

扩散硼后在硅表面上生成的表面膜的一种消除法*

黄景森

在N型硅片上利用 B_2O_3 作杂质源扩散形成P-N结时,如果扩散温度高,扩散时间长,则硅表面上将生成一薄层蓝色或深褐色的表面膜,仅用氢氟酸并不能溶解掉这一薄膜.这种现象Yatsko曾比较详细地报导^[1]过,至于所生成的表面膜的机构,到目前为止尚不清楚.虽然这层表面膜可以用HF和 HNO_3 按一定比例配成的腐蚀液腐蚀掉,但是腐蚀液对硅也起腐蚀作用,腐蚀时间稍长一点,就造成表面浓度急剧地降低.在实际制造器件过程中,为了避免这种表面膜的形成,一般采取高温度的短时间扩散,或低温度的较长时间的扩散,或使用 B_2O_3 和 SiO_2 的混合源,降低其中B的含量等方法.在一些器件制造中,这些扩散条件是与器件参数的要求互相矛盾的.

这里提出一种消除该表面膜的简单方法,它仅仅除去扩散后在硅表面上生成的表面膜,而不会腐蚀硅表面,因此也不会引起扩散后所得到的表面浓度的改变.这种方法与用氢氟酸泡去一般氧化层的方法有着完全相同的作用,只溶解掉硅表面上的氧化层,而对硅则没有腐蚀作用.因此可以认为,该表面膜与一般的氧化层一样,是附在硅片表面上,可以把它溶解下来.不论硅表面上的表面膜多厚,这种方法都能适用.

方法如下:把扩散后的硅片浸入氢氟酸中泡掉能被它溶解的氧化物.漂洗后,浸没在浓度约20%的硫酸铜溶液中,以一根钨针触到硅片表面上¹⁾,做为正电极.另以一根铜丝浸在硫酸铜溶液中,做为负电极,如图1所示.接通电路,调节电流密度在 $5\text{ma}/\text{cm}^2$ 左右.这时我们将会看到,与钨针接触的硅表面上的表面膜,首先从硅片边缘开始消失,显露出化学抛光所得到的光亮的硅表面.表面上仍然复盖着表面膜的区域随通电流时间的增长而逐渐缩小,敞露出来的硅表面从四边朝着钨针与硅表面的接触点不断扩大,直至钨针和硅表面接触点附近的表面膜完全消失为止.同时在与容器接触的那一面硅面上的表面膜,也是从边缘开始消失,直至缩小到某一点的表面膜完全消失为止.

在消除表面膜的过程中,存在着一个奇异的现象:只要硅的上下两表面上的表面膜没

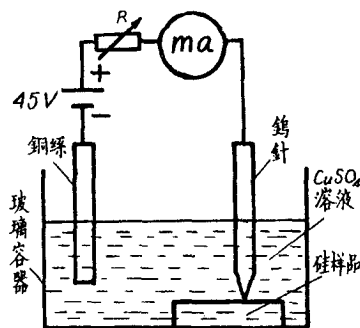


图1 消除扩散硼后在硅片上生成的表面膜的线路图

* 1963年2月19日收到.

- (1) 钨针无论是触到复盖着表面膜的P型硅表面或是触到N型硅表面,得到的结果是完全一样的.
- (2) 与钨针接触的硅面上的表面膜总是消除得很彻底,背面硅面上有时还会留下很少几点没有消除干净的表面膜.只要把硅片翻个面,把钨针触到该表面上,再接通电路,就可以把剩下的几点表面膜全部除去.
- (3) 用硫酸锌溶液代替硫酸铜溶液,用铂电极代替铜电极,效果完全相同.

有消除以前,在硅表面上就没有任何反应气泡产生,电流密度维持不变。这个现象足以说明这个方法仅仅是除去表面膜,而没有改变硅片的原表面。一旦表面膜全部被消除,硅片表面上立即有反应气泡产生,电流密度也随即下降。因为这是染色的线路^[2],所以气泡的产生实质上就是染色过程的开始。根据浸在硫酸铜溶液中的硅片上开始冒气泡的时间,就可以断定表面膜已经消除干净。此时切断电源,取出硅片,漂洗后就得到原来经过化学抛光的表面态。

在我们的实验中,曾以硼酸脱水制成硼酐,做为杂质源,用密闭匣法进行扩散。在1000°C下时间长达5小时47分的扩散以及1100°C时间从几十分钟至110分钟扩散所得的样品,在经过氢氟酸溶解了一般的氧化物后,都还留有一层浅褐色或深褐色的表面膜。用上述方法去掉该表面膜后,都能露出与原来化学抛光过的表面相同的光亮表面。测量计算所得的表面浓度在1100°C扩散的较之在1000°C扩散的要高约一倍。

可以认为,利用这种方法,可能使表面浓度的提高比较容易实现。因为提高扩散温度,使用纯 B_2O_3 的杂质源,可能获得该温度下硼在硅中的极限溶解度,而无需担心在硅表面上将生成无法用氢氟酸消除的表面膜。

在工作中湯定元先生给予了直接的指导,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Yatsko, R. S. and Kesperis, J. S., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, No. 11 (1960).
- [2] 见本学报本期“显示硅的扩散PN结的位置的一种方法”一文。