

6 英寸重掺砷硅单晶及抛光片

有研半导体材料股份有限公司

1 半导体硅材料在国民经济中的意义

在全球信息化和经济全球化的进程中，以通信业、计算机业、网络业、家电业为代表的信息技术，获得了飞速发展，信息产业已经成为每一个发达国家的第一大产业。进入 21 世纪以来，我国信息产业的发展已超过传统产业而成为国民经济中第一大产业和对外出口创汇的支柱产业。半导体工业，特别是集成电路工业是信息产业的基础和核心，是国民经济现代化与信息化建设的先导和支柱产业，是改造和提升传统产业及众多高新技术产业的核心技术。半导体工业的主要物质基础是半导体材料。半导体材料制造技术的不断进步，推动了超大规模，超高速集成电路的迅速发展，带来了现代电子计算机的更新换代。半导体材料、半导体器件及集成电路的发展与应用水平早已成为衡量一个国家的国力、国防、国民经济现代化和人民生活水平的重要标志。半导体硅材料是重要的半导体功能材料，其用量约占半导体材料总用量的 95% 以上。半导体硅材料包括：硅多晶、硅单晶、硅单晶片（切片，研磨片以及抛光片等）、硅外延片、非晶硅和微晶硅、多孔硅以及硅基材料（SOI 和 SiGe/Si 材料等）。硅材料已成为制造现代半导体器件不可缺少的重要的基础材料。

随着极大规模集成电路时代的到来，CMOS 工艺因其优异的特性深受人们的关注。重掺砷（As）硅单晶片是理想的外延衬底材料，广泛应用于集成电路和高端功率器件中。因其能克服器件结构中固有的闭锁（LATCH-UP）效应和 α 粒子软失效等寄生效应，引起众多器件厂家的高度重视。随着集成电路和功率器件应用领域和范围的不断扩大，对重掺 As 硅片的市场需求量也不断增加。尽管半导体市场波动频繁，重掺硅片市场始终稳定增长。作为半导体硅材料厂家，迫切任务是及时提供重掺硅单晶片外延衬底材料，以满足市场日益增长的需要。

2 国内外重掺硅单晶材料研究状况

在重掺硅单晶抛光片中，重掺 As 硅单晶是最为理想的外延衬底材料，其市场需求量不断增加。由于 As 在高温下极易挥发，掺入硅晶体非常困难，同时，重掺杂晶体中存在高应力，并在生产中会存在砷的有毒物质等原因，使得重掺 As 硅单晶制备工艺技术变得复杂，因而国际上生产重掺 As 硅单晶的厂家（公司）并不多，主要集中在几个大的厂家，如德国 Wacker 公司，日本 SUMCO 公司，韩国 LG 公司，以及中国台湾 ATC 公司等。全球对重掺 As 硅材料的需求量很大。据了解，重掺 As 硅单晶市场总需求量为 400—500 吨/年，而且在逐年增长。

国内从事重掺 As 硅单晶抛光片材料的研究和生产的厂家比较少，而且是近几年内才开始的。目前能向客户提供产品的厂家更少，所提供的均为 4~5 英寸的小直径产品。其中有的生产厂家由于重掺 As 硅单晶制备工艺未过关，成品率很低，单晶的技术参数尚不能充分满足器件的要求。近年来，国内多个器件厂家，如南京 55 所、石家庄 13 所、吉林华微电子股份有限公司等对重掺 As 硅片的需求量不断增加。现已有不少客户迫切希望能提供电阻率值更低、直径尺寸更大的重掺 As 硅片，如美国 GLOBITECH，希望并已经与国泰半导体材料有限公司建立供需关系，重掺 As 硅片市场前景十分看好。

3 重掺砷硅单晶片外延衬底材料的优异性能

当硅单晶中掺入 V 族元素，如磷、锑、砷等，就会形成 N 型导电材料，而当硅中掺入

III族元素，如硼、铝等，就会形成P型导电材料。

拉制单晶的电阻率值是由被选择的掺杂元素的掺入量来确定的，掺杂元素的掺入量越大，单晶的电阻率越低，掺入量很大的低电阻率单晶，称为**重掺硅单晶（单晶片）**；反之，掺杂元素的掺入量少，则称为**轻掺硅单晶（单晶片）**。掺杂元素的掺入量，根据器件单位或外延单位对目标电阻率值的要求，并经过计算确定的。

拉制轻掺硅单晶时，需要掺入的杂元素量很少，一般多采用以母合金（所谓母合金，是将掺杂元素“稀释”成为硅的溶体，便于轻掺杂时控制杂质称量的准确性）形式掺入，操作非常简单。而拉制重掺低电阻率硅单晶时，需要掺入的掺杂量比较大，则需要将称量好的掺杂元素直接向硅溶体中掺入。如果选择的掺杂剂是砷、磷、锑，特别是具有挥发性和毒性很强的掺杂元素砷时，则不仅在技术上难度很大，而且在环保治理和人员操作上都会带来相应的难题。

通常在选择掺杂剂时，特别是选择拉制重掺低电阻率硅单晶衬底片的掺杂剂时，要求掺杂剂应具备如下几个特点：

（1）首先需要选择在硅中溶解度大的掺杂剂。掺杂剂在硅中溶解度大，才能获得更低电阻率的单晶，这种低电阻率的单晶衬底片是人们最希望得到的。其中砷在硅中的溶解度最大，可高达 9.0×10^{19} ，比磷高3倍，比锑高一个数量级。

一种元素在其它某种物质中溶解有一定限度，其溶解度大小与两种物质的结构，分子间力的大小和类型有关。不同杂质在硅中的固溶度差异很大。通常两种元素的原子半径越大，溶解度越小。原子外层电子数差别越大，溶解度也越小。

（2）需要选择具有分凝系数比较大的掺杂剂。具有分凝系数大的掺杂剂掺入晶体中的杂质量大，而且其在晶体中的分布均匀性也好。其中砷在硅中的分凝系数比锑的大一个数量级，与磷的相当。

（3）在准备进行掺杂时，还必须要考虑杂质在硅中的扩散，特别是在固体中的扩散。根据器件的要求，用作外延衬底的硅片，要选择在硅中扩散系数小的掺杂剂。这样可以避免或减少杂质由硅衬底反扩散，以保证获得过渡层很窄和电阻率比较高的外延层。其中砷在硅中的扩散系数比磷和锑要小一个数量级。

（4）错配度要小。所谓错配度是掺杂剂原子半径与硅原子半径的比值。错配度越小越好，这样可避免杂质掺入后硅晶格发生畸变。从而提高晶体的完整性和成晶率。锑的原子半径又比硅的约大14%，错配度比较明显。其中砷的原子半径与硅非常接近，可视为无错配。

砷作为掺杂剂具备上述诸多特点，是最为理想的掺杂剂，正在吸引着众多材料厂家的关注。但砷具有很强的挥发性，在向硅熔体掺入过程中，将会有大量的掺杂剂挥发掉，同时在硅单晶生长过程中掺入的杂质也会不断通过熔体表面进行挥发。挥发掉的掺杂剂不但影响掺杂的准确性，更重要的是给后序工作带来众多麻烦。众所周知，砷是一种有毒性的物质，特别是它的氧化物，如 As_2O_3 ，人称砒霜，是剧毒物质。因此，在制备重掺砷硅单晶的技术上，环保治理上难度非常大。正像人们常讲的：樱桃好吃树难栽。因此在选择砷作为掺杂剂时必须开发出与常规不同的掺杂方法，同时解决热场配置及环保治理等一系列技术难题。

4 6英寸重掺砷硅单晶衬底片的自主研制

有研半导体材料股份有限公司（有研硅股）及其子公司国泰半导体自主研发的6英寸重掺砷硅单晶及抛光片生产技术，攻克了掺杂方法和重掺单晶热场结构以及环保治理等一系列技术难题：

（1）自主开发出适应挥发性强的掺杂剂的掺杂方法——挥发扩散法

首先自主研制出挥发扩散的掺杂方法，该方法是制备重掺砷硅单晶材料的核心技术。实践证明该方法简单，操作安全，掺杂效率高，可使砷的逸失量降低到最低，从而减轻了环保

治理的压力等。

(2) 开发出环保治理工艺

砷的氧化物 As_2O_3 是一种毒性很强的物质,因此在选择砷作为掺杂剂时必须开发出有效的安全防护措施并制订严格的管理制度,对含有砷的排放尾气和清理炉子用的水环泵中的水,必须有一套完整的处理工艺,以达到国家环保排放标准要求。为此,本项目自主开发出了一种全封闭的砷处理工艺。

环保治理技术是本项目中最为关键的技术之一。在该技术中,所有含砷尾气和废水都在封闭的回路中进行处理,液体在封闭的回路中循环,排出的气体经过净化处理后达标排放,固体废弃物经收集后送到专业公司集中处理。该方案是在试验分析基础上制定的,运行证明非常有效,并已得到北京市环保局的批复。在后续生产阶段,对包括所有含 As 物质均采用综合环保治理措施。

经过该工艺治理的尾气中砷含量达到国家排放标准。

(3) 热系统配置和 6 英寸重掺 As 硅单晶生长工艺参数选择

在设计中考虑到氩气流向的重要性,使氩气流集中于热场中央的晶体周围流过,一方面抑制了大量重掺挥发物沉积造成的对晶体生长的影响,另一方面,由于气流的控制,也减少了砷的挥发,保证了低电阻率晶体的生长。

通过反复实验选择的单晶生长工艺参数,保证了有比较高的单晶成品率与稳定的性能参数。

(4) 硅片加工关键技术

1) 线切片技术

线切片工艺与内圆切片工艺相比,在损伤层深度、硅片弯曲度、翘曲度参数的控制上存在诸多优势,更好地满足了 6 英寸硅片的要求。

线切片在硅片参数控制上明显优于内圆切片,而且线切片成品率高,刀缝损失小,节省材料,从而降低成本。

2) 双面磨片技术

磨片的质量直接影响到抛光片的质量,磨片工艺主要控制硅片的总厚度变化批量生产的厚度一致性。主要技术有:硅片厚度控制;磨盘平整度控制;磨液配比控制。

3) 酸腐蚀工艺

酸腐蚀具有减少硅片机械变形、改善硅片边缘状态及增加硅片表面光洁度等优点。主要进行了如下几方面的试验工作:酸液浓度和硅片腐蚀速率的关系及硅片几何参数的关系;不同腐蚀速率对腐蚀硅片表面的影响;腐蚀液的温度对硅片的几何参数的影响。经过上述的试验,取得了较好的结果。

4) 背面多晶硅生长和背封

为了解决生长膜的片内均匀性、片间均匀性和炉间均匀性,我们进行了生长气体的流量和气体模型及生长区的温场分布的各种调试和试验,试验数据表明,二氧化硅膜的均匀性达到了 $\leq 5\%$,多晶硅膜的均匀性达到了 $\leq 7\%$ 的要求。硅片在生长了二氧化硅后,根据客户的要求,硅片的边缘要求去掉一定宽度的二氧化硅,我们自行设计和安装相应的装置,达到了去除边缘二氧化硅的目的。

5) 抛光技术

在研制 6 英寸硅抛光片的过程中,通过不断地调整工艺条件,开发出一套比较成熟的有蜡抛光工艺。工艺流程为:边缘抛光→贴片前清洗→贴片→四步抛光。通过硅片厚度偏差和蜡膜厚度及其均匀性的控制,注意环境、陶瓷板及相应的硅片工艺传递中颗粒沾污控制,优化有蜡抛光工艺以及清洗工艺,6 英寸硅抛光片的各项指标已完全达到了设计要求。

5 申请专利和获奖情况

在该项目研制过程中，在自主创新的同时，还注意保护自主知识产权，共申请与重掺技术有关专利 9 项，其中发明专利 8 项，技术覆盖重掺硅单晶和硅片生产的各个环节。

该项目获得以下奖项：

核心专利获“第十届（2007 年度）中国专利奖金奖”

中华人民共和国国务院颁发“国家科学技术进步二等奖”

北京市人民政府颁发“北京市科学技术一等奖”

“2007 年中国半导体创新产品和技术奖”

6 产品的销售量和销售收入

目前已形成年产 10 万片的生产能力，2006-2007 年度共销售直径 6 英寸重掺硅单晶抛光片约 134 万片，创产值约 25351 万元，利润约 2232 万元。

7 产品的应用范围和市场前景

重掺硅单晶抛光片制备技术难度大，附加值高，市场需求量大且稳定。目前国内主要需求方有河北普兴、上海新进、华润华晶、上海新傲等，随着国内半导体产业的不断发展，将会有更多的 IC 器件厂商涌现出来，需求量也会不断增大，市场前景看好。

我们在积极开拓国内市场的同时与多家国际 IC 厂建立联系，已与美国 GlobiTech 公司建立战略合作关系，并通过了美国 GlobiTech 公司的应用评估，开始批量供货；6 英寸重掺衬底片已大批量进入安森美半导体（ON SEMI）公司；与此同时，该产品还间接进入了德州仪器（TI）及仙童（Fair Child）等几家世界著名 IC 制造厂，在国际半导体硅片市场上有了一定的影响，具有良好的推广前景。6 英寸重掺硅片大量销往国外使我国的硅材料第一次在真正意义上进入国际半导体产业市场。有研硅股以高技术、高附加值的产品赢得了市场，提升了企业自身的国际竞争力和影响力。

8 对产业的推动作用

6 英寸重掺硅片为国际硅材料市场的主流产品之一，该产业的发展将带动多晶硅原料、石英材料、石墨材料、洁净材料、超净包装材料业以及装备制造业的发展。本项目在研发和生产过程中，为降低运行成本和扶植国内产业供应链，试用并采购了大量国内生产的原辅材料，如北京化学试剂所生产的高纯化学试剂、四川乐山生产的悬浮磨砂液及抛光液、辽宁辽阳生产的切削液等，使用了国内生产的石英坩埚和山东生产的石墨坩埚及石墨制品，并帮助这些材料供应商提高产品质量。在设备研制方面，我们发挥自身技术优势，与国内外相关单位合作研究，带动了硅单晶生长技术和加工设备的发展，开展重掺硅单晶生长装置的研究；在硅单晶截断方面，和国内厂商合作开发出带锯截断机。这些都为我国半导体材料产业用相关设备的开发打下了基础。

以上工作，虽然使项目承担单位付出了一定的代价，但却客观地提升了国内相关配套材料企业的技术水平，为生产成本的降低奠定了基础，为国内 IC 制造相关材料产业链的形成和发展做出了重要的贡献。