

5. Майзелис, А.А. Электрохимическое формирование медно-никелевых наноламинатов в аммонийно-пирофосфатном растворе / А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 42–44.
6. Maizelis, A.A. The influence of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their corrosion and mechanical properties / A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, L.V. Trubnikova // Sviridov Readings 2012: 6th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 9-13 April, 2012: Book of Abstr. – Minsk: Publ. Center of BSU, 2012. – P.108.

Експериментально встановлено, що в процесі вирощування бездислокаційних монокристалів кремнію за методом Чохральського внаслідок зміни співвідношення концентрацій домішок відбувається активізація участі атомів вуглецю в утворенні домішкових комплексів

Ключові слова: кремній, монокристал, вуглець, домішкові комплекси

Експериментально встановлено, что во время роста бездислокационных монокристаллов кремния по методу Чохральского вследствие изменения соотношения концентраций примесей происходит активизация участия атомов углерода в образовании примесных комплексов

Ключевые слова: кремний, монокристалл, углерод, примесные комплексы

It is experimentally established, that during growth of dislocation-free silicon single crystals on method Czochralski owing to change of a ratio of impurity concentration there is an activation of participation of carbon atoms in impurity complexes formation

Keywords: silicon, single crystal, carbon, impurity complex

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Ю. В. Реков

Аспирант
Генеральный директор
ЧАО «Завод полупроводников»
ул. Тепличная, 16, г. Запорожье, Украина, 69600

И. Ф. Червоний

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра металлургии цветных металлов*
Контактный тел.: (061) 223 82 61, 050-637-01-21
E-mail: rot44@yandex.ru

Е. Я. Швец

Кандидат технических наук, профессор, первый проректор*
Контактный тел. (061) 223-82-33
E-mail: fbme@zdia.zp.ua

Ю. В. Голово

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра физической и биомедицинской электроники
Контактный тел. (0612) 521469, 067-584-47-02
E-mail: derek-50@bk.ru
*Запорожская государственная инженерная академия
пр. Ленина 226, г. Запорожье, Украина, 69006

1. Введение

Мировая микроэлектронная промышленность изготавливает монокристаллы кремния выращиванием из расплава по методу Чохральского. Метод Чохральского относится к методам направленной кристаллизации из расплава и заключается в непрерывном вытягивании из расплава затравки вместе с растущим на ней монокристаллом. Расплав кремния находится в кварцевом тигле. Выращивание монокристалла осуществляют в протоке инертного газа аргона. Для создания необходимых тепловых условий используют

резистивный источник нагревания - графитовый нагреватель. На основе графита изготавливается также и соответствующее экранирование теплового узла, в котором осуществляется выращивание монокристаллов.

Монокристаллический кремний – один из самых чистых современных материалов. Концентрация неконтролируемых примесей в нем менее 10^{-9} %, однако монокристаллы кремния загрязняются в процессе выращивания по методу Чохральского двумя фоновыми примесями – кислородом и углеродом. Основным источником поступления этих примесей в монокристалл является исходное сырьё (поликристаллический

кремний полупроводниковой чистоты). Дополнительные источники – поступление в расплав кислорода за счёт частичного растворения в нём кварцевого тигля и углерода - в форме пыли и газообразных его оксидов, выделяющихся деталями графитового оснащения плавильной камеры. Согласно современным требованиям, в монокристаллах кремния для микросхем содержание кислорода не должно превышать $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (0,002 % ат), а углерода - $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($4 \cdot 10^{-5}$ % ат) [1]. Обо фоновые примеси – кислород и углерод участвуют в процессах комплексообразования в монокристаллическом кремнии [2-4].

Повышение структурного совершенства монокристаллов кремния, предназначенных для электроники, является одной из актуальных задач их производства.

Цель настоящей работы – исследование влияния атомов углерода на комплексообразование в ходе роста монокристаллов кремния в условиях промышленного их производства.

2. Распределение атомов углерода между жидкой, твердой и газовой фазами в процессе выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского

Примеси, в том числе и углерод, попадают в растущий монокристалл из расплава. Соотношение между содержанием примеси в твердой и жидкой фазах в условиях кристаллизации, отличных от равновесных, характеризуют эффективным коэффициентом её распределения k [3]

$$k = \frac{C_{\text{ТВ}}}{C_{\text{Ж}}} \text{ или } k = \frac{\gamma_{\text{Ж}}}{\gamma_{\text{ТВ}}} \cdot \frac{N_{\text{ТВ}}}{N_{\text{Ж}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ТВ}}$ и $C_{\text{Ж}}$ – концентрация примеси соответственно в монокристалле и расплаве, % ат;

$N_{\text{ТВ}}$ и $N_{\text{Ж}}$ – плотность атомов примеси соответственно в монокристалле и расплаве, ат/м³;

$\gamma_{\text{Ж}}$ и $\gamma_{\text{ТВ}}$ – плотность соответственно жидкого и кристаллического кремния, кг/м³.

Экспериментальное определение величины эффективного коэффициента распределения непосредственно с помощью выражения (1) возможно в лабораторных условиях. Но, вследствие существенной зависимости величины k от примесного состава расплава, условий и стадии процесса выращивания, полученные таким способом данные можно использовать в промышленных условиях только для грубых оценок. Непосредственно же определять величину k для разных значений закристаллизовавшейся доли расплава g с помощью выражения (1) в промышленных условиях технически не выполнимо.

На основе уравнения баланса атомов углерода в каждый момент процесса выращивания нами была разработана [5] математическая модель распределения углерода

$$\frac{N_{\text{ТВ}}(g) \cdot (1-g)}{k(g)} - \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \int_{g_k}^g \frac{v_{\text{пост}}(g)}{v_p(g)} dg = \frac{N_{\text{ТВ}}(0)}{k(0)} - \int_{g_k}^g N_{\text{ТВ}} dg, \quad (2)$$

где $N_{\text{ТВ}}(0)$ и $N_{\text{ТВ}}(g)$ – плотность атомов углерода в монокристалле кремния, ат/м³,

$k(0)$ и $k(g)$ – эффективный коэффициент распределения углерода на начальной стадии роста и на момент кристаллизации доли расплава g , соответственно;

$v_{\text{пост}}$ – скорость поступления углерода в расплав из пространства плавильной камеры, ат./ м²·с;

R и r – радиус, соответственно, тигля и монокристалла, м;

v_p – скорость выращивания монокристалла.

Из величин, входящих в уравнение (2): $N(0)$, $N_{\text{ТВ}}(g)$, v_p , R , r , g – определяются экспериментально, $\gamma_{\text{Ж}}$ и $\gamma_{\text{ТВ}}$ – табличные величины [3], неизвестными являются две величины – k и $v_{\text{пост}}$. Для нахождения значений этих двух параметров распределения углерода составляет система из двух уравнений путем подстановки в (2) табличных и экспериментально определенных величин для двух последовательных значений доли закристаллизовавшегося расплава g_i и g_{i+1} . Разрешив полученную систему уравнений относительно k , находим

$$k_i = \frac{A_i B_{i+1} - A_{i+1} B_i}{C_i B_{i+1} - C_{i+1} B_i}, \quad (3)$$

где A , B , C – обозначения следующих выражений:

$$A_i = N_{\text{ТВФ}}(g_i)(1-g_i), \text{ м}^{-3}; \quad (4)$$

$$A_{i+1} = N_{\text{ТВ}}(g_{i+1})(1-g_{i+1}), \text{ м}^{-3};$$

$$B_i = \frac{(R^2 - r^2)}{v_{\text{п}} r^2} (g_i - g_k), \text{ с} \cdot \text{м}^{-1}; \quad (5)$$

$$B_{i+1} = B_i + \frac{(R^2 - r^2)}{v_{\text{п}} r^2} (g_{i+1} - g_i), \text{ с} \cdot \text{м}^{-1};$$

$$C_i = \frac{N_{\text{ТВ}}(0)}{k(0)} - \int_{g_k}^{g_i} N_{\text{ТВ}} dg, \text{ м}^{-3}; \quad (6)$$

$$C_{i+1} = C_i - \int_{g_i}^{g_{i+1}} N_{\text{ТВ}} dg, \text{ м}^{-3}.$$

Основным достоинством модели (2) является то, что при ее построении величины эффективного коэффициента распределения $k(g)$, скорости поступления углерода в расплав $v_{\text{пост}}(g)$ и скорости выращивания монокристалла из расплава $v_p(g)$ рассматриваются как функции закристаллизовавшейся доли расплава g , которая является опосредованными показателями всего комплекса технологических факторов, изменяющихся на протяжении процесса выращивания монокристалла. Кроме того в ней не используются физические параметры, которые нельзя измерить в конкретных условиях промышленного производства: градиент концентрации примеси, ширина диффузного слоя на границе раздела расплав-кристалл и т.п. Рассматриваемая модель позволяет по данным стандартного контроля качества монокристалла кремния определить реальные для промышленных условий его выращивания величины эффективного коэффициента распределения углерода.

Используем выражения (3)-(6) для определения величины k на основании экспериментальных данных.

Бездислокационные монокристаллы кремния, легированные фосфором (концентрация $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$), с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, диаметром 100 мм были выращены по методу Чохральского в промышленных условиях с использованием установок типа «Редмет-30». Концентрацию углерода в выращенных монокристаллах кремния измеряли стандартным методом поглощения инфракрасного излучения с использованием инфракрасного спектрофотометра VEKTOR 22 фирмы Bruker [6].

Обобщенные результаты измерения концентрации углерода в четырех монокристаллах приведены на рис. 1.

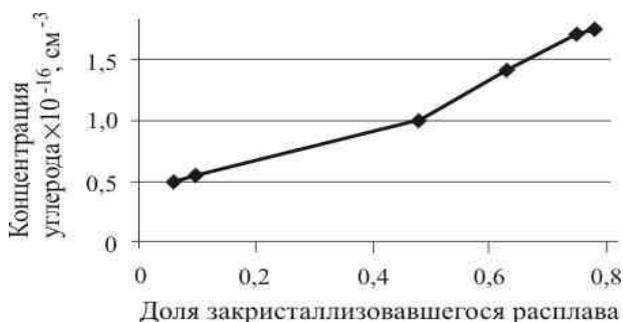


Рис. 1. Изменение концентрации углерода в монокристаллах кремния в процессе их роста

Рост концентрации углерода в монокристалле обусловлен ростом его концентрации в расплаве вследствие поступления через газовую фазу от графитовых деталей теплового узла рабочей камеры установки выращивания.

По данным экспериментальной зависимости концентрации углерода в монокристаллах от доли закристаллизовавшегося расплава (см. рис.1) по модели (2-6) была рассчитана величина эффективного коэффициента распределения углерода k на разных стадиях кристаллизации (см. рис.2).

Из приведенных на рисунке 2 данных видно, что величина эффективного коэффициента распределения углерода k падает после кристаллизации примерно половины расплава. Подобные результаты наблюдались нами и для монокристаллов кремния, легированных бором [5].

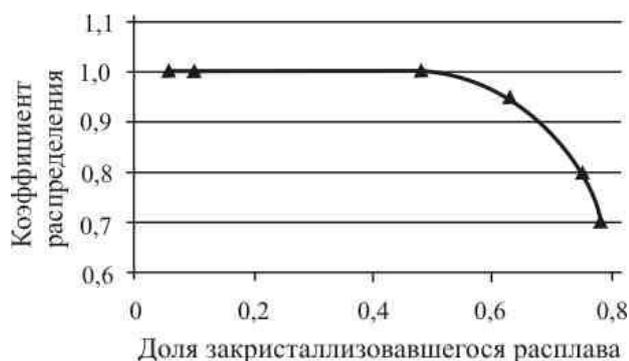


Рис. 2. Изменение эффективного коэффициента распределения углерода в кремнии по мере кристаллизации расплава

3. Анализ влияния атомов углерода в процессах комплексообразования в монокристаллах кремния

В процессе выращивания в монокристалле кремния образуются собственные точечные дефекты – вакансии и межузельные атомы кремния. Равновесная концентрация тех и других экспоненциально уменьшается с падением температуры. Таким образом, монокристалл кремния представляет собой твердый раствор собственных и чужеродных (атомов примесей) точечных дефектов. По мере охлаждения монокристалла вакансии и межузельные атомы кремния выпадают из твердого раствора, взаимодействуют с примесями, образуя разнообразные комплексы и микродефекты.

Установленное нами явление изменения величины эффективного коэффициента распределения примеси углерода в кремнии можно объяснить следующим образом. Поскольку коэффициенты распределения легирующей примеси фосфора ($k=0,35$) и других примесей ($k \sim 10^{-6} \dots 10^{-1}$) меньше единицы, то в процессе кристаллизации большая часть их атомов отталкивается от фронта кристаллизации в расплав. В результате, в процессе выращивания монокристалла величина концентраций этих примесей растет как в расплаве, так и в монокристалле. Коэффициент распределения легирующей примеси кислорода также меньше единицы ($k=0,5$), однако увеличение его концентрации в монокристалле, за счет растворения в расплаве кварца тигля и перераспределения на фронте кристаллизации, значительно компенсируется за счет испарения кислорода с поверхности расплава в виде монооксида кремния SiO . В результате кислород – единственная примесь в кремнии, концентрация которой в процессе выращивания монокристалла уменьшается. Из-за неодинаковости величины k для разных примесей соотношение их концентраций постепенно изменяется, причем особенно сильно к концу процесса выращивания.

Различными исследователями показано, что в зависимости от концентрации углерода при термических обработках кремния в нем могут существовать образам видоизменяться процессы преципитации кислорода, формирование термодоноров [2] и термоакцепторов, образование комплексов с электрически активными примесями [3]. Образование при участии углерода комплексов влияет на термостабильность удельного электросопротивления и время жизни неравновесных носителей заряда $\tau_{н.в.з.}$ [4].

С ростом концентрации примесей усиливается их взаимодействие в расплаве, способное повлиять на их переход из жидкой фазы в кристаллическую решетку кремния в процессе кристаллизации, то есть на величину их эффективных коэффициентов распределения. В частности, нами обнаружено [7] влияние на величину эффективного коэффициента распределения бора соотношения концентраций примесей кислорода и углерода.

В одном из исследованном нами монокристалле кремния, легированном фосфором, нами обнаружено аномальное распределение концентрации углерода, отличное от данных, приведенных на рис. 1. В конечной части монокристалла (доля закристаллизовавшегося расплава $g = 0,75$) концентрация атомов углерода $N_C = 0,95 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ оказалась практически такой же, как и в его начальной части ($g=0,13$) – $N_C = 1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Шайбы из начальной и конечной частей этого монокристалла подвергли тестовому окислительному отжигу в соответствии со стандартом [8]. В результате операции окисления в шайбе из начальной части монокристалла образовались окислительные дефекты упаковки, что типично для монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского [9]. В шайбе из конечной части этого же монокристалла наряду с окислительными дефектами упаковки образовались ещё и ориентированные выделения второй фазы длиной до 0,5 мм (см. рис.3).

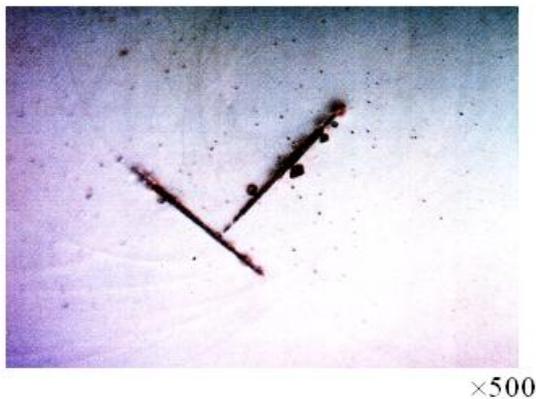


Рис. 3. Ориентированные выделения второй фазы на поверхности шайбы монокристаллического кремния, подвергшейся окислительному отжигу

Учитывая известные факты участия атомов углерода в преципитации кислорода в кремнии [9], можно заключить, что ещё при остывании данного монокристалла заметная часть содержащихся в его конечной части атомов углерода выпала из твердого раствора и приняла участие в процессе преципитации. Используемый стандартный метод поглощения инфракрасного излучения выявляет оптически активные атомы углерода, то есть находящиеся в узлах решетки кремния. Поэтому измеренное значение $N_C=0,95 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ оказалось ниже действительной концентрации его атомов в конечной части монокристалла, чем и объясняется кажущееся аномальное распределение концентрации углерода по длине данного монокристалла.

Сопоставляя этот экспериментальный факт с данными рисунка 2, можно заключить, что изменение соотношения концентраций примесей в монокристалле кремния оказывает существенное влияние на комплексобразование в его кристаллической решетке в процессе кристаллизации.

Выводы

Экспериментально установлено, что во время роста бездислокационных монокристаллов кремния по методу Чохральского вследствие изменения соотношения концентраций примесей происходит активизация участия атомов углерода в образовании примесных комплексов.

Литература

1. Проспект фирмы MEMC, 1994-1995. – 12 с.
2. Wijaranacula W. Numerical modeling of the point defect aggregation during the Czochralski silicon crystal growth / W. Wijaranacula // Journal of electrochemical society. – 1992. - Vol. 139, № 2. - P. 604-616.
3. Червоний, І.Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва / І.Ф. Червоний, В.З. Куцова, В.І. Пожуєв, Є.Я. Швець, О.А. Носко, С.Г. Єгоров, Р.М. Воляр. – Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. – 488 с.
4. Червоний, І.Ф. Управління концентрацією кисню під час вирощування монокристалів кремнію / І.Ф. Червоний, Є.Я. Швець, О.П. Головка, Р.М. Воляр // Металургія: Збірник наукових праць ЗДІА. - Запоріжжя: ЗДІА, 2005. – Вип. 11. – С. 63-69.
5. Швець, Е.Я., Головка Ю.В. Исследование распределения углерода между расплавом, твердой и газовой фазами в процессе выращивания монокристаллов кремния / Металургія. Збірник наукових праць ЗДІА. - Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – Вип. 17. – С. 104-108.
6. ASTM F1391. Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption // Annual Book of ASTM Standards.Vol.10.05 (1997).
7. Швець Е.Я., Головка Ю.В. Вплив комплексоутворення на коефіцієнти розподілу домішок у процесі вирощування монокристалів кремнію / Металургія. Збірник наукових праць ЗДІА. - Запоріжжя: ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 124 – 131.
8. ASTM F1727. Standard practice for detection of oxidation induced defects in polished silicon wafers // Annual Book of ASTM Standards.Vol.10.05 (1997).
9. Рейви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 475 с.