

半绝缘 InP 长单晶的生长*

孙聂枫^{1,2,†} 毛陆虹¹ 郭维廉¹ 周晓龙^{2,3} 杨瑞霞³ 张伟玉^{1,4} 孙同年²

(1 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2 河北半导体研究所专用集成电路国家重点实验室, 石家庄 050051)

(3 河北工业大学信息工程学院, 天津 300130)

(4 天津农学院机电工程系, 天津 300384)

摘要: 通过对高压液封直拉法 InP 单晶生长过程的几个关键因素的分析, 设计了合适的热场系统, 有效地降低了孪晶产生的几率. 在自己设计制造的高压单晶炉内首先将钢和磷进行合成, 然后采用坩埚随动技术等重复生长了直径为 50mm, 长 190mm 和直径 80~100mm, 长 150mm 的半绝缘 InP 单晶.

关键词: InP; 孪晶; 直径

PACC: 7280E; 6170N

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0186-04

1 引言

InP 是一种重要的光电子和微电子基础材料, 用于制造光纤通信用的激光器、探测器, 网络光通信用的集成电路以及高频微波、毫米波器件等^[1].

随着器件应用的不断拓展和成熟, 要求衬底成本要尽量降低. 从几何尺寸的角度讲, 半导体晶体单晶材料的发展趋势一个是不断增大直径, 另一个就是尽量将晶体拉长. 日本曾报道过长 700mm 以上的直径为 75mm GaAs 单晶, 100mm 单晶也可到 500mm 左右. 但最长的 InP 的报道仅为 240mm, 其有效单晶部分为 210mm^[2,3]. 有关 GaAs 长单晶的研究认为, LEC 系统中热场分布、热对流、坩埚直径和坩埚初始位置及装料量的多少对 LEC 法生长的 GaAs 单晶锭长度都有影响. 这些因素显然对生长较长的 InP 单晶同样具有重要的影响. InP 单晶之所以难以生长得较长, 主要是长单晶非常容易出现孪晶. 因此, 减少孪晶的产生一直是 InP 单晶生长技术的研究重点^[4]. 生长<100>晶向较长 InP 单晶的技术已成为 InP 晶片大批量生产必须解决的关键技术. 实验研究已表明, 由于 InP 的堆垛层错能在常见的几种半导体材料中最低, InP 单晶的生长过程中极易出现孪晶, 尤其是生长较长的单晶更加困难, 严重地制约着成晶率的提高, 这使得作为衬底材料的 InP 晶片的价格很高^[5].

Hurle 和 Zhao 等分析了 InP 晶体生长中的孪

晶现象和其产生机理, 从理论上解释了 InP 晶体生长中容易出现孪晶的主要原因^[6], 分析了孪晶出现的主要规律, 他们认为孪晶产生的主要条件有: (1) 晶体生长过程中一个<111>生长小平面附着于三相界面; (2) 小平面上的温度过冷度超过临界值时使得孪晶的产生比沿原有晶向生长的界面能降低, 对于 LEC-InP 而言, 温度起伏(过冷度)的最大值为 15°C; (3) 生长晶体外表面的晶向使其切向形成一个孪晶晶核, 产生一个<111>晶向的平面. 由于<111>平面的自由能低于其他的晶格平面, 孪晶晶核的自由能比原有的晶向晶核的自由能低. 这些条件的满足与放肩角的大小有关(放肩角定义为晶体生长方向与晶锭表面切线的夹角), 不同生长方向的临界角度不同, <111>的为 51°, <100>的为 35.5°. 然而更早时 Mueller 的研究认为孪晶的出现与放肩角度无关. 实际工艺中几乎各种放肩角度都可以生长出无孪晶单晶, 但一些角度的放肩过程比较平稳, 容易控制. 因此无论怎样, 大家的共识是减少晶体生长过程中孪晶出现几率的关键是保持坩埚内熔体中的温度起伏小, 晶体生长有足够的动力, 其他干扰因素小等几个关键点. 由于 InP 晶体生长是在气压高达 4MPa 和温度为 1062°C 的条件下进行, 由气流和熔体的对流造成的温度起伏很大. 这必然要求设计的热场能够有效地减小坩埚内的熔体和炉内气体的对流的影响^[6]. 本文通过调整 InP 晶体生长的热系统, 生长了总长 210mm, 单晶部分达到 190mm 长的直径 50mm<100>晶向的半绝缘 InP 单晶, 对于 75mm,

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60276008)

† 通信作者. Email: nfsun@heinfo.net

2007-01-04 收到, 2007-01-15 定稿

100mm 的单晶长度达到了 150mm.

2 实验

单晶生长是在自己设计制造的高压单晶炉内进行的. 我们使用内径 140mm 的石英坩埚, 生长直径为 50.8mm 的 InP 单晶, 使用内径 160mm 的石英坩埚, 生长直径为 76~100mm InP 单晶, 掺杂剂为 Fe 或 Fe_2 . 采用 B_2O_3 作为液封剂, 生长方法为高压液封直拉法. 拉晶的速率控制在 10~15mm/h. 生长 InP 单晶所用的多晶料是采用炉内磷注入法合成的. 拉晶时炉内的氩气压力保持在 35~45 个大气压.

3 结果与分析

3.1 热场及热场配置

任何单晶生长系统中最重要显然是热场及热场配置. 晶体生长所需的温度梯度的控制包括径向和轴向, 控制固液界面形状. 控制措施包括: (1) 合理的温度梯度以控制合理的固液界面形状. 总体来讲, 凸向熔体的界面形状最容易生长单晶. (2) 必须要有足够的温度梯度, 过于平坦的梯度, 造成生长动力不足, 小的温度起伏就容易造成孪晶. (3) 热流模型分析, 明确生长中的热过程. 我们在实验中发现, 生长较长的 (100) InP 单晶的热场的温度分布要求非常严格, 否则极易产生孪晶, 难以在较长的部分生长出单晶, 一般国际上的 InP 成晶率仅在 30% 左右. 我们认为, 孪晶的产生与温度起伏的大小有密切关系, 而坩埚内熔体温度起伏的大小决定于熔体的对流强度. 为了减小坩埚内熔体的温度起伏, 就必须使熔体的径向和纵向温度梯度合适, 并尽量减小以减弱熔体的对流. 也就是说, 装有熔体的坩埚必须处在一个合理的温度梯度分布的热场内, 才能减小由熔体对流引起的温度起伏, 从而降低孪晶产生的几率. 根据这样的原则, 我们的热场设计充分考虑了在高温高压强气流条件下的热传输规律, 并参考有关的理论分析模拟结果. 此外还考虑到, 对于单温区加热系统, 强烈的气体对流增加了加热器上下两端的散热, 容易造成大的纵向温度梯度, 使恒温区变短, 这必然对加热器的尺寸和结构要求更严格. 实际当中我们通过配置加热器和采用坩埚随动来调整内部的温度分布, 建立合理的温度梯度的区域. 同时为减少材料中的位错密度, 适当采用后加热器(热屏), 如果其设计不好, 容易造成梯度过小, 反而容易出现孪晶^[6].

3.2 生长参数

生长参数包含的因素较多, 也很重要, 其中, (1)

坩埚起始位置及随动, 起始位置要求必须适合放肩, 固液界面要平坦, 不要让界面位置变化过大. (2) 装料量及熔体厚度, 我们的装料量根据坩埚尺寸不同而有所变化, 一般在 2.5~6.1kg, 总体上厚度小于 10cm. (3) 坩埚转速大于 12/min. (4) 籽晶转速约 10/min. (5) 提拉速度约 1cm/h. (5) B_2O_3 厚度及水含量, 大于 1.0cm, 小于 1000ppm. (6) 坩埚底部形状, 根据固液界面形状进行考虑, 一般采用平底或有一定弧度的坩埚. 这些因素已有不少讨论, 不再详述.

3.3 生长技术

晶体生长的工艺性是很强的.

(1) 放肩角度, 近期的理论计算认为 $\langle 111 \rangle$ 的为 51° , $\langle 100 \rangle$ 的为 35.5° , 是所谓的临界角. 从实验现象来看, 在适合 $\langle 100 \rangle$ 晶向 InP 单晶生长的热场条件下, 晶体的放肩容易, 呈明显的长方或正方形的四度对称形状, 如图 1 所示, 否则很容易产生孪晶, 不能生长出单晶. 而长方形的放肩在生长初期不容易出现孪晶, 但在放肩结束或中后段容易出现孪晶, 正方形的放肩就可以避免孪晶出现. 这一现象表明坩埚内熔体的径向温度梯度较小, 与上述的熔体对流决定的温度起伏的分析结果一致^[9]. 在实验过程中我们发现, 在放肩阶段和收肩时最容易出现孪晶, 需要通过控制放肩的速度(即放肩的角度)进行改进. 我们发展了一种平放肩技术, 该技术虽然还有很多机理问题需要研究, 但其表现出的优势非常明显^[7,8]. 对于平放肩技术在实际工艺中有几种措施可以实现. 对于快速平放肩, 因为需要采用比较大的过冷度, 生长速度会很快, 但过冷度太大, 会降低结晶质量(晶格完整性), 同时由于降温速度快(温度梯度大), 由熔体凝固的组分原子、杂质和缺陷由于来不及扩散而容易聚集、沉淀、成团, 产生微缺陷, 这些对晶体的质量产生不利影响. 通过对热场的调整, 还可以通过熔体内部的自然温度梯度结合缓慢提拉等技术, 在几乎不用降温的情况下自然平放肩, 这种工艺对热场及其他外部条件要求比较苛刻, 所以采用平放肩和缓放肩结合的技术是比较容易实现的. 一般来讲, 可以从小平面的宽度估算出单晶放肩(特别

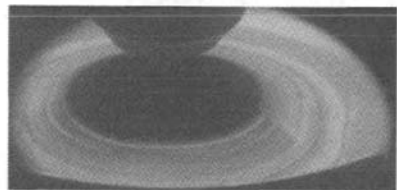


图 1 $\langle 100 \rangle$ InP 单晶生长放肩阶段的情况
Fig. 1 Shoulder stage of $\langle 100 \rangle$ InP crystal growth

是平放肩时)采用的过冷度大小。

(2)直径控制,晶体生长形状和趋势,适当地不断增加直径,可以避免从晶体轴向中部产生向内的孪晶。但实际情况要求等直径生长才会最大限度的节省材料,降低成本,因此减少直径变化也就会减少材料的浪费,但增加了减少孪晶的难度。

3.4 配比、杂质及其他相关因素

(1)化学配比分几种情况。富钢,这种情况难以生长较好的单晶,应尽可能通过再次合成进行补料,使其达到近化学配比;近化学配比和富磷,保持相对合适的富磷比例容易生长无孪晶单晶。

(2)杂质也分为几种情况。避免浮渣等有害漂浮物,采用纯度高的材料和加强操作规程;采用注入合成,减少其他氧化物和络合物;生长高质量单晶应采用高纯材料,避免材料杂质浓度不明,而存在多重杂质。

(3)系统稳定性。采用 UPS 控制电源供电平稳,无波动,水冷控制系统,保证水温无波动,机械运转平稳,系统运转不出现较大变化和外界干扰。

通过分析,我们考虑了晶体生长过程中固液界面形状的变化情况,整个生长过程中由平坦渐渐变为稍凸向熔体。由于固液界面的形状决定着<100>晶片的电学均匀性和晶体中的热应力,理论上平坦的生长固液界面所对应的热应力最低,因而晶体的均匀性最好、位错密度最低。但实际工艺难以达到,因为晶核成晶有一定的尺寸,温度梯度也造成固液界面不可能完全平坦,事实上平坦的微凸向熔体的固液界面是生长高质量 InP 晶体的一个重要条件。

我们生长了总长 210mm,单晶部分为 190mm 的直径为 50mm InP 单晶,如图 2 所示。还生长了长度超过 150mm,直径为 75,100mm 的半绝缘 InP 单晶,如图 3 所示。测试表明各种直径的单晶电阻率 $\geq 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,迁移率 $\geq 1000 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,位错密度 $\leq 1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。对晶体的完整性我们也进行了 PL, XRD 等测试^[5,7,8],结果令人满意。



图 2 长 210mm,单晶部分 190mm 的 50mm 半绝缘 InP 单晶
Fig. 2 210mm long, 50mm diameter SI-InP with the part of single crystal of 190mm

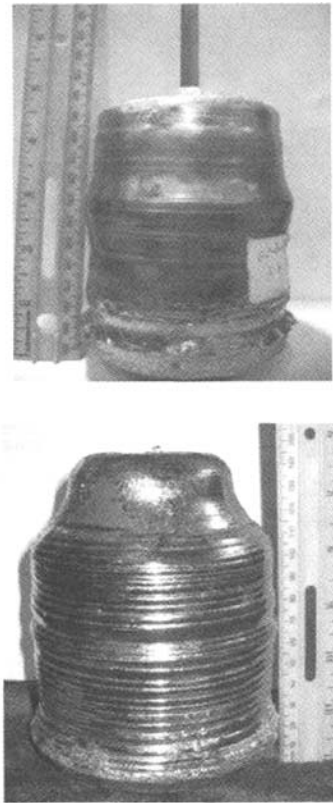


图 3 长度超过 150mm 的直径为 75,100mm 半绝缘 InP 单晶
Fig. 3 Length over 150mm, $\phi 75, 100 \text{mm}$ SI-InP single crystals

4 结论

生长较长的单晶首先要在晶体生长全程尽量避免孪晶,其次还要求整个单晶段的电学参数和缺陷密度尽量均匀。这要求热场尽量平稳,固液界面减少变化,还要求熔体中杂质浓度保持稳定。所以合理的热场配置,后加热器的运用,坩埚随动技术的设计,高纯非掺杂材料的使用等是实现长单晶的关键。通过实验我们重复生长出了长 190mm,直径为 50mm 的半绝缘 InP 单晶和长 150mm,直径为 75,100mm 的半绝缘 InP 单晶。

参考文献

- [1] Sun Niefeng, Chen Xudong, Sun Tongnian, et al. Study of large diameter InP crystal. 10th National Conference on Compound Semiconductor, 1998; 15 (in Chinese) [孙聂枫, 陈旭东, 孙同年, 等. 高质量、大直径磷化铟材料研究. 第 10 届全国化合物半导体材料、微波器件、光电器件会议, 1998; 15]
- [2] Kohiro K, Ohtta M, Oda O. Growth of long-length 3 inch diameter Fe-doped InP single crystals. J Cryst Growth. 1996.

- 158;197
- [3] Yabuhara Y, Kawarabayashi S, Toyoda N, et al. Development of low EPD SI long 2-inch InP single crystals by the VCZ method. *IPRM*,1991;309
- [4] Sun Niefeng, Zhao Youwen, Sun Tongnian, et al. Study on 2-inch InP single crystal growth. *Chinese Journal of Rare Metals*,1999,23;35(in Chinese)[孙聂枫,赵有文,孙同年,等.直径 50mm (100) SI-InP 单晶生长研究. *稀有金属*,1999,23;35]
- [5] Sun Niefeng, Zhou Xiaolong, Sun Tongnian, et al. Study on 4-inch InP single crystal growth. 12th National Conference on Compound Semiconductor,2002;49(in Chinese)[孙聂枫,周晓龙,孙同年,等.直径 4 英寸磷化铟单晶生长研究.第 12 届全国化合物半导体材料、微器件、光电器件会议,2002;49]
- [6] Zhao Youwen,Duan Manlong,Sun Wenrong,et al. Improvement of the quality and yield of InP single crystal with (100) orientation. *Journal of Synthetic Crystals*,2003,32(5);460 (in Chinese)[赵有文,段满龙,孙文荣,等.提高 100 晶向磷化铟单晶的成品率和质量的研究. *人工晶体学报*,2003,32(5);460]
- [7] Xu Yongqiang,Sun Niefeng,Sun Tongnian,et al. The study of Φ 100mm sulfur doped InP single crystal growth. *Semiconductor Technology*,2004,29(3);31 (in Chinese)[徐永强,孙聂枫,孙同年,等. Φ 100mm 掺硫 InP 单晶生长研究. *半导体技术*,2004,29;31]
- [8] Sun Niefeng, Mao Luhong, Zhou Xiaolong, et al. Large diameter Sn-doped InP single crystal growth by LEC method. *IPRM*,2004;495

Semi-Insulating Long InP Single Crystal Growth*

Sun Niefeng^{1,2,†}, Mao Luhong¹, Guo Weilian¹, Zhou Xiaolong^{2,3}, Yang Ruixia³,
Zhang Weiyu^{1,4}, and Sun Tongnian²

(1 School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2 National Key Laboratory of ASIC, Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China)

(3 School of Electrical Engineering and Information Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(4 Department of Electromechanical Engineering, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Long-length 50,75,100mm semi-insulating InP single crystals have been grown by HP-LEC method. The maximum total length of the 50mm single crystal part was 190mm, the maximum total length of the 75 and 100mm single crystal was 150mm. The key technologies of reducing twining were also discussed.

Key words: InP; twining; diameter

PACC: 7280E; 6170N

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0186-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.60276008)

† Corresponding author. Email: nfsun@heinfo.net

Received 4 January 2007, revised manuscript received 15 January 2007