



## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ВИРТУАЛЬНОГО МОНИТОРИНГА РАДИАЛЬНОЙ НЕРАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ В РАСПЛАВЕ И СЛИТКЕ КРЕМНИЯ НА ПРИМЕРЕ ФОСФОРА

*ОКСАНИЧ И.Г., ПРИТЧИН А.С., КАСАТКИН А.В.*

Усовершенствуется математическая модель для виртуального мониторинга радиальной и осевой неравномерности распределения примеси в расплаве и слитке кремния. В результате апробации модели путем сравнения расчетных и экспериментальных данных получено хорошее согласование между измеренной экспериментальным методом и рассчитанной радиальной концентрацией легирующей примеси в слитках кремния.

### Введение

Качество процесса изготовления монокристаллов полупроводников и качество конечного продукта во многом зависит от возможности контроля таких технологических параметров, значения которых не могут быть измерены прямыми методами. Это касается равномерности распределения легирующих примесей в теле слитка.

Кремниевые (Si) подложки являются наиболее широко используемым материалом для изготовления электронных приборов, а слитки, выращенные по методу Чохральского, в основном используются для изготовления этих подложек. Для достижения требуемых электрофизических свойств необходимо в процессе выращивания ввести в слиток кремния электрически активные примеси (лигатуру), такие, например, как фосфор или мышьяк для получения полупроводников n-типа или бор для полупроводников p-типа. Концентрация легирующей примеси непосредственно влияет на такие свойства как пороговое напряжение, удельное сопротивление и напряжение пробоя полупроводниковых приборов.

Вследствие особенностей метода Чохральского при выращивании слитка примесь внедряется в слиток неравномерно по его радиусу (так называемая радиальная неоднородность) и неравномерно по оси слитка (осевая неоднородность). Осевая неоднородность вызывает необходимость обрезки слитка с торцов, что приводит к уменьшению выхода годной продукции, а радиальная неоднородность приводит к браку подложки.

Актуальной является задача определения распределения примеси в процессе выращивания слитка как в осевом, так и в радиальном направлении. Непосредственное измерение этого параметра с применением аппаратных сенсоров не представляется возможным, следовательно, решить эту задачу можно только с использованием информационных технологий виртуального мониторинга. Этого можно достичь разработкой математических моделей для расчета распределения примеси в режиме реального времени.

Распределить примесь вдоль направления роста (оси слитка) можно с помощью уравнения кристаллизации [1]. В то же время для определения распределения легирующей примеси в радиальном направлении используются только экспериментальные методы измерений на выращенных кристаллах [2, 3]. Экспериментальные измерения распределений легирующей примеси в подложках кремния, выращенных по методу Чохральского, показали, что существует большая радиальная неоднородность распределения легирующей примеси [4-6]. Общий недостаток информации о радиальной неоднородности распределения примеси, в сочетании с ограниченной информацией по аналитическим методам расчета этого параметра, позволяет предположить, что требуется дополнительный анализ механизма радиального распределения концентрации примеси и параметров процесса выращивания слитков, которые влияют на этот процесс.

### Материал и результаты исследований

Расплав кремния, в котором находится легирующая примесь, можно рассматривать как вязкую жидкость, которая хорошо описывается уравнением Навье-Стокса. Уравнения движения расплава при этом выглядят следующим образом:

$$V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_\phi^2}{r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + v \left( \frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial r} - \frac{V_r}{r^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

$$V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + v \left( \frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) + g\beta\Delta T, \quad (2)$$

$$V_r \frac{\partial V_\phi}{\partial r} + \frac{V_r V_\phi}{r} + V_z \frac{\partial V_\phi}{\partial z} = v \left( \frac{\partial^2 V_\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\phi}{\partial r} - \frac{V_\phi}{r^2} + \frac{\partial^2 V_\phi}{\partial z^2} \right). \quad (3)$$

Соответственно, уравнение неразрывности для сжимаемой жидкости запишется в виде:

$$\frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_r}{r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

Выполнив преобразование (1) и (3) с учетом (4), можно получить зависимость скорости внедрения примеси от гидродинамических параметров расплава в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} & V_r \frac{\partial \omega}{\partial r} - \frac{V_r \omega}{r} + V_z \frac{\partial \omega}{\partial z} - \frac{2V_\phi}{r} \frac{\partial V_\phi}{\partial z} = \\ & = v \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} - \frac{\omega}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \omega}{\partial r} \right) - g\beta \frac{\partial T}{\partial r}, \\ & V_r \frac{\partial V_\phi}{\partial r} + \frac{V_r V_\phi}{r} + V_z \frac{\partial V_\phi}{\partial z} = \\ & = v \left( \frac{\partial^2 V_\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\phi}{\partial r} - \frac{V_\phi}{r^2} + \frac{\partial^2 V_\phi}{\partial z^2} \right), \\ & \omega = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}, \\ & V_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z}, \\ & V_z = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \end{aligned} \right. \quad (5)$$

где  $V_r$ ,  $V_\phi$ ,  $V_z$  – радиальная, тангенциальная и осевая скорости движения расплава, которые определяются частотой вращения тигля;  $\psi$  – функция тока расплава;  $\omega$  – неламинарность расплава;  $\rho$  – плотность расплава.

Учитывая, что процесс выращивания проходит при высокой температуре (1420 °C), с учетом уравнения теплопроводности можно записать выражение, определяющее связь между распределением температуры и гидродинамикой расплава в следующем виде:

$$\rho C_p \left( V_r \frac{\partial T}{\partial r} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \kappa \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\}, \quad (6)$$

здесь  $C_p$  – удельная изобарная теплоемкость;  $v$  – динамическая вязкость;  $p$  – давление;  $\beta$  – коэффициент расширения расплава;  $\kappa$  – теплопроводность расплава.

Для решения полученных дифференциальных уравнений введем следующие граничные условия:

1) Для границы расплав–слиток ( $0 < r \leq 2.5$  [см],  $z = 4.0$  [см])

$$\psi = 0, \quad \omega = \frac{\partial V_r}{\partial z}, \quad V_\phi = r\omega_s, \quad T = T_m.$$

2) Для расплава ( $2.5 < r \leq 5.0$  [см],  $z = 4.0$  [см])

$$\psi = 0, \quad \omega = \frac{\sigma_T}{\rho v} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad \frac{\partial V_\phi}{\partial z} = 0, \quad T = T_{liq}.$$

3) Для стенки тигля ( $r = 5.0$  [см],  $0 \leq z \leq 4.0$  [см])

$$\psi = 0, \quad \omega = -\frac{\partial V_z}{\partial r}, \quad V_\phi = R_c \omega_c, \quad T = T_{side}.$$

4) Для дна тигля ( $0 < r \leq 5.0$  [см],  $z = 0$  [см])

$$\psi = 0, \quad \omega = \frac{\partial V_r}{\partial z}, \quad V_\phi = r\omega_c, \quad T = T_{bottom}.$$

5) Для центра слитка ( $0 < r \leq 5.0$  [см],  $z = 0$  [см])

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial \omega}{\partial r} = 0, \quad V_\phi = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0.$$

Для анализа механизма распределения примеси в расплаве в соответствии с [7] было использовано уравнение конвективной диффузии концентрации примеси, записанное в виде

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + V_r \frac{\partial C_1}{\partial r} + V_z \frac{\partial C_1}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \right), \quad (7)$$

и уравнение сегрегации в виде

$$C_s = k_0 C_1, \quad (8)$$

где  $C_s$  и  $C_1$  – концентрация легирующей примеси в твердой и жидкой фазе;  $D$  – коэффициент диффузии;  $k_0$  – коэффициент сегрегации.

