

集成电路中的物理问题讲座

第二讲 硅中的扩散

吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

硅中的扩散和金属中的扩散相比有自己的特点。硅具有金刚石结构这样一种敞形结构(open structure),而金属具有密堆积结构。敞形结构中间隙大,使更多的元素能通过填隙机制进行扩散。硅具有禁带,点缺陷在禁带中产生能级,由掺杂引起的费米能级在禁带中的浮动使点缺陷具有不同的荷电态,带电点缺陷的浓度也受费米能级的严重影响。这些特点使硅中的扩散比金属中的扩散复杂得多、丰富得多。

低温辐照产生一系列点缺陷^[1],它们在远低于硅工艺中扩散温度的退火中均已消失。本文只介绍硅中的高温扩散。

一、敞形结构及其间隙

按照简单的刚球堆积模型,不同的晶体结构具有不同的堆积系数(相切刚球所占体积百分数),面心立方金属、六角密堆积金属、体心立方金属的堆积系数分别是 0.74, 0.74 和 0.68。而硅、锗等金刚石结构的堆积系数只有 0.34,其中的空隙所占比重很大,这是共价键具有方向性和饱和性决定的^[2]。正是由于这一点,硅凝固时体积膨胀约 10%,锗凝固时体积膨胀约 5%,而密堆积金属凝固时体积缩小。

1. 四面体间隙

金刚石结构晶胞中的四个原子组成围绕晶胞中心的正四面体,晶胞中心就是四面体间隙。将所有原子的坐标平移 $[1/2, 1/2, 1/2]$,就得到所有四面体间隙的坐标。图 1(a) 是原子在晶胞底面的投影。图 1(b) 中的实心方形是四面体间隙的投影,符号旁的数字表示垂直底面方向上的坐标,其单位是 $1/8$ 。这说明四面体间

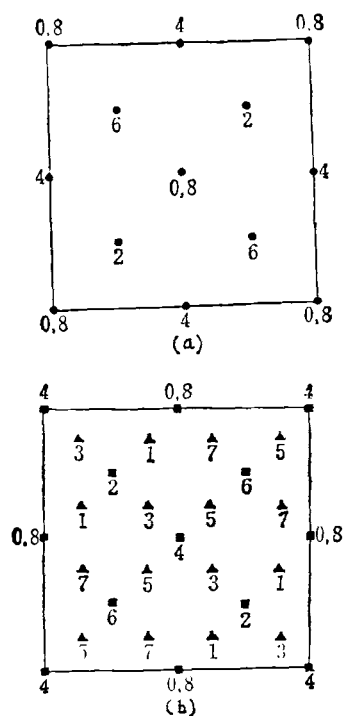


图 1 金刚石结构中原子(实心圆形)、四面体间隙(实心方形)和六角间隙(实心三角形)的位置

隙也组成金刚石结构。

我们可以在垂直晶胞体对角线 $[111]$ 的方向(和 $[1\bar{1}0]$ 有些偏离)上观察硅原子和四面体间隙的分布。图 2(a) 中 $[111]$ 矢量 $0A$ 被 12 等分,硅原子分布在 0, 3, 4, 7, 8, 11 和 12 标记的原子面上(实线),四面体间隙分布在 1, 2, 5, 6, 9 和 10 标记的面上(虚线)。图上画出二个以 T 标记的四面体间隙,中间的一个处在 3 个 b 原子和一个 a 原子组成的四面体中,右边的处在三个 c 原子和一个 A 原子组成的四面体中。三个 b 原子和三个 c 原子组成扭折的六边

形, 其中有一个以H标记的六角间隙(见下一节)。图1(b)是晶胞内(110)面上硅原子(11原子面上的原子在晶胞以外)和四面体间隙T(1面上的T在晶胞以外)的位置。

2. 六角间隙

金刚石结构(111)原子面上原子呈六角对称排列, 各个原子面的堆垛次序是Aa Bb Cc A [图2(a)], 这里Aa, Bb, Cc是六角排列原子面

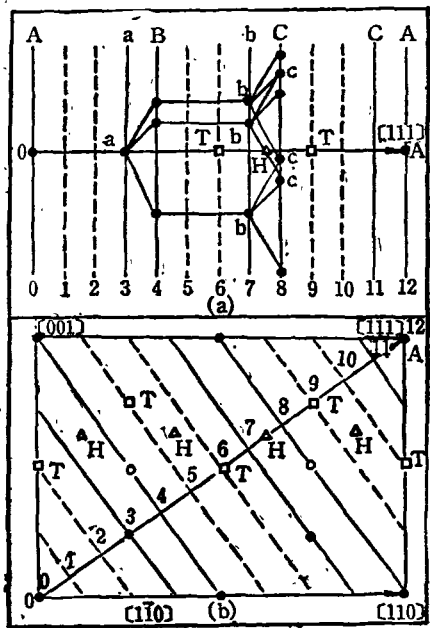


图2 垂直[111]方向上(a)和(110)面上(b)原子、四面体间隙T和六角间隙H的分布

的三种位置。aB二面(3和4)之间C位置、bC二面(7和8)之间A位置、cA二面(11和12)之间B位置都是六角间隙[图2(b)中以H标记]。我们可以在图2(b)上作出一系列(111)面, 它们和(111)面之间存在绕[001]方向的重旋转对称, 因此图2(b)中5, 6面之间和9, 10面之间也有六角间隙(它们和3, 4面间和7, 8面间六角间隙旋转对称)。六角间隙在晶胞内的位置见图1(b)。

由图1可见, 一个晶胞中有8个原子、8个T间隙和16个H间隙, H间隙处在二相邻T间隙的中点。T间隙到四个近邻原子的距离是0.433, 到六个次近邻原子之间的距离是0.500。

H间隙到六个近邻原子的距离是0.415, 到八个次近邻原子的距离是0.650(八个原子中的六个具有 $\bar{3}$ 对称性, 另二个在 $\bar{3}$ 轴上)。只要给出间隙和邻近原子的坐标, 这些数值很容易计算出来。金刚石结构中原子半径是0.2165, T间隙正好容下这样半径的球(如果T间隙上都放上原子, 金刚石结构变为体心立方结构, 堆积系数由0.34变为0.68), H间隙所容下球的半径是原子半径的92%。

二、硅中的点缺陷

硅、锗中的点缺陷有空位、自填隙原子、替代杂质原子、填隙杂质原子、空位-杂质原子对等。

空位产生后出现了四个悬键[图3(a)], 这时空位周围的原子组态和电子组态仍保持正四面体对称性(T_d 或 $\bar{4}3m$)。悬键电子可以相互作用, 同时使周围原子位移(弛豫)以降低能量、增加熵。如果原子仅仅作径向位移, 空位对称性不会变化, 实际上悬键电子配对形成二个新键[图3(b)], 此时原子在[100]方向向外位移, 而在[010]、[001]方向向里位移。这样的畸变使空位的对称性降为四方晶系的 D_{2d} 或 $\bar{4}2m$ 。空位失去一个电子后[图3(c)]畸变使对称性进一步降低。空位获得一个电子后, 四个近邻原子位移成 $\langle 111 \rangle$ 方向的三角锥, 对称性降

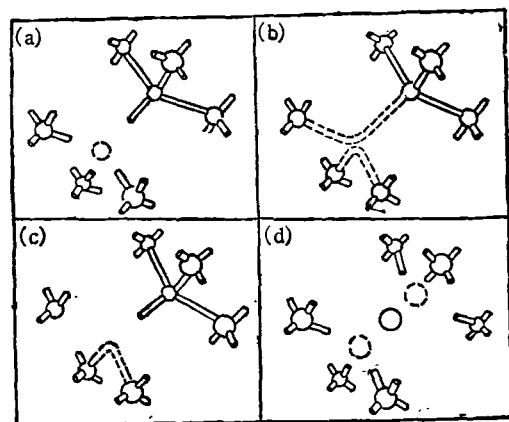


图3 (a)空位周围的悬键; (b)悬键配对; (c)空位失去一个电子; (d)分裂空位

为三角晶系的 C_{3v} 或 $3m$ 。文献中将这使对称性下降的畸变称作 Jahn-Teller 畸变^[3]。空位周围某一近邻原子可以向空位位移一半距离，形成分裂空位或哑铃状空位 [图 3(d)]，好象二个原子位置上各分到半个空位。

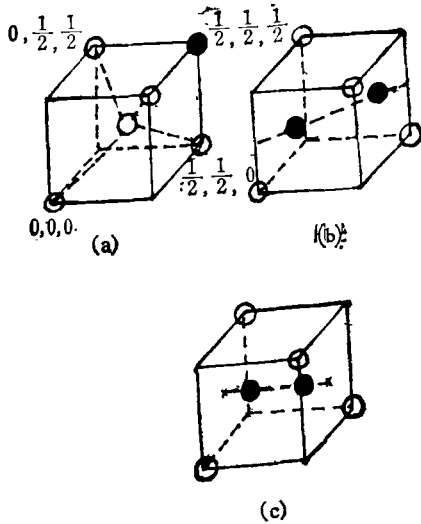


图4 T位自填隙原子(a)和<110>(b), <100>(c)型分裂自填隙原子

自填隙原子处于T间隙、H间隙还是其他位置，还没有定论。也可以形成分裂（或哑铃状）自填隙原子。图4(a)是金刚石结构晶胞的 $1/8$ ，在 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 处有一个T位自填隙原子。这个原子和 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 处的原子可以位移到图4(b)和4(c)的位置，形成<110>和<100>型分裂自填隙原子。形成<111>型分裂自填隙原子的可能性也有。利用点缺陷引起的X射线的漫散射^[4]，有可能测定其组态。

杂质原子分替代式和填隙式二种。和密堆积金属不同，硅、锗中填隙杂质原子更多^[5]，除了氢、氧、惰性气体外，锂、钠、钾等均为填隙式。贵金属、过渡金属在间隙位置和替代位置上有一个分布。

铜、镍在硅中绝大多数为填隙式，金、铁在硅中有百分之几是填隙式，但是在扩散中作用很大。硅、锗中的 III, V 族杂质是替代式。碳在硅中也是替代式。

空位和 III, V 族杂质原子间存在 0.2—0.5

eV 的结合能^[6]，可形成空位-杂质原子对。空位-氧原子对中氧和二硅原子悬键形成 Si-O 键，另一种硅原子悬键自行成键，结果氧从间隙位置被拉到靠近空位的替代位置^[3]。空位较多时，可形成双空位、三空位、四空位、五空位等。

和金属不同，硅中点缺陷可以有不同的荷电态。半导体有禁带，载流子少，费米能级随掺杂的不同而在禁带中浮动。硅中 III, V 族杂质原子在禁带中产生靠近导带底、价带顶的浅能级。空位、自填隙原子、空位-杂质原子对常产生离导带底、价带顶较远的深能级，费米能级的浮动使这些点缺陷具有不同的荷电态^[1]。

三、平衡点缺陷浓度

统计物理得出的平衡点缺陷浓度(空位、自填隙原子) C 的表达式是

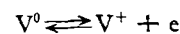
$$C = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{f_f}{kT}\right) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{u_f}{kT}\right), \quad (1)$$

这里 n_0 , N 分别是点缺陷数和可放置点缺陷的位置数, f_f , u_f 和 S_f 分别是点缺陷形成自由能、形成能和形成熵。

半导体的点缺陷常具有若干等价的方向性，不配对电子会使点缺陷产生不同自旋引起的简并度，这些因素使 N 增加到 ZN ，这里 Z 是某一位置点缺陷的等价组态数。排列组合数增加到 $\frac{N!}{n_0!(N-n_0)!} \cdot Z^{n_0}$ ，组态熵比 $Z=1$ 时增加了 $k n_0 \ln Z$ ，计算得

$$C = Z \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{u_f}{kT}\right). \quad (2)$$

荷电态点缺陷的浓度和上述中性点缺陷浓度有一定的比例。以空位为例，不同荷电态空位之间存在着可逆的反应过程，例如



如中性空位 V^0 的形成自由能是 $f(V^0)$, V^+ 和 e 的自由能分别是 $f(V^+)$ 和电子化学势 (即电子的费米能级 E_F)，则 V^+ , V^0 的浓度比为

$$\frac{C(V^+)}{C(V^0)} = \frac{Z(V^+) \exp\left[-\frac{f(V^+) + E_f}{kT}\right]}{Z(V^0) \exp\left[-\frac{f(V^0)}{kT}\right]} = \frac{Z(V^+)}{Z(V^0)} \times \exp\left[-\frac{f(V^+) - f(V^0) + E_f}{kT}\right]. \quad (3)$$

类似地,对带一个和二个负电荷的空位(V^- 和 $V^{=}$),有

$$\frac{C(V^-)}{C(V^0)} = \frac{Z(V^-)}{Z(V^0)} \times \exp\left[-\frac{f(V^-) - f(V^0) - E_f}{kT}\right], \quad (4)$$

$$\frac{C(V^{=})}{C(V^0)} = \frac{Z(V^{=})}{Z(V^0)} \times \exp\left[-\frac{f(V^{=}) - f(V^0) - 2E_f}{kT}\right]. \quad (5)$$

这些公式的严格推导见文献[2].

一般情况下,形成正电、中性和负电态空位的自由能逐个增大,即 $f(V^-) > f(V^0) > f(V^+)$.当 E_F 靠近价带顶,且其值很小时,将有 $f(V^0) - f(V^+) > E_f$,由(3)式可得 $C(V^+) \gg C(V^0)$,这显然是由于中性空位的电子可以去填充众多的空穴而成为 V^+ .相反地, E_F 靠近导带底,且其值很大时,将有 $f(V^-) - f(V^0) < E_f$,由(4)式可得 $C(V^-) \gg C(V^0)$,这是由于中性空位可俘获众多的导带电子成为 V^- .

公式(3)~(5)因缺乏准确的自由能数据而不便应用. Shaw^[7]提出了下列计算公式:

$$\frac{C(V^-)}{C(V^0)} = \frac{n}{n_i}; \quad \frac{C(V^+)}{C(V^0)} = \frac{n_i}{n}, \quad (6)$$

这里 n_i 是扩散温度下本征载流子浓度, n 是该温度下掺杂半导体电子浓度.

施主浓度 N_D 大的n型半导体中, $n \gg n_i$,负电态空位远超过中性空位;受主浓度 N_A 大的p型半导体中, $n_i \ll n$,正电态空位占优势.利用半导体电中性条件: $n = N_D + p$ 或 $p = N_A + n$ 以及 $np = n_i^2$,其中 p 为空穴浓度,很容易得到

$$\frac{n}{n_i} = \frac{N_D}{2n_i} + \left(1 + \frac{N_D^2}{4n_i^2}\right)^{1/2},$$

$$\frac{p}{n_i} = \frac{n_i}{2n} = \frac{N_A}{2n_i} + \left(1 + \frac{N_A^2}{4n_i^2}\right)^{1/2}, \quad (7)$$

其中 N_A, N_D 由实验测定, n_i 可用文献[8]计算.这样,荷电态空位浓度就可由(6)式直接给出(中性空位浓度与 E_F 无关,即和掺杂无关).

四、扩散机制

扩散系数 D 与温度的依赖关系如下:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right),$$

这里的扩散激活能 u 等于点缺陷形成能 u_f 和迁移能 u_m 之和,指数前系数 D_0 和 $\exp\left(-\frac{S_f + S_m}{k}\right)$ 成正比, S_f 和 S_m 是点缺陷形成熵和迁移熵.从实验测得的 u 和 D_0 有助于判断具体的扩散机制.

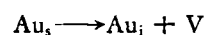
各种元素在硅中的 D_0 和 u 可以大体上分为几类,见表1.

表 1

扩散元素	D_0 (cm ² /s)	u (eV)
H, Li, Na, K, Cu, Fe	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	0.5~1.0
Ag, Au, Ni, Co	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	1.1~2.0
填隙 O	0.2	2.6
替代 C	0.3	2.9
III 族、V 族	10	3.5~4.2
Si 自扩散	10^9	4.7~5.1
Ge 自扩散	10	3.0~3.1

填隙O以上各元素的 D 值大,它们常被称作快扩散元素.C以下则被称作慢扩散元素.快扩散元素常通过填隙机制及其变种——分解扩散机制^[9](下面介绍)扩散.慢扩散元素一般通过空位机制扩散.硅的自扩散 D_0 异常大,比III、V族杂质扩散 D_0 、锗的自扩散 D_0 都要大二个数量级,其扩散机制应有其特点.

