

文章编号: 1672-8785(2015)08-0005-04

重掺砷单晶硅制备中砷的蒸发 速率常数的测定

徐新华 韩建超

(上海合晶硅材料有限公司, 上海 201617)

摘 要: 在采用柴式 (Czochralski, CZ) 法生长重掺砷 (As) 单晶硅的过程中, 掺杂剂 —— As 具有较强的蒸发性。为了有效抑制 As 蒸发对单晶硅电阻率的影响, 需要测定 As 的蒸发速率常数。通过实验测量给出了晶体样块中 As 浓度随蒸发时间的变化曲线, 然后对实验曲线进行了线性回归分析, 得到了重掺 As 单晶硅制备中 As 的蒸发速率常数 (1.43×10^{-4} cm/s)。该结果在实际应用中被验证是正确而有效的, 这对精确控制重掺 As 单晶硅的电阻率有着重要意义。

关键词: 重掺 As 单晶硅; 蒸发速率常数; 线性回归分析; 有效分凝系数

中图分类号: TN3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2015.08.002

Determination of Evaporation Rate Constant of Arsenic in Heavily Arsenic-doped Silicon Crystal Growth Process

XU Xin-hua, HAN Jian-chao

(Shanghai Hejing Silicon Material Co., Ltd., Shanghai 201617, China)

Abstract: In the growth process of heavily arsenic-doped Czochralski silicon crystal, the arsenic dopant has its strong evaporation. To suppress the influence of As evaporation on the resistivity of silicon crystal, the evaporation rate constant of As should be determined. The curve of As concentration in a crystal sample versus evaporation time is given in a measurement experiment. Then, through the linear regression analysis of the experimental curve, the As evaporation rate constant in the growth process of the heavily As-doped silicon crystal (1.43×10^{-4} cm/s) is obtained. The result is verified to be correct and effective in the practical applications. This is of great significance to the precise control of the resistivity of heavily As-doped silicon crystal.

Key words: heavily As-doped silicon crystal; evaporation rate constant; linear regression analysis; effective segregation coefficient

0 引言

在半导体材料中, 采用 CZ 法生长的一种理想的外延衬底即重掺 As 单晶硅, 已经广泛应用于各类功率半导体器件, 如微波功率器件、肖特

基器件和场控高频器件等。为了满足器件工艺及参数的要求, 在晶体生长过程中, 通过对掺杂量及长晶工艺进行控制, 可以将单晶硅的电阻率控制在精确的范围内。然而, CZ 法通常在接近真空的条件 (如减压氩气气氛) 下进行, 此时

收稿日期: 2015-06-29

作者简介: 徐新华 (1965-), 男, 上海人, 本科, 国家半导体材料标准主审专家, 主要研究方向为半导体硅材料工艺和检测。 E-mail: Jasonxu@wxws.waferworks.com

由于 As 的蒸气压较大, As 具有较强的挥发性, 单晶硅的电阻率不易得到较好的控制。而通过对 CZ 条件下 As 的蒸发速率常数进行测定, 可以有效预测所生长单晶硅的电阻率分布, 并可及时优化长晶工艺, 从而提高晶体的成品率。在以往的文献中, 常青等人^[1]在 CZ 条件下, 经测定给出了同样具有较强挥发性的锑的蒸发速率常数。但对于掺杂剂 As, 却一直未见报道。本文将在实际的 CZ 晶体生长条件下, 采用线性回归分析方法, 通过测定给出重掺 As 单晶硅制备中 As 的蒸发速率常数。

1 实验

重掺 As 单晶硅的生长工艺如下: 采用 CG-3000 型单晶炉 (见图 1)、14 寸长晶热场以及 30 kg 投料, 生长 4 寸 <100> 晶体。投入 100 g 高纯 As 掺杂剂, 石英坩埚的内径为 340 mm, 晶体直径为 107 mm, 晶体转速为 16 rpm, 坩埚转速为 10 rpm, 晶体生长速率约为 1.6 mm/min, 氩气流量为 50 slpm, 炉内压力为 50 Torr。



图 1 CG3000 型单晶炉

图 2 所示为测定 As 在硅熔体中的蒸发速率常数的实验流程。以上述单晶硅生长工艺作为基本条件, 当石英坩埚中的多晶硅完全熔化后, 通过设定加热功率将硅熔体的表面中心点稳定在晶体生长温度下, 然后将 100 g 高纯 As 投入硅熔体中。每隔一段时间拉制出一个约重 10 g 的

晶体样块 (见图 3), 其数量总计 10 个。使用四点探针测试仪分别测量这些样块的电阻率, 并按照 ASTM 标准^[2]将其折合成杂质浓度。此时即可获得晶体样块中 As 浓度随蒸发时间的变化曲线。

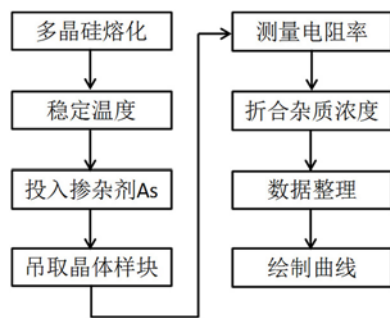


图 2 实验流程



图 3 晶体样块

2 结果分析

2.1 实验曲线

将实验数据整理后, 绘制出了晶体样块中 As 浓度随蒸发时间的变化曲线 (见图 4)。

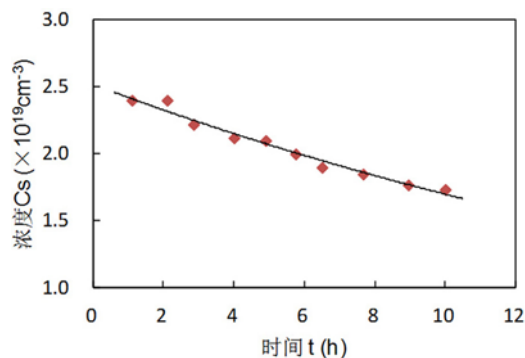


图 4 晶体样块中 As 浓度随蒸发时间的变化曲线

2.2 理论模型

在接近真空的条件下生长单晶硅时, 须考虑掺杂剂的蒸发问题。熔体中的杂质浓度会随蒸发时间呈指数规律下降^[3], 即

$$C_L = C_{L0} \exp\left(-\frac{EA}{V}t\right) \quad (1)$$

式中, C_L 为熔体中的 As 浓度; C_{L0} 为熔体中 As 浓度的初始值; E 为 As 的蒸发速率常数; A 为熔体的蒸发表面积; V 为熔体体积; t 为蒸发时间。当 $t = t_0 = V/EA$ 时, $C_L = C_{L0}/e$, 说明当杂质的蒸发时间为 t_0 时, 杂质在熔体中的浓度只有初始浓度的 $1/e$, 其中 t_0 为杂质的蒸发时间常数。据此, 可得到 As 在硅熔体中的蒸发速率常数:

$$E = \frac{V}{At_0} \quad (2)$$

在实验过程中, 由于分凝现象的存在, 晶体样块中的 As 浓度是相应时刻熔体中 As 浓度的 k_{eff} (有效分凝系数) 倍。因此, 晶体样块中的 As 浓度分布具有与式 (1) 相同的形式, 即

$$C_S = C_{S0} \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \quad (3)$$

2.3 数据结果

利用图 4 中的实验曲线, 并采用线性回归方法, 可得出 $C_{S0} = 2.52 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $t_0 = 25.5 \text{ h}$ 。将其代入式 (3), 可得到晶体样块中 As 浓度随蒸发时间的变化规律:

$$C_S = 2.52 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{t}{25.5}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (4)$$

另外, 硅熔体中 As 杂质浓度的初始值为

$$C_{L0} = nN_A/V \quad (5)$$

式中, n 为 As 的摩尔数; N_A 为阿伏加德罗常数; V 为硅熔体的体积。在多晶硅的投料量为 30 kg、As 的投入量为 100 g 的情况下, 可计算出 $C_{L0} = 6.75 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。将其代入式 (1), 可得到熔体中的杂质浓度随蒸发时间的变化规律:

$$C_L = 6.75 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{t}{25.5}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (6)$$

综合上述 C_{S0} 值、 C_{L0} 值以及式 (2), 可求出 As 的有效分凝系数 k_{eff} 及其在硅熔体中的蒸发速率常数 E 分别为 $k_{eff} = C_{S0}/C_{L0} = 0.373$ 和 $E = 1.43 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。

3 讨论

在接近真空的 CZ 条件下, 掺杂剂 As 极易产生升华而成为蒸气。因此, 多数单晶厂家采用气相方式进行掺杂, 由此便会产生掺杂效率的问题。本文实验中所投入的 100 g 高纯 As 指的是实际掺入到硅熔体中的数量, 这可由掺杂效率经验数据获得。另外, 实验中吊出的晶体样块的总质量占硅熔体总量的 0.3% 左右, 而且可以认为硅熔体总量在整个实验过程中保持不变, 符合整个测定过程须在保守系统中进行的原则, 因此该测定条件是可以接受的。

对于重掺 As 单晶硅的实际生长, 有效分凝系数 k_{eff} 可由 Burton-Prim-Schlichter 关系式给出:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta/D)} \quad (7)$$

式中, δ 为溶质边界层的宽度, $\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$; D 为 As 的扩散系数, $D \approx 2.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[4,5]; ν 为硅熔体的运动粘性系数, $\nu = 3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$; k_0 为平衡分凝系数, $k = 0.3$ 。结合晶体旋转速率 ω 和生长速率 f , 通过理论计算可得到有效分凝系数 k_{eff} 为 0.368。该结果与实验测定值基本一致。

同时, 在重掺 As 单晶硅的生长过程中, 杂质分凝和蒸发效应同时存在, 晶体中的 As 浓度沿轴向的分布为^[6]

$$C_S = C_{S0}(1 - g)^{k_{eff} - 1 + \frac{EA}{fA_0}} \quad (8)$$

式中, C_S 为晶体在不同凝固分数下的杂质浓度; C_{S0} 为晶体中杂质浓度的初始值; g 为凝固分数; A 为熔体的蒸发表面积; A_0 为晶体的横截面积; f 为晶体的生长速率。在实际工作中, 我们多次测量了重掺 As 单晶硅的电阻率数值, 并利用式 (8) 计算了 As 的蒸发速率常数 E (约为 1.37×10^{-4})

cm/s)。该结果与实验测定值符合得很好,说明预先测定的蒸发速率常数是正确而又适用的。

蒸发速率常数 E 的测定值不仅与掺杂剂 As 本身的性质有关,而且还与实际的 CZ 晶体生长条件有关。气体流速、气氛压力和拉晶埗位等参数都会对蒸发速率常数的测定产生影响。本文中的 E 值是在特定的工艺条件下测得的,因此在对 E 值加以运用时,需要确保工艺条件的一致性。

4 结论

在 CZ 直拉条件下,采用线性回归分析方法对实验数据进行了分析,经测定给出了重掺 As 单晶硅制备中 As 的蒸发速率常数,并对一些相关问题作出了阐述。通过对 As 的蒸发速率常数进行测定,可对重掺 As 单晶硅的电阻率进行有效管控,这对提高晶体成品率有着重要意义。

(上接第 4 页)

3 结论

非制冷红外系统的价格低、体积小。随着像元尺寸的不断减小和灵敏度的不断提高,它已被越来越广泛地应用于安防监控、车载等民用领域。

选择系统无热化设计方式的不同实现形式,会造成光机系统的结构形式、难易程度和成本等方面有所不同。设计光学系统时,应综合多方考虑,作出合适的选择。

针对长波红外 384×288 型探测器,设计了大视场、大相对孔径无热化长波红外光学系统。该系统包含两个非球面。通过镜筒中加入高膨胀系数的塑性材料来推动镜组的精细移动,从而实现了不同温度下的被动温度补偿。系统 F

参考文献

- [1] 常青,曾世铭,何林,等.重掺锑硅单晶制备中锑的蒸发速率常数的测定[J].**稀有金属**,1995,19(3): 235-236.
- [2] ASTM Committee F-1. Annual Book of ASTM Standards 2000, Vol. 10.05 Electronics (II) F723-99 [S]. West Conshohocken, PA:Am. Soc. Test. Mater, 1999.
- [3] 余思明. **半导体硅材料学** [M]. 长沙:中南工业大学出版社,1992.
- [4] Scala R, Porrini M, Borionetti G. Growth and Characterization of Heavily Doped Silicon Crystals [J]. *Cryst Res Technol*, 2011, 46(8): 749-754.
- [5] Ostrogorsky A G. Combined-convection Segregation Coefficient and Related Nusselt Numbers [J]. *J Cryst Growth*, 2013, 380: 43-50.
- [6] Bradshaw S E, Mlavsky A I. The Evaporation of Impurities from Silicon [J]. *J Electron Control*, 1956, 2(2): 134-144.

数为 0.8,工作波段为 $8 \sim 12 \mu\text{m}$,在空间频率 20 lp/mm 处的 MTF 值大于 0.5,无需使用主动温度补偿装置。该系统的结构简单、可靠,易于装调,且分辨率高,像质好。

参考文献

- [1] 李荣刚,张兴德,贺谊亮.用于大相对孔径红外镜头的衍射光学元件[J].**激光与红外**,2004,34(6): 464-466.
- [2] 马冬梅,胡明鹏,孙军月,等.凝视型红外光电成像系统主要参数的实验室测评分析[J].**红外技术**,2007,29(8): 483-487.
- [3] 李荣刚,刘琳,张兴德,等.中波红外无热化镜头的设计和制造[J].**激光与红外**,2010,40(6): 653-655.
- [4] 关英姿,康立新.长波红外非制冷光学系统设计[J].**红外技术**,2008,30(2): 79-82.
- [5] 刘琳,沈为民,周健康,等.中波红外大相对孔径消热差光学系统的设计[J].**中国激光**,2007,37(3): 675-679.