



УДК 669.187.826

РАФИНИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ИХ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

Е. А. Аснис, А. Б. Лесной, Н. В. Пискун

Приведены экспериментальные и расчетные данные о рафинировании монокристаллов кремния при выращивании их способом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки (ЭЛБЗП). Показано, что с помощью ЭЛБЗП удастся снизить концентрацию кислорода на два порядка, фосфора — на полтора, по сравнению с исходным материалом, полученным по методу Чохральского. С помощью вычислительного эксперимента исследованы закономерности формирования концентрационного состояния получаемого монокристалла. Показано, что основными факторами, определяющими показатели рафинирования, являются процессы испарения и дегазации в вакууме.

Experimental and design data about refining of silicon single crystals in their growing by the method of electron beam crucibleless zonal melting are presented. It is shown that with use of this method it is possible to reduce the oxygen concentration by two orders, phosphorus - by one and a half orders as compared with that of an initial material, produced by the Czochralski method. Using the computational experiment the regularities of formation of concentrated state of single crystal being produced were investigated. It is shown that the main factors determining the refining characteristics are the processes of evaporation and degassing in vacuum.

Ключевые слова: электронно-лучевая бестигельная зонная плавка; монокристалл кремния; рафинирование; математическая модель; вычислительный эксперимент; расплавленная зона; кислород; фосфор

Электронно-лучевая бестигельная зонная плавка (ЭЛБЗП) является одним из перспективных способов получения монокристаллов кремния с низким содержанием примесей и высоким уровнем однородности физических свойств.

Данный металлургический процесс характеризуется рядом преимуществ: переплав проводится в вакууме, что исключает загрязнение образца материалом тигля; наличие хорошо развитой свободной поверхности расплавленной зоны способствует протеканию процессов испарения и дегазации; применение кольцевого электронно-лучевого источника нагрева позволяет за счет сканирования поверхности лучом гибко управлять распределением теплового потока для образования плоского фронта кристаллизации, обеспечивающего формирование в объеме монокристалла высокой однородности физических свойств [1].

Наиболее характерными примесями для кремния являются кислород и фосфор [2]. Присутствие кислорода в образце оказывает негативное влияние на электрофизические характеристики кремния [3]. Фосфор считается одним из основных легирующих компонентов, содержание которого должно соответ-

ствовать необходимому уровню концентрации [4]. Возможности уменьшения массовой доли кислорода и обеспечение регламентированного содержания фосфора являются основными факторами, определяющими эффективность применения процесса зонной перекристаллизации для получения монокристаллов кремния.

В ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ проводятся эксперименты по рафинированию монокристаллов кремния способом ЭЛБЗП. Анализ свойств переплавленных образцов показал, что при проведении зонной плавки в вакууме $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па (примерно $2 \cdot 10^{-5}$ торр) обеспечивается снижение массовой доли кислорода на два порядка — от $3 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{15}$ ат/см³ (измерения проводились методом ИК-спектроскопии), фосфора на полтора порядка — от $5,1 \cdot 10^{14}$ до $3,4 \cdot 10^{13}$ ат/см³ (метод электронного парамагнитного резонанса). Увеличение удельного электросопротивления примерно в 14 раз (метод четырехзондового измерения удельного электросопротивления), является комплексным показателем уровня очистки монокристалла кремния, которого удастся достичь с использованием ЭЛБЗП.

Приведенные экспериментальные данные дают количественные оценки показателей, которых удастся достичь способом ЭЛБЗП. Наряду с этим представляет непосредственный интерес исследование

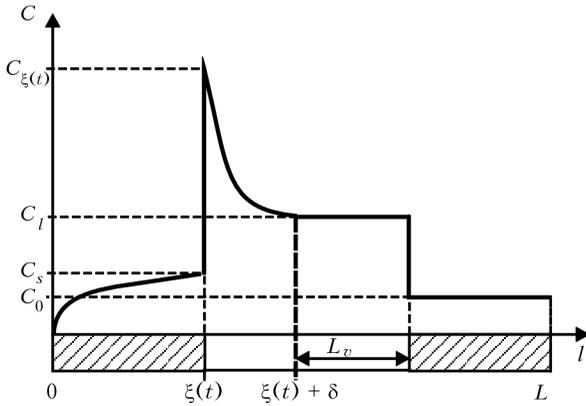


Рис. 1. Схема расчетной области

механизмов и закономерностей, определяющих показатели рафинирования. Наличие этой информации позволяет оценить возможности рафинирования кремния и рациональный диапазон технологических параметров ЭЛБЗП.

Возможности получения необходимых данных ограничены необходимостью проведения дорогостоящих и трудоемких натуральных экспериментов, дающих весьма ограниченную информацию о закономерностях формирования концентрационного состояния переплавляемого материала.

Для получения необходимых данных рациональнее совместно использовать имеющиеся результаты экспериментов и математическое моделирование физических процессов, протекающих при ЭЛБЗП.

Использование такого подхода позволяет существенно сократить количество натуральных исследований, а также обнаружить скрытые закономерности протекающих процессов, что недоступно при других методах исследования. Таким образом, основной задачей данной работы являлась разработка математической модели процессов массообмена и исследование с ее помощью возможностей рафинирования монокристаллов кремния способом ЭЛБЗП.

При формулировании математической модели предполагалось, что в цилиндрическом образце радиусом R и длиной L (рис. 1) поддерживается постоянная высота расплавленной зоны L_v , перемещаемой вдоль образца с постоянной скоростью v таким образом, что скорость продвижения фронта затвердевания $\xi(t)$ постоянна и равна скорости плавления исходного образца с начальной концентрацией C_0 .

В расплаве вблизи фронта затвердевания формируется диффузионный слой протяженностью δ , который обогащается ликвидирующей примесью за счет продвижения фронта кристаллизации (в пределах диффузионного слоя перенос массы определяется диффузионным механизмом переноса). За пределами диффузионного слоя по всей высоте расплавленной зоны L_v полагали конвективное перемешивание достаточно интенсивным для полной гомогенизации расплава.

Исходя из принятых допущений концентрационное состояние переплавляемого образца при

ЭЛБЗП определяется кинетикой баланса массы в расплавленной зоне следующим соотношением:

$$V \frac{dC_z}{dt} = (q_d + q_m)S_R + q_\alpha S_{L_v}; \quad (1)$$

$$q_d = D \frac{dC}{dl} \Big|_{l=\xi(t)+\delta};$$

$$q_m = v(C_0 - C_z);$$

$$q_\alpha = \alpha(C_{out} - C_z),$$

где V — объем расплавленной зоны; C — концентрация примеси в диффузионном слое; C_z — концентрация примеси вблизи границы диффузионного слоя расплавленной зоны; t — время; q_d — поток массы, поступающей в расплавленную зону из диффузионного слоя; D — коэффициент диффузии; q_m — поток массы, поступающей в ядро жидкой зоны за счет плавления исходного образца с концентрацией C_0 ; q_α — поток массы со свободной поверхности расплавленной зоны; α — коэффициент поверхностного массообмена, учитывающий дегазацию (испарение) растворенного компонента в вакуум; C_{out} — остаточная концентрация примеси в вакууме; S_R, S_{L_v} — площади соответственно поперечного сечения и боковой поверхности расплавленной зоны.

На границе затвердевания учитывали следующие условия перераспределения массы:

$$\begin{cases} D \frac{dC}{dl} \Big|_{l=\xi(t)} = v(1-k)C \Big|_{l=\xi(t)}; \\ C_S \Big|_{l=\xi(t)} = kC \Big|_{l=\xi(t)} \end{cases},$$

где k — коэффициент перераспределения растворенного компонента при переходе материала из жидкого в затвердевшее состояние; C_S — концентрация примеси в затвердевшем материале, прилегающем к фронту кристаллизации.

Перенос массы от границы затвердевания к расплавленной зоне в приграничном диффузионном слое заданной протяженности описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial l^2}, \quad \xi(t) < l < \xi(t) + \delta. \quad (2)$$

Полагали, что диффузионный массоперенос в затвердевшем материале можно не учитывать. В начальный момент времени образец по всей длине имел однородный химический состав с заданной концентрацией $C(l,0) = C_0$.

На основе приведенной математической модели разработали программное обеспечение для моделирования кинетики массообменных процессов и прогнозирования формирования химической неоднородности по длине образца в зависимости от физических характеристик материала и технологических параметров ЭЛБЗП.

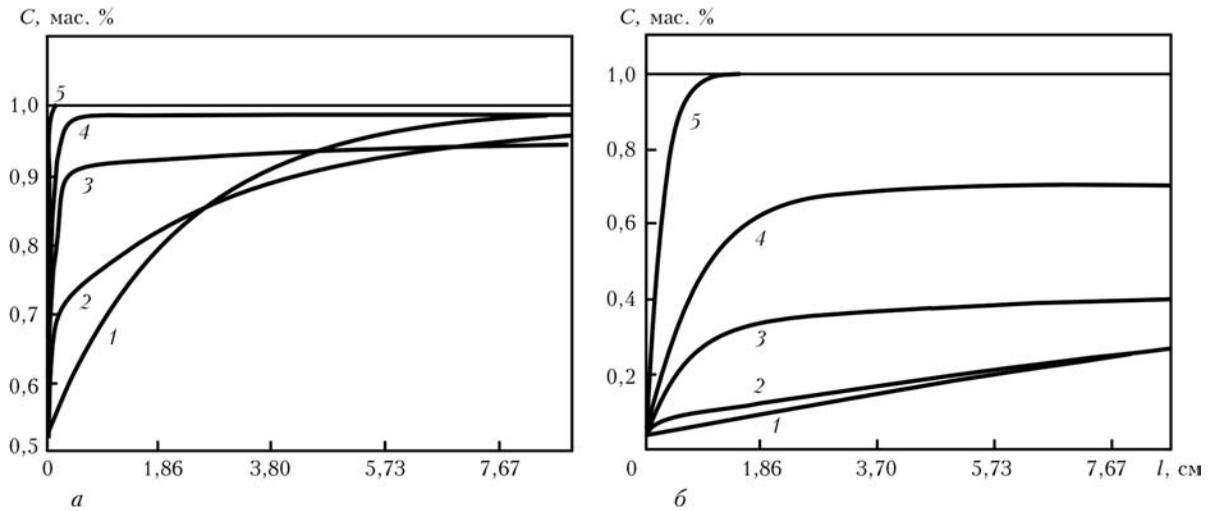


Рис. 2. Влияние скорости v перекристаллизации на перераспределение примеси: а – кислород; б – фосфор; 1–5 – соответственно значения $1 \cdot 10^3$, $1 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^6$ м/с

Для расчетов приняты следующие параметры модели: длина образца 10 см; высота расплавленной зоны 1 см; коэффициент диффузии компонента в расплаве $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с; протяженность диффузионного приграничного слоя 0,2 см; коэффициент распределения 0,5 для кислорода, 0,035 для фосфора; значения коэффициента α оценивали по экспериментальным данным при определении содержания примеси в образце до и после переплава. Результаты расчетов представлены в виде относительной концентрации $C = \bar{C} / C_0$, где \bar{C} , C_0 – соответственно истинная и исходная концентрации.

Рафинирование образца при ЭЛБЗП обеспечивается двумя процессами – перераспределением растворенного компонента на фронте затвердевания в результате различной растворимости примеси при переходе материала из жидкого в затвердевшее состояние и испарением (дегазацией) в вакуум со свободной поверхности расплава. Для выявления доминирующего механизма рафинирования проведены расчеты, в которых учитывались как отдельное, так и совместное влияние этих двух факторов.

На рис. 2 показано распределение концентрации кислорода и фосфора по длине затвердевшего участка образца в зависимости от скорости переплава ($\delta = 0,2$ см, $L_v = 1$ см) без учета процесса испарения (дегазации) в вакуум.

Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что при варьировании скорости перекристаллизации очистка кремния за счет различной растворимости примесей в жидком и затвердевшем материале не позволяет снизить за один проход концентрацию кислорода менее чем на 0,5 порядка ($0,5 C_0$) при существенной неравномерности распределения примесей по длине образца ($0,5 \dots 0,9 C_0$), фосфора – на 0,8 порядка ($0,2 C_0$).

Данные экспериментальных исследований свидетельствуют о довольно равномерном распределении примесей и снижении массовой доли кислорода на два порядка, фосфора – на полтора. В связи с этим выполнены расчеты для оценки процесса испарения (дегазации) в вакуум, который может протекать с различной интенсивностью в зависимости от давления остаточных газов в вакуумной камере, высоты расплавленной зоны, пере-

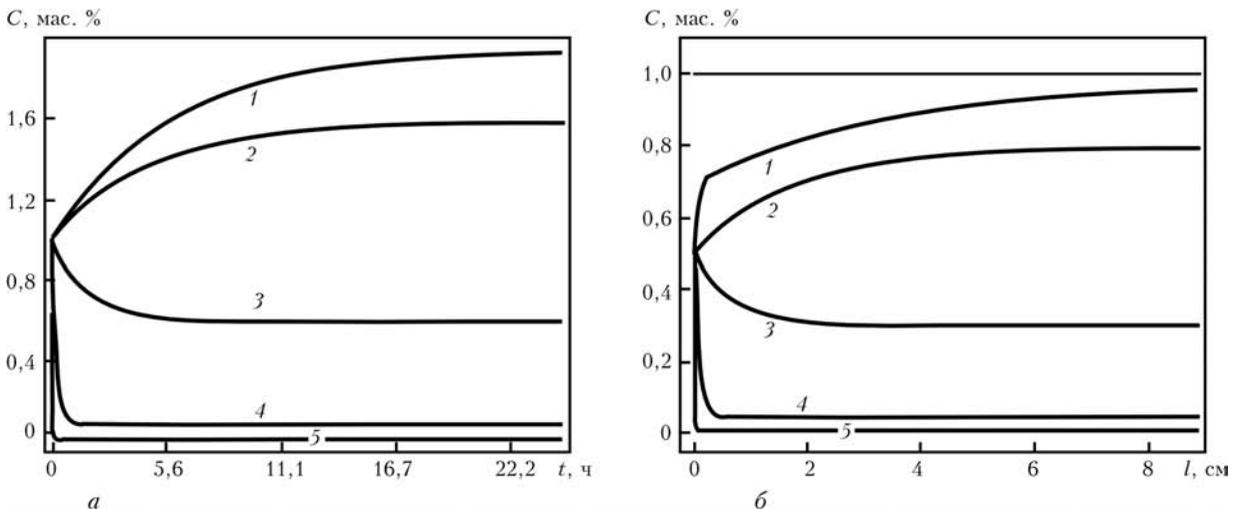


Рис. 3. Концентрационное состояние жидкой зоны (а) и затвердевшего образца (б) при различных значениях коэффициента дегазации кислорода в вакуум: 1–5 – соответственно 0, $0,1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ ат/см²·с



грева свободной поверхности над температурой ликвидус и других факторов.

На рис. 3 приведена серия расчетов, демонстрирующих снижение концентрации кислорода в расплавленной зоне и в затвердевшем участке образца в зависимости от различных значений коэффициента α .

Расчеты показали, что уменьшение массовой доли кислорода на два порядка достигается при $\alpha = 0,1 \text{ ат/см}^2\text{с}$. В этом случае обеспечивается равномерное распределение примесей по длине затвердевшей части образца (рис. 3, б), за исключением начального участка незначительной протяженности. Аналогичные расчеты для фосфора показали, что снижению начальной концентрации на полтора порядка соответствует $0,5 \text{ ат/см}^2\text{с}$.

Выводы

1. Разработана математическая модель зонной перекристаллизации, позволяющая исследовать формирование концентрационного состояния образца за счет различия растворимости примесей в жидком и затвердевшем материале, а также процессов испарения в вакуум.

2. Установлено, что с помощью способа ЭЛБЗП удается понизить концентрацию кислорода на два порядка от $3 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$, фосфора — на полтора порядка (от $5,1 \cdot 10^{14}$ до $3,4 \cdot 10^{13} \text{ ат/см}^3$).

3. Расчетным методом показано, что за счет различия растворимости примеси в твердом и жидком материале удается снизить за один проход концентрацию кислорода не более чем на 0,5 порядка ($0,5 C_0$) и на 0,8 порядка ($0,2 C_0$) для фосфора.

4. Показано что доминирующим фактором, обеспечивающим уменьшение массовой доли кислорода на два порядка, фосфора — на полтора при ЭЛБЗП, являются процессы дегазации и испарения в вакуум при наличии хорошо развитой свободной поверхности расплавленной зоны.

5. Определены коэффициенты поверхностного массообмена, учитывающие дегазацию (испарение) растворенного компонента при ЭЛБЗП в технологический вакуум $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ (примерно $2 \cdot 10^{-5} \text{ торр}$) — для кислорода $0,1 \text{ ат/см}^2\text{с}$, фосфора $0,5 \text{ ат/см}^2\text{с}$.

1. *Компьютерное моделирование гидродинамики и теплообмена при выращивании монокристалла кремния методом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки* / А. Е. Аснис, В. Ф. Демченко, О. Б. Лесной, С. П. Заболотин // *Космічна наука і технологія*. — 2002. — 8, № 5/6. — С. 112–116.
2. *Курс физической химии*. Т. I / Под ред. Я. И. Герасимова. — М.: Химия, 1969. — 592 с.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — Ч. 1. — 584 с.
4. *Проблемы дегазации металлов (феноменологическая теория)* / Л. Л. Кунин, А. М. Головин, Ю. Н. Суровой, В. М. Хохрин. — М.: Наука, 1972. — 327 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 11.04.2011

www.vsmo.ru

21.06.2011

На авиасалоне Ле Бурже, 21 июня

21 июня, Париж, Ле Бурже — ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» и Liebherr-Aerospace Lindenberg GmbH, г. Линденберг (Германия) подписали долгосрочный контракт на поставку титановых штамповок для носового шасси семейства самолетов A350 XWB.

В настоящее время Корпорация ВСМПО-АВИСМА на 100 % удовлетворяет потребности Liebherr-Aerospace в титане для программы A350 XWB. Для обеих компаний подписание долгосрочного контракта является важным этапом в отношениях, которые начались в 2009 году, когда фирма Liebherr-Aerospace Lindenberg GmbH выбрала ВСМПО-АВИСМА в качестве поставщика титановых штамповок носового шасси для программы A350 XWB.

Конструкция носового шасси самолета A350 XWB является самой большой в серии шасси, когда-либо разрабатываемых и изготавливаемых компанией Liebherr-Aerospace Lindenberg. Основанием для решения об использовании титана в данной программе стало преимущество по массе, которое обеспечивает титан.