

Capítulo 6 – Crescimento Epitaxial

6.1 Introdução

6.2 Fundamentos de Crescimento Epitaxial

6.3 Reações Químicas Usadas na Epitaxia de Silício

6.4 Dopagem de Camada Epitaxial

6.5 Defeitos em Filmes Epitaxiais

6.6 Considerações sobre Processos

6.7 Tipos de Reatores

6.8 Crescimento Seletivo

6.9 Outras Técnicas de Crescimento Epitaxial

6.1 Introdução

- Epitaxia? A palavra “epitaxia” origina de 2 palavras gregas que significam:

epi = “sobre” e

taxis = “arranjo”

epitaxia = “ arranjo sobre”

- Processo de Crescimento Epitaxial = técnica de deposição de fina camada monocristalina sobre substrato monocristalino, seguindo a mesma estrutura e orientação.
- Homoepitaxia = filme e substrato de mesmo material.
Exemplos: Si/Si \Rightarrow CI's bipolar e CMOS
GaAs/GaAs \Rightarrow MESFET
- Heteroepitaxia = filme e substrato de material diferente.
Exemplos: Si/Al₂O₃ (Safira) = SOS \Rightarrow CMOS

Introdução – Tipos de Epitaxias

GeSi/Si \Rightarrow HBT, HEMT
GaAs/Si \Rightarrow MESFET
GaAs/Si \Rightarrow célula solar, etc.
e diversos outros

- Tipos de Epitaxias:

- SPE = solid phase epitaxy

Observado na recristalização de camadas amorfas após I/I.

- LPE = liquid phase epitaxy

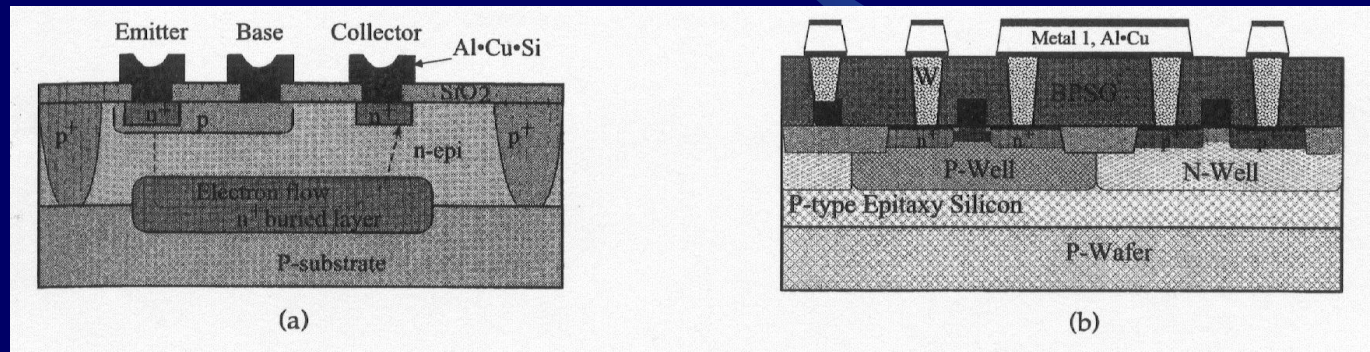
Camadas epitaxiais de compostos III – V.

- VPE = vapor phase epitaxy

Mais usado para processamento de Si. Excelente controle da concentração de impurezas e perfeição cristalina.

Introdução - VPE

- Epitaxia do Si : CI's bipolares e CMOS.



a) - bipolar

b) - CMOS

- Motivação: Melhorar desempenho.
- A camada crescida pode ter tipo e nível de dopagem diferente ao do substrato.
- Camada é livre de oxigênio e de carbono.

6.2 Fundamentos de Crescimento Epitaxial

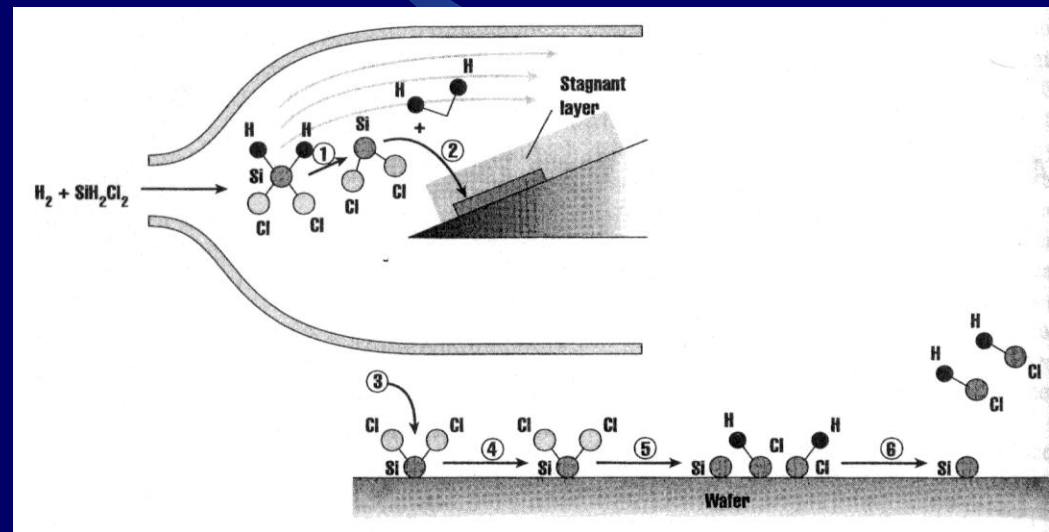
- Cinética do Processo:

VPE e CVD (chemical vapor deposition).

- **Processo:**

- 1) introdução de gases reativos, dopantes e diluentes inertes na câmara.

- 2) Difusão das espécies reativas do gás para a superfície do substrato através de “*boundary layer*”. = F1



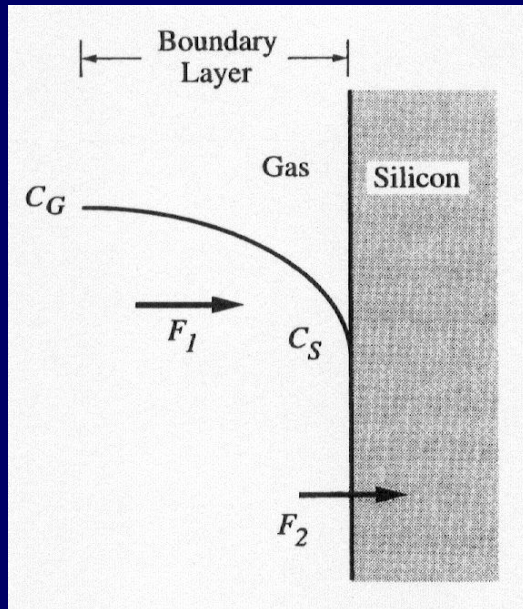
- 3) Adsorção das espécies reativas na superfície aquecida do substrato. = F2

- 4) As espécies adsorvidas migram e reagem na superfície – formação do filme.

- 5) Sub-produtos voláteis da reação são desorvidos da superfície.

- 6) sub-produtos desorvidos são removidos da câmara.

- Modelo de Grove:



Modelo mais simples usado para descrever o processo VPE. Assume que o fluxo de espécies de deposição que atravessam a camada de “*boundary layer*” são iguais ao fluxo de reactantes consumido pela superfície de crescimento. O fluxo de sub-produtos desorvidos é desprezado no modelo.

$$\text{Logo, } F = F_1 = F_2 = h_g(C_g - C_s) = k_s C_s$$

$$\therefore C_s = C_g \times (1 + k_s/h_g)^{-1}$$

Onde: h_g = coeficiente de transporte de massa em fase gasosa.
Depende do fluxo na câmara.

k_s = constante de taxa de reação química de superfície.

C_g e C_s = concentrações de espécies de deposição no gás e sobre a superfície da lâmina.

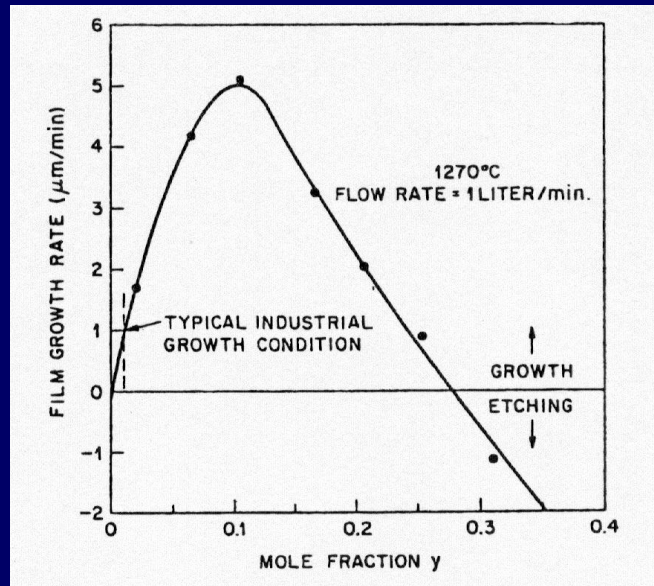
Modelo de Grove

A taxa de crescimento do filme de silício epitaxial R é dado por:

$$R = F/N \quad , \quad \text{logo} \quad R = (k_s h_g / (k_s + h_g)) \times (C_g / N)$$

onde: N = densidade do Si ($5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) dividido pelo número de átomos de silício incorporados no filme.

⇒ A taxa de crescimento é proporcional a fração molar das espécies reativas na fase gasosa.



Dependência da taxa de crescimento do Silício com a concentração de SiCl_4 na fase gasosa (processo de SiCl_4 com redução em H_2).

Modelo de Glove

Temos portanto, **2 casos limites**:

a) Se $h_g \gg k_s \Rightarrow C_s = C_g \Rightarrow$ processo limitado por reação de superfície.

$$\therefore R = k_s C_g / N$$

b) Se $h_g \ll k_s \Rightarrow C_s \cong 0 \Rightarrow$ processo limitado por transporte de massa.

$$\therefore R = h_g C_g / N$$

- Inúmeros processos podem ocorrer simultaneamente que podem assistir ou competir com o processo de crescimento. No sistema Si-H-Cl, por exemplo, as moléculas na superfície da lâmina que contém o Si, podem ser SiCl_2 , SiCl_4 , SiH_2 , ou Si. **A baixa pressão e a baixo fluxo de gases reativos estas espécies reativas limitam o crescimento.** Os átomos de Silício adsorvido na superfície e os átomos do substrato podem ser corroídos (etched) pela reação com Cl. **O modelo de Glove não leva em consideração estas reações** e deve ser considerado como simples parametrização de um processo bastante complexo.

Cinética de Reações Químicas

- $k_s \Rightarrow$ descreve cinética de reação química na superfície.
- As reações químicas são normalmente ativadas termicamente e podem ser representadas pela equação do tipo Arrhenius, dado por:

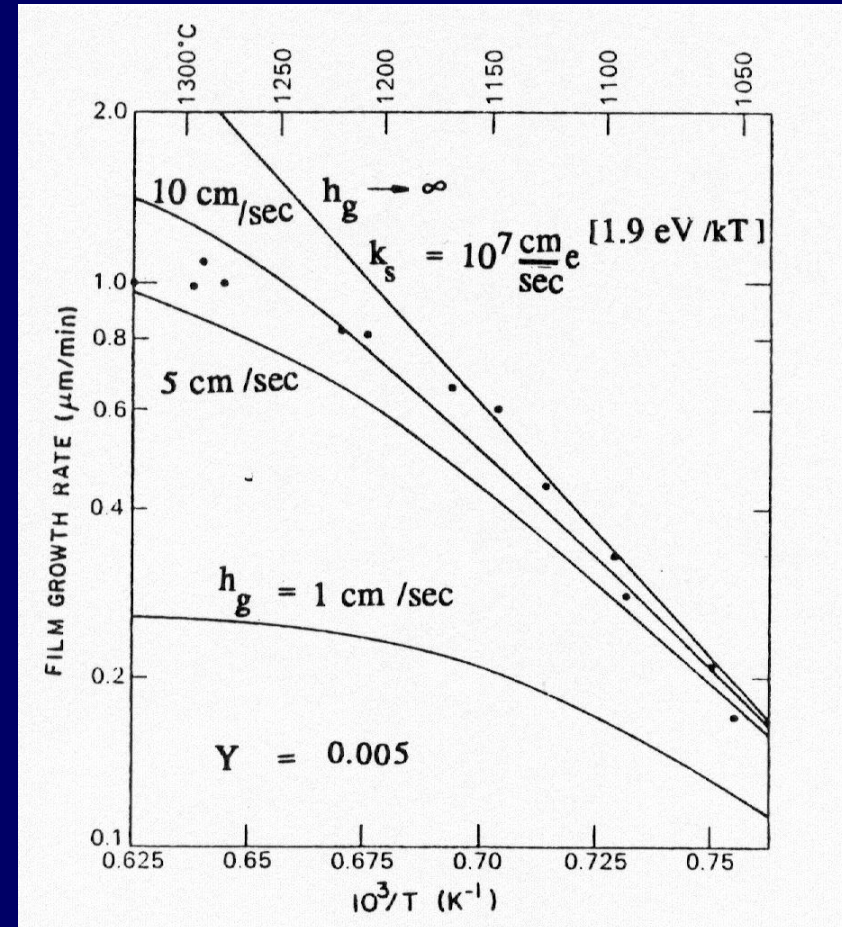
$$k_s = k_0 \exp(-E_a/kT)$$

onde: k_0 = constante independente de T,

E_a = energia de ativação, e

k = constante de Boltzman

- A constante h_g é pouco sensível a temperatura, mas depende do fluxo do gás no reator.



Crescimento de Si por $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$

Cinética de Reações Químicas

- Para T baixas $\Rightarrow h_g \gg k_s$

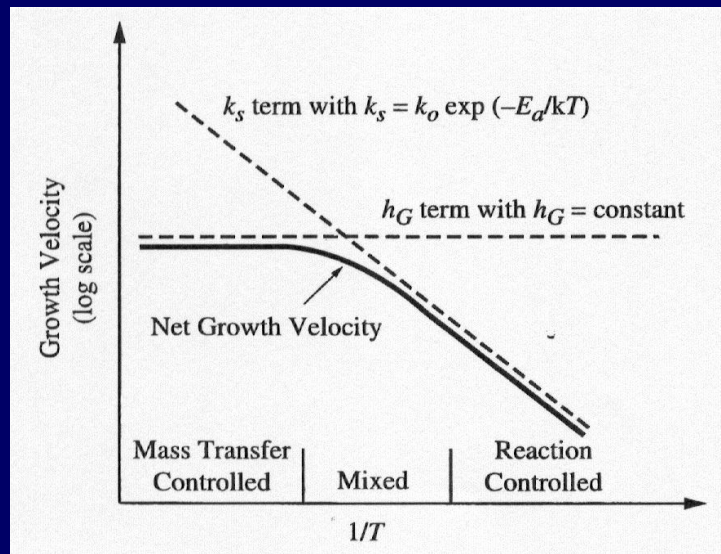
$$R \propto k_o \exp(-E_a/kT)$$

No caso : $k_o = 1 \times 10^7$ cm/s
 $E_a = 1.9$ eV

- Para T elevadas $\Rightarrow k_s \gg h_g$

$$R \propto h_g$$

No caso: $h_g = 5$ a 10 cm/s



Plot de Arrhenius. Dependência da velocidade de crescimento com a temperatura. A velocidade efetiva é resultante do processo de reação de superfície e transporte de massa da fase gasosa que atua simultaneamente e o **mais lento domina em qualquer temperatura.**

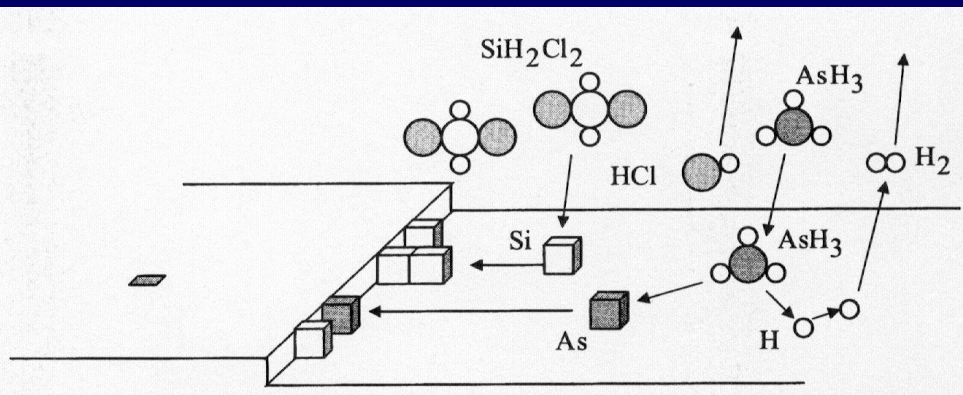
Modelo Atomístico

Como o processo de crescimento epitaxial é de alta temperatura (1000 - 1500°C) podem ocorrer reações na fase vapor (reação homogênea).

A ocorrência dessas reações deve ser evitada pois:

- a) gera partículas,
- b) filme poroso e policristalino

● Modelo Atomístico de Crescimento Epitaxial



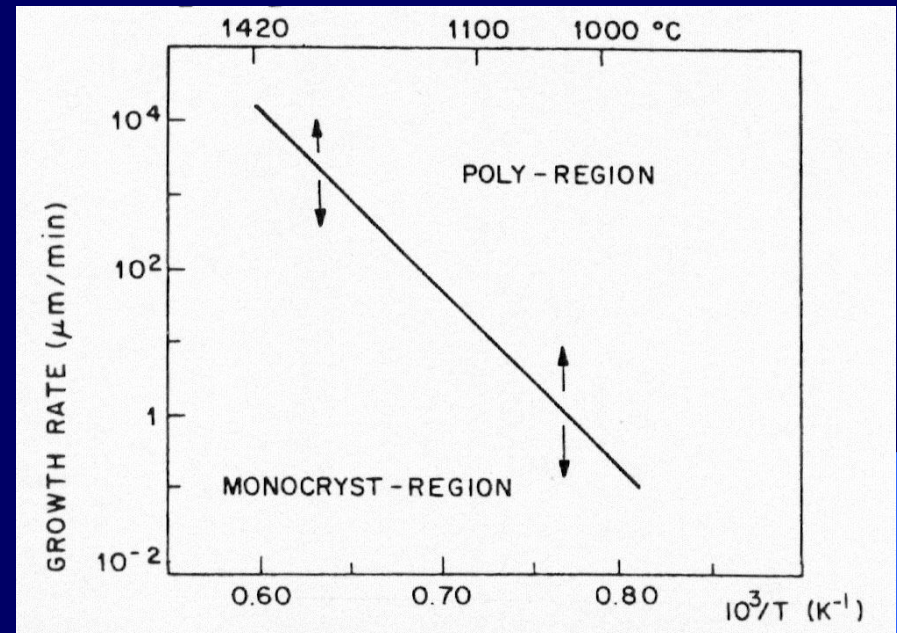
Esquemático do crescimento de camada epitaxial de Si e processos de dopagem.

- Espécies químicas são adsorvidas na superfície.
- Reações químicas na superfície.
- Átomos são adsorvidos.
- Migração dos átomos adsorvidos para posições em degraus e ou quinas atômicas.

Obs. – a quina é a posição energeticamente mais favorável para o crescimento. Permite a ligação com mais átomos do substrato.

Modelo Atomístico

- Este modelo atomístico é coerente com o resultado experimental de máxima taxa de crescimento de Si monocristalino.



- Com taxa elevada de crescimento, não há tempo suficiente para os “adátomos” migrarem para posições de quina \Rightarrow cresce policristalino.
- O limite varia exponencialmente com T com energia de ativação $E_a \cong 5$ eV. Essa energia é comparável a E_a de auto-difusão de Si.

6.3 Reações Químicas Usadas na Epitaxia de Silício

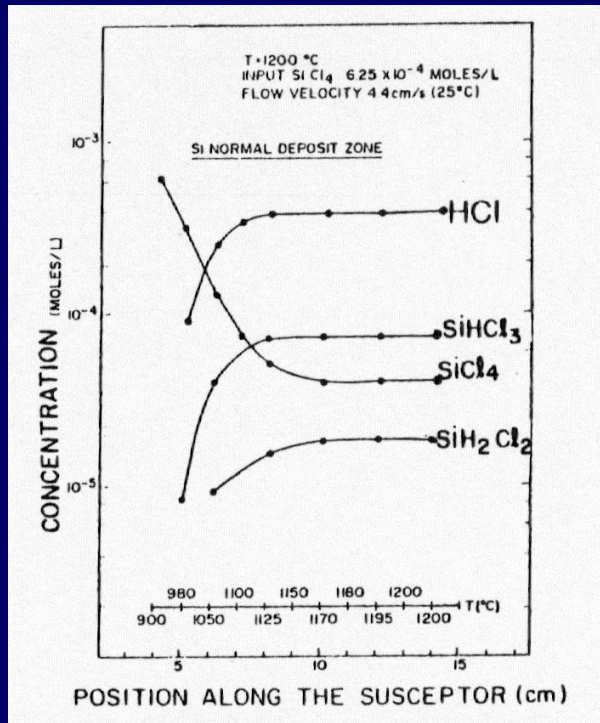
Crescimento Epitaxial de Silício
em Atmosfera de Hidrogênio

Gases	Taxa de Deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
SiCl_4	0.4 – 1.5	1150 – 1250
SiHCl_3	0.4 – 2.0	1100 – 1200
SiH_2Cl_2	0.4 – 3.0	1050 – 1150
SiH_4	0.2 – 0.3	950 - 1050

SiCl_4 era a fonte de Si mais usada. Com a demanda por temperaturas mais baixas (lâminas com diâmetro grande e pequenas) e camadas mais finas tem levado ao uso das fontes de SiH_2Cl_2 (DCS) e SiH_4 (Silana).

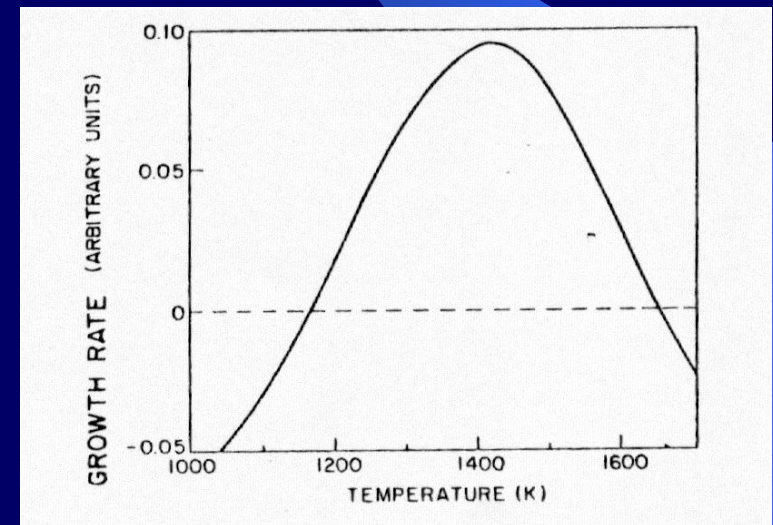
Estas no entanto, produzem mais deposições nas paredes do reator e portanto requerem limpezas mais frequentes.

Deposição com $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$



- Deposição com $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$
- Concentração de espécies ao longo do reator

Caso de $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$



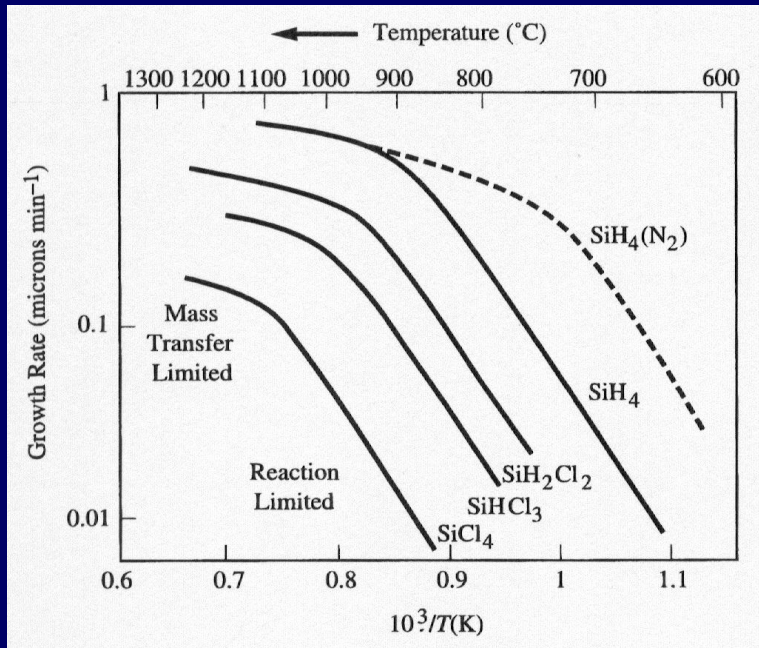
- Baseado neste estudo conclui-se pelas seguintes reações intermediárias:



- As reações são reversíveis e podem resultar em decapagem (etching);

Taxas de Crescimento

Taxas de crescimento de Si epitaxial X
Temperatura de gases precursores



Nota-se 2 regimes de deposição:

- 1) A baixas temperaturas com taxas altamente sensíveis a temperatura; e
- 2) Outro a altas temperaturas com taxas menos sensíveis a temperatura.

No caso de SiH_4 para temperaturas abaixo de 900°C o processo é limitado por reações de superfície e maiores que esta temperatura por transporte de massas da fase gasosa.

A temperatura de transição entre os 2 regimes depende de :

- a) Espécies gasosas ativas;
- b) Fração molar dos reagentes; c) Tipo de reator;
- d) Fluxo do gás; e f) pressão.

Normalmente opta-se pela região limitada por transporte de massa da fase gasosa devido à menor dependência com a temperatura.

6.4 Dopagem de Camada Epitaxial

- 1) Intencional:

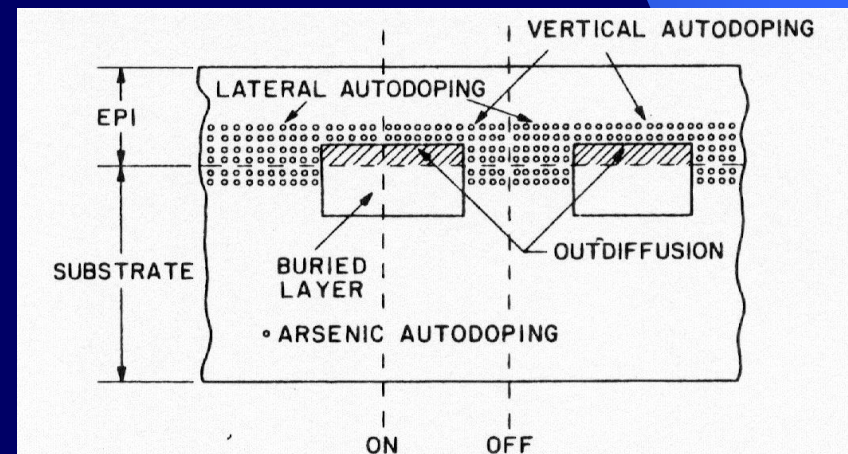
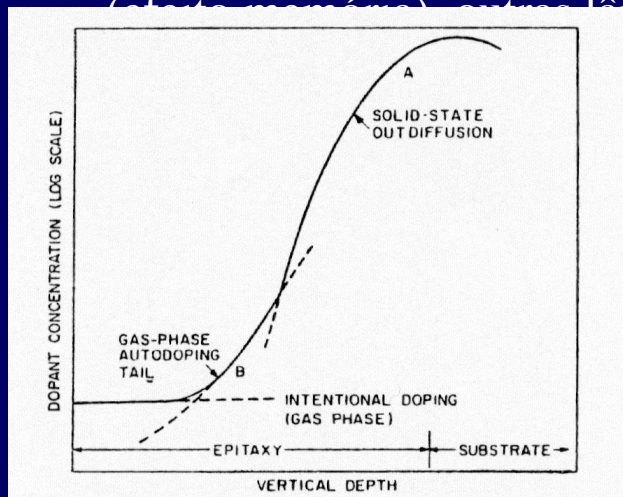
Dopagem “*in-situ*” (deposição + dopagem). Adicionar no processo, gás de dopante: B_2H_6 , PH_3 , AsH_3 (10 – 1000ppm).

Pela concentração do dopante no gás pode-se controlar (empiricamente) a dopagem no filme entre 10^{14} a 10^{22} cm^{-3} .

- 2) Não Intencional:

a) “outdiffusion” do substrato ou camada enterrada.

b) auto-dopagem por fase vapor pela evaporação de dopante a partir de superfícies da lâmina (lateral e costas), suscepto com camada dopada (feito memória) entre lâminas ou partes.



6.5 Defeitos em Filmes Epitaxiais

- Origens :

- Defeitos;
- preparação do substrato;
- imperfeições no substrato.

- Deslocações - Origens:

- A partir de deslocações originais do substrato.
- Tipo “*misfit*” devido a alta dopagem.
- Gradiente térmico na lâmina (contato térmico pobre).

Para obter filmes de qualidade adequada requer uma boa limpeza do substrato.

- limpeza química
- escovar (scrub)
- limpeza in situ com 1-5% HCl + H₂, a T ≥ 1100°C (opção mais comum).

- Falhas de Empilhamento (SF):

Originado por algum obstáculo em “quina de Si” ⇒ perturba crescimento local ⇒ gera SF. Exemplos: partícula, SiO₂, SiN, SiC local, presença de vapor de CO₂ no reator que forma SiO.

- Soluções:

- 1) - uso de “*gettering*” intrínseco;
- 2) - uso de camada tensionada na interface epi-substrato. Ex; liga Si-Ge possui parâmetro de rede diferente daquele do substrato de Si ⇒ esse descasamento é acomodado pela formação de “*misfit dislocation*”

6.6 Considerações sobre Processos

- SiCl_4

- Temperatura elevada (1150-1250°) \Rightarrow auto-dopagem e alta difusão.
- Ocorre pouca deposição sobre paredes do reator.
 - \therefore - baixa frequência de limpeza e
 - reduz partículas

- SiH_2Cl_2

- Temperatura menor.
- Bom para camadas finas.
- Apresenta densidade de defeitos mais baixa com alta produtividade.

- SiHCl_3

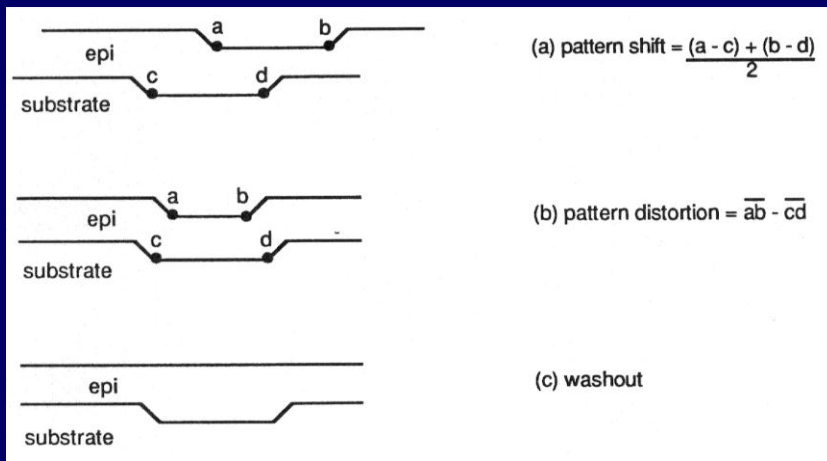
Não é muito usado. Não oferece vantagens em relação ao SiCl_4 .

- SiH_4

- Temperatura menor ($\leq 1000^\circ\text{C}$).
- Bom para camadas finas.
- Não produz desvio de padrões.
- Decompõe a temperatura reduzida \Rightarrow deposita nas paredes do reator.
 - \therefore - limpeza frequente e
 - gera partículas.

Desvios de Padrão

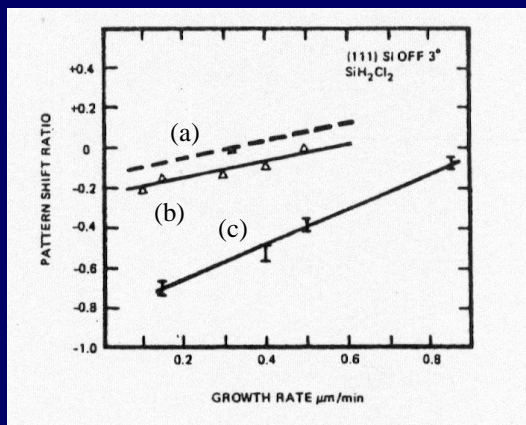
• Desvio, Distorção e Desaparecimento de Padrões



Dependência com:

- orientação do substrato;
- taxa de deposição;
- temperatura de deposição;
- fonte de Si; e
- pressão.

Estas dependências podem ser opostas para os 3 efeitos. **Solução : compromissos empíricos.**



1110°C, 100 Torr (a) e 80 Torr (b), ambos reator radial e (c) a 110 Torr em reator vertical.

Sob condições similares de deposição, reator vertical aquecido indutivamente produz menos desvio padrão.

Uso de SiH₄ reduz desvio de padrão. A presença de Cl₂ ou HCl aparenta induzir desvio. A distorção do padrão é menos em sistemas clorados do que com SiH₄.

6.7 Tipos de Reatores

- **Sistemas epitaxiais:**

- “*batch*”: processam várias lâminas por vez; e
- “*single-wafer*” que processam uma lâmina por vez..

- **Reatores:**

- na indústria de semicondutores são largamente utilizados:

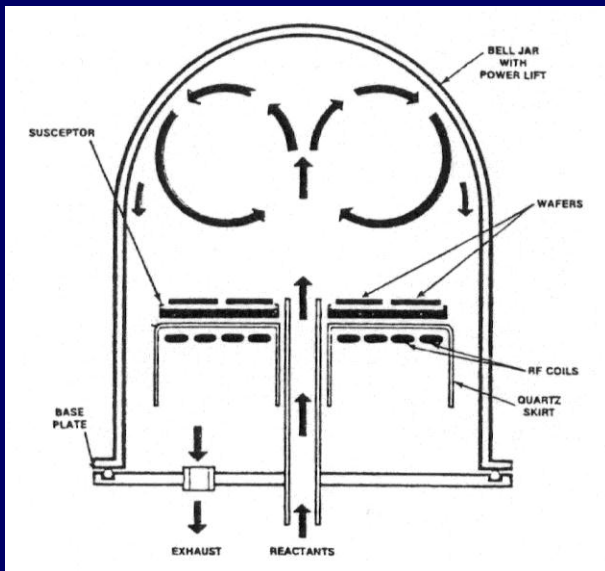
- **Tipos de aquecimento:**

- indução por RF;
- radiação infra-vermelha.

Reator Vertical;

Reator barril; e

Reator horizontal.

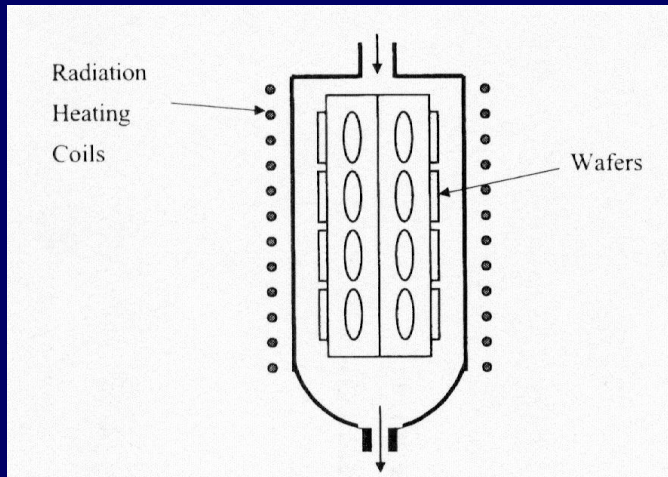


Reator Vertical em
operação

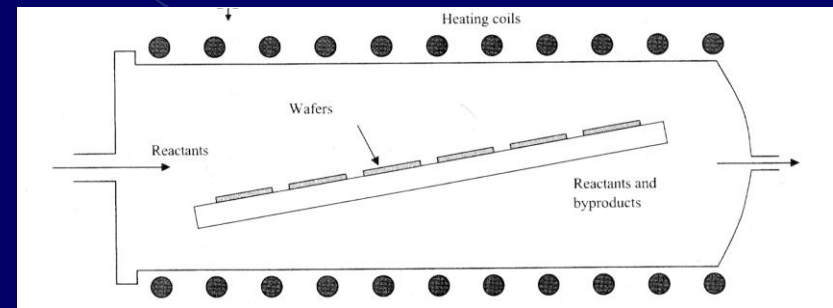
Reator do tipo vertical aquecido por indução.

Reatores

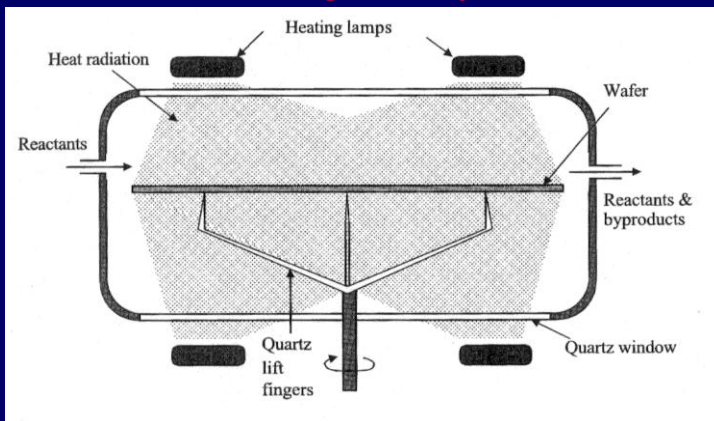
• Reator tipo barril



• Reator Horizontal



• Reator "single-wafer"



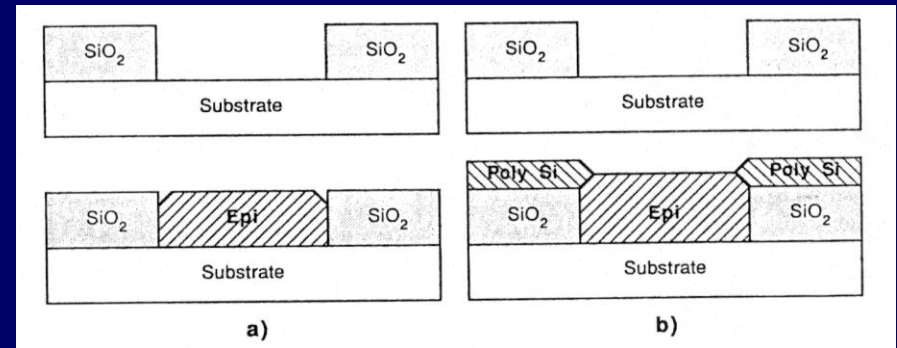
Filmes de alta qualidade a pressão reduzida e atmosférica.

• Partes de um reator:

- a) campânula de quartzo ou tubo;
- b) sistema de distribuição de gás;
- c) fonte de calor (RF ou IR);
- d) susceptor (grafite coberto c/Si-C);
- e) sistema de medida de T (termopar ou pirômetro);
- f) sistema de vácuo (opcional); e
- g) sistema de exaustão com neutralizador.

6.8 Crescimento Seletivo

- Deposição de Si na região exposta do do substrato de Si e não nas demais regiões, tais como óxidos e nitretos.
- Feito usando condições de crescimento apropriado de forma a evitar a deposição de amorfos e Si policristalino.
- **Fatores para melhorar a seletividade ajustando os parâmetros (T, p, fração molar de Si, relação Si/Cl) de forma a:**
 - diminuir a nucleação,
 - diminuir a taxa de nucleação,
 - aumentar a migração superficial dos átomos de Si,
 - fontes cloradas apresentam melhor seletividade que SiH_4 .



- Tipo a) – Si-epi sobre substrato de Si entre óxidos.
- Tipo b) – Si-epi sobre substrato de Si entre óxidos e deposição simultânea de Si-poli sobre o óxido.
- **Características:**
 - Melhora isolação;
 - Aumenta densidade de integração;
 - Superfície plana;
 - Reduz capacitâncias;
 - Novas estruturas.

6.9 Outras Técnicas de Crescimento Epitaxial

- Outras Técnicas:

- MBE (Molecular Beam Epitaxy)
- CBE (Chemical Beam Epitaxy)
- MOCVD (Metallorganic CVD)
- RTCVD (Rapid Thermal CVD)
- UHVCVD (Ultrahigh Vacuum CVD)

- Motivação:

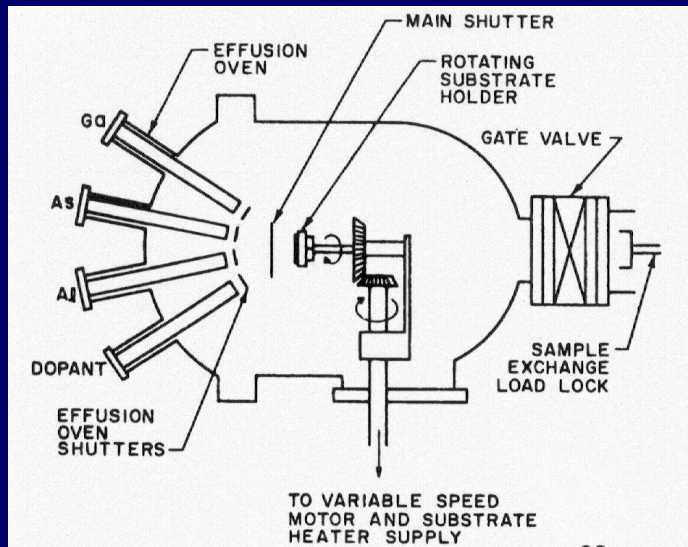
- crescimento epitaxial do Si a baixas temperaturas, reduzindo T de 1000-1250°C para 500-900°C.
- minimizar o processamento térmico em que as lâminas são expostas a fim de:

- A técnica convencional de deposição de camada epitaxial requer alta temperatura de processo (1000 - 1250°C), o que pode causar efeito de “*autodoping*” e limita a obtenção de finas camadas epitaxiais.

- diminuir a difusão de dopantes;
- controle das interfaces abruptas e junções; e
- reduzir danos às estruturas dos dispositivos.

• MBE – Molecular Beam Epitaxy

- Usado muitos anos para produção de camadas epitaxiais dos materiais III – V.
- Mais recentemente tem sido usado também para filmes de Si e SiGe. O Si e os dopantes são evaporados sob condições de UHV sobre o substrato de Si. Com o MBE pode se obter camadas epitaxiais na faixa de temperatura de 500 - 800°C, com interfaces e perfil de dopagens ultra abruptas.



Esquemático do MBE - Câmara de Crescimento

- ultra alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ torr);
- evapora-se os materiais direcionados ao substrato \Rightarrow condensam \Rightarrow cresce epitaxialmente;
- T substrato aprox. 500 - 900°C para Si, \Rightarrow diminuir auto dopagem e difusão;
- controle mais preciso sobre espessura e perfis de dopagem e/ou material \Rightarrow novas estruturas. (resolução de 1 camada atômica).

- Monitoração “in-situ” :
 - Ion gauge → fluxos;
 - RHEED – reflection high energy electron diffraction;
 - AES – Auger electron spectroscopy;
 - QMS – quadrupole mass spectrometer (gás residual e composição).
- **Referências :**
 - 1) S. Wolf and R. N. Tauber; Silicon Processing for the VLSI Era, Vol.1 – Process Technology, Lattice Press, 1986.
 - 2) J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin; Silicon VLSI Technology – Fundamentals, Practice and Modeling, Prentice Hall, 2000.
 - 3) S. A. Campbell; The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, Oxford University Press, 1996.