

05/901

半导体工艺原理

下 册

成都电讯工程学院
刘国维 谢孟贤 编

国防工业出版社



73.71
855

半导体工艺原理

下 册

成都电讯工程学院

刘国维 谢孟贤 编

国防工业出版社

内 容 简 介

《半导体工艺原理》一书分为上、下两册，本书为下册，主要内容有：外延，光刻，电极，表面钝化技术和半导体器件的可靠性。本书以固体物理为基础，从物理、化学的角度对半导体器件的工艺原理和工艺中常见的问题进行讲解和分析，对工艺本身仅做一般性介绍。

本书为职工业余大学半导体专业的专业课教材，也可供大专院校师生和本专业的工程技术人员、工人参考。

1980/11

半 导 体 工 艺 原 理

下 册

成都电讯工程学院

刘国维 谢孟贤 编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张10¹/₄ 236千字

1980年11月第一版 1980年11月第一次印刷 印数：0,001—7,200册

统一书号：15034·2016 定价：1.10元

前 言

本书是为职工业余大学半导体专业而编写的，分上、下两册出版。上册主要内容有：半导体的晶体结构，半导体中的杂质和缺陷，相图，扩散和氧化。本册为下册，主要内容有：外延，光刻，电极系统，表面钝化技术和半导体器件的可靠性。书中以固体物理为基础，从物理、化学的角度对半导体器件的工艺原理和工艺中常见的问题进行讲解和分析，对工艺本身仅做一般性介绍。从这个目的出发，外延的重点放在其机理和杂质浓度的分布上，光刻的重点放在提高其质量的措施和新技术上，电极的重点放在欧姆接触的原理和常见问题的分析上。当前，电子技术对半导体器件提出了愈来愈高的要求，使表面钝化技术和半导体器件的可靠性成为必不可缺的两个重要课题。为此，我们编写了这两章做为本书的结束。其中，表面钝化技术的重点放在硅-二氧化硅界面的特征和各种表面钝化技术的原理上，可靠性的重点放在其基本概念（从数理统计的角度出发）及器件中常见的失效机理上。

本书在编写过程中曾得到刘清太同志的大力协助，校阅和整理了各章。同时，还得到四机部一四二四所等研究所和工厂的热情协助，在此，特向他们表示衷心的感谢。

由于编写时间仓促，水平有限，难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

一九七九年六月

目 录

第六章 外延	1
§ 6-1 四氯化硅氢还原法外延生长原理	1
§ 6-2 四氯化硅氢还原法外延生长条件	5
§ 6-3 外延层中杂质浓度的分布	8
§ 6-4 硅烷热分解法外延技术简介	14
§ 6-5 外延层中的缺陷	18
§ 6-6 外延层的检测	22
第七章 光刻	32
§ 7-1 光刻胶 (光致抗蚀剂)	33
§ 7-2 光刻工艺	35
§ 7-3 光刻中的常见问题	40
§ 7-4 提高光刻技术的一些措施	42
第八章 电极系统	55
§ 8-1 金属-半导体接触	55
§ 8-2 欧姆接触	60
§ 8-3 金属电极材料	62
§ 8-4 金属电极系统的失效机理	64
§ 8-5 GaAs 的欧姆接触	74
第九章 表面钝化技术	78
§ 9-1 硅-二氧化硅界面特性及其对器件性能的影响	78
§ 9-2 MOS C-V 分析	88
§ 9-3 低温钝化 (LTP) 技术	103
§ 9-4 磷硅玻璃 ($P_2O_5 \cdot SiO_2$) 钝化	107
§ 9-5 氮化硅钝化	111
§ 9-6 三氧化二铝钝化	119
§ 9-7 化学钝化	125
§ 9-8 氮氢烘焙	129
第十章 半导体器件的可靠性	131
§ 10-1 可靠性基础知识	131
§ 10-2 器件的失效规律和常用的寿命分布	137
§ 10-3 可靠性试验	143
§ 10-4 失效机理	147
§ 10-5 提高器件可靠性的措施	154

第六章 外 延

“外延”一般是指在单晶衬底上生长单晶层的技术。新生长的单晶层简称为外延层，长好了外延层的单晶片称为外延片。

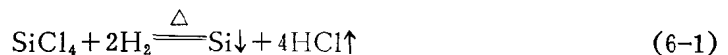
外延是在60年代初发展起来的一种极其重要的半导体技术，现在它已经得到了十分广泛的应用。从材料来讲，除 Ge、Si 以外，其它如 GaAs、InSb、InP、SiC 等半导体也都发展了外延技术。从器件来讲，不仅晶体管 and 集成电路，而且微波器件、发光器件等也都广泛采用了外延技术。从方法来讲，除 Ge、Si 器件和集成电路中已普遍采用的气相生长以外，液相外延（从液态生长外延层的方法）在一些领域（例如 GaAs 体效应器件）也已成为主要的外延方法；为了某些特殊的目的，还发展了真空蒸发、真空溅射、分子束等，在真空中直接把原子射到衬底表面而生长外延层的技术；另外，还发展了固相外延，就是利用 Ge、Si 在很低温度下能穿透某些金属薄膜的特性来生长外延层的方法。从外延片的结构来看，外延层不仅能生长在同一种材料的衬底上，而且还可以生长在不同材料的衬底上，即所谓异质外延。例如在蓝宝石上生长硅层——SOS 结构。

本章介绍硅气相外延生长中的典型规律，和外延层中的杂质浓度分布及缺陷。主要论述目前生产中最为广泛采用的四氯化硅 (SiCl_4) 氢还原法外延技术，另外也简单介绍硅烷 (SiH_4) 热分解法外延技术。最后介绍外延层的检测问题。

§ 6-1 四氯化硅氢还原法外延生长原理

一、外延过程中的化学反应

简单地说， SiCl_4 氢还原法外延就是把硅单晶片（衬底）加热到 1200°C 左右，将掺有 SiCl_4 蒸汽的氢气流过片子表面，利用高温下的化学反应：



硅原子被释放，在硅表面上生成外延层，HCl 则被气流排走。所用外延系统的主要部分如图 6-1 所示。

反应式 (6-1) 是一个吸热反应。只有在温度高于 1000°C 时才有明显的反应速度。因此，在用 SiCl_4 外延时，加热温度必须在 1000°C 以上。

反应式 (6-1) 也是一个可逆反应。如果反应室中的 HCl 不能及时排除，则有腐蚀硅衬底的作用。实际上，生长前的所谓 HCl 气相腐蚀，就是利用了这一作用，以去除衬底表面所残留的损伤层。

