

SiCl₄ 外延生长硅晶体中碳沾污的热力学分析

徐宝琨 赵慕愚

(吉 林 大 学)

1983年5月10日收到

本文采用热力学计算方法对引起 SiCl₄ 外延生长硅晶体中碳沾污的三个来源作了较详细的分析。所得结果对外延硅中 SiC 沾污问题的认识,外延工艺和 H₂、SiCl₄ 原材料制备及提纯工艺的改进将有一定的参考意义。

一、前 言

近年来,碳对硅材料质量的影响、特别是它对形成漩涡缺陷的影响已日益引起人们注意。含碳量高的硅材料会引起 p-n 结漏电流显著增大^[1]。对于硅外延来说,碳沾污会导致堆垛层错和雾状缺陷的产生,甚至形成多晶。不少研究工作者发现,当反应气氛中混入含碳物质时,会产生“乌硅”或“黑硅”^[2]。据初步观察,采用低压外延工艺生长的硅晶体中更容易发生这种碳沾污^[3]。电子探针观测表明碳沾污物在硅中以 SiC 形式存在^[4-6]。

综合前人对外延硅单晶中碳沾污的认识,我们认为 SiCl₄ 气相外延生长硅单晶中碳的沾污来源主要有三个方面,一是 H₂ 气中的各种有机烃类^[2],二是 SiCl₄ 中的微量氯代烷及烷基氯代硅烷等,三是石墨加热体在高温条件下与 H₂ 气氛反应生成的一些碳氢化合物^[7]。这些含碳物质在 SiCl₄ 氢还原的同时,将以 SiC 形式沉积从而构成外延硅中的碳沾污。然而究竟哪些含碳物质在外延条件下会以 SiC 形式掺入固相硅中?它们在气相中的浓度超过什么限度就会掺入固相?它们掺入固相的量有多大?外延工作者所关心的这一系列问题,目前还没有解决。鉴于 SiC 沾污是在高温下引入的,而且含碳物质种类繁多、来源复杂、含量极微,这些都给实验测定工作带来很大困难,因此有关这方面的研究报道还很少。为了回答上述问题,我们采用热力学计算的方法予以分析,所得结果对外延硅中 SiC 沾污问题的认识,外延工艺和 H₂、SiCl₄ 等原材料制备、提纯工艺的改进将有一定的参考意义。

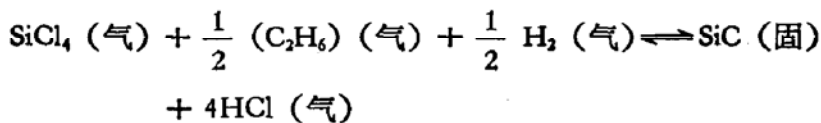
下面我们将按 SiCl₄ 外延生长硅晶体中碳沾污的三个来源分别论述热力学分析的结果。

二、H₂ 中含碳物质引起的碳沾污的分析

H₂ 气的纯度对 SiCl₄ 氢还原生长的硅晶体的质量影响很大。许多硅外延工作者发

现,在其它条件相同的情况下,有时改用不同厂家生产的 H_2 气,或同一厂家不同时期生产的 H_2 气可能使外延硅片质量有明显的差别. 电解 H_2 中除含有 H_2O 、 O_2 、 CO 等杂质外,有关单位的分析结果表明,有些造成外延硅质量异常的 H_2 气氛中还含有丁烷、戊烷等二十多种有机烃类^[2]. 为弄清 H_2 气中这些有机烃类在外延条件下引起 SiC 沾污的情况,我们采用热力学理论计算方式予以研究.

$SiCl_4$ 氢还原法外延生长硅单晶的体系,即 $Si-H-Cl$ 体系,是一个复杂的化学反应体系. 热力学分析和实际测定表明,在该体系中除初始时加入的 $SiCl_4$ 、 H_2 以及反应后沉积出来的固相 Si 外,在平衡气相中尚有 HCl 、 $SiCl_2$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 等多种副产物产生. 对于这样的体系我们曾采用独立组元法^[3]进行过较详细的计算^[9,10]. 如果考虑到 H_2 气中残留的各种痕量的有机烃、 CO 等含碳物种,体系中需要研究的物种将多达几十种. 对于这种 $Si-H-Cl-C$ 体系,仍然可以用独立组元法计算,只是需要参与计算的物种数目较多,计算要困难一些. 然而初始输入体系中的各种含碳物质的实际含量是相当微小的,一般在 ppm 量级以下,因此,由这些微量含碳物种引入反应系统的 H 和 Cl 的量与主要反应物种 H_2 及 $SiCl_4$ 引入系统的 H 和 Cl 的量相比较将是可忽略不计的,即气相中的 Cl/H 比仍将保持为一个常数. 在一定的 P 、 T 条件下,只要气相 Cl/H 比一定,气相中的 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 、 HCl 、 H_2 、 $SiCl_2$ 等物种的平衡摩尔分数值便被确定. 因此我们所研究的含有微量含碳物种的 $Si-H-Cl-C$ 体系中的上述各气相物种的平衡摩尔分数数值与相对应的 $Si-H-Cl$ 体系中上述各气相物种的平衡摩尔分数数值之间的偏差将是可忽略不计的. 这一点可以通过实际的复杂化学平衡计算加以检验. 于是计算得到简化,利用与求解 $Si-H-Cl$ 体系相同的方法,首先将 H_2 、 HCl 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 、 $SiCl_2$ 各物种的气相平衡摩尔分数计算出来,然后对其余的每一个痕量物种写出一个它所参与的独立化学反应式,根据这个反应式的质量作用定律关系式便可以将该痕量物种在气相的平衡摩尔分数值求出. 例如,根据反应



$$x_{C_2H_6} = x_{HCl}^4 \cdot P / (K_{PC_2H_6}^2 \cdot x_{H_2} \cdot x_{SiCl_4}^2)$$

将已求得的 x_{HCl} 、 x_{H_2} 、 x_{SiCl_4} 及压力 P 和平衡常数 $K_{PC_2H_6}$ 数据代入上式便可确定 C_2H_6 在气相中的平衡摩尔分数 $x_{C_2H_6}$. 按这种计算方法,在初始输入系统的气氛中含碳物种的总摩尔分数不超过 10^{-4} 时,一般可以保证计算结果具有 3—4 位有效数字,这对于分析问题已是足够的了,实际上在下面给出的数据中仅保留了二位有效数字. 我们采用的这种处理痕量物种的计算方法还可以参看文献 [11、12] 的有关部分. 本文计算中所用到的不同温度下的平衡常数数据是由各物种的标准焓 H_{298}° 、熵 S_{298}° 及等压热容 \tilde{C}_p 等热化学数据计算求得的. 这些基本热化学数据分别引自文献 [13—17]. 计算的条件是压力 $P = 1$ 、0.1、0.01 大气压,温度区间为 $T = 900—1500K$, 初始输入系统的 H_2 和 $SiCl_4$ 的摩尔数之比 $n_{H_2}^\circ : n_{SiCl_4}^\circ = 100:1$, 同时含有微量的碳源物质. 这些起始条件是符合外延实际工艺的. 计算结果表明,这样的体系达到平衡以后, H_2 、 HCl 、 $SiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 等主要物种的平衡成分随 T 、 P 变化的情况如图 1(a)、(b)、(c) 所示. 各种烷烃及 CO 等痕量物种的气

相平衡摩尔分数一般比较小,不易在图 1 中表示,因此列入表 1 中。鉴于工艺上 SiCl_4 氢还原采用的温度在 $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ ($1373\text{--}1473\text{K}$) 左右,因此表 1 中仅列出 $T = 1500\text{K}$ 、 1400K 、 1300K 三个温度条件下的数据。同时,为了便于分析比较各物种在原材料中残留的可能性大小,将它们的常沸点数据也列入表 1 中供参考。

