

超高频晶体管的砷扩散问题*

物理系半导体物理专业 李晋兴 刘俊忠

一、为什么要用砷(As)代替磷(P)扩散

超高频硅 n-p-n 平面晶体管需要有良好的高频特性, 要提高晶体管的特征频率 f_T , 在设计中一般都采用减少发射极面积和采用窄的发射极条宽以降低发射结电容, 另一方面是采用浅结薄基区以降低基区渡越时间。制版和光刻技术的发展使得管子发射极电容影响进一步减少, 因而妨碍管子频率性能的提高主要在于基区渡越时间的延迟, 所以制造浅结薄基区 ($\leq 0.1\mu$) 的管子必须考虑一般磷扩散的适应性。

磷的扩散系数比砷大得多, 要获得浅结 ($< 0.2\mu$), 则要低温扩散, 固溶度降低, 因而 β 低, 况且磷扩散速度快, 对这样浅的结和薄基区很难控制。同时由于磷有发射极陷落效应, 所以目前以磷作发射极杂质扩散可以控制的基区宽度在 0.2μ 左右, 无法做到基区厚度薄于 0.1μ 。

砷扩散则不然, 低温下砷在硅中的固溶度比磷高, 有利于增大 β , 而砷扩散速度较慢, 易于控制和重复性较好, 没有发现发射极陷落现象。因而制造浅结薄基区

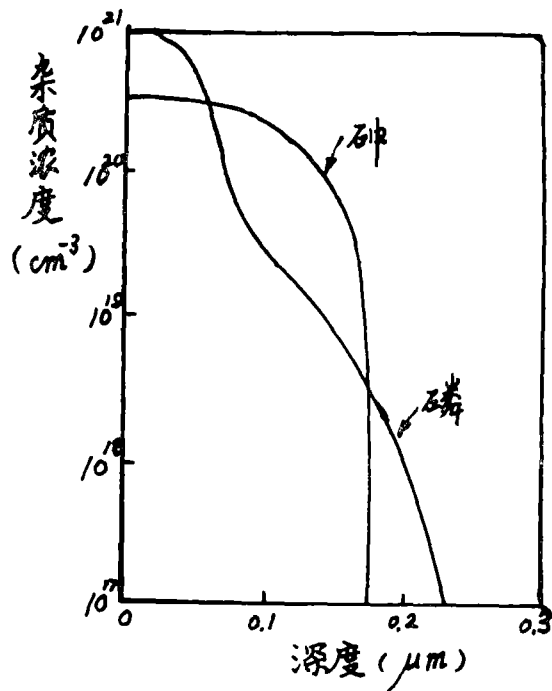


图1 磷、砷扩散杂质分布比较示意图

* 1973.12.29接稿

($\leq 0.1\mu$) 晶体管, 要用砷扩散代替磷扩散。

除上述外, 砷扩散对晶体管其他方面的性能 (如: 噪音、承受电流密度等等) 比磷优越。

二、砷扩散工艺

砷扩散方法很多, 如开管扩散法, 闭管扩散法等等, 都有其优缺点, 我们目前采用固—固扩散方法, 操作简便而且浓度高。

图 2 是 As 固—固扩散系统装置原理图。

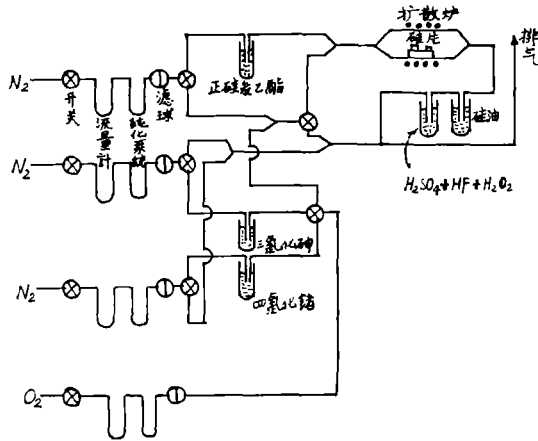
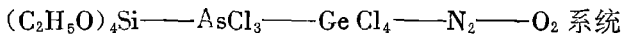
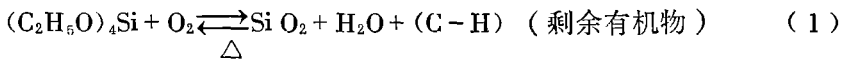


图 2 As 扩散预淀积装置原理图

从系统装置看出, 掺杂氧化物采用 As—Ge/Si O₂ 系统, 所用的源有正硅酸乙酯 (C₂H₅O)₄Si; 三氯化砷 (AsCl₃); 四氯化锗 (GeCl₄), 携带气体用氧 (O₂) 和氮 (N₂) 两种。即

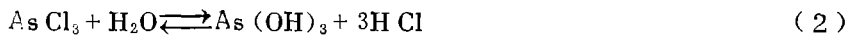


正硅酸乙酯 (C₂H₅O)₄Si 在低温下不是利用其热分解而产生 SiO₂, 而是在有氧的作用下进行低温氧化而产生 SiO₂, 其反应原理如下:



总之, 其作用是在硅片上淀积一层 SiO₂, 利用淀积过程中掺杂而作砷固—固扩散的掺杂氧化物。

三氯化砷 (AsCl₃) 在有水汽系统中分解过程主要为:



当然 $AsCl_3$ 热氧化反应还是有的,但并非主要。



这些分解物 As_2O_3 在淀积 SiO_2 的同时对 SiO_2 掺杂,成为固—固扩散的掺杂氧化物。

四氯化锗($GeCl_4$)的作用是控制淀积率, $GeCl_4$ 反应需要氧气,因而降低了淀积掺杂氧化物所需要的氧有效浓度,使淀积反应降低,所以 $GeCl_4$ 流量是作为控制淀积率和掺杂度的一个因素。



此外,掺杂氧化物中含有 Ge ,使 SiO_2 的抗蚀能力大为降低,故此可以省去发射极的光刻而引起精度下降的损坏,采用泡发射极的办法。另一方面, Ge 有还原氧化砷成砷的作用,增加 As 在 SiO_2 中的输运能力从而提高发射区表面浓度,所以我们也用 $GeCl_4$ 作源进行二氧化硅淀积掺杂。

我们一般采用工艺条件如下:

以 N_2 带源: $(C_2H_5O)_4Si$	流量—650ml/min
	源温—45°C
$AsCl_3$	流量—400 ml/min
	源温—0°C
$GeCl_4$	流量—300 ml/min
	源温—0°C

O_2 气流量—200ml/min

预淀积温度 450°C

预淀积时间 20min

经过淀积后氧化层呈现黄色,氧化层厚约为2000Å左右。

关于 $GeCl_4$ 流量的选择,我们曾作过不同 $GeCl_4$ 流量所生长的掺杂氧化物在光刻腐蚀液中的腐蚀速率实验,以选定 $GeCl_4$ 流量取300—400ml/min为适宜。

关于再分布工艺,设备与一般平面工艺相同。

三、实验结果

制作超高频管子所采用的 As 扩散工艺,目前还不如磷扩散工艺成熟,气氛的影响很大,不同的气氛下进行发射极扩散,往往对管子的电性能有相当大的影响,为此我们的工作集中在不同扩散条件、气氛下 As 扩散规律有什么不同,以便在管子制造过程中提供一些工艺条件的依据,下面就我们实验中所获得的一些结果叙述如下:

实验用的扩散衬底是P型Si单晶片,以阳极氧化剥离方法测量浓度和结深。

1. 氮气氛中扩散对 As 扩散表面浓度和分布的影响:

预淀积条件: O_2 —220ml/min

以 N_2 携源 $AsCl_3$ —450ml/min
 $(C_2H_5O)_4Si$ —450ml/min
 $GeCl_4$ —420ml/min
 温度 T —450°C
 淀积时间 t —35min

在这样预淀积条件下，掺杂氧化物厚度约为2600 Å
 再分布条件： N_2 —700ml/min，取不同的扩散温度和扩散时间

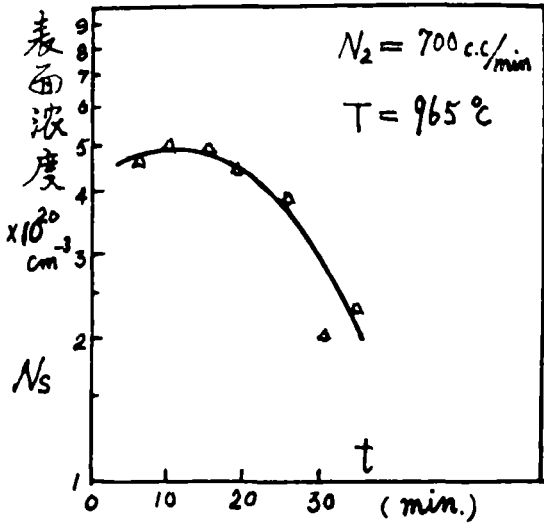


图3 表面浓度和扩散时间关系

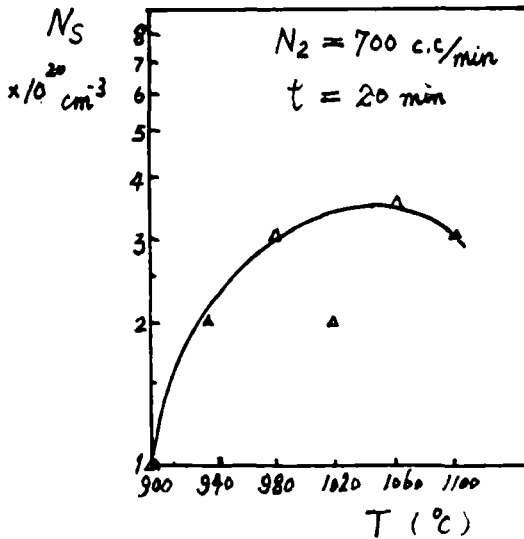


图4 表面浓度和扩散温度关系

在氮气氛下, As 扩散杂质分布

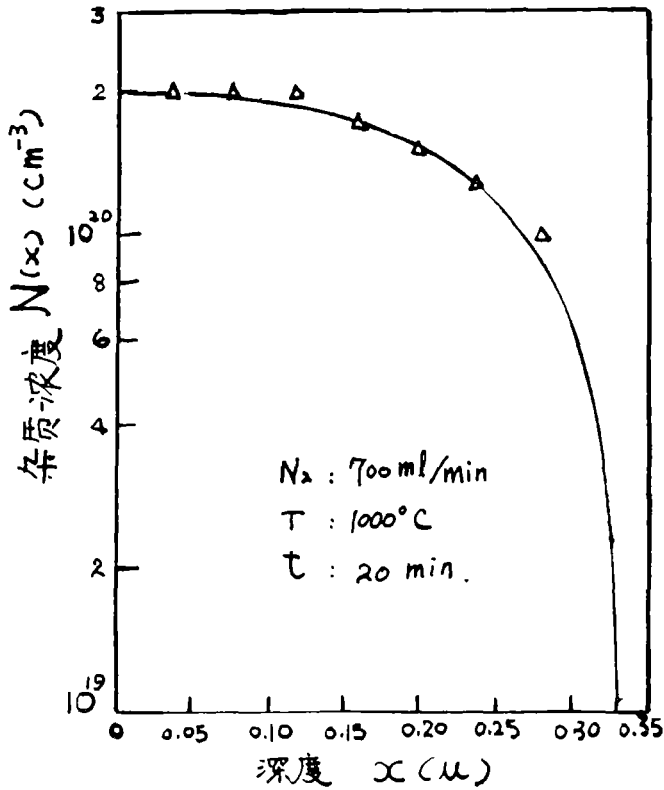


图5 氮气氛下As扩散杂质分布

2. 氧气氛中扩散对 As 扩散表面浓度和分布的影响。

预淀积条件同上, 但将氮气氛下再分布改变为氧气氛下再分布, O_2 流量为 700ml/min

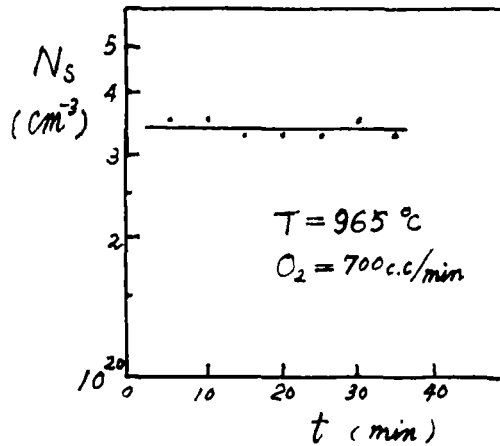


图6 氧气氛下表面浓度和扩散时间关系

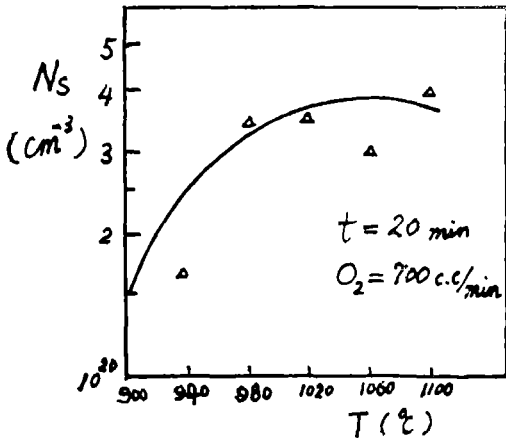


图7 氧气氛下表面浓度和扩散温度关系

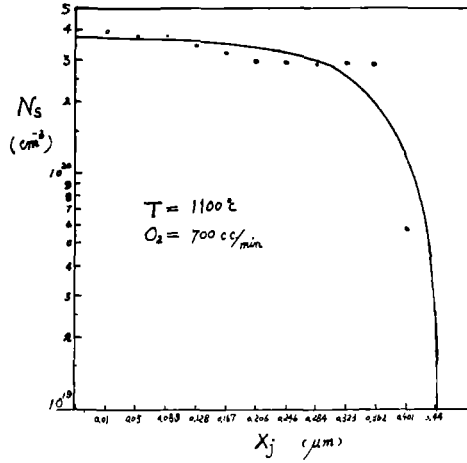


图8 氧气氛下扩散杂质分布

3. 氮、氧混合气氛下扩散对As的表里浓度和杂质分布的影响

沉淀积条件与上述相同，再分布在氮、氧混合气氛下进行，氮流量为700ml/min，氧流量为700ml/min

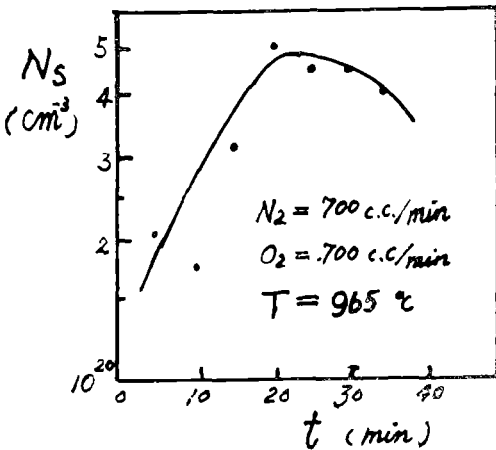


图9 氮、氧混合气氛下扩散，表面浓度和扩散时间关系

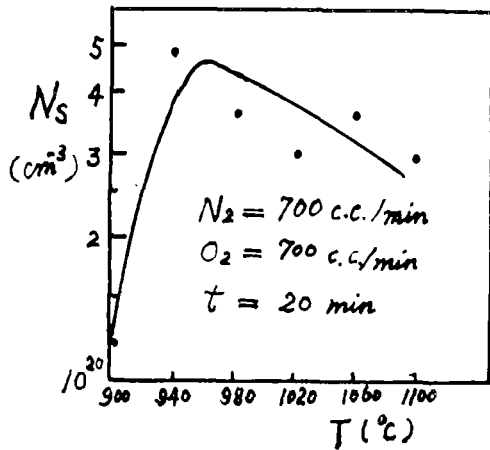


图10 氮、氧混合气氛下扩散，表面浓度和温度关系

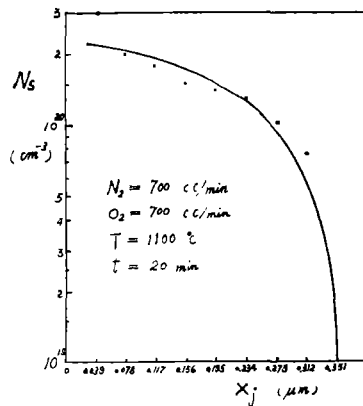


图11 氮、氧混合气氛扩散杂质分布

四、实验结果讨论

1. 在实验中曾经观察过预淀积的掺杂氧化物在再分布扩散条件下, 表面氧化物受到破坏。如在我们观察的情况中, 通 N_2 或通 N_2 、 O_2 混合气体的气氛下, 再分布温度 $T = 965^\circ\text{C}$ 时, 处理25分钟之后, 观察到表面发花或雾状物出现, 而使表面的砷硅玻璃层受到破坏。提高处理温度 $T = 980^\circ\text{C}$, 则即使处理时间缩短到20分钟, 也会观察到同样的破坏表面情况, 这种情况随着温度的增加和氧化膜厚度增加而变得严重。但是, 在实验中发现, 在氧气氛下处理会对这种破坏有所抑制。

这种情况的出现, 我们认为这种 SiO_2 — As_2O_3 掺杂氧化物系统中, As_2O_3 的软化点很低, 因而引起 SiO_2 — As_2O_3 系统的软化点也变低, 热膨胀系数增大, 而砷硅玻璃的各部位的 As_2O_3 含量或结构稍有不同, 即更引起各部分的热胀程度不同, 因而会在较高温度处理下容易使表面破坏。在氧气氛中处理比之在氮气氛中处理对破坏有所抑制, 这可能是三氧化二砷的蒸发在氧气氛下被抑制的缘故, 所以即使有所破坏, 也只能在较高处理温度下发生。

一般情况下, 这种破坏还随砷硅玻璃中三氧化二砷含量比例而不同。

2. 从实验中发现, 气氛对砷扩散规律有较大的影响。

在氮、氧和氮氧混合气氛中扩散, 表面浓度与扩散时间关系各有不同, 在短时扩散情况下, 表面浓度是随扩散时间增长而上升的, 这一规律乃是一般固—固扩散都有出现, 原因在于衬底在淀积掺杂氧化物之前不可避免有氧化表面存在, 再分布时, 必须有一定时间使杂质穿透这层氧化物的过程, 这一平衡过程, 反映出表面浓度在开始扩散的初期随时间而改变。

但是, 在 N_2 和 N_2 、 O_2 混合气氛中扩散, 在较长的扩散时间之后, 表面浓度却随扩散时间的增加而下降, 而在 O_2 气氛下扩散却没有观察到这一现象。我们认为这一现象出现与 As 、 As_2O_3 之蒸发引起表面的破坏有关, 一方面表面的砷硅玻璃层被破

坏,改变了固-固扩散的条件,另一方面砷源蒸发而大量降低了砷硅玻璃中的砷含量,故表面浓度下降。 O_2 气氛对这种蒸发和破坏有所抑制,因而固-固扩散正常进行,故表面浓度在一定扩散时间范围内变化不大。所以,要得到较好的扩散结果,必须防止在扩散过程中表面被破坏,我们认为在这一点上氧气氛对As扩散是可取的。

3.在不同扩散气氛下,表面浓度与温度的关系,在 N_2 和 N_2, O_2 混合气氛中,也和纯氧气氛中的结果不一样。

表面浓度随温度而改变在固-固扩散中主要决定于杂质在氧化物中的输运。故表面浓度随温度上升而增加。但在 N_2 和 N_2, O_2 气氛中却在一定温度之后,表面浓度随温度下降,我们还是认为这是由于砷硅玻璃的破坏和杂质As蒸发所致,当然,砷硅玻璃层的厚度也有影响,要足够厚,保证恒定源扩散条件,目前我们的砷硅玻璃层厚约 2500\AA 左右,在砷容易蒸发的情况下看来可能取厚一点为宜。但是我们认为,目前的实验结果主要是由于扩散过程中表面被破坏引起,而在氧气氛下却有所改善。

4.在不同气氛下扩散杂质分布规律,根据As和P发射极扩散对比,As是优越的,但就不同气氛下进行砷扩散,还有相当大的差异,从实验结果看来,在氧气氛下As扩散可以获得更高、更陡的分布,这对于管子性能是有很大好处的。

总之,就气氛对As扩散的影响来说,制造管子宜用氧气氛。当然氧对氧化层有增密作用,泡发射极相对困难一些。从扩散规律来说,氧气氛下砷扩散对制管子来说是可取的,当然,这还得在实践中对管子性能各方面影响进行估计。以上初步工作只能是定性估计。

我们这次到上海无线电七厂实习,得到厂各级领导重视,工人师傅、技术人员的关怀,虽然时间短,但使我们在思想上受到很大教育,在业务上得到一定的提高,谨此致谢。