

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2014.02.016

## 硅基底的 CVD 扩磷工艺研究

杨 旭, 何晓雄, 胡冰冰, 马志敏

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:**文章利用化学气相沉积(CVD)扩磷的方法,在单晶硅基底上进行扩磷工艺研究。采用 X 射线光电子能谱分析扩磷硅基底,通过原子力显微镜观察扩磷时间和温度对硅基底表面形貌的影响,并利用半导体特性测试仪研究扩磷时间和温度对硅基底  $I-V$  特性的影响。结果表明,扩磷温度和时间对硅基底的表面粗糙度和晶粒的平均尺寸影响较大,扩磷时间越长、温度越高,硅基底的电学特性越明显。

**关键词:**硅基底;扩磷工艺;表面形貌;化学气相沉积

**中图分类号:**TN305.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5060(2014)02-0192-04

### CVD phosphorus doping process on silicon substrate

YANG Xu, HE Xiao-xiong, HU Bing-bing, MA Zhi-min

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Phosphorus doping processes on single crystalline silicon substrate were studied by chemical vapour deposition(CVD). First, the X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) was used to analyze the phosphorus doped silicon substrate. The influence of phosphorus doping temperature and time on the surface morphology of silicon substrate was obtained by the atomic force microscope(AFM). And the semiconductor characteristic tester was used to analyze the influence of phosphorus doping temperature and time on the  $I-V$  property of silicon substrate. The results indicate that the phosphorus doping temperature and time influence the surface roughness and the average grain size of silicon substrate. The time of phosphorus doping is longer, the temperature of phosphorus doping is higher, and the electrical characteristics of silicon substrate are more obvious.

**Key words:** silicon substrate; phosphorus doping process; surface morphology; chemical vapour deposition(CVD)

单晶硅的主要用途是用作半导体材料、利用太阳能光伏发电和供热等<sup>[1-3]</sup>。单晶硅具有完整性好、纯度高、资源丰富、技术成熟、工作效率稳定和使用寿命长等优点<sup>[4]</sup>。20 世纪 70 年代以前,实现半导体掺杂主要是采用高温扩散法进行<sup>[5-7]</sup>,掺杂后的单晶硅可用于薄膜衬底材料、超大规模集成电路及太阳能电池<sup>[8]</sup>。

本文采用化学气相沉积设备进行扩磷实验,其原理是通过高温扩散中的固态源扩散来实现磷扩散,对单晶 Si 片(100)上化学气相沉积(chemi-

cal vapour deposition,简称 CVD)扩磷工艺参数和性能进行研究。首先用 CVD 法对单晶 Si(100)基底进行磷掺杂,改变扩磷时间和温度。用原子力显微镜(AFM)观察扩磷前后的表面形貌,用半导体特性测试仪测试扩磷前后的  $I-V$  曲线并进行分析,得到最佳扩磷工艺参数。

### 1 硅基底的 CVD 扩磷工艺

#### 1.1 硅基底的清洗

硅基底清洗的目的是清除晶片表面的污染物,

收稿日期:2013-03-14;修回日期:2013-04-28

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(11040606M63);安徽省高校省级自然科学研究重点资助项目(KJ2009A091)

作者简介:杨 旭(1984—),男,河北乐亭人,合肥工业大学硕士生;

何晓雄(1956—),男,安徽宿松人,合肥工业大学教授,博士生导师。

如微粒、有机物及金属离子等杂质。清洗步骤为:硅片在丙酮溶液中先浸泡 2 h 后超声波清洗 15 min,随后依次在无水乙醇和去离子水中各超声波清洗 15 min,清洗完毕用吸耳球将硅片吹干。

### 1.2 硅基底 CVD 扩磷实验

硅基底 CVD 扩磷所用设备为沈阳科学仪器有限公司生产的管式高温真空炉,扩散源为固态红磷(P),其纯度为 99.999%,保护气体为纯度为 99.99% 氩气(Ar)。硅片和红磷分别放在 2 个长度为 77 mm 的瓷舟里。

