

EPITAKSJA KRZEMU NA KRZEMIE POROWATYM

Elżbieta Nossarzewska-Orłowska, Dariusz Lipiński, Marta Pawłowska,
Andrzej Brzozowski

W standardowym, przemysłowym urządzeniu do epitaksji metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) otrzymano warstwy epitaksjalne na krzemie porowatym. Epitaksję prowadzono w temperaturze poniżej 950°C z szybkością wzrostu 80 nm/min. Warstwy krzemu porowatego były wytrawione w płytkach podłożowych typu p o małej koncentracji domieszki oraz w płytkach silnie domieszkowanych, typu p⁺. W przypadku podłoża typu p, o dużej porowatości, warstwy epitaksjalne miały dużą gęstość błędów ułożenia. Na płytkach typu p⁺ uzyskano warstwy epitaksjalne o dobrej jakości strukturalnej.

1. WSTĘP

Krzem porowaty wzbudził w ostatnich latach ogromne zainteresowanie nie tylko swoimi właściwościami luminescencyjnymi [1], ale i możliwościami wykorzystania innych jego właściwości, związanych z rozwiniętą powierzchnią (100 - 900 m²/cm³). Szybkość trawienia powierzchni krzemu porowatego jest wielokrotnie większa, niż krzemu monokrystalicznego. Fakt ten znacznie ułatwia mikroobróbkę stosowaną do wytwarzania membran, belek itp. [2]. W technologii układów scalonych o bardzo dużej skali integracji (VLSI) zdolność krzemu porowatego do szybkiego lateralnego utleniania się pod warstwą monokrystaliczną wykorzystywana jest do otrzymywania izolacji elektrycznej i struktur "krzem na izolatorze" (SOI) [3, 4].

Najprostszym sposobem otrzymania struktury składającej się z podłoża monokrystalicznego - warstwy krzemu porowatego - warstwy monokrystalicznej, jest osadzenie warstwy epitaksjalnej na krzemie porowatym. Proces taki jest możliwy, ponieważ krzem porowaty zachowuje uporządkowaną strukturę monokrystaliczną w swoim szkielecie [5]. Okazało się jednak, że w temperaturze około 1000°C następuje restrukturyzacja krzemu porowatego, polegająca na zapadaniu się porów, która uniemożliwia wzrost epitaksjalny warstwy monokrystalicznej, a ponadto, na skutek zmniejszenia powierzchni aktywnej, prowadzi do redukcji szybkości utleniania. Dlatego też

proces epitaksji prowadzony jest metodą wzrostu z wiązki molekularnej (MBE)[6] lub metodą (CVD) przy obniżonym ciśnieniu i niskiej temperaturze (LPLT CVD)[7]. Obie te metody są kosztowne, mało wydajne i nie znalazły dotąd szerokiego zastosowania produkcyjnego w technologii krzemowych przyrządów i układów scalonych.

W standardowym, przemysłowym reaktorze do epitaksji krzemu, proces wzrostu, oparty na pirolizie silanu (SiH_4) lub redukcji jego pochodnych (SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4) przebiega w temperaturze powyżej 1100°C , z szybkością wzrostu około $1\mu\text{m}/\text{min}$, w atmosferze wodoru pod ciśnieniem około 1013 hPa .

W niniejszej pracy podjęto próbę osadzenia warstwy epitaksjalnej na porowatym krzemie w przemysłowym reaktorze do epitaksji, poprzez redukcję czterochloru krzemu (SiCl_4) w temperaturze poniżej 1000°C , obniżając szybkość wzrostu do około $80\text{ nm}/\text{min}$, co pozwoliło zachować dobrą perfekcję strukturalną warstwy.

