

半导体的 CO_2 激光退火和合金化

邹世昌 林成鲁

(中国科学院上海冶金研究所)

1981 年 12 月 2 日收到

提 要

本文主要研究连续 CO_2 激光对半导体的照射效应. 实验结果与理论分析说明, 用连续 CO_2 激光照射可将半导体样片加热到所需的温度. 与其它短波长的激光不同, 波长为 $10.6\ \mu\text{m}$ 的连续 CO_2 激光照射半导体有如下特点: CO_2 激光是借助于自由载流子吸收与半导体耦合; 样片在深度方向被均匀加热; 激光背面照射可以增强退火效果. 连续 CO_2 激光照射可以固相外延再生长的方式使 As 离子注入 Si 的损伤层退火恢复. 在再生长的过程中注入的 As 离子进入替位, 电激活率很高, 而且不发生杂质再分布. 将连续 CO_2 激光背面照射成功地应用于 GaAsFET 制备欧姆接触, 既可避免激光正面照射对器件结构的破坏, 又能得到比热退火为好的电学性能.

利用高强度的红宝石脉冲激光、Nd:YAG 激光以及连续 Ar 离子和 Kr 离子激光等可以成功地对半导体的离子注入损伤层进行退火^[1-3], 然而将这些激光应用于半导体器件, 则会碰到某些问题. 例如半导体表面器件结构对激光的反射率与吸收系数的不同会引起退火的不均匀性, Si 和 SiO_2 等多层结构由于 SiO_2 层的干涉效应或防反射作用而局部损坏^[6,7], 由于这些激光在 Si 中吸收长度较小, 所以退火深度也受一定限制等^[8]. 国外关于 CO_2 激光退火的报道很少^[9,10], 我们从 1979 年以来, 对半导体的 CO_2 激光照射效应进行了研究^[11-13]. 本文着重讨论 CO_2 激光照射的特点, 以及应用于 Si 中离子注入层的损伤退火与 GaAs 表面合金化方面所取得的结果.

一、 CO_2 激光照射的特点

1. CO_2 激光与半导体的耦合

CO_2 激光波长为 $10.6\ \mu\text{m}$, 光子能量是 0.117eV , 而 300K 下 Si 的禁带宽度为 1.11eV , GaAs 的禁带宽度为 1.43eV , 所以在室温弱光条件下, Si 与 GaAs 等半导体材料对 CO_2 激光的吸收系数是很小的. CO_2 激光照射半导体时, 与红宝石等激光照射 Si, GaAs 材料产生带间跃迁不同, 主要是借助于自由载流子的吸收与半导体进行耦合. 对 Si 的情况, 在不同的载流子浓度下, CO_2 激光吸收系数有明显的变化^[14]. 因而为了增加吸收系数, 就要设法使半导体中载流子浓度增大. 对于特定的半导体材料, 样品预热可以增加载流子的浓度, 以达到使吸收系数增加的目的^[15]. 据此分析, 我们在用 CO_2 激光照射半导体时将样品预热至 $300-450^\circ\text{C}$, 以促进 CO_2 激光与半导体的耦合, 提高 CO_2 激光能量的利用效率.

如掺杂浓度为 $2.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的 P 型 Si 片, 室温时的吸收系数为 1 cm^{-1} , 预热至 450°C , 吸收系数增加为 10 cm^{-1} , 温度升至 1000°C 时, 吸收系数将高达 10^3 cm^{-1} . 图 1 是用 31W 的 CO₂ 激光从正面和反面照射注 As 硅片时, 以红外探测器所测得的透过功率与照射时间的关系曲线. 由于激光加热使 Si 的吸收系数增加, 透过功率随加热时间的延长而下降, 最后激光功率全部为 Si 片所吸收.

2. CO₂ 激光对半导体的加热效应

利用 CO₂ 激光照射半导体 Si 时, 热扩散距离大于样片的厚度, $(2\alpha t)^{1/2} > D$, 这里 D 为 Si 样片厚度, α 为 Si 的热扩散系数, t 为激光照射时间. 因而激光照射过程中样片深度方向被均匀加热, 而在径向存在对称于激光斑点中心的温度场, 其加热过程可以用径向无限大薄板的二维热传导方程分析. 用高斯分布的圆形连续激光束照射 Si 片, 考虑到样片表面的辐射热损失, 则升温过程可用下式表示^[16]:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{Q}{kD} - \frac{2H}{kD} \theta, \quad (1)$$

式中 θ 为在距离激光斑点中心 r 处和在时刻 t 时的温升, k 为 Si 的热传导系数, H 取决于 Si 的发射系数 E 与试样平均温度 $T_{\text{平均}}$ ($H = 5.48 \times 10^{-12} E T_{\text{平均}}^3$), $Q = Q_0 \exp(-r^2/a^2)$ 是激光功率密度的横向分布, Q_0 为激光束斑中心处的最高功率密度, $2a$ 为激光束斑直径. 经过参数变换, 用无量纲参数: 温度 $\Theta = 4kD\theta/Q_0a^2$, 径向距离 $\xi = r/a$, 时间 $\tau = 4\alpha t/a^2$, 辐射 $\eta = a^2H/2kD$, (1) 式化为

$$\Theta = c^{\eta} \int_{\frac{1}{H\tau}}^1 \exp\left(-\xi^2 u - \frac{\eta}{u}\right) \frac{du}{u}. \quad (2)$$

上式可用来计算激光照射过程中温度与位置、时间、热辐射等的关系.

3. 正面与反面照射

CO₂ 激光对 Si, GaAs 等半导体材料穿透能力强, 正面照射与反面照射均能达到加热退火的目的, 而反面照射有增强退火的效果. 从图 1 透过功率与照射时间的关系中也可以看到, 反面照射时透过的功率较少, 激光能量与 Si 片耦合所需的时间也较正面照射要短一倍. 从反面照射时, 由于被照射磨光面的不平整度与 CO₂ 激光波长相当, 比正面抛光面对激光的反射要少得多, 因而可以更有效地吸收激光能量. 图 2 和图 3 是用 (2) 式对正面与反面照射计算所得的激光束斑中心处随照射时间的温升曲线与温度场的径向分布曲线 (激光功率密度均为 500 W/cm^2 , 后者照射时间为 3 sec), 均证明了反面照射的增强加热效应. 反面照射还能克服由于正面的器件结构对激光的不同反射和吸收系数引起的

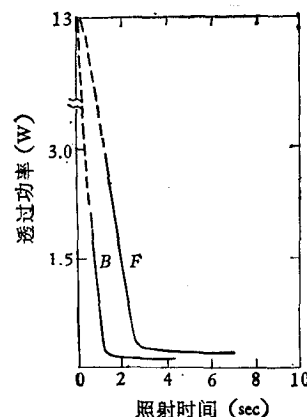


图 1 F 为正面照射;
B 为反面照射

退火不均匀性..

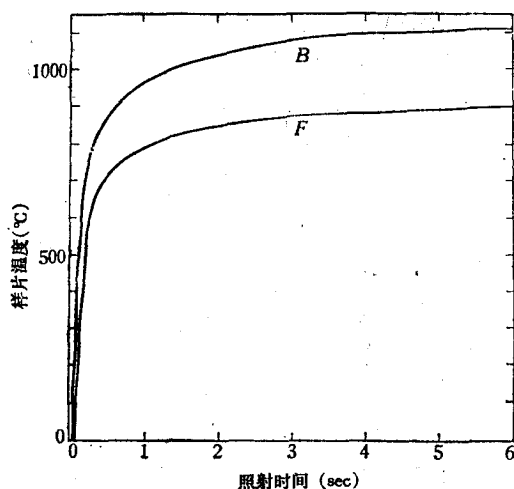


图2 CO_2 激光照射 Si 样品时束斑中心处随照射时间间的升温曲线 B 为反面照射; F 为正面照射

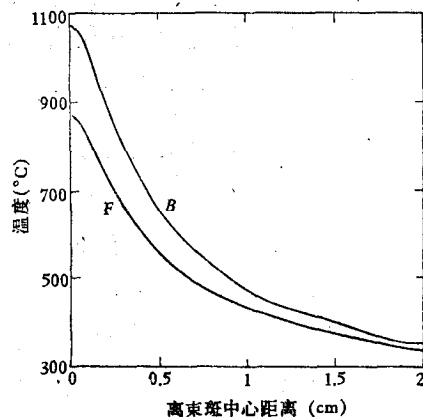
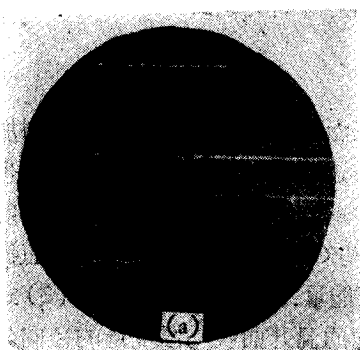


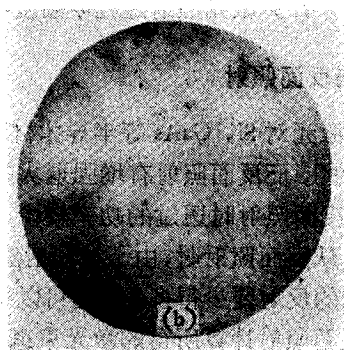
图3 CO_2 激光照射 Si 样品时温度场的径向分布曲线 B 为反面照射; F 为正面照射

4. 扫描与定点照射

理论计算和实验测量均说明,用 CO_2 激光从正面或反面照射 Si 片, 均能将其加热到退火所需的温度. 如以激光束进行扫描, 则如图 3 所示的温度场在试样表面移动, 并对整片试样进行退火. 我们曾研究了激光扫描速度与离子注入后晶格损伤的恢复程度、注入杂质的电激活率以及表面光学特性的关系, 但由于经聚焦的小束斑 CO_2 激光照射 Si 时, 局部加热引起的温度梯度很大, 导致表面变形并产生滑移线. 而用同一功率密度, 但束斑与样品尺寸相当的 CO_2 激光定点照射, 则可以使 Si 片整个表面均匀加热, 避免了扫描退火时所出现的滑移线. 图 4(a) 和 (b) 分别为同等功率密度 $500\text{W}/\text{cm}^2$ 与照射时间 3sec 进行扫描退火和定点照射退火的样品表面, 以 Normasky 干涉显微镜所拍的照片. 可见, 大束斑并均匀功率分布的连续 CO_2 激光定点照射的退火方式更为可取.



(a) 扫描退火



(b) 定点照射退火(放大 150 倍)

二、Si 中注 As 的连续 CO_2 激光退火

P 型 $\langle 100 \rangle$ Si 注入 150keV , 10^{15} 和 $10^{16}/\text{cm}^2$ 剂量的 As, 注入后形成约 $1800\text{\AA}$ 厚的无定形损伤层(根据作者沟道技术的测量结果), 以功率为 21W 的连续 CO_2 激光进行扫描退火, 退火时将样品预热至 450°C , 激光束斑直径约为 2.5mm , x 方向扫描速度可调, y 方向每次扫描重迭 50% , 图 5 为在 0.1cm/sec 扫描速度下激光反面照射后用霍耳效应测量结合阳极氧化剥层技术所测得的载流子浓度分布. 图中也画出了相同样片在 900°C 30min 热退火后所得到的载流子浓度分布. 激光退火和热退火的激活率分别为 $60\text{--}70\%$ 与 47% , 在热退火以后 As 的最大载流子浓度 $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 与 Lietoita 等^[17]报告的固溶度数据一致. 然而激光反面退火所得到的载流子浓度峰值达 $6 \times 10^{20}/\text{cm}^3$. 利用中子活化分析得到的激光退火前后的 As 原子浓度分布示于图 6, 它们均与 LSS 理论经用高次分布矩修正的 Pearson IV 分布一致, 从而说明了连续 CO_2 激光退火后可以保持注入后的原始浓度分布.

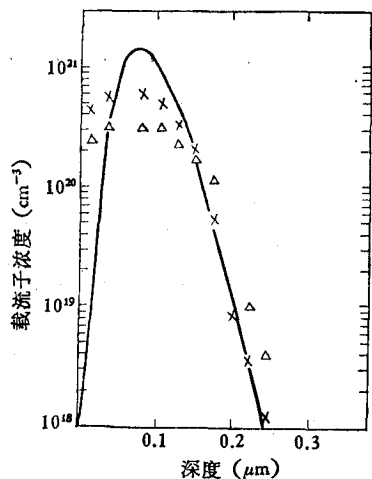


图 5 As 注入 $\langle 100 \rangle$ Si, $E = 150\text{keV}$, $N_{\square} = 10^{16}/\text{cm}^2$, $\times$ 为激光退火; Δ 为 900°C , 30min 热退火; 曲线为注入原子理论分布

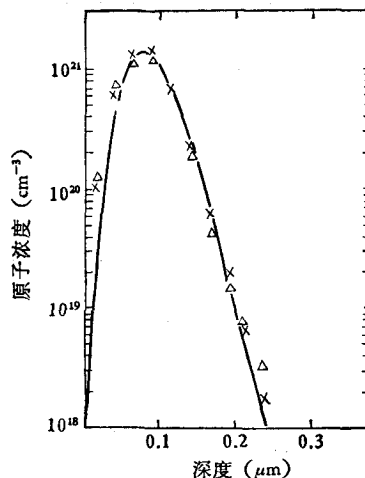


图 6 As 注入 $\langle 100 \rangle$ Si, $E = 150\text{keV}$, $N_{\square} = 10^{16}/\text{cm}^2$ Δ 为退火前; $\times$ 为退火后; 曲线为理论分布

为了改善退火后样片的表面质量, 以同等功率密度的大束斑连续 CO_2 激光对经 40keV , $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ As^+ 注入的 $\langle 100 \rangle$ Si 和 $\langle 111 \rangle$ Si 样片, 进行了定点照射退火. 不同退火条件注 As 的 $\langle 111 \rangle$ Si 样片, 以 170keV He^+ 进行背散射和沟道分析所得到的能谱示于图 7, 定向谱的最小产额 $x_{\min}$ 与退火条件的关系见图 8, 以四探针法测得的退火样片的薄层电阻见图 9. 由图 7—9 可见, 激光从反面照射可以很好达到损伤退火的目的, 效果要比常规热退火为好, 同时也再次说明反面照射要比正面照射效果好.

需要注意的是, 连续 CO_2 激光退火要适当控制照射时间, 以免照射时间过长杂质发生再分布. 以功率密度为 $500\text{W}/\text{cm}^2$ 的连续 CO_2 激光, 对经 40keV , $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ As^+ 注入的 $\langle 100 \rangle$ Si 进行反面照射退火后, 用 170keV He^+ 背散射分析所测得的 As 深度分布如图

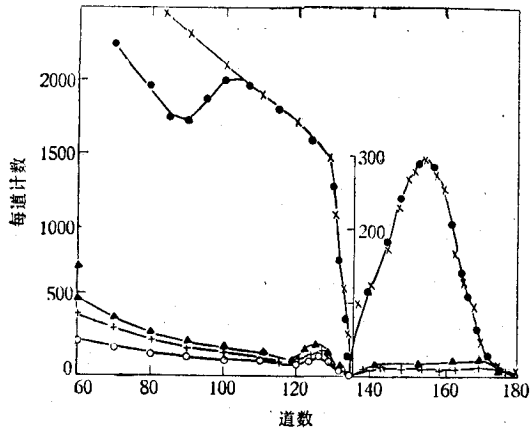


图 7

× 为损伤随机谱; ● 为损伤定向谱; ▲ 为 900°C, 30min 热退火定向谱; + 为 CO₂ 激光退火 (反面 2sec) 定向谱; ○ 为光片定向谱

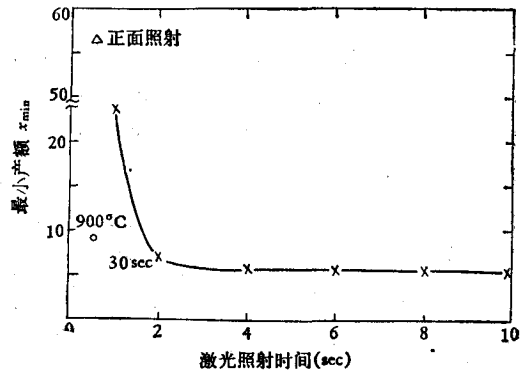


图 8

× 为激光反面照射; Δ 为激光正面照射 1sec; ○ 为 900°C, 30min 热退火

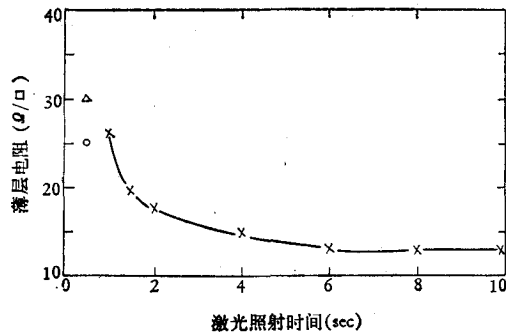


图 9

× 为激光反面照射; Δ 为激光 Q 正面照射 1sec; ○ 为 900°C, 30min 热退火

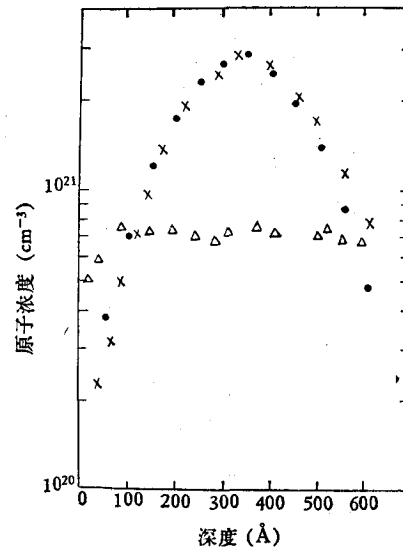


图 10

● 为注入的原始分布; × 为照射 2sec; Δ 为照射 6sec

10 所示,照射 2sec, 杂质分布基本保持注入后的原始分布不变,而照射 6sec 后则产生了杂质的再分布。

三、GaAs 的连续 CO₂ 激光表面合金化

利用连续 CO₂ 激光对 GaAs 的高穿透能力从反面进行照射,在不影响器件结构和性能

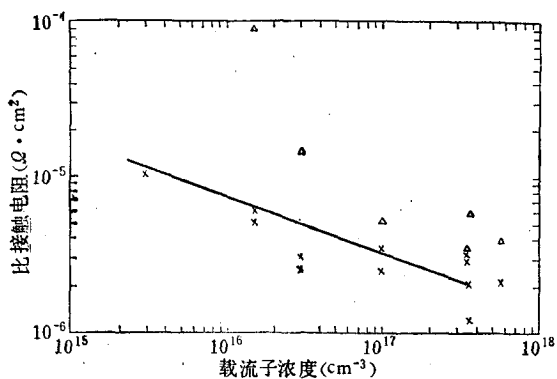


图 11

Δ 为热合金化; $\times$ 为激光合金化

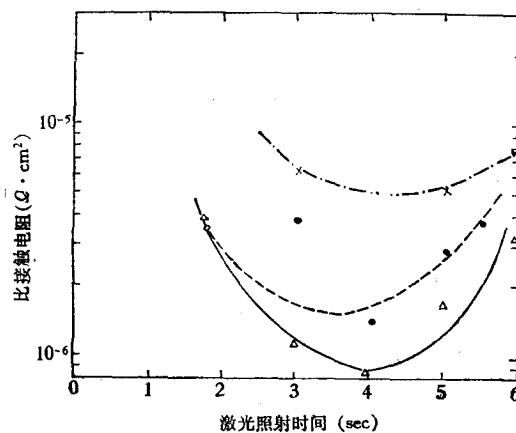
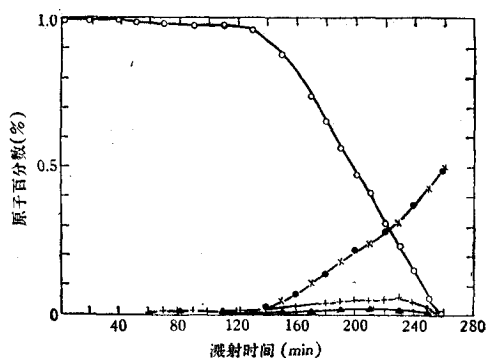
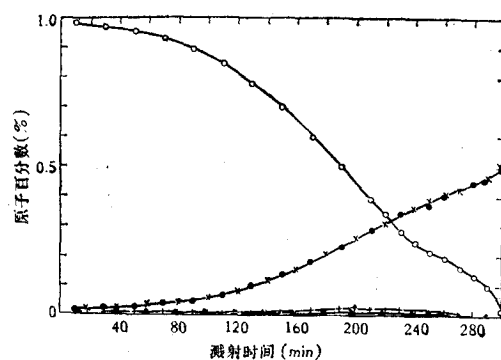


图 12

$\times$ 为 1.5×10^{16} ; $\bullet$ 为 3×10^{16} ; Δ 为 $3-4 \times 10^{17}$



(a) 合金化前



(b) 加热合金化,

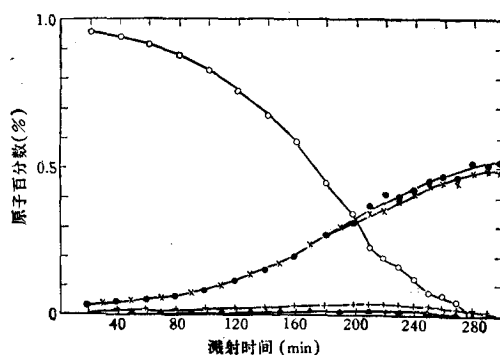
(c) CO_2 激光合金化

图 13

$\circ$ 为 Au; $\times$ 为 Ga; $\bullet$ 为 As; $+$ 为 Ge; $\blacktriangle$ 为 Ni

的条件下,可使 GaAs 和 AuGeNi 层形成良好的欧姆接触。

我们用不同掺杂浓度的 n 型 GaAs ($6 \times 10^{14} - 7 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) 用功率密度为 350 W/cm^2 的连续 CO_2 激光,以不同时间进行照射,照射后测量其比接触电阻,并与经 450°C , 1.5

min, H_2 气氛中热合金化结果作了比较. 测试结果表明, 激光合金化的比接触电阻明显低于加热合金化, 而且 GaAs 材料的载流子浓度越低, 电阻降低效果越显著, 如图 11 所示. 例如当 $n = 1 \times 10^{16}/cm^3$ 时, 前者比后者几乎低了一个数量级. 从不同照射时间后的比接触电阻变化(见图 12)可见, 要得到好的激光合金化效果, 必须选择适当的激光照射时间.

以俄歇电子能谱分析合金化前以及加热合金化和激光合金化后各组分的深度分布见图 13. 从两种合金化的界面情况分析, 加热合金化后金属层与 GaAs 组分的互扩散要比激光合金化严重, 这是由于激光合金化的时间要短得多. 同时, 激光合金化后, 界面处 Ge 替代 Ga 明显, 从而形成了重掺杂的 n 型 GaAs 层, 降低了接触电阻.

在上述实验的基础上, 我们将 CO_2 激光合金化应用于 GaAs FET 的欧姆接触, 作成 GaAs 双栅 FET, 这方面的研究结果将另行报道.

本文中 GaAs 表面合金化部分工作是与我所化合物半导体器件研究室王渭源、夏冠群同志合作完成的, 俄歇电子能谱分析得到了物理研究室高培德、陆月珍同志的帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] R. T. Young, C. W. White, G. L. Clark, J. Narayan, W. H. Christie, M. Murakami, P. L. King, S. D. Kramer, *Appl. Phys. Lett.* **32**(1978), 139.
- [2] G. Foti, E. Rimini, W. S. Tseng, J. W. Mayer, *Appl. Phys.* **15**(1978), 365.
- [3] G. K. Celler, J. M. Poate, L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* **32**(1978), 464.
- [4] A. Gat, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, P. Williams, V. R. Deline, C. A. Evans, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 389.
- [5] J. S. Williams, W. L. Brown, H. J. Leamy, J. M. Poate, J. W. Rodgers, D. Rousseau, G. A. Rozgonyi, J. A. Shelnett, T. T. Sheng, *Appl. Phys. Lett.* **33**(1978), 542.
- [6] E. F. Kimmel, H. Mader, H. Runge, In Proc. Laser Effects in Ion Implanted Semiconductors, ed. by E. Rimini (Catania, Italy 1978).
- [7] C. Hill, Proc. Electrochemical Society Meeting, Los Angeles (Oct. 1979) Symposium on Laser and Electron Beam Processing of Electronic Materials, p. 26.
- [8] A. Gat, CW Laser Annealing of Ion Implanted Single Crystal Silicon (Coherent 1979, Printed in USA).
- [9] G. K. Celler, R. Borutta, W. L. Brown, J. M. Poate, G. A. Rozgonyi, T. T. Sheng, Laser-Solid Interactions and Laser Processing, AIP Conf. Proc. **50**(1979), 381.
- [10] M. Miyao, K. Ohyu, T. Tokuyama: *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 227.
- [11] S. C. Tsou, P. H. Tsien, M. Takai, D. Röschenhaler, M. Ramin, H. Rysstel, I. Ruge, *Appl. Phys.* **23**(1980), 163.
- [12] M. Takai, P. H. Tsien, S. C. Tsou, D. Röschenhaler, M. Ramin, H. Rysstel, I. Ruge, *Appl. Phys.*, **22**(1980), 129.
- [13] P. H. Tsien, S. C. Tsou, M. Takai, D. Röschenhaler, M. Ramin, H. Rysstel, I. Ruge, K. Wittmaack, *Phys. Stat. Sol. (a)* **63**(1981), 547.
- [14] L. Jastrzebski, J. Lagowski, H. C. Gatos *Journal of the Electrochemical Society*, **126**(1979), 260.
- [15] M. R. T. Siregar, W. Lüthy, K. Affolter, *Appl. Phys. Lett.* **36**(1980), 787.
- [16] T. P. Ling, *IBM J. Res. Dev.* **11**(1967), 527.
- [17] A. Lietoita, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, J. D. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 532.

CW CO₂-LASER ANNEALING AND ALLOYING OF SEMICONDUCTORS

ZOU SHI-CHANG LIN CHENG-LU

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effects of CW CO₂-laser irradiation on semiconductors are studied with primary emphasis on the physics of the process. Experimental results and theoretical considerations show that semiconductor sample can be heated to desired temperatures by CW CO₂-laser irradiation. The CW CO₂-laser irradiation with wavelength of 10.6 μm is different from the other short wavelength lasers in the following features: light absorption of laser radiation through free carrier absorption, uniform temperature distribution throughout the thickness of the wafer, enhancement of annealing efficiency by laser irradiation from back surface. The temperature profile produced by stationary CW CO₂-laser irradiation is capable of annealing As⁺ ion implantation damage in Si with a solid-state regrowth mechanism. During the regrowth process the implanted As⁺ ions are incorporated into substitutional lattice sites and can be made electrically active to a high degree without redistribution of the original profile. Using CO₂-laser irradiation from the back surface we have produced ohmic contacts with excellent electrical properties for GaAsFET without damaging the device structure on the front surface.