硅掺杂的扩散温度<sup>[9]</sup>通常为 800~1 200 °C。高温下,单晶 Si 固体中会产生空位和填隙原子之类的点缺陷<sup>[10]</sup>。

Si 基底 CVD 扩磷工艺如下:

(1) 向高温炉中通入氩气,当高温炉中的气压与外界气压相同时,气体将高温炉门顶开,关闭气体。将炉口密封圈处用酒精擦拭干净,保证高温炉的密闭性。

(2) 将清洗好的硅基底放在瓷舟上,放入石英管 375 mm 的位置,该位置为高温炉第 1 温区。将红磷装满 2 个瓷舟,一个瓷舟放在石英管中 240 mm 的位置,另一个瓷舟放在石英管中 163 mm 的位置,关闭炉门。

(3) 用氩气清洗气路和高温炉腔体 3 遍,关闭氩气,打开机器泵开始抽真空,时间为 30 min。

(4) 抽真空 30 min 后,打开升温系统开始升温,升温时间为 2 h。

(5) 温度到达 200 °C 时开始以 10 mL/min 的流量通入氩气,在温度为 500 °C 时关闭机械泵阀门。

(6) 当温度升到扩磷温度(1 050 °C/1 150 °C)时,通过高温热扩散运动向硅基底扩磷。高温炉内压强维持在  $2.1 \times 10^4 \sim 3.1 \times 10^4$  Pa。

(7) 当达到实验时间(2.0、4.0、6.0 h)后,打开机械泵阀门,同时将氩气流量调节到 70 mL/min,30 min 后关闭氩气,关闭机械泵;关闭加热电源。

(8) 当高温炉内温度降到室温后将样品取出待检测。

扩磷的样品和磷粉放置位置示意图如图 1 所示。常用硅基底 CVD 扩磷工艺的药品有红磷(P)和五氧化二磷( $P_2O_5$ ) 2 种,由于  $P_2O_5$  具有强腐蚀性,受热或遇水分解放热,放出有毒的腐蚀性烟气<sup>[11]</sup>,在空气中吸湿潮解,接触有机物会引起燃烧的危险,所以本实验选用相对稳定的固态红

磷作为扩磷源。

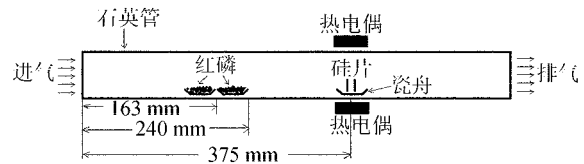


图 1 扩磷的样品和磷粉放置位置示意图

虽然红磷相对稳定,但是在高温下蒸发会部分冷凝成白磷( $P_4$ ),所以实验结束后要等到高温炉内部温度降到 40 °C 以下,氩气将高温炉的炉门顶开才能取出样品,防止温度过高或者进入大量空气  $P_4$  自燃。取样品时要带上口罩和手套等防护工具。由于设备原因,高温炉实际温度达到 1 050 °C 和 1 150 °C 的时间略有不同。

## 2 硅基底扩磷后性能表征

### 2.1 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱分析采用美国 Thermo 生产的 ESCALAB250 型号 X 射线光电子能谱仪。

扩磷温度为 1 050 °C 条件下,不同扩磷时间的硅基底 X 射线光电子能谱如图 2 所示。

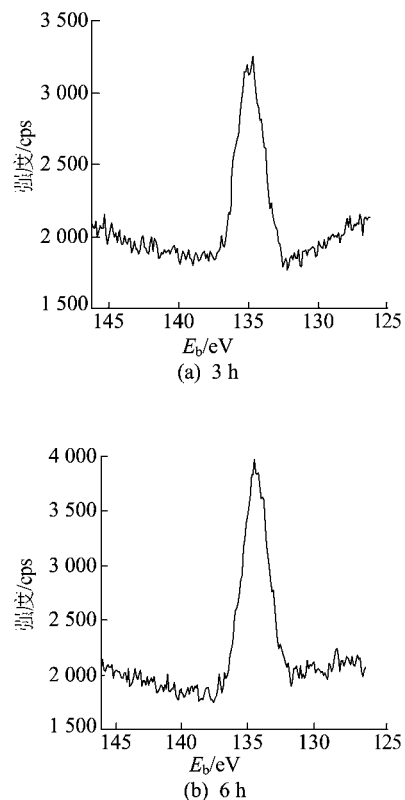


图 2 1 050 °C 不同扩磷时间的 X 射线光电子能谱图

从图 2 可以看出,在扩磷温度为 1 050 °C 条

件下,扩磷时间 6 h 与 3 h 相比,P 原子数较多。随着扩磷时间的增加,P 含量增加,所以 6 h 的  $P1s$  峰明显增强。

### 2.2 扩磷时间和温度对硅基底表面形貌的影响

观察硅基底表面形貌所用仪器为本原纳米仪器有限公司的 CSPM4000 型扫描探针显微镜;测量硅基底  $I-V$  特性所用仪器为 KEITHLEY 公司的 4200-SCS 型半导体特性测试仪。

硅基底未扩磷之前的表面形貌如图 3 所示,扫描范围为  $50\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ 。由图 3 可以看出,硅基底的表面粗糙度为  $0.488\ \text{nm}$ ,晶粒的平均尺寸为  $597\ \text{nm}$ 。

在  $1\ 050\ \text{°C}$  件下,不同扩磷时间的硅基底表

面形貌,如图 4 所示,扫描范围为  $50\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ 。由图 4 可以看出,扩磷时间为 2、4、6 h 时,硅基底表面粗糙度分别为  $0.643、0.888、0.899\ \text{nm}$ ,晶粒的平均尺寸分别为  $777、554、537\ \text{nm}$ 。

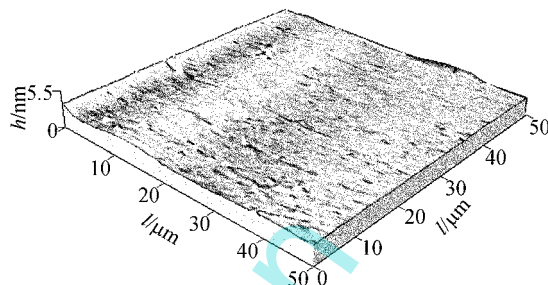


图 3 硅基底未扩磷前的表面形貌

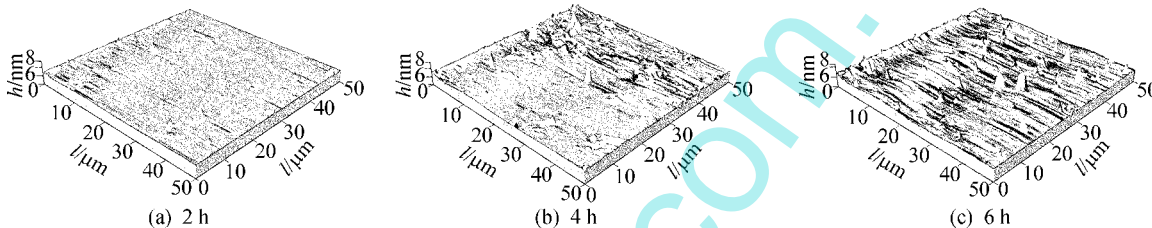


图 4  $1\ 050\ \text{°C}$  不同扩磷时间下的表面形貌

与未扩散的硅基底相比,扩磷 2、4、6 h 的硅基底表面粗糙度变大,扩磷 2 h 的硅基底晶粒的平均尺寸变大,而扩磷 4 h 和 6 h 的平均尺寸变小。

$1\ 150\ \text{°C}$  件下,不同扩磷时间的硅基底表面

形貌,如图 5 所示,扫描范围为  $50\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ 。由图 5 可看出,扩磷时间为 2、4、6 h 时,硅基底表面粗糙度分别为  $0.553、1.23、0.866\ \text{nm}$ ,晶粒的平均尺寸分别为  $746、552、458\ \text{nm}$ 。

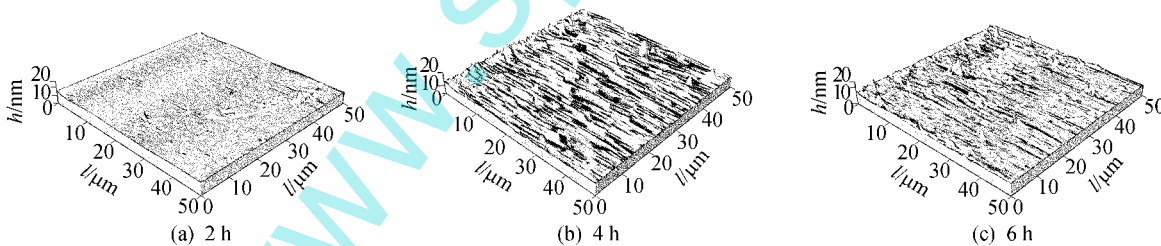


图 5  $1\ 150\ \text{°C}$  不同扩磷时间下的表面形貌

与未扩散的硅基底相比,扩磷 2、4、6 h 的硅基底表面粗糙度变大。扩磷 2、6 h 时, $1\ 150\ \text{°C}$  的硅基底表面粗糙度均小于  $1\ 050\ \text{°C}$  的表面粗糙度,而当扩磷 4 h 时, $1\ 150\ \text{°C}$  的硅基底表面粗糙度高于  $1\ 050\ \text{°C}$  的表面粗糙度。 $1\ 150\ \text{°C}$  条件下硅基底晶粒的平均尺寸低于  $1\ 050\ \text{°C}$  硅基底。

### 2.3 扩磷时间和温度对电学特性的影响

硅基底尺寸为  $5\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ ,测量时 2 个探针之间的距离为  $1\ \text{mm}$ 。 $1\ 050\ \text{°C}$  条件下,硅基底扩磷前后的电学性质由  $I-V$ (电流-电压)曲线表征,如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着扩磷时间的增加,扩磷后硅基底的电阻值逐渐减小。这是因为随着扩散时间的延长,掺入单晶硅基底的杂质越多,电阻值则越小。

$1\ 150\ \text{°C}$  与  $1\ 050\ \text{°C}$  条件下,硅基底扩磷后的电学性质由  $I-V$  曲线表征,如图 7 所示。

从图 7 可以看出,相同扩磷时间下, $1\ 150\ \text{°C}$  硅基底比  $1\ 050\ \text{°C}$  硅基底的电阻值小。这是因为当温度升高时,磷原子获得越过势垒的能量几率增加,且缺陷增多增大,非常有利于磷原子的扩散。

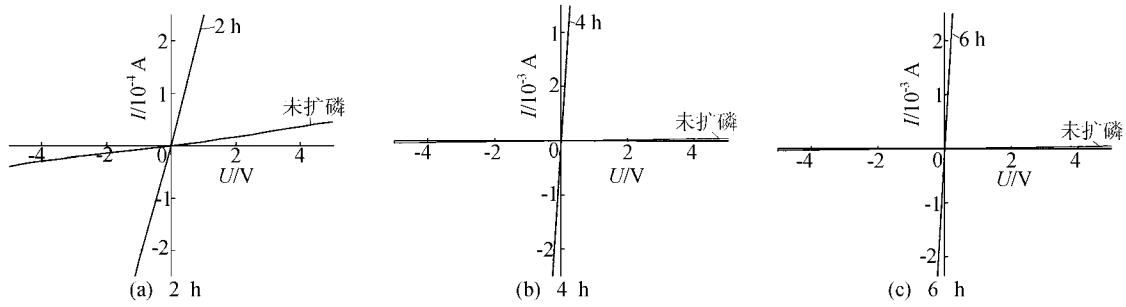


图 6 1 050 °C 不同扩磷时间与未扩磷前硅基底的 I-V 特性对比

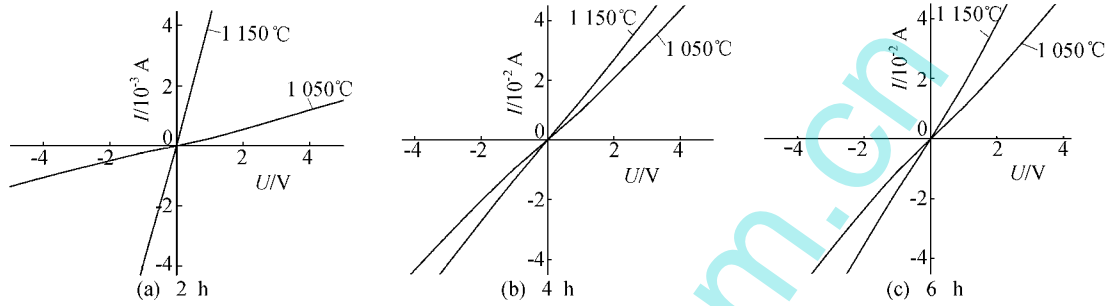


图 7 1 050 °C 与 1 150 °C 相同扩磷时间 I-V 特性对比

从图 7 可以看出,1 150 °C 条件下,随着扩磷时间的增加,扩磷后硅基底的电阻值逐渐减小。

### 3 结 论

利用硅基底的 CVD 扩磷工艺,在 1 050 °C/1 150 °C,采用 2、4、6 h 的扩磷时间制备的扩磷硅基底的表面粗糙度随着时间的增加变大,晶粒的平均尺寸随着时间的增加逐渐变小。硅基底扩磷前后的 I-V 特性曲线说明:未扩磷的硅基底电阻很大;经过 CVD 扩磷工艺后,硅基底的电阻值明显变小。

在相同温度下,随着扩磷时间的增加,扩磷后硅基底的电阻值明显变小。在相同扩磷时间下,1 150 °C 条件下扩磷硅基底的电阻值比 1 050 °C 条件下扩磷硅基底的电阻值小。

### [参 考 文 献]

[1] 朱俊生. 中国新能源和可再生能源发展状况[J]. 可再生能源,2003(2):3-10.  
 [2] Schultz O, Glinz S W, Willeke G P. Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency [J]. Prog Photovolt

Res Appl,2004,12(7): 553-558.  
 [3] Zhao J, Wang A, Green M A. 24. 5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24. 7% efficiency silicon PERL cells on FZ substrates [J]. Prog Photovolt, 1999, 7 (6): 471-474.  
 [4] 席珍强,陈 君. 太阳能电池发展现状及展望[J]. 新能源, 2000,22(12):100-102.  
 [5] May G S,施 敏. 半导体制造基础[M]. 代永平,译. 北京: 人民邮电出版社,2007:93-108.  
 [6] 刘 波,厉 策,侯海峰. 三重扩散工艺的改进[J]. 价值工程,2011(27):42.  
 [7] 刘 明,王子欧,奚中和. 磷掺杂纳米硅薄膜的研制[J]. 物理学报,2000,49(5):984-988.  
 [8] 袁肇耿,赵丽霞. 肖特基器件用重掺 As 衬底上外延层过渡区控制[J]. 半导体技术,2009,34(5):439-441.  
 [9] 施 敏. 半导体器件物理与工艺[M]. 第 2 版. 赵鹤鸣,钱敏,黄秋萍,译. 苏州:苏州大学出版社,2012:438-452.  
 [10] 刘玉玲,檀柏梅,张楷亮,等. 微电子技术工程:材料、工艺与测试[M]. 北京:电子工业出版社,2004:323-353.  
 [11] 陈 洁,崔世勇,姜丽华,等. 工作场所空气中五氧化二磷测定方法的新改进[J]. 上海预防医学,2010,22(8): 428-429.

(责任编辑 闫杏丽)