Определим граничные условия для решения задачи распределения примеси в кремнии следующим образом:

1) Для границы расплав–слиток ( $0 < r \leq 2.5$  [см],  $z = 4.0$  [см])

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} = \frac{f}{D} (1 - k_0) C_1.$$

2) Для расплава ( $2.5 < r \leq 5.0$  [см],  $z = 4.0$  [см])

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial C_1}{\partial z} = -\frac{\alpha}{D} C_1$$

3) Для стенки тигля ( $r = 5.0$  [см],  $0 \leq z \leq 4.0$  [см])

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} = 0.$$

4) Для дна тигля ( $0 < r \leq 5.0$  [см],  $z = 0$  [см])

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} = 0.$$

5) Для центра слитка ( $r = 0$  [см],  $0 \leq z \leq 4.0$  [см])

$$[C_1(0, z) = C_1(1, z)],$$

где  $\alpha$  – поток испарения;  $f$  – скорость роста слитка.

### Результаты моделирования и апробация полученной модели

Для решения поставленной задачи было использовано численное моделирование, которое осуществлялось при помощи двух программных модулей.

Первый модуль «Гидродинамика» решает уравнения Навье–Стокса, уравнения непрерывности и уравнение движения для получения распределения скоростей и температуры расплава кремния (система уравнений (5)). Второй модуль «Примесь» по результатам работы модуля «Гидродинамика» решал уравнения диффузии легирующей примеси и уравнение сегрегации для получения радиального распределения примеси в слитке кремния. Схема взаимодействия программных модулей «Гидродинамика» и «Примесь» показана на рис. 1.

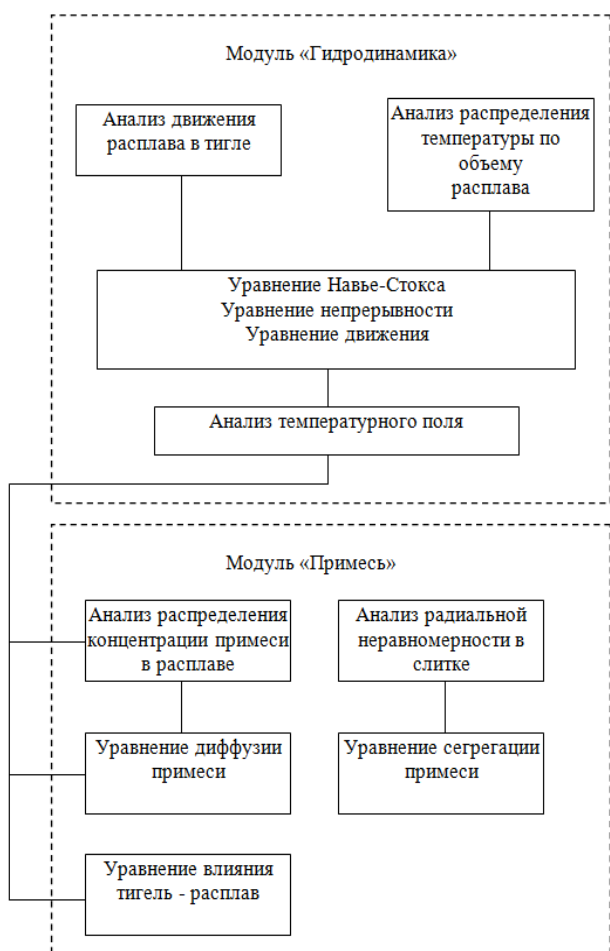


Рис. 1. Схема взаимодействия программных модулей, реализующих вычисления по модели радиальной неравномерности распределения примеси при выращивании слитков кремния методом Чохральского

Для моделирования нами были использованы числовые данные, которые представлены в табл. 1. Для решения дифференциальных уравнений применялся метод конечных разностей. При построении модели была использована сетка, схема которой показана на рис. 2. Распределение концентрации легирующей примеси  $C_s$  в слитке определялось как  $C_s = k_0 C_l$ . В работе учитывалось значение равновесного коэффициента  $k_0 = 0,35$  для примеси. В качестве примеси применялась легирующая добавка фосфор (P).

