

离子注入 CO₂ 激光退火硅中的深能级缺陷

鲍希茂 张新宇 柳承恩

(南京大学物理系)

1984年1月30日收到

在注 As 硅中观察到 7 个深能级谱峰。CO₂ 激光退火是消除离子注入引入的深能级缺陷的有效方法。消除深能级缺陷的功率密度范围为 350W/cm²—600W/cm² 与注入杂质激活的功率密度范围基本一致。功率密度高于 600W/cm² 的 CO₂ 激光扫描，在样品中引入比较单纯比较清洁的滑移位错。用 DLTS 测量，测得滑移位错的深能级为 H(0.33eV)。

离子注入硅经激光退火后，杂质激活率高，晶体完整性好，但制成的器件性能却较差。其主要原因之一是，激光退火后样品中残存着一些深能级缺陷^[1]。在某些情况下，激光辐照也会在样品中产生损伤，引入深能级^[2-4]。于是在激光退火中深能级缺陷的产生，退火特性和消除方法就成了重要的研究课题。人们一方面研究如何消除激光退火后出现的深能级缺陷^[4,5]，另一方面，探索不引入深能级缺陷的激光退火条件或其它退火方式。

CW CO₂ 激光用于激光退火有许多优点^[6,7]，CO₂ 激光在一定的功率密度范围内在硅中不引入深能级缺陷，而且能消除其它激光引入的损伤^[4]。目前尚未见到关于离子注入 CO₂ 激光退火硅的深能级缺陷的系统研究和报道。本文将对 As 注入和 CW CO₂ 激光退火硅的深能级缺陷进行讨论。在高功率密度辐照时，CO₂ 激光在硅中引入滑移位错^[6,7]。从器件制造工艺来看，开始引入滑移位错的激光功率密度是实用功率密度的极限。所以对更高的功率密度辐照研究不多，但这部分是激光退火研究中的一个重要组成部分。在半导体中，位错既是材料中的原生缺陷，又是工艺过程中大量产生的二次缺陷，所以了解它对材料和器件的影响是十分重要的。但是位错的电学性质，特别是它的能级状态，至今尚有许多问题不清楚^[8]。本文也将对激光引入的滑移位错进行讨论。

实验用的样品是掺硼(浓度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)无位错硅单晶抛光片，晶向是 [111]。As 离子注入是在室温下进行的，注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，能量为 150 keV。注入后的样品，用 CW CO₂ 激光扫描。激光经水冷的锗透镜聚焦。照射到样品上的总功率为 36W，用离焦的办法改变功率密度。激光扫描的速度是 1mm/s，两次扫描交叠 50%。作为比较还做了不同温度的恒温热退火，退火时间为 30 分钟。对不同条件下退火后的样品进行霍耳测量，或利用 As 注入形成的 p-n 结制成台面二极管，作深能级瞬态谱(DLTS) 测量。本文中深能级谱的测量使用了统一的测试条件，偏压为 -6V，脉冲幅度 6V，脉冲宽度 3.7 ms，除了为确定能级位置而采用不同率窗外，所有测试采用相同率窗 $t = 1.5 \text{ ms}$ 。

一、离子注入引入的深能级缺陷及退火特性

1. 离子注入引入的深能级缺陷

为了了解离子注入引入的深能级缺陷，我们首先对注入后未经专门退火的样品进行了 DLTS 测量。制备测试样品的工艺过程中注意避免高温过程。测量结果示于图 1。

在未经专门退火的样品中，在 77—300K 温度范围内观察到 7 个谱峰， H_0 至 H_6 。其中 H_0 , H_1 , H_4 三个谱峰较大。

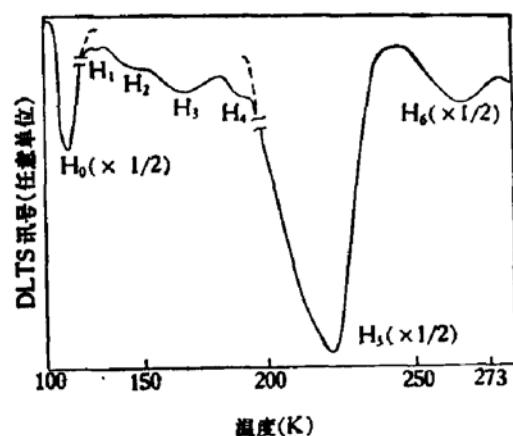


图 1 离子注入未经退火样品的 DLTS 谱

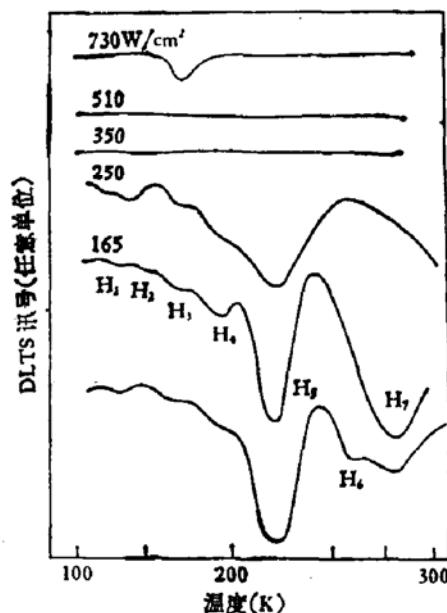


图 2 不同功率密度 CO_2 激光退火样品的 DLTS 谱

2. 深能级缺陷的退火特性

图 2 是经不同功率密度的激光退火后样品的 DLTS 谱。从图中可以看到，随着激光功率密度 P 的增加，谱峰不断减小和消失。用 P 为 115 W/cm^2 的激光扫描后，和未退火的样品相比，DLTS 谱中的各个峰都有不同程度的减小， H_0 则完全消失， H_6 有明显的减小，而在 H_6 的右端出现了一个新的峰，这里用 H_7 表示。随着激光功率密度的增加， H_6 逐渐减小，而 H_7 却不断增大。当 P 达到 165 W/cm^2 时 H_6 消失。当 P 进一步增加， H_7 经过它的最大值并迅速减小，在 $P = 250 \text{ W/cm}^2$ 时则完全消失。剩下的 5 个峰 H_1 — H_5 随 P 的升高继续缩小，当 P 增加到 350 W/cm^2 时也都全部消失。从 350 W/cm^2 直到 600 W/cm^2 的激光功率密度范围内，观察不到任何谱峰。 600 W/cm^2 以上，样品上开始出现滑移位错，这时又观测到了一个新的 DLTS 谱峰。图 2 中给出的 $P = 730 \text{ W/cm}^2$ 时的一条 DLTS 谱线上，这个峰已相当明显了。

对不同激光功率密度退火的样品还作了霍耳测量。图 3 给出了霍耳测量得到的载流子浓度和迁移率。从图中可以看到，当激光功率密度为 300 W/cm^2 时，注入杂质已全部激活。注入杂质全部激活所需要的退火激光功率密度，和深能级缺陷全部消失所需要的功率密度大体上是一致的。为了比较还对同样的注入样品作了不同温度的热退火。图 4 是热退火样品的 DLTS 谱，退火温度从 350°C 直到 1100°C 。随着退火温度的升高，谱峰不

断减小，和 CW CO₂ 激光退火不同，热退火时 H₀ 和 H₄ 减小不比其它峰快，也不提前消失，而且不出现谱峰 H₇，当退火温度达到 550℃ 时，所有的谱峰全部消失，直到 1100℃ 不出现任何谱峰。

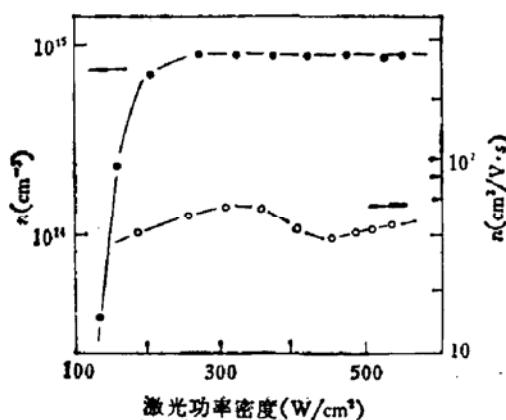
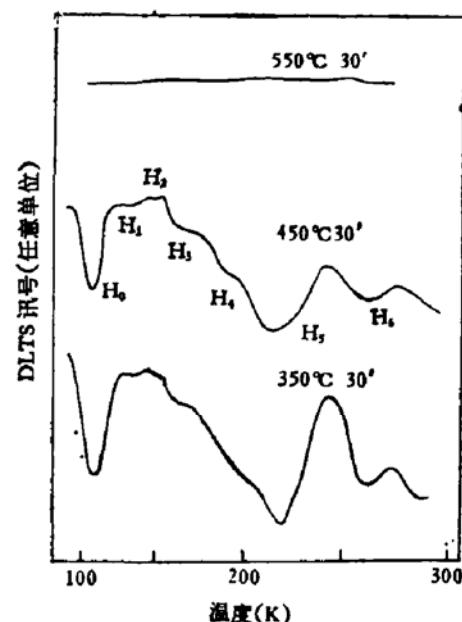
图 3 载流子浓度和迁移率与 CO₂ 激光功率密度的关系

图 4 热退火样品的 DLTS 谱

3. 离子注入深能级缺陷的参数

在退火过程中，各个谱峰不断减小，最后完全消失，但是各个峰的位置却是固定的。我们对这些深能级缺陷的能级位置 E_T 、空穴俘获截面 σ_p 和缺陷浓度 N_T 进行了测量和计算。能级上空穴发射率是

$$\epsilon_p = \sigma_p V_{th} N_V \exp \left[-\frac{E_T - E_V}{kT} \right]. \quad (1)$$

式中 V_{th} 为电子平均热运动速度， N_V 为价带的能态密度， E_V 是价带顶。

如果考虑上式温度关系时，在指数前的系数中近似地只考虑 $N_V \propto T^{3/2}$ 和 $V_{th} \propto T^{1/2}$ 两部分，则

$$\ln \left(\frac{\epsilon_p}{T^2} \right) = A - \frac{E_T - E_V}{kT}. \quad (2)$$

A 是与温度无关的常数。

用 $t = 1.5\text{ms} - 30\text{ms}$ 不同率窗作多次温度扫描，得到的结果是如图 5 所示的一组直线，其斜率给出能级位置。图中每一个点为 3—8 次测试的平均值。

由于率窗不同，谱峰出现的温度也不同。在一次温度扫描过程中，迅速改变率窗，可以在不同温度测到同一谱峰，由此也可以求出能级位置，这种方法在某些情况下是方便的。由于测量时只改

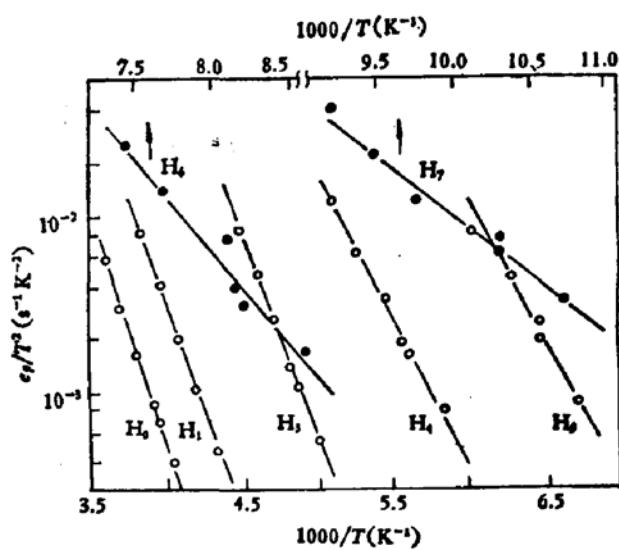


图 5 各能级的空穴发射率与温度的关系

变率窗,其它条件固定,所以测试精度也较高。用这种方法测得的结果和从图 5 直线斜率得到的结果基本上是一致的。在求得 E_T 之后,可由式(1)求出 σ_p 。表 1 给出了各深能级缺陷的 E_T 、 σ_p 和 N_T 。

表 1

缺 陷	H_0	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7
$E_T - E_V$ (eV)	0.14	0.19	0.23	0.32	0.37	0.46	0.51	0.56
$E_T - E_V$ (eV) 引文 [9]		0.18	0.27	0.33	0.43	0.47		0.56
N_T (10^{12}cm^{-3})	13	1.1	1.4	3.3	6.3	17	10	18
σ_p (cm^{-2})	1×10^{-16}	6.6×10^{-16}	2.3×10^{-15}	8.6×10^{-15}	2.6×10^{-14}	2.6×10^{-13}	2.5×10^{-14}	1.5×10^{-13}

其中 H_1 至 H_7 在低功率 CO_2 激光退火样品中出现,而 H_0 到 H_6 在未退火和低温热退火中出现。

引文 [9] 给出了 6 个 DLTS 谱峰。该文使用的样品是首先作一层 As 的浅扩散层,再穿过薄的 As 扩散层注入 B 离子,注入剂量为 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$,能量是 300 keV,注入后又经 550°C 热退火,然后进行测试。我们得到的 H_1 、 H_2 、 H_3 、 H_5 与该文的结果一致,但 H 有一定差别,该文的 H_6 与我们的 H_7 一致。此外,我们还测到了 H_0 (0.14eV) 和 H_6 (0.51 eV) 两个谱峰。

4. 讨论

总结上述结果,有 3 点值得注意:

第一点, CW CO_2 激光能有效地消除离子注入引入的深能级缺陷。某些其它激光,例如氩离子激光,不能消除深能级缺陷。相反随激光功率加大,缺陷也增加^[2], CO_2 激光能用于消除深能级缺陷的功率密度范围相当宽,且与注入杂质激活的功率密度范围大体一致。从消除深能级缺陷来看, CO_2 激光退火可能是最有效的激光退火方式之一。

硅对 CO_2 激光的吸收是载流子吸收,用数百 W/cm^2 功率密度的激光辐照时,达到稳定的退火温度需要的时间为秒的量级^[6]。所以 CO_2 激光扫描速度比较慢,辐照时间 t 比较长。一般都满足 $(2\alpha t)^{\frac{1}{2}} > D$, 这里 α 为硅的热扩散系数, D 是样品的厚度。温度场可以认为是沿样品厚度均匀的,对光斑中心对称的圆柱体。激光辐照停止后,温度的下降过程对深能级缺陷的退火来说是一个更重要的过程。这个过程可以由热传导方程描述。

计算表明,如果激光辐照达到稳定状态后,光斑中心的温度是 1000°C,辐照停止后,中心温度下降一半,即达到 500°C,需要 0.4 秒的时间。对于这样的降温速度,高温下过剩的点缺陷浓度完全来得及随着温度而下降^[10]。相反,一般波长较短的激光特别是脉冲激光,对硅的辐照往往是一个淬火过程,将大量的点缺陷冻结在样品内。

第二点,和热退火相比,在消除深能级缺陷方面, CO_2 激光退火有某些特点。一般认为 CO_2 激光退火是一种热过程。但是和热退火相比,其深能级的退火行为有某些差异。例如 H_0 和 H_6 在热退火中与其它各谱峰没有什么差别,在 CO_2 激光退火过程中却非常容易消除,而且还有 H_7 出现。一般重离子注入引入的缺陷结构是比较复杂的,到目前为止对它们的了解还很不够。但是 H_0 、 H_6 和 H_7 在两种退火中的不同行为,为了解这些深能

级缺陷提供了线索，对进一步认识 CO₂ 激光退火也是有意义的。

第三点，引文[9]中给出 6 个谱峰，是在穿过薄的 As 扩层注入 B 离子后，经 550℃ 热退火的样品上测得的，和我们在掺 B 硅注 As 后测试结果相比，6 个谱峰中除了 H_t 在数值上有一定差别，其余 5 个谱峰的能级位置都有对应。两者注入杂质不同，退火方法也不同，两者的共同点是都在 B 杂质区测试，而且都有离子注入损伤存在。所以把某些谱峰 (H₁、H₂、H₄、H₅) 起源看作是注入损伤与 B 的组合缺陷似乎是合理的^[9]。与引文[9]相比，我们还观察到一个比 H_t 更浅的能级 H₆。此外，引文[9]的谱峰是在 550℃ 退火后观测的，而我们是在较低的退火温度下测得的，经 550℃ 退火，谱峰已全部消失。这些差别可能是由不同的注入杂质和注入剂量引起的。

二、滑移位错与深能级

1. 滑移位错的产生

用 CW CO₂ 激光扫描硅片，如果功率密度足够大，将产生滑移位错。由于硅对 CO₂ 激光的吸收是载流子吸收，所以对激光功率的吸收与样品掺杂浓度，衬底温度等因素有关，从样品正面辐照和从反面辐照也有差别^[6,7]。本文使用的注 As 样品从正面辐照，辐照时衬底不加热，激光功率密度为 600 W/cm² 时已有滑移位错出现，当功率达到 730 W/cm² 时滑移位错已穿透整个硅片厚度 (300 μm)。

图 6(见图版 I) 是用 Sirtl 腐蚀液浸蚀后，在样品正面和解理面上观察到的滑移位错照片。位错分布于整个样品，位错密度是 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。但是如果激光扫描不均匀，不同样品或同一样品的不同部位，位错的密度有一定差别。

2. 滑移位错引入的深能级

在 CO₂ 激光退火过程中随着激光功率密度的增加，注入损伤全部消除，但是伴随滑移位错的出现，DLTS 测量中又出现一个新的谱峰。如图 2 所示。在 1.5ms—30ms 范围内改变率窗经过多次温度扫描，得到了这个谱峰的发射率与温度的关系(如图 7)。从斜率求得谱峰能级位置为 $E_T - E_V = 0.33 \text{ eV}$ 。这是在 P 型区测量的多子陷阱态，即空穴陷阱态。

位错的电学性质一直是大家感兴趣的问题之一^[11]。自从 1953 年 Shockley 提出位错的悬挂键模型之后，人们从理论和实验两方面进行了大量的研究工作^[11]。但是关于位错缺陷能级位置的数据出入很大^[8]。造成这种现象的主要原因有二：第一，过去使用的某些测试方法（例如霍耳效应测量）测得的结果往往是包括位错在内的各种缺陷的综合贡献^[12]。第二，通常引入位错的方法是在晶体上施加一个应力，经较长时间的高温加热，使之产生范性形变。用这种方法引入位错的同时还会引入其它各种点缺陷或点缺陷团^[8]。长时间高温加热会使环境中或晶体内原有的杂质向位错附近扩散和沉积，也就是说，用这种方法难以得到一个单纯的清洁的位错。L. C. Kimerling 等^[8]用电容瞬态谱测出滑移位错的能级为 $E_T - E_V = 0.35 \text{ eV}$ 。但是引入位错的方法还是高温范性形变法。由于同时引入了大量的其它缺陷，测量中观察到 7 个谱峰，必须用不同的方法将位错谱峰与其它缺

陷谱峰区分开来。

DLTS 用于位错能谱测量是很有效的。它可以区分各个缺陷的谱峰而给出准确的能量级位置。本文中用 DLTS 测得的滑移位错能级 H (0.33 eV)，与文献中的数据一致^[8,10,13]，但是，我们获得的是一个比较窄的单一的 DLTS 谱峰(图 2)，谱峰半宽温度范围 $\Delta T = 21^\circ\text{C}$ ，按 $\sim 20 \text{ K} \Delta T$ 估算^[9]，能谱的半宽为 0.036 eV。而用高温范性形变引入位错，经退火将其它缺陷的谱峰去掉后，得到的位错能谱半宽为 0.25 eV^[8]。经 CO_2 激光扫描后除位错的谱峰外测不到其它缺陷谱峰，这一事实说明， CO_2 激光扫描引入的滑移位错是比较单纯的。此外，激光退火是局部加热，加热时间又短，限制了杂质向位错的扩散和沉积，所以位错是清洁的。由于激光扫描引入了单纯的清洁的位错和 DLTS 用于位错能谱测量的有效性，获得的位错谱峰是单一的窄峰因而提高了测试结果的精度。

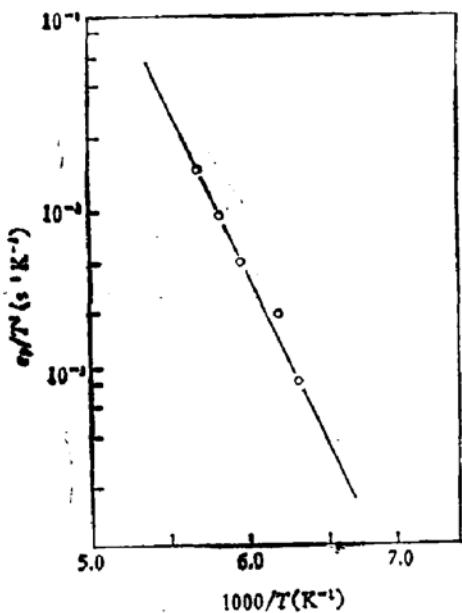


图 7 位错能级空穴发射率与温度的关系

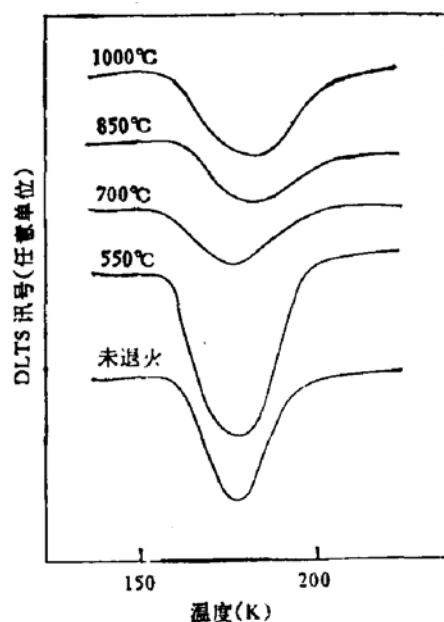


图 8 不同温度退火后的位错 DLTS 谱

3. 位错缺陷的退火行为

经同样功率密度的激光扫描后的样品，用不同的温度在氮气中进行半小时高温退火，再测量位错的 DLTS 谱，结果示于图 8。表 2 给出了各谱峰半宽温度范围 ΔT 及能谱半宽，同时还给出了各谱峰的位置。图 8 中各谱峰高度的差别可能是由于不同样品的位错密度不均匀性引起的。

表 2

退火温度		未退火	550°C	700°C	850°C	1000°C
谱峰	$\Delta T(\text{K})$	21	21.4	25.7	25.2	27.2
半宽	(eV)	0.036	0.037	0.044	0.043	0.047
谱峰位置 $T_p(\text{K})$		180	181	180.3	187.4	187.4

值得注意的是，随着退火温度的升高，谱峰的半宽增加，谱峰的位置向高温区移动。

刃型位错的能谱是一个沿位错线的一维能带，它的特征是由位错核的结构决定，但是对位错核的结构和一维能带的特征至今还了解不多^[11]。位错能谱的半宽与位错能级的分布有关，退火后能谱半宽增加和谱峰的移动，反映了位错能级分布的变化。这种变化可能是由于退火过程中杂质向位错线扩散并在附近沉积引起的。系统地研究位错能谱的退火行为和杂质对它的影响，可以获得一些有关位错核结构和位错能带的重要信息。

总结上述结果，我们在注 As 硅中观察到 7 个深能级谱峰。CO₂ 激光退火是消除离子注入引入的深能级缺陷的有效办法。消除深能级缺陷的激光功率密度范围为 350 W/cm²—600 W/cm²，与注入杂质激活的功率密度范围基本一致。在 CO₂ 激光退火和热退火中这些深能级缺陷的退火行为有某些差别。这对认识这些缺陷的起源和了解 CO₂ 激光退火的本质是有益的。功率密度高于 600 W/cm² 的激光扫描，在样品中引入比较单纯比较清洁的滑移位错，用 DLTS 测得了滑移位错的空穴陷阱态能级 H(0.33eV)。在热退火中这个能谱的半宽增加，谱峰位置向高温区移动。用 CO₂ 激光扫描引入滑移位错的方法对于位错的研究可能是一种较好的方法，DLTS 技术用于测量位错深能级表现出了某些优越性，值得进一步研究。

在 DLTS 测试中得到了郑祥钦、孙勤生同志给予的大力支持，样品制备过程中得到了本系平面工艺实验室李联珠、潘茂洪、高维忠、李和生以及其他同志的大力协助，在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] N. H. Sheng, M. Mizuta and J. L. Merz, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 68 (1982).
- [2] L. C. Kimerling and J. L. Benton, *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, by C. W. White and P. S. Peercy, (1980) P. 385.
- [3] A. Chantre, M. Kechovane and D. Bots, *Laser and Electron Beam Interactions with solids*, by B. R. Appleton and G. K. Celler, (1982) P. 325.
- [4] 卢勋吾、许振嘉、蔡田海、阮圣央, 半导体学报, 4, 455(1983).
- [5] J. L. Benton, C. J. Doherty, S. D. Ferris, L. C. Kimerling, H. J. Leamy and G. K. Celler, *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, by C. W. White and P. S. Peercy, (1980) P. 430.
- [6] 邹世昌、林成鲁, 物理学报, 31, 1038(1982).
- [7] 鲍希茂、黄信凡、郭禾、张梅, 半导体学报, 4, 596(1983).
- [8] L. C. Kimerling and J. R. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, 34, 73 (1979).
- [9] A. Mitic, T. Sato, H. Nishi and H. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 727 (1980).
- [10] A. Seeger and K. P. Chik, *Phys. Stat. Sol.*, 29, 455 (1968).
- [11] R. Labusch and W. Schröter, *Lattice Defects in Semiconductors*, (1974) P. 56.
- [12] V. A. Grazhulis, V. V. Kveder and V. Yu. Mukhina, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 43, 407 (1977)
- [13] V. V. Kveder, Yu. A. Osipyan, W. Schröter and G. Zoth, *Phys. Stat. Sol.*, (2) 72, 701 (1982).

Deep-Level Defects in Ion-Implanted and CO₂ Laser-Annealed Silicon

Bao Ximao, Zhang Xinyu and Liu Cheng'en
(Nanjing University)

Abstract

Seven deep-level traps have been found in As-implanted silicon. The CW CO₂ laser annealing is an effective method for removing deep-level defects induced by ion-implantation. The available laser power density range is 350 W/cm²—600 W/cm², which is in keeping with that of activation of implanted impurity.

A clear slip dislocation was induced by CO₂ laser scanning with a power density higher than 600 W/cm². The deep level H(0.33 eV) of slip dislocation has been measured by DLTS technique.