

# 磷通过热生长二氧化硅层在硅中的扩散\* 1)

陈辰嘉 楊澄清 黃亨吉

(北京大学物理系)

## 提 要

用四探針測量薄层电导方法及阳极氧化去层技术,测定了磷在硅中扩散的具体分布,在恆表面浓度下,它們偏离余誤差函数分布。如认为这是由于扩散系数是杂质浓度的函数,实验得到了当杂质浓度大于  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup> 时,扩散系数随杂质浓度增加而增大的强烈依赖关系。

用同样方法测定了磷通过二氧化硅层后在硅中扩散的具体分布,研究了这些杂质分布的特性,实验表明,不同厚度的氧化层在 1300°C 高温下仍具有掩蔽效应,在完全掩蔽失效时间附近,杂质分布的共同特点是表面浓度较低 ( $\sim 10^{17}$  原子/厘米<sup>3</sup>)、結較浅 ( $\sim 1$  微米)。对不同厚度的氧化层,经过足够的时间后,硅中表面浓度不受氧化层厚度的影响,而只由扩散源的蒸汽压决定。磷通过氧化层后扩散的具体分布情况还与扩散源的性质、条件等密切相关。扩散过程中观察到的氧化层厚度增长有可能影响表面附近杂质的具体分布情况。

## 引 言

由于二氧化硅层具有阻止某些杂质原子向硅中扩散的掩蔽效应,在硅表面热生长的氧化层在目前半导体器件制造中已被广泛利用来保护器件的电学性能、控制器件所需的几何形状,并且利用其掩蔽效应来制造各种結型器件。磷通过热生长二氧化硅后在硅中扩散分布特性的研究已成为当前硅器件技术发展中的重要课题之一。

薩支唐<sup>[1]</sup>等提出描述磷通过氧化硅后在硅中扩散过程的近似模型,并由实验测定了磷通过不同厚度的氧化层后表面总电导、結深等参数,从而間接推断磷的分布而与理論結果作了比較。Allen<sup>[2]</sup>等做了类似实验工作以验证薩支唐的理論結果;这些工作中都未曾直接测定磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布。Tannenbaum<sup>[3]</sup>利用阳极氧化去层精确技术测定了沒有氧化层情况下磷在硅中扩散的具体分布,发现在恆表面浓度下不服从余誤差函数分布,当表面浓度值为  $10^{20}$  原子/厘米<sup>3</sup> 以上时,扩散系数随浓度而增大。Махайлова<sup>[4]</sup>等研究結果也表明当浓度大于  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup> 时,磷的分布不遵循余誤差函数分布。

在本文中,我們利用四探針測量薄层电导方法及阳极氧化去层技术测定了磷在硅中扩散的具体分布及磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布,研究了这些杂质分布的特性。

## 实 驗

实验所用样品为 P 型硅单晶,电阻率为 5—6 欧姆-厘米,样品大小为  $5 \times 10 \times 1$  毫

\* 1963年2月19日收到。

1) 本文曾在1962年物理学会主持的全国半导体学术年会上宣讀过。

米<sup>3</sup>,表面经过 305 号金刚砂研磨后用  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:9$  的分析纯试剂腐蚀抛光。硅表面上不同厚度的氧化硅层是在高温下生长的,实验中采用了两种不同方法:在湿氧中及沸腾的水蒸气中热生长;热生长后氧化层在金相显微镜下观察是均匀、完整的。氧化层厚度由经过光干涉法<sup>[5]</sup>测量校准的一组标准样品的颜色与厚度关系确定。

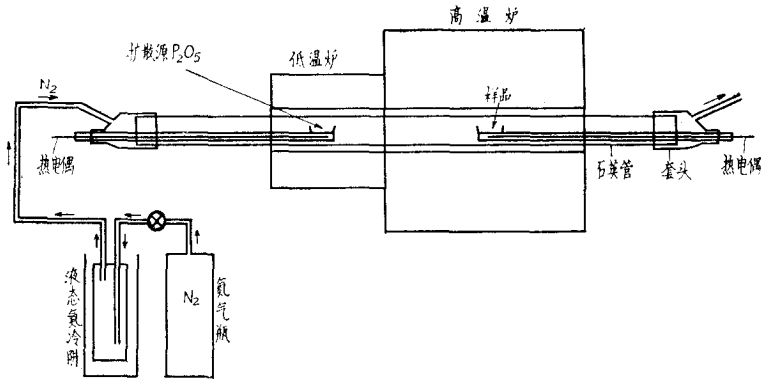


图1 用携带气体方法扩散磷的装置示意图

扩散系统装置如图 1 所示。采用两个温区的硅碳棒电炉,用氮气为携带气体,经过液态氮的冷阱( $\sim 77^\circ\text{K}$ )后通入内直径为 25 mm 的全透明石英管,流速为 100 立方厘米/分。高温区温度为  $1220^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$ , 扩散过程温度控制起伏为  $\pm 3^\circ\text{C}$ 。扩散源为  $\text{P}_2\text{O}_5$  (光谱纯),源温度为  $250^\circ\text{C}$ ,控制在  $\pm 2^\circ\text{C}$  之内。防止  $\text{P}_2\text{O}_5$  潮化是控制恒定表面浓度的重要因素,液态氮冷阱在系统中保证了  $\text{P}_2\text{O}_5$  的充分干燥。

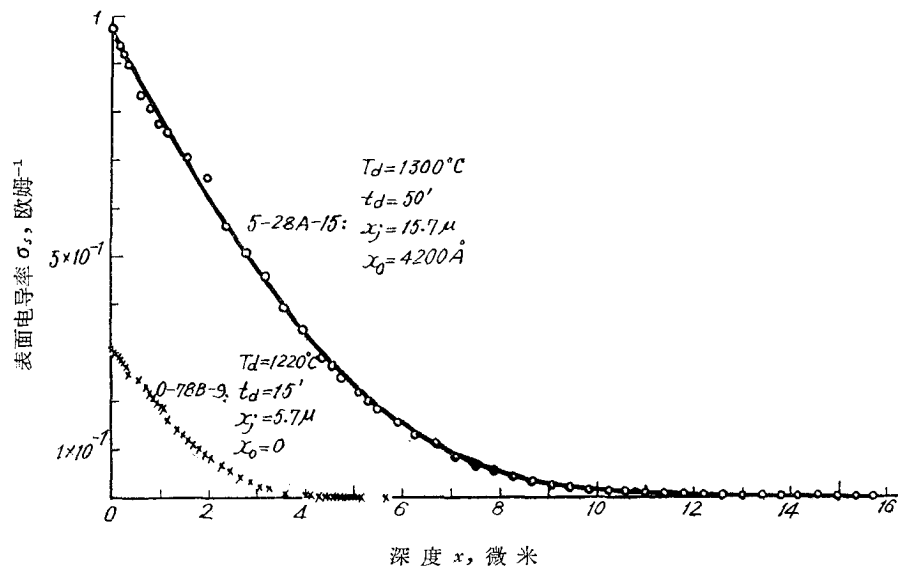


图2 典型样品的薄层电导率  $\sigma_s$  与深度  $x$  的关系曲线  
0-78B-9 为没有氧化层样品; 5-28 A-15 样品氧化层厚度 ( $x_0$ ) 为  $4200 \text{ \AA}$   
 $T_d$  为扩散温度,  $t_d$  为扩散时间,  $x_j$  为结深

我们用阳极氧化法逐次去除薄层,每次去层后以四探针法测量扩散薄层电导率<sup>[6]</sup>,实

驗中选择了氧化层的干涉顏色随厚度变化最灵敏的区域,每次去层硅厚度为376—408 Å,去层誤差为 ± 25 Å. 图 2 給出用这种方法得到的薄层电导率与深度的典型曲綫. 采用 Irvin<sup>[7]</sup> 的电阻率与杂质浓度函数关系,获得了磷在硅中扩散的具体分布,如图 3 所示,并与理論的余誤差函数分布曲綫做了对比.

