

**Ю.Н. Баранов<sup>1</sup>, Е.М. Соколов<sup>1</sup>, С.Д. Федотов<sup>2</sup>, М.Ю. Черемисинов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ЗАО «ЭПИЭЛ»

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет МИЭТ

## **Исследование возможности выращивания монокристаллического кремния с помощью хлоридной газотранспортной эпитаксии**

*Исследован процесс получения монокристаллических слоёв кремния с помощью газотранспортной хлоридной эпитаксии в сэндвич-системе, найдены основные зависимости и определены оптимальные параметры. Получены и изучены монокристаллические слои кремния толщиной 40-100 мкм, определено, что наиболее целесообразно использовать  $\text{SiCl}_4$  в качестве хлорсодержащего реагента.*

**Ключевые слова:** газотранспортная эпитаксия, монокристаллические слои кремния, сэндвич-система

На сегодняшний день существует множество способов эпитаксиального наращивания кремния, среди которых можно выделить основные: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и жидкостная эпитаксия (LPE). Рабочие температуры для CVD располагаются в диапазоне от 200 °С (PECVD) до 1200 °С (APCVD). Скорости роста находятся в диапазоне от 10 нм/мин для LPCVD до 10 мкм/мин для RTCVD [1]. В случае LPE используется температурный диапазон от 350 °С до 1000 °С, скорости роста при этом достигают 4 мкм/мин [2]. CVD - широко используемый коммерческий процесс, а LPE используется коммерчески только в некоторых специализированных процессах получения соединений типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Другие методы наращивания кремния, используемые для получения тонких слоев, включают ионно-стимулированное осаждение и распыление.

В данной работе исследуется газотранспортная эпитаксия кремния, которая осуществляется путем переноса атомарного кремния от твердого источника через газообразные галогениды кремния, являющиеся транспортными агентами, на подложку при атмосферном давлении. Существует метод газотранспортного йодидного переноса кремния при атмосферном давлении (APIVT, atmospheric pressure iodine vapor transport) [3], который основывается на реакции диспропорционирования между  $\text{SiI}_2$  и  $\text{SiI}_4$  [4]. Данный метод применяется для выращивания слоев кремния, предназначенных для солнечных элементов и других фотовольтаических приборов. Максимальная скорость роста слоя поликремния с характерным размером кристаллического зерна 5-20 мкм составляет 3 мкм/мин, диапазон ростовых температур 750-950 °С [5]. Авторы работы [6], отмечают, что при использовании APIVT в качестве материала источника может выступать кремний более низкого качества (с более высоким содержанием примесей), чем кремний подложки. Свободные энергии образования галогенидных соединений кремния и примесей различны, что позволяет производить очистку в процессе эпитаксии. Использование APIVT для наращивания поликремния имеет ряд преимуществ, однако нет информации о применимости данного метода к наращиванию монокристаллических слоев. Также использование газообразных йодидов кремния в отечественной микроэлектронике затруднительно, т.к. отсутствует доступный производитель данных реагентов. В связи с этим, предлагается использовать

газотранспортную эпитаксию кремния, где в качестве транспортных агентов выступают летучие хлорид-гидридные соединения кремния.

Для определения термодинамических зависимостей в системе Si-H-Cl использовалась термодинамическая модель Левера [7]. Данная модель описывает состояние системы Si-H-Cl, рассматривая девять компонентов:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $SiCl$ ,  $SiCl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiHCl_3$ ,  $SiH_2Cl_2$ ,  $SiH_3Cl$  и  $SiH_4$  в диапазоне температур 800-1700 °С. Отмечено, что для практического применения оптимальным является давление 1 атмосфера. Таким образом, начальные параметры технологического процесса можно подбирать, руководствуясь номограммой Левера, приведенной на рисунке 1.

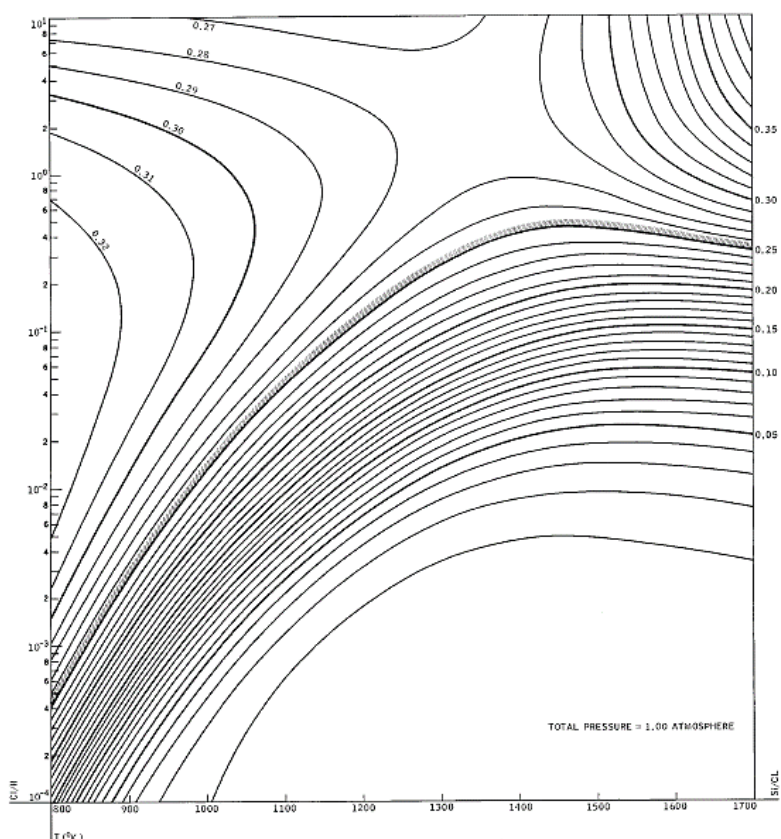


Рисунок 1.

Данная номограмма описывает состояние системы Si-H-Cl при давлении 1 атмосфера. Автор указывает, что в области низких значений соотношения Si/Cl (правый нижний угол) в системе преобладает  $HCl$ , а широкий гребень слева вызван избытком  $SiHCl_3$ . Резко возрастающая зависимость в правом верхнем углу обусловлена повышением количества  $SiCl_2$ , в то время как при высоких значениях соотношения Cl/H и температуре ниже 1200 °С повышается количество  $SiCl_4$  за счет избыточного образования и хлорирования  $SiHCl_3$ . Также отмечено, что при использовании  $SiCl_4$  в качестве источника Si и Cl, оптимальным значением соотношения Si/Cl будет 0.25.

Используя данную номограмму был исследован технологический процесс, включающий газотранспортный эпитаксиальный рост кремния в среде различных ПГС:

$\text{HCl} + \text{H}_2$  и  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ . Также был разработан способ газотранспортной эпитаксии кремния в сэндвич-системе [8], где перенос атомарного кремния происходит между двумя пластинами, расположенными друг на против друга, через зазор (spacing). Одна из пластин - источник (source), другая - подложка (substrate). Для осуществления данного способа был изготовлен специальный реактор, показанный на рисунке 2, где 1 - индуктор, 2 - кварцевая труба, 3 - графитовая оснастка, 4 - графитовый пьедестал, 5 - подложка, 6 - источник.

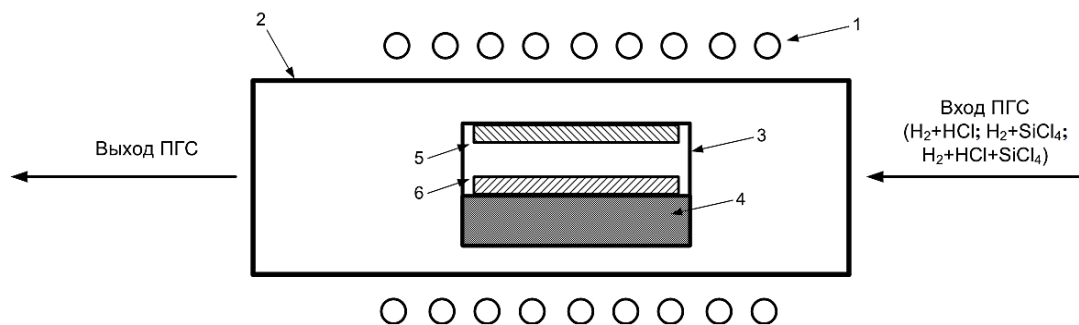


Рисунок 2.

Реактор представляет собой кварцевую трубу, центральный участок которой обвит медным охлаждаемым индуктором ВЧ поля. С одной стороны кварцевой трубы происходит подача ПГС, с другой выход отработанных газов. В графитовой оснастке источник располагается на горячем пьедестале, а подложка на графитовом экране над источником. Таким образом, создается градиент концентраций, обеспечивающий протекание газотранспортной реакции.

При постановке технологического процесса в первую очередь исследовалась зависимость температурного градиента в сэндвич-системе от величины зазора (рисунок 3, а) и влияние величины зазора на скорость роста ( $V_{\text{growth}}$ ) (рисунок 3, б). Температурный градиент измерялся с помощью оптического пирометра, толщина получаемых слоёв контролировалась с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ 1201. В качестве подложек использовались пластины КЭС 0,01 Ø100 мм, ориентацией (111) с рассогласованием  $4^\circ$ , для источника были выбраны пластины КДБ 10 Ø100 мм, (111).

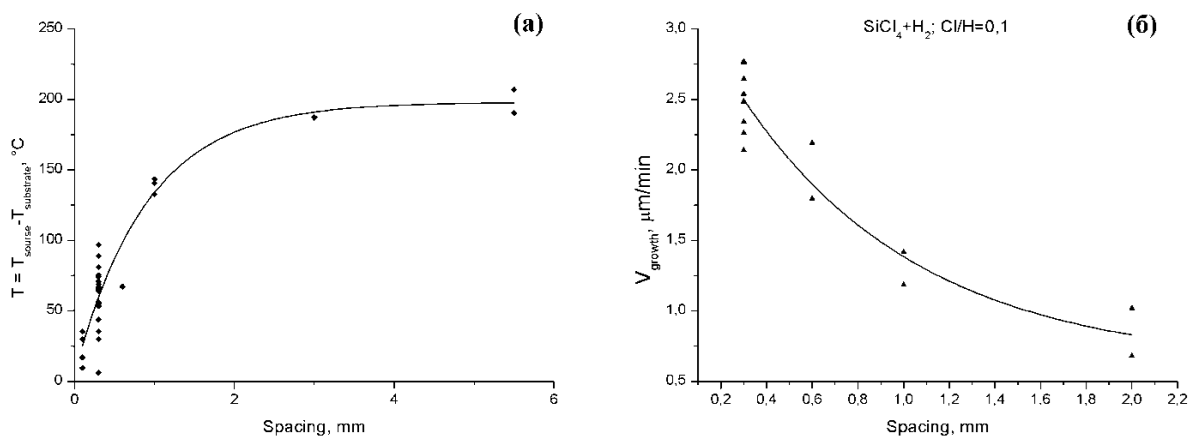


Рисунок 3.

Найденные зависимости показывают, что с увеличением величины зазора температурный градиент между пластинами увеличивается, а скорость роста падает, что позволяет определить оптимальный диапазон величин зазора равный 0.2-1 мм.

На рисунке 4 показаны основные зависимости скорости роста эпитаксиального слоя от соотношения Cl/H при температуре 1250 °C и зазоре 0,35 мм для различных ПГС, где (а) - для HCl+H<sub>2</sub>, (б) - для SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, (в) - для различных ПГС с разной величиной зазора; (г) - зависимость скорости роста от температуры источника, усредненное для разных ПГС.