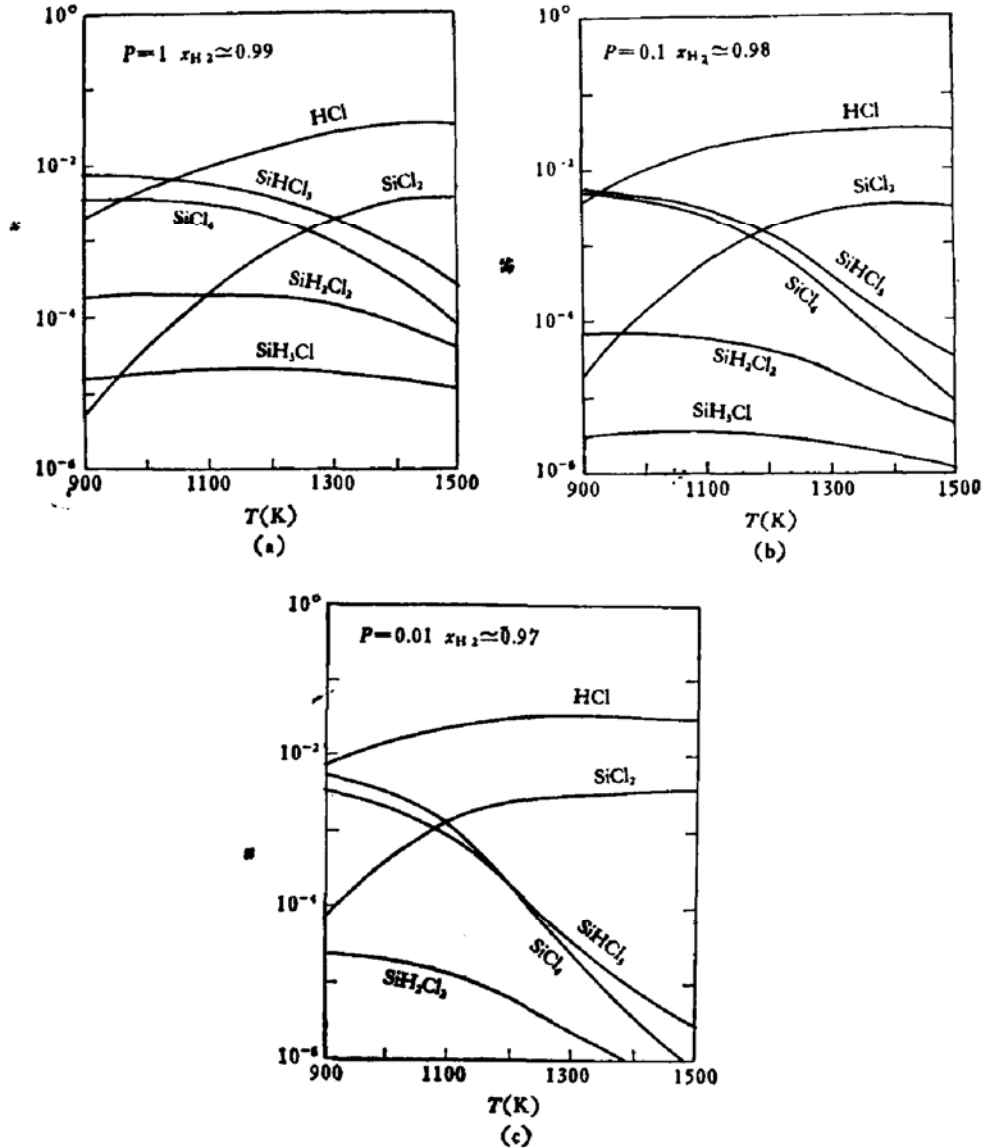


图 1 $P = 1, 0.1, 0.01$, $n_{\text{H}_2} : n_{\text{SiCl}_4} = 100:1$ 及微量含碳物质条件下各主要物种的平衡成分和温度的关系 (Si-H-Cl-C 体系)

由表 1 数据可见,各种含碳物质在平衡气相中的摩尔分数都相当小。当输入的反应气体 H_2 、 SiCl_4 中残留的含碳杂质的实际摩尔分数超过它们的平衡摩尔分数时,其超过部分将可能转化为 SiC 而掺入固相硅中。因此上面求得的各含碳物质在平衡气相中的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。超过这个值的部分在外延条件下有可能沉积到外延硅中。

表 1 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,它们沉积为 SiC 的可能性

表1 有机烃及 CO 等物质的常沸点及在 $n_{\text{H}_2} : n_{\text{SiCl}_4} = 100:1$ 、诸含碳物质含量甚微、不同温度、压力条件下的气相平衡摩尔分数值 (Si-H-Cl-C 体系)

物 质	常沸点 (°C)	压 力 (大气压)	平衡摩尔分数 x_2		
			1500K	1400K	1300K
CO 一氧化碳	-192	1	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-6}	8.5×10^{-8}
		0.1	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-6}	8.5×10^{-8}
		0.01	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-6}	8.5×10^{-8}
CH ₄ 甲 烷	-162	1	3.5×10^{-5}	3.6×10^{-5}	3.7×10^{-5}
		0.1	3.5×10^{-6}	3.6×10^{-6}	3.7×10^{-6}
		0.01	3.5×10^{-7}	3.5×10^{-7}	3.7×10^{-7}
C ₂ H ₆ 乙 烷	-88.6	1	6.0×10^{-12}	3.9×10^{-12}	2.5×10^{-12}
		0.1	6.0×10^{-14}	3.9×10^{-14}	2.5×10^{-14}
		0.01	6.0×10^{-16}	3.9×10^{-16}	2.5×10^{-16}
C ₂ H ₄ 乙 烯	-104	1	3.8×10^{-10}	1.2×10^{-10}	3.1×10^{-11}
		0.1	3.8×10^{-11}	1.2×10^{-11}	3.1×10^{-12}
		0.01	3.8×10^{-12}	1.2×10^{-12}	3.1×10^{-13}
C ₂ H ₂ 乙 炔	-83.6	1	2.9×10^{-10}	3.8×10^{-11}	3.7×10^{-12}
		0.1	2.9×10^{-10}	3.8×10^{-11}	3.6×10^{-12}
		0.01	2.9×10^{-10}	3.8×10^{-11}	3.6×10^{-12}
C ₃ H ₈ 丙 烷	-42.2	1	1.7×10^{-18}	7.6×10^{-19}	3.2×10^{-19}
		0.1	1.7×10^{-21}	7.5×10^{-22}	3.2×10^{-22}
		0.01	1.7×10^{-24}	7.5×10^{-25}	3.1×10^{-25}
C ₄ H ₁₀ 正丁烷	-0.5	1	7.1×10^{-25}	2.2×10^{-25}	6.1×10^{-26}
		0.1	7.1×10^{-25}	2.1×10^{-25}	6.0×10^{-26}
		0.01	7.1×10^{-25}	2.1×10^{-25}	5.9×10^{-26}
C ₄ H ₁₀ 异丁烷	-11.7	1	2.3×10^{-25}	7.3×10^{-26}	2.2×10^{-26}
		0.1	2.3×10^{-25}	7.3×10^{-26}	2.1×10^{-26}
		0.01	2.3×10^{-25}	7.3×10^{-26}	2.1×10^{-26}
C ₅ H ₁₂ 正戊烷	36.3	1	1.8×10^{-31}	3.9×10^{-32}	7.3×10^{-33}
		0.1	1.8×10^{-36}	3.8×10^{-37}	7.1×10^{-38}
		0.01	1.8×10^{-41}	3.8×10^{-42}	7.0×10^{-43}
C ₅ H ₁₂ 异戊烷	27.9	1	1.9×10^{-31}	4.3×10^{-32}	8.4×10^{-33}
		0.1	1.9×10^{-36}	4.2×10^{-37}	8.1×10^{-38}
		0.01	1.9×10^{-41}	4.2×10^{-42}	8.1×10^{-43}
C ₅ H ₁₀ 环戊烷	49.3	1	1.3×10^{-25}	1.6×10^{-26}	1.6×10^{-26}
		0.1	1.3×10^{-25}	1.6×10^{-26}	1.6×10^{-26}
		0.01	1.3×10^{-27}	1.6×10^{-28}	1.6×10^{-29}
C ₆ H ₁₄ 正己烷	68.7	1	5.1×10^{-38}	7.5×10^{-39}	9.5×10^{-40}
		0.1	5.1×10^{-44}	7.4×10^{-45}	9.2×10^{-46}
		0.01	5.1×10^{-50}	7.4×10^{-51}	9.1×10^{-52}
C ₆ H ₁₄ 2-甲基戊烷	60.3	1	4.1×10^{-38}	6.3×10^{-39}	8.3×10^{-40}
		0.1	4.1×10^{-44}	6.2×10^{-45}	8.1×10^{-46}
		0.01	4.1×10^{-50}	6.2×10^{-51}	8.0×10^{-52}
C ₆ H ₆ 苯	80.1	1	5.6×10^{-25}	2.2×10^{-26}	5.9×10^{-28}
		0.1	5.6×10^{-27}	2.2×10^{-28}	5.9×10^{-30}
		0.01	5.6×10^{-29}	2.2×10^{-30}	5.8×10^{-32}
C ₇ H ₈ 甲 苯	111	1	2.1×10^{-30}	6.2×10^{-32}	1.2×10^{-33}
		0.1	2.1×10^{-33}	6.2×10^{-35}	1.1×10^{-36}
		0.01	2.1×10^{-36}	6.1×10^{-38}	1.1×10^{-39}

愈大。例如,对 $T = 1400\text{K}$ 、 $P = 1$ 大气压的常压外延体系,若甲烷 CH_4 和戊烷 C_5H_{12} 在初始气体中残留的摩尔分数均为 5×10^{-5} 时,达平衡态后,大约有 36% 的 CH_4 生成 SiC 而转入固相,而 C_5H_{12} 则几乎 100% 地生成 SiC 而转入固相硅。实际上除 CH_4 、 CO 等少数几种低碳物种外,其它各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。可见,即使考虑到实际反应过程一般没有完全达到平衡,掺入外延硅中的 SiC 含量也将基本上与输入反应器的 H_2 中残留的含碳物种的含量有一致性关系。因而,只有有效地降低各种含碳物种在纯 H_2 中的残存量达到某一限度以下,才能保证生成的固相硅中 SiC 的含量降低到相应的一定限度以下。特别是,如上所述那些高碳物种的危害性更大,对它们的残留量要严加控制。然而根据调查,电解 H_2 中残留的多种高碳物种主要来源于电解 H_2 的贮存和输送设备,如管道、阀门、泵等的有机油脂沾污,这种沾污是可以从工艺上避免或减少的。其它低碳物种经过严格的 H_2 气净化工艺也是可能进一步降低的。

另外,比较不同压力条件下的平衡数据可知,压力降低将使各种含碳物种的平衡摩尔分数较常压条件下的数值低。这表明在低压体系中更有利于含碳物质以 SiC 形式转入固相硅。因此在 H_2 气中含碳物质残留量相同情况下,采用低压工艺将会引入更多的 SiC 。所以,采用低压工艺时,对 H_2 气中含碳物质残存量应该控制得更加严格一些。

表 2 某些烷基氯代硅烷及氯代烷的常沸点及 $n_{\text{H}_2}:n_{\text{SiCl}_4} = 100:1$ 、诸含碳物质含量甚微、不同温度、不同压力条件下的气相平衡摩尔分数值 (Si-H-Cl-C 体系)

物 质	常 沸 点 (°C)	压 力 (大气压)	平衡摩尔分数 x_i		
			1500K	1400K	1300K
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	41.1	1	1.0×10^{-7}	1.5×10^{-7}	2.3×10^{-7}
		0.1	1.1×10^{-9}	1.8×10^{-9}	3.5×10^{-9}
		0.01	1.1×10^{-11}	1.8×10^{-11}	3.8×10^{-11}
CH_3SiCl_3	66.1	1	3.6×10^{-8}	8.1×10^{-8}	1.6×10^{-7}
		0.1	3.8×10^{-10}	1.0×10^{-9}	3.1×10^{-9}
		0.01	3.8×10^{-12}	1.0×10^{-12}	3.5×10^{-11}
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70.2	1	1.8×10^{-14}	2.6×10^{-14}	3.5×10^{-14}
		0.1	1.9×10^{-17}	3.0×10^{-17}	5.3×10^{-17}
		0.01	1.9×10^{-20}	3.1×10^{-20}	5.8×10^{-20}
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57.65	1	1.9×10^{-19}	1.8×10^{-19}	1.6×10^{-19}
		0.1	1.9×10^{-23}	1.9×10^{-23}	1.9×10^{-23}
		0.01	1.9×10^{-27}	1.9×10^{-27}	2.0×10^{-27}
CCl_4	76.8	1	1.2×10^{-26}	1.2×10^{-27}	5.3×10^{-29}
		0.1	1.3×10^{-27}	1.6×10^{-28}	1.3×10^{-29}
		0.01	1.3×10^{-28}	1.7×10^{-29}	1.5×10^{-30}
CHCl_3	61.2	1	3.3×10^{-20}	6.0×10^{-21}	6.1×10^{-22}
		0.1	3.5×10^{-21}	7.5×10^{-22}	1.2×10^{-22}
		0.01	3.6×10^{-22}	7.7×10^{-23}	1.3×10^{-23}
CH_2Cl_2	40.2	1	1.0×10^{-14}	3.4×10^{-15}	8.1×10^{-16}
		0.1	1.0×10^{-15}	4.0×10^{-16}	1.2×10^{-16}
		0.01	1.0×10^{-16}	4.0×10^{-17}	1.4×10^{-17}
CH_3Cl	-23.8	1	1.8×10^{-9}	1.0×10^{-9}	4.7×10^{-10}
		0.1	1.8×10^{-10}	1.1×10^{-10}	5.9×10^{-11}
		0.01	1.8×10^{-11}	1.1×10^{-11}	6.1×10^{-12}

三、SiCl₄ 中含碳物质引起碳沾污的分析

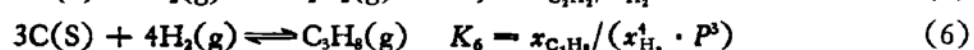
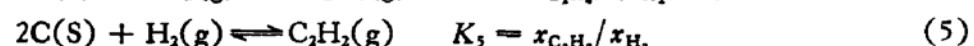
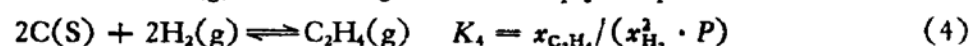
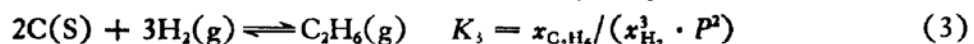
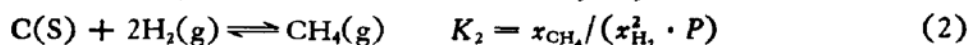
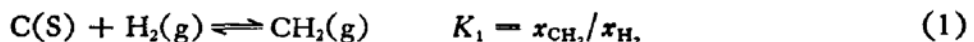
外延用硅源材料 SiCl₄ 一般是用粗硅氯化制取的。该氯化体系也是十分复杂的,除主要产物 SiCl₄ 外,还有 Si₂Cl₆、Si₃Cl₈ 等高级氯硅烷产生。此外,粗硅中所含的各种杂质绝大多数将转化成相应的氯化物而混入 SiCl₄ 产品中,其中粗硅中所含杂质碳将会以 CCl₄ 形式混入 SiCl₄ 中。另外,用来氯化粗硅的工业氯气一般是通过电解 NaCl 水溶液制取的,其中一般会含有 H₂、H₂O、HCl 等含氢物质,它们在氯化过程中将会同粗硅中碳杂质形成诸如 CH₃SiHCl₂、CH₃SiCl₃、(CH₃)₂SiCl₂、(CH₃)₃SiCl 等烷基氯代硅烷及 CHCl₃、CH₂Cl₂、CH₃Cl 等氯代烷等含碳物种。这些含碳物种与 SiCl₄ 结构相似、沸点相近,例如 (CH₃)₃SiCl 的常沸点为 57.65℃,与 SiCl₄ 的常沸点 57.6℃ 几乎是一样的,因此通过精馏等提纯操作后,这些含碳物种还会有一定量残留在纯 SiCl₄ 中。这类烷基硅烷在 SiCl₄ 氢还原条件下将会热解或还原产生 SiC 掺入外延硅中^[18,19]。热力学计算同样可以给出这些烷基氯代硅烷及氯代烷在 SiCl₄ 氢还原条件下的气相平衡摩尔分数。其计算所得的平衡值列于表 2 中。由表 2 可见它们的平衡浓度同样是相当小的,当它们在 SiCl₄ 中的实际含量超过其平衡摩尔分数值时,其超过部分将可能以 SiC 形式沉积于外延硅中。同样,它们在低压条件下的平衡摩尔分数值更低一些,因此在采用低压工艺时它们的危害性会更大一些。

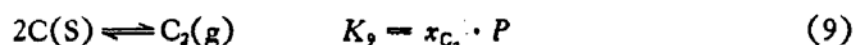
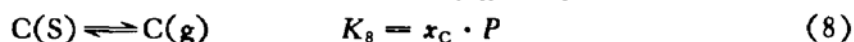
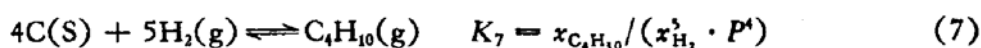
综上所述, SiCl₄ 中残存的痕量含碳物质是构成外延硅中 SiC 沾污的另一个来源,改进目前 SiCl₄ 的制备及提纯工艺,降低 SiCl₄ 中所含烷基氯代硅烷等含碳物种的残存量将是进一步降低外延硅中碳沾污的另一个重要途径。

四、石墨基座引起碳沾污的分析

关于碳与氢在高温条件下的反应问题早年已有不少研究^[20,21],但这些工作没有与硅的外延工作联系起来;石墨基座质量对外延硅质量影响问题也早已为许多硅外延工作者所重视,但大都偏重于考虑石墨中的杂质的影响。有关实验表明^[7,20],裸露的石墨基座在 H₂ 气氛下加热,将会有一定量的 CH₄ 等碳氢化合物产生。因此使人们注意到石墨基座有可能是外延硅中引入碳沾污的又一个重要的来源。

根据有关实验测定及热力学分析,认为石墨在 H₂ 气氛中加热,在气相中可能产生 CH₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C、C₂ 等低碳物种。产生上述产物的反应及质量作用方程式如下:





式中, P 为压力, x_i 为 i 物种的平衡摩尔分数。这些反应的平衡常数 K_1-K_9 可以由各物种的基本热化学数据求得。这些平衡常数的数值一般都相当小, 表明按上述反应产生的含碳气态物质的浓度将是很小的, 也就是说仅有很少量的 H_2 参与上述反应, 形成相应的含碳物质, 因此平衡状态下 H_2 的摩尔分数基本上与初始时 H_2 的摩尔分数相同, 即 $x_{\text{H}_2} \approx x_{\text{H}_2}^0 = 1$ 。于是从上面的各质量定律关系式便可以将 H_2 以外的其它各气态物种的平衡摩尔数一一确定。现将求得的不同温度和压力条件下各气态物种在此 C-H 系统中的平衡摩尔分数数据列入表 3。

表 3 不同温度和压力条件下各物种的气相平衡摩尔分数 (C-H 体系)

物 质	压 力 (大气压)	平衡摩尔分数 x_i		
		1500K	1400K	1300K
CH ₄	1	1.6×10^{-12}	1.7×10^{-13}	1.3×10^{-14}
	0.1	1.6×10^{-12}	1.7×10^{-13}	1.3×10^{-14}
	0.01	1.6×10^{-12}	1.7×10^{-13}	1.3×10^{-14}
CH ₂	1	5.8×10^{-3}	8.7×10^{-3}	1.4×10^{-2}
	0.1	5.8×10^{-4}	8.7×10^{-4}	1.4×10^{-3}
	0.01	5.8×10^{-5}	8.7×10^{-5}	1.4×10^{-4}
C ₂ H ₂	1	1.5×10^{-7}	2.2×10^{-7}	3.6×10^{-7}
	0.1	1.5×10^{-9}	2.2×10^{-9}	3.6×10^{-9}
	0.01	1.5×10^{-11}	2.2×10^{-11}	3.6×10^{-11}
C ₂ H ₄	1	9.3×10^{-6}	6.5×10^{-6}	4.4×10^{-6}
	0.1	9.3×10^{-7}	6.5×10^{-7}	4.4×10^{-7}
	0.01	9.3×10^{-8}	6.5×10^{-8}	4.4×10^{-8}
C ₂ H ₆	1	6.9×10^{-6}	2.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}
	0.1	6.9×10^{-6}	2.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}
	0.01	6.9×10^{-6}	2.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}
C	1	1.3×10^{-17}	2.1×10^{-18}	1.9×10^{-19}
	0.1	1.3×10^{-16}	2.1×10^{-18}	1.9×10^{-20}
	0.01	1.3×10^{-15}	2.1×10^{-17}	1.9×10^{-19}
C ₂	1	7.3×10^{-20}	6.8×10^{-22}	3.0×10^{-24}
	0.1	7.3×10^{-19}	6.8×10^{-21}	3.0×10^{-23}
	0.01	7.3×10^{-18}	6.8×10^{-20}	3.0×10^{-22}
C ₃ H ₂	1	5.7×10^{-12}	8.5×10^{-13}	1.4×10^{-11}
	0.1	5.7×10^{-13}	8.5×10^{-14}	1.4×10^{-14}
	0.01	5.7×10^{-14}	8.5×10^{-15}	1.4×10^{-17}
C ₄ H ₁₀	1	4.5×10^{-16}	6.7×10^{-16}	1.3×10^{-18}
	0.1	4.5×10^{-20}	6.7×10^{-20}	1.3×10^{-19}
	0.01	4.5×10^{-24}	6.7×10^{-24}	1.3×10^{-23}

由表 3 给出的平衡数据看出, 由石墨加氢反应产生的各种碳氢化合物的浓度是比较小的, 其中产生 CH_4 的浓度相对最大, 其次为 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等低碳烃物种, 这与文献[7]的观测结果是一致的。石墨加氢反应产生如此微量的碳氢化合物, 从合成角度看是没有任何实际意义的。然而它的浓度却可能超过表 1 给出的它们在 SiCl_4 外延体系 (Si-H-Cl-C 体系) 中产生 SiC 的临界浓度, 从而可能在外延硅中引入 SiC 沾污。

从表 3 的数据看, CH_4 在气相中的平衡摩尔分数随温度升高而下降, 这似乎与文献 [7] 中的测量结果有矛盾, 实际上石墨加氢这类复相反应因受到与反应历程有关的动力学因素控制^[20,21], 在低温条件下其反应速度是相当慢的, 形成 CH_4 的反应的活化能为 72 ± 2 千卡/摩尔, 这是一个比较大的数值, 它表明当升高温度时反应速度将明显加快, 因此在流动体系(未达平衡)中, 只在高温下才测得有较多的 CH_4 产生。另外, 因为是在流动体系中, 反应不够完全, 因此测量值小于理论计算的平衡值。预期在硅外延衬底与石墨基座相接触的窄小空隙内, 温度较高, 且气体流动缓慢, 当石墨基座表面包硅不严密时, 将会产生相对较高浓度的 CH_4 , 它们随着硅的迁移反应会较多地以 SiC 形式沉积于衬底背部, 当它们的浓度特别大时, 并可能向衬底内部甚至正面迁移。这点与初步观察的现象^[1] 也是符合的。

在 H_2 气氛下加热石墨基座时, 产生气态含碳物种的另一个途径是电解 H_2 中经常含有微量的 H_2O 和 O_2 , 它们与石墨作用将产生 CO 。在此 C-H-O 系统中产生 CO 的反应是很容易发生的, 工业上正是利用这一反应来制取水煤气的。然而在 H_2 气氛下 CO 的产生量与纯 H_2 中残留的 H_2O 、 O_2 的量之间有什么关系, 即如何由 H_2 中含 H_2O 及 O_2 的量来确定可能产生 CO 量的问题, 是我们关心的问题。考虑到高温下 O_2 与 H_2 作用将形成 H_2O , 因此为了简化分析, 我们下面仅考虑 H_2 中含有微量 H_2O 的情况下所产生 CO 的量的问题。并且考虑到纯 H_2 中残留的 H_2O 量及它们与石墨作用产生的 CO 的量都是很小的, 于是利用热力学方法, 经过推导可以得到如下关系式:

$$x_{\text{CO}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P/K_p(T) + 1} \quad (10)$$

式中 P 为压力、 $K_p(T)$ 为反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ 在温度 T 下的平衡常数(其值可由基本热化学数据求得), $x_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 为初始 H_2 中含 H_2O 的摩尔分数, x_{CO} 为气相中含 CO 的平衡摩尔分数。利用(10)式我们可以求出在不同温度和压力条件下 H_2 中 H_2O 与石墨作用转化生成 CO 的比率 $x_{\text{CO}}/x_{\text{H}_2\text{O}}^0$, 表 4 给出其计算结果。

由表 4 中数据可见, 在高温条件下 H_2 气中残留的 H_2O 将几乎全部同石墨作用转化为 CO 。因此体系中 CO 的生成量基本上与输入 H_2 气中微量 H_2O 的残留量相一致。当形成 CO 的浓度超过表 1 中给出的 Si-H-Cl-C 体系中 CO 的临界值时, 其超过部分在外延条件下将有可能生成 SiC 而掺入外延硅中。

表 4 不同温度和压力条件下 H_2O 转化为 CO 的比率 $x_{\text{CO}}/x_{\text{H}_2\text{O}}^0$ (C-H-O 体系)

温度 $T(\text{K})$	$x_{\text{CO}}/x_{\text{H}_2\text{O}}^0$		
	压力 P (大气压)		
	1	0.1	0.01
900	0.25 ₂₂	0.77 ₁₃	0.97 ₁₂
1000	0.67 ₀₃	0.95 ₃₁	0.99 ₃₁
1100	0.89 ₇₆	0.98 ₈₇	0.99 ₈₈
1200	0.97 ₇₁	0.99 ₈₆	0.99 ₉₈
1300	0.98 ₇₈	0.99 ₈₇	0.99 ₉₈
1400	0.99 ₄₈	0.99 ₈₄	0.99 ₉₈
1500	0.99 ₇₅	0.99 ₈₇	0.99 ₉₈

综上所述,在 H_2 气氛中加热石墨基座产生的 CH_4 、 CO 等气态含碳物种是在外延条件下引入外延硅中 SiC 沾污的一个不容忽视的来源。一般来讲,结构致密稳定的石墨(如热解石墨)与 H_2 、 H_2O 的作用速度会慢一些,而只有致密地包有一定厚度的 Si 或 SiC 层的石墨基座才能有效地阻止 CH_4 、 CO 等气态含碳物种的产生。另外,无石墨基座的外热式外延系统对减小碳的沾污显然是有利的。

五、结 语

本文对 SiCl_4 外延体系引入 SiC 沾污的三个途径分别进行了较详细的热力学分析,所得结果表明:

1. 在 SiCl_4 氢还原反应的温度下 SiC 是一个十分稳定的物种。在 SiCl_4 氢还原体系中,即使有痕量的气态烃类、烷基硅烷以及 CO 等含碳物种的混入都可能引起外延硅中的 SiC 沾污,特别是那些高碳物种的危害性更大。

2. 由石墨基座与氢反应产生的含碳物种引起的 SiC 沾污,是与外延工艺直接有关的,应当引起外延工作者的注意。其它两方面来源应由原材料工作者和外延工作者共同解决。

3. 低压硅外延工艺引入 SiC 沾污的可能性更大一些,对来自三个方面的碳沾污源更应严格控制。

参 考 文 献

- [1] 阿部孝夫等,电子材料(日),16,34(1977).
- [2] 吴经昌等,“硅外延片异常现象的考查”,第一届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集, (1979年12月,福州).
- [3] 杨树人,刘明登,李玉珍等,“ SiCl_4 氢还原低压硅外延生长碳沾污的研究”,第三届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集, (1983年11月,合肥).
- [4] 万群,李玉珍,稀有金属, (6), 34—38(1981).
- [5] 万群,李玉珍,徐宝琨,赵慕愚,“多晶硅中碳化物及其来源的研究”,第三届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集, (1983年11月,合肥).
- [6] 刘明登,李玉珍等,“外延硅中碳化物沾污的研究”,待发表.
- [7] 蔡田海等,固体电子学研究进展,2(4), 42(1982).
- [8] 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集, (1982年9月,南京). 应用化学(新创刊),即将发表全文.
- [9] 徐宝琨,赵慕愚,半导体学报,3, 343(1982).
- [10] 徐宝琨,范小宝,赵慕愚,半导体杂志, (5), 5(1982).
- [11] E. F. Heald, *J. Chem. Educ.*, 55, 641 (1978).
- [12] 赵慕愚,化学通报 1982(1)34, 或 *Int. Chem. Eng.*, 1983 (3) 541—549.
- [13] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press New York (1979).
- [14] JANAF Thermochemical Tables, 2nd edition (1971).
- [15] D. R. Stull, E. F. Westrum and G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* (1969).
- [16] Термические Константы Веществ, Выпуск IV, (1970), Часть Первая Таблицы Принятых Значений, Москва.
- [17] I. Barin and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag Berlin (1973).
- [18] E. Kaldis and M. Schieber, *J. Crystal Growth*, 9, 127 (1971).

- [19] P. R. Choudhury and N. P. Formigoni, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1440 (1969).
[20] E. A. Culbransen, K. F. Andrew and F. A. Brassart, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 49 (1965).
[21] J. D. Blackwood, *Australian J. Chem.*, **15**, 397 (1962).

A Thermodynamical Analysis of Carbon Contamination in Silicon Epitaxial Growth from SiCl_4

Xu Baokun and Zhao Muyu
(*Jilin University, Changchun*)

Abstract

The problem of carbon contamination in silicon epitaxial growth from SiCl_4 has been analyzed thermodynamically. The results obtained may be useful for understanding the problem of SiC contamination of epitaxial silicon, and for improving its epitaxy technology and the method of preparation and purification of H_2 and SiCl_4 .