

# 用 PMCZ 法生长的单晶硅中氧和 电阻率的均匀性 \*

张维连<sup>1</sup> 孙军生<sup>1</sup> 张恩怀<sup>1</sup> 李嘉席<sup>1</sup> 吴小双<sup>2</sup>  
高树良<sup>2</sup> 胡元庆<sup>2</sup> 刘俊奇<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学 2. 天津半导体材料厂)

**摘 要** 用永磁体环形磁场直拉 (PMCZ) 炉代替普通的 MCZ 炉生长了质量较高的单晶硅. 在 PMCZ 炉中水平辐射状磁力线均匀分布, 可有效地抑制熔体中不规则的对流和固液界面处的温度波动, 降低以至消除微观生长速率的起伏. 在用 PMCZ 法生长的硅晶体中氧浓度较低, 杂质的径向分布均匀性好. 简单地讨论了 PMCZ 法控氧优于普通 MCZ 法的机理.

**关键词** 永磁场直拉 (PMCZ) 炉 热对流 氧杂质

**分类号** O782

**文章编号** 1005-3093(2001)04-0455-04

## HOMOGENEITY OF OXYGEN AND RESISTIVITY IN CRYSTAL PREPARED BY PMCZ METHOD

ZHANG Weilian<sup>1\*\*</sup> SUN Junsheng<sup>1</sup> ZHANG Enhuai<sup>1</sup> LI Jiayi<sup>1</sup> WU Xiaoshuang<sup>2</sup>  
GAO Shuliang<sup>2</sup> HU Yuanqing<sup>2</sup> LIU Junqi<sup>2</sup>

(1. Material Research Center, Hebei University of Technology, Tianjin 300130

2. Tianjin Semiconductor Materials Factory)

**ABSTRACT** In this paper, conventional electrical magnetic field have been replaced by ring permanent magnetic field, for CZSi growth, called PMCZ. The line of magnetization field is horizontally radialized distributed. Thermal convection in melt and centrifugal pumping flows due to crystal rotation can be strongly suppressed by the ring permanent field, so that temperature fluctuations and fluctuations of microscopic growth-rate at solid-liquid interface had been suppressed effectively. In the magnetic field condition, crystal growth is similar to crystal growth in space under reduced gravity conditions, impurity motion is diffusion-controlled one. Crystal with lower oxygen concentration and more homogeneous dopant at radial direction had been grown under this conditions.

The magnetic strength can conveniently be varied by adjustable place each other magnetic device and melt-crystal interface of each other position between 2 or 3 magnetic ring. Thus it can be met

\* 国家自然科学基金资助项目 59772037. 2000 年 8 月 25 日收到初稿; 2001 年 2 月 19 日收到修改稿

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

\*\* To whom correspondence should be addressed

the needs of crystal growth process. As compared with electrical magnetic field, electricity and water are out of use of permanent magnetic field, magnetic field strength of PMCZ is more steady, crystal production cost can be reduced.

**KEY WORDS** PMCZ, thermal convection, oxygen impurity

用直拉法 (Czochralski technique) 从熔体生长晶体, 热对流是影响晶体质量的主要因素之一. 为了抑制熔体中无规则的热对流, 施加磁场是国内外普遍采用的方法 (MCZ 法)<sup>[1,2]</sup>. 磁场的作用可使热对流受到阻碍以至完全被抑制, 相当于熔体的运动粘度增大, 使坩埚中氧、硼、铝等杂质进入熔体和晶体的几率大大降低<sup>[2,3]</sup>. 横向或纵向电磁场只能抑制与磁力线垂直或成一定角度的熔体对流, 氧和掺杂剂仍会受到微观生长速率的微起伏而呈现不均匀分布现象, 即直接受微分凝效应影响, 生长出的晶体中仍会出现氧和掺杂剂的不均匀分布现象. 勾形磁场 (Cusp) 兼有横向和纵向磁场的有利作用, 使上述问题得到一定程度的解决<sup>[4]</sup>. 同时, 使用电磁场的成本高. 本文用永磁体的磁场直拉炉 (PMCZ 法) 生长了单晶硅, 并研究了晶体中的氧浓度和电阻率的均匀性.

## 1 实 验 方 法

厚度为 100mm 的永磁体构成三个独立的磁环, 装在 CZ 炉膛外. 熔体和固液界面处的磁场强度在 0~0.2T 之间连续可调. 永磁环 (I) 上为 S 极, 下为 N 极, 环 (II) 的内圆侧为 N 极, 外圆侧为 S 极, 环 (III) 的上为 N 极, 下为 S 极. 三个磁环的磁力线相互作用, 使环 (II) 的磁力线在坩埚 (直径为 200mm) 中近似于水平辐射状. 三个环压紧在一起时, 环 (II) 内部磁力线基本上是均匀的水平辐射状发射, 磁场强度从坩埚中心到坩埚壁为 0~0.2T. 将环 (I) 和环 (III) 移开环 (II) 一定距离, 可使坩埚内的场强降低, 当三个环离开坩埚 500mm 时, 坩埚内的磁场强度为 0.

生长晶体时, 调节磁环位置, 使石英坩埚壁处场强为 0.14T. 实验中使用直径为 200mm 的石英坩埚生长直径 7.62cm N 型 (111) 取向的无位错单晶硅和直径 55mm 的掺 Ge 硅单晶. 在流动氩的气氛中生长晶体, 压力为 2.6kPa, 晶体转速为 15r/min, 坩埚转速为 4r/min (与晶转方向相反). 拉晶速度为: 1.6mm/min(头)→1.0mm/min(中)→0.8mm/min(尾), 晶体总长度为 280mm. 将制备出的晶体从等径处 (凝固分数  $g \approx 10\%$ )、中间 ( $g \approx 45\%$ ) 和尾部 ( $g \approx 85\%$ ) 各取一个样片, 用 FTIR 法和四探针电阻率测试仪测试晶体中的氧浓度和电阻率及其径向分布. 一支晶体纵向电阻率样片编号为 X-1, …-4. 径向电阻率测试点 A 为样片中心点, B、C、D 为距边缘 5mm 处测试点 (120° 间隔).

## 2 结 果 与 讨 论

由图 1 和表 1 可见, 与常规方法相比, 在用 PMCZ 法生长的晶体中氧的浓度比较低, 氧和电阻率的均匀性也比较好. 在从熔体中生长硅晶体时, 熔体中径向和纵向都必须设计成具有一定的温度梯度, 以保证晶体能正常结晶生长. CZ 法生长单晶硅时, 石英坩埚与熔硅的反应是晶体中氧的主要来源<sup>[3]</sup>. 在本实验的辐射状磁场作用下, 熔体的热对流基本上都被抑制. 而水平横向电磁场的磁力线分布则是 N 极 → S 极 180° 单一方向, 不是 360° 方向都有磁力线分布.

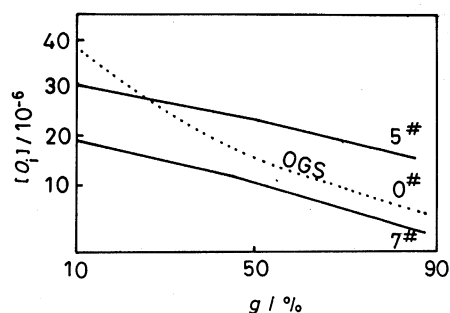


图 1 晶体中氧的浓度  $[O_i]$  与结晶分数的  $g$  关系

Fig.1 Relationship between oxygen concentration in CZSi and crystalline fraction

所以熔体仍处于交替变化的力的作用之下, 仍会产生微观生长速率的起伏. 在 PMCZ 法中, 石英坩埚 / 熔体界面处, 熔体的流动速度大大减弱, 相当于界面处存在着较厚的滞流层, 杂质运动从受对流搅拌变成受扩散动力学支配, 熔体冲刷石英坩埚壁使石英坩埚溶解和将溶解的氧带入熔体及固液界面处的速度大大降低. 石英坩埚溶解的氧大部分从熔体自由表面挥发掉, 少部分只能靠扩散流向晶体 / 熔体固液界面处而进入晶体<sup>[4]</sup>.

当存在热对流时, 热对流从坩埚底部上升, 将从坩埚溶解的氧带到固液界面处进入晶体, 这是造成晶体中高浓度氧的主要来源<sup>[2]</sup>. 在 PMCZ 法中, 由于热对流基本上可以抑制, 因

表 1 N 型样品的电阻率

Table 1 Resistivity ( $\rho$ ) of sample (N type)

No. of Sample	Diameter /mm	$\rho/\Omega\cdot\text{cm}$				Homogeneity		
		A	B	C	D	/%	g/%	B/T
5-1	75	13.15	13.55	13.50	13.55	3.00	15	
5-2	76	9.75	9.95	10.00	10.05	3.00	50	0.1
5-3	76	6.55	6.45	6.45	6.60	2.30	85	
6-1	70	18.80	18.23	18.37	18.38	3.10	15	
6-2	67	18.33	18.15	18.14	18.38	1.30	50	0.14
6-3	70	16.03	16.04	15.98	16.06	0.50	90	
7-1	70	10.80	11.10	10.92	11.20	3.64	15	
7-2	72	9.95	9.90	10.00	10.20	2.99	40	0.14
7-3	71	8.5	8.47	8.60	8.55	1.52	65	
7-4	70	7.65	7.71	7.70	7.60	1.44	90	
8-1	3"	10.81	11.50	11.67	11.42	7.65	15	
8-2	3"	6.17	6.34	6.30	6.30	2.7	50	0.1
8-3	3"	3.20	3.25	3.22	3.22	2.47	85	

此坩埚溶解的氧依靠热对流方式输运到固液界面处的杂质传输机制消失, 氧只能靠扩散方式进入到固液界面处而进入到晶体中去. 氧在熔硅中扩散系数很小, 因此造成了晶体中氧浓度大大降低. 这个结果与文献<sup>[5]</sup>的结论是一致的. 在坩埚 / 熔体界面处氧浓度的分布规律可表示为<sup>[5]</sup>:  $[C_s] = 1.32 \times 10^{19} \exp(-3.20 \times 10^3/T)$ . 在熔体自由表面氧的蒸发速率为:  $\varepsilon(T) = 1.1345 \times 10^5 \exp(-3.72921 \times 10^4/T)$ , 自由表面氧的浓度为<sup>[5]</sup>:  $-D(\partial C/\partial Z) = \varepsilon(T)C_f$ , 其中  $Z$  为离坩埚壁的距离,  $C_f$  自由表面局部氧的浓度. 在水平辐射状磁场的作用下, 从坩埚底部向固液界面处和从坩埚边缘向中心的熔体对流基本上被抑制, 由晶转和坩转造成的离心强迫对流也受到比较强烈的抑制.

同时, 磁场的作用相当于熔体运动粘度  $\nu$  加大, 硅和杂质原子的运动速度都受到影响, 由对流搅拌作用为主变为扩散控制为主. 使坩埚 / 熔体界面和晶体 / 熔体界面附近扩散边界层厚度  $\delta$  变大. 扩散层厚度  $\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\Omega^{-1/2}$ , 式中  $D$  为杂质在硅熔体中的扩散系数,  $\nu$  为熔体运动粘度,  $\Omega$  为晶转. 只要磁场强度足够大, 熔体中因热对流造成的温度波动  $\Delta T$  就可被抑制, 使晶体的微观生长速率的起伏  $\Delta f$  降低或消失, 晶体中杂质的不均匀分布就减弱或消失, 使电阻率的均匀性得到改善 (图 2). 这种晶体生长类似于在失重条件下的晶体生长.

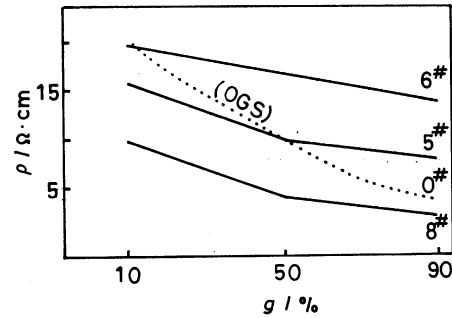


图 2 样品的电阻率  $\rho$  与结晶分数  $g$  的关系  
Fig.2 Relationship between sample resistivity  $\rho$  and crystalline fraction  $g$

### 3 结 论

用 PMCZ 法生长硅单晶, 只要磁场足够强, 熔体中因温度梯度和重力产生的对流就可减弱或消失, 熔体中杂质 (氧, 掺杂剂) 的运动从以对流搅拌为主变为以扩散为主, 可以得到氧浓度较低、杂质径向分布均匀性较好的晶体.

### 参 考 文 献

- 1 R.N.Thoams, H.M.Hobgood, P.S.Ravishankar, T.T.Braggins, Melt Growth of large diameter semiconductors, Solid state technology (part II), (4), 163(1990)
- 2 施锦行, 大直径 CZSi 单晶的控氧技术, 半导体技术, 23(6), 46(1998)  
(Shi Jinxing, Semiconductor technology, 23(6), 46(1998))
- 3 余思明, 半导体学硅材料 (长沙, 中南工业大学出版社, 1992) p.199  
(SHE Siming, Semiconductor Silicon, Zhong Nan University of Technology, Publication, Chang Sha, 1992) p.199)
- 4 Y.Y.Khine, J.S.Walker, Centrifugal pumping during Czochralski Silicon growth with a Strong non-uniform axisymmetric magnetic field, J.Crystal Growth, 165, 327(1996)
- 5 Shinji Togawa, K.Lzaunome, S.Kawanishi, S.I.Chung, K.Terashima, S.Kimruea Oxygen transport from a Silica crucible in Czochralski Silicon Growth, J.Crystal Growth, 165, 362(1996)