

重掺硼快速退火分子束外延硅的 X 射线衍射研究*

许 强 王建宝 袁 健 陆 昉 孙恒慧

(复旦大学李政道物理学综合实验室, 上海 200433)

(1994 年 2 月 7 日收到)

利用 X 射线双晶衍射, 测量了经过 800—1100℃ 快速退火处理的重掺硼的分子束外延硅中的应变情况, 发现应变部分弛豫, 并得出外延层与衬底硅的晶格失配与替位硼浓度 ($7.5 \times 10^{19} - 3.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) 成正比, 比例系数 β 为 5.1. 在此测量基础上, 提出硼团簇的形成与分解是外延层晶格质量与电学性质变化的主要原因.

PACC: 6110F; 6170T

1 引 言

重掺硼是硅分子束外延生长中的一个关键技术, 它对于生长实用的新型器件具有重要的作用. 用 B_2O_3 源进行重掺杂的硅分子束外延层得到的空穴迁移率常低于硅体材料值^[1]. 袁健等人发现快速退火 (RTA) 可使外延层中的载流子浓度和霍耳迁移率有较大的上升, 并在 1100℃ 快速退火后迁移率达到体材料的水平^[2].

重掺硼会在外延层中引入应变, 快速退火则会使外延层产生缺陷与位错^[3,4], 因而本文利用 X 射线双晶衍射 (DCD) 研究外延层快速退火后的应变特性. 已报道^[5] 在掺硼浓度小于 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 的硅分子束外延层中, 晶格压缩为一维 (沿外延层生长方向), 同时相对于衬底硅的晶格失配与硼浓度成正比. 已发表的比例系数 β 在硼浓度小于 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 时为 5—6, 以 10^{20}cm^{-3} 为单位^[5-8]. 硼浓度大时, β 值尚待确定. 快速退火后本文外延层中载流子浓度可高达 $3.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 同时会有位错的引入, 因此有可能晶格压缩不再是一维的, 这时应变弛豫与快速退火温度的关系如何, 失配与硼浓度, 或是替位硼浓度的比例系数是否仍在 5—6 范围内, 这些问题本文将用 DCD 测量与霍耳效应、二次离子质谱 (SIMS) 相结合加以解决. 在 DCD 测量结果的基础上, 还将对外延层晶格质量与电学性质在快速退火过程中变化的原因进行讨论, 提出硼团簇的形成与分解是这些变化的主要原因.

* 国家自然科学基金及国家科学技术委员会基础研究与应用基础研究重大项目资助的课题.

2 实 验

分子束外延层制备是在 Riber SSC 型号的超高真空电子束蒸发台中进行的,用共蒸发 B_2O_3 进行掺硼,源温为 930°C ,样品生长温度为 680°C ,生长速率为 0.1nm/s 。由于硼进入外延层后,不是全部在替位位置上,因此有可能通过退火提高硼的电活性。将样品在相邻部位切割成小片,在不同温度下快速退火,退火温度分别为 $800, 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$,时间为 10s ,退火后样品编号依次为 $9292\text{A}\#, 9292\text{B}\#, 9292\text{C}\#, 9292\text{D}\#$ 。用扩展电阻分布法对各块样品测得的载流子浓度在外延层为均匀分布,有关生长与快速退火的细节已有详细报道^[2]。

X 射线 DCD 采用 $(n, -n)$ 排列,辐射源为铜靶的 $K\alpha_1$ 辐射,波长为 0.154051nm ,由于样品可能存在应变弛豫,因此用计算机控制系统分别记录了样品晶体的 $(400), (440), (4\bar{4}0)$ 的布喇格衍射附近的摇摆曲线。

用霍耳效应测量各个样品的载流子浓度及霍耳迁移率。样品的含氧量是用 SIMS 测量,仪器型号为 Cameca IMS4f Ion Microprobe,对氧的探测灵敏度为 10^{18}cm^{-3} 。

3 实验结果与讨论

3.1 应变弛豫

1100°C 快速退火样品的 (400) 摇摆曲线如图 1 所示。其余样品的摇摆曲线与之类似,都存在衬底 (400) 峰高角侧的小峰结构,这是外延层对应的布喇格衍射峰,用洛伦兹线型对小峰进行拟合,发现峰位与峰宽均随快速退火温度 T 有明显变化。根据小峰峰位 $\Delta\theta_1$, 可由

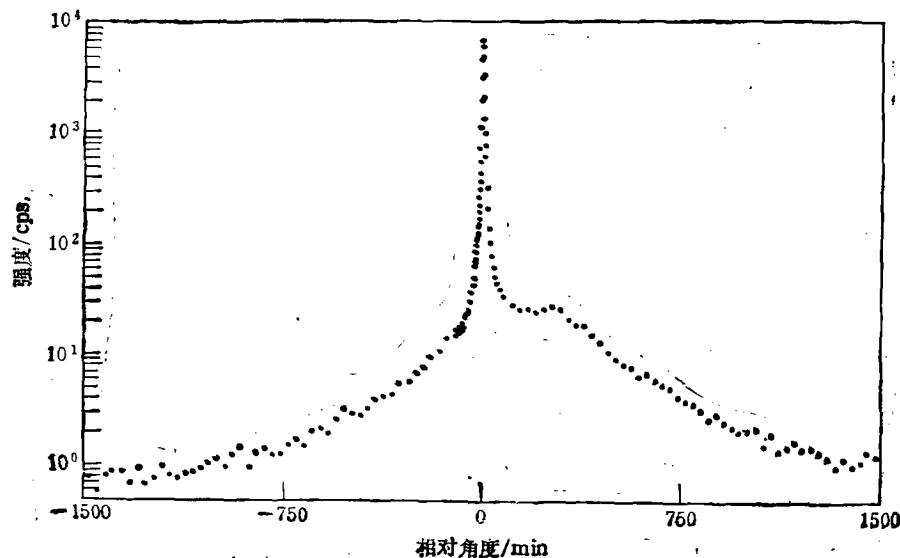


图1 1100°C 快速退火后样品的 (400) 摇摆曲线

$$\Delta\theta_1 = -\tan\theta_B \cdot \Delta d_{400}/d_{400} = -\tan\theta_B \cdot (a_z - a_{Si})/a_{Si} = -\tan\theta_B \cdot \varepsilon_x, \quad (1)$$

求出外延层晶格沿生长方向 z 的 X 射线应变 ε_x , 式中 θ_B 为 (400) 衍射的布喇格角, d_{400} 为 (400) 晶面的面间距, a_z 为外延层沿生长方向的晶格常数, a_{Si} 为衬底硅的晶格常数. 对 9292A#, 9292B#, 9292C# 和 9292D# 样品的测量值分别记为 ε_{x1} , ε_{x2} , ε_{x3} 和 ε_{x4} , 如图 2 中所示, 可看到随着快速退火温度上升, $|\varepsilon_x|$ 上升.

(440) 与 (4 $\bar{4}$ 0) 摇摆曲线与之类似, 同样可定出小峰峰位 $\Delta\theta_2$, $\Delta\theta_3$. X 射线衍射组态如图 3 所示. 由于重掺硼引起外延层晶格压缩, 造成外延层倒格矢相对衬底倒格矢 h_2 , h_3 的变化量为 q_2 , q_3 , 可由下式给出^[9]:

$$2q_{\perp} = h_3 \cdot \Delta\theta_3 - h_2 \cdot \Delta\theta_2, \quad (2)$$

$$2q_{\parallel} = (h_2 \cdot \Delta\theta_2 + h_3 \cdot \Delta\theta_3) \cot\theta_B, \quad (3)$$

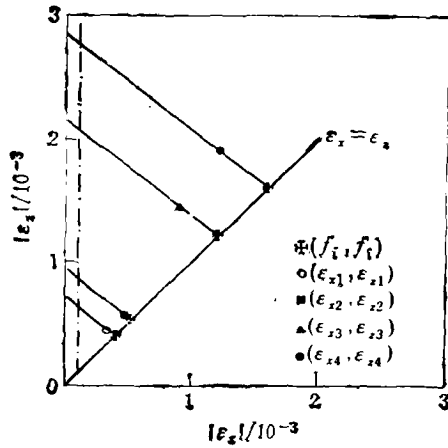


图 2 不同快速退火温度时的 X 射线应变 $|\varepsilon_x|$, $|\varepsilon_x|$ 与晶格失配 f

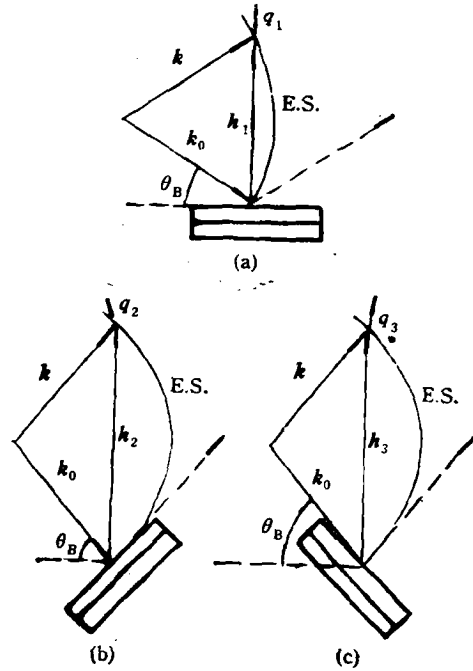


图 3 (400)(a), (440)(b), (4 $\bar{4}$ 0)(c) 衍射组态示意图

式中 q_{\perp} , q_{\parallel} 为 q_2 , q_3 在垂直与平行 h_2 , h_3 方向的分量, θ_B 为 (440) 衍射的布喇格角, 当样品存在应变弛豫时, 则垂直于外延层生长方向的 X 射线应变 ε_x 为

$$\varepsilon_x = -(q_{\parallel} - q_{\perp})/h_2. \quad (4)$$

如果没有应变弛豫, 即 $\varepsilon_x = 0$, 则有 $q_{\parallel} = q_{\perp}$. 由峰位 $\Delta\theta_2$, $\Delta\theta_3$, 可求得样品的 ε_x , 同样可记为 ε_{x1} , ε_{x2} , ε_{x3} 和 ε_{x4} , $|\varepsilon_x|$ 随快速退火温度升高同样呈上升趋势, 如图 2 所示, 应变部分弛豫. 由外延层与衬底的失配 f 的定义

$$f = (a_{Si:B} - a_{Si})/a_{Si} \quad (5)$$

及弹性理论, 可得出^[10]

$$\varepsilon_x = -\varepsilon_x \cdot 2c_{12}/c_{11} + f \cdot (c_{11} + 2c_{12})/c_{11}, \quad (6)$$

$a_{\text{Si:B}}$ 为外延层在弛豫状态下的晶格常数, 弹性系数 c_{11}, c_{12} 均采用 Si(100) 的数值, $c_{11}/(c_{11} + 2c_{12}) = 0.56^{[11]}$, 忽略其中可能有的差别。(6)式可由图 2 中经过 $(|\epsilon_{xi}|, |\epsilon_{xi}|)$ 点 ($i = 1, 2, 3, 4$), 斜率为 $-2c_{12}/c_{11}$ 的直线来表示, 直线与 $\epsilon_x = \epsilon_y$ 线的交点坐标即为 $(|f_i|, |f_i|)$, 图 2 中点划线左边的区域 $|\epsilon_x|$ 小于探测灵敏度(10^{-4}), 因而可认为是无弛豫区。

测量原生样品得 $|\epsilon_{x0}|$ 为 4.6×10^{-4} , 而 $|\epsilon_{y0}|$ 小于 10^{-4} , 因此在原生样品中应变基本上无弛豫, 晶格压缩为一维, 即沿外延层生长方向。当样品经 800°C 快速退火后, 即使载流子浓度 $\sim 8 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, 失配只有 10^{-4} 时, 由图 2 可知, 应变已发生弛豫。从已发表的结果可知在硅中用热扩散掺硼, 当失配为 10^{-4} 时, 晶格压缩是一维的^[12,13]。Larson 等人^[4]对硼离子注入、脉冲激光退火的硅样品所作测试表明, 当硅材料的失配大至 1.3×10^{-2} 时, 样品中的晶格压缩仍为一维, 沿硅材料表面的法线方向。这些结果均表明掺硼未引起应变弛豫, 与本文的结果完全不同。快速退火时, 样品放在硅托上。在样品冷却过程中, 样品一面直接与空气进行热交换, 而另一面要通过硅托进行热交换, 因此在这很短时间内, 样品两面产生较大的温度梯度, 从而形成热应力, 当这应力大到一定程度时, 就会产生位错。已知当退火温度高于 800°C 时开始引进缺陷与位错, 快速退火温度越高, 产生位错越多^[3,4], 上述情况是对于整块样品中掺杂浓度不高而且较为均匀时的分析。当样品表面存在一个重掺杂的分子束外延层时, 情形要更复杂些, 在界面处还可能存在失配位错, 因而快速退火样品中存在应变部分弛豫的结果较为合理。热扩散掺硼至失配为 10^{-4} 时, 由于热扩散过程是一个平衡过程, 样品各处温度均匀, 因而应变没有弛豫。至于 Larson 的结果是比较突出的, 但产生的原因作者未作分析。这可能是由于样品的结构不同引起的。由于失配位错主要产生于界面处, 所以界面的结构对位错的产生有较大影响。离子注入的重掺杂硼浓度为高斯分布, 界面杂质浓度过渡平缓, 有利于抑制位错的产生, 而分子束外延的样品界面杂质浓度变化陡峭, 相对而言, 热稳定性较差, 从而快速退火对应变弛豫的影响是不同的。

由 X 射线 DCD 的实验结果可知, 在原生样品中没有应变弛豫, 而快速退火后, 应变部分弛豫, 说明快速退火后在样品中产生了位错。当快速退火温度上升时, $|\epsilon_x|$ 增大, 位错密度也变大, 对晶体质量产生不利的影响, 还分别测量外延层(400)衍射峰的半高宽(FWHM)和霍耳迁移率 μ_H 随快速退火温度的变化(如图 4)。当快速退火温度为 1000 和 1100°C 时, 样品迁移率上升和外

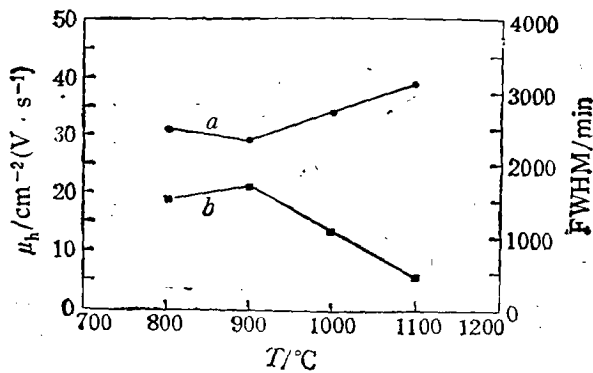


图 4 霍耳迁移率(a)和布喇格峰半高宽(b)随快速退火温度的变化关系

延层布喇格峰半高宽变窄却说明晶格质量在变好, 因而影响样品质量的主要因素在此情况下不是位错, 由下面分析可知硼团簇的形成与分解是影响样品质量的主要因素。位错的产生, 减小了外延层中的应力场, 降低了硼原子进入替位位置的势垒高度, 有利于空穴

浓度的提高。

3.2 硼团簇

霍尔效应测量的结果表明^[1]：外延层中载流子的浓度 P 随着快速退火温度的升高而

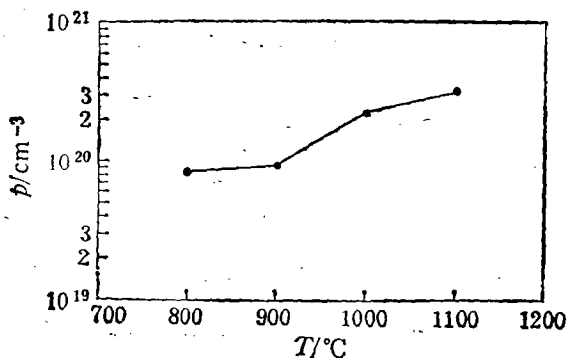


图5 载流子浓度与快速退火温度的关系

增大,如图5所示.原生样品中载流子浓度为 $7.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 1100°C 退火后增大4倍,达到 $3.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 此时的迁移率为 $39 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$, 达到硅体材料水平。

文献[2]曾对快速退火过程中载流子浓度上升和迁移率变化的原因作了讨论,认为由于掺杂源为 B_2O_3 , 生长过程中会形成 $\text{SiO}_2, \text{BO}_x$ ($x < 1.5$), $\text{B}_2, \text{Si-B}$ 化合物等杂质, 退火时杂质的分解引起了样品电学

性质的变化,但 SIMS 测量表明样品外延层氧含量小于 10^{18}cm^{-3} , 因此 $\text{SiO}_2, \text{BO}_x$ 的影响可以忽略. 本文认为硼团簇的形成与分解才是样品中电学性质变化的主要原因. 用分子束外延生长重掺硼样品时,若生长温度较高 ($> 650^\circ\text{C}$), 无论是用纯硼^[4]或 B_2O_3 ^[5] 作为掺杂源,只要硼浓度大于其在硅中的固溶度, 都容易形成硼原子的团聚,使掺入的硼原子不能完全激活. 由图5分析,在1000和1100 $^\circ\text{C}$ 快速退火时,硼团簇发生分解而进入替位位置,使空穴浓度有较快的上升,即硼团簇的激活温度应在900和1000 $^\circ\text{C}$ 之间. 硼团簇分解时,样品迁移率上升,说明硼团簇与周围的硅原子之间存在较强的相互作用,有一定电荷转移,因而散射截面较大,影响迁移率的数值. 当快速退火温度为800和900 $^\circ\text{C}$ 时,硼团簇未分解,空穴浓度的上升主要来源于间隙硼向替位硼的转变,此时硼由中性杂质散射变为电离杂质散射,再加上快速退火过程中位错的产生,使迁移率下降,FWHM亦增大,见图4. 但此时空穴浓度增加不多,说明间隙硼要较硼团簇少得多. Jackman 等人^[6]曾在1050 $^\circ\text{C}$, 20s条件下观察到硼团簇的分解,而在800 $^\circ\text{C}$ 炉退火时则没有观察到这一现象,这与本文的结果一致。

由于硼团簇的存在以及硼团簇与周围硅原子的相互作用,会在外延层中产生应力分布的不均匀性,从而使外延层的布喇格峰展宽,快速退火温度为1000和1100 $^\circ\text{C}$ 时,硼团簇分解,布喇格峰变窄,如图4所示. 而900 $^\circ\text{C}$ 退火时峰的展宽来源于退火时位错的产生,因此衍射峰宽呈与迁移率相对应的趋势,迁移率高,峰宽小,反之亦然。

3.3 合金模型

在硼原子都处于替位位置情况下,如果将重掺硼的硅材料看作硅与硼的赝晶合金,晶格常数 $a_{\text{Si:B}}$ 可由

$$a_{\text{Si:B}} = a_{\text{Si}} \cdot (1 - x) + a_{\text{B}} \cdot x \quad (7)$$

给出. x 为硼原子所占比例, a_{B} 为假想的具有金刚石结构的硼晶体的晶格常数,因而可

得出 f 正比于硼原子浓度 N_B

$$f = (a_{\text{Si:B}} - a_{\text{Si}}) / a_{\text{Si}} = (a_B - a_{\text{Si}}) \cdot x / a_{\text{Si}} = \beta N_B \quad (8)$$

β 即为晶格压缩系数, 对掺杂浓度低于 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 应变未弛豫的样品所作测量给出的 β 实验值为 $-(5.0-6.2)^{[5-8]}$, 以 10^{-24}cm^3 为单位。

将前面测得的失配 f 对霍尔效应测得的载流子浓度作拟合直线(如图 6), 可得 $\beta = 5.1$, $a_B = 0.405 \text{nm}$, 与 McQuhae 等人 ($\beta = 5.2$)^[7] 和 Herzog 等人 ($\beta = 5.0$)^[8] 报道的值十分接近。Brown 等人^[4]对重掺硼 ($N_B > 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) 的硅分子束外延层测量得到的值为 $\beta \sim 2$, 造成 β 变小的原因并不十分明确, 估计是与样品质量有关^[5]。本文从实验上证实了当硼含量大于 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 而小于 $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 时, 失配与替位硼浓度成正比, β 值与硼浓度较低时相仿, $\beta = 5.1$, 将 Baribeau 等人用应变测量硼浓度^[5]的范围扩展了 3 倍。

在样品 9292# 系列中, 快速退火温度低于 1100°C 时, 样品中载流子浓度低于硼的掺杂浓度, 除了替位原子外, 还存在处于其他状态, 如间隙位或团簇中的硼原子等, 与合金模型要求的所有硼原子均处于替位状态不同, 这样拟合得到的 β 应包含其他状态硼原子的影响, 但 β

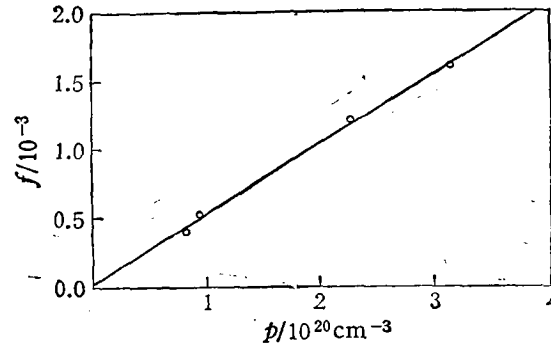


图 6 失配 f 对载流子浓度的拟合直线

在数值上与较低浓度掺入硼杂质完全激活情况下测得的值相符这一事实, 说明外延层中掺硼后晶格常数的变化主要是由替位硼原子引起的。其原因可能是硼原子半径较小, 处于间隙位时对晶格影响不大, 而且间隙硼的浓度并不高, 快速退火过程中转化到替位位置上的硼原子主要来源于生长过程中形成的硼团簇, 而硼团簇在外延层中杂乱地分布, 对外延层中平均晶格常数的大小影响较小。

4 结 论

通过 X 射线双晶衍射测量, 发现在重掺硼(载流子浓度为 $7.5 \times 10^{19} - 3.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) 分子束外延层快速退火过程中, 随着退火温度的升高和载流子浓度的上升, 外延层中的应变也变大。失配与替位硼浓度成线性关系, 其系数 β 为 5.1, 同时外延层中有位错产生, 使应变部分弛豫, 但位错不是影响外延层质量的主要因素, 硼团簇的存在使晶格质量随快速退火温度的升高而提高。

对中国科学院上海冶金研究所朱南昌、陈京一在 X 射线 DCD 测量方面, 电子工业部第 46 研究所刘容在 SIMS 测量方面和中国科学院上海冶金研究所徐宏来、沈鸿烈在电学测量方面给予的帮助, 作者一并表示感谢。

- [1] R. M. Ostrom and F.G. Allen, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 221.
 [2] 袁健、陆昉、孙恒慧、卫星、杨敏、黄大鸣、徐宏来、沈鸿烈、邹世昌, *物理学报*, **43**(1994), 1137.
 [3] 陆昉、陆峰、孙恒慧、邹建根, *半导体学报*, **11**(1990), 48.
 [4] 李晓雷、陆昉、孙恒慧、黄庆红, *物理学报*, **41**(1992), 985.
 [5] J. M. Baribeau and S. J. Rolfe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2129.
 [6] F. H. Horn, *Phys. Rev.*, **97**(1955), 1521.
 [7] K. G. McQuhae and A.S. Brown, *Solid State Electron.*, **15**(1972), 259.
 [8] H. J. Herzog, L. Csepregi and H. Seidel, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984), 2969.
 [9] B. C. Larson, C. W. White and B. R. Appleton, *Appl. Phys. Lett.*, **32**(1978), 801.
 [10] 李建华、麦振洪、崔树范, *物理学报*, **42**(1993), 1485.
 [11] G. S. Cargill, III, J. Angilello and K. L. Kavanagh, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 1748.
 [12] A. Fukuhara and Y. Takano, *Acta Cryst.*, **A33**(1977), 137.
 [13] A. Fukuhara and Y. Takano, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 287.
 [14] C. P. Parry, R. A. Kubiak, S. M. Newstead, T.E. Whall and E. H. C. Parker, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 118.
 [15] T. E. Jackman, D. C. Houghton, J. A. Jackman, M. W. Denhoff, Song Kechang, J. McCaffrey and A. Rockett, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 1984.
 [16] G.T. Brown, S.J. Barnett, G.W. Blackmore, S. J. Courtney and D.C. Houghton, *Mct. Res. Soc. Symp. Proc.*, **102**(1988), 289.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF HEAVILY BORON DOPED Si EPILAYER AFTER RAPID THERMAL ANNEALING

XU QIANG WANG JIAN-BAO YUAN JIAN LU FANG SUN HENG-HUI

(T.D. Lee Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 7 February 1994)

ABSTRACT

The strain of the MBE grown silicon layer doped with boron is measured by X-ray double crystal diffraction after rapid thermal annealing at 800—1100°C. It is found that the strain is partially relaxed. The lattice mismatch between the epilayer and silicon substrate is proportional to the substitutional boron concentration (7.5×10^{19} — $3.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$), and the coefficient β is 5.1. Based on these results, we suggest that the generation and activation of boron clusters is the main cause of the change in lattice quality and the electrical properties of the epilayer.

PACC: 6110F; 6170T