

# 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 (гомоепитаксия)**

**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;***
- непрямые.***

## **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.**

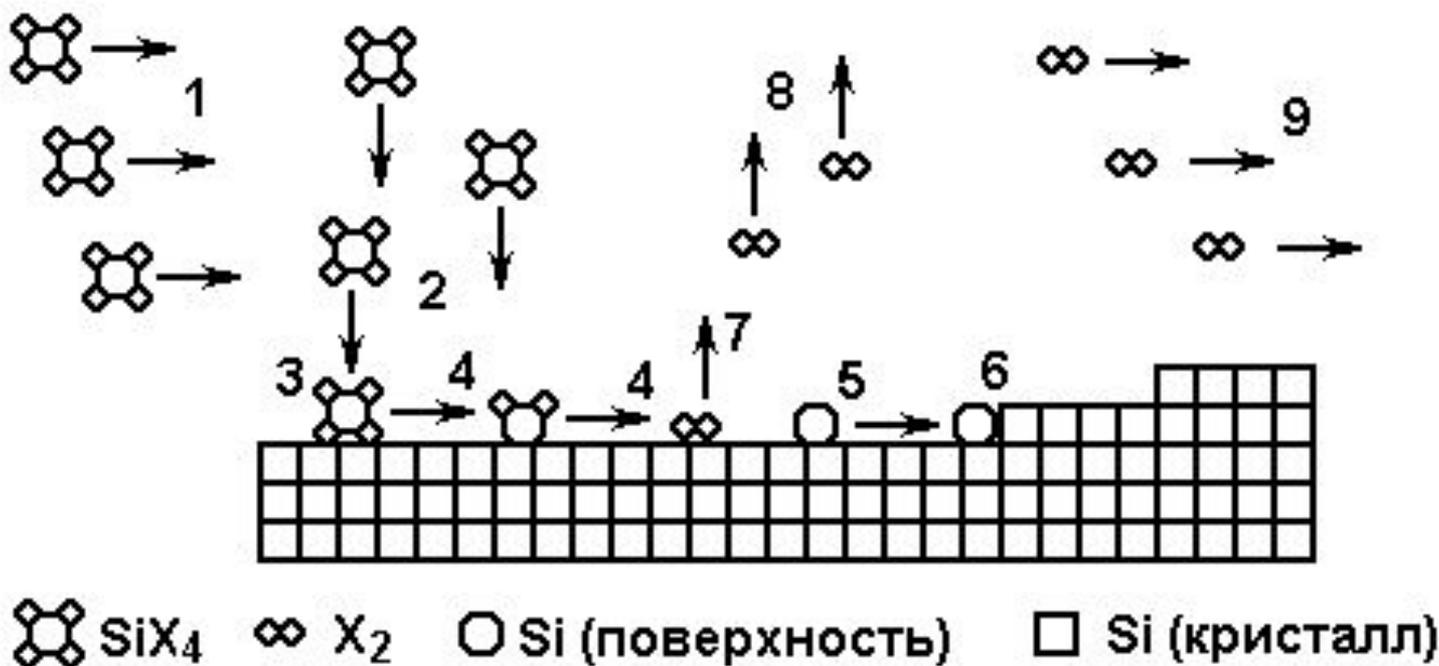
# Этапы процесса эпитаксии из газовой фазы

**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



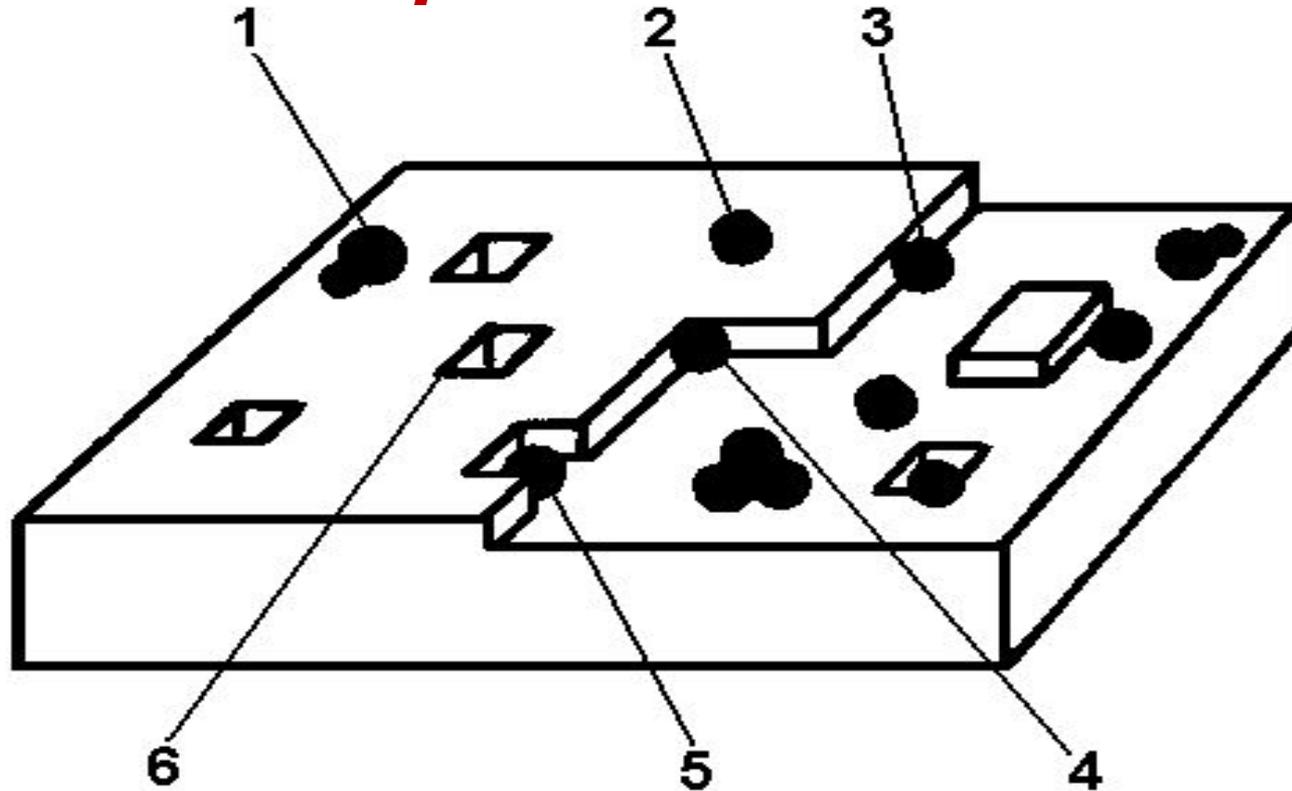
- 1 – объёмная транспортировка реагентов к зоне реакции;
- 2 – диффузия реагентов к поверхности подложки; 3 – адсорбция реагентов на поверхности подложки; 4 – реакции на поверхности подложки; 5 – поверхностная диффузия; 6 – встраивание диффундирующих элементов в кристаллическую решётку; 7 – десорбция 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.**

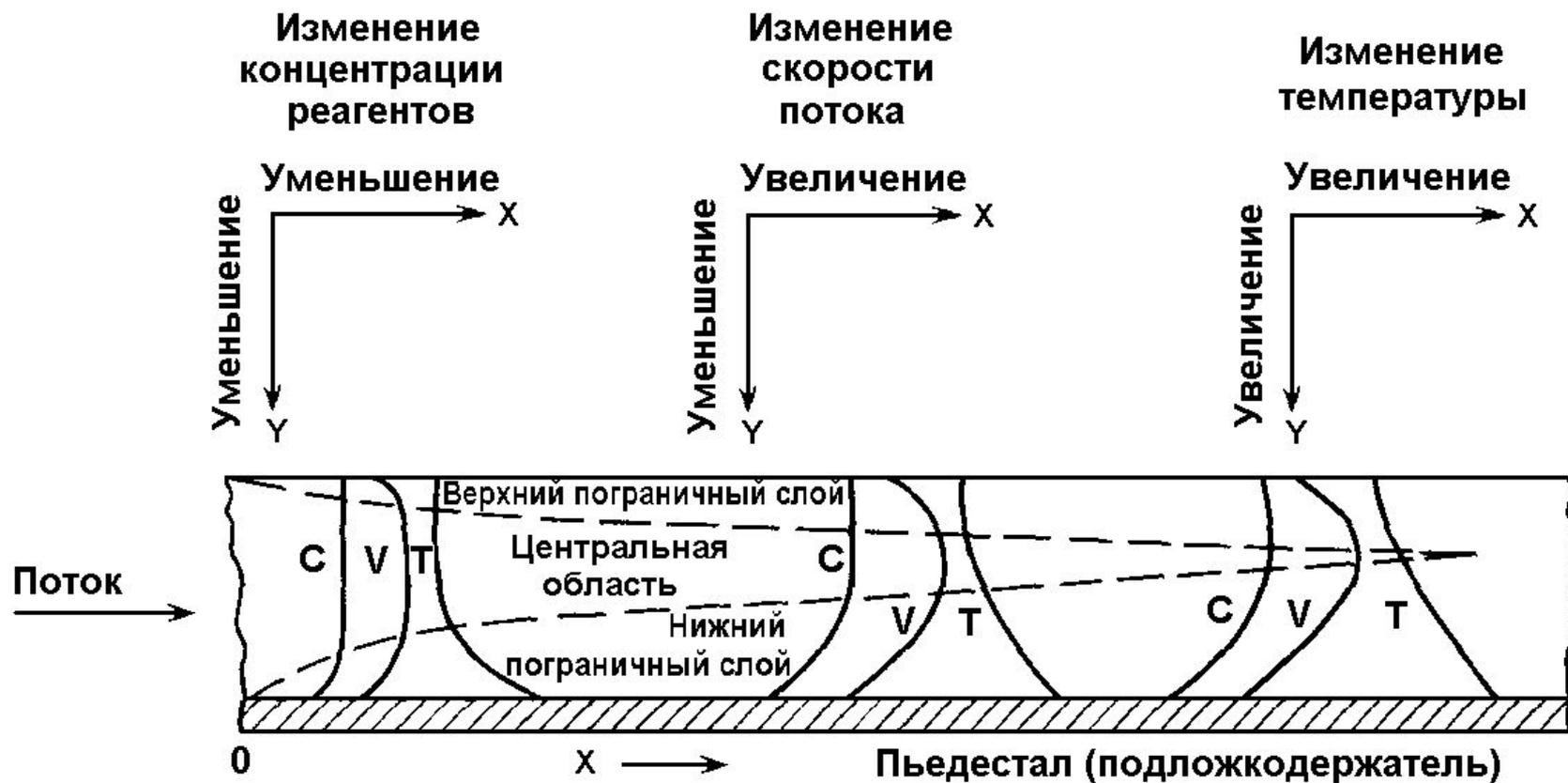
# **Течение газового потока в реакторе**

