

全國硅材料
經驗交流會資料汇编

一九七九年印

前 言

冶金部于一九七八年六月在郑州召开了全国提高硅材料质量经验交流会（即《郑州会议》），会议交流了经验，找出了差距，明确了主攻方向、制订了规划和措施，对我国硅材料的发展起了一定的促进作用。根据冶金部具体安排，由上海第二冶炼厂负责把《郑州会议》所收到的五十余篇技术资料汇编成册，以满足从事硅材料生产、研究的广大工人、干部和技术人员的需要。在冶金部有色司的指导下，经过各有关单位的共同努力，现已汇编出版。

本汇编资料、由概述多晶硅、直拉硅单晶、区熔硅单晶，测试分析，及其他六个部分组成。考虑到避免内容重复，因此，在汇编过程中，对一些综合性的评述并由有关单位作为情报资料变为交流的文章不纳入在内；同时对一些内容相近的则加以综合归纳，汇编入册的共三十篇文章，其他未能全部刊载，在编后附录中列出题目、单位，以供查阅。

当今，根据党的十一届三中全会公报精神，全党工作的着重点已转移到社会主义现代化建设上来，硅材料战线的广大职工正在日夜奋战，攻克品种、质量关，向高纯度、高均匀性、高完整性、大直径进军！从品种、质量、数量上满足农业、工业、国防和科学技术现代化的需要，赶超世界先进水平。希望本汇编资料对促进我国硅材料的发展能有新增益，在资料汇编过程中，得到“郑州会议”与会单位的大力支持，对此谨表感谢！由于我们水平有限，时间仓促，缺点错误在所难免，请各单位和读者批评指正。

上 海 第 二 冶 炼 厂

一 九 七 九 年 四 月

目 录

前 言

第一部份 概 述	1
一. 硅材料概况	1
二. 硅单晶中微缺陷的消除	28
第二部份 多晶硅	33
一. 大直径多晶硅棒试制小结	33
二. 聚四氟乙烯柱孔塔——超低碳不锈钢还原炉对提高多晶硅质量的试验总结	44
三. 气相沉积法生长多晶硅管	56
第三部份 直拉硅单晶	61
一. 大直径直拉硅单晶工艺试验	61
二. 重掺锑硅单晶析出的本质	66
三. 低氧低位错密度均匀分布硅单晶的制备	72
四. 重掺锑硅单晶径向电阻率均匀性的研究	78
五. 固液界面形状对重掺锑无位错硅单晶生长的影响	86
六. 简讯: (按大规模集成电路级文章改写)	89
第四部份 区熔单晶	90
一. 硅棒真空区熔时磷的变化规律及其应用	90
二. 真空区熔硅工艺的探讨	98
三. $\{115\}$ Si单晶	104
四. 减少区熔硅单晶中位错排列的工作探讨	111
第五部份 测试、分析	118
一. 利用 $4.2^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{K}$ 霍尔效应分析半导体纯度	118
二. 扩展电阻法的简单原理及其应用——测量硅单晶片电阻率的均匀性	133
三. 表面光电压法测少子扩散长度	142

四. 热处理对氢气氛下区熔硅单晶的“麻坑”和“ ϕ 型缺陷”的影响.....	147
五. 单探针扩展电阻法测量电阻率.....	151
六. 半导体测量中的探针技术.....	161
七. 硅外延材料测试标准方法——“三探针法”的试验报告.....	166
八. 高纯三氯氢硅中痕量磷的分光光度法测定.....	172
九. 不破坏中子活化法测定高纯硅材料中杂质.....	179
 第六部份 其 他.....	 186
一. 锑铅吸气剂在氩气精制中的应用.....	186
二. 硅材料生产工艺中必须防止试剂不纯和空气的污染.....	196
三. AGX型分子筛应用于氩气干燥和脱氧.....	202
四. 三氯氢硅精馏塔回流量的电动调节.....	206
五. 化学腐蚀法检测微缺陷之初步研究.....	211
六. 热处理对硅单晶性能影响的研究.....	217

第一部分 概 述

(一) 硅 材 料 概 况

一、前 言:

作为现代科学技术的一个重要领域的半导体对现代工业、农业、国防和人类生活的影响日益广泛深入, 所以有人说, 社会已进入电子化时代。电子技术是半导体的核心和关键, 而半导体材料则是电子技术的基础, 早在19世纪末, 人们就发现了半导体材料, 而真正实用还是从二十世纪四十年代开始。五十年代以锗为主, 锗晶体管大量生产、应用, 促进了半导体工业的出现。到六十年代, 硅成为主要应用的半导体材料, 硅材料作为高耐压, 大电流元件具有优良特性, 是整流元件和功率晶体管的理想材料。在晶体管基础上制成了集成电路使小型化跨入集成化, 到七十年代随着激光、发光、微波、红外技术的发展, 一些化合物半导体和混晶半导体材料如砷化镓、硫化镉、碳化硅、镓铝砷等等的的应用有所发展, 一些非晶态半导体和有机半导体材料开始得到应用。

众所周知, 硅是地壳上第二个丰富的元素, 克拉数为百分之二十五点八, 仅次于氧, 储藏量比锗多四万倍。目前硅纯度已达7~9个“9”。而人们对硅锗以外的一些半导体材料研究和掌握还不够成熟, 所以硅是当前电子工业中应用最广需要量最大的材料, 1976年全部半导体器件中有百分之七十是采用硅材料制作的^[1]所以硅被称为半导体材料之王, 预计到八十年代, 超大规模集成电路将实用化, 硅的地位仍很稳固, 占半导体材料中应用最广的优势地位, 不会改变。

1950年第一只硅晶体管问世以来, 半导体器件的制造技术进展一直与研制较好的原始材料密切联系着。最初的器件是用多晶小片或从多晶锭上切下来的小单晶制造的, 而今天的大功率器件、大规模集成电路〔LSI〕都需要完整性极好的大直径单晶, 所以硅单晶经历了一般发展过程, 在五十年代主要研究晶体完整性位错密度, 纯度(寿命)和掺杂技术等, 六十年代主要研究金属杂质、氧、碳含量和位错关系, 并提出了微缺陷概念, 六十年代末和七十年代随着大规模集成电路的发展和大直径单晶的出现引起了对硅单晶均匀性的重视, 对材料与器件关系进行研究。从硅材料的历年价格变化也可看出硅的发展情况。

表1 硅产品价格(美国市场平均数)^[2]

	1961年	1971年	1976年
化学气相沉积多晶硅(美元/公斤)	500	70	60
FZ, CZ. 单晶平均价格(美元/公斤)	1300	400	300
抛 光 硅 片 (美元/英寸 ²)	4.5	1.0	0.7

从上表可看出, 1961年至1971年美国硅产品价格大幅度下降, 从1971年到现在价格变化缓慢, 这说明1971年是国外硅材料生产的一个转折点。

硅材料的发展确实是惊人的。1964年, 资本主义国家生产50~60吨单晶硅, 70年为300~350吨, 76年则为1200吨左右^[1]

目前制造器件的单晶硅是用直拉法和区熔法生长的, 直拉法主要生产低阻单晶(25 Ω cm以下)适用于集成电路。区熔单晶主要生产高阻单晶硅, 应用于制造功率器件如整流元件、硅可控整流元件, 耐压晶体管。此外制作集成电路也用电阻率均匀性高的区熔单晶。

不同规格的单晶硅可制作不同的器件, 也就是不同的器件对硅单晶及其质量有不同的要求, 见表2。

表2 主要器件对单晶硅电阻率范围要求^[3]

器 件 名 称	导 电 类 型	电 阻 率 范 围 (Ω cm)
二 极 管	N	0.05~100
晶 体 管	N	1~3
	P	1~15
太 阳 能 电 池	N	0.1~10
硅可控整流元件	N	9~100(耐压2000V)
	N	150~200(耐压3000V)
	N	200~300(耐压4000V)
小功率整流元件	N	20~30
	P	30~400
中功率元件	N	70~125
	P	100~200
大功率元件	N	50~200
	P	1000~40000
MOS电 路	N(100)	5.5~9.4
LSI电 路	P	8~13
微波大功率PIN管	P	1500~15000
探 测 器	N, P	1000~2000
T T L 路	P	7~15

国际上硅材料专业会议每四年召开一次, 1969年召开了第一次会议, 1973年在美国芝加哥举行了第二次会议, 去年在美国弗城召开的是第三次会议, 到1981年将召开第四次会议。国内有关硅材料会议基本上每二年召开一次, 交流技术, 总结经验, 加强协作, 探讨主要问题为发展硅材料而作出不少贡献。本文集就是最近一次硅材料专业会议的报告的汇编, 使电子材料工业更好地为实现我国四个现代化服务, 使我国的半导体事业在不远的将来赶上和超过世界水平。

二、国外硅材料:

1、多晶硅

根据1977年召开的国际第三次硅材料会议的资料分析,国外多晶硅生产的特点:生产高度集中,产量大,质量基本过关,成本大幅度降低,1975年资本主义国家多晶硅生产量估计在2000吨左右,美国居首位,其次是日本。

目前多晶硅生产仍然以 SiHCl_3 氢还原法(即西门子法)为主,也有少数采用硅烷法或 SiCl_4 氢还原法。硅烷法具有除硼效率高,热分解效率高等优点,美、日非常重视,预计此法将与西门子法并驾齐驱。

多晶硅的纯度已达九个“9”(其中不包括氧、碳含量)。纯度高低主要取决于化学提纯的手段,国外在这方面作出不少努力,在 SiHCl_3 氢还原法四个主要工序中革新工艺、改造设备、努力提高粗馏、精馏效果。 SiHCl_3 和多晶硅的杂质含量达到以下的要求^[2]

表3 半导体级 SiHCl_3 质量

杂质浓度	范围
SiHCl_3	99.9% 最小
SiCl_4	0.01% 最大
碳氢化合物	5ppma 最大*
硼	0.3ppba 最大**
磷	1.5ppba 最大**
砷	0.05ppba 最大**

*化学法

**沉积多晶硅的电测法

表4 多晶硅纯度(PPba)

	直拉用	区熔用
IV族元素	<0.3	<0.1
V族元素	<1.5	<0.3
重金属	<0.1*	
碳	<300**	
氧	<50**	
其它杂质	<0.001*	

*活化分析

**红外检测限

表5 探测器级多晶硅纯度

批号	硼含量(ppba)	施主含量(ppba)
266~1857	0.0176 ± 0.0077	0.164 ± 0.032
266~1884	0.0191 ± 0.0054	0.146 ± 0.034
266~1877	0.0193 ± 0.0055	0.1 ± 0.067

经六~七次区熔后硼含量<0.02ppba(用二探针法测量)

在国外由于多晶硅生产的主要工序都应用电子计算机控制,这为多晶硅向大直径化和长度方向发展创造了有利条件,使硅芯内热式多晶棒的直径一般可控制在220~250mm,其沉积速度在 $0.5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 左右。 $\phi 200\text{mm}$ 的多晶棒沉积时间为数百小时。西德和日本一些厂家在还原炉里使用石英钟罩装置^[4]以此来提高多晶硅质量和节省电力。为了适应单晶大装料的需要,也有直接沉积为块状多晶的。

目前,多晶生产中,用于直拉和区熔的比例大致为80%:20%^[5]。下面我们引用国外

几家代表性厂商的多晶硅规格,美国道康宁公司:纯度相应为 $>2600\ \Omega\cdot\text{cm}$ 和 $>130\ \Omega\cdot\text{cm}$ ^[1]
西德瓦克公司:直径:210mm 长:450~480和900~960mm基硼,电阻率为 $>3000\ \Omega\cdot\text{cm}$,施主含量的电阻率为 $>150\ \Omega\cdot\text{cm}$ ^[1]

表6 日本东洋硅公司生产的多晶硅质量标准^[6]

多 晶 硅	参 数		
	N型电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	P型电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	寿 命(微秒)
直拉用棒	100~150	600~1000	20以上
直拉用棒	无要求	无要求	无要求
区熔棒	280~400	2000~4000	100以上

日本大阪公司对多晶硅的要求,供直拉单晶硅用的多晶硅基硼含量 $<0.15\text{ppb}$,寿命为100~200微秒,对基磷的要求当控制 $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下时用N型100~200 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的多晶。而控制 $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上单晶时用N型200~300 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的多晶。

表7 日本小松多晶硅标准规格^[2]

受主含量 B	$<0.02\text{ppb}$ (相当于P型电阻率20000 $\Omega\cdot\text{cm}$)
施主含量	$<0.11\text{ppb}$ (相当于N型电阻率1000 $\Omega\cdot\text{cm}$)
硅棒直径(mm)	18~100
直径偏差(mm)	直径30以下 <1.5 ,直径50以下 <2.5
无芯滚磨后的直径偏差(mm)	$<\pm 0.2$
硅棒长度(mm)	1000以下
电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	>1000 (N型)
寿命(微秒)	>200
氧含量(原子/ cm^3)	$<1 \times 10^{17}$

该公司吹嘘,保证利用它生产的多晶硅棒可以100%的制备出单晶^[1]

小松电子金属公司是采用硅烷法的唯一厂家。硅烷制取采用特制分子筛(ヒオライト出品),它只能让硅烷通过而将其它杂质吸附,只需在一般硅烷法中引入装填这种分子筛柱即可简单地制备出杂质浓度0.01PPb(纯度11个“9”)以下的硅单晶^[7]。

多晶硅的杂质检验办法主要采用区熔法,在氩气氛下区熔得到单晶,测定其多数载流子浓度,然后在高真空下,区熔若干次,除去硼之外的所有杂质而单独测定其硼含量。在实际工作中往往一次气氛区熔检查样品,用来测定代表性的基硼值。氧、碳含量用红外吸收法间接测定。除此之外则用活化分析直接测定,所以比较正确。扩展电阻法测定多晶电阻率,由于扩展电阻探针很小,故而能测到多晶晶粒,消除了晶界的影响,可以说等于单晶测量,所以用测定载流子浓度来作出多晶硅的质量评价。

国外普遍认为使用硅管代替石英管在器件工艺过程中能减少沾污和热应力,所以在多晶

硅工艺中要沉积不同大小与形状的硅管。但是日本提出异议，他们认为硅管本身极易被沾污，所以反过来它又沾污硅片，反对使用硅管^[4]。

2、直拉单晶硅（CZ单晶）

切克劳斯基发明的直拉法是现今世界上使用最广的一种硅单晶生长方法。粗略估计全世界每年生产CZ单晶在400~1000吨之间。

大多数硅单晶按〈111〉方向拉制，但是按〈100〉方向拉制的单晶也在不断增长，因为〈100〉平面上的表面状态的密度较小，经台面腐蚀后清晰度良好，电阻率径向不均匀较小。

CZ法拉制的单晶是在真空中或惰性气氛下进行，据报道在惰性气氛中获得了极好的拉晶效果，拉晶时炉体内压力为10毛，气体流速为10~20升/分^[1]

表8 贝尔研究所生长掺Sb硅单晶的条件^[2]

序 号	直径 (英寸)	取 向	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	拉 速 (英寸/小时)	晶体转速 (转/分)	坩埚转速 (转/分)
A	2	111	0.013最大	3.5~4	+20	-10
B	2	100	0.020最大	4~4.5	+20	-10
C	3	100	0.020最大	3~3.5	+20	-10

直拉法主要生产中、低阻单晶（ $25 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）并且主要供给集成电路。1965年，国外把直拉单晶限制于生产N型低于 $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 和P型低于 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶。

现在集成电路的集成度每年增大200%，性能指数每年上升150%，所以正朝着超大规模、超高速、和超细加工（微米、亚微米级）方向发展，要求提高电路成品率、可靠性。这样决定和促进了CZ单晶向高纯度，高完整性，高均匀性和大直径方向发展。

显而易见，单晶大直径后，使一个片子上能制作出的器件数（一般称管芯）成比例增多。

例如 $\phi 50 \text{mm}$ 片子如果改成 $\phi 75 \text{mm}$ 的片子，面积为2.25倍而管芯成本降低44%，我们知道单晶边缘由于性能比中心处差故弃而不用，所以从利用率上看也是使用大直径单晶有利，提高了成品率。再从功率器件而言，增大面积（即增大直径）才能提高功率，正因为如此，几年来硅单晶向大直径方向发展，1965年左右开始使用 $\phi 40 \text{mm}$ ，1969年 $\phi 50 \text{mm}$ ，1972年 $\phi 63 \text{mm}$ ，1973年 $\phi 75 \text{mm}$ ，1976年 $\phi 90 \text{mm}$ ，1977年 $\phi 100$ 的硅片^[8]， $\phi 125 \sim \phi 150 \text{mm}$ 硅单晶也可生产。 $\phi 75 \text{mm}$ 的单晶硅长度一般可超过1米。

不言而喻，单晶大直径和拉晶时的大装料有关。十年前，大多数装料为1Kg或1Kg以上，五年前则增加到3Kg，目前的装料量一般为5~15Kg有的达30Kg或更多一些。单晶大直径后，势必牵涉到坩埚直径也要相应增加，设备必须大行程。国外使用的坩埚已有 $\phi 200$ 、250、300、350mm。

为了保证拉晶成功，提高晶体质量与成品率，单晶生长过程必须实现自动控制。从50年代中期开始研究，到71年国际市场上已正式有定型的自动控制单晶炉出售。日本曾统计了单晶直径自动控制的十二种方法，其中有五种已经用作硅单晶直径自动控制，见表9。

经过几年试用，自动控制装置（ADC）中最普遍使用的方法是IBM公司的红外检出机构直径自动控制。此法是用红外探测器聚焦在硅熔体的弯月面光圈上，当直径偏离允许公

表 9

硅单晶直径控制方法的比较表

方 法	直径控制精度 (mm)	适用于	商品	危险性	厂 家
1、VT图象性(可见光、红外光)	$\pm 1 \sim 0.5$	CZ、FZ		无	IBM、东芝、西门子
2、光反射法(测量弯曲部分)	$\pm 1 \sim 0.5$	CZ	有	无	I B M
3、光反射法 (测量液面平坦部分)	$\pm 1 \sim 0.5$	CZ		无	菲利普
4、平衡法	$< \pm 1$	CZ		无	索 尼
5、单晶重量测定法	$\pm 1 \sim 0.5$	CZ(FZ)	有	无	太 仓

差范围时,此信号反馈回来,以调节拉速或炉子功率使直径不变^[5],另一种普遍使用的是称重法,而此法有一定的困难,固液面形状及晶体外缘与液体自由表面的交界形状有某种附加的重量变化。

但是在实际应用中,国外认为在细颈与放肩阶段自控不见得省事,所以采用手控,到了等径收尾阶段,则全部采用自控,日本直拉硅单晶时目前大部分用人工先拉半个小时左右,然后转自控^[4]。

国外大直径单晶生长都是在气氛下进行的,一般都采用氩气顶吹大流量^[4],氩气的作用主要是冷却,而保护作用乃是次要的,为降低单晶成本,国外在生产 $1\Omega\text{cm}$ 以上产品时,把氩气回收、净化、压缩、循环使用,这一套设备装置得到较好的解决,而在生产 $1\Omega\text{cm}$ 以下的低阻单晶时,氩气一般是不回收的。

从最近资料分析,国外直拉大直径的最新工艺是减压拉晶^[4],一面掺氩气,一面抽真空,炉内压力为 10mmHg 柱,它比一般气氛下拉晶节约 $1/3 \sim 2/3$ 的氩气,而且完整性、成品率都较好,也有些资料报道,近来国外广泛使用单晶手动“平肩”工艺^[5],平肩的形成是从熔体中拉制出单晶时,采用慢拉速增大直径,此法优点是花费时间不多,但增加了单晶的理论产率,因为它可使更多的硅得到利用,预料在完善新单晶炉的功率控制系统,必然会使拉制“平肩”工艺更容易一些。

直拉法一个重大进步是“快速放肩”法。当缩颈完毕时,通过调整拉速及热场,使晶体直径迅速增大到所需直径而形成一个急剧转弯的肩部,这样节省了头部材料即增加了有用的单晶重量^[10]。

硅单晶的晶体完整性,目前主要问题是微缺陷,无位错硅单晶都采用达什首先提出的在大生产中应用完善的“缩颈”工艺,据报道,直拉法拉制无位错单晶时,利用 Ω 型结晶前沿(平坦、外边缘宽 $3 \sim 5\text{mm}$ 和熔体部凹些)获得较好结果^[1],也有的建议采用直径大于单晶最大直径二倍的坩埚,CZ法拉制无位错单晶的典型速度为 $1.5 \sim 2.0\text{mm/min}$,放肩角保持接近 180° ^[11]

但是无位错单晶中还存在着各种微缺陷和从石英坩埚熔入的氧、从石墨加热器混入的碳,在CZ单晶中有 $10^{18}/\text{cm}^3$ 氧和 $10^{16}/\text{cm}^3$ 的碳,这些杂质是单晶中出现漩涡之类点缺陷的原因。众所周知,微缺陷对大规模集成电路的制作是不利的,微缺陷顾名思义线度是很小

的，但随着集成度的增加，有的元件就有可能正好做在微缺陷上，那末电路成品率，优品率降低。另一方面，在器件制作过程中陷微缺，会与重金属杂质或其它杂质相互作用而发生结构与形态变化，形成新的二次缺陷，而二次缺陷正是电路报废的主要原因之一。国外对超大规模集成电路微缺陷体密度的要求下降到 $10 \sim 10^2/\text{cm}^3$ 的水平，而目前工艺上只能达到 $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^3$ 的数量级，二者相差甚大，所以国外目前正在研究微缺陷的结构、形成机理及工艺上消除方法。据资料报道国外出现既无位错又无微缺陷的完美晶体，但是我们目前还未弄清是如何制备的，是从熔体中直接生长呢？还是单晶生长后的冷却和热过程中消除的。国外生长的单晶都要在石英管中进行热处理，以消除杂质条纹缺陷。

关于电阻率均匀性问题：

国外对径向电阻率均匀性极为重视，近年来有较大幅度的提高。

表10 国外径向电阻率不均匀性(%)的历年变化^[11]

	60	65	68	69	70	73	75
日本	—	—	<15	<12	<10	—	<8
美国	<30	<20	—	—	<15	—	12~15

美国提出P型单晶电阻率不均匀性少于5%。

由表10所知，国外直拉单晶的径向电阻率均匀度可达10%以下。并且据说微区均匀性也与之相同，也就是说初步消除了杂质条纹。在工艺上采取何种措施尚属不清，据报道是采用偏心拉晶，而且偏心距还很大^[4]，然而我们知道偏心拉晶在解决径向电阻率均匀性问题是良好效果的，如果晶体在明显的不对称热场下生长，晶体几何中心与热场中心不重合势必产生杂质条纹，这样对晶体电阻率微区均匀性不利，这样看来CZ单晶还是回到同心拉晶较合适。

大直径生长的热系统设置，现在趋向是减少熔体的纵向温度梯度。这样可以提高晶体生长速率和减少熔体本身的热搅拌所造成的热不对称现象，有利于减少晶体中杂质条纹和提高晶体的微区均匀性。在措施方面主要有：(1)加强系统的上部保温或减少加热器上部厚度；

(2)使用直径大而高度较小的石英坩；(3)采用低坩位拉晶，拉晶坩位甚至低到加热器高温区中心线和坩坩高度中心线相重合^[4]。

为了研究晶体内部的杂质条纹和微区均匀性问题，美国在无重力环境下的宇宙飞船上第一次拉制一组锗单晶，采用扩展电阻法测定杂质微分凝，说明地面生长的晶体均匀性为15~20%，空间生长的晶体均匀性为3%，这主要消除了重力对分凝的强烈影响。

在直拉设备方面，由于装料量的增加，使炉体不断更新，国外一些单晶炉设备制造厂先后设计试制了一些大容量大直径单晶炉，并有一些定型产品在国际市场上供应，下面这一表是国外典型厂商的大直径单晶炉设备性能参数。

表11、国外直拉单晶炉的设备性能参数^[9]：

在制造大直径单晶炉同时对减少设备的振动引起了极大的注意，所以制造了而且已用于生产的专门电动机，供移动和旋转单晶、坩坩之用^[1]，

国外直拉单晶炉的设备性能参考

表11

单晶直径	Leubold—Heia eus EKZ1600/6000型 (西德)	Vanan2850型 (美国)	Siltec 860型 (美国)	日本真空	Veeco (Modc—11)	CP—8100型 (日本国际电气 公司)
直径自动控制	φ75—100mm 如长度改短,可拉125mm 有	φ75—100mm 最大可拉125mm 有	φ75 —100mm 有	有	有	φ75—125mm 有
加热方式	电阻加热	电阻加热	电阻加热	电阻加热	电阻加热	电阻加热
电源系统	380V 150KVA 50Hz	60KVA, 3 φ 480V	60KVA, 3 φ 480V	80KVA, 1 φ 200V	80KVA, 1 φ 208V	200KVA三相 380或440V
硅投料量	16—20kg最高40kg	15—20kg	8 kg	8 kg或15kg	11kg	16kg或30kg
坩埚尺寸mm	直径200/240/270/300 高度160/200/200/260	φ254—300 1000mm	φ6"8" 或10" 1250mm	φ8" 48"	35"	φ10"或φ12" 1800mm
控制行程	1600mm		0—24转/分	2—40转/分	0—100转/分	3—30转/分
籽晶转速	4—40转/分		0—15" /小时	0.2—4 mm/分 480mm/小时	0—300mm/时	0.5—5 mm/分
拉晶速度	0.2—8 mm/分		0—24转/分	2—40转/分	0—100转/分	3—30转/分
坩埚速度	3—30转/分		0—5"/时	0.03—6 mm/分 145mm/分	0—300mm/时	0.03—1 mm/分
坩埚升速	0.05—7 mm/分					
气	Ar或10 ⁻⁶ mmHg	Ar或真空拉晶 (10 ⁻⁷)	Ar 2800 升/时	Ar或He20—30 升/分	Ar45升/分	Ar
炉膛尺寸	φ600mm		φ20"高24"		φ15", 高16"	φ700×3000mm
主体尺寸	3.5×3.5×7.8m 长×宽×高		140"×38" ×43"	4425×1030 ×900mm	高168"	1800×1600 ×4520mm

据资料^[12]报道:日本CZ单晶硅生产中,直径50mm占25%、直径65mm占30%、直径75mm占30%,拉晶成品率为90%,装料量为8~10Kg的占50%,装料量10~16Kg占20%;8Kg装料量以下的占30%。在无位错单晶中不鼓苞的采用〈111〉生长,希望偏角在1'以内,N型单晶最大电阻率为50Ω·cm,电阻率不均匀Δρ15%,位错<500/cm²,氧含量在10¹⁷⁻¹⁸/cm³,一般产品售价为100~120日元/克。

国外一些直拉单晶质量。

表12 直拉单晶硅的参数^[2]

直 径 (mm)	15~220
长 度 (mm)	75mm直径的晶体长度为 900mm以上
装 料 量 (kg)	14~24
氧 含 量 (1/cm ³)	5 × 10 ¹⁷ ~1.5 × 10 ¹⁸
成 品 率 (%)	80
寿 命	高阻寿命相当于电阻率值
径向电阻率不均匀率(%)	10~15

表13 日本东洋硅野田工厂单晶硅规格表^[6]

型 号	直 径 (mm)	电 阻 率 (Ω·cm)	寿 命 (μs)	氧 含 量 (个/cm ³)	电 阻 率 不 均 匀 度 (%)	位 错 密 度 (个/cm ²)
N	75	<0.02		1.8 × 10 ¹⁷	15	<5 × 10 ³
N	75	2~20	>20	1.8 × 10 ¹⁷	20	<5 × 10 ³
P	52	<0.02		1.8 × 10 ¹⁷	10~15	<5 × 10 ³
P	52	2~40	>20	1.8 × 10 ¹⁷	15~20	<5 × 10 ³
N	32 ± 1	100~400	≥500	≤1 × 10 ¹⁶	<10	<5 × 10 ²
	40 ± 1.5	100~400			<10	<5 × 10 ²
P	50 ± 2	1000	≥200	≤1 × 10 ¹⁶	<10	<5 × 10 ²

表14 太阪钛公司
硅单晶直径误差表^[6]

直 径	38	43	50	60	75
误 差	<± 2	<± 2	<± 2	<± 3	<± 3

该公司直拉单晶氧含量(1~5) × 10¹⁷/cm³,含碳量2 × 10¹⁶~5 × 10¹⁷/cm³

FZ单晶中氧含量2 × 10¹⁶/cm³,碳含量2 × 10¹⁶~1 × 10¹⁸/cm³。该公司硅单晶的电阻率>10Ω·cm时才测寿命,电阻率在10~300Ω·cm时寿命一般>10微秒,

电阻率在30~50Ω·cm时寿命>30微秒。而无位错硅单晶占大多数,其位错密度一般小于5 × 10²/cm²,有位错直拉硅单晶的位错密度一般为3~5 × 10³/cm²。^[6]

目前国外大直径硅单晶(>φ75mm)的质量标准如下:^[9]

氧含量<5 × 10¹⁷cm⁻³

碳含量2 × 10¹⁷cm⁻³

截面电阻率均匀性 $<\pm 8\%$

旋涡花纹 无

镜面硅片的平行度 $<10\mu\text{m}$ 。

镜面硅片的表面粗糙度 $<0.1\mu\text{m}$

位错密度 $<300/\text{cm}^2$ (要求全部均匀分布)

条质花纹 无或少量,

镜面硅片的平坦度 $<1\mu\text{m}$

3、区熔单晶硅(FZ单晶)

用区熔法生长单晶硅比直拉法迟,从1970年以来,区熔法才得到迅速发展,目前所处地位仅次于直拉法,它是大规模生产单晶硅的一种重要方法,世界上每年用FZ单晶在100~200吨之间。

区熔法也和直拉法一样,目前正朝着继续增大直径,改善晶体结构完整性和杂质分布均匀性方向发展。最近区熔法的主要成绩是制成了 $\phi 75\sim 100\text{mm}$ 的无位错单晶硅。 $\phi 75\text{FZ}$ 单晶已能稳定生产,实际应用大多为 $\phi 50$ 左右的晶体。气氛下,FZ单晶电阻率在 $10\sim 200\Omega\cdot\text{cm}$ 之间, $\text{O}_2\leq 1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 N_2 和C总含量 $\leq 2\times 10^{17}/\text{cm}^3$ [4]

为提高工艺过程稳定性,采用了自动化装置。供熔区的功率可保持在 $\pm 0.5\%$,拉速和转速的精确度可分别保持在 1% 和 5% 。总的结果,可获得直径控制在 $<2\%$ 的FZ单晶。关于区熔自控制系统资料,公开可得到的很少。

同直拉法一样,区熔法生长无位错晶体已相当成熟,通常无位错单晶的拉速为 $2.5\sim 4.1\text{mm}/\text{min}$,转速 $5\sim 10$ 转/分 [1],但是消除微缺陷改善电阻率均匀性,仍然是一个问题。为改善电阻率均匀性,试用了所谓压粗生长法即使融带的上下轴错开,以制成大直径单晶的方法 [13],而且区熔炉都设有下轴摆动机构,(特别对大直径单晶)使在晶体生长过程中加强搅拌,以改善杂质分布均匀性,在实际生产中已经得到满意的结果。 ΔP 可达到 $\leq 10\%$ 。 [4] [5]

区熔单晶硅大多是高阻的。因此要扩大FZ单晶硅的应用范围,目前还必须解决以下几个问题:(1)区熔重掺技术(2)用区熔法生长MOS器件的 $\langle 100 \rangle$ 单晶。国外有用 $\langle 115 \rangle$ 生长代替 $\langle 100 \rangle$ 生长, [4] (3)成本问题,日本于74年经过种种努力已经使低阻FZ单晶成本降低到CZ单晶差不多 [4]。西德瓦克公司也宣称FZ与CZ单晶成本相当。在此顺便说一下,FZ法与CZ法的比较,除了上述三点外,还有(1)CZ单晶直径比FZ单晶大一些,直拉法易拉制出 $\phi 100\sim \phi 125\text{mm}$ 单晶,而FZ法一般 ϕ 为 75mm ,如器件生产要求更大直径的话,则直拉法能满足之,而区熔法如满足大直径的话,所需要电力是惊人的。CZ单晶因氧、碳含量比FZ单晶高 $1\sim 2$ 数量级,从坩埚中引入一些杂质,纯度较低,FZ单晶少子寿命则长得多。(3)CZ单晶电阻率一般在 $25\Omega\cdot\text{cm}$ 以下或更低一些作晶体管、二极管、集成电路用,而FZ单晶中使用量最大的电阻率范围在 $10\sim 200\Omega\cdot\text{cm}$,而用在耐压,整流器可控硅等方面,也可制备晶体管和二极管,据说,西德瓦克公司已用中子掺杂 $\phi 75\text{mm}$ 电阻率为 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 左右的FZ硅片,能用于集成电路 [14]。(4)CZ法中掺杂剂是以元素或母合金形式掺入。现今有一种炉内气氛减压法掺杂 [5],此种工艺尚未广泛应用。

FZ法中掺杂是在多晶制备时以气相掺入法掺入或者采用掺杂到硅芯中(Sl in法)去的方法。为了克服其了解最终掺杂准确度的时间长而采用将掺杂剂插入多晶棒小缝中,但重复性差,目前广泛使用的是往熔区连续掺入用惰性气体稀释的磷烷或硼烷法 [5]。可制得电阻率均匀分布的FZ单晶。近来将固体掺杂改变为气相掺杂 [5],这种方法已掺制电阻率高达

30000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的材料^[5]。

现在发明了能得到电阻率非常均匀的“NTD”法（中子嬗变掺杂法）。此法是将2000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的超高纯区熔单晶放入原子反应堆中进行中子辐照。由于硅中含有三种稳定的同位素 Si^{28} （天然含量92.27%； Si^{29} （4.68%）； Si^{30} （3.050%）； Si^{30} 可俘获一热中子变为不稳定的同位素 Si^{31} ，它以2.62小时的半衰期放出 β 粒子变为稳定的同位素 P^{31} （起施主的作用）。由于 Si^{30} 是均匀分布在硅单晶中，所以 P^{31} 也均匀分布，这样单晶电阻率就均匀了^[15]。

硅材料产品的另一方面，是用于探测器级的FZ高阻单晶硅。于 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 托，真空下多次区熔，晶体氧含量可降到 $10^{15}/\text{cm}^3$ 且易得低补偿晶体，电阻率高达15000~30000 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，为了避免对硅棒的沾污，真空区熔前还把线圈炉膛等清洗干净，在高真空下先蒸发一层粘附比较稳定的硅膜，然后在高真空下，区熔七次可得电阻率达20000 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，补偿度为 ≤ 0.2 的P型高阻FZ单晶^[4]。

表15 1.06微米探测器区熔单晶质量参数^[2]

N型 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	9000~15000
P型 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	15000~30000(22000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 时B含量约为 $7 \times 10^{11}/\text{cm}^3$)
补 偿 度	$\frac{\text{施主}}{\text{受主}} < 0.2$
真 空 度(\text{托})	10^{-8}
氧 含 量	$< 20 \sim 50 \text{ppba}$ (液氮下用光吸收法的检测限)
籽 晶 偏 离 度	$< 1^\circ$

据资料^[12]报导日本FZ单晶的生产情况， $\phi 40\text{mm}$ 以下的占30%， $\phi 50\text{mm}$ 的占50%， $\phi 50 \sim 70\text{mm}$ 的单晶占10%， $\phi 75\text{mm}$ 的占10%，成品率为45%，无位错FZ单晶都鼓苞，但是不希望鼓苞。FZ单晶质量水平，N型单晶最大电阻率为500 $\Omega \cdot \text{cm}$ ， $\Delta \rho 8\%$ ，位错密度 $< 100/\text{cm}^2$ 氧含量 $10^{14} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$ ，一般产品售价为250~400日元/克。

表16 FZ单晶的参数^[2]

直 径 (mm)	75~100
$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	0.1~30000
氧 含 量($1/\text{cm}^3$)	$5 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{18}$
径向电阻率不均匀率(%)	10

区熔单晶设备不象直拉单晶炉那样在公开市场出售的，区熔炉多数按用户提出要求制造。日本国际电气公司用的一台最新设备， $\phi 75$ 长1200的无位错单晶设备输出功率为30千伏安工作频率为3.7兆周高5.1米，上连杆行程1.2米，下连杆行程1.3米^[1]。

4. 其他硅单晶生长法：

除了直拉法和区熔法外，为了寻求更好制备硅单晶的方法，在过去十年中，国外进行了许多探索性试验，这些方法包括：

(1) 电子束法和冷坩埚法：拉出单晶的熔浴是被固体硅而不是被石英坩埚全部包围，这样既具有直拉单晶的形状，又具有区熔单晶的纯度，已获得 $\phi 40\text{mm}$ 的单晶^[5]。

(2) EFG法及横拉片状单晶法：是通过悬浮在熔体上的模子将熔融的硅拉出来^[5]。

1975年日本东芝陶瓷公司介绍的横拉片状单晶法的工艺流程（无说明基本原理）与1973年美国专利N0375967的介绍相似。

（3）热交换器拉晶法即 Schmid—Viechnicki法^[5]，将一坩埚料熔化，在坩埚底部装上一根籽晶作为固体通过热交换器的控制使熔体在籽晶上生长单晶。

（4）晶须法。

（5）化学汽相沉积法。

上述方法中EFG法和模拉片状单晶法研究较多，主要用于制造太阳能电池。日本用EFG法拉出了厚0.2~0.3mm宽24~25mm ρ 0.5~5 Ωcm μ 150~300 $\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 、少子扩散长度50微米的硅带，其拉速为18~25mm/分、带长达10米以上，用这种硅带制作太阳能电池转换效率最大为10%（平均8%），美国用EFG法生长19.8米的连续片状单晶，生长速度19~20mm/分，带宽25.4mm厚0.20~0.25mm，制成太阳能电池的转换效率达8~10%。据说美国有一公司，此法已接近工业化水平^[2]。

5. 硅外延材料、硅片。

硅外延材料在总生产量中占有重要地位，外延片的市场价格比硅片大约贵一倍、如美Semimetals Inc公司出售的 ϕ 76mm经过研磨的硅片，价格是8~12美元/片，而硅外延片售价则为20美元/片^[1]。

硅外延片基本上采用 SiCl_4 氢还原或硅烷热分解法，但有文献报导，用二氯硅烷生产N型和P型外延片也获得良好的效果。现能制得 ϕ 76mm薄片，每批厚度不均匀率为5%（在厚度为10微米的情况下）电阻率精确度为5%、Magnum100型最新外延设备，生产能力对于直径75mm的为300片/时以上^[1]。

据资料^[12]报导日本硅外延材料情况如下：

（1）每炉容量 ϕ 75mm 40片（横式、采用矩形管长12米，基座长1米多（基座里层镀 $\alpha\text{-SiC}$ ，外层镀 $\beta\text{-SiC}$ ）炉子功率75KW。

（2）本征电阻率： SiCl_4 法为200 Ωcm ，控制掺杂时可获500 Ωcm （西译润一谈能到1000 Ωcm 左右）； SiH_4 法为30 Ωcm ，控制掺杂时可获8 Ωcm 。

（3）电阻率均匀性：

I 一片中 $\Delta\rho$ 最好3%，平均5%

II 一炉中 $\Delta\rho$ 最好5%，平均7%

III 炉与炉之间 $\Delta\rho$ 最好5%，平均10%

（4）* 厚度均匀性：

I 一片中 $\Delta\mu\pm 4\%$

II 一炉中 $\Delta\mu\pm 6\%$

III 炉与炉之间 $\Delta\mu\pm 8\%$ 。

国外生产单晶硅的工厂均以硅片形状出售。

用带型无心磨床或轮型有心磨床研磨，六年前常用的无心磨床现在大部分更新为数字控制的砂轮磨床，后者能较好地控制晶体尺寸，表面损伤也较小，自动控制磨

* 此项为日本国际电器公司以 SiCl_4 生长的外延片数据。[6]

床每次去除量均匀,这样减少了晶体损伤的深度。随着单晶直径的大型化,主要采用内圆金刚石切割机(2000~2500转/分,刀片直径16英寸,内径6英寸)切割晶体,每片切割损失约为0.010英寸,切正 $\langle 111 \rangle$ 和正 $\langle 100 \rangle$ 偏离 $\pm 1^\circ$,切偏 $\langle 111 \rangle$,切偏 $3 \pm 0.5^\circ$ 。过去几年主要改进机器,刀片的构造和切割工艺^[2]

切片后,为了使厚度和表面状态均匀,要进行研磨一般采用单面研磨,最近用所谓无蜡法,进行双面研磨,以及用真空吸附硅片进行单面研磨^[8]。

为了切割大直径单晶,生产了专门设备,如美国有家工厂生产一台MC600型装置,能把长500mm ϕ 150mm单晶切割成片^[1]。

研磨后,用SiO₂粉末碱性悬浮液进行化学机械抛光制作镜面,有平面抛光和最近提出的双面抛光及正在研究的用无蜡双面抛光^[8]。

切磨抛等机械加工的工序技术问题是厚度误差的控制、片弯曲度的控制和背面处理。这方面的许多技术研究取得不少进展,但比单晶制备投入的力量来说,显然是薄弱的。

1974年,单晶硅磨片总产量中的90%是 ϕ 50和 ϕ 76mm,1975年开始,美国、西德开始生产 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ N型和P型直径100mm的直拉单晶硅片,而到1980年计划生产直径125mm的硅片。硅片成本与直径成正比,例如, ϕ 76mm硅片价格为6.07美元/片,然而质量相同,直径为82.5mm的为7.08美元/片,直径100mm的性能单独商定的硅片价格为12.6美元/片^[1]

日本硅片出厂规格^[12]

- (1)晶向 $\langle 111 \rangle \pm 2^\circ$ (2)电阻率均匀性 $\Delta\rho \pm 15\%$ (3)位错密度500/cm²
(4)弯曲度: $< 10\mu$ (正反面中心测量的厚度差)。

国外十分重视半导体硅生产的标准化,因为他们的生产日趋成熟,1975年9月17日美国硅片按SEMI(半导体设备和材料学会)标准。日本按JEIDA(日本电子工业振兴会)标准。但器件厂和材料厂提出的标准还未统一。美国所有工厂和欧州及亚州许多国家都采用SEMI标准。除了硅片尺寸,标准还规定划片位置,按此位置确定导电类型和晶向。

表17 硅片典型规格历年变化^[10]

	1960	1965	1970	1975
圆片直径(mm)	(12~25)	(25~50)	(50~75)	(75~100)
厚度(mm)	0.1~0.2	0.25	0.4	0.4~0.6
径向电阻率梯度(%)	30	20	15	12~15
位错密度(个/cm ²)	50000	10000	1000	< 500
表面完整性(μ m)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	无损伤	无损伤
晶体重量(kg)	0.2	1	4	≥ 12

最近推广一种硅片再生产工艺:把制备器件过程中报废的材料再利用。这种再生硅片的价格比新的便宜30~50%,此外再生硅片的金属氧化物半导体(MOS)结构的合格率也高,除了硅片区熔再生法以外^[1],再生工艺的详情未见报导。