

**Ю.А. Асніс², П.І. Баранський¹, В.М. Бабич¹,
Н.В. Піскун², І.І. Статкевич²**

**ВМІСТ ЛЕГУВАЛЬНОЇ І ФОНОВОЇ ДОМІШОК
В МОНОКРИСТАЛАХ Si,
ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ
ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ
БЕЗТИГЕЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ**

Наведено дані щодо впливу стерильності вакуумної плавильної камери на вміст легувальної (Р) і фонові (О) домішок в монокристалах Si, одержаних методом електронно-променевої безтигельної зонної плавки.

Ключові слова: електронно-променева зонна плавка, вакуум, кремній, плавильна камера, гелій, кисень, фосфор.

Результат очищення напівпровідникових кристалів (і взагалі їх якість) суттєво залежить не тільки від рівня чистоти вихідного матеріалу, а і від стерильності умов, в яких вони вирощуються. Стерильність умов надзвичайно важлива на кожному із етапів отримання високоякісних напівпровідникових матеріалів, починаючи від підготовки вихідного матеріалу, рівня чистоти тигельного оснащення (якщо мова йде про вирощування кристалів за методом Чохральського), чистоти інертного газу, в оточенні якого відбувається кристалізація, кількості залишкових газів, адсорбованих на технологічному оснащенні чи у вакуумній камері, якщо очистка кристала здійснюється методом зонної перекристалізації у вакуумі [1, 2].

Виявлення впливу рівня стерильності технологічного оснащення під час перекристалізаційного очищення кристалів Si (вирощених за методом Чохральського) від легувальної і залишкової домішок в його об'ємі у разі електронно-променевої її перекристалізації в вакуумі — актуальна і надзвичайно важлива задача з погляду подальшого удосконалення методів очищення найбільш актуальних для електронної техніки напівпровідникових матеріалів, до яких безумовно належать кристали Si.

Під час електронно-променевої зонної плавки на вміст домішок у кремнії може впливати залишкова атмосфера плавильної установки, що, у свою чергу, залежить від підготовки вакуумної камери, у якій проводиться плавка. При цьому гарне розрідження в вакуумній камері ($\sim 10^{-5} \dots 10^{-6}$ мм рт.ст.) є однією з головних вимог. У зв'язку із цим потрібна відповідна її підготовка. При відкриванні камери до неї попадає повітря і відбувається інтенсивна адсорбція молекул газів і вологи на внутрішні поверхні устаткування та стінках камери. Нами розроблено процес підготовки плавильної вакуумної камери, який включає промивання її гелієм під час вакуумування. Попереднє прогрівання камери і арматури при відкачці створюють сприятливі умови для десорбції залишкових газів і їх відкачування з плавильної камери [3].

Для залишкового тиску газу у вакуумній камері справедливий вираз

$$P = nkT, \quad (1)$$

де P — парціальний тиск кисню, Па; n — кількість атомів кисню в 1 см^3 ; k — стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град); T — температура у камері, К. Залишковий тиск у камері, підготовленій для плавки кремнію зазвичай дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$ Торр ($2,7 \cdot 10^{-3}$ Па) за температури 300 К. Мож-

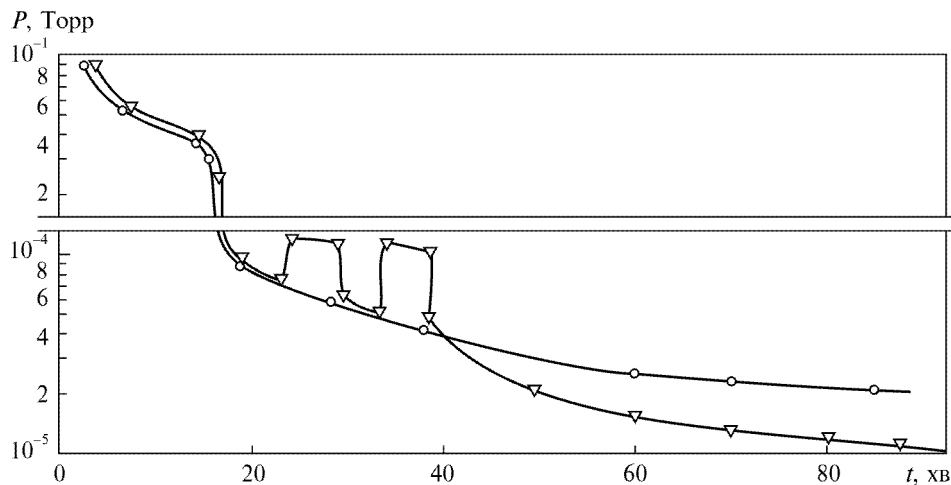


Рис. 1. Залежність залишкового тиску в процесі роботи вакуумної камери при перекристалізації зливка кремнію від часу відкачування: ○ — без промивань гелієм; ▽ — з промиванням гелієм

на припустити, що відношення парціального тиску кисню до залишкового тиску в камері становить, як і в атмосфері — 1:5. Тоді парціальний тиск кисню з урахуванням наведеного вище співвідношення — $P_{O_2} = 5,4 \times 10^{-4}$ Па. Використовуючи формулу (1), одержуємо концентрацію кисню у вакуумі: $n = 2,6 \cdot 10^{11}$ ат/см³. Таким чином, як показують розрахунки, концентрація кисню в залишковій атмосфері камери значно менша, ніж у кремнії, отриманому за методом Чохральського — $10^{17} \dots 10^{18}$ ат/см³. Це повинно позитивно впливати на очищення кремнію під час плавки. При промиванні камери гелієм концентрація кисню має бути ще меншою, оскільки гелій сприяє десорбції його зі стінок камери і арматури.

Нами було встановлено, що для очищення монокристалів кремнію у разі електронно-променевої безтигельної зонної плавки, зокрема від кисню, необхідно, щоб натікання в плавильну камеру (надходження активних газів через мікронесуцільності вакуумних ущільнень і десорбції зі стінок камери і арматури) не перевищувало $2 \cdot 10^{-4}$ л · Торр/с. Таке натікання за звичайного відкачування досягається через 4,5 год.

Проведено дослідження впливу промивання плавильної вакуумної камери гелієм у процесі її відкачування на глибину одержуваного вакууму.

Промивання камери гелієм здійснювалося за його витрати 30 см³/хв. Виконано два промивання по 10 хв кожне. Після припинення подачі гелію в камеру й досягнення (відновлення) вакууму до $5 \cdot 10^{-4}$ Торр проводилось друге промивання. Інтервал між промиваннями становив 10 хв. Кількість промивань і інтервал між ними визначали мінімальною тривалістю часу відкачування камери для виходу її на робочий режим — $1 \cdot 10^{-5}$ Торр. На рис. 1 наведено вплив промивання гелієм на глибину вакууму в камері за різного часу відкачування. Як бачимо, після проведення промивань глибина вакууму підвищується в ~ 2 рази (з $2,1 \cdot 10^{-5}$ Торр до $1,2 \cdot 10^{-5}$ Торр) за того самого часу відкачування — 80 хв. При цьому натікання $2 \cdot 10^{-4}$ л · Торр/с (об'єм плавильної камери — 0,028 м³) досягається через 2 год відкачування.

Вивчався вплив підготовки вакуумної камери для вирощування монокристалів кремнію методом електронно-променевої безтигельної зонної плавки на концентрацію фонові домішки кисню. Результати досліджень подано нижче.

Рис. 2. Схематичне зображення кристала (а) та розподіл $[O_i]$ і ρ по довжині зразка (б)

Для контролю вмісту фонові домішки кисню в вихідних кристалах Si (вирощених за допомогою методу Чохральського, та в кристалах Si, які піддано зонній перекристалізації) нами використано двопробеневий ІЧ-спектрометр (ИКС-29). Його мінімальна чутливість до концентрації міжвузлового (оптично активного) кисню в кристалах Si становила $\approx 5 \cdot 10^{15}$ ат/см³.

Концентрацію кисню в міжвузловому стані $[O_i]$ визначали методом поглинання ІЧ-випромінювання. В кристалах Si з отриманих спектрів поглинання вона розраховувалася за формулою

$$[O_i]_{\text{опт}} = K \cdot \alpha_{\text{max}}(1106 \text{ см}^{-1}), \text{ де } K = 2,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}.$$

На рис. 2 подано схематичне зображення кристала (вказано три ділянки: L_3 — ділянка зливка, яка не піддавалась перекристалізації; L_2 — ділянка зливка, яка була перекристалізована у камері без промивання гелієм; L_1 — ділянка зливка, яка була перекристалізована у камері з промиванням гелієм), а також таблицю, в якій наведено концентрацію кисню в міжвузловому стані $[O_i]$ і розподіл питомого опору ρ .

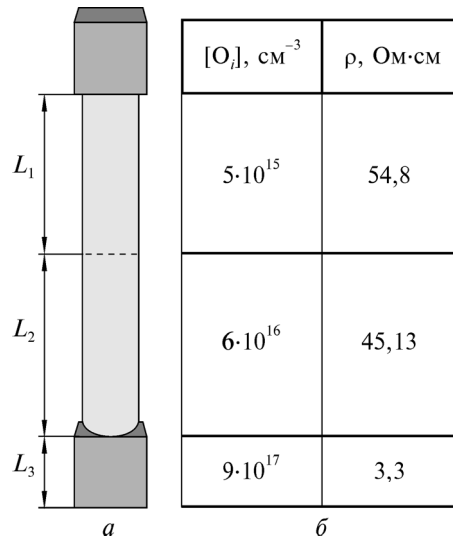
Таким чином, результати експериментів показали, що в кристалах, вирощуваних у камері, яка готувалась до плавки без промивання гелієм, концентрація домішки кисню відповідала середньому значенню — 6×10^{16} ат/см³, а питомий опір $\rho = 45,13$ Ом · см. У кристалах кремнію, що вирощувались в камері, яка попередньо була підготовлена з використанням промивання гелієм вміст $[O_i]$ знаходився на рівні $\sim 5 \cdot 10^{15}$ ат/см³, а питомий опір $\rho = 54,8$ Ом · см.

Для вивчення впливу підготовки вакуумної камери на вміст легувальної домішки здійснювали контроль за зміною її концентрації (атомів фосфору P) у разі перекристалізації Si:P кристала шляхом контролю зміни питомого опору ρ , концентрації носіїв струму n_e і концентрації атомів фосфору N_p , яка визначалася методом ЕПР у кристалі.

Як об'єкти досліджень були відібрані зливки n -Si:P, вирощені за методом Чохральського і леговані домішкою фосфору P. Легувальна домішка (P) за температури плавлення Si $T_{\text{пл}} = 1412 \pm 2$ °C характеризується високою пружністю пари $\approx 5 \cdot 10^4$ мм рт.ст. [4], тобто має добре випаровуватися з об'єму розплавленої зони в умовах електронно-променевої переплавки Si:P у вакуумі.

Стосовно впливу якості підготовки вакуумної камери на процес зонної перекристалізації можна зробити висновок, зважаючи на кількість атомів P, що залишалися в об'ємі n -Si:P після зонної електронно-променевої переплавки. На рис. 3 подано схематичне зображення кристала (три ділянки: L_3 , L_2 та L_1 , такі самі, як на рис. 2), а також таблицю, в якій наведено концентрацію легувальної домішки фосфору N_p концентрацію носіїв заряду n_e та питомий опір ρ .

Отримано результати для питомого опору ρ та концентрації носіїв струму (а отже, і атомів фосфору, концентрація яких $N_p \approx n_e$ контролювалася мето-



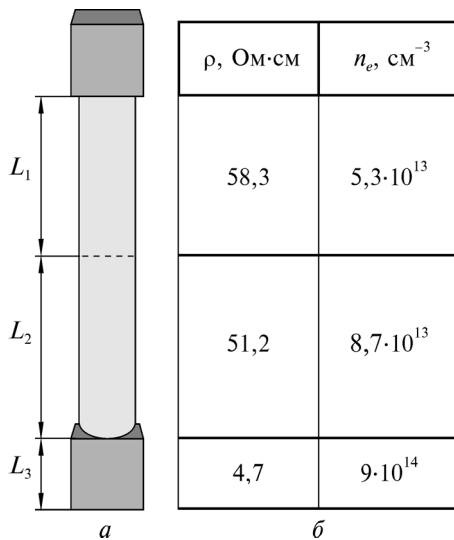


Рис. 3. Схематичне зображення кристала (а) та розподіл ρ та n_e по довжині зразка (б)

ділянки зливка, яка не зазнавала перекристалізації: $N_p = 8,5 \cdot 10^{14}$ ат/см³; $\rho = 4,7$ Ом · см; $n_e = 9 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Аналіз даних, наведених у таблицях на рис. 2 і 3, свідчить, що підготовка плавильної вакуумної камери впливає на концентрацію легувальної (Р) і фонові (О) домішок у кремнії, а також на розмір питомого опору і концентрацію носіїв зарядів. У разі плавки кремнію в вакуумній камері, яка готувалась без промивання гелієм, погіршено умови випаровування домішок кисню і фосфору в навколишнє середовище з підвищеним тиском. Все це відповідає результатам праці [5]. Слід пам'ятати, що, крім зазначених вище обставин, формування остаточного вигляду концентрації домішок може залежати як від зміни топології теплового поля в оточенні кристала, так і різниці в часі «термовідпалів», яких зазнають ділянки L_1 і L_2 у разі переміщення розплавленої зони з одного кінця зливка до іншого, що суттєво може впливати на ρ через вплив як на концентрацію носіїв заряду n_e , так і їх рухливість [6].

Таким чином, на підставі досліджень з'ясувалося, що концентрація легувальної і фонові домішок в монокристалах Si, одержаних методом електронно-променевої безтигельної зонної плавки, значною мірою залежить від стерильності вакуумної плавильної камери. У камері з промивкою гелієм поліпшуються умови випаровування домішок кисню і фосфору в навколишнє середовище, що позитивно впливає на електрофізичні властивості монокристалів кремнію.

**E.A. Asnis, P.I. Baranskii, V.M. Babich,
N.V. Piskun, I.I. Statkevich**

**CONTENT OF DOPING AND BACKGROUND
IMPURITIES IN Si SINGLE CRYSTALS,
OBTAINED BY ELECTRON-BEAM ZONE MELTING**

The article presents data about the effect of sterility of vacuum melting chamber on the content of the alloying (P) and background (O) impurities in single crystals of Si, obtained by crucibleless electron-beam zone melting.

Keywords: electron-beam zone melting, vacuum, silicon, the melting chamber, helium, oxygen, phosphorus.

1. Патон Б.Е., Аснис Е.А., Заболотин С.П., Баранский П.И., Бабич В.М. Особенности получения полупроводниковых материалов в условиях микрогравитации // Автомат. сварка. — 1999. — № 10. — С. 97—99.

2. Патон Б.Е., Аснис Е.А., Заболотин С.П., Баранский П.И., Бабич В.М. Получение сверхчистых объемных полупроводниковых материалов в условиях космического вакуума // Космічна наука і технологія. — 2003. — № 5/6. — С. 30—32.
3. Stoner D.R., Lessman G.G. Measurement and control of weld chamber atmospheres // Weld. J. — 1965. — 44. — N 8. — P. 337—346.
4. Вакуумная металлургия / Под ред. А.М.Самарина. — М.: ГНТИ, 1962. — 516 с.
5. Баранський П.І., Бабич В.М., Свєчников С.В. та ін. Мікрогравітація і надвисокий вакуум — специфічні компоненти технологічного середовища і нові можливості напівпровідникової технології // Космічна наука і технологія. — 2002. — 8, № 4. — С. 96—99.
6. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. — Київ: Інтерпрес ЛТД, 1997. — 240 с.

¹ Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ
E-mail: babich@isp.kiev.ua

Отримано 04.05.2011

² Інститут електрозварювання
ім. Є.О. Патона
НАН України
Вул. Боженка, 11
03680 Київ
E-mail: asnis@paton.kiev.ua