

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**МЕТОД СУБЛИМАЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-
ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ С ГАЗОВЫМ
ИСТОЧНИКОМ ГЕРМАНИЯ**

Практикум

Рекомендовано методической комиссией физического факультета для
студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки
11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», 03.04.02 «Физика».

Нижний Новгород

2015

УДК 621.315.592.61
ББК 22.37я73

МЕТОД СУБЛИМАЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ С ГАЗОВЫМ ИСТОЧНИКОМ ГЕРМАНИЯ Составители: Денисов С.А., Шенгуров В.Г., Чалков В.Ю. Практикум – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2015. – 13 с.

Рецензенты: кандидат физ.-мат. наук, доцент **В.Н. Портнов**
кандидат физ.-мат. наук, доцент **Е.В. Курильчик**

Целью данной работы является ознакомление с особенностями выращивания эпитаксиальных слоев кремния, кремний-германия методом молекулярно-лучевой эпитаксии с сублимационным источником кремния и газовым источником германия, а также знакомство с вакуумным технологическим оборудованием. Рассматривается влияние основных условий роста и технологических параметров на качество эпитаксиальных слоев. Приводится сравнение данного метода с другими методами выращивания эпитаксиальных слоев кремния и германия (газофазная эпитаксия и молекулярно-лучевая эпитаксия с испарением электронным лучом).

Практикум предназначен для магистров физического факультета ННГУ, обучающихся по направлению 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», 03.04.02 «Физика».

Ответственный за выпуск:
председатель методической комиссии
физического факультета ННГУ, к.ф.-м.н., доцент Сдобняков В.В.

УДК 621.315.592.61
ББК 22.37я73

Введение

Эпитаксия – ориентированное наращивание слоев на кристаллическую (монокристаллическую) основу (подложку). В результате процесса эпитаксии необходимо получить монокристаллический слой, который называется эпитаксиальным. Следует различать гомоэпитаксию и гетероэпитаксию.

- гомоэпитаксия (автоэпитаксия) - процесс ориентированного наращивания кристаллического вещества, одинакового по структуре и не отличающегося химически от вещества подложки. Отличие может заключаться в различном уровне легирования и типе легирующей примеси. Например: слой КЭФ-2 на подложке КДБ-0,005.
- гетероэпитаксия - процесс наращивания вещества, отличающегося по химическому составу от вещества подложки. Например, кремний на сапфире. Гетероэпитаксия также используется при изготовлении сложных многослойных гетероструктур из различных материалов, например слой GaAs на подложке Si через буферный слой Ge или твердого раствора SiGe.

В зависимости от способа подвода вещества к подложке используют разные типы эпитаксиального наращивания:

- газофазная эпитаксия (ГФЭ) – вещество к подложке подводится из газовой фазы в составе химического соединения, которое диссоциирует на подложке;
- жидкофазная эпитаксия – монокристаллический слой наращивается из металлического расплава, насыщенного материалом, эпитаксиально-рекристаллизующимся на поверхности подложки;
- молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – осаждаемое вещество в исходной среде находится в виде атомного или молекулярного пара (молекулярных пучков) в вакууме и переносится к кристаллу-подложке в виде пучков этих атомов или молекул, в результате чего осуществляется наращивание эпитаксиального слоя.

Для выращивания слоев кремния, германия и твердого раствора кремний-германия основными методами являются ГФЭ и МЛЭ. Рассмотрим их кратко.

Газофазная эпитаксия кремния

В этом методе компоненты растущей пленки доставляются к подложке в виде химических соединений, находящихся в обычных условиях в газовой фазе. Эти соединения вступают в химическую реакцию на поверхности

подложки, одна часть продуктов этой реакции формируют растущую плёнку, а остальные – уносятся потоком газа-носителя. Парциальными давлениями различных газовых компонент можно управлять, и тем самым, контролировать состав растущей пленки.

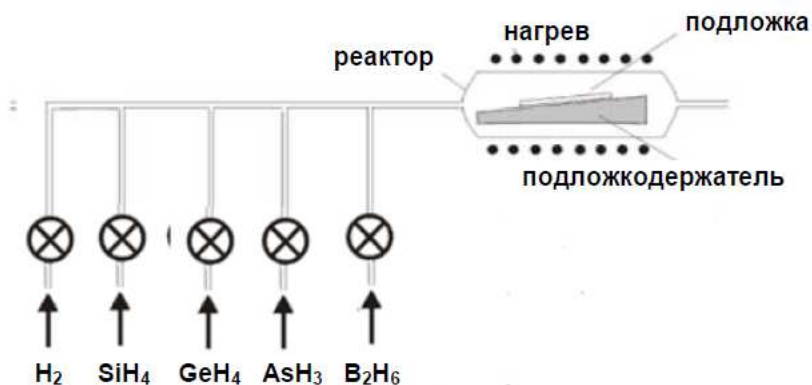
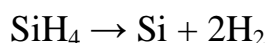


Рис.1. Схема установки ГФЭ слоев Si, Ge и SiGe.

В кремниевой технологии наиболее часто применяют гидриды, например, для роста слоев Si используют моносилан (SiH₄). Осаждение кремния происходит при непрерывном прохождении смеси из SiH₄ с газом-носителем (как правило, водород) вблизи нагретой до ~1000°С подложки (рис.1.). Реакция разложения выглядит следующим образом:



В результате пиролиза (термического разложения) моносилана выделяются различные продукты распада, в том числе кремний и водород. Атомы кремния, мигрируя по поверхности, встраиваются в решетку слоя. Однако часть из них может покинуть поверхность подложки с остальными продуктами химической реакции, которые непрерывно откачиваются.

Легирование эпитаксиального слоя проводят добавлением прекурсоров легирующих примесей в газовую смесь. Зачастую, газообразные при нормальных условиях прекурсоры легирующих примесей нестабильны при хранении, высоко токсичны (например, PH₃ и AsH₃) и взрывоопасны (B₂H₆).

В промышленности метод ГФЭ Si получил наибольшее распространение из-за высокой скорости роста пленок и высокой производительности, которая достигается путем одновременного осаждения слоя на нескольких подложках. К тому же метод позволяет выращивать однородные слои большой площади. В качестве достоинств метода можно отметить также простоту и относительная дешевизна технологического оборудования.

Однако данный метод обладает некоторыми существенными недостатками.

Высокая температура роста слоев приводит к заметной диффузии примесей из сильнолегированной подложки в слой (это явление называется автолегирование), что изменяет концентрацию примеси в слое. Из-за инерционности процесса напуска и откачки газов возникают сложности в получении многослойных структур с резкой границей раздела между слоями. Использование газов (большинство гидридов взрывоопасны и токсичны) требует строгого соблюдения техники безопасности от обслуживающего персонала.

Молекулярно-лучевая эпитаксия кремния

Метод МЛЭ используется для выращивания кристаллических структур в сверхвысоком вакууме путем формирования пучков атомов или молекул вещества и осаждение их на подложку.

Атомарные или молекулярные пучки создаются путем нагрева исходного материала до достаточно высоких температур. При этом используют различные способы нагрева (высокочастотный нагрев; нагрев электронным пучком; пропускание тока через источник и др.), при этом часто источник доводят до локального расплава. Затем пучки направляют к нагретой до необходимой температуры монокристаллической подложке. Атомы в пучках движутся по инерции в сверхвысоком вакууме, не испытывая столкновений друг с другом или какими-либо иными атомами. Достигая подложки, они конденсируются на ней. Конденсация паров кремния и легирующей примеси осуществляется в условиях, практически исключающих реиспарение частиц с подложки, благодаря относительно низкой ее температуре.

Основным достоинством МЛЭ кремниевых слоев является сравнительно низкая температура роста (500-700°C) и возможность быстро управлять потоками и в результате изменять свойства растущего слоя. Поскольку легирование при использовании данного метода является безынерционным (отсутствуют промежуточные химические реакции и диффузия примесей ничтожно мала) в отличие от эпитаксии из газовой фазы, появляется возможность получать структуры со сложными профилями легирования. Также данный метод позволяет выращивать воспроизводимо слои субмикронных толщин, т.к. скорость роста пленок при МЛЭ низка (меньше 1 мкм/час). Вследствие развития нанoeлектроники применение метода МЛЭ становится актуальным и в промышленной сфере.

Однако и метод МЛЭ обладает некоторыми недостатками. Один из них – низкая производительность, которая ограничивает использование этого метода

в промышленности. Также сдерживающим фактором является необходимость использования сверхвысокого вакуума.

Разновидностью метода МЛЭ является метод сублимационной МЛЭ кремния, который характеризуется получением потока атомов Si путем нагрева до температуры близкой к плавлению бруска монокристаллического Si прямым пропусканием электрического тока. Этот метод является более простым в аппаратном исполнении, характеризуется чистыми вакуумными условиями, однако обладает ограниченными возможностями для технологического применения и находит применение в основном в научных исследованиях. Легирование при использовании метода СМЛЭ достигается путем использования источников кремния, легированных заданными примесями.

Реальная структура эпитаксиальных слоев кремния, полученных МЛЭ, зависит от следующих основных условий и параметров:

- качество подготовки поверхности подложки;
- давление и состав остаточных газов в ростовой камере;
- температура подложки (или температура роста).

Качественная подготовка поверхности подложки является существенным условием получения совершенных по кристаллической структуре слоев кремния. Поверхность подложек обычно покрыта слоем окисла толщиной 2-3 нм. Финишная очистка поверхности подложек производится непосредственно в ростовой камере установки. Используют два варианта обработки: термический отжиг (1250 – 1350°C) или бомбардировку поверхности положительными ионами инертных газов (например, Ar) с последующим отжигом (~800-900°C) радиационных дефектов. Высокотемпературный отжиг является самым простым, т.к. за счет испарения или диффузии удаляется естественный окисел и адсорбированные примеси, поверхность подложки получается менее дефектная, чем при использовании ионного пучка.

Требования к величине давления в рабочей камере определяются двумя условиями: 1) атомы кремния должны испытывать минимальное число столкновений с молекулами остаточных газов; 2) минимальным должно быть и взаимодействие остаточных газов с подложкой и поверхностью роста.

Вакуум характеризуется соотношением между длиной свободного пробега молекул газа λ и характерным размером среды d . Под d может приниматься расстояние между стенками вакуумной камеры, диаметр вакуумного трубопровода и т.д. Область давлений принято разделять на несколько диапазонов:

- 760 – 1 Торр (Торр = мм.рт.ст.) - низкий вакуум (соответствует условию $\lambda \ll d$);
- 1-10⁻⁴Торр – средний вакуум (соответствует условию $\lambda \sim d$);

- 10^{-4} - $5 \cdot 10^{-9}$ Торр – высокий вакуум (соответствует условию $\lambda \gg d$);
- отдельно выделяют область давлений ниже $5 \cdot 10^{-9}$ Торр – сверхвысокий вакуум.

Такое разделение вызвано тем, что переход от одной области разрежения в другую требует применения качественно новых методов откачки и измерения давления. Для получения предварительного вакуума достаточно применение механического (форвакуумного) насоса. Высокий вакуум получают с помощью диффузионных, турбомолекулярных насосов, предварительное разрежение для которых создаётся форвакуумным насосом. Для получения сверхвысокого вакуума требуются сублимационные, геттерные, ионно-геттерные насосы и другие.

Рост монокристаллического слоя проводят при определенной температуре подложек. Адсорбированные на поверхности атомы (адатомы) диффундируют по поверхности подложки в течение времени, величина которого зависит от температуры подложки. На рис. 2 показаны положения, которые могут занять атомы. Мигрируя по поверхности, атомы в первую очередь будут заполнять положения с наибольшим количеством ближайших соседей. К ним присоединяются другие атомы, и, в конечном счете, происходит достраивание кристаллической плоскости. При очень высоких значениях температуры адатомы могут реиспаряться с поверхности.

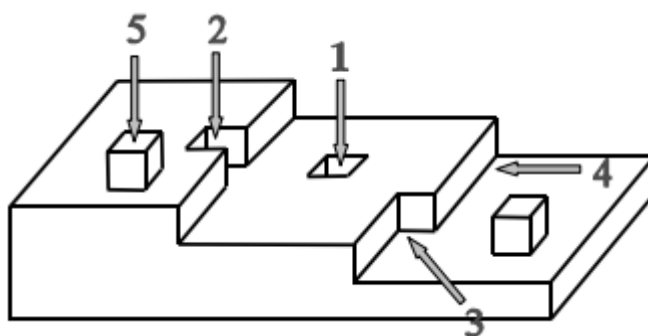


Рис. 2. Возможные положения атомов с различным числом соседей. 1 – вакансия на поверхности; 2 – вакансия на краю ступени; 3 – свободный излом ступени; 4 – край ступени; 5 – атом на поверхности.

При невысоких температурах подложки длины поверхностной диффузии адатомов невелики, и вероятность встраивания адатома в кристаллическую решетку в месте его первоначального попадания на подложку увеличивается. В результате этого происходит рост в вертикальном направлении и образование трехмерных зародышей. Поэтому необходим выбор таких условий роста, чтобы рост слоя происходил в основном за счет движение ступеней, т.е. в горизонтальном направлении (вдоль подложки).

В эпитаксиальном слое встречаются различные виды дефектов: дислокации, прорастающие из подложки; дефекты упаковки, например из-за неполного удаления загрязнений с поверхности исходной подложки; дислокации несоответствия, возникающие из-за разницы параметров решетки слоя и подложки; дефекты, связанные с адсорбцией частиц из остаточной атмосферы, и другие.

Основными параметрами эпитаксиальных слоев, контролируемые в процессе и после их формирования, являются:

- совершенство кристаллической структуры слоя (дефектность). Исследования кристаллической структуры пленок проводятся стандартными методами: при помощи оптических и электронных микроскопов, снятием рентгенограмм и т.п. Оптические методы в сочетании с химическим травлением позволяют определить плотность дислокаций, дефектов упаковки в пленке и оценивать качество поверхности;
- электрические параметры (удельное и поверхностное сопротивление; тип электропроводности, подвижность носителей, концентрация примеси и др.) – для их определения используют традиционные зондовые методы;
- однородность и величина толщины слоя;
- качество границ раздела слой-подложка и слой-слой.

Установка и методика эпитаксиального роста слоев кремний-германий

В данной работе выращивание гетероструктур SiGe на подложках Si(100) проводится в сверхвысоковакуумной установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с сублимационным источником кремния и с газовым источником германия. Схематическое изображение установки приведено на рисунке 3. Вакуумная система установки построена по так называемой квазибезмасляной схеме откачки: сверхвысокий вакуум в ростовой камере обеспечивается двумя титановыми геттерно-ионными насосами (ГИН-0,5), а предварительная откачка ГИНов и камеры роста осуществляется паромасляным диффузионным насосом и форвакуумным насосом. Для отсечения ростовой камеры и ГИНов от остальной вакуумной системы используется высоковакуумный затвор. Диффузионный насос позволяет откачивать любые газы (в том числе и герман) в атомарном и молекулярном состоянии. Над диффузионным насосом располагается азотная ловушка, препятствующая обратной диффузии масла из форвакуумного и диффузионного насосов в объем

ростовой камеры. Базовое давление в ростовой камере составляет $\sim 5 \times 10^{-9}$ Торр.

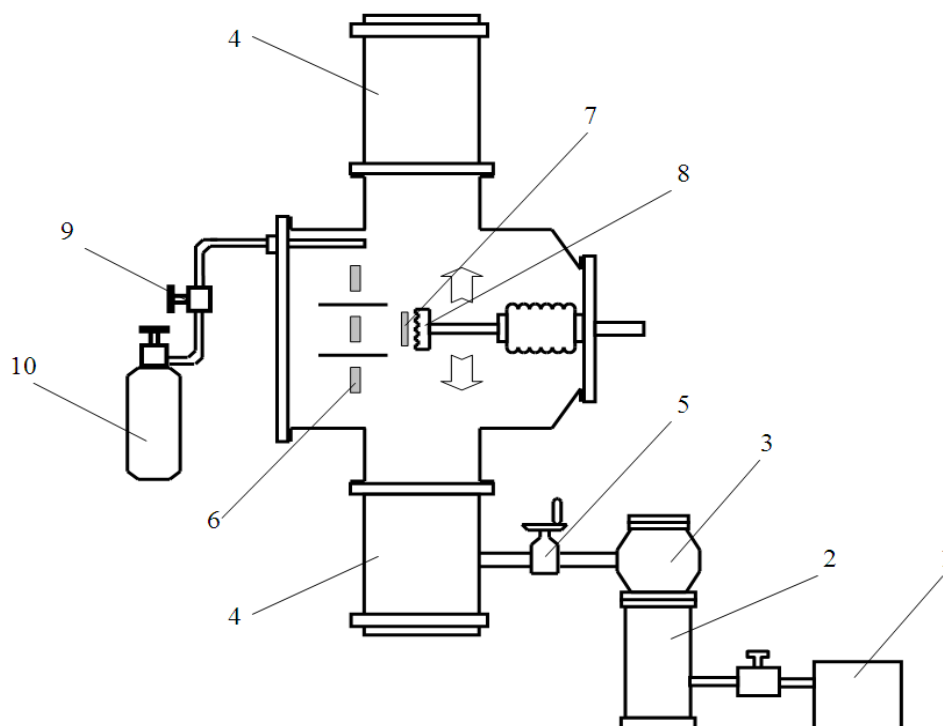


Рис. 3. Схематическое изображение установки сублимационной МЛЭ Si с газовым источником Ge (вид сбоку): 1 - форвакуумный насос, 2 - диффузионный насос, 3 - азотная ловушка, 4 - геттерно-ионный насосы, 5 – высоковакуумный затвор, 6 - источники, 7 - подложка, 8 – нагреватель подложки; 9 – натекатель; 10 – газовый баллон (GeH_4).

Ростовая камера представляет собой изготовленный из нержавеющей стали цилиндр с внутренним диаметром 290 мм и длиной 360 мм. На торцах цилиндра установлены два загрузочных фланца, на одном из них крепятся три пары неподвижных токовводов для сублимационных источников, а на другом – токовводы для подложки. Во избежание взаимного запыления источников, а также одновременного напыления слоя Si из нескольких источников, между ними установлены металлические экраны. С помощью механизма перемещения подложку можно устанавливать напротив каждого из источников.

Источниками паров кремния являются бруски или пластины Si, вырезанные из слитка монокристаллического кремния, и нагреваемые пропусканием через них электрического тока до температуры 1300 - 1380°C. В результате сублимации формируется атомарный поток Si на подложку. При нагреве легированного источника одновременно с сублимацией кремния происходит и сублимация примеси. Источником атомов германия является газ моногерман (GeH_4), напускаемый в камеру роста и разлагающийся на нагретом кремниевом источнике.

Подложку помещают в ростовую камеру установки, которую затем

герметизируют и проводят ее откачку. Для этого включают форвакуумный насос и по достижении необходимого разрежения подключают диффузионный насос. Предварительно в азотную ловушку заливают жидкий азот. Затем по достижении вакуума 10^{-5} - 10^{-6} Торр необходимо отжечь ростовую камеру и ГИНЫ для обезгаживания их внутреннего объема. Отжиг длится примерно 5 часов при температуре камеры $\sim 200^{\circ}\text{C}$.

Примерно через час после окончания отжига производится запуск ГИНов в режим откачки. В рубашку ростовой камеры и ГИНа подается проточная вода. По достижении давления остаточных газов в ростовой камере ниже 10^{-7} Торр начинается отжиг источников и подложки.

Источники Si отжигают в течение 10 минут при температуре $\sim 1350^{\circ}\text{C}$, подложка в это время от них отведена за экран. Отжиг подложки, как правило, проводят при 1250°C в течение 10 минут. По окончании отжига температура подложки снижается до 1000°C , а температура необходимого источника поднимается до рабочей ($\sim 1380^{\circ}\text{C}$), и проводится осаждение буферного слоя Si толщиной 200 нм. Буферный слой выращивается из источника Si, который имеет тот же тип проводимости и концентрацию легирующей примеси, что и подложка.

Далее температура подложки снижается до рабочей (от 350 до 500°C в зависимости от выбора эксперимента), а подложка устанавливается напротив необходимого источника Si и в ростовую камеру напускается моногерман (GeH_4). Давление моногермана поддерживается постоянным в процессе роста слоя SiGe с помощью системы напуска газа. Перед напуском газа ГИНЫ должны выключаться.

После завершения роста эпитаксиального слоя питание источника и подложки отключается и закрывается напуск GeH_4 , который затем откачивается из ростовой камеры с помощью диффузионного и форвакуумного насосов. Прекращается подача воды в рубашку ГИНа и ростовой камеры. Выключается диффузионный насос и, после его остывания, выключается форвакуумный насос. Разгерметизация ростовой камеры и вынос структуры на воздух проводится после охлаждения всей вакуумной системы до комнатной температуры.

Задание

1. Изучить принцип действия, устройство и порядок работы вакуумной системы установки МЛЭ.
2. Изучить устройство и порядок работы на технологической установке МЛЭ при выращивании эпитаксиальной структуры.
3. Изучить принципы действия и порядок работы систем контроля процесса эпитаксии (температура источников и подложки, давление в ростовой камере).
4. Подготовить установку к росту и провести выращивание эпитаксиального слоя кремния или твердого раствора кремний-германий. Технологические параметры роста слоя задает преподаватель.
5. С помощью электронографа (или рентгеновского дифрактометра) оценить кристалличность выращенного слоя.

Контрольные вопросы

1. Эпитаксия и ее виды. Примеры.
2. Методы выращивания эпитаксиальных слоев.
3. Основы метода ГФЭ кремния. Описание ростового процесса. Достоинства и недостатки.
4. Основы метода МЛЭ кремния. Описание ростового процесса. Достоинства и недостатки.
5. Особенности сублимационной МЛЭ кремния.
6. Качество подготовки поверхности подложки. Роль буферного слоя.
7. Требования к величине давления и составу остаточных газов в ростовой камере.
8. Чем обусловлен выбор температуры подложки?
9. Дефекты эпитаксиальных слоев. «Технологические» дефекты.
10. Основные параметры эпитаксиальных слоев, контролируемые в процессе роста и после.

Литература

1. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / ред. Л.Ченга, К.Плога. - М.: Мир, 1989. - 582 с.
2. Ашкенази А.Л. Вакуум для науки и техники. - М.: Наука, 1987. - 129 с.
3. Фролов Е.С., Минайчев В.Е., Александрова А.Т. Вакуумная техника. Справочник. - М.: Машиностроение, 1992. – 480 с.
4. Парфенов О.Д. Технология микросхем. - М.: Высшая школа, 1985. -320 с.
5. Yasuhiro Shiraki, Akira Sakai Fabrication technology of SiGe hetero-structures and their properties // Surface Science Reports. - 2005. - V.59. –P.153-207.
6. Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L., Frisch T., Ronda A. Growth and self-organization of SiGe nanostructures // Physics Reports. - 2013. – V.522. – P.59-189.

**МЕТОД СУБЛИМАЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ
ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ С ГАЗОВЫМ ИСТОЧНИКОМ ГЕРМАНИЯ**

Практикум

Составители:

Денисов Сергей Александрович
Шенгуров Владимир Геннадьевич
Чалков Вадим Юрьевич

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.