

离子注入型蓝光灵敏的光电探测器

孙宝寅 刘玉兰 李文年 江剑平

(清华大学无线电电子学系)

王 振 明

(机械工业部机械工业自动化研究所)

1984年7月20日收到

报道了离子注入 CW CO₂ 激光退火硅光电二极管的结果。激光退火工艺与热退火工艺进行了比较,表明这种器件具有峰值响应波长短、蓝光灵敏度高等优点。在波长为 4000 Å 时量子效率达 0.64。通过测量结深、杂质浓度分布及缺陷的观测,解释了 CW CO₂ 激光退火工艺优于热退火工艺的原因。

一、引 言

普通硅光电二极管的峰值灵敏波长在 0.7—0.9 μm。要提高短波灵敏度,要求 PN 结要浅,表层缺陷要少,表面杂质浓度不宜太高且不存在由于杂质浓度梯度而造成的负漂移场。实现以上要求的工艺方法有: SiO₂ 层掩蔽扩散;表面层反型;离子注入及后步退火;激光诱导扩散等。

W. V. Muench^[1]及 H. Ouchi 等^[2]用氧化层掩蔽扩散方法获得了短波响应灵敏度高的硅光电二极管,在波长为 2000 Å 时,量子效率仍可达 40%。国内采用扩散后腐蚀剥层; SiO₂ 层掩蔽扩散及表面层反型等方法,也获得了低表面浓度的浅 PN 结,使器件峰值响应波长移至 5400 Å 左右,改善了硅光电二极管在短波区的灵敏度。但上述方法的工艺条件不易掌握,结深及表面浓度不易控制,难于获得满意的重复性和可靠性。

离子注入技术是形成 PN 浅结的有效方法。近年来,离子注入技术伴之以激光退火用于半导体器件的研究,得到了很大发展^[3]。CO₂ 激光器具有能量转换效率高,价格便宜,使用技术简单等一系列优点。用 CO₂ 激光退火的研究日益增多^[4-6]。我们用 CW CO₂ 激光退火消除注入损伤并使注入离子激活制得了峰值响应波长为 5300 Å, 峰值响应度 > 0.3 μA/μW 的器件,在波长为 4000 Å 时,其量子效率仍大于 64%,大大改善了短波响应灵敏度。

二、器件结构工艺及实验条件

所研制的二极管采用电阻率为 1—10 Ω·cm 的 N 型<111>单晶硅。表面热生长 700—800 Å 的 SiO₂ 薄层,透过 SiO₂ 薄层注入硼离子以形成 P-N 结,背面注磷以改善欧姆接触,然后进行热退火或 CW CO₂ 激光退火以消除注入损伤并使注入离子激活。我们研究

了注入工艺、退火条件对光电二极管的峰值响应波长和蓝光灵敏度的影响,用 SIMS 分析了样品中注入杂质沿深度的分布,测量了载流子浓度及迁移率随深度的变化,用 TEM 观察了退火后离子注入层的缺陷,进而分析了 CW CO₂ 激光退火优越的可能原因。下面就几个问题作进一步的说明:

(1) 离子注入工艺

由于注入的硼离子质量较小,在一定的注入能量下其射程和标准偏差值均较大。按 LSS 理论,离子注入杂质是高斯型分布,杂质浓度的最高值不在硅表面,这就会在表面产生拒斥场而不利于少子向空间电荷区扩散。另外,如果用离子注入工艺将硼直接注入硅衬底,也难以获得结深小于 0.2 μm 的浅结。为此我们在硅表面热生长一层 SiO₂ 阻挡层,用这种方法会使注入杂质损失 50% 以上,但在杂质注入剂量要求不是很高时,仍是一个切实可行的办法。

SiO₂ 薄层既是离子注入时的掩蔽层,又是光的抗反射膜,其厚度可根据 Si-SiO₂ 系统对光的反射率 R 来确定。用下列公式计算 Si-SiO₂ 单层膜系统的反射率 R ^[7]:

$$R = \frac{(n_0 - n_2)^2 \cos^2 \frac{\delta_1}{2} + \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} - n_1^2 \right) \sin^2 \frac{\delta_1}{2}}{(n_0 + n_2)^2 \cos^2 \frac{\delta_1}{2} + \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} + n_1^2 \right) \sin^2 \frac{\delta_1}{2}}$$

其中: n_0 为空气的折射率; n_1 是 SiO₂ 的折射率; n_2 为硅衬底的折射率,与光波长有关; λ 为真空中的光波长; d_1 为 SiO₂ 层的厚度。 $\delta_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1$ 。对于不同的 SiO₂ 层厚度的 Si-SiO₂ 系统的反射率计算结果如表 1。

表 1 Si-SiO₂ 系统的反射率

R $d_1(\text{\AA})$	$\lambda(\text{\AA})$	4000	4416	5000	5500	6000	6328	7000
0		0.50		0.38		0.36		0.34
700		0.194	0.153	0.146	0.159	0.169	0.179	0.204
800		0.219	0.149	0.119	0.125	0.133	0.143	0.170
900		0.273	0.177	0.116	0.105	0.104	0.114	0.139
1160		0.427	0.321	0.207	0.145	0.103	0.09	0.087

由表 1 可见,当 SiO₂ 层厚度为 700—800 Å 时,在 4000 Å 到 7000 Å 范围内光的减反射效果较好。

SiO₂ 阻挡层厚度确定后,我们测量了注入能量与结深的关系。得到图 1 所示结果。由图 1 可见,结深 x_j 与注入能量 E 呈线性关系,为使结深 $x_j \leq 0.2 \mu\text{m}$,注入能量最好选在 20 keV 以下。

结深采用磨角、阳极氧化染色,用 6JA 型干涉显微镜测量^[8]。

当注入能量一定时,注入剂量决定了硅表面浓度,当结深确定后,高的表面浓度可

形成较强的漂移场而利于载流子的收集。但浓度太高将引起载流子寿命降低及重掺杂效应。因此选择注入剂量时必须兼顾二者。为使硅表面浓度达 10^{18}cm^{-3} , 选择注入剂量为 $10^{13}\text{--}10^{14}\text{cm}^{-2}$ 。器件所用的注入参量为:

正面注硼: 能量 $15\text{--}20\text{keV}$, 剂量 $1 \times 10^{13}\text{--}1 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$;

背面注磷: 能量 40keV , 剂量 $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。

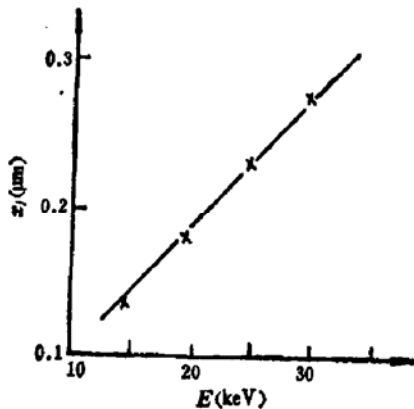


图 1 注入能量与结深的关系

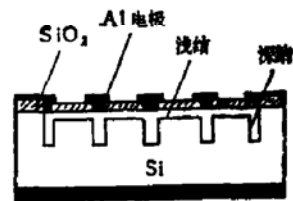


图 2 管芯结构示意图

(2) 退火处理

为了消除由于离子注入而引起的损伤并使注入杂质离子转入替位而实现电激活, 采用了高温炉热退火和 CW CO_2 激光退火, 研究了退火条件对结深、杂质分布及器件光谱响应特性的影响。

所用激光退火装置由 CO_2 激光器、斩波器、反射镜和样品室组成。 CO_2 激光器连续输出功率 80W , 光斑直径 $0.8\text{--}1\text{cm}$ 。当样品尺寸为 $1.2 \times 1.2\text{cm}^2$ 时, 退火温度可调, 最高达 1200°C 。样品可在 10^{-2} 托或保护性气体环境下退火处理, 测量的升温过程表明, 在 CO_2 激光退火情况下, 辐照 $10\text{--}15$ 秒钟, 温度即趋于平衡。而热退火时需要 $3\text{--}5$ 分钟。

(3) 器件结构

由于器件表面的掺杂采用有 SiO_2 掩蔽层的低能量离子注入且注入剂量不大, 实测的表面掺杂浓度约 10^{18}cm^{-3} 。为了形成低阻的欧姆接触, 器件采用了深浅结的管芯结构, 如图(2)所示。

三、实验结果

在注入参数相同的条件下, 对比了热退火和 CW CO_2 激光退火两种不同退火工艺制得的器件参数。所得到的典型结果如下:

(1) 热退火器件

图 3 给出热退火温度 900°C 时间分别为 $20'$ 、 $40'$ 、 $60'$ 所得到的二极管的光谱响应特

性。由图 3 可见,随着退火时间的增加,短波灵敏度降低,长波灵敏度提高,峰值响应波长向长波端移动。

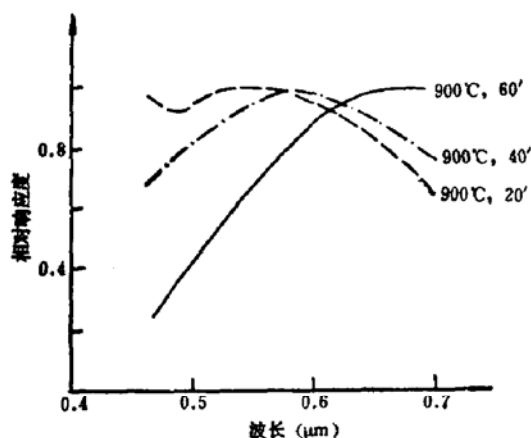


图 3 900°C 下不同退火时间对器件响应特性的影响

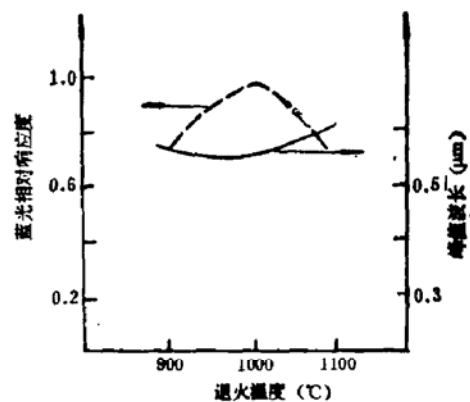


图 4 不同退火温度对器件响应特性的影响

图 4 给出了热退火温度对器件峰值响应波长及蓝光灵敏度的影响。当退火时间为 10 分钟时,存在一最佳退火温度范围—— $1000^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ 。这时器件峰值响应波长为 $5600 \text{ \AA}$, $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ 时的响应度为 $0.17 \mu\text{A}/\mu\text{W}$, 对应的量子效率为 52%。

退火温度和时间影响 P-N 结结深,从而使得二极管的光谱响应灵敏度也随之变化。硅对光的吸收系数强烈依赖于波长,硅对短波长端的高能光子的吸收系数很大,产生在近表面很薄一层内的光生载流子如不能在一个扩散长度内被收集,则不可能对光生电流有所贡献。因此随着结深的推移峰值响应波长将向长波端移动,而短波光的灵敏度将下降。

(2) CW CO_2 激光退火二极管

图 5 给出了激光退火温度对蓝光灵敏度和峰值响应波长的影响。图中每一条曲线都对本身的峰值归一化。由图 5 可见, 1000°C 左右激光退火的器件,短波范围的相对光谱灵敏度较高,而 730°C 和 1200°C 激光退火的器件短波灵敏度较差。对应不同退火规范的器件,其峰值响应波长和蓝光灵敏度由表 2 给出(表中波长为 $4416 \text{ \AA}$ 的单色光由 He-Cd 激光器提供)。

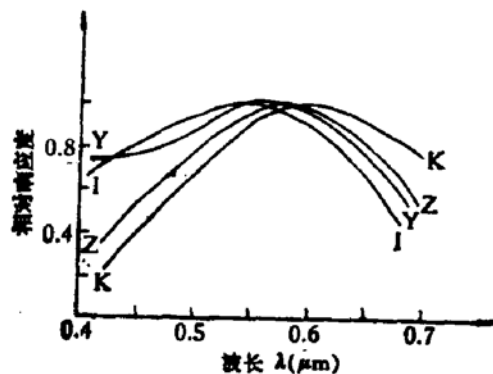


图 5 不同激光退火温度下二极管相对光谱响应曲线

I: 1000°C Y: 1100°C Z: 1200°C K: 730°C

由表 2 可见,在 950°C 到 1100°C 范围内退火的器件都有较高的蓝光灵敏度,光谱响

表 2 不同激光退火条件对器件性能的影响

编 号	退 火 条 件	峰值波长($\text{\AA}$)	4416 $\text{\AA}$ 灵敏度 ($\mu\text{A}/\mu\text{W}$)
06-Z	LA1200 $^{\circ}\text{C}$ 12"	5500—6000	0.205
06-Y	LA1100 $^{\circ}\text{C}$ 12"	5400—5800	0.238
06-I	LA1000 $^{\circ}\text{C}$ 20"	5300—5500	0.241
06-B	LA950 $^{\circ}\text{C}$ 17"	5400—6000	0.248
06-K	LA730 $^{\circ}\text{C}$ 45"	5900—6000	0.170

应的峰值波长均在 6000 $\text{\AA}$ 以下, 最短可达 5300 $\text{\AA}$ 。激光退火时间从 20 秒到几分钟所制成的器件, 其蓝光灵敏度无明显差异, 结果如表 3 所示。这表明 CW CO_2 激光退火可以有一个宽的参数范围, 从而给工艺带来很大方便。

表 3 激光退火时间对器件性能的影响

编 号	退 火 条 件	4416 $\text{\AA}$ 的灵敏度 $\mu\text{A}/\mu\text{W}$
06-I	1000 $^{\circ}\text{C}$ 20"	0.239
06-H	1000 $^{\circ}\text{C}$ 45"	0.241
06-V	1000 $^{\circ}\text{C}$ 10'	0.245

结深随退火温度的变化如图 6 所示。由图 6 可见, 激光退火处理, 结深推移不明显。只有在退火温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结深有所增加(从 0.07 μm 增加到 0.13 μm)。热退火处理, 当温度从 900 $^{\circ}\text{C}$ 升至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结深由 0.08 μm 增加到 0.16 μm 。

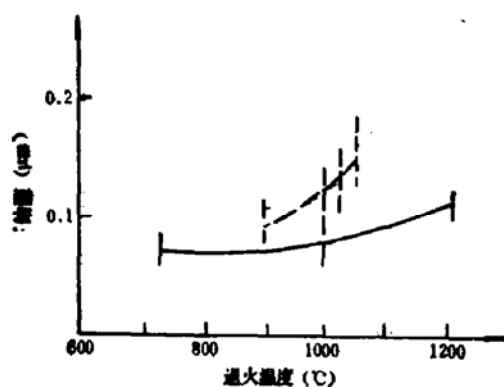


图 6 结深与退火温度的关系

热退火: ---- 激光退火: —

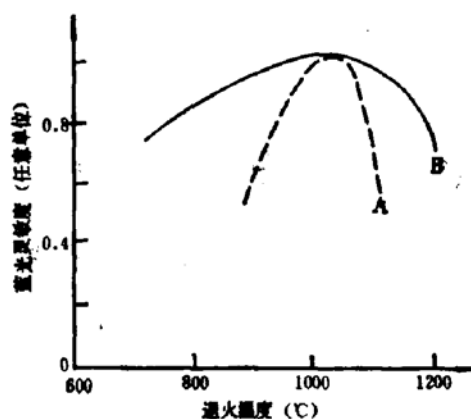


图 7 蓝光灵敏度与退火温度的关系

A 热退火 B 激光退火

我们比较了热退火和激光退火的器件性能。如图 7 所表明, 最佳热退火温度范围很窄, 而 CW CO_2 激光退火则可在一个宽的温度范围内得到比热退火器件高的蓝光灵敏度。另外, 经过不同退火工艺的组合发现, 退火时间的长短并不是影响蓝光灵敏度的决定因素。

四、讨 论

为探讨 CW CO_2 激光退火比热退火样品有较高蓝光灵敏度的原因, 进行了以下实验

分析: (1) 结深测量表明, 由于热退火时间长, 随退火温度增加, 结深推移明显, 二者的对比如图 6 所示。分析表明, 热退火样品表面杂质浓度比激光退火的稍低, 而且有明显的杂质再分布, 见图 8。

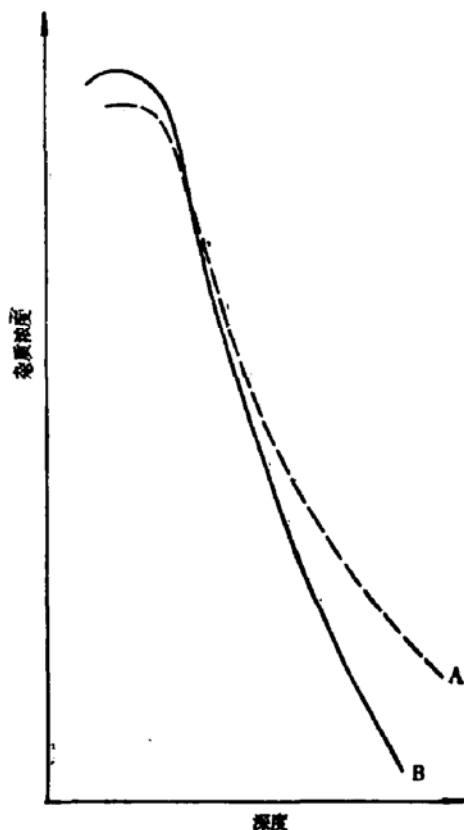


图 8 杂质浓度沿深度的分布

A 热退火 B 激光退火

(2) 观察了两种退火样品的损伤消除情况, 在放大 2500 倍下, 激光退火 (1000°C 30'') 的样品没有发现位错、位错环之类的缺陷, 热退火样品中有一些黑点, 可能就是一些点缺陷。这与文献[9]的研究结果是完全一致的。即 CW CO_2 激光退火与用 YAG 或染料激光器退火不同, 它没有引进任何显著的深能级缺陷中心, 而且经其它激光退火后再用 CO_2 激光辐照, 表面形貌观察表明, 不产生位错滑移线, 样品里的深能级缺陷全部消失, 由此可见, CW CO_2 激光是一种有效的退火手段。

五、结 论

用 SiO_2 掩蔽层的低能离子注入硼和热退火, CW CO_2 激光退火的方法可制出高蓝光灵敏度的硅光电二极管, 对 $4000 \text{ \AA}$ 的蓝光, 热退火器件的灵敏度为 $0.17 \mu\text{A}/\mu\text{W}$, 相应的量子效率为 52%。 CO_2 激光退火的器件, 灵敏度可达 $0.2 \mu\text{A}/\mu\text{W}$, 相应的量子效率为 64.6%。峰值响应波长可移至 $5300 \text{ \AA} - 6000 \text{ \AA}$ 的范围。

实验结果还表明, CO_2 激光退火对缺陷消除较为彻底, 不引入深能级缺陷中心, 杂质

再分布不明显, CO_2 激光退火在 950°C — 1100°C 退火温度下都可获得性能良好的器件, 工艺重复性好, 成品率高, 如加适当改进, 则可望在不远的将来应用于实际生产之中。

参加该工作的还有何淑芳、刘芹、刘靖等同志, SIMS 分析为 774 厂协助测试, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. V. Muench, C. Gessert and M. E. Koeniger, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-23, 1023 (1976).
- [2] H. Ouchi, T. Mukai, T. Kamei and M. Okamura, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-26, 1965 (1979).
- [3] G. K. Celler and R. Borutta, American Institute of Physics Conference Proceedings, No. 5, Laser-Solid Interactions and Laser Processing, p. 381, 1978.
- [4] S. C. Tsou, P. H. Tsien, D. Röschenhaier, M. Ramin, H. Ryssei and I. Ruge, *Appl. Phys.*, 23, 163 (1980).
- [5] P. H. Tsien, S. C. Tsou, M. Takai, D. Röschenhaier, M. Ramin, H. Ryssei, I. Rude and K. Wittmaack, *Physica Status Solidi*, (a)63, 547 (1981).
- [6] 第二届全国电子束、离子束、光子束及超微细工艺学术年会论文集摘要, 江苏常州, 1982年。
- [7] 母国光, 光学, 人民教育出版社, p433, 1978 年版。
- [8] 曾庆诚, 半导体技术, 第 1—2 期, 118, (1979)。
- [9] 卢励吾, 许振嘉, 蔡田海, 阮圣央, 半导体学报, 4, 455 (1983)。

Ion-Implanted Silicon Detectors with High Sensitivity to Blue-Light

Sun Baoyin, Liu Yulan, Li Wennian,
Jiang Jianping

(Department of Radio Electronics, Qinghua University)

Wang Zhenming

(Automation Research Institute, Machinery Ministry)

Abstract

The results of CW CO_2 -laser annealing on ionimplanted silicon photodiodes are reported. Compared with furnace annealing, the laser annealing diodes have shorter wavelength of maximum responsivity and higher blue-light sensitivity. The quantum efficiency is 0.64 at 4000 Å. The superiority of CW CO_2 -laser annealing over furnace annealing is explained through the measurements of junction depth, the impurity profile and the observation of defects.