

硅晶体制备及测试

(译文集)

科学技术文献出版社

一九七四年四月

337
00217
6275:1

硅晶体制备及外延 (译文集)

(只限国内发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 北京印刷三厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 4.5 印张 120 千字

统一书号: 15176·27 定价: 0.41元

1974年4月出版

说 明

本专辑编译了最近几年来国外有关硅单晶制备、硅单晶质量检验与分析、硅外延层、硅外延层中缺陷消除等方面的一些资料文献，供有关科研与生产人员参考。

本专辑在编译过程中承蒙北京沙河无线电器件厂、东光电工厂、北京电子管厂的大力协助，特此致谢。

目 录

1. 初始硅的质量..... (1)
2. 用电子束加热的基座技术生长直径40毫米硅晶体..... (8)
3. 在集成电路加工中切克劳斯基和悬浮区熔硅的表面和
体内的变化..... (13)
4. 硅外延生长..... (18)
5. 在氮中外延淀积硅..... (24)
6. 在800—1150°C温度范围内从 SiH_4 外延生长硅..... (28)
7. 外延硅层的高速化学蒸汽淀积..... (32)
8. 用热处理消除硅外延层中的堆垛层错..... (37)
9. 计算机控制外延生产系统..... (43)
10. 单晶氧化物衬底..... (49)
11. 结合两种生长方法在绝缘衬底上外延淀积硅膜..... (55)
12. 硅中的缺陷——它们的来源以及对硅平面器件性能的
影响..... (58)
13. 半导体硅痕量分析方法的比较..... (62)
14. 切克劳斯基硅晶体中氧和碳的含量..... (68)

初始硅的质量*

摘要: 由溶解的杂质、沉淀物和晶相缺陷检查硅晶体的质量。一些原始的工作和广泛的文献述评指出,热处理引起聚集的位置、状态深刻的再分布,并产生缺陷的分子结构。现有的分析技术是不足以解释某些重要的特性的。注意到取样和分析退火晶体的问题,在此晶体中有杂质分凝。

初始晶体质量的评价包括对商用产品的评价以及如何改善质量等问题。生产者目前正成功地生产大直径高长度的晶体,这些晶体的电阻率相当均匀,并且能比较好地控制直径,位错也比以前要少得多。

由于改进了检验晶相图的方法,使人们认识到器件加工过程能影响晶锭和硅片中杂质和沉淀物的运动。所有的晶体都含有杂质,这些杂质是来自于原材料和制造过程。某些杂质保持均匀分布,但是在晶体生长的冷却过程中,碳、氧和一些金属元素有沉淀和分凝的趋向。如果将晶体进行热处理以减少应变或稳定其电阻率,那么杂质就会进一步地再分布。这种非均相的,并且常常是非均匀分布使样品选择和分析变得困难。由于某些元素的浓度接近于它们可检验的极限,因而对微量杂质的分析也困难。甚至从纯粹分析的观点来看,硅晶体质量一致是少有的,而杂质和缺陷对器件成品率的影响更是很不一致的。

本文的目的是讨论最近得到的一些与初始硅性质相关的资料。

单晶硅的利用

单晶硅的生产部门已经满足用户对大直径

晶体的要求。切克劳斯基法(直拉坩埚法CZ)所控制的直径为50mm的单晶被大量采用,并且在(111)和(100)晶向上是有效的。有可能用计算机控制拉制长100cm的均匀直径的硅棒,电阻率范围大致在4到11欧姆-厘米或20到40欧姆-厘米,有70~80%长度可以利用。通常的悬浮区熔单晶法和真空悬浮区熔单晶法可沿(111)方向制得直径为35mm的单晶,这两种晶体具有低的氧含量,但有高的位错密度(大于 10^4cm^{-2})。改进了的悬浮区熔材料是由真空悬浮区熔晶体在氩气中区熔制得的,其特点是氧含量低和位错密度很低。用户不喜欢引用(100)取向的或直径大于35到40mm的悬浮区熔晶体。

根据器件制造者的经验,悬浮区熔法或改进悬浮区熔法的晶体是最适于所有高电阻率需要的,并且必须避免从溶解氧中产生n型载流子(这也就是说,载流子浓度大约是 10^{18} 原子/厘米³或更少一些)。除了切克劳斯基晶体以外,难以获得大于 10^{18} 原子/厘米³的掺杂级的晶体。

在另一方面,有些厂家正在生产具有毫秒寿命的200到10000欧姆-厘米高电阻率材料。在美国材料测试协会F-1委员会的支持下,发布了关于电阻率(F84-70)、晶相缺陷(F47

* 译自 Solid State Technology, vol. 15, No. 4, 1972, 38-45页

—70) 以及载流子寿命(F 28—66)测量方法的准确度和精度的一般规定, 测量极高电阻率(大于2000欧姆·厘米)的方法一直在试验中。

然而, 在另一方面, 购买符合一般电阻率规格并有足够长度的晶体是困难的, 这样的晶体能同时制备200—400硅片, 以使它们能作为一个晶片组进行加工。采用这样的长晶体可以更好地改进初始材料质量和器件成品率之间的关系。

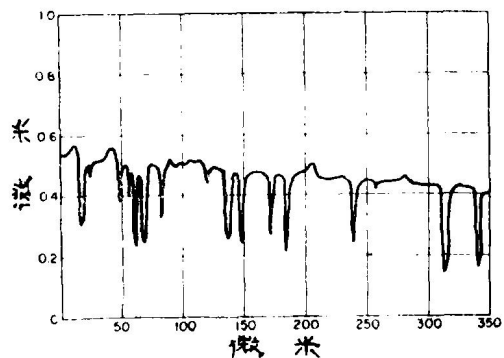
杂质、晶体缺陷、沉淀物 和微裂缝

由直拉法或悬浮区熔法制备的凝固单晶硅不可避免地含有缺陷, 这些缺陷反映了结晶速率和冷却过程中的周期性变化。在接近熔点时, 大量的空位连续地产生和消失。根据 de Kock 见解(他的见解与 Plaskett 一样), 这些空位能与存在于悬浮区熔法制成的硅中的少量的氧生成复合体, 因此, 用0.18~0.33的活化能, 就很容易使他们扩散。氧-空位复合体更进一步助长了空位群的聚集, 在悬浮区熔法和改进悬浮区熔法制成的晶体中, 在横切拉晶轴方向上, 常常看到有典型的旋涡状图形出现。用 Sirtl 腐蚀法有时能看到旋涡, 而在 Sirtl 腐蚀后进行氧化是更灵敏的方法。在后一种方法中, 氧化肯定优先发生在空位群集的地方, 所产生的小坑如图1(a)和图1(b)所示。在图1(a)中片子上明显的图形是由许多1.4微米深的小坑所组成的。第二个样品是从同样的情况下的另一个晶体上取来的, 有一个高出表面0.6微米的不明显的图形。两个样品都是(111)10欧姆厘米n型无位错悬浮区熔晶体。在图2中硅片是(100)n型5欧姆·厘米材料; 图3为(115)硅片; 两者都有凸起的缺陷。为什么在 Sirtl 腐蚀后图1的片子上含有小坑, 而在其它片子上却出现凸起物, 至今尚不得知。

图4示出用切克劳斯基法拉制的(100)面上P型20欧姆·厘米材料中的旋涡。在片子的



(a)



(b)

图1 (a) 经氧化和 Sirtl 腐蚀的(111)面上10欧姆·厘米n型悬浮区熔硅片, 放大3.5倍, 显示出明显的由1.4微米深小坑组成的图形。(b) 示于(a)中的样品的 Talysurf 的扫描图。

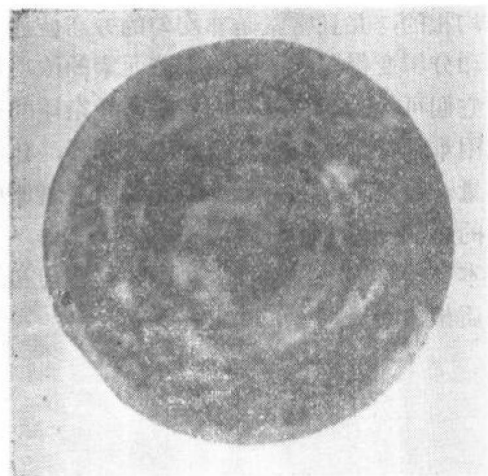


图2 经氧化和 Sirtl 腐蚀的(100)面上5欧姆·厘米n型悬浮区熔硅片, 放大3.5倍, 有凸起的缺陷。

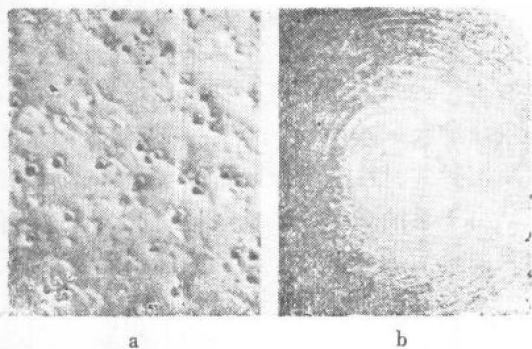


图3 (a) 經氧化和 Sirtl 腐蝕的 (115) 面上 35 欧姆-厘米 n 型悬浮区熔硅片, 放大 7.5 倍, 显示出凸起的缺陷。(b) 同一硅片放大 380 倍。



图4 經氧化和 Sirtl 腐蝕的 (100) 面上 20 欧姆-厘米 p 型切克劳斯基硅片所显示出的漩涡状表面损伤。

周围显示出损伤, 这可能是由于较差的表面抛光操作所引起。使人感兴趣的是在差分腐蚀 (differential etching) 之前, 用红外透射显微镜一般是看不见图形的。并且所存在的这种漩涡图形并不总会在光导摄像管上显示出漩涡来。de Kock 指出, 可以在加入 10% 氢的氩气氛中, 使真空悬浮区熔法拉制的材料再生长而消除因晶体生长条件而引起的空位群漩涡图案。氢减少了氧的有效浓度, 足以防止空位被俘获。虽然, 在生长条件下氢被溶解了, 并大致以 SiH_x 聚合物形式发生沉积, 但此沉积物可通过在 550°C 下三小时退火消除。如果没有缺陷存在, 退火时氢可从晶体中逸出。

D' Aragona 用 50 欧姆-厘米 n 型有漩涡的

改进悬浮区熔材料进行热处理试验。在 (111)、(110) 和 (112) 方向上的硅片, 漩涡图形是由许多小坑组成的, 但在 (100) 硅片上是由小丘组成的。通过在接近熔点温度下在氩气中退火, 去除了形成腐蚀坑的根源, 但在腐蚀之后, 所采用的片子上有烟雾状出现。这种烟雾是由呈星状的平顶的突出在表面上的小丘所组成。这可能是由于在这些位置上快扩散杂质的沉积所引起的。

观测初始硅晶体质量的一个重要的方面是重金属的含量, 在某些晶体中重金属含量足够高, 甚至在所采用的加工步骤中未加入外来杂质, 也产生这样一些图形。相反, 晶相的漩涡可以存在于清洁的晶体中, 但是仅在加工之中引入杂质之后才出现。

已经知道, 重金属能迅速地向晶体缺陷、p-n 结、漩涡和氧化物的沉积处扩散。重金属引起了缺陷并降低器件的性能。这样的缺陷被认为是引起高漏电、雪崩过早和微等离子击穿等现象的原因。Batvin 指出, 不必引证在氧化物颗粒附近重金属的沉积, 在结场中氧化物颗粒的极化作用足以引起微等离子体击穿。他发现, 在硅热处理时二氧化硅颗粒的沉积导致 p-n 结反向特性的软化, 并最终降低了击穿电压。看来在将来的初始硅晶体质量的规定中, 在供需双方就氧含量做出协定是合理的。大体上, 对碳元素来说也存在着非常相似的情况, 但是如何影响结性质的详细情况还未有资料说明。同样在适当热处理条件下也会发生 Fe_3Si 的沉淀。在 800°C 铁的固溶度为 0.02ppma。Nes 和 Washburn 认为, 由他们观察到的 Fe_3Si 漩涡图形的成核中心是小的二氧化硅颗粒群。其它在热处理时能形成沉淀物的类似的元素是铝和碱土金属 Ca、Mg 和 Ba, 因为它们它们在 700°C 时具有大约为 0.2ppma 的低溶解度, 并且有很强的与氧结合的能力。

微裂缝是层错的另一个来源, 这种微裂缝是将晶体的表面研磨到所要求的严格的直径规格时所引起的。这样的微裂缝应足够地浅, 能在通常所用的腐蚀中很容易地除去。然而有时

损伤太深了，即使在腐蚀后也持续保持。图4和图5为通过氧化和 Sirtl 腐蚀显示出的损伤。缺陷常常含有杂质，认为这是硅氧复合物。这样的硅片在从一个架座转移到另一个架座上时造成破裂的边缘。细小的硅片碎屑牢固地粘附在片子上，会在后来引起光敏抗蚀的问题。图5示出微裂缝，该微裂缝在氧化时会产生滑移。对硅片高温氧化或外延时常常在硅片中看到滑移，这是由于应变或非均匀受热而引起的。在长成的晶体中存在应力是不可避免的，甚至在晶锭凝固后进行退火也是这样。用化学腐蚀消除工作损伤中的表面应力，这些工作损伤是由表面研磨、切割和磨抛而引起的。红外双折射法可用于检查在轻掺杂抛光材料中的应变，X射线法是比较麻烦的。

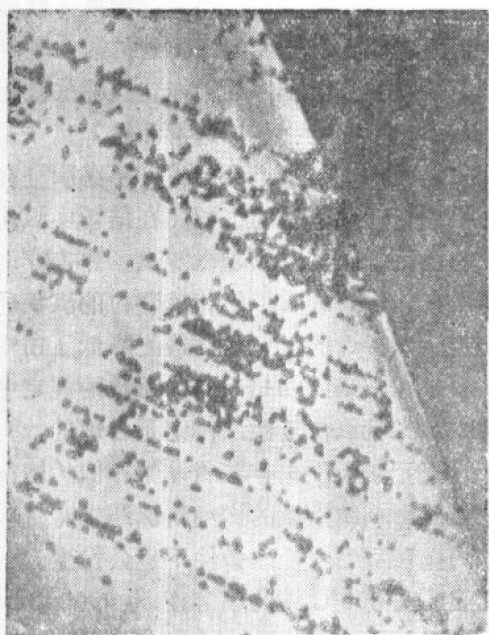


图5 在(111)硅 Sirtl 腐蚀片上的微裂缝和滑移，氧化后放大150倍。

在原始晶体中的杂质

来自原材料中的残余的杂质沾污有碳、铁和卤化硼。其它的沾污来自设备的浸蚀和腐蚀，如容器、籽晶夹具、电极和气体管道等，一般所采用的由石英、不锈钢、银、铜和

各种铜焊化合物制成的生长设备对沾污是有影响的。石英除了是氧的主要来源之外，还天然含有金、碱土金属和氧化铝。环境气体中存在有残余的气体杂质，如甲烷、一氧化碳和水分，以及由封装材料上带来残留的灰尘、碎屑和颗粒。由于泵油回流，真空泵也会成为含碳气体的来源。估计有下列一系列的污染元素：碳、氧、铁、铝、铬、铜、金、银、镁、钙、钾、硼、钠和氯；这些元素是用质谱仪检查出来的。此外，还经常发现氟、镓，有时也有硫、硒、锌、铯、铅、锰、砷和磷。详细情况后面讨论。

金、铜和铁

之所以产生杂质问题，原因很多。重金属杂质在500到700℃低温下在硅中迅速扩散，并聚集在间断处，如象硅与二氧化硅界面处，研磨损伤点上，位错、堆垛层错、甚至 p-n 结上。铜、金和铁特别易于产生这种形式的污染和沉淀。沉淀构成了高载流子复合速率区和短寿命区。认为铜沉淀特别会引起微等离子击穿。Hall 和 Racette 以及 Fiermans 和 Vennik 广泛地研究了铜的行为。铜的溶解度随着导电率和导电类型而发生改变，铜在硅中（n 型杂质）的最低浓度是 10^{17} 原子/厘米³。在一般加工过程中，在受到热处理时，铜的溶解度的变化能超过十个数量级。Schwuttke 用铜引起晶体缺陷，并指出铜倾向于和氧结合。Bruemmer 和 Hoffman，以及 Yoshida 和 Saito 研究了在切克劳斯基晶体中金的沉淀和扩散，两者都报导金的沉淀是与由氧化物颗粒产生的晶体缺陷有关的。

Bullis 广泛调查了金在硅中的行为，长期致力于解释在热循环中所观察到的电阻率和载流子寿命的变化。他指出，金在正常冷却时，在位错处并没有明显地沉积发生，但是在中等的温度下，延长热处理的时间，就会有沉积发生。

在冷却至室温时，金保持原子分散状态，而间隙式的铜却向位错移动。与铜相比，替代式的金的溶解度，大大地大于间隙式的溶解

度。金倾向与磷相结合，特别在重掺杂材料中。

根据一些分析，初始硅晶体中含有相当数量的重金属，而另一些分析却没有。这个矛盾部分是由于分析方法的误差，部分是由于适当取样的困难，部分是由于不同方法制备的样品，溶解和沉积的杂质也会不同。

氧

从所发表的不多材料来看，多晶硅可含0.5到500ppma 氧 ($1 \text{ ppma} = 5 \times 10^{16}$ 原子/厘米³)。大量的氧一般是在由二氧化硅坩埚中生长切克劳斯基晶体时引入的。在拉制单晶中氧的实际浓度是与下列因素有关的：熔体过热的程度；在熔融硅体表面的反应 $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}$ 形成挥发的一氧化硅的速率；环境气体压力；旋转速度（低速可减少氧的数量）。熔点附近的最大溶解度接近于 40ppma。如所期望的那样，在1050°C溶解度随温度下降而降低，在1050°C大约是 5.8ppma，在1000°C溶解度大约 2 ppma。用 1106 cm^{-1} 频带红外吸收测量间隙式氧浓度。Patrick 报导，沉积氧可由在非氧化气氛中在高于 1300°C 温度下热处理而再溶解，这个看法与 Corbett 和 Kaiser 等人的看法是一致的。这些作者研究了由于带电的 (SiO_2) 复合体的形成而产生施主的模型，此复合体是在 450°C 以最大速度从氧中产生的。他们也解释了在约1000°C经热处理使溶解氧去活化的原因是由于生成 SiO_2 多晶体，并估计这些沉积颗粒的直径在 0.1 微米数量级范围内。而本文作者观察认为颗粒直径达几微米。

假设颗粒为 1 微米直径的球体。溶解氧从 10^{18} 到 5×10^{17} 原子/厘米³ (即 10ppma) 数量级中沉积，可产生 2×10^7 颗粒/厘米³，并计算出截面上的颗粒数为 10^3 /厘米²。用电子显微镜检查了在位错处的沉积，并测量了大颗粒的晶格间距，从而表明颗粒的性质是 $\beta\text{-SiO}_2$ 。在 1000°C 到 1100°C 长时间的热处理降低了 1106 cm^{-1} 吸收带强度，而在 1225 cm^{-1} 处出现一个吸收带。仅当氧含量超过 15ppma 并能看见 1225 cm^{-1} 吸收带时，才能观察到颗粒。

Kurilo 等指出，除在 450°C 退火有最大的载流子密度以外，而在 950°C 还出现一个新的最大值。此新的最大值与二氧化硅型带电复合体的形成有关。在 1000 到 1200°C 范围内退火时，载流子密度迅速下降。

如同由结合能所估计的那样，氧易与锂、硼、铝和镓等元素配对。氧与锂配对是用电子——顺磁共振法 (EPR) 测定氧 (最灵敏的方法) 的基础。此法表明，真空悬浮区熔晶体氧含量低于 2×10^{-4} ppma，改进的悬浮区熔晶体含氧约为 0.02 到 0.04 ppma。用此法得出切克劳斯基硅的氧含量在 10 到 20 ppma 范围内，这与用红外吸收法所测得的数值相似。

碳

多晶硅的碳含量约为 0.2 到 1 ppma，用中子活化分析得到的数据比较低，用带电颗粒 ^3He 活化分析得到的数据比较高。研究了低碳值 Si-C 体系的相图，发现在熔点附近的溶解度是 3.5×10^{17} 原子/厘米³ 或 7 ppma。单晶的含碳量在很大程度上取决于拉制晶体的方法以及由外部带入的杂质。在气液界面上碳化硅有离析出来的倾向。

Newman 和 Willis 发现在 607 cm^{-1} 处有一个红外吸收带，并指定它为间隙式碳 14。仅当碳和氧一起存在时才发现有一个 1104 cm^{-1} 的吸收带。在 77°K 的红外吸收和放射示踪数据表明，切克劳斯基掺碳晶体的含碳量为 2—20 ppma。虽然碳化硅在 798 cm^{-1} 显示出一个吸收带，但这个吸收带在硅中并未观察到。Newman 和他的同事用红外显微镜观察到在含 20ppma 碳的经长时间退火的切克劳斯基晶体中有沉积的颗粒。用酸刻蚀法将这些颗粒显示出来，用电子衍射法鉴定其为 β -碳化硅；发现铝和铜是与这些沉积结合在一起的。

在区熔提纯之后，硅晶体的含碳量在 0.02 和 0.4ppma 之间。

分析上的考察

Kane 和 Harrabee 详细地描述了硅的特

性，而 John 在“硅功率器件材料问题”一文中不仅谈到了缺陷的来源以及缺陷与杂质和器件特性的关系，而且讨论了他们研究所用的设备仪器。Honig 描述了目前所采用的材料分析技术。

对碳的分析看来可分为三类：光（红外）分析（ASTM 法 F 123-70）、颗粒活化分析、中子活化以及对故意掺杂的样品的放射示踪分析。对切克劳斯基晶体来说，样品的掺杂量在 1—3ppma 范围内。有些依赖化学分离之后，然后对残渣进行分析的方法，这种方法给出的数量达 50ppma，有时达 200ppma；质谱仪一般给出的数值在 2 到 20ppma 范围之内。

由不同作者所报导的氧分析是有问题的，因为所引用的极大多数数据是从室温和低温下在 1106cm^{-1} 处红外吸收测量而得的，测量表明仅有间隙的氧。更坏的是，吸收带与硅晶格声子谱带相重叠，声子谱带对调节光谱基线是必须的。Kaiser 等人原来的工作是以老的 F 45—64ASTM 标准方法为基础的。这个方法在 1970 年由 F 121—70 T 方法所代替。比较新近的方法没有考虑多次内反射与样品厚度关系的影响。目前所介绍的吸收系数与老的吸收系数相差 1.66 倍。

当样品用液氮冷却到 80°K ，或者用液氦或液氢冷到 20°K 时，能够压缩硅—晶格带，从而可能比较精确地测定氧含量。方法的细节由国家标准局特别公布。有代表性的数据是：切克劳斯基晶体的含氧在 5×10^{17} 到 2×10^{18} 原子/厘米³ 之间或 10 到 40ppma 之间。用火花源质谱仪 (SMS) 分析不同来源的切克劳斯基晶体，发现在 3.4 到 30ppma 范围内（据报导，一些分析数据达 200ppma，但是有人认为该表面是污染的），30ppma 样品的红外分析平均值为 20ppma；用 SMS 分析 3 ppma 样品，含氧值低于 0.2ppma。对悬浮区熔和切克劳斯基硅的中子活化分析的典型氧数据分别是 0.2 和 20 ppma。

在实际上，用计算机计算浓度和在 SMS 法中检测极限，对仪器的灵敏度和精度都有改

进。然而，这通常需要非常细致的表面制备和样品处理技术以及足够的调节发火条件的经验，以保证结果真正反映样品内部杂质的浓度。表 1 列出了由五个生长容器中制得的多晶、悬浮区熔晶体、掺杂的切克劳斯基晶体和未掺杂材料的数据。该表表明了所报导的浓度的范围。最明显的一点是，在一般加工温度下，重金属（铁和铜）的浓度接近于固溶度的极限，存在大量的氯和氟。据报导，钠、钾和钙在数量上稍低于在大块材料上长成的“清洁”热二氧化硅内的数量。

其他用来检查杂质的方法包括对掺杂剂的红外吸收 (ASTM 法 F 120-70 T)，发射光谱和电子微探针荧光分析。所有的方法灵敏度都较差，但后者对微量杂质的分析和对沉淀物的鉴定是有用的。扩展电阻探针以及电子和光学显微镜对杂质分布的检查常常能得到极好的数据。

用于测量微量杂质的中子活化分析需要使用中子源，这通常是一个原子反应堆，这是很麻烦的，并还要求仔细地处理样品以避免封装材料污染。此外，必须考虑由样品组成成分中而来的同位素，它干扰了所研究的元素的测定。对于悬浮区熔和切克劳斯基晶体的典型中子活化分析数据（这些数据是由用此法分析的人提供的）表明，铜、钠、砷和锑的含量在 2×10^{-3} 到 2×10^{-6} ppma 范围内。

显然，由不同实验室所得到的分析数据中在可靠性上存在着相当大的差距。这项工作希望由美国材料测试协会 F-1 委员会协调起来，并不断取得供需双方的支持，以使这些矛盾中的一些能被解决。

硅的质量和器件成品率

根据作者的经验和很少有资料证明器件成品率下降能够明显地归因于原始晶体中的缺陷。其原因是加工的复杂性，以及在甚至最简单的制造过程中所引入的缺陷。典型的是对硅进行抛光，然后氧化、扩散、腐蚀、外延淀积

表1

火花光源 (MS7) 光谱分析

材料类型	CZ-N	CZ-P	Poly	CZ-N+	CZ	FZ	CZ-N+	CZ-N+	FZ-N	FZ-P-	CZ-P	FZ	Poly	FZ
供给者	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	4	5	5
分析者	6	6	1	6	2	2	6	6	6	6	6	6	5	5
C	3.2	6	1.32	1.8	18	4	2.6	1.9	.9	2	4.7	2.2		
O	7.5	11	5-200	19	30	3	17.3	40.3	.9	<1	20	3.4		
F	.4	.38		.3	.3	.2	.1	.07	.2		.7	.24		
Ce	.57				.4	<.06	.75	.74	.6	.3	1.9	1.7	.3-.4	.3-.4
S					.5	.1				.2				
Se	.9								10		1.9			
Ca	.5	.53			<.06	<.08			.34	.6	1.3	.43		
Cr	.75	.16		.9		.5	.06	.05	12	1	.32	.3		
Fe	2.2	1.7	.01-3.2			<.04	.5	<.36		3	2.2	1.9		
Cu	.38	.18	0.3-.5	4.7			.24	.18	.17	.04	4.3	.38	.1-2	
Zn										.03	1.0	.2		
Ga	11								.24	.1	14	.13		
As	ND						238	.02		.006	1.0			
Sb				200										
Ag	.65									.07	3.2	.19		
Cs									.10	.005	2.6	.12		
Pb	1.4						.165	.12						
Na			.3-1		.2	.2	<.08	<.08		.06			.2-.6	.03-.06
Al			.03-.7							.1			ND	ND
Mg			ND-.4		.3	.04								
K						<.1			ND		1		ND-.08	ND-.08

ND: 低于检测限度。

等。在氧、氢、氮或惰性气氛中，加工处理包括温度达1200°C的8到14个热循环，并在由各种材料构成的设备中进行。显然，加工过程引入的缺陷和杂质能大大超过在原始材料中的缺陷。有不少有关这方面的文献，对此Joshi和Howard作了很好的评论。在一个完整的小硅片上，以每平方厘米 2×10^4 到 10^6 个二极管的密度制造二极管阵列的实验工作，促使了对无位错悬浮区熔和切克劳斯基晶体中的旋涡特性作详细研究，例如硅光导摄像管靶上每个二极管都应是完美的，以免电视显象呈现斑点。这仅是一些应用之一，在这种应用中，改进初始硅的质量对器件成品率起着重要的作用。

如前所述，从器件成品率的观点来看，最坏的情况是多晶缺陷和重金属杂质结合在一起。这样，有划痕或位错密度相当高的硅片，如能防止或吸收掉金属杂质的话，仍可得到高的器件成品率。但在氧化物-硅和p-n界面的不连续性足以在这些致害的地方引起重金属的离析和沉积，所以得不到较高的成品率。

初始硅晶体的质量

初始晶体的质量怎样才适于固态器件生产者的需要呢？要注意！前面的讨论已经指出，在很多方面的资料是不足以制定和实施精确的技术规定的。氧和碳含量的规定，特别是关于

用户进行热处理，以及进厂检验部门和加工技术人员的作用，这些都使人感到为难。

事实上，只有硅晶体能够制成畅销的器件时才是有价值的。因此，硅晶体必须经受热处理和加工机械应力的严峻考验。胁变、生长纹理、沉淀杂质等都应加以考虑。第二个问题是缺乏关于重金属和其他沾污的资料，以及他们在加工过程中运动的详细情况，主要是由于没有完善的简单可行的常规分析方法。由于没有

办法生产足够长度的并具有适当均匀性的单晶以允许加工足够多的硅片用于生产和试验，所以阻碍了从器件试验得到的资料去评价初始硅的质量。

需要根据操作中的知识来补充我们的理解。当前硅晶体生产者与器件制造者之间紧密合作的趋势是很有意义的，因为这样有助于改进硅晶体生长工艺并在器件制造过程中保持晶体的性质。

用电子束加热的 基座技术生长直径 40 毫米硅晶体*

摘要：在真空中从直径 100 毫米多晶基座棒上，用电子束加热生长直径 40 毫米硅单晶。基座在晶体生长过程中逐步消耗，这就提供了一个没有坩埚的连续生长过程。圆形的电子束轰击环偏心地放置在基座熔体之上，对于连续生长和获得大直径单晶是很重要的。

用大于 4.0 毫米/分的速度生长出 0.9 米长的晶体。这些硅晶体的性质与通过一次真空区熔的晶体相似：位错密度 = 3×10^4 /厘米²；寿命 > 50 微秒；氧和碳的含量分别小于 0.1 和 0.3 p.p.m.。n 型 30 欧姆-厘米的晶体，径向电阻率变化 < 10%。电子枪阴极上来的钨沾污小于 1 p.p.b.。基座法显著的特点是生长高纯度晶体消耗原材料少，而且生长速度快。

1. 引言

在半导体工业上，从熔体中生长硅晶体的典型方法是切克劳斯基法（或直拉法）和悬浮区熔法。切克劳斯基法生产的晶体直径是最大的（大于 75 毫米），而且价格比较便宜，但是晶体会受到由石英坩埚中来的氧的污染。在某种程度上还受到由热源来的碳和其他杂质的污染。用无坩埚悬浮区熔法纯度可以很高，但此法生长的晶体一般价钱较贵，并且晶体直径不超过 55 毫米。

基座法可以认为是一种混合技术。晶体是由熔池中拉出（与切克劳斯基法类似），熔池支撑在硅基座棒的顶部，硅基座棒的直径至少是晶体直径的两倍。在 1957 年，Dash 介绍了晶体生长的这种技术。基座在拉制晶体的过程中被消耗掉了，这样就提供了一个无坩埚的连续生长过程。用基座技术制造高纯的和大直径的单晶比悬浮法的成本低。

在 1960 年，Gasson 描述过一种电子束炉和生长小型硅晶体的硅单晶炉。本文论述用电子束加热的基座技术连续生长大直径单晶的方法。

* 译自 J. Crystal Growth, vol. 12, № 4, 1973, 281—287 页

2. 实 验

2.1 设 备

用电子束加热的基座法生长硅晶体，电子束的形状要同基座几何形状一致。用一个具有磁聚焦的环形 Pierce 枪在硅基座上产生一个环形的电子束轰击区（图 1）。在阳极和钨阴极间加以 10KV 的电压，用以加速进入到聚焦线圈磁场中的发射电子。通过调节线圈电流（从而调整磁场），使电子束以不同直径的聚焦环的形式轰击到硅基座顶部，电子的动能则转变成热。电子束电流的大小以及轰击环的直径是在晶体生长过程中热控制的主要参数。从直径 100 毫米的基座上生长直径 40 毫米的晶体，一般采用 0.5 安培的电流、直径 70 毫米的电子束。

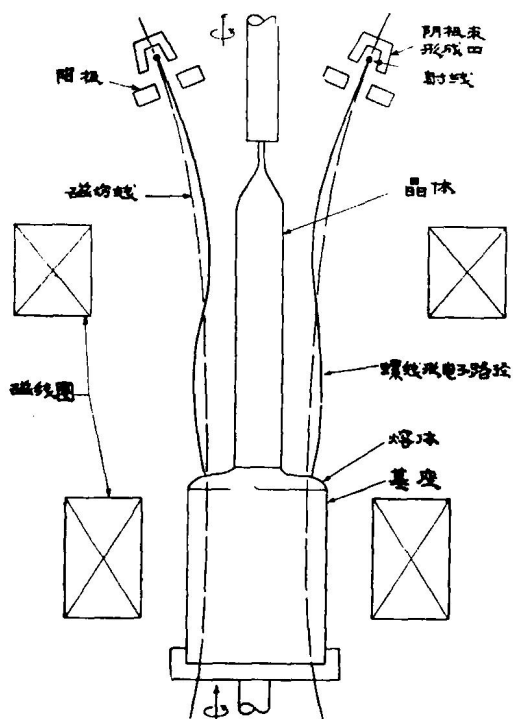


图 1 用磁聚焦电子束加热的基座晶体生长

电子枪和线圈是设置在一个 1.0 米³ 的真空室中。真空室用一个有直径 25 厘米的液氮冷却的扩散泵抽真空。真空度高于 1×10^{-5} 托。

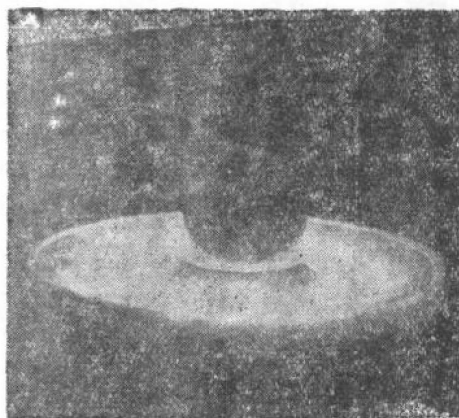
用一个旋转的机械传动装置，它可以拉制 0.9 米长的晶体。另一个传动装置是用来旋转基座的，并以速度 V_p 上升，以保证按固定的提升速度连续生长晶体：

$$V_p = V_c \frac{D_c^2}{D_p^2}$$

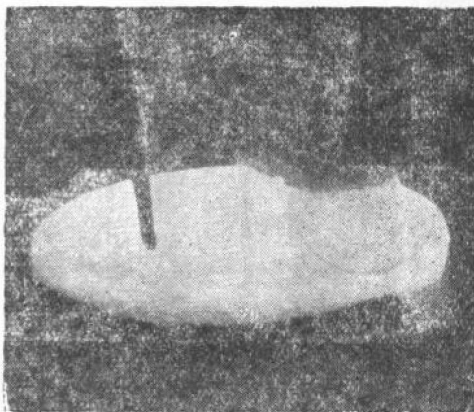
其中 V_c 是晶体提拉速度； D_c 与 D_p 分别为晶体和基座的直径。

2.2 晶体生长

基座是圆形的多晶硅棒，它是在氢气中在硅衬底上热分解三氯硅烷制得的。在熔化基座顶部之后，将一个小直径籽晶插入电子束轰击环中的熔融部分，从而开始晶体生长。使籽晶旋转和上升，调节电子束电流和轰击环直径来加大晶体直径。图 2a 示出用基座法生长的一



a



b

图 2 (a) 用基座法生长直径约 25 毫米硅晶体的照片；(b) 用基座法生长直径 40 毫米晶体，其轴处于偏心位置。

一个小直径（约25毫米）硅晶体。可以看到，电子束轰击区在熔体中是一个亮环，它与晶体和基座同心。还可看到在基座顶部的四周有一个薄的固体凸缘环。对于连续生长过程来说，晶体生长时必须连续熔化此凸缘环。同心系统是不实用的。这是因为熔融硅是处于一种近乎非稳定的平衡状态下，在此状态下熔体显得过多，以致有从基座上大量流出的倾向，从而扰乱晶体生长；而当熔体稍有不足时，至少就会在周边部分留下一圈未熔化的凸缘——这最终会使晶体生长过早地结束。因此，企图用同心系统使晶体直径超过25毫米没有获得成功。如果直径增大或所用的拉速较快，当熔体界面的中心区变得较冷时，在基座和晶体之间就会出现凝结现象。

当生产较大晶体时，为了增加中心部位的热度和熔体深度，并连续熔化基座边缘，不采用同心系统，而使基座对晶体和电子束偏移或偏心安置。与此对应的表面热输入分布示于图3。采用偏心系统，当基座旋转时，熔体表面有较大的部分直接受到电子束加热。此外，直接加热部位更接近于基座的中心或旋转轴。利用偏心装置提供了一个连续熔化基座边缘的稳定的方法，并同时改进了热输入分布。在某一时刻，当周边的一小部分熔化时（即图3中最右边的部分），熔体表面张力能够抵抗重力支持住熔体。在基座旋转时，整个边缘反复地熔

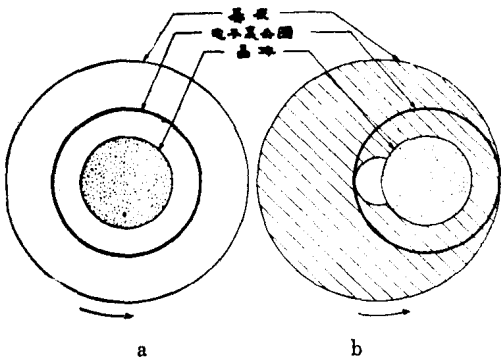


图3 偏心基座轴对熔体上热输入分布的影响。(a)同心系统：在电子束轰击区之下仅有薄的熔体环直接受热；(b)偏心系统：当基座旋转时，整个截面阴影线部分是直接受热的。

化和凝固，并按此方式在晶体生长的进程中，与剩余的基座棒一起不断地消耗掉。

图2b表示由直径100毫米基座生长直径40毫米晶体的照片，基座轴与晶体轴偏移约20毫米。可以看到边缘是连续熔化的。在图4中示出熔化和凝固界面的定量图形。这个图形是由对晶体和基座纵向切片腐蚀后显微观察得到的。

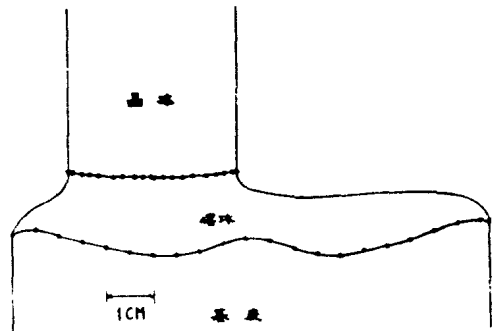


图4 偏心生长晶体时凝固和熔化界面的定量分布图

3. 结 果

用电子束加热的基座法生长了数百个晶体。在此，总结了直径约40毫米〔111〕晶体的典型性质。图5是一个41毫米直径、0.6米长的单晶照片。图中单晶棒是附着在生长单晶时未用完的残留的多晶基座上的。一般残留的基座的高度不超过20毫米。基座的光滑的圆形肩部表示出边缘熔化是连续可控的，这是晶体和基座轴之间的偏移放置（在此情况下为20毫米）所得到的结果，自动化控制系统使直径恒定在±0.5毫米之间。

在晶体生长期间，向熔体加入磷和硼来生长掺杂晶体。实际上不存在“典型的”轴向电阻率分布，这是由于在整个晶体生长过程中，加入掺杂剂的速度是能独立控制的（不象切克劳斯基生长法那样，在晶体中硼和磷的浓度随晶体生长的进行而增加）。沿着整个晶体保持轴向电阻率均匀性在±10%之内是可能的。观察到径向电阻率的分布是生长速度的函数（见图6）。用截面约1毫米²的细棒的单探针技

术测量径向电阻率数据，测试面是沿晶体的径向切割出来的，该晶体为30欧姆-厘米掺磷晶体，其生长速度范围是2.0~4.5毫米/分。在生长速度大约为4毫米/分时，径向电阻率的均匀性最好。

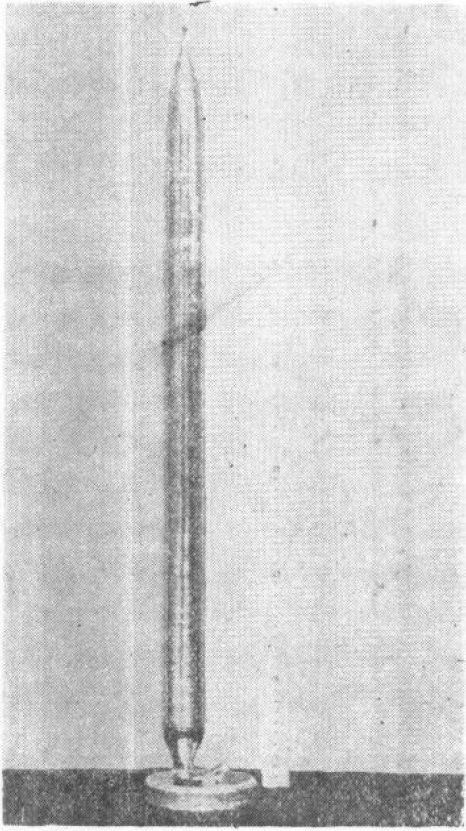


图5 用基座法生长的直径41毫米硅单晶

表1列出了用基座法生长的直径40毫米晶体的某些性质。表中径向电阻率梯度是用四探针在晶体断面中心(R_c)和二分之一半径($R_{\frac{1}{2}}$)处测量电阻率得到的。径向电阻率梯度可按下式计算：

$$\frac{(R_c - R_{\frac{1}{2}})}{R_c} \times 100$$

载流子寿命一般是50到100微秒。这与一次悬浮区熔有位错晶体的寿命相似，但是与多次区熔或无位错区熔晶体的寿命比较是低的。采用高频无接触法进行测试。位错的密度和分布与有位错的悬浮区熔晶体相似。位错阵列容易形成系属结构，而不易形成滑移。

表1 用基座法生长的直径40毫米晶体的典型性质

性 质	晶体上的位置		
	籽晶端	中 部	尾 部
体电阻率 (欧姆·厘米, N型)	34	31	29
径向电阻率梯度 (%)	0.6	0.3	5.0
寿 命 (微秒)	50	50	40
位错密度 (个/厘米 ²)	3×10^4	3×10^4	3×10^4
系属结构	0	0	1
最长系属结构 (毫米)	0	0	14
氧 含 量 (p.p.m.)	<0.05	—	<0.05
碳 含 量 (p.p.m.)	<0.3	—	<0.3

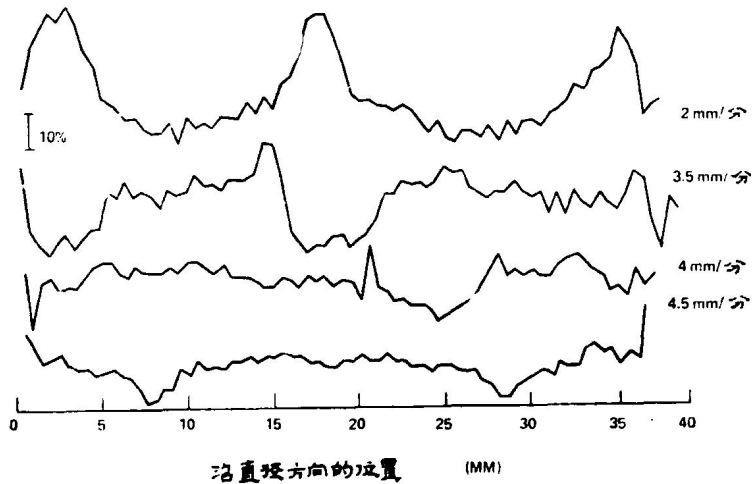


图6 径向电阻率分布和生长速度的关系

试图用此法生长无位错晶体，但一般未能成功。然而发现生产出的无位错晶体，没有浅底腐蚀坑存在，而这种腐蚀坑在无位错悬浮区熔晶体(111)面上用Sirtl 腐蚀剂腐蚀，常常形成旋涡状花纹。为了进一步检查旋涡状花纹缺陷，从真空悬浮区熔法和真空基座法生长的无位错晶体上，分别切下0.3毫米厚的圆形硅片，硅片用酸抛光，在水平管式炉中通纯氩，在950°C下，铜染色一小时，于是铜沿刃形缺陷沉淀。然后将片子从一半长的炉管中心以5厘米/秒的速度取出，并放在石棉板上冷却。对

每个片子进行X-射线照相，示于图7。在悬浮区熔硅片上看到的铜淀积的旋涡状花纹与deKock所描述的相似；而在基座法生长的晶体上看到的是均匀的淀积图形。对这两种晶体纵向切割的样品作了同样的研究，在悬浮区熔晶体上有条纹状的铜淀积图形；而在基座生长的晶体上看到的是均匀的图象。旋涡状缺陷一般认为是由空位群所组成的，这些空位群是与生长晶体的固液界面平行的。在基座生长中，较大的熔化表面明显地改变了空位群形成的动力学。

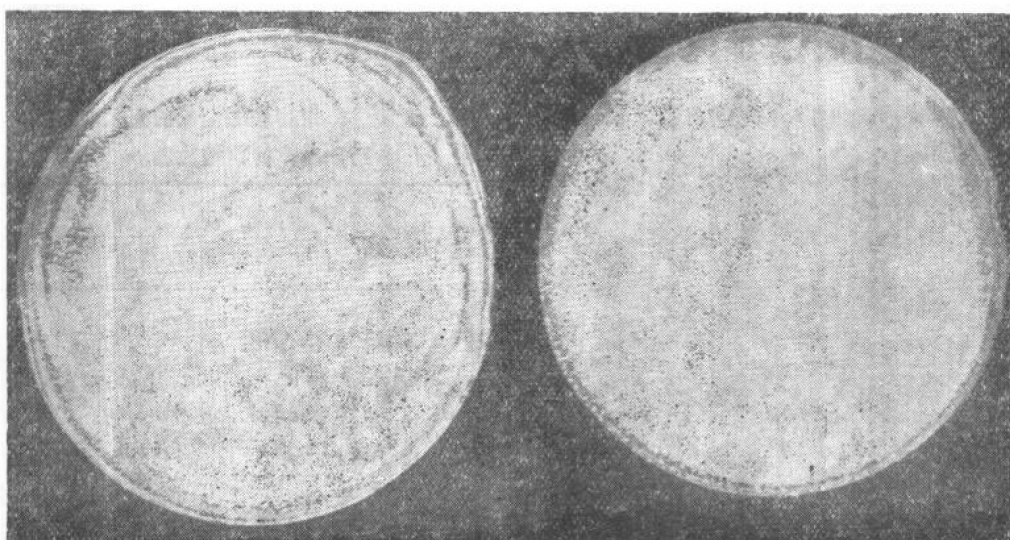


图7 铜染色硅片(111)面的(220) MoK_{α_1} X射线照片。左边是真空悬浮区熔无位错晶体；右边是基座法生长的无位错晶体。

对基座晶体作了很多红外光谱检查，氧和碳的含量分别小于0.05和0.3p.p.m.。中子活化分析表明从电子枪阴极来的钨的污染小于1.0p.p.b.。因为阴极距熔体是比较远的，而且在工作时相对地说是比较冷的($<2000^\circ\text{C}$)。

总之，用电子束加热基座法生长的(111)晶体的性质，与一次真空区熔晶体性质相似，只不过在无位错基座晶体中没有旋涡状点缺陷存在。电子束基座法也具有其它真空生长法所具有的一个主要问题——熔体中的未熔化硅粒在固-液-气界面上形成孪晶核。同时，由于硅的蒸汽淀积，在炉壁上形成的小颗粒剥落，其中一些掉在熔体上。图8示出在晶体表面上这

些颗粒形成孪晶核的放大250倍的扫描电子显微照片。用电子束微探针测定了颗粒的组成。定期地对熔融蒸气防护屏进行拆换和清洗，可使形成孪晶几率减至最小。采用此法的另一个困难是基座发生断裂。如果采用断裂了的或应力大的多晶基座，那么在加热时裂缝就会扩展，从而导致生长区非均匀的热损耗以及过早地终止晶体生长。

4. 总结和结论

用电子束加热的基座生长技术能在没有坍塌的情况下一次生产直径40毫米硅单晶，其性

质与一次悬浮区熔晶体相当或更好一些。比切克劳斯基法优越之处在于没有氧和碳污染，有较快的生长速度和可控的轴向掺杂均匀性。比悬浮区熔法优越之处在于生长速度较快、材料消耗较少（大直径基座单位重量材料消耗比小直径基座低）。电子束基座法的缺点是存在孪晶问题，仅限于一次生长，获得无位错单晶困难，并受到最大无应力基座尺寸的限制。

晶体的性质和生长的难易受到熔化和凝固界面形状的影响；而这些问题又取决于电子束强度及其直径，电子束和晶体轴相对于基座轴的位置，生长速度，以及整个热分布的几何形状。为了达到连续生产大直径晶体的目的，采

用偏置生长看来是很重要的。



图8 硅粒在晶体表面上形成的孪晶核扫描电子显微照片（250倍）

在集成电路加工中切克劳斯基和悬浮区熔硅的表面和体内的变化*

摘要：现今，切克劳斯基（Cz）硅专门用来做为集成电路的初始材料，这个优势主要由于这样的事实：悬浮区熔（Fz）硅锭虽然在纯度上比 Cz 材料高，但在足够的尺寸和无晶格缺陷方面却不宜采用。目前，有足够大的、无位错的区熔硅可以采用，并可能对器件的性能更加有利，值得器件制造者注意。Cz 和 Fz 硅衬底要经过制造双极型集成电路的前五个材料加工工序。这些工序是：抛光以后的氧化，作隐埋岛扩散用的光刻掩膜，磷扩入隐埋层，外延沉积和外延以后的再氧化。由于避免了机械应力和热应力以及不均匀扩散，Cz 和 Fz 的表面和体内都能保持无缺陷。讨论了在用非常薄的外延层制造的集成电路中，Fz 衬底的优越性可能大大地超过 Cz 衬底。

用户一直要求有较纯的和结构较好的单晶。因为制造固体电路的全部工序必然从表面开始，所以，我们作为器件制造者，尽一切可能地注意无缺陷表面的制备和保存。

半导体硅大量的使用在集成电路工业中，在1972年大约要消耗掉十万磅硅单晶。对于半导体材料来说，十万磅是一个很大的数量。所有这些硅都是用坩埚拉制的，这个方法

是由 Teal 和 Little 提出来的。Cz 单晶由于得到广泛的应用，在过去十年中，它的工艺也发展得很快。在另一方面，由 Theuerer 首先提出的悬浮区熔式的硅单晶的研制，在制备较好的结构和足够大的直径的单晶上也有了相应的进展。无论现在或将来，这个方法一定会比用切克劳斯基法得到的材料好。如今，可采用由 Fz 和 Cz 法提供的直径大于3吋的硅锭和

* 译自 Solid State Technology, vol. 15, No. 9, 1972, 39—43页