



Червоный И. Ф.

РАФИНИРОВАНИЕ СТЕРЖНЕЙ КРЕМНИЯ ПРИ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ

Изложены результаты исследований по рафинированию кремния в процессе индукционной бестигельной зонной плавки. Показана возможность регулирования степени очистки кремния с учетом скорости выращивания, рабочей частоты тока в индукторе и диаметра переплавляемого кристалла. Установлено влияние степени компенсации основной легирующей примеси на однородность распределения примеси в кристаллах кремния.

Ключевые слова: кремний, очистка, бестигельная зонная плавка, скорость выращивания, частота тока, однородность, компенсация, примесь.

1. Введение

В процессе бестигельной зонной плавки из кремния удаляются практически все примеси, кроме бора, эффективный коэффициент распределения которого в кремнии приближается к единице, а упругость паров бора при температуре расплавленного кремния крайне низкая и, как следствие, удаление бора за счет испарения незначительно. В работе [1] показано, что бор можно удалять из кремния путем проведения плавки в атмосфере, содержащей пары воды. При этом образуются летучие низшие окислы бора. Однако одновременно возникает опасность окисления кремния парами воды. Поэтому этот метод не нашел практического применения. Успехи в области уменьшения содержания бора в кремнии были достигнуты путем разработки и внедрения целого ряда методов очистки исходных хлорсиланов. Из других примесей, присутствующих в кремнии и трудноудаляемых в процессе бестигельной зонной плавки, является фосфор, равновесный коэффициент распределения которого равен 0,35, а эффективный коэффициент — 0,5.

Бор и фосфор придают кремнию противоположный тип электропроводности. В зависимости от соотношения этих примесей монокристалл кремния будет иметь n -тип электропроводности (при преобладании фосфора) или p -тип электропроводности (при преобладании бора). Соответственно считают, что либо фосфор является основной легирующей примесью, а бор — компенсирующей (не основной), либо бор — основной, а фосфор — компенсирующей. Величина отношения компенсирующей к основной легирующей примеси носит название «степень компенсации» и является важной характеристикой кремния. Бор и фосфор являются основными электрически активными примесями в кремнии и на практике соотношение концентраций этих примесей используют для получения монокристаллов с требуемым удельным электрическим сопротивлением и типом электропроводности.

В процессе бестигельной зонной плавки очистка происходит только от фосфора за счет процесса сегрегации и испарения из зоны расплава. Следовательно, регулируя содержание фосфора в процессе очистки, можно достичь требуемых значений удель-

ного электрического сопротивления и типа электропроводности.

2. Анализ литературы и постановка проблемы

Изучению распределения примеси по объему монокристалла посвящено достаточно много работ [2–4]. Из этих работ следует, что на однородность распределения примеси оказывает влияние целый ряд факторов.

Известно [4, 5], что в связи с разной величиной активности примеси в твердой и жидкой фазах растворителя их равновесная концентрация в этих фазах также будет различна. Это достаточно точно определяется при рассмотрении диаграммы состояния «чистое вещество — примесь». В полупроводниковом кремнии примеси (включая и те, которые сознательно вводятся при легировании) присутствуют в незначительных количествах. Поэтому система полупроводниковый кремний — примесь может рассматриваться как идеальный раствор. Малое количество примеси позволяет считать, что линии равновесия диаграммы состояния кремний — примесь не имеют особых точек, их всегда можно представить в виде начальных отрезков линий солидуса и ликвидуса в виде прямых — касательных к действительным линиям равновесия полной диаграммы. Данные о наклоне линий солидуса и ликвидуса в начале диаграммы определяют степень перераспределения примеси между жидкой и твердыми фазами.

В реальных условиях выращивания монокристаллов примеси не успевают диффундировать от фронта кристаллизации в объем жидкой фазы и поэтому это соотношение нарушается. Обычно [4, 6, 7], для количественной оценки реального коэффициента распределения пользуются следующими допущениями:

1 — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе равен нулю;

2 — со стороны жидкости у фронта кристаллизации существует слой расплава, где перенос примеси происходит только за счет диффузии (диффузионный слой);

3 — выравнивание концентрации примеси в основной массе расплава происходит мгновенно.

Учитывая принятые допущения, было получено [5] следующее выражение для расчета эффективного (реального) коэффициента распределения примеси K :

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-v \cdot \delta / D)}, \quad (1)$$

где v — скорость роста, см/сек; δ — толщина диффузионного слоя, см; D — коэффициент диффузии примеси, см²/сек.

При проведении плавки в вакууме возникает необходимость учитывать испарения примеси с поверхности зоны расплава. Применяя программируемое управление длиной зоны [4] или скоростью выращивания [3], можно добиться значительного улучшения распределения примеси.

Целью выполнения исследований была разработка технологических режимов плавки для обеспечения заданных степени очистки кремния и однородности распределения примеси в кристаллах кремния.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- 1) установить влияние на условия очистки кремния скорости выращивания, рабочей частоты тока индуктора и диаметра кристалла;
- 2) установить влияние степени компенсации основной примеси на однородность распределения примеси в кристаллах кремния.

3. Результаты исследований влияния технологических режимов плавки на степень очистки кремния и однородность распределения примеси в монокристаллах кремния

Технологически возможны два варианта получения монокристаллов с требуемым количеством остаточных примесей:

- очистка кристаллов кремния до получения требуемых значений удельного электрического сопротивления путем осуществления одного или нескольких проходов зоны расплава;
- глубокая очистка кристаллов кремния и последующее их легирование заданной примесью с целью получения требуемых значений удельного электрического сопротивления.

Процесс бестигельной зонной очистки кремния от бора и фосфора можно представить следующим.

Содержание этих примесей можно выразить следующими соотношениями:

$$C_{\text{исх}}^{\Phi} = C_{\text{эк}} + C_{\text{кд}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{кон}}^{\Phi} = C_{\text{исх}}^{\Phi} + S^n, \quad (3)$$

$$C_{\text{кон}}^{\Phi} = C_{\text{эк}} \pm C_{\text{зад}} \quad (\langle + \rangle - n\text{-тип}, \langle - \rangle - p\text{-тип}), \quad (4)$$

где $C_{\text{исх}}^{\Phi}$ — исходная (начальная) концентрация фосфора в стержне кремния; $C_{\text{кон}}^{\Phi}$ — концентрация фосфора после очистки; $C_{\text{эк}}$ — концентрация бора в стержне кремния («уровень по бору»); $C_{\text{кд}}$ — концентрация фосфора в стержне кремния («уровень по донорам»); $C_{\text{зад}}$ — заданное значение концентрации основной легирующей примеси; S — обобщенный коэффициент очистки после одного прохода зоны расплава в вакууме (учитывает суммарное удаление примеси за счет сегрегации и испарения); n — количество проходов зоны расплава.

Результаты выполненных работ [8–10] позволили установить значение обобщенного коэффициента очистки S в зависимости от скорости выращивания, частоты тока в индукторе и диаметра переплавляемого кристалла.

$$S = 0,6V^{0,5} \exp(-0,1V) + \frac{\ln[52,8 / (f \cdot D)]}{1,8V + 5,6}, \quad (5)$$

где V — скорость перемещения зоны расплава, мм/мин; f — рабочая частота тока индуктора, МГц; D — диаметр переплавляемого кристалла, мм.

На основе уравнений (2)–(5) определим необходимую степень очистки исходного материала. Степень очистки исходных стержней кремния будем определять количеством проходов зоны расплава по исходному стержню.

Получение монокристаллов n -типа электропроводности. Концентрация фосфора в исходном стержне кремния $C_{\text{исх}}^{\Phi}$, уравнение (2) в процессе бестигельной зонной очистки уменьшается в соответствии с величиной обобщенного коэффициента очистки S . В результате нескольких проходов зоны расплава конечная концентрация фосфора уменьшается и достигает величины $n_{\text{мм}}^{\Phi}$ (уравнения (3) и (4)). Исходя из этого:

$$S^n = \frac{C_{\text{эк}} + C_{\text{зад}}}{C_{\text{эк}} \pm C_{\text{кд}}}. \quad (6)$$

Откуда:

$$n = \frac{\ln(C_{\text{эк}} + C_{\text{зад}}) - \ln(C_{\text{эк}} \pm C_{\text{кд}})}{\ln S}. \quad (7)$$

На практике концентрацию электрически активной примеси определяют путем измерения удельного электрического сопротивления ρ . Учитывая это, введем вместо концентрации C в выражение (7) величину $\rho = 1/e\mu N$, где e — заряд электрона, μ — подвижность носителей заряда (для электронов $\mu_n = 1350 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; для дырок $\mu_p = 480 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и с учетом уравнения (5), получим:

$$n = \frac{\ln \frac{\rho_{\text{кд}}(2,8\rho_{\text{зад}} + \rho_{\text{эк}})}{\rho_{\text{зад}}(2,8\rho_{\text{кд}} + \rho_{\text{эк}})}}{\ln \left[0,6V^{0,5} \exp(-0,1V) + \frac{\ln[52,8 / (f \cdot D)]}{1,8V + 5,6} \right]}. \quad (8)$$

Используя это уравнение можно определить необходимое количество проходов зоны расплава для достижения требуемого значения удельного электрического сопротивления ($\rho_{\text{зад}}$).

Преобразовав (8) с учетом (5)–(7) можно получить более удобное для практики выражение для определения необходимого числа проходов:

$$\rho^n = \frac{\rho_{\text{кд}} \cdot \rho_{\text{эк}}}{2,8\rho_{\text{кд}} \cdot (S^n - 1) + S^n \cdot \rho_{\text{эк}}}, \quad (9)$$

где ρ^n — удельное электрическое сопротивление после $n = 0, 1, 2, 3, \dots, \Theta$.

Предельное количество проходов зоны расплава Θ (степень очистки), после которого наступает конверсия типа электропроводности можно определить из выражения:

$$\Theta = \ln \left[\left(1 + 0,36 \rho_{\text{эк}} / \rho_{\text{кд}} \right)^{-1} \right] / \ln S.$$

На практике более удобно пользоваться графической зависимостью удельного электрического сопротивления от количества очистных проходов.

Получение монокристаллов p-типа электропроводности. Ход рассуждений и характер зависимостей (2)–(7) в этом случае остаются без изменений. Выражение для определения числа проходов при очистке кремния при получении монокристаллов p-типа электропроводности будет иметь следующий вид:

$$n = \frac{\ln \frac{2,8\rho_{\text{кд}}(2,8\rho_{\text{зад}} - \rho_{\text{эк}})}{\rho_{\text{зад}}(2,8\rho_{\text{кд}} + \rho_{\text{эк}})}}{\ln \left[0,6V^{0,5} \exp(-0,1V) + \frac{\ln[52,8/(f \cdot D)]}{1,8V + 5,6} \right]}. \quad (10)$$

Прогнозирование режима очистки можно вести также по следующему уравнению:

$$\rho^n = \frac{2,8\rho_{\text{кд}} \cdot \rho_{\text{эк}}}{2,8\rho_{\text{кд}} \cdot (1 - S^n) - S^n \cdot \rho_{\text{эк}}}, \quad (11)$$

где $n > \Theta$, $\Theta = \ln \left[\left(1 + 0,36 \rho_{\text{эк}} / \rho_{\text{кд}} \right)^{-1} \right] / \ln S$ — количество проходов зоны расплава (степень очистки), после которого наступает конверсия типа электропроводности.

Используя полученные зависимости, можно произвести оценку пригодности имеющегося поликристаллического кремния или заказать с расчетными значениями $\rho_{\text{кд}}$ и $\rho_{\text{эк}}$ (рис. 1).

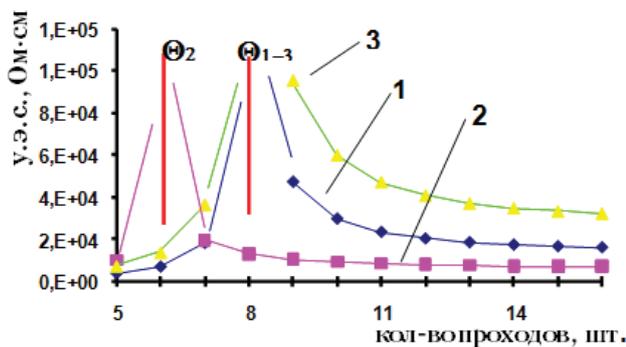


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления (степени очистки) кристаллов кремния от количества проходов: 1 — $\rho_{\text{эк}} = 15000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\rho_{\text{кд}} = 500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; 2 — $\rho_{\text{эк}} = 7000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\rho_{\text{кд}} = 500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; 3 — $\rho_{\text{эк}} = 30000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\rho_{\text{кд}} = 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; Θ — конверсия типа электропроводности

Все приведенные расчеты относятся к процессу очистки кремния в вакууме. Процесс очистки в газовой фазе не рассматривается из-за низкой его эффективности в сравнении с очисткой в вакууме.

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на распределение удельного электрического сопротивления является степень компенсации и градиент температуры у фронта кристаллизации [11, 12], связанные с остаточным содержанием в кристаллах бора и фосфора.

Влияние степени компенсации на радиальную неоднородность описывается следующим уравнением [11]:

для n -типа

$$\Delta = \frac{\Delta_0 + \Delta_{\text{к}} \epsilon}{1 - \epsilon}, \quad (12)$$

для p -типа

$$\Delta = \frac{\Delta_{\text{к}} + \Delta_0 \epsilon}{1 - \epsilon}, \quad (13)$$

где Δ — радиальная неоднородность; Δ_0 , $\Delta_{\text{к}}$ — радиальная неоднородность в монокристаллах, связанная только с основной или компенсирующей примесью, соответственно; ϵ — степень компенсации.

Основываясь на этих зависимостях, рассмотрим допустимую степень компенсации отдельно для монокристаллов n -типа и p -типа электропроводности.

При получении монокристаллов n -типа электропроводности. На основе принятых выше соотношений определим степень компенсации ϵ , т. е. отношение содержания бора $C_{\text{эк}}$ к содержанию фосфора $C_{\text{кон}}^{\Phi}$ после очистки стержня кремния до заданного значения концентрации основной легирующей примеси $C_{\text{зад}}$:

$$\epsilon = \frac{C_{\text{эк}}}{C_{\text{кон}}^{\Phi}} = \frac{C_{\text{эк}}}{(C_{\text{эк}} + C_{\text{кд}}) \cdot S^n}. \quad (14)$$

Для практики более удобно использовать удельное электрическое сопротивление вместо концентрации легирующей примеси:

$$\epsilon = \frac{2,8}{(2,8 + Q) \cdot S^n}, \quad (15)$$

где $Q = \rho_{\text{эк}} / \rho_{\text{кд}}$.

После преобразований, выражение (12) для радиальной неоднородности кремния n -типа электропроводности будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta = \frac{2,8\rho_{\text{зад}}(\Delta_0 + \Delta_{\text{к}}) + \Delta_0 \cdot Q \cdot \rho_{\text{кд}}}{Q \cdot \rho_{\text{кд}}}. \quad (16)$$

Уравнение (16) можно привести к более удобному для практики виду:

$$\Delta = 0,1 + 0,42 \cdot \frac{\rho_{\text{зад}}}{\rho_{\text{эк}}}. \quad (17)$$

Задавая значения Δ и $\rho_{\text{зад}}$ выбирают по $\rho_{\text{эк}}$ необходимый поликристаллический стержень кремния (рис. 2).

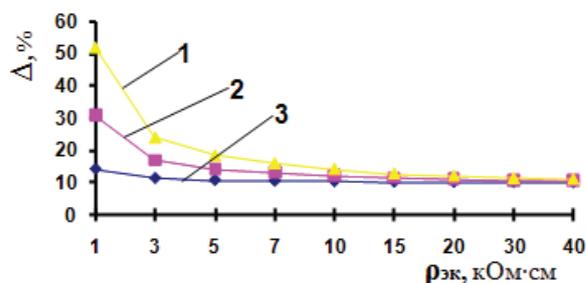


Рис. 2. Влияние качества поликристаллического кремния на радиальную неоднородность Δ , % монокристаллического кремния: 1 — $\rho_{\text{кд}} = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; 2 — $\rho_{\text{кд}} = 500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; 3 — $\rho_{\text{кд}} = 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

В выражении (17) отсутствует $\rho_{\text{кд}}$, т. к. эта величина не оказывает влияния на неоднородность. В то же время эта величина оказывает влияние на производительность процесса (6).

При получении монокристаллов p -типа электропроводности. Аналогично предыдущему расчету для монокристаллов n -типа электропроводности произведем расчет для монокристаллов p -типа электропроводности. Из уравнений (2)–(4) определим степень компенсации после очистки:

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{кон}}^{\Phi}}{C_{\text{эк}}} = \frac{(C_{\text{эк}} + C_{\text{кд}}) \cdot S^n}{C_{\text{эк}}}.$$

После преобразования получим:

$$\varepsilon = \frac{(2,8 + Q) \cdot S^n}{2,8}. \quad (18)$$

Величина S^n при получении монокристаллов p -типа электропроводности будет равна:

$$S^n = \frac{\rho_{\text{зад}} \cdot Q \cdot \rho_{\text{кд}}}{\rho_{\text{зад}} \cdot (1 + 0,36Q)}. \quad (19)$$

С учетом уравнений (13), (18) и (19), после преобразований, радиальная неоднородность распределения удельного электрического сопротивления будет определяться следующим выражением:

$$\Delta = 0,15 \cdot \frac{\rho_{\text{зад}}}{\rho_{\text{эк}}} - 0,05. \quad (20)$$

Уравнение (20) дает возможность оценить пригодность исходных стержней кремния (по $\rho_{\text{кд}}$) для получения монокристаллов p -типа электропроводности с заданным значением радиальной неоднородности распределения удельного электрического сопротивления.

4. Выводы

В результате выполненных исследований установлена возможность управления степенью очистки кремния в процессе индукционной бестигельной зонной плавки за счет варьирования технологическими режимами плавки. При этом немаловажная роль отводится влиянию степени компенсации основной легирующей примеси не только для достижения заданного уровня очистки, но и для обеспечения однородности распределения примеси в монокристаллах.

Литература

1. Тойерер, Н. С. Удаление бора из кремния путем обработки водородом, содержащем пары воды [Текст] : сб. ст. / Н. С. Тойерер; пер. с англ. Б. А. Колачева; под ред. Д. А. Петрова // Кремний. — 1960. — 435 с.
2. Салли, И. Б. Производство полупроводникового кремния [Текст] / И. Б. Салли, Э. С. Фалькевич. — М.: Металлургия, 1970. — 152 с.

3. Романенко, В. Н. Управление составом полупроводниковых кристаллов [Текст] / В. Н. Романенко. — М.: Металлургия, 1976. — 368 с.
4. Пфанн, Б. Зонная плавка [Текст] : пер. с англ. / Б. Пфанн. — М.: Мир, 1970. — 366 с.
5. Бартон. Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава [Текст] : пер. с англ. / Бартон, Прим, Сликхтер // Германий. — М.: Иностранная литература, 1955. — С. 74–81.
6. Gupta, K. P. STP804: Dependence of Silicon Float-Zone Refining Parameters on Frequency [Electronic resource] / K. P. Gupta, R. O. Gregory. — Available at: \www/URL: http://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/STP/PAGES/ STP36159S.htm. — 30.01.2014.
7. Cizek, T. F. Silicon Float-Zone Crystal Growth as a Tool for the Study of Defects and Impurities [Electronic resource] / T. F. Cizek, T. H. Wang. — Available at: \www/ URL: http://www.nrel.gov/docs/fy00osti/28569.pdf. — 30.01.2014.
8. Медведев, С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов [Текст] : уч. пос. для спец. «Полупроводники и диэлектрики» / С. А. Медведев. — М.: Высшая школа, 1970. — 504 с.
9. Трубицын, Ю. В. Интенсификация процесса очистки стержней кремния индукционной бестигельной зонной плавкой [Текст] / Ю. В. Трубицын, К. Н. Неймарк, И. Ф. Червоный, Э. С. Фалькевич // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1991. — Т. 27, № 5. — С. 887–889.
10. Неймарк, К. Н. Высокочистый кремний для детекторов ионизирующих излучений [Текст] / К. Н. Неймарк, Ю. В. Трубицын, И. Ф. Червоный // Высокочистые вещества. — 1992. — № 2. — С. 134–140.
11. Бевз, В. Е. Изменение радиального распределения удельного сопротивления в полупроводниковых монокристаллах, обусловленное компенсацией [Текст] / В. Е. Бевз, М. И. Осовский, Ю. И. Стерликов // Цветные металлы. — 1977. — № 6. — С. 46–47.
12. Червоный, И. Ф. Эффект ускоренной кристаллизации кремния и германия [Текст] / И. Ф. Червоный // Технологический аудит и резервы производства. — 2014. — Т. 1, № 3(15). — С. 46–48.

РАФІНУВАННЯ КРЕМНІЮ ПРИ БЕЗТИГЕЛЬНІЙ ЗОННІЙ ПЛАВЦІ

Викладені результати досліджень по рафінуванню кремнію в процесі індукційної бестигельної зонної плавки. Показана можливість регулювання міри очищення кремнію з урахуванням швидкості вирощування, робочої частоти струму в індукторі і діаметру кристала, що переплавляється. Встановлений вплив міри компенсації основної легуючої домішки на однорідність розподілу домішки в кристалах кремнію.

Ключові слова: кремній, очищення, бестигельна зонна плавка, швидкість вирощування, частота струму, однорідність, компенсація, домішка.

Червоный Иван Федорович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой металлургии цветных металлов, Запорожская государственная инженерная академия, Украина, e-mail: rot44@yandex.ru.

Червоный Иван Федорович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, Україна.

Chervony Ivan, Zaporozhye State Engineering Academy, Ukraine, e-mail: rot44@yandex.ru