

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 15/00

C30B 29/06

C30B 15/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99811816.8

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1208504C

[22] 申请日 1999.9.28 [21] 申请号 99811816.8

[30] 优先权

[32] 1998.10.7 [33] US [31] 09/167,747

[86] 国际申请 PCT/US1999/022380 1999.9.28

[87] 国际公布 WO2000/020664 英 2000.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.6

[71] 专利权人 MEMC 电子材料有限公司

地址 美国密苏里

[72] 发明人 J·D·侯尔德 B·K·约翰逊

审查员 周家成

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于拉晶设备的连续氧化方法

[57] 摘要

公开了一种连续氧化方法及使用该方法的设备。半导体晶体生长期间，将含氧气体在排气烟道中在热区的下游连续注入拉晶设备，以便连续氧化在晶体生长期间在热区产生的次化学计量二氧化硅、硅蒸汽和一氧化硅，以便减少或消除由于暴露于大气造成的设备内迅速过压的可能性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种通过连续氧化在由直拉法在拉晶设备中生产硅晶锭期间产生的含硅化合物以减少拉晶设备中次化学计量二氧化硅量的方法，该方法包括：在晶锭生长期间，向设备中热区之上，连续注入氩气流，使氩气流在设备中向下流过热区，并进入排气烟道，并通过处于设备中排气烟道中相对于氩气流的流动方向从热区的下游位置的入口，连续注入含氧气体，以便连续氧化在晶锭生长期间产生的一氧化硅、硅蒸汽、次化学计量的二氧化硅，其中在热区中的氧浓度低于100ppm。

2. 根据权利要求1的方法，其中含氧气体是空气。

3. 根据权利要求1的方法，其中所说设备中含有净化管，以便使氩气流指向生长中的晶锭。

4. 根据权利要求1-3任一项的方法，其中在含氧气体注入点，一氧化硅、硅蒸汽和次化学计量的二氧化硅的温度至少为600℃。

5. 根据权利要求4的方法，其中在含氧气体注入点，一氧化硅、硅蒸汽和次化学计量的二氧化硅的温度为600-800℃。

6. 一种连续氧化在拉晶工艺过程中产生的一氧化硅、硅蒸汽和次化学计量二氧化硅的拉晶设备，所说设备包括：

外壳；

包括坩埚的热区；

设置于设备中热区之上的气体入口，用于使氩气流在设备中向下流过热区，并进入排气烟道，以便清洗来自热区的高温排出气体；及

在排气烟道中相对于氩气流的流向处于热区的下游的气体入口，用于使含氧气体进入排气烟道，并连续氧化在晶锭生产期间产生的一氧化硅、硅蒸汽和次化学计量的二氧化硅，从而减少拉晶设备中的次化学计量二氧化硅的量。

7. 根据权利要求6的设备，还包括使氩气流指向生长中的晶锭的净化管。

8. 根据权利要求6或7的设备，其中处于热区的下游的气体入口设置于在热区的下游至少2厘米处。

用于拉晶设备的连续氧化方法

本发明涉及一种氧化拉晶设备中的一氧化硅、硅蒸汽、次化学计量的二氧化硅的方法。更具体说，本发明涉及一种连续氧化方法，其中含氧气体连续注入拉晶设备，从而随其产生连续氧化一氧化硅、硅蒸汽和次化学计量的二氧化硅。

作为多数制造半导体电子元件工艺的起始材料的单晶硅，一般利用所谓的直拉法制备。该方法中，采用由连续氩气流净化的拉晶设备，其中将多晶硅（polysilicon）装入石英坩埚中，然后熔化多晶硅，在熔化的硅中浸入籽晶，并通过慢速提拉，生长单晶硅锭。

在晶体生长过程期间，有大量含硅化合物，例如气态一氧化硅（ $\text{SiO}(\text{气})$ ）和硅蒸汽（ $\text{Si}(\text{气})$ ）产生，并释放到设备中的气氛中。由于硅熔体造成了坩埚溶解从而产生了氧富集，以及坩埚与石墨基座间的相互作用，从而从熔体中蒸发出 $\text{SiO}(\text{气})$ 。此外，硅熔点时，硅液体上 $\text{Si}(\text{气})$ 的蒸气压约为 0.5 毛，这可对应于在晶锭生长期间产生中等量的 $\text{Si}(\text{气})$ 。由于 $\text{SiO}(\text{气})$ 极不稳定，容易与坩埚溶解产生的其它 $\text{SiO}(\text{气})$ 分子反应，产生二氧化硅（固体）（ $\text{SiO}_2(\text{固})$ ）和硅（固体）（ $\text{Si}(\text{固})$ ）。然而，由于拉晶设备中可得氧的量有限，所形成的大量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 缺少氧或处于次化学计量态。另外，从熔体蒸发的 $\text{Si}(\text{气})$ 会冷凝在热区排气系统部件上，并非常容易与氧反应。

拉晶设备中，次化学计量的 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 与作为副产物产生的冷凝 $\text{Si}(\text{气})$ 的混合物，是拉晶设备中的主要问题，是由于该混合物易于附着，并会附着到拉晶设备和排气系统的许多部件上。在晶锭生长后，设备和排气系统向着大气开放时，并且次化学计量的 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 与大量氧混合时，会发生不完全闷烧、燃烧，并释放大量热，这些热会对设备的内部部件及排气系统造成严重损害。另外，如果存在大量灰尘形式的次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ ，则会发生爆炸和由此导致的拉晶设备压力

的迅速过压，会对设备及工人造成严重损害。

一般说，由于次化学计量的 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 与氧反应造成的设备压力迅速过压和部件燃烧的危险，已经通过采用后续氧化步骤得以控制，包括用例如空气等含氧气体，慢速重新填充抽空的拉晶设备，时间长达最长约 24 小时。空气中的氧慢慢与次化学计量的 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 反应将其氧化产生含足量氧的 $\text{SiO}_2(\text{固})$ ，降低了过压的危险。由于给工艺周期增加了时间，拉晶设备的产率明显下降。此外，由于高达约 95% 的次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 累积于水冷却的表面上或高热区的几英尺的排气管道上，因此，接近室温时，累积的氧化物的氧化速率远低于期望值，某种程度上，仍然存在对设备和工人的危险。

因此，半导体工业需要一种有效的方法，能够在不降低拉晶设备的产率的情况下，基本上消除次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 的危险。

因此，本发明目的是：提供一种减少拉晶设备中次化学计量二氧化硅的量的方法；提供一种提高整个晶圆生长产率的方法；提供一种在其在拉晶设备产生时，连续氧化次化学计量二氧化硅的方法；提供一种在热区附近引入氧，以氧化次化学计量二氧化硅，同时不损害生长中的晶圆的完美结构的方法；提供一种避免后续氧化步骤的方法。

因此，简言之，本发明的目的是提供一种通过连续氧化在硅晶圆生产期间产生的含硅化合物，减少拉晶设备中次化学计量二氧化硅量的方法。该方法包括：在晶圆生长期间，向设备中，在热区之上连续注入氩气流，使氩气流在设备中向下流过热区，并进入排气烟道(exhaust tunnel)，并通过处于设备中排气烟道中相对于氩气流在热区的下游位置的入口，连续注入含氧气体，以便连续氧化晶圆生长期间产生的一氧化硅、硅蒸汽、和次化学计量的二氧化硅。

本发明再一目的是提供一种通过连续氧化在硅晶圆生产期间产生的含硅化合物，减少拉晶设备中次化学计量的二氧化硅的量的方法。该方法包括：在晶圆生长期间，向设备中热区之上，连续注入氩气流，使氩气流在设备中向下流过热区，并进入排气烟道，并通过处于设备中排气烟道中相对于氩气流处于热区的下游位置的入口，连续注入含

氧气体，以便在不使大量氧进入热区，损害生长中的晶碲的完美结构的情况下，连续氧化晶碲生长期间产生的一氧化硅、硅蒸汽、和次化学计量的二氧化硅。

本发明再一目的是提供一种通过连续氧化在硅晶碲生产期间产生的含硅化合物，减少拉晶设备中次化学计量的二氧化硅的量的方法。该方法包括：在晶碲生长期间，向设备中热区之上，连续注入氩气流，使氩气流在设备中向下流过热区，并进入排气烟道，并通过处于设备中排气烟道中相对于氩气流从处在热区的下游位置的入口，连续注入含氧气体，以便在不使大量氧进入热区，损害生长中的晶碲的完美结构的情况下，连续氧化晶碲生长期间产生的至少 600℃ 的温度的一氧化硅、硅蒸汽、和次化学计量的二氧化硅。

本发明再一目的是提供一种连续氧化在晶体生长过程中产生的一氧化硅、硅蒸汽和次化学计量二氧化硅的拉晶设备。所说设备包括：外壳，包括坩埚的热区，以及设置于热区之上的气体入口，用于使氩气流进入设备，并流过热区，进入排气烟道，以便冲洗来自热区的高温排出气体。该设备还包括在排气烟道中相对于氩气的流向处在热区的下游的气体入口，用于使含氧气体连续进入拉晶设备，以便氧化在晶碲生长期间在热区中产生的一氧化硅、硅蒸汽、和次化学计量的二氧化硅。

本发明的其它目的和优点一部分可明显体现出来，一部分在下文中指出。

图 1 是本发明的拉晶设备的示意图。

图 2 是拉晶设备中的排气烟道部分的示意图，展示了管道内气体的运动。

各附图中相应的参考符号表示相应的部件。

根据本发明，已发现，通过入口向拉晶设备的排气烟道引入含氧气体，并使之与在晶碲生长期间从设备的热区中产生的高温排出气体连续混合，在该气体入口下游处的次化学计量 SiO_2 累积物被充分氧化，具有接近 SiO_2 的化学计量，因此，不会在以后与氧发生明显反应。令

人吃惊的是，采用充分的氩气流，已表明设置排气烟道中的气体入口接近热区，可以充分氧化不想要的 $\text{SiO}(\text{气})$ 和 $\text{Si}(\text{气})$ 及次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ ，但在生长中的晶体或所得切片后的晶片中，不会造成完美结构损失或其它缺陷。

现参见图 1，该图示出了拉晶设备 2，包括外壳 3、晶体生长室 44、热区 4 和净化 (purge) 管 50。拉晶设备的热区一般位于晶体生长室之下，可以包含例如基座、加热器、热屏蔽、热反射器和绝缘体等部件。热区区域控制整个生长工艺期间坩埚周围的热流和生长中的晶锭的冷却速率。在热区，由于上述众多化学反应，晶锭生长期间产生了不想要的 $\text{SiO}(\text{气})$ 和 $\text{Si}(\text{气})$ 及次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 。

装于设备 2 中的净化管 50 引导氩气进入生长室 44，围绕生长晶体 16。这样的氩气方向有助于更有效地连续清洁和冷却生长晶体。所属领域称装有净化管的设备为“先进的 CZ 晶体生长设备”。然而，所属领域的技术人员可以认识到，本发明也可以利用所属领域一般称作“标准 CZ 生长”的开口热区，其中不使用净化管。

再参见图 1，拉晶设备 2 的热区 4 装有净化管 50、基座 6、加热器 7, 8, 9 和 10、坩埚 12、和热屏蔽 40 和 42。所属领域的技术人员可以认识到，热区中也可以采用其它石墨部件，而不会脱离本发明的范围。坩埚 12 中装有被加热器熔化的多晶硅 14，用于产生熔融的硅，并从坩埚 12 中慢慢提拉晶体 16。在提拉晶体 16 时，基座 6 保持坩埚 12 就位。

晶体生长期间，氩 34 通过入口 36，连续引入拉晶设备 2 的顶部附近，作为净化气体，并向下流入晶体生长室 44，并沿生长中的晶锭 16 进入净化管 50，然后进入热区 4，在此与高温排出气体 18 混合，并进入排气烟道 30 和 32。氩排出气体混合物流过烟道 30 和 32 及出口 20 和 22 进入排气系统 24。氩 34 在整个拉晶设备中呈现层流 (Laminar) 流动模式，用于去除包含晶体生长期间在热区 4 中产生的 $\text{SiO}(\text{气})$ 和 $\text{Si}(\text{气})$ 及次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 的高温排出气体 18。排气烟道 30 和 32 的直径可以为约 2 英寸 - 约 6 英寸，较好是 3 英寸 - 约 5 英寸，最好

是约 4 英寸。

根据本发明，图 1 所示拉晶设备还具有气体入口 26 和 38，它们位于排气烟道 30 和 32 中相对于氩气 34 流处于热区 4 的下游。这些入口可以使例如空气（空气中含约含 21% 的氧）等含氧气体在排气烟道 30 和 32 中与包含晶体生长期间产生的 $\text{SiO}(\text{气})$ 和 $\text{Si}(\text{气})$ 及次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 的高温排出气体 18 混合。高温气体由经过气体入口 26 和 38 的氩 34 带离热区 4，穿过排气烟道 30 和 32 中的出口 20 和 22。通过使含氧气体与热区中产生的高温排出气体混合并反应，在气体入口下游处，次化学计量氧化物累积物接近 SiO_2 的化学计量，在以后与氧接触时，基本上不反应。

位于排气烟道 30 和 32 中的气体入口 26 和 38，可以使含氧气体进入拉晶设备，其直径为约 0.1cm-约 4.0cm，较好是约 0.5cm，例如可由不锈钢构成。这些入口应位于排气烟道 30 和 32 中相对于氩气流在热区的下游的位置，以使反向扩散通过氩净化气和进入含熔化的硅和生长中的晶体的热区的氧量最少。如果大量氧能够反向扩散通过氩气并进入热区，则它会与位于该区中的高温石墨部件反应并将其氧化。另外，热区中的氧会进入生长中的晶体周围的气氛中，造成完美结构的损失。

用于使含氧气体进入设备中的排气烟道的气体入口，应定位成使从含氧气体通过氩净化气扩散并进入热区的氧，不足以造成生长中的晶体的完美结构损失。扩散进热区的氧应不多于约 100ppm，较好是不多于约 50ppm，最好是不多于约 10ppm。一般说，流过氩入口进入设备的氩气流应在约 20slm-约 150slm 之间，较好是约 60slm-约 100slm，以便在拉晶设置中形成约 5 毛-约 25 毛、较好是约 12 毛-约 18 毛的压力。

现参见图 2，通过解包括对流的稳定态扩散方程 (1)，可以确定气（氩）流中作为从气体入口算起距离 x 的函数的氧的浓度 C ：

$$V\partial C/\partial x + D\partial^2 C/\partial x^2 = 0 \quad (1)$$

其中 V 是气体（氩）速度， D 是氧在氩中扩散率。在以下边界条件

下: $x=0$ 时 $C = C_0$, x 无限大时, $C = 0$, 解为:

$$C(x) = C_0 e^{(-Vx/D)} \quad (2)$$

在氩气压力为约 14 毛, 温度为约 1000K 时, 氧在氩中的扩散系数为约 $77.3 \text{ cm}^2/\text{秒}$ (从化学与物理 CRC 手册 (75th Edition, pp. 6-251-252 (1994)) 的数据外推)。在进入 4 英寸排气管的气体流量为约 20slm, 同样温度和压力下, 根据式 (3) 计算气体速度 (V):

$$V = (v) (1/\Pi r^2) (T_{\text{gas}}/T_{\text{std}}) (P_{\text{std}}/P_{\text{gas}}) \quad (3)$$

其中 V 是气体体积流量, r 是管道的半径, T_{gas} 是气体温度, T_{std} 是 300K, P_{gas} 是气体压力, P_{std} 是 760 毛。于是, 每个管道中的气体速度为约 $186 \text{ cm}/\text{秒}$ 。因此, 利用上述式 (2), 在从气体入口起约 4 厘米的距离氧浓度 (空气中的) 降低因子 (4) 为

$$C(x)/C_0 = 10^{-5} \quad (4)$$

在上述值的情况下, 空气中的氧在大于约 5 厘米的距离时相对氩气流的反向扩散不超过 10ppma。热区中这种浓度的氧, 对于晶体生长来说是可以接受的, 不会引起高温石墨部件的严重燃烧或完美结构损失。因此, 在空气入口流量为约 10slm, 排入 4 个四英寸管道中的氩气流量为 100slm 时, 在从气体入口起约 2.0 厘米处, 氧的浓度将为小于约 1ppt (分子) 氧的数量级。于是, 对于在从热区起大于约 2 厘米处注入到拉晶设备中的空气来说, 将不会发生与晶体生长室中存在的氧有关的问题。

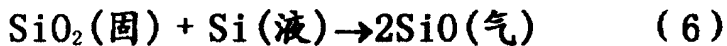
如果假设用于拉晶设备的石英坩埚的石英溶解速率为本申请人经验确定的约 $9.03 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{秒}$, 则可以估计从坩埚溶解中得到产生 $\text{SiO}(\text{气})$ 的速率。利用该估计, 便可以计算提供足以将 $\text{SiO}(\text{气})$ 完全转化为化学计量 SiO_2 的氧所需要的空气流量。

可以根据式 (5) 计算溶解的坩埚体积 V_d :

$$V_d = AR_0 \quad (5)$$

其中 A 是与熔体接触的面积, R_0 是坩埚的溶解速率或为 $9.03 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{秒}$ 。利用半径为 23 英寸、高为 7 英寸的坩埚 (一般用于 24 英寸的热区), V_d 等于约 $0.33201 \text{ cm}^3/\text{分钟}$, 或约 0.0123 摩尔 $\text{SiO}_2/\text{分钟}$ 。

根据式(6), $\text{SiO}_2(\text{固})$ 溶解, 并从熔体蒸发:



因此, 每分钟溶解 0.0123 摩尔 $\text{SiO}_2(\text{固})$, 每分钟产生约 0.0247 摩尔的 $\text{SiO}(\text{气})$ 或每分钟产生约 0.5530 升 $\text{SiO}(\text{气})$ 。

$\text{SiO}(\text{气})$ 与氧反应, 根据式(7)产生 $\text{SiO}_2(\text{固})$:



因此, 在需要半升氧与所产生的每升 $\text{SiO}(\text{气})$ 反应时, 约需要 1.3167 升/分钟空气, 产生足以与 24 英寸热区中由石英溶解产生的 $\text{SiO}(\text{气})$ 完全反应的氧。

为了实现将 $\text{SiO}(\text{气})$ 转换为稳定 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 和将次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 转化成稳定 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 的最大氧化效率, 在与氧反应时, 应使 $\text{SiO}(\text{气})$ 和次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$ 的温度为约 600°C - 约 800°C 较好是约 700°C 的升高温度。然而, 由于可能在远低于 600°C 的温度下, 存在 $\text{SiO}(\text{气})$ 或次化学计量 $\text{SiO}_2(\text{固})$, 所以应采用增加的空气流(或其它所用含氧气体), 用以补偿低于 100% 的氧化效率。一般说, 进入设备的含氧气体的流量为高于针对 100% 效率计算的流量的约 5 - 约 10 倍, 所以向设备中注入约 5 - 约 20slm, 较好是约 10slm 含氧气体。另外, 气体入口应尽可能靠近晶体生长热区, 以实现最大氧化效率。

以下用仅为展示的目的而非对本发明范围或实施方式限定的例子介绍本发明。

例 1

本例中, 在拉晶设备上装有气体入口和气体分析仪, 以使空气在晶体生长期间在热区的下游注入到设备中, 并监测来自热区的气体以检查氧的存在。

在拉晶设备上, 空气入口和用于空气的质流控制器安装于 4 英寸的排气管道上离热区约 30 英尺。用于四探针气体质流分析仪的取样口设置在同一排气管道上, 在热区的下游约 5 英尺, 在空气入口的上游约 25 英尺。空气入口的流量为 10slm, 氮净化气体流量设为 115slm。拉晶设备的压力为约 23 托。102 个小时完成拉晶周期, 制造出完成的晶

碗。生长了晶碗后，对着大气打开拉晶设备，取出氧化物累积样品，与从不利用连续氧化的排气系统中取出的样品进行比较。

整个拉晶工艺过程中，气体分析仪收集并分析数据，但未探测到取样气体中存在任何氧。此外，没有由于空气泄漏或由于控制的空气入口造成的晶体结构损失。所收集的暗橙色氧化物样品表明，工艺完成后，设备中留有一些次化学计量 SiO 。

例 2

该例中，拉晶设备上装有气体入口和气体分析仪，以使空气在晶体生长期间在热区的下游注入到设备，并监测来自热区的气体以检查氧的存在。

在与例 1 相同的拉晶设备上，将控制的气体入口移到离气体分析仪约 11 英尺，离热区约 16 英尺。拉晶设备在与例 1 相同的条件下工作。

整个拉晶工艺过程中，气体分析仪收集并分析数据，但未探测到取样气体中存在任何氧。此外，没有由于空气泄漏或由于控制的空气入口造成的晶体结构损失。与例 1 相比，较浅橙色氧化物样品表明，设备中留有其量减少的次化学计量 SiO 。

例 3

该例中，拉晶设备上装有气体入口和气体分析仪，以使空气在晶体生长期间在热区的下游注入到设备，并监测来自热区的气体以检查氧的存在。

在与例 1 相同的拉晶设备上，将控制的气体入口移到离气体分析仪约 6 英尺，离热区约 11 英尺。拉晶设备在与例 1 相同的条件下工作。

整个拉晶工艺过程中，气体分析仪收集并分析数据，但未探测到取样气体中存在任何氧。此外，没有由于空气泄漏或由于控制的空气入口造成的晶体结构损失。与例 1 和例 2 相比，浅橙色氧化物样品表明，设备中留有其量减少的次化学计量 SiO 。

例 4

该例中，拉晶设备上装有气体入口和气体分析仪，以使空气在晶体生长期间从热区的下游注入到设备，并监测来自热区的气体以检查氧

的存在。

在与例 1 相同的拉晶设备上，将控制的气体入口劈分成四个束流，每个离热区约 6 英尺。气体分析仪取样口设置在真空管道的 6 英寸偏离区内，在四个劈分的空气入口束流的上游约 2.5 英尺。气体分析仪取样口处于热区下游约 3.5 英尺。

整个拉晶工艺过程中，气体分析仪收集并分析数据，但未探测到取样气体中存在任何氧。此外，没有由于空气泄漏或由于控制的空气入口造成的晶体结构损失。与例 1、例 2 和例 3 相比，浅橙色 (pale orange) 氧化物样品表明，设备中留有其量显著减少的次化学计量 SiO 。

例 5

该例中，拉晶设备上装有气体入口和气体分析仪，以使空气在晶体生长期间从热区的下游注入到设备，并监测来自热区的气体以检查氧的存在。

在与例 1 相同的拉晶设备上，将控制的气体入口劈分成四个束流，每个离热区约 80 厘米，气体分析仪设置为在空气入口的上游约 40 厘米。空气流设为 10slm，氩气流设为 100slm，以便在设备中产生约 15 托的压力。

整个拉晶工艺过程中，气体分析仪收集并分析数据，但未探测到取样气体中存在任何氧。此外，没有由于空气泄漏或由于控制的空气入口造成的晶体结构损失。与例 1、例 2、例 3 和例 4 相比，白色氧化物样品表示化学计量的 SiO_2 。

由此看来，实现了本发明的各目的。

由于可以对上述连续氧化工艺做各种变化，而不脱离本发明的范围，因此包含在上述说明书中的所有主题都应解释为展示，而非限制。

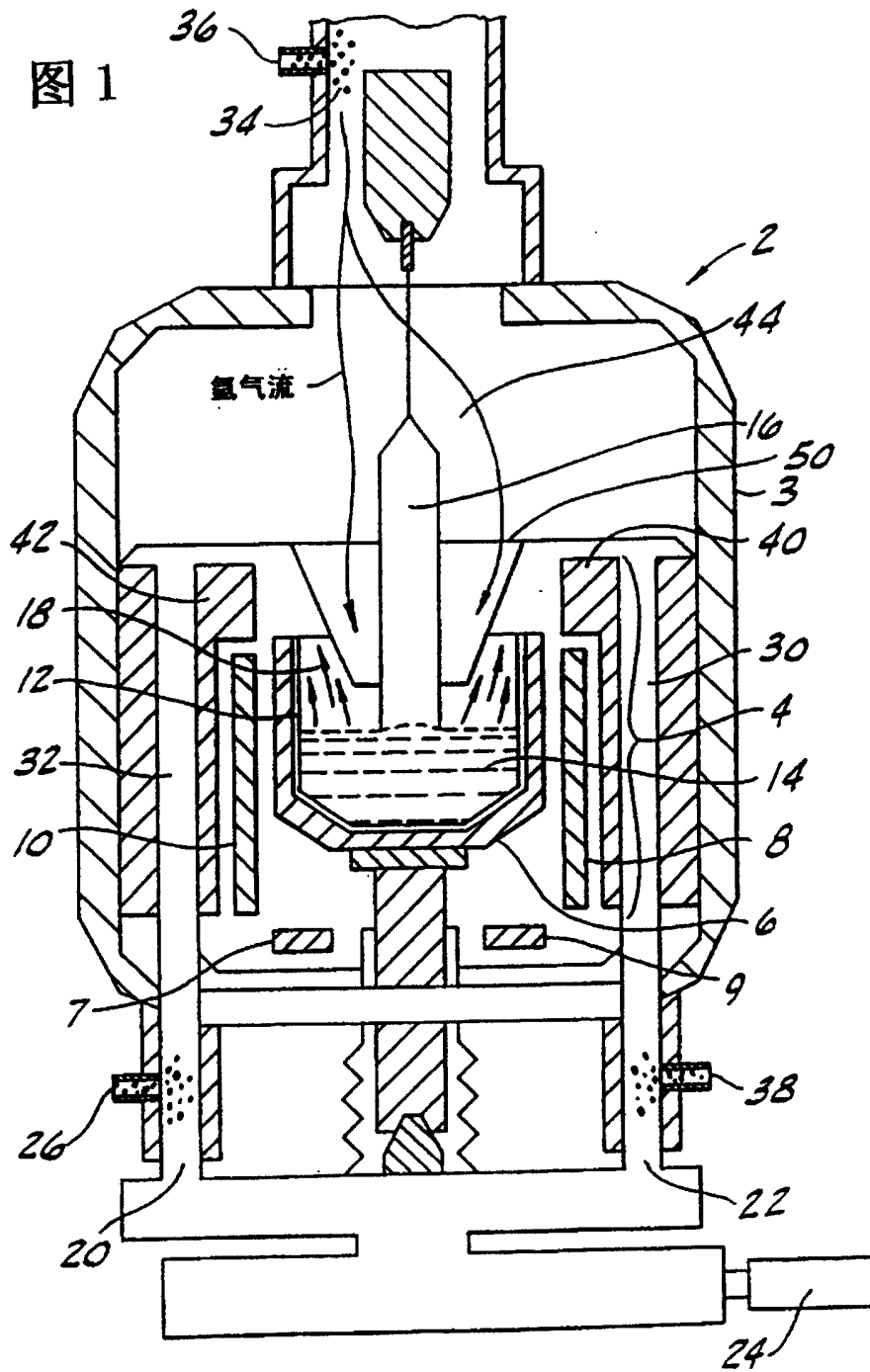


图 2

