

# 多晶硅中碳化物及其来源的研究

万 群 李玉珍

(冶金部有色金属研究总院)

徐宝琨 赵慕愚

(吉 林 大 学)

1983年8月18日收到

本文用电子探针等手段分析了多晶硅中的碳化物。结果表明：采用不同工艺制备的多晶硅中都含有 SiC 微颗粒，它们在多晶硅棒中呈随机分布，最大面密度达  $10^3$  个/ $\text{cm}^2$ ，颗粒尺寸最大可达  $70\mu\text{m}$ ，元素分析结果表明其组成符合 SiC 的计量比。根据国内常用的制备多晶硅的方法，从理论上分析了 SiC 沾污的原因，并讨论了减少这种沾污的可能途径。

## 一、前 言

碳是半导体硅中主要的杂质元素之一，特别是它对硅中颤涡缺陷的产生起重要的作用，因此有关硅中杂质碳的研究报道很多<sup>[1]</sup>。用红外分光及带电粒子活化分析法测得多晶硅中的含碳量一般在 0.2—2ppm 之间。

1973 年 Дановский 报道用电子显微镜和活化分析方法在多晶硅样品中观察到有  $\beta$ -SiC 存在<sup>[2]</sup>，以后再未见有类似的报道。1980 年我们用 JCXA-50A 型电子探针分析仪检测，发现多数原生硅单晶中都不同程度地含有碳化硅微夹杂物，它们的形状不规则，尺寸大小不一，最大可达二十几个  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>。我们还研究了碳化物的存在形态和结构。为了弄清原生硅单晶中碳化物微夹杂的来源，我们应用电子探针方法详细地观察和研究了制备单晶硅的原料——不同厂家用不同工艺生产的多晶硅中的碳化物沾污情况，应用热力学理论计算方法对引入多晶硅中的碳化物沾污的三个方面的来源作了较详细的分析，并讨论了减少这种沾污的可能途径。

## 二、实验观测与结果

### 1. 实验方法

本实验观测使用 JCXA-50A 型电子探针分析仪。观察图象时选定的加速电压为 15kV 或 25kV、吸收电流为  $(1-2) \times 10^{-9}\text{A}$ ；分析成分时选定的加速电压为 15kV、吸收电流为  $3 \times 10^{-8}\text{A}$ 。

为防止外界污染物对观测样品造成的干扰假象，我们采用与观测单晶试样时相同的样品处理方法，即首先将被测多晶硅样品用非碳化硅磨料研磨制平，然后用丙酮或石油醚、乙醇分别超声清洗三次，每次 5—10 分钟，再用常规化学抛光腐蚀液抛光，最后用经过滤膜 ( $2\mu\text{m}$ ;  $0.22\mu\text{m}$ ) 滤过的电阻率为 17.5 兆欧姆·厘米的高纯水处理。有些样品则不

经任何处理直接观测它的新鲜断口。

## 2. 观测结果

前后共观察了十二个生产厂家的 50 多个多晶硅样品。这些多晶硅样品分别是以  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_4$  为原料制取的（详见表 1）。发现上述被测样品都不同程度地含有碳化物颗粒（图 1—6，见图版 I）。用日本人造金刚石标样对碳化物异点作半定量分析，结果表明其成分基本符合  $\text{SiC}$  的化学计量比。 $\text{SiC}$  颗粒在多晶硅棒中呈随机分布，且颗粒尺寸较大， $\text{SiHCl}_3$  氢还原法制备的多晶试样中观察到的最大  $\text{SiC}$  颗粒尺寸为  $70\mu\text{m}$ （图 4），硅烷分解法制备的多晶试样中  $\text{SiC}$  颗粒最大尺寸为  $40\mu\text{m}$ （图 5）。有些硅烷热分解法制备的多晶样品中含  $\text{SiC}$  颗粒少一些，而且尺寸也较小。观察比较了同样大小的单晶和多晶硅试样表面，发现多晶样品中  $\text{SiC}$  的颗粒密度明显地比单晶样品中的大，经测量多晶硅样品中  $\text{SiC}$  颗粒的最大面密度为  $(2-9) \times 10^3$  个/ $\text{cm}^2$ （图 6）。

表 1 多晶硅样品来源及观测结果

多晶硅样品制备方法	生产厂家编号	测量样品数目	观 测 结 果
$\text{SiHCl}_3$ 法	A	13	有碳化物，最大 $70\mu\text{m}$
	B	4	有碳化物，最大 $40\mu\text{m}$
	C	2	有碳化物，最大 $30\mu\text{m}$
	D	2	有碳化物，最大 $20\mu\text{m}$
	E	2	有碳化物，最大 $40\mu\text{m}$
	F	3	有碳化物，最大 $45\mu\text{m}$
	G	3	有碳化物，最大 $70\mu\text{m}$
	H	2	有碳化物，最大 $30\mu\text{m}$
$\text{SiCl}_4$ 法	I	2	有碳化物，最大 $30\mu\text{m}$
$\text{SiH}_4$ 法 (吸附)	J	14	有的样品碳化物较少，最大 $40\mu\text{m}$
$\text{SiH}_4$ 法(吸附及精馏)	K	2	有碳化物，最大 $30\mu\text{m}$
	L	4	有碳化物，最大 $40\mu\text{m}$

## 三、多晶硅中碳沾污来源的分析

多晶硅中的碳沾污来自制备过程中所用原材料中的含碳物质。Spenke<sup>[4]</sup> 认为多晶硅中的碳主要来源于  $\text{SiHCl}_3$  中的碳氢化合物如甲基硅烷、正戊烷等。鉴于在一般情况下这些在原材料中存在的含碳物质的实际含量是极小的，目前有关它们的种类和含量的分析数据也很少，因此我们只能从理论上探讨它们可能的存在方式。下面我们将主要以  $\text{SiHCl}_3$  氢还原法为例分析由  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{H}_2$  及石墨电极等原材料可能引入的含碳物质。

### 1. SiHCl<sub>3</sub> 中的含碳物质

我们知道, 利用工业硅粉加干燥 HCl 制取 SiHCl<sub>3</sub> 的过程是十分复杂的, 该反应过程中不仅可以产生 SiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等多种氯硅烷副产物, 而且硅粉中所含的各种杂质元素绝大多数将与 HCl 作用转化成相应的氯化物而混入 SiHCl<sub>3</sub> 产品中。其中杂质碳将会形成 CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiHCl、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl 等烷基氯代硅烷及 CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>Cl 等氯代烷等含碳物种。这些含碳物种与 SiHCl<sub>3</sub> 结构相似, 沸点相近(见表 2), 因此通过精馏等提纯操作后, 这些含碳物种还会有一定数量残留在纯 SiHCl<sub>3</sub> 中。在 SiHCl<sub>3</sub> 氢还原条件下这些烷基氯代硅烷将会热解或还原, 其碳成份除以游离碳进入硅晶格外将主要以 SiC 形式掺入多晶硅中, 因此它们将是引起多晶硅中碳沾污的一个重要来源。

### 2. H<sub>2</sub> 中的含碳物质

据调查, 电解 H<sub>2</sub> 中除含 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等杂质外, 还含有 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等含碳物种, 个别厂家有时生产的 H<sub>2</sub> 气中还会含有多种有机烃类<sup>[5]</sup>, 如果 H<sub>2</sub> 的提纯工艺不够严格, 它们将会伴随 H<sub>2</sub> 引入到还原炉内, 构成多晶硅中碳沾污的另一个主要来源。

### 3. 石墨电极

在 SiHCl<sub>3</sub> 氢还原炉内的石墨电极依靠固相扩散使碳进入多晶硅棒的可能性不很大, 但在高温下石墨电极有可能与 H<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub> 中含有的 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 杂质作用生成 CH<sub>4</sub>、CO 等含碳的气态物质, 这也是值得注意的一个碳沾污来源。

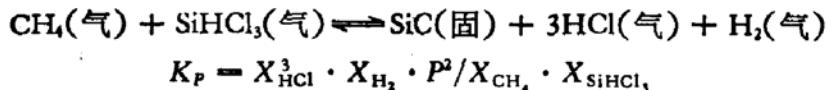
## 四、各种来源的含碳物质在多晶硅中引入 SiC 沾污的热力学分析

上面提到的三种来源的含碳物质在 SiHCl<sub>3</sub> 氢还原的气相中的含量一般是比较小的, 这些微量的含碳物质在 SiHCl<sub>3</sub> 氢还原的条件下能不能以 SiC 形式沉积于多晶硅中? 这些微量的含碳物质在气相中的浓度超过什么限度才能引入固相硅? 它们进入固相的量有多大? 人们十分关心的这一系列问题的有关实验报道目前还十分少。为了回答上述问题, 我们用热力学计算的方法对它们进行了研究, 得到了一些有益的结果。

### 1. 对于 SiHCl<sub>3</sub> 及 H<sub>2</sub> 中的各种含碳物质引入 SiC 沾污的热力学分析

利用 SiHCl<sub>3</sub> 在高温下氢还原及热分解制取高纯硅的体系是一个复杂的化学反应体系。对于氯硅烷氢还原这类反应体系来说, 热力学分析和实际测量表明在体系中除初始引入的 SiHCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub> 以及反应后沉积出来的固相 Si 外, 在气相中尚有 SiCl<sub>4</sub>、HCl、SiCl<sub>2</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>Cl 等多种副产物产生。如果再考虑到 SiHCl<sub>3</sub> 源中所含各种痕量烷基氯代硅烷及 H<sub>2</sub> 气中所含的痕量烷烃、CO 等含碳物质, 体系中需要研究的物种将多达几十种, 对如此多的物种同时进行理论计算也是相当困难的。但考虑到体系中存在的各种含碳物质的实际含量是很微小的, 一般在 ppm 量级甚至更少, 它们的含量及变化对于体系中

各主要物种如  $H_2$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 $HCl$ 、 $SiCl_2$  等的平衡浓度的影响也将是十分小的。于是我们可以方便地选定  $H_2$ 、Si(固)、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $HCl$ 、 $SiCl_2$  以及  $SiH_2Cl_2$ 、 $SiH_3Cl$  等 8 个物种为主要物种, 利用计算复杂化学反应的独立组元法<sup>[6]</sup>计算, 首先确定它们在体系中的气相平衡摩尔分数  $X_{H_2}$ 、 $X_{HCl}$ 、 $X_{SiHCl_3}$ 、 $X_{SiCl_4}$ 、 $X_{SiCl_2}$ 、 $X_{SiH_2Cl_2}$ 、 $X_{SiH_3Cl}$ 。其它痕量物种由于它们的起始浓度和平衡浓度都很小, 可以这样处理, 对每一个痕量物种可以写出一个它参与的独立化学反应式, 根据这个反应式的质量作用定律以及主要物种的平衡浓度数据, 便可将该痕量物种的平衡浓度求出。例如, 根据反应



将已求得的  $X_{HCl}$ 、 $X_{H_2}$ 、 $X_{SiHCl_3}$  以及压力  $P$  和平衡常数  $K_p$  数据代入上式便可以确定  $CH_4$  在气相中的平衡摩尔分数  $X_{CH_4}$  来。如果计算结果表明所述痕量物种的平衡浓度确实小到不足以影响到主要物种的平衡, 则上述的假定及计算方法是正确的, 我们研究的体系正是这样一个体系。

在计算中所需的不同温度下的各反应平衡常数数值是由各物种的标准焓  $H_{298}^\circ$ 、熵  $S_{298}^\circ$  及等压热容  $C_p$  等基本热化学数据计算求得的。本文计算中所涉及的几十个物种的热化学数据分别引自文献[7—11], 个别数据是我们按最小二乘法处理或按其它方法近似估算的, 限于篇幅, 这些基本热化学数据未在文中一一列出。

本文计算选择的条件是压力  $P = 1$  大气压, 温度区间  $T = 900—1500K$ , 初始输入系统的  $H_2$  和  $SiHCl_3$  的摩尔数之比  $n_{H_2}^0 : n_{SiHCl_3}^0 = 15:1$ 。这一条件基本上与目前  $SiHCl_3$  氢还原生产多晶硅的工艺条件一致。

按上述条件, 采用独立组元法计算的各主要物种的平衡成分情况如图 7 所示。

由图 7 数据通过质量作用定律关系式求解得到的某些烷基氯代硅烷和氯代烷及各种烷烃和 CO 等微量物种的气相平衡摩尔分数数据一般都比较小, 不易在图 7 中表示, 因此分别列入表 2 和表 3 中。鉴于  $SiHCl_3$  氢还原工艺操作温度一般为  $1100^\circ C$ ( $1373K$ ) 左右, 因此在表中仅列出  $1500K$ 、 $1400K$ 、 $1300K$  三个温度条件下的平衡数据。同时, 为了便于分析和比较各含碳物种在原材料中残留的可能性的大小, 将它们的沸点数据也列在表 2 和表 3 中, 以供参考。

由表 2、3 可见, 各种含碳物质在气相中存在的平衡摩尔分数均相当小。当输入的反应气体  $H_2$ 、 $SiHCl_3$  中残留的含碳杂质的实际摩尔分数若超过它们的平衡摩尔分数时, 其超过部分将会生成  $SiC$  而转入固相硅中。因此上面求得的各含碳物质在气相的平衡摩尔分数数值大体上可以看作是不产生  $SiC$  沉积物时, 在气相中允许存在的各含碳物质浓度的临界值, 超过这个值的部分则可能沉积到多晶硅中。

表 2、3 中的数据表明, 随着含碳物种化学式中碳原子数目增加, 相应的气相平衡摩尔

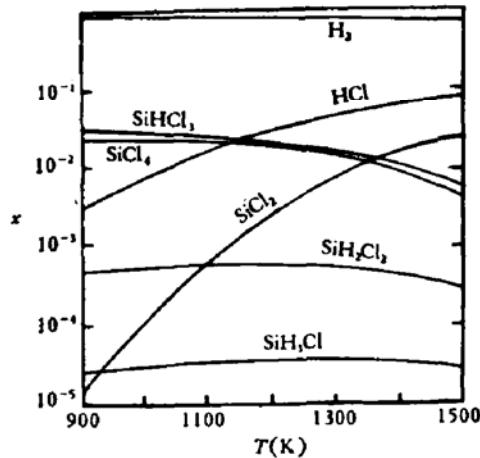


图 7  $P = 1atm, n_{H_2}^0 : n_{SiHCl_3}^0 = 15:1$  条件下各主要物种的平衡成分和温度的关系

表 2 烷基氯代硅烷及氯代烷的常沸点及 1 大气压,  $n_{H_2}^0:n_{SiHCl_3}^0 = 15:1$ , 不同温度下的平衡摩尔分数组值

物 质	常沸点 (°C)	平衡摩尔分数组 $X_i$		
		1500K	1400K	1300K
$CH_3SiHCl_2$	41.1±0.1	$6.3 \times 10^{-7}$	$7.7 \times 10^{-7}$	$8.3 \times 10^{-7}$
$CH_3SiCl_2$	66.1±0.1	$7.1 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-6}$
$(CH_3)_2SiCl_2$	70.2±0.1	$1.1 \times 10^{-15}$	$1.2 \times 10^{-15}$	$1.2 \times 10^{-15}$
$(CH_3)_3SiCl$	57.65±0.05	$3.3 \times 10^{-19}$	$2.8 \times 10^{-19}$	$1.8 \times 10^{-19}$
$CCl_4$	76.8	$7.6 \times 10^{-25}$	$4.0 \times 10^{-26}$	$8.8 \times 10^{-28}$
$CHCl_3$	61.2	$7.0 \times 10^{-19}$	$7.9 \times 10^{-20}$	$4.8 \times 10^{-21}$
$CH_2Cl_2$	40.2	$7.2 \times 10^{-14}$	$1.8 \times 10^{-14}$	$3.0 \times 10^{-14}$
$CH_3Cl$	-23.8	$4.2 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$8.5 \times 10^{-10}$

表 3 有机烃及 CO 等物质的常沸点及 1 大气压,  $n_{H_2}^0:n_{SiHCl_3}^0 = 15:1$ , 不同温度下的平衡摩尔分数组值

物 质	常沸点 (°C)	平衡摩尔分数组 $X_i$		
		1500K	1400K	1300K
CO (一氧化碳)	-192	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$8.2 \times 10^{-8}$
$CO_2$ (二氧化碳)	-79	$7.3 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-13}$	$6.6 \times 10^{-13}$
$CH_4$ (甲烷)	-162	$2.8 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$
$C_2H_6$ (乙烷)	-88.6	$4.3 \times 10^{-12}$	$2.9 \times 10^{-12}$	$2.0 \times 10^{-12}$
$C_2H_4$ (乙烯)	-104	$3.0 \times 10^{-10}$	$9.4 \times 10^{-11}$	$2.6 \times 10^{-11}$
$C_2H_2$ (乙炔)	-83.6	$2.5 \times 10^{-10}$	$3.3 \times 10^{-11}$	$3.3 \times 10^{-12}$
$C_3H_8$ (丙烷)	-42.2	$1.1 \times 10^{-18}$	$5.1 \times 10^{-19}$	$2.3 \times 10^{-19}$
$C_3H_6$ (环丙烷)	-32.9	$1.2 \times 10^{-18}$	$2.3 \times 10^{-19}$	$3.5 \times 10^{-20}$
$C_4H_{10}$ (正丁烷)	-0.5	$3.9 \times 10^{-26}$	$1.0 \times 10^{-26}$	$2.2 \times 10^{-27}$
$C_4H_{10}$ (异丁烷)	-11.7	$1.3 \times 10^{-25}$	$4.4 \times 10^{-26}$	$1.5 \times 10^{-26}$
$C_4H_8$ (环丁烷)	11.3	$1.6 \times 10^{-25}$	$1.9 \times 10^{-26}$	$2.0 \times 10^{-27}$
$C_5H_{12}$ (正戊烷)	36.3	$9.2 \times 10^{-32}$	$2.1 \times 10^{-32}$	$4.4 \times 10^{-33}$
$C_5H_{12}$ (异戊烷)	27.9	$9.8 \times 10^{-32}$	$2.3 \times 10^{-32}$	$5.1 \times 10^{-33}$
$C_5H_{12}$ (环戊烷)	49.3	$7.1 \times 10^{-30}$	$9.3 \times 10^{-31}$	$1.1 \times 10^{-31}$
$C_6H_{14}$ (2,2-二甲基丙烷)	9.5	$6.2 \times 10^{-33}$	$1.4 \times 10^{-33}$	$3.2 \times 10^{-34}$
$C_6H_{14}$ (正己烷)	68.7	$2.1 \times 10^{-38}$	$3.3 \times 10^{-39}$	$4.8 \times 10^{-40}$
$C_6H_{14}$ (2-甲基戊烷)	60.3	$1.9 \times 10^{-38}$	$3.1 \times 10^{-39}$	$4.7 \times 10^{-40}$
$C_6H_{14}$ (2,2-二甲基丁烷)	49.7	$6.9 \times 10^{-39}$	$1.1 \times 10^{-39}$	$1.6 \times 10^{-40}$
$C_6H_6$ (苯)	80.1	$3.7 \times 10^{-25}$	$1.5 \times 10^{-26}$	$4.3 \times 10^{-28}$
$C_6H_6$ (甲苯)	111	$1.3 \times 10^{-30}$	$3.7 \times 10^{-32}$	$7.7 \times 10^{-34}$

分数数值的数量级将成倍地减少, 这表明含碳原子数愈多的物种, 对 SiC 沉积物生成的贡献可能愈大。例如, 若甲烷  $CH_4$  和戊烷  $C_5H_{12}$  在初始气体中残存的摩尔分数均为  $5 \times 10^{-5}$  时, 达到平衡态后大约有 40% 的  $CH_4$  生成 SiC 转入固相, 而  $C_5H_{12}$  则几乎 100% 地生成 SiC 而转入固相硅。实际上除  $CH_4$ 、 $CH_3SiHCl_2$ 、 $CH_3SiCl_2$  及 CO 等低碳物种外, 其它全部含碳物种在初始气相中的含量即使在 ppba 量级, 达到平衡状态时也将几乎全部以 SiC 形式转入固相硅。因此, 只有有效地把各种含碳物种在  $SiHCl_3$ 、 $H_2$  等原料中的残存量降低到某一定限度以下, 才能保证生成的多晶硅中 SiC 的含量降低到相应的一定限度以下。

## 2. 石墨电极引入 SiC 沾污的理论分析

在  $\text{SiHCl}_3$  氢还原条件下, 石墨电极部位的温度不很高, 电极中的碳依靠固相扩散进入多晶硅是不容易的, 我们实验观测也表明与石墨电极相接触部位的多晶硅中没有发现有碳化物数量增高的现象。另外, 石墨电极的直接挥发度也极小, 因此石墨电极中的碳只能通过间接途径首先转入气相, 而后再引入固相硅中。理论分析其间接途径可能有二个。一是在高温下石墨会同  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{CH}_4$  等气态含碳物种, 但这一反应受到与反应历程有关的动力学因素限制<sup>[12]</sup>, 因为这个反应的活化能高达 72 千卡/摩尔, 只有在相当高的温度下这个反应才能明显地发生, 有关的实验<sup>[13]</sup>也表明, 仅在 1050°C 以上的温度下才开始观察到有微量的  $\text{CH}_4$  发生。另一个途径是  $\text{H}_2$  中残存的  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{O}_2$  与石墨作用会产生  $\text{CO}$ 。我们用热力学方法研究了发生这一反应与温度的关系, 以  $\text{H}_2\text{O}$  与 C 反应为例, 给出如图 8 所示的曲线。该曲线表明, 当温度在 1100K 以上,  $\text{H}_2\text{O}$  将 90% 以上转化为  $\text{CO}$ , 若此  $\text{CO}$  的浓度超过表 3 给出的临界浓度, 将会在多晶硅中引入  $\text{SiC}$  沾污; 当温度低于 800K 时, 这一反应几乎不能发生。综上可见, 对于裸露的石墨电极, 只要控制其升温不超过 800K 不致产生  $\text{CO}$  及  $\text{CH}_4$  等气态物种。

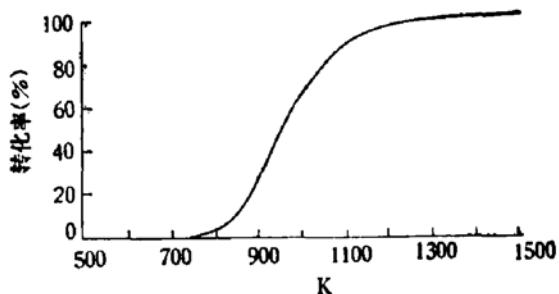


图 8  $\text{H}_2\text{O}$  与石墨作用生成  $\text{CO}$  的转化率与温度的关系

## 五、讨 论

根据实验观测和热力学分析, 我们可以作如下的几点讨论:

1. 在以  $\text{SiHCl}_3$  (或  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ ) 为源的氢还原或热分解沉积生长多晶硅的同时, 气相中含有的各类含碳物种中的碳元素, 绝大部分将转化为热力学上十分稳定的  $\text{SiC}$ , 并以伴生沉积物的形式引入多晶硅中。由于在气相沉积多晶硅的温度下,  $\text{SiC}$  在固相硅中的溶解度很小, 因此  $\text{SiC}$  倾向于生成独立的生长核心, 并逐渐长大成为具有一定尺度的  $\text{SiC}$  微颗粒夹杂在多晶硅中。由于  $\text{SiC}$  气相沉积的成核位置是随机分布的, 因此这些  $\text{SiC}$  颗粒在多晶硅棒中呈随机分布。多晶硅中的这些  $\text{SiC}$  微夹杂物将是构成原生单晶硅中  $\text{SiC}$  微夹杂物的一个主要来源。关于在拉晶过程中多晶硅中  $\text{SiC}$  的行为将在另外的文章中加以讨论。

2.  $\text{SiHCl}_3$  原料中的烷基氯代硅烷及氯代烷等含碳物种它们不仅在  $\text{SiHCl}_3$  合成条件下极易生成, 而且由于它们与  $\text{SiHCl}_3$  的结构相似, 沸点相近, 经过精馏提纯后仍难去除干

净,另外正戊烷  $C_5H_{12}$  的沸点  $36.3^{\circ}C$  与  $SiHCl_3$  的沸点也相当接近,它在  $SiHCl_3$  中也比较容易保留下来。预期它们将是引入多晶硅中  $SiC$  沾污的主要来源。消除和降低它们在  $SiHCl_3$  中的残存量,除严格现行的精馏提纯工艺外,还应研究其它提纯手段。

3.  $H_2$  气中一般常含有  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  等低碳物种,它们是引入多晶硅中碳化物沾污的另一个来源。只要严格  $H_2$  气的提纯工艺,这些含碳物种的残留量是比较容易降低到析出  $SiC$  的临界浓度之下的。其它高碳有机烃类多来自制氢设备及运输系统的有机油脂污染,它们通常在电解  $H_2$  中的含量不高,然而这些高碳物种在  $SiHCl_3$  氢还原条件下析出  $SiC$  的临界浓度极低,因此对它们的存在也不应忽视。

4. 在正常工艺条件下,氢还原炉内的石墨电极的温度在  $500^{\circ}C$  以下,这时不会产生  $CH_4$ 、 $CO$  等含碳物种,由石墨电极本身引起碳化物沾污的可能性不大。但在非正常工艺条件下,也发现有石墨电极红热的情况,这时可能会产生一定量的  $CO$  及  $CH_4$ ,并可能引起一些碳化物沾污。

### 参 考 文 献

- [1] B. O. Kalbesen, *Solid State Electronics*, 25, 759 (1982).
- [2] Ю. В. Дановский, Изв. АН СССР, *Неорганические Материалы*, 9, 1631 (1973).
- [3] 万群,李玉珍,稀有金属, (6), 34 (1981).
- [4] E. Spenke, in «Semiconductor Silicon», p. 1, ed. by R. R. Habereck et al. The Electrochemical Society, Inc., New York, (1969).
- [5] 吴经昌等“硅外延片异常现象的考查”,全国半导体集成电路、材料学术会议论文文摘集,28页,(1979年12月福州)。
- [6] 赵慕愚,徐宝琨“按独立组元计算复杂化学平衡的方法”,庆祝中国化学会五十周年学术会论文摘要集,94—96页,(中国化学会,1982年9月南京)。
- [7] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press (1979), New York.
- [8] JANAF Thermochemical Tables 2nd edition (1971).
- [9] D. R. Stull, E. F. Westrum and G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, (1969).
- [10] Термические Константы Веществ, Выпуск IV, (1970), Часть Первая, Таблицы принятых Значений, Москва.
- [11] I. Barin and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (1973), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [12] E. A. Culbransen, K. F. Andrew and F. A. Brassart, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 49 (1965).
- [13] 蔡田海等,固体电子学研究与进展,2, 42 (1982)。

## A Study of the Carbide and Its Origin in Polycrystalline Silicon

Wan Qun, Li Yuzhen

(General Research Institute of Non-ferrous Metals, Ministry of Metallurgical Industry)

Xu Baokun and Zhao Muyu

(Jilin University, Changchun)

### Abstract

The carbide phase in polycrystalline silicon has been studied by means of electron probing. All polycrystalline silicon samples, regardless of their methods of preparation, are found to contain SiC particles. In the polycrystalline silicon bar, these particles are distributed in random. Their maximum size is about  $70\text{ }\mu\text{m}$  and their maximum face density approaches  $10^3/\text{cm}^2$ . The results of element analysis show that their composition coincides with the stoichiometric ratio of SiC. The causes of SiC contamination and the possible ways to reduce it are discussed theoretically in the preparation of polycrystalline silicon.