

n 型硅脉冲激光掺铟的物理过程 与缺陷特性研究

刘开锋 蔡 劲 孙恒慧

复旦大学物理系, 上海, 200433

任云珠 曹永明

复旦大学材料科学系, 上海, 200433

1989年9月4日收到

用 Nd-YAG 脉冲激光对 n 型硅掺铟, 形成 p^+n 结。利用二次离子质谱仪(SIMS)、卢瑟福背散射(RBS)等方法, 研究了硅内铟的分布, 并分析了用 20ns 脉冲激光硅掺铟的物理过程, 发现当激光能量密度足够大时, 在硅表面层存在硅-铟混合熔体和液态硅两部分。当激光能量密度较小时, 硅表面层仅有液态硅层。用 $I-V$, $C-V$ 和深能级瞬态谱(DLTS)等方法研究了 p^+n 结的电学性质, 发现在 p^+n 结的 n 区存在两个缺陷。一个能通过快速热退火, 在 600°C, 60s 条件下消失, 研究表明可能为空位与杂质的复合体。另一个通过快速热退火不能消失, 可能与位错有关。

PACC: 6170T; 7155; 6170W

一、引 言

近年来, 利用脉冲激光辐照淀积在半导体表面的杂质膜, 在半导体中进行掺杂和制成 p-n 结的新技术, 正引起人们的日益重视。同热扩散和离子注入等掺杂技术相比, 脉冲激光掺杂的工艺和设备较简单, 可以进行无掩蔽的定域掺杂, 使硅片表面只有局部经受瞬时的高温处理。1978 年 Narayan^[1] 等人用红宝石脉冲激光成功地制成了高浓度、结深浅、面积大的 p^+n 结。以后又有人制成了能量转换效率为 16.7% 的太阳电池^[2]。因此脉冲激光掺杂技术在实用上有着诱人的前景。

由于脉冲激光掺杂过程是在高温(可达硅熔点 1690K)和瞬时(10^1 — 10^2 ns 数量级)下进行, 很难直接获得其实验数据, 因此对其物理过程的研究还处在进行阶段。这项研究有助于提高和改进脉冲激光掺杂技术。目前较为普遍的看法是“熔化模型”, 即认为在掺杂过程中硅表面层发生熔化, 杂质在硅液相内扩散^[3]。本文用 Nd-YAG 脉冲激光对 n 型硅掺铟, 制成 p^+n 结。通过 SIMS 和 DLTS 等方法对样品进行测量, 研究了脉冲激光掺杂的物理过程和引入的缺陷特性。发现当激光能量密度足够大时, 硅表面层不但发生熔化并存在硅-铟混合熔体和液态硅两部分。当激光能量密度较小时, 仅有液态硅层。另外, 在

p⁺n 结的 n 区新发现存在两个深能级缺陷。经分析, 这些缺陷与空位、杂质及位错有关。

二、样品制备

脉冲激光器为南京光电仪器厂生产的 JDG-D 型 YAG 倍频泵浦染料激光器。输出波长为 $1.06\mu\text{m}$, 脉冲宽度为 20ns , 输出能量为 $100\text{--}220\text{mJ}$ 。

使用的掺杂元素为铟(⁴⁹In), 衬底为 n 型硅外延片, 晶向为 $\langle 111 \rangle$, 电阻率约为 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 。经常规清洗, 先在样品背面用真空镀膜法蒸上一层铝膜, 400°C 左右合金, 用作欧姆接触。再在正面淀积几千埃厚的铟膜, 膜厚用光学干涉显微镜测量。用 Nd-YAG 脉冲激光辐照杂质膜, 辐照能量密度通过调节透镜与样品的距离来改变。用盐酸腐蚀掉残余铟, 划片后即可进行测量。不同样品的辐照情况如表 1。

表 1 不同样品的激光辐照情况

样品编号	N ₁	N ₂	N ₃	A	B	C	D
激光能量密度(J/cm^2)	4.84	2.27	0.97	6.3	8.8	12.9	17.4
杂质膜厚(nm)	390	390	390	130	130	130	130

三、实验结果

1. 样品中铟的相对浓度分布

用 IMS3F 型 SIMS 测试了激光辐照能量密度不同的 N₁, N₂, N₃ 三块样品的铟的相对浓度分布, 如图 1 所示。测试时, 剥层速率为 $0.06\mu\text{m}/\text{min}$, 因此剥层时间 $t(\text{min})$ 对应的样品深度为 $x = 0.06t\mu\text{m}$ 。

从图 1 可知, 铟已扩散到硅内, 并形成一定分布。对比图 1(a)–(c), 可知:

1) 激光辐照能量密度越大, 铟在表面处浓度越大。样品 N₃ 的表面浓度比样品 N₁ 和

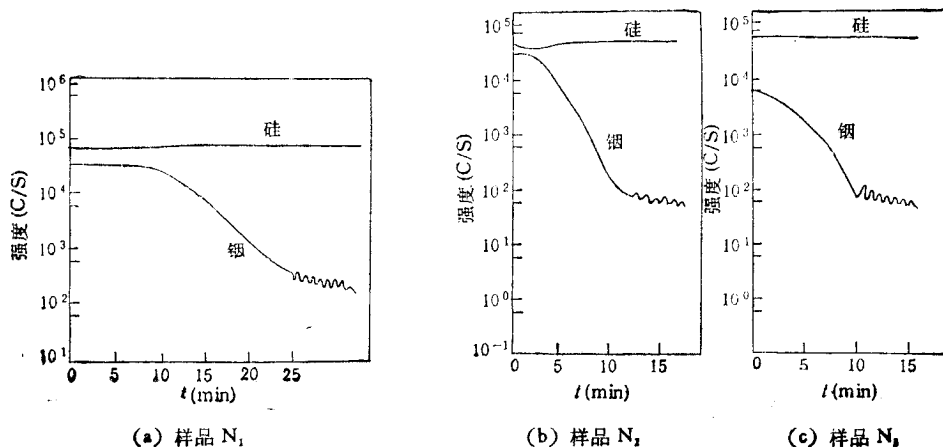


图 1 SIMS 测得的硅、铟二次离子强度的纵向分布

N_2 约低一个数量级。

2) 激光辐照能量密度越大, 钢在硅体内扩入深度越大。以钢从表面浓度下降两个数量级所对应的深度作比较, 样品 N_1, N_2, N_3 分别为 1.26, 0.66 和 $0.54 \mu\text{m}$ 。

3) 当激光辐照能量密度大于一定数值时, 在表面处的钢形成一浓度均匀分布的平台区域。随着激光辐照能量密度增大, 平台区域宽度也随着增大, 样品 N_1, N_2 的平台区域宽度分别为 0.5 和 $0.25 \mu\text{m}$, 而样品 N_3 则没有出现这一段平台区域。

4) 硅的二次离子强度在样品 N_1, N_2 的表面处下降, 这是由于被掺进的钢浓度较高, 影响了硅的二次离子产额所致。由 RBS 实验测得样品 N_1 的钢表面浓度为 $3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 。

5) 三块样品中钢的浓度下降至一定程度后(约减小两个数量级), 钢的二次离子强度讯号消失, 由此判断钢在硅中扩散到一定深度后浓度突然降低, 降至 SIMS 所能测试的灵敏度以下。

2. pn 结的 I - V 和 C - V 特性

由前面分析可知样品掺钢后已形成 pn 结, pn 结的质量可根据 I - V , C - V 特性来检测。先对各样品进行电流电压特性测试, 发现在正向偏压为 0.1—0.7V 范围内 $\ln j$ - V 为一直线。 n 因子 $\left[j = j_0 \exp\left(-\frac{eV}{nkT}\right) \right]$ 约为 1.4, 反向击穿电压大于 -15V。再对各样品进行高频 C - V 特性测试, 电压为 0—9V, 对所测电容值作 $\frac{1}{C^2}$ - V 图, 发现线性均较好。图 2 为样品 B 的 $\frac{1}{C^2}$ - V 图。符合突变结势垒电容的电容电压关系为 $C = A \left[\frac{e\epsilon_0 N_D}{2(V_D - V)} \right]^{\frac{1}{2}}$ 。由斜率求得 n 型硅的施主浓度 N_D 为 $1.3 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 。从 SIMS 结果中可以看出 P 区平均载流子浓度大大高于 n 区, 所以激光掺杂所形成的 pn 结为单边突变结。

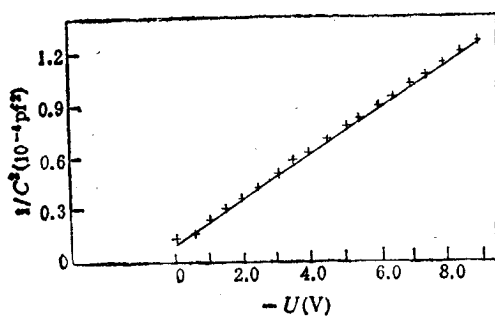


图 2 样品 B 的 $\frac{1}{C^2}$ - V 关系图

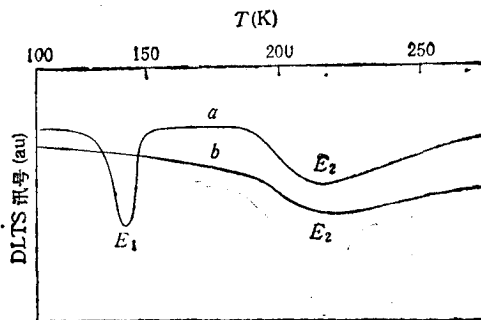


图 3 样品 A 快速热退火前后 DLTS 谱图 曲线 a 为快速热退火前; 曲线 b 为 600°C, 60s 快速热退火后

3. p^+n 结的深能级缺陷与退火特性

在激光掺杂过程中, 样品必然经受着高温快速淬火过程^[4,5], 因此用 DLTS 测试了激光掺钢所形成 p^+n 结的缺陷。DLTS 用 EG&G 公司的 162 型取样平均积分器作率窗, 对样品 A, B, C, D 进行测量, 发现各样品中均能测到两个缺陷。在 100K 附近存在一缺陷 E_1 ,

表 2 各样品测得的缺陷 E_1 参数

样 品 编 号	A	B	C	D
激光辐照能量密度(J/cm^2)	6.3	8.8	12.9	17.4
缺陷能级位置 $\Delta E(eV)$	$E_c-0.22$	$E_c-0.22$	$E_c-0.16$	$E_c-0.16$
缺陷能级俘获截面 cm^2	5.9×10^{-15}	5.9×10^{-15}	1.3×10^{-16}	1.3×10^{-16}
缺陷浓度 $N_T(cm^{-3})$	3.9×10^{12}	9.4×10^{12}	1.1×10^{13}	2.0×10^{13}

在 200K 附近存在另一宽峰缺陷 E_2 。以样品 A 为例,典型的 DLTS 谱如图 3 所示.不同样品测得的 E_1 缺陷参数见表 2。对激光掺杂前的 n 型硅衬底蒸金肖特基进行 DLTS 测量,没有发现任何缺陷。

缺陷 E_2 由于测量到的讯号较小,且为一宽峰,因此未能测定其能级参数。已知铟在硅中可引入 $-E_v + 0.16eV$ 的缺陷能级,因此对样品进行少子峰测量,结果发现诸样品中均无少子缺陷。

快速热退火是近几年来发展起来的一种新的退火技术。它的优点在于能在短时间内 ($< 60s$) 电激活注入的掺杂离子,恢复晶格损伤从而避免由常规炉退火而引起的杂质再扩散。由上面分析可知,激光掺杂所制成的 p^+n 结为一单边突变结。为防止再扩散,选用快速热退火技术研究缺陷 E_1 和 E_2 的退火特性。深能级缺陷的存在会降低少数载流子的寿命。本文用二极管反向恢复时间法测量样品的少子寿命。表 3 为快速热退火前后样品的缺陷浓度和少子寿命的变化情况。

表 3 样品快速热退火前后的电学参数变化

		退 火 前	快 速 热 退 火		
			550℃,60s	600℃,60s	750℃,60s
样 品 D	少子寿命 (μs)	5.7	9.3	10.1	
	缺陷 E_1 浓度 (cm^{-3})	7.5×10^{13}	6.2×10^{13}	0	
	缺 陷	E_1	退 火 后	未消失	
样 品 B	少子寿命 (μs)	3.3	6.3		8.4
	缺陷 E_1 浓度 (cm^{-3})	9.4×10^{12}	8.0×10^{12}		0
	缺 陷	E_1	退 火 后	未消失	

从实验结果可以看出,缺陷 E_1 在快速热退火 600℃,60s 左右能消失,而缺陷 E_2 未能消失。样品少子寿命随着缺陷 E_1 的浓度下降直至消失有明显增大,说明缺陷 E_1 对少子寿命有一定影响。

四、讨 论

1. 激光掺杂的物理过程

由有限源扩散的杂质浓度分布公式 $\left[N(x) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \right]$, 其中 Q 为杂质总

量, D 为杂质扩散系数] 可知, 杂质由表面浓度下降两个数量级所对应的扩散深度 $d = 8\sqrt{Dt}$. 钢在 1400°C 时的扩散系数为 $D = 6.2 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, 将 $t = 20 \text{ns}$ (掺杂激光脉宽) 代入, 可得钢在硅中的 d 为 0.09nm . 由图 1 可知, 钢在硅中由表面浓度下降两个数量级所对应的深度一般为 $10^{-1} \sim 10^3 \mu\text{m}$, 相当于钢在硅中的扩散系数大于 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$. 同时钢的表面浓度达 10^{17}cm^{-3} , 亦大大超过了钢在硅中的固溶度: $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 若假设硅的表面层被熔化, 钢在液相内扩散, 由于杂质在液态硅中的扩散系数大于 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$, 因此在 $t = 20 \text{ns}$ 条件下, 钢的扩散深度可达 $10^{-1} \sim 10^3 \mu\text{m}$.

已发表的 YAG 脉冲激光熔化纯硅的能量密度为 $6 \text{J}/\text{cm}^2$ ^[6]. 样品 N_1, N_2, N_3 掺杂的激光辐照能量密度均小于此值. Damgaard^[6] 等人提出金属表面膜的存在能降低熔化硅表面层的激光能量阈值. 这是由于对波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 的 YAG 激光在硅中的吸收系数为 40cm^{-1} , 透入深度为 $250 \mu\text{m}$, 能量分布较散, 熔化纯硅需要较大能量密度. 而在钢中的吸收系数为 $10^5/\text{cm}$ 左右, 钢膜厚度为 390nm , 因此激光能量基本被钢膜吸收, 钢膜的激光辐照区温度迅速升至沸点. 金属膜达到沸点所需时间为 t_0 ^[6], 即

$$t_0 = \frac{\pi}{4} (k\rho c/F_2)(T' - T_0)^2.$$

其中 k, ρ, c 分别为杂质膜的热导率、质量密度和比热, T' 为金属沸点, T_0 为起始温度, F 为激光辐照功率密度. 将各数据代入上式, 可得样品 N_1, N_2, N_3 钢膜升至沸点所需时间分别为 $0.07, 0.34$ 和 1.8ns . 可见在相对激光脉冲宽度很短的时间内, 钢膜已达到沸点 2000°C , 通过热传导使钢膜附近的硅温度迅速上升并超过熔点而使硅熔化. 正是由于金属膜的预热效应才使熔化硅的激光能量阈值降至 $0.97 \text{J}/\text{cm}^2$ 以下.

从上面分析可知, 在本文所用的激光辐照功率密度范围内, 钢膜温度升至沸点所需时间相对激光脉冲宽度而言是很短的, 因此激光掺杂的物理过程可能为: 当激光辐照样品时, 它的能量可以使钢膜部分蒸发和使界面附近的硅熔化^[6]. 当激光能量足够大时, 熔化的硅与扩散掺合的钢逐渐融合成混合熔体, 其内部钢的浓度几乎均匀分布. 样品 N_1, N_2 在 SIMS 测试结果中的平台部分即对应于混合熔体. 而样品 N_3 由于激光能量不够大, 表面层硅虽然能熔化, 但不能形成钢硅混合熔体, 因此无对应表面平台区域. 样品 N_1, N_2 在表面形成混合熔体的同时, 混合熔体中钢向液态硅中扩散, 大致呈高斯分布. 脉冲辐照过后, 硅的固-液界面向表面移动, 移动速度约为 $2 \sim 4 \text{m/s}$, 远大于钢在液态硅中的扩散速度, 因而钢来不及根据分凝系数在固液态硅中再分布就被冷凝下来, 即实际的分凝系数 $k' = 1$ ^[7], 于是最终得到钢的分布如 SIMS 结果所示. 表面浓度高且均匀分布部分对应于硅钢混合熔体, 内层钢近似为高斯分布对应于钢在液态硅中的扩散过程. 再向纵向深处, 钢浓度很快消失, 因为在固态硅内钢的扩散深度至多为几埃.

2. 激光掺杂引进的缺陷特性

脉冲激光辐照纯硅时, 由于样品的高温快速冷却过程, 大量原子来不及恢复到晶格位置而产生大量的空位^[8]. 另外, 已发现纯硅在快速热退火时产生的缺陷是由铁、铜、金、锌等杂质引起^[9,10]. 这些杂质(室温时)在硅中溶解度很低, 一般沉淀在硅中不激活. 当样品加

热到高温时,这些杂质在硅内扩散并择优沉积在如空位、位错等晶格缺陷处而被激活。此时将样品急速冷却至室温,则这些杂质将被冻结在填隙位置或空位、位错等处而形成深能级缺陷。若对样品进行低温退火,使这些杂质再次沉淀在硅中,则生成的深能级缺陷亦随退火消失。

由于激光掺杂形成的为 p^+n 结,单边突变结,故 DLTS 测到的缺陷 E_1, E_2 均位于 n 区内。由前面的实验结果和分析可知, p^+n 结 n 区基本上没有钨的存在。在激光掺杂过程中, n 区(DLTS 测量的范围内)的温度是接近硅的熔点,因此也存在高温快速冷却过程,类似于脉冲激光辐照或快速热退火,亦会引进深能级缺陷。这些缺陷与钨无直接关系而与空位、杂质及位错等有关。缺陷 E_1 具有下述特点: 1)缺陷的能级位置与激光辐照功率密度有关。2)所引进的缺陷浓度随激光辐照能量密度增大而增大。3)由退火特性可知,利用快速热退火在 600°C , 60s 条件下缺陷 E_1 可以消除,因此判断缺陷 E_1 可能为空位与杂质的复合体。

缺陷 E_2 的 DLTS 峰较宽且不对称,DLTS 测量中样品的平衡电容值随温度变化大大超过正常情况,缺陷 E_2 通过快速热退火亦不能消除。这些特征与 Kimerling^[11] 等人对具有位错缺陷的 n 型硅进行 DLTS 测量时的结果相似。因此推测缺陷 E_2 可能与位错有关。在激光掺杂过程中,样品局部区域的温度较高,使样品的纵向和横向都造成很大的温度梯度而产生热应力,在高温时一定的应力可以在硅中产生位错^[12]。所以在激光掺杂过程中产生的缺陷 E_2 判断它与位错有关是合理的。

在样品测试中,原子核科学系赵国庆提供了 RBS 测试数据;在样品的 DLTS 测量及数据分析讨论中曾得到本实验室陆昉、彭承、徐建国等人的有益帮助。在此一并致谢。

- [1] J. Narayan, R. T. Yong, R. F. Wood and W. H. Christie, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 338.
- [2] R. T. Yong, G. Van der Leeden, J. Narayan, W. H. Christie, R. F. Wood, D. E. Rothe and J. I. Levatter, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, **EDL-3**(1982), 280.
- [3] J. C. Schultz, R. J. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 84.
- [4] A. Chantre, M. Kechouane and D. Bois, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **14**(1983), 547.
- [5] W. O. Adekya, J. C. Muller and P. Siffert, *Appl. Phys.*, **A42**(1987), 227.
- [6] S. Damgaard, V. I. Nevolin, J. W. Petersen, G. Weyer and H. Andreassen, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 6907.
- [7] R. F. Wood, G. E. Giles, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 2923.
- [8] 卢励吾、许振嘉, *半导体学报*, **5**(1984), 152.
- [9] J. T. Borestein, J. J. Jones, J. W. Corbett, G. S. Oehrlein and R. L. Kleinhenz, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 199.
- [10] D. Barbier, M. Remram, J. F. Joly and A. Langier, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 156.
- [11] L. C. Kimerling and J. R. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 73.
- [12] V. V. Kveder, Yu. A. Osipyan, W. Schröter and G. Zoth, *Phys. Stat. Sol.*, **72**(1982), 701.

A STUDY ON THE PHYSICAL PROCESS OF INDIUM IMPLANTATION BY PULSE LASER AND THE DEFECT PROPERTIES IN n TYPE SILICON

LIU KAI-FENG CAI JING SUN HENG-HUI

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

RUN YUN-ZHU CAO YONG-MING

Department of Material Science, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 4 September 1989)

ABSTRACT

In this paper, implantation of indium atoms into silicon forming pn junction by Nd-YAG pulse laser irradiation was reported. The indium depth profile in silicon has been determined by secondary ion mass spectrscopy (SIMS) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The results can be ascribed to a qualitative model for the physical process of implantation indium in 20ns pulse laser irradiation. Namely, if the laser energy density exceeds a certain threshold, there exist two parts at the surface layer of silicon, silicon-indium molten mixture and liquid state silicon. But only the liquid state silicon layer exists at the surface if the laser energy density does not reach that threshold. The pn junction has good properties revealed by means of I - V and C - V measurements. The results of deep level transient spectroscopy (DLTS) show that there are two kinds of defects in pn junction. One kind of the defects (E_1) disappears at 600°C, 60s in rapid thermal annealing (RTA) and the study shows that the defect E_1 may be the impurity-vacancy complex. The other defects E_2 would not disappear in RTA and may be related to the dislocations.

PACC: 6170T; 7155; 6170W