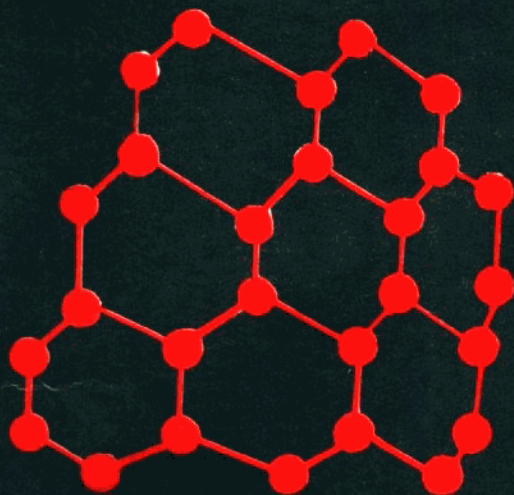


半导体材料技术丛书

半导体硅工艺学

周福生 刘宜家 编审
刘宜家 梁李成 译校



成都科学技术大学

1990. 6



内 容 提 要

《半导体硅工艺学》是一部半导体材料技术丛书之一，全套半导体材料技术丛书由《半导体硅工艺学》、《半导体材料硅及其应用》、《元素半导体及其检测评价技术》、《晶片工艺学》四部编译书籍组成。

《半导体硅工艺学》的内容有多晶硅、单晶硅生长；连续拉晶、粒状多晶硅工艺；晶体的完整性；外延；在绝缘体上生长硅（SOI）；硅片加工；吸除；杂质扩散；晶体缺陷；离子注入及半导体常用术语简易说明等。

本书重点阐述了半导体硅晶体生长、外延、杂质扩散和离子注入等工艺技术及其与器件的关系。这是一部满足现阶段我国半导体硅生产研究、开发和发展的需要，为提高从业人员对本学科的理论技术素质，具有现实意义的适应性教材和参考书。

本书可供大专院校半导体材料、电子材料、半导体器件、半导体物理、冶金、化工等专业的广大师生以及从事上述专业的广大工程技术人员、科研和设计人员阅读和参考。也可作为电子、半导体材料领域《继续工程教育》的用书或参考书。

序 言

材料、交通、能源和信息是当今社会发展的四大支柱产业。而半导体材料是人类信息化社会技术进步的物质基础与先导,是现代高技术发展必不可少的最重要的新兴功能材料之一。也是世界新材料领域中发展速度和技术进步最快、产量增加最大、品种更新最多的新材料,业已成为投资密集、人才密集、技术密集的高新技术新兴行业,为世界各国所关注。当今半导体元器件 90% 以上是用半导体硅制备的,因而,硅业已成为半导体材料的主体。可以说,当今信息时代已进入了“硅器”时代。

为振兴硅业,迎接“硅器”时代的挑战与机遇,势必以开拓人才为根本,以科教为基础,因而峨嵋半导体材料厂、所教育委员会决定,旨在推进继续工程教育工作的开展,有必要系统地搜集、撰写有关半导体硅材料的性能、结构、工艺、技术和检测,并包括硅材料与器件的关系;深加工与工程技术;生产与管理;科研与试制;应用与开发;发展与展望等诸方面的理论与实践相结合的科技资料,要求汇编成册,面向广大科技人员服务。我们带着上述任务宗旨,试编译了《半导体硅工艺学》、《晶片工艺学》、《半导体材料硅及其应用》、《元素半导体及其检测评价技术》这套半导体材料技术丛书,拟陆续出版,内部发行。

原计划与外商公司联合完成书稿,由于种种原因未能如愿,深表遗憾。

从搜集到的资料看,原作者阿部 孝夫、小切间 正彦、谷口 研二、前田 和夫、小佐保信等日本专家学者功底着实,理论与实际结合紧密,实用性、可读性强,适合我们现实的需要,值得编译交流。其内容较为系统、丰富、新颖,选编以理论与实践并重,适合于半导体硅行业有关人员选用,可供从事半导体、电子材料、半导体器件、半导体物理、冶金、化工等生产、管理、科研、设计、开发和教学人员参考;也可作为上述专业领域《继续工程教育》的用书或参考书。

本书在编译出版过程中,得到了峨嵋半导体材料厂、所总工程师办公室、教育培训办公室、科技情报研究室等方方面面的领导及有关同志的支持和协助,一并致谢!

由于我们水平有限,了解的不多,再加上时间仓促,工作量大,人手少,本书难免存在一些问题和错误,敬请读者批评指正,不胜感谢。

周福生 刘宜家

1990 年 3 月于峨眉山市

峨嵋半导体材料厂

峨嵋半导体材料研究所

责任编辑:刘宜家
封面设计:刁 斌

定价:12.00 元
(内部发行)

目 次

第一章 晶体与外延	1
1.1 晶体与器件的关系 (小切间 正彦)	1
1.1.1 序论	1
1.1.2 p-n 结特性	3
1.1.3 双极晶体管	3
1.1.4 MOS 器件	4
1.2 硅单晶的生长 (阿部 孝夫)	5
1.2.1 引言	5
1.2.2 多晶硅	6
1.2.3 单晶硅的制法	11
1.2.4 单晶硅连续拉晶法的研究	15
1.2.5 单晶硅和硅片	16
1.2.6 日本硅制造厂家	17
1.3 硅片加工 (阿部 孝夫)	17
1.3.1 各工序的说明	19
1.3.2 硅片大直径化动向	24
1.4 晶体完整性 (阿部 孝夫)	26
1.4.1 硅的晶格缺陷	26
1.4.2 硅单晶中的点缺陷和二次缺陷	34
1.4.2.1 引言	34
1.4.2.2 FZ 晶体中的点缺陷和二次缺陷	37
1.4.2.2.1 利用透射电子显微镜观察 A 缺陷	37
1.4.2.2.2 因引入点缺陷的热处理而引起的二次缺陷的行为	37
1.4.2.2.3 不同种类杂质引起的点缺陷和二次缺陷的形成和消失	39
1.4.2.2.4 生长时的温度梯度与点缺陷	42
1.4.2.3 CZ 晶体中的点缺陷和二次缺陷	42
1.4.2.3.1 R-OSF 的形成	42
1.4.2.3.2 因急冷而引起的氧的异常析出	45
1.4.2.4 FZ 晶体和 CZ 晶体中点缺陷的浓度及其分布	47
1.4.2.5 完美晶体的生长条件与条纹	49
1.4.2.6 结论	50
1.4.3 从熔体中进行晶体生长	50
1.4.4 杂质分凝	57
1.4.5 氧的分凝系数	61
1.4.6 生长中形成的缺陷	63

1.4.7	氮及其它掺杂杂质	65
1.5	外延 (小切间 正彦)	67
1.5.1	外延生长原理及反应理论	67
1.5.2	掺杂	74
1.5.3	外延生长装置	74
1.5.4	生长层厚度的均匀性及反应管内的气流分析	77
1.5.5	外延生长的诸问题	79
1.5.6	实际生长工序	83
1.5.7	外延生长层的评价	84
1.5.8	外延生长技术的新发展	87
1.5.9	分子束外延	90
1.6	在绝缘体上生长硅 (小切间 正彦)	96
1.6.1	总论	96
1.6.2	蓝宝石上外延硅	97
1.6.3	利用局部退火法实现单晶化	98
1.6.4	SOI 结构的应用	100
1.7	吸除 (小切间 正彦)	100
1.7.1	总论	100
1.7.2	外吸除	102
1.7.3	内吸除	102
第二章	晶体生长的基本方法及其设想	107
2.1	熔融体固化法	107
2.2	从溶液析出晶体的方法	111
2.3	从气相析出晶体的方法	126
2.3.1	均匀成核	128
2.3.2	不均匀成核	129
2.4	外延生长	133
2.5	方法的发展和组合	137
第三章	杂质扩散 (谷口 研二)	138
3.1	引言	138
3.2	杂质扩散与半导体器件 (井上 森雄)	138
3.2.1	扩散与器件的关系	139
3.3	杂质扩散机理 (水尾 洋一)	140
3.3.1	引言	140
3.3.2	硅中的杂质扩散和点缺陷	140
3.3.3	杂质扩散机理	141
3.3.4	硅中点缺陷的构造	142
3.3.4.1	Si 和 SiO ₂ 膜氮化对 Si 中点缺陷浓度的影响	142
3.3.4.2	硅中点缺陷与表面的相互作用	142

3.3.4.3 硅晶体中点缺陷的扩散	143
3.3.4.4 高浓度磷扩散对硅中点缺陷浓度的影响	144
3.3.5 高精度工艺模拟	145
3.3.6 结语	146
3.4 杂质扩散的方法	146
3.5 扩散层的评价	147
3.5.1 杂质浓度和载流子浓度	147
3.5.2 晶体缺陷分布	148
3.6 晶体中的杂质扩散模型及扩散方程式 (谷口 研二)	149
3.6.1 空位扩散机理	150
3.6.2 扩散杂质原子的分布	152
3.6.3 存在外场时的杂质扩散	154
3.7 硅单晶中杂质扩散的机理	156
3.7.1 掺杂杂质的扩散	156
3.7.2 高浓度杂质扩散	158
3.7.3 杂质扩散技术	163
3.7.4 重金属杂质的扩散	164
3.7.5 氧化气氛中的杂质扩散	167
3.7.6 杂质在 Si / SiO ₂ 界面的再分布	170
3.8 氧化膜中的杂质扩散	171
3.9 多晶中的扩散	173
3.10 扩散层深度及杂质分布的检测评价	175
3.10.1 测定扩散层深度的方法	175
3.10.2 扩散层的电阻	176
3.11 扩散引起的缺陷	179
3.11.1 伴随高浓度杂质扩散而发生的位错	179
3.11.2 杂质的析出	180
3.12 扩散技术存在的问题	180
3.13 扩散技术的展望	181
第四章 离子注入 (谷口 研二)	185
4.1 离子注入和器件的关系	185
4.1.1 在 MOS 器件方面的应用	185
4.1.2 在双极器件方面的应用	187
4.1.3 离子注入在非掺杂方面的应用	188
4.2 离子和晶体构成原子的相互作用	188
4.2.1 注入离子的能量损失过程	189
4.2.2 注入离子的分布	193
4.2.3 溅射	201
4.2.4 离子注入损伤	202

4.3 离子注入层的热处理	205
4.3.1 借助热处理恢复晶体完整性	206
4.3.2 借助热处理恢复离子注入层的电特性	209
4.3.3 激光退火	211
4.4 离子注入装置	214
4.4.1 离子源和离子束的引出	215
4.4.2 离子的质谱分析	215
4.4.3 扫描系统	216
第五章 深度加工中存在的问题 (前田 和夫)	218
5.1 器件将来的动向与工艺技术	218
5.1.1 工艺技术存在的问题	218
5.1.2 工艺技术的未来状况	218
5.1.3 事例研究	218
5.2 制造中存在的问题 (小佐保信)	228
5.2.1 从开发试制到批量生产中存在的问题	228
5.2.2 不良因素的说明和提高成品率的措施	229
5.2.3 从加工流水线所看到的制造技术方面存在的问题	229
5.2.4 自动化和无尘化	229
5.2.5 大直径的动向	229
附录 半导体常用术语 (简易说明) 一览	242

第一章 晶体与外延

1.1 晶体与器件的关系

1.1.1 序论

目前,用硅(Si)单晶可以制作各种各样的器件,而衬底单晶要求的特性是多种多样的。最基本的晶体特性一般要求高纯度且无位错。自六十年代开始,作为大规模集成电路(LSI)用硅片,一般使用高纯度、无位错单晶,这种单晶已经可以用悬浮区熔法(FZ法)或切克劳斯基拉晶法,即直拉法(CZ法)进行晶体生长。在这种高纯硅中,通过扩散、离子注入等手段引入各种杂质(掺杂),以制作具有某种机能的器件。表 1-1 以一览表的形式列出了各种器件及其使用的晶体。太阳能电池、大面积显示器件用薄膜晶体管(thin-film-transistor, TFT)等要求低成本的器件,反而不用高纯单晶硅,而用多晶硅或非晶硅。除此以外,几乎都用单晶硅。尤其是要求用高纯、高阻单晶的高耐压晶闸管、二极管等,往往使用区熔(FZ)单晶。另一方面,

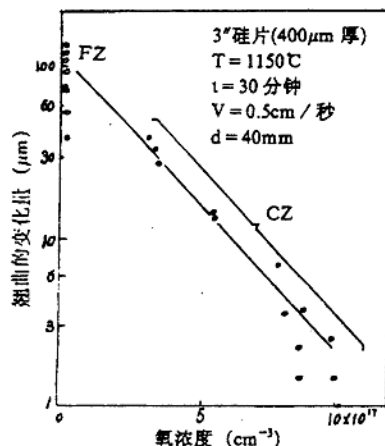


图 1-1 晶体中的氧含量与硅片翘曲的关系⁽¹⁾

表 1-1 各种器件及使用的晶体

主要器件		一般使用的晶体	对晶体的要求
MOS	存储器 IC	CZ 单晶	高纯度、低缺陷
	一般数字 IC	CZ 单晶	同上
	CCD 摄像器件	CZ 单晶	高纯度、低缺陷、控制氧浓度
	薄膜晶体管(TFT)	多晶硅、非晶硅(α -Si)	低成本
双极集成电路		CZ 单晶(+外延片)	高纯度、低缺陷、控制氧浓度
二极管	一般二极管	CZ 单晶(低阻+外延)	高浓度掺杂、寿命控制
	高耐压二极管	CZ、FZ 单晶(高阻)	高纯度、低缺陷
	闸流晶体管	FZ 单晶(高阻)	低氧、低碳、低缺陷
	光敏元件	CZ 单晶	低缺陷、控制氧浓度
	太阳能电池	单晶、多晶、非晶硅	低成本、高寿命

在经多种热处理工艺而制作的 LSI 用单晶中，大多用含有一定程度氧的 CZ 单晶。这是因为含有一定程度氧的晶体，晶体完整性好，即使经多种热处理，硅片的翘曲也少。图 1-1 示出了晶体中的氧含量与硅片翘曲的关系⁽¹⁾。这种晶体中的氧含量还与后面叙述的内吸除（本征吸除）（IG）有关。金属-氧化物-半导体大规模集成电路（MOSLSI）往往用体单晶（一般含氧单晶），而双极 LSI 大多用后述的外延晶体（控氧晶体）。

一般应用的半导体用硅单晶，纯度非常高，宏观缺陷也接近于全无。然而，多数场合含有许多微小缺陷（例如：点缺陷、位错环、析出物、堆垛层错），可以以所谓旋涡缺陷的形式观察到。另外，由于热处理也引入一些不需要的杂质、位错等。表 1-2 列出了有代表性的晶体缺陷、杂质及其对器件特性的影响。

表 1-2 硅单晶中有代表性的晶体缺陷及其对器件特性的影响

晶体缺陷		存在形态	对器件特性的影响	形成(引入)原因
位 错 堆垛层错 析 出 物		网目状、环状 在(111)面上扩张 片状、多面体等	p-n 结漏电，载流子寿命缩短	应力 应力、杂质 杂质
			p-n 结漏电 p-n 结漏电，耐压不良等	
点缺陷	原子空位 间隙原子	单独或聚合体状	通过产生位错、堆垛层错等二次缺陷而引起 p-n 结漏电、耐压不良等	离子注入 急冷
杂 质	氧、碳	同 上	因发生 n 反型、堆垛层错而引起漏电	生长时的坩埚气氛
	重金属杂质 碱金属杂质	单独或析出物 单 独	P 反型、载流子寿命缩短 V_{FH} 变化	工艺中的污染 同 上

杂质的影响因其种类不同，对器件特性的影响也有很大的变化。笼统地说，重金属杂质（Fe、Cu、Cr、Au、Pt 等）使载流子的寿命缩短，碱金属杂质（Na、K、Li 等）可使氧化膜中的可动离子浓度增大。为了控制器件特性，也有掺入这些杂质的，如为使硅晶闸管等开关器件的工作速度加快，Au、Pt 等一般用作使少子寿命缩短的损寿物（lifetime killer）（半导体内使载流子寿命缩短的杂质）。但是，一般地说，多数场合，不希望有这些杂质，尤其是 Fe、Cu、Cr 等将成为载流子的形核—复合中心（generation-recombination, G-R center），与 Si 之间形成络合物、沉淀析出物，是发生位错环的原因。关于杂质元素的影响，本文仅限于以上的叙述，主要叙述晶体缺陷对器件特性的影响。一般地说，从晶体缺陷对器件特性的影响这一点来看，只要研究晶体缺陷集中表现在位错这一点就可以了。例如，堆垛层错是位错的一种，析出物由于和其母相（Si）的晶格不匹配成为畸变的原因而最终产生位错（位错环）。另外，间隙原子、空位等点缺陷也因形成聚合物（cluster）而最终形成位错环。因此，作为有代表性的一例，本文研究位错（线缺陷）或堆垛层错（面缺陷）对器件特性的影响。晶体缺陷对器件特性的影响，最基本的是 p-n 结特性，进而考虑对双极晶体管的影响。金属-氧化物-半导体（MOS）晶体管的情况，从 SiO_2/Si 界面特性左右器件特性这一点来说，晶体缺陷的影响也不同。本文拟以这三类器件为重点，叙述晶体缺陷与器件特性的关系。

1.1.2 p-n 结特性

p-n 结是半导体器件的基本特性, 缺陷对这种结特性的影响是对器件特性的最基本的影响。在位错中, 一般因科特雷尔 (cottrell) 效应而含有重金属等杂质, 因此, 电活性度增大。这样的位错 (或堆垛层错) 若横贯 p-n 结, 则位错部分因形成载流子的形核复合中心而扰乱结特性。另外, 因扩散而形成 p-n 结时, 杂质沿位错产生增强扩散 (pipe 扩散) 而使结面变得不平坦。这些影响作为电特性表现为使二极管的电流-电压特性 (I-V 特性) 的逆特性低劣, 即显然存在逆特性的漏电流增大, 击穿电压 (V_B) 降低。图 1-2 示出了因位错密度不同, I-V 特性的典型变化^[2], 堆垛层错的情况也有同样的趋势。但是, 如上所述, 这些缺陷的影响因电活性度不同而有很大的变化, 故不能一概而论。众所周知, 含有电活性堆垛层错的二极管, 其 I-V 特性如图 1-3 所示。一般可分为 $I \propto V$ 、 $I \propto V^{0.62}$ 、 $I \propto V^n$ ($n \approx 4.75$) 三个区域^[3]。无缺陷二极管的情况没有这种 $I \propto V^n$ 区域。若在显微镜下观察含有缺陷的二极管的击穿状态, 则往往可以看到被称作微等离子区的辉点。这是由于在存在缺陷的地方引起电场集中, 电场局部增大的缘故。另外, 对 I-V 特性的逆特性来说, 由于缺陷的存在状态不同而呈现多段击穿、软击穿、扭折 (kink) 击穿等各种各样的击穿形态。

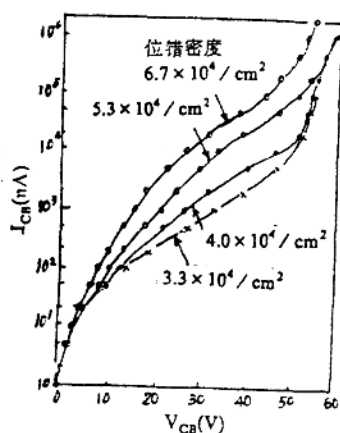


图 1-2 含有位错的二极管的 I-V (电流-电压) 特性

引自: K.V.Ravi, "Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon", P.237, John Wiley (1981)

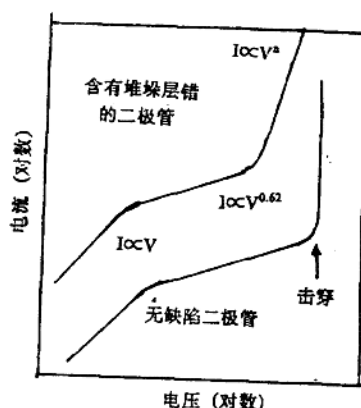


图 1-3 二极管的电压-电流特性

利用在 p-n 结处的光电效应的器件有摄像器件。这种场合, 由于部分漏电流而引起的缺陷部分往往可以看到“白点”。一般认为, 摄像器件是对缺陷非常敏感的器件。

1.1.3 双极晶体管

双极晶体管是在一元器件中含有两个 p-n 结 (基极-发射极、集电极-基极, 各自用

B-E、C-B 表示) 的器件, 实质上, 晶体缺陷的影响与晶体缺陷对 p-n 结的影响相同, 即 B-E 耐压 V_{BE} 、C-B 耐压 V_{CB} 降低。但是, 若晶体管微细化, 基极宽度变窄, 则如图 1-4 所示, 有时被称作 C-E (集电极-发射极) 通路的异常扩散区贯穿基极内, C-E 间的耐压 V_{CE} 完全消失。这一般称作 C-E 短路。很早以前, C-E 短路就作为双极晶体管的不良原因而受到人们的重视。实质上, 无论是堆垛层错, 还是位错, 对 C-E 特性的影响几乎相同。位错密度或堆垛层错密度 (D) 与晶体管不良率 (R) 之间有如图 1-5 所示的关系, 即 $R = A_E \cdot D^n$ 。式中, A_E 是晶体管的发射极面积, 是与基极宽度等有关的常数。因此, 多数场合, 位错等的分布图和不良晶体管的分布图非常一致。由此可见, 双极晶体管的特性对晶体缺陷的存在非常敏感, 双极 LSI 的场合, 不用说, 使用的晶体本来就含有缺陷, 所以, 必须设法将工艺中产生的缺陷抑制到最小限度。

1.1.4 MOS 器件

金属-氧化物-半导体 (MOS) 器件是与双极晶体管不同的、是使多数载流子工作的器件, 故晶体缺陷的影响比双极晶体管小。然而, MOS 器件其源、漏极是由 p-n 结形成的, 如后所述, 晶格缺陷对这些结的影响今后也不能轻视。此外, 如上所述, 作为 MOS 器件特有的问题, 还有晶体中 Na、K 等碱金属杂质存在的影响。对 MOS 器件特性有较大影响的部分有氧化膜、 SiO_2/Si 界面处、p-n 结 (MOS 晶体管的源、漏极部分, CCD 的 Charge bucket 部分), 而晶体缺陷影响的部分主要是 SiO_2/Si 界面和 p-n 结接合部。关于涉及前者的位错等的影响虽然还没有太多的报道, 但由于位错的存在, 可以看作在界面的悬挂键被切断, 故可以看作是成为固定电荷的原因。另外, 如上所述, 若在 p-n 结处存在缺陷, 则二极管的反向耐压降低, 所以产生来自结合部的电荷漏泄, 或使 MOS 动态随机存取存储器 (DRAM) 的更新时间缩短, 或降低电荷耦合器件 (CCD) 的电荷传输效率。对使用 CCD 的摄像器件及大容量 MOS 存储器来说, 因信息处理所需的电荷量少, 故一般认为, 即使少量的电荷漏泄, 对器件特性也有很大的影响。因此, 虽说是 MOS 器件, 但对微细器件来说, 必须使用晶体完整性好的晶体。

以上虽以位错为重点叙述了晶体缺陷对器

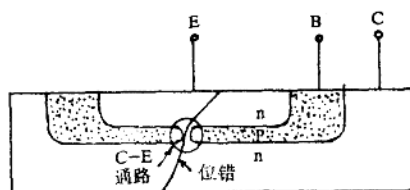


图1-4 集电极-发射极(C-E)通路的模式图

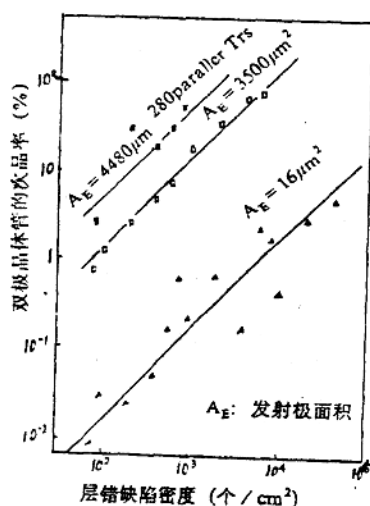


图1-5 层错缺陷密度与晶体管次品率的关系

件特性的影响, 但器件将来进一步微细化时, 过去不太作为问题的点缺陷及其聚合物等微缺陷对器件特性有何影响, 关于这一点, 过去没有加以阐明, 还有待于今后的研究。

1.2 硅单晶的生长

1.2.1 引言

电子器件, 尤其是 IC 硅片所需求的条件有如下三个。其一, 必须具有所需的电学特性, 即必须在限定的地点和时间形成所需的电子和空穴。其二, 这种晶体必须能够批量稳定生产。其三, 易适于器件工艺过程的微细加工。

要满足这些条件, 首先要研究单晶结构。目前的器件结构已经可在几百~几千 Å (埃) 大小的单位下进行加工, 在硅片的任何地方, 必须满足原子级的晶体完整性。另外, 不管何种基片, 为了获得重复性好的相同性质, 原子聚集而形成的基本结构在三维空间周期性重复排列的物质, 也就是说, 单晶是适合的。

表 1-3 半导体的价带和导带间的禁带宽度值
(i=间接禁带宽度, d=直接禁带宽度)

晶 体	禁带宽度	E(eV)		晶 体	禁带宽度	E(eV)	
		0 K	300 K			0 K	300 K
金刚石	i	5.4		HgTe	d	-0.30	
Si	i	1.17	1.14	PbS	d	0.286	0.34-0.37
Ge	i	0.744	0.67	PbSe	d	0.165	0.27
α Sn	d	0.00	0.00	PbTe	d	0.190	0.30
InSb	d	0.24	0.18	CdS	d	2.582	2.42
InAs	d	0.43	0.35	CdSe	d	1.840	1.74
InP	d	1.42	1.35	CdTe	d	1.607	1.45
GaP	i	2.32	2.26	ZnO		3.436	3.2
GaAs	d	1.52	1.43	ZnS		3.91	3.6
GaSb	d	0.81	0.78	SnTe	d	0.3	0.18
AlSb	i	1.65	1.52	AgCl		-	3.2
SiC(六方)		3.0	-	AgI		-	2.8
Tc	d	0.33	-	Cu ₂ O		2.172	-
ZnSb		0.56	0.56	TiO ₂		3.03	-

a) HgTe 是半金属; 禁带重叠。

一般文献: D.Long, "Energy bands in semiconductors", Interscience (1968); 另有 "the A.I.P. Handbook", 3rd ed., Sec. 9.

单晶因原子的结合状态不同, 一般可分为如下五类。即分子晶体、离子晶体、金属晶体、具有氢键的晶体和共价键晶体。在这些晶体中, 自由电子及空穴而形成的最外层电子(价电子)是共价晶体共有的一部分, 要控制晶体中的电子及空穴获得自由的比率, 因其结合状态不同, 并由各自物质固有的能带结构的禁带宽度(表 1-3)所决定。共价键晶体有 IV 族元素的金刚石(碳)、Si、Ge、Sn 晶体, 进而, 由 III 族的 Ga(镓)和 V 族的 As

(砷) 制备的 GaAs 单晶, 及由 II 族的 Cd 和 VI 族的 Te 制备的 CdTe 单晶之类的化合物半导体, 也是共价晶体, 它们具有各自不同的性质。要从这样的共价晶体中选择实际的半导体晶体, 必须满足如下两个物理性质。

其一, 有适当的禁带宽度; 其二, 掺杂某种杂质可任意改变晶体的电阻率。例如, 如表 1-3 所示, 金刚石禁带宽度极大, $E_g = 5.4$ 电子伏 (eV), 为绝缘体。电子器件是由少数载流子和多数载流子作用而成立的, 而这种场合, 在室温下, 少数载流子数几乎为零。另外, 要获得少数载流子, 没有适当的掺杂杂质。基于这一理由, 金刚石难以制作器件基片。当然, 不能进行硅那样的熔融液生长, 因为是在超高压的溶媒中生长, 故不能得到大的晶体。另一方面, Ge (锗) 的禁带宽度为 0.67, 比硅小。因此, 在室温下, 已经自然产生电子, 在一般的器件中不能使用。Sn 虽然是共价晶体, 但却因为没有禁带宽度, 而具有金属性质。

在 III-V 族化合物半导体中, 特别值得期待的 GaAs 单晶具有如下优良的特性, 即:

①禁带宽度大, 为 1.43 电子伏, 在高温下, 与硅比较, 具有稳定的电特性。也就是说, 在室温下, 噪声小。②能带间的电子跃迁, 硅虽是间接跃迁 (表 1-3), 但能量不是光, 而是变成热; 对于能够直接跃迁的 GaAs 来说, 能够使其发光。③晶体中的电子迁移率大, 为硅的 5.5 倍, 今后能够期待用于高速传输大量的信息、情报等。但是, 如引言所述, 对于批量稳定生产来说, 还有如下困难:

1、Ga 和 As 在地球上的储量对半导体的需要并不是不足, Ga 存在于铝土矿中, 在铝的精炼中作为副产品而得到; As 产生于铜的精炼中。也就是说, 要想直接进行生产, 成本非常高。

2、单晶生长非常困难, Ga 和 As 的比率, 即来自化学计量的偏差, 直接影响电特性。因为一面进行单晶生长, 一面 As 从表面蒸发。另外, 生长无位错单晶困难等。基于这些原因, 难以大批量生长大型单晶。

一般认为, 从批量生产的角度来看, GaAs 是罕见的今后能够代替硅单晶的物质。

1.2.2 多晶硅

多晶硅的初始原料为硅石 (SiO_2)。虽然从地球表面到数千米的地壳中, 90% 以上是由含 SiO_2 的硅酸及硅酸盐组成的, 但纯度高的硅石仅产于有限的地区。天然形成单晶的硅石为水晶, 将硅石熔化, 可以制得器件工艺的氧化及扩散用的石英管; 同样, 可以制得在 CZ 法晶体生长中使用的石英坩埚。另一方面, 半导体级多晶硅 (electronic grade silicon, EG-Si) 的特征是: 一旦制得三氯氢硅 (SiHCl_3) 化合物, 则可利用其还原反应制得半导体级硅。制造流程示于图 1-6。

a. 制造工序

(1) 为了从硅石中分离 O (氧), 在图 1-7 所示的电弧炉中, 用煤、焦炭、木片等, 利用碳的还原反应, 可得到熔融硅。冷却了的硅一般称作冶金级 (金属级) 硅 (metallurgical grade Silicon, MG-Si), 纯度为 98% 左右。MG-Si 的大部分用作炼铁时的脱氧剂、Al-Si 合金及硅树脂 (Silicon polymer) 的原料。最近, 采用各种物理提纯法, 也用作太阳能级硅 (Solar grade Silicon, SOG-Si)。EG-Si 仅使用整个冶金级硅的

1%左右。

(2) 磨成细粉的硅在模式化的图 1-8 所示的沸腾炉内和氯化氢反应，生成三氯氢硅。

	反应工序	功 耗
还原电弧炉	$\text{SiO}_2(\text{S}) + 2\text{C}(\text{S}) = \text{Si}(\text{L}) + 2\text{CO}(\text{g})$	15KWH / kg Si
沸腾炉	金属级硅 $\text{Si}(\text{S}) + 3\text{HCl}(\text{g}) = \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1.2KWH / kg Si
精馏塔	$\text{SiHCl}_3(\text{l}) = \text{SiHCl}_3(\text{g})$	150KWH / kg Si
化学气相沉积炉 (CVD 炉)	$\text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Si}(\text{S}) + 3\text{HCl}(\text{g})$	150KWH / kg Si
单晶装置	半导体级硅	150KWH / kg Si

图 1-6 半导体级硅制造的四个基本工序及单晶工序功耗一例

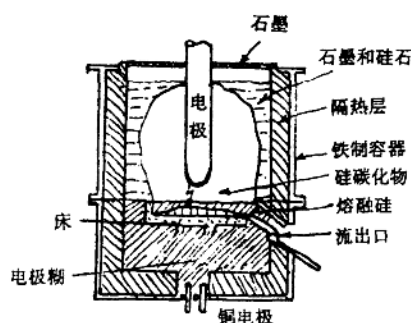


图 1-7 金属级硅用电弧炉的剖面图

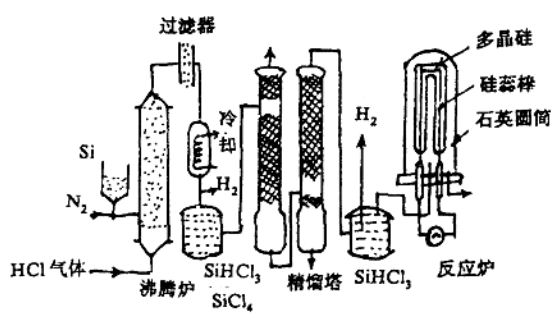


图 1-8 多晶硅的制造装置

(3) 精馏这种三氯氢硅（沸点 31.8℃），纯度可大幅度提高。碳含量可降到 1ppba (parts per billion atomic, $5 \times 10^{13} / \text{cm}^3$) 以下。

(4) 最后利用高纯氢和三氯氢硅的还原及热分解反应所制得的半导体级硅，再在单晶装置中制得单晶硅。在图 1-7 的化学汽相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 反应炉中，将立着的硅蕊棒加热到 1100℃ 左右，通过 200~300 小时的化学汽相沉积，使 Si 析出，直径达 150~200mm。

多晶硅制造各工序及单晶工序的消耗功率（功耗）一例示于图 1-6。

半导体级多晶硅 (EG-Si) 是在人工大量生产的物质中纯度最高的物质。多晶硅中的杂质分析，对重金属杂质而言，采用中子活化分析 (neutron activation analysis, NAA) 是适宜的；对轻元素而言，采用电荷粒子活化分析 (charged particle activation analysis,

CPAA) 是适宜的。半导体所需的多晶硅纯度一例列于表 1-4。另一方面, 对半导体晶体来说, 必须对决定电阻率的杂质 (Ⅲ、V 族元素) 进行定量测量, 这种场合, 一旦拉制单晶之后, 就要通过电阻率测量进行检测, 但是, Ⅲ族和 V 族元素互相补偿时, 不能用电阻率加以决定。这种情况, 一般采用能独立地检测杂质种类和浓度的光激发光法。另外, 对单晶试样, 若用红外吸收法, 可简便地测定 C、N、O (氧) 的浓度。ASIMI 多晶硅质量指标列于表 1-5; 日本多晶硅生产的变化列于表 1-6; 发达国家多晶硅产能及实际能力列于表 1-7; 脱氢半导体级粒状硅质量指标列于表 1-8。

表 1-4 初始原料多晶硅要求的纯度

Ⅲ族元素	< 0.3ppba
V族元素	< 1.5ppba
重金属	< 0.1ppba(a)
碳	< 300ppba(b)
氧	< 50ppba(b)
其它	< 0.001ppba(a)

a) 中子活化分析; b) 红外吸收法的检出下限。

表 1-5 ASIMI 多晶硅质量指标

		超纯级	标准级
B	PPTa	< 9	< 20
P	PPTa	< 10	< 60
C	PPma	< 0.1	< 0.12
其它杂质(Al, Ga, In, As, Sb)	PPTa	< 2	< 5
N 型电阻率(典型值)	Ωcm	> 20000	> 2200
寿命值	$\mu\tau$	> 8000(FZ)	> 200(CZ)

表 1-6 日本多晶硅生产的变化

年 度	多晶硅 产量(t)	进口(t)	依赖 进口	年 度	多晶硅 产量(t)	进口(t)	依赖 进口
1975	215	31	12.6	1983	649	800	55.2
1976	277	49	15.0	1984	913	1300	58.7
1977	283	50	15.0	1985	1673	1300*	43.7
1978	254	90	26.2	1986	2074	1300*	32.5
1979	331	210	38.8	1987	1637	1000*	37.9
1980	470	280	37.3	1988	1541	1500	
1981	576	400	41.0	1989 预测值	1500		
1982	590	550	48.2	实际值	1754		

资料来源: 新金属协会

ASIMI 有两套能生产 1500 吨硅烷的装置。随着硅技术的发展, 需要更多的、更为高纯的多晶硅。SiCl₄ 经氢化和歧化反应制取硅烷而获得多晶硅, 将是一种较有前途的工艺。

粒状硅可在沸腾反应器中通过高纯硅烷的分解制成。Ethyl 生产的粒状硅, 其颗粒大小为 0.15~3mm, 平均 0.5mm, 可作 CZ 拉晶用料和连续拉晶用料。脱氢半导体级粒状硅质量指标如表 1-8 所示。

表 1-7 发达国家多晶硅产能及实际能力

企业(工厂)名称	公称能力(吨)	实际能力(吨)
日本	2850	2350
德山曹达	1200	1000
高纯硅	1080	960
大阪钛制造	500	360
小松电子金属	70	30
美国	3450	2750
Hemlok Semiconductor	2200	1800
Advanced Silicon Materials Inc	1250	950
德国	3500	2400
Wacker Chemitronic Corp	3000	2000
Huls MEMC	500	400
美国 Ethyl Corp.(世界唯一生产粒状多晶硅的厂家)	1250	1250
合 计	11050	8750
中 国	100~120	60~80

资料来源: 引自周福生, 刘宜家“半导体硅材料跨入90年代的新进展”, 《'92全国硅材料学术年会论文集》, 1992年10月, P.19.

表 1-8 粒状多晶硅质量指标

B	1000~3000	Ωcm
P+As	300~1000	Ωcm
过渡金属	< 10	ppba
C	< 0.3	ppma
含 H ₂ 量	< 3	ppmw

注: 表1-5、表1-8引自徐冬良“硅材料的目前状况及一些发展趋势”, 《'92全国硅材料学术年会论文集》, 1992年10月, P.27~28.