

典型分解炉中硅烷分解沉积速率的研究

罗 列, 姚晓晖, 姚奎鸿

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 研究在典型硅烷分解炉中硅烷分解沉积多晶硅的沉积速率。硅烷分解沉积多晶硅实验在硅棒表面温度 790~900℃、炉内气压 5×10^4 Pa 条件下, 探讨硅棒温度、硅烷流速与沉积速率的关系。结果显示: 沉积反应活化能 53.4kJ/mol。并与真空条件下沉积硅的过程进行对比, 提出在典型硅烷分解炉中提高多晶硅沉积速率的可能途径。

关键词: 硅烷; 多晶硅; 沉积速率
中图分类号: TN304.12 **文献标识码:** A

0 引 言

以硅烷作为中间介质制造高纯度硅的技术简称硅烷法^[1], 高纯、高效、低耗、低污的优点使其具有很大发展潜力。硅烷分解是硅烷法的关键步骤, 提纯后的硅烷气体在硅烷分解炉中分解沉积出多晶硅, 分解炉中的沉积过程决定产品的质量和成本。

目前, 多晶硅制造技术主攻方向之一是降低能耗。由硅烷制造多晶硅其降低能耗的关键是提高沉积速率。硅烷在高温表面分解时伴随的气相反应产生硅粉, 限制了沉积速率的提高, 也对沉积晶体的质量带来不良影响, 成为制约硅烷法发挥优点的障碍。

至今, 就硅烷分解沉积硅的过程已有很多研究^[2-4], 但大多是针对真空或低压的条件。本文研究典型分解炉条件下的硅烷分解沉积多晶硅的过程, 探讨硅棒温度、硅烷流速与沉积速率的关系, 为设计新型分解炉提高沉积速率提供实验依据。

1 实 验

实验采用图 1 所示的硅烷分解炉, 为垂直筒形反应器。反应器炉壁通循环水冷却; 硅棒通直流电加热, 温度控制在 $((790\sim900)\pm2)^\circ\text{C}$; 硅棒表面的温度用红外高温计测量。电子级硅烷(5N)进气通过质量流量控制器, 按炉内气氛状况精确调节; 出气通过精密针形阀调节, 维持反应器内气压恒定

(50 ± 1) kPa。整个反应过程缓慢进行, 所有测定取稳定数据。

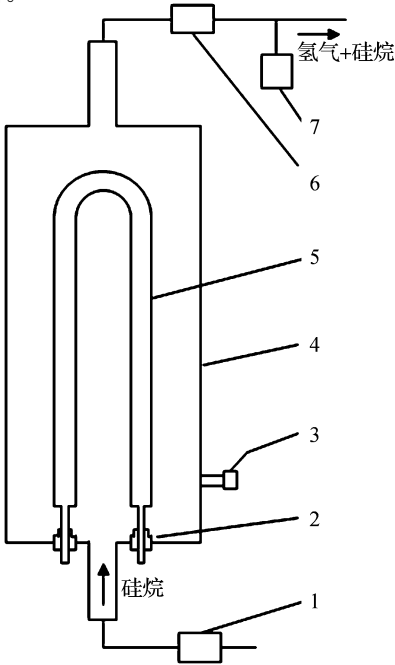


图 1 垂直筒型硅烷分解反应器示意
1. 质量流量控制器; 2. 电极; 3. 压力传感器; 4. 水冷筒壁;
5. 高温硅棒; 6. 针型调节阀; 7. 气相色谱仪

通入反应器的硅烷, 绝大部分分解生成多晶硅棒, 少量分解生成硅微粉, 微量未反应的硅烷随尾气排出。反应结束后, 称量产物, 得到微粉与棒增重的平均比率为 $(1.7\pm0.2)\%$ 。出口气体由气相色谱仪

分析,硅烷的体积分数为 $(1\pm0.1)\%$ 。扣除生成微粉和未分解部分,其平均转化率可用下式计算:

转化率=多晶硅沉积质量 / 硅烷的进气质量。

2 结果和分析

2.1 沉积速率

沉积过程平稳进行,假设过程中的转化率即为平均转化率 X 。随着反应的进行,硅棒直径不断增加, t 时刻的硅棒直径 D_t 由这时硅烷总进气质量来计算:

$$D_t=\sqrt{\frac{4m_tX}{\rho\pi L}}$$

其中, L 为硅棒的长度, m_t 为 t 时刻硅烷总进气质量, ρ 为硅的密度 2.33 g/cm^3 。单位时间内半径的变化即沉积速率为:

$$r_{si}=\Delta D/2$$

其中 r_{si} 为沉积速率, ΔD 为单位时间内直径的变化。实验测定了不同硅棒表面温度的沉积速率(图 2)。

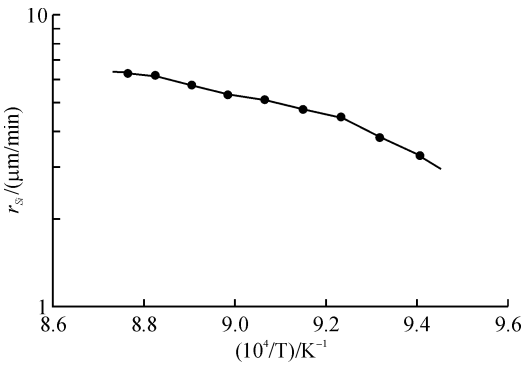


图2 沉积速率与硅棒表面温度的关系

本实验硅棒表面温度范围从 790°C 到 900°C ,图 2 可见,沉积速率随温度的增加(T^{-1} 的减小)不断提高,但沉积速率的变化趋势并不完全一致。在 790 到 810°C 之间,曲线斜率较大,反应总活化能为 146.23 kJ/mol ;在 810 到 900°C 之间,曲线斜率较小,总活化能为 62.67 kJ/mol 。

2.2 反应速率常数

Joyce^[2]的实验表明硅烷异相沉积反应为一级反应,根据一级反应速率方程可以得到:

$$\ln n_t = -kt + \ln n_0$$

其中, n_0 为硅烷初始量, n_t 为反应 t 时刻后剩余硅烷量, k 为沉积反应速率常数。由于炉内存在强烈自然对流,假定通入的硅烷立即和炉内气体混合均匀。将反应速率常数与之对应的反应温度绘制曲线,得到阿伦尼乌斯曲线(见图 3)。

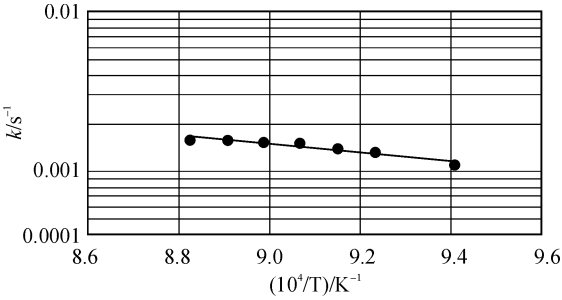


图3 反应速率常数与硅棒表面温度的关系

对图 3 中曲线进行拟合,得到阿伦尼乌斯方程:

$$k=5.065\times10^{-1}\exp(-53400/RT)$$

其中, R 是气体常数 8.31 J/mol ,沉积反应活化能为 53.4 kJ/mol 。

3 讨论

硅烷分解炉中进行化学气相沉积的过程,是硅烷气体在高温的芯棒表面分解析出晶体硅,副产物氢气离开硅表面。然而,硅烷只要达到一定温度和浓度,在空间也会产生分解,产生微粉。在分解炉内,硅烷和氢气混合、紊流、扩散,处于辐射、传导、对流的温度场中,在表面和空间同时进行着化学气相反应,整个过程交互影响,形成一个非常复杂多变的反应体系^[5]。传统的仿西门子分解炉,随沉积硅棒直径的增大,炉内气温增高,微粉增多,结晶变差,因此不得不降低进气量,从而降低硅烷浓度,结果导致沉积速率越来越低,能耗增大。

Joyce 等^[2]通过研究硅烷分解沉积硅外延薄膜,指出沉积过程与衬底温度有关: $1\text{ }100^{\circ}\text{C}$ 以上时,沉积速率由输运过程控制; $1\text{ }100^{\circ}\text{C}$ 以下则由反应速率控制。并提出沉积反应为一级反应。Farrow 等^[3]进一步通过基团分析,肯定了沉积过程是一级反应。

将本实验的沉积速率与 Joyce^[2] 和 Farrow^[3] 的结果比较(见图 4)。分析图 4 可见,在 810°C 以上,反应总活化能与 Farrow 的结果一致;在 810°C 以下,反应总活化能接近 Joyce 的结果。这可能是在所测定的硅棒表面温度区域内,硅烷反应减缓使炉内硅烷浓度增高,微粉密度增高,硅烷进气流量调节偏低及温度读数偏低所致。

由阿伦尼乌斯方程求得的活化能为 53.4 kJ/mol ,这与 Farrow 的实验数据接近,但反应速率常数较 Farrow 和 Kojima^[4] 的结果偏小(图 5)。这可归因于实验条件的不同所产生的差异。本实验的硅棒被高速对流的气体所包围,在硅棒表面附近区域存在对流形成的边界层。边界层对硅棒表面附近的物质输运产生了影响:一方面,硅烷分子扩散只有通过边

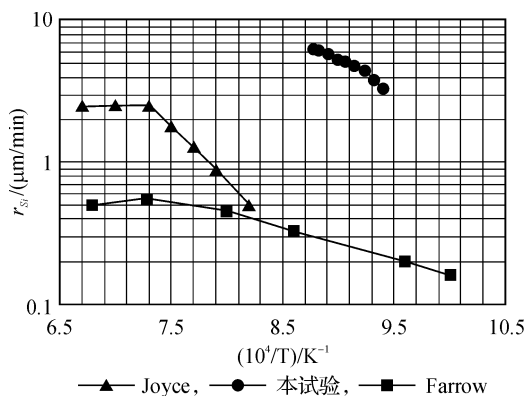


图 4 沉积速率和硅棒表面温度的关系对比
边界层才能到达硅棒表面,并与之碰撞发生反应;另一方面,反应生成的氢气,由于边界层内存在浓度梯度,不容易扩散出去。由此可知,在分解炉条件下,硅棒表面附近的状况对沉积过程有明显的影响。

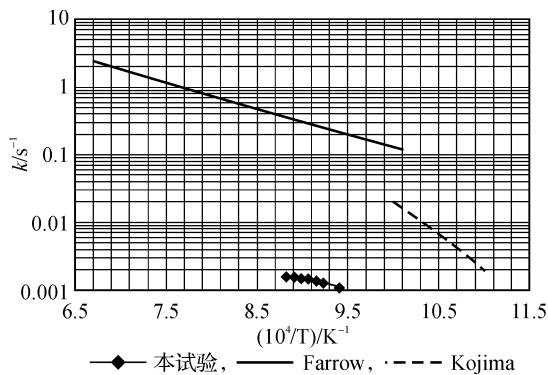


图 5 沉积反应速率常数对比
根据本实验得出的沉积反应活化能以及 Joyce 的结论,若提高硅棒表面温度到 1 100℃,沉积速率将可提高到 10 μm/min 以上,然而,在典型分解炉条件下,最高沉积速率无法达到由表面反应速率决定的高值。Joyce 的实验是在高真空状态下,而分解炉的硅棒处于硅烷和氢气的气氛中,分解炉内压力约 5×10⁴ Pa。混合气在炉内高速自然对流,当通过硅棒表面的高温空间时,混合气中的硅烷发生均相反应,生成微粉,微粉的增生会严重干扰硅棒生

长,甚至妨碍致密晶体的形成。为减少微粉的形成,不得不降低炉内硅烷的浓度,不得不降低硅棒表面温度,于是使硅的沉积速率降低。由尾气分析可知,分解炉内硅烷分压约为 1 467 Pa,远高于 Joyce 和 Farrow 的范围。由于存在形成微粉的温度限制,沉积速率不能增高,因此,在尽可能提高硅棒温度的同时,降低边界层厚度使气体温度降低,加快硅烷向表面的输运,抑制粉尘的产生,是提高沉积速率的可能途径。

4 结 论

多晶硅沉积速率随温度的升高不断提高,在 790~810℃,反应总活化能为 146. 23 kJ/mol;在 810~900℃,总活化能为 62. 67 kJ/mol。计算得到了适用于硅烷分解炉的硅棒表面反应阿伦尼乌斯表达式为: $k=5.065\times10^{-1}\exp(-53\,400/RT)$ 。

提高硅棒表面温度,同时加快硅烷到硅棒表面的输运,抑制微粉的形成,是进一步提高硅沉积速率的途径。

参考文献:

[1] Odden J O, Egeberg P K, Kjekshus A. From monosilane to crystalline silicon part 1: decomposition of monosilane at 690~830 K and initial pressure 0. 1~6. 6 MPa in a free space reactor[J]. Solar Energy Material & Solar Cells, 2005, 86: 165-176.
[2] Joyce B A, Bradley R R. Epitaxial growth of silicon from the pyrolysis of monosilane on silicon substrates [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1963, 110 (12): 1235-1240.
[3] Farrow R F C. The kinetics of silicon deposition on silicon by pyrolysis of silane[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(7): 899-907.
[4] Kojima T, Kinetic study of monosilane pyrolysis for polycrystalline silicon production in a fluidized bed [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1989, 22(6): 677-683.

Deposition Rate of Polycrystalline Silicon from Monosilane Phyrolysis

LUO Lie, YAO Xiao-hui, YAO Kui-hong

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper studies the deposition rate of monosilane pyrolysis. Experiment is performed in a typical chemical vapor deposition reactor in a temperature range of 790~900℃ and the pressure of 5×10⁴ Pa. It is examined on relationship of silicon rod temperature and gas flow rate to deposition rate during the decomposition process. The activation energy of deposition is estimated to be 53. 4kJ/mol. Compared with reported results on deposition in vacuum reactor, there are some possibilities to increase the deposition rate in a typical chemical vapor deposition reactor.

Key words: silane; polycrystalline silicon; deposition rate

(责任编辑: 张祖尧)