



DOI: 10.3969/j.issn.1003-353x.2012.03.009

快速热氧化制备超薄 GeO₂ 及其性质

路长宝, 刘冠洲, 李成, 赖虹凯, 陈松岩

(厦门大学 半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 超薄氧化锗对钝化 Ge MOSFET 器件中高介电常数栅介质与 Ge 界面具有重要的意义。通过研究 400 ~ 550 °C 下快速热氧化锗制备氧化锗的过程及其性质, 发现在一定温度下较短的氧化时间内, 氧化锗的厚度随氧化时间的增加呈明显的两段线性关系。在开始阶段, 氧化锗具有较高的生长速率; 当氧化锗厚度达到一定值 (与温度相关) 时, 氧化速率变慢, 与 Deal-Grove 氧化模型中的线性生长速率基本一致。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试结果表明氧化锗中存在不同价态的 Ge, 且随着氧化时间的增加, 氧化锗的氧化程度逐渐提高。在 550 °C 下氧化 180 s 形成的氧化锗用于 Ge-MOS 结构, *C-V* 特性表明在禁带中央处获得了较小的界面态密度, 达到 $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 。

关键词: 锗; 初始氧化; 氧化速率; 界面态; X 射线光电子能谱

中图分类号: O484.4 TN305.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2012) 03-0201-05

Growth and Properties of Ultra Thin GeO₂ by Rapid Thermal Oxidation

Lu Changbao, Liu Guanzhou, Li Cheng, Lai Hongkai, Chen Songyan

(Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: It was demonstrated that the ultra thin germanium oxide was effective to passivate the high-*k* dielectric/Ge interface for fabrication of high performance germanium MOSFET. The properties of the ultra thin germanium oxide formed by rapid thermal oxidation were investigated which were in temperature range from 400 °C to 550 °C. The two distinct linear relationships between germanium oxide thickness and oxidation time are observed during the initial oxidation of Ge. At the very beginning, the oxidation rate is very high, which is reduced significantly when the oxide thickness reaches a certain value (depending on oxidation temperature). The slower oxidation rate on the later stage is in fair agreement with the prediction of Deal-Grove model. The X-ray photoelectron spectra from the germanium oxide reveals that the various of chemical states of Ge exist in the oxide and the degree of oxidation of Ge increases with oxidation time. The capacitance-voltage characteristics of the Ge MOS structure with germanium oxide fabricated at 550 °C for 180 s shows small hysteresis and relatively lower interface state density of $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ at midgap.

Key words: germanium; initial oxidation; oxidation rate; interface state; X-ray photoelectron spectroscopy

EEACC: 0520

基金项目: 国家重大研究计划项目 (2012CB933503); 国家自然科学基金 (61036003, 61176092, 60837001); 中央高校基础业务费项目 (2010121056)

E-mail: lcb7799@126.com

March 2012

Semiconductor Technology Vol. 37 No. 3 201

0 引言

随着 Si 集成电路特征尺寸接近其物理极限, 微电子电路的进一步发展需要新结构、新材料和新工艺技术的开发。在先进的集成电路工艺中, 高介电常数 (高 k) 介质代替了传统的 SiO₂, SiO₂ 固有的稳定性好、击穿电压高等优势不复存在。具有高载流子迁移率的半导体如 III-V 族材料、Ge 材料将成为下一代高性能集成电路的候选材料^[1-2]。然而, 实验发现将高 k 介质直接淀积在 Ge 表面制备 Ge MOSFET, 在介质与 Ge 界面处往往存在高的界面态, 严重恶化 Ge 器件特别是 nMOSFET 性能。高 k 介质与 Ge 的界面钝化成为提高 Ge MOSFET 器件性能的关键技术之一。目前多种介质薄膜被用于高 k 介质和 Ge 界面的钝化如氮化 GeON、原子层淀积 AlN_x 和 Si 薄膜等, 这些钝化措施可有效减小界面态密度, 提高了 pMOSFET 器件性能。最近, 实验证实界面处形成一薄层 GeO₂ 对钝化高 k 介质/Ge 界面具有良好的效果^[3-4]。然而, 目前对氧化锗, 特别是超薄氧化锗的氧化机理及其性质的认识还远没有达成共识, 对氧化初始阶段氧化速率、氧化锗的化学比等还需要深入研究, 以获得好的器件性能。

本文采用快速热氧化法制备了氧化锗薄膜, 采用椭偏仪、X 射线光电子能谱 (XPS) 表征了氧化锗的厚度和 Ge 的化学态, 制作了 MOS 器件结构, 分析讨论了氧化速率、氧化成分以及氧化锗与 Ge 的界面性质。

1 实验

选取掺锑电阻率为 0.02 Ω·cm 的 n 型 Ge 衬底。经过有机超声、盐酸溶液 ($V_{\text{HF}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:1$) 和氢氟酸溶液 ($V_{\text{HF}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:20$) 腐蚀以及去离子水漂洗等清洗过程, 最后用高纯氮气吹干。将清洗后的 Ge 片立即放入快速氧化炉中, 通入高纯氧气进行不同时间的氧化, 氧化温度为 400 ~ 550 °C。当氧化结束后, 氧气立即切换成高纯氮气直至温度降至 100 °C 以下。

利用椭圆偏振光谱法测量氧化锗厚度, 测量的能量为 1.5 ~ 6.0 eV, 入射角分别为 70°, 75° 和 80°; 建立了三层模型分别为顶层 GeO₂、夹层 GeO_x 及衬底 Ge, 对所得数据进行数值拟合, 获得氧化层的厚度。采用 XPS 分析氧化锗的化学比,

XPS 测试用 Al Kα 源、能量为 1 486.6 eV、光电子的出射角为 45°。在 550 °C 氧化 180 s 的氧化锗表面磁控溅射 400 nm 厚的 Al 薄膜, 用光刻的方法制备出 Ge MOS 结构上电极, 在样品背面溅射 Au 做背电极, 测试分析了氧化锗与 Ge 的界面特性。

2 结果和讨论

2.1 氧化速率

图 1 给出 400, 450 和 550 °C 下快速热氧化 Ge 形成氧化锗的厚度与时间关系。可以看到, 不同温度下氧化层厚度与氧化时间均表现出两段线性增长的关系。在最初阶段, 通过线性拟合获得在 400, 450 和 550 °C 下氧化锗的生长速率 v_1 , 分别为 1.38, 4.44 和 10.62 nm/min。该结果比传统的描述半导体氧化过程的 Deal-Grove 模型预测的氧化速率高出近一个数量级。在一定的温度下, 当氧化膜厚度达到某一值时, 氧化进入第二阶段, 三个温度下的氧化速率 v_2 分别下降到 0.23, 0.35 和 0.46 nm/min, 与 Deal-Grove 模型中线性氧化阶段预测的生长速率基本相符^[5]。从图 1 中可以得到 400, 450 和 550 °C 下氧化速率发生转折的氧化锗厚度分别为 1.9, 3.8 和 8.3 nm, 而且随温度升高, 氧化速率发生转折时所需氧化层厚度增大。

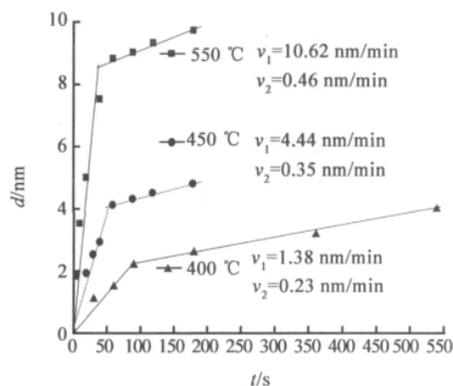


图 1 不同温度下氧化锗的厚度 (d) 与时间 (t) 关系 (v_1, v_2 分别是两个阶段 Ge 的氧化速率)

Fig. 1 Oxide thickness versus rapid thermal oxidation time at the different temperatures (v_1 and v_2 are the oxidation rates in the two linear regimes)

为了说明初始阶段氧化锗生长速率与 Deal-Grove 模型预测的结果发生较大偏离的原因, 首先简单回顾一下 Deal-Grove 模型建立的基础。传统的 Deal-Grove 模型描述 Si 的氧化过程, 基于初始阶段界面反应限制和当氧化层较厚时的扩散限制, 得到

氧化层厚度与氧化时间呈线性和抛物线增长规律。在氧化层较厚时 Deal-Grove 模型预测的生长速率与氧化 Si 的实验结果符合得很好,但是在最初阶段人们发现氧化速率理论值与实验结果偏差较大,表明 Deal-Grove 模型并不适用于描述最初的氧化过程。针对 Si 氧化初始阶段的反常现象, A. Bongiorno 等人^[6]利用第一性原理计算了氧分子在 Si/SiO₂界面的反应,发现氧化过程并不存在界面反应限制过程,整个氧化过程都是由氧气扩散主导的。而 V. Murali 等人^[7]认为在初始阶段氧气扩散进入 Si 中形成一个反应区,反应发生在具有一定厚度的反应区中,而非仅发生在界面处,因此在初始阶段获得高的氧化速率。

与 Si 的氧化过程类似,在 Ge 的氧化过程中,获得的最初阶段的氧化速率比 Deal-Grove 模型预测的氧化速率高出一个数量级。两个线性氧化阶段氧化速率与氧化温度的关系如图 2 所示,可以得到两个阶段的氧化激活能 E_a 分别约为 0.67 和 0.21 eV。在初始阶段,由于吸附在 Ge 表面的氧浓度很高,氧气应向 Ge 中扩散并与其发生反应,因此在 Ge 表面附近形成具有一定厚度的反应区增强了最初阶段的氧化速率^[7]。随着氧化层厚度的增加,氧气需要扩散通过氧化锗后才能达到氧化界面,因此在界面处的氧浓度逐渐减小,Ge 片内反应区厚度减小,最终反应速率由界面反应和氧气在氧化层中扩散限制(即 Deal-Grove 模型)决定。由于氧气在 Ge 中的扩散长度和氧气与 Ge 的反应系数均随温度而增加,当温度升高时,在 Ge 中氧化反应区的厚度增大,而且反应系数变大,因此初始阶段反应速率随温度的变化增加明显。当氧化层厚度达到一临界值时,反应区厚度减小或消失,氧化反应只发生在界面,随温度的升高,反应速率仅是反应系数增加的结果。因此第二阶段氧化速率随温度变化的斜率比最初阶段小,计算出的激活能减小。这些结果表明氧化最初阶段通过氧气在 Ge 中扩散形成具有一定厚度氧化反应区的设想定性地与实验结果相符合。此外,与氧化 Si 的过程不同,氧化 Ge 过程中当温度高于 430 °C 时,GeO 挥发影响氧化速率^[8]。在实验中,400 °C 下氧化锗所遵循的规律与较高温度的氧化规律类似,认为在 1 个大气压下 GeO 挥发对氧化速率的影响应占次要位置。

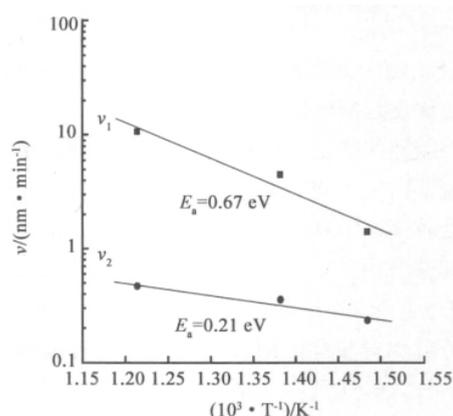


图 2 两个线性阶段的生长速率随温度的变化曲线 (两个阶段的激活能分别是 0.67 和 0.21 eV)

Fig. 2 Changing curves for oxidation rates vs. $1/T$ in the two linear regimes. (The activation energies are 0.67 and 0.21 eV for the earlier and later oxidation stages, respectively)

2.2 氧化锗的成分

用 XPS 分析了不同温度和氧化时间下氧化层中 Ge 的氧化态。图 3 (a) ~ (c) 分别是在 400, 450 和 550 °C 下氧化不同时间氧化样品测得的 Ge 3d XPS 谱, BE 为 Ge 元素对应的化学能。图中所有的 XPS 谱通过 C1s 峰位进行了校准 (284.8 eV), Ge 3d XPS 谱信息深度约 6.0 nm。Ge 3d XPS 谱包含来自于 Ge 衬底的峰和氧化锗的峰位。对 Ge 3d XPS 能谱进行洛仑兹-高斯混合峰位拟合,典型的峰位拟合结果如图 4 所示,快速热氧化 (RTO) 的条件为 450 °C, 90 s。可以看出氧化层中包含四种价态氧化锗 (Ge^{4+} , Ge^{3+} , Ge^{2+} , 和 Ge^{1+})。通过对各个 XPS 拟合峰的面积比的计算,得到各个样品中 GeO₂ 在氧化层中的含量,列于表 1 中。

表 1 不同温度和时间内生长的氧化层中 GeO₂ 的原子百分数

Tab. 1 Proportion of GeO₂ layer at different temperature and time

氧化温度 $T/^\circ\text{C}$	氧化层中 GeO ₂ 的原子百分数 %								
	氧化时间 t/s								
	5	20	30	40	60	90	120	180	540
400	-	-	55.5	-	57.3	57.6	-	61.5	64.8
450	-	-	64.2	-	69.9	66.5	63.7	72.1	-
550	51.8	56.9	-	66.5	70.9	71.8	71.4	96	-

在本文所选取的实验时间范围内,400 和 450 °C 下氧化的样品,氧化层中 GeO₂ 的原子百分数随氧化时间的增加略有增加,变化幅度不大。而在 550 °C 下氧化的样品,GeO₂ 的原子百分数随着时间的增加比较明显。当氧化时间为 180 s 时,氧化层厚度达到

约 9.6 nm, 氧化层中主要成分变为 GeO₂, 所占比例达到 96%。由于该样品的氧化锆的厚度已经超过光电子逃逸深度, XPS 能谱没有包含氧化锆与 Ge 界面的信息, 因此将通过分析 MOS 结构 C-V 特性来获得界面信息。由表 1 也可以看出, 在相同的氧化时间内, 温度越高, GeO₂的原子百分数越大。这些结果表明快速热氧化 Ge 获得的氧化锆中除 GeO₂ 以外, 含有 GeO_x (x < 2) 成分。特别是在最初阶段, GeO_x 原子百分数相对较高。随着氧化温度的提高和氧化时间的增长, GeO₂所占比例增加。

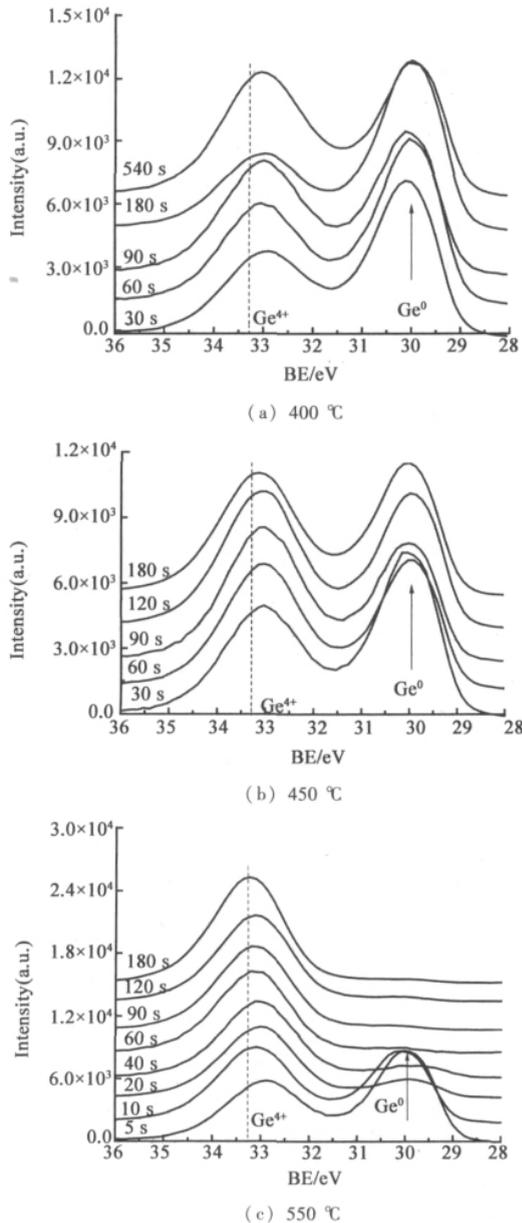


图 3 样品的 Ge3d XPS 谱
Fig. 3 Ge3d XPS spectra of the samples

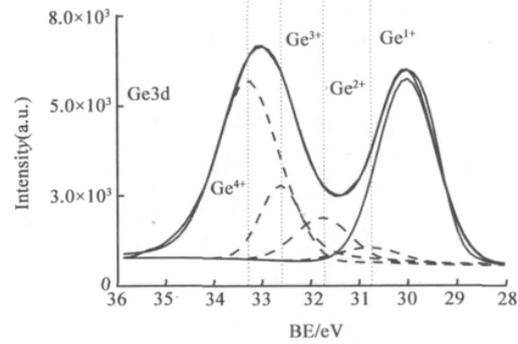


图 4 氧化锆的 XPS 峰位拟合
Fig. 4 XPS peak fitting of germanium oxide

2.3 GeO₂栅介质 MOS 结构 C-V 特性

为了检验快速热氧化生成氧化锆与 Ge 界面的性质, 将 550 °C 氧化 180 s 的样品制备了 MOS 结构, 氧化锆的厚度约为 9.6 nm。图 5 给出在 1 MHz 下测到的双向扫描 C-V 曲线以及模拟的理想 C-V 曲线 (虚线)。可以看出, 与理想 C-V 曲线相比, 测试的 C-V 曲线平带电压向负电压方向移动了 -0.5 V, 表明在氧化锆中引入少量正的固定电荷。这可能与 GeO 挥发在 GeO₂ 中产生正电荷有关^[9]。通过积累区最大电容值计算得到的氧化锆介质的介电常数约为 5.8, 与文献 [3] 报道的 GeO₂ 的介电常数在 5.5 ~ 5.9 相符, 表明该样品氧化层的主要成分为 GeO₂。氧化物中的 GeO_x 会引入陷阱电荷, 陷阱电荷在双向 C-V 扫描中存在着充放电过程, 表现为双向 C-V 图像中的迴线^[10-11]。从图中可以看出, 双向扫描 C-V 迴线差很小, 约为 58 meV。由于 C-V 迴线产生的主要原因是由于 GeO_x 的存在引入电荷陷阱导致的^[10-11], 小的迴线差说明氧化层中 GeO_x 的含量很少, 这些结果与 XPS 测试的结果相一致。界面态的存在, 使理想 C-V 曲线对直流信号产生非平行位移, 对交流信号产生随机的扭曲。通过计算两个 C-V 曲线栅电压差的变化率即可获得界面态数值, 此为 Terman 方法^[12]。由于 1 MHz 高频交流信号的影响, 产生了图 5 中 0 V 附近 C-V 曲线的扭曲。通过上述 Terman 方法估算 MOS 结构中 GeO₂/Ge 界面处的界面态密度, 在禁带中央获得最小界面态密度为 $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, 说明在 550 °C 快速热氧化 Ge 可以获得较高质量的 GeO₂ 薄膜, 能够较好地钝化 Ge 的界面。为了进一步减少 MOS 结构氧化层等效厚度, 需要获得氧化程度高且更薄的氧化锆薄膜, 这将是下一步研究的目标。

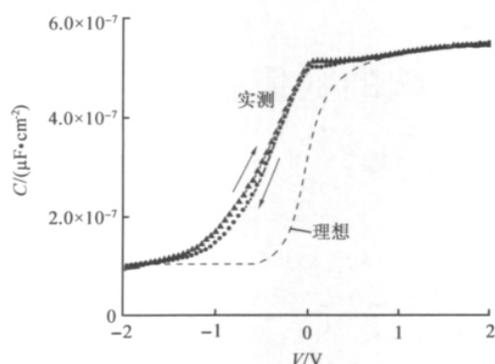


图5 1 MHz 下 Al/GeO₂/Ge MOS 电容 C-V 特性
Fig. 5 C-V characteristics of Al/GeO₂/Ge MOS capacitor at 1 MHz

3 结论

在 400 ~ 550 °C 下快速热氧化 Ge 生长的氧化锗的厚度随时间的增加呈现明显的两段线性关系。第一阶段, 在极短的时间内 Ge 氧化速率比 Deal-Grove 模型预测的结果高出一个数量级。而当氧化锗厚度达到一定值时, 氧化速率变慢, 与 Deal-Grove 模型的线性生长速率相符。定性说明了在最初阶段由于氧气扩散进入 Ge 中形成具有一定厚度氧化反应区是反应速率增强的原因。氧化锗的氧化程度随着氧化时间的增加逐渐提高。在 550 °C 下氧化 180 s 形成氧化锗介质的介电常数约 5.8, 接近纯 GeO₂, 制备的 MOS 结构具有较小的界面态密度, 为 $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 。这些结果表明采用热氧化方法制备 GeO₂ 可有效钝化 Ge 的界面, 从而获得高性能 Ge 沟道 MOSFET 器件。

参考文献:

- [1] DELABIE A, BELLENGER F, HOUSSA M, et al. Effective electrical passivation of Ge (100) for high- ϵ gate dielectric layers using germanium oxide [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91 (8): 082904 - 082906.
- [2] LI X F, LIU X J, ZHANG W Q, et al. Comparison of the interfacial and electrical properties of HfAlO films on Ge with S and GeO₂ passivation [J]. Appl Phys Lett, 2011, 98 (16): 162903 - 162905.
- [3] MATSUBARA H, SASADA T, TAKENAKA M, et al. Evidence of low interface trap density in GeO₂/Ge metal-oxide-semiconductor structures fabricated by thermal oxidation [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93 (3): 032104 - 032104.

- [4] BALDOVINO S, MOLLE A, FANCIULL M. Influence of the oxidizing species on the Ge dangling bonds at the (100) Ge/GeO₂ interface [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96 (22): 222110 - 222112.
- [5] SLADKOVA J. Anisotropic oxide of germanium [J]. Czech J Phys, 1977, 27 (8): 943 - 950.
- [6] BONGIORNO A, PASQUARELLO A. Reaction of the oxygen molecule at the Si (100)-SiO₂ interface during silicon oxidation [J]. Phys Rev Lett, 2004, 93 (22): 086102 - 086105.
- [7] MURALI V, MURARKA S. Kinetics of ultrathin SiO₂ growth [J]. J Appl Phys, 1986, 93 (8): 2106 - 2114.
- [8] WANG S K, KITA K, LEE C H, et al. Desorption kinetics of GeO from GeO₂/Ge structure [J]. J Appl Phys, 2010, 93 (8): 054104 - 054111.
- [9] KITA K, SUZUKI S, NOMURA H, et al. Direct evidence of GeO volatilization from GeO₂/Ge and impact of its suppression on GeO₂/Ge metal-insulator-semiconductor characteristics [J]. J Appl Phys, 2008, 47 (4): 2349 - 2353.
- [10] 张进城, 郝跃, 朱志炜. MOS 结构中薄栅氧化层高场退火效应的研究 [J]. 物理学报, 2001, 50 (8): 1585 - 1589.
- [11] BETHGE O, ABERMANN S, HENKEL C, et al. Process temperature dependent high frequency capacitance-voltage response of ZrO/GeO/germanium capacitors [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96 (5): 052902 - 052904.
- [12] TERMAN L M. An investigation of surface state at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes [J]. Solid-State Electron, 1962, 5 (5): 285 - 299.

(收稿日期: 2011-09-02)



作者简介:

路长宝 (1984—), 男, 河南许昌人, 硕士研究生, 研究方向为微电子器件与工艺;

李成 (1970—), 男, 河北人, 博士, 教授, 研究方向为半导体光电子材料与器件以及 Si 基集成光电子学。