



Patent dodatkowy,
do patentu nr _____

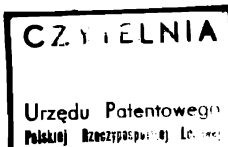
Zgłoszono: 01.07.77 (P. 199294)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1983

Int. Cl.³ H01L 21/205
C30B 25/02



Twórcy wynalazku: Jacek Korec, Jerzy Borkowicz

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Materiałów
Elektronicznych, Warszawa (Polska)

Sposób prowadzenia procesu epitaksji krzemu z fazy gazowej, zwłaszcza na podłożu krzemowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu epitaksji krzemu z fazy gazowej, zwłaszcza na podłożu krzemowym.

Sposób jest szczególnie przydatny przy wytwarzaniu cienkich warstw epitaksjalnych o grubości poniżej 5 μm oraz warstw epitaksjalnych dla potrzeb przyrządów półprzewodnikowych wymagających istnienia skokowego złącza epitaksjalnego, na przykład do diod o szybkozmiennnej pojemności.

Znany proces epitaksji krzemu z fazy gazowej polega na redukcji związku krzemu zawartego w strumieniu wodoru. Reakcja redukcji związku krzemu jest pierwszego lub pseudo-pierwszego rzędu a redukowanym związkiem krzemu jest czterochlorek krzemu lub trójchlorosilan lub dwuchlorosilan lub silan.

Parametrami technologicznymi decydującymi o przebiegu procesu epitaksji krzemu są temperatura podłoża epitaksjalnego, stężenie związku krzemu w mieszaninie z gazem nośnym, zwykle wodorem, także temperatura mieszaniny związku krzemu z gazem nośnym i szybkość przepływu mieszaniny związku krzemu z wodorem.

Istotnymi czynnikami procesu są także rodzaj redukowanego związku krzemu, rodzaj podłoża a także wymiary geometryczne komory w której prowadzony jest proces epitaksji, zwłaszcza wolny przekrój komory, jednak dla konkretnie określonego procesu, parametry wynikające z tych czynników są ustalone.

2

Wyżej wymienione parametry technologiczne determinują szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej a więc i grubość warstwy epitaksjalnej, która zostaje nałożona po określonym czasie trwania procesu. Także decydują one o stopniu zdefektowania monokrystalicznej struktury nakładanej warstwy epitaksjalnej i decydują również o tak zwanym profilu domieszki w warstwie epitaksjalnej na granicy podłoża z warstwą epitaksjalną.

Profil domieszki decyduje o tak zwanej skokowości złącza p-n lub i-h na granicy podłoża-warstwy epitaksjalnej lub wewnątrz warstwy epitaksjalnej. Duża skokowość złącza i mały stopień zdefektowania monokrystalicznej struktury nakładanej warstwy są szczególnie poszukiwanymi skutkami technicznymi prowadzenia procesu epitaksji krzemu. Prowadzenie znanego procesu w krótkim czasie przy niskiej temperaturze i dużym stężeniu powoduje podgarszanie się monokrystalicznej struktury nakładanej warstwy.

Wadą znanego procesu epitaksji krzemu jest uzyskiwanie niewystarczającej skokowości złącza i jednocześnie zbyt duży stopień zdefektowania struktury monokrystalicznej nakładanej warstwy.

Celem wynalazku jest opracowanie technologii procesu epitaksji krzemu z fazy gazowej, zwłaszcza na podłożu krzemowym, w wyniku której uzyskane warstwy epitaksjalne charakteryzują się małym stopniem zdefektowania monokrystalicznej

struktury i dużą skokowością złącza na granicy podłoże-warstwa epitaksjalna.

Zadaniem wynalazku jest określenie wielkości parametrów technologicznych prowadzenia procesu epitaksji krzemu, przy których uzyskuje się łącznie możliwe najmniejsze zdefektowanie struktury i najwyższą skokowość złącza.

Dalszym zadaniem wynalazku jest określenie wzajemnych zależności pomiędzy parametrami procesu epitaksji, przy których proces epitaksji przebiega w sposób najwłaściwszy — przy najniższym stopniu zdefektowania i najlepszej skokowości. Wykonanie tego ostatniego zadania umożliwia określanie kolejnych zestawów najwłaściwszych parametrów technologii epitaksji krzemu z fazy gazowej, kiedy zachodzi konieczność zmiany któregoś lub niektórych parametrów.

Dalszym zadaniem, już dla zwykłego uproszczenia stosowania jest opracowanie wykresów wzajemnych zależności pomiędzy parametrami procesu według wynalazku, przy których proces przebiega najwłaściwiej.

Sposób prowadzenia procesu epitaksji krzemu z fazy gazowej, zwłaszcza na podłożu krzemowym, przez redukcję związku krzemu w gazie nośnym o właściwościach redukujących, korzystnie SiCl_4 w wodorze, według wynalazku polega na przepływowym przeprowadzaniu gazu nośnego zawierającego związek krzemu, korzystnie wodoru zawierającego SiCl_4 przez chłodzoną komorę reakcyjną, w której znajduje się płytka podłożowa, zwłaszcza krzemowa podgrzewana do wysokiej temperatury a gaz nośny zawierający związek krzemu jest wprowadzany do komory reakcyjnej w temperaturze niskiej, korzystnie pokojowej i w komorze reakcyjnej podgrzewa się zasadniczo od płytki podłożowej do temperatury o około kilkaset stopni Celsjusza niższej od temperatury podłoża, po czym redukuje się związek krzemu zawarty w gazie nośnym i osadza się monokrystaliczną warstwę krzemu na płytce podłożowej i według istoty wynalazku charakteryzuje się tym, że płytka podłożowa znajduje się w temperaturze 950—1120°C, korzystnie 1050—1100°C, temperatura gazu nośnego i zawartego w nim związku krzemu jest od około 300°C do 600°C niższa od temperatury podłoża, stężenie związku krzemu w gazie nośnym wynosi od 0,0005 do 0,0125 ułamka molowego, prędkość przepływu gazu przepływającego przez komorę wynosi od około 50 do około 220 litrów/minutę a wolny przekrój poprzeczny komory wynosi od około 20 do około 100 cm^2 , co określa prędkość wzrostu warstwy epitaksjalnej na 0,1—0,7 $\mu\text{m}/\text{minutę}$, przy czym korzystnie jest jeśli parametry prowadzenia procesu są związane zależnością

$$v^{-1} = [A_0 + A_1 \exp(K_1/T)] C^{-1} + A_2 \exp(K_2/T)$$

określającą zasadniczo temperaturę podłoża i szybkość wzrostu epitaksjalnego, a także są związane zależnością

$$c \leq \frac{A_0}{A_2 \exp(K_2/T)} \left[1 - \frac{A_0}{A_1 \exp(K_1/T)} \right]$$

określającą zasadniczo temperaturę podłoża i stężenie związku krzemu w gazie, w których to za-

leżnościach v oznacza szybkość wzrostu epitaksjalnego w μm na minutę, T oznacza temperaturę podłoża w stopniach Kelwina, C oznacza ułamek molowy związku krzemu w gazie, A_0 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu oraz od wymiarów i kształtu komory reakcyjnej wynoszącym od 0,1 do 0,6, A_1 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu, rodzaju podłoża i średniej temperatury gazu nośnego nad powierzchnią płytki podłożowej i wynosi od $5 \cdot 10^{-12}$ do $1 \cdot 10^{-8}$, K_1 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu i od rodzaju podłoża i wynosi od $20 \cdot 10^3$ do $32 \cdot 10^3$, K_2 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu i od rodzaju podłoża i wynosi od $17 \cdot 10^3$ do $25 \cdot 10^3$, A_2 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju podłoża i wynosi od 10^{-10} do 10^{-7} , a skrót $\exp$ jest oznaczeniem funkcji eksponencjalnej.

Sposób według wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

Przykład I. Prowadzi się proces epitaksji krzemu z czterochloru krzemu na podłożu krzemowym. Orientacja krystalograficzna krzemowych płytek podłożowych [111] z dezorientacją $2^\circ 30' \pm 30'$ w kierunku najbliższej płaszczyzny [110]. Gazem nośnym jest wodór. Szybkość przepływu gazu około 65,5 litra na minutę.

Proces prowadzi się w poziomej komorze reakcyjnej o prostokątym przekroju poprzecznym o powierzchni 20 cm^2 . Komora ma chłodzenie wodne a płytka podłożowa ogrzewana jest indukcyjnie i utrzymywana w czasie procesu w temperaturze około 1060°C. Ułamek molowy czterochloru krzemu w gazie wynosi około 0,0024. Proces prowadzi się przez około 35,7 minuty uzyskując warstwę epitaksjalną o grubości 10 μm . Oznacza to, że szybkość wzrostu wynosi około 0,28 μm na minutę.

Struktura warstwy epitaksjalnej charakteryzuje się dużą skokowością złącza i małym stopniem zdefektowania struktury.

Korzystne parametry prowadzenia procesu są związane zależnością

$$v^{-1} = [A_0 + A_1 \exp(K_1/T)] C^{-1} + A_2 \exp(K_2/T)$$

w której $A_0 = 0,49$, $A_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$, $A_2 = 3,1 \cdot 10^{-8}$, $K_1 = 27,8 \cdot 10^3$ i $K_2 = 22,1 \cdot 10^3$ wyliczając z wzoru lub posługując się nomogramem odpowiadającym zależności dla przepływu gazu 65,5 l/min, przedstawionym tytułem przykładu na rysunku, określamy optymalne wartości temperatury podłoża 1040°C, stężenia SiCl_4 w gazie wynoszącego 0,241% ułamka molowego i szybkości wzrostu epitaksjalnego wynoszącej 0,246 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Z wykresu można dodatkowo określić graniczne wartości parametrów, na przykład stężenie krytyczne C_{Kr} określające maksymalną wartość ułamka molowego SiCl_4 w gazie i pozostałe parametry odpowiadające optymalnie stężeniu krytycznemu.

Przykład II. Prowadzi się proces epitaksji krzemu z czterochloru krzemu na podłożu krzemowym. Orientacja krystalograficzna krzemowych płytek podłożowych [111] z dezorientacją $2^\circ 30' \pm 30'$

5

w kierunku najbliższej płaszczyzny [110]. Płytki podłożowe domieszkowane są antymonem do koncentracji $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Gazem nośnym jest wodór. Szybkość przepływu gazu 71 litrów na minutę.

Proces prowadzi się w poziomej komorze reakcyjnej o przekroju poprzecznym prostokątnym o powierzchni około 50 cm^2 , chłodzonej powietrzem. Płytkę podłożową ogrzewana jest indukcyjnie i utrzymywana w czasie procesu w temperaturze około 1060°C . Ułamek molowy czterochloru krzemu w gazie wynosi 0,003. Proces prowadzi się przez około 4 minuty, uzyskując warstwę epitaksjalną o grubości około $1,6 \mu\text{m}$. Oznacza to, że szybkość wzrostu wynosi około $0,4 \mu\text{m}$ na minutę.

W wyniku procesu uzyskano złącze typu 1-h o dobrej skokowości przy zachowaniu niezdefektowanej monokrystalicznej struktury warstwy epitaksjalnej.

Korzystne parametry prowadzenia procesu są związane zależnościami

$$C = \frac{A_0 + A_1 \exp(K_1/T)}{V^{-1} - A_2 \exp(K_2/T)}$$

i zależnościami

$$V \leq \frac{1}{V^{-1} - A_2 \exp(K_2/T)} \left[1 - \frac{A \exp(K/T)}{A_0} \right]$$

w których $A_0 = 0,45$, $A_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$, $A_2 = 3,1 \cdot 10^{-8}$, $K_1 = 27,8 \cdot 10^3$ i $K_2 = 22,1 \cdot 10^3$. Także słuszna jest zależność określająca V^{-1} , tak jak podano w przykładzie I. Zależności te są wzajemnie wyprowadzalne.

Wyliczając z wzorów lub posługując się nomogramem, odpowiadającym zależności dla przepływu gazu 71 l/min, określamy optymalne wartości temperatury podłoża 1080°C , stężenia SiCl_4 w gazie wynoszącego 0,0039 ułamka molowego, szybkości wzrostu epitaksjalnego wynoszącej $0,5 \mu\text{m}$ na minutę.

Przykład III. Prowadzi się proces epitaksji krzemu z czterochloru krzemu na podłożu krzemowym. Orientacja krystalograficzna krzemowych płytek podłożowych [111] z dezorientacją $2^\circ 30' \pm 30'$ w kierunku najbliższej płaszczyzny [110]. Płytki podłożowe domieszkowane są antymonem do koncentracji $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Gazem nośnym jest wodór. Warstwę epitaksjalną domieszkuje się fosforem do koncentracji 10^{16} cm^{-3} , wprowadzając fosforowodór PH_3 do mieszaniny czterochloru krzemu z gazem nośnym wodorem. Szybkość przepływu gazu 71 litrów na minutę.

Proces prowadzi się w poziomej komorze reakcyjnej o przekroju poprzecznym prostokątnym wynoszącym około 50 cm^2 , chłodzonej powietrzem. Płytkę podłożową ogrzewana jest indukcyjnie i utrzymywana w czasie procesu w temperaturze około 1060°C . Ułamek molowy czterochloru krzemu w gazie wynosi około 0,003. Proces prowadzi się przez około 4 minuty, uzyskując warstwę epitaksjalną o grubości około $1,6 \mu\text{m}$. Oznacza to, że szybkość wzrostu wynosi około $0,4 \mu\text{m}$ na minutę.

W wyniku procesu uzyskano złącze typu 1-h o dobrej skokowości przy zachowaniu niezdefektowanej monokrystalicznej struktury warstwy epitaksjalnej.

6

Korzystne parametry prowadzenia procesu są związane zależnościami

$$C = \frac{A_0 + A_1 \exp(K_1/T)}{V^{-1} - A_2 \exp(K_2/T)} \text{ i zależnościami}$$

$$V = \frac{1}{2A_2 \exp(K_2/T)} \left[1 - \frac{A_1 \exp(K_1/T)}{A_0} \right]$$

w których $A_0 = 0,45$, $A_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$, $A_2 = 3,1 \cdot 10^{-8}$, $K_1 = 27,8 \cdot 10^3$ i $K_2 = 22,1 \cdot 10^3$. Także słuszna jest zależność określająca V^{-1} , tak jak podano w przykładzie I. Zależności te są wzajemnie wyprowadzalne.

Wyliczając z wzorów lub posługując się nomogramem, odpowiadającym zależności dla przepływu gazu 71 l/min, określamy optymalne wartości temperatury podłoża 1080°C , stężenia SiCl_4 w gazie wynoszącego 0,0039 ułamka molowego, szybkości wzrostu epitaksjalnego wynoszącej $0,5 \mu\text{m}$ na minutę.

Przykład IV. Prowadzi się proces epitaksji krzemu z silanu SiH_4 . Nanosi się krzemową warstwę epitaksjalną o akceptorowym typie przewodnictwa na krzemowe podłożo o donorowym typie przewodnictwa. Orientacja krystalograficzna krzemowych płytek podłożowych [100] z dezorientacją $3^\circ \pm 30'$ w kierunku najbliższej płaszczyzny [110]. Płytki podłożowe domieszkowane fosforem do koncentracji 10^{17} cm^{-3} . Gazem nośnym jest wodór. Szybkość przepływu gazu około 140 litrów na minutę.

Proces prowadzi się w poziomej komorze reakcyjnej o prostokątym przekroju poprzecznym o powierzchni około 60 cm^2 . Komora reakcyjna jest chłodzona powietrzem i ogrzewana promieniowaniem podczerwonym. Płytkę podłożową jest utrzymywana w temperaturze około 1015°C . Ułamek molowy czterochloru krzemu w gazie wynosi około 0,0006.

Proces prowadzi się przez około 1,6 minuty, uzyskując warstwę epitaksjalną o grubości około $0,4 \mu\text{m}$. Szybkość wzrostu wynosi około $0,25 \mu\text{m/min}$.

Korzystne parametry prowadzenia procesu są związane zależnościami

$$V^{-1} = [A_0 + A_1 \exp(K_1/T)] C^{-1} + A_2 \exp(K_2/T)$$

w której $A_0 = 0,15$, $A_1 = 4,2 \cdot 10^{-9}$, $A_2 = 5,3 \cdot 10^{-9}$, $K_1 = 21,7 \cdot 10^3$ i $K_2 = 23,1 \cdot 10^3$ i zależnościami

$$V \leq \frac{1}{2A_2 \exp(K_2/T)} \left[1 - \frac{A_1 \exp(K_1/T)}{A_0} \right]$$

$$V \leq \frac{1}{2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-9} e^{(23 \cdot 10^3/1273)}} \left[1 - \frac{4,2 \cdot 10^{-9} e^{(21,7 \cdot 10^3/1273)}}{0,15} \right]$$

$$C = \frac{A_0 + A_1 \exp(K_1/T)}{V^{-1} - A_2 \exp(K_2/T)} \text{ a także zależnościami}$$

$$C = \frac{0,15 + 4,2 \cdot 10^{-9} e^{(21,7 \cdot 10^3/1273)}}{0,2^{-1} - 5,3 \cdot 10^{-9} e^{(23 \cdot 10^3/1273)}}$$

Wyliczając z wzorów lub posługując się nomogramem odpowiadającym zależności dla przepływu gazu 140 l/min, określamy optymalne wartości temperatury podłoża 1000°C , stężenia SiH_4 w gazie 0,00056 ułamka molowego i szybkości wzrostu epitaksjalnego $0,2 \mu\text{m/min}$.

W celu otrzymania warstwy o akceptorowym typie przewodnicwa wprowadzono do gazu dodatkowo dwuborowodor B_2H_6 . W tym przypadku uzyskano złącze p-n o dobrej skokowości i niezdefektowanej strukturze.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób prowadzenia procesu epitaksji krzemu z fazy gazowej, zwłaszcza na podłożu krzemowym przez redukcję związku krzemu w gazie nośnym o własnościach redukujących, korzystnie $SiCl_4$ w wodorze, polegający na przepływowym przeprowadzaniu gazu nośnego zawierającego $SiCl_4$ przez chłodzoną komorę reakcyjną, w której znajduje się płytka podłożowa zwłaszcza krzemowa podgrzewana do wysokiej temperatury a gaz nośny zawierający związek krzemu jest wprowadzany do komory reakcyjnej w temperaturze niskiej, korzystnie pokojowej i w komorze reakcyjnej podgrzewa się zasadniczo od płytki podłożowej do temperatury o około kilkaset stopni Celsjusza niższej od temperatury podłoża, po czym redukuje się związek krzemu zawarty w gazie nośnym i osadza się monokrystaliczną warstwę krzemu na płycie podłożowej, znamienne tym, że płytka podłożowa znajduje się w temperaturze $950-1120^\circ C$, temperatura gazu nośnego i zawartego w nim związku krzemu jest od około $300^\circ C$ do $600^\circ C$ niższa od temperatury podłoża, stężenie związku krzemu w gazie nośnym wynosi od 0,0005 do 0,0125 ułamka molowego, prędkość przepływu gazu przepływającego przez komorę wynosi od około 50 do 220 litrów/minutę a wolny przekrój poprzeczny komory

wynosi od około 20 do około 100 cm^2 , co określa prędkość wzrostu warstwy epitaksjalnej na $0,1-0,7\text{ }\mu\text{m/minutę}$, przy czym korzystnie jest jeśli parametry prowadzenia procesu są związane zależnościami

$$v^{-1} = [A_0 + A_1 \exp(K_1/T)] C^{-1} + A_2 \exp(K_2/T)$$

określającą zasadniczo temperaturę podłoża i szybkość wzrostu epitaksjalnego a także są związane zależnościami

$$C \leq \frac{A_0}{A_1 \exp(K_1/T)} \left[1 - \frac{A_0}{A_1 \exp(K_1/T)} \right]$$

określającą zasadniczo temperaturę podłoża i stężenie związku krzemu w gazie, w których to zależnościach v oznacza szybkość wzrostu epitaksjalnego w μm na minutę, T oznacza temperaturę podłoża w stopniach Kelwina, C wyrażone w % oznacza ułamek molowy związku krzemu w gazie, od wymiarów i kształtu komory reakcyjnej wynoszącym od 0,1 do 0,6, A_1 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu, rodzaju podłoża i średniej temperatury gazu nośnego nad powierzchnią płytki podłożowej i wynosi od $5 \cdot 10^{-12}$ do $1 \cdot 10^{-1}$, K_1 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu i od rodzaju podłoża i wynosi od $20 \cdot 10^3$ do $32 \cdot 10^3$, K_2 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju redukowanego związku krzemu i od rodzaju podłoża i wynosi od $17 \cdot 10^3$ do $25 \cdot 10^3$, A_2 jest współczynnikiem empirycznym zależnym od rodzaju podłoża i wynosi od 10^{-10} do 10^{-7} a skrót $\exp$ jest oznaczeniem funkcji eksponencjalnej.

