

# 锗硅单晶扩散系数理论探讨及各晶向扩硼实验

陈忠景 陈为民 林政伟

(浙江大学)

1986年3月28日收到

本文从杂质原子在锗硅单晶三个主要晶向的扩散模型着手，对各晶向的扩散系数进行理论推导，得出了扩散系数各向同性的结论；介绍了实验结果，并给出硼在硅单晶三个主要晶向的扩散系数随温度变化的关系曲线；最后探讨了理论与实验偏离的原因。

## 一、锗硅单晶扩散系数的理论探讨

锗硅单晶的许多物理性质，大部分表现为各向异性。而杂质在硅中三个主要晶向的扩散系数实验测定结果为  $D_{\langle 100 \rangle} > D_{\langle 110 \rangle} > D_{\langle 111 \rangle}$ 。这种规律是否表明扩散系数也是各向异性呢？本文首先就此作粗浅的理论探讨。

1. 在证明中认为硼、磷杂质在硅中的扩散方式主要为替位式。
2. 扩散系数各向同性的证明。

本证明的基本思想是从杂质原子在金刚石结构中扩散的微观过程，导出不同晶向的扩散系数表达式，并加以比较证明它们的一致性。

### (1) 微观扩散方程与斐克第一定律比较

为简化起见仅考虑一维情况。设半导体中杂质原子沿某一晶向迁移的平均速率为  $\bar{v}$ ，杂质原子浓度为  $n$ ， $ds$  为垂直该晶向的某一面积元，那末在  $dt$  时间内由于扩散现象引起的  $A$ 、 $B$  两处粒子数的迁移量为：

$$dN = n(A) \cdot ds \cdot \bar{v} \cdot dt - n(B) \cdot ds \cdot \bar{v} \cdot dt. \quad (1)$$

则扩散流密度为：

$$J = \frac{dN}{ds \cdot dt} = \bar{v} \cdot [n(A) - n(B)]. \quad (2)$$

杂质原子沿某一晶向扩散的过程中，从宏观上可认为粒子是以平均速率  $\bar{v}$  迁移跳跃的。但跳跃的微观过程并非每步等同，而是与晶体结构密切相关的周期性跳跃过程，如图1所示。显然， $n(A)$ ， $n(B)$  所对应的  $A$ ， $B$  两处距离应至少为一个跳跃周期曲径在该晶向上( $z$ 方向)的投影，设这个投影为  $l$ 。令  $A$  点的坐标为  $z$ ，则  $B$  点的坐标为  $z + l$ 。可得：

$$n(A) - n(B) = - \frac{\partial n}{\partial z} l. \quad (3)$$

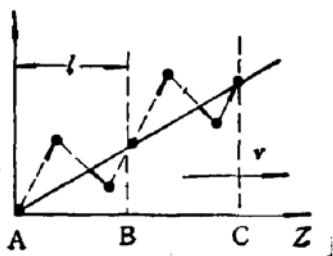


图 1

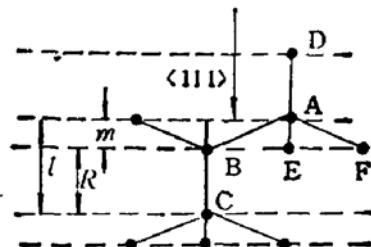


图 2

将(3)式代入(2)式则得:

$$J = \frac{dN}{ds \cdot dt} = -\bar{v} \frac{\partial n}{\partial z} \cdot l. \quad (4)$$

将(4)式与斐克第一定律  $J = -D \frac{\partial n}{\partial z}$  比较可得扩散系数为:

$$D = \bar{v} \cdot l \quad (5)$$

## (2) 不同晶向上 $\bar{v} \cdot l$ 值的确定

我们首先研究杂质沿  $\langle 111 \rangle$  晶向的运动规律(参见图2)。假设图中A点是杂质原子,那么A点周围B、D、E、F四个格点都有可能出现空位,而且出现的几率亦相同,其几率为  $v = v_0 e^{-\epsilon/kT}$ 。由于布朗运动,原子从A点向B、E、F跳跃,总的可能性为  $\frac{3}{4} v$ , 其倒数  $\frac{4}{3v}$  为跳跃所用的时间,而它在  $\langle 111 \rangle$  晶向跃迁距离为  $m$ 。设A点杂质原子跃入B格点后继而往C点跃迁,类似分析可得知此时花费时间为  $\frac{4}{v}$ , 跃迁距离为  $R$ 。至此完成一个周期(C格点,与A格点所处的情况完全相同)。整个跳跃周期中原子跃进的周期距离为  $l_{(111)} = m + R$ , 所花时间为  $t = \frac{4}{3v} + \frac{4}{v}$ , 为此可得到杂质原子沿  $\langle 111 \rangle$  晶向跃迁(扩散)的平均速度为:

$$\bar{v}_{(111)} = \frac{l_{(111)}}{t} = \frac{3}{16} v(m + R). \quad (6)$$

由晶格结构计算得  $l_{(111)} = \frac{1}{\sqrt{3}} a$ ,

$a$  为晶格常数,将此代入(6)式得: (7)

$$\bar{v}_{(111)} = \frac{\sqrt{3}}{16} v \cdot a. \quad (8)$$

用同样的分析方法不难得到杂质原子在一个跃迁周期中沿  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  两晶向的跃迁时间及周期距离分别为:  $t_{(110)} = \frac{8}{v}$ ,  $t_{(100)} = \frac{4}{v}$ ;  $l_{(110)} = \frac{1}{\sqrt{2}} a$ ,  $l_{(100)} = \frac{1}{2} a$ 。那么杂质沿  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  晶向扩散的平均速率分别为:

$$\bar{v}_{(110)} = \frac{\sqrt{2}}{16} v \cdot a. \quad (9)$$

$$\bar{v}_{(100)} = \frac{1}{8} v \cdot a. \quad (10)$$

分别把(8),(9),(10)式及 $l_{(111)}$ , $l_{(110)}$ , $l_{(100)}$ 代入(5)式可得:

$$D_{(111)} = \frac{1}{16} \nu \cdot a^2.$$

$$D_{(110)} = \frac{1}{16} \nu \cdot a^2.$$

$$D_{(100)} = \frac{1}{16} \nu \cdot a^2.$$

由此得到结论: 杂质在锗硅单晶中沿不同晶向的扩散系数是相等的, 即

$$D_{(111)} = D_{(110)} = D_{(100)}.$$

## 二、硅单晶不同晶向硼扩散系数实验测定

**1. 实验条件** 将三种不同晶向的N型硅片(衬底电阻率 $\rho = 5\Omega \cdot \text{cm}$ )切成 $4 \times 6\text{mm}^2$ 的小方块, 以每一温度投片5炉, 每炉投15片(各晶向5片). 再分布温度分别为 $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ , 干氧流量为700毫升/分, 扩散时间90分钟. 分别用四探针法测出方块电阻, 用滚槽染色法测量结深.

### 2. 实验结果

根据测定的方块电阻和结深 $x$ , 查表求出表面浓度 $N_s$ , 从而确定常数

$$A = 2 \left( \ln \frac{N_s}{N} \right)^{1/2},$$

然后确定扩散系数 $D$ . 用半对数坐标纸描绘扩散系数和温度间的关系曲线, 见图3. 从图中看出在同温度下 $D_{(100)} > D_{(110)} > D_{(111)}$ , 曲线在高温区逐渐一致.

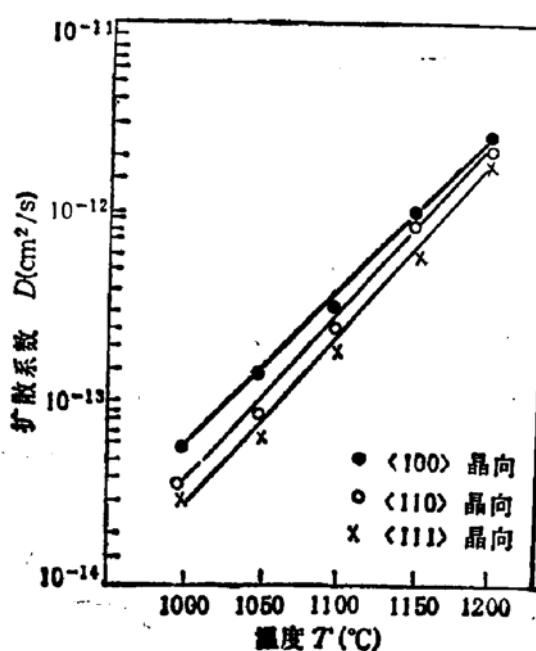


图 3

### 三、讨 论

我们在理论上证明了扩散系数是各向同性，但实验结果却反映出扩散系数随晶向的不同而不同，并呈现  $D_{(100)} > D_{(110)} > D_{(111)}$  规律性。对此我们的看法是：尽管扩散机构是各向同性，但在实际的扩散工艺中影响扩散系数的因素很多。然而，造成这种规律性的主要因素是由于在再分布的过程中各晶向表面杂质浓度的变化不同所致，其中主要因素有：

(1) 浓度梯度差异的影响：在实际扩散工艺中，再分布过程和高温热氧化过程是同时进行的。我们知道，热氧化时杂质在  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  界面上要发生再分布。对于硼杂质，氧化速率越快，分凝进入  $\text{SiO}_2$  中的杂质也越多。众所周知，各晶向的氧化速率是

$$\frac{dx}{dt_{(111)}} > \frac{dx}{dt_{(110)}} > \frac{dx}{dt_{(100)}},$$

由此可推知各晶向的杂质浓度梯度的关系应是

$$\frac{dN}{dx_{(100)}} > \frac{dN}{dx_{(110)}} > \frac{dN}{dx_{(111)}}.$$

我们知道，造成杂质定向扩散的根本原因是由于杂质浓度梯度的存在，梯度愈大扩散也就愈快。因此在实验上得到各晶向的扩散系数的关系为  $D_{(100)} > D_{(110)} > D_{(111)}$ 。

(2) 场助效应的影响：显然表面浓度越高，浓度梯度越大，则杂质扩散流密度也就越大，此时场助效应也越强。从前面的分析可知，在再分布过程中，各晶向的杂质浓度梯度及表面浓度的关系得知场助效应也是  $\langle 100 \rangle$  最大， $\langle 110 \rangle$  次之， $\langle 111 \rangle$  最小。显然，场助效应越强，扩散系数也就越大，为此也得到  $D_{(100)} > D_{(110)} > D_{(111)}$  的关系。同时，场助效应也是造成扩散系数实验值比理论值大的主要原因。

在高温区，由于杂质的扩散系数比较大，那么由氧化所引起的分凝现象对三个晶向扩散系数的影响也就相对减少，所以不同晶向的扩散系数在高温时逐渐趋近。

### 参 考 文 献

- [1] A. S. Grove and J. A. Ditzenberger, *J. Appl. Phys.*, 27, 544 (1956).
- [2] Semiconductor Measurements and Instrumentation, W. R. Rungan, McGraw-Hill (1975).

### Theoretical and Experimental Results of Boron Diffusion Coefficient in Germanium and Silicon for Various Crystallographic Axes

Chen Zhongjing, Chen Weimin and Lin Zhengwei

(Zhejiang University)

#### Abstract

Starting with the mode of the impurity atom diffusion in three main crystallographic axes, through theoretical deriving, we come to a conclusion that the diffusion coefficient has the same property in various crystallographic axis. The experimental results have been given. Their relation to the temperature of boron in three main axes in silicon single crystal has also been given. In addition, an explanation for the deviation between theoretical and experimental results is presented.