

染料脉冲激光诱导扩散

谢宗钧 黄乐斌

(中国科学院半导体研究所)

刘世祥 姚德成 石万全

(中国科技大学研究生院)

1982 年 12 月 21 日收到

提 要

叙述了一种在硅表面涂敷受主或施主杂质后用染料激光脉冲辐照制得掺杂薄层的技术。对掺杂薄层的物理特性进行了分析,探讨了掺杂过程的机构。

一、引 言

J. Narayan 等人^[1]曾用电子束蒸发的方法把硼蒸发到硅表面上,然后用红宝石脉冲激光辐照,制出了 P-N 结。我们采用更为简易的旋涂法,在室温中把含有 B 或 P 的 SiO_2 乳胶,旋涂到硅表面,然后用染料激光器^[2]进行辐照,得到了扩散掺杂层。此法称为激光诱导扩散,它与常规的高温热扩散、离子注入技术相比,有着独特的优点:硅片只有表面局部经过高温处理,可以制备浅的扩散层,可以获得较陡的杂质分布,可以进行定域掺杂,制备工艺简便。我们用电学方法、电子衍射法、金相显微镜、扫描电子显微镜和离子微探针等方法,对得到的扩散掺杂层的物理特性进行了分析研究,对激光诱导扩散过程进行了探讨。并用激光诱导扩散技术尝试制备了二极管和光电池。

二、激光诱导扩散实验

采用电阻率为 $12.5 \Omega \cdot \text{cm}$, 取向为 $\langle 100 \rangle$ 的 N 型硅单晶与电阻率为 $4-8 \Omega \cdot \text{cm}$, 取向为 $\langle 111 \rangle$ 的 P 型硅单晶,经过切、磨、抛,并进行常规的化学清洗。采用含 B 或 P 的 SiO_2 乳胶,用自旋式涂胶机把它涂在清洁的硅片表面,然后进行烘烤坚膜。放在干燥塔内待用。

把涂有 SiO_2 乳胶的硅片固定在激光器的三维可调的样品座上,硅片衬底加热到 300°C 。使用染料激光器进行辐照掺杂。染料激光器的波长为 $6000 \text{ \AA}$, 脉冲持续时间为 $1 \mu\text{s}$, 能量输出最大为 1.5 焦耳 , 光斑直径为 4 mm 。

硅片经过激光辐照后,放到 HF 溶液中浸泡,去除表面残存的 SiO_2 乳胶。此时的硅

片已具有扩散掺杂层。

SiO_2 乳胶层太厚、表面涂层潮解、以及衬底温度太低, 都会导致在脉冲激光辐照后在硅片表面形成一层不易去除的化合物。

激光能量选择必须合适, 能量太小看不到明显的掺杂效果, 能量太大会导致硅片表面龟裂。选择能量在 0.2J—1.2J 范围内, 激光辐照后可使杂质进入硅中, 得到光滑平整的表面。

三、实验结果与分析

1. 扩散掺杂层的观测

用热探针检测经过激光诱导扩散的样片, 可看到表面层的导电类型与衬底硅单晶的导电类型相反, 说明已具有扩散掺杂层。把此样品经过镀铜染色, 用扫描电镜观测, 可以看到扩散掺杂层的存在, 结比较平整(图 1)。只要激光输出能量分布比较均匀, 并使激光斑点适当重叠, 就可得到均匀的掺杂层。

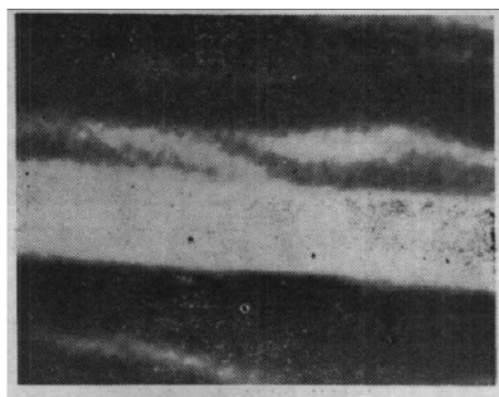


图 1 扩散掺杂层显微照相 (1250 $\times$)

把制得的样片进行阳极氧化, 用椭圆仪测量氧化层厚度, 逐层去除并配合热探针检测, 可测得扩散掺杂层的厚度。实验表明, 可制得厚度为 1000—4000 Å 的扩散掺杂层。

2. 掺杂薄层内的杂质浓度分布

(a) 用 CAMACA IMS-300 型离子微探针对扩散层的杂质分布进行了检测^[3]。图 2, 3 分别为掺 P^{31} 和掺 B^{11} 样片的离子探针实测的二次离子数随深度分布的照片。

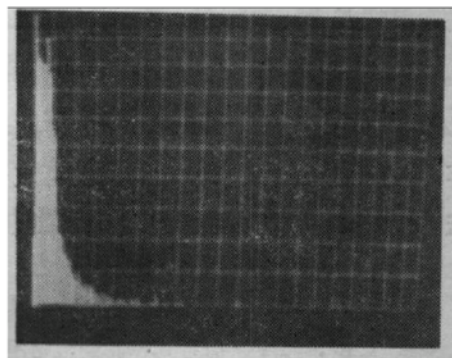


图 2 P^{31} 离子探针图谱

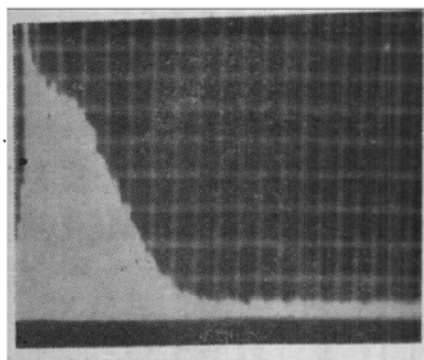
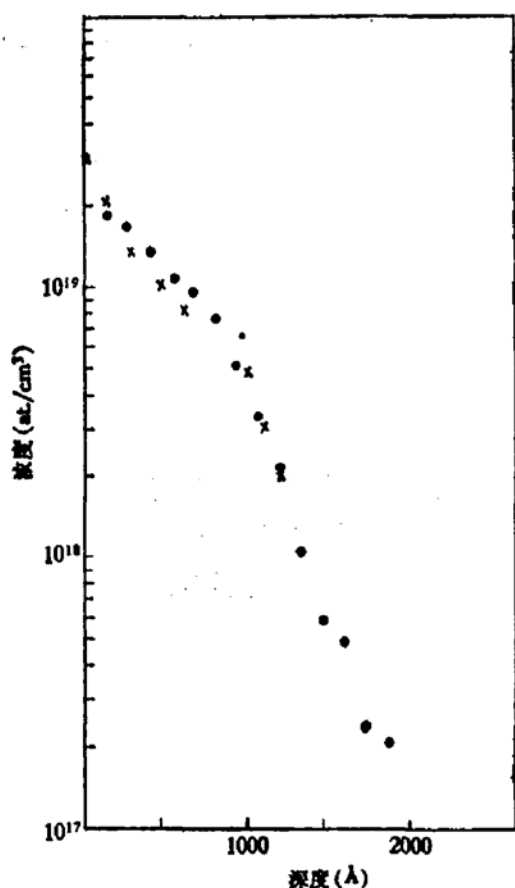


图 3 B^{11} 离子探针图谱

图 4 B¹¹ 浓度分布 ●离子探针测量 ×四探针测量

(b) 使用四探针与阳极氧化剥层法, 对掺杂样品检测, 得到了杂质浓度分布. 图 4 为所测 B¹¹ 浓度分布. 与离子探针检测结果比较, 二者偏离不大.

3. 扩散掺杂层晶态结构的检测

用反射电子衍射法检测扩散层的晶态结构, 得到单晶衍射斑点和菊池线(图 5), 说明制得的扩散掺杂层是完整的单晶层.

4. 扩散掺杂层的电学参数测量

对扩 B¹¹ 和扩 P³¹ 样品, 用四探针法、霍尔效应等电学方法测量了杂质浓度、少数载流

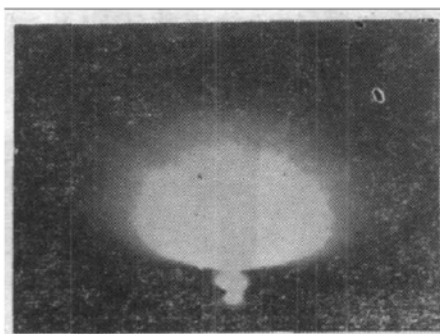


图 5 扩散掺杂层的反射电子衍射图

子迁移率、薄层电阻、光生电压等. 见下表.

扩散掺杂层的电学参数表

样品号	原始材料		掺杂元素	薄层电阻 $\Omega/\square$	浓度 N at./cm ³	迁移率 μ cm ² /V · s	光生电压 mV
	型号	电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$					
1	N	12.5	B ¹¹	115	3.32×10^{19}	54.8	560
2	N	12.5	B ¹¹	750	4.76×10^{18}	70	480
3	N	12.5	B ¹¹	1030	1.23×10^{18}	198.4	400
4	P	4—8	P ³¹	250	1.08×10^{20}	65.8	500
5	P	4—8	P ³¹	650	5.99×10^{19}	70	490
6	P	4—8	P ³¹	750	3.68×10^{19}	111.1	450

从表中看到掺杂浓度和少数载流子迁移率较高, 尤其对磷, 得到了高浓度的掺杂层.

我们尝试制备了台面二极管和光电池. 对于管芯直径为 $500 \mu\text{m}$ 的台面二极管, 其 PN 结的反向饱和电流 $\sim 3 \times 10^{-9} \text{A}$, 反向击穿为硬击穿. 制得的硅光电池效率 $\sim 8\%$.

