

## МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

*Л.Н. Александров*  
(Новосибирск)

Использование в микроэлектронике монокристаллических слоев полупроводников, металлов и диэлектриков обусловлено необходимостью обеспечения стабильности параметров тонкопленочных приборов, изготавливаемых на этих слоях. Наличие в поликристаллических слоях границ зерен, различная кристаллографическая ориентация зерен и скопления примесей на границах приводят к неконтролируемому разбросу свойств и их изменению во времени, в ряде случаев не поддающемуся учету. Поэтому переход к монокристаллическим пленкам, так же как в целом к монокристаллам от поликристаллов, явился важным этапом в развитии полупроводниковой электроники.

Получение монокристаллических слоев может быть осуществлено с помощью ориентирующих подложек при росте (эпитаксия) или путем последующей рекристаллизации или перекристаллизации аморфного или поликристаллического слоя, осажденного на неориентирующей подложке.

Основными методами прямого получения монокристаллических пленок полупроводников на монокристаллических подложках являются:

1) вакуумное испарение, 2) газотранспортные химические реакции переноса, 3) катодное распыление, 4) кристаллизация из растворов в расплаве.

Подробное рассмотрение этих методов и некоторые новые методы и приемы описаны в ряде обзоров [1-4]. В настоящее время вакуумная эпитаксия германия и кремния достигается в вакууме

не хуже  $10^{-4}$  на подложки нагретые выше  $0,4$  температуры плавления напыляемого вещества и скорости осаждения около  $1 \text{ \AA}/\text{сек}$ . При повышении скорости роста пленки монокристаллической сохраняется для более глубокого вакуума, что позволяет область существования монокристаллических пленок представить диаграммой состояния, аналогичной фазовым диаграммам термодинамики [2].

Недостатком эпитаксиальных пленок полупроводников, получаемых вакуумным напылением, является большая концентрация вакансий ( $p$ -тип проводимости), дислокаций и других дефектов.

Наиболее совершенные монокристаллические пленки полупроводников удается получать при переносе атомов на подложку химическими реакциями диспропорционирования вида:



протекающими у источника и подложки в разные стороны за счет температурного перепада. С помощью иодидных реакций переноса удается получать пленки германия, превосходящие по свойствам обычные монокристаллы, а хлоридные реакции позволили разрешить проблему получения чистых пленок арсенида галлия с подвижностью до  $8000 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$  и их последующего легирования до концент-

рации  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Вырожденные монокристаллические пленки германия, кремния, арсенида галлия и других полупроводников обычно получают при эпитаксии их из растворов в расплавах металлов (олово, галлий) путем охлаждения расплавов. В этом методе температуры эпитаксии значительно ниже температуры плавления осаждаемого полупроводника и вследствие малой диффузионной подвижности легирующих элементов удается получить резкие переходы [5].

Закономерности зарождения и развития монокристаллических слоев во всех случаях, даже при ориентирующих подложках, одинаковы. На поверхности реальной подложки имеются места — нарушения потенциального однородного поля поверхностных сил, которые проявляются как различные дефекты поверхности: выходы дислокаций, скопления точечных дефектов. Кроме того шероховатость поверхности, её геометрия, связана с наличием ступеней и изломов, работа присоединения атомов к которым меняется в широких пределах.

Поэтому можно рассматривать на подложке спектр поверхностных состояний, которому соответствует определенная, при данном пересыщении, работа образования зародыша критических размеров, способного к дальнейшему укрупнению. Если зарождение происходит трехмерно, то в общем случае

$$W_1 = \frac{K_1}{(\Delta\mu)^2} \quad (2)$$

Коэффициент  $K_1$  характеризует геометрию и характер взаимодействия центра с окружающими атомами. В простейшем случае гетерогенного зарождения на подложке с поверхностной энергией

$\sigma$  на её границе с газовой фазой и углом смачивания  $90^\circ$  -  $K_1 = \frac{8}{3} \pi \sigma^3$ . Пересыщение или переохлаждение определяют изменение свободной энергии  $\Delta\mu$  при кристаллизации, которое может быть выражено через превышение реального давления над равновесным при температуре подложки. В случае переноса вещества химическим транспортом можно пользоваться данными об изменении энтропии при кристаллизации [6]:

$$\Delta\mu = \Delta T \cdot \Delta S. \quad (3)$$

Таким образом, вероятность образования зародыша на поверхности подложки в зависимости от её температуры и пересыщения пара может быть определена в общем случае [7,8] как

$$I = n \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{u}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь  $k$  и  $h$  - постоянные Больцмана и Планка;  $u$  - энергия активации перехода атомов в кристаллическую фазу, определяющаяся энергией десорбции и поверхностной диффузией атомов на подложке или вязкостью расплава.

С повышением температуры осаждения  $T$  пересыщение уменьшается и в соответствии с (2) работа образования зародыша критических размеров возрастает.

Увеличение пересыщения приводит к резкому уменьшению  $W_1$ , и, по (4), скорость зародышеобразования приближается к предельной величине порядка  $10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$  (при  $u = 1 \text{ эВ}$ ,  $T = 500^\circ \text{К}$ ).

Изменение  $W_1$  с пересыщением для различных центров осаждения и различной ориентации поверхности схематически пред-

ставлено на рис. 1. При этом возможно пересечение кривых, т.е. начиная с некоторых пересыщений осаждение, например, на поверхности (III) может оказаться термодинамически более выгодным, чем на (100).

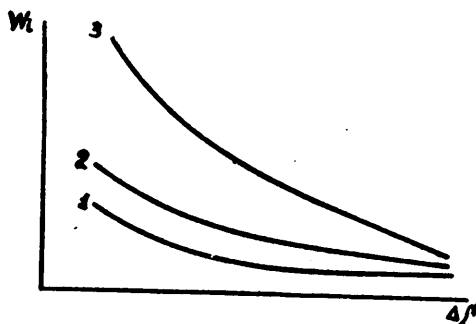


Рис. 1.

Изменение работы образования зародыша критических размеров с пересыщением для центров различной активности в зависимости от их вида и ориентации поверхности (активность убывает от 1 к 3).

Это различие является и одним из факторов, определяющих возможность эпитаксиального роста. При ориентации зародыша, совпадающей с ориентацией подложки, поверхность раздела равна нулю и  $W_1$  зависит только от  $\sigma$  границы кристалл-газ (или жидкость).

С увеличением угла разориентировки  $\theta$  (рис. 2)  $W_1$  увеличивается за счет упругих напряжений в переходе при когерентной связи или за счет возникающих при разрыве когерентности дислокаций, увеличивающих  $\sigma$ . Зарождение кристаллов с различно ориентированными решетками оказывается возможным при больших пересыщениях, когда абсолютные значения величин  $W_1$  становятся меньше, а относительные их изменения при разориентировке — малыми (кривая 3, рис. 2). При этом происходит образование поликристаллической пленки, как и в случае роста на неориентирующих подложках (стекло, кварц, металлы).

Выбор оптимальных режимов выращивания монокристаллических пленок связан с определением пересыщений, обеспечивающих ориентированное зарождение при достаточно большой скорости роста зародышей на подложке.

Соотношение между величиной  $I$  и тангенциальной скоростью роста зародышей  $c_t$  определяет минимальную толщину сплошного слоя  $d_m$ , достижимую при определенных условиях роста [8]. В случае двухмерного зарождения  $d_m$  оказывается порядка не-

скольких межатомных расстояний, так как хотя одновременно с зарастанием подложки идет зарождение второго, третьего и далее слоев, но толщины их близки к монокристаллическим. Однако эпитаксия, и особенно автоэпитаксия, происходят

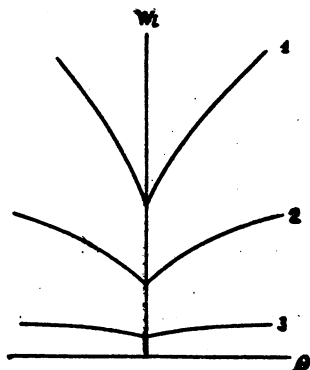
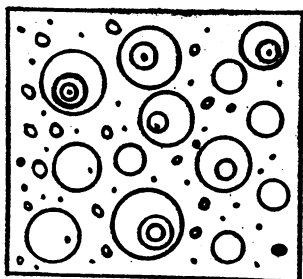


Рис. 2.

Схематическое представление зависимости работы образования ориентированного зародыша на подложке от угла разориентировки при малом (1) и большом (2,3) пересечении.



механизмом развития трехмерных зародышей, вследствие реальной дефектности поверхности подложки, а зарастание подложки сопровождается нормальным ростом зародыша со скоростью  $v_n$  и возможным образованием второго (и далее) поколений (Рис. 3,4). Время зарастания подложки  $t$  определяется двумерной кинетикой, а образование пленки — трехмерной кинетикой. В общем случае на подложке площади  $S_0$  доля, покрытая зародышами, может быть представлена:

$$\eta = \frac{S}{S_0} = 1 -$$

$$\exp \left[ - \int_0^t I \pi c_0^2 (t-\tau)^2 d\tau \right] \quad (5)$$

Рис. 3.

Кинетика образования пленки при трехмерном зарождении и росте.

Откуда при  $\eta = 0,93$  определяется  $t_m$ . Учет различия скоростей роста зародышей в разных направлениях не вносит существенных изменений в зависимость  $t_m$  от  $c_t$ .



Рис. 4.

Электронномикроскопическое изображение растущих трехмерных центров при автоэпитаксии германия (X 30000).

Для общего объема пленки, выросшей за время  $t$  на подложку при  $t < t_m$  и с учетом угла смачивания (примыкания) зародыша к подложке, определяющего долю  $f$  объема сферических сегментов от полной сферы, можем принять:

$$V(t) = \int_0^t I S_0 \exp\left(-\frac{\pi}{3} I c_t^2 \tau^3\right) \frac{4}{3} \cdot \pi c_t^2 \cdot c_n \cdot f(t-\tau)^3 d\tau + \int_0^t I_1 \Sigma(\tau) \frac{4}{3} \pi \cdot c_t^2 \cdot c_n \cdot f_1(t-\tau)^3 d\tau. \quad (6)$$

Здесь  $I_1$  — скорость зарождения на поверхности растущих зародышей, достигающей к моменту  $\tau$  величины  $\Sigma$ , которая определяется как

$$\int_0^{\tau} I S_0 2\pi \cdot c_t \cdot c_n \cdot f(\tau - \tau')^2 d\tau'.$$

При  $t = t_m$  получаем объем критического слоя, и его толщину  $d_m = V_m / S_0$ .

Высокое совершенство поверхности эпитаксиальных центров по сравнению с подложкой приводит к тому, что  $I_1 \ll I$ , и так как

$\Sigma \sim S_0$ , то в первом приближении можно рассматривать лишь основной член суммы (6). В большинстве случаев получение монокристаллических пленок полупроводников газотранспортными мето-

дами проходит в условиях, когда величина  $d_m$  оказывается порядка одного или нескольких микрон и процесс прекращается с получением сплошной пленки, по толщине мало превышающей  $d_m$ .

При вакуумной эпитаксии (большие  $I_0$ ), критические толщины пленок могут составлять даже сотни Å, однако сохранить монокристалличность оказывается не всегда возможным.

При анализе временной зависимости  $t_m$ ,  $V_m$  или  $d_m$  следует иметь в виду механизм роста отдельных центров и его изменение во времени. В зависимости от процесса, лимитирующего скорость роста центра, — диффузия или переход через границу раздела фаз — скорость уменьшается во времени или остается постоянной [9]. Поэтому наблюдаются различные зависимости от времени массы растущей пленки [4]. Так, если образование пленки происходит зарождением и ростом с постоянной скоростью трехмерных центров-полусфер, то

$$V(t) = \frac{\pi}{6} I S_0 c_t^2 \cdot c_n \cdot t^4, \quad (7)$$

а если рост определяется диффузией в газовой фазе (или на подложке), что особенно важно учитывать при росте двухкомпонентных соединений, и если не связан с накоплением во времени зародышей, так как активные центры числом  $n_0$  требуют малой величины  $W_1$  и реализуются практически мгновенно, то

$$V(t) = \frac{16}{3} \pi \cdot n_0 \cdot \alpha^3 \cdot D^{3/2} \cdot t^{3/2}. \quad (8)$$

Коэффициент  $\alpha$  определяется распределением в объеме концентрации диффундирующего компонента ( $\alpha \sim 1$ ).

Электронномикроскопические исследования начальных стадий развития монокристаллических пленок показали [10], что в большинстве случаев и рост центров и зарождение происходят с постоянной скоростью.

Проблема легирования полупроводниковых пленок для микроэлектроники особенно просто решается в условиях газотранспортных реакций. Последовательное введение в газовую фазу различных элементов позволяет получать многослойные структуры и переходы. Неравномерность распределения легирующих примесей связана с дефектами пленки, нестационарностью процесса, различной растворимостью примеси на поверхности и в объеме пленки.

Наличие большого количества дефектов упаковки и дислокаций в переходном слое приводит к размытию перехода и ухудшению его электрофизических параметров.

Следует отметить, что и монокристаллические пленки подвержены старению вследствие термически активированного перемещения дислокаций, точечных дефектов типа вакансий и примесных атомов.

Хотя при температурах до 100–200°C интенсивность диффузионных процессов очень мала, но совместное действие концентрационных градиентов, механических напряжений и электрического поля ионов приводит к появлению потоков диффузии и дрейфа, вызывающих сегрегацию примесей в германии и кремнии в виде крупных (десятки мкм) включений [11] лития, меди, никеля и промежуточных фаз. Монокристаллические пленки полупроводников, получаемые пере- и рекристаллизацией путем электроннолучевого нагрева поликристаллических слоев на неориентирующих подложках, характеризуются низкой подвижностью носителей вследствие загрязнений и блочной структуры [12]. Общие закономерности роста зерен в тонком слое толщины  $d$  позволяют осуществить переход к монокристалличности и даже описать его кинетику соотношением [13] вида:

$$\eta = 1 - \exp \left\{ - \frac{\pi d}{3} I_c^2 \left[ \frac{c}{d} \cdot t_1^4 + (t - t_1)^3 \right] \right\}, \quad (9)$$

где  $t_1$  — время прорастания зерен до поверхности пленки. При этом принимается, что зерна трехмерным ростом прорастают до поверхности, после чего растут в виде цилиндров высоты  $d$ . Однако адсорбированные на поверхности пленки примеси и канавки термического травления вызывают торможение движения границ зерен, и поэтому при рекристаллизации линейный размер зерен обычно ограничивается толщиной пленки [14].

Перегрев пленки выше температуры плавления позволяет получить зерна любых размеров.

Применительно к задачам микроэлектроники возможно получение отдельных микрокристаллов путем кристаллизации на неориентирующих подложках капель жидкого германия. Применение внешних ориентаторов позволяет кристаллизовать тонкий жидкий слой полупроводника на диэлектрической или металлической подложке (сапфир, тантал), причем режим охлаждения позволяет получить



монокристаллический слой с малой плотностью дефектов [15].

В целом, возможности существующей технологии выращивания монокристаллических слоев полупроводников еще не могут удовлетворить потребностей микроэлектроники [16], в частности, контролируемого выращивания многослойных структур с заданным распределением параметров и интегральных схем. Еще не преодолен разрыв между широким размахом экспериментальных исследований эпитаксиального роста и ограниченным числом теоретических работ. Газотранспортные методы эпитаксиального наращивания, являющиеся основными методами промышленной микроэлектроники, еще почти не разработаны для многочисленных полупроводниковых соединений типа  $A_3B_5$ .

# ЛИТЕРАТУРА

1. C.Li. *Physica status solidi*, 1966, vol.15, p.3.
2. Е. Крикориан, Сб. Монокристаллические пленки, Изд. Мир, М. 1966, стр. 145.
3. D.S.Campbell. The use of thin films in physical investigations. Acad.Press, L.-N.Y., 1966, p.15.
4. Л.Н. Александров. Сб. Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Новосибирск, 1967, стр.
5. С.Н. Пак, А.А. Корнилович, А.Ф. Городецкий, Л.Н. Александров. Сб. 3 Всесоюзного совещания по физическим явлениям в - переходах в полупроводниках. Тбилиси, 1967.
6. Л.Н. Александров, Ю.Г. Сидоров, Рост кристаллов, т. 8, Наука, М., 1967, стр.
7. Д. Хирс, Т. Паунд. Испарение и конденсация. Металлургия, М., 1966.
8. Л.Н. Александров, Сб. Синтез монокристаллов и пленок полупроводников. Наука, М., 1967, стр.
9. Л.Н. Александров, Ю.Г. Сидоров. Сб. 2 Международный конлоквум по пленкам, Будапешт, 1967, стр.
10. Е.А. Криворотов, Л.Н. Александров, Ю.Г. Сидоров. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, 1967, стр.
11. Л.Н. Александров, А.Н. Коган. Физика и техника полупроводников, I, № 7, 1058, (1967).
12. G.B.Gilbert, T.O.Poehler, C.F.Miller. *Journ.Appl.Physics*, 1961, vol.32, N 8, p.1598.
13. Л.Н. Александров, Известия вузов, физика, № 2, 74, (1961).
14. Л.Н. Александров. Сб. Процессы роста и структуры монокристаллических полупроводников, Новосибирск, 1967, стр.
15. Л.Н. Александров, Э.А. Клименко, А.Г. Клименко. Сб. Процессы роста и структуры монокристаллических слоев полупроводников, Новосибирск, 1967, стр.
16. А.В. Ржанов. Сб. Синтез монокристаллов и пленок полупроводников, Наука, 1967, М., стр.