

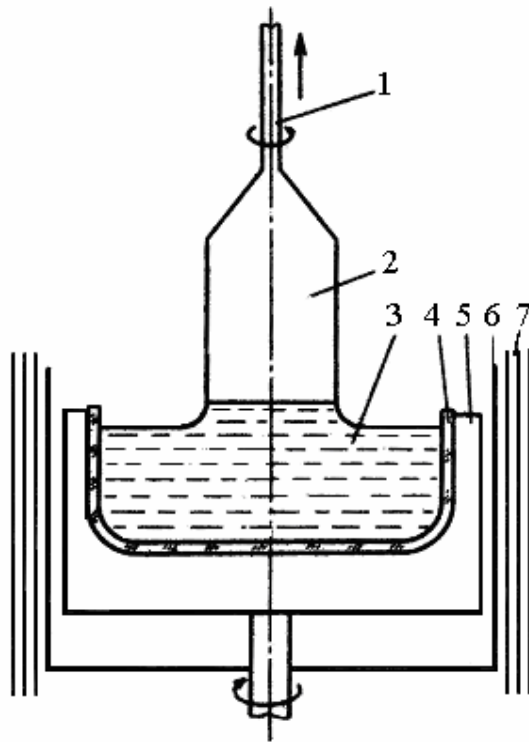
Змістовий модуль 7. Технологія виробництва монокристалічного кремнію.

Тема 7. Технологія виробництва монокристалічного 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.

Метод Чохральського. У промислових умовах вирощування монокристалів кремнію з розплав по методу Чохральського (рис.7.1) 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 7.1 – 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:

$$L \frac{dm}{dt} + k_p A_1 \frac{dT}{dx_1} = k_{TB} A_2 \frac{dT}{dx_2}, \quad (7.1)$$

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 (7.1) 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; ρ_{TB} - щільність кремнію в твердому стані.

Максимальна швидкість вирощування в реальних умовах на 30...50 % менше за теоретичну. Максимальна швидкість вирощування монокристалу 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 монокристалу 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 монокристалу, 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 елементу за об'ємом монокристалів. Теоретично сегрегація легуючого елементу при вирощуванні монокристалів кремнію з розплаву є передумовою отримання їх з нерівномірним розподілом цього елементу за об'ємом. Проте практично, використовуючи ряд технологічних прийомів, вдається виростити монокристали з достатньо однорідним розподілом легуючого елементу. Найважливішим чинником, що належить до фундаментальних, є відмінність розчинності легуючого елементу в твердій і рідкій фазах, в реальних умовах кристалізації визначає ефективним коефіцієнтом розподілу. Його обчислюють за формулою Бартон-Пріма-Сліхтера:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-\frac{v}{D_p}}}, \quad (7.2)$$

де k_0 - рівноважний коефіцієнт розподілу; v - лінійна швидкість кристалізації, см/с; δ - товщина дифузійного шару, см; D_p - коефіцієнт дифузії легуючого елементу в розплаві, см²/с.

Слід зазначити, що не всі допущення, прийняті при виведенні рівняння (7.2), справедливі на практиці. Вираз (7.2) дає наближену, більше якісну характеристику для визначення величини k . Вхідну в нього товщину дифузійного шару можна визначити з емпіричної залежності:

$$\delta = 1,6D_p^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}, \quad (7.2)$$

де ω - частота обертання кристала, с^{-1} ; ν - 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:

$$K_b = \alpha F / (\nu \cdot s), \quad (7.3)$$

де α - коефіцієнт випаровування, $\text{см}/\text{с}$; F - поверхня розплаву, що кристалізується, контактує з газовою фазою, см^2 ; s - площа поперечного перетину кристала, см^2 ; ν - 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 (7.2) і (7.3), головним чином технологічними параметрами процесу. У зв'язку з тим, що величина ефективного коефіцієнта розподілу, яка розрахована за рівнянням, 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, с ; V - початковий

об'єм розплаву, 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 ~ 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

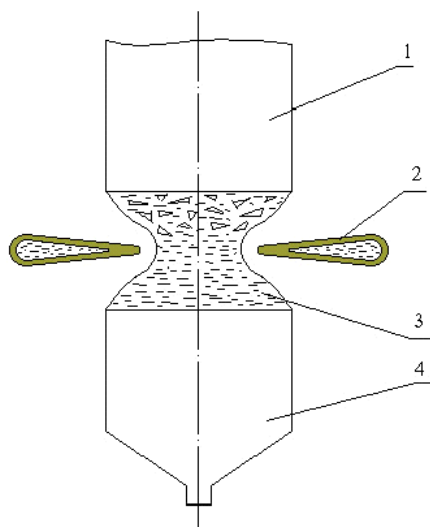
тигля істотно залежить від стану його поверхні, вміст домішок в кварці і інтенсивності перемішування розплаву.

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 ПЕО 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 ПЕО 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. 7.2. 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 7.2 – 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, кг/м^3 ; g – прискорення вільного падіння, 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 σ – 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:

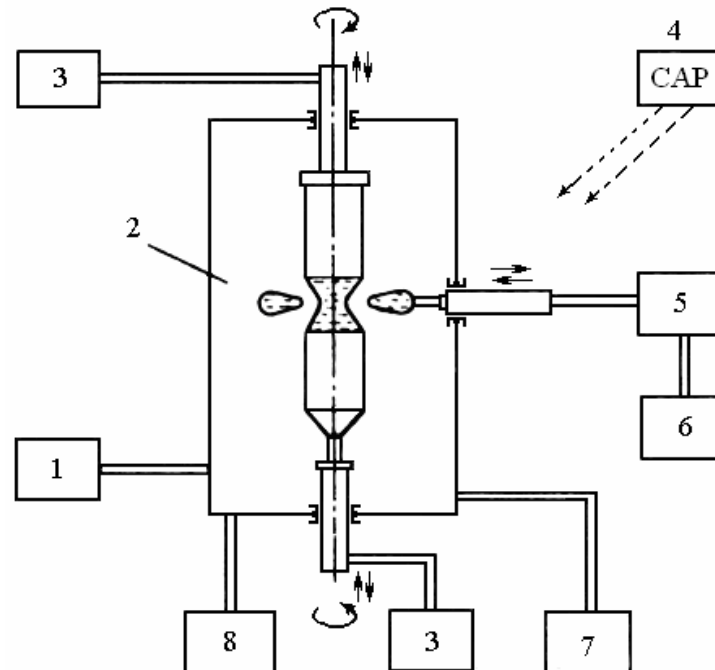
$$h_{\max} = 2,8 \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma \cdot g}} = 2,8 \sqrt{\frac{0,72}{2530 \cdot 9,81}} = 0,015 \text{ м} = 1,5 \text{ см}$$

Таким чином, поверхнєве натягнення на межі расплав–атмосфера аргону забезпечує можливість створення зони розплаву 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.7.3.

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 7.3 – 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. 7.1:

Таблиця 7.1 – 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 ρ [$\rho=1/(\epsilon\mu C)$, де e – заряд електрона, μ - рухливість носіїв заряду]. При отриманні монокристалів **n**-типу електропровідності кількість проходів для досягнення заданого рівня очищення:

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

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

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

де $\rho_{\text{КД}}$, $\rho_{\text{ЕК}}$ – рівень по донорах і рівень по бору, відповідно, $\rho_{\text{зад}}$ – 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 монокристалу; закінчення вирощування монокристалу (створення зворотного конуса і розрив зони розплаву). Задана кристалографічна орієнтація забезпечується застосуванням орієнтованих кристалів-затравок. Для зменшення випаровувань із зони розплаву і утворення гарнисажу 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:

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

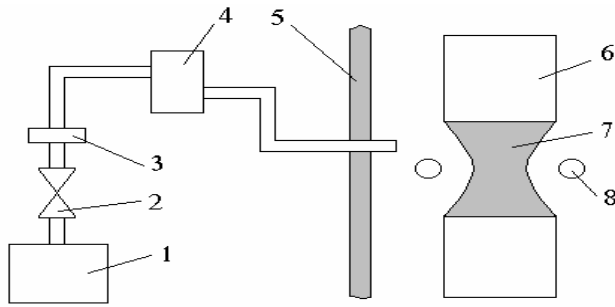
де: C_1 і C_0 – задана концентрація домішки в монокристалі і концентрація домішки в прутку–підкладці, ат/см³; d і D – діаметри прутка–підкладки і полікристалічного стрижня кремнію, одержаного водневим відновленням хлорсиланів, мм.

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/см³; V – об'єм зони розплаву, см³; 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.7.4). 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.

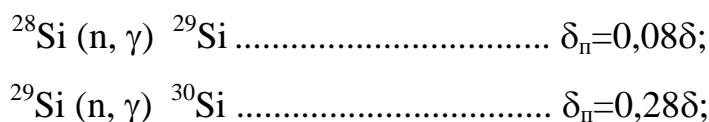


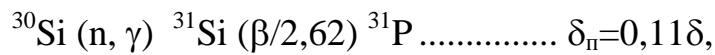
1 – джерело легуючої речовини; 2 – вентиль; 3 – діафрагма; 4 – клапан; 5 – камера вирощування; 6 – початковий кристал; 7 – зона розплаву; 8 – індуктор.

Рисунок 7.4 - Метод легування в газовому середовищі.

Апаратурно метод газового легування при вирощуванні в газовому середовищі оформлений аналогічно легуванню при вирощуванні монокристалів у вакуумі (див. рис.7.4). При вирощуванні в газовому середовищі випаровування легуючого елемента 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 <math><5...7\%</math>. 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, γ) при дії теплових нейтронів ($E_n=100\text{ кеВ}$) 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 $\delta = 10^{-24} \text{ см}^2$; $\delta_{\text{п}}$ – поперечний перетин реакції; 2,62 – період напіврозпаду ізоотопу ^{31}Si , год.

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

$$N_{\text{P}} = N_{^{30}\text{Si}} \cdot \delta_{\text{п}} \cdot P \cdot t,$$

де $N_{^{30}\text{Si}}$ – кількість ядер ^{30}Si в 1 см^3 ; 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%.