

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/223



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01109415.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1168121C

[22] 申请日 2001.3.8 [21] 申请号 01109415.X

[71] 专利权人 中国科学院半导体研究所

地址 100083 北京市 912 信箱

[72] 发明人 黄大定 李建平 高 斐 林燕霞

孙殿照 刘金平 朱世荣 孔梅影

审查员 樊晓东

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 汤保平

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法

[57] 摘要

一种气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法，其是用乙硼烷：磷烷为掺杂剂生长 N-P-N 双极晶体管材料时，将乙硼烷、磷烷加热使其裂解为低分子量的原子团束流，降低残余硼、磷杂质的本底浓度，并减少氢对硅生长速率的影响；掺硼结束时，速关断乙硼烷气流并降低乙硼烷裂解炉温度，可将硼严格限制在基区内；生长硅发射区时，将磷炉温度升高，可提高磷掺杂浓度并减少磷烷对硅生长速率的影响。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法，  
5 其特征在于，其方法的步骤是：

（1）用乙硼烷、磷烷为掺杂剂生长 N-P-N 硅 / 锗硅 / 硅异质结双极晶体管材料时，将乙硼烷、磷烷通过加热炉使其裂解为低分子量的分子束流，从而降低残余硼、磷杂质的本底浓度，并减少磷烷对硅生长速率的影响；

10 （2）锗硅基区掺硼时，将硼炉温度升至 850℃ 以上，掺硼结束时，迅速关断乙硼烷气流并降低乙硼烷裂解炉温度至 450℃ 以下，可将硼严格限制在基区内，硼浓度可达  $1-2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ；

（3）生长硅发射区时，将磷炉温度升至 800℃-900℃，磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上，并可减少磷烷对硅生长速率的影响。

15 2、根据权利要求 1 所述的气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法，其特征在于，其步骤（1）所述以乙硼烷及磷烷等气体为掺杂源，可在它们通入生长室时加热使其分解，达到掺杂及控制的效果，它可适用于采用乙硼烷及磷烷等气体为掺杂源的其他工艺。

20 3、根据权利要求 1 所述的气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法，其特征在于，其步骤（2）所述以乙硼烷杂源时，将乙硼烷加热炉温升高到 850℃ 以上，使其分解，以保证未参与材料掺杂的掺杂剂均以硼原子沉积在器壁上；掺硼结束时，迅速关断乙硼烷气流，并降低乙硼烷裂解炉温度至 450℃ 以下，以减少乙硼烷裂解炉吸附气体对本底的干扰，从而控制硼掺杂。

25 4、根据权利要求 1 所述的气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法，其特征在于，其步骤（3）所述以磷烷为掺杂源，将磷烷加热炉温升高到 800℃-900℃，使其分解为磷或低分子量的磷氢化合物分子，磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上，并可减少磷烷对硅生长速率的影响。

## 气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法

5

本发明属于半导体技术领域，特别是指一种气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法。

硅/锗硅/硅异质结双极晶体管 (Si/SiGe/Si HBT) 由于采用锗硅 (SiGe) 应变窄带合金材料作基极，可大大提高基区的掺杂浓度，使器件高频、  
10 高速、低噪及低温特性优于硅双极晶体管 (BJT)，并与传统硅工艺相容，是新型高速电路发展的一个重要方向。1995 年德国 Daimler-Benz 研究中心 HBT 已达到截止频率  $f_T \sim 116$  吉赫兹 (GHz)，最高振荡频率  $f_{max} \sim 160$  GHz。近期 IBM 公司已将 SiGe 技术应用于全球定位系统 (GPS) 高频直接转换技术，预计 2005 年可达到 18 亿美圆的收益。

15 Si/SiGe/Si HBT 技术的关键是获得共格生长的异质结材料 (即不发生应力弛豫)，并在发射区—基区及基区—收集区有一个与异质结相重合的理想的杂质分布。这就要求 HBT 材料必须在尽可能低的温度 ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) 下生长，并有效地降低 N、P 型掺杂的相互干扰。

IBM 采用的超高真空化学气相淀积技术 (UHV/CVD) 虽可利用限制反应技术 (LRP) 使基区硼掺杂浓度比发射区高 50 倍以上，但它是  
20 以在  $850^\circ\text{C}$  下生长发射区为代价的。IBM 现在沿用的仍然是低温生长工艺，由此造成的发射区高浓度硼掺杂是利用更高浓度的砷或磷注入补偿，或采用多晶硅发射极解决 (图 1)。

25 德国 Daimler-Benz 公司虽采用固相分子束外延 (MBE) 工艺及掺碳限制硼外扩技术可获得较好的硼杂质分布，但固态硼、碳熔点极高，而五 (V) 族杂质磷、砷极难控制，HBT 器件工艺仍不得不采用离子注入或多晶硅工艺。

综上所述，如何在低温下共格生长的异质结 Si/SiGe/Si HBT 材料，获得理想的杂质分布是获得高质量 HBT 器件的关键技术。

30 本发明的目的在于，提供一种气源分子束外延生长锗硅异质结双极

晶体管材料掺杂方法，其是通过掺杂剂裂解对 Si/SiGe/Si HBT 材料生长掺杂过程进行控制，有效地减少硼的背景对发射区掺杂的影响，提高磷的掺入量及硅低温生长速度，以获得理想的、符合 HBT 器件设计要求的结构材料。

5 本发明的技术方案是：一种气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法，其特征在于，其方法的步骤是：

（1）用乙硼烷、磷烷为掺杂剂生长 N-P-N 硅 / 锗硅 / 硅异质结双极晶体管材料时，将乙硼烷、磷烷通过加热炉使其裂解为低分子量的分子束流，从而降低残余硼、磷杂质的本底浓度，并减少磷烷对硅生长速率的影响；

（2）锗硅基区掺硼时，将硼炉温度升至 850℃ 以上，掺硼结束时，迅速关断乙硼烷气流并降低乙硼烷裂解炉温度至 450℃ 以下，可将硼严格限制在基区内，硼浓度可达  $1-2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ；

（3）生长硅发射区时，将磷炉温度升至 800℃-900℃，磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上，并可减少磷烷对硅生长速率的影响。

其步骤（1）所述以乙硼烷及磷烷等气体为掺杂源，可在它们通入生长室时加热使其分解，达到掺杂及控制的效果，它可适用于采用乙硼烷及磷烷等气体为掺杂源的其他工艺。

其步骤（2）所述以乙硼烷杂源时，将乙硼烷加热炉温升高到 850℃ 以上，使其分解，以保证未参与材料掺杂的掺杂剂均以硼原子沉积在器壁上；掺硼结束时，迅速关断乙硼烷气流，并降低乙硼烷裂解炉温度至 450℃ 以下，以减少乙硼烷裂解炉吸附气体对本底的干扰，从而控制硼掺杂。

其步骤（3）所述以磷烷为掺杂源，将磷烷加热炉温升高到 800℃-900℃，使其分解为磷或低分子量的磷氢化合物分子，磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上，并可减少磷烷对硅生长速率的影响。

为进一步说明本发明的技术特征，以下结合实施例及附图对本发明作一详细的描述，其中：

图 1 是 IBM 的 SiGe HBT SIMS 掺杂剖面图；

30 图 2 是现有设备示意图；

图 3 是 GSMBE 生长自掺杂 Si/SiGe/Si 外延材料的 C-V 测量载流子浓度分布图;

图 4 是未采用本方法时 Si/SiGe/Si 材料硼杂质分布 SIMS 剖面图; 显示了硼杂质对外延材料杂质分布的严重干扰;

5 图 5 是采用本方法后, Si/SiGe/Si 材料硼杂质分布 SIMS 剖面图; 硼杂质分布很好地被限制在 SiGe 合金基区内;

图 6 是磷烷裂解温度对 Si/SiGe/Si 结构的发射区掺杂效果的影响。

本发明一种气源分子束外延生长锗硅异质结双极晶体管材料掺杂方法, 其方法的步骤是:

10 (1) 用乙硼烷、磷烷为掺杂剂生长 N-P-N 硅 / 锗硅 / 硅异质结双极晶体管材料时, 将乙硼烷、磷烷通过加热炉使其裂解为低分子量的分子束流, 从而降低残余硼、磷杂质的本底浓度, 并减少磷烷对硅生长速率的影响; 所述以乙硼烷及磷烷等气体为掺杂源, 可在它们通入生长室时加热使其分解, 达到掺杂及控制的效果, 它可适用于采用乙硼烷及磷烷等气体为掺杂源的其他工艺。

20 (2) 锗硅基区掺硼时, 将硼炉温度升至 850℃ 以上, 掺硼结束时, 迅速关断乙硼烷气流并降低乙硼烷裂解炉温度至 450℃ 以下, 可将硼严格限制在基区内, 硼浓度可达  $1-2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ; 所述以乙硼烷杂源时, 将乙硼烷加热炉温升高到 850℃ 以上, 使其分解, 以保证未参与材料掺杂的掺杂剂均以硼原子沉积在器壁上; 掺硼结束时, 迅速关断乙硼烷气流, 并降低乙硼烷裂解炉温度至 450℃ 以下, 以减少乙硼烷裂解炉吸附气体对本底的干扰, 从而控制硼掺杂。

25 (3) 生长硅发射区时, 将磷炉温度升至 800℃-900℃, 磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上; 所述以磷烷为掺杂源, 将磷烷加热炉温升高到 800℃-900℃, 使其分解为磷或低分子量的磷氢化合物分子, 磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上, 并可减少磷烷对硅生长速率的影响。。

其步骤(3)所述以磷烷为掺杂源, 将磷烷加热炉温升高到 800℃-900℃, 使其分解为磷或低分子量的磷氢化合物分子, 磷掺杂浓度可达  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上, 并可减少磷烷对硅生长速率的影响。

30 以一些气态物质与固体元素为源进行的分子束外延工艺为气源 MBE

(GSMBE)。为生长 Si/SiGe/Si 材料所使用的分子束源是乙硅烷 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、磷烷 ( $\text{PH}_3$ )、乙硼烷 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) 和固态锗 (Ge) 或锗烷 ( $\text{GeH}_4$ )。它避免了 MBE 中因固体硼、硅汽化温度过高及磷、砷等 V 族元素气压难以控制所造成的困难, 也因其薄膜生长气压低、易于控制而比 UHV/CVD 工艺简单。

在美, 英, 日, 荷, 韩等国及台湾省的实验室都有采用此工艺的, 但至今未见控制掺杂及高质量器件结果的报导。

本工艺需要解决的问题是掺杂气体  $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  在生长室内残留时间过长, 会造成杂质的相互干扰, 以及低温生长发射区硅盖层过程中, 如何提高生长速率及磷掺杂浓度, 以获得高质量 HBT 材料。

本技术是在现有的设备上实行的, 其配置如图 2 所示。它是由进样室、分析室、生长室三部分组成。生长室内装置有可放置一片  $\Phi 3$  英寸硅片的样品架一个, 一支锗固体喷射炉及三支供  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{PH}_3$  和  $\text{B}_2\text{H}_6$  通入的气体炉, 它们都有独立的加热器及测温控温系统, 各有活动挡板可迅速切断分子束到达衬底的束流。三支气体炉各自连有独立的气路控制系统。通过分析室连接的离子泵、生长室连接的分子泵及室周围的液氮冷套, 使生长室的本底真空度在  $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$  以上, 样品生长时真空在  $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$  以上。

GSMBE 生长 Si/SiGe/Si HBT 材料的工艺过程已有文章作过介绍, 在此就不详细描述了。衬底为直径 ( $\Phi$ ) 2~3 英寸 N 型重掺铽的硅 (100) 单晶片, 电阻率  $\rho \sim 0.01$  欧姆-厘米 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )。当衬底温度为  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  流量 6 毫升/分钟 (sccm), 裂解温度  $470^\circ\text{C}$  时, 60 分钟可生长杂质浓度为  $\sim 10^{17}$  每立方厘米 ( $\text{cm}^{-3}$ ) 的 N 型收集区硅单晶外延层 300 纳米 (nm)。SiGe 合金生长时, 锗炉温度为  $1080^\circ\text{C}$ , 硼烷流量 0.02sccm, 衬底温度  $550^\circ\text{C}$ , 20 分钟生长约 60nm P 型  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  浓度的基区。此后用挡板挡住锗流, 关闭硼烷开启磷烷, 流量为  $2-15 \times 10^{-4} \text{sccm}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  流量 8sccm, 在生长温度  $630^\circ\text{C}$  下生长约 2 小时, 可得到约 200nm、杂质浓度约  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  的 N 型发射区硅材料。其结果如图 3 的电化学电容-电压 (C-V) 测量的载流子浓度分布剖面所示。

GSMBE 工艺中所采用的掺杂气体  $\text{B}_2\text{H}_6$  及  $\text{PH}_3$  是较稳定的氢化物,

他们的分解温度分别为 500℃和 350℃。它们达到衬底的部分受硅表面加热裂解可参与薄膜生长过程，但大部分未到达衬底的气体则被冷壁吸着，并不断影响薄膜的掺杂过程，造成严重的 N、P 型掺杂的相互干扰，如图 4 所示。当基区硼掺杂停止之后，硼的影响将一直延续到生长结束，使发射区的硼浓度只比基区低几倍。此外，在低温下（一般在 700℃以下）氢化物参与硅膜的淀积过程，使薄膜生长遵从于氢表面脱附控制机制，从而使磷烷的加入量及发射区硅层的生长速度大大降低。

本方法就是通过掺杂剂裂解对 Si/SiGe/Si HBT 材料生长掺杂过程进行控制，有效地减少硼的背景对发射区掺杂的影响，提高磷的掺入量及硅低温生长速度，以获得理想的、符合 HBT 器件设计要求的结构材料。

如前所述，硼掺杂的背景主要来自于掺杂停止后残留于生长炉内的乙硼烷 ( $B_2H_6$ )，然而，硼元素本身熔点极高，在 1000℃以下几乎不会造成掺杂的干扰。如果在  $B_2H_6$  通入生长室之前，就使其裂解为元素硼原子或易分解的  $B_nH_m$  ( $n \leq 2; m \leq 5$ ) 分子，就即可在不需过高熔硼温度而达到 MBE 掺杂的效果（它比 MBE 技术更容易控制），又能降低系统硼掺杂背景。

众所周知，乙硼烷在 500℃就开始裂解，分子结构首先在硼双键处断裂，然后氢原子脱离，成为硼元素。因此，在  $B_2H_6$  通入生长室之前，让它通过加热到一定温度的裂解炉，即可获得理想的硼原子流。

参照对  $Si_2H_6$  裂解的研究，磷烷 ( $PH_3$ , 350℃开始裂解) 随着温度升高，首先生成  $n$  较大的原子团  $PH_n$  ( $n=0 \sim 2$ )，最后成为磷原子，温度越高，磷烷裂解越多。如果在  $PH_3$  通入生长室之前，让它通过裂解炉加热，就可以通过控制加热温度，改变  $PH_3$  的裂解量，以控制  $PH_3$  中 H 原子对硅发射区生长速度及磷掺入量的影响。

并方法的技术及效果

#### 一、 $B_2H_6$ 掺杂技术：

工艺条件如前所述，在生长 P 型-SiGe 合金基区时条件如下：衬底温度 530℃， $Si_2H_6$  流量 6sccm， $Si_2H_6$  裂解温度 ( $T_{Si}$ ) 470℃，锗炉温度 1085℃。硼掺杂情况为：SiGe 生长 2 分钟后开始通入  $B_2H_6$ ， $B_2H_6$  流量 0.04sccm， $B_2H_6$  裂解温度 ( $T_B$ ) 850℃，在第 15 分钟停止  $B_2H_6$  通入，第

17 分钟迅速将  $T_B$  降到  $450^\circ\text{C}$ ，在第 20 分钟关闭锗炉挡板，停止合金生长。此后逐渐将衬底温度升至  $630^\circ\text{C}$ ，开始发射区 Si 层生长，生长时间 90 分钟。

5 二次离子谱 (SIMS) 测试的 Si/SiGe/Si HBT 材料中硼掺杂结果示于图 5。可以看到，基区 SiGe 合金中 Ge 的组分 (x) 在 0.17~0.20 之间，基区宽度约为 40~60nm， $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  的硼掺杂区很好地限制在 SiGe 合金基区内，基区外硼浓度迅速降到  $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  以下。

## 二、 $\text{PH}_3$ 掺杂技术：

10 根据 Si/SiGe/Si HBT 器件要求，发射结处 N 型掺杂浓度应为  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，以降低发射结电容，提高器件工作频率。但为降低发射极串联电阻，发射区表面 N 型掺杂浓度应为  $10^{19}$ — $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。图 6 示出采用本技术后，发射结 N 型掺杂浓度变化情况 (SIMS 测试结果)。表 1 列出各样品生长参数及其结果。

15 表 1. 发射结 N 型掺杂工艺及其结果

样品号	P(sccm)	T( $^\circ\text{C}$ )	t(分)	总生长时间(分)	掺杂浓度( $\text{cm}^{-3}$ )	厚度(nm)
0816	$2 \times 10^{-4}$	600	97	97	$2 \times 10^{18}$	200
0824	$2 \times 10^{-4}$	600	82	111	$8 \times 10^{18}$	150
	$6 \times 10^{-4}$	897	29			
1012	$2 \times 10^{-4}$	600	30	90	$2.5 \times 10^{20}$	230
	$2 \times 10^{-4}$	800	30			
	$1.5 \times 10^{-3}$	900	30			

表中 P 代表  $\text{PH}_3$  流量，T 代表  $\text{PH}_3$  加热温度，t 代表生长时间，各样品生长时衬底温度为  $630^\circ\text{C}$ ， $\text{Si}_2\text{H}_6$  流量为 8sccm。

由此可得到以下结论：

- 20
- 1、随着磷烷( $\text{PH}_3$ ) 加热温度的升高，磷烷( $\text{PH}_3$ )通入量也可增加(由  $4 \times 10^{-3}$  增到  $3 \times 10^{-2}\text{sccm}$ )，否则，材料表面变坏；
  - 2、随着磷烷( $\text{PH}_3$ ) 加热温度的升高，发射结 N 型最高掺杂浓度也增加，最高掺杂浓度值可达  $2.5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ；



3、随着磷烷( $\text{PH}_3$ ) 加热温度的升高, 发射结生长速度也随之增加。

### 三、HBT 器件结果:

采用本掺杂技术生长的 Si/SiGe/Si HBT 材料, 供 HBT 器件研制单位使用后, 已制备的器件样管, 其直流放大倍数  $\beta = 75$ ; 频率特性:

5  $f_T = 20\text{GHz}$ ; 低温 (77K) 下直流放大  $\beta$  约为室温值的三倍。

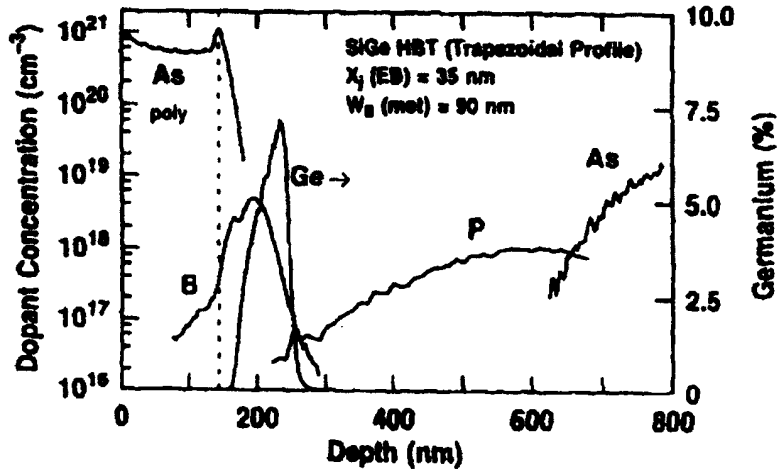


图 1

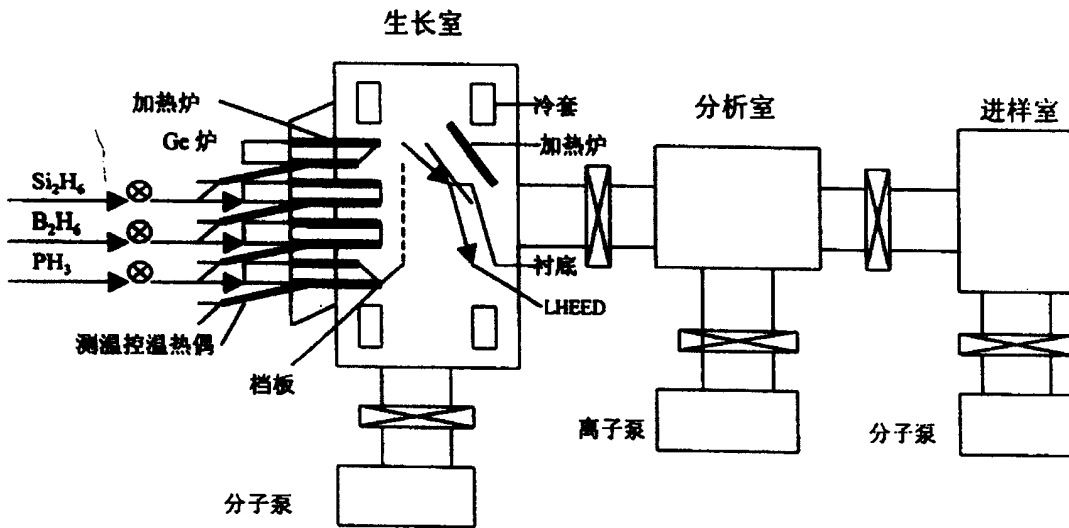


图 2

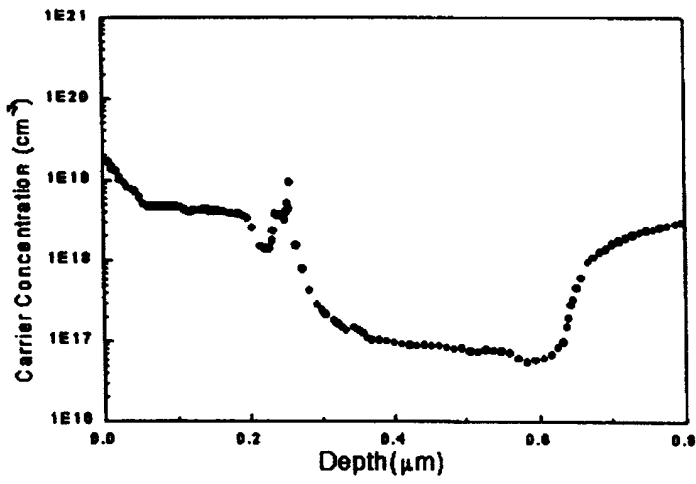


图 3

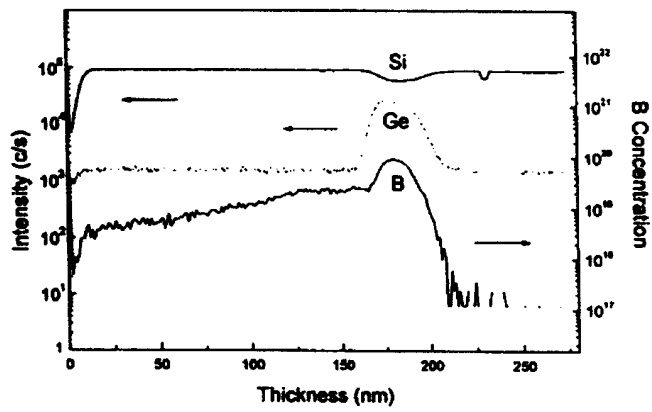


图 4

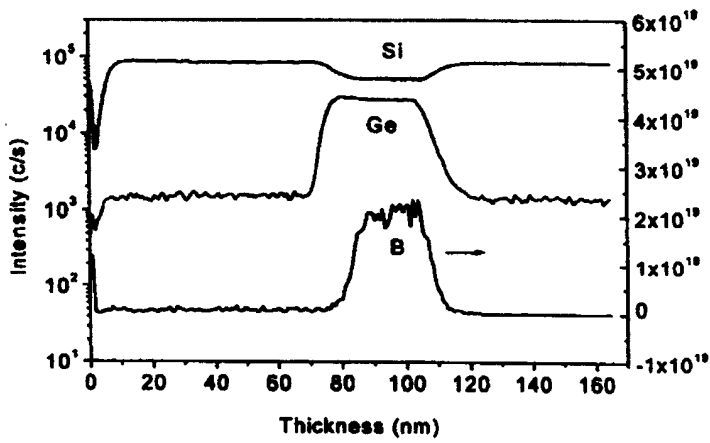


图 5

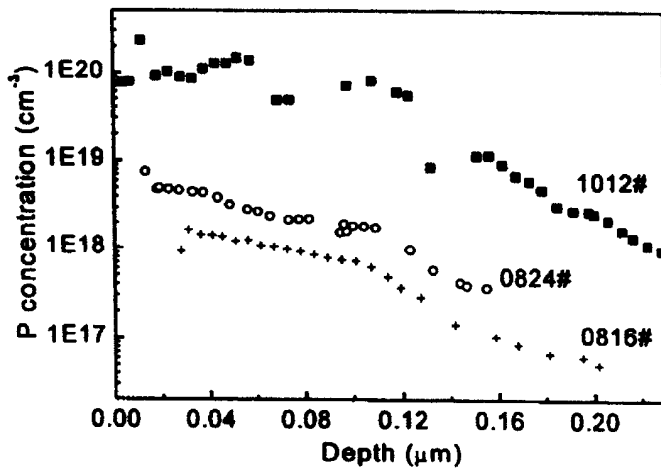


图 6