

В.Р. Петренко¹, В.А. Тербан², Л.Г. Шепель¹

Вплив технологічних параметрів на розподіл кисню в монокристалах кремнію, вирощених методом Чохральського

¹Кременчуцький університет економіки, інформаційних технологій і управління,
вул. Пролетарська, 24/37, м. Кременчук, E-mail: pvr@ient.net

²ДП «Завод чистих металів» ВАТ «Чисті метали», вул.Заводська, 3, м. Світловодськ

В даній роботі на основі експериментально встановлених залежностей швидкості розчинення кварцевого тигля в розплаві кремнію від температури та тиску газу в камері вирощування розроблено математичну модель процесу легування кристалів кремнію киснем. За допомогою моделі проведено оцінку чутливості початкової (максимальної) концентрації кисню в кристалі до флуктуацій основних технологічних параметрів. Отримані результати дозволяють зробити висновки, що середня концентрація кисню в кристалі визначається середньою температурою розплаву, а характер розподілу кисню в кристалі залежить як від початкової маси розплаву, так і від геометричної форми тигля, а також в меншій мірі від діаметру кристалу. При цьому концентрація кисню практично не залежить від динамічних параметрів процесу вирощування. Адекватність запропонованої моделі експериментально підтверджена значеннями параметрів кристалів, отриманих в реальних промислових умовах.

Ключові слова: метод Чохральського, розподіл кисню, монокристали кремнію, математична модель, концентрація кисню, легування.

Стаття поступила до редакції 29.08.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

При вирощуванні монокристалів кремнію методом Чохральського кисень є основною фоновією домішкою з концентрацією $2 \cdot 10^{17}$ - $1,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Наявність домішки кисню в такій концентрації, як показали багаторічні дослідження, визначає якісні характеристики кремнієвих пластин, які використовуються при виготовленні різноманітних електронних приладів на їх основі [1].

Домішка кисню попадає в кристали кремнію, вирощувані методом Чохральського, в основному, в результаті розчинення кварцевого тигля (SiO₂) розплавом кремнію з утворенням монооксиду кремнію (SiO), який збагачує розплав. Інтенсивність розчинення тигля в стаціонарних умовах залежить від температури в області реакції розчинення і величини залишкового тиску в камері установки вирощування [2]. Парціальний тиск парів SiO від температури розплаву визначений в роботі [3]. Співвідношення інтенсивності розчинення SiO₂ і випаровування SiO визначає концентрацію кисню в розплаві і, певною мірою, його концентрацію в кристалі. В роботі [4] проаналізовано залежність концентрації кисню від величини відношення площі контакту розплаву з тиглем до площі випаровування (відкритої поверхні розплаву). Проте, згідно з даними роботи [5], при вирощуванні кристалів діаметром більше ~ 100 мм

зміна концентрації кисню по довжині кристалів не відповідає зміні співвідношення площ. Значний вплив на концентрацію і характер розподілу кисню в кристалах здійснюють конвективні потоки в розплаві. В роботах [6, 7] для визначення технологічних параметрів управління конвективними потоками в розплаві кремнію проведено чисельне моделювання процесу вирощування. В роботах [2, 8] проаналізовано вплив швидкостей обертання кристала і тигля на гідродинаміку розплаву і концентрацію кисню у кристалах кремнію і встановлено, що швидкість обертання тигля є ефективним параметром управління рівнем вмісту кисню, а швидкість обертання кристала - ефективним параметром управління радіальним градієнтом концентрації кисню.

Дані наших спостережень свідчать, що рівень вмісту кисню і характер його розподілу в кристалах значно відрізняються від процесу до процесу при незмінних технологічних параметрах. В умовах промислового виробництва вирощування монокристалів кремнію з контрольованим вмістом кисню для конкретних застосувань залишається актуальною задачею, розв'язання якої потребує дослідження процесу легування і подальшого вдосконалення технології в цілому.

1. Постановка задачі

Мета даної роботи – розробити математичну

модель процесу легування кристалів кремнію киснем на основі експериментально встановлених залежностей швидкості розчинення кварцового тигля в розплаві кремнію від температури і тиску газу в камері вирощування. За допомогою розробленої моделі провести оцінку чутливості початкової (максимальної) концентрації кисню в кристалі до флуктуацій основних технологічних параметрів.

II. Експериментальні результати

Математична модель процесу легування кристалів кремнію киснем

В першому наближенні можна вважати, що перемішування розплаву, що застосовується у методі Чохральського, достатньо ефективне, тому концентрація кисню у всіх точках об'єму розплаву (C_L) однакова.

Використовуючи умови балансу за киснем для випадку інтенсивного перемішування розплаву і виконавши ряд спрощень, характерних для реальних процесів, у результаті одержуємо рівняння для концентрації кисню в кристалі (C_S) у вигляді:

$$C_S = \frac{\frac{S_L}{(r_0)^2} \cdot C_1 + \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \cdot k \cdot C_0}{\frac{R^2}{r^2} - 1 + \frac{C_1}{k \cdot C_{eq}} \cdot \frac{S_L}{(r_0)^2}}; C_1 = \frac{\kappa u}{\pi k} n_0. \quad (1)$$

Тут: R – внутрішній радіус тигля на висоті (H) розплаву уздовж вертикальної осі Z від дна тигля; r – радіус кристала, що росте; r_0 – середній радіус кристала; k – ефективний коефіцієнт сегрегації кисню; κ – коефіцієнт випаровування SiO_2 ; $n_0 = 2,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – об'ємна концентрація кисню в SiO_2 ; u – лінійна швидкість розчинення SiO_2 ; C_{eq} – рівноважна концентрація кисню в розплаві (в області реакції розчинення); C_0 – концентрація кисню в розплаві у рівновазі з газовою фазою при заданому залишковому тиску кисню в ростовій камері.

З рівняння (1) витікає, що розподіл концентрації кисню в злитку в квазістаціонарному режимі вирощування не залежить від швидкості витягування злитка, а визначається тільки формою тигля і швидкістю розчинення матеріалу тигля, залежною від температури розплаву. В окремому випадку за умови, що радіус злитка може вважатися постійним ($r = r_0$), залежність C_S від частки речовини (q), що закристалізувалася, може бути представлена в достатньо зручному для здійснення розрахунків параметричному вигляді:

$$C_S = \frac{S_L \cdot C_1 + [R^2 - (r_0)^2] \cdot k \cdot C_0}{R^2 - (r_0)^2 + \frac{C_1}{k \cdot C_{eq}} \cdot S_L};$$

$$S_L = \pi (R_0)^2 + 2\pi \int_0^H R(z) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{d}{dz} R \right)^2} \cdot dz; \quad (2)$$

$$q = 1 - \frac{\pi \rho_L}{m_0} \cdot \int_0^H R(z)^2 \cdot dz.$$

Тут: ρ_L , m_0 – густина і початкова маса розплаву відповідно.

Типова форма тиглей, що застосовуються при вирощуванні кристалів методом Чохральського, складається з кругового циліндра у верхній частині з радіусом R_m і складної форми у нижній частині тигля, яка може бути апроксимована еліпсоїдом обертання, дві з півосей якого (a_1 і a_2) дорівнюють радіусу циліндрової частини тигля, а третя (a_3) є параметром підгонки.

На рис. 1 представлені результати розрахунку розподілу кисню в злитку для різних значень початкової маси розплаву Si .

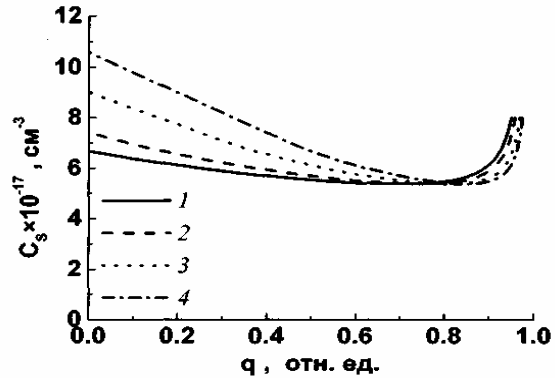


Рис. 1. Розрахунковий розподіл кисню по довжині злитка залежно від маси початкового завантаження (1 – 20 кг; 2 – 24 кг; 3 – 32 кг; 4 – 40 кг)

При розрахунку вважалося, що радіус верхньої частини тигля $R_m = 177$ мм, а нижня частина представляє собою еліпсоїд обертання з такими півосями: $a_1 = a_2 = R_m = 177$ мм; $a_3 = 150$ мм. Радіус злитка r_0 вибирався рівним 150 мм. Характеристична концентрація C_1 вважалася рівною $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що відповідає температурі поверхні тигля, що розчиняється, близько 1470°C .

Якщо температура постійна у часі, але розподілена на поверхні тигля нерівномірно як $T = T(H)$, то швидкість розчинення матеріалу тигля і, відповідно, характеристична концентрація C_1 також залежать від висоти розплаву: $u = u(H)$; $C_1 = C_1(H)$. З урахуванням цієї обставини розв'язання рівняння балансу дозволяє визначити характер поведінки розрахункового розподілу кисню в злитку за наявності стаціонарного підйому температури теплового поля в нижній частині тигля залежно від параметрів цього підйому в процесі витягування злитка.

З рис. 2 – 3 видно, що із зростанням підйому теплового поля при незмінній його формі концентрація кисню в злитку росте, проте характер розподілу кисню практично не змінюється (див. рис. 2). Напроти, зміна положення максимуму підйому теплового поля при незмінній амплітуді підйому спричиняє собою зміну форми осьового розподілу кисню в кінці злитка, тоді як параметри розподілу в початковій частині злитка залишаються практично незмінними (див. рис. 3).

Якщо теплове поле не тільки неоднорідне, але й залежить від часу, точне рішення значно

ускладнюється. Однак, оскільки зміни температури достатньо повільні через масивність теплового вузла печі, квазістатичне наближення застосовне і в цьому випадку. Враховуючи також, що q є монотонною функцією часу, рішення рівняння балансу за умови $kC_0 \ll C_S \ll k_{eq}$ буде як зазвичай мати вигляд, представлений на рис. 2 (б), з тією лише різницею, що замість $C_l(H)$ у рівняння необхідно підставити функцію $C_l(H, t)$, визначивши зв'язок між q і t .

Представлена модель дозволяє оцінити чутливість початкової концентрації кисню в кристалі $C_S(0)$ до флуктуацій основних технологічних параметрів. Зокрема, відносна зміна $C_S(0)$, викликана флуктуацією температури розплаву, визначається температурною залежністю швидкості розчинення тигля і дорівнює:

$$\delta C_S^T = \frac{\Delta C_S^T}{C_S^T(0)} \approx -\frac{\Delta E \cdot \Delta T}{k_B T^2} \approx -20 \frac{\Delta T}{T}. \quad (4)$$

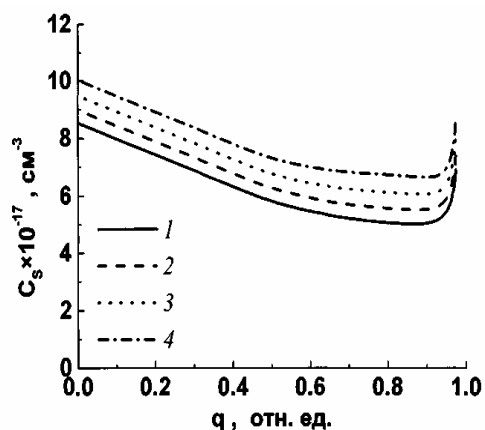
Враховуючи, що внаслідок флуктуації потужності, що виділяється нагрівачем, температура

стіни тигля зазвичай коливається в діапазоні $1480 \pm 10^\circ\text{C}$ і, відповідно, $\Delta T = \pm 10\text{ K}$, знайдемо, що $\delta C_{ST} \approx \pm 12\%$, що відповідає абсолютній флуктуації концентрації кисню $\Delta C_{ST} \approx \pm 1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$.

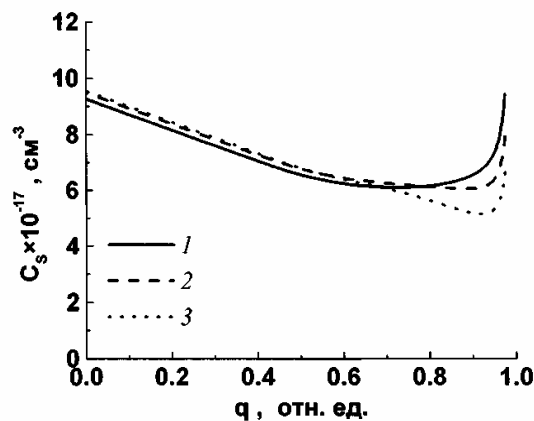
Флуктуації температури, згідно з моделлю, дають визначальний внесок в розмах флуктуації концентрації кисню в злитку. Внесок флуктуації розмірів тигля менш значний, проте, також цілком помітний. Початкова концентрація $C_S(0)$ кисню в кристалі приблизно пропорційна відношенню S_L/R^2 , яке при заданій масі завантаження наближено обернено пропорційне до R^γ , де $\gamma \approx 2,5 \pm 0,5$ через залежність висоти розплаву від радіуса тигля. Звідси витікає, що відносна флуктуація $C_S(0)$, викликана флуктуаціями радіуса тигля в межах технологічної партії, приблизно рівна:

$$\delta C_{SK} = \frac{\Delta C_{SK}}{C_{SK}(0)} \approx -\gamma \cdot \frac{\Delta R}{R}. \quad (5)$$

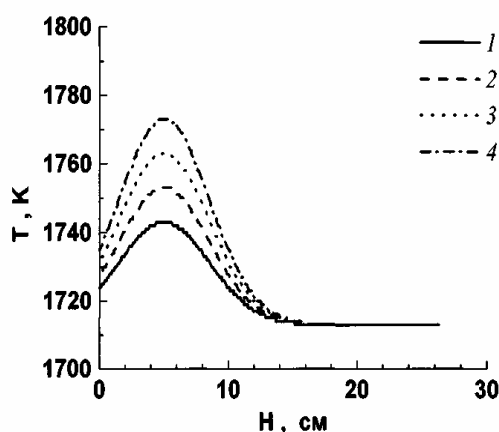
Оскільки технологічний допуск на тиглі діаметром 330 мм складає величину $\Delta R = \pm 2\text{ мм}$, то



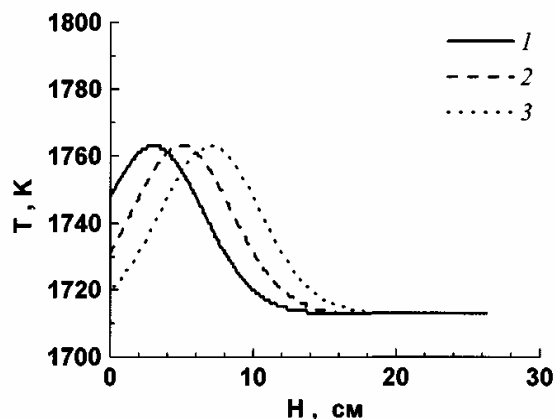
а



а



б



б

Рис. 2. Розподіл кисню по довжині злитка залежно від амплітуди збурення температури при 40 кг маси завантаження (а) і відповідний розподіл температури у напрямі вісі тигля. Амплітуда збурення: 1 – 30 К; 2 – 40 К; 3 – 50 К; 4 – 60 К.

Рис. 3. Розподіл кисню по довжині злитка (а) залежно від положення максимуму теплового поля над дном тигля при 40 кг маси завантаження і відповідного осьового розподілу температури тигля (б). Положення максимуму теплового поля над дном тигля: 1 – 3 см; 2 – 5 см; 3 – 1 см.

відповідна флуктуація концентрації може досягати величини $\delta C_{SR} \approx \pm 2,5 \%$, що відповідає абсолютній флуктуації концентрації кисню $\Delta C_{SR} \approx \pm 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Таким чином, модель передбачає технологічний розкид початкової концентрації кисню в злитках в межах $\Delta C_S \approx \pm 1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, що цілком відповідає статистичним даним, згідно з якими початкова концентрація кисню в серійних злитках кремнію зазвичай коливається в діапазоні $(8 \dots 11) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

III. Експериментальна апробація моделі

Для експериментальної перевірки запропонованої моделі було вирощено монокристал Si діаметром $58,5 \pm 2,5 \text{ мм}$, довжиною 720 мм і масою $4,5 \text{ кг}$. Кристал було вирощено методом Чохральського із стандартного тигля радіусом 100 мм при швидкості обертання затравки 12 об/хв. і швидкості обертання тигля 4 об/хв. Початкова маса m_0 розплаву дорівнювала $5,0 \text{ кг}$. Витрата аргону склала $8,2 \text{ л/хв.}$, а лінійна швидкість витягування злитка – $1,01 \pm 0,06 \text{ мм/хв.}$

З вирощеного злитка було вирізано контрольні пластини завтовшки $2,2 \text{ мм}$ впоперек осі і виконано вимірювання концентрації кисню у відповідних точках злитка за стандартною методикою з використанням ІЧ спектрофотометра SPECORD M80. Результати вимірювань показані точками на рис. 4. Там же (лінія) наведені результати розрахунку розподілу кисню. Видно, що результати розрахунку цілком узгоджуються з експериментальними даними, що свідчить на користь коректності запропонованої моделі.

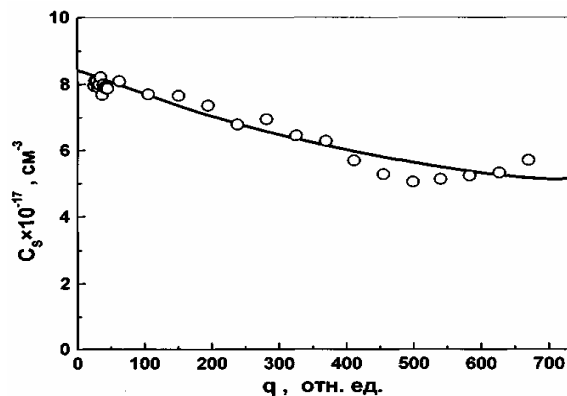


Рис. 4. Розподіл кисню по довжині злитка (точки - дані експерименту; лінія - результати розрахунку).

Висновки

Розроблена математична модель процесу легування кристалів кремнію киснем в процесі вирощування методом Чохральського задовільно узгоджується з даними експерименту.

Модель передбачає, що середня концентрація кисню в кристалі визначається середньою температурою розплаву, а характер розподілу кисню в кристалі залежить від таких геометричних характеристик, як форма і розміри тигля, а також (меншою мірою) від діаметра злитка. При цьому концентрація кисню практично не повинна залежати від швидкості витягування злитка.

Модель дозволяє оптимізувати форму тигля і температуру розплаву з метою отримання допустимих параметрів розподілу кисню в кристалі.

- [1] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния*. К., «Интерпрес ЛТД», 293с. (1997).
- [2] W. Zulehner. Czochralski grown of silicon // *J. Cryst. Growth*. **65** (1-3), pp. 189-213 (1983).
- [3] Kubaschewski Chart T.G. *J. Chem. Thermodynamics*, **6**, p. 467 (1974).
- [4] О.А. Ремизов, З.А. Сальник. Влияние гидродинамики расплава на содержание и характер распределения кислорода в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского // *Электронная техника. Сер. Материалы*. в.3. сс.37-45 (1980).
- [5] W. Lin, K. E. Benson *Silicon Crystal growth*. Microelectronic Materials and Processes. Kluwer Academic Publishers, 24 p. (1989).
- [6] P.J. Ribeyron, F. Durand. Oxygen and carbon transfer during solidification of semiconductor grade silicon in different processes // *J. Cryst. Growth*. **210** (4), pp. 541-553 (2000).
- [7] P.A. Ramachandran, M.P. Dudukovic, D. Dorsey. Modeling the Effect of Parameters on Oxygen Content Czochralski Growth of Silicon // *J. Electrochem. Soc.* **137** (10) pp. 3229-3237 (1990).
- [8] И.А. Ремизов, О.А. Ремизов, З.А. Сальник. Влияние условий перемешивания расплава на однородность радиального распределения кислорода в монокристаллах кремния // *Цветные металлы* (9) сс.66-69 (1982).

V.R. Petrenko¹, V.A. Terban², L. V. Shepel¹

Influence of Technological Parameters on Distributing of Oxygen in the Silicon Single Crystal of Grown by Czochralski Method

¹*The Kremenchuk University of Economics, information technologies and management,
24/37 Proletarska str., Kremenchuk, E-mail: pvr@ient.net*

²*Subsidiary 'Pure Metals Plant' of 'Pure Metals' JSC, 3 Zavodskaya str., Svetlovodsk*

In the given work on the basis of experimentally established dependences of speed of dissolution quartz crucible in silicon melt from temperature and pressure of gas in the chamber cultivation it is developed mathematical model of doping process of crystals of silicon by oxygen. By means of model the estimation of sensitivity of initial (maximal) concentration of oxygen in a crystal to fluctuations of the basic technological parameters is lead. The received results allow to draw conclusions, that average concentration of oxygen in a crystal is defined by average melt temperature, and character of distribution of oxygen in a crystal depends both on initial melt weight, and from the geometrical form of crucible, and also in a smaller measure from diameter of a crystal. Thus concentration of oxygen practically does not depend on dynamic parameters of process of cultivation. Adequacy of the offered model is experimentally confirmed by values of parameters of the crystals received in real industrial conditions.

Key words: Czochralski method, distribution of oxygen, monocrystals of silicon, mathematical model, concentration of oxygen, doping