

ВПЛИВ КОНСТРУКТИВНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ТЕПЛОГО ВУЗЛА НА ВМІСТ КИСНЮ У МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

Експериментально досліджено вплив маси расплава в тиглі і конструктивних особливостей теплового вузла, використаних при вирощуванні монокристалів кремнію по методу Чохральського, на вміст домішки кисню в кристалах.

Експериментально досліджено вплив маси расплаву в тиглі та конструктивних особливостей теплового вузла, що використовують під час вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського, на вміст домішки кисню у кристалах.

Вступ. Величина концентрації забруднюючої домішки кисню у монокристалах кремнію є важливим показником їх якості.

Кисень у кремнії утворює твердий розчин впровадження, 95 % його атомів розміщується в міжвузлових положеннях кристалічної решітки кремнію. Максимальна розчинність кисню у твердому розчині становить [1] за температури 1170 К – $2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, за температури 1270 К – $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 1370 К – $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 1470 К – $1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а за температури плавлення – $5,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Вирощування монокристала за методом Чохральського ґрунтується на безперервному витягуванні з расплаву затравки разом з закристиалізованою фазою. В той час, коли на межі рідкої та твердої фаз продовжується кристалізація, верхня частина монокристала, що вирощується, вже остигає. Зі зниженням температури у верхній частині монокристала твердий розчин кисню в кремнії стає перенасиченим; атоми кисню випадають з нього, утворюючи різноманітні комплекси та дефекти структури. Форма та склад таких комплексів і дефектів за участю кисню в решітці кремнію залежать від природи й концентрації легуючих та забруднюючих домішок у кристалі, типу та концентрації власних точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів кремнію), величини й знаку деформацій кристалічної решітки, а також від термічної історії кристалу.

Ізольовані атоми кисню в решітці кремнію є електрично нейтральними. У результаті термічних обробок кристала (як у процесі його вирощування, так і під час виготовлення приладів) атоми кисню, взаємодіючи між собою та з іншими домішками й дефектами, ускладнюють електрично активні комплекси – термодонори [1,2]. Висока концентрація термодонорів утрудняє одержання заданого питомого електричного опору монокристала. Кисень сприяє досягненню в монокристалі високих значень часу життя нерівноважних носіїв заряду $\tau_{н.н.з.}$, збільшує опір пластин вигинанню [1]. Надзвичайно важливою особливістю поведінки кисню у кремнії є його участь разом з вуглецем у процесах внутрішнього гетерування, що широко використовують у сучасній технології надвеликих інтегральних схем.

Відповідно до сучасних вимог вміст кисню в монокристалах кремнію для мікросхем має не перевищувати $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3]. У монокристалах кремнію для сонячних елементів розрізняють три інтервали вмісту кисню: низький – $(5 \dots 7) \cdot 10^{17}$, середній – $(7 \dots 9) \cdot 10^{17}$ і високий – $(9 \dots 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Управління концентрацією кисню в заданих межах є актуальним завданням під час виробництва монокристалів кремнію.

Основним джерелом кисню в монокристалах кремнію, вирощених за методом Чохральського, є розчинення поверхні кварцового тигля, що контактує з розплавом кремнію. Взаємодія розплаву кремнію та кварцу відбувається відповідно до реакції:



Монооксид кремнію (SiO), що утворюється в розплаві, уноситься висхідними уздовж стінок тигля потоками розплаву до фронту кристалізації, де значна кількість монооксиду випаровується. Частка монооксиду кремнію, що залишилася, розподіляється в розплаві внаслідок складної взаємодії спадних потоків. Інтенсивність масообміну на межі «розплав-тигель», швидкість реакції між розплавом і кварцовим тиглем, а також насичення висхідних потоків розплаву монооксидом кремнію визначаються кінетикою руху розплаву, обумовленою дією змушеної конвекції. Характер змушеної конвекції у розплаві визначається значенням частот обертання монокристала й тигля з розплавом і залежить від маси розплаву та площі його поверхні. Швидкість розчинення кварцового тигля істотно залежить також від стану його поверхні, вмісту домішок у кварці й інтенсивності перемішування розплаву; вона немонотонно убиває із збільшенням тиску в камері та залежить від природи й концентрації легуючої домішки в розплаві. У міру витягування монокристала зменшується маса розплаву та її відношення до площі поверхні випаровування, тому все більша частина монооксиду кремнію, що утворюється, уноситься з розплаву до газової фази. Тому зменшується концентрація кисню в розплаві й у фазі, що кристалізується. Як результат, уздовж довжини вирощуваного монокристала вміст кисню помітно знижується під час переходу від верхньої частини до нижньої.

