

Ni 诱导非晶 SiGe 薄膜结晶*

段 鹏 屈新萍 刘 萍 徐展宏 茹国平 李炳宗

(复旦大学微电子学系 ASIC 与系统国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 采用 Ni 诱导结晶的方法在氧化硅衬底上制备多晶 SiGe 薄膜. 通过 X 射线衍射(XRD)、俄歇电子深度分布谱(AES)等测试方法对获得的多晶 SiGe 薄膜特性进行了表征, 并对退火气氛中氧的存在对非晶 SiGe 结晶的影响进行了研究. 研究表明 Ni 的参与可以显著降低非晶 SiGe 薄膜的结晶时间以及结晶温度; 退火气氛中氧的存在对非晶 SiGe 结晶有明显阻碍作用; 采用先在高纯 N₂(99.99%) 气氛下快速热退火(RTA)预处理, 再在普通退火炉中长时间退火的方法可以明显改善非晶 SiGe 薄膜的结晶情况.

关键词: 金属诱导结晶; 非晶 SiGe 薄膜; 固相结晶

PACC: 6844; 7340N; 8115C

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)11-1453-05

1 引言

SiGe 薄膜与 Si 薄膜相比, 其载流子迁移率更高, 禁带宽度可以通过改变组分进行调节, 而且 SiGe 工艺可以与传统的硅工艺相兼容. 因此, SiGe 薄膜在微电子领域已得到广泛的应用, 如采用多晶 SiGe 制备用于平面显示的薄膜晶体管(thin film transistor, TFT)^[1].

多晶 SiGe (polycrystalline SiGe, p-SiGe) 薄膜的制备方法目前主要有固相结晶(solid phase crystallization, SPC)^[2,3] 和准分子激光晶化(excimer laser crystallization, ELC)^[4] 等. 固相结晶是在高温下对非晶 SiGe (a-SiGe) 进行长时间退火使其结晶, 通过该方法获得的多晶 SiGe 薄膜的迁移率较低, 而且退火温度一般需要在 600℃ 以上, 退火时间长达几十小时. 利用准分子激光晶化技术制备多晶 SiGe 薄膜技术, 设备昂贵, 制备过程复杂, 而且获得的多晶 SiGe 薄膜均匀性较差. 因此如何在低温下获得高质量的多晶 SiGe 薄膜一直是研究的热点.

研究发现当将 Ni^[5], Au^[6] 等金属沉积在非晶 Si

或者非晶 Ge 薄膜上, 可以显著降低这些非晶薄膜的结晶温度以及结晶时间. 这一现象被称为金属诱导结晶(metal induced crystallization, MIC). 国内对金属诱导结晶技术也有报道^[7,8], 但将该技术应用于多晶 SiGe 薄膜制备的研究还相当少. 本文将 MIC 技术应用到非晶 SiGe 的结晶中, 对获得的多晶 SiGe 薄膜的性能、薄膜中各种元素的分布以及退火气氛中氧的存在对 Ni 诱导非晶 SiGe 薄膜结晶的影响进行了研究.

2 实验

实验使用 n-Si(100) 单晶片作为衬底. 用热氧化方法在衬底上生长 500nm 的二氧化硅层, 然后将衬底装入 OXFORD 多功能溅射系统, 采用离子束溅射技术连续淀积非晶 SiGe, Ni 薄膜. 系统本底真空为 1×10^{-5} Pa, Ar 粒子束溅射时的工作气压为 5.0×10^{-3} Pa. 溅射时 Ar 离子束能量为 1keV, 束流为 20~40mA. Ni 的厚度为 5~10nm, 非晶 SiGe 厚度为 50~100nm. 所有样品在 N₂(高纯氮气 99.5%, 或普通氮气 99.5%) 保护下进行退火, 退火温度为

* 国家自然科学基金(批准号: 60206002), 复旦大学青年基金, 教育部留学回国人员启动基金资助项目

段 鹏 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 研究方向为微电子薄膜.

屈新萍 女, 1972 年出生, 博士, 副教授, 研究方向为微电子薄膜. xppq@fudan.edu.cn

2003-10-20 收到, 2004-03-02 定稿

©2004 中国电子学会

500°C, 时间为 2~16h. 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 对 SiGe 薄膜的结晶情况进行研究, 俄歇电子深度分布谱 (Auger electron spectroscopy depth profile) 对非晶 SiGe 薄膜结晶过程中各种元素的分布情况进行研究, 测试中 Ar⁺ 的刻蚀速率约为 0.25nm/s.

3 结果与讨论

3.1 Ni 诱导非晶 SiGe 薄膜晶化特性

为了研究 Ni 的引入对非晶 SiGe 薄膜结晶的影响, 我们对有 Ni 覆盖与无 Ni 覆盖的非晶 SiGe 薄膜在 500°C 下进行退火, 退火前后的 XRD 图谱如图 1 所示, 其中 *a* 为 a-SiGe (50nm) 经过 500°C 退火 6h 的样品; *b*, *c* 分别为 Ni (5nm)/a-SiGe (50nm) 未退火样品和经过 500°C 退火 6h 样品. 从图中可以观察到 Ni 覆盖的样品 *c* 经过 500°C 退火 6h 后, 其 XRD 图

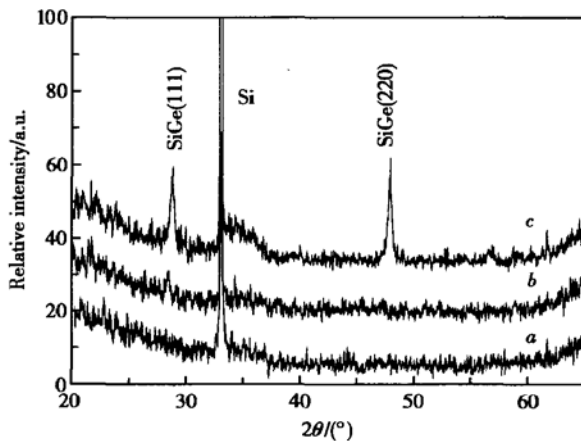


图 1 *a*: a-SiGe (50nm) 样品经 500°C 退火 6h; *b*: Ni (5nm)/a-SiGe (50nm) 样品未退火; *c*: Ni (5nm)/a-SiGe (50nm) 样品经 500°C 退火 6h 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns for different samples *a*: a-SiGe (50nm) sample annealed at 500°C for 6h; *b*: Ni (5nm)/a-SiGe (50nm) sample not annealed; *c*: Ni (5nm)/a-SiGe (50nm) sample annealed at 500°C for 6h

谱中出现了明显的 SiGe (111) 峰与 SiGe (220) 峰, 而另两种样品的 XRD 图谱中只能观察到 Si 衬底的峰. 对于同样的 Ni/SiGe/SiO₂ 样品, 在 450°C 下退火 5h 后的 XRD 图谱中也观察到了明显的 SiGe 结晶峰 (这里没有给出). 一般来说, 对非晶薄膜进行固相结晶需要在高温下长时间退火, Leoy 等人观察到

a-Si_{0.72}Ge_{0.28} 薄膜在 600°C 下退火 24h 才有结晶现象的发生^[9]. 本文的结果表明: 在 Ni 诱导下, 非晶 SiGe 的结晶温度降低、结晶时间缩短. 对于 Ni 诱导非晶 Si 结晶, 一般认为^[4,10] 是由三个步骤完成的: (1) Ni 薄膜扩散进入非晶硅并与其反应生成 NiSi₂ 小晶粒; (2) 由于 NiSi₂ 的晶格常数与硅非常接近, 所以硅在这些小晶粒的某些晶面上外延形成小硅晶粒; (3) NiSi₂/结晶硅界面上的 NiSi₂ 分解, 分解出的硅原子外延在硅晶粒上, 而分解出的 Ni 原子则扩散穿过 NiSi₂ 晶粒到达非晶硅界面, 并在那里形成新的 Ni—Si 键从而使得在硅晶粒生长的同时 NiSi₂ 晶粒向前生长. 但是, 对于 Ni 诱导非晶 SiGe 结晶的机理还需要进一步研究.

图 2 所示为 Ni (10nm)/a-SiGe (100nm) 样品在 500°C 退火 2h 以及 16h 后的 XRD 谱. 这两张 XRD 谱上, 均有明显的 SiGe (111) 峰和 (220) 峰, 而且随退火时间增加, 由于织构引起 SiGe (111) 衍射峰强度增加, (220) 衍射峰减弱. 和 Ni 诱导非晶 Si 结晶相比, 我们发现 Ni 诱导非晶 SiGe 结晶的温度更低, 但晶粒生长的速度较慢, 因此还需要进一步优化工艺.

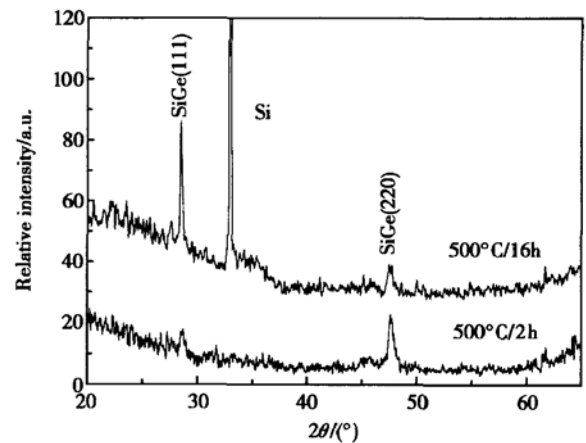


图 2 Ni (10nm)/a-SiGe (100nm) 样品经 500°C 退火后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns for Ni (10nm)/a-SiGe (100nm) samples annealed at 500°C

3.2 氧对 Ni 诱导 a-SiGe 薄膜结晶的影响

实验发现氧对 Ni 诱导非晶 SiGe 结晶有较大影响. 我们对样品进行了三种处理: 一种在普通氮气 (99.5%) 保护下进行退火; 一种在氮氧混合气氛 (N₂:O₂=4:1) 下退火; 另一种将样品在高纯 N₂

(99.99%) 气氛保护下进行退火处理. 样品的结构均为 Ni(5nm)/a-SiGe(100nm), 退火的温度和时间为 500°C/2h. 图 3 比较了经过这几种退火处理样品的 XRD 谱. 可以观察到, 当样品在高纯 N₂(99.99%) 气氛保护下进行 500°C/2h 退火后, XRD 谱中出现了 SiGe(111) 和 SiGe(220) 峰, 而且 SiGe(220) 峰的强度要明显强于普通氮气保护下退火的样品; 而在混合气氛中退火的样品没有出现结晶峰, 即仍处于非晶状态. 这些结果说明, 高纯氮气保护下进行退火处理对 Ni 诱导 SiGe 结晶过程有促进作用.

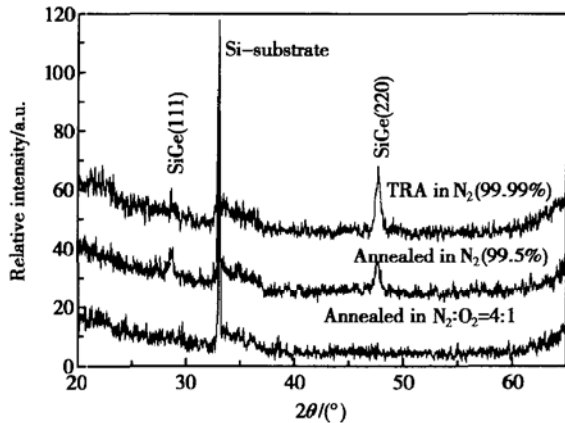


图 3 Ni(5nm)/a-SiGe(50nm) 样品经过 500°C 退火 2h 后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns for Ni(5nm)/a-SiGe(100nm) samples annealed at 500°C for 2h in different atmosphere

一般认为, 金属诱导非晶硅结晶的关键在于 Ni 与非晶硅先形成和 Si 晶格非常匹配的 NiSi₂ 颗粒⁴¹. 因此我们认为, 在 Ni 诱导 SiGe 晶化的过程中, Ni 先和 SiGe 反应生成 Ni 的锗硅化物也是非晶 SiGe 结晶进行的关键. 如果退火气氛中存在过多的氧, 将阻碍 Ni 与 SiGe 反应形成 Ni 的锗硅化物, 从而阻碍 SiGe 的结晶.

高纯氮气(99.99%) 保护下退火样品与普通氮气(99.5%) 保护下退火样品相比, 仅是退火气氛中氧的含量有微量的下降, 这说明 Ni 诱导非晶 SiGe 结晶对退火气氛中的氧非常敏感, 少量的氧存在就会明显地阻碍结晶的进行. 在混合气氛退火实验中, 气氛中氧的含量为 20%, 远高于普通氮气中氧的含量, 严重阻碍着 Ni 诱导结晶的进行. 以上结果表明退火气氛中的氧对 Ni 诱导结晶有阻碍作用, 在高纯氮气(99.99%) 保护下进行退火处理可以削弱这种影响.

3.3 Ni 诱导 a-SiGe 薄膜晶化过程中元素的扩散

对不同的样品进行 AES 深度分布测试, 研究 Ni 诱导结晶多晶 SiGe 薄膜中各种元素在薄膜中的分布情况. 图 4 所示为 Ni(2nm)/a-SiGe(100nm) 样品在 500°C 下退火 6h 的 AES 深度分布谱, 可以观察到氧进入到 SiGe 薄膜中, 而且在靠近 SiGe 薄膜表面出现 Ge 的堆积(图中 A 处). Si, Ge, Ni 原子在体内的分布基本均匀, 其中 Si 的含量为 75% 左右, Ge 的含量为 18% 左右, Ni 的含量为 5~7%. 在不考虑薄膜中 Ni 的情况下, 金属诱导晶化后 SiGe 薄膜的成分为: Si_{0.81}Ge_{0.19}.

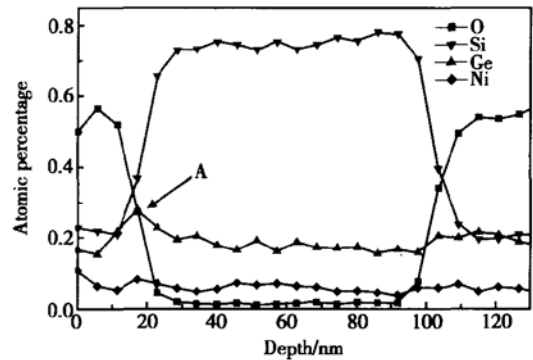


图 4 Ni(2nm)/a-SiGe(100nm) 样品在 500°C 下退火 6h 的 AES 深度分布谱

Fig. 4 AES depth profile of Ni(2nm)/a-SiGe(100nm) samples annealed at 500°C for 6h

图 5 所示为 Ni(5nm)/a-SiGe(100nm) 样品在 500°C 下退火 6h 的 AES 深度分布谱, 表层中 Ni 的含量较高, 约为 28%, Si 的含量约为 58%, Ge 的含量约为 12%. Ni 在薄膜中的含量由 10% 逐渐减少至 5% 左右. Ge 在靠近 Ni 层附近也有堆积现象发生, 含量为 19%. 薄膜内部 Ge, Si 的含量基本均匀, 其中锗为 17%, 硅为 75% 左右, 即在不考虑薄膜中 Ni 的情况下, SiGe 薄膜的成分为: Si_{0.81}Ge_{0.19}. 与图 5 相比, Ni 向 SiGe 薄膜中的扩散现象更为明显.

图 6 为 Ni(10nm)/a-SiGe(100nm) 样品在 550°C 下退火 6h 的 AES 深度分布谱. 可以观察到氧更深地进入到 SiGe 薄膜中; 与图 5 相比较, Ge 在靠近 SiGe 薄膜表面发生了更为强烈的堆积, 峰值处 Ge 的含量超过 40% (图中 A 处); 大量的 Ni 进入薄膜中, 在体内其含量为 24% 左右, 然后略有减小; Si 在体内的含量大约为 64%. Jarmar 等人¹¹¹ 在对 Ni(25nm)/p-Si_{1-x}Ge_x(3μm) 系统进行研究中发现

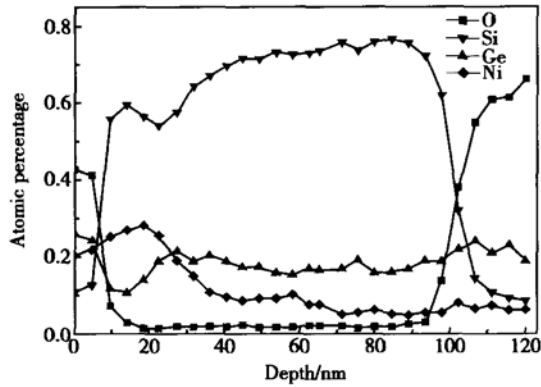


图 5 Ni(5nm)/a-SiGe(100nm) 样品在 500°C 下退火 6h 的 AES 深度分布谱

Fig. 5 AES depth profile of Ni(5nm)/a-SiGe(100nm) samples annealed at 500°C for 6h

Ni 与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜发生反应时,首先生成 $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, 然后 Ge 从 $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ 中分离出来,从而形成 $\text{Ni}(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ 层 ($y < x$), 并在附近形成富 Ge 的 SiGe 层. 这与我们观察到的 Ge 在 SiGe 薄膜表面发生堆积, 形成富 Ge 的 SiGe 层的现象一致.

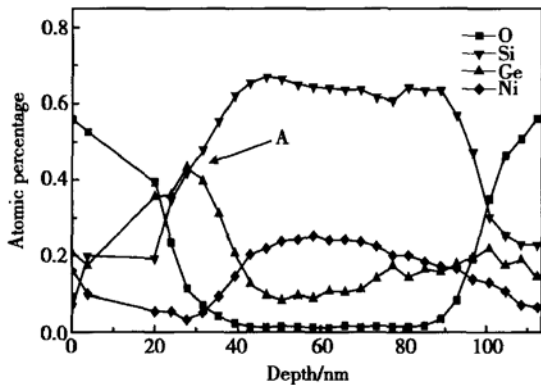


图 6 Ni(10nm)/a-SiGe(100nm) 样品在 550°C 下退火 6h 的 AES 深度分布

Fig. 6 AES depth profile of Ni(10nm)/a-SiGe(100nm) samples annealed at 550°C for 6h

将上述的分析加以总结,对于 Ni 与 SiGe 的长时间热反应,可以归纳出以下现象:(1) Ni 的存在增强了氧向 SiGe 薄膜中的扩散;(2) Ge 会向富 Ni 的区域扩散并在 SiGe 薄膜的表层发生堆积现象;(3) 当 Ni 的含量增加、退火温度提高时, Ni 会显著扩散进入 SiGe 薄膜中. 这是由于 Ni—Si, Ni—Ge 的生成热分别为 -45 和 $-32\text{kJ/mol}^{[12]}$, 因此在 Ni 与 SiGe 的反应中, Ni 更易于与其中的 Si 相反应. 因此 Ni 与 Ge 是 Ni 与 SiGe 反应中的主要扩散元素, 当

Ni 的含量较多、退火温度较高时, Ni 与 Ge 的扩散现象加强, 从而增加了 Ni 与 Ge 在薄膜中分布的不均匀性.

4 结论

采用 Ni 诱导结晶的方法在低温下制备多晶 SiGe 薄膜. 通过 XRD, AES 等方法对非晶 SiGe 结晶特性、退火气氛中氧的存在对 Ni 诱导结晶的影响以及获得的多晶 SiGe 薄膜中各元素的分布规律进行了研究. 实验表明: Ni 可以显著降低非晶 SiGe 薄膜的结晶温度和时间; 退火气氛中氧的存在会阻碍 Ni 诱导结晶的进行; 通过在高纯 N_2 氛围下对样品进行快速热退火预处理可以减弱氧的这种阻碍作用; 在 Ni 诱导非晶 SiGe 薄膜结晶过程中, 由于 Ni—Si, Ni—Ge 的反应能不同, 会造成 Ni 与 Ge 在薄膜中分布的不均匀, 当 Ni 含量较多、退火温度较高时, Ni 与 Ge 在薄膜中分布的不均匀性增强.

参考文献

- [1] King T J, Krishna C S, James R P. PMOS transistor in LPCVD polycrystalline silicon-germanium films. IEEE Electron Device Lett, 1991, 12: 584
- [2] Hwang C W, Ryu M K, Kim K B, et al. Solid phase crystallization of amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films deposited on SiO_2 by molecular beam epitaxy. J Appl Phys, 1995, 77: 3042
- [3] Olivares J, Rodriguez A, Sangrador J, et al. Solid-phase crystallization of amorphous SiGe films deposited by LPCVD on SiO_2 and glass. Thin Solid Films, 1999, 337: 51
- [4] Chiussi S, Serra C, Gonzalez P, et al. Laser crystallization of poly-SiGe for microbolometers. Appl Surf Sci, 2002, 186: 166
- [5] Hayzelden C, Batstone J L. Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films. J Appl Phys, 1993, 73: 8279
- [6] Tan Z Q, Heald S M. Gold-induced germanium crystallization. Phys Rev B, 1992, 46: 9505
- [7] Liu Chuanzhen, Yang Bailiang, Yuan Jianfeng, et al. Preparation and characterization of poly-crystalline Si films obtained by metal induced crystallization at low temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 61 (in Chinese) [刘传珍, 杨柏梁, 袁剑峰, 等. 金属诱导低温多晶硅薄膜的制备与研究. 半导体学报, 2001, 22: 61]
- [8] Rao Rui, Xu Chongyang, Sun Guocai, et al. Preparation of polycrystalline Silicon films by aluminium induced crystallization at low temperature. Journal of Inorganic, 2001, 16(4): 688 (in Chinese) [饶瑞, 徐重阳, 孙国才, 等. 铝诱导晶化法低

- 温诱导多晶硅薄膜制备. 无机材料学报, 2001, 16(4): 688]
- [9] Leoy C C, Choi W K, Wong K M. X-ray diffraction and Raman studies of RF sputtered polycrystalline silicon germanium films. International Journal of Modern Physics B, 2002, 16: 4263
- [10] Jin Z H, Bhat G A, Hoi M Y, et. al. Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin film. J Appl Phys, 1998, 84 (1): 194
- [11] Jarmar T, Seger J, Ericson F, et al. Morphological and phase stability of nickel-germanosilicide on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ under Thermal Stress. J Appl Phys, 2002, 92: 7193
- [12] Deoboer F R. Cohesion in metals: transition metal alloys. North Holland, Amsterdam, 1988

Ni Induced Crystallization of Amorphous SiGe*

Duan Peng, Qu Xinping, Liu Ping, Xu Zhanhong, Ru Guoping and Li Bingzong

(Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Polycrystalline SiGe layers are obtained by Ni induced crystallization of the amorphous ones. The films are characterized by XRD and Auger electron depth profile. The influences of the process parameters (such as annealing duration, thickness of Ni layer) and the existence of O in the annealing ambient on Ni induced crystallization of a-SiGe are discussed. The experimental results show that the Ni inducing crystallization can significantly reduce the temperature of crystallization and time of amorphous SiGe. The existence of O in the annealing ambient thwarts the crystallization of the films. By annealing the samples using RTA first, then by normal furnace annealing, the crystallinity of the samples is improved.

Key words: metal induced crystallization; amorphous SiGe thin flim; solid phase crystallization

PACC: 6844; 7340N; 8115C

Article ID: 0253-4177(2004)11-1453-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60206002), Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry, and Youth Foudation of Fudan University

Duan Peng male, was born in 1976, master student. His current interests are contact and interconnect thin film.

Qu Xinping female, was born in 1972, PhD, associated professor. Her current interests are contact and interconnect thin film.

Received 20 November 2003, revised manuscript received 2 March 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics