

硅上超高真空 CVD 生长硅锗 外延层及其特性研究*

叶志镇 黄靖云 卢焕明 姜小波 汪 雷 赵炳辉 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 我们利用自行研制的 UHV/CVD 技术在直径 3 英寸的硅衬底上生长了锗硅外延层, 并进行了实时掺杂生长。采用 X 射线双晶衍射和二次离子质谱技术确定了外延层的质量与组分, 利用扩展电阻仪对外延层电阻率进行了表征, 研究了生长特性和材料特性。由此获得生长速率及组分与源气体流量的关系曲线, 发现生长速度随 Ge 组分的增加而降低, 以氢气为载气的 B_2H_6 对锗硅合金的生长速率有促进作用。

PACC: 8115H, 7340L, 6855

1 引言

以硅为基底的硅锗异质结构是一种新型半导体材料, 锗硅材料的载流子迁移率高、能带宽度随 Ge 的组分变化而连续可调; 且与目前成熟的硅平面工艺相兼容。因此, 硅锗材料在微电子和光电子方面有重大的应用价值。可制作高速异质结双极型晶体管 (HBT), 调制掺杂场效应管 (MODFET), 光探测器等多种器件, 被称为第二代微硅技术^[1]。

目前生长锗硅外延层材料的方法中, 主要有分子束外延 (MBE) 和超高真空化学气相沉积 (UHV/CVD) 两种技术, 它们各有自己的特色。UHV/CVD 具有超高真空背景的优点, 同时设备简单, 可实现多片生长, 易走向工业化; 而且, UHV/CVD 仍然保留了传统 CVD 外延工艺的优势, 在外延层均匀性、控制缺陷密度、掺杂的灵活性等方面显示了较大优越性, 是目前硅锗材料走向实用化最具有前途的技术之一。

我们利用自行研制的 UHV/CVD 系统成功地在 3 英寸硅衬底上生长了锗硅外延层, 并实现了实时掺杂生长。利用二次离子质谱 (SIMS) 测量了外延层各元素浓度变化情况, 外延层成分及晶体质量由 X 射线双晶衍射 (BCXRD) 技术决定, 并用扩展电阻仪 (SPR) 确定外延层的电学特性, 获得外延层厚度。研究了生长特性和材料特性。

* 本课题受到国家自然科学基金、国家教委“跨世纪优秀人才”培养计划资助
叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事硅基薄膜材料研究
黄靖云 男, 1967 年出生, 博士生, 从事 UHV/CVD 锗硅材料研究
1997-11-06 收到, 1998-03-28 定稿

2 实验

锗硅应变层是在 UHV/CVD 系统中^[2]生长。经烘烤, CVD 生长室本底真空度达 1×10^{-6} Pa, 衬底是 $\Phi 75\text{mm}$ (100) 硅片, 生长温度为 780 , 生长工作压力为 0.1~1 Pa。源气体是高纯硅烷和纯锗烷, 纯度达 99.9999%, 掺杂气体为以氢气为载气, 浓度为 100ppm 的硼烷。硅片竖直放置, 气源流向与硅片平行。

硅片用改进的“RCA”清洗工艺清洗后^[3], 立即放入系统。生长前先以 GeH_4 在 800 清洗 30 秒, 然后调至生长温度, 生长时同时通入混合的高纯硅烷和纯锗烷。部分样品的生长条件见表 1。

表 1 部分样品的生长条件

样品	衬底	SiH_4/sccm	GeH_4/sccm	$\text{B}_2\text{H}_6/\text{sccm}$	生长时间/min
1#	n(100)	50	4		60
2#	n(100)	50	10		60
3#	n(100)	50	15		60
4#	p(100)	50	10	10	60

我们使用计算机控制的高精度双晶衍射仪确定 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 异质外延层的组分、晶体质量等特性。仪器测试精度优于 1, 采用 (n, n) 双晶排列, 第一晶体为近完整单晶体, 铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 工作电压和电流分别为 35kV 和 20mA。

我们在复旦大学用法国制造的 CAMECA MS-THREEF 型二次离子质谱对样品进行了组分纵向分布剖析。二次离子质谱仪使用的是氧枪, 测试电流为 $1\mu\text{A}$, 一次离子能量是 12.5keV, 二次离子能量为 4.5keV。

样品的扩展电阻是在 SSM 150 型上进行的 SPR, 步长为 25nm, 磨角为 30。

3 结果和讨论

1#、2#、3# 样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线见图 1, 分别以曲线 a、b、c 表示。结果表明, 随着外延时 GeH_4 流量的增加, GeSi 峰与衬底 Si 峰的间距增加。根据 Vegard 定律, 在固溶体中溶质原子的原子分数与点阵参数成线性关系, 对于给定的系统, 外延层与衬底的衍射峰角距离 $\Delta\theta$ 与外延层的溶质组分 x 成正比。由此可以计算得到 Ge 的组分。

从图 1 可见, 随着 Ge 组分增加, GeSi 峰半峰宽增加。由于 Ge 原子半径大于 Si 原子, Ge 原子替代 Si 原子的晶格位置后, 使晶格常数增大, 外延层与衬底之间产生应变, 形成应力。当应力超过临界值时发生弛豫, 界面层将产生晶格失配位错, 应变层弛豫产生的失配位错决定了 GeSi 峰的半高宽。随着 Ge 组分的提高, 外延层与衬底之间的晶格失配增加, 弛豫变得严重, 从而使 GeSi 峰宽化。

其中 4# 样品中硅、锗和硼元素的浓度 SMS 深度剖析图如图 2 所示, 横坐标是刻蚀时间, 纵坐标表示信号强度。由于探头对不同离子的灵敏度不同, 灵敏度因子没有标定, 所以图上标的只是相对强度, 只能反应各种元素的纵向强度变化, 不能确定各种元素的百分比。但是, 根据各种组分对硅强度的比例, 可以比较样品间的各种组分的变化规律。由图 2 的曲线

变化可知,外延层锗和硅的组分很稳定,初步实现了B的实时掺杂

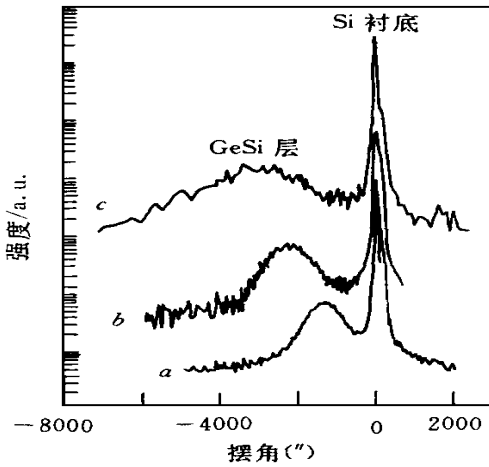


图1 X射线双晶衍射摇摆曲线

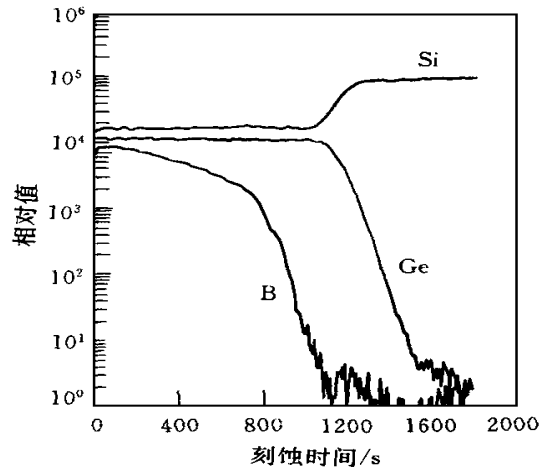


图2 4#样品SMS谱图

图3是氧元素的SMS深度剖析图,其中曲线(1)是我们生长的4#样品中氧在界面附近的纵向分布,曲线(2)是第一作者在美国MIT时利用UHV/CVD获得硅低温外延片的界面氧分布,曲线(3)是美国BM公司Meyerson在文献[4]中报道的用超高真空CVD硅低温外延的SMS氧剖析图。根据图3的氧元素的深度剖析图可见,曲线(2)和(3)在界面处明显出现氧峰,而我们生长的样品在界面处没有氧峰,外延层内的氧含量明显低于衬底的氧含量,这说明我们样品的外延层与衬底的界面处氧杂质是低的。原因可能是我们硅片清洗的效果比较好,生长工艺也比较合适。

4#样品的SPR测量结果见图4。由图4可见,外延层电阻率很均匀,杂质过渡区分布较窄,宽度仅为0.12μm,不到整个外延层厚度的10%,在目前我们尚未见到文献报道。

根据扩展电阻所测的厚度及生长时间,可以求出各样品的生长速率。由X射线双晶衍

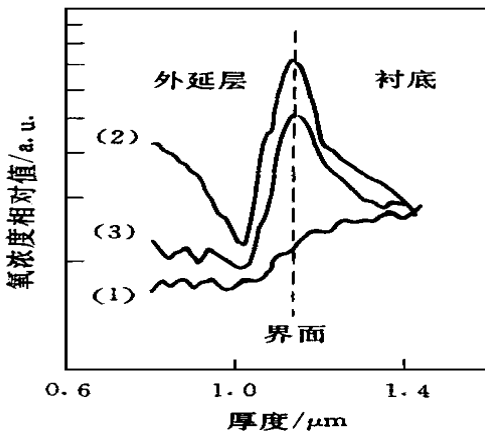


图3 氧的SMS深度剖析图
 曲线(1): 我们目前的结果;
 曲线(2): 作者在MIT的结果;
 曲线(3):Meyerson的结果^[4]。

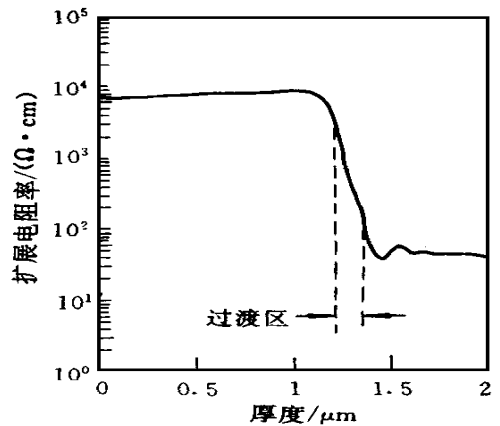


图4 4#样品的SPR图

射所得的组分 ($x = 0 \sim 0.54$)、生长速率及生长条件我们分别作出了组分、生长速率与 $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$ 流量比的关系曲线分别见图 5 和图 6, 其中圆点为实验数据

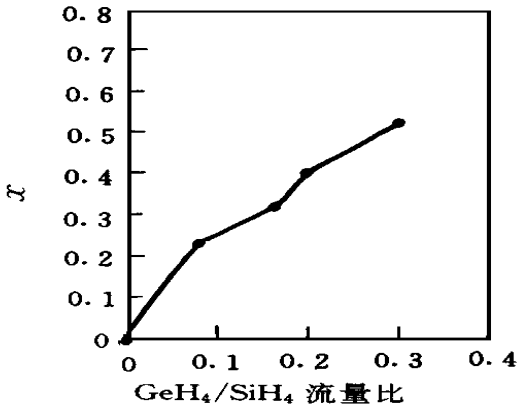


图 5 组分与流量比关系曲线

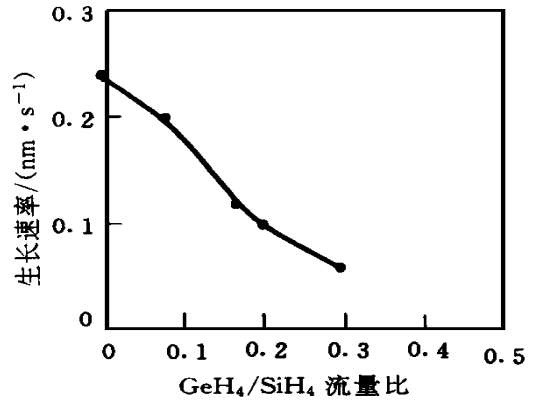


图 6 生长速率与流量比关系曲线

其中 1[#] ~ 4[#] 样品的组分、厚度和生长速率列于表 2

表 2 1~4[#] 外延层组分、厚度及生长速率

样品	组分	厚度/ μm	生长速率/ $(\text{nm} \cdot \text{s}^{-1})$
1 [#]	0.23	0.72	0.20
2 [#]	0.41	0.31	0.10
3 [#]	0.53	0.22	0.06
4 [#]	0.54	1.2	0.33

由表 2 比较 1[#]、2[#] 和 3[#] 样品, 可以发现锗含量的提高导致生长速率的下降。从 4[#] 样品看, B_2H_6 的掺入, 使生长速率异常增加。我们知道, 锗硅的 CVD 生长机制包括 SiH_4 与 GeH_4 气体分子的传输及在 Si 衬底表面的吸附, SiH_4 与 GeH_4 的分解, 硅原子和锗原子扩散到晶格位置和氢原子的解吸等过程。锗组分的增加导致 SiH_4 与 GeH_4 在衬底表面的吸附系数减小而使生长速率下降; 同时, 氢在表面的解析几率的增加导致生长速率的增加。因此, 当增加锗烷的流量后, 锗含量增加, 反应速率下降, 氢的解析几率降低, 生长速率减小, 从不掺杂的 1[#]、2[#] 和 3[#] 样品来看, 我们的结果符合该规律。但第 4[#] 样品却表现出不同的生长特性, 1[#]、4[#] 比较, 锗含量增加, 生长速率本应下降; 同时, B_2H_6 的加入是以氢为载体的, 氢在表面的覆盖率增加, 解析速率下降, 也应导致生长速率的减少, 但 4[#] 样品的生长速率却呈现增加。因此, 我们认为, 前面的结果仅考虑生长原子从气氛到表面的传输过程和氢的解析过程, 但原子到表面后还有一个转化为晶格原子的过程。原子到达表面时, 形成的是与晶体内部不同的结构, 经过一定时间的弛豫, 才能转化成晶体结构。当锗含量提高时, 转化时间延长, 所以生长速率降低。利用杂质也可补偿硅锗应变层中的应变, Liu 等在硅锗合金中掺碳补偿硅锗应变^[5]。硼的晶格常数小于硅和锗的晶格常数, 硼元素对硅锗应变也起补偿作用, 所以 B_2H_6 的掺入减少了转化时间, 使生长速率增加。

4 结 论

我们利用 UHV/CVD 技术成功地生长了锗硅外延层, 并进行了实时掺杂生长. 并用二次离子质谱仪及双晶衍射仪和扩展电阻仪测定了外延层组分、厚度和质量等, 我们发现外延层各成分纵向分布均匀, 外延层电阻率也很均匀, 杂质过渡区很窄, 外延层氧含量低于衬底中氧含量, 界面处没有氧峰出现. 同时发现锗含量的提高导致生长速率的下降, 而以氢气为载气的掺杂剂 B_2H_6 的加入导致生长速率的异常增加.

参 考 文 献

- [1] R. People, IEEE J. Quantum Electronics, 1986, 22: 1696
- [2] 叶志镇, 等, 半导体学报, 1996, 17(12): 932
- [3] 叶志镇, 等, 半导体学报, 1996, 17(5): 380
- [4] B. S. Meyerson, Appl Phys Lett, 1986, 48: 797
- [5] C. W. Liu *et al.*, J. Appl Phys, 1996, 80(5): 3043

Characterization and Growth of Germanium-Silicon Epitaxial Layers by UHV/CVD

Ye Zhizhen, Huang Jingyun, Lu Huanming, Jiang Xiaobo
Wang Lei, Zhao Binghui, Que Duanlin

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 6 November 1997, revised manuscript received 28 March 1998

Abstract Germanium-silicon epitaxial layers on silicon substrates of 3 inch diameter are successfully grown by ultra high vacuum chemical vapor deposition (UHV/CVD), and a real time boron doping of epilayers is realized. Germanium-silicon strained-layers are characterized by double-crystal X-ray diffraction (DCXRD), secondary ion mass spectroscopy (SIMS), and spreading resistance (SPR). The germanium content in epilayers is homogeneous. The oxygen concentration in epilayers is lower than that in substrates. No oxygen peak in the interface is found. The germanium content curve and growth rate versus germane silane flow ratio are plotted, they show that the growth rate is reduced with increasing of germanium content and the growth rate of epilayers is obviously increased in the boron-doped epilayers.

PACC: 8115H, 7340L, 6855