

УДК 546.28-121

Е. Я. ШВЕЦ\* (канд. техн. наук, проф.), Ю. В. ГОЛОВКО\*\*

\* - Запорожская государственная инженерная академия,

\*\* - ОАО «Укртелеком»

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СОДЕРЖАНИЕ АТОМОВ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Экспериментально исследовано влияние массы загрузки и конструктивных особенностей теплового узла, использованных при выращивании монокристаллов кремния по методу Чохральского, на содержание примеси кислорода в кристаллах.

**кислород, атом, кремний, монокристалл, примесь, раствор**

Концентрация загрязняющей примеси кислорода является важным показателем качества монокристаллов кремния.

Кислород в кремнии образует твердый раствор внедрения, 95 % его атомов размещается в межузельных положениях кристаллической решетки кремния. Максимальная растворимость кислорода в твердом растворе составляет [1] при температуре 1170 К -  $2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 1270 К -  $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 1370 К -  $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 1470 К -  $1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при температуре плавления -  $5,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В процессе остывания вытягиваемого из расплава монокристалла кремния твердый раствор кислорода становится пересыщенным и атомы кислорода выпадают из него, образуя различного рода комплексы и дефекты структуры. Форма и состав таких комплексов и дефектов с участием кислорода в решетке кремния зависит от природы и концентрации легирующих и загрязняющих примесей в кристалле, типа и концентрации собственных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов кремния), величины и знака деформаций кристаллической решетки, а также от термической истории кристалла.

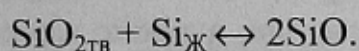
Изолированные атомы кислорода в решетке кремния электрически нейтральны. В результате термических обработок кристалла (как в процессе его выращивания, так и при изготовлении приборов) атомы кислорода, взаимодействуя между собой и с другими примесями и дефектами, образуют электрически активные комплексы - термодоноры [1, 2]. Высокая концентрация термодоноров затрудняет получение заданного удельного электросопротивления в монокристаллах. Кислород способствует достижению в монокристалле высоких значений  $\tau_{н.н.з.}$ , увеличивает сопро-

тивление пластин изгибу [1]. Чрезвычайно важной особенностью поведения кислорода в кремнии является его участие совместно с углеродом в процессах внутреннего геттерирования, которые широко используются в современной технологии СБИС.

Согласно современным требованиям, содержание кислорода в монокристаллах кремния для микросхем не должно превышать  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [3]. В монокристаллах кремния для солнечных элементов различают три интервала содержания кислорода: низкое -  $(5 \dots 7) \cdot 10^{17}$ , среднее -  $(7 \dots 9) \cdot 10^{17}$  и высокое -  $(9 \dots 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Управление концентрацией кислорода в заданных пределах является актуальной задачей при производстве монокристаллов кремния.

Основным источником кислорода в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, является растворение поверхности кварцевого тигля, соприкасающейся с расплавом кремния. Взаимодействие расплава кремния и кварца происходит в соответствии с реакцией



Образующаяся моноокись кремния SiO уносится восходящими вдоль стенок тигля потоками расплава к фронту кристаллизации, где значительное количество SiO испаряется. Оставшаяся часть SiO распределяется в расплаве вследствие сложного взаимодействия нисходящих потоков. Интенсивность массообмена на границе расплав-тигель, скорость реакции между расплавом и кварцевым тиглем, а также насыщение восходящих потоков расплава моноокисью кремния определяются кинетикой движения расплава, обусловленной действием вынужденной конвекции. Характер вынужденной конвекции в расплаве определяется величинами частот вращения монокристалла и тигля с расплавом и зависит от массы расплава и площади его поверхности. Скорость растворения кварцевого тигля существенно зависит также от состояния его поверхности, содержания примесей в кварце и интенсивности перемешивания расплава; она не монотонно убывает с увеличением давления в камере и зависит от природы и концентрации легирующего элемента в расплаве. По мере вытягивания монокристалла уменьшается масса расплава и её отношение к площади поверхности испарения, поэтому всё большая часть образующейся моноокиси кремния уносится из расплава в газовую фазу. Поэтому уменьшается концентрация кислорода в расплаве и в кристаллизующейся фазе. В результате вдоль длины выращиваемого монокристалла содержание кислорода заметно снижается при переходе от верхней части к нижней.



Из вышеизложенного следует, что любые технологические факторы, влияющие на характер конвективных потоков в расплаве, оказывают влияние на содержание кислорода в растущем монокристалле кремния. В частности, экспериментально установлено [1, 4], что положение тигля в нагревателе в процессе выращивания монокристалла оказывает значительное влияние на однородность распределения кислорода в кристалле. Масса исходного расплава и разность между диаметрами тигля и растущего кристалла должны влиять на долю монооксида кремния, испаряющейся из расплава. К тому же необходимо учитывать, что процесс выращивания монокристалла по методу Чохральского является многофакторным экспериментом, в котором многие факторы находятся в сложной взаимозависимости и взаимодействии. Следовательно, наряду с теоретическим анализом массообмена в расплаве необходимо экспериментальное исследование влияния конкретных технологических условий на содержание кислорода в выращенных монокристаллах кремния.

*Цель настоящей работы* - исследовать влияние диаметра тигля и его положения в нагревателе, а также массы исходной загрузки на содержание кислорода в монокристаллах кремния, выращенных в промышленных условиях.

*Экспериментальные результаты и их обсуждение.* Исследованы 203 монокристалла кремния марок КДБ 0,5-1,7/10 и КДБ 0,5÷2,0/12 диаметром 135мм с кристаллографической ориентацией {100}. Все кристаллы выращены по методу Чохральского в промышленных условиях в установках типа «Редмет – 30» из однотипного сырья. Масса загрузки: 32 кг – 158 процессов выращивания; 35 кг – 45 процессов. Монокристаллы выращены при двух различных положениях теплового узла в печи: обычном (вверху ростовой камеры) – 139 кристаллов и в пониженном (для экономии затрат электроэнергии) - 64 кристалла. Плавки проводились в тиглях из природного кварца марки FV диаметром 330 мм - 182 процесса и 356 мм - 21 процесс. Концентрацию кислорода в монокристалле измеряли стандартным методом поглощения инфракрасного излучения [5] с использованием инфракрасного спектрофотометра VEKTOR 22 фирмы Bruker.

Измерения показали, что концентрация кислорода в исследованных монокристаллах, в том числе и выращенных при использовании одинаковых тепловых узлов, тиглей и сырья, имеет значительный разброс. Тем не менее, прослеживаются тенденции статистической зависимости концентрации кислорода от технологических факторов.

На рис. 1 приведена гистограмма частоты выполнения условия  $[O] \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в сечении монокристаллов, отстоящем на 10мм от начала цилиндрической части. Кристаллы выращены с использованием тиглей диаметром 330 мм при загрузке 32 кг. Из рис.1 видно, что все монокристаллы,

выращенные при расположении теплового узла в нижней части печи, имеют в своём верхнем сечении концентрацию кислорода ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а при выращивании в обычном (верхнем) положении – только 90,5% кристаллов. Можно заключить, что в зависимости от положения тигля в нагревателе кремния характер конвективных потоков в расплаве может существенно отличаться.

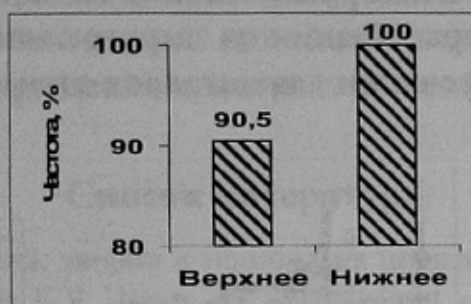


Рисунок 1 - Частота выполнения условия  $[O] \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в верхнем сечении моно кристаллов кремния, выращенных при различных положениях теплового узла

При высоком положении тигля радиальный градиент температуры расплава у его свободной поверхности высок. Верхний слой расплава при этом необходимо поддерживать при более высокой температуре, чем весь объём, чтобы у стенок тигля не происходила самопроизвольная кристаллизация. Вследствие более высокой температуры верхнего слоя расплава испарение  $\text{SiO}$  с его поверхности протекает достаточно интенсивно. Контактующая с расплавом поверхность верхней части тигля растворяется в большей степени, чем поверхность над толщей расплава. Все это приводит к обогащению верхнего слоя расплава кислородом, который поступает в растущий кристалл и обуславливает максимальную концентрацию в его верхней части.

«Углубление» тигля в нагревателе приводит к более однородному распределению температуры в объёме расплава и, как следствие, к меньшей интенсивности растворения верхней части тигля и обогащения расплава и растущего кристалла кислородом. Однако при этом радиальный градиент температуры расплава уменьшается, и устойчивость роста бездислокационного монокристалла снижается. Поэтому положение тигля в нагревателе не может изменяться в широких пределах.

Поскольку, как видно из рис. 1, расположение теплового узла в нижней части печи наряду с экономией затрат электроэнергии обеспечивает более низкое содержание кислорода в монокристаллах кремния, представляет интерес нахождение оптимального положения тигля, когда при устойчивом получении бездислокационной структуры по всей длине



монокристалла концентрация кислорода в его верхней части будет минимальной.

На рис. 2 приведены данные изменения концентрации кислорода по длине монокристаллов, выращенных из тиглей различного диаметра из загрузок различной массы. Можно видеть, что в верхнем сечении всех кристаллов, выращенных из загрузок массой 32 кг, концентрация кислорода ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При выращивании из загрузок массой 35 кг, концентрация кислорода в верхнем сечении кристаллов зависит от диаметра использованных тиглей.

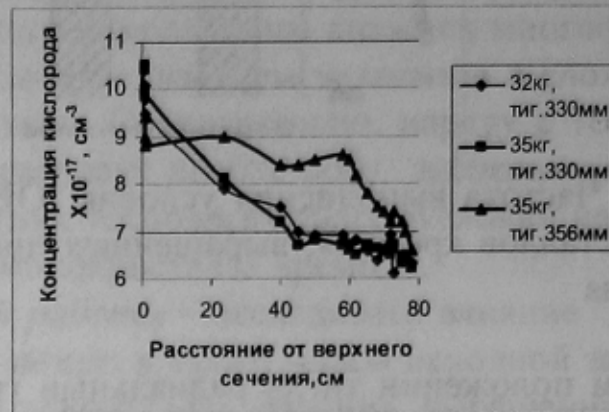


Рисунок 2 - Распределение концентрации кислорода по длине монокристаллов, выращенных при верхнем расположении теплового узла

При использовании тиглей диаметром 356 мм концентрация кислорода ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  в верхнем сечении всех кристаллов, а при использовании тиглей диаметром 330 мм она оказалась выше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  в 31,6% кристаллов. Отсюда можно заключить, что при равенстве массы загрузки в тиглях меньшего размера распределение температуры в объеме расплава менее однородно и, как следствие, интенсивность растворения верхней части тигля выше, что приводит к обогащению расплава и растущего кристалла кислородом.

Обращает на себя внимание особенность распределения кислорода при выращивании монокристаллов из загрузок массой 35 кг в тиглях диаметром 356 мм. Такие монокристаллы имеют самое низкое содержание кислорода вверху кристалла, но довольно высокое — вдоль всей его длины вплоть до 750 мм (смотри рис.2). Таким образом, использование загрузок массой 35 кг в тиглях диаметром 356 мм обеспечивает получение кристаллов, в которых концентрация кислорода находится в интервале  $(9...7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (очень распространённое требование потребителей), практически по всей длине монокристалла, причём без перепрограммирования скоростей вытягивания и вращения кристалла и тигля. На рис.2 условие  $[O] = (9...7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  выполняется на 94% длины таких монокристаллов.

Таким образом, экспериментальное исследование показало, что содержание примеси кислорода в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, можно понизить путём использования «углублённого» расположения тигля. Использование загрузок массой 35 кг в тиглях диаметром 356 мм обеспечивает получение монокристаллов с равномерным распределением концентрации кислорода в интервале  $(9...7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  практически по всей их длине, причём без перепрограммирования скоростей вытягивания и вращения кристалла и тигля.

### Список литературы

1. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю.Н. Таран, В.З. Куцова, И.Ф. Червоний, Е.Я. Швец, Э.С. Фалькевич. – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.
2. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – Киев: Интерпресс ЛТД, 1997. – 232 с.
3. Проспект фирмы MEMC, 1994-1995. – 12 с.
4. Червоний І.Ф., Швець Є.Я, Головка О.П., Воляр Р.М. Управління концентрацією кисню під час вирощування монокристалів кремнію // Металургія. Збірник наукових праць ЗДІА. - Запоріжжя: ЗДІА, 2005. – Вип. 11. – С. 63-69.
5. ASTM F1391. Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon.

Надійшла до редколегії 15.02.2009.

**Е. Я. ШВЕЦ\*, Ю. В. ГОЛОВКО\*\***

\* - ЗДІА,

\*\* - ОАО «Укртелеком».

**E. J. SHVETS\*, Y. V. GOLOVKO\*\***

\* - ZSEA,

\*\* - Ukrtelecom.

**Вплив технологічних факторів на вміст атомів кисню в монокристалах кремнію.** Експериментально досліджено вплив маси загрузки і конструктивних особливостей теплового вузла, використаних при вирощуванні монокристалів кремнію за методом Чохральського, на вміст домішки кисню в кристалах.

**Influence of technological factors on the content of oxygen in silicon single crystals.** Influence of weight of batch, diameter of a crucible and the design features of thermal unit used at growth of silicon single crystals by Czochralski method on the contents of an oxygen impurity in crystals is experimentally investigated.

*кисень, атом, кремень, монокристал, домішка, розчин*

*oxygen, atom, silicon, monocrystal, admixture*

© Е. Я. Швец, Ю. В. Головка, 2009