

رشد لایه پلی سیلیکون به روش CVD

رحیم یزدانی راد

ماندانا تقی پورشرقی

دکترای مهندسی مواد،

کارشناس ارشد مهندسی شیمی،

عضو هیأت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

عضو هیأت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده:

لایه ای از پلی سیلیکون به روش CVD و با استفاده از اجزای SiCl_4 توسط هیدروژن به ضخامت ۴۲ میکرون در دمای 1200°C بر روی پایه پلی سیلیکون رشد یافته است.

نسبت مولی SiCl_4 در جریان گاز ورودی 0.077 و سرعت جریان گازها $3/5$ cm/sec می باشد. آزمایش نشست در راکتوری از جنس کوارتز که به طور افقی درون کوره الکتریکی قرار گرفته انجام شده است. ماهیت محصول، ساختار، مورفولوژی و خلوص لایه به وسیله SEM، XRD و میکروسکوپ نوری بررسی شده است. انواع مختلف رشد در سیستم آزمایشی به طور خلاصه مورد بررسی قرار گرفته است.

Growth of a Polysilicon Layer by CVD

R. Yazdani Rad

M. Taghipoor Shargi

Assist. Prof. of

Research fellow of

Energy and Material Research Center

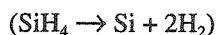
Energy and Material Research Center

Abstract

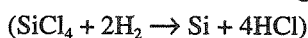
A Polysilicon layer was deposited on polysilicon substrate by CVD via hydrogen reduction of SiCl_4 with growth rate of about 0.7 Micron per minute at 1200°C . Molar ratio of SiCl_4 in the input gas stream and gas flow rates were 0.077 and 3.5 cm/sec respectively. Deposition took place in an electrically heated horizontal quartz reactor. The nature of products, structure, morphology and the purity of the layer are examined by XRD, SEM, and optical Microscopy. Finally various growth morphologies which are seen in the present system are briefly discussed.

می باشد. به دلیل اینکه این مواد معمولاً نقطه جوش پایینی دارند می توان آنها را به روشهای تقطیر جزء به جزء تا سطح بسیار مطلوبی تخلیص نمود و بدین ترتیب محصول نهایی بسیار خالص به دست آورد. واکنشهای گوناگونی برای نشان دادن سیلیکون بسیار خالص از فاز گاز وجود دارد [۷] سه دسته بندی مهم این فرآیندها عبارتند از:

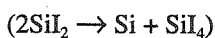
۱- فرآیندهای تجزیه حرارتی



۲- فرآیندهای احیاء هیدروژنی



۳- فرآیندهای تقسیم نابرابر



گازهای SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 مهمترین مواد اولیه CVD سیلیکون در مقیاس تجارتي می باشند. واکنشهای نشست سیلیکون از SiCl_4 و SiHCl_3 تا حدی برگشت پذیر می باشند که واکنش معکوس منجر به اچ شدن (etching) سطح پایه می گردد [۸]. برحسب شرایط عملیاتی می توان لایه های آمورف، پلی کریستال و تک کریستال تهیه نمود. دمای بالا و سرعت رشد کم، رشد لایه های اپی تاکسی را نتیجه خواهد داد [۵]. کاهش دما و یا افزایش سرعت رشد منجر به رشد پلی کریستالی خواهد شد. در رشد پلی کریستالی اندازه خرده بلورها با کاهش دما کاهش می یابد. در دماهای کم و سرعتهای رشد زیاد، چنانچه اندازه خرده بلورهای لایه های پلی سیلیکون کمتر از 15°A باشد پراش اشعه X قادر به تشخیص بافت مشخصی در لایه نبوده و چنین لایه ای را آمورف گویند [۴].

۲- طراحی سیستم آزمایشگاهی و روش آزمایش

برای طراحی سیستم آزمایشگاهی می بایست موارد زیر در نظر گرفته شود. سیستم واکنشی و انتخاب مواد اولیه، نوع راکتور، نحوه حرارت دهی و چگونگی ورود ماده تأمین کننده سیلیکون به راکتور. انتخاب سیستم واکنشی خاص بستگی زیادی به سهولت دستیابی به ماده اولیه تأمین کننده سیلیکون و به ویژه خلوص آن دارد. SiCl_4 یکی از هالیدهای سیلیکون است که از دیر باز برای رشد لایه های اپی تاکسی سیلیکون

سیلیکون نیمه هادی که چهاردهمین عنصر جدول تناوبی بوده و در گروه IV جای دارد، موقعیت بسیار برجسته ای را در صنایع الکترونیک حالت جامد به خود اختصاص داده است. امروزه در زمینه IC های دو قطبی، MOS IC، سلولهای خورشیدی، سنسورها و... به طور وسیعی از افزارهای سیلیکون استفاده می شود. کاربرد مدارهای مجتمع LSI در سیستمهای اطلاعاتی چنان اهمیتی دارد که نام میکروالکترونیک را باورقه سیلیکون (Silicon Chip) مترادف ساخته است [۱]. یکی از مراحل اساسی ساخت تمامی افزارهای الکترونیکی، تهیه مواد اولیه نیمه هادی می باشد. سیلیکون پلی کریستال (پلی سیلیکون) بسیار خالص، ماده آغازین اغلب نیمه هادها می باشد و بیشترین حجم دلار مصرف شده جهت مواد شیمیایی را در صنایع الکترونیک به خود اختصاص داده است [۲]. در میان روشهای مختلفی که برای تهیه سیلیکون خالص وجود دارد روشهای فاز گاز و به ویژه CVD بسیار مورد توجه بوده است. تکنیکی که برای اولین بار توسط "Van Arkel" و "Deboer" در تهیه فلزات با خلوص بالا با استفاده از هالیدهای فلزی ارائه گردید [۳ و ۴]، بعداً توسط "Holbing" در مورد سیلیکون به کار گرفته شد و مبنای فرآیند مشهور زیمنس گردید [۴]. فرآیند زیمنس در عرصه جهانی روش اصلی تولید شمشهای پلی سیلیکون بسیار خالص می باشد. در این فرآیند سیلیکون با درجه خلوص متالورژیکی (MG-Si) را به تری کلروسیلان (SiHCl_3) تبدیل کرده و پس از تخلیص آن را با هیدروژن احیا نموده و به این ترتیب پلی سیلیکون بر روی میله نازکی از سیلیکون در دمای $1200-1000^\circ\text{C}$ رشد می نماید. فرآیند فوق یکی از کاربردهای مهم CVD می باشد.

در اساس CVD تکنیکی است که ماده ای جامد را با استفاده از واکنش شیمیایی در فاز گاز (به طور همگن یا ناهمگن) بر روی یک پایه می نشانند. غالباً نشستی صاف و با چسبندگی خوب مورد نظر می باشد، براین اساس واکنش ناهمگن مطلوب می باشد تا هسته سازی و رشد بعدی ماده را بر روی پایه موجب گردد [۵]. انرژی مورد نیاز برای انجام واکنشهای شیمیایی عموماً از طریق حرارت، فوتون ها و یا پلاسما فراهم می گردد [۶].

ماده اولیه واکنش دهنده در CVD سیلیکون، معمولاً منوسیلان (SiH_4) کلروسیلان ها و یا ترکیبات اورگانومتالیک

به کار رفته است. در عین حال می توان از آن برای تولید حجمی پلی سیلیکون نیز سود جست. این ماده نسبتاً ارزان بوده و جابجایی آن در مقایسه با SiH_4 که در دمای اتاق گازی شکل می باشد آسان تر و بی خطرتر می باشد، لذا سیستم واکنشی احیای SiCl_4 به وسیله هیدروژن را انتخاب نموده و برای آنکه در حدامکان از پیچیدگی دستگاهها کاسته گردد، سیستم راکتورهای دیواره گرم در فشار اتمسفری برای انجام آزمایشها در نظر گرفته شد. کوره الکتریکی متشکل از لوله ای از جنس آلومینا به قطر 3cm و طول 20cm با المانهای حرارتی کنتال می باشد. دمای کوره توسط یک کنترلر و یک سیستم تابلو ستور با ترموکوپل پلاتین - پلاتین رودیم 13% کنترل می گردد. راکتور، لوله ای از جنس کوآرتز ($d=24\text{mm}$) می باشد که به طور افقی درون کوره قرار گرفته و پایه های پلی سیلیکون مستقیماً در کف آن قرار داده می شوند. قبل از انجام آزمایشها دقت اندازه گیری ترموکوپل با توجه به جداول استاندارد بررسی گردیده و نیز طول منطقه یکنواخت در پروفیل دمای کوره محاسبه گردیده است. نحوه ورود SiCl_4 به راکتور، خود یکی دیگر از مسائل مهم می باشد. SiCl_4 را می توان جداگانه به درون راکتور هدایت نمود و یا آنکه قبل از ورود به راکتور، آن را با جریان هیدروژن مخلوط نمود. روش معمول آن است که گازهای واکنش دهنده (هیدروژن و SiCl_4) قبل از ورود به راکتور با نسبت های مولی مناسب مخلوط گردند. در این صورت عبور هیدروژن از درون مایع SiCl_4 و یا عبور هیدروژن از روی بخارات SiCl_4 هر دو می تواند منظور فوق را برآورده سازد. اگر چه هدایت بخارات SiCl_4 به درون جریان هیدروژن می تواند یکنواخت تر باشد اما به دلیل مقدار بسیار کم مایع مورد نیاز در هر اجرای آزمایش، کنترل این روش بسیار مشکل می باشد. بنابراین بهتر است که هیدروژن به صورت حباب وارد مایع SiCl_4 گشته تا هنگام خروج، ذرات SiCl_4 را با خود حمل نماید. برای این منظور استفاده از حباب دهنده (bubbler) مناسب می باشد. با تنظیم دمای حباب دهنده و شدت جریان هیدروژن ورودی به آن، می توان غلظتهای متفاوتی از SiCl_4 را تهیه نمود. این غلظت تنها در صورتی قابل محاسبه است که هیدروژن خروجی از حباب دهنده را اشباع فرض نمود [۳]. برای آنکه بتوان به شرایط اشباع نزدیک شد علاوه بر تنظیم دما و زمان اقامت حبابهای گاز در مایع (سرعت عبور گاز و یا طول ستون مایع) لازم است تا سطح انتقال جرم نیز افزایش یابد. بدین منظور شاخه ورودی

گاز به حباب دهنده به نحوی انتخاب می گردد که هیدروژن به صورت حبابهای بسیار ریز وارد مایع SiCl_4 گردد. این امر سطح فصل مشترک وسیعی بین گاز و مایع ایجاد می نماید که سبب تسریع انتقال جرم شده و در نتیجه گاز در مدت زمان کمتری به حالت اشباع می رسد. محاسبات مربوطه در مرجع [۹] ذکر گردیده است. شکل (۱) شمای کلی سیستم آزمایشگاهی طراحی شده را نشان می دهد. از گاز آرگون جهت تمیز نمودن راکتور و مسیر گازها استفاده می شود. گاز هیدروژن نیز به عنوان گازحامل و نیز گاز واکنش دهنده به کار می رود. در مسیر عبور گازها، ستونهایی از جاذب P_2O_5 جهت حذف رطوبت گازها قرار داده شده است. جریان هیدروژن قبل از ورود به راکتور به دو بخش تقسیم می شود: یک بخش آن مستقیماً به راکتور رفته و بخش دیگر وارد حباب دهنده می شود. عبور گازها به وسیله فلومترهای حجمی تنظیم می گردد. مخلوط گازهای واکنش دهنده پس از ورود به راکتور و قرار گرفتن در دمای مورد نظر با یکدیگر ترکیب می شوند و سیلیکون آزاد شده بر روی پایه ای که داخل راکتور قرار داده شده است می نشیند. محصولات گازی شکل واکنش از انتهای دیگر راکتور خارج شده و در انتهای مسیر سوزانده می شوند. پایه ها قبل از قرار گرفتن درون راکتور به روش زیر شستشو داده شده و تمیز می گردند. ابتدا نمونه ها به مدت 10 دقیقه در حلال تری کلرواتیلن درون حمام اولتراسونیک قرار گرفته و سپس به مدت 30 دقیقه در تری کلرواتیلن در حال جوش باقی می ماند، سپس آنها را با متانول و آب مقطر شسته و به مدت 30 دقیقه دیگر در اسید نیتریک غلیظ می گذاریم. در نهایت نمونه ها چندین بار با آب مقطر شسته شده و در متانول نگهداری می گردند و هنگام قرار دادن آنها درون راکتور، با جریان گاز نیتروژن خشک می گردند.

۳- تعیین مشخصات لایه ها

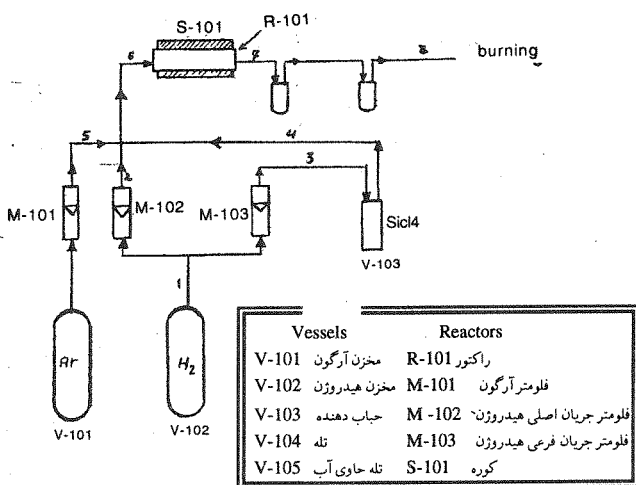
برای شناسایی ماده نشانه شده از روش پراش اشعه X(XRD) استفاده گردید. تعیین خلوص سیلیکون و ناخالصیهای موجود در آن به طریق EDX با استفاده از میکروسکوپ الکترونی انجام گرفت. شکل و ساختمان کریستالی لایه با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری و نیز SEM بررسی گردید. بازه نشست براساس نسبت افزایش وزن راکتور پس از انجام آزمایش به وزن Si محاسبه شده (براساس رابطه تعادلی استوکیومتری مربوط به واکنش

شیار به دلیل کاهش عرضه مواد در مقایسه با سطح شیار کمتر می باشد اما بافت لایه در سطح بالای شیار و سطح داخل آن تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارد (شکلهای ۱۰ و ۱۱).

۵- جمع بندی

رشد لایه متراکم پلی سیلیکون در سطحی نسبتاً وسیع و با سرعت رشدی معادل $0.7 \mu\text{min}$ با به کارگیری تجهیزاتی ساده و انتخاب مناسب دما، غلظت و شدت جریان گازها نشان می دهد که روش فوق اساساً می تواند برای تولید پلی سیلیکون به صورت حجمی (bulk) مورد استفاده قرار گیرد. اگر چه در اختیار داشتن سطح وسیعی برای نشست سیلیکون و ثابت نگه داشتن دما در طول منطقه نشست، بازده فرآیند نشست را افزایش می دهد اما آنچه تأثیر بارز و قویتری دارد نسبت $\frac{\text{Cl}}{\text{H}}$ یا به عبارت دیگر غلظت SiCl_4 در مخلوط گازهای ورودی می باشد.

انتخاب نسبت $\frac{\text{Cl}}{\text{H}}$ در حدود 0.1 برای رشد حجمی پلی سیلیکون مناسب می باشد. سرعت جریان گازها باید به نحوی باشد که اختلاط مواد به خوبی انجام گیرد. افزایش بیشتر سرعت جریان سبب اتلاف مواد می گردد. در سرعت های کم هسته سازی همگن در فاز گاز نیز تقویت می گردد. چنانچه کیفیت سطح اهمیت چندانی نداشته باشد این امر مشکل خاصی ایجاد نمی نماید. محدوده دمایی $1100-1200^\circ\text{C}$ مناسب ترین محدوده دمایی برای رشد پلی سیلیکون در سیستمهایی با فشار اتمسفری می باشد.



شکل (۱) شمای کلی سیستم آزمایشگاهی CVD سیلیکون به روش احیای SiCl_4 توسط هیدروژن

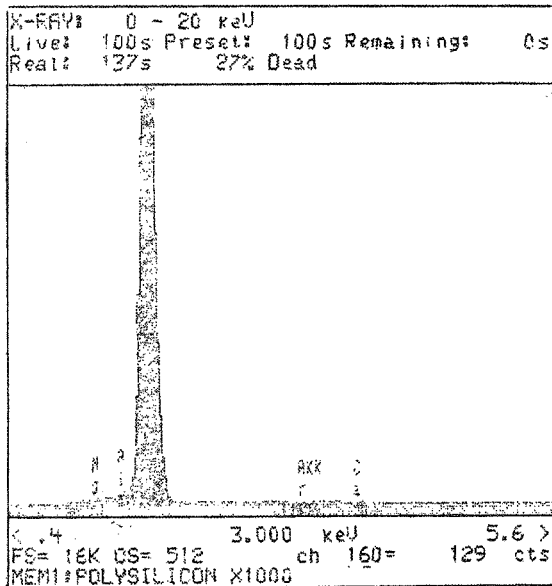
برگشت پذیر SiCl_4 با هیدروژن و با استفاده از رابطه ثابت تعادل واکنش مرجع [۸] محاسبه گردید [۹].

بر روی پایه ای از جنس پلی سیلیکون با سطحی زبر و شیاردار، لایه متراکم و پیوسته ای از پلی سیلیکون به ضخامت $42 \mu\text{m}$ (شکل ۲) و خلوص 99.9% در وسعتی برابر با $6/8 \text{ cm}^2$ از سطح پایه با بازده 74% رشد یافته است. سرعت رشد این لایه در حدود $0.7 \mu\text{min}$ می باشد. آنالیز XRD وجود لایه پلی سیلیکون را قطعی می سازد. نتایج بررسیهای EDX از کل سطح لایه و نیز سطح یکی از ذرات متشکله، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی در شکلهای (۳ و ۴) نشان داده شده است.

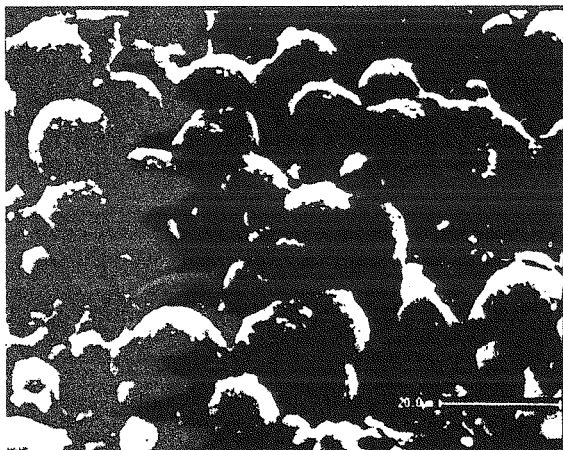
۴- بحث و نتیجه گیری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نیز میکروسکوپ نوری نشان می دهد که در ابتدای طول پایه در مسیر جریان گاز که غلظت مواد واکنش دهنده زیاد است، سیلیکون به صورت خوشه های (cluster) کروی شکل با سرعت زیاد ایجاد شده و رشد می نماید.

رشد سیلیکون به صورت دانه های کروی شکل در مرجع [۱۰] نیز گزارش شده است. تشکیل دانه های کروی در ابتدای پایه بسیار سریع و بدون نظم خاصی می باشد. در ناحیه کوچکی در ابتدای پایه، این دانه ها خود در تشکیل لایه دخالت دارند (شکل ۵). شکل های (۶) تا (۹) نقاطی از سطح پایه پلی سیلیکون را نشان می دهد که به ترتیب در مسیر جریان گاز قرار گرفته اند. چنانکه دیده می شود در طول پایه به دلیل کاهش غلظت مواد بر اثر انجام واکنش از دانسیته دانه های کروی کاسته شده است. در شکل (۷) حفره های خالی که در اثر حذف دانه های کروی به دلیل تبخیر مجدد دانه و یا حذف مکانیکی به وجود آمده اند دیده می شوند. این حفره ها در کنار سایر دانه هایی که بر روی سطح قرار دارند و نیز دانه های کوچکتری که هنوز فرصت رشد نیافته اند مداومت و روند همزمان تشکیل دانه های کروی و رشد لایه ای را به صورت دو پدیده موازی در کنار یکدیگر نشان می دهند. رشد دانه های کروی مذکور محدود می باشد ($d \approx 7 \mu$). لایه در حال رشد، دانه های کروی را در بر گرفته و نهایتاً مدفون می سازد و روند فوق ادامه می یابد. در نواحی که دانسیته دانه های کروی کاهش یافته ترتیب قرار گرفتن آنها نظم بیشتری یافته و عموماً به شکل دندردریتی آرایش می یابند (شکل ۹). تراکم دانه های کروی در داخل



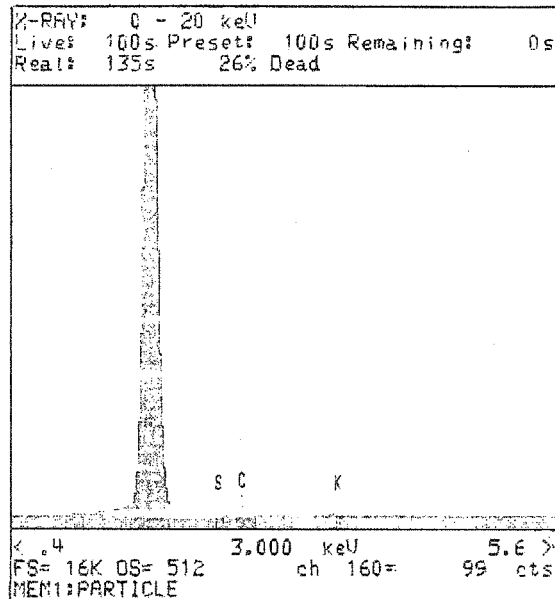
شکل (۲) آنالیز سطح با دستگاه میکروسکوپ الکترونی از نشست پلی سیلیکون بر روی پایه پلی سیلیکون (رجوع شود به شکلهای ۵ تا ۹) آنالیز از کل سطح نشست.



شکل (۳) آنالیز سطح با دستگاه میکروسکوپ الکترونی از خرد بلور سیلیکون نشانده شده بر پایه پلی سیلیکون (رجوع شود به شکل ۶) آنالیز سطح از یک دانه کروی.



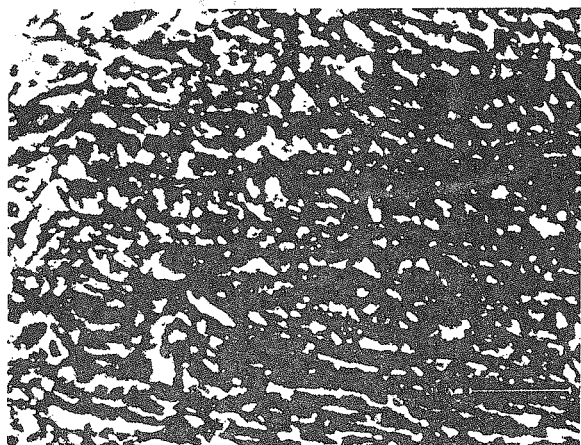
شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع پایه پلی سیلیکون، بزرگنمایی X۳۲۲ ناحیه روشن که در تصویر دیده می شود لایه پلی سیلیکون است که بر روی سطح پایه (نواحی تیره) رشد یافته است.



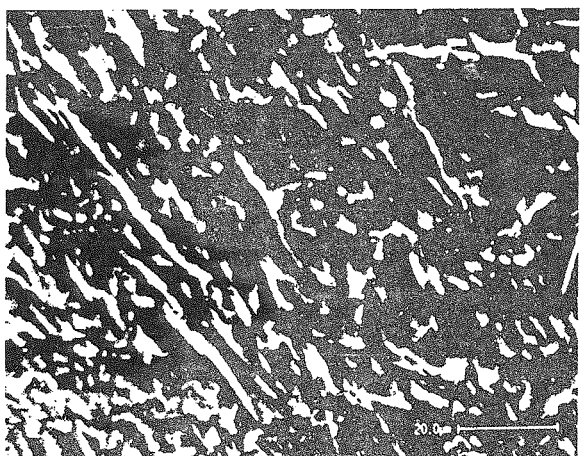
شکل (۳) آنالیز سطح با دستگاه میکروسکوپ الکترونی از خرد بلور سیلیکون نشانده شده بر پایه پلی سیلیکون (رجوع شود به شکل ۶) آنالیز سطح از یک دانه کروی.



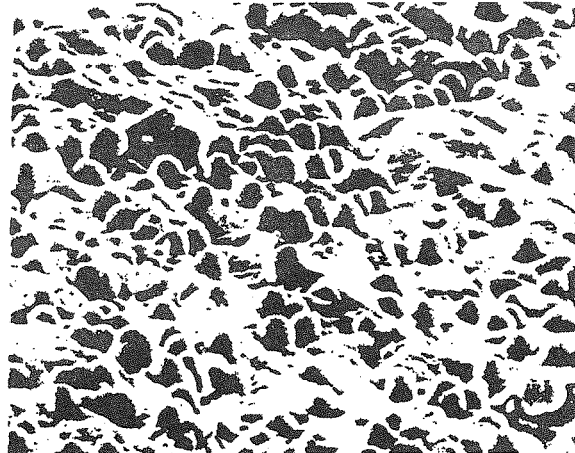
شکل (۹) تصویر میکروسکوپ نوری از سطح لایه پلی سیلیکون، بزرگنمایی ۲۰۰۰X، آرایش دانه های کروی به صورت دندردستی بر روی پایه پلی سیلیکون.



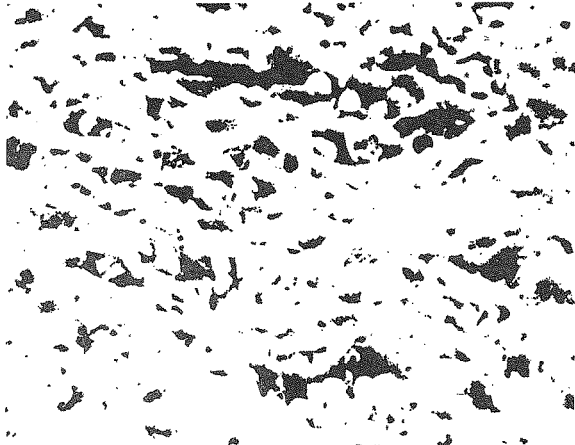
شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی از لایه پلی سیلیکون بزرگنمایی ۱۰۰۰X، سطح بالای شیار



