

半导体材料论文集

中国金属学会
半导体材料学术委员会
一九八〇

前 言

中国金属学会半导体专业分会，于1980年12月在广州召开了第一次半导体硅材料学术会议。在此之前，冶金部有色司分别于1974年、1976年和1978年先后召开了三次“全国硅材料经验交流会”。对我国硅材料的发展起到了良好的促进作用。本次会议是前三届会议的继续。参加的单位有专业材料厂（所）、器件厂、科研和高等院校等。会议提出了关于硅材料性质、检测以及器件对材料要求等方面的论文和报告。这些文章对硅材料的研究与生产有着现实的意义。为了更好地把这次会议的资料提供给从事硅材料的广大读者参阅特汇编成册。

本汇编将会议的论文和报告分成：一、综述；二、硅单晶材料、工艺；三、检测、分析，四、其它；四部分。为了避免重复，凡已经发表或由有关单位作为情报资料已经交流的文章，便不纳入汇编。由于出版时间仓促，加上工作经验不足，工作中定有一些不当之处，望读者给以批评指正。

这次会议承广州半导体材料研究所的大力支持和北京军区红星单晶硅厂在较短时间内将会议论文、报告汇编成册出版，对比谨表谢意。

中国金属学会半导体材料学术委员会

一九八一年五月

目 录

前 言

第一部份 综述	1
一、功率器件的发展动态及对硅材料的要求	1
二、硅单晶质量对半导体核辐射探测器性能的影响	8
第二部份 硅单晶材料、工艺	20
一、P型直拉硅单晶中旋涡缺陷的初步研究	20
二、硅单晶中的氢致缺陷	30
三、硅和氧化硅界面间的雾缺陷	41
四、减少硅单晶中的旋涡缺陷	50
五、直拉硅片在高温退火中微缺陷的深度分布	64
六、直拉硅单晶中的旋涡缺陷	73
七、CZ法生长硅单晶过程中沾污反应的可能性分析	82
八、制备4k集成电路用硅单晶	88
九、不同石英料在融硅中腐蚀速度的测定	96
十、区熔[115]Si单晶的鼓棱	100
十一、中子嬗变掺杂硅的研制	104
十二、电力元件用中子掺杂硅单晶	114
十三、高反压晶体管的理想材料——NTD硅单晶的研究	126
十四、探测器级高阻N型单晶硅的研制	142
第三部份 检测、分析	150
一、红外吸收法测量单晶硅中氧含量的校正曲线	150
二、硅单晶中碳沉积物的观察与研究	156
三、无位错原生硅单晶中碳、氧沉淀物的结构	165
四、硅单晶导电类型测定新方法——双电源动态电阻法	172
五、探测器级高纯硅单晶电阻率四探针测试条件	176
六、高频加热库仑法测定硅中氧	183
七、结晶硅中硅及其它杂质的化学分析	186
八、三氯氢硅的快速检测	204

九、〔100〕面硅单晶旋涡状花纹的检测程序	210
十、高频低阻低寿命测试仪的原理及其应用	217
十一、现代干涉显微镜原理及其在半导体技术中的应用	227
十二、一种测量半导体薄片电阻率和霍尔迁移率的方法	250
第四部份 其它	259
一、硅烷法制备高纯硅试验小结	259
二、背面损伤层具有抗热应力的作用	266
三、蓝宝石上硅外延片(SOS)电性能测试的研究	270
四、提纯硅烷的新型分子筛研制	282

第一部分 综 述

关于功率元件发展动态及对材料要求

西安整流器研究所

周 中 鼎

一、功率器件在半导体器件中的地位

卅多年来半导体作为一门技术科学来说它的发展速度是十分惊人的。今天的工业、科学、日常生活、国防离开了半导体是不可设想的，半导体作为一种工业是以半导体材料为基础，而以半导体器件为其核心，如果按器件的类别来区分目前半导体器件可以分为集成电路和分立元件两大类，毫无疑问集成电路在半导体器件中占最主要的地位，但分立元件特别是其中的功率器件不能为集成电路所代替，并日益与集成电路相结合起着愈来愈重要的作用这也是毫无疑问的。集成电路又如人的大脑而功率器件又如人的手足，功率器件作为一种执行器件是必不可少的，就欧、美、日等主要国家的情况来看，1977年集成电路与分立元件的产值为60亿美元，其中后者占25亿，以1979年日本来看集成电路与分立元件的产值分别为16.5亿美元和12亿美元，而功率器件在分立器件中占有最主要的地位，其产值占分立元件的65%以上（以上数据不包括厚、薄膜电路）。

如果我们依据半导体器件的功能及其应用来看则今天的半导体器件可分为以集成电路为中心的微电子学和信息电子学以及以晶闸管为中心的电力电子学。后者包括着一个很大的范围，我们只要想一下电能的 $1/4$ 是以直流或其它频率的形式来加以应用这一事实，我们就会感到功率器件的重要性了。事实上现代工业中巨大的电化学、各种各样的电力牵引车（电力机车等），冶金工业的轧机、发电机与电动机的励磁、电热、电机调速等无不采用大量的晶闸管。例如一个大型轧机其电源都要达上万瓩，要用上万个元件。一般的电力机车即达4000瓩。至于直流输电目前世界上已有15个线路在运行，全部都是用晶闸管的。它们的容量从几十兆瓦到几千兆瓦，它们需要几千甚至上万个功率极大的元件，这种大功率元件所消耗的硅材料，一个就相当于几千个集成电路，至于在消费工业中功率器件应用的广泛今天仍然超过集成电路，从电视、缝纫机、汽车直到节能器，都广泛使用功率器件。

二、功率器件发展的概况

功率器件通常是指二极管，整流器，晶闸管和它的派生元件如双向晶闸管、逆导晶闸管，可关断晶闸管以及功率晶体管，场控晶闸管等。功率器件近年来的发展是很快的，它的主要发展方向是电压愈来愈高，电流愈来愈大，频率和速度愈来愈快，它的发展情况大致可以分下面一些方面来谈：

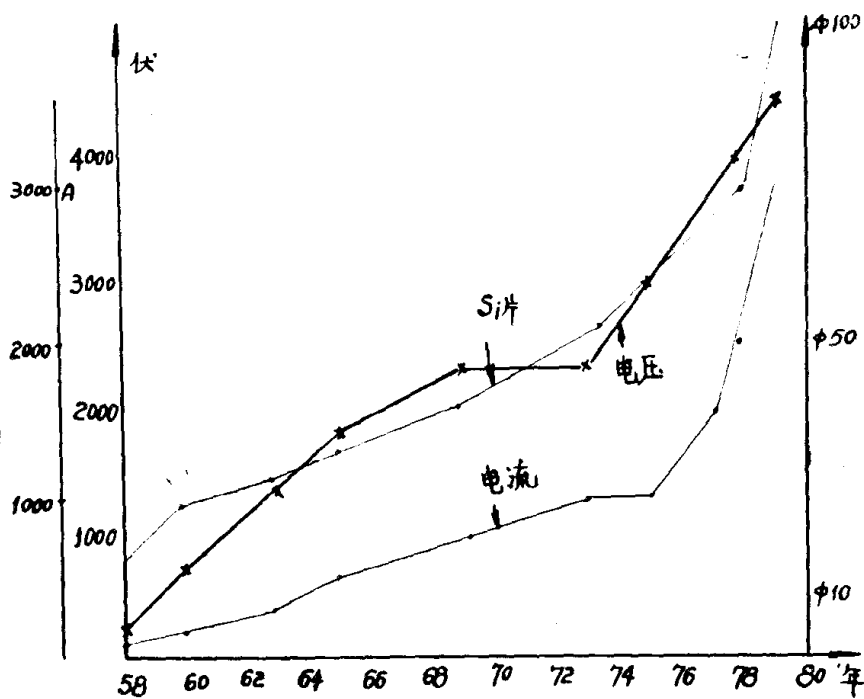


图1 晶闸管发展的情况

1、器件在功率方面的发展:

可以以晶闸管为代表来回顾元件在电流和电压方面发展的情况。图(1)表示晶闸管从1958年问世以来直到现在发展的情况,从晶闸管发明到60年代末它的发展是很快的,但在此后的6—7年中元件的功率发展的速度趋于停顿,直到74年以后器件的功率以从未有过的速度迅速发展,这在很大程度上归功于NTD单晶的进展和HVDC(直流输电)的发展,这里清楚表明硅材料的进展对器件的影响,在这个时期内硅片的直径从 $\phi 50\text{mm}$ 发展到 $\phi 100\text{mm}$,电压从2500伏左右上升到4400伏,电流则由1000安左右上升到3000安。从功率来看后五年功率由3MW上升到13MW,平均每年增加近一倍,这要比以前快得多,目前已能用 $\phi 100\text{mm}$ 的硅片做到4400伏的晶闸管,大的整流器已经达到5000安/1000伏,GTO已经达到600安/2500伏,逆导元件已达到1000安/400安,2500伏已能生产2500瓦的晶体管。快速晶闸管已能用到10KC以上,所有这些都对硅材料提出了更高的要求,特别是在直径、纯度均匀性方面,元件在功率方面的发展导致装置的成本下降,并提高了其可靠性。例如目前一般大装置元件的价格一般占40%以上,元件功率增大后它所占的比例可下降到30%,由于这种大装置价格都几千万至上亿美元,价格降低10%就很可观。

2、功率器件在品种方面的发展:

近年来功率器件增加了很多新的品种,大多数新品种都在频率和速度方面有很大的

改进,近年来重要的新器件有逆导元件。它是功率很大的集成电路,把晶闸管与整流器集成在一起。GATT是一种在速度方面有很大提高的改进快速晶闸管,它能使器件的关断时间达到 $6\mu\text{s}$ 。场控晶闸管从原理和性能方面与传统功率器件不同,它的频率预期可高达50KC,从而向高频大功率迈出了一大步。达林顿晶体管是集成的功率晶体管,它具有极高的放大系数。光控晶闸管主要用于HVDC,它将使高压元件串联应用时直接用光来触发以解决高压绝缘问题,一种将由Siemens生产的SIPMOS的功率器件和功率V-MOS器件都是一种MOS器件,其频率可以与高频晶体管相比拟,而其功率又有突破,由于这些元件需要精度很高的光刻图形,因此它对硅材料又提出了新的要求,也就是说对硅片的表面也提出了高的要求。

3、功率器件在制造工艺上的进展

离子注入、电子照射、 γ 射线照射、中子嬗变、全压接结构、热迁移技术、大面积外延等这些新的工艺技术对功率器件发展起着重要的作用,在这里有不少技术实际上是和材料直接有关的,例如为了改进元件表面的耐压,要求能提供在一个硅片的径向具有不同电阻率的片子,它可以由中子嬗变来实现,也可以通过材料工艺来实现。

目前世界上主要的国家的硅单晶用于功率器件的数量是相当大的,首先区溶单晶主要用于功率器件,其次直拉单晶中有相当大的一部份用于功率器件,据估计功率器件的单晶用量约占单晶总量的 $1/3-1/4$,在国内这个比例还略高一些,近年来的数量接近10吨。

三 功率器件对材料的要求

在谈到功率器件对材料的要求时首先需要研究功率器件在性能和工艺方面的特点,以及它们与集成电路的区别。

功率器件的性能和运用方式是与集成电路有很大的差别,后者面对的问题是低电平和高速度,而前者面对着巨大的电能,因此它紧接着必须解决一个效率的问题,因为面对巨大的电能只有效率很高才有使用价值,否则能量损耗太大,对功率器件的基本要求就是要能控制尽量大的功率同时又要尽量减少本身的功耗,一个4000伏3000安的元件能控制12MW的功率,而其本身也将有近7KW的功率需要耗散。这是一个严重的问题,举个例子来说要把元件的2KW的功率散去,就要用30公斤的铝做成的散热器,加上在6米/秒的风速下冷却,元件才能正常运行。当元件处于浪涌电流状态下,工作时它可以控制 $>40\text{MW}$ 但它本身要承受近700KW的瞬时功率,在高的 di/dt 下工作时元件要承受的功率密度比这还高,而同样硅片面积的集成电路其功率不超过0.5W。显然功率器件的这些特点就要求硅材料具有很大的直径,很高的纯度而且要求硅片各处的电性能十分均匀,例如要求寿命均匀,电阻率均匀等,否则要承受如此大的电流和电压冲击是无法想像的。

从结构上来说功率器件是利用半导体的体内效应,电流要贯穿整个硅片,电导要由整片面积来承受。而对于集成电路它或者是利用表面效应或者是只利用硅片上很薄的一层,而大部份的硅片实际上只是作为一个载体,这对外延片更是如此,二者在硅片的Z方向的尺度要相差几百几千倍,另外在硅片的XY的方向上情况也是不同的,在尺度上二者相

差几千倍,对大功率器件,一个硅片只是一个器件,而集成电路同样的硅片上有成千上万个元件。这样它们对材料的要求就不一样,集成电路对硅片表面要求很高,它不允许有密度大而尺度小的缺陷。但是对于孤立的尺度大的缺陷对它来说却不是致命的,因为这种缺陷只是损坏硅片中的一块电路,对于功率器件来说即使是一个严重缺陷就能使器件性能变坏或报废,但是它对硅片表面没有太高的要求,对于尺度小的缺陷也不是很敏感的。

从工艺上来看集成电路采用的温度比较低,时间短,次数多,功率器件温度高(往往用1280℃下扩散和1250℃下氧化),时间长往往几十小时。(例如40小时),但次数较少,工艺上的不同对形成二次缺陷的质和量上都有差别,例如在高温和长时间的氧化会对硅中某些原有的缺陷产生严重影响。

从功率器件的特点可以看到它对材料的特殊要求,归纳起来说贯穿性的缺陷,集中的有害杂质在硅片中完全不能出现。位于体内要害部位例如Pn结附近的缺陷,含量过大的有害杂质,单晶在特性上的不均匀对功率器件都是十分有害的。它能使器件性能变劣或报废。

功率器件作为一种半导体元件对材料的具体要求可以说明如下:

功率器件对硅片的加工工艺的要求是厚度的公差及平行度应该足够的小,因为前者能使压降增加而后者会造成电流的不均匀,通常我们要求它的公差和p型扩散结深的误差相当,这时它对特性的影响就很小,但通常情况下公差和平行度在10μ左右已认为是满意的,很多器件是用烧结和压接方式的,因此它对弯曲度总是希望尽可能的小。

大部份功率器件至少在氧化以前并不要求抛光表面,但对硅片的清洁度要求很高,因此它要求硅片在磨片后硅片还未干燥以前立即彻底清洗并密闭包装,因为硅片干燥后再要去砂就极费时。这对器件制造的影响是很大的。

大部份功率器件都是要求用〈111〉晶向的硅单晶,它要求晶向的偏差小于1°角,这对直径大的硅片来说尤其如此。

硅片崩边的情况对功率的器件特别有害,因为功率器件最后要烧到支撑板上(铜、钨等),崩边的硅片能使反向电压严重恶化,因此比较理想的加工方法是在定向的情况下把单晶棒滚磨到要求的尺寸,然后切片,这样崩边情况基本可消除,器件制造者就不必割园,它有利于提高质量和简化工艺。

对硅单晶的高纯度反映在功率器件要求采用高电阻率的单晶和要求高的寿命,由于功率器件要制造电压很高的器件,因此它要求高电阻率单晶,值得指出的是它要求单晶经过工艺过程后电阻率没有什么变化,这一点是重要的。因为对高阻单晶往往出现经高温处理后电阻率严重下降的情况,出现这种情况的原因目前还不清楚。寿命直接影响器件的压降,从而影响元件的功耗,寿命与压降的关系是复杂的并与很多条件有关。目前国内单晶寿命值往往很高,但经过高温处理后下降严重,但好的单晶原始的使用寿命并不很高,明显的低于上述单晶,但热处理后的寿命却明显的高于上述单晶,它似乎表明上述单晶原有的寿命并非真实值。寿命与压降有很灵敏的关系,典型的情况可以表示为:

$$V \approx \exp \frac{A}{\sqrt{\tau}} \quad (1)$$

其中V为压降,A与基区厚度有关,τ为寿命。此外寿命对于器件其它参数也有影

响。事实上从实验情况来看虽然由于工艺及条件不同，原始材料的寿命与器件经过工艺后的寿命并没有对应的关系，但由于寿命确实反映了材料的纯度及完整性。实验也表明“真实寿命”高的单晶所做出的元件在某些特性上有明显的优点，因此功率器件对寿命总是提出要求的，当然它没有必要要求寿命值很高，此外目前硅片截面上的寿命是相当不均匀的往往差几倍，它对小元件或集成电路问题不大，但对一片硅片只做一个元件的大功率器件来说则是一个大问题（因它会对器件带来一系列问题，例如电流不均匀，电压降低等）。当然这个要求对材料工作者来说是需要经过很多努力才能完成的。

材料的补偿度对高阻材料来说显得更为突出，对于做器件来说高的补偿度使器件达不到预定的值。对NTD单晶来说原始单晶补偿度过大会造成计算的掺杂比和实际的掺杂比有很大的偏差，从而降低了NTD单晶的掺杂精度和电阻率的均匀性。

硅片电性能上的不均匀性也即硅片的公差，径向的不均匀性和条纹（微区不均匀度）对功率器件有很大的影响，对高阻大直径硅片来说矛盾更为突出。它是近年来影响大功率器件发展的一个关键因素，它对器件的影响概括起来说会使得器件的电压分散性很大，压降增大，电压达不到理想值，过压和过流的特性差等。由于硅片公差引起的电压偏差可以用

$$\frac{\Delta V}{V} = \pm 0.75 \left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| \quad (2)$$

来估计，它所引起的硅片厚度的额外的增量为

$$\frac{\Delta W}{W} = \pm 0.875 \left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| \quad (3)$$

硅片径向不均匀性及条纹会使电压只能达到电阻率最低值所对应的电压。同样它所引起电压的偏差和硅片的增厚分别可以用

$$\frac{\Delta V}{V} = 0.75 \left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| \quad (4)$$

及
$$\frac{\Delta W}{W} = 0.5 \left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| \quad (5)$$

表示。

NTD硅单晶在发展功率器件的过程中起了重要的作用，它的主要优点就是在很大程度上克服上述缺点。一般来说采用NTD单晶可比常规的FZ单晶在电压上提高15%以上，同样的电压硅片可减薄几十微米到上百微米。同时在耐过电压过电流的性能方面也有显著改进。这些都具体的说明电阻率的均匀性对功率器件的重大意义。

金属杂质除了影响寿命外还会出现金属沉积，在高温过程中与缺陷相互作用。由于它们会增加压降和漏电流，使电压下降和特性变软，因此总是要对金属杂质提出要求的，一般认为重金属杂质的总量低于 $5 \times 10^{12} / \text{Cm}^3$ 就可满足要求

氧含量对于功率器件也是有害的，氧含量高时会与快速扩散的重金属，特别是铜相互作用，它会造成假想的寿命， SiO_2 还会造成微等离子体击穿从而降低耐压，但对于区熔单晶来说氧含量已经可以做得很低，其所以还会有氧含量问题可能是和器件的工艺有

关。对于直拉单晶氧含量往往在 $5 \times 10^{17}/\text{Cm}^3$ 以上，因此它的影响是明显的。对区熔单晶功率器件应要求氧含量低于 $1 \times 10^{16}/\text{Cm}^3$ 。

近年来硅材料研究的一个重要成果是发现碳的存在对硅有重要的影响，研究表明碳的存在对功率器件来说肯定是有利的，它表现为耐压降低，特性变软，漏电流增大。碳在 1250°C 下的扩散系数约为常用扩散杂质铝的二倍，而固态溶解度又随温度升高迅速增加，器件工艺的温度高碳的影响就大，有些作者认为还与Swirl有关。也有人认为碳对金属杂质沉积到缺陷上去有关。功率器件对碳含量的要求是低于 $4 \times 10^{16}/\text{Cm}^3$ 。

无位错的要求基本上可以实现，问题在于经过热处理以后的情况。这在很大程度上是需要器件和材料相结合才能解决的问题。此外在要外延的硅片上出现的堆垛层错及杂质在大面积外延工艺上仍然是个大问题，它对用外延法做大功率器件仍然影响较大。

Swirl缺陷对功率器件的影响主要表现在尺度相当大的A团，对A团性质的研究已经比较清楚，在国外已经可以作到无Swirl，但是器件制造工艺（主要是氧化）仍然能导致Swirl的出现，B团对功率器件的影响看来不大，近年来对Swirl的研究十分广泛，它往往与条纹混在一起，但是NTD单晶可以避免出现条纹，这就使此问题在一定的程度上得到解决。进一步的工作表明如A团出现在功率器件的结附近时它对器件特性有明显的影响并降低器件的合格率。

除了上述这些因素外在功率器件常常出现可以称之为热点的情况，可以利用红外发射或红外热像仪或其它简易的方法如液晶、有色漆等方法都可以发现电压过低或无电压的器件往往出现个别的热点，当用喷砂法或其它方法去除这种热点后，器件的电压立即能达到理想的值。用X光形貌技术、扩展电阻法、腐蚀法等对这些热点进行研究表明这些区域中存在着尺度要比热点小得多的缺陷，这些缺陷并不都一样，但是有一种缺陷是值得注意的，这个缺陷具有极高的电阻率，从而在很低电压下就发生穿通。这种缺陷据认为与制造单晶时加入 $\text{H}_2 \uparrow$ 气氛有关，这种缺陷具有吸收周围杂质的作用，从而使其周围呈现很高的电阻率。应该说这种具有相当长尺度的热点（可以达到 100μ ）产生的原因及其性质并没有弄清楚而有待于进一步研究，特别是这种现象是较普遍的。

最后有必要谈一下我们特有的用 $\text{H}_2 \uparrow$ 气氛生长的区熔单晶问题。对这个问题仍有不同的看法。从功率器件长期使用的情况来看，在 $\text{H}_2 \uparrow$ 和 $\text{Ar} \uparrow$ 中成晶的单晶二者是有不同的，但从制造器件后的特殊性来看还看不出明显的差别，但是 $\text{H}_2 \uparrow$ 在硅中扮演一个很特殊的角色，例如在NTD单晶已发现在 $\text{H}_2 \uparrow$ 或 $\text{Ar} \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$ 的气体下生长的单晶在退火过程中 ρ 和 τ 的变化情况与 $\text{Ar} \uparrow$ 中生长的单晶有明显的差别，例如在退火过程中出现电阻率的低点的情况是不同的，虽然最后它自动恢复到予定的数值，而 $\text{H}_2 \uparrow$ 中生长的单晶其寿命在退火时出现二个峰值，这些从另一角度反应 $\text{H}_2 \uparrow$ 在硅中具有我们至今还不清楚的作用。弄清楚这些问题是很有意义的。

功率器件对材料提出要求这只是问题的一个方面，事实上在很多问题上器件与材料是相互联系而分不开的，材料的特性在很多方面要受以后的工艺过程的影响。二方面的科学工作者加强合作看来是解决这一问题的最有效的办法。

功率器件的发展对硅材料提出什么新的要求，我们从这个角度来谈一下对材料的展望。

没有疑问在最近一段时期内，NTD单晶将是一个中心任务目前国外 $30\Omega\text{cm}$ 以上的区熔单晶已经很普遍的采用NTD单晶，因为从器件的合格率提高以及器件性能的改善所得到的好处要比增加照射费用大得多。国内由于具有良好的照射条件估计功率器件的单晶NTD化将会更普遍。

功率器件要求硅片向大直径方向发展这也是很明确的，不论是大功率或中小功率器件，硅片的直径增大即能带来装置成本的降低也能提高元件生产的效率，问题在于功率器件要求硅片直径的增大必须伴随着硅片在性能方面的改善，片子愈大这个问题就更突出，当然硅片的直径也总有一个限度，对功率器件来说这个限度取决于如何把集中在很小面积上的功耗散出去以及器件工艺制造的技术的发展。但从国内要求来看最近几年使3吋的硅片能得到生产是必要的。

硅单晶在点缺陷，微杂质沉积，掺杂的宏观与微观的不均匀性材料的纯度，以至对寿命在分布的均匀上都需要能够掌握和控制，需要把这些缺陷作为一种“动态”的缺陷来加以考虑和解决，即不仅考虑如何在单晶生长过程中而且还在其后的热循环中消除它们。

总之在看得见的将来，半导体器件的材料还将主要依靠硅，在这方面将有很多工作有待我们去进行。

硅单晶质量对半导体核辐射 探测器性能的影响

国营二六一厂 孙雪瑜

半导体探测器是60年代初发展起来的一种新型核辐射探测元件，它已被广泛应用于核物理实验、原子能工程、剂量防护等方面。随着放射性同位素的应用和普及，在工业、农业、国防、医学等领域，也已被推广使用。

制备核辐射探测器用的半导体材料，有硅、锗等元素半导体以及碲化镉、碘化汞、砷化镓等化合物半导体。目前用得最多的是硅和锗。原始硅材料的质量对探测器工艺成品率及产品性能有较大的影响，本文概要叙述用不同硅单晶试制探测器的一些结果。

一、对探测器级硅单晶的基本要求

核辐射探测元件对硅单晶的基本要求。在主要性能方面可归纳为“三高二低”四个字，即高阻（高纯）、高寿命、高均匀性、低氧碳、低微缺陷。高阻是为了得到宽灵敏区，测量长射程粒子；高寿命是为了较充分地收集由核粒子激发出的非平衡载流子，并降低反向电流；高均匀性是为了制备性能良好的大面积器件，使载流子得到较为均匀的统计分布，提高器件的能量分辨率；要求氧碳等外来杂质及微缺陷少，是为了尽量减少载流子俘获效应，同时也为了使锂离子在P型硅中漂移过程能顺利进行。此外，导电型号要均一，不应有N、P混杂现象。

参数的具体选择：对N型硅，电阻率按照被测射线的能量和类别来选择，一般大于1000欧姆厘米，大约70%以上需要超过2000欧姆厘米，径向电阻率不均匀性 $<20\%$ ，寿命 >500 微秒，位错密度 $<2 \times 10^4$ 厘米 $^{-2}$ 或无位错，对成晶体条件无严格要求，氢气或真空均可。对P型硅，它主要用来制备硅（锂）器件，要求其晶格完整性更好。因为用P型硅制备漂移型探测器有一个锂漂移过程，而在锂漂移过程中锂离子很易与氧及空位等结合，构成不同的复合体，阻扰锂离子移动，致使得不到较宽的补偿高阻区，所以要求基础电阻率高，不掺杂。实际采用相应基础电阻率在1—5千欧姆厘米的材料，径向均匀性好。寿命 >500 微秒，空位等微缺陷小，位错密度小于 2×10^4 厘米 $^{-2}$ 。分布均匀，含氧量 $<2 \times 10^{16}$ 厘米 $^{-3}$ 。对P型硅单晶的成晶条件有一定要求，氢气成晶材料不能用。

二、探测器级硅单品的器件试验

为了摸索硅单晶工艺及其参数对器件性能的影响，我们对P型和N型硅开展了一些

实验。下面是所得的一部分结果：

1、单晶成晶条件的影响：

实验证明，硅单晶材料的四大参数，不能完全反映材料的内在质量。探测器的性能与材料制备工艺有关。成晶条件对探测器性能的影响，是在73年后才逐渐认识的。69、71年后，739厂、740厂等单位先后由生产真空成晶、氩气成晶的有位错材料改为生产氢气成晶的无位错材料，紧接着在70—74年间，我们在器件工艺中发现了前所未见的异常情况（详见下述），总的印象是氢气成晶的N型材料尚可，P型材料根本不能用。为排除器件工艺因素的影响，我们用库存65年前有色院真空材料，68年739厂的真空材料和69、70年的740厂氩气成晶材料用同样的器件工艺。与之比较，结果说明真空、氩气成晶材料制管良好。此后，我们专门安排了硅材料试验，对不同材料厂的氢气、真空、氩气、氢+氩（含氢量1—10%）成晶的单晶进行了比较试验。现分述如下。

(1) P型材料

曾详细记录了近10公斤真空成晶、约4公斤氢气成晶和氩气成晶的材料以及0.5公斤氢+氩成晶材料，近1500片（一般片厚为4.5毫米左右、直径 $>\phi 25$ 毫米）在探测器制造工艺中的各参数，观察了工艺过程中反映在材料上的各种现象。探测器制造工艺见附录二。综合统计归纳其共性结果如下：

不同成晶条件的影响

表一

项 目	成 晶 条 件	真 空	纯 氩	氢	氢 + 氩	工 艺 要 求
锂 漂 移 厚 度 mm		一般3~5 最大10	一般3~5 最大8	最大1~2	最大1~2	大
实际与理论时间比(1)		相 近 1.1~1.5	相 近 1.1~1.5	大3~5倍以上	大3~5倍 以上	应接近
CuSO ₄ 染 色		均 匀	均 匀	不均匀有花纹 局部漂穿	有花纹	应均匀
漂移片合格率(2)		77%	82%	(1~2mm) 1.5%	(1~2mm) 5.9%	大
P-N 结 漏 电 流		中	中	小	小	小
器 件 成 品 率 (3)		一 般 40—80%	72%	低	—	大

注：(1) 指实际漂移时间与按无氧材料理论推算得的漂移时间的比值。

(2) $\frac{\text{漂移合格片数}}{\text{投入漂移总片数}}$

(3) 器件成品率、实指制成探测器的材料利用率，即 $\frac{\text{成品探测器数}}{\text{投合格漂移片数}}$ 。成品探测器以反覆三次制造中合格者计，一般分散性很大，这里是指平均统计值。

考虑到各材料厂多晶原料和单晶水平不同，成晶与提纯工艺可能有差异。我们曾分两批将不同材料厂不同成晶条件的材料，在器件工艺基本上相近的条件下进行对比。以便进一步分析成晶条件的影响，结果见表三。

表二

批数	制造厂	真 空			氩			氢		氢 + 氩	
		投片数	漂移合格率	器件成品率	投片数	漂移合格率	器件成品率	投片数	漂移合格率	投片数	漂移合格率
第一批	739	29	76%	69%				61	(13%)		
	661	27	85%	73%						20	(15%)
	2602	32	78%	47%						10	0
	740				120	78%		80	0		
第二批	739	154	85%	73%							
	661	81	85%	42%							
	740				63	95%	72%				
材料试验总数		994	76.5%		298	82%		153	15%	51	5.9%

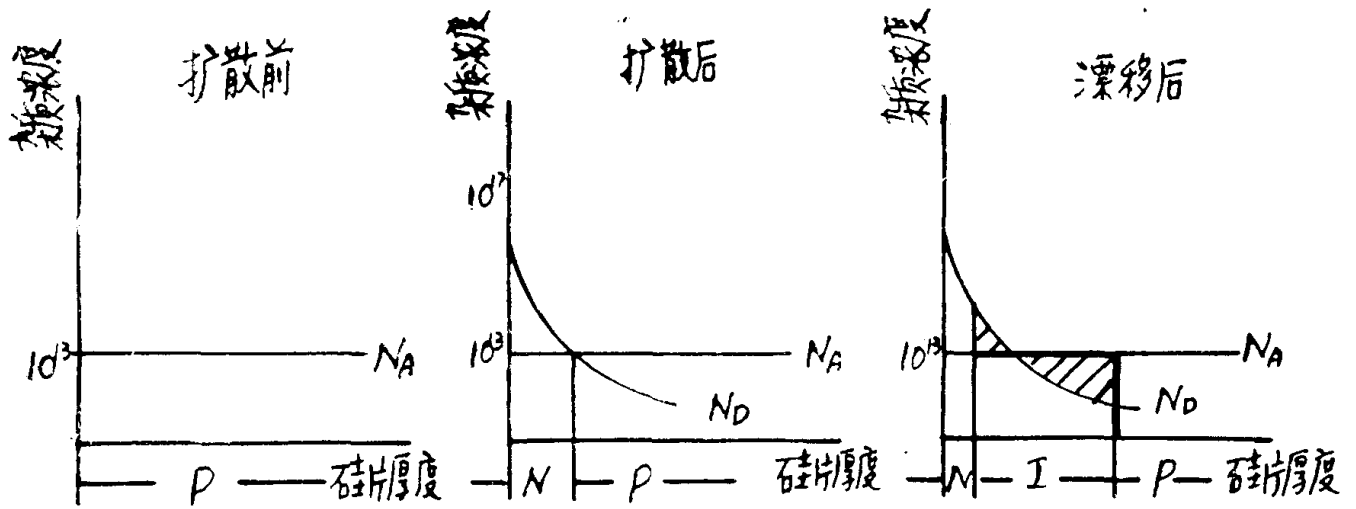
注：（1）漂移合格项中带括号者为漂移厚度小于1~2mm的合格片；（2）因投片数少，数据供参考；

氢气结晶材料在硅—锂器件的锂扩散与漂移工艺中的异常表现。还可用表三所列出的两段氢气、一段真空材料的具体试验结果来说明。

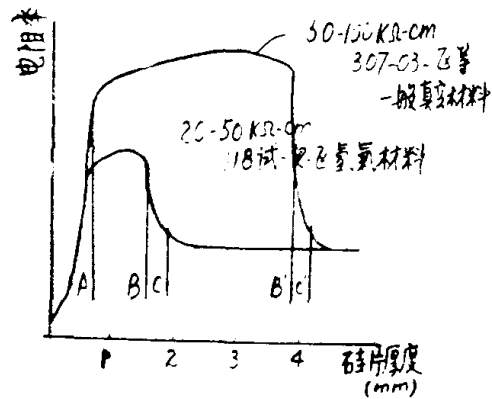
表三

材料编号	结晶条件	材料参数	投片数	硅片厚度(毫米)	锂 漂 移 过 程			
					温度	电压(伏)	时间(小时)	结果
118-试-2-区	氢	P型, 基硼1800, $\rho 1500.1700.250\mu s$ 含氧头1PPm, 尾2PPm 无麻坑、无 ϕ 型。	16	4.5	130℃	300—500	138	全部花纹
304-158-	氢	P型, 基硼2800, $\rho 1800$ 2500, $\tau 1800$ 。	16	"	"	300	120	全部花纹
307-03-	真空	P型, 基硼2400, $\rho 1600$ 3000, $\tau 800$	42	"	"	500	76	无花纹均匀厚 $>4m$ m占93%

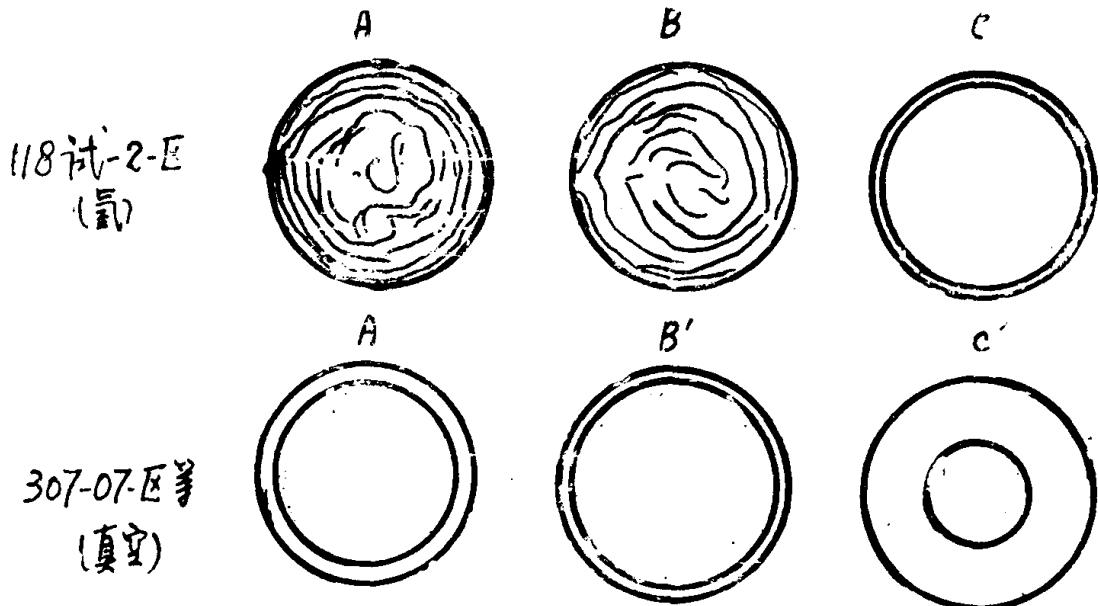
锂在P型硅中扩散漂移后杂质浓度的分布如图1所示。

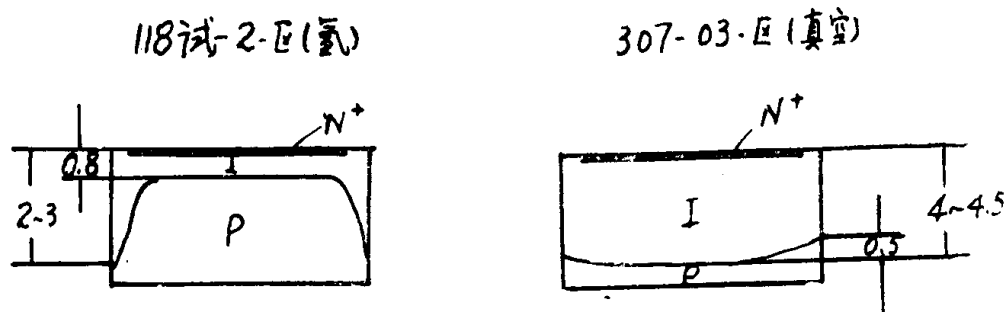


漂移后，逐层磨测硅片电阻率的分布：如图2所示。



CuSO₄染色显现P-N型分布：如图3所示。





如从侧面磨测，观察到其深度变化，如图4所示。

综上所述，就硅（锂）探测器所用的P型硅而言，真空成品和氩气成品的材料效果最佳，而氢、氢+氩成品的材料基本不适用。锂在硅中是一种浅施主间隙杂质，原子半径小。迁移本领高。但它在硅中的扩散、漂移与硼的补偿过程以及锂离子在室温下的再分布等，受到材料中的氧含量、空位等微缺陷的制约。锂与它们形成复杂的络合体，阻扰锂离子的运动，这是导致“难漂”和出现“漂移花纹”的主要因素。此外，上述结果也表明，从锂漂移过程的优劣，能大体上估计原始P型硅单晶质量的好坏。

(2) N型材料

用N型硅单晶制备面垒型探测器，没有锂漂移过程。实践证明。真空、氢、氢+氩成品的材料基本上都能满足要求，成品率不相上下，甚至用氢成品的材料做器件，漏电流更小，成品率略高，但氢成品材料比较松脆，用硝酸+氢氟酸腐蚀出的镜面，有时出现麻坑。表四列出一些对比数据。

表四

成 晶 条 件	氢			氢 + 氩
制 造 厂	2602	739	740	740
材 料 编 号	F74-7-126	104-378等	Q443等	Z ₄ -131
投 片 数	32	91	35	16
成 品 探 测 器 数	26	71	22	12
器 件 成 品 率	84%	78%	63%	75%
φ20探测器300伏 下反向漏电流μA	<1	<1	<1	<1
对 ²¹⁰ Po源(5.3MeV) 能量分辨率	<1%	<1%	<1%	<1%

2、杂质补偿度的影响

只有在说明了电阻率、寿命的大小，同时又给出杂质补偿度的高低，才能评价材料质量的好坏。对于高阻材料，这尤其重要，我们的初步试验说明，对于N型和P型硅。杂质补偿度的作用各异。

(1) 掺硼高阻与不掺硼（相当于基硼电阻率）P型高阻的定性对比（表五）。

表五

	锂 漂 移 过 程	CuSO ₄ 反 向 漏 探 测 器 时 染 色 电 流 间 稳 定 性
真空掺硼高阻 (1)	不易控制, 易局部漂穿漂移时间为理论值1.5~3倍	均匀性差 较大 差
真空不掺硼高阻 (2)	正 常 漂移时间为理论值 1.1~1.5倍	均 匀 中 较 好

注: (1) 真空掺硼材料是739, 104—219—2, 1500—2600Ω·cm, 800μsec, 掺0.02mlB。2602, F₂—2—7, 1840—3200Ω·cm, Δρ9.3—16.8%, 100—500μs掺0.1mlB。

(2) 真空不掺硼材料同表一、表二真空材料。

用掺硼高阻材料制管效果差, 因为 (一) 锂与大量的硼相结合。形成过多的Li⁺B⁻络合物, 它干扰了锂离子的继续漂移; (二) 硼磷杂质过多, 它们聚集在晶格缺陷上的几率更大, 而杂质在缺陷上的聚集, 是使器件受到不良影响的本质因素, 必然导致器件特性恶化。

(2) 我们曾经用三段2000欧姆厘米以上, 补偿度有一定差别的P型单晶制备硅(锂)器件。补偿程度C越低Δρ小, τ大者器件成品率相应也愈高 (>50%); 而相反C大。Δρ大, τ小者, 成品率也小 (<30%)。虽然实验情况尚不能显示出单一补偿度参数对器件的影响, 但纵观器件效果。可以获得初步印象, 即纯度低(杂质含量高), 使寿命和迁移率减小, 导致漏电流增加, 噪声变大, 能量分辨率恶化。

(3) N型补偿高阻硅单晶试验

制备面垒型器件用的N型单晶的电阻率一般为1~3千欧姆厘米, 用低温霍耳法测得其中一部分样品的补偿度, 得到0.91~0.97。虽然杂质补偿度是如此之高, 但器件成品率仍很高, 在40—80%之间。其原因主要是用N型硅制成的面垒探测器在整个工艺过程中。没有锂离子的参与。

另外, 我们曾用表六所列出的材料进行新型器件试验。

表六

制 造 厂	材 料 编 号	参 数		电 阻 率 Ω cm	寿 命 μ sec
		型 号	复 测		
739	308-314-2-区	N	N	5100~7200 小片局部10000	800
661	77c-37-(1)-上	N	主N* 局部N.P混	14000~60000	800 400

*注: 有N—P混杂的切片不用。

结果表明, 这种10—30千欧姆厘米的高阻材料只要导电型号均一, 亦可用于有效灵