

直拉硅单晶碳沾污的研究

梁骏吾 黄大定 汪光川

尹思华 杨雪珍

(中国科学院半导体研究所)

1982年11月1日收到

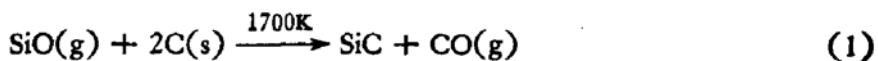
提 要

本文报道对直拉硅单晶碳沾污机理的研究^[1]。用气相色谱法分析了石英与石墨反应生成物 CO 的蒸气压 P_{CO} 以及拉晶条件下石英坩埚和石墨托之间反应的 P_{CO} 。在 1512—1600K 温度下测得不同载气 Ar 流速下的 P_{CO} , 然后外推至零流速下的 P_{CO} 数值, 由此求得 SiO_2-C 反应产生的 CO 平衡蒸气压值 P_{CO}^* 。在直拉硅单晶工艺过程中碳沾污的主要来源是石英坩埚与石墨托之间反应产生的 CO。将上面结果与热力学数据比较, 可以推出: SiO_2-C 系在上面温度范围内的主要反应是: $C + SiO_2 \rightarrow SiO + CO$ 。用铝片隔开石墨托与石英坩埚后, 在拉晶过程中 CO 量减少, 单晶头部 <50% 处碳含量在红外测量灵敏度以下。此外还研究了晶体中碳含量与层错密度的关系。

一、引言

大规模集成电路的迅速发展, 对无位错直拉硅单晶提出了越来越高的要求。碳是直拉硅单晶中一种重要的残留杂质。碳的主要影响是: 它能导致集电区内层错的形成^[2]; 和硅中的硼形成具有 0.111eV 受主能级的 In-C^[3]; 此外还和其余的 III_A 元素生成 C-III_A 对, 即所谓 π -中心^[4]; 碳会降低太阳电池的效率^[5]; 降低 P-N 结的击穿电压, 使结特性变软^[6]; 直拉单晶在 ~470°C 热处理时, 碳对热施主的形成有抑制作用; 而在 ~650°C 热处理时, 碳对新施主的形成有核化作用^[7]; 还有文献报道, 氧碳同时存在时, 碳导致氧漩涡的出现^[7,8]。我们还发现碳的浓度超过一定值时导致区熔硅晶体中位错的产生^[9]。所以, 降低硅单晶中碳含量是提高硅单晶质量的重要措施。

1969 年 J. A. Baker^[10] 提出: 直拉硅单晶中的碳是由于在单晶生长过程中, 因单晶炉内的 SiO 气与石墨反应器发生反应:



产生的 CO 气被熔硅吸收而引入。如果这个直拉硅单晶碳沾污机理是正确的, 那么, 只有不使用石英坩埚或不使用处于高温的石墨器具才能解决直拉硅单晶碳沾污问题。然而迄今为止, 还未找到能够取代它们的器具。1979 年 Y. Endo 等^[11] 用配备气相色谱的气体载带法测量了 1683—1800K 下, $SiO_2-SiC-Si$ 系平衡时的 CO 蒸气压。从而得到平衡常数:

$$K_p = \frac{[CO]}{[C]_{Si}[O]_{Si}} = \begin{cases} 9.6 \times 10^{-8} & \text{熔硅} \\ 1.1 \times 10^{-6} & \text{固体硅} \end{cases} \quad (2)$$

说明气氛中 CO 的分压强 [CO] 与硅中的碳氧浓度 $[C]_{Si}[O]_{Si}$ 之比为一常数, 但如何有效地降低 CO 蒸气压、从而减少硅中的碳含量, 文献仍未作报道。F. Schmid 等^[13]用热力学数据计算过在硅单晶生长过程中, 熔硅、石英坩埚、石墨及周围气体间可能发生的 15 个化学反应, 此后梁连科^[14]也进行了类似计算, 并指出硅单晶碳沾污的几种可能的反应。但迄今为止尚未见到结合直拉硅单晶工艺, 进行热力学测量以确定对 CO 气产生及其大小起决定因素是哪一个反应的报道*。

本工作通过对 SiO_2-C 系热化学反应平衡时 CO 蒸气压与温度关系的研究, 进行了在拉晶工艺条件下石英坩埚与石墨托间热化学反应产生的 CO 蒸气量的测量, 提出了直拉硅单晶工艺中碳沾污的主要来源、机制以及降低碳沾污的途径。并研究了碳含量与直拉硅单晶中体层错密度的关系。

二、实验方法及结果

1. SiO_2-C 系反应的测量

测量装置: SiO_2-C 系反应设备略图示于图 1。它是用一台 TDK-36AZ 型直拉单晶炉改装的。为保证反应时温度均匀, 将加热器改为长温区; 把反应器做成水平的, 以加热器轴线为轴对称的石英圆形环管; 除留有石英管及测温热偶的出口外, 用石墨和碳毡在加

热器的四周、顶部、底部做成热绝缘层。

反应器内装有经均匀混合后的 100 目高纯石英粉 (99.99%) 和纯石墨粉。测量过程中温度波动控制在 $\pm 3^{\circ}C$ 以内。

CO 平衡气压的测量方法: 在一恒定温度下, 以不同流速的载气通过反应器, 测量流出气体中的 CO 含量, 由 CO 含量与流速的关系曲线外推至零流速, 即求得平衡时 CO 蒸气压的数值。

载气用高纯 Ar (纯度 $> 99.999\%$, $CO < 0.1 ppm$, $H_2O < 5.5 ppm$) 或已知 CO 浓度的氩气。反应后产生的气体在出口处用浓缩取样法或直拉取样法取样, 用 Perkin-Elmer 公司 Sigma I 型气相色谱仪测量。色谱仪测量误差为 $\pm 10-15\%$ 。测量结果表明: 反应排出气体主要是氩和 CO 气, 其它杂质均可忽略不

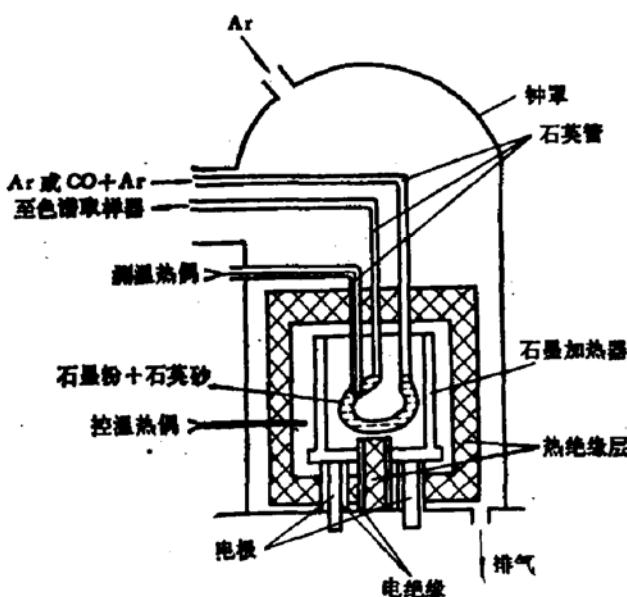


图 1 测量装置略图

* 在付印过程中得知 Ремизов 等人^[15]认为 CO 和 CO_2 二者都是造成炉内碳污染的原因, 然而未做这一方面的实验。其实验是寻找炉内保护气流大小对碳含量的影响。但其得到的碳含量均大于 $1 \times 10^{16} cm^{-3}$, 显然还不够低。

计。

测量结果：用载带法求 CO 平衡蒸气压值的典型例子示于图 2。这是在温度为 1570K 下测量得到的结果。图中直线 A 是以高纯氩为载气，流经石英和石墨混合物后，气体中 CO 含量随气流流速的减少而增加。直线 B 是含有 4.5×10^3 ppm CO 的氩气为载气时，流经石英和石墨混合物后，气体中 CO 含量随流速的减少而减少。实验数据用最小二乘方进行处理，将结果外推到零流速，两条直线相交于 2400 ppm。实验证实：测量数据外推到零流速，就可以得到该温度下 CO 气的平衡蒸气压。1570K 下 $\text{SiO}_2\text{-C}$ 系反应的 CO 平衡蒸气压值是 2400 ppm。

在每一温度下，由流速与 CO 蒸气压的依赖关系求得 CO 平衡蒸气压，从而得到 1512—1660K 下， $\text{SiO}_2\text{-C}$ 系反应 CO 平衡蒸气压 P_{CO}^0 与温度 T 的关系。结果示于图 3。由图可见： $\lg P_{\text{CO}}^0$ 与 $\frac{1}{T}$ 在此温度范围内呈直线关系：

$$\lg P_{\text{CO}}^0 (\text{托}) = 17.62 - 2.73 \times 10^4 / T \quad 1512 \text{K} < T < 1660 \text{K} \quad (3)$$

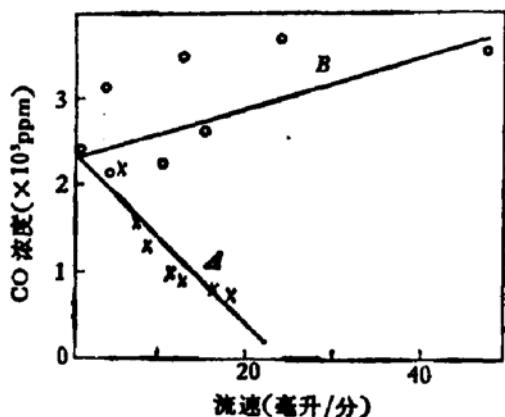


图 2 用载带法求 CO 平衡蒸气压
反应温度： $T = 1570\text{K}$
入口载气：A：高纯氩
B：Ar + CO(4500ppm)

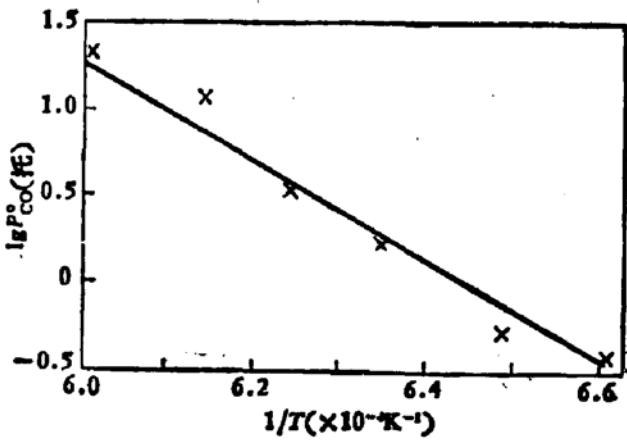


图 3 $\text{SiO}_2\text{-C}$ 系反应 CO 平衡蒸气压
与温度的依赖关系

2. 拉晶工艺条件下 CO 气产生量的测量

直拉硅单晶工艺条件和氧、碳杂质分布：本实验采用的是 TDK-40 型直拉单晶炉拉制的硅单晶。生长气氛是氩（压力：1.1—1.5 kg/cm²；流速：5 升/分）；籽晶拉速为 1.5 mm/分；籽晶转速为 20 转/分；坩埚转速为 10 转/分。拉制的无位错晶体为 P 型，掺杂剂为硼；电阻率为 7—10 Ω·cm；晶体生长方向 [100]；直径为 φ36—38mm；长度～15cm。（多晶投料 370g）。晶体中氧、碳含量的轴向分布如图 4 所示。因为氧、碳杂质在硅中的分凝系数分别为 1.25^[13] 和 0.07^[14]，直拉硅单晶锭条中头部氧浓度比尾部氧浓度高，而碳浓度则相反。这与其它作者的结果相同^[7, 11]。

测量方法：在拉晶工艺条件下，氩保护气体由顶部通入，底部排出。用浓缩取样法或直接取样法，对单晶炉排出尾气中的 CO 蒸气量进行了测量。为检测炉内气体的种类，还用气质谱计（ZHP-3 型）自炉内排气取样进行了测量。

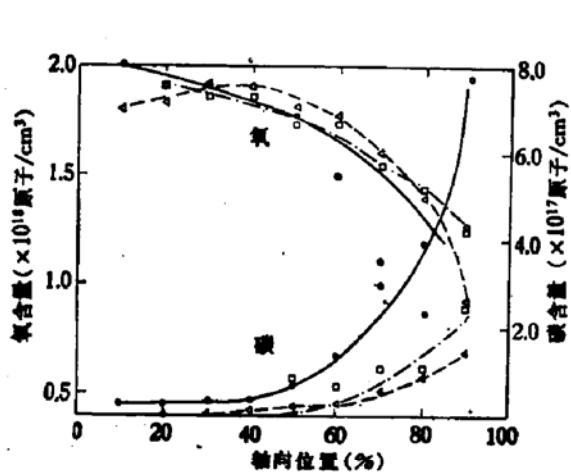


图 4 直拉硅单晶氧、碳含量的轴向分布
轴向位置是按测量处与籽晶间晶体重量占硅投料总量的百分比为标记的。图中圆点、三角点、方点分别代表 110°、135°、129° 晶体的数据。实心点为碳浓度数据，空心点为氧浓度数据。

实验结果：色谱分析结果证明：单晶炉内主要气体产物是 CO。气体质谱计还检查出 SiO 的存在。

拉晶工艺条件下，色谱测量结果示于图 5。图中曲线 1 是未加石英坩埚时测量的结果，最高的 CO 含量 $\sim 10 \text{ ppm}$ ，使用纯氩（纯度 $\sim 99.99\%$ ）的结果与高纯氩的结果相同。曲线 2 是放入石英坩埚但无硅的情况下测量的结果。此时炉内有大量 CO 气排出。在熔硅温度下 CO 气浓度急剧上升，最高可达 $\sim 800 \text{ ppm}$ ，拉晶时因温度略有下降，CO 气含量随时间有一滞后之后渐渐减少。曲线 3 是有硅存在时测量的结果，此时尾气中 CO 含量较无硅时的结果略低。曲线 2 和曲线 3 不重合，其间面积的物理意义将在后面讨论。在实际拉晶工艺过程中，因熔硅时间比实验用的时间短很多，所以在实际工艺过程中得到的 CO 含量 $\sim 30 \text{--} 90 \text{ ppm}$ 。

3. 用钼隔开石英与石墨的实验

由前述可知，如果隔绝石英坩埚和石墨托的接触则 CO 不能生成。

将钼片剪成坩埚形状，垫在石英坩埚与石墨托之间，在拉晶工艺条件下，测量了石英坩埚内未装硅时单晶炉尾气中 CO 蒸气量。测量结果及其和未隔钼片时测量结果的比较示于表 1。由表可知：用钼隔开石英坩埚和石墨托后，尾气中 CO 气含量降低了约 2—10 倍。在此条件下拉制的单晶与一般工艺拉制的单晶碳浓度的比较示于图 4（129° 为隔钼片拉制的；110° 为一般工艺拉制的）和表 2。为了检查钼是否会引入重金属沾污，表中还列入了寿命值，从表中数据可以看出，用钼将石英坩埚与石墨托隔开后，有效地降低了碳含量，而寿命值不变。

此外，我们还在炉内设计了气流导向装置，以阻止石英坩埚与石墨托反应生成的 CO 蒸气流经熔硅表面，这样拉制的晶体头部（10% 处）的碳含量由 $10^{16} \text{ 原子}/\text{cm}^3$ 降到红外检

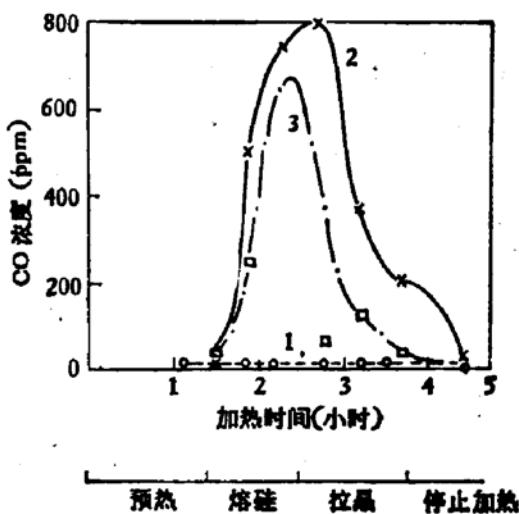


图 5 拉晶工艺条件下单晶炉尾气中 CO 气含量
曲线 1：石墨托内不加石英坩埚；
曲线 2：石墨托内只加石英坩埚不加硅；
曲线 3：石墨托内加石英坩埚和硅

表1 单晶炉尾气中 CO 含量的变化*

CO 含量 (ppm)	加热程序		熔硅温度 ~1970K			拉晶温度 ~1693K			停 止
	开 始	20 分钟	10~20 分	1 小时	2 小时				
未隔钼坩埚	~20	150~750	~800	~360~100	~41	~20			
隔钼坩埚	~20	~10	~10	~10	25	~2			

* 注：实验时未加硅料。

表2 用钼隔坩埚对降低碳沾污的效果

工艺条件	单晶 <50% 处碳含量(原子/cm³)		少数载流子寿命
	用钼隔坩埚	小于红外检测限 (<1×10¹⁶)	
一般工艺	>1~6×10¹⁶		50~150μs

测限以下(如图4中 135# 晶体)。

减少炉内 CO 蒸气量及改进气流条件后，多晶材料中原始碳含量对单晶质量的影响就突出了。如果在拉晶过程中，不考虑 CO 气引入的碳，由正常分凝的杂质分布公式可以算出：要使单晶锭 90% 处碳的含量控制在 1×10^{17} 原子/ cm^3 以下，原始硅中碳含量也必须控制在 1×10^{17} 原子/ cm^3 以下。

4. 直拉硅中碳含量与体层错密度的关系

我们对生长工艺条件相同的 25 根无位错直拉硅单晶作了统计，结果表明：当氧含量在 $1.0\text{--}2.0 \times 10^{18}$ 原子/ cm^3 变化范围内，氧含量与体层错密度没有关系，单晶尾部(90%位置处)碳含量($8 \times 10^{16}\text{--}6 \times 10^{17}$ 原子/ cm^3)与单晶体层错密度的关系如图6所示。统计结果说明：直拉硅单晶中 $N_c < 2 \times 10^{17}$ 原子/ cm^3 时，体层错密度较小，多数只有 $10^2/\text{cm}^2$ ，随着 N_c 增大，体层错密度上升， N_c 达到 3×10^{17} 原子/ cm^3 以上时，体层错密度增到 $10^3\text{--}10^4/\text{cm}^2$ 。

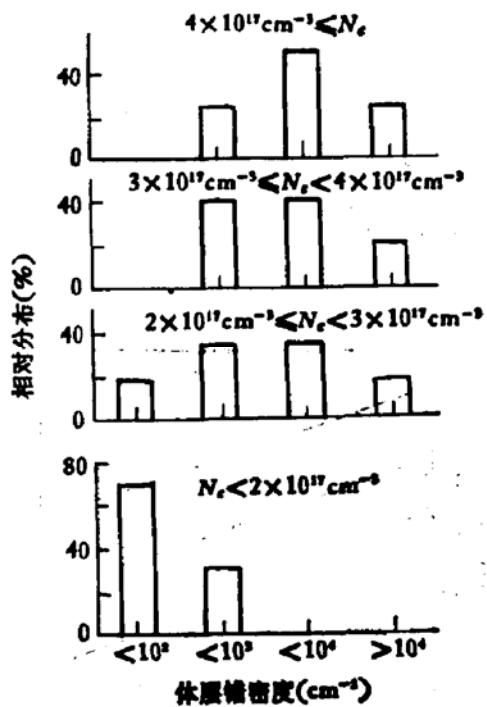
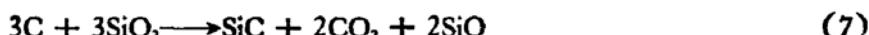


图6 直拉硅单晶碳含量与体层错密度的关系

三、讨 论

1. $\text{SiO}_2\text{-C}$ 系热化学反应的分析

在 $\text{SiO}_2\text{-C}$ 系中可能有下列六种化学反应：



现在,讨论一下哪个反应为主。在实验中,由气相色谱分析得知,反应产生气体由载气 Ar 和 CO 组成,还有 SiO 引起的黄色粉末,质谱还检测到 SiO 的存在。所以可能进行的反应是(4)、(5)和(8),而反应(6)、(7)和(9)是生成 CO₂的,在实验范围内可以忽略。再将反应(4)、(5)和(8)按理论计算所得 P_{CO}^0 和我们实验的结果进行比较,结果示于图 7。理论计算引用了文献热力学数据 (Manlabs—NPL Data Book)^[13], 由图可见: 在我们测量的温度范围内,实验结果接近于反应(5)的计算结果,而反应(4)和(8)发生的可能性不大。可以认为在 6 个可能发生的反应中,实际反应是



2. 熔融硅对 CO 的吸收

SiO_2-C 反应生成的 CO 为熔硅所吸收,可按下列反应进行:



由于 SiO 的挥发性,氧在硅中不易积累,而碳不能挥发,在硅中积存下来。可以认为,被吸收的 CO 中的碳原子全部留在硅单晶中。

由拉晶条件下分别测量空石英坩埚及装有熔硅的石英坩埚尾气中 CO 量可知: 当有

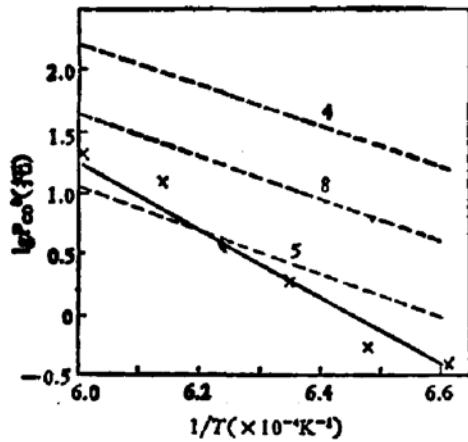


图 7 SiO_2-C 系反应实验结果与理论计算的比较

实线为实验结果。虚线分别为反应: 4. $3C + SiO_2 \rightarrow SiC + CO$ 、5. $C + SiO_2 \rightarrow SiO + CO$ 、8. $4C + 2SiO_2 \rightarrow SiC + 3CO + SiO$
的理论计算结果

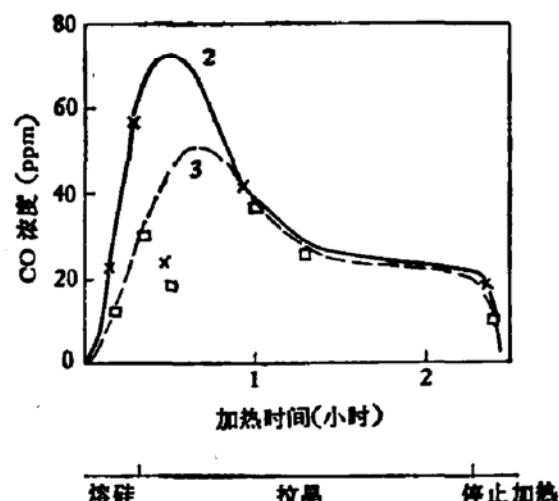


图 8 110# 晶体拉晶工艺过程中,单晶炉尾气中 CO 气含量

曲线 2: 无熔硅时
曲线 3: 有熔硅时

熔硅存在时测得的 CO 量(图 5, 曲线 3) 低于空石英坩埚时测得的 CO 量(图 5, 曲线 2), 则二曲线中间的面积应对应熔硅中增加的碳应吸收的 CO 体积。另一方面, 从硅单晶的碳分布曲线可以得到总碳含量, 即包括 CO 中的碳和原料多晶硅中的碳。

以图 8 和图 4 中的 110° 单晶为例。由碳浓度分布曲线(图 4), 可以求得晶体中总碳含量约为 9.74×10^{-5} 克原子, 如果不考虑其它碳来源, 相应的 CO 量也为 9.74×10^{-5} 克原子, 即消耗的 CO 气体为 2.18 毫升。

另一方面, 测量图 8 中曲线 2 和 3 之间面积, 换算为 CO 体积是 2.88 毫升。与图 4 结果比较, 二者十分相近。可以认为我们上述关于 CO 消耗量对应于硅中碳含量增加的机理, 基本上是符合实验的。

综上所述, 在目前直拉硅单晶工艺条件下, 晶体生长过程中, 熔融硅和石英坩埚, 炉内气体和石墨加热器之间的反应以及因氩气纯度、单晶炉(包括真空系统)本身带来的碳沾污(产生的 CO 气只在 $\sim 10\text{ppm}$ 以内), 远不如石英坩埚与石墨托热化学反应(产生的 CO 气严重的可达 $\sim 500\text{ppm}$ 以上)带来的碳沾污严重。因 CO 气与熔硅的反应, 碳进入并积存于硅晶体中。

3. 降低碳沾污的途径

上面实验结果说明: 直拉硅单晶在生长过程中, 碳沾污主要来源于石英坩埚与石墨托在高温下热化学反应产生的 CO 气。所以要降低晶体生长过程中碳沾污可以有两个途径。一是采取措施将石英坩埚与石墨托隔开, 阻止它们在高温下热化学反应的发生; 另一方面是控制单晶炉内的气体流动, 使石英坩埚与石墨托反应产生的 CO 气无法达到熔硅表面。我们用钼隔开石英坩埚与石墨托的实验结果和在炉内设计气流导向装置后的结果都说明, 这两个途径都是可行的。当控制了石英坩埚与石墨托反应带来碳沾污后, 炉内残留的 CO 气以及多晶中的碳就成了硅单晶中碳的主要来源。

四、结 论

1. 在 1512—1660K 温度范围内测量了石英与石墨反应, 它主要以下列形式进行:



2. 在 1512—1660K 温度范围内, SiO_2 与 C 反应生成的 CO 平衡蒸气压和温度的关系可表示为:

$$\lg P_{\text{CO}}^0(\text{托}) = 17.62 - 2.73 \times 10^4 / T$$

3. 在拉制硅单晶过程中, 碳沾污主要来源于石英坩埚与石墨托间热化学反应产生的 CO 气。CO 气在熔硅表面与硅反应进入硅内, 经分凝即积存在硅晶体中。

4. 将石英坩埚与石墨托隔开或选取适当的气流方式使 CO 气不能达到熔硅表面, 都可以减少工艺过程中的碳沾污。

5. 热处理后硅单晶中的体层错密度与碳含量有关, 碳含量的增高导致体层错密度增加。

参 考 文 献

- [1] 摘要见《第二届硅及集成电路学术会议》文集, p. 5(1981).
- [2] T. Abe, K. Kikuchi, S. Shirai and S. Muraoka, *Semiconductor Silicon*, p. 54 (1981).
- [3] R. Baron, J. P. Bankus, S. D. Allen, T. C. McGill, M. H. Young, H. Kimura, H. V. Winston and O. J. Marsh, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 257 (1979).
- [4] C. E. Jones, David Schafer, W. Scott, and K. J. Hager, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5148 (1981).
- [5] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCornick and H. C. Card, *IEEE Trans. ED-27*, 677 (1980).
- [6] N. Akiyama, Y. Yatsurugi, Y. Endo, Z. Imayoshi and T. Nozaki, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 630 (1973).
- [7] M. Tajima, T. Masui, T. Abe and T. Iizuka, *Semiconductor Silicon*, 72 (1981).
- [8] Y. Tarui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, Suplement, 19-1, 15 (1980).
- [9] 岸野正刚,《电子通讯学会志》,别刷 63, 8 号(1980).
- [10] 采骏吾、邓礼生、郭钟光、郑红军、刘凤祥,《第二届硅及集成电路学术会议》文集, p. 10(1981).
- [11] J. A. Baker, *Semiconductor Silicon*, p. 566 (1969).
- [12] Y. Endo, Y. Yatsurugi, Y. Zerai and J. Nozaki, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1422 (1979).
- [13] F. Schmid and C. P. Khattak, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 935 (1979).
- [14] 采连科,《半导体材料硅论文集》,中国金属学会, p. 83(1980).
- [15] Y. Yatsurugi, N. Akiyama and Y. Endo, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 975 (1973).
- [16] T. Nozaki, Y. Yatsurugi and N. Akiyama, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1566 (1970).
- [17] F. W. Voltmer and F. A. Padovani, *Semiconductor Silicon*, p. 75 (1973).
- [18] N. Inone, K. Wada and J. Osaka, *Semiconductor Silicon*, **282** (1981).
- [19] O. A. Ремизов, М. А. Ильин, Г. П. Боронана, Л. В. Насупкина, *Цветные металлы*, **9**, 62 (1982).

Studies on Carbon Contamination during Czochraski Growth of Silicon Crystals

Liang Junwu, Huang Dading, Wang Guangchuan,

Yin Enhua and Yang Xiezen

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Transportation method is used in combination with gas chromatographic technique to measure CO pressure in equilibrium with SiO_2 and C under 1512—1660K. For the above temperature range, the values for equilibrium CO pressure can be determined. To compare with the thermodynamical data, it is concluded that the reaction $\text{C} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO} + \text{CO}$ is the predominated reaction between SiO_2 and C. The composition of the outgoing gas from the furnace during CZ process is measured. The predominant gaseous product is found to be CO and SiO and the formation of CO only takes place when there is a quartz crucible in the graphite pedestal. By using a Mo sheet to separate the graphite pedestal from the quartz crucible, the carbon concentration in silicon crystals can be remarkably decreased.