

[英] D.J. 科利弗 著

李玉增 钱嘉裕 王富咸 译

化合物半导体工艺

HUAHEWU BANDAOTI GONGYI

冶金工业出版社

化合物半导体工艺

【英】D. J. 科利弗 著

李玉增 钱嘉裕 译
王富咸

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

山西新华印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张13 $\frac{1}{8}$ 字数349千字

· 1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷

印数00,001~3,500册

统一书号: 15062·3475 定价1.65元

译 者 的 话

本书译自英国皇家雷达研究所 David J. Colliver 著，1976年出版的《Compound Semiconductor Technology》一书。在翻译过程中，中国科学院半导体研究所许振嘉同志曾给以热情的指导和帮助，并得到了北京有色金属研究所葛惟铤同志以及冶金部有色金属研究院不少同志的支持和协助，在此一并表示深切感谢。

由于我们的专业理论和外文水平都有限，所以误译或错译之处在所难免，诚恳地希望读者批评指正，提出宝贵意见。

译 者

一九七八年八月于北京

前 言

自从 J.B. 耿首先发现砷化镓中的微波振荡以来，十三年已经过去，而皇家雷达研究所科研小组指出磷化铟作为振荡器材料有许多潜在的优点也已经五年了。这两种物质之所以有很大的发展前途，是因为它们依靠转移电子现象可以产生固体微波。而且，微波混频管、变容二极管、场效应晶体管、光电器件、快速逻辑元件和雪崩二极管的进展对很多其它同类器件的发展也是有利的。

这些材料的工艺正日趋完善，许多在硅工艺中已证明是可行的早期技术已直接引进到化合物材料工艺中来；目前有这样一些例子，化合物半导体发展的经验推动了硅器件的发展。虽然这些独立的工艺有逐渐合并成一种适用于生产所有的材料和器件的趋势，但在硅和化合物工艺之间仍然存在着根本的差别。编写本书的目的，是向读者介绍从化合物半导体生产微波器件所必需的基本技术和概念。对通常所研究的一些方法仅做简短的介绍，因为它们的重要性还未显示出来。而象具有广阔前途的离子注入和分子束外延技术，我将在后面的文献中介绍它们的发展。

摘引在正文中的关键文章是经过特别选择的，以便为读者提供最好的介绍，就是说，与其介绍大量的最新应用，不如介绍工艺和技术本身。未来的发展，读者可参考后面的文献。

实际上，在这个领域中工作的任何人都知道，还有很多方面需要革新和继续实践。对各个实验室来说，有些方法是独特的，因此我尽量在正文中压缩对通用技术的阐述，而着重讨论这些专门实验，并给出适用的参考文献。

最后，我衷心感谢我的朋友们和在皇家雷达研究所、在工厂、在国外的同事们的帮助，没有他们的无保留和开诚布公的讨论，这本书是编写不出来的。

引 言

半导体工艺的投资一直是很大的。而且一种技术在成熟到具有商业意义的阶段之前，其主要环节的进展往往需要很多年。然而在基本工艺中，较小的技术改革却不断出现。后者导致了对器件物理性能的更深一层的了解，并证明可以得到较大的产量、较好的性能和完美的可靠性。

另外，崭新技术的出现（这往往导致新的器件系列的产生）与工艺上的一般改进之间仍然存在一定的差距——前者在技术杂志上有所报道，而后者，作为个别项目，一般是不发表的。这种情况的发生，或者是因为还未认识到一般技术改进的重大意义，认为没有发表价值；或者是因为公司未来技术的生命力就是依靠这种“保密”过程而使其超过另外的竞争者。

在本书的编写过程中，这种不断出现的新发展又提出了它自身的一些问题。遗憾的是，全世界从事半导体工艺的科技工作者等不及用本书去加以解决。因此，专业读者势必会发现，自本书第一次草拟以来，某些技术领域的地位已经改变。因此，我将在本书的正文中尽可能介绍一些一般技术，对一些特殊方法则附有文献。这些基本技术只有少数会在不久的将来被淘汰。

然而，在本书付型的时候，又报道了书中没有着重介绍的较为重要的一些技术改进，它们会导致大大地提高器件的性能；这是值得读者注意的。

由于整个工艺方面的改进，场效应晶体管已经发展到成为频率达20千兆赫放大器低噪声接收机的前端的主要竞争者。衬底材料已大大地改善了晶体的性能，并且通过改进控制方法可以在衬底和有源区之间覆盖外延沉积的半绝缘的缓冲层。离子注入目前正成功地用于浓度达 10^{17} 厘米⁻³的有源区的掺杂——当有源区的厚度只有0.2微米时就显得特别重要。这些层的分析导致了对半绝缘衬底上生长的材料的电容-电压剖面分布的更好了解。

场效应晶体管的暴露表面，或者用沉积氧化物或氮化物，或者用化学法形成天然氧化物而使其稳定。这种新的氧化法也应用于平面变容二极管；无疑它们将扩展到其它方面。将来特别令人感兴趣的是，或者用化学法或者用阳极沉积法在砷化镓上生成天然氧化物。

在平面工艺中的另一个主要障碍，即在场效应晶体管中有源区的有效散热问题，已通过将器件倒装在散热器上而得到成功的克服。

在转移电子器件中，特别是关于磷化铟振荡器，从接近于半导体界面的掺杂分布的实验中，得到了有关接触现象的许多更进一步的了解，这种实验只能由可控气相沉积的外延生长来完成。气流中三氯化磷的比例变化使原生长中的本底掺杂同时发生变化。类似的分布是否能改善砷化镓转移电子器件的性能尚有待证实。

碰撞雪崩渡越时间二极管的性能和可靠性不断改进，大部分是通过对现有工艺的控制，再就是对外延层的掺杂剖面分布的精确控制来达到的。

光学器件，特别是能量转换器件，日益显得重要起来，它重新刺激了砷化镓的大规模生产、结形成的研究以及对其它化合物材料的探索工作，这必将成为人们所感兴趣的一个领域。

由此可见，不管做了多么大量的各式各样的努力，这种观测也仅仅包括了主要的项目，完全可能出现重要的遗漏。

以下各章系阐述从未加工的原材料到生产实际应用的器件所需要的技术、流程和工艺。这就是现在的化合物半导体器件的基础。读者可以根据这些基础来确定和判断新的发展的重要意义。

目 录

前言

引言

第一章 材料生长和杂质控制.....	1
第一节 体生长.....	1
第二节 外延生长.....	13
一、衬底制备.....	13
二、气相外延.....	14
三、液相外延.....	37
四、液相外延系统的比较.....	63
五、外延系统的目前趋向.....	63
第三节 扩散.....	83
一、简单理论.....	83
二、实验数据.....	84
第四节 离子注入.....	100
第五节 表面钝化.....	101
第六节 总结.....	102
第二章 材料的特性和鉴定.....	103
第一节 化学分析.....	103
一、体材料.....	103
二、薄膜.....	105
第二节 物理分析.....	158
第三节 电学分析.....	164
一、常规分析.....	165
二、专门技术.....	212
第四节 总结.....	257
第三章 器件工艺.....	258
第一节 片子的处理.....	258
第二节 金属半导体接触.....	262
一、接触理论.....	263

二、冶金学.....	318
三、工艺	330
四、整流接触.....	334
五、欧姆接触.....	335
六、接触特性.....	338
七、总结	353
第四章 散热器.....	354
第一节 理论	354
第二节 工艺	388
第三节 金刚石散热器.....	396
第四节 热阻的测量方法.....	396
第五章 封装	398
第六章 失效分析和可靠性.....	403
附录.....	404
参考文献.....	406

第一章 材料生长和杂质控制

任何先进的半导体器件，都要求用体材料作衬底和外延材料作高质量的有源区。两种材料都必须掺杂成适当的载流子型号和杂质浓度。另外，为了隔离或者控制结的几何形状，往往需要制成结型结构和钝化表面。这些处理程序是非常精细的，在最终的器件制造中，特别是对于微波器件那是决定性的因素。器件的工作往往取决于杂质和外延材料的特性。

衬底材料必须是高导电的或是半绝缘的，这由器件使用那种衬底来决定。这种衬底必然作为相当薄的外延层的机械支撑物，而且在随后的生长过程中起成核面的作用，衬底的厚度在100~250微米的范围内。对高导电的情况（变容二极管、转移电子器件、碰撞雪崩渡越时间二极管）来说，n型掺杂是 $10^{18} \sim 10^{19}$ 厘米⁻³；对半绝缘来说，电阻率是在 $10^4 \sim 10^8$ 欧姆·厘米的范围内（平面器件，诸如场效应晶体管和逻辑元件等）。

外延材料的厚度从亚微米或许一直扩展到100微米的范围，转移电子器件的有源区由工作频率来决定，用 $l = 100/f$ 表示（其中 f 以千兆赫为单位， l 以微米为单位）。对有源区的掺杂度要求从中等系数的 10^{14} 到中等系数的 10^{16} 厘米⁻³，而对接触层和结结构要求掺杂得稍高一些。

第一节 体生长

体材料是以大单晶锭的形式生长的，主要问题是要克服化合物半导体生长过程中在生长温度下所产生的高蒸气压。这些挥发性组分必须在完全密封的系统中生长晶体，或者用惰性液体把熔体封住的方法来抑制其挥发。鉴于这些考虑，便出现了各有优缺点的许多不同的生长方法。

实践证明，适合于大多数化合物的熔体生长方法，是乔赫拉尔斯基法，或称直拉法。在这个方法中一子晶缓慢地旋转，同时

把盛在坩埚里面的熔体提拉出来。用一层惰性液体覆盖住熔体来抑制其挥发是可能的；马林^[1]用氧化硼和压力生长室实现了对砷化镓的这种密封。这种工艺程序已经扩展到磷化铟^[2]，虽然极大的磷蒸气压需要压力室的压力达27大气压。

该装置和生长方法由马林等人在关键文章中详细阐述了。材料的纯度取决于所用的生长装置、石英坩埚和原材料的沾污。

广泛用于生产大量砷化镓衬底材料的技术是水平的布里支曼法^[3]。水平生长的主要优点是工艺过程容易实现自动化，盛有半导体化合物和子晶的舟密封在一个石英管中，该石英管的另一端盛有少许的过量砷。炉子最少由两个温区组成，其一保持在612℃，球状的砷端就放在此温度下，锭条在1270℃熔化，并且使熔区慢慢地向较冷的一端移动，结晶就在此处发生^[86]。

该法的另一个改进是使炉子和反应管都固定不动，并且设计炉子的温度分布以给出横跨熔体的温度梯度，这个方法称为梯度凝固法，而且还能自动成核，生长速率约为1厘米/小时。

从安全可靠的观点来看，采用乔赫拉尔斯基法生长较高蒸气压的磷化铟具有更多的优点；然而，这种材料没有象砷化镓那样大量生产。

可以大量生产的砷化镓晶体，其位错密度在 $10^3 \sim 10^4$ 厘米⁻²的范围内，倘若仔细地监控生长条件，还可以生长出无位错的材料。这种评价对布里支曼法来说是不确切的，因为舟被生长的锭条所“浸润”。

晶体的掺杂是通过往熔体中添加所需要数量的杂质来完成的，最终的掺杂度由特定杂质的分配系数来确定：

$$K = \frac{\text{固体中的浓度}}{\text{液体中的浓度}}$$

砷化镓的n型杂质通常是硅或碲，其K值分别为0.14和0.06。一般把重掺杂n⁺材料掺杂到大约 10^{18} 厘米⁻³的浓度。磷化铟的n型掺杂剂通常用硒或锗，其K值分别为 2.1×10^{-2} 和 2.4×10^{-2} 。在这两种材料中，锌或镉用作p型掺杂，而铬使两者均转

变为半绝缘材料，其电阻率在 10^4 （磷化铟） $\sim 10^8$ （砷化铟）欧姆·厘米范围内。

晶体长成之后，使之慢慢地冷却，并且在其冷却完成之前用热水除掉氧化硼⁽¹⁾。然后定向到所需要的晶面，用金刚石或者复式刀锯切割成一块块的薄片。切割程序的选择是根据各自的方便，其标准是：表面损伤最轻，截口损失最小和得到最大产量的合格片子。

典型的尺寸大约为2厘米的直径和0.5毫米的厚度，是从大约100克重的晶锭上切割下来的。每个梨形晶体均用我们后面讨论的各种方法进行分析（通常用两种独立的方法检定）。

关键文章

液体覆盖高压拉晶

J.B. 马林, R.J. 赫里蒂奇, C.H. 霍利德和 B.W. 斯特朗
(英国皇家雷达研究所工艺部)

Journal of Crystal Growth, Volume 3,4 (1968)
p.281~285

提 要

本文讨论了一种用惰性液体作液封以防止离解化合物或其熔体的挥发性组分损失的液体覆盖技术，着重讨论离解压力超过一大气压的化合物生长。本文所阐述的压力室可在200大气压下拉晶。也阐述了这种技术实际应用于生长高质量的磷化铟和磷化镓的情况，并比较了从石英坩埚和玻璃态石墨坩埚生长的晶体的杂质含量，还扼要地论述了晶体的杂质含量和电学性质之间的关系。

1. 引言

通常所用的液体覆盖技术,是用一种惰性液体作液封以防止从离解化合物或其熔体中损失挥发性组分的有用技术。这种技术在控制半导体凝固的工艺中得到了重要的发展,例如,马林、斯特朗和布里克尔^[1]曾指出,这个技术在磷化镓的晶体生长中具有潜在的优点。编写本文的目的就是讨论这些优点,并且报道液体覆盖技术对垂直拉制磷化镓和磷化铟的实际应用结果,这两种化合物在其熔点下的离解压力都超过大气压力。

磷化铟和磷化镓均可用常规技术来制取。在该技术中,熔体与其所在的密封或半密封系统中的蒸气压保持平衡。这些方法大都已报道过^[2]。最近由布卢姆和希科特卡^[3]发展的垂直布里支曼技术,看来是对已往技术的一种改进,并已生长出优质的晶体。

在这些技术中,采用密封的或有效密封的容器来防止离解化合物或其熔体的挥发性组分的不断损失。在这种容器中,允许挥发性组分的蒸气压升高到该化合物或其熔体的离解压力。这种工艺的技术困难是由于需要维持反应气的压力或气体的压力而引起的。

容器的密封问题可用一种惰性液体,诸如氧化硼来解决。这是首先由梅茨、米勒和马泽尔斯基所证实的^[4],他们发现氧化硼能在晶体生长过程中包住挥发性化合物碲化铅和硒化铅。

用于包封离解材料的液体密封似乎是一个通用原则,因而曾讨论过一些有可能实际应用的方法^[1],其中象液封区域精制和在生长过程中以挥发性元素掺杂晶体等方法,实际上已经得到了肯定^[5,6]。这个原则也适用于设计碲化铟^[1]、碲化镓^[1,7]、铅锡碲($\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$)^[8]和二碲化铂(PtSb_2)^[9]晶体的拉制装置。然而,这些化合物中没有一个能在其熔体上

产生相当高的离解压力。

2.基本 原 理

该技术对高离解化合物的应用所涉及的原理可以参照图 1 来说明，这是一个拉晶压力室的示意图。采用通常的增

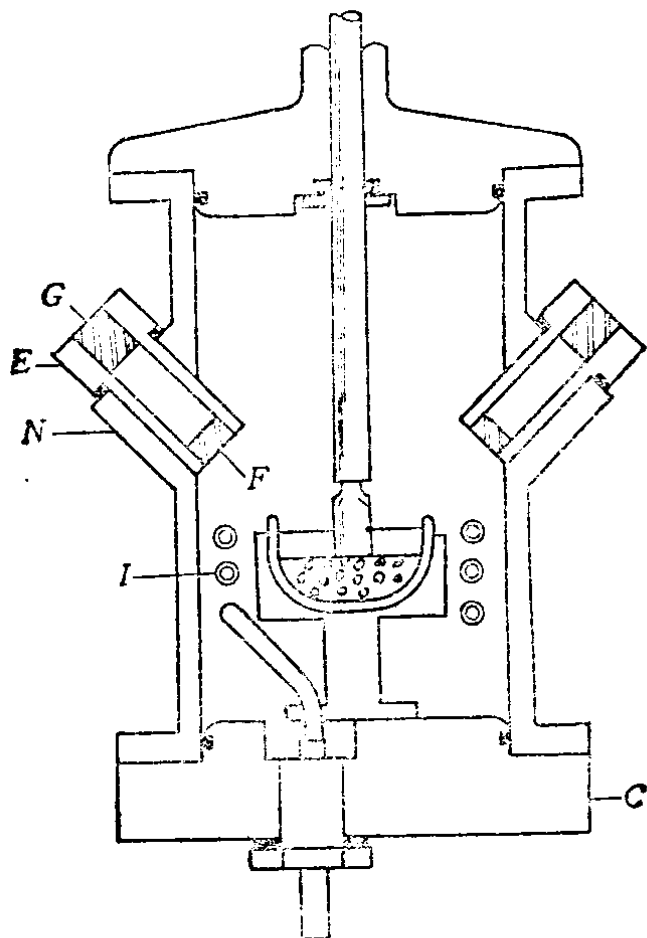


图 1 200大气压压力室的图示(在正文中标识了各部分)

焐、感应体和内射频加热线圈的装置 (I)，将预处理过的 B_2O_3 密封剂加到原料中。

系统的主要物理参数是，液封剂表面上的惰性气体压力 P_g 大于熔融合化合物的离解压力 P_d ，因此，密封剂可以起防止蒸气损失的液封作用。如果 $P_d > P_g$ ，则挥发性组分直接鼓泡而穿过密封剂。

这个装置的主要技术优点是，盛料容器的壁可以保持在

室温下，并且同化合物组分脱离接触，压力室的壁必须足以承受稍许超过熔体离解压时的压力。

一般密封或半密封系统要求压力室在超过挥发组分凝聚点的温度下，保持物理和化学上的稳定。

在磷化镓的情况下，这个温度将超过 700°C ，因为在此温度下磷与大多数工程金属反应，所以压力室材料的化学稳定性是一个严重问题。

所用的密封剂也有个化学稳定性的问题，虽然它不象工程金属那样严重。密封剂所必须具备的基本性质是：对熔体坍塌和气氛的物理和化学稳定性，透明度，小于熔体的密度和低熔点^[1]。值得进一步说明密封剂性质的是，它对晶体、熔体和坍塌的粘润能力。 B_2O_3 的粘润能力特别大，碱土卤化物和某些其它盐类作密封剂就不如它这样有效。同密封剂粘润性有关的粘度是随温度而变化的，它确定着粘附到热晶体上的薄膜厚度，并防止固体的蒸气损失。因此，密封剂的深度是重要的，因为它是一个可调整的参数，可用来控制露出于熔体上面的密封剂水平面上的晶体温度，例如已发现最有效的深度：对砷化镓为 5 毫米；对磷化镓约为 5~8 毫米；对砷化镓和磷化镓约为 8~10 毫米。这些数字只能作为参考，因为它们将随各个特定的系统而改变，因此必须从实验上得到可用的数据。

3. 设 备

已设计出用水冷却的压力室可耐达 200 大气压。图 2 绘出了制成的可供出售[●]的晶体拉制炉的标准装置。这种装置包括顶板、主体和底座三个主要部分，是用奥斯丁不锈钢制造的。顶板装有拉杆密封，并起拉杆罩的作用；炉体有一个

● Metals Research, Cambridge, or Electroheating, Lombard Road, London, S.W. 19.

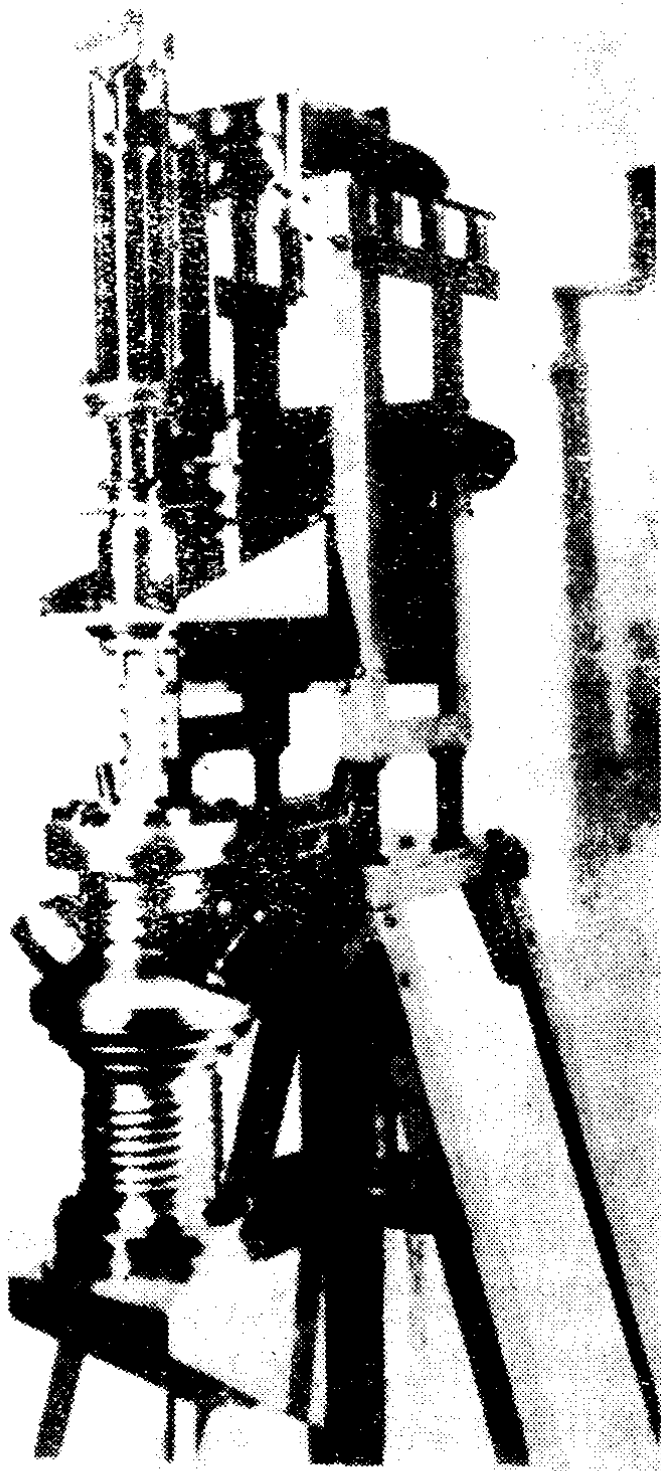


图 2 拉制磷化铟和磷化镓所使用的晶体拉制炉和压力室

肩部(N)，以使观察窗罩(E)和热电偶通道易于合并在一起，观察窗罩上下有两个石英窗(G 和 F)，在较高处的一个能经得起室压，较低处的一个能防止材料冷凝到较高处的石英窗口上。较低处的石英窗可以容易地拆卸，并且是可更换的；在操作条件下，这个窗口由于靠近坩埚而被充分加热，

所以挥发性物质不致冷凝在上面。

坩埚安装在联结基座 C 的支架上，射频感应加热线圈的导管经过绝缘体而通过基座引入。

基座安装在一个能在精密导轨上上升和下降的制动装置上；于是坩埚、射频线圈、感应体、较低位置的窗口等均能容易地进到在下面位置上的同拉杆一起的子晶夹头处。整体装置示于图 2 中。

通过闭路电视来观察拉晶过程；在初始阶段，通过第二个观察窗口提供一个辅助照明。当超过 600℃ 时，坩埚就足以自身照明了。

4. 实 验

实验程序是相当简单明了的；实际上与砷化镓所采用的工艺很相似，而且操作容易〔1〕。

将溶液生长的结晶或偶尔用体多晶材料作为磷化铟或磷化镓的原料，与相当干燥的 B_2O_3 块一起装进石英坩埚或玻璃态石墨坩埚中，把压力室密封并抽成真空，真空有助于基座的密封，然后用惰性气体，通常用氮气来充气加压到气体压力 P_g ，使之超过化合物的离解压。在磷化铟和磷化镓的情况中， P_g 的值分别为 25 和 40 大气压。当装料被熔化时，转动子晶并下降使其穿过密封剂直到与熔体粘润为止。尔后便进入拉晶的标准操作。将子晶与坩埚联成一个电路，以便确定子晶和熔体之间是否接触，然而这一程序的用途并不是很重要的。

5. 结 果 与 讨 论

大约已生长了 15 个磷化铟和磷化镓晶体。在生长过程中，或者用反射镜直接观察——这有心理上的缺点；或者用电视摄像机——可以很好地观察磷化铟和磷化镓两种晶体。但是， B_2O_3 的透明度可能由于原材料的质量而受影响。小

的溶液生长的结晶或粉末往往在密封剂中引起弥散，这就可能产生减弱可见度的阴云。高质量的块状原料通常给出清晰的层，因而能得到很好地控制直径的晶体生长条件。典型的磷化铟和磷化镓晶体的形状示于图 3 中。

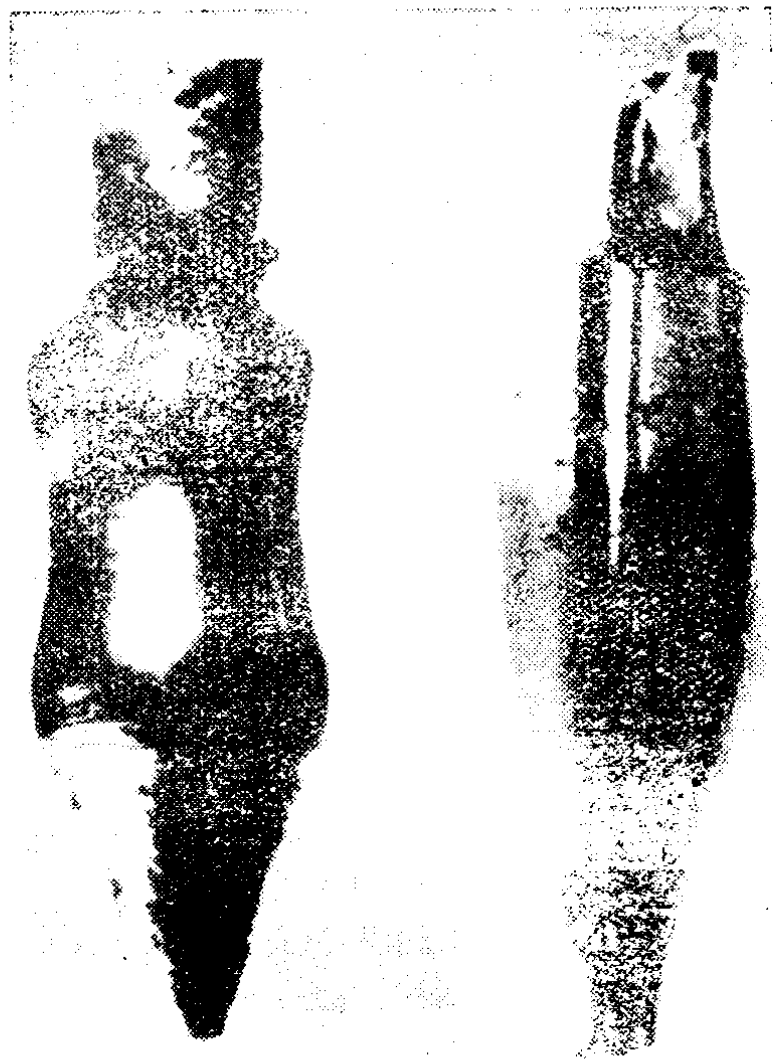


图 3 用液体覆盖技术拉制的磷化镓晶体(左)和磷化铟晶体

磷化镓的最大直径为15毫米，磷化铟的最大直径为11毫米

本研究的目的在于证实该技术的生产能力和确定在石英坩埚及玻璃态石墨坩埚中生长的晶体的化学纯度。也做了某些电学测量，其结果列在表 1 中。

该分析结果的最重要的特点是磷化铟（*L* 系列）和磷化镓（*K* 系列）晶体之间硼含量的差别。磷化铟晶体中的硼含量小于 1ppm，而磷化镓晶体中的硼含量在 250~2000ppm，