

## Krzem monokrystaliczny otrzymywany metodą Czochralskiego o ulepszonych własnościach

### 1. WPROWADZENIE

Monokryształy krzemu Cz są wciąż podstawowym materiałem dla produkcji elementów VLSI i najprawdopodobniej krzem dominować będzie w nadchodzącej erze układów scalonych LSI, VLSI i ULSI (ultra large scale integration).

Analiza parametrów struktur elektronicznych, produkowanych na płytkach krzemowych, wskazuje na ich ścisłą zależność od elektrycznych, strukturalnych, chemicznych i mechanicznych własności krzemu [1]. Dlatego wciąż prowadzone są intensywne badania nad procesami monokryształizacji krzemu w celu poprawy jego własności.

W niniejszej pracy omówiono niektóre osiągnięcia w ulepszaniu krzemu, które umożliwiają z kolei wytwarzanie elementów półprzewodnikowych o własnościach wykazanych w tab. 1 [1].

Tab. 1. Elektroniczne parametry przyrządów testowych

Parametr	Wartość
Prąd upływności tlenku	$< 10^{-12}$ A na 10 V
Rozkład napięcia przebicia	$< 1\%$ uszkodzeń pola elektrycznego $< 5 \times 10^6$ V/cm
Gęstość stanu obszaru rozdziału faz	$< 2 \times 10^{10}$ cm <sup>-2</sup> eV <sup>-1</sup>
Flat-band voltage shift	$< 0,2$ V
Czas życia nośników mniejszościowych	$\sim 300-1000$ $\mu$ s
Kontrola napięcia progowego	rozrzut oporności $< 10\%$

Na świecie wprowadzono już do produkcji układów scalonych monokryształy krzemu o średnicy 150 mm charakteryzujące się wysokim stopniem doskonałości. Przeniesienie światowych osiągnięć jakościowych z materiału o średnicy 76 mm na materiał o średnicach 125 mm i 150 mm jest zagadnieniem trudnym. Wysoko jakościowy materiał musi spełniać szereg podwyższonych wymagań, jeśli chodzi o własności konwencjonalne (niska za-

wartość zanieczyszczeń, jednorodność rozkładu domieszek, perfekcja struktury), jak i własności wynikłe z najnowszych technologii wytwarzania układów VLSI i ULSI lub elementów dyskretnych o ekstremalnych warunkach pracy. Własności te to m.in.: profilowanie własności krzemu przez domieszkowanie tlenem, długie czasy procesów wytrąceniowych, wysoka termostabilność własności fizyko-elektrycznych, zachowanie perfekcji struktury w procesach obróbek termicznych, płaskość i czystość powierzchni płytek.

W ITME powstała w bieżącym roku seria modelowa monokryształów  $\varnothing$  150 mm o parametrach zbliżonych do norm światowych [2].

Opracowano też technologię i wykonano serię płytek  $\varnothing$  100 i 125 mm o parametrach zbliżonych do wymaganych na VLSI [3]. Własności strukturalne, jakich wymaga się dla płytek o dużej średnicy zebrano w tab. 2.

Tab. 2. Wymagania strukturalne [7, 1]

Perfekcja strukturalna płytki	- brak wykrywalności defektów metodą rentgenowską (dla płytek bez geteru)
Gęstość błędów ułożenia	- według wymagań odbiorcy, aktualny stan technologii światowej pozwala otrzymywać materiał o parametrach: $< 100/\text{cm}^2$ dla typu p $< 500/\text{cm}^2$ dla typu n (po procesie obróbki termicznej)
Zdolność do geterowania wewnętrznego	- ocena testowa szybkości wydzielenia tlenowych - różnica w zawartości tlenu międzywęzłowego po testach termicznych $< 1$ ppma
Jednorodność płytek	- powtarzalność w płytce, pomiędzy płytkami i pomiędzy kryształami
Warstwa epitaksjalna (zalecenia dla obwodów CMOS i wybranych NMOS)	- oporność i grubość określana przez klienta $< 3$ OISF/cm <sup>2</sup>

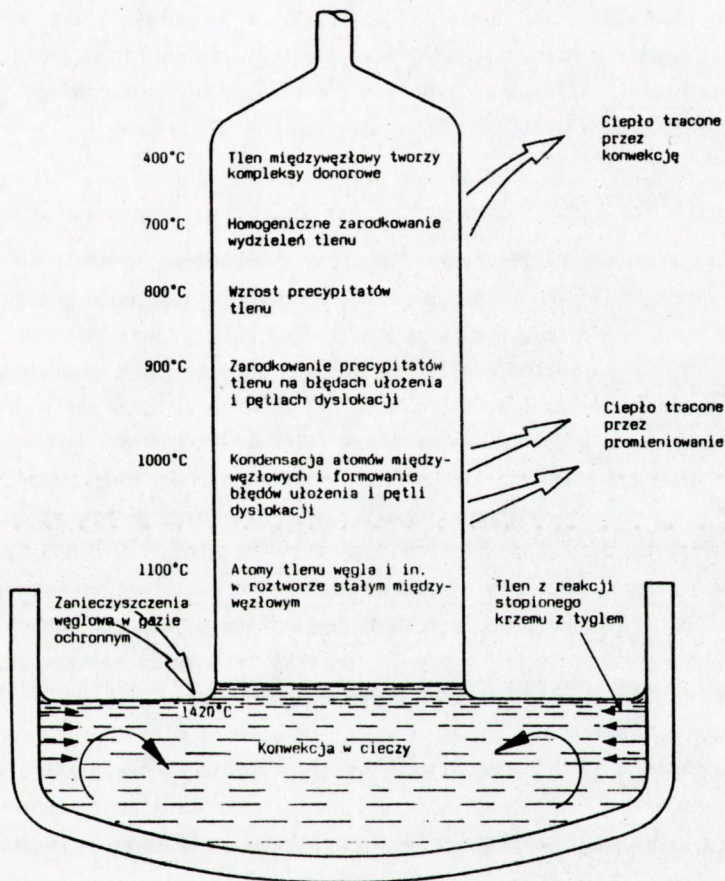
## 2. WPLYW TECHNOLOGII WYTWARZANIA NA WŁASNOŚCI KRZEMU

Ideałem, do którego dążą wytwórcy monokryształów i płytek krzemowych, jest powtarzalność ich własności. Powtarzalność taka byłaby gwarancją trwałej charakterystyki przyrządów półprzewodnikowych, oczywiście w przypadku doskonałej technologii wytwarzania przyrządów.

Mimo bardzo znacznych osiągnięć na tym polu całkowita powtarzalność własności płytek jest niemożliwa ze względu na pochodzenie ich z różnych miejsc kryształu, a także niedoskonałe warunki obróbki płytek. Przykładowo, przepływ ciepła w czasie procesu krystalizacji następuje głównie poprzez front krystalizacji wzdłuż kryształu i ciepło to inicjuje różne reakcje defektów w kryształach. Schemat tych reakcji zobrazowano na rys. 1.

Wniosek z powyższych rozważań jest taki, że zabiegi o perfekcję płytki krzemowej rozpoczynać należy już na etapie wzrostu monokryształu.

Bardzo ważnym parametrem, który kształtuje środowisko cieplne kryształu, a tym samym wpływa na kształt frontu krystalizacji, koncentrację i rozkład wbudowywanych defektów punktowych, jak również na naprężenia w kryształach, jest charakterystyka strefy grzejnej w urządzeniu do monokrysztalizacji. Również wszystkie wymienione poniżej parametry technologiczne monokrysztalizacji decydują o osiąganiu pożądanych własności kryształu. Są to: średnica i długość kryształu, wielkość wsadu, średnica tygla, a w szczególności jej stosunek do średnicy kryształu, stosunek powierzchni swobodnej cieczy w tyglu do wysokości słupa cieczy, wzajemna relacja i wielkość obrotów kryształu i tygla, prędkość wzrostu, rodzaj zasilania systemów grzania prądem stałym lub zmiennym.



Rys. 1. Zanieczyszczenia tlenem i węglem wchodzi do cieczy i są rozprawdane przez prądy konwekcyjne. Ciepło, które jest transportowane od frontu krystalizacji wzdłuż kryształu, aktywuje różne reakcje defektów i powstawanie defektów

Poza wymienionymi, także parametry dalszych obróbek termicznych oraz czystość linii technologicznych wytwarzania elementów półprzewodnikowych decydują o własnościach struktury krzemu. Ponadto szczegółowe parametry technologiczne i konstrukcyjne danego układu scalonego wpływają na własności krzemu. Aktualnie, firmy-wytwórcy monokryształów

lub płytek różnicują procesy wytwórcze zależnie od przebiegu termicznego procesu u odbiorcy-producenta. W ten sposób powstają asortymenty krzemu, optymalnie dostosowane do wymagań odbiorcy.

Ulepszenie jakościowe materiału polega na odpowiednim sterowaniu parametrami technologicznymi wyżej wymienionymi, np. odpowiednie modelowanie strefy grzejnej czy stopniowy wzrost obrotów tygla w trakcie procesu [4], jak też na poszukiwaniu i badaniu nowych metod krystalizacji, np. monokrystalizacja w polu magnetycznym MCz [5], czy ciągle zasilanie ciekłym krzemem CLF. Trwają poszukiwania i badania nowych lub ulepszonych materiałów używanych w procesach monokrystalizacji krzemu, np. nowe odmiany grafitu lub nowe materiały tyglowe. Stosuje się już praktycznie automatyzację i komputeryzację procesu krystalizacji, co pozwala sterować zawartością i zachowaniem się domieszek oraz defektów w kryształach. Prowadzi się również badania przemian w materiale po procesie krystalizacji, np. pod wpływem domieszkowania neutronowego [6] i stosuje się nowe rodzaje obróbek termicznych np. geterowanie wewnętrzne [7].

### 3. KRZEM Z REGULOWANĄ ZAWARTOŚCIĄ TLENU

Tlen w krzemie monokrystalicznym był domieszką szkodliwą, dopóki nie opracowano technologii wykorzystujących rolę wydzielní tlenowych w tworzeniu geteru wewnętrznego dla zanieczyszczeń metalicznych i mikrodefektów. Wymaga to koncentracji tlenu wzdłuż kryształu na określonym poziomie oraz jednolitego jego rozkładu radialnego. W procesach niekontrolowanych pod kątem zawartości tlenu ilość jego zawiera się w granicach  $5-20 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>.

Głównym źródłem tlenu w metodzie Cz jest tygiel kwarcowy. Rozpuszczony w ciekłym krzemie tlen, wskutek konwekcji termicznej i dyfuzji, wnika do kryształu, gdzie zajmuje pozycje między-węzłowe w sieci i znajduje się w stanie przesylenia. W trakcie obróbek termicznych przy wytwarzaniu elementów półprzewodnikowych tlen wytrąca się w postaci wydzielní SiO<sub>2</sub> (zjawisko zwane precypitacją), które są źródłem takich defektów, jak np. pętle dyslokacyjne czy błędy ułożenia. Defekty te, gdy są elektrycznie aktywne, wpływają na charakterystyki przyrządów półprzewodnikowych.

W standardowej metodzie Czochralskiego zasadniczym problemem jest wysoka koncentracja tlenu w początkowej części kryształu i statystycznie niepowtarzalna wielkość tej koncentracji. Problem stanowią też rozrzuty radialne koncentracji tlenu w kryształach, które pochodzą głównie od niestabilności przepływów konwekcyjnych w stopionym krzemie przy froncie krystalizacji.

Jednolity rozkład osiowy i radialny tlenu na założonym poziomie osiąga się w świecie, w ramach konwencjonalnych technologii, sterując odpowiednio następującymi parametrami procesu:

- wielkość i wzajemna relacja obrotów tygla i kryształu,
- stosunek średnic tygla i kryształu,
- pozycja tygla ze stopionym krzemem,
- przepływ i ciśnienie gazu ochronnego,
- konstrukcja układu grzewczego.

Dla poprawy rozrzutu radialnego domieszek w kryształach ideałem byłoby osiągnięcie laminarnego przepływu przy froncie krystalizacji, przy równomiernej grubości warstewki granicznej. Niemożliwe jest jednak osiągnięcie takiego przepływu sterując parametrami wzrostu w konwencjonalnej metodzie Czochralskiego. Obiecująco zapowiada się wykorzystanie pola magnetycznego do tego celu [8, 10].

Powszechnie stosuje się, dla uzyskania optymalnego rozkładu zarówno radialnego jak i osiowego, obroty tygla zwiększające się od kilku do kilkunastu w trakcie procesu i przeciwne do obrotów kryształu, które powinny być stałe i przewyższać znacznie obroty tygla [4, 9].

Wielkość obrotów kryształu nie może być jednak zbyt wysoka, jako że ogranicza ją zarówno konstrukcja urządzenia, jak i fakt nadmiernego wzrostu koncentracji tlenu. Przy zbyt wysokich obrotach ciecz wzbogacona w tlen wymiatana jest przez silny strumień konwekcji wymuszonej od dna tygla do czoła rosnącego kryształu [15].

Opracowana w ITME technologia wytwarzania monokryształów o średnicy 100 i 125 mm na płytki krzemowe o podwyższonej jakości, przeznaczone na mikroprocesory i elementy CMOS, pozwala otrzymywać monokryształy, w których rozkład radialny zawartości tlenu jest poniżej 6%, co jest zgodne z normami światowymi (ASTM 951) [3].

#### 4. KRZEM O PODWYŻSZONEJ JAKOŚCI - MATERIAŁ PRZYSTOSOWANY DO GETEROWANIA WEWNĘTRZNEGO

Geterowanie wewnętrzne jest procesem, który możliwy jest dzięki obecności tlenu w monokryształach. Przed procesem geterowania niezbędne jest stosowanie odpowiedniej obróbki termicznej w celu uzyskania przypowierzchniowej "czystej" (beztlenowej) warstwy. Możliwe jest to wskutek wydyfundowania tlenu z obszaru przypowierzchniowego. Warstwa ta musi być głębsza niż najgłębsze złącze p-n włącznie z obszarem ładunku zubożonego, otaczającego to złącze. Szczegółowe wymagania co do materiału, w którym realizować się będzie geterowanie wewnętrzne, zależą od parametrów projektowanych układów scalonych.

Proces wytworzenia geteru wewnętrznego składa się z następujących etapów:

- wydyfundowanie tlenu z powierzchni płytki,
- proces wytrącania się tlenu - precypitacja (wewnątrz płytki),
- generacja defektów (wewnątrz płytki),
- dyfuzja zanieczyszczeń do defektów stanowiących pułapki dla zanieczyszczeń.

Zjawiska wydyfundowania tlenu oraz precypitacji zachodzą jednocześnie i są konkurencyjne względem siebie. Dlatego w materiale, w którym precypitacja zachodzi szybko, nie można osiągnąć głębokiej warstwy zubożonej w tlen i odwrotnie, gdy proces precypitacji jest powolny, to głębokość warstwy zubożonej jest duża.

O szybkości precypitacji i ilości wydzielonego tlenu, które są miarą przydatności materiału dla potrzeb procesu geterowania wewnętrznego, decydują:

- 1) wyjściowa koncentracja tlenu w kryształach - im jest wyższa tym większe stężenie roztworu stałego przesyconego i szybciej ulega on rozpadowi;
- 2) koncentracja węgla - węgiel najprawdopodobniej wpływa na tworzenie zarodków dla wydzielającego się tlenu i w ten sposób przyspiesza precypitację. Dlatego należy ograniczać koncentrację węgla. Dla układów VLSI wymagany jest poziom węgla  $< 5 \times 10^{-16}$  at/cm<sup>3</sup> (katalogi f-my WACKER, MONSANTO itp.);

Dla poprawy rozrzutu radialnego domieszek w kryształach ideałem byłoby osiągnięcie laminarnego przepływu przy froncie krystalizacji, przy równomiernej grubości warstewki granicznej. Niemożliwe jest jednak osiągnięcie takiego przepływu sterując parametrami wzrostu w konwencjonalnej metodzie Czochralskiego. Obiecująco zapowiada się wykorzystanie pola magnetycznego do tego celu [8, 10].

Powszechnie stosuje się, dla uzyskania optymalnego rozkładu zarówno radialnego jak i osiowego, obroty tygla zwiększające się od kilku do kilkunastu w trakcie procesu i przeciwne do obrotów kryształu, które powinny być stałe i przewyższać znacznie obroty tygla [4, 9].

Wielkość obrotów kryształu nie może być jednak zbyt wysoka, jako że ogranicza ją zarówno konstrukcja urządzenia, jak i fakt nadmiernego wzrostu koncentracji tlenu. Przy zbyt wysokich obrotach ciecz wzbogacona w tlen wymiatana jest przez silny strumień konwekcji wymuszonej od dna tygla do czoła rosnącego kryształu [15].

Opracowana w ITME technologia wytwarzania monokryształów o średnicy 100 i 125 mm na płytki krzemowe o podwyższonej jakości, przeznaczone na mikroprocesory i elementy CMOS, pozwala otrzymywać monokryształy, w których rozkład radialny zawartości tlenu jest poniżej 6%, co jest zgodne z normami światowymi (ASTM 951) [3].

#### 4. KRZEM O PODWYŻSZONEJ JAKOŚCI - MATERIAŁ PRZYSTOSOWANY DO GETEROWANIA WEWNĘTRZNEGO

Geterowanie wewnętrzne jest procesem, który możliwy jest dzięki obecności tlenu w monokryształach. Przed procesem geterowania niezbędne jest stosowanie odpowiedniej obróbki termicznej w celu uzyskania przypowierzchniowej "czystej" (beztlenowej) warstwy. Możliwe jest to wskutek wydyfundowania tlenu z obszaru przypowierzchniowego. Warstwa ta musi być głębsza niż najgłębsze złącze p-n włącznie z obszarem ładunku zubożonego, otaczającego to złącze. Szczegółowe wymagania co do materiału, w którym realizować się będzie geterowanie wewnętrzne, zależą od parametrów projektowanych układów scalonych.

Proces wytworzenia geteru wewnętrznego składa się z następujących etapów:

- wydyfundowanie tlenu z powierzchni płytki,
- proces wytrącania się tlenu - precypitacja (wewnątrz płytki),
- generacja defektów (wewnątrz płytki),
- dyfuzja zanieczyszczeń do defektów stanowiących pułapki dla zanieczyszczeń.

Zjawiska wydyfundowania tlenu oraz precypitacji zachodzą jednocześnie i są konkurencyjne względem siebie. Dlatego w materiale, w którym precypitacja zachodzi szybko, nie można osiągnąć głębokiej warstwy zubożonej w tlen i odwrotnie, gdy proces precypitacji jest powolny, to głębokość warstwy zubożonej jest duża.

O szybkości precypitacji i ilości wydzielonego tlenu, które są miarą przydatności materiału dla potrzeb procesu geterowania wewnętrznego, decydują:

- 1) wyjściowa koncentracja tlenu w kryształach - im jest wyższa tym większe stężenie roztworu stałego przesyconego i szybciej ulega on rozpadowi;
- 2) koncentracja węgla - węgiel najprawdopodobniej wpływa na tworzenie zarodków dla wydzielającego się tlenu i w ten sposób przyspiesza precypitację. Dlatego należy ograniczać koncentrację węgla. Dla układów VLSI wymagany jest poziom węgla  $< 5 \times 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> (katalogi f-my WACKER, MONSANTO itp.);

3) defekty strukturalne - stanowią zarodki dla wydzielającego się tlenu, a więc również przyspieszają proces precypitacji.

Materiał o tej samej wyjściowej koncentracji tlenu międzywęzłowego może precypitować szybciej lub wolniej oraz różnić się ilością wytrąconego tlenu. Decyduje o tym gęstość zarodków w materiale. Są to zarodki głównie homogenne, powstałe w wyniku przesycenia krzemu tlenem, ale także zarodki heterogenne, których powstawanie wiąże się najprawdopodobniej z czynnikami 2) i 3) wymienionymi powyżej. Dlatego niskotemperaturowe obróbki termiczne, w których zachodzi zarodkowanie, mają wpływ na własności precypitacyjne materiału.

Proces utleniania w temperaturze 1000-1050°C stanowi czasami jeden z pierwszych etapów wytwarzania elementów oraz w tym zakresie temperatur proces wytrącania tlenu zachodzi najszybciej. Takie 24-godzinne wygrzewanie w wilgotnym tlenie stosuje się jako test na zdolność materiału wyjściowego do wytrącania się tlenu. Ilość wytrąconego tlenu i wyznaczana na tej podstawie szybkość precypitacji oraz stosowany równolegle pomiar gęstości defektów są wykładnikiem jakości materiału dla procesu geterowania wewnętrznego.

Uważa się, że materiał jest tym lepszy, im ilość wydzielonego tlenu  $C_{O_2}$  jest mniejsza.

Przeprowadzone w ITME badania [12] rozpadu roztworu stałego tlenu w krzemie, otrzymanym ulepszoną technologią, wykazały, że ilość wydzielonego tlenu w teście termicznym jest < 1ppma, co świadczy o dobrej jakości tego materiału. Szczególnie wyraźnie w badaniach tych uwidoczniono wpływ zawartości węgla w kryształach na ilość wydzielonego tlenu. Materiał o zwiększonej zawartości węgla wykazywał mniejszą odporność na wytwarzanie się precypitatów. Przykładowo, ilość wydzielonego tlenu wynosiła 0,87 ppm w kryształach, gdzie koncentracja węgla była  $4 \times 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> oraz 2,5 ppm dla koncentracji węgla -  $9,8 \times 10^{16}$  at/cm<sup>3</sup>.

W ITME przeprowadzono nowatorskie badania [13] dla znalezienia optymalnego procesu termicznego zarodkowania, który pozwoliłby na wytrącenie maksymalnej ilości tlenu międzywęzłowego bez względu na koncentrację jego w materiale wyjściowym. Warunkiem było wytworzenie dużej gęstości zarodków. Cel osiągnięto stosując gradientowy proces zarodkowania. Stopniowe narastanie temperatury w tym procesie powoduje, że wystarcza wychwylenie pojedynczych atomów tlenu, aby zarodki osiągnęły promień krytyczny odpowiedni dla temperatury wygrzewania, tj. 1050°C.

Jednocześnie w badanym materiale osiągnięto dużą jednorodność rozkładu gęstości mikrodefektów, co stanowi dowód na to, że odpowiednio dobrany proces zarodkowania ujednolici materiał, tzn. ogranicza znacznie wpływ historii termicznej kryształu oraz wpływ koncentracji tlenu na proces wytrącania się tlenu.

Stosowanie procesu gradientowego zarodkowania stwarza możliwości znacznego skrócenia procesu zarodkowania, co daje efekty ekonomiczne, a duża gęstość wytworzonych defektów sugeruje wytworzenie geteru o większej pojemności.

## 5. OSIĄGANIE OBNIŻONEJ GĘSTOŚCI DEFECTÓW W KRZEMIE

Rys. 1 obrazuje wpływ historii termicznej kryształu na tworzenie się defektów w monokryształach w czasie jego studzenia. Rozkład defektów ma z reguły charakter pasmowy,

tzn. obecne są pasma o zwiększonej i zmniejszonej gęstości defektów. Pasma te zwane są pasmami wzrostu i są następstwem zaburzeń wzrostu kryształu na skutek wahań temperatury.

Badania prowadzone za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej i topografii rentgenowskiej zazwyczaj nie ujawniają tych defektów w materiale wyjściowym. Występują one jednak jako defekty utajone. W czasie procesów wytwórczych układów scalonych ich obecność pośrednio przyczynia się do generacji innych, już znacznie większych defektów w postaci wytrąceń tlenowych, błędów ułożenia, pętli dyslokacyjnych czy też płytkich jamek trawienia (tzw. S-pits) będących najczęściej kompleksami precypitacyjno-dyslokacyjnymi.

Gęstość błędów ułożenia w objętości kryształu (BSF- bulk stacking faults) tworzących się w procesach testowych obróbek termicznych może być właśnie pośrednim parametrem mówiącym o obecności tych utajonych defektów, czyli służącym ocenie jakości kryształu (tab. 2). Tworzenie się defektów BSF jest procesem wtórnym względem procesu wytrącania się tlenu. W czasie wzrostu wytrąceń tlenowych do sieci krzemu emitowana jest duża ilość atomów międzywęzłowych krzemu. Atomy te są z kolei łatwo ściągane przez pola naprężeń istniejące wokół zaburzeń sieciowych będących w tym przypadku zarodkami dla tworzenia się objętościowych błędów ułożenia (BSF). Proces wytrącania się tlenu oraz towarzyszący mu proces tworzenia się BSF w czasie testu termicznego są uwarunkowane historią termiczną kryształu w procesie jego wzrostu. Są więc odzwierciedleniem jakości wytwarzanego kryształu i w tym sensie mogą służyć do porównywania między sobą procesów technologicznych wzrostu kryształu.

Obniżenie gęstości tych defektów w objętości materiału osiąga się głównie przez obniżenie koncentracji tlenu, przy czym graniczną wartością poniżej której obserwuje się wyraźny spadek gęstości tych defektów jest koncentracja tlenu  $\sim 9 \times 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup>. W materiale wyjściowym o koncentracji tlenu poniżej  $9 \times 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> wyraźnie spada zdolność materiału do wytrącania tlenu, a tym samym mniejsza ilość atomów Si emitowana jest do sieci kryształu od wzrastających wydzieleni a ilość zarodków dla tworzenia się BSF jest mniejsza. Tę własność materiału określa się parametrem ilości wytrąconego tlenu w teście termicznym lub związanym z nim parametrem zwanym czasem nukleacji.

Oprócz gęstości objętościowych błędów ułożenia, która charakteryzuje materiał wyjściowy, jakim jest monokryształ i uzależniona jest od technologii jego wytwarzania, bada się też gęstość powierzchniowych błędów ułożenia (OISF-oxygen induced stacking faults). Parametr ten służy do oceny struktury powierzchni płytki pod względem jej przydatności do wytwarzania układów scalonych. Chociaż proces generacji tych defektów nie jest dokładnie znany, to wiadomo z doświadczeń, że ważnym czynnikiem prowadzącym do ich powstawania jest jakość powierzchni. Obróbka powierzchni płytek wprowadza zarówno uszkodzenia powierzchni jak i zanieczyszczenia. Stanowią one zarodki dla OISF tworzących się w procesach utleniania termicznego przy wytwarzaniu elementów półprzewodnikowych.

W pracy [3] wykazano, że proces obróbki płytek polerowanych wprowadzać może uszkodzenia powierzchni płytek, na których generują się w trakcie termicznego utleniania defekty typu OISF (fot. 2).

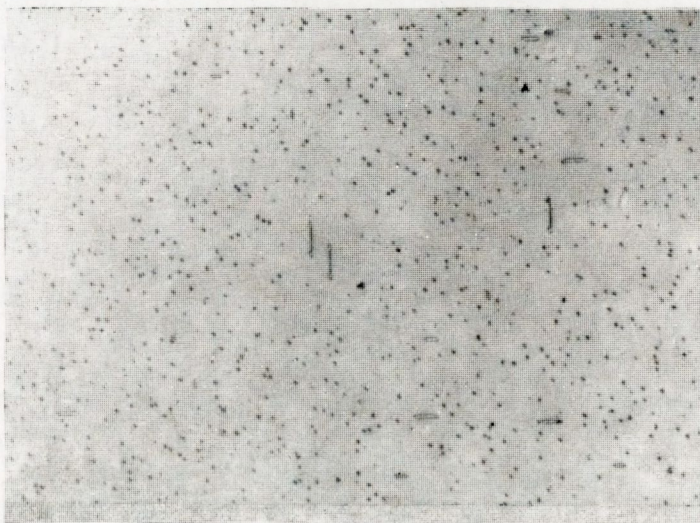




Fot. 2. Obraz defektów OISF na powierzchni płytki po obróbce termicznej w 1150°C w ciągu 4 h (po selektywnym trawieniu w mieszanke "Sirtl"). Pow. 50x



Fot. 3. Pojedyncze defekty typu BSF w płytce po zdjęciu warstwy o grubości 0,6 mm w roztworze MT3 (po selektywnym trawieniu w "Sirtl"). Pow. 50x



Fot. 4. Obraz defektów typu haze na powierzchni płytki. Widoczne pojedyncze defekty typu OISF (po selektywnym trawieniu w mieszance "Sirtl"). Pow. 50x

Usunięcie odpowiednio grubej warstewki z powierzchni płytki przez strawienie dawało w efekcie powierzchnię bez widocznych OISF, a tylko pojedyncze defekty typu objętościowego (BSF) (fot. 3). Zatem prawdopodobnie obniżenie gęstości defektów na powierzchni płytek wiąże się z doskonaleniem procesu polerowania. Pozwala to uniknąć uszkodzeń typu mechanicznego, często jednak nie usuwa zanieczyszczeń typu metalicznego. W tym przypadku pomocne w eliminacji zarodków OISF jest stosowanie geterowania zewnętrznego. Uszkodzenie mechaniczne biernej strony płytki wytwarza pole naprężeń ściągające zanieczyszczenia metaliczne i w ten sposób eliminuje się ten typ zarodków.

Przeprowadzone próby oceny gęstości defektów OISF na płytkach poddanych polerowaniu po szlifowaniu, z pominięciem operacji trawienia (symulacja geterowania zewnętrznego) dały najlepsze rezultaty. Należy jednak brać pod uwagę, że wraz ze wzrostem średnicy płytki rośnie jej grubość, a więc maleje efektywność procesu geterowania zewnętrznego.

Opracowana w ITME technologia wytwarzania płytek o podwyższonej jakości [3] pozwala osiągać gęstość defektów w płytkach porównywalną z wymaganiami dla wyrobów VLSI (p. tab. 2).

Zanieczyszczenia metaliczne na powierzchni są również źródłem innego rodzaju defektów tzw. defektów "haze" [14]. Są to defekty, które w procesie selektywnego trawienia ujawniają się w postaci płytkich jamek trawienia gęsto i równomiernie rozłożonych na powierzchni płytki (fot. 4) dających przy wizualnej obserwacji złudzenie mgiełki. Zanieczyszczenia metaliczne wywołujące te defekty mogą być obecne zarówno w wytwarzanym materiale, jak też być wprowadzane w procesie obróbki mechanicznej lub procesu termicznego. Stąd ocena gęstości tych defektów pod kątem jakości samego monokryształu jest wielce kontrowersyjna.

Cechą charakterystyczną defektów haze jest ich wysoka ruchliwość, czułość na pola naprężeń. Tak więc stosowanie geteru zewnętrznego jest siłą ściągającą te defekty. Należy podkreślić, że opisane własności defektów typu haze są na tyle nieścisle, że w istocie nie dyfundują same defekty ale zanieczyszczenia metaliczne, które są źródłem tych defektów. Tutaj oceną jakości płytki jest więc raczej ocena jej zdolności do geterowania defektów haze. Jakość płytki uznaje się za dobrą, jeśli gęstość tych defektów nie przekracza  $10^2$ - $10^4/\text{cm}^2$ .

## 6. PODSUMOWANIE

Artykuł zawiera szereg informacji o pracach technologicznych i badawczych prowadzonych ostatnio w ITME nad uzyskiem krzemu monokrystalicznego o ulepszonych własnościach.

Szczególną uwagę zwrócono na nowe, dotychczas nie specyfikowane, własności takie, jak obniżone gradienty radialne i osiowe koncentracji tlenu, poprawione własności strukturalne czy własności geterujące materiału. Na tle światowych kierunków badań i wymagań dla krzemu przeznaczonego na układy scalone VLSI przedstawiono informacje o wykonanych w ITME pracach i uzyskanych rezultatach dla materiału o średnicach  $\phi$  100-150 mm.

Dla użytkownika płytek krzemowych, oprócz własności charakteryzujących materiał w objętości, z których niektóre omawia niniejsza publikacja, istotne są również własności geometrii, struktury i czystości powierzchni. Relacji z tego zakresu prac badaw-

czych opracowanie niniejsze nie obejmuje. Są one tylko wzmiankowane.

Aktualnie uzyskano płytki krzemowe w szeregu asortymentach o średnicach  $\phi$  100 i 125 mm, o własnościach wymaganych od materiału przeznaczonego na układy scalone VLSI. Prace nad płytkami  $\phi$  150 mm są obecnie w toku.

#### LITERATURA

- [1] Huff H.R., Shimura F.: Solid State Technology, March 1985, 103
- [2] Nowak R., Anzorge M., Bukowski A., Grzejszczyk W., Zabierowski P., Szczygieł J.: Spraw. wewn. "Opracowanie serii modelowej monokryształów krzemu  $\phi$  150 mm", czerwiec 1989 r.
- [3] Piątkowski B., Tkaczuk A., Czerwińska A. i inni: Spraw. wewn. "Doskonalenie technologii płytek o średnicach 100-150 mm", wrzesień 1989 r.
- [4] Nowak R., Bukowski A., Grzejszczyk W.: Spraw. wewn. "Opracowanie metody otrzymywania monokryształów krzemu metodą Cz o średnicy 76 i 100 mm o zmniejszonej zawartości węgla i regulowanej zawartości tlenu. Badanie procesów monokryształizacji i własności kryształów", listopad 1986 r.
- [5] Grzejszczyk W.: "Aktualny stan wiedzy o wpływie pola magnetycznego na proces monokryształizacji krzemu metodą Cz". Materiały Elektroniczne Nr 1/69/90
- [6] Więckowski L., Bukowski A.: Spraw. wewn. "Doskonalenie i opracowanie nowych asortymentów krzemu naświetlanego neutronowo", wrzesień 1989 r.
- [7] Gładysz M., Surma B.: Opracowanie metody w zadaniu "Badanie zjawisk geterowania wewnętrzne", 1986 r. ITME
- [8] Grzejszczyk W., Zabierowski P., Nowak R., Bukowski A.: Opracowanie technologii otrzymywania monokryształów krzemu metodą Cz z użyciem pola magnetycznego. Założenia techniczne, uruchomienie aparatury. 1988 r. ITME
- [9] Frederick R.A.: United States Patent 4, 436, 577, Mar. 13, 1984, Method of regulating concentration and distribution of oxygen in Czochralski grown silicon
- [10] Zabierowski P., Nowak R., Bukowski A., Grzejszczyk W.: Badania i opracowanie metody otrzymywania monokryształów krzemu z użyciem pola magnetycznego. 1989 r. ITME
- [11] Bukowski A. i inni: Sposób otrzymywania monokryształów krzemu - ITME-GIREDMET, Pat. Nr 1019869
- [12] Nowak R., Bukowski A. i inni: Opracowanie technologii otrzymywania monokryształów i płytek krzemowych o średnicy 125 mm. Opracowanie serii modelowej, listopad 1988 r., ITME
- [13] Surma B., Gładysz M. i inni: Badania i identyfikacja kompleksów oraz mikrodefektów tworzących się w krzemie po obróbkach termicznych wskutek obecności tlenu i węgla, listopad 1988 r. ITME
- [14] Stacy W.T., Allison D.F., Wu T.C.: J. Electrochem. Soc., 1982, V. 129, 5, 1128
- [15] Ohwa M., Higuchi T., Toji E., Watanabe M.: Growth of large diameter silicon single crystal under horizontal or vertical magnetic field, Materiały z Toshiba Research and Development Center, Toshiba Ceramics Co., Ltd., Japan