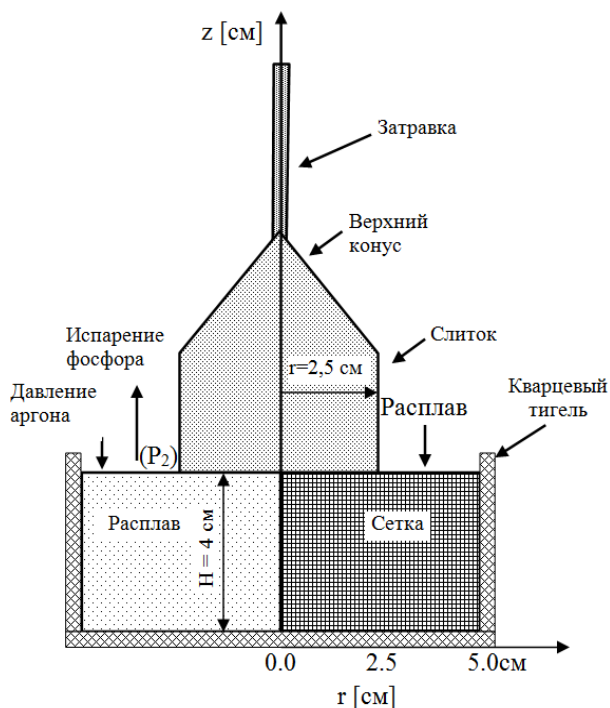


Рис. 2. Блок-схема модели распределения примеси в кремнии в процессе выращивания слитка

Некоторые данные были получены из литературных источников, например коэффициент теплового расширения [8], кинематическая вязкость жидкости [9], плотность жидкости [10] и коэффициент диффузии примеси фосфора в расплаве кремния [11]. Также использовались данные, приведенные в [12].

В процессе расчетов применялась различная дискретизация вычислений и, следовательно, различный шаг расстояния между узлами сетки. По оси  $z$  минимальный шаг сетки составлял 0.0025 см для прикристалльной области, в которой происходит внедрение примеси в слиток, и для области вблизи дна тигля. Высоты этих областей выбирались равными 1 см. Шаг сетки и диапазон высоты расплава, для которого производился расчет, приведены в табл. 2. Аналогично было выполнено распределение шага сетки по радиусу слитка (ось  $r$ ). При этом минимальный шаг использовался для анализа распределения примеси вблизи центра слитка и его внешней границы. Диапазон радиусов и шаг сетки по оси  $r$  приведены в табл. 3.

Исходные данные моделирования распределения примеси в кремнии

Символ	Описание	Цифровое значение
$C_0$	Концентрация жидкой легирующей примеси, перед испарением	$5.0 \times 10^{15}$ атом/см <sup>3</sup>
$C_s$	Концентрация твёрдой легирующей примеси	$C_s(0) = 1$
$C_p$	Теплоёмкость расплава кремния	0.241 кал/(г×град С)
$D$	Константа диффузии фосфора в расплаве кремния	$5.1 \times 10^{-4}$ см <sup>2</sup> /с
$f$	Скорость выращивания кристалла	$2.33 \times 10^{-3}$ см/с
$H$	Высота расплава	4.0 см
$k_0$	Коэффициент равновесной сегрегации фосфора	0.35
$R_c$	Радиус тигля	5.0 см
$R_s$	Радиус выросшего слитка	2.5 см
$T_m$	Температура плавления кремния	1685 К (1412 °С)
$\beta$	Коэффициент расширения расплава	$1.43 \times 10^{-4}$ /К
$\nu$	Кинетическая вязкость расплава	$2.789 \times 10^{-3}$ см <sup>2</sup> /с
$\sigma$	Поверхностное натяжение	736 дин/см
$k$	Теплопроводность расплава	0.45 Вт/см К
$\rho_l$	Плотность расплава	2.533 г/см <sup>3</sup>
$\rho_s$	Плотность закристаллизовавшегося кремния	2.329 г/см <sup>3</sup>
$\omega_c$	Частота вращения тигля	7 об/мин
$\omega_s$	Частота вращения слитка	15 об/мин

Таблица 2

Шаг расчетной сетки модели распределения примеси для расплава кремния

Высота расплава [см]	Шаг сетки [см]	Число узлов сетки
0 ÷ 0.10	0.1	1
0.10 ÷ 2.00	0.1000	19
2.00 ÷ 2.50	0.0500	10
2.50 ÷ 3.00	0.1000	5
3.00 ÷ 4.00	0.0250	4
4.00 ÷ 4.50	0.1000	5
4.50 ÷ 4.70	0.0500	4
4.70 ÷ 4.90	0.0250	8
4.90 ÷ 4.95	0.0125	4
4.95 ÷ 5.00	0.0025	20
Всего		80

Таблица 3

Шаг расчетной сетки модели распределения примеси для слитка кремния

Высота расплава [см]	Шаг сетки [см]	Число узлов сетки
4.00 ÷ 3.95	0.0025	20
3.95 ÷ 3.90	0.0125	4
3.90 ÷ 3.70	0.0250	8
3.70 ÷ 3.50	0.0500	4
3.50 ÷ 3.00	0.1000	5
3.00 ÷ 1.00	0.1250	8
1.00 ÷ 0.50	0.1000	5
0.50 ÷ 0.30	0.0500	4
0.30 ÷ 0.10	0.0250	8
0.10 ÷ 0.05	0.0125	4
0.05 ÷ 0.00	0.0025	20
Всего		90

Моделирование движения расплава кремния в тигле показало, что расплав циркулирует от боковой стенки тигля к внутренней части расплава вследствие естественной конвекции, вызванной разницей температур между стенкой тигля и расплавом. В то же время поток расплава ниже области кристаллизации имеет другую форму.

Расплав движется от дна тигля к зоне кристаллизации, и вблизи оси симметрии слитка движение расплава меняет свое направление. Это движение вызвано вращением кристалла и естественной температурной конвекцией в области зоны рециркуляции. На рис. 3 показано распределение температуры в расплаве кремния. Как можно видеть, на распределение температуры влияет естественная конвекция в области зоны рециркуляции. Из-за коэффициента сегрегации, чуть ниже растущего слитка, концентрация легирующей примеси в расплаве для фосфора при скорости потока в 150 см<sup>3</sup>/мин составляла  $5 \times 10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>. При детальном рассмотрении распределения концентрации фосфора можно увидеть уменьшение концентрации примеси чуть ниже границы расплав-аргон, что вызвано сегрегацией примеси и конвективной диффузией. Расстояние между максимумом и основной массой концентрации расплавленной легирующей примеси определяется как толщина пограничного слоя примеси и приблизительно равна 0,9, 0,6 и 0,4 мм в радиальных положениях 0,0, 1,0 и 2,0 см соответственно. Это значение почти равно толщине гранично-диффузионного слоя примеси, наблюдаемого при передаче рентгеновских изображений [13].

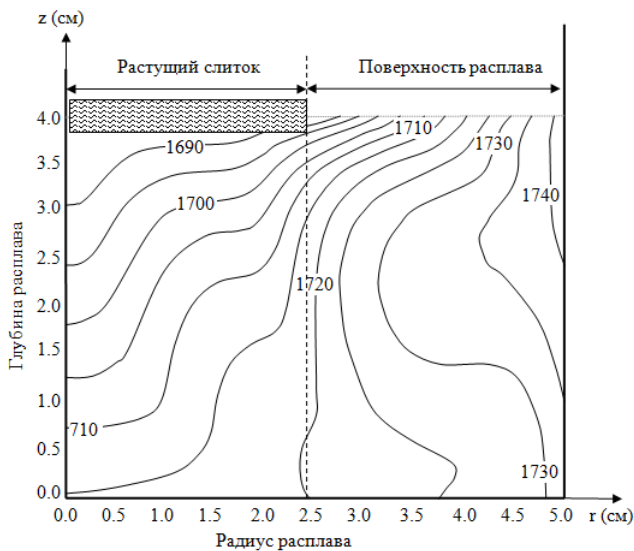


Рис. 3. Симулированное распределение температуры в расплаве Si

Апробация результатов моделирования выполнена путем сравнения экспериментальных измерений и расчетных значений, полученных расчетным путем. Для экспериментальных измерений были выращены слитки монокристаллического кремния в ориентации (100) диаметром 50 мм, из загрузки 1000 г поликристаллического кремния в кварцевом тигле диаметром 100 мм. При этом были использованы следующие параметры технологического процесса выращивания: скорость выращивания – 1,4 мм/мин, частота вращения затравки 15 об/мин, скорость вращения тигля 7 об/мин (в направлении, противоположном направлению вращения затравки). Расплав кремния, был легирован фосфором до уровня  $2 \times E15$  атом/см<sup>3</sup>, что приводит к удельному сопротивлению 2 Ом·м. Слитки, выращенные таким образом, разрезались по оси слитка на шайбы, а удельное сопротивление измерялось с помощью четырехзондового метода [14] с интервалом 1 мм в радиальном направлении. Затем концентрация легирующей примеси была откалибрована с помощью диаграммы Ирвина [15], которая показывает корреляцию между сопротивлением и концентрацией легирующей примеси в кремнии.

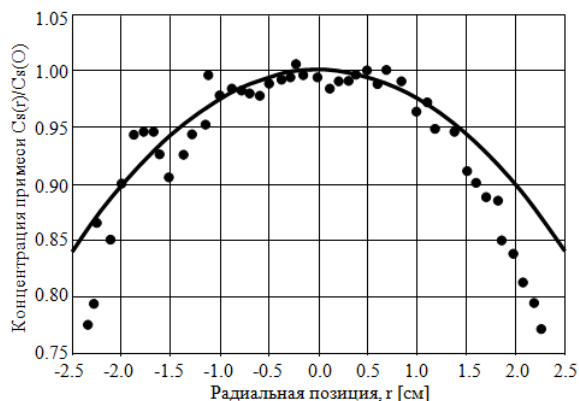


Рис. 4. Измеренное и смоделированное нормированное радиальное распределение концентрации легирующей примеси в кристалле: сплошная линия – рассчитанная кривая, точки – экспериментальные данные

Полученные результаты приведены на рис. 4, где показана концентрация  $C_p(r)$ , нормированная по концентрации легирующей примеси при  $r = 0$ ,  $C_p(0)$ .

Можно видеть, что получено хорошее согласование между измеренными и расчетными значениями. Среднеквадратические отклонения между измеренными и расчетными данными составили 2,8 %.

## Выводы

1. Усовершенствована математическая модель для виртуального мониторинга радиальной и осевой неравномерности распределения примеси в расплаве и слитке кремния путем учета зависимости скорости внедрения примеси от гидродинамических параметров расплава, отличающаяся тем, что модель использует объединенное решение уравнений Навье-Стокса, уравнения непрерывности, уравнения диффузии примеси и уравнения сегрегации, что позволяет организовать виртуальный мониторинг осевой и радиальной неравномерности распределения примеси и тем самым обеспечить повышение качества кремниевых подложек.

2. В результате апробации модели путем сравнения расчетных и экспериментальных данных получено хорошее согласование между измеренной экспериментальным методом и рассчитанной радиальной концентрацией легирующей примеси в слитках кремния. Отклонение между измеренными и расчетными значениями концентрации не превысило 3%.

3. Усовершенствованную математическую модель можно использовать для построения виртуальных сенсоров, контролирующих распределения примеси в зоне кристаллизации. Решение этой задачи позволит создать информационный модуль, работающий в режиме «Советчик» для уменьшения неравномерности распределения примеси путем корректировки параметров процесса выращивания слитка.

**Литература:** 1. Pfann W. G. Principles of Zone-Melting / W. G. Pfann. // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. 1952. №194. P. 747. 2. Haberecht R. R. Semiconductor Silicon / R. R. Haberecht, E. L. Kern. New York: The Electrochemical Society Inc., 1969. 766 p. 3. Sugawara K. A Method to Improve the Radial Impurity Distribution in Czochralski Silicon Crystals / K. Sugawara, H. Tochikubo // Journal of The Electrochemical Society. 1977. №124. P. 951–952. 4. Kim K. M. Computer Simulation of Boron Transport in Magnetic Czochralski Growth of Silicon / K. M. Kim, W. E. Langlois. // Journal of The Electrochemical Society. 1986. №133. P. 2586–2590. 5. Kim K.M. Dopant Segregation in CZ and MCZ Silicon Crystal Growth: A Comparison Between Experiment and Numerical Simulation / K. M. Kim, W. E. Langlois // Journal of The Electrochemical Society. 1989. №136. P. 1137–1142. 6. Kim K.M. Computer Simulation of Oxygen Segregation in CZ/MCZ Silicon Crystals and Comparison with Experimental Results / K. M. Kim, W. E. Langlois // Journal of The Electrochemical Society. 1991. №138. P. 1850–1855. 7. Городцов В. А. Конвективная теплопроводность и диффузия в одномерной гидродинамике / В. А. Городцов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1999. №116.

C. 1616–1629. **8.** Nakamura S. Thermophysical properties data on molten semiconductors / S. Nakamura, T. Hibiya. // International Journal of Thermophysics. 1992. №13. P. 1061–1084. **9.** Temperature Dependence of the Viscosity of Molten Silicon Measured by the Oscillating Cup Method / [H. Sasaki, E. Tokizaki, X. M. Huang та ін.] // Japanese Journal of Applied Physics. 1995. №34. P. 3432–3436. **10.** Density Variations in Molten Silicon Dependent on Its Thermal History / H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, S. Kimura. // Japanese Journal of Applied Physics. 1994. №33. P. 6078–6081. **11.** Kodaera H. Diffusion Coefficients of Impurities in Silicon Melt / H. Kodaera. // Japanese Journal of Applied Physics. 1963. №2. – P. 212–219. **12.** Physical Properties and critical constants of silicon [Электронный ресурс] // Boston Electronics Corporation – Режим доступа до ресурсу: <http://www.boselec.com/products/matsiphy.html>. **13.** In-situ observation of impurity diffusion boundary layer in silicon Czochralski growth / K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe, T. Hibiya. // Journal of Crystal Growth. 1990. №99. P. 665–669. **14.** Valdes L. B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors / L. B. Valdes // Proceedings of the IRE. 1954. №42. C. 420–427. **15.** Irvin J. C. Resistivity of Bulk Silicon and of Diffused Layers in Silicon / J. C. Irvin. // Bell System Technical Journal. 1962. №14. P. 387–410.

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. Кривуля Г.Ф.

Поступила в редколлегию 14.01.2016

**Оксанич Ирина Григорьевна**, канд. техн. наук, доцент кафедры інформаційно-управляючих систем КрНУ ім. М. Остроградського. Научные интересы: информационные технологии управления. Адрес: Украина, 39600, Кременчуг, ул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157. Email: [alpritchin@ukr.net](mailto:alpritchin@ukr.net).

**Притчин Алексей Сергеевич**, аспирант кафедры компьютерных и інформаційно-управляючих систем КрНУ ім. М. Остроградського. Научные интересы: информационные технологии управления. Адрес: Украина, 39600, Кременчуг, ул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157. Email: [alpritchin@ukr.net](mailto:alpritchin@ukr.net).

**Касаткын Артур Владимирович**, аспирант кафедры компьютерных и інформаційно-управляючих систем КрНУ ім. М. Остроградського. Научные интересы: информационные технологии управления. Адрес: Украина, 39600, Кременчуг, ул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157. Email: [alpritchin@ukr.net](mailto:alpritchin@ukr.net).