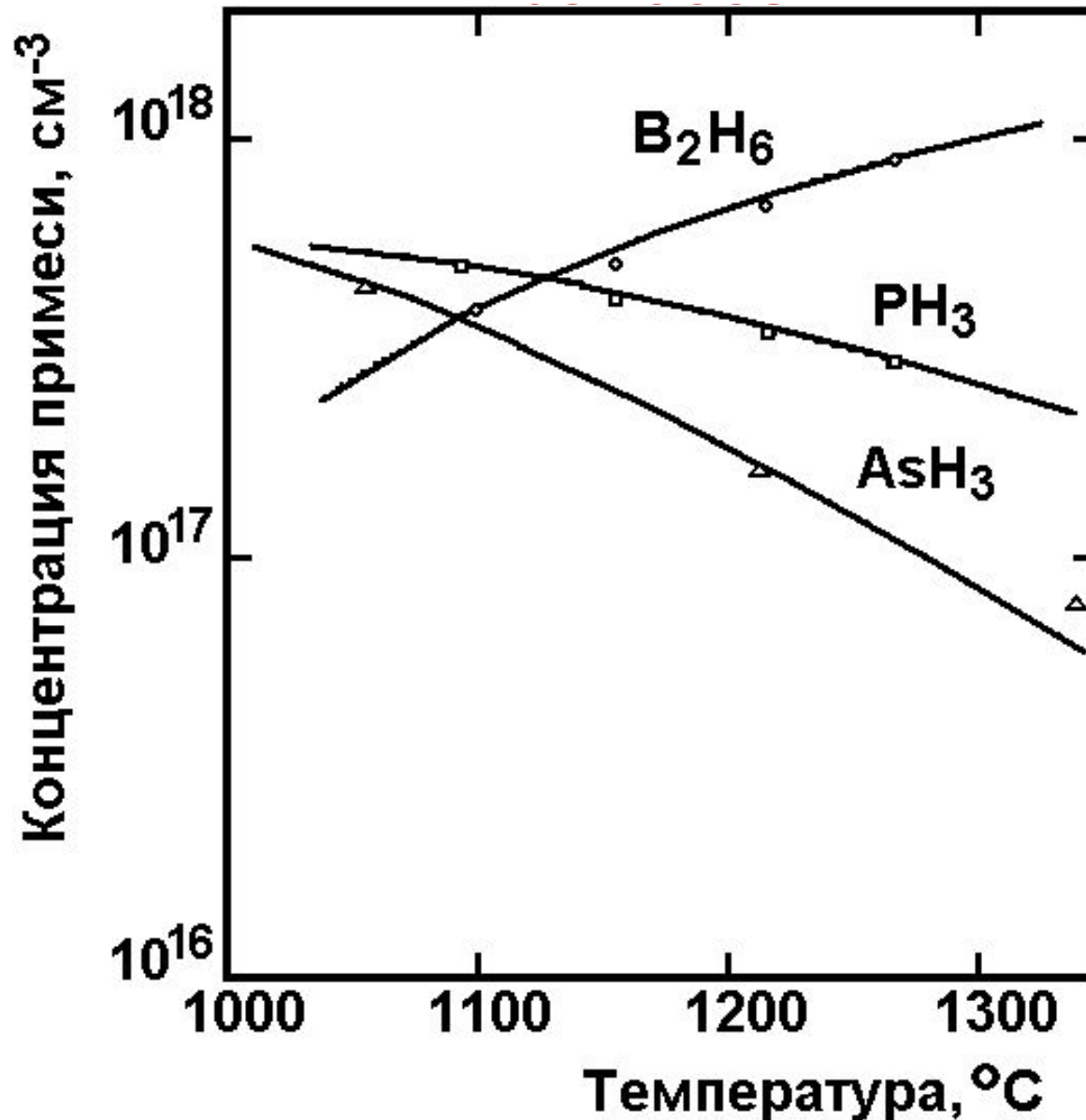
Зависимость концентрации бора и фосфора в эпитаксиальном слое от концентрации диборана (B_2H_6) и



Влияние скорости роста на концентрацию легирующей примеси (As) в эпитаксиальном



Зависимость уровня легирования эпитаксиального слоя от температуры



Автолегирование

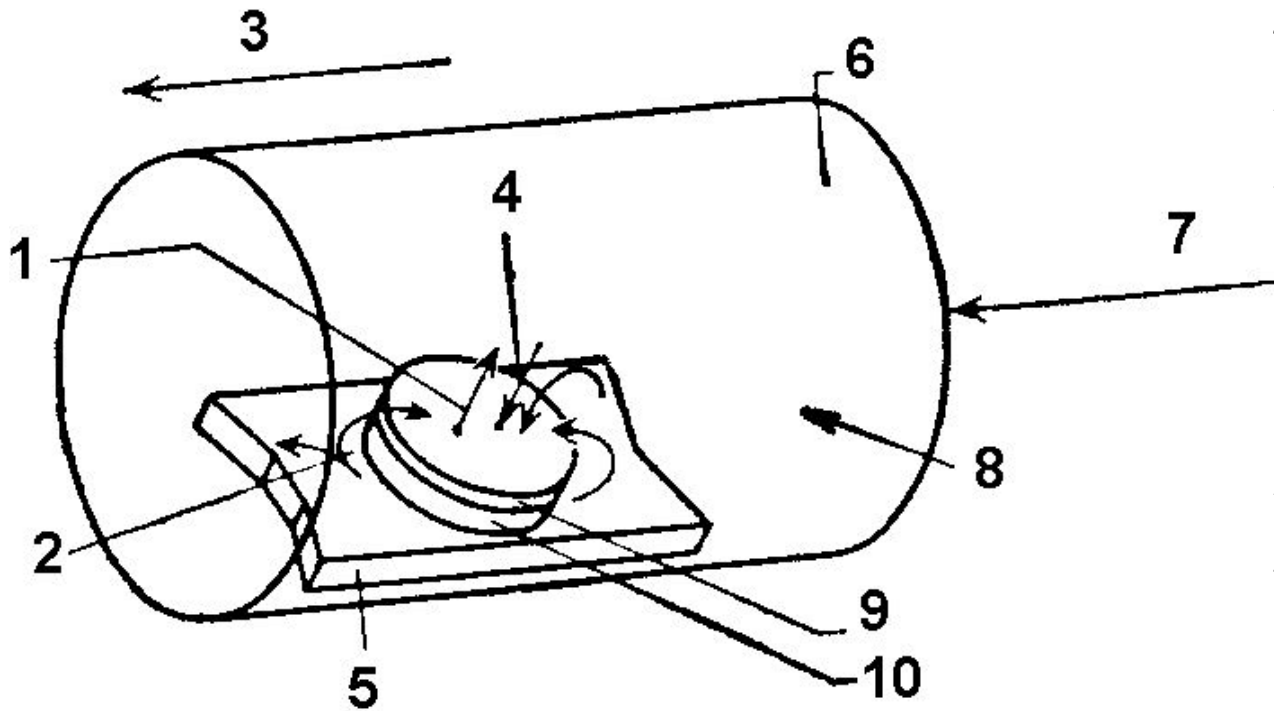
Кроме намеренно вводимой примеси в эпитаксиальный слой входят также неконтролируемые примеси из подложки.

