

碳对 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 合金氧化的影响*

王亚东 叶志镇 黄靖云 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 微系统研究与开发中心, 杭州 310027)

摘要: 利用椭圆偏振仪(EL)、傅里叶红外光谱(FTIR)研究了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 合金分别在 900℃ 和 1000℃ 干氧气下形成氧化物的生长动力学。结果表明: 在 900℃ 氧化时, 随着合金中的替代碳含量的增加, 氧化速率逐渐下降; 而在 1000℃ 下氧化超过 10min 后, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 合金的氧化基本上与碳的含量无关, 与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的行为一致。这主要是由于在 1000℃ 比较长时间的氧化过程中, 替代位的碳逐渐析出形成 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀, 失去了对氧化过程的影响作用。研究表明对于 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜和器件的应用来说, 氧化的温度必须要小于 1000℃。

关键词: 铋硅碳薄膜; 氧化动力学; 替代碳

PACC: 8110; 7960; 6855

中图分类号: TN 304.2⁺ 6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)09-1119-03

1 引言

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金由于其独特的性能日益受到人们的关注。碳的加入为 Si-Ge 系统在能带和应变工程上提供了更大的自由度。处于替代位置的碳可以缓解锗硅合金的应变, 提高材料应变层的临界厚度, 从而有利于外延层的生长和器件的制作。同时, 碳的加入还能调节能带结构, 形成导带的偏移, 实现对电子的量子限制作用。在器件应用方面, 已经成功地研制了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 异质结双极型晶体管(HBT)^[1]、波导光探测器^[2]以及 MOS 场效应晶体管^[3, 4]等。用分子束外延(MBE)^[5, 6]、固相外延(SPE)^[7]、快速加热化学气相沉积(RTCVD)^[8, 9]和脉冲激光诱导外延(PLIE)^[10]生长 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 合金已取得了很大的成功。据最新报道, Motorola 公司已与德国半导体物理研究所(IHP)签订合同, 采用锗硅碳新技术联合开发 0.18μm 无线通信器件。在实际的 MOS 器件制造过程中, 氧化是非常重要的工艺之一。过去人们对于 SiGe 合金的氧化作了大量的研究, 也得到了一些系统的理论^[11, 12]。但是对

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金的热氧化物性能的报道很少。Xiang 等^[13]利用卢瑟福背散射(RBS)研究了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金的氧化特性, 认为合金中碳含量的不同对氧化过程有着不同的影响。程雪梅等人^[14]研究了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金热氧化膜的室温光学特性。本文研究表明不同的氧化温度, 合金中的碳对氧化过程有着不同的作用。

2 实验

$\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜生长在直径 75mm 的 P 型 CZ-Si(电阻率为 15Ω·cm)衬底片上, 生长温度为 760℃, 气源分别为高纯的硅烷、锗烷和乙烯。外延层的性质及其锗和替代位碳的含量用 SIMS、XRD、FTIR 等测试手段标定, 其细节见文献[15]。氧化是在快速热退火炉(RTF)中干氧气下处理的。本文利用椭偏仪测定不同温度、不同氧化时间下氧化层的厚度, 从而了解 C 对氧化速率的影响, 得出 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 氧化动力学。同时用傅里叶红外光谱来确定 $\beta\text{-SiC}$ 的形成。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69686002)。

王亚东 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 从事硅基材料外延生长及性能研究。

2000-10-30 收到, 2001-03-20 定稿

©2001 中国电子学会

3 结果和讨论

图 1 是不同样品在 900℃的氧化曲线。从图中可看出: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 和 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 的氧化速率明显高于 Si, 很多文献都报道了锗在氧化过程中的这种“催化剂”的作用^[12]。由于反应方程式 $\text{GeO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Ge}$ 热力学上偏向于方程式的右边, 即 GeO_2 的吉普斯自由能小于 SiO_2 ($\Delta_{\text{GeO}_2} < \Delta_{\text{SiO}_2}$), 而且 GeO_2 不稳定, Ge 在 Si 中互溶, 有着较大的内扩散, 从而促进了氧化; 对于锗含量相同的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 和 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 的氧化速率低于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, 而且随着 C 含量的增加, 氧化速率逐渐降低。氧化是依靠氧原子不断向体内扩散并使 Si—Si 断裂形成间隙原子, 然后结合成 SiO_2 。由于替代碳原子周围存在强的晶格畸变和键长波动, 以及 C 在 Si 中的固溶度很小, 这些都限制了硅间隙原子的产生和扩散。另一方面, 碳能与硅争夺扩散进来的氧, ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$) 生成 CO, 很快释放出去, 从而也限制了氧化过程的进行。

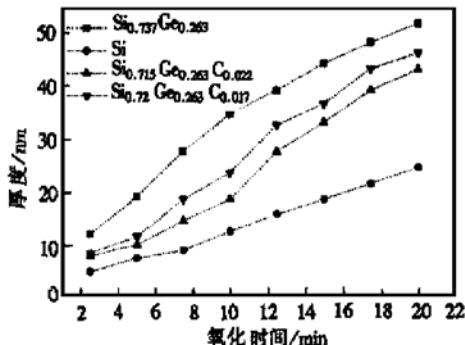


图 1 样品在 900℃下的氧化动力学

FIG. 1 Oxidation Kinetics of Samples at 900°C

图 2 是不同样品在 1000℃下的氧化曲线。与图 1 不同的是氧化时间超过 10min 后, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 逐渐表现出 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 相似的曲线, 氧化速率基本上与碳含量无关。这主要可能是由于在 1000℃氧化 10min 后, 外延层中的替代碳逐渐析出形成 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀, 失去替代碳对合金氧化的影响。为了更好地了解 $\beta\text{-SiC}$ 的形成, 我们用 FTIR 对样品进行测试, 傅里叶红外吸收光谱仪为 IFS-113V, 分辨率为 4cm^{-1} , 测量温度为 300K。测试前样品用 HF 漂洗除去氧化物。图 3 是 $\text{Si}_{0.715}\text{Ge}_{0.263}\text{Co}_{0.022}$ 在 1000℃氧化过

程中的 FTIR 图谱。 810cm^{-1} 附近对应 $\beta\text{-SiC}$ 的吸收峰。与其他文献报道的 $\beta\text{-SiC}$ 的吸收峰值相比 (794cm^{-1}), 图谱中的峰向高的波数移动, 这可能是由于 $\beta\text{-SiC}$ 小的尺寸和形状所致。随着氧化时间的升高, 810cm^{-1} 的吸收峰逐渐增强, 表明 C 原子从替代位逐渐形成了 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀。从图中看出, 氧化 10min 后, 替代位碳析出形成了 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀。而 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 最基本的优势在于替代碳能缓解合金中的应变, 提高材料的临界厚度。形成 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀消耗替代位的碳, 减少了应变补偿作用, 从而增加了外延层中的应变, 因此也失去了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 材料的优异性能。所以, 对于 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 材料和器件的应用来说, 氧化的温度最好要小于 1000℃, 否则只要稍短的处理时间就会导致薄膜中 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀形成, 从而影响薄膜和器件的性能。

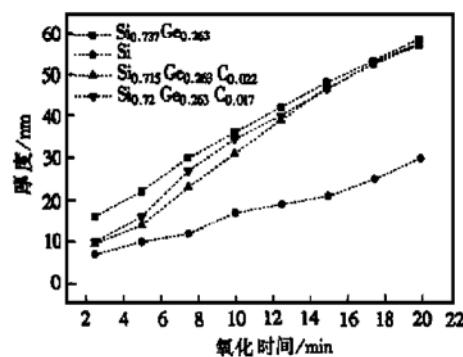


图 2 样品在 1000℃下的氧化动力学

FIG. 2 Oxidation Kinetics of Samples at 1000°C

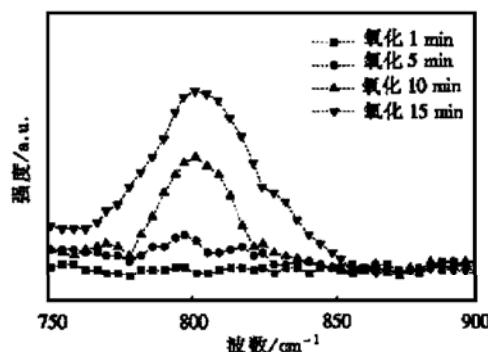


图 3 $\text{Si}_{0.715}\text{Ge}_{0.263}\text{Co}_{0.022}$ 在 1000℃氧化过程中的 FTIR 图谱

FIG. 3 The FTIR Spectrum of the Oxidized $\text{Si}_{0.715}\text{Ge}_{0.263}\text{Co}_{0.022}$ at 1000°C

4 结论

我们研究了在 900℃和 1000℃干氧气氛下 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 三元合金中 C 原子对氧化过程的影响。在 900℃氧化时, 氧化速率随着替代位碳含量的增加而降低; 在 1000℃氧化超过 10min 后, 由于外延层中替代碳逐渐析出形成 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀, 表现出与 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 相似的氧化行为。我们的研究表明在 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 相关器件的热氧化处理过程中, 氧化温度应低于 1000℃或比较短的氧化时间, 以免形成沉淀而影响薄膜和器件的性能。

致谢 向在氧化处理过程中席珍强博士、储佳硕士给予的帮助表示衷心的感谢!

参考文献

- [1] K. Eberl, S. Slyer, S. Zollaer, J. C. Tsang and F. K. Legoues, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 3033.
- [2] H. J. Osten, E. Bugiel and P. Zaumseil, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 3440.
- [3] J. W. Strane, H. J. Stein, S. R. Lee, B. L. Doyle, S. T. Picraux and J. W. Mayer, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2786.
- [4] Z. Atzman, A. E. Bair, E. J. Jaquez, J. W. Mayer, D. Chan-
- rasehkar, D. J. Smith, R. L. Hervig and M. D. Robinson, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 2559.
- [5] J. L. Regolini, S. Bondar, J. C. Oberlin, F. Femeu, M. Gauneau, B. Lambert and P. Boucaud, J. Vac. Sci. Technol. A, 1994, **12**: 1015.
- [6] J. Boalmer, P. Bo, C. Guedj, D. Debarre, D. Bouchier, E. Finkman, S. Prawer, K. Nugent, A. Desmur-Larre, C. Godet and P. Roca, J. Cryst. Growth, 1995, **157**: 436.
- [7] L. D. Lanzerotti, J. C. Sturm, E. Stach *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1997, **70**: 3125.
- [8] F. Y. Huang, K. Sakamoto, K. L. Wang *et al.*, IEEE Photonics Tech. Lett., 1997, **9**: 229.
- [9] Min Yang, Chia-Lin Chang, Malcolm Carroll and J. C. Sturm, IEEE Electron Device Lett., 1999, **20**: 301.
- [10] S. John, S. K. Ray, E. Quinones *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1999, **74**: 847.
- [11] YIN Shiduan, ZHANG Jingping, ZHU Peiran *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1995, **16**: 491 (in Chinese) [殷士端, 张敬平, 朱沛然, 等, 半导体学报, 1995, **16**: 491].
- [12] P. W. Li, H. K. Liou, E. S. Yang, T. P. Smith, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 3265.
- [13] J. Xiang, N. herbots, H. Jacobsson, P. Ye and S. Heame, J. Appl. Phys., 1996, **80**: 1857.
- [14] CHENG Xuemei, ZHENG Youdou, Liu Xiabing *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**: 677 (in Chinese) [程雪梅, 郑有料, 刘夏冰, 等, 半导体学报, 2000, **21**: 677].
- [15] Ye Zhizhen *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1996, **17**: 932 (in Chinese) [叶志镇, 等, 半导体学报, 1996, **17**: 932].

Effect of Carbon on Oxidized $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ Thin Films*

WANG Ya-dong, YE Zhi-zhen, HUANG Jing-yun and ZHAO Bing-hui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Micro System R&D Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The oxidation kinetics of $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ system (grown on Si substrate) are studied by ellipsometry (EL) and Fourier infrared spectra (FTIR). The oxidized rate decreases with the increase of the substitutional carbon at 900℃. However, the carbon has no obvious effect on the oxidized rate of the films at a high oxidation temperature (1000℃) because the substitutional C gradually precipitates out to form the cubic silicon carbide ($\beta\text{-SiC}$) . It is suggested that the oxidation temperature should be kept below 1000℃ so as to minimize the degradation of the underlying $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ layer.

Key words: $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ thin film; oxidation kinetics; substitutional carbon

PACC: 8110; 7960; 6855

Article ID: 0253-4177(2001)09-1119-03

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69686002.

WANG Ya-dong male, was born in 1976. Now he is master postgraduate and is working on the Si-based materials.

Received 30 October 2000, revised manuscript received 20 March 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics