



中华人民共和国国家标准

GB/T 29057—2012

用区熔拉晶法和光谱分析法评价 多晶硅棒的规程

Practice for evaluation of polocrystalline silicon rods by float-zone
crystal growth and spectroscopy

(SEMI MF1723-1104, MOD)

2012-12-31 发布

2013-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用国际标准 SEMI MF1723-1104《用区熔拉晶法和光谱分析法评价多晶硅棒的规程》。为方便比较,资料性附录 A 中列出了本标准章条和对应的国际标准章条的对照一览表。

本标准在采用 SEMI MF1723-1104 时进行了修改。这些技术差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。主要技术差异如下:

- 在“规范性引用文件”中,凡我国已有国家标准的,均用相应的国家标准代替 SEMI MF1723-1104 中的“引用文件”。
- 增加规范性引用文件 GB/T 1553《硅和锗体内少数载流子寿命测定 光电导衰减法》。
- 将 6.2 中“…ISO 14644-1 中规定的 ISO 5 级…”改为“…GB 50073 中规定的 5 级…”。
- 将 7.2.1 中“…ISO 14644-1 中规定的 ISO 6 级…”改为“…GB 50073 中规定的 6 级…”。
- 将 7.3.1 中“…ISO 14644-1 中规定的 ISO 6 级…”改为“…GB 50073 中规定的 6 级…”。
- 将 7.3.1 中“… 1×10^{-6} torr…”改为“… 1.3×10^{-4} Pa…”。
- 将 8.1 中“硝酸(HNO₃)——符合 SEMI C35 2 级”改为“硝酸(HNO₃)——符合 GB/T 626 优级纯”。
- 将 8.2 中“氢氟酸(HF)——符合 SEMI C28 2 级”改为“氢氟酸(HF)——符合 GB/T 620 优级纯”。
- 将 8.4 中“去离子水——纯度等于或优于 ASTM D5127 中的 E-2 级”改为“去离子水——纯度等于或优于 GB/T 11446.1 中的 EW-2 级”。
- 将 8.5 中“高纯氩气——符合 SEMI C3.42”改为“高纯氩气——符合 GB/T 4842 优等品”。
- 增加 12.5.2.4“按照 GB/T 1553 检测晶棒体内少数载流子寿命。”
- 将 12.6.1 中“…根据 SEMI MF1391 分析碳含量…”改为“…根据 GB/T 1558 分析碳含量…”。
- 将 12.6.3.3 中“…按测试方法 SEMI MF1391…”改为“…按测试方法 GB/T 1558…”。
- 将 13.3.5.1 中“…见 SEMI MF723…”改为“…见 GB/T 13389…”。
- 将 14.1 中“…在 SEMI MF1391 中…”改为“…在 GB/T 1558 中…”。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)提出并归口。

本标准起草单位:四川新光硅业科技有限责任公司、乐山乐电天威硅业科技有限责任公司、天威四川硅业有限责任公司。

本标准主要起草人:梁洪、刘畅、陈自强、张新、蓝志、张华端、瞿芬芬。

用区熔拉晶法和光谱分析法评价 多晶硅棒的规程

1 目的

- 1.1 本标准采用区熔拉晶法和光谱分析法来测量多晶硅棒中的施主、受主杂质浓度。测得的施主、受主杂质浓度可以用来计算按一定的目标电阻率生长单晶硅棒所需要的掺杂量,也可以用来推算非掺杂硅棒的电阻率。
- 1.2 多晶硅中施主、受主杂质的浓度及碳浓度可以用来判定多晶硅材料是否满足要求。
- 1.3 多晶硅中的杂质浓度可以用来监测多晶硅生产原料的纯度、生产工艺以及产品的合格性。
- 1.4 本标准描述了分析多晶硅中施主、受主及碳元素所采用的取样和区熔拉晶制样工艺。

2 范围

- 2.1 本标准包括多晶硅棒取样、将样品区熔拉制成单晶以及通过光谱分析法对拉制好的单晶硅棒进行分析以确定多晶硅中痕量杂质的程序。这些痕量杂质包括施主杂质(通常是磷或砷,或二者兼有)、受主杂质(通常是硼或铝,或二者兼有)及碳杂质。
- 2.2 本标准中适用的杂质浓度测定范围:施主和受主杂质为(0.002~100)ppba(十亿分之一原子比),碳杂质为(0.02~15)ppma(百万分之一原子比)。样品中的这些杂质是通过低温红外光谱法或光致发光光谱法分析的。
- 2.3 本标准仅适用于评价在硅芯上沉积生长的多晶硅棒。

3 局限性

- 3.1 有裂缝、高应力或深度枝状生长的多晶硅棒在取样过程中容易碎裂,不宜用来制备样芯。
- 3.2 钻取的样芯应通过清洗去除油脂或加工带来的沾污。表面有裂缝或空隙的多晶硅样芯不易清洗,其裂缝或空隙中的杂质很难被完全腐蚀清除;同时,腐蚀残渣也可能留在样芯裂缝中造成污染。
- 3.3 腐蚀用的器皿、酸及去离子水中的杂质都会对分析的准确性、重复性产生影响,因此应严格控制酸和去离子水的纯度。空气、墙壁、地板和家具也可能造成污染,因此应在洁净室中进行腐蚀和区熔。其他如酸的混合比例、酸腐蚀温度、酸腐蚀剥离的速率、腐蚀冲洗次数以及暴露时间等都可能产生杂质干扰,应加以控制;所有与腐蚀后的样芯接触的材料和容器都可能沾污,应在使用前清洗;手套和其他用来包裹腐蚀后样芯的材料应检测和监控。
- 3.4 区熔炉的炉壁、预热器、线圈和密封圈等都是常见的污染源,应保持洁净。
- 3.5 区熔过程的任何波动都会影响易挥发杂质在气相、液相和固相中的分布,从而改变测试结果。样芯直径、熔区尺寸、拉速、密封圈纯度与炉膛条件的变化都可能改变有效分凝系数或蒸发速率,使晶体中的杂质含量发生变化。
- 3.6 每种施主或受主元素以及碳元素都有其特定的分凝系数,拉制几支30倍熔区长度的晶体,可以测出和公开发表的数值一致的有效分凝系数。只能从晶棒上与分凝系数对应的平衡位置处切取硅片,从其他部分切取的硅片不能准确代表多晶硅中的杂质含量。如果单晶不能拉制到足够长度,就不能获得轴向浓度分布曲线的平坦区;在此情况下,可从晶棒上切取硅样片,并根据重复测量监控棒得到的有效分凝系数来修正测量结果。

3.7 样芯区熔后可能不是单晶,晶棒中过多的晶体缺陷会对光致发光或红外光谱造成较大的干扰,而难以准确分析,极端情况,甚至不能得到可接受的光谱。

4 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 620 化学试剂 氢氟酸(GB/T 620—2011,ISO 6353-3:1987,NEQ)

GB/T 626 化学试剂 硝酸(GB/T 626—2006,ISO 6353-2:1983,NEQ)

GB/T 1550 非本征半导体材料导电类型测试方法

GB/T 1551 硅单晶电阻率测定方法(GB/T 1551—2009,SEMI MF84-1105,SEMI MF397-1106,MOD)

GB/T 1553 硅和锗体内少数载流子寿命测定 光电导衰减法

GB/T 1554 硅晶体完整性化学择优腐蚀检验方法

GB/T 1555 半导体单晶晶向测定方法

GB/T 1558 硅中代位碳原子含量红外吸收测量方法(GB/T 1558—2009,SEMI MF1391-0704,MOD)

GB/T 4842 氩

GB/T 11446.1 电子级水

GB/T 13389 掺硼掺磷硅单晶电阻率与掺杂剂浓度换算规程

GB/T 14264 半导体材料术语

GB/T 24574 硅单晶中的Ⅲ-V族杂质光致发光测试方法(GB/T 24574—2009,SEMI MF1389-0704,MOD)

GB/T 24581 低温傅立叶变换红外光谱法测量硅单晶中Ⅲ、V族杂质含量的测试方法(GB/T 24581—2009,SEMI MF1630-0704,MOD)

GB 50073 洁净厂房设计规范

5 术语和定义

GB/T 14264 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

5.1

监控棒 control rod

从多晶硅棒均匀沉积层上取得的用以监测样芯制备、酸腐蚀槽和区熔工艺洁净度的多晶硅圆柱体。经重复测试确定其硼、磷和碳的含量值。

5.2

样芯 core

使用空心金刚石钻头从多晶硅棒上钻取的用于制样分析的多晶硅圆柱体。

5.3

沉积层(生长层) deposition layer(growth layer)

环绕硅芯并延伸到多晶硅棒外表层的多晶硅层。

5.4

硅芯 filament, slim rod

装配成U形,作为供多晶硅沉积的基体或籽晶的小直径硅棒。

6 方法概述

- 6.1 按照规定的方案从多晶硅棒上选取一个或多个样芯用于多晶硅的分析检测。在多晶硅棒两端平行或垂直于硅芯钻取样芯。两种取样方式的制样过程和区熔工艺相同,但其数据计算和碳含量的分析不同。
- 6.2 检查样芯是否损伤,给样芯编号以便腐蚀和区熔。样芯用酸液腐蚀,冲洗干净后装入区熔炉准备拉制单晶。(为了避免表面沾污,样芯腐蚀后,要尽快进行区熔。研究表明,在 GB 50073 中规定的 5 级洁净室里,样芯在 36 h 后会出现表面沾污。因此,任何一个实验室都应确定最长的保存时间及有关处理包装程序;如果超过最长的保存时间,样芯应重新腐蚀。为延长保存周期,样芯可以用适当的清洁材料包裹并密封,并在使用前一直贮存在洁净的环境中。)
- 6.3 把监控棒和样芯一起腐蚀和区熔,以监测制样和悬浮区熔过程造成的污染干扰。
- 6.4 在氩气氛下,采用一次区熔将样芯拉制成单晶。检查拉制单晶棒的晶体完整性、直径和长度。
- 6.5 根据施主、受主和碳杂质元素各自不同的分凝系数,确定其在单晶棒上的取样位置。
- 6.6 在单晶棒上的取样位置处切取样片,并按照 GB/T 1558、GB/T 24574 或 GB/T 24581 所述的光谱技术进行制样和分析。

7 设备

7.1 制备样芯的设备

- 7.1.1 钻床——具备水冷功能。
- 7.1.2 金刚石样芯钻——取平行样芯的钻头尺寸应能钻出直径约为 20 mm 且长度不小于 100 mm 的多晶硅平行样芯;取垂直样芯的钻头长度应能完全钻穿晶棒直径;制备籽晶可用直径为 3 mm 或 5 mm 的钻头。

7.2 腐蚀设备

- 7.2.1 腐蚀柜——具备酸雾排放功能,包括酸腐蚀槽、去离子水漂洗装置和样芯烘干装置。腐蚀柜应放在 GB 50073 中规定的 6 级洁净室中以避免外界污染。
- 7.2.2 石英舟或其他耐酸材料(如聚四氟乙烯)——用于在腐蚀、冲洗和干燥过程中容纳一定直径和长度的多晶硅棒。

7.3 悬浮区熔晶体生长设备

- 7.3.1 区熔炉——具备惰性气体氛围,具有保证规定直径和长度的晶体生长的水冷炉膛。安放在 GB 50073 中规定的 6 级或更好的洁净室内。装置可以有相对于线圈的垂直运动,但不能有明显的水平运动。垂直运动可由螺杆、缆索或液压装置来完成。此外,有一根支持样芯的轴和一根支持籽晶的轴,至少有一根轴能相对于另一根轴作垂直位移,籽晶轴应能绕其轴旋转以避免熔区中热量和溶质的不平衡。在熔区冷凝时,样品卡头和籽晶卡头应能相对于转轴自由转动,卡头由能减少对硅沾污的钼、钽、钨或石英制成。线圈设计和电源控制应能在晶体生长的整个过程中保持熔区的稳定且完全融透。设备中所用的材料应能在工作条件下承受不超过 1.3×10^{-4} Pa 的气压。预热器直径应与样芯直径相当,由钼或其他能减少对硅污染的材料制成。
- 7.3.2 刻度尺——用于准确测量晶棒长度和标记晶棒切割的位置,精确到毫米。
- 7.3.3 钢丝刷——用于清洁区熔炉内室,用不锈钢制成,其手柄长度应能达到整个炉膛。
- 7.3.4 真空吸尘器——适合洁净室使用,带有灵活的软管和窄吸嘴。

7.3.5 洁净室用品——手套、衣服、口罩、头罩、抹布和其他洁净室用品。

7.3.6 圆片锯——用于从晶棒上切取大约 2 mm 厚的样片。

8 试剂

8.1 硝酸(HNO₃)——符合 GB/T 626 优级纯。

8.2 氢氟酸(HF)——符合 GB/T 620 优级纯。

8.3 混合酸腐蚀剂——HNO₃ : HF 通常在 4 : 1 到 8 : 1 之间。

8.4 去离子水——纯度等于或优于 GB/T 11446.1 中的 EW-2 级。

8.5 高纯氩气——符合 GB/T 4842 优等品。

9 危害

9.1 操作人员应具有制造技术、酸处理操作和单晶炉操作的相关知识,熟悉实验室操作规程。

9.2 本标准使用混合酸腐蚀剂腐蚀多晶硅表面,具有较大的危险性,氢氟酸溶液尤其危险。应在腐蚀柜里进行腐蚀。操作人员任何时候都要极其小心,应严格遵守使用这些酸的有关规定,采取特殊预防措施,熟练掌握急救方法。任何不熟悉特殊预防措施和急救方法的人不得使用这些酸。

9.3 单晶炉使用射频(RF)功率器(发生器和线圈)为熔硅提供能量,温度约为 1 400 °C,操作人员应经过电气、压力容器、RF 电场和热部件的操作培训。

9.4 熔区中的熔融硅发出强光,操作人员可能在强光下操作数小时,所以应使用眼睛防护装置。

10 取样、制样

10.1 样芯应能反映多晶硅棒生长过程的特征,并能代表被取样的多晶硅棒。

10.2 为满足不同的取样方案,可在多晶硅棒的不同位置取一系列样芯,取样位置涵盖硅棒的两端。有两种典型的取样方法,平行于硅芯取样和垂直于硅芯取样,如图 1、图 2 所示。平行取样详见 10.2.1,垂直取样详见 10.2.2。

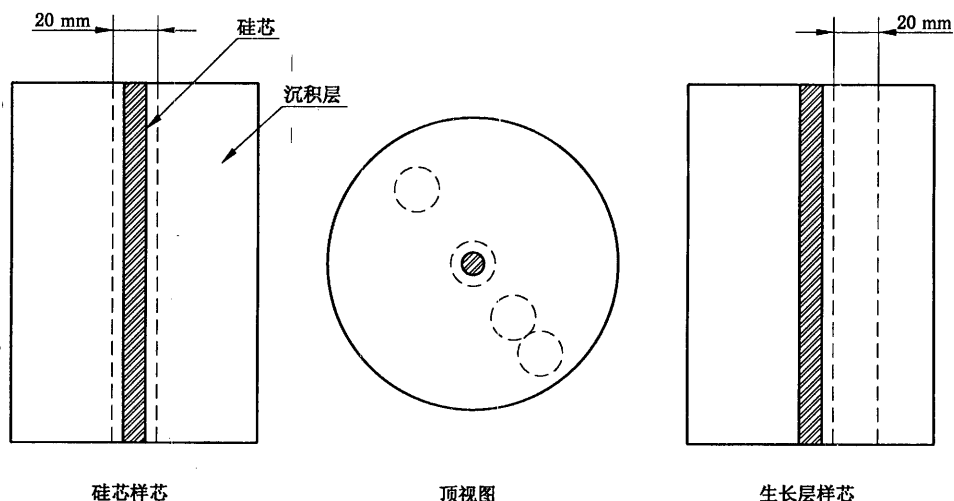


图 1 平行样芯的取样位置

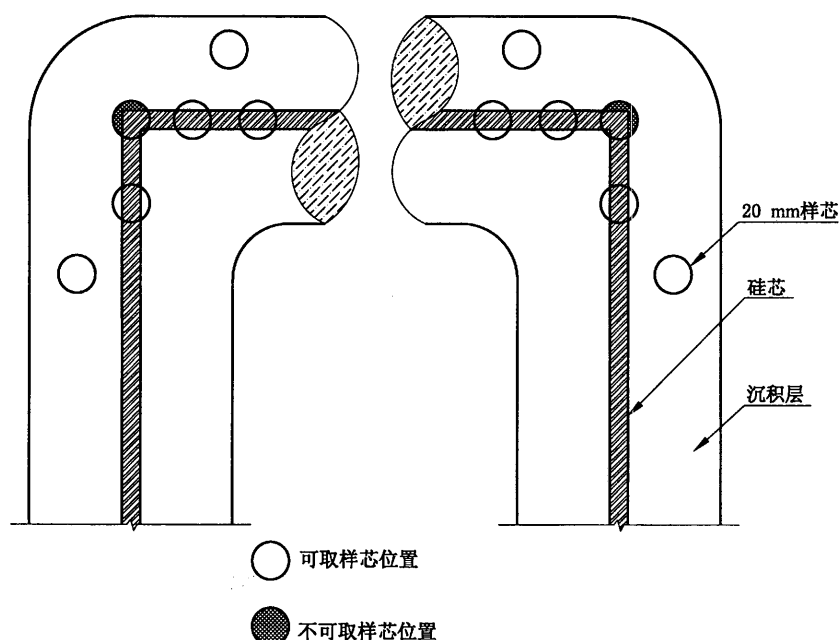


图2 垂直样芯的取样位置

10.2.1 平行样芯——如图1所示,平行于硅芯方向钻取的长度不小于100 mm、直径为20 mm的样芯。计算多晶硅棒杂质总含量需要钻取两种不同的样芯,即硅芯样芯和生长层样芯。

10.2.1.1 平行硅芯样芯——包括硅芯的样芯。代表硅芯和硅芯上的初始沉积层,对样芯进行区熔、分析,并结合生长层样芯的数据计算多晶硅棒中的总体杂质含量。

10.2.1.2 平行生长层样芯——不包括硅芯,只包括生长层的样芯。代表沉积在硅芯上的多晶硅质量。对这些样芯进行区熔、分析,结合硅芯样芯数据计算多晶硅棒中的总体杂质含量。

10.2.1.3 平行样芯取样位置

10.2.1.3.1 径向位置——沿多晶硅棒直径方向取样,用以检测沉积层的径向均匀性。由于多晶硅棒外表面可能不平或有裂缝,不能在距硅棒表面5 mm范围内取样。

10.2.1.3.2 轴向位置——对于U型多晶硅棒,通常在横梁部分或在长棒上距任一端50 mm范围内取样。也可以在任意位置取样,以检查沉积层的轴向均匀性。

10.2.2 垂直样芯——如图2所示,沿着多晶硅棒直径方向钻取的20 mm直径的样芯。其长度和多晶硅棒直径相同,所取的样芯要包括硅芯和沉积层的所有部分。为了准确计算各个生长层中的杂质,垂直样芯至少有一端包括表层。如果硅棒直径小于60 mm,将不能拉制出准确分析所需要的足够熔区长度的单晶棒;在这种情况下,应取平行硅芯样芯来分析。

10.2.2.1 垂直于生长层的样芯——如图2所示,没有与硅芯相交的样芯。可以进行区熔和分析,以确定沉积层中的杂质含量。为了确定整个多晶硅棒中的总体杂质含量,应单独分析硅芯,然后结合生长层的结果进行分析。用平行样芯的公式来计算(见13.2)。

10.2.2.2 垂直取样位置——对于整个U型多晶硅,一般在横梁部位取样或在长棒两端50 mm内取样。除了因为应力不能在U型硅棒的弯曲部分取样外,可以在任意位置取样以检测轴向沉积的均匀性。

10.3 硅芯分析——如果不能制取平行或垂直的硅芯样芯,可单独分析硅芯,然后与生长层的分析结果相结合评价。如果硅芯是单晶或接近单晶,可以使用GB/T 1558、GB/T 24574或GB/T 24581所述的光谱技术进行切片、制样和分析。

11 参照样

11.1 使用多晶硅监控棒监测样芯制备、酸腐蚀槽和区熔工艺的洁净度。从具有均匀沉积层的多晶硅棒上钻取多个直径为 20 mm、长度为 100 mm 的沉积层样芯。选用杂质含量较低的监控棒(如施主/受主含量约 0.01 ppba(十亿分之一原子比),碳含量约 0.05 ppma(百万分之一原子比),预先测量来自干扰源的痕量杂质。反复测试,分别得出施主、受主杂质及碳杂质的浓度值。定期对监控棒加以腐蚀、区熔和分析,以监测样品制备、腐蚀和区熔工艺的洁净度。

11.2 把监控棒的施主、受主和碳含量值绘制成控制图表。建立统计规律以确定当前的测定值是否在控制范围内。如果这些值超过统计范围,则应校正并重新分析。

12 步骤

12.1 籽晶制备

12.1.1 采用钻芯或切割工艺制备圆形或矩形籽晶。制备籽晶的材料为无位错、施主和受主含量小于 0.05 ppba(十亿分之一原子比)、碳含量小于 0.1 ppma(百万分之一原子比)的高纯度区熔单晶。

12.1.2 选用直径 3 mm 到 5 mm 的高纯度单晶籽晶作为区熔晶体生长的晶源。籽晶晶向为 $\langle 111 \rangle$,晶偏小于 0.5° 。

12.1.3 采用与制备样芯相同的设备和步骤来清洗、酸腐蚀、漂洗和干燥籽晶。为避免污染,籽晶腐蚀后应在 36 h 以内使用,或以能避免沾污的方式贮存。

12.2 样芯腐蚀

12.2.1 所有操作均应在腐蚀洁净室或区熔洁净室中进行。操作人员应穿戴洁净室专用洁净服,包括手套、帽子和面罩。

12.2.2 配制新的混合酸腐蚀剂并充满酸腐蚀槽。在适当的温度和水流条件下,把样芯放入清洁的腐蚀槽内进行腐蚀、漂洗、干燥。用 HNO_3/HF 混合酸腐蚀剂,至少腐蚀两次,使样芯表面除去不少于 100 μm 的厚度,以消除取芯引起的污染。也可使用其他混合酸腐蚀剂,但应进行评价和控制,以确保其有效并避免杂质沾污。

12.2.3 腐蚀清洗后,样芯应尽快区熔,以减少被沾污的可能。如果样芯超过了保存期,应重新腐蚀。为了延长保存期,样芯应用适当的干净材料密封,并贮存在洁净室。

12.3 设备准备

12.3.1 清洁取样钻,避免样芯沾污。

12.3.2 清洗腐蚀柜,检查冲洗用的去离子水的纯度、温度、有机碳总量和电阻率。

12.3.3 清洁区熔炉炉膛,用不锈钢丝刷子刷炉壁使硅沉积物变松,并用真空吸尘器除去松弛的颗粒,用浸泡过高纯溶剂的专用抹布擦抹炉壁、预热器和线圈。检查冷却水水流、水温,检查线圈和预热器连接,检查轴、线圈引线、炉门密封等。

12.3.4 定期清洗线圈及连接部件,定期更换密封圈。清洗后,应用氩气吹洗干燥和抽真空,并将炉膛和预热器烘干处理至少 15 min。

12.4 晶棒生长

12.4.1 把样芯和籽晶装入区熔炉炉膛,悬挂于炉膛中心位置,并对准垂直旋转轴。

12.4.2 通过一系列抽真空和氩气吹洗循环处理除去炉膛内的空气。在炉膛中充满氩气并在整个晶体

生长过程中继续通氩气,保持炉室内氩气为正压。

12.4.3 把样芯朝向籽晶的一端放入线圈,将预热器靠近该端,调节预热器功率,使样芯和预热器产生初始耦合;同时加热至样芯开始发光,约为 600 °C~700 °C。移开预热器,使样芯靠近线圈开口处,通过控制线圈的功率,建立熔区。

12.4.4 在籽晶端建立小熔区后,垂直移动籽晶直到与熔区接触为止。回退籽晶形成一个圆锥形熔融区,确认籽晶已经熔入,然后开始缩颈形成无位错的晶体。

12.4.5 调整熔区顶部和底部的移动和旋转速率来完成缩颈,检查三条棱线以确保晶体是单晶。调节移动速度和功率以形成晶棒的最终直径。调节移动速度和旋转速度,生长无位错单晶。

12.4.6 当获得所需长度的单晶时,从熔体内拉出晶棒,要确保晶棒和熔体是在未凝固时分离。分离后,停止轴的移动和旋转,关掉电源,冷却。

12.5 晶棒评价

12.5.1 目测检查:目测检查晶棒的直径均匀性、生长面线和颜色的连续一致性,以确定晶棒是否为无位错单晶棒、是否存在因漏气而产生的氧化物沉积。

12.5.2 结构和电学检查

12.5.2.1 按照 GB/T 1555 抽样检查晶向,以验证目测检查的结果。

12.5.2.2 按照 GB/T 1554 抽样检查晶体的完整性,以验证目测检查的结果。

12.5.2.3 按照 GB/T 1551 测出沿晶棒长度方向的电阻率分布曲线,并用来分析施主和受主杂质的分布均匀性。电阻率沿晶棒长度方向的变化应与在各个点测得的净施主/受主含量相一致。分布曲线上的突然变化表明在该点存在沾污或样品沉积层不均匀。

12.5.2.4 按照 GB/T 1553 检测晶棒体内少数载流子寿命。

12.6 晶棒取样分析

12.6.1 单晶棒经晶体完整性、外观、均匀性检查并判定为合格后,选择施主、受主样片和碳样片的取样点。在选定的位置切取硅片,然后依据 GB/T 24574 或 GB/T 24581 分析施主和受主浓度,依据 GB/T 1558 分析碳含量。从单晶棒上切取大约 2 mm 厚的样片并按照所采用的分析方法制备样片。根据样芯类型,按照 12.6.2 和 12.6.3 中的步骤来确定晶棒的取样方案。

12.6.2 平行样芯(见 10.2.1)——单晶棒直径约 10 mm,长度约 200 mm。根据各杂质的特定分凝系数选择取样点,这些点应可以代表 90% 以上的杂质浓度。

12.6.2.1 分凝效应——在晶体生长过程中,晶体从熔体中结晶,由于分凝,固相中的杂质浓度和液相中的杂质浓度不同。不同杂质具有不同的分凝系数 K_0 ,定义见式(1):

$$K_0 = \frac{C_s}{C_l} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

K_0 ——平衡分凝系数;

C_s ——固相中的杂质浓度,单位为原子每立方厘米(atoms/cm³);

C_l ——液相中的杂质浓度,单位为原子每立方厘米(atoms/cm³)。

12.6.2.2 对较高的凝固速度,杂质原子受到前进熔体的排斥,其速度超过杂质原子扩散进入熔体的速度,杂质原子聚集在靠近界面的熔体层,形成杂质浓度梯度。不能用平衡分凝系数来进行计算,因为它只适用于以很低的生长速度进行凝固的情况。该浓度梯度取决于生长速度、熔体流和掺杂剂的扩散行为。有效分凝系数 K_{eff} 定义见式(2):

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-V\delta/D)} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

K_{eff} ——有效分凝系数；

K_0 ——平衡分凝系数；

V ——生长速度，单位为厘米每秒(cm/s)；

δ ——扩散层厚度，单位为厘米(cm)；

D ——熔体中杂质扩散系数，单位为平方厘米每秒(cm^2/s)。

12.6.2.3 通过测量掺杂曲线来确定杂质沿晶棒长度方向的浓度分布。如图3所示，熔区长度取决于样品直径、线圈设计和拉晶速度。熔区长度确定后，只有在方法或装置发生变化时才需重测。测量每一种杂质的掺杂曲线，从而确定在晶棒上的切割位置，以便提供准确的杂质含量。选择的取样点应能够代表90%以上的杂质浓度。在图3中，测得的熔区长度为15 mm。对于一种杂质，如果掺杂曲线表明曲线的平坦部分位于12倍熔区长度处($12 \times 15 mm = 180 mm$)，则从距晶棒最初凝固端12倍熔区长度处取样。

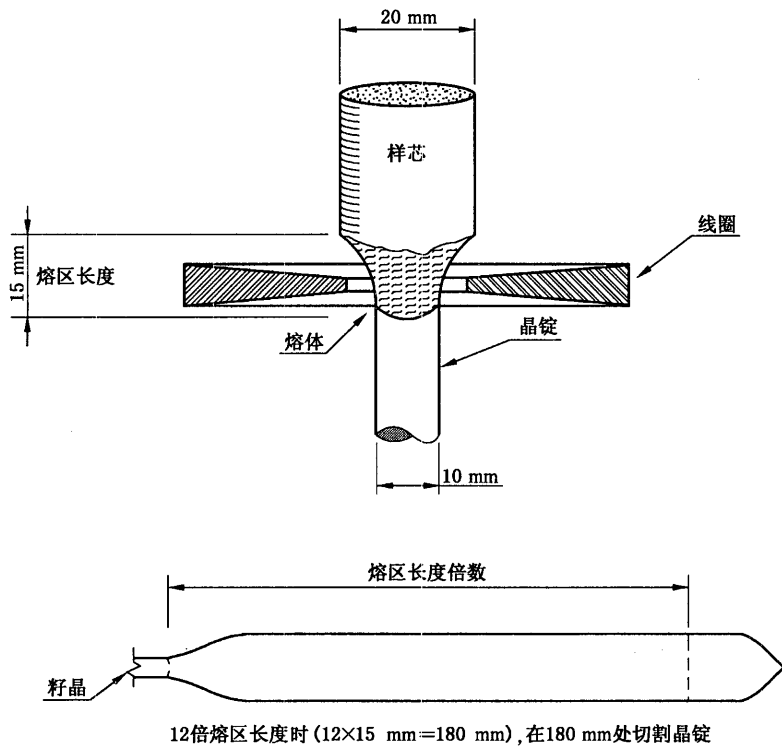


图3 熔区长度测量和晶棒取样位置

12.6.2.4 晶棒掺杂分布曲线——杂质的有效分凝系数会因区熔炉类型、线圈设计、拉晶速度、晶棒与样芯直径不同而变化。可通过测量实际的分凝曲线来确定各区熔炉的参数和工艺。例如，为了确定碳的分布曲线，可沿长度方向将晶棒切成硅片，测量每个硅片的碳含量，然后绘制浓度与熔区长度的分布曲线。为准确得到碳含量，所生长的晶棒长度要达到轴向浓度分布曲线出现平坦部分所需的熔区倍数的长度。图4是碳的轴向掺杂分布曲线，从图中可以看出，以熔区长度为15 mm的区熔方式把直径为20 mm的样芯拉制成10 mm直径的晶棒，有效分凝系数为0.175。在此例中，生长的晶棒达到12倍熔区长度，这就确保了最大量的碳熔入晶体。在12倍熔区长度处切片分析测试碳含量，可得到具有重复性的碳含量值，能准确反映多晶硅中的碳含量。

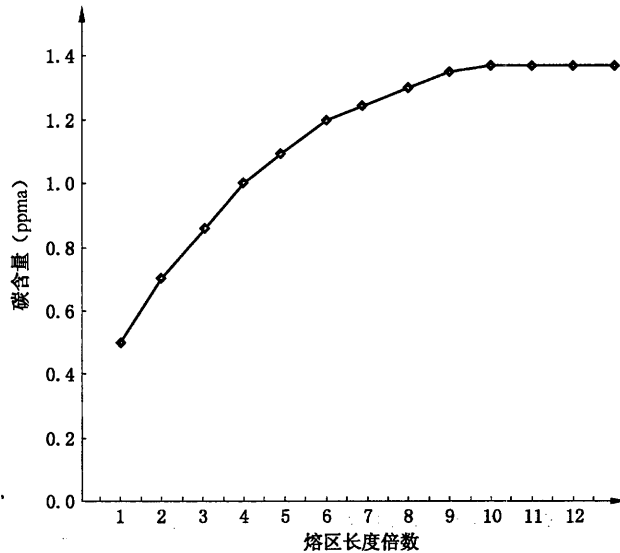


图4 碳的轴向掺杂分布曲线

12.6.2.5 切片位置——在一定的区熔条件下，一旦建立了每个元素的浓度梯度，其取样规则就建立了。硼具有较高的分凝系数，其曲线相对平坦。在6倍熔区长度处切片，所测得数值与12倍熔区长度处切片的值几乎相同。如果一个值明显高于另一个值，则说明可能发生了沾污，应重新取样分析。磷的分凝系数较小，6倍熔区长度处与12倍熔区长度处测得的值不同。中点的值应比端点约低10%~15%；否则，表明有沾污，应重新取样分析。碳具有非常低的分凝系数，在6倍熔区长度和12倍熔区长度处数值变化很大；否则，表明有沾污，应重新取样分析。碳含量值在晶棒最长处切片测报。

12.6.3 垂直取样——对垂直样芯(见10.2.2)而言，单晶直径约为14 mm，其长度视多晶硅棒直径而定，约为100 mm。对这类晶棒，由于碳的分凝系数小，测定施主/受主浓度的取样和测定碳的取样不同，取样选点方法如下：

12.6.3.1 电阻率分布曲线——按照GB/T 1551的测试方法以10 mm的间隔绘制晶棒电阻率分布曲线来确定施主/受主杂质沿晶棒长度的分布。同时按照GB/T 1550的测试方法以10 mm间隔绘制晶棒导电类型分布曲线。受12.6.2.1中所讨论的分凝效应、硅芯本身的纯度以及第3章中所讨论的干扰因素的影响，在不同的实验室中绘制的电阻率曲线不尽相同。在反复测试监控棒和样芯后建立典型的电阻率/导电类型曲线。电阻率曲线上突变点表明该处有污染或沉积层不均匀。

12.6.3.2 切片位置——根据电阻率/导电类型分布曲线建立每种元素的取样规则。单晶棒的长度与多晶硅棒的直径有关，在硅芯和多晶硅棒外层之间中点的对应处切取样片。按照GB/T 24574或GB/T 24581来测试施主/受主浓度。对多晶硅棒的横截面，这些浓度代表R/2处的值。如果电阻率/导电类型曲线和标准曲线明显不同，可在其他位置切片，以确定每种杂质的分布情况。浓度明显变化表明该处有污染，应重新分析。

12.6.3.3 碳分析——由于不能在长度较短的单晶棒得到准确的碳浓度值，因此应在经过退火的多晶硅片上进行分析。取第二个垂直样芯，在约1360℃退火处理2 h，按GB/T 1558的测试方法切两块2 mm厚的硅片作碳分析。在代表生长层中点的位置取一个样，在代表硅芯位置的点取另一个样。如果需要也可在其他位置取样用于测量径向分布。

13 计算

13.1 通过测量取得样品的施主、受主杂质和碳杂质浓度，再按式(3)计算多晶硅棒中这些杂质的总体

浓度。

13.2 平行样芯(见 10.2.1)——在采用硅芯掺杂或硅芯与沉积层成分不同的情况下,用式(3)计算多晶硅棒中各种杂质的总体浓度:

$$C_{TRP} = \frac{(A_f \times C_f) + (A_t - A_f) C_{D.L.}}{A_t} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_{TRP} ——多晶硅棒中杂质的总体浓度,施主和受主单位为十亿分之一原子比(ppba),碳元素的单位为百万分之一原子比(ppma);

A_f ——硅芯面积,单位为平方厘米(cm^2);

C_f ——硅芯的杂质浓度,施主和受主单位为十亿分之一原子比(ppba),碳元素的单位为百万分之一原子比(ppma);

A_t ——硅棒面积,单位为平方厘米(cm^2);

$C_{D.L.}$ ——沉积层的杂质浓度,施主和受主单位为十亿分之一原子比(ppba),碳元素的单位为百万分之一原子比(ppma)。

上述计算假定沉积层沿多晶硅棒径向均匀分布。可以通过在整个沉积层钻取足够多样品来验证该假设。

13.3 垂直样芯(见 10.2.2)——当生长的单晶棒如 12.6.3 的描述时,按式(3)计算来确定多晶硅棒中杂质的总体浓度。

13.3.1 如图 5 所示,单晶棒长度与多晶硅棒横截面大小有关,熔区长度与截面积有关。硼分凝系数较大,可以假设硼在整个横截面上均匀分布。磷的分凝系数较小,沿横截面各熔区磷的浓度值应根据分凝系数来进行修正。可以通过对特定样品直径、线圈设计和拉速下的监控棒的重复测量来确定磷元素的有效分凝系数。

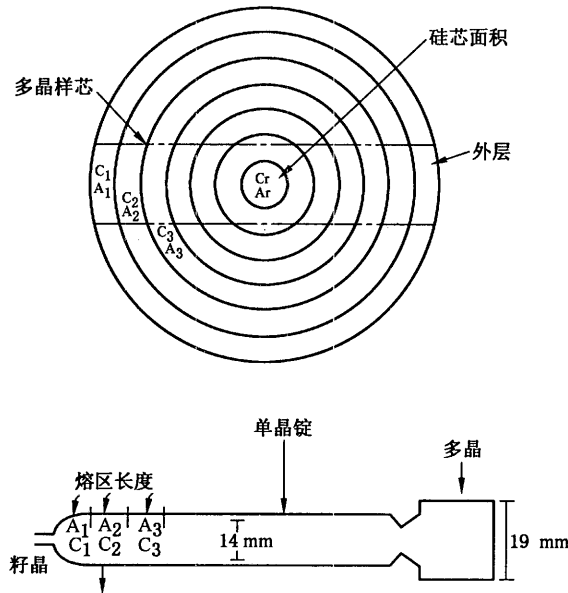


图 5 多晶棒横截面

13.3.2 用硼的光谱测量值(见 GB/T 24574 或 GB/T 24581),在不考虑分凝系数修正的情况下可以通过式(4)计算多晶硅棒中硼杂质的总体含量:

$$C_{VAC} = \frac{A_1 C_1 + A_1 C_2 + \dots + A_f C_f}{A_1 + A_2 + \dots + A_f} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C_{VAC} ——平均体积浓度,施主和受主单位为十亿分之一原子比(ppba),碳元素的单位为百万分之一原子比(ppma);

A_1, A_2, A_f ——多晶硅棒横截面的相应面积(见图5),单位为平方厘米(cm^2);

C_1, C_2, C_f ——对应面积处的杂质浓度,施主和受主单位为十亿分之一原子比(ppba),碳元素的单位为百万分之一原子比(ppma);如有必要,根据分凝系数进行修正。

13.3.3 用光致发光(GB/T 24574)或低温红外(GB/T 24581)的方法测量砷和铝的含量,如果超出检测范围,应根据实际的分凝系数进行修正。然后,根据多晶硅棒各个位置修正后的浓度值,通过式(4)来计算多晶硅棒中杂质的总体浓度。

13.3.4 使用光谱方法对硅芯与最外层之间的中点位置进行测量,可以得到总体的磷含量。

13.3.5 用式(5)计算 12.6.3.1 中测得的电阻率曲线图上中各个点的磷浓度:

$$C_P = \frac{85}{\rho} + C_B + C_{Al} - C_{As} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C_P ——测量点的磷浓度计算值,单位为十亿分之一原子比(ppba);

ρ ——测量点的电阻率测量值,单位为欧姆厘米($\Omega \cdot cm$);

C_B ——测量点的硼浓度测量值,单位为十亿分之一原子比(ppba);

C_{Al} ——测量点的铝浓度测量值,单位为十亿分之一原子比(ppba);

C_{As} ——测量点的砷浓度测量值,单位为十亿分之一原子比(ppba)。

上式中假定磷在(100~5 000) $\Omega \cdot cm$ 电阻率范围内的转换因子近似于 85,见 GB/T 13389。用光致发光或低温红外获得硼、砷、铝的浓度值(见 13.3.2 和 13.3.3)。用这些数值和电阻率来计算磷含量值,并通过式(4)计算得出磷元素的体平均值。

13.3.6 碳的计算——按 12.6.3.3 中描述的方法以及 13.2 中描述的步骤计算碳含量。

14 精度和偏差

14.1 在第 11 章中,讨论了使用监控棒监测样品制备、腐蚀过程及区熔过程的杂质干扰。表 1 中的数据是用从同一炉多晶硅棒中钻取的 15 支样芯、经过近一年的重复性测试实验得出的。所有样品都是使用新配制的混合酸腐蚀剂,按相同的步骤腐蚀。硼和磷含量用低温红外光谱法测量,碳含量用常温红外光谱法测量。在 GB/T 24581 中硼、磷的测试误差为 $\pm 10\%$ (R1S);在 GB/T 1558 中碳的测试误差为 $\pm 12.5\%$ (R1S)。

表 1 重复性测试实验结果

测量元素	碳/ppma	磷/ppba	硼/ppba
平均值	0.11	1.70	0.11
标准偏差(S)	0.01	0.16	0.01
相对误差(R1S)/%	9.97	9.34	9.60

14.2 为了比较不同实验室的样品制备、腐蚀工艺和区熔工艺,将一支多晶硅棒切成三段,分别送三个不同的实验室,按照本标准规定的步骤,在各自的实验室进行样品制备、腐蚀、区熔,然后用低温红外光谱法测量。测试数据见表 2。

表 2 不同实验室测试数据比较

测量元素	磷/ppba	硼/ppba
实验室 A	0.21	0.02
实验室 B	0.24	0.02
实验室 C	0.21	0.06

15 关键词

区熔单晶生长、光谱分析、多晶硅、多晶硅评价、杂质、污染、单晶硅、分凝系数。

附录 A
(资料性附录)

本标准章条号与 SEMI MF1723-1104 章条编号对照

表 A.1 本标准章条号与 SEMI MF1723-1104 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 SEMI MF1723-1104 章条编号
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15

中华人民共和国
国家标准
用区熔拉晶法和光谱分析法评价
多晶硅棒的规程
GB/T 29057—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

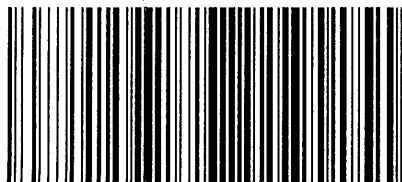
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 28 千字
2013年6月第一版 2013年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-46636 定价 21.00 元



GB/T 29057—2012

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107