

# 制造高纯三氟化磷气体的方法\*

## 摘 要

本文介绍一种高纯  $\text{PF}_3$  气体的简易制作方法。给出所研制的  $\text{PF}_3$  气体在 L1-2 离子注入机上质谱分析的结果以及工艺试验结果。结果表明可供各类离子注入机、尤其冷阴极离子源的注入机掺磷使用。

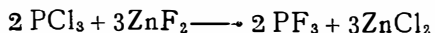
## 前 言

离子注入技术作为半导体器件的关键工艺，目前已经得到了广泛的应用，这已是众所周知的事实了。由于这个缘故离子注入机也相应得到了很大的发展。从目前国内外生产的注入机所采用的离子源看，由于冷阴极源，例如电子振荡形的潘宁源，操作方便，供电简单，易于控制，因此它得到了广泛的应用。国产离子注入机的主要制造厂家都采用这种源。不过，这种离子源需要气体的源材料。也就是说要掺磷就需要制造一种含磷的气体（或液体蒸气和固体升华），国外多用  $\text{PF}_3$ 。这种气体国内没有厂家生产，因此从瑞士进口的注入机也只有用进口的  $\text{PF}_3$  气体；而国产机只好用  $\text{PCl}_3$  液体的蒸汽来暂时代替。实验表明，这种  $\text{PCl}_3$  对离子注入机和控制气体流量的针阀均有强烈的腐蚀作用，而且不易控制，也十分不方便。每用一次均要重新清洗针阀。另外，由于三氯化磷的水解作用，启封的三氯化磷也不能连续多次使用，从而造成  $\text{PCl}_3$  的相当大的浪费。因此不少需要用离子注入掺 P 的单位都开展了  $\text{PF}_3$  气体的研究，但至今没看到成功的报道。本文报道本实验室从事

此方面研究的结果，详细介绍制造原理，反应系统，操作方法，注意事项以及气体的质谱分析和使用结果。由于水平有限，分析测试手段也缺乏。文中不当之处请批评指正。

## 制造方法

制造三氟化磷，我们参考文献 1 的原理，采用三氯化磷和氟化锌反应的方法。反应方程式如下：



在实际反应过程中，考虑到三氯化磷液体的挥发作用，反应产量是根据  $\text{ZnF}_2$  的数量来计算的。反应系统如图 1 所示。

反应瓶为带水冷的蒸馏瓶，瓶上有一只滴液漏斗，并和串联的两只用干冰——丙酮冷冻的捕集器、一只装硫酸的洗气瓶和一只为储存气态产物的容器相连接。如要气瓶充正压，把储存气态产物的容器变成被液态氮冷冻的捕集器即可。为了保证气体纯度，对系统抽低真空。

操作步骤为：首先将无水氟化锌在一定的温度下真空干燥，然后将 60 到 75 克这种热的固体放进蒸馏瓶中，同时将约 60 毫

反应瓶

图1 三氯化磷气体发生系统简图

升的三氯化磷倒进滴液漏斗中，立刻开始进行反应。开始时，由于氟化锌的温度比较高，滴液的速度要慢些以免反应过于强烈。在反应的头几分钟内，以慢滴液为宜。然后适当调节加入三氯化磷的速度，借以控制产生三氯化磷的速度，这可由硫

酸洗气瓶中观察出来。在相同的滴液速度下，如发现反应变慢，可用电炉对反应器进行适当的加热。反应持续约两小时直至把60毫升的三氯化磷滴完为止。任何被夹带出来的三氯化磷都在干冰——丙酮捕集器中被分离。实验表明，适当控制反应条件夹带出来的三氯化磷一般都不多（约5~6毫升左右）。否则夹带出来的就很多，甚至几乎所有的PCl<sub>3</sub>都被夹带出来而毫无PF<sub>3</sub>气体产生。

## 实验结果及讨论

### 杂质峰位置的确定

图2是用本实验所制作的PF<sub>3</sub>气体在LC-2离子注入机上进行质谱的谱图。从中可见质量数在70以内的比较明显的峰一共只有五个。序号分别记为1, 2, 3, 4和5。

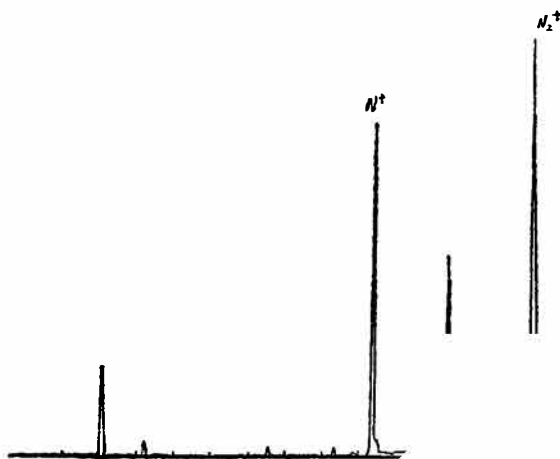


图2 PF<sub>3</sub>气体在LL-2机上的质谱图

根据磁分析器的基本公式和分析器励磁线圈安匝数公式，得方程组：

$$\left. \begin{aligned} B_s &= \frac{144.5}{Z} \sqrt{mE} \\ nI &= 0.8Hd \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中B为磁感应强度（高斯）；a为分析

器偏转半径（cm）；Z为离子电荷数目；m为杂质离子的质量数；E为所分析粒子的能量（ev）；n为绕组匝数；I为励磁电流（A）；H是磁场强度（奥斯特）；d是磁极间距（cm）。

对于LC-2机来说

$$a = 35\text{cm}$$

$$E = 25000\text{ eV}$$

$$n = 3300\text{匝}$$

$$d = 2, 3\text{cm}$$

把这些数据代入方程组 (1) 可近似解得:

$$I \approx 0.36\text{ m}^2 \quad (2)$$

表 1 是方程 (2) 的计算结果。为了方便比较, 同时给出实际质谱测量结果, 也就是图 2 中五个峰所对应的磁分析器励磁电流。从表中可见计算结果和质谱结果吻合比较好。因此可以说对应于谱图 2 中序号为 1, 2, 3, 4 和 5 的五个峰分别为  $F_{19}^+$ 、 $N_{28}^+$ 、 $P_{31}^+$ 、 $PF^+$  和  $PF_2^+$  等五种杂质离子。

表 1 分析器励磁电流随杂质质量数的变化

杂质离子	$F^+$	$N_2^+$	$P^+$	$(PF)^+$	$(PF_2)^+$
质量数 ( $m$ )	19	28	31	50	69
$I$ 计算 ( $A$ )	1.57	1.90	2.00	2.55	3.01
$I$ 实测 ( $A$ )	1.56	1.83	1.98	2.54	2.99

另外, 器件研制也已证实序号为了的峰为  $P_{31}^+$  峰。序号为 5 的峰为  $(PF_2)^+$  峰。

它们已用于 E/D MOS 的阈值调整和源漏自对准掺杂并做出了合格的器件。

### 关于纯度

从谱图 2 可见, 五个高峰中最大者为  $(PF_2)^+$  峰,  $P_{31}^+$  峰次之。此外还有  $(PF)^+$ 、 $N_{28}^+$  和  $F_{19}^+$  等三个峰。三氟化磷离子、一氟化磷离子、磷离子和氟离子都是三氟化磷气体电离的正常产物。对于氮分子离子, 实验表明在连续开机时是越来越少的。这说明它的来源主要是离子源供气管道的残余空气和微漏气而不是所制造的  $PF_3$  气体本身所致。可见纯度是比较高的。

### 几个值得注意的问题

分析多次实验的过程及其结果, 觉得如下几点尤需注意。

(1) 反应系统的密封性必须严加控制。因为本反应的操作时间比较长, 即使是微量漏气, 其积累对气体的纯度也造成非常恶劣的影响。图 3 是有微量漏气的系统发生的气体的质谱图。从中可见氮分子离子峰很高, 磷峰相对很低。另外质量数为 29、30 和 32 的峰都有, 这对分辨率不太高的机器来说是有威胁的。磷峰容易找错、操作也不方便。



图 3 有微量漏气的系统所制作的  $PF_3$  气体的质谱图

(2) 氟化锌必须严格烘烤脱水(包括结晶水)。因为三氯化磷是共价化合物,它非常容易为水所分解,生成氯化氢和磷的含氧酸。如果氟化锌中的水分很多,滴进的三氯化磷就和它反应去了。曾经用没烘烤过的氟化锌和用一般烘箱烘烤的氟化锌以及用真空烘箱在相同温度烘烤较长时间的氟化锌作了比较实验。就三氯化磷的产额而言,前者很差,后者比较好。

(3) 氟化锌从烘箱热取出后应立刻就开始进行反应实验。如果开始进行反应时氟化锌的温度比较高,反应的诱发时间可以很短,反应也比较激烈,而三氯化磷的夹带也少。

(4) 配方要考虑三氯化磷的夹带,灵活选取三氯化磷的数量。三氯化磷的沸点为 $77^{\circ}\text{C}$ ,而在室温下也发烟挥发,所以它的夹带是在所难免的,因此配方时要加以考虑。另外,据此也可见,洗气瓶在反

应系统的配置中要放在干冰——丙酮冷阱之后而不要放在它之前。否则即起不到监视 $\text{PF}_3$ 发生的作用,而洗的也多不是三氯化磷而是三氯化磷的挥发气体。

(1)