

06

## **О возможности создания образцовых поверочных сопротивлений на основе монокристаллов Ge и Si, выращенных в невесомости**

© А.В. Картавых, В.В. Раков

Институт химических проблем микроэлектроники (ИХПМ), Москва

E-mail: karta@girnet.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2006 г.

Рассмотрены требования к созданию образцовых поверочных сопротивлений (ОПС), необходимых для калибровки современных микрозондовых комплексов промышленной диагностики электрофизической однородности элементарных полупроводников. Экспериментально доказана возможность создания прототипов ОПС с неоднородностью распределения удельного электрического сопротивления 1% на основе монокристаллов Ge, легированных Sb, выращенных методом бестигельной зонной плавки в условиях микрогравитации на борту спутника „Фотон“. Кратко охарактеризованы основные факторы, влияющие на однородность легирования кристаллов Ge и Si из собственных расплавов в условиях орбитального космического полета, а также использованные приемы оптимизации технологического процесса.

PACS: 81.10.Fq, 81.10.Mh, 61.72.Tt, 61.72.Ss

Повышение однородности распределения легирующей примеси является одной из важнейших задач технологии полупроводниковых материалов. Высокие требования по кристаллохимической и электрофизической однородности предъявляются к материалам образцовых поверочных сопротивлений (ОПС), которые используются для проверки четырехзондовых установок, применяемых для контроля удельного сопротивления полупроводников. Стандартизованные ОПС представляют собой монокристаллические шайбы Si диаметром 30 mm и толщиной не менее 6 mm с различным удельным электрическим сопротивлением ( $\rho$ ), причем величина их неоднородности, рассчитываемая по относительно-му среднеквадратичному отклонению измеряемого  $\rho$  (standart deviation,

$StD(\rho)$ ) должна быть меньше чувствительности четырехзондового метода ( $3 \div 5\%$ ).

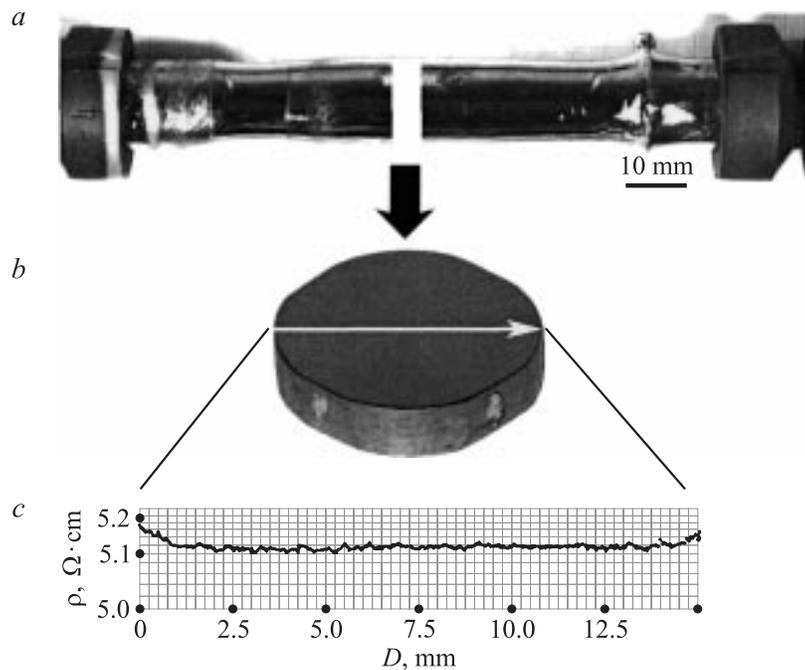
Наиболее жесткие критерии электрофизической однородности требуются при создании ОПС для калибровки промышленных измерительно-вычислительных комплексов ASR-100С, SSM-150, SSM-2000, использующих микронзондовый сканирующий шаговый метод сопротивления растекания (spreading resistance,  $R_S$ ) для характеристики профилей  $\rho$  с линейным разрешением порядка единиц микрон. В этом случае случайная погрешность измерения абсолютных величин  $\rho$  связана с невоспроизводимостью площади контакта микронзонд–полупроводник при единичном касании, и строгое определение ее величины невозможно из-за отсутствия более прецизионных независимых средств измерения  $\rho$ . На практике величину аппаратурной погрешности измерения неоднородности оценивают по наименьшему воспроизводимому значению наблюдаемого  $StD(\rho)$  на наиболее однородных имеющихся в наличии ОПС. Кроме того, для элементарных полупроводников — Ge и Si — необходимы наборы ОПС  $n$ - и  $p$ -типов проводимости, чтобы иметь возможность прямой конвертации профилей  $\rho$  в профили распределения концентрации ионизованных доноров или акцепторов по кривым Ирвина–Тэрбера–Мазетти (Irvin–Thurber–Masetti) согласно стандарту ASTM F 723.

Стандартные ОПС, полученные методом металлургического легирования при выращивании монокристаллов методом Чохральского (Czochralski), имеют параметр электрофизической неоднородности  $StD(\rho)$  не лучше  $3 \div 4\%$ , что определяет уровень погрешности калибровки наиболее прецизионного измерительного оборудования. Наилучшие ОПС изготавливаются методом нейтронного легирования пластин, вырезанных из особо чистых монокристаллов и имеют неоднородность  $StD(\rho) = 0.7 \div 1.0\%$  [1]. Однако фундаментальные ограничения трансмутационного легирования позволяют создавать ОПС лишь одного типа проводимости, в соответствии со следующими ядерными реакциями [2]:

1)  $\{Si^{28}, Si^{29}\}(n, \gamma) \rightarrow \{Si^{29}, Si^{30}\}; Si_{14}^{30}(n, \gamma)Si_{14}^{31} \xrightarrow{\beta^-} P_{15}^{31}$  (в итоге  $n$ -Si, легированный фосфором);

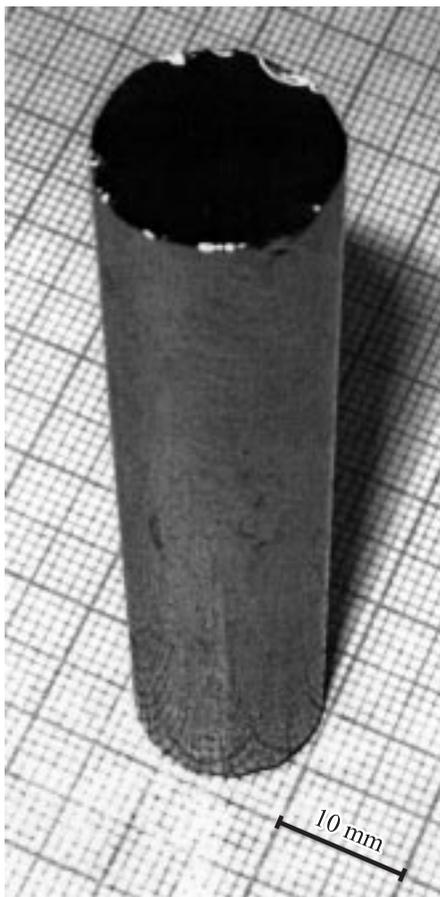
2)  $Ge_{32}^{70}(n, \gamma)Ge_{32}^{71} \xrightarrow{K\text{-захват}} Ga_{31}^{71}$  (в итоге  $p$ -Ge, легированный галлием).

Таким образом, методом ядерного легирования не удастся создать эталоны однородности Ge электронного и Si дырочного типов проводимости.



**Рис. 1.** *a* — монокристалл Ge(Sb), выращенный методом бестигельной зонной плавки на спутнике серии „Фотон“, затравка слева; *b* — прототип ОПС с контактами Холла (Hall) на торцах шайбы; *c* — распределение удельного сопротивления по диаметру прототипа ОПС, выполненное методом сопротивления растекания на измерительном комплексе ASR-100С с разрешением  $50\ \mu\text{m}$ . Среднее  $\rho = 5.116\ \Omega \cdot \text{cm}$  с неоднородностью распределения  $\text{StD}(\rho) = 1.0\%$  на участке  $2 < D < 14\ \text{mm}$ .

Возможности экспериментальных технологий выращивания монокристаллов на борту спутников-автоматов в условиях микрогравитации позволяют преодолеть эти ограничения. В результате практических работ по космическому материаловедению в ИХПМ/Гиредмет получены, исследованы и сертифицированы на лабораторном уровне эталонные монокристаллы *n*-Ge с легированием Sb, обладающие необходимым комплексом свойств для создания прототипов ОПС с неоднородностью  $\rho$ , равной 1% (рис. 1). Монокристаллы выращены на специали-



**Рис. 2.** Монокристаллическая заготовка Ge(Sb), использованная как сырье для зонной перекристаллизации на орбите.

рованных установках „Зона-4“ [3] методом бестигельной зонной плавки (БЗП) на борту космических аппаратов серии „Фотон“. В качестве сырьевых заготовок для перекристаллизации использованы химически полированные монокристаллические цилиндрические стержни легированного Ge диаметром 16 и длиной 110 mm (рис. 2).

Необходимым условием для роста экстраоднородных монокристаллов из расплава на орбите является предельное ослабление термогравитационной конвекции в расплаве при уровнях остаточной гравитации порядка  $(3 \div 6) \cdot 10^{-6}$  от земного значения, характерных для орбит спутников „Фотон“.

В условиях, максимально приближенных к абсолютной невесомости, гидродинамика объемного расплава становится чрезвычайно чувствительной к аппаратным вибрациям и неустойчивостям работы механического привода самих ростовых установок орбитального базирования. В соответствии с проведенным анализом гидродинамических критериев Грасгофа (Grashoff) и Рэлея (Rayleigh), ростовые процессы с узкой зоной расплава в этом случае более устойчивы, и использование зонной плавки предпочтительнее метода Бриджмена (Bridgman).

Ростовые режимы, близкие к диффузионно-контролируемым, приводят к формированию в расплаве у фронта кристаллизации аномально протяженных переходных слоев толщиной  $3 \div 6$  mm [4,5], примесный профиль которых также чувствителен к воздействию переменных микроускорений ( $\mu g$ ). Уровень электрофизической микронеоднородности растущего кристалла при этом существенно зависит от физико-химических характеристик используемой лигатуры. Ключевыми параметрами являются равновесный коэффициент распределения примеси  $k_0$  и коэффициент ее диффузии в расплаве  $D_m$  вблизи температуры плавления. Как показано в [6], степень неравномерности вхождения легирующей примеси в кристалл из-за конвективного размыва ее концентрационного профиля в переходном слое при малых стохастических колебаниях  $\mu g$  пропорциональна „коэффициенту микрогравитационной чувствительности“  $K_S$ :

$$K_S = \frac{dk_{\text{eff}}}{d\delta} = \frac{u \cdot k_0 \cdot (1 - k_0) \cdot \exp\left(-\frac{u\delta}{D_m}\right)}{D_m \cdot \left[k_0 + (1 - k_0) \cdot \exp\left(-\frac{u\delta}{D_m}\right)\right]^2}, \quad (1)$$

где  $k_{\text{eff}}$  — эффективный коэффициент распределения примеси в данных ростовых условиях,  $\delta$  — толщина переходного слоя,  $u$  — скорость роста монокристалла. В соответствии с формулой (1) при равных уровнях  $\mu g$  на борту космического аппарата микронеоднородность распределения „мелкой“ примеси по длине в монокристаллах Ge будет снижаться в ряду  $\text{Ge}(\text{Ga}) \rightarrow \text{Ge}(\text{P}) \rightarrow \text{Ge}(\text{As}) \rightarrow \text{Ge}(\text{Sb}) \rightarrow \text{Ge}(\text{In})$ , а в монокристаллах Si — в ряду  $\text{Si}(\text{Al}) \rightarrow \text{Si}(\text{As}) \rightarrow \text{Si}(\text{B}) \approx \text{Si}(\text{P}) \rightarrow \text{Si}(\text{Sb}) \rightarrow \text{Si}(\text{Ga}) \rightarrow \text{Si}(\text{In})$ .

При БЗП вблизи свободной поверхности расплавленной зоны развивается негравитационная конвекция Марангони (Marangoni), имеющая две компоненты — термокапиллярную и концентрационную, что приводит к дополнительному локальному размытию погранслоя в этих областях и в итоге к появлению краевых эффектов возрастания  $\rho$  в поперечном сечении кристалла (заметны на рис. 1, *c*). Основные пути уменьшения этих эффектов — снижение градиентов температуры в расплавленной зоне; использование относительно слаболегированных расплавов; выбор примеси с низкой поверхностной активностью в расплаве [7].

При предельно малых внешних возмущающих воздействиях, малых скоростях роста и температурных градиентах в расплаве механизм кристаллизации в невесомости приближается к термодинамически равновесному, что приводит к структурной самоорганизации в переходном погранслое, формированию мультиатомных примесьсодержащих ростовых единиц (кластеров) и в целом более однородному вхождению примеси в полупроводниковый кристалл [8,9].

Наилучшие монокристаллы с точки зрения однородности легирования выращены на орбите при одновременном соблюдении следующих параметров зонной плавки: отношение длины расплавленной зоны к диаметру (aspect ratio)  $1 \div 1.2$ ; скорость трансляции зоны  $u = 5 \text{ mm/h}$ ; осевой градиент температуры в зоне расплава  $5 \div 10 \text{ K/cm}$ ; исходная концентрация легирующей примеси (Sb) в расплаве  $\sim 10^{18} \text{ at/cm}^3$ . Перспективы продолжения работ связаны с использованием орбитальной ростовой аппаратуры „Полизон“ нового поколения [10], позволяющей выращивать монокристаллы необходимого диаметра 30 mm с применением более совершенных средств бортовой диагностики.

Работа поддержана грантом РФФИ 06-02-16597.

## Список литературы

- [1] Кожух М.Л., Шлимак И.С., Федоров В.В., Юрова Е.С. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 3. С. 129–131.
- [2] Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л.С. Смирнова Новосибирск: Наука, 1981. 181 с.
- [3] Бармин И.В., Сенченков А.С. // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1994. № 5. С. 37–45.

- [4] *Картавых А.В., Копелиович Э.С., Мильвидский М.Г., Раков В.В.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1136–1141.
- [5] *Картавых А.В., Копелиович Э.С., Мильвидский М.Г., Раков В.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 167–174.
- [6] *Картавых А.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1108–1113.
- [7] *Мильвидский М.Г., Картавых А.В., Раков В.В.* // Поверхность. 2001. № 9. С. 17–35.
- [8] *Ginkin V., Kartavykh A., Zabudko M.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 270. N 3–4. P. 329–339.
- [9] *Котов С.В., Лютиков А.Р., Хухрянский Ю.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 14. С. 15–18.
- [10] *Senchenkov A.S., Egorov A.V., Barmin U.I.V., Sicking P.* Automatic POLIZON facility for space experiments on the Russian FOTON satellite // Proc. of First Int. Symp. on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology. Sorrento, Italy. ESA publ. SP-454. 2000. V. 2. P. 1031–1037.