

# 减压充氮直拉硅单晶技术

李立本 阙端麟

(浙江大学半导体厂, 杭州 310027)

硅单晶的生产方法有两种: 一是悬浮区熔法 (FZ), 二是直拉切氏法 (CZ)。前者硅单晶纯度较高但单晶直径受到一定限制, 后者已成为生长大直径硅单晶的主要方法。为保证产品质量, 在采用直拉法时, 必须使用保护气体在一定压力下生长晶体。氩为惰性气体中较为廉价的一种, 因此采用氩保护气拉制硅单晶已成为国际上通行的技术和生产方法。更为廉价的氧、氮一直被视为会起化学反应而未被采用。浙江大学高纯硅及硅烷国家重点实验室研究了氮硅的化学反应, 打破了国际公认的氮不能作直拉硅单晶保护气的观点, 在国内外首创以纯氮作保护气, 制备直拉硅单晶的整套技术。该实验室申请并获批准中国发明专利三项, 其专利号分别为 CN 85100295, CN 87105811, CN 88100307。

本发明在深入研究氮与硅化学反应的条件, 以及氮在硅中的分凝状态的基础上, 克服了长期存在的纯氮不能作为直拉硅单晶保护气的

技术偏见, 提出了以氮作为保护气氛的制造直拉硅单晶的方法。

采用纯氮保护气氛需要控制进入炉内气体的压力和流量。本发明采用了由液氮贮槽、蒸发器、平衡器及压力调节器组成的供气系统, 由质量流量计、精密电阻真空计及不锈钢波纹管组成的压力流量的调节测量系统, 以及由截

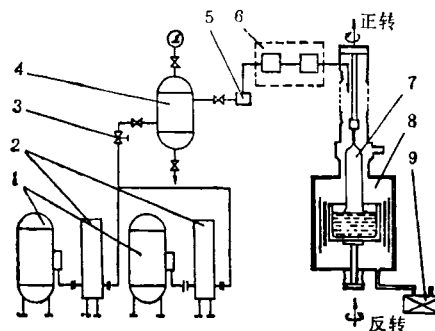


图1 充氮控制系统图

1.液氮贮槽; 2.汽化器; 3.真空隔离阀; 4.平衡器; 5.过滤器; 6.压力、流量调节系统; 7.硅单晶; 8.炉膛; 9.真空泵

近年来, 等离子体显示板的彩色化引起人们的极大关注。在便携式计算机中取代阴极射线管 (CRT) 已成定局。预期这类器件还将在下一代高清晰度电视图象显示方面大显身手, 特别是 20 英寸彩色 DCPDP 的诞生, 更使人们增加信心。

[1] D. L. Bitzer et al., 1966 Fall Joint Computer Conf. AFIPS, (1966), 541.  
[2] 彭国贤等, 电子显示技术, 江苏科技出版社, (1987), 131—158.  
[3] J. I. Pankove, Display Devices, Spring-Verlag, (1980), 91.  
[4] 彭国贤, 电子学报, 10-6(1982), 58—64.  
[5] Peng GuoXian, J. Electronics 5-1(1988), 30—39.  
[6] 彭国贤, 电子科学, 5-4(1984), 6—10.

[7] 彭国贤, 电子科学, 7-3(1986), 53—56.  
[8] A. O. Fred et al., IEEE Trans. Electron Devices, ED-33-8(1986), 1174—1179.  
[9] B. Kazan, Advances in Image Pickup and Display. Academic Press Inc, Vol. 3(1977), 84—168  
[10] W. G. Dick et al., IEEE Trans. Electron Devices, ED-26-8(1979), 1156—1163.  
[11] H. Uchlike et al., 1990 SID International Symposium Digest of Technical Papers, Playa del Rey, (1990), 481—484.  
[12] F. H. Brown et al., 1971 SID International Symposium Digest of Technical Papers, Playa del Rey, (1971), 98—99.  
[13] M. Miroski et al., IEEE Trans. Electron Devices ED29-6(1989), 1063—1071.  
[14] A. Yoshifumi et al., 1982 SID International Symposium Digest of Technical Papers, Playa del Rey, (1982), 160—161.

止阀、过滤器和滑阀真空泵组成的抽气系统[图1],有效地抑制了 SiO 的干扰,创造了在减压气氛下硅单晶的正常生长条件。

试验中详细地研究了氮气流量和炉内导流装置,使得晶体中碳含量显著降低,其碳含量低于红外检测限 $<0.05$  ppma 的实收率可达到投料多晶的 65—70% 以上,使硅单晶制备的低碳工艺技术处于国际先进水平。

主要工艺技术参数见表 1。

表 1

氮气纯度	99.999% 以上
炉内氮气的压力范围	1330—3990 Pa
氮气流量	2—5 m <sup>3</sup> /h
多晶投料量	3—20 kg
坩埚转速	5—20 r/min
晶锭转速	10—30 r/min
晶体拉速	0.8—1.5 mm/min
晶体直径	2''—4''

国外研究人员对直拉硅单晶掺氮感兴趣,他们为了制取供研究用的样品,采用了离子注入氮制备掺氮硅单晶的样品;他们也采用了加入氮化硅粉末或在坩埚表面上涂覆氮化硅的方法,使氮化硅与硅熔液缓慢作用,硅熔体中氮含量逐渐增加。上述两种方法都取得了掺氮样品,但是都还不能成为大规模生产方法。离子注入方法只在材料表层掺杂,无法深入体内。对于氮化硅粉末加入熔硅中的方法,研究者也报道了氮化硅干扰硅单晶的正常生长的工艺难点。本发明提出的方法是在氮作为保护气氛的同时又作为掺杂剂,掺氮量随氮分子与高温硅的接触情况而改变。实验发现氮与硅的化学反应,对液态硅与固态硅是不相同的。在固体硅时,反应十分活泼,并与温度压力有关。本发明采用合适工艺参数可获得满意的掺氮硅单晶,其氮含量可控制在  $0.2—5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  之间,含氮硅单晶的红外吸收峰如图 2 所示。

由于氮气资源丰富,易于提纯,价格低廉,因此本发明可大幅度地降低硅单晶生产成本。更重要的是,本发明还包括了晶体完整性及杂质控制等技术,这既有利于无位错单晶生长,又

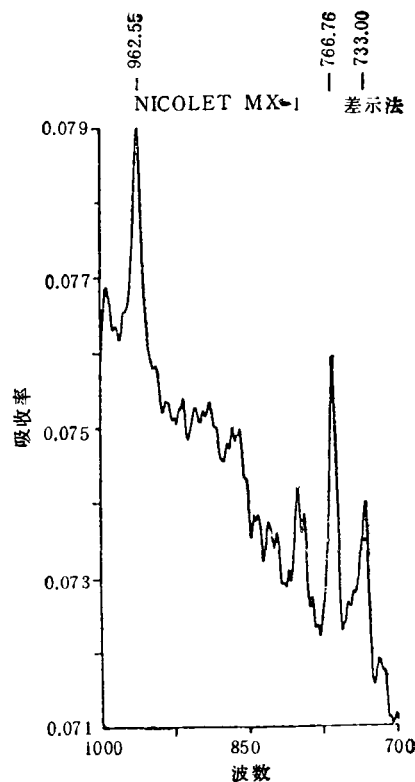


图 2 放大后的含氮硅单晶的红外吸收峰

可使有害杂质碳降低到红外检测灵敏度以下,达到了国际先进水平。几年来,浙江大学十分重视与生产实际相结合,本技术已在四个半导体厂实施,仅浙江大学半导体厂已生产无碳硅单晶 10t 以上,新增利润 460 多万元。上述硅单晶供上海无线电七厂等 10 多个工厂使用,普遍反映具有击穿特性好、漏电流小、参数一致性好的优点,从而使器件合格率均有较大幅度的提高。

浙江大学半导体厂在国内半导体工业不景气、市场疲软的情况下,利用本发明的技术优势积极开拓国际市场。该厂  $\phi 63.5—\phi 76.2$  硅单晶片连续三年出口,已创汇 50 万美元。本发明在直拉硅单晶技术方面所取得的突破性进展,使科研生产、出口创汇都取得显著效益。更有意义的是,由于新材料的投入使用,促进了新的基础研究领域的拓宽,促进了新的高新技术产业的形成和发展。