

编号: (79)015

内 部

出国参观考察报告

日本半导体材料研究情况

科学技术文献出版社

出国参观考察报告

日本半导体材料研究情况

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：5.5 字数：144千字

1979年12月北京第一版第一次印刷

印数：1—7600册

科技新书目：137—29

统一书号：15176·456 定价：0.80元

目 录

前言	(1)
第一章 硅材料	(3)
第二章 非晶态半导体材料	(21)
第三章 砷化镓和有关三五族化合物半导体	(31)
第四章 其他半导体材料	(51)
第五章 理化分析仪器和设备	(55)
第六章 半导体物理	(70)
第七章 参观单位概况	(73)

日本半导体材料研究情况

赴日半导体考察组

前 言

中国科学院半导体考察组一行六人,包括浙江大学、上海冶金研究所、北京半导体研究所、上海硅酸盐研究所等四个单位,应日中文化交流协会的邀请,自1978年10月3日至27日对日本进行了考察。期间,参观访问了七个城市,二十八八个单位,计有:茨城县无机材质研究所、东京日立制作研究所、日本电气中央研究所、松下技研株式会社、东芝综合研究所、东京工业大学、通产省工业技术院电子技术综合研究所、日本电信电话公社武藏野电气通信研究所、日本硅工厂、东京大学物性研究所、横滨索尼公司中央研究所、仙台东北大学、盐源日本精密电路厂、京都大学、大阪大学、大阪钛工厂、奈良霞浦中央研究所等。

这次赴日考察主要是了解目前日本半导体材料的研究情况,了解日本单晶硅生产过程及应用中提出的问题;了解化合物半导体特别是Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体在日本的研究情况;了解非晶态半导体研究工作在开展情况。

通过这次考察,对日本半导体材料方面的工作现状、研究水平及有关实验技术,有较深的了解,得到了不少收益,对今后的工作很有帮助。

通过这次考察可以看出,日本半导体材料研究工作特别是实验方法、测试设备等等尽力更新,以达到世界先进水平。对于仿制工作,例如单晶硅生产研究,砷化镓生产、研究等等都在原工作基础上加以改进,形成自己的特色。所以,在他们介绍中常自豪地提到某某技术是从美国引进,现在经过改革已向美国输出。不难看出,他们仿制工作与基础研究同时进行,所以不停留于制出产品而且推陈出新加以改进。

日本半导体事业自五十年代末期开始发展,最初从仿制美国产品开始,后来逐渐重视基础研究,排除一切困难树立自己的技术,在器件制作方面有许多新设想,有些产品超过了美国。但半导体理论研究方面的工作我们看到的不多。

日本半导体材料研究特点可以归纳为以下几点:

1. 基础研究、应用基础研究、应用研究同样重视,相互配合

大学研究所、工厂中心研究所和工厂进行这三方面的研究工作。他们相互配合,各有侧重。大学研究所侧重于基础研究。探索性、理论性较强的研究工作多半在大学研究所中由教授或副教授指导几名研究生进行。应用目标明显需要组织力量的研究工作,如太阳能电池、光通信等,由国家统一规划,在各工厂的中心研究所进行研究。各工厂的中心研究所设有开发部,研究成果在开发部中扩大试验,这样,缩短了研究一试验制周期,成效显著。

2. 科研队伍少而精

日本研究室人员很少,由教授1人,副教授1人,助手2—3人,再加数名研究生组成。

成。每年可以发表近十篇论文，或为工厂解决二到三个关键问题。如日本无机材质研究所，仅200余人，自1971年开始，每年撰写一本论文集。从事半导体研究的人员，知识面很广，一般会通晓化学、物理、仪器、设备等领域内有关知识和全套的实验技术。

3. 仪器设备的改善和电子计算机普通应用

日本半导体材料的科研和生产非常重视仪器设备的改善和更新。他们说，仪器设备三年不更新，产品便被淘汰，研究工作就要落后。所以，在他们的实验室中，结构分析、化学分析、性能参数测定的仪器，非常多。大多数从美国、英国、西德进口，也有一部分是日本理光和日立自制的。他们的作法是，不管那一个国家的產品，只要性能先进、可靠，便向那一国家进口。

半导体材料研究和生产中广泛使用计算机。计算机不仅作为数据运算工具，而且还用于控制工作状态。按程序进行工作，从而大大地提高了速度和精度。

4. 工作效率高

由于专业人员的相对稳定和采用电子计算机等，因而工作效率高。日本研究所、工厂人数不多，但每年都能发表很多论文，申请很多专利。如日本精密电路厂，仅180余人，采用四班制，24小时连续工作，不停产。工人每周劳动三天，休息四天，可以生产全部手表电路。又如大阪大学半导体实验室，仅25~27人，研究课题有四大类：①半导体调制光谱与光学性质；②半导体的异质结及其应用；③非晶态半导体；④新型电子材料与器件。1977年发表了14篇论文。

另外，工厂采用专业化生产，各有特色。

以下分几个部分将考察情况分别加以介绍，供参考。

第一章 硅 材 料

这次考察原订是以硅材料为重点，希望了解有关硅单晶中的微缺陷的研究进展，特别是了解日本硅材料质量问题是如何解决的。但是由于硅材料研究实用性强，大多数研究成果都可直接用于改善工艺从而提高产品质量，所以一般都成为技术关键，保密很严，不可能深入调查。经过争取，同意参观的硅材料厂只有两个：大阪钛和日本硅（原东洋硅）。这两个厂的质量水平和规模在日本属第二类。规模最大并且较为先进的信越半导体和具有特色，并且质量较高的小松电子金属两公司均不接待。再则，给予参观的两个厂也仅给看一部份，每个厂实地参观仅一小时左右，新建的多晶硅车间和硅片加工车间都未参观。交谈介绍时也较保留。日本各厂之间保密甚严。因此考察到的情况是很有局限性的。

除了硅材料厂之外，从事硅材料研究的还有一些电气电子公司研究所，他们都是为了开发新器件或为了提高器件质量而研究材料中存在的问题。关于微缺陷的工作大多在这些单位进行，但比较偏重于抑制微缺陷对器件的影响和检测工作。考察的这类单位有日立中央研究所、日本电气中央研究所，索尼中央研究所和武藏野通信研究所等。此外，还有东北大学电气通信研究所。这是参观的五所大学中唯一长期从事硅材料研究的单位。其他一些大学除了少数单位做一些无定形硅以外，均不做硅材料的研究工作。

下面先介绍日本硅材料生产和研究现状，然后结合两个材料厂介绍工艺和设备，最后再介绍一些微缺陷方面的工作。

（一）日本硅材料概况

通过考察对日本硅材料总的印象是：七十年代进行了大力开发和引进；硅材料生产技术已相当成熟，较好地满足了发展集成电路的要求。但是提高质量和降低成本的竞争仍非常激烈；硅材料研究重点已从学校和研究所移向企业；从广泛探索转向深入研究；微缺陷的工作已普遍展开；硅材料研究仍然是重要课题。

（1）无论就技术成熟程度或是从产量来看，硅材料无疑是最重要的半导体材料。1976

表1 硅 器 件 水 平

器 件 类 型	指 标	制 造 公 司	
存贮器	16K TTL 动态150ns 300mW 5 μ	日立中央研究所	新产品
	64K TTL 动态200ns 350mW 3 μ	日立中央研究所	
	4K TTL 动态30ns 350mW 4.5 μ	日立中央研究所	
	1K ECL 动态20ns 5.5 μ SiO ₂ 绝缘	日立中央研究所	
	64K MOS RAM	武藏野通信研究所	研制成功
	128K MOS RAM	武藏野通信研究所	
	256K MOS RAM	武藏野通信研究所	

续 表

器 件 类 型	指 标	制 造 公 司	
固体摄像器	MOS LSI 250×250单元	日立中央研究所	新产品
	MOS LSI 380×430单元	日立中央研究所	研制成功
	CCD LSI 110000单元	索尼中央研究所	研制成功
静电感应晶体管	SIT高频功率晶体管 2KW 4MH; 1KW 24MH; 100W 1GH; 10W 4GH;	东北大学通信研究所 (东北金属工业)	新产品
	SITM (SITL) 电路 $p\tau = 2 \times 10^{-15}$ 焦 $\tau = 7.5$ PS SIT晶体晶流管 截止频率1MH	东北大学通信研究所	研制成功
晶体闸流管 硅太阳能电池	1000A 2500V 横拉片状晶体制作 $\eta = 7.8 \sim 8.2\%$ 直拉片状晶体制作 $\eta = 11.1\%$ 平均6% 冶金硅制作 $\eta = 7.9 \sim 8.6\%$ 离子电镀制作 $\eta = 4.4\%$ EFG片状晶体制作 $\eta = 11.1\%$	东芝 日本硅 东芝综合研究所 日立中央研究所 日本电气 日本太阳能公司	新产品 研究阶段 研究阶段 研究阶段 研究阶段 商品化

日本硅材料产值近300亿日元。由于硅材料日趋成熟使得硅器件继续稳步地取得进展。目前4K~16K MOS RAM存储器已大量生产, 64K和128ROM已研制成功, 单个元件超过100K的CCD彩色摄像管已可实用。大规模集成电路已巩固, 开始进入超大规模集成电路的时代。考察期间所见硅器件水平列于表1。

(2) 硅产量75年受能源危机的冲击, 大幅度下降, 近年有回升。最近几年的硅多晶产量如表2所示。

表 2

年 份	年产多晶硅 (吨)
1975年	225
1976年	279
1977年	289
1978年	290 (估计)

1977年主要有五个生产硅材料的公司按产值计比例如表3所示。

表3 1977年主要硅材料公司产值比例

信越半导体	39%
小松电子金属	20%
大阪钛	19%
东洋硅*	13%
日本电子金属	9%

*1978年初东洋硅与日本电子金属合併成日本硅公司。

以上五个生产硅材料的公司除小松采用硅烷法以外其他均用三氯氢硅氢还原。据介绍,三氯氢硅法产品较便宜,硅烷法质量较高。从事半导体硅生产的就业人员(包括生产多晶单晶硅片加工及管理人员)总共2400人。

(3) 硅材料的技术先进性

① 3英寸硅片已在大规模集成电路制造中普遍推广 4英寸硅片已开始采用。

② 多晶硅和单晶硅的完整性已有一定把握,存在的问题主要是单晶直径进一步增大所伴随的均匀性问题,以及如何进一步降低成本又保证较高的质量。

③ 影响一般集成电路成品率的主要因素已不是原始单晶质量问题。

④ 已普遍开展了微缺陷的研究,可以在一定程度上控制微缺陷的影响,并且对单晶硅的质量与器件的关系开始有所认识。

据此,我们认为日本的硅材料技术已较成熟,单晶硅质量基本上满足了制造大规模集成电路的要求。

(4) 硅片的大直径趋向这次考察还曾见到过2英寸硅片制作集成电路,但大多数集成电路的工厂包括规模较小的工厂(如精密电路公司)都使用3英寸硅片,日本电气公司(NEC)已开始使用4英寸硅片。单晶生产工厂只有少数陈旧的设备生产2英寸单晶,已在研制5英寸单晶,武藏野通信研究所还陈列了6英寸的硅单晶。

(5) 特别强调硅单晶质量的提高。从考察中了解到各单位设备更新、技术引进、基建投资到管理体制各方面所采取的措施,都是围绕着硅单晶质量的提高。

表4 日电振兴会73~77年规则和目前水平的比较

名 称		发 展 规 划 指 标	实 际 达 到 水 平
多 晶		直径>150mm 杂质O、C、N、 $<10^{17}$ 原子/cm ³ 区熔检定电阻率 P型>3000欧姆·厘米 N型>800欧姆·厘米	150mm C、N、 $<10^{16}$ 原子/cm ³ P: 3000 (普通2000) 欧姆·厘米 N: 1000 (普通500) 欧姆·厘米
单 晶	直拉	直径>80mm C、O、 $<5 \times 10^{17}$ 原子/厘米 ³ $\Delta\rho < \pm 8\%$ 缺陷<300个/厘米 ²	100mm (125~150mm最大) C $<10^{17}$ 原子/厘米 ³ $\Delta\rho < 15\%$ 缺陷<100—150个/厘米 ²
	区熔	直径>55mm C、O、 $<5 \times 10^{16}$ 原子/厘米 ³ $\Delta\rho < \pm 7\%$ 缺陷<10000个/厘米 ²	65mm (76~100最大) O $<5 \times 10^{16}$ 原子/厘米 ³ C $<5 \times 10^{15}$ 原子/厘米 ³ $\Delta\rho < 20\%$ 缺陷<500个/厘米 ² 、无位错
硅 片		直径>80mm 平行度<10" 平坦度<1" 光洁度<0.1"	70、100mm 平行度<10" 弯曲度<20" (3"硅片)** 厚度非线性偏差<15"

注 *计算方法不同 **表示方法不同

①多晶硅生产系统和设备不断更新,采用了自控和其他合理化措施,稳定了纯度、降低消耗、增加了生产能力。如大阪钛的多晶系统74年后改建生产能力从年产30吨增至100吨。其中采用了新型精馏塔和还原炉,增加了除碳工艺,降低能耗,全系统实行自动控制。日本硅也正在更新大批还原炉和电气设备,据说日本的硅材料厂三年不更新设备就要落后。

②硅单晶生产又引入不少新技术。直拉自动等径控制设备和技术,不但增大了直径还提高了劳动生产率,一个工人同时可以操纵4~6台单晶炉,同时降低晶体缺陷。平肩工艺、减压拉晶工艺、三相加热系统都已普遍使用,改善成晶率和均匀度。取消了会增加晶体缺陷的偏心工艺,也引进外国的区熔技术和设备。此外单晶质量检查手段也有较大的进步(详见工艺介绍)因此硅单晶质量有所保证。

③加强切磨抛工艺的研究。硅材料厂以从出锭条转为出售硅片为主,切磨抛工艺已成为材料生产的一部份,有些工厂已将外延扩散工艺作为硅材料生产的一个组成部份。普遍采用外圆研磨、定向、定位面研磨、磨片、倒角以抛光等工艺。

④采用计算机进行生产调度和质量管理。大阪钛76年建立了一个从原料进库到产品出厂的计算机管理系统,该系统甚至连接远在九州切磨抛硅片分厂,充分提高了效率。将所了解的硅材料水平与日电振兴会规定73~77年硅材料发展规划比较,可看出原订指标已大体上完成⁽¹⁾。(见表4)

表5 材料质量对器件的影响

	器 件 特 性	单 晶 缺 陷 因 素
二 极 管	1. 正向特性: 正向压降变大	• 重金属杂质 • 位错密度 $10^6 \sim 10^8 / \text{cm}^2$
	2. 反向特性: a. 漏电流增加 b. 耐压降低 c. 短路 d. 发生微等离子区	• 氧化产生层错缺陷 • 扩散产生位错 • 重金属在位错上析出 • 碳浓度 $1.0 \sim 4.0 \text{ ppm}$ • 条纹 • 碳浓度 5 ppm 以上 • 金属析出物
晶 体 管	1. 噪声大	• 位错、• 金属析出物
	2. 耐压 ($V_{\text{CEO}}, V_{\text{EBO}}, V_{\text{CBO}}$) 劣化	• 发射区位错密度高 • 硅片或氧化产生层错缺陷
	3. 放大系数 h_{FE} a. h_{FE} 参数分散性大 b. h_{FE} 与温度关系大	• 漩涡 • 位错
	4. 管道现象	• 加工缺陷产生的位错和位错环 • 外延产生的层错 • 氧化产生的层错、滑移 • 重金属析出物

由于原始单晶质量较为满意,改进硅片质量的工作重点已转向在机械加工和热处理工序中如何防止缺陷的产生。

(6) 单晶硅质量与器件的关系开始有一些认识。考察的一些单位都公认这个关系是一个相当复杂也是相当重要的问题。今后还要深入研究。虽然目前仍然以能否制出高质量的器件来评价材料的好坏,但是器件工艺不同所得的结论也是不同的。通过多年来生产和研究的总结,有些关系已取得较为一致的看法⁽²⁾,见表5。

由此可见,材料对器件的影响最主要是金属杂质、碳、位错以及层错。日本提高硅材料质量,主要就在于控制了金属杂质和碳的含量,同时采用无位错工艺及控制微缺陷工艺。抑制氧化层错主要在器件工艺中采取措施,目前已较满意地获得解决。

(7) 原始单晶质量已不是影响一般器件成品率的因素。器件单位所使用的硅材料绝大部分是由材料厂直接提供抛光片或外延片,功率器件则直接用扩散片。材料厂将加工好的硅片装在分立开槽的塑料盒内交货,供器件厂使用。据制作CMOS的日本精密电路公司统计:致使器件报废的各因数所占的比例

原始硅片	20%
硅片工艺	10~20%
掩模	60~70%

制作 $V_T \approx 1V$ 的CMOS电路,成品率达70~80%,材料的影响只占5%左右。

(8) 重视技术改造与设备更新。由于认识到硅材料的作用,无论材料生产和器件制造厂都投入力量,研究提高硅材料质量,对原料、设备、工艺每一个环节都进行技术改造,下很大决心采用最新技术。例如近年新建的大型多晶系统、新型切磨抛系统、计算机控制系统、大型废气废水处理系统都需要巨额投资。最近又引进大量的各种型式的单晶炉和区熔炉。另外通产省下设机构(例如日电振兴会)专门为此制订了方针规划,各厂又组织协会,由其中的硅材料部统筹协调。目前日本的硅材料虽然已达到高度发展的水平,但对硅材料的研究仍然十分重视。近年来由于光通讯技术及微波器件在半导体领域中取得进展对各种化合物半导体兴趣大增,展开了广泛的研究,课题非常之多。但是硅材料研究资金和人数仍与全部化合物半导体材料研究总额相当。其主要原因:

①重视质量提高。认识到只有高质量硅材料才能制成高质量器件,目前集成电路竞争相当激烈,要提高器件性能和成品率硅材料的质量提高是一个方面。

②由于超大规模集成电路的发展和硅片直径加大产生不少新的问题(如均匀性和微缺陷)有待解决。

③与欧美相比日本硅材料技术还有一定差距,硅材料的质量不及欧美。

(9) 日本硅材料技术与欧美的差距:

①硅单晶的直径(表6)

单晶直径日本约小1吋。

②国际竞争力不强。原因是质量成本不及欧美。关于质量和成本未掌握可以确切对比的数据,但可从市场竞争力侧面了解存在的差距,1977年年产多晶硅289吨,其中出口10%,进口3%,基本上自给自足。单晶出口大一些占30%。但生产能力远不止此,实产量只占生产能力的50%。所以大阪钛和日本硅公司都苦于市场有限。厂内标语宣传力争高质量低成本强化贩买力,打开国外市场。在日本技术水平较高的信越半导体产值占日本总产值的40%是与美国合资的,该公司的发展较其他公司快。

表6 日本硅材料直径与西德瓦克公司比较

名 称	瓦 克 公 司	日 本
多 晶 硅	生产 $\phi 210\text{mm}$	生产 $\phi 150\text{mm}$ 一般 $\phi 120\text{mm}$
直拉单晶	生产 $\phi 130\text{mm}$ 一般 $\phi 100\text{mm}$	试制 $\phi 125\text{mm}$ 生产 $\phi 100\text{mm}$ 一般 $\phi 75\text{mm}$
区熔单晶	生产 $\phi 100\text{mm}$ 一般 $\phi 80\text{mm}$	试制 $\phi 100\text{mm}$ 生产 $\phi 75\text{mm}$ 一般 $\phi 55\text{mm}$

③大量引进欧美技术和设备。日本在六十年代完全依赖欧美，虽然近年来日本也有不少开发工作，但七十年代仍然大量引进国外技术。大阪钛公司73年引进了硅区熔设备和技术取代了自己搞了多年的区熔设备，日本硅公司几乎以进口设备为主如西德LH公司EKZ—5000单晶炉，美国Siltec单晶炉Hamco单晶炉。该厂还进口一个切片车间全部切片机（约30台），均是瑞士TS—21型。采用X光机定向切割。此外如自动拉晶工艺，减压工艺，计算机监控等也是从欧美学来的。

(10) 微缺陷是硅材料目前研究的重点，展开对微缺陷的研究标志着硅材料研究已向纵深发展。这次考察有关硅材料研究的单位大多进行微缺陷的研究，包括微缺陷形成机理、检测方法、晶体生长时如何防止、对器件制造的影响以及器件工艺中消除微缺陷的影响等。这些工作都是和大规模集成电路及超大规模集成电路有直接联系的。目前无论材料或器件单位在控制微缺陷的工作上都有进展，已有一定把握控制微缺陷的影响。硅材料厂已能制得无旋涡缺陷的硅单晶但是这项工艺都进行保密。附带指出，这些研究大多结合工艺，又要进行复杂精密的分析测定，一般大学不具备此条件难以开展工作；而硅材料工艺已比较成熟，晶体生长和提纯方法大多结合工艺，偏向技术开发，基础探索的研究相对较少了。这是硅材料研究之所以趋向于集中并移向企业的原因。

(二) 硅材料生产工艺、设备及有关的研究

1. 多晶硅

合成粗 SiHCl_3 含硼1ppb精馏后 H_2 还原得高纯硅。 H_2 用钽扩散提纯。三氯氢硅回收循环使用。

精馏塔由衬氟塑料的不锈钢构成，自动控制，露天安装。精馏塔直径大于一米，高约20米。

还原炉直径1米以上，高约2米。侧面有法兰孔。多晶棒直径多数为70~80mm，可生产直径150mm锭段。典型的多晶产品 $\phi 54 \times 900\text{mm}$ 区熔用棒， $\phi 125 \times 200\text{mm}$ （5,594克）直拉锭段或块。多晶表面晶粒很细。发热芯用硅棒（拉制或切割 $\phi 5 \times 1200\text{mm}$ ，切割硅芯 $5 \times 5 \times 800\text{mm}$ ，旁热启动。也有用钼管（ $\phi 5$ ），多晶纯度含硼 $< 0.1\text{ppb}$ ，含碳 $< 0.05 \times 10^{17}$ 原子/厘米³。含氧 $< 5 \times 10^{17}$ 原子/厘米³现已不测，以不影响成晶为度。多晶成单晶转化率90%。

基硼检查P型电阻率2000~3000欧姆·厘米,基磷检查N型电阻率500~1000欧姆·厘米。基磷检查单晶的少数载流子寿命值可反映多晶硅金属杂质含量,一般要求500~1000微秒以上。

认为多晶纯度关键在碳和金属杂质,只有保证多晶纯度才能减少硅中缺陷。大阪钛公司宣称开发了一种除碳工艺。多晶系统的设备大约三年需更新,日本硅公司的露天精馏塔外表已相当锈蚀,从车间换下来的一大批钟罩式还原炉已破烂不堪。

2. 单晶硅

(1) 直拉单晶以生产直径3吋为主,也有几台较大的炉子正在生产4吋单晶,还有正在生产直径2吋的旧炉子。3吋直径的硅单晶,等径部份长度一般300mm,有一个样品长达300mm。直径为4吋硅单晶,等径部份长度一般在400mm以下,有一个样品长达500mm。生产3吋以上的硅单晶炉大多数是引进或仿制。大阪钛公司生产3吋单晶的单晶炉约20台其体型传动和控制系统均类似美国Siltec单晶炉。最近又增加二台更大型的,生产4吋单晶的单晶炉,型式与生产3吋硅单晶的炉子完全相似。日本硅公司则直接用进口单晶炉,二台LH公司EKZ-5000炉正在拉制4吋直径的硅单晶,二台Siltec炉正在生产3吋硅单晶。在另外一个清洁条件较好的新车间里,有6台Hamco单晶炉正在拉制要求较高的大规模集成电路所用的4吋硅单晶。只有2吋硅单晶用小型旧炉子拉制(炉膛外径约400mm)。

新炉子都有自动等径控制。3吋硅单晶外径均匀。4吋硅单晶直径控制略差,只是提供参观的样品外形较好。在一大批待测试的硅单晶中,单晶表面有周期约1厘米的直径变化2~3mm的波纹,形状似热系统控制滞后所引起的直径不均匀。实际4吋单晶锭段长只有100~200mm。晶锭的生长方向 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 511 \rangle$ 4吋晶体 $\langle 511 \rangle$ 较多。从单晶外形判断晶向有偏离,但横截面基本是圆形没有突出。 $\langle 100 \rangle$ 单晶稜条有明显的不对称。放肩较平约 120° 以上,收尾约有 50° ,一直收到尖顶脱离液体,据说为了防止热冲击而产生位错。籽晶尺寸不一。3吋硅单晶所用籽晶 $\phi 60 \times 60$ 尾部开槽后,用金属丝绑扎在半开口的夹头上,也有直接用夹头夹住。4吋硅单晶所用的籽晶 $10 \times 10 \times 100$ mm,端部约40mm处磨圆,圆柱中间开一三角形的槽供固定用。

4吋硅单晶缩颈直径为4mm,长约40mm,3吋单晶缩颈3mm长约30mm。

晶体转动方向与坩埚转动方向相反,转速约10转/分,转轴未见偏心。大多数单晶炉采用减压氩气保护,绝对气压10毛用普通压力表指示(不准确)抽气系统不是每台炉子单配而是利用总管道及阀门联结。氩气是通过管道由一个大型液氩钢瓶供气,据说氩气中含碳量低于0.1ppm。石英坩埚半透明圆球底,坩埚内壁光滑,壁厚5mm,拉3吋硅单晶坩埚直径 $\phi 200$ mm,拉4吋单晶坩埚直径 $\phi 250$ mm,坩埚直径与晶体直径比约5:2,单晶腔顶有一细炉室可在热炉情况下取出单晶,重复投料及重装籽晶,不能连续加料只能断续加料,一个石英坩埚可重复投料拉五个单晶。加热器和炉内其他石墨部件用无硼石墨制成。加热器为圆筒形,壁厚约6mm,底部有三个电极,三相电加热。每两个电极间串联8条加热条,加热片间缝隙约1.5mm,上端开口缝隙离顶部约1cm处缝宽加大到2mm呈V型。因加热器易变形,不用时加热器内部套一个与内径相配的石墨圆柱体。

石墨托碗上缘壁厚约7mm外表呈圆柱形,高度等于直径,底平,底面有一直径约40mm,深1mm浅坑,托碗侧面开一个T形槽,托碗与石英坩埚近于平口。

保温罩外径约 $\phi 360$ mm,高度约400mm,外罩厚6mm内罩厚6mm,内外罩之间填三层8mm较坚实细密的碳毡。顶部是厚约5mm不透明石英盖板,内径约等于加热内径。外径直

径接近炉膛内径。坩埚正上方挂有石墨缓冷器。4吋单晶所用的缓冷器外径约120mm，高120mm，壁厚约5mm。下缘离石英板6cm。3吋单晶缓冷罩比较长，倒锥形，下口外径约95mm，朝观察窗处开高约4cm的△形缺口。据介绍，直拉单晶冷却过程是很重要的问题，对晶体影响较大。越粗的晶体影响越大，弄不好晶体发脆。参观时发现晶锭收尾约50°角，收尾完毕以后继续提拉5cm，晶体几乎完全缩入缓冷罩，加热器尚未降温。参观中未见专门热处理设备。可能上述措施就是一种热处理过程。或是针对微缺陷的热处理过程。

进口单晶炉等径自动控制都用光学方法。大阪钛的仿造炉也用光学方法，有的用称重法。现用的小型炉采用模拟称重法。光学方法是用硅光电池作敏感元件，通过望远镜把离开固液交界面约1cm处的液面辐射作信号。称重法用硅敏感元件的重量传感器（日本大仓电气公司产品），将拉制的硅单晶的重量与同步提升的模拟体重量的差值作为信号。据说，称重法拉制3吋硅单晶直径误差 $< \pm 0.6\text{mm}$ 。考察中看到的也是较均匀。效果比光学方法好一些。

（2）区熔单晶

大阪钛公司原来区熔技术不太理想，73年由西德西门子公司引进二台区熔炉和有关技术。本厂原来的区熔炉都看不到了。这二台区熔炉参观时未工作。

区熔晶向有偏角，从一条 $\phi 66 \times 400\text{mm}$ 锭样的放肩部外形估计偏角较大，多晶棒直径54mm采用压粗工艺。据说区熔单晶含氧量低不进行热处理。

日本硅公司区熔炉较多，在参观的车间里面对面两排共16台，有两台特别高大。大小区熔炉的型式相同，炉腔较短，动棒，上下两端各设一个伸缩性较大的不锈钢波纹管，容纳上下移动的硅棒。高频电能通过紧靠炉体后面的耦合变压器转变成低压大电流，输送给单匝扁平线圈。线圈平面并不保证水平，约以1:10斜度倒向炉门（各炉均如此）。正在生产2吋硅单晶，熔区高约20mm腰部直径25mm，线圈内直径约3mm（图1）区熔料预先经一次整形，制成 $\phi 54\text{mm}$ 长约400mm直锭。一端磨尖锥角60°。

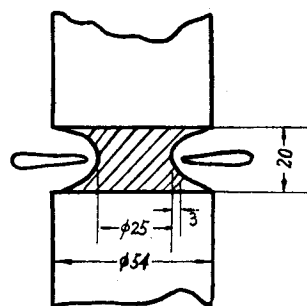


图1 硅棒区熔示意图

东北大学电气通信研究所在74年后曾进行了区熔单晶的研究工作，发现在高真空下可以生长无位错无旋涡硅单晶。该所研究人员认为真空下生长无位错硅单晶是比较困难的。如果原始多晶材料纯度较高，选择适当晶向和感应线圈采用细长缩颈工艺还是能生长直径30mm长30~40cm的无位错单晶，晶向 $\langle 111 \rangle$ $\langle 112 \rangle$ 偏5°（也可生长 $\langle 110 \rangle$ 单晶）双匝线圈内径27~28mm，高频频率一般1.8MH，最高频率2.5MH保持生长面呈双曲型，细颈3mm，以10mm/分以上的速度生长10~15cm。所得单晶电阻率2000~3000欧姆·厘米，少数载流子寿命约1000 μs 。如原料好可一次成品，差的要提纯3—5次后再成品。真空度对旋涡的形成影响较大，生长无旋涡缺陷的单晶真空度要求达到 10^{-7} 托。如果真空度降到 10^{-4} 托或改为氩气气氛则经Sirtle腐蚀后会发现浅坑，估计这是由于引入杂质增多所致。用AES分析浅坑区域的成分，发现存在较多的碳。 10^{-7} 托是用钛升华泵达到的，钛泵装在扩散泵和炉膛中间。

（3）中子掺杂的硅材料

大阪钛公司1977年与丹麦Topsil公司协作，开始在日本提供由中子轰击掺磷的硅片，这种硅片掺杂均匀，提高功率器件的性能，商品名为NEUBON目前提供的76.2mm以下， $\langle 111 \rangle$ 晶向电阻率20~300欧姆·厘米。N型硅单晶电阻率起伏3%条纹状起伏小于5%，展出一个硅

锭，直径50mm长280mm，表面已滚圆的单晶。辐照是对整个锭进行的。这类产品目前尚未大量推广。原因是残存的放射性需经国家审定，并且受反应堆的限制，产量不能很大。

(4) 太阳能电池所用的硅材料。硅材料厂历来以次料提供作太阳能电池用，这种太阳能电池成本仍然很高。地面使用不经济。1974年硅太阳电池只有15%的产品作能源使用，85%作检测用。近年来日本十分重视能源的研究，制订了太阳能规划，其中一项是把太阳能电池降价到1/100。为此研究和开发了各种低成本生产太阳电池用的材料工艺。其中硅材料是目前研究的重点。这次考察的单位中有不少是从事此项工作的。

日本硅公司研究横拉片状单晶，由于未经通产省批准不予参观此项工作，该公司为了表示友好（参观日正逢中日友好和平条约交换批准书）给考察组看一看做出的样品。此样品约3cm宽，1mm厚，0.8米长，一面平滑另一面有条纹状起伏，据称是无位错。单晶拉速45cm/分增加拉速到80cm/分时片状单晶变为枝状，晶体变薄。制成太阳电池的效率据称可达14~15%。无反射层电池效率7.8~8.2%（电池尺寸20×10mm）改进方向是：增加拉速减薄晶片厚度达到0.4mm以下。目前离开达到低成本的距离尚远。

东芝综合研究所1975年研究成功用石墨模具成型的直拉片状单晶生长法。生长炉与一般直拉炉相似，生长晶片的据称典型尺寸是宽30mm厚0.3mm长80cm电阻率0.1~0.3欧姆·厘米（掺砷）少数载流子寿命0.6μs（0.1~2.2μs）拉速15mm/分晶片通过氩气密封口拉出炉外。一般不是单晶但晶粒间界对效率影响不大。然而发现石墨模具会引入SiC微粒沾污，这会使光电转换效率严重下降。因此模具的材料是一个问题。另外一个关键是保持毛细狭缝上固液交界面处的均温分布，要求在1℃以内。为了提高生产效率设计了同时可拉三条晶片的炉子。已用这种材料制成了太阳电池面积 $S=14.7\text{cm}^2$ 在 AM_2 （ $P_{in}=7.14\text{mw}/\text{cm}^2$ ）下转换效率 $\eta=11.1\%$ F.F=0.61 一般平均 $\eta=6\%$ 。

日立中央研究所在多晶衬底上用CVD工艺制太阳电池的方法。以纯度99.5%粗硅为原料直拉法制拉2吋的硅棒拉速每分钟几毫米。切成0.4mm薄片然后用 SiH_2Cl_2 外延25μm P型多晶层，再外延0.54μm n^+ 层形成P-N结。制作了有防反射涂层的太阳电池在 AMI （100mw/cm²）28℃下效率7.8~8.6%。

日立多晶硅太阳电池的性能：

衬底材料	粗硅	经过重熔
电池面积（cm ² ）	19.7	20.8
短路电流密度（mA/cm ² ）	18.9	20.2
开路电压（V）	0.586	0.607
F.F（%）	70.4	70.2
转换效率（%）	7.8	8.6

日立公司还尝试了在铝和石墨衬底上用CVD沉积多晶硅制太阳电池，效率分别为2.6%和4.2%。日本电气公司研究了用离子电镀法在多晶衬底上制作硅薄膜太阳电池，衬底为P型掺Sb制成P-N结。薄膜电阻率可在1.0~0.03欧姆·厘米间控制。电池的转换效率为4.4%。

东北大学电气通讯研究所正在试制一种多晶硅薄片高速生长法。（图2）将硅放石英漏斗中熔化，液面上用氩气加压使熔硅由底部狭缝喷出。漏斗下方有一个高速旋转的铜圆盘，喷出的熔硅与高速圆盘外缘接触受到快速冷却而形成带状晶体。整个装置放在一只大真

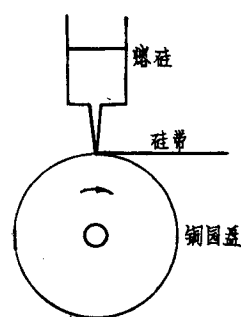


图2 多晶硅片快速生长示意图

空容器中由外面观察控制。研究者希望能以每秒20米高速生长厚度 $50\sim 100\mu\text{m}$ 宽10mm的薄片。实际看到的样品尚不理想。长25mm,宽8mm厚度1mm不完整,厚度不均匀。这个方法是由磁性材料制造法而联想起来的。目前只是一种试探。

根据报导具有商品价值的目前只有日本太阳能公司用 EFG (Edge-defined film-fed growth) 法制造的片状晶体,典型产品是P型电阻率为 $1\sim 5$ 欧姆·厘米,可成批生产。效率可达11.1%。已制作了太阳能电源,最大输出7W效率6.3%尺寸 $333\text{mm}\times 333\text{mm}$ 这是美国引进的技术。

3. 硅外延

硅烷、三氯氢硅、二氯氢硅外延已大量应用。另外还有分子束外延及离子束外延处于实验室阶段。

由于较好地解决了原料气体的纯度和硅片的表面质量(抛光和清洗)提供了配备有大面积基座和质量流量计的外延系统,同时较深入地研究了成核、生长和掺杂机理以及气流模型等理论问题,外延的应用范围不断扩大,集成电路、功率器件、微波器件、SIT晶体闸流管和太阳能电池等都有新的应用。目前一般的外延片已由材料厂提供,只有要求严格控制质量或试验新型结构器件的情况下才由器件的工厂进行外延工作。参观了日本硅公司由美国进口HUGLE外延炉生产操作。卧式截面为 $2''\times 10''$ 的方形透明石英反应管,高频加热 SiCl_4 外延,基座石墨包碳化硅,可放3''硅片18片。装片在炉前超净工作台中进行,清洁度要求较高。将基座推入矩形炉管后管口自动密封,以后,温度、气流按程序控制自动进行。

在CVD外延方面进行广泛研究的是东北电气通信研究所⁽⁴⁾,制备高纯、高完整性并且对参数进行控制,并且研究晶体生长的机理。以西泽润一教授为首的研究组自1971年起一直进行CVD外延。他们认为即使外延工作做了很多的研究,成为半导体制造的一项极重要的工艺,但仍有许多重要问题有待搞清楚。他们首先由制备高纯、完整的外延着手。然后认识到严格控制外延层质量,必须了解化学反应过程。最近又对化学反应性质展开了研究。目前这项工作仍在进行中,参观时看到各种不同类型的外延系统正在工作。研究成果之一是:掌握了生长高阻无缺陷硅外延技术。此项工作是在研究了杂质来源,引入过程和影响因素之后,成功地用 SiCl_4 生长了电阻率高达 10^3 欧姆·厘米的外延层。 SiCl_4 由日本硅公司购入,标称磷、硼和铝含量低于0.1ppm。外延室应非常干净,外延反应前先在 1200°C 氢气流中加热10小时。这样得到的外延层的活性杂质约为 $5\times 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 。

成果之二是:研究了影响成核和生长机理。实验发现表面反应具有表面催化性质,用红外吸收谱研究了表面催化反应,发现中间产物起着重要作用。同时用实验和理论证明了表面以层状结构生长的机理,层状生长受硅原子团在表面上扩展所控制。在正(111)或(100)面上生产完整晶体时,由于缺乏作为成核位置的阶梯结构,所以生长就非常慢(约 $700\text{\AA}/\text{分}$)。解决的办法之一是倾斜表面(与(111)偏 30°)如果表面必须是正(111)或(100)时,另一解决办法是他们提出一种突然降温的方法,在生长过程中温度突然由正常的 1200°C 降到 1000°C 这时在表面上产生很多锥尖小丘,以此作为生长核,使生长速率加快,然后在温度回升后,硅原子横向扩展,得到平整的生长表面。成果之三是:研究了重掺杂质后引入的晶格失配,提出了同时引入另一种不同原子半径的质杂进行补偿的方法,借以减少掺杂层热膨胀和晶格常数的差异。例如提出在外延掺磷单晶时同时掺锡,可消除晶片内的应力和防止产生位错。值得提一下是试验所用的外延系统并不高级,管道用石英管和透明塑料管,流量计玻璃管直接与塑料管连,石英玻璃制针形阀,室内清洁条件也并不严格。外延炉用电阻加

热。约 6×6 mm 硅片装在倾斜的石英支座上。生长不掺杂外延层的系统流程如(图3)所示。

这些外延工艺已用来制作SIT。由于外延层质量较高,在提高功率和频率上都有所进展,目前已达到4 MH、2 KW, 1 GH 100W, 2 GH 10W。

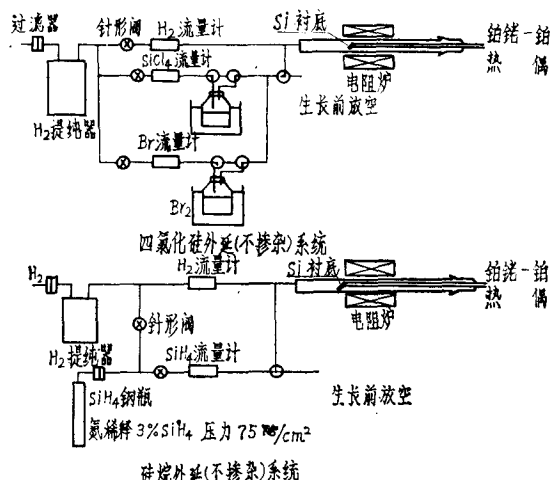


图3 生长不掺杂外延层的系统流程图

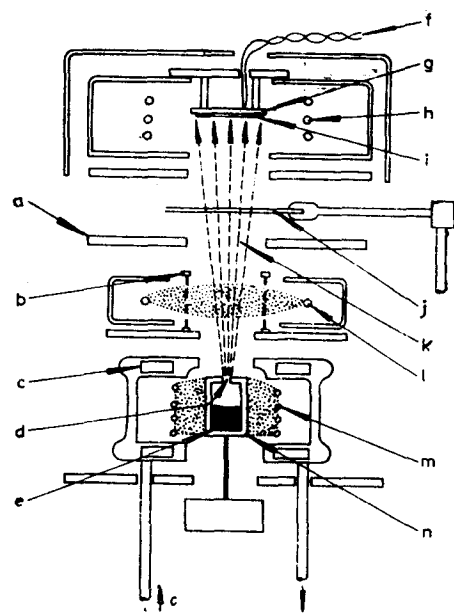


图4 离子团束外延示意图

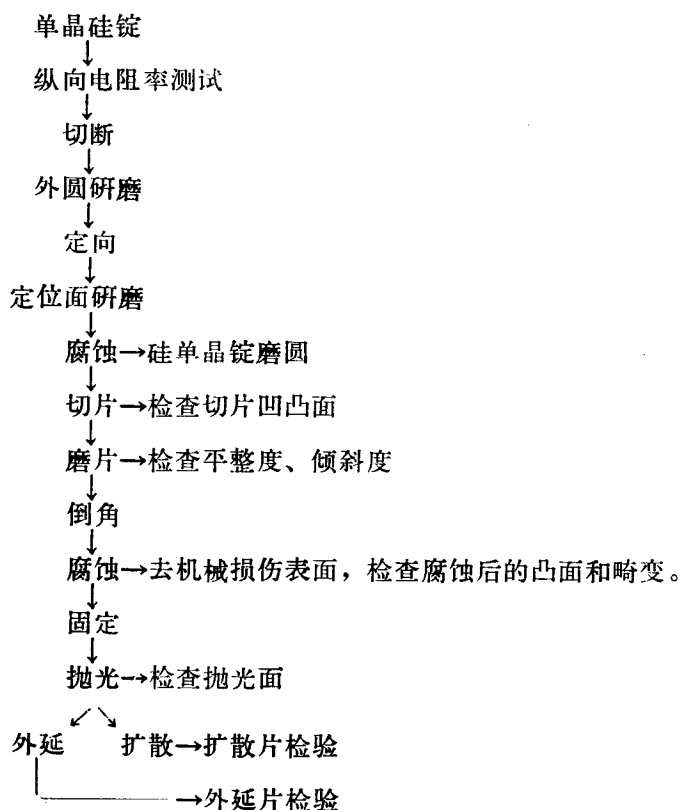
- a. 离子团加速极 b. 使团束离化的电子加速电极 c. 冷却水 d. 喷嘴 e. 原料 f. 热电偶 g. 衬底支座 h. 加热器 i. 衬底 j. 快门 k. 离子团和原子团 l. 电离用电子发射极 m. 坩埚加热用电子发射极 n. 坩埚 o. 冷却水进口

硅外延还有分子束和离子束这方面的工作。分子束外延在电子综合研究所和日立中央研究所等单位都进行研究。是属于开发超大规模集成电路的一项研究工作。目前尚处于制备薄膜及物性测试阶段。离子束外延是京都大学高木俊宜教授1972年就开始研究的生长薄膜。他是称作离子团束外延,这种方法原理示意图如(图4)所示。真空室抽空到 10^{-6} 托,石墨坩埚用电子轰击法加热,装在坩埚里的硅受热蒸发,产生较高的压力,蒸发的硅成原子团状态(10^2-10^3 个原子)通过一个喷嘴喷入真空区,然后加以电离并向衬底加速,最后以相当大的动能沉积到衬底上。这个方法的特征是离子团加速,可以增强溅射和注入效果,促进原子在衬底表面上扩展。因此所需要的真空度用不到象真空蒸发或分子束外延那么高,后者要求衬底温度高达 $1000-1100^\circ\text{C}$ 时达到 $10^{-8}-10^{-10}$ 托,这是相当不容易的。典型的试验条件是Si原料N型电阻率3—6欧姆·厘米,衬底材料为P型硅单晶,晶向(111),坩埚温度 $2000-2300^\circ\text{C}$,高化率30~50%,加速电压4~8KV,真空度 $10^{-6}-10^{-7}$ 托,衬底温度 700°C 这样可得到数千埃的外延层,迁移率与外延层的厚度有关,较厚的外延层迁移率较高,可达 $600-800$ 厘米²/伏·秒,用此法已制成P-N结太阳能电池。此方法设备简单,可用蒸发设备改装。但还有很多困难需要解决。(5)

4. 硅片制备工艺

日本硅材料工厂大多承担了切、磨、抛工艺，提供硅片的比例远大于硅单晶和硅多晶。虽然如上所述，多晶的纯度和单晶的完整性都是很重要的基础，但就其加工的精度，加工量之大和对产品质量的影响来说，硅片加工最重要，投入的力量也最多。以大阪钛为例，该厂年产100吨，单晶60吨，硅片达1200万片。而从事这三部份的人数比为1:1:2，切磨抛工作占了大部份。随着硅片直径加大，随着微细加工要求的提高，硅片表面加工质量要求也越来越高。目前硅片表面质量也是标志硅材料水平的重要指标。

目前采用的流程图如下：



抛光以前有一道腐蚀工艺，切片前也有一道腐蚀工艺，都是避免表面机械损伤的延伸。各道工序都有一定的要求如表7。

硅片外形精度指标包括：

平面度（弯曲度、凹凸度）

平行度 倾斜度、厚度偏差、厚度非线性偏差。

日本硅公司3"硅片的产品规格可达到

平面度 $<20\mu$

平行度 $<16\mu$

厚度非线性偏差 $<15\mu$ （将要降到3—5 μ ），其中厚度非线性偏差比较大，要求较高的器件希望达到1—3 μ 。因此有的集成电路公司为了保证质量，切磨抛自己进行，并且专门对这项工作进行了研究。可以举日本电气中央研究所为例。该所开始使用4吋硅片作为器件研究的一环，调查并改进了切磨抛工艺，他们统计了各道工序的硅片平面度和非线性偏差（NTV）