

半导体工艺资料

半导体器件制造中的 外延技术

天津市半导体器件厂编

(内部发行)

天津市科学技术局革委会情报组

1971.9.

毛主席语录

人的正确思想是从那里来的？是从天上掉下来的吗？不是。是自己头脑里固有的吗？不是。人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

說 明

我们伟大领袖毛主席亲自发动和领导的史无前例的无产阶级文化大革命，取得了极其伟大的胜利。“无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。”在毛主席无产阶级革命路线指引下，电子工业也和其他战线一样，突飞猛进，蓬勃发展。

为了总结交流经验，推动我市半导体工业的发展，我们组织编写了这一套半导体工艺资料。本资料主要从广大工人同志迅速掌握半导体工艺这一角度出发，以本厂所采用的工艺实践为主，并有简易的理论介绍。

《半导体工艺资料》，目前准备出以下几种，它们是《半导体器件制造中的制版技术》，《半导体器件制造中的光刻技术》，《半导体器件制造中的扩散技术》，《半导体器件制造中的衬底制备》，《半导体器件制造中的外延技术》，《半导体器件制造中的引线技术》等。

这套资料，可供从事于半导体器件制造的广大工人、革命干部、革命技术人员参考。由于我们水平有限，在编写过程中定有不少错误之处，请广大半导体战线上的战友们提出宝贵的意见。

前 言

外延技术是半导体技术中的一种极为重要的技术，在平面工艺中起着重要的作用。随着电子工业的飞跃发展，大面积集成电路，特别是微波器件的出现，它的重要性就更高了。所谓外延就是在具有单晶结构的平面物质上，按照原来的晶格结构生长一层人们希望的电学性能和一定厚度的单晶层。外延生长本来只指生长单晶薄层的工作，但为了得到一个好的单晶薄层，就涉及到了很多其它工作，如衬底材料的选择、衬底片的磨抛以及清洁处理等问题。

一般地讲：外延有以下几个特点：

1. 通过杂质的控制，可以获得高低不同的电阻率，以满足种类繁多的晶体管和集成电路的需要。

2. 外延层的厚度容易控制，它可以获得几微米到几百微米的薄层，这可满足高频大功率、集成电路、特别是微波器件的特殊要求。

3. 生长温度低于熔点，可削弱杂质的影响和使晶格结构得以完整。

4. 低阻层上可顺利地进行高阻层生长，这是扩散所不能解决的。

5. 由于外延生长可在异质甚至绝缘体上进行，这就使之在固体集成电路中显示出了巨大的作用。

6. 到目前为止，发现除了Ⅳ族元素半导体外，ⅢⅤ族元素化合物半导体均可使用外延技术生长单晶层，这就使得外延生长技术在半导体事业中显得更加重要了。

我国电子工业在毛主席无产阶级革命路线的正确指引下，狠批了叛徒、内奸、工贼刘少奇及其一类政治骗子的“洋奴哲学”“爬行主义”等反革命修正主义路线，获得了飞跃的发展。根据伟大领袖毛主席“要认真总结经验”的教导，根据这几年来的工作，我们整理了这些有关外延生长的工艺和体会，供同志们参考。

内 容

第一章：外延生长的基本知识	(1)
§1—1 外延生长的基本原理	(1)
§1—1—1 四氯化硅的氢还原外延生长	(1)
§1—1—2 三氯氢硅的外延生长	(2)
§1—1—3 硅烷的热分解外延生长	(2)
§1—2 外延生长的淀积过程	(4)
第二章：外延生长常用设备简介	(7)
§2—1 反应室	(7)
§2—1—1 卧式炉	(7)
§2—1—2 立式炉	(8)
§2—1—3 桶式炉	(9)
§2—2 加热设备	(10)
§2—3 管道系统	(11)
§2—4 净化系统	(12)
§2—4—1 “土法”净化	(12)
§2—4—2 钽合金净化	(13)
§2—5 加热体	(15)
§2—6 SiCl_4 挥发器和HCl发生器	(16)
第三章：外延生长工艺	(19)
§3—1 衬底材料的选择	(19)
§3—2 衬底片的清洗	(20)
§3—3 外延生长条件	(20)
§3—4 外延层几个参数的控制	(21)

§ 3—5 外延层参数与器件性能的关系	(30)
第四章：外延片的测试	(32)
§ 4—1 外延层电阻率的测量	(32)
§ 4—2 外延层厚度的测试	(35)
§ 4—3 外延层层错密度、位错密度的测试	(37)
§ 4—4 外延层高阻夹层的检验	(38)

第一章 外延生长的基本知识

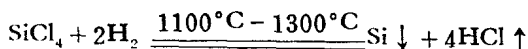
§ 1—1 外延生长的基本原理

外延生长的基本原理就是将半导体元素的化合物通过物理和化学的作用析出而长在单晶片上。

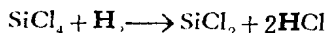
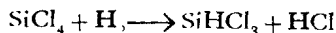
§ 1—1—1 四氯化硅的氢还原外延生长

四氯化硅的氢还原外延生长，由于热力学等理论较为成熟，工艺也比较稳定，同时四氯化硅的性质稳定，常温常压下呈现液态可以提纯，汽相反应较为缓慢很容易控制，因此，在国内使用得最为广泛。

在 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 情况下四氯化硅 (SiCl_4) 被氢 (H_2) 还原成单质的硅 (Si)



这就是 SiCl_4 外延生长的依据。但是真正的反应并不如此简单，还有其他反应发生，如



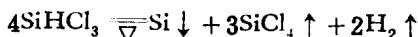
等等，生成物也是很多的，如 SiHCl_3 (三氯氢硅) SiCl_2 (二氯化硅) 和类似于 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}$ 等高分子聚合物。

在这样的条件下，四氯化硅被氢还原反应是一个可逆的反应。这就是 HCl 气相腐蚀和杂质传递的根据。正是依据于此，就有了气相抛光的工艺。另一方面，由于参加与石英支架、反应管壁等物反应，引起了有害杂质的传输，影响了外延片的质量

量，这就是四氯化硅氢还原外延的弊病。虽然反应是可逆的，但由于反应物在不断增加，反应生成物在不断减少，因此正反应总是大于负反应的，故外延生长仍可实现。

§ 1—1—2 三氯氢硅的外延生长

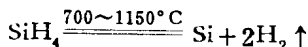
SiHCl_3 （三氯氢硅）的外延反应可以是氢(H_2)还原，也可以是热分解。目前使用氢还原的最为普遍，它们的反应方程式是



由于用 SiHCl_3 的生长温度比用 SiCl_4 为低，因此衬底的自掺杂和杂质传输程度减弱了，有利于外延片内在质量的提高。其次，由于 SiHCl_3 提纯较为容易，可以供作生长高阻片用。另外对氢气纯度的要求也不如 SiCl_4 高，因此三氯氢硅外延在工业生产中得到了大量使用。但 SiHCl_3 易爆炸，气相反应比 SiCl_4 快，使外延片生长层结构和表面质量较 SiCl_4 的差。所以在工作中必须严格控制和给以足够重视。目前国内有不少单位使用情况还是令人满意的。

§ 1—1—3 硅烷的热分解外延生长

硅烷的外延生长反应是一个热分解反应，它在 $700^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 时分解成硅和氢气。



这就是 SiH_4 外延的依据。由于在分解过程中：

1. 不存在氯元素，因此

①不会自动掺杂，有可能进行超薄膜生长($0.5 \sim 2.0$ 微米)。另外由衬底表面开始的外延层电阻率变化是急陡的（参看图

1.1), 因此对于制作面结合型器件和超高频器件是再好不过了。

②由装置和感受器所引起的污染不存在, 因此可以提高外延片内在质量。

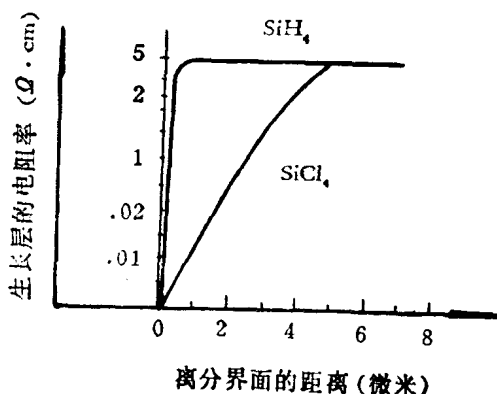


图1.1 使用 SiH_4 法和 SiCl_4 法时的杂质分布比较

③由于 SiH_4 无腐蚀性, 对设备耐腐蚀性要求不高, 维修容易。

④因不存在不均衡反应, 故不往里生长。

⑤在有隐埋层场合, 晶格不会移动, 减少了晶格缺陷。

⑥可使氧化膜不会恶化。

2. 生长温度低, 则

①来自衬底掺杂程度低。

②来自感受器的污染少。

③掺杂剂的迁移率高, 即使是P型场合, 电阻率的偏差也小。在多层生长场合, 生长层之间的扩散少。

3. 因 SiH_4 的纯度高, 因此适合高电阻率层生长。

4. 利用 SiH_4 和 O_2 或者是利用 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 进行外延生长之

后，再生长保护膜是很适宜的。

5. 利用单晶、多晶同时生长，可以实现多晶隔离。

6. 生长层中不含氯。

SiH_4 由于有以上突出优点，因此用它作外延是很理想的，前途大，是今后的发展方向。目前国内已有一些单位作了大量工作，取得了很大成绩，并且作出了合格的高频大功率晶体管来。但是有如下缺点

1. 有毒，要求防护设备严。

2. 遇空气自燃、易爆、为确保安全、装置费用较高。

3. 由于极易分解，外延层表面质量和晶格结构稍差。

4. 生长速率不能太高，不宜生长厚膜。

尽管如此，但只要我们遵照伟大领袖毛主席的教导：“**在战略上我们要藐视一切敌人，在战术上我们要重视一切敌人。**”彻底批判叛徒、内奸、工贼刘少奇的活命哲学，发扬勇敢战斗、不怕牺牲，大胆谨慎，思想上重视，严格遵守操作规则，并充分发挥用毛泽东思想武装起来的人的主观能动作用，问题总是可以得到解决的。

§ 1—2 外延生长的淀积过程

我们讲的外延生长，实际上是由两个步骤组成的，即在衬底表面或表面附近发生的一种或一系列反应和在衬底表面适当位置叠加上原子。我们所讲的淀积速率也就是这个反应速率和生长速率的总合，它们是彼此补偿的。

反应速率和生长速率对淀积速率怎样起贡献呢？实践证明在反应速率小于生长速率时，则淀积速率受反应速率控制，反之受生长速率控制。

在淀积过程受反应速率控制情况下，衬底取向同整个过程

无关。外延层表面情况完全是衬底表面的映象。在低浓度的 SiCl_4 情况下淀积一般能得到这种结果。

在淀积过程受生长速率控制情况下，则整个过程与衬底取向有强烈的依赖关系。这主要是由于在非均匀区生长速率比均匀区的生长速率快，从而会在非均匀区形成杂散的晶体，这就是所谓的锥体。这在高浓度的 SiCl_4 生长时可以看见。

实践发现每一个晶面都有它自己确定的最大允许淀积速率，我们称这个淀积速率叫该面的临界淀积速率。实践还进一步发现不同晶面的临界淀积速率是不相同的；在低指标面内(111)面的临界淀积速率比其他面都低，如：

衬底取向	临界淀积速率
(111)	1.0微米/分 $\pm 25\%$
偏离(111) $1/2^\circ$	1.5微米/分 $\pm 25\%$
偏离(111) 2°	3.5微米/分 $\pm 25\%$

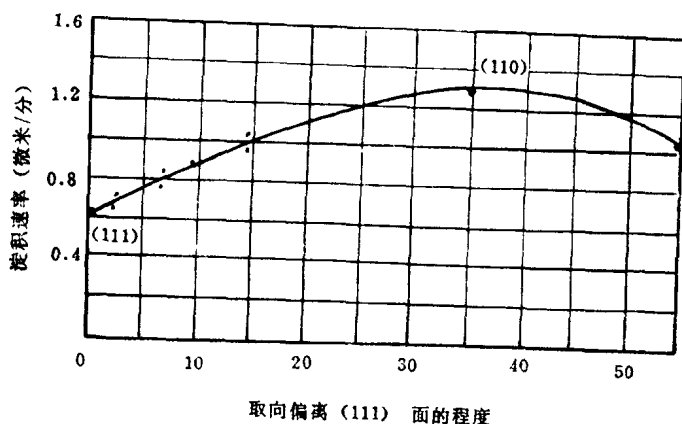


图1.2 衬底取向与临界淀积速率的关系

为什么(111)面的临界淀积速率小而离(111)面偏离度越大的面的临界淀积速率越大呢？这种情况我们可以设想一个机构来说明。假定(111)面的原子是按同一平面排列的，而其他面的原子是按平行于(111)面的台阶组成（参看图1.3），在这些台阶的棱角处成核过程容易发生，因此在相同的反应速率下，

(111)面的生长速率就比其他面的生长速率低，因此(111)面的淀积速率就比其他面的淀积速率低。同时由于在棱角处容易成核就允许有较高的淀积速率，即偏离(111)面的面的临界淀积速率要比(111)面的大。



图1.3. 取向偏离(111)面的示意图

第二章 外延生长常用设备简介

毛主席教导我们说：“武器是战争的重要因素，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。”在实践中证明了这是一条颠扑不破的真理。设备再好还是要人去掌握，人的主观能动作用不发挥，再好的外延设备也作不出好的外延片来。只有用毛泽东思想武装起来的人才能使唤好设备，使设备最大限度地为社会主义革命和社会主义建设服务。因此，设备在外延生长中对于产品质量的优劣、产量的高低并不起头等重要的作用，但它是重要因素，因此我们也必须给它以足够的重视，轻视它、随便对付它也是不对的。

外延生长的设备要以适用、简单，轻便适合战备需要、符合勤俭办企业的原则为准。

§ 2—1 反应室

反应室是外延生长设备的主机，是众多矛盾的主要矛盾所在，我们必须狠狠抓住它不放。反应室的设计主要是要求产量高，片子均匀性好、简单为原则。目前主要有卧式，立式，桶式三种。

§ 2—1—1 卧式炉

目前我们使用的卧式炉是 $\phi 85 \times 800$ 的喇叭螺旋水冷式，此种形式的特点是简单，操作方便，生产效率高，造价低，缺点是均匀性稍差，料源利用率不高，但只要我们坚持应用毛主席的哲学思想，可以将不利的条件转化成有利的因素。在实际工

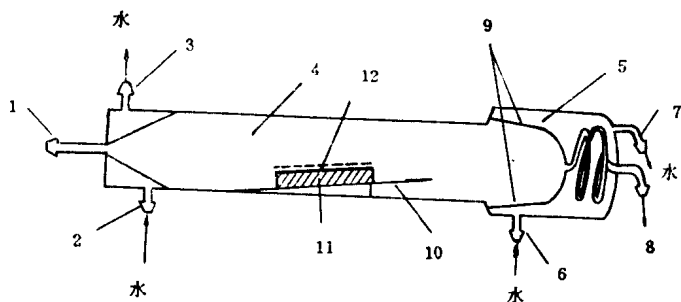


图2.1 卧式反应室

- 1—喇叭进气咀 2.6—进水咀 3.7—出水咀 4.—反应管身
5—螺旋水套 8—出气咀 9—磨口 10—石英支架 11—加热体
12—衬底片

作中，我们采用了将加热体倾斜 $3^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 的角，加热体的尺寸相对于反应管大小适度和找寻一些有利的生长条件，它的缺点是可以克服的，片子的均匀性完全可以做到；电阻率在 ± 0.5 欧姆厘米，厚度前后差为 ± 1 微米。

另外，可以将加热体平放、双通气，解决均匀性问题。还有据说用矩形反应管对改善均匀性比较理想，但是我们没有实践经验。

§2—1—2 立式炉

目前我们使用的立式炉是内热式的，加热体转动，钟罩是 $\phi 280 \times 250$ 的透明石英，此种炉的优点是均匀性好，气流方向与片子垂直，料源利用充分，产量较高但周转率低，结构复杂，维修困难（见图2.2）

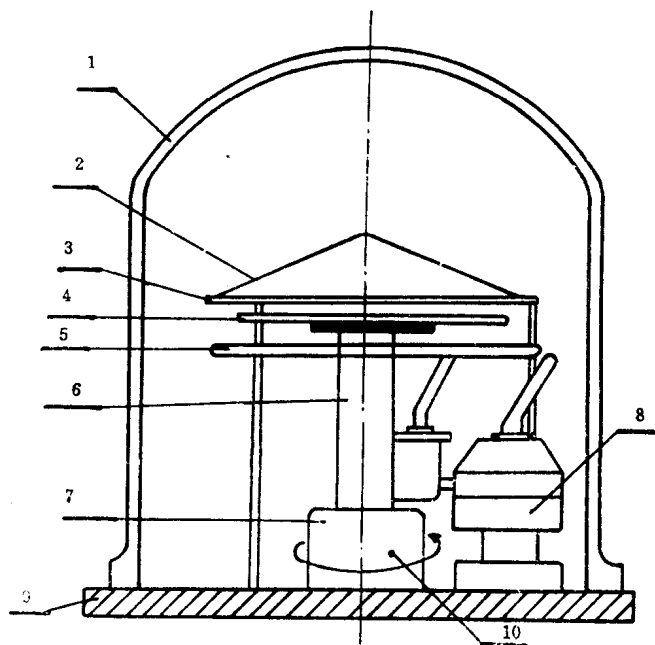


图2.2 立式反应室

- 1—石英钟罩 2—石英反射器 3—石英支架 4—加热体
5—工作线圈 6—加热器固定支座 7—固定夹 8—绝缘子
9—法郎盘 10—固定螺钉

§ 2—1—3 桶式炉

桶式炉的突出特长是产量高，均匀性照理说应该好，由于片子是立着放置，可以减少甚至避免尘埃的污染，有利于提高表面质量。但加热体体积大很难处理，它成为影响表面质量和内在质量的重要因素。另外温控较难，片子贴的不紧容易出现多晶和云纹状等，因此目前国内使用并不普遍，有待进一步的试验。

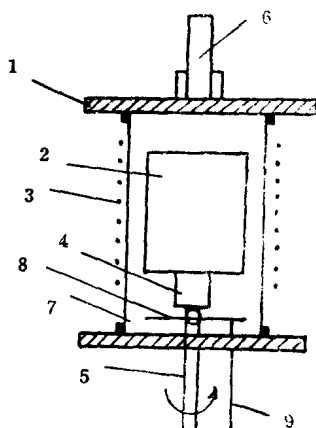


图2.3 桶式反应室

1—不锈钢法郎盘 2—加热体 3—工作线圈 4—加热体支撑托
5—转轴 6—出气咀 7—不锈钢套 8—环形喷气咀 9—进气咀

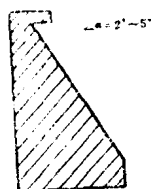


图2.4 置片斜槽

§2-2 加热设备

在国内作为外延加热的方式一般说来有以下几种：高频加热、电阻加热、聚光加热等。所谓高频加热，就是高频电流流经线圈产生电磁场。电磁场中的块状导体或半导体中产生涡流，此涡流变场能为热能，使我们达到加热的目的。高频加热法，升降温来得快，温控较准确容易，清洁（此对外延工艺较理想），因此用的较为广泛。但它结构复杂、系统庞大、造价也贵、不太适应战备需要。我们认为高频炉的输出功率一般在10~20瓩对作外延生长较适宜，若小了加热困难，限制了产量，若大了用不完太浪费。

电阻加热法，就是用电阻丝直接加热。它简单、造价低、维修容易，但温度不太均匀，温控较难，不能直接观看，现在