

日本半导体材料硅資料汇编

(内部資料)

上海金属加工厂
上海市有色金属研究所^編

上海科学技术情报研究所

1965年4月

日本半导体材料硅資料汇编(内部)

編輯者 上海金属加工厂
上海市有色金属研究所
出版者 上海科学技术情报研究所
印刷者 上海市印刷三厂
发行处 上海科学技术情报研究所
开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印張 $15 \frac{3}{16}$ 字数 38 万

印数: 1—700

1965 年 4 月出版

工本費: 2.40 元

內 容 提 要

本书主要介绍了目前日本有关硅材料工业及设备。包括日本硅工业发展情况;拉制单晶的工艺及设备;悬浮区熔的工艺及设备;扩散工艺及设备;物理测试及其他等六部分。着重阐述了拉制单晶的工艺及设备,如日本气氛拉晶工艺:控制生长速度及气氛掺杂等具体方法,并详细介绍了一套高精度的温度自动控制系统。悬浮区熔部分比较详细的介绍了电气控制系统,同时还在物理测试部分介绍了曾获得较高评价的寿命测试仪器。除化学提纯外本汇编所涉及的内容较广泛。

前 言

最近 we 有机会和日本部分从事半导体材料硅工作的技术人员接触,进行了几次技术交流,同时见到一些有关的设备和资料,有一定的启发和帮助,为了让这部分资料能发挥更大作用,因此组织了一部分力量进行整理编写,我们的目的是想通过本书向读者介绍一些目前日本有关硅材料工业的情况和设备,仅供从事这部分工作的同志们参考。

全书包括日本硅工业发展情况;拉制单晶的工艺及设备;悬浮区熔的工艺及设备;扩散工艺及设备;物理测试以及其它等六部分。

第一部分日本硅工业发展情况,资料大都从日方技术人员几次座谈记录整理,一部分在日本各企业的产品说明书中摘取,没有经过仔细核对,只能供读者作为参考。

第二部分是本书比较重要的部分,在这部分中不仅介绍了日本气氛拉晶的工艺,如控制生长速度以及气氛掺杂等具体方法,同时还详细介绍了一套高精度的温度自动控制系统(误差为 $1420^{\circ}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$),这套系统虽然不是最先进的,但尚属中上等水平,目前还很受重视,对从事温度自动控制工作的同志,会有一定帮助。

悬浮区熔也是大家最感兴趣的,尤其是大真空式的悬浮区熔设备,可惜这次收集资料不多,大部分也是根据几次座谈整理而出,比较详细的介绍了电气控制系统。在扩散部分还介绍了一套开、关(ON/off)型的温度控制器。关于测试方面只谈了寿命和电阻率测试仪器,其中以寿命测试仪器比较好。最后谈了其他和半导体材料工业有关的情况,总的来讲内容比较广泛。

然而须要提出的是化学提纯这部分是硅材料制备的重要环节之一,日本目前高纯硅最低含硼量是 $0.03-0.05 \text{ p. p. b.}$,一般都在 0.5 p. p. b. 以下,所以根本不用物理提纯。悬浮区熔的主要任务是制备大直径,高品位的单晶。遗憾的是这次接触的日本技术人员中全是从事设备及物理部分工作的。因而化学部分也了解得不多,无法获得资料,所以这部分谈得很少。

本书的原始资料系在上海市的有关领导下,组织十多名工程技术人员与日方技术人员交流,根据交流中的点滴资料汇集而成。葛涛同志组织编辑、校阅,并译进了部分资料。情报工艺方面由汪佩莲、夏锦祿同志执笔整理。设备方面袁振华执笔。在整理过程中曾得到原来参加交流的同志们和有关单位的大力协助和支持,借此表示谢意。

由于时间仓促,人力有限,大部分资料未经过验证,再加上我们水平不高,缺点和谬误难免,敬希读者提出批评和指教。

编 者 1964. 4.

目 录

第一部分 日本半导体硅工业的发展及有关情况

§ 1. 日本半导体硅工业发展简史	1
§ 2. 日本现在生产高纯硅的几种方法	2
§ 3. 日本生产硅的工厂情况及现有水平	3
§ 4. 拉制单晶的一些辅助材料	12

第二部分 拉制法制硅单晶的工艺及设备

第一章 在氩气氛下拉制硅单晶	14
§ 1. 概况	14
§ 2. 操作工艺	14
§ 3. 拉晶的操作过程	17
§ 4. 在氩气氛下拉制硅单晶的掺杂技术	19
附录 I 图解半导体掺杂概念	28
第二章 硅单晶拉制 (C. Z.) 设备 (单晶炉)	38
§ 1. 高频炉	38
§ 2. 高灵敏度温度自动控制系统	45
§ 3. 温度自动记录系统	60
§ 4. 单晶拉制炉的驱动单元	70

第三部分 悬浮法制备硅单晶的工艺及设备

第一章 利用悬浮区域熔炼法制备硅单晶	79
§ 1. 概述	79
§ 2. 悬浮区域熔炼的一些问题	79
§ 3. 单晶的生长及杂质的控制	81
第二章 悬浮区域熔炼设备	92
§ 1. 概述	92
§ 2. 内热型悬浮区域熔炼炉 (F-294型)	92
§ 3. 外热型悬浮区域熔炼炉	103
附录 II 无坩埚区域熔炼 (悬浮区熔)	104

第四部分 扩散工艺及设备

第一章 用扩散法制造 P-N 结	112
§ 1. 扩散的基本概念	112
§ 2. 扩散工艺	112
第二章 扩散炉	113
§ 1. 概述	113
§ 2. 扩散炉炉体	115
§ 3. 温度控制系统	115
附录 III 扩散炉	125

第五部分 半导体材料电阻率和寿命的测试设备

第一章 硅材料电阻率的测试	129
§ 1. RM-1A 电阻率测试仪	129
§ 2. RM-2 电阻率测试仪	132
§ 3. RM-3 电阻率测试仪	135
第二章 半导体材料寿命测试设备	139
§ 1. 概述	139
§ 2. 线路图简介	140
§ 3. 测量方法	143

第六部分 有关半导体技术的一些问题

§ 1. 外延生长法	145
§ 2. 枝蔓状结晶的生长	146
§ 3. 金属间化合物半导体	146
§ 4. 氩气的提纯和纯水的制取	147
§ 5. 位错的测定	148
§ 6. 单晶的切片、磨片技术(简)	149

第一部分 日本半导体硅工业的发展及有关情况

§ 1. 日本半导体硅工业发展简史

日本有关半导体的工作是从 1953 年开始,当时东京通讯工业株式会社 Song 公司从比利时进口氧化锗然后自己还原成锗。最初对半导体研究较多的是东北鲜台大学、电气通讯研究所和东京电气试验所(该两所属通商产业省管理)。这些单位进行了大量的半导体理论研究工作和试验工作。

1954年,东京通讯工业公司经理井深大第一个从美国输入专利和成套设备、技术,用于制造锗晶体管,半导体收音机。由于半导体收音机在日本市场出现,轰动日本,因此 Song 公司赚得了高额利润。资本家为了相互竞争,需要不断提高水平所以从利润中抽出 10% 成立了研究所,当时日本也有一些国家研究所,研究人员的水平较高,博士很多。但由于受到各种限制,无论在人力、物力或资金方面都不及各大公司研究所,工作较难开展,在这种情况下,各种厂商就利用了自己的资金帮助国立研究所的研究员来建立研究工作,这样相互结合以后,工作进展较快,首先发展了半导体器件,数量逐步增长,尤其晶体管一项,产量超过了美国,但品种只能满足一般民用需要。

在半导体材料硅的制取方面,日本进行得比较晚,1958 年国内整流器大量生产以后,材料工作才开始进行试制,满足不了器件的需要,而当时其他国家(如美国,西德,法国等),硅已经投入工业化生产,所以器件制造厂所用材料需大量从国外输入,日本历年来硅材料输入情况如表 1-1 所示:

表1-1 历年来日本高纯硅输入变化

进口年份	多 晶 (公斤)	单 晶 (公斤)	合 计 (公斤)	金 额 (美金)
1956	20.0	19.0	39.0	
1957	277.1	29.0	306.1	
1958	395.5	47.9	443.4	
1959	770.5	549.1	1319.6	2,040,550
1960	488.6	239.3	827.9	1,171,497
1961	15.0	539.0	554.0	1,367,365
1962		120.8		254,748

从上表可以看出: 1956 年以后,进口硅材料每年大量增长,1959 年进口量达到顶峰,日本当局看到这种情况对日本不利,因此通产省重工业局组织了七家公司(日窒、东海电极、大阪钛、小松、信越、电子金属、国际电气)进行大量试验研究工作:先从美国进口多晶硅来拉单晶,同时又从国外,如西德、法国等输入成套设备及技术制造高纯硅(多晶),1960—1961 年,这七家公司相继装配完成,并生产出一定数量的多晶硅(见表 1-2),无论质量和价格方面都能和进口的相竞争。1962 年单晶也达到了相当高的水平。几年来由一个不能生产半导体硅的国家,经过摸索和学习,逐步赶上世界先进行列,目前生产水平仅次于美国。

表1-2 日本历年来生产多晶硅情况

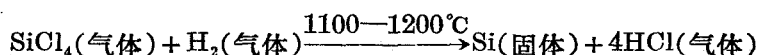
年	1959	1960	1961	1962
生产量(公斤)	570	2308	3920	6000

§ 2. 日本现在生产高纯硅的几种方法

日本生产多晶硅的工厂有六个。生产出来的多晶可分为块状和棒状两种。各厂制造方法不同。产品也各有其特点,现分别叙述如下:

一、四氯化硅用锌及氢还原法

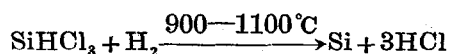
日本最早用的方法是 SiCl_4 用 Zn 还原,这是美国杜邦(Dopunt)公司的方法,还原出来产品含硼量很高。目前日本已不采用,原因是 Zn 的质量不高,不易提纯。后来改用 SiCl_4 用 H_2 还原,由于 H_2 的纯度比较容易保证,具体反应方程如下:



还原出来的硅可沉积在石英管壁上,也可以沉积在钼丝、钼棒或者特制的硅棒上,成品可以是块状也可以是棒状。但用这方法还原出来的硅品位较低,只能供太阳能电池及一般整流器用。

二、三氯氢硅用氢还原法(西门子法)

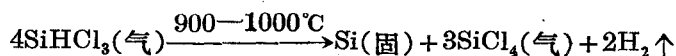
高品位的一般采用 $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ 还原法,此法为西德西门子(Siemens)公司首创,因为 SiHCl_3 沸点比 SiCl_4 低,硼及其它杂质容易去掉,精制容易,具体反应方程如下:



反应时是将还原出来的固体 Si 沉积在加热到 $1000-1150^\circ\text{C}$ 左右的硅棒上,所以还原出来的产品主要是棒状,可以直接进行区域精炼。

三、三氯氢硅热分解法(派西奈法)

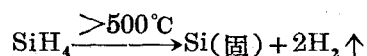
SiHCl_3 除用 H_2 还原外还可以采用热分解法,此法由法国派西奈(Pechiney)公司发明,主要反应方程如下:



SiHCl_3 通入石英管时用 H_2 或者 Ar 作为载体,石英管外部加热到 1250°C 左右,分解出来的固体硅即沉积在石英管内壁上。反应完后即用氢氟酸(HF)将石英管腐蚀,此法制成的多晶硅性能不一致,近管壁部分的硅性能不好,因为石英中含有硼,会引入到多晶硅中降低其品位,离管壁越远越好。这样出来的产品一般为块状,但需要时也可以加工为棒状供悬浮区熔用。

四、四氢化硅(硅烷)热分解法

除以上几种方法外,日本还采用 SiH_4 热分解法(此法又称 I. S. E. 法)。 SiH_4 通过 Ar 作为载体,在 $600-1200^\circ\text{C}$ 下进行分解,具体反应式如下:



分解出来的固体硅可以沉积在加热到 1100—1200℃ 的石英管内壁上,也可以沉积在钼丝或钨丝上,但这样都会被沾污,影响纯度,所以直接沉积在硅棒上是最理想的。

用 SiH_4 热分解法制得的高纯硅, P 型电阻率可达 3000 欧姆·厘米以上,含硼量极少,产品比 Siemens 法好,缺点是容易爆炸,危险性较大。

除上面介绍的几种方法外,据日方讲:和 Siemens 法相似的还有大阪法,还原是一样的,但到制棒时和 Siemens 法有些不同,但具体情况不太详细。

§ 3. 日本生产硅的工厂情况及现有水平

日本目前生产多晶和单晶的工厂主要有七家,现分别介绍如下:

一、信越化学工业公司

位于离东京 300 公里左右的信越长野县。该公司与西德 Siemens 公司合作,主要技术,多晶制造设备及单晶制造设备 (F. Z. 炉) 全由 Siemens 公司制造,1960 年投入生产。信越原来是生产硅有机化合物,现在即利用生产中的副产品 SiHCl_3 作为高纯硅的原料,也生产单晶硅,以无坩埚区熔 (F. Z.) 为主。目前生产能力为单晶 720 公斤/年,多晶 1500 公斤/年 (亦有说单晶 1000 公斤/年,多晶 3000 公斤/年),单晶的产量在日本是最大的,但据说现在只有 180 公斤/年。从生产角度来衡量,该公司比 Siemens 和美国各公司都优越一些。

该公司硅厂投资金额为三亿伍千万日元,技术人员 20 人,生产工人 180 人,工人文化程度为高中毕业,并经过集训。

厂房情况是无窗、密封、恒温、恒湿。人员进厂先经除尘。厂房建于田园地带,环境清洁,厂内使用的原料及工具进厂时都用衍射光栅光谱仪 (岛津 GE-340) 进行分析,灵敏度为 1 p. p. m.

该厂半导体部分产品如表 1—3 所示。

该厂具体生产流程如下:

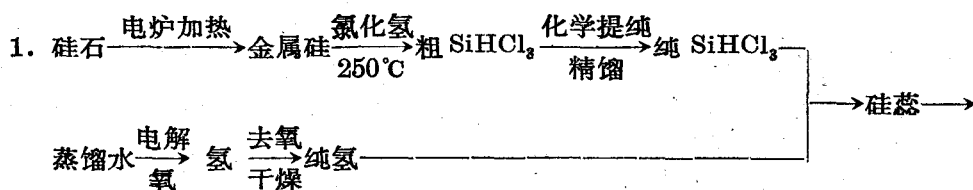


表1-3 信越化学工业公司高纯硅产品说明

	制备方法	导电型号	电阻率(欧姆·厘米)	寿命 (微秒)	直径(毫米)	长度(毫米)
单 晶	悬浮区熔法	N	0.1—20	—	标 准	不小于
		N	20—50	50	22.0±1	50
		N	50—100	100		
		N	100以上	200		
		P	20以下	—		
		P	20—50	50		
		P	50—1000	100		
		P	1000—5000	500		
	熔体拉制法 (直拉法)	N	0.001—10	—	标 准	不小于
		N	10—50	30	25.0±2	30
		N	50以上	50		

	形 状	杂 质 含 量	电阻率(欧姆·厘米)	直径(毫米)	长度(毫米)
多 晶	棒	硼=0.2 p. p. b>	1000	18—25	200—350
	棒	硼	根据需要	18—25	200—350
	棒	磷	根据需要	18—25	200—350
	短棒(段)	—	—	18—40	30—50
	”	—	—	18—25	20—50
	”	磷 200 p. p. b>	—	18—25	20—50
	形 状	型 号	研 磨 粒 度	厚度(毫米)	允许误差(毫米)
薄 片	片	N(F. Z.)	600#, 800#, 1200#	0.2—0.5	±0.02
	片	N(C. Z.)	600#, 800#, 1200#	0.2—0.5	±0.02

硅 蕊 $\xrightarrow{\text{H}_2 \text{ 还原}}$ 高纯硅棒 $\rightarrow$ 无坩埚区域提纯 $\rightarrow$ 超高纯硅 $\rightarrow$ 单晶硅 $\rightarrow$ 制品
 $\nwarrow$ 硅沉积

2. SiHCl_3 的合成

(1) 原料

硅 用碳还原氧化硅制得金属硅,并将其粉碎成 300 目即可使用。

HCl 电解食盐生成氯气再与氢合成氯化氢 (HCl),要求不含有碳氢化合物。对水份要求不十分严格。

(2) 设备及反应条件

采用沸腾层方法 硅从上加入, HCl 从下吹进使硅粉流动,反应器内有搅拌器,使反应更完全,上部广口用来收集被吹出的硅粉,温度控制全部自动化。反应温度为 $250-350^\circ\text{C}$,由温度来决定反应生成物中的 SiCl_4 和 SiHCl_3 的量,一般 SiHCl_3 占 60—90%。

3. SiHCl_3 的提纯

(1) 精馏 共经三次精馏,精馏塔用特殊的不锈钢制成,可能有塑料衬里 (lining),第一台为筛板塔,高 30 米,直径 30 厘米,共 300 块筛板,外带真空保温套。精馏塔密封性很好,工作时都是连在一起的,开始工作时要洗一次,停炉时也要洗,洗时用氮保护以免空气引入。三次精馏都连在一起,但可以拆开。馏出的 SiHCl_3 用不锈钢容器储存;只要操作小心,注意避免潮湿,就不致于生成 HCl 而腐蚀容器。精馏塔有好几组。

(2) 特殊处理 有关去“P”和“B”的专利很多,如加水分解,加腈等,但日方没有具体介绍。

(3) 达到纯度 经上述提纯过的 SiHCl_3 还原成硅棒,再经 4 次无坩埚区熔制得单晶,电阻率达到 P 型 2000 欧姆·厘米左右(根据另一技术人员介绍为 10000—20000 欧姆·厘米相当于含硼量 0.03 p. p. b.)。

该公司研究过比色法分析 SiHCl_3 ,其灵敏度对磷为 1—0.1 p. p. m,对硼为 1 p. p. m,对砷为 0.1 p. p. m,因为现在原料中所含硼、磷浓度已低于此数,所以不再进行化学分析,而是通过一次区熔后测得单晶的电阻率来检验。

4. 氢的提纯 用电解水(加 NaOH) 的方法制氢,其纯度为 99.98%。氢经过钨接触剂

除氧,然后用硅胶、硅酸铝分子筛吸水,用露点法测定水份,一般在 $-50-60^{\circ}\text{C}$ 之间,据日方技术员本人的经验是 -30°C 以上。分子筛是进口的硅酸铝。分子筛及装去氧剂的密封容器是从美国进口,露点计由日本自造,液氮设备是荷兰进口的。

5. SiHCl_3 氢还原 还原中信越采用了全套 Siemens 的技术,设备由日本自造,具体如图 1-1 所示,炉体用石英或水冷金属(银或不锈钢),石英要经常换,电极密封不是关键,硅蕊一般采用区域提纯的,直径为 $\phi 5$ 毫米,也研究过直接由还原出来的高纯硅切成,但未实用。还原时用几根蕊子串联(如图 1-2),在蕊子上通过电流,还原温度为 $1150-1250^{\circ}\text{C}$,混合气中加入少量 SiCl_4 就能抑制付反应:

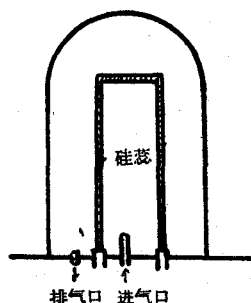


图1-1 还原炉示意图

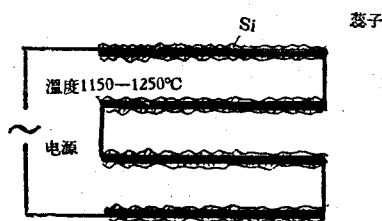
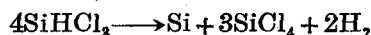


图1-2 多硅蕊还原示意图



从而提高 SiHCl_3 实收率。

氢与 SiHCl_3 的克分子比在 10—120 之间, SiHCl_3 太稀时则浪费 H_2 , 太浓时则 SiHCl_3 利用率低。

此法与 H_2 还原 SiCl_4 相比,同样要达到 50% 的利用率,则 $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 20$ $\text{H}_2/\text{SiHCl}_3 = 10$ 这就是 H_2 还原 SiHCl_3 的优点所在。

尾气用气体色谱分离法进行分析。

据日方技术人员讲: 还原一炉可得 40 公斤高纯硅。

还原区熔在同一设备中进行的方法也研究过,但尚未应用。

6. 无坩埚区熔法 信越采用的是大真空室(真空度达 10^{-5} 毫米汞柱)动样品的区熔炉,设备是采用 Siemens 公司(也有说是仿 Siemens 式的)的。

多晶经一次区熔后为 N 型,第二、三次区熔为 N-P 混合型,第四次为 P 型,再提纯几次电阻率就不变了。提纯后产品最佳值: 电阻率 10,000—20,000 欧姆·厘米, $\tau > 1,000$ 微秒,位错低于 15,000—20,000/厘米²,晶向偏差小于 1° ,该公司的保证值: $\tau = 200$ 微秒,位错密度低于 25,000—30,000/厘米²,晶向误差小于 $\pm 2^{\circ}$,横向电阻率分布依导电类型和电阻率的高低而不同; P 型硅棒的分布有时中间高,有时中间低,大于 1,000 欧姆·厘米时,变化为 15—20%, N 型分布中间偏低。电阻率不同,偏差程度也不同。轴向分布去掉 25% 头尾后,分布很均匀,一般产品直径 22 ± 1 毫米,当 $\phi > 24$ 毫米时,横向电阻率和位错的分布很不均匀。

7. 直拉法(Czochralski 法) 信越使用直拉法较晚,据说目前也只是一台炉子来处理低品位的料(该设备为国际电气公司的产品),采用高频加热,用 $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 作保护气,能拉制 $\phi 23-25$ 毫米的无位错单晶。

8. 产品检验方法

(1)定向 一般采用光向法,对身体有好处,必要时也用X光定向,两种方法的最大偏差 $\pm 4^\circ$;

(2)位错 用汞腐蚀剂腐蚀后计腐蚀坑;

(3)寿命 用高频测量光电导衰减法,该公司的特点是将棒状样品放在聚氯乙烯袋里进行,此法对于直径小于10毫米或者寿命低于20微秒都不适用。电阻率低于25欧姆·厘米都不测寿命;

(4)电阻率 产品检验都采用二探针法,要求硅棒直径均匀。无坩埚区熔过程中样品的检验采用高频无接触方法测量,手续简便,又能避免沾污,但准确度差,需用二探针法校正。测量横断面时采用四探针方法;

(5)含氧量 用9微米红外吸收法来测定;

(6)高纯度硅消耗量的估计见表1—4。

表1-4 高纯硅消耗估计

用 途	品 种				消 费 量 (公斤/月)		
	多 晶	单 晶	型 号	电阻率(欧姆·厘米)	多 晶	FZ*	CZ*
大电力整流器	棒 状 块 状				8		
					5		
		FZ	P	1,000—4,000		10	
		FZ	P	50—1,000		5.5	
		FZ	N	50—200		6.9	
	小 计				13	22.4	
小型整流器	块 状				13		
		FZ	P	30—400		11.6	
		FZ	N	100—300		9	
		FZ	N	50—100		26.5	
		CZ	N	40—100			5.8
		CZ	N	20—40			3.5
	小 计				13	47.1	9.3
汽车用二极管		FZ	N	1—10		1.3	
		CZ	N	10—100			16
		CZ	N	5—10			12
	小 计					1.3	28
其他二极管		FZ	N			0.5	
		CZ	N	0.5—2.0			2.7
		CZ	N	0.05—5.0			2.6
	小 计					0.5	5.3

接表1-4

硅可控整流器 (S. C. R.)	棒 状	FZ	N	30—100	4.5	11	
		FZ	N	15—30		4.9	
	小 計				4.5	15.9	
晶体管 (一般用)	棒 状				5		
					83		
		CZ	N	3—15			16
	块 状	CZ	N	0.3—1.5			0.9
		CZ	N	0.01—0.3			1.2
					2		
	棒 状				5		
		FZ	P	3—10		0.4	
CZ		P	1—15			2	
小 計				95	0.4	20.1	
太阳电池		CZ	N	0.1—1.5			21.3
	小 計						21.3
其 它					6.5	0.2	1.0
	小 計				6.5	0.2	1.0
	合 計				132	87.8	85

* FZ. 悬浮区熔制得单晶; CZ. 直拉法制得单晶。

二、小松电子金属公司

小松电子金属公司据说是和霍夫曼公司(具体情况不详细)合作。该公司位于东京附近神奈川县平塚市。1959年它与石塚研究所合作研究 SiH_4 法获得成功,1961年投入生产。据说质量上被认为在日本是最好的,含硼量小于0.2 p. p. b.,一般电阻率P型可达到3,000欧姆·厘米N型700—1,000欧姆·厘米,多晶生产能力为2吨/年,但单晶生产技术还是比较差的。

三、日本电子金属工业公司

该公司位于东京都港区,国际电气公司附近,1959年建厂,从法国派西奈(Pechiney)公司输入生产高纯硅的方法。1960年开始投入生产。1961年后生产能力达到多晶2吨/年,单晶30—50公斤/年,其重点是搞高纯多晶,方法同Pechiney法相同(图1-3)。但在还原部分有些改进,具体如图1-4所示:在大的石英管中放四根小石英管,在大石英管外部加热,温度比分解温度较高(约1250℃左右),据说这样小管温度比较均匀。 SiHCl_3 用 H_2 作为载体通入,多晶硅沉积在小管子内壁;小石英管最后用 HF 腐蚀,与石英管壁接触的多晶硅含硼多,要求纯度高时要用 $\text{HNO}_3:\text{HF}=4:1$ 的溶液来腐蚀多晶硅管外壁(1毫米左右),这是为了消除外层的硼,用此法制得的多晶可达P型1,800欧姆·厘米。(没有腐蚀的产品为P型

1,500 欧姆·厘米)。据说这种方法又卖给法国。

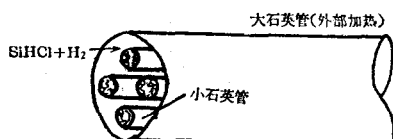


图 1-3 日本电子金属工业公司热分解示意图

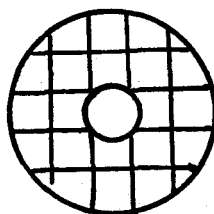


图 1-4

电子金属公司将用此法制得多晶硅切成小棒(如图 1-4),再车成圆的出卖。

四、大阪钛公司

该厂位于大阪尼崎海滨工业区,开始是利用尼崎钛厂的副产品 SiCl_4 作为原料,后来又研究三氯硅烷还原法,以后两法同时并举。1960 年建成大阪钛厂投入生产后一直以 SiHCl_3 氢还原法为主。现已制出基硼含量 0.05 p. p. b. 的多晶棒,但它的施主 (Doner) 含量较多,为 0.25 p. p. b. 仍可属于高纯度,特别是对制造 N 型掺杂的硅棒搞得很好,其质量可以算目前日本 N 型中最高的。电阻率一般为 N 型 300 欧姆·厘米。多晶生产能力为 1 吨/年左右,现在为 720 公斤/年,但单晶生产能力很小。

五、日窒化学公司和东海电极公司

据说该两公司均采用 SiCl_4 通 Zn 还原法生产多晶硅,其产量如下:日窒 3 吨/年,东海 2 吨/年,产品质量很低,只能用作晶体管和太阳能电池。目前情况不太清楚。

六、国际电气公司

该公司总社位于东京都港区芝西久保樱川町,创于 1949 年,本是日立电气公司的分公司,以后独立,它的前身叫“国际电话公司”,主要承制广播,通讯等方面的设备,以往采用真空管,设备庞大,1962 年开始使用晶体管试制一些小型通讯设备,据说日本广播协会 N. M. K. 全使用它的设备。

国际电气公司在日本算中小型企业,拥有 10 亿日元,职工 1200 余人,其中技职人员 200 余人,设有五个部:

技术开发部:主要搞半导体;

机械设备部:主要生产通讯仪器,以无线电为主,还有应用电子设备(如超声波清洗机,高频加热器等);

另件备品部:生产部件和备件出售;

测量仪器部:生产电阻率测量仪器,寿命测量仪器和温度控制器等;

电波钟部。

其中半导体部分是 1959 年才开始工作,主要是生产半导体专用设备,如单晶炉、区熔炉、扩散炉等。同时也向其它单位买多晶硅来制成单晶,专供本厂生产设备上所需要的器件使用。

根据日方交流人讲:在日本使用的半导体设备,部分是国外进口的,但大部分设备如区熔炉,单晶炉都是国际电气公司生产。国际电气公司产品不仅能供应国内,同时区熔炉和半导体测试设备还向苏联及其它国家输出。

该公司已经建立了硅整流器和晶体管生产的厂房,东京至大阪将开一条 200 公里/小时的铁路,电气火车用的硅整流器就是该公司承担生产的。

1. 国际电气公司的主要产品

(1) 加热炉 用电子束加热的有:悬浮区熔设备,单晶控制装置。也有高频加热的,图1-5照片是高频感应气体等离子体的设备,其日文名称为“高周波诱导ガスプラズマ装置”,英文名称是“HF Induction gas plasma Equipment”,其加热温度达 $13,000^{\circ}\text{C}$ 以上,制造红宝石就用这种炉子。另外还有外延生长炉,金属间化合物的区域提纯和拉单晶的炉子。该公司拉的砷化镓单晶体有1尺长,目前正在试制外延生长设备和掩蔽罩(Mask)。



图1-5

(2) 测试仪器 最突出的是寿命测量仪器,据说是他们公司独创的,世界上很少有,可以不必去掉包装的有机玻璃袋便可以进行测量,该公司已出口苏联20多台。

电阻率测量仪器比较一般。

温度控制器也是该公司最拿手的产品之一,可控制 1600°C 的温度误差在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内,日本各大公司如信越,东芝,日立等都采用。法国也向他们购买(法国现用英国的,但质量不如他们)。

2. 国际电气公司在无坩埚区熔方面发展过程

(1) 早期的无坩埚技术(外热式)有两种类型,分叙如下:

1) 炉体高400毫米,石英管及线圈固定不变,硅棒上下移动,两轴反向旋转,真空通气两用,当时真空度只能达到 1×10^{-4} 毫米汞柱,不能满足要求,所用Ar气纯度也只有99.5%,在提纯过程中,产生大量 SiO_2 和 SiO ,不能获得单晶。该装置由于相对石英管而言熔区不动,因此熔区附近沉积有大量 SiO_2 和 SiO ,因而影响观察,无法操作。

为了在上述设备中获得单晶,对气体成分作了改进,采用Ar 2升/分, H_2 200毫升/分的混合气体,经净化后得到良好结果,第一次获得单晶,但结晶很脆,且中心位错密度大(用 H_2 气氛之特点),用其作整流器,伏安特性曲线不佳,上述现象经多次试验,结果相同,这证明是气氛的影响。

2) 为了避免管壁局部粘沾 SiO_2 与 SiO ,以致影响操作起见,1960年1月对上述炉子结构作了改进,改进后的炉子,硅棒和石英管可同时向上移动,线圈保持不动,只有下轴旋转,第一次在Ar气氛下,下部装籽晶,于10毫米处获得单晶,但上部由于Ar不纯,产生大量 SiO_2 而生成多晶,后又采用Ar 2升/分, H_2 50毫升/分的混合气体经净化后通入,全部获得单晶,但中心位错问题仍然存在。

(2) 大真空室内热式区熔炉 1960年末,大阪大学山口次郎教授去西德Siemens公司考察(当时主要考察电机方面)偶然发现内热式区熔炉,回国后他在电子学会做报告谈到这个问题,到会者大为吃惊,国际电气公司根据上述线索于1961年3月制成2台内热式区熔炉(№1型),并于同年8月,用比利时进口的多晶硅棒制成电阻率850—900欧姆·厘米,寿命160微秒的P型单晶,经“日立电气”作成大电流整流器,质量良好。

为了增大直径和克服炉体杂质的引入,于1962年3月试制成功№2型炉子,该炉的特点是加大真空室(直径和高度同时加大),目前出来的晶体直径可达 $\phi 30-32$ 毫米。

据说1964年计划试制更大的№3型炉子,单晶直径可达 $\phi 40$ 毫米,需采用托浮线圈,高频炉15—25千瓦,频率1.5—2兆周/秒,而对炉体据说可能直径加大,高度减小,但具体尚未决定。

目前F. Z.炉用线圈移动式,以后可能改成棒移动式,且高频炉功率要增大,这样可充分利用磁力托浮作用。F. Z.炉在日本只有国际电气公司生产。在国外,美国、西德、英国都有

生产,其中西德 Siemens 公司生产的为最好,国际电气公司的大真空室 F.Z. 炉将在本书第三部分详细介绍。

3. 国际电气公司所生产直拉法的单晶炉 (C. Z.) 国际电气公司生产的 C. Z. 炉分标准型及中型两种: 标准型的装料 130 克实际产量 130×0.8 克; 中型装料 250 克, 实际产量 250×0.8 克, 这比较适合生长做阳光电池所用的大直径单晶 ($\phi 35$ 毫米以上)。

制造标准型的 C. Z. 炉国际电气公司比较成熟, 现在一共出产了三种型式, 炉体本身无多大变化, 主要区别在于高频炉和温度控制部分, 具体见表 1-5:

表 1-5 三种标准型 C. Z. 炉的区别

	№1	№2	№3
温控器	型号: HAR-I 是用磁放大器来调节温度, 反应慢, 现已停止生产	型号: HAR-IV 是用电子管加伺服电机来调节温度, 由于伺服电机, 所以反应也慢。	型号: HAR-IIV 用电子式线路, 是去年年初完成。
高频炉	是感应加热的, 用在熔炼和表面热处理上, 设有闸流管控制。	用闸流管控制的, 开始闸流管用 G,T 型, 管子体积大, 当电源电压变化 $\pm 10\%$ 时, 振荡管板压变化 $\pm 1\%$, 在拉晶爐上不能用。經改进后用 M,T 型闸流管, 体积比原来小一半, 当电压变化 $\pm 10\%$ 时振荡管板压变化 $\pm 0.1\%$ 。	和 №2 一样, 只是体积变小, 高度增加。

标准型 C. Z. 炉在日本分布情况:

№1 电气试验所, 东北大学, 大阪大学, 东京工业大学各一台。这已经是落后的产品了。

№2 新日本氮肥公司有 5 台, 东海电极 3 台, 大阪钛公司 2 台, 日本金属电子公司 3 台, 小松电子金属公司标准型 2 台, 中型 1 台, 信越中型 1 台。

№3 去年刚刚改建完成, 国内尚无单位使用。

我们将在本书第二部分第二章内详细介绍国际电气公司出产的 F284B 标准型单晶炉的全部结构及控制系统。主要包括如下几部分: 炉体、温度控制器 (HAR-VII 型)、高频炉 (№2 型)。该设备是通气氛的。

国际电气公司生产的中型单晶炉 (F284A 型) 炉身与标准型 (F284B) 不同, 高频炉用两只振荡管 (型号 8T-20A) 功率 25 千瓦, 水冷式, 频率为 100—150 千周。由于线圈圈数增加, 因此频率降低, 输入为 35 千伏安。

标准型的 C. Z. 炉也有用真空的, 真空度达到 5×10^{-5} 毫米汞柱, 到目前为止生产过两台, 小松公司在用, 该炉是真空和气氛两用的, 这种炉子现在还在生产, 根据订货后半年交货。

除高频加热型的以外, 国际电气公司还生产电阻加热的 C. Z. 炉, 但用得不多, 只用在锗单晶的生产中, 在硅单晶拉制中用得很少。用螺旋形石墨加热, 最高能达到 1500°C , 目前只有小松电子金属公司在用。

4. 国际电气公司生产半导体材料车间的平面布置图 (见图 1-6)。

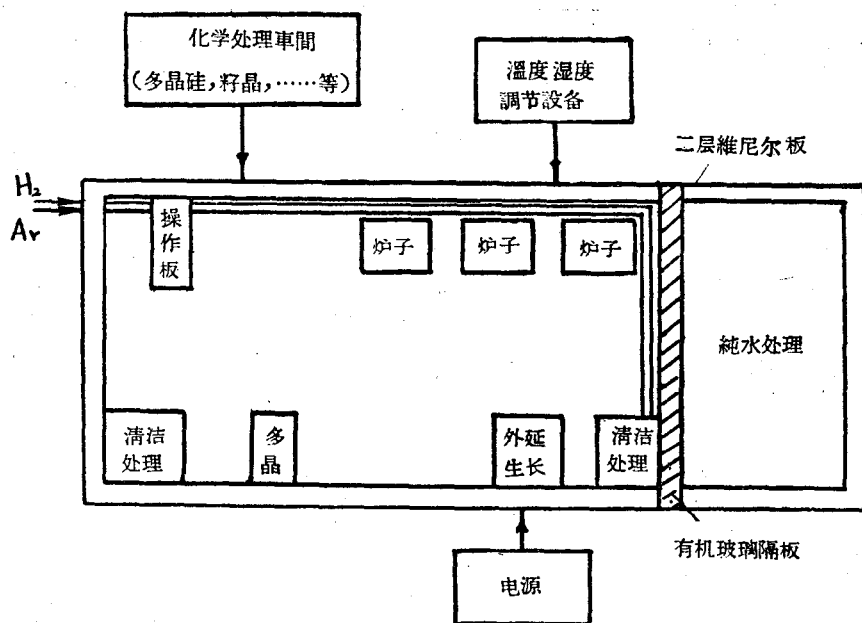


图 1-6 国际电气公司半导体材料車間平面布置图

车间内部墙壁用两层维尼尔(Vyniler)板,再油漆,水道出口也用维尼尔管。纯水处理室和炉子车间用有机玻璃板隔开。纯水是用离子交换树脂处理,处理后可得 20 兆欧姆·厘米的纯水。

籽晶,籽晶帽,坩埚在化学处理车间处理后拿入炉子车间。

操作人员进入车间时要穿不带灰尘的衣服(尼龙工作服),车间是密封的,没有窗,天棚无缝,用人工照明。外面冷空气不能直接进入,地板是合成橡胶,由专人负责清洁工作,车间空气进行自动循环,一般保持 5% 的湿度就行,炉子本身能产生热,所以冬天不用供暖,但夏天要冷冻。

H_2 , Ar 由专管供给,都是买来的钢瓶气体,十瓶轮换使用。 H_2 需要净化后才能使用,主要去掉其中水分,氧不多,用硅胶管来吸水,有两根硅胶管轮流工作,当一根吸水饱和后能自动调换。

车间的电源为 450 千伏安,一个车间共有 F. Z. 炉 6 台, C. Z. 炉 7 台。

标准型 C. Z. 炉的热量没有多大,所以不要隔热,中型的 C. Z. 炉热量大,要用隔热屏。

5. 国际电气公司制备各种器件对材料的要求

高压整流器 $\rho = 150-200$ 欧姆·厘米

$\tau > 400$ 微秒;

硅控整流器 N 型 $\rho = 150-200$ 欧姆·厘米

(S. C. R.) $\tau = 200-300$ 微秒;

低压整流器 N 型 $\rho = 15$ 欧姆·厘米以上

τ . 不要求。

单晶的具体单价如下:

(1) F. Z. 法制备的单晶: