

硅中激光退火点缺陷的钝化/消除

卢励吾 许振嘉 蔡田海 阮圣央

(中国科学院半导体研究所)

1982年9月20日收到

提 要

利用 DLTS 证实, 经染料脉冲激光退火, 红宝石脉冲激光退火和连续 Nd:YAG 激光退火的硅样品, 存在深中心缺陷能级: $(E_V + 0.14\text{eV})$, $(E_V + 0.19\text{eV})$, $(E_V + 0.24\text{eV})$ 。研究了各种不同的技术以便钝化/消除这些深中心缺陷, 其中包括高纯氢、氩气氛下退火, 氢等离子体退火和连续 CO_2 激光退火。实验证明, 采用连续 CO_2 激光退火是较合适的。关于这些深中心缺陷的钝化/消除机理, 也进行了讨论。

近年, 激光退火的研究引起人们普遍的关注。激光退火可能具有宽广的应用前景。例如, 离子注入在半导体中产生辐照损伤, 但选择适当的激光波长、功率密度、脉冲宽度等参数, 激光退火可使注入层通过液相或固相外延再结晶为完整单晶。最近证明, 激光退火在样品表面层也可引进电活性点缺陷^[1]。这种点缺陷大大降低了该区域里的少数载流子寿命和载流子迁移率, 严重妨碍激光退火在半导体工艺中的应用。本文目的是, 研究激光退火所引进点缺陷的钝化/消除方法, 并对有关机理进行探讨。

一、 实 验

本实验所用样品为 P-CZSi (掺硼), $\rho \sim (1-2)\Omega\text{cm}$, (100), 厚度 $\sim 0.5\text{mm}$ 。正面经 SiO_2 胶体抛光成镜面, 反面未抛光。之后, 划成 $(8 \times 8)\text{mm}^2$ 方片。

用四种不同的激光进行辐照, 具体条件如下:

1. 染料脉冲激光: 波长 $\lambda = 6000\text{\AA}$, 脉宽 $\tau \sim 10^{-6}\text{s}$, 功率密度 $P \sim 8.3\text{J/cm}^2$, 光斑直径 $\phi \sim 4\text{mm}$ 。样品经 300°C 预热, 对其正面进行辐照。
2. 红宝石脉冲激光: $\lambda = 6940\text{\AA}$, $\tau \sim 3 \times 10^{-8}\text{s}$, $P \sim 2\text{J/cm}^2$, $\phi \sim 4\text{mm}$ 。光束未经匀光器均匀化。对样品正面进行辐照。
3. 连续 Nd:YAG 激光: $\lambda = 1.06\mu\text{m}$, $P \sim 2.37 \times 10^5\text{W/cm}^2$, $\phi \sim 80\mu\text{m}$ 。纵向扫描速度 $\sim 2.0\text{cm/s}$, 横向步进距离 $\sim 10\mu\text{m}$ 。样品经 300°C 预热, 对其正面进行辐照。
4. 连续 CO_2 激光: $\lambda = 10.6\mu\text{m}$, $P \sim 80\text{W/cm}^2$, $\phi \sim 8\text{mm}$ 。辐照样品正面, 时间分别为 15 秒, 30 秒, 60 秒。

用真空镀膜技术在样品受激光辐照处制作(铝-硅)肖特基结, 管芯直径 $\phi \sim 600\mu\text{m}$, 背面涂以(金-镍)合金作欧姆接触。之后, 用 DLTS 技术研究样品经激光辐照后所产生的

点缺陷。

为研究钝化/消除激光退火所引进的点缺陷,我们采用了四种方法:

1. 氢等离子体退火

利用功率 10kW,频率 1MHz 的高频感应炉输出的高频电磁场使直径 $\phi \sim 120\text{mm}$ 的硬质玻璃管里的低压氢气(气压 ~ 5 托,流量 ~ 1 升/分)发生辉光放电形成氢等离子体。样品用氢等离子体退火,其温度变化可通过调节高频电磁场的输出功率,使放置样品的基座温度改变来实现。本实验样品的退火温度 $\sim 240^\circ\text{C}$,退火时间为 1—3 小时。退火后,待样品温度降到 100°C ,再取出样品。

2. 在高纯氢气氛中热退火

利用普通的扩散炉,样品在高纯氢气氛中退火,氢气流量 ~ 1 升/分,退火温度 $\sim 240^\circ\text{C}$,退火时间 ~ 1 小时,停止加热,待样品温度降到 100°C 后,再取出样品。

3. 在高纯氩气氛中热退火

利用普通的扩散炉,样品在高纯氩气氛中进行等时加热退火,退火温度为 250 — 700°C ,每 50°C 为一个阶梯,每个温度点的时间为 20 分钟,停止加热,待样品温度降到 100°C 后,再取出样品。

4. 连续 CO_2 激光处理

样品用 CO_2 激光辐照,其位置与激光退火处重合, $P \sim 80\text{W/cm}^2$, $\phi \sim 8\text{mm}$, 辐照时间分别为 15 秒,30 秒,60 秒。

用 WFH-70 型红外辐射测温仪测定连续 CO_2 激光辐照样品时束斑中心处的温度,并用光学高温计核对最终的平衡温度,同时考虑了硅的辐射修正。

用 ULTRAPHOTO III B 微分干涉衬度显微镜观察经连续 CO_2 激光处理后样品的表面面貌。

为观察经氢等离子体退火后样品的含氢状态,我们把样品放在真空 ($\sim 10^{-5}$ 托) 电热炉中退火,退火温度 $\sim 400^\circ\text{C}$,时间为 1 小时。

样品经上述几种方法处理后,制成和前述相同的肖特基势垒,然后再进行 DLTS 测量。

二、结 果

1. DLTS 测量

各种激光退火产生的 DLTS 谱如图 1(a)—图 3(a) 所示。由图可见,染料脉冲激光退火主要引进能级为 $H(0.19\text{eV})$ 和 $H(0.24\text{eV})$ 的深中心缺陷;红宝石激光退火主要引进能级为 $H(0.14\text{eV})$ 和 $H(0.24\text{eV})$ 的深中心缺陷;连续 Nd:YAG 激光退火主要引进能级为 $H(0.14\text{eV})$ 的深中心缺陷。但是连续 CO_2 激光退火并没有引进任何显著的深中

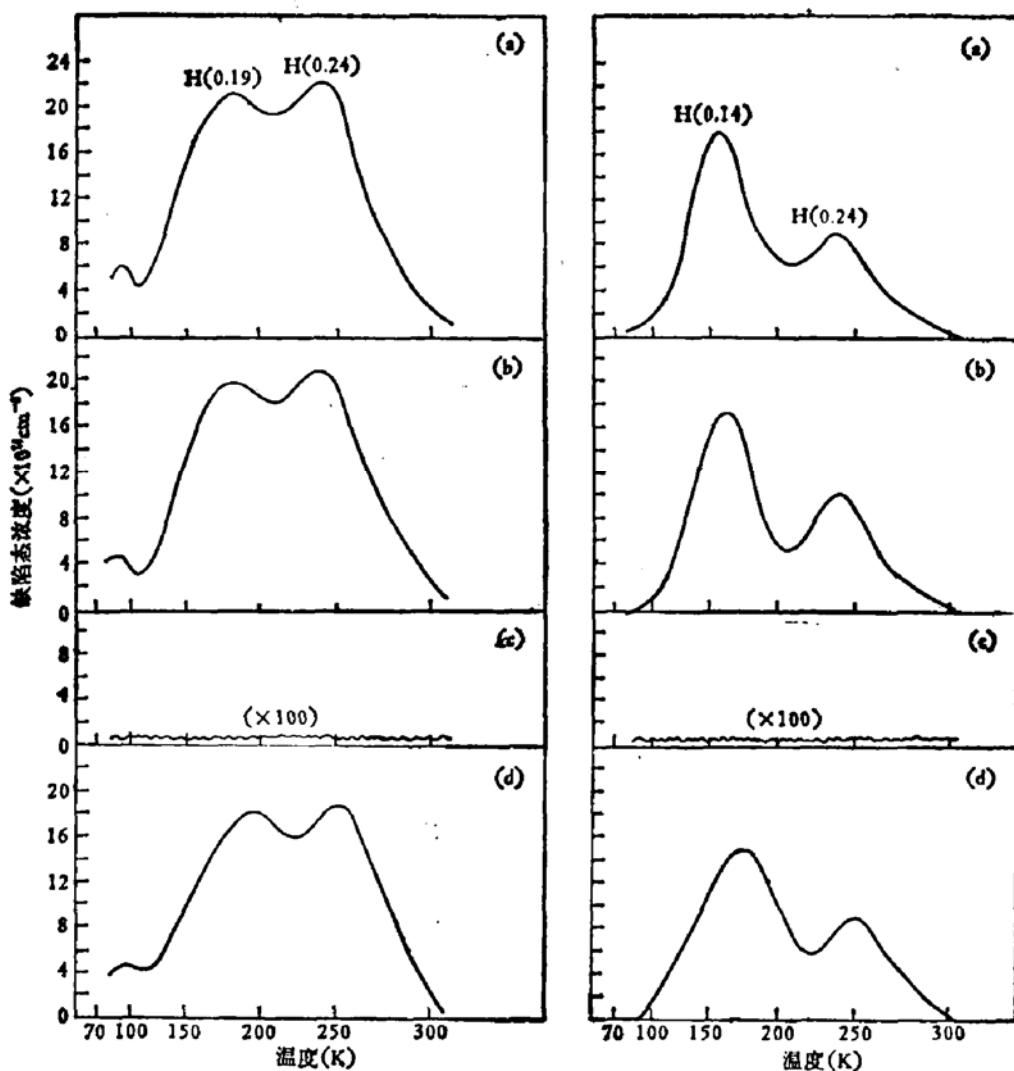


图1 样品的 DLTS 谱

- (a) 样品经染料激光辐照, 偏压 -3V, 脉冲幅度 3V, $t = 2\text{ms}$;
 (b) 样品经高纯氢气氛退火;
 (c) 样品经氢等离子体退火;
 (d) 样品分别经氢等离子体和真空热退火。

图2 样品的 DLTS 谱

- (a) 样品经红宝石激光辐照, 偏压 -3V, 脉冲幅度 3V, $t = 2\text{ms}$;
 (b) 样品经高纯氢气氛退火;
 (c) 样品经氢等离子体退火;
 (d) 样品分别经氢等离子体和真空热退火。

表1 激光退火后产生的深中心缺陷

激 光 类 别	能级位置 (eV)	缺陷态浓度 (cm^{-3})	俘获截面 (cm^2)
染料脉冲	$E_V + 0.19$	2.1×10^{19}	1.14×10^{-17}
	$E_V + 0.24$	2.23×10^{19}	1.0×10^{-17}
红宝石	$E_V + 0.14$	1.8×10^{19}	2.2×10^{-17}
	$E_V + 0.24$	9.5×10^{18}	1.8×10^{-17}
连续 Nd:YAG	$E_V + 0.14$	3.4×10^{18}	6.6×10^{-18}
连续 CO ₂		$< 10^{18}$	

注: 上述参数均是在距样品表面 0.72 μm 深处测到。

心缺陷。关于这些深中心缺陷的性质，我们将在另文讨论^[2]。这些深中心缺陷的基本参数，如表 1 所示。

2. 在高纯氢气氛中热退火

图 1(b)—图 3(b) 为样品在高纯氢气氛中退火(240℃)后的 DLTS 谱。由图表明，激光退火引进的缺陷态浓度基本没有变化。

3. 氢等离子体退火

图 1(c)—图 3(c) 为样品在氢等离子体中退火(240℃)后的 DLTS 谱。由图可见，经氢等离子体退火后，样品里电活性点缺陷被氢原子钝化，其浓度降低到本实验所用 DLTS

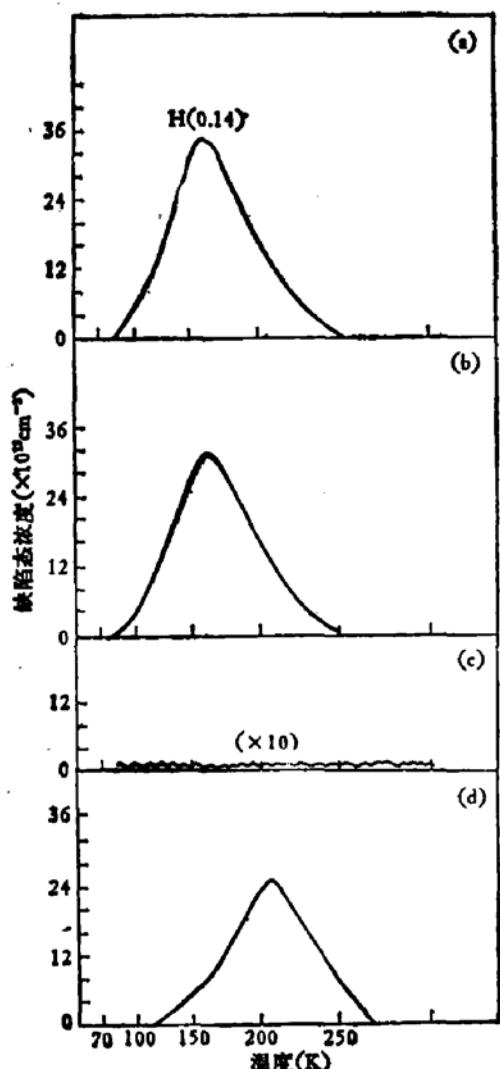


图 3 样品的 DLTS 谱

- (a) 样品经连续 Nd:YAG 激光辐照，偏压 -3V，脉冲幅度 3V， $t = 2\text{ms}$ ；
- (b) 样品经高纯氢气氛退火；
- (c) 样品经氢等离子体退火；
- (d) 样品分别经氢等离子体和真空热退火。

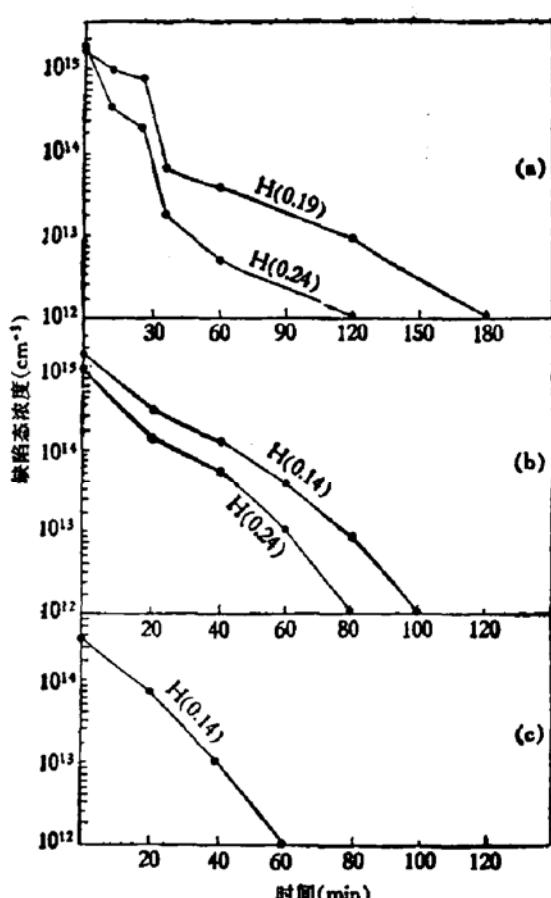


图 4 样品内缺陷态浓度与氢等离子体退火时间的关系

- (a) 样品经染料激光退火；
- (b) 样品经红宝石激光退火；
- (c) 样品经连续 Nd:YAG 激光退火。

仪器的该档检测下限 (10^{12} cm^{-3}) 以下。

为进一步了解氢等离子体退火的特征，我们研究了样品里缺陷态浓度与氢等离子体退火时间的关系，其结果如图 4 所示。若激光退火所引进的深中心缺陷是样品在退火过程中产生的内淬火缺陷的话^[1]，则随着氢等离子体退火时间的增加，很可能由等离子体提供

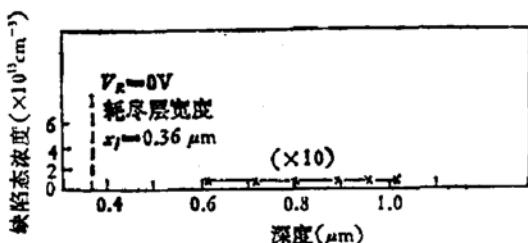


图 5 经氢等离子体退火后样品的缺陷态浓度分布(气压 5 托, 温度 240°C, 时间 1—3 小时)

的氢原子不断进入样品，填补以至饱和了由于内淬火缺陷——空位所形成的悬挂键，最终使缺陷态浓度逐步降低到 10^{12} cm^{-3} 数量级。此外，我们还观察了染料激光、红宝石激光、连续 Nd:YAG 激光辐照的样品经氢等离子体退火后，缺陷态浓度分布的情况。典型的结果如图 5 所示。

但若把经氢等离子体退火消除了深中心缺陷的样品再放进真空 ($\sim 10^{-5}$ 托) 电热炉中，在 400°C 加热 1 小时。这些经真空加热的样品，其 DLTS 谱如图 1(d)—图 3(d) 所示。由图可见，曾被消除的 DLTS 峰又再次出现。我们可以认为这是由于饱和缺陷中心的氢向外逸出的结果。因此，氢等离子体钝化/消除点缺陷的结果是不稳定的。

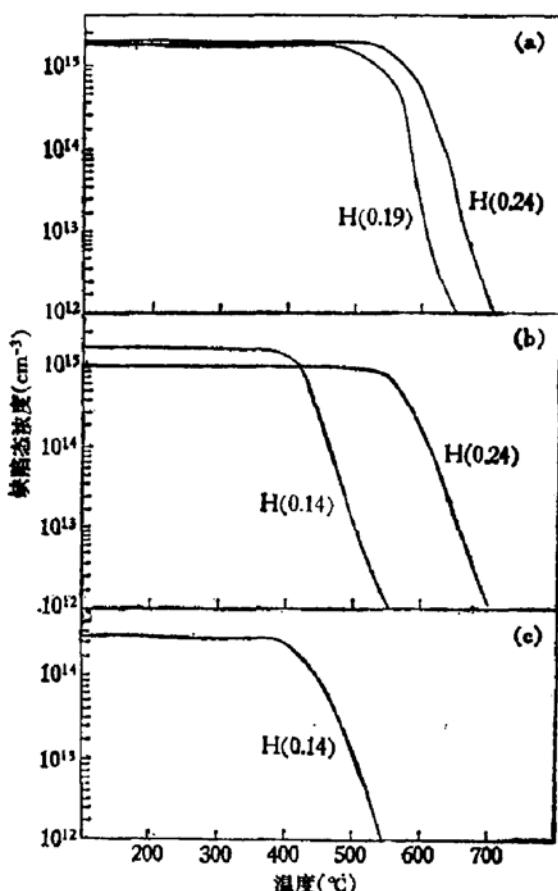


图 6 样品缺陷态浓度与等时(20 分钟)
退火温度的关系

- (a) 样品经染料激光辐照，在氩气氛中热退火；
- (b) 样品经红宝石激光辐照，在氩气氛中热退火；
- (c) 样品经连续 Nd:YAG 激光辐照，在氩气氛中热退火。

4. 在高纯氩气氛中热退火

图 6 为在高纯氩气氛中不同温度的等时(20 分钟)退火的结果。由图可见， $(E_V + 0.14 \text{ eV})$ 深中心被钝化/消除的温度范围为(400—550°C)，在 $\sim 550^\circ\text{C}$ ，则可以完全消除； $(E_V + 0.19 \text{ eV})$ 深中心被钝化/消除的温度范围为(500—650°C)，在 $\sim 650^\circ\text{C}$ ，可以完全消除； $(E_V + 0.24 \text{ eV})$ 深中心被钝化/消除的温度范围为(550—700°C)，在 $\sim 700^\circ\text{C}$ ，也可以完全消除。显然，不同的深中心其钝化/消除的温度很不相同。若这些深中心缺陷是与双空位有关^[2]，则钝化/消除温度越高，可能这种空位络合物越大。

5. 连续 CO₂ 激光处理

CO₂ 激光波长为 10.6 μm，激光处理的机理是一种自由载流子吸收效应。因此，在具体实验的条件下，观察样品的温升关系十分重要。图 7 是我们测得的典型温升曲线。当 $P \sim 80 \text{ W/cm}^2$ 时，辐照 15 秒，样品平衡温度为 $\sim 1030^\circ\text{C}$ ；30 秒，样品平衡温度 $\sim 1030^\circ\text{C}$ ；60 秒，样品平衡温度 $\sim 1040^\circ\text{C}$ 。CO₂ 激光处理分别经红宝石、连续 Nd:YAG 激光退火的样品的温升曲线及平衡温度与图 7 所示相同。可以看出，在开始辐照的 10—15 秒内，样品已接近最后的平衡温度。

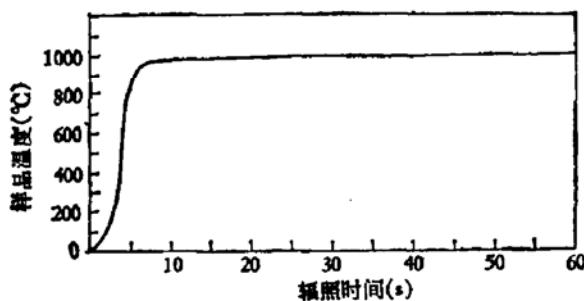


图 7 连续 CO₂ 激光处理经染料激光退火后的样品束斑中心处温度随辐照时间的温升曲线

对 CO₂ 激光辐照样品表面形貌的观察表明，CO₂ 激光 ($P \sim 80 \text{ W/cm}^2$, 辐照时间 ~ 15 — 60 秒) 处理后在样品表面并不产生位错滑移线。我们选取这一功率密度，对染料激光退火，红宝石激光退火和连续 Nd:YAG 激光退火的样品进行 CO₂ 激光处理，实验证明，样品里深中心缺陷已全部消失，其典型结果如图 8 所示。

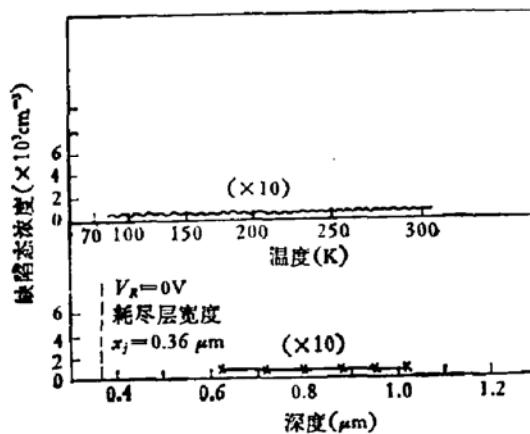


图 8 染料激光退火的样品经连续 CO₂ 激光处理后的 DLTS 谱和缺陷态浓度分布

三、 讨 论

1. 关于氢等离子体钝化电活性点缺陷

在有带电粒子存在的条件下，适当的高频电磁场能使低压氢气电离，生成氢离子、活化的氢原子、氢分子和电子等混合的等离子体，其中活泼性强的原子态氢约占 10—20%。

这是氢气受到高能电子激发和电离的结果。

在辉光放电过程中，电子温度高达 10^4 — 10^5 K，能量 ~ 10 eV。这些电子通过非弹性碰撞把几乎全部电场能量耦合给氢气。因此在电子与氢分子的非弹性碰撞过程中，可使氢原子具有较大能量，这远大于 240°C 时氢分子所具有的热运动平均动能

$$\frac{3}{2} kT = 0.066 \text{eV}.$$

另一方面，氢是体积最小、重量最轻的原子。所以，在较低温度($\sim 240^\circ\text{C}$)下能“挤”进硅表面而与缺陷作用。相反，氢分子则不能。

硅中的氢是间隙式杂质，而且也是扩散最快的杂质。因此，进入样品的氢原子能迅速扩散，填补各类型的空位缺陷。

根据 Singh^[3] 提出的结果，即晶格中围绕不同位置、不同数目氢原子的原子簇模型，而上述的缺陷可能是与双空位有关的深中心缺陷，所以可初步认为，进入样品的氢原子要填补空位悬挂键，形成硅氢键结构，因而能钝化电活性点缺陷。但当样品再经真空($\sim 10^{-5}$ 托)热退火($\sim 400^\circ\text{C}$ ， ~ 1 小时)，缺陷可再次出现，表明这时硅氢键已断裂，氢被释放出来。

2. 关于氢气氛下的热退火

若激光退火所引进的深中心缺陷是样品在退火过程中产生的内淬火缺陷的话，那末，在一定的退火温度下，激光引进的缺陷络合物要逐步分解成结构简单的点缺陷，并且这些点缺陷能在晶格中运动。

根据空位扩散系数的计算公式^[4]：

$$D_V(T) = g a^2 v \exp \left[-\frac{E_V''}{kT} \right] \quad (1)$$

式中 g 为几何因子(金刚石晶格为 $\frac{1}{8}$)， a 为基本跳跃距离(2.35×10^{-8} cm)， v 是明显跳跃频率(2×10^{12} s⁻¹)， E_V'' 是空位的迁移能。可求出退火温度时空位的扩散系数以及扩散长度。例如，对单荷电态空位($E_V'' = 0.33$ eV)，在温度 600°C ，20 分钟退火条件下， $D_V(600^\circ\text{C}) = 1.68 \times 10^{-6}$ cm²/s，则扩散长度 $L = \sqrt{D_V t} = 4.49 \times 10^{-2}$ cm。对双负荷电态空位($E_V'' = 0.18$ eV)，在相同退火条件下， $D_V(600^\circ\text{C}) = 1.25 \times 10^{-5}$ cm²/s，则扩散长度 $L = \sqrt{D_V t} = 1.22 \times 10^{-1}$ cm。由此可见，空位扩散长度已超过激光在样品里的穿透深度(数一数十 μm)。因此，空位能够在扩散过程中逐渐湮灭或被晶体里的位错、杂质和表面所吸收。

3. 关于连续 CO₂ 激光消除电活性点缺陷

CO₂ 激光波长为 $10.6\mu\text{m}$ ，相应的光子能量 $E = 0.117$ eV，远小于硅的禁带宽度($E_g = 1.12$ eV)。通常认为，硅对 CO₂ 激光的吸收主要是自由载流子吸收。

根据自由载流子吸收的经典公式：

$$\alpha = \frac{N e^2 \lambda^2}{m^* 8 \pi^2 n c^3 \tau} \quad (2)$$

式中 N 为载流子浓度, e 为电子电量, λ 为被吸收的光波波长, c 为光速, n 为样品折射率, τ 为弛豫时间, m^* 为载流子有效质量。若样品不很厚, 在开始辐照的几秒内, 由于样品里的载流子浓度有限, 样品对激光的吸收系数较小。载流子吸收光子能量后, 在带内跃迁到较高的能级, 将多余的能量以声子的形式给予晶格, 加强晶格振动, 提高了样品温度。温度越高, 载流子浓度愈大, 样品吸收系数就越大, 于是样品温升得更快。这个连锁反应的过程是在激光辐照开始的 2—10 秒内发生的(见图 7)。可见 CO_2 激光辐照造成的结果仍然是使样品在高温下完成热退火的过程。不过, 这种热退火过程是在短时间(\sim 秒)内、局域的部位完成, 因而它具有别的热退火过程所没有的优点。

若激光退火所引进的深中心缺陷是样品在退火过程中产生的内淬火缺陷的话, 那末, 根据(1)式, 对双负荷电态空位 ($E_V^* = 0.18\text{eV}$), 我们取 CO_2 激光开始辐照的第 14 秒为 $t = 0$, 这时样品温度为 1000°C , 在 $t = 1$ 秒, 即激光开始辐照的第 15 秒时, 则

$$D_V(1000^\circ\text{C}) = 2.66 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}, \quad L = \sqrt{D_V t} = 5.16 \times 10^{-3}\text{cm}.$$

对单荷电态空位 ($E_V^* = 0.33\text{eV}$), 则 $D_V(1000^\circ\text{C}) = 6.76 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$, $L = \sqrt{D_V t} = 2.60 \times 10^{-3}\text{cm}$ 。由此可见, 空位的扩散长度已超过激光对样品的穿透深度。因此, 可以把连续 CO_2 激光消除点缺陷的过程看成把样品如置于一个 1000°C 的高温炉中退火一样。由于 CO_2 激光能使样品局域整体加热, 样品的降温速率比其它激光辐照要小得多。所以, CO_2 激光处理的样品里没有产生任何明显的深中心缺陷。

四、结 论

1. 氢等离子体提供的氢原子通过填补、饱和空位悬挂键, 形成硅氢键亚稳态结构, 可以在低温($\sim 240^\circ\text{C}$)下钝化由激光退火所引进的深中心缺陷, 但这易于在半导体工艺的高温条件下离解, 使缺陷重新出现, 而且其钝化时间长。因此, 它不是消除点缺陷的理想方法。

2. 在氩气氛中热退火, 虽能消除深中心缺陷, 但同时也使样品衬底在较高温度下受到长时间热处理, 导致样品参数发生改变。因此, 它也不是一种好的方法。

3. 连续 CO_2 激光可以消除样品里由于激光退火所产生的深中心缺陷, 特别是处于样品深处的缺陷。 CO_2 激光处理具有操作简便, 可以局域退火, 并且辐照时间极短(\sim 秒)。因此, 它有一定的实用价值。

本工作得到中国科学院力学研究所李元恒同志, 中国科学技术大学研究生院石万全、刘世祥老师, 中山大学姚杰老师, 本所理化室周洁、高维滨同志, 三室杨占坤等许多同志的大力支持和帮助, 对此表示深切感谢。

参 考 文 献

- [1] J. L. Benton et al., *Laser-Solid Interactions and Laser Processing*, 1978, Materials Research Society, Boston, P. 543.
- [2] 卢励吾, 中国科学院半导体研究所硕士学位论文, 1983.
- [3] V. A. Singh, C. Weigel, J. W. Corbett, and L. M. Roth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 81, 637(1977).
- [4] L. Kendall and D. B. de Vries, R. R. Haberecht and E. L. Kern (eds), *Semiconductor Silicon*, Electrochem. Soc., 1969, p. 358.

Passivation/Annihilation of Point Defects Produced by Laser Annealing in Silicon

Lu Liwu, Hsu Chenchia, Cai Tianhai and Ruan Shengyang
(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

Deep point defect center levels ($E_v +0.14$ eV), ($E_v +0.19$ eV), ($E_v +0.24$ eV), have been observed using DLTS in silicon annealed by pulse dye laser, pulse ruby laser and CW Nd: YAG laser. A variety of techniques including hydrogen plasma treatment, heat treatment in high purity argon, hydrogen ambient and CW CO₂ laser annealing have been studied in order to passivate/annihilate these deep point defect centers. It has been shown that CW CO₂ laser annealing is more suitable for the purpose of passivating/annihilating deep point defect centers produced by various kinds of laser annealing. The mechanism of passivating/annihilating deep point defect centers has also been discussed.