

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/00 (2006.01)

H01L 21/762 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510123683.0

[45] 授权公告日 2009年3月25日

[11] 授权公告号 CN 100472709C

[22] 申请日 2005.11.18

[21] 申请号 200510123683.0

[30] 优先权

[32] 2004.11.19 [33] EP [31] 04292742.6

[73] 专利权人 硅绝缘体技术有限公司

地址 法国伯涅尼

共同专利权人 法国原子能委员会

[72] 发明人 康斯坦丁·布德尔

法布里斯·勒泰特 布鲁斯·富尔

克里斯托夫·莫拉莱斯

克里斯特洛·德盖

[56] 参考文献

CN1489786A 2004.4.14

WO2004/100268A1 2004.11.18

JP2001-168308A 2001.6.22

US6605518B1 2003.8.12

US2003/0190794A1 2003.10.9

JP6-196674A 1994.7.15

US6767802B1 2004.7.27

US2003/0227057A1 2003.12.11

审查员 赵煜

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

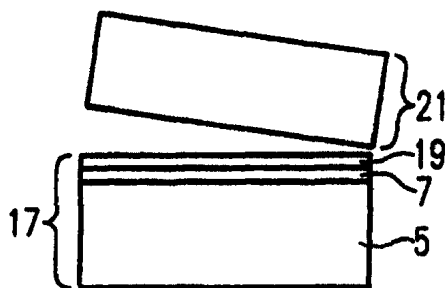
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

绝缘体上覆锗型晶片的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及绝缘体上覆锗型晶片的制造方法，该方法包括以下步骤：提供锗基材或包含外延锗层的基材，在所述锗基材的一个主表面上或该主表面内提供电介质层，将所述源基材附着在操作基材上以形成源-操作-复合物和在预先设置在源基材内并基本与所述主表面平行的预定分离区将所述基材从源-操作-复合物上拆分，从而制造绝缘体上覆锗型晶片。为改善电介质薄膜的品质并同时实现更具有成本效益的制造工艺，本发明提出在所述锗基材和所述操作基材之间提供锗氮氧化物层作为电介质层。



1. 一种绝缘体上覆锆型晶片的制造方法，该方法包括以下步骤：
 - a) 提供锆基材或包含外延锆层的基材作为源基材 (1)，
 - b) 在所述源基材 (1) 的一个主表面 (3) 上或该表面内提供锆氮氧化物层 (7)，
 - c) 在所述源基材 (1) 内产生预定分离区 (9)，所述预定分离区 (9) 位于所述锆氮氧化物层 (7) 的下方，
 - d) 将所述源基材 (1) 附着在操作基材 (5) 上以形成源-操作-复合物 (11)，和
 - e) 在设置在源基材 (1) 内的并基本与所述主表面 (3) 平行的所述预定分离区 (9) 将所述源基材 (1) 从所述源-操作-复合物 (11) 上拆分，从而制造所述绝缘体上覆锆型晶片。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 b) 包括下述步骤：
 - b1) 氧化所述源基材 (1) 或在所述源基材 (1) 上使用天然氧化物，
 - b2) 氮化所述锆-氧化物以产生所述锆氮氧化物层 (7)。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其中步骤 b2) 包括使用氨、NO₂ 和 NO 中的至少一种进行氮化。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 b) 包括通过快速热氮化提供所述锆氮氧化物层 (7) 的步骤 b1')。
5. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中步骤 b) 包括注入 N 或 N₂ 离子的步骤。
6. 如权利要求 2~4 任一项所述的方法，其中还包括在步骤 b1) 或 b1') 之前清洁所述主表面 (3) 的步骤。
7. 如权利要求 6 所述的方法，其中清洁所述主表面 (3) 的步骤用环氟酸进行。
8. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中在步骤 d) 之前通过等离子体活化对厚度为 0 Å~20 Å 的所述锆氮氧化物层 (7) 的表面层 (15) 进行活化。

9. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法, 其中所述操作基材 (5) 的材料是锗、硅、硅上覆热生长二氧化硅、碳化硅、砷化镓或石英中的一种。

10. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法, 其中还包括在制备所述预定分离区 (9) 之前, 在所述锗氮氧化物层 (7) 上提供附加层 (23)。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中所述附加层 (23) 是沉积的二氧化硅层。

12. 如权利要求 10 所述的方法, 其中还包括在提供所述附加层 (23) 之前, 在所述锗氮氧化物层 (7) 上提供第二附加层 (25)。

13. 如权利要求 11 所述的方法, 其中还包括在提供所述附加层 (23) 之前, 在所述锗氮氧化物层 (7) 上提供第二附加层 (25), 其中所述附加层 (25) 是 HfO_2 或 Si_3N_4 层。

14. 如权利要求 10 所述的方法, 其中在形成所述源-操作-复合物 (11) 之前除去所述附加层 (23)。

15. 用权利要求 1~14 任一项所述的方法制造的绝缘体上覆锗型晶片。

绝缘体上覆锗型晶片的制造方法

技术领域

本发明涉及绝缘体上覆锗（GeOI）型晶片的制造方法。

背景技术

除了广泛使用的硅之外，由于锗具有电子和空穴的高迁移率，因此是用于半导体器件的受关注的材料。正如越来越多的硅器件是基于绝缘体上覆硅（SiOI）型晶片而制造以防止漏电，对于生长于锗上的器件可以观察到同样的趋势。硅和锗之间的主要差异在于以下事实，即与稳定的二氧化硅不同，天然的氧化锗的稳定性不足以使其在 GeOI 型晶片中起到电介质的作用。

为克服该问题，现有技术中提出使用以下的层作为电介质：二氧化硅类层，诸如，低温氧化物（LTO），例如由 TEOS 或 SiH_4 制得的二氧化硅、四乙基正硅酸盐（TEOS）或高温氧化物（HTO），或非氧化物类层，诸如氮化硅（ Si_3N_4 ）或氮化锗（ Ge_3N_4 ）。这些层通常是通过低压化学气相沉积（LPCVD）或等离子体增强化学气相沉积（PECVD）进行沉积。将那些电介质沉积在锗晶片本体上或，例如，沉积在预先设置在诸如比锗晶片更便宜的例如硅或碳化硅晶片等另一类型的晶片上的锗薄层上。

然而辅助电介质的沉积会导致下列问题。首先，辅助层电介质的沉积意味着 SiO_2 层和 Ge 之间的界面层不能很好地受到控制。该界面层依赖于沉积前在 Ge 上进行的表面预处理（例如清洁）。第二，必须进行热退火以改善沉积层的结构和电性能。第三，与热生长层相比，沉积层的粗糙度更大，因而必须进行抛光以改善经沉积和退火的氧化物的表面品质。在 GeOI 晶片的制造过程中，由于该电介质的表面将与操作（handle）基材粘合，因此其表面品质起重要作用。

事实上，获得 GeOI 型晶片的典型方法包括以下步骤：a) 提供在一个

主表面上具有经过沉积、退火和抛光的电介质层的源基材，如锗（Ge）基材或包含外延锗层的基材，b) 将该结构体附着在操作基材上以形成源-操作-复合物，和 c) 通过在预先制造的、基本与所述的主表面平行的预定分离区内拆分部分源基材将 Ge 薄层和电介质层从源-操作-复合物的残余部分上转移至该操作基材上。

鉴于上述问题，即天然氧化锗不能用作 GeOI 型晶片上的电介质，因此需要沉积、退火和抛光其它类型的氧化物或氮化物，现有技术中的 GeOI 晶片存在电介质薄膜品质低下、生长中的生产量低下进而导致晶片的单位成本高昂等问题。

发明内容

因而本发明的目的是提供能够克服上述涉及电介质的问题的改进的 GeOI 型晶片的制造工艺。

该目的可以用本发明所述的制造方法得以实现。

在锗基材的一个主表面上或该表面内提供锗氮氧化物 (GeO_xN_y) 层可以提供下列优点。首先，与现有技术的 GeOI 晶片中所使用的电介质层相比，它提供了具有非常好的电性能的锗/锗氮氧化物的界面。这里锗氮氧化物界面是 GeO_xN_y 和在其中形成 GeO_xN_y 的锗之间的界面。此外，锗氮氧化物表面满足关于表面粗糙度、纳米拓扑结构、侧面平整度和颗粒密度等的晶片粘合标准，因而易于与操作基材进行粘合。

锗氮氧化物的良好的电性能以前曾用在锗基 CMOS 结构中，例如像由 T. N. Jackson 等., IEEE Electron Device Letters, 第 12 卷, 第 605 页(1991) 和 C. O. Chui 等., IEDM 2003 Technical Digest, 第 437 页(2003)所知的那样。令人惊异的是 GeO_xN_y 层也与 GeOI 晶片制造工艺中的附着步骤和拆分步骤相容，因而对整个制造过程有利并改善了晶片的单位成本。

根据有利的实施方式，该方法还可以在步骤 b)和 c)之间包括在源基材内制造预定的分离区的步骤，因而包括提供锗氮氧化物层和将源基材附着在操作基材上的步骤。其优点在于锗氮氧化物和源基材的锗之间具有良好清晰的界面并具有良好的电性能，从而确保将构建于 GeOI 晶片上的器件

的优异功能。优选将原子物质例如氮或氢离子注入源基材内以获得预定的分离区。由此令人惊异地观测到，当穿过 GeO_xN_y 层进行注入时， GeO_xN_y 层不会失去其优异性能。

优选地，步骤 b) 可以包括将锗基材氧化或在源基材上使用天然氧化物并氮化该锗氧化物以制造锗氮氧化物层的步骤。特别地，由于与无热生长的沉积层相比，氧化物层的优点在于具有更好的薄膜性质，例如，改善的表面粗糙度等，因此热氧化锗基材是优选的。除了热氧化之外，还可以采用替代技术来氧化 Ge，例如，均使用等离子体氧气氛的电子回旋加速器共振等离子体氧化或等离子体阳极氧化。与热氧化相比，可以改善生长速度和/或降低生长温度。为了使所获得的电介质稳定化，随后对氧化锗进行氮化以最终获得具有上述的有利性能的稳定的锗氮氧化物层。

优选地，步骤 b) 可以包括采用氨、二氧化氮或一氧化氮中的至少一种进行氮化。这些成分使得能够以简单的方式进行氮化，这进一步降低了生产成本。另外氮化可以通过采用氨、二氧化氮或一氧化氮中的至少一种的等离子体的等离子体阳极氮化技术来进行。

在另一种变化形式中，步骤 b) 可以包括通过快速热氮化来产生锗氮氧化物层的步骤。其包括在相对短的时间内将加热的锗基材、锗层或已氧化的锗层放入氨气氛中。

根据一种变化形式，步骤 b) 包括注入 N 或 N_2 离子的步骤。因而注入可以用来直接产生锗氮氧化物层或可以用来改变已形成的锗氮氧化物层的化学计量。通过改变离子的剂量和能量，可以得到从化学计量的 GeN_2O 到非化学计量的 GeO_xN_y 的各种锗氮氧化物，从而使得能够增大制造取决于最终产品要求的不同类型的锗氮氧化物层的自由度。

优选步骤 b) 还可以包括清洁锗表面的步骤，特别是使用环氟酸 (CHF) 进行清洁。清洁锗基材的表面将改善锗氮氧化物界面的界面品质从而进一步改善绝缘体上覆锗的晶片的电性能。

根据一个优选实施方式，在步骤 c) 之前，可以用等离子体活化对厚度约为 $0 \text{ \AA} \sim 20 \text{ \AA}$ 的锗氮氧化物 (GeO_xN_y) 层的表面层进行活化。当附着至 (粘合于) 操作基材时，通过应用等离子体激活，对锗氮氧化物层的表

面化学性质进行定制以允许形成比非活化的表面所能得到的更强的化学键。等离子体激活可以是等离子体活化氮化。这会导致用于制造最终产品的退火温度的降低和退火时间的减少。

优选地，操作基材的材料是锗、硅、硅上覆二氧化硅（热生长）、碳化硅、砷化镓或石英中的一种。采用那些材料与 GeO_xN_y 层进行粘合可以得到良好的粘合性能。因而多种不同的绝缘体上覆锗晶片可以通过同一方法获得，这是因为实际上锗氮氧化物是生长在锗晶片上或含有锗层的源基材本身上。

根据一个优选的实施方式，该方法还可以包括在形成源-操作-复合物之前，在 GeO_xN_y 层上提供附加层，特别是沉积的二氧化硅（ SiO_2 ）层的步骤。可以用该附加层来促进附着步骤，在该步骤中待粘合的表面对于粘合技术而言是更标准的表面。

优选在提供所述附加层之前，可以在 GeO_xN_y 层上提供第二附加层，特别是 HfO_2 或 Si_3N_4 层。该第二附加层可以为 GeOI 晶片提供增大的耐受性，特别是对化学侵蚀的耐受性。 GeO_xN_y 层在该结构中的作用是确保良好的电性能。

优选地，可以在制备预定的分离区之前提供附加层。由于例如注入离子的能量可以自由选择，因此这可以使预定分离区的产生最优化。

根据一种变化形式，当沉积氧化物层的存在对于所包埋的氧化物层的电性能不适宜时，可以在形成源-操作-复合物之前除去附加层。在形成源-操作-复合物之前除去附加层的优势在于在离子注入过程中产生的对表面的损害将不会使最终产品的品质恶化。

本发明还涉及根据上述方法制造的绝缘体上覆锗（GeOI）晶片。

附图说明

下面将参考附图对本发明的优选实施方式进行了描述，所述附图为：

图 1a~图 1f 是根据本发明的绝缘体上覆锗型晶片的制造方法的第一实施方式，和

图 2a~图 2f 是根据本发明的绝缘体上覆锗型晶片的制造方法的第二

实施方式。

具体实施方式

下面，将对根据本发明使用 Smart Cut 技术的绝缘体上覆锗型晶片的制造方法进行描述。然而，其它适当的提供绝缘体上覆半导体的制造方法也可以适用于本发明。

图 1a 图解了锗 (Ge) 基材 1 或，作为一种变化形式，图解了在其一个主表面上设置有外延锗层的基材。在进一步的加工之前，可以使用例如环氟酸 (CHF) 对源基材的表面 3 进行清洁。

图 1b 图解了操作基材 5，该操作基材 5 可以是，例如，锗晶片、硅晶片、具有热生长二氧化硅层的硅晶片、碳化硅晶片、存在硅锗正面的晶片或砷化镓晶片。最后也可以使用石英型晶片。源基材 1 以及操作基材 5 都可以具有任何适宜的尺寸或形态，例如，为 200 mm 或 300 mm 型的晶片。

图 1c 图解了本发明用于制造绝缘体上覆锗晶片的方法的步骤 b)，其中包括在 Ge 基材 1 的主表面 3 上或主表面 3 内提供锗氮氧化物层。为了获得锗氮氧化物层 7，在该实施方式中，通过氧化 Ge 基材 1 的表面层，至少在 Ge 基材 1 的主表面 3 上或主表面 3 内热生长天然氧化锗。这是在含氧气氛中在约为 550°C 的温度下完成的。随后是生长氧化锗层，通常生长至约为 500 Å~3000 Å 的厚度，特别是约为 1500 Å 的厚度。然后在含氨 (NH₃) 气氛中进行氮化步骤，该步骤在例如，约为 350°C 的温度开始进行，并且在氮化过程中可能升至约 600°C。作为一种变化形式，也可以使用二氧化氮或一氧化氮 (NO₂ 或 NO) 以完成氮化。对于厚度约为 500 Å~3000 Å，特别是约为 1500 Å 的锗氮氧化物层，并且根据待处理的材料的厚度，该过程通常进行约 10 分钟至数小时。在这些条件下主要可以得到化学计量的 GeN₂O，然而，通过改变一个或多个上述工艺参数，采用所述的方法也可以得到非化学计量的锗氮氧化物。采用具有良好表面特性的热生长氧化物和对表面品质没有影响或仅有有限影响的氮化过程，可以得到用于下述粘合步骤的良好界面层。

代替氧化锗的热生长，也可以使用电子回旋加速器共振等离子体技术

或等离子体阳极氧化技术来进行生长。然后氧化物的生长可以在约为 80 °C~400 °C 的温度下进行，或在相似的生长温度下得到比热氧化高约 4 倍的氧化物生长速率。此外可以另外将 N 或 N₂ 离子注入氧化锆或锆氮氧化物层中。根据想要得到的化学计量和注入层的厚度来选择离子的剂量和能量。

根据一种变化形式，约为 100 Å 的锆氮氧化物层 7 也可以通过快速热氮化得到，其中包括，例如将加热至约 600 °C 的锆或氧化锆放入氨 (NH₃) 气氛中约 1 分钟。根据本发明的另一变化形式，当与环境空气接触时，氧化锆也可以由存在于锆晶片表面上的天然氧化物(厚度为几个 Å 至几十个 Å) 构成。

在后续步骤中，如图 1d 所示，在源基材 1 的内部产生基本上与设置有锆氮氧化物层 7 的主表面 3 平行的预定分离区 9。在 Smart Cut 技术中，其通过将预定能量和剂量的离子物质 8，例如氢离子注入源基材 1 中来实现。该注入通常穿过预先提供的锆氮氧化物层 7 而进行。

在下面的步骤中，如图 1e 所示，将操作基材 5 与在顶面上具有锆氮氧化物层 7 的源基材 1 彼此粘合以制造源-操作-复合物 11。粘合在操作基材 5 的一个主表面 13 和锆氮氧化物层 7 的表面 15 之间进行。由于锆氮氧化物的表面 15 的表面品质满足关于表面粗糙度(通常低于 10 Å，特别是低于 5 Å)、纳米拓扑结构、区域平整度和颗粒密度等粘合标准，即使未曾对锆氮氧化物层 7 的表面 15 进行过抛光，也能够进行两个基材间的粘合。这代表了相对于现有技术的工艺(其中沉积二氧化硅类氧化物，然后进行退火并最终进行 CMP 抛光)的一个主要优势。

根据一种变化形式，可以通过对厚度约为 0 Å~20 Å 的表面层的等离子体激活氮化而进行锆氮氧化物表面层的等离子体活化。

图 1f 图解了在 Smart Cut 技术中包含源-操作-复合物 11 的热退火的拆分步骤的结果。在退火过程中预定分离区 9 被弱化直至源基材 21 的残余部分和绝缘体上覆锆晶片 17 间发生完全拆分，绝缘体上覆锆晶片 17 由操作基材 5、均由初始源基材 10 通过粘合转移至操作基材 5 上的锆氮氧化物层 7 和锆层 19 构成。在像 SOI Smart Cut 工艺中那样将初始源基材 21

回收后，除去初始源基材 21 的残余部分并在后续的绝缘体上覆锗的制造工艺中再次将其用作源基材 1。

由于采用了上述本发明的工艺，因而可以提供具有成本效益的绝缘体上覆锗晶片 17，同时由于锗氮氧化物层 7 及其朝向源基材的锗晶片的热界面以及其朝向操作基材 5 的粘合界面的有利性能，因此绝缘体上覆锗晶片 17 具有优异的品质。

根据本发明所述方法的第二实施方式，如图 2a~2f 所示，通过使用更标准的、例如沉积的 SiO_2 表面在锗氮氧化物层 7 和操作基材 5 之间提供附加层以促进粘合。第二实施方式包括与第一实施方式相同的工艺步骤，因而不再重复该步骤，但作为参考在此引入。图 1a~1f 和图 2a~2f 中具有相同附图标记的部件彼此对应，因而它们的性质不再重复，但作为参考在此引入。

根据第二实施方式，如图 2a 所示，在如图 1d 所示的工艺步骤之前，将 SiO_2 层 23 沉积在 GeO_xN_y 层 7 上。在与锗相容的温度下，通常低于 700°C ，将层 23 通过例如基于 TEOS 或 SiH_4 的 PECVD 进行沉积。层 23 的厚度可以约为几纳米至几百纳米。在该情况中，如图 2b 所示，源-操作-复合物 11' 除了如图 1e 所示的那些源-操作-复合物 11 的各层之外还包含层 23。

锗和氧化物间的界面仍然为 $\text{GeO}_x\text{N}_y/\text{Ge}$ 界面，如前所述，该界面具有非常好的电性能。 GeO_xN_y 层 7 和沉积的 SiO_2 层 23 之间的界面具有较低的品质。然而，由于该界面相对远离于锗层 19，因此它并未损害层 19 的电性能。

根据第二实施方式的一种变化形式，如图 2c 所示，在提供 SiO_2 层 23 之前将第二附加层 25，例如 HfO_2 或 Si_3O_4 ，沉积在 GeO_xN_y 层 7 上。粘合之后，如图 2d 所示，可以得到源-操作-复合物 11''，其与源-操作-复合物 11' 相比还包括另外一层，即第二附加层 25。

事实上，沉积的 SiO_2 具有与通常使用的热 SiO_2 不同的性质。特别是，沉积的 SiO_2 对诸如由氢氟酸 (HF) 造成的化学侵蚀的耐受性较差。这会在后面的器件制造过程中在转移的锗层 19 内造成问题，在锗层 19 中沉积

的 SiO_2 层 23 将形成最终的 GeOI 基材 17 的包埋的氧化物界面。额外的 HfO_2 或 Si_3O_4 层 25 将增强这种耐受性。

根据第二实施方式的第二种变化形式, 如图 1d 所示, 在离子注入步骤之前将附加层 23, 如 SiO_2 层, 沉积在 GeO_xN_y 层 7 上。如图 1e 所示, 必须在粘合步骤之前除去该层, 特别是在仅需要热氧化物以形成 GeOI 基材 17 的包埋氧化物从而改善包埋氧化物的品质的情况下。在该情况中, 优选在沉积 SiO_2 层 23 之前在 GeO_xN_y 层 7 上沉积 HfO_2 或 Si_3O_4 的第二附加层 25。该层的厚度可以为几纳米至几百纳米。这使得能够如图 1d 所示的在注入步骤之后, 通过例如使用 HF 的化学侵蚀来除去沉积的 SiO_2 层。然后将如图 2e 所示的所得结构体 (例如 $\text{Ge}/\text{GeO}_x\text{N}_y/\text{HfO}_2$) 直接粘合到操作基材 5 上以形成如图 2f 所示的源-操作-复合物 11", 在操作基材 5 的表面 13 上可以包含或不包含热 SiO_2 。

在所有的上述的变化形式中, 锗和 GeOI 电介质之间的界面一直是锗/ GeO_xN_y 界面。这确保了锗薄层 7 的电学品质。

