

Є.Я. Швець, перший проректор, к.т.н., професор
Ю.В. Головка, доцент, к.т.н.

ВИПАРОВУВАННЯ ЛЕТКИХ ДОМІШОК З РОЗПЛАВУ КРЕМНІЮ ПІД ЧАС ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ

Запорізька державна інженерна академія

На основе экспериментальных данных оценены скорости испарения летучих примесей фосфора и кислорода на разных стадиях процесса выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского.

На основі експериментальних даних оцінено швидкості випаровування летких домішок фосфору й кисню на різних стадіях процесу вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського.

Вступ. Монокристали кремнію *n*-типу провідності широко використовують для виготовлення інтегральних мікросхем, в тому числі, надвеликих і ультравеликих, а також різноманітних напівпровідникових приладів. Наприклад, останнім часом на основі *n*-кремнію розробляються конденсатори та польові транзистори із паладієвим затвором, що служать сенсорами аміаку [1]. Світова мікроелектронна промисловість виготовляє монокристали *n*-кремнію вирощуванням з розплаву за методом Чохральського з легуванням їх фосфором.

Важливим показником якості монокристалів кремнію є величина й розподіл по їхній довжині й перерізу концентрації як легуючої домішки фосфору, так і забруднюючої домішки кисню. Кисень у кремнії утворює твердий розчин впровадження, 95% його атомів розміщується у міжвузлових положеннях кристалічної решітки кремнію. Максимальна розчинність кисню у твердому розчині поблизу температури плавлення становить $5,2 \cdot 10^{24}$ ат/м³ [2]. У процесі остигання монокристала кремнію по закінченні його витягування з розплаву твердий розчин кисню стає пересиченим, і атоми кисню випадають із нього, утворюючи різного роду комплекси й мікродефекти структури. Ізольовані атоми кисню в решітці кремнію є електрично нейтральними. Проте, домішка кисню в монокристалі кремнію визначає поведження термодонорів, термостабільність часу життя носіїв заряду, ефективність процесів внутрішнього гетерування, а також збільшує опір кремнієвих пластин вигину [2,3]. За сучасними вимогами вміст кисню в монокристалах кремнію для мікросхем має не перевищувати $1 \cdot 10^{24}$ ат/м³ [4].

Управління концентрацією домішок фосфору й кисню під час вирощування монокристалів кремнію залишається актуальною задачею.

Стан питання. Концентрація домішки в монокристалі визначається її входженням з розплаву в тверду фазу в процесі кристалізації, яке прийнято характеризувати ефективним коефіцієнтом розподілу домішки *k*:

$$N_{me} = \frac{\gamma_{me}}{\gamma_p} \cdot k \cdot N_p, \quad (1)$$

де N_{me} , N_p – густина атомів домішки відповідно у твердій і рідкій фазах, ат/м³; γ_p , γ_{me} – відповідно густина зазначених фаз, г/м³.

Залежно від кінетики процесу кристалізації величина ефективного коефіцієнта *k* розподілу основних домішок в кремнії повинна перебувати в інтервалі $k_0 \leq k \leq 1$, де

k_0 – рівноважний коефіцієнт розподілу цієї домішки, що визначають безпосередньо за діаграмою стану «кремній-домішка» [5], тобто для фосфору $0,35 \leq k \leq 1$, а для кисню – $0,5 \leq k \leq 1$.

У процесі витягування з розплаву монокристала за методом Чохральського відбувається поступове накопичення в розплаві домішок, для яких $k < 1$, внаслідок їхнього відштовхування від фронту кристалізації до розплаву. Відповідно, це має призводити до збільшення концентрації домішок фосфору та кисню у розплаві, а отже, і в вирощуваному монокристалі. Проте і фосфор, і кисень є леткими домішками в розплаві кремнію, тому їх часткове випаровування має зменшувати вміст атомів даних домішок у розплаві. На практиці вміст фосфору та кисню змінюється за довжиною вирощуваного монокристала (тобто протягом процесу зростання) не однаково: фосфору – зростає, а кисню – зменшується. Таким чином, з експериментальних фактів випливає, що випаровування фосфору лише частково компенсує накопичення його атомів у розплаві, а випаровування кисню – перевершує.

На різних стадіях процесу вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського змінюється ряд технологічних факторів: швидкість витягування монокристала з розплаву, розподіл теплових і концентраційних потоків у тиглі, співвідношення між об'ємом і площею вільної поверхні розплаву. До того ж багато фізичних і технологічних факторів перебувають у складній взаємозалежності та взаємодії. Усе це впливає на розподіл домішок між рідкою, твердою та газовою фазами. Отже для управління концентрацією фосфору й кисню у вирощуваних монокристалах кремнію необхідно знати реальні значення швидкостей їх випаровування.

Постановка задачі. Для управління величиною концентрацій летких домішок фосфору та кисню в процесі вирощування та їх розподілу по довжині монокристала кремнію необхідно враховувати величину швидкості випаровування цих домішок. За промислових умов вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського безпосереднє вимірювання цих величин є неможливим.

Мета даної роботи – за допомогою математичного моделювання оцінити реальні величини швидкості випаровування фосфору й кисню з поверхні розплаву в процесі вирощування монокристала кремнію за промислових умов за експериментальними даними концентрації цих домішок у вирощеному монокристалі.

Математичне моделювання розподілу домішок в процесі зростання монокристала. Математичну модель розподілу домішки фосфору будуюмо за методом, розробленим нами раніше [6,7], на основі рівняння матеріального балансу домішки фосфору в процесі вирощування монокристала кремнію:

$$n_{pP}(g_k) = n_{pP}(g) + n_{m6P}(g) + n_{6unP}(g) , \quad (2)$$

де $n_{pP}(g_k)$ – кількість атомів фосфору в рідкій фазі на момент переходу від росту верхньої кінчної частини монокристала до його циліндричної частини, $n_{pP}(g)$ – кількість атомів фосфору після затвердіння частки розплаву g ; $n_{m6P}(g)$ – кількість атомів фосфору, що надійшли до монокристала; $n_{6unP}(g)$ – кількість атомів фосфору, що випарувалися з поверхні розплаву.

Математична модель розподілу фосфору в процесі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського має вигляд:

$$\left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \int_{g_k}^g \frac{v_{6unP}(g)}{v_p(g)} dg = \frac{N_{m6P}(g_k)}{k_P(g_k)} - \frac{N_{m6P}(g)}{k_P(g)} \cdot (1 - g) - \int_{g_k}^g N_{m6P}(g) dg , \quad (3)$$

де R, r – радіуси відповідно тигля та монокристала, м; g_κ – частка розплаву, що закристалізувалася на момент переходу від верхньої конічної частини монокристала до його циліндричної частини; $v_{\text{вун}P}(g)$ – швидкість випаровування фосфору, ат/м²·с; $v_p(g)$ – швидкість зростання (витягування) монокристала з розплаву, м/с; $N_{\text{м}6P}(g_\kappa), N_{\text{м}6P}(g)$ – концентрація (густина) атомів фосфору в монокристалі на початку циліндричної частини монокристала та на момент затвердіння частки розплаву g , ат/м³, відповідно; k_P – ефективний коефіцієнт розподілу фосфору.

Значення вихідної маси розплаву m_0 (потрібна для розрахунку g), радіусів тигля R та монокристала r , а також функція швидкості його зростання (витягування з розплаву) $v_p(g)$ відомі з умов експерименту. Концентрацію фосфору $N_{\text{м}6P}$ на різних ділянках монокристала вимірюють. Таким чином, рівняння (3) є рівнянням із двома невідомими: $k_P(g)$ і $v_{\text{вун}P}(g)$. Підставивши до рівняння (3) експериментальні значення $N_{\text{м}6P}(g)$ і $v_p(g)$ для двох близьких значень g , одержують систему із двох рівнянь, вирішивши яку, знаходять значення цих невідомих. Труднощі полягають у тому, що до розв’язання рівняння (3) невідомим є вид функціональних залежностей $k_P(g)$ і $v_{\text{вун}P}(g)$. Проте з аналізу технологічних умов процесу вирощування можна припустити, що, принаймні, для близьких значень g_i, g_{i+1} ці величини можна вважати постійними з досить малою похибкою:

$$\begin{aligned} \text{в інтервалі } g_i \leq g < g_{i+1} \quad k_P(g_i) &\approx k_P(g_{i+1}) = k_{iP} = \text{const}; \\ v_p(g_i) &= v_p(g_{i+1}) = v_{pi} = \text{const}; \\ v_{\text{вун}P}(g_i) &\approx v_{\text{вун}P}(g_{i+1}) = v_{\text{вун}Pi} = \text{const}. \end{aligned} \quad (4)$$

Під час використання такого припущення розв’язання системи рівнянь значно спрощується:

$$v_{\text{вун}Pi} = \frac{A_i(C_i B_{i+1} - C_{i+1} B_i)}{B_i(A_i B_{i+1} - A_{i+1} B_i)} - \frac{C_i}{B_i}, \quad (5)$$

$$\text{де } A_i = N_{\text{м}6P}(g_i) \cdot (1 - g_i); \quad B_i = \frac{(R_2 - r_2)}{v_{pi} \cdot r^2} \cdot (g_i - g_\kappa); \quad C_i = \frac{N_{\text{м}6P}(0)}{k_P(0)} - \int_{g_\kappa}^{g_i} N_{\text{м}6P}(g) dg.$$

Основним джерелом кисню в кремнії є кварцовий тигель, що розчинюється в процесі вирощування монокристала. Взаємодія розплаву кремнію та кварцу відбувається відповідно до реакції



Швидкість розчинення кварцового тигля суттєво залежить від стану його поверхні, вмісту домішок у кварці й розплаві та інтенсивності перемішування розплаву. Її значення немонотонно убуває зі збільшенням тиску в камері й залежить від природи й концентрації легуючої домішки в розплаві. Під час кристалізації атоми кисню перерозподіляються між рідкою, газовою та твердою фазами, тобто між розплавленим кремнієм, атмосферою робочої камери печі та вирощуваним кристалом. До атмосфери робочої камери кисень надходить у вигляді монооксиду кремнію, який випаровується з поверхні розплаву.

Рівняння матеріального балансу домішки кисню в процесі вирощування монокристала кремнію є аналогічним рівнянню для домішки фосфору (2), але містить ще один член, що враховує надходження атомів кисню до розплаву внаслідок розчинення внутрішньої поверхні кварцового тигля:

$$n_{pO}(g_k) + n_{розчO}(g) = n_{pO}(g) + n_{мвO}(g) + n_{вунO}(g) , \quad (7)$$

де $n_{pO}(g_k)$, $n_{pO}(g)$ – кількість атомів кисню в рідкій фазі перед початком зростання циліндричної частини монокристал та після затвердіння частки розплаву g ; $n_{розчO}(g)$ – кількість атомів кисню, що додатково надійшли до розплаву внаслідок розчинення кварцу тигля від початку зростання циліндричної частини монокристал до затвердіння частки розплаву g ; $n_{мвO}(g)$, $n_{вунO}(g)$ – кількість атомів кисню, що надійшли в монокристал і випарувалися з поверхні розплаву в складі молекул монооксиду кремнію за той самий час.

Математичну модель розподілу кисню в процесі вирощування монокристал кремнію за методом Чохральського можна подати як:

$$\left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \int_{g_k}^g \frac{v_{вунO}(g)}{v_p(g)} dg = \int_{g_k}^g \frac{v_{розчO}(g)}{v_p(g)} \cdot \left(\frac{R^2}{r^2} + \frac{2m_0 \cdot (1-g)}{\gamma_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot R} \right) dg + \frac{N(g_k)}{k_O(g_k)} - \frac{N_{мвO}(g)}{k_O(g_k)} \cdot (1-g) - \int_{g_k}^g N_{мвO}(g) dg , \quad (8)$$

де $v_{розчO}(g)$ – швидкість надходження атомів кисню до розплаву внаслідок розчинення кварцу тигля, ат/(м²·с); інші позначення є аналогічними рівнянню (3), але відносяться до кисню.

Модель (8) є рівнянням із трьома невідомими: $k_O(g)$, $v_{розчO}(g)$ і $v_{вунO}(g)$. Підставивши до рівняння (8) експериментальні значення $N_{мвO}(g)$ і $v_p(g)$ для трьох близьких значень g , одержують систему із трьох рівнянь, вирішивши яку, знаходять значення цих невідомих. Для розв'язання рівняння (8) невідомим є вид функціональних залежностей $k_O(g)$, $v_{розчO}(g)$, $v_{вунO}(g)$. Проте з аналізу технологічних умов процесу вирощування можна припустити, що, принаймні, для близьких значень g_{i-1} , g_i , g_{i+1} ці величини можна вважати постійними з досить малою похибкою; тобто в інтервалі $g_{i-1} \leq g < g_{i+1}$:

$$\begin{aligned} k_O(g_{i-1}) &\approx k_O(g_i) \approx k_O(g_{i+1}) = k_{Oi} = \text{const}; \\ v_{розчO}(g_{i-1}) &\approx v_{розчO}(g_i) \approx v_{розчO}(g_{i+1}) = v_{розчOi} = \text{const}; \\ v_{вунO}(g_{i-1}) &\approx v_{вунO}(g_i) \approx v_{вунO}(g_{i+1}) = v_{вунOi} = \text{const}; \\ v_p(g_i) &= v_p(g_i) = v_p(g_{i+1}) = v_{pi} = \text{const} \end{aligned} \quad (9)$$

З розв'язання системи рівнянь для трьох близьких значень g_{i-1} , g_i та g_{i+1} знаходять:

$$v_{вунO} = \frac{D_i \cdot (\alpha \cdot \theta - \beta \cdot \eta) - A_i \cdot (\varepsilon \cdot \theta - \beta \cdot \xi) + C_i \cdot (\varepsilon \cdot \eta - \alpha \cdot \xi)}{B_i \cdot (\alpha \cdot \theta - \beta \cdot \eta)} , \quad (10)$$

де $\alpha = A_i \cdot B_{i+1} - A_{i+1} \cdot B_i$; $\beta = C_i \cdot B_{i+1} - C_{i+1} \cdot B_i$; $\eta = A_{i-1} \cdot B_i - A_i \cdot B_{i-1}$;
 $\theta = C_{i-1} \cdot B_i - C_i \cdot B_{i-1}$; $\varepsilon = D_i \cdot B_{i+1} - D_{i+1} \cdot B_i$; $\xi = D_{i-1} \cdot B_i - D_i \cdot B_{i-1}$.
 $A_i = N_{мвO}(0) - N_{мвO}(g_i) \cdot (1 - g_i)$;

$$B_i = B_{i-1} + \left[\left(\frac{R^2}{r^2} + \frac{2m_0}{\gamma_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot R} \right) \cdot \frac{g_i - g_{i-1}}{v_p(g_i)} - \frac{m_0}{\gamma_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot R} \cdot \frac{(g_i^2 - g_{i-1}^2)}{v_p} \right];$$

$$C_i = C_{i-1} + \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \cdot \frac{g_i - g_{i-1}}{v_p}; \quad D_i = \int_{g_k}^{g_i} N_{mO}(g) dg. \quad (11)$$

Перевагою моделей (3) і (8) є врахування під час їх побудови змінювання протягом процесу вирощування монокристалу технологічних параметрів, що впливають на значення ефективних коефіцієнтів розподілу домішок k_P , k_O , швидкостей випаровування фосфору та кисню з поверхні розплаву $v_{\text{вип}P}(g)$, $v_{\text{вип}O}(g)$ та швидкості зростання (витягування з розплаву) монокристалу $v_p(g)$.

Експериментальна частина. Випаровування домішок фосфору та кисню з поверхні розплаву було досліджено для процесів вирощування семи монокристалів кремнію, легованих фосфором (концентрація на початку кристала $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), з кристалографічною орієнтацією $\langle 111 \rangle$, діаметром – 100 мм. Монокристали були вирощені за методом Чохральського за промислових умов у атмосфері аргону. Концентрацію в монокристалах електрично активних атомів фосфору визначали шляхом перерахунку відповідно до міжнародного стандарту [8] величини питомого електричного опору, вимірюного за чотирьохзондовим методом, а оптично активних атомів кисню – стандартним методом поглинання інфрачервоного випромінювання [9].

Розподіл концентрації домішок фосфору й кисню за довжиною монокристалу кремнію наведено на рис. 1.

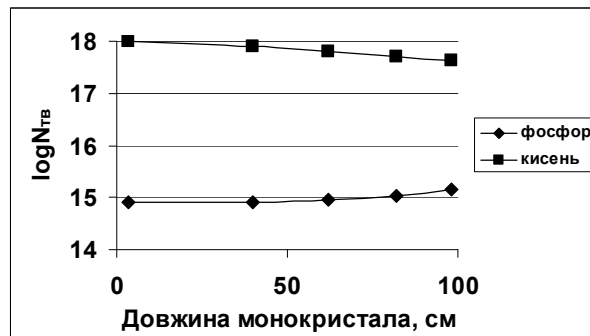


Рисунок 1 – Розподіл концентрації легких домішок за довжиною монокристалу кремнію

Швидкість випаровування фосфору й кисню з розплаву оцінювалися за даними рис. 1 з використанням моделей (3) і (8). За нуль довжини монокристалу обирали верхній переріз циліндричної частини монокристалу ($g = g_k$); враховували змінювання швидкості витягування монокристалу v_p на протязі процесу вирощування. Результати оцінювання (рис. 2) показують, що швидкість випаровування з поверхні розплаву атомів кисню майже на два порядки величини вище, ніж атомів фосфору.

Саме завдяки високій швидкості випаровування атомів кисню вміст кисню в розплаві, а тому у кожній новій порції вирощуваного монокристалу, поступово знижується на відміну від концентрації фосфору (див. рис. 1). Швидке випаровування переважає накопичення атомів кисню в розплаві, яке спричиняється дією інших двох факторів – відштовхуванням атомів кисню від фронту кристалізації до розплаву внаслідок того, що $k_O < 1$, та безперервного розчинення кварцу тигля в розплаві

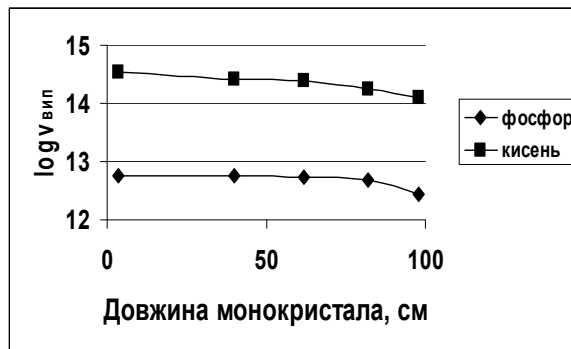


Рисунок 2 — Швидкість випаровування летких домішок на різних стадіях вирощування монокристала кремнію

Як видно з рис. 2, швидкість випаровування і фосфору, і кисню (в складі молекул монооксиду кремнію) з поверхні розплаву на протязі процесу вирощування зменшується майже в два рази. В відомих літературних джерелах подібні факти відсутні, можливо тому, що досі не було можливості визначати цю фізичну величину в ході всього процесу вирощування. Можна припустити, що виявлене суттєве зменшення величини цього параметру масообміну летких домішок наприкінці процесу вирощування пов'язане зі зменшенням температури стінок кварцового тигля, що обумовлено вимушеним значним переміщенням тигля вверх відносно нагрівача на цій технологічній стадії, а також з поступовим зменшенням обсягу розплаву. Про підвищення ступеню переохолодження поверхневого шару розплаву кремнію наприкінці процесу вирощування свідчить той експериментальний факт, що наприкінці вирощування навіть стає можливою паразитна кристалізація розплаву на стінках тигля.

Висновки. Розроблені математичні моделі розподілу між рідкою, твердою та газовою фазами домішок фосфору й кисню в кремнії дали змогу оцінити величини та дослідити їх змінювання на протязі процесу вирощування монокристалів кремнію та швидкостей випаровування з поверхні розплаву атомів фосфору й кисню. Оцінювання показало, що швидкість випаровування з поверхні розплаву кремнію атомів кисню майже на два порядки величини вище, ніж атомів фосфору.

Вперше спостережуване зменшення майже в два рази швидкостей випаровування атомів фосфору й кисню з поверхні розплаву кремнію на протязі процесу вирощування монокристала за методом Чохральського пов'язане з поступовим змінюванням кінетики руху розплаву внаслідок змінювання співвідношення між об'ємом розплаву та площею його вільної поверхні, а також змінюванням умов підведення теплоти до стінок тигля.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сенсоры аммиака на основе диодов Pd – n-Si / В. И. Балюба, В. Ю. Грицык, Т. А. Давыдова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Том 39. – Вып. 2. – С. 285-288.
2. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоний [и др.] – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.
3. Carbon-related defects in silicon / P. J. Drevinsky, C. E. Cafer, L. C. Kimerling, J. L. Benton // Defect control in semiconductors. – Amsterdam: Elsevier, 1990. – Vol. 1. – P. 341-345.
4. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников: [учебник для студ. вузов] / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
5. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1982. – 312 с.

6. Швец Е. Я. Определение эффективного коэффициента распределения примеси при выращивании монокристалла / Е. Я. Швец // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 4. – С. 31-35.
7. Швец Е. Я. Исследование распределения углерода между расплавом, твердой и газовой фазами в процессе выращивания монокристаллов кремния / Е. Я. Швец, Ю. В. Головкин // Металлургия (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – Вип. 17. – С. 104-108.
8. Standard practice for conversion between resistivity and dopant density for boron-doped, phosphorus-doped, and arsenic-doped silicon: F 723-99. – Philadelphia: Annual book of ASTM Standards. Vol. 10.05, 1999.
9. Standard test method for interstitial atomic oxygen content of silicon by infrared absorption: F 1188-00. – Philadelphia: Annual book of ASTM Standards. Vol. 10.05, 2000.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2009 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний