

用氢钝化 Si(100)面抑制分子束 处延界面的硼尖峰*

卫 星 龚大卫 杨小平 吕宏强 崔 堃 盛 麓 张翔九 王 迅

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

王勤华 陆 昉 孙恒慧

复旦大学物理系, 上海 200433

1993年1月11日收到

采用一种新的简便的氢钝化方法, 可以在 Si(100)衬底表面获得稳定的钝化层. 用俄歇电子能谱(AES), 反射式高能电子衍射(RHEED), C-V 和二次离子质谱(SIMS)等方法对衬底表面及其上面生长的分子束外延层进行检测, 发现这种方法可以有效地防止衬底表面被碳、氧沾污, 降低退火温度至少 200℃, 并完全消除外延层与 Si(100)衬底界面处的高浓度硼尖峰. 在此基础上, 结合衬底表面钝化处理的实验结果, 对硼尖峰的主要来源是由于硅衬底表面的氧化层这一观点提供了新的有力证据.

PACC: 6855; 8160; 8160C

一、引 言

用分子束外延技术生长的各种锗硅异质结、量子阱和超晶格, 为新型的硅基光电子和微电子器件提供了材料基础. 这些材料的光电性能一方面依赖于外延层的晶体质量和界面质量, 另一方面也依赖于外延层掺杂结构的可控性. 最近, 很多作者都发现若用常规的 RCA 或 Shiraki 方法来处理样品衬底, 则分子束外延后会在衬底与外延层界面出现一个高浓度($\sim 10^{18}/\text{cm}^3$)的硼尖峰, 其宽度达 100nm^[1-4]. 这个界面硼尖峰的出现, 将严重影响许多器件的电学性能, 如增大异质结的反向漏电、降低反向击穿电压等等. 尤其严重的是, 硼尖峰的存在使得外延层内的掺杂变得难以控制, 为了避免其影响就不得不生长较厚的缓冲层, 而这在大多数器件生长中都是不允许的.

近年来, 人们发展了氢钝化的方法来饱和硅表面的悬挂键, 以抑制碳和氧对清洁硅表面的沾污, 并发现这样处理可降低界面硼尖峰的浓度^[1]. Grunthaner 等人采用改进的旋转腐蚀(spin-etching)的氢处理方法, 将界面处硼富集的浓度减小了 100倍^[2]. 但他们的衬底片是(111)面的, 相对而言, 由于 Si(100)面的钝化效果比 Si(111)差, 因此界面处硼峰浓度的抑制效果亦会比 Si(111)差.

Kanaya 等人^[5]使用了 Si(100)衬底片, 用 0.5% 的氢氟酸钝化处理后用分子束外延方

* 国家科学技术委员会基础研究和应用基础研究重大项目资助的课题; 上海市青年科技启明星计划资助的项目.

法生长外延层,发现界面硼富集浓度可以降低至 $10^{16}/\text{cm}^3$ 数量级.但他们的氢钝化效果不理想,除了外延层中硼的非有意掺杂浓度仍然较高外,其钝化层也不稳定,样品处理后必须在10min内进入超高真空室并进行外延.若样品钝化后在预室内(预室真空度为 10^{-7} Torr)放置2h,就失去钝化作用而不能降低界面的硼峰浓度.

为了提高氢钝化后钝化层的稳定性并进一步降低界面处的硼峰浓度,本文采用了比Kanaya等人更高浓度的氢氟酸来进行Si(100)表面的钝化,并在退火前先进行低温预烘烤,发现这样的工艺处理可以得到满意的氢钝化效果,且重复性很好,界面硼富集浓度可降至 $10^{15}/\text{cm}^3$ 数量级.在此基础上结合衬底表面的锗束处理的实验结果,对硼尖峰的来源主要是由于硅衬底表面的氧化层这一观点提供了新的有力证据.

二、实验及结果

衬底材料采用 $5-12\Omega\cdot\text{cm}$ 的p型Si(100)硅片,去油后先用Shiraki方法清洗,以便在硅片表面形成一层极薄的氧化层^[6],然后在进超高真空室之前用5%的氢氟酸浸泡30s,再在高纯去离子水中浸泡10s,在氮气氛下甩干并迅速进入预室.从进样到预室真空度达到 10^{-7} Torr一般需90min.

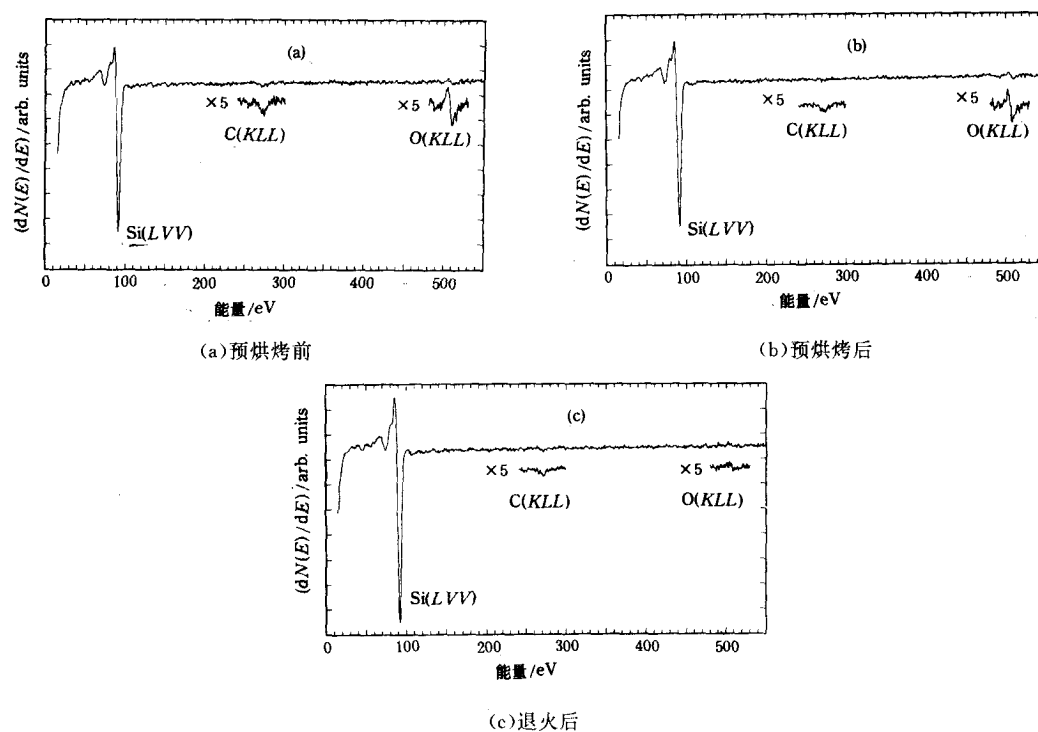


图1 衬底表面的 AES

为了试验钝化层的稳定性,将衬底片放在预室中5h后,才进行预烘烤,烘烤温度为 $200-300^{\circ}\text{C}$,时间约30min,烘烤时预室真空度在 10^{-7} Torr左右.衬底样品在外延前还要在生长室中进行 650°C 退火.

为了研究氢钝化的效果,用 Riber SSC 超高真空电子束蒸发系统中的 AES 硅仪,在线检测氢钝化处理硅衬底在预烘烤前后和退火后的表面碳、氧沾污量,见图1(a)至(c). AES 分析表明,即使在预烘前衬底表面也只有少量的碳和氧,用俄歇灵敏度因子法算出图1(a)中氧的覆盖度为0.12ML (1ML 定义为 Si(100)面的原子面密度即 $6.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$),而且这0.12ML 氧中还包括了物理吸附的氧. 有人将清洁 Si(100) 2×1 表面在空气中暴露2 min 后,发现氧的覆盖度已达整1 ML^[2]. 可见本文的氢钝化方法能有效地保护硅表面不被氧沾污. 另外,从图1(b)可以看出预烘后碳信号减小约一半.

经过预烘的样品其 RHEED 图样为线状 1×1 , 没有 2×1 再构,这说明表面虽然平整,但并非理想有序的 Si(100)面. 一般经过 650°C 、10到15min 的退火后,便开始出现清晰的 2×1 再构图样,说明已得到清洁有序的 Si(100)表面. 退火后,图1(c)中剩余 C 的覆盖度约为0.03ML,这还包括了样品降温并移至分析室测 AES 这段时间内再次形成的碳沾污,如果在样品退火后直接进行外延生长,界面处的碳沾污将小于0.03ML. 从上述结果可知,相对 Shiraki 或 RCA 方法而言,这里所用的氢钝化方法可将出现 RHEED 2×1 再构的退火温度至少降低 200°C ,这就为在有器件图形的衬底上进行外延提供了一个可靠的低温处理方法.

为了研究氢钝化对消除界面硼富集峰的作用,在用 Shiraki 方法处理的衬底表面和氢钝化退火得到的清洁表面上分别同质外延了 $1\mu\text{m}$ 的硅,并用 C-V 方法测量了外延层中载流子的深度分布,见图2. C-V 测试是在计算机控制的测试系统上进行的,其中电容仪为 HP-4275A LCR 测试仪. 图2曲线 a 中衬底是用 Shiraki 方法进行处理,其外延层与衬底界面上有很高的载流子浓度,峰值处的浓度高于 $10^{18}/\text{cm}^3$,峰宽超过100nm. 而通过氢钝化处理后,由图2曲线 b 可知界面处的载流子峰已完全消除,对比有硼峰的情形,载流子浓度下降了三个数量级. 此时载流子浓度为 $10^{15}/\text{cm}^3$ 数量级,比 Kanaya 的结果降低了一个

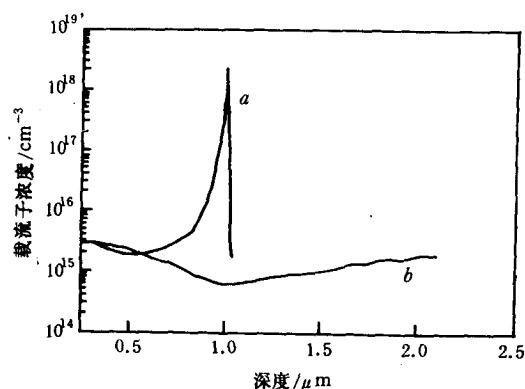


图2 C-V 方法得到的载流子浓度深度分布 曲线 a 为 Shiraki 方法处理; 曲线 b 为氢钝化处理

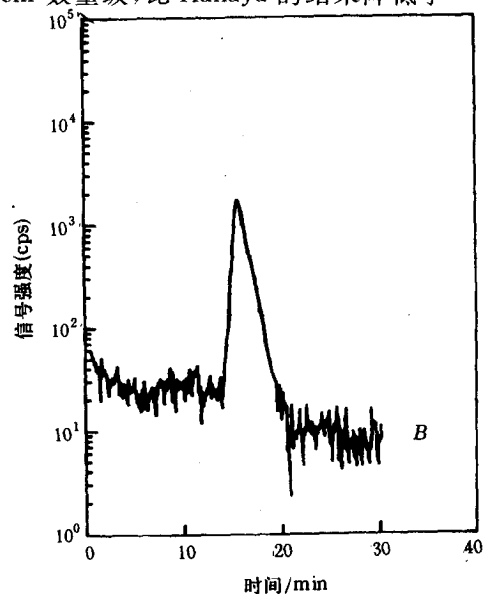
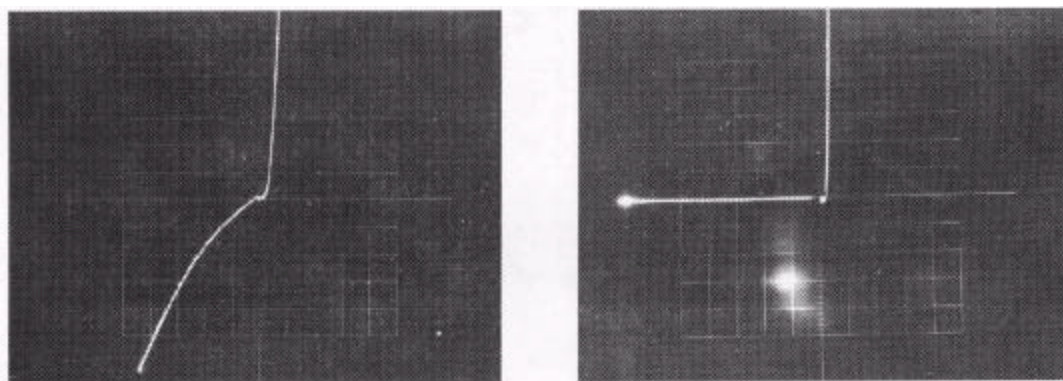


图3 SIMS 测得的硼浓度随深度的分布

数量级,已与 Si(111)的结果相当.

为了确认此载流子峰是由于界面硼富集造成的,用 SIMS 测量了具有载流子界面峰的样品中硼元素的深度分布,发现对应于界面同时存在一个硼元素的浓度峰(图3),因而载流子的浓度峰的确是界面硼的富集引起的.值得注意的是,图2曲线 *b* 的结果是在 Si(100)衬底进入预室6h 后,再进入生长室进行外延后得到的.这说明本文用的氢钝化工艺能明显改善钝化层的稳定性,并有效地消除界面处的硼尖峰.

硼富集使得外延层与界面处的载流子浓度很高,在这样的外延层上制作肖特基结时,反向击穿电压将下降,漏电流增加,反向特性变软.由图4可比较在使用氢钝化前后同质外延层上制作的 Al/Si 肖特基结的反向特性,外延层厚度为 $1\mu\text{m}$. 氢钝化大大降低了肖特基结的反向漏电流,并使肖特基结反向呈现硬击穿特性.由此可见,氢钝化可以改善外延层上器件的质量.另外,尽管界面硼富集峰主要是向外延层扩散,但仍会有少部分延伸进入界面衬底一侧,因而对于一些要直接制作在衬底上而不能采用缓冲层结构的异质器件特性影响也是非常大的.



(a) Shiraki 方法处理

(b) 氢钝化处理

图4 外延层上制作的肖特基结的伏安特性 纵轴每格0.2mA;横轴每格2V

三、讨 论

由图1知预烘后碳、氧俄歇峰高下降,这说明预烘能有效地除去表面物理吸附的碳、氧沾污. Kanaya 等人将氢钝化后的衬底直接退火至 850°C ,发现表面碳沾污增大.我们认为这是由于物理吸附的碳氢化合物分解造成碳与硅成键,从而变成化学吸附. Si—C 键一旦形成,则需很高(1200°C 以上)温度才能分解,故低温烘烤过程是十分关键的.从图1(b)可看出预烘后碳的信号减小大约一半,这是碳氢化合物脱附的结果.从质谱可以看出,系统气氛中的碳主要是以碳氢化合物形式存在的,衬底表面长时间在 10^{-7}Torr 真空中吸附的碳主要是以这类形式存在.

由 RHEED 图样发现经过预烘的样品表面并非是理想有序的 Si(100)面,这可能是由于多数表面悬挂键被氢和少量 OH(羟基)等原子或原子团饱和,阻止了 Si(100)表面原子的二聚化.退火的作用可使氢,OH 等化学吸附的原子或原子团脱附,从而出现清晰的 2×1 再构图样.

氢钝化后给硅片处理带来的实质性变化有两点:1. 硅片在进入超高真空室时表面已没有一层极薄的氧化物保护层;2. 外延生长前的退火温度可大大降低. 那么到底是哪个因素避免了界面硼富集的产生呢?为此我们将 Shiraki 方法清洗的样品不经氢钝化直接进入预室,然后在生长室内采用锗束处理的方法去除表面氧化层,即在退火前用小束流在样品表面薄氧化层上淀积 10Å 左右锗,然后退火到 650°C ,AES 的测量证明此法可将硅表面的氧化层去除干净,并得到具有清晰 2×1 RHEED 再构图样的清洁表面. 虽然锗束处理亦能去除氧化层并将退火温度降到了与氢钝化相等的程度,但 $C-V$ 测试发现锗束处理后的片子界面仍然有硼的富集,见图5. 我们曾将氢钝化后的硅衬底退火到超过锗束处理用的温度,然而却没有发现硼富集. 显然本文的实验结果说明了硅表面的硼沾污不是由于高温退火将样品架或真空室内其他地方的硼蒸发出来的缘故,而主要是由于硅表面那层薄氧化层所引起的.

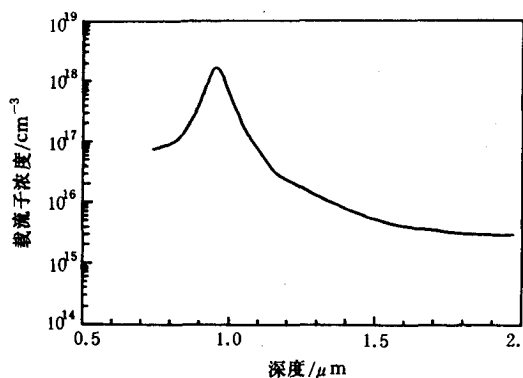


图5 用锗束处理后外延层中载流子浓度随深度的分布

Casel 等人认为,RCA 方法造成界面硼富集的原因乃是由于这一方法形成的薄氧化层具有亲水性,会增强对系统气氛中含硼化合物分子的吸附. 在退火时这些硼化合物分解,并作为 p 型掺杂剂对外延层和衬底进行掺杂,进而导致界面的高浓度载流子峰. 当用氢氟酸漂去这层薄氧化层后,硅表面就变为憎水的,不再吸附硼化合物分子,因而只要硅衬底表面保证没有氧沾污,界面载流子峰就不会出现.

事实上,当用高浓度的氢氟酸处理时,由于硅表面的悬挂键绝大部分被 Si-H 键所饱和,因而正好能抑制氧沾污. 若氢钝化进行得不完全,则即使在进样时氧化层已被去除,长时间放置在预室也会重新沾污氧,并进而带来界面的硼沾污,因此要消除硼富集,氢钝化层就必须足够稳定.

至于超高真空系统中硼的来源,有人认为是来源于硼硅玻璃材料制的视窗^[7],据此而将玻璃视窗改换成石英视窗,结果界面硼富集量确实有所减少,但玻璃视窗中的硼是怎样进入气氛的还需进一步研究. 另外,系统内的硼掺杂源也可能成为污染源.

另一个需要深入研究的问题是氢钝化后界面的缺陷情况. 本文注意到对应于界面, $C-V$ 测试显示存在一个载流子耗尽区(见图2),Kanaya 亦观测到氢钝化后界面处存在耗尽区,他们认为这可能是由于碳沾污引入的缺陷造成的. 我们用 DLTS 测得界面处确实有一个缺陷峰,且峰形较宽,判断该缺陷是与位错有关,与此有关的详细机构还在研究.

四、结 论

本文使用了高浓度氢氟酸来钝化 $\text{Si}(100)$ 表面,并在脱附氢时采用了低温烘烤和生长前退火的两步热处理法,得到了很好的效果:(1)钝化的衬底表面在预室中放置5h 仍保持较好的钝化效果;(2)可将生长前的衬底退火温度降低 200°C 以上;(3)退火后表面的碳、

氧沾污低至文献报道水平;(4)消除了衬底与外延层界面处的硼尖峰,外延层本底掺杂可低至 $10^{15}/\text{cm}^3$ 数量级,从而提高了外延层掺杂浓度的可控性,这对用分子束外延方法进行器件用材料的生长是十分重要的。

结合锗束处理的对比实验,本文证明硼峰来源于硅表面的薄氧化层。

- [1] A. Casel, E. Kasper, H. Kibbel and E. Sasse, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**(1987), 1650.
- [2] P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, R. W. Fathauer, T. L. Lin, M. H. Hecht, L. D. Bell, W. J. Kaiser, F. D. Schowengerdt and J. H. Mazur, *Thin Solid Films*, **183**(1989), 197.
- [3] M. Liehr, M. Renier, R. A. Wachnik and G. S. Scilla, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4619.
- [4] H. T. Yang and P. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 1854.
- [5] H. Kanaya, H. Shigekawa, F. Hasegawa and E. Yamaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**(1990), L195—197.
- [6] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.*, **133**(1986), 666.
- [7] R. A. A. Kubiak, W. Y. Leong, M. G. Dowsett, D. S. Mcphail, R. Houghton and E. H. C. Parker, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 1905.

ELIMINATION OF INTERFACIAL BORON SPIKES IN Si MOLECULAR BEAM EPITAXY BY HYDROGEN PASSIVATION TREATMENT OF Si(100) SUBSTRATE

WEI XING GONG DA-WEI YANG XIAO-PING LÜ HONG-QIANG CUI QIAN
SHENG CHI ZHANG XIANG-JIU WANG XUN

State Key Laboratory of Applied Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433

WANG QIN-HUA LU FANG SUN HENG-HUI

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 11 January 1993)

ABSTRACT

A stable hydrogen-terminated Si(100) surface was obtained by using a modified method. The Si(100) surface was hydrogen passivated during the ex-situ HF-dip followed by the in-situ low-temperature desorption of physisorbed residues. It was found that this procedure is very effective to eliminate the boron spike at the Si MBE layer/p-Si substrate interface. The origin of the boron spike is also discussed.

PACC: 6855; 8160; 8160C