

第3章

半导体材料的制备与工艺

3.1 半导体单晶的制备方法

半导体电子器件和光电子器件的制造大都需要单晶体材料,且其性能往往与单晶的纯度、均匀性及周期完整性紧密相关。因此,半导体单晶的制备对于半导体器件具有重要影响。半导体单晶制备主要包括两个关键工艺过程:单晶提纯和单晶生长。在此基础上,进一步整形、切片、磨片倒角、刻蚀、抛光、清洗、检测等制成半导体器件用晶片。

3.1.1 单晶提纯

1. 纯度定义

如何定义单晶体纯度尚未有统一的方法。纯度一般可采用如下方式来确定:

$$P = (1 - \sum X_i) \times 100\%$$

式中: X_i 为各杂质原子所占总原子数的比例,所获得的百分数结果通常简化 n 个 9 来表示,由于 9 的英文是 nine,可简称为 N。如某半导体的纯度 99.99965%,一般称 5 个“9”或 5N 纯度。但这种方法存在着较大的测试缺陷,需要确定半导体中的所有杂质元素,这对于某些半导体而言,技术难度大,若漏掉一个高杂质含量的元素,其获得杂质纯度将有较大的偏差。因此,为更加准确地了解单晶材料的纯度,也辅助采用其他方法。例如剩余电阻率法,其表达式为

$$RRR = \rho_{300} / \rho_{4.2}$$

式中: ρ_{300} 为 300K 的电阻率; $\rho_{4.2}$ 为 4.2K 液氮温度下的电阻率。该数值可以表征材料的纯度特性,但却不能确定材料中的杂质含量特性。因此在为综合表征材料的纯度特性,可采用给出几个参数指标,如给出纯度几个“9”,同时列出其 RRR 值。

提纯材料的方法主要有两大类——目的提纯与整体提纯。对于目的

提纯主要是控制晶体材料中某种杂质的浓度低于某个数值,达到特定性能的需求。而整体提纯就是尽量减少晶体材料中所有杂质的含量。核工业应用中的石墨中除硼、金属锆中除铪采用目的提纯,而多晶硅一般采用整体提纯。

2. 提纯方法

半导体晶体材料提纯主要有化学提纯与物理提纯两大类方法。化学提纯主要有电解法、化合物精馏法、络合物法、萃取法等;物理提纯主要有直拉单晶法、真空蒸发法、区熔法等。表 3-1 为半导体晶体材料提纯的一些主要方法、特征及应用材料。从表中可知,由于半导体材料中结构特性、杂质元素及类型皆不相同,因此提纯方法原理与工艺流程是千差万别的。为了获取高纯度的半导体晶体材料,往往需要结合两种以上的方法获得。如在锗晶体提纯中,先采用萃取或精馏方法整体提纯到 6N 以上纯度,再采用区熔法进一步去除杂质砷,进一步提升锗的纯度。

表 3-1 半导体主要提纯方法的原理与应用

提纯方法	提纯原理	影响因素	应用材料
电解法	化学电位差	电解液纯度 阳极泥污染 阴极泥污染	Ga, In, Al 等
萃取法	化合物在两液相间的分配	萃取剂污染 化学过程污染	GeCl ₄ , GaCl ₃ 等
精馏法	利用蒸气压差多次冷凝与蒸发	蒸气压相近杂质 杂质相互作用 容器污染	GeCl ₄ , SiHCl ₃ , SiH ₄ , AsCl ₃ 等
络合物法	形成络合物以改变原有的性质	络合剂纯度	SiHCl ₃ 等
真空蒸发法	蒸气压差	高沸点杂质 容器污染 真空系统污染	Ga, As, Se 等
区熔法	固-液相多次分凝	高起始浓度 分凝系数接近 1 表面膜对杂质吸附 容器污染	Ge, Si, Sn, Sb, Al 等
直拉单晶法	固-液相一次分凝,晶界面杂质的排除	高起始浓度 分凝系数接近 1 容器污染 加热器污染	Ga, In 等

对于高纯半导体材料提纯,材料及化学环境污染是影响其提纯的关键因素。主要污染包括提纯容器、反应试剂、大气环境、操作污染等。为尽量减少提纯污染,可采用以下措施:选择难以污染的容器材质、采用高纯试剂与超纯气体、在超净间环境下工作、操作人员采用防污染措施等。工艺流程中注意工序设计,按照污染小的工序尽量设计在最后环节的原则。

基于以上原则,在工艺流程选择上,一般先化学提纯,后物理提纯。化学提纯的污染较多,可以从较低纯度开始。物理提纯通常基于高纯度材料,制备环境基本无污染源。

以下将以硅的氯还原法提纯为例来介绍晶体硅的工艺流程(其设备原理见图 3-1)。硅的熔点高(1420℃),高温下硅的化学性质非常活泼,为了防止高温硅与容器反应,往往选择制备其化合物后再进一步提纯,对于硅而言,氯化物是个好的选择。氯化物常温下液体(熔点-126.5℃,沸点 31.8℃),挥发温度低,适合于萃取或精馏。硅提纯的主要步骤如下:

- (1) 硅粉氯化过程: $\text{Si} + 3\text{HCl} \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ 。
- (2) 基于粗 SiHCl_3 液体精馏提纯得高纯 SiHCl_3 。
- (3) 高纯氢还原高纯硅,其反应方程为 $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{1050\sim 1150^\circ\text{C}} \text{Si} + 3\text{HCl}$ 。

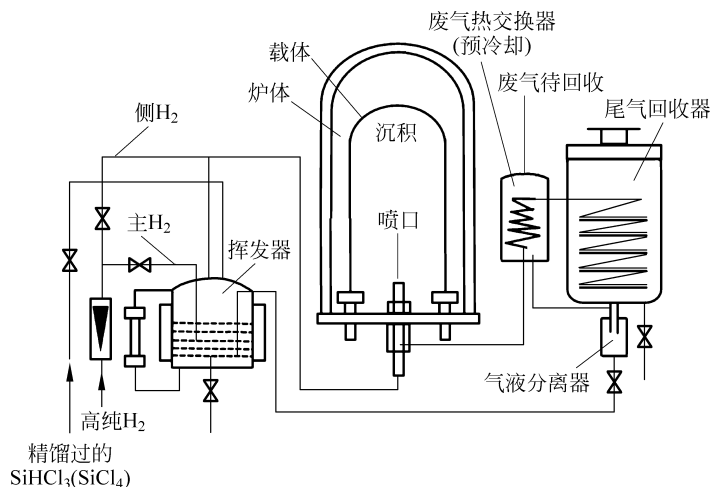


图 3-1 SiHCl_3 氯还原法制备高纯硅

物理提纯主要基于分凝或偏析原理,利用杂质在结晶的固体和未结晶液体浓度不同的现象,通过半导体与其杂质在晶态熔融状态再结晶过程分离杂质获得提纯效果。基于分凝进行提纯的物理方法主要包括直拉法、定向结晶法、区熔法,其原理如图 3-2 所示。

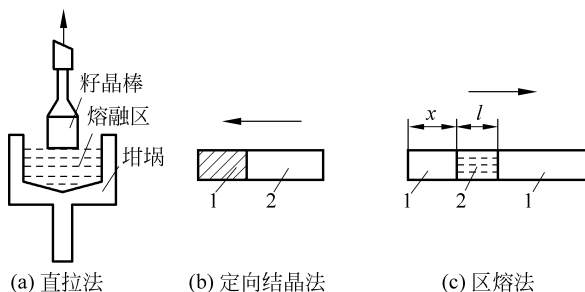


图 3-2 利用分凝进行提纯的方法

1—熔融区; 2—晶棒区; x —已区熔长度; l —熔融区长度

①直拉法: 先将半导体原料在坩埚中熔化,然后放入籽晶,使籽晶与熔体相熔接,通过控制其温度梯度,使熔体沿籽晶方向结晶凝固生长,同时籽晶杆向上提拉,并使坩埚与籽晶向相反方向旋转,并通过搅拌保证加热与冷却的均匀性。②定向结晶法: 先将原料在坩埚中熔化,然后从一端开始逐渐凝固结晶生长。③区熔法: 利用温度控制,先熔化半导体棒料的一端区域,并通过工艺参数调控使熔区另一端移动结晶生长。该方法可以通过熔区端反复移动结晶生长,达到多次提纯的目的。

3.1.2 单晶生长

高质量单晶生长对于半导体材料制备及其器件应用具有非常重要的作用。因为单晶的取向、晶体完整性(晶体缺陷的种类、密度、分布)、掺杂的浓度及其均匀性等决定了半导体器件的性能。

半导体单晶生长方法的分类如图 3-3 所示。

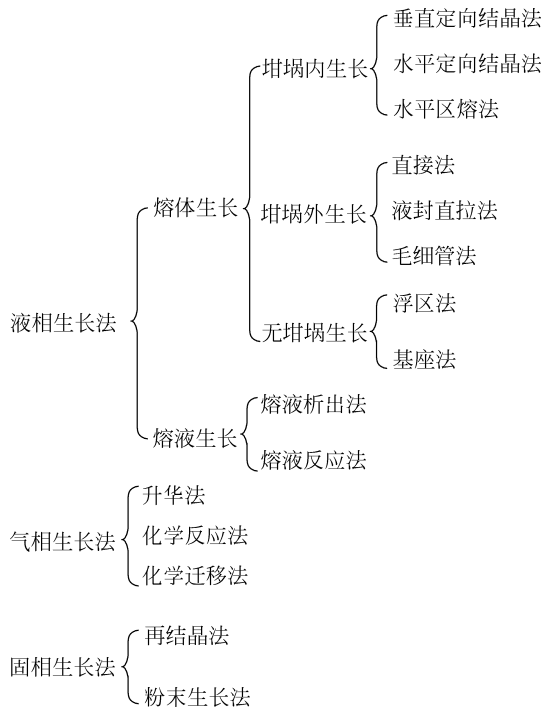


图 3-3 半导体单晶生长方法的分类

半导体单晶生长方法的主要特点及其典型材料如表 3-2 所示。

表 3-2 各种单晶生长方法的主要特点与应用

方 法	优 点	缺 点	应 用 举 例
垂直定向结晶法 (垂直布里吉曼法)	温度梯度可控 气氛可控 晶体界面呈圆形	生长情况难以观察 晶体与坩埚的脱离不方便	CdTe, GaAs
水平定向结晶法 (水平布里吉曼法)	温度梯度可控 气氛可控,易观察 合成与单晶制备可在同一 设备内进行	生长晶体截面非圆形 晶向不易选择	GaAs, InAs
水平区熔法 (区域匀平法)	杂质沿生长方向分布均匀 易于观察	难以控制温度梯度 晶体截面非圆形 生长容器易对熔体造成污染 晶向选择性小	Ge, GaAs

续表

方 法	优 点	缺 点	应用举例
直拉法 (乔赫拉斯基法)	便于观察与控制晶体生长 晶向选择性较多 易获得大直径单晶	坩埚与加热系统易污染 难以生长易挥发性单晶	Ge, Si, InSb, GaSb
液封直拉法	压力可控 能生长易挥发性单晶 易实现原位观察 能获得大直径单晶 晶向选择性较多	温度梯度较难控制	GaAs, GaP, InP PbTe, GaSb, InAs
浮区法 (悬浮区熔法)	单晶纯度高 杂质的纵向分布较均匀	大直径单晶生长困难 杂质的径向分布不均匀	Si
毛细管法	可直接生长片状晶体	坩埚及模较易污染	Si(仅用于较低纯度的太阳电池)
气相生长法	容易制备分解压高的单晶 生长温度低	难获大单晶 晶体取向难控制 缺陷多	CdS, CdSe
固体生长法	能制备较复杂成分单晶	生长速度慢, 难控制	HgCdTe

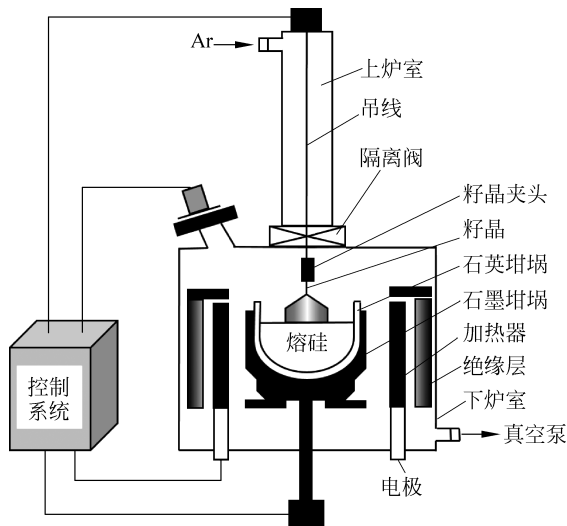
以下介绍几种典型的半导体单晶生长方法。

1. 直拉法

单晶直拉生长法于 1917 年由乔赫拉斯基(Cochralski)首先提出,因此又称 CZ 法(Cochralski method)。目前被广泛使用的半导体单晶硅材料大都是采用直拉法生长的。此外,一些重要的半导体如 Ge、InSb 及 GaSb 等单晶也是采用直拉法生长的。直拉法的基本原理是采用单晶籽晶作为单晶形核生长初始位置,通过垂直提拉籽晶,晶体将按籽晶的晶向垂直向上生长,通过工艺控制制造所需直径的单晶体。

如图 3-4 所示,直拉法系统主要包括炉体、样品及生长容器的升降和传动与控制系统。
①炉体。炉体一般采用夹层水冷式的不锈钢炉壁,上下炉室用隔离阀隔开,上炉室为操作室,主要用于晶棒置留与籽晶更换,下炉室主要为热场系统,用于单晶生长。该炉室主要由石英坩埚、石墨坩埚、加热系统、保温控制系统等组成。
②样品生长传动与控制系统。晶体拉伸装置一般由软轴连接,如采用不锈钢或钨丝,炉顶部安置旋转和提升装置,样品生长容器支撑轴采用空心水冷式的不锈钢轴,同时在炉体下部也配有转动及升降系统。一般对于单晶生长,晶体和生长容器是反向旋转的,以确保均匀生长控制。
③生长控制系统。生长控制系统主要用于单晶生长过程中各种生长工艺参数的设置与调控。如单晶直径控制器可通过晶体直径测试分析,并将数据反馈至主控系统。在此基础上,主控系统将根据相关反馈信息,通过调整拉速及温度场设置等参数,以保持单晶生长的直径均匀。此外,控制系统能对晶体转速、坩埚转速、坩埚升速、坩埚转速度、炉内压力、气体流量、冷却水压力和流量及各项安全报警等进行全程监测与控制。

为了实现单晶良好的生长,主要需要控制以下工艺参数:温度场调控、籽晶杆的提拉速度及其旋转方向与速度、坩埚的升降速度及其旋转方向与速度、单晶生长气压及气流控制等。所拉制单晶的质量与直径大小主要取决于以上相关工艺参数的综合调控。直拉法的优



坩埚旋转及升降机构

图 3-4 直拉法的设备原理图

点在于设备较为简单,工艺参数易于调控,可以实现多种晶向单晶制备,能制备出大直径的单晶体。因此,目前最重要的单晶硅大部分采用直拉法制备。近年来,由于计算机与自动控制技术发展,采用计算机自动控制直拉制备单晶也是一种趋势。当然,直拉法依然存在一些缺陷,如热对流干扰、难以制备挥发性的化合物单晶、掺杂元素纵向分布难以调控等。为克服这些缺点,近年来,在直拉法基础上发展了一些其他新的方法,如磁控拉晶法、液封拉晶法与加料拉晶法等。

2. 磁控拉晶法

磁控拉晶法(MCZ法)是在直拉法工艺设备的基础上,通过其单晶生长坩埚区施加磁场,使单晶导电熔体的对流受到磁场的调控。磁控拉晶法的原理如图 3-5 所示。

磁控拉晶法按照所加磁场的方向分为钩形磁场法、垂直磁场法、水平磁场法。所施加的磁体有常规电磁体与超导电磁体两种。单晶生长过程的导电熔体在磁场作用下,可以起到以下效果:

- ① 稳定熔体的温度波动,如在拉制单晶硅时施加 0.2T 的磁场,结晶前沿附近的熔体温度波动将从 10°C 以上稳定在小于 1°C 以下。
- ② 改善温度场波动,改善杂质分布均匀性,从而提升单晶断面电阻的均匀性。
- ③ 小波动的温度场也可以明显降低缺陷或位错的形成,如单晶硅制备中,MCZ 法所获得的单晶体的缺陷密度远小于 CZ 法拉制的单晶。
- ④ 通过磁场抑制对流,将减少熔体对坩埚壁的冲刷,防止坩埚壁引入杂质到单晶体中,将使单晶纯度明显提高。
- ⑤ 磁控拉晶可有利于结晶前沿的扩散层厚度的增强,从而可提高单晶的纵向电阻率均匀性。

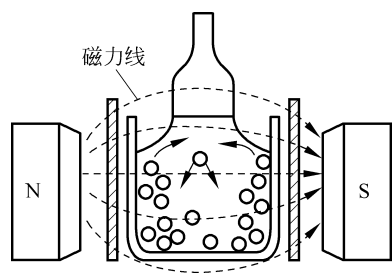


图 3-5 磁控拉晶法的原理图

磁控拉晶法已成功地用于拉制单晶硅,尤其在较大直径制备时,可抑制氧杂质,提高成

品率。

3. 液封直拉法

如图 3-6 所示,液封直拉法(liquid encapsulation czochralski, LEC)是通过在熔体表面再覆盖一层惰性熔体,并在生长炉室内保持大于熔体的分解压力,采用直拉法制备单晶的一种方法。液封熔体应该具有以下特性:密度比熔体小、纯度高、蒸气压低、熔体与坩埚不反应等。最常用的液封熔体是 B_2O_3 。生长炉体内的气压一般取决于单晶材料熔点时的分解压,目前高压单晶炉的气压已高达 10MPa。液封直拉法优点在于能控制大直径单晶,所获得单晶截面为圆形,能制备具有挥发组分的单晶,如砷化镓、磷化镓、磷化钢、砷化钢等。但是该方法温度梯度难以控制,所获得单晶位错密度较高。

4. 悬浮区熔法

悬浮区熔法(float-zone melting method, FZ)在 1953 年首先由 Keck 和 Golay 用于生长硅单晶。区熔法生长单晶不需要使用熔体坩埚,能很好地防止坩埚引入氧或金属杂质,因此能制备出较高纯度的单晶体。该方法制备的单晶,可用于一些对于杂质含量控制较严的半导体器件,如可控硅、整流器及一些半导体探测器件等。

悬浮区熔法的生长过程如图 3-7 所示。整个生长过程需要在惰性气体保护环境下进行,首先将合适长度多晶棒垂直放置在高温炉反应室,通过移动加热线圈将多晶棒的低端融化,此后将籽晶放入多晶熔融区域,通过控制加热线圈的温度与位置,使得多晶熔融体沿着籽晶形成单晶并长大,最后使得多晶棒转为单晶棒。单晶棒的直径主要由顶部和底部的相对旋转速率控制。

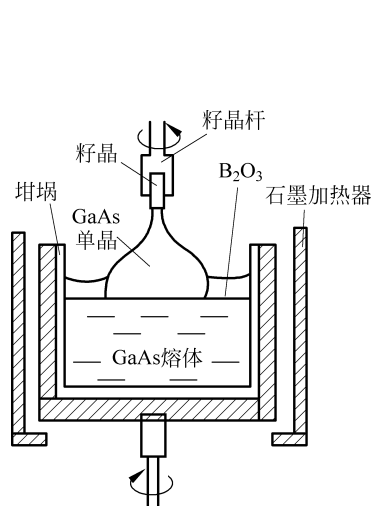


图 3-6 液封直拉法单晶生长示意图

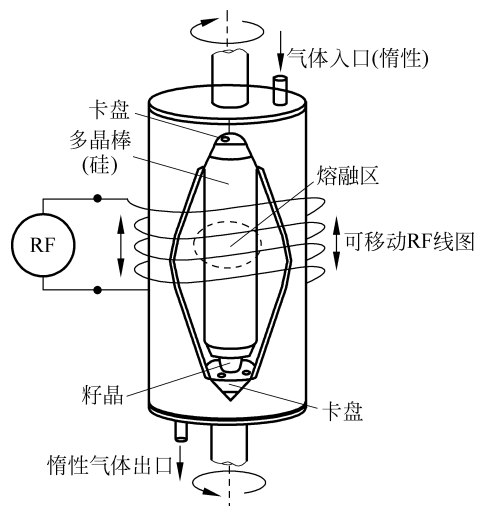


图 3-7 悬浮区熔法单晶生长示意图

由于悬浮区熔法不使用坩埚,因此熔化物杂质污染较低,能够获得纯度很高的单晶体。由于所制备的单晶体纯度较高,因此可用于制作高电阻的半导体材料与器件。悬浮区熔法也存在一些缺点,如籽晶与熔体界面难以控制,所制备的单晶体位错较大,此外,熔体材料需要具有较高纯度的多晶体,制备原料成本较高。

5. 水平区熔法

水平区熔法原理如图 3-8 所示,可根据温度场的不同分为单温区、两温区、三温区、多温

区法及温度梯度法。根据熔区的大小分为：区熔结晶法与定向结晶法。区熔结晶法主要用于制备锗单晶。

水平区熔法具有以下优点：①设备简单与易于观察控制。②能够生长挥发性的化合物半导体单晶。③温度梯度控制好，所生长的单晶体位错较少。该方法缺点主要包括：①所生长单晶的截面呈“D”形，与半导体器件生长线兼容度低，材料利用低。②单晶生长腔体容易污染单晶。③晶向生长选择性小。

图 3-9 示出了制备砷化镓单晶的三温区炉原理图，可采用水平区熔或定向结晶方法制备。

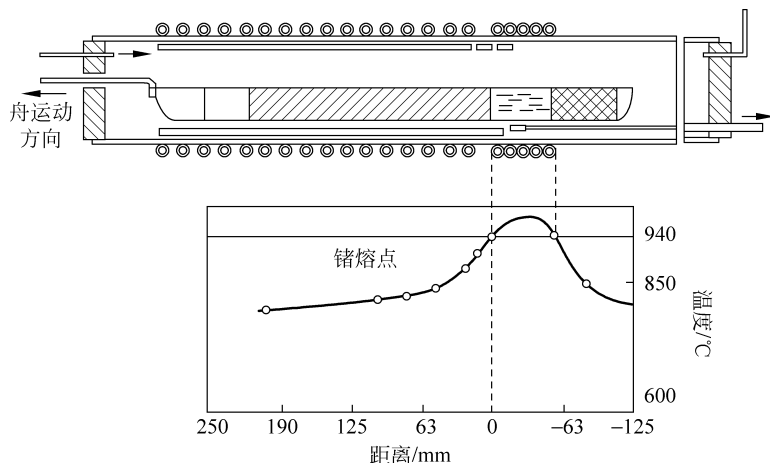


图 3-8 水平舟生长法制备锗单晶示意图

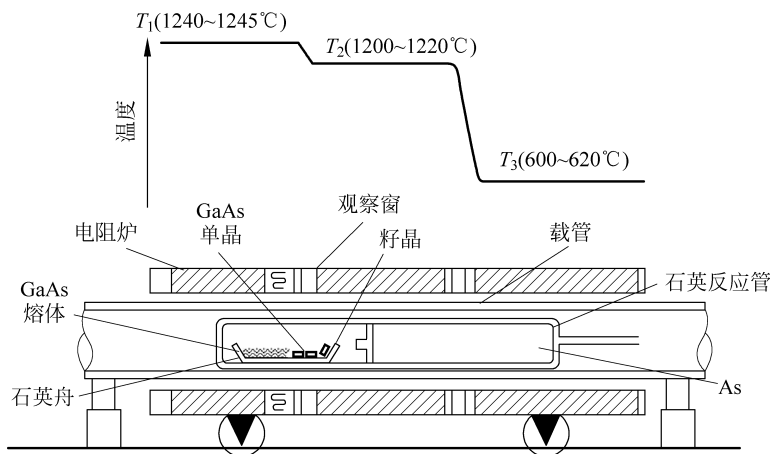


图 3-9 三温区法设备及炉温分布示意图

如图 3-9 所示，不同温区具有不同的作用。 T_3 温区约为一个气压，与砷化镓在熔点时的分解压相近。 T_1 温区为砷化镓熔化区，可使多晶熔融体在籽晶诱导下沿某一方向形成单晶； T_2 温区是过渡温区，用于减少熔区的温度梯度，以减少石英反应室对砷化镓单晶生长的污染。对于化合物半导体单晶体生长，往往采用多温区（超过两温区以上）实现化合物理想化学配比，从而提升单晶生长的质量。

6. 垂直定向结晶法

垂直定向结晶法是通过控制垂直方向的温度梯度，在加热炉或安瓿中生长单晶的方法。若采用固定的温度场下加热炉或安瓿运动称为垂直布里吉曼(VB)法，加热炉与安瓿固定不动条件温度场梯度变化称为垂直梯度凝固法(VGF)。图 3-10 所示为采用垂直定向结晶法制备砷化镓单晶的结构示意图。

垂直定向结晶法主要优点包括：①设备较简单；②所获得单晶体截面为圆形，便于加工与器件化；③能生长有挥发组分的半导体化合物晶体；④温度场可精确调控，晶体位错较少。该方法的主要缺点包括：①单晶体难以取出；②难以实现原位观察生长；③生长晶向选择性较差。

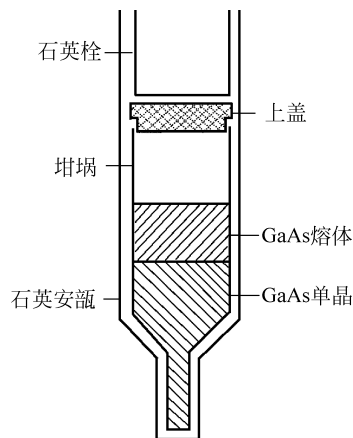


图 3-10 垂直定向结晶法装置示意图

3.1.3 晶片的制备

半导体单晶棒制备完成后，需要经过进一步加工制备成晶片(晶圆、基片)以达到半导体器件应用的要求。半导体晶片的制造基本步骤包括：晶片切割、化学处理、表面抛光和质量测量。图 3-11 为晶片的制备的基本流程。以下以硅晶片为例说明半导体晶片制备的基本流程。

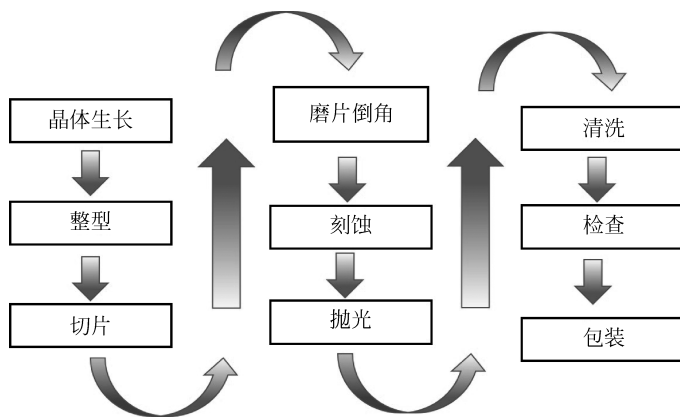


图 3-11 晶片制备的基本工艺步骤

1. 晶锭整形

硅单晶锭在生长完成后，形状不规整，需要进一步整形以适应晶片加工的要求。首先是去两端，即把晶锭的籽晶端和与非籽晶端的不规则部分切除。去端后的晶锭可通过测试电阻确定单晶杂质均匀性。由于在晶体生长中直径和圆度的控制不可能很精确，接着通过径向研磨来控制单晶硅锭的直径。此外在晶锭整形过程中，也往往通过定位标志标明晶体结构类型与晶向，如图 3-12 所示。

2. 切片

晶锭整形完成后就是切片，对于 200mm 左右较小直径的单晶锭，一般采用金刚石切割

边缘的内圆切割机来完成其切片。内圆切割机的优点在于进行边缘切割时较稳定,所获得的切面平整。对于 300mm 以上的大直径硅晶锭,一般采用线锯来切片(图 3-13)。线锯能比传统的内圆切割机效率更高,切口损失小,但稳定性不够,所切除的晶片平整度不够。

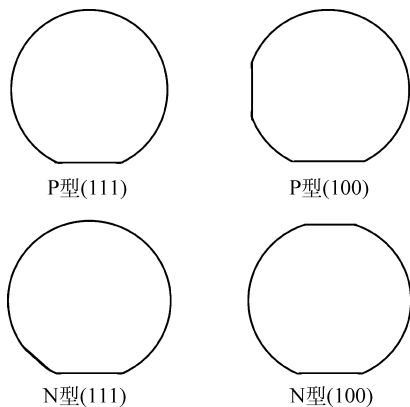


图 3-12 硅片标识定位边

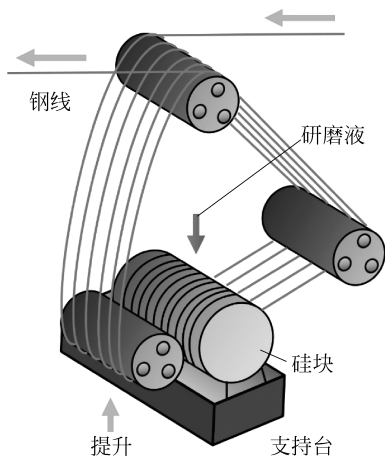


图 3-13 使用线锯切片示意图

3. 磨片和倒角

切片完成后,需要进一步使用双面磨片以去除切片时损伤,并实现晶片两面的晶向平行与平整度。磨片通常是采用垫片和带有磨料的浆料利用旋转的压力来完成的,磨片浆料主要包括氧化铝或硅的碳化物和甘油。晶片平整度是磨片需要考虑的关键参数。

倒角是通过硅片边缘的抛光与修整,从而使硅片边缘获得平滑的半径周线。抛光晶片边缘(边缘抛光)一般在腐蚀工艺之后,而边缘研磨或边缘整形是在腐蚀之前进行的。倒角的重要作用在于所形成的平滑边缘半径可以降低晶片边缘裂痕所导致的位错对晶片性能的影响。

4. 刻蚀

为了消除晶片在制备与整形过程形成的损伤与污染,一般采用化学刻蚀的方法进行表面处理,来选择性地去除表面杂质与损伤。在硅片刻蚀工艺中,一般需要采用化学腐蚀去掉表面厚度约 $20\mu\text{m}$ 的硅,这样才能确保去除所有损伤与污染。

5. 抛光

晶片抛光又称为化学机械研磨(CMP),目的是使晶片具有高平整度的光滑表面,抛光基本原理如图 3-14 所示。硅片所使用的研磨液一般为胶状的二氧化硅液。抛光一般仅对一面进行,另一面仍保留化学刻蚀后的表面。因此,市场销售的晶片,两面的粗糙度是不一样的,非抛光面的粗糙度往往是抛光面粗糙度的 3 倍,一般用于识别器件加工制作。当然,有些特殊要求也采用双面抛光。晶片可通过在抛光盘之间进行行星式运动研磨,在改善表面粗糙度的同时也使硅片表面平坦且两面平行。

6. 清洗

为了制备半导体器件,半导体晶片必须通过清洗得到超净的表面。采用当前的技术,清洗后的晶片表面可以达到几乎没有颗粒和沾污的程度。