

砷化镓单晶制备工艺

院系:
学号:
专业:
姓名:
时间:

摘要: 1. 砷化镓(GaAs)是目前最重要、最成熟的化合物半导体材料之一广泛应用于光电子和微电子领域。

2. 由于砷化镓禁带宽度宽、电子迁移率高,因而砷化镓可直接研制光电子器件.如发光二极管、可见光激光器、近红外激光器、量子阱大功率激光器、红外探测器和高效太阳能电池等。

3. 综述了几种较为成功的适合于工业化大规模生长及科研应用的 GaAs 材料的生长工艺,如液封直拉法、水平布里支曼法、垂直梯度凝固法/垂直布里支曼法和蒸气压控制直拉法。ⁱ

4. 通过化学腐蚀、金相显微观察、透射电子显微镜、扫描电镜和 X 射线异常透射形貌等技术,研究了半绝缘砷化镓单晶,中的位错和微缺陷.实验发现用常规液封直拉法制备出的直径大于或等于 75mm 的半绝缘砷化镓单晶,在晶体周边区域,一般都有由高密度位错的运动和反应而形成的蜂窝状网络结构,并且位错和微缺陷之间,有着强烈的相互作用,位错吸附微缺陷,微缺陷缀饰位错。ⁱⁱ

(一)国内外现状

砷化镓(GaAs)材料是目前生产量最大、应用最广泛,因而也是最重要的化合物半导体材料,是仅次于硅的最重要的半导体材料。由于其优越的性能和能带结构,使砷化镓材料在微波器件和发光器件等方面具有很大发展潜力。目前砷化镓材料的先进生产技术仍掌握在日本、德国以及美国等国际大公司手中,与国外公司相比国内企业在砷化镓材料生产技术方面还有较大差距。

半绝缘砷化镓材料主要用于高频通信器件,受到近年民用无线通信市场尤其是手机市场的拉动,半绝缘砷化镓材料的市场规模也出现了快速增长的局面。2003~2008 年,半绝缘砷化镓市场需求增长了 54%。目前微电子用砷化镓晶片市场主要掌握在日本住友电工(Sumitomo Electric)、费里伯格(Freiburger Compound Materials)、日立电线(Hitachi Cable)和美国 AXT 等四家大公司手中。主要以生产 4、6 英寸砷化镓材料为主。费里伯格公司供应 LEC 法生长的 3、4、6 英寸半绝缘砷化镓衬底,供应 VGF 法生长的 4、6 英寸半绝缘砷化镓衬底。住友供应 VB 法生长的 4、6 英寸半绝缘砷化镓衬底。日立电线供应 LEC 法生长的 2、3、4、6 英寸半绝缘砷化镓衬底。AXT 供应 VGF 法生长的 2、3、4、6 英寸半绝缘砷化镓衬

底。

表 3 国际砷化镓材料主要生产厂商ⁱⁱⁱ

主要厂商	采用工艺	晶体直径	所在国家
住友电工（Sumitomo Electric）	LEC、VB	4/6	日本
费里伯格（Freiberger Compound Materials）	LEC、VGF	3/4/6	德国
日立电线（Hitachi Cable）	LEC、HB	2/3/4/6	日本
AXT（American XTAL Technology）	VGF	2/3/4/6	美国

目前中国的砷化镓材料生产企业主要以 LED 用低阻砷化镓晶片为代表的低端市场为主，利润率较高的微电子用 4~6 英寸半绝缘晶片还没有形成产业规模。中国大陆从事砷化镓材料研发与生产的公司主要有：北京通美晶体技术有限公司（AXT）、中科晶电信息材料（北京）有限公司、天津晶明电子材料有限责任公司（中电集团 46 研究所）、北京中科镓英半导体有限公司、北京国瑞电子材料有限责任公司、扬州中显机械有限公司、山东远东高科技材料有限公司、大庆佳昌科技有限公司、新乡神舟晶体科技发展有限公司（原国营 542 厂）等九家。

表 4 国内砷化镓材料主要生产企业

主要企业	采用工艺	晶体直径	所在地区
中科晶电信息材料（北京）有限公司	VGF	2/4	北京
天津晶明电子材料有限责任公司（46 所）	VB/VGF/LEC	2/4	天津
北京中科镓英半导体有限公司	LEC	2/4	北京
北京国瑞电子材料有限责任公司	HB	2/2.5	北京
扬州中显机械有限公司	HB	2/2.5	扬州
山东远东高科技材料有限公司	LEC(LEVB)	2/3	济宁
大庆佳昌科技有限公司	LEC/VGF	2/4	大庆
新乡神舟晶体科技发展有限公司	HB/LEC	2/3	新乡

(二)砷化镓单晶制备方法及原理

从 20 世纪 50 年代开始，已经开发出了多种砷化镓单晶生长方法。目前主流的工业化生长工艺包括：液封直拉法（LEC）、水平布里其曼法（HB）、垂直布里其曼法（VB）以及垂直梯度凝固法（VGF）等。^{iv}

(1) 液封直拉法 (Liquid Encapsulated Czochralski, 简称 LEC)^v

LEC 法是生长非掺杂半绝缘砷化镓单晶 (SI GaAs) 的主要工艺, 目前市场上 80% 以上的半绝缘砷化镓单晶是采用 LEC 法生长的。LEC 法采用石墨加热器和 PBN 坩埚, 以 B_2O_3 作为液封剂, 在 2MPa 的氩气环境下进行砷化镓晶体生长。LEC 工艺的主要优点是可靠性高, 容易生长较长的大直径单晶, 晶体碳含量可控, 晶体的半绝缘特性好。其主要缺点是: 化学剂量比较难控制、热场的温度梯度大 ($100\sim150\text{ K/cm}$)、晶体的位错密度高达 10^4 以上且分布不均匀。日本日立电线公司于 1998 年首先建立了 6 英寸 LEC 砷化镓单晶生产线, 该公司安装了当时世界上最大的砷化镓单晶炉, 坩埚直径 400mm, 投料量 50 公斤, 生长的 6 英寸单晶长度达到 350 mm。德国 Freiburger 公司于 2000 年报道了世界上第一颗采用 LEC 工艺研制的 8 英寸砷化镓单晶。

(2) 水平布里其曼法 (Horizontal Bridgman, 简称 HB)^{vi}

HB 法是曾经是大量生产半导体 (低阻) 砷化镓单晶 (SC GaAs) 的主要工艺, 使用石英舟和石英管在常压下生长, 可靠性和稳定性高。HB 法的优点是可利用砷蒸汽精确控制晶体的化学剂量比, 温度梯度小从而达到降低位错的目的。HB 砷化镓单晶的位错密度比 LEC 砷化镓单晶的位错密度低一个数量级以上。主要缺点是难以生长非掺杂的半绝缘砷化镓单晶, 所生长的晶体界面为 D 形, 在加工成晶片过程中将造成较大的材料浪费。同时, 由于高温下石英舟的承重力所限, 难以生长大直径的晶体。目前采用 HB 工艺工业化大量生产的主要是 2 英寸和 3 英寸晶体, 报道的 HB 法砷化镓最大晶体直径为 4 英寸。目前采用 HB 工艺进行砷化镓材料生产的公司已经不多, 随着 VB 和 VGF 工艺的日渐成熟, HB 工艺有被逐渐取代的趋势。

(3) 垂直布里其曼法 (Vertical Bridgman, 简称 VB)^{vii}

VB 法是上世纪 80 年代末开始发展起来的一种晶体生长工艺, 将合成好的砷化镓多晶、 B_2O_3 以及籽晶装入 PBN 坩埚并密封在抽真空的石英瓶中, 炉体垂直放置, 采用电阻丝加热, 石英瓶垂直放入炉体中间。高温下将砷化镓多晶熔化后与籽晶进行熔接, 然后通过机械传动机构由支撑杆带动石英瓶与坩埚向下移动, 在一定的温度梯度下, 单晶从籽晶端开始缓慢向上生长。VB 法即可以生长低阻砷化镓单晶, 也可以生长高阻半绝缘砷化镓单晶。晶体的平均 EPD 在 $5\,000\text{ 个/cm}^2$ 以下。

(4) 垂直梯度凝固法 (Vertical Gradient Freeze, 简称 VGF)

VGF 工艺与 VB 工艺的原理和应用领域基本类似。其最大区别在于 VGF 法取消了晶体下降走车机构和旋转机构, 由计算机精确控制热场进行缓慢降温, 生长界面由熔体下端逐渐向

上移动,完成晶体生长。这种工艺由于取消了机械传动机构,使晶体生长界面更加稳定,适合生长超低位错的砷化镓单晶。VB 与 VGF 工艺的缺点是晶体生长过程中无法观察与判断晶体的生长情况,同时晶体的生长周期较长。目前国际上商用水平已经可以批量生产 6 英寸的 VB/VGF 砷化镓晶体, Freiburger 公司在 2002 年报道了世界上第一颗采用 VGF 工艺研制的 8 英寸砷化镓单晶。

(三)砷化镓材料的表征技术^{viii}

砷化镓作为第二代半导体材料的代表,在高能对撞物理实验、航天科技和核放射性废料检测等辐照环境下有着重要的应用。为此,对砷化镓材料的辐照效应及其抗辐照能力进行研究是很有意义的。但目前我国还未见有一种简单、快速且完全非破坏性的技术来对其抗辐射能力进行评估。低频噪声在表征硅器件的辐照损伤时取得了极大的成功,而且它的技术特点也符合对砷化镓材料辐照损伤进行表征的技术要求。^{ix}

(四)砷化镓材料的用途和工作原理

(1) 用途: 广泛应用于高频及无线通讯中制做 IC 器件。所制出的这种高频、高速、防辐射的高温器件,通常应用于无线通信、光纤通信、移动通信、GPS 全球导航等领域。除在 IC 产品应用以外,砷化镓材料也可加入其它元素改变其能带结构使其产生光电效应,制成半导体发光器件,还可以制做砷化镓太阳能电池。

(2) 工作原理: 砷化镓(GaAs)材料与传统的硅半导体材料相比,它具有电子迁移率高、禁带宽度大、直接带隙、消耗功率低等特性,电子迁移率约为硅材料的 5.7 倍。砷化镓是典型的直接跃迁型能带结构,导带极小值与价带极大值均处于布里渊区中心,即 $K=0$ 处,这使其具有较高的电光转换效率,是制备光电器件的优良材料。

(五)砷化镓应用情况领域

用砷化镓材料制作的器件频率响应好、速度快、工作温度高,能满足集成光电子的需要。它是目前最重要的光电子材料,也是继硅材料之后最重要的微电子材料,适于制造高频、高速器件和电路。作为各类光电子和微电子器件的基础材料。现在比较热的是砷化镓太阳能电池。

GaAs 太阳电池作为新一代高性能长寿命空间主电源,必将逐步取代目前广泛采用的 Si 电池,在空间光伏领域占据主导地位。我国航天事业的飞速空间光伏领域占据主导地位。我国航天事业的飞速目前在飞速发展,在 GaAs 电池领域与国外先进水平差距较大,必须

加快研制,重点发展三结以上的高效率 GaAs 多结太阳电池(非聚光、聚光和薄膜太阳电池)^x。

(六) 发展前景

我国的砷化镓材料行业,虽然受到国家的高度重视,但由于投资强度不足且分散,研究基础一直比较薄弱,发展速度缓慢。只是近几年由于半导体照明产业的拉动作用,部分民营企业开始涉足这个行业,发展速度有所加快,但也仅限于 LED 用的低端砷化镓材料,集成电路和功率器件用的大直径半绝缘砷化镓材料还是掌握在少数国际大公司手中,国内所用的 4-6 英寸半绝缘砷化镓晶片仍然基本全部依赖进口。

目前,国内的半绝缘砷化镓材料,在常规电学指标上与国外水平大体相当,但是材料的微区特性、晶片精密加工和超净清洗封装方面与国外差距很大。由于现在国内正处在从多研少产向批量生产过渡的阶段,正在逐步解决材料的电学性能均匀性差、批次间重复性差等问题,缺乏材料和典型器件关系验证。另外关键设备落后也是造成上述局面的原因之一。

我国砷化镓材料发展趋势将主要体现在以下几个方面:

① 增大晶体直径,目前发达国家 6 英寸的半绝缘砷化镓产品已经商用化,国内 4 英寸产品还没有实现商用,这方面差距还比较大;

② 降低单晶的缺陷密度,特别是位错,提高材料的电学和光学微区均匀性;

③ 提高抛光片的表面质量,针对 MOCVD 和 MBE 外延需求,提供“开盒即用”(Epi-ready)产品;

④ 研发具有自主知识产权的新工艺,近年国内外 VGF 砷化镓生长技术发展很快,已经成为砷化镓材料主流技术,但核心技术仍掌握在少数国际大公司手中,应在 VGF 设备和工艺方面加大投入力度。

文献:

ⁱ材料科学与技术 光机电信息 2003 年第 7 期 GaAs 单晶生长工艺的发展状况
Development of GaAs single crystal growth process

蒋荣华,肖顺珍 (峨眉半导体材料研究所,四川峨眉山 614200)

ⁱⁱ第 24 卷第 7 期 2003 年 7 月 半导体学报 半绝缘砷化镓单晶中的晶体缺陷
Semi-insulating GaAs crystal defects

徐岳生,张春玲,刘彩池,唐蕾,王海云,郝景臣

河北工业大学材料学院信息功能材料研究所.天津 300130

(2 中国信息产业部 13 所,石家庄 050051)

ⁱⁱⁱ 中国电子科技集团公司第四十六研究所 砷化镓国内外现状及发展趋势

- GaAs status quo and trend of development 纪秀峰
- iv 中国电子商情 2004 年 Z1 期 砷化镓:广泛应用的半导体材料
- GaAs:Widely used semiconductor materials 江滢
- v 余旭. 高纯镓电解精炼的研究
Research purity gallium electrolytic refining [J]. 稀有金属. 2007(06)
- vi 人工晶体学报 2009 年 01 期 王立苗; 赵北君; 朱世富; 唐世红; 何知宇; 肖怀安;
- vii 稀有金属 1996 年 05 期 宋萍 王永鸿 马碧春 濮玉梅;
- viii 吴勇,庄奕琪. 运算放大器的低频噪声测试方法
Low-frequency noise op amp test methods [J]. 电子科技. 2004(06)
- ix 科技创新导报 2010 年 32 期 王建利 牛沈军 兰天平 周春峰 孙强
- x 沈文忠,谢卫强. 硅纳米线太阳电池研究
Silicon nanowire solar cell research [J]. 新材料产业. 2009(07)