

Ref-Inviting ok  
采用锗硅异质外延方法制备硅量子线

陆阳 施毅 刘建林 汪峰 张荣 顾书林 郑有灶

(南京大学物理系, 210008)

茅保华 谢中华

(南京电子器件研究所, 210016)

1995-07-19 收稿, 1995-12-06 收改稿

**提要** 报道了一种采用锗硅异质外延制备硅量子线的新方法。在超低压化学气相沉积外延生长 Si/SiGe/Si 异质结构基础上, 采用光刻和反应离子刻蚀技术形成槽状图形, 用选择腐蚀液进行选择化学腐蚀, 获得 Si 线阵列, 最后通过湿氧、干氧化过程, 成功实现了高质量 Si/SiO<sub>2</sub> 异质界面结构硅量子线。采用扫描电子显微镜对量子线形成特征进行了研究, 并讨论了硅线的热氧化性质。

**关键词** 硅量子线 选择腐蚀 Si/SiGe/Si 异质结构 热氧化

**中图分类号**: TN304.054 TN305.5

Fabrication of Silicon Quantum Wires  
Using SiGe Heteroepitaxy

Lu Yang Shi Yi Liu Jianling Wang Feng Zhang Rong Gu Shulin Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, 210008)

Mao Baohua Xie Zhonghua

(Nanjing Electronic Devices Institute, 210016)

**Abstract:** Fabricating silicon quantum wires (SQWs) based on SiGe heteroepitaxy is presented. On the Si/SiGe/Si heterostructure grown by using very low pressure chemical vapor deposition, trenches are formed by photoetching and reactive ion etching. Then, selective chemical etching and subsequent thermal oxidation are carried out to generate the SQWs having Si/SiO<sub>2</sub> heterointerface. Scanning electron microscope is used to investigate the formation of the SQWs, and the thermal oxidation characteristic is discussed.

**Key Words:** Silicon Quantum Wires Selective Chemical Etching Si/SiGe/Si Heterostructure Thermal Oxidation

1 引 言

随着硅集成电路技术的发展, 器件图形线宽将进入小于 0.1 μm 的范畴。在这样的尺寸

• 本项实验工作得到国家攀登计划半导体超晶格项目和国家高技术“863”计划项目以及国家自然科学基金的支持

下,载流子的运动将被限制在一维“硅量子线”中而产生各种各样内涵深刻的物理效应,器件的工作模式亦将发生变革,为此,研究硅量子线对于发展超大规模集成电路以及开拓新一代硅量子器件具有十分重要的意义;同时,这种人工一维微结构材料的能带结构不同于天然硅材料,可望获得高的发光效率而用于硅基集成光电子学,在信息高速公路中得到应用。

目前,开展这一领域研究工作最关键的是如何以最可控制的方法制作这种超精细结构,并进行物理和器件的研究。近几年来,国际上采用先进的材料生长手段和各种超微细加工技术,尝试了许多不同方案来制作量子线。例如,采用电子束曝光和反应离子刻蚀形成竖直于衬底的硅微柱<sup>[1]</sup>,或用分裂栅进行电调制<sup>[2]</sup>等。南京大学实验室曾采用常规硅技术通过反应离子刻蚀、各向异性化学腐蚀,特别是控制热氧化过程,在硅单晶衬底上制作出超精细量子线<sup>[3]</sup>。日本 NTT LSI 实验室最近采用氧离子注入隔离技术(SIMOX)、电子束光刻、各向异性化学腐蚀和热氧化方法制作出超精细硅量子线,作了电导测量,并研制出室温量子器件原型<sup>[4]</sup>。相对于 GaAs/AlGaAs 材料而言,由于受生长技术、化学腐蚀等方面的限制,制作硅量子线的方法显得单调。SiGe 作为一种新的半导体材料,与硅材料相兼容,具有许多新的性质和特点,已得到广泛的研究与应用。日本 N. Usami 等曾采用分子束外延在 V 形槽上生长出 SiGe 量子线<sup>[5]</sup>。

作者报道了一种制备超精细硅量子线的新方法,它采用快速辐射加热超低压化学气相沉积(RRH/VLP-CVD)生长 Si/SiGe/Si 异质结构<sup>[6]</sup>,通过光刻和反应离子刻蚀,选择化学腐蚀,热氧化技术制作成 Si/SiO<sub>2</sub> 异质界面结构硅量子线,由于采用超低压 CVD 原子级外延和热氧化技术,量子线尺寸可精确控制。对量子线形成过程作了扫描电镜(SEM)表征,并对关键步骤——热氧化作了初步研究。

## 2. 实验方法

图 1 给出了量子线制作过程的示意图:

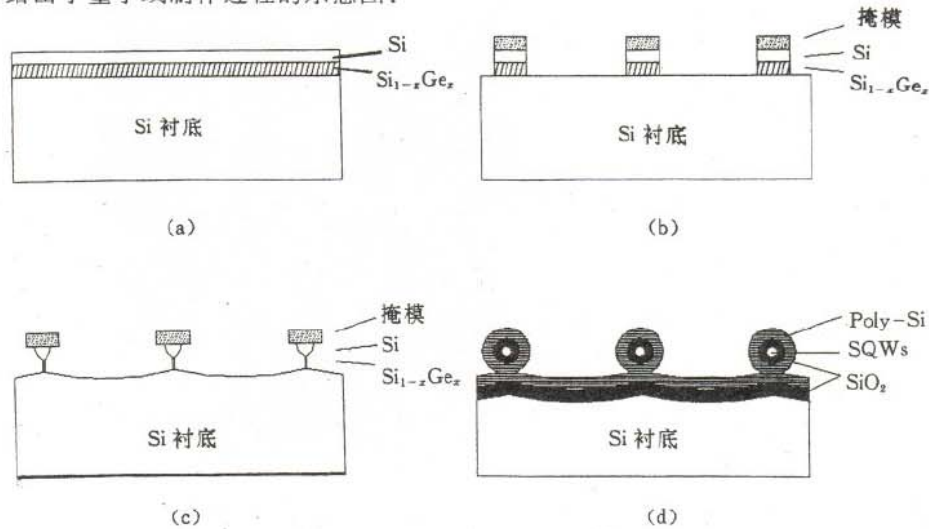


图 1 量子线制作过程的示意

首先在(100)晶向硅单晶衬底上依次生长 Si 缓冲层、Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 外延层和 Si 外延层,结构如图 1(a)所示。外延生长在计算机控制的 RRH/VLP-CVD 系统中进行,反应气源为 SiH<sub>4</sub>、GeH<sub>4</sub>。为保证在硅单晶衬底上外延出高质量的单晶 Si 层和 SiGe 应变层,生长前进行热清洗和



氢气预处理。在这多层结构中, Si 外延层厚度根据需要可进行精确调节。

生长好的样品经光刻、反应离子刻蚀得凹槽图形, 其横截面如图 1(b) 所示, 然后在 25 °C 进行选择化学腐蚀。选择腐蚀液由  $\text{HNO}_3 + \text{HAC} + \text{HF}$  按一定比例混合而成<sup>[7]</sup>, 其对 GeSi 的腐蚀速率大于 Si。

经选择腐蚀的样品作湿氧、干氧氧化, 以光滑和细化硅线。分别在 850 及 750 °C 温度下作不同时间的氧化, 以便研究氧化时间、温度对量子线形成特征的影响。最终制得高质量 Si/SiO<sub>2</sub> 异质界面结构超精细硅量子线, 如图 1(d) 所示。

采用 HITACHI 550 扫描电子显微镜, 测量、分析量子线的线度、氧化层厚度。为了提高图象的衬度, 将上述步骤制得的样品, 再外延一层多晶硅, 将量子线阵横向截断, 经选择腐蚀二氧化硅, 制成标准剖面 SEM 样品。

### 3 结果与讨论

图 2 为选择化学腐蚀后样品断面的 SEM 照片, 可清楚地观察到由颈状锗硅支持的截面为近半圆形的硅线阵列(上面扁平帽状物为未去除的掩模层)。  $\text{HNO}_3 + \text{HAC} + \text{HF}$  作为 SiGe 选择腐蚀剂已得到广泛使用。改变选择腐蚀液的配比, 可调节腐蚀速率和选择比, 因而可控制硅线的尺寸, 并有良好的腐蚀表面。

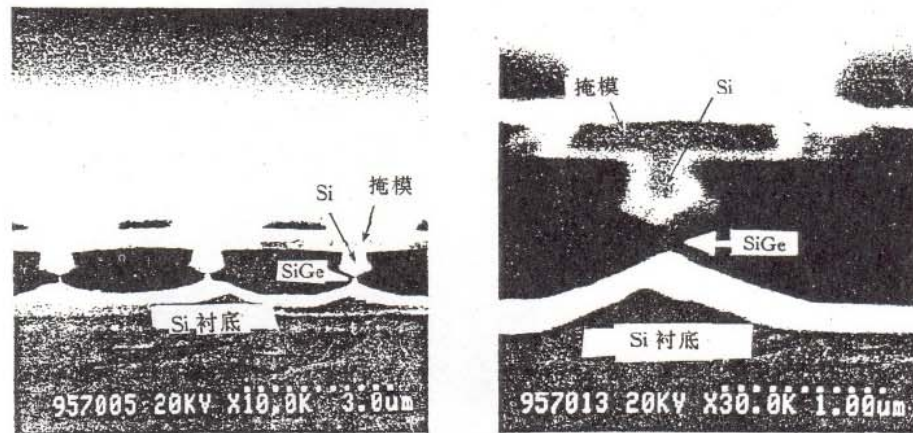


图 2 选择化学腐蚀后样品断面的 SEM 照片

将样品的掩模层除去, 清洗后通过氧化对硅线进行细化, 从而获得以 SiO<sub>2</sub> 为势垒层 Si/SiO<sub>2</sub> 异质界面的硅量子线。为了不破坏 Si/SiGe 异质结构材料, 采用低于 850 °C 的湿氧氧化, 最后进行干氧氧化以获得高质量的 Si/SiO<sub>2</sub> 界面。

图 3 为量子线横截面的 SEM 照片, 其中间圆形白色部分为硅量子线, 周围一圈黑色者为氧化层。这里所看到的量子线线径约 40 nm。量子线线径大小可通过氧化时间和温度来控制。

显而易见, 氧化对制备高质量量子线是一个关键过程。为此, 对硅线的热氧化特征进行了初步研究。依氧化数据, 作得图 4(a) 和 (b) 所示曲线。

在图 4(a) 中, 横轴为氧化时间, 纵轴为量子线径。平均 Si 线起始尺寸约为 250 nm。850 °C 情况下, 随着氧化的进行, 量子线尺寸减小速率逐渐变小, 但当氧化时间大于 16 小时时, 观察

到硅量子线的硅线因氧化透而消失的现象。而在 750 °C 情况下,同样随着氧化的进行,量子线尺寸减小速率逐渐变小,且经过 38 小时的氧化后,量子线尺寸依然有约 40 nm,因而可认为在 750 °C 时,就本文的量子线制备条件而言,存在着湿氧化的自限制现象<sup>[1,3]</sup>。

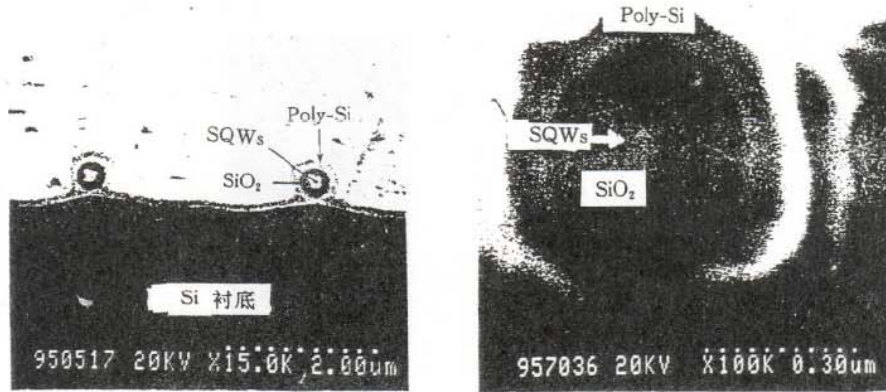


图3 量子线横截面的 SEM 照片

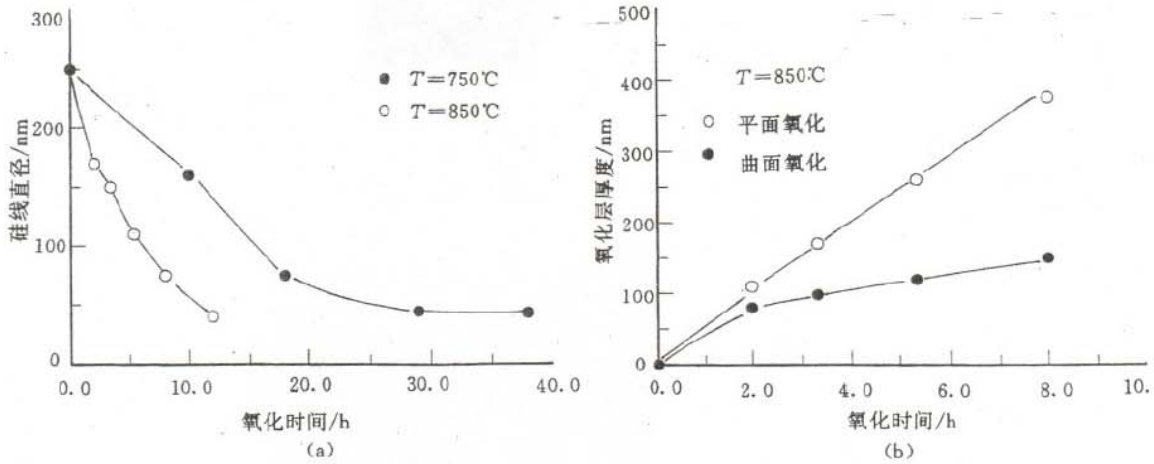


图4 硅线热氧化特征曲线:

(a) 硅线直径与氧化时间的关系;

(b) 氧化层厚度与氧化时间的关系

本量子线制备中的氧化过程实际上是一种二维氧化(曲面氧化)过程,它和传统的一维氧化(平面氧化)过程在氧化层厚与时间的函数关系上有所不同<sup>[8,11]</sup>。在图 4(b)中,明确地表示出这两种氧化的差异。横轴为氧化时间,纵轴为氧化层厚。这里当平面氧化层厚与时间呈线性关系时,曲面氧化已表现出受限制的趋势。对于氧化过程而言,实验中发现在 950 °C 以下,曲面氧化存在着自限制效应<sup>[3]</sup>。曲面氧化需考虑平面氧化中所没有的一些因素的作用,有许多理论来解释这种二维氧化的特征,如晶向对氧化的影响,氧在曲面层中的运输,曲面氧化层的粘滞流动等,主要的影响可能来源于曲面氧化层中附加肋强的作用<sup>[8]</sup>。由于二氧化硅具有很高的粘滞度,因而除了平面氧化过程中已存在的肋强外,二氧化硅的非平面粘滞形变将产生很大的肋强。这一肋强使在硅表面的氧化反应过程变得困难。而且温度越低,所产生的肋强也越大,从



而导致更明显的氧化阻止。肋强对硅表面氧化反应过程的影响可能反映在表面氧化反应常数  $K_s$  和氧化的扩散系数  $D$  的变化上。

目前,多数情况下,仍采用推广的 Deal-Grove 模型来拟合分析测量结果。在圆柱坐标下,选取适当的边界条件,在 Si/SiO<sub>2</sub> 界面处的氧化速率  $dx_0/dt$  可表示为:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{N} \frac{C^*}{[1/K_s + (1/h)(r_c/r_0)] + (1/D)r_c \ln(r_0/r_c)}$$

这里,  $N$ :形成单位体积 SiO<sub>2</sub> 所需氧原子数;  $C^*$ :氧在 SiO<sub>2</sub> 中的固溶度;  $h$ :氧的表面质量传输常数;  $r_0$ :Si 核的半径;  $r_c$ :已氧化的 Si 柱外半径。

其中,  $K_s = K_0 \exp(-E_K/KT)$ ,  $D = D_0 \exp(-E_D/KT)$ 。显然,  $K_s$  和  $D$  的激活能  $E_K$  和  $E_D$  的变化规律反映着二维曲面的氧化特征。最近 H. L. Liu 通过对干氧氧化的研究指出,在自限制氧化范围内氧扩散系数激活能的增加,是导致氧化阻止的重要因素。但事实上,激活能与肋强之间的关系有待于进一步的研究。尽管氧化阻止的详细机制有待于更多的实验来验证,但业已清楚看到,通过选择氧化温度以及初始条件等,可精确地控制最终硅量子线的横向尺寸。

#### 4 结 论

报道了一种采用锗硅异质外延、选择腐蚀、热氧化等技术制备具有真实物理边界的硅量子线的新方法。采用扫描电子显微镜对量子线形成过程作了很好的表征,并观测到制得的量子线具有良好的 Si/SiO<sub>2</sub> 异质界面,量子线线径可小至 40 nm。此外,通过 SEM 照片测得一系列关于氧化的数据,对曲面氧化和平面氧化进行了分析。

由衷感谢南京大学分析中心杜德安、林承毅以及本研究组同事们的技术协助和有益的讨论。

#### 参 考 文 献

- 1 Liu H I, Biegelsen D K, Ponce F A, et al. *Appl Phys Lett*, 1994; **64**(11):1 383
- 2 Smith T P, I, Arnot H, et al. *Phys Rev Lett*, 1987; **59**(24):2 802
- 3 Liu J L, Shi Y, Zheng Y D, et al. *J Vac Sci Technol*, 1995; **B13**(5):2 137
- 4 Nakajima Y, Takahashi Y, Horiguchi S, et al. *Appl Phys Lett*, 1994; **65**(22):2 833
- 5 Usami N, Mine T, Fukatsu S, et al. *Appl Phys Lett*, 1994; **64**(9):1 126
- 6 Zheng Y D, Zhang R, Hu L Q, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1992; **263**:227
- 7 Shi Y, Wang F, Liu J L, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1995; **379**:236
- 8 Kao D B, Mcvitte J P, Nix W D, et al. *IEEE Electron Device Lett*, 1988; **ED-35**(1):25



陆阳(Lu Yang) 男,1974年生,1995年毕业于南京大学物理系。现于南京大学物理系攻读半导体物理与半导体器件物理专业硕士学位。



郑有焯(Zheng Youdou) 男,1935年生。1957年毕业于五校联合半导体专业,现为南京大学物理系教授、博士生导师,兼任“863”光电子主题专家组成员,攀登计划“半导体超晶格”专家组成员。目前主要从事半导体物理、材料及其器件应用研究。已发表学术论文百余篇,获部省级科技进步奖4项。