

改进型 Ge 浓缩技术制备 SGOI 及其机理

张 苗^{1,†} 狄增峰¹ 刘卫丽¹ 骆苏华¹ 宋志棠¹ 朱剑豪² 林成鲁¹

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 半导体功能薄膜工程技术研究中心, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)
(2 香港城市大学, 香港)

摘要: 对 Ge 浓缩技术进行改进,通过对 Si/SiGe/Si 三明治结构氧化退火,成功制备了 Ge 含量高达 18% 的 SGOI 材料.实验结果表明:顶层的 Si 可以有效抑制 SiGe 层氧化初期 Ge 元素的损失,退火过程有助于 Ge 元素在 SiGe 层中的均匀分布,同时也减轻了 Ge 元素在氧化层下的聚集.在高温条件(1150°C)下制备的 SGOI 材料应力完全释放,几乎没有引入位错.

关键词: SiGe-on-insulator; 氧化; 扩散

PACC: 7340T; 8160; 6630J

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0252-05

1 引言

随着器件尺寸进入深亚微米领域,应变 Si 以其较高的电子和空穴迁移率为新型高性能器件开发提供了广阔的空间^[1,2].利用 strained silicon-on-insulator(SSOI)技术制备的 MOSFET 结合了应变 Si 技术和 SOI 技术,所以一直被认为是具有希望的高速器件结构.SiGe 材料由于具有较大的晶格常数(相对 Si),而且与传统半导体工艺相兼容,所以被认为是最适合应变 Si 材料生长的衬底.弛豫的 SiGe-on-insulator(SGOI)结合了应变 Si 和 SOI 两方面的优势,在实现高性能 MODFET 和 MOSFET 器件方面引起了广泛的关注^[3,4].

SGOI 材料可以通过注氧隔离(SIMOX)、智能剥离(Smart-cut)和键合背刻蚀(BESOI)等技术来制备.但这三种主要方法制备的 SGOI 材料均需一层厚渐变 Ge 组分的应力释放层,很难满足当前最小特征长度缩小的要求.Yin 等人^[5]在 SGOI 制备过程中引入硼磷硅玻璃(BPSG)作为“容忍衬底”来释放 SiGe 层中的应力,但该技术很难与当今主流的半导体工艺兼容.最近,Tezuka 等人^[6,7]提出了一种利用氧化 SOI 的 SiGe 层进行 Ge 浓缩,从而得到高质量 SGOI 技术.该技术可以同时控制 SiGe 层的厚度和 Ge 的浓度,但在控制 Ge 损失方面存在一些缺陷,这些缺陷是:(1) SiO₂ 的吉布斯生成自由能比 GeO₂ 低^[8],导致在 SiGe 氧化过程中 Si 更易被氧化.但在氧化初期,氧气的量大大超过 Si,根据扩散反应模型^[9],Ge 不可避免地被氧化,从而产生(Si,

Ge)O₂ 或 SiO₂-GeO₂ 等混合生成物;(2)氧化初期,在完整 SiO₂ 层形成之前,Ge 易于形成挥发性的 GeO 而损失.

本文对原有的 Ge 浓缩工艺进行改进,在 SOI 上外延一层 SiGe,再在其上外延 Si 盖帽层,最后对三明治结构 Si/SiGe/Si 进行氧化,如图 1 所示.额外的 Si 盖帽层保证了在氧化初期 Si 量大大超过氧气,而且可以在 SiGe 氧化之前形成完整的 SiO₂ 层,避免了 Ge 通过上述两种途径损失.

2 实验

实验中首先采用超高真空化学气相沉积(UH-VCVD)方法在超薄 SOI(顶层 Si 30nm)衬底上,550°C 下,以 SiH₄ 和 GeH₄ 作为 Si 和 Ge 源,生长 100nm Si_{0.18}Ge_{0.82}层^[10],然后继续生长 20nm 的纯 Si 盖帽层,得到 20nm Si/100nm SiGe/30nm Si 结构.该结构在氧气气氛中,1150°C 下,氧化 1h.在氧化过程中,由于 Si 更易与氧气结合生成 SiO₂,所以 Ge 原子将不会被氧化,而是被生成的 SiO₂ 挤压出来向 SOI 的顶层 Si 中扩散,在 SOI 的埋层氧化物上方形成连续的 SiGe 层.Ge 原子在顶部 SiO₂ 和埋层 SiO₂ 之间聚集,随着氧化过程的进行,氧化层厚度减小,同时 SiGe 层中 Ge 的浓度大大提高.氧化结束后,区别于传统 Ge 浓缩工艺,该样品在 N₂ 气氛中,900°C 下,高温退火 3h,使 Ge 元素在整个 SiGe 层中均匀分布.

† 通信作者. Email: mzhang@simgui.com.cn

2005-10-11 收到,2005-12-23 定稿

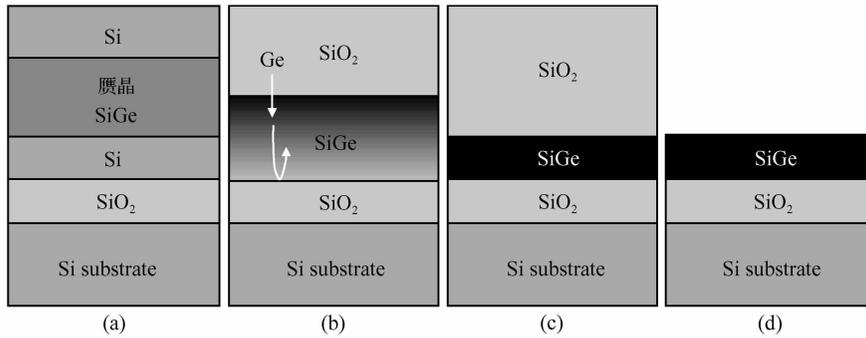


图1 改进型 Ge 浓缩技术制备 SGOI 材料的流程示意图 (a)外延;(b)氧化;(c)退火;(d) HF 腐蚀

Fig.1 Fabrication steps of the SGOI structure starting with a sandwiched structure Si/SiGe/Si (a) 100nm pseudomorphic $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ layer and 20nm Si cap layer are grown on ultrathin SOI substrate; (b) Oxidization at 1150°C for 1h; (c) Annealing at 900°C for 3h in N_2 ambient; (d) Surface oxide layer etched by diluted HF

3 结果与讨论

我们通过检测顶层 SiO_2 与 SiGe 之间界面处 Si2p 和 $\text{Ge}2p_{3/2}$ 的光电子能谱(XPS)来确定 Ge 元素是否通过生成 GeO_2 的形式而损失,如图 2 所示. 顶层 SiO_2 通过 Ar 离子轰击刻蚀后, Si 的光电子能

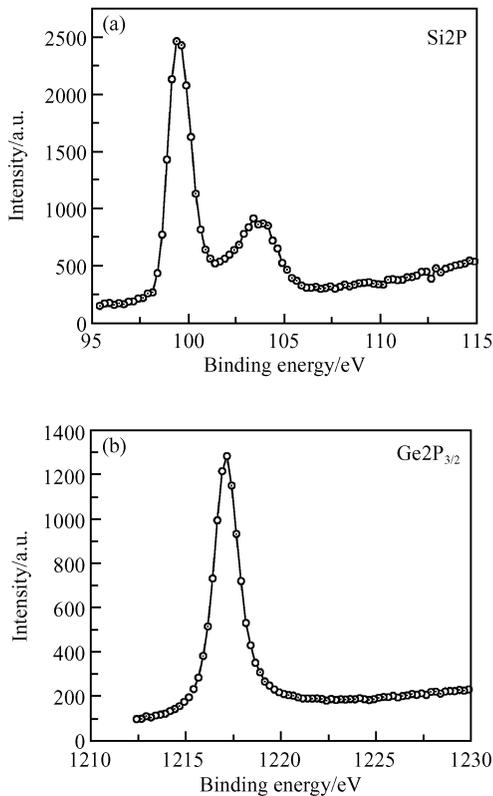


图2 顶层 SiO_2 /SiGe 界面处的光电子能谱 (a) Si2p; (b) $\text{Ge}2p_{3/2}$

Fig.2 High-resolution XPS spectra acquired from the interfacial region between the top oxide and SiGe films (a) Si2p; (b) $\text{Ge}2p_{3/2}$

谱分别在 99.3 和 103.3eV 处出现峰值. 根据光电子能谱手册^[11]可知,99.3 和 103.3eV 处的峰值分别对应纯 Si 和纯 SiO_2 . 因此,两个峰值同时出现在 Si2p 的光电子能谱说明该测量点处于顶层 SiO_2 /SiGe 界面处. 从 $\text{Ge}2p_{3/2}$ 的光电子能谱可以发现,在 1220.4eV, GeO_2 对应峰值的位置没有峰出现,而只是在 1217.2eV, Ge^0 对应的峰值位置有峰出现,表明在界面附近无 Ge—O 键出现,在整个氧化过程中 Ge 元素未参与氧化,故无 GeO_2 生成. Ge 的氧化受到完全的抑制主要有两方面的原因:第一,相对生成 GeO_2 , SiO_2 具有更负的吉布斯生成自由能^[8],所以氧更容易与 Si 结合生成 SiO_2 ,而不是与 Ge 结合生成 GeO_2 ;第二,从扩散反应理论分析^[9]可知, SiGe 氧化过程中生成 SiO_2 还是生成 $(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$ 或 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 等混合生成物取决于氧气的摩尔量和 Si, Ge 的摩尔量之间的竞争. 在本实验中, Si 盖帽层在氧化反应的初期阶段能够提供充分的 Si 原子与氧气反应生成 SiO_2 , 当氧气到达 SiGe 表面时,由于生成 SiO_2 减弱了 O_2 的流量密度, SiGe 中的 Si 原子仍然能够满足与到来的 O_2 生成 SiO_2 , 所以 Ge 原子的氧化几乎完全得到了抑制.

图 3 是 SGOI 材料的剖面透射电镜照片, Ge 元素分布由 X 射线能谱获得. 结果显示 SOI 的顶层 30nm 的 Si 以及原来的 SiGe 层已经完全转变成新的 95nm 的 SiGe 层, 由于 Si 原子和 Ge 原子的互扩散, SiGe 层中 Ge 的分布相当均匀. SiGe 层中清晰的晶格表明挤压进来的 Ge 原子均处于原来 Si 单晶的晶格位置, 视野中无位错. 根据 X 射线能谱, 可以知道 SiGe 层 Ge 的浓度大约为 $x = 0.18 \pm 0.01$. 根据公式 $x = x_0 (T_i / T_f)$ 知, SiGe 层中 Ge 的浓度大约为 0.19, 大致与测量结果相当. (x_0 为氧化前 SiGe 层中 Ge 的浓度; T_i 为氧化前 SiGe 层厚度; T_f 为 SGOI 的 SiGe 层厚度). 测量结果与计算结果对照表明, Ge 原子几乎完全浓缩到 SiGe 层中, Ge 元

素在氧化过程中的损失得到了抑制.

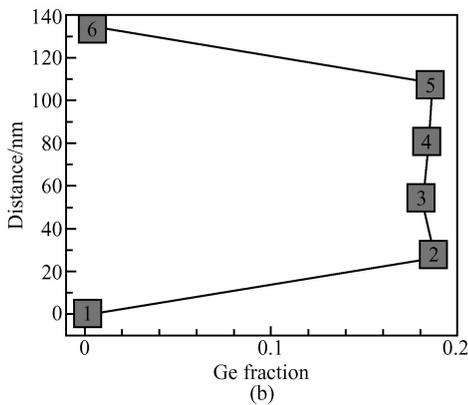
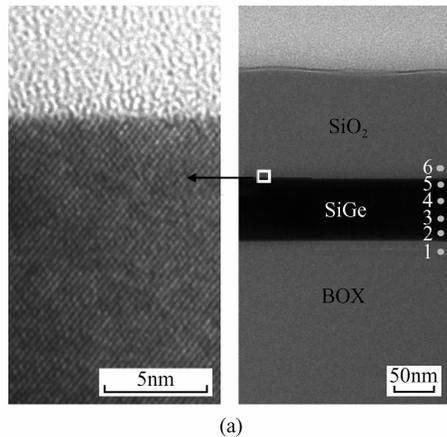


图 3 (a)改进型 Ge 浓缩技术制备 SGOI 材料的高分辨透射电镜照片;(b)由 X 射线能谱获得的 Ge 元素分布

Fig.3 (a) High-resolution TEM images of the fabricated SGOI structure;(b) Ge profiles across the layer measured by EDS

图 4 是样品的高分辨 X 射线衍射谱. 未氧化的样品经过退火, 由于 SOI 可以作为“容忍型”衬底, 所以 SiGe 中的应力可以释放, 退火后得到弛豫的 SiGe. 在图 4(a)中, 该弛豫 SiGe 的衍射峰在 34.18° 的位置, 而且峰相当狭窄, 说明 SiGe 具有高的晶体质量. 在经过 1h 氧化的样品中, 由于 SiGe 中 Ge 的元素分布有少量的梯度存在, 所以其衍射峰有些宽化. 但是, 由于该 SiGe 材料的 Ge 浓度与未氧化样品一致, 同时二者峰位几乎在同一位置, 因此和前者类似, 氧化 1h 的样品的应力得到了充分释放, 获得了完全弛豫的 SGOI 材料.

顶层 SiO₂ 用 HF 溶液腐蚀后, 原子力显微镜 (AFM) 用来表征 SGOI 材料的表面形貌 (见图 5). 通常 Si 上外延的 SiGe 层由于应力释放会导致位错, 在表面形貌上会有 cross-hatch^[12]. 但是, 本文获得的 SGOI 材料的 AFM 结果中无此现象, 表明 SiGe 层中应力释放过程没有引入位错. 其表面粗糙度约为 1.5nm, 远小于通常 Si 上面外延的 SiGe 薄膜 (~

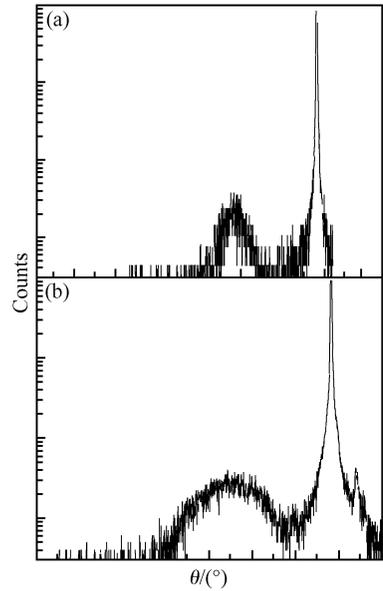


图 4 两种样品的高分辨 X 射线衍射图 (a)经过 1000°C 退火 20min 未经氧化的样品;(b) 1150°C, 氧气气氛中氧化 1h 的样品

Fig.4 High resolution XRD symmetric (004) scan for the sample after annealing at 1000°C for 20min without oxidation (a) and 1h oxidation at 1150°C (b)

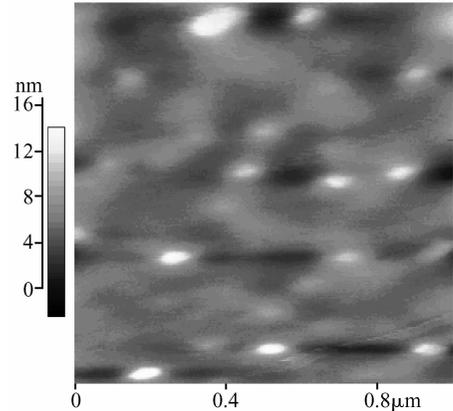


图 5 SGOI 材料的 AFM 照片(无顶层 SiO₂)

Fig.5 AFM image of the SGOI layer surface (with HF etching) The RMS roughness is estimated to be $\sim 1.5\text{nm}$.

10nm)^[13].

SiGe 层中的应力释放可以通过喇曼光谱 (Raman) 来检测, 如图 6 所示. I, II, III 和 IV 峰分别对应于 Si 衬底中 Si-Si, SiGe 层中 Si-Si, SiGe 层中 Si-Ge 振动模式和 SiGe 层中 Ge-Ge 振动模式, 所以这些振动模式对应的峰位均与其 SiGe 中 Ge 的浓度和所受的应力有关. 研究已经表明, 对于 Ge 百分浓度 $x \leq 0.2$, 无论是应变 SiGe 还是弛豫 SiGe, 其 Si-Si 振动模式的峰值位置均与 Ge 的百分浓度存在线

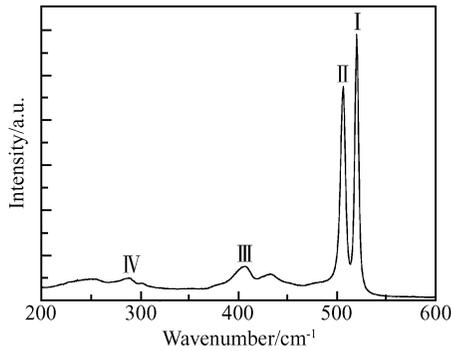


图6 SGOI材料的Raman光谱

Fig.6 Raman spectrum acquired from the fabricated SGOI structure

性关系. 计算过程利用了 Perry 提出的线性方程^[14]:

$$\begin{cases} \Delta_{p.a.} = 69.0x(\text{cm}^{-1}), & \text{完全弛豫} \\ \Delta_{s.l.} = 36.0x(\text{cm}^{-1}), & \text{完全应变} \end{cases} \quad (1)$$

其中 $\Delta_{p.a.}$ 是弛豫 SiGe 对应的 Si-Si 振动模式的 Raman 峰值位置相对于 Si 衬底的漂移; $\Delta_{s.l.}$ 是应变 SiGe 对应的 Si-Si 振动模式的 Raman 峰值位置相对于 Si 衬底的漂移. 将实验所测的 Si-Si 振动模式的 Raman 峰值位置相对于 Si 衬底的漂移 (Δ_{exp}) 与他们比较, 可以得到应力比率 S :

$$S = \frac{\Delta_{p.a.} - \Delta_{exp}}{\Delta_{p.a.} - \Delta_{s.l.}} \quad (2)$$

从图6中可以计算出 S 约为 5%, 说明 SiGe 层中的应力得到释放, 高温氧化以后获得了弛豫的 SGOI 材料. 该应力释放可以通过 SiGe 层在“容忍型衬底”上横向拓展的动力学模型解释^[15]. SiGe 层中承受的压应力是使 SiGe 晶格发生弛豫的驱动力, 同时 SiO_2 在温度超过 1000°C 的情况下会变得粘滞, 该压应力可以克服 SiGe 层和埋层 SiO_2 之间的附着力, 从而 SiGe 层可以在埋层 SiO_2 上滑移来释放其压应力而不需要在其中引入位错^[16].

4 结论

综上所述, 通过氧化 Si/SiGe/Si 三明治结构可以成功制备出应力释放的 SGOI 材料. Si 盖帽层有助于抑制 Ge 通过 GeO , $(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$ 或 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 等混合生成物损失. 喇曼结果显示 SiGe 层的应力得到了绝大部分的释放, 该现象可以通过 SiGe 层在“容忍型衬底”上横向拓展的动力学模型来解释. 该

改进技术有望用于未来的弛豫 SGOI 材料的制备, 从而走向应变 Si 应用领域.

参考文献

- [1] Nayak D K, Woo J C S, Park J S, et al. High-mobility p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor on strained Si. *Appl Phys Lett*, 1993, 62:2853
- [2] Welser J, Hoyt J L, Takagi S, et al. Strain dependence of the performance enhancement in strained-Si n-MOSFETs. *Tech Dig-Int Electron Devices Meet*, 1994:373
- [3] Mizuno T, Takagi S, Sugiyama N, et al. Electron and hole mobility enhancement in strained-Si MOSFET's on SiGe-on-insulator substrates fabricated by SIMOX technology. *IEEE Electron Device Lett*, 2000, 21:230
- [4] Ismail K. Si / SiGe high-speed field-effect transistors. *Tech Dig Int Electron Devices Meet*, 1995:509
- [5] Yin H, Huang R, Hobart K D, et al. Strain relaxation of SiGe islands on compliant oxide. *J Appl Phys*, 2002, 91:9716
- [6] Tezuka T, Sugiyama N, Takagi S. Dislocation-free relaxed SiGe-on-insulator mesa structures fabricated by high-temperature oxidation. *J Appl Phys*, 2003, 94:7553
- [7] Tezuka T, Sugiyama N, Takagi S, et al. Dislocation-free formation of relaxed SiGe-on-insulator layers. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:3560
- [8] Barin I, Knacke O. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Berlin: Springer, 1973
- [9] Kilpatrick S J, Jaccodine R J, Thompson P E. A diffusional model for the oxidation behavior of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. *J Appl Phys*, 1997, 81:8018
- [10] Luo Guangli, Lin Xiaofeng, Liu Zhinong, et al. Growth of full relaxed $\text{Si}_{0.83}\text{Ge}_{0.17}$ layer free of dislocations by UHV/CVD system. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(7):682 (in Chinese) [罗广礼, 林小峰, 刘志农, 等. 弛豫 SiGe 外延层的 UHV/CVD 生长. *半导体学报*, 2000, 21(7):682]
- [11] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, 1992
- [12] Fitzgerald E A, Samavedam S B, Xie Y H, et al. A influence of strain on semiconductor thin film epitaxy. *J Vol Sci Technol A*, 1997, 15:1048
- [13] Currie M T, Leitz C W, Langdo T A, et al. Carrier mobilities and process stability of strained Si n- and p-MOSFETs on SiGe virtual substrates. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19:2268
- [14] Tsang J C, Mooney P M, Dacol F, et al. Measurements of alloy composition and strain in thin $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers. *J Appl Phys*, 1994, 75:8098
- [15] Luo Y H, Liu J L, Jin G, et al. Effective compliant substrate for low-dislocation relaxed SiGe growth. *Appl Phys Lett*, 2001, 78:1219
- [16] Yin H, Hobart K D, Kub F J, et al. High-germanium-content SiGe islands formed on compliant oxide by SiGe oxidation. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:3624

Mechanism in SiGe-on-Insulator Fabricated by Modified Ge-Condensation Technique

Zhang Miao^{1,†}, Di Zengfeng¹, Liu Weili¹, Luo Suhua¹, Song Zhitang¹,
Chu Paul K², and Lin Chenglu¹

(1 *Research Center of Semiconductor Functional Film Engineering Technology, State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(2 *Department of Physics and Material Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

Abstract: An improved technique is demonstrated to fabricate silicon-germanium on insulator (SGOI) starting with a sandwiched structure of Si/SiGe/Si. After oxidation and successive annealing of the sandwiched structure, a relaxed SGOI structure with 18% Ge fraction is produced. The results indicate that the added Si cap layer is advantageous in suppressing Ge loss at the initial stage of SiGe oxidation and the subsequent annealing process homogenizes the Ge fraction. Raman measurements reveal that the strain in the SiGe layer is fully relaxed at high oxidation temperature ($\sim 1150^\circ\text{C}$) without generating any threading dislocations and crosshatch patterns, which generally exist in the relaxed SiGe layer on bulk Si substrate.

Key words: SiGe-on-insulator; oxidation; diffusion

PACC: 7340T; 8160; 6630J

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0252-05

[†] Corresponding author. Email: mzhang@simgui.com.cn

Received 11 October 2005, revised manuscript received 23 December 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics