

# 热退火 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构薄膜质量改进\*

谭利文<sup>1</sup> 王俊<sup>1</sup> 王启元<sup>1</sup> 郁元桓<sup>1</sup> 刘忠立<sup>2</sup> 邓惠芳<sup>1</sup> 王建华<sup>1</sup> 林兰英<sup>1</sup>

(1 中国科学院半导体研究所材料中心, 北京 100083)

(2 中国科学院半导体研究所微电子研发中心, 北京 100083)

**摘要:** 采用高真空 MOCVD 外延技术, 利用 TMA(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 和 O<sub>2</sub> 作为反应源, 在 Si(100) 衬底上外延生长  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  绝缘膜形成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料。同时, 引入外延后退火工艺以便改善  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  薄膜的晶体质量及电学性能。测试结果表明, 通过在 O<sub>2</sub> 常压下的退火工艺可以有效地消除  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的残余热应力及孪晶缺陷, 改善外延层的晶体质量, 同时可以提高 MOS 电容的抗击穿能力, 降低漏电电流。

**关键词:**  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; SOI; MOCVD; 退火

**PACC:** 6855; 8115

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2002)11-1178-04

## 1 引言

CMOS/SOI(silicon on insulator) 器件和电路与体硅器件相比具有高速、低功耗、良好的散热与介质隔离及抗辐射等优点, 因此被誉为本世纪最重要的集成电路技术, 国际上许多专家预测 SOI 技术可能成为亚 50nm 器件及其他集成电路的主流技术。而 SOI 材料是 SOI 技术的基础, 目前制备 SOI 材料主要采用注氧隔离(SIMOX)技术、硅片键合(SDB)技术、智能剥离及外延技术。与 SIMOX 和 SDB 技术相比, 外延生长技术具有其他技术所没有的独特优点: (1) 完全与现有的硅集成电路工艺兼容, 可以制备出膜厚可控的超薄层绝缘介质膜和硅膜; (2) 可以实现绝缘介质膜、硅膜的交替连续生长形成叠层 SOI 结构, 因此具有三维立体电路开发价值<sup>[1,2]</sup>; (3) 形成的硅基氧化物外延衬底材料 EOS(epitaxial oxide on silicon) 可以作为其它有源层如 GaAs、GaN 和 GeSi 良好的硅基衬底平台, 实现微电子和光电子有源器件的系统集成。

经过多年的研究探索, Ishida<sup>[3~6]</sup> 等人在 Si 衬底上外延生长单晶  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  绝缘膜形成 EOS 结构, 然后在其上外延单晶 Si 薄膜形成双异质外延 Si/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的 SOI 材料, 并成功地用其制作了 MOS 器件和高温压力传感器。同时, 我们实验室利用高真空 MOCVD<sup>[7]</sup> 及 SOS 硅外延技术, 在单晶 Si(100) 衬底上制备出双异质 Si/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  SOI 材料, 并成功地制作了单管及 CMOS 集成电路。Si/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构材料的外延生长的关键在于 Si 衬底上外延生长单晶  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  绝缘膜,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的质量将影响顶层 Si 薄膜的质量, 从而严重影响其器件的性能。目前, 采用双异质 Si/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的 SOI 材料制作的 MOS 器件的沟道漏电电流较大, 其原因之一就是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的结晶质量、厚度均匀性及绝缘性能不够理想。因此, 提高  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层质量, 将是制备高质量双异质 Si/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构材料的关键。本文利用高真空 MOCVD 外延技术, 采用两步外延生长工艺<sup>[8]</sup> 在 Si(100) 衬底上外延  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 并进一步引入外延后退火工艺来改善  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的结晶质量及绝缘性能, 制备出

\* 国家重点基础研究专项经费资助项目(No. G20000365)

谭利文 男, 1973 年出生, 助理研究员, 目前主要从事新型硅基 SOI 材料的外延生长研究。

王俊 男, 1967 年出生, 工程师, 目前主要从事新型硅基 SOI 材料的外延生长研究。

王启元 男, 1964 年出生, 副研究员, 目前主要从事半导体硅、SOS 及新型硅基 SOI 材料的外延生长与材料物理研究。

2002-01-29 收到, 2002-04-16 定稿

©2002 中国电子学会

高质量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  外延衬底材料.

## 2 实验方法

本文采用自行设计研制的冷壁立式超低压 MOCVD 外延设备<sup>[7]</sup>,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  和  $\text{O}_2$  作为反应源, 利用两步外延生长工艺<sup>[8]</sup>, 在电阻率为  $6\sim 9\Omega \cdot \text{cm}$  的 p 型  $\text{Si}(100)$  衬底上外延生长  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  绝缘膜形成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构. 然后, 把  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  外延片放入微扩散炉中, 在  $\text{O}_2$  常压  $1000^\circ\text{C}$  高温环境中退火 1 h, 具体的工艺参数如表 1 所示. 同时, 采用反射式高能电子衍射(RHEED)、X 射线衍射(XRD)及高频 C-V 曲线对材料进行了表征.

表 1  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  材料外延生长及退火工艺参数

Table 1 Epitaxial process annealing conditions of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  film

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜外延工艺	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构材料退火工艺
背底真空/Pa	$5 \times 10^{-6}$
TMA 流量/secm	25
$\text{O}_2$ 流量/secm	70
生长气压/Pa	$3 \times 10^{-2}$
生长温度/°C	930(0.5 h)/1000(1.5 h)
生长时间/h	2
膜厚/nm	70

## 3 实验结果

### 3.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构材料的 XRD

图 1 给出了波长  $\lambda = 0.154056\text{nm}$  XRD 衍射仪测得的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料退火前后的 XRD 衍射结果. 从图 1 可以看出, 在 a 曲线(退火前)中  $45.62^\circ$  处有一个明显的衍射峰, 而在 b 曲线(退火后)中这一衍射峰移到了  $45.86^\circ$ , 而在 JCPDS 卡(卡号: 10-425)中给出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  的衍射峰  $2\theta = 45.90^\circ$ (X 射线波长  $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ). 由此可见, 这两个衍射峰对应于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  的衍射峰. 与  $45.90^\circ$  相比,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  的衍射峰向小的方向移动了  $0.28^\circ$ , 这可能是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层中存在残余应力而导致了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格畸变所引起的. 由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层与衬底 Si 的热膨胀系数失配较大, 因此高温生长后的冷却过程中会产生热应力, 致使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格畸变从而导致了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  晶面衍射峰位的飘移. 而经过退火后,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  晶面衍射峰位的飘移现象消失了, 这说明通过退火工艺可以

有效地缓解  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层中存在的残余应力. 同时, 从测试结果可以看出, 退火后  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  的衍射峰的强度增大, 而半高宽(FWHM)则从  $0.44^\circ$  减小到  $0.22^\circ$ . 这一结果表明,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料经过退火后  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的结晶质量有了明显的改善.

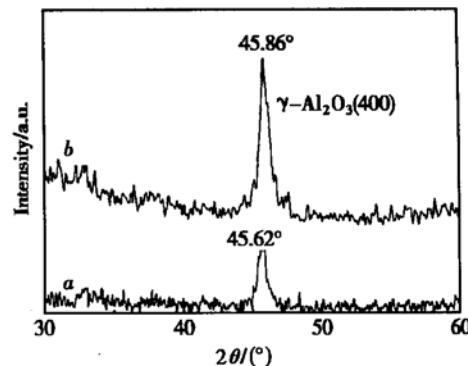


图 1  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料的 XRD 衍射谱 a: 退火前; b: 退火后

Fig. 1 XRD results of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  film a: as-grown  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  film; b: annealed  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  film

### 3.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构材料的 RHEED

为了进一步分析  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料的退火效应, 我们采用 JEM-200CX 型反射式高能电子衍射仪对样品进行了表征. 图 2 为退火前后  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的 RHEED 衍射花样图, 电子束沿 Si 的 [100] 方向入射. 从图 2 可以看出, 退火前  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

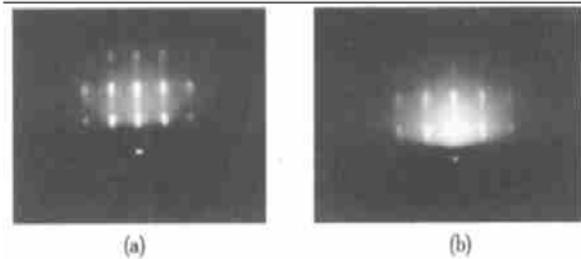


图 2  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的 RHEED 衍射花样图 (a) 退火前; (b) 退火后

Fig. 2 RHEED patterns (a) As-grown  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  film; (b) Annealed  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  film

外延层的电子衍射花样为点状花样, 没有发现多晶衍射环, 这与 XRD 衍射谱中只出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$  的衍射峰相对应. 但是, 在每个较亮的衍射斑点旁边都伴随一个较暗的李晶斑点. 经过退火后, 我们发现样品的 RHEED 衍射斑点变得细长, 同时原有的李

晶斑点消失了,这与 XRD 衍射谱中半高宽从 0.44° 减小到 0.22° 相对应。由此可知,退火工艺可以有效地消除  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层中的孪晶缺陷,从而改善  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的结晶质量。

### 3.3 $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构材料的电学性能测试结果

为了测定  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料的电学性能,我们测试了  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的高频 C-V 曲线及其漏电电流。退火前测得  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的最大电容为 50pF,由此计算出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  绝缘膜的介电常数约为 4,而击穿场强大部分在 1.1~2.3MV/cm 范围内。图 3 给出了在  $\text{O}_2$  常压下退火后外延生长的  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的高频(1MHz)C-V 曲线,计算出退火后的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  膜的介电常数约为 6,而击穿场强大部分在 3~6MV/cm 范围内。

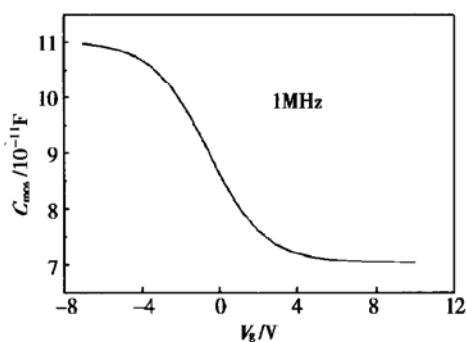


图 3 退火后  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的 C-V 曲线

Fig. 3 High frequency C-V curve of  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (annealed  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

数约为 6,而击穿场强大部分在 3~6MV/cm 范围内。图 4 为  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的 I-V 曲线,在门电压为 3V 时,退火前其漏电电流约为  $3 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ ,退火后为  $2.8 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ ,明显好于退火前。

由此可见,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层经过退火后其抗击穿能力及漏电电流都有了较大的改善。有研究表明<sup>[9]</sup>,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层厚度小于 25nm 的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  外延片在  $\text{O}_2$  中退火时,  $\text{O}_2$  可以渗透  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面层中形成薄层  $\text{SiO}_2$ ,即形成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  结构,从而可以提高  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层绝缘性能,改善  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的抗击穿能力及降低其漏电流。为了验证  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面层中是否存在薄层  $\text{SiO}_2$ ,我们测试了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  俄歇深度谱。在俄歇深度谱中虽然没有发现界面清晰的  $\text{SiO}_2$  层,但是在 HF(1:10) 溶液抗腐蚀实验中,发现退

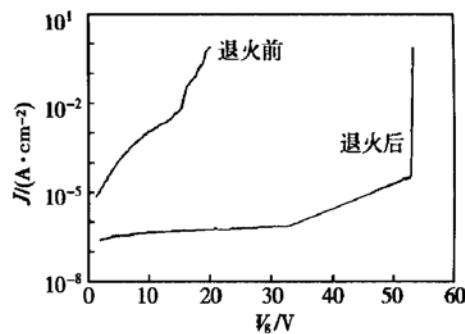


图 4  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  结构的 I-V 曲线

Fig. 4 Leakage current characterise for  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

火后的样品在 HF 溶液中浸泡 10min 左右,就会出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层与 Si 衬底分离的现象;而没有退火的样品浸泡几个小时也未出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层与 Si 衬底分离的现象。因此,我们认为退火后在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面层中形成了薄层的  $\text{SiO}_2$ 。由此可见,本实验中退火后  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  电学性能的改善可能与氧扩散和界面处薄层  $\text{SiO}_2$  形成有关。另外,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面处组分结构变化还有待进一步研究。

## 4 结论

本文利用  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  和  $\text{O}_2$  作为反应源,采用 MOCVD 外延技术在  $\text{Si}(100)$  衬底上外延  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  绝缘膜形成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结构材料,并对其退火效应进行分析。测试结果表明,通过在  $\text{O}_2$  常压下的退火工艺可以有效地消除  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  外延层的残余热应力及孪晶缺陷,改善外延层的晶体质量,同时可以提高 MOS 电容的抗击穿能力,降低漏电电流。

## 参考文献

- [1] Ishiwara Hiroshi, Asano Tanemasa. Appl Phys Lett, 1982, 40: 66
- [2] Ihara M, Arimoto Y, Jifuku M, et al. J Electrochem Soc, 1982, 129: 256
- [3] Ishida M, Katake I, Ohitake N, et al. Appl Phys Lett, 1988, 52: 1326
- [4] Ishida M, Yamaguchi S, Mase Y, et al. J Appl Phys, 1991, 69: 8408
- [5] Chung G S, Kawahito S, Ishida M, et al. Jpn J Appl Phys, 1991, 30: 1378
- [6] Ishida Makoto, Lee Young-Tae, Higashino Touru, et al. Jpn J Phys, 1995, 34: 831

- [ 7 ] Zan Yude, Wang Jun, Lin Lanying, et al. Heteroepitaxial growth of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si with HVMOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 1998, 19: 886(in Chinese) [ 管育德, 王俊, 林兰英, 等.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100) 薄膜高真空 MOCVD 异质外延生长. 半导体学报, 1998, 19: 886]
- [ 8 ] Tan Liwen, Wang Jun, Wang Qiyuan, et al. J Cryst Grwth, 2002, 236(1~3): 261
- [ 9 ] Ishida Makoto, Hori Hirotugu, Kondo Fumitaka, et al. Jpn Appl Phys, 2000, 29: 2078

## Improvement of $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si Heterostructure Films by Thermal Annealing in Oxygen Ambient\*

Tan Liwen<sup>1</sup>, Wang Jun<sup>1</sup>, Wang Qiyuan<sup>1</sup>, Yu Yuanhuan<sup>1</sup>, Liu Zhongli<sup>2</sup>, Deng Huifang<sup>1</sup>,  
Wang Jianhua<sup>1</sup> and Lin Lanying<sup>1</sup>

(1 Materials Science Centre, Institute Semiconductors, The Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

(2 Microelectronics Research & Development Center, The Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Using TMA(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) and O<sub>2</sub> as the sources,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films are grown on Si(100) substrates by high vacuum metal-organic chemical vapour deposition. Sequentially, the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films are annealed in O<sub>2</sub> atmosphere at 1000°C. The films are characterised by X-ray diffraction (XRD), reflect high-energy electron diffraction (RHEED). Meanwhile, the leakage current of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films is also measured. The results indicate that the crystalline quality and dielectricity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films are improved after being annealed in O<sub>2</sub> atmosphere.

**Key words:**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SOI; MOCVD; annealing

**PACC:** 6855; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2002)11-1178-04

\* Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Projects(No. G20000365)

Tan Liwen male, was born in 1973, assistant professor. He is engaged in the research on novel SOI materials epitaxial growth.

Wang Jun male, was born in 1967, engineer. His current interest focuses on the SOI materials epitaxial process.

Wang Qiyuan male, was born in 1964, associate professor. His research interests include the epitaxial growth of large diameter silicon wafer, SOS, novel SOI materials and materials physics research.