

# GSMBE 外延生长 SGOI 材料的退火行为<sup>\*</sup>

刘 超<sup>1</sup> 高兴国<sup>1,2</sup> 李建平<sup>1</sup> 曾一平<sup>1</sup> 李晋闽<sup>1</sup>

(1 中国科学院半导体研究所 材料中心, 北京 100083)

(2 北京师范大学物理系, 北京 100875)

**摘要:** 在 SIMOX SOI 超薄硅衬底上外延生长了高质量 Si Ge 合金薄膜来制备 SGOI(Si Ge on insulator) 样品, 并研究了其在 1050 °C 氧化气氛中的高温退火行为. 用 Raman, DCXRD, RBS 和光学显微镜等分析手段对 SGOI 样品在退火前后的性能进行了表征. 分析结果表明: SGOI 样品表面的穿透位错密度约为  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ; 高温退火处理可以促进 SGOI 样品中异质外生长 Si Ge 合金薄膜的弛豫化和超薄 Si 夹层向 Si Ge 合金薄膜的转化, 进一步提高 Si Ge 薄膜的晶体质量, 并且有助于获得高 Ge 组分的 SGOI 材料.

**关键词:** MBE; 绝缘体上硅锗; 退火行为

**PACC:** 6855; 6860

**中图分类号:** TN405.98<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)06-1149-05

## 1 引言

绝缘体上硅锗(Si Ge on insulator, SGOI)是近年来日趋成熟的 SOI 技术和蓬勃发展的 Si Ge 技术相结合而产生的一种新型微电子材料,因而受到人们广泛的关注和研究. SGOI 材料以其独特的全介质隔离结构和作为外延生长应变硅薄膜的衬底材料(virtual substrate),可为研发新型的超高速、低功耗、抗辐射、高集成度硅基器件和芯片提供一种新的解决方案,并有希望成为突破体硅器件的物理极限而在深亚微米超大规模集成电路芯片主流技术中获得广泛的应用. 它已被 ITRS(international technology roadmap for semiconductors)列入 CMOS 技术今后几年发展的路线图,成为了国际上硅基材料研究的新热点.

目前对 SGOI 材料的制备技术及其性能表征仍是各国研究者的重点研究方向. 如何提高 SGOI 材料的性能价格比将直接关系到与它密切相关的应变硅技术(strained silicon on insulator, SSOI)能否在高性能 CMOS 器件上获得广泛的应用前景. 已经报道的有关 SGOI 材料的制备方法有:注氧隔离法

(SIMOX)<sup>[1~3]</sup>、晶片键合法(wafer bonding)<sup>[4]</sup>、智能切割法(smart cut)<sup>[5,6]</sup>和外延生长法<sup>[7]</sup>等. 本文介绍我们用气源分子束外延工艺在 SOI 超薄硅衬底上制备高质量弛豫态 Si Ge 合金薄膜样品及其退火行为的初步研究结果.

## 2 实验

实验以乙硅烷( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )和固态锗源(Ge)为分子束源,上海新傲有限公司生产的两种表面 Si 膜为 p 型、(100)晶向的  $\phi 100\text{mm}$ (Si 膜厚 31.7nm,  $\text{SiO}_2$  埋层厚 366.7nm)和  $\phi 150\text{mm}$ (Si 膜厚 35.0nm,  $\text{SiO}_2$  埋层厚 155.0nm)的 SIMOX SOI 材料为衬底(用激光切割成  $\phi 38\text{mm}$  尺寸后使用),在国产 GSMBE-75 型设备上外延生长 Si Ge 合金薄膜来制备 SGOI 材料样品. 外延生长实验前 SOI 衬底需用集成电路工艺中常用的 Shiraki 法进行严格的表面清洗,并在生长室的高真空状态下加热衬底到 700~850 °C 以除去样品表面的自然氧化层;用反射式高能电子衍射(RHEED)对样品表面的再构图像进行实时监测,待衬底表面出现清晰明亮的线型再构并稳定一段时间后,再降低衬底温度至 500~530 °C,开始未有意

<sup>\*</sup>国家自然科学基金资助项目(批准号:60276045)

刘 超 男,1964 年出生,副研究员,主要从事半导体薄膜材料的生长、物理和器件研究.

2004-09-01 收到,2004-10-21 定稿

掺杂的 SiGe 合金薄膜外延生长. Ge 源温度为 1050 ~ 1150 °C, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 气体流量为 6mL/min, 生长时间约 50 ~ 240min. 在大气气氛下通入少量纯氧气的石英玻管退火炉中对部分样品进行 1050 °C, 5h 高温退火处理. 退火后的 SGOI 样品用体积配比 HF : H<sub>2</sub>O = 2 : 1 的腐蚀液浸泡 30min, 以除去样品表面氧化生成的 SiO<sub>2</sub> 层. 用 Raman, DCXRD, RBS 和光学显微镜等分析手段对 SGOI 样品在退火前后的性能进行了分析.

### 3 结果与讨论

图 1 是不同工艺条件下制备的 0116<sup>#</sup> 和 0717<sup>#</sup> 两个 SGOI 样品在退火前后的室温 Raman 光谱分析结果. 测试中采用背散射配置方式, 以 Ar<sup>+</sup> 激光器发射的 514.5nm 谱线为光源, 输出功率约为

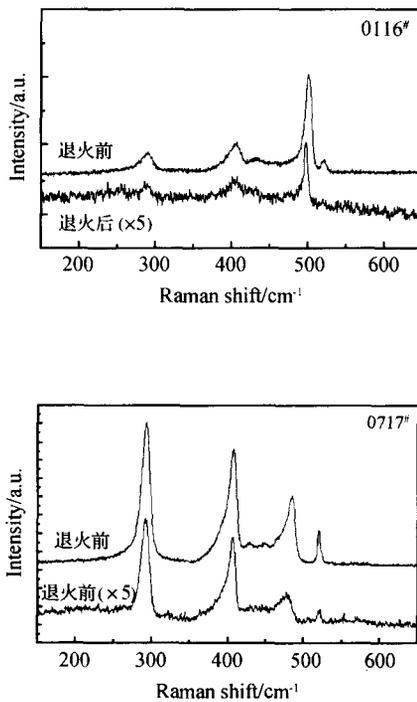


图 1 SGOI 样品在退火前后的 Raman 光谱分析

Fig. 1 Raman spectra of SGOI samples with before and after annealing process

400mW, 照射的斑点约  $1\mu\text{m}^2$ . 图中波数为 300, 400 和  $500\text{cm}^{-1}$  附近的三个 Raman 峰分别对应于 SiGe 合金薄膜中的 Ge-Ge, Si-Ge 和 Si-Si 光学声子振动模式, 它们在低能端都出现了非对称展宽. 这可能与 SiGe 合金中晶体缺陷参与声子散射和 LO, TO 声子在应变作用下发生分裂 (由于 Si-Ge 键的极性很

弱, 弛豫态 SiGe 中的 TO 和 LO 声子一般是简并的), 以及 TO 声子也参与部分散射有关. 在  $520\text{cm}^{-1}$  波数附近的 Raman 峰对应于 Si 衬底的 Si-Si 光学声子模式. 此外, 在  $420 \sim 470\text{cm}^{-1}$  波数附近还出现了 1 ~ 3 个较弱的 Raman 光谱峰, 特别是在高 Ge 组分 SiGe 合金样品的 Raman 谱中十分明显 (如 0717<sup>#</sup> 样品). 这与 SiGe 合金中处于局域化的 Si-Si 光学振动模式受到最近邻 Ge 原子的影响密切相关<sup>[8,9]</sup>.

对比图 1 中 SGOI 样品在退火前后的 Raman 光谱峰位可以发现: 退火后样品的 Si-Si 声子峰和 Si-Ge 声子峰都出现了红移 (向波数减小的方向移动), 其红移变化量随着 SiGe 合金中 Ge 组分含量的增加而增大, 其中 Si-Si 声子峰的红移变化量又明显大于 Si-Ge 声子峰的红移变化量 (0717<sup>#</sup> 样品 Si-Si 声子峰红移了  $8.5\text{cm}^{-1}$ ). 样品中 Ge-Ge 声子峰的移动方向与 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 合金中 Ge 组分  $x$  是否大于 0.5 有关. 低 Ge 组分 0116<sup>#</sup> 样品的 Ge-Ge 声子峰在退火后红移了  $5.66\text{cm}^{-1}$ , 而高 Ge 组分 0717<sup>#</sup> 样品的 Ge-Ge 声子峰在退火后却蓝移 (向波数增大的方向移动) 了  $0.38\text{cm}^{-1}$ . 这是因为在 Si 衬底上外延生长的 SiGe 薄膜晶格中存在压应变, 在压应变作用下导致上述所有 Raman 峰位向高能端蓝移, 而 SiGe 合金中 Ge 组分的变化也可引起 Raman 峰位的移动. 在高温退火后, SGOI 样品中的 SiGe 合金薄膜将发生晶格弛豫过程和合金中 Ge 组分的变化. 晶格弛豫将减小 SiGe 薄膜晶格中的压应变而引起所有 Raman 峰位向低能端红移, 与此同时, 合金中 Ge 组分的增大也将引起所有 Raman 峰位向低能端红移, 而 Ge 组分的减小则能引起所有 Raman 峰位向高能端蓝移. 所有 Raman 峰位的移动方向都取决于上述两种机理相互叠加的结果, 其中 Si-Si 声子峰位受到应变的影响较大, 而 Ge-Ge 声子峰位则受 Ge 组分的影响较大. 上述实验结果表明: 在高温退火后, 0116<sup>#</sup> 样品的 Ge 组分变大了, 而 0717<sup>#</sup> 样品的 Ge 组分却变小了. 这与下面对 Raman 峰强相对比值的分析结果是一致的.

在 Raman 光谱的峰强方面, 样品退火前后的  $I_{\text{Si-Ge}}/I_{\text{Si-Si}}$  值和  $I_{\text{Ge-Ge}}/I_{\text{Si-Ge}}$  值都有同方向变化的规律. 低 Ge 组分 0116<sup>#</sup> 样品的  $I_{\text{Si-Ge}}/I_{\text{Si-Si}}$  值由退火前的 0.47 变为退火后的 0.88, 即该样品中 SiGe 合金薄膜的 Ge 含量提高了; 而高 Ge 组分 0717<sup>#</sup> 样品的  $I_{\text{Si-Ge}}/I_{\text{Si-Si}}$  值由退火前的 1.48 变为退火后的 1.38,

其 Ge 含量却降低了. 上述样品的 Ge-Ge 声子峰分别出现了红移和蓝移的现象也支持这一结论. 在氧化气氛中对 SiGe 薄膜进行 1000 以上高温退火时, 由于 Si 比 Ge 更易和氧反应形成氧化物, 因而样品表面上更易于氧化生成 SiO<sub>2</sub> 层. 在高温状态下 Ge 原子在 SiGe 和 Si 层中扩散系数很大而在 SiO<sub>2</sub> 中的扩散系数很小, 因此 SiO<sub>2</sub> 层可以有效阻止 Ge 原子的扩散. 在高温氧化的过程中, 一方面 Ge 原子在 SiGe/Si 层晶格中的快速扩散将使界面处的 Si 薄层向 SiGe 合金层转化(使 SiGe 合金薄膜中的 Ge 组分减小); 另一方面随着氧化过程的不断进行, 样品表面 SiO<sub>2</sub> 层的逐渐增厚, Ge 元素在 SiGe 合金层中将出现富集现象<sup>[7,10]</sup>. 本文中 0116# 样品是在化学清洗后的 SOI 衬底上直接外延生长 SiGe 薄膜制备的, SiGe 层下面的 Si 膜很薄(约 10~20nm), 在高温退火后已几乎转化成 SiGe 合金薄膜. 0717# 样品是在先外延生长了一层较厚的 Si 膜之后再外延生长 SiGe 薄膜制备的, 因而在高温退火后仍有未被 SiGe 合金化的 Si 膜, 从图 1 样品退火后的 Raman 光谱中是否有 520cm<sup>-1</sup> 的 Si-Si 声子峰可以说明上述观点.

另外, 本文 SGOI 样品退火前后的 Raman 光谱分析是前后分两批进行测试的, Raman 测试条件(激光激发功率、信号积分时间、测试方位等)的不同很可能是导致图 1 中退火后样品的 Raman 光谱峰强均显著低于其退火前的对应峰强(峰强减弱了 5 倍)的主要原因. 因为样品表面可能存在的非晶态 SiO<sub>2</sub> 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 介质膜的 Raman 活性极弱, 不可能对退火后样品的 Raman 光谱峰强产生明显影响<sup>[11]</sup>, 而 SiGe 合金膜厚也未明显减薄. 退火样品用稀 HF 溶液腐蚀抛光后的表面光亮如镜, 用光学数码显微镜放大 4200 倍的图像测试样品的表面缺陷密度(Etch-pit-density) 约为 5 × 10<sup>5</sup>/cm<sup>2</sup>. DCXRD 和 RBS 的分析结果显示其 SiGe 合金薄膜的晶体质量有所提高.

由于 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 合金中三种主要光学声子的频率与 Ge 组分 x 和薄膜应变量 呈准线性变化关系, 根据文献[12]总结的公式:

$$\begin{cases} \nu_{\text{Si-Si}} = 520.0 - 65.0x + 34 \\ \nu_{\text{Si-Ge}} = 400.5 + 14.2x + 24 \end{cases}$$

(Ge 组分: 0 < x < 0.5)

式中 为归一化的应变系数: = /0.0417, = a'/a<sub>0</sub>, 其中 a<sub>0</sub> 表示完全弛豫态 SiGe 合金薄膜的晶

格常数, 即将纯 Ge 外延生长在 Si(100) 衬底上时其归一化应变系数 = 1. 将 0116# 样品退火前后的 Raman 光谱 Si-Si 和 Si-Ge 声子频率测量值代入上式求解, 退火前它的 Ge 组分 x 和归一化应变系数分别是 0.34 和 0.093, 退火后分别变为 0.374 和 0.067. 计算结果表明: 0116# 样品在高温退火后其 SiGe 合金薄膜的 Ge 含量提高了, 应变状态得到了进一步弛豫化( 值变小), 再一次验证了上述对 Raman 谱图的分析结果. 该公式不能用于 0717# 样品的 Raman 数据计算, 因为其 Ge 组分 x > 0.5.

图 2 是 0723# SGOI 样品退火前后的 X 射线双晶衍射谱图(DCXRD). 从图中可以看出, 退火前后 SiGe 衍射峰的形态出现了明显变化, 由退火前的非对称性衍射峰变成了退火后的对称性衍射峰, 其半峰宽(FWHM) 明显减小, 说明退火后样品的 SiGe 合金薄膜的晶体质量得到了提高. 但谱图中的 SiGe 衍射峰位在退火前后几乎无变化, 显示其 Ge 组分没有明显变化. 用卢瑟夫背散射谱(RBS) 分析退火后 0723# 样品的结果显示, 其 SiGe 薄膜的厚度为 353nm, Ge 组分 x = 0.58. 其它 SGOI 样品在退火前后的 DCXRD 谱图也有类似结果, 退火后 SiGe 衍射峰的半峰宽均有减小, 对 SiGe 厚膜样品尤为明显, 而谱图中 SiGe 衍射峰位则取决于 Ge 组分的高低而有所不同.

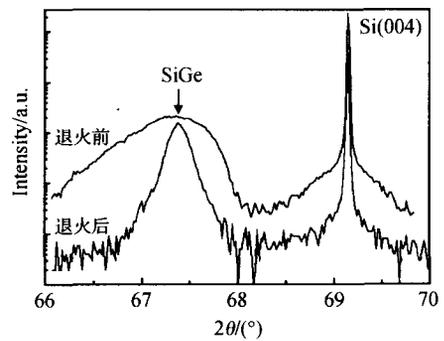


图 2 0723# SGOI 样品退火前后的 X 射线双晶衍射谱图  
Fig. 2 DCXRD diffraction pattern of 0723# SGOI sample with before and after annealing process

图 3 是高温退火后 SGOI 样品的卢瑟夫背散射分析谱图. 实验采用 2.022MeV He<sup>+</sup> 为入射离子束源, 金硅面垒探测器检测背散射的 He<sup>+</sup> 信号. 谱图上 340~420 通道数对应于 SiGe 层中的 Ge 峰, 220~290 通道数对应于 SiGe 层中的 Si 峰, 110~140 通道数对应于埋层 SiO<sub>2</sub> 的 O 峰, 220 以下的通道数

对应于 SOI 衬底上的 Si 峰. RBS 谱图上沟道谱与随机谱的巨大差异表明:高温退火后上述 SGOI 样品表面的 SiGe 合金薄膜的晶体质量都很好. 用 SIMNRA 软件对样品 RBS 随机谱信号进行拟合分析的结果显示:0116<sup>#</sup> SGOI 样品的 SiGe 层厚度为 438.7nm, Ge 组分为 0.36, SiO<sub>2</sub> 埋层厚度为 154nm,其中 Ge 组分和 SiO<sub>2</sub> 埋层厚度的测量值分别与 Raman 光谱测定的 0.34 和所用  $\phi$ 150mm SOI 衬底材料标称的 155  $\pm$  2.5nm 相一致.0717<sup>#</sup> SGOI 样品的 SiGe 层厚度为 99.0nm, Ge 组分 0.57, SiO<sub>2</sub> 埋层厚度为 361nm,其中 SiO<sub>2</sub> 埋层厚度的测量值与所用  $\phi$ 100mm SOI 衬底材料标称的 366.7  $\pm$  0.7nm 也十分相近.

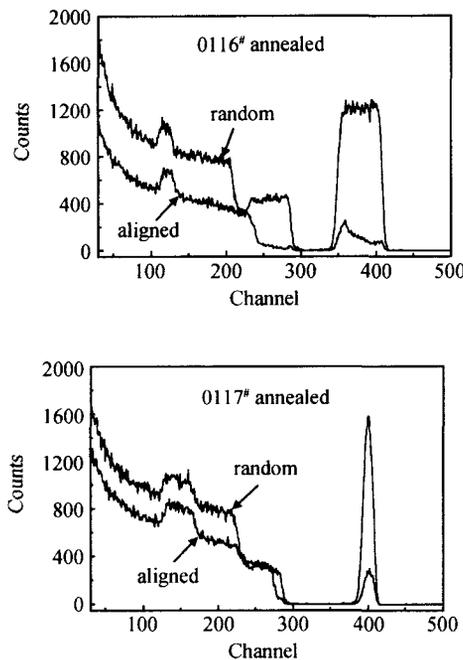


图 3 高温退火后 SGOI 样品的卢瑟夫背散射分析谱图

Fig.3 RBS spectra of SGOI samples after annealing process

## 4 结论

采用气源分子束外延工艺在 SIMOX SOI 衬底上制备出了 Ge 含量和 SiGe 层厚度都可在大范围变化的高质量 SGOI 材料. 对原生 SGOI 样品在氧化气氛中进行 1050  $^{\circ}$ C 恒温 5h 以上的高温退火处理,可以促进异质外延生长 SiGe 合金薄膜的弛豫化和 SOI 衬底上超薄 Si 夹层向 SiGe 合金薄膜的转

化,进一步提高薄膜的晶体质量,并且有助于获得高 Ge 组分的新型 SGOI 材料. 这对于研制高性能 Si 基器件用应变 Si 薄膜材料的工作十分有利,以 SOI 材料为衬底用外延生长法结合高温退火工艺来制备高质量 SGOI 材料是一种非常有发展潜力的新技术.

## 参考文献

- [ 1 ] Ishikawa Y, Shibata N, Fukatsu S, et al. SiGe-on-insulator substrate using SiGe alloy grown Si(001). Appl Phys Lett, 1999, 75(7) :983
- [ 2 ] Sugiyama N, Mizuno T, Takagi S, et al. Formation of strained-silicon layer on thin relaxed-SiGe/SiO<sub>2</sub>/Si structure using SIMOX technology. Thin Solid Films, 2000, 369:199
- [ 3 ] An Zhenghua, Wu Yanjun, Zhang Miao, et al. Relaxed silicon-germanium-on-insulator substrates by oxygen implantation into pseudomorphic silicon germanium/silicon heterostructure. Appl Phys Lett, 2003, 82(15) :2452
- [ 4 ] Taraschi G, Langdo T A, Currie M T, et al. Relaxed SiGe-on-insulator fabricated via wafer bonding and etch back. J Vac Sci Technol B, 2002, 20(2) :725
- [ 5 ] Huang L J, Chu J O, Canaperi D F, et al. SiGe-on-insulator prepared by wafer bonding and layer transfer for high-performance field-effect transistors. Appl Phys Lett, 2001, 78(9) :1267
- [ 6 ] Langdo T A, Currie M T, Lochtefeld A, et al. SiGe-free strained Si on insulator by wafer bonding and layer transfer. Appl Phys Lett, 2003, 82(24) :4256
- [ 7 ] Tezuka T, Sugiyama N, Takagi S, et al. Fabrication of a strained Si on sub-10-nm-thick SiGe-on-insulator virtual substrate. Mater Sci Eng B, 2002, 89:360
- [ 8 ] Alonso M I, Winer K. Raman spectra of c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys. Phys Rev B, 1989, 39(14) :10056
- [ 9 ] Olivares J, Mart í n P, Rodr í guez A, et al. Raman spectroscopy study of amorphous SiGe films deposited by low pressure chemical vapor deposition and polycrystalline SiGe films obtained by solid-phase crystallization. Thin Solid Films, 2000, 358:56
- [ 10 ] Le Goues F K, Rosenberg R, Nguyen T, et al. Oxidation studies of SiGe. J Appl Phys, 1989, 65(4) :1724
- [ 11 ] P é rez-Rodr í guez A, Cornet A, Morante J R, et al. Physical techniques for silicon layer analysis. Microelectron Eng, 1998, 40:223
- [ 12 ] Tsang J C, Mooney P M, Dacol F, et al. Measurements of alloy composition and strain in thin Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> layers. J Appl Phys, 1994, 75(12) :8098

## Annealing Behavior of SGOI Thin Films Grown by Gas Source Molecular Beam Epitaxy \*

Liu Chao<sup>1</sup>, Gao Xingguo<sup>1,2</sup>, Li Jianping<sup>1</sup>, Zeng Yiping<sup>1</sup>, and Li Jinmin<sup>1</sup>

(1 Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** SiGe-on-insulator (SGOI) samples are prepared by gas-source molecular beam epitaxy (GSMBE) through growing a high quality SiGe epilayer on ultra-thin silicon-on-insulator (SOI) substrates using Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and Ge as source materials. The samples are then annealed at 1050 °C in an oxidizing atmosphere for more than 5h. The effect of high temperature annealing on properties of SGOI samples is investigated, and Raman, DCXRD, RBS, and optical microscope are used to characterize the samples before and after annealing process. A surface threading dislocation density of about  $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$  is achieved for the SGOI samples. The high temperature anneal process can promote strain relaxation of the hetero-epitaxial SiGe alloy film as well as transformation of the ultra-thin Si underlayer into the SiGe alloy film. The crystalline quality of SiGe epilayer could be improved and also help to prepare high quality Ge-rich SGOI materials.

**Key words:** MBE; SGOI; annealing behavior

**PACC:** 6855; 6860

**Article ID:** 0253-4177(2005)06-1149-05

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60276045)

Liu Chao male, was born in 1964, associate professor. He is engaged in the research on semiconductor film material growth, physics, and devices.

Received 1 September 2004, revised manuscript received 21 October 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics