

КРАЕУГОЛЬНЫЙ КРЕМНИЙ: ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В РОССИИ

Е.Маянов¹, Ю.Пархоменко¹, А.Наумов¹

УДК 546.289:621.315
БАК 05.27.06

Полупроводниковые материалы, в первую очередь кремний, занимают одно из ведущих мест в ряду компонентов, определяющих уровень развития современной электронной техники. В прошлом году в журнале была опубликована статья "Метод создания мира. К 100-летию открытия метода Чохральского и 60-летию получения первого кристалла германия в России"^{*}, в которой рассказывалось об истории и некоторых проблемах современного состояния полупроводникового материаловедения. Теперь рассмотрим наиболее важные ранние исследования и разработки российских ученых по материаловедению и созданию промышленной базы производства полупроводникового кремния, в том числе малоизвестные. Публикация приурочена к 60-летию получения первого промышленного монокристалла кремния и к 70-летию начала промышленного полупроводникового материаловедения в России.

НЕМНОГО ИСТОРИИ

Зарождение полупроводниковой электроники связывают с открытием транзисторов: в 1947 году – первых точечно-контактных, а в 1949-м – плоскостных. Но фактически полупроводниковые приборы были созданы и широко использовались за десятки лет до появления транзисторов. Полупроводниковое материаловедение как наука еще "старше". В 1930–1949 годах в нашей стране были проведены теоретические и экспериментальные исследования процессов в контактах "металл – полупроводник – барьеры Шоттки" и в контактах разных полупроводников, в том числе полупроводников с разным типом проводимости, названных позднее п-р-переходами (А.Ф.Иоффе, Я.И.Френкель, И.К.Кикоин,

Д.Н.Наследов и др.). После того как в 1947 году в США первый точечный транзистор был собран физикам Уолтером Браттейном (Walter Brattain) и Джоном Бардин (John Bardin), началось промышленное производство германия, а потом и кремния. Комплекс исследований различных полупроводников и разработок приборов на их основе в эти же годы выполнил О.В.Лосев.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В НАШЕЙ СТРАНЕ

В середине 1940-х годов началось развитие твердотельной микроэлектроники в Советском Союзе. Как было принято в СССР в то время, работы проводились в закрытом режиме, поэтому информации в печати практически не было, также мало осталось и архивных данных. Организационно начало работ оформили только 4 сентября 1952 года, когда было подписано Постановление

¹ АО "Гиредмет".

^{*} ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2016. № 9. С. 157–167.

Совета Министров СССР о проведении НИР "Разработка германиевых диодов и триодов, заменяющих маломощные радиолампы" (срок окончания наметили на 1953 год). Проведение НИР поручили ФТИ АН СССР, ФИ АН СССР, Гиредмету, ЦНИИ-108 и НИИ-160. В ФТИ АН СССР и ЦНИИ-108 разрабатывали первые плоскостные диоды и триоды.

Начало промышленного материаловедения полупроводников в СССР было положено в 1947 году, когда в Государственном институте редкометаллической промышленности Гиредмет приступили к работам по промышленному обеспечению германием зарождавшейся твердотельной микроэлектроники.

Примечательно, что Гиредмет был создан Постановлением Президиума ВСНХ СССР от 6 сентября 1931 года № 628 и в прошлом году отметил свое 85-летие.

Заместителем директора института по научной работе в то время был академик Николай Петрович Сажин, роль которого в создании науки и промышленности полупроводников в СССР огромна. Ученый широкого диапазона, он в течение почти 40 лет был бесшестенным научным руководителем сложнейших работ по технологии германия, кремния и методам их анализа. Обладая огромной научной эрудицией, Н.П.Сажин проводил дальновидную техническую политику, благодаря которой научные разработки выполнялись, как правило, заблаговременно, что позволяло институту в короткие сроки справляться с задачами по организации новых производств. Значительная заслуга в развитии исследований по полупроводниковым материалам принадлежит научному руководителю этого направления Борису Андреевичу Сахарову, члену-корреспонденту АН СССР, который до последних дней своей жизни с неутомимой энергией трудился в этой сложнейшей области знаний.

Кремний как полупроводниковый материал имеет ряд преимуществ перед германием. Ценные свойства кремния вызвали колоссальное развитие научно-исследовательских работ, а затем очень быструю организацию производства полупроводникового кремния во многих странах – США, Англии, Франции, Японии, ФРГ и др. Организовать промышленное производство полупроводникового кремния в СССР было не менее сложно, чем германия, несмотря на то, что не требовались поиски сырьевых ресурсов кремния. Как известно, кремний – второй по распространенности элемент земной коры. Для применения в полупроводниковой тех-



Н.П.Сажин, академик АН СССР, заместитель директора по научной работе, Гиредмет

Б.А.Сахаров, член-корреспондент АН СССР, научный руководитель направления "Полупроводниковые материалы", Гиредмет

Э.П.Бочкарев, член-корреспондент РАН, директор, Гиредмет

А.В.Елютин, академик РАН, заместитель директора по научной работе, Гиредмет

Руководство Гиредмета, разработчики технологий получения кремния

нике нужен монокристаллический кремний высокой химической чистоты, содержащий примесей не более 10^{-8} ат. % (атомных процентов). До сих пор поликристаллический полупроводниковый кремний остается самым чистым веществом, выпускаемым промышленно.

Гиредмет был назначен головным институтом по разработке методов производства полупроводникового кремния. Большой объем научно-исследовательских работ по технологии полупроводникового кремния Гиредмет проводил в сотрудничестве с Институтом металлургии АН СССР, ФИАН, ЛФТИ, Институтом полупроводников АН СССР, Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ), Институтом чистых реактивов (ИРЭА), Московским институтом стали и сплавов (МИСиС) и другими НИИ.

Исследования по полупроводниковому кремнию были начаты в 1953 году, но настоящий размах они приобрели в конце 1955-го, когда была создана специа-



А.К.Дроздов, директор

Б.П.Жердев, начальник участка

Б.А.Платов, аппаратчик

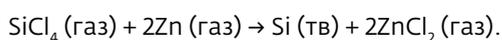
Сотрудники ПХМЗ, получившие в 1957 году первый монокристалл кремния

лизированная лаборатория кремния, которую возглавил Б.А.Сахаров. Технологическими направлениями руководили Э.П.Бочкарев, М.Б.Рейфман, А.В.Фролов, А.Ю.Малинин, И.И.Новикова, М.Г.Мильвидский, А.В.Елютин.

Работы охватывали широкий круг проблем: синтез и глубокую очистку тетрахлорида кремния и трихлорсилана, получение поликристаллического кремния высокой чистоты методом водородного восстановления хлорсиланов, выращивание монокристаллов методами Чохральского и бестигельной зонной плавки. Параллельно решались вопросы создания лабораторного и промышленного технологического оборудования, разработки методик контроля чистоты промежуточных продуктов и качества конечных монокристаллов и кварцевых тиглей, обеспечения исследований высокочистыми технологическими газами, реактивами, графитовыми изделиями и т.д. Были опробованы следующие методы: цинкотермическое восстановление кремния из хлорида; диссоциации тетрахлорида кремния; субхлоридный; восстановление тетрахлорида кремния водородом и диссоциации моносилана. Наиболее детально отработали цинкотермический и водородный процессы (сименс-метод), которые и были приняты при организации первых промышленных цехов.

Уже в 1957 году открылось первое промышленное производство полупроводникового кремния на Подольском химико-металлургическом заводе (ПХМЗ), а затем на Запорожском титано-магниево-комбинате (ЗТМК), Красноярском заводе цветных металлов (КЗЦМ) и ОХМЗ Гиредмета. В 1964 году за разработку технологии и организацию производства полупроводникового кремния в СССР творческому коллективу сотрудников Гиредмета, ПХМЗ, ЗТМК и КЗЦМ была присуждена Ленинская премия. Ее лауреатами стали Б.А.Сахаров, Э.П.Бочкарев, В.М.Никитин, И.И.Новикова, М.Г.Мильвидский, М.И.Иглицин и В.И.Берков.

Исторически первая технология получения полупроводникового кремния цинкотермическим методом основана на реакции, предложенной Н.Н.Бекетовым. Способ заключается в восстановлении предварительно очищенного парообразного хлорида кремния парами цинка:



Восстановление тетрахлорида кремния цинком осуществляли в кварцевом реакторе, в который с одной стороны введены трубки от испарителя цинка и испарителя SiCl_4 , а с другой – присоединен конденсатор-сборник хлорида цинка и непрореагировавших продуктов реакции. Реактор нагревался до 1000–1100°C, испаритель цинка и транспортирующая его трубка – до 950–1000°C, испа-

ритель тетрахлорида – до 30–60°C, а транспортирующей змеевик – до 650–1000°C. Технология создавалась в непростых условиях, это было вредное производство. Вот как вспоминал об этом молодой тогда мастер ПХМЗ, а позже сотрудник НИИМВ, заслуженный изобретатель В.И.Амосов: "Служащие и рабочие ходили в противогазах или плотно закрывались в помещениях, где была местная вентиляция... Помнится случай, когда я без противогаза вышел из комнаты мастеров, в которой работала местная вентиляция, и попал в коридор. Сильный сквозняк захлопнул за мной дверь. Я оказался в тумане соляной кислоты. В коридоре ни души. Тронул ручку двери, чтобы вернуться обратно в помещение. Дверь не открылась. Я бросился к выходу из цеха. Нужно было пробежать двадцатиметровый коридор, спуститься по лестнице со второго этажа и выскочить на улицу. Когда я уже спускался прыжками по ступенькам последнего пролета, воздух в легких у меня закончился. Выскочил на улицу, а там тоже сплошной туман, и люди в противогазах устраняют неисправность в ректификационной колонке. Пришлось еще бежать два десятка метров к более чистому пространству. Отбежав, я не мог вдохнуть. Спазм легких. Ноги уже не держали. Сознание помутилось, и я повалился в снег. Холодный снег, возможно, и привел меня в чувство, и я задышал".

Новую для страны отрасль создавал удивительный коллектив ученых (в прошлом сутками работавших в эвакуации), начальников участков (в прошлом боевых летчиков), аппаратчиков (прошедших войну солдатами), молодых специалистов первых послевоенных выпусков лучших институтов страны, аппаратчиц (участниц трудового фронта).

Весной 1958 года была изготовлена солнечная батарея, которая и была впервые в мире установлена на борту искусственного спутника Земли ИСЗ-3, выведенного на космическую орбиту 15 мая 1958 года. Первые фотопреобразователи изготавливались из слитков монокристаллического p-кремния с удельным сопротивлением ~1,0 Ом·см, наибольший размер пластин составлял 12–15 мм. Первые монокристаллы кремния для космических солнечных батарей были выращены на Подольском химико-металлургическом заводе (рис.1, 2, 3). Подольский ХМЗ был одним из ведущих предприятий по производству полупроводниковых материалов в СССР. Начало работы завода – 1954 год. Тогда здесь впервые в СССР наладили выпуск титановой губки. Позже, передав эту технологию на Запорожский титано-магниево-комбинат (ЗТМК), ПХМЗ первым произвел монокристаллический германий, а вслед за этим и кремний (поли- и монокристаллический). К началу 1990-х годов выпуск кремния вырос до 360 т в год, что тогда составляло около 5% мирового производства.

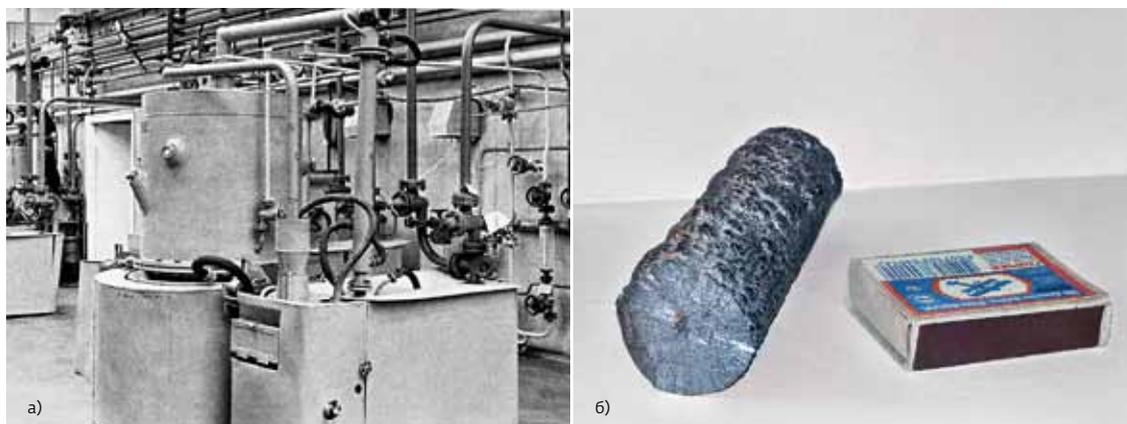


Рис.1. Первая установка получения поликремния сименс-методом на ПХМЗ – а, образец первого поликремния, полученного таким способом на ПХМЗ – б

Дальнейшая работа Гиредмета и практика показали преимущества водородного процесса, который и в настоящее время является основным на всех заводах мира, выпускающих полупроводниковый кремний.

В последующие годы в институте продолжались исследования по оптимизации и повышению производительности технологических процессов. Были детально изучены закономерности глубокой очистки хлорсиланов от примесей, кристаллизации кремния из газовой фазы при водородном восстановлении тетрахлорида кремния и трихлорсилана. В результате к началу 1990-х годов институт располагал высокоэффективной технологией получения поликристаллического кремния путем водородного восстановления трихлорсилана в установках с многостержневыми отечественными реакторами высокой производительности. Разработки Гиредмета в области производства поликристаллического и монокристаллического кремния реализованы в проектах для следующих предприятий:

- Таш-Кумырского завода полупроводниковых материалов (Киргизия);
 - Сычуаньской научно-технической кремневой компании в г. Лэшань (Китай);
 - Завода по производству поликристаллического кремния в г. Ичан (Китай);
 - Завода по производству поликристаллического кремния в г. Хух-Хот (Китай).
- Конструкторский отдел и отдел автоматизации института разработали аппараты для непрерывных, хорошо автоматизированных процессов ректификации и восстановления хлоридов, они успешно вне-



Рис.2. Образец первого монокристалла кремния на ПХМЗ (нижний торец слитка опирается на сувенирную подставку, что и сохранило слиток) – а, одна из первых промышленных установок выращивания кристаллов кремния методом Чохральского "Редмет-8" – б

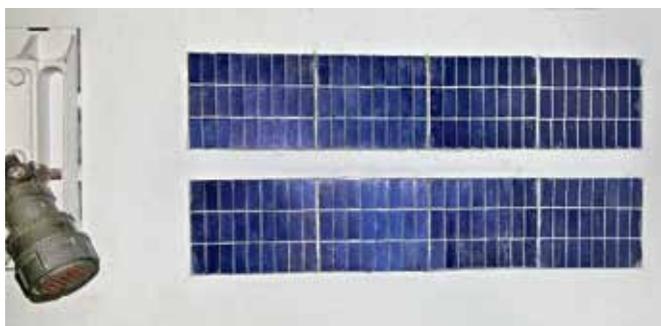


Рис.3. Одна из первых кремниевых солнечных батарей "НПП Квант"

дрены в производство. Созданы также способы и аппаратура получения монокристаллов бестигельной зонной плавкой и производства монокристаллов методом Чохральского.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В РОССИИ

Сравнивать сегодняшние зарубежные и российские разработки в области производства монокристаллического кремния для электронной промышленности затруднительно. **В нашей стране нет производства полупроводникового поликристаллического кремния. Последний диаметр слитка монокремния, который был освоен на уровне опытно-промышленной разработки в России, относится к началу 1990-х годов, он составлял 200 мм.** Наиболее распространенными диаметрами промышленного монокремния остались 100–150 мм, затем разработки были прекращены. Напомним, что в настоящее время в мире технологию выращивания слитков диаметром 450 мм можно считать разработанной на уровне опытного внедрения, наиболее ходовой диаметр – 300 мм. Количество подложек диаметром 300 мм, востребованных отечественной электроникой, невелико, и потребность закрывается импортом. **Материаловедческие работы по выращиванию слитков кремния диаметром 300 мм и выше не финансируются уже много лет.** Представляется, что отставание отечественной школы от мирового уровня может иметь катастрофические последствия уже при следующей смене поколений слитков и подложек.

Переход к проектному финансированию, происходящий в последнее время, означает концентрацию финансовых ресурсов на конкретных проектах. В идеале, необходимо формировать небольшое количество проектов на ключевых направлениях, но обеспеченных полным рублем, которые могли бы дать качественное изменение ситуации в отрасли. Так,

Постановления Правительства Российской Федерации от 17 февраля 2016 года № 109 и № 110 утверждают правила предоставления субсидий из федерального бюджета российским организациям, реализующим проекты в рамках Государственной программы Российской Федерации "Развитие электронной и радиоэлектронной промышленности на 2013–2025 годы". Обязательным условием финансирования комплексного проекта со стороны государства является налаживание серийного выпуска продукции. Но в реальных условиях ограниченного финансирования эта поддержка не может пока улучшить ситуацию для материаловедческих сегментов полупроводниковой отрасли промышленности. Фактически программы государственной поддержки "включаются" с момента создания приборной структуры. На стадии получения материалов (слитков и пластин кремния, арсенида галлия, фосфида индия и пр.) приходится "экономить", поэтому исходные материалы покупаются за границей. Сегодня реально стоит угроза потери ряда технологий промышленного получения и обработки объемных полупроводниковых кристаллов, что крайне опасно для полноценного развития отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стафеев В.И.** Начальные этапы становления полупроводниковой электроники в СССР (К 60-летию открытия транзистора) // ФТП. 2010. 44 (5). С. 577–583.
2. **Сажин Н.П.** Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов // Цветметинформация. – М., 1967. 135 с.
3. **Наумов А.В.** Метод создания мира. К 100-летию открытия метода Чохральского и 60-летию получения первого кристалла германия в России // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2016. № 9. С. 157–167.
4. **Жвирблянский В.Ю.** Методы и оборудование для выращивания монокристаллов. – Брянск, 2012. 119 с.
5. Гиредмет, наша история // Сб. под ред. Ю.Н.Пархоменко. – М. 2007. 243 с.
6. **Uecker R.** The historical development of Czochralski method // Journal of Crystal Growth. 2014. 401. P. 7–25.
7. **Zulehner W.** Historical Overview of Silicon Crystal Pulling development // <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510799004274> (дата обращения 26.01.2017).
8. Innovation History // The Sources of Innovation. Edited by Eric von Hippel. Oxford University Press. 1988 // <http://web.mit.edu/evhippel/www> (дата обращения 26.01.2017).
9. **Howard R. Huff** // Journal of The Electrochemical Society. 2002. 5 (149). P. 35–58.
10. **Hans J. Scheel.** The development of Crystal Growth technology // Crystal Growth Technology. Edited by H.J. Scheel and T. Fukuda. 2003. John Wiley & Sons, Ltd.