**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**

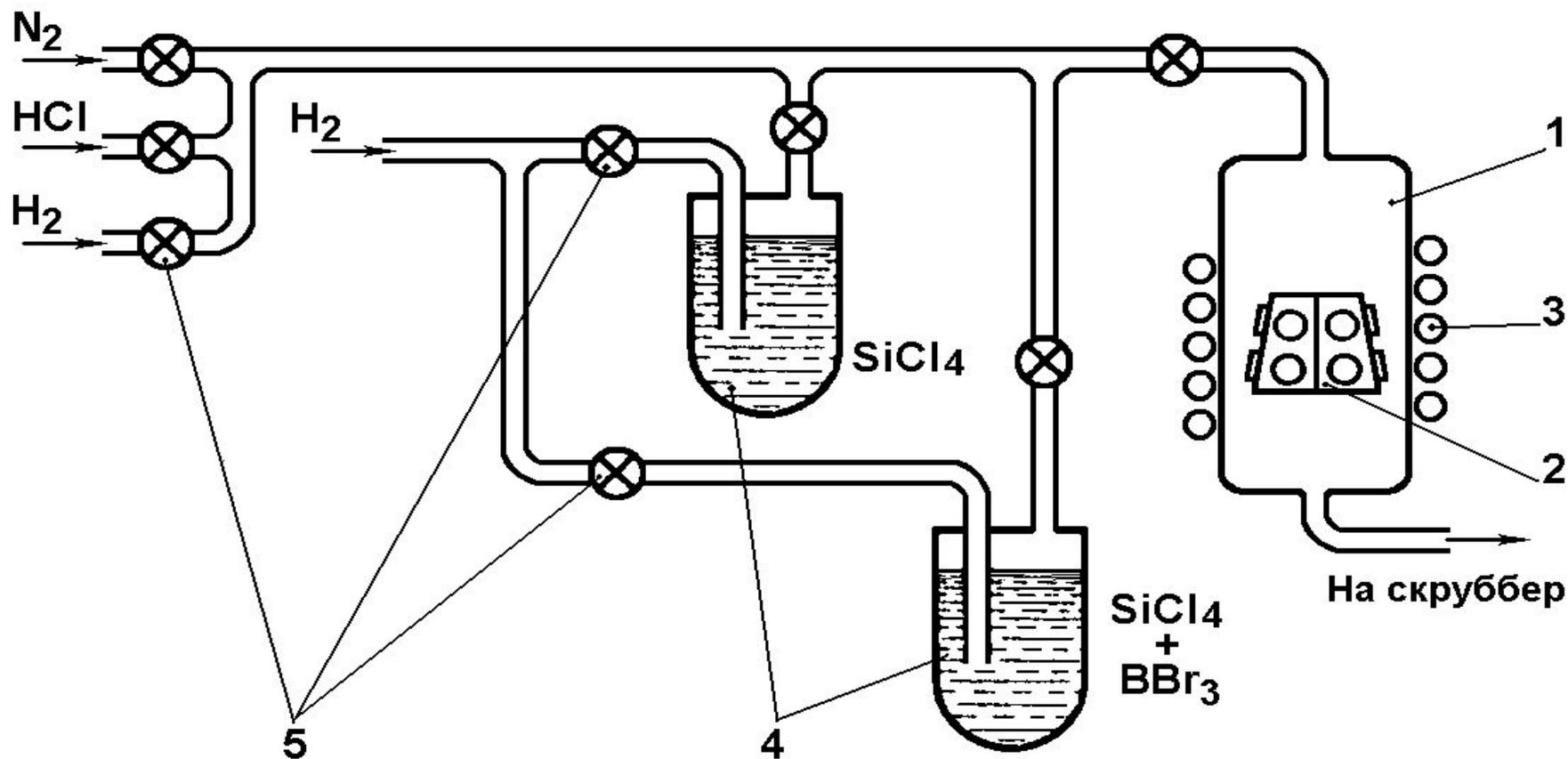
**Наиболее совершенные эпитаксиальные слои с гладкой однородной поверхностью получают в процессах с **диффузионным контролем**.**

**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



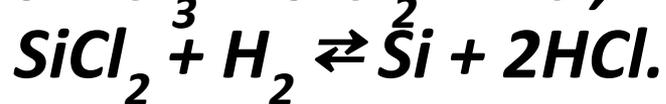
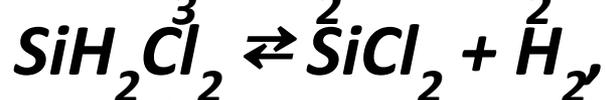
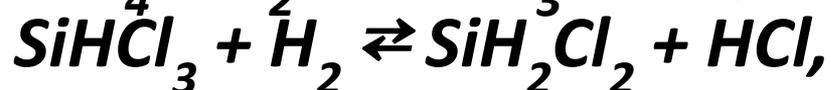
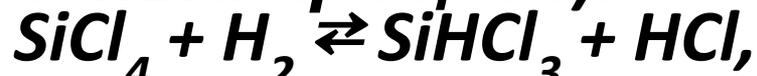
1– реактор; 2– пьедестал; 3– ВЧ-индуктор; 4–  
питатели для жидких реагентов; 5 – запорные  
вентили

# Реагенты для автоэпитаксиального наращивания кремния

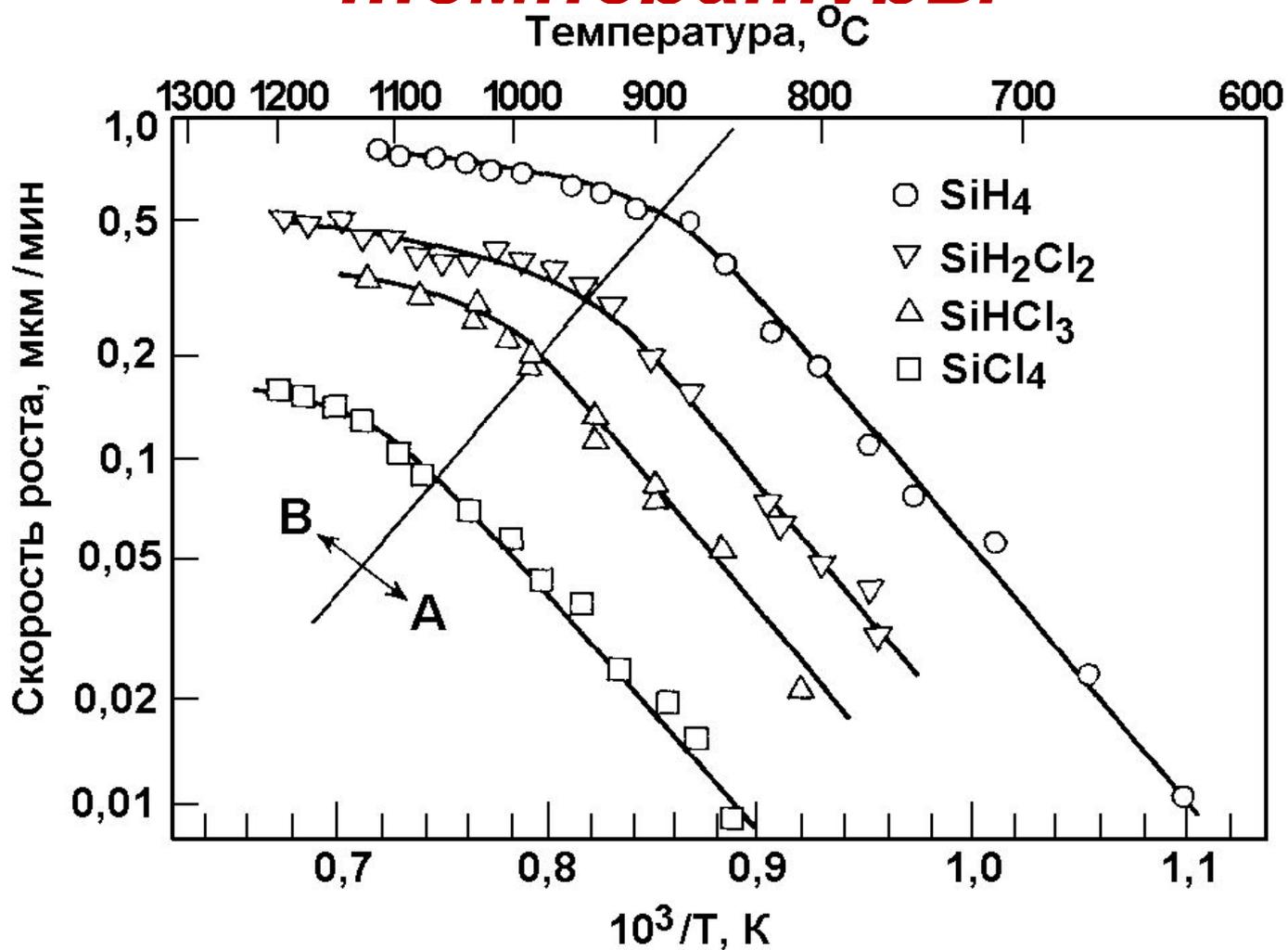
Могут использоваться четыре кремнийсодержащих компонента:

- тетрахлорид кремния ( $\text{SiCl}_4$ ),
- трихлорсилан ( $\text{SiHCl}_3$ ),
- дихлорсилан ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ),
- моносилан ( $\text{SiH}_4$ ).

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.**

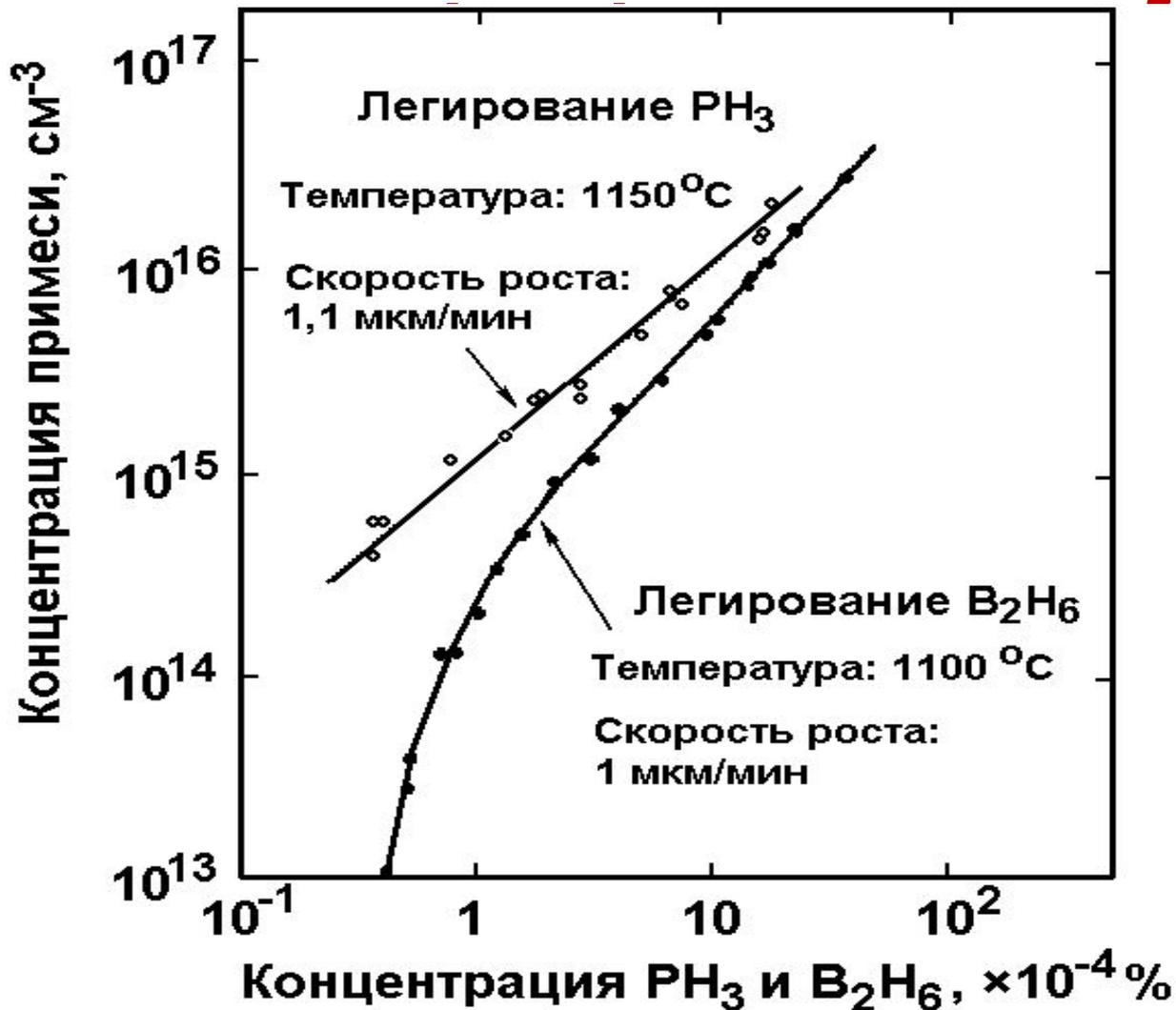
## **Процессы, происходящие при легировании во время роста эпитаксиальной плёнки кремния**

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

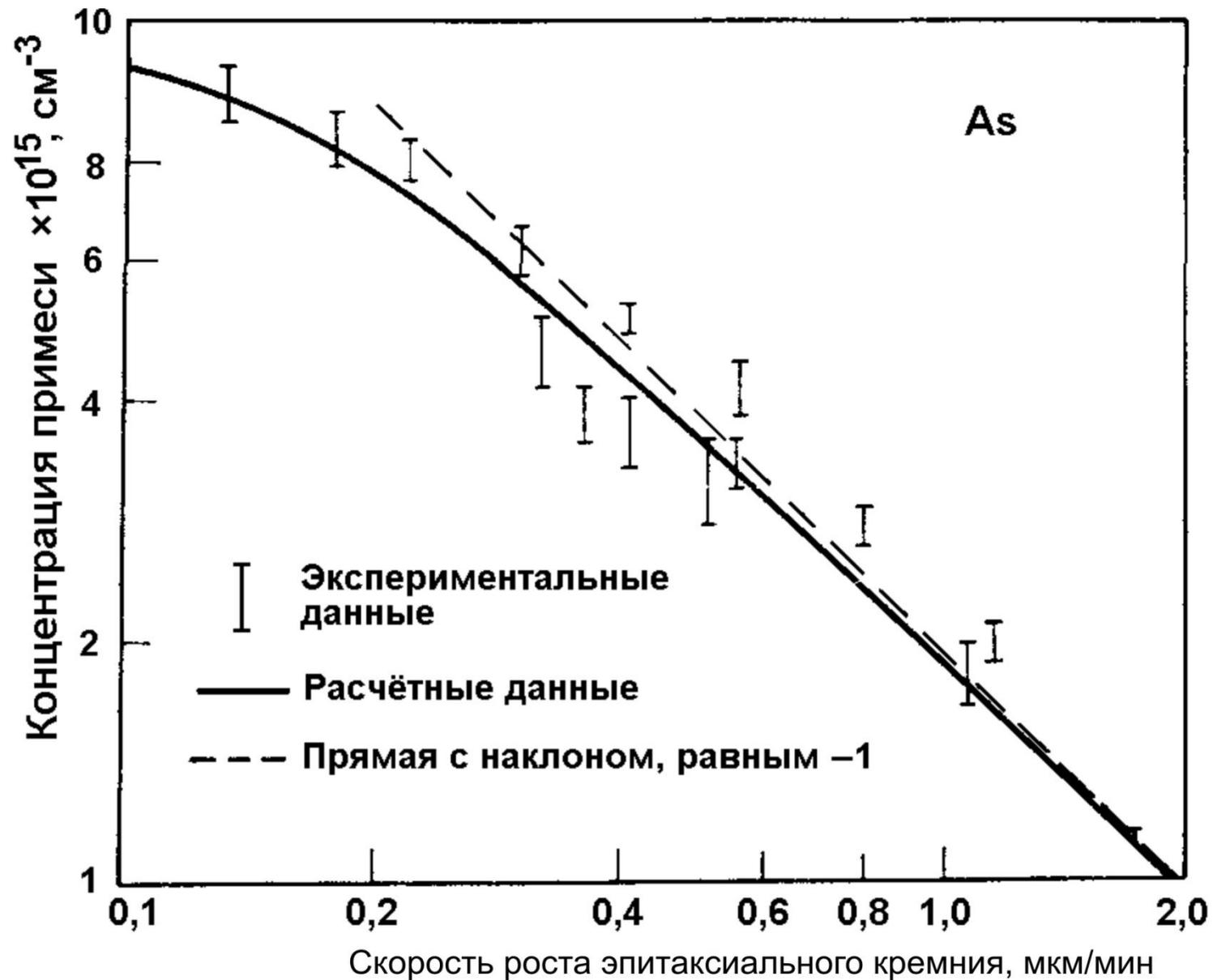
**Уровень легирования эпитаксиальной плёнки определяется:**

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

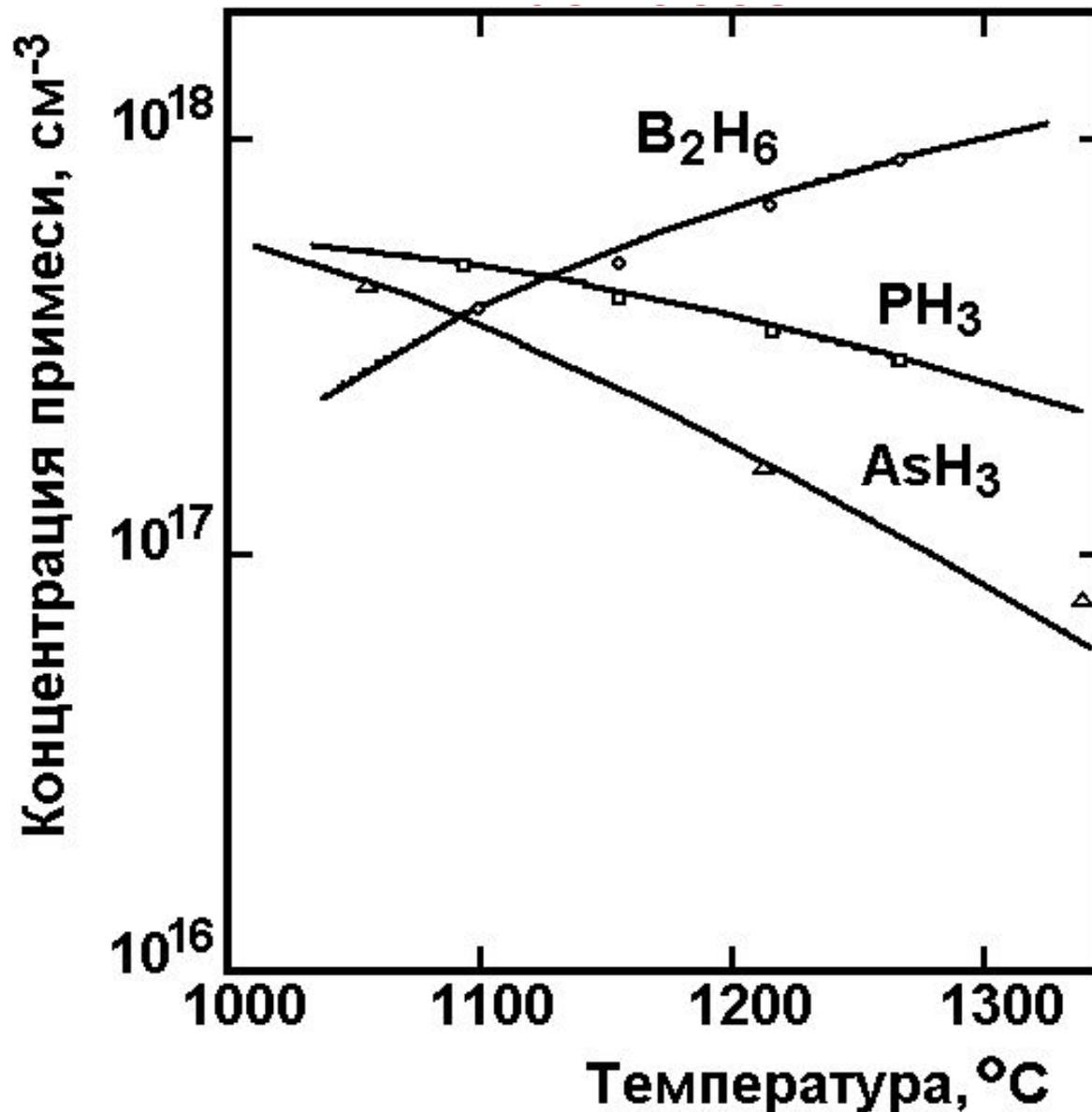
# Зависимость концентрации бора и фосфора в эпитаксиальном слое от концентрации диборана ( $B_2H_6$ ) и



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



# Зависимость уровня легирования эпитаксиального слоя от температуры



# **Автолегирование**

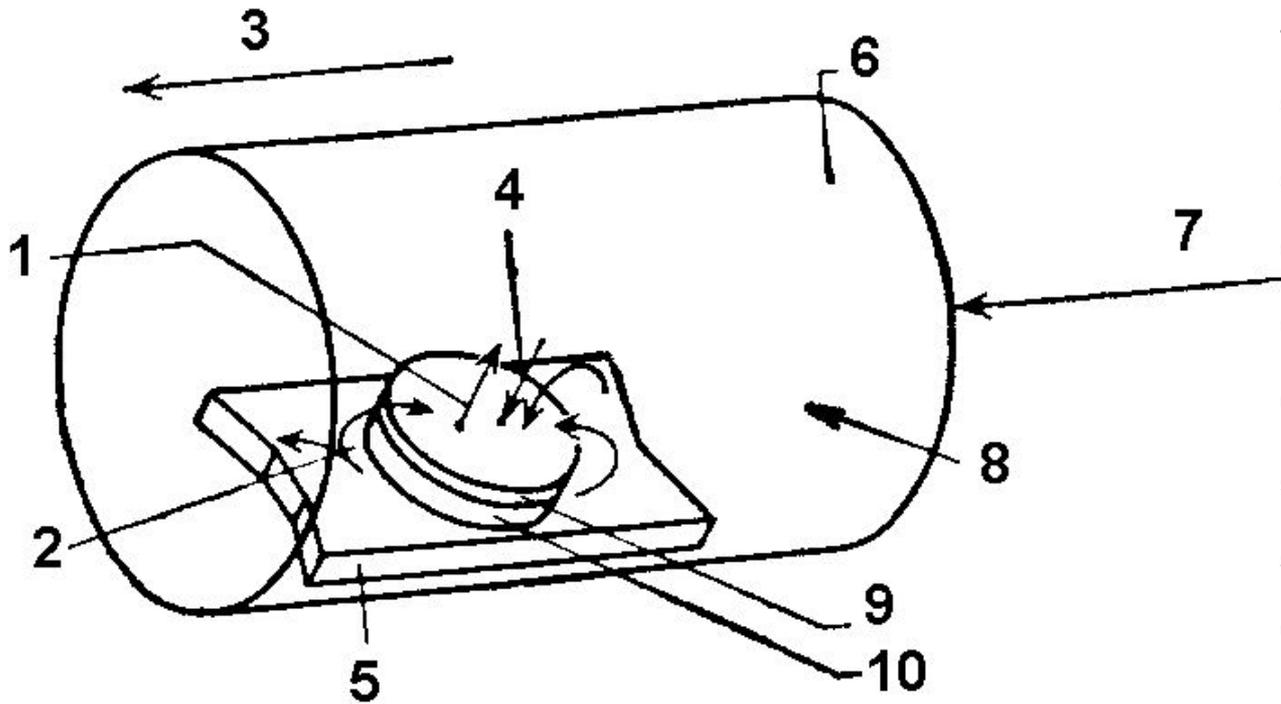
**Кроме намеренно вводимой примеси в эпитаксиальный слой входят также неконтролируемые примеси из подложки.**

**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,**

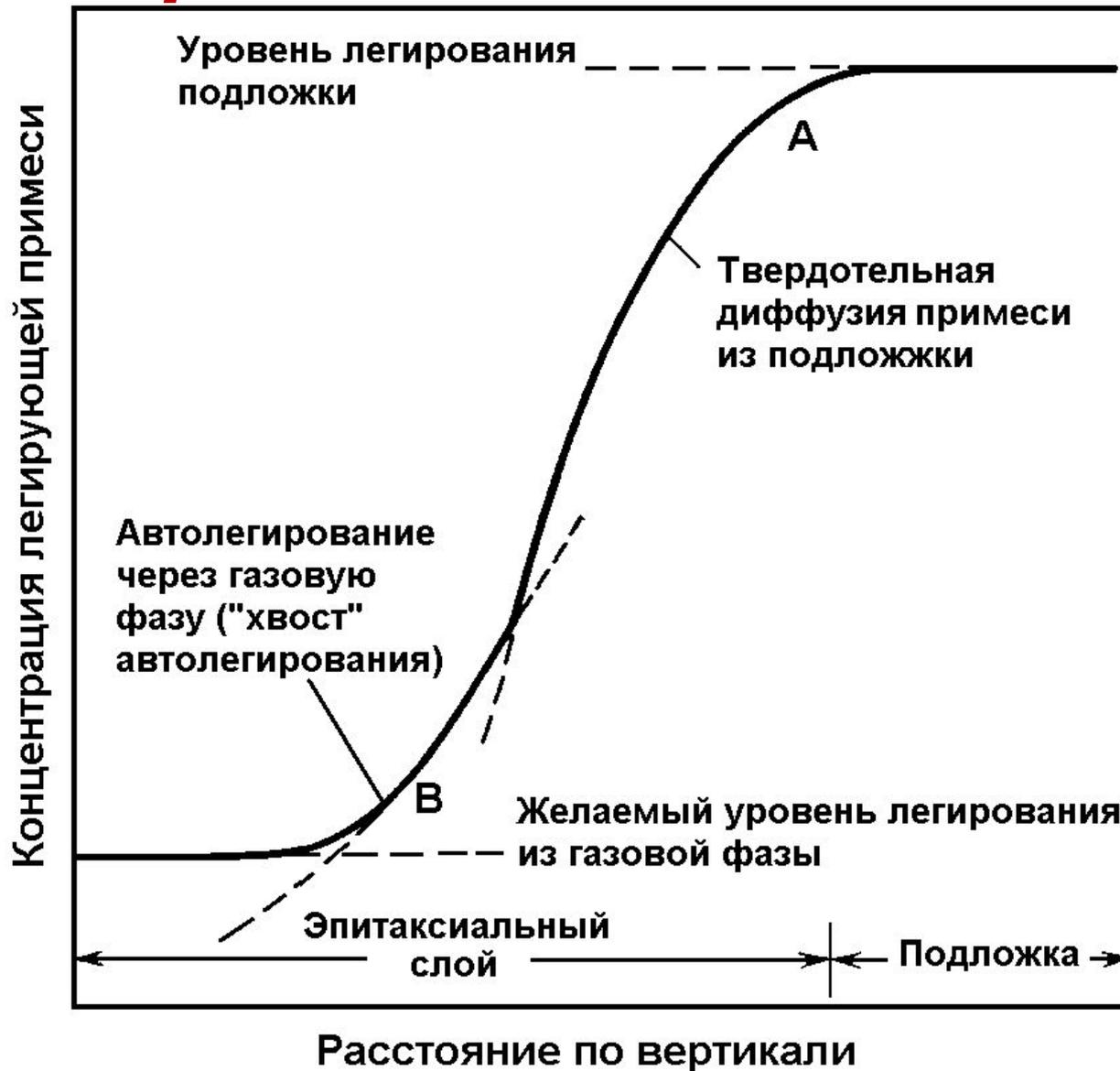
# Источники примесей при эпитаксиальном росте



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.

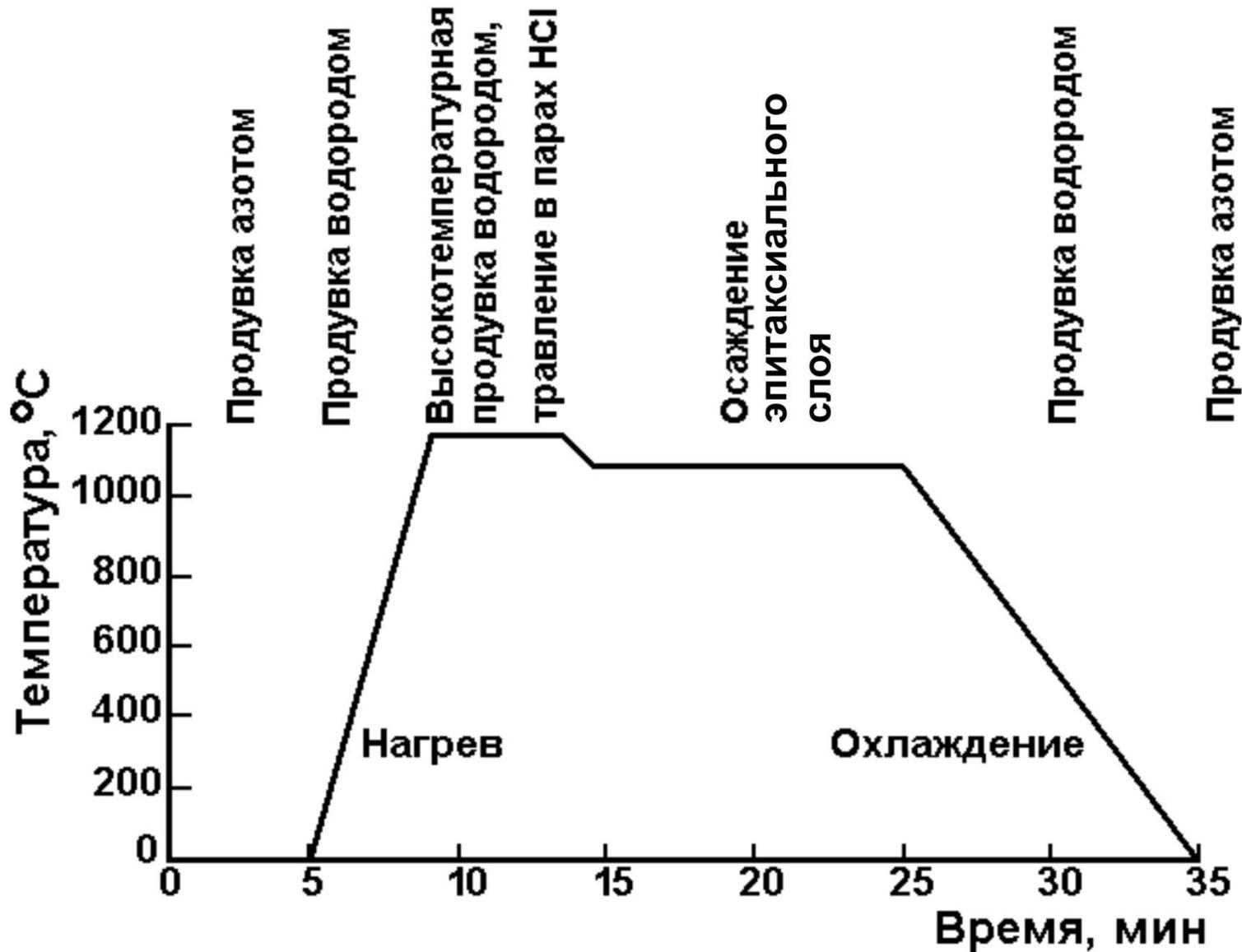
Форма кривой распределения примеси в **области А** обусловлена твердотельной диффузией из объёма подложки.

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***

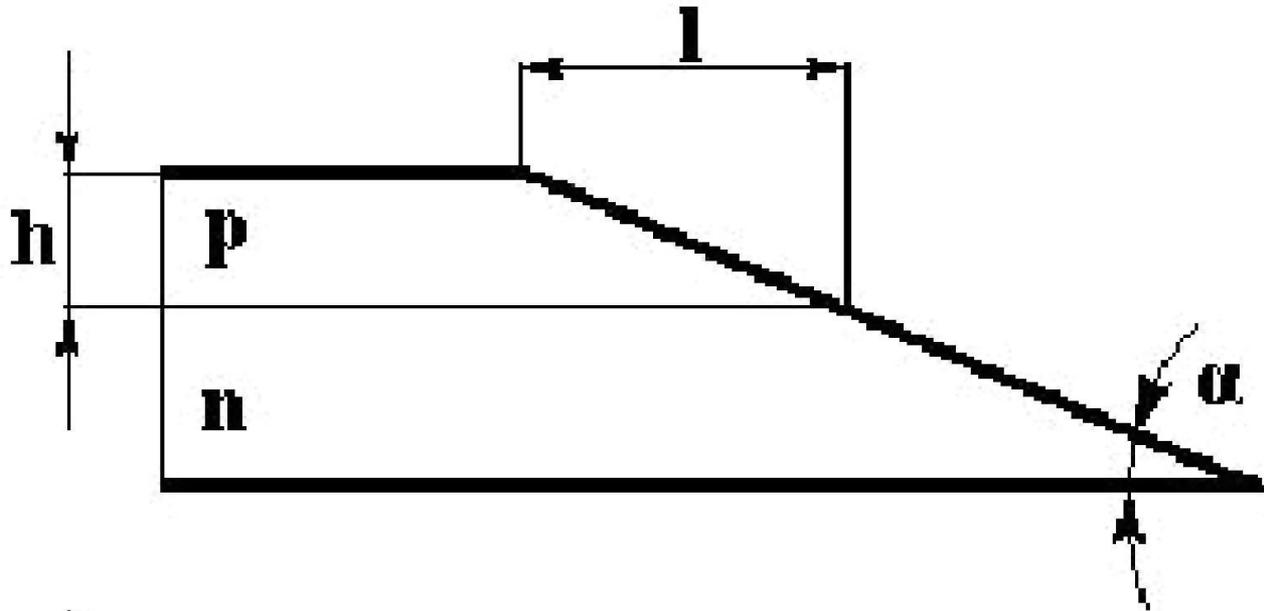
***Разрушающие методы:***

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

***Неразрущающий метод:***

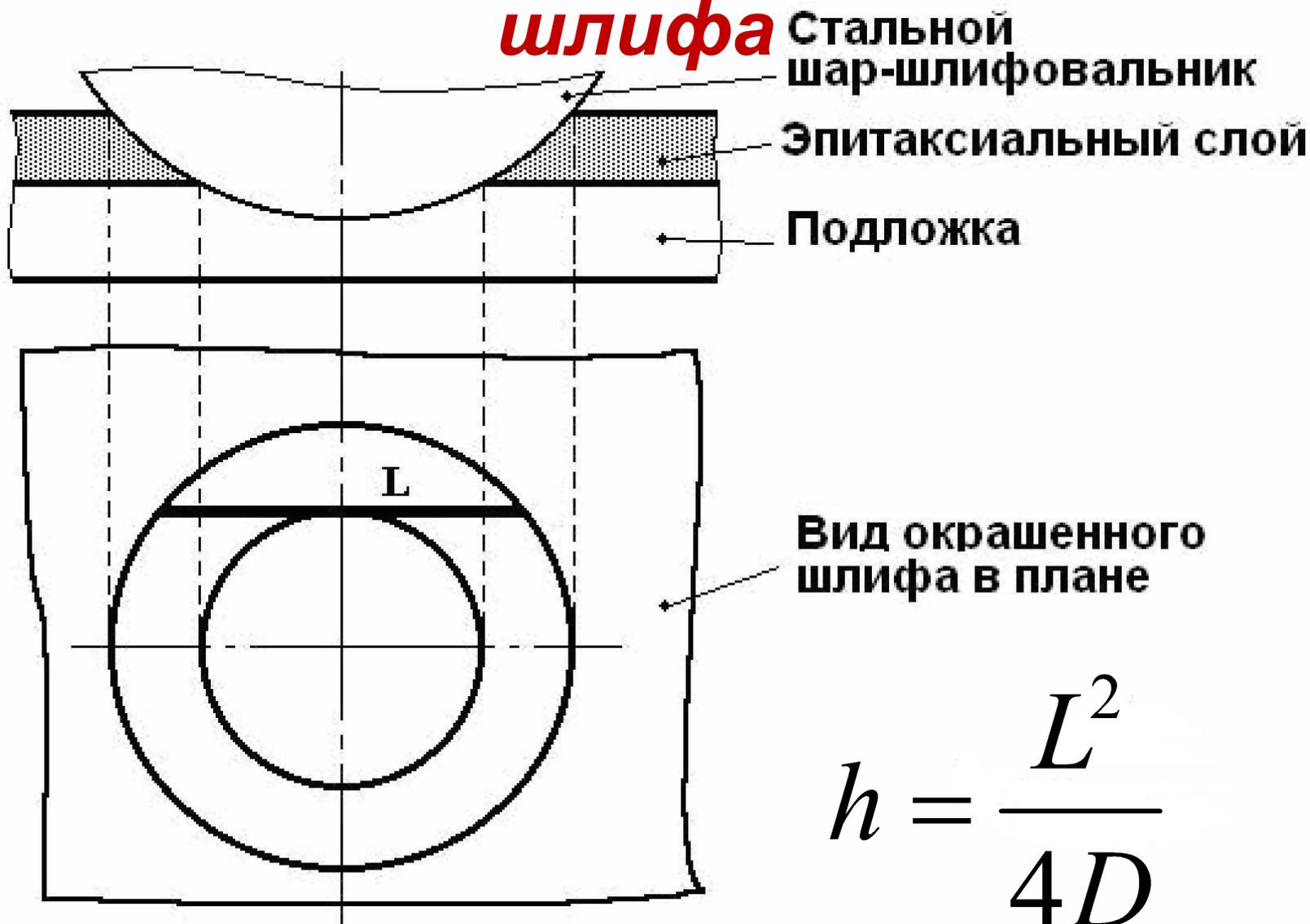
- ИК –Фурье спектроскопия.***

# *Метод косо́го шлифа*

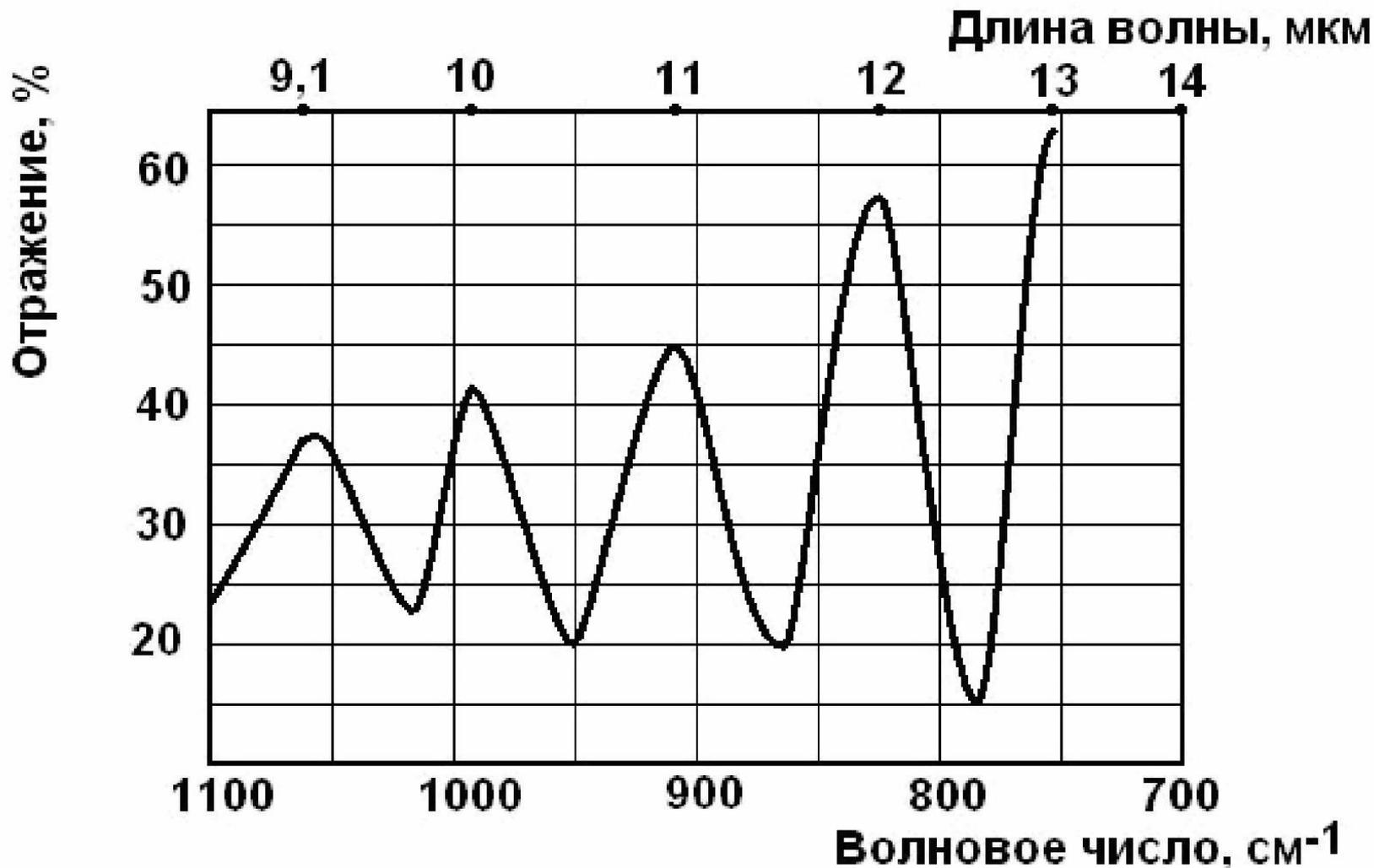


$$h = l \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

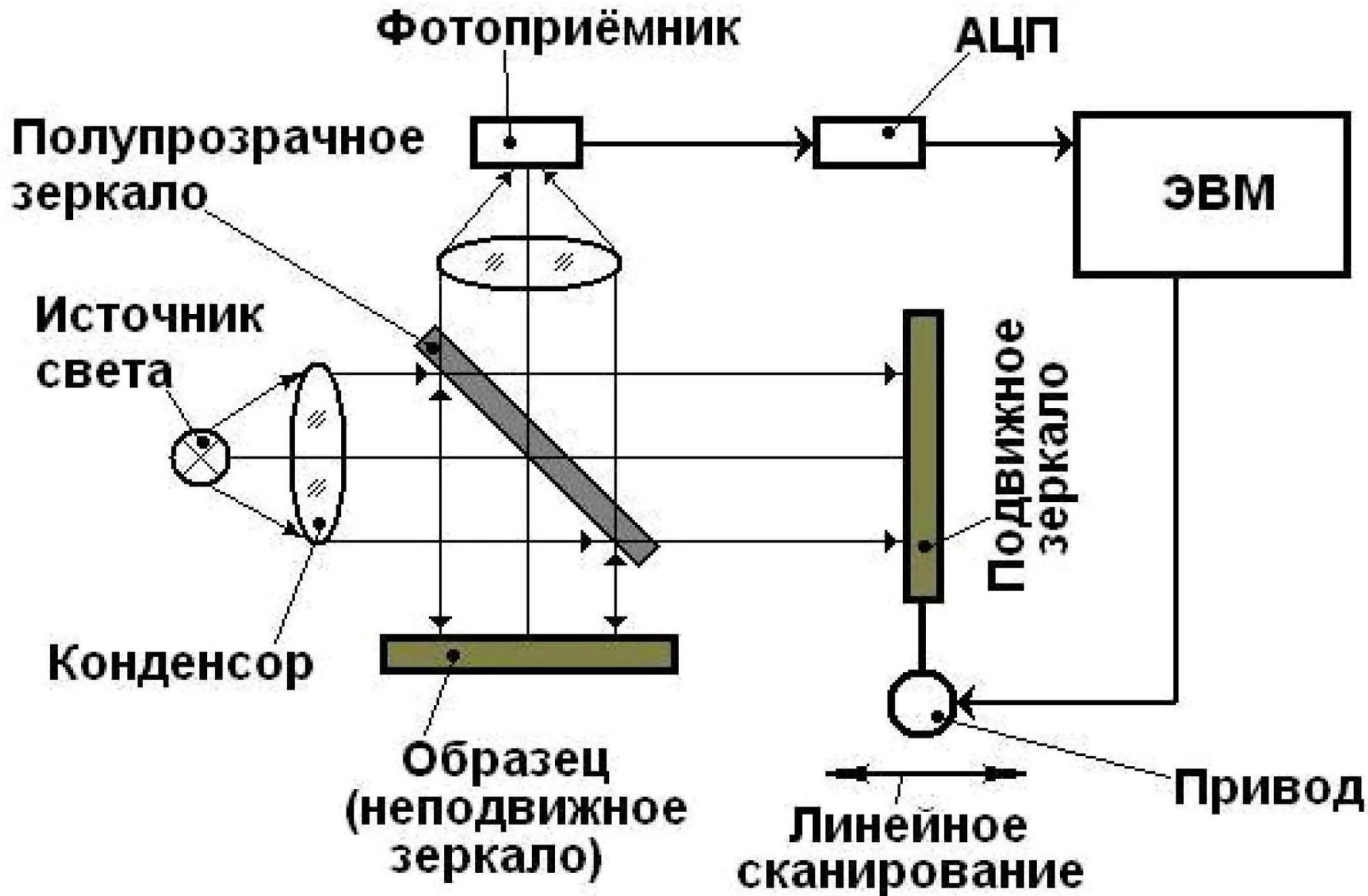
# Метод сферического шлифа



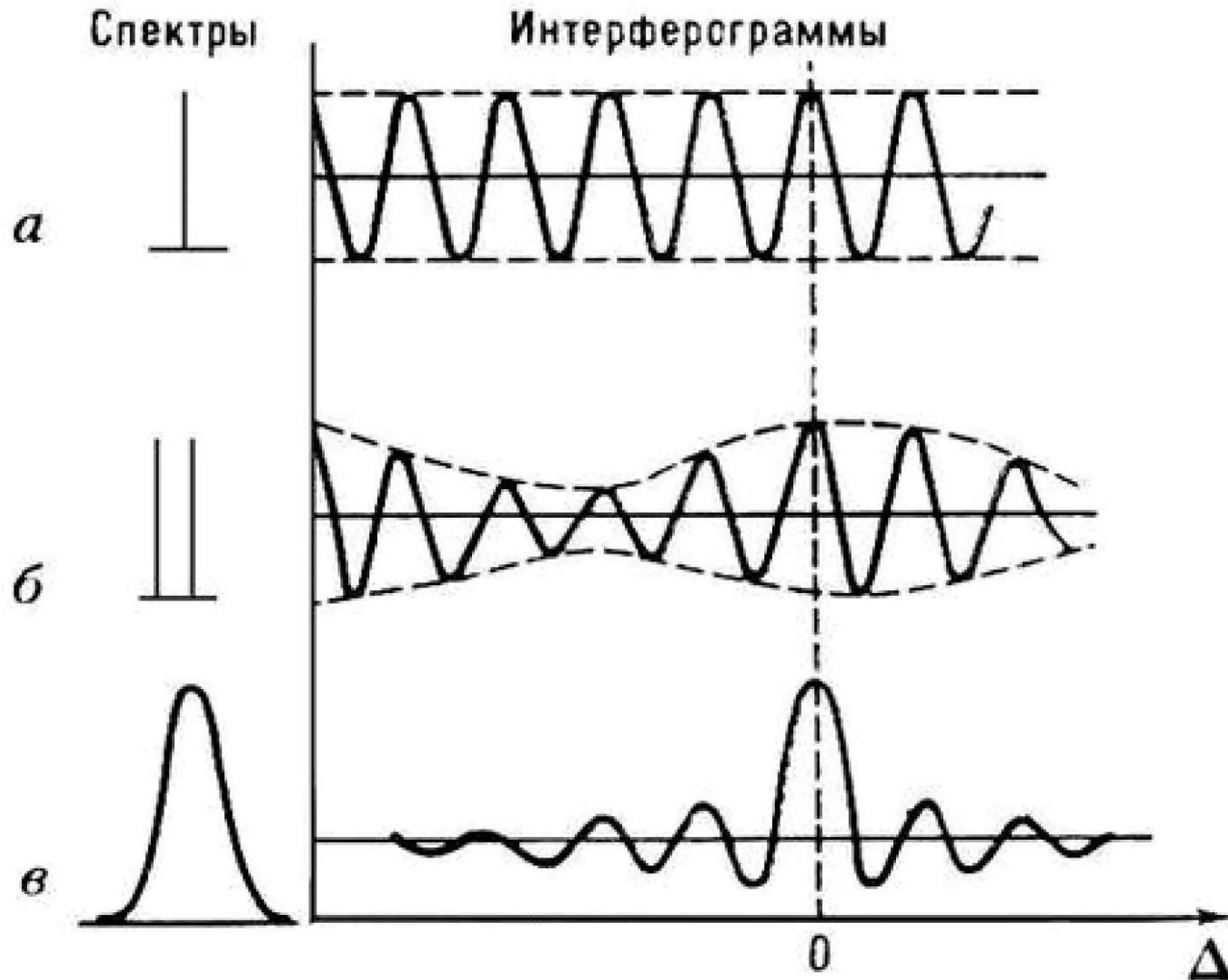
# Принцип интерференционной спектроскопии



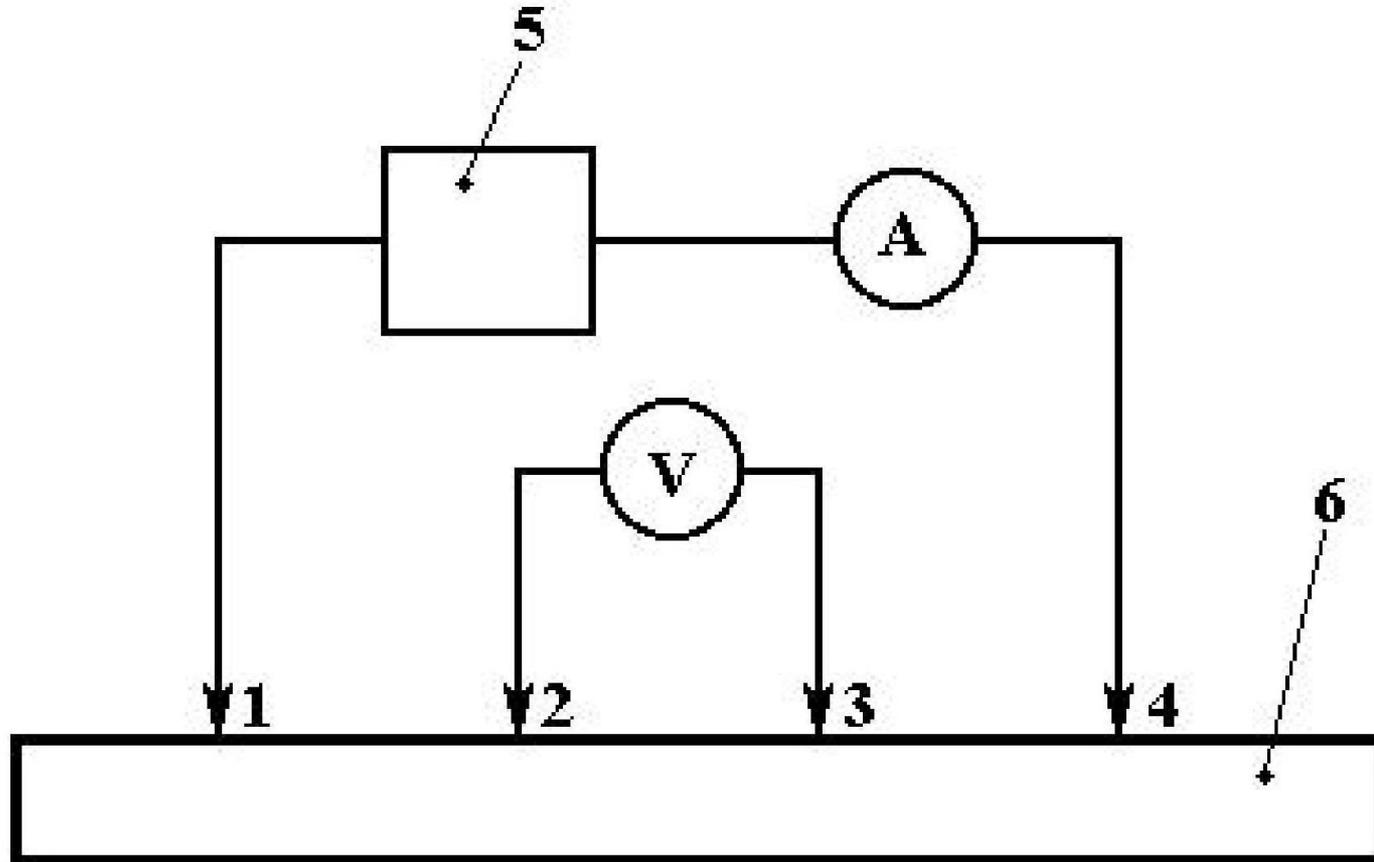
# Схема ИК-Фурье спектрометра



# Интерферограммы различных спектров



# **Схема четырёхзондового метода контроля поверхностного сопротивления**



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

# **Четырёхзондовый метод расчётные соотношения**

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

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

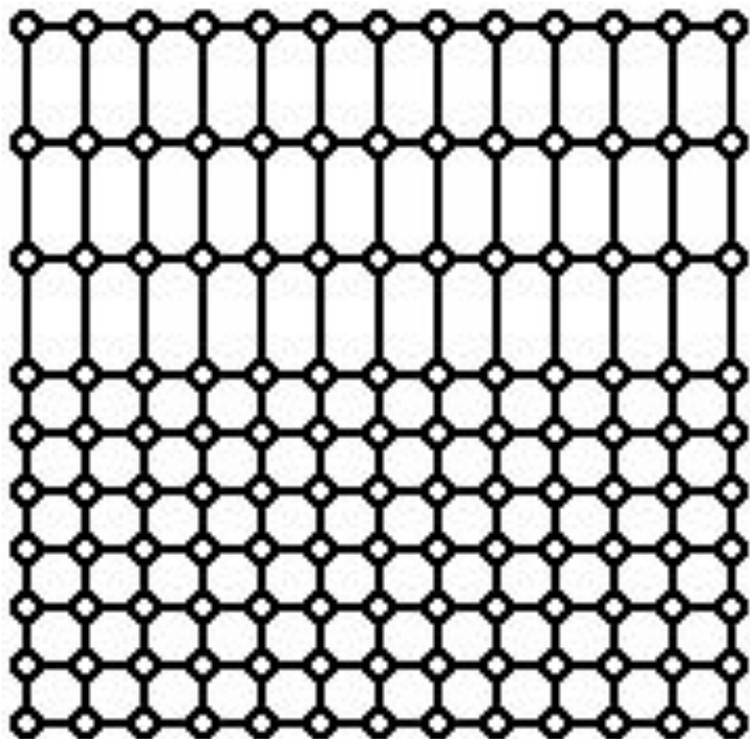
***K=4.53 для расположения зондов в линию***

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

# ***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***

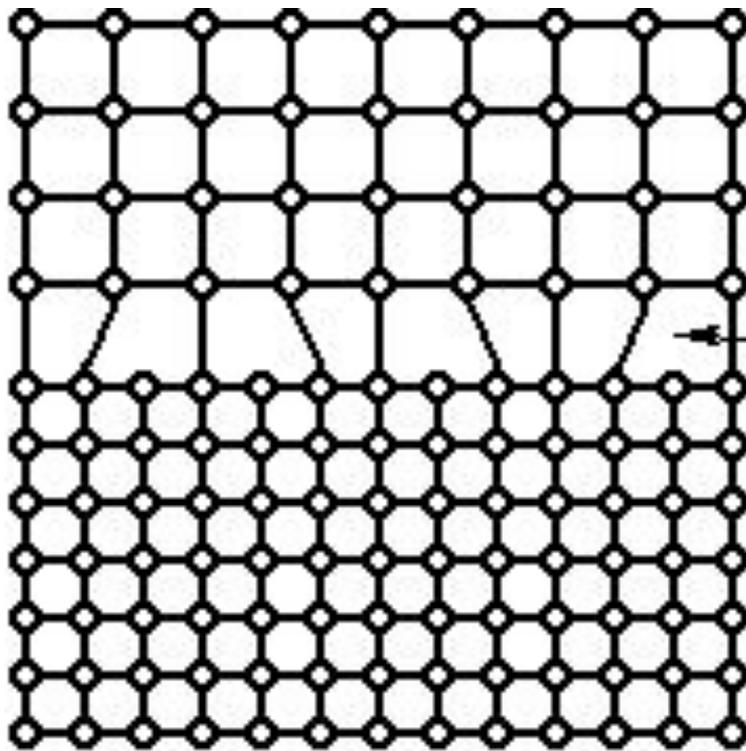


**Напряжённый искажённый  
эпитаксиальный слой  
полупроводника "Y"**

**Граница раздела X-Y**

**Подложка  
полупроводника "X"**

# ***Релаксированный гетероэпитаксиальный слой***



**Релаксированный  
эпитаксиальный слой  
полупроводника "Y"**

**Дислокация  
несоответствия**

**Подложка  
полупроводника "X"**

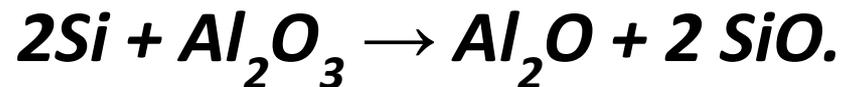
# **Гетероэпитаксия кремния на сапфире**

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



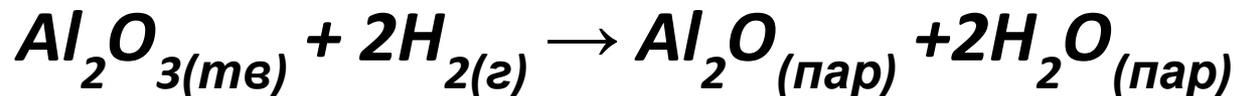
**При более высоких температурах:**

- 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>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$(111)$	$(0001)$	$[110]$	$[1120]$
$(100)$	$(01\bar{1}2)$	$[100]$	$[01\bar{1}1]$
$(110)$	$(01\bar{2}0)$	$[110]$	$[22\bar{0}1]$

# **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**

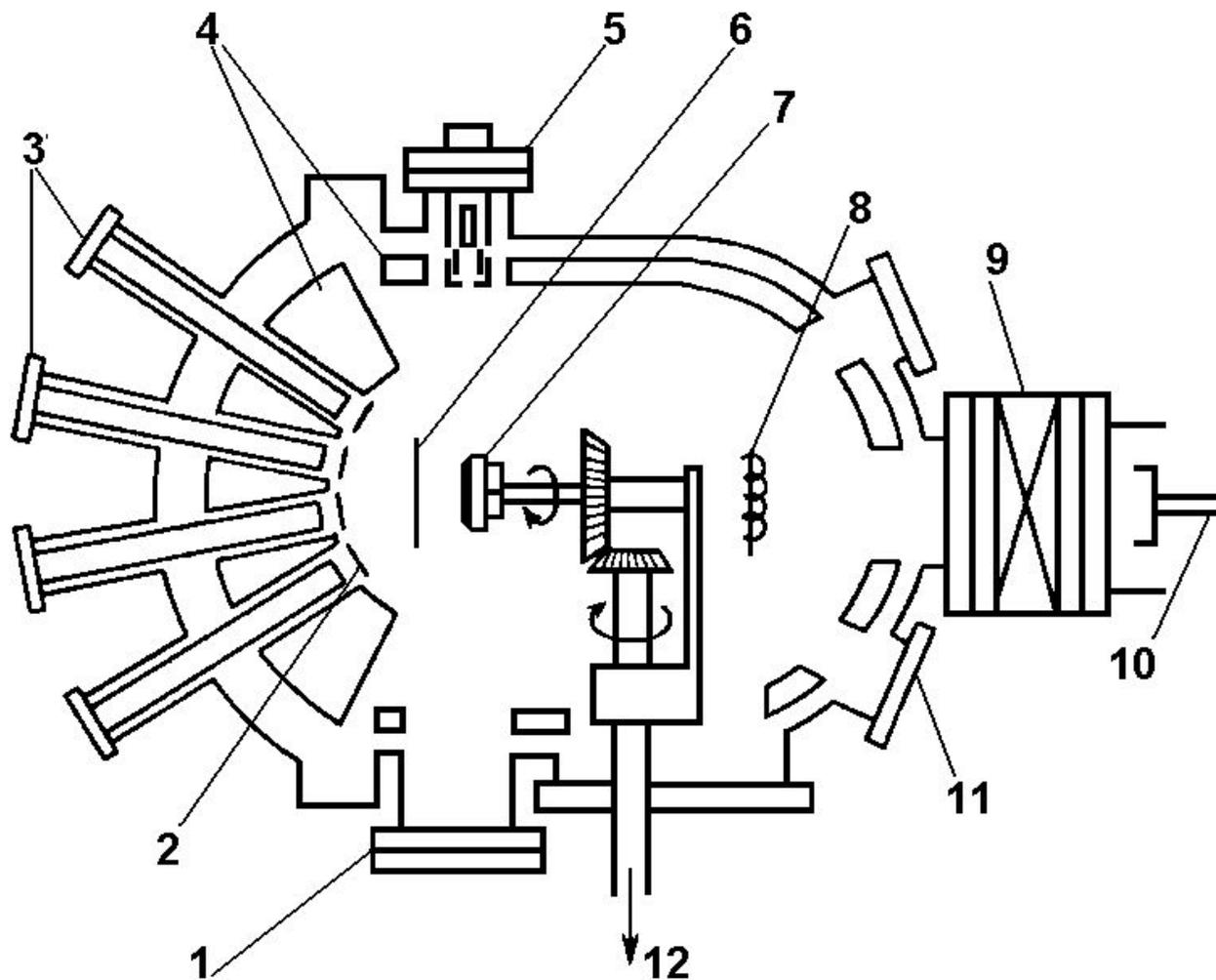
### **Достоинства:**

- **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**

# Схема установки МЛЭ



1 – флуоресцентный экран; 2 – заслонки

эффузионных ячеек; 3 – фланцы эффузионных ячеек;

4 – экраны с азотным охлаждением; 5 – электронная пушка

дифрактометра;

6 – основная заслонка; 7 – вращающийся подложкодержатель; 8 – ионизационный индикатор; 9

– шлюзовой клапан; 10 – шлюз для смены образцов, 11

смотровое окно; 12 – ось привода подложкодержателя

## **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**.**