

公告本

申請日期	90.7.23
案號	90106967
類別	H01L 2/00

A4
C4

516100

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	半導體結晶之製造方法
	日文	“半導體結晶の製造方法”
二、發明 創作人	姓名	1.神澤 好彦 (YOSHIHIKO KANZAWA) 2.能澤 克彌 (KATSUYA NOZAWA) 3.齋藤 徹 (TOHRU SAITOH) 4.久保 實 (MINORU KUBO)
	國籍	1.2.3.4. 均日本
三、申請人	住、居所	1.日本國大阪府門真市御堂町25-3 2.日本國大阪府大阪市旭區大宮5-4-25-1101 3.日本國大阪府攝津市鳥飼新町2-18-14 4.日本國三重縣名張市桔梗丘西一番町125
	姓名 (名稱)	日商松下電器產業股份有限公司 MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.
三、申請人	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府門真市大字門真1006番地
三、申請人	代表人 姓名	中村 邦夫 KUNIO NAKAMURA

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 日本 2000年03月23日 特願2000-081201 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係有關一種由矽(Si)原子、鍺(Ge)原子及碳(C)原子構成之半導體結晶的製造方法。

背景技術

周知有由Si與Ge構成之混晶半導體(SiGe)做為形成Si與異型(hetero)構造且可製造超高速半導體裝置之材料。然而，因為SiGe與Si相比晶格常數較大，故在Si層上使SiGe層成長磊晶時，將使SiGe層產生相當大的壓縮畸變。因此，當將具有某固定膜厚(臨界膜厚)以上之SiGe層堆積在Si層上時，隨著SiGe結晶產生轉位等缺陷，會引起結晶中之畸變緩和的現象。而且，即使在結晶成長之後無缺陷之情況下，當對半導體製程施加不可缺之熱處理時，特別是在Ge的含有率高的SiGe結晶中，容易在結晶中產生缺陷。亦即，SiGe結晶從所謂熱的耐性低及晶圓製造的觀點來看，具有不理想的性質。又，於Si/SiGe異型接合部中，能源帶光譜的偏移僅於SiGe層之價電子帶產生。從而，由於載體之閉合僅在價電子帶產生，故形成以Si/SiGe異型構造之SiGe層做為通道之MOS電晶體時，可製造出以正孔為載體之p通道型電晶體。

補充如上述之 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 結晶之缺點的意思，目前漸漸被視為重要者為由Si、Ge及C構成之混晶半導體(SiGeC)。C與Si或Ge相比為原子半徑小的元素，藉由將該C導入於結晶，可縮小結晶之晶格常數，且使結晶中的畸變降低。

又，由於藉此可縮小結晶中所蓄積的畸變量，因此亦可提

五、發明說明(2)

升熱耐性。再者，於 Si/SiGeC 異型接合部中，當提高 Ge 及 C 之含有率時(Ge 為 10%、C 為數%)，於 SiGeC 層之價電子帶與傳導帶之兩方可使能源帶之光譜產生。此時，載體之閉合在傳導帶或價電子帶任一方皆可能產生，不僅 p 通道型電晶體連 n 通道型電晶體亦可製作。

再者，藉由將 C 導入 SiGe 層，以發揮抑制硼等雜質之擴散的功能。此時，使用 C 原子含有率為 0.1% 左右以下的 SiGeC 結晶。

該 SiGeC 結晶由於如後述般無法以熔融法等熱平衡狀態進行的方法加以形成，因此將習知分子線外延(Molecular Beam Epitaxy: MBE)或化學氣相堆積(Chemical Vapor Deposition: CVD)等熱的非平衡狀態所進行之結晶成長技術用於該結晶的形成。

其中 MBE 法係在 300 至 500°C 之超高真空條件下使原料原子蒸發並朝向基板，且使結晶於基板上成長之方法。但是，該方法有必須進行原料交換且在微小的凹面上無法使結晶成長及基板難以大口徑化等不良狀況，特別是有無法大量生產 SiGeC 結晶之問題。

其次，在 CVD 法中，雖採用 Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition (快速熱化學蒸鍍 RT-CVD) 或 Limited Reaction Processing (有限反應處理 LRP) 法，這是使原料氣體與大量氫氣同時導入並於已加熱之基板上使結晶成長之方法。當 SiGeC 結晶時，Si 的原料主要採用硅烷(SiH₄)，Ge 的原料為 GeH₄，C 的原料為甲基硅烷(SiH₃CH₃)、乙烯(C₂H₄) 或者為

五、發明說明 (3)

乙炔(C_2H_2)等。又，結晶成長與習知 SiGe 層之成長一樣，以 550 至 600°C 的溫度條件加以進行。

解決課題

由於 SiGeC 結晶控制畸變和光譜偏移的自由度相當大，係為超過 SiGe 結晶可達到多樣的高性能之裝置的材料，而 SiGeC 結晶根據以下所述之性質，使得製作不易。

首先，C 原子對於 Si 或 Ge 的固溶度相當低(在熱平衡狀態下，對於 Si 約為 $10^{17}/cm^3$ 、對於 Ge 約為 $10^8/cm^3$)，製作 C 含有率高(% order)之 SiGe 結晶，不可在使用熔融法等熱的平衡狀態下進行之方法。

又，C 原子不僅具有進入結晶之晶格位置，亦具有容易進入晶隔間之性質，而進入結晶晶格間的 C 原子將成為載體的再鍵結中心，推測將對裝置特性帶來不良的影響。

再者，在 SiGeC 結晶中 C 有選擇性的與 Si 鍵結的傾向，因而容易產生局部性的結晶性碳化矽(SiC)。且，SiC 亦獲得近於無結晶合金的構造。又根據結晶成長條件，亦容易獲得 C 的凝聚物。上述之局部性構造即為使結晶性降低之原因。

如此，具有 C 的含有率較高且具有可應用於半導體裝置之均質性(無 SiC 結晶等之局部性構造)的 SiGeC 結晶，亦即 C 的含有率較高，將難以形成缺陷密度低的優質 SiGeC 結晶。

例如，即使藉由在熱的非平衡條件下進行上述 CVD 法，亦難以形成包括 C 的含有率高之缺陷密度低的優質 SiGeC 結晶。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

發明之揭示

本發明之目的係提供一種於基板上使可應用於半導體裝置、具有均質性(無SiC結晶等之局部構造)且具有良好結晶性之SiGeC結晶成長之方法。

本發明之半導體結晶的製造方法，係於保持有基板之容器內導入含有矽(Si)之原料氣體、含有鍺(Ge)之原料氣體及含有碳(C)之原料氣體，並藉由熱分解上述原料氣體，於上述基板製造含有Si原子與Ge原子及C原子之半導體結晶之方法，其特徵為，以低於490°C之溫度進行上述熱分解。

藉此，可使包含有Si與Ge及C且結晶性良好之半導體結晶形成在基板上。

又，於上述半導體結晶的製造方法中，藉由熱CVD法進行上述半導體結晶之形成，而可有效率地在基板上形成結晶性良好的半導體結晶。再者，在具有全部經圖案化之構件的基板上亦可形成具有良好結晶性之半導體結晶。

於上述半導體結晶之製造方法中，藉由使用Si₂H₆或Si₃H₈做為上述半導體結晶中所包含之Si原料氣體，使得即使在490°C之低溫下進行，亦可使半導體結晶之成長速度約為4至8 nm/min左右。從而，可量產具有良好結晶性之半導體結晶的半導體裝置。

圖式之簡要說明

圖1(a)及圖1(b)係顯示本發明實施型態之SiGeC層之形成步驟的剖視圖。

圖2係顯示在480-525°C為止之各溫度下成長之SiGeC層的

五、發明說明 (5)

X線衍射光譜圖。

圖3係顯示C及Ge之含有率不同的各種SiGeC層之結晶性與成長溫度之關連性的圖示。

元件符號說明

1 : Si基板

2 : SiGeC層

發明最佳實施型態

以下，利用圖示說明本發明之最佳實施型態。

圖1(a)及圖1(b)係顯示在Si基板上使用熱CVD法形成SiGeC層之步驟圖。

首先，於圖1(a)所示之步驟中，進行Si基板1之前處理。於Si基板1上使SiGeC等結晶成長時，由於Si基板1之前處理相當重要因此必須進行。在此，以(001)面之Si晶圓做為基板。

最初，以硫酸-過氧化氫水混合水溶液洗淨Si基板1之表面，並去除Si基板1表面上之有機物與金屬污染物質。其次，以氨-過氧化氫水溶液洗淨Si基板1之表面，並去除Si基板1表面上之附著物。繼而，使用氟化氫酸除去Si基板1表面上之自然氧化膜。而後，將Si基板1浸漬在氨-過氧化氫水溶液中，並於Si基板1表面形成薄的保護氧化膜。

其次，於圖1(b)所示之步驟中，將已進行前處理之Si基板1導入結晶成長裝置內。本實施型態中，使用超高真空化學氣相成長裝置(UHV-CVD裝置)做為結晶成長裝置。該方法係用以將結晶成長減壓至 1.3×10^{-8} Pa (1.0×10^{-10} Torr)以

五、發明說明(6)

下之超高真空之半導體結晶製造方法。本實施型態中，使Si基板1導入結晶成長室之後，暫時使結晶成長室之壓力減壓至 $2.66 \times 10^{-7} \text{Pa}$ ($2.0 \times 10^{-9} \text{Torr}$)。

而後，在氫氣環境中將Si基板1加熱至 850°C ，並除去Si基板1上所形成之保護氧化膜，使乾淨的Si基板1表面露出。

繼而，進行結晶成長以使Si基板1之溫度降至 490°C 以下並導入原料氣體，再使厚度100 nm左右之SiGeC層2於Si基板1上成長。結晶之成長在本實施型態中雖以 490°C 進行，惟若以可分解原料氣體之約 300°C 以上至 490°C 以下的溫度，可形成具有良好結晶性之SiGeC層。

又，分別以低溫分解容易分解之 Si_2H_6 做為Si的原料氣體，以 GeH_4 做為Ge的原料，以 SiH_3CH_3 做為C的原料加以使用。各氣體壓力係固定為 Si_2H_6 ： $9.1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ($7 \times 10^{-5} \text{Torr}$)， GeH_4 ： $4.2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ($3 \times 10^{-4} \text{Torr}$)， Si_3H_8 ： $1.1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ($9 \times 10^{-6} \text{Torr}$)。

在此，除了 Si_2H_6 之外，亦可使用具低溫分解性之 Si_3H_8 做為Si的原料氣體。然而，一般係使用硅烷(SiH_4)做為Si的原料氣體，但由於低溫(490°C 左右)之結晶成長性差，因此本實施型態不予採用。而且，在此所使用之原料氣體壓力，比較至今所報告之SiGeC結晶的成長方法之壓力條件而設定為較低。這是因為 Si_2H_6 等Si原料氣體為爆發性氣體，因此在SiGeC結晶之成長步驟中，原料氣體的壓力較低者在安全性方面較佳。又，藉由原料氣體的壓力低，可節約原料氣體且在價格方面亦較為有利。

此外，本實施型態中，雖使用超高真空化學氣相成長裝

五、發明說明 (7)

置 (UHV-CVD裝置) 在 Si 基板 1 上堆積 SiGeC 層 2, 惟亦可使用 LRP 裝置或 RT-CVD 裝置。

而且, 本實施型態中, 雖利用 (001) 面之 Si 晶圓做為基板, 惟亦可使用具有除此之外的面方位之 Si 晶圓, 全部具有已圖案化的構件之基板上亦可形成具有結晶性之 SiGeC 層。藉由以上步驟, 可於 Si 基板 1 上形成具有良好結晶性的 SiGeC 層 2。

於本實施型態中, 雖以 490°C 之成長溫度進行 SiGeC 結晶, 這是為了探求最適當結晶成長的溫度為目的, 而由以下所進行的檢討結果導出之溫度。

首先, 以與本實施型態相同的方法進行 Si 基板之前處理後, 再使用 UHV-CVD 法在 Si 基板上堆積 SiGeC 層。使結晶的成長溫度在 480°C 至 520°C 之間之各溫度進行。原料氣體亦與本實施型態相同, 以 Si_2H_6 做為 Si 的原料, 以 GeH_4 做為 Ge 的原料, 以 SiH_3CH_3 做為 C 的原料使用, 而各氣體壓力亦設定為與本實施型態相同。

繼而, 藉由測定 X 線衍射光譜調查以上操作所製作的試料 SiGeC 層之結晶性。於圖 2 顯示其結果。在此, 各試料之 SiGeC 層膜厚全部設定為約 100 nm。

首先, 圖 2 中, 以全部試料所觀測的 34.56 度附近之峰值為藉由做為基板使用的 Si 之 (004) 面衍射的峰值, 與成長磊晶的 SiGeC 層無關。在此, 應注意 SiGeC 結晶層之峰值係在 34.0 至 34.1 度之間所展現的峰值。

根據圖 2, 以 525°C 成長之試料光譜係起因於 SiGeC 結晶

五、發明說明 (8)

之(004)面之衍射峰值在角度34.0度附近加以觀測。但是，峰值形狀非常明顯且強度亦弱。一般X線衍射光譜之峰值強度及半值幅度(峰值強度之1/2強度的峰值幅)，已知與結晶性有相當強的關連。換言之，當結晶性佳時，峰值的強度變強，半值幅度變窄。反之，當結晶性不佳時，有峰值的強度變弱，半值幅度變寬之傾向。因此，推測在525°C所成長之試料之SiGeC層，係結晶性極為不佳且結晶內存在許多缺陷等。

又，根據標準X光顯微鏡所觀察之結晶表面，判斷在525°C所成長之試料之SiGeC層上可看見凹凸且表面形態相當不良(未圖示)。

繼而，將成長溫度下降至510°C至500°C左右時，峰值強度雖些微增大，但半值幅度依然很大。因此，在510°C至500°C附近成長的試料之SiGeC層中，與在525°C成長的試料之SiGeC層相比，無法改善若干結晶性，且難以預測可充分利用之程度使結晶性良好之半導體裝置之活性區域。而且，以標準X光顯微鏡觀測成長溫度在510°C至500°C附近的試料之表面時，表面形態並未改善(未圖示)。

然而，當下降SiGeC層的溫度至490°C時，峰值形狀改變，在34.05度附近顯現出相當清晰的峰值。再者，SiGeC層的成長溫度在490°C時之峰值，在34.05度附近之峰值前後觀測到多數的小峰值群。該小峰值群由於以X線衍射像形成凸緣，因此僅觀測到結晶性良好的結晶。根據這些事實，可知在490°C成長的試料之SiGeC層結晶性良好。

五、發明說明(9)

此外，在480°C成長的試料之SiGeC層，亦與在490°C成長的情況一樣在約相同之衍射角位置觀測到清晰的衍射峰值。這是顯示在480°C成長的試料之SiGeC層之結晶性相當良好之外，亦顯示進入晶格位置之C的含有率與在490°C成長時相同，並沒有改變。在此，使用Vegard法則估計在490°C及480°C所製作的試料之組成時，判斷Ge原子成爲30%，C原子成爲1.2%，而可製作Ge及C之含有率皆高的SiGeC層。又，即使以標準X光顯微鏡觀察以490°C及480°C所製作之各別試料表面，各別之SiGeC層表面亦沒有觀測到凹凸，判斷亦可改善表面形態(未圖示)。

在此，Vegard法則爲就混合結晶之晶格常數與混合率之關係的法則，依據此，例如Si之含有率爲x、Ge之含有率爲(1-x)之 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 結晶之晶格常數，係將Si之晶格常數設爲 A_{Si} 、設Ge之晶格常數爲 A_{Ge} 時，則成爲 $A_{\text{SiGe}} = xA_{\text{Si}} + (1-x)A_{\text{Ge}}$ 。若判斷出各結晶之晶格常數，則用此可求出結晶之組成。

其次，與上述相同，對於SiGeC層之結晶性與成長溫度之關係的檢討，就Ge及C之含有率不同的各種SiGeC層加以進行。在此，SiGeC層中之Ge的含有率與C的含有率，係藉著將 Si_2H_6 加以固定，且使 GeH_4 與 SiH_3CH_3 的壓力變化而加以控制。其他之條件則與本實施形態相同。將該結果匯整於圖3。

圖3係分別顯示在縱軸取得SiGeC層之成長溫度，且於橫軸取得所製作之SiGeC層中的C之含有率之結晶性好壞者。好壞之判斷與上述之方法相同，係藉由X線衍射光譜之測

五、發明說明（ 10）

定及…顯微鏡之觀察加以進行。圖中，以記號的種類表示不同之Ge含有率，塗黑的記號表示結晶性良好者，空白的記號表示結晶性不良者。

圖3中，例如橫軸之C的含有率在1.2%附近時所標繪的○記號或●記號，係製作含有Ge：30.5%、C：1.2%之SiGeC層時之結果，而成長溫度在490°C以下表示結晶性良好(●)，在500°C以上表示結晶性不良(○)。而且，C的含有率在1.4%附近時，以□或■所示者係表示Ge的含有率26.8%、C的含有率1.4%之SiGeC層，在490°C以下表示結晶性良好(■)，而超過該溫度之成長溫度則表示結晶性不良(□)。又，圖中之點線在C的含有率相異的各SiGeC層中，為連接結晶性從良好變成不良的界線之成長溫度的近似曲線。

總觀該結果，可知結晶性之好壞並非著重依存於Ge的含有率，產生些微之偏差分佈的主因係以490°C至500°C之溫度區域為分界而產生變化。亦即，根據該結果可明確地顯示，若SiGeC層之成長溫度高於該溫度區域，則SiGeC結晶之結晶性不佳，若低於該溫度區域，則SiGeC結晶之結晶性變佳。尤其是就C的含有率超過1%之SiGeC試料而言，當SiGeC層之成長溫度低於490°C時，全體的SiGeC試料將顯示出良好的結晶性。

又，就C的含有率未滿1%之SiGeC層而言，因為C的含有率愈小則結晶性從好變成壞之界線溫度變高。

在此，討論當結晶成長溫度下降到490°C左右為止時，

五、發明說明 (11)

為何可獲得良好的結晶之點。根據文獻(J. Mi et al., J. Vac. Sci. Technol. B14, 166, '96)所載，在C原子於SiGeC結晶之成長中進入結晶內之過程中，生成中間生成物SiCH₄。當結晶的成長溫度低時，該中間生成物不會在成長中的結晶表面轉動且可在表面側分解為Si和C原子進入結晶之晶格位置。而後，暫時進入結晶之晶格位置的Si和C原子，因為溫度低而難以脫離。但是，當結晶的成長溫度高時，該中間生成物SiCH₄容易在成長表面轉動而進入晶格間等並阻礙正常的結晶成長。而且，即使該中間生成物在表面側分解並暫時進入成長晶中的結晶表面，但透過熱的能量亦容易分離，據此推測若進入晶格間位置等將阻礙正常的結晶成長。從而，整合上述所獲得的結果，若超過490°C之成長溫度，由於SiCH₄容易轉動，且晶格位置之C原子亦容易脫離，而使得結晶性變差。

依據以上的檢討結果，若將結晶之成長溫度抑制在490°C以下，且Si之原料氣體壓力亦低的條件下，判斷可製作出具有兩好結晶性的SiGeC結晶。特別是在製作碳的含有率超過1%且結晶性良好的SiGeC結晶時，以490°C以下之低溫進行結晶成長最為有效。根據該檢討結果，考導出本實施形態之結晶成長溫度的溫度條件。

然而，一般在使用CVD法等使半導體結晶成長時，若成長溫度設定為較低則存在有結晶之成長速度變慢，且使結晶成長步驟的生產量降低之問題。

但是，本實施形態中，因為使用在低溫可易於分解之

五、發明說明 (12)

Si_2H_6 取代以往為主流之 SiH_4 做為 Si 的主原料氣體，因此以 490°C 製作 SiGeC 結晶時之結晶成長速度係約 4 至 8 nm/min 左右，與以量產型之成長裝置製作 SiGe 結晶相比，可達成不遜色之成長速度。藉此，亦無量產時結晶成長速度不良之問題。

根據本發明，由於可行成具有良好結晶性之 SiGeC 結晶，因此例如依據本實施態於 Si 基板上堆積 SiGeC 層，再於 SiGeC 層上堆積 Si 層，且藉由在該 Si 層上形成閘極電極，而可製造出以超高速運轉之 n 通道型及 p 通道型 MOS 電晶體等。

產業上之可利用性

本發明半導體結晶之製造方法，係可利用於製造出以超高速運轉之 n 通道型及 p 通道型 MOS 電晶體等要求高速之各種裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：半導體結晶之製造方法)

本發明係一種半導體結晶之製造方法，係在進行Si基板1表面之前處理後，使用超高真空化學氣相成長裝置(UHV-CVD裝置)，在Si基板1上形成SiGeC層2。將此時SiGeC層2之成長溫度設在490°C以下，藉由使用Si₂H₆做為Si的原料氣體，使用GeH₄做為Ge的原料，使用SiH₃CH₃做為C的原料，可形成具有良好結晶性之SiGeC層2。

日文發明摘要(發明之名稱：“半導體結晶の製造方法”)

Si基板1表面の前処理をした後、超高真空化学気相成長装置(UHV-CVD装置)を用いて、Si基板1上に、SiGeC層2を形成する。このときのSiGeC層2の成長温度を490°C以下とし、Siの原料としてSi₂H₆、Geの原料としてGeH₄、Cの原料としてSiH₃CH₃を用いることにより、良好な結晶性を持つSiGeC層2を形成することができる。

六、申請專利範圍

1. 一種半導體結晶之製造方法，係於保持有基板之容器內導入含有矽(Si)之原料氣體、含有鍺(Ge)之原料氣體及含有碳(C)之原料氣體，並藉由熱分解上述原料氣體，於上述基板製造含有Si原子與Ge原子及C原子之半導體結晶之方法，其特徵為，以低於490°C之溫度進行上述熱分解。
2. 如申請專利範圍第1項之半導體結晶之製造方法，其係藉由熱CVD法進行上述半導體結晶之形成。
3. 如申請專利範圍第1或2項之半導體結晶之製造方法，其係使用Si₂H₆或Si₃H₈做為上述半導體結晶中所包含之Si原料氣體。

9010696

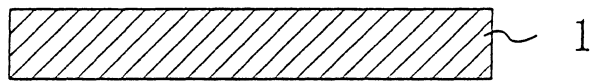


圖 1(a)

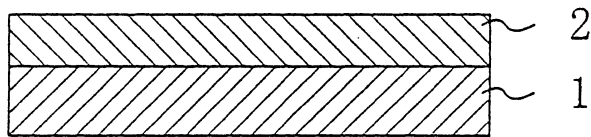


圖 1(b)

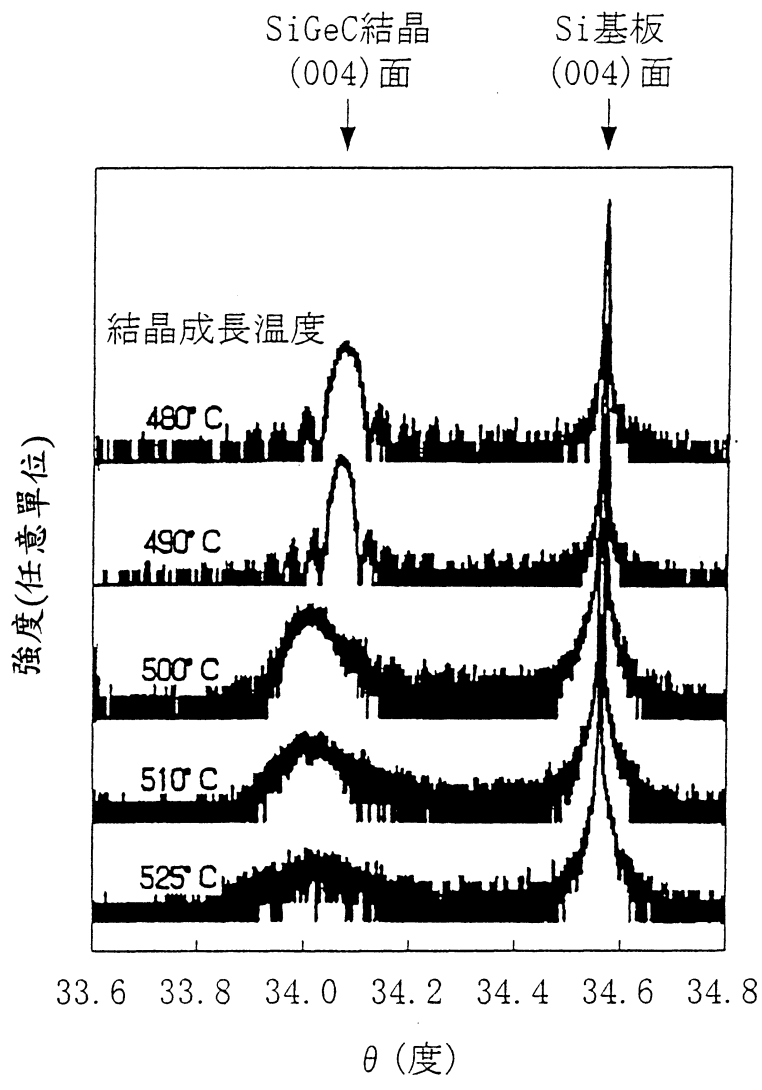


圖 2

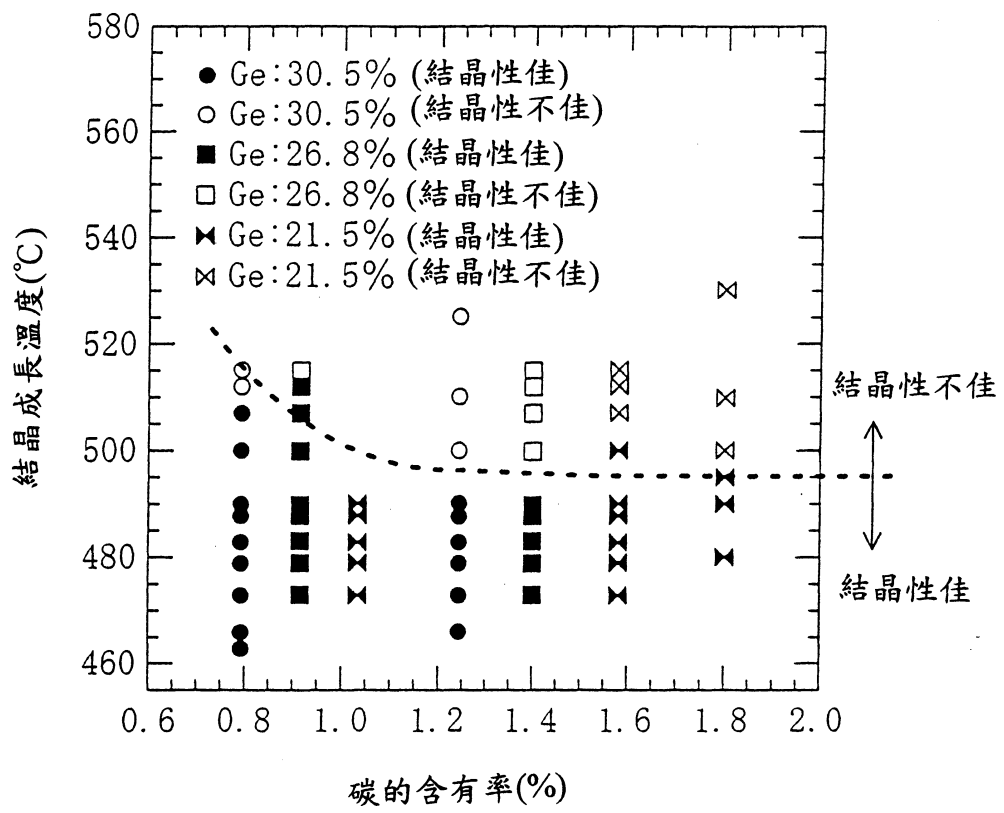


圖 3