

离子注入快速热退火制造类视 见函数光电探测器*

郑国祥 邬建根 王昌平 朱景兵 屈逢源

(复旦大学物理系, 上海)

周寿通

(上海无线电十七厂)

1990年1月18日收到

采用离子注入, 红外快速热退火方法制造硅探测器, 由喇曼散射方法检测损伤消除效果, 确定快速热退火的温度, 借助本征吸除等工艺技术, 可以方便地得到性能优良的一类视见函数光电探测器。

主题词 离子注入, 快速热退火, 视见函数, 硅光电探测器, 本征吸除。

一、引言

类视见函数光电二极管峰值所对应的波长在 5550 埃。光电二极管光谱响应的峰值波长是结深的函数, 根据硅光电二极管光电流所遵守的关系式可知, 峰值波长在 5550 埃左右的光电管要求浅 p-n 结。离子注入是一种能精确控制结深和制造浅结的技术, 为避免表面沟道, 降低光电管的暗电流, 通常是对 n 型硅片注入硼离子, 离子注入后必须进行退火以消除注入造成的损伤和激活注入离子。 B^+ 离子在硅中的扩散系数较大, 用氧化扩散炉进行常规热退火 (900°C 30 分) 会增加结深。85 年曾有文章报道采用 CW CO_2 激光退火来得到浅结^[1]。然而, 激光退火的退火均匀性较差、成本高和操作复杂, 要实现批量生产较困难, 目前仍停留在实验室阶段。红外快速热退火具有转换效率高, 操作方便和退火均匀性好等优点, 作者采用红外快速热退火方法制造浅结, 并用喇曼散射光谱检测快速退火后硅中损伤的消除情况, 从而确定快速热退火的温度。

为批量生产和提高芯片的合格率, 作者用离子注入和快速热退火工艺批量地得到光电流峰值波长为 6400 埃的硅光电二极管, 然后采用有色玻璃修正得到峰值波长为 5500 埃的一类视见函数硅光电探测器。

* 本工作得到国家自然科学基金会和上海市科委的资助。

二、红外快速热退火

1. 退火装置

作者自行设计的快速热退火装置有二种,一种是石墨加热快速退火,在真空中加热石墨条,真空度优于 10^{-5} 托,另一种是快速灯光退火,该装置采用 24 只 1000W 管状碘钨灯作辐射源。图 1 为二种快速热退火的装置图。两种装置的功率输出随电源的接通与切断可精确地控制退火时间;退火温度由输入功率控制,在操作过程中连续可调,最高可达 1300°C 。

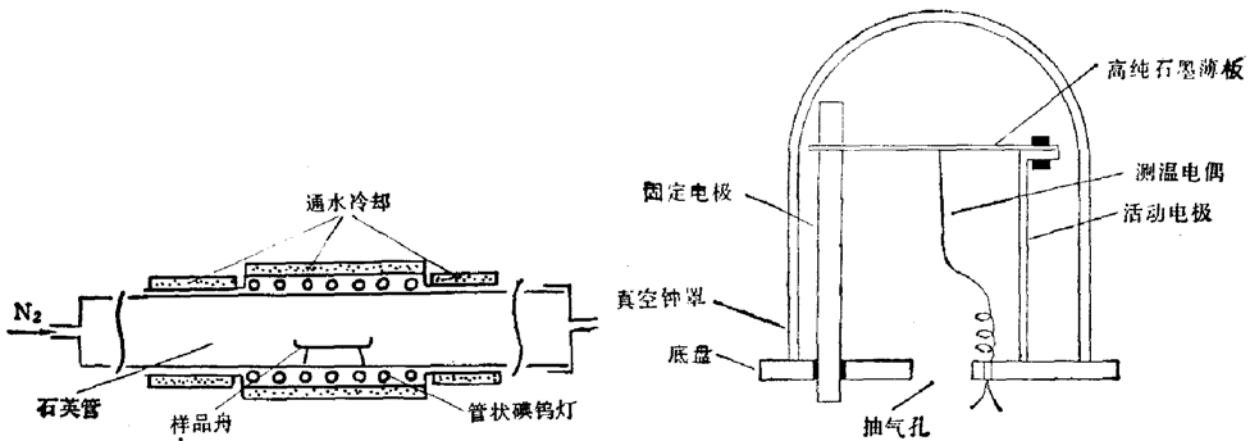


图 1(a) 快速灯光退火装置图

图 1(b) 石墨加热快速退火装置图

图 2 示出 3 英寸、0.34mm 厚的硅片在 1200°C 和 900°C 退火时退火温度与时间的变化曲线

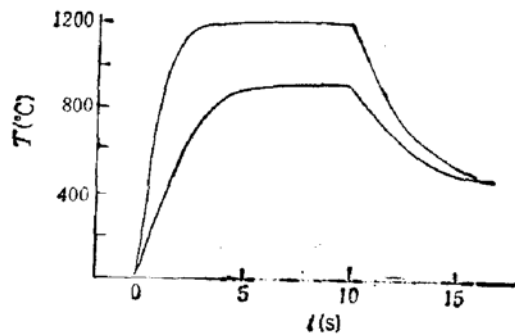


图 2 硅片在 1200°C 、 900°C 灯光退火时温度随时间的变化曲线

2. 注入损伤消除的检测

离子注入半导体硅材料后,会在硅中形成各种类型的损伤,同时注入离子也不是处于电激活状态,需经高温退火来消除这些晶格损伤和激活注入的离子,用实验方法检测退火消除损伤和激活注入离子的效果是非常重要的。

K. Nishiyama^[2] 和 J. Kato^[3] 等曾分别研究了快速灯光退火后注硼硅片中硼离子的电激活、结深和退火温度的关系。结果指出,快速灯光退火温度低于 1100°C ,退火时间

在 10 秒以内,结深的推移不大,退火温度在 1000—1100°C,硅中注入的硼离子绝大部分被激活。作者则研究了注硼硅片中损伤的消除和快速灯光退火温度的关系。

喇曼散射光谱是检测硅中离子注入损伤的一种高灵敏、快速、非破坏、非接触的测量方法^[4]。作者采用喇曼散射光谱检测硅中注硼后损伤消除情况和退火温度的关系。

令损伤层中等效无序成分为 x ,单晶硅的喇曼特征峰高度为 I_{\max} ,离子注入后该特征峰高度变成 I_{cryst} 。文献^[5]给出了 I_{cryst} 和 x 的关系如下式所示:

$$1 - \frac{I_{\text{cryst}}}{I_{\max}} = \left[1 - \frac{\alpha_0}{\alpha} (1 - x) \right] [1 - \exp(-2\alpha d)] \quad (1)$$

式中 α 为损伤层的吸收系数,与 x 有关, α_0 为硅单晶的吸收系数, d 为损伤层厚度。

由实验测得 I_{\max} 和不同退火温度下的 I_{cryst} ,借助 (1) 式和光学性质的有效介质理论^[6]可以求出离子注入损伤层的无序成分 x 和退火温度的关系。图 3 为经快速热退火后离子注入损伤层中无序成份 x 与退火温度的关系,从图 3 的曲线可以看到,随着快速热退火温度的增加,离子注入层中无序成分 x 单调减小。当快速退火温度大于 1000°C,损伤基本被消除,当退火温度达 1200°C 时,损伤进一步被消除。由于 1200°C 温度退火会使结深进一步增加^[2],为此,作者选用快速热退火的温度在 1000°—1100°C 区间。

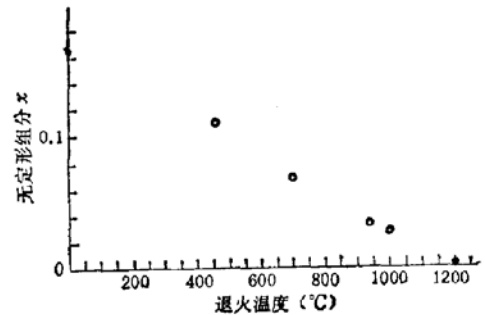


图 3 100keV B⁺注入硅,经 10 秒灯光退火后无序形组分 x 与退火温度的关系

三、器件结构和工艺

1. 结深的选取

硅光电管 p-n 结的光谱响应与结深、扩散长度、表面复合速度等因素有关,当硼注入区的少子扩散长度不大于 $1\mu\text{m}$ 时,峰值波长为 5500Å 的类视见函数光电二极管的结深宜取 $0.2\mu\text{m}$ 以下^[7]。直接用离子注入技术可获得这样的浅结,但作者在设计器件结构时还考虑到下列因素:首先,p-n 结结深浅,杂质浓度梯度会增加,从而使结电容偏大,同时也会使结的暗电流增大。第二,要使浅结表面薄层电阻不增加,硼注入区的掺杂浓度往往较高,高的杂质浓度会使禁带宽度收缩,不利于短波长内量子效率的提高。第三,通过降低离子注入机的注入能量来减小 p⁺n 结的结深,最终受吸极电压的限制,形成 $0.2\mu\text{m}$ 以下结深的浅结需更精确的控制。相比之下,适当增加结深可减少工艺参数的相对误差。

因此,作者在工艺实施中,为获得较高的芯片合格率和较好的工艺重复性,不是采用离子注入技术一次形成结深为 $0.2\mu\text{m}$ 的浅 p-n 结,而是将结深放宽到 $0.5\mu\text{m}$ 。

2. SiO₂ 掩蔽膜和 Si₃N₄ 钝化膜膜厚的选取

当硅光敏区表面仅复盖一层 SiO₂ 膜时,可通过单层膜的透射率公式求得透射率 T 与 SiO₂ 膜厚 d 的关系^[8]为

$$T(\lambda) = \frac{8n_0n_i^2n_{\text{Si}}}{(n_0^2 + n_i^2)(n_i^2 + n_{\text{Si}}^2) + 4n_0n_i^2n_{\text{Si}} + (n_0^2 - n_i^2)(n_i^2 - n_{\text{Si}}^2)} \cos 2\beta \quad (2)$$

$$\beta = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda} \quad (3)$$

式中 n_0, n_1, n_{Si} 分别是空气、 SiO_2 、 Si 的折射率。

当 $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ 时,可算得 $d_1 = 900 \text{ \AA}$ 、 2700 \AA 、 $4500 \text{ \AA} \dots$ 时,能获得单层膜的最佳增透效果。

当硅光敏区表面复盖双层膜,需用计算机模拟计算双层膜的透射率,双层膜的剖面图如图 4,图中 d_1, d_2 分别为 SiO_2 和 Si_3N_4 的膜厚, n_0, n_1, n_2, n_{Si} 分别是空气、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Si 的折射率。

对于双层膜透射率的计算,引用光学薄膜组件的特征矩阵^[9]:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_2 & (i \sin \delta_2)/n_2 \\ in_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & (i \sin \delta_1)/n_1 \\ in_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_{Si} \end{bmatrix} \quad (4)$$

当入射光近似为垂直入射时

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \quad (5)$$

$$\delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d_2 \quad (6)$$

透射率则为

$$T = \frac{4n_0 n_{Si}}{(n_0 B + C)(n_0 B + C)^*} \quad (7)$$

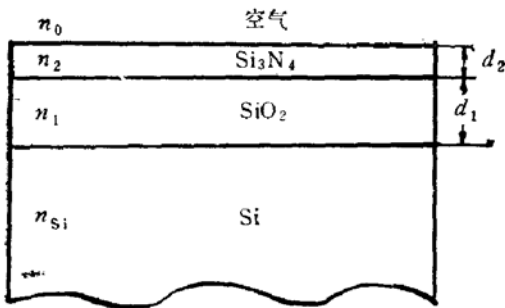


图 4 双层膜剖面图

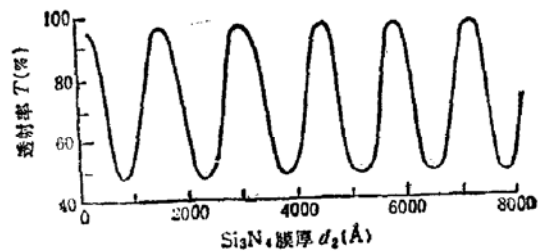


图 5 透射率 T 随 Si_3N_4 膜厚 d_2 的变化曲线

若取 $d_1 = 2700 \text{ \AA}$, $\lambda = 5500 \text{ \AA}$, 同时把 $n_0 = 1$, $n_1 = 1.46$, $n_2 = 2$, $n_{Si} = 3.4$ 代入,由以上四个方程用计算机可以得到如图 5 所示的 $T \sim d_2$ 关系曲线。

从图 5 可见,取 $d_2 = 1500 \text{ \AA}$, $2700 \text{ \AA} \dots$ 可获得较佳的增透效果。根据 Si_3N_4 和 SiO_2 的热学性质可知道,当生长在 SiO_2 层上的 Si_3N_4 膜厚大于 2000 \AA 时, Si_3N_4 在淀积过程中容易发生龟裂;实验还指出,当 Si_3N_4 膜厚约为 SiO_2 层厚的二分之一时,硅片中应力最小^[10],为此,作者选用 2700 \AA 作为 SiO_2 层的膜厚, $1000 \text{—} 1500 \text{ \AA}$ 作为 Si_3N_4 层的膜厚。

3. 工艺实施

硅光电探测器的管芯材料为 $3 \text{—} 8 \Omega \text{cm}$ 的 N 型 $\langle 100 \rangle$ 单晶硅片。为了得到反向暗电流低的硅光电二极管,生长氧化层前,先对硅片进行本征吸除^[11,12]。作者采用三步本征吸

除工艺, 第一步是在 N_2 气氛下 $1100^\circ C$ 加热 6 小时, 使硅片表面 p-n 结的活性区形成一个低氧和低微缺陷的清洁区; 第二步是在 $650^\circ C$ 加热 16 小时, 使硅片体内、p-n 结的非活性区形成高密度微缺陷的吸杂区; 第三步是在 $1000^\circ C$ 加热 16 小时, 使吸杂区的微缺陷生长到具有较强的吸除能力。C-r 测量结果表明, 未吸除片的产生寿命仅几个微秒, 本征吸除后硅片的产生寿命大于 100 微秒。氧本征吸除后用掺 Cl_2 氧化方法在硅片表面生长 2700 \AA 厚、低正电荷和低界面态的优质 SiO_2 层。经该氧化层注入硼离子, 使离子注入后高斯分布的浓度峰处在 Si-SiO₂ 的界面上, 避免在硅表面因浓度梯度形成不利于少数载流子收集的相斥场。为此离子注入能量取 $90 keV$, 注入剂量 $\geq 2 \times 10^{14} cm^{-2}$ 。离子注入后用红外快速热退火消除硅片注入的损伤和使注入离子激活, 快速热退火的温度 $1000-1100^\circ C$, 灯光退火的时间约 10 秒, 石墨加热退火的时间约 60 秒(其中高温时间为 30 秒)。采用快速退火使 p⁺ 区注入的硼离子不发生严重的再分布, 形成结深约 $0.5 \mu m$ 的 p⁺n 结。

在蒸铝制作电极之前, 用低压化学气相淀积方法在 SiO_2 膜上生长一层 Si_3N_4 膜, 能更好地防止表面潮化, 降低光电管的暗电流, 提高光电器件的可靠性。

用上述工艺可以批量地得到峰值波长在 6400 \AA 的硅光电二极管。

四、结果与讨论

1. 暗电流

暗电流是光电探测器的重要指标, 需在 PA 数量级才能保证光电探测在 $10^{-3}-10^3 Lux$ 的照度范围内光电流与照度的线性关系, 暗电流过大将影响低照度下的线性度。上述管芯工艺可获得光敏面积 $1.3 \times 1.3 mm^2$ 光电二极管的暗电流为 $1 \times 10^{-11} A$ (反向电压 $1.5 V$, 温度为 $20^\circ C$), 部分达到 $1-5 \times 10^{-12} A$, 照度特性测量表明作者制得的硅探测器在 $10^{-3}-10^3 Lux$ 照度范围内具有光电流和照度呈线性关系的照度特性。

为了降低暗电流, 作者采用了 n 型硅片作衬底材料, 使用本征吸除技术和掺氯氧化工艺, 用红外快速热退火技术代替常规的氧化扩散炉热退火, 适当放宽结深等措施。作者认为, 要进一步降低暗电流, 提高成品率和优品率, 除了上述工艺措施及前工序需仔细操作, 防止沾污外, 蒸铝、合金、引线、烧结等后工序尚有待进一步完善。提高灯光退火的温度也待进一步探讨。

2. 光谱响应

上述器件工艺制得的光电二极管, 其光谱特性如图 6(a) 所示, 峰值波长在 6500 \AA , 波长在 5500 \AA 的光电流强度约为峰值的 90%。采用有色玻璃作色修正后, 便可方便地得到峰值波长为 5500 \AA , 与视见函数曲线一致的光谱特性(如图 6(b) 所示)。

3. 短路光电流和结电容等

具有和日本浜松 1985 年的产品介绍 S1087 相同的性能, 即短路光电流 ≥ 0.13

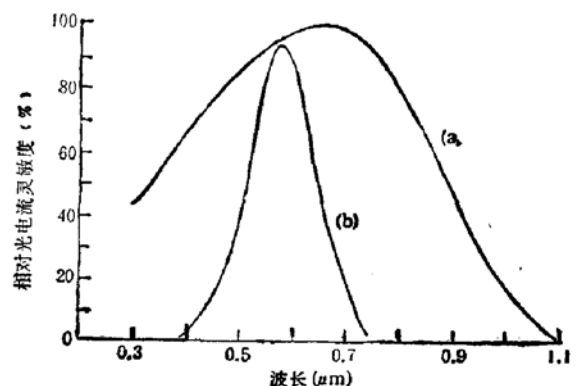


图 6 (a) 光电二极管的光谱特性
(b) 色修正后的光谱特性

μA (钨带灯、2856K、照度 100Lux), 峰值处灵敏度 $\geq 0.3\text{A/W}$; 结电容为 100—200PF (10kHz, 反向电压 $\approx 0\text{V}$); 响应速度的上升时间 $\leq 0.5\mu\text{s}$ (反向电压 $\sim 0\text{V}$, 负载电阻 $\sim 1\text{k}\Omega$).

五、结 论

1. 快速灯光退火和快速石墨热退火都可以使离子注入在 Si 片中的损伤得到基本消除, 喇曼散射的测量表明, 在 1200°C 以内离子注入损伤效果随着退火温度的升高而改善.

2. 本文描述的三步本征吸除是改善硅光电二极管暗电流的一项富有成效的工艺.

3. 用离子注入和红外快速热退火方法可以制造具有以下主要性能的硅光电二极管:
 ① 峰值波长 $\sim 5500\text{\AA}$; ② 短路光电流 $\geq 0.13\mu\text{A}$ (2856K, 100Lux); ③ 暗电流约为 1×10^{-11} — $5 \times 10^{-12}\text{A}$ (1.5V、 20°C); ④ 结电容约为 100—200pF (10kHz、 $\approx 0\text{V}$)

参 考 文 献

- [1] 孙宝寅等, 半导体学报, **6**, 406(1985).
- [2] K. Nishiyama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L563 (1980).
- [3] J. Kato *et al.*, *J. Elec. Soc.*, **131**, 1145 (1984).
- [4] 吴华生等, 半导体学报, **6**, 528(1985).
- [5] 劳浦东等, 复旦大学学报, **23**, 347(1984).
- [6] D. M. Wood *et al.*, *Philos. Mag.*, **35**, 269(1977).
- [7] 馬场泰, 电子材料(日), **8**, 48(1969)
- [8] 吉田光男, 电子材料(日), **12**, 55(1973)
- [9] 张幼文, 红外光学工程, 上海科技出版社 (1982)
- [10] H. Mikoshiba, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1539 (1977).
- [11] Seigō Kishino *et al.*, *Jpn. J. Appl Phys.*, **23**, 9(1984).
- [12] 郑国祥等, 电子与自动化, **2**, 6(1989).

Fabrication of Silicon Photoelectric Detector with Visibility Curve Using Ion Implantation and Rapid Thermal Annealing

Zheng Guoxiang, Wu Jiagen, Wang Changping, Zhu Jingbing and Qu Fengyuan

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Zhou Shouting

(Radio Factory No. 17, Shanghai)

Abstract

The fabrication of silicon photoelectric detector by ion implantation and infrared rapid thermal annealing is reported. The effect of damage elimination is evaluated by Raman scattering method, and the optimal annealing temperature is found. By means of intrinsic gettering and other techniques, it is easy to get excellent photoelectric detector with spectral sensitivity closed to the human visibility curve.

Key words ion implantation, Rapid thermal annealing, Visibility curve silicon photodetector, Intrinsic gettering