

(内部刊物)

半导体器件译丛

3

济南市半导体元件实验所

一九七一年

目 录

(1) 氮化硅通过氧的影响转变为二氧化硅.....	(1)
(2) 硅上氮化硅和氮氧化硅薄膜作扩散掩蔽.....	(10)
(3) 氧化硅做氮化硅的腐蚀掩蔽.....	(14)
(4) 用氯进行硅气相腐蚀.....	(16)
(5) 锑扩散的掺杂氧化物淀积系统.....	(21)
(6) 硅器件工艺过程中氯化氢吸附的使用.....	(28)
(7) 离子沾污引起的低电流 h_{FE} 的退化.....	(32)
(8) h_{FE} 的雪崩衰减	(47)
(9) 半导体片中掺杂分布的直接图示方法.....	(59)

氮化硅通过氧的影响 转变为二氧化硅

摘 要

当在氧存在的情况下,将氮化硅薄膜退火处理时,氮化物层上就形成二氧化硅薄膜而氮化硅被消耗了。在五氧化磷存在下,与干氧、湿氧和氧氮混合物反应生成的氧化层厚度是时间和温度的函数。结果与硅的热氧化作了比较。

引 言

自从Newman等人报告了在微电子学中使用氮化硅后,一些关于制备和使用这种材料作为无定形薄膜的论文发表了〔例如,2—6〕。这种无定形薄膜在半导体器件制造中用为扩散掩蔽和表面钝化。氮化硅掩模对氧扩散的影响已经被报告过〔3,6〕。由陶瓷工业的应用,我们也知道,氮化硅对氧是稳定的〔7〕。Tombs和Sewell〔5〕已经使用高温下氧存在的条件使氮化硅转变为二氧化硅,产生的二氧化硅薄膜作用为腐蚀掩模。他们的数据表明,转变过程是很缓慢的,但是,文献中关于这个过程更精确的数据不是无用的。半导体工艺(包括使用很薄氮化硅薄膜和经常的需要在氧存在情况下退化)需要这些数据。图1示出1000到1600°K范围内按照如下方程由Janaf热化学表〔8〕计算的反应的标准自由能



在这个范围内反应应是可能的,并与实验结果相一致。

在所描述的实验中,包括干氧和湿氧氧化。计值转变氮化物也包括同时分析硅氧化。虽然硅的热氧化已被彻底考察了,各个作者的结果不常是一致的,这个事实可能是由于不同的实验条件。同时做实验以消除这个不足,使得能将这些结果与文献中的结果作比较。当然,在一定限定内,由氧引起的氮化硅的转变也可以与在五氧化磷存在时氧引起的氮化硅转变相比较。虽然在后者的情况下,产生的是五氧化磷和二氧化硅组成的玻璃,但最后的结果也是氮化硅转变为二氧化硅。基于Deal和Grove〔9〕绘出的硅的干氧和湿氧模型讨论结果,这个模型在附录中给出。当确立模型后,已做了一些硅氧化的工作,其中经验上求得了抛物线关系方程〔11〕。除Deal和Grove以外,几个其他的作者〔例如,10—12〕对于干氧或蒸气中的硅氧化发现线性抛物线关系。

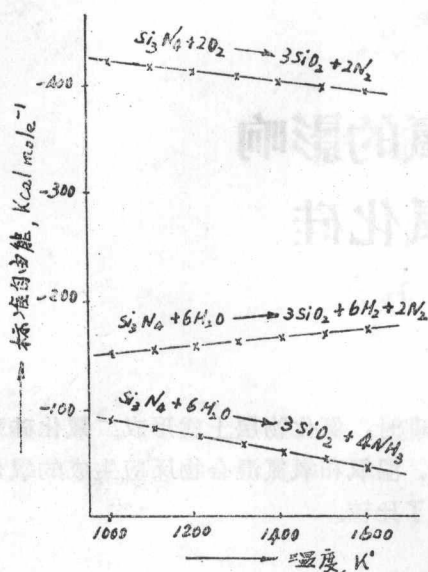


图1为温度函数的标准自由能。

100倍,暴露出的氮化硅膜不会被损坏,能由反射测量计算它的厚度。使用这种方法,厚度可以由将它腐蚀去所需的全部时间来检验,因为二氧化硅的腐蚀率是已知的。但是为了得到底下的 Si_3N_4 膜厚度,正如作者已经表明的一样(17),并不需要除去整个上面的层。工艺过程的所有步骤由红外光谱学检验。

结 果

当氮化硅在氧中退火时,在红外光谱中显现二氧化硅吸收峰,由此可以推断,有二氧化硅形成。图2中示出氧化前后在 $600-1200\text{cm}^{-1}$ 范围内复盖氮化硅硅片的吸收峰。在这个范围内存在两个峰,一个峰表征 SiO_2 ,另一个峰表征 Si_3N_4 ,这说明 Si_3N_4 和 SiO_2 以两个独立的相存在;因从 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜只观察到一个峰,说明它以一个均匀的相存在。

此外,在氟化氢溶液中连续腐蚀时,二氧化硅吸收峰消失,只在它完全的消失后,氮化硅吸收峰才缓慢的消失。这说明氧化时建立的膜顺序为 $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 。图3中示出腐蚀时获得的反射曲线。硅的归一化反射由“Si”表示。曲线0—6指的是来源于连续腐蚀3秒的膜厚。曲线4—6根本上是一致的,也就是,腐蚀3秒后膜不受影响了。这时,上层的氮化硅膜已被腐蚀去,露出氮化硅膜。十分明显,由图3,腐蚀率中的间隔由化学除去获得。这样,对于二氧化硅,如果已知腐蚀液的腐蚀率,则二氧化硅厚度可以由腐蚀时间确定。图4中示出腐蚀率中间隔为离开表面距离的函数。实验中使用的腐蚀液腐蚀二氧化硅的速率约为 $10\text{\AA}/\text{秒}$,腐蚀氮化硅的速率约小100倍。由图3也可以获得两个膜的折射指数。这里,上层二氧化硅膜的折射指数也得到了。

使用 SiH_4-NH_3 系统在抛光的硅片一边淀积氮化硅,然后,在 1200°C 下处理。随后,将片子暴露在分子筛过滤的干氧或湿氧($\text{H}_2\text{O } 95^\circ\text{C}$)气流中,流量为80升/小时,管的直径为40mm。五氧化磷存在的转变的进行是,先将由50升/小时氮和5升/小时氧组成的气体通过充有三溴化磷的气泡器,然后,通入炉中(13)。干涉仪法测量两边的玻璃层厚度为温度和时间函数(14—16)。由此需要的反射测量计能直接计算单层二氧化硅膜的厚度。但是,正如下面将显示的一样,在硅上获得的两层氮化硅/二氧化硅,二氧化硅能由氮化硅形成。在这种情况下,必须测量底下的 Si_3N_4 膜厚度。为此目的,上层的二氧化硅膜以缓冲氢氟酸连续地腐蚀去。因二氧化硅的腐蚀速度大约是氮化硅的

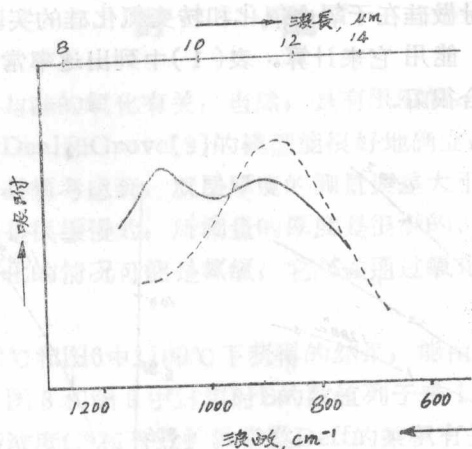


图2 Si_3N_4 和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 双膜的红外吸收

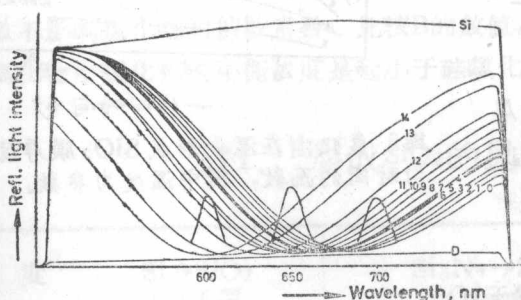


图3 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 膜顺序的反射测量。指定“Si”表示硅标准化的反射。曲线0—6之间各种情况下腐蚀时间为3秒。较大数字曲线间的腐蚀时间达到分。

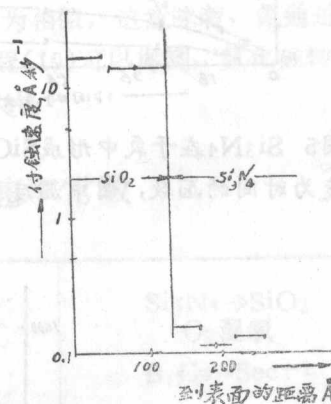


图4 硅上 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 双膜腐蚀率为离开 SiO_2 表面距离的函数。

图5中示出1000—1260℃范围内各种温度下在干氧中 Si_3N_4 的退火形成的二氧化硅膜厚度为时间的函数。数值是由干涉计测量的。由腐蚀时间确定的膜厚与这些数值一致精确度在10%内。图6中示出800—1100℃范围内各种温度下在湿氧中由氮化硅转变获得的二氧化硅膜厚为氧化时间的函数。这里，干涉仪法确定的二氧化硅膜厚度与腐蚀时间获得的膜厚，其精确度也在10%以内。应该注意，其他条件相同，湿氧气氛中形成的二氧化硅膜厚远大于干氧中形成的。

上面已提到，当氮化硅同时暴露到氧和五氧化磷中，就形成由二氧化硅和五氧化磷组成的磷玻璃。这意味着，在这种情况下，氮化硅也转变为二氧化硅。为了得到与纯氧中氧化率的直接比较，确定已转变的 Si_3N_4 膜厚，并由此计算相应的二氧化硅厚度。图7中将说明，对于900、1000、1100和1200℃温度，在5和20分范围内，二氧化硅膜厚度

(这样, 即已转变的 Si_3N_4 膜厚)是时间的线性函数。

为了直接比较, 同时做硅在干氧中氧化和转变氮化硅的实验, 方程(11)对于长氧化时间是有价值的, 因此, 能用它来计算。表(1)中列出速率常数B。它们与Deal和 Grove及其它作者的数值符合很好。

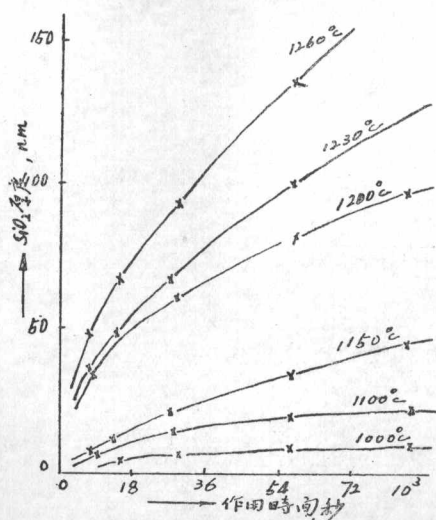


图5 Si_3N_4 在干氧中形成 SiO_2 膜的厚度为时间的函数, 图中温度为参数。

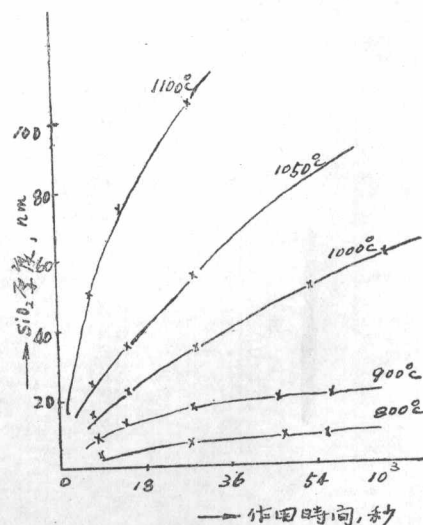


图6 氮化硅在湿氧中形成 SiO_2 膜厚度为时间的函数, 图中温度为参数。

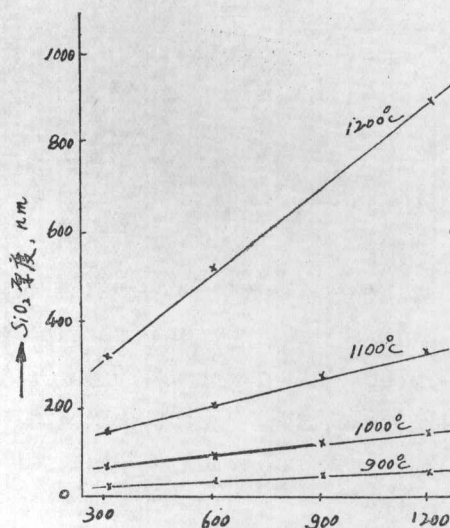


图7 由转变的 Si_3N_4 厚度计算的 SiO_2 膜厚度为时间的函数。温度为参数。氮化硅是暴露在饱和的 PBr_3 的5升/小时的 O_2 和50升/小时的氮氢混合气体中。

討 論

氮化硅转变的过程能与硅的氧化有关,当然,是有限制的。因硅氧化是线性抛物线关系,现在,它的结果由Deal和Grove[9]的模型能很好地确立,我们将用这个模型解释氮化物的转变。因此,必须考虑到,双层厚度的测量误差大于硅上单层二氧化硅的测量,而且,由于转变过程是很缓慢的,所测量的厚度是很少的。此外,在界面反应中产生其他气体,在干氧中转化的情况可能是氮氧,它必须通过氧化物扩散到表面,与氧化剂的方向相反。

图5中1230°C和1260°C和图6中1100°C下获得的结果,能由方程(8)和(11)清楚地计值,示于图8和图9。图8和图9中计算时B的数值列于表1。根据方程(10),B与氧化物中氧化剂的平衡浓度 C^* 和有效扩散常数 $Deff$ 的乘积有关。Flint[18]指出了硅在氧和氩混合物中氧化的数据,Deal和Grove也表明,系数A,因而,有效扩散常数 $Deff$ 与氧分压强无关。这意味着,氧惰性气体混合物中硅氧化的速率常数B的反应由 C^* 通过惰性气体影响的反应引起。现在假定,氮和氩的行为相似,这意味着,氮通过表面的扩散不影响氧化剂的扩散常数,比较B的数值,由方程(10)可以得到,氮化硅转变情况下氧化物中氧化剂的平衡浓度是远小于硅氧化情况下的。

表1. 形成 SiO_2 的抛物线速率常数

温 度 (°C)	$Si \rightarrow SiO_2$ O ₂ 干氧 B, $cm^2 sec^{-1}$	$Si_3N_4 \rightarrow SiO_2$ O ₂ 干氧 B, $cm^2 sec^{-1}$	$Si_3N_4 \rightarrow SiO_2$ O ₂ 湿氧 B, $cm^2 sec^{-1}$
1000	3.4×10^{-14}		
1100	6.7×10^{-14}		3.8×10^{-15}
1200	1.15×10^{-13}		
1230	1.4×10^{-13}	1.8×10^{-15}	
1260	1.6×10^{-13}	3.2×10^{-15}	

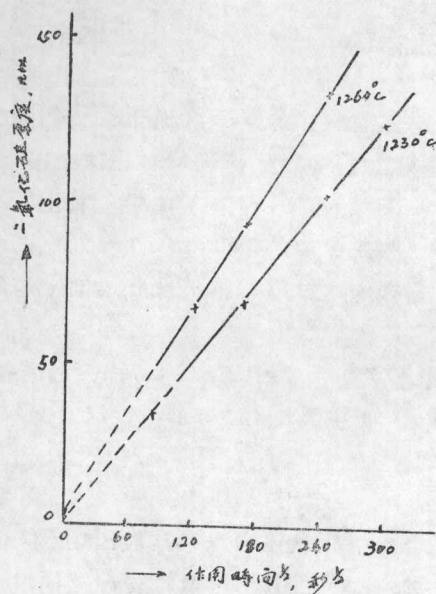


图8. 温度1230°C和1260°C下 Si_3N_4 干氧时膜厚为 $\sqrt{t}$ 的函数。

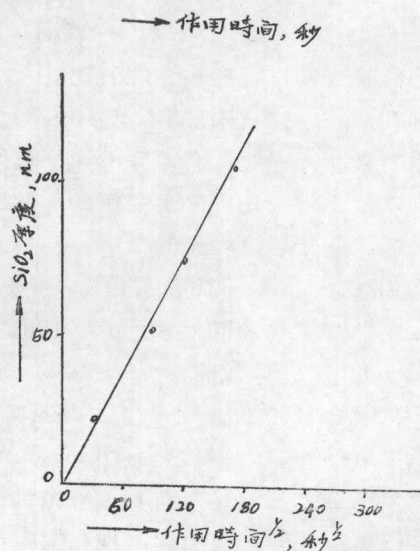
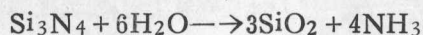
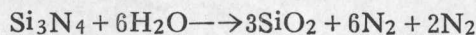


图9. 温度1100°C下 Si_3N_4 在湿氧中转变膜厚为 $\sqrt{t}$ 的函数。

由方程(6)可得到,氧化物的生长率随平衡浓度 C^* 的减少而减少。这样,可以知道,化学反应时氧化物/氮化物界面形成的氮必须通过氧化物扩散到表面,它降低氧化物中氧化剂的浓度,显然,在氮化物转变过程中,纯氧环境中氧化物的生长率低于硅氧化的。此外,应该提到,较低的氧化物生长速率也能通过形成氮,氧化物而消耗氧化剂而引起。但是,由这个结果,不能定量地解释低转变率。

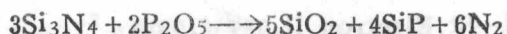
比较氮化硅湿氧中转变的B值与Deal和Grove[9]给出的关于硅湿氧氧化的B值($1.4 \times 10^{-12} \text{Cm}^2 \text{Sec}^{-1}$, 在1100°C时),十分明显,在这种情况下,较低的反应速率也与氧化物中氧化剂的较低的平衡浓度 C^* 有关。对于较低的 C^* 值,有理由认为氮化物/氧化物界面形成的气体是 H_2 和 N_2 或 NH_3 ,按照如下方程中的一个,



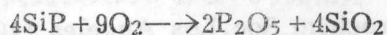
正如图1所示,热力学上第一个反应占优势。

考虑到氮化硅上二氧化硅厚度测量的误差是大于硅上二氧化硅的测量,这是因为系统更复杂了,很可能低温下形成的薄膜服从同样的线性抛物线关系。但是,十分明显,氧化硅开始转变是很不同于硅氧化的,可能服从其它的关系。当我们研究氧-氮混合物中形成薄膜时,更能这样说。

在氧化磷影响下获得的结果是十分不同的。与氮化物在干氧中转变比较,虽然氧的分压强降低了,转变远远地加快了。正如先前已确立的一样[13],在 P_2O_5 的影响下,形成二氧化硅的出现是通过形成磷化硅中间物的。



氧存在时, 磷化硅不能被隔离, 因为它立即氧化形成 SiO_2 和 P_2O_5 , 即



当与作者先前获得的数据【13】比较表明, 形成速率与氧分压强有关。约2.5升/小时氧气和50升/小时氮气的通量, 十分内产生的 SiO_2 为175nm。而5升/小时氧气和50升/小时氮气气体混合物中形成的二氧化硅为500nm。

氧或五氧化磷的扩散, 对于控制反应速率, 明显地不是主要的。这能由线性关系导出。这由磷浓度在形成玻璃【13】中是均匀的事实变得更明显。速率限制阶段可以是在两相边界之一处反应, 可能在氮化物/玻璃界面。更有趣的是, 不同温度下不同的正厚度数值, 能由外推到 $t=0$ 获得。毫无疑问, 这意味着, 在开始时不同的机理控制反应速率。

小 结

氮化硅转变为二氧化硅在干氧中比湿氧中进行得缓慢。由于五氧化磷的影响, 很大地加速了转变。与硅的热氧化比较, 氮化硅在干氧和湿氧中转变时二氧化硅的形成速率是较慢的。

在所指出的结果中, 由Deal和Grove关于硅氧化的模型看来, 这个效应可能是由于氧化物中氧化剂浓度较低的缘故, 而这可以是界面反应中产生氮所引起。

参 考 文 献

1. R. Newman, N. C. Tombs, H. A. R. Wegener Sperry eng. Rev 2-2 (1966)
2. S. M. Hu, J. electrochem. Soc. 113, 693 (1966)
3. V. Y. DOO, IEEE Trans. Electron Devices 13, 561 (1966)
4. F. K. Heumann, D. M. Brown, E. Mets, J. electrochem. Soc. 115, 99 (1968)
5. N. C. Tombs, F. A. Sewell, J. electrochem. Soc. 115, 101 (1968)
6. F. Morandi. Elektronikpraxis 5, 2 (1970)
7. D. A. Oliver, High Temperatures in Aeronautics, Proc. Symp. P. 377 (1962).
8. JANAF Interim Thermochemical Tables, The Dow Chemical Co. Midland Michigan.
9. B. E. Deal, S. S. Grove, J. appl. Phys. 36, 3770 (1965)
10. W. A. Pliskin. IBM J1. Res. Dev. 10, 198 (1966)
11. P. J. Burkhardt, L. V. Gregor, Trans. Metall. Soc. A. I. M. E. 236, 299 (1966)
12. A. G. Revesz, K. G. Zaininger, R. J. Evans. Appl. Phys. Letters 8, 57 (1966)
13. I. Franz, W. Langheinrich, Solid—St. Electron. 12, 955 (1969)
14. I. Franz, W. Langheinrich, K. H. Locherer, Telefunkenzeitung 37, 194 (1964)
15. I. Franz, W. Langheinrich. Solid—St. Electron. 11, 59 (1968)

16. I. Franz, W. Langheinrich, Solid—St. Electron. 11, 987 (1968)
 17. I. Franz, W. Langheinrich, Solid—St. Electron. 13, 807 (1970)
 18. P. S. Flint, Spring Meeting of the Electrochem. Soc, Los Angeles (1962). Abstract 94

附 录

Deal和Grove已经表明, 硅的氧化能由包括如下三个通量的物理模型描述。

$$F = F_1 = F_2 = F_3 \quad (1)$$

当考虑稳态条件下的过程时, 意即当原始氧化膜已建立时, 从气体到外表面邻近的氧化剂通量取为

$$F_1 = h(C^* - C_o) \quad (2)$$

式中 h 是气相输运系数

C_o 是任何时间下给定的氧化物外表面处氧化剂的浓度

C^* 是氧化物中氧化剂的平衡浓度。

假定通过氧化层的氧化剂的通量由菲克定律给出:

$$F_2 = -D_{eff} (\partial C / \partial X)$$

X 为氧化层内任一点, 式中 D_{eff} 是有效扩散系数, dc/dx 是氧化物中氧化物质的浓度梯度。

因在稳定情况下, $dF_2/dx = 0$, F_2 由下式给出,

$$F_2 = D_{eff} \frac{(C_o - C_i)}{X_o} \quad (4)$$

式中 C_i 是氧化物硅界面附近氧化剂的浓度。相应于氧化反应的通量由如下关系表达

$$F_3 = K \times C_i \quad (5)$$

如果 Nl 是结合到氧化层单位体积中氧化剂分子数, 则生长率是

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{Nl} = \frac{KC^*/Nl}{1 + K/h + KX_o/D_{eff}} \quad (6)$$

现在假设, 总氧化物厚度由两部分组成, 在上述处理前建立的原始厚度 X_i 和所考虑的阶梯厚度, 这意味着,

$$X_o = X_i, \text{ 在 } t=0 \quad (7)$$

由方程(6)则得到,

$$X_o^2 + AX = B(t + \tau) \quad (8)$$

式中

$$A = 2D_{eff} (1/K + 1/h) \quad (9)$$

$$B = 2D_{eff} C^*/Nl \quad (10)$$

和

$$\tau = (X_i^2 + AX_i) / B$$

当时间比较大时, 方程(8)简化为

$$X_0^2 \cong B \times t \quad (11)$$

当时间比较小时, 方程(8)简化为

$$X_0 \cong \frac{A}{B} (t + L) \quad (12)$$

王东明译自 "SOLID-STATE ELECTRONICS VOI.14 NO.6 JUNE 1971,
PP499—505"

硅上氮化硅和氮 氧化硅薄膜作扩散掩蔽

摘 要

本文给出了硅的氮化硅和氮氧化硅薄膜($<150 \text{ \AA}$)掩蔽特性的定性研究。对B、P、Ga和As掺杂源的扩散条件范围进行了研究。对所有条件都没有发现氮化硅可以作扩散的掩蔽物,但指出了希望用它来作掩模的条件。

Hu(1)和Doo(2)对硅上氮化硅薄膜作扩散掩蔽的研究,说明非常薄层($<1200 \text{ \AA}$)的氮化物能掩蔽B、P、As和Ga,甚至还可以用来作普适的扩散掩模,因为在它们的浅结扩散研究中,掩模没有遭到有任何的损伤。这里报导的用B、P、As和Ga作扩散源的研究是在一个宽条件范围进行的。虽然这些结果确实需要指出薄($<1500 \text{ \AA}$)氮化物和氮氧化硅薄膜对某一定的扩散条件可以作掩模,但很清楚,氮化硅不能用作普适的扩散掩模,对深结扩散所要求的温度和时间,出现各种类型的掩模损伤。

实 验 方 法

将经化学腐蚀的 $1 \Omega\text{-Cm}$ 硅片用通过硅烷和氨或硅烷、氨和一氧化氮在 1000°C 下热解生成的氮化物或含氮氧化物复盖起来。用未成这些薄膜的气体体积比,对氮化物薄膜是氨/硅烷 = 40,000/1,而对氮氧化物薄膜是氨/硅烷/一氧化氮 = 40000/1/500。这两种情况都不用携带气体,经过这些特别的玻璃质的无定形氮氧化物薄膜的研究,表明约20%的等量的 SiO_2 组成物(3)。这些薄膜的厚度变化在 $200 \sim 2000 \text{ \AA}$ 之间,每个 2.5 Cm 直径片子内,3/4面积上厚度的变化只士3%。在有些情况下,用两种掺杂源进行了扩散研究,一种是用干 N_2 环境和含有杂质元素的玻璃源(磷硅玻璃或硼硅玻璃),半密封石英箱扩散,一种是用密封管或封帽瓶,装上杂质源(As、P、B、Ga),杂质源装好后,放气、排气再充氩气,测定结果用下列步序:用HF去掉氮化物薄膜,用热电探针和表面电阻率的测量来表明是否有能检查出来的掩模损伤,而片子掩蔽和未掩蔽的部份用磨角和染色法,给出穿透到Si中的结深。

结 果

表1是用 $2000 \text{ \AA}$ 或小于 $2000 \text{ \AA}$ 厚的薄膜所做出的扩散试验结果的总结。

有时用干热氧化物作控制样品,在这些事例中,掩蔽是不明显的。但必须指出,氧

表1 SixOyNz的扩散掩蔽

杂质	扩散系统	膜的类型	厚度 (Å)	温度(°C)	时间(时)	屏蔽与否	屏蔽 μ^* 结果	未屏蔽的结果 μ	注	释
B	闭管	SiO ₂	2000	1100	4	否	6	6	氧化物控制	
B	"	Si ₃ N ₄	≥300	1100	4	是	—	6		
B	"	"	≥400	1200	20	"	—	25		薄膜变换
B	"	"	≥500	1200	30	"	—	25		
B	"	"	1000	1250	10	"	—	30		
B	"	"	≥600	1250	10	否	峰	30		尖峰失效
B	"	Si ₃ OyNz	500	1100	4	"	6	6		
B	"	"	1000	1100	4	是	—	6		
B	"	Si ₃ N ₄	500—1500	1100	5	"	—	4		薄膜变换
B	箱	"	1500	1200	5	否	—	—		
P	闭管	Si ₃ N ₄	≥1500	1100	3	是	—	—		
P	"	"	≤1000	"	3	否	—	—		
P	"	"	≥1500	"	5	是	—	5		
P	"	"	≥1500	"	10	"	—	9		
P	"	"	≤1100	"	10	否	—	9		
P	"	"	1500	1200	4	"	3	12		
P	"	Si ₃ OyNz	≥1500	1100	4	是	—	5		
P	"	Si ₃ N ₄	1000	"	1	否	—	6		薄膜变换
Ga	箱	Si ₃ OyNz	2000	1100	4	否	6+	6		
Ga	闭管	SiO ₂	1000	"	4	是	—	6		
Ga	"	Si ₃ N ₄	≤1000	"	4	否	3.4	6		
Ga	"	Si ₃ OyNz	1500	"	4	是	—	6		
Ga	"	Si ₃ N ₄	300	1185	15	否	10	18		
Ga	"	"	1200	"	15	是	尖峰	—		
Ga	"	"	1500	1200	4	"	"	14		局部尖峰
As	闭管	Si ₃ N ₄	1500	1100	4	是	—	0.6		
As	"	Si ₃ OyNz	1500	"	4	"	—	0.6		
As	"	Si ₃ N ₄	1000	1150	6	"	—	1.8		
As	"	"	1500	"	6	"	尖峰	1.8		薄膜碎裂
As	"	Si ₃ OyNz	≥1000	"	6	"	"	1.8		"
As	"	Si ₃ N ₄	1500	1200	20	否	6	11		

* 看出蔽掩失效，没有给出掩蔽结果，掩蔽失效是用热电探针测的。

化物(和氮化物)的掩蔽能力与扩散条件的化学特性有密切关系。例如, Thomas等人(4)已指出, 如果在不形成玻璃的情况下进行扩散, 极薄的氧化物薄膜是B扩散很好的扩散掩蔽物。

硼——如果用封闭管系统, 对于温度高于1250°C, 时间至少10小时的情况下, 厚度大于600 Å的, 无定形的氮化硅膜是很好的掩膜。在这些情况下, 扩散后的薄膜在浓度48%的HF中, 正常腐蚀速率约150 Å/分, 但在1200°C扩散30小时, 结果膜就不在HF中溶解, 即使薄膜仍对硼起掩蔽作用。X射线的绕射表明薄膜仍是无定形的, 所以原来的薄膜还没有转换成更稠密的结晶体形式。这种现象没有被理解, 也许形成了一种不可溶的B—Si—N合成物。氮氧化硅薄膜也可能作硼扩散的掩模, 但掩蔽所要求的厚度比纯氮化物要大些, 如500 Å厚的氮氧化物不足以掩蔽在1100°C下扩散4小时的硼, 但1000 Å就足够了。

在硼硅玻璃箱法系统的情况下, 发现在1100°C下, 500 Å或更厚的氮化物膜至少掩蔽5小时, 而且在一般的付蚀速度下不溶解, 但在1200°C下, 这些薄膜作扩散掩模失败了, 在40倍于一般腐蚀速度的情况下才不溶解。对这种现象也没了解。但它证明了在一定的扩散条件下, 可以形成氮化物—硼硅玻璃。

磷——表1的结果说明用闭管扩散, 热解氮化硅的1500 Å厚的薄膜可以在1100°C下掩蔽强大的磷10小时以上。但在1200°C下, 1500 Å掩模显然不够厚了。用这些特别的氮氧化硅薄膜做的实验说明在1100°C下, 1500 Å可掩蔽磷4小时, 再薄就不能掩蔽了。

然而, 使用使源生成磷玻璃的箱法扩散时, 氮化硅薄膜就不能起掩蔽作用了。在这种情况下, 在扩散实验过程中, 薄膜就包上了一层五氧化磷或磷玻璃并很快转变成某种 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—P}_2\text{O}_5$ 玻璃, 这由在浓HF中很快的腐蚀速率证实。许多箱法扩散的结果表明用 Si_3N_4 薄膜时, 不能用 P_2O_5 或 P_2O_5 玻璃做扩散源, 因为形成一种促进掩模损坏的玻璃。Chu(5)等人用三氯氧磷作源, 也观察到过同样的结果。

镓——热生长的 SiO_2 2000 Å掩蔽不了镓, 但1000 Å的 Si_3N_4 在1100°C下, 对镓完全可以掩蔽4个小时, 如果是1500 Å, 氮氧化硅膜也可以达到这个水平。氮化物的掩蔽能力在1100°C以上就要成问题了。例如, 在1185°C下进行15个小时, 300 Å不是一个很好的阻挡层, 而当薄膜厚度增加时, 在这些时间和温度下, 薄膜就要发生碎裂, 这说明在薄膜下面局部地区有扩散尖峰。有一种情况, 薄膜在浓HF中, 甚至几小时后完全没腐蚀掉。在观察到许多杆状紫色晶体并被鉴定为 $\alpha\text{—Si}_3\text{N}_4$ 的情况下, 很显然, 由于高温, 无定形的氮化物转变为形成较緻密的晶体。这种转变可能是受镓的触媒作用。因此, 我们看出如果扩散温度不是太高, Si_3N_4 和氮氧化硅可以掩蔽镓。然而, 在高温下, 就出现扩散尖峰, 这可能是由于氮化物薄膜变成晶体形状时发生的碎裂引起的, 较薄的薄膜不碎裂, 但不能掩蔽。

砷——象表1中所示, 1500 Å的氮化硅和氮氧化硅掩模在1100 Å下掩蔽4个小时, 但扩散到没有掩蔽的Si中只有0.6 μ, 而另一方面, 用闭管扩散在1200°C下, 扩20小时, 表明1500 Å的 Si_3N_4 厚度不够在1150°C下做的实验表明1000 Å掩蔽6小时, 但较厚的薄膜或氮氧化物膜碎裂, 并可以让As渗透到这些缺陷里面去, 发生碎裂时, 也使Si的表面裂

效。

小 結

用氮化硅和氮氧化硅薄膜作为B、P、Ga和As的扩散阻挡层的一系列扩散条件都说明如果用闭管扩散，氮化物薄层可适于作B的扩散掩蔽。例如，1000 Å的纯氮化物薄膜在1250°C下至少可掩蔽10小时。实际上如果薄膜厚度不小于1000 Å，对这些闭管扩散没有发现任何的掩蔽损坏，但高温和硼硅玻璃沅会使掩蔽损坏，这可能是由于薄膜转为氮化物硼硅玻璃形式所引起的。这种特性对磷扩散也是普遍真理，另外，在强磷闭管中进行高温扩散也发生掩蔽损坏。对As的闭管扩散，这些薄膜高温也发生掩蔽损坏。在用Ga的情况下，氮化物作扩散掩蔽比氧化物的好得多。氮化物根本不阻止这种类型扩散剂，但这儿又限制使用氮化物。虽然它在低温扩散下掩蔽，Ga的高温扩散实验好象表明，当它们从无定形变成晶体式时，薄膜的厚度要求完全掩蔽裂纹。

一般地说，如果扩散源用得适当，可以用薄氮化物薄膜(厚度 ≤ 1500 Å)作适合浅结($\leq 9\mu$)时间和温度的扩散掩模。在这些情况下，我们的结果一般与Hu和Doo的相一致。如果扩散杂质是硼，用的是闭管扩散，用较高的温度可以获得掩蔽的氮化物薄膜，硅的结深也深得多(30μ)。用很厚的薄膜和很长的扩散时间可能会得到P、As和Ga的掩蔽以及较深的结，当然，以不发生大的掩蔽损坏(薄膜的转换、碎裂)的扩散条件为条件。

参 考 文 献

1. S.M. Hu, This Journal, 113, 693 (1966)
2. V.Y. Doo, IEEE Trans. On Electron Devices, 13, 561 (1966)
3. D.M. Brown, P.V. Gray, F.K. Heumann, H.R. Philipp, and E.A. Taft, This Journal, To be Published
4. R.C. Thomas, J.W. Sprague, and E.L. Marcy, Paper presented at the Dallas Meeting of the Society, May 7—12, 1967, Abstract 93.
5. T.L. Chu, C.H. Lee, and G.A. Gruber, This Journal, 114, 717 (1967)

殷长惠译自 Journal of The Electrochemical Society Vol. 115, No. 1, P. 99.
1968, 1.

氧化硅做氮化硅的腐蚀掩蔽

N. C. Tombs(1)和F. A. Sewell, jr.

用氮化硅(1,2)做半导体器件的扩散掩蔽和纯化层包括在氮化物中的定区腐蚀,采用氢氟酸腐蚀一般的光致抗蚀剂工艺时,氮化硅相当低的腐蚀速率(与氧化硅相比较而言)可能会使在保证适当的清晰度以及陡的腐蚀角出问题。Van Gelder和Hauser(3,4)已作过叙述,用热磷酸(H_3PO_4)做氮化硅的腐蚀剂,用氧化硅的热淀积层作为抗磷酸的掩模。在氧化硅叠层上使用光致抗蚀剂和氢氟酸腐蚀刻蚀出图案来。

我们成功地使用了类似的工艺,利用氮化硅的表面热氧化,形成了氧化硅层。氮化硅层是热解淀积在10密耳的硅衬底上的,厚度达到2500 Å。然后把样品在1200°C的氧气氛中加热8小时。因而形成了氧化硅的表面层,通过红外吸收的测量说明了有这种氧化物存在,9.2 μ处的吸收最大。虽然它的波长保持不变,但在~11 μ处氮化物的最大吸收的高度受到相应地降低。试验样品用光致抗蚀—缓冲 HF 的方法腐蚀氧化层,将85% H_3PO_4 在开口的烧杯内加热到190°C,时间为两小时,再冷却到180°C—185°C,准备进行磷酸腐蚀,把样品浸在腐蚀剂中,每10分钟后取出用水漂洗,并在显微镜下观察。下面是不同阶段窗口(氮化物)和掩模区(氮化物加氧化物)给出的干涉色彩以及各个干涉色彩所示的近似厚度。氮化物与氧化物的腐蚀速率比近似为5:1。

腐蚀时间	氮化物	(氮化物+氧化物)		
分	颜色	Å	颜色	Å
0	金黄	2000	紫	2500
10	深兰	1000	橙红	2300
20	无色	<400	橙	2100
30	〃	0	兰	1500

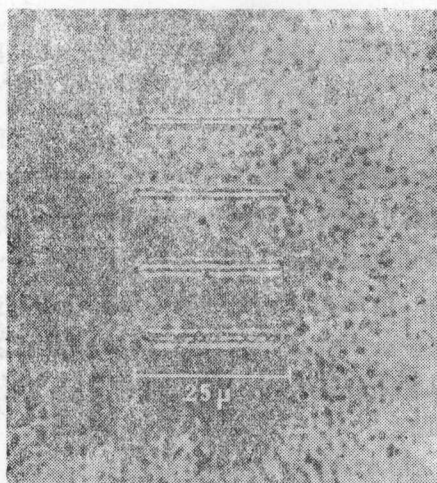


图1.用磷酸腐蚀穿1500 Å 氮化硅薄膜
(有氧化硅作掩模)的试验样品

用的是含条宽 1μ 的试验样品来测定氮化物中这种条宽腐蚀窗口的可能性.图1是在最后的氮化物厚度 $\sim 1500\text{ Å}$ 中得到的结果的显微照片.使用有可移动的经分级测微计校正的十字准丝的目镜测量窗口的宽度.虽然分辨极限很难给出一个精确的数字,但这些结果证明其宽度接近 1μ .工艺方面的最根本限制将出现在氧化物中图案腐蚀和轮廓清晰的光刻阶段.可取的优点是氧化层($\sim 5000\text{ Å}$)比一般扩散掩蔽和表面钝化层薄得多,而且光致抗蚀剂层能够做得比较薄,因而提高了图案的清晰度.

所述的工艺实际优点包括氧化物层和氮化物层之间的附着性好,避免氧化物的多孔或其他的缺陷(可能影响它作为腐蚀掩模的效力).

参 考 文 献

1. V.Y. Doo, D.R. Nichols, and C.A. Silvey, This Journal, 113, 1279 (1966)
2. J.J. Comer and N.C. Tombs, Paper presented at the Philadelphia Meeting of the Society, Oct, 9-14, 1966, as Abstract 153.
3. W. Van Gelder and V.E. Hauser, This Journal, 113, 315 C (1966)
4. W. Van Gelder and V.E. Hauser ibid, 114, 869 (1967)

殷长惠译自 Journal of The Electrochemical Society Vol. 115, No. 1, P, 101, 1968, 1.