

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

Ю.В. Головка, доцент, к.т.н.

О.К. Головка, студент

ВПЛИВ ДІАМЕТРА ТИГЛЯ НА СПІВВІДНОШЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ ДОМІШОК В МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

Експериментально досліджено вплив діаметра кварцевих тиглей, використаних при вирощуванні монокристалів кремнію по методу Чохральського, на співвідношення концентрацій примісей кисню та вуглецю в кристалах.

Експериментально досліджено вплив діаметра кварцових тиглів, що використовують при вирощуванні монокристалів кремнію за методом Чохральського, на співвідношення концентрацій домішок кисню та вуглецю в кристалах.

Вступ. Дослідження, про які йдеться у даній статті, відносяться до галузі матеріалознавства та технології напівпровідникових матеріалів, зокрема, до розділу високотемпературної кристалізації елементарних напівпровідників (наприклад, вирощування монокристалів кремнію з розплаву). Відродження в Україні високих технологій з виробництва кремнію для мікроелектроніки та сонячної енергетики передбачає вирішення низки завдань, пов'язаних з пошуком оптимальних технологічних умов вирощування його монокристалів, які забезпечують заданий рівень концентрації домішок та величини часу життя нерівноважних носіїв заряду ($\tau_{\text{ннз}}$) в монокристалах. Вирішення таких завдань дає можливість підвищити якість монокристалів кремнію та забезпечити їх конкурентоспроможність на світовому ринку за рахунок збільшення виходу придатного продукту і зменшення його собівартості. Тому дослідження, яким присвячена стаття, є актуальними.

Постановка проблеми. Для управління концентраціями домішок та величиною часу життя нерівноважних носіїв заряду ($\tau_{\text{ннз}}$) в монокристалі кремнію необхідно враховувати велику низку технологічних параметрів процесу його вирощування. Проломою є взаємна залежність багатьох з цих параметрів та їх змінювання на протязі процесу кристалізації. Така проблема обмежує можливість використання літературних даних щодо впливу будь-якого окремого фактора на параметри якості монокристалів кремнію, тому що вони характеризують умови якогось конкретного лабораторного чи промислового процесу вирощування монокристала та можуть бути неприйнятними для інших умов. Це обумовлює необхідність експериментального дослідження впливу технологічних факторів процесу вирощування на величину та розподіл концентрацій домішок у монокристалах кремнію з урахуванням типу обладнання та властивостей використаних матеріалів.

Стан питання. Величина концентрацій фонових домішок кисню й вуглецю є важливим показником якості монокристалів кремнію. В монокристалах кремнію, що вирощують за методом Чохральського, концентрація таких фонових домішок дуже значна: концентрація вуглецю є зіставною із концентрацією легуючої домішки бору чи фосфору, а концентрація кисню – майже на два порядки вище.

Обидві ці домішки у кремнії є електронейтральними: кисень – тому, що в кристалічній решітці кремнію його атоми розміщуються в міжвузлових положеннях, а вуглець – через те, що його атоми є ізовалентними атомам кремнію. Проте, ці доміш-

ки впливають на ряд властивостей монокристалів кремнію та на протікання деяких фізичних процесів під час їх вирощування. Відомо [1], що за підвищеної концентрації вуглецю (від $1 \cdot 10^{17}$ до $7 \cdot 10^{17}$ см⁻³) в кристалах кремнію підвищуються мікротвердість і межа текучості. Вуглець приймає активну участь у формуванні ростових мікрodefектів, особливо кисневих преципітатів [2]. Атоми вуглецю в кремнії впливають також на стан комплексів точкових дефектів і процеси їхньої взаємодії з іншими домішками, особливо з атомами кисню. Форма й склад таких комплексів і дефектів за участю кисню та вуглецю в решітці кремнію залежать від природи й концентрації легуючих та забруднюючих домішок у кристалі, типу й концентрації власних точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів кремнію), величини й знаку деформацій кристалічної решітки, а також від термічної історії кристала. Утворення комплексів впливає на термостабільність питомого електроопору й на величину $\tau_{\text{низ}}$, а також погіршує стабільність електрофізичних властивостей кремнію [3]. За температури термічної обробки ≈ 900 °С внаслідок розпаду твердого розчину вуглецю можуть утворюватися центри утворення зародків при розпаді твердих розчинів заліза й інших домішок у кремнії [4]. Надзвичайно важливою особливістю поведінки кисню в кремнії є його участь разом з вуглецем у процесах внутрішнього гетерування, які широко використовують у сучасній технології надвеликих інтегральних схем.

