

# TECHNOLOGIE RŮSTU MONOKRYSTALŮ KŘEMÍKU CZOCHRALSKIHO METODOU

M. Lorenc, J. Šik, L. Válek

ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC, Rožnov pod Radhoštěm

## 1 Úvod

Tržby průmyslu elektroniky založené na křemíkových technologiích dosáhly v roce 2003 výše 1 bil. \$ (v hodnotě finálních výrobků), z toho samotná produkce polovodičových součástek představuje 160 mld. \$, výroba monokrystalických křemíkových desek - substrátů pro integrované obvody - 6 mld. \$ a výroba základní suroviny - polykrystalického křemíku - 0,7 mld. \$. Do roku 2006 je odhadován nárůst obrátu křemíkových technologií o 25%. Monokrystalický křemík pro elektroniku se v současné době vyrábí dvěma technologiemi: Czochralskiho tažením z taveniny - **CZ** a metodou zonální tavby (floating zone) - **FZ**. Přehled přípravy krystalů oběma metodami uvádějí [1, 2].

Přibližme stručně milníky Czochralskiho technologie výroby monokrystalického křemíku:

1916 – J. Czochralski (laboratoře AEG) [3, 4] – experimentoval s rychlostí růstu krystalů snadno tavitelných kovů. Jako zárodky používal různé druhy kapilár. K samotnému objevu principu metody údajně došlo náhodou. Czochralski si dělal poznámky a omylem ponořil své pero místo do kalamáře do kelímku s roztaveným kovem, jehož krystalizaci právě sledoval. Smočené pero rychle vytáhl, na špičce si všiml tenkého drátku, po jehož analýze zjistil, že je monokrystalický.

1946 – J. Bardeen, W. Brattain, W. Shockley (Bellovy laboratoře) [5] – utvořili „polovodičový tým“ zaměřený na vývoj tranzistoru. Od počátku se soustředili na práci s křemíkem a germaniem. První tranzistor se podařilo sestavit koncem roku 1947. Už po prvních testech bylo zřejmé, že je nutné pracovat s krystaly s velmi vysokou dobou života minoritních nositelů elektrického náboje, což vyústilo v požadavek na materiál monokrystalický.

1948 – G. K. Teal, J. B. Little (Bellovy laboratoře) – se zabývali růstem monokrystalů germania a od roku 1951 i monokrystalů křemíku tažením z taveniny. Zavedli zejména použití monokrystalického zárodku s danou krystalografickou orientací a řízením rychlosti tažení a rotace krystalu i kelímku dosáhli definované distribuce dopantu v krystalu. Nová metoda nebyla v centru zájmu mateřské laboratoře a první zařízení bylo proto na kolečkách. Ve dne bylo umístěno na toaletě [3], aby nepřekáželo, v noci se pak uskutečňovaly experimenty.

1951 – H. E. Buckley (University of Manchester) – ve své knize o růstu krystalů pojmenoval techniku tažení z kelímku jako Czochralskiho metodu. Toto označení se postupně rozšířilo, dodnes však někteří producenti označují svoji výrobu jako „crucible pulling“, tj. tažení z kelímku. Samotný Buckley se tehdy k v podstatě již zapomenutým Czochralskiho pracím dostal náhodou.

Kolega mu přinesl separáty starších článků.

1959 – W. Dash (GE) – zavedl zúžení rostoucího krystalu po protavení zárodku, které snížilo přenos dislokací ze zárodku do rostoucího krystalu.

Byly vyrobeny první integrované obvody (Texas Instruments, Fairchild).

1985 – metoda Czochralskiho tažení se stává dominantní technologií výroby monokrystalického křemíku (dnes se touto technikou připravuje přes 95% světové výroby monokrystalů křemíku). Primárním důvodem byla možnost výrazně zvýšit průměr krystalu. Od této doby se rozšiřuje výroba krystalů průměru 150 mm (6“) s postupným nárůstem na 200 mm (8“) a 300 mm (12“). Zvětšování průměru krystalů vyráběných metodou FZ nad 125 mm (5“) bylo mnohem pomalejší a maximální průmyslově vyráběný průměr je dnes 200 mm (SILTRONIC). Od osmdesátých let se objevil další velice podstatný důvod, proč upřednostňovat CZ křemík - objemové getrační schopnosti (záchyt kontaminujících atomů kovů v blízkosti mikrodefektů v objemu křemíkové desky) související s obsahem kyslíku v křemíkové desce (kap. 6.4).

Technologie výroby monokrystalů křemíku Czochralskiho tažením má čtyři úrovně:

- „Solar grade“ – výroba monokrystalického křemíku pro solární články. Hlavním charakteristickým rysem je tlak na co nejnižší cenu vyrobeného monokrystalu při nižších nárocích na objemové vlastnosti vyrobeného monokrystalu (čistota materiálu, rozložení mikrodefektů).

- „Discret grade“ – jedná se především o krystaly v průměrech pod 150 mm, Desky z těchto krystalů se zpracovávají ve várkách a aplikačním prostorem je především výroba analogových a diskretních obvodů s relativně nízkým stupněm integrace (nejmenší detail v rozměru nad 1  $\mu\text{m}$ ).

- „Advanced grade“ – vyrábějí se krystaly v průměrech 200 a 300 mm určené pro pokročilé submikronové technologie s vysokým stupněm integrace (nejmenší detail až 90nm). Výroba těchto krystalů [6] probíhá na konstrukčně jiných zařízeních, z řádově větších vsádek. Pro dosažení požadovaných vlastností krystalů je při tažení nutné využití magnetického pole (tzv. MCZ). Křemíkové desky jsou zpracovávány kus po kusu („single wafer processing“).

- Vývojové krystaly – průměr krystalu dosahuje 400mm (16“). Jedná se o největší průměr krystalu, z něhož byly vyrobeny křemíkové desky pro elektronický průmysl v rámci projektu „Super Silicon“ [6].

V následujícím textu se zaměříme na výrobu krystalů do průměru 150 mm, což je úroveň současné výroby v České republice (kap. 9).

## 2 Materiály pro výrobu krystalů křemíku

Základními vstupními materiály pro výrobu monokrystalického křemíku jsou: polykrystalický křemík, křemenný kelímek a vysoce čisté formy legujících prvků (As, Sb, P, B). K vlastní tavbě pak dochází v grafitové topné zóně v inertní argonové atmosféře (při tlaku typicky 15 – 50 mbar).

Postup výroby polykrystalického křemíku [7,8] se skládá z následujících kroků. Nejprve se přírodní křemen redukuje uhlíkem (používá se uhlí, koks, dřevo, dřevěné uhlí) v obloukové peci při teplotě kolem 2000 °C. Produktem reakce:



je hutní křemík „MGSi“ (Metallurgical-Grade-Silicon nebo také Silicon Metal) v čistotě 97 - 99%. Dominantními příměsemi jsou Fe, Al, Na, Ca.

Hutní křemík je významnou surovinou pro metalurgii (ocelářství, hliníkový průmysl) a pro chemický průmysl (silikáty a silany, výroba maziv, gumy). Pouze jednotky procent vyrobeného objemu jsou dále zpracovávány jako surovina pro elektronický průmysl. Přibližně 40% podíl na výrobě hutního křemíku pro elektroniku má společnost ELKEM (Norsko, USA).

Následujícím krokem výroby je přečištění hutního křemíku přes kapalnou formu trichlorsilanu reakcí:



s následnou depozicí polykrystalického křemíku na zárodečné jádro:



Reakce probíhá při teplotě kolem 1100°C. Takto vyrobené tyče polykrystalického křemíku jsou rozčleněny na menší kusy (v lineárním rozměru typicky 1 – 15 cm). Jejich čistota je až 12N („12 devítek“ – úroveň nečistot ppt – particles per trilion –  $10^{-12}$ ). Světový trh polykrystalického křemíku je rozdělen mezi několika hlavními výrobci: HSC, ASIMI, MITSUBISHI, MEMC (všichni USA), WACKER Poly-Silicon (SRN), TOKUYAMA (JAP). Výroba v ČR (Rožnov pod Radhoštěm) byla ukončena začátkem devadesátých let minulého století. Důvodem bylo zastarávání technologie, nedostatečná čistota polykrystalického křemíku a vysoké náklady. Ceny polykrystalického křemíku se dnes pohybují kolem 40 \$ za kg.

Křemenné kelímky se vyrábějí přetavením čistého křemene do speciální formy, případně depozicí z plynné fáze (syntetický křemen). Opatřují se také vnitřními vrstvami (syntetický křemen,  $\text{BaCO}_3$ ) z důvodů zvýšení odolnosti vnitřní stěny kelímku během tavby. Celková úroveň nečistot (Al, B, Fe, Cu, Na, ...) je v řádu desítek ppm. Světovými výrobci křemenných kelímků jsou TOSHIBA (JAP), GE (USA), Saint Gobain (FR), Heraeus (SRN). Křemenný kelímek lze použít pouze na jednu tavbu. Při vysokých teplotách dojde k poškození jeho stěny taveninou. Většinou je ale zcela zničen (rozbit) při zatuhnutí zbytku taveniny po ukončení tažení krystalu. Cena křemenného kelímku závisí na rozměru a typu kelímku a pro průměr 400 mm je kolem 300 \$.

Pro samotné tažení krystalu Czochralskiho metodou je nezbytný monokrystalický zárodek. Jedná se o válec průměru nad 1 cm a délky nad 10 cm, opatřený

zábrusem pro úchyt do grafitového nebo molybdenového držáku. Samozřejmým požadavkem je vysoká čistota (srovnatelná s požadavky na tažený monokrystal) a orientace zárodku s přesností v jednotkách minut. Monokrystalické zárodky se vyrábějí rovněž metodou Czochralskiho tažení přímo v požadovaném průměru nebo se vyfrazávají z krystalů větších průměrů trubičkovým vrtákem s diamantovým borem.

Topná zóna je složena z grafitových dílů (kap. 3.1). Výhradní použití grafitu souvisí s jeho vyhovujícími teplotními a mechanickými vlastnostmi při relativně nízkých nákladech na materiál a jeho opracování.

Pro různé přípravky (legovadla, krytky, tubusy) se používá žáruvzdorná ocel nebo lépe molybden (držáky zárodků, pomocné drátěné vazby grafitů) s teplotou tavení přes 2600 °C.

Při konstrukci legovacích přípravků, různých krytek a průzorů se používá vysoce čisté křemenné sklo s teplotou tání přes 1600 °C.

Veškeré používané dopanty (legující prvky As, Sb, P, B) se používají v čistotách 5N a lepších.

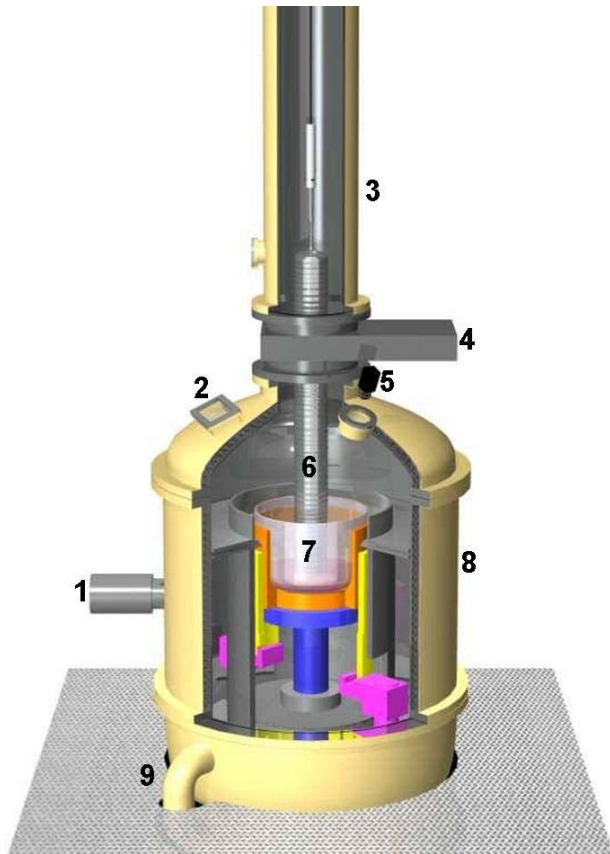
## 3 Zařízení pro tažení křemíku

Zařízení pro výrobu monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou tažení z taveniny - „tažička“ („puller“) je na obr. 1. Zařízení se skládá ze dvou komor. V dolní komoře je uložena grafitová topná zóna (kap. 3.1) a kelímek, ve kterém dochází k vlastní tavbě a růstu krystalu. Horní komora slouží jako prostor pro vyrostlý krystal a od spodní komory je oddělena vakuově těsnou klapkou. Toto řešení umožňuje zavzdušnit horní komoru při roztavení vsádce ve spodní komoře a provádět vyjmutí krystalu, vložení nebo výměnu zárodku, případně legujícího přípravku. Pláště komor jsou z nerezové oceli, dvojitě, vodou chlazené. Teplota chladicí vody na vstupu do zařízení je typicky 20 °C a na výstupu je její teplota zhruba o 5 °C vyšší. Na chlazení komory se tak ročně spotřebuje přes 1 TJ energie. V celkových nákladech na výrobu monokrystalu křemíku to tvoří jednotky procent. Tyto údaje platí pro běžné procesní příkony topidla na úrovni 60 kW během růstu krystalu a kolem 100 kW při tavení vsádky. Grafitovým topidlem při příkonu 60 kW prochází proud 1,2 kA. Výrobci tažiček upřednostňují napájení střídavým proudem, je však možné setkat se i s napájením stejnosměrným. Pro zajištění stability hladiny taveniny je tažička umístěna na samostatných základech a není v kontaktu se samotnou budovou, ve které je umístěna. Cena starší použité tažičky se pohybuje od 0,25 mil. \$ výše. Nové zařízení stojí od 1 mil. \$ výše.

Držák zárodku krystalu je zavěšen na lanku nebo na hřídeli. Nevýhodou lanka je jeho torze a houpání krystalu. Jedná se ale o relativně levnější řešení a pro větší krystaly se v současné době používá takřka výhradně. Hřídel (kovová tyč) umožňuje precizní nastavení otáček, ale u větších krystalů vzrůstá riziko ulomení krystalu v zárodku v případě nerovnoměrného pohybu hřídele. K incidentu ulomení krystalu většinou dochází v místě úchytu zárodku v jeho držáku.

Komory tažičky jsou pod ochranou atmosférou vysoce čistého argonu (čistota min. 6N) s tlakem v desítkách mbar. K vyčerpání komor o objemu stovek litrů se využívá kombinace rotační a rootsovy vývěvy, nebo suché membránové vývěvy s čerpacími rychlostmi přes 500 m<sup>3</sup>/hod. Argon proudí do horní části horní komory a odtahy k vývěvám jsou ve dně spodní komory. Spodní komora má možnost samostatného přívodu

argonu v případě oddělení horní komory těsnící klapkou. Citlivé části tažičky, jako jsou průzory v komorách pro sledování průběhu tavby nebo spodní hřídél, na které je umístěn kelímek s taveninou, jsou nezávisle oplachovány argonem. Toto opatření má zamezit jejich napařování sloučeninami křemíku. Tlak v komoře je regulován vakuovým ventilem.



Obr. 1. Řez zařízením pro růst monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou. Spodní pyrometr teploty (1), průzor do tažičky (2), horní komora (3), oddělovací klapka (4), horní pyrometr průměru (5), tažený krystal (6), křemenný kelímek (7) usazený do podpůrného grafitového kelímku, dolní procesní komora (8), odtah argonu a plyných zplodin (9).

### 3.1 Topná zóna

Topná zóna (topný uzel, „hot zone“) je složena z jednotlivých grafitových dílů. Aktivním prvkem je grafitové topidlo – meandrovitý útvar s odporem v desítkách mΩ, které se průchodem proudu zahřívá na teploty kolem 2000 °C. Topidlo je umístěno na dvou „živých“ patkách umístěných na napájených elektrodách. Při větším rozměru topidla (průměr nad 400 mm) je nutné podepřít topidlo dalšími dvěma „mrtvými“ patkami, aby zátěží nedošlo k jeho zborcení.

Součástí topné zóny jsou stínící prvky, jejichž úkolem je zamezit tepelným ztrátám a vytvářet homogenní teplotní pole uvnitř topné zóny.

Konkrétní geometrie topné zóny a volba materiálů jednotlivých konstrukčních prvků (existuje řada různých typů grafitu s výrazně odlišnými vlastnostmi) je zásadní součástí technologie a má dominantní vliv na úspěšnost řízení procesu bezdislokačního růstu monokrystalu. Návrh topné zóny musí vyhovovat i z hlediska proudění

argonu, aby nedocházelo k jeho turbulencím a zanášení nečistot (náparů, částic grafitu) do taveniny.

Příklad topné zóny je na obr. 4, doplněný výpočtem teplotního pole.

### 3.2 Řízení procesu růstu monokrystalu

Cílem řízení procesu tažení je dosažení požadovaných parametrů krystalu (kap. 6).

Řízení procesu tažení má 7 stupňů volnosti (v závorkách uvádíme pro představu obvykle používané rozsahy s tím, že jejich konkrétní hodnoty silně závisí na konstrukci dané topné zóny a na fázi tavby):

- rychlost tažení krystalu (0,4 - 2 mm/min)
- otáčky krystalu (5 - 25 otáček/min)
- otáčky kelímku (5 - 15 otáček/min)
- posuv kelímku (0,1 mm/min)
- tlak argonu v komoře (15 - 50mbar)
- průtok argonu (30 - 90 l/min)
- příkon topidla (50 - 100 kW)

V současnosti bývá řízení procesu plně automatizováno. Do řídicího počítače je zadán program („recept“) postupu tažení s podporou několika regulačních smyček. Procesní parametry – tlak a průtok argonu, teplota, ... - jsou měřeny čidly tlaku v komoře (např. Piraniho měrkami), průtoku argonu (hmotnostní průtokoměry) a pyrometry, příp. CCD kamerami. Základními regulačními smyčkami jsou:

„RATIO“ – spřažení rychlosti tažení krystalu a posuvu kelímku s taveninou tak, aby pozice hladiny taveniny vůči topné zóně zůstávala konstantní během růstu krystalu. RATIO se udává jako poměr  $v:V$  (rychlosti posuvu krystalu  $v$  a rychlosti posuvu kelímku  $V$ ) a jde o relaci mezi průměry krystalu  $d$ , kelímku  $D$  a hustotami křemíku v pevném  $\rho_S$ , a kapalném stavu  $\rho_L$  :

$$V/v = (d/D)^2 \times (\rho_S / \rho_L) \quad (4)$$

V některých případech se využívá i nastavení, kdy posuv kelímku a krystalu nesplňují relaci (4). Důvodem je regulace parametrů krystalu nebo zajištění bezdislokačního růstu.

**Řízení průměru** – využívá se změny rychlosti tažení krystalu. Pyrometr je zaostřen na meniskus - místo styku tavenina/krystal. Úhel menisku vůči tavenině se mění v závislosti na tendenci krystalu se zužovat nebo rozšiřovat [1]. Díky úhlu hladiny taveniny vzhlínající ke krystalu se meniskus jeví jako zářící kroužek. Jedná se o odraz záření stěny rozžhaveného křemenného kelímku. Při změně úhlu menisku se mění i jas tohoto zářícího kroužku a regulační smyčka na tuto změnu zaznamenanou pyrometrem reaguje odpovídající změnou rychlosti tažení. Rychlost tažení se sníží, pokud krystal jeví tendenci ke zmenšování daného průměru, resp. se rychlost tažení zvýší, pokud se krystal rozšiřuje.

**Řízení příkonu** – vzhledem k množství taveniny a rozměrům topné zóny se již regulace příkonu při tažení monokrystalů křemíku nepoužívá k přímé (okamžité) regulaci průměru krystalu. Důvodem je velká tepelná setrvačnost topné zóny a taveniny. Smyčka totiž reguluje teplotu taveniny v závislosti na rychlosti tažení, velikosti topné zóny a množství taveniny s časovým zpožděním ~10 min. Využívá se naprogramování změny příkonu odpovídající úbytku taveniny a posuvu kelímku. Pro měření teploty je používán „spodní pyrometr“ (obr. 1) zaostřený na žebro topidla, příp. na definované místo

stínění topidla.

S automatizací regulace procesu tažení se rozšířily i techniky zjišťování okamžitého množství taveniny vážením kelímku během tavby [3], což umožňuje rozšíření možností řízení růstu krystalu.

### 3.3 Prostředí

Z důvodů požadavků na kvalitu a vlastnosti krystalů a pro zamezení nežádoucích kontaminací, jsou tažičky umístěny v čistých prostorách třídy čistoty min. 100 000 (tj. maximální přípustný počet částic větších než 0,5 μm v kubické stopě). Pro náročnější produkci je obvyklá úroveň čistoty ještě o řád až dva vyšší. Čisté prostory jsou izolované klimatizované místnosti s cirkulací vzduchu přes záchytné filtry (na částice rozměru 0,3 μm a větší), ve kterých je udržován mírný přetlak vůči okolnímu prostředí, aby nedocházelo k průniku nečistot zvenčí.

V čistých prostorách je nutné dodržovat přesně daná pravidla. Používají se speciální kombinézy, pokrývky hlavy, příp. roušky, bezprašné materiály a s materiálem se manipuluje pouze v rukavicích (vinyl, PE).

### 3.4 Lidé

Zařízení obsluhují operátoři. Díky automatizaci procesu má každý operátor na starosti více zařízení. Standardní pracovní doba je 12 h a na růstu jednoho krystalu, který sám o sobě trvá 10 – 20 h (+ čas nezbytný na přípravné fáze růstu a na ukončení tavby) se tak vždy podílí více osob.

## 4 Proces tažení křemíku

Podrobné popisy procesu tažení monokrystalů křemíku jsou detailně rozebrány v pracích [3-11] se všemi souvisejícími aspekty. Konkrétní případ tažení ingotů do průměru 150 mm uvádíme v následujících kapitolách.

### 4.1 Příprava vsádky

Jednotlivé kusy polykrystalického křemíku jsou uloženy do křemenného kelímku. Pro optimální průběh roztavení vsádky je důležité respektovat jednoduché zásady. Na dno kelímku jsou umístěny menší kusy polykrystalického křemíku (lineární rozměr v jednotkách cm) a na ně jsou ukládány větší kusy (rozměru 5 až 10 cm) tak, aby plocha styku se stěnou kelímku byla minimální a nedocházelo k nežádoucímu přitavení polykrystalického křemíku ke křemennému kelímku. Vsádka se pak taví směrem ode dna kelímku a do taveniny se postupně rozpouštějí větší kusy polykrystalického křemíku.

Hmotnost vsádky je dána rozměrem konkrétní topné zóny a požadovanými vlastnostmi krystalu. Nejmenší průmyslově využívané topné zóny jsou určeny pro křemenné kelímky průměru 270 mm. Následující tabulka přibližuje typické hmotnosti vsádek pro daný rozměr topné zóny a průměr krystalu (křemíkové desky):

Topná zóna	Vsádka	Průměr krystalu
Ø270mm (11")	5kg	100mm
Ø350mm (14")	30kg	100mm
Ø400mm (16")	35-45kg	150mm
Ø600mm (24")	až 150kg	200mm
Ø1000mm (40")	až 400kg	300mm

Při přípravě vsádky i při manipulacích s ní je

důležité omezit možnost kontaminace vysoce čistých materiálů. Vše se odehrává v čistých prostorech, vsádka samotná se chystá v laminárním boxu (minimální třída čistoty 1000).

Křemenný kelímek s nachystanou vsádkou se v tažičce ukládá do grafitového kelímku, protože během tavby stěna křemenného kelímku při teplotě až 1600°C měkne. Grafitový kelímek je usazen na grafitové misce našroubované na grafitovou stopku nasazenou na spodní hřidel z nerezové oceli (obr. 1).

Pro větší vsádky (nad 50 kg) je manipulace s naplněným křemenným kelímkem obtížná, proto se část polykrystalického křemíku dokládá do kelímku již usazeného v tažičce.

Zařízení se vsádkou je vyčerpáno na mezní tlak v řádu 0,01 mbar a vakuová těsnost je ověřena testem natékavosti. Při uzavřeném vakuovém ventilu i přívodu argonu se měří změna tlaku v komoře v závislosti na čase. Pokud tlak v tažičce za definovaný čas vzroste nad statisticky podložený limit, zařízení není vakuově těsné. Netěsnost musí být identifikována a odstraněna. K hledání netěsností se používá vnějšího ofuku zařízení heliem s jeho detekce uvnitř zařízení. Pokud je zahájena tavba ve vakuově netěsné komoře, vnikající vodní páry a kyslík reagují s taveninou a pravděpodobnost bezdislokačního růstu monokrystalu křemíku se snižuje.

### 4.2 Rztavení vsádky

Samotnému roztavení vsádky předchází její vyžhání v topné zóně, kdy dojde k odplynění povrchu kusů polykrystalického křemíku a grafitových dílů. Samotné roztavení je hodiny trávající proces. Tavení vsádky začíná v dolní části kelímku a ve vzniklé tavenině se pak taví větší kusy polykrystalického křemíku. Optimálního roztavení vsádky se dosáhne postupným zajištěním kelímku do topné zóny. Příkon topidla během tavení je ~100 kW pro 400 mm topnou zónu. Pokud tavení probíhá příliš rychle a nebo je jeho mechanismus jiný, než směrem ode dna kelímku, dochází k přitavení jednotlivých kusů polykrystalického křemíku ke stěně křemenného kelímku a tím k jejímu poškození, případně borcení. Vyšplíchnutí taveniny při pádu většího kusu polykrystalického křemíku do taveniny může poškodit i části grafitové topné zóny. Pokud zůstanou kusy polykrystalického křemíku přichycené na stěnách křemenného kelímku nad hladinou taveniny, snižuje se výtěžnost procesu, přesnost dopování a zhoršují se podmínky pro bezdislokační růst (napařování a riziko pádu částic do taveniny, nehomogenní teplotní pole).

Zcela roztavenou vsádku je nutné stabilizovat pro ustálení proudění a teplotních poměrů v tavenině. Délka stabilizace je asi 1 h. Dalším krokem je zahájení samotného procesu tažení monokrystalu ponořením zárodku do taveniny. V této fázi je také možné dolegování vsádky příslušným dopantem.

### 4.3 Legování vsádky

Legování vsádky se provádí dvěma způsoby – vložením dopantu již do nachystané vsádky polykrystalického křemíku nebo dodatečným legováním taveniny u dopantů s nízkou sublimační teplotou. Pokud bychom tyto prvky vložili přímo do chystané vsádky, v průběhu jejího tavení (>1420 °C) došlo by k jejich odpaření. Týká se to fosforu (teplota tání 590 °C, sublimace 417 °C), arsenu (teplota tání 817 °C, sublimace 613 °C) a

antimonu (teplota tání 630 °C). Legování vsádky se provádí tak, že dopanty (As, P) umístíme do speciální ampule z vysoce čistého křemenného skla a po jejím ponoření do taveniny, se legující prvek odpaří a je pohlcen taveninou. Geometrie takové ampule pro legování taveniny z plynné fáze je optimalizována tak, aby nedocházelo k nežádoucí kondenzaci par dopantu na stěnách ampule, k úniku par dopantu do procesní komory a aby účinnost procesu legování byla co nejvyšší a přitom vysoce stabilní.

Přímo do chystané vsádky se vkládá bór (teplota tání 2300 °C), který ukládáme na kus křemíku do horní části vsádky. Čistý bór nesmí při tavení přijít přímo do styku se stěnou křemenného kelímku, mohl by jí vážně poškodit reakcí s kyslíkem v SiO<sub>2</sub>.

Při výrobě slabě legovaných krystalů s měrným odporem vyšším než 0,1 Ωcm se přidává velmi malé množství dopantu (mg). Vážením takto malého množství je zatíženo velkou chybou a i manipulace s dopantem je obtížná. Vzhledem k malému množství legujícího prvku je i samotné legování velmi nestabilní. Proto se pro legování využívají kousky křemíku silně legovaného požadovanými dopanty (bór, fosfor), které se přidávají přímo do chystané vsádky.

Zajímavé způsoby existují rovněž při legování vsádky dusíkem. V tomto případě se nejedná o dopant, i když dusík patří do stejné skupiny jako P, As, Sb, ale na rozdíl od těchto prvků obsazuje především intersticiální polohy v krystalové mřížce křemíku, ve kterých není elektricky aktivní. Maximálně 4% atomů dusíku se nacházejí v substitučních polohách a chovají se jako donor. Přítomnost dusíku v krystalu křemíku má pozitivní vliv na precipitaci kyslíku a umožňuje tak řízení objemové getrace. Krystal lze dopovat dusíkem různými způsoby - z plynné fáze z atmosféry v procesní komoře, přidáváním kousků Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nebo křemíkových desek s deponovaným Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> přímo do vsádky [14].

#### 4.4 Tažení

Samotný proces tažení je zahájen ponořením zárodka monokrystalického křemíku do taveniny. Potopená část zárodka se přitom roztaví pro odstranění případného poškození. Pokud je teplota taveniny v místě kontaktu se zárodkem vyhovující (1410 °C), objeví se v menisku krystalu tzv. „růstové body“. Jsou 4 u orientace (100), rovnoměrně rozložené po 90° na obvodu ingotu. Jedná se o projev bezdislokačního růstu krystalu v ekvivalentních rovinách {111}, které svírají s hladinou taveniny úhel 54,5°. Krystaly s orientací (111) mají 3 + 3 růstové body ve směrech {111}. Jednotlivé body v každé trojici mezi sebou svírají úhel 120° a trojice jsou vůči sobě navzájem posunuty o 60°. Na vyrosteném krystalu jsou pak znatelné „švy“, příp. fazety (plošky) – 4 u orientace (100), 3 u orientace (111), vždy rovnoměrně rozložené po obvodu ingotu.

Po protavení zárodka (objevení růstových bodů) se zárodek mírně prodlouží a zvýšenou rychlostí tažení (2 - 6 mm/min) se zúží (tzv. Dashovo zúžení) na průměr 2 – 5 mm v délce 2 – 5 cm. Pro monokrystalický zárodek totiž ponoření do taveniny představuje teplotní šok a na rozhraní krystal/tavenina se generují dislokace. Skutečně bezdislokační růst krystalu pak není možný. Popsaným zúžením krystalu dojde k „vyběhnutí“ dislokací k povrchu krystalu a na rozhraní krystal/tavenina pak při vhodných podmínkách růstu nedochází ke generaci nových dislokací.

Po odpovídajícím protažení a zúžení zárodka následuje rozšíření krystalu na požadovaný průměr. Snížením rychlosti tažení na typicky desetiny mm/min se zárodek rozšíří do „hlavy“ (crown) krystalu. Po rozšíření krystalu na požadovaný průměr dojde k jeho „zarovnání“ (shouldering). Rychlost tažení se zvýší nad 1 mm/min a táhne se válcovitá část krystalu, tzv. „tělo“ (body). Změny průměru krystalu a počáteční fáze růstu krystalu vůbec jsou velmi náročné z hlediska vhodných procesních podmínek. Mění se velikost plochy fázového rozhraní krystal/tavenina a tím množství uvolněného latentního tepla krystalizace, které je odváděno rostoucím krystalem a z části předáváno tavenině. Na délce krystalu 5 až 10 cm dochází v důsledku tepelných relací ke změně tvaru fázového rozhraní z vypouklého směrem do taveniny na duté směrem do krystalu (uprostřed krystalu je vyšší teplota, než na okrajích). Tvar fázového rozhraní se pak projeví na radiálním řezu monokrystalem nehomogennou rozložením příměsí.

Pro bezdislokační růst těla krystalu jsou nezbytné nutné vhodné teplotní poměry v procesní komoře - optimální teplotní gradienty u fázového rozhraní krystal/tavenina a stabilní proudění taveniny v kelímku. Příčinami případné ztráty bezdislokačního růstu krystalu mohou být kromě změn teplotního pole i přítomnost heterogenních částic na fázovém rozhraní, které zarostou do ingotu, nebo příčiny mechanické – třepání hladiny taveniny, skokové změny rotace nebo rychlosti tažení krystalu. Pokud krystal ztratí bezdislokační růst, skluzby dislokací se „vracejí“ do již vyrosteného monokrystalu. Při poměrně vysoké teplotě vytaženého krystalu až na vzdálenost, která přibližně odpovídá jeho průměru.

Během procesu tažení má operátor zařízení možnost pozorovat růst krystalu katetometrem průzorem v komoře. Přerušeni bezdislokačního růstu pozná podle přerušeni nebo zmizení některého z růstových švů na těle krystalu a ze změny povrchu krystalu. Při dislokačním růstu se výrazně změni povrch krystalu. Jeví se lesklejší a zmizí pravidelné „příčné šrafování“ (projev automatického řízení průměru bezdislokačního krystalu). Na ztrátu bezdislokačního růstu a odpovídající změnu tepelné bilance reagují i regulační smyčky skokovými změnami rychlosti tažení.

Po vytažení krystalu o hmotnosti přibližně 90% původní vsádky je tavba ukončena postupným zúžením krystalu do „špice“ (tail). V ideálním případě je krystal oddělen od taveniny na konci této špice. Tento postup je nutný pro zamezení vzniku skluzů dislokací generovaných na konci krystalu při jeho oddělení od taveniny v důsledku tepelného šoku.

Z hlediska dalšího zpracování vyrobeného monokrystalického ingotu křemíku je důležitá pouze jeho bezdislokační válcová část. Hlava, špice, zbytek v kelímku a případně část krystalu s dislokacemi představují odpad. Tyto nevyhovující části krystalu lze využít jako součást vsádky pro další tavby. Používání remeltu je velmi rozšířené zvláště u tažení krystalů pro sluneční články („solar grade“). Při tažení krystalů křemíku pro elektroniku se příliš nevyužívá, protože během jeho zpracování (řezání, manipulace, případně další rozčleňování) dochází k jeho kontaminaci (zvláště kovy). Dosáhnout čistoty srovnatelné s panenským polykrystalickým křemíkem tak není jednoduché. Navíc se jedná o legovaný materiál, jehož použití může vnášet chybu do jinak velmi přesného řízení hodnot měrného odporu krystalu.

## 5 Výroba křemíkových desek

### 5.1 Vyhodnocení vytaženého krystalu

Po vychladnutí se z vytaženého krystalu odřeže hlava a špice. Válcové tělo krystalu se rozčlení na více částí pro snadnější manipulaci. Z každého provedeného řezu se odeberá kontrolní deska tloušťky ~1 mm pro ověření měrného odporu, příp. pro následné změření obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku. Z konce válcové části krystalu se navíc odeberá deska pro ověření bezdislokačního růstu. Tato deska se oleptá v definované leptací lázni. Případné defekty (dislokace, vrůsty) se tímto selektivním leptáním zviditelní. Pokud je deska bez vyleptaných defektů, pokračuje zpracování a vyhodnocování válcové části krystalu. V případě výskytu defektů je nutné odhadnout polohu jejich vzniku a rozsah jejich výskytu ve válcové části krystalu. Část s krystalografickými poruchami se z krystalu odřízne a kontrola jakosti se musí zopakovat. Případné opravy se provádějí, dokud není kontrolní deska po oleptání zcela bez defektů (čistá, pouze zrcadlově chemicky vyleštěná).

Na kontrolních deskách se vždy změří elektrický měrný odpor. Měří se čtyřbodovou sondou podle daného měřicího plánu ve středu desky a v definovaných bodech na okrajích desky, aby bylo možné určit homogenitu rozložení měrného odporu.

V případě, že měrný odpor křemíkové desky je vyšší, než přibližně 0,1  $\Omega\text{cm}$ , je nutné ji před měřením vyžehat (620  $^{\circ}\text{C}$ / 30 min.), aby se rozpadly tzv. termodonory. Jedná se o elektricky aktivní komplexy  $\text{SiO}_x$ , které u slabě legovaných krystalů výrazně ovlivňují hodnoty naměřeného měrného odporu a způsobují chybu až v desítkách %.

Obsah intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku je možné měřit infračervenou fourierovskou spektroskopií, pokud je měrný odpor krystalu větší než 0,1  $\Omega\text{cm}$  (kap. 6.4).

K rozřezávání ingotu na části a k řezání kontrolních desek se používá pila s vnitřním prořezem. Pilový list z ocelového plechu tloušťky 150  $\mu\text{m}$  má tvar kruhu s otvorem uprostřed a s vnitřním okrajem osazeným diamantovými zrny rozměru do 200  $\mu\text{m}$ . Řez je proveden přesně, beze stop po pile na řezaném krystalu. Prořez takovéto pily je asi 350  $\mu\text{m}$ . Otáčky pilového listu při řezání jsou vyšší než 1000 otáček/min.

Části krystalu, které plně vyhovují zadané specifikaci, jsou uvolněny do výroby, kde jsou nejdříve obroušeny na požadovaný průměr. K broušení ingotu se používají brusné kotoučky osazené diamanty. Kvalita povrchu obroušeného ingotu s drsností ~1  $\mu\text{m}$  ovlivní výtěžnosti (vznik záštípů) procesu následné operace řezání ingotu na jednotlivé desky.

### 5.2 Řezání desek

Pro řezání krystalu na jednotlivé desky se v současné době používají pily s vnitřním prořezem (kap. 5.1) nebo řezání drátem. Při řezání pilou s vnitřním prořezem je ingot natmelen na grafitovou podložku, a odřezává se deska po desce. Při řezání drátem prochází ingot osnovou tvořenou pohyblivým se ocelovým drátem tloušťky kolem 150  $\mu\text{m}$  a v celkové délce stovek km. Jedná se v principu o probušování ingotu drátem smáčeným v brusivu (karbid křemíku) s velikostí zrna 10  $\mu\text{m}$ . Touto technologií lze dosáhnout výrazně nižšího prořezu, kolem 160  $\mu\text{m}$ , a tím vyšší celkové výtěžnosti

procesu. Výhodou drátového řezání je velká kapacita – délka drátěné osnovy bývá 40 – 80 cm a ingot je tak na desky rozřezán v jednom cyklu celý. Pokud by však během řezání došlo k výpadku nebo k přetržení drátu, je znehodnocen celý krystal.

Před řezáním je nezbytné ingot správně naorientovat a vybrousit hlavní fazetu, která pak určuje polohování desek při výrobě integrovaných obvodů. To je nezbytné zvláště vzhledem k rozdílným mechanickým vlastnostem křemíkové desky pro různé krystalografické orientace. Deska s integrovanými obvody je nakonec rozřezána na jednotlivé čipy a pokud by byla jinak naorientována, došlo by ke zvýšenému výmetu. Často se provádí úmyslná definovaná rozorientace (řezy jsou úkosovité v jednotkách stupňů) pro dosažení požadovaných vlastností povrchu desky.

Po řezání jsou desky zbaveny tmelu a omyty. Při řezání vždy vznikne na povrchu desek narušená vrstva tloušťky 10 – 50  $\mu\text{m}$ , která je odstraněna následným lapováním.

### 5.3 Lapování a leštění desek

Lapování křemíkových desek je oboustranné broušení suspenzí korundu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a vhodného detergentu. Odstraní se tak narušená vrstva po řezání a zlepší se geometrické parametry (rovinnost a planparalelnost desky). Po lapování je deska omyta a oleptána a následují volitelné operace úpravy zadní strany – úmyslné narušení zadní strany pískováním, depozice polykrystalického křemíku nebo oxidu křemíku. Závěrečnou operací výroby desek je jejich chemicko-mechanické leštění, při kterém je povrch desky současně chemicky narušen zásaditou směsí a narušená vrstva mechanicky odstraněna suspenzí křemene. Celkový úběr je 10 – 20  $\mu\text{m}$ . Leštěná deska má po omytí perfektní a čistý povrch, není přípustné žádné narušení mechanické (škrábance, dolíky) ani chemické (jakékoliv částice, atomy jiných kovů). Koncentrace nečistot (např. atomů kovů) na povrchu křemíkové se pohybuje v řádu  $10^{10}$  at.  $\text{cm}^{-2}$ . Cena leštěné křemíkové desky o průměru 150 mm je kolem 20 \$, cena křemíkové desky průměru 300 mm je pak řádově vyšší.

## 6 Vlastnosti krystalů křemíku

Křemík má atomové číslo 14, relativní atomovou hmotnost 28,0855 a patří do IV.A skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se tudíž o čtyřmocný prvek, každý atom křemíku je kovalentní vazbou spojen se 4 sousedními atomy. Křemík krystalizuje se strukturou diamantu. Krystalová mřížka je složena ze dvou kubicky plošně centrovaných (FCC) mřížek vzájemně posunutých o čtvrtinu tělesové úhlopříčky [12,13]. V jednom  $\text{cm}^3$  je  $4,96 \times 10^{22}$  atomů křemíku. Teplota tání je 1410  $^{\circ}\text{C}$ , hustota křemíku je v pevném stavu 2,33  $\text{g/cm}^3$ , ve stavu taveniny 2,54  $\text{g/cm}^3$ . V čistém stavu má křemík při pokojové teplotě elektrický měrný odpor 185  $\text{k}\Omega\text{cm}$ .

Pro využití v elektronice se křemík leguje dopanty typu „n“ (pětimocné prvky V.A podskupiny periodické soustavy – donory) nebo dopanty typu „p“ (trojmocné prvky III.A podskupiny periodické soustavy - akceptory). Dopanty vstupují do substitučních poloh (v uzlech diamantové mříže nahrazují atomy křemíku). Mimo tyto polohy nejsou atomy dopantů elektricky aktivní. V křemíku typu „n“ je dominantní elektronová vodivost



(pětimocné donory poskytují volné elektrony), v křemíku typu „p“ se jedná o „děrovou“ vodivost (trojmočné akceptory vytvářejí v pásové struktuře polovodiče hladiny umožňují záchyty elektronů – „díry“) [12,13].

Základní specifikované parametry monokrystalů křemíku vyrobených Czochralskiho metodu jsou dány požadavky technologie výroby polovodičových součástek a jedná se především o:

Krystalografická orientace (radiálního řezu krystalem) a průměr krystalu.

Druh dopantu, který zároveň určuje typ vodivosti.

Elektrický měrný odpor ( $R$ ) a jeho homogenita (RRV) na radiálním řezu (křemíkové desce).

Obsah intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku.

Kromě těchto parametrů je velmi významné i chování desek při procesech výroby čipů, které je hodnocené pouze údajem o výtěžnosti výroby elektronických obvodů. Proto i při splnění všech specifikací probíhá tzv. kvalifikace křemíkových desek přímo ve výrobě integrovaných obvodů.

### 6.1 Orientace

Orientace monokrystalu i z něho vyrobených křemíkových desek je dána orientací použitého zárodku při růstu krystalu. Pro většinu produkce jsou krystalografické orientace [7] radiálního řezu (111) a (100). Výrazně menší zastoupení má orientace (110) a jiné, které se používají pouze pro speciální účely. Technologicky zajímavá je výroba ingotů s orientací (776). Při rozřezávání ingotu orientace (111) na desky se totiž často využívá mírné rozorientace ( $4^\circ$ ). U ingotu (776) se tato rozorientace provázená ztrátou materiálu na zarovnávacích deskách neprovádí a nařezané desky jsou orientace (111)+ $4^\circ$ .

### 6.2 Druh dopantu

Nejpoužívanějším dopantem (legujícím prvkem) pro polovodič typu „p“ je bór (akceptor) a pro polovodič typu „n“ je to fosfor (donor). Standardně se ve velkých objemech vyrábějí i monokrystalové legované arsenem a antimonem („n“ typ). Volba konkrétního dopantu daného typu souvisí s difúzními vlastnostmi prvku, které jsou velmi důležité při vysokoteplotních operacích s křemíkovými deskami během výroby čipů.

Koncentrace dopantů je určena jejich koncentrací ve vsádce a hodnotami rozdělovacích koeficientů  $k_0$ . Ty jsou pro jednotlivé dopanty různé. Společně s maximální rozpustností dopantu  $c_s^m$ , rychlostí vypařování z taveniny  $g$  a relací  $\delta_r$  průměru atomu příměsi k průměru atomu křemíku jsou uvedeny v tabulce.

Dopant	$k_0$	$c_s^m$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$g$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$\delta_r$ (%)
B	0,8	$6 \times 10^{20}$	$8 \times 10^{-6}$	-25
As	0,3	$1,8 \times 10^{21}$	$8 \times 10^{-3}$	0
P	0,35	$1,3 \times 10^{21}$	$1,6 \times 10^{-4}$	-7
Sb	0,023	$7 \times 10^{19}$	0,13	+15

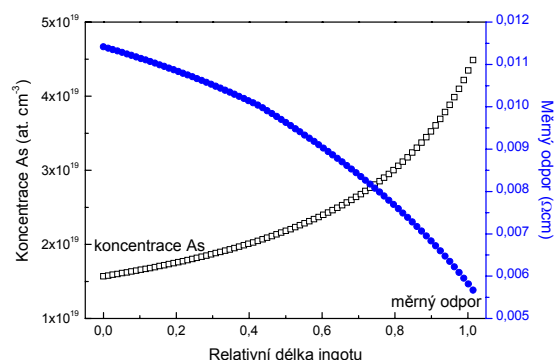
Z hlediska použitelnosti křemíkových desek pro výrobu polovodičových součástek je důležité, aby daný typ vodivosti nebyl kompenzován opačným typem. Např. pokud je deska legována bórem (donorem), nesmí obsahovat žádné akceptory v koncentracích vyšších,

než je přirozené pozadí  $\sim 10^{12}$  at.  $\text{cm}^{-3}$  a naopak. Vzhledem k rozdílným difúzním vlastnostem jednotlivých prvků je rovněž nepřijatelná i přítomnost jiného dopantu shodného typu. Např. krystal legovaný arsenem nesmí obsahovat nejen žádné donory z důvodů možné elektrické kompenzace, ale ani žádné jiné akceptory (fosfor, antimon) z důvodů odlišných difúzních vlastností jednotlivých prvků, které by při následných vysokoteplotních operacích znemožnily např. řízení odporu epitaxní vrstvy.

### 6.3 Měrný odpor

Elektrický měrný odpor  $R$  [ $\Omega\text{cm}$ ] krystalického křemíku je dán koncentrací dopantu, která se díky rozdělovacímu koeficientu (kap. 6.2) mění podél krystalu. Obr. 2 ukazuje závislost koncentrace arsenu na délce krystalu a odpovídající axiální profil měrného odporu. Měrný odpor se měří čtyřbodovou sondou přesně daným postupem podle ASTM norem [15].

Měření měrného odporu elektricky kompenzovaného krystalu dává vyšší hodnoty, než odpovídá dané koncentraci příslušného dopantu. Jeho elektrické vlastnosti jsou kompenzovány dopantem opačného typu. Při kontaminaci krystalu jiným dopantem stejného typu je měrný odpor krystalu nižší než odpovídá dané koncentraci příslušného dopantu. Měření měrného odporu však není dostatečně citlivé při relativně nízkých (ale stále nepřijatelných) úrovních kompenzace nebo kontaminace a používá se měření Hallova napětí.



Obr. 2. Závislost koncentrace arsenu (znázorněno prázdnými symboly) a odpovídajícího měrného odporu (znázorněno plnými symboly) podél krystalu (0 = začátek krystalu, 1 = konec krystalu).

### 6.4 Intersticiální kyslík

Atomy kyslíku jsou v krystalu křemíku v intersticiálních polohách, mimo uzly krystalové mřížky. Obsah kyslíku v křemíkové desce má zásadní vliv na objemovou getraci (internal gettering) – záchyt atomů kovů v okolí precipitátů (shlucích atomů způsobujících pnutí krystalové mřížky) kyslíku v krystalu. Maximální rozpustnost kyslíku v křemíku je v blízkosti teploty tání - 1400 °C. S klesající teplotou rozpustnost kyslíku v pevné fázi řádově klesá a uvolněný kyslík tvoří precipitáty.

Pro pokročilé technologie (detail 130 nm) je požadován obsah kyslíku v intervalu 18 – 31 ppma [7] s tolerancí  $\pm 1,5$  ppma. Pro submikronové technologie (s minimálním detailem  $< 1\mu\text{m}$ ) je standardní požadavek  $\pm 2,0$  ppma. Pro dodržení tohoto rozpětí v celém krystalu

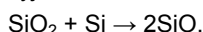
je nutný růst krystalu v magnetickém poli.

Kyslík se do taveniny dostává rozpouštěním stěny křemenného kelímku. Většina kyslíku (nad 95%) se odpaří z volné hladiny taveniny, zbytek se zabuduje do krystalové mříže křemíku s výraznou preferencí intersticiálních poloh. Obsah intersticiálního kyslíku v krystalu je tak ovlivněn čtyřmi faktory:

- rozpuštěním stěny křemenného kelímku
- prouděním taveniny v křemenném kelímku
- vypařováním kyslíku z volné hladiny taveniny
- podmínkami na fázovém rozhraní krystal/tavenina

Všechny tyto faktory spolu navzájem souvisejí.

Rozpuštění stěny křemenného kelímku je možné vyjádřit relací:



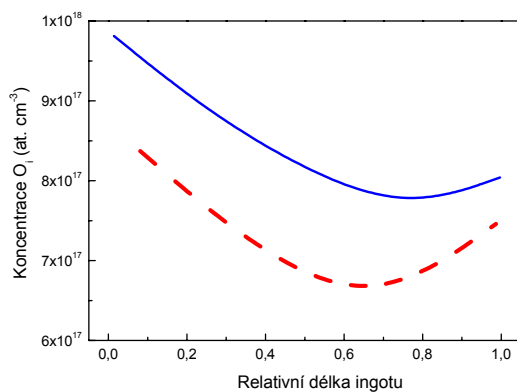
SiO je velmi prchavý a tenze par při teplotě tání křemíku je zhruba 0,002 atm, což je příčinou masivního odpařování SiO z taveniny. Míra rozpouštění stěny křemenného kelímku závisí na typu křemenného kelímku („přírodní“, s vnitřní inertní vrstvou, syntetický) a na proudění taveniny.

Obecně lze obsah kyslíku v krystalu vyjádřit následující formuli [8]:

$$[\text{O}]_{\text{Si}} = A_i v C_m = A_c D (C_c - C_m) / (\delta)_c - A_m D C_m / (\delta)_s \quad (5)$$

$A_i$  je plocha příčného řezu ingotem,  $v$  je rychlost tažení,  $C_m$  je koncentrace kyslíku v tavenině,  $A_c$  je plocha styku kelímek/tavenina,  $D$  je difúzní koeficient kyslíku,  $C_c$  je koncentrace kyslíku ve stěně kelímku,  $(\delta)_c$  a  $(\delta)_s$  jsou tloušťky difúzních vrstev na rozhraní kelímek/tavenina a tavenina/volný povrch,  $A_m$  je plocha volného povrchu taveniny. Z uvedeného vztahu vyplývá především význam rychlosti tažení a poměrů na rozhraní kelímek/tavenina (úzce souvisí s prouděním taveniny v kelímku).

Typické závislosti obsahu intersticiálního kyslíku podél krystalu jsou vidět na obr. 3.



Obr. 3. Závislost obsahu intersticiálního kyslíku podél krystalu (0 = začátek krystalu, 1 = konec krystalu). Plnou čarou je znázorněn axiální profil obsahu kyslíku pro krystal ze vsádky 40 kg, čárkovaně ze vsádky 35 kg. Topná zóna byla v obou případech identická.

Zřetelné minimum závislosti obsahu kyslíku odpovídá jednak změně proudění taveniny po vytažení dvou třetin krystalu, jednak zakřivení spodní části kelímku (zmenšení plochy volné hladiny taveniny).

Hodnoty obsahu intersticiálního kyslíku v křemíku

jsou určovány třemi metodami:

#### FTIR (Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy)

Obsah objemového intersticiálního kyslíku se určí kalibrací intenzity odpovídajícího absorpčního pásu ( $1107\text{cm}^{-1}$ ) infračerveného spektra křemíku. Metoda je citlivá na teplotu vzorku (dochází k posunu pozice absorpčního pásu) a způsob opracování povrchu vzorku. Počítáme s absorpcí pouze na kmitech vazeb Si-O-Si. Vliv nenulového rozptylu a odrazivosti je potlačitelný vhodnou volbou reference se stejně opracovaným povrchem. Metodu nelze použít pro silněji legované vzorky s měrným odporem menším než  $0,1 \Omega\text{cm}$ , kdy absorpce na volných nositelích zcela nebo částečně překrývá absorpční pás intersticiálního kyslíku. K měření obsahu kyslíku v silněji legovaném křemíku se používají následující metody.

#### SIMS (Secondary-Ion-Mass-Spectroscopy)

Při měření dopadá na vzorek svazek iontů cesia, které uvolňují atomy z krystalové mříže a hmotnostní spektroskopii je určován obsah atomů kyslíku.

#### GFA (Gas-Fusion-Analysis)

Při této metodě je vzorek v grafitovém kelímku roztaven v inertní atmosféře a infračervenou spektroskopii je změřeno množství vzniklého CO. Výsledek je přepočten na obsah kyslíku ve křemíku.

## 6.5 Uhlík a kovy

Obsah uhlíku v krystalu významně ovlivňuje precipitaci kyslíku a tím i objemovou getraci kovů. Zdrojem uhlíku v krystalu jsou grafitové části topné zóny. Grafit při provozní teplotě (nad  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) reaguje s kyslíkem uvolněným z taveniny za vzniku CO, který se rozpouští v tavenině a kontaminuje ji uhlíkem. Jiným možným mechanismem je odprášení grafitu přímo do taveniny. V tomto případě jsou hodnoty obsahu uhlíku v krystalu řádově vyšší. Obsah uhlíku v krystalu je ovlivněn také druhem používaného polykrystalického křemíku. Rovnovážný rozdělovací koeficient uhlíku je  $k_0 = 0,07 \pm 0,01$  [8], ale pro vysoké rychlosti tažení se hodnota efektivního rozdělovacího koeficientu  $k_{ef}$  blíží  $1^8$ . Rozpustnost uhlíku v tavenině při teplotě tání je  $4 \times 10^{18}$  at.  $\text{cm}^{-3}$  a v krystalu je při teplotě tání o řád nižší. Nerozpuštěný uhlík se vyloučí ve formě precipitátů a představuje nukleační centra pro vznik  $\text{SiO}_x$  komplexů a precipitátů kyslíku. Obecně je uhlík považován za kontaminující prvek. Nezanedbatelným zdrojem uhlíku je manipulace se vsádkou - mastnoty, vlasy, kousky buničiny, vinylu, PE. Obsah uhlíku v substitučních polohách krystalové mříže křemíku se měří infračervenou absorpční spektroskopii (absorpční pás  $605 \text{ cm}^{-1}$ ) podle ASTM norem [15] a naměřené hodnoty se běžně pohybují na hranici detekce odpovídající 0,5 - 1 ppma.

Za kontaminující prvky jsou považovány veškeré atomy kovů, jejichž přítomnost degraduje vlastnosti křemíku (dodatečnými hladinami energií v zakázaném pásu). Při dodržení pravidel manipulace s velmi čistými vstupními materiály je riziko kontaminace krystalu kovy poměrně nízké. Rozdělovací koeficienty kovů jsou nižší než  $10^{-4}$  a kovy tak při krystalizaci zůstávají v tavenině. Obsah kovů lze v křemíku stanovit neutronovou aktivační analýzou. Vzhledem k velmi nízkým hodnotám obsahu kovů  $\sim 10^{10}$  at.  $\text{cm}^{-3}$  (jednotky ppt) je však většinou nutné využít nepřímých metod. Nejrozšířenější je měření doby života minoritních nositelů elektrického náboje, která s rostoucím obsahem kovů rychle klesá

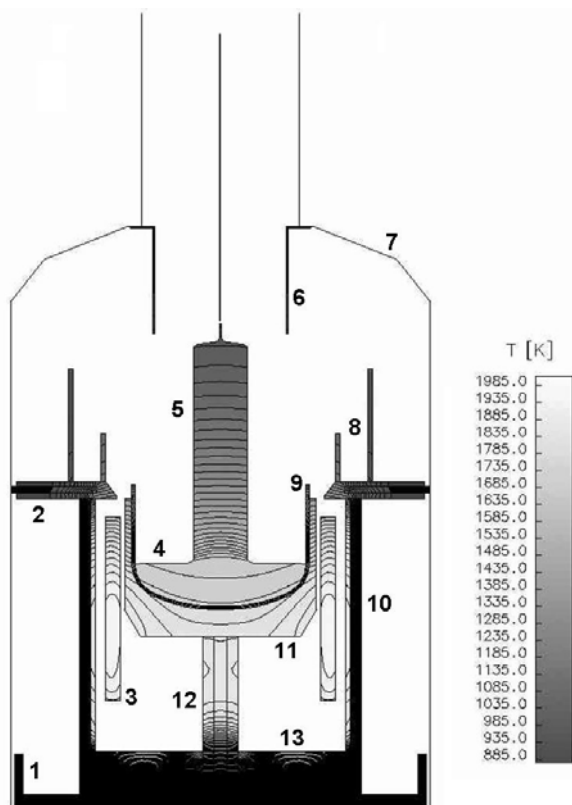


z úrovně 300 – 800  $\mu\text{s}$  k hodnotám až o řád nižším.

## 7 Simulace procesu tažení

Pro simulaci procesu růstu krystalů Czochralského metodou je dostupná řada komerčních nástrojů, z nichž nejvýznamnější jsou programy FEMAG a CrysVun založené na metodě konečných prvků. Srovnání různých modelů je provedeno v [16].

Simulace procesu programem FEMAG nám dává představu o teplotním poli v krystalu, tavenině a v topné zóně. Jedná se o globální model zahrnující interakci všech částí tažičky s možností zadání okrajových podmínek na jejím vodou chlazeném plášti. Výpočty difúzního záření jsou provedeny numerickou integrací se započtením vzájemné viditelnosti jednotlivých povrchů. Model je válcově symetrický s vertikální osou procházející středem zařízení. FEMAG započítává všechny důležité fyzikální jevy růstu krystalu: přenos tepla vedením ve všech částech tažičky, jevy krystalizace, povrchového napětí a podobně. Použitý termokapilární model nezohledňuje orientaci krystalu. Zrcadlové odrazy tepelného záření a přenos tepla plynem (nízkotlakou argonovou atmosférou) nejsou brány v úvahu. Výstupem kvazistacionární simulace je kompletní teplotní pole všech elementů, jak je vidět na Obr. 4.

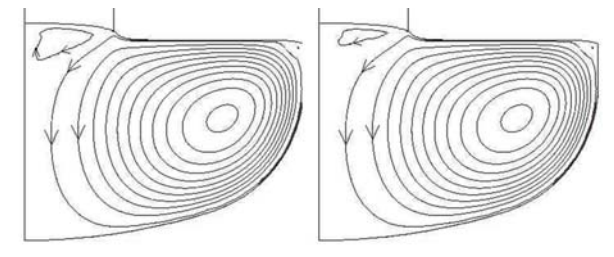


Obr. 4. Teplotní pole v tažičce. Rozložení teplot je znázorněno izotermami a šedou škálou. Čísla jsou označeny jednotlivé části: 1 – grafitové dno, 2 – grafitová stínící deska, 3 – grafitové topidlo, 4 – tavenina, 5 – krystal, 6 – tubus pro usměrnění proudění argonu, 7 – plášť tažičky, 8 – grafitové stínící kruhy, 9 – křemenný kelímek, 10 – vnější grafitové stínění, 11 – grafitový kelímek s miskou, 12 – grafitová stopka, 13 – stínění dna komory grafitovou plstí.

Pro simulaci jsou zadávány parametry použitých materiálů – emisivita a teplotní závislosti tepelné vodivosti jednotlivých grafitových dílů, křemenného skla, křemíku ve formě taveniny a pevné fáze.

Pro kvazistacionární simulaci generace a přenosu tepla v systému tažičky je klíčová znalost podmínek na fázovém rozhraní krystal/tavenina. Jedná se o termodynamické fázové rozhraní, jehož tvar není určován okrajovou podmínkou (tzv. Stefanův problém). Latentní teplo krystalizace generované na fázovém rozhraní je vedeno do krystalu a vyzářeno. Matematicky lze chladnoucí krystal popsat jako válec s tepelnými ztrátami axiální kondukcí, vyzářováním z povrchu a konvekčním přenosem tepla do okolního plynu. Analytické řešení je možné jen po značném množství aproximací a v podstatě se redukuje na řešení Laplaceovy rovnice v cylindrických souřadnicích. Vedení tepla je úměrné gradientu teplot a závisí tak na okrajových podmínkách a na vlastnostech materiálu, zejména jeho tepelné vodivosti. Ztráty tepla zářením jsou úměrné čtvrté mocnině teploty povrchu a stavu povrchu charakterizovaném jeho emisivitou. Pro přesnější odhad reálné situace je nutné problém řešit numericky, analytické řešení existuje pouze pro několik idealizovaných situací. Numerické řešení umožní zahrnout vzájemné záření všech částí aparatury nebo vliv okamžitého tvaru fázového rozhraní.

Kromě informace o samotných teplotních polích v tažičce je možné simulovat také proudění taveniny v kelímku (obr. 5) a rozložení mikrodefektů v krystalu.



Obr. 5. Simulace proudění taveniny v kelímku při růstu krystalu. Na levém panelu jsou znázorněny proudnice odpovídající rotaci krystalu 25 otáček/min, na pravém panelu 20 otáček/min.

FEMAG používá k simulaci procesu tažení většina světových výrobců monokrystalického křemíku. Podrobnější fyzikální rozbor problémů simulace, použití metody konečných prvků, konvergence řešení, lze najít v [16,17].

## 8 Nové trendy výroby krystalů křemíku

Pokroky v technologii výroby monokrystalického křemíku Czochralského metodou jednoznačně souvisejí s požadavky na větší průměr křemíkových desek. U křemíkových desek průměru 200 a 300 mm jsou kladeny velmi náročné požadavky na geometrické parametry a na radiální homogenitu rozložení příměsí. Se zvětšujícím se průměrem krystalu roste i hmotnost vsádky, což vyžaduje změny v technologii. Zúžení zárodka (kap. 4.4) pro krystalové hmotnosti ~100kg probíhá modifikovaným způsobem (nosnost zárodka je přibližně 100 kg/mm<sup>2</sup> jeho průřezu). Po Dashově zúžení a eliminaci generace nových dislokací dojde k rozšíření krystalu, za které je

pak krystal zachycen klešťovitým držákem. Jinou patentovanou technikou je tažení zcela bez Dashova zúžení. Jako zárodek se použije monokrystal křemíku jehož průměr je dostatečný pro tažení těžkých krystalů, a který je na konci zbroušený do kónické špičky. Zárodek se nataví tak, aby nedocházelo ke generaci nových dislokací.

Pro zajištění požadované homogenity radiální distribuce příměsí a pro řízení obsahu kyslíku podél krystalu se využívá magnetické pole. Magnetické pole vhodné intenzity ovlivňuje proudění vodivé taveniny při růstu krystalu. Dochází tak k optimalizaci transportu příměsí k fázovému rozhraní.

Při výrobě integrovaných obvodů dochází ke kontaminaci superčistého povrchu křemíkové desky kovy v důsledku používaných technologií. Přítomnost atomů kovů a aktivní oblasti polovodičové součástky (do 10 μm hloubky od povrchu křemíkové desky) výrazně zhorší její vlastnosti a dojde ke znehodnocení součástky. Proto jsou v posledních letech vyráběny křemíkové desky s getračními (záchytnými) schopnostmi (kap. 6.4). Je přitom důležité, aby k precipitaci kyslíku došlo pouze v objemu desky a nikoliv v blízkosti jejího povrchu, kde by precipitáty v aktivní oblasti součástky představovaly významnou poruchu. Pro dosažení požadovaných getračních schopností je nezbytné kromě definovaného obsahu kyslíku také řízení rozložení mikrodefektů v krystalu během jeho růstu. K dosažení požadované struktury mikrodefektů se využívá i techniky RTA (Rapid Thermal Annealing). Křemíková deska se zahřeje na teplotu přes 1200 °C a následně prudce schladí. Tak se minimalizuje vliv teplotní historie růstu krystalu na vlastnosti křemíkové desky.

## 9 Závěr

Příspěvek se zabývá problematikou průmyslové výroby monokrystalů křemíku Czochralského metodou. Seznamuje s používanými vstupními materiály, se zařízením pro tažení monokrystalů, s procesem výroby krystalů křemíku i křemíkových desek pro elektroniku. Součástí příspěvku jsou kapitoly shrnující základní vlastnosti vyrobeného monokrystalu křemíku, úvod do simulace procesu tažení a nástin nových trendů technologie výroby křemíku Czochralského metodou.

V ČR se dnes výrobou monokrystalů křemíku Czochralského metodou zabývá ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC [18] (bývalý TEROSIL) v Rožnově pod Radhoštěm. Výroba zahrnuje křemíkové desky pro analogové a diskrétní obvody v průměrech 100, 125 a 150 mm (4, 5, 6"). Monokrystalové křemíky jsou legovány As, Sb, P a B. Specialitou jsou silně legované krystaly s měrným odporem v jednotkách mΩcm (odpovídá koncentrací atomů dopantu v křemíku na úrovni 0,1~1%). Finálními produkty jsou kromě leštěných křemíkových desek také desky s epitaxní vrstvou. Součástí výroby je i úsek výzkumu a vývoje, který se soustřeďuje na zlepšování parametrů křemíkových desek a na řízení růstových mikrodefektů v krystalu.

Nejvýznamnějšími světovými výrobci křemíkových desek pro polovodičový průmysl byly v roce 2003 firmy:

1. SEH (Shin-Etsu Handotai, Japonsko)
2. SUMCO (Sumimoto Mitsubishi Silicon Corporation, Japonsko)
3. Siltronic (dříve Wacker, Německo)
4. MEMC Electronic Materials (USA)
5. KEM (Komatsu Electronic Materials, Japonsko)

6. TOSHIBA Ceramics (Japonsko)
7. LG Siltron (Jižní Korea)
8. Okmetic (Finsko)
9. Wafer Works (Tchajwan)
10. ATMI (USA)

Přestože se v elektronickém průmyslu v současné době rozšiřuje používání technologií založených na jiných materiálech, než na křemíku (GaAs, InP, SiC, SiGe, ...), jsou křemíkové desky využívány pro zhruba 95% vyráběných elektronických součástek. Výhody technologií založených na křemíku zůstávají i po letech ve svém souhrnu nepřekonaný. Jsou to zejména:

- nízká cena materiálu
- relativně jednoduchá technologie výroby
- „netoxičita“ materiálu
- stabilní a snadno vytvořitelný oxid nezbytný pro planární technologii výroby integrovaných obvodů
- velký objem výroby, obrovské technologické zázemí a množství dat o křemíku a jeho vlastnostech v nejrůznějších souvislostech.

## Literatura

- [1] K. Nitsch, K. Nejezchleb, M. Rodová, Škola růstu krystalů 2002, s. 47-56, Maxdorf Praha 2002.
- [2] J. Drápala, Škola růstu krystalů 2000, s. 34-43, Maxdorf Praha 2000.
- [3] D.T.H. Hurle, Crystal pulling from the melt, Springer Verlag, Berlin 1993.
- [4] P. E. Tomaszewski, J. Crystal Growth 236 (2002) 1.
- [5] M. Kubát, Výkonová polovodičová technika, SNTL Praha 1978.
- [6] Semiconductor Silicon 2002, edited by H. R. Huff, L. Fabry and S. Kishino, The Electrochemical Society 2002.
- [7] F. Shimura, Semiconductor Silicon Crystal Technology, Academic Press 1992.
- [8] Handbook of semiconductor silicon technology, edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hunt, Noyes Publications, New Jersey 1990.
- [9] LANDOLT-BÖRNSTEIN Vol. 17 Semiconductors – Technolgy of Si, Ge and SiC, edited by K.-H. Hellwege, O. Madelung, Springer-Verlag 1984.
- [10] <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/>
- [11] Crystal Growth Technology, edited by H. J. Scheel, T. Fukuda, John Wiley & Sons, 2003.
- [12] Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia Praha 1985.
- [13] Peter Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductor, Springer-Verlag 2003.
- [14] J. Šik, M. Lorenc, R. Štoudek, SILICON 2002, Rožnov pod Radhoštěm, TECON Scientific, editor K. Vojtěchovský, p. 125.
- [15] ASTM Standards Book, ASTM INTERNATIONAL 2002.
- [16] E. Dornberger, E. Tomzig, A. Sidl, S. Schitt, H.-J. Leister, Ch. Schmitt, G. Müller, J. Crystal Growth 180 (1997) 461.
- [17] <http://www.femagsoft.com/>
- [18] [www.onsemi.cz](http://www.onsemi.cz)