2. OPIS CZĘŚCI EKSPERYMENTALNEJ

2.1. WYTWARZANIE WARSTWY POROWATEJ NA PŁYTCE KRZEMOWEJ.

Warstwę porowatą uzyskuje się przez trawienie anodowe krzemu w stężonym roztworze HF, przy małej gęstości prądu. W specjalnie skonstruowanej dwukomorowej wannie elektrolitycznej płytkę krzemową mocuje się za pomocą okrągłych uszczelk w otworze pionowej ścianki, rozdzielającej komory. Powierzchnia trawiona znajduje się w elektrolicie, naprzeciw katody Pt, natomiast tylna strona płytki znajduje się w roztworze przewodzącym prąd (np. roztwór NaCl), co zapewnia jednorodny rozkład prądu na płytce. Pozwala to na równomierne trawienie powierzchni płytki o średnicy trzech cali. Osłonięte uszczelką obrzeże płytki o szerokości 8 mm nie styka się z elektrolitem i ta część płytki służyła do porównania jakości warstwy epitaksjalnej na płytce litej i na warstwie porowatej.

Aby na warstwie porowatej narosła ciągła warstwa monokrystaliczna, wielkość porów i odległość między nimi musi być ograniczona. Z drugiej strony, porowatość powinna być wystarczająco duża, aby zachować podstawowe zalety warstwy porowatej, to znaczy selektywność trawienia w stosunku do krzemu litego i łatwość utleniania. Przeprowadzone wcześniej badania zależności porowatości od warunków trawienia wykazały, że porowatość można kontrolować poprzez zmianę stężenia HF w elektrolicie - porowatość wzrasta z rozcieńczeniem [8]. Dla zmniejszenia pęcherzyków wodoru, wydzielających się z trawionej płytki, elektrolit rozcieńcza się alkoholem. Znajdujący się w sprzedaży HF jest 48% roztworem wodnym.

Ponieważ reakcja chemiczna trawienia krzemu przebiega z udziałem -dziur w pasmie walencyjnym, krzem typu p trawi się łatwo, natomiast w krzemie typu n należy spowodować generację dziur, np. przez oświetlenie. Morfologia i porowatość

warstwy porowatej, otrzymywanej w tych samych warunkach, zależą od koncentracji domieszki. Porowatość warstw w płytkach typu p, o rezystywności powyżej 0,1 Ωcm zazwyczaj przekracza 60%. W płytkach typu p⁺ można wytrawić anodowo warstwę o porowatości mniejszej, w zakresie 30 - 50%.

Do eksperymentu użyto płytek typu p⁺ o rezystywności w zakresie 0.01–0.02 Ωcm oraz płytek z warstwą epitaksjalną typu p o rezystywności około 10 Ωcm , osadzoną na podłożu p⁺. Niskorezystywny obszar (p⁺) zapewnia podczas trawienia jednorodny rozkład gęstości prądu na płytce bez konieczności stosowania implantacji i metalizacji tylnej strony płytki. Porowatość uzyskanej warstwy porowatej określano metodą grawimetryczną [1].

W tabeli 1 podano warunki trawienia anodowego i porowatość powierzchni płytek użytych do epitaksji.

Tabela 1. Warunki trawienia anodowego i parametry warstwy porowatej.

Lp.	Typ płytki	Stężenie HF	Gęstość prądu [mA/cm ²]	Czas Traw. [min]	Porowatość [%]	Grubość warstwy porowatej [μm]
1	p<111>	25	10	3	70	0,8
2	p<111>	45	5	30	60	6,5
3	p ⁺ <111>	25	15	4	50	3,8
4	p ⁺ <100>	25	15	4	50	3,8
5	p ⁺ <111>	33	10	10	35	5,3
6	p ⁺ <100>	33	10	10	35	5,3

2.2. OSADZENIE KRZEMOWEJ WARSTWY EPITAKSJALNEJ

Procesy epitaksji prowadzono w urządzeniu Gemini z grzejnikiem grafitowym grzanym indukcyjnie. Sprzężony z pirometrem układ grzejny pozwala na regulację temperatury z dokładnością 5°C. Stężenie par SiCl₄ w wodorze jest regulowane za pomocą przepływomierzy masowych. W temperaturze poniżej 1000°C kinetyka wzrostu epitaksjalnego jest kontrolowana przez procesy powierzchniowe. Wolniejsza migracja atomów krzemu po powierzchni w miarę obniżania jej temperatury prowadzi do powstania defektów strukturalnych. W celu zachowania perfekcji strukturalnej warstwy zmniejszono ciśnienie cząstkowe par SiCl₄ w wodorze. W serii prób wstępnych warstwę epitaksjalną osadzano na litych płytkach podłożowych. Warstwy osadzone w temperaturze w zakresie 920 – 950°C nie miały defektów strukturalnych, pod

warunkiem zmniejszenia szybkości wzrostu do 80 nm/min. Te warunki epitaksji zachowano przy osadzaniu krzemu na warstwach porowatych. Czas osadzania wynosił 30 min, co dawało grubość warstwy epitaksjalnej około 2,5 μm . Nie stosowano oczyszczania powierzchni płytek przed rozpoczęciem wzrostu epitaksjalnego przez trawienie chlorowodorem, co jest rutynowym zabiegiem w procesie epitaksji, aby nie strawić warstwy porowatej.

Dla porównania, w procesie MBE warstwy o grubości 0,4 μm nakładano z szybkością od 2 nm/min do 12 nm/min w temperaturze 750°C [6], a w procesie LPLT CVD warstwy o grubości 0,8 – 1 μm osadzano z szybkością wzrostu 800 nm/min w temperaturze 830°C, przy ciśnieniu wodoru ~ 133 Pa [7].

Perfekcję warstwy epitaksjalnej oceniano przez zliczanie defektów pod mikroskopem z kontrastem Nomarskiego po trawieniu selektywnym. Dla płytek o orientacji $\langle 111 \rangle$ stosowano roztwór Sirtl'a, a dla orientacji $\langle 100 \rangle$ roztwór Schimmel'a. Przełomy płytek były obserwowane w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM).

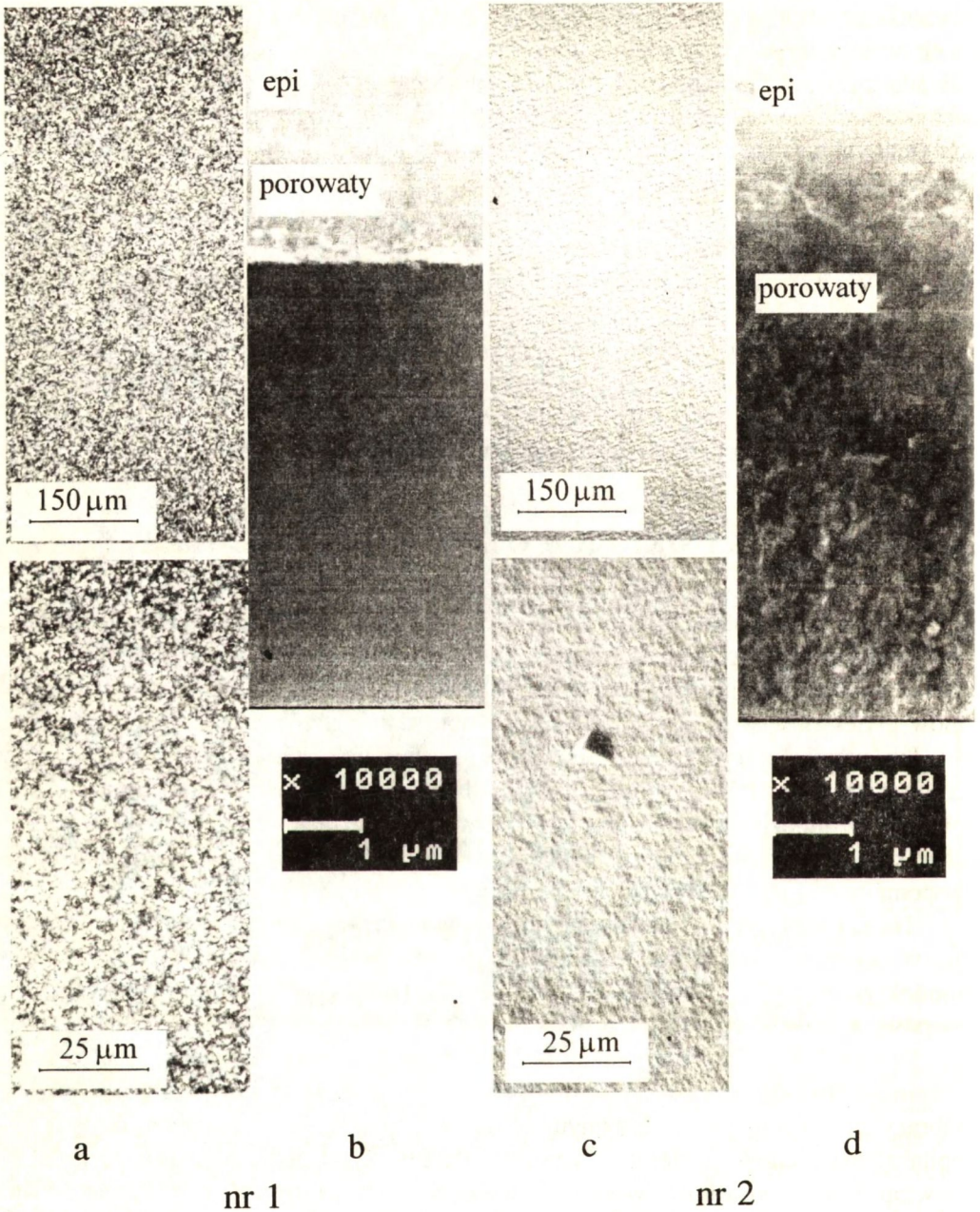
3. UZYSKANE WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rys. 1 przedstawiono obrazy powierzchni warstwy epitaksjalnej osadzonej na warstwach porowatych wytrawionych w krzemie typu p o rezystywności około 10 Ωcm . Obraz powierzchni po trawieniu przez 30 s w roztworze Sirtl'a oraz obrazy przełomów płytek obserwowane były w mikroskopie skaningowym.

Jak wynika z rys. 1, na warstwie porowatej wytrawionej w krzemie typu p, o porowatości około 70% narosła warstwa polikrystaliczna. Zmniejszenie porowatości do około 60% umożliwia wzrost warstwy o pewnym uporządkowaniu, o czym świadczy charakterystyczny dla kierunku $\langle 111 \rangle$ kształt piramidy narosłej na powierzchni. Jak wspomniano w p. 2.1. w płytkach typu p nie można obniżyć porowatości poniżej 60%.

Na płytkach typu p⁺ możliwe było wytrawienie warstw porowatych o porowatości w zakresie 35 – 50%. Na tych płytkach uzyskano wzrost epitaksjalny warstwy monokrystalicznej. Powierzchnia płytek jest lustrzana i nie różni się od powierzchni warstwy epitaksjalnej na płytce litej.

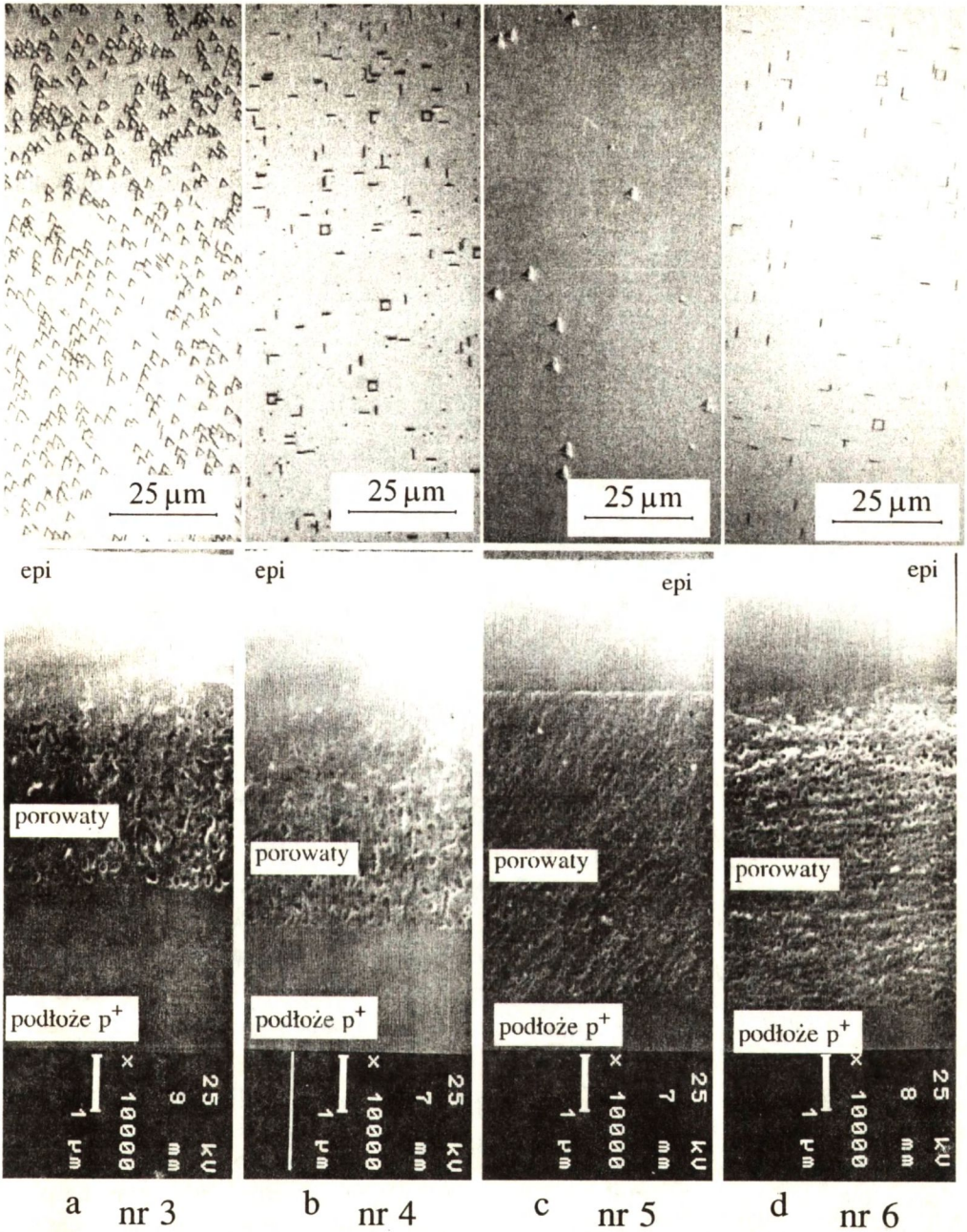
Na rys. 2 przedstawiono obrazy powierzchni warstwy epitaksjalnej, osadzonej na krzemie porowatym wytworzonym w płytce typu p⁺, oraz obrazy przełomów płytek. Obrazy otrzymano po selektywnym trawieniu chemicznym powierzchni. Warstwa epitaksjalna zachowuje kierunek krystalograficzny płytki podłożowej. Gęstość defektów zależy od porowatości warstwy epitaksjalnej. Dla porowatości 50% gęstość błędów ułożenia wynosi $10^5 - 10^6$ cm^{-2} , a dla porowatości 35 % zawiera się w zakresie $10^3 - 10^4$ cm^{-2} . Widoczne są również dyslokacyjne jamki trawienia o mniejszej gęstości. Na obrzeżu płytki, gdzie warstwa epitaksjalna narastała na krzemie litym, gęstość błędów ułożenia wynosiła około 10^3 cm^{-2} . Ta stosunkowo duża ilość defektów powstaje przy pominięciu trawienia chlorowodorem powierzchni płytki przed epitaksją.



Rys. 1. Warstwa epitaksjalna na krzemie porowatym wytrawionym w płytce typu p.

(Podane numery odpowiadają numerom płytek w tabeli 1).

a) c) Obrazy powierzchni warstwy pod mikroskopem optycznym. Zdjęcie górne - bezpośrednio po epitaksji; zdjęcie dolne - po trawieniu selektywnym. b) d) Przelomy obserwowane za pomocą SEM.

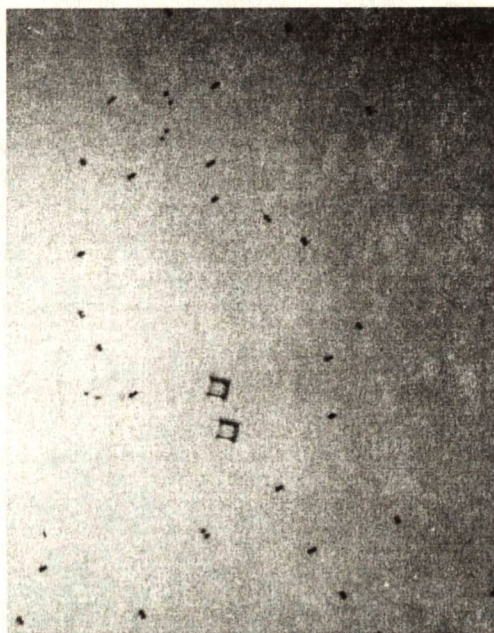


Rys. 2. Warstwa epitaksjalna na krzemie porowatym wytrawionym w płytce typu p⁺.

(Podane numery odpowiadają numerom płytek w tabeli 1).

Zdjęcia górne: obrazy powierzchni warstwy po trawieniu selektywnym; (a,b,d - 10 s; c - 30 s) otrzymane za pomocą mikroskopu optycznego. Zdjęcia dolne: przełomy płytki obserwowane za pomocą SEM.

Aby porównać jakość warstw epitaksjalnych osadzonych na krzemie porowatym z jakością warstw w strukturach SOI, osadzono warstwę epitaksjalną na płytce z powierzchniową warstwą tlenku, otrzymaną metodą SIMOX (Separated by Implantation of Oxygen). Epitaksję prowadzono w 1100°C z szybkością wzrostu $0,5\ \mu\text{m}/\text{min}$. Obraz powierzchni uzyskanej warstwy po trawieniu selektywnym pokazano na rys. 3. Gęstość defektów jest około $10^3\ \text{cm}^{-2}$, przy czym przeważają dyslokacyjne jamki trawienia.



Rys. 3. Warstwa epitaksjalna na płytce SIMOX. Obraz powierzchni obserwowany pod mikroskopem optycznym po trawieniu selektywnym.

Uzyskane przez nas wyniki nie odbiegają od danych literaturowych, dotyczących epitaksji na krzemie porowatym metodą MBE i LPLT CVD. W procesie MBE [6] warstwa epitaksjalna była osadzana na warstwie porowatej wytrawionej na płytce p^+ w stężonym roztworze HF (nie podano ani warunków trawienia, ani porowatości warstwy porowatej). Gęstość jamek po trawieniu selektywnym, obserwowana pod mikroskopem Nomarskiego wyniosła $1,7 \times 10^3\ \text{cm}^{-2}$, co odpowiada perfekcji strukturalnej warstwy uzyskanej w ITME na krzemie o porowatości około 35%. Warstwy epitaksjalne osadzone w warunkach LPLT CVD [7] na krzemie porowatym na płytkach typu p były silnie zdefektowane, podobnie jak w naszych eksperymentach. Autorzy [7] nie podają gęstości defektów w warstwach epitaksjalnych na płytkach typu p^+ o porowatości do 50%. Stwierdzają oni tylko, że warstwy te miały gęstość defektów porównywalną z gęstością występującą w warstwie epitaksjalnej osadzonej na płytce litej.

4. PODSUMOWANIE

W przemysłowym reaktorze do epitaksji krzemu, w temperaturze poniżej 950°C uzyskano warstwy epitaksjalne na krzemie porowatym, stosując szybkość wzrostu warstwy 80 nm/min.

Perfekcja warstwy epitaksjalnej zależy od porowatości krzemu, na którym jest osadzona. Struktura i duża porowatość krzemu wytrawionego na płytce typu p o rezystywności powyżej 0.1 Ω cm, znacznie utrudnia wzrost warstwy epitaksjalnej i jest ona silnie zdefektowana. Na płytkach typu p⁺ o porowatości 30 – 50% jakość warstwy epitaksjalnej jest dobra i porównywalna z perfekcją otrzymywaną w epitaksji MBE i LPLT CVD oraz na płytkach SIMOX.

Możliwość osadzania warstwy epitaksjalnej w standardowym reaktorze ułatwia wytwarzanie struktur SOI, opartych na krzemie porowatym, w liniach produkcyjnych przyrządów krzemowych i układów VLSI.

Otrzymane tą drogą warstwy epitaksjalne mogą znaleźć również zastosowanie w przyrządach wytwarzanych metodą mikroobróbki.

Praca wykonana w ramach grantu nr 8 S501 006 05 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nossarzewska-Orłowska E., Brzozowski A., Surma B., Lipiński D.: Fotoluminescencja - krzemu porowatego. *Materiały Elektroniczne* 21,1993,4,28-38
- [2] Xiang-Zheng Tu.: Fabrication of silicon microstructures based on selective formation and etching of porous silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 135,1988,8, 2105 - 2107
- [3] Tsao S.S., Myers D.R., Guilinger T.R., Kelly M.J. and Datye A.K.: Selective porous silicon formation in buried p⁺ layers. *J. Appl. Phys.* 62 1987, 4182 - 4186
- [4] You J. J., Barla K., Herino R. and Bomchil G.: The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. *J. Appl. Phys.* 62 1987,1042 - 1048
- [5] Searson P.C, Macaulay J.M., and Prokes S.M.: The formation, morphology, and optical properties of porous silicon structure. *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1992,11, 3373 - 3377
- [6] Lin T.L., Chen S.C., Kao Y.C., Wang K.L. and Iyer S.: 100- μ m-wide silicon-on-insulator structures by Si molecular beam epitaxy growth on porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 48, 1986,1793 - 1795
- [7] Oules C., Halimaoui A., Regolini J.L., Perio A. and Bomchil G.: Silicon on insulator structures obtained by epitaxial growth of silicon over porous silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1992, 12, 3595 - 3599
- [8]. Nossarzewska-Orłowska E., Brzozowski A.: Photoluminescence properties of porous silicon prepared by electrochemical etching of Si epitaxial layer. *Acta Physica Polonica* 84, 1993, 713-716

SUMMARY

SILICON EPITAXY OVER POROUS SILICON

Epitaxial silicon layers were obtained on porous silicon by CVD process in a standard, industrial epitaxial unit. The growth temperature was kept under 950°C and the growth rate was 80 nm/min . The porous silicon layers were formed on the lightly doped (p-type) and on highly doped (p^+ -type) substrates. In the case of p-type substrates the epitaxial layers exhibited a large defect density due to a high porosity of porous layer. When the deposition was performed on the p^+ substrates the epitaxial layers of good structural perfection were obtained.

СОДЕРЖАНИЕ

ЭПИТАКСИЯ КРЕМНИЯ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИЕ

Эпитаксиальные кремниевые слои на пористом кремнии были осаждены в стандартном, промышленном реакторе для эпитаксии из паровой фазы. Рост происходил в температуре ниже 950°C , со скоростью роста 80 нм/мин . Пористые слои кремния были формированы на слабо легированных подложках типа p, и на сильно легированных подложках типа p^+ . В случае сильно пористых подложек типа p^+ , эпитаксиальные слои имели большую плотность дефектов упаковки. На подложках типа p^+ , с меньшей пористостью, эпитаксиальные слои характеризовались хорошим качеством структуры.