

ВПЛИВ ДОМІШКИ ЗАЛІЗА НА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В ПРОЦЕСІ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

Установлено, что в ходе выращивания монокристалла кремния по методу Чох-ральского существенно изменяется соотношение концентраций легирующей (бор) и загрязняющих (кислорода, углерода и железа) примесей в расплаве кремния. Пока-зано, что увеличение в несколько раз концентрации железа влияет на процессы ком-плексообразования в расплаве и кристалле.

Встановлено, що в процесі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського суттєво змінюється співвідношення концентрацій легуючої (бор) та забруднюючих (кисень, вуглець, залізо) домішок в розплаві кремнію. Показано, що багаторазове збільшення концентрації домішки заліза впливає на процеси комплексоутворення в розплаві та кристалі.

Вступ. Монокристали кремнію для сонячної енергетики вирощують за методом Чохральського та легують акцепторною домішкою – бором. Величина концент-рації бору в монокристалах визначає їх електричний опір [1], який має відповідати заданому споживачем діапазону [2]. Окрім легуючої домішки, монокристали кремнію містять забруднюючі домішки, серед яких найбільшу концентрацію мають кисень та вуглець. Управління концентрацією як легуючої, так і забруднюючих домішок у за-даних межах є актуальним завданням під час виробництва монокристалів кремнію для сонячної енергетики.

Стан питання. Концентрація домішки в монокристалі визначається її концент-рацією в розплаві, з якого його вирощують, та ефективним коефіцієнтом розподілу домішки k [1,3], тобто співвідношенням концентрацій цієї домішки в розплаві та в тій частині кристалу, що контактує з розплавом у процесі кристалізації.

Численними дослідженнями [3,4] встановлено, що величина ефективного кое-фіцієнта розподілу домішки в монокристалі кремнію, який вирощують за методом Чохральського, залежить від швидкості росту, інтенсивності перемішування розп-лаву, від концентрації цієї домішки та її взаємодії з іншими домішками.

Внаслідок залежності величини ефективного коефіцієнта розподілу домішок від багатьох взаємно залежних факторів необхідно здобувати експериментально виз-начені значення k цих домішок для конкретних умов вирощування з метою забез-печення якості й високого виходу годного продукту під час промислового вирощування монокристалів кремнію.

Раніше [5-7] нами було досліджено зв'язок розподілу основних домішок у монокристалах кремнію з їхньою концентрацією та технологічними факторами ви-рощування. Було встановлено, що величина ефективного коефіцієнта розподілу бору, вуглецю та кисню суттєво змінюється саме під час кристалізації кінцевих порцій розплаву, а на ранній і середній стадіях кристалізації вона є близькою до величини рівноважного коефіцієнта розподілу відповідної домішки у кремнію. За технологічних умов у методі Чохральського на кінцевій стадії процесу вирощування монокристала кремнію є необхідним зменшення швидкості

кристалізації, що має впливати на величину ефективних коефіцієнтів розподілу домішок. Проте нами було встановлено [7,8],

© Швець Є.Я., Головка Ю.В., 2012

що одним тільки змінюванням швидкості кристалізації неможливо пояснити спостережуваний рівень змінювання ефективних коефіцієнтів розподілу ані домішки бору, ані домішок кисню та вуглецю у кремнії. За характером спостережуваних змінювань ефективних коефіцієнтів розподілу домішок було зроблено висновок про поступове збільшення входження атомів кисню і вуглецю та зменшення входження атомів бору до складу комплексів і мікродефектів у монокристалі кремнію на кінцевому етапі процесу вирощування.

Домішки металів є особливо небажаними у монокристалах кремнію. За типовими вимогами до монокристалічного кремнію для мікроелектроніки, визначеними Асоціацією напівпровідникової промисловості (SIA) на 2010 р. [2], максимально допустима концентрація заліза на 7...9 порядків величини менша за концентрації домішок вуглецю та кисню (табл. 1).

Таблиця 1 – Вимоги до концентрацій забруднюючих домішок в монокристалах кремнію

| Максимальна допустима концентрація домішки, ат/см ³ | | |
|--|-------------------------------|----------------|
| вуглець | кисень | залізо |
| $1 \cdot 10^{16}$ | $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{18}$ | $5 \cdot 10^9$ |

Така жорстка вимога до концентрації заліза порівняно з концентрацією інших забруднюючих домішок обумовлена тим, що його іони є ефективними рекомбінаційними центрами, які знижують час життя нерівноважних носіїв заряду ($\tau_{\text{низ}}$). Особлива небезпека для електронних приладів саме домішки заліза обумовлена тим, що вона має високий коефіцієнт дифузії у кремнії [9] та до того ще й утворює в кремнії комплекси «залізо-бор», розпад яких під дією світла призводить до деградації $\tau_{\text{низ}}$ [10].

Постановка задачі. Завдання даного дослідження – визначити за експериментальними даними залежність величини ефективного коефіцієнта розподілу основних домішок у монокристалах кремнію від концентрації домішки заліза під час вирощування монокристалів за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджували монокристал кремнію, що вирощений за методом Чохральського на установці типу «Редмет-30» в атмосфері аргону, легований бором з кристаліграфічною орієнтацією $\langle 100 \rangle$ та діаметром 100 мм.

Концентрацію (точніше – густину) в монокристалі електрично активних атомів бору визначали шляхом перерахунку відповідно до міжнародного стандарту [11] величини питомого електричного опору, виміряного за чотирьохзондовим методом, а оптично активних атомів кисню та вуглецю – стандартними методами поглинання інфрачервоного випромінювання [12,13].

Для визначення величини ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок у монокристалі кремнію за експериментальними даними концентрації (густини) домішок бору, кисню та вуглецю в монокристалі були використані математичні моделі масообміну цих домішок під час вирощування монокристалів за методом Чохральського, розроблені нами раніше [5-7]. Моделі побудовано на основі матеріального балансу атомів домішки, що містяться у розплаві та надходять з нього в монокристал при кристалізації. Враховано також додаткове надходження до розплаву на протязі процесу вирощування атомів вуглецю з

графітових деталей теплового вузла та кисню – внаслідок розчинення кварцу тигля в розплаві кремнію. Для домішки кисню враховано ще й її випаровування з розплаву в формі монооксиду кремнію. Адек-ватність моделей оцінювали за критерієм Фішера.

Концентрації цих домішок у розплаві визначали за коефіцієнтом розподілу домішки:

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

де $N_{m\phi}$ – концентрація домішки у тій частині твердої фази, що контактує з рідкою фазою на даний момент процесу вирощування, ат/см³; N_p – середня за об'ємом концентрація домішки у рідкій фазі, ат/см³; $\gamma_p, \gamma_{m\phi}$ – щільність рідкої та твердої фази, г/см³, відповідно.

Звідки

$$N_p = \frac{N_{m\phi} \cdot \gamma_p}{k \cdot \gamma_{m\phi}}. \quad (2)$$

Концентрацію заліза через її вкрай мале значення в монокристаллах кремнію визначати експериментально дуже важко, а за промислових умов – неможливо. Тому величину концентрації заліза у вихідному розплаві приймали рівною до його концен-трації у вихідній сировині, яка за сертифікатом на таку сировину дорівнювала $2,5 \cdot 10^{14}$ ат/см³.

Відносне змінювання концентрації чотирьох домішок у розплаві кремнію на протязі вирощування дослідженого монокристала показано на рис. 1, де g – закристалізована на даний момент процесу вирощування частка розплаву ($0 \leq g \leq 1$).

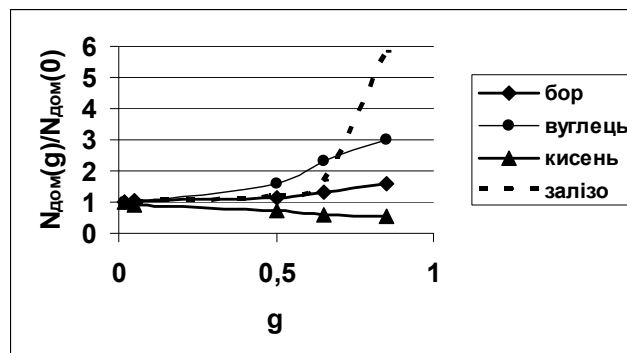


Рисунок 1 – Відносне змінювання концентрації домішок у розплаві кремнію на протязі процесу його вирощування

Як видно з рис.1, концентрації усіх чотирьох домішок у розплаві змінюється з поступовим збільшенням тієї його частки, що вже закристалізувалася. Причини таких змінювань пов'язані з особливостями спрямованої кристалізації, до яких належить і метод Чохральського. Через відмінність величини коефіцієнта розподілу домішки від одиниці у процесі вирощування монокристала відбувається поступове накопичення у 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 $k_0 = 0,8$) та заліза ($k_0 = 6 \cdot 10^{-5}$) [4] у розплаві, а отже, і у вирощуваному монокристалі на протязі процесу кристалізації. Рівноважний коефіцієнт розподілу кисню теж менший за одиницю ($k_0 = 0,5$), тобто його атоми також відштовхуються від фронту

кристалізації в розплав. Рівноважний коефіцієнт розподілу вуглецю $k_0 = 1$ [4,5], тобто його концентрація в процесі вирощування монокристал кремнію, мала б залишатися незмінною. Проте, окрім процесів, що відбуваються на фронті кристалізації, на розподіл домішок кисню та вуглецю впливають й інші фактори. Зокрема, взаємодія розплаву кремнію із кварцом тигля (SiO_2) призводить до утворення монооксиду кремнію (SiO). Частина утвореного монооксиду уноситься висхідними потоками розплаву до його поверхні й випаровується, а та частина, що залишається в розплаві, є джерелом додаткового надходження атомів кисню в 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 випаровування атомів кисню у складі молекул SiO перевищує їх накопичення у розплаві внаслідок розчинення кварцу тигля та відштовхування від фронту кристалізації в розплав. Тому на практиці вміст кисню зменшується за довжиною вирощуваного монокристалу, тобто на протязі процесу його росту (див. рис. 1). Концентрація атомів вуглецю теж не залишається незмінною протягом процесу росту, а збільшується (див. рис. 1) внаслідок безперервного їх надходження в розплав через атмосферу плавильної камери від графітових деталей теплового вузла.

З рис. 1 видно також, що під час кристалізації кінцевої частини монокристалу найбільше змінюється концентрація заліза, що обумовлено дуже сильною відміною величини коефіцієнта розподілу цієї домішки від одиниці. Співвідношення концен-трацій усіх чотирьох домішок у розплаві змінюється на протязі всього процесу спрямованої кристалізації, а особливо сильно – наприкінці його, коли об'єм розплаву сильно зменшився.

На рис. 2 наведено величини ефективних коефіцієнтів розподілу основних домішок, визначених за експериментальними даними вимірів концентрації (густини) домішок бору, кисню та вуглецю у монокристалі кремнію.

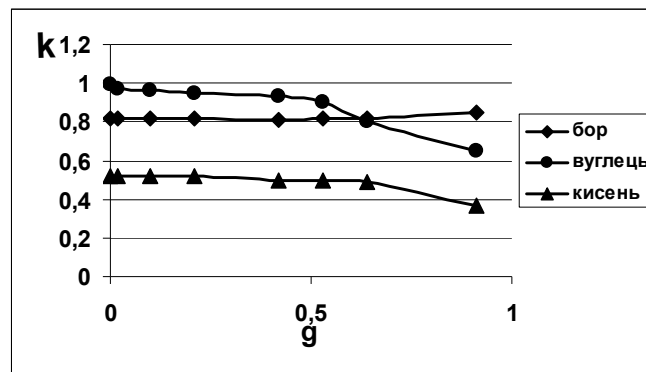


Рисунок 2 – Змінювання ефективного коефіцієнта розподілу домішок між твердою та рідкою фазами кремнію протягом процесу вирощування монокристалу

Порівняння даних рис. 1 і 2 показує, що суттєві змінювання ефективних коефіцієнтів розподілу домішок бору, кисню та вуглецю спостережуються саме на тій стадії процесу вирощування, на якій відбувається стрімке зростання концентрації заліза в розплаві, тобто коли закрісталізувалося приблизно 60 % маси вихідного розплаву.

