



мощность электронно-лучевого нагрева, смещение луча на кристаллизатор, соотношение времени литья и паузы. Вместе с тем, перегрев сливаемых порций над температурой ликвидус влияет не столь существенно.

1. *Электронно-лучевая плавка* / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
2. *Жук Г. В.* О влиянии распределения мощности нагрева металла в кристаллизаторе в процессе ЭЛПЕ на структуру

титановых слитков // Современ. электрометаллургия. — 2008. — № 2. — С. 17–20.

3. *Мушегян В. О.* Математическое моделирование электронно-лучевой плавки молибдена // Там же. — 2011. — № 3. — С. 13–16.

ГП НТЦ «Патон-Армения» ИЭС им. Е. О. Патона
НАН Украины, Киев
Поступила 26.10.2011

УДК 669.187.826

ОЧИСТКА КРЕМНИЯ ОТ ФОНОВЫХ И ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ

Е. А. Аснис, Н. В. Пискун, И. И. Статкевич

Приведены данные о влиянии стерильности вакуумной плавильной камеры на содержание фоновых и легирующих примесей в монокристаллах кремния, полученных способом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки.

Data are given about the effect of sterility of vacuum melting chamber on content of background and alloying impurities in silicon single crystals produced by electron beam crucibleless zonal melting.

Ключевые слова: электронно-лучевая зонная плавка; вакуум; кремний; гелий; кислород; фосфор

Проблема очистки кремния от примесей, особенно кислорода, является актуальной при использовании его в качестве радиационно-стойкого материала, в частности для создания высокоэффективных счетчиков ядерных излучений, солнечных батарей, приборов, расположенных на внешней поверхности станции и подвергаемых жесткому облучению частицами высоких энергий. Наличие кислорода в кремнии уменьшает быстродействие электронных приборов и служит причиной невоспроизводимости параметров таких приборов, как импульсные и переключающие диоды, диоды СВЧ и др. [1].

В некоторых случаях при получении монокристаллов кремния с р-проводимостью необходимо осуществлять очистку также и от легирующих примесей, например фосфора.

В настоящее время чистота кремния по легирующим примесям доведена до $1 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{14}$ ат/см³, а содержание фоновой примеси — кислорода — до $1 \cdot 10^{17} \dots 1 \cdot 10^{18}$ ат/см³.

В процессе электронно-лучевой бестигельной зонной плавки происходит очистка кремния от ле-

гирующих и фоновых примесей [2] как вследствие отгонки, вызываемой зонной перекристаллизацией, так и десорбции примесей с поверхности образца при значениях температуры, близких к таковым кристаллизации. Причем по этой схеме из расплава будут удаляться примеси с упругостью пара выше, чем у кремния [3].

На содержание примесей в кремнии влияет остаточная атмосфера плавильной вакуумной камеры, в которой проводится зонная электронно-лучевая плавка, причем одним из главных параметров является степень вакуума в камере.

Для определения возможности очистки кремния от кислорода выполнили расчет концентрации кислорода в остаточной атмосфере вакуумной камеры:

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

где P — парциальное давление кислорода, Па; n — количество атомов кислорода, см³; k — постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град; T — температура в камере, К. Остаточное давление в камере, подготовленной для плавки кремния, обычно составляет $2 \cdot 10^{-5}$ торр ($2,7 \cdot 10^{-3}$ Па) при температуре 300 К. Можно допустить, что отношение парциального



давления кислорода к остаточному давлению в камере, как и в воздушной атмосфере равно 1:5. Тогда парциальное давление кислорода с учетом приведенного соотношения составляет $5,7 \cdot 10^{-4}$ Па. С использованием формулы (1) получили концентрацию кислорода в вакууме $n = 2,8 \cdot 10^{11}$ ат/см³. Это должно способствовать десорбции примесей с поверхности образца кремния в ходе плавки.

При открывании камеры в нее попадает воздух, происходит интенсивная адсорбция молекул газов и влаги на поверхности оборудования и стенки камеры. Это влияет на уменьшение вакуума в камере. Существуют способы подготовки вакуумной камеры с целью увеличения степени ее вакуума, таких как предварительный прогрев камеры до температуры 400... 450 °С, инфракрасное и ультрафиолетовое облучение стенок камеры, арматуры и др. Однако они не совсем подходят по ряду следующих причин.

В конструкции плавильной вакуумной камеры используют различные резиновые уплотнения, прокладки, детали из фторопласта и др., что существенно затрудняет использование термического способа очистки. Облучение стенок камеры инфракрасными и ультрафиолетовыми лучами усложняет технологический процесс подготовки камеры.

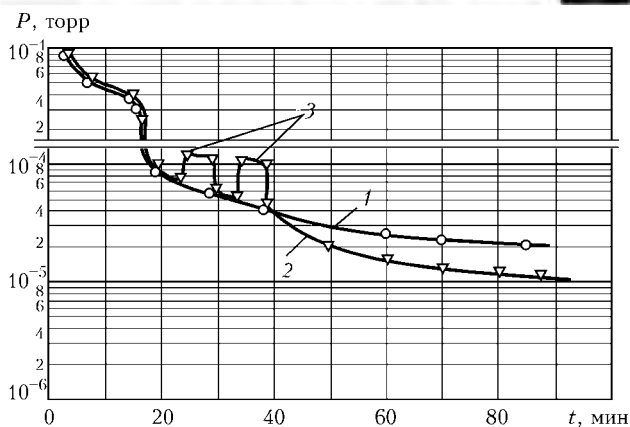
Эффективным и простым способом подготовки вакуумной камеры с целью увеличения степени вакуума является ее промывка высокочистым гелием в процессе откачки.

При промывке камеры гелием последний активно сметает адсорбированные примеси, являясь своеобразной «метлой» [4]. Молекулы гелия, ударяясь о стенки камеры и арматуры, ослабляют силу взаимодействия адсорбированных молекул газов и влаги, создают благоприятные условия для их десорбции и уноса в процессе откачки, т. е. интенсифицируют дегазацию камеры.

Данный процесс должен приводить к уменьшению возможности загрязнения кремния активными газами, прежде всего кислородом, вследствие десорбции его при нагреве камеры, а также оборудования при плавке.

Установлено, что для очистки монокристаллов кремния при электронно-лучевой бестигельной зонной плавке, в частности от кислорода, необходимо, чтобы натекание в плавильную камеру (поступление активных газов через микронесплошности вакуумных уплотнений и десорбции со стенок камеры и арматуры) составляло не более $2 \cdot 10^{-4}$ л-торр/с.

Промывку камеры гелием осуществляли через специальный нагекатель при расходе гелия 30 см³/мин. Проведено две промывки по 10 мин каждая. Интервал между промывками составлял 10 мин. Количество промывок и интервал между ними определяли в зависимости от продолжительности минимальной откачки камеры для выхода ее на рабочий режим ($2 \cdot 10^{-5}$ торр).



Влияние промывки гелием на глубину вакуума в камере при разном времени откачки: 1 — откачка без промывок гелием; 2 — то же, с промывкой; 3 — промывки

На рисунке показано влияние промывки гелием на глубину вакуума в камере при разной длительности откачки. Как следует из рисунка, после проведения промывок глубина вакуума повышается примерно в 2 раза (от $2,1 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-5}$ торр) при одном и том же времени откачки. При этом натекание составило $2 \cdot 10^{-4}$ л-торр/с при объеме плавильной камеры 0,028 м³.

Исследования с использованием метода ИК спектроскопии показали, что после промывки камеры гелием и с увеличением глубины вакуума содержание кислорода снижается более чем на порядок (от $6 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{15}$ ат/см³), по сравнению с вакуумом, полученным в камере без промывки (рисунок).

Исследовано влияние подготовки вакуумной плавильной камеры на содержание фосфора в кремнии. С помощью холловских измерений и электронного парамагнитного резонанса показано, что при применении подготовки камеры, указанной выше, содержание фосфора снижается на порядок (от $8 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{13}$ ат/см³).

Таким образом, увеличение стерильности плавильной вакуумной камеры при электронно-лучевой плавке кремния позволяет значительно снизить содержание легирующих и фоновых примесей в выплавленных монокристаллах.

1. Получение сверхчистых объемных полупроводниковых материалов в условиях космического вакуума / Б. Е. Патон, Е. А. Аснис, С. П. Заболотин и др. // Космічна наука і технологія. — 2003. — 9, № 5/6. — С. 30–32.
2. Пфанн В. Зонная плавка. — М: Мир, 1970. — 368 с.
3. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики / А. И. Непомнящих, В. П. Еремин, Б. А. Красин и др. // Материалы электронной техники. — 2002. — № 4. — С. 16–24.
4. Stoner D. R., Lessman G. G. Measurement and Control of Weld Chamber Atmospheres // Weld. J. — 1965. — 44, № 8. — P. 337–346.

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

Поступила 23.03.2011