ГАЗОТРАНСПОРТНЫЙ ХЛОРИДНЫЙ ПЕРЕНОС КРЕМНИЯ В СЭНДВИЧ-СИСТЕМЕ

ATMOSPHERIC PRESSURE CHLORIDE TRANSPORT IN EPITAXIAL SYSTEM

УДК 546.05:548.55:54628.121:660.94.49/(Ж/О)35.20

БАРАНОВ ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ¹

Инженер-технолог

baranov.y.n@mail.ru

BARANOV YURIY N.¹

Process engineer

baranov.y.n@mail.ru

ШВАРЦ КАРЛ-ГЕНРИХ МАРКУСОВИЧ¹

*Начальник лаборатории анализа и разработки технологий
(ЛАИРТ)*

shwartz@epiel.ru

SCHWARTZ KARL-HEINRICH M.¹

*Head of the laboratory of analysis and technology development
shwartz@epiel.ru*

СОКОЛОВ ЕВГЕНИЙ МАКАРОВИЧ¹

Ведущий инженер

se41@rambler.ru

SOKOLOV EVGENIY M.¹

Lead engineer

se41@rambler.ru

СТАЦЕНКО ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ¹

Генеральный директор

vstatsenko@epiel.ru

STATSENKO VLADIMIR N.¹

General director, CEO

vstatsenko@epiel.ru

ФЕДОТОВ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ^{1,2}

*Аспирант факультета Интеллектуальных технических
систем (ИТС), инженер-исследователь ЛАИРТ*

fedotov@epiel.ru

FEDOTOV SERGEY D.^{1,2}

*Postgraduate student of Intellectual Technical Systems department
fedotov@epiel.ru*

ТАРАСОВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ²

*Студент магистрант факультета Интеллектуальных
технических систем (ИТС)*

dmi7545@yandex.ru

TARASOV DMITRY V.²

*Undergraduate student of Intellectual Technical Systems
department*

dmi7545@yandex.ru

ТИМОШЕНКОВ СЕРГЕЙ ПЕТРОВИЧ²

Д.т.н., профессор, зав. кафедрой Микроэлектроники

spt@miee.ru

TIMOSHENKOV SERGEY P.²

Head of Microelectronics Department

spt@miee.ru

¹ АО «Эпиэл»

124460, г. Москва, г. Зеленоград,

1-й Западный проезд 12, стр. 2

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, 1

¹ EPIEL JSC

bldg 2, 12 1st Zapadny Lane,

Zelenograd, Moscow, 124460

² National Research University of Electronic Technology

1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia

В данной работе представлены результаты разработки и исследования процесса формирования эпитаксиальных слоев кремния, полученных с помощью хлоридного газотранспортного переноса в сэндвич-системе. Изучено формирование моно- и поликристаллических слоев на различных кремниевых подложках, а также на структурах типа «кремний с диэлектрической изоляцией» (КСДИ, ЕРИС). Исследованы распределения температуры в сэндвич-системе и толщины эпитаксиального слоя по площади подложки. Изучены зависимости скорости роста слоя от температуры пластины-источника и подложки, соотношения Cl/H и величины зазора между пластинами в сэндвич-системе. Скорость роста поликристаллических слоев на КСДИ достигает 12 мкм/мин при толщине слоев 300–600 мкм, монокристаллических слоев Si на кремниевых подложках 8–10 мкм/мин при толщине слоев 40–100 мкм. Наиболее значимой особенностью процесса хлоридного газотранспортного переноса кремния с практической точки зрения является то, что при формировании эпитаксиальных слоев в качестве источника кремния можно использовать отбракованные пластины и структуры, прошедшие различные циклы эпитаксиального производства. Механизм переноса позволяет формировать эпитаксиальные монокристаллические слои и поликристаллические опорные слои со скоростью роста более 10 мкм/мин вне зависимости от качества пластины — источника Si, что значительно снижает себестоимость процесса изготовления.

Ключевые слова: газотранспортная эпитаксия; газотранспортный перенос; хлоридный процесс; сэндвич-система; монокристаллический кремний; поликристаллический кремний; КСДИ; МЭМС.

The paper presents the results of development and studies of the epitaxial silicon layers formation obtained by using a chloride gas transport (CVT) in the sandwich system. It deals with the formation of single- and polycrystalline layers on different silicon substrates as well as on epitaxial wafers of “silicon with dielectric isolation” (EPIC). We have researched the temperature distribution in the sandwich system and the thickness of epitaxial layer at the area of substrates, as well as the dependence of layer growth rate to the temperature of source-wafer and substrate, Cl/H ratio and magnitude of the gap between wafers in the sandwich system. The growth rate of polycrystalline layers on EPIC reaches $12\mu\text{m}/\text{min}$ when the thickness of layers is $300\text{--}600\mu\text{m}$, of single-crystal Si layers on a silicon wafer being $8\text{--}10\mu\text{m}/\text{min}$ when the thickness of layers is $40\text{--}100\mu\text{m}$. The most significant feature of CVT process from a practical point of view is that during the formation of epitaxial layers as a source of silicon, we can use discarded wafers and structures after various cycles of epitaxial fabrication. The transfer mechanism allows creating single crystal epitaxial layers with a growth rate about $10\mu\text{m}/\text{min}$, regardless of the source-wafer structural quality and polycrystalline support layers, which significantly reduces the cost of manufacturing process.

Keywords: gas-transport epitaxy; chloride vapor transport; CVT; sandwich-system; single crystalline silicon; polycrystalline silicon; EPIC; MEMS.

В настоящее время процесс формирования эпитаксиальных слоев кремния изучен достаточно полно [1]. Существуют различные методы формирования кремниевых авто- и гетероэпитаксиальных слоев, среди которых можно выделить метод химического осаждения из газовой фазы (ГФЭ, CVD) как наиболее распространенный метод промышленного производства данных слоев. Рабочие температуры CVD-процесса находятся в диапазоне от 200°C (PECVD) до 1200°C (APCVD), при этом скорость роста может достигать $10\text{ мкм}/\text{мин}$ (RTCVD) [2]. Основными преимуществами, обеспечившими методу CVD повсеместное распространение, являются его производительность и простота исполнения. Стандартный вертикальный реактор позволяет производить наращивание эпитаксиального слоя кремния толщиной до 150 мкм одновременно на 14 подложках диаметром 150 мм , 5 подложках диаметром 200 мм . При этом аналогичные реакторы горизонтального типа, позволяющие получить большую однородность по толщине и удельному сопротивлению, способны производить наращивание слоя кремния толщиной до 100 мкм одновременно на 5 подложках диаметром 200 мм . Однако при изготовлении толстых кремниевых эпитаксиальных слоев (толщиной до 150 мкм) для силовой электроники [3] или опорных поликристаллических слоев (толщиной до 400 мкм) для структур типа КСДИ для МЭМС [4–5] с помощью CVD-процесса возникает ряд технологических проблем. К таким проблемам относятся: быстрое зарастание внутренних поверхностей реактора, большой расход кремнийсодержащих реагентов и продолжительность процесса. При этом проведение процессов наращивания толстых эпитаксиальных слоев CVD методом нецелесообразно экономически. Себестоимость таких процессов будет высокой вследствие повышенных энергозатрат, обусловленных малой скоростью роста и повышенным расходом дорогостоящих реагентов с малым КПД (большой объем уходит на сброс). Повышение отбраковки получаемых изделий также возникает вследствие высокой чувствительности процесса к загрязнениям, привносимым зарастающей оснасткой реактора. Таким образом, наращивание толстых эпитаксиальных структур кремния требует нового альтернативного метода эпитаксии, сочетающего высокую производительность и низкую себестоимость процесса изготовления.

Требуемым условиям может удовлетворять метод газотранспортного хлоридного переноса (газотранспортной хлоридной эпитаксии) кремния в сэндвич-системе [6], исследуемый в данной работе. Принцип газотранспортной эпитаксии кремния заключается в переносе 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) [7], который основывается на реакции диспропорционирования SiI_2 [8]. 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 $5\text{--}20\text{ мкм}$ составляет $3\text{ мкм}/\text{мин}$, диапазон ростовых температур $750\text{--}950^\circ\text{C}$ [9]. Авторы работы [10] 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

Рис. 1. Принципиальная схема сэндвич-системы: 1 — кварцевый реактор; 2 — ВЧ индуктор; 3 — графитовый подложкодержатель
Fig. 1. CVT sandwich system scheme, where 1 — quartz reactor chamber; 2 — RF coils; 3 — graphite wafer holder (susceptor)

Рис. 2. Номограмма Левера [11]
Fig. 2. Lever nomogram

кремния в отечественной микроэлектронике затруднительно, т. к. отсутствует доступный производитель данных реагентов.

Разработанный метод газотранспортного хлоридного переноса (chloride vapor transport, CVT) кремния в сэндвич системе основывается на схожем механизме метода APIVT, однако обладает несколькими значительными отличиями, формирующими его преимущества по сравнению с аналогичными методами. Массоперенос кремния происходит в хлорсодержащей атмосфере в специальной сэндвич-системе, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Данная система состоит из двух пластин: подложки и пластины источника кремния, которые могут быть расположены друг против друга как в горизонтальной, так и в вертикальной ориентации. Пластина-источник Si располагается на графитовом подложкодержателе, покрытом слоем SiC. Подложка (кремниевая пластина или структура КСДИ) располагается над пластиной-источником через регулируемый зазор. Данный зазор обеспечивает температурный градиент между пластинами сэндвич-системы. Температурный градиент в свою очередь является движущей силой процесса газотранспортного массопереноса кремния — концентрационный градиент в области протекания реакции на рабочих поверхностях пластин.

Для определения термодинамических зависимостей в системе Si-H-Cl использовалась термодинамическая модель Левера [11]. Данная модель описывает состояние системы Si-H-Cl, рассматривая девять компонентов: H_2 , HCl, SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl и SiH_4 в диапазоне температур 800–1700 °K. Отмечено, что для практического применения оптимальным является атмосферное давление. Номограмма Левера, показанная на рис. 2, отражает зависимость соотношений Si/Cl

и Cl/H от температуры. Начальные параметры процесса газотранспортного хлоридного переноса кремния были подобраны, руководствуясь данной номограммой.

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 °K 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

Рис. 3. Циклограмма CVT процесса в сэндвич-системе: поток N_2 обозначен серой линией, поток H_2 — зеленой линией, поток HCl — коричневой линией, нагрев — красной линией

Fig. 3. Temperature-flow-time diagram of CVT process in sandwich system. The N_2 purge is marked by grey line, the H_2 flow rate — by green line, the HCl flow rate — by brown line, the heating step — by red line

Currently the process of forming epitaxial layers of silicon has been studied thoroughly enough [1]. There are various methods of forming silicon epitaxial layers, and among microelectronic technologies we can highlight the method of chemical vapor deposition (CVD) as most common for the industrial production of Si-layers. Operating temperatures of CVD process are in the range of 200 °C (PECVD) up to 1200 °C (APCVD) and the growth rate can reach 10 μm/min (RTCVD) [2]. The main advantages of the CVD method are high performance and simplicity of execution. Standard vertical reactor allows forming silicon layers with thickness up to 150 μm on 14 pcs of 6-inch substrates or 5 pcs of 8-inch substrates. Horizontal type reactor allows forming silicon layers with thickness up to 100 μm on 5 pcs of 8-inch substrates with better thickness and resistivity

uniformity. However there are several technological problems in case of manufacturing thick silicon epitaxial layers (up to 150 μm) for power electronics [3] or back-up polycrystalline layers (thickness up to 400 μm) for EPIC structures for MEMS [4–5]. These issues include: rapid overgrowth of the reactor internal surfaces, increased consumption of silicon-containing reagents and process duration. Epitaxial growth of thick epitaxial layers by CVD is not economically advantageous due to elevated consumption of power and expensive reagents. High sensitivity of the process to contamination leads to an increase in discarded wafers due to overgrowth of the reactor internal surfaces. Therefore the growing of thick epitaxial silicon layers requires a new alternative method of epitaxy combining high performance and low cost of the fabrication process.

The report presents the results of research into silicon gas-transport epitaxy carried out by transferring silicon atoms from a solid source through gaseous silicon halogenides to a substrate at atmospheric pressure [6]. Recently a method of silicon iodide gas transportation at atmospheric pressure (APIVT, atmospheric pressure iodine vapor transport) [7] has been studied. This method is based on reaction of SiI_2 disproportionation [8] and is used for growing silicon layers for solar cells and other photovoltaic devices. The maximum growth rate of the polysilicon layer with a crystal grain size of 5–20 μm is 3 μm/min, the growth temperature range being 750–950 °C [9]. The authors [10] have noted that silicon of lower quality can be used as a source material (with higher content of impurities) instead of single crystal silicon substrate. The free energies of formation of silicon halide

(кривая соотношения обозначена выделенной линией, см. рис. 2). Области номограммы, лежащие выше выделенной линии, отражают условия, в которых происходит травление кремния. Можно отметить, что SiHCl_3 может выступать в качестве реагента-травителя только в случае высоких соотношений Cl/H и температур свыше 1500°K . В презентуемой работе процесс газотранспортного переноса в сэндвич-системе был исследован для парогазовых смесей $\text{HCl}+\text{H}_2$ и SiCl_4+H_2 .

Циклограмма процесса газотранспортного хлоридного переноса в сэндвич-системе показана на рис. 3 на примере парогазовой смеси $\text{HCl}+\text{H}_2$. После расположения пластин в сэндвич-системе и загрузки в реактор происходит продувка азотом и наполнение реактора водородом. Далее следует нагрев подложкодержателя до температуры $\sim 1200^\circ\text{C}$. Парогазовая смесь $\text{HCl}+\text{H}_2$ поступает в реактор, после чего происходит процесс газотранспортного переноса кремния от источника и роста слоя на поверхности подложки. После этапа роста происходит охлаждение, продувка реакционной камеры водородом и азотом.

По приведенному выше технологическому алгоритму были проведены процессы формирования поликристаллических и монокристаллических слоев на кремниевых подложках и структурах КСДИ.

В первую очередь исследовалась зависимость температурного градиента в сэндвич-системе от величины зазора (Spacing, рис. 4а) и влияние величины зазора на скорость роста (V_{growth} , рис. 4б). Температурный градиент измерялся с помощью оптического пирометра, толщина получаемых слоев контролировалась с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ 1201. В качестве подложек использовались пластины КЭС 0,01 $\varnothing 100$ мм, ориентацией (111) с рассогласованием 4° , для источника были выбраны пластины КДБ 10 $\varnothing 100$ мм, (111).

Зависимости, приведенные на рис. 4, показывают, что с увеличением величины зазора температурный градиент между пластинами увеличивается, а скорость роста падает. Это позволяет определить оптимальный диапазон величин зазора равный 0,2–1 мм или температурный градиент величиной 80–100 $^\circ\text{C}$. Стоит отметить, что использование кварцевых тепловых экранов, расположенных над подложкой, позволяет получить оптимальное значение температурного градиента между пластинами при величине зазора 3–4 мм.

На рис. 5 показаны основные зависимости скорости роста (V_{growth}) эпитаксиального слоя от соотношения Cl/H при температуре 1250°C и зазоре 0,35 мм для различных ПГС, где (а) — для $\text{HCl}+\text{H}_2$, (б) — для SiCl_4+H_2 , (в) — для различных ПГС с разной

Рис. 4. Зависимость температурного градиента (а) и скорости роста (б) от величины зазора между пластинами в сэндвич-системе ($\text{Cl}/\text{H} = 0,1$; $T = 1180^\circ\text{C}$)

Fig. 4. Dependences of temperature gradient (a) (there is no screens above the substrate) and deposition rate (b) of single crystal silicon layer (Cl/H ratio = 0.1; $T = 1180^\circ\text{C}$) on gap size

compounds and halide impurities are different, which makes it possible to purify silicon during epitaxy. Using APIVT for growing the polysilicon layers has several advantages, but there is no information on the applicability of this method to the growth of single crystal layers. Also, the use of gaseous silicon iodides in microelectronics is complicated, because there is no available manufacturer of initial reagents.

Our method is based on the same principles as APIVT but contains some significant features. Silicon mass transport occurs in a chloride-containing atmosphere of special sandwich system [6]. This system provides low cost manufacturing process due to inexpensive

material (discarded Si wafers) and low flow rates of gaseous reactants. Another advantage of chloride vapor transport (CVT) in sandwich system is high growth rate of polycrystalline and epitaxial layers.

The main aim of our study was to determine the basic technological dependencies in Si-H-Cl system. In order to achieve this aim we used Lever thermodynamic model [11]. This model describes the Si-H-Cl system by considering the combination of nine components: H_2 , HCl , SiCl , SiCl_2 , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl and SiH_4 in the temperature range $800\text{--}1700^\circ\text{K}$. One may plot lines of constant Si/Cl ratio on a plot of Cl/H versus temperature, as shown in Fig. 1. Thus the initial

parameters of the technological process can be selected by means of Lever nomogram, the upper left corner being dominated by SiHCl_3 .

Dramatically increasing dependence in the upper right corner is due to increased amounts of SiCl_2 while the effect of very high Cl/H ratios at temperatures below 1200°K leads to an increase in SiCl_4 at the expense of SiHCl_3 . If we use SiCl_4 as the source of Si and Cl, then the Si/Cl ratio is necessarily 0.25. In this case, operating points above the shaded line will result in etching, not growth. Also it may be noted that if SiHCl_3 is used as starting material, etching could occur only at very high Cl/H ratios and temperatures above 1500°K .

величиной зазора; (г) — зависимость скорости роста от температуры пластины-источника (T_{source}), усредненная для разных ПГС.

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. Стоит отметить, что зависимости, показанные на рис. 5, были получены без каких-либо тепловых экранов. В случае использования тепловых экранов в сэндвич-системе характер приведенных зависимостей остается прежним, однако скорость роста несколько возрастает вследствие повышения температуры процесса и уменьшения температурного градиента между пластинами. Таким образом, соотношения Cl/H и температурный градиент являются основными инструментами управления скоростью роста в данном процессе.

Зависимости, представленные на рис. 6, объединяют результаты исследования влияния соотношения Cl/H на скорость роста поликристаллических слоев Si на КСДИ структурах и монокристаллических слоев на кремниевых подложках.

На показанном выше графике видно, что скорость роста поликристаллических слоев достигает 12 мкм/мин при толщине слоев 300–600 мкм. Скорость роста монокристаллических слоев Si варьировалась в диапазоне 1–8 мкм/мин, при этом результирующая толщина слоев была 40–100 мкм. Разброс толщины Si-слоев на полученных структурах диаметром 100 мм не превышал 10 % по площади, разброс удельного сопротивления не превышал 15 % по площади. Обнаружено, что уменьшение зазора на 0,1 мм значительно увеличивает скорость роста поликристаллических слоев Si, что не наблюдалось в случае монокристаллического Si.

На рис. 7 представлены снимки поверхности эпитаксиальных слоев Si, полученных в сэндвич-системе с помощью газотранспортного хлоридного переноса. Обнаружено, что на поверхности слоев, сформированных на подложках КЭС 0,01 Ø100 мм ориентацией (111) с рассогласованием 4° , присутствуют характерные дефекты упаковки, связанные с недостаточно высокой температурой эпитаксиального роста. Плотность структурных дефектов на поверхности исследуемых структур, подсчитанная с помощью оптического микроскопа фирмы Leitz (Германия), составила 3–5 шт/см².

Рис. 5. Зависимости скорости роста монокристаллических слоев Si на кремниевых подложках от соотношения Cl/H, где (а) — соотношение Cl/H исследовалось в диапазоне 0–0,92, HCl и H₂ в качестве ПГС; (б) — соотношение Cl/H исследовалось в диапазоне 0–0,2, HCl и H₂ в качестве ПГС; (в) — соотношение Cl/H исследовалось в диапазоне 0–0,4, в качестве ПГС рассмотрены: ■ — HCl и H₂, зазор 0,3 мм, ● — HCl и H₂, зазор 1 мм, ▲ — SiCl₄ и H₂, зазор 0,3 мм; (г) — зависимость V_{growth} от температуры пластины-источника Si, усредненная для различных ПГС при соотношении Cl/H = 0,18 и зазоре 0,35 мм

Fig. 5. Dependences of deposition rate of single crystal silicon layers on Cl/H ratio: (a) — Cl/H ratio was investigated in the range of 0–0.92 with HCl+H₂ gas-vapor mixture; (b) — Cl/H ratio was investigated in the range of 0–0.2 with HCl+H₂ gas-vapor mixture; (c) — Cl/H ratio was investigated in the range of 0–0.4 with different gas-vapor mixture: ■ — HCl + H₂ with 0.3mm gap, ● — HCl + H₂ with 1mm gap, ▲ — SiCl₄+H₂ with 0.3mm gap; (d) — average dependence of V_{growth} on the temperature Si-source wafer for different gas-vapor mixture at Cl/H = 0.18 and 0.35mm gap

Рис. 6. Скорость роста слоя от соотношения Cl/H , где ■ — рост поликремния на структуре КСДИ, зазор 0,3 мм; ▲ — рост поликремния на структуре КСДИ, зазор 0,4 мм; ● — рост монокристаллического Si на кремниевой структуре, зазор 0,4 мм

Fig. 6. Growth rate of poly-Si and epi-Si layers vs. Cl/H ratio: ■ — gap is 0.3mm (EPIC wafer), poly-Si layer; ▲ — gap is 0.7mm (EPIC wafer), poly-Si layer; ● — gap is 0.4mm, epi-Si layer

В результате проведенных исследований CVT процесса в сэндвич-системе был разработан концепт реактора для промышленного производства толстых эпитаксиальных структур, показанный на рис. 8.

Авторы считают, что в данной работе новыми являются следующие положения и результаты: проведено исследование газотранспортного хлоридного переноса кремния в сэндвич-системе для случаев формирования поликристаллических и монокристаллических слоев Si на структурах КСДИ и кремниевых подложках.

а | а

б | б

Рис. 7. Низкотемпературные дефекты монокристаллических слоев кремния, характерные для ориентации (111): а — снимок поверхности слоя толщиной около 40 мкм, б — снимок поверхности слоя толщиной ~100 мкм

Fig. 7. Stacking faults on the surface of single crystal silicon layer for (111) Si: а — surface image for 40μm layer; б — image for 100μm layer

Using this nomogram a process of gas transport epitaxial silicon deposition in various ambiances: $HCl + H_2$ and $SiCl_4 + H_2$, has been investigated. A method has also been developed for the gas-transport silicon epitaxy in sandwich system [6], where the transfer of silicon atoms occurs between two wafers which are placed opposite each other with a small gap. One of them is the source and the other is the substrate.

In Fig. 2, the large “valley” to the lower right, indicating a low Si/Cl ratio, is due to the predominance of HCl , while the broad ridge on the left is dominated by $SiHCl_3$.

One of implementations of this method is shown in Fig. 1, where 1 is reaction chamber; 2 — RF coil; 3 — graphite susceptor covered with SiC for Si source wafer. Source Si wafer is located on graphite susceptor covered with SiC. The RF coil is placed around the reaction

chamber. The silicon substrate or EPIC wafer is placed above the source wafer. The gap between substrate and source wafer is regulated via substrate position. The temperature gradient between source and substrate is influencing the gap. The total pressure in reactor chamber was 1 atm. Dry hydrogen (the vapor water content <5ppb) was used as carrier gas. Pure hydrogen chloride (HCl) diluted by hydrogen is used as vapor transport agent.

Inside the reaction chamber the source is located on a hot susceptor and the substrate is on a graphite screen above the source. Thus, a temperature and concentration gradient is created between two wafers which ensures the gas transport reaction.

The temperature-flow-time diagram of CVT process in sandwich system is shown in Fig. 3. After loading the substrates the reaction chamber is purged by N_2 and H_2 at first

interval. After that the susceptor is heated up to ~1200 °C. HCl gas diluted by hydrogen is supplied to reaction chamber. After the deposition of desired layer thickness is completed the system is purged by pure H_2 and cooled down.

Polycrystalline (poly-Si) and epitaxial (epi-Si) silicon layers were deposited on EPIC (Epitaxial Process for Insulated Circuits) wafers and silicon substrates by CVT method in sandwich system.

The main results of this investigation are shown in. Figs. 4–6. First we have studied the dependence of temperature gradient between source and substrate in the sandwich system on the gap size (Fig. 4a) and the influence of gap size on the deposition rate of Si-epi at $Cl/H = 0.1$ (Fig. 4b). The temperature gradient was controlled via optical pyrometer. The layer thickness was measured by IR Fourier spectroscopy (spectrometer FSM 1201, Infraspек Ltd., Russia).

Рис. 8. Концепт реактора для промышленного производства эпитаксиальных структур CVT методом: а) принципиальная схема реактора, б) смоделированный внешний вид реактора в разрезе, 1 — внешняя кварцевая оболочка, 2 — опора с регулируемым вертикальным положением, 3 — витки ВЧ индуктора, 4 — графитовый нагреватель, 5 — SiC держатель пластины-источника, 6 — вакуумный держатель подложки
Fig. 8. CVT reactor concept of sandwich system: a) a new design of reaction chamber; b) cross section of model of CVT reactor concept; 1 — quartz reaction chamber, 2 — support with vertical flow point, 3 — RF coils, 4 — graphite heater, 5 — SiC wafer holder, 6 — vacuum drain susceptor

При этом определено, что основными технологическими параметрами, определяющими скорость роста Si-слоев, являются температура пластины-источника, величина зазора между пластинами, а также соотношение Cl/H в атмосфере реактора. Скорость роста при оптимальных значениях Cl/H и величине зазора для поликристаллических Si-слоев на КСДИ структурах превышала 10 мкм/мин, а для монокристаллических слоев на кремниевых подложках достигала 8 мкм/мин. Плотность дефектов упаковки на поверхности получаемых монокристаллических слоев равнялась 3–5 шт/см². Наиболее значимой особенностью процесса хлоридного газотранспортного переноса кремния с практической точки зрения является низкая себестоимость процесса изготовления, так как при формировании эпитаксиальных слоев в качестве источника кремния можно использовать отбракованные пластины и структуры, прошедшие различные циклы эпитаксиального производства (например, термоспутники). Высокая скорость роста поли- и монокристаллических слоев Si также является важным преимуществом, позволяющим сократить продолжительность процесса роста и, соответственно, снизить энергетические и материальные затраты на процесс.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. Ф. Волкову, который внес большой теоретический и практический вклад в разработку и организацию данного метода на производственном участке АО «Эпиэл».

