

平 安 科 科 科

— —

— — — —

— — — —

— — — — — — — —

半导体材料硅

(超纯硅)

上海九〇一厂

上海科学技术情报研究所

内 容 提 要

本书叙述了用三氯氢硅氢还原法制备超纯硅、单晶硅和用四氯化硅氢还原法制备硅外延片的生产方法、原理、设备和工艺操作过程，书中还提供了一些生产中常用的参数、曲线、图表、计算式。本书内容以我厂生产实践为主，某些方面也借鉴了兄弟厂的宝贵经验。此外，在附录和各章节还介绍了国内外有关的新材料、新技术、新设备、新工艺。

本书可供从事半导体材料硅生产的工人和工程技术人员参考。

半导体材料硅一书，按原计划将包括超纯硅制备、硅单晶制备、硅外延生长、硅材料的物理测试以及半导体材料厂电气设备等内容。现先出版超纯硅部分，其它将在今后陆续分册出版。

半 导 体 材 料 硅

上海九〇一厂 编

*

上海科学技术情报研究所出版

总发行所上海发行所发行

上海东方红印刷厂印刷

*

1971年6月出版

代号：1634019 定价：0.55元

(凭证发行)

前 言

“春风杨柳万千条，六亿神州尽舜尧。”

在鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义总路线的光辉照耀下，奋战在半导体材料生产第一线的广大革命工人、革命技术人员，高举“鞍钢宪法”的光辉旗帜，坚持突出无产阶级政治，独立自主、自力更生、艰苦奋斗，为发展我国电子工业作出应有的贡献。

在毛泽东思想光辉指引下，我厂半导体工业在三大革命征途上，已经走过了十个年头，这是两个阶级、两条道路、两条路线激烈斗争的十年。广大革命工人紧跟伟大领袖毛主席，冲破了帝、修、反的重重封锁，顶住了大叛徒、大内奸、大工贼刘少奇的“下马”妖风，取得了一个又一个胜利。史无前例的无产阶级文化大革命，以摧枯拉朽之势，荡涤着一切资产阶级的污泥浊水，毛主席革命路线的光辉普照半导体工业阵地，广大革命工人高举革命大批判的旗帜，狠批“洋奴哲学”“爬行主义”；大破“神秘论”“特殊论”，使半导体材料工业沿着毛主席所开创的革命航线大踏步的前进！

随着我国半导体工业的迅速发展，广大工人同志，特别是一些新上马单位的工人同志，迫切希望了解有关生产硅材料的基本技术知识，作为我们从事多年半导体硅生产的单位来说，也希望通过生产实践的总结来发现问题、找出差距，使我们今后的工作做得更好。鉴于这样的目的，我们编写了这本书。

本书的一些内容，尤其是生产实践举例，主要取材于本厂和兄弟单位当前生产实际情况，此外在各章节中还适当介绍了国外有关的一些硅材料生产的资料，供读者参考。

本书在编写过程中，得到了兄弟单位的支持和鼓励，使我们这个以工人为主体，由工人、技术人员、革命干部组成的业余写作组，在毛泽东思想的指引下，克服了不少困难，完成了全书的编写工作。但是，由于我们活学活用毛泽东思想不够，加上缺乏工作经验，书中一定存在不少问题，希望读者给予及时的批评指正。

上海九〇一厂 业余写作组

一九七一年二月

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

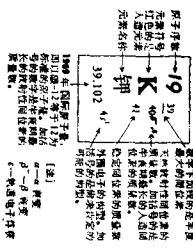
中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

化学元素周期表

周期	IA																	VIIA	0
1	H 1.0079																	He 4.0036	2
2	Li 6.941	Be 9.0122											B 10.811	C 12.01115	N 14.0067	O 15.9994	F 18.9984	Ne 20.179	8
3	Na 22.9898	Mg 24.305											Al 26.9815	Si 28.086	P 30.9738	S 32.064	Cl 35.453	Ar 39.948	8
4	K 39.102	Ca 40.08	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.847	Co 58.933	Ni 58.71	Cu 63.546	Zn 65.37	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.80	8
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.905	Zr 91.22	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc (97)	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.4	Ag 107.868	Cd 112.40	In 114.82	Sn 118.69	Sb 121.75	Te 127.60	I 126.9045	Xe 131.29	8
6	Cs 132.905	Ba 137.34	La-Lu 系	Hf 178.49	Ta 180.948	W 183.85	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.22	Pt 195.09	Au 196.965	Hg 200.59	Tl 204.37	Pb 208.980	Bi 208.980	Po (209)	At (210)	Rn (222)	8
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac-Lw 系	Rf (260)	Hs (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	Uu (260)	8

57-71 镧系元素	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
89-103 锕系元素	89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (258)	100 Fm (257)	101 Md (288)	102 No (289)	103 Lw (289)



目 录

前 言	
第一章 半导体材料硅总论	1
一 半导体材料硅的发展概况和发展趋向	1
(一) 硅材料的发展概况	1
(二) 硅材料生产要点与新动向	2
二 半导体材料硅的重大应用	4
三 器件对硅材料的要求	6
四 超纯硅的性能	7
(一) 优良特性	7
(二) 半导体性质	8
(三) 化学性质	10
(四) 物理性质	10
五 硅材料的制备方法及工艺流程	10
六 半导体材料分类	10
第二章 原料的制备	17
一 原料的特性	17
二 工业硅的制备与纯化	19
三 四氯化硅的制备	20
(一) 四氯化硅的制备方法	21
(二) 直接氯化法制备四氯化硅	21
1. 设备与工艺	21
2. 工艺操作要点	21
3. 反应原理与反应条件	22
4. 工艺过程常见现象和具体问题讨论	23
四 三氯氢硅的制备	24
(一) 反应原理, 反应条件	25
(二) 设备与工艺实例	27
第三章 原料的提纯	29
一 原料提纯方法概述	29
二 精馏法	30
(一) 精馏塔的结构与实例	30
1. 精馏塔的种类与要求	31
2. 精馏塔的结构与实例	32
(二) 精馏工艺操作要点与生产实践举例	39
1. 精馏工艺操作要点	39

2. 生产实践举例	40
(三) 精馏法基本原理	41
1. 精馏是怎样提纯物质的	41
2. 四氯化硅与三氯氢硅精馏提纯	45
3. 从筛板塔流体力学寻求最佳操作点	47
(四) 工艺过程和生产操作具体问题讨论	48
1. 精馏操作曲线	49
2. 回流比与流量	50
3. 操作的关键	50
4. 冷凝器的分离效应	51
5. 密闭精馏及补充气体	51
6. 静电效应	52
7. 精馏塔的清洗	52
8. “冷媒”中断怎么办?	53
9. 三氯氢硅的安全操作	53
10. 精馏效果讨论	54
(五) 精馏塔的改革	54
附录一 络合物形成法	58
附录二 固体吸附法	65
附录三 部分水解吸附法	72
附录四 萃取提纯法	73
第四章 还原超纯硅	76
一 还原超纯硅工艺概况	76
二 氢还原法与设备	77
(一) 超纯硅在还原炉中是怎样制得的	77
(二) 还原炉的心脏——载体	78
(三) 载体联桥和夹头	79
(四) 进气喷口形状和气体流速	79
(五) 炉壁与底盘的材料和温度	80
(六) 炉内各部件及其相对位置和尺寸	80
三 氢还原工艺操作要点	81
(一) 还原设备的处理与安装	81
(二) 怎样开炉	83
(三) 正常还原沉积过程中要注意那些	83
(四) 停炉	84
(五) 生产实践举例	84
四 氢还原反应原理、反应条件、影响因素	86
(一) 还原炉内化学反应是怎样进行的	86
(二) 氢还原反应沉积温度	88

(三) 反应混合气配比	88
(四) 反应气体流量、流速和反应时间	90
(五) 挥发器温度, 反应气体与载体(硅棒)预热	91
五 还原超纯硅生产工艺具体问题讨论	93
(一) 对超纯硅质量与产量的探讨	93
1. “表面畸形”与“结构夹层”	93
2. “表面氧化”与“氧化夹层”	94
3. “硅油”	95
4. 超纯硅纯度(电阻率)的影响因素	95
5. 对炉产量、沉积速率和实收率的探讨	97
(二) 对工艺操作具体问题的处理方法	97
1. 突然断水怎么办?	97
2. 突然停电怎么办?	98
3. 突然断氢怎么办?	98
4. 爆炸起火怎么办?	98
5. 鼓泡中断怎么办?	98
6. “倒压”怎样避免?	99
(三) 反应尾气的回收	99
(四) 沉积速率、实收率与还原掺杂计算	100
(五) 对设备改进的探讨	101
六 氢气净化	101
(一) 工业氢的制备	102
(二) 氢气净化方法与工艺	102
(三) 各类净化剂的净化原理、设备与操作	105
1. 分子筛	105
2. 硅胶	108
3. 活性炭	108
4. 各类干燥剂比较	108
5. 活性铜	108
6. 钨石棉	109
7. 105 催化剂	110
8. 其它净化剂简介	110
9. 硝酸银、浓硫酸、硫酸铜	111
10. 钨合金管扩散室	111
附录五 硅烷法制备超纯硅	114
附录六 氢还原法(或热分解)直接生长单晶硅	121

我们能够学会我们原来不懂的东西。我们不但善于破坏一个旧世界，我们还将善于建设一个新世界。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然界里得到自由。

毛泽东

第一章 半导体材料硅总论

一、半导体材料硅的发展概况和发展趋向

(一) 硅材料发展概况

“人类的历史，就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。”

电子技术是科学的千里眼、顺风耳，它可以大大提高工业自动化程度。电子工业不仅在国防工业，而且在工业、农业、交通运输以及轻工业中有着重要作用。

现代电子工业的显著特征是半导体化。半导体技术的核心是半导体器件，半导体器件的基础是半导体材料，因此，材料的生产就成了当务之急。

世界各国研制半导体材料的历史并不很长，工业化的生产史就更短了。在二次大战期间，人们开始用硅材料制作晶体检波器，当时，硅的纯度很低，又非单晶体。这以后，随着硅纯度不断提高，其用途也不断扩大。近年来，由于原子能、宇宙飞船、人造卫星、火箭、导弹、电子计算机、电子控制设备的飞跃发展，对半导体器件，特别是硅器件的性能，提出了更高的要求，为此，必须要有高纯度的材料和具有一定电学性能的单晶体。半导体材料工业才逐渐成长、发展、壮大呈现如今面貌。

硅器件一问世，就在电子技术领域内占统帅地位。直至今今，应用最广，需要量最多的器件，仍为硅和锗，而硅的许多优良特性又为锗所望尘莫及。硅熔点高、耐高温、禁带宽度大，能成功地实现表面钝化；与其它器件相比，体积更小，效率更高，寿命更长，可靠性更好，而且资源丰富。因此，大多数器件均用硅材料制备，在许多尖端技术上，特别是在国防军事上的作用尤为显著。

早在十九世纪六十年代，人们就开始超纯硅制备的尝试工作。1865年第一次发现用锌还原四氯化硅制备超纯硅的方法，直到1951年才采用该法正式建厂生产。由于锌作还原剂不可避免地会引进一些杂质，因此产品质量远远落后于使用要求，拉制单晶电阻率仅有

30~100 欧姆·厘米。在 1930 年左右人们就曾做过氢还原卤化硅的试验，当时由于原料未经有效提纯，获得硅的纯度不高，直到 1955 年将此法进一步改进制得纯硅。氢还原四氯化硅可以说是超纯硅制备道路上的第一次变革，因为氢气比锌的提纯容易得多，制得硅的纯度较高，硼含量可以小于 1 PPb，经区熔后 *P* 型电阻率可达 400~3000 欧姆·厘米。

三氯氢硅氢还原的发现是超纯硅制备道路上的第二次大变革。此法具有质量高、产量大、经济等等显著特征，并为国内外广泛运用于生产。目前用该法生产粗大均匀的硅棒，最大直径可达 140 毫米，炉产量上百公斤，制成单晶电阻率一般为几千欧姆·厘米，最高达 30,000 欧姆·厘米。在实验室条件下，曾制得室温电阻率达 150,000 欧姆·厘米的 *P* 型硅，硼含量仅 10^{11} /厘米³，*P* 型和 *N* 型寿命值可达 1000 微秒以上。

在超纯硅制备方法的沿革大路上，我们只介绍了几次比较大的变革，其实，还有许多方法在研究，在发展。有如：硅烷法三氯氢硅热分解法，碘化法，歧化法，四溴化硅法，四氯化硅法，以 Si_2Cl_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 为原料的方法，以及等离子体法等等。

总之，半导体材料硅的生产高潮还是近一二十年的光景。由于半导体材料领域之广、发展之快，急需我们进一步认识它、掌握它，为社会主义建设作出应有的贡献。

(二) 硅材料生产要点与新动向

毛主席教导我们：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”

这里我们力图在硅材料制备领域内，从多年来老工人的经验总结中，择出一点关键的东西，作为生产要点和发展趋向提出。

(1) 超纯硅的各种制备工艺方法中(详见本章最后比较表)，四氯化硅锌还原法早已被世界各国所淘汰；碘化法的发展比较畸形，它为碘资源丰富的国家感兴趣；三氯氢硅热分解法，无论在质量还是在实收率方面是无法与三氯氢硅氢还原相比拟的。至于四氯化硅氢还原法，虽然将超纯硅的质量向前跨进一大步，但是它与三氯氢硅氢还原相比，特别是在沉积速度方面，不如三氯氢硅；硅烷法在质量特别是收得率方面，潜力最大，但是在工业生产中有许多难以控制的具体问题限制着它的成长、发展；迄今为止，为世界各国应用最广，公认最有发展前途的方法仍是三氯氢硅氢还原法。

此外，近年来还有许多方法正处在研制中，其中 Si_2Cl_6 的制备工艺，是一个较经济又易于操作的方法，若进一步改进，它在生产上应用的希望会是很大的。

(2) 超纯硅的种种制备方法与错综复杂的工艺过程，归纳为一点，便可以用两个字概括：“超纯”，在超纯硅工业生产中，主要矛盾是稳定产品质量问题。为此，自始至终彻底地将“工艺卫生”工作贯穿于单晶硅整个工艺过程中去，这是一项最重要的操作技术。在生产实践中逐步树立“超纯”观念，养成一丝不苟的“超纯”操作习惯，时时处处注意操作者，操作环境，设备材料等方面对产品的污染影响。

(3) 决定最终产品质量的因素是多方面的，其中原料(中间化合物如 SiHCl_3)的质量是一个起决定性作用的因素，特别是对产品质量要求很高的情况下，全部生产过程的效果，在极大程度上要由原料的纯度来决定，从对产品质量和经济指数分析表明，生产的重点放在原料的纯度上是完全正确的。

应当指出,还原法制备超纯硅有两大“原”:原料和还原剂(氢气),二者不可偏废。尽可能制备高纯的原料和减少制备过程的沾污,尽可能制备高纯氢气,都将为进一步提纯打下良好的基础。

在原料制备方面,过去直接由氯或氯化氢与工业硅反应制取四氯化硅和三氯氢硅。近年来发展到采用催化剂、添加剂等有效措施,用以降低反应温度,提高产品质量和实收率。

(4) 在大规模工业生产中,原料的化学提纯几乎成为主宰产品纯度的唯一手段。硅的浮区提纯,尽管能达到满意的效果,但是它还应以化学提纯为基础,况且大量生产困难很大。

硅的水平区熔提纯,虽然能够大量生产,但是容器的选择又十分困难,特别是物理提纯难以除去分配系数接近1的有害杂质硼。因此,硅的化学提纯就显得十分重要,应尽可能地除去硅中硼和磷两种最有害的杂质。

精馏法是化学提纯领域的重点,如何提高精馏效果和改进精馏设备,乃是精馏提纯的中心课题。近年来,在此基础上又发展了络合精馏、固体吸附、部分水解、萃取等化学提纯方法,以弥补精馏法之不足。其中以络合法研究成果最多,效果显著,固体吸附法对四氯化硅提纯较有成效。

在化学提纯领域内,目前虽然方法甚多,但各种方法的最后结论和一条定型、特效、经济、合理的工艺路线,尚需进一步探索。在工业生产中还有待进一步解决深度提纯、防止沾污和产品稳定性等具体问题。

(5) 在还原过程中,如何避免一切外来杂质的沾污,以及还原同时能进一步提纯以至于直接生长单晶,是超纯硅氢还原的重要发展方向。

沉积硅的载体以硅棒取代其它各种材料,加之载体数目增多和尽可能地长粗,以及还原设备结构不断改进,无疑对提高质量和扩大炉产量是个极大的促进,如果将载体制成单晶硅棒,同时严格控制还原温度和气体端流条件,就可以在籽晶(单晶硅棒)上,还原直接生长单晶,并且同时可以掺杂制备P-N结。这为大量、简便地制备优质硅单晶提供了广阔地发展途径。

在大规模工业生产中,有待进一步解决,简便而特效地氢净化工艺和设备,以便彻底除去水和其他有害杂质。严格控制还原反应条件,减少沾污,稳定产品质量,以及进一步解决尾气回收循环利用,简化电器设备并提高其工作效能,减少事故等具体问题。

(6) 熔体拉制法(直拉法)是一种技术成熟的制备单晶体的主要方法。其设备工序简单、炉产量大;可以随意控制晶体外形、制备大直径单晶体;可以控制晶体型号、电阻率、位错密度和少数载流子寿命。因此,在整个硅单晶制备领域内占有主导地位。该方法的最大缺点是,由于坩埚高温沾污,使进一步提高质量受到一定限制,对此问题,人们正在寻求解决的办法。国内近年来熔体拉制单晶的技术发展较快,特别是在减少晶体缺陷,拉制无位错单晶,进一步提高成晶率、成品率以及扩大炉产量方面,成效甚大,具有中国独特风格的国产单晶炉的诞生,几公斤重特大单晶体开始问世,都将在世界单晶史册上写下了光辉灿烂的一页。

一种值得注意的方法:从熔体中直接拉制具有电路作用的器件(片晶、带状晶体),引起了人们极大的兴趣,促使半导体领域人们致力于这方面工作。

(7) 硅的浮区熔炼,即能进一步提纯,又能拉制单晶,因此说,用该法生长的单晶应当是

令人满意的。硅单晶质量最高水平 (P 型 150,000 欧姆·厘米; N 型 1000 欧姆·厘米; 寿命 1000 微秒以上), 就是用浮区法拉制的, 最大直径已达 50 毫米。设备逐步以内热式代替外热式。此法的新趋势是采用超真空、加大直径、自动化操作并且同时进行掺杂。

国内工业生产中, 该法主要任务是制备单晶, 有待于进一步解决减少晶体缺陷、提高成品率和加大晶体直径等问题。

(8) 硅外延生长技术为高频大功率、微波器件、集成电路等超小型化器件提供了广阔的发展前景。近年来, 国内外延技术发展很快, 外延片正朝着进一步提高表面质量、内在质量、电阻率等重要参数方面进展, 其中以制备高阻外延片尤为当务之急, 这里的关键问题, 还是如何进一步提高原料的纯度和衬底的质量。从外延操作工艺和对器件成品率的经济分析表明, 大面积(大圆片)外延片的生产具有广阔地发展前途, 为此要求扩大炉产量。

衬底的制备与抛光是很重要的一环, 许多抛光方法, 有如: 机械、化学、机械化学、气相及电解抛光等技术不断发展, 为进一步提高衬底表面质量创造了条件。已有的卧式、立式和圆筒形外延炉, 前者简单经济、操作方便; 后者可以旋转, 能精确控制厚度和电阻率, 扩大炉产量。感应加热能消除沾污、加热均匀而被广泛采用。但是一种定型的、合理的、简单而方便的外延设备还有待于进一步探讨, 特别需要研制一种即具有感应加热的优点, 同时又能在低温下提供最佳操作的外延系统。

目前外延生长主要采用四氯化硅或三氯氢硅在高温下氢还原。该方法由于沉积速度快, 不易控制 1~2 微米薄层, 以及来自衬底杂质的“扩散作用”和系统的“自掺杂效应”使之难以制备突变结, 因而高温沉积技术不能满足制备微波器件和集成电路的需要, 这类微型器件要求沉积层非常薄, 而且在层与衬底界面处杂质梯度非常陡的优质层。为此近年来出现了: 高低温循环沉积(“包硅”技术); 低温沉积(SiH_4 和 Si_2Cl_6 低温沉积); 用一层氧化物或氮化物的反面掩蔽技术及光反应法等新技术。

(9) 超纯分析、物理测试与超纯制备工作相辅相成, 互相联系, 互相促进。分析和测试是硅材料生产的眼睛, 是探索生产规律和提高产品质量的向导。然而目前分析与测试工作远远不能满足半导体材料日新月异发展形势的需要, 为此完全有必要进一步提高分析与测试技术, 以给定材料更精确、灵敏、快速、简便的分析结果。此外, 有必要在全国范围内统一测试标准、统一测试设备, 对产品质量参数给出一致性鉴定结果是具有实用意义的。

在这里应当强调指出, 硅材料生产要点有千条, 万条, 而最根本的一条是人, 人的因素第一。十多年实践证明, 决定产品质量的关键是人。有了用毛泽东思想武装起来的人, 是最大的生产力, 具有高度责任感的人, 就能使同样的设备发挥出更大的作用, 拿出更高质的产品。无数事实雄辩地证明, 毛泽东思想不仅管阶级斗争, 而且管生产斗争。毛泽东思想不仅是政治工作的生命线, 而且是科学技术工作的生命线。在毛主席的书上, 虽然没有单晶炉、精馏塔、工艺原理, 但是毛泽东思想是社会科学和自然科学完整的世界观和方法论, 是探索人类社会和自然界, 是探索阶级斗争、生产斗争和科学实验规律的方向盘, 是打开生产技术宝库的金钥匙, 是攀登科学技术高峰的指南针。

二、半导体材料硅的重大应用

毛主席教导我们: “……无产阶级认识世界的目的, 只是为了改造世界, 此外再无别的

目的。”我们学习生产原理、掌握工艺技术，为的是把它运用到生产实践中去，使它为改造大自然，建设社会主义服务。

半导体材料硅，在国防、国民经济及各个尖端科学技术领域内有着重要应用，而且应用越来越广泛，很多仪器都要半导体化。

半导体材料在技术上应用可以归纳五个重要方面：在无线电电子工业、电子工业、自动化技术、动力以及半导体材料方面的特殊应用。

下面简单介绍半导体材料硅的主要用途

(1) 整流器 按容量分两类：大容量电力用整流器和小容量整流器。前者用于电气铁道、电化学及电冶金工业、机械制造业，代替以前的直流电源——直流发电机、水银整流器、硒整流器等。小容量整流器且用于电视接收机、收音机、通讯设备及其他电子仪器的直流供电装置，用来代替硒整流器与真空管。

(2) 二极管 晶体二极管即能整流又能检波。按其结构工艺不同，可分为点接触型和面结型晶体二极管。定电压二极管用于电气测定仪器、电子计算机、载波装置及其他电子仪器中的定电压回路中。

其他二极管，用于微波通讯装置、雷达及其他无线电设备的混频管等，最近出现的可变电容二极管已开始用于电视接收机的自动调谐器上。

(3) 晶体管 硅晶体管在载波装置，各种无线电设备、铁道信号机、电子计算机、自动电话交换台、遥控、自动控制系统、电视摄像机、电视接收机、计测仪器、电气录音机等装置，都有愈来愈广泛的应用，代替了真空管。体积小、重量轻、无灯丝、效率高、可靠性大、寿命长、对撞击和振动的固定性大、起作用的准备时间短等等是晶体管比电子管重要优点。今后，电子仪器的晶体管化将获得更大发展，必然使硅的消耗、应用更多。现在在军工、宇宙飞行等方面的自动化及遥控设备上所需要的轻便的、超小型的、高质量的仪器无一不用硅晶体管。

(4) 太阳能电池 它把太阳能直接转化为电能。现在宇宙飞船、人造卫星、无人灯塔、无人中继站、携带通讯设备、晶体管收音机等等，都用它作为电源。太阳能电池能量很大，一个1瓦²的太阳能电池，可发出10万瓦的电。未来在宇宙航行站及地球上人们日常生活将广泛用它来取得电能。估计太阳能电池硅用量将占整个硅用量5%。

(5) 原子能方面应用 原子能电池与太阳能电池结构一样，可以把原子堆废料中放出的β射线转变为电能。容量小，效率低，但寿命长，效率在几年内不会降低。

(6) 应用于放射线强度测定仪和放射线工作实验室 红外线设备利用2~8微米的光能透过硅这一性质，用硅做红外线滤过器。

在军事侦察、监视及追踪设备中用硅为滤光片(红外透镜)，在导弹的自动导向装置中也用硅做红外探测器。

上述绝大多数器件是用单晶硅为材料制备的，而高纯硅可以作为红外线用的光学材料，如果将高纯硅(N型1欧姆·厘米以上，P型5欧姆·厘米以上)在其表面涂敷一层适当的金属氧化膜以防表面反射，那么1~7微米的红外线会有90~95%透过。利用这个性质，以红外线用的透镜或观察窗形式出现应用到红外线照相机、人造卫星、火箭头的圆顶、红外线聚焦装置等设备上。

(7) 光电池 以硅为基底的P-N型光电池效率很高，应用于自动装置、遥控、信号设备、有声电影等方面。

(8) 用于无线电器材、计算机和自动化元件上的检波器和高频振荡转换器。

(9) 用于固体放大器的无线电波发生器 硅和其他半导体材料还广泛应用在热敏电阻、光敏电阻、温差电偶、冷却器、半导体铁磁件、铁电体和压电体、由铁气体做成的无线电零件、磁致伸缩超声波发生器及水中探测器、铁电压电零件、计算机中的记忆元件、稳压器与稳流器、传递线的防护、电视器件中的灵敏元件、红外技术上的仪器、遥控和自动化生产仪器中的转换器和发射器、真空技术中的氧化阴极、用于电讯装置中及小能量的供电电源的温差电发生器、致冷器和微恒温器、温差电转换器、化学反应的触媒剂、发光材料等等重要应用。

(10) 硅可控整流元件 是一种新型的半导体元件，目前被广泛运用于电子技术中，可控硅可作可控整流、无触点开关、变频等用途，它具有体积小、重量轻、效率高、动作迅速、无噪声、操作维护方便等许多优点。目前，在生产中它主要用于整流电路和开关电路中。上海单晶炉大会战制造的中国式“争气单晶炉”，就是采用了可控硅整流线路。

可控硅电压调节线路是可控硅的一个应用实例

由可控硅组成的电压调节系统能方便地在大范围内调节输出电压，广泛用于电解、电镀、电焊、充电、发电机励磁等方面，用它代替直流发电机工作，在节约电能，减小体积，消除噪音，操作维护等方面都有不少优点；它还可以用于电热和调光等方面。因为在电热线路中一般都要求自动恒温，在调光线路中一般都要求稳压和点燃电流能自动控制。

例如可控硅手动温度调节线路简单、经济，可以代替调压变压器；750 安倍手动调压电镀电源，用于电镀中代替笨重的发电机组。

三、器件对硅材料的要求

“大家明白，不论做什么事，不懂得那件事的情形，它的性质，它和它以外的事情的关联，就不知道那件事的规律，就不知道如何去做，就不能做好那件事。”

我们从事半导体材料的生产工作，首先要了解硅材料具有那些性质，材料和器件有那些关联，掌握它的规律，用以指导生产实践。

上述半导体材料硅的种种应用方面，除了太阳能电池以外，都对硅的质量提出了很高的要求，这种高要求可以归纳为两点：高纯度（化学要求）及单晶的完整性（物理要求）。

对半导体材料第一个要求是化学要求。一般金属纯度达到五个“9”就算是了不起了，可是这对半导体材料来说还远远不够，电子工业要求的硅必须是八个“9”到十个“9”的。即在十亿到百亿个硅原子中仅有一个杂质原子，这样高纯度称之为半导体纯。在半导体工业生产中工艺卫生十分重要，必须要求高纯度操作。

以整流器为例，说明高纯度对半导体材料的重要性。半导体硅整流器重要指标之一是反向电压，它决定了整流器的最高工作电压。反向电压愈高，整流特性愈好。这个反向电压值与材料比电阻成正变关系，而比电阻又决定于材料纯度，纯度越高，比电阻越大，归根结蒂，整流器的性能决定于材料纯度。（这里还应强调一点，即使有些器件要求含有一定量杂质，但是它希望原料的本征纯度很高，而一定量的某种杂质完全是人为掺入的。事实证明，只有这样，才能满足高质量器件的要求。）因此，一般用于整流器的硅，要求硼的含量不超过 0.2 PPb（一个 PPb = 1/10 亿 $\sigma = 10^{-9}$ ），如在硅中加入 10^{-8} （亿分之一）原子硼，它的比电阻将迅速下降至原来的 1/1000，反向电压也将大大降低。

对半导体材料第二个要求是物理要求,完整单晶体是很重要的,如果在晶体上有一丝花纹,就不符合做整流器要求。这还不够,还必须加入某种一定量杂质,并均匀分布在整个晶体中,使晶体纵横特性相差不大,这就是所谓均匀、完整单晶体。

单晶体随加入杂质不同分:

*N*型(电子型)单晶: V族杂质 > III族

*P*型(空穴型)单晶: III族杂质 > V族

例如做整流器的单晶一般要求 *N*型: 50~100 欧姆·厘米; *P*型: 500~1000 欧姆·厘米或更高比电阻,其他器件多用 *N*型材料。据估计,用于制造器件硅单晶 *N*型占五分之四。

根据不同用途对单晶位错和含氧量等有不同要求。总之,位错越低越好,含氧量越少越好。因为位错高,寿命低,含氧高,晶体与整流器稳定性大大下降。

制备高纯、均匀、完整的单晶体是比较复杂的,对于硅来讲就更加不容易。由于硅活性大,高温下硅熔体与容器反应,会使容器中杂质进入硅中,因此硅的提纯较困难,这是硅工业发展比较晚的主要原因。

硅中杂质不下于几十个(见表 1-3),在各种杂质中,硼是硅中最难除去的杂质。硼的分配系数接近 1,用区熔方法不能有效除去,所以要求化学提纯阶段把硼除尽。

无论制备哪一种半导体器件,其性能优劣首先取决于所选用材料是否适当。半导体器件种类繁多,而每一器件又具有自己的独特性能,因此,不同器件对材料有不同的要求,大致可以归纳以下几点:

(1) 适当的禁带宽度,一般器件所选用的半导体材料禁带宽度在 0.5~1.5 电子伏之间,特殊器件要求更高一些。

(2) 载流子迁移率要高,一般器件要求在 1000~5000 厘米²/伏·秒之间,特殊器件要求更高。

(3) 导电型号有 *N*型或 *P*型,即材料具有电子型导电或空穴型导电的特性,不同器件要求不同导电型号。

(4) 电阻率应符合器件要求。不同器件要不同的电阻率,大约在 $n \cdot 0.001 \sim n \cdot 1000$ 欧姆·厘米之间。

(5) 晶格完整性,要求制备无位错或低位错的单晶,特别是晶体内不能有小角度晶界和位错排,一般位错密度在 $n \cdot 10^2 \sim n \cdot 10^3$ 个/厘米²,有些器件位错可以高一些,比如可控硅元件,位错密度可述 $n \cdot 10^4$ 个/厘米²。

(6) 少数载流子寿命,一般器件要求少数载流子寿命为 10~1000 微秒之间。

四、超纯硅的性能

(一) 优良特性

硅所以有这样广泛的重要应用,这与它的优良特性分不开。由于它熔点高、禁带宽度大,因此它能在较高温度下工作,即它的热稳定性较其他半导体材料好。一般锗只能在 80°C 以下工作,而硅在 200°C 时还很稳定。有些器件的工作温度可达 250°C。这是硅的最大优点。

大禁带宽度可以降低 *P-N* 结反向电流(硅的各种反向电流要比锗小三个数量级),这种

性质在许多线路应用中是极其重要的。

硅能成功地实现表面钝化,从而使器件性能获得稳定的独特优点。

容易添加稳定的氧化膜,所以可以采用平面形结构实现 $P-N$ 结表面的钝化及其保护。近年来集成电路的迅速发展完全靠氧化膜起作用。

其次,硅较锗(Ge)硒(Se)等材料,在某些特殊用途上来得优越,体积更小,效率更高,寿命更长,可靠性也更好。因此在许多重要的用途上特别是军事上,它的作用就日益显著。

此外,硅的显著特点是资源丰富,硅矿石遍地皆是,地壳上除了氧(占50%)外,硅最多(占25.75%)。因此,只要解决提纯技术问题,它的工业生产是很容易发展起来的。可以预见,不久将来,这种优良、廉价的半导体材料,不但用于特殊目的,也将广泛地用在民用方面。

目前,化合物半导体、有机半导体及玻璃半导体等还不十分成熟,故近年来硅在半导体领域内仍占重要地位。

下表列出几种材料整流器比较,硅的本征比电阻达 $2.3 \sim 2.6 \times 10^5$,这说明它提高反向电压的潜力比其它半导体材料大得多。在硒、锗等元素不能工作的领域内硅完全可以胜任。

表 1-1 不同半导体材料整流器比较

比 较 项 目	Cu ₂ O	Se	Ge	Si
电流容量 A/cm ² 自然冷却	0.04	0.07	40	80
人工冷却	0.14	0.20	100	200
逆电压 V	6	25	110	380
工作温度 °C	50	85	65	140
工作效率%	78	92	98.5	99.6
所需容积比同样的效率	30	15	3	1
须向初期电压降 V	0.2	0.6	0.5	0.7
须向 $\Delta V / \Delta t$ 2cm ³	2	1.1	4×10^{-3}	1×10^{-3}

(二) 半导体性质

(1) 导电型号 硅在晶体中呈四价共价结合。所以用硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)三价元素作参杂剂时,由于电子不足,就会产生带正电的空位,称空穴,导电类型为 P 型的。反过来讲,如果以磷(P)、砷(As)、锑(Sb)五价元素作参杂剂时,由于价电子过剩就产生了许多带负电的电子,成为 N 型硅。而在实际硅单晶中,电子和空穴是以某种比例共存的,因此,一个单晶的导电类型实际上是以某一方面多数而决定的。

(2) 电阻率 硅在常温下本征电阻率是 230,000 欧姆·厘米,由此可以计算出电流载流子数目相当于 10^{10} 个/厘米³ 以下,亦在 5×10^{12} 个硅原子中含有大约一个杂质原子才能成为本征的。目前电子器件要求材料的电阻率多在 0.001~10,000 欧姆·厘米范围内,世界上已制得最纯硅室温电阻率达到 150,000 欧姆·厘米(P 型),硼含量仅有 10^{11} /厘米³,随着科学发展,相信本征硅不久将会制得。

硅单晶中,每掺杂三价或五价杂质的一个原子,就增加一个空穴或电子,因此,杂质浓度愈高,电阻率就愈低,见图 1-1。