北京大学学报（自然科学版）一九八四年第五期
Acta Scientiarum Naturalium
Universitatis Pekinensis (5), 1984

硅表层扩散杂质在 CW-CO_2 激光辐照后的电激活特性

张玉峰　杜永昌　李大军
（北京大学物理系）
李元恒
（中国科学院力学研究所）

摘　　要

本文研究了硅中高温扩散硼和磷样品在 CW-CO_2 激光作用下薄层电阻、载流子面密度、迁移率和表面薄层（450 Å）载流子浓度的变化。经过激光处理后样品表面一薄层载流子浓度超过了杂质的固溶度极限。通过高温热退火和再次激光辐照研究了“超固溶度”的不稳定性。同时对样品的正面和背面激光辐照对载流子的电激活效果作了比较。

一、引　　言

硼和磷是半导体硅中最常用的掺杂元素，而高温扩散是通常采用的掺杂手段，在高温高浓度扩散过程中，在硅表面一薄层中扩散杂质会形成浓度很高的非电激活状态的沉淀团，并且高温扩散会在晶体中引起大量位错缺陷，这些缺陷和沉淀团往往构成有效的复合中心从而影响了载流子的寿命和器件的 P-N 结特性[1-3]。R. T. Young 等人[2]发现用调Q红宝石激光辐照的方法可以使扩硼和扩磷样品中表层沉淀团消失并消除位错缺陷，从而提高了载流子面密度，表面薄层电阻下降、P-N 特性得到改善。我们首次用 CW-CO_2 激光辐照扩硼样品并获得和文献〔2〕类似的结果[4]. M. R. T. Siregar[5]等人的实验表明，硅对 CW-CO_2 激光能量主要靠自由载流子吸收，自由载流子把吸收的能量传递给晶格而使晶体温度上升，晶体温度上升反过来又提供了更多的热激发自由载流子，这样一个良性循环形成子硅对 CW-CO_2 激光能量的强烈吸收，这一增强吸收机理使 CO_2 激光对扩散硅和离子注入硅的辐照退火取得了令人振奋的结果。[2][4][6-8]

本文研究了硅中不同扩散杂质在 CW-CO_2 激光作用下薄层电阻、载流子面密度、迁移率和表面载流子浓度的变化，进而研究了超固溶度在高温热退火后和再次激光辐照后的热不稳定性，同时对样品的正面和背面激光辐照对载流子的电磁活效果作了比较。

二、激光作用后 $R_\square$ 和 N_s 的变化

实验样品是电阻率 8—10 欧姆·厘米、<111> 晶向的N型直接硅单晶、片厚 0.45mm，

本文1892年12月3日收到

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

经过化学抛光和常规清洗后在氮气氛保护下进行高温扩散，扩硼采用固态源 B_2O_3，用箱法扩散，扩磷采用液态源P_2O_5，由氮气携带进行扩散。扩散后的样品用 $HF:H_{2O}=1:1$ 漂去表面的硼硅玻璃层和磷硅玻璃层，并切割成 $5\times5mm^2$ 的小方片备用。

CW-CO_2 激光器输出功率40W，光束直径～8mm，采用焦距8.5cm、双面镀增透膜的锗透镜聚焦，激光扫描通过 N_D-9 可逆电动机带动样品移动来实现。样片用石英玻璃作边沼支撑以求与样品台绝热。

表1示出了二种扩磷样品(770℃/60分，970℃/30分）和五种扩硼样品（850℃/90分，900℃/60分 950℃/40分 1000℃/20分 1100℃/10分)在激光处理前后薄层电阻 $R_\square$、载流子面密度 N_S，迁移率μ和表面450Å一层的平均浓度N的变化，上述参数是用范得堡法结合阳极氧化剥层测量的。CW-CO_2激光功率密度≅570W/cm^2，扫描速度0.1mm/sec. 交叠区～30%。阳极氧化剥层深度450Å.

表Ⅰ　　扩磷、扩硼硅在 CW-CO_2 激光退火前后电学参数变化

扩散条件 \ 电学参数		$R_\square(\Omega/\square)$		$N_s(cm^{-2})$		$\mu(cm^2/V\cdot S)$		$N(cm^{-3})$	
		辐照前	辐照后	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后
扩磷	770℃/60分	90	10.2	0.9×10^{15}	12.5×10^{15}	74	50	—	—
	970℃/30分	5.5	4.9	2.8×10^{15}	32×10^{15}	39	41	—	—
扩硼	850℃/90分	70	8.3	2.0×10^{15}	15×10^{15}	40	43	—	—
	900℃/60分	53.5	13	2.8×10^{15}	11.4×10^{15}	41	42	—	—
	950℃/40分	40	6.2	3.9×10^{15}	25×10^{15}	38	41	—	—
	1000°/20分	28.6	7.3	6.9×10^{15}	21.5×10^{15}	31	39	2.7×10^{20}	$\sim6.5\times10^{20}$
	1100°/10	11.3	9.5	13.6×10^{15}	16.1×10^{15}	41	41	—	—

表1的数据说明，高温扩硼和扩磷样品在 CW-CO_2 激光作用下，薄层电阻均有下降，而相应的载流子面密度均有相应的增加。透射电子显微镜的观察和相应的计算表明，载流子面密度增加的量正好是表面沉淀团分解的量[2]。也就是说高温扩散在表层形成的电不激活的沉淀团，在 CW-CO_2 作用下被分解，变成电激活性的载流子。

从表1还可以看出，虽然载流子面密度几倍甚至十倍的增加，而相应的迁移率不但没有下降，反而有所增加，这也从另一个侧面说明，CW-CO_2 激光辐照对高温扩散引进的位错缺陷的消除作用和脉冲的红宝石激光辐照具有同样的效果。[2,3]

需要提及的是，表1中1000℃/20分的扩硼样品在CW-CO_2激光退火后表面一层(450Å)的平均载流子浓度超过了硼在硅中的固溶度极限，后面我们将讨论超固溶度的热不稳定性。

图1示出了900℃/60分 950℃/40分 1000℃/20分的扩硼样品和770℃/60分的扩磷样品薄层电阻随扫描速率的变化，CW-CO_2 激光功率密度 570W/cm^3，光斑直径$\phi\doteq3mm$，对硅片作正面辐照，重叠区是30%，表面薄层电阻用 Van der Pauw 法测量，结果和用四探针测试的数值基本一致。

扩磷样品随着扫描速度的增加薄层电阻呈现单调的变化，而扩硼样品的薄层电阻却呈现非单调的变化，在扫描速度≐0.4mm/sec 附近时，薄层电阻的增加出现了一个峰值，扩硼

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

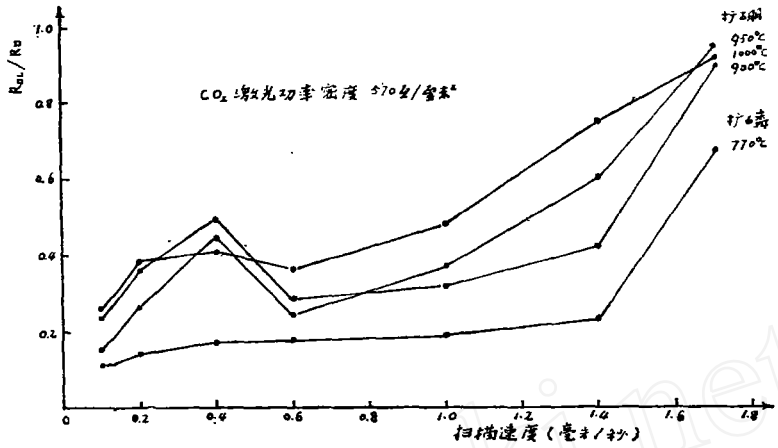

图 1 扩磷扩硼样品激光辐照前后薄层电阻之比 $R_{\square L}/R_{\square}$ 随激光扫描速度的变化

样品薄层电阻随激光扫描速度非单调的变化的这一奇特现象，目前尚不能做出合理的解释。不过在注硼硅的热退火过程中，载流子浓度也随退火温度呈现非单调变化[9]。

三、正面辐照与背面辐照

我们取激光功率密度 570 W/cm²，扫描速度 0.2 mm/sec、通过测量薄层电阻 $R_{\square}$ 对 1000°C/20分扩硼样品和 770°C/60 分扩磷样品进行了正面辐照和背面辐的对比实验，结果列于表Ⅱ。表Ⅱ说明，在辐照条件相同时，背面辐照对载流子的电激活效果比正面辐照要好，这和用连续 CO_2 激光器对离子注入硅进行退火时得到的结果相一致[10]。这是因为对于 CW-CO_2 激光波长 10.6μm 来说，硅片的背面是未抛光的粗糙面，激光入射到粗糙面上将产生多次反射和多次吸收，因而有更多的能量被硅吸收的缘故。

表Ⅱ中 $R_{\square}$ 和 $R_{\square L}$ 分别是激光辐照前后的薄层电阻。

表Ⅱ CW-CO_2 激光正面辐照与背面辐照后 $R_{\square}$ 的比较

样品 \ $R_{\square}$	正面辐照			背面辐照		
	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$R_{\square L}(\Omega/\square)$	$R_{\square L}/R_{\square}$	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$R_{\square L}(\Omega/\square)$	$R_{\square L}/R_{\square}$
扩磷 (770°C/60分)	78.2	10.2	13%	90.2	8.0	9%
	80.2	10.2	13%	92.2	7.8	8%
	80.2	10.2	13%	84.2	7.9	9%
扩硼 (1000°C/20分)	22.2	8.5	38%	23.2	3.2	14%

四、超固溶度的热不稳定性

硅中硼的浓度超过固溶度极限之后，实际上是处在一种非平衡状态——亚稳态，为了研

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

究亚稳态的热不稳定性，我们对已用功率密度 570W/cm^2、扫描速度 0.15mm/sec 的激光辐照过的1000℃/20分扩硼样品进行热退火处理和重新用 CW-CO_2 激光辐照。

热退火在950℃的氮气氛中进行，热退火前后薄层电阻变化示于图 2 。

从图 2 可以看出，当退火时间小于 7 分钟时，表面薄层电阻尚无显著变化，这时亚稳态还未受到破坏。当退火时间增加到14分钟时，热退火后的薄层电阻几乎上升到退火前的两倍这表明原先由激光辐照被分解的沉淀团又重新凝聚起来而变得电不激活，亚稳态被破坏，超固溶度现象消失。

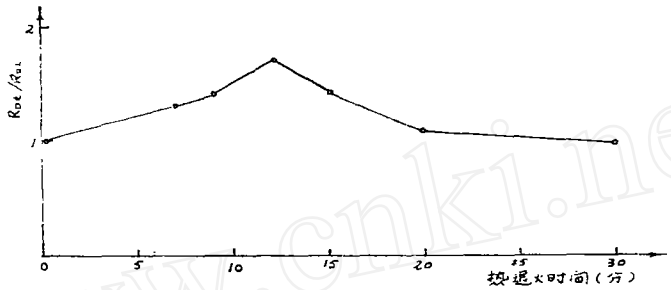

图 2 经功率密度 570W/cm^2，扫描速度0.15mm/sec激光辐射后的 1000℃/20 分扩硼样品，热退火前薄层电阻 $R_{\square L}$ 和热退大后薄层电阻 $R_{\square L_1}$ 之比对退火时间的曲线

由 CW-CO_2 激光辐照获得的超固溶度经 950℃ 10 分钟的高温才消失，说明亚稳态还是比较稳定的，这将为超固溶度在实际应用中提供了条件。

当退火时间继续增加时，由于表面硼原子向内的热扩散而导致沉淀团的分解，薄层电阻又重新下降。

用 CW-CO_2 激光对大剂量注硼硅进行辐照时可以获得超固溶度现象，已经完成再结晶的注入层如果继续受到 CW-CO_2 激光辐照，则原来已电激活的杂质原子中有一部分重新变成电不激活性而使得超固溶度消失[11]。为了弄清扩硼硅在激光辐照后是否也有这种现象，我们用激光功率密度≐570W/cm^2，扫描速度0.15 mm/sec，对 1000℃/20 分扩硼样品进行背面辐照后，再将样品背面置于功率密度～80W/cm^2 的 CW-CO_2 激光下辐照不同时间，获得

图 3 经功率密度 570W/cm^2，扫描速度 0.15mm/sec 背面辐照的 1000℃/20分扩硼样品，再次激光辐照前薄层电阻 $R_{\square L}$ 和辐照后薄层电阻 $R_{\square L}'$ 之比对辐照时间的曲线。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

了类似的结果。再次激光辐照前后薄层电阻之比对辐照时间的曲线示于图3。

图3表明，随着继续辐照时间的增加，薄层电阻 $R_{\square}$ 重新升高，这可能是由于继续辐照使原来由于激光作用而处于超固溶度的亚稳态即非平衡状态逐渐过渡到热平衡状态，部分原来电激活的原子又重新沉淀出来，硼在硅中超固溶度现象消失，薄层电阻上升[11]。更长时间的辐照，由于表面沉淀团扩散而被分解，使薄层电阻再次下降。

四、结 语

本文的工作表明，用高功率密度的 CW-CO_2 激光对高温扩磷和扩硼样品进行背面辐照能有效地提高载流子面密度，降低薄层电阻，并保持迁移率基本不变。而由激光辐照获得的超固溶度相当稳定，这可望在实际中应用。

邢妙香同志、常锦莲同志在样品制作中曾给予协助，在此表示谢意。

参 考 文 献

[1] R. A. Mcdonald et. al., Solid State Electron., **9**, 807 (1966).
[2] R. T. Young and J. Narayan, Appl. Phys. Lett., **33**, 14 (1978).
[3] Jagdish Narayan, Appl. Phys. Lett., **34**, (1979).
[4] 李元恒、张玉峰、吴书祥、杜永昌，半导体学报，**3**, 340 (1982).
[5] M. R. T. Siregar et. al., Appl. Phys. Lett., **36**, 787 (1980).
[6] M. Miyao et. al., Appl. Phys. Lett., **35**, 227 (1979).
[7] 张玉峰、张丽珠、吴书祥、杜永昌，半导体学报，**3**, (252) (1982).
[8] 张玉峰、孟、军、吴书祥、杜永昌，北京大学学报，**4**, 86 (1982).
[9] P. H. Tsien et. al., Phys. Stat. Sol. **63**, 547 (1981).
[10] S. C. Tsou et. al., Appl. Phys. **23**, 163 (1980).
[11] 钱佩信，第二届全国半导体物理学术会议报告，1981。

Electrical Activity of Diffused Dopes in Surface Layer of Si After CW-CO_2 Laser Annealing

Zhang Yufeng, Du Yongchang, Li Dajun
(*Department of Physics, Peking University*)
Li Yuanheng (*Institute of Mechanics Academia Sinica*)

Abstract

The sheet resistance, carrier surface density, mobility and carrier concentration of surface layer in Si diffused at high temperature with high concentration of boron and phosphorus after CW-CO_2 laser irradiation have been measured. The carrier concentration of surface after CO_2 laser irradiation can exceed the solid solubility limit. The thermal instability of exceeding solid solubility limit have been studied by means of high temperature furnace annealing and second time laser irradiation. In addition, electrical activity after CO_2 laser irradiation from front and back side was discussed.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net