

Є.Я. Швець, перший проректор, професор, к.т.н.

Ю.В. Головка, доцент, к.т.н.

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ ДОМІШОК У МОНОКРИСТАЛІ КРЕМНІЮ ВІД ШВИДКОСТІ ЙОГО ВИРОЩУВАННЯ

Запорізька державна інженерна академія

Встановлено відхилення від кінетичної теорії експериментальної залежності ефективного коефіцієнта розподілу домішок у кремнії від величини швидкості витягування монокристала на різних етапах процесу його вирощування за методом Чохральського.

Установлено отклонение от кинетической теории экспериментальной зависимости эффективного коэффициента распределения примесей в кремнии от величины скорости вытягивания монокристалла на разных этапах процесса его выращивания по методу Чохральского.

Вступ. Величина концентрації легуючої (бор) та фонових (кисень та вуглець) домішок у монокристалах кремнію є важливим показником їх якості [1]. Управління концентрацією всіх домішок у заданих споживачем межах є актуальною задачею під час виробництва монокристалів кремнію для сонячної енергетики.

Стан питання. Концентрація домішки в монокристалі визначається її входженням з розплаву до твердої фази під час кристалізації, яке прийнято характеризувати ефективним коефіцієнтом розподілу домішки k [2, 3]:

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

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

На основі кінетичної теорії кристалізації з розплаву авторами роботи [4] виведено наступне співвідношення для розрахунку ефективного коефіцієнта розподілу домішки k :

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot \exp[-v_p \cdot \delta / D]}, \quad (2)$$

де k_0 – рівноважний коефіцієнт розподілу домішки, значення якого визначають безпосередньо за даними діаграми стану двох речовин [2]; v_p – швидкість зростання кристала, м/с; δ – товщина дифузійного шару, м; D – коефіцієнт дифузії домішки, м²/с.

Із співвідношення (2) видно, що зі зменшенням швидкості кристалізації (у методі Чохральського – швидкості витягування монокристала з розплаву) величина ефективного коефіцієнта розподілу бору k має зменшуватися до значення рівноважного коефіцієнта розподілу k_0 , а зі збільшенням швидкості кристалізації величина k має наближатися до одиниці.

Значення товщини дифузійного шару δ , а тому й ефективного коефіцієнта k , значною мірою визначається характером потоків у розплаві [2]. Придушення або зменшення конвективних потоків механічним шляхом, змінюванням гравітаційних або магнітних полів впливає на обидві зазначені величини. Наслідки зазначених впливів практично не можливо точно оцінити значення параметрів, що входять до співвідношення (2), для

конкретних умов вирощування. Тому величина ефективного коефіцієнта розподілу, розрахована за співвідношенням (2), не збігається з такою на практиці.

Відмінність значення коефіцієнта розподілу домішки від одиниці є передумовою нерівномірного її розподілу в обсязі монокристала. Це обумовлює необхідність знання реальних величин ефективних коефіцієнтів розподілу як легуючої, так і фонових домішок для досягнення попадання значень концентрації цих домішок до інтер-вала, обумовленого споживачем.

Значення ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок у кремнії вивчали численні дослідники [3,5,6]. Проте, внаслідок залежності величини ефективного коефіцієнта розподілу від швидкості зростання, інтенсивності перемішування розплаву, від концентрації домішки та її взаємодії з іншими домішками необхідно одержувати експериментально визначені значення k для забезпечення якості та високого виходу якісного продукту під час промислового вирощування монокристалів кремнію.

Постановка задачі. Задачею даного дослідження є встановлення за експериментальними даними залежності ефективного коефіцієнта розподілу основних домішок у монокристалах кремнію від величини швидкості витягування монокристала з розплаву на протязі процесу його вирощування за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджено дванадцять монокристалів кремнію, що було вирощено за методом Чохральського в установках типу «Редмет-30» в атмосфері аргону. Монокристали призначені для сонячної енергетики та леговані бором (густина атомів бору на початку кристала $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), мають кристалографічну орієнтацію $\langle 100 \rangle$ і діаметр 135 мм. Концентрацію (густину) в монокристалах електрично активних атомів бору визначали шляхом перерахунку відповідно до міжнародного стандарту [7] величини питомого електричного опору, виміряного за чотирьохзондовим методом, а концентрацію оптично активних атомів кисню та вуглецю вимірювали стандартними методами поглинання інфрачервоного випромінювання [8, 9].

Для визначення величини ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок у монокристалах кремнію за експериментальними даними концентрації (густини) домішок бору, кисню та вуглецю в монокристалах кремнію нами було розроблено математичні моделі масообміну зазначених домішок під час вирощування монокристалів за методом Чохральського [10-12]. Моделі побудовані на основі матеріального балансу атомів домішки, що містяться в вихідному розплаві та надходять з нього до монокристала під час кристалізації. Враховано також додаткове надходження до розплаву на протязі процесу вирощування атомів вуглецю з графітових деталей теплового вузла та кисню – внаслідок розчинення кварцу тигля у розплаві кремнію. Для домішки кисню враховано ще й його випаровування з розплаву в формі диоксиду кремнію. Адекватність моделей оцінювали за критерієм Фішера [13].

Розроблені моделі дозволяють за даними стандартного контролю якості монокристалів кремнію визначити реальні для промислових умов його вирощування значення ефективних коефіцієнтів розподілу домішок бору, кисню та вуглецю на протязі всього процесу вирощування кожного монокристала.

Швидкість зростання кристала v_p (в методі Чохральського – швидкість витягування монокристала з розплаву) в процесі вирощування поступово зменшували (рис. 1) для запобігання паразитної кристалізації біля стінок тигля, яка виникає внаслідок зменшення температури стінок тигля та підвищення ступеню переохолодження поверхневого шару розплаву кремнію при зменшенні обсягу розплаву по мірі його кристалізації.

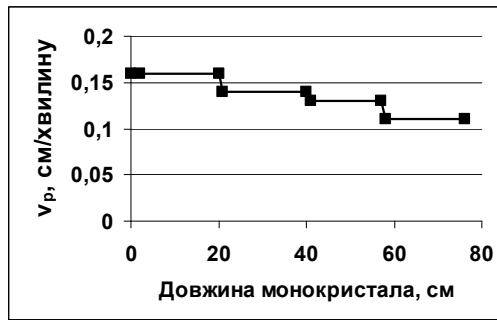


Рисунок 1 – Змінювання швидкості витягування монокристалів кремнію протягом процесу вирощування

Експеримент показав, що значення ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок у кремнії помітно змінюються зі зменшенням швидкості витягування монокристала кремнію з розплаву (рис. 2), яке є суттєвим наприкінці процесу вирощування (див. рис. 1).



а - бор; б - кисень; в - вуглець

Рисунок 2 – Залежність величини ефективного коефіцієнта розподілу основних домішок у монокристалі кремнію від швидкості витягування монокристала

Характер змінювання ефективного коефіцієнта розподілу домішки бору під час змінювання швидкості вирощування монокристала є протилежним висновкам кінетичної теорії кристалізації, тобто зі зменшенням швидкості витягування монокристала з розплаву значення ефективного коефіцієнта розподілу бору замість зменшення до величини рівноважного коефіцієнта розподілу $k_{OB} = 0,80$ навпаки зростає до величини $k_B = 0,87$.

Із даних, які наведено на рис. 2, видно, що в експерименті під час зменшення швидкості вирощування монокристала кремнію, легованого бором, ефективні коефіцієнти розподілу домішок вуглецю й кисню зменшуються набагато сильніше, ніж це прогнозується кінетичною теорією.

Значна відмінність експериментальних залежностей величини ефективного коефіцієнта розподілу як легуючої (бор), так і фонових (вуглець й кисень) домішок у кремнії від швидкості росту та теоретичних залежностей, свідчить, що на змінювання ефективного коефіцієнта розподілу домішок на протязі вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського впливають, окрім цієї швидкості ще й інші технологічні фактори, пов'язані з поступовим переміщенням тигля догори протягом процесу вирощування. Саме наприкінці процесу вирощування монокристалів кремнію суттєво змінюється кінетика руху розплаву, що обумовлена дією теплової та змущеної конвекції, а також зменшенням обсягу розплаву. Характер змущеної конвекції в розплаві залежить від його обсягу. Відомо [3,14], що теплові потоки в кристалі та розплаві для початкової й кінцевої стадій процесу вирощування суттєво відрізняються: в розплаві їх довжина значно скорочується за зменшенням обсягу розплаву. Ця обставина є причиною збільшення чу-

тливості масообміну в розплаві до малих змінювань певних технологічних параметрів процесу вирощування.

Висновки. За експериментальними даними за допомогою математичного моделювання оцінено величини ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок в кремнії на різних стадіях процесу вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського.

Встановлено, що зменшення величини ефективних коефіцієнтів розподілу домішок кисню та вуглецю зі зменшенням швидкості витягування монокристала з розплаву є значно більшим, ніж це прогнозується теорією Бартон-Прима-Сліхтера. Знак змінювання величини ефективного коефіцієнта розподілу домішки бору є протилежним висновкам зазначеної теорії: величина k_B замість зменшення до величини рівноважного коефіцієнта розподілу $k_{0B} = 0,80$ зростає зі зменшенням швидкості росту на кінцевій стадії кристалізації до величини $k_B = 0,87$.

Встановлені розбіжності експериментальних даних з теоретичними прогнозами обумовлюють доцільність подальшого дослідження зв'язку між фізичними параметрами розподілу домішок і швидкістю витягування монокристала кремнію з розплаву.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Проспект фірми MEMC, 1994-1995. – 12 с.
2. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников: Учебник для студ. вузов / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
3. Таран Ю. Н. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Под ред. Ю. Н. Тарана / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоный и др. – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.
4. Burton J. A. The distribution of solute in crystals grown from the melt / J. A. Burton, R. S. Prim, W. P. Slichter // Journal chemical physics. – 1953. – Vol. 21, № 11. – P. 1987-1991.
5. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1982. – 312 с.
6. Нашельский А. Я. Расчеты процессов выращивания легированных монокристаллов / А. Я. Нашельский, С. В. Гнилов. – М.: Металлургия, 1981. – 92 с.
7. 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. – 12 p.
8. 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. – 9 p.
9. Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption: F 1391-97. – Philadelphia: Annual book of ASTM Standards. Vol. 10.05, 1997. – 8 p.
10. Швец Е. Я. Влияние степени легирования монокристаллов кремния на эффективный коэффициент распределения примеси / Е. Я. Швец, Ю. В. Головкин // Теория и практика металлургии. – 2008. – № 1 (62). – С. 66-69.
11. Швец Е. Я. Исследование массообмена кислорода в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского / Е. Я. Швец, Ю. В. Головкин // Теория и практика металлургии. – 2008. – № 4-5 (65-66). – С. 3-7.
12. 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.
13. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул: учебн. пособие / Евгений Николаевич Львовский. – М.: Высшая Школа, 1982. – 224 с.
14. 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 07.02.2011 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний