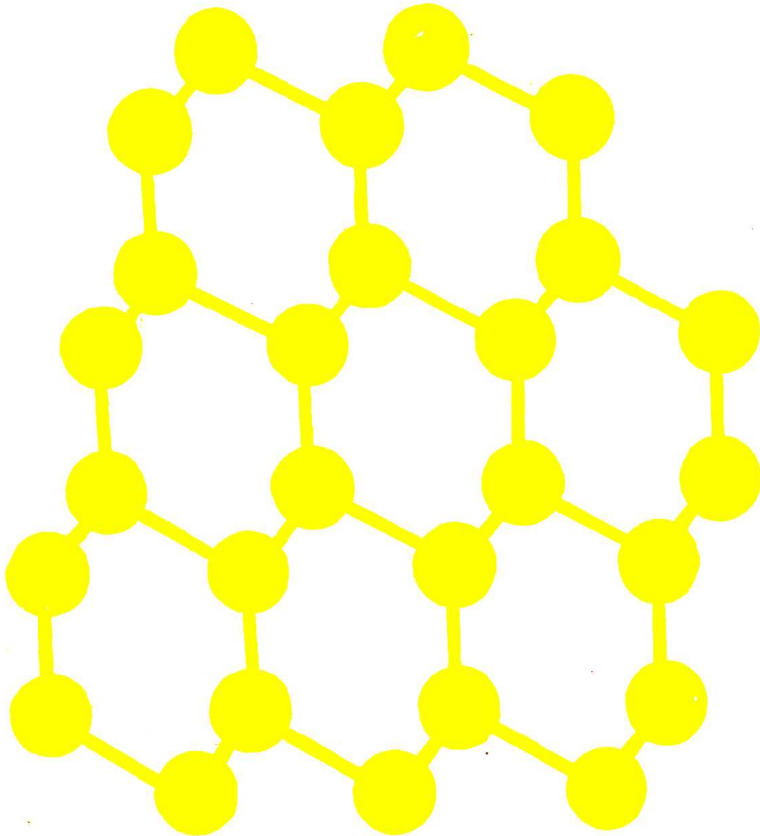




半導體硅材料學

余思明 著

• 有色金屬材料叢書 • 中南工業大學出版社 •



版



半導體硅材料學

余思明 著

中南工業大學出版社

内 容 提 要

这是一部半导体硅材料学的专著。全书共分九章，包括晶体结构、相图、晶体生长、分凝、中子嬗变掺杂、外延、杂质的行为和晶体缺陷等内容。

本书着重介绍了半导体硅材料的发展史，当前学科和技术的前沿问题，以及材料与器件的关系，并列出了大量图表和参考文献，为发展我国半导体硅材料科学、研究和开发新产品时参考。

本书可供国内外大专院校材料、器件、物理、冶金、化工等专业的师生，半导体材料和器件的生产技术、科研和设计人员阅读和参考。

湘新登字010号

半 导 体 硅 材 料 学

余思明 著

责任编辑：周兴武

*

中南工业大学出版社出版发行
中南工业大学出版社印刷厂印装
湖南省新华书店经销

*

开本：850×1168/32 印张：17.125 字数：410千字 插页：2

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数：0001—1000

*

ISBN 7-81020-448-3/TN·020

定价：11.00元

序 言

本书是根据作者在中南工业大学为研究生讲授“半导体硅材料学”的讲稿改写而成的。在改写中作者对内容作了较大的调整和补充，以使本书既可作为高等学校本科生和研究生有关半导体硅材料学的教材或教学参考书，又可作为从事半导体硅材料和硅器件生产和研究的科技人员的参考读物。

科学家们把现时代称为硅时代。因为，当今世界正由工业社会向信息社会过渡。在工业社会，铁路和大机器扩大了人类的体力，曾经使社会生产力突飞猛进地发展，其领头的材料是钢铁。在信息社会，电子计算机扩大了人类的脑力，也将使社会生产力突飞猛进地发展，其领头的材料是硅。预计要到21世纪才真正感受到硅时代的全面冲击。

半导体硅材料学发展极为迅速。其内容有成熟的，也有不太成熟的。成熟的，如第二章晶体结构、第三章相图和第九章中的位错，则按传统的材料科学框架加以阐明。不太成熟的，如第八章的氧、碳、氮在硅中的行为，第九章中的旋涡缺陷、工艺诱生缺陷和吸杂，则从代表性的研究资料中归纳、整理和评述。

作者学识浅陋，书中难免有不少缺点和错误，希读者不吝指正。

余思明

1990年10月于岳麓山

目 录

序 言

第一章 概 论	(1)
1.1 硅及其氧化物的性质	(2)
1.2 平面工艺前硅材料的关键性发明创造	(5)
1.2.1 提纯	(5)
1.2.2 无位错单晶	(8)
1.3 平面工艺后的发展	(10)
1.3.1 器件规模	(10)
1.3.2 多晶硅	(12)
1.3.3 CZ 硅	(14)
1.3.4 FZ 硅	(16)
1.3.5 硅片加工	(19)
1.3.6 外延	(27)
1.4 硅材料与器件的关系	(28)
1.4.1 探测器和大功率器件	(28)
1.4.2 小功率器件和集成电路	(29)
第二章 晶体结构	(43)
2.1 硅原子	(43)
2.2 硅晶体中的化学键	(44)
2.3 硅的晶体结构	(47)
2.4 晶列和晶向指数	(50)
2.5 晶面和晶面指数	(51)
2.6 晶面(晶向)间的夹角	(54)

2.7	面间距与面密度	(54)
2.8	硅点阵中的间隙位置	(58)
2.9	极射赤面投影	(58)
2.10	晶体的对称性	(62)
2.10.1	刚体的对称变换	(62)
2.10.2	晶体的宏观对称性	(63)
2.10.3	晶体的微观对称性	(66)
2.11	晶体的各向异性	(73)
2.11.1	溶解与生长速率	(73)
2.11.2	机械性质	(75)
2.11.3	热氧化速率	(76)
2.11.4	界面态与固定电荷	(76)
2.11.5	外延中图形位移	(77)
2.11.6	综合评价	(78)
2.12	倒格子	(78)
2.13	能带	(79)
第三章 相 图		(86)
3.1	相律	(86)
3.2	单元相图	(88)
3.3	固态无限互溶的二元相图	(89)
3.4	杠杆定则	(91)
3.5	二元共晶相图	(92)
3.6	包晶反应的二元相图	(99)
3.7	同成分转变	(106)
3.8	固溶度	(111)
第四章 晶体生长		(115)
4.1	晶核的形成与长大	(115)
4.1.1	相变驱动力	(115)

4.1.2	二维成核生长机制	(118)
4.1.3	粗糙界面生长	(123)
4.2	生长方法概述	(127)
4.3	CZ 法	(129)
4.3.1	工艺纲要	(129)
4.3.2	温场	(131)
4.3.3	CZ 硅熔体的流动	(141)
4.3.4	热历史	(145)
4.3.5	氧的控制	(145)
4.3.6	弯月面	(149)
4.3.7	单晶炉	(153)
4.4	FZ 法	(158)
4.4.1	区熔工艺	(158)
4.4.2	熔区悬浮的稳定性条件	(161)
4.4.3	大直径晶体的生长	(162)
4.4.4	区熔炉	(167)
4.4.5	区熔法检测多晶硅的硼磷含量	(171)
4.5	掺杂	(172)
4.6	生长界面	(178)
4.6.1	生长界面形状	(178)
4.6.2	小面生长	(180)
4.6.3	生长界面的稳定性	(182)
4.6.4	重掺sb单晶生长过程中溶质浓度 变化规律	(188)
4.7	无位错生长	(194)
4.8	新的晶体生长方法	(196)
4.8.1	MCZ 法	(197)
4.8.2	重装料 CZ 法	(202)

4.8.3	连续 CZ 法	(203)
第五章	分 凝	(212)
5.1	分凝系数	(212)
5.2	分凝热力学	(215)
5.3	稳态分凝	(218)
5.4	BPS 关系	(219)
5.5	直拉晶体中杂质的宏区轴向分布	(223)
5.6	区熔晶体中杂质的宏区轴向分布	(231)
5.6.1	熔区单次通过的杂质分布	(231)
5.6.2	硅芯掺杂	(235)
5.6.3	世代掺杂	(235)
5.6.4	沉积时掺杂	(238)
5.6.5	片掺杂	(238)
5.6.6	真空-气体掺杂	(240)
5.6.7	气体-气体掺杂	(246)
5.6.8	溶液掺杂	(248)
5.7	非稳态分凝	(249)
5.8	非稳态分凝的实验技术	(252)
5.9	旋转条纹	(253)
5.10	非旋转条纹	(259)
5.11	(111) 小面效应	(260)
第六章	中子嬗变掺杂	(268)
6.1	原理与历史	(268)
6.2	过程控制	(272)
6.3	放射性	(277)
6.4	NTD 硅的电学与结构特性	(280)
第七章	外 延	(284)
7.1	外延的分类	(285)

7.2	化学过程	(287)
7.2.1	体反应	(287)
7.2.2	表面反应	(288)
7.3	质量输运	(293)
7.4	掺杂	(299)
7.5	自掺杂	(304)
7.6	固相外扩散	(315)
7.6.1	衬底杂质的再分布	(315)
7.6.2	掺入杂质的再分布	(318)
7.6.3	总的杂质分布	(319)
7.7	埋层	(320)
7.8	外延缺陷	(325)
7.9	气相腐蚀	(327)
7.10	外延设备	(329)
7.11	低压外延	(333)
7.12	分子束外延	(338)
7.12.1	工艺	(338)
7.12.2	设备	(343)
7.12.3	外延层的特性	(344)
7.13	异质外延	(345)
7.13.1	蓝宝石上外延硅	(346)
7.13.2	在无形衬底上的硅	(349)
第八章 杂质的行为		(360)
8.1	浅能级杂质	(360)
8.2	深能级杂质	(370)
8.3	杂质的固溶度与分凝系数的关系	(381)
8.4	硅中氧的基本性质	(382)

8.5	氧施主	(388)
8.5.1	热施主	(388)
8.5.2	新施主	(395)
8.6	氧沉淀	(398)
8.6.1	氧沉淀的热力学	(398)
8.6.2	氧沉淀的行为特征	(401)
8.6.3	氧沉淀的形核	(403)
8.6.4	氧沉淀的长大	(407)
8.6.5	重掺单晶中的氧沉淀	(408)
8.7	碳与氮	(411)
8.7.1	碳	(411)
8.7.2	氮	(414)
第九章	晶体缺陷	(430)
9.1	位错	(431)
9.1.1	范性形变与位错概念	(431)
9.1.2	柏格斯回路与柏格斯矢量	(437)
9.1.3	位错的基本类型	(439)
9.1.4	位错的运动	(444)
9.1.5	位错的交截	(446)
9.1.6	位错密度	(447)
9.1.7	位错的力学性质	(447)
9.1.8	位错间的交互作用	(456)
9.1.9	溶质原子与位错的弹性交互作用	(459)
9.1.10	位错的增殖机制	(461)
9.1.11	位错塞积群	(463)
9.1.12	堆垛层错	(465)
9.1.13	不全位错	(467)
9.1.14	汤姆逊符号	(471)

9.1.15	扩展位错	(473)
9.1.16	应力下位错的动力学行为	(475)
9.1.17	形变中位错的动力学与材料机械 强度	(477)
9.2	旋涡缺陷	(487)
9.2.1	热点缺	(488)
9.2.2	旋涡缺陷的一般描述	(490)
9.2.3	旋涡缺陷的结构	(492)
9.2.4	旋涡缺陷的模型	(494)
9.2.5	区熔硅中旋涡缺陷的消除	(495)
9.3	工艺诱生缺陷	(497)
9.3.1	热应力位错	(498)
9.3.2	失配位错	(504)
9.3.3	氧化及热处理引起的堆垛层错	(506)
9.4	吸杂	(516)
9.4.1	非本征吸杂	(516)
9.4.2	本征吸杂	(520)
9.4.3	非本征吸杂对本征吸杂的影响	(522)

第一章 概 论

自晶体管发明^[1,2]以来，到现在不过40余年。然而，在这短暂的时间里，固体电子学的兴起与应用剧烈地冲击着我们的日常生活，影响着我们的通讯方式、工作方式和娱乐方式。半导体硅器件在固体电子学的兴起中扮演着领头的角色。从探测器到整流器、集成电路的广大器件中，硅片所具有的认识、储存、放大、开关和处理电讯号的能力，使“硅片”实际上成了固体电子学革命的同义词。

任何技术的发展都呈现一条S形曲线（图1.1）。

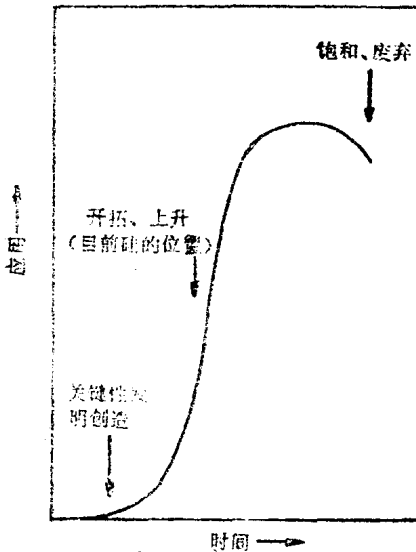


图1.1 技术发展的一般S曲线

在关键性发明创造并建立起相应工艺的阶段它发展较慢，处于S曲线的初期。这些发明创造一旦开拓，投入工业化，则有一个快速发展期。在后期，应用达到了饱和、下降，并最终被新技术取代。木材、铜和钢铁的应用遵循了这样的一般趋势。硅现时处于S曲线的中段，正在迅速增长，可能要到21世纪我们才真正感受到硅时代的全面

冲击。

下面我们沿着这条S曲线来总览一下半导体硅材料。

1.1 硅及其氧化物的性质

纯硅在室温仅有微弱的导电性。这时的导电性主要来源于本征激发。300K时，本征载流子浓度只有 $1.45 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 。当掺入V族磷、砷、锑时，杂质原子取代共价硅原子，晶体成为以电子导电为主的n型（图1.2(a)）。当掺入III族硼、铝、镓时，杂质原子取代共价硅原子，晶体成为以空穴导电为主的p型（图1.2(b)）。在一块晶片上控制各部分的施主和受主杂质浓度，两种不同导电类型的材料间的界面便形成了pn结。建立pn结、无背景杂质和缺陷以及控制掺杂是半导体器件工艺

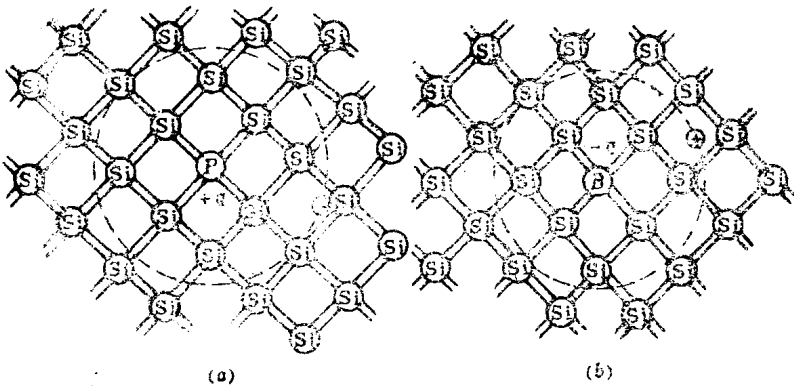


图1.2 掺杂半导体

的基础。硅作为元素半导体没有GaAs等化合物半导体那样的化学比和二组元的提纯的复杂性，而有利于高纯和完整单晶的发展。迄今在超纯单晶的制备和性质方面了解最多的是锗与

硅。

硅的禁带宽度比锗大(表1.1),从而硅器件的结漏电流比锗器件小;硅器件可以工作到150℃,而锗器件只能工作到100℃(均指环境温度)。因此,硅几乎完全把锗从制造固体器件的材料中排挤出去,而取代了锗。但硅的电子迁移率比锗,尤其比GaAs低(表1.1),所以不宜于在高频下工作,而锗可在这一高频领域下工作, GaAs 因此占领了微波领域,高速计算机也要求用GaAs集成块。硅的另一大缺点是它的间接禁带(表1.1)。因而,许多重要的电光应用不能采用硅材料。象发光二极管和半导体激光器是具有直接禁带的 III-V 族化合物半导体的应用领域。

表1.1 与GaAs和Ge比较的Si的基本半导体性质

性质(300K)	GaAs	Si	Ge
禁带宽度(eV)	1.42	1.12	0.66
禁带类型	直接	间接	间接
电子迁移率($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	8500	1500	3900
空穴迁移率($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	400	450	1900
本征载流子浓度(cm^{-3})	1.79×10^6	1.45×10^{10}	2.4×10^{13}
本征电阻率(Ωcm)	10^8	2.3×10^5	47

如上所述,在基本半导体性质方面,硅并不都优于其他半导体。硅所以占统治地位(硅器件占世界上出售的半导体器件的98%以上),还有化学性质方面的原因。

跟III-V族化合物和锗不同,硅能生成稳定的氧化物 SiO_2 。可以说这是硅优于其他半导体的主要之处。氧化硅在半导体器件工艺的发展当中起了极其重要的作用。

对任一较大工业,原料的供应至关重要。硅以石英岩和砂

的形式存在于地壳中，丰富程度仅次于氧。石英玻璃是唯一适于直拉法（CZ法）用的坩埚材料。器件工艺中用的炉管和硅片的支架等也是石英材料。胶态氧化硅是抛光原料，在制备无缺陷硅片表面中起着重大作用。 SiO_2 微沉淀有本征吸杂作用，能吸除晶片有源区内有害的重金属杂质和过饱和点缺陷。然而， SiO_2 的最重要的应用是器件结构上的热氧化膜。

早在晶体管发展的50年代，遇到一个引起器件可靠性的主要问题。当时用合金法制作 pn 结 的台面管，结暴露于环境之中。在这种情况下，封装不能保证完全的稳定性，即使小的温度波动引起的湿度变化，也导致电流增益的改变。

1960年，Hoerni^[8]提出平面工艺。这是一个重要的发展，不仅解决了晶体管的可靠性问题，而且提供了实现Dummer^[4]设想的集成电路的实用基础。在 n 型外延层上利用一层 SiO_2 （图1.3(a)），采用选择腐蚀（用HF缓冲液，不腐蚀硅）在 SiO_2 膜上开窗口，进行 p 型基极扩散。然后，再生长一层 SiO_2 膜，腐蚀开更小的窗口。最后进行 n 型发射极扩散，便形成了 npn 双极型晶体管。 pn 结受到 SiO_2 膜的保护。

平面工艺也可制作非极性器件金属氧化物场效应晶体管（ $MOSFET$ ，图1.3(b)）。这种器件是通过栅极对流过漏、源之间的电流进行控制，实现晶体管工作的。如图1.3(b)所示，也利用了 SiO_2 。因此，除了 pn 结保护外， SiO_2 膜在 $MOSFET$ 中成了有源器件层。

