

## ОПТИМІЗАЦІЯ ТРИВАЛОСТІ ГОМОГЕНІЗАЦІЇ РОЗПЛАВУ КРЕМНІЮ ПЕРЕД ВИРОЩУВАННЯМ МОНОКРИСТАЛІВ

*Запорізька державна інженерна академія*

Исследовано влияние диаметра кварцевого тигля на содержание примеси кислорода в расплаве кремния при выращивании монокристаллов кремния по методу Чохральского. Предложен простой способ оптимизации длительности технологической операции гомогенизации расплава кремния.

Досліджено вплив діаметра кварцевого тигля на вміст домішки кисню в розплаві кремнію при вирощуванні монокристалів за методом Чохральського. Запропоновано простий спосіб оптимізації тривалості технологічної операції гомогенізації розплаву кремнію.

*Вступ.* Забезпечення конкурентоспроможності відродженого в Україні виробництва монокристалів кремнію потребує оптимізації технології задля зниження собівартості продукції при збереженні її високої якості.

*Стан питання.* Вирощування монокристалів за методом Чохральського ґрунтується на безперервному витягуванні з розплаву затравки разом з закристалізованою фазою. Після розплавлення кремнієвої сировини у кварцовому тиглі до початку вирощування монокристала розплав підлягає гомогенізації шляхом витримки за температури плавлення протягом певного часу (зазвичай – протягом 2 год.). Під час цієї технологічної операції в розплаві відбувається інтенсивний масообмін домішки кисню – надходження атомів кисню в розплав через часткове розчинення у рідкому кремнії внутрішніх стінок кварцевого тигля та випаровування кисню в формі молекул монооксиду кремнію  $SiO$  з поверхні розплаву.

Концентрація домішки кисню є важливим параметром монокристалів кремнію. Взаємодія розплаву кремнію та кварцу відбувається відповідно до реакції



Молекули монооксиду кремнію  $SiO$ , що утворюється у розплаві, уносяться уздовж стінок тигля висхідними потоками розплаву до фронту кристалізації, де значна кількість  $SiO$  випаровується. Частка  $SiO$ , що залишилася, розподіляється у розплаві внаслідок складної взаємодії спадних потоків. Інтенсивність масообміну на межі «розплав-тигель», швидкість реакції між розплавом і кварцовим тиглем, а також насичення висхідних потоків розплаву монооксидом кремнію визначаються кінетикою руху розплаву, обумовленою дією змушеної конвекції. Характер змушеної конвекції у розплаві визначається величинами частот обертання монокристала та тигля з розплавом і залежить від маси розплаву й площі його поверхні. Швидкість розчинення кварцевого тигля істотно залежить також від стану його поверхні, вмісту домішок у кварці й інтенсивності перемішування розплаву; вона немонотонно убиває зі збільшенням тиску в камері та залежить від природи й концентрації легуючої домішки в розплаві.

Процеси масообміну домішки кисню визначають її концентрацію у розплаві наприкінці технологічної операції гомогенізації та в початковій частині монокристала кремнію, що з нього вирощується.

Відповідно до сучасних вимог, вміст кисню в монокристалах кремнію для мікросхем та сонячних елементів має не перевищувати  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [1]. Тому управління величиною концентрації домішки кисню, яку набуває розплав кремнію на протязі технологічної операції гомогенізації та в початковій частині монокристала кремнію, що з нього вирощується, є актуальною задачею.

*Постановка задачі.* Задача даної роботи - дослідити вплив діаметра кварцового тигля на концентрацію домішки кисню у розплаві на протязі технологічної операції гомогенізації й оптимізація тривалості цієї операції.

*Основна частина досліджень.* З метою оцінювання концентрації домішки кисню, яку набуває розплав кремнію на протязі технологічної операції гомогенізації, складають рівняння матеріального балансу кисню для розплаву кремнію:

$$n_p = n_0 + n_{розч} - n_{вип} = n_0 + v_{розч} \cdot S_k \cdot \tau - v_{вип} \cdot S_n \cdot \tau, \quad (1)$$

де  $n_p$  – кількість атомів кисню в рідкій фазі;  $n_{розч}$  – кількість атомів кисню, що надійшли в розплав внаслідок розчинення внутрішньої поверхні кварцового тигля за час гомогенізації розплаву;  $n_{вип}$  – кількість атомів кисню, що випарувалися з поверхні розплаву;  $n_0$  – кількість атомів кисню в розплаві на момент повного розплавлення сировини, що була завантажена в тигель;  $v_{розч}$  – швидкість надходження атомів кисню в розплав внаслідок розчинення кварцового тигля, ат/см<sup>2</sup>·с;  $S_k$  – площа поверхні тигля, що контактує з розплавом, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – час гомогенізації (від розплавлення завантаженої в тигель сировини до початку вирощування монокристала), с;  $v_{вип}$  – швидкість випаровування атомів кисню з поверхні розплаву, ат/см<sup>2</sup>·с;  $S_n$  – площа вільної поверхні розплаву, см<sup>2</sup>.

Для спрощення розглядають тигель циліндричної форми. Площа поверхні тигля  $S_k$ , що контактує з розплавом, є площею дна та бічної стінки циліндра:

$$S_k = 0,25 \pi \cdot D^2 + \pi \cdot D \cdot z, \quad (2)$$

де  $D$  – діаметр тигля, см;  $z$  – висота розплаву в тиглі,  $z = 4V / \pi \cdot D^2$ ,  $V$  – об'єм розплаву кремнію,  $V = m / \gamma_p$ ,  $m$  – маса завантаженого в тигель кремнію, г,  $\gamma_p$  – густина розплаву, г·см<sup>-3</sup>.

Після сумісного розглядання рівняння (2), а також формул для визначення  $z$  і  $V$  можна записати:

$$S_k = 0,25 \pi \cdot D^2 + \frac{4m}{\gamma_p \cdot D}. \quad (3)$$

Площа вільної поверхні розплаву, з якої відбувається випаровування кисню у формі монооксиду кремнію  $SiO$ :

$$S_n = 0,25 \pi \cdot D^2. \quad (4)$$

Підставивши формули (3) і (4) до рівняння (1), одержуємо рівняння балансу атомів кисню, що містяться у розплаві після його витримки задля гомогенізації на протязі часу  $\tau$ :

$$n_p = n_0 + v_{розч} \cdot \left( 0,25\pi \cdot D^2 + \frac{4m}{\gamma_p \cdot D} \right) \cdot \tau - 0,25\pi \cdot D^2 \cdot v_{вип} \cdot \tau . \quad (5)$$

Визначаємо концентрацію (точніше – густину атомів) домішки кисню у розплаві:

$$N_p = \frac{n_0}{V} + \frac{v_{розч}}{V} \cdot \left( 0,25\pi \cdot D^2 + \frac{4m}{\gamma_p \cdot D} \right) \cdot \tau - 0,25\pi \cdot D^2 \cdot \frac{v_{вип}}{V} \cdot \tau . \quad (6)$$

Виконавши нескладні алгебраїчні перетворення, знаходимо формулу для визначення концентрації кисню у розплаві після його гомогенізації як функцію діаметра тигля та часу процесу гомогенізації:

$$N_p = N_0 + \frac{0,25\pi \cdot \gamma_p}{m} \cdot (v_{розч} - v_{вип}) \cdot \tau \cdot D^2 + 4 v_{розч} \cdot \frac{\tau}{D} . \quad (7)$$

З формули (7) випливає, що вміст кисню у розплаві після технологічної операції гомогенізації залишиться таким, як у вихідному розплаві, тобто  $N_p = N_0$ , за умови

$$\frac{0,25\pi \cdot \gamma_p}{m} \cdot (v_{розч} - v_{вип}) \cdot \tau \cdot D_0^2 + 4 v_{розч} \cdot \frac{\tau}{D_0} = 0 , \quad (8)$$

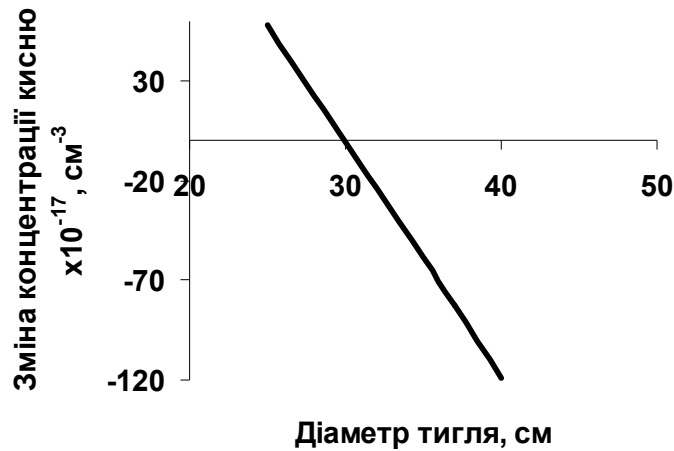
де  $D_0 = \sqrt[3]{\frac{16 v_p \cdot m}{\pi \cdot \gamma_p \cdot (v_{вип} - v_{розч})}}$ .

Значення маси розплаву  $m$ , швидкості надходження атомів кисню внаслідок розчинення кварцу тигля  $v_{розч}$  та їх випаровування з поверхні розплаву  $v_{вип}$  значною мірою залежать від технологічних умов: якості кварцу, тиску та динаміки захисного газу (аргону) в установці для вирощування монокристала кремнію.

Виконаємо оцінювання величини  $D_0$  для умов промислового вирощування монокристалів кремнію, призначених для сонячної енергетики. Для кількісного оцінювання скористаємося даними роботи [2] для монокристалів кремнію марки КДБ 0,5-1,7/10 діаметром 135 мм із кристалографічною орієнтацією  $\{100\}$ , що були вирощені за методом Чохральського в установках типу «Редмет-30» з однотипної сировини. Маса завантаження складала 32 кг. Плавки проводили у тиглях із природного кварцу марки FV діаметром 330 мм. Концентрацію оптично активних атомів кисню в монокристалі кремнію вимірювали стандартним методом поглинання інфрачервоного випромінювання [3] з використанням інфрачервоного спектрофотометра «ВЕКТОР 22». За експериментальними результатами розподілу домішки кисню за довжиною монокристалів з використанням математичної моделі в роботі [2] були знайдені величини швидкостей надходження атомів кисню внаслідок розчинення кварцу тигля  $v_{розч} = 1,2 \cdot 10^{16}$  ат./см<sup>2</sup>·с та їх випаровування з поверхні розплаву  $v_{вип} = 4,08 \cdot 10^{16}$  ат./см<sup>2</sup>·с. Підставлення цих величин до формули (8) дає значення  $D_0 = 299,4$  мм. Підставляючи ті же самі величини у рівняння (7) визначають змінювання концентрації кисню у розплаві кремнію, яка відбувається внаслідок його витримки за температури плавлення протягом 2 год. у тиглях різного діаметра (рис. 1).

Результати оцінювання показують, що за маси завантаження тигля, яка дорівнює 32 кг, під час технологічної операції витримки розплаву при температурі плавлення для його гомогенізації з використанням кварцового тигля діаметром, який ста-

новить  $D < 300$  мм концентрація кисню зростає, а з використанням кварцового тигля  $D > 300$  мм – зменшується.



**Рисунок 1** – Змінювання концентрації кисню у розплаві кремнію, що відбувається на технологічній операції його гомогенізації протягом двох годин

З формули (7) видно, що змінювання концентрації кисню у розплаві кремнію під час технологічної операції гомогенізації лінійно залежить від часу. Це дає можливість управляти величиною концентрації кисню в розплаві та у вирощуваному з нього монокристалі кремнію шляхом змінювання тривалості процесу гомогенізації. За заданим діаметром тигля

$$\Delta N_p = N_{p1} - N_{p2} = \left[ -\frac{0,25\pi \cdot \gamma_p \cdot D^2 \cdot (v_{\text{вин}} - v_{\text{розч}})}{m} + \frac{4v_{\text{розч}}}{D} \right] \cdot (\tau_1 - \tau_2) . \quad (9)$$

Концентрація домішки у твердій фазі [4]:

$$N_{m\epsilon} = \frac{\gamma_{m\epsilon} \cdot k \cdot N_p}{\gamma_p} , \quad (10)$$

де  $\gamma_{m\epsilon}$  – густина твердої фази,  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Звідси

$$\Delta N_{m\epsilon} = \frac{\gamma_{m\epsilon} \cdot k}{\gamma_p} \cdot \Delta N_p = \frac{\gamma_{m\epsilon} \cdot k}{\gamma_p} \cdot \left[ -\frac{0,25\pi \cdot \gamma_p \cdot D^2 \cdot (v_{\text{вин}} - v_{\text{розч}})}{m} + \frac{4v_{\text{розч}}}{D} \right] \cdot (\tau_1 - \tau_2) . \quad (11)$$

Відносне змінювання концентрації кисню у монокристалі кремнію:

$$\delta N_{m\epsilon} = \frac{\Delta N_{m\epsilon}}{N_{m\epsilon}} \approx \frac{\Delta \tau}{\tau_1} = \delta \tau . \quad (12)$$

Наприклад, якщо концентрація кисню в початковій частині монокристала кремнію  $N_{m\epsilon}$ , під час вирощування якого технологічна операція гомогенізації тривала 120 хвилин, дорівнює  $1,1 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>, то 20...30 мм циліндричної частини монокристала відрізаються та спрямовуються у відходи, що знижує вихід годного продукту й підвищує його собівартість. Щоб наступні монокристали мали у початковій частині концентрацію кисню  $N_{m\epsilon} \leq 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>, необхідно збільшити тривалість технологічної операції гомогенізації на величину

$$\Delta\tau = \tau_{\text{зом}} \cdot \delta\tau = \tau_{\text{зом}} \cdot \delta N_{\text{тв}} = 12 \text{ хвилин.}$$

Аналогічно, якщо концентрація кисню в початковій частині монокристалла кремнію  $N_{\text{тв}} = 0,9 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>, то доцільно зменшити тривалість технологічної операції гомогенізації на 12 хвилин, щоб підвищити продуктивність процесу вирощування та зменшити енергетичні витрати на процес.

*Висновки.* Для управління величиною концентрації кисню у верхньому перерізі монокристалів кремнію не потрібно виконувати трудомісткі розрахунки величини швидкостей надходження атомів кисню внаслідок розчинення кварцу тигля  $v_{\text{розч}}$  та їх випаровування з поверхні розплаву  $v_{\text{вип}}$  за експериментальними даними. За допомогою формули (13) можна легко визначити необхідну поправку до тривалості технологічної операції гомогенізації, щоб зменшити або збільшити концентрацію кисню у цьому перерізі монокристалла кремнію, яка відповідно до вимог виробників сонячних елементів має бути  $N \leq 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Проспект фірми МЕМС, 1994-1995. – 12 с.
2. Швец, Е. Я. Исследование массообмена кислорода в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского / Е. Я. Швец, Ю. В. Головки // Теория и практика металлургии, 2008. – № 4-5 (65). – С. 3-7.
3. 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.
4. Нашельский, А. Я. Производство полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М. : Металлургия, 1982. – 312 с. – Библиогр. : с.