

一种气(Ga)-固(Al掺杂氧化物)-固(Si)掺杂新工艺

刘秀喜 孙瑛 李玉国

(山东师范大学半导体研究所, 济南 250014)

摘要: 针对制造高压晶闸管 p 型杂质扩散工艺的不足, 进行了开管式受主双质掺杂技术的研究。通过大量试验和工艺论证, 研制成一种气(Ga)-固(Al掺杂氧化物)-固(Si)掺杂新工艺。经应用证明, 该掺杂技术能明显提高器件的电参数一致性、综合性能和成品率, 为电力半导体器件研究和生产开辟了一条可行的受主双质掺杂新工艺。

关键词: 晶闸管; 受主杂质; 掺杂机制; 工艺应用

PACC: 6170T

中图分类号: TN405.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)01-0109-06

1 引言

受主掺杂既是制造高压晶闸管的工艺基础, 又是直接影响产品电参数的最关键工艺。目前国内采用的受主掺杂方法有: (1) 硼铝扩散, 该方法操作简单、周期短、成本低, 但扩散不均匀、重复性差、电参数离散性大、动态特性不理想、产品合格率较低; (2) 闭管扩镓, 因受硅片数量、杂质源量和石英管质量及容积等因素的影响, 造成掺杂重复性差、表面浓度不易精确控制、电参数分散性大、电压水平较低, 并且工艺复杂、周期长、成本高等; (3) 真空闭管扩铝, 虽能得到较好的杂质分布, 耐压水平较高, 但需经两次抽气封管, 两次高温, 且工艺操作更复杂、成本更高, 扩散质量又受众多因素影响, 不利于普遍采用; (4) 开管扩镓, 产品电参数一致性较好, 但周期长、成本较高、制造高压器件很困难^[1]。

针对上述工艺的不足, 展开了 p 型双质掺杂新工艺的研究, 它是目前急待解决高压晶闸管受主掺杂的重要研究课题。经过长期研究、大量实验和工艺论证及试用, 在掺杂技术上有新的突破, 研制成开管

式镓铝一步扩散法, 该项成果是铝乳胶源涂布与气相 Ga 杂质相结合的受主双质一步掺杂新工艺, 简称为气(Ga)-固(Al掺杂氧化物)-固(Si)扩散法, 属首创, 已获得国家发明专利(ZL92106455.1)。该掺杂技术用于制造高压晶闸管, 能明显提高器件的电参数一致性、改善综合性能和增加成品率等, 优于其它受主掺杂方法, 它是一项重要的基础工艺研究, 为电力半导体器件研究和生产开辟了一条可行的受主双质掺杂新工艺。

2 受主双质掺杂工艺的设计原理

2.1 利用 Ga、Al 在 Si 中的扩散行为

硼、镓、铝是常用的受主杂质, 在硅中的掺杂表面浓度 N_s , 硼最高, 即 $N_{s,B} > N_{s,Ga} > N_{s,Al}$ 。这三种元素在 Si 中的扩散系数 D 也有明显不同, 其中硼扩散速度小, 铝扩散最快, 即 $D_B < D_{Ga} < D_{Al}$ 。Ga 杂质的表面浓度和扩散速度介于 B 和 Al 之间。在同样扩散条件下, 三种杂质在 SiO_2 中的扩散速度相差很大, B 最小, Ga 较快, 铝最快, 故 B 能被 SiO_2 膜掩

刘秀喜 男, 1940 年出生, 研究员, 从事半导体器件与微电子技术研究。

孙瑛 女, 1953 年出生, 研究员, 从事半导体器件与微电子技术研究。

李玉国 男, 1966 年出生, 博士, 研究员, 从事半导体器件与微电子技术研究。

2003-01-30 收到, 2003-03-26 定稿

© 2004 中国电子学会

蔽,而 Ga 和 Al 能穿透 SiO_2 向 Si 中扩散.

