

基于两步退火法提升 Al/n⁺Ge 欧姆接触及 Ge n⁺/p 结二极管性能*

王尘^{1)†} 许怡红²⁾ 李成³⁾ 林海军¹⁾ 赵铭杰¹⁾

1) (厦门理工学院光电与通信工程学院, 福建省光电信息材料与器件重点实验室, 厦门 361024)

2) (厦门工学院电子信息工程系, 厦门 361024)

3) (厦门大学物理学系, 半导体光子学研究中心, 厦门 361005)

(2019年5月8日收到; 2019年6月10日收到修改稿)

锗(Ge)中高激活浓度、低扩散深度的n型掺杂是实现高性能Ge n-MOSFET的重要前提条件. 本文采用低温预退火与脉冲激光退火相结合的两步退火法, 结合磷离子注入, 制备Al/n⁺Ge的欧姆接触以及Ge n⁺/p结二极管. 通过电流-电压特性测试来研究Al/n⁺Ge的欧姆接触以及Ge n⁺/p结二极管的性能, 测试结果表明: 低温预退火可初步修复注入损伤, 并降低激光退火时杂质的扩散深度; 结合离子注入工艺和两步退火工艺, Al/n⁺Ge欧姆接触的比接触电阻率降至 $2.61 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}^2$, Ge n⁺/p结二极管在 $\pm 1 \text{ V}$ 的整流比提高到 8.35×10^6 , 欧姆接触及二极管性能均得到了显著提升.

关键词: 低温预退火, 激光退火, 锗, p-n 结二极管, 欧姆接触

PACS: 85.40.Ry, 79.20.Eb, 61.72.Cc, 85.30.Kk

DOI: 10.7498/aps.68.20190699

1 引言

随着COMS工艺尺寸的不断减小, Ge材料由于具有比硅更高的电子和空穴迁移率、在光纤通信波段具有更大的吸收系数以及更低的工艺处理温度, 成为极具应用前景的材料之一, 受到人们的广泛关注^[1,2]. 目前, 高性能Ge p-MOSFET的研究已经取得了不错的进展, 然而Ge n-MOSFET性能的提升仍存在许多问题^[3-5], 如随着器件的源/漏接触面积不断缩小, 源/漏的接触电阻增大, 器件性能下降^[6-8]. 此外, 金属与锗低比接触电阻率的欧姆接触较难实现, 这主要是由两方面决定的: 一方面, 金属与锗的接触存在强烈的费米钉扎效应, 导致大的电子势垒高度^[9]; 另一方面, 由于n型杂

质在Ge中具有较大的扩散系数(与掺杂浓度正相关)以及较低的杂质固溶度, 使得在Ge中实现高掺杂浓度、界面陡峭以及低扩散深度的n型掺杂十分困难. 结合离子注入和后退火工艺是实现Ge中n型掺杂的常用手段, 然而要在Ge中获得高激活浓度n型掺杂的同时, 杂质的扩散深度也要尽可能小, 此时就需要一种退火时间短(减小杂质扩散)以及退火温度高(激活杂质离子)的退火技术. 相比于其他退火技术, 如常规热退火^[10]、快速热退火^[11]、快闪灯照退火^[12]、微波退火^[13]等, 脉冲激光退火技术拥有独特的优势^[14]: 首先, 退火时间极短, 只有几十纳秒, 使得杂质的扩散深度减小, 杂质的损失也减小; 其次, 脉冲激光退火过程是一个亚稳态的热处理过程, 故允许掺杂浓度超过杂质在半导体中的固溶度极限; 再次, 退火温度很高, 一般可

* 福建省自然科学基金(批准号: 2018J05115)、厦门理工学院高层次人才项目(批准号: YKJ16012R)、厦门理工学院科研攀登计划项目(批准号: XPKQ18027)和国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 61704142)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenwang@xmut.edu.cn

以达到半导体材料的熔点, 有利于杂质的激活; 最后, 可对特定区域进行退火处理, 忽略对周围区域的影响. 这些优势使得脉冲激光退火技术成为一种实现 Ge 中高激活浓度 n 型掺杂、低扩散深度以及杂质损失少的有效退火方法 [15].

目前, 结合离子注入和激光退火技术在 Ge 中实现激活浓度大于 10^{20} cm^{-3} 的 n 型掺杂, 已有许多文献报道 [16,17], 且激光退火还可有效修复离子注入损伤, 减小器件的暗电流. 但是, 实现高性能 Ge n^+/p 结二极管以及高激活浓度的 n^+Ge , 通常需要较大的离子注入剂量以及激光退火能量, 而较大的激光退火能量将导致杂质在 Ge 中扩散深度加大, 不利于 Ge 中 n 型浅结的制备, 限制了其在器件中的应用 [18–20].

本文采用低温预退火处理注磷锗样品, 在保证杂质几乎不发生扩散的同时, 初步修复注入损伤, 而后再脉冲激光退火. 采用低温预退火与脉冲激光退火的两步退火工艺, 降低了杂质在 Ge 中的扩散深度, 提高了 Ge 中杂质激活浓度, 并提升了金属与锗的欧姆接触以及 Ge n^+/p 结二极管的性能. 结合离子注入和两步退火工艺, Al/ n^+Ge 欧姆接触的比接触电阻率降至 $2.61 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, Ge n^+/p 结二极管在 $\pm 1 \text{ V}$ 的整流比提高到 8.3×10^7 .

2 实验

本实验采用电阻率为 $0.088 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 $500 \mu\text{m}$ 的 p-Ge(100) 晶片作为衬底材料, 其过程可分为三个步骤. 第一步, 首先对衬底依次进行丙酮和乙醇超声清洗, 冷去离子水冲洗干净后再用冷去离子水超声清洗 3 遍, 然后浸泡 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:50$ 约 15 s, 去除 Ge 表面氧化物, 接着冷去离子水冲洗干净, 氮气吹干; 而后, 用 PECVD 在清洗后的衬底表面沉积 15 nm SiO_2 , 再在注入能量为 30 keV , 注入剂量为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 条件下注入磷离子 (P^+), 离子注入后用浓度适中的氢氟酸去除样品表面的 SiO_2 . 第二步, 对注磷 p-Ge 样品进行不同条件的退火处理, 形成 n^+Ge 层; 低温预退火采用的是 N_2 气环境下快速热退火工艺, 而脉冲激光退火 (ELA) 是用 248 nm 波长 KrF 准分子激光器以不同能量密度的脉冲激光对注磷 Ge 样品在 N_2 气环境下进行扫描退火, 脉冲激光光斑为面积 $4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的矩形光斑, 激光分别沿着 X 轴和 Y 轴对

样品进行单脉冲扫描. 第三步, 将不同条件退火后的样品经图 1 所示工艺制备得到 Ge n^+/p 结二极管, 二极管的金相显微镜俯视图如图 1 最后一步所示, 并通过测试它们的 $I-V$ 特性曲线, 分析 p-n 结特性; 同时, 采用光刻、溅射以及腐蚀等工艺, 制备 Al/ n^+Ge 的欧姆接触, 并采用了圆点传输线模型 (CTLTM) 来计算得到欧姆接触的比接触电阻率.

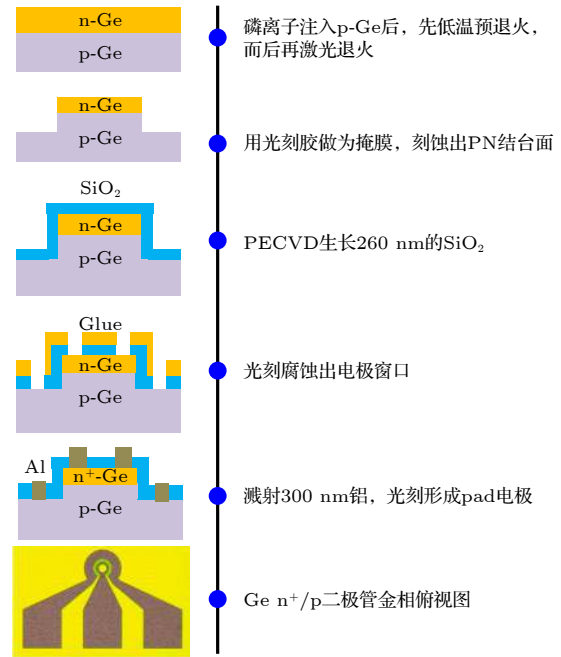


图 1 Ge n^+/p 结二极管制备工艺流程图

Fig. 1. Process flow used for the fabrication of Ge n^+/p junction diodes.

3 结果与分析

首先固定脉冲激光退火能量密度为 150 mJ/cm^2 , 改变低温预退火的温度和退火时间, 制备不同退火条件下的 Ge n^+/p 结二极管, 并测试二极管的 $I-V$ 特性曲线. 预退火温度的选择依据是在保证杂质不发生明显扩散的情况下能够一定程度修复离子注入损伤, 根据文献报道 [21–23], 选择的温度范围为从 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 变化至 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 具体退火条件及相应的样品编号如表 1 所示. 样品 R1 至 R4 的 p-n 结二极管 $I-V$ 特性测试曲线如图 2 所示, 从图 2 中抽取得到它们的理想因子和整流比如表 1 所示. 测试结果表明: 4 种样品中, 样品 R2 二极管的理想因子最小、反向漏电最小以及整流比最大, 这说明 $400 \text{ }^\circ\text{C}-10 \text{ min}$ 条件下的低温预退火效果最好. 对比样品 R2 和 R3, 仅低温预退火的时间不同, 样品

表 1 不同退火条件下 Ge n⁺/p 结二极管的整流比和理想因子
Table 1. Rectification ratio and ideality factor of Ge n⁺/p junction diodes under different annealing conditions.

样品编号	退火条件	整流比(@ ± 1 V)	理想因子
R1	350 °C-10 min&150 mJ/cm ²	2 × 10 ⁵	1.11
R2	400 °C-10 min&150 mJ/cm ²	8.35 × 10 ⁶	1.08
R3	400 °C-30 min&150 mJ/cm ²	1.12 × 10 ²	>2
R4	450 °C-10 min&150 mJ/cm ²	13	>2

R2 二极管的性能明显更好, 说明在相同预退火温度下, 退火时间不能太长, 尽管低温退火杂质扩散非常小, 但是由于离子注入深度很浅, 杂质离子主要分布在靠近表面很薄的一层 Ge 中, 长时间的低温退火仍然会有较多杂质向外扩散 [23], 造成较大的杂质损失, 影响二极管的性能. 此外, 对比样品 R1 和 R2 二极管的 *I-V* 曲线, 2 种二极管正向电流相差不大, 但是在 -1 V 时 R2 样品的反向漏电流比 R1 样品约小了一个数量级, 说明低温预退火温度越高越有利于注入损伤的修复, 从而减小二极管的反向漏电. 但是低温预退火温度又不能太高, 如样品 R4, 当低温预退火温度达到 450 °C 时, 尽管有利于离子注入损伤的修复, 但这个温度下退火可能造成的杂质外扩散损失比样品 R3 还要多 [23], 故二极管的性能最差.

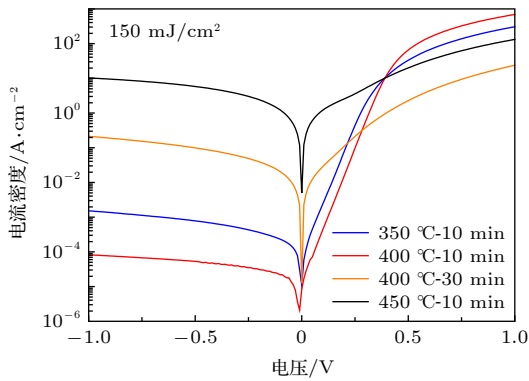


图 2 150 mJ/cm² 激光能量密度不同预退火条件下 p-n 结二极管的 *I-V* 特性曲线
Fig. 2. Room temperature *I-V* characteristics of Ge n⁺/p junction diode formed by ELA with one pulse at 150 mJ/cm² with different pre-annealing conditions.

而后改变脉冲激光退火能量密度 (100, 150, 200, 250 mJ/cm²), 分别基于两步退火法和单独激光退火制备了两组 Al/n⁺-Ge 的欧姆接触, 两步退火法中的低温预退火温度和时间定为 400 °C-10 min. 本文采用圆形传输线模型 (CTLTM), 通过测试不同圆环间距的 *I-V* 特性, 拟合计算得到 Al/n⁺-Ge 欧

姆接触的比接触电阻率随退火条件的变化情况 (图 3). 从图 3 中可以看到, 样品单独在 100 mJ/cm² 激光退火后, 由于其测得的 *I-V* 特性曲线不是直线 (未在此处显示), 表明该条件下无法得到 Al 与 Ge 的欧姆接触, 说明此退火条件下不能很好地修复离子注入损伤以及激活杂质离子; 而结合了低温预退火后, 可得到 Al/n⁺-Ge 欧姆接触的比接触电阻率为 3.44 × 10⁻⁴ Ω·cm². 结合低温预退火, 提高激光退火能量为 150 mJ/cm² 时, 得到的 Al/n⁺-Ge 接触的比接触电阻率最低, 约为 2.61 × 10⁻⁶ Ω·cm², 比单独采用脉冲激光退火样品的比接触电阻率 (4.48 × 10⁻⁵ Ω·cm²) 降低了一个多数量级. 此外, 从图 3 中还可以看到, 两步退火法可得到比单独激光退火更低的比接触电阻率, 而低的比接触电阻率对应高的掺杂浓度. 为了得到杂质的扩散深度以及激活浓度, 对样品进行二次离子质谱 (SIMS) 以及扩展电阻探针 (SRP) 测试 [17], 结果发现, 离子注入样品经过两步退火后, 磷在 Ge 中的扩散深度明显比单独采用脉冲激光退火后要小很多, 说明低温预退火可降低脉冲激光退火时杂质在 Ge 中的扩散系数, 更容易在 Ge 中获得更小杂质扩散深度的

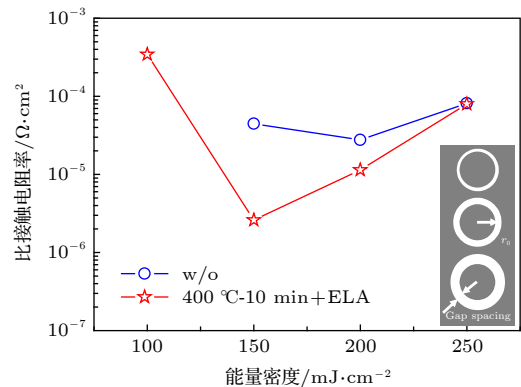


图 3 Al/n⁺-Ge 接触的比接触电阻率随不同退火条件的变化曲线, 内插图是 CTLTM 结构的俯视图
Fig. 3. Change of specific contact resistivity of Al/n⁺-Ge extracted by CTLTM with different annealing conditions. The inset shows the CTLTM schematic structure (top view).

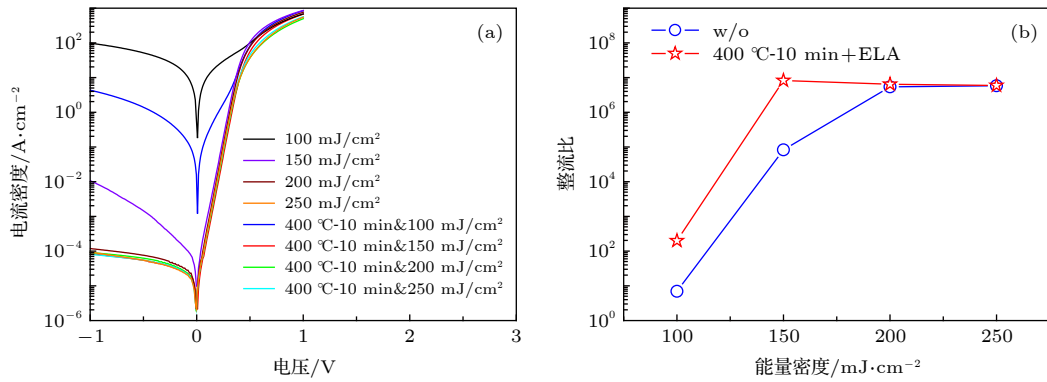


图 4 (a) 不同退火条件下 Ge n⁺/p 结二极管的 $I-V$ 特性曲线; (b) Ge n⁺/p 结二极管的整流比随退火条件变化曲线

Fig. 4. (a) Room temperature $I-V$ characteristics of Ge n⁺/p junction diode; (b) rectification ratio of Ge n⁺/p junction diodes formed by ELA with or without pre-annealing at 400 °C-10 min.

n 型掺杂. 扩展电阻探针测试可以得到磷的最大激活浓度为 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ^[17], 比采用传统退火方式获得的杂质激活浓度高好几倍^[10], 这说明控制调整离子注入条件以及激光退火能量密度, 结合低温预退火和激光退火的两步退火法是实现锗中实现高激活浓度、低扩散深度的 n 型掺杂的一种有效途径.

图 4(a) 所示为不同退火条件下的 Ge n⁺/p 结二极管的 $I-V$ 特性曲线, 计算抽取得到它们的整流比 (@ $\pm 1 \text{ V}$), 如图 4(b) 所示. 结果表明, 当脉冲激光能量密度小于等于 150 mJ/cm^2 时, 低温预退火对 $I-V$ 特性的影响作用十分明显, 经过两步退火法制备得到的二极管性能比单独激光退火后制备的二极管性能要好得多; 而当脉冲激光能量密度大于等于 200 mJ/cm^2 时, 低温预退火对二极管 $I-V$ 特性的影响减弱. 这是因为 Ge 中注入的杂质离子在两步退火过程中的扩散主要发生在脉冲激光退火过程中, 扩散深度由 Ge 层熔化深度决定, Ge 中低能量离子注入后, 损伤区域非常薄, 低温预退火可部分修复离子注入损伤, 提高 Ge 的晶体质量, 在低能量密度激光退火时, Ge 层熔化深度较浅, 低温预退火对熔化深度的影响较为明显, 而当激光退火能量密度较大时, Ge 层熔化深度较深, 此时低温预退火作用可以忽略不计. 此外, 在 400 °C-10 min 的低温预退火外加 150 mJ/cm^2 的脉冲激光退火的退火条件下, 制备得到超高性能的 Ge n⁺/p 结二极管, 整流比高达 8.35×10^6 , 相比于未经低温预退火处理得到的 PN 结二极管, 整流比提高了约两个数量级, 且二极管的理想因子仅为 1.07, 说明正向电流以扩散电流为主, PN 结势垒区中产生复

合中心很少, 缺陷很少, 离子注入损伤得到有效修复. 通过高分辨投射电镜测试分析^[17], 发现 p-Ge 经过磷离子注入后形成了约 15 nm 左右的注入损伤区, 经 400 °C-10 min 的低温预退火后, 注入损伤区的损伤得到了初步修复, 但仍然存在一些残余的注入损伤, 再经过 150 mJ/cm^2 激光退火后, 残余注入损伤得到了良好的修复, 样品中几乎看不到明显缺陷的存在, 这更直观说明结合低温预退火和激光退火的两步退火法可有效修复 Ge 中的离子注入损伤.

4 结 论

本文进行了 p-Ge 衬底中磷离子注入后, 采用两步退火工艺对其退火处理的研究, 即先低温预退火, 初步修复注入损伤, 而后再经过脉冲激光退火, 进一步修复注入损伤以及激活杂质离子, 在此基础上制备了 Al/n⁺Ge 的欧姆接触以及 Ge n⁺/p 结二极管. $I-V$ 特性和 SIMS, SRP, TEM 等测试的结果表明: 样品先低温预退火, 可降低脉冲激光退火时锗中杂质的扩散深度, 提高杂质激活浓度, Al/n⁺Ge 欧姆接触的比接触电阻率降至 $2.61 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}^2$, Ge n⁺/p 结二极管在 $\pm 1 \text{ V}$ 的整流比提高到 8.35×10^6 , 欧姆接触及二极管性能均得到了显著提升. 结合低温预退火和脉冲激光退火的两步退火法有望运用在高性能 Ge n-MOSFET 以及其他 Ge 器件中.

参考文献

- [1] Chui C O, Ramanathan S, Triplett B, McIntyre P C,

- Saraswat K C 2002 *IEEE Electron Device Lett.* **23** 473
- [2] Park J H, Kuzum D, Jung W S, Saraswat K C 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 234
- [3] Zhang R, Huang P C, Lin J C, Taoka N, Takenaka M, Takagi S 2013 *IEEE Trans. Electron Devices* **60** 927
- [4] Morii K, Iwasaki T, Nakane R, Takenaka M, Takagi S 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 1092
- [5] Kuzum D, Krishnamohan T, Nainani A 2009 *IEEE IEDM Tech. Dig.* p1
- [6] Martens K, Chui C O, Brammertz G, et al. 2008 *IEEE Trans. Electron Devices* **55** 547
- [7] Shang H, Frank M, Gusev E P, Chu J O, Bedell S W, Guarini K W, Jeong M 2006 *IBM J. Res. Develop.* **50** 377
- [8] Simoen E, Satta A, D'Amore A, et al. 2006 *Mater. Sci. Semicond. Process* **9** 634
- [9] Dimoulas A, Tsipas P, Sotiropoulos A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252110
- [10] Kuzum D, Krishnamohan T, Nainani A, Sun Y, Pianetta P A, Wong H, Saraswat K C 2010 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 59
- [11] Chui C O, Kulig L, Moran J, Tsai W, Saraswa K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 091909
- [12] Wundisch C, Posselt M, Schmidt B, Heera V, Schumann T, Mucklich A, Grotzschel R, Skorupa W, Clarysse T, Simoen E, Hortenbach H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 252107
- [13] Zhang R, Li J, Chen F, Zhao Y 2016 *IEEE Trans. Electron. Dev.* **63** 2665
- [14] Yu B, Wang Y, Wang H, Xiang Q, Riccobene C, Talwar S, Lin M 1999 *IEDM Tech. Dig.* p509
- [15] Wang C, Xu Y, Li C, Lin H 2018 *Chin. Phys. B* **27** 018502
- [16] Wang C, Li C, Huang S, et al. 2013 *Appl. Phys. Exp.* **6** 106501
- [17] Wang C, Li C, Lin G, et al. 2014 *IEEE Trans. on Electron Dev.* **61** 3060
- [18] Thareja G, Chopra S, Adamas B, Kim Y, Moffatt S, Saraswat K 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 838
- [19] Milazzo R, Napolitani E, Impellizzeri G, Fiscaro G, Boninelli S, Cuscuna M, de Salvador D, Mastromatteo M, Italia M, La Magna A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 053501
- [20] Tsouroutas P, Tsoukalas D, Florakis A, Zergioti I, Serafetinides A, Cherkashin N, Marty B, Claverie A 2006 *Mater. Sci. Semicond. Processing* **9** 644
- [21] Chao Y L, Woo J 2010 *IEEE Trans. Electron Dev.* **57** 665
- [22] Koike M, Kamata Y, Ino T, et al. 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 023523
- [23] Ruan Y, Chen C, Huang S, Huang W, Chen S, Li C, Li J 2013 *IEEE Trans. Electron Dev.* **60** 3741

Improved performance of Al/n⁺Ge Ohmic contact and Ge n⁺/p diode by two-step annealing method*

Wang Chen^{1)†} Xu Yi-Hong²⁾ Li Cheng³⁾ Lin Hai-Jun¹⁾ Zhao Ming-Jie¹⁾

1) (*Fujian Provincial Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, School of Opti-electronic and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China*)

2) (*Department of Electric and Information Engineering, Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361024, China*)

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

(Received 8 May 2019; revised manuscript received 10 June 2019)

Abstract

Silicon based germanium devices are crucial parts of optoelectronic integration as CMOS feature size continuously decreases. Germanium has attracted increasing attention due to its higher electron and hole mobility, larger optical absorption coefficient as well as lower processing temperature than those of silicon. However, the high diffusion coefficient and low solid solubility about n-type dopant and relatively high thermal budget required for high n-type doping in Ge make it difficult to achieve high activation n-type doping and excellent n⁺/p shallow junction for source/drain in the nano-scaled n-MOSFET (here MOSFET stands for). The high activation concentration and shallow junction n-type doping in Ge are greatly beneficial to the scaled Ge n-MOSFET technology. In this work, the ohmic contact of Al/n⁺Ge and Ge n⁺/p junction fabricated by a combination of low temperature pre-annealing process and excimer laser annealing for phosphorus-implanted germanium are demonstrated. Prior to excimer laser annealing, the samples are annealed at a relatively low temperature, which can heal the implantation damages preliminarily. Through the optimization of pre-annealing temperature and time, the low temperature pre-annealing step can play a critical role in annihilating the implantation damages and significantly suppressing phosphorus diffusion in the laser annealing process, resulting in a very small dopant diffusion length at a high activation level of phosphorus. Through the combination of ion implantation and two-step annealing technology, the specific contact resistivity (ρ_C) of Al/n⁺Ge Ohmic contact is measured by CTLM structure. The optimized annealing condition is 400 °C-10 min of low temperature annealing and 150 mJ/cm² of ELA. Under that annealing condition, the ρ_C of the sample by two-step annealing is reduced to $2.61 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}^2$, which is one order of magnitude lower than that by ELA alone (about $3.44 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2$). The lower value of ρ_C for the sample with LTPA can contribute to the higher carrier concentration and better crystalline quality than that without LTPA, which is confirmed by SRP and TEM. Moreover, the rectification ratio of Ge n⁺/p junction diode is improved to 8.35×10^6 at ± 1 V, which is two orders of magnitudes higher than that by ELA alone. And a lower ideality factor of about 1.07 is also obtained than that by ELA alone, which indicates that the implantation damages can be repaired perfectly by two-step annealing method.

Keywords: low-temperature annealing, laser annealing, germanium, pn junction diode, Ohmic contact

PACS: 85.40.Ry, 79.20.Eb, 61.72.Cc, 85.30.Kk

DOI: 10.7498/aps.68.20190699

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2018J05115), the High Level Talent Project of Xiamen University of Technology, China (Grant No. YKJ16012R), the Scientific Research Climbing Plan of Xiamen University of Technology, China (Grant No. XPDKQ18027), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61704142).

† Corresponding author. E-mail: chenwang@xmut.edu.cn