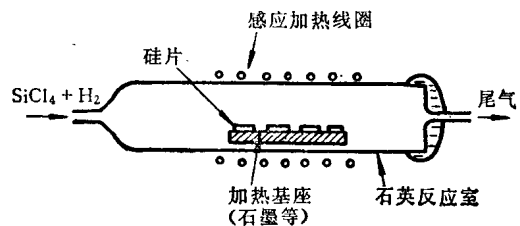
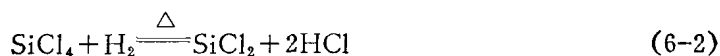


图6-1 外延系统

分析表明, 上述反应式 (6-1) 是以下两个反应反复进行的结果:



由这些反应可以了解到:

(1) 用 SiCl_4 氢还原法外延是易于获得单晶层的。因为式 (6-3) 所表示的化学反应, 只有当两个 SiCl_2 分子同时在硅衬底表面上相碰时才有可能发生, 这就意味着硅原子不易在衬底表面以外的气相中释出; 否则, 若硅原子能在气相中释出, 则有可能导致硅原子的过早核化而在衬底表面上形成多晶层 (比较 § 6-4 中讲述的 SiH_4 热分解法外延技术)。

(2) 外延生长速度与 SiCl_4 浓度有关。当 SiCl_4 浓度较小时, 反应式 (6-3) 主要朝右方进行, 即以硅原子的释放过程为主, 这对应着外延生长过程; 但是, 当 SiCl_4 浓度过大时, 则反应式 (6-3) 朝左方进行, 即对应着腐蚀硅衬底的作用。故严格地说, 在外延生长的同时, 也存在着腐蚀作用——反向腐蚀效应, 只不过在 SiCl_4 浓度较小时, 生长作用是主要的, 而在 SiCl_4 浓度较大时, 腐蚀作用是主要的。图 6-2 是外延生长速度与 SiCl_4 浓度之间的一个实验关系。可见, 在 $0 < Y < 0.1$ 时, V 随着 Y 而增大, 生长作用占优势 (特别, 在 $V \approx 1 \mu\text{m}/\text{min}$ 处, V 与 Y 之间基本上是线性关系); 在 $0.1 < Y < 0.28$ 时, V 随 Y 而减小, 这意味着腐蚀作用越来越大于生长作用; 而在 $Y > 0.28$ 时, V 为负值, 即反向腐蚀效应占绝对优势。

总之, 从化学反应来看, SiCl_4 氢还原法外延具有以下特点: (1) 生长温度较高; (2) 在生长的同时还存在着反向腐蚀效应; (3) 不存在气相核化现象, 易于获得单晶层。

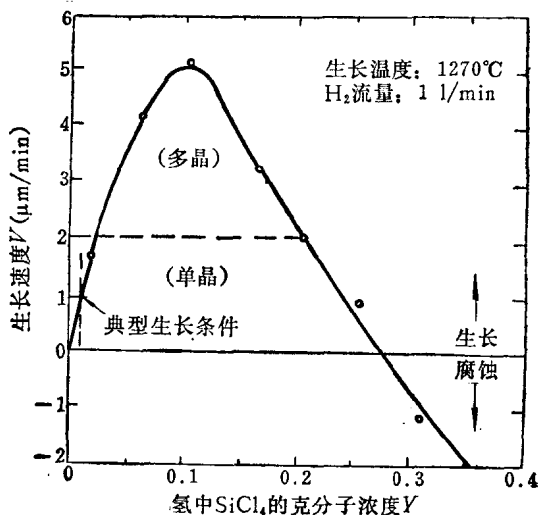


图 6-2 外延生长速度与 SiCl_4 浓度的关系

二、生长过程的简单分析

根据上述化学反应, 可以将外延生长过程简述如下: 首先把气体源 ($\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$) 运输到硅衬底表面上 (硅衬底先经加热到 1000°C 以上); 然后源被吸附在衬底表面上, 并发生上述的化学反应而释放出硅原子, 同时排走 HCl ; 继而硅原子在衬底表面上作有规则的排列, 从而形成单晶外延层。由于高温下原子在衬底表面上的排列过程很迅速, 如果表面吸附和排除 HCl 的速度都很快, 则外延生长速度将主要取决于源气体 (基本上是指 SiCl_4 , 因 H_2 是过量的) 运输到衬底表面上去和相继在衬底表面上发生化学反应这两个步骤的快慢。根据这种看法, 下面简单分析外延生长的速度问题。

图 6-3 是概括外延层生长过程的一种简单模型。其中假设气体源垂直于纸面流动, 虚

线表示气相中 SiCl_4 的浓度分布, C_G 是气相中 SiCl_4 分子的浓度, C_S 是硅片表面上的 SiCl_4 分子浓度, F_1 是 SiCl_4 分子从气相转移到硅片表面的分子流密度, F_2 是外延生长中 (表面化学反应) 所消耗的 SiCl_4 分子流密度 (粒子流密度 = 单位时间内, 垂直通过单位面积的粒子数目)。

可以近似地认为, 分子流密度 F_1 与浓度差 ($C_G - C_S$) 成正比, 即

$$F_1 = h(C_G - C_S) \quad (6-4)$$

其中比例常数 h 称为气相质量转移系数。按照气体理论的分析知道, 气体分子转移的快慢受温度的影响小, 因此 h 应当与温度关系不大。

由于外延生长速度一般较低 ($\approx 1\mu\text{m}/\text{min}$), 故可以认为

$$F_2 = KC_S \quad (6-5)$$

其中比例系数 K , 称为表面反应速度常数。按照化学反应的规律, 化学反应速度与温度 T 密切相关, 并大体服从以下指数关系:

$$\text{反应速度} \propto e^{-\Delta E/kT} \quad (6-6)$$

式中 ΔE 是分子发生化学反应所必须具备的能量 (即反应的“激活能”), k 为玻耳兹曼常数。式 (6-6) 表明, 化学反应速度, 即 K 值将随温度的下降而迅速降低。

在稳态外延生长情况下, 应有

$$F_1 = F_2 = F$$

从而有

$$h(C_G - C_S) = KC_S$$

所以, 在硅表面上的 SiCl_4 分子浓度为

$$C_S = \frac{hC_G}{K + h} = \frac{C_G}{1 + K/h} \quad (6-7)$$

于是

$$F = F_2 = KC_S = \frac{KhC_G}{h + K}$$

所以外延层的生长速度为 (硅晶体的原子密度 $N = 5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$)

$$V = \frac{F}{N} = \frac{KhC_G}{(K + h)N} = \frac{hK}{h + K} \cdot \frac{C_T}{N} Y \quad (6-8)$$

式中, C_T 为单位体积混合气体中的分子总数; $Y = C_G/C_T$ 为气相中的 SiCl_4 克分子浓度。

由式 (6-8) 可知:

(1) 外延生长速度 V 正比于 SiCl_4 浓度 Y , 这与图 6-2 在 Y 值较小时的实验结果是一致的。但在 Y 值较大、腐蚀过程不可忽略时, 则式 (6-8) 失效。

(2) 在 Y 值一定时, 外延生长速度将取决于 h 和 K 中的较小者。这时有两种极限情况:

(i) $h \ll K$ 时, 式 (6-7) 给出 $C_S \approx 0$, 这时决定外延生长速度的是 SiCl_4 转移的快慢, 即 SiCl_4 分子自气相转移到硅片表面上去的快慢, 称为气相质量转移控制。这时有

$$V \approx \frac{C_T}{N} hY \quad (6-9)$$

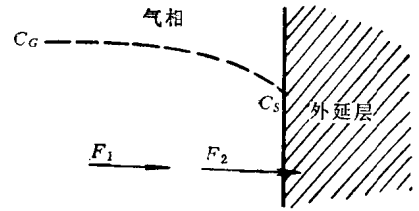


图6-3 简单的生长模型

(ii) $h \gg K$ 时, 式 (6-7) 给出 $C_s \approx C_G$, 这时表面化学反应速度决定着外延生长速度, 称为表面反应控制。这时有

$$V \approx \frac{C_T}{N} KY \quad (6-10)$$

三、停滞层模型

后面我们将会看到, 一般的外延生长都是在气相质量转移控制的范围内进行的, 因此下面将进一步讨论气相质量转移过程的问题。

图 6-4 是描述气相质量转移过程的一种最简单的图象, 即认为在硅片表面上有一层厚度为 δ 的停滞层, 层中的气体流速为 0, 而在该停滞层以外的区域, 气体以均匀速度流动。显然, 这时通入反应室的 SiCl_4 , 只有通过扩散才能穿过停滞层而到达硅片表面, 这时决定外延生长速度的应当是 SiCl_4 分子扩散通过停滞层的快慢。

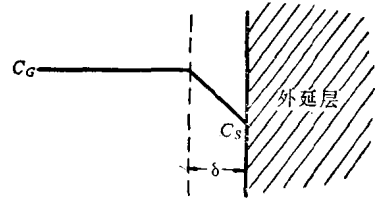


图 6-4 停滞层模型

因为停滞层两边的浓度差为 $(C_G - C_s)$, 则停滞层中的浓度梯度可近似为 $(C_G - C_s)/\delta$ 。因此, 根据费克 (Fick) 第一定律, 穿通停滞层的 SiCl_4 分子流密度为

$$F_1 = D_G \frac{(C_G - C_s)}{\delta} \quad (6-11)$$

式中 D_G 是 SiCl_4 在 H_2 中的扩散系数。在室温下, $D_G \approx 0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$, 且 D_G 随温度 T 而增大 ($D_G \propto T^{1.5 \sim 2}$)。

比较式 (6-11) 与式 (6-4), 即求得气相质量转移系数为

$$h = \frac{D_G}{\delta} \quad (6-12)$$

在实际外延条件 (较高温度和较大气体流速) 下, 硅片表面上存在一停滞层, 这是确实无疑的, 已有人通过在反应室中引入 TiO_2 白色烟雾 (由 H_2 携带) 而加以证实了。发现停滞层是由于高速平动气流和剧烈的垂直热对流所造成的, 在气体流速超过约 10 cm/s 时停滞层即形成, 厚度约为 $3 \sim 4 \text{ mm}$ 。在停滞层中存在很大的温度梯度 (约为 $2000^\circ\text{C}/\text{cm}$), 则热扩散将起着很大的作用, 它阻碍反应物 (SiH_4 或 SiCl_4 等) 往界面的扩散, 但增强反应产物向外的扩散。并且指出, 停滞层的厚度随着气体流速 (流量) 的增大和气流平均温度的降低而有所减小 (分析表明, 停滞层厚度反比于流速的平方根, 而正比于气流平均温度的平方根)。

由于 δ 与气体流速 (流量) 有关, 因此 h 将通过 δ 而与流速 (流量) 有关。在气体流量一定时, 反应室的形状和尺寸不同, 则气体流速不同, δ 不同, h 也不同。所以, 在气相质量转移控制范围内的外延生长速度, 将与气体流量和反应室的形状、尺寸有关。

根据停滞层模型可知: 如果加热基座平行于气流方向放置 (如图 6-1 所示), 则气流上游处的外延生长速度将大于下游处的生长速度。因为这时各处的停滞层厚度 δ 一样, 则 h 在各处相同, 但 V 值在气流的上游和下游处不一样, 从而上、下游处的生长速度也不一样 [见式 (6-9)], 这就将导致外延层厚度的不均匀性。但是, 根据停滞层厚度 δ 与气体流速有关这一点, 如果把加热基座倾斜放置 (见图 6-5), 则可以改进生长速度, 从而改进外延层

厚度的均匀性（图 6-5 中的虚线代表停滞层的界面）。

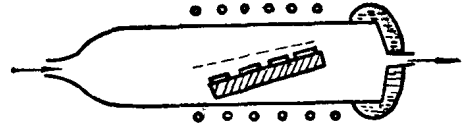


图6-5 倾斜放置加热基座

四、外延生长的形式

最后，应该指出，以上的讨论尽管很粗糙，但它仍将预示实际外延工作中所观测到的许多基本特点。然而，究竟外延过程中的化学反应是怎样进行的？硅原子是怎样被释放出来，又是怎样在硅片上整齐地排列起来而成为单晶层的等等这些问题，都同生长机理的理论有关。然而，由于这方面的研究大部分还是探讨性质的，所以，下面仅初步介绍外延层开始成核和生长的几种可能形式。

在简单的讨论中，为方便起见，可采用表面和界面的自由能概念。设 σ_{sv} 是衬底与气相界面的自由能， σ_{xs} 是淀积物与衬底界面的自由能， σ_{xv} 是沉淀物与气相界面的自由能。如果淀积物呈半球形，则在平衡时有

$$\sigma_{sv} = \sigma_{xs} + \sigma_{xv} \cdot \cos \theta$$

式中， θ 是淀积物与衬底的接触角。

当 $\theta = 0$ ，即 $\sigma_{sv} = \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$ 时，是淀积物与衬底“沾润”的情况，因此，可以预料这时外延生长将一层一层地进行，如图 6-6(a) 所示。当 θ 为一定值， $\sigma_{sv} < \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$ 时，则淀积物倾向于分立地成核和生长，外延生长的形式如图 6-6(b) 所示。当 $\sigma_{sv} > \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$ 时，则淀积物与衬底间的键合作用比淀积物内部的要强，这时的外延生长如图 6-6(c) 所示，开始时淀积物铺满整个衬底表面，以后有分立的晶核形成。

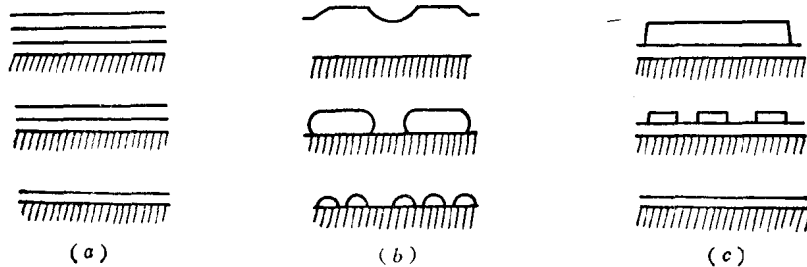


图6-6 外延生长的三种形式

(a) $\sigma_{sv} = \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$; (b) $\sigma_{sv} < \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$; (c) $\sigma_{sv} > \sigma_{xs} + \sigma_{xv}$ 。

这里的讨论尽管很粗糙，特别是忽略了界面自由能各向异性等，但至少能定性地说明外延生长初始阶段中的某些有关因素。

§ 6-2 四氯化硅氢还原法外延生长条件

根据实践和实验研究，应用上述简单模型，可以初步了解到外延生长的一些具体规律性。这些规律性，将有助于我们掌握外延生长的条件和分析解决外延中所出现的某些问题。

一、生长速度与生长温度的关系

由于化学反应速度与温度有指数关系（见式 (6-6)），而气相质量转移的快慢基本上与温度无关。因此，在较低温度范围内， $K \ll h$ ，则外延生长速度主要受表面化学反应速

度的控制，这时生长速度将随温度的降低而指数式地减小〔见式(6-10)和式(6-6)〕。而在较高温度范围内， $K \gg h$ ，则生长速度主要受气相质量转移快慢的控制，这时生长速度基本上不随温度而变化（见式(6-9)）[●]。图6-7给出了生长速度与生长温度之间的关系曲线，其中实线为根据式(6-8)所计算出的结果，点为实验结果。通过比较理论曲线和实验结果，求得 $h \approx 5 \sim 10 \text{ cm/s}$ ， $K \approx 10^7 \exp(-1.9 \text{ eV}/kT) \text{ cm/s}$ ，则表面化学反应的激活能 $\Delta E \approx 1.9 \text{ eV}$ 。

可见， SiCl_4 氢还原外延过程可分为两个范围：高温下的气相质量转移控制范围和低温下（如 1200°C 以下）的表面化学反应控制范围。这就是说，在较高温度下，决定外延生长速度的主要是 SiCl_4 分子，自气流转移到硅片表面的过程（通过停滞层的扩散过程）；而在较低温度下，主要是表面化学反应过程起决定作用。

我们知道，提高外延生长的温度，有利于硅原子在衬底表面上的运动，因而将有利于提高外延层的晶体质量（见 § 5）；况且， SiCl_4 氢还原反应只有在 1000°C 以上的高温

时才较明显；在此温度范围内，生长速度与温度关系也不大，因而，在较高温度下有利于对生长温度的控制。在实际外延工作中，为了精确控制外延层厚度，生长温度总是选取得比较高。但考虑到外延时衬底杂质向外延层的反扩散（见 § 6-3），温度又不宜太高。所以，一般外延温度选择在 1200°C 左右（ $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ ）。从而，大多数外延工作是在气相质量输运控制范围内进行的，故对外延温度的控制，要求精确到 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内。

二、生长速度与气体流量的关系

实验指出（见图6-8），在混合气体（ $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ ）流量较小时，生长速度与流量的平方根成正比，而与生长温度关系不大；在流量较大时，生长速度趋于某一恒定的最大值，而且此最大值与生长温度间有指数关系。这表明，在生长温度和 SiCl_4 浓度一定时，随着气体流量的增大，生长过程将由气相质量控制范围过渡到表面反应控制范围。

在气相质量控制范围内，生长速度与气体流量（流速）有关，因为这时停滞层厚度 δ 是影响生长速度的主要参量，而 δ 随着流量（流速）的增大而减小。上述停滞层模型指出：

$$\delta \propto 1/\sqrt{\text{流速}}$$

由式(6-12)有 $h \propto 1/\delta \propto \sqrt{\text{流速}}$

● 实际上，在较高温度下，有时生长速度随温度的升高而有所增大，这是由于气相扩散系数随温度增加而稍有增加的缘故。

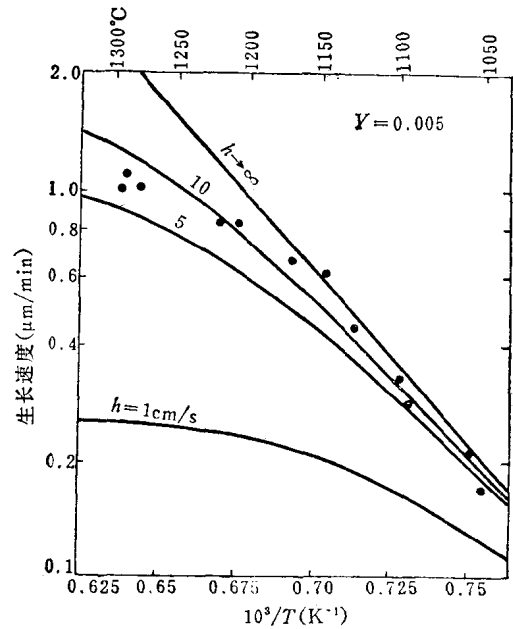


图6-7 生长速度与生长温度的关系

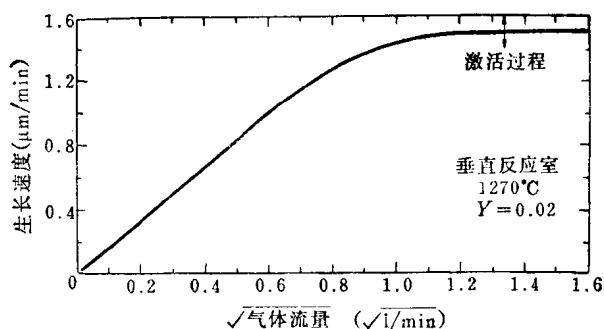


图6-8 生长速度与气体流量的关系

所以，根据式 (6-9) 得到

$$V \propto h \propto \sqrt{\text{流速}}$$

在实际外延工作中，为便于控制温度，总不希望超出气相质量输运控制的范围。然而，为了保证生长均匀，气体流量应当大些较好。因此，流量最好选取质量输运控制范围内的最大流量值。在这种情况下，气体流量的变化对生长速度有一定影响（平方根关系），所以，对气体流量的控制应适当精确，以便控制外延层厚度。

三、生长速度与 SiCl_4 浓度的关系

这种关系见图 6-2。在生长过程占优势的情况下（即 SiCl_4 浓度较小时），式 (6-8) 指出，不管是在气相质量输运控制范围，还是在表面反应控制范围，生长速度都将随气相中的 SiCl_4 浓度而成比例地增大。随着 SiCl_4 浓度的增大，反向腐蚀作用越来越大，则生长速度反而减小，甚至只有腐蚀衬底的作用。

在外延过程中，当然不希望衬底被腐蚀，况且衬底的腐蚀对外延层掺杂控制不利（见 § 6-3），因此 SiCl_4 浓度不宜选得太大。但为了提高生长速度，以缩短生长时间， SiCl_4 浓度也不能太小。另外，考虑到外延层的晶体质量，生长速度又不可太大，否则硅原子来不及在衬底表面上排列得很规则，容易产生多晶、小点等表面缺陷（图 6-2 中粗略地示出了单晶和多晶的生长范围）。实践证明，选取 SiCl_4 克分子浓度 $Y=0.01\sim 0.02$ 是合适的，这时相应的生长速度大约为 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 左右。

四、其它

除了生长温度、气体流量和 SiCl_4 浓度对外延生长速度有很大影响以外，其它许多因素，如衬底晶向、光照等对生长速度也有影响。

生长速度与衬底取向之间的关系如图 6-9 所示。可见，硅 (111) 面的生长速度最低，(110) 面的生长速度最高，因为 (111) 面的双层原子面间作用的共价键密度最少，键合能力差，故晶体生长速度慢；而 (110) 方向上的原子密度最大，键合能力强，故晶体生长速

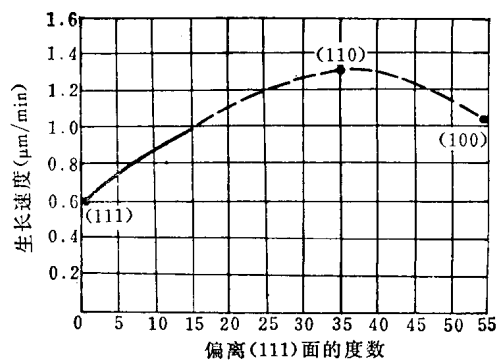


图6-9 生长速度与晶向的关系

度快。

度快。

因为光照能加快表面化学反应速度，因此，如果外延生长是在表面反应限制范围内进行，则用光照射衬底即能提高外延生长的速度。

§ 6-3 外延层中杂质浓度的分布

由于制作器件的需要，一般要求外延层中的杂质种类一定、数量一定且分布均匀，同时要求外延层与衬底界面处的杂质浓度分布为突变型（如图 6-10 中的虚线所示）。特别是随着微波半导体器件和集成电路的发展，不但要求外延层愈来愈薄，而且要求界面处的杂质浓度分布愈来愈陡。但是，实际测得的外延片中杂质浓度的分布，如图 6-10 中的实线所示，即外延层中杂质浓度的分布不均匀，且在衬底-外延层界面附近处的杂质浓度分布并非陡峭，而是缓慢变化的。显然，这种缓变式的杂质浓度分布必将影响到对较薄外延层电阻率的控制，正因为如此，所以在低阻衬底上生长高阻薄外延层是较困难的。

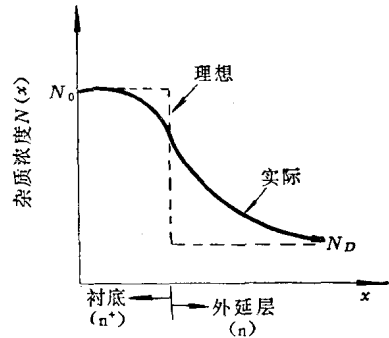


图6-10 外延层中的杂质浓度分布

究竟是什么因素导致外延层中杂质浓度的分布偏离理想分布呢？经过大量的分析、研究后指出，这主要是由于外延过程中的所谓“扩散效应”和“自掺杂效应”所致，下面将讨论这些问题，从而指出相应的工艺改进措施。

一、扩散效应

前面讲过， SiCl_4 氢还原法外延生长的温度一般为 1200°C 上下。因此，外延生长过程本身就是一种高温处理过程，在这一过程中必然同时存在杂质的扩散（衬底杂质与外延层杂质互相扩散），从而使得衬底-外延层界面处的杂质浓度分布不是突变的。

尽管 III、V 族杂质在完整硅晶体中的扩散速度 $\sqrt{D/t}$ 较小（硅中的 B 和 P，在 1200°C 下， $\sqrt{D/t} \approx 1 \mu\text{m/h}$ ），但是对于较薄的外延层而言，这种扩散效应足以影响到外延层中的杂质浓度分布和外延层的平均电阻率，更何况在衬底-外延层界面附近的缺陷较多，杂质的扩散速度还要更大些。

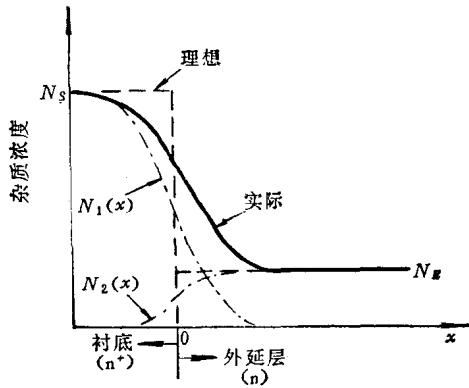
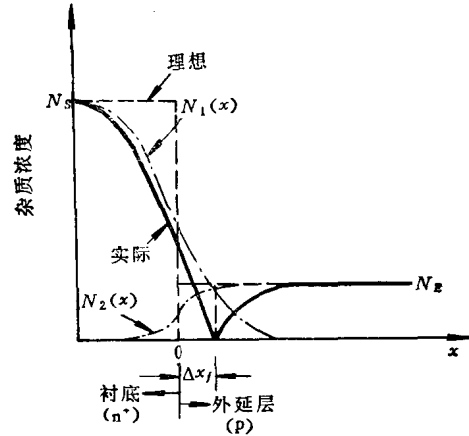
由于杂质的扩散速度比外延生长速度（约 $1 \mu\text{m/min}$ ）低得多，因此衬底杂质向外延层的扩散，或外延层杂质向衬底的扩散，均可认为是在半无限大固体中的扩散。并且，这种衬底杂质与外延层杂质的互相扩散，可近似认为是半无限源情况下的扩散。所以，可以直接利用半无限源时杂质在半无限大固体中的扩散解，求出外延层中杂质浓度的分布。

我们先讨论 n/n^+ 型外延片中杂质浓度的分布。这可分解为两种特殊情况来考虑：

(1) 在掺杂衬底上生长本征外延层。如果衬底中的掺杂浓度是 N_s ，衬底杂质的扩散系数是 D_s ，外延生长时间是 t ，外延层离衬底表面的距离是 x ，则本征外延层中的杂质浓度分布为

$$N_1(x) = \frac{N_s}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) \quad (6-13)$$

如图 6-11 中的一条点划线所示。

图6-11 n^+/n 型外延层中的杂质分布图6-12 n^+/p 型外延层中的杂质分布

(2) 在本征衬底上生长掺杂外延层。如果外延层表面的杂质浓度是 N_E ，外延层杂质的扩散系数是 D_E ，则外延层中的杂质浓度分布为

$$N_2(x) = \frac{N_E}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) \quad (6-14)$$

如图 6-11 中的另一条点划线所示。在 $x \gg 2\sqrt{D_E t}$ 时， $N_2(x) \approx N_E$ 。

对实际的 n/n^+ 型外延片 (或 p/p^+ 型外延片)，衬底和外延层都是掺杂的，因此，这时外延层中的总杂质浓度分布，应该是上述两种特殊情况的叠加：

$$N(x) = N_1(x) + N_2(x) = \frac{N_s}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) + \frac{N_E}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) \quad (6-15)$$

如图 6-11 中的实线所示 (由两条点划线叠加而成)。

显然，对 p/n^+ (或 n/p^+) 型外延片，由于杂质的补偿作用，外延层中的净杂质浓度分布应该是 $N_1(x)$ 和 $N_2(x)$ 的差：

$$N(x) = N_1(x) - N_2(x) = \frac{N_s}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) - \frac{N_E}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) \quad (6-16)$$

如图 6-12 所示。在 $N_1(x) = N_2(x)$ 处， $N(x) = 0$ ，即为 $p-n$ 结之所在。可见，在外延过程中，由于扩散效应，将使 $p-n$ 结的位置有所移动 (移动距离为 Δx_j)。

上述的分析已被广泛的实验研究所证明。图 6-13 中的实线是根据扩散解的计算结果画出的，实验点是只存在扩散效应时的测量结果，可见理论与实验符合较好。

图 6-13 表明，扩散效应将致使外延层中离界面 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围内的杂质浓度分布不均匀。这将严重影响对很薄外延层电阻率的控制。因此，为获得理想杂质浓度分布的高阻薄外延层，唯一有效的办法是降低外延生长温度。但是，这对 SiCl_4 氢还原法而言，一般是难以实现的，因为在降低温度以减小扩散效应的同时，也减小了生长速度，所以，总的扩散效果并不会减小。从这种意义上讲，用 SiCl_4 氢还原法难以生长出高阻薄外延层或突变外延层，但是寻求 $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ 的低温外延方法仍然是薄外延层研究工作的一个方面。有人认

为 SiCl_4 外延的最低生长温度, 主要受衬底表面的氧化层和其它沾污的限制, 并发现水蒸汽是 H_2 中的主要杂质, Si 在 H_2 中的氧化是低温外延中形成缺陷的主要原因。另外, 高低温循环法也能减小扩散效应。该法是利用高温下实现初期成核, 用 SiCl_4 在 1200°C 下淀积一层起始层 (这一起始层的厚度约为 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$, 可以防止扩散和低温表面上沾污的积累), 然后再在低温下完成外延生长。实验表明, 采用该技术后, 温度低至 1000°C (对下述的硅烷外延, 可低至 850°C) 时仍能获得质量良好的外延层。但由于这时生长速度很低, 因此该法仅适用于薄层外延的生长。

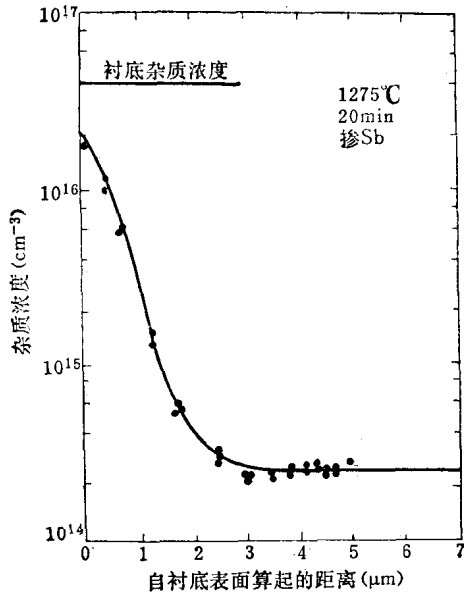


图6-13 外延层中杂质分布的理论与实验的比较

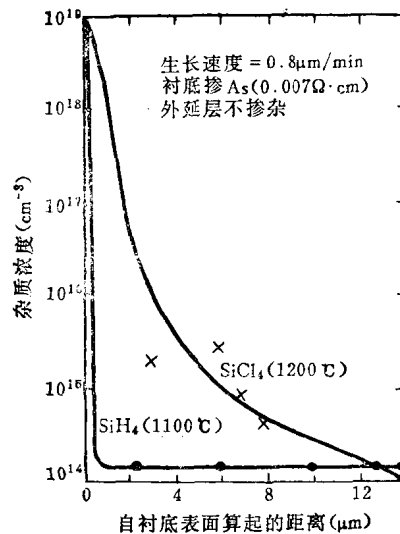


图6-14 SiCl_4 和 SiH_4 外延杂质浓度分布的比较

目前正在试行的硅烷 (SiH_4) 热分解法外延技术 (见 § 6-4), 也可能是解决高阻薄外延层问题的途径之一。因为 SiH_4 在 1000°C 下的分解速度与 SiCl_4 在 1200°C 下的反应速度相接近, 所以 SiH_4 热分解法, 可以实现较低温度的外延生长, 从而大大减小扩散效应, 获得较为陡峭的杂质浓度分布。图 6-14 比较了 SiCl_4 氢还原法和 SiH_4 热分解法的外延结果, 可见, 在相同生长速度下, SiH_4 热分解法中的杂质扩散效应的影响几乎可以忽略!

二、自掺杂效应

在外延过程中, 影响对外延层掺杂控制的主要因素, 除了上述“扩散效应”外, 另外一个就是所谓“自掺杂效应”。

在 SiCl_4 氢还原法外延过程中, 造成自掺杂的原因很多, 可能是由于“反向腐蚀效应”所致, 也可能是由于衬底杂质的“蒸发效应”所致。另外, 加热基座、源、气体和管道系统等的沾污也可以引起自掺杂。“反向腐蚀效应”是由 SiCl_4 氢还原法外延的特点所决定的; “蒸发效应”是在任何外延过程 (包括 SiH_4 热分解法外延) 中都存在的; 而沾污问题可通过采取一定的措施来消除 (例如, 在石墨加热基座外面包 SiC 和 Si 层, SiCl_4 和氢气的纯化等)。因此, 我们着重讨论“反向腐蚀效应”和“蒸发效应”这两种自掺杂机构的问题。

1. 反向腐蚀效应

由于 SiCl_4 氢还原反应是一个可逆反应，在外延生长的同时，也存在反应产物 HCl 腐蚀硅的过程——反向腐蚀效应。此腐蚀过程使得外延生长时发生“自掺杂”现象，从而造成外延层中杂质浓度的再分布。

可认为这种反向腐蚀自掺杂过程为

- (1) 在外延过程中，由于反向腐蚀作用，使得一些硅和杂质原子离开硅片表面。
- (2) 离开硅片表面的硅和杂质原子进入气相中，从而改变了气相的掺杂浓度。
- (3) 掺杂浓度发生了改变的气体混合物，再进行硅的生长和掺杂。

这种反向腐蚀的自掺杂作用，将使得外延层中的杂质浓度分布不均匀，特别是对几个微米厚的外延层，使其中杂质浓度的分布成为连续变化的。实验指出，在外延层厚度约 $10 \mu\text{m}$ 时，自掺杂的影响才可被忽略。

对于已掺杂衬底在未掺杂气体中所进行的外延生长，由于自掺杂，外延层中的杂质浓度分布，用指数关系表示为

$$N(x) = N_0 e^{-\phi x} \quad (6-17)$$

式中 x 为自衬底-外延层界面算起的垂直距离， $N(x)$ 为外延层中 x 处的杂质浓度， N_0 为衬底-外延层界面处的有效杂质浓度， ϕ 为生长指数（由实验确定）。

对于本征衬底在掺杂气体中的外延生长，由于自掺杂，这时外延层中的杂质浓度分布亦将是不均匀的，可用下式表示：

$$N(x) = N_D (1 - e^{-\phi x}) \quad (6-18)$$

式中， N_D 为外延层中有意掺入的杂质浓度。

对于实际的外延情况，一般衬底是掺杂的，气体也是掺杂的。这时，外延层中的杂质浓度分布，可用上述两种情况的叠加来给出：

$$N(x) = N_0 e^{-\phi x} \pm N_D (1 - e^{-\phi x}) \quad (6-19)$$

其中，“+”号相应于 n/n^+ 和 p/p^+ 型外延片的情况，“-”号相应于 n/p^+ 和 p/n^+ 型的情况。

可见，生长指数 ϕ 的大小表征着杂质浓度分布的陡峭程度， ϕ 愈大，杂质浓度分布愈陡峭。实验指出（见图 6-15），外延生长温度愈高， ϕ 值愈大；这意味着，当生长速度增大时，杂质浓度分布变陡，即自掺杂效应变小。

显然，改进反应室，使 HCl 易于排除，也将有助于减小反向腐蚀所致的自掺杂效应。

图 6-16 表示了反向腐蚀作用对外延层中杂质浓度分布的影响。图 6-16(a) 是 n/n^+ 外延片的情况；图 6-16(b) 是 n^+/p 外延片的情况（固体电路中隐埋层的生长就是这种情况）。可见：陡峭的理想杂质浓度分布是不可能实现的；对较薄的外延层而言，其中掺杂浓度不可能达到最终的定态值 N_∞ ；外延 $p-n$ 结的位置将有所移动。因为提高温度时 ϕ 增大，杂质浓度的分布即变得较陡峭，从而可以减小 $p-n$ 结位置的移动。总而言之，从减小反向腐蚀所致的自

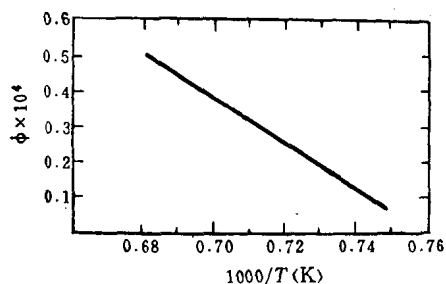


图6-15 生长指数与生长温度的关系

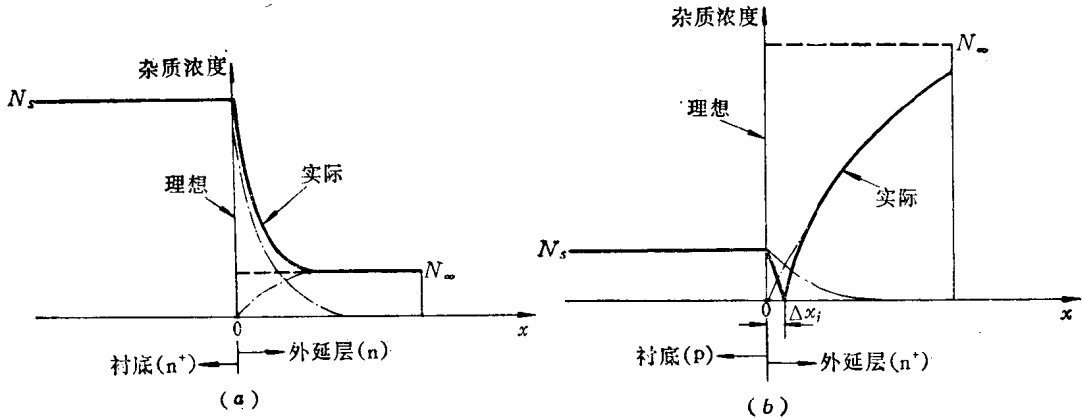


图6-16 外延层中的杂质浓度分布
(a) n/n⁺外延片; (b) n⁺/p外延片。

掺杂作用来看, 提高外延生长温度是有利的。

看来, 欲完全消除反向腐蚀效应的影响, 根本的办法是采用不存在反向腐蚀作用的外延方法, 例如 SiH₄ 的热分解法。

但是, 值得指出的是, 当在重掺硼衬底上用 SiCl₄ 进行外延时, 发现由于反向腐蚀效应所致的自掺杂作用却几乎可以忽略。原因也许是外延时所产生的 HCl 与起掺杂作用的硼形成了某种稳定的化合物。因此, 当在掺硼衬底上进行 SiH₄ 外延时, 如果在反应室中有意引入少量 HCl 气体, 则还有降低硼的自掺杂作用的好处。

2. 蒸发效应

实验发现, 即使在没有反向腐蚀效应 (如在 SiH₄ 法外延中) 和不存在其它沾污 (如气体源经过很好地纯化、衬底进行背封、加热基座也进行封闭等) 的情况下, 自掺杂效应还是相当严重。分析指出, 这主要是由于衬底在高温下, 其中的杂质蒸发所造成的一种自掺杂现象——“蒸发效应”所引起的。衬底杂质的蒸发, 可能是通过杂质扩散到表面来实现的。杂质的这种蒸发主要是衬底背面的蒸发。因为背面与加热基座直接接触, 温度高于衬底表面; 且衬底表面覆盖有生长的外延层, 对杂质的扩散-蒸发有阻碍作用。

为什么衬底杂质的蒸发会严重地造成自掺杂呢? 有人认为这是因为衬底表面存在停滞层的缘故。在外延生长开始时, 衬底因受热而使其中的杂质蒸发到停滞层中, 达到较高的杂质蒸气压, 由于停滞层足够稳定和静止 (停滞层中气体流速 ≈ 0), 自衬底蒸发出来的杂质就停留于其中而不能迅速排出, 因而其中的杂质蒸气压将建立起一个稳态值 P_g^* 。如果有意掺入的杂质的蒸气压是 P_g , 则停滞层中杂质的总蒸气压为 $(P_g^* + P_g)$ 。随着外延生长的进行, 停滞层中的杂质将有一部分进入外延层, 另一部分则扩散到停滞层外而被气流带走, 从而停滞层中的杂质蒸气压逐渐减小, 待经过一定时间 t_a (相应生长一定厚度 l_a 的外延层) 后, 杂质蒸气压减小

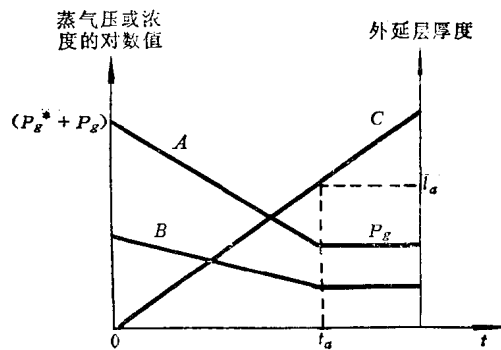


图6-17 有停滞层时外延层中的杂质分布