За результатами рентгенодифракційних досліджень розплавів кремнію та германію [14] було встановлено, що поблизу температури плавлення в них утворюються комплекси у вигляді ланцюжків з 2...5 атомів. Зважаючи на встановлені факти існування в монокристалах кремнію комплексів «залізо-бор»

[10], впливу атомів бору на утворення мікрodefektів, а також їх взаємодії з атомами кисню [15], можна припустити участь атомів домішок у комплексоутворенні та в розплаві. Змінювання співвідношення концентрації домішок бору, кисню, вуглецю та заліза має впливати на процеси комплексоутворення в розплаві, а через те й на входження цих домішок у монокристал. Можна припустити також, що зменшення концентрації кисню під час одночасного збільшення концентрації вуглецю та багаторазового збільшення концентрації заліза обумовлюють суттєві змінювання величини ефективних коефіцієнтів розподілу бору, кисню та вуглецю наприкінці процесу кристалізації.

Висновки. Виявлено кореляцію між змінюванням ефективних коефіцієнтів розподілу домішок бору, кисню та вуглецю, а також багаторазовим збільшенням концентрації забруднюючої домішки заліза у розплаві кремнію протягом процесу вирощування монокристала за методом Чохральського. Цей експериментальний факт дозволяє припустити, що змінювання співвідношення концентрацій домішок бору, кисню, вуглецю та заліза на протязі кристалізації впливає на процеси комплексоутворення в розплаві, а через те й на входження цих домішок у монокристал.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников [Текст] : учеб. / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский – М. : МИСИС, 2003. – 480 с. – Библиогр. : с. 472-475. – ISBN 5-02-031632-6.
2. Проспект фірми МЕМС, 1994-1995. – 12 с.
3. Полупроводниковый кремний : теория и технология производства [Текст] / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И .Ф. Червоный и др. ; под ред. Ю. Н. Тарана. – Запорожье : ЗГИА, 2004. – 344 с. – Библиогр. : с. 317-342. – ISBN 966-7101-61-4.
4. Нашельский, А. Я. Расчеты процессов выращивания легированных монокристаллов [Текст] / А. Я. Нашельский, С. В. Гнилов. – М. : Металлургия, 1981. – 92 с. – Библиогр. : с. 90-91.
5. Швец, Е. Я. Зависимость коэффициента распределения примеси при кристаллизации кремния от степени легирования [Текст] / Е. Я. Швец, Ю. В. Головки // Электроника и связь. – 2008. – № 1-2. – С. 14-16.
6. Швец, Е. Я. Влияние технологических факторов на содержание оптически активных атомов углерода в монокристаллах кремния [Текст] / Е. Я. Швец, Ю. В. Головки // Металургія : наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя : РВВ, 2008. – Вип. 18. – С. 136-141.
7. Швець, Є. Я. Залежність коефіцієнта розподілу домішок у монокристалі кремнію від швидкості його вирощування [Текст] / Є. Я. Швець, Ю. В. Головки // Металургія : наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя : РВВ, 2011. – Вип. 24. – С. 113-116.
8. Швець, Є. Я. Вплив комплексоутворення на коефіцієнти розподілу домішок у процесі вирощування монокристалів кремнію [Текст] / Є. Я. Швець, Ю. В. Головки // Металургія : наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 124-131.
9. Берман Л. С. Емкостная спектрокопия глубоких центров в полупроводниках [Текст] / Л. С. Берман, А. А. Лебедев. – Л. : Наука, 1981. – 176 с. – Библиогр. : с. 170-174.
10. Schmidt, J. Electronic properties light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon [Text] / J. Schmidt, A. Cuevas // Applied physics. – 1999. – Vol. 86, № 6. – P. 3175-3180.
11. 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.

12. 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.
13. 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.
14. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства простых эвтектических систем [Текст] / В. П. Казимиров, А. С. Роик, В. М. Перевертайло и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 4. – С. 35-52.
15. Oxygen precipitation in heavily doped Czochralski silicon [Text] / S. Hahn, F.A. Ponce, P. Masher et al. // Electrochemical society proceedings. – 1991. – Vol. 91-9. – P. 297-301.

Стаття надійшла до редакції 14.11.2011 р.
Рецензент проф. І.Ф. Червоний