

CW CO₂ 激光退火在硅中产生的氧沾污

许振嘉 陈维德

(中国科学院半导体研究所)

1982年9月13日收到

提 要

利用相衬显微术、电子吸收像、IR 光谱、AES和 ESCA 谱研究了硅片经 CW CO₂ 激光退火后的一些特征,其中着重分析氧的深度沾污问题。电子吸收像表明:在我们的 CW CO₂ 激光退火条件下,其效果并不很均匀。实验还证明:空气中的 CW CO₂ 激光退火可以减少样品表面的碳沾污,但产生氧沾污。氧的沾污分两部分:表面是 SiO₂,其下是自由氧原子,厚度不大于 250 Å。

近年来,半导体激光退火研究很受重视。但是在实际应用中,激光退火还存在许多问题。例如激光退火产生点缺陷^[1]、氧沾污^[2]等。CO₂ 激光器的激光波长为 10.6 μm (0.117eV)。对硅,CO₂ 激光退火是一种自由载流子吸收效应,退火的时间很长(秒),且不产生点缺陷,还能钝化/消除离子注入或由于别的激光辐照所引进的点缺陷^[3,4]。这些特点与红宝石, CW-Ar⁺, Nd-YAG 等的激光退火很不相同。本文目的是进一步考察 CO₂ 激光退火的特点,并着重研究激光退火过程中深度分布的氧沾污问题。

一、实 验

本实验所用样品为掺 B CZ-Si, <100>, 电阻率 $\rho = (7-9)\Omega \cdot \text{cm}$ 。样品厚度 0.5 mm, 面积 ~ 240 mm²。样品分两种:一面抛光和两面抛光,并达到光吸收实验的要求。样品在激光退火前经一般 LSI 工艺所用的步骤,认真进行清洁处理。样片两边用石英刻槽支撑,其余部分无衬托。

退火所用激光器为 CW CO₂ 激光器,功率为 40W。激光输出模式类似 TEM₀₀, 光强分布不是严格的高斯分布。光束直径和功率密度由焦距 20 cm 的锗透镜调节。用 WFH-70 型红外辐射温度计测定激光退火时样片的温度及随时间变化。温度值再经光学高温计校定。在空气气氛中,用三种方式进行激光退火: a) 功率密度 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光束直径 $\phi 3\text{mm}$, 辐照时间分别为 1sec, 10sec, 20sec, 30sec, 35sec, 45sec。 b) 功率密度 $P \sim 80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光束直径 $\phi 8\text{mm}$, 辐照时间分别为 1sec, 10sec, 20sec, 30sec。 c) 以 1.5cm/min 的速率扫描辐照,步进 0.5mm, 交叠区 1/3。功率密度分别为 $P \sim 80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\phi 8\text{mm}$) 和 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\phi 3\text{mm}$)。

激光退火后的样品在 PE599B 红外光谱仪上用样品参比法观察 IR 吸收光谱。用相衬干涉显微镜观察表面状况。最后用 PHI 550 电子能谱仪进行表面和深度杂质分析。

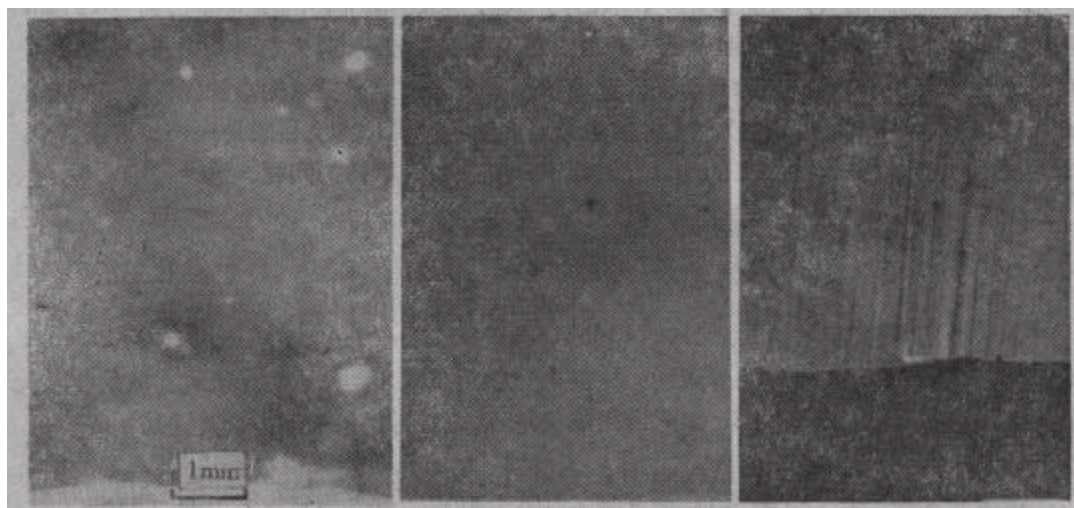
二、实验结果

1. CW CO₂ 激光退火的温度-时间关系

我们测量了 CW CO₂ 激光退火的温度-时间关系曲线。当 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 3 \text{ mm}$, 辐照时间 $< 15 \text{ sec}$ 时, 温度低于 200°C 。辐照时间 $15-20 \text{ sec}$ 时, 温度迅速上升。20sec 后, 温度升到 1100°C 。对于 $(8 \times 8) \text{ mm}^2$ 样品, 也观察到类似规律, 但温度开始急剧上升的时间提前到 $\sim 10 \text{ sec}$; 对于较大的样品, 由于热传导不同, 在样品边缘与中心处的温度-时间关系不同。

2. 光学显微观察与电子吸收像

1) $P \sim 80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 8 \text{ mm}$ 辐照时间在 30 sec 以内, 样品没有发红, 片温 $< 200^\circ\text{C}$ 。从电子吸收像可以看见, 当辐照时间为 10 sec 时, 束斑照射处效应较均匀。辐照时间达 20 sec 时, 可看见个别黑斑点。辐照时间达到 30 sec 后, 不均匀斑点增多, 如图 1(a) 所示。用相衬干涉显微镜观察, 激光束斑中心辐照效应均匀, 当辐照时间达 30 sec 时, 在样片边缘可看见滑移线, 如图 1(b), (c) 所示。这些滑移线是激光退火产生的横向热应力引起的。



(a) 电子吸收像

(b) 样品中心处相衬干涉显微像 $\times 32$

(c) 样品边缘处相衬干涉显微像 $\times 32$

图1 CW CO₂ 激光辐照后硅样片的电子吸收像和相衬干涉显微像。激光功率密度 $P \sim 80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 激光束径 $\phi 8 \text{ mm}$, 辐照时间 $t = 30 \text{ sec}$

对于扫描激光退火, 电子吸收像表明, 不均匀斑点相当多。用相衬干涉显微镜观察, 在中心部分退火效应均匀, 但在样片边缘同样可以看见滑移线。

2) $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 3 \text{ mm}$ 当辐照时间在 10 sec 以内时, 电子吸收像未能观察到激光束斑痕迹, 但可看见经激光辐照后产生条纹。辐照时间达到 10 sec , 可清楚地看见激光的束斑。典型图像如图 2(a) 所示。在样品反面, 同样可清楚地看到激光的束斑, 而且不均匀情况也很严重, 如图 2(b) 所示。用干涉显微镜观察, 辐照时间大于 10 sec 后, 在样

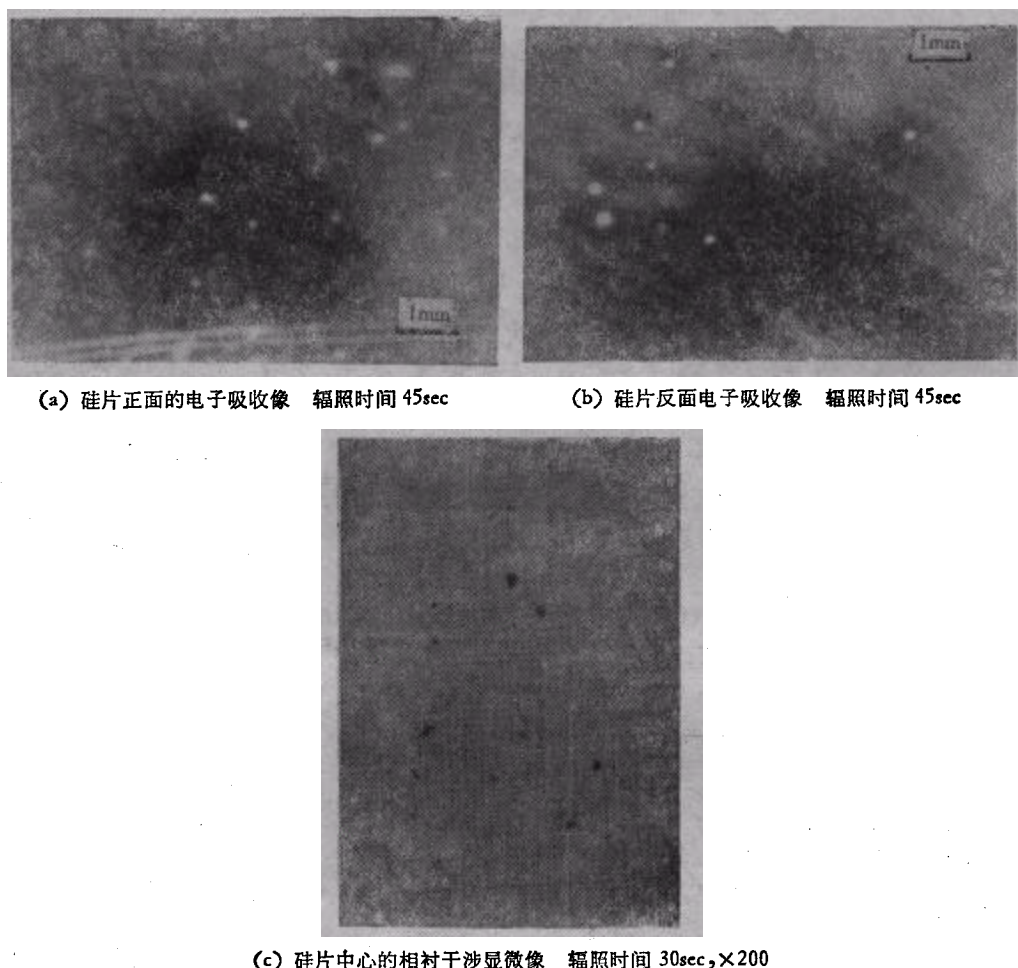


图 2 CW CO₂ 激光退火后硅样片的电子吸收像和相衬干涉显微像 激光功率密度 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 束径 $\phi 3 \text{ mm}$

片中心可以清楚地看见滑移线,如图 2(c) 所示。

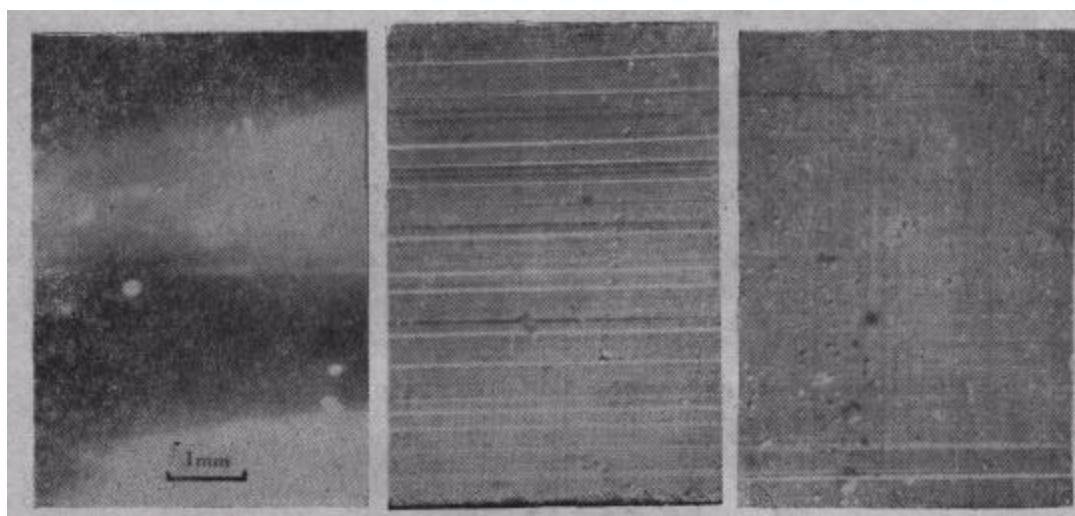
对于扫描激光退火,典型的电子吸收像如图 3(a) 所示。不均匀的辐照效应很严重。用相衬干涉显微像观察,在相应电子吸收像黑区,可清楚地看见晶体再生长条纹,如图 3(b) 所示;相应于电子吸收像白区,主要是滑移线,如图 3(c) 所示。

3. 红外吸收光谱

我们选取一些样片进行红外吸收光谱观察,典型结果如图 4 所示。众所周知, 1106 cm^{-1} ($\sim 9 \mu\text{m}$) 吸收峰是氧在硅中的特征红外吸收峰。在长波一侧的展宽是由于 SiO_x 所引起。所以由图 4 可见,在激光退火温度较低 ($\sim 200^\circ\text{C}$) 情况下,样品表面仍形成一层 SiO_x 。

4. AES 和 ESCA 谱

我们利用 $\phi 550$ 型 AES 和 ESCA 与离子溅射相结合方法,仔细地研究了样片经



(a) 电子吸收像

(b) 对应于(a)黑区相衬干涉显微像

(c) 对应于(a)白区的相衬干涉显微像

图3 扫描激光退火后硅样片的电子吸收像和相衬干涉显微像 激光扫描速率 1.5 cm/min , 步进 0.5 mm , 激光功率密度 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光束直径 $\phi 3 \text{ mm}$

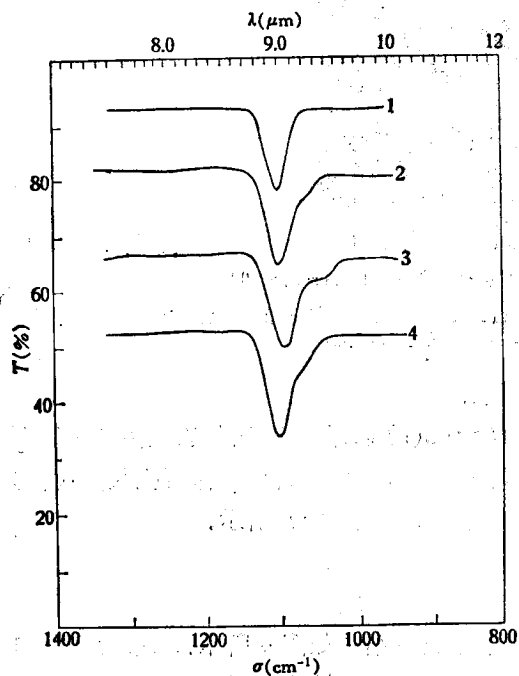


图4 在空气中 CO_2 激光退火 $\text{Si}(100)$ 的红外吸收光谱 1为激光退火前的硅片; 2为 CO_2 激光退火, $P \sim 80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 8 \text{ mm}$, 30 sec , $< 200^\circ \text{C}$; 3为 CO_2 激光退火, 扫描速率 1.5 cm/min , 步进 0.5 mm , $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 3 \text{ mm}$; 4为 CO_2 激光退火, $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 3 \text{ mm}$, 45 sec , $\sim 1100^\circ \text{C}$

CO_2 激光退火后氧、碳沾污情况。

1) 原生硅片 未经 CO_2 激光退火硅样片的 AES 谱结果见表 1。

由此可见, 硅样片表面有一层自然氧化层和碳沾污层。其中硅氧化物厚度 $\sim 26 \text{ \AA}$, SiO_2 厚度 $< 9 \text{ \AA}$, 氧沾污深度 $\sim 50 \text{ \AA}$, 碳沾污深度 $\sim 35 \text{ \AA}$ 。

2) $P \sim 80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 8 \text{ mm}$ 定点和扫描激光退火的 AES 谱结果见表 2。

表 1

样片号	硅氧化物厚度 (Å)	SiO ₂ 厚度 (Å)	氧沾污深度 (Å)	碳沾污深度 (Å)
1	17	< 9	53	35
2	26	< 9	53	35
3	26	< 9	44	44
4	26	< 9	53	17

表 2

样片号	激光退火方式 (sec)	硅氧化物厚度 (Å)	SiO ₂ 厚度 (Å)	氧沾污深度 (Å)	碳沾污深度 (Å)
1	1	26	< 9	44	26
2	10	26	< 9	53	26
3	20(黑)*	35	9		
4	20(白)**	26	< 9	71	17
5	30(黑)	53	17	97	17
6	30(白)	35	9	61	17
7	扫描(黑)	53	17	106	17
8	扫描(白)	35	9	70	26

* 对应于电子吸收像黑区。

** 对应于电子吸收像白区。

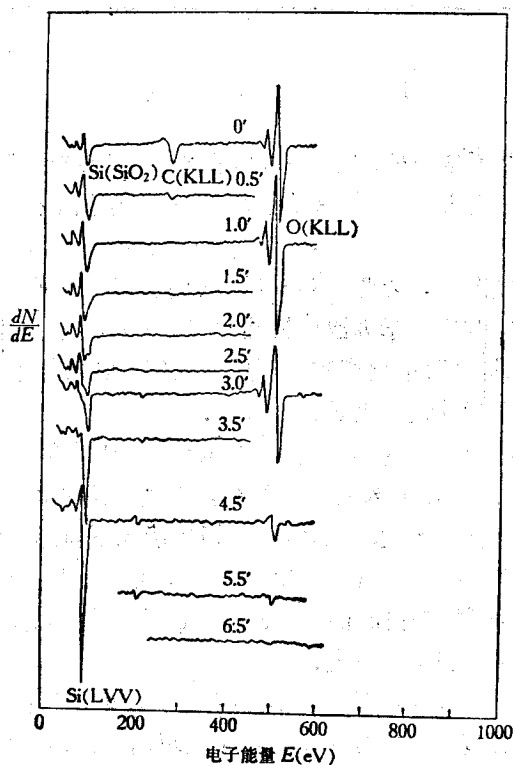


图 5 CO₂ 激光退火后硅样片的溅射 AES 谱
功率密度 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光束直径 $\phi 3 \text{ mm}$,
辐照时间 20sec

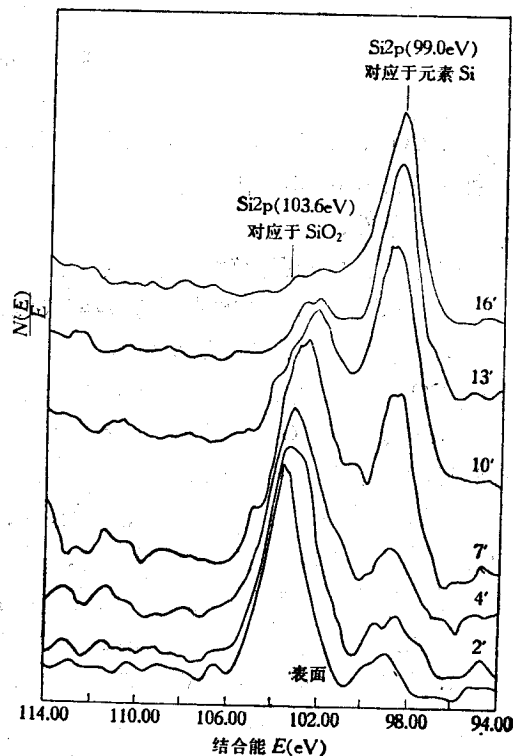


图 6 CO₂ 激光退火后硅样片深度 ESCA 谱 激光扫描
速率 1.5 cm/min , 步进 0.5 mm , 功率密度 $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光束直径 $\phi 3 \text{ mm}$, 溅射速率 6 Å/min

3) $P \sim 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi 3 \text{ mm}$ 定点激光退火的典型深度 AES 谱如图 5 所示. 扫描激光退火的典型深度 ESCA 谱如图 6 所示. 样品测量结果见表 3.

由深度 AES 谱、ESCA 谱、表 2 和表 3 均表明: 经 CO_2 激光退火后, 碳的沾污减少了, 而氧的沾污分两部分: 一部分形成 SiO_x , 另一部分以元素形式存在于硅中. 氧的沾污随退火时间的延长而增加, 但其增加关系不是线性, 开始很慢, 然后突然上升, 最后达到一个平衡值. 这与温度-辐照时间关系是相一致; 氧的沾污随激光功率增加而增加.

表 3

样片号	激光退火方式 (sec)	硅氧化物厚度($\text{\AA}$)	SiO_2 厚度($\text{\AA}$)	氧沾污深度($\text{\AA}$)	碳沾污深度($\text{\AA}$)
1	1	26	<9	53	35
2	1	26	<9	53	26
3	10	44	17	70	17
4	10	35	9	61	17
5	20	79	35	115	17
6	20	97	53	141	<17
7	30	88	44	123	
8	30	88	35	132	<17
9	扫描(黑区)	88	44	123	17
10	扫描(白区)	35	9	70	17

三、讨 论

1. CO_2 激光退火硅片温度-辐照时间关系不是一种线性关系, 与散热情况(传导和辐射散热)有密切关系. 因此讨论 CW CO_2 激光退火, 必须考虑样品大小, 辐照位置, 样品架结构等条件.

CW CO_2 激光退火时, 由于硅片表面温度升高, 辐照 15sec 后, 我们观察到表面发红, 但未见耀眼白光; 用红外辐射温度计测定, 并经光学高温计校准后红辉光温度最高为 1100°C ; 利用相衬干涉显微镜观察, 退火后未见表面熔化痕迹. 可见在我们实验条件下, 连续 CO_2 激光退火后, 晶体再生长过程是以固相外延再生长方式进行.

2. 对于 CW CO_2 激光退火, 有些作者报道^[5], 在未预热样品中心处观察到滑移线. 我们在功率不大 ($80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 情况下, 虽在样品中心未发现滑移线, 但当辐照时间达 30sec 时, 在样品边缘观察到类似的滑移线. 当功率密度增大, 特别在扫描情况下, 在光照中心可看到滑移线, 甚至再结晶条纹. 在我们实验条件下, 由电子吸收像可以证明: 经 CO_2 激光退火后所产生的效应不很均匀, 有的不均匀情况很严重. 对于这种不均匀的辐照效应在实际应用中产生影响如何? 还有待进一步深入研究.

3. 在空气中进行 CW CO_2 激光退火, 虽然退火时间很长, 但实验证明, 氧的沾污深度并不严重. 当退火时间 $<10 \text{ sec}$ 时, 我们未发现 CO_2 激光退火产生的氧沾污. 但退火时间加长后, 不仅样品表面产生氧沾污, 而且其反面也有同样氧沾污. 从以上结果, 我们认为, 这种氧沾污是由于样品加热后, 促进了样品表面与空气中氧化合作用所引起. 在样品最表面层, 氧与硅原子化合形成 SiO_2 ; 另一部分氧向体内扩散, 成为硅中自由氧.

最近一些工作表明^[2], 在空气中进行红宝石激光退火, 氧沾污深度可达 2000Å 以上. 这一结果表明, 在空气中进行激光退火, 氧沾污问题十分严重, 因为一般离子注入层也只有 2000—3000Å. 我们的工作表明, 尽管 CW CO₂ 激光退火时间较长, 但氧沾污不严重. 除进行上述实验外, 我们还对离子注入的硅样品 (P 型 CZSi, (100), $8 \times 8 \text{ mm}^2$, $d = 0.5 \text{ mm}$, 注入剂量 $2 \times 10^{15} \text{ P}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, 60keV), 在空气中进行 CW CO₂ 激光退火 ($P \sim 80 \text{ W}$, $\phi 8 \text{ mm}$, 30sec). 在这种情况下, 氧沾污深度也只有 240Å 左右. 实验表明, 氧的沾污深度比我们预期要浅. 如果采取适当措施, CW CO₂ 激光退火产生的氧沾污有可能完全避免.

4. CW CO₂ 激光退火不产生任何碳沾污. 原生样片经激光照射后, 碳沾污反而减少. 这可能是激光退火时, 硅片上沾污的碳形成碳氧化物挥发的缘故. 可能激光退火对碳沾污有清洁作用. 这与一些作者最近发表的激光清洁表面的结果相一致^[6].

中国科学院力学研究所李元桓同志为我们进行了大量的 CW CO₂ 激光退火工作; 芦励吾、高维滨、张泽华、王维明等同志在工作中也给予许多帮助. 对此, 我们表示深切感谢.

参 考 文 献

- [1] L. C. Kimerling and J. L. Benton, C. W. White and P. S. Peercy (Eds.), *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, (1980), p. 385.
- [2] A. Garulli *et al.*, *J. Phys. D*, **13**(1980), L 199.
- [3] 张玉峰等, 半导体学报, **3** (1982), 251.
- [4] 芦励吾, 半导体学报, (1983), 待发表.
- [5] M. Takai *et al.*, *Appl. Phys.*, **22**(1980), 129.
- [6] V. M. Bermudez, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982), 51.

IN-DEPTH OXYGEN CONTAMINATION PRODUCED IN CW CO₂ LASER ANNEALED Si

XU ZHEN-JIA CHEN WEI-DE

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

Si wafers annealed by CW-CO₂ laser have been studied using Nomarski technique, electron absorption image, IR spectrum, AES and ESCA, with particular emphasis on the study of in-depth oxygen contamination. Electron absorption image shows that the effect of CW-CO₂ laser annealing is not very uniform in our case. And it has also shown that CW-CO₂ laser annealing in air would decrease the carbon contamination on the Si surface, but produce oxygen contamination. This oxygen contamination consists of two parts: SiO_x on the surface and free oxygen atom underneath, its thickness is less than $\sim 250 \text{ Å}$.