

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 4. С. 240–245.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-240-245

УДК 546.05:546.06

Элементы III и V групп Периодической системы и углерод являются одними из наиболее важных примесей в кремнии. Предложена методика оценки содержания примесей углерода, бора, фосфора и мышьяка в высокочистом моносилане. Методика включает получение поликристаллического кремния по реакции гетерогенного разложения моносилана, выращивание контрольного монокристалла методом бестигельной зонной плавки, анализ монокристаллических образцов методом ИК-спектроскопии. Концентрация примесей в исходном поликристалле рассчитана с использованием результатов определения их содержания в контрольных образцах монокристаллов, данных о значении коэффициентов распределения примесей в системе «твердое тело — жидкость», координаты образца по длине слитка. Значения эффективного коэффициента распределения примесей в системе «твердое тело — жидкость» для конкретных условий выращивания оценены из уравнения Бартон—Прима—Слихтера.

Приведены результаты анализа контрольных образцов кремния природного изотопного состава и обогащенного изотопом ^{28}Si , полученных из проб моносилана с различным содержанием примесей. Установлено, что результаты ИК-спектроскопического исследования примесного состава по контрольному монокристаллу согласуются с данными о концентрации, полученными методом хроматографии. Концентрация примесей III, V групп в моносилане составила $4 \cdot 10^{-9}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ % (ат.), углерода — $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.). Погрешность определения методом ИК-спектроскопии примеси углерода не превышала 15 %, бора и фосфора — 20 %. Показано, что верхняя граница диапазона содержания углерода в моносилане с помощью предложенной методики ограничивается его пределом растворимости в кремнии, нижняя — пределом обнаружения метода ИК-спектроскопии и возможным фоновым загрязнением.

Ключевые слова: моносилан, поликристаллический кремний, монокристаллы, ИК-спектроскопия, примеси.

ДИАГНОСТИКА ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОСИЛАНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА КОНТРОЛЬНОГО МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

© 2014 г. В. А. Гавва^{1,2}, А. В. Гусев^{1,2}, Т. В. Котерева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
ул. Тропинина, д. 49, Нижний Новгород, 603950, Россия
²Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
просп. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603950, Россия

Введение

Силановая технология широко применяется для получения полупроводникового кремния высокой степени чистоты [1, 2]. Наиболее важными примесями в кремнии являются элементы III и V групп Периодической системы, содержание которых определяет его электрофизические параметры — тип проводимости и удельное электросопротивление. Большое влияние на качество монокристаллов полупроводникового кремния оказывает содержание в нем примеси углерода. Углерод не является электроактивной примесью, но его повышенное содержание приводит к возникновению структурных дефектов в монокристаллах. Содержание углерода в полупро-

водниковом кремнии электронного качества не должно превышать 100 ppb, а концентрация электрически активных примесей, таких как бор, мышьяк, фосфор и другие должно быть меньше 1 ppb [3]. Характеристики полупроводникового кремния обусловлены в основном содержанием этих примесей в моносилане. Поэтому необходим контроль его примесного состава.

Для определения содержания примесей в моносилане применяют ИК-спектроскопию, газовую хроматографию, хромато-масс-спектрометрию, но пределы обнаружения этих методов недостаточны для анализа высокочистого моносилана [4, 5]. Известен тестовый метод характеристики SiH_4 и других кремнийсодержащих прекурсоров, основанный на

Гавва Владимир Александрович^{1,2} — ведущий научный сотрудник, канд. хим. наук, e-mail: gavva@ihps.nnov.ru; Гусев Анатолий Владимирович^{1,2} — зав. лабораторией, доктор хим. наук, e-mail: gusev@ihps.nnov.ru; Котерева Татьяна Владимировна¹ — старший научный сотрудник, канд. хим. наук, e-mail: kotereva@ihps.nnov.ru

осаждении эпитаксиальных слоев кремния и измерении их электрофизических параметров для оценки содержания электроактивных примесей [3]. Но этот метод не позволяет провести их идентификацию, не учитывает эффекта компенсации примесей и не дает информации о концентрации углерода. Химическую чистоту моносилана можно охарактеризовать примесным составом осажденного из него поликристалла кремния, однако непосредственное определение углерода и электроактивных примесей в нем затруднено из-за отсутствия надежных и чувствительных методов анализа. Цель работы — разработка методики диагностики примесного состава SiH_4 по результатам анализа содержания примесей в контрольном монокристалле, выращенном из поликристаллического образца.

Образцы и методы исследования

Концентрацию углерода и элементов III и V групп Периодической системы в монокристаллическом кремнии с высокой чувствительностью можно определить с использованием метода абсорбционной ИК-спектроскопии. По результатам анализа монокристалла рассчитывают содержание примесей в исходном поликристалле. Анализ контрольных образцов кремния малой массы, полученных из отобранной пробы моносилана, позволяет экономично расходовать сырье, оперативно вносить изменения в технологический процесс, при необходимости применяя дополнительные стадии очистки.

Методика анализа примесного состава, включает следующие этапы:

- получение поликристаллического кремния по реакции гетерогенного разложения моносилана;
- выращивание контрольного монокристалла методом бестигельной зонной плавки одним проходом расплавленной зоны;
- изготовление образцов кремния для анализа в виде плоскопараллельных пластин, вырезанных из разных частей по длине кристалла;
- анализ монокристаллических образцов методом ИК-спектроскопии;
- расчет концентрации примесей в исходном поликристалле по результатам анализа контрольного монокристалла.

Образец поликристаллического кремния получали путем термического разложения моносилана в металлическом реакторе с охлаждаемыми стенками. Осаждение поликристаллического кремния происходило на поверхности подложки кремния в виде стержня диаметром 4—5 мм, нагреваемой электрическим током до температуры 800 °С. Стержень предварительно взвешивали и анализировали методом ИК-спектроскопии. Процесс разложения проводили при давлении 0,105 МПа (абс.). Полученные поликристаллы представляли собой цилиндры диаметром ~10 мм и массой порядка 20 г. В работе использовали

образцы силана и кремния с природным изотопным составом, а также изотопно-обогащенные образцы с содержанием основного изотопа ^{28}Si более 99,99 % [6]. Особенности определения примесей методом ИК-спектроскопии в изотопно-обогащенном кремнии описаны в предыдущих работах авторов [7, 8].

Поликристалл извлекали из реактора, взвешивали и выращивали из него монокристалл методом бестигельной зонной плавки. Дополнительную обработку поверхности поликристалла перед выращиванием не проводили. Контрольный монокристалл выращивали в потоке высокочистого аргона (ТУ 6–21–12–94) с содержанием примесей углеродородов $< 1 \cdot 10^{-6}$ % (об.). Скорость роста составляла 2 мм/мин. Монокристаллы выращивали в кристаллографическом направлении (100) или (111). Из разных частей по длине монокристаллического слитка кремния вырезали образцы для анализа в виде плоскопараллельных пластин толщиной 1—3 мм.

Спектры поглощения кремния в диапазоне 200—700 см^{-1} регистрировали с помощью Фурье-спектрометра IFS113v (Bruker), оснащенного детекторами МСТ и DTGS с окном из полиэтилена, для измерений в диапазоне 400—2000 см^{-1} использовали делитель пучка KBr, в диапазоне 250—700 см^{-1} — лавсановую пленку 3,5 мкм. Измерения при гелиевых температурах проводили с помощью криостата замкнутого цикла с оптическими окнами из КРС-5. Определение концентрации углерода и электрически активных примесей по спектрам ИК-поглощения проводили с использованием калибровочных коэффициентов для кремния [9, 10]. Погрешность определения методом ИК-спектроскопии примеси углерода не превышала 15 %, бора и фосфора — 20 %.

Концентрацию примесей в исходных поликристаллах вычисляли, используя результаты определения их содержания в контрольных образцах монокристаллов, данные о значении коэффициентов распределения примесей в системе «твердое тело — жидкость» и координате образца по длине слитка, а также уравнение Пфанна [11]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k_{\text{eff}}) \exp\left(-\frac{k_{\text{eff}} x}{L}\right), \quad (1)$$

где C — концентрация примеси в точке x ; C_0 — исходная концентрация примеси; k_{eff} — эффективный коэффициент распределения примеси в системе «твердое тело — жидкость»; x — координата по длине слитка; L — длина расплавленной зоны.

Значения эффективного коэффициента распределения «твердое тело — жидкость» для конкретных условий выращивания рассчитывали из уравнения Бартона—Прима—Слихтера [12]:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V\delta / D)}, \quad (2)$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения; V — скорость роста кристалла; δ — толщина диффу-

зионного слоя $(1,6D^{1/3}v^{1/6}(2\pi n)^{-1/2})$; D — коэффициент диффузии примеси в расплаве; v — кинематическая вязкость расплава кремния ($v = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$); n — скорость вращения кристалла при выращивании, рад/с).

Для расчетов использовали значения равновесных коэффициентов распределения k_0 для примесей углерода, бора, фосфора и мышьяка из работы [13]. Коэффициенты диффузии примесей в расплаве кремния взяты из работы [14]. Рассчитанные по уравнению (2) k_{eff} составили для С, В, Р и As 0,113, 0,84, 0,43 и 0,36 соответственно.

Концентрацию примесей в осажденном из моносилана поликристалле рассчитывали с учетом вклада, вносимого стержнем–подложкой, по формуле

$$C_{\text{п}}^0 = \frac{C_{\text{п}} m_{\text{п}} - C_{\text{ст}} m_{\text{ст}}}{m_{\text{п}} - m_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{п}}^0$ — концентрация примеси в осажденном из моносилана поликристалле; $C_{\text{п}}$ — концентрация примеси в поликристалле, включающем в себя стержень–подложку, рассчитанная из данных для монокристалла; $C_{\text{ст}}$ — концентрация примеси в стержне–подложке; $m_{\text{п}}$ — суммарная масса осажденного из моносилана поликристалла и стержня–подложки; $m_{\text{ст}}$ — масса стержня–подложки.

Результаты и их обсуждение

Определение содержания примесей бора, фосфора и мышьяка. В высокочистом моносилане примеси бора, фосфора и мышьяка присутствуют в основном в виде их гидридов — диборана, фосфина и арсина соответственно. Во всех исследованных образцах силана концентрации арсина и фосфина, по данным анализа методом хромато–масс-спектрометрии, не превышали $1 \cdot 10^{-6} \%$ (об), что соответствует концентрации примесей фосфора и мышьяка в кремнии менее $5 \cdot 10^{14} \text{ ат./см}^3$. Определение примеси бора хроматографическими методами затруднено из-за высокой вероятности гидролиза борсодержащих примесей в процессе анализа.

Результаты определения концентрации бора, фосфора и мышьяка в исходном поликристалле, полученные из данных о содержании этих примесей в образцах контрольных монокристаллов, представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, содержание примесей бора и фосфора в исследованных образцах находится в диапазоне 10^{12} – 10^{14} ат./см^3 , содержание мышьяка не превышает $5 \cdot 10^{12} \text{ ат./см}^3$. Данные о содержании указанных примесей не противоречат результатам хромато–масс-спектрометрического анализа моносилана.

Распределение концентрации фосфора (рис. 1) хорошо согласуется с расчетными данными по уравнению (1). Это свидетельствует об отсутствии поступления этой примеси из материала аппаратуры в процессе выращивания контрольного кристалла.

Определение содержания примеси углерода. Анализировали образцы кремния, полученные из разных партий моносилана. Результаты определения концентрации углерода в исходных поликристаллах, рассчитанные из данных о содержании этой примеси в образцах, вырезанных из контрольных монокристаллов, представлены в табл. 2.

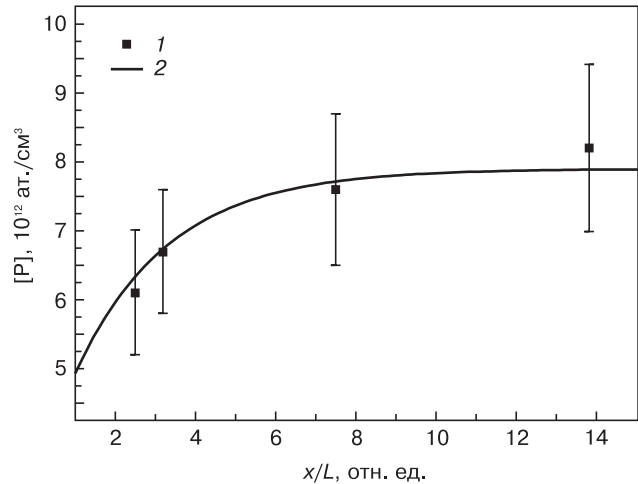


Рис. 1. Распределение концентрации примеси фосфора по длине L контрольного монокристалла кремния после одного прохода зоны:

1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по уравнению (1) $[P] = 7,9e^{12}[1 - (1 - 0,43)\exp(-0,04x)]$

Fig. 1. Phosphorus Impurity Distribution in the Length L of the Test Silicon Single Crystal after One Zone Pass: (1) Experimental Data; (2) Calculation Using Eq. (1) $[P] = 7,9e^{12}[1 - (1 - 0,43)\exp(-0,04x)]$

Таблица 1

Результаты определения концентрации бора, фосфора и мышьяка в монокристаллическом и исходном поликристаллическом кремнии

[Data on the Concentration of Boron, Phosphorus and Arsenic in Single Crystal and Source Polycrystalline Silicon]

Номер кристалла	Номер образца	Координата образца по длине слитка в длинах зоны	Концентрация примеси, 10^{13} ат./см^3					
			[B]	[P]	[As]	[B ₀]	[P ₀]	[As ₀]
			Монокристалл			Исходный поликристалл		
1	1	3,3	13,0	12,0	<0,2	14,0	18,0	<0,3
	2	13,5	16,0	20,0	<0,2	16,0	21,0	<0,2
2*	1	2,6	0,2	0,3	<0,4	0,2	0,43	<0,5
3	1	2,5	9,8	0,61	<0,4	1,0	0,76	<0,5
	2	3,2	9,1	0,67	<0,4	9,3	0,78	<0,5
	3	13,8	11,0	0,83	<0,4	11,0	0,83	<0,4

*Здесь и далее: образец, обогащенный изотопом ^{28}Si .

Таблица 2

Содержание примеси углерода в образцах, вырезанных из контрольных монокристаллов, и расчетные концентрации углерода в исходных поликристаллах кремния

[Carbon Impurity Content in Specimens Cut from Test Single Crystals and Calculated Carbon Concentration in Source Polycrystalline Silicon]

Номер кристалла	Номер образца	Координата образца по длине слитка в длинах зоны	Концентрация углерода, 10^{16} ат./см ³	
			Монокристалл	Исходный поликристалл
1	1	3,3	2,4	6,1
	2	13,5	4,7	5,9
2*	1	2,6	7,5	21,0
3	1	2,7	0,25	0,71
	2	13,8	0,55	0,69

В зависимости от партии моносилана содержание примеси углерода в полученных из него поликристаллах варьировалось от 10^{15} до 10^{17} ат./см³ (см. табл. 2).

Примесь углерода в моносилане присутствует преимущественно в виде углеводородов C₁—C₄. Содержание примесей углеводородов, по данным газовой хроматографии, в наиболее чистых образцах моносилана представлено ниже.

Примесь	Концентрация, 10^{-6} % (об.)
CH ₄	<3
C ₂ H ₄	<1
C ₂ H ₆	<1
C ₃ H ₆	<2
C ₃ H ₈	<1
i-C ₄ H ₁₀	<2
n-C ₄ H ₁₀	<2

Суммарная концентрация основных углеродсодержащих примесей не превышает $1,5 \cdot 10^{-5}$ % (об.), что соответствует концентрации атомов углерода в кремнии менее 10^{16} ат./см³.

Проведено сопоставление содержания примеси углерода в образцах высокочистого моносилана и полученном из него поликристаллическом кремнии. Пересчет концентрации примесей углеводородов из % (об.) в % (ат.) проводили с учетом количества атомов углерода в молекулах углеводородов C₂—C₄. Результаты представлены в табл. 3.

Содержание примеси углерода в кремнии, полученном из высокочистого моносилана, находится на уровне 10^{-5} — 10^{-6} % (ат.). Полученные данные не противоречат результатам газохроматографического анализа моносилана.

Определение содержания углерода по результатам анализа контрольного монокристалла кремния имеет особенности, связанные с тем, что углерод является распространенной «бытовой» примесью и на уровне менее 10^{16} ат./см³ возможно загрязнение кремния этой примесью как на стадии получения поликристалла, так и на стадии выращивания монокристалла. Особенно это актуально при получении образцов кремния малой массы. В связи с этим на стадиях осаждения поликристаллического кремния и выращивания контрольного монокристалла методом бестигельной зонной плавки особое внимание уделялось минимизации возможности поступления углерода из материала аппаратуры. В конструкции узлов оборудования не применяли углеродсодержащие материалы, проводили длительную дегазацию реактора и газовых линий с использованием безмасляных средств откачки. Фактором, указывающим на отсутствие загрязнения углеродом на стадии выращивания контрольного монокристалла, служит согласованность экспериментальных данных о распределении концентрации углерода по длине слитка с расчетными данными по уравнению (1). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных представлено на рис. 2. Из рис. 2 видно, что на уровне концентраций 10^{16} ат./см³ данные хорошо согласуются, т. е. загрязнение не наблюдается.

Особенностью поведения примеси углерода в кристаллическом кремнии является возможность образования включений карбида кремния при превышении концентрацией углерода предельной растворимости в твердой фазе. Высокое его содержание в моносилане наблюдается при анализе исходного неочищенного силана, а также хвостовых фракций, полученных при ректификации. В таких образцах часть углерода, входящего в состав выделений карбида кремния, не может быть количественно определена методом ИК-спектроскопии [15]. Это подтверждается результатами сопоставления содержания углерода в исходном силане и полученном из него кремнии (табл. 4).

Таблица 3

Содержание примеси углерода в исследованных образцах высокочистого моносилана и полученном из него поликристаллическом кремнии

[Carbon Impurity Content in High Purity Monosilane Specimens and Single Crystal Silicon Produced from Them]

Номер образца	Содержание углерода, 10^{-5} % (ат.)	
	Высокочистый силан (сумма углеводородов C ₁ —C ₄)	Кремний
1	<2	1
2*	<1,5	0,5

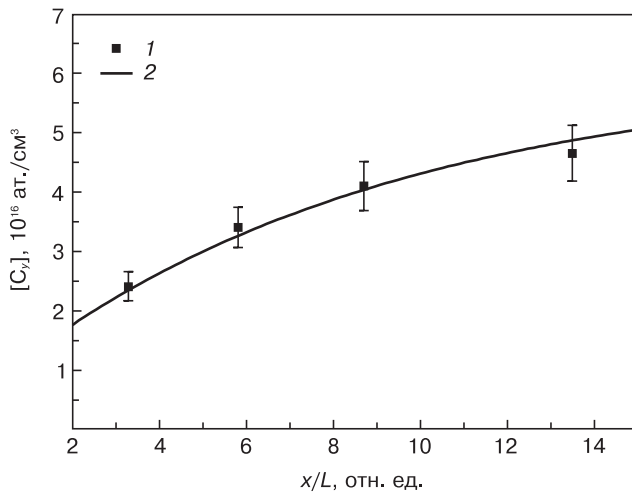


Рис. 2. Распределение примеси углерода по длине контрольного монокристалла кремния после одного прохода зоны: 1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по уравнению (1) $[C_v] = 6,0 \cdot 10^{16} [1 - (1 - 0,113)\exp(-0,113x)]$
 Fig. 2. Carbon Impurity Distribution in the Length L of the Test Silicon Single Crystal after One Zone Pass:
 (1) Experimental Data; (2) Calculation Using Eq. (1)
 $[C_v] = 6,0 \cdot 10^{16} [1 - (1 - 0,113)\exp(-0,113x)]$

Из данных табл. 4 видно, что при содержании углерода в моносилане выше 10^{-4} % (ат.) определяемая ИК-методом концентрация углерода в кремнии существенно меньше, чем в моносилане. Это следует учитывать при анализе образцов силана с высоким содержанием углерода.

Заключение

Предложена методика, позволяющая оценить содержание примесей углерода, бора и фосфора в высокочистом моносилане по данным о распределении примесей по длине контрольного монокристалла. Исследованы образцы SiH_4 с содержанием примесей элементов III и V группы Периодической системы в диапазоне концентраций 10^{12} – 10^{15} ат./см³ ($4 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ % (ат.)) и содержанием углерода $\sim 10^{15}$ – 10^{17} ат./см³ ($2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)).

Верхняя граница диапазона содержания углерода в моносилане, определяемого с помощью данной методики, ограничена пределом растворимости примеси в твердой фазе кремния ($\sim 6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)), нижняя — пределом обнаружения метода ИК-спектроскопии и возможным фоновым загрязнением из материала аппаратуры в процессе осаждения поликристалла и при выращивании контрольного монокристалла.

Методика использована для анализа образцов моносилана с природным изотопным составом и обогащенных изотопом ^{28}Si .

Библиографический список

1. Белов, Е. П. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е. П. Белов, Е. Н. Лебедев, Ю. П. Григораш, А. Н. Горюнов, И. Н. Литвиненко. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 65 с.
2. Бочкарев, Э. П. Полупроводниковый поликристаллический кремний / Э. П. Бочкарев, А. В. Елютин, Л. С. Иванов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1997. – № 5. – С. 20–26.

Таблица 4

Содержание углерода в исходном SiH_4 и полученном из него кремнии [Carbon Content Source SiH_4 and Silicon Produced from It]

Образец	Содержание углерода, % (ат.)		$C_{\text{Si}}/C_{\text{SiH}_4}$
	в силане (сумма углеводородов C_1 – C_4)	в кремнии, определенное методом ИК-спектроскопии	
1	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,06
2	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,13
3	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,66
4	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	0,88
5	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	1,00

3. Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркий, И. В. Салли. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.

4. Крылов, В. А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / В. А. Крылов, А. Ю. Созин, В. А. Зорин, В. Г. Березкин, В. А. Крылов // Масс-спектрометрия. – 2008. – Т. 6, № 4. – С. 225–233.

5. Сенников, П. Г. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами / П. Г. Сенников, А. П. Котков, С. А. Адамчик, Н. Д. Гришнова, Л. А. Чупров, С. К. Игнатов // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 415–420.

6. Гусев, А. В. Выращивание монокристаллов стабильных изотопов кремния / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 8. – С. 366–369.

7. Sennikov, P. G. Spectroscopic parameters of LVM absorption bands of carbon and oxygen impurities in isotopic enriched silicon 28 Si, 29 Si and 30 Si / P. G. Sennikov, T. V. Kotereva, A. G. Kurganov, V. A. Andreev, H. Niemann, D. Schiel, V. V. Emtsev, H.-J. Pohl // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 3. – С. 320–326.

8. Kotereva, T. V. Isotopic effects in the infrared absorption spectra of electrically active impurities in silicon 28, 29, and 30 with high isotopic enrichment / T. V. Kotereva, A. V. Gusev, V. A. Gavva, E. A. Kozzyrev // Russian Microelectronics. – 2013. – Т. 42, № 8. – С. 453–457.

9. ASTM F 1630–00. Standard Test Method for Low Temperature FT-IR Analysis of Single Crystal Silicon for III–V Impurities. – P. 1–7 / <http://www.astm.org/DATABASE.CART/WITHDRAWN/F1630.htm>. DOI: 10.1520/F1630–00

10. ASTM F 1391–93. Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption. – P. 515–519 / <http://www.astm.org/Standards/F1391.htm>. DOI: 10.1520/F1391–93R00

11. Пфанн, В. Зонная плавка / В. Пфанн. – М.: Мир, 1970. – 336 с.

12. Полупроводники / Под ред. Н. Б. Хеннея. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 668 с.

13. Вавилов, В. С. Дефекты в кремнии и на его поверхности / В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев. – М.: Наука, 1990. – 216 с.

14. Tang, K. SINTEF Materials and chemistry, N-thermochemical and kinetic databases for the solar cell silicon / K. Tang, E. J. Ovreliid, G. Tranell, M. Tangstad // Mater. Twelfth Internat. Ferroalloys Congress Sustainable Future. – Helsinki (Finland), 2010. – P. 619–629.

15. Ковалев, И. Д. Определение примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии. / И. Д. Ковалев, Т. В. Котерева, А. В. Гусев, В. А. Гавва, Д. К. Овчинников // Журн. аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 3. – С. 274–278.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Созину за проведение хромато–масс–спектрометрического анализа моносилана.

Работа поддержана грантом (Соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН и ННГУ им Н.И. Лобачевского).

Статья поступила в редакцию 19 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 240–245.

Diagnosics of Impurity Composition of High–Pure Monosilane by Results of the Analysis of a Test Silicon Single Crystal

Vladimir Aleksandrovich Gavva^{1,2} — Leading Researcher, Cand. Sci. (Chem.) (gavva@ihps.nnov.ru); **Anatolii Vladimirovich Gusev**^{1,2} — Head of Laboratory, Dr. Sci. (Chem.) (gusev@ihps.nnov.ru); **Tat'yana Vladimirovna Kotereva**¹ — Senior Researcher, Cand. Sci. (Chem.) (kotereva@ihps.nnov.ru).

¹*Devyat'kh Institute of Chemistry of High Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinina Str., Nizhny Novgorod 603950, Russia*

²*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Prospekt Gagarina, Nizhny Novgorod 603950, Russia*

Abstract. Elements III and V of groups of the Periodic System and carbon are the most important impurities in silicon. The estimation technique of carbon, boron and phosphorus impurity content in high–purity monosilane has been proposed. The technique involves the preparation of polycrystalline silicon by silane decomposition, growing a test single crystal by the floating zone melting method and analysis of single crystal samples by IR spectroscopy. Calculation of impurity concentration in polycrystalline silicon were performed using results on their content in the test single crystal samples, data on impurity distribution of in the liquid–solid system and sample coordinates along the ingot length. Effective impurity distribution coefficient in the «solid–liquid» system for specific growing conditions have been calculated using the Burton–Prim–Slichter equation.

Results for the test silicon samples with natural isotopic composition and the enriched ²⁸Si isotope obtained from monosilane samples with different impurity contents have been reported. Results of IR spectroscopic research of impurity composition for the test silicon single crystal are in agreement with the concentration data obtained by chromatography. The concentration of III and V group impurities in monosilane were in the range $4 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ at. %, and for carbon $2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ at. %. The measurement uncertainty by IR spectroscopy method for carbon impurity does not exceed 15 %, for boron and phosphorus — 20%. We show that the upper limit of carbon content in monosilane detected using this method is determined by its solubility in silicon, while the bottom limit depends on the detection accuracy of the IR spectroscopy technique and possible background contamination.

Keywords: monosilane, polycrystalline silicon, single crystals, isotopes, IR–spectroscopy, impurity.

References

1. Belov E. P., Lebedev E. N., Grigorash Yu. P., Goryunov A. N., Litvinenko I. N. *Monosilan v tekhnologii poluprovodnikovykh materialov* [Monosilane in technology of semiconductor materials]. Moscow: NIITEKhIM, 1989. 65p. (In Russ.)
2. Bochkarev E. P., Elyutin A. V., Ivanov L. S. *Semiconductor polycrystalline silicon* *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Non-ferrous Metals*. 1997, no. 5, pp. 20–26 (In Russ.)
3. Falkevich E. S., Pulner E. O., Hearts I. F., Schwartzman L. Y., Bright V. N., Sally I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya*

[The technology of semiconductor silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1992. 408 p. (In Russ.)

4. Krylov V. A., Sozin A. Y., Zorin V. A., Berezkin V. G., Krylov V. A. Chromatography–mass spectrometric determination of impurities in isotope–enriched high–purity silane. *Masspektrometriya = Mass Spectrometry*. 2008, vol. 6, no. 4, pp. 225–233. (In Russ.)

5. Sennikov P. G., Kotkov A. P., Adamchik S. A., Grishnova N. D., Chuprov L. A., Ignatov S. K. Impurities in monosilane synthesized by various methods. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*. 2010, vol. 46, no. 4, pp. 415–420. (In Russ.)

6. Gusev A. V., Gavva V. A., Kozyrev E. A. Single crystals growth of stable silicon isotopes. *Perspektivnye materialy = Advanced Materials*. 2010, vol. 8, pp. 366–369. (In Russ.)

7. Sennikov P. G., Kotereva T. V., Kurganov A. G., Andreev B. A., Niemann H., Schiel D., Emtsev V. V., Pohl H.–J. Spectroscopic parameters of LVM absorption bands of carbon and oxygen impurities in isotopic enriched silicon 28 Si, 29 Si and 30 Si. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2005, vol. 39, no. 3, pp. 320–326.

8. Kotereva T. V., Gusev A. V., Gavva V. A., Kozyrev E. A. Isotopic Effects in the Infrared Absorption Spectra of Electrically Active Impurities in Silicon 28, 29, and 30 with High Isotopic Enrichment. *Russian Microelectronics*. 2013, vol. 42, no. 8, pp. 453–457.

9. ASTM F 1630–00. Standard Test Method for Low Temperature FT–IR Analysis of Single Crystal Silicon for III–V Impurities. pp. 1–7

10. ASTM F 1391–93. Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption. pp. 515–519

11. Pfann V. *Zonnaya plavka* [Zone melting]. Moscow: Mir, 1970. 336 p. (In Russ.)

12. *Poluprovodniki* [Semiconductors] / Pod red. N. B. Henneya. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1962. 668p. (In Russ.)

13. Vavilov V. S., Kiselev V. F., Mukashev B. N. *Defekty v kremnii i na ego poverkhnosti* [Defects in silicon and its surface]. Moscow: Nauka, 1990. 216 p. (In Russ.)

14. Tang, K., Ovreid E. J., Tranell G., Tangstad M. SINTEF Materials and Chemistry, N–Thermochemical and Kinetic Databases for the Solar Cell Silicon. *Materials The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future*. Helsinki (Finland), 2010. Pp. 619–629.

15. Kovalev I. D., Kotereva T. V., Gusev A. V., Gavva V. A., Ovchinnikov D. K. Definition of oxygen and carbon impurities in polycrystalline silicon by IR–spectroscopy method. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of analytical chemistry*. 2008, vol. 63, no. 3, pp. 274–278. (In Russ.)

Acknowledgements. *The Authors wish to thank A.Yu. Syuzina for chromatographic and mass spectroscopic analysis of monosilane.*

This work was supported by Grant (Agreement No. 02.В.49.21.0003 between MON and Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod as of August 27, 2013).

Received August 19, 2014