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда при выполнении проекта 16-19-00177 «Исследование и разработка интеллектуальных МЭМС датчиков с функциями самокалибровки и автоматизированных испытательных комплексов» (2016–2017 гг.), а также за счет внутренних средств АО «Эпиэл».

ЛИТЕРАТУРА

1. Fisher G., Seacrist M.R., Standley R.W. *Silicon Crystal Growth and Wafer Technologies* // Proceedings of the IEEE, Vol. 100, 2012, pp. 1454–1474.
2. Faller F.R., Henninger V., Hurrle A., Schillinger N. "Optimization of the CVD Process for Lowcost Crystalline-Silicon Thin-Film Solar Cells". The 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion, Vienna, P. 1278, (1998).

Silicon wafers with Ø100mm, antimony doping, resistivity 0.01Ω·cm and orientation (111) with 4° misorientation were used as Si-source wafers. Silicon wafers with Ø100mm, boron doping, resistivity 10Ω·cm and orientation (111) were used as substrate wafers.

The results on Fig. 4 indicate that with increasing gap size the temperature gradient between two wafers increases while the growth rate decreases, allowing us to determine the optimum range of gap size 0.2–1mm. It should be noted that the presence of quartz screen above the substrate leads to the value of temperature gradient about 80–100 °C at 3–4mm gap. This fact means that we have an additional opportunity to operate the process of silicon deposition.

Fig. 5 shows the main dependences of growth process on Cl/H ratio and gap size at 1250 °C for different ambiances, where

(a) — HCl + H₂, (b) — SiCl₄ + H₂, (c) — different ambiances at different gaps; (d) — dependence of the average deposition rate on the temperature of the source.

We have determined that the highest rate of growth can be obtained using HCl+H₂ gas-vapor mixture with 0.3mm gap. Also we have found that the growth rate of silicon layer is increased with increasing Cl/H ratio and growth temperature. The dependences are in line with the data of Lever nomogram. It should be noted that all results (Fig. 5) mentioned above were obtained in sandwich system without any screens on substrate. When screen is used above the substrate the principal dependences are the same, but the deposition rate is increased due to the temperature gradient decrease. In addition, an increase in deposition rate depends on the screen properties. The results have proved

that to obtain the same deposition rate we have to keep the same temperature gradient and Cl/H ratio. These experiments are in progress.

Fig. 6 shows the summarized results of our investigations including poly-Si deposition on EPIC substrates and single-Si deposition on silicon wafers.

In the presented results the growth rate of the polycrystalline layers is 12μm/min when the thickness of the layers is 300–600 microns. The growth rate of the monocrystalline Si layers was varied in the range of 1–8μm/min, thus the resulting thickness of the layers was between 40 and 100 microns. The thickness uniformity of layer was not more than 10 %, and the deviation of resistivity from average value on wafer area is not more than 15 %. It has been found that the decrease of the gap of 0.1mm significantly increases the growth

3. Rosa M. *Thick Epitaxial Silicon Enhances Performance of Power and Mems Devices* // Nanochip FAB Solution (Applied Materials), 2014, Vol. 9, Iss. 1, pp. 24–29.
4. Ng E. J., Wang S., Buchman D. *et al. Ultra-Stable Epitaxial Polysilicon Resonators* // Solid-State Sensors, Actuators, and Microsystems Workshop Hilton Head Island, South Carolina, June 3–7, 2012, pp. 271–274.
5. Yasaitis J. *et al. A Modular Process for Integrating Thick Polysilicon MEMS Devices with Sub-Micron CMOS* // Micromachining and Microfabrication Process Technology VIII, Proceedings of SPIE Vol. 4979 (2003), pp. 145–154.
6. Способ формирования полупроводниковых структур: пат. 2393585C1 Рос. Федерация: МПК51 H01L 21/76 / А.Ф. Волков, В.В. Козихин, Е.М. Соколов, В.Н. Стаценко, В.Н. Степенчиков, К.-Г.М. Шварц; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭПИЭЛ». — № 2009115834/28; заявл. 28.04.2009; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18.
7. Wang T. H. and Cizek T. F. “Growth of Large-Grain Silicon Layers by Atmospheric Iodine Vapor Transport”, J. Electrochem. Society, 147 (5) (2000), pp. 1945–1949.
8. Glang R. and Wajda E. S. “Silicon” in *The Art and Science of Growing Crystals*, Ed. J. J. Gilman, John Wiley & Sons, New York, pp. 80–92, (1963).
9. 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.
10. 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.
11. Lever R. F. *The Equilibrium Behavior of the Silicon-Hydrogen-Chlorine System* // IBM Journal, Sept. 1964, pp. 460–465.

rate of polycrystalline Si layers which is not observed in the case of monocrystalline Si.

Concerning the quality of single crystal silicon layers we should note that the main defects of layers are stacking faults, the density of these defects being about $3\text{--}5\text{cm}^{-2}$ (Fig. 7). The density of structural defects on the epi-wafer surface was counted via the optical microscope Leitz (Germany). In our opinion, the origin of stacking faults is the residual natural oxide or the vapor products of oxide removal during a baking step or the low-temperature defect of Si (111) with 4° misorientation.

The research has resulted in the CVT reactor concept (Fig. 8) and a new design of reaction chamber (Fig. 8a).

The authors consider the following points and results of the research as novel: chloride vapor transport deposition in sandwich system for poly-Si and epi-Si layers was investigated for the first time. It has been found that the main parameters which influence the deposition rate of silicon layers are the source temperature, the gap between source and substrate and the Cl/H ratio. The deposition rate of poly-Si layers on EPIC wafers and epi-Si layers on silicon substrates were over $10\mu\text{m}/\text{min}$ for poly-Si and $6\text{--}10\mu\text{m}/\text{min}$ for epi-Si at optimal Cl/H ratio and gap width. The density of stacking faults as the main defect of these layers was $3\text{--}5\text{cm}^{-2}$. Consequently, the advantages of CVT process are low cost (as discarded epitaxial wafers might be used as low cost silicon source for poly-Si deposition) and high growth rate of silicon layers. The resistivity of obtained silicon layers is the same as that of one of initial source wafers, so we need to replace the initial source wafer to change the resistivity. But when we deposit polysilicon layers on EPIC substrates the resistivity is not

a problem. The commercial concept of CVT reactor was designed as a result of the sandwich system investigation.

We would like to express sincere thanks to A. F. Volkov (Epiel JSC) for his significant contribution to the development of the CVT method.

This work was partially supported by the Russian Science Foundation. Unique identifier for applied research is 16-19-00177 “Investigation and design of smart MEMS sensors with self-calibration function and automated test system” (2016–2017).

REFERENCES

1. Fisher G., Seacrist M. R., Standley R. W. *Silicon Crystal Growth and Wafer Technologies* // Proceedings of the IEEE, Vol. 100, 2012, P. 1454–1474.
2. Faller F. R., Henninger V., Hurrell A., Schillinger N. “Optimization of the CVD Process for Low-cost Crystalline-Silicon Thin-Film Solar Cells”. The 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion, Vienna, P. 1278, (1998).
3. Rosa M. *Thick Epitaxial Silicon Enhances Performance of Power and Mems Devices* // Nanochip FAB Solution (Applied Materials), 2014, Vol. 9, Iss. 1, P. 24–29.
4. Ng E. J., Wang S., Buchman D., Chiang C.-F., Kenny T., Muenzel H., Fuertsch M., Marek J., Gomez U., Yama G. and O'Brien G. *Ultra-Stable Epitaxial Polysilicon Resonators* // Solid-State Sensors, Actuators, and Microsystems Workshop Hilton Head Island, South Carolina, June 3–7, 2012, P. 271–274.
5. Yasaitis J., Judy M., Brosnihan T., Garone P., Pokrovskiy N., Sniderman D., Limb S., Howe R., Boser B., Palaniapan M., Jiang X. and Bhav S. *A Modular Process for Integrating Thick Polysilicon MEMS Devices with Sub-Micron CMOS* // Micromachining and Microfabrication Process Technology VIII, Proceedings of SPIE, Vol. 4979 (2003), P. 145–154.
6. Patent RU2393585 “Method of Semiconductor Structure Formation” app. date 28.04.2009, publ. date 27.06.2010. (In Russian).
7. Wang T. H. and Cizek T. F. *Growth of Large-Grain Silicon Layers by Atmospheric Iodine Vapor Transport* // J. Electrochem. Society, 2000, Vol. 147, No. 5, P. 1945–1949.
8. 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).
9. 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.
10. 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.
11. Lever R. F. *The Equilibrium Behavior of the Silicon-Hydrogen-Chlorine system* // IBM Journal, Sept. 1964, P. 460–465.