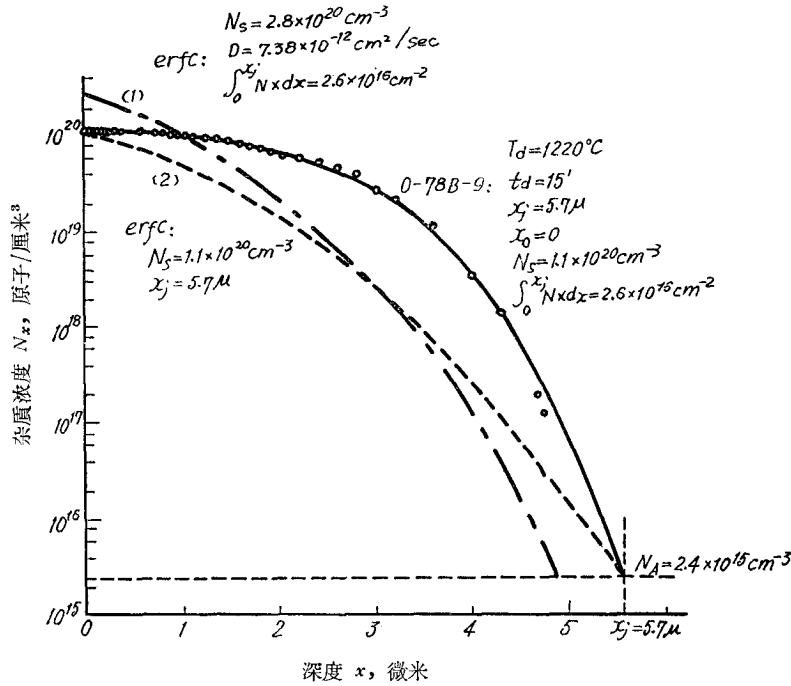


图 3 磷在硅中扩散分布曲綫. 虛綫(1)和(2)表示理論的余誤差函数分布与实验結果做比較  
 $N_s$  为表面浓度;  $D$  为扩散系数;  $\int_0^{x_j} N_x dx$  为磷原子积分总量;  $N_A$  为 P 型样品原始杂质浓度

实验中多次测量了磷通过氧化层 ( $x_0 = 1850 \text{ \AA}$ ,  $2650 \text{ \AA}$ ,  $4200 \text{ \AA}$ ) 后在 P 型硅中扩散的具体分布, 杂质浓度在  $10^{17} - 10^{20}$  原子/厘米<sup>3</sup> 范围内, 結深为 0.5—15.7 微米. 图 4, 图 5, 图 6 与图 7 中分别表出典型的低浓

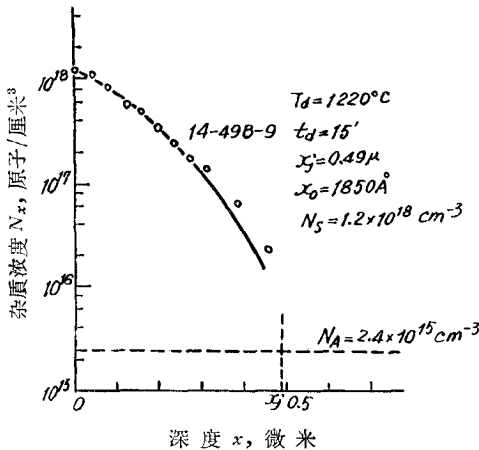


图 4 磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布 (低浓度浅結)

$T_d$  为扩散温度;  $t_d$  为扩散时间;  $x_j$  为結深;  $x_0$  为氧化层厚度;  $N_s$  为表面浓度;  $N_A$  为原始 P 型样品杂质浓度

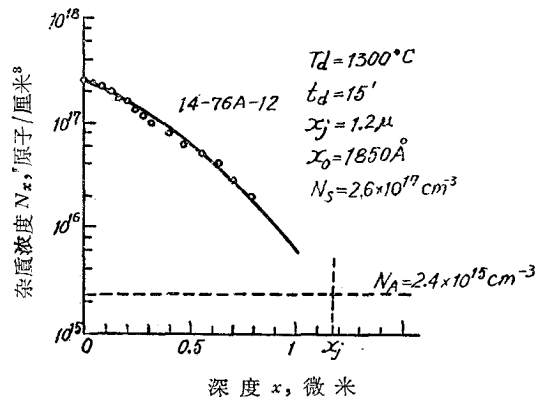


图 5 磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布 (低浓度, 浅結)

度(浅结)及高浓度(深结)的杂质分布曲线。

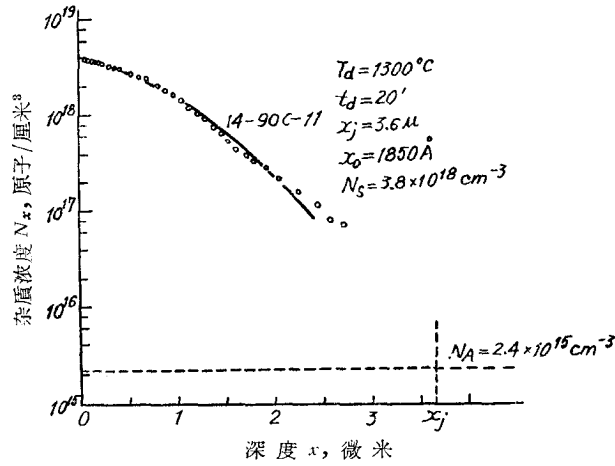


图6 磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布

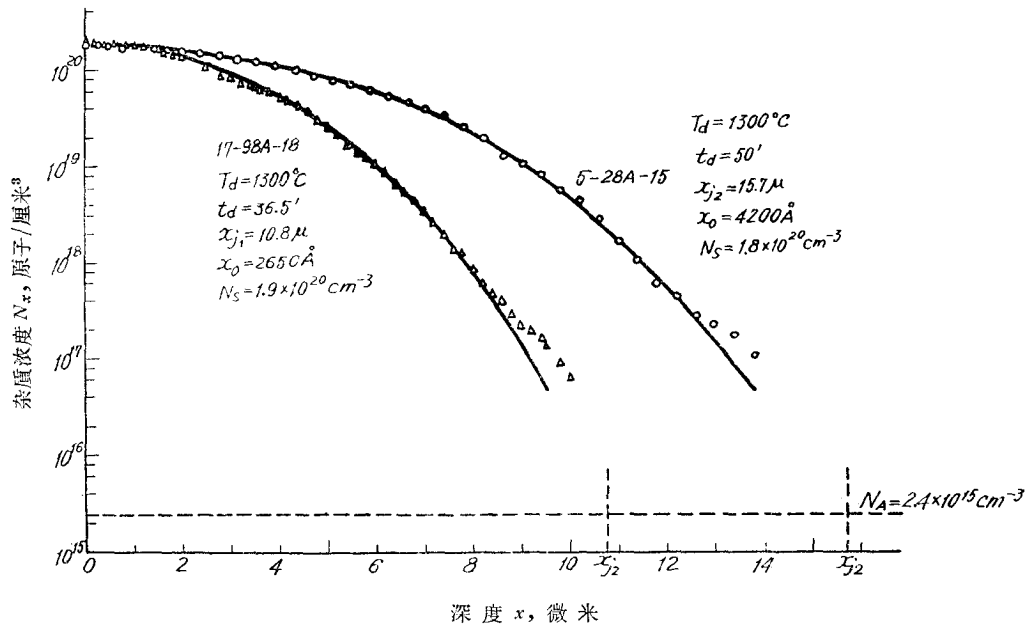


图7 磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布(高浓度,深结)

以  $P_2O_5 \cdot CaO$  为扩散源<sup>[8]</sup>,将硅和扩散源置于温度相同( $1200^\circ C$ )的封闭箱中扩散,磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布如图8所示。

### 结果和讨论

#### 高浓度下扩散系数随杂质浓度的变化

实验结果表明:磷在硅中扩散的具体分布在恒定表面浓度下偏离余误差函数,如图3所示,接近表面附近一定深度内,杂质浓度的分布极为平缓。如认为偏离余误差函数分布的

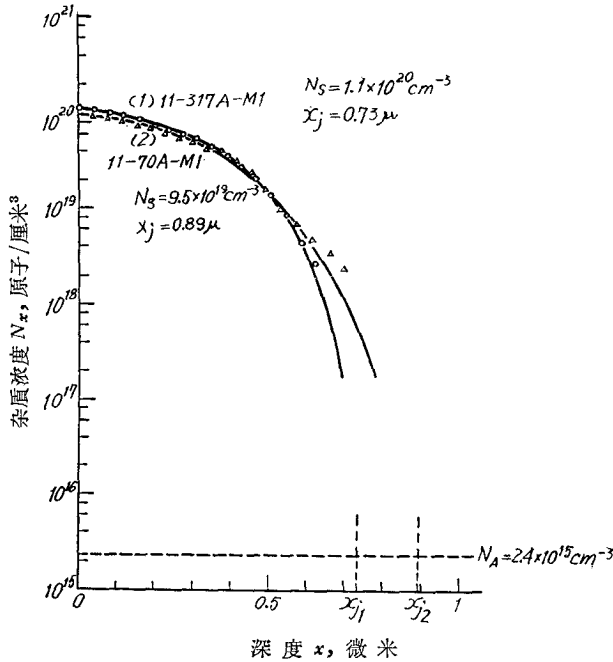


图 8 以  $P_2O_5 \cdot CaO$  为扩散源, 磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布  
氧化层厚度为  $4200 \text{ \AA}$ ; 扩散温度  $T_d = 1200^\circ C$ ; 扩散时间  $t_d = 40'$

原因是由于扩散系数不是常数, 而仅是浓度的函数, 则有 Crank<sup>[9]</sup> 所给出满足恒表面浓度边界及恒温条件下扩散系数的下列关系式:

$$D_{N=N_x} = \frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{dN} \right)_{N_x} \int_0^{N_x} x dN,$$

式中  $N$  为杂质浓度,  $t$  为扩散时间,  $x$  为深度. 从测定的杂质分布曲线(图 3)求积分和斜率, 即可求得扩散系数随杂质浓度变化关系曲线(图 9).

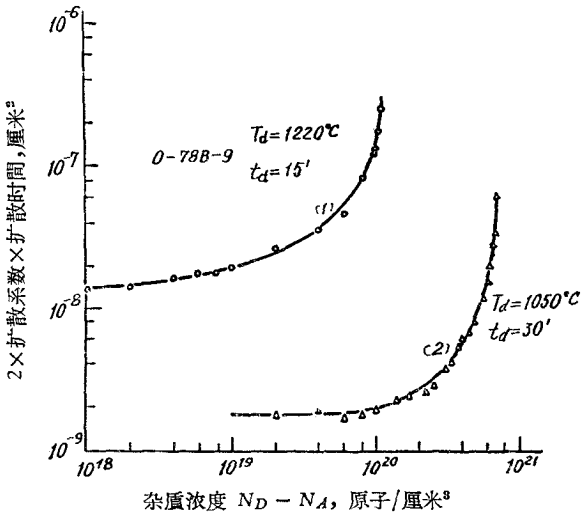


图 9 扩散系数与杂质浓度的函数依赖关系. 曲线(1)为作者实验结果, 曲线(2)为 Tannenbaum 用放射性示踪原子法得到的结果  
 $T_d$  为扩散温度;  $t_d$  为扩散时间

结果表明, 当杂质浓度超过  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup>, 扩散系数  $D$  随浓度增加而增大, 如图 9 所表明, 当杂质浓度从  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup> 增至  $10^{20}$  原子/厘米<sup>3</sup> 时, 扩散系数从  $1.06 \times 10^{-11}$  厘米<sup>2</sup>/秒增至  $6.66 \times 10^{-11}$  厘米<sup>2</sup>/秒. 对磷通过氧化层后在硅中扩散的具体分布, 当浓度低于  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup> 时(见图 4, 5, 6), 杂质浓度的分布曲线中没有出现平缓的部分, 而在高浓度时(见图 7, 8)亦观察到靠近表面一定深度内, 杂质的分布很为平缓; 所以对磷通过氧化层后在硅中扩散的分布, 在浓度高于  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup> 以上时, 同

样必須計及扩散系数与浓度的强烈依赖关系。

### 完全掩蔽失效时间 $t_m$

对具有不同厚度氧化层的样品(热生长氧化层厚度为  $1850 \text{ \AA}$ ,  $2000 \text{ \AA}$ ,  $2960 \text{ \AA}$ ,  $4200 \text{ \AA}$ ), 在  $1300^\circ\text{C}$  高温下进行时间长短不同的扩散, 然后用热探针测量检验硅的导电类型, 从而确定氧化层完全掩蔽开始失效的时间(样品表面从 P 型开始转变为 n 型——出现 p-n 结的时间), 氧化层厚度  $x_0$  与完全掩蔽失效时间  $t_m$  的关系如图 10 所示。薩支唐等在  $1050^\circ\text{C}$  下得到氧化层厚度  $x_0$  与完全掩蔽失效时间  $t_m$  間满足抛物线规律, 我们在  $1300^\circ\text{C}$  高温下得到的结果表明,  $x_0$  与  $t_m$  之間仍基本符合抛物线关系:

$$\frac{x_0}{\sqrt{t_m}} = L' \text{ (常数)},$$

$L'$  与扩散条件、原材料电阻率等有关。

这说明氧化层在  $1300^\circ\text{C}$  高温下仍有掩蔽效应, 磷通过氧化层需一定时间。

从抛物线规律得厚度为  $1850 \text{ \AA}$  的氧化层, 其完全掩蔽失效时间  $t_m$  等于 14 分。图 5 是扩散时间接近完全掩蔽失效时间附近的杂质分布, 实验采用的扩散时间为 15 分, 这类杂质分布的共同特点是表面浓度较低, 约  $10^{17}$  原子/厘米<sup>3</sup>, 结较浅, 这是由于氧化层的掩蔽效应所造成。

### 表面浓度

对原来没有热生长氧化层的样品, 在恒定源条件下, 从各次扩散结果测得的分布曲线直接给出了表面浓度, 表面浓度均为  $1-2 \times 10^{20}$  原子/厘米<sup>3</sup>, 这说明实验中恒定表面浓度条件是满足的。对热生长着不同厚度氧化层的样品, 经过足够的扩散时间(如图 7  $x_0 = 2650 \text{ \AA}$  的样品经过 36.5 分,  $x_0 = 4200 \text{ \AA}$  的样品经过 50 分)后, 其表面浓度分别都达到  $1-2 \times 10^{20}$  原子/厘米<sup>3</sup>。这结果表明磷通过不同氧化层后在硅中的扩散, 在一定时间后, 其表面浓度即与同样条件下没有热生长氧化层的扩散样品为同一数量级, 即对不同氧化层厚度, 经过足够的时间后, 硅中表面浓度不受氧化层厚度的影响, 而只由扩散源的蒸气压决定。

将图 8 中以  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$  为扩散源、磷通过氧化层后的扩散分布与以  $\text{P}_2\text{O}_5$  为源的磷通过相同厚度氧化层的扩散分布(图 7 中 5-28A-15 样品)比较, 可以看出: 在不同扩散源情况下, 磷通过氧化层后的扩散分布是很不相同的, 以  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$  为扩散源时, 就可获得高浓度且浅结的杂质分布, 这与扩散源的性质及条件有着密切的关系。

### 扩散过程中氧化层厚度的增长

以  $\text{P}_2\text{O}_5$  为扩散源的扩散过程中观察到氧化层厚度随扩散时间增长是显著的, 原来没有热生长氧化层的样品, 在不同扩散时间中所增长的氧化层厚度如下表所列。

扩散系统中如无  $\text{P}_2\text{O}_5$  扩散源存在或源潮化时, 在相同扩散温度、时间下, 实验观察不

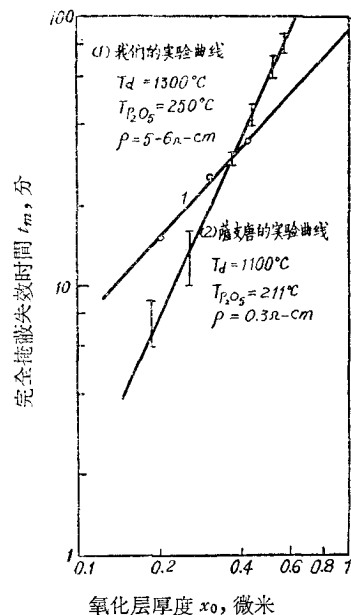


图 10 氧化层厚度  $x_0$  与完全掩蔽失效时间  $t_m$  的关系曲线  
 $T_d$  为扩散温度;  $T_{\text{P}_2\text{O}_5}$  为源温度;  
 $\rho$  为 P 型样品原始电阻率

表 氧化层在扩散过程增长的厚度

扩散时间, 分	扩散温度, °C	扩散过程增长的厚度, Å	源温度, °C
15	1220	900—1100	250
35	1300	2650—2900	250
40	1300	3180—3400	250
45	1300	3850—4040	250
50	1300	4040—4240	250

到氧化层的生长,因而可以认为扩散过程氧化硅层的生长是由于  $P_2O_5$  与硅起化学反应生成的,增长的厚度还与源蒸气压等因素密切相关。对磷通过氧化层后的扩散样品(氧化层厚度为 1850 Å, 2900 Å, 3940 Å, 4200 Å 等),扩散过程中也观察到氧化层厚度的增长,在相同扩散条件下,其增长厚度较原来没有氧化层的样品为小。实验结果表明:以  $P_2O_5$  为扩散源时,扩散过程中氧化层厚度是随时间显著增长的,扩散过程边界是移动推进的,由于边界的推进可能引起表面附近杂质的再分布,因而有可能影响磷在硅中扩散的分布。在不同条件下,氧化层厚度的增长对磷在硅中扩散分布的具体影响尚有待进一步研究探讨。

## 结 论

以上实验结果说明了磷在硅中扩散分布在恒定表面浓度下偏离余误差函数分布。如果认为扩散系数仅为浓度的函数,当浓度值为  $10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup>以上时,扩散系数与杂质浓度有强烈依赖关系。不同厚度的氧化层在 1300°C 高温下仍具有掩蔽效应,在完全掩蔽失效时间附近,杂质分布的共同特点是表面浓度较低( $\sim 10^{17}$  原子/厘米<sup>3</sup>),结较浅。对不同厚度氧化层,经过足够的时间后,硅中表面浓度不受氧化层厚度的影响,而只由扩散源的蒸气压决定。磷通过氧化层后扩散的具体分布情况还与扩散源的性质、条件有密切关系。扩散过程中氧化层厚度的增长有可能影响表面附近杂质的具体分布情况。

感谢黄敏先生在工作中给予的指导。在本文写作中黄昆先生提出了宝贵意见。容祖秀同志在准备样品和扩散实验中做了大量工作;李克诚、薛士铨同志在氧化层厚度测定和生长氧化层中给予我们具体帮助;张碧梧同学参加了部分的测量工作,特此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Sah, C. T., Sello, H., Tremere, D. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **11** (1959), 288.
- [2] Allen, R. B., Bernstein, H. and Kurtz, A. B., *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 334.
- [3] Tannenbaum, Eileen., *Solid State Electronics*, **2** (1961), 123.
- [4] Михайлова, Д. Н. и Касобов, И. Д., *ФТТ* **4** (1962), 1671.
- [5] 沈世纲,黄敏,于凤树:关于热生长  $SiO_2$  薄膜厚度的测量(见本学报本期)。
- [6] 林绪伦,黄敏,徐炳华:用四探针及阳极氧化方法测量硅中扩散层杂质分布(见本学报本期)。
- [7] Irvin, John. C., *Bell. Sys. Tech. J.*, **XLI** (1962), 387.
- [8] Mackintosh, I. M., *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962), 392.
- [9] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion* (1956), 148.

## DIFFUSION OF PHOSPHORUS INTO SILICON THROUGH SILICON DIOXIDE FILM GROWN BY THERMAL OXIDATION

CHEN CHEN-CHIA YOUNG CHENG-CHING HUANG HENG-CHI

(*Department of Physics, Peking University*)

### ABSTRACT

Detailed distributions of diffusion of phosphorus into silicon have been measured by the four-point probe method. During the measurement, each successive layer is removed by the anodic oxidation technique. These impurity distributions are found to deviate from the error function complement even with the surface concentration kept constant during diffusion. If it is assumed that this is due to a concentration dependence of the diffusion coefficient, the experimental results would indicate that the diffusion coefficient rises very rapidly when the concentration exceeds  $10^{19}/\text{cm}^3$ .

Detailed distributions of diffusion of phosphorus into silicon through silicon dioxide films of different thicknesses grown by thermal oxidation have also been measured by the method described above. The experimental data indicate that the silicon dioxide films remain effective for masking at a diffusion temperature as high as  $T_d=1300^\circ\text{C}$ . With diffusion time close to masking failure time, the surface concentration is found to be close to  $10^{17}/\text{cm}^3$  and the diffusion depth is found to be very small ( $\sim 1 \mu$ ). However, for sufficiently long diffusion times, the surface concentrations apparently reach an ultimate value not influenced by the thickness of the oxide film, it remains a constant as long as the vapour pressure of diffusant source is kept constant. Detailed distributions of diffusion of phosphorus through a silicon dioxide film are also found to be strongly dependent on the nature and the condition of the diffusing source. An increase of the thickness of the oxide film during diffusion has been observed; it might affect the impurity distribution especially in the region near the surface.