З вище викладеного слідує, що будь-які технологічні фактори, які впливають на характер конвективних потоків у розплаві, впливають і на вміст кисню в вирощуваному монокристалі кремнію. Зокрема, експериментально встановлено [1,4], що положення тигля в нагрівачеві під час вирощування монокристала значно впливає на однорідність розподілу кисню в кристалі. Маса вихідного розплаву й різниця між діаметрами тигля та вирощуваного кристала повинні впливати на частку монооксиду кремнію, що випаровується з розплаву. До того ж необхідно враховувати, що процес вирощування монокристала за методом Чохральського є багатофакторним, причому багато факторів перебувають у складній взаємозалежності та взаємодії.

Отже, поряд з теоретичним аналізом масообміну в розплаві необхідно експериментальне дослідження впливу конкретних технологічних умов на вміст кисню у вирощених монокристалах кремнію.

Постановка завдання. Завдання даного дослідження – визначити вплив діаметра тигля та його положення в нагрівачеві, а також маси вихідного завантаження на вміст кисню в монокристалах кремнію, вирощених за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджено 203 монокристала кремнію марок КДБ 0,5-1,7/10 і КДБ 0,5-2,0/12 діаметром 135 мм із кристалографічною орієнтацією {100}. Усі кристали призначено для сонячної енергетики та були вирощені за методом Чохральського за промислових умов з використанням установок типу «Редмет-30» з однотипної сировини. Маса завантаження: 32 кг – 158 процесів вирощування; 35 кг – 45 процесів.

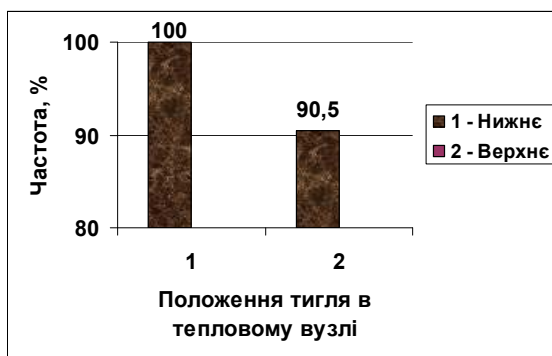
Монокристали вирощено за двома різними положеннями тигля у тепловому вузлі печі: звичайному (у верхній частині ростової камери) – 139 кристалів і «заглибленому» положенні (в нижній частині ростової камери) – 64 кристала. Тепловий вузол із «заглибленим» тиглем дозволяє сягати такого перерозподілу температури в обсязі розплаву, який зменшує викривлення фронту кристалізації, знижує радіальний

температурний градієнт у кристалі, та унеможливорює паразитну кристалізацію на стінках тигля. Випробування показали [5], що завдяки такій модернізації теплового вузла енергетичні витрати на процес вирощування монокристала кремнію зменшилися на 43 %.

Плавки проводили у тиглях із природного кварцу марки FV діаметром 330 мм – 182 процеси та діаметром 356 мм – 21 процес. Концентрацію оптично активних атомів кисню в монокристалі кремнію вимірювали стандартним методом поглинання інфрачервоного випромінювання [6] з використанням інфрачервоного спектрофотометра ВЕКТОР 22 фірми «Вюкер».

Вимірювання показали, що концентрація кисню в досліджених монокристалах, у тому числі й вирощених при використанні однакових теплових вузлів, тиглів і сировини, має значну розбіжність. Проте, простежуються тенденції статистичної залежності концентрації кисню від технологічних факторів.

Оскільки споживачі сонячного монокристалічного кремнію обмежують концентрацію кисню в ньому тільки максимального значення ($[O] \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а вміст кисню монотонно знижується по мірі росту монокристала, то найбільше значення для споживачів має величина $[O]$ у верхньому (початковому) перерізі кристалів. На рис. 1 наведені гістограми частоти виконання умови, що вміст кисню $[O]$ в монокристалі кремнію має не перевищувати $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ у перерізі монокристалів, що відстоїть на 10 мм від початку їх циліндричної частини. Дані рис.1,а стосуються кристалів, що було вирощено з використанням тиглів діаметром 330 мм та завантаження 32 кг.



а



б

а - вирощених за різних положень тигля у тепловому вузлі;

б - з використанням тиглів різного діаметра та за різної маси завантаження

Рисунок 1 – Частота виконання умови $[O] \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ у верхньому перерізі монокристалів кремнію:

Видно, що концентрацію кисню нижчу за 10^{18} см^{-3} мають у своєму верхньому перерізі усі монокристали, вирощені при розташуванні теплового вузла в нижній частині печі, а при розташуванні у звичайному (верхньому) положенні – тільки 90,5 % кристалів.

Експериментальні дані щодо зниження вмісту кисню в верхній (початковій) частині вирощеного монокристалу залежно від положення тигля в нагрівачеві свідчать про суттєвий вплив конструктивних особливостей теплового вузла на теплові та конвективні потоки у розплаві.

При високому положенні тигля радіальний градієнт температури розплаву на його вільній поверхні є досить значним. Верхній шар розплаву при цьому необхідно підтримувати за більш високої температури, ніж увесь обсяг, щоб біля стінок тигля не відбувалася паразитна кристалізація. Внаслідок більш високої температури верхнього шару розплаву поверхня верхньої частини тигля, контактуюча з розплавом, розчинюється більшою мірою, ніж поверхня під товщею розплаву. Все це призводить до збагачення верхнього шару розплаву киснем, що надходить у вирощуваний кристал та обумовлює максимальну концентрацію в його верхній частині.

«Заглиблення» тигля в нагрівачеві призводить до більш однорідного розподілу температури в обсязі розплаву й, як наслідок, до меншої інтенсивності розчинення верхньої частини тигля та збагачення розплаву й вирощуваного кристалу киснем. Проте при цьому радіальний градієнт температури розплаву зменшується, та стійкість росту бездислокаційного монокристалу знижується. Тому положення тигля в нагрівачеві не можна змінювати у занадто широких межах.

Оскільки, як видно з рис. 1,а, розташування тигля в нижній частині теплового вузла печі поряд з економією витрат електроенергії забезпечує більш низький вміст кисню в монокристалах кремнію, виробники монокристалів кремнію мають знаходити оптимальне положення тигля, коли разом із стійким ростом монокристалу з бездислокаційною структурою за всією його довжиною концентрація кисню в його верхній частині буде мінімальною.

Дані рис. 1,б стосуються кристалів, що було вирощено за однаковим (верхнім) положенням тигля з використанням тиглів різного діаметра та різної маси завантаження.

З рис. 1,б видно, що концентрацію кисню, нижчу за 10^{18} см⁻³, мають у своєму верхньому перерізі усі монокристали, які було вирощено із завантажень 35 кг з використанням тиглів діаметром 356 мм, у той час як за інших рівних умов, але під час використання тиглів меншого розміру (діаметром 330 мм) – жодного монокристалу. В той час за масою завантаження 32 кг така умова виконується у 90,5 % монокристалів, які було вирощено із використанням тиглів того самого розміру (діаметром 330 мм).

Експериментальні дані, наведені на рис. 1,б, свідчать про те, що невелике змінювання (≈ 9 %) діаметра тигля або маси розплаву в ньому призводять до суттєвої зміни конвективних потоків у розплаві.

На рис. 2 наведено дані змінювання концентрації кисню за довжиною монокристалів, вирощених з тиглів різного діаметра із завантажень різної маси. Можна бачити, що при використанні тиглів діаметром 330 мм незалежно від маси завантаження, концентрація кисню різко зменшується від початкової до кінцевої частини вирощуваного монокристалу. Під час вирощувань із завантажень масою 35 кг та використання тиглів діаметром 356 мм концентрація кисню уздовж довжини монокристалу до 600 мм перебуває в інтервалі $(9...8) \cdot 10^{17}$ см⁻³, а до довжини 750 мм – в інтервалі $(9...7) \cdot 10^{17}$ см⁻³.

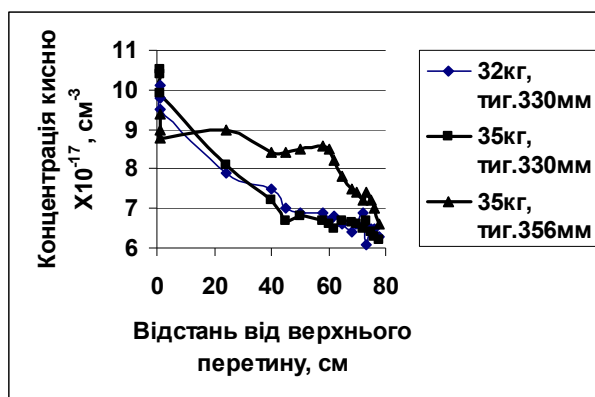


Рисунок 2 – Розподіл концентрації кисню за довжиною монокристалів, що вирощено при розташуванні тигля у верхній частині теплового вузла

Усі виробники сонячних елементів ставлять вимогу, щоб концентрація кисню в монокристалах кремнію не перевищувала 10^{18} см^{-3} , але в теперішній час зростає попит на монокристали з обмеженим інтервалом вмісту кисню $[O] = (7...9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для виготовлення монокристалів кремнію з рівномірним розподілом вмісту кисню їх виробники використовують ряд технологічних прийомів, частіше за все спеціальне програмування змінювання швидкостей витягування й обертання кристала та тигля протягом процесу вирощування. Такі прийоми зменшують продуктивність процесу вирощування та збільшують собівартість монокристалів кремнію.

Таким чином, використання завантажень масою 35 кг у тиглях діаметром 356 мм забезпечує одержання кристалів, де концентрація кисню майже за всією довжиною монокристала знаходиться у середньому інтервалі вмісту кисню $[O] = (7...9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причому без зменшення продуктивності виробництва та збільшення собівартості монокристалів кремнію.

Висновки. Експериментальне дослідження показало, що вміст домішки кисню в монокристалах кремнію, вирощених за методом Чохральського, можна понизити шляхом використання «поглибленого» розташування тигля. Використання завантажень масою 35 кг у тиглях діаметром 356 мм забезпечує вирощування монокристалів з рівномірним розподілом концентрації кисню в інтервалі $(9...7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ практично за всією їхньою довжиною, причому без перепрограмування швидкостей витягування й обертання кристала та тигля.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоний [и др.]. – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.
2. Бабич В. М. Кислород в монокристаллах кремния / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. – Киев: Интерпресс ЛТД, 1997. – 232 с.
3. Проспект фирмы "МЕМС", 1994-1995. – 12 с.
4. Управління концентрацією кисню під час вирощування монокристалів кремнію / І. Ф. Червоний, Є. Я. Швець, О. П. Головка, Р. М. Воляр // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: ЗДІА, 2005. – Вип. 11. – С. 63-69.
5. Модернизация тепловой системы для выращивания монокристаллов кремния / Ю. В. Головка, А. С. Голев, А. Б. Комаров [та ін.] // Теория и практика металлургии. – 2008. – № 2. (63). – С. 20-23.
6. ASTM F1391. Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon.

Стаття надійшла до редакції 09.11.2010 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний