

单晶硅生长原理及工艺

刘立新¹, 罗平¹, 李春¹, 林海¹, 张学建^{1,2}, 张莹¹

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2. 吉林建筑工程学院, 长春 130021)

摘要:介绍了直拉法生长单晶硅的基本原理及工艺条件。通过控制不同的工艺参数(晶体转速: 2.5、10、20rpm; 坩埚转速: -1.25、-5、-10), 成功生长出了三根 $\Phi 150 \times 1000$ mm 优质单晶硅棒。分别对这三种单晶硅样品进行了电阻率、氧含量、碳含量、少子寿命测试, 结果表明, 当晶体转速为 10rpm, 坩埚转速为 -5rpm, 所生长出的单晶硅质量最佳。最后分析了氧杂质和碳杂质的引入机制及减少杂质的措施。

关键词:单晶硅; 直拉法生长; 性能测试; 氧杂质; 碳杂质

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 1672 - 9870 (2009) 04 - 0569 - 05

Growth Principle and Technique of Single Crystal Silicon

LIU Lixin¹, LUO Ping¹, LI Chun¹, LIN Hai¹, ZHANG Xuejian^{1,2}, ZHANG Ying¹

(1. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022;

2. Jilin Architectural and civil Engineering institute, Changchun 130021)

Abstract: This paper introduces the basic principle and process conditions of single crystal silicon growth by Cz method. Through controlling different process parameters (crystal rotation speed: 2.5, 10, 20rpm; crucible rotation speed: -1.25, -5, -10), three high quality single crystal silicon rods with the size of $\Phi 150 \times 1000$ mm were grown successfully. Performance measurements of three single crystal silicon samples were performed including resistivity, oxygen and carbon content, minority carrier lifetime, respectively. The results show that as-grown single crystal silicon has the optimal quality when crystal rotation speed is 10rpm, and crucible rotation speed is -5rpm. Finally, the introducing mechanism of oxygen and carbon impurities, and the way to reduce the impurities were discussed.

Key words: single crystal silicon; growth by Cz method; performance measurements; oxygen impurities; carbon impurities

单晶硅属于立方晶系, 金刚石结构, 是一种性能优良的半导体材料。自上世纪 40 年代起开始使用多晶硅至今, 硅材料的生长技术已趋于完善, 并广泛的应用于红外光谱频率光学元件、红外及 γ 射线探测器、集成电路、太阳能电池等^[1]。此外, 硅没有毒性, 且它的原材料石英(SiO_2)构成了大约 60% 的地壳成分, 其原料供给可得到充分保障。硅材料的优点及用途决定了它是目前最重要、产量最大、发展最快、用途最广泛的一种半导体材料^[2]。

到目前为止, 太阳能光电工业基本上是在硅材料基础之上的, 世界上绝大部分的太阳能光电器件是用单晶硅制造的。其中单晶硅太阳能电池是

最早被研究和应用的, 至今它仍是太阳能电池的最主要材料之一。单晶硅完整性好、纯度高、资源丰富、技术成熟、工作效率稳定、光电转换效率高、使用寿命长, 是制备太阳能电池的理想材料。因此备受世界各国研究者的重视和青睐, 其市场占有率为太阳能电池总份额中的 40% 左右^[3]。

随着对单晶硅太阳能电池需求的不断增加, 单晶硅市场竞争日趋激烈, 要在这单晶硅市场上占据重要地位, 应在以下两个方面实现突破, 一是不断降低成本。为此, 必须扩大晶体直径, 加大投料量, 并且提高拉速。二是提高光电转换效率。为此, 要在晶体生长工艺上搞突破, 减低硅中氧碳含

收稿日期: 2009-07-25

基金项目: 中国兵器科学研究院资助项目(42001070404)

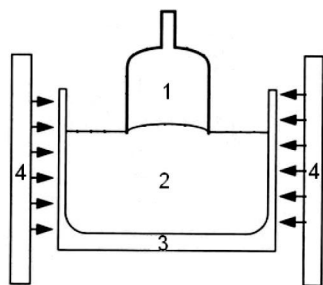
作者简介: 刘立新(1962-), 男, 助理研究员, E-mail: lxliu2007@163.com.

量^[4]。因此,对单晶硅的生产和研究提出了新的要求。了解单晶生长条件、生长缺陷以及它们对器件性能的影响之间的关系,对提高晶体质量是很重要的。本文采用直拉法生长了6英寸优质单晶硅,并对其电阻率、杂质含量及位错进行了测试,获得了最佳的生长工艺参数,分析了杂质引入机制及减少杂质的措施。

1 直拉法生长单晶硅基本原理

当前制备单晶硅主要有两种技术,根据晶体生长方式不同,可分为悬浮区熔法(Float Zone Method)和直拉法(Czochralski Method)。这两种方法制备的单晶硅具有不同的特性和不同的器件应用领域,区熔单晶硅主要应用于大功率器件方面,而直拉单晶硅主要应用于微电子集成电路和太阳能电池方面,是单晶硅的主体。

基本原理:原料装在一个坩埚中,坩埚上方有一可旋转和升降的籽晶杆,杆的下端有一夹头,其上捆上一根籽晶。原料被加热器熔化后,将籽晶插入熔体之中,控制合适的温度,使之达到过饱和温度,边旋转边提拉,即可获得所需单晶。因此,单晶硅生长的驱动力为硅熔体的过饱和。根据生长晶体不同的要求,加热方式可用高频或中频感应加热或电阻加热。图1是直拉法单晶硅生长原理示意图。



1 - 单晶硅 2 - 硅熔体 3 - 坩埚 4 - 加热器

图1 直拉法单晶硅生长原理示意图

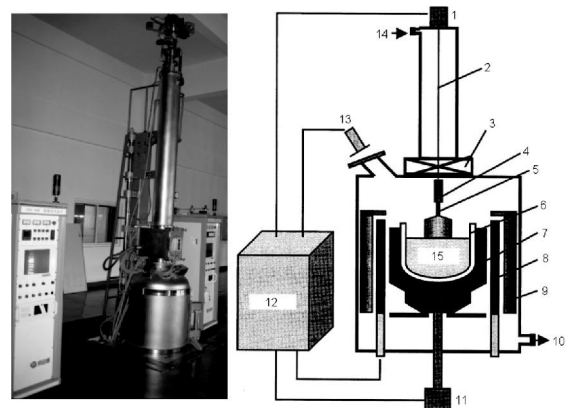
Fig.1 The graph of growth principle for single crystal silicon by Cz method

2 实验

2.1 直拉法单晶硅生长设备

采用直拉法生长炉及相关配套系统生长单晶硅。整个生长系统主要包括晶体旋转提拉系统、加热系统、坩埚旋转提拉系统、控制系统等。图2为直拉法生长单晶硅设备实物图与示意图。

由图2可知,炉体下部有一石墨托(可以上下



1 - 晶体上升旋转机构 2 - 吊线 3 - 隔离阀 4 - 籽晶夹头 5 - 籽晶 6 - 石英坩埚 7 - 石墨坩埚 8 - 加热器 9 - 绝缘材料 10 - 真空泵 11 - 坩埚上升旋转机构 12 - 控制系统 13 - 直径控制传感器 14 - 氩气 15 - 硅熔体

图2 直拉法生长单晶硅设备实物图与示意图

Fig.2 The graph of device and principle for single crystal silicon by Cz method

移动和旋转),上面放置圆柱形石墨坩埚(用以支撑石英坩埚)、石英坩埚、石墨加热器及保温罩、炉壁等。所用的石墨件和石英件都是高纯材料,以防止对单晶硅的污染。采用软性的吊线挂住籽晶,晶体与坩埚拉升速度,必须能够维持高准确度,这样才能保持液面在同一位置,精确控制晶体的生长速度。

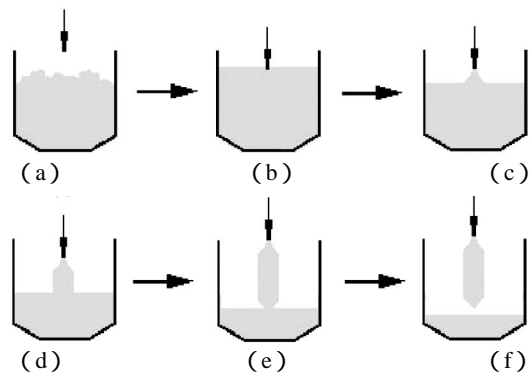
控制系统是用以控制程序参数,如晶体直径、拉速、温度及转速等。控制系统一般是采用闭环式回馈控制。直径控制 sensor (CCD camera) 是用以读取晶体直径,并将读取之数据送至控制系统(PLC)。为了控制直径,控制系统会输出讯号调整拉速、转速及温度。同样,晶体生长炉内氩气的流量等参数,也是靠这种闭环回馈方式控制。

2.2 直拉法单晶硅生长工艺

直拉法生长单晶硅的制备步骤一般包括:多晶硅的装料和熔化、引晶、缩颈、放肩、等颈和收尾。如图3所示。

2.1.1 多晶硅的装料和熔化

首先,将高纯多晶硅料粉碎至适当的大小,并在硝酸和氢氟酸的混合溶液中清洗外表面,以除去可能的金属等杂质^[5],然后放入高纯的石英坩埚内。在装料完成后,将坩埚放入单晶炉中的石墨坩埚中,然后将单晶炉抽真空使之维持在一定的压力范围之内,再充入一定流量和压力的保护气,最后加热升温,加热温度超过硅材料的熔点 1412℃,使其充分熔化。



(a)多晶硅的装料和熔化 (b)引晶 (c)缩颈与放肩;
(d)等径 (e)收尾 (f)完成

图 3 直拉法生长单晶硅工艺流程图

Fig.3 The process chart of single crystal silicon by Cz method

2.1.2 引晶

选取籽晶尺寸为 $\Phi 8 \times 120\text{mm}$ 方向为 $\langle 100 \rangle$ [6]。籽晶制备后, 对其进行化学抛光, 可去除表面损伤, 避免表面损伤层中的位错延伸到生长的直拉单晶硅中; 同时, 化学抛光可以减少由籽晶带来的金属污染。

在硅晶体生长时, 首先将定向籽晶固定在旋转的籽晶杆上, 然后将籽晶缓缓下降, 距液面 10mm 处暂停片刻, 使籽晶温度尽量接近熔硅温度, 以减少可能的热冲击; 接着将籽晶轻轻浸入熔硅, 使头部首先少量溶解, 然后和熔硅形成固液界面; 随后, 籽晶逐步上升, 与籽晶相连并离开固液界面的硅温度降低, 形成单晶硅。

2.1.3 缩颈

去除了表面机械损伤的无位错籽晶, 虽然本身不会在新生长的晶体硅中引入位错, 但是在籽晶刚碰到液面时, 由于热振动可能在晶体中产生位错, 这些位错甚至能够延伸到整个晶体, 而缩颈技术可以减少位错的产生 [7-9]。引晶完成后, 籽晶快速向上提拉, 晶体生长速度加快, 新结晶的单晶硅直径将比籽晶的直径小, 可以达到 3mm 左右, 其长度约为此时晶体直径的 6 ~ 10 倍, 旋转速率为 2 ~ 10rpm。

2.1.4 放肩

在缩颈完成后, 晶体的生长速度大大放慢, 此时晶体硅的直径急速增加, 从籽晶的直径增大到所需的直径, 形成一个近 180°的夹角。在此步骤中, 最重要的参数值是直径的增加速率。放肩的形状与角度将会影响晶体头部的固液面形状及晶体品质。如果降温太快, 液面出现过冷情况, 肩部形状因直

径快速增大而变成方形, 最严重时导致位错的再现而失去单晶结构。

2.1.5 等径

当放肩达到预定晶体直径时, 晶体生长速度加快, 并保持几乎固定的速度, 使晶体保持固定的直径生长, 由于生长过程中, 液面会逐渐下降及加热功率上升等因素, 使得晶体散热速率随着晶体长度而递减。因此, 固液界面处的温度梯度减小, 使得晶体的最大拉速随着晶体长度而减小。

2.1.6 收尾

在晶体生长接近尾声时, 生长速度再次加快, 同时升高硅熔体的温度, 使得晶体的直径不断缩小, 形成一个圆锥形, 最终晶体离开液面, 单晶硅生长完成, 这个阶段称为收尾。

图 4 为所生长的单晶硅照片, 生长工艺参数及尺寸如表 1 所示。



图 4 直拉法生长出的单晶硅

Fig.4 As-grown single crystal silicon by Cz method

表 1 单晶硅生长工艺参数及尺寸

Tab.1 The growing technical parameters and size of as-grown single crystal silicon

编号	晶体转速 (rpm)	坩埚转速 (rpm)	晶体尺寸 (mm ³)
1#	2.5	-1.25	$\Phi 150 \times 1000$
2#	10	-5	$\Phi 150 \times 1000$
3#	20	-10	$\Phi 150 \times 1000$

2.3 性能测试

采用 BIO-RAD 公司 FTS135 傅立叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 仪测定单晶硅中的氧含量和碳含量; 采用北京中西化工仪器有限公司 SHY11 - BD86A 型电阻率测试仪 (测量范围: $10^{-3} - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 分辨率: $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) 测定单晶硅的电阻率; 采用北京合能阳光新能源技术有限公司 HS - CLT 型少子寿命测试仪 (测量范围: 1 - 6000 μs , 激光波长: 1.07 μm , 贯穿深度: 500 μm , 工作频率: 30MHz) 测定单晶硅的少子寿命。

3 结果与讨论

表 2 为 6 英寸单晶硅性能测试结果。结果表明,当晶体转速为 10rpm,坩埚转速为 - 5rpm,所生长出的单晶硅各项性能指标最佳。

表 2 6 英寸单晶硅性能测试结果

Tab.2 The results of performance measurements for 6-inch single crystal silicon

编号	类型	晶向	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	O ₂ 含量 (10^{18} at- oms/cm ³)	C 含量 (10^{16} at- oms/cm ³)	少子 寿命 (μs)
标准	P 型	(100)	0.5 ~ 3	≤ 1.0	≤ 5.0	> 5
1#	P 型	(100)	1.7	0.27	3.7	12
2#	P 型	(100)	1.7	0.44	3.5	14
3#	P 型	(100)	1.7	0.60	3.2	8

3.1 氧杂质

直拉单晶硅中存在杂质。一方面,直拉单晶硅需要有意掺入电活性杂质,以控制电阻率和导电类型;另一方面,在直拉单晶硅生长和加工过程中会引入其它不需要的杂质,如氧、碳等^[10,11]。

对于太阳能用直拉单晶硅而言,一方面,为了降低成本,晶体生长工艺的控制要求相对较低,生长设备相对简单,而且晶体生长速度快,会引起较多的杂质和缺陷;另一方面,由于生长太阳能电池用直拉单晶硅的原材料来源复杂,既有电子级高纯多晶硅的废、次料,又有电子级直拉单晶硅的头尾料、锅底料,甚至有太阳能电池用直拉单晶硅的头尾料,导致较多杂质的引入。目前,在太阳能电池用直拉单晶硅中,主要杂质是氧和碳。

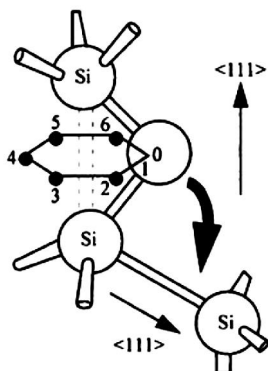


图 5 直拉单晶硅中间隙氧的原子结构示意图

Fig.5 The atomic structure schematic diagram of interstitial oxygen in the single crystal silicon by Cz method

氧是直拉单晶硅中的主要杂质,它来源于晶体生长过程中石英坩埚的污染,是属于直拉单晶硅中不可避免的轻元素杂质;氧可以与空位结合,形成

微缺陷;也可以团聚形成氧团簇,具有电学性能;还可以形成氧沉淀,引入诱生缺陷,这些都可能对单晶硅的性能产生影响。

直拉单晶硅中的氧一般在 $(5 \sim 20) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 范围内,以过饱和间隙状态存在于晶体硅中,如图 5 所示。

氧位于硅-硅键中间偏离轴向方向,键角为 129° ,它与周围的两个硅原子以共价键结合,所以间隙态的氧原子在硅中是中性的。

在硅的熔点(1420)附近,熔硅与石英坩埚作用,生成 SiO 进入硅熔体。然后通过机械对流,热对流等方式, SiO 传输到熔体表面,而 SiO 的蒸汽压为 12mbar,因此,到达硅熔体表面的 SiO 以气体的形式挥发。仅有少量的 SiO(约 1%)溶解到熔硅中,以氧原子形态存在于液体硅中,最终进入直拉硅晶体中。

由于氧在晶体硅生长过程中存在分凝现象,一般认为其分凝系数为 1.25。因此,在实际直拉单晶硅中,氧浓度的表现为头部高、尾部低,氧浓度从头部开始到尾部逐渐降低,在收尾处氧浓度有所上升,这是受晶体生长工艺变化的影响。同时,氧浓度从单晶硅的中心部位到边缘是逐渐降低的。

直拉单晶硅中的氧浓度受多方面的影响,包括熔硅中的热对流;熔硅与石英坩埚的接触面积;晶体生长时的机械强制对流; SiO 自熔硅表面的蒸发;氧与晶体中点缺陷的作用。因此,可以利用大尺寸的石英坩埚;采取精细的工艺(采用高晶轴转速和低坩埚转速控制氧的分布)和利用外加磁场加以控制;采用高氩气流量或低炉内压力,增加 SiO 挥发速度。从而减少氧含量。

3.2 碳杂质

碳是直拉晶体硅中的另一种重要杂质,它在硅中一般占据替代位置,由于碳是四价元素,因此,在硅中不引入电活性缺陷,不会影响到单晶硅的载流子浓度。但是碳可以与氧作用,也可以与自间隙硅原子和空位结合,以条纹状存在于晶体中,当碳浓度超过固溶度时,会有微小的碳沉淀生成,这些缺陷会使硅器件的击穿电压大大降低,漏电流增加,对器件性能产生严重的影响。

直拉单晶硅中的碳杂质主要来自多晶硅原料、晶体生长炉内的剩余气体以及石英坩埚与石墨加热件的反应。在早期,直拉单晶硅一般在真空中生长,因此碳的浓度很高。后来多晶硅的质量不断提

高,原料中的碳含量不断降低;而且人们采用了减压氩气保护生长单晶硅,使得炉膛内的碳杂质以CO气体形式被流动的保护气带出晶体生长炉,从而使直拉单晶硅中的碳浓度大幅降低。但是,对于太阳能电池直拉单晶硅,其原料来源并不完全是高纯多晶硅,还包括微电子用直拉单晶硅的头尾料等;而且晶体生长的控制也远不如微电子用直拉单晶硅严格,所以其碳浓度相对较高。

在直拉单晶硅生长时,高温石英坩埚与石墨加热器件反应,生成SiO和CO,其中CO气体不易挥发,大多进入硅熔体与熔硅反应,产生单质碳和SiO,而SiO大部分从熔体表面挥发,碳则留在熔硅中,最终进入晶体硅。

碳在硅中的分凝系数很小,一般认为是0.07。在晶体硅生长时,与氧浓度的分布相反,碳浓度在晶体头部很低,而在晶体尾部则很高。如果晶体的生长速度很快,会使碳的实际有效分凝系数大大增加,甚至接近于1。

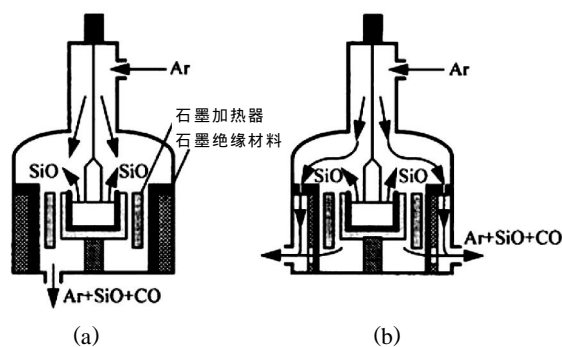


图6 单晶硅炉中氩气流动示意图

Fig.6 The argon flowing schematic diagram in the single crystal silicon furnace

要减少晶棒碳污染的程度,最直接方法是改变炉内热场的设计。可以在石墨元件上利用CVD的方法镀上一层SiC,可以减少CO气体生成,进而有效减少晶棒中的碳含量。另外,如果热场的设计能够使得由液面挥发出来的SiO气体有效的被氩气带出炉体的话,也可以降低晶棒中的碳含量。如图6(a)显示氩气的出口在炉体下方,这种设计使得SiO气体的流动路径经过大部分的高温石墨元件,因而产生较多的CO气体。图6(b)中氩气的流动路径是沿着绝缘材料与炉壁之间,所以大部分SiO气体不会接触到高温石墨元件,所以这种设计能够降低晶棒碳污染的程度。

4 结论

本文介绍了直拉法生长单晶硅的基本原理及工艺条件。通过控制不同的工艺参数(晶体转速:2.5、10、20rpm;坩埚转速:-1.25、-5、-10),成功生长出了三根 $\Phi 150 \times 1000$ mm 优质单晶硅棒。分别对这三种单晶硅样品进行了电阻率、氧含量、碳含量、少子寿命测试,结果表明,当晶体转速为10rpm,坩埚转速为-5rpm,所生长出的单晶硅质量最佳(电阻率:1.7 $\Omega \cdot \text{cm}$, O_2 含量:0.44 $\times 10^{18}$ atoms/cm³, C含量:3.5 $\times 10^{16}$ atoms/cm³,少子寿命:14 μs)。最后分析了氧杂质和碳杂质的引入机制及减少杂质的措施。分析认为,利用大尺寸的石英坩埚、采取精细的工艺和利用外加磁场加以控制、采用高氩气流量或低炉内压力,增加SiO挥发速度,可以控制并减少氧含量。通过改变炉内热场的设计,在石墨元件上利用CVD的方法镀上一层SiC,可以减少CO气体生成,进而有效减少单晶硅中的碳含量。

参考文献

- [1] 朱俊生. 中国新能源和可再生能源发展状况[J]. 可再生能源, 2003, 2: 1-5.
- [3] 席珍强, 陈君. 太阳能电池发展现状及展望[J]. 新能源, 2000, 22(12): 65-67.
- [4] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power[J]. J Appl Phys, 1954, 8: 676-678.
- [5] Lane R L, Kachare A H. Multiple Czochralski growth of silicon crystals from a single crucible[J]. J Cryst Growth, 1980, 50: 437-444.
- [6] Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells[J]. Science, 2002, 295(5564): 2425-2427.
- [7] Dash W C. Copper Precipitation on Dislocations in Silicon[J]. J Appl Phys, 1956, 27: 1193.
- [8] Dash W C. Silicon Crystals Free of Dislocations[J]. J Appl Phys, 1958, 29: 736.
- [9] Dash W C. Gold-Induced Climb of Dislocations in Silicon[J]. J Appl Phys, 1960, 31: 2275.
- [10] 樊瑞新, 卢焕明. 切割单晶硅表面损伤的研究[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2): 85-88.
- [11] 杨德仁. 半导体硅材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 32-35.