

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.53451

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА НА ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

© И. Ф. Червоный, А. В. Бубинец

Экспериментально установлено, что плотность окислительных дефектов упаковки (ОДУ) в монокристаллических пластинах кремния, легированных бором, тем выше, чем больше отношение концентрации атомов кислорода к концентрации атомов углерода в них. По результатам исследования геометрии колец ОДУ в разных сечениях монокристалла реконструирована геометрия областей с разной их плотностью. При корректировке режимов выращивания монокристаллов кремния достигается повышение выхода годного продукта

Ключевые слова: кремний, монокристалл, кислород, углерод, окислительный дефект упаковки, расплав, нагреватель, метод Чохральского, микродефекты

It is experimentally established, that density of oxidation-induced stacking faults (OISF) in the boron doped monocrystalline silicon plates, that above, than it is more relation of oxygen atoms concentration to carbon atoms concentration in them. On research results of geometry of OISF rings in the different sections of single-crystal geometry of areas is reconstructed with their different closeness. At adjustment of the growing modes of single-crystals of silicon the increase of output of suitable product is observed

Keywords: silicon, single crystal, oxygen, carbon, oxidation-induced stacking fault, fusion, heater, Chochralsky method, microdefects

1. Введение

Монокристаллы кремния, предназначенные для микроэлектроники, изготавливаются выращиванием из расплава по методу Чохральского. В этом методе монокристалл, растущий на монокристаллической затравке, непрерывно вытягивается из расплава по мере кристаллизации всё новых его слоёв. Расплав кремния находится в кварцевом тигле. Для расплавления кремниевой загрузки в тигле используют графитовый нагреватель. Тепловые экраны и другие элементы оснастки изготавливаются из материалов на основе графита. Процесс выращивания осуществляется в протоке инертного газа – аргона.

2. Литературный обзор

К чистоте монокристаллического кремния предъявляются очень высокие требования. Концентрация неконтролируемых примесей в нем не должна превышать $10^{-9}\%$. Примеси поступают в растущий монокристалл прежде всего из расплава. Это – разнообразные примеси, содержащиеся в исходном сырье – поликристаллическом кремнии полупроводниковой чистоты. Непосредственно в процессе выращивания в расплав поступает при-

мель кислорода вследствие частичного растворения в жидком кремнии стенок кварцевого тигля. Также в расплав поступают атомы углерода в результате их выделения нагретыми элементами графитовой оснастки плавильной камеры. Эти две загрязняющие примеси в монокристаллах кремния называют фоновыми примесями, так как их поступление в расплав невозможно исключить при использовании существующих установок метода Чохральского. Многочисленными исследованиями показано, что атомы кислорода и углерода участвуют в процессах комплексобразования в монокристаллическом кремнии [1].

При изготовлении многих приборов и практически всех интегральных микросхем используется операция окисления кремниевых пластин. В процессе окисления в приповерхностных областях пластин наряду с появлением термических и механических напряжений происходит образование окислительных дефектов упаковки (ОДУ, OISF) [1]. Это – двумерные дефекты, представляющие собой нарушение порядка укладки атомных слоёв. В кристаллической решётке кремния дефект упаковки чаще всего имеет межузельную природу и образуется путём «вставки» двух экстраплоскостей между двумя плотноупако-

ванными атомными плоскостями {111}. Окислительные дефекты упаковки снижают электрическую прочность плёнки двуоксида кремния, что приводит к снижению выхода годных приборов вследствие электрического пробоя изолирующего слоя [2].

При окислении дефекты упаковки зарождаются на микродефектах, представляющих собой кластеры межузельных атомов кремния, образовавшиеся в монокристалле кремния в процессе его выращивания. Это происходит из-за того, что по мере вытягивания монокристалла из расплава его верхняя часть постепенно остывает. Равновесная концентрация точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов кремния) падает, поэтому они начинают образовывать выделения. Микродефекты вакансионной природы образуются преимущественно при остывании от температуры 1420 до 1350 К [3], а межузельной природы – в более широком интервале температур – 1670...1220 К [4]. Показано, что агрегация межузельных атомов кремния происходит на примесных атомах углерода [5]. Атомы кислорода активно участвуют в образовании как микродефектов вакансионной природы, так и разнообразных комплексов.

Современный уровень технологии выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского в Украине обеспечивает требуемую их чистоту, а также отсутствие линейных (дислокации) и двумерных дефектов (границ двойников блоков, ростовых дефектов упаковки). Добиться полного отсутствия микродефектов в процессе выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского невозможно. Можно лишь управлять концентрацией и типом микродефектов путём регулирования тепловой истории монокристалла, которая зависит не только от параметров процесса выращивания, но и от особенностей конкретной установки для выращивания. Поэтому на практике требуется экспериментальное исследование плотности и распределения ОДУ в монокристаллах кремния, выращенных в промышленных условиях.

3. Цель настоящей работы

Исследование влияния фоновых примесей кислорода и углерода на образование микродефектов, служащих зародышами окислительных дефектов упаковки, в ходе роста монокристаллов кремния в условиях промышленного их производства. Необходимость повышения структурного совершенства монокристаллов кремния, предназначенных для электроники, обуславливает актуальность такого исследования.

4. Материалы и методика исследований

Исследованы три пары бездислокационных монокристаллов кремния, выращенных в промышленных условиях по методу Чохральского с использованием установок типа «Редмет-30». Выращивание каждой пары монокристаллов производилось в одном процессе. Сначала выращивался монокристалл из первичной загрузки тигля. Загрузка состояла из поликристаллического кремния и отходов от разделки ранее выращенных монокристаллов кремния: их конических частей, забракованных по структурному

совершенству участков цилиндрической части монокристаллов и т.п. Затем без остановки плавки в кварцевый тигель с остатками расплава загружалась дополнительная порция кремниевого сырья. Все монокристаллы – марки КДБ 12/24, легированы бором (концентрация $\sim 10^{14}$ см⁻³), кристаллографическая ориентация – $\langle 100 \rangle$, диаметр – 152,5 мм.

Параметры монокристаллов определяли по стандартным международным методикам. Методом поглощения инфракрасного излучения с использованием инфракрасного спектрофотометра измеряли концентрацию оптически активных атомов примесей кислорода [6] и углерода [7]. Наличие окислительных дефектов упаковки (ОДУ) контролировали на шайбах толщиной 10 мм, вырезанных из исследуемых монокристаллов кремния на различном расстоянии от начала их цилиндрической части и подвергнутых окислительному отжигу. Подготовку шайб производили по стандартной методике [8]. ОДУ выявляли путём селективного травления подготовленных шайб в одном из стандартных травителей [9] состава

100 мл (45 %-раствор) HF:50 г CrO₃:100 мл H₂O.

Выявленные ОДУ наблюдали при помощи оптического микроскопа типа Альтами МЕТ 3Т. Методика подсчёта плотности ОДУ [10] несколько различна в зависимости от их количества, распределения и согласовывается с потребителем. В нашем исследовании использована методика контроля ОДУ, принятая на Запорожском заводе полупроводников по согласованию с потребителем их продукции – монокристаллов марки КДБ 12/24.

Сначала визуально устанавливали наличие или отсутствие матового кольца на поверхности протравленной шайбы. Затем под микроскопом проверяли, состоит ли это кольцо из ОДУ. При наличии кольца ОДУ шириной не менее 2 мм с плотностью ОДУ $N_{\text{ОДУ}} > 10^3$ см⁻² производили подсчёт $N_{\text{ОДУ}}$ в пяти точках, равномерно расположенных по окружности кольца

$$N_{\text{ОДУ}} = \frac{\sum_{i=1}^5 n_i}{5 \cdot S_{\text{пз}}},$$

где n_i – количество ОДУ в i -том поле зрения; $S_{\text{пз}}$ – площадь поля зрения, см².

При отсутствии кольца ОДУ, а также при наличии кольца ОДУ шириной меньше 2 мм или с $N_{\text{ОДУ}} < 10^3$ см⁻² производили подсчёт $N_{\text{ОДУ}}$ в 9-ти точках по двум взаимно перпендикулярным диаметрам. Плотность ОДУ в этом случае

$$N_{\text{ОДУ}} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{n \cdot S_{\text{пз}}},$$

где $n=9$ – количество контролируемых полей зрения.

Если $N_{\text{ОДУ}} < 100$ см⁻², то $N_{\text{ОДУ}}$ подсчитывалось сплошным сканированием по обоим взаимно перпендикулярным диаметрам

$$N_{\text{ОДУ}} = \frac{n}{D \cdot L},$$

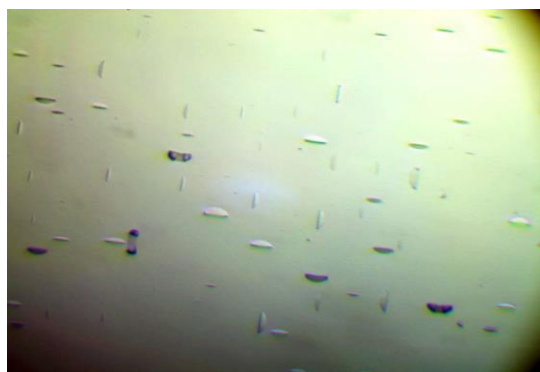
где n – общее количество ОДУ, подсчитанное при сканировании; D – диаметр поля зрения микроскопа, см; L – общая длина линии сканирования (диаметр шайбы минус 1 см.), см.

Во всех случаях при подсчете учитывались только те ОДУ, которые в процессе окисления кремния образовались на внутренних микродефектах в монокристалле, то есть не связаны с механическими повреждениями поверхности шайбы.

5. Анализ влияния атомов кислорода и углерода на процесс образования зародышей ОДУ в монокристаллах кремния

Во всех шести исследованных монокристаллах в верхнем сечении их цилиндрической части обнаружены кольца ОДУ по периферии шайбы, а также ОДУ, равномерно распределённые по площади шайбы вне этих колец. Плотность ОДУ в кольцах на 2...3 порядка выше, чем за их пределами (рис. 1).

По мере удаления от верхнего сечения цилиндрической части монокристалла радиус колец ОДУ увеличивался, то есть кольца смещались к периферии шайбы. На некотором расстоянии от верхнего сечения кольца ОДУ уже отсутствовали. В монокристаллах № 1, № 3, № 5, выращенных из первичной загрузки, кольца ОДУ отсутствуют уже на расстоянии от верхнего сечения 30...40 мм., а в монокристаллах № 2, № 4, № 6, выращенных после дозагрузки – на расстоянии от верхнего сечения 75...95 мм (рис. 2).



а



б

Рис. 1. Фигуры травления окислительных дефектов упаковки в шайбах, вырезанных из цилиндрической части монокристаллов: а – в кольце ОДУ $\times 800$; б – вне колец ОДУ $\times 800$

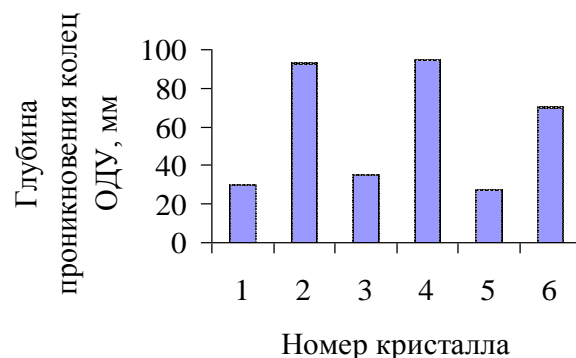


Рис. 2. Максимальное расстояние от начала цилиндрической части монокристалла, на котором наблюдаются кольца ОДУ

По результатам исследования геометрии колец ОДУ в разных сечениях монокристалла реконструирована геометрия областей с разной плотностью ОДУ (рис. 3).

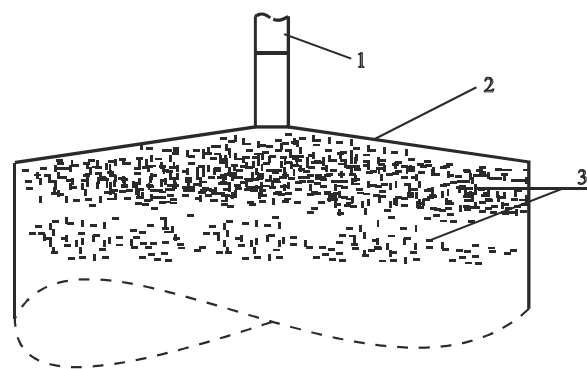


Рис. 3. Схема расположения ОДУ в монокристаллах кремния, легированных бором: 1 – заправка; 2 – растущий монокристалл; 3 – ОДУ

Область с высокой плотностью ОДУ $\sim 10^5 \dots 10^3 \text{ см}^{-2}$ начинается сразу после начала выращивания монокристалла, имеет форму конуса и распространяется вглубь растущего кристалла на расстояния, приведенные выше на рис. 2. В поперечных сечениях эта область имеет форму колец. В остальном объёме монокристалла ОДУ распределены случайным образом, а их плотность ниже 10^3 см^{-2} .

Результаты измерения плотности ОДУ вне их колец сопоставили с концентрацией примесей кислорода и углерода. В монокристалле кремния, выращиваемом в установке по методу Чохральского, концентрация этих фоновых примесей изменяется по его длине от верхней к нижней части: кислорода – уменьшается, а углерода – повышается [11]. В работе [12] было показано, что процессы комплексообразования в монокристалле кремния определяются не столько абсолютными величинами этих концентраций, сколько их соотношением. Обобщенные по шести исследованным нами монокристаллам кремния марки КДБ 12/24 результаты измерения плотности ОДУ приведены на рис. 4.

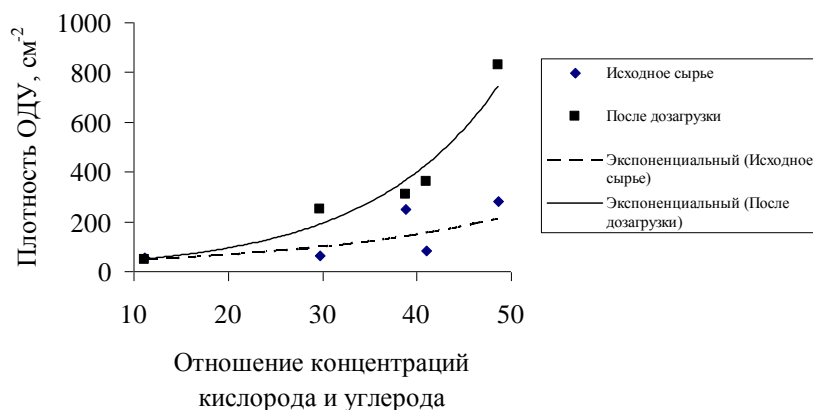


Рис. 4. Зависимость плотности ОДУ, расположенных вне колец, от отношения концентраций фоновых примесей в монокристаллах кремния

Из данных рис. 4 видно, что плотность ОДУ тем выше, чем больше отношение концентрации кислорода к концентрации углерода.

6. Результаты исследования

В соответствии с результатами исследований было установлено, что плотность ОДУ вне колец распределения сопоставима с концентрацией примесей кислорода и углерода. При выращивании монокристаллов кремния по методу Чохральского, концентрация примесей кислорода и углерода изменяется по его длине от верхней к нижней части кристалла: концентрация кислорода – уменьшается, а углерода – повышается. Таким образом можно сделать вывод, что процессы комплексообразования в монокристалле кремния определяются не столько абсолютными величинами концентраций кислорода и углерода, сколько их соотношением. При корректировке режимов выращивания монокристаллов кремния достигается повышение выхода годного продукта.

7. Выводы

Экспериментально установлено, что плотность микродефектов, которые служат зародышами для образования окислительных дефектов упаковки (ОДУ) в монокристаллах кремния, легированных бором, тем выше, чем больше отношение концентрации кислорода к концентрации углерода в монокристалле.

Полученные результаты дают возможность корректировать параметры процесса выращивания монокристаллов кремния в промышленных условиях с целью повышения выхода годного продукта по параметру плотности окислительных дефектов упаковки.

Литература

1. Рейви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии [Текст] / К. Рейви; под ред. С. Н. Горина. – М.: Мир, 1984. – 470 с.
2. Sadamitsu, S. A model for the formation of oxidation-induced stacking faults in Czochralski silicon [Text] / S. Sadamitsu, M. Okui, K. Sueoka, K. Marsden, T. Shigematsu // Japanese journal of applied physics. – 1995. – Vol. 34. – P. L597–L599. doi: 10.1143/jjap.34.1597

3. Sinno, N. Modeling microdefect formation in Czochralski silicon [Text] / N. Sinno // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146, Issue 6. – P. 2300. doi: 10.1149/1.1391931

4. Saishoji, T. Formation behavior of grown-in defects in silicon during Czochralski crystal – growth [Text] / T. Saishoji, K. Nakamura, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ishikawa, J. Tomioka // Electrochim. Soc. Proc. – 1998. – Vol. 98, Issue 13. – P. 28–40.

5. Wijaranacula, W. Numerical modeling of the point defect aggregation during the Czochralski silicon crystal growth [Text] / W. Wijaranacula // Journal of electrochemical society. – 1992. – Vol. 139, Issue 2. – P. 604. doi: 10.1149/1.2069265

6. ASTM F1188-00. Standard test method for interstitial atomic oxygen content of silicon by infrared absorption [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000. doi: 10.1520/f1188-00

7. ASTM F1391-93. Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000. doi: 10.1520/f1391-93r00

8. ASTM F1188. Standard practice for detection of oxidation induced defects in polished silicon wafers [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

9. ASTM F1809. Standard guide for selection and use of etching solutions to delineate structural defects in silicon [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

10. ASTM F1810. Standard test method for counting preferentially etched or decorated surface defects in silicon wafers [Text]. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

11. Таран, Ю. Н. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства [Текст] / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоний и др.; под ред. Ю. Н. Тарана. – Запорожье: ЗГИА, 2004. – 344 с.

12. Реков, Ю. В. Влияние атомов углерода на образование примесных комплексов в монокристаллах кремния [Текст] / Ю. В. Реков, И. Ф. Червоний, Е. Я. Швец, Ю. В. Головки // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 4, № 5 (58). – С. 24–27. – Режим доступа: http://jet.com.ua/images/stories/vipsat/pfm/24_27.pdf

References

1. Rejvi, K.; Gorina, S. N. (Ed.) (1984). Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii. Moscow: Mir, 470.
2. Sadamitsu, S., Okui, M., Sueoka, K., Marsden, K., Shigematsu, T. (1995). A Model for the Formation of Oxidation-Induced Stacking Faults in Czochralski Silicon. Japanese Journal of Applied Physics, 34, L597–L599. doi: 10.1143/jjap.34.1597
3. Sinno, T. (1999). Modeling Microdefect Formation in Czochralski Silicon. Journal of The Electrochemical Society, 146 (6), 2300. doi: 10.1149/1.1391931
4. Saishoji, T., Nakamura, K., Nakajima, H., Yokoyama, N., Ishikawa, F., Tomioka, J. (1998). Formation behavior of grown-in defects in silicon during Czochralski crystal – growth. Electrochim. Soc. Proc., 98 (13), 28–40.
5. Wijaranakula, W. (1992). Numerical Modeling of the Point Defect Aggregation during the Czochralski Silicon Crystal Growth. Journal of The Electrochemical Society, 139 (2), 604. doi: 10.1149/1.2069265

6. ASTM F1188-00 (2000). Standard test method for interstitial atomic oxygen content of silicon by infrared absorption. ASTM International, West Conshohocken, PA. doi: 10.1520/F1188-00

7. ASTM F1391-93 (2000). Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption. ASTM International, West Conshohocken, PA. doi: 10.1520/f1391-93r00

8. ASTM F1188 (2000). Standard practice for detection of oxidation induced defects in polished silicon wafers. ASTM International, West Conshohocken, PA.

9. ASTM F1809 (2000). Standard guide for selection and use of etching solutions to delineate structural defects in silicon. ASTM International, West Conshohocken, PA.

10. ASTM F1810 (2000). Standard test method for counting preferentially etched or decorated surface defects in silicon wafers. ASTM International, West Conshohocken, PA.

11. Taran, Ju. N., Kucova, V. Z., Chervonyj, I. F. et. al; Tarana, Ju. N. (Ed.) (2004). Poluprovodnikovyj kremnij: teorija i tehnologija proizvodstva. Zaporozh'e: ZGIA, 344.

12. Rekov, Ju. V., Chervonyj, I. F., Shvec, E. Ja., Golovko, Ju. V. (2012). Influence of carbon atoms on formation of impurity complexes in silicon single crystals. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4/5 (58), 24–27. Available at: http://jet.com.ua/images/stories/vipsat/pfm/24_27.pdf

Дата находження рукопису 20.10.2015

Червоний Іван Федорович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри, кафедра металургії кольорових металів, Запорозька державна інженерна академія, пр. Леніна 226, г. Запоріжжя, Україна, 69006
E-mail : rot44@yandex.ru

Бубинець Олександр Вадимович, кафедра металургії кольорових металів, Запорозька державна інженерна академія, пр. Леніна 226, г. Запоріжжя, Україна, 69006
E-mail: rot44@yandex.ru

УДК 536.24:533.6.011

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.53141

ТЕПЛООБМІН ТА АЕРОДИНАМІКА ПАКЕТІВ ПЛОСКООВАЛЬНИХ ТРУБ З ЛУНКАМИ

© В. А. Кондратюк, Є. М. Письменний, О. М. Терех

Приведені результати експериментальних досліджень теплообміну і аеродинамічного опору поперечно-омиваних шахових пакетів плоскоовальних труб з лунками на плоских бічних поверхнях в діапазоні чисел Рейнольдса $1250 < Re_H < 13500$. Розглянуто три варіанти розміщення труб при однаковому мінімальному значенні поперечного кроку труб S_1 . Проведено порівняння експериментальних даних з теплообміну і аеродинамічного опору пакетів труб з лунками і без них

Ключові слова: теплообмін, аеродинамічний опір, інтенсифікація, плоскоовальна труба, шаховий пакет, лунка, порівняння

Experimental investigations of heat transfer and aerodynamic drag of staggered bundles of flat-oval tubes with dimples on the lateral surfaces in cross flow in the range of Reynolds numbers $1250 < Re_H < 13500$ are performed. Three variants of placing of tubes are considered at the similar minimum value of transversal pitch of tubes S_1 . Comparison of experimental data of heat transfer and aerodynamic drag for tube bundles with dimples and without them are performed

Keywords: heat transfer, aerodynamic drag, intensification, flat-oval tube, staggered bundles, dimple, comparison

1. Вступ

Важливим напрямом підвищення ефективності газотурбінних установок з простим регенеративним циклом є вдосконалення регенераторів-повітро-нагрівачів за рахунок збільшення ступеня регенерації теплоти і поліпшення їх теплоаеродинамічних характеристик. Цю проблему можна вирішити одночасно за допомогою двох заходів. Перший пов'язаний з використанням в конструкції теплообмінників поверхонь нагріву з плоскоовальних труб [1]. Заміна круглих труб на плоскоовальні дозволяє підвищити коефіцієнт теплопередачі в 1,3...1,8 разів при прийнятних втратах тиску в га-

зовому і повітряному трактах повітронагрівача. Другий пов'язаний з інтенсифікацією зовнішнього теплообміну за рахунок нанесення на поверхню труб різних турбулізаторів потоку, наприклад заглиблень у вигляді масиву лунок, внаслідок чого інтенсивність теплообміну може збільшитися на 30...70 % [2, 3].

З метою отримання даних про можливу інтенсифікацію теплообміну шляхом використання лунок, в НТУУ "КПІ" проведені експериментальні дослідження конвективного теплообміну і аеродинамічного опору шахових пакетів плоскоовальних труб з циліндричними лунками і без них.