

热场分布对大直径 CZSi 单晶中氧含量的影响*

任丙彦 张志成 刘彩池 郝秋艳

(河北工业大学)

摘 要 为了降低大直径 CZSi 单晶生长过程中氧的引入, 采用不同的热场, 通过最优化方法, 得到了适于大直径 (154mm) 晶体生长的热场温度分布, 使熔体的纵向温度梯度下降, 热对流减小, 硅单晶中氧含量降低.

关键词 CZSi 氧含量 热场分布 热对流 数值模拟

分类号 O782

文章编号 1005-3093(2001)03-0328-05

INFLUENCE OF TEMPERATURE DISTRIBUTION IN HEAT ZONE ON OXYGEN CONCENTRATION IN LARGE-DIAMETER CZSi SINGLE CRYSTAL

REN Bingyan** ZHANG Zhicheng LIU Caichi HAO Qiuyan

(*Institute of Semiconductor Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

ABSTRACT In order to reduce introduced oxygen in large-diameter CZSi single crystal, a different heat zone in 40.6cm system adopted in this paper. The better distribution of temperature in heat zone for 154mm crystal by optimum method was obtained. Axial temperature gradient decreased due to the decrease of thermal convection in the melt. The concentration of oxygen also reduced.

KEY WORDS CZSi, oxygen concentration, distribution of temperature, thermal convection, numeric simulation

传统的直拉 (CZ) 法生长硅单晶时, 氧是主要的非故意掺入杂质. 随着器件集成度的提高, 严格控制硅单晶生产过程中的氧含量及其分布就显得尤为重要. 为了控制晶体中的氧, 有必要深入了解熔硅中氧的运输机制^[1]. 随着晶体直径加大, 投料量增加, 熔体存在着强烈热对流, 导致大直径硅单晶生长时氧含量增大, 并引起熔体的温度振荡, 干扰晶体生长界面的稳定性, 严重影响晶体完整性、均匀性. 为了解决这一问题, 人们采取在磁场中拉晶的办法, 得到了氧含量较低

* 国家自然科学基金资助项目 69876006 和河北省重大攻关项目 00213502D.

2000年3月17日收到初稿; 2000年12月13日收到修改稿.

本文联系人: 任丙彦, 天津市 300130, 河北工业大学半导体材料研究所

** To whom correspondence should be addressed

的大直径硅单晶^[2]. Isao Kanda^[3] 等人研究了坩转和晶转对大直径直拉硅单晶中氧浓度及分布的影响; Norihisa Machida^[4] 等人研究了氩气流及炉压对 CZSi 中氧浓度的影响; 本文采用不同的热场生长直径 154mm 的硅单晶, 通过最优化方法, 得出了较为适于晶体生长的热场条件.

1 实验方法

采用 TDR 型单晶炉. 采用不同的 16" 热系统生长直径为 154mm 的 P[100] 硅单晶, 分别采用 "I 型" 和 "II 型" 加热器系统. I 型为普通的单晶炉热系统, II 型热系统采用分段式组合加热器, 双电源系统, 化料时双加热器同时工作, 大大缩短了熔硅时间, 化料结束后降低下加热器功率. 为使热场的底部温度下降且不影响晶体的生长, 减小了传统热场熔硅自由表面与底部的温差. 为了便于比较, 两种热系统的操作参数尽量一致. 晶体生长的实验参数列于表 1.

表 1 基本的实验条件
Table 1 Basic experimental condition

Item	value
Crucible size	40.6cm
Charge size	45kg
Diameter of the crystals	154mm
Parameter of the crystal	P<100> 3~6Ω·cm
Crystal rotation rate	12r/min
Crucible rotation rate	5r/min
Pull speed	0.6mm/min

取两种热场条件生长的晶体各一颗, 去掉头尾以后, 各自均分成 10 段, 每段长 35mm. 分别取厚度为 600μm 的样品, 进行化学抛光和超净清洗, 分别测试其纵向氧含量, 并对第一段和最后一段进行径向氧含量测试. 在 Nicolet Fourier 变换红外谱仪上按照 ASTM F121(New ASTM) 标准进行测量. 径向氧分布利用热施主转换法, 进行扩展电阻测量, 并进行了模拟转换.

2 结果与讨论

与 "I 型" 热场生长的晶体 1 相比, "II 型" 热场生长的晶体 2 的氧含量平均下降了 $2 \times 10^{17} \text{atom/cm}^3$, 且纵向均匀性有所改善, 而两颗单晶的径向氧分布变化不大 (图 1). 在对热场的数值模拟计算中所用的炉子尺寸、炉膛内壁的温度、加热功率以及其它物理性质和处理参数列于表 2.

在计算中作如下假设^[5]: (1) 系统处于亚稳态且轴对称; (2) 由于熔硅的 Prandtl 数很小, 熔体中传导传热占优势; (3) 炉内暴露表面的热损失只由辐射引起, 且是灰体辐射; (4) 熔/晶界面为熔化温度, 且等温. 以坩锅半径和熔点温度作为特征长度和特征温度, 热场的主要支配方程的无量纲形式为 $Pe_i \vec{e} \cdot \nabla T_i = \nabla \cdot [K_i(T_i) \nabla T_i]$, 其中 $i=1, 2, \dots$, 分别代表晶体、熔体、坩锅和炉膛内的其他部件; Pe 是无量纲的拉晶速率, 且只在晶体中加以考虑, Pe 为 Peclet 数, 由式 $V_g R_c \rho_s C_{ps} / K_l$ 得到, V_g 为拉晶速率; R_c 为坩锅的内径; ρ_s 为固态硅密度; C_{ps} 为硅的比热; K 为热导率; 下标 l 表示液态; 下标 s 表示固态. \vec{e} 代表单位旋转矢量. 在本文中, Pe 是解的一部分且具有确定值, 以便使三相点的温度是熔化温度. 关于温度场的边界条件, 在熔/

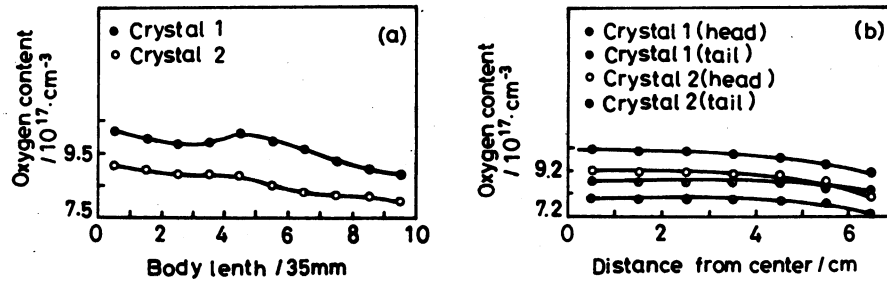


图 1 晶体中氧含量的轴向 (a) 和径向 (b) 分布

Fig.1 Axial (a) and radial (b) distribution of oxygen concentration in the crystals

表 2 物理性质和处理参数

Table 2 Properties and processing parameters

property/parameter	value
Emissivity	0.55(Crystal, chamber wall)
	0.318(Melt)
	0.50(Quartz crucible)
Thermal conductivity(W/mK)	22.0(Crystal)
	64.0(Melt)
	2.89(Quartz crucible)
Melting temperature of silicon(K)	1683
Density of solid silicon(kg/m ³)	2.3×10 ³
Heat of fusion(J/kg)	1.8×10 ⁶
Crucible inner diameter(cm)	38.72
Crystal diameter(cm)	15.24
Chamber wall temperature(K)	300

晶界面为 $K_1(T_1)\vec{n} \cdot \nabla T_1 - K_s(T_s)\vec{n} \cdot \nabla T_s = PeSt\vec{n} \cdot \vec{e}$ 和 $T_1 = T_s = 1$, 其中 \vec{n} 为单位长度矢量, St 为 Stefan 数, 由式 $\Delta H_f / (C_{ps}T_m)$ 得出, ΔH_f 为硅的熔化热; T_m 为硅的熔点温度. 在暴露表面为 $K_i(T_i)\vec{n}T_i = q_{rad,i}$, 其中, $q_{rad,i}$ 是边界表面上单位面积由于辐射造成的热损失, 用 Maruyama^[6,7] 等人提出的辐射传热模型来估算. 用有限元法求解上述问题, 计算域通过等参数四角元素离散化, 结果示于图 2 及图 3. 等温线间隔为 20 °C, 图中所标的数字为沿坩埚壁从液面到拐角四等分处的温度值. 可以看出, “II 型”热场纵向温度梯度 ΔT (自由表面与坩埚底部温差) 明显减小. 无量纲格拉斯霍夫数 (Grasheff number) 表示的热对流驱动力为 $G_T = \Delta T g a b^3 / \nu^2$, 其中 b 为熔体特征长度, g 为重力加速度, α 为温度引起的体膨胀系数, ν 为运动粘滞系数, G_T 随 b^3 增加. 在其他参数不变的情况下, ΔT 明显减小. 从熔体中生长硅单晶时, ΔT 的存在虽然可以使溶质分布均匀, 但是这种流动也将局部的改变固液界面的温度, 使温度发生起伏变化, 造成晶体中溶质的微观不均匀性, 即产生了生长条纹^[8]. 另外, CZSi 中高浓度的氧来源

于石英坩埚, 氧从坩埚底部和四壁通过热对流运输到固液界面, 使 CZSi 单晶的氧含量增大, 氧分布的均匀性变差, 影响硅单晶的质量. ΔT 减小, 热对流驱动力减小, 熔 / 坩界面边界层的厚度增大, 进入熔体的氧含量下降, 晶体质量提高. 虽然熔体表面的径向温度梯度变大, 但对于氧含量的影响不大. 同“ I 型”热场比, “ II 型”热场熔体自由表面径向温度梯度变大, 坩埚温度升高. 根据 Huang^[9] 等人的研究, 氧的溶解度为 $[C_s] = 1.32 \times 10^{19} \exp(-3.20 \times 10^3 / T)$, 根据本文的数据, 由此式可知氧的溶解度略有增加, 但由于边界层厚度增大, 进入熔体的氧含量还是减少了. 另外, 随着晶体生长的进行, 虽然熔体 / 坩埚的接触面积变小, 但坩埚温度升高, 氧的溶解度增加, 所以头部氧浓度比尾部高.

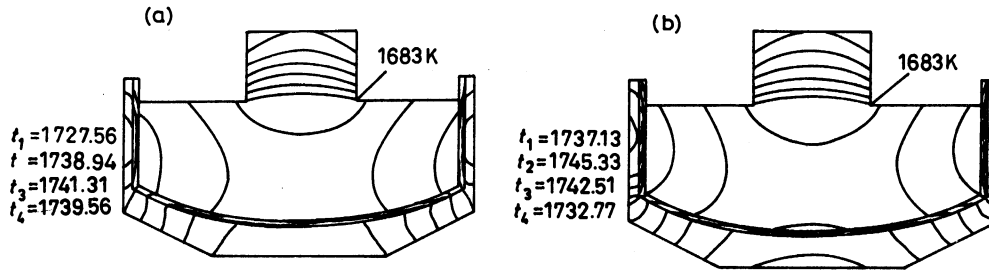


图 2 热场分布图

Fig.2 Temperature distribution of in average hot zone (a) and modified hot zone (b) with height of melt 256mm and height of crystal 100mm

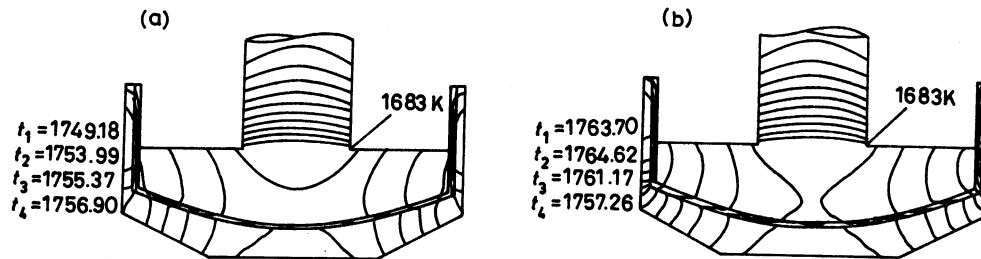


图 3 热场分布图

Fig.3 Temperature distribution in average hot zone (a) and modified hot zone (b) with height of melt 160mm and height of crystal 230mm

3 结 论

采用“ I 型”热场, 坩埚壁温度较低, 但熔体热对流较大; 采用“ II 型”热场, 坩埚壁氧的溶解度虽略有增加, 但热场纵向温度梯度减小, 热对流减小, 熔 / 坩界面边界层厚度增大, 氧含量下降, 单晶质量提高.

参 考 文 献

- 1 Shinji Togawa, Xinming Huang, Koji Izunome, Kazutaka Terashima, Shigeyuki Kimura, *J.Crystal Growth*, **148**, 70(1995)
- 2 H.Hirata, K.Hoshikawa, *J.Crystal Growth*, **125**, 181(1992)
- 3 Isao Kanda, Takefumi Suzuki, Kiyoshi Kojima, *J. Crystal Growth*, **166**, 669(1996)
- 4 Norihisa Machida, Youji Suzuki, Keisei Abe, Naoki Ono, Michio Kida and Yasuo Shimizu, *J. Crystal Growth*, **186**, 362(1998)
- 5 Seung-Ho Hahn, Takao Tsukada, Mitsunori Hozawa, Shigenao Maruyama, Nobuyuki Imaishi and Sadao Kitagawa, *J. Crystal Growth*, **191**, 413(1998)
- 6 S.Maruyama, *Numer.Heat Transfer, A* **24**, 181(1993)
- 7 S.Maruyama, T.Aihara, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **37**, 1723(1994)
- 8 周永溶, 半导体材料 (北京, 北京理工大学出版社, 1992) p.127
(ZOU Yongrong, *Semiconductor Materials* (Beijing, Press of Beijing Institute of Technology, 1992)p.127)
- 9 X.M.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki, S.Kimura, *Jap.J.Appl.Phys.*, **32**, 3671(1993)