

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

ОЦІНЮВАННЯ ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ КВАРЦУ ТИГЛЯ ПІД ЧАС ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

За експериментальними даними оцінено величину швидкості розчинення кварцу тигля на різних етапах вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського за умов промислового виробництва.

По експериментальным данным оценена величина скорости растворения кварца тигля на разных этапах выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского в условиях промышленного производства.

Вступ. Значення концентрації домішки кисню в монокристалах кремнію є важливим показником їх якості. Згідно до сучасних вимог вміст кисню в монокристалах кремнію для мікросхем має не перебільшувати $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1]. Різні виробники сонячних елементів ставлять різні вимоги до допустимого інтервалу вмісту кисню в монокристалах кремнію: широкий – $(5 \dots 9) \cdot 10^{17}$ і вузькі – $[(5 \dots 7) \text{ і } (9 \dots 10)] \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Управління концентрацією кисню в заданих споживачем межах є актуальною задачею під час виробництва монокристалів кремнію.

Стан питання. Основним джерелом кисню в монокристалах кремнію, що вирощуються за методом Чохральського, є розчинення поверхні кварцового тигля, яка контактує з розплавом кремнію. Тому для управління концентрацією кисню у вирощуваних монокристалах кремнію необхідно враховувати швидкість розчинення кварцового тигля. З літератури відомі оцінки цієї швидкості за різних умов: у вакуумі за тиску 0,007 Па $v_{\text{розч. SiO}_2} = 6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год.})$, в атмосфері гелію за тиску 152 кПа – $2 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год.})$, в атмосфері аргону за тиску 1,1...1,6 кПа – $1,3 \dots 1,5 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год.})$ [2]. Але наведені дані стосуються умов, що передують процесу вирощування, та тому їх можна використовувати тільки для грубого оцінювання швидкості розчинення кварцового тигля під час вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського.

В процесі вирощування монокристала взаємодія розплаву кремнію із кварцом SiO_2 призводить до утворення монооксиду кремнію (SiO). Частина утворюваного монооксиду уноситься висхідними потоками розплаву до його поверхні й випаровується. Частина монооксиду кремнію, що залишається в розплаві, є джерелом надходження атомів кисню до монокристала. Інтенсивність масообміну на границі «розплав – тигель», швидкість реакції між розплавом і кварцовим тиглем, а також насичення висхідних потоків розплаву моно оксидом кремнію визначаються кінетикою руху розплаву, що обумовлена дією вимушеної конвекції. Характер конвекції в розплаві визначається умовами його перемішування й залежить від маси розплаву та площі його вільної поверхні. Швидкість розчинення кварцового тигля суттєво залежить також від стану його внутрішньої поверхні й природи та концентрації легуючої домішки в розплаві. Всі перераховані фактори змінюються під час вирощування монокристалів. Тому для ефективного управління концентрацією

кисню у вирощуваних монокристалах кремнію необхідно знати реальні значення швидкості розчинення кварцового тигля безпосередньо під час вирощування монокристалів.

Постановка задачі. Задача даного дослідження – оцінити за експериментальними даними величину швидкості розчинення кварцу в розплаві кремнію на протязі вирощування монокристала кремнію за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджено 12 монокристалів кремнію, що були вирощені за методом Чохральського в установках типу «Редмет–30» у атмосфері аргону. Монокристали призначені для сонячної енергетики, леговані бором (концентрація на початку кристала $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) та мають кристалографічну орієнтацію $\langle 100 \rangle$ і діаметр 135 мм. Узагальнені експериментальні результати розподілу домішки кисню за довжиною монокристалів кремнію наведено на рис. 1.

