

双层多孔硅结构上的 UHV/CVD 硅外延*

王 瑾¹ 黄靖云² 黄宜平¹ 李爱珍¹ 包宗明¹ 竺士扬¹ 叶志镇²

(1 复旦大学电子工程系, 上海 200433)

(2 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 报道了采用超高真空化学气相淀积(UHV/CVD)在多孔硅层上的单晶硅外延技术. 研究了两步阳极化法形成不同多孔度的双层多孔硅层及外延前对多孔硅进行长时间的低温真空预处理等工艺. 对获得的外延层作了 XRD、XTEM 和扩展电阻等测量, 测量结果表明硅外延层单晶性好, 并和硅衬底、多孔硅层具有相同的晶向. 硅外延层为 P 型, 电阻率大于 $100\Omega \cdot \text{cm}$.

关键词: 多孔硅; 超高真空化学气相淀积; 硅外延

PACC: 7220; 8115H; 6855

中图分类号: TN304.1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)10-0979-05

UHV/CVD Si Epitaxial Growth on Double Layer Porous Silicon*

WANG Jin¹, HUANG Jing-yun², HUANG Yi-ping²,
LI Ai-zhen¹, BAO Zong-ming¹, ZHU Shi-yang¹ and YE Zhi-zhen²

(1 *Department of Electrical Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(2 *State Key Laboratory of Si Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Received 21 August 1999, revised manuscript received 26 November 1999

Abstract: UHV/CVD Si epitaxial growth on porous silicon has been reported. Double-layer porous silicon with different porosity has also been studied, which is formed by a two-step anodization and low-temperature, long-time treatment of porous silicon in a vacuum system. The properties of Si epitaxial layer are investigated by XRD, XTEM and spreading resistance techniques. The results show that Si epitaxial growth layer is of good crystallinity and the same orientation with Si substrate and porous silicon layer. The epitaxial Si is P-type and more than $100\Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: porous silicon; UHV/CVD; Si epitaxial

* 国家自然科学基金(编号为 69876007)和硅材料国家重点实验室资助课题[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69876007 and State Key Laboratory of Si Material Science].

王 瑾 男, 1975 年出生, 现攻读硕士学位, 从事半导体新材料、新结构的研究.
1999-08-21 收到, 1999-11-26 定稿

PACC: 7220; 8115H; 6855

Article ID: 0253-4177(2000)10-0979-05

1 引言

多孔硅上外延单晶硅技术可用于制备高质量的 FIPOS SOI 材料^[1-3]和多孔外延键合,即 ELTRAN (Epitaxial Layer Transfer) SOI 材料^[4]. 利用 ELTRAN 技术获得的 SOI 硅膜厚度均匀,而且可以根据应用的需要,制备超薄(< 100nm)或较厚的 SOI 材料. 目前,主要的 SOI 制备技术除了 SIMOX^[5]、BESOI^[6]和智能剥离^[7]等方法外,还有 ELTRAN 方法.

多孔硅层上的硅外延是 ELTRAN 技术中的关键工艺. 多孔硅上的外延单晶硅的方法据报道有分子束外延^[1-3]和采用 SiH₂Cl₂ 的 LPCVD 方法^[4]. 分子束外延对设备要求高,成本较高. LPCVD 方法的外延温度比常压外延的温度要低,但仍需 900℃^[4]. 多孔硅经过较高温度的处理,其结构会发生变化^[8,9]. 因此,多孔硅上的外延温度应尽可能低. 在单晶硅上采用 UHV/CVD 方法,已获得了质量好的低温硅外延层^[10]. 然而,在多孔硅上采用 UHV/CVD 方法进行硅外延尚未见报道. 本文首次报道了用 UHV/CVD 方法,在 740℃ 的温度下,在多孔硅上低温硅外延的技术,并在多孔硅层上获得了质量优良的硅单晶层.

在多孔硅上的硅外延不同于在硅衬底上的外延,多孔硅的多孔度以及外延前的预处理会对外延的过程和外延单晶硅层的质量产生明显的影响^[3]. 为了 ELTRAN SOI 技术的需要,一般多孔硅层的厚度要控制在数微米到数十微米的范围内,而且希望多孔硅有较大的多孔度,便于以后对多孔硅进行腐蚀. 然而较大的孔径又会给外延带来一定的困难. 因此,本文采用了两步阳极化的方法来形成多孔硅层. 一方面保证多孔硅的生长厚度,并且使下层多孔硅具有较大的孔径,有利于 ELTRAN SOI 材料的实现,另一方面使上层的多孔硅结构致密,具有较小的孔径,有利于生长高质量的外延单晶硅层.

作者发现要获得优质的外延单晶硅层,外延前的预处理是非常关键的一步. 本文提出了一种低温长时间的真空预处理的方法,有效的改善了外延层的质量,并消除了对外延系统的沾污.

作者对获得的硅外延层进行了 XRD、XTEM 和扩展电阻的测量. 测量结果表明,获得的硅外延层单晶性好,晶向和衬底硅及多孔硅一致,和多孔硅的界面良好,获得的硅外延层的电阻率大于 100Ω·cm.

2 实验

形成多孔硅的初始衬底是 P 型(111)晶向的 75mm 硅片,电阻率在 0.003—0.007Ω·cm 的范围. 阳极化反应是在自制的双腔式反应器中进行的. 阳极化的反应液为: HF(42wt%) : 无水乙醇= 4 : 1(体积比). 为了获得不同多孔度的双层多孔硅层,在阳极化反应的时候,采用了两种不同电流密度的阳极化条件. 通过阳极化电流的变化,可以改变多孔硅层的多孔度,即孔径的大小. 阳极化反应的条件为: 第一步阳极化反应电流从 0 逐渐增加到 10mA/cm²,反应时间共 40s,第二步阳极化反应电流逐渐增加到 33mA/cm²,反应时间取决于所需的多孔硅厚度. 比如,反应时间为 15min,多孔硅厚度可达到 15μm 以上. 多孔硅生长之后用去离子水进行冲洗 20min. 在多孔硅表面很容易形成一薄层的氧化硅,由于这层氧化硅的存在,有效的钝化了多孔硅的表面,从而避免了多孔硅表面在转移过程中与大气中的碳原子成键. 由于多孔硅的有效表面积很大,容易吸附水汽和其他杂质. 不仅会使生长的多孔硅质量较差,而且会污染 UHV/CVD 系统. 因此在送入高真空的 UHV/CVD 系统进行外延生长之前,必须进行长时间的低温真空预处理,一方面去除多孔硅中吸附的水汽和其他杂质,另一方面可以起到稳定多孔硅结构的作用. 多孔硅在经过去离子水冲洗,在红外灯下烘干之后,送入真空系统,在 300℃, 1.33×10⁻⁴Pa 的条件下,预处理 8h. 我们发现,在没有经过低温真空预处理的多孔硅层上进行外延时,会使 UHV/CVD 高真空系统沾污严重,而且生长的外延层质量也不好,表面有白雾状. 对多孔硅层进行低温真空预处理之后,多孔硅层对 UHV/CVD 系统的沾污消除

了,最终可以获得表面光亮的外延层.

由于多孔硅极易氧化,因此在送入 UHV/CVD 系统外延生长前,不能用常规 RCA 一号液、二号液的清洗方法进行清洗,以避免多孔硅层由于过度氧化,给下面的外延带来困难.通常是把多孔硅放入稀释的 HF 酸中进行漂洗,以除去多孔硅中的氧化层.为了保证外延质量,多孔硅生长和外延单晶硅的间隔时间要尽可能的短.

在多孔硅上外延单晶硅是在 UHV/CVD 系统中进行的.把多孔硅放入生长室后,逐渐加热到 800℃,同时将生长室抽到 1.33×10^{-5} Pa 的真空度,进行外延前的热处理,800℃ 热处理的时间为 1—2min,后将温度降到 740℃,通反应气体(SiH_4),反应时生长室的真空度保持在 0.133Pa.反应时间根据所需要的外延层厚度而变化.

3 结果和讨论

硅衬底上形成的多孔硅,其多孔度和阳极化反应条件,如反应电流密度和 HF 酸浓度,密切相关^[11].在阳极化反应生长多孔硅时,我们采用两步阳极化方法,先保持短时间的小电流密度,然后逐渐加大反应电流密度,在大电流密度下的反应时间根据所需多孔硅层的厚度而定,最后形成具有不同多孔度的双层多孔硅结构.其中,上层是厚度较薄,孔径较小的多孔硅层,以有利于外延生长单晶硅;下层是厚度较厚,孔径较大的多孔硅层,以满足 ELTRAN 技术中对多孔硅高选择性腐蚀的要求.为了不造成双层多孔硅之间多孔度的突变,电流密度的变化应缓慢进行.

对原始硅衬底和多孔硅层上外延后的样品进行了 X 射线衍射(XRD)的测量.测量是在 Rigaku D/max- τ B 型的旋转阳极 X 射线衍射仪上进行的,测量条件为:铜靶,电压 40kV,电流 100mA,扫描速度 4°/min,最小间隔 0.02°.为了将外延层的样品和原始衬底样品进行比较,我们将两种样品的 XRD 测量结果放在同一张图中(图 1).其中,曲线 a 是衬底硅的测量结果.此曲线显示了非常强的(111)晶向的峰,另外有一些次级峰.曲线 b 是在多孔硅层上外延后的样品结果.此条曲线反映的峰的位置,即(111)晶向峰和次级峰的位置和原始衬底的曲线完全一样,且没有其他峰的出现,这一结果说明硅外延层的单晶性是好的,和衬底、多孔硅也有相同的晶向.曲线 b 的峰略有变宽,分析认为这一信息是由多孔硅层所提供的.

为了进一步地研究多孔硅上单晶硅层的性质,我们采用了 XTEM 测量技术.XTEM 测量是在 Philips EM430 上进行的.测量之前首先将样品减薄,然后用离子磨削把样品减薄到 100nm.图 2 是硅外延层/多孔硅/衬底三层结构的 XTEM 照片,放大倍数为 3900 倍.其中显示了外延单晶硅层的厚度为 260nm,多孔硅层的厚度为 6.2 μm .图 3 是放大的硅外延层/多孔硅界面情况的 XTEM 照片,放大倍数为 42500 倍.因为样品是表面对表面,即外延层和外延层用胶黏贴起来的,所以图中胶的两边均是外延单晶硅层,其中白色的是胶,黑色的是外延单晶硅层.从中可以看出硅外延层的单晶性好,无缺陷,单晶硅层和多孔硅层之间的界面比较平整.为了

测量整个硅片的单晶性,我们随机选取了外延单晶硅层、多孔硅层和衬底三个区域,分别作了电子衍射图象分析.选区衍射的条件为:选区直径 0.6 μm ,加速电压 200kV,相机长度 700mm.测量的结果如图 4、图 5 和图 6 所示.由此可以看出,三个电子衍射花样均为硅单晶在 <110> 晶带轴方向的电子衍射花样,衍射花样指标化后,对应位向完全一致.这充分说明了,硅衬底阳极化反应形成的多孔硅具有和衬底相同的晶向,而且多孔硅上面的硅层是通过外延形成的单晶硅,硅层的单晶性良好.中间最亮的为透射斑,其余均为衍射斑,透射斑周围衍射斑的亮度不完全以透射斑为中心对称分布,表明电子束方向与带轴方向有微小的偏

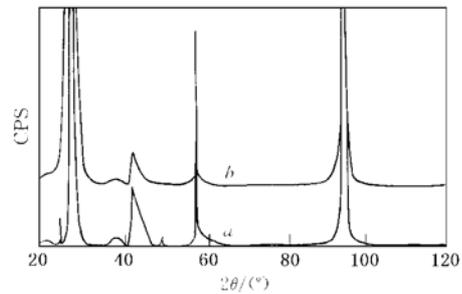


图 1 多孔硅外延层与原始衬底的 XRD 曲线

FIG. 1 XRD Curves for Porous Silicon and Substrate

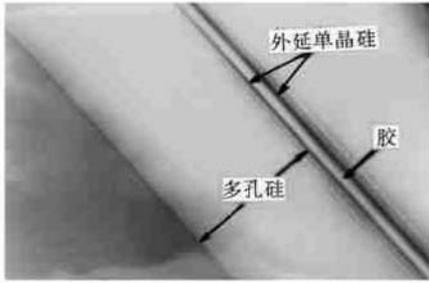


图 2 硅外延层/多孔硅/硅衬底 XTEM 照片 (3900 倍)

FIG. 2 XTEM Photo for Si Epilayer/Porous Si/Si Substrate

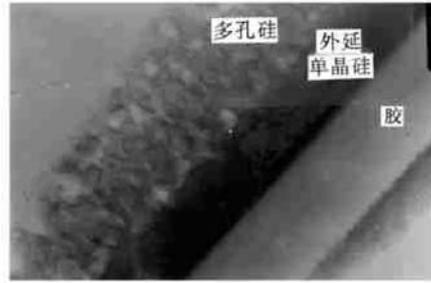


图 3 多孔硅和外延单晶硅的 XTEM 照片 (42500 倍)

FIG. 3 XTEM Photo for Porous Si/Si Epitaxial Layer

离. 不同的偏离程度是因为 XTEM 试样膜很薄, 在硅外延层、多孔硅、衬底三个区域的选区位置有一定距离, 它们的应变略有差异造成的.

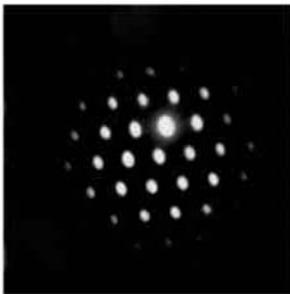


图 4 衬底的电子衍射花样
FIG. 4 Electron Diffraction Pattern for Substrate

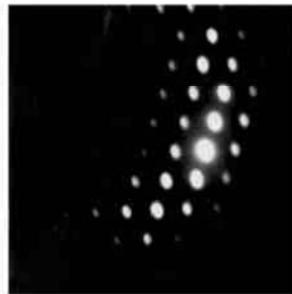


图 5 多孔硅的电子衍射花样
FIG. 5 Electron Diffraction Pattern for Porous Si

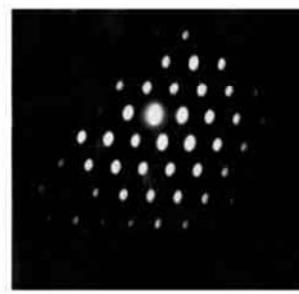


图 6 外延硅的电子衍射花样
FIG. 6 Electron Diffraction Pattern for Si Epitaxial Layer

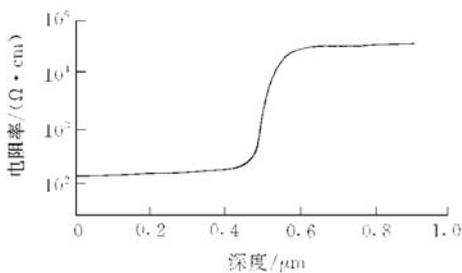


图 7 多孔硅外延层的扩展电阻测量曲线
FIG. 7 Curve for Porous Si by Spreading Resistance Technique

图 7 是多孔硅外延后的扩展电阻的测量曲线. 测量的仪器是 SMD-130 扩展电阻测试仪. 由图可以看出, 外延层的导电类型为 P 型, 电阻率较高, 大于 $100\Omega \cdot \text{cm}$, 而且分布比较均匀, 多孔硅层中的电阻率为 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 电阻率上升了 2 个数量级. 外延层与多孔硅层之间的电阻率过渡区宽度仅为 $0.17\mu\text{m}$, 过渡区非常陡峭.

4 结论

用不同反应电流密度的二步阳极化的方法, 形成了不同多孔度的双层多孔硅层. 这种双层多孔硅层结构有利于硅外延生长及后续的多孔硅腐蚀工艺. 作者发现, 为了在多孔硅层上获得优质的外延层, 在外延前需对多孔硅层进行了长时间的低温真空预处理. 在经过处理后的多孔硅层上, 采用 UHV/CVD 方法, 成功地

低温外延生长了硅外延层. 经 XRD、XTEM 和扩展电阻等测试表明, 外延层的单晶性好, 和硅衬底、多孔硅层具有相同的晶向, 并且和多孔硅的界面良好, 电阻率大于 $100\Omega \cdot \text{cm}$.

参 考 文 献

- [1] T. L. Lin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**: 1104.
- [2] 周国良, 等, 半导体学报, 1991, **12**(5): 289[ZHOU Guoliang *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1991, **12**(5): 289].
- [3] D. W. Zheng *et al.*, *Electrochem. Soc.*, 1998, **145**(5): 1668.
- [4] T. Yonehara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(16): 18.
- [5] M. Tachimori *et al.*, *Electrochemical Society Proceedings, USA*, 1996, **96**(3): 53—62.
- [6] W. P. Maszara, *J. Electrochem. Soc.*, USA, 1991, **138**(1): 341—347.
- [7] Michel Bruel *et al.*, *Jpn. Appl. Phys.*, 1997, **36**(3B): 1636—1641.
- [8] R. Heriso *et al.*, *Mater. Letters*, 1984, **2**: 519.
- [9] V. A. Labunov *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, 1987, **102**: 193.
- [10] 叶志镇, 等, 半导体学报, 1998, **19**(8): 565—568[YE Zhizhen *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, **19**(8): 565—568].
- [11] M. I. J. Beel *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1985, **73**: 633.