

# 利用装置环形永磁场的直拉炉(PMCZ) 生长单晶硅和掺锗硅晶体\*

张维连 孙军生 张恩怀 李嘉席

(河北工业大学 材料研究中心, 天津 300130)

**摘要:** 设计了一种永磁(钕铁硼)环形磁场装置代替常规电磁场用于直拉炉生长单晶硅和掺锗单晶硅(PMCZ)。磁力线呈水平辐射状均匀分布。只要磁场强度足够强, 即可有效地抑制熔体中热对流和晶体旋转产生的离心强迫对流, 从而有效地抑制了固液界面处的温度波动, 降低以至消除微观生长速率的起伏, 造成了一种类似于空间微重力环境下生长晶体的条件。在这种条件下, 杂质和掺杂剂的运动方式受扩散规律控制。利用这种装置生长了掺锗(Ge:Si重量比为1.0%, 5.0%和10.0%)和不掺锗的硅晶体, 获得了氧浓度较低, 掺杂剂径向分布均匀性好的较高质量的晶体。该装置磁场强度可方便地通过调节磁环之间相对位置及磁环相对固液界面位置进行调控, 满足不同工艺条件对不同的场强的要求。

**关键词:** 永磁场直拉炉; 微重力; 锗硅单晶; 热对流

**PACC:** 6855; 6170; 7280

中图分类号: TN 304. 053

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)03-0309-04

## 1 引言

用直拉法(Czochralski Technique)生长硅、锗等单晶体是目前常用的方法。晶体生长期问, 熔体中热对流是影响晶体质量的重要因素之一。因此, 抑制熔体中无规则热对流的流动、控制氧和掺杂剂及微缺陷分布均匀性, 获得高质量晶体是人们始终关注的问题。

在CZ法生长晶体期间施加磁场抑制熔体热对流是目前常用的措施之一。对硅、锗熔体而言, 它们具有较大的导电率和导磁率, 在磁场作用下, 熔体中流体单元会受到洛伦兹力的作用, 使得这种无规则的热对流运动受到阻碍以至完全被抑制。磁场具有抑制热对流和减少氧、硼、铝等杂质更多地进入熔体和晶体中的作用, 能有效地提高晶体内在质量。较通用的磁场主要是用电磁场, 磁场分布有水平设置的横向磁场和垂直设置的纵向磁场。但这两种类型磁场的缺点是横向磁场轴向和水平的与磁力线垂直或

成一定角度和热对流被抑制, 而径向的与磁力线平行的热对流则不受影响。纵向磁场径向热对流可被抑制, 而轴向和磁力线水平的不受影响。从埚底到晶体/熔硅界面处氧仍可直接传输。因此, 这两种磁场都不能在360°方向内完全抑制热对流, 氧和掺杂剂仍会受到微观速率的微起伏影响而呈微观不均匀分布(受微分凝效应影响)。因此, 实际生长出的晶体中, 因熔体中产生的无规则对流运动没有完全得到控制, 仍会出现氧和掺杂剂的条纹分布现象。为了改善这种现象近几年人们又提出采用匀形磁场(Cusp), 兼有横向和纵向磁场的有利的作用, 上述问题得到了一定程度的改善。由于使用电磁场, 维持磁场工作需要消耗大量的电和水, 使晶体成本加大, 这也是电磁场难于普遍大规模采用的症结之一<sup>[1]</sup>。

我们在CZ生长炉上设计了一种环形磁体结构, 采用强永磁铁(钕铁硼)产生磁场, 磁力线可呈水平辐射状分布, 克服了电磁场的不足之处, 且不耗水, 不耗电, 场强稳定(不像电磁场那样受供电电源波动的干扰)。通过特定的调节机构, 可很方便地根

\* 国家自然科学基金资助项目(59772037)。

张维连 教授, 主要从事晶体生长研究和教学工作。

2000-02-14 收到, 2000-04-27 定稿

©2001 中国电子学会

据要求调节晶体生长时界面处的场强(通过调节三组环形磁体相对于固液界面的位置和三组磁体之间相对位置即可将场强从0—0.2T连续调节).晶体生长时,界面和熔体一直处于水平辐射状磁场作用之下,熔体无规则对流运动基本被抑制,杂质和掺杂剂仅靠扩散运动,相当于空间微重力环境下晶体生长,简称PM CZ法.在微重力环境下,热对流、质量梯度对流大大降低,原子运动受扩散动力学支配.因此在生长锗硅合金晶体( $\text{Si}_{x}\text{Ge}_{1-x}$ )时,氧和掺杂剂(Ge)的均匀分布问题得到了很好的解决.晶体中氧浓度一般在 $(7.5-8)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ (头) $-(3-4)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ (尾).

## 2 实验过程与方法

A. 磁场形式及磁力线分布如图1所示.

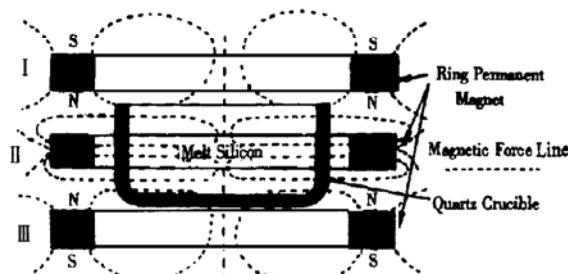


图1 PM CZ 装置示意图

FIG. 1 PM CZ Device Diagrammatic Sketch

I、II、III为三个永磁体环,厚度为100mm,三个环的相互位置及它们相对于熔体的位置均可通过调节机构自由调节,这样可使熔体和固液界面处磁场强度连续调节改变,从0—0.2T变化.

三个永磁环的磁场方向不同.I环上面为S极下面为N极,II环内圆侧为N极外圆侧为S极,III环上面为N极下面为S极.利用三个环的磁力线相互作用,使II环磁力线被压迫尽可能水平延伸到坩埚几何中心后再返回,这样使得II环磁力线在坩埚中近似于水平辐射状发射.

计算和实际测量表明,I、II、III三环压紧在一起时,II环内部磁力线基本上是均匀的水平辐射状发射,磁场强度从坩埚几何中心到埚壁( $\phi 200\text{mm}$ )为0—0.2T.当需降低坩埚内场强时,可将I、III环移开II环一定距离.当I、II、III三个环都离开坩埚500mm时,坩埚内场强为0.

## B. 晶体生长

通过调节磁环位置,使坩埚壁处场强为0.14T,使用 $\phi 150\text{mm}$ 石英坩埚生长了 $\phi 58\text{mm}$ ,  $N < 111 >$ ,掺Ge硅单晶三支.样品A、B和C的掺Ge量分别为1.0%、5.0%和10.0%.D是一支不加磁场的不掺Ge晶体样品.晶体生长都在流氩环境下,压力2.6kPa,晶转10r/min,埚转2r/min(与晶转方向相反).拉晶速度为1.2mm/min(头) $\rightarrow$ 0.8mm/min(中) $\rightarrow$ 0.5mm/min(尾),晶体总长度 $L=280\text{mm}$ .

将生长后的晶体从等径处(凝固分数 $g \approx 10\%$ )、中间( $g \approx 45\%$ )和尾部( $g \approx 85\%$ )各取一样片,用FTIR法和透射电镜X射线能量损失谱(Energy Dispersive Analysis of X-Ray in TEM,“EDX”)测试晶体中氧浓度和Ge浓度及其径向分布均匀性.

## 3 结果和讨论

晶体中氧浓度测量结果如图2所示,锗的浓度见表1.

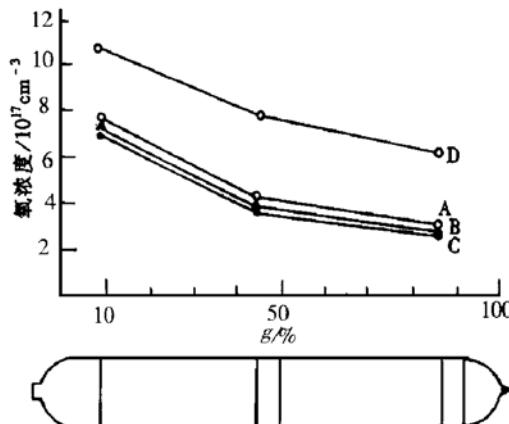


图2 晶体中氧浓度的纵向分布

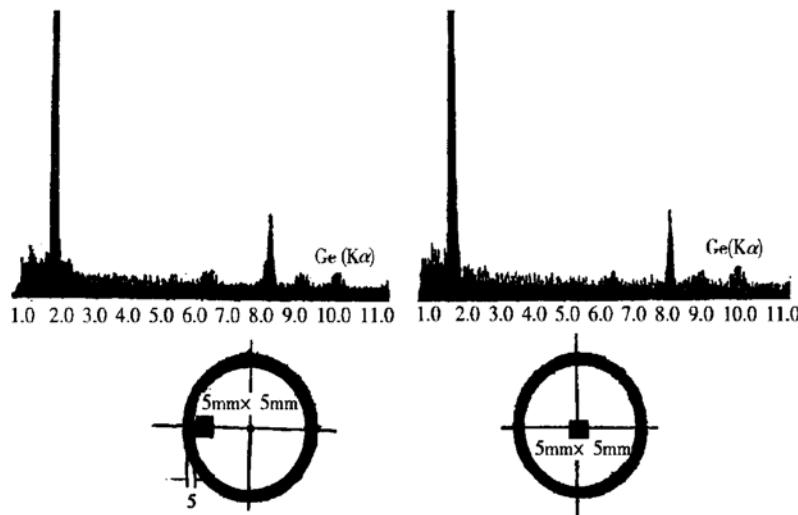
FIG. 2 Vertical Distribution of Oxygen Concentration in Crystal

表1 样品中心Ge的浓度( $g=10\%$ )

Table 1 Ge Concentration in Sample Center( $g=10\%$ )

样品	EDX 峰/eV	SIMS/ $\text{cm}^{-3}$	备注
A	0.2	$8.75 \times 10^{20}$	EDX 峰为相对强度,以B
B	1.0	$4.6 \times 10^{21}$	样品为1计算. Ge的挥发
C	2.0	$9.0 \times 10^{21}$	是造成Ge损失的因素之一

EDX 测量Ge的径向分布发现,Ge浓度基本是均匀的,晶体中心Ge浓度稍高于边缘,以B样品为例,见图3.

图3 EDX 测量晶体中 Ge 径向分布(B 样品  $g=10\%$ )FIG. 3 Radial Distribution of Ge in Crystal by EDX Measurement( $g=10\%$  for Sample B)

从测试结果可见,采用本实验的辐射状磁场(PMCZ)生长的晶体中氧的浓度比常规方法要低,氧的均匀性和Ge的分布均匀性都比较好。这是因为,在辐射状磁场作用下,熔体中的热对流基本上都被抑制。而水平横向磁场磁力线分布是N极→S极,180°单一方向而不是360°方向都有磁力线分布,熔体仍处于交替变化的力的作用之下,造成微观生长速率的起伏。在PMCZ法中,石英坩埚/熔体界面处,熔体的流动速度大大减弱,相当于界面处存在着较厚的滞流层,熔体冲刷石英坩埚壁使石英坩埚溶解和将溶解的氧带入熔体及固液界面处的速度大大降低。石英坩埚溶解的氧大部分从溶体自由表面挥发掉,少部分则仅能靠扩散流向晶体/熔体固液界面处而进入晶体。这用文献[2]的研究结果也可以很好地解释我们的实验结果。

在坩埚/熔体界面处,测出氧的溶解度为<sup>[2]</sup>:

$$[Cs] = 1.32 \times 10^{19} \exp \left( -\frac{3.20 \times 10^3}{T} \right)$$

在熔体自由表面氧的蒸发速率为:

$$\epsilon(T) = 1.1345 \times 10^5 \exp \left( -\frac{3.72921 \times 10^4}{T} \right)$$

Shinji Togawa 等<sup>[2]</sup>将自由表面局部氧的浓度表示为:

$$-\frac{\partial c}{\partial z} = \epsilon(T) C_f$$

式中  $z$  为离埚壁的距离;  $C_f$  为自由表面局部氧的

浓度。他们的结果是屏蔽石英坩埚壁和底部得到的,底部屏蔽,氧浓度明显下降。

在本实验条件下熔体几乎都处于水平辐射状磁场作用下,热对流被抑制,由晶转和埚转造成的离心强迫对流也受到了较强烈的抑制作用。同时,由于磁场的作用,相当于熔体运动粘度  $v$  加大,即硅、锗原子的运动速度都受到粘滞效果变大的影响,由受对流搅拌作用运动为主变为受扩散控制运动为主。其结果使得坩埚/熔体界面和晶体/熔体界面附近扩散边界层厚度  $\delta$  变大,扩散层厚  $\delta = 1.6D^{\frac{1}{3}}v^{\frac{1}{6}}\omega^{-\frac{1}{2}}$ 。式中:  $D$  为杂质在硅熔体中的扩散系数;  $v$  为熔体运动粘度;  $\omega$  为晶转。只要磁场强度足够大,熔体中因热对流造成的温度波动  $\Delta T$  就可被抑制,即晶体的微观生长速度的起伏  $\Delta f$  就能降低或消失。微观生长速度  $f$  可表示为:  $f = (D/\delta) \ln [Cs(1 - K_0)/K_0(C_L - Cs)]$ 。 $C_s$ 、 $C_L$ 、 $K_0$  分别表示为晶体中、熔体中杂质浓度和杂质的分凝系数。即晶体中杂质的条纹状不均匀分布就减弱消失。这种生长环境类似于在宇航器上晶体生长实验的失重条件。

综上所述,在特殊的环形水平辐射状分布的磁场中生长的硅和掺锗硅晶体可以降低氧的含量和使氧及Ge杂质径向分布均匀性变好。只要晶体生长过程中采用合理的生长参数和保持较平坦的固液生长界面,就能获得良好的微观径向掺杂剂均匀分布的效果。

## 4 小结

在直拉单晶炉上装置永磁环形水平辐射状磁场(PMCZ)生长硅和掺锗硅单晶,只要磁场强度足够大,就可达到模拟空间微重力环境下的晶体生长条件,能有效地抑制熔体中热对流和晶体坩埚旋转造成的强迫对流的影响,有效地抑制熔体中固液界面处的温度波动所造成的微观生长速度的起伏,使杂质运动主要以扩散形式为主,可以获得氧浓度较低、杂质径向分布均匀性较好的晶体。通过调节环形磁体与熔体的相对位置,即可改变熔体中的磁场强度,

按器件需要控制氧的浓度。本方法对提高晶体质量是有效的。

## 参考文献

- [1] Y. Y. Khine and J. S. Walker, Centrifugal Pumping During Czochralski Silicon growth with a Strong, non-uniform axi-symmetric magnetic field, *Journal of Crystal Growth*, 1996, **165**: 372—380.
- [2] Shinji Togawa *et al.*, Oxygen Transport from a Silica Crucible in Czochralski Silicon Growth, *Journal of Crystal Growth*, 1996, **165**: 362—371.

# Monocrystalline Silicon and Ge-Doped Si Growth with Ring Permanent Magnetic Field<sup>\*</sup>

ZHANG Wei-lian, SUN Jun-sheng, ZHANG En-huai and LI Jia-xi

(Hebei University of Technology, Material Research Center, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** A permanent magnetic field has been fabricated to replace the conventional electrical magnetic field, which is applied in a novel magnetic device for CZSi growth called PM CZ. Czochralski silicon (CZSi) and Ge-doped Si are grown in ring permanent magnetic fields. With magnetic line of force being a horizontal radialized distribution. Thermal convection in the melt and the centrifugal pumping flows due to the crystal rotation can be suppressed by the ring permanent field, effectively so can the temperature fluctuations and the microscopic growth-rate fluctuations at the solid-liquid interface. In magnetic fields, crystal growth is similar to that in the space of weightless impurity motion is diffusion-controlled. Crystal with lower oxygen concentration and the more homogeneous dopant in the radial direction was grown in such conditions. In this paper, Ge-doped concentration is 1.0%, 5.0% and 10.0% respectively (Ge : Si, weight ratio). The magnetic intensity can be adjusted by changing the location of the interface between magnetic device and melt-crystal or the positions between 2 or 3 magnetic rings, thus it can meet the needs of crystal growth comparing the electrical magnetic field and the permanent one, we find the later does not consume any electricity or water, but has more steady, magnetic field intensity, so that the crystal's production cost can be reduced.

**Key words:** PM CZ; weightlessness; Ge-Si crystal; thermal convection

**PACC:** 6855; 6170; 7780

**Article ID:** 0253-4177(2001)03-0309-04

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No.59772037.

ZHANG Wei-lian professor, his main work is research on crystal growth.

Received 14 February 2000, revised manuscript received 27 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics