

蓝宝石-硅和尖晶石-硅界面层 宽度的俄歇分析

余觉觉 曹大年 王维明 管育德

邓惠芳 王建华 郁元桓

(中国科学院半导体研究所)

1983年7月6日收到

本文分析了用俄歇电子能谱仪结合氦离子溅射测量绝缘衬底与半导体外延层之间的界面时遇到的样品带电效应并提出了与此有关的在实验中获得正确信息的方法,在此基础上得到了良好的俄歇剖面图。研究了外延温度,生长速率,退火温度对界面层宽度的影响。根据绝缘衬底上硅异质外延过程中成核与生长的特征讨论了实验的结果。比较了蓝宝石-硅与尖晶石-硅的界面宽度,认为它们的差异可归之于衬底与外延硅之间的结晶学关系对成核密度的影响。

一、引 言

蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)或尖晶石(MgAl_2O_4)上外延生长硅单晶薄膜除了表面存在 Si-SiO₂ 界面外,还存在一个衬底与硅外延层之间的界面。这个界面的存在无论对材料或器件的性能都会带来显著的影响。很多作者^[1-4]认为蓝宝石-硅,尖晶石-硅界面层是一个具有一定厚度的过渡层,它的形成是与外延过程中未被硅完全覆盖的衬底与反应组分之间的化学反应有关,而界面层的宽度则与衬底表面刚好被硅完全覆盖时的覆盖层厚度有关,因为衬底表面被完全覆盖后这种反应也就停止了。Cullen 和 Dougherty^[5], Corboy^[6] 曾分别用扫描电镜(SEM)观察尖晶石和蓝宝石衬底上硅的覆盖层厚度。Mercier^[7], Kuhl^[8], Cullen^[4] 等曾用二次离子质谱(SIMS)分析硅膜中 Al 的浓度分布来估计界面宽度。Trilhe 等^[9]用 SEM 和 SIMS 来估计常压 CVD 和低压 CVD 生长条件下蓝宝石-硅的界面宽度。但对于影响蓝宝石-硅或尖晶石-硅界面宽度之因素及其规律还有待于进一步的研究。近年来用俄歇电子能谱结合氦离子溅射技术测定半导体异质结构的界面层获得了满意的结果,但还没有用来研究绝缘衬底蓝宝石,尖晶石上异质外延硅晶体的界面层。本文测定了在各特定条件下生长和处理的蓝宝石-硅,尖晶石-硅外延层的组分分布,并对影响界面宽度的因素及其规律进行了讨论。

二、实验技术

1. 对带电效应的分析

蓝宝石上不掺杂的外延硅膜由于残余杂质补偿和缺陷的存在一般电阻率都较高,尤

其当外延温度较低时电阻率更高(可达 $10^4 \Omega\text{-cm}$)。测量时因样品带电故实验往往在一开始就无法进行,因此必需首先解决如何取得信息的问题,这关系到能否取得正确的界面宽度值。图 1 中设一次电子束流 I_p 打在样品上 A 点,其电位

$$V_A = -(I_p - I_s)R.$$

式中 I_s 为二次电子束流, R 为 A 与地之间的电阻。实验中发现,对高阻外延硅层, $I_p > I_s$, 俄歇峰向高能方向移动,带负电;而对于蓝宝石或尖晶石衬底,尽管它们是良好的绝缘体(R 很大),似乎应带电严重,但因此时 $I_p < I_s$, 样品只是略带正电,观察到俄歇峰向低能方向略有位移。因此在溅射剥层的过程中,必然存在着由带负电至带正电的过渡区域——亦即要经过不带电的区域,这个区域即界面附近。因此不论样品表面带电如何严重,当检测到硅与蓝宝石(或尖晶石)界面时,带电现象已经减弱到可以忽略的程度,这一点已由我们测量过程中观察到界面附近俄歇峰的位移而被肯定。

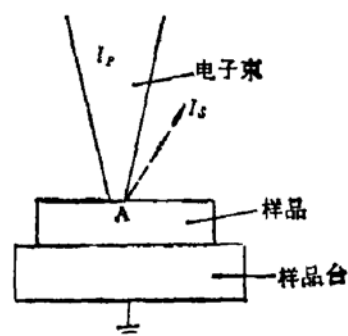


图 1 带电问题的分析

2. 为取得有用信息所采取的措施

- (1) 尽量减少 I_p , 用 0.5 微安测量;
- (2) 增大入射电子束与样品法线的夹角至 60° , 以增加 I_s ;
- (3) 实验发现,在 I_p 较小的情况下,离子束对于俄歇测量有强烈的影响,不仅会大大增加噪声,而且会使俄歇峰有明显的位移。因而采用间隙溅射来避免离子束对俄歇测量的影响;
- (4) 加大待测俄歇峰的能量扫描范围,使之有一定位移时仍能取得正确的峰-峰值。这样,大多数样品可以直接得到俄歇剖面图。对于一开始带电严重的样品,可以暂且不管其数据点的散乱,继续进行测量,随着外延硅膜的减薄而接近界面时,带电现象逐渐减弱,实验数据点趋于正常,因为我们感兴趣的是界面区域,用自编的 ESAUC2-V ϕ 1 软件将前面的散乱部分砍去,可以得到良好的剖面图。图 2、图 3 分别表示一个典型的蓝宝石-硅,尖晶石-硅的俄歇剖面图。这两个样品具有相同的外延硅膜厚度 ($0.46 \mu\text{m}$),但图中示出的是已砍去前面散乱部分后的俄歇剖面图,因此界面之前的横坐标已不再能表示原外延

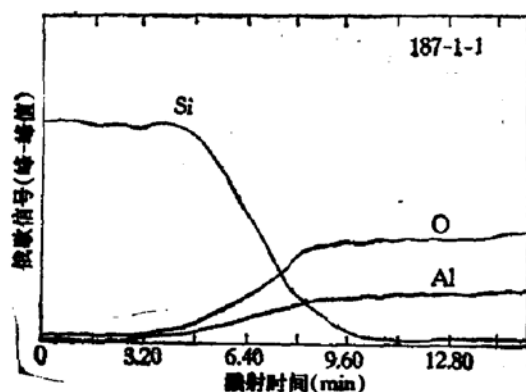


图 2 蓝宝石-硅的典型俄歇剖面图

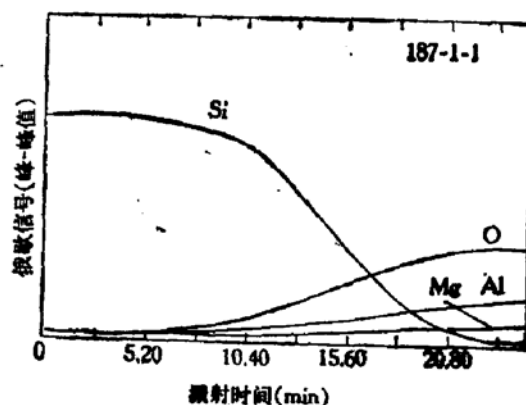


图 3 尖晶石-硅的典型俄歇剖面图

层的层厚。

3. 界面宽度的估算

采用适当的方法, 可以用 PHI550 型俄歇电子能谱仪结合氩离子溅射剥层, 得到某种材料层厚的信息^[10], 用这种方法, 我们预先测得了硅膜的溅射速率 (误差约 10%)。取 Si_{LVV} 、 O_{KLL} 、 Al_{KLL} 以及 Mg_{KLL} (对于尖晶石) 的俄歇峰作俄歇剖面图, 取 Si 的下降自 84%—16% 作为界面宽度的量度。由于在制备供剖面透射电镜分析的蓝宝石-硅样品时发现与硅紧邻的那部分蓝宝石的氩离子溅射速率与硅的溅射速率接近, 而与纯蓝宝石的溅射速率相差很大^[11], 因而用硅膜的溅射速率来估算界面宽度是合理的。在估算界面宽度时还必需考虑干扰测准界面宽度的各种因素, 诸如电子逸出深度, 离子敲击效应, 离子束流不均匀引起的坑边效应和离子刻蚀引起表面粗化等。根据 Johannessen 等人^[12]的分析, 测量的界面宽度 W_M 应为

$$W_M = \left(W^2 + \sum_i \Delta W_i^2 \right)^{1/2},$$

式中 W 为界面真实宽度, ΔW_i 为界面加宽因子, 由于在我们的实验条件下电子逸出深度和离子敲击效应均为 $10 \text{ \AA}$ 左右, 因而对于 $100 \text{ \AA}$ 以上的 W_M 值应该可以忽略。离子束流密度不均匀所造成的坑边效应常常是引起实测界面宽度偏高的重要因素, 我们采用离子束扫描方式工作 ($2 \times 2 \text{ mm}^2$), 可以得到相当平坦的坑底, 结合正确的对准弹性峰的方法, 可以使电子束取样点在距坑中心的 0.5 mm 之内, 因而避免了坑边效应^[10]。至于离子束刻蚀引起的表面粗化效应, 我们曾用不同层厚的外延层作对比试验, 发现实测的界面宽度值在实验误差范围内是一致的。根据以上分析, 我们认为在所提供的下列数据中, W_M 主要反映了材料界面本身的性质, 而并非其它因素的干扰, 由 W_M 对界面宽度的直接估算不会影响下面对各种情况下定性或半定量结果的探讨。

4. 样品准备

所用的蓝宝石衬底为 (1102) 晶面的直拉法单晶, 尖晶石衬底为 (100) 晶面的合乎化学配比的直拉法单晶 ($MgO \cdot Al_2O_3$) 和富铝的熔熔法单晶 ($MgO \cdot 2Al_2O_3$)。用硅烷热分解法在氢气氛下进行外延生长。外延硅取向均为 (100)。由于界面层宽度不仅与生长条件有关, 也可能与衬底的历史和加工质量有关, 因此下列每一组实验所用的衬底取自同一晶体, 而且经受完全相同的加工条件。

三、实验结果

1. 外延生长温度对界面宽度的影响

在其它条件固定的情况下对外延生长温度分别为 970°C , 1000°C , 1050°C , 1090°C 的蓝宝石-硅样品进行了测量。由俄歇剖面图结合我们的定标方法估算出相应于各外延温度下的界面宽度。结果见表 1 和图 4。由表 1 可知, 界面宽度随外延温度的升高而增加。

表 1 不同外延温度下蓝宝石-硅界面宽度的变化

样品编号	外延温度(°C)	界面宽度(Å)
819-1-1	1090	390
819-2	1050	260
819-3	1000	140
819-5	970	110

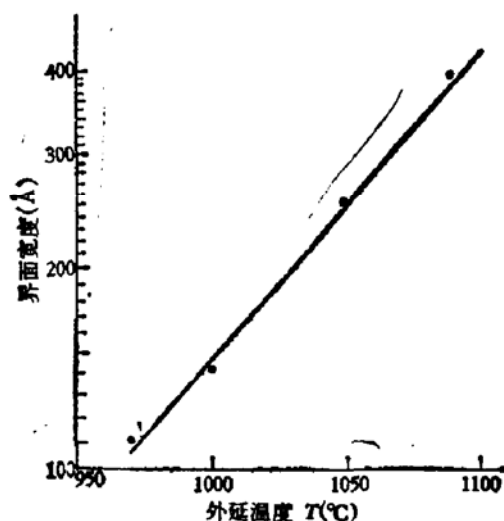


图 4 蓝宝石-硅界面宽度与外延温度的关系

2. 生长速率对界面宽度的影响

固定外延生长温度为 1000°C, 对不同外延生长速率的蓝宝石-硅样品进行测量, 同样可估算出相应于各生长速率下的界面宽度。结果见表 2。由表 2 可知, 在我们的外延生长条件下, 在一定范围内改变生长速率并不影响界面宽度, 但当生长速率低至 0.2 μm/min 时, 界面宽度显著增加。

表 2 不同生长速率下蓝宝石-硅界面宽度

样品编号	生长速率(μm/min)	界面宽度(Å)
820-1	1.6	120
820-2	0.75	120
820-3	0.2	370

3. 退火对界面宽度的影响

对不同外延温度的蓝宝石-硅样品在氮气中进行退火, 再测量退火后样品的界面宽度, 结果见表 3。结果表明, 经 1100-1150°C 退火后界面宽度平均减小 20% 左右, 但经 1200°C 退火后界面宽度成倍增加。

4. 相同外延生长条件下蓝宝石-硅和尖晶石-硅界面宽度的比较

固定外延生长速率为 1.7 μm/min, 分别测量外延温度为 1050°C 及 980°C 时蓝宝石-

表 3 退火后蓝宝石-硅界面宽度的变化

样品编号	退火温度(°C)	退火时间(小时)	退火前界面宽(Å)	退火后界面宽(Å)
819-1-2	1100	1	340	250
819-2	1150	1	260	200
819-3	1100	1	140	110
819-4	1150	1	130	110
169-1-3	1200	1	140	930
179-2-2	1200	1	245	910

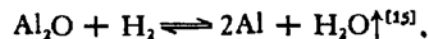
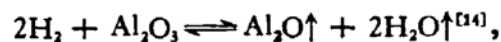
表 4 外延温度分别为 1050°C 及 980°C 时蓝宝石-硅与尖晶石-硅界面宽度的比较

样品编号	衬底类别	外延温度(°C)	界面宽度(Å)
187-1-1	蓝宝石	1050	220
187-1-2	直拉法尖晶石	1050	510
187-1-3	熔熔法尖晶石	1050	580
187-2-1	蓝宝石	980	130
187-2-2	直拉法尖晶石	980	150
187-2-3	熔熔法尖晶石	980	160

硅和尖晶石-硅的界面宽度,结果见表 4。结果表明,在相同的外延条件下,尖晶石-硅界面宽度大于蓝宝石-硅界面宽度,二类尖晶石衬底与外延硅之间的界面宽度基本上相同。

四、讨 论

硅异质外延界面层的形成主要是由于外延的初始生长阶段衬底表面被硅完全覆盖前衬底与沉积组分之间发生下列反应:



直至衬底表面被完全覆盖,反应亦即停止。因此在靠近衬底的硅中含有数量相当可观的铝、氧等杂质和缺陷,因而界面宽度是与表面被完全覆盖时的覆盖层厚度密切相关的。由于不同的外延生长条件影响着硅的成核与生长的具体进程,因而也就最终影响界面层的宽度。

1. 界面宽度与外延温度及生长速率的关系

根据绝缘衬底上硅异质外延生长过程的特征^[1],即硅首先在衬底上以一定密度成核,然后进行横向扩展和纵向生长。由于衬底与沉积组分之间的反应,在硅沉积的同时,又有衬底被腐蚀的过程。所以随着衬底温度的升高或生长速率低于一定值时,由于腐蚀反应

加剧或硅岛周界与衬底的接触时间延长, 都可能导致横向扩展速率与纵向生长速率之比明显减小从而使衬底表面达到完全覆盖时的覆盖层厚度明显增加。由表 2 可知当生长速率由 $1.6 \mu\text{m}/\text{min}$ 下降至 $0.75 \mu\text{m}/\text{min}$ 时, 界面宽度不变。这可能是因为在一定的衬底温度下(表 2 中衬底温度为 1000°C), 虽然横向扩展与纵向生长速率随硅烷浓度的减小而减小, 但两者的比值大体保持不变, 因而硅膜的纵向生长速率对界面层宽度影响不大。从图 4 可看到, 由于界面宽度与衬底温度的强烈依赖关系, 可以预料, 随着衬底温度的升高, 能使界面宽度保持不变的生长速率范围将会缩小。

2. 界面宽度与退火温度的关系

从比较同一蓝宝石-硅样品退火前后的俄歇剖面图(图 5)可知, 退火后界面宽度的减小主要是由于界面层靠近硅一侧的交界向衬底方向推移。可以认为, 这是因为在足够高的退火温度下, 由于界面附近高密度缺陷区原子的重新排列而引起的。这和 Picraux^[16] 用离子背散射沟道谱研究蓝宝石-硅经 $1100-1150^\circ\text{C}$ 退火后发现靠近界面处硅中缺陷密度有显著减少的结果是对应的。 1200°C 退火后界面层的展宽是由于 Al 向硅中扩散引起的。因为在退火前及 $1100-1150^\circ\text{C}$ 的退火过程中, Al 是以 Al-O 复合体形式存在的, 当温度超过 1200°C 时, Al-O 复合体分解, 在界面处有大量 Al 原子积聚并向硅中扩散^[17]。这个结果与上述 Picraux 的同一实验中经 1200°C 退火后发现靠近界面处硅中缺陷密度并无减少的结果也是对应的。因为 Picraux 认为可能是 1200°C 时界面处 Al 原子的积聚阻碍了退火消除缺陷过程的进行。K. Tanno^[18] 用 SIMS 分析蓝宝石-硅中 Al 的深度分布估计界面宽度并发现当样品在氢气气氛中经 1100°C 退火后界面宽度基本不变, 而经 1200°C 退火后界面宽度明显增加。这个结果同样说明在 1100°C 时界面处 Al 的分布基本上无变化, 而 1200°C 时 Al 的分布因向硅中扩散而发生显著变化。

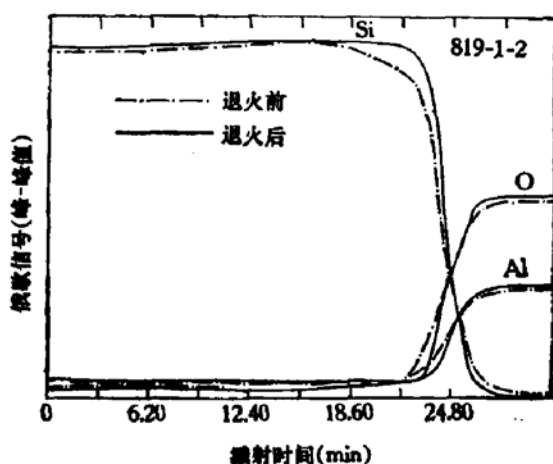


图 5 蓝宝石-硅经 $1100-1150^\circ\text{C}$ 退火后界面宽度的变化

3. 蓝宝石-硅界面与尖晶石-硅界面的比较

尖晶石-硅界面层的成因和影响界面层宽度的因素与蓝宝石-硅是相似的, 但由于两者不同的晶体结构因而与外延硅之间的不同结晶学关系必然会影响具体的成核情况, 导致在相同的外延条件下具有不同的界面层宽度。按照 Larssen^[19] 对于蓝宝石衬底上外延生长硅提出的模型, 认为暴露于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体表面的是氧原子而使蓝宝石表面呈负电性。在沉积的初期硅成核过程中, 硅原子将沉积在负电性较强的地方, 也就是 Al 原子应当占据的位置。因此沉积硅的初期, 第一层原子也具有了衬底的对称性。这种对称性如果与硅晶体的对称性相一致, 在热激活的作用下, 使各平移矢量相近, 这个区域就会成为核中心长成晶核, 并按这个中心长大起来。图 6 表示 $(1\bar{1}02)$ 蓝宝石上铝原子与硅原子的排布情

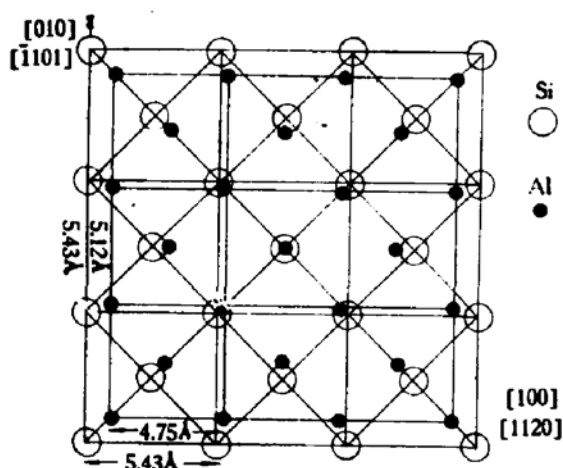


图 6 ($1\bar{1}02$)蓝宝石衬底上硅外延生长模型
(P. A. Larssen, 1966)

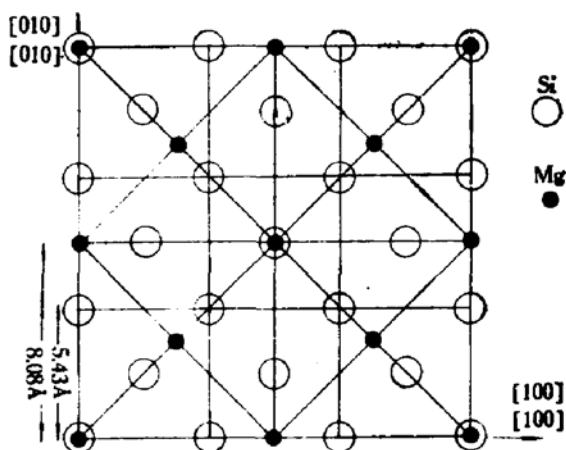


图 7 (100)尖晶石衬底上硅外延生长模型
(H. M. Manasevit et al., 1966)

况。对于尖晶石上外延硅，Manasevit^[20]认为在沉积的初期，硅要沉积在尖晶石上镁原子应占据的位置。图 7 表示(100)尖晶石上镁原子与硅原子的排布情况。可以看到，四个硅原子的间距与三个镁原子的间距是很接近的。所以从比较图 6 和图 7 可知，虽然尖晶石与硅的晶格匹配要较蓝宝石与硅的晶格匹配好，但是在成核过程中，硅晶体的多数原子并不处于尖晶石表面的低能量位置，这一点它不如蓝宝石。故而在生长条件完全相同的情况下，硅在尖晶石上的成核半径要大于在蓝宝石上的，在成核过程中也必需提供更大的激活能。因此，(100)尖晶石上硅外延生长温度一般要高于($1\bar{1}02$)蓝宝石上的，而成核机率要小于($1\bar{1}02$)蓝宝石上的。故在外延生长的初始阶段，蓝宝石上的成核密度要大于尖晶石上的成核密度，导致蓝宝石上当硅岛相联而使衬底表面达到完全覆盖的覆盖层厚度小于尖晶石上硅的覆盖层厚度。表 4 中列出的两种生长温度中， 1050°C 接近于(100)尖晶石上外延硅的最佳生长温度，而 980°C 接近于($1\bar{1}02$)蓝宝石上外延硅的最佳生长温度。可以看到，在接近各自的最佳生长温度下，尖晶石-硅的界面宽度大约是蓝宝石-硅界面宽度的四倍。在 980°C 生长时，尖晶石-硅的界面宽度十分接近蓝宝石-硅的界面宽度。这是因为当外延温度小于 1000°C 时，尖晶石上硅膜为多晶（我们用电子衍射已确认），此时原子团以三维成核形式在衬底表面形成小的晶核，它们与衬底表面的晶体结构无关，这就使初始生长阶段的成核密度增加，使硅的覆盖层厚度减小而接近于此时的蓝宝石衬底上的硅覆盖层厚度。

五、结 论

1. 俄歇能谱分析结合氦离子溅射提供了一个测量蓝宝石-硅和尖晶石-硅界面层宽度的快速、简便的方法，它能有效的分辨在不同条件下的界面宽度变化。
2. 在 $970-1100^{\circ}\text{C}$ 的外延温度范围内，界面宽度随外延温度的升高而增加。
3. 固定生长温度为 1000°C ，当生长速率由约 $1.5\mu\text{m}/\text{min}$ 下降至约 $0.7\mu\text{m}/\text{min}$ 时，界面宽度保持不变，当生长速率低达 $0.2\mu\text{m}/\text{min}$ 时，界面宽度显著增加。
4. 蓝宝石-硅在氮中经 $1100-1150^{\circ}\text{C}$ 退火 1 小时，界面宽度与退火前相比平均减小

20%; 但经 1200℃ 退火 1 小时, 界面宽度成倍增大。

5. 在 1100—1150℃ 温度下, Al 从衬底附近向硅中的扩散不显著, 但在 1200℃ 下, Al 的扩散是一个严重的问题。

6. 蓝宝石-硅与尖晶石-硅界面宽度的差异可归之于衬底与外延硅之间的结晶学关系对成核密度的影响。在接近各自的最佳生长温度下, 尖晶石-硅界面宽度约为蓝宝石-硅界面宽度的四倍。

对许振嘉同志在工作中给予的支持和帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] F. P. Heiman, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 132 (1967).
- [2] Ch. Kühl, H. Schlötterer, F. Schwidefsky, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 97 (1976).
- [3] H. Schlötterer, *J. Vac. Sci. Tech.*, **13**, 29 (1976).
- [4] G. W. Cullen, J. F. Corboy, R. T. Smith, *J. Crystal Growth*, **31**, 274 (1975).
- [5] G. W. Cullen, F. C. Dougherty, *J. Crystal Growth*, **17**, 230 (1972).
- [6] J. F. Corboy, Private Communication (1976) From G. W. Cullen and C. C. Wang, *Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices*, Springer-verlag, New York Inc. (1978).
- [7] J. Mercier, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 962 (1971).
- [8] Ch. Kuhl, M. Druminski, K. Wittmack, *Thin Solid Films*, **37**, 317 (1976).
- [9] J. Trilhe, J. Borel, *J. Crystal Growth*, **45**, 439 (1978).
- [10] 余觉觉, 王维明, 第一届全国固体表面会议暨第二届全国半导体表面和界面物理会议报告 (1982).
- [11] M. S. Abrahams, Private Communication (1980).
- [12] J. S. Johannessen et al., *IEEE Tran. Electron Devices*, **24**, 547 (1977).
- [13] G. Von Grube, A. Schnerder, et al. *Z. Anorg. Chem.*, **260**, 120 (1949).
- [14] C. De Vries, G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1256 (1959).
- [15] H. F. Materé, *Semiconductor Silicon*, Electrochem. Soc., N. Y., 249 (1969).
- [16] S. T. Picraux, P. Rai-choudhury, *Semiconductor Characterization Techniques*, eds. P. A. Barnes, G. A. Rozgonyi, Electrochem. Soc. Inc., Princeton, N. J., 447 (1978).
- [17] 郁元桓, 曹大年, 管育德, *Defects and Radiation Effects in Semiconductors 1980: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 59*, 229 (1981).
- [18] K. Tanno, M. Kanamori, *J. Crystal Growth*, **58**, 73 (1982).
- [19] P. A. Larssen, *Acta Cryst.*, **20**, 599 (1966).
- [20] H. M. Manasevit, D. H. Forbes, *J. Appl. Phys.*, **37**, 734 (1966).

AES Analysis of Sapphire-Silicon and Spinel-Silicon Interfaces

Sze Juejue, Cao Danien, Wang Weiming, Zan Yude,

Deng Huefang, Wang Jianhua and Yu Yuanhuan

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Sapphire-silicon and spinel-silicon interfaces have been studied using AES associated with Ar^+ sputtering. The origins of the charging effect observed in the measurements of insulating substrates and semiconductor epitaxial layers have been analysed. The appropriate method of obtaining correct information has been proposed with fairly satisfying AES profiles obtained on this basis.

The effects of epitaxial temperature, growth rate and annealing temperature on the interfacial width have been studied. The experimental results have been discussed according to the features of nucleation and growth during the silicon heteroepitaxial process on insulating substrates. The difference between the interfacial widths of sapphire-silicon and spinel-silicon may be attributed to the crystallography relations between substrates and epitaxial silicon and their effects on the nucleation densities.