



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105737**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vormen van een dunne fosforlaag op een siliciumsubstraat.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01L21/225.
- ⑦1 Aanvrager: Solarex Corporation te Rockville, Maryland, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. R. Hoijtink c.s.
Octrooibureau Arnold & Siedsma
Sweelinckplein 1
2517 GK 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8105737.
- ②2 Ingediend 18 december 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 18 december 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 217742.
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Br/lh/9

Werkwijze voor het vormen van een dunne fosforlaag op een siliciumsubstraat.

De uitvinding betreft een methode voor het aanbrengen van een in wezen continue film van fosforzuur, die door een latere behandeling een elektrische PM-overgang kan vormen, op een siliciumplaatje.

5 Microelektronische inrichtingen, zoals zonnecellen, kunnen worden gemaakt uit kristallijne siliciumplaatjes die gedoteerd zijn met onzuiverheden van een bepaald geleidbaarheidstype, en daardoor een specifieke polariteit hebben verkregen. Als doteringsmiddel voor een materiaal van het
10 N-type worden veelal fosforderivaten gebruikt, terwijl boor een veel gebruikt doteringsmiddel voor een polariteit van het P-type is. Vaak heeft men een laag materiaal van het N-type op een substraat van het P-type, zodat een PN-overgang ontstaat. Ter vorming van een dergelijke laag wordt eerst
15 een fosforbron op het substraat afgezet, en wordt het afgezette materiaal later, of gelijktijdig, aan een warmtebehandeling onderworpen.

Het aanbrengen van de fosforbron is totnutoe op diverse wijzen uitgevoerd, bijvoorbeeld door sproeien, dompen
20 len of wentelen van een fosforderivaat of anders door gebruik van een fosforhoudend gas, zoals fosfine of fosforoxychloride in een inert gas. Daarna wordt het substraat met de fosforlaag doorgaans verhit teneinde het fosfor in fosforoxide om te zetten en/of het materiaal in het substraat te
25 laten diffunderen.

De bekende methoden hebben nadelen die door de methode volgens de uitvinding kunnen worden ondervangen. Het voornaamste nadeel is de betrekkelijk grote dikte van de verkregen oxidelaag. In vele gevallen zal de gevormde dikke
30 laag van fosforoxide/silicaat storen bij het aanbrengen of het optisch koppelen van een ontspiegelingslaag, zodat een deel van de fosforhoudende laag voorafgaand aan het aanbrengen van de ontspiegelingslaag moet worden verwijderd.

8105737

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt fosfor-
zuur in dampvorm gebracht en worden de dampen daarvan gecon-
denseerd op een siliciumplaatje of een siliciumsubstraat
van het P-type dat op een temperatuur beneden het kookpunt
5 van de fosforzuurbron en bij voorkeur op of nabij kamertempe-
ratuur wordt gehouden. Daarna wordt het siliciumsubstraat
op een temperatuur van circa 800-900°C verhit teneinde het
fosforzuur te zamen met silicium in een oxide over te voeren
en zodoende een vaste laag te vormen, van waaruit de fosfor
10 in het siliciumsubstraat kan worden gediffundeerd.

Fosforzuur kan eenvoudig in dampvorm worden ge-
bracht door een bron van fosforzuur tot het kookpunt te
verhitten. Normaal fosforzuur (85%) uit de handel heeft een
kookpunt van circa 158°C, terwijl 100%'s fosforzuur bij
15 circa 261°C kookt. Terwille van een volledige verdamping
worden bij voorkeur wel temperaturen boven het kookpunt ge-
bruikt. Een geschikte methode om volledige verdamping te
verkrijgen is dat men het fosforzuur met of zonder een
inert dragergas door een verhitte zone sproeit die op een
20 temperatuur van circa 400-800°C wordt gehouden zodat het
versproeide fosforzuur snel verdampt. Een snelle verdamping
kan worden bevorderd door het versproeide fosforzuur te
laten bestaan uit minuscule druppels. Geschikte apparaten
voor dit doel, zoals verstuivers, zijn in de handel ver-
25 krijgbaar.

Voor het gemak, en vanwege de lagere kosten, wordt
handelsfosforzuur van 85% gebruikt. Het daarin aanwezige
water stoort niet bij het proces, aangezien later bij de
verhitting van het siliciumsubstraat met de fosforzuurfilm
30 toch water vrijkomt door dehydratatie van het zuur.

Indien een inert gas wordt gebruikt, bestaat dit
bij voorkeur uit stikstof, argon, helium of neon, waarbij
argon en helium de voorkeur genieten.

De methode volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld
35 als volgt worden uitgevoerd: met behulp van een verstuiver
wordt handelsfosforzuur versproeid in een stroom inert gas,
die daarna door een op 600-800°C verhitte roestvrijstalen
buis wordt gevoerd ter verdamping van het zuur. De verhitte

fosforzuurdamp wordt dan in 1-2 minuten over een rond siliciumplaatje van circa 7,5 cm diameter gevoerd, dat ongeveer op kamertemperatuur wordt gehouden, zodat het fosforzuur op dit plaatje condenseert. Vervolgens wordt het
5 siliciumplaatje 10-14 minuten op 800-900°C verhit, waardoor een laag fosforoxide-silicaat-glas wordt gevormd. De verkregen laag heeft dan een dikte van 19-150 Å. Deze laagdikte is ongeveer één orde van grootte kleiner dan de laagdikte die met bekende methode wordt verkregen en stoort niet
10 bij het aanbrengen van latere bekledingslagen, zoals een ontspiegelingslaag.

Het op het siliciumsubstraat gecondenseerde fosforzuur wordt als een in wezen continue film verkregen. Ook een dicht aanliggende discontinue film of halfcontinue film is
15 nog bruikbaar, mits de oxidelaag praktisch het hele oppervlak van het plaatje in een dikte van 90-200 Å bedekt.

Men kan ook zonder een inert gas werken en het fosforzuur direkt in de verhitte buis sproeien. De in deze buis gevormde dampen worden dan uitgestoten in de richting
20 van het siliciumplaatje.

Ofschoon in het genoemde voorbeeld een rond siliciumplaatje van 7,5 cm diameter werd gebruikt, zijn ook andere vormen en afmetingen mogelijk. De tijdsduur en het tijdsinterval van de condensatietrap en de omzettingen/
25 diffusietrap kunnen naar keuze worden gevarieerd ter verkrijging van een fosforderivaatlaag met de gewenste dikte (90-200 Å) die niet stoort bij het later aanbrengen van een ontspiegelingslaag, bijvoorbeeld van Ta₂O₅.

Voor de condensatietrap, dat wil zeggen het blootstellen van het siliciumplaatje aan verdampt fosforzuur,
30 is een tijdsduur van 45 sec. tot 2 minuten voldoende om de gewenste filmdikte te verkrijgen. Een langere tijdsduur kan later bij de warmtebehandeling een dikkere fosforderivaatlaag tengevolge hebben.

35 Het condensatieproces wordt bij voorkeur uitgevoerd bij atmosferische druk, onafhankelijk van de vraag of een inert dragergas aanwezig is. Hogere drukken brengen geen voordeel mee.

8105737

De verhitting van het siliciumplaatje op hoge temperatuur dient 5-20 minuten te duren teneinde het fosforzuur in fosforoxide-silicaat om te zetten, diffusie te verkrijgen en een glaslaag te vormen.

- 5 De werkwijze kan discontinu worden uitgevoerd, in de vorm van afzonderlijke stappen, waarbij verschillende ruimtes of dezelfde ruimte worden gebruikt en waarbij elke stap wordt beeindigd voordat de volgende begint. Ook kan men de werkwijze echter uitvoeren als continuproces, waarbij
- 10 het siliciumsubstraat automatisch van de condensatietrap overgaat naar de verhittingstrap zonder dat de condensatietrap voor volgende siliciumplaatjes wordt onderbroken. Bij het continue proces kan de doorgangssnelheid door een op de vereiste temperatuur gehouden ruimte worden aangepast aan de
- 15 vereiste tijdsduur voor elke trap.

Het zal duidelijk zijn dat vele variaties en wijzigingen kunnen worden aangebracht, zonder buiten het kader van de uitvinding te treden.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vormen van een laag fosfor-oxide-silicaat-glas op het oppervlak van een siliciumsubstraat, terwille van de latere vorming van een elektrische PN-overgang, gekenmerkt door:

- 5 a) het verdampen van fosforzuur,
 b) het condenseren van de fosforzuurdamp op het oppervlak van het siliciumsubstraat ter vorming van een in wezen continue film, en
 c) het verhitten van het silicium onder vorming
10 van de laag fosforoxide-silicaat-glas, met een dikte van circa 90-200 Å, op het silicium.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de damp wordt gevormd door fosforzuur in een op 400-800°C verhitte buis te sproeien.

- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het fosforzuur door een inert gas wordt gedragen.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het inerte gas bestaat uit stikstof, argon, helium en/of neon.

- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat de dispersie van fosforzuurdamp in inert gas tijdens de condensatie op ongeveer atmosferische druk wordt gehouden.

6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk, dat het siliciumsubstraat met de fosforzuurfilm op een
25 temperatuur van 800-900°C wordt verhit.