

SiCl₄-SiH₄-H₂ 混合源的硅外延生长

汤广平 刘明登 全宝富 赵慕愚

(吉林大学电子科学系)

1985年8月31日收到

本文探讨了 SiCl₄/SiH₄/H₂ 混合源常压和低压硅外延生长技术。实验结果表明,混合源兼有 SiCl₄ 和 SiH₄ 两者的特点,并在一定比例下具有 SiH₂Cl₂ 源的特性。它能降低外延生长温度、调节沉积速率,改善沉积的均匀性和抑制自掺杂效应。因此它可适应多种器件的要求。

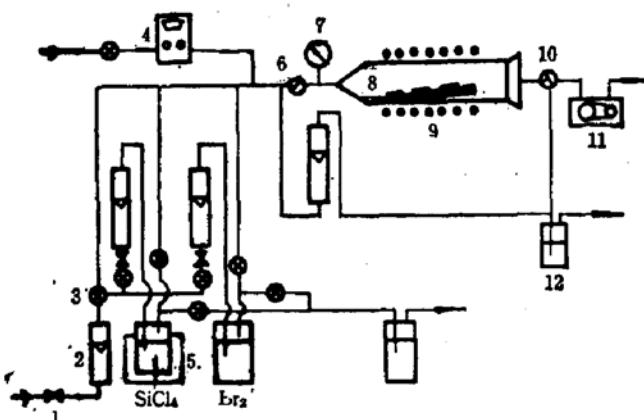
前 言

SiCl₄/SiH₄/H₂ 混合源硅外延研究的初步结果报道于 1981 年^[1]。其后又进行了该体系的化学平衡的热力学估算^[2]。我们在改进的 SiCl₄/H₂ 低压外延基础上^[3],全面地研究了混合源常压和低压硅外延的生长特性。实验结果证实,混合源不仅具有 SiCl₂H₂ 源的优点,外延温度比 SiCl₄ 低,生长速率调节范围大,沉积的均匀性较好,而且由于混合源的混合比 $b = \frac{[SiH_4]}{[SiH_4] + [SiCl_4]}$ 连续可调,其外延生长特性具有从 SiCl₄ → SiH₂Cl₂ → SiH₄ 过渡的特点。这是任何一个单一硅源外延所不能具有的。因此它可以适应多种不同器件对外延工艺的要求。此外,在一定条件下,混合源外延对重掺衬底的自掺杂效应有明显地抑制作用,可以制备杂质分布更为陡峭的外延层,以满足微波器件和集成电路的需要。

实 验

混合源外延生长系统如图 1 所示。该设备的优点是可以进行多种硅源体系的外延生长;可以在外延过程中直接进行常-低压外延的转换和进行常-低压外延。由于采用了分流管道,在低压操作时只使反应室处于低压状态,它不但有利于反应气体流量的稳定控制,也减少了低压生长设备密封性的苛刻要求。

实验采用了两种衬底片:掺 Sb 硅单晶,电阻率为 $5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ($\sim 10^{19}$ 原子/ cm^3);掺 As 硅单晶,电阻率为 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ($\sim 10^{20}$ 原子/ cm^{-3})。两者均为 $\langle 111 \rangle$ 且朝 $[110]$ 偏 3° — 4° 。外延后,用金相显微镜解理法测外延层厚度,用扩展电阻法测外延层杂质分布。

图1 $\text{SiCl}_4\text{/SiH}_4\text{/H}_2$ 混合源外延装置

1 针型阀 2 浮子流量计 3 截止阀 4 质量流量计 5 冷阱 6 二通活塞 7 压力表
8 反应室 9 高频感应线圈 10 压力转换阀 11 机械泵 12 液封瓶

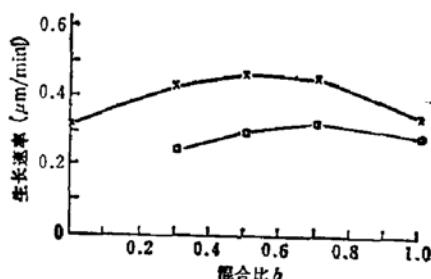
结果与讨论

1. 生长速率与混合比 ($b = [\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4] + [\text{SiCl}_4]$) 的关系

图2示出了1000℃时，外延生长速率 v 与混合源比 b 间的关系。可以看出，无论是常压还是低压外延，当 b 值为0.5—0.7时生长速率呈现出最大值。这与

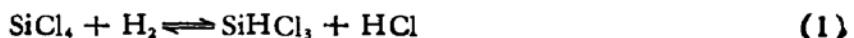


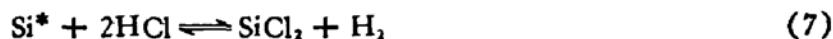
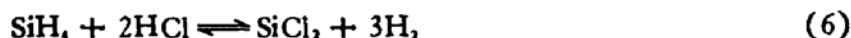
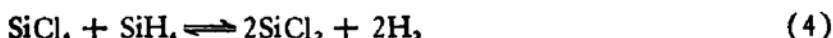
硅源变化引起的生长速率的变化规律是相似的。由于实验中 $[\text{Si}]/[\text{H}]$ 比是固定的，所以混合比 b 引起生长速率的变化实际上反映出混合源中各沉积反应的变化。对于 SiCl_4/H_2 体系，通常认为， SiCl_4 在基座上方800—1000℃的气相中，首先还原成 SiCl_3 和 HCl ，其后 SiCl_3 吸附在衬底表面上再进一步发生歧化反应析出硅原子。对于 SiH_4/H_2 体系，在高温下，当气相中硅烷的分压 P_{SiH_4} 大于该温度下硅烷的临界热分解浓度时，它就发生热分解，析出微细的硅粒。

图2 生长速率 v 与混合比 b 的关系

$-x-$ $P = 1 \text{ atm}$; $-\square-$ $P = 0.2 \text{ atm}$; $\text{Si}/\text{H}_2 = 1:400$

对于 $\text{SiCl}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 混合源体系，由于 SiCl_4 和 SiH_4 两者同时存在，它们在反应室内相互作用出现了复杂的情况。对 $\text{Si}-\text{Cl}-\text{H}$ 体系化学平衡的热力学计算表明^[4, 5]，在高温区，气相含有的主要物种是 HCl ， SiCl_3 和朝反应室不断输入的 SiCl_4 和 SiH_4 。因此可能发生的化学反应有：





应用热力学的基本数据,计算了上述各反应的平衡常数 K 的数值及其随温度变化的关系,其结果如图 3 和图 4 所示。由图可知,反应(5)和(6)较其它反应更易于进行,且对温度变化相当敏感。因此可以认为,在 SiCl_4 和 SiH_4 共存的情况下,在反应室的气相中, SiCl_4 首先被 H_2 部分还原,生成 SiHCl_3 和 SiCl_2 ,同时放出 HCl 。由 HCl 与气相中的 SiH_4 作用生成 SiCl_2 ,就降低了 SiH_4 在气相中的浓度,抑制了 SiH_4 的热分解造成的微细硅粒析出。由于反应(2)和(6),使气相中的 SiCl_2 增加, HCl 消耗,结果使硅的沉积反应加快,从而提高外延层的生长速率。

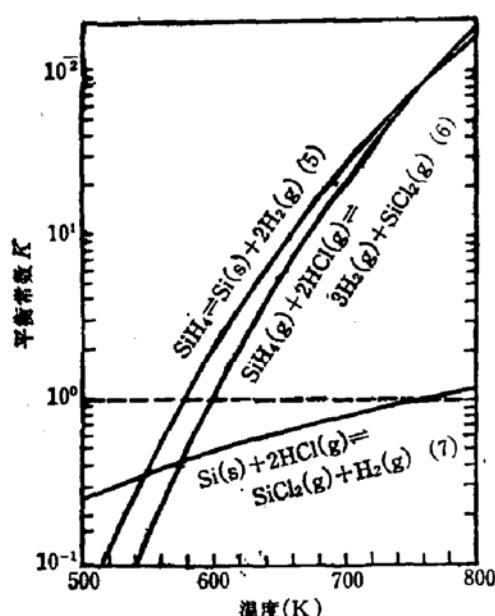


图 3 各可能的化学反应平衡常数 K 与温度 T 之间的关系

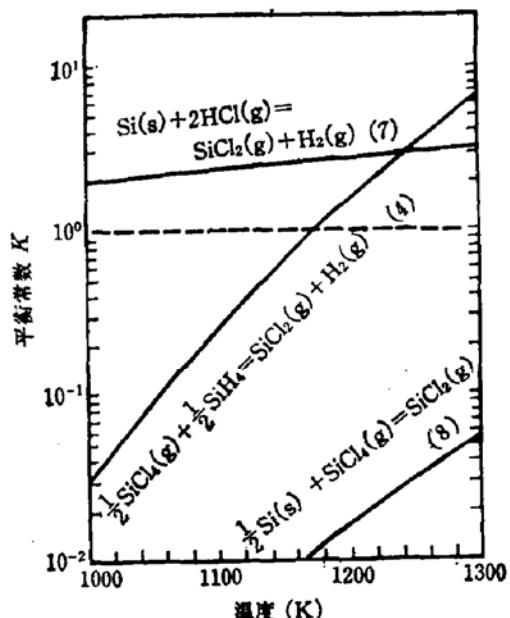


图 4 各可能的化学反应平衡常数 K 与温度 T 之间的关系

实验表明,混合源的比例存在一最佳数值。热力学计算曾证明,随着 SiH_4 比例的增大,硅的产率也增大^[2]。但当 SiH_4 浓度太高而 SiCl_4 浓度较低时,由于反应(2)生成的 HCl 量不足,因此尽管有反应(6)存在,但它消耗掉的 SiH_4 量仍不足以将气相中的 SiH_4 降到临界分解浓度以下。结果 SiH_4 仍会在气相中分解出雾状“硅粉”随气流飘动,这导致了生长速率的降低。所以,在混合源外延时保持一个恰当的 b 值和降低反应管壁的温度是很重要的。

2. 生长速率与温度的关系

常压下不同 b 值的混合源外延对温度的依赖关系稍有不同。 b 值低时与 SiCl_4 源相似， b 值高时则与 SiH_4 源对温度的依赖规律相同。在 $b = 0.5$ 时，在 1050—1150°C 范围内温度的变化对生长速率影响很小，如图 5 所示。这与 SiH_2Cl_2 硅源的特性十分类似。在低压下，生长速率受温度的影响也变弱。

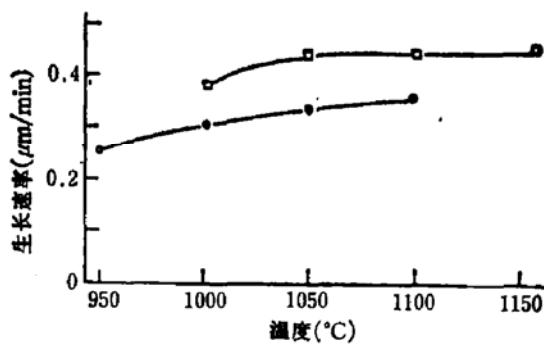


图 5 生长速率 v 与淀积温度之间关系
—□— $P = 1 \text{ atm}$, —○— $P = 0.2 \text{ atm}$, $\text{Si}/\text{H}_2 = 1:400$

3. 混合源外延层的厚度均匀性

影响混合源外延生长厚度均匀性的因素很多。我们在实验中发现，对厚度均匀性最敏感的因素有 SiH_4 的浓度，反应室压力，管壁冷却状况和外延生长的温度。基本规律是，较低的 b 值比较高的 b 值好，管壁增加冷却要比空气自然冷却好，低压外延比常压外延好。

图 6 给出了 SiH_4 低压外延和混合源常压、低压外延时，沿基座纵向不同位置处生长速率的变化。显然混合源低压外延的均匀性最好。这一方面是低压下反应室内气体流速加大，基座上方各处气相组成的差异变小；另一方面也与混合源中有 HCl ，抑制着 SiH_4 的热分解气相成核的因素有关。对于 SiH_4 源外延，如不使管壁通水冷却，往往在基座尾部由于气相中形成“硅雾”而造成均匀性变坏，外延层的表面质量也不好”。而应用混合源，即使用空气冷却管壁，如果 b 值选择恰当，仍然会得到良好的结果。

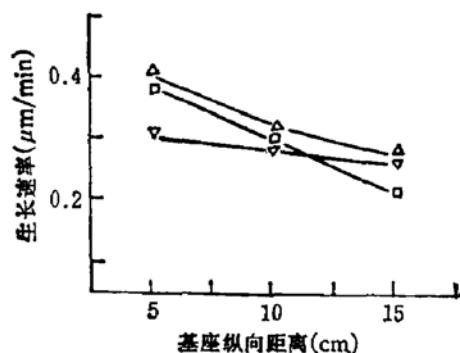


图 6 生长速率 v 的均匀性
—△—常压混合源外延; —□—低压 SiH_4 外延; —▽—低压混合源外延

4. 混合源外延时对自掺杂效应的抑制

实验发现，混合源外延生长的自掺杂效应明显地受到抑制作用。图7和图8分别给出了重掺As衬底和重掺Sb衬底上外延层中杂质的纵向分布。对于重掺Sb衬底，常压混合源外延产生的杂质过渡区与四氯化硅源低压(100托)外延得到的杂质过渡区相近，即约0.5μm以内。低压混合源外延获得的杂质分布更陡峭，杂质过渡区约0.3μm。对于重掺As衬底，由于As的蒸发效应远大于Sb，用SiCl₄源或者SiH₄源不论是采用常压外延还是采用低压(100托)外延，都难以做出陡分布的杂质曲线，如图7所示。应用一定b值的混合源，常压外延就可以在重掺As衬底上做出较陡的杂质分布。如果再应用低压技术和降低杂质的表面蒸发技术，可以进一步将过渡区控制在0.3μm。这在重掺As衬底上进行亚微米级的薄层外延具有较大的现实意义。

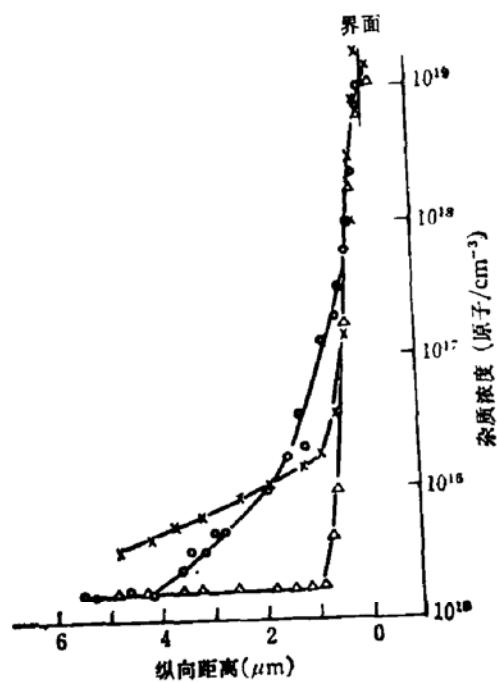


图7 重掺As衬底上外延层中杂质分布
 —○—常压SiH₄外延；—×—低压SiH₄外延；
 —△—常压混合源外延。

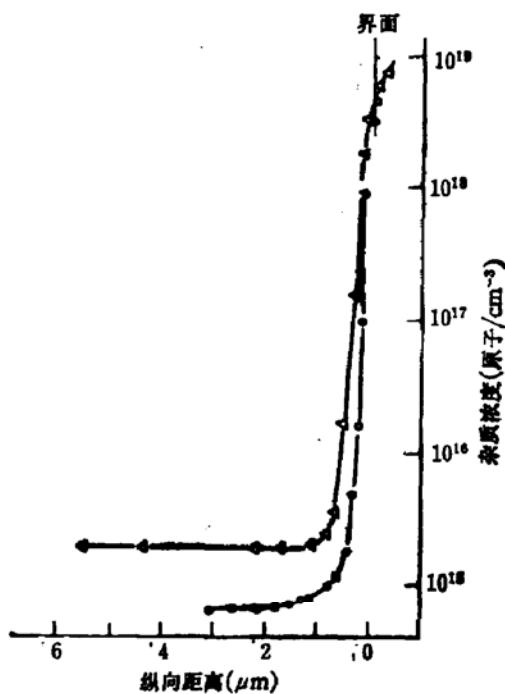


图8 重掺Sb衬底上外延层中杂质分布
 —○—低压混合源外延；—×—常压混合源外延。
 —△—常压SiCl₄外延。

初步分析混合源抑制自掺杂的原因是：混合源外延生长适当地降低了外延生长温度和在反应源存在一个恰当比例的卤素CL。

首先，混合源外延生长温度明显地低于SiCl₄源外延生长温度。因此，杂质在衬底与外延层界面处的固相扩散相应减少，外延生长前衬底表面杂质向气相中的蒸发也由于温度降低受到显著地抑制。此外，许多实验表明^[6]，CL的存在在一定条件下阻碍着外延生长过程中杂质重新掺入外延层，即一方面存在着杂质在外延层表面的竞争吸附，另一方面还存在着Cl对生长表面上杂质的“原位”腐蚀作用。并且由于Cl存在，导致外延生长过程中硅迁移现象，也对硅衬底背面杂质蒸起到封闭作用。因此，混合源外延实际上是综合了SiH₄源和SiCl₄源各自的特点，既降低了外延生长温度，又在反应气氛中保持一定量

的卤素 Cl, 取得了较明显地抑制自掺杂的效果。

结 论

(1) 混合源外延所用原料易获得, 基本工艺操作简便, 适用于我国现行的硅外延设备。随着 b 值的不同, 不仅兼有 SiH_2Cl_2 的特点, 而且性质由 $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$ 连续过渡, 适用于多种不同器件对外延的要求, 具有较强的灵活性和适应性。

(2) 对于给定的外延生长要求, 存在一个混合比例 b 值的最佳取值。

(3) 由于 SiCl_4 的存在, 抑制了气相中 SiH_4 的热分解发生, 因此混合源有较好的沉积均匀性。

(4) 混合源外延对自掺杂效应有明显的抑制作用, 可用于陡峭分布的亚微米薄层外延生长。

南京固体器件研究所承担了本文中杂质分布的扩展电阻法测试工作, 在此谨向该所林树治、田光炎和魏广福, 宋毅同志表示致谢。

参 考 文 献

- [1] 朱忠令, 崔恒, 第三届全国硅材料和集成电路学术会论文摘要集, 第 54 页, (1983).
- [2] 徐宝琨, 夏欣夫, 赵慕恩, 计算机与应用化学, 第 1 期, 第 178 页, (1984).
- [3] 刘明登, 杨树人等, 吉林大学自然科学学报, 第 1 期, 第 81 页, (1983).
- [4] 徐宝琨, 赵慕恩, 半导体学报 3, 343 (1982).
- [5] Carlyle S. Herrick and Rony A. Sanchez-Marinez, J. Electrochem. Soc., 131, 455 (1984).
- [6] G. R. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 127, 1334 (1980).

Silicon Epitaxy of the $\text{SiCl}_4\text{-SiH}_4\text{-H}_2$ System

Tang Guangping, Liu Mingdeng, Quan Baofu and Zhao Muyu

(Departments of Electronics Sciences, Jilin University)

Abstract

The silicon epitaxy of the $\text{SiCl}_4\text{-SiH}_4\text{-H}_2$ system has been studied. The results obtained show that the $\text{SiCl}_4\text{-SiH}_4$ mixed source is better than SiCl_4 or SiH_4 used separately, and that when mixed in suitable proportion, it may be used to substitute SiH_2Cl_2 . This mixed source may decrease the temperature of epitaxy, control the velocity of silicon growth, improve the homogeneity of silicon epitaxy and restrain the autodoping effect. The mixed source epitaxy may satisfy different conditions for the preparation of different kinds of semiconductor devices.