

# H<sub>2</sub> 对 UHV/CVD 低温选择性外延生长 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的影响\*

赵 星<sup>1</sup> 叶志镇<sup>1,†</sup> 吴贵斌<sup>1</sup> 刘国军<sup>1</sup> 赵炳辉<sup>1</sup> 唐九耀<sup>2</sup>

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 浙江大学光学仪器工程中心, 杭州 310027)

**摘要:** 利用超高真空化学气相沉积(UHV/CVD)成功实现了 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的低温选择性外延生长,并研究了 H<sub>2</sub> 对选择性外延生长的影响及其作用机理.以 SiH<sub>4</sub> 和 GeH<sub>4</sub> 为反应气源,在开有 6mm ×6mm 窗口氧化硅片上进行 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 外延层的生长.首先分别以不含 H<sub>2</sub> (纯 GeH<sub>4</sub>)和含 H<sub>2</sub> (90% H<sub>2</sub> 稀释的 GeH<sub>4</sub>)的两种 Ge 源进行选择性外延生长.通过 SEM 观察两种情况下氧化硅片表面,发现 H<sub>2</sub> 的存在对选择性外延生长有至关重要的作用.接着以 90% H<sub>2</sub> 稀释的 GeH<sub>4</sub> 为 Ge 源,变化 Si 源和 Ge 源的流量比改变 H<sub>2</sub> 分压,以获得 SiH<sub>4</sub> 和 GeH<sub>4</sub> (90% H<sub>2</sub>)的最佳流量比,使外延生长的选择性达到最好.利用 SEM 观察在不同流量比时,经 40min 外延生长后各样品的表面形貌,并对其进行比较,分析了 H<sub>2</sub> 分压在 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 选择性外延生长中的作用机理.

**关键词:** 选择性外延生长; UHV/CVD; Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>

**PACC:** 6855; 8115H; 8110B

**中图分类号:** TN304.120

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)01-0078-04

## 1 前言

随着半导体集成电路的高速发展,半导体器件特征尺寸不断减小,芯片集成度不断提高.特征尺寸的降低,对浅结源/漏结构的抬高 MOSFET 提出了需求,以减小短沟道效应.抬高源/漏(ESD) MOSFET 能够减少结间漏电流和抑制短沟道效应<sup>[1]</sup>,是一种提高器件电学性能最具希望的结构.而选择性外延生长技术将为这种结构的器件制作提供了可能<sup>[2]</sup>.选择性外延生长是一种能够在暴露的 Si 窗口上生长一层外延层,而在介质隔离层上不生长外延层的一种方法<sup>[3]</sup>.选择性外延生长与普通外延生长的区别在于,非选择性外延是在单一衬底上进行外延生长<sup>[4]</sup>,而选择性外延是在开有窗口的介质层上进行.关于 SiGe 的非选择性外延国内做过较多的研究<sup>[5]</sup>,而 SiGe 的选择性外延的生长国内还未见报道.利用 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 抬高源漏选择性地生长在栅极的两边,可以形成非常浅而且重掺的结.选择性外延为深亚微米尺寸下生长高质量器件提供了一个很好的解决途径.除此之外,在双极型晶体管中的自对准外延基极层,选择性外延也有重要的作用<sup>[6]</sup>.目前进行

选择性外延的方法主要有分子束外延(MBE)和化学气相沉积(CVD)两种方法.用 CVD 方法进行 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的选择性外延生长对深亚微米器件,包括异质结双极型晶体管和抬高源/漏极 MOSFET 方面具有很大的潜力.

目前,通常采用的生长设备为减压化学气相沉积(RPCVD)<sup>[7]</sup>和低压化学气相沉积(LPCVD)<sup>[8]</sup>,而采用 UHV/CVD 进行选择外延生长的报道则较少.采用 CVD 来实现选择性外延时,硅源通常采用 Si-H-Cl 系统<sup>[9]</sup>,选择 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 等作为气源.直接引入 HCl 或通过反应气分解引入 HCl 的主要目的是抑制 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 在 SiO<sub>2</sub> 上成核或腐蚀已形成微小的 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 晶核,且提高选择性<sup>[10]</sup>.但是,利用这些气源系统进行选择性外延的温度要高于 600℃,而在低温下利用这些反应物进行生长时, Si 衬底上 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 层的生长速率则很小.

由于超高真空化学气相沉积(UHV/CVD)反应腔中的 H<sub>2</sub>O 分压和 O<sub>2</sub> 分压极小,是一种在低温下实现选择性外延生长的有利工具.本文采用 SiH<sub>4</sub> 和 GeH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>) 为气源,在 550℃ 的低温下成功实现

\* 国家科学技术部攀登计划及浙江省科技计划资助项目(批准号:981101040,991110535)

† 通信作者. Email: yezz @cmsce. zju. edu. cn

2005-07-14 收到, 2005-10-15 定稿

了在开有 6mm ×6mm 窗口 p(100) 硅片上选择性外延生长 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 外延层, 潜伏期(在 SiO<sub>2</sub> 上开始成核相对于在 Si 窗口中开始外延生长的滞后时间) 达 40min, 研究了反应气源中 H<sub>2</sub> 含量对 UHV/CVD 低温选择性外延生长 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的影响.

## 2 实验

实验采用的生长设备是自行研制的 UHV/CVD 设备<sup>[11]</sup>. 反应室的本底真空达 1.33 ×10<sup>-7</sup> Pa. 所用厚度为 400μm, 电阻率为 10 ~ 14 Ω·cm 的 p(100) 型硅片, 利用扩散炉在 1040 ℃ (干氧/湿氧/干氧) 制备氧化层厚度为 500nm 的氧化硅片. 然后利用标准光刻工艺在氧化硅片上开出 6mm ×6mm 的窗口, 以进行选择性的外延生长. 每次将带窗口的硅片装入反应室之前, 均用稀释的 HF 溶液浸泡 10s, 然后用去离子水冲洗干净, 除去覆盖在 Si 窗口中的自然氧化层. 在反应前, 升温到 850 ℃ 烘烤 15min. 首先以 SiH<sub>4</sub> 和纯 GeH<sub>4</sub> 为气源, 流量分别为 5sccm 和 5sccm, 生长温度为 550 ℃, 生长压强小于 10<sup>-1</sup> Pa, 进行选择性的外延生长. 接着保持生长温度不变, 改变 Ge 源, 利用 SiH<sub>4</sub> 和含 90% H<sub>2</sub> 稀释的 GeH<sub>4</sub> 为气

源进行外延生长. 变化 SiH<sub>4</sub> 和 GeH<sub>4</sub> (90% H<sub>2</sub>) 的流量比(流量比变化范围为 5 : 2.5, 5 : 5, 5 : 7.5, 5 : 10) 以改变 H<sub>2</sub> 分压, 在带窗口的 Si 片上进行选择性外延生长. 用 SEM 观察不同 Ge 源和不同流量比时选择性外延生长的硅片的表面形貌, 特别是 SiO<sub>2</sub> 介质层上的成核情况, 进行比较后分析 H<sub>2</sub> 含量对 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 在 SiO<sub>2</sub> 上生长的作用.

## 3 结果与讨论

### 3.1 气源中 H<sub>2</sub> 对低温选择性外延生长 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的影响

图 1(a) 是以 SiH<sub>4</sub> 和纯 GeH<sub>4</sub> 为气源, 流量比为 5 : 5, 生长温度为 550 ℃, 生长 15min 后得到的样片表面 SiO<sub>2</sub> 介质层上的 SEM 照片. 从图可以看出, 在 SiO<sub>2</sub> 表面聚集大量颗粒, 颗粒均匀分布, 颗粒密度约为 1.8 ×10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, 颗粒平均直径约为 50nm, 并且颗粒已经聚集成膜. 在这种条件下进行的选择性的外延生长的选择性很差, 潜伏期小于 15min. 由于生长时间过短, 在 Si 窗口中生长的 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 层最大厚度小于 100nm, SiO<sub>2</sub> 介质层上大量聚积成膜, 使器件的绝缘性降低, 难以满足器件制作的需求.

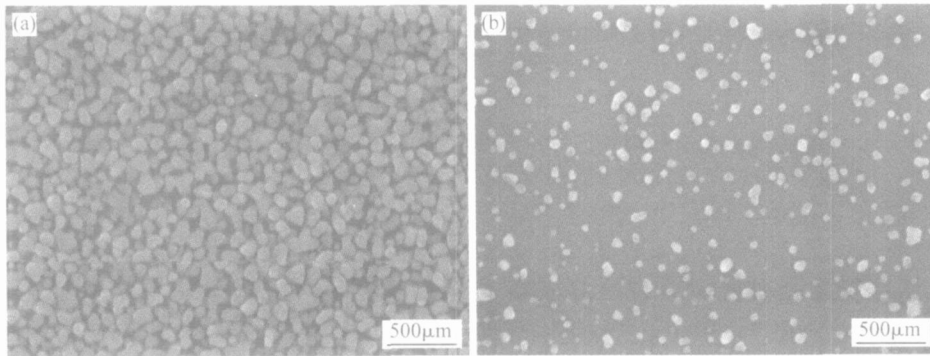


图 1 不同 Ge 源下得到的 SiO<sub>2</sub> 表面形貌 (a) 纯 GeH<sub>4</sub>; (b) GeH<sub>4</sub> (90% H<sub>2</sub>)

Fig. 1 SEM images of SiO<sub>2</sub> using different Ge sources (a) Pure GeH<sub>4</sub>; (b) GeH<sub>4</sub> (90% H<sub>2</sub>)

在流量比和生长温度保持不变的条件下, 改变 Ge 源, 即以 90% H<sub>2</sub> 稀释的 GeH<sub>4</sub> 为 Ge 源进行选择性的外延生长 40min 后得到的样片表面形貌如图 1(b) 所示. SiO<sub>2</sub> 表面只有分散的多晶锗硅颗粒, 成核密度明显降低, 为 0.52 ×10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, 而且颗粒没有聚集成膜. 图 2 是在光刻窗口附近 Si 窗口上外延生长的 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 层和 SiO<sub>2</sub> 介质层上的表面形貌对比. 图 2(b) 是用稀释的 HF 溶液腐蚀 SiO<sub>2</sub> 层后的表面形貌, 可以很明显看到台阶状的不同表面, 这说明 Si 窗口上生长着一定厚度的 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 层. 图 2(c) 为用 HF 溶液腐蚀后样品的断面形貌, 从图中可以测出 Si 窗口上选择性生长的 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 层厚度为

466nm. 综上所述, 在采用 90% H<sub>2</sub> 稀释的 GeH<sub>4</sub> 为气源后, 选择性的外延生长的选择性大幅度提高, 而且潜伏期延长到 40min, 在 Si 窗口上生长的 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 层厚度可达 466nm. 可见 H<sub>2</sub> 在 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的低温选择性外延生长中有着极其明显的作用. 至此, 我们可以在 Si 窗口上实现 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的外延生长, 从而可以用 UHV/CVD 的选择性的外延生长技术实现器件制作.

不同流量下生长的 SiO<sub>2</sub> 的表面形貌如图 3 所示. 由图可见, 在 SiO<sub>2</sub> 表面均沉积大量多晶 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 颗粒, 并聚集成膜, 平均成核密度在 (1.5 ~ 3.0) ×10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> 之间. H<sub>2</sub> 分压与 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 上成核

颗粒密度的关系如图 4 所示. 可见当  $H_2$  分压过大或过小时, 外延的选择性并不理想, 当  $GeH_4$  流量与

$SiH_4$  流量比为 5 : 5 时,  $SiO_2$  上成核密度最小, 选择性最好.

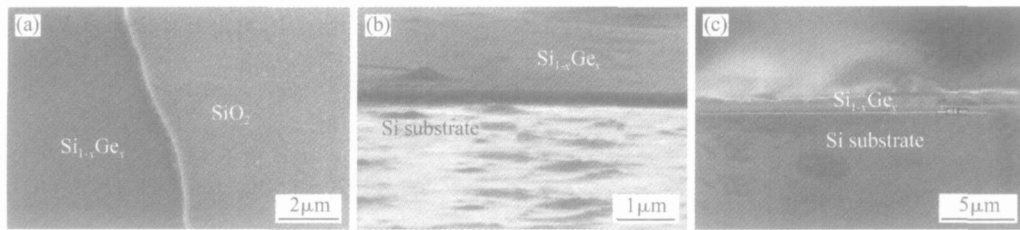


图 2 选择性外延生长中的  $Si/SiO_2$  界面形貌 (a) 原始表面形貌; (b) 用稀释的 HF 腐蚀过的表面形貌; (c) 用稀释的 HF 腐蚀过的样品断面形貌

Fig. 2 Top view SEM images of the interface of  $Si/SiO_2$  by SEG (a) SEM image of unetched sample; (b) SEM image of etched sample by DHF; (c) Cross-sectional SEM image of etched sample

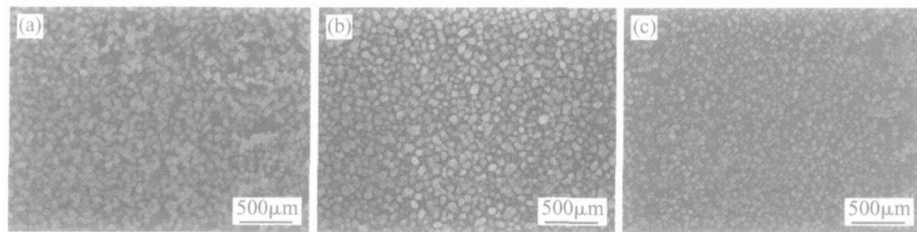


图 3  $SiH_4$  和  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) 不同流量比条件下的  $SiO_2$  的表面形貌 (a) 5 : 2.5; (b) 5 : 7.5; (c) 5 : 10

Fig. 3 Top view SEM images of  $SiO_2$  at different flow ratios of  $SiH_4$  and  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) (a) 5 : 2.5; (b) 5 : 7.5; (c) 5 : 10

### 3.2 $H_2$ 在 $Si_{1-x}Ge_x$ 低温选择性外延生长中的作用机理

在低温 (低于 625 °C) 下, Ge 与  $SiO_2$  衬底不发生反应, 不能打开  $SiO_2$  上的键<sup>[12]</sup>, 其间发生的主要反应是  $GeH_4$  的热解反应. 由于  $Si_{1-x}Ge_x$  在 Si 窗口上的形核速率和生长速率非常快,  $H_2$  对  $Si_{1-x}Ge_x$  层在 Si 衬底上的外延生长的影响不显著. 根据实验,  $H_2$  的存在极大抑制了  $Si_{1-x}Ge_x$  在  $SiO_2$  介质层上成核. 在以纯  $GeH_4$  为气源且  $SiH_4$  和  $GeH_4$  流量比为 5 : 5 时,  $GeH_4$  非常容易在  $SiO_2$  表面聚集并发生热解反应生成 Ge 吸附在  $SiO_2$  表面. Ge 作为形核中心加速了  $Si_{1-x}Ge_x$  层的生长<sup>[13]</sup>, 使  $Si_{1-x}Ge_x$  在  $SiO_2$  表面迅速沉积并成膜, 潜伏期很短. 以 90%  $H_2$  稀释的  $GeH_4$  为气源且流量不变时, 一方面  $GeH_4$  浓度降低, 另一方面  $H_2$  的存在抑制了热解反应, 使 Ge 不易生成而成为形核中心, 从而抑制  $Si_{1-x}Ge_x$  层在  $SiO_2$  介质层上的生长, 潜伏期延长, 选择性提高.

由上所述,  $H_2$  分压的增加对  $Si_{1-x}Ge_x$  的生长有抑制作用, 而  $GeH_4$  分压的增加对  $Si_{1-x}Ge_x$  的生长有促进作用, 当含 90%  $H_2$  稀释的  $GeH_4$  流量增加时,  $H_2$  和  $GeH_4$  的分压成比例增加, 势必在某一流量两者的作用达到平衡. 如图 4, 在  $SiH_4$  与  $GeH_4$

(90%  $H_2$ ) 流量比从 5 : 2.5, 变化到 5 : 10 时, 最佳流量比为 5 : 5. 在  $GeH_4$  流量较低时,  $H_2$  的抑制作用并不明显, 所以选择性并不好,  $SiO_2$  上大量成核,  $GeH_4$  的影响占主导. 当  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) 流量增加时,  $H_2$  的抑制作用慢慢体现, 当在 5 : 5 时,  $H_2$  的作用最明显,  $SiO_2$  上的  $Si_{1-x}Ge_x$  层生长速率最小.  $GeH_4$  的流量继续增加,  $GeH_4$  的作用加强,  $H_2$  的抑制作用变得不明显, 出现与低流量  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) 类似的情况,  $SiO_2$  上大量成核, 选择性变差.

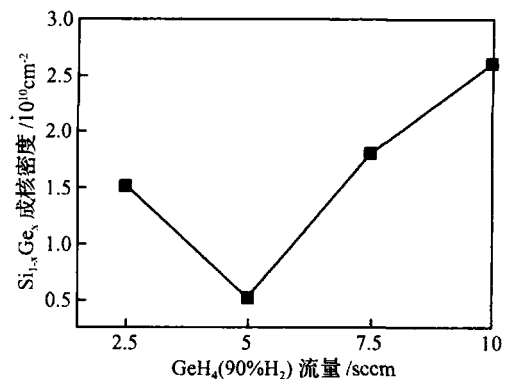


图 4  $SiO_2$  上  $Si_{1-x}Ge_x$  成核密度与  $GeH_4$  流量之间的关系  
Fig. 4 Relationship between the nucleation density of  $Si_{1-x}Ge_x$  on  $SiO_2$  surface and flow of  $GeH_4$

## 4 结论

我们成功地以  $SiH_4$  和  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) 为气源,利用 UHV/CVD 在 550 °C 的低温下实现了  $Si_{1-x}Ge_x$  的选择性外延生长,潜伏期为 40min, Si 窗口上的  $Si_{1-x}Ge_x$  层最大厚度为 466nm,完全满足器件制作的要求。 $H_2$  对  $Si_{1-x}Ge_x$  的低温选择性外延生长具有重要影响。同时初步研究了  $H_2$  在  $Si_{1-x}Ge_x$  低温选择性外延生长中的作用机理,得出  $SiH_4$  和  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) 流量比为 5 : 5 时,  $H_2$  的作用最为明显,  $Si_{1-x}Ge_x$  低温选择性外延生长的效果最好。

## 参考文献

- [ 1 ] Nakahata T, Sugihara K, Abe Y, et al. Low thermal budget selective epitaxial growth for formation of elevated source/drain MOS transistors. *J Cryst Growth*, 2004, 264 : 79
- [ 2 ] Hartmann J M, Clavier L, Jahan C, et al. Selective epitaxial growth of boron- and phosphorus-doped Si and SiGe for raised source and drain. *J Cryst Growth*, 2004, 264 : 36
- [ 3 ] Aoyama T, Saito S, Tatsumi T. Si selective epitaxial growth using  $Cl_2$  pulsed molecular flow method. *Thin Solid Films*, 1998, 321 : 256
- [ 4 ] Li Daizong, Cheng Buwen, Huang Changjun, et al. Growth and characterization of linearly graded SiGe buffer. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21 (11) : 1111 (in Chinese) [李代宗, 成步文, 黄昌俊, 等. 组份线性渐变 SiGe 缓冲层的生长及其表征. *半导体学报*, 2000, 21 (11) : 1111]
- [ 5 ] Hu Huiyong, Zhang Heming, Dai Xianying, et al. Growth of strained  $Si_{1-x}Ge_x$  layer by UV/ UHV/ CVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26 (4) : 641
- [ 6 ] Fujimaki H, Yamano K, Suzuki K. 40GHz  $f_T$  SATURN transistor using 2-step epitaxial base technology. *IEICE Trans Electron*, 1996, E79-C : 549
- [ 7 ] Hartmann J M, Loup V, Rolland G, et al. SiGe growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2002, 236 : 10
- [ 8 ] Zhang W, Lloyd N S, Osman K, et al. Selective epitaxial using dichlorosilane and silane by low pressure chemical vapor deposition. *Microelectron Eng*, 2004, 73/ 74 : 514
- [ 9 ] Racanelli M, Greve D W. Low temperature selective epitaxy by ultrahigh-vacuum chemical vapor deposition from  $SiH_4$  and  $GeH_4/H_2$ . *Appl Phys Lett*, 1991, 58 : 2096
- [ 10 ] Yew T R, Reif R. Selective silicon epitaxial growth at 800 °C by ultralow-pressure chemical vapor deposition using  $SiH_4$  and  $SiH_4/H_2$ . *J Appl Phys*, 1989, 65 : 2500
- [ 11 ] Wu Guibin, Ye Zhizhen, Cui Jifeng, et al. Sub-micron silicon epilayer deposited by a novel ultrahigh vacuum chemical deposition system and fabrication of high frequency device. *Journal of Zhejiang University*, 2004, 38 : 1248 (in Chinese) [吴贵斌, 叶志镇, 崔继峰, 等. UHV/CVD 生长亚微米薄硅外延层及其高频器件的研制. *浙江大学学报*, 2004, 38 : 1248]
- [ 12 ] Morar J F, Meyerson B S, Karlsson U O, et al. Oxygen removal from Si via reaction with adsorbed Ge. *Appl Phys Lett*, 1987, 50 : 463
- [ 13 ] Wado H, Shimizu T, Ogura S, et al. Selective epitaxial growth of Ge and SiGe using  $Si_2H_6$  gas and Ge solid source molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1995, 150 : 969

## Effect of $H_2$ on Low Temperature Selective Growth of $Si_{1-x}Ge_x$ by UHV/ CVD \*

Zhao Xing<sup>1</sup>, Ye Zhizhen<sup>1,†</sup>, Wu Guibin<sup>1</sup>, Liu Guojun<sup>1</sup>, Zhao Binghui<sup>1</sup>, and Tang Jiuyao<sup>2</sup>

(1 State Key Laboratory of Silicon Material, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 Center of Optical and Instrument Technique, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract :** The selective epitaxial growth (SEG) of  $Si_{1-x}Ge_x$  is successfully achieved at a very low temperature by UHV/ CVD. The effect and associated mechanism of  $H_2$  on the SEG are also investigated. The selective epitaxial growth of  $Si_{1-x}Ge_x$  is performed on Si wafers with 6mm  $\times$  6mm patterns using  $SiH_4$  and  $GeH_4$  as gas sources. First, Ge sources without  $H_2$  (pure  $GeH_4$ ) and with  $H_2$  (90%  $H_2$  diluted  $GeH_4$ ) are used in the growth process. According to the SEM images of the  $SiO_2$  substrate under two different conditions,  $H_2$  is vital in SEG. Then, using 90%  $H_2$  diluted  $GeH_4$  as the Ge source with varying the flow ratio of  $SiH_4$  and  $GeH_4$  (90%  $H_2$ ) in order to control the  $H_2$  partial pressure, the optimal flow ratio is obtained. The morphology of the samples, which are epitaxially grown for 40min at different flow ratios, are investigated by SEM. Finally, the SEM images are compared to those of samples grown under different gas sources, and the mechanism responsible for the effect of  $H_2$  in the SEG of  $Si_{1-x}Ge_x$  is analyzed.

**Key words :** selective epitaxial growth; UHV/ CVD;  $Si_{1-x}Ge_x$

**PACC :** 6855; 8115H; 8110B

**Article ID :** 0253-4177 (2006) 01-0078-04

\* Project supported by the National Basic Research in "Climbing" Program of China and the Science and Technology Plan of Zhejiang Province (Nos. 981101040, 991110535)

† Corresponding author. Email : yezz @cmsce. zju. edu. cn

Received 14 July 2005, revised manuscript received 15 October 2005