

用气液固相互反应方法生长线状硅晶研究*

陆阳, 施毅, 刘建林, 汪峰, 顾书林, 朱顺民, 郑有焯

南京大学物理系, 江苏南京 210093

摘要: 以 SiH_4 为生长气源, 利用 VLS(气相-液相-固相)互反应生长机制, 在 RT-CVD 生长设备上通过向(111)硅衬底表面引入 Au, 生长出长达数个微米而直径小于 $1\mu\text{m}$ 的垂直于衬底表面的线状晶体。对生长出的线状晶体作了扫描电镜观察, 并分析了生长的异常现象。

关键词: VLS 生长机制; 金硅合金; 线状晶体

1 引言

早在 16 世纪, 人们就已经发现自然界中存在线状晶体。直到本世纪 50 年代初, 当证实了某些线状晶体的强度接近理想晶体的强度时, 人们才对这种线状晶体产生出浓厚的兴趣。G. A. Bootsma 等试图以 SiH_4 为气源生长线状晶体, 结果不理想^[1]。E. I. Givargizov 等则首先成功地以 SiCl_4 为气源生长出线状晶体^[2]。

最近, 线状硅晶的研究受到了人们的重视, Si 的线状晶体在 Si 真空微电子技术方面具有十分重要的地位和应用前景。E. I. Givargizov 等通过线状晶体生长、氧化、腐蚀等步骤成功地制备出用于隧道扫描探针显微设备(如 AFM, STM 等)的针尖^[3]。线状硅晶还可用于真空微电子器件的场发射射尖。此外, 自组织生长 Si 线还提供了一种全新的制备 Si 量子线的可能途径。

我们研究探索以 SiH_4 为生长气源, 利用 VLS(气相-液相-固相)互反应生长机制, 在快速辐射加热 CVD(RT-CVD)生长设备上通过向(111)硅衬底表面引入 Au, 成功地生长出长达数个微米而直径小于 $1\mu\text{m}$ 的垂直于衬底表面的线状晶体。对生长出的线状晶体作了扫描电镜观察, 在此基础上验证了 E. I. Givargizov 等关于直径与生长速度关系的结论, 并对生长的异常现象作了分析, 发展性地提出了用 RT-CVD 方法制备线状硅晶的方法与技术。

2 实验

首先将清洗后的(111)硅片用等离子体法蒸一层金膜, 控制蒸金电流为 6mA, 在此条件下蒸金速率为 0.16nm/s 。我们试验了 20nm、15nm、10nm 和 5nm 等多种金膜厚度, 经生长和扫描电镜观察, 最后确认最佳厚度为 5nm。接着进行金硅合金化, 即将蒸金后的硅片放入 CVD 生长腔中, 抽真空到 $133.322 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 加热升温至 700°C 并稳定在 700°C 30min, 使金与硅充分结合为金硅合金小液滴。依然在 700°C , 通 SiH_4 生长, SiH_4 流量为 3sccm 。生长时间 30min。我们还分别改变温度至 750°C 及改变 SiH_4 流量为 0.5sccm 进行生长, 以观察温度、 SiH_4 流量对线状

晶体生长的影响。实验过程如图 1 所示。

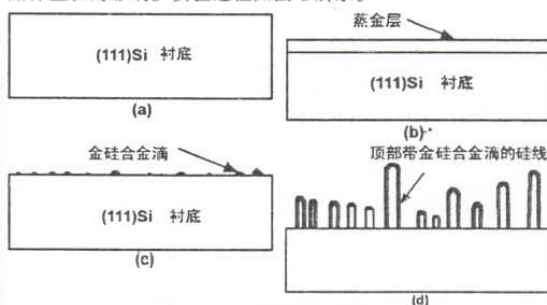


图 1 VLS 生长过程示意图

(a) 准备衬底 (b) 蒸金膜 (c) 金硅合金化 (d) 生长

Fig 1 Illustration of VLS growth mechanism (a) Preparing substrate (b) Coating gold film (c) Making Au-Si eutectic (d) Growing

将生长后的硅片制成扫描电镜样品, 使用 HITACHI 550 电镜进行观测, 对结果进行分析、讨论。

3 实验结果与讨论

3.1 验证纤线状晶体生长与直径的关系

依 Gibbs-Thomson 效应, Wanger 导出有效化学势差的公式为:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - 4\Omega\alpha_{vs}/d \quad (1)$$

其中 $\Delta\mu$ 为气、液相有效化学势差, $\Delta\mu_0$ 为平面气、液相化学势差, Ω 为 Si 原子体积, α_{vs} 为 Si 线表面特殊自由能, d 为 Si 线直径。

对一些奇异面, 生长速度同有效化学势差并非线性关系^[4], 而有 n 次方的关系:

$$V = b(\Delta\mu/kT)^n \quad (2)$$

b 为独立于过饱和度的常数。 n 由实验而定。

将(2)式中 $\Delta\mu$ 用(1)式展开, 得到 $V \sim 1/d$ 关系式

$$V^{1/n} = (\Delta\mu_0/kT)b^{1/n} - (4\Omega\alpha_{vs}/kt)^{1/n}(1/d) \quad (3)$$

$V^{1/n} \sim 1/d$ 关系为一直线。

为验证(3)式, 在蒸金层厚 5nm、合金化时间为 30min、生长时间为 30min、 SiH_4 生长流量 3sccm 、全过程温度保持 750°C 条件下生长样品, 得图 2(a)和(b)所示 SEM 照片。由图 2(a)和(b)也明显观察到, 在线状晶体生长中, 直径越大的线状晶体长度也越大, 即生长速率越快。由图 2(a)和(b)测得表 1 数据, 作图 3, 显示 $L^{1/2} \sim 1/d$ 为一直线, 表明 $n=2$ 为合理取值。

即以 SiH_4 为生长气源的 VLS 生长速率表达式可写为:

$$V^{1/2} = (\Delta\mu_0/kT)b^{1/2} - (4\Omega\alpha_{vs}/kT)^{1/2}(1/d) \quad (4)$$

* 收稿日期: 1997-09-15

(功能材料)1999, 30(1)

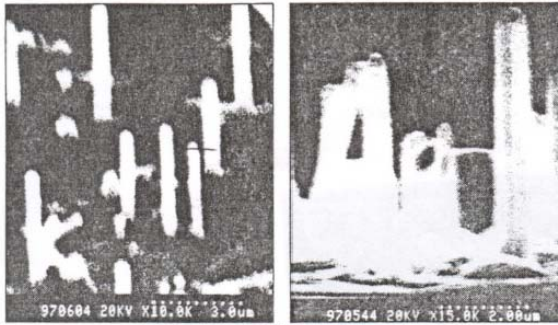


图2 (a)、(b)样品的SEM照片
(SiH₄ 3sccm, 750°C, 生长 30min)

Fig 2 SEM micrographs of the sample

表1 图2(a)和(b)测得 L^{1/2}~1/d 数据

Table 1 Data about L^{1/2}~1/d from fig 2 (a) and (b)

	1	2	3	4	5
1/d(1/μm)	2.5	2	1.667	1.515	1.25
L ^{1/2} (μm ^{1/2})	1.732	1.924	2	2.081	2.309

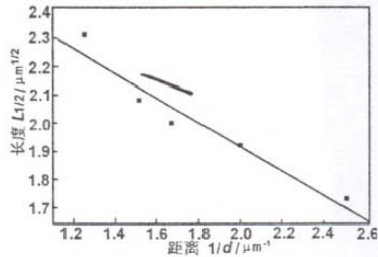


图3 L^{1/2}~1/d 曲线

Fig 3 Dependence of L^{1/2} on 1/d

3.2 对生长中异常现象的分析

在图2(a)中,某些Si线的长度与其直径跟同视野内诸Si线比较,其直径稍大,理论上其长度也应稍长,实际它的长度反而小。我们分析了产生这种情况的原因,这根硅线在整个晶体生长程度停止之前其生长点尖梢的活性已经失去,原因可能是:

(1) 尖梢上金硅合金小液滴因为生长时气源或温度下降造成的不稳定以致尖端小液滴脱落。

(2) 液相状态比较活跃,吸收有害杂质,以致生长停止。

在线状晶体的生长中,我们发现,除了一致性地生长出垂直于衬底的线状晶体外,还有一系列相互平行且与衬底有一定倾

斜角的线状晶体(见图4)。这种斜向生长对应的是在其它如(100)、(110)及(111)其他方向等价面上的生长。

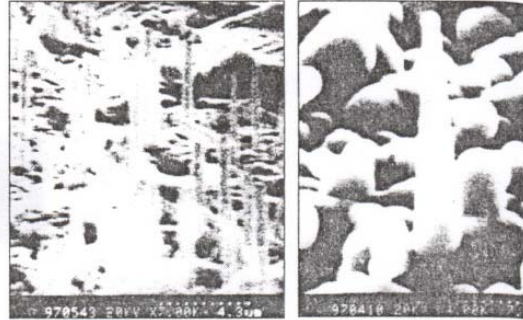


图4 倾斜的平行硅线的SEM照片

Fig 4 SEM micrograph of oblique parallel silicon wires

图5 小流量下生长锥状晶体的SEM照片

Fig 5 Cone-shaped crystal grown with small flow

在蒸金层厚5nm、合金化时间为30min、生长时间为120min、SiH₄生长流量3sccm、全过程温度保持700°C条件下生长时发现长出锥状而非线状晶体(见图5)。这是由于在小流量时,垂直于衬底的生长速率受限于低气相浓度而未能达到相对于侧向的生长速率而言,择优生长现象不明显。因此,控制SiH₄流量可以得到所需的晶体形状。即大流量下生长线状晶体,小流量下生长锥状晶体。

4 结论

我们以SiH₄为生长气源,利用VLS(气相-液相-固相)反应生长机制,在RT-CVD生长设备上通过向(111)硅衬底引入Au,研究探索了线状硅晶体的生长。扫描电镜观察表明在适当的金膜厚度(5nm)与生长条件(700°C~750°C, SiH₄ 3sccm)下,我们成功地生长出长达数个微米而直径小于1μm垂直于衬底表面的线状晶体。此外,在小流量SiH₄条件下生长出锥状晶体。

生长Si的线状晶体在Si真空微电子技术方面具有重要的地位和广阔的应用前景,并提供了一种全新的制备Si线的可能途径。

参考文献

- 1 Bootsma G A, et al. J Cryst Growth, 1971, 10:223
- 2 Givargizov E I, et al. J Vac Sci Tech B, 1993, 11:2
- 3 Givargizov E I, et al. Appl Surf Sci, 1993, 67:73
- 4 Chernov A A, et al. Soviet Phys Cryst, 1972, 16:734