

**ЗАБРУДНЮЮЧІ ДОМІШКИ В МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ,
ВИГОТОВЛЕНОМУ ЗА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО****І. Ш. Невлюдов, В. А. Палагін**Харківський національний університет радіоелектроніки
просп. Науки, 14, м. Харків, 61166, Україна. E-mail: d_tapr@nure.ua

Поглиблені наукові уявлення про поведінку забруднюючих металевих домішок в процесі вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського та технологічних операцій виготовлення мікроелектронних приладів. Це необхідно тому, що в умовах промислового виробництва монокристалів кремнію концентрації забруднюючих металевих домішок залишаються не контрольованими. Присутність атомів забруднюючих домішок шкідливо позначається на електрофізичних параметрах приладів і обмежує вихід придатного продукту при технологічному процесі виготовлення надвеликих інтегральних схем. Розрахунки показали, що наприкінці вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського концентрації шкідливих домішок Fe, Ni, Cu збільшуються на порядок величини. Пропонується для збільшення виходу придатного продукту виготовлення мікроелектронних приладів з кремнію посилити вхідний контроль кінцевої частини монокристалів кремнію, щоб окрім достатньої величини часу життя нерівноважних носіїв заряду мінімізувати кількість різноманітних комплексів металів.

Ключові слова: кремній, монокристал, Чохральський, забруднення, домішка, преципітат.**ЗАГРЯЗНЯЮЩІЕ ПРИМЕСИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ,
ПРОИЗВЕДЕННОМ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО****И. Ш. Невлюдов, В. А. Палагин**Харьковский национальный университет радиоэлектроники
просп. Науки, 14, г. Харьков, 61166, Украина. E-mail: d_tapr@nure.ua

Углублены научные представления о поведении загрязняющих примесей в процессе выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского и технологических операций изготовления микроэлектронных приборов. Это не обходимо потому, что в условиях промышленного производства монокристаллов кремния концентрации загрязняющих металлических примесей не контролируются. Присутствие атомов загрязняющих примесей вредно влияет на электрофизические параметры приборов и ограничивает выход пригодного продукта при технологическом процессе изготовления сверхбольших интегральных схем. Рассчёты показали, что в конце выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского концентрации вредных примесей Fe, Ni, Cu увеличиваются на порядок величины. Предлагается для увеличения выхода пригодного продукта микроэлектронных приборов из кремния усилить входной контроль концевой части монокристалла кремния, чтобы кроме достаточной величины времени жизни неравновесных носителей заряда минимизировать количество разнообразных комплексов металлов.

Ключевые слова: кремний, монокристалл, Чохральский, загрязнение, примесь, преципитат.

АКТУАЛЬНІСТЬ. Монокристали кремнію, вирощені з розплаву за методом Чохральського (Cz-Si), є базовим матеріалом для виготовлення інтегральних мікросхем та різноманітних електронних приладів. Високі вимоги пред'являються до хімічної чистоти такого кремнію: концентрація забруднюючих металевих домішок має не перевищувати 10^{13} см⁻³. Через специфіку методу Чохральського вирощувані за цим методом монокристали кремнію містять значно більшу концентрацію забруднюючих домішок кисню ($\sim 10^{17}$ см⁻³) та вуглецю ($\sim 10^{16}$ см⁻³). Присутність атомів забруднюючих домішок шкідливо позначається на електрофізичних характеристиках приладів. До того ж в ході технологічних операцій виготовлення мікроелектронних приладів відбуваються різноманітні процеси утворення преципітатів деяких домішок, які псують геометрію надвеликих інтегральних схем і таким чином зменшують вихід придатного продукту мікроелектронних технологій. На жаль, в умовах промислового виробництва можливо вимірювати концентрації тільки легуючих домішок (донорів чи акцепторів) та забруднюючих домішок кисню і вуглецю. Концентрації забруднюючих металевих домішок залишаються не контрольованими.

Мета даної роботи – теоретичний аналіз розподілу забруднюючих домішок вздовж монокристала кремнію під час вирощування його за методом Чохральського, впливу таких домішок на параметри якості монокристала та на вихід придатного продукту виготовлення інтегральних мікросхем, фотovoltaїчних та інших електронних приладів з кремнію.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Принцип методу Чохральського – поступове витягування з розплаву монокристала, що нарощується на монокристалічну затравку [1]. По ходу кристалізації об'єм розплаву безперервно зменшується. Одночасно змінюються концентрації домішок в ньому. Особливістю цього методу є надходження до розплаву під час кристалізації додаткової кількості домішок кисню та вуглецю з елементів конструкції плавильної камери установки для вирощування (рис. 1). Такі домішки в кремнії називають фоновими для Cz-Si.

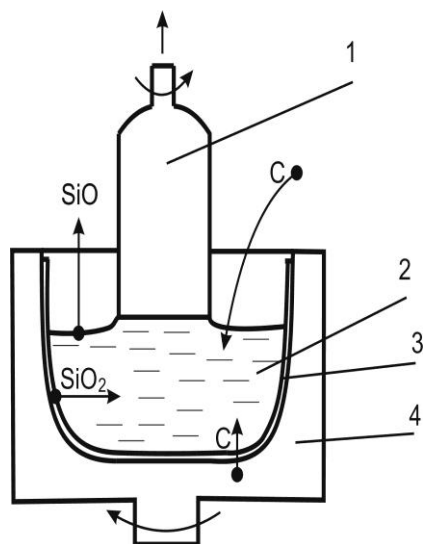
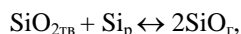


Рисунок 1 – Надходження фонових домішок до розплаву кремнію під час вирощування монокристалу за методом Чохральського:
1 – монокристал; 2 – розплав; 3 – кварцовий тигель;
4 – графітовий тигель

Кисень надходить до розплаву частково з сировини (полікристалічний кремній напівпровідникової якості). Однак основна кількість кисню надходить за рахунок часткового розчинення в рідкому кремнії контактуючої з ним внутрішньої поверхні кварцового тигля (3 на рис. 1). В результаті взаємодії кварцу з розплавом кремнію утворюється монооксид кремнію SiO :



де $\text{SiO}_{2\text{тв}}$ – твердий кварц; $\text{Si}_\text{р}$ – рідкий кремній (розплав); $\text{SiO}_\text{г}$ – газоподібний (при температурі розплаву) монооксид кремнію.

Монооксид кремнію частково випаровується з розплаву (див. рис. 1). До введення в розплав заправки і кристалізації на ній кремнію розплав витримують протягом двох годин для його гомогенізації. На цьому етапі технологічного процесу розчинення кварцу переважає над випаровуванням моно оксиду і відбувається суттєве збагачення розплаву домішкою кисню. В подальшому відбувається інтенсивне перемішування розплаву монокристалом, що наростає на заправку. Це призводить до підсилення випаровування монооксиду. В результаті протягом вирощування монокристалу концентрація кисню в розплаві поступово зменшується. В монокристал усі домішки надходять з розплаву. Відповідно, концентрація кисню в монокристалі кремнію, вирощуваного за методом Чохральського, зменшується від його верхньої (початкової) до нижньої (кінцевої) частини в $\approx 1,5 \dots 2$ рази.

Максимальна припустима концентрація кисню в монокристалах кремнію, призначених для мікроелектроніки та фотовольтаїки, $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, тобто в таких монокристалах вона вище концентрації легуючої домішки ($\sim 10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Атоми кисню в кристалічній решітці кремнію самі по собі є електронейтральними. Однак ця домішка відчутно впливає на

властивості монокристалів кремнію. Домішка кисню збільшує опір кремнієвих пластин вигину, а також підвищує механічну міцність кремнію при високих температурах [2]. Тому термомеханічну обробку проводити легше на кремнієвих пластинах, що вирізані з нижньої частини монокристала, де концентрація кисню нижче. Атоми кисню разом з атомами вуглецю беруть участь в процесах внутрішнього гетерування, які використовуються в технології надвеликих інтегральних схем.

У кристалічному кремнії домішка кисню утворює твердий розчин впровадження, вище за 90 % його атомів розміщується в міжвузлових положеннях кристалічної решітки кремнію. При температурах, нижчих за 1270 К, твердий розчин кисню в кремнії стає пересиченим. Під час остигання монокристала це призводить до розпаду твердого розчину кисню й утворенню різного роду його комплексів за участю атомів легуючих та інших забруднюючих домішок в кристалі, в тому числі металів, а також власних точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів самого кремнію). Два атоми кисню можуть утворювати з вакансією комплекс VO_2 [3]. Шляхом осадження з твердого розчину міжвузлових атомів кисню утворюються моношарові пластинки SiO . Однак такі пластинки є термонеустійливими і утворюють при термічній рівновазі SiO_2 . Також на пластинках SiO відбувається гетерогенне зародження частинок аморфного SiO_2 або преципітатів кристобаліта. Спостерігалися й великі кисневі преципітати в формі квадратних пластинок розмірами $500 \dots 2600 \text{ \AA}$ [3].

Міжвузлові атоми кисню в кристалічній решітці кремнію є електрично нейтральними. Однак як у процесі вирощування, так і при виготовленні приладів відбувається термічна обробка монокристалу. При цьому атоми кисню шляхом взаємодії між собою, вуглецем, легуючим елементом та іншими домішками й дефектами утворюють електрично активні комплекси – термодонори й термоакцептори. Висока концентрація термодонорів обумовлює низьку термостабільність питомого електроопору монокристалу, а також утруднює досягнення його заданої величини. Зменшення кількості термодонорів досягають шляхом відпалу вирощених монокристалів кремнію при 920 К з наступним швидким його охолодженням. Різноманітні кисневі преципітати погіршують параметри електронних приладів, які виготовляються на основі кремнію.

Друга фонові домішка в монокристалах кремнію, вирощуваних за методом Чохральського, є вуглець. Вуглець надходить до розплаву частково з сировини та кварцового тигля, але найбільше – з графітових елементів конструкції робочої камери установки для вирощування монокристалу (див. рис. 1). Атоми вуглецю при високій температурі графітового тигля дифундують з нього через кварцовий тигель до розплаву кремнію. Та найбільше вуглецю надходить до розплаву з атмосфери робочої камери, куди порошинки графіту потрапляють внаслідок часткового його руйнування при високих температурах. До того ж на поверхні графітових деталей при високих температурах утворюються газоподібні ок-

сиди вуглецю, які через атмосферу камери теж потрапляють до розплаву кремнію, а звідти – в монокристал. Вуглець надходить до розплаву, а звідти до монокристала на протязі усього процесу його вирощування. Вздовж вісі монокристала концентрація вуглецю залежно від типу графітових матеріалів зростає в 2...3 рази від верхньої до нижньої частини монокристала.

Максимальна припустима концентрація вуглецю в монокристалах кремнію, призначених для мікроелектроніки $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а для фотовольтаїки – $(5...8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким чином, вона теж вище концентрації легуючої домішки, як і концентрація кисню, і впливає на властивості монокристалів кремнію. Вуглець у кремнії є ізовалентною домішкою й тому електрично нейтральною. Однак атоми вуглецю спільно з атомами кисню утворюють преципітати, які шкідливо впливають на характеристики інтегральних мікросхем та сонячних елементів. Вони також беруть участь в утворенні та трансформації мікродфектів [4].

Вуглець обумовлює аномально високу швидкість дифузії золота, що спричиняє високі струми витоку в р-п – переходах, тобто впливає на їх зворотні характеристики. Утворення за участю атомів вуглецю різноманітних комплексів погіршує термостабільність величини часу життя нерівноважних носіїв заряду та питомого електроопору кремнію. Комплекси вуглецю та кисень-сірка слугують центрами рекомбінації електронів і дірок, що негативно впливає на роботу фотоелектронних приладів [5].

Атом вуглецю, що розташований в вузлі кристалічної решітки кремнію, має значно менший тетраедричний радіус, ніж атом кремнію. Тому ця домішка створює пружну деформацію розтягу решітки. Таку ж дію мають і атоми легуючої акцепторної домішки – бору. При високому рівні легування бором для компенсування розтягу решітки в монокристал іноді вводять домішки, що створюють в решітці пружну деформацію протилежного знаку – домішки з більшими тетраедричними радіусами: Al, Ga, In, Tl. Це дозволяє підвищити рівень легування й виростити малонапружені кристали й пластини-підкладки [6].

Поряд з негативним впливом вуглецю на параметри кремнієвих електронних приладів для деяких приладів ця домішка відіграє позитивну роль. Наприклад, вуглець бере участь у процесах внутрішнього гетерування, які широко використовуються в сучасній технології надвеликих інтегральних схем. Підвищена концентрація домішки вуглецю (від $1 \cdot 10^{17}$ до $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) підвищує мікротвердість і межу текучості монокристалічного кремнію. Кремній, який використовується в оптоелектроніці й для виготовлення сонячних елементів, іноді спеціально легують вуглецем до концентрації $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Така концентрація вуглецю дозволяє підвищити коефіцієнт корисної дії приладів на 2,5...4 % порівняно з використанням низьковуглецевого кремнію.

На відміну від фонових домішок, концентрація інших забруднюючих домішок в монокристалічному кремнії дуже мала ($< 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Однак деякі з металів дуже негативно впливають на протікання технологічних операцій виготовлення кремнієвих мікро-

електронних та фотовольтаїчних приладів та на параметри самих приладів. При технологічному процесі надвеликих інтегральних схем критичним фактором, який обмежує вихід придатного продукту, є шкідливий вплив силіцидів важких металів на діелектричну міцність оксидових вікон. Металічні преципітати формуються на поверхні розділу Si/SiO₂ і призводять до зменшення товщини оксиду, що сприяє електричному пробою оксиду. Але ще шкідливіше те, що преципітати псуують геометрію провідників на поверхні пластини. Виникає дефект геометрії, який призводить до локального посилення електричного поля.

Залізо – дуже небажана домішка в монокристалічному кремнії. Ця домішка спричиняє недоліки роботи приладів і сильно знижує вихід придатних приладів. Вона негативно впливає на струми, якість оксидних вікон надвеликих інтегральних схем, а також сприяє генерації дефектів в таких приладах [3]. Атоми заліза присутні в кремнії в двох формах: як поодинокі атоми та в складі комплексів з іншими структурними дефектами. Поодинокий атом Fe вносить в заборонену зону кремнію донорний енергетичний рівень 0,375 eV. Внаслідок великого перерізу захвату такий атом Fe обумовлює високу рекомбінацію та малий час життя нерівноважних носіїв заряду. При кімнатній та дещо вищій температурі в р-Si цей атом стає позитивно зарядженим іоном і має тенденцію утворювати пару з негативно зарядженими іонами мілких акцепторів. В результаті за участю атомів заліза та інших дефектів, які існують в решітці кремнію, може формуватися більше як 30 комплексів і біля 20 глибоких рівнів в забороненій зоні, пов'язаних з комплексами. В кремнії, легуваному бором, утворюються комплекси В-Fe. При концентрації $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ залізо негативно впливає на ефективність перетворення сонячних батарей [3].

Нікель, як і залізо, спричиняє труднощі при виготовленні кремнієвих електронних приладів, суттєво знижує вихід придатних інтегральних мікросхем. Атоми нікелю в монокристалічному кремнії призводять до струмів витоку, погіршують якість оксидних вікон, генерують дефекти та знижують вихід придатних надвеликих та ультравеликих інтегральних схем. Нікель забруднює кремній преципітатами у формі шишок. В процесі виготовлення приладів з монокристалічного кремнію, легуваного бором, атоми нікелю формують нікелеві силіциди [7 - 9]. Небезпечними для електронних приладів є преципітати NiSi₂. Індивідуальний такий преципітат слугує ефективним центром рекомбінації неосновних носіїв заряду. Проте преципітати NiSi₂ формуються в монокристалі кремнію без видавлювання петель дислокацій та утворення інших структурних дефектів. [10].

Мідь теж небезпечна домішка в монокристалічному кремнії. Позитивно заряджені преципітати силіцидів міді вносять глибокі енергетичні рівні в заборонену зону кремнію і мають сильну рекомбінаційну активність. В монокристалах, легуваних бором, атоми міді утворюють хімічну сполуку з домішкою бору [3]. Силіциди міді взаємодіють з міжвузловими атомами кремнію, утворюючи або багаті

на кремній силіциди, або структурний мікродефект в вигляді скупчення міжвузлових атомів кремнію на границі з багатим на метал силіцидом. Такі дефекти в технології інтегральних мікросхем призводять до порушення цілісності шару оксиду, тобто до забракування продукції.

Золото негативно впливає на час життя нерівноважних носіїв заряду. Атоми золота вносять в заборонену зону глибокі енергетичні рівні: донорний 0,35 еВ та акцепторний 0,54 еВ. В процесі дифузії фосфору атоми золота поведуться як акцептори, утворюючи пари з донорними атомами фосфору. В разі дифузії бору атоми золота поведуться навпаки – як донори. В результаті в обох випадках порушується дифузійний профіль донорів або акцепторів. Глибокі рівні в забороненій зоні кремнію, створені атомами золота, мають сприяти поглинанню низкоенергетичних фотонів. Це мало б підвищити ефективність перетворення фотовольтаїчних приладів. Однак ефект від підсилення рекомбінації неосновних носіїв заряду переважає настільки, що ефективність перетворення погіршується. Ще один недолік, пов'язаний з атомами золота, – утворення преципітатів другої фази в монокристалічному кремнії [3].

Ефективність перетворення сонячних батарей, виготовлених з монокристалів кремнію, вирощених за методом Чохральського, знижують найрізноманітніші домішки: Al, B, C, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pd, Ta, Ti, V, W, Zn, Zr. Це наслідок того, що усі ці домішки окремо та в комбінаціях призводять до зменшення дифузійної довжини носіїв заряду [11].

Основні джерела металевих домішок в розплаві кремнію в методі Чохральського – це кварц тигля та полікристалічний кремній, який є основною сировиною для вирощування монокристалів кремнію [1]. Концентрація домішки в монокристалі та розплаві, з якого він кристалізується, неоднакова. Співвідношення між тими концентраціями характеризують коефіцієнтом сегрегації домішки в даному матеріалі:

$$k_0 = C_S/C_L, \quad (1)$$

де k_0 – рівноважний коефіцієнт сегрегації; C_L – концентрація домішки в рідкій фазі, % ат.; C_S – концентрація тієї ж домішки в тій частині кристала, яка контактує з рідкою фазою.

В кремнії переважна більшість домішок характеризується $k_0 < 1$, тобто в тверду фазу переходить менше домішки, ніж міститься в рідкій фазі. В такому разі частина атомів домішки відштовхується від поверхні кристалічної фази назад у розплав. Відповідно, у процесі кристалізації в розплаві біля фронту кристалізації відбувається накопичення цієї домішки. В реальних умовах промислового вирощування монокристала кремнію атоми домішки не встигають дифундувати від фронту кристалізації в об'єм рідкої фази. В результаті їх концентрація біля фронту кристалізації зростає. Тому розподіл домішки між рідкою та твердою фазами для конкретних умов кристалізації характеризують ефективним коефіцієнтом сегрегації k . Величина k залежить від багатьох факторів процесу кристалізації і може суттєво відрізня-

тися від рівноважного коефіцієнта сегрегації. Однак формально його визначення аналогічне (1):

$$k = C_{cr}/C_m, \quad (2)$$

де k – ефективний коефіцієнт сегрегації; C_m – концентрація домішки в розплаві, % мас.; C_{cr} – концентрація тієї ж домішки в тій частині кристала, яка контактує з розплавом, % мас.

Зміна концентрації домішки в розплаві призводить до її зміни і в вирощуваному монокристалі за аналітичним виразом, теоретично виведений В. Пфанном для спрямованої кристалізації, до якої належить зокрема і метод Чохральського:

$$C_S(g) = k C(0) \cdot (1 - g)^{k-1}, \quad (3)$$

де $C_S(g)$ – концентрація домішки в тому перетині кристала, який контактує з розплавом в момент, коли закристалізувалася частка g вихідного розплаву, % мас; $C(0)$ – концентрація домішки в розплаві на момент початку кристалізації, % мас.

Відповідно до (3) при $k < 1$ чим менше величина k , тим сильніше зростання концентрації домішки під час вирощування монокристала. З металевих домішок такі шкідливі домішки, як залізо, нікель, мідь в кремнії мають дуже малі рівноважні коефіцієнти сегрегації порівняно з легуючими домішками бор (акцептор) та фосфор (донор) (табл. 1).

Таблиця 1 – Рівноважні коефіцієнти сегрегації деяких домішок в кремнії [1]

Елемент	B	Cu	Fe	Ni	P
k_0	0,8	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,35

На рис. 2 показана залежність відносної концентрації домішок з різною величиною рівноважного коефіцієнта сегрегації, розрахована за виразом Пфанна (3).

При обраному на графіках масштабі дані, що відповідають домішкам з $k < 10^{-3}$, злилися в одну криву. Можна бачити, що наприкінці кристалізації, коли частка розплаву, що закристалізувалася, $g = 0,9$ концентрації домішок з дуже малими коефіцієнтами сегрегації Cu, Fe, Ni виросла на порядок величини. Концентрації легуючих домішок теж зросли, але значно менше: фосфору в $\approx 4,5$ рази, бору в $\approx 1,9$ рази. Вище було зазначено, що концентрації фонових домішок теж змінюються від початкової до кінцевої частини монокристала кремнію: кисню – знижується в 1,5...2 рази, вуглецю – зростає в 2...3 рази. В результаті неоднакової зміни концентрацій різних забруднюючих домішок в кінцевій частині монокристала кремнію, вирощуваного за методом Чохральського, змінюється співвідношення між концентраціями таких домішок і, як наслідок, - процеси утворення різноманітних хімічних комплексів і преципітатів.

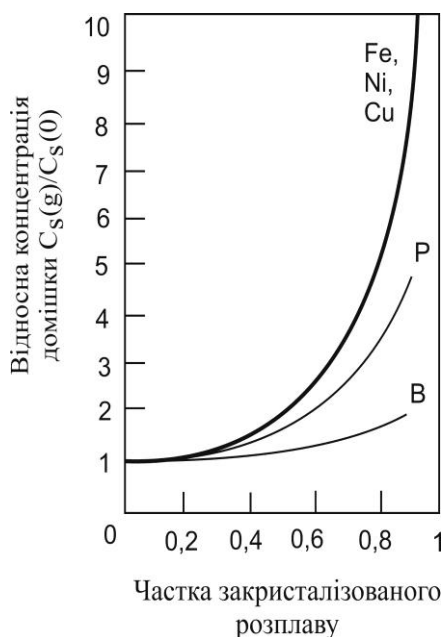


Рисунок 2 – Зміна концентрацій домішок в процесі вирощування монокристалу відносно їх значень на початку кристалізації

Велике збільшення концентрації металевих домішок призводить до суттєвого зниження часу життя нерівноважних носіїв заряду в кінцевій частині монокристалу кремнію. Преципітація комплексів в кремнієвих пластинах, вирізаних з кінцевої частини монокристалу, під час технологічних операцій виготовлення надвеликих інтегральних мікросхем знижує вихід придатної продукції

ВИСНОВКИ. Забруднюючі домішки металів в монокристалічному кремнії є дуже небажаними. Хоч їх концентрації в монокристалах, вирощених за методом Чохральського, дуже малі ($< 10^{13} \text{ см}^{-3}$), однак такі метали, як залізо, нікель, мідь, суттєво впливають на параметри кремнієвих електронних приладів. Атом заліза вносить в заборонену зону кремнію глибокий донорний енергетичний рівень. До того ж за участю атомів заліза та інших дефектів,

які існують в решітці кремнію, може формуватися більше як 30 комплексів і біля 20 глибоких рівнів в забороненій зоні, пов'язаних з комплексами. Усі вони, а також силіциди нікелю і міді обумовлюють високу рекомбінацію та малий час життя нерівноважних носіїв заряду. Атоми нікелю в монокристалічному кремнії призводять до струмів витоку р-п-переходів. При концентрації $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ залізо негативно впливає на ефективність перетворення сонячних батарей. При технологічному процесі виготовлення надвеликих інтегральних схем критичним фактором, який обмежує вихід придатного продукту, є шкідливий вплив силіцидів важких металів на діелектричну міцність оксидових вікон. Металічні преципітати формуються на поверхні розділу Si/SiO₂ і призводять до зменшення товщини оксиду, що сприяє електричному пробію оксиду. Але ще шкідливіше те, що преципітати псують геометрію провідників на поверхні пластини. Виникає дефект геометрії, який призводить до локального посилення електричного поля. В результаті такі дефекти призводять до порушення цілісності шару оксиду, тобто знижують вихід придатних надвеликих та ультравеликих інтегральних схем.

Розрахунок показав, що при вирощуванні монокристалів кремнію за методом Чохральського наприкінці кристалізації концентрації домішок заліза, нікелю й міді внаслідок дуже малих коефіцієнтів їх сегрегації ($k < 10^{-3}$) збільшується на порядок величини. З цього результату випливає практична рекомендація: посилити вхідний контроль кінцевої частини монокристалів кремнію, щоб окрім достатньої величини часу життя нерівноважних носіїв заряду мінімізувати кількість різноманітних комплексів металів.

З метою підсилення контролю якості монокристалів кремнію, вирощених за методом Чохральського, в подальшому необхідно розробляти методів контролю комплексів за участю забруднюючих домішок в монокристалах, які можливо використовувати в процесі промислового виробництва.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shimura F. Semiconductor silicon crystal technology. New York: Academic press. 2012. 425 p.
2. Fukuda T., Ohsawa A. Mechanical strength of silicon crystals involving boron and/or germanium. *Electrochemical society proceedings*. 1991. Vol. 91-9. P. 173-180.
3. Eranna G. Crystal growth and evaluation of silicon for VLSI and ULSI. New York: CRC Press. 2014. 395 p.
4. Wijaranacula W. Oxygen precipitation and defects in heavily doped Czochralski silicon. *Electrochemical society proceedings*. 1991. Vol. 91-9. P. 289-296.
5. Pavesi L., Lockwood D.J. Silicon Photonics. Berlin, New York: Springer-Verlag, 2004. 370 p.
6. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю.Н. Таран та інш. Запорожье: ЗГИА. 2004. 344 с.
7. Sueoka K., Sadamitsu S., Koike Y., Kihara T., Katahama H. Internal gettering for Ni contamination in Czochralsky silicon wafers. *J. of Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147. P. 3074 – 3077.
8. Sueoka K. Modeling of internal gettering of nickel and copper by oxide precipitates in Czochralski-Si. *J. of Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152. P. G731 – G735.
9. Fabry L., Hoelzl R., Andrukhin A., Matsumoto K., Qiu J., Koveshnikov S., Goldstein M., Craban A., Horie H., Takeda R. Test methods for measuring bulk copper and nickel in heavily doped p-type silicon wafers. *J. of Electrochemical Society*. 2005. Vol. 153. P. G536 – G571.
10. Kittler M., Lärz J., Seifert W. Recombination properties of structurally well defined NiSi₂ precipitates in silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 58. P. 911-913.

11. Davis J.R., Rohatgi A., Hopkins R.H. Impurities in silicon solar cells, A. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1980. Vol. 27. – Issue 4. – P. 677–687.

12. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир. 1970. 366 с.

CONTAMINATING METAL IMPURITIES IN MONOCRYSTALLINE SILICON, MANUFACTURED BY CZOCHRALSKI METHOD

I. Nevlyudov, V. Palagin

Kharkiv National University of Radio Electronics

prosp. Science, 14, Kharkiv, 61166, Ukraine. E-mail: d_tapr@nure.ua

Purpose. Deepening the scientific ideas about the behavior of contaminating metal impurities while growing the single crystal silicon by the Czochralski method and during the technological operations of microelectronic devices manufacturing. **Methodology.** We have applied theoretical analysis to detect the effect of contaminants on the electrical performance of appliances. We have performed a theoretical calculation of the distribution of contaminants along a single crystal of silicon while growing it using the Czochralski method. **Results.** We have found that in an industrial production of silicon single crystals, it is possible to measure concentrations of only dopants (donors or acceptors) and contaminants of oxygen and carbon. Concentrations of contaminating metal impurities remain uncontrolled. The presence of atoms of contaminating impurities harmfully affects the electrophysics parameters of devices. The atoms of iron, nickel and copper form in silicon various complexes that stipulate high recombination and small lifetime of nonequilibrium charge carriers. Nickel atoms in a monocrystalline silicon lead to leakage currents. At a concentration of $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ iron adversely affects the efficiency of converting solar panels. In the technological process of manufacturing superlarge integrated circuits, a critical factor that restricts the output of suitable product is the harmful effect of heavy metal silicides on the dielectric strength of the oxide windows. Metal precipitates are formed on the surface of section Si/SiO₂ and lead to a decrease in the thickness of the oxide, which contributes to the electric breakdown of oxide. But even more harmful is that the precision spoil the geometry of conductors on the surface of the plate. A geometry defect occurs, which causes the local enhancement of the electric field. Thus, the allocation of precipitates involving impurities of metals decreases the yield of a suitable product of microelectronic technologies. **Originality.** For the first time, we calculated that at the end of crystallization by the Czochralski method concentration of impurities Fe, Ni, Cu increases on the order of magnitude due to very small coefficients of segregation of these impurities. **Practical value.** To increase the suitable product of manufacturing microelectronic devices made of silicon, it is necessary to strengthen the input control of the final part of silicon single crystals, in addition to the sufficient life time of nonequilibrium charge carriers to minimize the number of different metal complexes. In order to enhance the quality control of silicon single crystals, grown by the Czochralski method, in the future it is necessary to develop methods to control the complexes with the participation of contaminating impurities in monocrystals, which can be used in the process of industrial production. References 12, tables 1, figures 2.

Key words: silicon, single crystal, Czochralski, contamination, impurity, precipitate.

REFERENCES

1. Shimura, F. (2012), Semiconductor silicon crystal technology, Academic press, New York, 425 p.

2. Fukuda, T., Ohsawa, A. (1991), Mechanical strength of silicon crystals involving boron and/or germanium, *Electrochemical society proceedings*, vol. 91-9. pp. 173–180.

3. Eranna, G. (2014), Crystal growth and evaluation of silicon for VLSI and ULSI, CRC Press, New York, 395 p.

4. Wijaranacula, W. (1991), Oxygen precipitation and defects in heavily doped Czochralski silicon, *Electrochemical society proceedings*, vol. 91-9, pp. 289–296.

5. Pavesi, L., Lockwood, D. J. (2004), Silicon Photonics, Springer-Verlag, Berlin, New York, 370 p.

6. Taran, Yu. N. (2004), Poluprovodnikovyy kremniy: teoriya i tekhnologiya proizvodstva [Semiconductor silicon: theory and production technology], ZGIA, 344 p.

7. Sueoka, K., Sadamitsu, S., Koike, Y., Kihara, T., Katahama, H. (2000), Internal gettering for Ni contam-

ination in Czochralsky silicon wafers, *J. of Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 3074–3077.

8. Sueoka, K. (2005), Modeling of internal gettering of nickel and copper by oxide precipitates in Czochralski-Si, *J. of Electrochemical Society*, vol. 152, pp. G731–G735.

9. Fabry, L., Hoelzl, R., Andrukhin, A., Matsumoto, K., Qiu, J., Koveshnikov, S., Goldstein, M., Craban, A., Horie, H., Takeda, R. (2005), Test methods for measuring bulk copper and nickel in heavily doped p-type silicon wafers, *J. of Electrochemical Society*, vol. 153, pp. G536 – G571.

10. Kittler, M., Lärz, J., Seifert, W. (1991), Recombination properties of structurally well defined NiSi₂ precipitates in silicon, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 911–913.

11. Davis, J. R., Rohatgi, A., Hopkins, R. H. (1980), Impurities in silicon solar cells, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 27, Iss. 4, pp. 677–687.

12. Pfann, V. (1970), *Zonnaya plavka* [Zone melting], Mir, Moscow, 366 p.

Стаття надійшла 31.03.2020.