Данный эффект называют **втолегированием.**

Примеси могут внедряться в растущий слой:

- за счёт твердотельной диффузии из объёма исходной подложки;**
- за счёт испарения и переноса через газовую фазу :**
 - с поверхности исходной подложки,**
 - других подложек,**
 - подложкодержателя,**

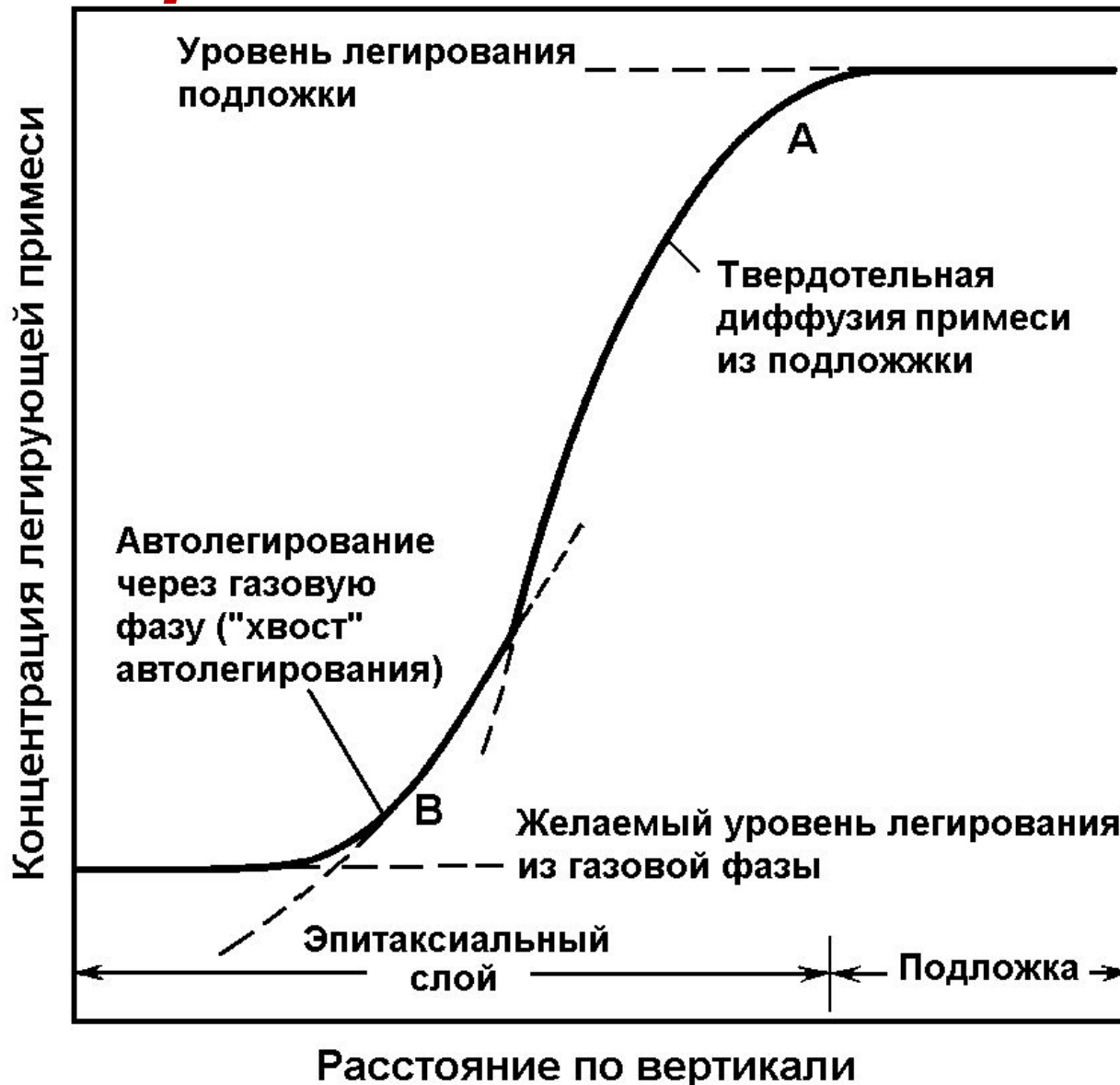
Источники примесей при эпитаксиальном росте



1 – диффузия примесей из подложки; 2 – десорбция примеси с обратной и боковой оерхностей подложки; 3 – направление основного газового потока; 4 –

подложки; 5 – подложкодержатель; 6 – реактор; 7 – специально вводимая легирующая примесь; 8 – примеси, десорбирующиеся с других подложек и других элементов реакционной камеры; 9 – эпитаксиальный слой; 10 – подложка

Обобщённый профиль легирования эпитаксиального



Автолегирование проявляется в виде увеличения ширины переходной области между эпитаксиальным слоем и подложкой.