5. 对一组扩 P³¹ 样品, 用阳极氧化去层法, 测得了扩散深度与辐照能量的关系. (图 6).

6. 扩散层表面形貌的显微观测

用 ULTRAPHOTO IIC 型显微镜和国产 400 型台式扫描电子显微镜对扩散层表面

进行了观察. 辐照光斑内的硅表面为光滑平整的表面, 而在辐照圆斑边缘处存在微缺陷. 用扫描电镜对激光辐照区与未辐照区交界处进行观察, 可看到硅熔化的痕迹. (图 7).

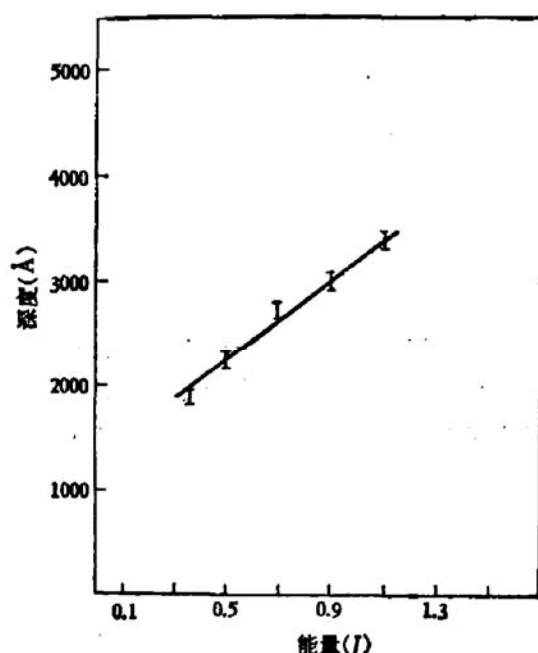


图 6 扩散深度与辐照能量的关系

根据以上分析, 采用表面涂敷杂质源, 然后经过染料激光脉冲辐照, 可以制得扩散掺杂层, 扩散层的深度可以由改变激光能量来控制, 可制备 $1000 \text{ \AA}$ 左右的浅扩散层. 扩散层内杂质分布较陡, 少数载流子迁移率较高, 但存在微缺陷.

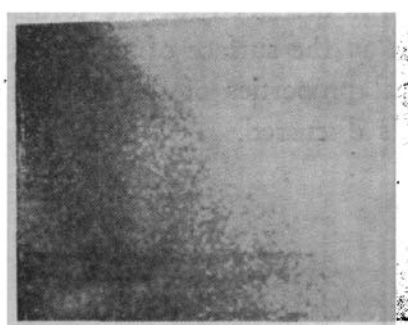


图 7 辐照区(颜色深处)与未辐照区交界处的 SEM 照片 (1000×)

四、讨 论

我们认为激光诱导扩散的过程是: 脉冲激光使硅熔化, 杂质以液相方式进入硅中.

1. 从显微观测的照片中 (图 7) 可以看到经过脉冲激光辐照后, 在硅表面留有熔化的痕迹.
2. 当染料激光器的脉冲激光能量小于使硅熔化的阈值时, 没有观测到明显的掺杂效应.

3. 根据关系式 $x_j \approx \sqrt{D\tau}$, 可以估算出扩散系数 $D \approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. ($\tau = 1 \mu\text{s}$, x_j 从实验中测得为 $1000-4000 \text{ \AA}$). 而液态硅中杂质扩散系数^[4]: 杂质硼为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, 杂质磷为 $5.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. 所以由这里估算出来的扩散系数与液态硅中杂质硼和磷的扩散系数一致.

有关掺杂过程的详细描述有待深入研究.

马俊如同志对本文的撰写提出了宝贵的意见, 李远境同志参加了有益的讨论, 刘衍芳、王万年、游俊富、刘增敏等同志协助进行测量分析, 特此致谢!

参 考 文 献

- [1] J. Narayan, R. T. Young and R. F. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 338, (1978).
- [2] 许祖彦、邓道群、郭东升、李秀芳, 物理, 11, 49(1982).
- [3] 冶宏振、黄乐斌、谢宗钧、游俊富、韩主恩、王文勋, 半导体通讯 No.6, 15(1979).

[4] J. O. Brice, *Solid-State Electronics*, 6, 673 (1963).

Dye-Laser Pulse Induced Diffusion

Xie Zongjun, Huang Lebin

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Liu Shixiang, Yao Decheng and Shi Wanquan

(*Graduate School, University of Science and Technology of China*)

Abstract

A technique is described for the formation of doped thin layers by coating acceptor or donor impurities on the surface of silicon followed by a dye-laser pulsed irradiation.

The physical properties of the doped thin layers are analyzed. The mechanism of the doping process is discussed.