

УДК 621.315.592; 538.91

Є.Я. Швець, професор
О.К. Головки, аспірант

ВХОДЖЕННЯ АТОМІВ ДОМІШКИ БОРУ В ЕЛЕКТРИЧНО НЕАКТИВНОМУ СТАНІ ДО МОНОКРИСТАЛУ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

За експериментальними даними з використанням математичного моделювання оцінено частку атомів легуючої домішки бору, які входять до монокристалу кремнію в електрично неактивному стані на різних стадіях процесу його вирощування за методом Чохральського.

Ключові слова: кремній, монокристал, бор, легуюча домішка, електрично неактивна домішка

По экспериментальным данным с использованием математического моделирования оценена доля атомов легирующей примеси бора, входящих в монокристалл кремния в электрически неактивном состоянии на разных этапах процесса его выращивания по методу Чохральского.

Ключевые слова: кремний, монокристалл, бор, легирующая примесь, электрически неактивная примесь

According to experimental data with use of mathematical modeling the proportion of dopant atoms of boron, which are part of a single crystal silicon in an electrically inactive state at various stages of its growing by the Czochralski method have been evaluated.

Keywords: silicon, single crystal, boron, dopant, electrically inactive impurity

Вступ. Монокристали кремнію для забезпечення p -типу провідності легують акцепторною домішкою, найчастіше – бором. Проте частина атомів бору в кристалі може входити до складу різноманітних мікродофектів та комплексів [1]. Такі атоми не утворюють ковалентні зв'язки з атомами кремнію та не можуть утворювати дірки, тобто є електрично неактивними.

Величина концентрації та стан легуючої домішки визначають один з найважливіших показників якості монокристалів кремнію – його питомий електричний опір. Управління концентрацією усіх домішок у заданих споживачем межах є актуальною задачею під час виробництва монокристалів кремнію для мікроелектроніки та сонячної енергетики.

Стан питання. Концентрація домішки у монокристалі, що вирощують з розплаву, залежить від ефективного коефіцієнта розподілу цієї домішки між рідкою та твердою фазами k [2]:

$$k = \frac{N_{me}}{N_p} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{me}}, \quad (1)$$

де N_{me} , N_p – концентрація атомів домішки відповідно у твердій і рідкій фазах, ат/см³; γ_p , γ_{me} – густина цих фаз, т/м³.

Ефективний коефіцієнт розподілу більшості домішок в кремнії є меншим за одиницю (для бору $0,8 \leq k \leq 1$) [3] внаслідок їхнього часткового відштовхування від фронту кристалізації у розплав. Тому під час витягування монокристала з розплаву

за методом Чохральського відбувається поступове накопичення домішки бору в розплаві, отже його концентрація у вирощуваному монокристалі поступово збільшується. Розподіл домішки у розплаві та монокристалі за ходом кристалізації можна характеризувати рівняннями, які ґрунтуються на роботах В. Пфанна [4]:

$$N_p(g) = N_0(1-g)^{k-1}; \quad (2)$$

$$N_{me}(g) = \frac{\gamma_{me}}{\gamma_p} \cdot k \cdot N_0 \cdot (1-g)^{k-1}, \quad (3)$$

де N_0 – вихідна концентрація атомів домішки у рідкій фазі (до початку кристалізації), ат/см³; g – частка вихідної маси розплаву, що перейшла у тверду фазу на момент кристалізації порції кристалу з концентрацією домішки $N_{me}(g)$, ат/см³.

В роботі [2] математичним аналізом було показано, що функція $N_{me}(g)$ з рівняння (3) є неоднозначною, а фізичні припущення, які використано під час його виведення, виконуються не на усіх стадіях процесу зростання за методом Чохральського. Тому було розроблено нову модель для залежності $N_{me}(g)$, що ґрунтується на рівнянні балансу атомів нелеткої домішки бору протягом усього процесу витягування з розплаву монокристала за методом Чохральського [2]. За цією моделлю ефективний коефіцієнт розподілу k визначають за експериментальною залежністю $N_{me}(g)$:

$$k(g) = \frac{(1-g) \cdot N_{me}(g)}{\frac{\gamma_{me}}{\gamma_{ж}} \cdot N_0 - \int_0^g N_{me}(g) dg} \quad (4)$$

За тим же принципом було розроблено моделі $N_{me}(g)$ та $k(g)$ для домішок вуглецю та кисню [5]. В методі Чохральського швидкість кристалізації V на завершальній стадії вирощування зменшують з технологічних причин. З кінетичної теорії кристалізації з розплаву випливає, що зі зменшенням V ефективний коефіцієнт розподілу будь-якої домішки k має теж зменшуватися. В роботі [5] було показано, що в експерименті коефіцієнти домішок вуглецю k_C й кисню k_O зменшуються зі зменшенням V монокристала кремнію, легованого бором, набагато сильніше, ніж це прогнозується кінетичною теорією кристалізації. Водночас величина ефективного коефіцієнта розподілу бору k зі зменшенням швидкості вирощування монокристала з розплаву замість зменшення зростає. За фактом значної відмінності експериментальних залежностей $k(g)$ домішок в кремнії від швидкості зростання від теоретичних в [6] було зроблено припущення, що на протязі вирощування за методом Чохральського змінюються процеси комплексоутворення в монокристалі кремнію внаслідок зміни співвідношення концентрацій усіх домішок.

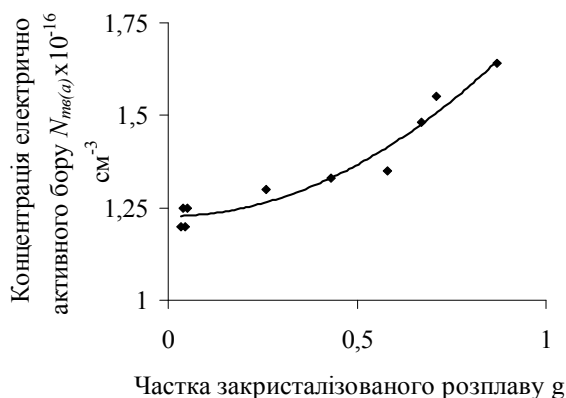


Рисунок 1 – Розподіл електрично активних атомів бору в монокристалах кремнію

Оскільки за промислових умов виміряти концентрацію домішок в розплаві N_p неможливо, її визначаємо за даними вимірювання $N_{me(a)}(g)$ за формулою (1):

$$N_p(g) = \frac{N_{me(a)}(g)}{k(a)} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{me}} \quad (5)$$

За графіками рис. 1 і 2 апроксимацією визначаємо $N_{me(a)}(0,01)$ та $k(a)(0,01)$, тобто у самому верхньому перетині монокристала, коли $g = 0,01$.

Постановка завдання. Задачею даного дослідження є оцінка за експериментальними даними у монокристалах кремнію частки атомів легуючої домішки бору, які є електрично неактивними внаслідок входження до складу комплексів та мікродефектів.

Головна частина досліджень. Досліджено вісім монокристалів кремнію марки КДБ 0,5-1,7/10 діаметром 135 мм із кристалографічною орієнтацією $\{100\}$. Кристали було вирощено за методом Чохральського в промислових умовах на установці типу «Редмет-30» з однакової сировини. Концентрацію електрично активних атомів легуючої домішки бору розраховували за величиною питомого електричного опору, що вимірювали чотирьохзондовим методом [7,8]. Експериментальні результати концентрації електрично активних атомів бору $N_{me(a)}$, що узагальнено за вісьмома монокристалами, наведено на рис. 1, а залежність ефективного коефіцієнта розподілу електрично активних атомів бору $k(a)(g)$, що розрахована за даними $N_{me(a)}(g)$ - на рис. 2. Припускаємо, що спостережуване збільшення значення $k(a)$ на пізніх стадіях вирощування пов'язано зі зменшенням частки електрично неактивних атомів бору в монокристалах. Для визначення ефективного коефіцієнта розподілу всіх атомів бору k (електрично активних та неактивних) розглянемо їхній розподіл між рідкою та твердою фазами на початку вирощування монокристала.

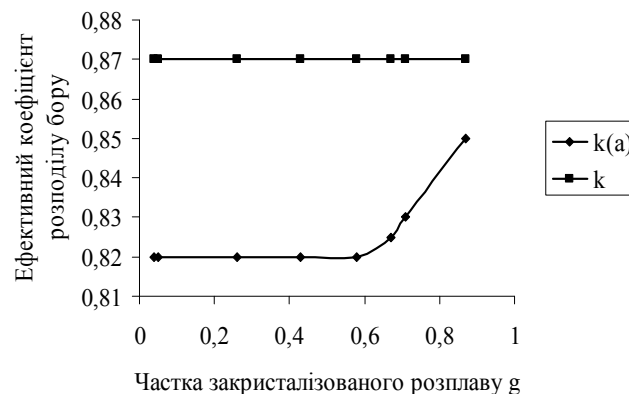


Рисунок 2 – Ефективний коефіцієнт розподілу бору: $k(a)$ – електрично активних атомів; k – загальний

З формули (5) обчислюємо концентрацію атомів бору в розплаві $N_p(0,01)$. Повну концентрацію бору в вихідному розплаві N_0 визначаємо з його концентрації у сировині:

$$N_0 = N_{sup} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{me}} = 1,45 \cdot 10^{16} \cdot \frac{2,53}{2,33} = 1,574 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Далі з рівняння (2) знаходимо значення ефективного коефіцієнта розподілу всіх атомів бору k (разом електрично активних та неактивних) як

$$k = 1 + \frac{\log \frac{N_p(0,01)}{N_0}}{\log 0,99} \quad (6)$$

Після підстановлення даних $g = 0,01$; $N_{m(a)}(0,01) = 1,19 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $k_{(a)}(0,01) = 0,82$; $\gamma_p = 2,53 \text{ т} \cdot \text{м}^{-3}$ та $\gamma_{ms} = 2,33 \text{ т} \cdot \text{м}^{-3}$ знаходимо: $k = 0,87$. Тепер з формули (1) можна знайти залежність концентрації електрично неактивних атомів бору $N_{m(n)}$ у монокристалі на різних стадіях його вирощування:

$$k(g) = \frac{N_{m(a)}(g) + N_{m(n)}(g)}{N_p(g)} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{ms}} \quad (7)$$

Звідки

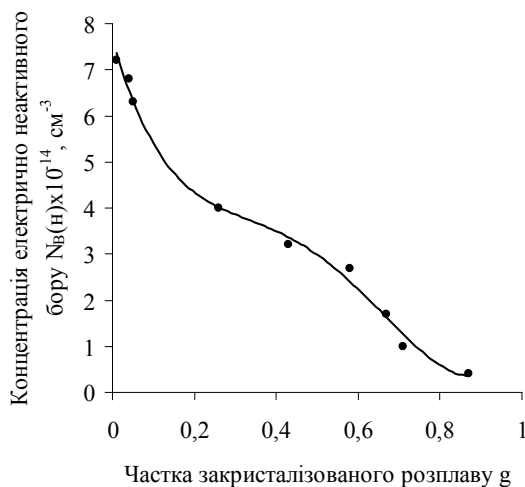


Рисунок 3 – Концентрація електрично неактивних атомів бору в монокристалах кремнію

З рис. 4 видно, що на протязі вирощування монокристала частка електрично неактивних атомів бору в ньому суттєво зменшується.

Висновки. З оцінок, що одержано за експериментальними даними шляхом математичного моделювання, випливає, що частка легуючої домішки бору, яка знаходиться в монокристал кремнію в електрично неактивному стані, зменшується протя-

$$N_{m(n)}(g) = \frac{\gamma_{ms}}{\gamma_p} \cdot k(g) \cdot N_0 \cdot (1-g)^{k-1} - N_{m(a)}(g) \quad (8)$$

Приймаємо, що $k(g) = \text{const}$, як це було прийнято у роботі [4], тобто $k(g) = 0,87$ (див. рис. 2). Використовуючи експериментальні дані $N_{m(a)}(g)$ з рис. 1, розраховуємо залежність $N_{m(n)}(g)$ (рис. 3) та $N_{m(n)}(g)/N_{m(a)}(g)$ (рис. 4).

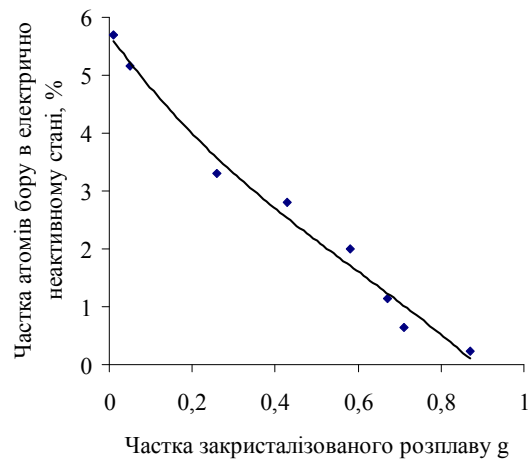


Рисунок 4 – Відносна концентрація електрично неактивних атомів бору в монокристалах кремнію

гом процесу кристалізації. Найбільш ймовірною причиною такого явища можна вважати зменшення утворення комплексів бор-кисень внаслідок поступового зменшення концентрації домішки кисню у монокристалі кремнію від верхньої до нижньої його частини під час вирощування за методом Чохральського.

Библиографический список

1. **Hahn, S.** Oxygen precipitation in heavily doped Czochralski silicon [Текст] / S. Hahn, F. A. Ponce, P. Masher etc. // Electrochemical society proceedings. – 1991. – Vol. 91-9. – P. 297-300. – Bibliogr: p. 300.
2. **Швец, Е. Я.** Определение эффективного коэффициента распределения примеси при выращивании монокристалла [Текст] / Е. Я. Швец // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 4. – С. 31-35.
3. **Таран, Ю. Н.** Полупроводниковый кремний: теория и технология производства [Текст] / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоный и др.; под ред. Ю. Н. Тарана – Запорожье : ЗГИА, 2004. – 344 с. – Библиогр.: с. 317-342. – 300 экз. – ISBN 966-7101-61-4.
4. **Пфанн, В.** Зонная плавка [Текст] / Вольфганг Пфанн; пер. с англ. под ред. В. Н. Вигдоровича. – М. : Мир, 1970. – 366 с. – Библиогр.: с. 351-360. – 1000 экз.
5. **Швец, Є. Я.** Залежність коефіцієнта розподілу домішок у монокристалі кремнію від швидкості його вирощування [Текст] / Є. Я. Швец, Ю. В. Головка // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 24. – С. 113-116. – Библиогр.: с. 116.

6. **Швець, Є. Я.** Вплив комплексоутворення на коефіцієнти розподілу домішок у процесі вирощування монокристалів кремнію [Текст] / Є. Я. Швець, Ю. В. Головка // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. - Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 124-131. – Библиогр.: с. 130-131.

7. Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия: ГОСТ 19658-81. - [Чинний від 01.01.81]. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 72 с. – 7000 экз.

8. Standard practice for conversion between resistivity and dopant density for boron-doped, phosphorus-doped, and arsenic-doped silicon [Текст] : F 723-99. – Philadelphia: Annual book of ASTM Standards. Vol. 10.05, 1999. – 12 p.

Стаття надійшла до редакції 10.11.2015 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>