Управління концентрацією кисню та вуглецю в заданих межах є актуальним завданням при виробництві монокристалів кремнію.

Вважається [1], що домішка кисню сприяє досягненню в монокристалі кремнію високих значень $\tau_{\text{низ}}$, а вуглецю – зменшенню $\tau_{\text{низ}}$. Під час промислового вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського по ходу кристалізації концентрація домішок у розплаві поступово змінюється: кисню – зменшується, а вуглецю – збільшується. Як результат, уздовж довжини вирощуваного монокристала, внаслідок неоднаковості коефіцієнтів розподілу цих домішок у кремнії, змінюються не тільки величини їх концентрацій, а й співвідношення концентрацій.

Раніше нами було експериментально показано [5], що зі зміною співвідношення концентрацій домішок кисню та вуглецю на різних стадіях процесу вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського змінюється величина ефективного коефіцієнта розподілу легуючої домішки бору. За характером спостережуваних змін було зроблено висновок про поступове збільшення входження атомів кисню та вуглецю, а також зменшення входження атомів бору до складу комплексів і мікрodefектів у монокристалі кремнію на протязі процесу вирощування, особливо на його кінцевому етапі.

Оскільки домішки кисню та вуглецю мають протилежний вплив на ряд електрофізичних властивостей монокристала кремнію, то поряд з теоретичним аналізом масообміну в розплаві необхідно експериментальне дослідження впливу конкретних технологічних умов не тільки на вміст домішок, а й на співвідношення концентрацій кисню та вуглецю у вирощених монокристалах кремнію.

Постановка задачі. Задача даного дослідження – визначити вплив діаметра кварцового тигля на співвідношення концентрацій кисню та вуглецю в монокристалах кремнію, вирощуваних за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджено 20 монокристалів кремнію марки КДБ 0,5-1,7/10 діаметром 135 мм із кристалографічною орієнтацією {100}. Всі кристали призначено для сонячної енергетики й були вирощені за методом Чохральського за промислових умов в установках типу «Редмет-30» з однотипної сировини. Монокристали вирощено з використанням енергозберігаючого теплового вузла, що дозво-

лило досягти такого перерозподілу температури в об'ємі розплаву, який зменшує викривлення фронту кристалізації, знижує радіальний температурний градієнт у кристалі, та унеможливує паразитну кристалізацію на стінках тигля. Випробування показали [6], що завдяки такій модернізації теплового вузла енерговитрати на процес вирощування монокристала кремнію зменшилися на 43 %.

Плавки проводили в тиглях із природного кварцу марки FV діаметром 330 мм (10 процесів) і діаметром 356 мм (10 процесів). Концентрацію оптично активних атомів кисню та вуглецю в монокристалах кремнію вимірювали стандартними методами поглинання інфрачервоного випромінювання [7,8] з використанням інфрачервоного спектрофотометра ВЕКТОР 22 фірми «Bruker».

Виміри показали, що концентрація кисню в досліджених монокристалах, вирощених з використанням однакових теплових вузлів і сировини, залежить від діаметра кварцових тиглів, в яких розміщується розплав кремнію (рис. 1).

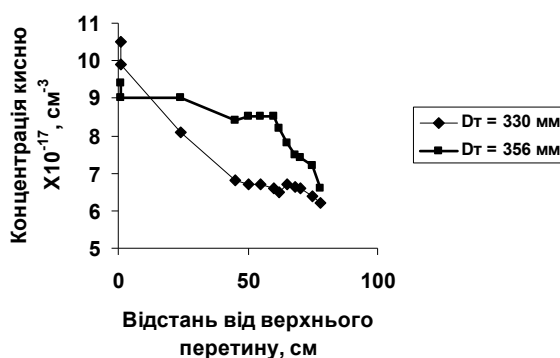


Рисунок 1 – Розподіл концентрації кисню по довжині монокристалів кремнію, вирощених із тиглів різного діаметра

Як видно з даних рис. 1, при використанні тиглів діаметром 330 мм концентрація кисню різко зменшується від початкової до кінцевої частини вирощуваного монокристала. При використанні тиглів діаметром 356 мм концентрація кисню уздовж довжини монокристала до ≈ 60 см перебуває в інтервалі $(9 \dots 8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а до довжини 750 мм - в інтервалі $(9 \dots 7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Експериментальні дані, наведені на рис. 1, свідчать про те, що невелике змінювання ($\approx 9\%$) діаметра тигля призводить до суттєвого змінювання конвективних потоків у розплаві.

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 $[O] = (7 \dots 9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для виготовлення монокристалів кремнію з рівномірним розподілом вмісту кисню їх виробники використовують ряд технологічних прийомів, частіше за все спеціальне програмування змінюванням швидкостей витягування й обертання кристала та тигля протягом процесу вирощування. Такі прийоми зменшують продуктивність процесу вирощування та збільшують собівартість монокристалів кремнію. Як видно з даних рис. 1, використання тиглів діаметром 356 мм дозволяє підтримувати концентрацію кисню майже по всій довжині монокристала в інтервалі $[O] = (7 \dots 9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причому без зменшення продуктивності виробництва й збільшення собівартості монокристалів кремнію.

Величина й розподіл концентрації вуглецю теж змінюються при використанні тиглів різного діаметра (рис. 2).

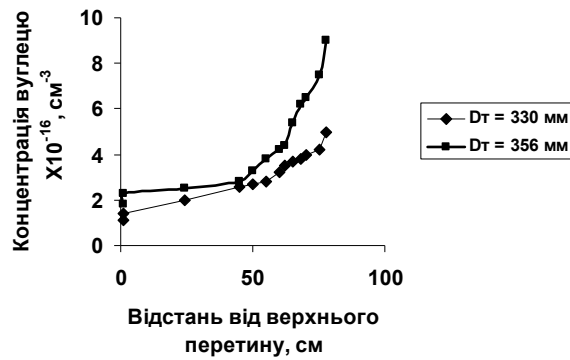


Рисунок 2 – Розподіл концентрації вуглецю по довжині монокристалів кремнію, вирощених із тиглів різного діаметра

З даних рис. 2 видно, що збільшення діаметра тигля призводить до підвищення концентрації вуглецю по всій довжині монокристала кремнію. Такий результат є очікуваним, адже вуглець надходить до розплаву кремнію (а звідти – до монокристала) з простору плавильної камери через газову фазу [9]. При збільшенні діаметра тигля з 330 до 356 мм (тобто на $\approx 9\%$) площа вільної поверхні розплаву S_{en} зростає на 19,6%:

За даними рис. 1 і 2 розраховано розподіл співвідношення концентрацій кисню та вуглецю $[O]/[C]$ по довжині монокристалів (рис. 3).

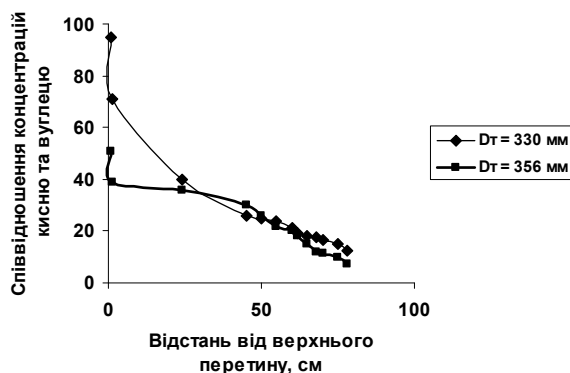


Рисунок 3 – Розподіл співвідношення концентрацій кисню та вуглецю $[O]/[C]$ по довжині монокристалів кремнію, вирощених із тиглів різного діаметра

Встановлено (рис. 3), що збільшення діаметра тигля призводить до зменшення співвідношення концентрацій кисню та вуглецю в початковій (верхній) половині монокристала кремнію. В роботі [5] було показано, що зменшення співвідношення концентрацій кисню та вуглецю супроводжується зростанням ефективного коефіцієнта розподілу легуючої домішки – бору на протязі росту монокристала. Цей експериментальний факт свідчить про збільшення частки атомів бору, які переходять із електрично активного стану в вузлах кристалічної решітки кремнію в електрично пасивний стан у складі кисневих комплексів. Посилення процесів утворення комплексів у монокристалі кремнію при зменшенні співвідношення концентрацій кисню та вуглецю має призводити і до зменшення часу життя нерівноважних носіїв заряду в монокристалі.

Висновки. Експериментальне дослідження показало, що збільшення діаметра тигля призводить до підвищення концентрації вуглецю по всій довжині монокристалів кремнію, вирощених за методом Чохральського. Водночас це зменшує співвідно-

шення концентрацій кисню та вуглецю, що має призводити до зменшення часу життя нерівноважних носіїв заряду в монокристалі. Використання тиглів діаметром 356 мм при масі завантажень 35 кг забезпечує вирощування монокристалів з рівномірним розподілом концентрації кисню в інтервалі $(9...7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ практично по всій їхній довжині.

Встановлення складу та форми комплексів та мікродфектів у монокристалах кремнію потребує додаткових досліджень такими чутливими та високоінформативними методами, як позитронна анігіляційна спектроскопія, електронна мікроскопія та малокутове розсіювання рентгенівського випромінювання.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Полупроводниковый кремний : теория и технология производства [Текст] / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоний и др.. – Запорожье : ЗГИА, 2004. – 344 с. – Библиогр. : с. 317-342. – ISBN 966-7101-61-4.
2. Thermally induced microdefects in Czochralski-grown silicon: nucleation and growth behavior [Текст] / S. Kishino, Y. Matsushita, M. Kanamori, T. Iizuka // Japanese Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 21 – Pp. 1-12.
3. *Бабич, В. М.* Кислород в монокристаллах кремния [Текст] / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. – Киев : Интерпресс ЛТД, 1997. – 232 с. – Библиогр.: с. 223-239. – ISBN 966-501-021-2.
4. *Швец, Е. Я.* Технологии и материалы солнечной энергетики [Текст] / Е. Я. Швец. – Запорожжя : ЗДІА, 2007. – 239 с. – Библиогр. : с. 229-239. – ISBN 978-966-7101-83-1.
5. *Швец, Є. Я.* Вплив комплексоутворення на коефіцієнти розподілу домішок у процесі вирощування монокристалів кремнію [Текст] / Є. Я. Швец, Ю. В. Головка // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – Запоріжжя : ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 124-131.
6. Модернизация тепловой системы для выращивания монокристаллов кремния [Текст] / Ю. В. Головка, А. С. Голев, А. Б. Комаров та ін. // *Теория и практика металлургии.* – 2008. – № 2 (63). – С. 20-23.
7. 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.
8. 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.
9. *Швец, Є. Я.* Исследование распределения углерода между расплавом, твердой и газовой фазами в процессе выращивания монокристаллов кремния [Текст] / Є. Я. Швец, Ю. В. Головка // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – Запоріжжя : ЗДІА, 2008. – Вип. 17. – С. 104-108.

Стаття надійшла до редакції 17.09.2012 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний