

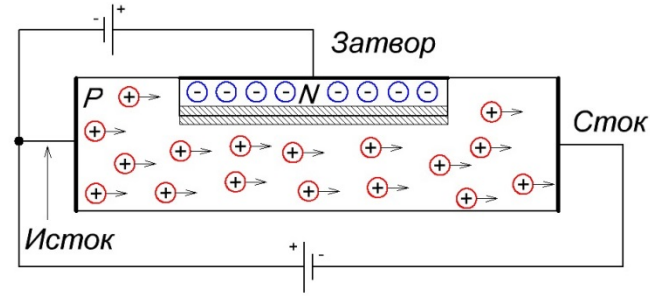
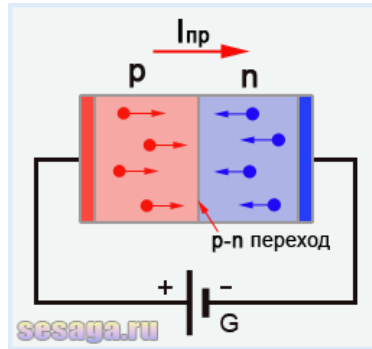
МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

МОДУЛЬ 3. Тонкие пленки и покрытия

Лекция 14

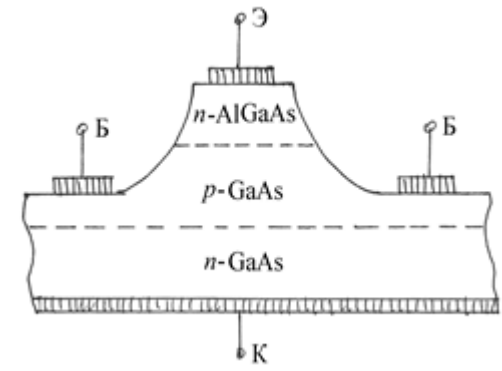
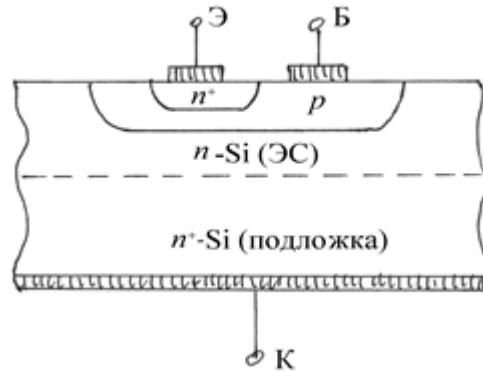
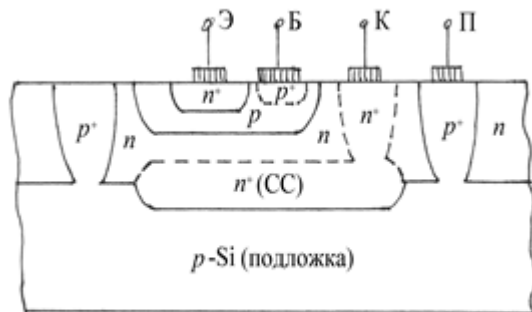
Эпитаксиальный рост полупроводников. Эпитаксия из газовой фазы.
Жидкофазная эпитаксия. Молекулярно-лучевая эпитаксия.

Работа любого полупроводникового устройства подразумевает наличие монокристалла с различным типом проводимости



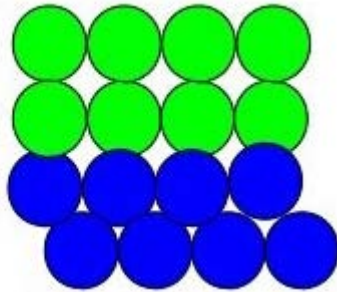
Эпитаксия - это процесс ориентированного выращивания монокристаллических слоёв с контролируемой степенью легирования и кристаллической структурой, полностью повторяющей ориентацию подложки.

В технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем эпитаксия используется для создания высоколегированных слоёв на слабо легированных подложках или подложках другого типа проводимости.

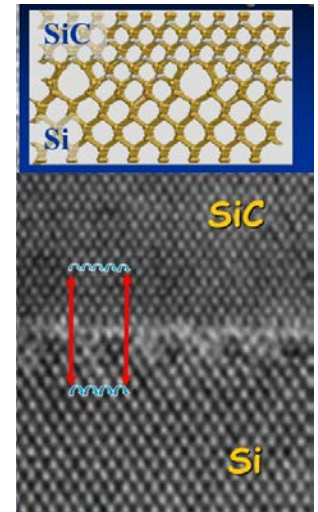
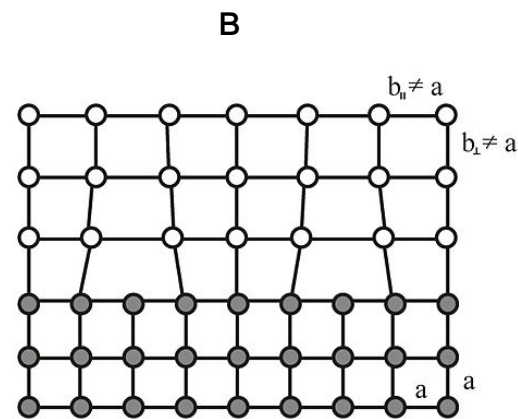
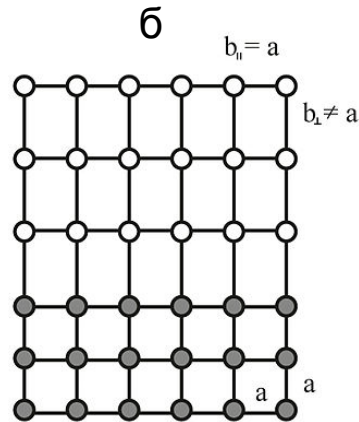
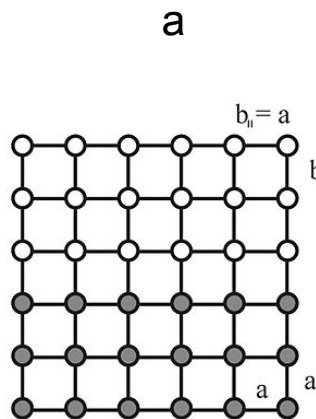
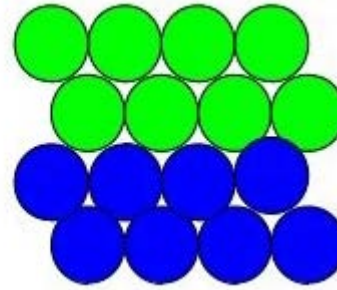


При эпитаксии кристаллическая решетка растущего слоя должна полностью повторять структуру подложки.

Ordered,
crystalline
growth;
NOT
epitaxial



Epitaxial
growth:



Если подложка и слой состоят из одного вещества, то процесс называют **гомоэпитаксиальным** (а), если из различных — **гетероэпитаксиальным** (б, в).

Если параметры решетки веществ отличаются несущественно, говорят о **псевдоморфизме** (б) — приспособлении межатомных расстояний наращиваемого кристалла к межатомным расстояниям материала подложки. Однако в большинстве случаев наблюдается **скачкообразное изменение параметра решетки** на границе раздела (в), приводящее к появлению дислокаций.

Наряду с гомо- и гетероэпитаксией еще существует хемоэпитаксия.

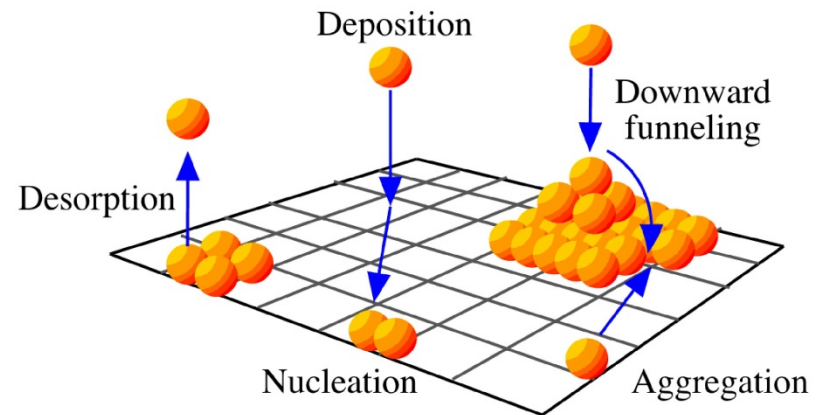
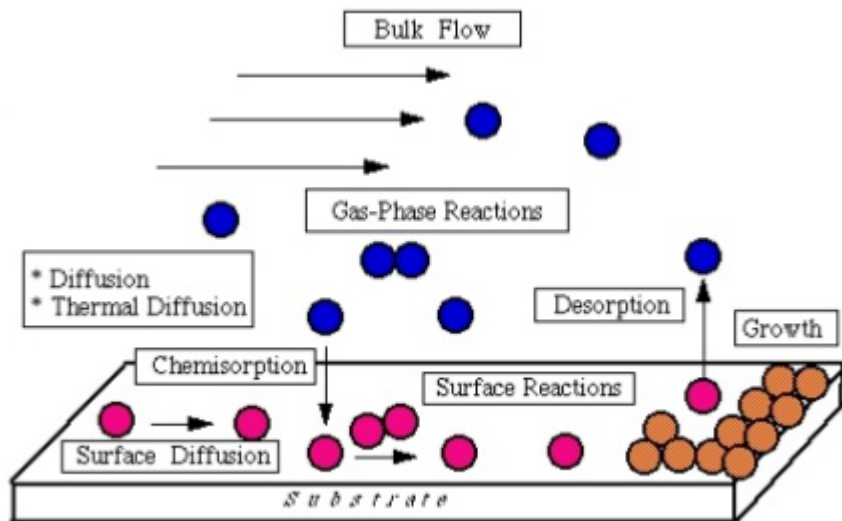
Гомоэпитаксия (автоэпитаксия) – процесс **ориентированного** наращивания вещества на собственной подложке. В этом случае физическая граница между подложкой и эпитаксиальным слоем отсутствует, отличие лишь в содержании и типе примесных атомов.

Гетероэпитаксия – процесс **ориентированного** наращивания вещества, отличающегося по составу от вещества подложки. В данном процессе имеет место кристалло-химическое взаимодействие срастающихся фаз с образованием переходного эпитаксиального слоя. При увеличении числа слоев гетероэпитаксия сменяется гомоэпитаксией.

Хемоэпитаксия - процесс **ориентированного** наращивания вещества, в результате которого образование новой фазы происходит при химическом взаимодействии вещества подложки с веществом, поступающим из внешней среды. При этом формирующийся хемоэпитаксиальный слой отличается по составу как от вещества подложки так и от вещества поступающего на ее поверхность.

Наиболее важные индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост

- адсорбция составляющих атомов или молекул на поверхности подложки;
- поверхностная миграция атомов и диссоциация адсорбированных молекул;
- присоединение атомов к кристаллической решетке подложки или эпитаксиальным слоям, выращенным ранее;
- термическая десорбция атомов или молекул, не внедренных в кристаллическую решетку.



В процессе эпитаксиального роста пленки атомы, двигаясь по нагретой поверхности, занимают положения, соответствующие кристаллической структуре подложки, и, тем самым, формируют монослой.

В общем случае, эпитаксиальный рост определяется:

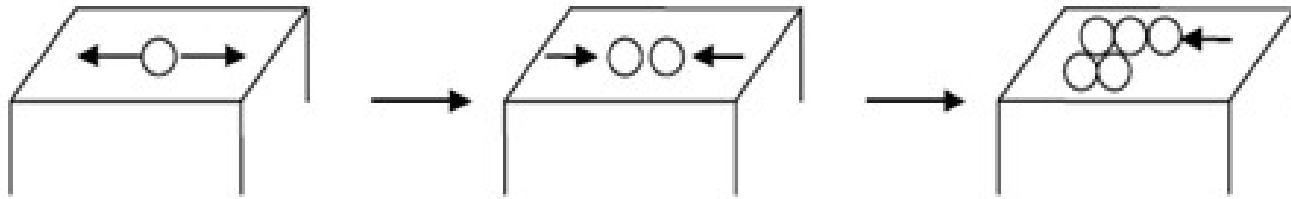
- **кинетикой** (от греч. κίνησις — движение)

