



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

第三章

扩散

孙海定

微电子学院

半导体工艺的基础——掺杂



制作半导体器件的必要步骤之一：**局部掺杂**

掺杂是指在半导体材料的特定区域加入特定的杂质以改变该部分材料的类型和杂质浓度。

就是将所需要的杂质，以一定的方式加入到半导体材料的晶体结构中，使其在晶圆中的数量和分布符合特定要求，以改变材料的电学性能。

掺杂的目的

掺杂被广泛应用于硅片制造的全过程，是**改变材料性能、改变晶片电学性质、实现器件**的重要手段。

利用掺杂技术，可以制作**PN结、欧姆接触区、电阻、硅栅和硅互连线**。

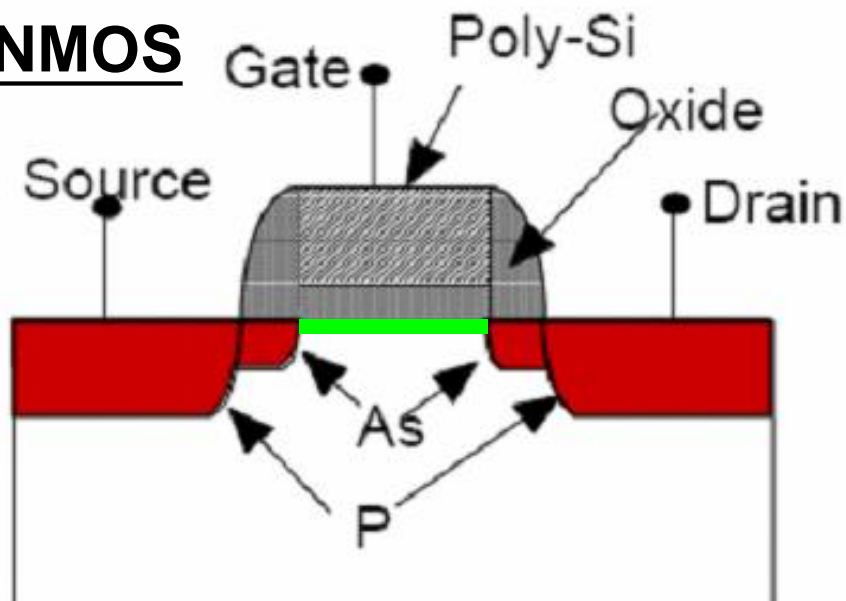
半导体制造常用杂质

受主杂质 III-A (P-Type)		半导体 IV-A		施主杂质 V-A (N-Type)	
元素	原子序数	元素	原子序数	元素	原子序数
Boron (B)	5	Carbon(C)	6	Nitrogen(N)	7
Aluminum(Al)	13	Silicon (Si)	14	Phosphorus (P)	15
Gallium(Ga)	31	Germanium	32	Arsenic (As)	33
Indium(In)	49	Tin(Sn)	50	Antimony(Sb)	51

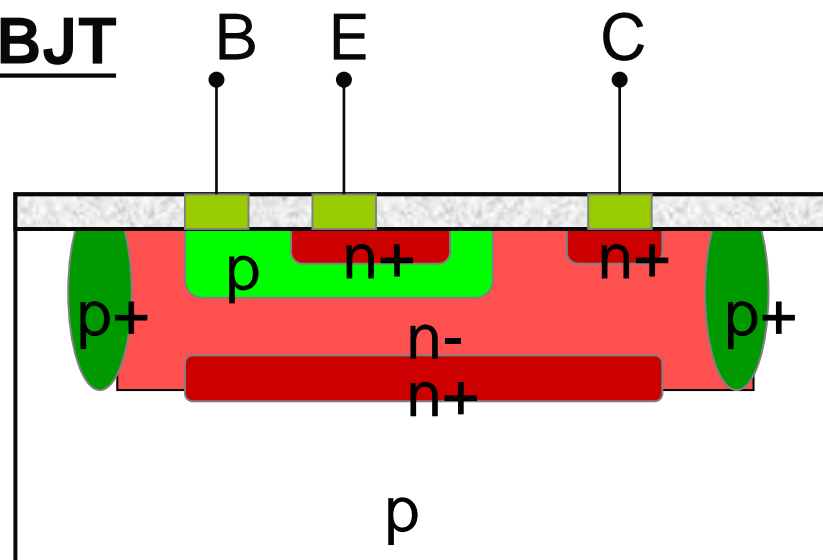
掺杂的应用

掺杂应用：MOSFET：阱、栅、源/漏、沟道等
BJT：基极、发射极、集电极等

NMOS



BJT





CMOS制作中的一般掺杂工艺 /1

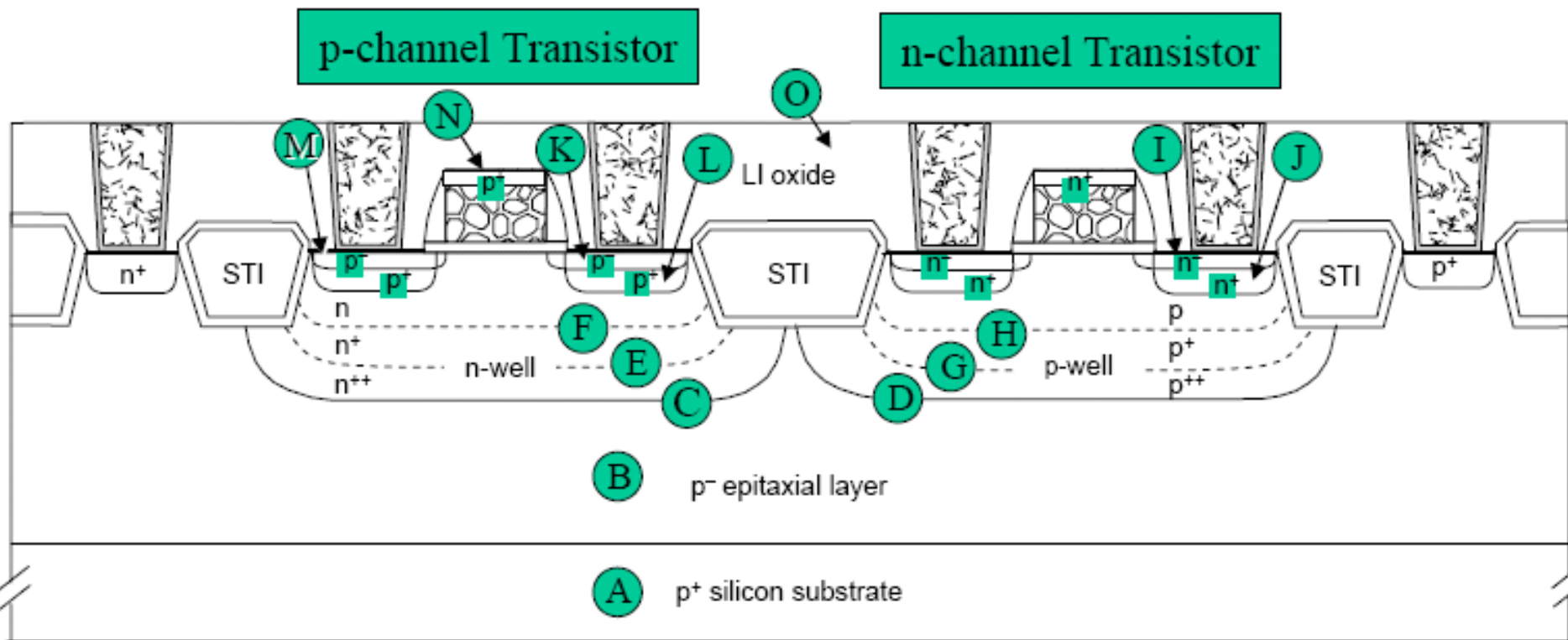
工艺步骤	杂质种类	离子注入或扩散	备注
A. p ⁺ 硅衬底	B	扩散	单晶硅在生长过程中掺杂
B. p ⁻ 外延层	B	扩散	外延层在外延硅生长中扩散掺杂
C. 倒掺杂 n 阱	P	离子注入	倒掺杂阱的杂质浓度峰值在一定深度处，越接近表面浓度越小
D. 倒掺杂 p 阱	B	离子注入	倒掺杂阱的杂质浓度峰值在一定深度处
E. p 沟道器件穿通	P	离子注入	注入P以防漏区电场穿过p型沟道区到达源区
F. p 沟道器件阈值电压 (V_T) 调整	P	离子注入	注入P调整MOS 阈值电压
G. n 沟道器件穿通	B	离子注入	注入B 以防漏区电场穿过n型沟道区到达源区
H. n 沟道器件阈值电压 (V_T) 调整	B	离子注入	注入B调整MOS 阈值电压
I. n 沟道器件轻掺杂漏区 (LDD)	As	离子注入	在临近n沟道的区域小剂量注入砷，减小电场峰值和热载流子效应，减少栅氧化物界面电荷
J. n 沟道器件源漏区	As	离子注入	大剂量注入砷，形成n沟道器件的源漏区
K. p 沟道器件 LDD	BF ₂	离子注入	在临近p沟道的区域小剂量注入硼，改进漏区和沟道区之间的电学性能

CMOS制作中的一般掺杂工艺 /2



工艺步骤	杂质种类	离子注入或扩散	备注
L. p 沟道器件源漏区	BF_2	离子注入	大剂量注入硼,形成p沟道器件的源漏区
M. 硅	Si	离子注入	注入非杂质原子使硅非晶化,减小穿通增强扩散(TED)和沟道效应
N. 多晶硅掺杂	P 或 B	离子注入或扩散	多晶硅栅电极掺杂减小电阻
O. SiO_2 掺杂	P 或 B	离子注入或扩散	氧化物掺杂获得材料的优点(如更好的流动性和杂质捕获能力)

具有掺杂区的双阱CMOS结构



掺杂的主要方法

- 热扩散
- 离子注入

热扩散是形成PN结的基础，而**离子注入**是最重要的掺杂方法。

热扩散是利用高温驱动杂质穿过硅的晶格结构，受温度的影响；而**离子注入**是通过使杂质离子与硅片发生原子级的高能碰撞将其引入硅片，不受温度的影响。

扩散研究



- 研究如何控制硅中掺杂剂的浓度和分布，以及大规模生产中如何降低制造成本；
- 为了改进由实验数据而来的扩散模型，以从理论分析预测所得的扩散结果；

最终目标：

根据工艺参数来计算半导体器件的电学特性。

扩 散



§3.1 扩散的概念

§3.2 杂质扩散机构

§3.3 扩散方程与扩散系数

§3.4 扩散杂质的分布

§3.5 影响杂质分布的其他因素

§3.6 扩散工艺

扩散的概念



扩散，是一种材料通过另一种材料的运动。

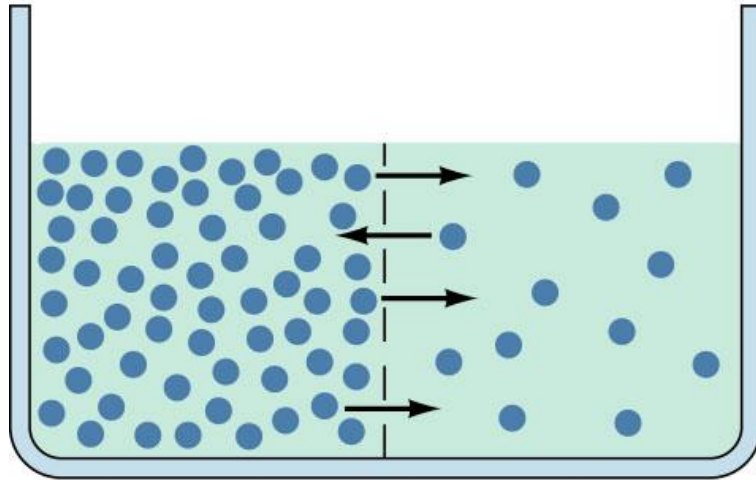
宏观上是微观粒子无规则热运动的统计结果，表现为粒子由高浓度区域向低浓度区域运动，从而使得粒子的分布逐渐趋于均匀。

本质上是物质的基本性质，是微观粒子的一种普遍的运动形式。

Diffusion

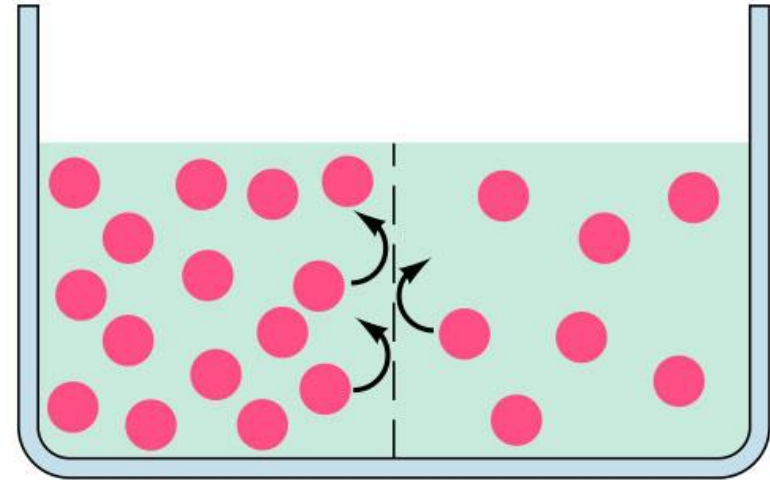


If a substance can permeate the membrane:



(a)

If the membrane is impermeable to a substance:



(b)

© 2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

Diffusion : is a net transport of atoms or molecules caused by their random thermal motion in an attempt to **equalize concentration differences**.

扩散的两个必要条件

- 杂质浓度梯度
- 温度梯度

半导体制造中，利用**高温扩散**驱动杂质在硅晶格中的运动，使杂质进入到半导体表层深部。

扩散的分类

- **按掺杂源的形态分：**

固体源扩散、液态源扩散、气态源扩散

- **按杂质扩散进入硅片后的分布形式分：**

恒定表面源扩散分布 (余误差分布)、有限表面源扩散分布(高斯分布)

- **按扩散系统分：**

开管扩散和闭管扩散

扩 散



§3.1 扩散的概念

§3.2 杂质扩散机构

§3.3 扩散方程与扩散系数

§3.4 扩散杂质的分布

§3.5 影响杂质分布的其他因素

§3.6 扩散工艺

固相扩散工艺

微电子工艺中的扩散，是杂质在晶体内的扩散，是固相扩散工艺。

把高浓度的杂质放入硅中，同样会发生固相扩散。

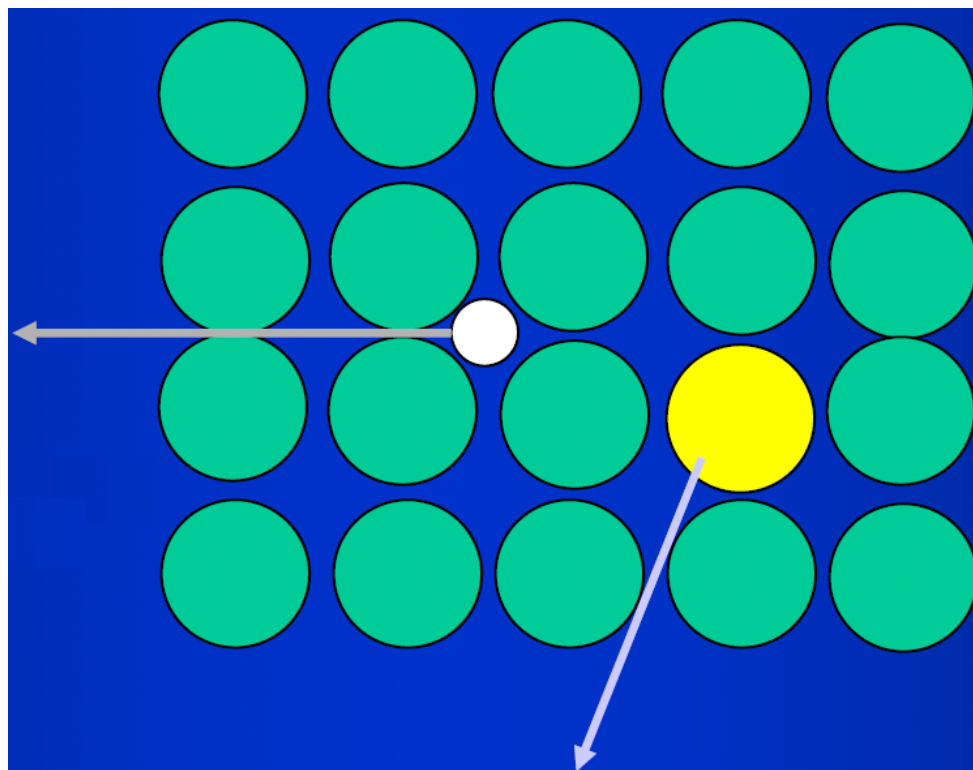
固相扩散是通过微观粒子一系列随机跳跃来实现的，主要有三种方式

- 间隙式扩散
- 替位式扩散
- 间隙—替位式扩散

替位式杂质和间隙式杂质



(杂质原子半径较小)
间隙式杂质

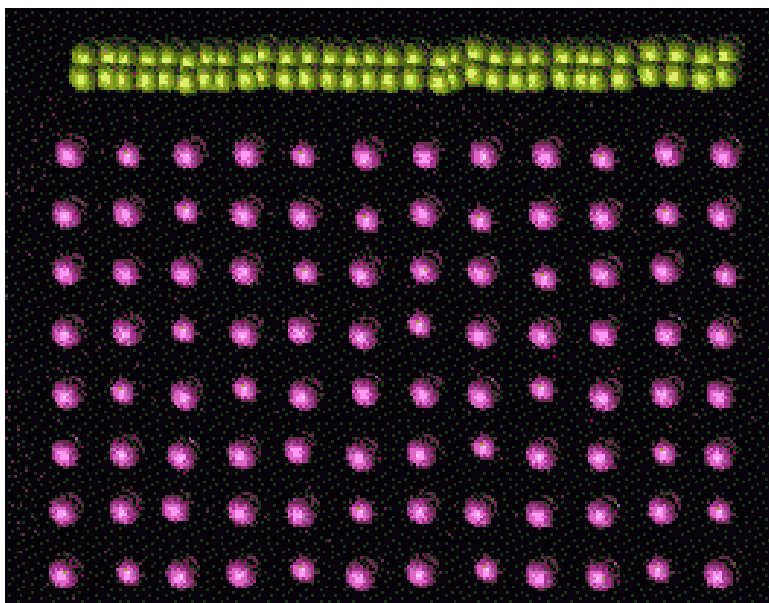


替位式杂质
(杂质原子与本体原子电子壳层
和价电子数接近, 半径大小相当)

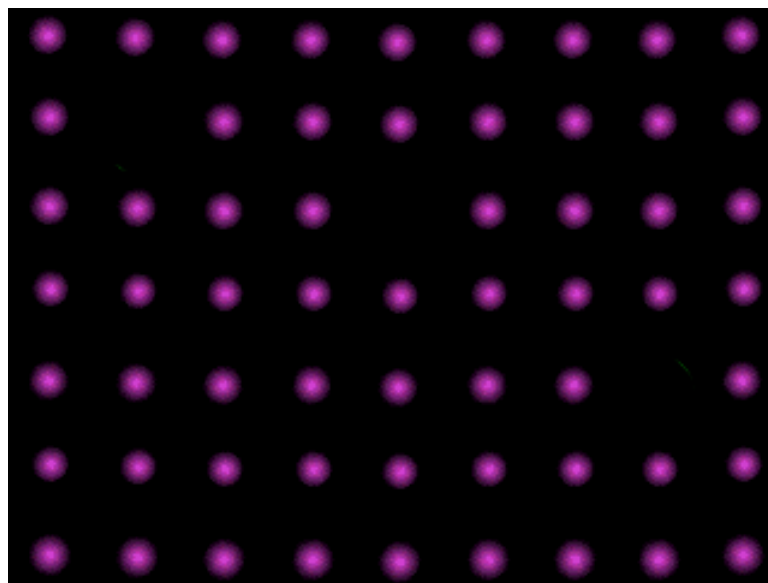
扩散的微观机制

杂质在固态中的扩散可归纳为两种典型的模式：

(a) 间隙式扩散



(b) 替位式扩散



间隙式扩散

间隙式杂质从一个间隙到另一个间隙的运动是通过原子间的缝隙进行的，这种**依靠间隙方式而逐步跳跃前进的扩散**称为**间隙式扩散 (Interstitial diffusion)**。

间隙杂质扩散较快，但对掺杂水平没有直接贡献。

硅中的间隙式杂质：

O, Au, Fe, Cu, Ni, Zn, Mg

替位式扩散

替位式杂质**从一个晶格格点位置到另一个晶格位置的**运动称为**替位式扩散(Substitutional Diffusion)**。

替位式杂质扩散较慢，但改变了材料的结构和性质。

硅中的替位式杂质：

P, B, As, Al, Ga, Sb, Ge

间隙-替位式扩散



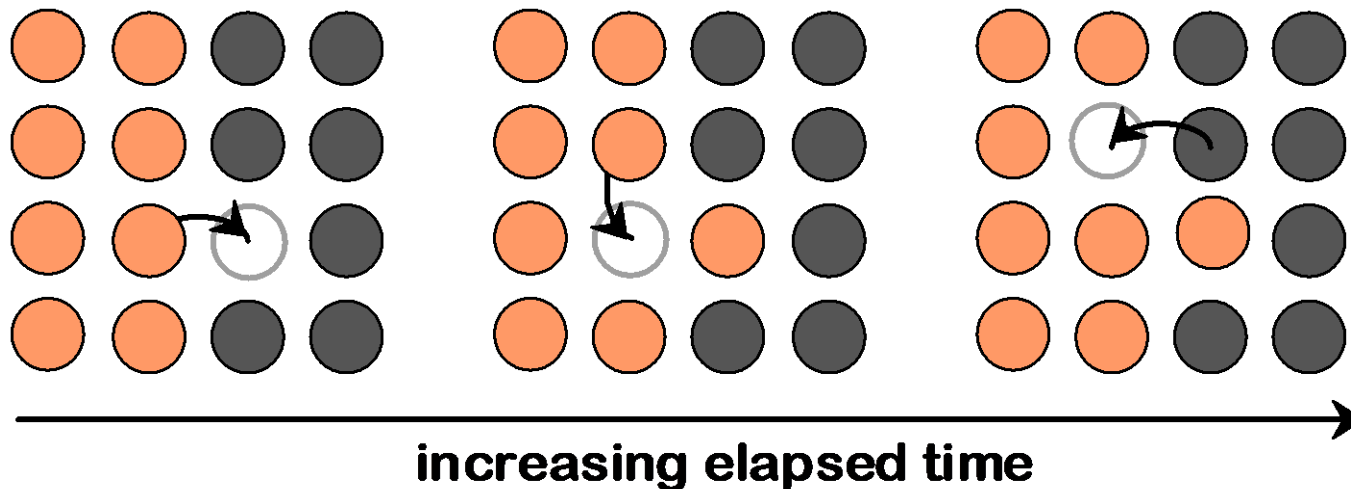
- 许多杂质即可以是替位式也可以是间隙式溶于晶体的晶格中，并以间隙-替位式扩散。
- 这类扩散杂质的跳跃率随**空位**和**自间隙**等缺陷的浓度增加而迅速增加。

DIFFUSION MECHANISMS



Substitutional Diffusion:

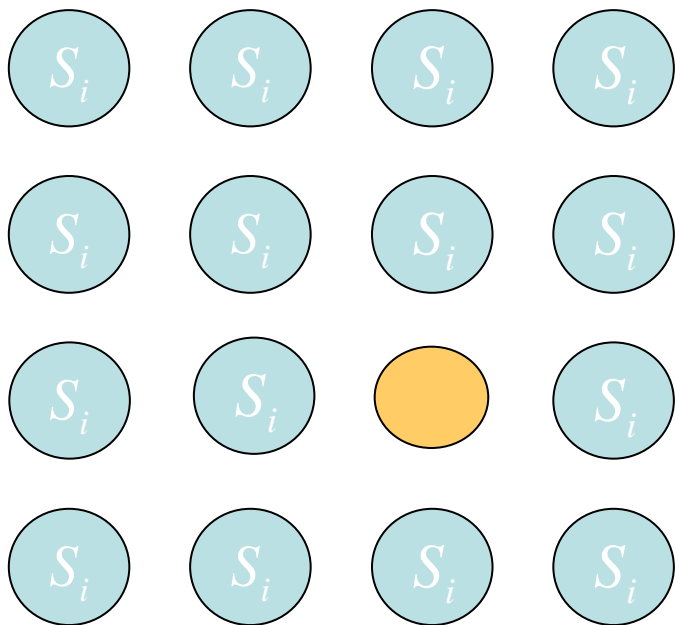
- applies to substitutional impurities
- atoms exchange with vacancies
- rate depends on:
 - number of vacancies
 - activation energy to exchange.



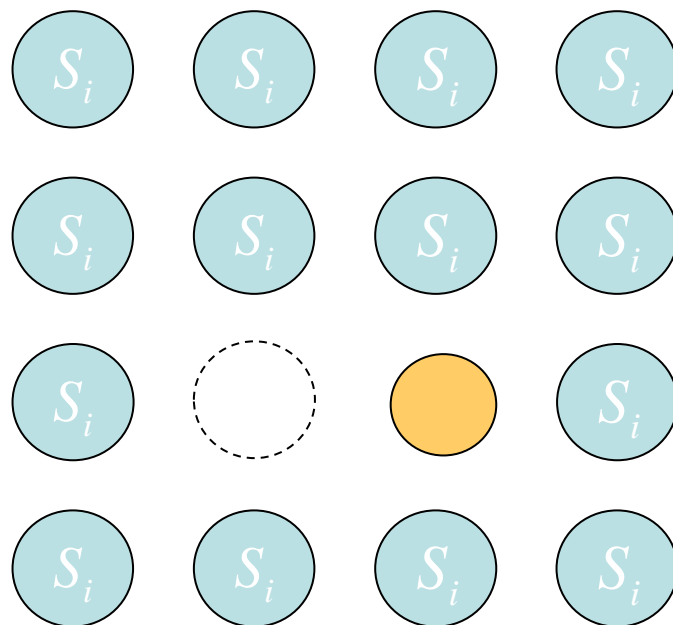
替位杂质在硅中的扩散机制 /1



(a) 直接交换



(b) 空位交换



替位杂质在硅中的扩散机制 /2



- **空位交换**是替位杂质的**主要扩散机制**。
- 替位杂质在硅中扩散的第三个重要机制取决于硅自填隙原子的存在，称为**间隙扩散**机制。

只有存在空位扩散时才会发生间隙扩散。

杂质原子到晶格上的两种机制



- **挤出机制(Kick-out)**

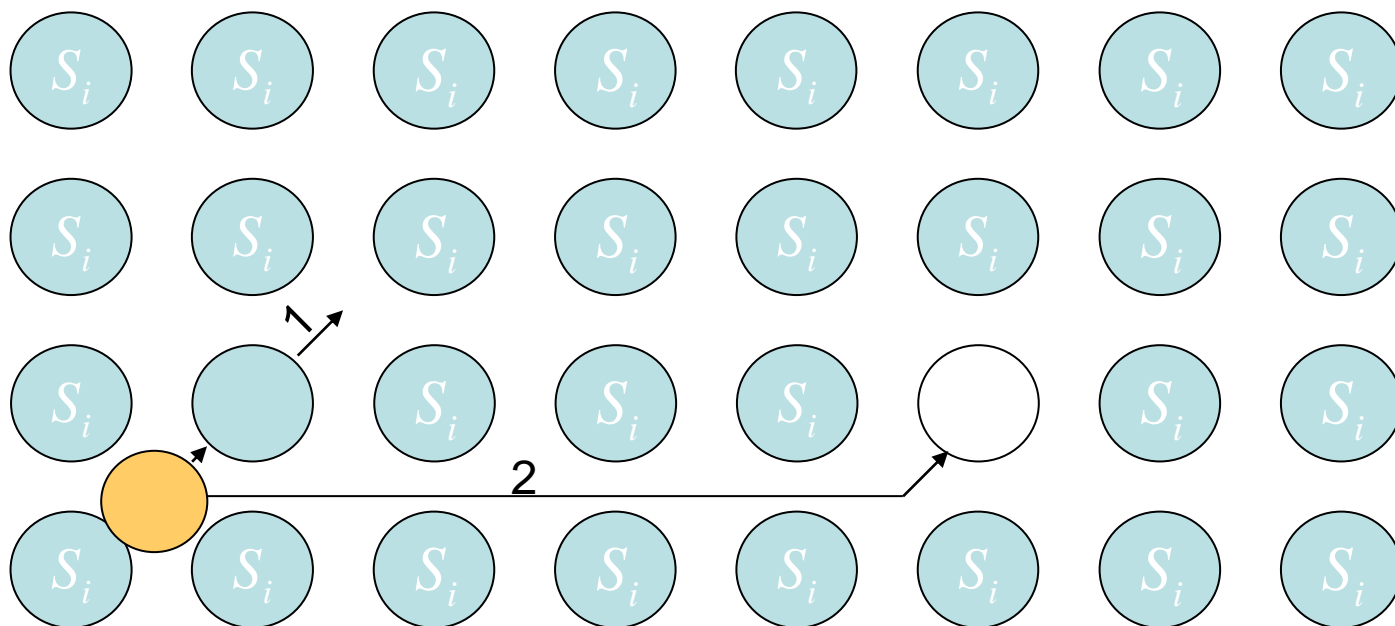
杂质原子取代了一个硅原子的晶格位置。

- **Frank-Turnball 机制**

间隙杂质被一个空位所俘获。

两种机制示意图

Diffusion Mechanisms: (1) Kick-out (2) Frank Turnbull



间隙式扩散的产生

从能量的观点看，间隙式扩散的产生基于：

- 在一定温度下，间隙原子总是在其平衡位置附近进行热振动；
- 间隙杂质由一个间隙向相邻的另一个间隙运动时，**至少要跨过一个势垒高度**；即间隙原子要获得**大于势垒高度 W_i 的能量**，才能跃迁到相邻的间隙处。

替位式扩散的产生

与间隙式杂质不同，替位式杂质的跃迁基于：

- 相邻格点上有空位存在；
- 替位式杂质由一个格点位置运动到另一个格点位置，必须克服势垒高度 W_s 。

扩 散



§3.1 扩散的概念

§3.2 杂质扩散机构

§3.3 扩散方程与扩散系数

§3.4 扩散杂质的分布

§3.5 影响杂质分布的其他因素

§3.6 扩散工艺

扩散方程与扩散系数



- Fick第一定律
- Fick第二定律 (扩散方程)
- 扩散系数

杂质的再分布

杂质原子掺杂后的再分布运动，是由扩散引起的，是材料**在浓度梯度附近产生的净移动**。

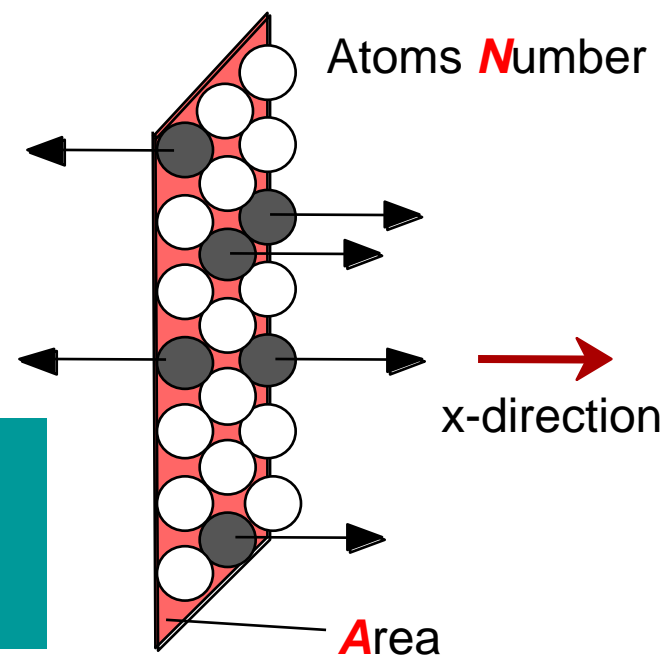
杂质的净移动是离开浓度峰值方向的运动，其最终使浓度趋于均匀。

流密度 (Flux)

对杂质净移动的定量描述用**流密度**：

在单位时间内通过单位面积的粒子数定义为**流密度**，单位为 $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ，即：

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} \Rightarrow \left[\frac{kg}{m^2s} \right] \text{ or } \left[\frac{atoms}{m^2s} \right]$$



菲克(Fick)第一定律

描述物质扩散的第一定律，**描述扩散运动的基本方程**。是**流密度的一维传输表达式**，其描述了流密度和杂质的浓度梯度之间的关系：

杂质的扩散流密度与杂质的浓度梯度成正比。

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

D — 扩散系数 (cm^2/s); $\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$ — 杂质浓度梯度

负号 — 表示从高浓度向低浓度扩散

Fick第二定律

当扩散处于非稳态，即各点的浓度随时间而改变时，利用第一定律不容易求出。

通常的扩散过程大都是非稳态扩散，为便于求出，还要从物质的平衡关系着手，建立第二个微分方程式。

讨论晶体中杂质浓度与扩散时间的关系，
又称**Fick第二定律**。

Fick第二定律

假设一段具有均匀横截面 A 的长方条材料，考虑其中长度为 dx 的一小段体积
则流入、流出该段体积的流量差

$$\frac{J_2 - J_1}{\Delta x} = \frac{\partial J}{\partial x}$$

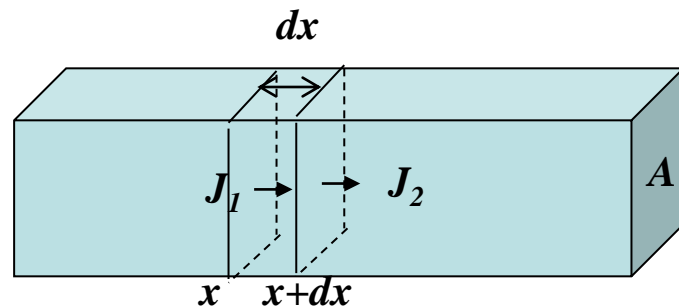
注： J_1 , J_2 分别为流入、流出该体积元的杂质流量

在非稳态扩散过程中，在距离 x 处，杂质原子浓度随扩散时间 t 的变化率

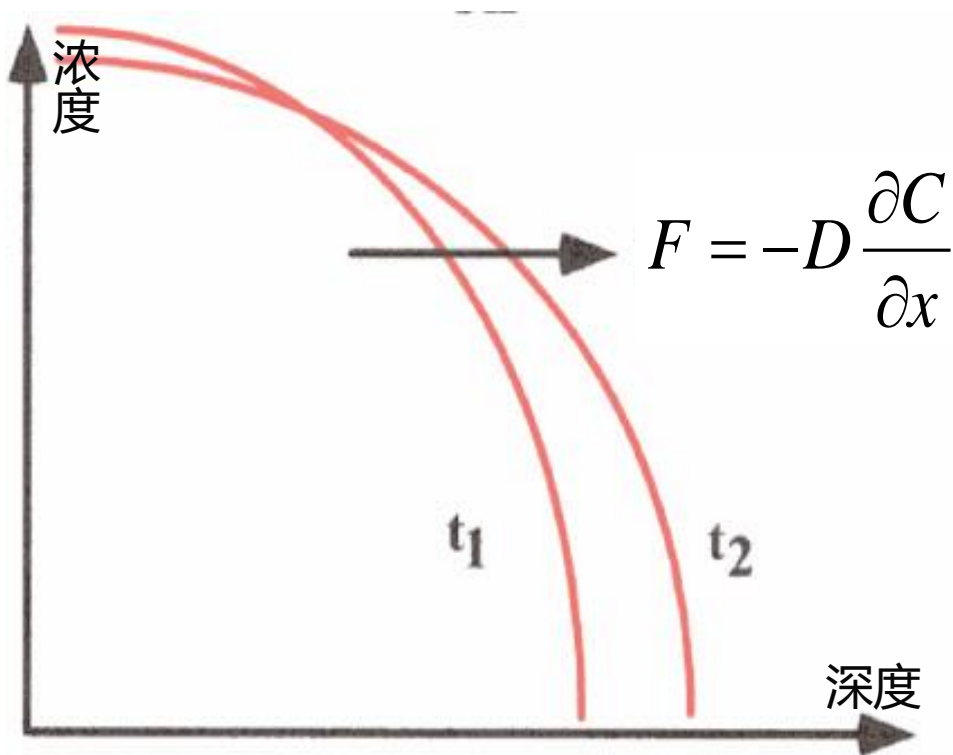
$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

如果扩散系数 D 与浓度无关，则由Fick第一定律可得

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$



扩散系数



杂质的扩散流密度与杂质的浓度梯度成正比，将二者之间的比例系数定义为杂质在基体材料中的扩散系数。

扩散系数表征了杂质粒子的扩散速率。

扩散系数的一般表达式

根据替位杂质原子的势能曲线和一维扩散模型，有：

硅、锗材料中替位杂质的扩散系数：

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \gamma_0 \cdot a^2 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

其中： γ_0 为杂质原子的热振动频率；

a 为基体材料的晶格常数；

$D_0 = \gamma_0 \cdot a^2$ ，称为表观扩散系数，即 **$1/kT \rightarrow 0$ 时的扩散系数**；和温度弱相关，而主要取决于晶格几何尺寸和振动频率；

ΔE 为空位扩散所需的激活能；

扩散系数的物理意义



- **表征了杂质粒子在基体材料中扩散的快慢；**
- 在整个扩散过程的温度范围内，杂质具有不同的扩散系数，且随着温度的升高而增大；
- 利用扩散系数和Fick定理，可预测杂质在硅中的最终浓度。

扩散系数与扩散机制的关系



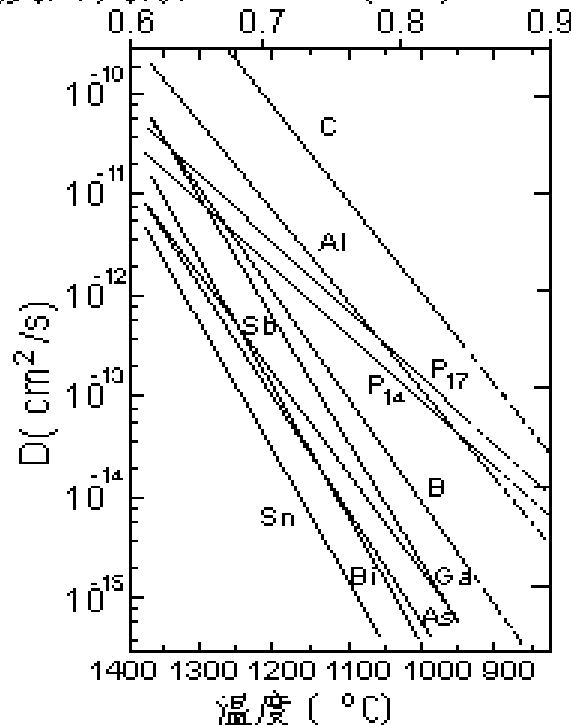
扩散率高的杂质与扩散率低的杂质往往在基体中的扩散机制也不同；

前者通常是间隙扩散，而后者如通常是替位扩散。

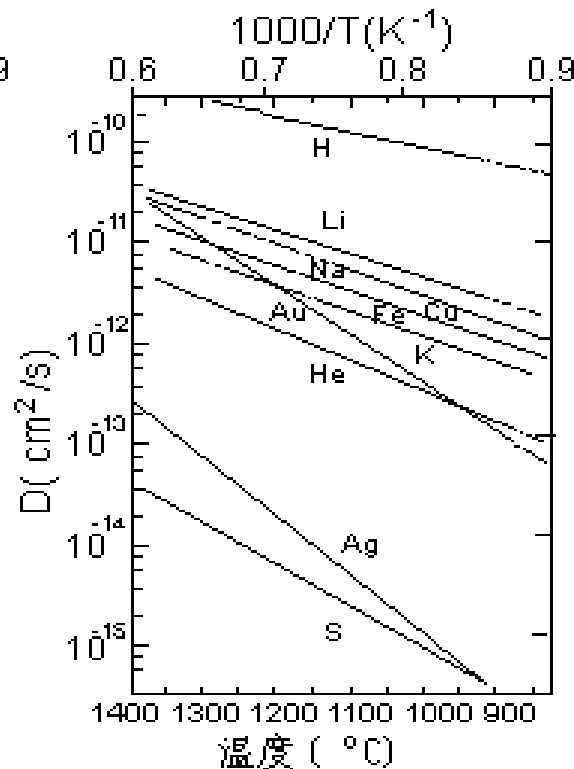
杂质的扩散机制从本质上决定了其扩散的快慢，具体反映在扩散激活能上。

扩散系数与温度的关系

扩散系数是温度的函数。下图是硅中常用杂质的扩散系数与温度的关系。 $1000/T(K^{-1})$



(a) 慢扩散杂质



(b) 快扩散杂质

扩散系数与绝对温度的倒数成负指数关系。

结论

- 由扩散的原理及定义可知：
扩散系数依赖于**扩散温度、扩散杂质的类型及杂质浓度**；
- 由扩散系数的一般表达式可知：
表观扩散系数、扩散激活能以及温度是决定扩散系数的基本量。

扩散

- §3.1 扩散的概念
- §3.2 杂质扩散机构
- §3.3 扩散方程与扩散系数
- §3.4 扩散杂质的分布**
- §3.5 影响杂质分布的其他因素
- §3.6 扩散工艺

扩散杂质的分布



- ① 恒定表面源扩散
- ② 有限表面源扩散
- ③ 两步扩散法

杂质扩散的两种条件

实际情况中，杂质扩散在两种条件下容易分析：

- **恒定表面浓度条件：**

在整个扩散过程中，气相中有无限量的杂质存在，可以保证在扩散表面的杂质浓度恒定。

- **恒定掺杂剂量条件：**

在**掺杂剂总量不变**的情况下，淀积在硅表面的少量掺杂剂向硅中扩散。

恒定表面源扩散

(constant-surface-diffusion)

如果在整个扩散过程中，硅片**表面的杂质浓度始终不变**，这种类型的扩散称为**恒定表面源扩散**；工艺上又称其为**预淀积扩散**。

即气相中有无限量的杂质存在，可以保证在扩散表面的杂质浓度恒定。

稳态时，浓度不随时间变化，即：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$



$$C = a + bx$$

恒定表面源扩散的主要特点



- 在一定扩散温度下，表面杂质浓度 C_0 由其在扩散温度下的**固溶度**决定，而固溶度随温度变化不大。
- 扩散时间越长，扩散温度越高，扩散进入硅片内的杂质总量就越多。
- 扩散时间越长，温度越高，扩散深度越大。
- 扩散时间越长，随着扩散深度的加大，浓度梯度将愈来愈小。

有限表面源扩散

(constant-concentration-diffusion)

扩散前先~~在硅片表面淀积一定数量的杂质~~，然后在**整个扩散过程中将这层杂质作为扩散的杂质源，不再有新源补充**，这种扩散方式称为**有限表面源扩散**。

即先期的预淀积扩散或者离子注入一定量的杂质，随后进行推进退火时发生的高温下扩散。

工艺上又称其为**推进扩散**，其扩散条件借助于预淀积扩散来实现。

有限表面源扩散分布分析 (Drive-in Profile)

设单位面积上厚度为 h 的薄层内掺入的初始杂质总量为 Q ，则满足有限表面源扩散的**初始条件和边界条件**为：

- **Initial Conditions :**

$$C(x, 0) = 0, \quad x > h$$

- **Boundary Conditions :**

$$C(\infty, t) = 0$$

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = Q \Rightarrow C(x, 0) = C(0, 0) = C_0(0) = \frac{Q}{h}$$
$$(0 \leq x \leq h)$$

有限表面源扩散的主要特点



- 扩散时间越长，杂质扩散越深，表面浓度越低；扩散温度越高，杂质扩散得也越深，表面浓度下降得越多；
- 在整个扩散过程中，杂质总量 Q 保持不变。
- 表面杂质浓度可控，任何 t 时刻的表面浓度为：

$$c_0 = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}}$$

扩散工艺-两步扩散法

两步扩散

第一步 为恒定表面浓度的扩散（预沉积扩散 Pre-deposition）；目的：控制掺入的杂质总量；

$$Q = 2C_1 \sqrt{\frac{D_1 t_1}{\pi}}$$

第二步 为有限源的推进扩散（Drive-in主扩散或再分布），往往同时氧化；目的：控制扩散深度和表面浓度；

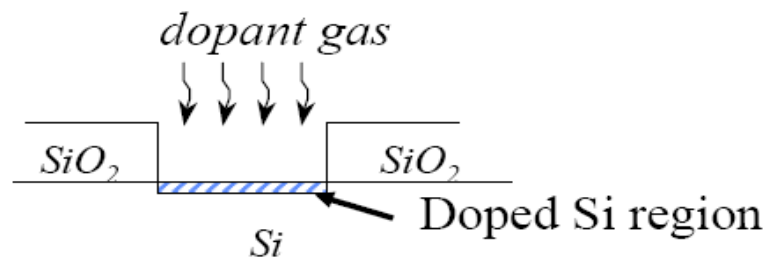
$$C_2 = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} = \frac{2}{\pi} C_1 \sqrt{\frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}}$$

Dopant Diffusion



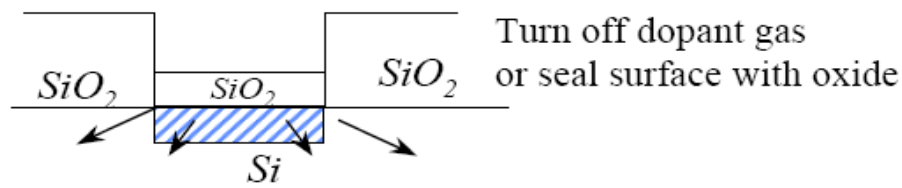
(1) Predeposition

* dose control



(2) Drive-in

* profile control
(junction depth;
concentration)



Note: Dopant predeposition by diffusion can also be replaced a shallow implantation step

优点: 较好地解决了表面浓度、结深与扩散温度、时间之间的矛盾。

两步扩散法

- 第一步：**预淀积扩散**

是在**较低的温度**(800 - 900°C)下进行**短时间**的**浅结恒定表面源扩散**;

扩散深度很浅, 可认为是均匀分布在一薄层中, 且其表面浓度是恒定的。

目的: 提供扩散源, **控制扩散杂质的总量。**

预淀积**为整个扩散过程建立了浓度梯度。**

两步扩散法(cont.)

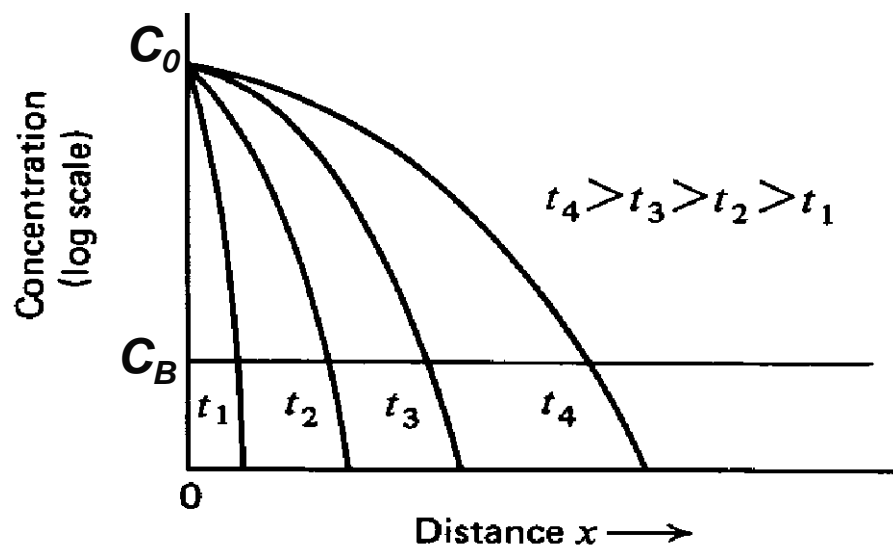
■ 第二步：推进扩散

将硅片放入另一个**温度较高**(1000 - 1200°C)的扩散炉中，使表面上的杂质向硅片内部扩散，直到表面浓度和结深达到要求为止。

是深结**有限表面源扩散**，预淀积的扩散杂质总量作为扩散的杂质源，不再有新源补充。是原先数量的杂质在高温下的重新分布。

目的： 控制表面浓度和扩散深度。

两种扩散后的杂质分布



余误差函数分布 (erfc)

表面浓度恒定

杂质总量增加

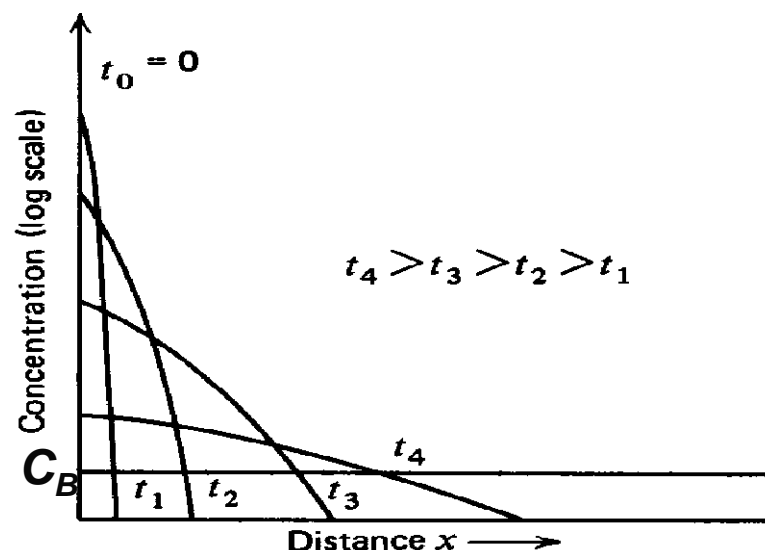
扩散深度增加

关键参数

C_0 (表面浓度)

x_j (结深)

R_s (薄层电阻)



高斯函数分布 (Gaussian)

表面浓度下降($1/\sqrt{t}$)

杂质总量恒定

结深增加

两步扩散后的杂质分布

最终的分布将视具体情况的不同而不同：

当 $D_1 t_1 \gg D_2 t_2$ 时，**预淀积**起主要作用，杂质浓度呈**互补误差函数**分布；

当 $D_1 t_1 \ll D_2 t_2$ 时，**推进扩散**起主要作用，杂质浓度基本上呈**高斯分布**。

两步扩散的结论：

$$x_j = x_{j1} + x_{j2} = \delta + x_{j2}$$

扩 散



- §3.1 扩散的概念
- §3.2 杂质扩散机构
- §3.3 扩散方程与扩散系数
- §3.4 扩散杂质的分布
- §3.5 影响杂质分布的其他因素**
- §3.6 扩散工艺

影响杂质分布的其他因素

- ① 扩散中的点缺陷
- ② 扩散系数与杂质浓度的关系
- ③ 氧化气氛对扩散的影响
- ④ 扩散的相互作用
- ⑤ 横向扩散

① 扩散中的点缺陷

替位杂质原子取代硅原子位于晶格位置上

- 会对周期晶格产生扰动，因而形成点缺陷；
- 替位杂质造成的点缺陷对硅晶格及扩散有很大影响，如：如空位、间隙、间隙原子团。

Ⅲ、V族元素在硅中的扩散运动是建立在杂质与空位相互作用的基础上的，**掺入的施主或受主杂质诱导出了大量荷电态空位，从而增强了扩散系数。**

② 扩散系数与杂质浓度的关系



■ 本征扩散系数

当杂质浓度比扩散温度下的本征载流子浓度低时，可认为扩散系数与掺杂浓度无关，这种情况下的扩散系数称为**本征扩散系数**。

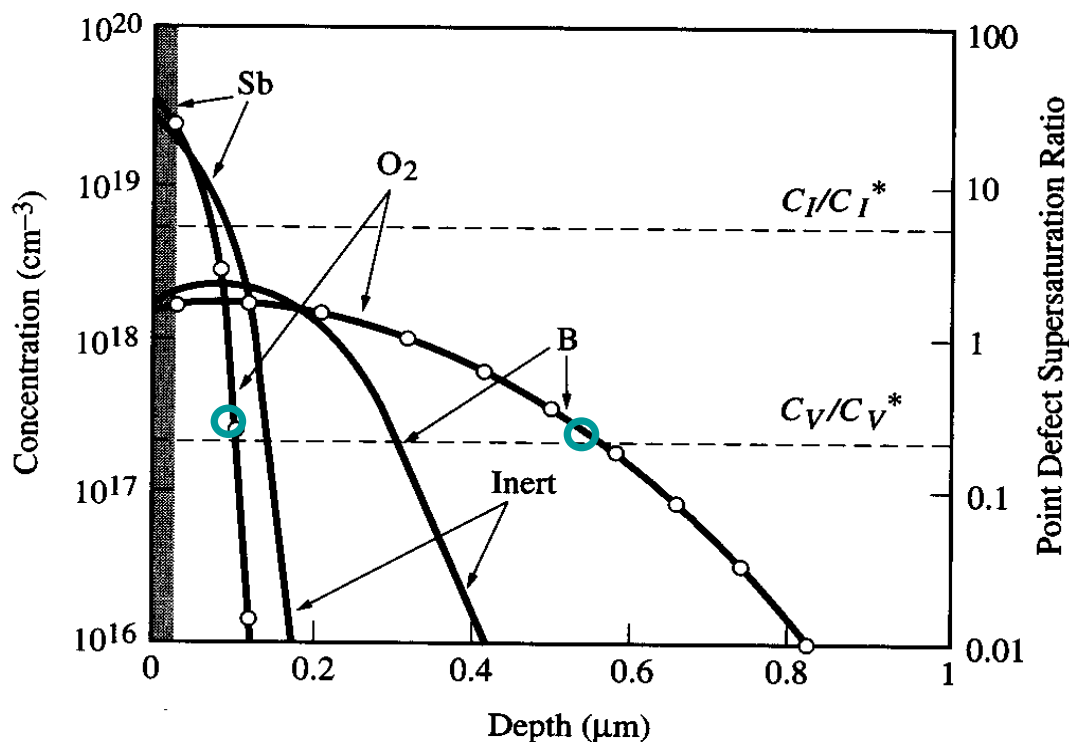
■ 非本征扩散系数

高浓度掺杂时，其扩散系数依赖于掺杂浓度（包括衬底杂质和扩散杂质浓度），这种情况下扩散系数称为**非本征扩散系数**。

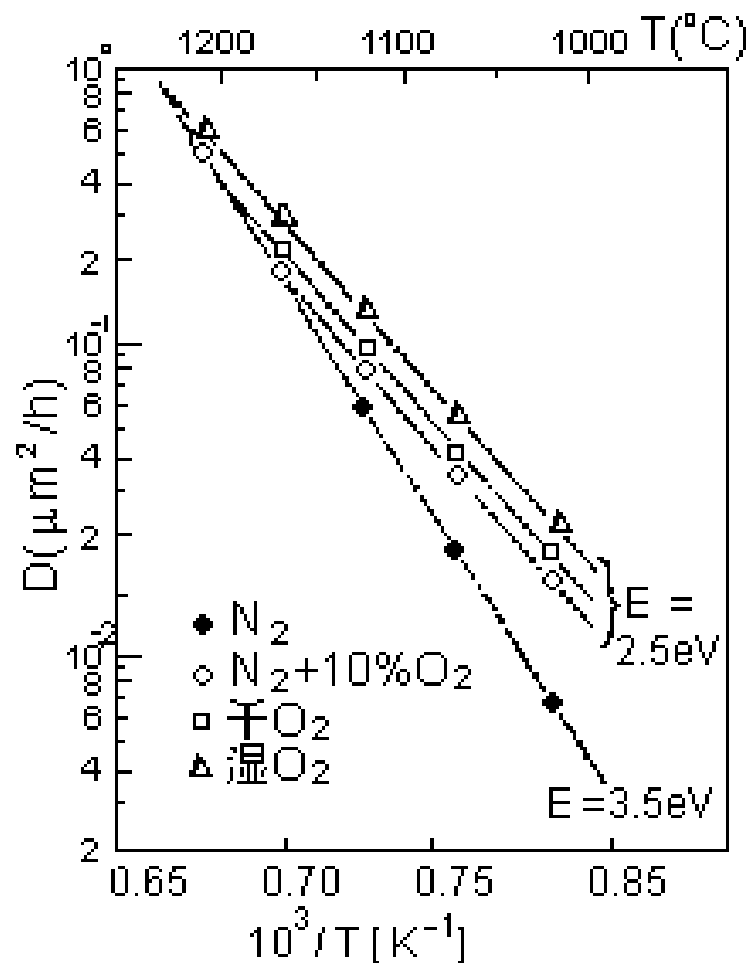
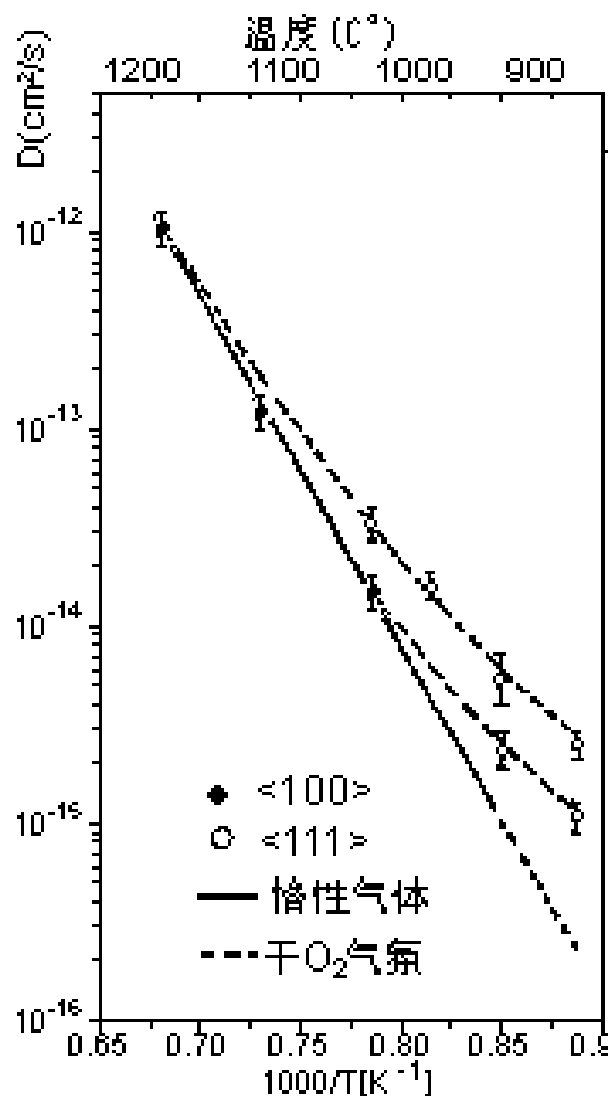
③ 氧化增强/抑制扩散

(OED/ORD: oxidation enhanced / retarded diffusion)

- 实验结果：P、B、As等在氧化气氛中的扩散增强。
- 对Sb来说，扩散系数减小。



B、P的扩散系数与晶向、气氛的关系



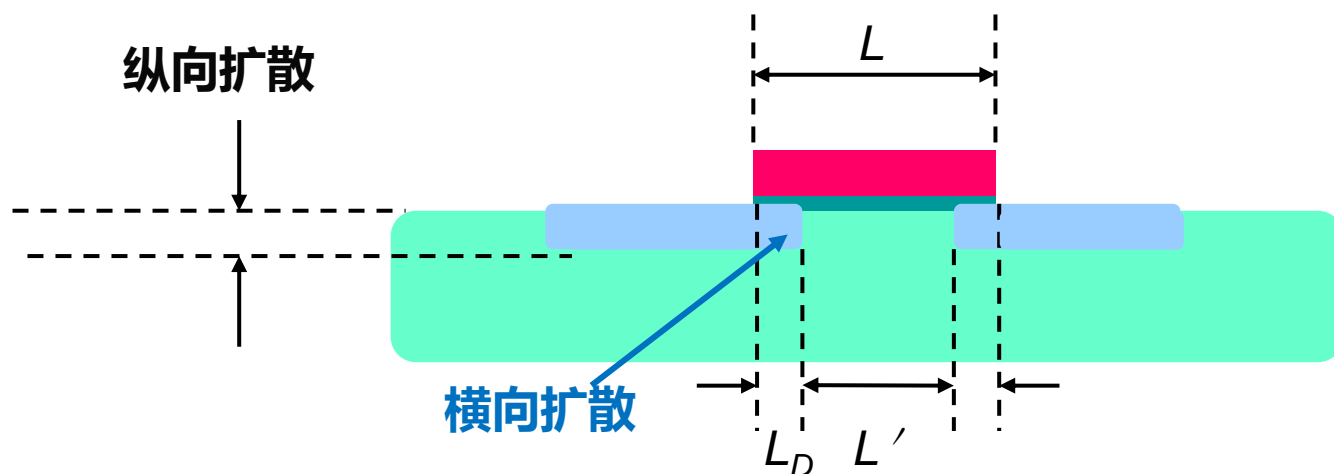
④ 扩散的相互作用

当两种不同的杂质先后扩入同一晶体内，当第二种杂质扩散时，第一种杂质仍在继续扩散；

第一种杂质的后续扩散、最终的分布和结深的变化会受到第二种杂质扩散的影响。

⑤ 横向扩散

实际扩散过程中，杂质除了进行垂直于晶片表面进行扩散外，还有**平行于表面的横向扩散**。



横向扩散和纵向扩散是同时进行的，但两者的扩散条件及杂质分布情况不相同。

横向扩散效应

■ 横向扩散深度:

- ①当硅内的浓度比 C_0 小两个数量级，为纵向扩散的75%-85%;
- ②高浓度掺杂，则为纵向扩散的65%- 70%。

■ 横向扩散效应:

使扩散区之间的实际距离比由光刻版确定的尺寸小;

➔ 从而对**集成度**及**扩散区结电容**造成影响。

扩散杂质元素的选择

- 选用的杂质最好能用 SiO_2 作为扩散掩蔽层。
- 在硅中的固溶度应大于所需的表面浓度。
- 扩散系数的大小要适当（首要是结深）。
- 先掺入的杂质在后续的热处理中引起的杂质再分布应尽量小。

扩散常用杂质源

杂质	杂质源	化学名称
Arsenic (As)	AsH_3	砷烷 (gas)
Phosphorus (P)	PH_3	磷烷(gas)
Phosphorus (P)	POCl_3	三氯氧磷 (liquid)
Boron (B)	B_2H_6	乙硼烷 (gas)
Boron (B)	BF_3	三氟化硼 (gas)
Boron (B)	BBr_3	三溴化硼 (liquid)
Antimony (Sb)	SbCl_5	五氯化锑 (solid)

SEMATECH “Diffusion Processes,” *Furnace Processes and Related Topics*, (Austin, TX: SEMATECH, 1994), P. 7.

扩 散



- §3.1 扩散的概念
- §3.2 杂质扩散机构
- §3.3 扩散方程与扩散系数
- §3.4 扩散杂质的分布
- §3.5 影响杂质分布的其他因素
- §3.6 扩散工艺**

扩散工艺的主要目的

- 在晶圆表面产生特定数量的掺杂原子；
- 在晶圆表面下的特定位置处形成pn结；
- 在晶圆表面层形成特定的掺杂原子分布；

同型掺杂和反型掺杂

■ 同型掺杂

所掺杂质与晶圆中原有杂质类型相同。

目的： 提高限定区域中的杂质原子的浓度。

例如，P型衬底上的P+重掺杂区。

■ 反型掺杂

掺杂的杂质原子类型与晶圆中原有杂质类型相反。

目的： 掺杂区的类型由P型变为N型，或由N型变为P型时，在二者浓度相等处就会**形成PN结**。

实际扩散工艺实现



硅中固态杂质热扩散的**三个步骤**:

- ① 预淀积
- ② 推进扩散
- ③ 激活

① 预淀积

两个作用：

- 实现杂质源在硅表面的均匀淀积；
- 生长掩蔽氧化层；

在引入扩散源后作推进扩散时，保护硅片，使硅片中的杂质不会挥发到大气中去。

设备：高温扩散炉

温度：800 ~ 1100 °C

时间：10 ~ 30 min

② 推进扩散

主要作用:

用高温使预淀积的杂质穿过硅晶格，
从而在硅片中形成需要的浓度分布和结深。

设备：高温扩散炉

温度：1000 ~ 1250 °C

时间：更长一些

③ 激活



主要作用：

使杂质原子与晶格中的硅原子键合，从而使杂质原子移到正常的晶格上，这一过程称为**激活**。

激活比前面的温度再高一些，是扩散的一部分。

预淀积扩散

晶圆：炉管的恒温区；

杂质：杂质源箱；

蒸气的形式、所需的恒定浓度

在炉管中，杂质原子扩散到晶圆裸露的表面区域中。

预淀积扩散的控制因素

- **特定杂质的扩散率**(diffusivity)

扩散率不同，杂质在晶圆上的穿越速度不同；且扩散率随温度的上升而增加。

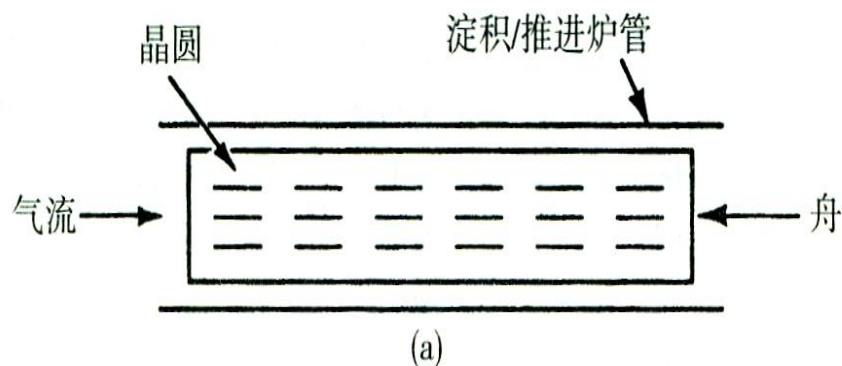
- **杂质的最大固溶度**(maximum solid solubility)

最大固溶度随温度的升高而升高。

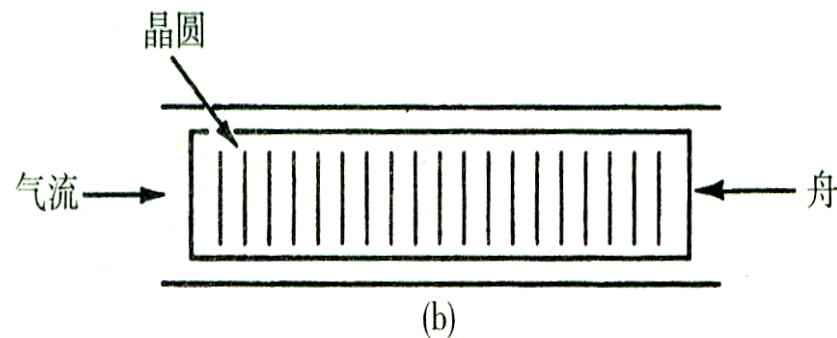
预淀积是**在炉管中的杂质浓度超过了其在晶圆中的最大固溶度的条件下**进行的。

晶圆的放置方式

晶圆进行淀积时，在舟上可以**合适的角度**放置，也可与炉管的**轴向平行** → 放置密度、均匀掺杂；



(a) 平行模式



(b) 垂直模式

无论那种放置方式，其前后都为假片，以保证中间晶圆的均匀掺杂。

预淀积主要步骤

- 预清洗与刻蚀
 - 预清洗去除微粒和污染物
 - HF溶液化学刻蚀，去除晶圆裸露面上的氧化物
- 炉管淀积
 - 包含上料循环（惰性气体中）、淀积掺杂循环、下料循环（惰性气体中）
- 去釉
 - 在稀HF中去除淀积循环中裸露表面形成的薄层氧化物
 - 避免形成其他杂质源或在后续工艺中导致刻蚀不完全
- 评估

评估内容



测试陪片与器件晶圆一起淀积：

将测试陪片分放在不同的位置，对整批晶圆的淀积分布进行采样；

淀积后，漂去氧化层，对陪片进行评估。

评估内容

主要的**在线测试**为应用四探针测试仪**测试方块电阻**。

对**工艺和炉管清洁度**的合格确认，则采用对陪片进行**氧化与电容—电压测试**的方式，以监测可动离子沾污来进行。

对**晶圆表面污染**的监测，则是将晶圆放在**高亮度的紫外灯或显微镜下，采样或100%检测**。

推进氧化

主要目的：

- **促进杂质向晶圆深处的再分布；**

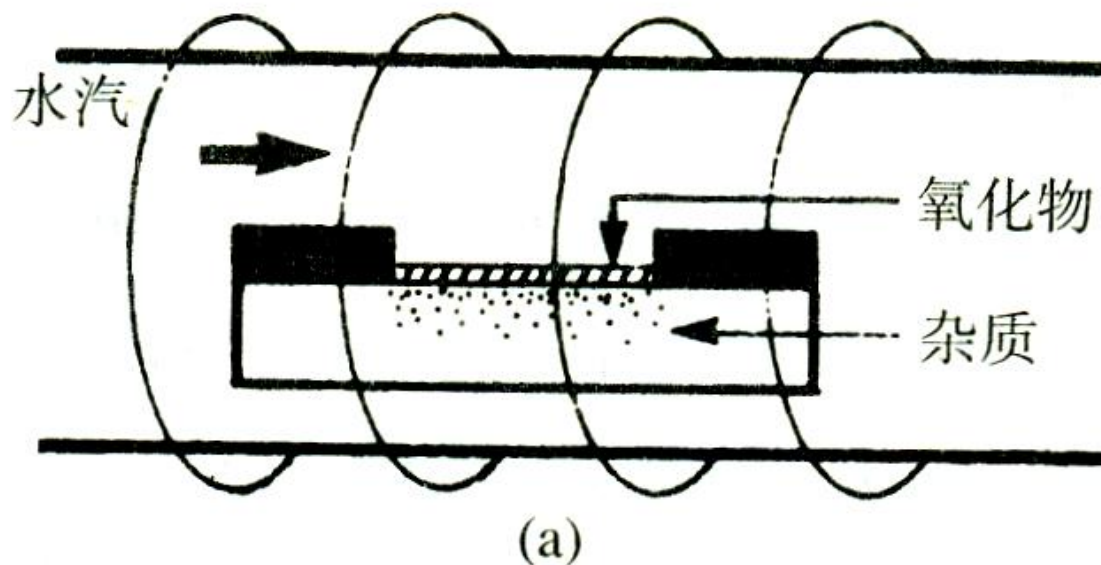
热推动使扩散达到特定的深度和广度。

此步骤中，杂质原子数量恒定，表面杂质浓度降低，原子形成新的形状分布。

- **氧化晶圆的暴露表面；**

在推进扩散过程中，将炉管氛围设置为氧气或水汽，在扩散的同时进行氧化，故又称为推进氧化。

推进氧化时晶圆在炉管中的剖面图



推进工艺的温度通常高于淀积工艺；
其设置、工艺步骤和设备与氧化相同。

推进氧化后的评估



推进扩散完成后，进行再次评估：

测试**晶圆表面的洁净晶度**，以及用探针装置测试陪片的**薄层电阻、表面浓度(掺杂分布)、结深**，并有可能测试其**可动离子的污染**。

预淀积 vs. 推进扩散

	淀积	推进
目的	杂质的引入	1. 杂质的再分布 2. 再氧化
变素		1. 表面组成 2. 结深 3. 时间 4. 扩散率 5. 温度 6. 原子数量
源的情况	连续源	无源
温度范围	900°C~1100°C	1050°C~1200°C
氧化	否	是

扩散源



淀积依赖于待掺杂物质的蒸气原子在炉管中的浓度，而蒸气产生于炉管设备上的杂质源箱内的**杂质源**，并由携带气体带入炉管中。

杂质源在炉管中，经淀积过程在硅表面形成一薄杂质层，再经推进由硅表面薄层向内扩散，故该杂质源即是整个扩散过程中的**扩散源**。

引入的**扩散源的外形、状态和特性**等都对所采用的扩散方法和扩散系统有很大影响。

扩散源的形式

按原始杂质在室温下的形态，扩散的杂质源可分为：

- 固态源
- 液态源
- 气态源

而根据所用的杂质源的形式，扩散又可分为：**固态源扩散**、**液态源扩散**和**气态源扩散**。

固态源扩散

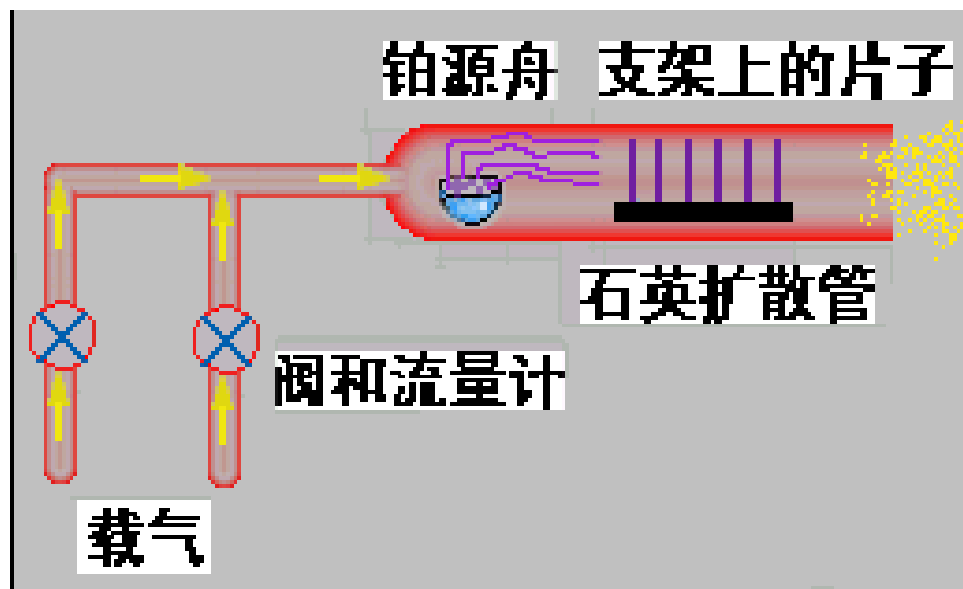
大多数固态源是**杂质的氧化物或其他化合物**。

常用的固态源：

- 远程固态源
- 近邻固态源
- 旋转涂抹固态源

以扩散系统划分：

- 开管扩散
- 箱法扩散
- 涂源法扩散



液态源

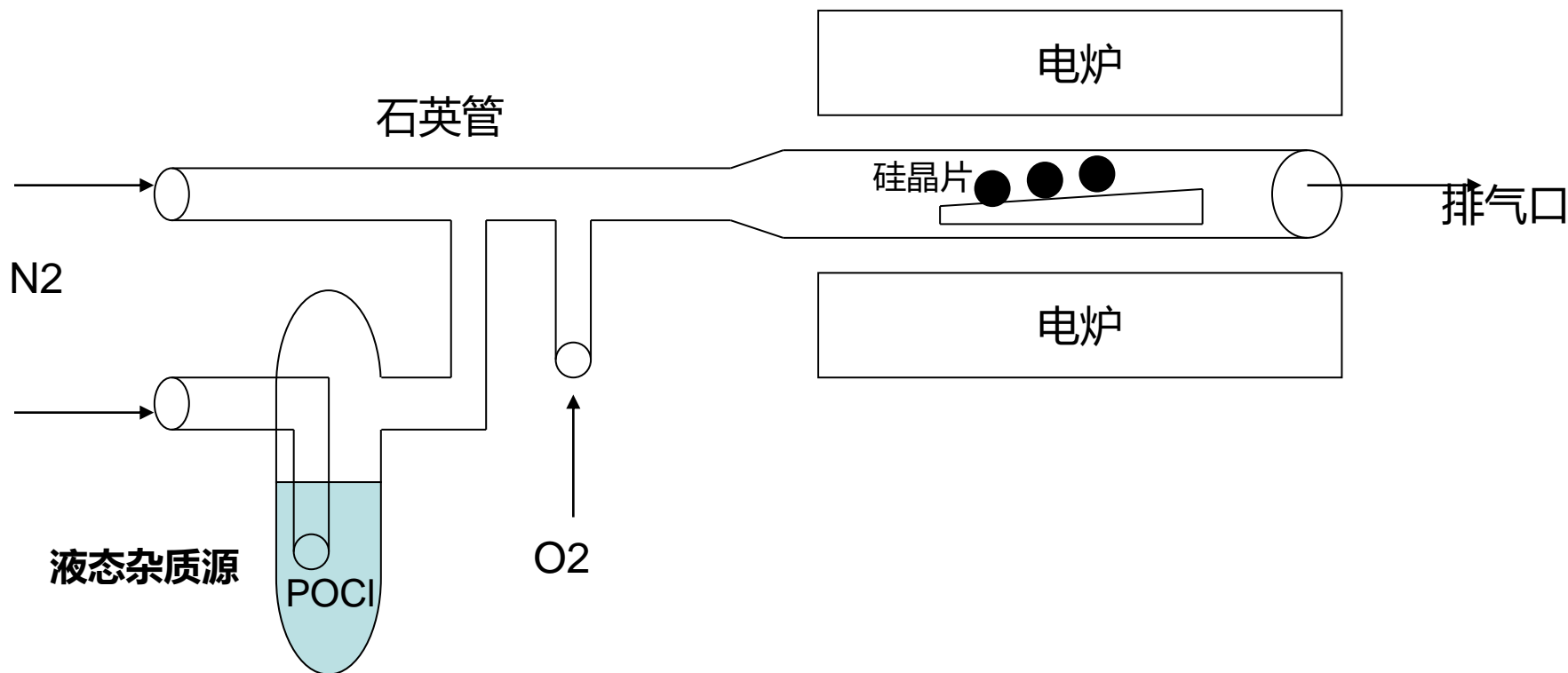


液态源通常为所掺杂质的化合物，一般为**含杂质元素的氯化物或溴化物**，如：硼酸三甲脂 $B[(CH_3)O]_3$ 、三氯氧磷 $(POCl_3)$ 、溴化硼 (BBr_3) 等。

优点：自动化程度高，掺杂量控制精确，均匀性、重复性好。低到中的成本及可连续掺杂。

液态源扩散

惰性气体经过加热的液态源时产生含杂质蒸气的饱和气体，并携带杂质蒸气进入高温扩散反应管，杂质蒸气在高温下分解，并与硅表面硅原子发生反应，释放出杂质原子向硅中扩散。

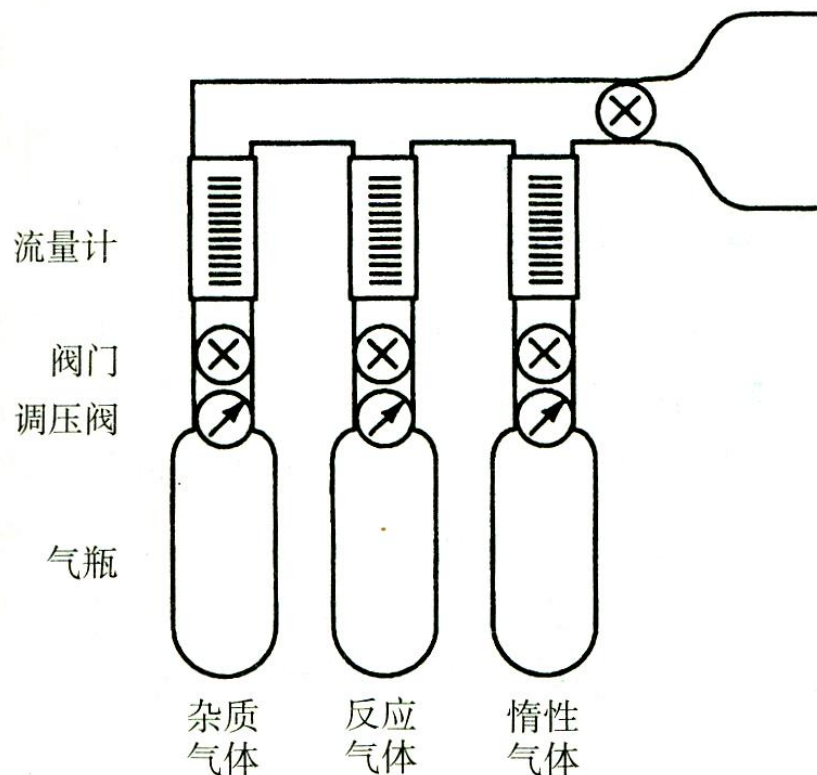


气态源



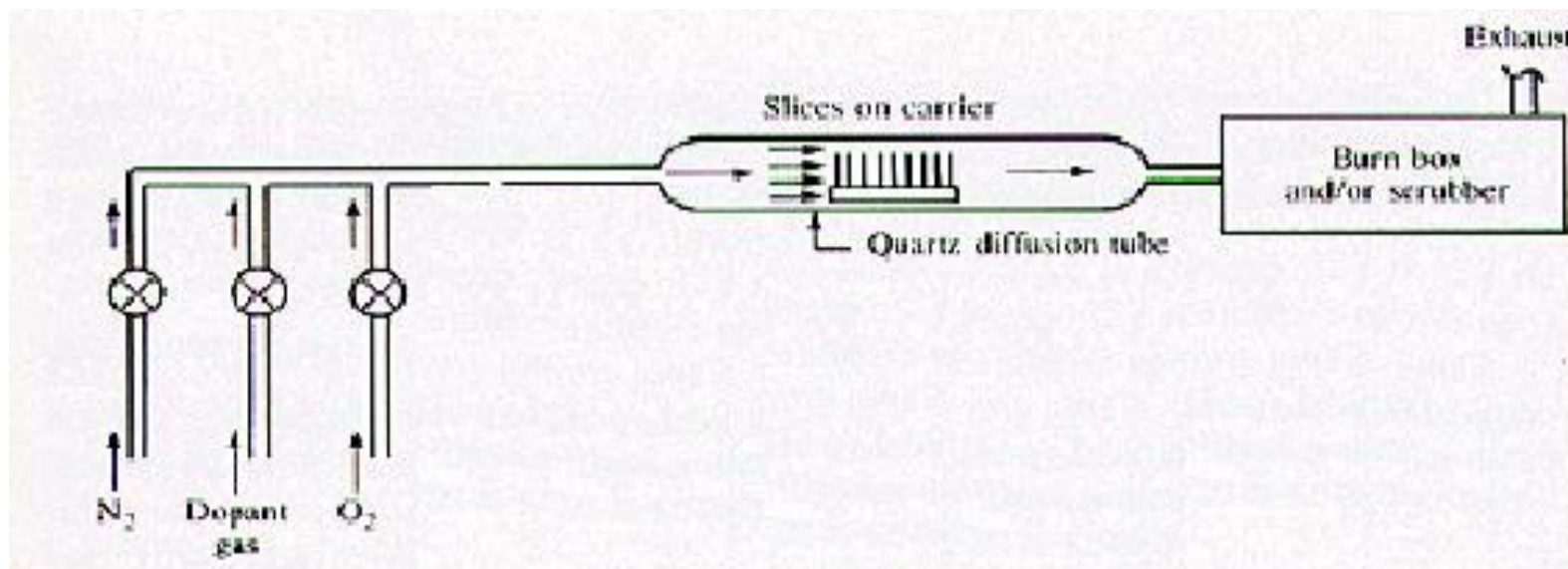
气态源一般是**杂质原子**
的氢化物或氯化物，如：磷
烷(PH_3)、砷烷(AsH_3)、氢
化锑(SbH_3)、乙硼烷(H_2B_6)
等。

所有气体可在加压容器
中混合稀释到一定的浓度后，
直接连到主体管路上，然后
进入炉管进行扩散反应。



气态源扩散

经携带气体(惰性气体)稀释后的杂质气体，在高温下与硅表面硅原子发生反应，先**形成一掺杂的氧化层**，然后再**由氧化层释放出杂质原子向硅中扩散**。



气态源扩散的优缺点

气态源扩散的**最大优点**是操作更方便，可通过压力阀**精确控制气体流量**，被优先考虑用在大尺寸晶圆上，且比液态源的洁净度好。

缺点：常有剧毒，需用 N_2 、Ar稀释到1%-2%；且会有副反应物产生。

扩散系统的基本功能

将掺杂剂输送到硅片表面，并扩散到硅片中所用的所有设备及用具统称为**扩散系统**。

扩散系统必须具有如下基本功能：

- 能在一定的空间内提供**恒定的高温**环境；
- 能方便地实现对**表面浓度和结深的控制**；
- 扩散过程中**不能使晶片变形及产生表面损伤**；
- 一次能**批量处理**硅片，且同批及不同批的硅片间的均匀性和重复性在规定限度内；

开管式扩散系统

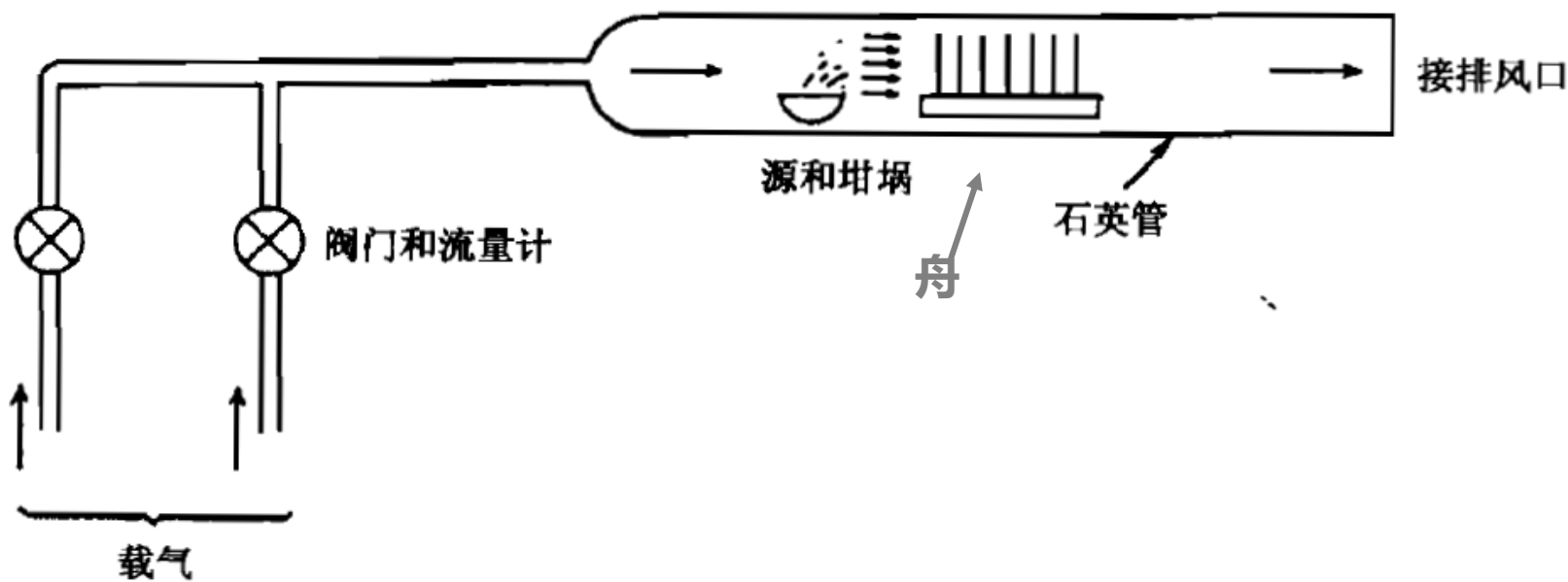


扩散系统可分为**闭管式**和**开管式**两大类。
目前广泛使用开管式扩散系统。

其主要包括以下几部分：

- 提供高温热源的**扩散炉**；
- 装载硅片的**石英舟**；
- 提供扩散场地的**石英管**；
- 控制气体关通和流量大小的**气路装置**；

开管扩散



惰性气体作为载气把杂质源蒸气输运到硅片表面，在扩散温度下，杂质化合物与硅反应生成单质杂质原子相硅内扩散。

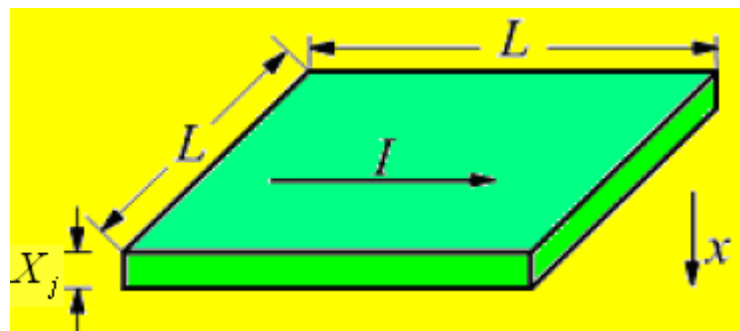
扩散层质量检验



- ① 薄层电阻测量
- ② 结深测量
- ③ 掺杂分布测量

① 四探针方块电阻测量

定义为**结深为 x_j 的一个正方形(边长为 l)扩散层的薄层电阻**。



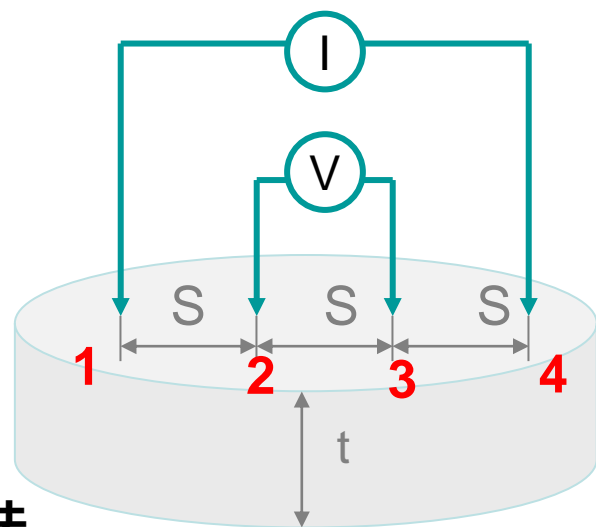
四根探针的四个针尖都保持在一条直线上(linear), 并以等压力压在半导体样品表面。1和4称为电流探针, 由稳压电源恒电流供电; 2和3称为电位探针, 测量这两个探针之间的电位差。

$$V = \frac{\rho l}{\pi x_j} \ln 2$$

$$R_s = \frac{\rho}{x_j} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.53 \frac{V}{I} (\Omega / \square)$$

$S \gg t$ 时成立!

四探针测量法



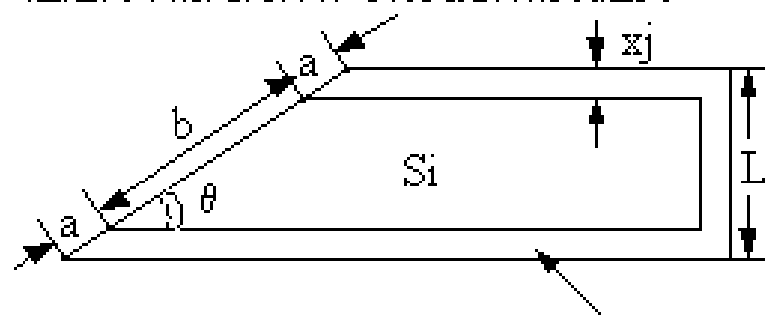
② 结深测量

磨角染色法(bevel and stain):

- pn结显示技术：不同导电类型的区域，由于电势不同，经染色后显示出不同颜色；
- 常用染色液：HF与0.1% HNO_3 的混合液，使p区的显示的颜色比n区深。

杂质的扩散深度一般在微米量级，结深也就在这样的范围内。为了测量准确，必须加以放大，如磨角法。

在这种测量方法中，首先把扩散片磨成如图所示的斜角，通过简单的几何计算可得到结深的表达式。



结深：

扩散层

$$x_j = a \sin \theta = a \theta = \frac{aL}{2a + b} \quad (\theta = 3^\circ \sim 5^\circ)$$

为了分清N区和P区的界面位置，往往要对表面染色。染色原理是不同导电类型的区域，经染色后显示不同颜色。这是因为N型硅和P型硅的电势不同，染色速度与电势有关。

③ 掺杂分布测量

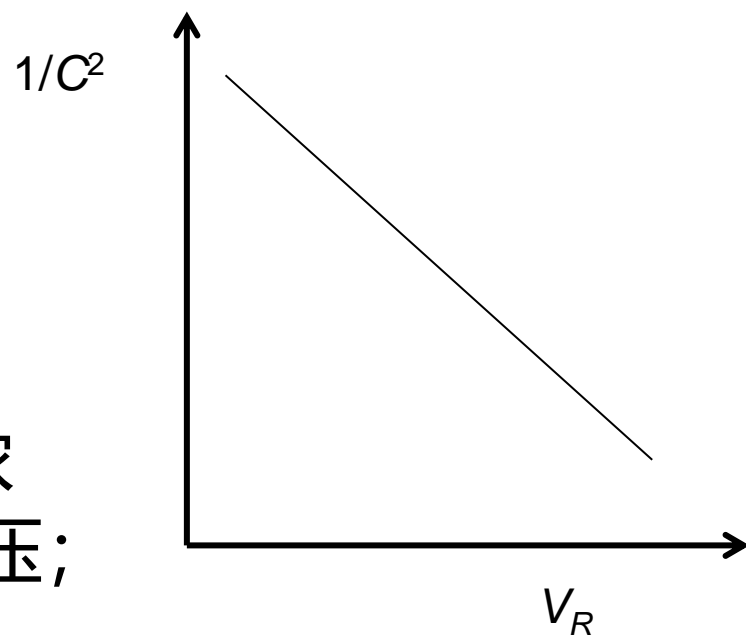
1. C - V测量(Capacitance-Voltage Measurement): 测量结的反偏电容和电压的关系可以测得扩散层的掺杂分布。

对于均匀掺杂的单边突变结, 结电容由下式给出:

$$N(W) = - \frac{2}{A^2 q \epsilon_s \epsilon_0} \frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV}$$

$$C(V) = A \sqrt{\frac{q \epsilon_s \epsilon_0 N_B}{2 \left(V_{bi} - V - \frac{2kT}{q} \right)}}$$

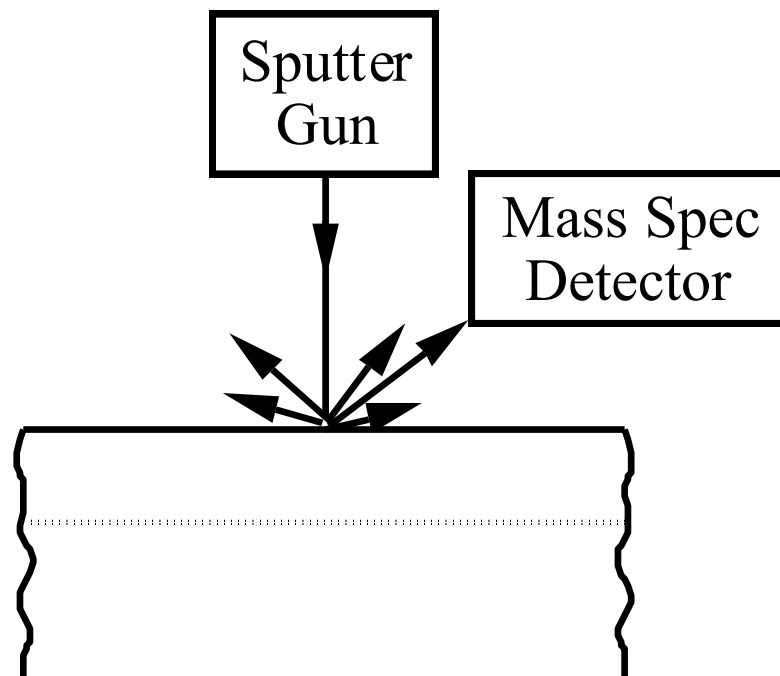
ϵ_s 硅的介电常数, N_B 衬底掺杂浓度, V_{bi} 结的内建势, V_R 反偏电压;



③ 掺杂分布测量

2. 二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)

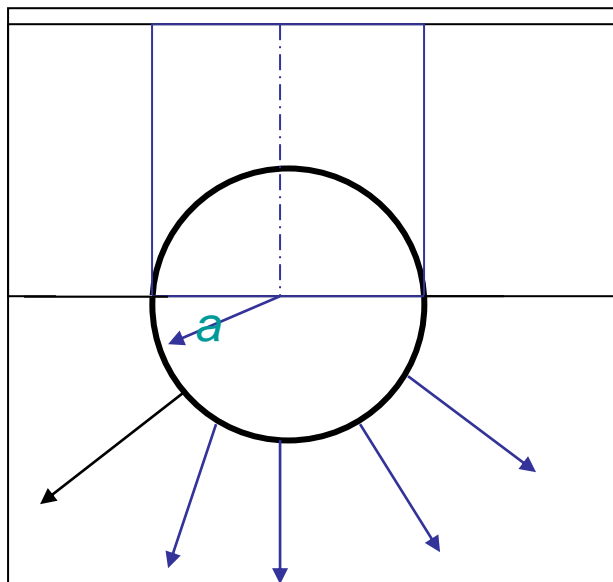
用高能离子束轰击样品，使其产生正负二次离子，将这些二次离子引入质谱仪进行分析，再由检测系统收集，据此识别样品的组分。



扩展电阻测量

(Spreading Resistance Measurement)

当金属探针与半导体材料呈欧姆接触时，电阻主要集中在接触点附近的半导体中，而且呈辐射状向半导体内扩展。



$$R = \int_a^{\infty} \frac{\rho}{2\pi r^2} dr = \frac{\rho}{2\pi a}$$

$$R_{spreading} = K \frac{\rho}{2a}$$

a : 探针与半导体材料表面的有效接触半径; K : 经验常数。