

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

ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПОДІЛУ ДОМІШОК У ПРОЦЕСІ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

Установлено, что изменение соотношения концентраций комплексообразующих примесей влияет на величину эффективных коэффициентов распределения основных примесей на разных этапах процесса выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского.

Встановлено, що змінювання співвідношення концентрацій комплексоутворюючих домішок впливає на величину ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок на різних етапах процесу вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського.

Вступ. Величина концентрації легуючої домішки бору в монокристалах кремнію визначає його електричний опір [1], який має відповідати діапазону, заданому споживачем [2]. Управління концентрацією як легуючої, так і супутніх (кисень та вуглець) домішок у заданих межах є актуальною задачею під час виробництва монокристалів кремнію для сонячної енергетики за методом Чохральського.

Стан питання. Співвідношення між концентраціями домішки в монокристалі та розплаві, з якого його вирощують, характеризують ефективним коефіцієнтом розподілу домішки k [1,3], тобто співвідношенням концентрацій цієї домішки в кристалі та розплаві, що контактують під час кристалізації.

Значення ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок у кремнії вивчалися численними дослідниками [3-5]. Встановлено, що величина ефективного коефіцієнта розподілу домішки в монокристалі кремнію, вирощуваному за методом Чохральського, залежить від швидкості кристалізації, інтенсивності перемішування розплаву, концентрації цієї домішки та її взаємодії з іншими домішками.

Відмінність значення коефіцієнта розподілу домішки від одиниці є передумовою нерівномірного її розподілу в об'ємі монокристала. В процесі вирощування монокристала кремнію за методами спрямованої кристалізації, до яких належить і метод Чохральського, відбувається поступове накопичення в розплаві домішок, для яких $k < 1$, внаслідок їхнього відштовхування від фронту кристалізації в розплав. Відповідно це має призводити до збільшення концентрації домішок бору (рівноважний коефіцієнт розподілу $k_0 = 0,8$) [4,5] у розплаві, а отже, і у вирощуваному монокристалі на протязі процесу кристалізації, що ми і спостерігали на практиці (рис. 1).

Рівноважний коефіцієнт розподілу кисню теж менший за одиницю ($k_0 = 0,5$), тобто його атоми теж відштовхуються від фронту кристалізації в розплав. Рівноважний коефіцієнт розподілу вуглецю $k_0 = 1$ [4,5], тобто його концентрація у процесі вирощування монокристала кремнію мала б залишатися незмінною. Проте, окрім процесів, що відбуваються на фронті кристалізації, на розподіл домішок кисню та вуглецю впливають й інші фактори.

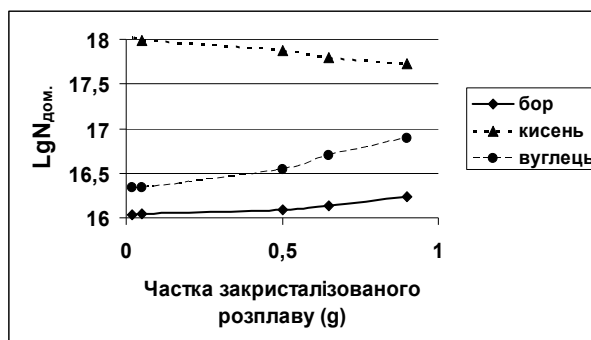


Рисунок 1 – Змінювання концентрації основних домішок у монокристалі кремнію на протязі процесу його вирощування

Зокрема, взаємодія розплаву кремнію із кварцом тигля SiO_2 призводить до утворення монооксиду кремнію SiO . Частина утворюваного монооксиду уноситься висхідними потоками розплаву до його поверхні й випаровується, а та частина, що залишається в розплаві, є джерелом додаткового надходження атомів кисню у розплав і монокристал. Ці два фактори (відштовхування атомів кисню від фронту кристалізації та їх додаткове надходження в розплав) сприяють підвищенню концентрації домішки кисню в монокристалі кремнію на протязі кристалізації. Проте на практиці вміст кисню зменшується за довжиною вирощуваного монокристала, тобто на протязі процесу його зростання (див. рис. 1). Отже, з експериментальних фактів випливає, що випаровування атомів кисню в складі молекул SiO перевершує їх накопичення у розплаві внаслідок розчинення кварцу тигля та відштовхування від фронту кристалізації в розплав.

Концентрація атомів вуглецю теж не залишається незмінною протягом процесу вирощування, а збільшується (див. рис. 1) внаслідок безперервного їх надходження в розплав через атмосферу плавильної камери від графітових деталей теплового вузла. Експериментально встановлено, що величина концентрації атомів вуглецю та її розподіл за довжиною вирощуваного монокристала кремнію залежать від конструкції та матеріалу графітової підставки під кварцовий тигель [6].

Таким чином, внаслідок залежності величини ефективного коефіцієнта розподілу домішок від багатьох взаємозалежних факторів необхідно одержувати експериментально визначені значення k цих домішок для конкретних умов вирощування задля забезпечення якості й високого виходу придатного продукту під час промислового вирощування монокристалів кремнію.

Раніше [7] нами був досліджений зв'язок розподілу основних домішок у монокристалах кремнію з їхньою концентрацією та технологічними факторами процесу вирощування. Було встановлено, що величина ефективного коефіцієнта розподілу бору, вуглецю та кисню суттєво змінюється саме при кристалізації кінцевих порцій розплаву, а на ранній і середній стадіях кристалізації вона є близькою до значення рівноважного коефіцієнта розподілу відповідної домішки у кремнії. Проте механізм таких змінювань не був встановлений.

Постановка завдання. Завдання даного дослідження – за експериментальними даними виконати дослідження механізму залежності ефективного коефіцієнта розподілу основних домішок у монокристалах кремнію від їхньої концентрації та величини швидкості витягування монокристала з розплаву на протязі процесу його вирощування за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджено п'ять монокристалів кремнію, що були вирощені за методом Чохральського в установках типу «Редмет-30» в атмосфері аргону, леговані бором, мали кристалографічну орієнтацію $\langle 100 \rangle$ і діаметр 135 мм. Один

монокристал був призначений для сонячної енергетики: слабо легований, густина атомів бору на початку кристала – $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Інші чотири монокристали були призначені для мікроелектроніки: сильно леговані, густина атомів бору на початку кристала – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Концентрацію (точніше – густину) в монокристалах електрично активних ато-мів бору визначали шляхом перерахунку відповідно до міжнародного стандарту величини питомого електричного опору, виміряного за чотирьохзондовим методом, а оптично активних атомів кисню та вуглецю – вимірювали стандартними методами поглинання інфрачервоного випромінювання [7-9].

Для визначення величини ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок у монокристалах кремнію за експериментальними даними концентрації (густини) домішок бору, кисню та вуглецю в монокристалах кремнію було використано математичні моделі масообміну цих домішок у процесі вирощування монокристалів за методом Чохральського, що розроблено у роботі [10]. Моделі побудовано на основі матеріального балансу атомів домішки, що містяться у вихідному розплаві та надходять з нього в монокристал 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 її випаровування з розплаву в формі монооксиду кремнію. Адекватність моделей оцінювали за критерієм Фішера [11].

Дослідження показало, що при збільшенні концентрації бору в вихідному розплаві величина ефективного коефіцієнта розподілу цієї домішки на початку процесу кристалізації зменшується (рис. 2), що повністю узгоджується з літературними даними про його зменшення під час сильного легування [12].

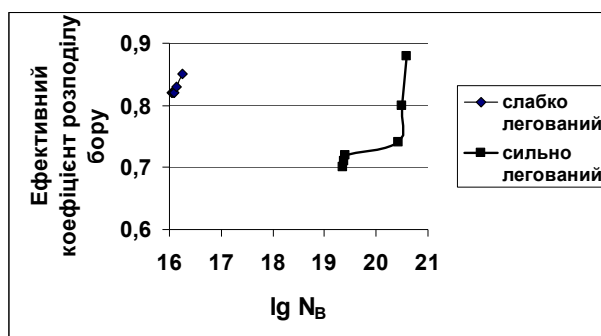


Рисунок 2 – Залежність величини ефективного коефіцієнта розподілу домішки бору в монокристалах кремнію від рівня їх легування

В той же час разом зі зростанням концентрації бору N_B на протязі кристалізації величина k_B , навпаки, збільшується: при слабкому легуванні незначне зростання спостерігається лише наприкінці процесу спрямованої кристалізації, а при сильному легуванні – k_B зростає протягом усього процесу кристалізації, причому особливо суттєво – наприкінці процесу кристалізації (див. рис. 2). Цей експериментальний факт доводить, що під час кристалізації останніх порцій розплаву кремнію на розподіл атомів домішки бору між рідкою та твердою фазами сильно впливають фактори, які суттєво змінюються саме на цьому етапі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського.

Одним з таких факторів є зменшення швидкості витягування монокристала з розплаву, тобто швидкості зростання кристала v_p . Цю швидкість зменшують для запобігання паразитної кристалізації біля стінок тигля, яка виникає внаслідок зменшення

температури стінок тигля та підвищення ступеню переохолодження поверхневого шару розплаву кремнію під час зменшення об'єму розплаву по мірі його кристалізації.

За кінетичною теорією кристалізації з розплаву [13] зі зменшенням швидкості кристалізації значення ефективного коефіцієнта розподілу домішки k має зменшуватися за законом

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot \exp\left(-\frac{v_p \cdot \delta}{D}\right)}, \quad (1)$$

де k_0 – рівноважний коефіцієнт розподілу домішки, величину 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.

З рівняння (1) видно, що зі зменшенням v_p ефективний коефіцієнт розподілу k має зменшуватися до величини рівноважного коефіцієнта розподілу k_0 (для бору – до 0,8), а зі збільшенням – зростати, наближаючись до одиниці. Таким чином, спостережуване в експерименті зростання ефективного коефіцієнта розподілу домішки бору в кремнії не можна пояснити впливом саме зменшення швидкості кристалізації. Між тим у процесі вирощування того ж самого монокристала кремнію характер змінювання коефіцієнта розподілу домішок кисню та вуглецю відповідає кінетичній теорії кристалізації – коефіцієнти їх розподілу зменшуються зі зменшенням швидкості зростання кристала наприкінці процесу кристалізації.

Визначимо (рис. 3) відносне відхилення експериментальних значень k від теоретичних величин ефективних коефіцієнтів розподілу домішок у кремнії за різної швидкості зростання монокристала v_p :

$$\delta k = \frac{k_{ексн}(v_p) - k_{теор}(v_p)}{k_{теор}(v_p)} \cdot 100 \%. \quad (2)$$



Рисунок 3 – Відносне відхилення δk експериментальних значень $k_{екс}$ від розрахованих за рівнянням (1) $k_{теор}$ для основних домішок у кремнії

З даних рис. 3 видно, що в експерименті змінювання $k_{екс}$ перевищує оцінки за рівнянням (1) на 34 % для кисню та на 25 % для вуглецю. Таким чином, одним тільки змінюванням швидкості кристалізації неможливо пояснити спостережувані змінювання ефективних коефіцієнтів розподілу ані домішки бору, ані домішок кисню та вуглецю у кремнії.

Другим фактором, який суттєво змінюється на кінцевому етапі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського, є концентрація основних домішок в розплаві, відповідно й у монокристалі (див. рис. 1), причому концентрація домішки кисню

зменшується, а концентрації домішок бору й вуглецю зростають, але різною мірою. Тобто співвідношення концентрацій основних домішок у розплаві й в моно-кристалі змінюється на протязі усього процесу спрямованої кристалізації, а особливо сильно – наприкінці його, коли об'єм розплаву сильно зменшився.

Відомо [3-5], що кисень у кремнії створює твердий розчин впровадження, 95 % його атомів розміщується в міжвузлових положеннях кристалічної решітки кремнію. Тільки міжвузлові атоми кисню в кристалічній решітці кремнію є оптично активними, тобто саме їх концентрацію вимірювали стандартним методом поглинання інфра-червоного випромінювання [9]. Максимальна розчинність кисню у твердому розчині становить [3] за температури 1170 К – $2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, за 1270 К – $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, за 1370 К – $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 1470 К – $1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, за температури плавлення – $5,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. За всіма температурами, меншими ніж 1270 К, твердий розчин кисню у кремнії є пересиченим, що призводить до його розпаду й утворенню різного роду комплексів і дефектів структури. Форма та склад таких комплексів і дефектів за участю кисню в решітці кремнію залежить від природи та концентрації легуючих та забруднюючих домішок у кристалі, типу і концентрації власних точкових дефектів (вакансій і міжвузлових атомів кремнію), величини та знаку деформацій кристалічної решітки кремнію, а також від термічної історії кристала. Міжвузлові атоми кисню в кристалічній решітці кремнію є електрично нейтральними, але деякі комплекси, які атоми кисню утворюють під час взаємодії з іншими домішками й дефектами, є електрично активними – термодонорами або термоакцепторами [3,14]. Механізм утворення таких комплексів до кінця не ясний, але встановлено, що вони можуть містити також вуглець, легуючий елемент та інші домішки.

Вуглець у кремнії є домішкою заміщення, що ізовалентна кремнію та тому електрично нейтральна. Максимальна розчинність вуглецю у твердому розчині під частермодинамічної рівноваги в точці плавлення кремнію за різними даними становить від $3,5 \cdot 10^{17}$ до $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [3]. Ця домішка в кремнії здатна впливати на стан комплексів точкових дефектів і процеси їхньої взаємодії з домішками. Методом малокутового розсіяння було встановлено, що атоми вуглецю спільно з атомами кисню утворюють преципітати за температури 1020 К [15]. Атоми вуглецю беруть участь у трансформації мікродефектів і призводять до утворення за температури 1120 К певного типу мікродефектів, що не є термодонорами [16].

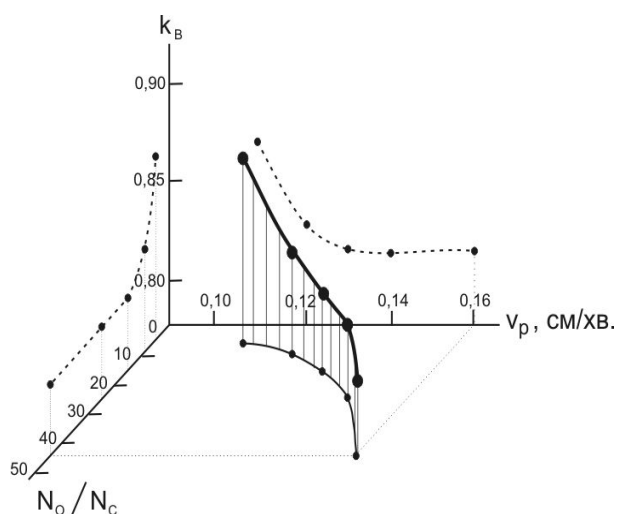


Рисунок 4 – Залежність величини ефективного коефіцієнта розподілу бору k_B від співвідношення концентрацій кисню і вуглецю N_O/N_C та швидкості вирощування монокристала кремнію v_p

Концентрація атомів як кисню, так і вуглецю, що входять до різноманітних комплексів, методами поглинання інфрачервоного випромінювання не виявляється. Визначення величини ефективних коефіцієнтів домішок кисню та вуглецю в монокристалах кремнію в наших роботах виконується за експериментальними даними концентрації цих домішок, виміряними за стандартними методами поглинання інфрачервоного випромінювання [9,10]. Тому на спостережуване значне зменшення величини ефективних коефіцієнтів домішок кисню та вуглецю (див. рис. 3) має впливати збільшення входження їх атомів до складу комплексів і мікродефектів у монокристалі кремнію.

Дослідження методами позитронної аннігіляційної спектроскопії та електронної мікроскопії [17] показало, що в монокристалі кремнію домішка бору впливає на утворення мікродефектів та взаємодіє з атомами кисню. Оскільки співвідношення концентрацій домішок бору, кисню та вуглецю в розплаві й в монокристалі змінюється на протязі усього процесу його вирощування за методом Чохральського, то доцільно дослідити вплив цього фактору разом зі швидкістю кристалізації на величину ефективного коефіцієнта бору (рис. 4).

З даних рис. 4 видно, що функція $k_B(v_p, N_O/N_C)$ описується трьохвимірною кривою. Значення k_B прискорено зростає зі зменшенням як швидкості вирощування монокристала кремнію v_p , так і співвідношення концентрацій кисню та вуглецю N_O/N_C , яке відбувається від початку до закінчення процесу кристалізації. Якщо прийняти до уваги, що за рівнянням (1) кінетичної теорії зі зменшенням швидкості кристалізації величина ефективного коефіцієнта розподілу бору k_B має зменшитися, то приходимо до висновку, що вирішальним фактором, який призводить до зростання k_B на протязі росту кристала, є вплив співвідношення концентрацій кисню та вуглецю на процеси комплексоутворення у монокристалі. Можна припустити, що саме зменшення концентрації кисню за одночасним збільшенням концентрації вуглецю сприяє зменшенню частки атомів бору, які переходять із електрично активного стану в вузлах кристалічної решітки кремнію в електрично пасивний стан у складі кисневих комплексів. Оскільки концентрація бору в монокристалі кремнію електрично активних атомів бору визначається за величиною питомого електричного опору [10], то саме збільшення частки електрично активних атомів бору із загальної кількості його атомів, що надходять з розплаву кремнію в кристал, фіксується як збільшення ефективного коефіцієнта розподілу бору k_B наприкінці процесу кристалізації.

Висновки. Встановлені розбіжності між прогнозами кінетичної теорії та експериментальними даними щодо змінювання ефективних коефіцієнтів розподілу домішок бору, кисню та вуглецю зі зменшенням швидкості витягування монокристала кремнію із розплаву певною мірою пов'язані зі змінюванням співвідношення концентрацій цих домішок на різних стадіях процесу вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського. За характером спостережуваних змінювань можна зробити висновок про поступове збільшення входження атомів кисню і вуглецю та зменшення входження атомів бору до складу комплексів і мікродефектів у монокристалі кремнію на протязі процесу вирощування, особливо на його кінцевому етапі. Встановлення складу та форми комплексів та мікродефектів потребує досліджень такими чутливими та високоінформативними методами, як позитронна аннігіляційна спектроскопія, електронна мікроскопія та малокутове розсіяння рентгенівського випромінювання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников: [учебник для студ. высш. учеб. зав.] / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
2. Проспект фірми MEMC, 1994-1995. – 12 с.

3. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоний [и др.] – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.
4. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1982. – 312 с.
5. Нашельский А. Я. Расчеты процессов выращивания легированных монокристаллов / А. Я. Нашельский, С. В. Гнилов. – М.: Металлургия, 1981. – 92 с.
6. Влияние теплового узла установки выращивания монокристаллов на концентрацию углерода в кремнии / А. С. Голев, О. П. Головкин, А. Б. Комаров, И. Ф. Червоний // Теория и практика металлургии. – 2005. – № 4-5 (47-48). – С.75-78.
7. Головкин Ю. В. Зв'язок розподілу домішок в монокристалах кремнію з технологічними параметрами вирощування: дис. на здобуття наукового ступеня канд. тех. наук: 05.02.01; – Луцьк, 2009. – 162 с.
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. – 12 p.
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. – 9 p.
10. 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.
11. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул: [учебн. пособие для студ. высш. учеб. зав.] / Е. Н. Львовский. – М.: Высшая школа, 1982. – 224 с.
12. Heavily boron-doped silicon single crystal growth: boron segregation / T. Taishi, X. Huang, M. Kubota [et al.] // Japanese J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 38. – P. L223-L225.
13. 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.
14. Бабич В. М. Кислород в монокристаллах кремния / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. – К.: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
15. Newman R. C. Interactions of oxygen with hydrogen and other light elements in silicon / R. C. Newman // Advanced science and technology of silicon materials: Symposium, 25-29 november 1991. – Kona, Hawaii. U.S.A., 1991. – P. 122-128.
16. Wijaranacula W. Oxygen precipitation and defects in heavily doped Czochralski silicon / W. Wijaranacula // Electrochemical society proceedings. – 1991. – Vol. 91-9. – P. 289-296.
17. Oxygen precipitation in heavily doped Czochralski silicon / S. Hahn, F. A. Ponce, P. Masher [et al.] // Electrochemical society proceedings. – 1991. – Vol. 91-9. – P. 297-301.

Стаття надійшла до редакції 07.06.2011 р.

Рецензент, проф. І.Ф. Червоний