

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

MONOKRYSTAŁY KRZEMU
- ICH WŁASNOŚCI ORAZ METODY
I URZĄDZENIA DO ICH WYTWARZANIA

1974

Nr 3

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew

Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

Redaktorzy działowi:

Jan Bekisz

Bohdan Ciszewski

Zenon Horubała

Andrzej Hrubon

Czesław Jaworski

Edward Szabelski

Władysław Włosiński

Sekretarz Redakcji: Ewa Brojan

Adres Redakcji:

Warszawa, ul. Konstruktorska 6, tel. 43-74-61

Do użytku służbowego

WPM "WEMA", Warszawa 1974. Wydanie I. Format B5. Nakład 100+60 egz. Ark. wyd.1,17. Ark. druk. 2/A. Papier offsetowy III klasy 80 g B1. Symbol: 1648/74

OSRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

mgr inż. WITOLD JESKE

MONOKRYSTAŁY KRZEMU – ICH WŁASNOŚCI ORAZ METODY
I URZĄDZENIA DO ICH WYTWARZANIA

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego "WEMA"

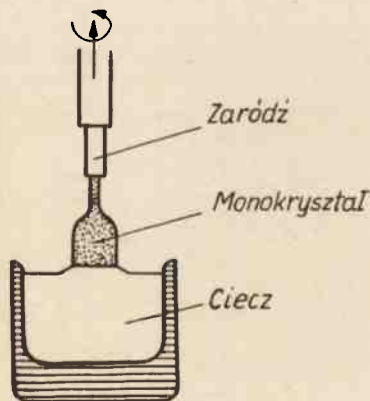
SPIS TREŚCI

1. Wstęp	3
2. Monokryształy krzemu	4
2.1. Własności obecnie produkowanych monokryształów krzemu	4
2.2. Niedoskonałości strukturalne w monokryształach krzemu	5
2.3. Zanieczyszczenia w monokryształach krzemu	7
2.4. Kierunki rozwoju monokrystalicznego krzemu	9
3. Technologie monokryształizacji krzemu	10
3.1. Metoda Czochralskiego /CZ/	10
3.2. Metoda topienia strefowego /FZ/	12
3.3. Metoda osadzania z fazy gazowej	14
4. Urządzenia do monokryształizacji krzemu	15
4.1. Urządzenia do wyciągania monokryształów krzemu metodą CZ	15
4.2. Urządzenia do wyciągania monokryształów krzemu metodą FZ	20
5. Zakończenie	22
6. Literatura	24

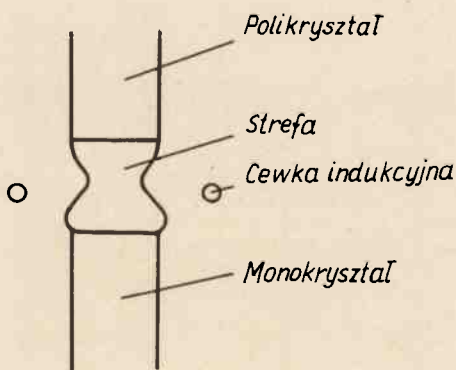
1. WSTĘP

Krzem monokrystaliczny jest podstawowym materiałem do wytwarzania elementów półprzewodnikowych. Początkowo zdobył przewagę nad germanem ze względu na większą szerokość pasma wzbronionego ale zasadniczą przyczyną sukcesu leżała w zaletach jakie zapewnia układ krzem-tlen w procesie wytwarzania elementów. Na przestrzeni szeregu lat pracowano nad ulepszeniem metod monokryształacji celem uzyskiwania kryształów coraz doskonalszych pod względem strukturalnym, bardziej jednorodnych i czystych. Te czynniki decydują o elektrycznych parametrach materiału. Powszechnie stosowane są dwie podstawowe metody wzrostu kryształów krzemu z cieczy, a mianowicie: metoda Czochralskiego /dalej oznaczana CZ/ i metoda topienia strefowego /dalej oznaczana FZ/. Zasadniczą różnicą między tymi metodami jest konieczność stosowania tygla do utrzymywania stopionego krzemu w metodzie CZ /rys. 1/; w metodzie FZ /rys. 2/ napięcie powierzchniowe utrzymuje stopiony krzem pomiędzy wzrastającym kryształem a wsadem.

Aktualnie na świecie największym konsumentem krzemu jakości półprzewodnikowej jest przemysł układów scalonych. Krzem ten w całości produkowany jest meto-



Rys. 1. Metoda Czochralskiego



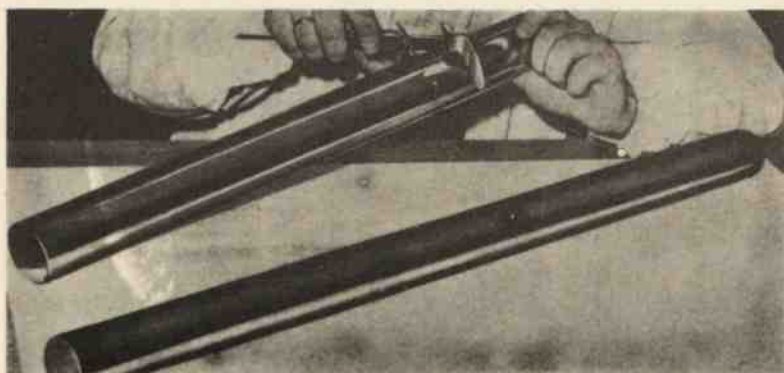
Rys. 2. Metoda topienia strefowego

dą CZ, którą z racji swej uniwersalności w okresie ostatnich 10 lat bardzo intensywnie rozwijano. Metoda FZ, z której uzyskuje się bezsprzecznie lepszy materiał dopiero ostatnio doczekała się podobnie szybkiego rozwoju, dojąc kryształy dobre strukturalnie i o odpowiednich średnicach.

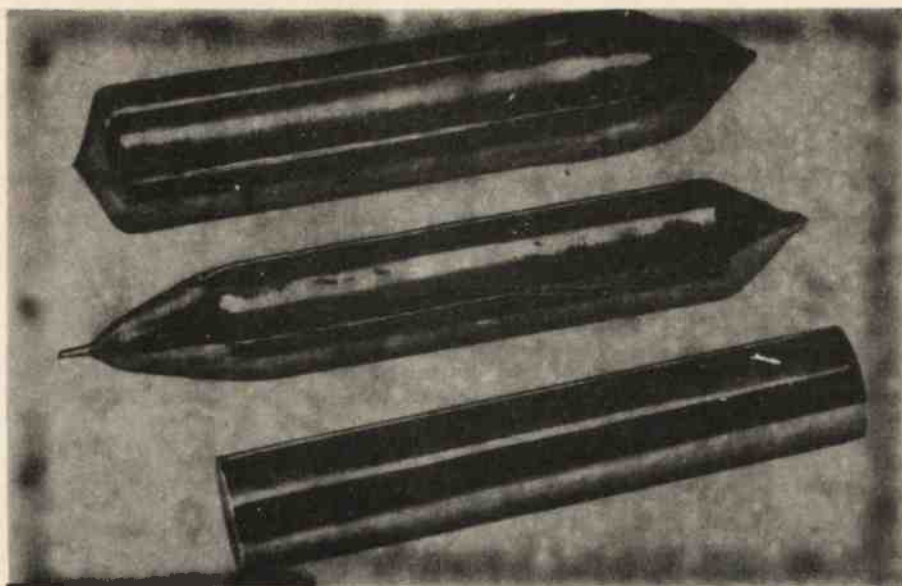
2. MONOKRYSTAŁY KRZEMU

2.1. Własności obecnie produkowanych monokryształów krzemu

Powszechnie stosuje się bezdyslokacyjne kryształy CZ o średnicach do 75 mm, orientacji /111/ i /100/, o opornościach od 0,01 do 40 Ω cm, typu "p" i "n", przy tolerancji osiowych gradientów oporności rzędu 50% na 80% długości monokryształu i radialnych gradientach oporności około 20%. Długość kryształów dochodzi do 1000 mm. W przypadku FZ na ogół wytwarza się w gazie ochronnym lub próżni, kryształy o średnicach do 50 mm i orientacji /111/. Otrzymany materiał ma niską koncentrację tlenu lecz dużą gęstość dyslokacji /większą niż $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ /. Wytwarza się również kryształy bezdyslokacyjne o takich samych średnicach stosując dwustopniowy proces, pierwszy etap w próżni, o drugi w argonie - przy odpowiedniej technice rozpoczynania procesu. Zakres oporności zarówno dla typu n i p jest w tym przypadku szerszy i wynosi od 0,1 Ω cm do 2000 Ω cm, z osiowym i radialnym gradientem oporności rzędu 20%. Długość kryształów dochodzi do 500 mm. Od połowy 1973 r. niektórzy producenci krzemu /np. Wocker Chemitronic 1 - NRF i Monsato 2 - USA/ oferują kryształy o średnicach 75 mm /otrzymane metodą FZ/ i 90 mm /z CZ/. Przykłady produkowanych w ONPMP kryształów CZ i FZ przedstawiają rys. 3 i 4.



Rys. 3. Monokryształy krzemu CZ.



Rys. 4. Monokryształy krzemu FZ.

Kryształy FZ są na świecie o około 10% droższe od CZ, ale prawdopodobnie na skutek dalszych ulepszeń metody FZ koszty wytwarzania zrównają się. Krzem z metody FZ jest czystszy od CZ. Z tego chociażby powodu powinien on być stosowany nie tylko na elementy mocy, ale na wszystkie inne typy elementów krzemowych, a szczególnie obwody scalone dużej skali integracji. Oczywiście nie dotyczy to tych elementów, gdzie wymagany jest materiał silnie domieszkowany (powyżej 10^{18} atomów/cm³) - w tym przypadku niezastąpiona jest metoda CZ.

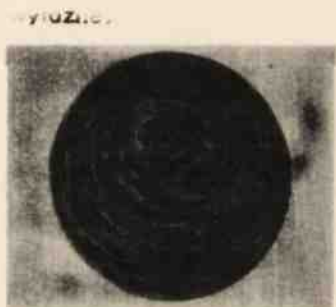
Ostatnio w katalogach niektórych firm produkujących krzem wymienia się kryształy otrzymane metodą FZ o oporności od 2000 do 10000 Ω cm i czasem życia nośników mniejszościowych rzędu milisekund [1]. Obecnie jakość tych kryształów bardzo trudno ocenić, ze względu na brak dostatecznie dokładnych metod pomiarowych /np. do pomiaru tak wysokich oporności/.

2.2. Niedoskonałości strukturalne w monokryształach krzemu

Obecnie produkuje się już, zarówno metodą CZ jak i FZ, bezdyslokacyjne monokryształy krzemu. Wiadomo [3], że sieć bezdyslokacyjnego kryształu nie jest czuła na obróbki termiczne i że w takim kryształcie może nastąpić generacja dyslokacji tylko wtedy, gdy oprócz wysokich temperatur wystąpi jeden lub kilka z wymienionych niżej warunków, a mianowicie: wysoka koncentracja zanieczyszczeń "nie

pasujących" do sieci krzemu, lokalne naprężenia mechaniczne lub lokalne duże gradienty temperatury. Tak więc unikając tych warunków można poddawać zarówno kryształy FZ i CZ, cyklom obróbki cieplnej bez obawy generacji nowych dyslokacji. Ale dyslokacje to nie jedyne defekty strukturalne występujące w monokryształach krzemu. Zarówno w bezdyslokacyjnych kryształach FZ i CZ występują defekty punktowe tzw. wakansy. One same nie są szkodliwe, ale przy braku dyslokacji mają tendencje do tworzenia skupisk. Wolne studzenie, jakie następuje po zakrzepnięciu kryształu z cieczy, stwarza idealne warunki do tworzenia się tych skupisk. Takie wakansy łączą się między innymi z tlenem tworząc kompleksy wakans-tlen.

Jak wiadomo, koncentracja tlenu w kryształach krzemu ma charakter okresowych zmian /prążków/ wzdłuż osi kryształu spowodowanych okresowymi zmianami w szybkości wzrostu. W konsekwencji kompleksy wakans-tlen tworzą się w podobny prążkowy wzór /"swirls" rys. 5/. Zmiany w koncentracji kompleksów są jednak bardziej



Rys. 5. Prążki "swirls". Krzem typu "p", szlifowany, trawiony w mieszanicy Sirtl'a. Wielkość naturalna.

Istnieje silne oddziaływanie pomiędzy skupiskami wakansów i kompleksami wakans-tlen, a zanieczyszczeniami metalicznymi. Stąd, zanieczyszczenia metaliczne koncentrują się głównie w bezpośrednim sąsiedztwie wyżej wymienionych skupisk i kompleksów i dopiero one są ujawniane w wyniku trawienia preferencyjnego. W ten sposób defekty te nie są już elektrycznie obojętne i wpływają na zmianę parametrów fizycznych materiału.

Same wakansy mogłyby wydyfundować z kryształu przy odpowiedniej obróbce termicznej nie powodując tego całego łańcucha defektów. Jednak z chwilą powstania kompleksów wakans-tlen, które są stabilne do dość wysokich temperatur, jest to już niemożliwe. Dlatego tak ważna jest sprawa koncentracji tlenu w krzemie i wydaje się koniecznym, aby przy zamawianiu monokryształów dokładnie uzgodnić ten parametr. To samo dotyczy węgla, /jednego z groźniejszych zanieczyszczeń - niestety mało wiadomo jak wpływa ten pierwiastek na własności złącz/, żelaza, wapnia i magnezu.

2.3. Zanieczyszczenia w monokryształach krzemu

2.3.1. Dużą część zanieczyszczeń stanowią resztkowe zawartości związków węgla, boru i żelaza znajdujące się już w surowcach. Innym źródłem zanieczyszczeń są elementy urządzeń do monokryształizacji, które przeważnie wykonane są ze stali nierdzewnej, kwarcu, grafitu, miedzi i różnych lutów. Kwarc /np. tygiel w metodzie CZ/ oprócz tego, że jest głównym źródłem zanieczyszczenia tlenem, zawiera także złoto, metale ziem alkalicznych i aluminium. Gazy ochronne, w których przeprowadza się proces monokryształizacji, zawierają resztki wody, metan, tlenek węgla, jak również kurz i cząstki z uszczelnień rur doprowadzających. Pompy próżniowe, na skutek wstecznego ciśnienia par oleju, mogą być źródłem związków węgla. Lista możliwych zanieczyszczeń jest dość długa: O, Al, Cu, C, Fe, K, Au, Ag, Cr, Mg, Cl, Na, F, Co, Ni, S, Se, Zn, Cs, Pb, Mn, As. Większość z nich wykrywa się za pomocą spektrometru [4].

2.3.2. Węgiel w krzemie

Węgiel jest zanieczyszczeniem bardzo kontrowersyjnym zarówno co do oceny jego koncentracji jak i wpływu na własności fizykochemiczne krzemu. Czołowi producenci polikryształu krzemu oferują materiał o zawartości węgla od 0,2 do 1 ppm. Osiągnięto to dzięki stosowaniu bardzo czystego trójchlorosilanu. Zawartość węgla w monokryształach zależy przede wszystkim od stosowanej metody monokryształizacji. I tak, monokryształy z metody CZ charakteryzują się dość wysoką zawartością węgla od 2 do 20 ppm [4], natomiast materiał FZ ma węgla od 0,02 do 0,4 ppm [5, 6]. Dane te należy traktować jako orientacyjne, gdyż istnieją duże kłopoty z analizą węgla w krzemie i różne metody dają wyniki różniące się często o rząd wielkości. Stosowano wiele metod oceny koncentracji węgla w krzemie, o mianowicie: metodę chemiczną [12], absorpcji w podczerwieni [13], jak również metodą polegającą na pomiarze parametru sieciowego za pomocą wielokryształowego spektrometru rentgenowskiego [6]. Maksymalną rozpuszczalność węgla w krzemie w temperaturach bliskich topnienia krzemu ocenia się na około 20 ppm [14]. Powyżej tej koncentracji będą powstawały wydzielenia SiC powodujące generację dyslokacji i zbliznioczeń. Zjawisko takie obserwowano [14] przy wzroście monokryształów krzemu metodą CZ.

2.3.3. Tlen w krzemie

Jak już wspomniano wyżej przy okazji omawiania defektów, obecność tlenu w krzemie jest zjawiskiem bardzo szkodliwym. Dodatkowym niebezpieczeństwem, wynikającym z obecności tlenu w krzemie, jest możliwość generacji dodatkowych donorów na skutek tworzenia się kompleksów SiO_4 w czasie obróbek cieplnych [7]. W kryształach FZ koncentracja tlenu wynosi przeważnie od 0,005 ppm /dla FZ w próżni/ do 0,05 ppm /dla FZ w argonie/, natomiast w krzemie CZ jest ona o wiele wyższa i waha się w granicach od 10 do 20 ppm [4]. W metodzie CZ większość tlenu jest wprowadzana w czasie procesu z tygla kwarcowego, a ilość jego zależy przede wszystkim od stopnia przegrzania wsadu, ciśnienia gazu ochronnego i szybkości jego przepływu, jak również od szybkości obrotowych tygla i kryształu.

Istnieje szereg metod oceny koncentracji tlenu w krzemie. Do najczęściej stosowanych należy metoda absorpcji w podczerwieni [15]. Atomy tlenu zwykle zajmują miejsca międzywęzłowe w sieci dając szereg pasm w widmie absorpcyjnym promieniowania podczerwieni. Najważniejsze pasmo powstaje w zakresie długości fali 9 μm . Granica wykrywalności metody to $5 \cdot 10^{14}$ at/cm³ przy 8 K [16].

Druga metoda polega na pomiarze efektywnego dryfu jonów litu w złączu p-n [17]. Tu granicę wykrywalności metody ocenia się no $1 \cdot 10^{15}$ ot/cm³.

Inna metoda to analiza aktywacyjna cząstek naładowanych [18] zapewniająca granicę czułości $5 \cdot 10^{14}$ ot/cm³ [19].

Rozpuszczalność zanieczyszczeń /także i tlenu/ w krzemie zmniejsza się wraz z obniżeniem się temperatury [20], toteż w kryształach CZ, z racji większej koncentracji tlenu, mogą powstawać wydzielenia tego pierwiastka.

2.3.4. Inne zanieczyszczenia

Zanieczyszczenia metaliczne takie jak miedź, lit, złoto czy żelazo charakteryzują się dość dużymi współczynnikami dyfuzji w krzemie nawet przy względnie niskich temperaturach /500 - 700°C/ i mają tendencję do gromadzenia się wokół dyslokacji, defektów punktowych, łącz p-n, uszkodzeń mechanicznych, tworząc w tych miejscach wydzielenia [21]. Stają się one silnymi centrami rekombinacji obniżając czas życia nośników mniejszościowych [4]. Np. wydzielenia miedzi uważane są za przyczynę przebiegów mikropłazmowych [22]. Dodatkowy kłopot sprawia miedź, gdyż jej rozpuszczalność w krzemie w trakcie obróbek cieplnych może ulec

zmianie o kilka rzędów wielkości [4]. Prowadzone bardzo dokładne badania nad zanieczyszczeniem się złota w krzemie [23]. Niemniej, wiele zjawisk związanych z zależnością oporności i czasu życia od stopnia zanieczyszczenia złotem nie jest w pełni wyjaśnionych. Złoto ma tendencję do reagowania z fosforem [24], co stwarza duże niebezpieczeństwo w krzemie silnie domieszkowanym tym pierwiastkiem.

Różni autorzy podają różne wartości koncentracji zanieczyszczeń metalicznych w krzemie. Np. według de Kock'a [25], w monokryształach krzemu ich zawartość, mierzona metodą analizy aktywacyjnej, spektrometrii masowej i różnymi metodami chemicznymi, jest poniżej granicy wykrywalności, tzn. rzędu 10^{13} at/cm³.

2.4. Kierunki rozwojowe monokrystalicznego krzemu

Jest sprawą oczywistą, że monokrystaliczny krzem produkuje się w celu wytworzenia z niego dobrze działającego elementu półprzewodnikowego. Musi on więc dobrze znieść wszystkie obróbki cieplne i naprężenia mechaniczne jakim ulega w trakcie procesu wytwarzania elementu. Trudno stwierdzić co w większym stopniu wpływa na uzyski gotowych elementów, czy wady materiału wyjściowego, czy też defekty wprowadzone podczas procesu wytwarzania tych elementów. Należy pamiętać, że płytki krzemowe przechodzi na ogół przez kilka cykli obróbki mechanicznej i ponad 12 cykli obróbki cieplnej w temperaturach do 1200°C w atmosferach wodoru, tlenu, azotu lub innych gazów ochronnych. Wszystko to dzieje się w urządzeniach wykonanych z różnych materiałów. Dlatego wydaje się bardzo prawdopodobne, że liczba defektów wprowadzanych podczas tych procesów przewyższa liczbę defektów w materiale wyjściowym.

Szczególnie szkodliwa jest jednoczesna obecność defektów strukturalnych i zanieczyszczeń metalicznych. Produkowany krzem powinien zawierać mniej tlenu i węgla, a przede wszystkim mniej zanieczyszczeń metalicznych, przy tym koniecznie należy wyeliminować wprowadzanie tych zanieczyszczeń podczas procesu wytwarzania elementów. Tak więc wymagania na przyszłość to zwiększona jednorodność krzemu zarówno w skali makro jak i mikro. Radialne gradienty oporności w obecnie dostępnych kryształach 2 calowych wynoszą około 20%. Tego samego rzędu lub nawet większe są zmiany oporności na płytkach w skali makro [8]. Przy zwiększaniu średnic do 3,4 a nawet 5 cali wielkość ta nie tylko musi być utrzymana, ale musi zmniejszyć się do rzędu 5%. Będzie to szczególnie istotne dla elementów mocy i układów scalonych. Między innymi w tym celu będzie się wprowadzało nowe

orientacje kryształów np. /115/, w miejsce dotychczas stosowanych /111/ czy /100/. Stwierdzono też [9] duży wpływ orientacji krystalograficznej płytek krzemowych na przebieg procesu technologicznego wytwarzania elementu. Stąd wzrasta zainteresowanie płytkami o orientacji /113/ /221/ czy /331/. Producenci monokryształów muszą w przyszłości opanować technologie umożliwiające w sposób ekonomiczny wytwarzanie takich płytek.

Konieczność zmniejszenia mikronejednorodności w krzemie nabiera szczególnego znaczenia w świetle bliskich perspektyw zastosowania wiązki elektronowej w fotolitografii. Wiązka elektronowa zapewnia wyższą rozdzielczość w porównaniu z obecnie stosowaną technologią, dzięki czemu możliwa będzie dalszo miniaturyzacja elementów.

Tak więc w przyszłości producenci monokrystalicznego krzemu powinni mieć pełną kontrolę nad defektami punktowymi, mikrozanieczyszczeniami i wydzielinami. Aktualnie prowadzone są intensywne prace/między innymi w ONPMP/ nad unikaniem tych defektów podczas wzrostu kryształów.

Na uwagę zasługuje także sprawa sterowania, poprzez odpowiednią obróbkę cieplną, czasem życia nośników mniejszościowych w krzemie [8, 10]. Będzie to miało kapitalne znaczenie w elementach produkowanych w przyszłości.

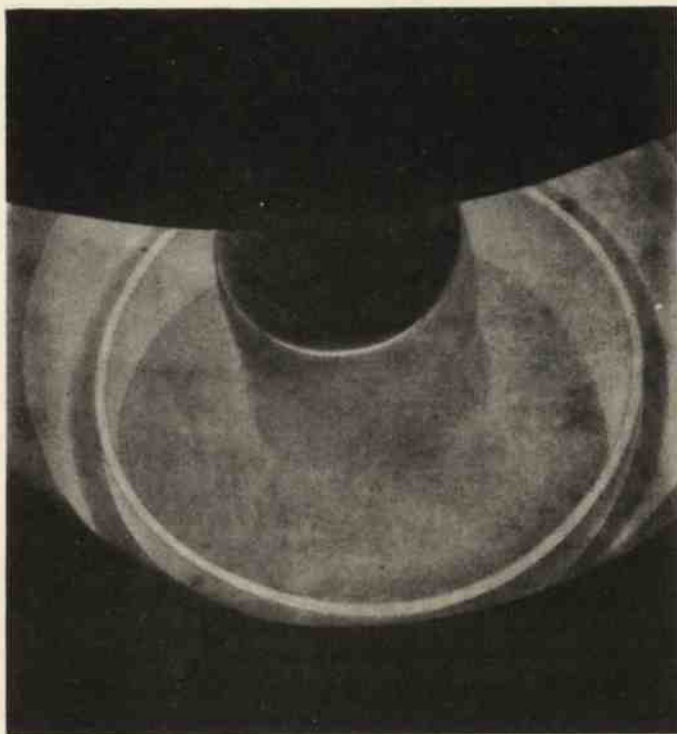
Co do kierunków rozwojowych w zakresie wymiarów geometrycznych kryształów, to nadal istnieją tendencje do zwiększania średnic do 100, a nawet 120 mm. No razie są one hamowane przez producentów elementów, gdyż nie są oni jeszcze przygotowani do obróbki tak dużych płytek /np. zbyt małe piece do dyfuzji/. To samo dotyczy długości kryształów, które w niedługim czasie osiągną prawdopodobnie 1500 mm, zarówno z metody CZ jak i FZ, przy utrzymaniu mniejszej niż 1% odchyłki od średnicy nominalnej.

3. TECHNOLOGIE MONOKRYSTALIZACJI KRZEMU

3.1. Metoda Czochralskiego /CZ/

No rys. 6 przedstawiono wnętrze komory urządzenia CZ podczas procesu monokrystalizacji. Zasadniczo zaletą metody Czochralskiego polega na tym, że jako materiał wsadowy można stosować polikrystaliczny krzem o średnicach od 50 do 200 mm, którego koszt wytwarzania nie jest taki wysoki. Także domieszkowanie w tym procesie jest względnie łatwe i przy domieszkowaniu borem i antymonem

można uzyskać oporności rzędu $0,001 \Omega \text{cm}$. Domieszkowanie fosforem i arsenem jest trudniejsze, ze względu na silne odparowywanie domieszki w temperaturach topienia krzemu.



Rys. 6. Wnętrze komory urządzenia CZ podczas procesu monokryształizacji

W ostatnich latach nastąpił bardzo szybki rozwój metody CZ spowodowany dużym zapotrzebowaniem materiału podłożowego do epitaksji /niskie oporności/. Przewaga metody CZ polega na tym, że od dłuższego już czasu wytwarza się kryształy bezdyslokacyjne o dużych średnicach. Coraz bardziej uwydatniają się jednak wady tej metody. Wraz ze wzrostem średnic kryształów muszą zwiększać się pojemności tygli i wielkość wsadów. Aby zachować prawidłowy wzrost kryształu stosunek średnic tygla i kryształu powinien wynosić minimum 2,5:1, a ceny dużych tygli są bardzo wysokie. Przy dużych załadunkach pojemność cieplna wsadu jest bardzo duża, co utrudnia kontrolę temperatury i co za tym idzie, kontrolę średnicy wzrastającego kryształu. I tak np. dla kryształu o średnicy 75 mm, zmiany średnicy mogą wynosić ± 4 mm. Oczywiście taki kryształ musi być szlifowany, co znacznie obniża wydajność.

Dużym także problemem jest długi czas topienia wsadów. Przy załadunku rzędu 10 kg trwa on około 3 godziny. Skrócenie tego czasu, przez zwiększenie mocy, nie jest możliwe, gdyż reakcje między tygłem kwarcowym a krzemem przebiegałyby wtedy gwałtowniej, wprowadzając jeszcze większe ilości tlenu do wsadu. Wydaje się także, że zanieczyszczenia jakie wprowadzane są do kryształu podczas procesu sprawiają, że materiał ten nie będzie mógł być stosowany w przyszłości w większości elementów. Nie wynika to tylko z dużej zawartości tlenu, ale głównie ze względu na zanieczyszczenia metaliczne. Rozwój tej metody może więc napotkać na duże trudności.

Wytwórcy monokrystalicznego krzemu wiążą duże nadzieje z pewną odmianą metody CZ, o mianowicie wyciąganiem kryształów taśmowych /tzw. "ribbons"/. Taśmy te są grubości obecnie wytwarzanych płytek krzemu. W ten sposób wyeliminowałyby się cięcie monokryształów no płytki. Jak wiadomo proces cięcia jest bardzo nieekonomiczny - straty materiału przy cięciu wynoszą około 40%. Oprócz tego cięcie powoduje wiele defektów strukturalnych w płytkach.

Szereg firm bardzo intensywnie rozwija tę metodę. Np. IBM /East Fishkill USA/ już obecnie opanował technikę wyciągania 25 taśm jednocześnie w jednym piecu nawijając je no bęben o średnicy 3 m. Według G. Schwuttke /IBM/ [28] są oni w stanie wytwarzać taśmy bezdyslokacyjne. Z tego materiału wykonywano już dobrze działające bipolarnie obwody scalone jak również ogniwa słoneczne.

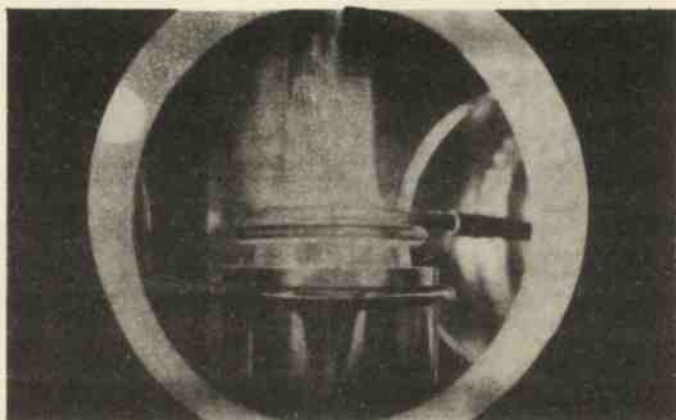
3.2. Metoda topienia strefowego /FZ/

Na rys. 7 przedstawiono wnętrze komory urządzenia FZ podczas procesu monokryształizacji. W metodzie FZ czas załadunku wsadu i nagrzewanie jest o wiele krótsze niż w CZ i nie zależy tak bardzo od średnicy kryształu. Stałość średnicy wzrastającego kryształu można utrzymać kontrolując rozmiary strefy stopionej. Stosując cewki indukcyjne o dwóch zwojach ułożone ekscentrycznie w stosunku do siebie lub ustawiając ekscentrycznie wsad w stosunku do kryształu, uzyskuje się przy obrotach obu trzpieni bardzo dobre mieszanie w strefie stopionej i w rezultacie kryształy o małych radialnych gradientach oporności rzędu 5 do 10%.

Bardziej skomplikowana niż w metodzie CZ jest technika domieszkowania kryształów. Najczęściej stosuje się jednak wsad już domieszkowany tzn. wytwarzając polikryształ osadza się go no odpowiednio zdomieszkowanym pręcie osadczym, a

następnie, stosując topienie strefowe w próżni lub argonie, wyrównuje się koncentrację domieszki w całym polikryształe. Jest to sposób najbardziej ekonomiczny.

Inny sposób domieszkowania polega na umieszczeniu w otworze przebiegającym przez środek niedomieszkowanego pręta polikrystalicznego odpowiednio zadomieszkowanych pręcików krzemu. I tak jak poprzednio, przez topienie strefowe w argo-



Rys. 7. Wnętrze komory urządzenia FZ podczas procesu monokrystalizacji

nie wyrównuje się koncentrację domieszki w całym polikryształe. Jest to metoda bardzo atrakcyjna dla producenta monokryształów ale stwarzająca niebezpieczeństwo zanieczyszczenia wsadu podczas ładowania domieszki i podczas kilkakrotnych procesów trawienia chemicznego i suszenia.

Najbardziej uniwersalną metodą, ale niestety najmniej ekonomiczną, jest domieszkowanie z fazy gazowej. W technice tej domieszka w postaci mieszaniny gazowej PH_3 /lub B_2H_6 / z wodorem lub argonem jest podczas procesu monokrystalizacji doprowadzana wprost do strefy stopionej. Przeważnie jednak wymagane jest dodatkowe przejście strefy celem lepszego wyrównania składu. Oczywiście byłoby bardziej ekonomicznie, gdyby można było wytwarzać bezdyslokacyjne monokryształy metodą FZ przy jednokrotnym topieniu strefowym. Niestety aktualnie dostępny polikryształ jest zbyt niejednorodny, co często uniemożliwia nawet monokrystalizację.

Metoda FZ ma jeszcze dodatkowe wymagania dotyczące wymiarów geometrycznych polikryształu, a mianowicie: tolerowane średnice, odpowiednia gładkość powierzchni /możliwość trawienia chemicznego/, pręt musi być prosty i okrągły, a sam materiał nie może mieć pęcherzy gazowych.

Wymagania te sprawiają, że cena polikryształu stosowanego w metodzie FZ jest około 70% wyższa niż w CZ. Uzyski z metody FZ są natomiast lepsze i wynoszą 60% /wychodząc z domieszkowanego polikryształu/-/CZ - 30%/.

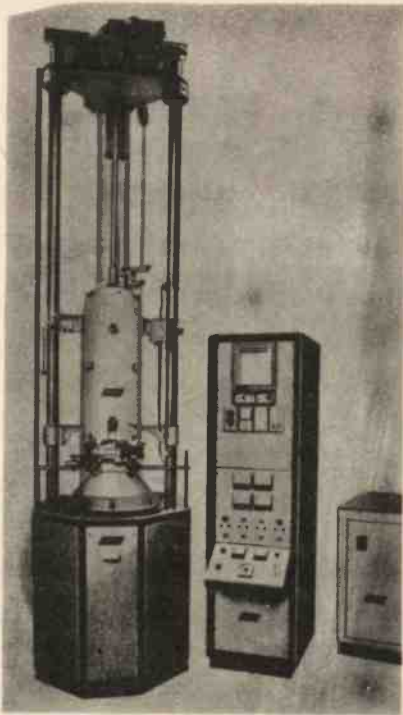
Ostatnio metoda FZ bardzo szybko rozwija się. Prowadzi się intensywne prace nad otrzymywaniem coraz dłuższych kryształów o większych średnicach oraz dużych bezdyslokacyjnych kryształów w próżni.

3.3. Metoda osadzania z fazy gazowej

Ponieważ rozwój konstrukcji elementów półprzewodnikowych związany jest z wykorzystywaniem coraz większych i lepszych pod względem strukturalnym kryształów istnieje przekonanie, że żadna z dwu wyżej omawianych metod ze względów ekonomicznych nie będzie mogła sprostać tym wymaganiom. Dlatego interesujące są możliwości wzrostu objętościowych monokryształów wprost z fazy gazowej. W ten sposób omija się proces przetwarzania polikryształu w monokryształ.

Proces ten jest analogiczny do osadzania polikryształu krzemu na prętach osadczych z tym, że pręty te muszą być monokrystaliczne. Czystość otrzymywanych kryształów zależy wyłącznie od czystości trójchlorosilanu i wodoru oraz od czystości instalacji. Już w roku 1969 /np. u Siemens/ możliwe było osadzenie materiału niedomieszkowanego o opornościach do $1000 \Omega \text{ cm}$, o domieszkowanego - od $0,0001$ do $300 \Omega \text{ cm}$ typu n z tolerancją oporności $\pm 15\%$ [11]. Przekrój takiego kryształu jest sześciokątny /przy orientacji 111/. Przy małych średnicach /15 mm/ uzyskiwano gęstość dyslokacji poniżej 10000 cm^{-2} /bez linii dyslokacyjnych/. Natomiast dla większych średnic /35 mm/ występowały linie dyslokacyjne spowodowane dużym gradientem temperatury pomiędzy środkiem o zewnętrzną częścią kryształu. Możliwe byłoby uniknięcie tego przez ograniczenie promieniowania ciepła z kryształu i zastosowanie grzania powierzchniowego. W ten sposób uniezależniłoby się jakość kryształu od średnicy. Niemniej jednak koszt takiej instalacji byłby zbyt wysoki. Przewiduje się, że dopiero kryształy o średnicach powyżej 100 mm będą tańsze od otrzymywanych metodą FZ czy CZ.

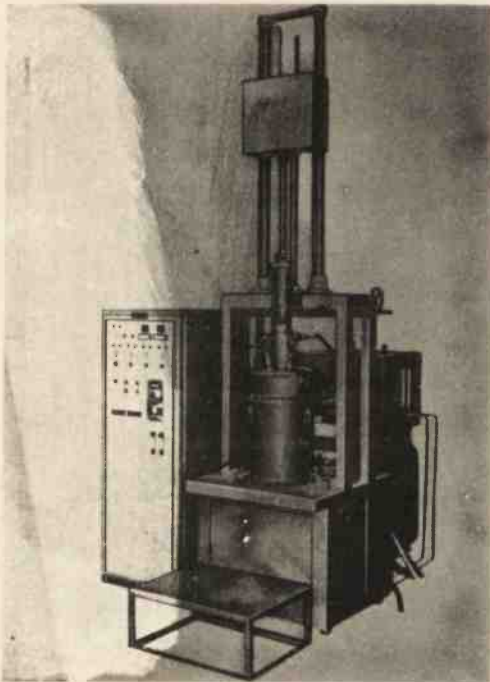
Pozostaje jeszcze jeden problem, o mianowicie: czy monokryształy o przekroju poprzecznym sześciokątnym /w przypadku orientacji /111/ będą dobre dla producentów elementów.



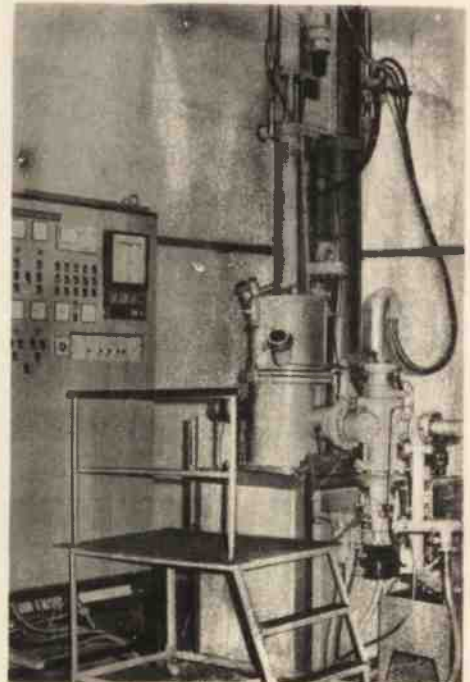
Rys. 8. Urządzenie do monokryształizacji metodą CZ firmy HAMCO typ CG800



Rys. 9. Urządzenie do monokryształizacji krzemu metodą CZ firmy Kokusai



Rys. 10. Urządzenie do monokryształizacji krzemu metodą CZ firmy Varian



Rys. 11. Urządzenie do monokryształizacji krzemu metodą CZ firmy Leybold Heraeus typ EKZ

- szybkość przesuwu roboczego trzpienia tygla 0 - 2500 mm/h,
- szybkość przesuwu górnego trzpienia - 230 mm/min,
- szybkość przesuwu trzpienia tygla - 76 mm/min,
- obroty tygla /w obu kierunkach/ 0 - 50 obr/min,
- obroty trzpienia górnego /w obu kierunkach/ 0 - 50 obr/min.

4.1.3. Zabezpieczenia

- ograniczniki przesuwów obu trzpieni,
- blokada wodno,
- włącznik czasowy umożliwiający samoczynne włączenie się urządzenia po krótkim okresie braku napięcia,
- ciśnieniowy zawór bezpieczeństwa.

4.1.4. Zasilanie

- zasilacz 60 kW sterowany tyrystorowo.

Jak już wspomniano wyżej w ostatnich 10 latach nastąpił bardzo szybki rozwój metody CZ. Niepokojące jednak były niezbyt wysokie uzyski z tego procesu wynikające z ręcznego sterowania urządzeniami. Powodowało to straty materiału z powodu dużych odchyłek od założonej średnicy i innych parametrów kryształu. Konieczna więc okazała się automatyzacja procesów wyciągania. Jednym z pierwszych kroków w tym kierunku było wyposażenie urządzeń w przyrządy do kontroli średnicy. Obecnie wszystkie nowe urządzenia gwarantują stałość średnicy z tolerancją około 1%.

Następnym etapem powinna być komputeryzacja procesu, w którym cykl wyciągania kryształu będzie sterowany przez komputer, o tylko załadunek wsadu i wyjęcie gotowego kryształu będzie odbywało się ręcznie.

W procesie wyciągania monokryształów precyzyjnej kontroli powinny podlegać następujące zmienne:

- temperatura cieczy, gdyż od niej zależy szybkość krystalizacji,
- szybkość przesuwu górnego trzpienia - od niej zależy szybkość wzrostu kryształu,
- szybkość obrotu kryształu - wpływa na kształt frontu krystalizacji i na mieszanie cieczy,
- szybkość przesuwu tygla - powinna ona być taka, aby poziom cieczy w tyglu był stale na tym samym poziomie,

- szybkość obrotu tygla - ma duży wpływ na mieszanie cieczy,
- ilość przepływającej wody chłodzącej - reguluje odprowadzenie ciepła wydzielanego podczas procesu,
- wielkość przepływu argonu - zapewnia atmosferę ochronną i usuwa zanieczyszczenia z otoczenia wzrastającego kryształu,
- temperatura wody chłodzącej - musi być utrzymywana na odpowiednim poziomie, celem zapobieżenia uszkodzenia urządzenia,
- temperatura argonu - od niej zależy efektywne chłodzenie kryształu.

Istnieją trzy podstawowe parametry szczególnie ważne w procesie wyciągnięcia monokryształów: średnica kryształu, jego oporność i struktura krystalograficzna. Kontrola tych parametrów odbywa się poprzez sterowanie wyżej omówionymi zmiennymi. Celem utrzymania stałej średnicy można zmieniać szybkość wyciągania, temperaturę cieczy lub szybkość przesuwu tygla. Oporność związana jest z szybkością krystalizacji, a gęstość dyslokacji - z eliminowaniem zakłóceń cieplnych i mechanicznych.

Jednym z poważnych problemów występujących przy monokryształizacji krzemu jest powstający, wskutek reakcji z kwarcem /tygiel/, tlenek krzemu /SiO/. Przepływający argon nosi część SiO, część osadza się na kryształach, a zasadniczą część kondensuje na wewnętrznej części komory pieca. Powstała warstwa SiO jest dobrym izolatorem ciepła i wskutek ciągłego narastania powoduje zmiany w przewodnictwie cieplnym komory.

Trudny jest także pomiar temperatury na granicy rozdziału kryształ-ciecz. Jedno z możliwych rozwiązań polega na zastosowaniu pirometru optycznego zogniskowanego na granicy kryształ-ciecz. Zastosowanie tego sposobu zmusza do utrzymywania lustro cieczy w tyglu na tym samym poziomie. Odpowiednio umieszczony pirometr może służyć jednocześnie do pomiaru średnicy wzrastającego kryształu. Sygnał z pirometru steruje mocą podawaną na nagrzewnik i szybkością wyciągania kryształu. Zalecane byłoby utrzymywanie stałej średnicy kryształu wyłącznie poprzez zmiany mocy podawanej na nagrzewnik, gdyż mniejsze byłoby wtedy niebezpieczeństwo generacji dyslokacji i zmian oporności. Niemniej jednak, ze względu na dużą inercję cieplną takiego układu, konieczne są także zmiany w szybkości wyciągania.

Konieczność utrzymywania cieczy w tyglu na tym samym poziomie, oprócz powodu przytoczonego powyżej, ma jeszcze inną przyczynę, a mianowicie: nagrzewnik oporowy ma pewien określony profil termiczny i aby zapewnić stałość warunków

wzrostu należy utrzymywać powierzchnię rozdziału kryształ-ciecz w tej samej strefie cieplnej.

Prześledźmy teraz typowy proces wyciągnięcia monokryształu krzemu metodą Czochralskiego.

Proces wzrostu rozpoczyna się, gdy odpowiednio zorientowana zaródź monokryształowa zostanie "umoczone" i zwilżona ciekłym krzemem o całej układ osiągnie równowagę termiczną. Pierwszym etapem wzrostu jest utworzenie tzw. "przedłużenia" /lub "przewężenia"/ celem wyeliminowania dyslokacji i umożliwienia przejścia ze średnicy jaką ma zaródź do średnicy kryształu. W tym okresie musi być zachowana stałość wszystkich parametrów procesu z wyjątkiem mocy podawanej na nagrzewnik, która powinna się zwiększyć celem zmniejszenia średnicy. Po osiągnięciu zamierzonego przewężenia, przez pewien czas musi być utrzymywana stała moc, aby wzrastał kryształ o stałej średnicy, a następnie zmniejszona, aby średnica kryształu wzrastając tworzyła tzw. stożek. Po osiągnięciu wymaganej średnicy szybkość wyciągania musi wzrosnąć i w tym czasie włącza się odpowiedni przesuw tygla i zmniejsza się moc aby zahamować rozszerzenie się kryształu. Rozpoczyna się wzrost zasadniczej części kryształu tzw. "wałca". Wokół kryształu tworzy się jasny pierścień. Właśnie na granicy tego pierścienia zogniskowany jest pirometr. Od tego momentu zasadniczym celem jest utrzymanie stałej średnicy kryształu. Realizowane jest to za pomocą pirometru. Gdy średnica kryształu zwiększa się, jasny pierścień przesuwa się bardziej w ognisko pirometru powodując zwiększenie się jego sygnału, w wyniku którego wzrasta szybkość wyciągania i moc podawana na nagrzewnik, co hamuje wzrost średnicy kryształu. W przypadku zmniejszenia się średnicy sygnał z pirometru działa przeciwnie, zawsze doprowadzając średnicę do zadanej wielkości. W czasie procesu musi być przez cały czas analizowana ilość krzemu wyciągniętego z tygla i gdy osiągnie ona zadaną wartość następuje ostatni etap procesu tzn. zakończenie. Zwiększa się szybkość wyciągania i moc podawaną na nagrzewnik. W rezultacie kryształ przewęża się aż do momentu oderwania się od cieczy. Na tym kończy się proces i następuje wolne studzenie pozostałego w tyglu wsadu.

Jak z powyższego widać, wzrost kryształu jest dość skomplikowany i ręczne sterowanie tym procesem jest zależne od umiejętności i stopnia koncentracji operatora i często graniczy ze sztuką. Należy zauważyć, że proces ten bardzo nadaje się do automatyzacji. W tym kierunku idą dalsze ulepszenia metody CZ. Przy obecnych tendencjach wyciągania kryształów o coraz większych średnicach, stosowania

coraz dłuższych wyciągów i większych załadunków /wsady 15-25 kg/ sterowanie procesów za pomocą komputera jest nieuniknione.

Urządzenia CZ sterowane komputerami działają już od pewnego czasu w firmie Wacker Chemitronic /RFN/ i IBM /East Fastihill - USA/.

4.2. Urządzenie do wyciągania monokryształów krzemu metodą FZ

Urządzenia FZ w przeciwieństwie do CZ nie są nigdzie /z wyjątkiem firmy Kokusai - Japonia/ wytwarzane na skalę przemysłową. Prawdopodobnie przyczyną jest to, że dopiero stosunkowo niedawno rozwój tej metody nabrał rozpędu.

Producenci monokryształów krzemu przeważnie sami konstruuja i wykonują urządzenia sprzedając nieliczne z nich /np. Topsil - Dania, czy Siemens - RFN/. No rynku dostępne są urządzenia uniwersalne przystosowane do pracy metodą FZ, CZ i Bridgmann'a /Veeco - USA/ Elphioc - Belgia, Rodyne - Anglia/, które z racji swej uniwersalności nadają się tylko do prac laboratoryjnych. Niektóre urządzenia przedstawiono na rys. 12-14. Nowoczesne urządzenia do monokrysztalizacji krzemu metodą topienia strefowego powinny zapewniać:

- otrzymywanie bezdyslokacyjnych kryształów o średnicach do 75 mm,
- długość przesuwu roboczego górnego trzpienia min. - 1100 mm,
- pracę w atmosferze gazu ochronnego /argon + wodór/,
- pracę w próżni rzędu $1 \cdot 10^{-6}$ Tr,
- domieszkowanie z fazy gazowej.

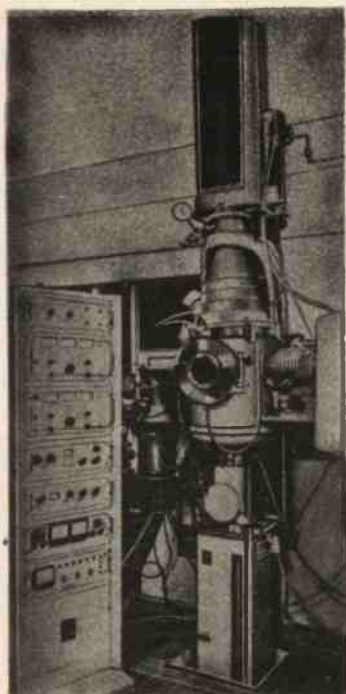
Niżej podano dla przykładu podstawowe dane techniczne urządzenia Kokusai F-22ż1A [27].

4.2.1. Dane ogólne

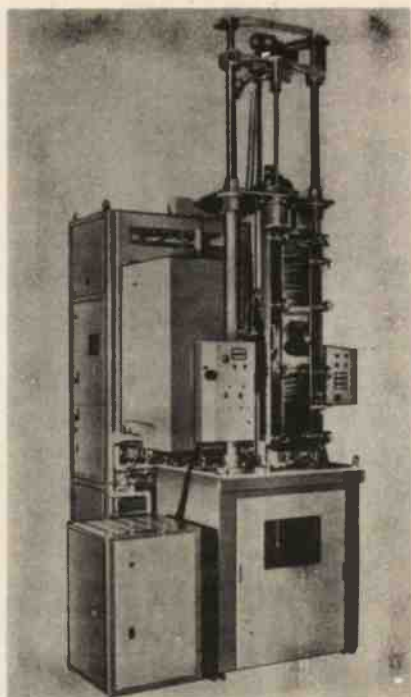
- komora chłodzona wodą wykonano ze stali nierdzewnej z drzwiami otwieranymi do przodu zapewniającymi łatwy dostęp do komory,
- trzpień górny i dolny chłodzone wodą, napędzane niezależnymi silnikami gwarantującymi pełną liniowość ruchu w całym zakresie przesuwów.

4.2.2. Przesuw

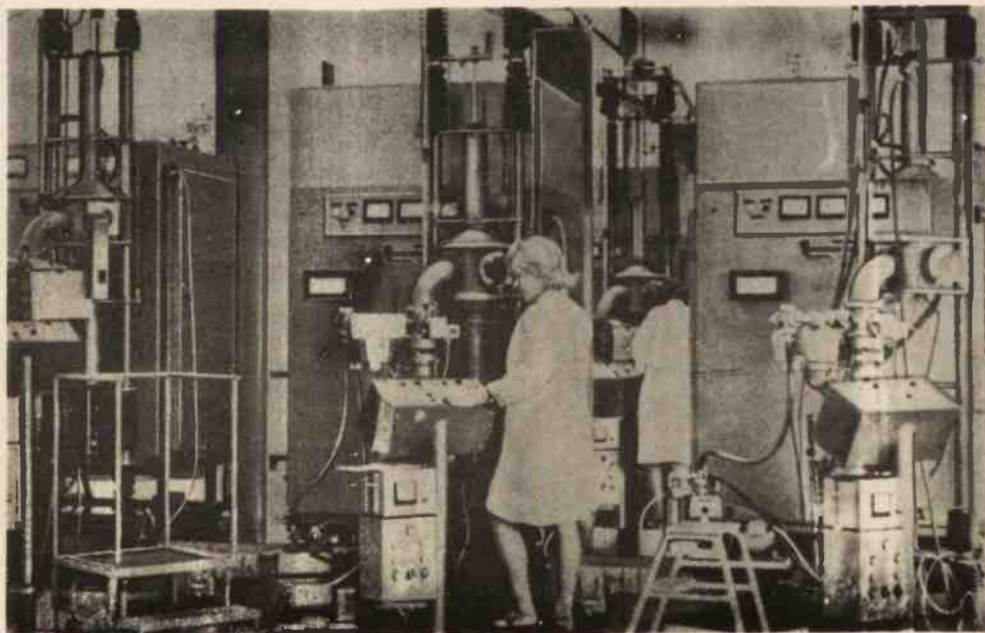
- przesuw dolnego trzpienia - 600 mm,
- przesuw górnego trzpienia - 1100 mm,



Rys. 12. Urządzenie do monokrystalizacji krzemu metodą FZ firmy Elphac



Rys. 13. Urządzenie do monokrystalizacji krzemu metodą FZ firmy Kokusai



Rys. 14. Urządzenie do monokrystalizacji krzemu metodą FZ firmy Topsil

- jednoczesne przesuw górnego i dolnego trzpienia /szybkość przesuwu robocze-
go 0,1 - 5 mm/min. z tolerancją 1%, przesuw szybki około 200 mm/min/,
- niezależne przesuw dolnego trzpienia /szybkość przesuwu roboczego 1 - 20 mm/min
z tolerancją 1%, przesuw szybki około 200 mm/min/,
- niezależne przesuw górnego trzpienia /szybkość przesuwu roboczego 1 - 20 mm/min
z tolerancją 1%, przesuw szybki około 200 mm/min/,
- niezależny przesuw dolnego trzpienia w kierunku pozycji ekscentrycznej z szyb-
kością 0,2 - 5 mm/min.

4.2.3. Obroty trzpieni

- trzpień górny 1 - 30 obr/min. /tolerancja 1%/,
- trzpień dolny 1 - 50 obr/min. /tolerancja 1%/.

4.2.4. Generator

- zasilanie 380 V, 3 fazy, 60 kW,
- moc na wyjściu generatora min 30 kW,
- częstotliwość na wyjściu 2,8 MHz /minimalna/,
- zapewniona pełna stabilność mocy na wyjściu przy wahanach napięcia w sie-
ci +10%.

4.2.5. Zabezpieczenia

- wyłącznik awaryjny,
- blokady wodne,
- wyłącznik mocy działający w przypadku uszkodzenia induktora,
- blokada drzwi.

Dotychczasowe urządzenia FZ są mniej zautomatyzowane niż CZ. Niemniej, ze względu na tendencję wyciągania kryształów o coraz większych średnicach /75 mm/ i stosowanie dłuższych wyciągów /do 1500 mm/ również i tu sterowanie procesów za pomocą komputera jest nieuniknione.

5. ZAKOŃCZENIE

Metodą CZ wytwarzane są kryształy spełniające obecne wymagania. Wydaje się, że w przyszłości czystość ich będzie za niska a cena za wysoka. Metodą FZ

wytwarza się znacznie bardziej czysty materiał, co jest olbrzymią zaletą np. przy wytwarzaniu nowoczesnych układów scalonych, gdzie warstwa epitaksjalna staje się coraz cieńsza, a tym samym właściwości jej coraz bardziej zależą od podłoża. Poza tym FZ będzie procesem bardziej ekonomicznym. Oba te procesy zostaną w pełni zautomatyzowane.

Prowadzone są intensywne prace nad otrzymywaniem kryształów taśmowych /tzw. "ribbons"/, dzięki którym możliwa byłaby eliminacja operacji cięcia kryształów na płytki. Jednak w technologii tej istnieje szereg poważnych problemów technicznych. Wzrost kryształów z fazy gazowej jest metodą przyszłościową, obecnie jest ona niedoskonała i kosztowna, tym bardziej że kryształy FZ będą spełniały wymagania stawiane monokryształom krzemu w najbliższej przyszłości.

LITERATURA

1. Katalog firmy Wacker Chemitronic, 1973.
2. Katalog firmy Monsanto, 1973.
3. Garagavla P.M., Gutsche H.W.: *Solid State Technology*, t. 15, nr 9, 1972, s. 39.
4. Mayer A.: *Solid State Technology*, t. 15, nr 4, 1972, s. 38.
5. Nozaki T., Yatsurugi Y., Akiyama N.: *J. Electrochem. Soc.*, t. 117, 1970, s. 1566.
6. Baker J., Tucker T., Moyer N., Buschert R.: *J. Appl. Phys.*, t. 39, 1968, s. 4365.
7. Takano Y., Maki M.: *Semiconductor Silicon 1973*, wyd. Huff H.R., Burgess R.R., 1973, s. 469.
8. Beyen W., Cecil O.: *Semiconductor Silicon 1973*, wyd. Huff H.R., Burgess R.R., 1973, s. 1.
9. Beon K., Gleim P.: *Proc. IEEE*, t. 57, 1964, s. 1469.
10. Graff K., Pieper H., Goldbach G.: *Semiconductor Silicon 1973*, wyd. Huff H.R., Burgess R.R., 1973, s. 170.
11. Sandmann M.: *Semiconductor Silicon*, wyd. Heberecht R.R., Kern E.L., 1969, s. 124.
12. Schink N.: *Solid State Electronics*, t. 8, 1965, s. 767.
13. Newmann R.C., Willis J.B.: *J. Phys. Chem. Solids*, t. 26, 1965, s. 373.
14. Voltmer F.W., Padovani F.A.: *Semiconductor Silicon 1973*, wyd. Huff H.R., Burgess R.R., 1973, s. 75.
15. Kaiser W., Keck P.M., Longe C.F.: *Phys. Rev.*, t. 101, 1956, s. 1264.
16. Pojot B.: *Solid State Electronics*, t. 12, 1969, s. 923.
17. Pell E.M.: *J. appl. Phys.*, t. 32, 1961, s. 1048.
18. Nozaki T., Yatsurugi Y., Akiyama N.: *J. Radioanal. Chem.*, t. 4, 1970, s. 87.
19. Yatsurugi Y., Akiyama N., Endo Y., Nozaki T.: *J. Electrochem. Soc.*, t. 120, 1973, s. 975.
20. Trumbore F.A.: *Bell Sys. Tech. J.*, t. 39, 1960, s. 205.
21. Wilcox W.R., LaChoppelle T.J., Forbes D.H.: *J. Electrochem. Soc.*, t. 111, 1964, s. 1377.

22. Lawrence J.E.: J. Electrochem. Soc., t. 112, 1965, s. 786.
23. Bullis W.M.: Solid State Electronics, t. 9, 1966, s. 143.
24. Yoshida M., Saito K.: Jap. J. appl. Phys., t. 9, 1970, s. 128.
25. de Kock A.J.R.: Philips Res. Rep. Supplement, nr 1, 1973.
26. Prospekt firmy HAMCO, 1973.
27. Prospekt firmy Kokusai, 1973.
28. Schwuttke G.H.: Doniesienie prywatne.