掺入 Si 中的杂质原子在室温下虽没有全部电离(如 Ga 杂质),但在高温下却能全部电离,当器件在高温下工作时,有助于注入比、迁移率和电流放大系数的增加,显示出器件的高温性能良好.因此,采用 Ga 掺杂制备的器件,高温特性优于硼、铝.

B、Ga 和 Al 在 Si 中的掺杂,杂质浓度分布规律各有不同.B 杂质浓度分布陡峭,易造成电参数离散性大;Al 杂质浓度分布较缓,有利于提高器件的电压水平;开管扩 Ga 的杂质浓度分布,具有一平缓段,有利于提高器件的电参数一致性.

2.2 掺杂工艺的设计原理

根据 B、Ga、Al 在 Si 中的扩散行为和特性,从制造晶闸管理论和工艺途径来分析,为获得适合于器件生产较理想的杂质浓度分布,并有利于提高器件的耐压水平、电参数一致性和综合性能方面来考虑,采用单质或硼铝双质掺杂都达不到要求,只有镓铝双质组合掺杂较好.即通过铝乳胶源涂布与气相 Ga 相互配合及一定控制手段,达到开管式铝镓一步掺杂目的.

该项研究,充分利用 Ga 表面浓度高于 Al、杂质分布具有一平缓段、短基区有效浓度高、浓度容易控制和高温特性好的优点,并且 Ga 在 SiO_2 中的扩散系数很大,能实现 Ga 在 SiO_2 系扩散,可消除裸 Si 系扩 Ga 产生的弊病,因而有利于提高器件的电参数一致性和改善综合性能;又利用 Al 扩散系数远大于 Ga 和杂质浓度分布较缓等优点,以达到所要求的结深,缩短扩散周期,同时减少 J_1 结和 J_2 结前沿的浓度梯度,使 p-n 结空间电荷层向 p 区展宽增加,从而降低空间电荷区的电场强度,有利于提高器件的耐压水平.

该项掺杂技术,一是吸收了铝镓的各自特点,克服其不足;二是采取先进的工艺途径,分别给予 Al、Ga 预沉积和杂质再分布的合理调节及准确控制,能达到理想的杂质浓度分布和提高扩散质量的目的,并达到制造高压器件的受主掺杂最佳方案设计的要求.经实践证明,该受主双质掺杂工艺设计合理、科学性强、工艺可行.

3 技术特征

(1) 铝的化学活性很强,易氧化,蒸汽压低等,

开管气相扩铝很难达到要求.镓的活泼性比铝弱,且蒸汽压高于铝,故气相扩 Ga 易控制.因此,采用了开管式铝乳胶源涂布与气相 Ga 杂质相结合的 p 型掺杂法,通过二者相互配合及一定的控制手段,从而达到受主双质掺杂目的.

(2) 根据镓的扩散行为,为实现 Ga 在 SiO_2/Si 系中扩散,并达到铝镓一步掺杂的目的,本工艺巧妙地利用二氧化硅乳胶形成的 SiO_2 层,再将扩 Ga 条件控制在某一范围内,达到 Ga 掺杂的要求.不仅提高了扩散质量、改善了器件性能,而且减少了一次高温热氧化过程.

(3) 该项受主双质掺杂技术,是在同一扩散炉内仅经一次高温连续完成铝、镓分段预沉积和杂质再分布.不但保证掺杂工艺的连续性和获得较理想的杂质浓度分布,并且能减少污染、简化工艺和缩短周期等.

(4) 设计了一种特殊装置,可准确地将镓源送入(或拉出)源温区,并能严格控制 Ga 掺杂量和保证氢气氛下的安全操作.

(5) 依据 Ga 杂质浓度分布具有一平缓段的特点,需将镓铝扩散的表面浓度控制在某一范围内,可保证几项电参数达到设计要求.

(6) 源温及扩散参数有一定的监测手段,根据扩散要求,可随时进行调整,故该掺杂技术,可控可调性强,方法灵活简便.

(7) 高温过程后,采取分段慢降温等措施,可明显减少应力和晶格缺陷,有利于提高少子寿命和降低压降等.

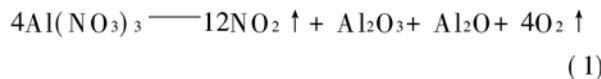
4 掺杂方法

采用三段控制单温区扩散炉,内装有两端均为磨口的特制石英管.硅片按常规工艺清洗洁净.按器件设计要求配制高纯二氧化硅铝乳胶源,利用机械旋转法将铝源均匀的涂布在硅片(毛面)正、反面,预烘后再立放在石英舟上,推入扩散炉的恒温区,向石英管内通入小流量氮气作为保护气氛,经高温在硅表面形成铝掺杂氧化物,通过化学反应生成 Al 原子,Al 原子向 n 型 Si 中扩散而形成 p⁻型层.铝预沉积后,停氮气改为通入高纯氢,当氢气将管道内的残余氮气排净后,接着进行镓的预沉积.源温区的温度调节恒定后,利用一种装置将源舟(Ga_2O_3)准确地送入源温区, Ga_2O_3 与 H_2 反应生成 Ga 原子,气态

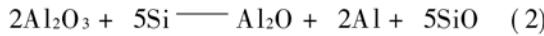
Ga 穿过(扩散)硅片上的 SiO_2 层向 p^- 型 Si 中扩散而形成 p^+ 型薄层(p^+ 型层< p^- 型层). 然后在 SiO_2 层和氮气氛保护下进行杂质再分布. 全扩散过程是在同一炉中连续完成, 最终得到铝镓掺杂的 p 型区.

5 掺杂机制

硝酸铝乳胶源均匀涂布在洁净 n 型 Si 片上, 经高温后在表面形成掺杂氧化物. 一是在 Si 面形成淀积 SiO_2 层; 二是提供铝杂质扩散源. Al 杂质产生过程为: 硝酸铝源经热分解反应, 产生红色气体 NO_2 逸出, 并生成白色 Al_2O_3 微粒和不稳定的中间产物 Al_2O . 反应式如下:



在扩散过程中, Al_2O_3 的蒸汽压很低, 不足以参与扩散, 但在高温下, 它与 Si 的作用可生成 Al_2O 和 Al 杂质. 反应式如下:

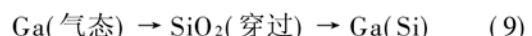
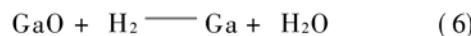


Al_2O 的蒸汽压稍高, 在高温下, Al_2O 能被过渡金属(如 Ni、Co 等)和硅的低价氧化物所还原, 而生成 Al 原子^[4]. 例如:



上述反应生成的 Al 杂质, 在高温下, 向 n 型 Si 中扩散而形成 p^- 型半导体. 铝预淀积的表面浓度 $N_{\text{S},\text{Al}}$ 和结深 $X_{\text{j},\text{Al}}$, 可通过改变二氧化硅乳胶中的铝源含量、涂布胶膜厚度、扩散温度和扩散时间及氮气流量的调节, 以达到适当控制.

铝预淀积后, 接着进行镓预沉积, 它是利用气相 Ga 杂质穿过(扩散)Si 面上氧化层向 p^- 型 Si 中扩散再形成 p^+ 型薄层的过程. 在气相扩 Ga 中(装置略), Si 片区与源区相距 75~85cm, 镓源为粉状的氧化镓, 氢气既是镓源的反应气体, 又是源的输运气体. 在高温(800℃以上)时, 氧化镓与氢气反应^[4]:



上述系列化学反应, 最终生成气态 Ga, 穿过(扩散) SiO_2 层, 进入 Si 中进行替位式扩散. 气态 Ga 的产量, 可通过合理调节片温、源温、氢气流量和通源时间四要素达到控制. 一般情况下, 固定前两者, 只改变通源时间, 可达到调节扩 Ga 的表面浓度 $N_{\text{S},\text{Ga}}$ 的目的.

铝、镓分段预沉积后, 在 SiO_2 层和氮气氛保护下进行杂质再分布, 最终的表面浓度和结深, 可通过调节和控制扩散温度和时间来达到要求. 由于 Ga 的表面浓度高于 Al, 故再分布后的表面浓度主要由 Ga 决定, 而 Al 的扩散系数又远比 Ga 大, 则由 Al 决定其扩散结深.

6 杂质浓度分布曲线

利用扩展电阻法, 分别对开管铝镓和硼铝涂层的扩散样品进行了浓度分布测量, 如图 1 所示. 可将铝镓扩散的杂质浓度分布曲线分成三部分, 即(I) Ga 的平缓段, 又称 Ga 的饱和段, 约 20~30μm, 表面浓度为 $10^{18}/\text{cm}^3$; (II) 以 Ga 为主的扩散段, 浓度梯度较大; (III) Al 的扩散段, 浓度低, 分布较缓. 硼铝扩散的杂质浓度分布曲线, a 和 b 段分布陡峭, 铝扩散 c 段与镓铝扩散(III)段大致相同. 可知, 二者的杂质浓度分布规律明显不同. 图 2 示出缓慢和较陡的杂质梯度下, 击穿电压 V_B 和杂质扩散深度的关系. 因此, 全面衡量有利于电参数一致性、电压水平和动态特性, 镓铝扩散的杂质分布明显优于硼铝扩散、闭管扩镓、开管扩镓.

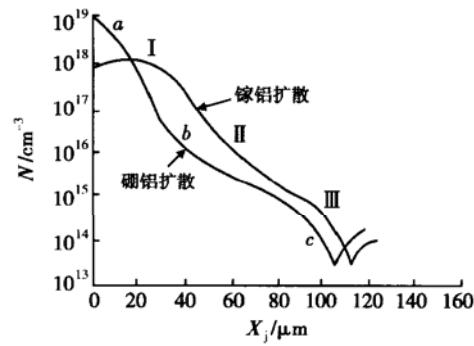
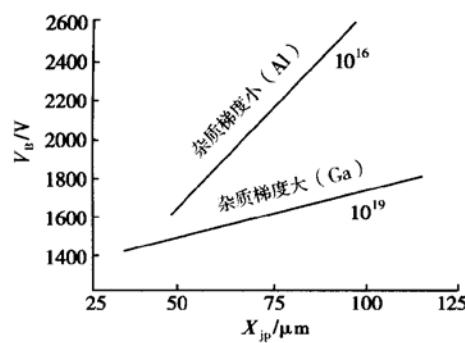


图 1 镓铝、硼铝杂质浓度分布曲线比较

Fig. 1 Distribution curve comparision of impurity concentration among gallium, boron and aluminium

图 2 不同杂质梯度下 V_B 与 X_{jp} 的关系Fig. 2 Relation between V_B and X_{jp} under different impurity gradient

制造高压晶闸管的受主掺杂,多数为深结扩散,一般结深为 $100\sim 120\mu\text{m}$. 铝源涂层的深结扩散近似高斯分布,开管气相扩 Ga 的再分布为高斯分布,经分析对比,气(Ga)-固(Al掺杂氧化物)-固(Si)扩散法,其铝镓双质掺杂的再分布近似高斯扩散规律.从杂质分布曲线上看出,始端 $2\sim 3\mu\text{m}$ 处,表面浓度反而略低(与平缓段比较),这是因为在镓再分布时,受杂质分凝系数的影响,Ga 杂质在 SiO_2 中的扩散系数很大,以及由 Si 指向 SiO_2 的 Ga 扩散流缘故,造成在 Si 表面处有 Ga 杂质的“丢失”,因而导致表面浓度略有降低.因此,根据测量镓铝扩散片的薄层电阻 R_s 和结深 X_j ,算出平均电导率 σ ,再从 p 型

高斯分布曲线中查找扩散表面浓度,实际上是有误差的,其表面浓度只是近似值.

7 工艺实验及应用

7.1 扩散均匀性和重复性

用 D41-4 型四探针测试仪测量,镓铝扩散后的同一片上、片与片之间的 R_s 差值很小;再将扩散片抛光后, R_s 波动也很小(见表 1),故镓铝工艺扩散很均匀. 表面浓度和结深,利用监测手段,调节扩散条件达到准确控制,所以该工艺的重复性和可控性好(见表 2).

表 1 镉铝扩散的均匀性($R_s/(\Omega \cdot \square^{-1})$)Table 1 Uniform property ($R_s/(\Omega \cdot \square^{-1})$) of Ga-Al diffusion

扩散片	中心点 a	周 边				平均值 x	大小差值 Δx
		b	c	d	f		
E	73.8	74.7	74.2	73.8	75.2	74.3	1.4
D	72.9	71.5	74.3	72.3	74.2	74.0	2.8
E	75.1	72.9	74.7	73.7	73.2	73.9	2.2
D	74.0	73.6	73.8	72.9	72.7	73.4	1.3
E	71.6	71.6	72.8	71.5	71.7	71.8	1.3
D	71.6	70.8	71.0	71.5	71.6	71.3	0.8

注: E 是指未抛光的扩散片; D 是指抛光的扩散片

表 2 镉铝扩散的重复性和可控性

Table 2 Repeatability and controllability of Ga-Al diffusion

	批 次	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
D_1	$Rs/(\Omega \cdot \square^{-1})$	45~54	70~80	70~75	60~70	65~70	120~135	135~150
	$X_j/\mu\text{m}$	115~120	90~95	105~110	105~110	85~90	115~120	115~120
D_2	$Rs/(\Omega \cdot \square^{-1})$	52	75	73.5	65.5	67	126	144
	$X_j/\mu\text{m}$	118	93	106	109	88	121	117

注: D_1 为设定值; D_2 为实测值

7.2 I_{GT} 、 V_{GT} 、 t_p 、 V_{Tm} 的一致性

镓铝扩散的杂质浓度分布因具有平缓段,二扩(磷扩)结深 X_{j2} 正好落在此处,次表面浓度 N_{sic} 不因 X_{j2} 的变化而改变,故器件的门极触发特性好,触发电流 I_{GT} 和触发电压 V_{GT} 具有高度一致性^[2]. 少子寿命 t_p 和通态峰值压降 V_{Tm} 的一致性也较好(见表 3). 利用参数一致性好的优点,来提高器件的合格率,能取得良好效益.

表 3 镉铝工艺产品(KP600A)的门极参数、少子寿命和压降

Table 3 Gate parameters, minority carrier lifetime and voltage drop of device (KP600A) with Ga-Al diffusion

批次	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	大小差值
I_{GT}/mA	120	117	120	101	106	115	108	113	19
V_{GT}/V	2.21	2.38	2.15	2.14	2.15	2.07	2.44	2.32	0.37
$t_p/\mu\text{s}$	40	45	44	46	43	40	42	43	6
V_{Tm}/V	2.04	1.88	1.93	1.92	2.00	1.91	1.95	1.98	0.16

7.3 耐压水平

镓铝扩散的杂质分布其铝扩散段(III)因浓度低, p_n 结承受电压时, 空间电荷层向 p 型这一侧展宽增加, 有利于提高晶闸管的耐压水平. 例如, 采用该工艺生产的 KP600A, 其 V_{DRm} 、 $V_{RRm} \geq 3000V$, 电压等级合格率达到 71.6%, 明显优于闭管扩镓、开管扩镓.

7.4 动态参数^[2]

镓铝扩散的杂质分布因具有一平缓段, 这一区域内 N_{sic} 基本不变; 若抛光或 X_{j2} 有较小变化, ρ_2 基本维持不变; 又因该工艺的扩散参数可控性好, 提高 N_{sic} 即降低 ρ_2 都能做到, 可使动态参数 dv/dt 、 di/dt 耐量同步提高. 采用该工艺生产的 KP500A 和 KP600A, $dv/dt > 1000V/\mu s$, $di/dt > 100A/\mu s$, 优于闭管扩镓和硼铝扩散.

7.5 等级合格率

以生产高压大电流晶闸管 KP600A/3000V 为例, 镓铝掺杂工艺的产品等级合格率达到 60.90%, 而硼铝扩散工艺仅为 44.49%, 前者比后者提高了 16.41%.

8 结论

该项受主双质掺杂技术, 通过理论分析、工艺实验和试用, 结果表明:

(1) 扩散均匀、重复性好、杂质浓度分布较理想, 且工艺稳定、可控性好、周期短、成本较低.

(2) 明显改善器件综合性能, 显著提高电参数一致性、电压水平和成品率.

(3) 该掺杂方法是一项很重要的基础工艺研究, 从落后的“闭管”到先进高效益的“开管”, 从复杂的“两步”进行到简单的“一步”完成, 这是在掺杂技术研究中取得的突破性的成果.

(4) 该成果具有开创性、先进性、新颖性和实用性, 为电力半导体器件研究、开发和生产开辟了一条新工艺途径.

参考文献

- [1] Liu Xiuxi, Zhao Fuxian, Xue Chengshan, et al. Study on quality improvement of gallium diffusion in SiO_2/Si system and improvement of electron device performance. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(3): 235(in Chinese) [刘秀喜, 赵富贤, 薛成山, 等. 采用 SiO_2/Si 系扩镓提高扩散质量和器件性能的研究. 半导体学报, 1995, 16(3): 235]
- [2] Sun Ying. Mechanism of improving electric performance of device by open-tube gallium diffusion. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 748(in Chinese) [孙瑛. 开管扩镓改善器件电参数性能的机理分析. 半导体学报, 2002, 23(7): 748]
- [3] Ghoshagore R N. Controlled gallium diffusion in silicon by an open-tube system. Solid-State Electron, 1979, 22(10): 877
- [4] Liu Xiuxi. Doping mechanism of gallium-aluminium diffusion of open tube. Bandaoti Zazhi, 1996, 21(3): 32(in Chinese) [刘秀喜. 开管铝镓扩散的掺杂机制. 半导体杂志, 1996, 21(3): 32]

A Kind of New Technique of Mixing Gas(Ga)-Solid (Mixed Oxidation Product of Al)-Solid(Si)

Liu Xiuxi, Sun Ying and Li Yuguo

(Institute of Semiconductors, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

Abstract: The research of open-tube double acceptor mixing technique is carried out to overcome the disadvantage of manufacturing high-voltage thyristor p type impurity diffusion technique. Through a great deal of experiments and technique arguments, a kind of new technique of mixing gas (Ga)-solid (the mixed oxidation product of Al)-solid(Si) is developed. Proved by technique use, the mixing technique can distinctly improve the electrical parameters consistency, overall performance and qualified rate of device. The technique opens up a feasible double acceptor new technique for power semiconductor device research and production.

Key words: thyristor; acceptor impurity; doping mechanism; technology application

PACC: 6170T

Article ID: 0253-4177(2004)01-0109-06

Liu Xiuxi male, was born in 1940, professor. He is engaged in the research on semiconductor device and microelectronics.

Sun Ying female, was born in 1953, professor. She is engaged in the research on semiconductor device and microelectronics.

Li Yuguo male, was born in 1966, PhD, professor. He is engaged in the research on semiconductor device and microelectronics.