

γ -Al₂O₃/Si(100) 薄膜高真空 MOCVD 异质外延生长

胥育德 王 俊 韩秀峰 王玉田 王维民 王占国 林兰英

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文作者在自己组装的立式MOCVD设备上,成功地应用高真空生长技术,于1050的高温条件下,在硅上外延生长了 γ -Al₂O₃薄膜。从RHEED看到(100)硅上生长的薄膜是(100)立方单晶 γ -Al₂O₃的衍射图样;平移样品,图样并不发生变化。X射线双晶衍射看到,除了硅的(400)峰和(200)峰以外,只在 2θ 为45°处有一个低而宽的小峰。XPS谱给出氧的1s峰位为532.3eV, Al的2p峰位为75.4eV,将他们与 α -Al₂O₃比较,对应峰位移动了约3.5eV。俄歇谱说明其铝氧组分比近于 γ -Al₂O₃,说明在我们实验室里确实长出单晶 γ -Al₂O₃薄膜,与衬底的结晶关系是(100)_{Al₂O₃}//[(100)_{Si}, [010]_{Al₂O₃}]/[010]_{Si}。

PACC: 6855, 8115

1 引言

蓝宝石外延硅(SOS)是绝缘衬底上外延硅(SOI)最好的成功例子,用它制作的器件优点很多,如集成度高、速度快、功耗低、无自锁效应和抗辐照等,一般材料无可比拟。但蓝宝石硬度大、难加工,用SOS制作的器件成本高,难以在普通民用工业中广泛应用,因而限制了它在市场中的竞争能力。为此,材料科学工作者积极寻求新的器件基底材料作为SOS材料的第二代替品,如Si/MgO·Al₂O₃、Si/YSZ等相继报道,但它们的结晶质量不如蓝宝石(α -Al₂O₃);另一种想法是将结晶质量完美的硅作为基底材料,在其上外延绝缘膜,如CaF₂/Si, MgO·Al₂O₃/Si, SrO₂/Si, CeO₂/Si等,然后在其上再外延硅,形成双异质外延结构。通过Ishida^[1-3]等人的努力,成功地长出了Si/ γ -Al₂O₃/Si结构材料,并成功地用其制作了MOS器件和力敏电路。目前在我们的实验室里利用低压MOCVD法^[4]已成功地外延生长出 γ -Al₂O₃//Si单晶膜。本文报道利用高真空MOCVD法生长 γ -Al₂O₃//Si的实验结果,并利用反射高能电子衍射、X射线衍射、俄歇能谱、X射线光电子能谱测定了该单晶绝缘膜的性质。

* 国家计委“八五”、“九五”重大基金资助项目
胥育德 男,1939年出生,高级工程师,目前从事SOI材料生长和设备制造的研究
1997-09-22收到,1998-01-05定稿

2 实验方法

实验装置是一个自己组装的立式 MOCVD 设备^[4]。使用气源 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 N_2O , N_2 气用作携带铝源。采用高频加热方式, 石墨盘作为受热载体放在反应室内可以转动的石墨支架上, 并用热解石墨或氮化硼包裹着。衬底硅片选用集成电路使用的园片, 表面平行 (100) 晶面, P 型, 电阻率 $6\sim 9\Omega\cdot\text{cm}$, 直径 $\Phi 38$ 。实验之前, 将其浸入 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}(6:2:1)$ 五分钟, 然后用去离子水冲洗, 再用 $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2(\text{OH})(5:2:1)$ 浸泡五分钟, 去离子冲洗, 然后放入 $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}(1:1)$ 中浸泡两分钟, 除去表面天然形成的氧化物层, 用去离子水冲洗干净, 放入反应室内石墨反应盘上待生长。生长之前用分子泵将系统抽至 $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下, 然后升温。当感应石墨温度达到 1050°C 时, 通入 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 N_2O , 它们的流量分别为 $5\sim 10\text{sccm}$ 和 10^{-15}sccm , 生长时间 $20\sim 200$ 分钟。

3 实验结果

所生之膜平整光亮, 反射高能电子衍射技术观察表面可以看到单晶衍射斑点花样, 如图 1 所示(见图版 D)。图 1(a) 中看到的衍射花样是电子沿着硅的 [010] 方向入射而观察到的结果, 图中衍射斑点排成正方形, 与金的衍射环相比较, 相邻两点之间的长度所表征的面间距小于 0.2nm 。图 1(b) 中看到的衍射花样是电子沿着硅的 [110] 方向入射而观察到的结果, 斑点排成矩形, 矩形的长边与短边之比是 1.4。实验时, 平移样品衍射花样并不发生变化。以上测试结果说明异质外延生长之薄膜是 γ - Al_2O_3 单晶膜。

为了证明以上事实的可靠性, 应用型号为 SLX-1AL 的 X 光机作了 X 射线实验, 铜靶 $\text{K}\alpha$ 双晶衍射实验指出 2θ 角 45° 处有一个衍射峰, 如图 2 所示。图 2 给出的结果与 Yom ^[5] 给出的结果基本一致。但是, 我们的实验没有看到 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\{440\}$ 面衍射峰。 γ - Al_2O_3 是黑锰矿结构, 属于畸变了尖晶石结构, 它的晶格常数 $a_0=0.795\text{nm}$, $c_0=0.779\text{nm}$, 它的 (400) 面和 (440) 面有最强的衍射峰。说明我们的 X 光双晶衍射峰只与 γ - Al_2O_3 的 (400) 面衍射峰对应。以上两种衍射方法的实验结果说明, 在我们的实验室里长出了 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质外延单晶膜。其结晶关系是 γ - Al_2O_3 的 {100} 晶面平行于衬底硅的 {100} 晶面。{100} 晶面内的 γ - Al_2O_3 010 晶向平行于衬底硅 010 晶向。

为了验证所生之膜确实是 γ - Al_2O_3 薄膜, 进一步测定了俄歇谱和 X 射线光电子谱 (XPS)。俄歇分析见图 3, 表面观察看到有碳的沾污, 经过 30s 的电子轰击后碳峰看不到了, 只留下氧峰和铝峰, 经测定 $\text{O}_{\text{KLL}}(1390\text{eV})$ 峰和 $\text{Al}_{\text{KLL}}(511\text{eV})$ 峰之比与 α - Al_2O_3 差不多。

X 射线光电子谱 (XPS) 方法测定了 $\text{Al}-\text{O}$ 键的结合能, 实验中未发现原子 Al 峰。Al-O 键的铝峰和氧峰均已观察到, 如图 4 所示(见图版 D)。从图中看到铝在 75.4eV , O 在 535.7eV 处各出现一个强峰。为了比较峰的位置特性, 同时我们也测定了一个直拉 α - Al_2O_3 的铝 2p 峰和氧 1s 峰。说明 γ - Al_2O_3 对应峰值向低能位方向移动了大约 3.5eV , 与手册给出的 γ - Al_2O_3 XPS 谱数值相符合, XPS 谱还说明经过电子轰击十分钟以后的 γ - Al_2O_3 薄膜内没有碳的沾污, 这与俄歇数据一致。在俄歇谱中经过 5kV 、 $5\mu\text{A}$ 束流的电子轰击 30s 后, 碳峰变得很弱, 说明 γ - Al_2O_3 晶体不含碳。但是俄歇深度截面分析证明, 膜与衬底硅界面处

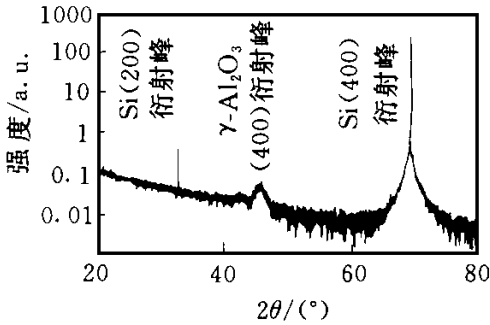


图 2 硅上外延氧化铝 X 射线铜靶双晶衍射图
图中除了硅的(400)和(200)峰以外,
2 θ 角在 45 处有一个 γ -Al₂O₃(400) 峰

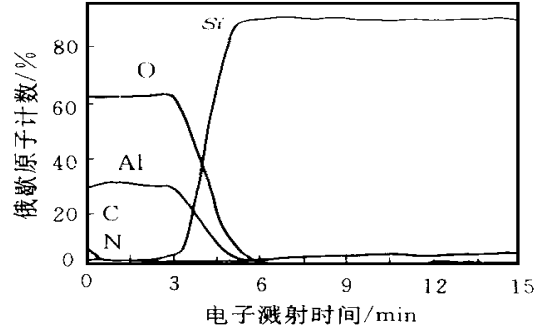


图 3 硅上外延氧化铝俄歇深度截面分析谱
曲线说明生成膜中碳的沾污很低,
仅由铝和氧组成

有碳存在,它随着工艺的改变而改变 以上事实说明我们在硅上确实长出了 γ -Al₂O₃ 薄膜
用扫描电镜和椭圆仪测定所生之膜的厚度约为 50~ 150nm 左右

4 结 论

以上事实说明,在我们的实验室里用高真空反应室MOCVD 系统长出了 γ -Al₂O₃ 薄膜 RHEED、X 射线双晶衍射、俄歇分析以及 X 射线光电子谱均证明所生长之膜是 γ -Al₂O₃ 单晶薄膜,晶体取向(100)Al₂O₃//(100)Si, 010 Al₂O₃//(010)Si

致谢 作者衷心感谢北京大学电镜实验室汪裕萍、盖秀贞两位老师为我们作 RHEED 测试以及中科院物理所谢侃先生作 XPS 谱实验

参 考 文 献

- [1] M. Ishida, I Katakabe, N. Ohitake *et al* , Appl Phys Lett , 1988, **52**: 1326
- [2] M. Ishida, S Yamaguchi, Y.Mase *et al* , J. Appl Phys , 1991, **69**: 8408
- [3] G S Chung, S Kawahito, M. Ishida *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1991, **30**: 1378
- [4] 胥育德、林兰英、郁元桓,等,第五届全国固体薄膜学术会议论文集,奉化,1996年10月,248页
- [5] S S Yom, W. N. Kang, Y. S Yoon *et al* , Thin Solid Films , 1992, **213**: 72

Heteroepitaxial Growth of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ with HVMO-CVD

Zan Yude, Wang Jun, Han Xiufeng, Wang Yutian

Wang Weiming, Wang Zhanguo, Lin Lanying

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 22 September 1997, revised manuscript received 5 January 1998

Abstract The single crystal γ - Al_2O_3 epilayers have been successfully grown on Si(100) substrates at 1050 °C in a virtual high vacuum chemical vapour deposition (HV-CVD) equipment set up by ourselves. The high crystalline quality of the single crystal epilayers, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)/\text{Si}(100)$, is confirmed by both reflection high energy electron diffraction and double crystal X-ray diffraction (XRD). Beside the Si (400) and Si (200) peaks, only one small and fat peak γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(400)$ at about $2\theta = 45^\circ$ is observed in the XRD patterns. The 1s peak at 532.3 eV for the oxygen and the 2p peak at 75.4 eV for the aluminum are observed with XPS. The position of the peaks in XPS moves 3.5 eV to the lower energy compared with that of α - Al_2O_3 compound. The Auger spectra show that the atom ratio between the aluminum and oxygen in the epilayers is near that of γ - Al_2O_3 .

PACC: 6855, 8115