и

- **термодинамикой** (греч. θερμη — «тепло», δυναμις — «сила»)

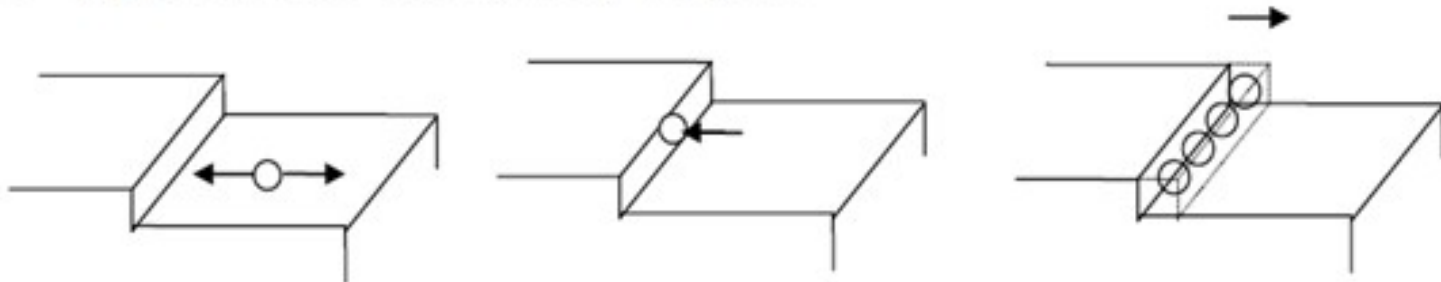
Кинетические ограничения

1. Layer-by-layer: diffusion \rightarrow nucleation \rightarrow growth.



Condition: low temperature, high flux, low step density

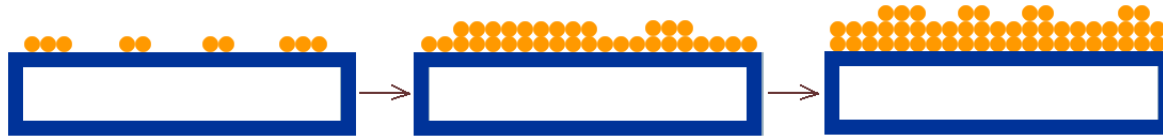
2. Step-flow: diffusion \rightarrow sticking to step \rightarrow step flow



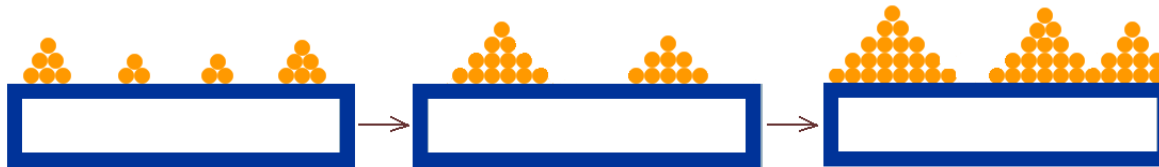
Condition: high temperature, low flux, high step density.

Термодинамика процесса эпитаксиального роста – то есть **соотношение** между величиной поверхностной энергии эпитаксиальной **пленки** σ_{film} , поверхностной энергии **подложки** $\sigma_{\text{substrate}}$ и энергией **границы раздела** пленка-подложка $\gamma_{\text{interface}}$

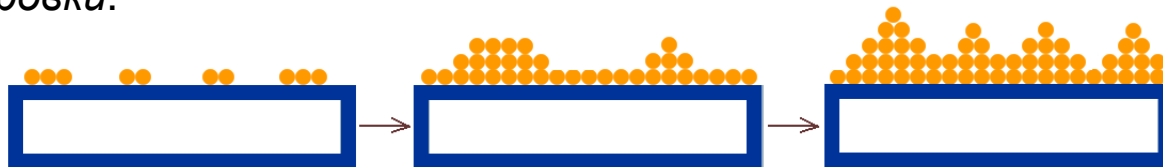
Если выполняется условие $\sigma_{\text{substrate}} \geq \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$, то реализуется **послойный рост** или режим **Ван-дер-Мерве** (*Van der Merwe growth mode*)



Если выполняется условие $\sigma_{\text{substrate}} < \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$, то реализуется **островковый рост** или режим **Фольмера-Вебера** (*Volmer-Weber growth mode*)



Если первоначально выполняется условие $\sigma_{\text{substrate}} \geq \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$ а затем $\sigma_{\text{substrate}} < \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$, то реализуется режим **Странски-Кростанова** (*Stranski-Krastanov growth mode*), при котором пленка сначала растет **послойно**, а затем формируются **трехмерные островки**.



В случае недостаточной подвижности адсорбированных атомов имеет место образование поликристаллических или аморфных пленок.

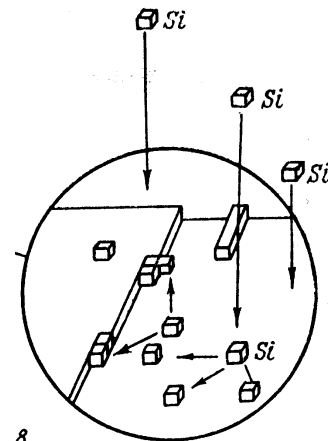
При осаждении адатомов на холодную подложку адатомы не перемещаются по поверхности, то не происходит кристаллизации растущей пленки. Имеет место образование аморфных пленок!

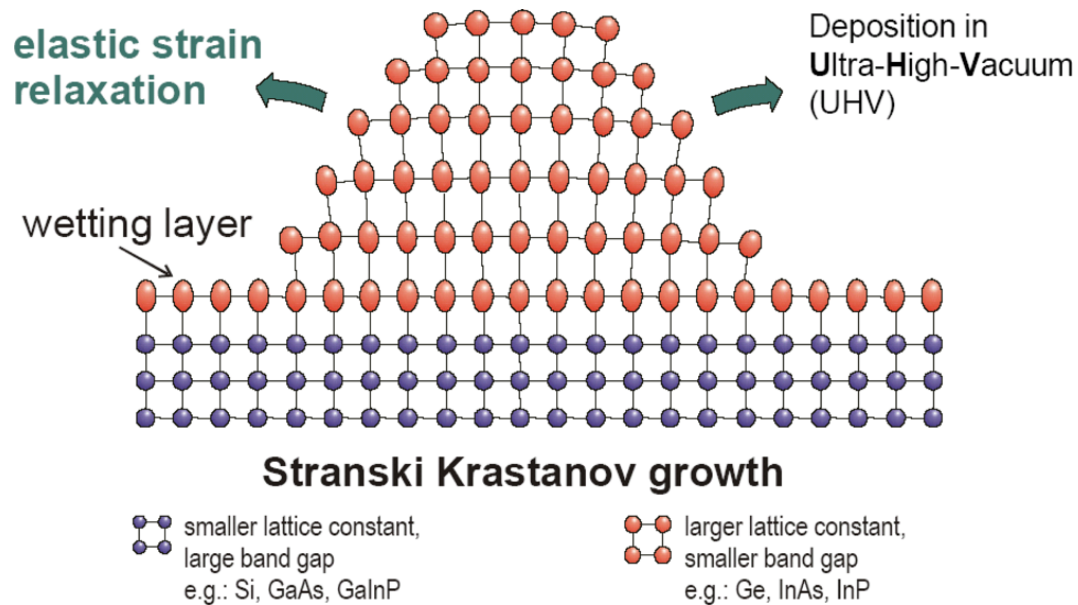
При увеличении температуры подложки до 300-500°C подвижность адсорбированных атомов значительно увеличивается. В результате столкновений адатомы образуют стабильные комплексы по всей поверхности, благодаря чему уменьшается вероятность их реиспарения. С увеличением размера островков между ними возникает взаимодействие, приводящее к их слиянию (коалесценции).

В случае **гомоэпитаксии** на достаточно чистой поверхности практически для всех полупроводников рост пленок идет либо за счет движения ступеней (ступенчато-слоевой рост), либо путем формирования и срастания двумерных островков). При этом объемные островки не образуются.

Процесс формирования монослоя адсорбированного вещества включает в себя:

- адсорбцию атомов из паровой фазы (преимущественно на гранях кристалла),
- поверхностную диффузию к ступеньке,
- взаимодействие со ступенькой,
- диффузию вдоль ступеньки и достраивание ступеньки.





При выращивании тонких пленок с помощью гетероэпитаксии, на границе раздела возникают напряжения, обусловленные несоответствием кристаллических решеток пленки и подложки.

Возрастание толщины пленки приводит к увеличению энергии деформации на границе раздела.

Характер деформации зависит от величины несоответствия решеток, толщины пленки и от геометрии дислокаций.

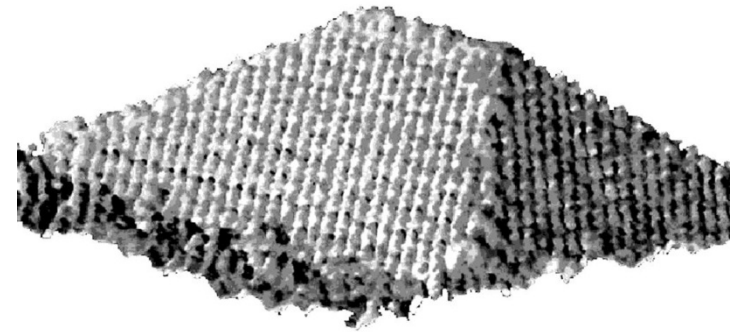
При большом несоответствии решеток контактируемых материалов, дислокации несоответствия возникают даже в пленках, толщиной в один монослой.

При меньших несоответствиях решеток, энергия несоответствия идет на деформацию, и до толщины пленки в несколько монослоев дислокации несоответствия не образуются.

Режим эпитаксиального роста Странски-Крастанова

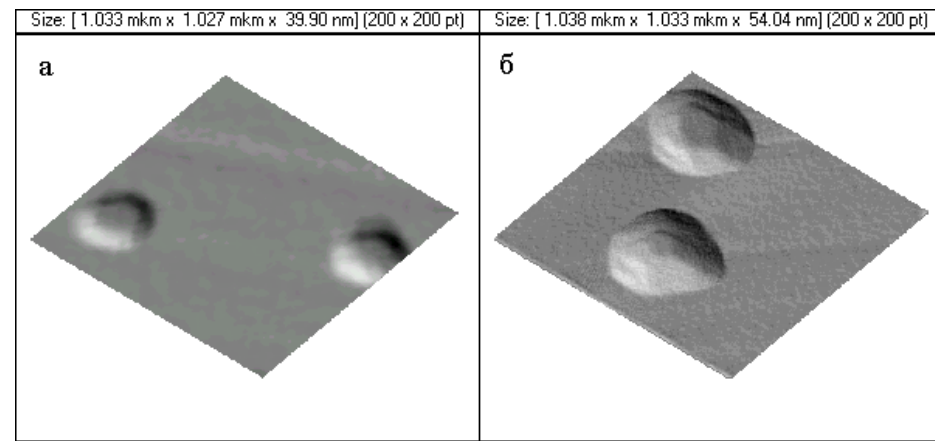
Первоначально несколько монослоев германия на кремнии растут послойно и когерентно сопряженными с подложкой, образуя сплошной напряженный смачивающий слой.

Однако, после формирования трех-четырех монослоев германия механизм двумерного роста сменяется на трехмерный и на поверхности формируются когерентно сопряженные с подложкой кремния трехмерные германиевые островки. Они имеют маленькие размеры в основании (15-20 нм) и высотой от 0.7 нм. У них пирамидальная форма в виде крыши, благодаря которой они получили свои названия **hut-кластеры**.



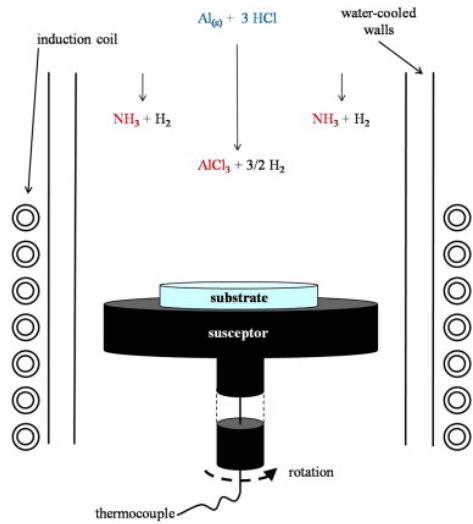
С ростом средней толщины пленки имеет место переход от hut-кластеров к **dome-кластерам** (средние размеры 50 – 100 нм), который сопровождается увеличением степени релаксации механических напряжений.

Материал в кластерах типа hut упруго релаксирован в среднем на 20 %, тогда как в островках типа dome из-за большего отношения высоты к основанию релаксация составляет более чем 50 %, при этом островки остаются по-прежнему когерентно сопряженными с подложкой.

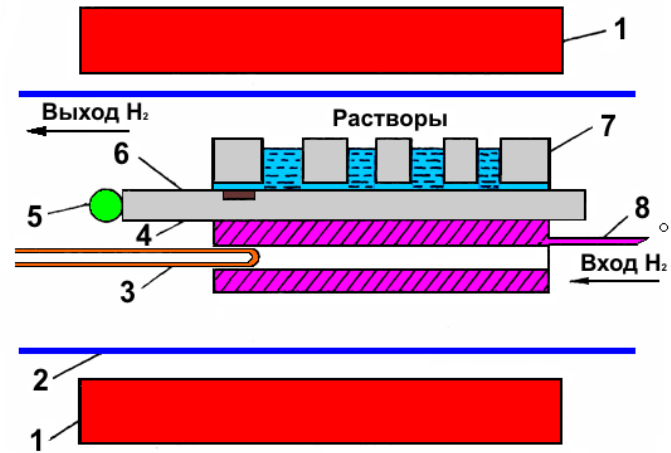


Основные виды эпитаксии

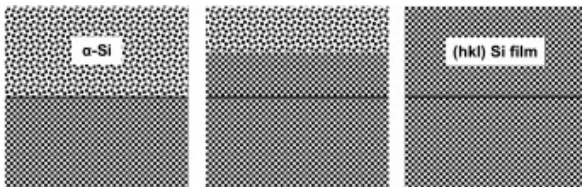
Газофазная эпитаксия



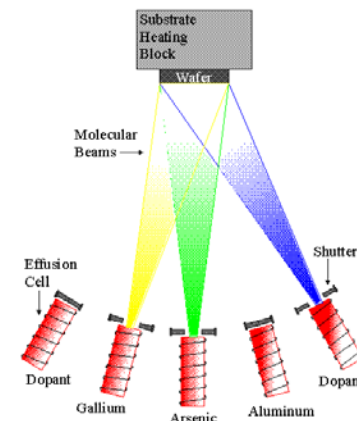
Жидкофазная эпитаксия



Твердофазная эпитаксия



Молекулярно-лучевая эпитаксия



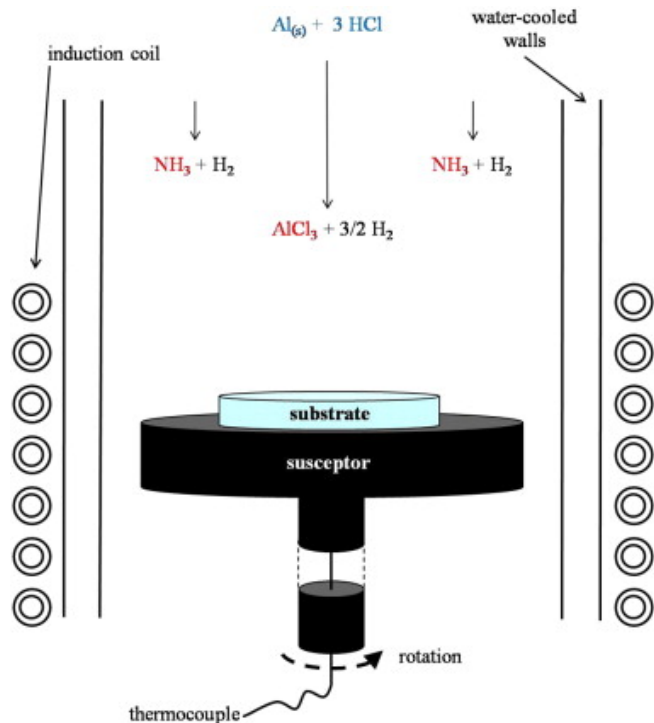
Газофазная эпитаксия

При выращивании пленок методом *газофазной эпитаксии* (*gas-phase epitaxy – GPE*) атомы вещества переносятся в составе химического соединения, которое диссоциирует на подложке.

Процесс проводится при атмосферном или пониженном давлении в специальных реакторах вертикального или горизонтального типа.

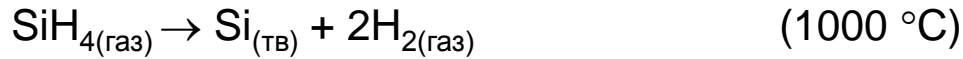
Реакция идёт на поверхности подложек (полупроводниковых пластин), нагретых до 400—1200 °С (в зависимости от способа осаждения, скорости процесса и давления в реакторе).

Разогрев подложек осуществляется инфракрасным излучением, индукционным или резистивным способом.



Понижение температуры процесса ниже предельной для данных конкретных условий осаждения ведет к формированию поликристаллического слоя.

Наиболее распространенным способом получения эпитаксиального кремния является **разложение силана** на поверхности кремниевой подложки происходит в соответствии с реакцией



Альтернативным методом эпитаксиального выращивания пленок кремния является **восстановление тетрахлорида кремния**. Перед осаждением пластины кремния обрабатывают в потоке хлористого водорода при 1200 °С для удаления остаточной поверхностной пленки SiO₂, затем в реактор подается водород, насыщенный парами тетрахлорида, и на пластине происходит восстановление SiCl₄ до атомарного кремния



Оптимальная скорость роста составляет 16-20 нм/с.

Жидкофазная эпитаксия

Жидкофазная эпитаксия (*liquid-phase epitaxy – LPE*) заключается в выращивании монокристаллического слоя из металлического расплава, насыщенного полупроводниковым материалом, рекристаллизующимся на поверхности подложки.

Рост происходит при термическом равновесии подложки с раствором, вследствие перенасыщения раствора.

В качестве растворителя используют легкоплавкий компонент выращиваемого соединения, что снижает температуру кристаллизации, повышает чистоту выращиваемого слоя и снижает концентрацию вакансий.

Совершенствование реакторов для жидкостной эпитаксии осуществляется путем пропускания тока через выращиваемый граничный слой, при этом температура системы поддерживается постоянной.

Подобным образом выращиваются слои InSb, GaAs, InP, и т.д.

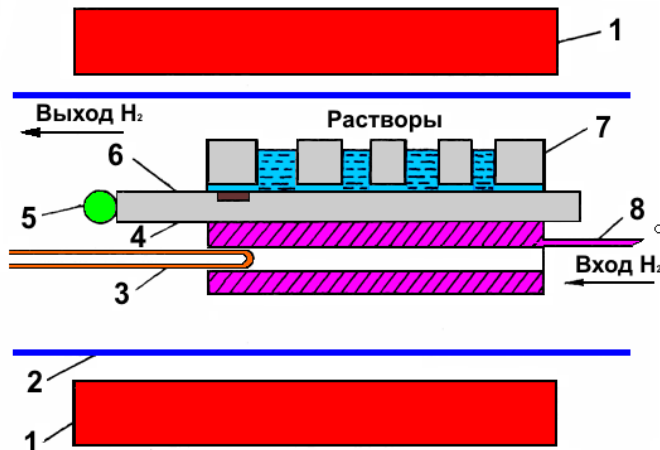
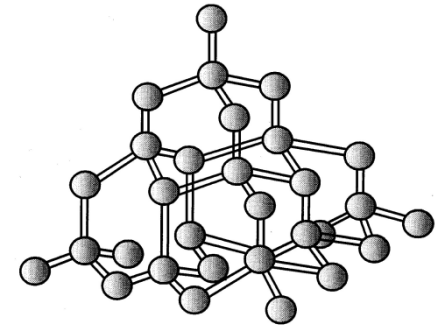


Схема жидкофазной эпитаксии:

- 1 – электрическая печь,
- 2 – кварцевая труба,
- 3 – термопара,
- 4 – подложка,
- 5 – ограничитель,
- 6 – основной графитовый держатель,
- 7 – графитовый скользящий держатель раствора,
- 8 – толкатель

Легирование

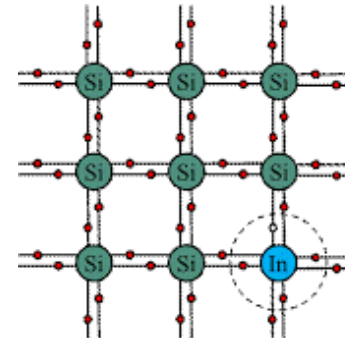
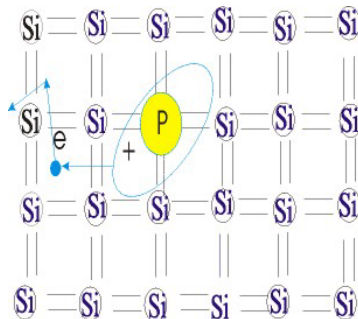
В процессе легирования атомы примеси внедряются в кристаллическую решетку растущей пленки. Соотношения атомов примеси и атомов растущего вещества в газовой фазе регулируют таким образом, чтобы выращенный слой содержал заданное количество примеси.



Изменяя тип примеси и ее концентрацию можно в широких пределах изменять электрические свойства эпитаксиальных слоев.

Обычно используют 2 метода легирования.

- Легирование из раствора. С этой целью к жидкому SiCl_4 добавляют Недостатком метода является необходимость приготовления специального раствора для каждой степени легирования.
- Газовое легирование, при котором примесь вводят в реактор отдельные газы. В качестве донорных примесей используется фосфин (PH_3) или арсин (AsH_3), а в качестве акцепторной примеси – диборан (B_2H_6).



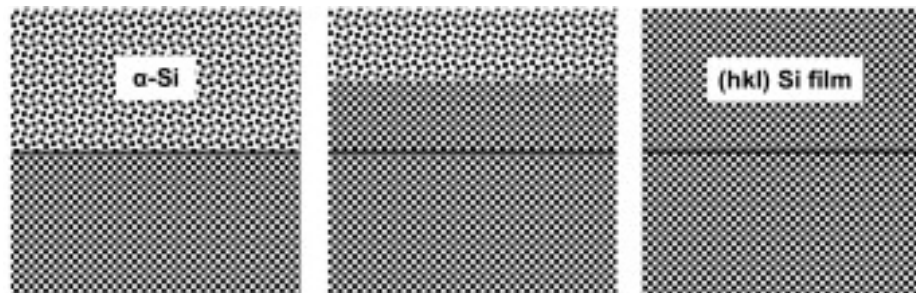
Твердофазная эпитаксия

В основе *твердофазной эпитаксии* (*solid-phase epitaxy – SPE*) лежат процессы твердофазного взаимодействия в многослойной тонкопленочной системе, происходящие при изотермическом **отжиге**.

В процессе нарастания эпитаксиальных слоев могут принимать участие две или три твердые фазы, имеющие хороший контакт между собой.

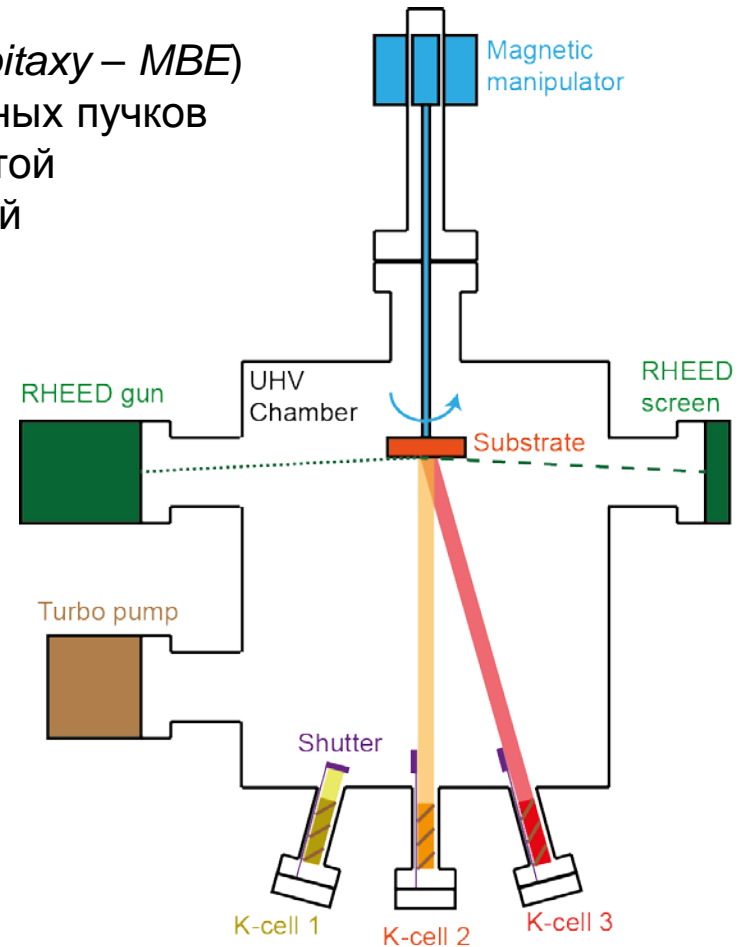
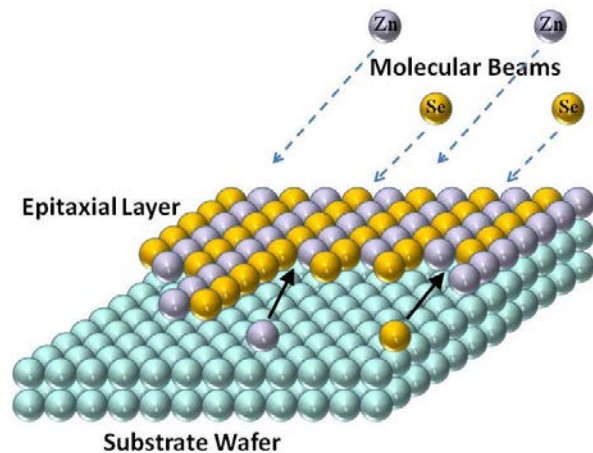
Одна из фаз — монокристаллическая подложка, другие могут быть аморфными, поликристаллическими или частично ориентированными.

При эпитаксии из твердой фазы происходит процесс перекристаллизации одной из фаз и ее ориентированное наращивание на поверхности подложки в процессе изотермического отжига многослойной композиции.



Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (*molecular-beam epitaxy – MBE*) основана на взаимодействии нескольких молекулярных пучков различной плотности и химического состава с нагретой монокристаллической подложкой и осаждении на ней элементарных компонентов.



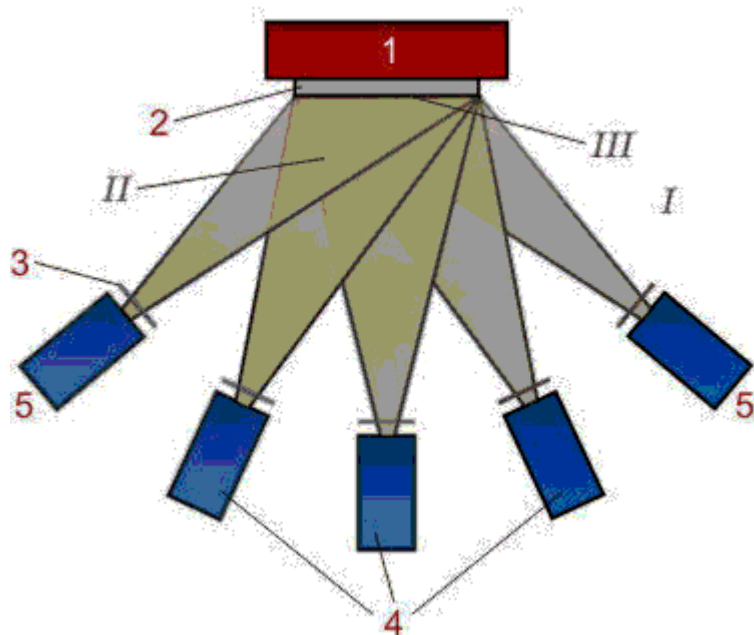
В сверхвысоком вакууме создаются молекулярные пучки с помощью эффузионных ячеек, температура которых тщательно контролируется, как правило, с помощью компьютера.

Интенсивности пучков определяются температурами эффузионных ячеек.

Выбирая должным образом температуры подложки и ячеек, получают эпитаксиальные пленки требуемого химического состава.

С помощью заслонок можно быстро изменять потоки различных веществ, создавая резкие профили состава и легирования.

Однородность состава пленки и ее кристаллическая структура определяется однородностью распределения молекулярных пучков по площади подложки.

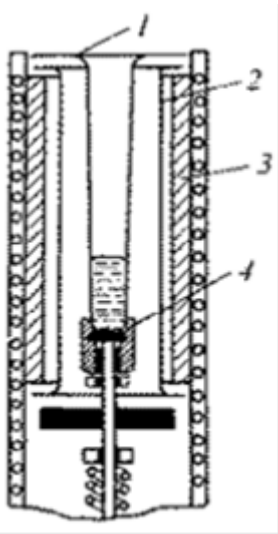


- I - зона генерации молекулярных пучков;
- II - зона смешивания испаряемых элементов;
- III - зона кристаллизации на подложке;
- 1 - блок нагрева;
- 2 - подложка;
- 3 - заслонка отдельной ячейки;
- 4 - эффузионные ячейки основных компонентов пленки;
- 5 - эффузионные ячейки легирующих примесей.

Молекулярный пучок

Если длина свободного пробега λ велика по сравнению с диаметром отверстия эффузивной ячейки d , то каждая молекула газа движется независимо от всей массы газа: движение является *молекулярным*. Если λ мало по сравнению с d , то молекулы газа находятся во взаимодействии: проявляется внутреннее трение (вязкость), и движение является *вязкостным* (гидродинамическим). В промежуточных условиях режим течения называют *молекулярно - вязкостным*.

Эффузионная ячейка представляет цилиндрический или конический резервуар с различным углом сужения в зависимости от испаряемого материала, выполненный из пиролитического нитрида бора).

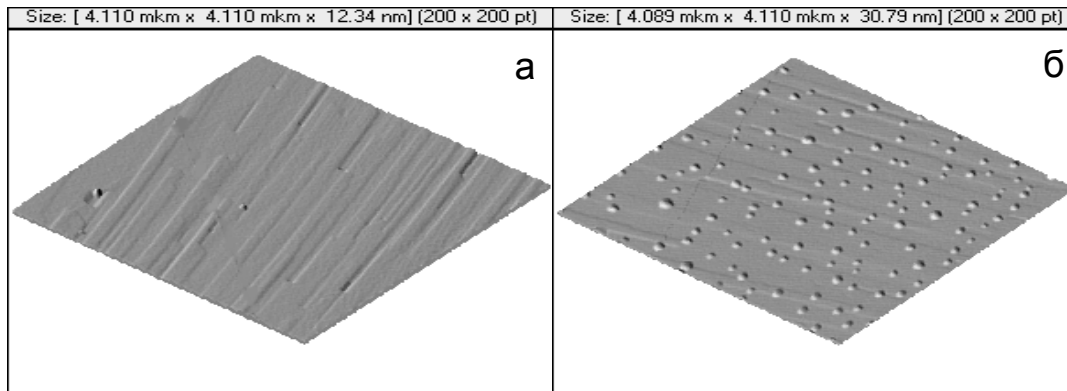


Толщина стенок должна быть относительно большой, чтобы выдерживать работу на протяжении нескольких месяцев. Поверх тигля располагаются нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой или молибденовой фольги.

Схема эффузионной ячейки:
1 - тигель;
2 - нагреватель;
3 - радиационный экран;
4 - термопара

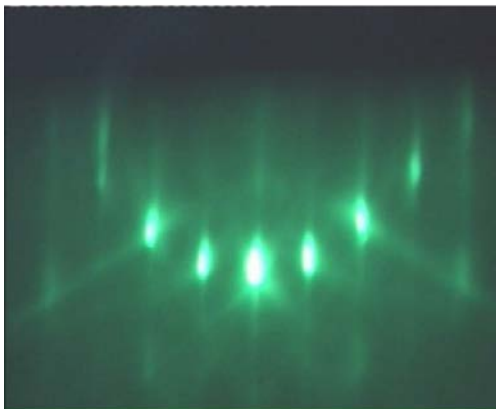
Источники молекулярных пучков нагреваются независимо, пока не будет достигнута требуемая величина выходящего из них потока осаждаемого материала. Изменение температуры эффузионной ячейки на полградуса приводит к изменению потока примерно на один процент.

Молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет проводить контроль кристаллической структуры и химического состава поверхности, распределения концентрации элементов по глубине непосредственно во время осаждения эпитаксиальных слоев.

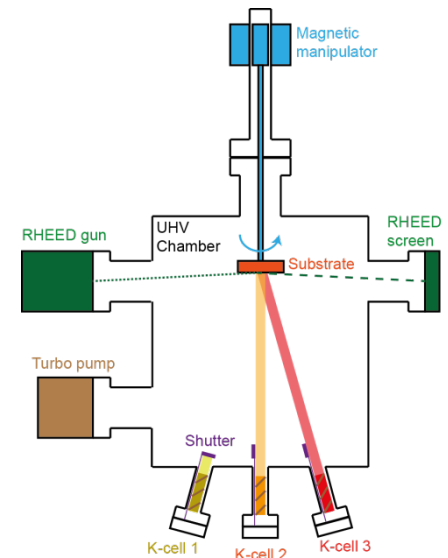
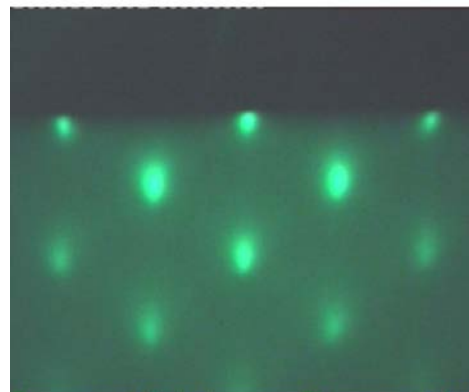


АСМ-изображения поверхности подложки Si(211) при осаждении 2 (а) и 4 монослоев Ge (б)

Исходная поверхность
Si(100) - 2x1



3 ML Ge
 $T_s=550^\circ\text{C}$



Преимущества метода молекулярно-лучевой эпитаксии

Низкая температура процесса. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и автолегирование. Это позволяет получать качественные тонкие слои.

Высокая точность управления уровнем легирования. Легирование при использовании данного метода является безинерционным (в отличие эпитаксии из газовой фазы), что позволяет получать сложные профили легирования.

Возможность резкого прерывания и возобновления роста за счет использования механических заслонок вблизи эффузионных ячеек для всех компонентов.

Возможность применения аналитических методов контроля в процессе роста, что позволяет управлять процессом роста на атомарном уровне, получать структуры с низкой степенью загрязнения.

Наличие атомно-гладкой поверхности растущего кристалла. МЛЭ используется для получения тонких (0,5 - 50 нм) структур с контролируемыми поперечными размерами при изготовлении оптических микроволновых приборов.

Методы получения пленок

Метод	Преимущества	Недостатки
Термическое испарение	Простое оборудование, возможность получения чистых пленок	Трудно испарять тугоплавкие металлы, трудность воспроизведения химического состава испарителя
Катодное распыление	Возможность напыления тугоплавких материалов и химических соединений	Невысокая чистота пленок, сложность управления процессом синтеза
Магнетронное распыление	Высокая скорость роста, возможность нанесения пленок на подложки с низкой термостойкостью	Более высокая шероховатость поверхности пленок
Химическое осаждение из паровой фазы	Позволяет получать высококачественные эпитаксиальные и поликристаллические пленки	Сложное оборудование. Требуется точное задание скорости газового потока; высокая температура подложки
Молекулярно-лучевая эпитаксия	Дает высококачественные пленки соединений	Сложное оборудование
Жидкофазная эпитаксия	Пленки соединений с хорошим качеством	Трудно контролировать концентрацию и обеспечивать воспроизводимость состава пленок
Электрохимическое осаждение	Высокая скорость роста, большая площадь нанесения, однородность по толщине	Применим лишь для металлических пленок; проблема примесей