*Московский Государственный Технический Университет им. Баумана*

***Физико-химические основы технологии электронных средств***

***Реферат на тему:***

*Технология получения монокристаллического Si*

*Преподаватель: Григорьев Виктор Петрович*

*Студент: Малов М.С.*

*Группа: РТ2-41*

*Москва 2004*

***План:***

|  |  |
| --- | --- |
| ***Полупроводниковая технология*** | ***3*** |
| ***Кремний*** |  |
| * ***кристаллическая решетка кремния*** | ***4*** |
| * ***дефекты******реальных кристаллов кремния*** | ***4*** |
| ***Этапы производства кремния*** | ***9*** |
| ***Получение технического кремния*** | ***10*** |
| ***Получения трихлорсилана (ТХС)*** | ***11*** |
| ***Очистка ТХС*** | ***13*** |
| ***Другие методы получения газовых соединений Si*** | ***15*** |
| ***Восстановление очищенного трихлорсилана*** | ***16*** |
| ***Получение поликристаллических кремния из моносилана SiH4*** | ***18*** |
| ***Производство монокристаллов кремния*** | ***20*** |
| * ***Метод Чохральского*** | ***20*** |
| * ***Бестигельной зонной плавки (БЗП)*** | ***26*** |
| ***Литература*** | ***30*** |

***Полупроводниковая технология*** *начала свое становление с 1946 года, когда Бардин и Шокли изобрели биполярный транзистор. На первом этапе развития микроэлектронного производства в качестве исходного материала использовался германий. В настоящее время 98 % от общего числа интегральных схем изготавливаются на основе кремния.*

*Кремниевые полупроводниковые приборы по сравнению с германиевыми имеют ряд преимуществ:*

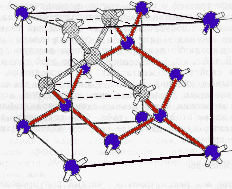
* *Si p-n переходы обладают низкими токами утечки, что определяет более высокие пробивные напряжения кремниевых выпрямителей;*
* *у кремния более высокая, чем у Ge область рабочих температур (до 150 и 70 градусов Цельсия соответственно);*
* *кремний является технологически удобным материалом: его легко обрабатывать, на нем легко получать диэлектрические пленки SiO2, которые затем успешно используются в технологических циклах;*
* *кремниевая технология является менее затратной. Получение химически чистого Si в 10 раз дешевле, чем Ge.*

*Вышеперечисленные преимущества кремниевой технологии имеют место в связи со следующими его особенностями:*

* *большое содержание кремния в виде минералов в земной коре (25 % от ее массы);*
* *простота его добычи (содержится в обычном речном песке) и переработки;*
* *существование "родного" не растворимого в воде окисного слоя SiO2 хорошего качества;*
* *большая, чем у германия ширина запрещенной зоны (Eg = 1.12 эВ и Eg = 0.66 эВ соответственно).*

***Кремний***

*Кремний обладает* ***алмазоподобной кристаллической решеткой****, которая может быть представлена в виде двух взаимопроникающих гранецентрированных решеток. Параметр решетки - 0.54 нм, кратчайшее расстояние между атомами - 0.23 нм. Легирующие атомы замещают атомы кремния, занимая их место в кристаллической решетке. Основными легирующими атомами являются фосфор (5ти валентный донор замещения) и бор (3-х валентный акцептор замещения). Их концентрация обычно не превышает 10-8 атомных процента.*



***Реальные кристаллы отличаются от идеальных следующим****:*

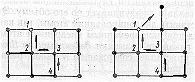
* *они не бесконечны и поверхностные атомы обладают свободными связями*
* *атомы в решетке смещены относительно идеального положения в следствие термических колебаний*
* *реальные кристаллы содержат дефекты*

*С точки зрения размерности выделяют следующие* ***типы дефектов*** *реальных кристаллов:*

* ***Точечные дефекты***

***К точечным дефектам относятся:***

* *дефекты по Шоттки,*
* *дефекты по Френкелю,*
* *атомы примеси в положении замещения,*
* *атомы примеси в междоузлии.*



***Дефект по Шотт****ки представляет собой вакансию в кристаллической решетке. Вакансия образуется, как правило, на поверхности кристалла. При этом атом или покидает решетку или остается с ней связанным. В дальнейшем вакансия мигрирует в объем кристалла за счет его тепловой энергии. В условиях термодинамического равновесия концентрация этих дефектов NШ задается уравнением*

*NШ= C\*exp(-W/kT),*

*где C - константа,   
W - энергия образования данного вида дефекта.*

*Для кремния значение W= 2,6 эВ.*



***Дефект по Френкелю*** *представляет собой вакансию и междоузельный атом. Концентрация этих дефектов вычисляется также по формуле, но с большим значением энергии образования междоузельного атома W= 4,5 эВ. Вакансия и междоузельный атомы перемещаются внутри решетки за счет тепловой энергии.*



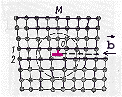
*Возможно* ***внедрение примесных атомов*** *в кристаллическую решетку. При этом атомы примеси, находящиеся в положении замещения, создают энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника.*

*Атомы примеси, находящиеся в междоузлиях, не создают этих уровней, но влияют на механические свойства полупроводника.*

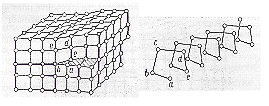
* ***Линейные дефекты***

*К линейным дефектам относятся:*

* ***краевая дислокация***



* ***винтовая дислокация***



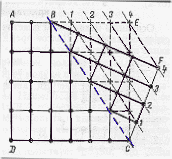
*Краевые дислокации возникают за счет параллельного смещения атомов одной плоскости относительно другой на одинаковое расстояние* ***b*** *в направлении**параллельном возможному перемещению дислокации. Винтовые дислокации также возникают за счет смещения атомных плоскостей, но атомы смещаются на разные расстояния в направлении перпендикулярном перемещению дислокации.   
Оба типа дефектов образуются за счет механических напряжений, существующих в кристалле, и обусловлены градиентом температуры или большой концентрации примесных атомов. Краевые дислокации в кристаллах, используемых для производства ИС, как правило, отсутствуют.*

* ***Поверхностные дефекты***

*К поверхностным дефектам относятся:*

* ***границы зерен монокристаллов****,*
* ***двойниковые границы.***

*Двойникование - изменение ориентации кристалла вдоль некоторой плоскости, называемой плоскостью двойникования BC (см. рис. 1).   
Эти дефекты возникают в процессе роста в определенных частях кристаллического слитка. Для производства ИС такие кристаллы не используют, их отбраковывают.*



* ***Объемные дефекты в кремнии***

*Одним из проявлений трехмерных нарушений в кристаллической решетке являются* ***микродефекты*** *и* ***преципитаты*** *(фаза, в которой выделяются примесные атомы, в случае превышения уровня растворимости в веществе при данной температуре).*

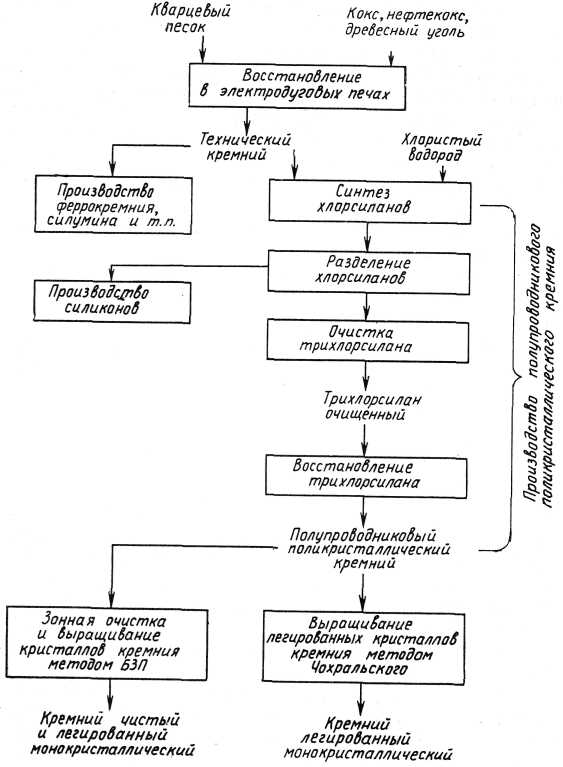
*При росте кристаллов кремния с очень низкой плотностью дислокаций возникает тип дефектов, которые, вероятно, характерны исключительно для полупроводниковых кристаллов и в настоящее время интенсивно исследуются. Из-за малого размера их называют микродефектами.   
Картина распределения микродефектов в поперечном сечении кристалла обычно имеет вид спирали, поэтому ее называют swirl-картиной. Swirl по-английски означает "воронка, спираль". Swirl-картина обнаруживается и в кристаллах выращенных по методу Чохральского и в кристаллах зонной плавки независимо от их кристаллографической ориентации.   
Впервые такие дефекты наблюдались при избирательном травлении пластин бездислокационного кремния. В них обнаружены дефекты, отличающиеся от дислокаций, дефектов упаковки, двойников, преципитатов и межзеренных границ. Они давали фигуры травления, названные "некристалографическими" или "пустыми" ямками травления. Некристаллографические ямки не имеют определенной ориентации относительно кристалла или друг друга. Они имеют плоское дно и, следовательно, обусловлены вытравливанием локализованных, приблизительно сферических дефектов, отличных от дислокаций, которые являются линейными дефектами и дают при травлении "глубокие" ямки в местах своего выхода на поверхность.*

*В исследованных кристаллах с помощью рентгеновской топографии и избирательного травления были идентифицированы два типа микродефектов, отличающихся по размеру и концентрации. Микродефекты большого размера, названные А - дефектами, располагаются главным образом в областях, удаленных от поверхности кристалла и от краев пластин. Микродефекты меньшего размера (В - дефекты) наблюдаются во всем объеме кристалла вплоть до самой боковой его поверхности.*

***Этапы производства кремния***

*Технология получения монокристаллов полупроводникового кремния состоит из следующих этапов:*

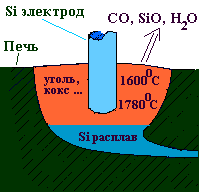
1. *получение технического кремния;*
2. *превращение кремния в легколетучее соединение, кото­рое после очистки может быть легко восстановлено;*
3. *очистка и вос­становление соединения, получение кремния в виде поликристалли­ческих стержней;*
4. *конечная очистка кремния методом кристаллиза­ции;*
5. *выращивание легированных монокристаллов*



*Основные этапы производства кремния*

***Получение технического кремния***

*Исходным сырьем для большинства изделий микроэлектронной промышленности служит электронный кремний. Первым этапом его получения является изготовление сырья, называемого техническим (металлургическим) кремнием.*



*Этот технологический этап реализуется с помощью дуговой печи с погруженным в нее электродом. Печь загружается кварцитом SiO2 и углеродом в виде угля, щепок и кокса. Температура реакции Т = 1800 0С, энергоемкость W = 13 кВт/час. В печи происходит ряд промежуточных реакций. Результирующая реакция может быть представлена в виде:*

*SiC(тв) + SiO2(тв) → Si(тв) + SiO2(газ) + CO(газ) (1)*

*Получаемый таким образом технический кремний содержит 98 —99 % Si, 1 —2 % Fe, Аu, В, Р, Са, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zn и др.*

***Получения трихлорсилана (ТХС)***

*Современная технология поликристаллического кремния основана на процессе водородного восстановления трихлорсилана, восстановления тетрахлорида кремния цинком и пиролиза моносилана, Большую часть кремния (около 80 %) получают путем водородного восстановления трихлорсилана (ТХС). Достоинства этого процесса — легкость и экономичность получения ТХС, эффективность очистки ТХС, вы­сокое извлечение и большая скорость осаждения кремния (извле­чение кремния при использовании тетрахлорида кремния состав­ляет 15 %, а при использовании ТХС — не менее 30 %), меньшая себестоимость продукции.*

*Трихлорсилан обычно получают путем гидрохлорирования крем­ния: взаимодействием технического кремния с хлористым водоро­дом или со смесью газов, содержащих хлористый водород, при тем­пературе 260—400 °С.*

*Процесс синтеза трихлорсилана сопровождается побочными реакциями образования тетрахлорида кремния и других хлорсила-нов, а также галогенидов металлов, например АlСl3, ВСl3, FeCl3 и т.д. Реакции получения хлорсиланов кремния являются обрати­мыми и экзотермическими:*

*Si(T) + ЗНСl(Г) → SiHCl3(Г) + H2(Г) (2)*

*Si(T) + 4НСl(Г) → SiCl4(Г) + 2Н2(Г) (3)*

*При температуре выше 300 °С ТХС в продуктах реакций почти полностью отсутствует. Для повышения выхода ТХС температуру процесса снижают, что приводит к значительному замедлению ско­рости реакции (3). Для увеличения скорости реакции (2) ис­пользуют катализаторы (медь, железо, алюминий и др.). Так, на­пример, при введении в исходный кремний до 5 % меди содержание ТХС в смеси продуктов реакции при температуре 265 °С доходит до 95 %.*

*Синтез ТХС ведут в реакторе «кипящего» слоя, в который сверху непрерывно подают порошок технического кремния с размером час­тиц 0,01 — 1 мм. Псевдоожиженный слой частиц толщиной 200 — 600 мм создают встречным потоком хлористого водорода, который поступает в нижнюю часть реактора со скоростью 1 —8 см/с. Этим самым обеспечивается перевод гетерогенного химико-технологического процесса из диффузионной в кинетическую область. Так как процесс является экзотермическим, то для стабилизации режима в заданном интервале температур осуществляют интенсивный отвод теплоты и тщательный контроль температуры на разных уровнях псевдоожиженного слоя. Кроме температуры контролируют расход хлористого водорода и давление в реакторе.*

*Значительное влияние на выход ТХС оказывает присутствие примесей воды и кислорода в исходных компонентах. Эти примеси, окисляя порошок кремния, приводят к образованию на его поверх­ности плотных слоев SiO2, препятствующих взаимодействию крем­ния с хлористым водородом и соответственно снижающих выход ТХС. Так, например, при увеличении содержания Н2О в НСl с 0,3 до 0,4 % выход ТХС уменьшается с 90 до 65 %. В связи с этим хлористый водород, а также порошок кремния перед синтезом ТХС проходят тщательную осушку и очистку от кислорода.*

*Образующаяся в процессе синтеза ТХС парогазовая смесь посту­пает в зону охлаждения, где ее быстро охлаждают до 40 —130 °С, в результате чего выделяются в виде пыли твердые частицы примеси (хлориды железа, алюминия и др.), которые вместе с частицами непрореагировавшего кремния и полихлоридов (SinCl2n+2) затем отделяются с помощью фильтров. После очистки от пыли (являю­щейся взрывоопасным продуктом) парогазовая смесь поступает на конденсацию при температуре —70 °С. Происходит отделение SiHCl3 и SiCl4 (температуры кипения 31,8 и 57,2 °С соответственно) от водорода и НСl (температура кипения 84 °С). Полученная в ре­зультате конденсации смесь состоит в основном из ТХС (до 90— 95 %), остальное — тетрахлорид кремния, который отделяют затем ректификацией. Выделяемый в результате разделения тетрахлорид кремния в дальнейшем используют для производства силиконов, кварцевого стекла, а также для получения трихлорсилана путем дополнительного гидрирования в присутствии катализатора.*

***Очистка ТХС***

*Получаемый ТХС содержит большое количество примесей, очист­ка от которых представляет сложную задачу. Наиболее эффектив­ным методом очистки является ректификация, однако осуществить полную и глубокую очистку от примесей, имеющих различную фи­зико-химическую природу, применяя только ректификацию, слож­но. В связи с этим для увеличения глубины очистки по ряду приме­сей применяются дополнительные меры.*

*Так, например, для примесей, трудно очищаемых кристаллиза­ционными методами (бор, фосфор, углерод), необходима наиболее глубокая очистка ТХС. Поэтому для повышения эффективности очистки эти микропримеси переводят в нелетучие или комплексные соединения. Для очистки от бора, например, пары ТХС пропускают через алюминиевую стружку при 120 °С. Поверхность стружки, поглощая бор, приводит к почти полной очистке от него ТХС. По­бочно образующийся хлорид алюминия далее возгоняют при темпе­ратере 220—250 °С, а затем отделяют фракционной конденсацией.*

*Кроме алюминия могут быть использованы серебро, медь или сурь­ма. Добавка меди к алюминию позволяет одновременно очищать ТХС от мышьяка и сурьмы. Повысить эффективность очистки от бора позволяет также введение в ТХС пента- или оксихлоридев фос­фора. При этом образуются нелетучие комплексные соединения фос­фора с бором состава РСl5·ВСl3 или РОС13·ВСl3, которые затем отде­ляют ректификацией. Перевод бора в нелетучие соединения может быть также осуществлен путем добавления в ТХС трифенилхлор­метана (или триметиламина, ацетонитрила, аминокислоты, кетона и т. д.), приводящего к образованию с бором комплекса типа (С6Н5)3С ·ВСl3, который затем удаляют ректификацией. Очистку от борсодержащих примесей осуществляют также адсорбцией в реак­торах, заполненных алюмогелем или другими гелями (TiO2, Fe2O3, Mg(OH)2) с последующей ректификацией ТХС.*

*Для очистки от фосфора ТХС насыщают хлором с переводом трихлорида фосфора в пентахлорид. При добавлении в раствор хло­рида алюминия образуется нелетучее соединение РСl5 ·АlСl3, кото­рое затем удаляется ректификацией.*

*Контроль чистоты получаемого после очистки ТХС осуществля­ют методами ИК-спектроскопии, хроматографии, а также измере­нием типа и величины проводимости тестовых образцов кремния, получаемых из проб ТХС. Тестовый метод существует в двух модифи­кациях. В соответствии с первой на лабораторной установке осаж­дением из газовой фазы получают поликристаллический стержень кремния диаметром 10—20 мм. Далее из него бестигельной зонной плавкой выращивают контрольный монокристалл, по типу прово­димости и удельному сопротивлению которого судят о чистоте ТХС. Для определения концентрации доноров проводят один проход зоны в аргоне или вакууме и получают монокристалл n-типа, по удельному сопротивлению которого судят о чистоте по донорам (удельное сопротивление по донорам); для определения концентра­ции бора приводят 5—15 проходов зоны в вакууме, в результате чего получают монокристалл р-типа, по удельному сопротивлению которого судят о чистоте по бору (удельное сопротивление по бору).*

*По второй модификации тестового метода монокристалл крем­ния выращивают непосредственно из газовой фазы на монокристал­лический стержень в миниатюрном кварцевом реакторе и далее измеряют его удельное сопротивление.*

*Остаточное содержание микропримесей в ТХС после очистки не должно превышать, % мас: бора — 3·10-8, фосфора— 1·10-7, мышьяка — 5·10-10, углерода (в виде углеводородов) — 5·10-7.*

*По электрическим измерениям тестовых образцов остаточное содержание доноров должно обеспечивать удельное сопротивление кремния n-типа не менее 5000 Ом·см, а по акцепторам у кристаллов р-типа — не менее 8000 Ом·см.*

***Другие методы получения газовых соединений Si***

*Технически и экономически конкурентоспособным по сравнению с рассмотренным является также метод получения поликристаллического кремния путем разложения силана SiH4 высокой чистоты. процесс получения которого сводится к следующему.*

*Путем сплавления технического кремния и магния в водороде при 550°С получают силицид магния Mg2Si, который затем разлагают хлоридом аммония по реакции*

*Mg2Si+4NH4Cl→SiH4+2MgCl2+ +4NH3 (4)*

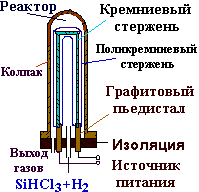
*в среде жидкого аммиака при температуре —30 °С. Отде­ляемый моносилан далее поступает на ректификационную очистку, в результате которой содержание примесей снижается до уровня менее 10-8 — 10-7%.*

*Известны и другие методы получения летучих соединений крем­ния — хлорирование или иодирование технического кремния, про­дуктами которых являются тетрахлорид SiCl4 или тетраиодид крем­ния SiJ4.*

***Восстановление очищенного трихлорсилана***

*Восстановление очищенного трихлорсилана и в результате этого получение поликристаллического кремния проводят в атмосфере водорода*

*SiHCl3(Г) + H2(Г) →Si(T) + 3HCl(Г) (5)*



*на поверхности разогретых кремниевых стержней — основах диаметром 4—8 мм (иногда до 30 мм), получаемых методом выращива­ния с пьедестала. В некоторых технологиях вместо цилиндрических стержней используются пластинчатые (толщиной 1—5 мм и шириной 30—100 мм) с большей площадью осаждения. Материалом для выращивания стержней служит высококачественный поликристаллический кремний. Поверхность стержней – основ подвергают ультра­звуковой очистке, травлению в смеси кислот (например, HF+ + HNO3), отмывке и сушке. К стержням – основам для получения вы­сококачественного поликристаллического кремния предъявляются высокие требования по чистоте: они должны иметь удельное сопро­тивление по донорам >700 Ом·см и по бору >5000 Ом·см.*

*Из стержней изготовляют электронагреватели (например, П-об­разной формы) и их нагрев осуществляют пропусканием электри­ческого тока. По мере роста диаметра стержней силу тока посте­пенно увеличивают.*

*Выбор условий водородного восстановления ТХС осуществляют на основе оптимальной взаимосвязи следующих параметров про­цесса:*

* *равновесной степени превращения SiHCl3 в Si, кристалли­ческой структуры получаемых стержней,*
* *температуры процесса,*
* *энергозатрат,*
* *мольного отношения Н2: SiHCl3,*
* *скорости осаждения кремния.*

*Оптимальными условиями процесса восстановления считают температуру 1100—1150 °С, мольное отношение Н2 : SiHCl3 в пре­делах 5 —15, плотность подачи ТХС 0,004 моль/(ч ·см2). При тем­пературе стержней ниже оптимальной повышается степень превра­щения ТХС в тетрахлорид кремния и уменьшается выход кремния. Увеличение температуры приводит к существенному возрастанию энергозатрат. При оптимальном мольном отношении Н2 : SiHCl3 = 5 —15 стержни имеют плотную мелкокристаллическую структуру и относительно ровную поверхность. За пределами этих отношений образуется неровная поверхность, структура стержней становится крупнокристаллической с включениями газовых пор, которые при последующем плавлении поликремния в процессе выращивания кристаллов приводят к бурлению и разбрызгиванию расплава.*

*Количество стержней, устанавливаемых в различных промыш­ленных реакторах, колеблется от 2 до 16, длина каждого стержня составляет до 2 м, конечный диаметр 150—250 мм. За счет взаимного нагрева стержней скорость осаждения кремния в многостержневых аппаратах выше, чем в двухстержневых; скорость роста диаметра стержней достигает 0,5 мм/ч, энергозатраты составляют 3000 кВт ·ч/кг.*

*Для повышения чистоты получаемого кремния производят тща­тельную очистку водорода, реакторы делают из специальных ста­лей, а также защищают их поверхность от взаимодействия с газовой средой путем введения дополнительных кварцевых (кремниевых) колпаков, отделяющих реакционный объем от стенок реактора. Хорошей защитой стенок реактора является покрытие их защитны­ми пленками, например полихлорсиланом.*

***Получение поликристаллических кремния из моносилана SiH4***

*Получение поликристаллических стержней кремния путем термического разложения моносилана SiH4 производится по аналогич­ной методике при температурах 1000 °С. Образующийся при раз­ложении водород SiH4(Г)->Si(T) + 2Н2(Г) обладает высокой сте­пенью чистоты и используется в сопутствующем производстве. По­лучаемый по этой технологии поликремний обладает более высокой степенью чистоты, чем кремний, получаемый восстановлением ТХС.*

*Извлечение кремния из SiCl4 и SiJ4 осуществляют восстановле­нием тетрахлорида кремния цинком либо термической диссоциацией тетраиодида.*

*Получаемые поликристаллические стержни перед использова­нием в процессах выращивания монокристаллов методом Чохраль­ского разламывают на удобные для загрузки в тигель куски или разрезают на мерные заготовки. Для процесса бестигельной зон­ной плавки стержни обрабатывают под нужный диаметр шлифовкой. Удаление поверхностных слоев, обогащенных примесями и газами, кроме того, предотвращает разбрызгивание кремния из расплавлен­ной зоны.*

*Современные технологические схемы получения поликристалли­ческого кремния включают в себя регенерацию и повторное ис­пользование всех компонентов и продуктов реакций восстановления (пиролиза), что улучшает технико-экономические показатели про­цесса, снижает себестоимость получаемого кремния, делает процесс экологически более чистым.*

*Рассмотренный процесс осаждения поликристаллического крем­ния используется также для получения на его основе поликристал­лических труб на углеродных оправках. Вследствие высокой чистоты и прочности эти трубы применяются вместо кварцевых в печах высокотемпературных процессов (свыше 1200 °С) в технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов. Кремниевые тру­бы не подвержены просаживанию или другой деформации в течение нескольких лет эксплуатации, несмотря на постоянное температур­ное циклирование между 900 и 1250 °С, тогда как кварцевые трубы имеют ограниченный срок службы при тех же процессах.*

*Потребление поликристаллического кремния электронной промышленностью составляет несколько тысяч тонн в год.*

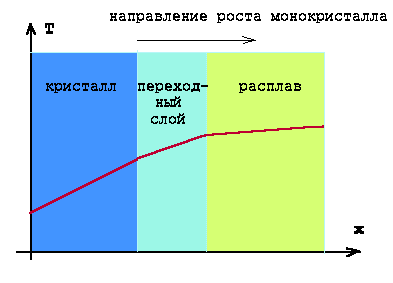
*Для получения кремния высокой чисто­ты поликристаллические стержни подвергают кристаллизационной очистке методом зонной плавки в вакууме. При этом помимо крис­таллизационной очистки кремния от нелетучих примесей (преиму­щественно акцепторов) происходит существенная очистка его от летучих доноров за счет испарения их из расплавленной зоны. Так, после 15 проходов расплавленной зоны со скоростью 3 мм/мин, по­лучают монокристаллы кремния р-типа электропроводности с остаточной концентрацией примеси менее 1013 см-3 и удельным со­противлением (по бору) более 104 Ом\*см.*

***Производство монокристаллов кремния***

*Производство монокристаллов кремния в основном осуществля­ют методом Чохральского (до 80—90 % потребляемого электронной промышленностью) и в меньшей степени методом бестигельной зон­ной плавки.*

***Метод Чохральского***

***Идея метода*** *получения кристаллов по Чохральскому заключается в росте монокристалла за счет перехода атомов из жидкой или газообразной фазы вещества в твердую фазу на их границе раздела.*



*Применительно к кремнию этот процесс может быть охарактеризован как однокомпонентная ростовая система жидкость - твердое тело.*

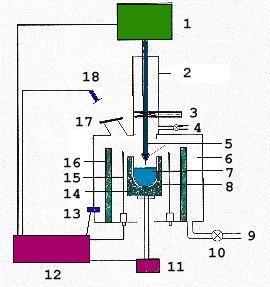
***Скорость роста V*** *определяется числом мест на поверхности растущего кристалла для присоединения атомов, поступающих из жидкой фазы, и особенностями переноса на границе раздела.*

***Оборудование для выращивания монокристаллического кремния***

*Установка состоит из следующих блоков*

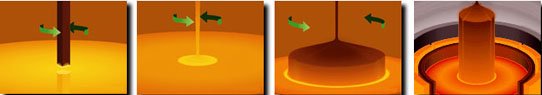
* ***печь,*** *включающая в себя тигель (8), контейнер для поддержки тигля (14),  нагреватель (15), источник питания (12), камеру высокотемпературной зоны (6) и изоляцию (3, 16);*
* ***механизм вытягивания кристалла****, включающий в себя стержень с затравкой (5), механизм вращения затравки (1) и устройство ее зажима, устройство вращения и подъема тигля (11);*
* ***устройство для управления составом атмосферы*** *(4 - газовый вход, 9 - выхлоп, 10 - вакуумный насос);*
* ***блок управления,*** *состоящий из микропроцессора, датчиков температуры и диаметра растущего слитка (13, 19) и устройств ввода;*

***дополнительные устройства:*** *смотровое окно - 17, кожух - 2.*



***Технология процесса****.*

*Затравочный монокристалл высокого качества опускается в расплав кремния и одновременно вращается. Получение расплавленного поликремния происходит в тигле в инертной атмосфере (аргона при разрежении ~104 Па.) при температуре, незначительно превосходящей точку плавления кремния Т = 1415 °С. Тигель вращается в направлении противоположном вращению монокристалла для осуществления перемешивания расплава и сведению к минимуму неоднородности распределения температуры. Выращивание при разрежении по­зволяет частично очистить расплав кремния от летучих примесей за счет их испарения, а также снизить образование на внутренней облицовке печи налета порошка монооксида кремния, попадание которого в расплав приводит к образованию дефектов в кристалле и может нарушить монокристаллический рост.*



*В начале процесса роста монокристалла часть затравочного монокристалла  расплавляется для устранения в нем участков с повышенной плотностью механических напряжений и дефектами. Затем происходит постепенное вытягивание монокристалла из расплава.*

*Для получения монокристаллов кремния методом Чохральского разработано и широко используется высокопроизводительное автоматизированное оборудование, обеспечивающее воспроизводимое получение бездислокационных монокристаллов диаметром до 200— 300 мм. С увеличением загрузки и диаметра кристаллов стоимость их получения уменьшается. Однако в расплавах большой массы {60—120 кг) характер конвективных потоков усложняется, что соз­дает дополнительные трудности для обеспечения требуемых свойств материала. Кроме того, при больших массах расплава снижение стоимости становится незначительным за счет высокой стоимости кварцевого тигля и уменьшения скорости выращивания кристаллов из-за трудностей отвода скрытой теплоты кристаллизации. В связи с этим с целью дальнейшего повышения производительности процесса и для уменьшения объема расплава, из которого производится выращивание кристаллов, интенсивное развитие получили установки полунепрерывного выращивания. В таких установках производится дополнительная непрерывная или периодическая загрузка кремния в тигель б,ез охлаждения печи, например путем подпитки расплава жидкой фазой из другого тигля, который, в свою очередь, также может периодически или непрерывно подпитываться твердой фазой. Такое усовершенствование метода Чохральского позволяет снизить стоимость выращиваемых кристаллов на десятки процентов. Кроме того, при этом можно проводить выращивание из расплавов неболь­шого и постоянного объема. Это облегчает регулирование и опти­мизацию конвективных потоков в расплаве и устраняет сегрега­ционные неоднородности кристалла, обусловленные изменением объема расплава в процессе его роста.*

***Легирование***

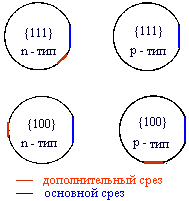
*Для получения монокристаллов п- или р-типа с требуемым удельным сопротивлением проводят соответствующее легирование исходного поликристаллического кремния или расплава. В загру­жаемый поликремний вводят соответствующие элементы (Р, В, As, Sb и др.) или их сплавы с кремнием, что повышает точность ле­гирования.*

***Окончательная обработка кремния*** *Из установки извлекают кремниевый слиток диаметром 20 - 50 см и длиной до 3 метров. Для получения из него кремниевых пластин заданной ориентации и толщиной в несколько десятых миллиметра производят следующие технологические операции.*



*1.* ***Механическая обработка слитка:*** *- отделение затравочной и хвостовой части слитка;   
- обдирка боковой поверхности до нужной толщины;   
- шлифовка одного или нескольких базовых срезов (для облегчения дальнейшей ориентации в технологических установках и для определения кристаллографической ориентации);   
- резка алмазными пилами слитка на пластины: (100) - точно по плоскости (111) - с разориентацией на несколько градусов.****2. Травление.*** *На абразивном материале SiC или Al2O3 удаляются повреждения высотой более 10 мкм. Затем в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот, приготовленной в пропорции 1:4:3, или раствора щелочей натрия производится травление поверхности Si.   
3.* ***Полирование*** *- получение зеркально гладкой поверхности. Используют смесь полирующей суспензии (коллоидный раствор частиц SiO2 размером 10 нм) с водой.*

*В окончательном виде кремний представляет из себя пластину диаметром 15 - 40 см, толщиной 0.5 - 0.65 мм с одной зеркальной поверхностью. Вид пластин с различной ориентацией поверхности и типом проводимости приведен на рисунке 6.*



*Основная часть монокристаллов кремния, получаемых методом Чохральского, используется для производства интегральных мик­росхем; незначительная часть (около 2 %) идет на изготовление сол­нечных элементов. Метод является оптимальным для изготовления приборов, не требующих высоких значений удельного сопротивле­ния (до 25 Ом·см) из-за загрязнения кислородом и другими примеся­ми из материала тигля.*

***Бестигельной зонной плавки (БЗП)***

*Выращивание кристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки (БЗП) осуществляют на основе одновиткового индуктора (типа «игольного ушка»), внутренний диаметр которого меньше диа­метра исходного поликристаллического стержня и кристалла. Во всех современных системах зонной плавки используется стационар­ное положение индуктора, а поликристаллический стержень и рас­тущий монокристалл перемещаются. Скорость выращивания крис­таллов методом БЗП вдвое больше, чем по методу Чохральского, благодаря более высоким градиентам температуры. Из-за техниче­ских трудностей выращиваемые методом БЗП кристаллы кремния (их диаметр доведен до 150 мм) уступают по диаметру кристаллам, получаемым методом Чохральского. При бестигельной зонной плав­ке легирование выращиваемого кристалла, как правило, проводят из газовой фазы путем введения в газ-носитель (аргон) газообразных соединений легирующих примесей. При этом удельное сопротивле­ние кристаллов может изменяться в широких пределах, достигая 200 Ом·см. При выращивании в вакууме получают монокристал­лы с очень высоким сопротивлением — до 3·104 Ом·см. Для по­лучения такого материала во избежание загрязнений не применяют резку или обдирку стержня поликристаллического кремния. Оста­точные доноры, кислород, углерод и тяжелые металлы удаляют из кремниевого стержня пятикратной зонной очисткой в вакууме. К не­достаткам метода БЗП относится значительная радиальная неоднородность распределения удельного сопротивления (20—30 %) полу­чаемых кристаллов, которую можно уменьшить использованием трансмутационного легирования.*

*Монокристаллы кремния, получаемые методом БЗП, составляют около 10 % общего объема производимого монокристаллического кремния и идут в основном на изготовление дискретных приборов, особенно тиристоров большой мощности.*

***Дефекты монокристаллического Si***

*Кристаллы кремния, получаемые методами Чохральского и БЗП для целей твердотельной электроники, в подавляющем большинст­ве являются бездислокационными. Основными видами структурных дефектов в них являются микродефекты (МД) размером от долей нанометров до нескольких микрометров с концентрацией 107 см-3 и более. Различают в основном три вида МД: дислокационные петли, стабилизированные примесью, и их скопления (А-дефекты); сфери­ческие, удлиненные или плоские примесные преципитаты и части­цы плотной кремниевой фазы (В-дефекты) и скопления вакансий (Д-дефекты). Предполагается, что МД могут образовываться непос­редственно в процессе кристаллизации, при обработке кристалла (термической, радиационной, механической и др.), а также в про­цессе работы полупроводникового прибора. Так, при росте кристал­ла МД могут возникать в результате захвата растущим кристал­лом примесных комплексов и частиц, обогащенных примесью, ка­пель расплава, а также агломератов атомов кремния. На послерос­товых этапах формирование МД происходит в основном в резуль­тате распада твердого раствора примеси или собственных точечных дефектов в кремнии на гетерогенных центрах или первичных МД, образовавшихся в процессе роста кристалла.*

*Основными фоновыми примесями в монокристаллах кремния яв­ляются кислород, углерод, азот, быстродиффундирующие примеси тяжелых металлов.*

***Кислород*** *в кремнии в зависимости от концентрации, формы существования и распределения может оказывать как отри­цательное, так и положительное влияние на структурные и элект­рические свойства кристаллов. Концентрация кислорода в кристал­лах, выращенных по методу Чохральского из кварцевого тигля, определяется следующими источниками: растворением тигля и поступлением кислорода в расплав из атмосферы камеры выращивания. В зависимости от вязкости расплава, характера конвективных по­токов в расплаве, скорости роста кристаллов концентрация кисло­рода в выращенных кристаллах изменяется от 5·1017 до 2·1018 см-3. Предел растворимости кислорода в кристаллическом кремнии со­ставляет 1,8·1018. С понижением температуры растворимость кис­лорода резко падает. Для контролирования и уменьшения кон­центрации кислорода в кристаллах кремния, выращиваемых мето­дом Чохральского, вместо кварцевых используют тигли, изготов­ленные из нитрида кремния, тщательно очищают атмосферу печи (аргон) от кислородсодержащих примесей.*

*Концентрация кислорода в кристаллах, получаемых методом БЗП, обычно составляет 2·1015 — 2·1016 см -3.*

***Углерод*** *в кремнии является одной из наиболее вред­ных фоновых примесей, оказывающей наряду с кислородом значи­тельное влияние на электрические и структурные характеристики материала. Содержание углерода в кристаллах, получаемых по методу Чохральского и БЗП, составляет 5·1016 — 5\*1017 см -3. Раст­воримость углерода в расплаве кремния при температуре плавления равна (2-4) ·1018 см -3, в кристаллах — 6·1017 см -3. Эффективный коэффициент распределения углерода в кремнии — 0,07.*

*Основными источниками углерода в выращиваемых кристаллах является монооксид и диоксид углерода, а также исходный поли­кристаллический кремний. Оксиды углерода образуются в резуль­тате взаимодействия монооксида кремния с графитом горячих эле­ментов теплового узла и подставки для тигля в установке для вы­тягивания кристаллов, в результате взаимодействия кварцевого тигля с графитовой подставкой, окисления графитовых элементов кислородом. Для снижения концентрации кислорода в кристаллах уменьшают его содержание в основных источниках, уменьшают чис­ло графитовых и углеродсодержащих узлов камеры выращивания или нанесения на них защитных покрытий.*

*Остаточная концентрация* ***азота*** *в кристаллах кремния, полученных по методам Чохральского и БЗП, не превышает 1012 см -3. Предел его растворимости в твердом кремнии при температуре плавления составляет 4,5·1015 см -3, равновесный коэффициент расплавления равен 0,05. Основными источниками азо­та являются газовая атмосфера, выделения из графита, тигель из нитрида кремния. Являясь донором, азот, кроме того, приводит к повышению значений критических напряжений образования дис­локаций в кремнии.*

*Концентрация быстродиффундирующих* ***примесей тяжелых ме­таллов*** *(Fe, Сu, Аu, Сr, Zn и др.) в кристаллах кремния, выращивае­мых методом Чохральского и БЗП, не превышает 5-Ю13, а в особо чистых, получаемых многократной зонной плавкой,—5 ·1011 см -3.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Параметр*** | ***Метод Чохральского*** | ***Метод зонной плавки*** |
| *Максимальный диаметр пластины, мм* | *150 - 400* | *200* |
| *Удельное сопротивление p- тип, Ом ·см* | *0.005-50* | *0.1-3000* |
| *Удельное сопротивление n- тип, Ом ·см* | *0.005-50* | *0.1-800* |
| *Ориентация* | *[111], [110], [100]* | *[111], [100]* |
| *Время жизни неосновных носителей, мкс* | *10-50* | *100-3000* |
| *Содержание кислорода, атом/см2* | *10-100* | *<10* |
| *Содержание углерода, атом/см2* | *10* | *<10* |

***Литература***

1. *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов Ю.М. Таиров В.Ф.Цветков Москва «Высшая школа» 1990г*
2. *Оборудование полупроводникового производства Блинов, Кожитов, ”МАШИНОСТРОЕНИЕ” 1986г*
3. *Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. Л.П.Павлов. Москва. «Высшая школа». 1975г*