

国外大规模集成电路基础材料

上海科学技术情报研究所 编

上海科学技术文献出版社

国外大规模集成电路基础材料
上海科学技术情报研究所 编

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
上海科学技术情报研究所印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 3.5 字数: 86,000

1979年2月第1版 1979年2月第1次印刷

印数: 1—18,200

书号: 15192·9 定价: 0.45元

(限国内发行)

前 言

近年来，国外各资本主义国家为了进一步发展大规模集成电路，在基础材料方面作了大量工作，制定了各种大规模集成电路基础材料的标准。为了配合全国大规模集成电路及其基础材料的大会战，在一、二年内把大规模集成电路突上去，努力赶超世界先进水平，我们编写了这份材料，全文共分八个部分——硅材料、扩散源、光刻胶、掩模版、超纯水、超纯气体、超纯化学试剂、空气净化等，概要地介绍国外大规模集成电路用基础材料的发展水平和动向，供有关领导和从事大规模集成电路研制和生产的技术人员、工人参考。在编写过程中，得到1424所王兆渠同志的大力支持，帮助撰写了“超纯气体”和“超纯水”两部分，特此致谢。

编 者

一九七八年六月

目 录

硅材料.....	(1)
扩散源.....	(7)
光刻胶.....	(16)
掩模版.....	(22)
超纯水.....	(28)
超纯气体.....	(33)
超纯化学试剂.....	(37)
空气净化.....	(40)

硅 材 料

大规模集成电路的发展，不仅对硅单晶材料的纯度及单晶的完整性提出了严格的要求，而且在高质量的前提下，对硅单晶直径也提出了大型化的要求。而作为大规模集成电路重要物质基础的硅材料近年来也取得了迅速的发展。硅材料的产量、质量逐年都有大幅度提高，品种多样，成本不断下降。1969年资本主义国家的多晶硅总产量为500吨左右，而1977年达到2400吨，是1969年的4.8倍，预计今后几年仍将会以每年增长20%的速度向前发展。

目前，世界上硅材料生产的主要国家是美国。1977年美国生产的多晶硅在资本主义世界里占60%左右，居首位，其次是日本、西德、英国、法国、比利时和丹麦等资本主义国家。

在美国，主要生产厂家有道康宁(Dow Corning)公司、孟山都(Mon Santo)化学公司、德克萨斯(Texas)公司及联合碳化物(Union Carbide)公司等。美国从1949年开始研究，1956年实现工业化生产。1960年多晶硅年产量达41吨，单晶硅10.5吨；1969年多晶硅300吨；1974年多晶硅720吨，消费850吨；预计1977年多晶硅产量将达1400吨，占资本主义世界多晶硅产量的一半以上。日本是世界上硅材料生产发展速度较快的国家，主要有信越化学公司、东洋硅公司、小松电子金属公司、大阪钛公司和国际电气公司等。日本从1949年开始研究，1958年左右在国外援助下实现工业规模生产，但只生产多晶硅650公斤，1969年生产多晶硅87吨，1976年生产多晶硅250吨，1977年达300吨左右。西德主要生产厂家是瓦克化学(Wacker Chemie)公司，西门子(Siemens)公司等，

瓦克公司是欧洲最大的生产硅材料公司。英国主要是孟山都公司和德克萨斯公司，这两个公司都是美国的子公司。法国是皮契耐-圣哥本(Pechiney-Sainggoboin)公司。比利时主要是霍鲍根(Hoboken)和蒙塔内(Montayne)公司。丹麦有霍尔德托普索尔(Jopsal)公司。据报道苏联多晶硅产量也较高，1975年多晶硅产量达500吨。近年来，世界上主要国家硅材料的生产和消费情况如表1。

表 1 主要资本主义国家硅材料
生产和消费情况

国别	生产与消费量	年份					
		1972	1973	1974	1975	1976	1977
美国	生产(吨)	450	500	720	900	1100	1400
	消费(吨)	520	614	783			
日本	生产(吨)	191	241	264	215	250	300
	消费(吨)	150	192	150			
西欧各国	生产(吨)	120	170	250	400	600	700
	消费(吨)	100	115	111			
总计	生产(吨)	770	921	1234	1515	1950	2400
	消费(吨)	770	921	1044			

近年来，国外硅材料的质量和水平提高也很快，各厂家在提高多晶硅、单晶硅质量方面开展了大量工作。对多晶硅来说，质量问题主要是个纯度问题，也就是解决化学提纯的手段，现在国外大多采用三氯氢硅氢还原法。目前国际上多晶硅的普遍水平是：基硼含量， $B \leq 0.01 \text{ppb}$ ；基磷含量， $P \leq 0.02 \text{ppb}$ ；杂质总含量可达到 $\leq 0.1 \text{ppb}$ 。据报道，

美国目前可以生产纯度达到14个“9”的高纯多晶硅。在单晶制备方面,现在硅单晶能提纯到近似理论值,已可拉制出无位错单晶。供器件需要的单晶制备工艺也已相当成熟,特别是直拉法制备单晶已能充分发挥其特长,它能拉制特殊低阻单晶,目前已能拉制 10^{-4} 欧姆·厘米级单晶硅,同时在增大单晶直径、实现自动控制拉晶方面国外的进展也相当迅速,以适应大规模集成电路和超大规模集成电路的发展需要。据报道,目前国外硅单晶的研制和生产水平已达到:单晶直径为100至150毫米;电阻率不均匀性 $\leq \pm 5\% \sim \pm 10\%$;氧含量 $\leq 1 \sim 3 \times 10^{17}$ 个/厘米³;碳含量 $\leq 3 \times 10^{16}$ 个/厘米³。此外为了适应超大规模集成电路的发展,直径为125毫米的硅单晶将商品化;长1.5米、直径为220毫米的硅单晶也已有样品。

随着大规模集成电路的发展,直拉硅单晶的发展趋势是:

1. 加大投料量,生长大直径的等径单晶。
2. 进一步改善晶体结构的完整性。
3. 提高杂质分布的均匀性。
4. 把拉晶过程中氧、碳、氮等杂质含量尽量降低。
5. 材料厂直接提供硅片,并实现硅片的标准化、系列化。
6. 实现拉单晶自动化操作。

一、加大投料量,生长大直径的等径单晶

为了提高大规模集成电路的成品率,降低成本和提高劳动生产率,硅片的大直径化是势在必行。就以提高劳动生产效率这一点为例,若在硅片上制作5毫米见方的大规模集成电路芯片,据统计3英寸硅片(相当于 $\phi 75$ 毫米左右)上的芯片数是2英寸硅片(相当于 $\phi 50$ 毫米左右)的2.5至3倍,而4英寸上的芯片数又是3英寸的一倍左右,比之2英

寸,芯片数可净增3~5倍。表2表示硅片直径与管芯数增长的情况。由此可知,随着大规模集成电路的发展,迫切需要发展大直径的硅单晶。国外直拉单晶的直径近几年来增长很快。1952年当Teal和Buehler采用直拉法生长出第一根硅单晶时,直径只有12.7毫米,重量只有一百多克。五十年代,国际上直拉硅单晶的直径通常只有十几毫米,投料几百克。六十年代的单晶体直径一般为30至40毫米,投料一公斤左右。到1971年国际上硅单晶的直径一般为40至50毫米。1972年美国、西德、日本都能生产 $\phi 75$ 毫米的硅单晶。1974年单晶的直径已达到100毫米,现在已发展到125毫米。目前 $\phi 100$ 毫米的直拉单晶国外已能正常生产。 $\phi 75$ 毫米以上的直拉单晶硅的比例已达到30%以上。西德瓦克公司在1974年就曾展出过 $\phi 220$ 毫米,长1.5米的直拉单晶硅,当然这仅是展品,还不是产品。大直径单晶的发展,为大规模集成电路生产采用大直径硅片提供了物质基础。1972至1973年以来,国外半导体器件生产线上已广泛使用3英寸硅片,目前正在向4英寸方向过渡,如美国、日本等国家的大型集成电路厂家都正在加紧进行能加工处理4英寸、5英寸硅片的各种生产设备的研究和制造工作,美国已有2至3家工厂生产线采用4英寸硅片。

随着单晶直径的加大,直拉炉的投料量也逐年增加,投料15至20公斤的直拉单晶炉不断出现,最大的投料量已达到投料30公斤。同时为了减少损耗,国外一般都拉制等径单晶, $\phi 50$ 毫米的单晶,等径控制精度为 ± 0.5 毫米, $\phi 50$ 毫米以上的大直径单晶,等径控制精度达 ± 1.0 毫米。

二、进一步改善晶体结构的完整性

由于投料量的增加,熔体的热容量也增

表 2 硅片直径与管芯增长情况

硅片直径	硅片面积比 (增长率)	管 芯 面 积							
		3 毫米见方		5 毫米见方		7 毫米见方		10毫米见方	
		管芯数	增长率	管芯数	增长率	管芯数	增长率	管芯数	增长率
2 英寸	1	200	1	55	1	24	1	9	1
3 英寸	2.25	480	2.4	135	2.5	64	2.7	27	3
4 英寸	4	920	4.6	270	4.9	130	5.4	60	6.7

加,晶体在结晶过程中的结晶潜热的释放也大幅度增加,为了保证晶体的完整性,国外一般在拉晶过程中采用大流量氩气顶吹。为了降低成本,回收氩气,国外在拉制大直径硅单晶方面还提出了减压拉晶新工艺,即一面渗氩气,一面抽真空,炉内压力保证在10毫米汞柱,这样既节省氩气又保证晶体的完整性。

在晶体完整性方面,国外目前主要主攻方向是解决旋涡缺陷、条纹缺陷。因为无位错单晶中的微缺陷对器件、特别是超大规模集成电路的制备是极为不利的。微缺陷线度虽然小,但随着大规模集成电路的集成度的增加,特别是超大规模集成电路,此时电路的线条同微缺陷的线度比较接近,因此微缺陷对电路的成品率影响就十分大。此外,微缺陷在热过程中,将同重金属杂质或其它杂质相互作用,发生结构与形态的变化,而形成新的缺陷,这对电路制备也是十分不利的。关于微缺陷方面国外还在致力于研究,有待进一步提高。

三、提高杂质分布的均匀性

近年来,国外在提高直拉单晶的杂质分布均匀性方面开展了大量的工作,特别是径向电阻率的均匀性,其中包括消除杂质条纹,提高晶体电阻率的微区不均匀性。国外直拉单晶的电阻不均匀度可以达到10%以下,

据报道,西德瓦克公司可达到5~7%,这说明他们的单晶硅初步消除了杂质条纹,晶体电阻率的微区不均匀度也达到了较高的水平。对于大规模集成电路,特别是超大规模集成电路来说,由于集成度大幅度提高,同时芯片面积也稍有增大,这时要求芯片上每个单元的性能一致性好,为此对杂质分布的均匀性也提出了更高要求,在这方面国外采取了各种工艺措施,取得了一定进展。

四、降低氧、碳、氮等杂质含量

在大规模集成电路的制备中,硅单晶中的氧、碳、氮等杂质是极为有害的,严重影响器件的质量,为此要求硅单晶中尽量减少氧、碳、氮等杂质的含量。例如,对氧含量来说,要求硅单晶氧含量 $\leq 5 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$ 。直拉法拉制硅单晶由于使用了石英坩埚容器,在硅熔点温度下,硅熔体中被大量的氧所饱和,晶体中的氧含量将达到 $2 \times 10^{18}/\text{厘米}^3$ 。在直拉法中要降低单晶中的氧含量就要求多晶硅中的氧含量 $< 5 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$, (目前国外多晶硅中的氧含量一般为 $2.5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$); 其次是控制晶体的直径,使坩埚和单晶成长直径之比为2.5:1到3.0:1,同时还采取在高真空或大流量高纯氩气氛下拉晶; 设计合理的热场,避免熔体过热及熔化过热; 改变拉晶时的工艺参数等。采取这些工艺措施,就可以拉制

较低氧含量的硅单晶，目前国外直拉硅单晶中氧含量较低的可达 $3.8 \sim 5.5 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$ 。现将工业过程硅材料中氧、碳含量的

变化及国外商品化硅单晶中的氧、碳含量列于表3，表4。

表3 工业过程硅材料中氧、氮含量的变化

材 料 杂 质	原料硅	高纯硅	一次区熔 (氩气氛)	一次区熔 (真空)	三次区熔 (真空)	直拉 (氩气氛)
碳含量: $\times 10^{17}/\text{厘米}^3$	740	0.20~0.25	0.15	0.03	0.02	1.0
氧含量: $\times 10^{17}/\text{厘米}^3$	10	0.80~2.85	0.06	0.03	0.015	4

表4 国外商品化硅材料中氧、碳的含量

材 料 杂 质	碳: $\times 10^{17}/\text{厘米}^3$	氧: $\times 10^{17}/\text{厘米}^3$
高 纯 硅	0.2~0.5	2.8~3.0
区熔(氩气氛)	0.08~0.35	0.05~0.20
区熔(真空)	0.03~0.4	0.01~0.03
直拉(氩气氛)	0.3~3.0	2.0~10

五、硅片的标准化、系列化

随着大规模集成电路工艺技术的成熟和发展，要求硅片实现标准化、系列化。目前国际上出售的硅单晶材料大都倾向于出售硅片。据统计，世界上约90%的硅单晶都是以硅片形式提供。集中切、磨、抛可以提高材料的利用率和设备利用率。1974年底日本硅

片的水平是：直径为75毫米；平行度为10微米；弯曲度为1微米；光洁度为0.1微米；价格为每片500~1600日元(相当于3.5~11.5元人民币)。出厂硅片的技术参数：晶向为 $\langle 111 \rangle \pm 2^\circ$ ；电阻率不均匀度小于 $\pm 15\%$ ，位错密度为100/厘米²；平行度小于10微米。表5列出历年来国际市场上硅的典型规格，估计在1978年至1980年国际上大规模集成电路的制备将转为普遍采用直径为100毫米的

表5 硅的典型规格

年 份	1960	1965	1970	1975
硅片直径(毫米)	12~25	25~50	50~75	75~100
厚度(毫米)	0.1~0.2	0.25	0.4	0.4~0.6
径向电阻率梯度	30%	20%	15%	12~15%
位错密度(/厘米 ²)	50000	10000	1000	<500
表面完整性(微米)	0.5	0.25	无损伤	无损伤
晶体重量(克)	200	1000	4000	≥ 12000

大直径硅片。同时，硅片的标准化也引起了充分的重视，1973年开始国际上半导体设备与材料协会(SEMI)和一些公司(如美国孟山都公司等)都致力于建立硅片的工业标准。1973年孟山都公司和半导体设备与材料协会都公布了关于硅片标准的具体内容，详见表6至表8。

表 6 孟山都公司硅片取向及允许偏差

型号与掺杂剂	晶体取向	偏向与允许偏差
N ⁺ /锑 衬底	<111>	2.5°±0.5°
P ⁺ /硼 衬底	<111>	2.5°±0.5°
P/硼 衬底	<111>	4.0°±0.5°
N/磷 衬底	<111>	正晶向±1°
全部衬底	<100>	正晶向±1°

表 7 孟山都公司片子厚度及其允许偏差

3 英寸抛光片	15.0密耳±1 密耳
2 英寸[100]抛光片	12.0密耳±0.5密耳
2 英寸P ⁺ 和 2 英寸N ⁺ [111]	12.0密耳±0.5密耳
2 英寸N和P[111]	10.5密耳±0.5密耳
1.5英寸N ⁺ [111]	8.5密耳±0.5密耳

表 8 半导体设备与材料协会关于硅片弯曲度和锥度的标准

弯曲度(中心)		锥度(不平行性)
2 英寸硅片	1.5密耳	0.5密耳
3 英寸硅片	2.0密耳	1.0密耳

1975年9月，半导体设备与材料协会制定了3英寸、3.5英寸和4英寸硅片的暂行标准(表9)。新的SEMI标准，包括表面状态，外观检验准则，并提出了晶体的完整性。为了推进硅片的标准化，日本也成立了JEIDA协会来促进日本的硅片标准化。这些标准的采用，将有助于大规模集成电路的发展和实现自动化生产。

表 9 半导体设备与材料协会关于3英寸、3.5英寸和4英寸硅片的暂行标准

硅 片 直 径	76.2毫米 (3 英寸)	80毫米 (3.150英寸)	90毫米 (3.543英寸)	100毫米 (3.937英寸)
直径公差	±0.7毫米 (±0.025英寸)	±1 毫米 (±0.039英寸)	±1 毫米 (±0.039英寸)	±1 毫米 (±0.039英寸)
主定位面宽度(毫米)	19~25	19~25	24~30	30~35
次定位面宽度(毫米)	9~13	10~13	12~15	16~20
厚 度	15±1 密耳	15.75±1密耳	18.70±1密耳	24.6±1 密耳
弯曲度(中心)(微米)	50	50	55	60
锥度(不平行性)(微米)	25	40	45	50
表面取向	(100)或(111)±1° (111)朝最近(110)偏一特殊角度±0.5° 〔3°±0.5°是(111)材料偏向的推荐标准〕			

六、实现拉晶自动化操作

硅片的大直径、等直径以及对晶体结构的完整性、杂质的均匀分布等各方面的要求，使拉晶的自动化操作已越来越迫切。在拉晶自动控制方面近年来进展很快。五十年代时，拉晶几乎全是采用手动操作。在1960年美国开始采用半自动控制，使生产能力提高了三倍，1965年前后开始使用程序控制，现阶段已发展到用计算机进行全自动控制。如西德瓦克公司的直拉单晶炉全部由电子计算机自动控制。国外单晶炉自动控制拉晶大

致分为两大类。一类从拉晶一开始的整个过程都实现自动操作，另一类是对“放肩”完了以后的等直径部分进行自动控制，也即所谓直径自动控制。一般控制精度为 $\phi 50$ 毫米以下达到 ± 0.5 毫米， $\phi 50$ 毫米以上达到 ± 1 毫米。自动控制拉晶的方法主要有二种，一种是光学法，是美国国际商业机器公司首先采用的方法，另一种是重量法，是西德西门子公司的专利。这二种方法的控制精度都可达到 $\phi 75 \pm 0.6$ 毫米，都采用拉晶速度和温度同时控制。目前美国、西德等国家还采用工业电视监控拉制单晶，表10列出国际上几种直拉单晶炉的比较。

表 10 国际上几种直拉单晶炉的比较

公司名称	设备型号	装料量 (公斤)	最大输出功率 (千瓦)	控制方法	行程 (毫米)	控制直径 (毫米)
西德 Leybold Heraeus	EKZ800~1500	4	105	光学法	800	75
	EKZ800~3000	8	150	光学法	800	75
	EKZ1300~5000	12.5	150	光学法	1300	75
	EKZ1600~6000	16		光学法	1600	75
	EKZ1300~4500	20		光学法	1300	75
日本国 际电气公司	DP—4300	3~4.3	50	光学法	800	75
	DP—4300B	4	50	光学法	750	
	DP—1210	12	80	光学法	1150	100
美国Silti公司		8	75	光学法	1200	
美国国际研究公司	NRC	8	80	光学法	1250	

总之，为了适应大规模集成电路和超大规模集成电路的发展，近年来国际上硅材料的进展是十分迅速的。硅材料的发展，为进一步发展大规模集成电路奠定了物质基础，

同时促进了大规模集成电路的发展，而大规模集成电路的发展又对半导体材料——硅提出了更高要求，二者是相辅相成，互相促进，共同发展。

扩 散 源

扩散在半导体器件，特别是大规模集成电路中占有非常重要的地位，而扩散源的选择与扩散性能的优劣有着十分密切的关系。近二十年来，国外对扩散源进行了大量的研究工作，以适应大规模集成电路的发展。

大规模集成电路的发展要求硅片的直径增大，集成度越来越高，这就对扩散工艺提出了许多要求：

1. 在同一片子、不同片子(一批内)、批与批之间都要获得均匀扩散。
2. 便于控制扩散深度、杂质浓度。
3. 扩散装置简单，操作容易。
4. 尽量避免有害和危险的气体。
5. 比较经济。

为了达到上述要求，到目前为止，已发展了许多种方法：有使用乙硼烷、磷化氢、砷化氢等气态源的气相扩散法；有使用硼酸三甲酯、硼酸三丙酯、三溴化硼、三氯氧磷等液态源的液相扩散法；在固体扩散源方面，有利用硅片表面含硼或磷的氧化物层作为杂质源的掺杂氧化物法；近年来，国外又相继发展了二氧化硅(SiO_2)乳胶源涂布扩散法；离子注入法；此外，还有使用高浓度掺硼的硅片、氮化硼片、含硼的玻璃陶瓷片、氮化磷片等的挥发扩散法等等。

现将国外常用的几种扩散源介绍如下。

一、早期扩散源

六十年代，硅集成器件工艺中采用的扩散源一般为固态源(B_2O_3 、 P_2O_5 、 H_3BO_3 等)，液态源(BBr_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 POCl_3 等)，气态源(B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3 等)。表1列出了早期开管扩散常用的一些源的使用情况。

上述几种方法一般是首先在硅衬底上形成氧化膜，然后再扩散到衬底中。这种工艺需要两次加热，要获得良好的再现性要费很大功夫。近十几年来，半导体器件的研究和生产发展极其迅速，新器件不断涌现，为了满足新工艺发展的需要，气态源逐步引起人们的重视。

(一)气态源

气态源一般包括 PH_3 、 AsH_3 、 B_2H_6 。1964年，Donovan提出了只需一次加热，且工艺简单的气相扩散法，其将 PH_3 、 AsH_3 、 B_2H_6 等气态源导入加热的硅衬底上，不形成氧化膜而直接扩散进硅衬底中。1967年至1970年期间，Heynes, Hsueh等人也做了同样的实验。据报道，如没有氧气介入的话，硅表面易裂，再现性不好。

1975年，日本索尼公司铃木俊治等人报道用氮气为运载气体，同样使用 PH_3 、 B_2H_6 气态源进行实验，由于充分地控制了氮气中的氧浓度(0.1ppm以下)，因而再现性好，表面也不开裂。实验中，采用高频加热炉，使 PH_3 、 B_2H_6 等氢化合物在硅表面进行热分解反应，温度为900℃到1200℃。用氩气作为 B_2H_6 的运载气体，氮气作为 PH_3 的运载气体。氮气中的掺杂气体浓度为0.1ppm~20ppm，炉口氧浓度保持在0.1ppm以下。

PH_3 扩散采用的衬底为p型(硼)，10欧姆·厘米(100)。

B_2H_6 扩散采用的衬底为n型(磷)，10欧姆·厘米(100)。

PH_3 和 B_2H_6 扩散大多采用机械化学抛光的硅衬底，扩散后的衬底几乎保持了扩散前的镜面抛光面，并且无论是 PH_3 扩散或 B_2H_6 扩散，硅表面都具有疏水性，氧化膜污

表 1 早期开管扩散源使用情况

原始杂质源	室温 状态	温 度 范 围 $^{\circ}\text{C}$	杂 质 浓 度 范 围	有 利 之 处	不 利 之 处
红 磷 P	固	200~300	低 $<10^{20}/\text{厘米}$	表 面 浓 度 低	成 份 与 蒸 汽 压 易 变
五氧化二磷 P_2O_5	固	200~300	高 $>10^{20}/\text{厘米}$	已 证 明 为 高 表 面 浓 度 之 源	对 水 汽 过 于 灵 敏, 须 经 常 洗 管 子
磷 酸 铵	固	450~1200	高、低皆可	避 免 了 水 汽 影 响	提 纯 颇 麻 烦
三氯氧磷 POCl_3	液	2~40	高、低皆可	系 统 清 洁, 在 很 大 的 杂 质 浓 度 范 围 内 能 很 好 地 控 制	对 系 统 的 几 何 形 状 要 求 高
三溴化磷 PBr_3	液	170	高、低皆可	与 POCl_3 相 似, 并 可 用 于 非 氧 化 型 扩 散	
磷化氢 PH_3	气	室 温		与 POCl_3 相 似, 并 可 以 由 气 流 计 精 确 控 制, 装 置 容 易, 操 作 方 便	有 剧 毒
硼 酸 H_3BO_3	固	600~1200	高、低	较 为 成 熟 实 用 的 源	源 沾 污 管 导 致 控 制 难
三溴化硼 BBr_3	液	10~30	高、低	系 统 清 洁, 在 很 大 的 杂 质 浓 度 范 围 内 能 很 好 地 控 制 能 用 于 非 氧 化 气 氛 的 扩 散	
硼酸钾酯 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	液	10~30	高	制 备 与 操 作 简 便	仅 限 于 高 表 面 浓 度
三氯化硼 BCl_3	气	室 温	高、低	与 三 溴 化 硼 类 似, 能 由 气 流 计 精 确 控 制, 装 置 与 操 作 简 便	
乙 硼 烷 B_2H_6	气	室 温	高、低	与 三 溴 化 硼 类 似, 能 由 气 流 计 精 确 控 制, 装 置 与 操 作 简 便	有 剧 毒

染极少。但是, 用 B_2H_6 扩散时, 低温高浓度的情况下, 硅表面析出硼的褐色晶体。

铃木俊治等人实验所得到的结论是: 将 PH_3 和 B_2H_6 与运载气体同送至硅衬底上, 将氧控制在 0.1ppm 以下, 使其不形成氧化膜而直接扩散, 再现性好。

日本三菱公司均采用 B_2H_6 , PH_3 的气相扩散, 用 N_2 气携带。

国外气相扩散工艺稳定, 加之气态扩散

源本身易提纯, 扩散后片子性能好, 是较有发展前途的一种方法。

(二) 液态源

液态源扩散是目前硅平面晶体管和半导体集成电路生产中普遍采用的一种扩散法。这种方法是将气体通过液态源, 把源杂质蒸汽带入高温石英管中, 经高温热分解并与硅片表面硅原子发生反应, 还原出杂质原子, 然后以原子形式向硅内进行扩散。目前国外

通常用的液态源有 BBr_3 、 POCl_3 等。

用液态源扩散的优点是：设备简单，操作方便，适于大批量生产，扩散表面状态好，且p-n结面平整，均匀性和重复性较好，工艺成熟。目前已广泛应用于大规模集成电路生产中。液态源虽然具有许多优点，但也存在不少不足之处。如：一般扩散温度较高，必须分两步扩散，表面浓度不能大范围调节。因此，人们在生产实践中开发了不少新的方法，不仅发展了液态源扩散的优点，并克服了它的不足之处，从目前生产实践的情况来看，在某些情况下采用掺杂氧化物扩散或片状氮化硼扩散，或 SiO_2 乳胶源涂布扩散，能够得到比液态源扩散更好的效果。

二、掺杂氧化物源

掺杂氧化物源是六十年代末，七十年代初发展起来的一种方法。这种方法主要是使杂质在 $700^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 时，在整个硅片表面形成掺杂氧化物膜，然后在 $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 的高温扩中加热片子，使氧化膜中的杂质向硅中扩散。其特点是用掺杂氧化膜作扩散源，可通过调整氧化膜的厚度、氧化膜所含的杂质浓度、扩散温度和时间来控制扩散层的杂质浓度及深度，用这种方法扩散出来的片子均匀性较好，电阻率误差片子内为 $\pm 3\%$ 以下，批与批之间在 $\pm 5\%$ 以下。

代表性的掺杂氧化物法有四种：

1. 硅烷(SiH_4)热分解氧化法。
2. 有机硅烷 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}]$ 热分解氧化法。
3. 阳极氧化法。
4. TEOS热分解法。

此外还有反应溅射法等。

硅烷热分解法是目前应用最广泛的方法，其方法是把硅烷与杂质的氢化物，主要是 B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3 等以气态形式混合，在硅表面形成掺杂氧化物膜。

有机硅烷热分解法是在有机硅烷中混合进硼或磷的有机物，在 750°C 时形成掺杂氧化物膜。

阳极氧化法是最早发展起来的掺杂氧化物法。这种方法是当硅阳极氧化时，在电解液中掺入杂质化合物，使生成的 SiO_2 中含有杂质。阳极氧化法的优点是仅硅露出的地方生成掺杂氧化物膜，但是膜厚有限制，电解液的污染多，另外，阳极氧化中掺杂机理还未解释明白，扩散的控制方面还有困难。

TEOS分解低温淀积 SiO_2 在生产上已广泛应用。最近还报道了从掺杂氧化物源同时扩散硼和砷的新双极工艺，此工艺的中心原理是，在低温下，利用 SiH_4 、 AsH_3 和 B_2H_6 同时氧化，把掺杂氧化物淀积在n型硅片上，通过改变氧化物中的掺杂剂浓度和改变扩散参数，制出了结深为几千埃的晶体管。

掺杂氧化物法的优点是：

1. 能够控制的表面浓度范围比其它扩散法要宽得多，它可以在 $2 \sim 3$ 个数量级(即相差 $10^2 \sim 10^3$ 倍)的范围内控制表面浓度。例如：低表面浓度的扩散层：硼为 $10^{16}/\text{厘米}$ ，磷为 $10^{17}/\text{厘米}$ 。高表面浓度的扩散层用于集成电路的埋入层，一般表面浓度可达 $10^{19}/\text{厘米}$ 和 $8 \times 10^{20}/\text{厘米}$ 。所以，目前在制造一些用其它方法不易控制的低表面浓度或高表面浓度、特别是表面浓度控制要求比较严格的扩散层或器件，一般都采用这种方法。

2. 掺杂氧化层的沉积温度较低，一般在 750°C 左右，这就相当于减少了高温热处理的次数。又由于掺杂氧化物法能在小于杂质固溶度的情况下进行，因此，扩散层中晶格缺陷少，硅片的完整性好，这对于提高器件的电性能是有利的。

3. 可同时扩散。例如：在同时制作具有不同薄层扩散电阻的有源器件的扩散层时，以及在制作双极型与MOS型兼容的电路时，可显著减少热处理次数。

4. 能独立控制扩散参数。据称，在掺杂

氧化物膜的厚度为5000埃以上时，所形成的扩散层的杂质浓度分布是按照补余误差函数分布的。当扩散深度一定时，可独立控制扩散杂质的深度；当扩散浓度一定时，可独立控制扩散深度。

三、二氧化硅(SiO_2)乳胶涂布扩散源

SiO_2 乳胶源涂布扩散法是在掺杂氧化物法的基础上发展起来的一种新工艺，可应用于集成电路的埋层扩散、基区硼扩散、发射区磷扩散等各个扩散工艺。其主要特点有：

1. 可用一步扩散代替液态源的“两步扩散”，大大简化工艺操作，有利于提高产品的成品率、稳定性和可靠性。

2. 由于 SiO_2 乳胶源涂布扩散与掺杂氧化物法扩散的机理相同，所以 SiO_2 乳胶源扩散具有掺杂氧化物法的特点，即：其扩散后的硅片的表面状态较好，晶格缺陷较少，扩散结果的均匀性和重现性较好，表面浓度的可调范围较宽。

3. 有一物多用的优点，可做多种杂质同时扩散，作掩蔽或保护层，能与光刻胶很好地粘附，并可用稀HF酸腐蚀。

早期 SiO_2 乳胶涂布源采用单体掺杂化合物，酰氧基硅烷和适当的溶剂组成，或是用聚合硅氧烷，用旋转涂布法在一定条件下($300\sim 500^\circ\text{C}$)加热分解成掺杂的 SiO_2 。扩散后，片子的整个薄层电阻变化在5~10%之间。1976年K.D.Beyer报道了有关的新硼源、新磷源、新砷源。

新的硼的涂布扩散源由8克甲基聚硅烷玻璃树脂、40.0克n-乙酰醋酸丁酯和0.08克碳硼烷聚合物组成。Beyer用这种源进行扩散，扩散后测得结深为1.1微米，硼表面浓度为 2.9×10^{20} 原子/厘米³，每片中整个薄层电阻变化小于平均薄层电阻的7%。表2是用新的硼涂布扩散源进行实验所得到的薄层电

阻均匀性。

表2 硼涂布源进行扩散的薄层电阻均匀性

	行		
	1	2	1与2
每行中五个片子平均电阻(欧姆/□) (每片9点测出)	19.83	19.39	19.61
标准偏差(%)	2.01	1.76	1.77

新的磷涂布源由2.0克玻璃树脂、10.0克n-丁基醋酸盐及0.16克三磷酸苯酯组成，在源制成后的1,5,7和11天后进行实验，表3示出了薄层电阻、薄层电阻变化和结深与涂布扩散源制备后的时间的关系。从表3中可看出，同一片子中整个薄层电阻变化小于5%。整个薄层电阻的平均值为 201 ± 10 欧姆/□。源制备后不同时间内进行扩散的片与片之间的薄层电阻的百分变化小于5%。可以断定：磷涂布源有足够的化学稳定性，可得到均匀掺杂。

表3为应用磷涂布扩散源所得的再现性与源制备后经过的时间的关系。

表3 薄层电阻、薄层电阻变化和结深与源制备后的时间的关系

源制备后的时间	薄层电阻 (欧姆/□)	结深 (微米)	表面浓度 (原子/厘米 ³)
1天后	198 ± 4 欧姆	0.553	2.34×10^{19}
5天后	207 ± 4 欧姆	0.633	2.1×10^{19}
7天后	201 ± 10 欧姆	0.649	2.04×10^{19}
11天后	198 ± 5 欧姆	0.574	2.5×10^{19}

此外Beyer还用新的砷涂布源进行了实验。由12.0克玻璃树脂、12.0克肼基硅氧烷化合物及100.0克n-乙酰醋酸丁酯制成的源标明为N_{0.33}，另外，改变聚甲基硅烷树脂含量制成另外两种源，标明为N_{0.35}，

No.38。用这三种源进行实验，所得到的薄层电阻均匀性如表4所示。所有片子的结深在2.1~2.4微米之间，片与片之间，批与批之间整个薄层电阻变化小于4.2%，平均薄层电阻值为9.7欧姆/□。因此，砷涂布扩散源

的薄层电阻变化小于磷涂布源(5%)和硼涂布源(7%)。

用掺砷SiO₂乳胶源的埋层扩散代替硼埋层扩散，对降低集成电路的低电平输出，减小漏电流等有较好的效果。

表4 用三种牌号砷涂布源所得薄层电阻均匀性

	溶 液		
	No.33 9个样品平均值	No.35 8个样品平均值	No.38 2个样品平均值
最高薄层电阻(欧姆/□)	9.8	10.1	10.1
最低薄层电阻(欧姆/□)	9.4	9.6	9.6
平均薄层电阻	9.6	9.8	9.8
标准偏差(欧姆/□)	0.10	0.14	0.16

三批薄层电阻平均值为：9.7±1.6欧姆/□

但是，SiO₂乳胶源是一种有机烷氧基硅烷的水解聚合物。它不仅在人工的条件下会发生聚合，而且在静置条件下也会自然聚合。因此，存放时间过长会发生凝固现象，特别是高温，潮湿环境或源瓶密闭不紧造成溶剂挥发等，能加速乳胶源的凝固失效。所以SiO₂乳胶源一般都应保存在低温干燥的环境下，避免凝固而失效。有些SiO₂乳胶源存放时间较长时，会析出固态SiO₂颗粒，这时必须将其滤除才能使用，否则扩散效果很差。

四、平面扩散源

(一)片状氮化硼(BN)扩散源：

与掺杂氧化物差不多同时发展起来的另一种方法是挥发扩散法。这种方法是把片状BN源与将被扩散的硅片面对面放置，推入预定温度的扩散炉内，利用从扩散源表面挥发出的杂质蒸汽的浓度梯度向硅中扩散杂质。

其优点是：

1. 淀积不受气流速度变化和气流形式

的影响。采用散布在硅片间的转化BN片作为掺杂剂，代替携带气体传送自由硼原子进行掺杂。因此在各种状况下，从物理意义上来说，硅片与杂质源是等距离的。

2. 消除了从正面到背面的耗尽层，不需确立适当的气流旋涡，以使硼到达每个硅片上，对于大面积硅片来说，这可能是一个非常重要的优点。

3. 消除对携带气体和源气体的苛刻要求。

4. BN属于惰性物质，比较容易管理和储存，而且系统简单，对现存扩散设备不提出更多要求。

5. 因为没有卤素蒸汽释放，所以比较安全及容易管理。例如：没有乙硼烷中分解出溴，因而对硅片没有腐蚀作用。

6. 由于更少的硼淀积在扩散炉壁上，从而减少了二次掺杂源。

片状BN源一般用于集成电路的基区扩散或隔离扩散。

BN片可由高纯氮化硼棒切割成片，也可用粉末状氮化硼冲压成片或烧结在石英圆片

上。为了实现均匀扩散，一般地需要把扩散源片做得比硅片稍大些。BN片的原料合成方法很多，具有工业意义的方法是硼的氮化物

(氮化硼、硼酸、硼砂)加入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 或尿素、氯化铵、有机金属触媒在铵气中进行合成氮化硼。参看表5。

表 5 美国与日本原料成份对比及纯度

品 种 \ 成 份 %	Ca	Si	Fe	Cr	Ni	Cu	Ti	Na
美: 硼酸 + $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.01	0.1	0.01	0.001		0.0001	0.001	0.001
日: 硼砂 + 尿素	0.001	0.01	0.003		0.003	0.00002		0.06

美国从1968年开始研制和使用BN片扩散源，有两家公司生产三种牌号的产品：

A型：92%BN，8%B₂O₃，用于970℃以下作NPN型半导体。

M20型：60%BN，40%SiO₂，用于970~1100℃作PNP型半导体。

M型：40%BN，60%SiO₂，用于1100~1250℃作隔离扩散。

日本从1970年开始研制使用BN片，现有四种牌号的产品。

R型：95%BN，5%B₂O₃。

HC型：95%BN，3.5%B₂O₃，1.5%CaO。

S型：75%BN，5%B₂O₃，20%SiO₂。

HPS型：98%BN，1%O₂。

表 6 美国A型BN片与日本R型BN片纯度比较

成份% \ 国别	BN	B ₂ O ₃	Fe	Na	Cu	C	其 余	Al、Ca、Mg
美国(A)	92	8	<0.001	0.001	0.0001	0.02	<0.001	<0.01
日本(R)	95	5	<0.003	0.06	0.00002	0.04	<0.001	0.01

BN片已广泛应用于MOS门电路和存储器、互补MOS逻辑电路和存储器、双极型逻辑电路和存储器、硅可控整流器、线性集成电路(双极和场效应管)等器件扩散工艺中。据1976年赴日本考察的同志反映：日本的硼扩散源大约三分之一用BN片。

(二)片状磷扩散源

1972年日本山下光雄等人报道了将粘合剂加入氮化磷粉末进行烧结，得到稳定性良好的P₃N₅片，P₃N₅片的主要成份是P₃N₅-SiO₂，直径42~44毫米，厚度1.0~1.2毫米，密度1.1~1.3克/厘米³，硬度20~25，实验结果表明，用P₃N₅片扩散与用BN片扩

散有同样的特点，但是方法、条件还未完全掌握。

1975年日本石井正司等又报道了含P₂O₅的片状扩散源，获得稳定扩散的方法。这种扩散源是以高纯金属氧化物和P₂O₅组成的化合物为主的陶瓷状物质，用热压法成形后，切成片状。有H、ML两种型号，分别用于高浓度和较低浓度扩散，参看表7。

实践结果表明：用H型、ML型片状磷源有如下特点：

1. H型预淀积温度低时，产生的P₂O₅量不足，硅中磷的表面浓度比固溶度限界低得多，硅片内P₂误差增大，950℃时，误差

表 7 H型和ML型的物理性质

	H	ML
分 解 温 度	约950~1100℃	约825~925℃
空 隙 率	21~23%	27~28%
热 膨 胀 系 数	$7\sim 8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$3\sim 4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
片 子 吸 收	0.011(非吸湿的)	0.012(非吸湿的)
化 学 性 质	酸溶液中无反应、无公害。	
毒 性		

±9%，但是1000℃以上时，可获得稳定扩散，1000℃以上，硅片内误差在±3%以下，表面浓度在 10^{20} 原子/厘米³以上。用ML型扩散，硅片内 ρ_s 有同样倾向，825℃时为±8%，而850℃以上时则为±5%以下。

2. 用H型源片，硅片间距不受影响。如果用H和ML型源片，硅片间距都保持3毫米，则硅片内误差分别为±1.3%，±2.7%。

3. 这种扩散源由于是以 P_2O_5 化合物为主的陶瓷状物质，因此有一个优于BN片的优点，就是使用前不必进行氧化处理，并且从使用初期就可得到稳定的薄层电阻。

4. 加热时不会产生片子断裂。

但是，无论是H型还是ML型片状磷源，热膨胀系数都小，对于急热、急冷的热冲击抵抗性差。目前正在进一步努力改善耐热冲击性。

美国N. Jonos等人也做了固体磷片的实验，他们认为，片状磷源的主要问题是 P_2O_5 易吸收水分，从而导致蒸汽压下降，引起 P_2O_5 挥发速率波动。为了解决这个问题，他们采用了无氢化物存在的 $\text{SiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ 组分，温度升高后，源材料 SiP_2O_7 分解出 P_2O_5 作为掺杂源。实验中采用 N_2 气为携带气体，源片与硅片间距100密耳，硅片的直径为1½英寸，厚8~12微米，电阻率1.5~2.2欧姆-厘米。在800~1100℃时，薄层电阻优于 POCl_3 ， PBr_3 和 PH_3 等源。参看表8。

表 8 片状磷源扩散时温度、时间、薄层电阻和结深之间关系

温 度 (℃)	时 间 (分)	薄层电阻 (欧姆/□)	结 深 (微米)
900℃	30	68	—
	45	35	0.44
	60	28	0.58
1000℃	30	7.5	1.3
	45	6.5	1.62
	60	5.2	1.97
1100℃	15	4.0	1.77
	30	2.6	2.95
	60	1.7	—

平均薄层电阻为 3.08×10^{-4} ，相应表面浓度为 7×10^{20} 原子/厘米³

国外平面扩散源发展至今已有十年历史，经过不断努力，已越来越适应大规模集成电路的要求。目前，采用低流速、大的装片密度的平面源系统，整个片子上的薄层电阻均匀性可控制在±2%，同一批片子间可控制在±3%，不同批次的片子能控制在±4%，是使用较普遍的一种方法。

(三)“B⁺”玻璃陶瓷扩散源

Owens-Illinois公司新研究了玻璃陶瓷扩散源“B⁺”的扩散法，与氧化硼扩散源