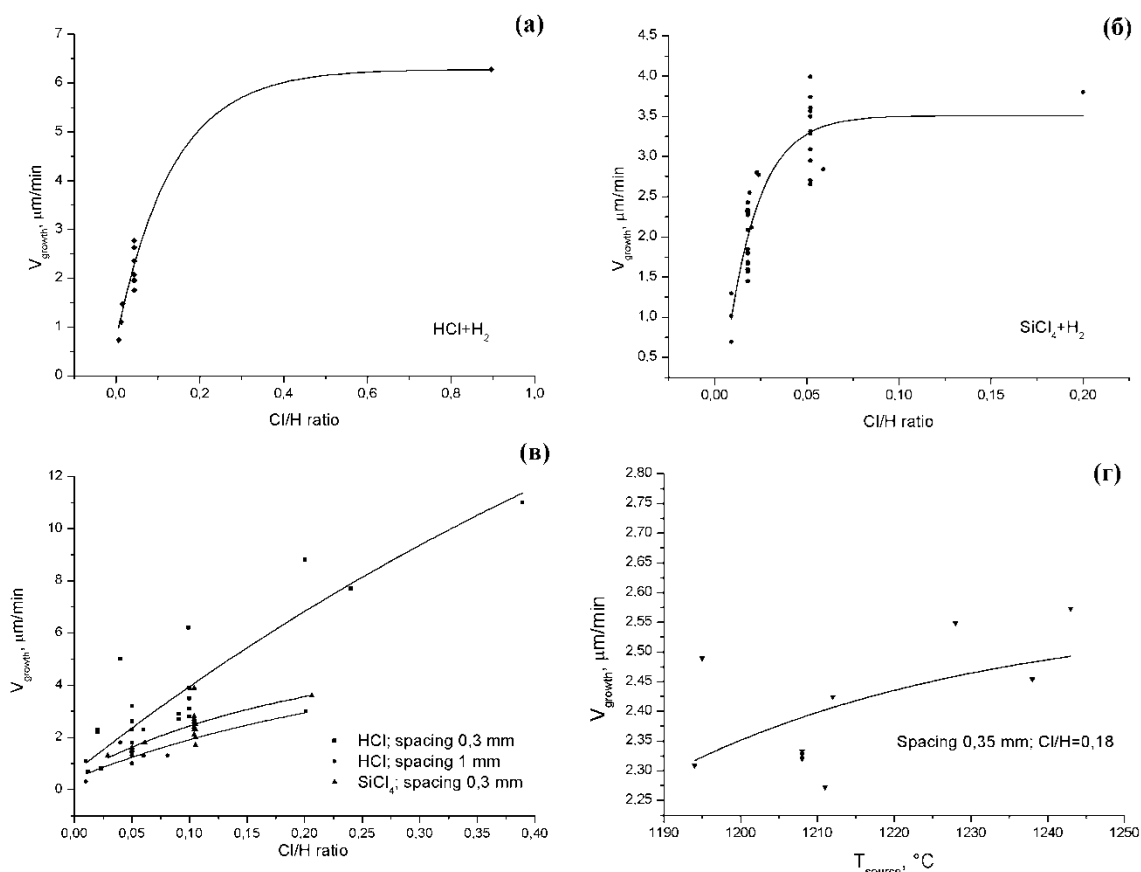


Рисунок 4.

Из найденных зависимостей определено, что наибольшую скорость роста удается получить, используя HCl в качестве ПГС при величине зазора 0,3 мм. Также выяснено, что скорость роста кремниевого слоя повышается при увеличении соотношения Cl/H и росте температуры, что согласуется с данными номограммы Левера.

Однако проведенные процессы по изготовлению кремниевых структур показали, что при использовании HCl, поверхность эпитаксиального слоя кремния, полученного на скорости выше 5 мкм/мин, была матовая, что говорит о наличии лимита температуры и соотношения Cl/H, выше которого образующийся HCl травит поверхность кремния. Чтобы избавиться от матовости, необходимо использовать в качестве ПГС SiCl<sub>4</sub>, т.к. это позволяет попасть в область высоких значений соотношения Si/Cl, повышая только температуру роста. Помимо этого, использование SiCl<sub>4</sub> позволяет производить зарощивание поверхности графитовой оснастки поликремнием (поли-Si), что снижает привнесение загрязнений с её

поверхности, а  $\text{HCl}$ , в свою очередь, целесообразно использовать в качестве технического газа для травления и очистки оснастки.

Ниже приводятся снимки поверхности выращенного эпитаксиального слоя кремния, полученные на оптическом микроскопе фирмы Leitz (Германия). На рисунке 5 показано типичное состояние поверхности эпитаксиальных слоев, выращенных при скорости 4-5 мкм/мин и температуре 1150-1250 °С, где в случае (а) в качестве ПГС использовался  $\text{HCl}+\text{H}_2$  при соотношении  $\text{Cl}/\text{H}$  0.05-0.1, а в случае (б)  $\text{SiCl}_4+\text{H}_2$  при соотношении  $\text{Cl}/\text{H}$  0.1-0.2.

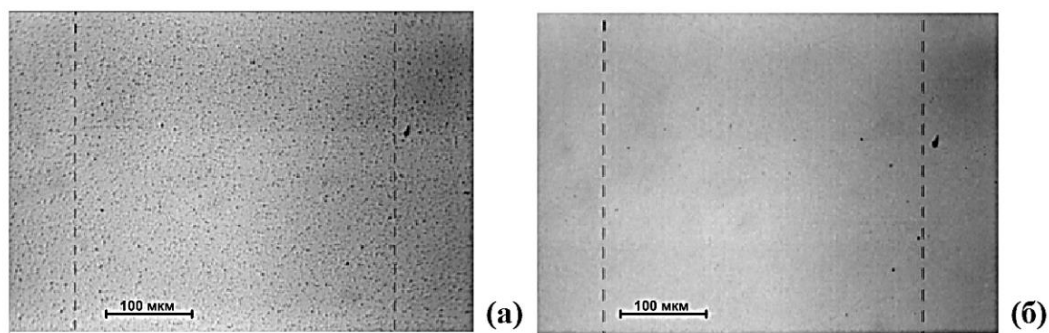


Рисунок 5.

На рисунке 6 показаны снимки с типичными структурными дефектами, наблюдаемыми на поверхности эпитаксиальных слоев, полученных с использованием  $\text{SiCl}_4+\text{H}_2$  в качестве ПГС, где (а) - температура роста 1240 °С, соотношение  $\text{Cl}/\text{H}$  0.05, поли-Si на пьедестале 5 мкм; (б) - 1280 °С,  $\text{Cl}/\text{H}$  0.16, поли-Si 10 мкм; (в) - 1260 °С,  $\text{Cl}/\text{H}$  0.16, поли-Si 5 мкм, предэпитаксиальный отжиг в  $\text{H}_2$  5 мин; (г) - 1300 °С,  $\text{Cl}/\text{H}$  0.16, поли-Si 10 мкм, отжиг в  $\text{H}_2$  30 мин.

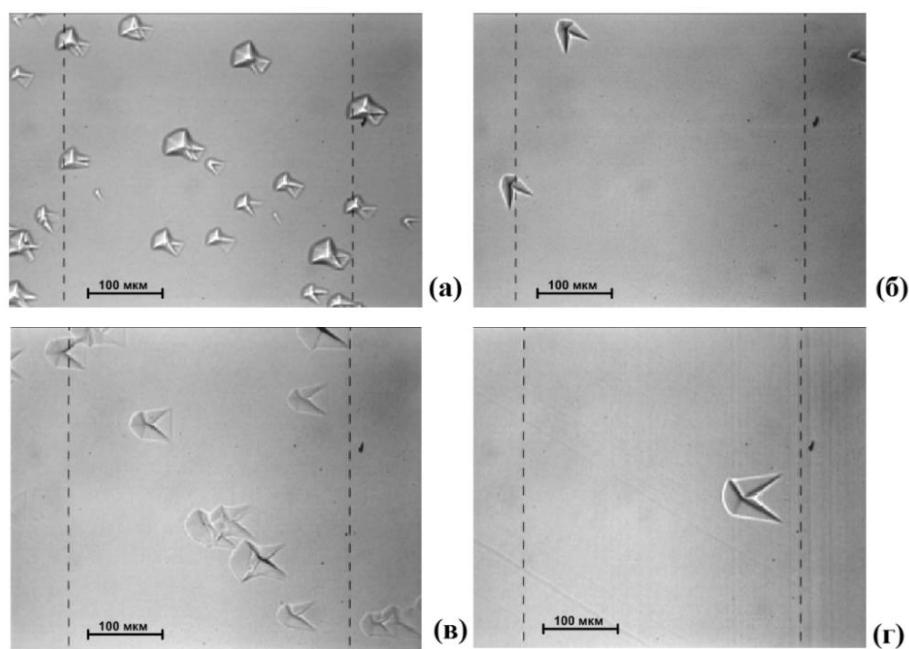


Рисунок 6.

В представленных процессах скорости роста варьировались в диапазоне 2-6 мкм/мин, а толщина получаемого слоя в зависимости от скорости роста была в диапазоне 40 - 100 мкм. Разброс толщины по площади пластины составил не более 10%, а разброс удельного сопротивления не более 15%. Локальная плотность дефектов упаковки на поверхности составила: (а) - 6740 см<sup>-2</sup>, (б) - 408 см<sup>-2</sup>, (в) - 5787 см<sup>-2</sup>, (г) - 340 см<sup>-2</sup>. Основные типы дефектов для процессов (а) и (в) – дефекты упаковки характерные для ориентации (111) с рассогласованием 4° и дефекты упаковки, вызванные попаданием загрязнений на исходную поверхность подложки. В случаях (б) и (г) на поверхности эпитаксиального слоя наблюдались только типичные дефекты упаковки, что позволяет сделать вывод о необходимости тщательного заравнивания графитовой оснастки, так как, вероятно, её поверхность является основным источником привносимой дефектности. Помимо этого, установлено, что дополнительный предэпитаксиальный отжиг в водороде не улучшает качество получаемого слоя.

Таким образом, исследуемая газотранспортная эпитаксия с использованием SiCl<sub>4</sub> в качестве кремний- и хлорсодержащего реагента, является перспективным и относительно дешевым способом получения поли- и монокристаллических слоёв кремния для фотовольтаических и СВЧ приборов.

*В заключении выражаем благодарность А.Ф. Волкову, который внес большой теоретический и практический вклад в организацию данного метода.*

#### Библиографический список

1. Faller F.R., Henninger V., Hurrell A., Schillinger N. "Optimization of the CVD process for lowcost crystalline-silicon thin-film solar cells". In 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion, Vienna, P. 1278, (1998).
2. Hotzel J., Peter K., Willeke G. and Bucher E. "Crystalline silicon solar cells prepared by a rapid liquid phase epitaxy (RLPE) growth technique". In 14th European PV Solar Conference, Barcelona, P. 1421, (1997).
3. Wang T.H. and Cizek T.F. "Growth of Large-Grain Silicon Layers by Atmospheric Iodine Vapor Transport," J. Electrochem. Society, 147 (5) (2000), P. 1945-1949.
4. Glang R. and Wajda E.S. "Silicon" in The Art and Science of Growing Crystals, Ed. J.J. Gilman, John Wiley & Sons, New York, P. 80-92, (1963).
5. Wang T.H., Cizek T.F., Page M.R., Bauer R.E., Wang Q. and Landry M.D. "APIVT-Grown Silicon Thin Layers and PV Devices" to be presented at the 29th IEEE PV Specialists Conference, New Orleans, Louisiana, May 20-24, 2002, NREL/CP-520-31441
6. Cizek T.F., Wang T.H., Page M.R., Menna P., Bauer R.E., Good E.A. and Landry M.D. "Alternative Solar-Grade Silicon Feedstock Approaches" to be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado, 14-17 October 2001, NREL/CP-520-31007
7. Lever R. F. The Equilibrium Behavior of the Silicon-Hydrogen-Chlorine System IBM Journal, received February 7, 1964.
8. Способ формирования полупроводниковых структур: пат. 2393585С1 Рос. Федерация: МПК51 Н01L 21/76 / А. Ф. Волков, В. В. Козихин, Е. М. Соколов, В. Н. Стаценко, В. Н. Степченко, К.-Г. М. Шварц; заявитель и патентообладатель ЗАО "ЭПИЭЛ". - № 2009115834/28; заявл. 28.04.2009; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18.