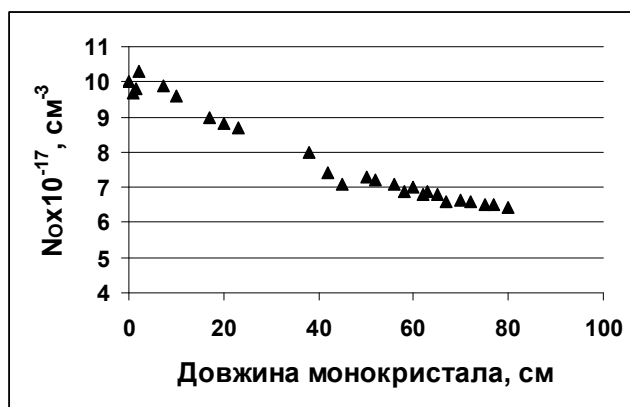


Рисунок 1 – Розподіл щільності атомів кисню за довжиною у 12 монокристалах кремнію, призначених для сонячної енергетики

Як видно з рис. 1, концентрація домішки кисню за довжиною монокристала зменшується. Змінювання концентрації кисню у вирощуваному монокристалі є результатом її змінюванні в розплаві внаслідок одночасної дії трьох факторів на протязі кристалізації кремнію. Два фактори мають призводити до збільшення концентрації кисню – це відштовхування атомів кисню від фронту кристалізації до розплаву внаслідок того, що ефективний коефіцієнт розподілу кисню між твердою й рідкою фазами кремнію складає $k < 1$, а також безперервне розчинення кварцу тигля в розплаві. Третій фактор – випарювання монооксиду кремнію з поверхні розплаву призводить до зменшення вмісту кисню в розплаві, а тому в кожній новій порції вирощуваного монокристала. Характер експериментально встановленого розподілу концентрації кисню за довжиною вирощуваного монокристала свідчить, що за реальних умов вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського дія третього фактора переважає над сумарною дією двох перших.

Нами було розроблено математичну модель масообміну кисню в процесі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського [3,4] на основі матеріального балансу атомів кисню, що містяться в вихідному розплаві, надходять в розплав із кварцу тигля та в монокристал – із розплаву, а також випаровуються з розплаву в формі двооксиду кремнію:

$$\frac{N_{me}(g)}{k(g)} \cdot (1-g) + \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \int_{g_k}^g \frac{v_{unSiO}(g)}{v_p(g)} dg - 2 \int_{g_k}^g \frac{v_{poz4SiO_2}(g)}{v_p(g)} \left(\frac{R^2}{r^2} + \frac{2m_0 \cdot (1-g)}{\gamma_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot R} \right) dg =$$

$$= \frac{N_{me}(0)}{k(0)} - \int_{g_k}^g N_{me}(g) dg, \quad (1)$$

де $N_{me}(g)$ – щільність атомів кисню в перерізі монокристала на момент затвердіння частки розплаву g , ат/см³; $k(g)$ – ефективний коефіцієнт розподілу кисню між твердою й рідкою фазами; R і r – радіуси тигля й циліндрової частини монокристала, відповідно, см; $v_{розчSiO_2}$ – швидкість надходження атомів кисню до розплаву внаслідок розчинення кварцового тигля, молекул·см⁻²·с⁻¹; $v_{вунSiO}(g)$ – швидкість випаровування монооксиду кремнію, молекул·см⁻²·с⁻¹; $v_p(g)$ – швидкість зростання (витягування з розплаву) монокристала; m_0 – маса розплаву на момент вирощування верхнього перерізу циліндрової частини монокристала, г; γ_p, γ_{me} – щільність розплаву та монокристала кремнію, відповідно, г·см⁻³.

Модель (1) є рівнянням із трьома невідомими – $k(g)$, $v_{розчSiO_2}(g)$ і $v_{вунSiO}(g)$. Підставляючи в рівняння (1) експериментальні значення $N_{me}(g)$ і $v_p(g)$ для трьох близьких значень g , одержують систему із трьох рівнянь. Вирішення зазначеної системи рівнянь дозволить знайти значення цих невідомих. Алгоритм розв’язання цієї системи рівнянь наведено у роботі [4].

Переваги розробленої математичної моделі для визначення фізичних величин, що характеризують розподіл домішки кисню під час вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського:

- під час її побудови величини ефективного коефіцієнта розподілу $k(g)$, швидкості випаровування монооксиду кремнію з поверхні розплаву $v_{вунSiO}(g)$, швидкості розчинення кварцу тигля в розплаві $v_{розчSiO_2}$ та швидкості витягування монокристала з розплаву $v_p(g)$ розглядаються як функції частки закристалізованого розплаву g , яка є опосередкованим показником усього комплексу технологічних факторів, що змінюються на протязі процесу вирощування монокристала;

- під час розв’язання рівняння (1) використовують тільки табличні величини γ_p і γ_{me} та дані стандартного контролю якості монокристала, що здійснюють за промислових умов вирощування монокристалів кремнію;

- для оцінювання величин k , $v_{вунSiO}$, $v_{розчSiO_2}$ не використовують фізичні параметри, що неможливо вимірювати за конкретних умов промислового виробництва: градієнти концентрацій домішки та ширину дифузійного шару на границі розподілу розплав – кристал тощо.

Модель (1) дозволяє за даними стандартного контролю якості монокристала кремнію визначити реальні для промислових умов його вирощування значення трьох параметрів: ефективного коефіцієнта розподілу кисню, швидкостей розчинення кварцу тигля в розплаві й випаровування монооксиду кремнію з поверхні розплаву.

За допомогою розробленої математичної моделі розподілу домішки кисню, з використанням експериментальних даних кривої $N_o = N_o(L)$ (L – довжина циліндрової частини монокристала), що подано на рис. 1, розраховано швидкості розчинення кварцу в розплаві кремнію $v_{розчSiO_2}$ і випарювання монооксиду кремнію з поверхні розплаву $v_{вунSiO}$ протягом зростання монокристала (рис. 2).

Як видно з наведених експериментальних даних (рис. 2), швидкість розчинення кварцу тигля в розплаві кремнію є практично незмінною протягом вирощування

більшої частини монокристала кремнію, що узгоджується з літературними даними [2]. Можна припустити, що спостереження невеликого зменшення величини коефіцієнту масообміну кисню наприкінці процесу вирощування пов'язане із зниженням температури стінок кварцового тигля, яке обумовлено вимушеним значним переміщенням тигля уверх відносно нагрівача на цій технологічній стадії.

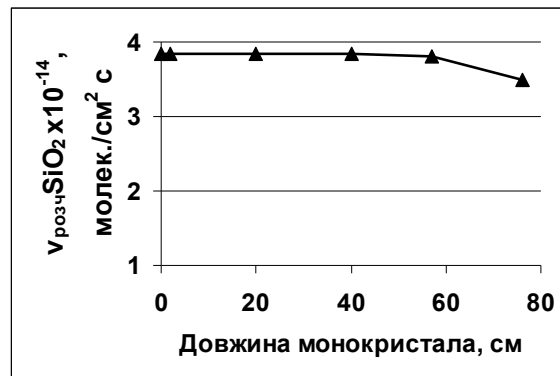
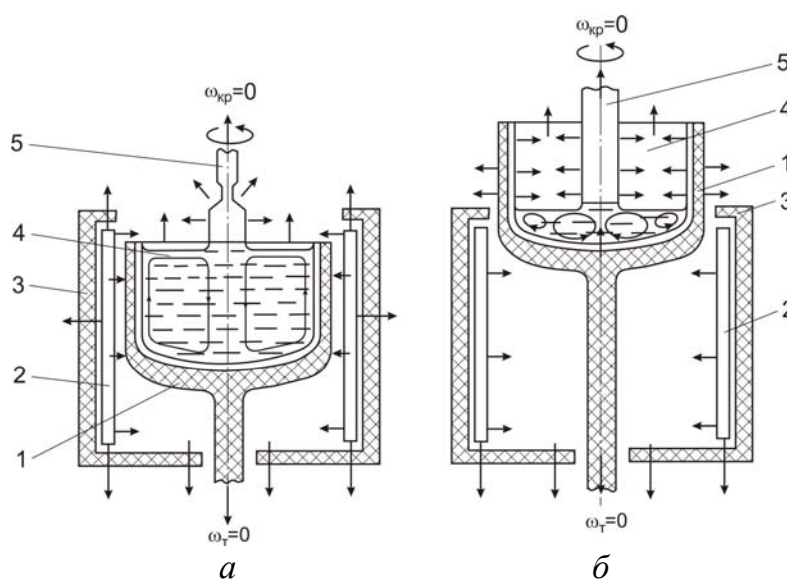


Рисунок 2 – Змінювання швидкості розчинення кварцу тигля в розплаві кремнію в процесі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського

Внаслідок зменшення температури стінок тигля на практиці спостерігається також підвищення ступеню переохолодження поверхневого шару розплаву кремнію, так що наприкінці процесу вирощування стає можливою паразитна кристалізація розплаву на стінках тигля.

Другою причиною зменшення швидкості розчинення кварцу тигля в розплаві може бути змінювання кінетики руху розплаву, що обумовлена дією теплової та змущеної конвекції, внаслідок переміщення тигля уверх, а також поступового зменшення обсягу розплаву. Характер вимушеної конвекції в розплаві залежить від його обсягу. Відомо [2,5], що теплові потоки в кристалі й розплаві для початкової й кінцевої стадій процесу вирощування суттєво відрізняються. При перемішуванні розплаву в ньому виникають спадні й висхідні потоки (рис. 3).



1 - тигель із підставкою; 2 - нагрівач; 3 - екранування; 4 - розплав; 5 - монокристал.
а - початок процесу вирощування; б - закінчення процесу вирощування

Рисунок 3 – *Теплові потоки в кристалі й розплаві при вирощуванні кристалів за методом Чохральського [2]*

Висхідні потоки розплаву, що рухаються вздовж стінок тигля, внаслідок розчинення кварцу насичуються монооксидом кремнію. Під час руху потоків від стінок тигля до фронту кристалізації значна кількість монооксиду кремнію випаровується, а та його частина, що залишилася, транспортується під зростаючий кристал. Внаслідок складної взаємодії збагачених монооксидом кремнію потоків з потоками, обумовленими тепловою конвекцією, виникають результуючі потоки розплаву поблизу фронту кристалізації, що рухаються від його периферії до центра.

Як видно з порівняння рис. 3,а та рис. 3,б, наприкінці процесу вирощування довжина шляху потоків розплаву, що збагачуються розчиненим киснем, зменшуються порівняно з початком процесу вирощування. Тому транспорт атомів кисню від стінок тигля до розплаву зменшується, концентрація продукту розчинення кварцу збільшується та реакція сповільнюється.

Висновки. За експериментальними даними за допомогою математичного моделювання оцінено величину швидкості розчинення кварцу тигля в розплаві кремнію на різних стадіях процесу вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського. Встановлено, що швидкість розчинення кварцу тигля в розплаві кремнію є практично незмінною протягом вирощування більшої частини монокристала та дещо зменшується тільки наприкінці процесу вирощування. У відомих літературних джерелах подібний факт відсутній, можливо тому, що досі не було можливості визначати цю фізичну величину в ході усього процесу вирощування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Проспект фірми МЕМС, 1994-1995. – 12 с.
2. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоный [и др.] / Под ред. Ю. Н. Тарана. – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.
3. Головка Ю. В. Определение параметров массообмена кислорода в процессе выращивания монокристаллов кремния / Ю. В. Головка // Материалы 4-ой международной молодежной научно-технической конференции «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ-2008». 21-25 апреля 2008 г. – Севастополь. – С. 184.
4. Швец Е. Я. Исследование массообмена кислорода в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского / Е. Я. Швец, Ю. В. Головка // Теория и практика металлургии. – 2008. – №4-5 (65). – С. 3-7.
5. Егоров С. Г. Влияние движения расплава на толщину диффузионного слоя при выращивании монокристаллов кремния методом индукционной бестигельной плавки / С. Г. Егоров, И. Ф. Червоный, Е. Я. Швец // Теория и практика металлургии. – 2005. – № 4-5 (47-48). – С. 100-104.

Стаття надійшла до редакції 28.05.2010 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний