

循环氧化/退火制备 GeOI 薄膜材料及其性质研究*

胡美娇 李成[†] 徐剑芳 赖虹凯 陈松岩

(厦门大学物理系, 半导体光子学研究中心, 厦门 361005)

(2010年9月23日收到; 2010年10月11日收到修改稿)

采用超高真空化学气相淀积系统在 SOI(绝缘体上硅)衬底上生长了 $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ 外延层, 通过循环氧化/退火工艺, 制备出 Ge 组分从 0.24 到 1 的绝缘体上锗硅(SGOI)材料. 采用高分辨透射电镜、拉曼散射光谱和光致发光谱表征了其结构及光学性质, 对氧化过程中 SiGe 层中的 Ge 组分和应变的演变进行了分析. 最后制备出 11 nm 厚的绝缘体上 Ge 材料(GeOI), 具有完整的晶格结构和平整的界面. 室温下观测到绝缘体上 Ge 直接带跃迁光致发光, 发光峰值位于 1540 nm, 发光强度随激发功率线性变化. 结果表明用循环氧化/退火方法制备的 GeOI 材料具有高的结晶质量, 可用于 Ge 光电子和微电子器件.

关键词: GeOI, 氧化, 退火, 光致发光谱

PACS: 81.65. Mq, 71.55. Cn, 78.20.-e

1. 引言

随着集成电路器件特征尺寸缩小到纳米尺度, 传统的硅集成电路的性能已接近其物理极限. 依靠单一的缩小器件特征尺寸以提高芯片的集成度和运行速度遇到了前所未有的挑战, 必须在材料和工艺上有新的突破^[1]. 绝缘层上硅(SOI)、应变硅(sSOI)、SiGe 已成功应用于集成电路制造中, 但是这些材料的使用对提高集成电路的性能仍然受到一定的限制^[2-5]. 由于 III-V 材料、Ge 材料具有比硅高的迁移率, 近年来人们提出采用 III-V 族材料和 Ge 材料代替硅作为沟道材料, 以进一步提高器件的性能. 其中 Ge 材料的空穴迁移率几乎是所有半导体材料中最高的, 且 Ge 与硅工艺兼容性好, 被认为是代替硅沟道的最有希望的材料之一^[6-9].

在 SOI 和 SiGe 两种技术优势的基础上发展起来的绝缘体上锗硅(SGOI)、绝缘层上锗(GeOI)技术是现有工艺技术水平上可显著提高硅基集成电路性能的有效途径, 被列为 CMOS 技术今后的发展方向之一.

与传统 SOI 材料的制备方法类似, 目前制备 SGOI, GeOI 薄膜材料的主要方法有注氧隔离

(SIMOX) 技术、晶片键合与背刻蚀(wafer bonding and etch back)技术、智能剥离(smart-cut)技术、锗浓缩(Ge condensation)技术等^[10]. 由于在锗中注氧无法形成稳定的锗的氧化物隐埋层, 因此 SIMOX 技术只适用于制备 SGOI 材料, 该技术制备的 SGOI 需要生长厚的锗组分渐变缓冲层, 且获得的 SGOI 的锗组分较低, 一般小于 0.3^[11,12]. 晶片键合和智能剥离技术是将注氢锗片与表面生长 SiO_2 的硅片直接键合在一起, 通过退火工艺使锗片从注氢浓度的峰值处剥离开, 形成 GeOI 材料, 这种方法可获得不同厚度的 GeOI 材料. 其制作工艺对晶片表面的要求较高, 剥离后的表面较为粗糙, 一般达到 10 nm 以上, 需要化学机械抛光^[13,14]. 另一种制备 SGOI 和 GeOI 材料的有效方法是 Tazuka 等人^[15]于 2001 年提出的锗浓缩技术, 该方法利用在氧化 SiGe 的过程中, 只有 Si 被氧化形成 SiO_2 , 而 Ge 堆积在氧化界面处并向衬底方向扩散, 形成不同组分的 SGOI 或 GeOI 薄膜材料. 上海微系统与信息技术研究所的一个小组采用改进型锗浓缩技术, 制备出 Ge 组分为 0.34 的弛豫 SGOI^[16].

本文在锗浓缩技术的基础上, 采用循环氧化/退火方法, 对用超高真空化学气相淀积系统在 SOI 衬底上外延的 Si cap/ $\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$ /SOI 样品进行循环

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB613404)和国家自然科学基金(批准号:61036003 和 60837001)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lich@xmu.edu.cn

氧化/退火处理,获得 Ge 组分从 0.24 到 1 的 SGOI 衬底. 我们采用了循环氧化/退火工艺,以增加氧化过程中堆积在氧化层界面处的 Ge 元素向衬底的扩散时间,而不对后续的氧化过程产生严重的影响,使形成的 SiGe 组分分布均匀化,提高结晶质量. 通过高分辨透射电镜(HRTEM)、拉曼光谱(Raman)和光致发光谱(PL)对其结构和光学性质进行了表征.

2. 实 验

实验所用 Si/Si_{0.82}Ge_{0.18}/SOI 样品是利用超高真空化学气相淀积(UHV/CVD)系统生长的. SOI 衬底(顶层 Si 厚度为 38nm)经过 RCA 标准清洗后,经 N₂ 吹干后装入生长室(生长室的本底真空为 5 × 10⁻¹⁰Torr(1 Torr = 1.33322 × 10² Pa)). 在 850℃ 下真空环境中退火 30 min 脱去硅片表面的自然氧化层,然后在 600℃ 下外延一层 60 nm 的 Si 缓冲层,接着在 550℃ 下外延一层 70 nm 的 Si_{0.82}Ge_{0.18}层和 6 nm 的 Si 盖帽层. XRD 测试结果表明该样品具有

很好的结晶质量,没有发生应变弛豫^[17].

将外延后的 Si(6 nm)/Si_{0.82}Ge_{0.18}(70 nm)/SOI 样品切割清洗后,装入氧化炉中进行氧化和退火处理. 图 1 示出制备 SGOI 衬底的氧化、退火温度和时间关系. 首先在 900℃ 下预氧化 20 min,然后在 N₂ 环境下升温 20 min 至 1150℃,继续在干氧环境中氧化 2.5 h,在 N₂ 环境中退火 30 min,制备出样品 A₀. 为了克服 SiGe 氧化过程中 SiO₂ 厚度达到一定程度时氧化自停止现象的发生^[18-20],将氧化退火后得到的样品,采用 BOE 腐蚀溶液减薄 SiO₂ 至剩余厚度为 5 nm 左右. 将减薄 SiO₂ 后的样品解理成 4 个部分,经过超声清洗后,在 900℃ 下分别氧化退火 9, 18, 27, 36 个循环(以在 O₂ 中氧化 10 min, N₂ 中退火 20 min 为一个循环),分别得到 A₁, A₂, A₃, A₄ 四个样品.

样品的氧化层厚度由椭偏仪测得,并通过氧化层的厚度计算出 SGOI 样品的 Ge 组分和厚度;应变和锗组份则通过分析 Raman 谱得到;对 A₄ 样品采用室温 PL 谱和 HRTEM 进行了表征.

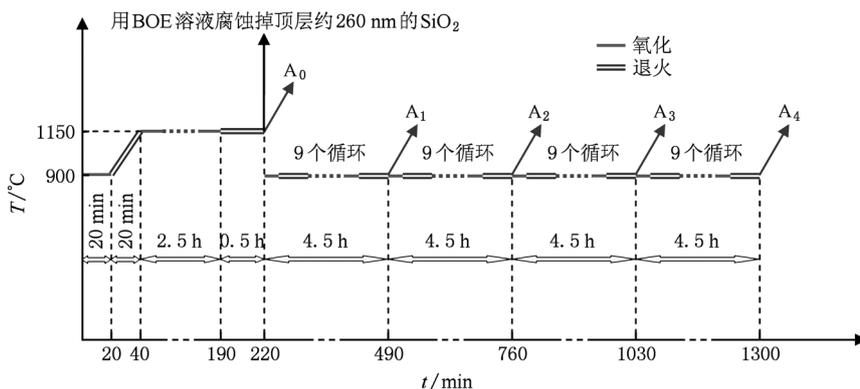


图 1 循环氧化/退火制备 GeOI 材料的工艺过程

3. 结果与讨论

采用椭偏仪分别测试了 A₀—A₄ 样品的 SiO₂ 的厚度,测试的光谱能量范围从 1.5 eV 到 5.0 eV. 我们假设通过退火后 SiGe 层中的 Ge 组份为均匀分布,根据形成的 SiO₂ 厚度,推算出氧化过程中消耗掉的 SiGe 中 Si 的含量,从而获得形成的 SGOI 中剩余 SiGe 层的厚度,利用公式 $x_f = x_i * t_i / t_f$ (其中 x_i 为初始 Ge 组分, t_i 为初始 SiGe 层、Si cap 层及顶层 Si 的厚度总和, t_f 为氧化退火后剩余 SiGe 厚度, x_f 为氧化退火后 SiGe 层中 Ge 组份),即可计算出形成的 SGOI

中 Ge 的组分. 由于样品表面生长了一层 Si 盖层将阻止在氧化和退火过程中 Ge 的流失,在计算中我们忽略了 Ge 的流失^[21]. 不同氧化退火阶段形成的 SGOI 中 Ge 的组分和 SiGe 层的厚度列于表 1 中.

表 1 由椭偏仪和 Raman 谱测得的 A₀—A₄ 样品中的 SiGe 层厚度, Ge 组分和应变弛豫度

样品编号	椭偏仪测试计算结果		Raman 谱测试分析结果	
	SiGe 厚度/nm	Ge 组分	Ge 组分	SiGe 弛豫度/%
A ₀	51.6	0.24	0.24	10
A ₁	33.2	0.38	0.38	24
A ₂	27.7	0.45	0.45	29
A ₃	23.6	0.53	0.69	89
A ₄	13.5	0.94	1.00	109

同时,我们测试分析了 Raman 谱得到样品中 Ge 的组分和应变状况. 图 2 给出样品 A₀—A₄ 的 Raman 光谱,测试的激发波长为 532 nm. 在 A₀—A₃ 四个样品的 Raman 谱中均可观测到四个峰位,从波数约 290 cm⁻¹到 520 cm⁻¹分别对应于来自 SiGe 薄膜的 Ge-Ge, Si-Ge, Si-Si 模和 Si 衬底的 Si-Si 模. A₄ 样品仅观测到两个峰位,分别对应于 Ge-Ge 模和来自 Si 衬底的 Si-Si 模.

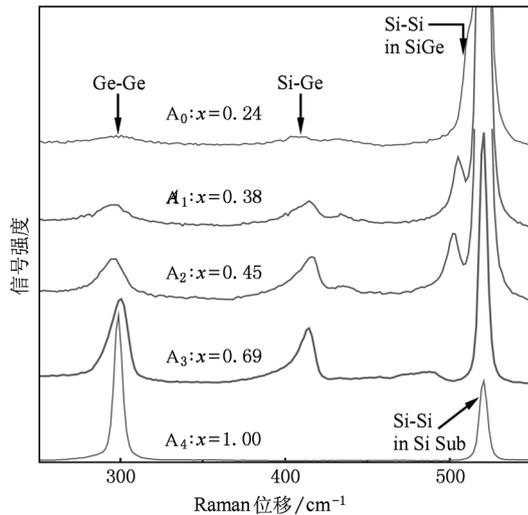


图 2 A₀—A₄ 样品的 Raman 光谱

对 SGOI 样品,其 Si-Ge 模和 Si-Si 模的位置随 Ge 组分和应力的变化敏感,故采用 Si-Ge 和 Si-Si 模进行计算. 其声子振动频率 $\omega_{\text{Si-Si}}$ 和 $\omega_{\text{Si-Ge}}$ 与 Ge 组分 x 及平行于生长方向的应变 ε_{\parallel} 应满足如下关系^[22]:

$$\omega_{\text{Si-Si}} = 520.5 - 62x - 815\varepsilon_{\parallel}, \quad (1)$$

$$\omega_{\text{Si-Ge}} = 400.5 + 14.2x - 575\varepsilon_{\parallel}. \quad (2)$$

拟合图 2 中 Raman 谱中的 Si-Si 峰、Si-Ge 峰,得到 $\omega_{\text{Si-Si}}$, $\omega_{\text{Si-Ge}}$, 根据(1), (2)式,计算获得 Ge 组分 x 、平行于生长方向的应变 ε_{\parallel} . 再根据平面应变与晶格常数的关系 $\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{SiGe}}^{\parallel}}{a_{\text{SiGe}}^{\parallel}}$ 计算出 $a_{\text{SiGe}}^{\parallel}$, 其中 a_{Si} 和 $a_{\text{SiGe}}^{\parallel}$ 分别为 Si 的晶格常数和应变 SiGe 合金的平面晶格常数.

SiGe 层的应变弛豫度 R 满足 $R = \frac{a_{\text{SiGe}}^{\parallel} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiGe}} - a_{\text{Si}}}$ 关系,其中 a_{SiGe} 为完全弛豫 SiGe 的晶格常数,它与 Ge 组分 x 的关系则选取经验公式

$$a_{\text{SiGe}} = 5.4309 + 0.200326x + 0.02674x^2. \quad (3)$$

将 a_{Si} 和(3)式算得的 a_{SiGe} 代入其中,即可得到弛豫度 R . 对 A₄ 样品,Ge-Ge 模的峰形对称性提高,而且

峰值半高宽明显减小,没有观测到来自 SiGe 材料的 Si-Ge 和 Si-Si 声子振动模,表明该样品在绝缘体上形成纯 Ge 层(或 Si 的组分低于 Raman 探测精度 0.5%). 由 Raman 谱估算的各个样品的 Ge 组分和应变弛豫度分别列于表 1 中.

从表 1 可以看出,由椭圆仪测试拟合的数据与由 Raman 谱分析获得的 SiGe 层 Ge 组分一致性很好. 通过循环氧化退火过程,Ge 组分从 0.24 增加到接近 1 即纯 Ge 材料. 有趣的是 SiGe 层的 Ge 组分小于 0.5 时, SiGe 所受到的应变没有发生大的弛豫,虽然 Ge 组分在增加,但是 SiGe 层的厚度相应减小,仍处于其临界厚度以下, SiGe 层所受的应变仍满足临界厚度的限制. 然而,对 A₃ 样品,我们发现椭圆仪与 Raman 谱得到的 Ge 组分有较大的偏差,这可能是由于高 Ge 组分样品在氧化过程中有部分 Ge 也被氧化形成了氧化锗,或有部分 Ge 扩散入 SiO₂ 中,导致椭圆仪拟合过程中引入误差,得到的 Ge 组分偏低. 当 Ge 组分高于 0.5 时,由于氧化速率减小, SiGe 层的厚度减小的速率变慢,而 Ge 的积累引起 SiGe 层的厚度超出其临界厚度,发生了较大的应变弛豫. 当 Ge 组分接近 1 时,样品的 Ge 层表现出张应变,名义上弛豫度大于 100%,此时应变主要由 Ge 和 Si 的热膨胀系数不同引起. 由于 Ge 的热膨胀系数比 Si 的大,在高温退火冷却的过程中引入张应变,这与在 Si 基上外延 Ge 层受到张应变相符. 根据 People 的动力学理论^[23] 计算的硅衬底上 SiGe 的临界厚度 h_c , 样品 A₀ ($x=0.24$) 对应的 h_c 约 100 nm, 样品 A₁ ($x=0.38$) 对应的 h_c 约 30 nm, 样品 A₂ ($x=0.45$) 对应的 h_c 约 20 nm, 样品 A₃ ($x=0.69$)、样品 A₄ ($x=1.00$) 对应的 h_c 均小于 10 nm. 该结果与我们的实验观测一致,表明采用循环氧化退火方法制备的 SGOI 样品, SiGe 层中的应变弛豫仍受到由于晶格失配导致的临界厚度的限制. 但是当 Ge 组分较高(接近 1)时, Ge 与 Si 热膨胀系数不同引起的应变将起到重要的作用.

图 3 示出 A₄ 样品的高分辨透射电镜照片. 从图中可以看出,由循环氧化退火法在绝缘体上形成 11nm 的 Ge 单晶薄膜,具有完整的晶格,与热氧化形成的 SiO₂ 以及隐埋的 SiO₂ 层之间均具有平整的界面. 在 Ge 浓缩过程中,由于氧化/退火交替进行, Si 和 Ge 的互扩散很充分,应变弛豫过程比较平缓,不容易产生缺陷和局部应力,因此,得到的样品有很好的晶格质量和平整的界面.

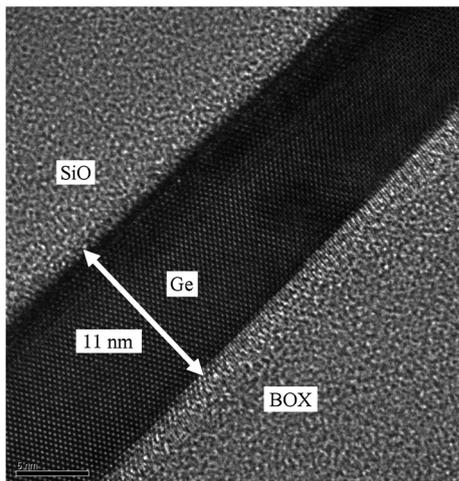


图3 GeOI (A₄ 样品) 的高分辨透射电镜照片

图4(a) 给出 GeOI (A₄ 样品) 的室温光致发光谱, 为了便于比较, 图中也给出体 Ge 材料的发光谱. 观测到的两个发光峰分别来自于 Ge 的直接带跃迁发光和硅衬底的发光. 与体 Ge 材料的光致发光谱相比, Ge 直接带跃迁发光谱的峰值发生了红移. 表明制备的 GeOI 材料应该存在张应变, 张应变使得锗的直接带隙减小引起发光峰的红移^[24]. 由于测试系统探测器的工作波长限制, 我们暂时无法从 PL 谱定量获得锗中存在的应变的大小. 图4(b) 示出 GeOI 样品室温光致发光积分强度与激发光功率的关系, 可以看出 Ge 直接带跃迁发光强度随激发功率近似呈线性增加. 该结果进一步表明制备的 GeOI 样品具有很高的结晶质量.

4. 结 论

采用循环氧化/退火工艺, 利用在超高真空化学气相淀积系统生长的 Si/Si_{0.82}Ge_{0.18}/SOI 样品, 制备出超薄绝缘体上 Ge (GeOI) 材料. 分析了氧化退

火过程中样品组分和应变的演化情况, 发现 SiGe 层应变弛豫仍遵循异质结构临界厚度的限制. 当 SiGe 层中 Ge 组分大于 0.5 时, 氧化引起的 SiGe 层厚度的减小变慢而 Ge 组分提高导致 SiGe 层发生较大的应变弛豫. 在室温下观测到 11 nm 厚 GeOI 样品 Ge 直接带跃迁光致发光. 结果表明利用循环氧化/退火方法制备的 GeOI 材料具有高的结晶质量, 平整的界面, 适合于硅基微电子和光电子器件的应用.

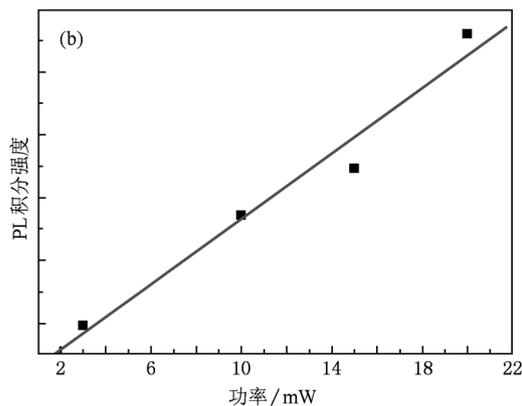
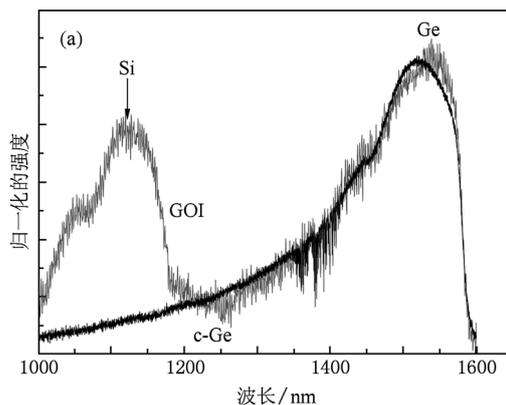


图4 GeOI (A₄ 样品) 的室温 PL (a) A₄ 样品及体 Ge 材料的归一化室温 PL 发光谱; (b) A₄ 样品的室温 PL 积分强度与激发光功率的关系

[1] Tracy C J, Fejes P, Theodore N D, Maniar P, Johnson E, Lamm A J, Paler A M, Malik I J, Ong P 2004 *J. Electron. Mater.* **33** 886
 [2] Celler G K, Cristoloveanu S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4955
 [3] Lee M L, Fitzgerald E A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4202
 [4] Mooney P M, Chu J O 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 335
 [5] Ma L, Gao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 529 (in Chinese) [马丽、高勇 2009 物理学报 **58** 529]

[6] Chui C O, Ramanathan S, Triplett B B, McIntyre P C, Saraswat K C 2002 *IEEE Electron Device Lett.* **23** 473
 [7] Bai W P, Lu N, Liu J, Ramirez A, Kwong D L, Wristers D, Ritenour A, Lee L, Antoniadis D 2003 *Symposium on VLSI Technology; Digest of Technical Papers* Kyoto, Japan, June 10—12, 2003 p121
 [8] Shang H, Okorn-Schmidt H, Ott J, Kozłowski P, Steen S, Jones E C, Wong H S P, Hanesch W 2003 *IEEE Electron Device Lett.*

- 24 242
- [9] Liu Y C, Deal M D, Plummer J D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2563
- [10] Gao X G, Liu C, Li J P, Zeng Y P, Li J M 2005 *Microelectronics* **35** 76 (in chinese) [高兴国、刘超、李建平、曾一平、李晋闽 2005 微电子学 **35** 76]
- [11] Tang Y S, Zhang J P, Hemment P L F, Sealy B J 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 7151
- [12] Sugiyama N, Mizuno T, Suzuki M, Takagi S 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 2875
- [13] Cheng Z, Taraschi G, Currie M T, Leitz C W, Lee M L, Pitera A, Langdo T A, Hoyt J L, Antoniadis D A, Fitzgerald E A 2001 *J. Electron. Mater.* **30** 37
- [14] Deguet C, Sanchez L, Akatsu T, Allibert F, Dechamp J, Madeira F, Mazen F, Tauzin A, Loup V, Richtarch C, Mercier D, Signamarcheix T, Letertre F, Depuydt B, Kernevez N 2006 *Electron. Lett.* **42** 415
- [15] Tezuka T, Sugiyama N, Takagi S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1798
- [16] Di Z F, Zhang M, Liu W L, Luo S H, Song Z T, Lin C L, Huang A P, Chu P K 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 1637
- [17] Zhang Y, Cai K H, Li C, Chen S Y, Lai H K, Kang J Y 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** 115
- [18] Eugène J, LeGoues F K, Kesan V P, Lyster S S, d'Heurle F M 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 78
- [19] Tezuka T, Sugiyama N, Mizuno T, Suzuki M, Takagi S 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 2866
- [20] Shimura T, Shimizu M, Horiuchi S, Watanabe H, Yasutake K, Umeno M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 111923
- [21] Di Z F, Zhang M, Liu W L, Zhu M, Lin C L, Chu P K 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **124–125** 153
- [22] Groenen J, Carles R, Christiansen S, Albrecht M, Dorsch W, Strunk H P, Wawra H, Wagner G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3856
- [23] Sheng H, Jiang Z M, Lu F, Huang D M 2004 *Silicon-Germanium Superlattices and Low Dimensional Quantum Structures* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) pp54–55 (in Chinese) [盛篁、蒋最敏、陆昉、黄大鸣 2004 硅锗超晶格及低维量子结构 (上海:上海科学技术出版社) 第 54—55 页]
- [24] Li C, Chen Y H, Zhou Z W, Lai H K, Chen S Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 251102

Formation and properties of GeOI prepared by cyclic thermal oxidation and annealing processes*

Hu Mei-Jiao Li Cheng[†] Xu Jian-Fang Lai Hong-Kai Chen Song-Yan

(Department of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 23 September 2010; revised manuscript received 11 October 2010)

Abstract

$\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}/\text{SOI}$ prepared by epitaxial growth of SiGe layer on SOI wafer in the ultra-high vacuum chemical vapor deposition is used to fabricate the SiGe on insulator (SGOI) substrate ($0.24 \leq x_{\text{Ge}} \leq 1$) by the cyclic oxidation and annealing processes. The structure and the optical properties of the SGOI with various Ge content are studied by employing HRTEM, Raman spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy. The variations of Ge component and strain in the oxidation process are analyzed. High crystal quality Ge on insulator (GeOI), with a thickness of 11 nm, is obtained with a flat Ge/SiO₂ interface. The direct band transition photoluminescence of the GeOI is observed at room temperature. The photoluminescence peak from GeOI is located at 1540 nm, and the PL intensity increases linearly with exciting power increasing. It is indicated that the formed GOI material has a high crystallization quality and is suitable for the applications in Ge optoelectronic and microelectronic devices.

Keywords: GeOI, thermal oxidation, thermal annealing, photoluminescence

PACS: 81.65.Mq, 71.55.Cn, 78.20.-e

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613404) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003 and 60837001).

[†] Corresponding author. E-mail: lich@xmu.edu.cn