

УДК 621.315.592

Некоторые аспекты газофазной эпитаксии карбида кремния

© В.В. Зеленин, М.Л. Корогодский, А.А. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 февраля 2001 г. Принята к печати 7 февраля 2001 г.)

Проведен краткий сравнительный анализ эпитаксиальных технологий роста SiC из газовой фазы. Отмечены две тенденции в использовании внутренней оснастки реакторов. Независимо от конструктивных особенностей и используемых активных газов параллельно с эпитаксиальным ростом идут химические реакции водорода с внутренней оснасткой реактора. Эти реакции контролируют реальное соотношение $[C]/[Si]$ в газовой фазе и частично определяют фоновую концентрацию примеси в чистых эпитаксиальных слоях.

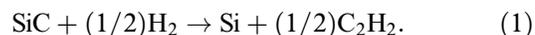
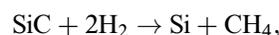
Карбид кремния (SiC) благодаря своим электрофизическим свойствам и разработанности технологии подложечного материала вышел на одно из ведущих мест в исследовании полупроводников. Появляется все большее число работ по эпитаксиальному росту карбида кремния из газовой фазы (CVD) с разнообразием конструктивных вариантов реакторов, используемых газофазных систем и режимов эпитаксиального роста. Для эпитаксиального роста SiC наиболее широкое распространение получила система пропан–силан–водород ($C_3H_8-SiH_4-H_2$) [1] и в значительно меньшей степени исследованы другие системы [2–6]. Для любой из газофазных систем в эпитаксии SiC с независимыми источниками одним из основных параметров является соотношение между активными компонентами газовой фазы $[C]/[Si]$, поступающими в реактор. Это соотношение определяет концентрацию носителей в SiC и в некоторых вариантах CVD-технологии определяет тип проводимости выращенных слоев. Численные значения этого отношения и соответствующие концентрации некомпенсированных доноров (акцепторов) могут кардинально различаться для различных реакторов, даже, на первый взгляд, обеспечивающих схожие условия роста. Поэтому важно проанализировать условия выращивания и выделить ключевые моменты, позволяющие ориентироваться в многообразии технологических решений. Этому вопросу посвящено настоящее сообщение.

Все многообразие реакторов для газофазной эпитаксии SiC представляет собой модификации, основанные на двух концепциях: 1) метод холодной стенки, в котором газовая смесь подается в водоохлаждаемый реактор и химические реакции протекают в области, непосредственно примыкающей к нагретой подложке [7]; 2) метод горячей стенки, в котором газовая смесь подается в нагретый объем, где располагается подложка [8]. Второй подход термодинамически более предпочтителен, однако реакторы промышленного типа конструктивно проще реализуются в концепции холодной стенки [9]. В силу того, что эпитаксиальный рост SiC осуществляется при высоких температурах, число конструктивных материалов (работающих при таких температурах) ограничено. Как правило, в качестве нагревателей и другой вну-

тренней оснастки используется графит. Анализ литературных данных и наших собственных экспериментов по технологии эпитаксиального роста SiC из газовой фазы позволяет выделить две тенденции. Первая заключается в использовании графитовой оснастки с покрытием из SiC для предотвращения попадания примесей из графита (в частности, бора) в эпитаксиальный слой [8]. Вторая тенденция заключается в использовании более чистых и плотных углеродных материалов без покрытия, таких как стеклоуглерод, пиролитический графит [6,10]; возможна частичная или полная замена углерода на жаростойкие металлы, такие как молибден, вольфрам [2] и тантал [1]; металлическую оснастку лучше карбидизировать, как это сделано в [11].

Покрытие углеродной оснастки должно обеспечивать целостность слоя. Лучшие покрытия получаются на пористых марках графита [12]. Наличие трещин равноценно отсутствию покрытия. Пористость, однако, имеет негативную сторону, а именно — чем более развита поверхность, тем сильнее она адсорбирует и тем сильнее “память” от предыдущих процессов. В связи с этим следует предпринимать дополнительные меры по вакуумированию реактора в горячем состоянии.

Процесс эпитаксиального роста, как правило, проводится в атмосфере водорода обычно при температурах $T > 1500^\circ C$. В результате в вариантах с покрытием и без такового имеет место взаимодействие водорода с оснасткой. Поэтому после вывода реактора в заданный температурный режим, еще до введения основных компонент, в нем уже имеется атмосфера, обогащенная кремнием и (или) углеродом. В варианте с покрытием из SiC для температурных интервалов $T = 1200-1500$ и $\approx 1500^\circ C$ можно записать характерные химические реакции взаимодействия покрытия с водородом в виде



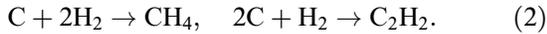
В варианте без покрытия для тех же температурных условий взаимодействие с оснасткой можно охарак-

Условия выращивания и параметры слоев SiC

$T, ^\circ\text{C}$	$N_D - N_A$ ($N_A - N_D$), cm^{-3}	$[\text{C}]/[\text{Si}]$	Тип проводимости	Метод	Материал нагревателя	Система газов	Литература
~ 1600	$\sim 10^{15}$	1.2	n	х.с.	Графит с покрытием SiC	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-SiH}_4\text{-H}_2$	[23]
~ 1600	$\sim 10^{14}$	3	n	г.с.	Графит с покрытием SiC	—”—	[8]
~ 1550	$\sim 10^{13}$	0.8	p, n	х.с.	Графит	—”—	[10]*
~ 1600	$\sim 10^{15}$	0.3	p, n	г.с.	Графит+тантал	—”—	[11]
~ 1600	$\sim 10^{15}$	0.45	p, n	г.с.	Стеклоуглерод	$\text{CH}_4\text{-SiH}_4\text{-H}_2$	[24]

Примечание. * Рабочее давление в системе 350 Торр. х.с. — метод холодной стенки, г.с. — метод горячей стенки.

теризовать реакциями



Наиболее полно термодинамические аспекты химических взаимодействий углерода и карбида кремния с водородом рассмотрены в [13,14].

После введения в реактор кристаллообразующих газов (силан, пропан) реакции (1) или (2) идут параллельно с реакциями образования SiC, при этом реальное отношение $[\text{C}]/[\text{Si}]$ в реакторе изменяется. В варианте с покрытием из SiC в области $[\text{C}]/[\text{Si}]$, соответствующей обогащению кремнием, реакции (1) приводят к образованию капель кремния в эпитаксиальных слоях. В отсутствие покрытия, согласно (2), свободный кремний в газовой фазе отсутствует, однако в этом случае источником капель кремния может явиться SiC, в результате паразитного осаждения образовавшийся на оснастке в предыдущих процессах. Негативное явление каплеобразования кремния устраняется использованием чистой углеродной оснастки. Другим вариантом устранения капель является добавление углеродсодержащих молекул в реактор, в результате чего равновесие реакции (1) сдвигается влево с подавлением образования свободного кремния [15,16]. Тем не менее наши результаты [17] и результаты работы [18] показали, что избыток углерода способствует вхождению фоновой алюминия в эпитаксиальный слой и формированию высокоомной области на границе подложка–слой. По-видимому, более кардинальным способом подавления каплеобразования кремния является добавление в реактор хлористого водорода на предэпитаксиальной стадии и окончание процесса роста в инертном газе [19]. Хлористый водород связывает свободный кремний в молекулы хлорсиланов, а окончание процесса в инертной атмосфере исключает реакцию (1). При использовании варианта CVD с низким давлением также отмечено отсутствие каплеобразования [20].

Еще одним негативным моментом в эпитаксии с SiC-покрытием является практически полное стравливание покрытия под подложкой в процессе роста. В связи с этим возникает необходимость защищать покрытие. В работе [21] эта проблема решается расположением подложки на пластине из чистого поликристаллического карбида кремния. Следует отметить, что в более высокотемпературном варианте эпитаксии ($T \gtrsim 1800^\circ\text{C}$)

взаимодействие водорода с оснасткой столь велико, что при росте эпитаксиальных слоев отпадает необходимость в подаче углеродсодержащих газов в реактор [22]. Это взаимодействие может быть существенно ослаблено с помощью введения гелия в качестве газа — носителя [21], однако процесс становится значительно дороже (использование более дешевого аргона нежелательно из-за его низкой теплопроводности). В процессах с гелием реакции (1) или (2) также имеют место, поскольку водород освобождается при реакции распада SiH_4 и, кроме того, при этих температурах существенная часть водорода находится в химически более активном атомарном состоянии.

Из проведенного анализа следует, что, независимо от конструктивных особенностей реакторов и используемых активных газов, параллельно с эпитаксиальным ростом в реакторе идет реакции взаимодействия водорода с оснасткой: в первом случае — реакции типа (1) и во втором — реакции типа (2), которые контролируют реальное соотношение $[\text{C}]/[\text{Si}]$ в газовой фазе и частично определяют фоновую концентрацию примеси в чистых эпитаксиальных слоях. Мера этого взаимодействия оценивается экспериментально из минимальной концентрации фоновой примеси: для каждого реактора и условий роста имеется такое соотношение $[\text{C}]/[\text{Si}]$, при котором фоновая концентрация в нелегированном материале минимальна [17]. Сравнение результатов роста показывает, что достижимый уровень фоновой концентрации в эпитаксиальных слоях при использовании оснастки с покрытием и без такового может быть достаточно низким ($10^{13}\text{--}10^{14}\text{ cm}^{-3}$). Нелегированные эпитаксиальные слои, выращенные в реакторах с SiC-покрытием, имеют, как правило, n -тип проводимости [8,23], в то время как эпитаксиальные слои SiC, выращенные в реакторах без покрытия, в зависимости от отношения $[\text{C}]/[\text{Si}]$ могут иметь как n -, так и p -тип проводимости, а минимальная концентрация соответствует области смены типа проводимости [1,10,11,24].

Иллюстрацией к сказанному могут служить результаты, представленные в таблице для нелегированных эпитаксиальных слоев, выращенных с использованием различных технологий. Сравнение производилось по порядку величины минимально достигнутых фоновых концентраций носителей (нескомпенсированных примесей

$N_D - N_A$ или $N_A - N_D$), полученных при практически одинаковых температурах и соотношенных со значениями $[C]/[Si]$. Как видно из таблицы, для вариантов с покрытием и без такового, величины отношений $[C]/[Si]$, при которых достигается минимальная концентрация, могут значительно различаться.

Таким образом, анализ экспериментального материала по эпитаксиальному росту SiC с низкой фоновой концентрацией в различных реакторах и газовых средах указывает на то, что в технологии SiC имеют место две тенденции в использовании внутренней оснастки реакторов. Независимо от конструктивных особенностей реакторов и используемых активных газов, при использовании выше обозначенных материалов параллельно с эпитаксиальным ростом в реакторе идут реакции взаимодействия с оснасткой, которые контролируют реальное соотношение $[C]/[Si]$ в газовой фазе. Характерным признаком различия используемых реакторов с покрытием оснастки слоем SiC и без покрытия для схожих условий роста является многократное различие в величинах отношения $[C]/[Si]$ активных газов, подаваемых в реактор, при которых достигается минимальная концентрация. Из приведенного анализа также следует, что варианты с покрытием внутренней оснастки реакторов делают эпитаксиальный процесс дороже при аналогичном конечном результате. Поэтому в массовом производстве эпитаксиальных структур дорогостоящая операция покрытия оснастки в большинстве случаев может быть исключена, и в этом заключается перспективность второй тенденции.

Работа поддержана фондом РФФИ (грант № 00-02-16688).

Список литературы

- [1] S. Minagva, H.C. Gatos. Japan. J. Appl. Phys., **10** (12), 1680 (1971).
- [2] M.S. Saidov, Kh. Shamuratov, M.A. Kadyrov. J. Cryst. Growth, **87**, 519 (1988).
- [3] В.В. Зеленин, В.А. Соловьев, С.М. Старобинец, С.Г. Конников, В.Е. Челноков. ФТП, **29** (6), 1122 (1995).
- [4] H. Matsunami, S. Nishino, M. Odaka, T. Tanaka. J. Cryst. Growth, **31**, 72 (1975).
- [5] C. Hallin, I.G. Ivanov, T. Eglisson, A. Henry, O. Kordina, E. Janzen. J. Cryst. Growth, **183**, 163 (1998).
- [6] V.V. Zelenin, A.A. Lebedev, S.M. Starobinets, V.E. Chelnokov. Mater. Sci. Eng. B, **46**, 300 (1997).
- [7] M. Fatemi, P.E.R. Nordquist. J. Appl. Phys., **61**, 1883 (1987).
- [8] E. Janzen, O. Kordina. Inst. Phys. Conf. Ser., **142**, 653 (1996).
- [9] A.A. Burk, M.J.O'Loughlin, S.S. Mani. Mater. Sci. Forum, **264–268**, 83 (1998).
- [10] R. Rupp, P. Langing, J. Volki, D. Stephani. J. Cryst. Growth, **146**, 37 (1995).
- [11] L.B. Rowland, G.T. Dunne, J.A. Freitas. Mater. Sci. Forum, **338–342**, 161 (2000).
- [12] S. Nishino, A. Powell, H.A. Will. Appl. Phys. Lett., **42** (5), 460 (1983).
- [13] Б.В. Спицын. Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудование, № 4, 7 (1991).

- [14] M.D. Alendorf, R.J. Kee. J. Electrochem. Soc., **138** (3), 841 (1991).
- [15] J.A. Powell, L.G. Matus. Springer Proc. Phys., **43**, 14 (1989).
- [16] C. Hallin, F. Owman, P. Martenson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina, E. Janzen. J. Cryst. Growth, **181**, 241 (1997).
- [17] V.V. Zelenin, A.A. Lebedev, M.L. Korogodskii. Abstracts 3d Int. Seminar Silicon Carbide & Related Materials (Novgorod the Great, 2000) p. 49.
- [18] A.A. Bark, Jr, L.B. Rowland. Appl. Phys. Lett., **68** (3), 382 (1996).
- [19] J.A. Powell, D.J. Larkin, P.B. Abel. J. Electron. Mater., **24**, 295 (1995).
- [20] B.E. Landini, G.R. Brandes. Appl. Phys. Lett., **74** (18), 2632 (1999).
- [21] O. Kordina, A. Henry, E. Janzen, C.H. Carter. Mater. Sci. Forum, **264–268**, 97 (1998).
- [22] J.T. Kendall. J. Chem. Phys., **21** (5), 821 (1953).
- [23] S. Karmann, C. Haberstroß, F. Engelbrecht, W. Suttrop, A. Schöner, M. Schadt, R. Helbig, G. Pensl, R. Stein, S. Leibenzeder. Physica B, **185**, 75 (1993).
- [24] V.V. Zelenin, A.A. Lebedev, M.G. Rastegaeva, D.V. Davidov, V.E. Chelnokov, M.L. Korogodskii. Mater. Sci. Eng. B, **61–62**, 183 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Some aspects of epitaxial CVD SiC technology

V.V. Zelenin, M.L. Korogodskii, A.A. Lebedev

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A brief review of the works on SiC gas phase epitaxy is given. Two different designs of reactor interior framework are considered. Regardless of the reactor design and the active gases involved, there occur an epitaxial growth and a parallel chemical interaction between the introduced framework and hydrogen. These reactions control the real $[C]/[Si]$ ratio in the gas phase and partly contribute into the background of the epilayers.