

用掺砷二氧化硅乳胶源 作砷在硅中扩散的研究

物理系半导体专业73级师生赴连县实习分队

摘 要

本工作研究了掺砷二氧化硅乳胶源的制备、涂布及扩散工艺、扩散规律。把掺砷乳胶源应用到集成电路TTL SM323生产的隐埋扩散中去,得到了显著降低低电平开启电压的良好效果。实验表明,掺砷乳胶源扩散的扩散系数明显地高于气相扩散的扩散系数,扩散后的热处理对活性砷总量有显著影响,扩散激活能随温度增高而变小。本文提出掺砷乳胶源扩散除了砷的空位扩散机构之外,还存在填隙式扩散机构,解释了实验结果。

一、引 言

用掺杂的二氧化硅乳胶作涂源扩散是近几年才发展起来的一种新的固-固扩散工艺^[1-3]。二氧化硅乳胶源可掺的杂质元素达十余种之多,扩散表面浓度能够在很大范围内进行调节,均匀性与重复性也较好,工艺设备简单易行,且大大限制了扩散过程有毒杂质的析出量。因此,这种新工艺愈来愈引起人们的重视。

目前研究得较多的有掺砷乳胶源扩散^[1]。砷作为施主杂质扩散到硅中去,具有共价半径匹配好、固溶度高、扩散系数小等独特优点,可获得高表面浓度、低缺陷、浅结的扩散层。因此,在诸如集成电路的隐埋扩散、微波管发射区的扩散等工艺中,砷是一种相当理想的掺杂元素。由于砷的毒性大,过去在使用上受到限制。用掺砷的二氧化硅源进行扩散,室温操作时乳胶液中的砷不会挥发,又因乳胶中含砷量不多,在扩散过程中散发出来的砷也很少,因此使用安全,对环境的污染小。

本工作在工厂的工人和技术人员的支持协助下,研究了掺砷乳胶源的配制及涂布扩散工艺、扩散规律,并用作集成电路 TTL SM323 生产中的隐埋扩散,取得了低电平开启电压显著降低的良好效果。

二、实验过程与结果

(一) 掺砷乳胶源的制备和涂布工艺

1、掺砷乳胶源的制备

本工作使用的掺砷乳胶源有两种。1号源是我们自己配制的，配制的方法如下：取约30克 As_2O_5 的无水乙醇室温饱和溶液，用双层滤纸滤过，然后加入纯二氧化硅乳胶（ SiO_2 含量为11%），纯乳胶与砷的乙醇饱和溶液的体积比为1:3。将上述混合好的乳胶液用 G_3 或 G_4 号砂芯漏斗滤过，即可使用。如果涂源后的氧化硅膜太薄或扩散后的表面浓度不高，则可用真空减压使乳胶液中的无水乙醇蒸发四分之一左右，使之浓缩。配好的乳胶源可贮于 $20^\circ C$ 以下的干燥处备用。2号掺砷乳胶源是某厂产品， SiO_2 含量为5.9%，As含量为36%，使用时加入无水乙醇稀释，乳胶与乙醇之比为3:1。

2、乳胶源的自旋涂布工艺

要得到均匀涂布在硅片表面的厚2500—3000埃的乳胶膜，需要用转速在3000转/分左右的中心自旋式甩胶机，采用真空吸附法固定硅片。

实验样品是7.5—10欧姆·厘米的〈111〉晶向的p型硅单晶片（厚约0.3毫米，直径约30毫米）。将样品先后用 $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:5$ 的清洗液及 $HCl:H_2O_2:H_2O = 1:1:5$ 的清洗液煮过，再用冷去离子水冲洗15分钟左右，随即浸在去离子水中作短时保存，准备涂布乳胶源。涂源时将硅片由水中取出，放在甩胶盘正中，开动机械泵将硅片吸住，再打开马达电源，将电压调至甩胶盘转速为3000转/分的对应数值上，利用旋转的离心力甩去硅片表面的水。待转速稳定后，用滴管吸取掺砷乳胶，对准硅片中心（即自旋中心）连滴二至三滴，经过5至10秒之后，待硅片表面胶膜颜色基本不变，即可关掉马达及机械泵，取下硅片。用肉眼观察硅片表面的胶膜，应是颜色均匀，光亮如镜；用40—100倍的显微镜观察，无斑点、无辐射状的不均匀条纹，方为合格。涂胶后的硅片放于石英舟上在扩散炉管口内（ $200-400^\circ C$ ）烘烤半小时，以除去胶膜中残存的有机溶剂，使之形成较牢固的二氧化硅膜。

本实验的二氧化硅膜经腐蚀阶棱及真空淀积薄的铝反射层之后，用干涉显微镜测定厚度为3000埃左右。

涂胶过程应注意以下几点：

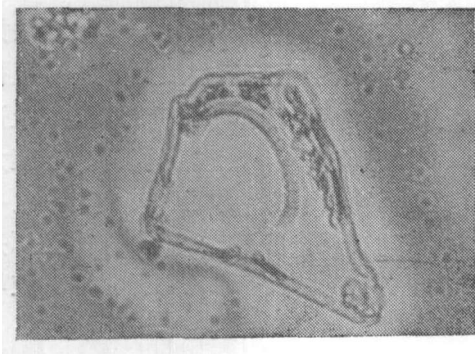
(1) 若硅片不是园形的，会因表面张力的不均匀而造成棱角部位的胶膜不均匀。

(2) 涂胶前硅片上若残留有水痕，则胶膜会出现相应的明显痕迹，如图1(a)所示。

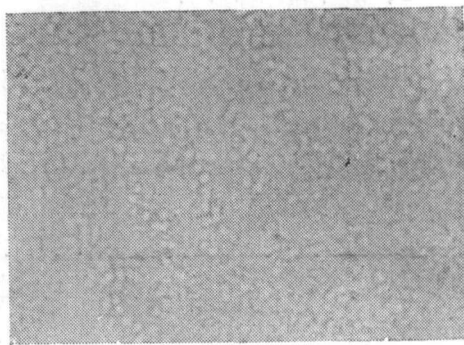
(3) 若乳胶未滴在转盘的正中，胶膜会出现明显的中央和边缘的颜色差别，导

致扩散后薄层电阻的差别。

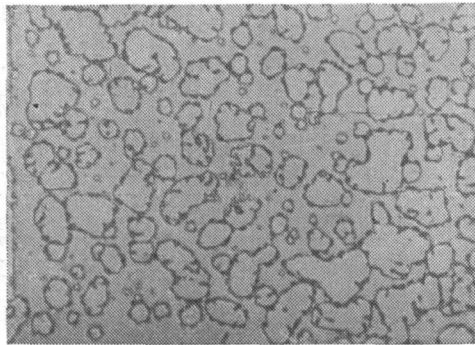
(4) 涂胶时的环境温度和湿度不宜高, 否则乳胶滴在硅片上来不及甩匀便迅速固化, 出现辐射状的不均匀条纹, 如图1(b), 严重的还造成表面斑驳发暗, 在显微镜下观察, 表面呈现颗粒状, 如图1(c)。这种表面在扩散后往往会造成合金点, 应该注意避免。



(a) 表面有水痕



(b) 不均匀条纹



(c) 由于乳胶固化太快出现的密集颗粒

图1 涂胶时出现的几种表面不良情况的显微照片($\times 100$)

(5) 若胶膜涂得不理想, 不要烘烤, 即用前述两种清洗液分别再煮一遍, 或用HF腐蚀, 便可去掉胶膜, 重新涂胶。

(二) 扩散工艺和实验结果

1、扩散工艺

用Y2B型自动恒温扩散炉进行扩散。扩散前需先通15—30分钟的氮气, 氮气流量为700毫升/分左右。气体通过分子筛及G₄或G₆号滤球, 最后通过扩散炉的石英

管，再送到通风处排出。炉温用铂-铂铑热电偶和UJ-31型电位差计来测量。

本实验做了改变气氛的氮氧比例、改变扩散温度、改变扩散时间以及高、低温热处理效果等几方面实验。同一方面的实验均是将一片直径约30毫米的大硅片涂胶之后，再裁成若干小片，分别按不同实验条件进行的。

扩散后样品的薄层电阻用四探针方法测量；扩散深度用磨角器作斜剖面(3°20'的角)，染铜之后，由读数显微镜测出。

2、实验结果

(1) 改变气氛对薄层电阻的影响

固定扩散温度为1200°C，扩散时间为1小时，将扩散气氛由N₂:O₂=0:100逐炉改变到N₂:O₂=100:0，进行扩散实验。测量到的归一化的表面薄层电阻与氮氧比的关系曲线如图2所示。图中黑点表示的曲线是赖因德尔发表的⁽¹⁾，与本实验的结果对比，有所偏离。

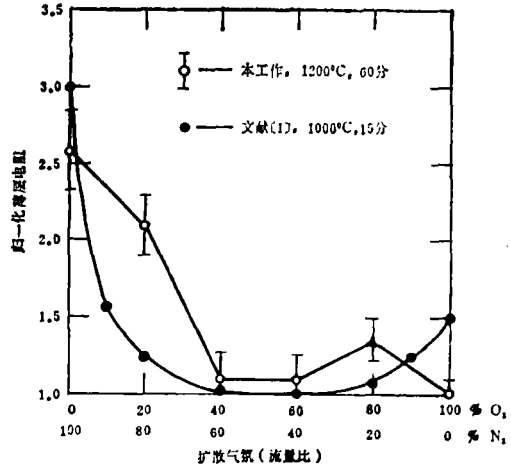


图2 扩散气氛对薄层电阻的影响

(2) 扩散时间对薄层电阻和扩散深度的影响

固定扩散温度为1200°C，N₂:O₂=40:60，将扩散时间从20分钟逐炉延长，得到扩散深度x_j与薄层电阻R_s随扩散时间变化的关系曲线，如图3所示。

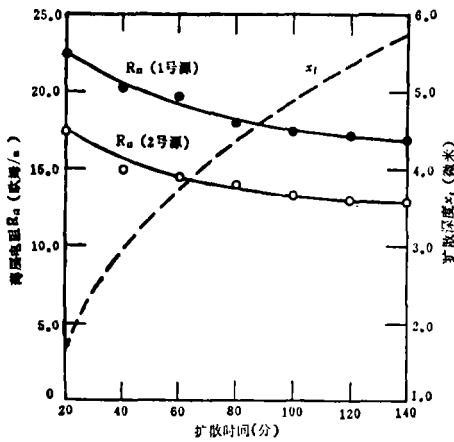


图3 扩散深度、薄层电阻与扩散时间的关系 (扩散温度1200°C、气氛N₂:O₂=40:60)

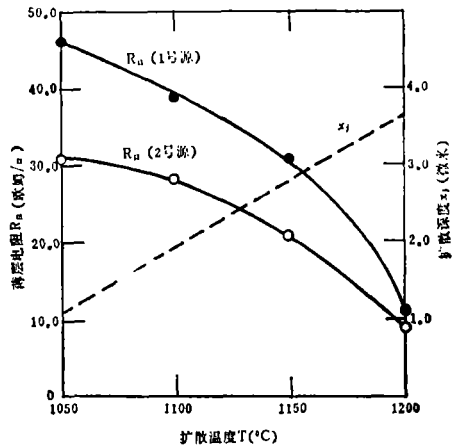


图4 扩散深度、薄层电阻与扩散温度的关系 (扩散时间60分, 气氛N₂:O₂=40:60)

(3) 扩散温度对扩散深度和薄层电阻的影响

固定扩散时间为1小时, $N_2:O_2 = 40:60$, 将扩散温度从1050℃逐炉增高至1200℃, 得到扩散深度 x_j 与薄层电阻 R_{\square} 随扩散温度变化的关系曲线, 如图4所示。

实验还发现, 扩散温度不宜过高。经1250℃、30分钟扩散之后的样品, 表面会出现合金斑点。这种样品再作外延生长, 层错密度竟高达 $10^5/\text{厘米}^2$ 。

(4) 均匀性实验

对直径为30毫米左右的硅片涂源扩散以后, 在表面不同位置上测量薄层电阻, 典型结果如图5所示, 平均偏差 $\pm 2\%$ 。由此可见, 只要涂源操作正确, 是可以达到较好的均匀性的。

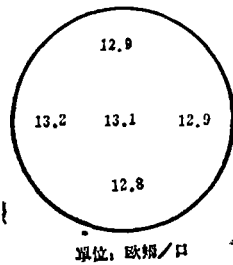


图5 涂源扩散薄层电阻的均匀性结果

(5) 砷扩散隐埋对外延层缺陷的影响

将一批电阻率相同的p型硅片, 分别进行1210℃、2.5小时的铈气相扩散和1200℃、2小时的掺砷乳胶涂源扩散, 然后同炉生长外延层。腐蚀表面后, 在显微镜下作金相观察, 发现砷扩散隐埋的外延层与铈扩散隐埋的外延层相比, 层错密度

并无显著的增加。表面浓度高于 $1 \times 10^{21}/\text{厘米}^3$ 的砷扩散隐埋外延层, 最佳结果(外延生长前经HCl抛光2—4分钟)层错密度不高于 $700/\text{厘米}^2$ 。

(6) 扩散后的热处理对扩散浓度分布的影响

为了研究工艺中加温过程对砷扩散层电学性能的影响, 我们作了热处理实验。将涂源的大片硅样品, 进行1200℃、2小时扩散之后, 用HF把掺砷二氧化硅膜腐蚀掉, 切成小片, 分别在纯 N_2 气氛中作高温(1230℃, 30分钟)热处理、低温(800℃, 30分钟)热处理、和不做热处理。然后, 用腐蚀去层和四探针方法逐层测量其薄层电阻, 用微分电导法计算出电活性砷浓度分布。经热处理之后, 电活性砷的分布有显著的变化, 如图6所示。

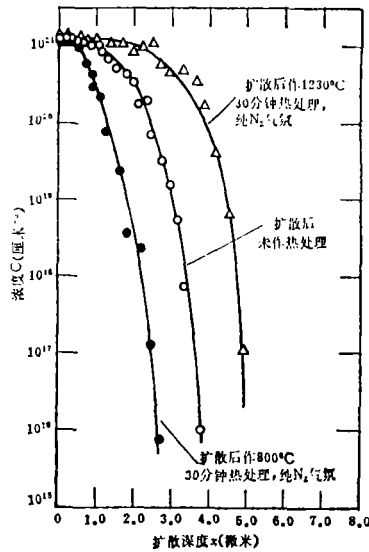


图6 热处理对电活性砷分布的影响 (样品先进行1200℃、2小时扩散, $N_2:O_2 = 40:60$)

3、掺砷乳胶扩散在集成电路中的应用试验

我们用扩散温度为1200℃、扩散时间为2小时、气氛为N₂:O₂ = 40:60的条件,进行了集成电路TTL5M323的隐埋扩散。集成电路的其他工艺流程不变。用砷扩散隐埋的结果,使低电平开启电压普遍由原来(锑扩散隐埋)的0.35伏降至0.18伏以下,最低可达0.13伏。用砷扩散隐埋的成品率(包括其他参数合格)不差于原来用锑扩散隐埋的成品率。

三、讨 论

(一) 扩散浓度分布

由电学测量得出的浓度分布表明,掺砷乳胶源扩散浓度分布既不符合余误差分布,也不符合高斯分布,而是更近似于“盒形分布”,如图7所示。

由p-n结势垒电容随负偏压变化的C-V特性测量结果(图8)可知,掺砷乳胶源扩散的p-n结势垒电容 $C_j \propto V^{-\frac{1}{2}}$,遵从突变结的规律;同时对同样材料的参数的一些硅片进行锑的气散形成的p-n结作测量,锑扩散的p-n结电容 $C_j \propto V^{-\frac{1}{3}}$,遵从缓变结的规律,两者具有明显的不同。

由浓度分布的结果,可以预期,把掺砷乳胶源扩散工艺使用到制造变容二极管之类的器件中去,能够提高器件的特性。

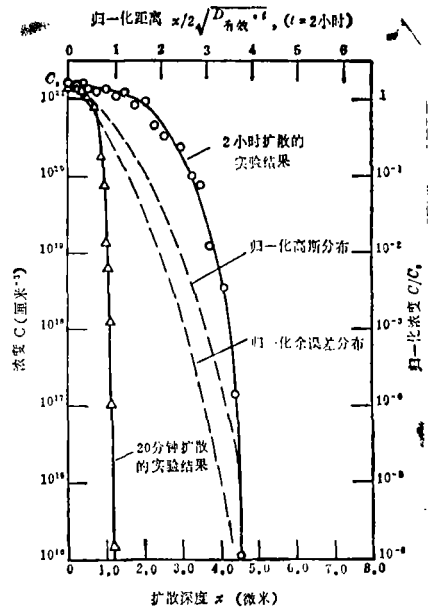


图7 掺砷乳胶源扩散的电活性砷浓度分布 (扩散温度1200℃, 气氛N₂:O₂ = 40:60)

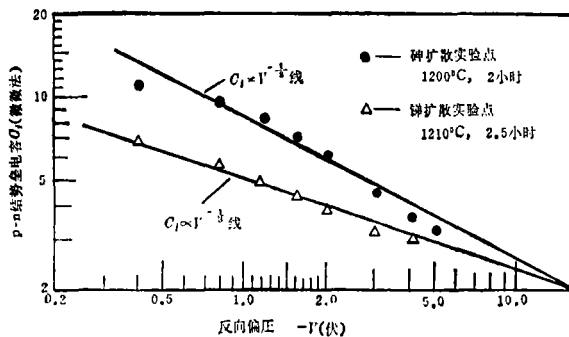


图8 扩散后测量的P-N结势垒电容与反向偏压的关系

(二) 有效扩散系数

根据不同温度下扩散的p-n结深度测量，由假设按高斯分布，计算出掺砷乳胶扩散时砷在硅中的有效扩散系数与温度的关系，如图9所示。为了对比，图中同时列出了几个研究者得出的不同结果⁽¹⁾，⁽⁴⁾，⁽⁵⁾。由这些结果可以看出，掺砷乳胶源的扩散系数明显地高于气相扩散的扩散系数，而且表面浓度愈高，扩散系数愈大。本工作的结果与赖因德尔⁽¹⁾的结果接近而略高，这可能是由于本工作的掺砷浓度较高的缘故。

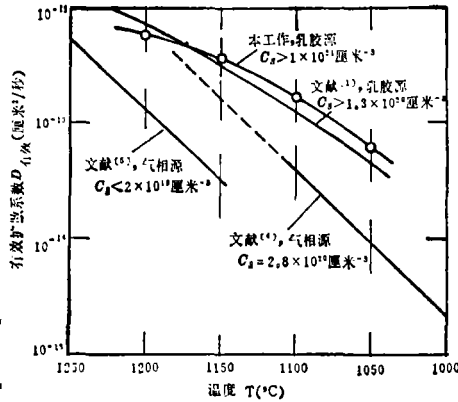
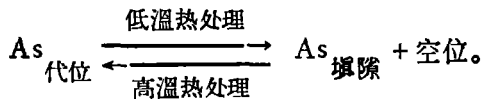


图9 砷在硅中的有效扩散系数与温度的关系

在高浓度时砷在硅中扩散系数比低浓度时要大，这一事实可解释为进入硅晶体中的砷变成离化施主和电子同时扩散，因而在高浓度时“场助扩散”的影响相当显著。一般还认为，As⁺的扩散机构是经由带负电的空位进行的扩散，故扩散系数比起单纯由于浓度影响增加得更快⁽⁶⁾。这也解释了为什么砷在硅中的分布偏离余误差型和高斯型，而更接近突变型的分布。

(三) 热处理的结果

扩散后样品作热处理的实验结果表明，通过热处理，能使扩散层中电活性砷的总量变高或变低，分布也有相应的改变。可以推想，扩散后的砷在硅中并非完全以代位施主形式存在，而有一部分砷会以填隙状态(非电离状态)存在，或者可能形成几个代位状态的砷原子积聚在一起而处于非电活性状态⁽¹⁾，⁽⁴⁾。高温热处理可使砷原子的积聚被解散，且使填隙状态的砷进入代位状态；低温热处理则实现了相反的变换。如下式所示：



在工艺上,应注意利用或防止热处理对砷扩散层的电学性能的影响。

(四) 扩散激活能与扩散机构

由扩散系数与温度倒数 $1/T(K)^{-1}$ 的关系,计算出激活能,发现激活能随扩散温度上升而变小。在 1050°C 时,激活能为 3.1 电子伏特,与赖因德尔^[1]涂源扩散的结果(3.1 电子伏特)相符。在 1200°C 时,激活能仅为 1.6 电子伏特。在本实验的温度范围内,求得的激活能均明显地低于目前已发表的气相扩散时的激活能(例如文献[4]报导为 4.45 电子伏特,文献[5]报导为 5.20 电子伏特)。

由于本工作在不同扩散温度下的实验样品,都是由同一大片均匀涂源的样品裁出的,所以不能如文献[1]那样用源的掺砷浓度差异来解释上述现象。考虑到热处理过程硅中电活性砷总量变化的情况,我们有理由认为,在掺砷乳胶漆源扩散过程中,除了存在砷与空位交换的扩散机构之外,还存在着相当一部分的砷以填隙式机构进行扩散。并且,在较高的温度下,由于空位数目增加,这些填隙式扩散的砷比较容易转变为代位状态,致使填隙扩散的砷数量减小,导致扩散系数与温度的关系偏离线性而变小。

参 考 文 献

- [1] K. Reindl, *Solid-State Electronics*, **16** (1973), 181.
- [2] J. A. Backer, *ibid.*, **17** (1974), 87.
- [3] P. C. Parekh, et al., *ibid.*, **17** (1974), 395.
- [4] Shinji Ohkawa, et al., *Japanese J. Appl. Phys.*, **14** (1975), 458.
- [5] Y. W. Hsueh, *Electronchem. Tech.*, **6** (1968), 361.
- [6] B. J. Masters and J. M. Fairfield, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 2390.