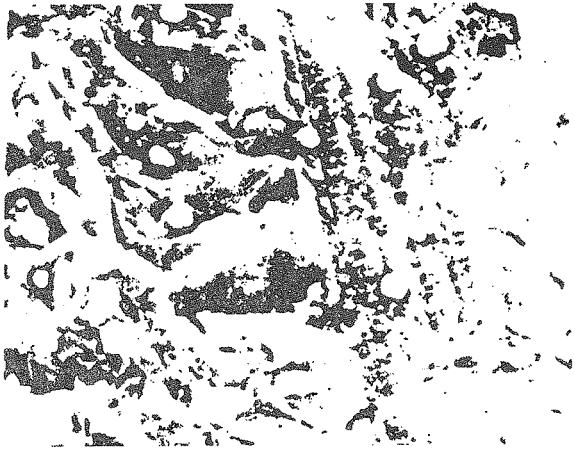
شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی از لایه پلی سیلیکون، بزرگنمایی ۱۰۰۰X، سطح داخل شیار.



شکل (۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح لایه پلی سیلیکون در ابتدای سطح پایه بزرگنمایی ۱۰۰۰X، قطر دانه های کروی در حدود ۷ میکرون می باشد.



شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پایه پلی سیلیکون، بزرگنمایی ۱۰۰۰X، رشد همزمان دانه های کروی و رشد لایه ای-جای خالی دانه ها به صورت حفره دیده می شود.



شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح لایه پلی سیلیکون بزرگنمایی ۱۰۰۰X، رشد دانه های کروی به تدریج کاهش یافته است.

- [1]. Barraclough K. G., "Semiconductor Silicon", The chemistry of Semiconductor Industry", Eds. Moss S. J. & Ledwith A., Chapman and Hall Newyork PP. 17-41 (1987).
- [2]. Schwaar R., McMillan T., "High Purity Silicon", SRI Report No. 184, SRI International Menlo-park (1988).
- [3]. Bryant W. A., "Review the Fundamentals of Chemical Vapor Deposition," J. Mat. Sci., vol. 12, PP. 1285-1306, (1977).
- [4]. John P., "Chemical Vapor Deposition, "the Chemistry of Semiconductor Industry", Chapman and Hall Newyork, PP. 98-125 (1987).
- [5]. Bloem J., Gilling L. J., "Mechanisms of the Chemical Vapor Deposition of Silicon", Current topics in Materials Science, Vol. 1, edt. Kaldis E., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, PP. 150-342 (1978).
- [6]. Jenson K. F., "Micro-Reaction Engineering Applications of Reaction Engineering to Processing of Electronic and Photonic Materials", Chem. Eng. Sci., Vol. 42, No. 5, PP. 923-958, (1987).
- [7]. Glang R., Wajda E. S., "Silicon", The Art and Science of Growing Crystals, edt. Gilman, John Wiley and sons Inc. New York PP. 80-92 (1963).
- [8]. Arizumi T., "Some Aspects of the Epitatal Vapor Growth of Semiconductor: Elements, III-V Compound and Alloys", Current Topics in Materials Science, Vol. 1, edt. Kaldis E., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, PP. 346, 347 (1978).
- [۹]. یزدانی راد-رحیم، تقی پور شرقی-ماندانا، «تهیه سیلیکون خالص از فاز گاز به روش CVD» پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی-دانشکده فنی دانشگاه تهران، (۱۳۷۱)، ص ۶۱-۷۵.
- [10]. Bean K. E., Hentzchel H. P., Colman D., "Thermal and Electrical Anisotropy of Polycrystalline Silicon", J. App. Phys., Vol. 40, PP. 2358-2359, (1969).