

硅单晶薄膜的液相外延生长

半导体器件教研室 高元恺
现代光学教研室 万立德

化学教研室 蒋宏第 徐玉恒
单晶科研组 关健民

摘要

本文提出了液相外延生长硅单晶薄膜的工艺,选择Sn为熔剂,在950℃的温度下等温液相外延生长了均匀的型硅单晶薄膜,扫描电子显微镜观察表明生长的膜厚度比较均匀,膜与基片的边界比较明显,试验的结果表明与国外发表的工作较好地一致。

一、前言

液相外延技术在制造Ge隧道二极管和GaAs激光二极管方面的早期应用^[1],激励着人们在材料制备和器件制造的研究中广泛地应用这一技术,它的最多应用是制造GaP, GaAs, (AlGa)As和磁泡石榴石,近年来已开始较多地应用于硅外延膜的生长,它已成为固体工艺中的基本方法之一。这是因为它与气相外延技术相比具有一系列的优点:

1. 所用设备简单。
2. 具有较高的生长速率,因而在一定的时间内可以生长较厚的膜。
3. 杂质选择范围较宽,所以在某些情况下由于化学当量差别能够得到具有特殊性质的外延膜。
4. 能够在非常低的温度下外延生长,从而防止杂质的沾污和减少在外延生长期间予扩散区内杂质浓度及分布的变化。
5. 能够生长陡变杂质分布的p—n结。
6. 可以在半导体衬底上连续生长外延层,如用于太阳能电池的制造则可以降低成本。
7. 可以不使用气相外延所必需的腐蚀性气氛,防止环境污染。

早在1953年Goss^[2]第一个用Sn作熔剂从液相中生长了硅,后来Trumbore等人从饱和的Sn溶液中利用温梯法和惯用的拉出法生长了块状的单晶体,Nelson^[4]使用的以及后来为Panish^[5]及Sumski所改造的石墨舟和浸沾技术,从饱和的Sn溶液中,在硅的衬底上,外延生长了单晶硅层(此外使用Al^[6]、Ga^[7,8]、In^[9]和Ga+Al^[3]Pb+Sn^[10]合金作为助熔剂也外延生长了硅薄膜),这是因为在外延生长期间,锡的加入既不引进浅的杂质能级,也不产生深的复合中心,而且在950℃左右的生长温度下,硅在锡中溶解度较大,生长足够厚的外延层(可达100μ)而很少改变溶液的浓度。

Kim^[10]较早地报导了这种技术在平面扩散的二极管上选择外延生长高掺杂的硅台面作为二极管的欧姆接触,最近Balige^[11]报导了用这种技术来制造埋栅场控闸流管,结果

表明使用这种新工艺可以制作大面积大电流的这类器件。

二、试 验

在本试验中，我们利用国产TDK单晶炉作为立式液相外延生长的主要设备，为了防止熔体的氧化，在熔炼和生长过程中，系统被抽成真空，尽管如此，熔体表面仍会出现薄的熔渣，这些熔渣在外延时如果粘附于衬底的表面，将导致非均匀成核，很难生成完正的单晶层，为了避免在浸粘时，熔渣与衬底表面接触，设计一种特殊形状的衬底夹头，图1为外层生长装置的夹头简图。

由图可以看出，当衬底进入熔体时，表面熔渣被挤到夹头背面空间，因而使清洁熔体与衬底接触，从而避免非均匀成核，石英坩埚和石墨夹头经处理后放置于单晶炉内，用 p_t — p_{Rh} 热电偶测量和监控温度，高纯Sn(99.999%)用来作为熔剂，电阻率为 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，掺锑硅作为熔质、以电阻率为 $6 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，(111)取向的掺硼硅片为衬底，经磨，抛光清洁处理后安在石墨夹头上，在此之前要在HF中漂洗，以除去表面的氧化层和表面加工时形成的微损伤。

根据硅在Sn中溶解度称取一定量的Sn和Si放入石英坩埚中，我们所用的量由表1给出：

表1 .

材料	重 量 (克)	
	1	2
Sn	125.8473	119.6232
Si	0.6427(0.6226)	1.1344(0.5890)

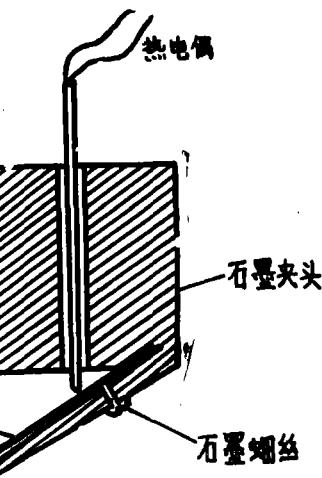


图1 石墨夹头

注：括号中的重量是按2%原子比所需的Si量。

为了保证在外延温度下使锡溶剂被硅充分饱和以及考虑在熔炼过程中可能的耗损，加入了过量Si(在950℃硅在锡中的极限溶解度大约为2%原子比、我们所加的Si超过了所需的量)，装炉后，将系统抽至 $\sim 10^{-6} \text{ mmHg}$ ，升高炉温至970℃并保持恒温2~3小时，使熔体充分均匀化，然后降至950℃，缓慢下降衬底至熔体上方，并在熔体上方1cm处停留10分钟左右，下降衬底于熔体中，经一定外延时间后，迅速将衬底拉出液面，冷却炉温至室温。图2示出试验过程的温度程序，生长的外延层表面光滑。在衬底边缘与夹头接触处常粘有少许熔体Sn，可以用王水或HCl腐蚀掉。

三、结 果 分 析

外延生长的硅片表面光亮，热探针对导电类型的测量和经磨角染色后对断面的观察表

明生长的外延层是n型的，具有非常明显的p-n结边界，图一3示出不同时间的外延层横断面的扫描电子显微镜照片。可以看出外延层与衬底界面清晰，测量表明外延层的厚度随生长时间而增加，生长速率约 为0.14μ/分。

宏观观察发现衬底明显变薄，表明在外延生长前衬底表面发生明显的熔解，如果更多地加入溶质Si可能完全消除这种现象。

在外延层的表面可见一些生长波纹，与Baliga在慢冷却速率下生长外延膜的结果完全相符合，这可能是在外延生长时温度的波动引起的，因此改进设备的控温稳定性有助于改善表面质量。

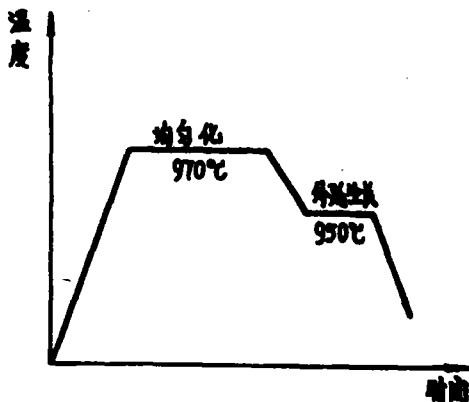
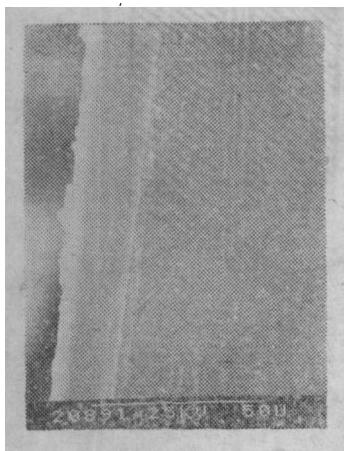
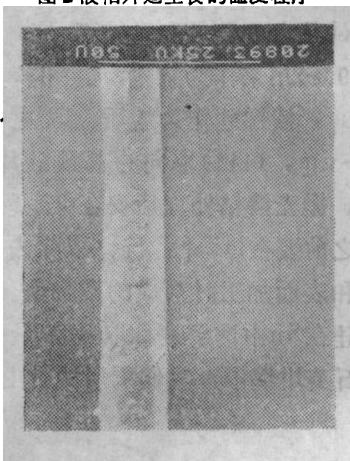


图 2 液相外延生长的温度程序



(a) 140分



(b) 120分

图 3 电子显微镜照片

四、结 论

选择Sn作助熔剂在950℃下进行掺锑Si薄膜的等温液相外延生长，通过扫描电镜观察膜厚度以及热探针，磨角染色等测定说明成功地在P型Si上生长了n型Si的单晶薄膜，膜表面光滑，且与衬底界面十分清晰。

鉴于国内关于这方面工作很少报导，我们进行了这一方面的研究，取得了初步的结果。可以预期随着理论研究的深入，设备的日益完善，这种技术必然会得到更加广泛地应用。

本工作得到半导体器件专业周士仁付教授钦万昌工程师以及金相专业刘国斌、刘俭壮、王典亮等同志的大力协助，表示由衷的感谢。

参 考 文 献

- [1]. M. wolf, J. Vacumm sci Technol 12, 984(1975)
- [2]. A. J. Goss, J of metal sept 1085(1953)
- [3]. F. A. Trumobore, C. R. Isenberg and E. M. Porbauskg phys Chem solids

9, 60(1959)

[4].H.Nelson RCA Rev 24, 603(1963)

[5].M.panish and S.sumski, Ball Telephone Laboratory Incorporated unpublished results.

[6].K.Ito and, K Ko Jrine, Japan J.Appl phys suppl 19—2, 37(1979)

[7].B.E.Summer ond R.T.Foley, J.Electrochem Soc 125, 1817(1978)

[8].B.Giramit, F.Chevrier, A.Joullie and G.Bougnat, J, Cryst Hrowth 37, 169(1977)

[9].W.scott and R.J. Hager, J.Electron material 8, 581(1979)

[10]H.J.kim, J Electrochem Soc 119, 1394(1972)

[11]B.J.Baliga IEEE Trans V_{EL}—27No11(1980)

Silicon Single Crystal thin Layer Growth by Using Liquid Phase Epitaxy Technology

*Gao Yuankai, Jiang Hongdi, Xu Yuheng
Wan Lide, Guan Jianmin*

Abstract

The technology of the liquid phase epitaxy growing silicon single crystal thin layer is described in this article N-type silicon single crystal thin layers doped with Sn have been grown by isothermal liquid phase epitaxy technique at 950 °C. Scanning electron microscope observation show that the thickness of the layer grown by this method is homogeneous interface between the layer and the substrat is distinct. The experimental results are good agreement with the works reported by other authors.