图1.3中的 SiO_2 膜在扩散过程中成了有效的掩蔽层。因为各种电活性杂质在 SiO_2 中的扩散系数远小于它在硅中的扩散系数。还有 SiO_2 膜容易用热氧化生长和腐蚀选择除去，使得用光刻实现小型化、高精密结构成为可能。60年代初，在一块硅片上制作了晶体管、二极管、电容和电阻，形成了把功能直接连接起来的集成电路。这标志着硅进入了 S 曲线的上升阶段。然

而，在平面工艺之前，1940~1950年间，硅材料有了许多大的发展。

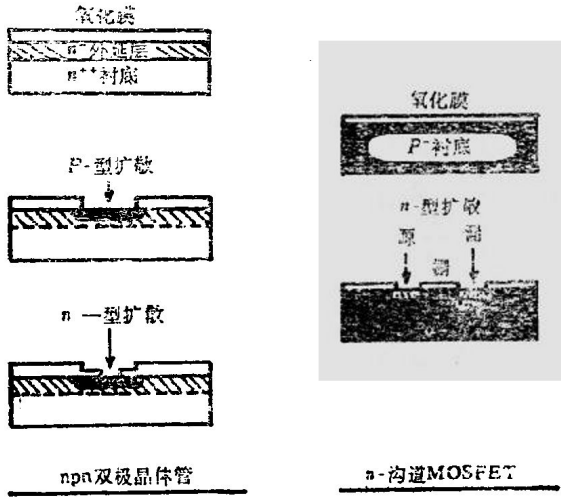


图1.3 SiO₂在(a)双极型晶体管和(b)MOS晶体管平面工艺中的应用

1.2 平面工艺前硅材料的关键性发明创造

1.2.1 提纯

本世纪初，以碳（木炭、油焦、木块等形式）还原硅石的方法，制得纯度98%~99%的冶金级硅（MGS）。其反应为：



(1.1)式只表示了总反应。熔炼中形成了如图1.4所示的熔炼坩埚。在不同料层发生了复杂的热化学反应，我们可以概括为图1.5所示的反应模型。

冶金硅主要用于铝合金和有机硅工业，世界年消耗量达500,000吨以上。很明显，这样不纯的半金属不能直接用来制造

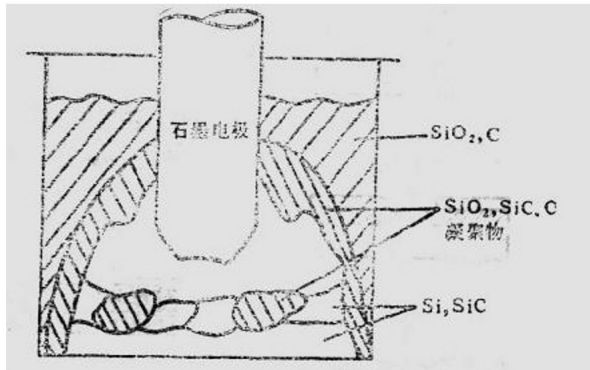


图1.4 MGS的熔炼坩埚

半导体器件。二次世界大战前，硅是金属还是半导体都不能确定，因为冶金硅中晶粒间界和背景杂质妨碍着本征性质的表露。

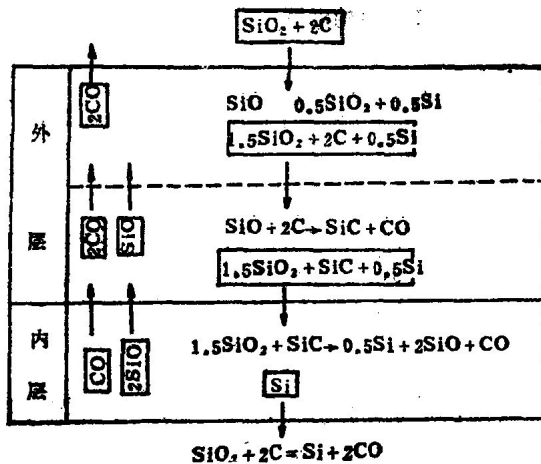


图1.5 MGS熔炼的反应模型