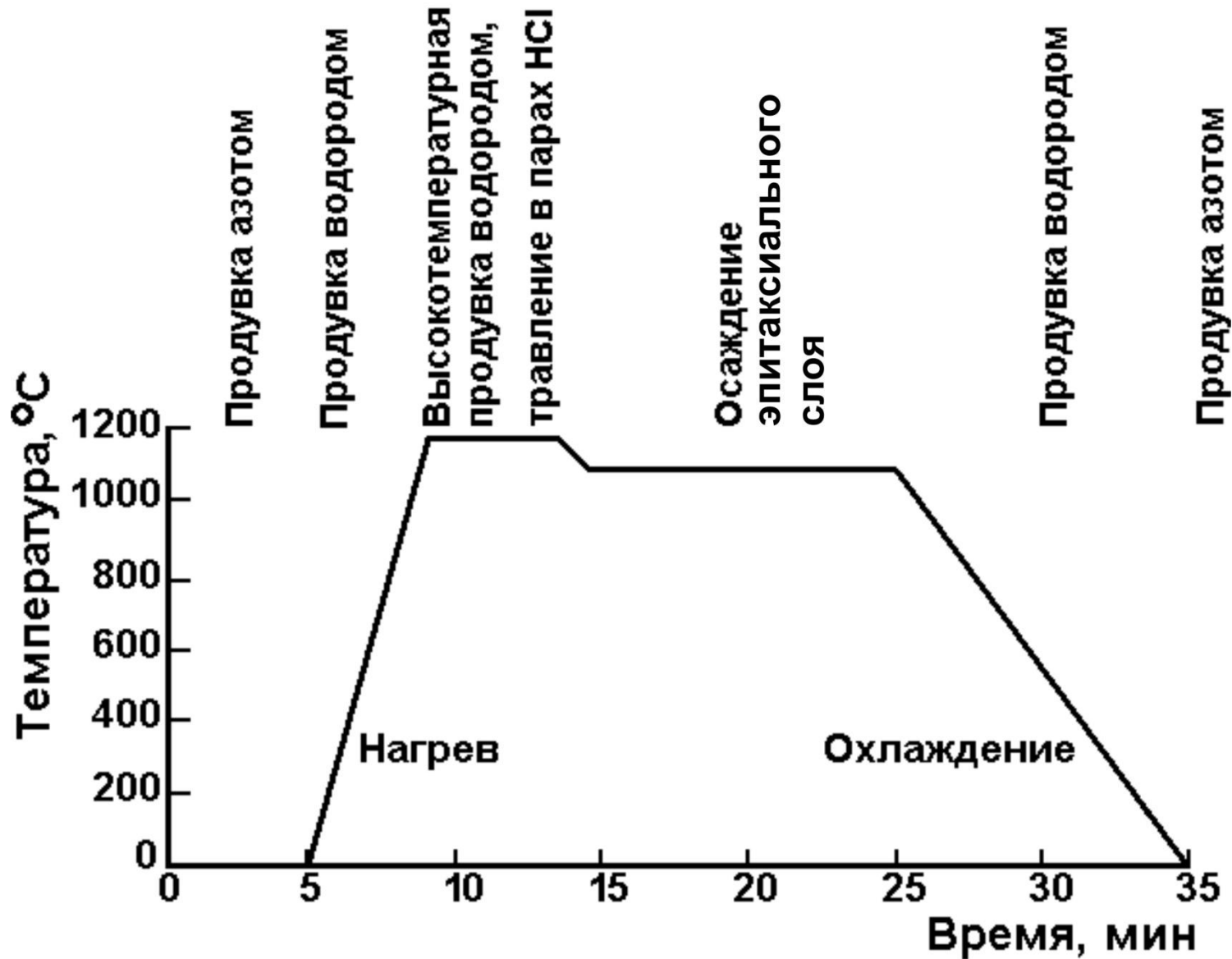
Форма кривой распределения примеси в **области А** обусловлена твердотельной диффузией из объёма подложки.

Профиль легирования в **области В** определяется переносом примеси через газовую фазу.

Размер хвоста автолегирования зависит от: вида легирующей примеси, температуры и скорости роста.

Автолегирование ограничивает минимальную толщину эпитаксиальных слоёв, которая может быть получена управляемым легированием.

Типовой цикл эпитаксиального



Контроль параметров эпитаксиальных слоёв

Контролируют:

- Толщину ЭС;**
- Удельное сопротивление ЭС;**
- Дефектность ЭС.**

Контроль толщины ЭС

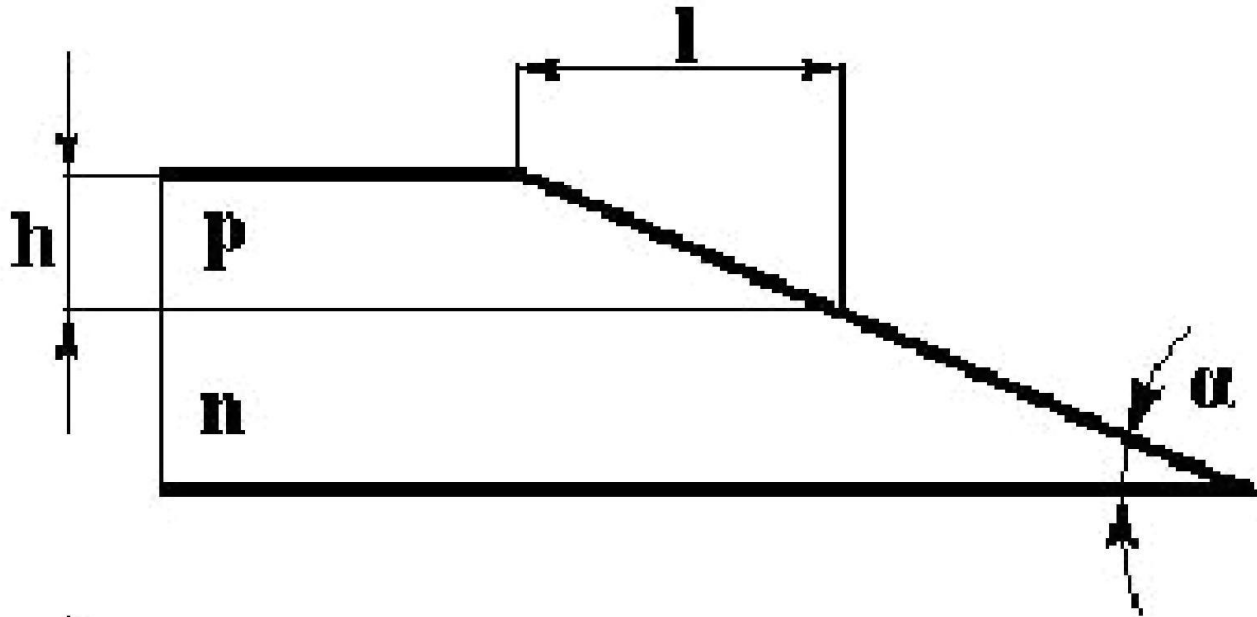
Разрушающие методы:

- метод косого шлифа;***
- метод сферического шлифа;***

Неразрущающий метод:

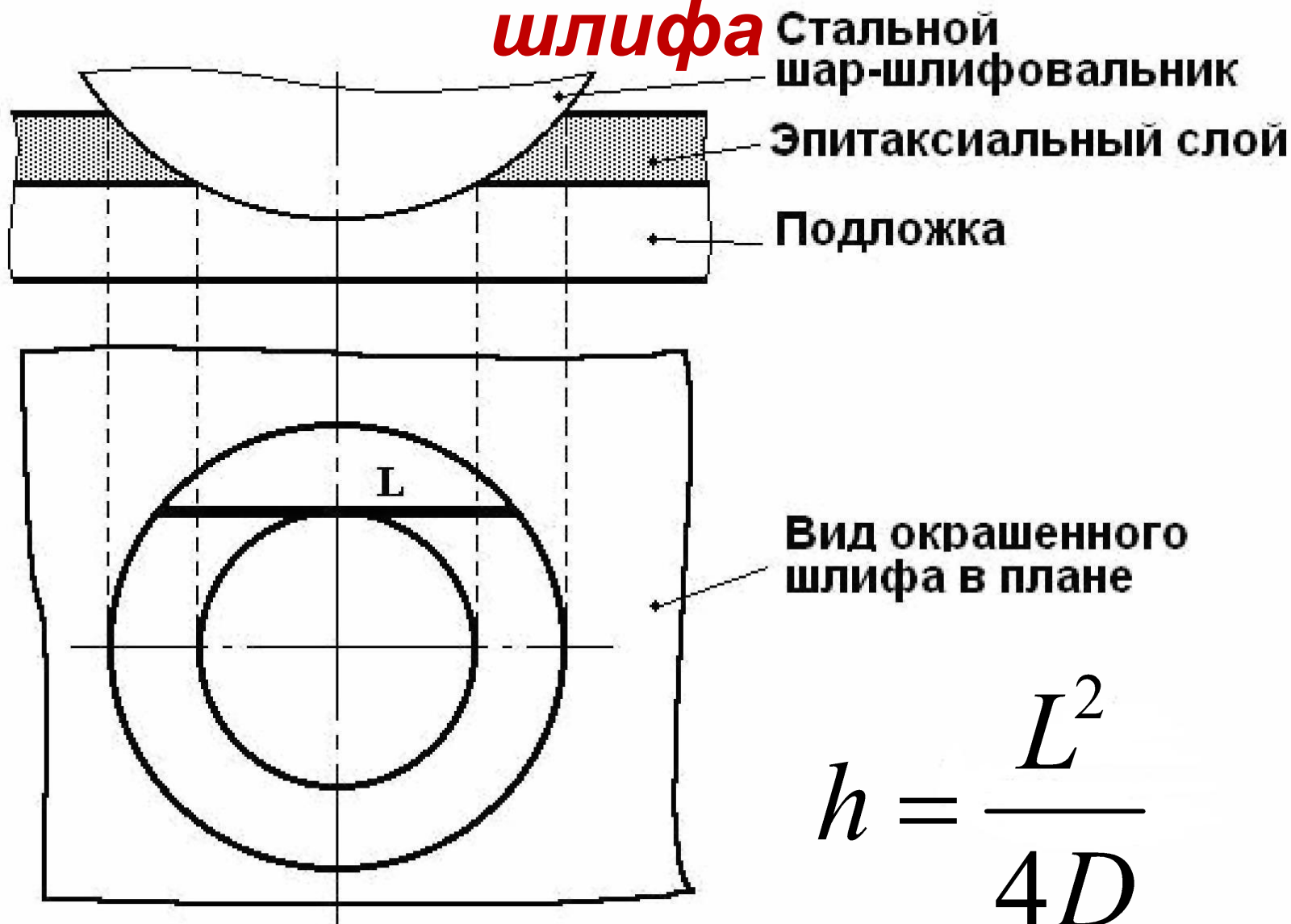
- ИК –Фурье спектроскопия.***

Метод косо́го шлифа



$$h = l \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Метод сферического шлифа



