

## **Змістовий модуль 5. Технологія виробництва напівпровідникового кремнію.**

**Тема 9.** Фізико-хімічні і хімічні властивості кремнію та його з'єднань.

Фізико-хімічні і хімічні властивості кремнію та його з'єднань. Сировина для отримання кремнію. Застосування кремнію.

**Тема 10.** Методи отримання технічного кремнію.

Сировина для отримання технічного кремнію. Процес відновлення кремнізема в електричних печах. Будова печей для отримання кремнізема.

**Тема 11.** Методи отримання полікристалічного кремнію.

Отримання силанів. Очистка з'єднань кремнію методом ректифікації. Методи отримання полікристалічного кремнію.

**Тема 12.** Методи вирощування монокристалів кремнію.

Методи отримання кристалів кремнію. Технологічна схема виробництва кристалів кремнію. Отримання кристалів кремнію методом Чохральського та безтигельної зонною плавкою. Контроль електрофізичних параметрів в кристалах кремнію.

### **КРЕМНІЙ**

#### **Фізико-хімічні властивості кремнію**

Кремній розташований в групі IV Періодичної системи елементів Менделєєва. По поширеності в природі він займає друге місце, поступаючись тільки кисню; земна кора містить 26,0...29,5 % Si. У природі кремній зустрічається у вигляді оксидів (кремнезем), солей кремнієвої кислоти і ін. Близько 12 % літосфери складає кремнезем у вигляді кварцу і його різновидів, 75 % літосфери складається з силікатів і алюмосилікатів (польові шпати, слюда і т.д.). Загальне число мінералів, що містять кремнезем, перевищує 400.

Тривалий час кремнезем вважався елементом, і лише Лавуазьє висловив припущення, що це оксид якогось невідомого елемента. Деві шляхом відновлення кремнезему калієм одержав масу неочищеної речовини, яку він

запропонував назвати кремнієм. У чистому вигляді кремній вперше одержав Берцеліус, який використовував для цих цілей реакцію відновлення металевим калієм фторсилікату натрію. Одержаний новий елемент Берцеліус назвав silex (силіцій). Російський хімік Гесс в 1931 р. змінив назву силіцій на кремній, тому в нашій країні міцно укорінялася назва кремній, а за кордоном - силіцій.

У хімічних сполуках кремній чотиривалентне. Стійкий до багатьох кислот, не розчиняється у воді, легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, розчиняється також в суміші фтористоводневої і азотної кислот. Майже зі всіма металами кремній утворює силіциди.

Окислення кремнію помітно з 700 К, при цьому площини (111) окислюються швидше, ніж (100), що пов'язано з більшою поверхневою щільністю атомів на площині (111). Механічні властивості кремнію досягають максимальних значень для напрямів (111). При температурах  $>1000$  К кристали кремнію можуть пластично деформуватися. При збільшенні тиску і температури в чистому кремнії спостерігається фазовий перехід від кубічної структури алмазу до тетрагональної центрованої решітки білого олова, а потім і до гексагональної. Кремній володіє характерним блиском полірованих металів, що обумовлено його високою відбивною здатністю. У видимій області спектру він сильно поглинає світло (коефіцієнт поглинання  $\sim 10^5$   $\text{см}^{-1}$ ). У інфрачервоній області спектру кремній практично прозорий (для досить широкого діапазону довжин хвиль в цій області коефіцієнт поглинання  $>0,1$   $\text{см}^{-1}$ ). Розчинність ряду домішок в кремнії ілюструє рис. 4.1.

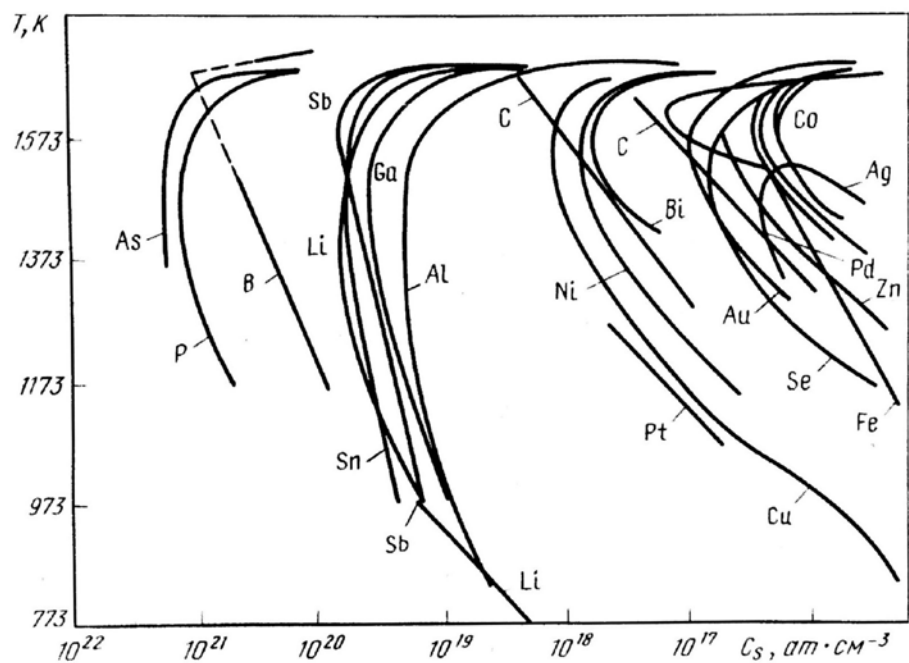


Рисунок 4.1 – Залежність розчинності домішок в кремнії від температури

Якість монокристалів кремнію, використовуваних для виробництва приладів, оцінюється за існуючими стандартами і технічними умовами наступними параметрами: типом електропровідності; величиною і однорідністю розподілу питомого електричного опору; часом життя нерівноважних носіїв заряду; рухливістю і концентрацією носіїв заряду; кристалографічним напрямом, по якому вирощений монокристал (орієнтація); структурними дефектами; концентрацією домішок.

### Технологія напівпровідникового кремнію

Отримання кремнію напівпровідникової якості включає переробку початкової сировини – кварцитів, проведення хлорування продуктів карботермічного відновлення кварцитів, очищення хлоридів, відновлення хлоридів кремнію до елементарного стану, вирощування монокристалічного кремнію і подальша його переробка з метою виготовлення необхідних напівпровідникових приладів, рис. 4.2.

*Сировина для виробництва кремнію.* Вміст домішкових елементів в сировинних матеріалах істотно впливає на якість кристалічного кремнію, тому важливе значення має вибір родовищ. За даними геохімічних досліджень, найпоширенішим мінералом в земній корі є кварц, який в окремих родовищах утворює крупне скупчення кремнезему високого ступеня чистоти. Природні форми кремнезему можуть бути представлені породами, майже повністю складеними кварцем, кварцитами або кварцитовидними пісковиками. Кварцити можуть містити лимоніт, гематит, пірит, польовий шпат, глинисті мінерали, слюду, рутил, циркон і т.д. Здобутий кварцит піддають переробці і збагаченню, в процесі яких від нього відділяються земля, глина і ін. На сучасних крупних кар'єрах встановлені дробильно-сортувальні фабрики, на яких здобутий кварцит заздалегідь дроблять на шматки <110 мм в поперечнику, потім промивають і піддають грохоченню. Часто для поліпшення якості кварциту проводять селективну здобич руди, що дозволяє скоротити кількість шкідливих домішок — сланців, глин, озалізненних порід і т.п.

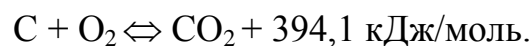
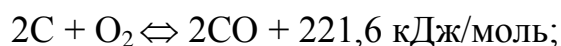


Рисунок 4.2 – Схема отримання напівпровідникового кремнію

Після дроблення кварцит піддають мокрому грохоченню з відсівом фракцій <20 мм, що дає можливість різко понизити вміст в руді глинистих намазувань, жильних і пісочних утворень, залізистих мінералів, сланців і т.д. Отримання кремнію з кварцитів здійснюється за рахунок відновлення його вуглецем. Вуглецеві відновники містять значну кількість домішкових речовин, і досвід робіт електротермічних цехів показує, що перехід домішкових елементів в кристалічний кремній з вуглецевих відновників при плавці складає велику величину. Наприклад, із золи деревного вугілля оксиди заліза відновлюються майже повністю, оксиди алюмінію до 85 %, оксиди кальцію до 45 %. Саме тому для підвищення якості кристалічного кремнію доцільно застосовувати малозольний відновник з відсівом дрібних фракцій (до 5 мм), що містять, як правило, включення піску і глини, що потрапляє у вуглецевий відновник при транспортуванні і зберіганні. Відновлення кремнезему в електричних печах. Відновлення кремнезему в рудовідновлюваних електричних печах відбувається при 2073...2673 К по реакції:

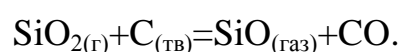
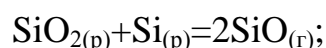
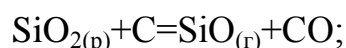


Участь відновника знижує витрату тепла за рахунок виділення його при горінні вуглецю:



Аналіз відновних газів свідчить, що вміст в них  $\text{CO}_2$  не перевищує сотих доль відсотка, тобто роль останньої реакції невелика. Температура почала помітного відновлення діоксиду кремнію складає 1933...1953 К.

При відновленні кремнезему вуглецем протікає цілий ряд побічних реакцій, в результаті яких утворюються летючі з'єднання кремнію (монооксид):



Рівноважна газова фаза над рідким кремнеземом при 2001 К містить: SiO - 45,9 %; O<sub>2</sub> - 42,4 %; SiO<sub>2</sub> - 5,1 %; C - 6,6 %. При безперервному випуску кількість накопичуваного в печі розплавленого кремнію невелика. Кількість шлаку, що утворюється, на 1т Si складає в середньому 20...30 кг. Шлак має велику в'язкість, близьку до в'язкості кремнію, тому вони важко розділяються. Витягання кремнію досягає 80...85 %. Значна його частина (до 20 %) втрачається у вигляді моно- і діоксиду кремнію, пилу кремнію, що відноситься з газами; ~ 0,5 % втрачається з шлаком і 0,2...0,3 % з відходами при обробленні готової продукції. Велика кількість кремнезему у вигляді пилу несеться з печі колошниковим газом (1,4...1,8 г/м<sup>3</sup>).

Кремній і шлак складають всього 25 % від маси заданих на плавку матеріалів. Решта частки доводиться на колошниковий газ. Хімічний склад шлаку, що утворюється при плавлі кремнію: SiO<sub>2</sub> – 30...50 %; SiC – 8...11 %; Si – 4...6 %; MgO – 0,25...0,35 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23...29 %; CaO – 13...24 %; FeO – 0,15...0,22 %. У кремній переходить з шихти 50...59 % Al, 35...40 % Ca, 29...31 % Mg. На 1т кристалічного Si витрачається 2,5...2,6 т кварциту, 1,2...1,35 т деревного вугілля, 0,14...0,16 т нафтового коксу і 0,2...0,25 т концентрату газового вугілля. Кремній з печі випускають у виливницю, футеровану вугільними блоками. Після того, як злиток кремнію остигнув, його направляють на дроблення і чищення.

У напівпровідниковій промисловості до кристалічного кремнію пред'являються деякі специфічні вимоги, пов'язані з тим, що, наприклад, залізо і мідь сприяють протіканню цільових хімічних реакцій, фосфор, бір та вуглець дуже важко відділяються при хімічному і металургійному очищенні на всіх стадіях технологічного процесу, а алюміній і кальцій у великих кількостях погіршують роботу на тих переділах, де одержують хлорсилани. В той же час при певному співвідношенні заліза і алюмінію поліпшуються умови очищення. Залежно від хімічного складу встановлені наступні його марки: КР00, КР0, КР1, КР2, КР3 і КРП (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Хімічний склад кристалічного кремнію

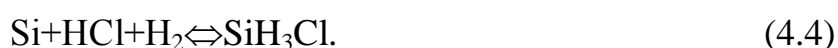
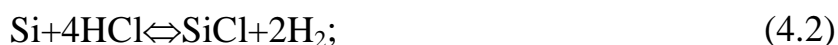
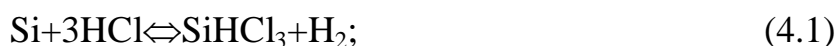
Марка кремнію	Хімічний склад % (по масі), не більше							Сума визначуваних домішок
	Si	Fe	Al	Ca	Ti	B	P	
КРП	Основа	0,5	0,3	0,6	0,03	0,003	0,006	–
КР00	99,0	0,4	0,4	0,4	–	–	–	1,0
КР0	98,8	0,5	0,4	0,4	–	–	–	1,2
КР1	98,0	0,7	0,7	0,6	–	–	–	2,0
КР2	97,0	1,0	1,2	0,8	–	–	–	3,0
КР3	96,0	1,5	1,5	1,5	–	–	–	4,0

*Примітки:* 1. Зміст кремнію встановлюється як різниця між 100 % і сумою визначуваних домішок. 2. Поверхня і злам шматків кремнію повинні бути чистими, щільними, без шлакових і інших сторонніх включень. 3. Кремній поставляється у вигляді шматків, максимальний розмір яких 250 мм.

*Способи отримання трихлорсилану.* Вперше трихлорсилан був одержаний при взаємодії кремнію і осушеного хлористого водню. Реакція протікає з помітною швидкістю при 553...623 К.

У промисловості найбільшого поширення набув метод гідрохлорування кристалічного (технічного) кремнію при 563...623 К.

Використовуючи термодинамічні характеристики силана і його похідних, були розраховані рівноважні склади найбільш вірогідних реакцій (рис.4.1):



Реакції (4.1) і (4.2) протікають у всьому інтервалі температур, при яких проводять процес синтезу трихлорсилану, з достатньо високим виходом. Підвищення температури сприяє збільшенню виходу по реакції (4.2). Реакція (4.3) практично протікає лише до 623 К, вище цієї температури утворення дихлорсилану значно знижується. Для реакції (4.4) ця температурна межа складає 1273 К.

Основні технологічні операції і практика роботи при виробництві трихлорсилану. Перед завантаженням в реактор кремній дроблять в щічних дробарках і подрібнюють в кульових млинах. Розмір шматків кремнію визначається розміром приймального отвору щічної дробарки і, як правило, складає 340 мм.

Після дроблення шматки кремнію <60 мм безперервно вивантажуються в приймальний кюбель, який перевантажується у витратний бункер кульових млинів для подрібнення, що проводиться з метою отримання кремнію з розміром частинок 1,6...0,071 мм, але при цьому утворюється до 5 % частинок Si розмірами 2,0...1,6 мм і до 10 % <0,071 мм. Кульовий млин є барабаном, частково заповненим сталевими кулями діаметром 80, 100, 120 мм. Загальна маса куль 1500...2000 кг

Подрібнений кремній прокидається через нижній розвантажувальний отвір в кожусі млина в пневмонасосу. Заповнення пневмонасосу кремнієм контролюється радіоізотопним вимірником рівня. Після заповнення пневмонасосу кремній прямує в проміжні збірки, звідки зсипається в спеціальні герметичні судини (кюбеля).

Завантаження кремнію в бункер реактора синтезу трихлорсилану здійснюється безпосередньо з пневмонасосу пневмотранспортом.

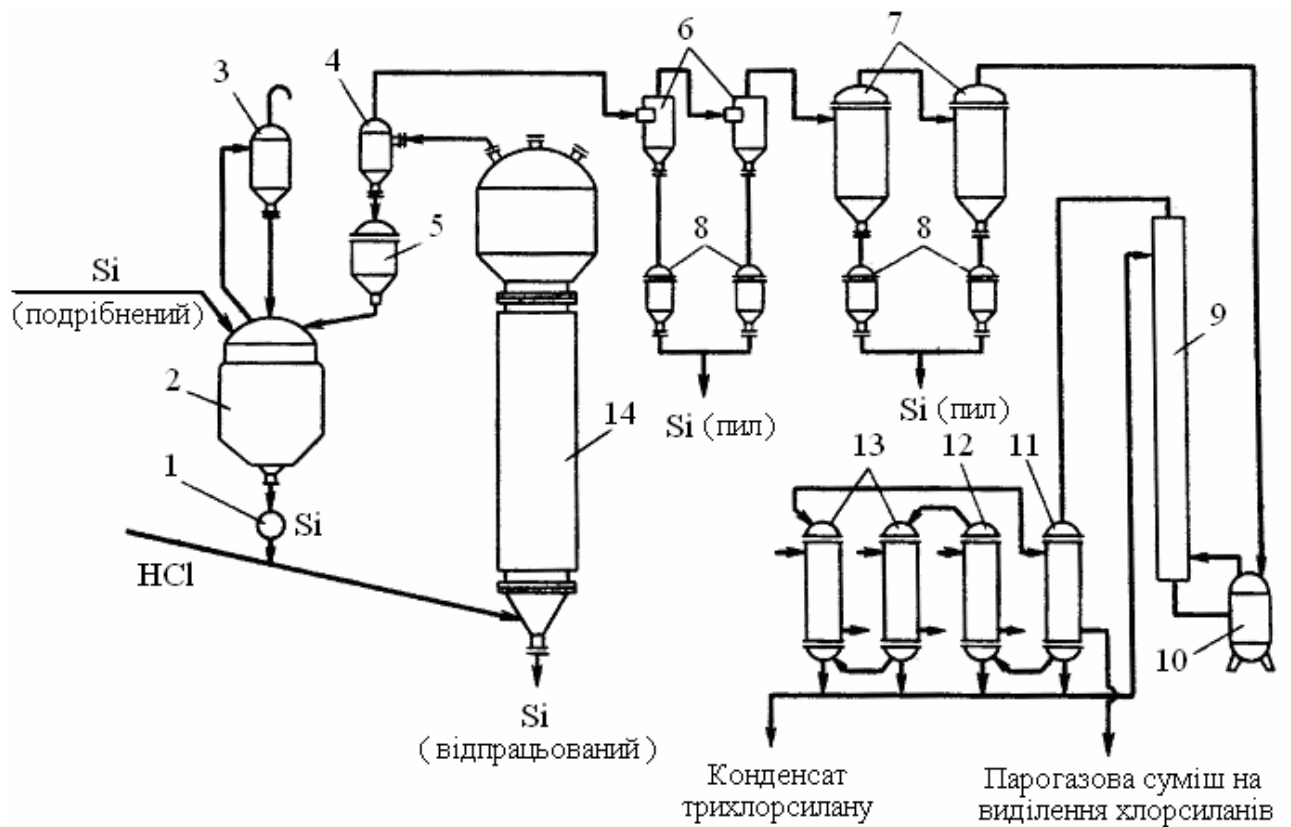
Хлористий водень одержують прямим синтезом газоподібного хлору і водню, що спалюється в печах в співвідношенні, близькому до стехіометричного (з надміром водню 5 %), згідно реакції:  $H_2 + Cl_2 = 2HCl + 2530,76 \text{ кДж/кг}$ .



Початкові продукти хлор і водень подаються в піч. Тиск хлору на виході 3,04...392 кПа. Водень, одержаний при електролізі води, після осушення сорбцією на цеолітах поступає на синтез під тиском 980 кПа і перед піччю редукується до 304...392 кПа. Витрата хлору і водню контролюється реєстрацією на вторинних приладах.

Розглянемо детальніше технологічний процес отримання трихлорсилану гідрохлоруванням подрібненого кремнію в киплячому шарі і подальшу конденсацію продуктів реакції (рис.4.3)

Оскільки процес гідрохлорирования здійснюється за рахунок тепла хімічних реакцій, перед проведенням процесу при пуску реактора кремній заздалегідь нагрівають, а потім подають хлористий водень. Нагрівають кремній електричними нагрівачами, розташованими усередині реактора в потоці гарячого азоту, який сприяє псевдозрідженню. При цьому теплота в шарі розподіляється рівномірно, теплообмін інтенсифікувався. Досягши 583...593 К замість гарячого азоту подають хлористий водень, який поступає безперервно в конусне днище реактора. Після початку реакції і досягнення температури 593...623 К електричні нагрівачі відключають. Подальший процес проводиться за рахунок теплоти реакції, що виділяється. Надмірну теплоту нейтралізують шляхом зрошування стінок реактора водою. *Отримання моносилану.* Моносилан вперше був одержаний Веллером і Буфом дією розчину соляної кислоти на силіциди магнію і кальцію. Продукти реакції є складною сумішшю силанів і їх сумарний вихід складає < 25...38 %. При проведенні реакції між силіцидом магнію і бромистим або хлористим амонієм в рідкому аміаку вихід силану досягає 70...80 %



1 – живильник; 2 – бункер-осушувач кремнію; 3 – фільтр газовий; 4 – перший циклон; 5,8 – збірки пилу кремнію; 6 – другий і третій циклони; 7 – фільтр; 9 – барботажна колона; 10 – куб барботажної колони; 11 – рекуперативний теплообмінник; 12 і 13 – і фреонового холодильники розсолу відповідно; 14 – реактор синтезу

Рисунок 4.3 - Технологічна схема отримання трихлорсилану-конденсату

*Отримання моносилану.* Моносилан вперше був одержаний Веллером і Буфом дією розчину соляної кислоти на силіциди магнію і кальцію. Продукти реакції є складною сумішшю силанів і їх сумарний вихід складає < 25...38 %. При проведенні реакції між силіцидом магнію і бромистим або хлористим амонієм в рідкому аміаку вихід силану досягає 70...80 %.

На рис.4.4 приведена апаратурно-технологічна схема процесу диспропорціонування триетоксисилану з конденсацією з моносилану ефірів і спирту в спеціальних конденсаторах. Триетоксисилан (ТЕОС) в дозованій

кількості подається в апарат диспропорціювання 1 безперервно. Туди ж подається рідкий каталізатор - алкогольат натрію. У апараті при нагріві і перемішуванні йде реакція утворення моносилану. Надмірні рідкі продукти, в основному тетраетоксисилан і каталізатор, зливаються з апарату, забезпечуючи в ньому постійний рівень рідини. Залишки триетоксисилану реагують в приймальному баку 4. Моносилан з апарату диспропорціювання поступає на охолодження у водяній 2 і розсіл 3 холодильники (263 К), після чого його подають на три конденсатори 5, розташовані послідовно. У нижній частині конденсаторів на насадці відбувається конденсація домішок. Після кожного конденсатора є підігрівач для випаровування туманоподібних частинок, що утворилися при конденсації. Гріючим газом використовують азот з температурою 400 К. Після конденсатора моносилан поступає на подальше очищення методом низькотемпературної ректифікації.

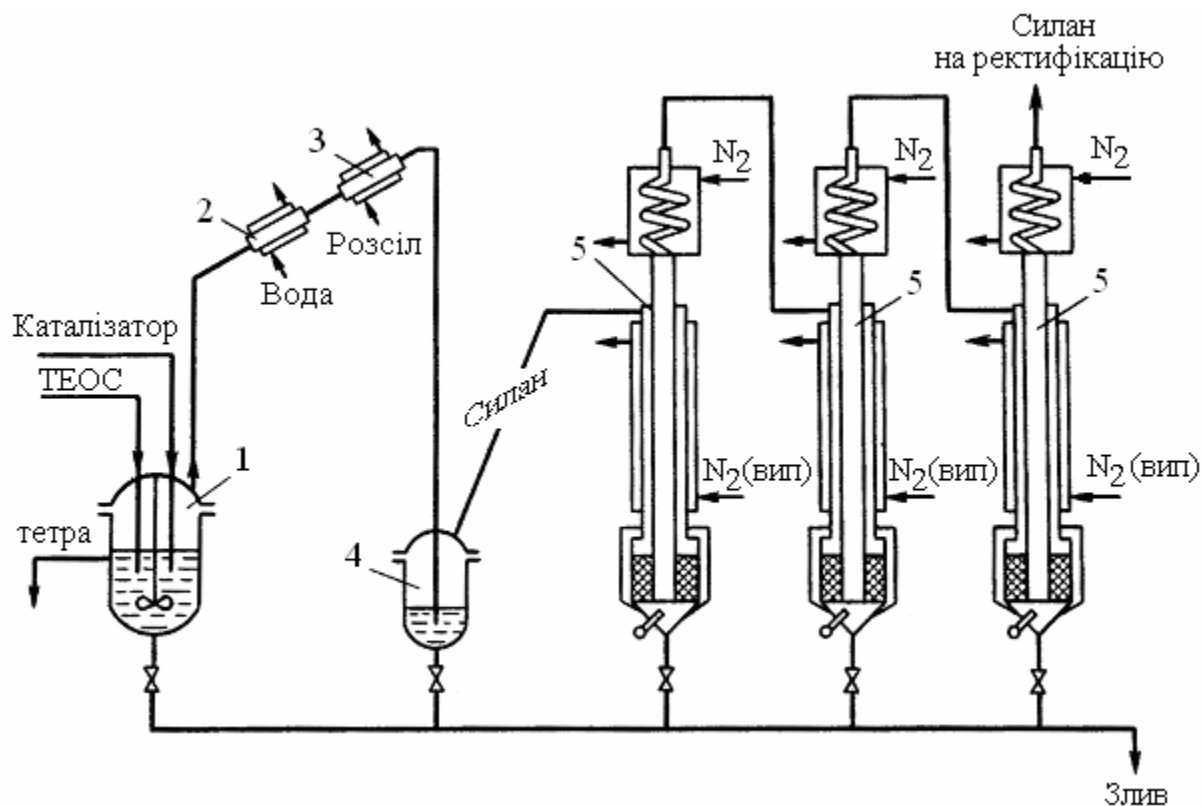


Рисунок 4.4 - апаратурно-технологічна схема диспропорціювання триетоксисилану

*Очищення з'єднань кремнію ректифікацією.* Ректифікація є основним методом очищення проміжних кремнійвмісних з'єднань від домішок, які перейшли в ці з'єднання з початкової сировини (технічного кремнію і хлористого водню). У технології глибокого очищення речовин великого поширення набули методи, зв'язані з використанням двофазних систем (наприклад, рідина-пара). Поява поверхні розділу фаз полегшує не тільки процес розділення домішки між фазами, тобто різними частинами загального об'єму системи, але і відділення збагаченої домішками частини фазового простору. Наприклад, перехід рідини в пару пов'язаний також з перерозподілом домішки між парою і рідиною. Ректифікація бінарних систем є процесом розділення розчинів на різні по складу суміші (або чисті речовини) шляхом здійснюваного в колоні, ректифікації, багатократного двостороннього масообміну між рухомими протитечією парами і рідиною. Визначення основних співвідношень між складами рідини і пари було вперше дане Д.П. Коноваловим, який відкрив два закони, лежачі в основі теорії процесів перегонки і ректифікації. Згідно першому закону Коновалова пар збагачений тим компонентом розчину, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари або при постійному тиску зменшує температуру кипіння. Другий закон Коновалова встановлює, що в точці екстремуму на кривій тиск пари (склад-тиск) склад пари співпадає з складом рідини. Розчини такого складу називають азотропними сумішами і розділити такі розчини перегонкою не можна. Кількісно ефективність елементарного процесу розділення можна охарактеризувати коефіцієнтом розділення  $\alpha$ :

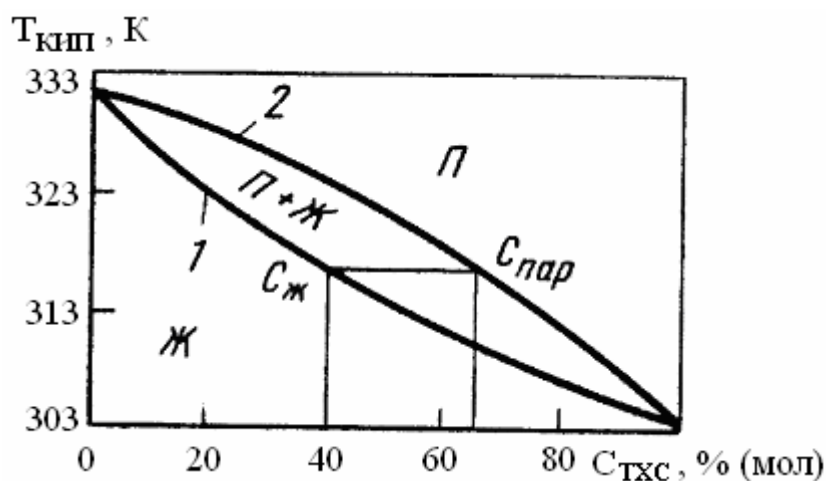
$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)},$$

де:  $y$  і  $x$  - мольні частка речовини в парі і в рідині відповідно.

Якщо розчини розбавлені, то  $y$  і  $x$  нескінченно малі і  $(1-y)$  і  $(1-x)$  близькі до 1. В цьому випадку  $\alpha = y/x$ . Якщо  $\alpha$  виразити через тиск насиченої пари компонентів, то  $\alpha = p_1^0/p_2^0$ , де  $p_1^0$  і  $p_2^0$  - тиск насиченої пари компонентів, що

становлять розчин при даній температурі (наприклад, речовини, що очищається, і домішки).

Величину  $\alpha$  можна оцінити, використовуючи після деяких перетворень рівняння Клапейрона-Клаузіуса:  $d \ln p / dT = -(\lambda / RT^2)$ , рішення якого для суміші двох речовин буде:  $\ln(p_1/p_2) = \ln \alpha = (\lambda_2 - \lambda_1) / RT = \Delta \lambda / RT$ . У цих рівняннях  $\lambda_2$  і  $\lambda_1$  - теплота випаровування компонентів. Таким чином, коефіцієнт розділення (або відносна летючість) визначається різницею теплот випаровування. Якщо речовини близькі по властивостях, тобто мають близькі значення теплот випаровування ( $\Delta \lambda \rightarrow 0$ ), то зменшуватиметься величина  $\ln \alpha$  ( $\ln \alpha \rightarrow 0$ ), а  $\alpha \rightarrow 1$ . На практиці будують діаграми стани, які описують рівновагу в системі рідина - пара суміші двох речовин (рис.4.5).



1 – лінія рівноваги рідина–( рідина +пар); 2 – лінія рівноваги (рідина+пар)– пар

Рисунок 4.5 – Рівноважна діаграма температура-склад в системі трихлорсилан (ТХС)–тетрахлорсилан (ідеальний розчин):

Тиск суміші газів або пари  $p_{\text{сум}}$  рівний сумі парціального тиску складових частин  $p_i$ :  $p_{\text{сум}} = \sum p_i$ . Якщо рідина містить, наприклад, трихлорсилану 40 % ( $x=0,4$ ) і тетрахлорсилану 60 % ( $1-x=0,6$ ), то в рівновазі з рідиною цього складу знаходитиметься пара, більш збагачена трихлорсиланом [концентрація

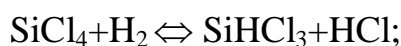
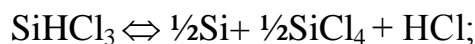
трихлорсилану ~ 65 % (див. рис. 4.5). В цьому випадку за законом Дальтона для трихлорсилану  $p_{\text{ТХС}}=(65/100) p_{\text{заг}}$ , а для тетрахлорсилану  $p_{\text{ТК}}=(35/100) p_{\text{заг}}$ . Відношення парціального тиску в паровій фазі  $p_{\text{ТХС}}/p_{\text{ТК}}=65/35=1,857$ . Якщо виразити  $p_{\text{ТХС}}$  і  $p_{\text{ТК}}$  за законом Рауля через концентрації в рідкій фазі і розділити частини рівності одне на інше, одержимо:

$$\frac{p_{\text{ТХС}}}{p_{\text{ТК}}} = \frac{p_{\text{ТХС}}^0 \cdot x}{p_{\text{ТК}}^0 \cdot (1-x)}$$

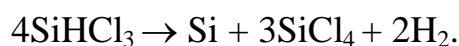
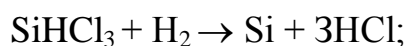
Звідси 
$$\alpha = \frac{p_{\text{ТХС}} \cdot (1-x)}{p_{\text{ТК}} \cdot x} = 1,857 \cdot \frac{60}{40} = 2,78$$

У промислових умовах, як правило, ректифікація здійснюється у вигляді безперервного процесу.

*Фізико-хімічні основи водневого відновлення хлорсиланів.* Температура початку утворення кремнію в процесі водневого відновлення трихлорсилану 1073...1173 К. Процес водневого відновлення хлорсиланів звичайно здійснюють при температурах стрижнів-підкладок 1273...1473 К. Згідно термодинамічним розрахункам в процесі осадження відбуваються наступні реакції:



Тут приведені фактично всі з'єднання системи Si-H-Cl, які експериментально були виявлені в газовій фазі при осадженні кремнію. Для інженерних розрахунків звичайно використовують наступні реакції:



Залежність витягання кремнію від молярного відношення  $H_2:SiHCl_3$  при 1323 К приведена на рис.4.6.

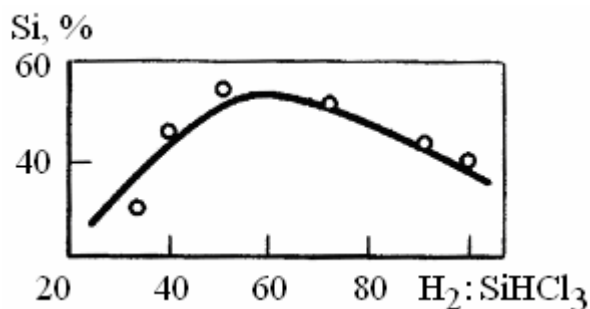


Рисунок 4.6 - Теоретична залежність виходу кремнію від молярного співвідношення  $H_2$  до  $SiHCl_3$  при 1323 К

Теоретично максимально можливе витягання кремнію з трихлорсилану  $\sim 60\%$  при  $H_2:SiHCl_3=60:1$ . Проте на практиці в такому діапазоні температур і молярних відносин, як правило, не працюють із-за низьких швидкостей осадження. Крім того, підвищення молярного відношення  $H_2:SiHCl_3$  і збільшення температури завжди приводять до розвитку і укрупнення дендритів. Звичайно прагнуть проводити процес при  $H_2:SiHCl_3 < 15:1$  і температурі  $< 1300$  К хоч би тому, що при цих параметрах процесу вдається досягти високих швидкостей осадження, а абгази, що виходять з реактора, які містять хлорсилани, що не прореагували, легше конденсувати і регенерувати. Теоретично можливий вихід кремнію при  $H_2:SiHCl_3=5:1 \div 40:1$  обчислений за допомогою ЕОМ. Для  $H_2:SiHCl_3=5:1 \div 10:1$  і температури осадження 1300...1500 К вихід кремнію мало залежить від температури і складає 25...30 %. Одержано також вираз для середньої (інтегральної) швидкості осадження:

$$R = \alpha \cdot C \cdot v \cdot \left\{ 1 - \frac{2,3v \cdot (T_R/T_0)}{2\pi r h (r - r_0)} \cdot \log \left[ \frac{2\pi r k h + v \cdot (T_R/T_0)}{2\pi r_0 k h + v \cdot (T_R/T_0)} \right] \right\}$$

де:  $R$  - швидкість осадження кремнію,  $g$ -атом/с;  $\alpha$  - термодинамічний ступінь витягання кремнію;  $C$  - концентрація трихлорсилану в газовому потоці, моль/м<sup>3</sup>;  $v$  - швидкість потоку в реакторі, м/с;  $k \approx 3,5$  коефіцієнт масопереносу;  $r_0$  і  $r$  -

початковий і кінцевий діаметри стрижня відповідно, м;  $h$  - довжина стрижня, м;  $T_0$  і  $T_R$  - температура стрижнів на початку і в кінці процесу, К.

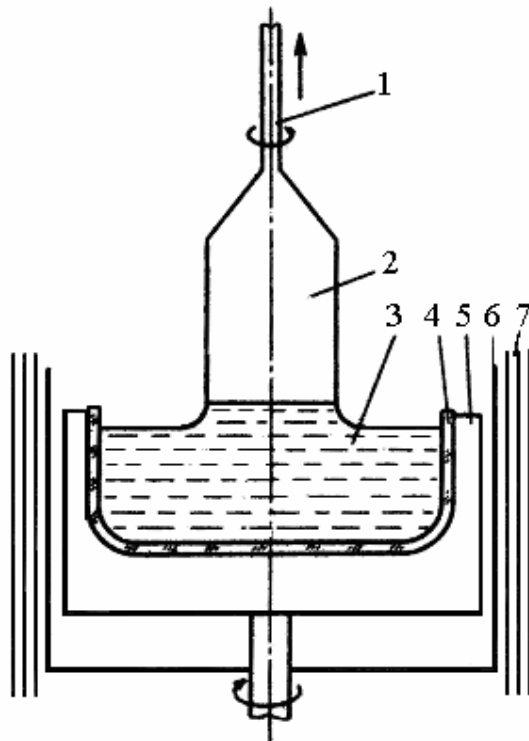
В процесі зростання стрижня поверхня його постійно оновлюється і є активною в хіміко-кристалізаційному відношенні. Основний внесок в процес зростання вносить  $\text{SiCl}_2$ , який у вигляді молекул мігрує по поверхні і, у принципі, може взаємодіяти з атомами Н і Сl, наявність яких в свою чергу визначається складом газової фази в реакторі (співвідношенням Сl/Н).

### **Вирощування монокристалів**

*Метод Чохральського.* У промислових умовах вирощування монокристалів кремнію з розплаву по методу Чохральського (рис.4.7) є основним і найпродуктивнішим методом. Цим методом вирощується в даний час до 90% монокристалів кремнію, 85% яких використовують для виробництва виробів мікроелектроніки.

Вирощування монокристалів проводять з кварцового тигля з розплавом, в який опускається затравка (кристал, за допомогою якого призводять вирощування) певного перетину і заданої орієнтації. У міру наростання кремнію затравка піднімається вгору, одночасно обертаючись навколо вертикальної осі. Часто також обертають і тигель з рідкою фазою. Швидкості обертання затравки і тигля, а також витягування підбирають емпірично. Для отримання розплаву застосовується графітовий нагрівач. На основі графіту виготовляється також і відповідне екранування теплового вузла для вирощування монокристалів. Основним сировинним матеріалом для отримання кремнію є природний кварц високої чистоти (99,995%). Вимоги до домішкового складу монокристалів кремнію формуються вже на стадії вибору сировинних матеріалів для отримання кварцових тиглів, металургійного кремнію, а також конструкційного матеріалу (графіту) для теплових вузлів. Вирощування монокристалів здійснюють у вакуумі і в атмосфері аргону або гелію, а також в потоці вказаних газів при різному тиску в камері.





1 – монокристалічна приманка, 2 – монокристал, що росте, 3 – розплав, 4 – кварцовий тигель, 5 – графітова підставка, 6 – нагрівач, 7 – теплові екрани

Рисунок 4.7 – Схема вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського.

У установках для вирощування монокристалів кремнію надзвичайно складно створити строго симетричне теплове поле в розплаві. Практично в розплаві завжди є області з різною температурою. При вирощуванні в такій системі швидкість росту у напрямі холодної частини розплаву буде вища, що приведе до викривлення кристала. Саме з метою вирівнювання температурного поля кристал або тигель (або той і інший разом) обертають. Це дозволяє вирощувати монокристали кремнію з симетричним перетином, навіть якщо в розплаві є області з достатньо великою відмінністю по температурі. Проте, монокристал кремнію ніколи не має строго циліндрової форми. Це пояснюється наступним. Найбільш щільноупакованими площинами в решітці кремнію є площини (111). Це означає, що за сприятливих умов (тепловідвід тільки через розплав) монокристал повинен вирости у вигляді октаедра (тобто повинен бути

ограничений площинами (111)). У реальних умовах тепловідвід здійснюється як через розплав, так і через тверду фазу, що приводить до отримання монокристала з складною формою перетину. Вирощування монокристала проводять, як правило, піднімаючи шток з затравкою або опускаючи тигель разом з нагрівальною системою. При цьому монокристал і тигель обертаються найчастіше в протилежних напрямках. Оскільки в процесі вирощування рівень розплаву в тиглі опускається, то фактична швидкість вирощування вища за швидкість переміщення штока. В окремих випадках одночасно з переміщенням штока з монокристалом вгору тигель з розплавом опускається вниз. При цьому фактична швидкість вирощування ще більше відрізняється від швидкості підйому штока. Для стабілізації теплових умов на фронті кристалізації часто застосовують прийом, пов'язаний з підтримкою рівня розплаву в одному і тому ж місці теплової системи. В цьому випадку у міру вирощування монокристала тигель з розплавом переміщається вгору. Приймаючи, що відведення тепла кристалізації здійснюється тільки через кристал і ряд інших допущень, Реньян приводить наступне рівняння теплового балансу:

$$L \frac{dm}{dt} + k_p A_1 \frac{dT}{dx_1} = k_{TB} A_2 \frac{dT}{dx_2}, \quad (4.5)$$

де  $L$  - питома теплота плавлення;  $dm/dt$  - швидкість переходу речовини з розплавленого стану в твердий;  $k_p$ ,  $k_{TB}$  - коефіцієнти теплопровідності розплаву і кристала відповідно;  $dT/dx_1$ ,  $dT/dx_2$  - градієнти температури в точках 1 і 2 поблизу межі розділу фаз в розплаві і кристалі відповідно;  $A_1$ ,  $A_2$  - площі ізотерм в тих же крапках 1 і 2.

З рівняння (4.5) можна одержати максимальну швидкість вирощування кристала за відсутності градієнта температури в розплаві:

$$v_{\max} = \frac{k_{TB}}{L_{TB}} \cdot \frac{dT}{dx},$$

де  $v_{\max}$  - максимальна швидкість вирощування;  $\rho_{\text{ТВ}}$  - щільність кремнію в твердому стані.

Максимальна швидкість вирощування в реальних умовах на 30...50 % менше за теоретичну. Максимальна швидкість вирощування монокристала заданого діаметру визначається переохолодженням розплаву, величина якого пов'язана з кристалографічним напрямом вирощування, наявністю дислокацій, концентрацією домішок в розплаві, і температурними градієнтами в монокристалі, що росте, і розплаві. Крім того, переохолодження розплаву залежить від теплової системи (включаючи розташування в ній тигля з розплавом кремнію), швидкості вирощування і швидкостей обертання тигля і кристала. Якість вирощуваних монокристалів в значніше мірі визначається характером теплових і гідродинамічних потоків в розплаві. Як правило, вирощування монокристалів по Чохральському на сучасних установках здійснюється при вертикальному переміщенні тигля з розплавом в тепловому вузлі з швидкістю, компенсуючою пониження рівня розплаву в процесі вирощування. Для аналізу процесу зростання кристала введено поняття осьового і радіального градієнтів температури в кристалі і розплаві. Радіальний градієнт температури  $G_r$  (К/м) визначається перепадом температур в двох крапках в поперечному перетині кристала або розплаву від центру  $T_{\text{ц}}$  до периферії  $T_{\text{п}}$ :

$$G_r = \Delta T_r / \Delta r = (T_{\text{ц}} - T_{\text{п}}) / r$$

де  $r$  - відстань між крапками по радіусу кристала, м.

Осьовий градієнт температури в кристалі (розплаві) визначається перепадом температур по його довжині (глибині), К/м:

$$G_x = \Delta T_x / \Delta x = (T_1 - T_2) / (x_2 - x_1),$$

де  $x$  - відстань між вибраними крапками  $x_1$  і  $x_2$  по довжині кристала, м.

В процесі вирощування монокристала градієнти температури, як в кристалі, так і в розплаві не залишаються постійними унаслідок зміни теплових умов,

пов'язаних із зменшенням об'єму розплаву в тиглі і збільшенням маси і поверхні монокристала, що росте, через яку відводиться тепло. Зміна осьових і радіальних градієнтів в розплаві може привести до зміни меніска і пов'язаних з ним висоти і форми стовпчика розплаву в підкристальній області і, як наслідок, до зміни фронту кристалізації протягом процесу вирощування монокристала.

*Розподіл легуючого елемента за об'ємом монокристалів.* Теоретично сегрегація легуючого елемента при вирощуванні монокристалів кремнію з розплаву є передумовою отримання їх з нерівномірним розподілом цього елемента за об'ємом. Проте практично, використовуючи ряд технологічних прийомів, вдається виростити монокристали з достатньо однорідним розподілом легуючого елемента. Найважливішим чинником, що належить до фундаментальних, є відмінність розчинності легуючого елемента в твердій і рідкій фазах, в реальних умовах кристалізації визначає ефективним коефіцієнтом розподілу. Його обчислюють за формулою Бартона-Пріма-Сліхтера:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-\frac{v}{D_p}}}, \quad (4.6)$$

де  $k_0$  - рівноважний коефіцієнт розподілу;  $v$  - лінійна швидкість кристалізації, см/с;  $\delta$  - товщина дифузійного шару, см;  $D_p$  - коефіцієнт дифузії легуючого елемента в розплаві, см<sup>2</sup>/с.

Слід зазначити, що не всі допущення, прийняті при виведенні рівняння (4.6), справедливі на практиці. Вираз (4.6) дає наближену, більше якісну характеристику для визначення величини  $k$ . Вхідну в нього товщину дифузійного шару можна визначити з емпіричної залежності:

$$\delta = 1,6 D_p^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}, \quad (4.7)$$

де  $\omega$  - частота обертання кристала,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\nu$  - кінематична в'язкість розплаву,  $\text{см}^2/\text{с}$ .

Величина ефективного коефіцієнта значною мірою визначається характером потоків в розплаві. Тому придушення або зменшення конвективних потоків механічним шляхом, зміною гравітаційного або магнітного полів робить істотний вплив на цей коефіцієнт. Для оцінки зміни концентрації легуючого елементу в рідкій фазі в результаті випаровування використовується вираз:

$$K_b = \alpha F / (\nu \cdot s), \quad (4.8)$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт випаровування,  $\text{см}/\text{с}$ ;  $F$  - поверхня розплаву, що кристалізується, контактує з газовою фазою,  $\text{см}^2$ ;  $s$  - площа поперечного перетину кристала,  $\text{см}^2$ ;  $\nu$  - швидкість вирощування монокристала,  $\text{см}/\text{с}$ .

Технологічні і фундаментальні причини нерівномірного розподілу легуючого елементу при вирощуванні кристала взаємозв'язані. Якщо наявність дифузійного шару поблизу фронту кристалізації і випаровування легуючого елементу належать до фундаментальних, то їх абсолютна величина залежить і визначається, як видно з виразів (4.7) і (4.8), головним чином технологічними параметрами процесу. У зв'язку з тим, що величина ефективного коефіцієнта розподілу, яка розрахована за рівнянням (3.6), не співпадає з такою на практиці, великого значення для розрахунку необхідної кількості лігатури набувають експериментальні методи визначення  $k$ . Ефективний коефіцієнт розподілу у будь-який момент часу може бути визначений з виразу

$$k = C_{\text{ТВ}} / (C_p - w \cdot t_1 / V)$$

де  $C_{\text{ТВ}}$  і  $C_p$  - концентрація легуючого елементу в кристалі і в об'ємі розплаву у момент закінчення розплавлення початкового завантаження,  $\text{ат}/\text{см}^3$ ;  $t_1$  - час, що пройшов з моменту розплавлення початкового завантаження,  $\text{с}$ ;  $V$  - початковий

об'єм розплаву,  $\text{см}^3$ ;  $w$  - швидкість випаровування легуючого елементу з розплаву, ат/с.

Кисень і вуглець в монокристалах кремнію. Кисень в кремнії є домішкою, що відрізняється надзвичайно складною поведінкою. У монокристалах кремнію, вирощених по методу Чохральського, концентрація кисню може досягати  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , тобто у ряді випадків вона вище за концентрацію легуючого елементу і відчутно впливає на електричні і структурні властивості монокристалів. Розрізняють три інтервали змісту кисню в кремнії: низьке  $(5 \dots 7) \cdot 10^{17}$ , середнє  $(7 \dots 9) \cdot 10^{17}$  і високе  $(9 \dots 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Кисень в кремнії утворює твердий розчин впровадження. У вирощеному монокристалі 95 % атомів кисню знаходиться в міжвузольном положенні. При всіх температурах, менших 1270 К, твердий розчин є пересиченим, що приводить до його розпаду і утворення різного роду комплексів і дефектів структури. Максимальна розчинність кисню в твердому розчині складає при 1170 К –  $2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 1270 К –  $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 1370 К –  $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 1470 К –  $1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при температурі плавлення –  $5,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Основним джерелом кисню в кремнії є кварцовий тигель, що розчиняється в процесі вирощування монокристала. Взаємодія розплаву кремнію і кварцу відбувається відповідно до реакції:



Зміна стандартного термодинамічного потенціалу цієї реакції, визначена експериментально, має вигляд:  $\Delta Z = 117100 - 50,9T$ , тобто  $Z$  аж до температури  $\sim 2300$  К залишається величиною позитивною і хімічної взаємодії бути не повинно. Проте на практиці процес розчинення кварцового тигля протікає достатньо активно. Швидкість розчинення кварцу в розплаві складає  $\sim 6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  у вакуумі при залишковому тиску  $\sim 0,007 \text{ Па}$  і  $2 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  в атмосфері гелію при  $\sim 152 \text{ кПа}$ . Різні області тигля розчиняються з різними швидкостями, і величина швидкості розчинення із збільшенням часу зменшується. Швидкість розчинення кварцового

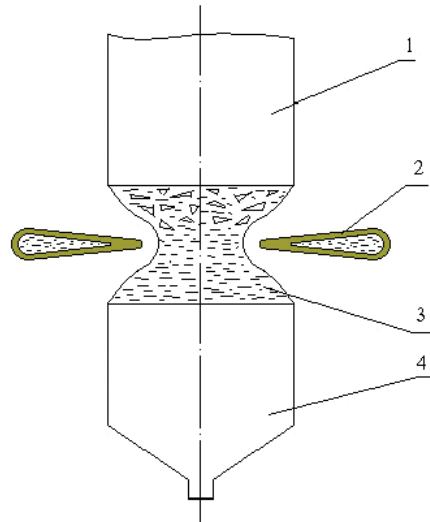
тигля істотно залежить від стану його поверхні, вміст домішок в кварці і інтенсивності перемішування розплаву.

Вуглець в кремнії є електрично нейтральною домішкою заміщення з максимальною розчинністю при термодинамічній рівновазі в точці плавлення від  $3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , максимальна розчинність при 1470 К в твердому розчині складає  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Ця домішка здатна робити сильний вплив на стан комплексів точкових дефектів і процеси дефектно-домішкової взаємодії в кремнії. Вуглець може блокувати термічно введені в монокристал дислокації, обумовлювати аномально високу швидкість дифузії золота, бути причиною високих струмів витоку в р-п-переходах. Залежно від концентрації вуглецю при термічних обробках кремнію в ньому можуть істотно видозмінюватися процеси преципітації кисню, формування високо- і низькотемпературних термодонорів і термоакцепторів, утворення комплексів з електрично активними домішками, свирлевих дефектів. Освітою за участю вуглецю комплексів (виділень) пояснюються отримані результати по вивченню впливу вуглецю на термостабільність УЭС і  $\tau_{\text{ннз}}$ . Виявилось, що при термічній обробці при 903 К (швидкість нагріву і охолодження 20 К/мин, час витримки 60 мін) величина відхилення УЭС від значення, обумовленого легуючим елементом, зменшується із зростанням концентрації вуглецю від  $1 \cdot 10^{16}$  до  $7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Основними джерелами вуглецю в монокристалах кремнію, вирощених по методу Чохральського, є початкове сировинне завантаження (у стрижнях кремнію, одержаних в процесі водневого відновлення хлорсиланів, міститься  $(1 \dots 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  вуглецю), камери, що порошать деталі графітового оснащення, і газоподібні оксиди, що утворюються в процесі вирощування.

Звичайно величина концентрації вуглецю в монокристалах кремнію, що одержуються методом Чохральського, змінюється в інтервалі  $(2 \dots 7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

*Бестигельна зонна плавка.* Одним з основних методів отримання особочистих монокристалів кремнію є метод вертикальної бестигельної зонної плавки, запропонований Кеск Р.Н. і Golay М.І.Е. в 1953 році. Як основний метод нагріву, найбільшого поширення набув індукційний метод, рис. 4.8. Принцип

вертикальної бестигельної зонної плавки полягає в наступному. На штоку вертикально закріплюють кремнієвий стрижень, на нижньому кінці якого за допомогою індукційного нагрівача створюють краплю розплаву. У цю краплю розплаву вводять кристал, приманки, розміщений на іншому штоку, після чого створюють зону розплаву.



1 – початковий стрижень; 2 – індуктор; 3 – зона розплаву; 4 – частина стрижня, що кристалізується

Рисунок 4.8 – Схема процесу індукційної бестигельної зонної плавки:

Розплав утримується силами поверхневого натягнення і електромагнітним полем індуктора. Зона розплаву проводиться уздовж початкового стрижня кремнію. Зону розплаву створюють у вертикально розташованому стрижні. У цій зоні розплаву розвивається тиск, обумовлений масою розплаву. Цей тиск називається гідростатичним  $P_r$  і визначається рівнянням:

$$P_r = \gamma_{ж} g h,$$

де  $\gamma_{ж}$  – щільність розплавленого кремнію,  $\text{кг/м}^3$ ;  $g$  – прискорення вільного падіння,  $\text{м/с}^2$ ;  $h$  – висота зони розплаву, м.

Зона розплаву буде стійкою (тобто може забезпечувати процес плавки), якщо поверхня розплаву витримує гідростатичний тиск, завдяки достатньо



високому значенню поверхневого натягнення. Тиск, що створюється поверхневим натягненням,  $P_n$ , визначається рівнянням:

$$P_n = \sigma(1/R_1 + 1/R_2),$$

де  $\sigma$  – поверхнєве натягнення на межі расплав–атмосфера усередині камери (для кремнію  $\sigma=0,72$  Н/м при плавці в аргоні);  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси меніска в поперечному і подовжньому перетинах, м.

В усіх точках зони розплаву  $P_n$  повинно бути рівне по величині і протилежно по напрямку тиску  $P_r$  ( $P_r = -P_n$ ). В результаті рішення приведених рівнянь одержано вираз для максимальної висоти зони розплаву в стрижні кремнію:

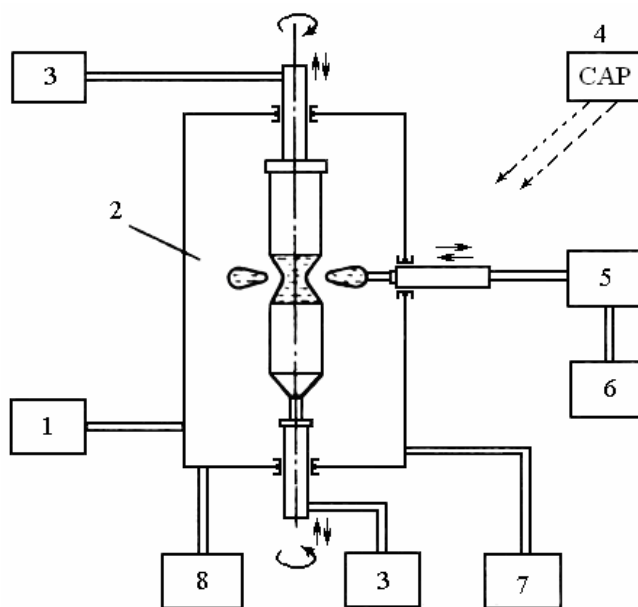
$$h_{\max} = 2,8 \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma \cdot g}} = 2,8 \sqrt{\frac{0,72}{2530 \cdot 9,81}} = 0,015 \text{ м} = 1,5 \text{ см}$$

Таким чином, поверхнєве натягнення на межі расплав–атмосфера аргону забезпечує можливість створення зони расплаву заввишки до 1,5 см при збереженні її стійкості.

Устаткування для індукційної бестигельної зонної плавки - це комплекс складних, тісно взаємозв'язаних механічної, вакуумної, газової, високочастотної і контрольно-вимірювальної систем, рис.4.9.

Механічна система установки забезпечує переміщення і обертання утримувачів плавких стрижнів, а також індуктора. При цьому вузли приводів, що забезпечують задані рухи, повинні забезпечувати високу точність параметрів, як в статичному, так і в динамічному режимах роботи. Окрім цього, механічна система повинна виключати можливість виникнення вібрації, оскільки остання приводить до значного погіршення процесу плавки. Вакуумна система повинна забезпечувати проведення процесу плавки при тиску  $\leq 1,33 \cdot 10^{-3}$  Па. При плавці в газовому середовищі в камері вирощування створюється тиск до  $1,72 \cdot 10^5$  Па і при необхідності забезпечується потік газу в кількості до 50 л/хв. Найбільш важливим

завданням вакуумно-газової системи є забезпечення максимальної чистоти процесу вирощування кристалів.



1 – блок подачі і регулювання потоку газу; 2 – камера; 3 – блок управління приводами; 4 – система автоматичного управління процесом; 5 – високочастотний генератор; 6 – блок управління генератором; 7 – блок водяного охолодження; 8 – вакуумний блок

Рисунок 4.9 – Блок-схема установки бестигельной зонної плавки:

Високочастотна система установки включає силовий блок (блок живлення) і високочастотний генератор, вихідним елементом якого є індуктор. Звичайно використовувані в промисловості генератори працюють в діапазоні частот 1,5...5,3 МГц (основних складових високочастотного струму генератора). Потужність високочастотного генератора, необхідна для проведення плавки, визначається тепловою потужністю, що витрачається на розплавлення стрижнів кремнію певного діаметру, і втратами в електричній схемі генератора. Залежність теплової потужності  $P$  від діаметру стрижня  $D$  наступна, табл. 4.2:

Таблиця 4.2 – Залежність теплової потужності генератора від діаметру стрижня

D, мм	10	20	40	60	80	100	120	140	160
P, кВт	0,3	0,8	2,4	4,7	7,6	11,0	15,0	19,8	24,4

Враховуючи (на основі досвідчених даних), що сумарно для індуктора і системи коливальних контурів к.п.д. 0,25, для оцінки потужності генератора необхідно теплову потужність плавки збільшити в 4 рази.

*Очищення кремнію при бестигельной зонній плавці.* Одним з основних завдань бестигельной зонної плавки є отримання монокристалів кремнію з однорідним розподілом легуючих домішок. Оскільки концентрація легуючих домішок звичайно дуже мала (не більше  $10^{-4}$  %), вельми істотним є отримання стрижнів-заготовок з мінімальним змістом неконтрольованих залишкових домішок. У зв'язку з цим виникає завдання, пов'язане з глибоким очищенням стрижня кремнію перед його керованим легуванням. У основі процесу очищення лежить відмінність в розчинності домішок в твердій і рідкій фазах. В процесі бестигельной зонної плавки очищення походить тільки від фосфору за рахунок процесу сегрегації і випаровування із зони розплаву. Отже, регулюючи зміст фосфору в процесі очищення, можна досягти необхідних значень питомого електричного опору і типу електропровідності. На практиці для досягнення заданого ступеня очищення користуються розробленими емпіричними виразами, заснованими на наступних залежностях:

$$C_{\text{вх}}^{\Phi} = C_{\text{ЭК}} + C_{\text{КД}},$$

$$C_{\text{кін}}^{\Phi} = C_{\text{исх}}^{\Phi} \cdot S^n,$$

$$C_{\text{кін}}^{\Phi} = C_{\text{ЭК}} \pm C_{\text{зад}},$$

де  $C_{\text{вх}}^{\Phi}$  – початкова (початкова) концентрація фосфору в стрижні кремнію,  $C_{\text{кін}}^{\Phi}$  – концентрація фосфору після очищення,  $C_{\text{ЭК}}$  – концентрація бору в стрижні кремнію («рівень по бору»),  $C_{\text{КД}}$  – концентрація фосфору в стрижні кремнію («рівень по донорах»),  $C_{\text{зад}}$  – задане (оговорене задачею очистки) значення концентрації основної легуючої домішки,  $S$  – узагальнений коефіцієнт очищення після одного проходу зони розплаву у вакуумі (враховує сумарне видалення

домішки за рахунок сегрегації і випаровування),  $n$  – кількість проходів зони розплаву.

$$S = 0,6v^{0,5} \exp(-0,1v) + \frac{\ln[52,8/(f \cdot D)]}{1,8v + 5,6},$$

де  $v$  – швидкість переміщення зони розплаву, мм/мін,  $f$  - робоча частота струму індуктора, МГц,  $D$  - діаметр кристала, що переплавляється, мм

На практиці концентрацію електрично активній домішці визначають шляхом вимірювання питомого електричного опору  $\rho$  [ $\rho=1/(e\mu C)$ , де  $e$  – заряд електрона,  $\mu$  - рухливість носіїв заряду]. При отриманні монокристалів **n**-типу електропровідності кількість проходів для досягнення заданого рівня очищення:

$$n_n = \frac{\ln \frac{\rho_{KD} (2,8\rho_{зад} + \rho_{ЕК})}{\rho_{зад} (2,8\rho_{KD} + \rho_{ЕК})}}{\ln S},$$

при отриманні монокристалів **p**-типу електропровідності:

$$n_p = \frac{\ln \frac{2,8\rho_{KD} (\rho_{зад} - \rho_{ЕК})}{\rho_{зад} (2,8\rho_{KD} + \rho_{ЕК})}}{\ln S}$$

де  $\rho_{KD}$ ,  $\rho_{ЕК}$  – рівень по донорах і рівень по бору, відповідно,  $\rho_{зад}$  – рівень заданого (оговореного задачею очистки) питомого електричного опору.

*Вирощування монокристалів.* Вирощування монокристалів бестигельной зонною плавкою складається з наступних стадій: завантаження очищеного стрижня в камеру і установка приманки; розігрівання стрижня, затравки і затравлення; розрощування монокристала до заданого діаметру (конусна частина); вирощування циліндрової частини монокристала; закінчення вирощування монокристала (створення зворотного конуса і розрив зони розплаву). Задана кристалографічна орієнтація забезпечується застосуванням орієнтованих кристалів-затравок. Для зменшення випаровувань із зони розплаву і

утворення гарнісажу вирощування проводять в середовищі захисного газу при атмосферному або надмірному тиску. При виборі захисного газу основними вимогами є ступінь його чистота (для виключення забруднень), величина пробивної напруги (діелектричної проникності) і мінімальна розчинність в рідкому і твердому кремнії. Захисного газу використовують як водень, аргон і суміш водню з аргоном. Існує інформація про застосування аргону з добавкою азоту.

*Легування при бестигельной зонній плавці.* При бестигельной зонній плавці застосовують наступні методи легування: «через підкладку»; твердою лігатурою; легування з газової фази при вирощуванні у вакуумі і в газовому середовищі. При легуванні через підкладку осадження кремнію в процесі водневого відновлення хлорсиланів проводять на пруток–підкладку, що містить задану кількість легуючої домішки (з урахуванням, природно, облягаючого чистого шару). В процесі бестигельной зонної плавки легуюча домішка з прутка–підкладки переходить в зону розплаву і розподіляється за всім обсягом монокристалу. Концентрація легуючої домішки в прутку–підкладці для досягнення заданого рівня домішки у вирощуваному монокристалі визначається із співвідношення:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{d^2}{D^2},$$

де:  $C_1$  і  $C_0$  – задана концентрація домішки в монокристалі і концентрація домішки в прутку–підкладці, ат/см<sup>3</sup>;  $d$  і  $D$  – діаметри прутка–підкладки і полікристалічного стрижня кремнію, одержаного водневим відновленням хлорсиланів, мм.

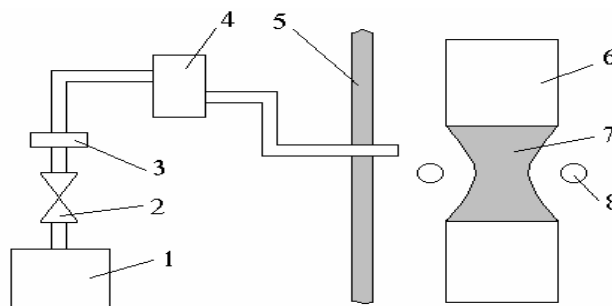
При легуванні бором через пруток–підкладку виходять якнайкращі результати, оскільки в процесі плавки перерозподілу і випаровування бору практично не відбувається. При легуванні фосфором завдання ускладнюється із-за малого коефіцієнта розподілу домішки ( $k_0=0,35$ ) і інтенсивного випаровування фосфору із зони розплаву (при плавці у вакуумі). При легуванні твердою лігатурою навішування чистого легуючого елемента або лігатури (сплав кремнію

з легуючим елементом) спеціальної форми розташовують по довжині початкового стрижня або на початку стрижня. Місце розташування навішування залежить від коефіцієнта сегрегації легуючого елемента. Якщо  $k < 1$ , навішування поміщають в початковій частині стрижня. Цей метод простий і дає задовільні результати, особливо при легуванні домішками з  $k_0 < 0,1$  [наприклад, галієм ( $k_0=0,008$ ) або індієм ( $k_0=0,0004$ )]. Масу навішування  $m$  для отримання необхідної концентрації домішки в монокристалі визначають із співвідношення:

$$m = \frac{M}{N_A} \cdot \frac{C_1}{k_0} \cdot V,$$

де:  $M$  – атомна маса домішки;  $N_A$  – Число Авогадро ( $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$ );  $C_1$  – концентрація домішки, ат/см<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм зони розплаву, см<sup>3</sup>;  $k_0$  – коефіцієнт сегрегації.

При легуванні із газової фази або вирощування у вакуумі потік газу, що містить легуючу речовину, прямує на поверхню зони розплаву (рис.4.10). Для отримання рівномірного розподілу домішки по довжині монокристала необхідно дуже точно витримувати напрям подачі і кількість легуючої, що подається, речовини в зону розплаву. Великий вплив на відтворюваність легування роблять режими вирощування, форма і об'єм камери вирощування. Добрих результатів вдається добитися при розробці і використанні калібрувальних графіків і таблиць індивідуально для кожної установки.

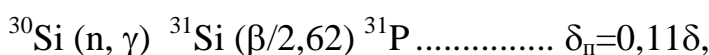


1 – джерело легуючої речовини; 2 – вентиль; 3 – діафрагма; 4 – клапан; 5 – камера вирощування; 6 – початковий кристал; 7 – зона розплаву; 8 – індуктор.

Рисунок 4.10 - Метод легування в газовому середовищі.

Апаратурно метод газового легування при вирощуванні в газовому середовищі оформлений аналогічно легуванню при вирощуванні монокристалів у вакуумі (див. рис.4.10). При вирощуванні в газовому середовищі випаровування легуючого елементу з поверхні зони розплаву значно зменшується, що сприяє точнішому і відтворному легуванню.

*Нейтронно-трансмутаційне легування кремнію.* Традиційними методами легування в процесі бестигельної зонної плавки не вдається одержати в умовах масового виробництва монокристали з радіальною неоднорідністю розподілу питомого електричного опору <5...7 %. Тому особливої уваги заслуговує один з нових напрямів технології отримання однорідних по розподілу фосфору монокристалів кремнію – метод нейтронного легування (НТЛ) трансмутації, запропонований в роботах і заснований на реакції трансмутації (n,  $\gamma$ ) при дії теплових нейтронів ( $E_n=100$  кеВ) на кремній. Для цих цілей використовують дослідницькі атомні реактори або реактори атомних електростанцій, що мають високу щільність і достатню однорідність потоку теплових нейтронів. Для кремнію реакція трансмутації реалізується для всіх його природних ізотопів:  $^{28}\text{Si}$ (92,18 %),  $^{29}\text{Si}$ (4,70 %) і  $^{30}\text{Si}$ (3,12 %) і може бути записана таким чином:



де  $\delta = 10^{-24}$  см<sup>2</sup>;  $\delta_n$  – поперечний перетин реакції; 2,62 – період напіврозпаду ізотопу  $^{31}\text{Si}$ , год.

Як видно, тільки реакція на  $^{30}\text{Si}$  веде до утворення фосфору. Концентрацію  $^{31}\text{Si}$  розраховують із співвідношення

$$N_P = N_{^{30}\text{Si}} \cdot \delta_n \cdot P \cdot t,$$

де  $N_{^{30}\text{Si}}$  – кількість ядер  $^{30}\text{Si}$  в 1 см<sup>3</sup>; P – щільність потоку теплових нейтронів; t – тривалість опромінювання.

Застосування цього способу легування дозволило різко підвищити однорідність розподілу легуючої домішки в радіальному і осьовому напрямках.

Після НТЛ монокристали піддають дезактивації (видаленню шляхом хімічного травлення з поверхні монокристала активних речовин і продуктів розпилювання матеріалу реактора).

В процесі опромінювання кремнію потоком нейтронів разом з фосфором виникає величезне число радіаційних дефектів (звичайно концентрація радіаційних дефектів на 2...3 порядку вище за концентрацію фосфору). Присутність радіаційних дефектів, як правило, небажано, тому їх усувають термічною обробкою. Експериментально встановлено, що термічна обробка при 970...1170 К протягом 2...4 год. повністю усуває радіаційні порушення структури монокристала і забезпечує стабільність його електрофізичних характеристик. Дуже важливим є підтримувати високу стерильність процесу термічної обробки, оскільки домішка, що потрапила на поверхню, дифундує в об'єм монокристала і погіршує його електрофізичні характеристики. Найбільш стабільних результатів добиваються при проведенні термічної обробки у вакуумі в спеціальних кремнієвих контейнерах. Типові відхилення питомого електричного опору для НТЛ монокристалів по торцю складає <3...5%.