

10. Taniguchi K., Kurosawa K., Kashiwagi M. Oxidation enhanced diffusion of boron and phosphorus in (100) silicon // J. Electrochem. Soc.—1980.—V. 127, N 10.—P. 2243.
11. Shin Y.-S., Kim C.-K. A two-dimensional model for the excess interstitial distribution in silicon during thermal oxidation // IEEE Trans. Electron Devic.—1984.—V. ED-31, N 6.—P. 797.
12. Yeng R. W. Numerical methods in free-surface flows // Ann. Rev. Fluid Mech.—1982.—V. 14.—P. 395.
13. Seidl A., Svoboda M. Numerical conformal mapping for treatment of geometry problem in process simulation // IEEE Trans. Electron Devic.—1985.—V. ED-32, N 10.—P. 1960.
14. Tielert R. Two-dimensional numerical simulation of impurity redistribution in VLSI processes // IEEE Trans. Electron Devic.—1980.—V. ED-27, N 8.—P. 1479.
15. Schneider G. E., Zedan M. A modified strongly implicit procedure for the numerical solution of field problem // Numerical Heat Transfer.—1981.—V. 4.—P. 1.
16. Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем.—М.: Наука, 1971.
17. Горбенко Н. И., Катенов В. А., Майоров Ю. К. ППП ЭФЕС (автоматизация решения краевых задач для уравнения Пуассона на ЕС ЭВМ).—Новосибирск, 1985.—(Препринт/АН СССР, Сиб. отд-ние, ВЦ; 552).

Поступила в редакцию 20 февраля 1987 г.

УДК 548.5 : 539.23

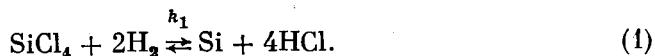
Л. Н. АЛЕКСАНДРОВ, Р. В. БОЧКОВА, А. Н. КОГАН,
Н. П. ТИХОНОВА
(Новосибирск — Саранск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ В ХЛОРИДНОЙ СИСТЕМЕ

Методом Монте-Карло исследованы особенности роста эпитаксиальных пленок кремния в хлоридной системе при взаимодействии SiCl_4 с водородом. Определена связь параметров эпитаксии со скоростью роста и шероховатостью поверхности пленок. Прослежен механизм встраивания атомов кремния в растущий кристаллический слой. Показана реализация различных конкурирующих реакций на поверхности и в исходной фазе в зависимости от условий роста. Получена информация о составе адсорбционного слоя.

Цель настоящей работы — статистическое моделирование на ЭВМ роста полупроводниковых пленок в ходе химических транспортных реакций получения кремния (предыдущие работы [1—3] посвящены моделированию синтеза методом молекуллярно-лучевой эпитаксии). Особенность этого вида эпитаксии [4] заключается в том, что к поверхностям поступает не только исходный материал, но и промежуточные продукты. Благодаря этому кристаллизация приобретает черты саморегулирующегося процесса: при изменении ее параметров автоматически поддерживаются условия, близкие к равновесным, и происходит «исправление ошибок» в структуре. Однако механизм роста при этом значительно сложнее, чем, например, при конденсации из паров.

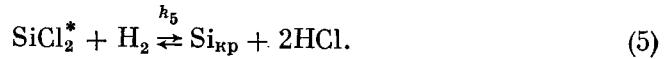
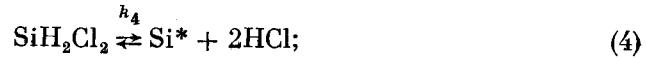
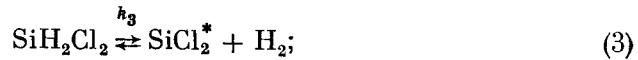
Исходными продуктами цепи химических реакций получения Si в хлоридных системах являются SiCl_4 и H_2 , конечными — Si и HCl [5]:



При высоких температурах и больших концентрациях SiCl_4 в потоке водорода нужно учесть также травление поверхности



Согласно [6, 7] в ходе реакции SiCl_4 с водородом образуются промежуточные молекулы SiHCl_3 , HCl , SiH_2Cl_2 и SiCl_2 , которые при дальнейшем взаимодействии между собой и с водородом приводят к адсорбции кремния на поверхности. Анализ констант равновесия реакций по данным [8] показывает, что в рассматриваемом нами интервале температур 1000—1300 К в основном образуются комплексы SiH_2Cl_2 , при разложении которых выделяется кремний:



Вероятности протекания каждой реакции в данном месте поверхности подсчитывались с помощью констант равновесия и сравнивались со случайными числами. Константы равновесия вычислялись по изменению свободной энергии Гиббса ΔG [9]

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (6)$$

которое определяется разностью температур подложки T_1 и газовой смеси T_2 и изменением энтропии ΔS :

$$\Delta G = T_2 \Delta S - T_1 \Delta S = \Delta S \Delta T, \quad (7)$$

$$\text{где } \Delta S = \sum_i [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{кон}} - \sum_i [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{нач}} \quad (8)$$

(n_i — коэффициенты при формулах соответствующих веществ). Расчетные значения ΔG различны для элемента в газообразном и твердом состояниях.

Константу равновесия можно определить также по известным скоростям прямой v_1 и обратной v_2 реакций. Вероятность осуществления, например, прямой реакции (1) за один цикл или за время $\Delta\tau = 1/(v_1 + v_2)$ полагаем пропорциональной ее скорости $v_1 = k_1 v_2$:

$$P_1 = v_1 \Delta\tau = v_1 / (k_1 v_2 + v_2) = k_1 / (k_1 + 1). \quad (9)$$

Обязательным условием протекания реакции (1) без учета промежуточных является встреча молекулы SiCl_4 и двух молекул водорода. При заданной концентрации SiCl_4 в потоке водорода концентрация молекул H_2 равна $C_{\text{H}_2} = 1 - C_{\text{SiCl}_4}$. Вероятности столкновения реагентов (1) принимаем пропорциональными их концентрациям соответственно в первой и второй степенях. Если два последовательных случайных числа окажутся меньше этих концентраций, то реакция (1) становится возможной. Если следующее случайное число окажется меньше P_1 , то полагаем, что образуются атомы кремния и адсорбируются в точке, координаты которой также находятся с помощью датчика случайных чисел. В противном случае имеем «пустое» событие. Анализ реакции (2) проводим в том случае, если молекула SiCl_4 не встретит две молекулы водорода, т. е. когда при выполнении условия $G < C_{\text{SiCl}_4}$ не выполняется условие $G < (1 - C_{\text{SiCl}_4})^2$.

В рамках описанной модели изучалась кинетика осаждения кремния. На рис. 1 показана зависимость скорости роста плоскости (111) от концентрации SiCl_4 в потоке водорода при $T = 1500$ К. Из рисунка видно, что при $C_{\text{SiCl}_4} \approx 6\%$ скорость роста пленки максимальна. Возможность участия SiCl_4 в (2) ведет к конкуренции двух процессов: роста кремния при малых концентрациях тетрахлорида кремния и травления поверхности при больших концентрациях. Этот рисунок подтверждает факт газового травления подложки.

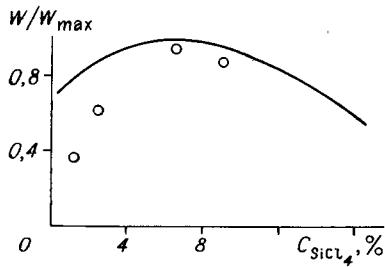


Рис. 1. Зависимость относительной скорости роста пленок кремния от концентрации SiCl_4 в газовой фазе ($T = 1500$ К):
○ — экспериментальные данные [13]

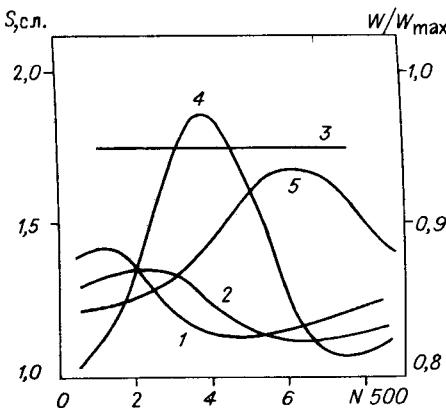


Рис. 2. Зависимость от времени скорости роста и шероховатости плоскости (110) пленки кремния, содержащей ступень (N — число машинных циклов):
кривые 1, 2 — скорости роста; кривые 4, 5 — шероховатости соответственно при температурах 1300 и 1500 К; 3 — скорость роста при пересыщении больше 10%

На рис. 2 дано изменение со временем скорости роста плоскости (110), содержащей ступень, и ее шероховатости. За шероховатость принимаем число ненасыщенных горизонтальных связей на растущей поверхности, т. е. отклонение реальной поверхности от гладкой [10]. Максимум шероховатости и участок с наименьшей скоростью соответствует, по-видимому, образованию новой ступени: адсорбированные атомы легче возвращаются в газовую fazу, не увеличивая скорости; шероховатость при этом существенная. Значение скорости не падает до нуля, так как движется эшелон ступеней. Это соответствует численным значениям шероховатости и подтверждается машинными распечатками рельефа поверхности. Образование устойчивой ступени приводит к увеличению числа активных мест для кристаллизации, и скорость роста увеличивается. После прохождения ступеню всей грани скорость постоянна до тех пор, пока не сформируется новая устойчивая ступень. Такой вид зависимости имеет место при пересыщенииах до 10%. При более высоких пересыщенииах индивидуальность ступеней исчезает, шероховатость растет, скорость роста после 50 машинных циклов (на узел площадки) становится постоянной.

При рассмотрении адсорбции кремния с учетом промежуточных реакций (3)–(5) считаем, что на растущей поверхности могут находиться атомы кремния, принадлежащие адслою (Si^*) или кристаллу (Si_{kp}), а также молекулы SiCl_2^* . Каждое промежуточное вещество получается в соответствии со своей константой равновесия по формуле (6). Далее события анализируются следующим образом:

1. Если к узлу, в котором находится кремний, подходит молекула SiH_2Cl_2 , то с помощью датчика случайных чисел проверяется возможность протекания реакций (3) и (4). Поскольку концентрации кремниевых соединений в потоке водорода малы, а константы равновесия реакции большие, при моделировании в целях экономии машинного времени концентрации завышались в 10 раз, а константы равновесия во столько же раз уменьшались. Если случайное число $G < k_3/(k_3 + k_4)$, реализуется реакция (3) и на поверхности адсорбируется молекула SiCl_2 . Если это условие не выполняется, идет реакция (4). В результате ее на поверхности адсорбируется атом Si^* , у которого есть возможность встроиться в кристалл с вероятностью

$$L = \frac{\exp \{[2\varphi - E(l)]/RT\}}{\exp \{[2\varphi - E(l)]/RT\} + 1/\sigma}, \quad (10)$$

если случайное число $G < L$. В формуле (10) φ — энергия одной связи, $E(l)$ — энергия l связей, σ — относительное пересыщение.

(4). Если случайное число $G < \Upsilon/(1 + k_4)$, образуется SiH_2Cl_2 , в противном случае на поверхности возникает Si^* , переходящий в $\text{Si}_{\text{кр}}$ с вероятностью (10). С молекулами H_2 и SiH_2Cl_2 по реакциям (3)–(5) Si^* не взаимодействует.

3. Если в узле находится молекула SiCl_2^* , то при подходе к ней водорода возможно протекание прямой реакции (5) при $G < k_5/(k_3 + k_5)$ или обратной реакции (3).

По приведенной схеме нами сделано описание процесса получения кремния в системе SiCl_4 – HCl – H_2 . Моделирование на ЭВМ совместно с термодинамическим анализом позволяет ответить на основные вопросы любого эксперимента по росту в химическом транспорте: где (в газовой фазе или на поверхности кристалла) выделяется кремний и каким образом он кристаллизуется на поверхности, а также каков состав адсорбционного слоя.

Состав газовой фазы можно определить, оценивая константы равновесия реакций. Даже небольшое изменение ΔG значительно меняет k , а следовательно, и состав равновесной смеси. Расчеты с использованием данных работы [8] дают величину изменения термодинамического потенциала Гиббса $\Delta G_1 = 2130$, $\Delta G_2 = 1380$, $\Delta G_3 = -750$ кал/моль для реакций (3)–(5) соответственно. При больших отрицательных ΔG константа равновесия велика, что соответствует преобладанию продуктов реакции в равновесной смеси. Если же $\Delta G \gg 0$, то в равновесной смеси относительно больше исходных веществ. Следовательно, в смеси реагентов ожидается преобладание комплексов SiH_2Cl_2 от реакций (3) и (4) и молекул HCl от реакции (5).

Знание термодинамического потенциала Гиббса ΔG позволило рассчитать пересыщение в газотранспортной системе. Общее пересыщение находилось из условия $\Delta G = \sum_i \Delta G_i$, а относительное — из соотношения $\sigma = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$ [9], которое для системы SiCl_4 – HCl – H_2 при температуре $T_1 = 1100$ К дает 3,5.

Пересыщение можно определять также в процессе моделирования химических реакций через концентрацию атомов в реальном $c_{\text{ад}}$ и равновесном $c_{\text{ад}}^{\text{рав}}$ адсорбционном слое:

$$\sigma = \frac{c_{\text{ад}}}{c_{\text{ад}}^{\text{рав}}} = \frac{c_{\text{ад}} N_{\text{рет}}}{J_{\text{рав}} \tau_s} = \frac{c_{\text{ад}} v N_{\text{рет}} \sqrt{2\pi mkT}}{p^{\text{рав}} \exp(\varepsilon_{\text{дес}}/kT)}. \quad (11)$$

Здесь $J_{\text{рав}}$ — равновесный поток атомов, определяемый как $J_{\text{рав}} = p^{\text{рав}} / \sqrt{2\pi mkT}$; $N_{\text{рет}}$ — ретикулярная плотность атомов; τ_s — время жизни атома на поверхности, равное $\tau_s = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{\varepsilon_{\text{дес}}}{kT}\right)$; $\varepsilon_{\text{дес}}$ — энергия десорбции; v — частота колебаний поверхностного атома.

Концентрация кремния в адслое c_{Si} определялась числом атомов R_1 , поступающих из газовой фазы по реакции (2), атомов R_2 , уходящих в газовую фазу в результате отрыва Si^* , и атомов R_3 , переходящих в кристалл из адслоя:

$$c_{\text{Si}} = (R_1 - R_2 + R_3)/n, \quad (12)$$

где n — число узлов на моделируемой площадке. На рис. 3 представлено изменение пересыщения со временем роста при разных температурах подложки.

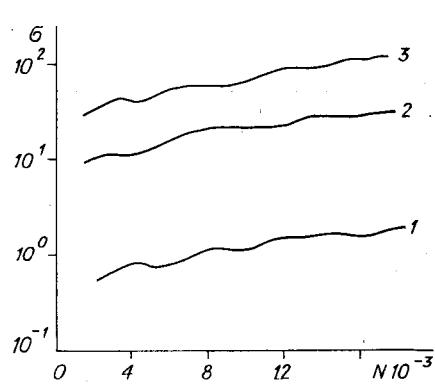


Рис. 3. Изменение пересыщения со временем (N — число циклов):
кривые 1—3 — для температур 1200, 1150 и 1100 К соответственно

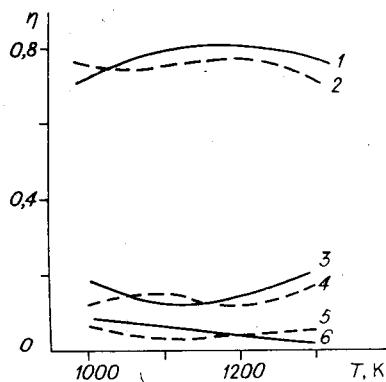


Рис. 4. Изменение с температурой состава адсорбционного слоя в системе SiCl_4 — HCl — H_2 :
кривые 1, 2 — доля атомов Si_{kp} в адслое; кривые 3, 4 — доля атомов Si^* ; кривые 5, 6 — доля молекул SiCl_2 ; рост в отсутствие HCl (сплошные линии), рост с HCl (штриховые)

При оценке вклада каждой реакции (3)–(5) в общую скорость роста в результате моделирования показано, что наибольший вклад (который увеличивается с ростом температуры) дает реакция (4). Этот факт можно считать подтверждением выделения кремния на поверхности, поскольку при оценке константы равновесия k_4 в качестве ΔS и ΔG были выбраны их значения для кремния в твердом состоянии.

На рис. 4 и в таблице дано изменение состава адсорбционного слоя с температурой. Видно, что кристаллический кремний Si_{kp} занимает 97–98% поверхности роста (что соответствует вакансиям в адслое), частицы Si^* и SiCl_2 — 1–2%. Таким образом, атомы кремния, попадая в адслой по реакции (4), практически сразу встраиваются в кристалл. Состав адсорбционного слоя рассчитывался в отсутствие водорода в газовой фазе. В противном случае поверхность будет покрыта в основном водородом, доля других атомов мала ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} для атомов SiCl_2 , 10^{-3} – 10^{-4} для Si^*). Полученные данные согласуются с [11].

Зависимость скорости роста от концентрации основного вещества в газовой фазе представлена на рис. 5. Показаны изменение общей скорости роста (кривая 1) и вклад в нее частиц Si^* (кривая 2)

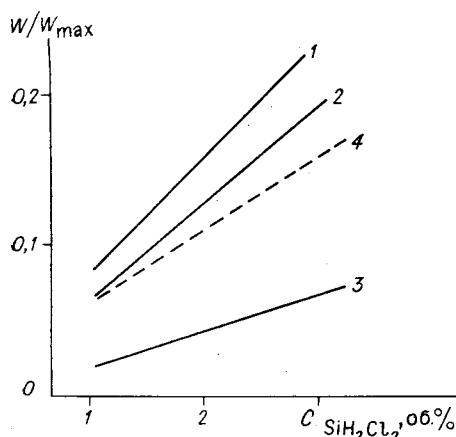


Рис. 5. Зависимость относительной скорости роста от концентрации основного компонента в газовой фазе:
кривая 1 — общая скорость роста; кривые 2—4 — вклад в нее частиц Si^* , SiCl_2 и Si_{kp}

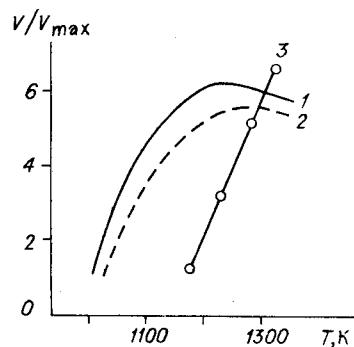


Рис. 6. Температурная зависимость размежной относительной скорости роста V/V_{max} :
кривые 1 и 2 — в отсутствие HCl и с HCl ;
кривая 3 — эксперимент [12]

Состав адслоя поверхности (111) кремния в системе SiCl_4 — HCl — H_2

Адсорбированная частица	Доля атомов, К				Концентрация компонентов в газовой фазе
	1000	1100	1200	1300	
Si_{kp}	0,971	0,980	0,982	0,978	Без HCl
Si^*	0,019	0,012	0,014	0,020	$C_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} = 0,03$
SiCl_2	0,010	0,008	0,004	0,002	$C_{\text{H}_2} = 0,07$
Si_{kp}	0,976	0,975	0,978	0,971	$C_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} = 0,03$
Si^*	0,014	0,017	0,014	0,022	$C_{\text{H}_2} = 0,0694$
SiCl_2	0,010	0,008	0,004	0,007	$C_{\text{HCl}} = 6 \cdot 10^{-4}$

SiCl_2^* (кривая 3). Все атомы адслоя переходят в кристалл при малых концентрациях основного компонента, с увеличением концентрации SiH_2Cl_2 увеличивается доля «незакристаллизовавшихся» атомов кремния, способных вернуться в газовую фазу после реакции с HCl .

На рис. 6 дана зависимость скорости роста от температуры. Чтобы обеспечить одинаковое пересыщение σ при разных температурах, нужна существенно разная скорость поступления атомов. Поэтому по безразмерной скорости W нельзя определить энергию активации и следует перейти к размерной величине [1]

$$V = W \frac{N_{\text{ад}}^{\text{раб}}}{N_{\text{рет}}} (\sigma + 1). \quad (13)$$

На рис. 6 построены графики температурной зависимости относительной скорости V/V_{max} . Обработка кривых в логарифмических координатах дает для энергии активации адсорбции кремния 205 кДж/моль. Это значение зависит от чистоты поверхности, на загрязненной — оно больше. В эксперименте [12] (см. рис. 6, кривая 3) угол наклона тот же, что и у нас, однако присутствие водорода в системе замедляет рост и сдвигает экспериментальную кривую в сторону больших температур.

ВЫВОДЫ

Проведенное методом Монте-Карло изучение роста эпитаксиальных пленок кремния в хлоридной газотранспортной системе позволило выяснить влияние условий синтеза на скорость и шероховатость поверхности пленки, состав адсорбционного слоя, механизм встраивания атомов кремния в растущий слой.

Установлена концентрация тетрахлорида кремния, обеспечивающая максимальную скорость роста пленки.

Показано изменение с температурой относительного вклада химических реакций в системе SiCl_4 — HCl — H_2 . Выделена основная реакция, ведущая к образованию кремния на поверхности роста. Установлено, что основным кремнийсодержащим компонентом является SiH_2Cl_2 .

Рассмотрен состав газовой фазы и адсорбционного слоя. В исходной газовой смеси преобладают молекулы SiH_2Cl_2 и HCl . Адслой в отсутствие водорода в системе состоит в основном из вакансий, так как доли молекул SiCl_2 и HCl на поверхности малы, а кремний практически сразу встраивается в кристалл.

Установлено изменение скорости роста пленки кремния с температурой и с изменением концентрации SiCl_4 и показан вклад в общую скорость Si^* , Si_{kp} и SiCl_2 .

Показана возможность определения пересыщения в процессе моделирования и рассчитано его изменение со временем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Л. Н., Коган А. Н., Бочкова Р. В., Тростина Н. П. Изучение методом Монте-Карло влияния несовершенств поверхности подложки на кинетику роста и испарения полупроводниковых пленок // Кристаллография.—1985.—Т. 30, вып. 2.
2. Aleksandrov L. N., Kogan A. N., Tikhonova N. P. Study of the peculiarities of films growth from molecular beams by the method of simulation // Phys. Stat. Sol. (a).—1985.—V. 92.—P. 109.
3. Коган А. Н., Бочкова Р. В. Применение методов моделирования на ЭВМ к изучению процессов роста пленок // Получение и свойства тонких пленок.—Киев: ИПМ АН УССР, 1982.
4. Гиваргизов Е. И. О механизме роста эпитаксиальных слоев германия из газовой фазы // ФТТ.—1963.—Т. 5, вып. 4.
5. Александров Л. Н., Коган А. Н., Бочкова Р. В. и др. Изучение влияния химических реакций на формирование структуры полупроводниковых пленок методом Монте-Карло // VII Конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок: Тез. докл.—Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1986.
6. Nishizawa J., Nihira H. Mechanisms of chemical vapor deposition of silicon // J. Cryst. Gr.—1978.—V. 45.—P. 82.
7. Аридзуми Т. Выращивание тонких пленок на поверхности полупроводника и их свойства // Киндзоку хемэн гидзюцу.—1981.—Т. 32, № 8.
8. Кузнецов Ф. А., Буждан Я. М., Федорова Г. В., Кузнецов Г. Н. Термодинамический анализ условий кристаллизации карбида кремния // Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок.—Новосибирск: Наука, 1975.—Ч. 1.
9. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов.—М.: Наука, 1976.
10. Мюллер-Крумбхаар Х. Моделирование роста кристаллов методом Монте-Карло // Методы Монте-Карло в статистической физике.—М.: Мир, 1982.
11. Чернов А. А., Рузайкин М. А. Равновесные адсорбционные слои на поверхности GaAs (111) и Si (111) при химической кристаллизации из газовой фазы // Рост кристаллов.—М.: Наука, 1980.—Т. XIII.
12. Classen W., Bloem J. Rate-determining reaction and surface in CVD of silicon. II. The SiH₂Cl₂—H₂—N₂—HCl-system // J. Cryst. Gr.—1980.—V. 50, N 4.—P. 807.
13. Лютович А. С., Харченко В. В. Физико-химические аспекты эпитаксиального роста пленок моноатомных полупроводников из газовой фазы // Кристаллизация тонких пленок.—Ташкент: ФАН УзбССР, 1970.

Поступила в редакцию 25 апреля 1987 г.

УДК 539.213 : 536.75

Л. Н. АЛЕКСАНДРОВ, В. Ю. БАЛАНДИН, А. В. ДВУРЕЧЕНСКИЙ,
О. А. КУЛЯСОВА
(Новосибирск)

ПЛАВЛЕНИЕ СТРУКТУР КРЕМНИЯ НА ИЗОЛЯТОРЕ НАНОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ

Формирование монокристаллических слоев кремния на неориентирующих диэлектрических подложках посредством импульсной лазерной перекристаллизации слоистых структур с кристаллическими окнами Si — одна из важных проблем микроэлектроники [1].

В связи с этим необходимо изучение условий и причин, влияющих на рост монокристаллов на SiO₂. Различие тепловых и оптических свойств кремния и диэлектрической прослойки вызывает неравномерное плавление слоистой структуры под воздействием излучения однородного по сечению импульса лазера. Благоприятные условия для латерального роста монокристалла на SiO₂ реализуются в том случае, когда полностью плавится поли-Si-слой и часть монокристаллической затравки, а прослойка SiO₂ остается твердой. Исследование условий для реализации такой ситуации на основе модельного расчета и является целью настоящей работы.