

## 磷在硅表面氧化层中的扩散\*

李克誠 薛士鑒 祝忠德 黃詠

(北京大学物理系)

### 提 要

用示踪原子方法,研究了磷 ( $\text{Na}_2\text{HP}^{32}\text{O}_4$ ) 在  $p$  型硅表面氧化层中的扩散。硅单晶的电阻率为 5—6 欧姆·厘米。氧化层是在高温下水汽中生长的,其厚度为 0.5—0.6 微米,是用灵敏度为  $10^{-5}$  克/刻度的微量天平测定的。发现在  $1245^\circ\text{C}$  时氧化层的生长规律服从  $X^{1.85} = 1.4 \times 10^{-2} t$ , 其中  $X$  为氧化层的厚度,单位为微米;  $t$  为氧化层的生长时间,单位为分钟。其红外吸收的测量结果与文献中的数据基本一致。扩散是在充满空气的封闭石英管中进行的,扩散温度为  $700\text{—}1250^\circ\text{C}$ , 扩散时间从 4 分钟到 5 小时。实验结果表明,磷在  $\text{SiO}_2$  层中的浓度分布不能直接用菲克第二定律描述,它可以看成是一个均匀分布和一个遵守菲克第二定律的分布的迭加。按后一种分布得到在  $700\text{—}1200^\circ\text{C}$  范围内的扩散系数的温度依赖关系:  $D = 1.9 \times 10^{-9} \exp(-1.1/kT)$  厘米<sup>2</sup>/秒。均匀分布部分的浓度为  $(1\text{—}8) \times 10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup>。文中对所用方法和所得结果作了简单讨论。

### 一、引 言

硅表面热生长氧化层对某些杂质向硅中的扩散有阻碍作用<sup>[1]</sup>, 在硅器件的制造中已经广泛地利用来控制结的几何形状<sup>[2]</sup>, 即所谓氧化层掩蔽技术。对于影响掩蔽作用的因素已经进行了许多研究工作, 指出可以通过改变表面氧化层的厚度、扩散温度、扩散时间等条件来控制对磷的掩蔽作用。为了进一步了解各种影响因素的作用, 就需要研究磷在硅表面氧化层中扩散的问题。这就是本文的目的。

薩支唐等<sup>[3]</sup>及 Allen 等<sup>[4]</sup>曾对这个問題作过研究, 但是他們都是根据扩散后硅中的扩散层电导、结深或导电类型的改变来推想这个过程的, 因此, 对于研究磷在氧化层中的扩散过程来说是間接的。他們的結果都指出: 磷是以扩散方式穿过氧化层而进入硅中的, 并且推求了相应的扩散参量。对这个問題的直接测量, 至今还未見到。

在本文中対磷在硅表面氧化层中的分布用放射性示踪原子方法作了直接测量。

### 二、实 驗

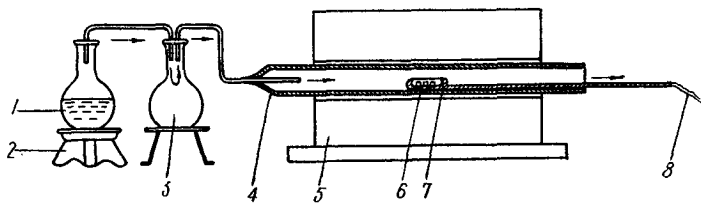
主要的实验装置及实验方法可以分成三部分。

#### 1. 硅表面热生长氧化层

硅表面的氧化层是在高温下于水汽中生长的, 实验装置如图 1 所示。

在高温电炉达到所需要的温度后, 将左边烧瓶中的蒸馏水加热至沸腾, 水蒸汽经过缓

\* 1964 年 3 月 13 日收到。



1—蒸馏水; 2—电炉; 3—缓冲瓶; 4—石英炉管; 5—高温炉;  
6—硅片; 7—石英舟; 8—铂-铂铑温差电偶

图1 硅表面热生长氧化层的装置

冲瓶后,进入高温电炉的炉管。水蒸汽流量大小影响炉温变化,因此在生长氧化层过程中需要控制和调节水汽流,使之接近稳定。氧化层生长过程中样品的温度用铂-铂铑温差电偶测量。生长前石英炉管及石英舟经过仔细的清洁处理。

实验样品为  $p$  型硅单晶,电阻率为 5—6 欧姆·厘米,大小为  $5 \times 10 \times 1$  毫米<sup>3</sup>。硅片用 305 号金刚砂仔细磨平,并在金相显微镜 ( $15 \times 15$ ) 下检查,要求表面平整和没有划痕。洗去油渍后在氢氟酸、硝酸和冰醋酸 (1:5:0.5) 的腐蚀液中腐蚀 4 到 6 分钟至表面光亮。然后再经清洗,干燥后即 在  $1245^{\circ}\text{C}$  下生长氧化层。这样得到的氧化层在金相显微镜下检查是完整的,薄膜干涉颜色一致。其厚度是由观察垂直入射光的干涉颜色和用微量分析天平 (灵敏度为  $10^{-5}$  克/刻度) 称重量两种方法确定的。

## 2. 扩散

扩散源为磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),示踪原子为磷的放射性同位素磷-32。把它的水溶液涂在氧化层表面,涂层很薄以致观察不出干涉颜色的显著变化。烘干后即封入石英管中(管中为约 1 大气压的空气),石英管的直径约为 1 厘米,长约 6—8 厘米。扩散是在高温管式电炉内进行的。在扩散过程中用铂-铂铑温差电偶指示温度,温度起伏小于  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。所有样品都是迅速冷却的,在短时间扩散中,扩散时间的误差一般小于 1 分钟。

在扩散过程中氧化层有些生长,在短时间扩散中,生长厚度小于 0.05 微米,长时间扩散中,生长厚度可达 0.1 微米左右。

## 3. 磷-32 在氧化层中分布的测量

在测量之前,先去掉扩散样品反面及侧面的氧化层和 50—100 微米厚的硅层以减小测量误差。磷-32 在氧化层中的分布是用逐次去层后测量剩余样品的放射性强度得到的。扩散层很薄,对磷-32 的吸收可以忽略,所以测量的是样品中磷-32 的总放射性强度,我们称之为积分强度。去层用腐蚀方法。腐蚀液为 1:20 的氢氟酸水溶液,在接近  $100^{\circ}\text{C}$  的水浴中进行,每次腐蚀固定为 30 秒左右。去层厚度约为 0.07—0.08 微米。实验表明,不同次腐蚀去层的厚度是可以重复的。氧化层厚度是由与已知厚度样品比较干涉颜色而确定的,对颜色估计的偏差约为  $\pm 0.01$  微米,再参考了腐蚀速率可使确定厚度引起的误差约为  $\pm 0.005$  微米,即  $\pm 7\%$  左右。

放射性强度的测量用盖革-密勒计数管和 64 进位定标器,用比较法确定原子数目。

# 三、结 果

## 1. 硅表面氧化层的生长规律及其性质

在 1245°C 下經不同時間生长的氧化层,用称重量方法对其确定的厚度数值列于表 1. 这些数值是多次测量的平均值,其誤差不大于  $\pm 16\%$ . 在氧化过程中,样品增加的重量即为氧的重量,由此計算得到氧化层中氧与硅的数量比符合二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 的比例. 氧化层厚度在 0.332 微米以下的样品,对垂直入射光的干涉顏色与文献[5]中經折射率修正后的数据一致. 将表 1 的数据用图綫表示(见图 2),求得  $\text{SiO}_2$  热生长的規律为

$$X^{1.85} = 1.4 \times 10^{-2} t,$$

式中  $X$  代表氧化层厚度,单位为微米;  $t$  代表生长時間,单位为分钟.

表 1 在 1245°C 下生长氧化层的数据

生长氧化层的时间(分钟)	3	6	9	12	15	18
氧化层厚度(微米)	0.185	0.258	0.332	0.384	0.442	0.476

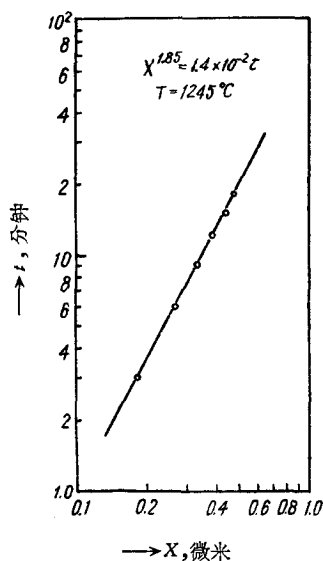


图 2 氧化层厚度与生长时间的关系 (生长温度 1245°C)

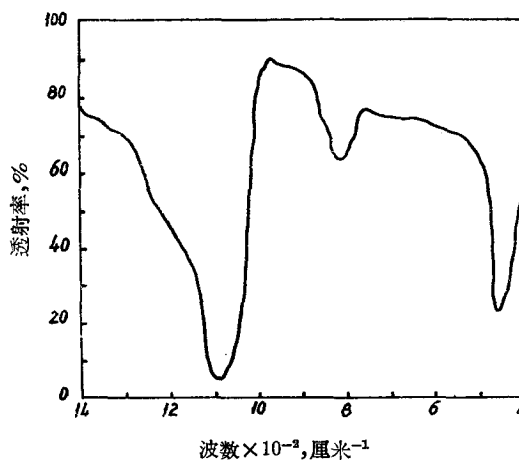


图 3 氧化层的红外吸收曲线

为了进一步判断氧化层的性质,我們作了紅外吸收測量. 測量工作是用 UR-10 型紅外分光光度計进行的,其吸收曲綫如图 3 所示. 結果指出,在 2 微米到 25 微米的波长范围内有三个吸收峰,其波长数值分别为 9.3, 12.4 和 21.2 微米. 这些数值与文献[6]中  $\text{SiO}_2$  的紅外測量結果基本一致,只是 21.2 微米吸收峰略有差別.

由以上結果可見,在上述实验条件下生长的氧化层确为  $\text{SiO}_2$ ,其厚度与生长時間接近抛物綫关系,但幂指数要小些,其生长速度比在湿氧或湿氮(水温在 30°C 附近)中大得多.

## 2. 磷-32 在氧化层中的分布

在 700°—1250°C 温度范围内測量了磷在  $\text{SiO}_2$  层(厚度約为 0.5—0.6 微米)中扩散的积分分布,扩散時間从 4 分钟到 5 小时. 典型的实验結果如图 4 所示,图中  $N(x)$  是厚度为  $x$  的  $\text{SiO}_2$  层中磷原子总数,  $x$  自  $\text{SiO}_2$ -Si 交界面算起. 在处理結果时,我們首先考虑

它是否能用简单的扩散分布解释,为此我们把它和理论的双层介质中扩散分布比较(假设扩散系数为常数,并在扩散过程中保持了恒定表面浓度)。图 5, 6 具体表示了这种对比,给出的是  $\lg \frac{N(x)}{N(x_0)}$  对

$x$  的图线,  $x_0$  是  $\text{SiO}_2$  层的起始厚度。

图中,点是实验点,实线是在  $\text{SiO}_2$ -Si 界面假设几种不同边界条件时的理论曲线。在图 5 中,1 表示磷在  $\text{SiO}_2$ -Si 界面两侧的浓度及扩散参量完全一样,即按余误差函数分布; 2 仍表示上述情形,但只计入  $\text{SiO}_2$  层中磷原子数量时的积分分布; 3 表示磷不能穿过  $\text{SiO}_2$ -Si 界面,即完全堆积在  $\text{SiO}_2$  层中的极限情形; 4 表示凡到达  $\text{SiO}_2$ -Si 界面的磷原子都迅速进入硅中,在  $\text{SiO}_2$ -Si 界面处,  $\text{SiO}_2$  中磷原子保持为零的极限情形。当扩散深度和  $\text{SiO}_2$  层厚度相比很小时,这四条理论曲线重合。图 6 即相应于这种情形。

图 5 和图 6 表明,实验点甚至不能在各种极端理论曲线范围内描述,也就是说,磷在  $\text{SiO}_2$  层中的分布不仅不是简单的余误差分布,而且也不能用双层介质的效应来解释。

从图 4 可见,  $N(x)$  对  $x$  的曲线可以看成是两部分的迭加,一部分为均匀分布(积分分布曲线为直线),而另一部分是一个迅速下降的分布。与图 4 相应的浓度分布曲线示于图 7。我们还测得了另一类  $N(x)$  对  $x$  的分布,如图 8 所示,它们可以看成是一个均匀分布。这些样品在实验上的特点是在表面上涂的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  较少,其总数约为前一种情形的百分之几。

我们发现,对于图 4 一类的分布,当减掉一个均匀分布以后,剩余部分可以用余误差函数曲线近似,如图 3

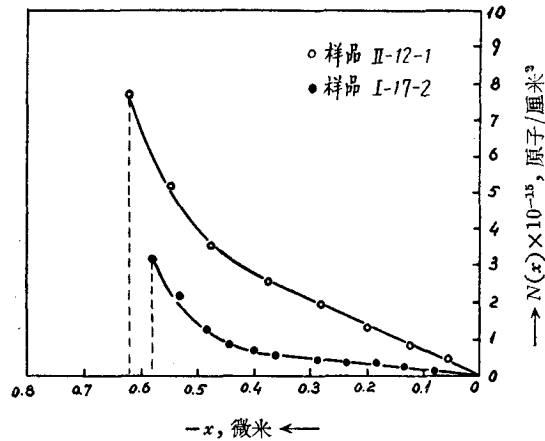


图 4 磷在硅表面氧化层中扩散的积分分布

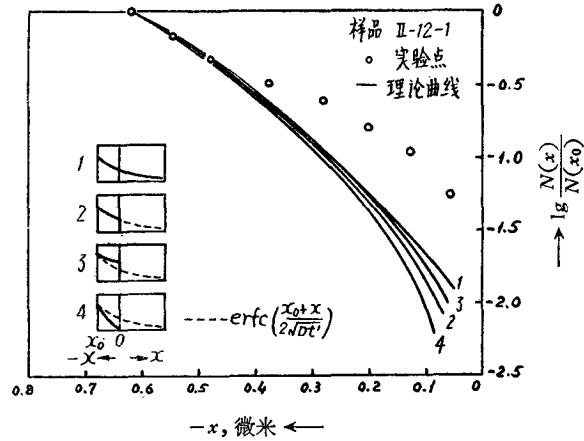


图 5  $\lg \frac{N(x)}{N(x_0)}$  对  $x$  的曲线

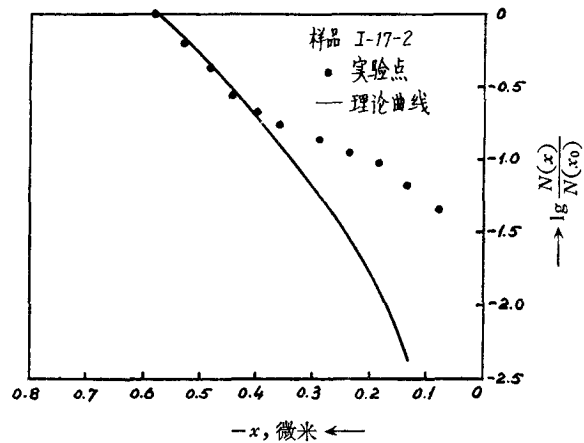


图 6  $\lg \frac{N(x)}{N(x_0)}$  对  $x$  的曲线

所示。由此，我們求得了与这部分相应的扩散系数  $D$ ，并发现  $D$  随温度的变化遵从一般指数规律：

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT),$$

其中  $D_0 = 1.9 \times 10^{-9}$  厘米<sup>2</sup>/秒， $\Delta E = 1.1$  电子伏特， $T$  为绝对温度 ( $^{\circ}\text{K}$ )。  $D$  与  $\frac{1}{T}$  的关系示于图 10。在同一图中还画出了薩支唐等及 Allen 等的結果以作比較。由积分分布曲线的直線部分求得了均匀分布的浓度  $C_p$ ，从图 8 一类的分布亦可求得一个均匀分布浓度  $C_p$ 。不同扩散温度与不同扩散时间的  $D$  及  $C_p$  值列于表 2 中。对于  $700^{\circ}$ — $1200^{\circ}\text{C}$ ， $D$  的范围为  $2.8 \times 10^{-15}$ — $2.5 \times 10^{-13}$  厘米<sup>2</sup>/秒， $C_p$  的范围为  $(1-8) \times 10^{19}$  原子/厘米<sup>3</sup>。对于积分分布为直線的情形， $C_p$  值要小一些。

对于扩散过  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的氧化层，我們也作过紅外吸收测量，結果表明  $3^{\circ}\text{C}$  ←

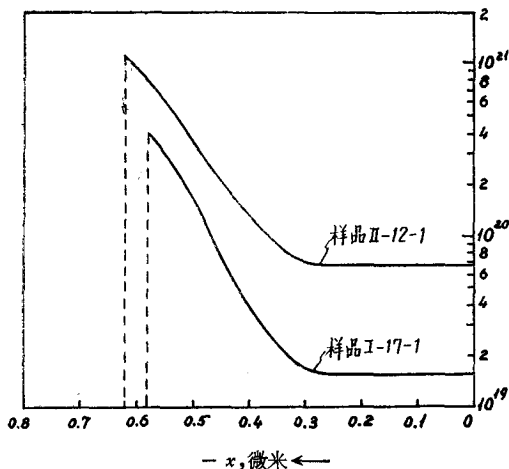


图 7 磷在硅表面氧化层中的扩散分布

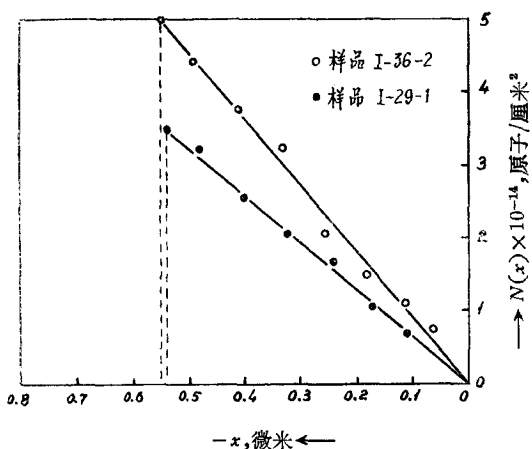


图 8 磷在硅表面氧化层中扩散的积分分布

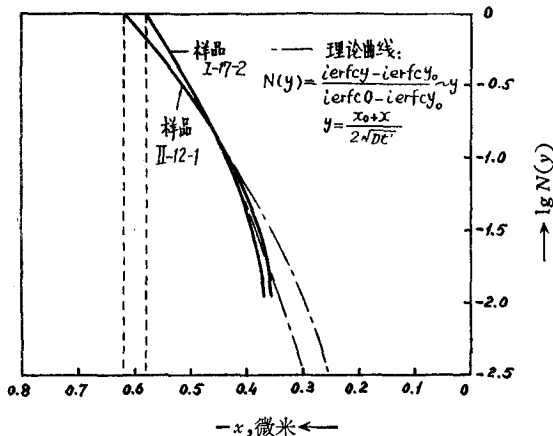


图 9  $\lg N(y)$  对  $x$  的曲线

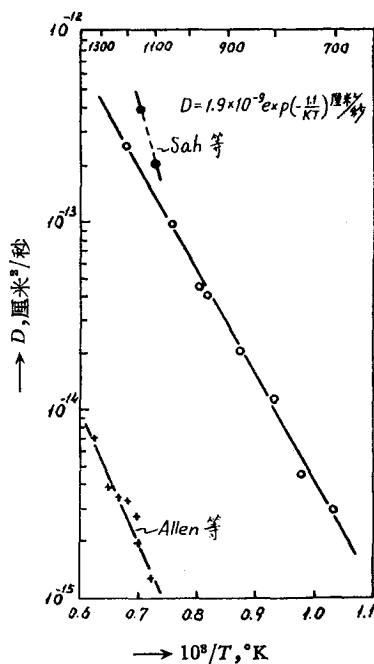


图 10  $D$  对  $\frac{1}{T}$  的曲线

表 2 磷在硅表面氧化層中的擴散

樣品號	擴散溫度 $T^{\circ}\text{C}$	擴散時間 $t$ 分	擴散係數 $D$ 厘米 <sup>2</sup> /秒	表面濃度 $C_s$ 原子/厘米 <sup>3</sup>	均勻分布濃度 $C_p$ 原子/厘米 <sup>3</sup>
II-12-1	698	300	$2.8 \times 10^{-15}$	$9.9 \times 10^{20}$	$6.9 \times 10^{19}$
I-36-1	749	120	$4.3 \times 10^{-15}$	$2.8 \times 10^{20}$	$1.6 \times 10^{19}$
I-36-2	749	120	—	—	$1.0 \times 10^{19*}$
II-11-2	800	240	$1.1 \times 10^{-14}$	$2.3 \times 10^{20}$	$2.0 \times 10^{19}$
I-14-1	871	8	$2.0 \times 10^{-14}$	$1.5 \times 10^{20}$	$7.7 \times 10^{19}$
II-9-2	951	120	$3.9 \times 10^{-14}$	$1.8 \times 10^{20}$	$4.3 \times 10^{19}$
I-17-2	969	20	$4.5 \times 10^{-14}$	$3.9 \times 10^{20}$	$1.6 \times 10^{19}$
I-8-1	1045	10	$9.4 \times 10^{-14}$	$2.2 \times 10^{20}$	$1.0 \times 10^{19}$
I-29-1	1095	11	—	—	$6.5 \times 10^{18*}$
II-6-2	1098	91	—	—	$1.2 \times 10^{18*}$
I-15-1	1195	4	$2.5 \times 10^{-18}$	$8.5 \times 10^{20}$	$6.0 \times 10^{19}$
I-25-1	1250	5	—	—	$7.3 \times 10^{18*}$
II-2-2	1250	30	—	—	$1.4 \times 10^{18*}$

\* 積分分布為直線。

其吸收峯與沒有擴散過的氧化層完全一樣。

#### 四、討 論

關於磷在硅表面氧化層中的擴散分布，過去沒有人作過直接的測量，因此無法比較，已有的只是薩支唐、Allen 等人作過的一些推測。我們的測量結果表明，無論擴散溫度高低，擴散時間長短，磷在硅表面氧化層中的擴散分布都可以分為兩個顯著不同部分的迭加。顯然，能夠分為兩個部分的前提，是這兩個部分分布所相應的物理過程可以近似地看成是獨立的。而且從結果看來，與這兩個過程相聯系的擴散速度是很不相同的。

迅速下降的部分，近似地服從余誤差函數分布，而且其  $D$  對  $1/T$  的圖綫是符合一般  $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$  規律的，因此可以認為是普通的或簡單的擴散過程。

對於均勻分布部分，值得注意的特點是：（1）無論擴散溫度的高低和擴散時間的長短，磷總是到達  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  交界面，而且  $C_p$  值比較接近；（2）我們還測量了一些厚氧化層的樣品（ $x_0 \approx 1$  微米），發現均勻分布部分也一直延伸到  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  交界面；（3）有些樣品的  $N(x)$  對  $x$  圖綫只有直綫部分，而其相應的  $C_p$  值要小一些；（4）脫水的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  熔點為  $985^{\circ}\text{C}$ ，我們在實驗中觀察到，它只是在熔化後，即溫度高於  $985^{\circ}\text{C}$  時，才與石英管作用，而且上述工作中包括了處在熔化和不熔化兩個狀態的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ，因此不能解釋為是“溶解”過程。根據目前這些實驗結果以及磷與  $\text{SiO}_2$  作用的事實判斷，這一部分最自然的解釋似乎是一個反應限制的擴散過程，其擴散速度是很快的。當磷原子總量不夠多，而且擴散時間足夠長時，將不會出現緩慢擴散部分的分布，可能圖 8 所表示的分布即相當於這種情形。

由於問題的複雜性質，只能作較初步的推斷，我們還將在更廣泛的條件下，系統地研究磷在  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  中的擴散過程。

在結果的分析討論中，黃昆教授給我們提出了許多寶貴意見；在放射性測量方面，虞

福春教授和李坤同志给了我们不少帮助；氧化层红外吸收的测量是黄植文同志帮助进行的；朱以南和张忠仁等同志参加了部分工作，特在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Frosch, C. J. and Derick, L., *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957), 547.  
 [2] 例如可参见: Ascher, J. F., Bittmann, C. A., Hare, W. F. J. and Kleimack, J. J., *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959), 415; Little, W. A., *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960), 789.  
 [3] Sah C. T. (薩支唐), Sello, H., Tremere, D. A., *J. Phys. and Chem. Solids*, **11** (1959), 288.  
 [4] Allen, R. B., Barnstein, H. and Kurtz, A. D., *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 334.  
 [5] Rollet, J., *S. B. Akad. Wiss. Wien*, **57** (1878), 299.  
 [6] Ligenza, J. R. and Spitzer, W. G., *J. Phys. and Chem. Solids*, **14** (1960), 131.

## ДИФФУЗИЯ ФОСФОРА В ОКИСНОМ СЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Ли Кэ-чэн Сюэ Ши-инь Чжу Чжун-дэ Хуан Юнь  
 (Пекинский университет, физический факультет)

### Резюме

С помощью метода меченых атомов исследована диффузия фосфора ( $\text{Na}_2\text{HP}^{32}\text{O}_4$ ) в окисном слое на поверхности кремния  $p$ -типа с удельным сопротивлением 5—6 ом·см. Рост окисного слоя толщиной 0,5—0,6 мк проводился в водяных парах при высоких температурах. Для определения толщины окисного слоя использовались микровесы с чувствительностью  $10^{-5}$  г/дел. Выяснено, что рост окисного слоя при 1245°C подчиняется закону  $X^{1,85} = 1,4 \times 10^{-2}t$ , где  $X$ —толщина окисного слоя в мк,  $t$ —время роста в мин. Результаты измерений по инфракрасному поглощению окисным слоем согласуются с литературными данными. Диффузия проводилась в кварцевых ампулах, заполненных воздухом, в интервале температур 700—1250°C и в различное течение времени, начиная с 4 мин до 5 ч. Результаты исследования показали, что распределение концентрации фосфора в слое  $\text{SiO}_2$  не описывается непосредственно вторым законом Фика. Оно может быть рассмотрено как наложение двух частей, из которых одна (I) соответствует равномерному распределению концентрации, а другая (II) подчиняется второму закону Фика. По части II определена температурная зависимость коэффициента диффузии в интервале 700—1200°C, которую можно записать в виде:  $D = 1,9 \times 10^{-9} \exp(-1,1/kT)$  см<sup>2</sup>/сек. Концентрация фосфора, соответствующая части I, равна  $(1-8) \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В работе дано краткое обсуждение использованного метода и полученных результатов.