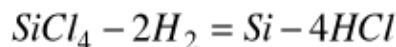
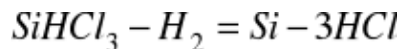


EL CRECIMIENTO EPITAXIAL DE SILICIO EN REACTORES (TANQUES) HORIZONTALES

Se propuso una teoría sobre el crecimiento epitaxial de silicio en los reactores (tanques) horizontales, operando bajo condiciones que dan por resultado una proporción grande de clorosilane, convirtiéndose en silicio. Se resuelve la ecuación del transporte para el caso donde los reactantes del equilibrio son:



Asumiendo que el contorno de la velocidad del gas es constante sobre un plano perpendicular a la dirección en la que el gas fluye, y que la temperatura es constante en todo el reactor. La expresión resultante por la tasa de crecimiento, es comparable con el valor experimental utilizando triclorosilane como la fuente de silicio, se muestra razonable lo que se obtiene.

INTRODUCCIÓN:

Varios autores han propuesto teorías para explicar el crecimiento epitaxial de silicio a través de la reducción de hidrógeno de los clorosilanes en cualquier sistema vertical, donde el flujo del gas reactor es guiado verticalmente sobre el sustrato de silicio, o el sustrato horizontal, donde el flujo del gas reactor es dirigido paralelamente a la superficie del sustrato.

Estas teorías se pueden dividir en otras tres principales, llamadas:

- Teoría termodinámica
- Teoría capa Boundary
- Teoría de la placa paralela

La primera teoría (Steinmaier 1963, Lever 1964, Harper and Lewis 1966) considera el reactor epitaxial como una caja cerrada para la cuál, tanto el equilibrio en la composición de los componentes en la fase gaseosa como el peso del silicio depositada debe ser calculado.

Esta teoría explica varios detalles de la reacción de la deposición, concretamente la variación observada del crecimiento proporcional con la concentración de especies de reactivos.

La segunda teoría o capa Boundary (Bradshaw 1966) supone la existencia de una capa de gas estático bajo la superficie inmediata del sustrato (también se la llama teoría de la capa imaginaria-límite).

Aquí el ritmo de variación está limitado por la difusión de los reactivos y por el producto a través de esa capa imaginaria a la región en equilibrio con la superficie de silicio.

Esta teoría se aplica a sistemas donde la eficiencia de deposición es baja, esto es, en los reactores tipo vertical (Theurer).

La tercera teoría o teoría de la placa paralela (Shepherd 1965) se aplica a los sistemas horizontales y asume un total desarrollo aerodinámico del flujo de gas en el tubo de reacción. El flujo de silicio entrante y saliente de los reactores es calculado en la base de una distribución parabólica de la velocidad e igualada al crecimiento del silicio en la superficie del sustrato.

Estas teorías no consideran variaciones de concentración de los reactantes en la dirección en la que el gas

fluye y consecuentemente son válidas solamente en bajas deposiciones eficaces.

Mientras la eficacia del sistema vertical es bajo generalmente, el del sistema horizontal puede ser alto, y esta eficacia alta da por resultado disminución de la tasa de crecimiento en la dirección en la que el gas fluye debido a la concentración decreciente de clorosilane en la fase del gas, este papel intenta explicar la tasa de crecimiento de silicio en los sistemas operativos horizontales bajo condiciones que dan por resultado un porcentaje del clorosilane que se convirtió en silicio.

TEORÍA:

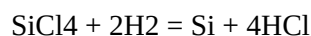
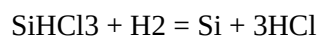
El reactor epitaxial horizontal normalmente consiste en un largo tubo de sílice, con una sección circular o rectangular, que contiene un bloque de material, el cual puede ser calentado inductivamente por energía de radiofrecuencias. Este capacitador normalmente está hecho de grafito, silicio, grafito cubierto de carburo de silicio o de molibdeno y obleas conductoras de silicio, donde tiene lugar la deposición. Una mezcla de cloruro de silicio en hidrógeno es pasada a través del tubo para realizar la deposición de silicio en el capacitador y en las obleas de silicio cuando éstas son mantenidas entre 1050°C y 1300°C. Para producir buenas capas simples de cristal en las obleas deben utilizarse mezclas diluidas de gas, las fracciones mol de clorosilane en hidrógeno son normalmente menores de 0.01. Además es usual dirigir los reactores horizontales con flujo de hidrógeno cuando el número de Reynold es menor de 100, lo que indica que los gases están fluyendo en forma laminar por el tubo. Como la mezcla de gas fluye sobre el capacitador, la concentración de clorosilane en la fase del gas decrece por lo que su consumo en la reacción lleva a que el silicio se deposite. La eficiencia de la deposición se define como:

$$\eta = \frac{\text{peso de silicio depositado en el capacitador}}{\text{peso de la combinac on de silicio en el reactor}} \times 100\%$$

suele ser medianamente mayor, típicamente son valores del 30%.

Para formular una teoría en un sistema horizontal se asumirá que el gas solo posee una componente de velocidad a lo largo del eje del tubo, y como una simplificación adicional la distribución de la velocidad en los ángulos rectos del eje del tubo es constante. De forma similar, los efectos del gradiente de temperatura entre el capacitador y el muro del reactor se ignorarán asumiendo que el sistema total se encuentra a temperatura constante. Por otra parte tomaremos que la anchura (dirección z) del tubo es mucho mayor que su altura (dirección y) y por lo tanto el problema puede ser simplificado considerando los parámetros solamente funciones de 'y' y de 'x' (dirección del eje del tubo).

Gracias a las bajas concentraciones de clorosilane empleadas en los reactores horizontales, las reacciones que describen la deposición pueden reducirse a expresiones simples (Bradshaw 1966):



y de este modo asumiremos que la reacción está completada en el plano y=0 y que la concentración de clorosilane en la fase del gas en este plano es cero. Por último aceptaremos que la concentración de clorosilane inicial es constante sobre un plano perpendicular al eje del tubo en x=0.

Con estas suposiciones la ecuación continua para el reactante gaseoso es:

$$\frac{dC}{dt} = -\text{div}(VC - D \text{ grad}C)$$

(ec.1)

Que llega a ser, bajo condiciones de equilibrio:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

(ec.2)

donde C= concentración de clorosilane en la fase de gas(g·cm⁻³),

v= velocidad del gas(constante)(cm·seg⁻¹) y D= coeficiente de difusión del clorosilane(cm²·seg⁻¹), la ec.2 es objeto de condiciones límite:

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0$$

cuando y= b , x=0, (3)

C=0 cuando y=0, x>0, (4)

C=C(0) cuando 0<y<b x=0, (5)

Cuando C(0) es la concentración entrante de clorosilane en el reactor (una constante).

La solución de la Ec2., objeto de las condiciones límite (3),(4),(5) es

$$C = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{4C(0)}{\pi(2r+1)} \sin(2r+1) \frac{\pi y}{2b} \exp \frac{-(v/D) - (v^2/D^2) + (2r+1)^2(\pi^2/b^2)}{2} x$$

(Carslaw y Jaeger 1959):

(ec.6)

El flujo de clorosilane (F) en la superficie y=0 es:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial y} \bigg|_{y=0} \quad g \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

(ec.7)

De donde el ritmo de crecimiento es:

$$G(x) = -\frac{m}{M\rho} F = \frac{28D}{M\rho} \frac{\partial C}{\partial y} \bigg|_{y=0} \quad \text{cm sec}^{-1}$$

(ec.8)

$$= \frac{56DC(0)}{M\rho b} \exp \frac{(v/D) - (v^2/D^2) + (2r+1)^2(\pi^2/b^2)}{2} x$$

(ec.9)

$$G(x) = \frac{56DC(0)}{M\rho b} \exp - \frac{(2r+1)^2 \pi^2 Dx}{4vb^2}$$

donde ρ = densidad de silicio ($2.33 \cdot g \cdot cm^3$), m = peso atómico del silicio y M = peso molecular del clorosilane. Para $v \cdot b \gg D$, una primera aproximación a la ec.9 sería:

(ec.10)

y excepcionalmente para x pequeña, la expresión aproximada es:

$$G(x) = \frac{56DC(0)}{M\rho b} \exp - \frac{\pi^2 x}{4vb^2}$$

(ec.11)

Valores apropiados de coeficientes de difusión, velocidad y concentración para esta expresión pueden ser esos correspondiendo a la inferior temperatura del gas, denotada por el subíndice m .

$$\frac{D_m}{D_0} = \frac{T_m}{T_0}$$

En relación a las medidas tomadas– apropiadas a una temperatura de $0^\circ C$ (y asumiendo la dependencia de T^a del coeficiente de difusión gaseoso) tenemos la siguiente ecuación:

(ec.12)

$$\frac{D_m}{v_m} = \frac{D_0}{v_0} \frac{T_m}{T_0}$$

seguido esto por:

(ec.13)

$$D_m C_m(0) = D_0 C_0(0) \frac{T_m}{T_0}$$

y

(ec.14)

$$G(x) = \frac{56D_0C_0(0)}{Mpb} \frac{T_m}{T_0} \exp -\frac{D_0\pi^2}{4v_0b^2} \frac{T_m}{T_0} x$$

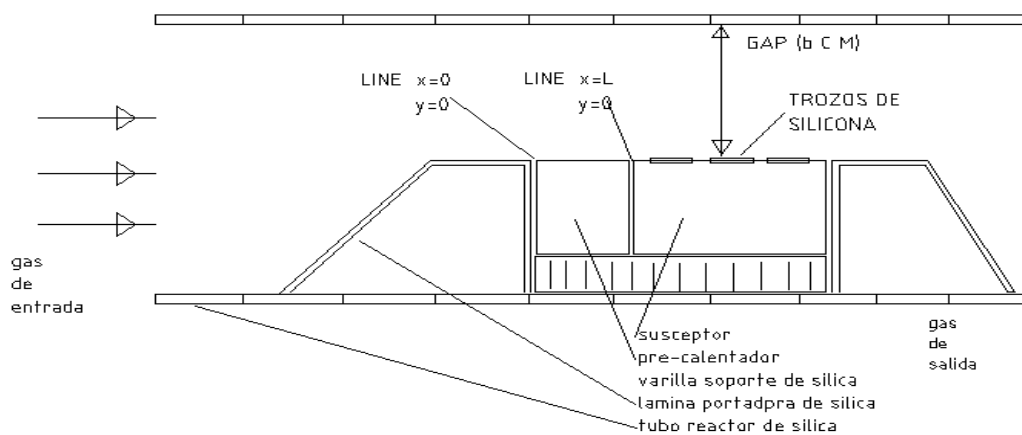
Insertando las ecuaciones (13),(14) dentro de la (11) obtenemos:

(ec.15)

EXPERIMENTO:

Para eliminar el complicado efecto de paso del gas frío encima del borde de ataque del susceptor, se puso un pre-calentador pequeño antes del susceptor principal, aunque se deposita algún silicio en este bloque, se puede pesar antes y después

de la deposición de manera que la concentración inferior de clorosilane en la fase del gas al punto $x=L$ se puede computar.



EL REACTOR HORIZONTAL (NO A ESCALA)

(figura 1)

La cámara de la reacción es un tubo de sílice de sección-cruz rectangular de tamaño 80x45x750 [mm]. El carburo de silicio que cubre el susceptor de grafito es de 75x7x250 mm, y el pre-calentador es de 75x7x80 mm, ambos descansan en varas de apoyo de sílice. Para producir un flujo de gas laminar, se usan laminas portadoras de sílice, como muestra en figura 1, aunque experimentos subsecuentes mostraron que éstos tienen efecto pequeño a velocidades del gas de menos que $20 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$. Se aseguró todo pasando el gas por encima del susceptor para eliminar los lados con capa de sílice.

EL substrato material es $\langle 111 \rangle$ formando capas pulidas de 100 Å n tipo silicio, en el que se deposita una capa de hasta 30 Å de 10^{-100} cm^3 de material. Se mide el espesor de la capa (Walsh 1964), la fuente de silicio es triclorosilano y el dopante era una mezcla de diborano en hidrogeno, la temperatura de las capas de silicio fue medida por un pyrometro óptico, el valor obtenido se corrige a la emisividad del silicio, usando la tabla de Allen (1957).

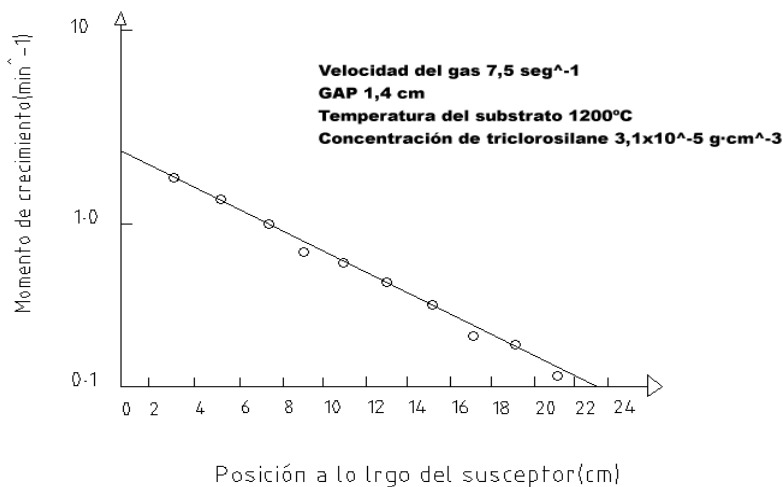
RESULTADOS:

Un dibujo típico de la tasa de crecimiento contra la posición a lo largo del susceptor se muestra en figura 2, denota el borde de ataque del susceptor como el punto $x = L$ cm, como sigue de la ecuación (15):

$$\ln \frac{G(L+10)}{G(L)} = -10 \frac{D_0}{4v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0}$$

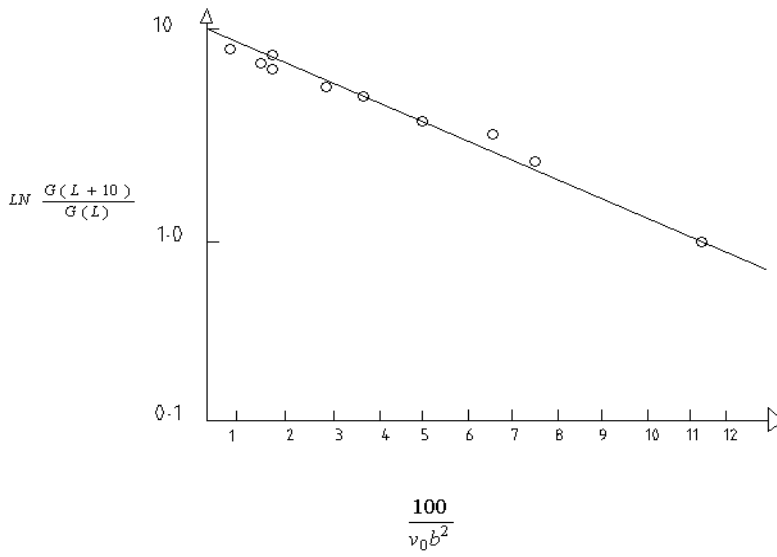
(ec.16)

donde $G(L)$ y $G(L+10)$ son la tasa de crecimiento de ataque al borde del susceptor y a un punto 10 cm del principal respectivamente, una gráfica del $\ln G(L+10)/G(L)$ contra $1/v_0 b^2$ debe dar por resultado una línea recta (figura 3), se toman un rango de b puntos experimentales, es decir, de la distancia entre la superficie del susceptor y la pared del reactor, de 6 a 33 mm, y un rango de velocidades de 4 a 30 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$, Asumiendo un valor de 1000°C para la temperatura inferior del gas se calcula el coeficiente de difusión, D_0 , de la (ec.15):



(ec.17)

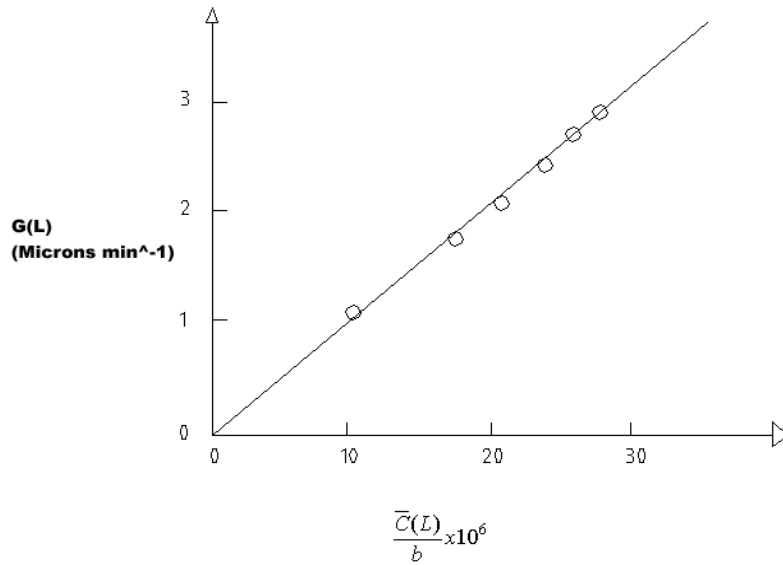
(figura 2)



(figura 3)

Gráfica de $\ln[G(L+10)/G(L)]$ contra $(100/V_0b^2)$ para un sustrato de temperatura de 1200°C.

(figura 4)



Gráfica de $G(L)$ contra $C(L)/b$ para un sustrato de temperatura de 1200°C.

La concentración media, $C(L)$, de cruce del clorosilano el plano $x = L$ es relacionada con la concentración de la entrada $C_0(0)$ por la (ec.18), que se deriva en el apéndice:

$$C_0(0) \exp \left(-\frac{D_0 \pi^2}{4v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0} L \right) = \frac{\pi^2 \bar{C}(L)}{8}$$

(ec.18)

$$G(L) = \frac{7\pi^2 D_0 \bar{C}(L)}{M\rho b} \frac{T_m}{T_0}$$

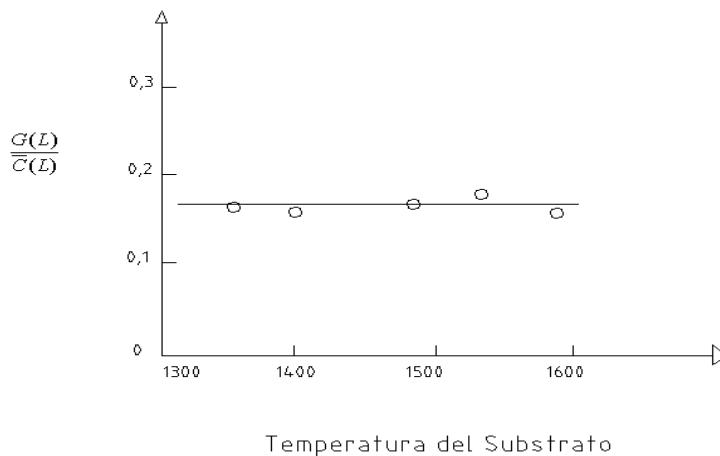
La (ec.17) puede escribirse así:

(ec.19)

Así una gráfica de $G(L)$ contra $C(L)/b$ debe dar por resultado una línea recta de la que se puede computar otro valor para D_0 , el valor de D_0 se obtuvo de la figura 4, y para $T_m = 1000^\circ\text{C}$, está de nuevo en 0,2.

La variación de ritmo de crecimiento del silicio en la forma $G(L)/C(L)$, con la temperatura del sustrato de silicio se muestra en la figura 5. Por encima de un rango de temperatura entre 1350°K y 1570°K el ritmo de crecimiento aparece relativamente independiente a la temperatura del sustrato considerando por encima de este rango de temperatura un pequeño incremento del momento de crecimiento que se observa en la (ec.19).

La forma de dependencia de una temperatura inferior del gas en el sustrato no es conocida, sin embargo, una tosca aproximación al proceso puede ser observada como una temperatura independiente por encima del rango de temperaturas empleadas.



DISCUSIÓN:

A pesar de que la ecuación 15 se consigue después de muchas simplificaciones, surge para explicar los observados buenos resultados razonados. Los dos valores del coeficiente de difusión coinciden bastante entre ellos y con los datos publicados de los coeficientes binarios de difusión del hidrógeno, el valor obtenido de las International Critical Tables (1929) para el triclorosilano son aproximadamente $0.2\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$. El modelo empleado en este trabajo es análogo al modelo rod-like flow usado con éxito en recientes estudios sobre los problemas de conducción forzada de calor (Drew 1931), pero en ausencia del gradiente de temperatura, la distribución de la velocidad en el tubo tiene forma más o menos parabólica (Kay 1957). El efecto de un gradiente de temperatura excesivo puede deformar divididamente tal distribución de la velocidad y de cualquier modo, es probablemente una mala aproximación para resolver la ecuación 1 en base a una distribución parabólica.

Los problemas que envuelven la transferencia simultánea de calor y masa son en general de extremada dificultad para resolver, y por eso en la ecuación 1 se resuelven suponiendo que el reactor se encuentra a

temperatura constante durante todo el proceso; el efecto del gradiente de temperatura siendo introducido solo como condición límite 3, formula que no ocurre deposición de silicio en el muro del reactor. De forma parecida, se supone implícito en la derivación de la ecuación 8 en la que el gas que entra en la zona reactante es calentado completamente por la temperatura de la reacción. Es normal el paso relativo de gas frío en la zona de reacción, resultando que la temperatura de las capas límite se extiende hacia el tubo desde el borde principal del capacitador; el resultado conseguido es el decremento de la proporción de crecimiento para distancias desde el borde principal. En este caso ha sido usado un precalentador, y puede observarse, viendo los resultados obtenidos que la temperatura de la capa límite solo prolonga la longitud del precalentador, que en este caso es aproximadamente de 8cm. A causa de esto, la ecuación 8 no puede ser considerada válida para valores pequeños de 'x', y por esta razón, la ecuación ha sido ampliada solo a la región donde $x \leq L$, donde L es la longitud del precalentador.

La consecución de proporciones de crecimiento uniformes sobre grandes áreas de capacitador en reactores horizontales tiene gran importancia práctica, y en la ecuación 15 indica que esto incluye el uso de altas velocidades del gas y grandes distancias de los huecos, o una reducción de la temperatura del gas, por ejemplo mediante enfriamientos forzados de los muros del reactante. Aparte del incremento de la distancia de los huecos, la condición de que la anchura del tubo debe compararse con el hueco desaparece, y encontramos que cada procedimiento incrementa las variaciones transversales (dirección z) de la proporción de crecimiento.

A pesar de que la teoría se expone en términos de reducción hidrogénica del clorosilane, estos rangos de aplicación pueden extenderse a otros procesos de deposición por vapor.

APÉNDICE:

La relación entre la concentración de entrada $C_0(0)$ al reactor y la concentración inferior $C(L)$ cruza el plano $x = L$, es decir, el borde de ataque del susceptor, se encuentra integrando el crecimiento total de silicio entre $x = L$ y se iguala este a la cantidad de silicio como paso del clorosilane encima del borde de ataque del susceptor en la fase del gas.

El ritmo de cruce de silicio como clorosilane en el plano $x = L$ es:

$$\text{donde } a \text{ es } R = \frac{28}{M} abv_0 \bar{C}(L) g \text{ sec}^{-1}$$

la anchura (dirección z) del susceptor.

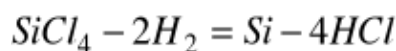
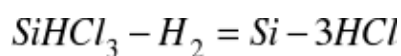
$$R = a \rho \int_L G(x) dx g \text{ sec}^{-1}$$

El ritmo total al que se deposita el silicio es:

$$C_0(0) \exp - \frac{D_0 \pi^2}{4v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0} L = \frac{\pi^2 \bar{C}(L)}{8}$$

Substituyendo para $G(x)$ de la (ec.15) e igualando estas dos expresiones lleva a:

(ec.18)



$$\frac{dC}{dt} = -\text{div}(VC - D \text{grad} C)$$

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

$$\frac{C}{y} = 0$$

$$C = \frac{4C(0)}{\pi(2r+1)} \sin(2r+1) \frac{\pi y}{2b} \exp \frac{(v/D) - (v^2/D^2) + (2r+1)^2(\pi^2/b^2)}{2} x$$

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0} \text{ g sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$G(x) = -\frac{m}{M\rho} F = \frac{28D}{M\rho} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0} \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= \frac{56DC(0)}{M\rho b} \exp \frac{(v/D) - (v^2/D^2) + (2r+1)^2(\pi^2/b^2)}{2} x$$

$$G(x) = \frac{56DC(0)}{M\rho b} \exp -\frac{(2r+1)^2 \pi^2 D x}{4vb^2}$$

$$G(x) = \frac{56DC(0)}{M\rho b} \exp -\frac{\pi^2 x}{4vb^2}$$

$$\frac{D_m}{D_0} = \frac{T_m}{T_0}^2$$

$$\frac{D_m}{v_m} = \frac{D_0}{v_0} \frac{T_m}{T_0}$$

$$D_m C_m(0) = D_0 C_0(0) \frac{T_m}{T_0}$$

$$G(x) = \frac{56 D_0 C_0(0)}{M \rho b} \frac{T_m}{T_0} \exp \left[-\frac{D_0 \pi^2}{4 v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0} x \right]$$

$$\ln \frac{G(L+10)}{G(L)} = -10 \frac{D_0}{4 v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0}$$

$$\eta = \frac{\text{peso de silicio depositado en el capacitador}}{\text{peso de la combinac on de silicio en el reactor}} \times 100\%$$

$$C_0(0) \exp \left[-\frac{D_0 \pi^2}{4 v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0} L \right] = \frac{\pi^2 \bar{C}(L)}{8}$$

$$G(L) = \frac{7 \pi^2 D_0 \bar{C}(L)}{M \rho b} \frac{T_m}{T_0}$$

$$R = \frac{28}{M} a b v_0 \bar{C}(L) g \text{ sec}^{-1}$$

$$R = a \rho \int_L G(x) dx g \text{ sec}^{-1}$$

$$C_0(0) \exp \left[-\frac{D_0 \pi^2}{4 v_0 b^2} \frac{T_m}{T_0} L \right] = \frac{\pi^2 \bar{C}(L)}{8}$$