Принцип интерференционной спектроскопии

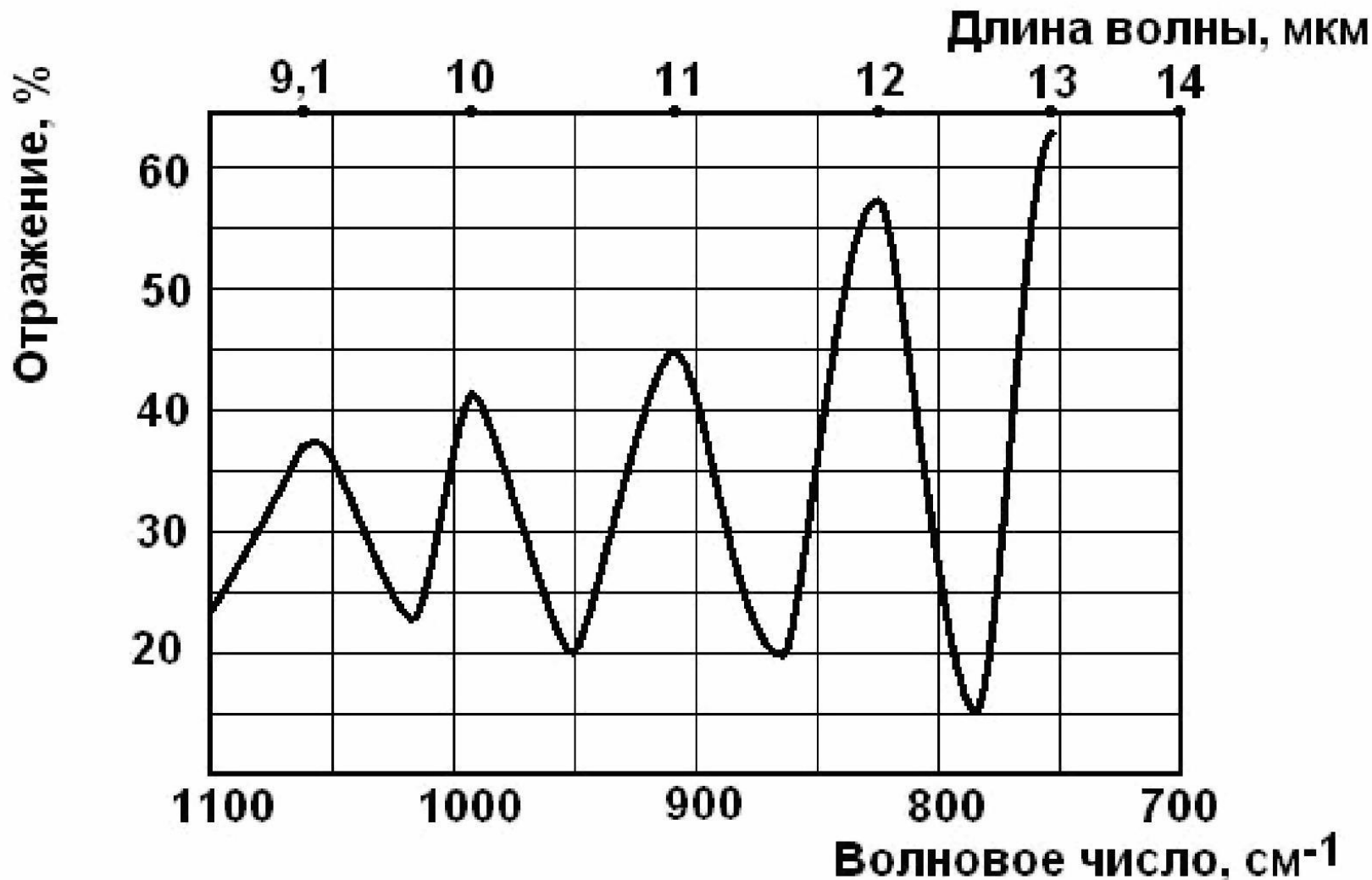
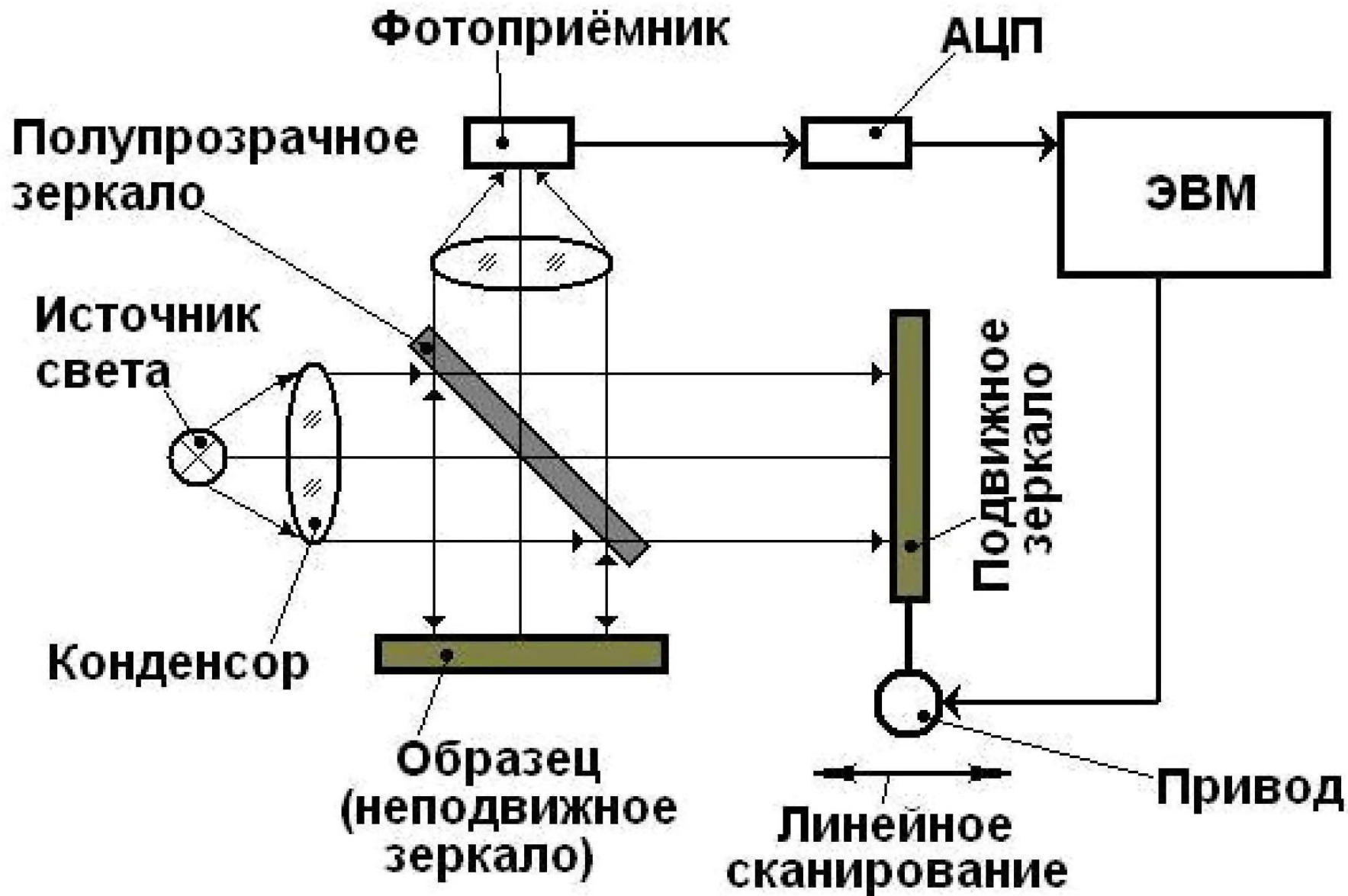


Схема ИК-Фурье спектрометра



Интерферограммы различных спектров

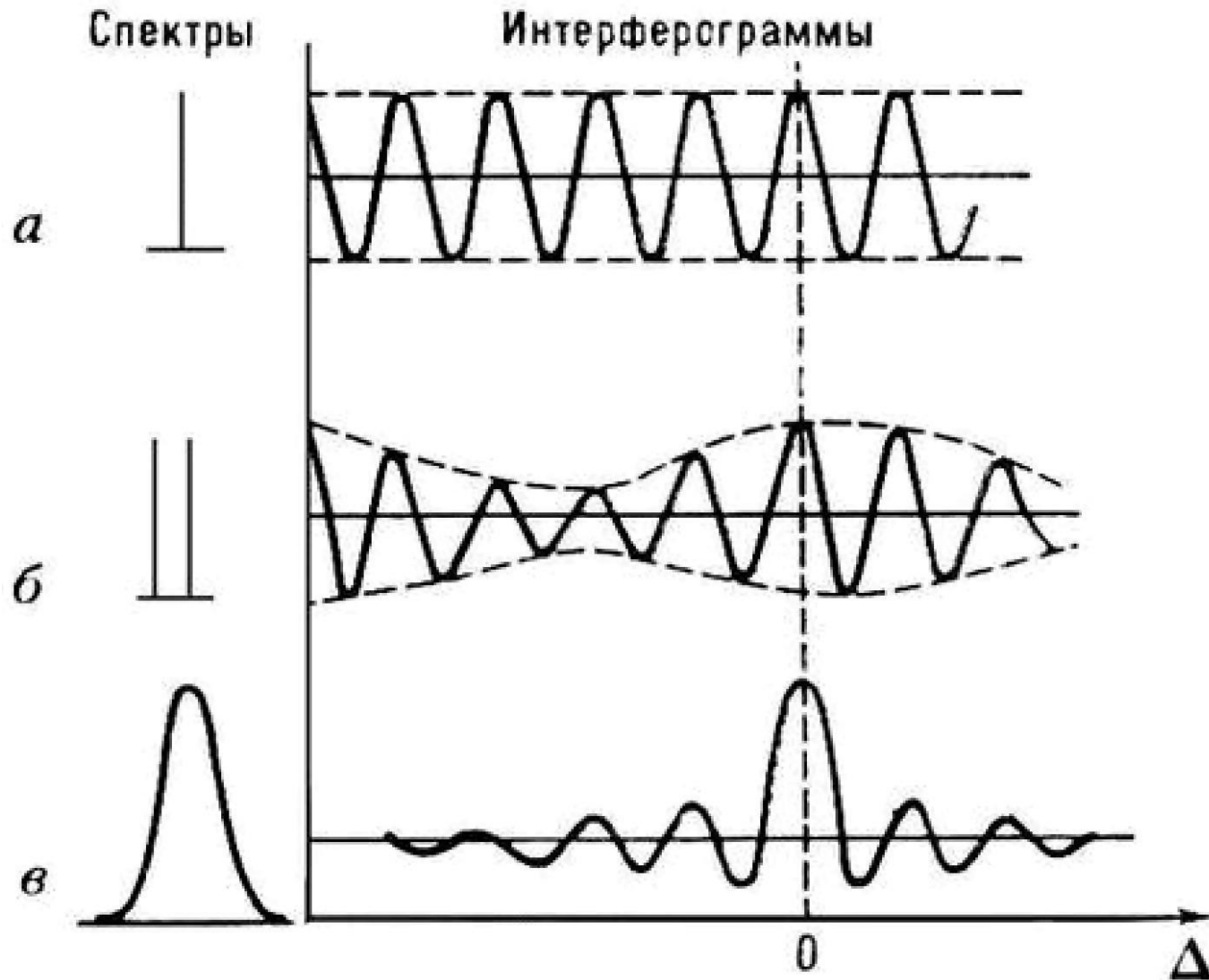
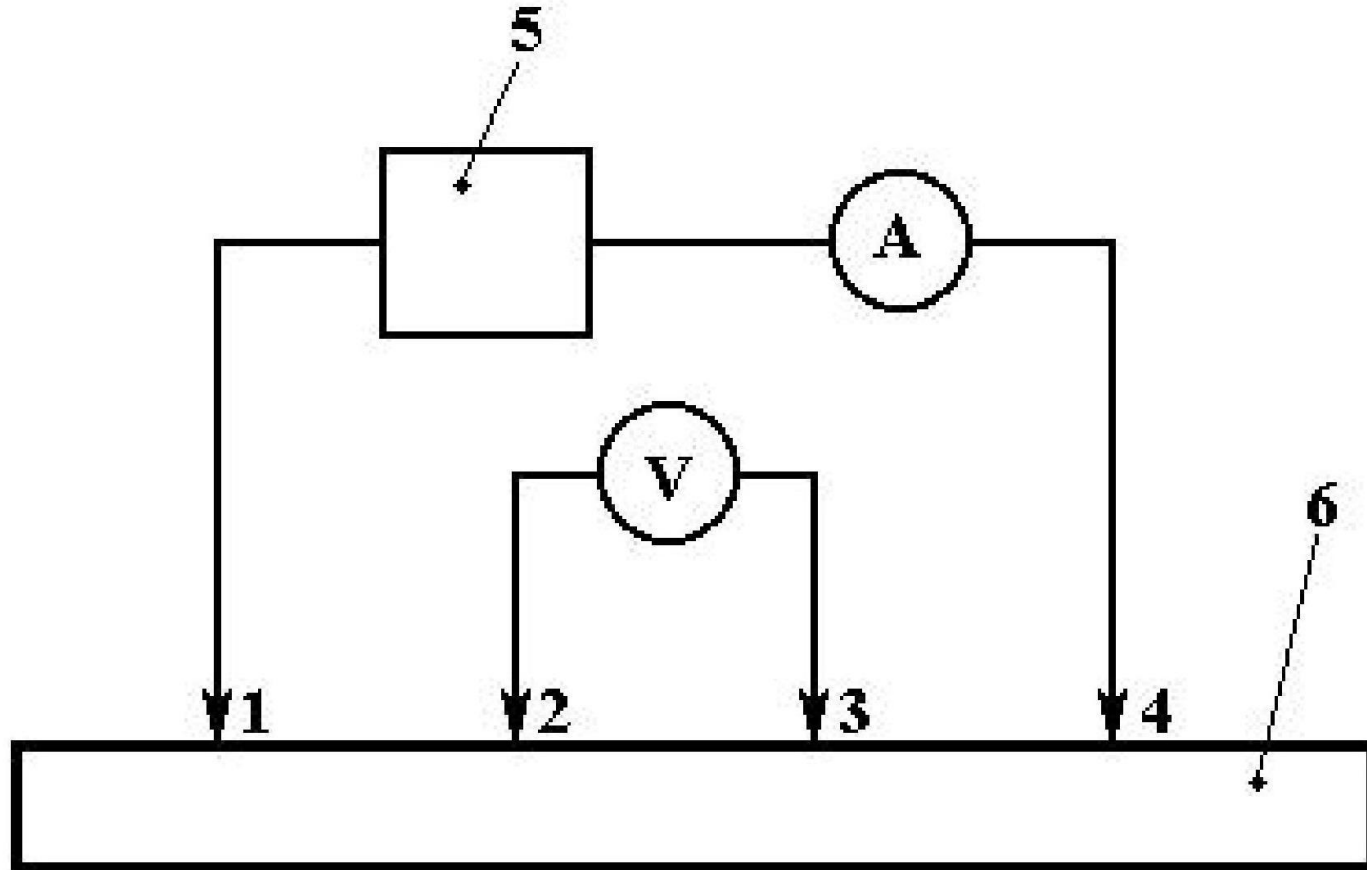


Схема четырёхзондового метода контроля поверхностного сопротивления



**1, 2, 3, 4 – зонды; 5 – источник тока;
6 – подложка.**

Четырёхзондовый метод расчётные соотношения

$$U_{cp} = \frac{U_{2-3} + U_{3-2}}{2}$$

$$Rs_{cp} = k \frac{U_{cp}}{I}$$

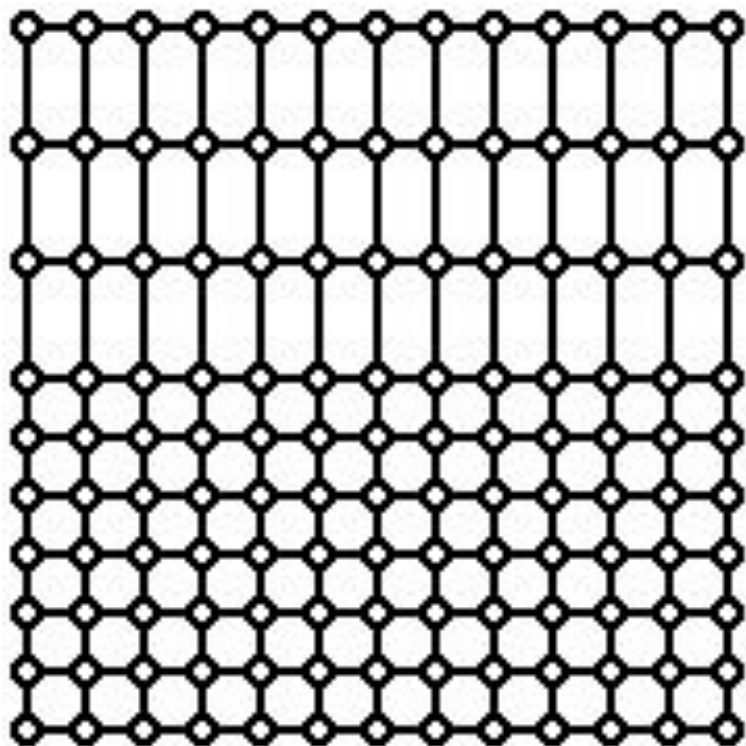
K=4.53 для расположения зондов в линию

$$\rho = Rs_{cp} \cdot d$$

Гетероэпитаксиальные слои кремния

Нашли применение в структурах кремний на сапфире (КНС), а также в многослойных структурах Si-Ge (т. н. искусственных подложках), применяемых в микро-, опто- и наноэлектронике.

Псевдоморфный гетероэпитаксиальный слой

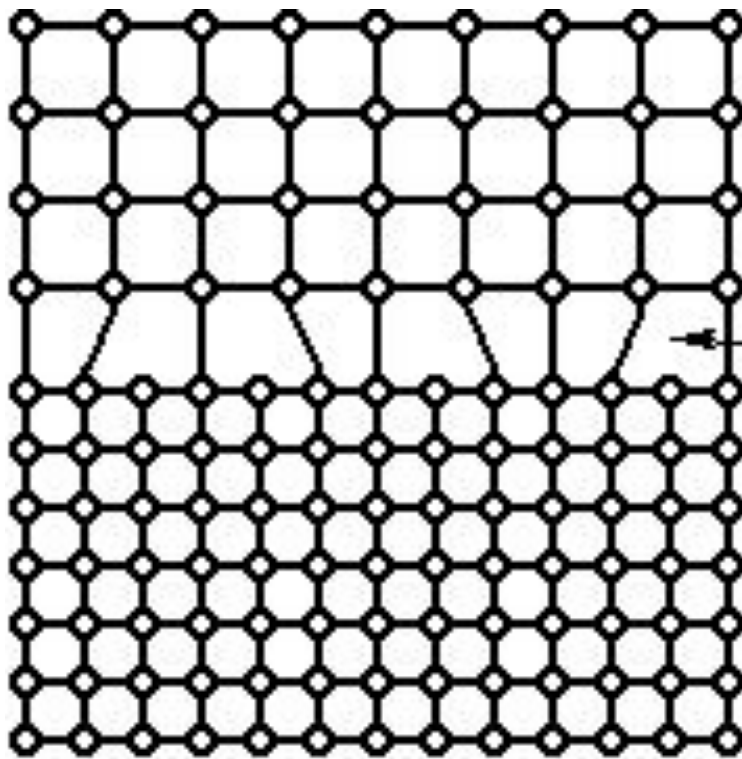


**Напряжённый искажённый
эпитаксиальный слой
полупроводника "Y"**

Граница раздела X-Y

**Подложка
полупроводника "X"**

Релаксированный гетероэпитаксиальный слой



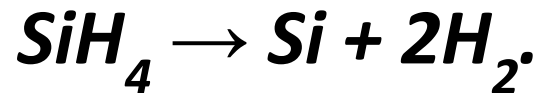
**Релаксированный
эпитаксиальный слой
полупроводника "Y"**

**Дислокация
несоответствия**

**Подложка
полупроводника "X"**

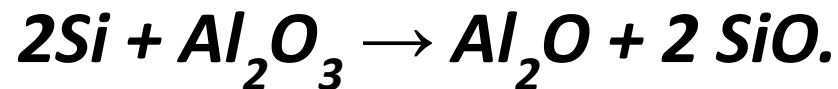
Гетероэпитаксия кремния на сапфире

осуществляется, как правило, силановым методом, при температуре 1000 – 1050 С:



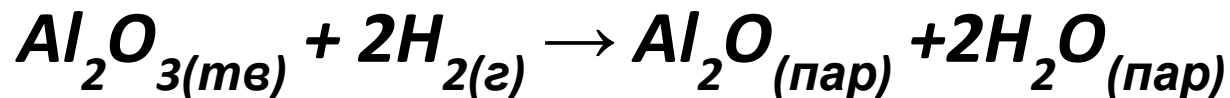
При более высоких температурах:

- химические агенты хлоридной системы взаимодействуют с сапфиром;**
- происходит автолегирование слоя алюминием и кислородом путём их диффузии из подложки через границу раздела, а также через газовую фазу в результате реакции:**



Формирование гетероэпитаксиальных слоёв КНС

- **тщательная механическая полировка (удаление нарушенного слоя 8 – 10 мкм);**
- **отжиг сапфировых подложек в вакууме при температуре 1500 – 1600 °С или травление в водороде:**



- **осаждение кремния.**

В начале эпитаксиального роста кремния на сапфире кремний замещает алюминий в структуре сапфира и образует связь с кислородом. Так формируется первый слой, на который осуществляется дальнейшее наращивание кремния.

Эпитаксиальные соотношения в гетероэпитаксиальных слоях кремния на сапфире

Ориентация плоскостей		Ориентация направлений	
<i>Si</i>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	<i>Si</i>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
<i>(111)</i>	<i>(0001)</i>	<i>[110]</i>	<i>[1120]</i>
<i>(100)</i>	<i>(01\bar{1}2)</i>	<i>[100]</i>	<i>[01\bar{1}1]</i>
<i>(110)</i>	<i>(01\bar{2}0)</i>	<i>[110]</i>	<i>[22\bar{0}1]</i>

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Метод МЛЭ представляет собой процесс эпитаксиального роста, основанного на взаимодействии одного или нескольких пучков атомов или молекул с кристаллической подложкой в условиях сверхвысокого вакуума.

Сравнительные характеристики МЛЭ

Достоинства:

- **в отличие от методов ГФЭ и ЖФЭ, МЛЭ обеспечивает исключительно точное управление профилями химического состава и легирования.**
- **т.к. процесс МЛЭ реализуется в сверхвысоком вакууме, то данная технология легко совместима с другими методами полупроводниковой технологии: ионно-лучевым травлением, ионной имплантацией, распылением и травлением в газовом разряде, электронной литографией и т.д.**

Недостатки:

- **для реализации метода МЛЭ требуется достаточно сложное оборудование**

Очистка подложек при проведении МЛЭ

Проводят откачку системы МЛЭ, охлаждение экрана (4) жидким азотом и вывод эффузионных ячеек на заданную температуру, нагревают подложки.

С поверхности подложки $GaAs$ кислород полностью десорбируется в интервале температур 580–620 °С.

Очистку подложек InP от оксидного слоя осуществляют облучением пучком As или P , подложки, нагретой до температуры 520 °С. При этом поверхность InP полностью очищается от кислорода посредством замены оксида индия на оксид мышьяка As_2O_3 , который десорбируется с нагретой подложки.

После этого подложка становится атомарно чистой и пригодной для эпитаксиального роста.

Нанесение слоёв МЛЭ

Открывают заслонки (2) соответствующих эффузионных ячеек - происходит рост эпитаксиального слоя.

Кинетика процесса включает следующие стадии:

- адсорбция** соответствующих атомов и молекул;
- миграция** по поверхности и диссоциация адсорбированных молекул;
- присоединение** атомов к подложке, приводящее к зародышеобразованию и эпитаксиальному росту.

Выращенный тонкий слой имеет кристаллографическую структуру, определяемую структурой подложки.

Для получения совершенных эпитаксиальных слоёв важно точно контролировать температуру подложки и скорость поступления веществ из

Контроль качества эпитаксиальных слоёв

Информация о чистоте подложки и условиях роста регистрируется **методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ), реализованном с**

помощью электронной пушки (5) и флуоресцентного экрана (1).

Кроме того, в современных установках МЛЭ состав и степень легирования растущего слоя контролируют встроенным электронным **Оже – спектрометром, а также **вторичным ионным масс – спектрометром**.**