分解扩散机制适用于Au, Ni, Cu等既可在间隙、又可在替代位置的杂质原子.处在间隙的原子很快扩散走以后,靠以下分解过程产生填隙原子(以Au为例):



这里的下标 s 和 i 分别是替代和间隙位置。因此，分解扩散就是替代位置杂质原子分解为填隙杂质原子和空位后，以间隙机制进行的扩散。但是分解过程产生的过饱和空位也需要扩散出去，否则空位会和填隙杂质原子结合成替代杂质原子。这样整个扩散过程受过饱和空位扩散的控制，这比常规的空位机制(通过平衡空位浓度)还是快得多。

计算点缺陷形成能和熵以及迁移能和熵的方法可参看文献 [10]。这里重要的是，结合硅的晶体结构确定具体组态。例如对填隙原子来说，要分别计算 T 间隙和 H 间隙上填隙原子的形成能和熵，进行比较后确定，谁是自由能最低的平衡组态。自由能较高者，可以认为是迁移过程上的鞍点状态，鞍点状态可用来确定迁移能和迁移熵的下限，例如从图 2(b) 中心的 T 沿 OA 到 H(鞍点状态)，再到下一个 T 位置等。但实际上从 T 到 H 经过原子面 7，这时填隙原子和原子面 7 上三个原子的距离小于 H 位置与六个近邻原子的距离，因此原子面 7 处可能是更高的鞍点状态。

为了解释 Si 自扩散 D_0 特大的事实，需要形成熵和迁移熵很大的模型。有人认为 Si 中空位周围原子位移(弛豫)严重，形成扩展空位，使许多振动模式的频率降低，使热振动熵显著增大。有人则认为 Si 自扩散是通过扩展自填隙原子进行的，这种自填隙原子周围几十个原子的组态类似小液滴，所以熵很大。这就是说 Si 自扩散是通过扩展空位，还是扩展自填隙原子机制，这个问题至今还没有解决。

五、扩散引起应变、位错和沉淀

杂质原子不论在替代位置或间隙位置，近邻原子数都是 4。杂质原子在配位数等于 4 时的半径称四面体半径。硅原子半径及硅四面体间隙的半径 r_0 都是 1.176 \AA 。不同杂质原子的四面体半径 r_i 可参阅文献 [5]。

杂质浓度 C_i (个数/ cm^3) 引起的晶格应变 ϵ 可以用下式估算：

$$\epsilon = \frac{C_i}{3} \left[\left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 - 1 \right] / 5.5 \times 10^{22}. \quad (8)$$

如掺 B 达 $5.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 时， $\epsilon = -0.002$ ，即晶格常数缩小约 0.2%。扩散后不同深度处杂质浓度不同，引起不同深度处晶格常数不同，导致硅片弯曲。应变能增大到一定程度，如 B 扩散总量达 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ，或 P 扩散总量达 $4 \sim 7 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时，将产生位错^[11]。如同时高浓度扩散 B 和 Ga，由于 B 比硅原子半径小，Ga 则反过来，可以显著减小晶格应变而不引起位错等缺陷的产生。同时扩散 B 和 Ge 或者同时扩散 P 和 As 也有同样的效果^[12]。

刃型位错和杂质原子有相互作用，能收集杂质原子而形成沉淀如 SiP 等。

利用角分辨达到 $10''$ 的双晶 X 射线衍射、X 射线形貌术和分析电子显微术，可以对这些应变、缺陷、沉淀粒子进行精细的观测。

六、杂质扩散的模型计算

硅工艺中经常先扩散 III 族杂质，然后再扩散 V 族杂质，分别形成基区和发射区，故这里介绍这种二次扩散的模型计算。实验得出扩散 Ga (1075°C , 5min 再经 1000°C , 15 min) 后再扩

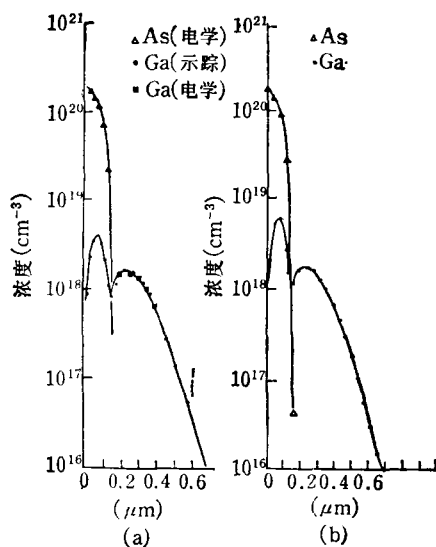


图 5 (a) Ga 扩散后再让 As 扩散的实验曲线；(b) 模型计算结果

散 As (1000°C, 15min) 的 Ga, As 分布见图 5 (a). 图中的突出的一点是 Ga 分布中出现凹陷. 考虑了以下三种效应后, 模型计算的结果 [图 5(b)] 和实验符合得很好^[13].

1. 费米能级效应

III、V 族扩散一般认为是空位机制. 中性空位浓度和费米能级无关. 荷电态空位浓度由 (6) 式给出. 如果只有一种荷电态空位对扩散有重要贡献, 扩散系数 D 可写成

$$D = D^0 + D'f, \quad (9)$$

这里 D^0 , D' 分别是中性空位、荷电态空位的扩散系数. V 族杂质占优势时, $f = n/n_i$ (正电荷空位可忽略); III 族杂质占优势时, $f = n_i/n$ (负电荷空位可忽略). 如果要考虑二种以至三种荷电空位的贡献, D 将由三项以至四项组成.

2. 内电场效应

扩散到硅中的 III、V 族杂质一般处于离子状态, 扩散 V 族形成发射区时浓度很高 (远超过本征载流子浓度), 不均匀的杂质浓度引起的内电场不再能忽略, 文献 [14] 给出的内电场 E 表达式是

$$E = \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln(n/n_i)}{\partial x}, \quad (10)$$

这里 x 是从表面指向内部的距离. n/n_i 的公式的推导和 (7) 式类似, 因 V 族杂质扩散之前已扩散了 III 族杂质, 所以需用 $(N_D - N_A)$ 代 N_D , 得到

$$\frac{n}{n_i} = \frac{N_D - N_A}{2n_i} + \left[1 + \frac{(N_D - N_A)^2}{4n_i^2} \right]^{1/2}, \quad (11)$$

这里的 N_D 和 N_A 分别是 V 族施主和 III 族受主浓度.

内电场, 在浓度梯度引起的扩散流之外, 引起附加的漂移项. 内电场由 V 族正离子产生并指向内部, 使 V 族元素扩散流增大, 使带负电的 III 族杂质原子在内电场作用范围内 (V 族杂质

分布的范围内) 出现反向朝外的扩散流. 这是 III 族原子浓度分布上出现凹陷的主要原因.

3. 非平衡空位的影响

高浓度扩散 V 族杂质时, 经常会引起过量的空位. 其原因可能是杂质-空位对的分解或扩散引起的位错的攀移. 过量空位扩散快、分布广, 它们既促进 V 族同时也促进更前面的 III 族杂质的扩散. 这就是发射区扩散的推进效应, 它使发射区正前方的基区比二侧的基区推进得更快. 目前处理的方法是, 在扩散系数 D 上乘上 2~3 倍的因子. 但是, 在另一些场合下 (例如杂质空位对使空位浓度下降时), 将出现发射区扩散的阻滞效应, 这时 D 上应乘小于 1 的因子.

考虑了上述三种效应后, 列出扩散方程, 给定边界条件 (如扩散 As 时 Ga 会从表面损失掉一部分等), 通过计算机算出结果.

对于离子注入杂质后的扩散, 也可同样用计算机进行模型计算, 得到的结果也是不错的.

参 考 文 献

- [1] 杜永昌等, 物理, 14-1(1985), 8.
- [2] C. 基泰尔著, 杨顺华等译, 固体物理导论, 科学出版社, (1979), 第一章.
- [3] M. Lannoo and J. Bourgoin, Point Defects in Semiconductor, Vol. I, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1981), 1-35; 191-201.
- [4] 许顺生, 物理, 12(1983), 326.
- [5] S. M. Hu, Atomic Diffusion in Semiconductors, ed. by D. Shaw, New York, plenum (1973), 217.
- [6] R. B. Fair, Semiconductor Si, ed. by H. R. Huff and E. Stirtl, Electrochem. Soc., (1977).
- [7] D. Shaw, Phys. Stat. Sol. B, 72 (1975), 11.
- [8] F. J. Morin and J. P. Maita, Phys. Rev., 94 (1954), 1525; 96 (1954), 28.
- [9] D. Shaw, See refer [5], p. 1.
- [10] 吴自勤, 物理, 11(1982), 52.
- [11] M. Watanabe et al., Defects and Radiation Effects in Semiconductor 1980 (Inst. Phys. Conf. Ser. 59), (1981), 123.
- [12] T. Yonezawa et al., See refer, [6], p. 658.
- [13] N. Mallam et al., Semiconductor Si, (1981), 979.
- [14] S. M. Hu and S. Schmidt, J. Appl. Phys., 39 (1968), 4274.