

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

другий

(рівень вищої освіти)

на тему

*Аналіз процесу виробування
монокристалів кремнію стріменованою
кристалізацією*

Виконав: студент 2 курсу, групи Мет 8-202
спеціальності 136 металургії

(код і назва спеціальності)

освітньої програми металургії комбінованої

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

Євєва Анастасія Миколаївна

(ініціали та прізвище)

Керівник доц. каф. мет., к.т.н. Волік П.М.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц. каф. мет., к.т.н. Харченко О.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет металургії
Кафедра металургії
Рівень вищої освіти фунд.
Спеціальність 136 металургія
(код та назва)
Освітня програма металургію новоробочих металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

« 10 » 01 20 20 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Євсєва Анастасія Миколаївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Аналіз процесу вирощування монокристалів кремнію зорганізованою кристалізацією.

керівник роботи доц.кадр.мет.к.т.н Волод. Іванов Миколаєвич
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 10 » 01 20 18 року № 1541-с

2 Строк подання студентом роботи 30 грудня 2019р.

3 Вихідні дані до роботи метод організованою кристалізацією монокристалічної кремнії діаметр кристалів 10мм. електричний потік 0,5-2 Вм. Вм.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) вступ, аналітична, теоретична, дослідницька, частини, висновки, перелік посилань.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Мета та завдання роботи; 2. Схема лабораторної установки та її технічного вузла. 3. Аналіз матеріалів теми та їхнього поширення. 4. Схематичні показання креслення та П.Е.О. 5. Розрахунки креслення та висновки.

6 Консультанти розділів роботи

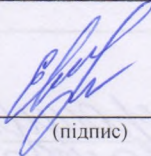
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Волкер Р.М., доц. каф. мет. к.т.н.	01.10.2019	
2	Волкер Р.М., доц. каф. мет., к.т.н.	01.10.2019	
3	Волкер Р.М., доц. кафедр. мет., к.т.н.	01.10.2019	
4	Волкер Р.М., доц. кафедр. мет., к.т.н.	01.10.2019	

7 Дата видачі завдання 01.10.2019р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз металургійного виробництва монокристалічного кремнію.	01.11.2019	
2.	Аналіз матеріалів титану.	15.11.2019	
3.	Аналіз захисних покриттів дуг титану.	01.12.2019	
4.	Дослідження розчинності різних типів титану, розробка домішок катоду та катодного електроліту.	10.12.2019	

Студент


(підпис)

А.Н. Евсеєва
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)


(підпис)

Р.М. Волкер
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер


(підпис)

С.В. Граммей
(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 102 с., 5 табл., 25 рис., 47 джерел.

КРЕМНІЙ, МОНОКРИСТАЛ, ТИГЕЛЬ, КВАРЦ, ПІЧ, РОЗЧИНЕННЯ,
ЗАТРАВКА, КИСЕНЬ.

Тема кваліфікаційна робота: Аналіз процесу вирощування монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією.

Мета роботи – аналіз розчинності матеріалу тигля і можливість використання захисних покриттів та їх вплив на розподіл домішки кисень та питомий електричний опір у монокристалах кремнію вирощених методом Чохральського.

У розділі “Аналітична частина” наведено характеристики монокристалічного кремнію та основні сфери його застосування. Надано характеристику основним маркам монокристалічного кремнію. Наведено основи вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

У розділі “Теоретична частина” наведено основні матеріали, сировина та обладнання для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського, і основні методики визначення електрофізичних параметрів.

У розділі “Дослідницька частина” виконано термодинамічні розрахунки можливих матеріалів у якості тигля та захисного покриття. Проведено дослідження по розчинності кварцевих тиглів і захисного покриття та розподіл кисню і питомого електричного опору у монокристалі кремнію.

У розділі “Охорона праці та техногенна безпека” розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення.

ЗМІСТ

Вступ.....	6
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА.....	10
1.1 Виробництво, застосувань та властивості кремнію.....	11
1.2 Методи виробництва напівпровідникового кремнію.....	20
1.3 Обладнання для виробництва кремнію монокристалічного.....	26
1.4 Тигель для вирощування монокристалів кремнію.....	35
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	41
2.1 Початкова сировина і матеріали для вирощування монокристалів кремнію.....	41
2.2 Технологія вирощування монокристалів кремнію.....	45
2.3 Контроль електрофізичних параметрів.....	50
3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА.....	55
3.1 Аналіз основних елементів конструкції установки для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського....	55
3.2 Аналіз матеріалів тигля для вирощування монокристалів кремнію.....	61
3.3 Аналіз поведінки домішки кисень при вирощуванні монокристалів кремнію.....	67
3.4 Аналіз покриттів для тиглів, що використовуються при вирощуванні монокристалів кремнію.....	75
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....	86
4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів.....	86
4.2 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників.....	89
ВИСНОВКИ	94
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	97

ВСТУП

Актуальність теми. Кремній на даний час залишається основним матеріалом який широко застосовується при виробництві більшості напівпровідникових приладів. Але з кожним роком зростають вимоги до якості монокристалів кремнію для виробництва більш досконалих та потужних приладів. В альтернативній енергетиці кремній використовують для виробництва фотоелектричних перетворювачів, для підвищення їх надійності та коефіцієнта корисної дії необхідні монокристали з заданими електрофізичними властивостями та вмістом домішок. Це обумовлює необхідність вдосконалення процесу вирощування монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією.

Основним методом для вирощування монокристалів кремнію є метод Чохральського який засновано на кристалізації злитку на затравці з розплаву. При вирощуванні монокристалів кремнію у якості контейнера для плавлення кремнію використовують кварцовий тигель, який контактуючи з розплавом розчиняється та забруднює розплав і монокристал що вирощується. Це викликає необхідність пошуку нових матеріалів та захисних покриттів для кварцового тиглю і удосконалення існуючих технологічних режимів вирощування монокристалів кремнію.

Магістерська робота присвячена аналізу розчинності кварцевого тиглю звичайного типу та з шаром захисного покриття під час вирощування монокристалів кремнію, визначенню розподілу кисню, питомого електричного опору інших властивостей монокристалі кремнію.

Мета і задачі роботи. Основною метою роботи було виконати аналіз розчинності матеріалу тигля і можливість використання захисних покриттів та їх вплив на розподіл домішки кисень та питомий електричний опір у монокристалах кремнію вирощених методом Чохральського.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- проаналізувати сучасний напрямок розвитку металургійного виробництва монокристалів кремнію методом спрямованої кристалізації;
- проаналізувати основні елементи конструкції установки для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського;
- провести аналіз матеріалів тигля для вирощування монокристалів кремнію;
- провести аналіз покриттів для тиглів, що використовуються при вирощуванні монокристалів кремнію
- дослідити розчинність звичайним тигля та тигля з захисним покриттям під час вирощування монокристалів кремнію на розподіл кисню та питомого електричного опору.

Об'єкт дослідження – вирощування монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією з розплаву методом Чохральського.

Предмет досліджень – фізико-хімічні закономірності протікання процесу кристалізації та вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Методи досліджень – чотирьохзондовий методи виміру величини питомого електричного опору; металографічний метод для визначення структурної досконалості монокристалів кремнію; ІЧ-спектроскопії Фур'є для контролю вмісту кисню. Використанні сучасні методи статистичної обробки експериментальних даних з використанням прикладних комп'ютерних програм. Термодинамічні розрахунки проводилися за допомогою програмного комплексу HSC Chemistry.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному.

Виконано порівняльний аналіз можливих матеріалів у якості тиглю (графіт, алунд, кварц) та захисних покриттів стінок тигля, при вирощуванні монокристалів кремнію методом Чохральського.

Встановлено закономірності розподілу кисню та питомого електричного опору і розчинить стінок тигля при використанні звичайних кварцевих тиглів та тиглів з захисним покриттям з оксиду барію.

Встановлено оптимальними умови процесу вирощування для отримання заданих властивостей у монокристалах кремнію від технологічних режимів.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено нові технологічні режими вирощування монокристалів кремнію, які дозволяють отримувати їх із заданим розподілом домішки кисень та питомим електричним опором.

Запропоновано технологію вирощування монокристалів кремнію з використанням звичайних тиглів та тиглів з захисним покриттям, що дозволяє виготовляти монокристали з заданими властивостями.

Особистий внесок дослідника. У магістерській роботі безпосередньо автором роботи сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. Виконано аналіз та визначено закономірності розчинення матеріалу кварцевого тиглю без захисного покриття та з захисним покриттям під час вирощування монокристалів кремнію та вплив на розподіл домішки кисень та питомого електричного опору.

На основі отриманих результатів автором показана можливість виробництва монокристалів кремнію з заданими електрофізичними характеристиками [1]–[3].

Апробація результатів роботи. Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на: XXIV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІІ ЗНУ “Вирощування монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією” (2019 р., м. Запоріжжя); всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених. Молода академія – 2019. “Вирощування монокристалів кремнію для сонячної енергетики” (2019 р., м. Дніпро);

наукових семінарах кафедри металургії Запорізького національного університету та наукового гуртка «Технологічні особливості виробництва кольорових металів» (2019 р., м. Запоріжжя).

Публікації. Основні результати роботи знайшли відображення у 3 публікаціях, серед них: 1 стаття у збірнику наукових праць магістрантів кафедри, 2 тези доповідей на конференціях.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

Величезні успіхи напівпровідникової промисловості більш ніж за 40-річну історію її існування, в основному, пов'язані з кремнієм. Головною сферою його споживання є мікроелектроніка і сонячна енергетика. Маючи унікальні властивості, необмеженим природним запасам початкової сировини, комерційній доступності, технологічності процесів вирощування, механічній переробці на пластини монокристалічний кремній залишається головним і переважаючим серед усіх напівпровідникових матеріалів в приладобудуванні і електронній техніці.

Кремній є одним з найважливіших напівпровідникових матеріалів. На основі кремнію виготовляється 95 % усіх видів напівпровідникових пристроїв, за допомогою яких посилюють і регулюють електричні струми і напругу, обробляють і зберігають інформацію, перетворюють сонячну енергію в електричну і багато що інше.

Широке застосування кремнію пояснюється досить великою шириною забороненої зони, унікальними особливостями, високими механічними властивостями його оксиду і практично необмеженими природними запасами останнього.

На даний час виробництво монокристалів кремнію відбувається методом спрямованої кристалізації з розплаву на затравці, з використанням у якості шихти полікристалічного кремнію з загальним вмістом домішок не більше $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Виробництво монокристалічного кремнію напівпровідникової якості є надзвичайно рентабельною галуззю промисловості, оскільки дозволяє отримувати високі прибутки при випуску кінцевої продукції.

Можливість отримання практично усіх марок монокристалічного кремнію методом Чохральського залишає за цим методом перевагу виробництва монокристалів для виготовлення сонячних елементів. Створюючи нові установки для вирощування монокристалів не лише великих

розмірів (діаметр, довжина), але і покращуючи їх якість залишає за цим методом перше місце по виробництву напівпровідникових матеріалів.

1.1 Виробництво, застосувань та властивості кремнію.

Кремній є другим за поширеністю елементом, кларків вміст його в земній корі складає 27,6 мас. %. В елементарному виді кремній в природі не зустрічається і поширений в основному у вигляді кремнезему SiO_2 і силікатів. Кремнезем утворює кристали чистого кварцу (гірського кришталю), аметиста (блакитного завдяки домішці марганцю), рожевого кварцу (його забарвлення обумовлене невеликими кількостями титану) і димчастого (із-за органічних домішок) кварцу. Серед вулканічних відкладень іноді зустрічаються кристали тридиміту і кристобаліту, що є високотемпературними модифікаціями кремнезему. SiO_2 удосталь зустрічається у вигляді масивних утворень кварциту, агата, яшми, халцедону, опалу і кременя. Кремнезем входить до складу таких вулканічних порід, як граніт, сієніт, риоліт і іноді зустрічається в базальті і діорите. Крім того, він міститься майже в усіх метаморфічних породах і є основним компонентом піщанику [4].

Дуже поширені силікати, що містяться в таких мінералах, як слюда, польові шпати, цеоліти, гранати і глини. З'єднання кремнію зустрічаються в усіх природних водах, у вигляді пилу в атмосфері і на багатьох виробництвах, а також в скелетах і тканинах тварин.

У 1823 р. Берцеліус уперше виділив елементарний кремній за допомогою реакції між фторосилікатом калію і металевим калієм (Лавуазьє в 1787 р. припустив, що кремнезем – це оксид якого то невідомого елемента, а Гей-Люссак і Тенард у 1811 р. першими отримали кремній, відновивши фтористий кремній калієм, проте не пізнали його). Відтворне отримання кремнію було здійснене в 1854 р. Девілем, який виділив кремній при електролізі розплаву суміші хлоридів [5].

Кремній – це тверда кристалічна речовина. У промисловості буває у вигляді бурого порошку – аморфний. Кристалічний кремній – темно-сіра тугоплавка, прозора речовина. Кристали кремнію мають кубічні гранецентровані грати типу алмазу з періодом, $a = 5,431 \text{ \AA}$, щільністю $2,33 \text{ г/см}^3$. При дуже високих тисках була отримана нова (гексагональна) модифікація з щільністю $2,55 \text{ г/см}^3$. Кремній плавиться при температурі 1470°C , кипить при температурі 2600°C . Питома теплоємність (при $20, 100^\circ \text{C}$) $800 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, або $0,191 \text{ кал/(г}\cdot\text{град)}$; теплопровідність навіть для найчистіших зразків не постійна і знаходиться в межах (25°C) $84\dots 126 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$, або $0,20\dots 0,30 \text{ кал/(см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град)}$. Температурний коефіцієнт лінійного розширення $2,33\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; нижче 120 K стає негативним. Кремній прозорий для довгохвильових ІЧ-лучей; показник заломлення (для $\lambda = 6 \text{ мкм}$) $3,42$; діелектрична проникність $11,7$. Кремній діамант, атомна магнітна сприйнятливість – $0,10^{-6}$. Твердість кремнію по Моосу $7,0$, по Бринеллю $2,4 \text{ Гн/м}^2$ (240 кгс/мм^2), модуль пружності 109 Гн/м^2 (10890 гс/мм^2), коефіцієнт стисливості $0,325\cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кг}$. Кремній крихкий матеріал; помітна пластична деформація починається при температурі вище 800°C [6].

В хімічних сполуках валентність кремнію дорівнює чотирьом. Кремній стійкий до дії багатьох кислот, нерозчинний у воді, легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, в суміші фтористоводневої і азотної кислот. Майже з усіма металами кремній утворює силіциди.

Окислення кремнію помітне з 700 K , при цьому площини (111) окислюються швидше, ніж (100), що пов'язане з більшою поверхневою щільністю атомів на площині (111). Механічні властивості кремнію досягають максимальних значень для напрямів (111). При температурах більше 1000 K кристали кремнію можуть пластично деформуватися.

Кремній (технічної чистоти) широко використовується в сталеплавильній промисловості для зв'язування і видалення карбідів заліза і розчиненого кисню. При додаванні його у великих кількостях ($\sim 15\%$)

отримують тверді корозійностійкі сталі. Загальна кількість кремнію що споживається досить велика і обчислюється сотнями тисяч тонн: на виробництво кожних 350 кг сталі необхідно 1 кг кремнію. Велику кількість кремнію споживає алюмінієва промисловість для виробництва сплавів алюмінію з кремнієм. Останніми роками бурхливо розширюється виробництво кремнійорганічних з'єднань [7].

Прихована теплота плавлення кремнію більша, ніж у інших елементів, тому в термоелектричних сонячних батареях він застосовується як елемент, що акумулює теплоту.

Коефіцієнт пропускання інфрачервоного випромінювання в інтервалі довжин хвиль 1...8 мкм у кремнію дуже великий. Це властивість у поєднанні з високою твердістю, хімічною стійкістю і можливістю оптичної поліровки сприяє широкому використанню кремнію в інфрачервоних оптичних елементах.

Кремній виявився дуже інертним матеріалом і, приблизно, ціле століття робилися спроби використовувати його для виготовлення хімічного посуду. Вони були безуспішні із-за крихкості кремнію і трудності його обробки.

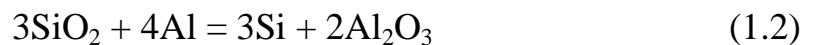
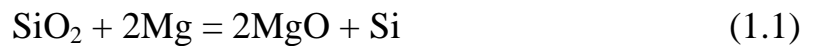
Початок використання кремнію в напівпровідниковій техніці почався приблизно в 1906 р., коли були описані детектори, що використовують точкові контакти кремній-метал і контакт вуглець-кремній.

Широке використання кремнію в напівпровідниковій техніці почалося після того, як був розроблений метод виробництва кремнію напівпровідникового ступеню чистоти, заснований на цинкотермічному відновленні його тетраклориду, що дозволив зменшити концентрацію домішок в кремнії на декілька порядків [8].

У 1950 р. з'явилося повідомлення про експериментальні кремнієві транзистори, проте до 1954 р. їх виробництво було невеликим. Діоди з кремнію і перші транзистори виготовляли або з полікристалічних зразків, або з невеликих монокристалів кремнію, вирізаних з полікристалічних зливків. У 1952 р. за допомогою установки, розробленої раніше для вирощування

кристалів германію, були вирощені з розплаву монокристали кремнію. Подальше очищення кремнію виявилось можливим після застосування для цього вертикальної бестигельної зонної плавки. У 1957 р. було запропоновано вирощування монокристалів з парової фази, проте практичне використання цього методу почалося лише з 1960 р. На сьогодні світове виробництво монокристалічного кремнію перевищує 10 000 т/рік [9].

Найбільш простим і зручним способом отримання кремнію є відновлення оксиду кремнію SiO_2 при високих температурах металами - відновлення. Внаслідок стійкості оксиду кремнію для відновлення застосовують такі активні відновники, як магній і алюміній :



При відновленні металевим алюмінієм отримують кристалічний кремній. Спосіб відновлення металів з їх оксидів металевим алюмінієм відкрив російський фізикохімік, М.М. Бекетов в 1865 році.

При відновленні оксиду кремнію алюмінієм теплоти, що виділяється, не хапає для розплавлення продуктів реакції - кремнію і оксиду алюмінію, який плавиться при 2050°C . Для зниження температури плавлення продуктів реакції в реакційну суміш, додають сірку і надлишок алюмінію. При цій реакції утворюється легкоплавкий сульфід алюмінію:



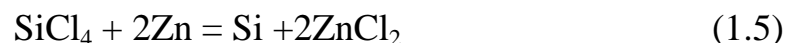
Краплі розплавленого кремнію опускаються на дно тигля. Він має вигляд бурого порошку, питома вага приблизно дорівнює 2,3 г. Аморфний кремній розчиняється в розплавлених металах.

Кремній технічної чистоти (95...98%) отримують в електричній дузі відновленням кремнезему SiO_2 між графітовими електродами.



У зв'язку з розвитком напівпровідникової техніки розроблені методи отримання чистого і особливо чистого кремнію. Це вимагає попереднього синтезу чистісіньких початкових з'єднань кремнію, з яких кремній витягають шляхом відновлення або термічного розкладання. Чистий напівпровідниковий кремній отримують в двох видах: полікристалічному (відновленням SiCl_4 або SiHCl_3 цинком або воднем, термічним розкладанням SiI_4 і SiH_4) і монокристалічному (безтигельною зонною плавкою і "витягуванням" монокристала з розплавленого кремнію - метод Чохральського) [10].

Шляхом хлорування технічного кремнію отримують тетрахлорид кремнію. Старим методом розкладання тетрахлориду кремнію є метод видатного російського академіка М.М. Бекетова. Метод можна представити рівнянням:



Тут пари тетрахлориду кремнію, киплячого при температурі $57,6^\circ\text{C}$, взаємодіють з парами цинку. Нині тетрахлорид кремнію відновлюють воднем. Реакція протікає по рівнянню:



Кремній виходить в порошкоподібному виді. Застосовують і йодидний спосіб отримання кремнію, аналогічний йодидному методу отримання титану. Щоб отримати чистий кремній, його очищають від домішок зонною плавкою аналогічно тому, як отримують чистий титан [11].

Для цілого ряду напівпровідникових приладів переважні напівпровідникові матеріали, що отримуються у вигляді монокристалів, оскільки в полікристалічному матеріалі мають місце неконтрольовані зміни електричних властивостей. При обертанні монокристалів користуються методом Чохральського, що полягає в наступному, : в розплавлений матеріал опускають стержень, на кінці якого є кристал цього матеріалу; він служить зародком майбутнього монокристала. Стержень витягають з розплаву з невеликою швидкістю до 1...2 мм/хв. В результаті поступово вирощують монокристал потрібного розміру. З нього вирізують пластинки, використовувані в напівпровідникових приладах.

Кремній за звичайних умов досить інертний, що слід пояснити міцністю його кристалічної решітки. Безпосередньо він взаємодіє тільки з фтором: $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$

При нагріванні Si вступає в реакцію з багатьма неметалами: киснем, хлором, сірою та ін.. Кремній стійкий до дії більшості кислот. Він розчиняється лише в суміші кислот фторовідневою(плавиковою) і азотною. Гарячі розчини лугів окислюють його до солей кремнієвої кислоти.

З'єднання металів і деяких неметалів з кремнієм називаються силіцидами (від латів. *Silicium* - кремній). Силіциди за типом хімічного зв'язку можуть бути підрозділені на три основні групи: іонно-ковалентні, ковалентні і металоподобні. Іонно-ковалентні силіциди утворюються лужними (за винятком калію і натрію) і лужноземельними металами, а також металами підгруп міді і цинку; ковалентні - бором, вуглецем, азотом, киснем, фосфором, сіркою, їх називають також боридом, карбідами, нітридом кремнію) і т. д.; металоподобні - перехідними металами. Отримують силіциди сплавом або спіканням порошкоподібної суміші Si і відповідного металу : нагріванням оксидів металів з Si, SiC, SiO₂ і силікатами природними або синтетичними (іноді в суміші з вуглецем); взаємодією металу з сумішшю SiCl₄ і H₂; електролізом розплавів, що складаються з K₂SiF₆ і оксиду відповідного металу [12].

Ковалентні і металопоподібні силіциди тугоплавкі, стійки до окислення, дії мінеральних кислот і різних агресивних газів. Силіциди використовуються у складі жароміцних металокерамічних композиційних матеріалів для авіаційної і ракетної техніки. MoSi_2 служить для виробництва нагрівачів печей опору, що працюють на повітрі при температурі до 1600°C . FeSi_2 , Fe_3Si_2 , Fe_2Si входять до складу феросиліцію, вживаного для розкислювання і легування сталей. Карбід кремнію – один з напівпровідникових матеріалів.

Силіцований графіт, графіт що насичений кремнієм. Виробляється обробкою пористого графіту в кремнієвій засипці при $1800\text{...}2200^\circ\text{C}$ (при цьому пари кремнію облягають в порах). Складається з графітової основи, карбиду кремнію і вільного кремнію. Поєднує властиву графіту високу термостійкість і міцність при підвищених температурах з щільністю, газонепроникністю, високою стійкістю до окислення при температурах до 1750°C і ерозійною стійкістю. Застосовується для футерування високотемпературних печей, в пристроях для розливання металу, в нагрівальних елементах, для виготовлення деталей авіаційної і космічної техніки, що працюють в умовах високих температур і ерозії [13].

Силал (від латів. *Silicium* - кремній і англ. *Alloy* - сплав), жаростійкий чавун з підвищеним вмістом кремнію (5...6%). Випускаються 2 різновиди силала – з пластичним і кулястим графітом. З силала виготовляють відносно дешеві литі деталі, що працюють в умовах високих температур ($800\text{...}900^\circ\text{C}$), наприклад дверці мартенівських печей, колосники, деталі парових котлів [14].

Силумін (від латів. *Silicium* - кремній і *Aluminium* - алюміній), загальна назва групи ливарних сплавів на основі алюмінію, що містять кремній (4...13 %, в деяких марках до 23 %). І залежності від бажаного поєднання технологічних і експлуатаційних властивостей силуміни легують Cu , Mn , Mg , іноді Zn , Ti , Be і іншими металами. Силуміни мають високі ливарні і досить високі механічні властивості, поступаючись, проте, за механічними

властивостями ливарним сплавам на основі системи Al - Cu. До достоїнств силумінів відноситься їх підвищена корозійна стійкість у вологій і морській атмосферах. Силуміни застосовуються при виготовленні деталей складної конфігурації, головним чином в авто- і авіабудуванні. У СРСР випускається силуміни марок АЛ2, АЛ4, АЛ9 і інші [15].

Силікомарганець феросплав основні компоненти якого - кремній і марганець; виплавляється в рудно-термічних печах вуглевідновним процесом. Силікомарганець з 10 - 26% Si (решта Mn, Fe і домішки), що отримується з марганцевої руди, марганцевого шлаку і кварциту, використовується при виплавці сталі як розкислювач і легуюча присадка, а також для виплавки сталі феромарганця з пониженим вмістом вуглецю силікотермічним процесом. Силікомарганець з 28...30% Si (сировиною, для якої служить спеціально отримуваний високомарганцевий низькофосфористий шлак) застосовується у виробництві металевого марганцю [16].

Силікохром, ферросилікохром, феросплав, основні компоненти якого - кремній і хром; виплавляється в рудно-термічній печі вуглевідновним процесом з кварциту і гранульованого граничного ферохрому або хромової руди. Силікохром з 10...46% Si (решта Cr, Fe і домішки) використовується при виплавці низьколегованої сталі, а також для отримання ферохрому з пониженим вмістом вуглецю силікотермічним процесом. Силікохром з 43...55% Si застосовується у виробництві безвуглицевого ферохрому і при виплавці нержавіючої сталі [17].

Сильхром (від латів. Silicium – кремній і Chromium - хром), загальну назву групи жаростійких сталей, легованих Cr (5...14 %) і Si (1...3 %). Залежно від необхідного рівня експлуатаційних властивостей сильхром додатково легують Mo (до 0,9%) або Al (до 1,8%). Сильхроми стійкі проти окислення на повітрі і в середовищах, що містять сірку, до 850...950° С; застосовуються головним чином для виготовлення клапанів двигунів внутрішнього згорання, а також деталей котельних установок, колосників та

ін. При підвищених механічних навантаженнях деталі сильхрома надійно працюють протягом тривалого терміну при температурах до 600...800° С. У СРСР випускається сильхром марок 4Х9С2, 4Х10С2М та ін. [18].

Кремній за звичайних умов досить інертний, що слід пояснити міцністю його кристалічної решітки. При нагріванні Si вступає в реакцію з багатьма неметалами: киснем, хлором, сірою та ін.. Кремній стійкий до дії більшості кислот. Він розчиняється лише в суміші кислот фтороводневою (плавиковою) і азотною. Гарячі розчини лугів окислюють його до солей кремнієвої кислоти.

Кремній монокристалічний електронний, що використовується для виробництва напівпровідникових приладів, випускається марок КЕМ - 0,003 і КЕМ - 0,004. Марка цього кремнію розшифровується таким чином: К – кремній, Е – з електронною електропровідністю, М – легований миш'яком з питомим опором 0,003 (0,004) Ом·см. Щільність дислокацій не перевищує 10^3 см^{-2} .

Кремній монокристалічний для осадження епітаксіальних шарів отримують методом Чохральського. Кремній випускається двох марок: ЕКДБ-Ю-1 і ЕКЕС-0,01-5. Перша буква марки цього кремнію означає сферу його застосування (Е – епітаксіальне нарощування). Друга буква (К) – напівпровідниковий матеріал (кремній). Третя буква вказує на тип електропровідності (Д – діркова, Е – електронна).

Остання буква відповідає виду легуючої домішки (Б – бор, С – сурма). Перша цифра вказує питомий опір, а друга – марку кремнію. Перша марка кремнію має діркову електропровідність і питомий опір від 1...20 Ом·см з допустимим розкидом, рівним 20 %. Щільність дислокацій кремнію цієї марки дорівнює 10 см^{-2} . Друга марка кремнію має електронну електропровідність з питомим опором 0,01 Ом·см і щільністю дислокацій 100 см^{-2} [5].

Основні параметри монокристалічного кремнію наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні параметри монокристалів кремнію.

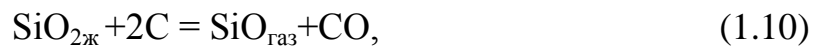
Метод вирощування	CZ
Тип / легуюча домішка	N-тип /Фосфор, Сурма, Миш'як; P-тип /Бор
Діаметр	від 2' (50мм) – до 8' (200мм)
Орієнтація	(100), (111), (110)
П.Е.О.	від 0,001 до 140 Ом·см
Вміст кисню	стандартно $< 10 \cdot 10^{17}$ ат/см ³ (< 20 ррта) (за вказівкою замовника $(7 \dots 9) \cdot 10^{17}$ ат/см ³ (14...18 ррта)
Вміст вуглецю	стандартно $< 10 \cdot 10^{16}$ ат/см ³ (< 2 ррта) за вказівкою замовника $< 5 \cdot 10^{16}$ ат/см ³ (< 1 ррта)
Щільність дислокація	$< 10 \text{см}^{-2}$

1.2 Методи виробництва напівпровідникового кремнію

Сировиною для виробництва кремнію напівпровідникової якості є технічний (металургійний) кремній, що виготовляється карботермічним відновленням з кварцитів. Вміст домішкових елементів (особливо кальцію і алюмінію) в сировинних матеріалах істотно впливає на якість технічного кремнію, тому важливе значення має вибір родовищ. Кварцитовидні піски некорінних покладів непридатні для карботермії із-за складності управління екструзією шихтових матеріалів.

Вуглецеві відновники повинні володіти: низькою зольністю; низьким вмістом летких компонентів; високою реакційною здатністю, заданою механічною міцністю і високим електричним опором. Найбільш прийнятними відновниками вважаються деревне вугілля реторти, нафтовий кокс і молоде малозольне кам'яне вугілля.

При відновленні кремнезему вуглецем в печах електродуг здійснюється каскад ендотермічних реакцій (1800...2400 °С) з утворенням рідких, твердих і газоподібних продуктів [6]:



Для проведення процесу відновлення необхідно забезпечити велику концентрацію теплоти в реакційній зоні. За цієї умови переважатиме основна реакція (1.7) що вимагає більше теплоти, ніж реакція (1.8). Завдяки високій швидкості нагріву утворення карбіду кремнію практично виключається. При безперервному випуску накопичуваного розплавленого кремнію на 1 т кремнію утворюється менше 30 кг шлаку. Витягання кремнію досягає 85 % [19].

У якості початковий матеріала при виробництві монокристалів кремнію використовується полікристалічний кремній високої чистоти, отриманий шляхом водневого відновлення з'єднань, що пройшли глибоке очищення: трихлорсилану – SiHCl_3 ; дихлорсилану – SiHCl_2 ; тетрахлориду кремнію – SiCl_4 , або шляхом термічного розкладання особливо чистого моносилану SiH_4 . Обидва напрями забезпечують отримання початкового кремнію, з сумарним вмістом залишкових електрично активних домішок на рівні $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Полікристалічний кремній напівпровідникової чистоти отримують з технічного кремнію за наступною схемою наведеною на рисунку 1.1 [20].

Для отримання монокристалів використовують метод Чохральського і бестигельної зонної плавки. Основним промисловим методом є метод Чохральського, за допомогою якого нині виготовляється близько 70 % усіх монокристалів. Його принципова схема приведена на рисунку 1.2 [21]. До достоїнств цього методу відносяться: відносна простота і універсальність установки для вирощування монокристалів в широкому діапазоні значень діаметрів (50...300 мм і більш); висока продуктивність; можливість отримання порівняно сильно легованих і мало дислокаційних монокристалів.

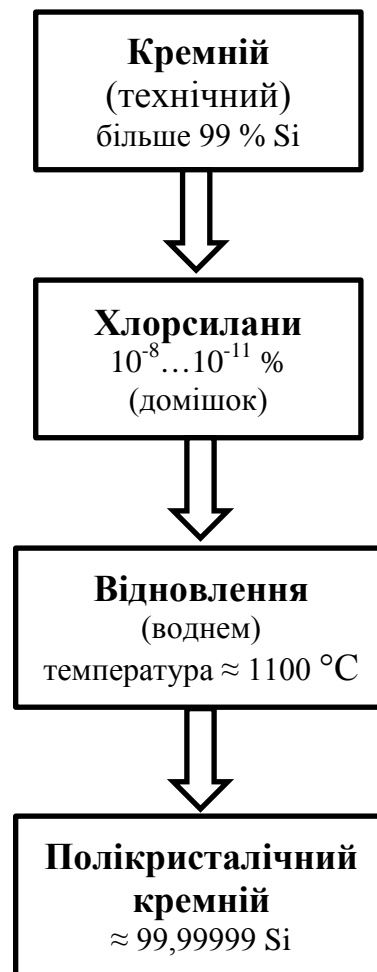


Рисунок 1.1 – Схема виробництва полікристалічного кремнію.

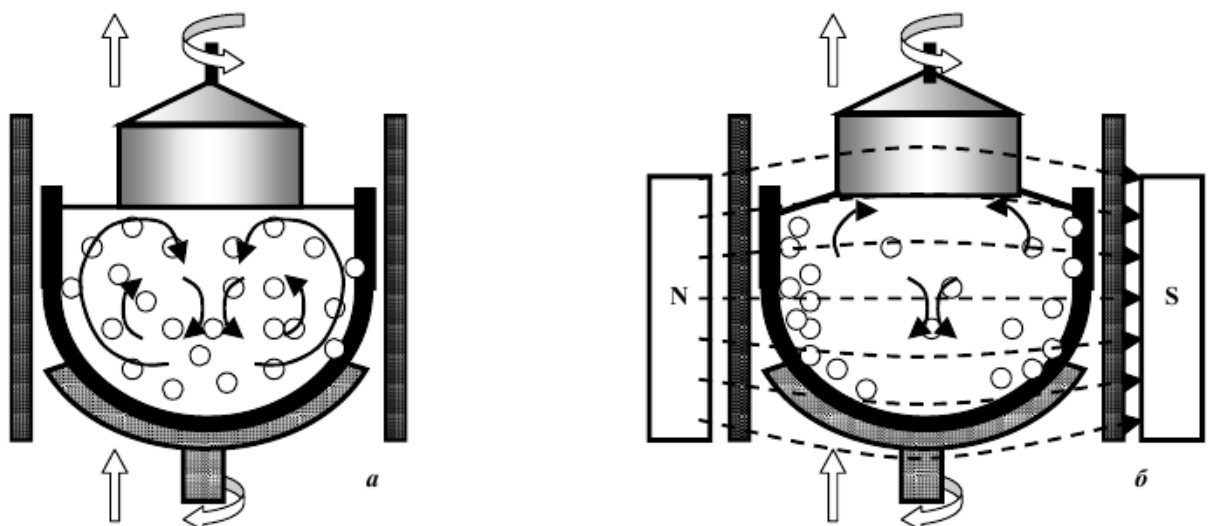


Рисунок 1.2 – Схема вирощування кристалів кремнію по методу Чохральського: а – традиційне вирощування; б – вирощування при накладенні поперечного магнітного поля

Сучасні установки вирощування по методу Чохральського дозволяють отримувати монокристали діаметром до 400 мм завдовжки більше 1,5 м. Ці установки повністю автоматизовані і забезпечені системами прецизійної підтримки постійного діаметру кристала. Велика увага приділяється створенню устаткування, що працює в напів безперервному режимі в умовах підживлення розплаву в процесі вирощування без розгерметизації робочої камери [5].

Для управління електрофізичними властивостями монокристалів (тип провідності, питомий опір, час життя носіїв заряду) широко використовують легування електрично активними домішками. Основними легуючими домішками при виробництві монокристалів електронного типу провідності є P, As, Sb, а при виробництві монокристалів діркового типу провідності – В і Al. Вони утворюють в кремнії тверді розчини заміщення і мають досить високу розчинність ($10^{18} \dots 10^{20} \text{см}^{-3}$) в широкому інтервалі температур. Розчинність їх носить ретроградний характер і має максимум при температурах 1200...1350 °С. Останніми роками різко підвищився інтерес до таких нетрадиційних легуючих добавок, як Ga, In, Ta, S, Se, Mg та ін. Легування може бути здійснене як безпосередньо в процесі вирощування монокристалів, так і при їх наступній обробці [22].

Головним недоліком методу Чохральського, що перешкоджає його поширенню на усю номенклатуру монокристалів для електроніки, є забруднення домішками, що переходять в кристал з кварцевого тигля і оснащення, що, зокрема, визначає підвищений вміст в них домішок кисню і вуглецю. Крім того, зважаючи на не контрольованість температурних і динамічних умов ведення процесу вирощування, кристали кремнію відрізняються непостійністю діаметру по їх довжині, а це викликає необхідність додаткової операції механічного калібрування і призводить до істотного збільшення втрат матеріалу, а також до порушення досконалості структури поверхні монокристалів.

Спроби зменшення впливу вказаних фактів, у свою чергу, неминуче ведуть до ускладнення ростової апаратури що використовується і подорожчання матеріалу. Крім того, для ефективного вирощування великогабаритних кристалів вимагається, щоб їх довжина була не менше 100 мм, а діаметр тигля удвічі перевищував діаметр монокристала. Це означає, що при вирощуванні монокристала діаметром 200 мм завантаження в тигель складе 110 кг, діаметром 300 мм – 250...300 кг, діаметром 400 мм – 450 кг. В окремих випадках діаметр кварцевих тиглів наближається до одного метра.

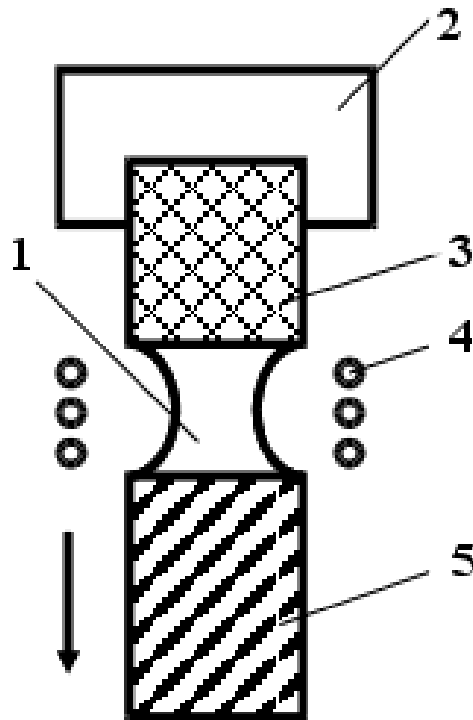
Методом Чохральського отримують леговані монокристали кремнію з питомим електричним опором при кімнатних температурах не більше 50...100 Ом·см і з концентрацією оптично активного кисню не менше $1 \cdot 10^{17} \dots 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. У вітчизняній напівпровідниковій промисловості освоєний випуск монокристалів кремнію по методу Чохральського діаметром 100...150 мм. Для отримання монокристалів діаметром 200 мм і більше створені промислові установки "Редмет-30" (Росія) і "Деймос" (Україна, Луганський завод електронного машинобудування).

Метод Чохральського не дозволяє отримувати кремній з високими значеннями питомого електричного опору, великими часом життя нерівноважних носіїв заряду і з пониженим вмістом кисню і вуглецю, який украй потрібний для виробництва силових напівпровідникових приладів, фотоприймачів і детекторів іонізуючих випромінювань.

Тому для цих цілей використовують переважно метод бестигельної зонної плавки (БЗП), рисунок 1.3.

Достоїнствами цього методу є: монокристали вирощені методом бестигельної зонної плавки, на відміну від монокристалів вирощених по методу Чохральського, не випробовують забруднюючих дій тигля, тобто вони більш стерильні; монокристали вирощені методом бестигельної зонної плавки відрізняються підвищеною термостабільністю; метод бестигельної

зонної плавки дозволяє отримувати монокристали з контрольованою щільністю мікрodefektів [23].



1 – розплав, 2 – утримувач, 3 – полікристал, 4 – нагрівач, 5 – монокристал.

Рисунок 1.3 – Схема зонної плавки

Методом бестигельної зонної плавки отримують монокристали діаметром 25...150 мм, які відрізняються високими значеннями величини питомого електричного опору (іноді 1 кОм см і більш), великими часом життя (більше 100 мкс) і пониженим вмістом домішки кисню (менше $1 \cdot 10^{16} \dots 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в деяких випадках менше $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Метод бестигельної зонної плавки, на відміну від методу Чохральського, не застосовний для вирощування великогабаритних і над великогабаритні монокристали (діаметром більше 200 мм). Він характеризується складнішою системою нагріву і розплавлення (високочастотний генератор) і більш вираженою нерівномірністю розподілу домішок і дефектів структури в об'ємі монокристала [24].

1.3 Обладнання для виробництва кремнію монокристалічного.

Сучасні установки для вирощування монокристалів кремнію це високотехнологічні, повністю автоматизовані, комплекси механізмів, відмінно відлагоджені і дозволяють отримувати монокристали з необхідними властивостями.

Нині найбільше застосування отримали кристали діаметром 150 і 200 мм, розроблені установки з можливістю вирощувати монокристали до 500 мм. Іншою характеристикою установки є маса завантаження яка складає для сучасних установок 150 кг, розроблені дослідні зразки із завантаженням більше 400 кг.

Переважає кількість монокристалічного кремнію виготовляється методом Чохральського. Сучасні установки для вирощування монокристалів кремнію це високотехнологічні, повністю автоматизовані, комплекси механізмів, відмінно відлагоджені і які дозволяють отримувати монокристали з необхідними властивостями.

Електропіч "Редмет – 30" (СЗВН – 125.500/14,5 – ІІ) призначена для отримання монокристалів кремнію в середовищі інертного газу з розплаву методом Чохральського в промислових цехах виробництв вирощування монокристалів [25].

Живлення електропечі здійснюється від трьох фазній мережі змінного струму напругою 380 В, при номінальній частоті 50 Гц. Живлення комплексу КМ 3111 і регулюючих приладів здійснюється від мережі однофазного змінного струму напругою 220 В при номінальній частоті 50 Гц не пов'язаної з силовою.

Електропіч "Редмет – 30" складається з окремих конструктивно – закінчених складових частин: агрегату пічного; пульта; комплексу КМ3111; агрегату вакуумного золотникового АВЗ-125Д; перетворювача діодного для тиристора ПТД 2000/70; трансформатора (який включає системи: систему силового живлення нагрівача; систему регулювання температури і напруги

на нагрівачі; систему живлення електроприводів; систему управління вакуумною системою; ланцюгів управління, контролю сигналізації і захисту; блоку контролю температури і витрати води). Між собою блоки електропечі сполучені за допомогою електричних кабелів.

Отримання монокристалів кремнію здійснюється в середовищі інертного газу методом Чохральського з розплаву. Суть методу полягає в тому, що монокристалічна затравка занурюється в розплав кремнію, що знаходиться в кварцевому тиглі, з наступним підйомом затравки, що обертається, і кристалізацією на ній розплаву.

Конструкція електропечі виконана у вигляді окремих блоків. Таке рішення дає можливість застосування блоків з інших електропечей і дозволяє зосередити групу управління в зручному для плавильника місці. Блокова конструкція дає можливість при експлуатації електропечі виконувати обслуговування одночасно різними службами.

Комплекс КМ 3111 призначений для автоматизації процесу вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського із заданими геометричними параметрами. Вимір, контроль, автоматичне регулювання температури і напруги на нагрівачі, діаметру вирощуваного монокристала здійснюється комплексом управління технологічним процесом вирощування кристалів типу КМ 3111. Комплекс забезпечує вирощування монокристалів в автоматичному режимі.

Тепловий вузол включає підставку для тигля, нагрівач, систему екранів. Конструкція теплового вузла практично багато в чому визначає особливості кристалізації, макро- і мікроструктуру вирощуваного монокристала, розподіл в ньому легуючих домішок. Тепловий вузол як технологічна система містить взаємозалежні елементи, тобто варіюючи конструкцію декількох елементів, можна отримувати практично ідентичні умови вирощування монокристалів.

Тигель є найбільш важливим елементом ростової системи. Оскільки тигель містить розплав, його матеріал має бути хімічно інертний по

відношенню до розплавленого кремнію. Це основна вимога при виборі матеріалу тигля, оскільки електричні властивості кремнію чутливі навіть до таких рівнів домішки, як 10^{-7} ат. %. Крім того, матеріал тигля повинен мати високу температуру плавлення, мати термічну стабільність і міцність. Також він має бути недорогим або мати здатність до багатократного використання.

Контейнер використовується для підтримки кварцевого тигля. У якості матеріалу для контейнера служить графіт, оскільки він має хороші високотемпературні властивості. Зазвичай використовують надчистий графіт. Висока ступінь чистоти потрібна для запобігання забрудненню кристала, домішками, які виділяються з графіту при високих температурах процесу.

Екранування – це система теплових екранів і елементів, які активно впливають на градієнти температури в розплаві і зростаючому кристалі. Екранування дві функції: з одного боку, істотно зменшує втрати теплоти, з іншої – забезпечує створення заданих температурних градієнтів в зоні зростання кристала і розплаву з метою набуття заданих властивостей монокристалів, що вирощуються. Усі системи екранувань які використовуються, умовно підрозділяють на два типи: відкриті і закриті.

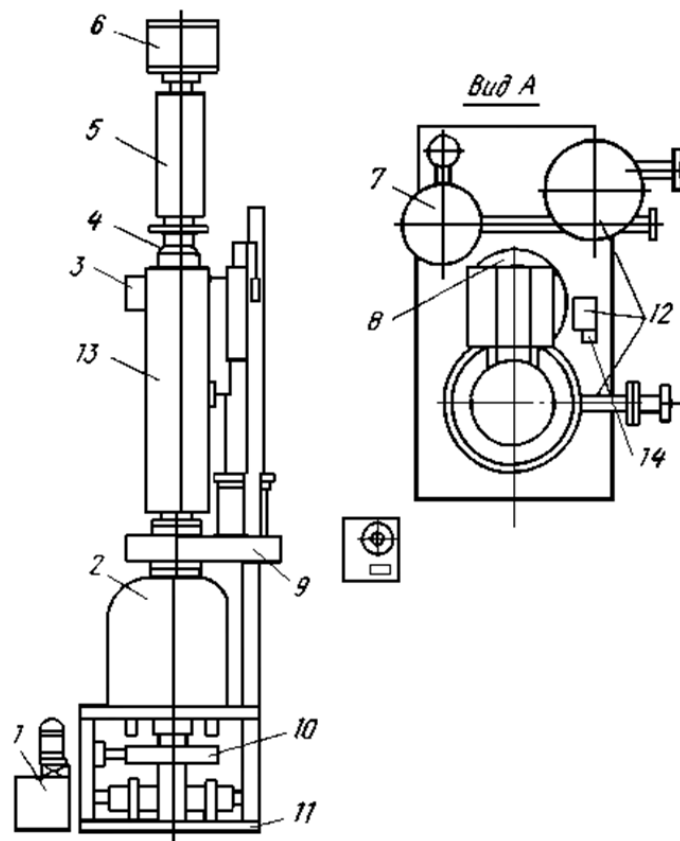
Трансформатор є шафою, в яку встановлений трансформатор ТТЕСЗ-160/50. Висновки низької напруги трансформатора сполучені в трикутник за допомогою шин. Трансформатор розташовується усередині шафи перетворювача діодного для тиристора.

Вакуумно-газова система складається з вакуумного агрегату, трубопроводу з компенсатором сільфону, фільтру, вентиля вакуумного замочного, датчиків тиску і клапана, що служить для оберігання камери печі від внутрішнього надлишкового тиску. Фільтр призначений для уловлювання монооксиду. Як матеріал, що фільтрує, застосовується тканина типу "Нітрон".

Агрегат вакуумний золотникового типу АВЗ-125Д призначений для відкачування повітря, неагресивних газів, пари і парогазових сумішей заздалегідь очищених від краплинної вологи, механічних забруднень з

герметичних вакуумних систем в стаціонарних установках, що знаходяться в приміщеннях при температурі навколишнього і відкачуваного середовища від +10 до +35 °С.

Агрегат пічний представлений на рисунку 3.1 складається з ряду складальних одиниць, закріплених на рамі. Такими складальними одиницями є: привід гідравлічний; камера нижня; привід гідравлічний; камера нижня; камера верхня; кришка; механізм обертання затравки; механізм переміщення затравки; система охолодження; колона; шибер; механізм обертання і переміщення тигля; рама; вакуумно-газова система; блок підживлення; блок контролю температури і витрати води.



1 – привід гідравлічний; 2 – камера нижня; 3 – камера верхня; 4 – кришка; 5 – механізм обертання затравки; 6 – механізм переміщення затравки; 7 – система охолодження; 8 – колона; 9 – шибер; 10 – механізм обертання і переміщення тигля; 11 – рама; 12 – вакуумно-газова система; 13 – блок підживлення; 14 – блок контролю температури і витрати води.

Рисунок 1.4 – Агрегат пічний

Елементом агрегату, що несе, пічного являється рама. Рама має регульовані опори, осі електропечі, що дозволяють забезпечити вертикальне положення. На рамі кріпляться усі пристрої електропечі, маючи мінімальну кількість зв'язків між собою.

Камера нижня (поз. 2) має циліндричну форму, виконана з конструкційної сталі і має сорочки водяного охолодження. Камера нижня складається з трьох основних частин: ковпака, корпусу нижньої камери і піддону. На піддоні укріплені два мідних струмовводи, кожен з яких забезпечений окремою склянкою з ущільненням струмовводів. У центрі піддону розміщений вузол ущільнення штока тигля. Є отвір для вакуумування камери.

Корпус камери герметично сполучений з піддоном і має патрубковий для первинного відкачування камери і отвір для радіаційного пірометра. Корпус забезпечений гвинтовою спіраллю в порожнині її водяного охолодження і накидними затискними пристроями.

Верхня частина камери – ковпак циліндричної форми, забезпечений оглядовим вікном з світлофільтром що охолоджується водою, оглядовими вікнами для спостереження за початком процесу. На ковпаку розміщений майданчик, призначений для кріплення оптичного блоку системи автоматичного регулювання діаметру кристала. Центрування ковпака відносно корпусу камери здійснюється двома направляючими штифтами. Усередині камери нижньою розміщений блок нагрівальний.

Камера верхня (поз. 3) напівциліндричної форми, забезпечена по усій висоті дверима герметично ущільненою до корпусу за допомогою спеціальних затискних пристроїв. Камера верхня і її двері забезпечені сорочками водяного охолодження. У нижній частині верхнім є розширення для розміщення усередині шибєрного затвору. Затвор призначений для використання напівбезперервного способу вирощування монокристалів кремнію.

Затвор поворотного типу. Водоохолоджуваний диск пов'язаний з поворотним кронштейном. Вісь затвора герметично введена у вакуумну порожнину і забезпечена гвинтовим механізмом затиску. Є кінцевий вимикач і блокування, що запобігає можливості опускання затравки і стержнів при закритому затворі. На дверях камери укріплено три розпірки, що запобігає бічному стисканню камери при відкачуванні.

Привід підживлення (поз. 13) складається з консольного валу з трьома барабанами і двох редукторів, диференціального і черв'ячного, змонтованих на кронштейні, укріпленого на бічній стінці верхньої камери.

Вал – консоль герметично введений у верхню камеру. На валу розташовано три барабани діаметром 75 мм, на яких підвішені три вантажі із стержнями полікристалічного кремнію. Три ролики укріплено на внутрішній поверхні верхньої камери.

Диференціальний редуктор аналогічний редуктору приводу переміщення затравки і через муфту сполучений з черв'ячним редуктором. На муфті розташовано три магніти, які взаємодіють з герконом, що дає імпульси для лічильника переміщення стержнів.

На вихідному валу черв'ячного редуктора встановлений мікроперемикач обмежуючий хід стержнів вгору. Принцип роботи приводу підживлення полягає в тому, що по мірі витягування з розплаву монокристала, живлячі стержні кремнію, опускаючись в тигель оплаваються. Швидкість пускання стержнів підтримується такою, щоб положення рівня розплаву було по можливості постійним.

Кришка (поз. 4) кріпиться на камеру верхню і ущільнюється за допомогою кільцевого гумового прокладення. Кришка охолоджується водою, несе на собі вузол ущільнення штоку приводу обертання і переміщення затравки. Вузол ущільнення штока затравки забезпечений пристроєм мастила. Є пристрій для центрування гнучкої підвіски.

Механізм обертання затравки (поз. 5) включає привід, що складається з двигуна з тахогенератором і редуктора штока. Обертання штоку від приводу

передається за допомогою зубчастої передачі. У верхній частині штока закріплений фланець, на який встановлюється механізм переміщення затравки із затравкотримачем. Таким чином, обертаючись, шток здійснює обертання затравки. Порожнистий шток встановлений на підшипниках, укріплених в корпусі.

Між підшипниками розташований контактний пристрій, що забезпечує електроживлення двигунів механізму переміщення затравки за допомогою штекерного роз'єму. Електроживлення двигуна і контактного пристрою механізму обертання затравки здійснюється за допомогою штекерного роз'єму. Механізм обертання затравки закритий кожухом і є компактною легко демонтованою складальною одиницею.

Механізм переміщення затравки (поз. 6) складається з лебідки і редуктора. Лебідка представляє герметичну камеру, в якій розташований барабан, вісь якого знаходиться в горизонтальній площині. Барабан має на своїй циліндричній поверхні гвинтову нарізку, в якій розташований металевий канат, кінець канату закріплений на барабані.

Місце сходу канату з барабану є фіксованим, завдяки наявності гвинтового механізму осьового переміщення барабана. На нижньому кінці канату закріплений утримувач затравки та вантаж, який здійснює натягнення канату.

Для спостереження за намотуванням канату лебідка має оглядове вікно. Кінець валу барабана герметично ущільнений, виведений з вакуумної порожнини і несе на собі шестерню, що взаємодіє з приводом обертання барабану. Обертання барабану здійснюється від двигунів і передається на барабан через диференціальний редуктор, що забезпечує обертання барабана із швидкістю витягування і прискорене рухи. Лебідка, редуктор і двигуни закріплені на поворотній платформі, пов'язаній з порожнистим вертикальним штоком механізму обертання затравки.

Механізм обертання і переміщення тигля (поз. 10) включає привід обертання тигля і привід його переміщення. Він є функціонально закінченим

вузлом, який має усі елементи для перевірки його роботи. Блок виконаний у вигляді плити, розташованої в його нижній частині, двох стійок і траверси, що несе опору штока і підшипники ходового гвинта.

Траверси жорстко кріпляться до піддону камери і штифтуються, чим досягається співвісна опора штока тигля і вузла його ущільнення, розташованого на піддоні камери. Усі двигуни і редуктора встановлені на нижній плиті. Переміщення штока здійснюється за допомогою електродвигуна, черв'ячних редукторів і гвинтової пари. Рух обертання штоку тигля передається від двигуна, через ремінну передачу і черв'ячний редуктор. Перемикання швидкостей робочою і прискореною досягається за допомогою електромагніту. Є також ручний привід переміщення тигля, використовуваний в аварійних умовах, за відсутності електроживлення. Кінцеві вимикачі обмежують крайні осьові положення штока тигля і крайнє його положення по відношенню до вакуумного ущільнення.

Колона (поз. 8) призначена для механізованого демонтажу і монтажу камери електропечі. Вона складається з корпусу і рухливого в осьовому напрямі плунжера. Плунжер встановлений в підшипниках, закріплених в корпусі колони. Герметизація плунжера колони досягається за допомогою манжета.

У верхній частині колони є клапан для випуску повітря, нижня частина забезпечена штуцером для зливу масла. Маслопровід подачі і зливу масла врізаний у верхню частину колони. Верхня частина плунжера колони призначена для кріплення траверси і кронштейна, на якому кріпиться привід обертання затравки, а так само для кріплення кронштейна, який призначений для зміщення приводу обертання затравки при регулюванні електропечі з метою забезпечення співісної осей затравки і тигля.

Привід гідравлічний (поз. 1) складається з масляного бака, забезпеченого вимірником рівня масла, шестерного насоса з приводним двигуном і триходового крану, кран забезпечений запобіжним клапаном

переливання і кінцевим вимикачем, що забезпечує включення двигуна насоса при відповідному положенні крану.

Система водоохолодження (поз. 7) виконана у вигляді двох вертикально розташованих труб, одна з яких – та, що подає забезпечена вентилями і штуцерами, які сполучені шлангами з штуцерами сорочок водяного охолодження камер нижньою верхньою, штока тигля та ін. На подаючій трубі встановлені: датчики витрати води, температури і тиску.

Друга зливна труба також забезпечена штуцерами і датчиками температури води. У верхній її частині є зворотний кульковий клапан, що перешкоджає протоці води через повітряник при аварійних режимах, що викликаються забиванням зливної магістралі. Для зливу води з сорочок камери, при її ревізії і ремонті є спеціальна лінія з вентилями, що сполучає зливну і подаючу магістралі. Водороздавальний пристрій забезпечений шпилькою з вказівкою найменувань вузлів охолодження.

Вакуумно-газова система (поз. 12) складається з вакуумного агрегату, трубопроводу з компенсатором сільфоном, фільтру, вентиля вакуумного замочного, датчика тиску і клапана запобіжного. Фільтр призначений для уловлювання моноокислу.

Як матеріал, що фільтрує, застосована тканина типу "Нітрон". Для збільшення поверхні фільтрації у фільтрі використано два рукави - зовнішній і внутрішній. Елемент, що фільтрує, легко витягається для очищення.

Клапан запобіжний служить для оберігання камери печі від внутрішнього надлишкового тиску. Клапан вантажного типу. В процесі вирощування кристала відкачування камери проводиться через байпасну лінію, на якій встановлений кульовий кран, призначений для регулювання залишкового тиску в камері електropечі.

Інертний газ поступає через стабілізатор тиску в блок подачі аргону, що складається із замочних і регулюючих вентилів, ротаметра і манометра. Блок подачі аргону призначений для виміру і регулювання аргону, що подається в камеру електropечі. Ротаметр виконаний на основі стандартної

ротаметрической трубки. Верхня і нижня голівки ротаметра мають кутове підведення і відведення газу і забезпечують кріплення ротаметра на передній панелі кожуха. У верхній голівці змонтований малогабаритний голчастий вентиль для тонкого регулювання витрати газу. Ущільнення штока вентиля здійснюється за допомогою сільфону. Ротаметрична трубка зовні захищена кожухом з органічного скла. Замочні вентиля встановлені на вході і виході газу з блоку.

Блок контролю і витрати води (поз. 14) призначений для забезпечення контролю температури води (при її перевищенні), що охолоджує, і її витрати. Він встановлений на кронштейні агрегату пічного. У нижній частині блоку знаходиться роз'єм для приєднання до нього ланцюгів живлення і управління. Усередині встановлено шість друкованих плат з навісними електроелементами. Усередині розташований знижувальний трансформатор і голівка гучномовця для подачі звукового сигналу, застережливого про перевищення температури води, що охолоджує, і її витрати.

На лицьовій панелі блоку встановлено шість світлодіодів – індикаторів, що дають світлову сигналізацію про перевищення температури води, що охолоджує, і перевищення її витрати в ковпаку, нижньою і верхньою камерами, струмопідводах, штоку тигля.

Шибер (поз. 9) розташований між нижньою і верхньою камерами і призначений для реалізації способу напівбезперервного вирощування кристалів. Електропіч монтується на індивідуальному фундаменті з метою зменшення вібрації розплаву.

1.4 Тигель для вирощування монокристалів кремнію.

Вибір матеріалу тигля є відповідальним процесом при організації плавки кремнію. Це пов'язано з тим, що для забезпечення високої міри чистоти розплаву необхідно виключити взаємодію матеріалу тигля і розплаву кремнію. Розплав кремнію має дуже високу реакційну здатність з різними

металами і їх оксидами. Взаємодія розплаву кремнію з металами призводить до утворення силіцидів металів, а взаємодія з оксидами призводить до утворення складних кремній-метал-кисень з'єднань. Особливо значно забруднюється розплав при вирощуванні монокристала кремнію великого діаметру і довжини, оскільки при цьому час контакту розплаву з тиглем збільшується, що призводить до збільшення кількості домішок, що переходять в розплав [26-28].

При вирощуванні монокристалів кремнію по методу Чохральського до матеріалів тигля по повз високу міру чистоти пред'являються вимоги до механічної міцності, геометричних розмірів, змісту газових включень та ін. Нині широко використовується кварц для виготовлення тиглів для плавки кремнію. Провідними фірмами по виробництву таких тиглів у світі є: "Toshiba Ceramics", "Japan Super Quartz Corporation" (Японія), "GE" (США), "Heraeus" (Німеччина), "Saint-Gobain" (Франція), "Shin-Etsu" (КНР)[29].

Окрім різних матеріалів для виготовлення тиглів для плавки кремнію великого поширення набули покриття з різних матеріалів. Це дає можливість понизити собівартість тигля за рахунок зниження витрат на його виготовлення. Тигель виготовляється не з дорогого матеріалу, а наноситься лише покриття на внутрішню його поверхню. Як приклад застосовують спосіб нанесення захисного покриття на внутрішню поверхню кварцевого тигля шляхом обробки внутрішньої поверхні тигля сумішшю газів H_2 , CO і H_2O при масовому співвідношенні компонентів, відповідно, 2:28:18 при температурі 1150...1200 °C протягом 1 години, після чого тигель піддають термообробці при температурі 1150...1200 °C протягом 1 години в атмосфері повітря до отримання щільного покриття. Це дозволяє отримувати покриття діоксиду кремнію завтовшки 150...200 мкм, що має однорідну поверхню без дефектів зростання на внутрішній поверхні кварцевих контейнерів [30].

Для усунення розчинення кварцевого тигля нині проводиться велика кількість досліджень, спрямованих на застосування захисних покриттів з різних матеріалів. Одним з таких покриттів розглядається нітрид кремнію

Si_3N_4 . Таке покриття не гарантує повну ізоляцію поверхні кварцевого тигля що призводить до легування монокристала кремнію киснем.

Лужноземельні метали (Ca, Mg, Sr, Ba) при взаємодії з киснем утворюють хімічно і термічно стійкіші оксиди, ніж діоксид і оксид кремнію (кварц). Ці домішки є електрично нейтральними в кремнії, внаслідок освіти з кремнієм напівпровідникових з'єднань з ковалентним зв'язком і займають глибокі рівні в забороненій зоні напівпровідника [31]. У практиці вирощування монокристалів кремнію захисні покриття з використанням лужноземельних металів наносять у вигляді оксидного шару.

Більшість виробників випускають тиглі з незначними відхиленнями від приведених габаритів. Відношення діаметру тигля D до його висоти H змінюється в межах 1,33...1,72 (для діаметрів 406 і 914 мм відповідно), тиглі із збільшеною висотою мають декілька меншу величину відношення $D/H \sim 1,17...1,32$. Основні геометричні характеристики кварцевих тиглів представлені в таблиці 1.2

Таблиця 1.2 – Геометричні розміри кварцевих тиглів [29]

Геометричні розміри	Тип тигля						
	20	22	22	24	28	32	36
Діаметр зовнішній D , мм	503 \pm 3	559 \pm 3	559 \pm 3	613 \pm 3	706 \pm 3	812 \pm 3	910 \pm 3
Висота H , \pm 2 мм	до 410	до 470	до 470	до 470	до 530	до 530	до 530
Товщина стінки, мм:							
Верх тигля	И \pm 3	10 \pm 3	10 \pm 3	11 \pm 3	13 \pm 4	16 \pm 4	16 \pm 5
Перехід до днища	11,5 \pm 3	12 \pm 3	12 \pm 3	12 \pm 3	17 \pm 3	24 \pm 5	26 \pm 5
Донна частина	12 \pm 3	9,5 \pm 3	11 \pm 3	11 \pm 3	13 \pm 4	14 \pm 4	17 \pm 3
Радіус поверхні дна, мм	508	558	558	610	708	810	914
Радіус округлення у дна, мм	127	110	90	127	140	170	180

У зв'язку з постійним зростанням діаметру монокристала (відповідно, маси завантаження в тигель) зростають геометричні розміри тигля і підвищуються вимоги до його експлуатаційної надійності. Розрахунки габаритів і товщини стінки тигля, з метою забезпечення його міцності, виробляються на підставі моделювання умов експлуатації (облік розподілу температури по поверхні, наявність стельових теплових екранів та ін.). При збільшенні висоти, діаметру тигля і товщини його стінок змінюються осьові і

радіальні градієнти температури і характер конвективних потоків в розплаві, що відбивається на розподілі легуючих і фонових домішок в монокристалі.

Цей факт необхідно враховувати при розробці програм по вирощуванню бездислокаційних монокристалів із заданим розподілом легуючих і фонових домішок. Кварцевий тигель в процесі плавлення і вирощування знаходиться при температурі 1450...1480 °С, що значно вище за температуру початку його деформації (1170...1250 °С). Спостережувана при цьому в'язкість матеріалу тигля складає $\sim 10^9$ пуаз, тобто він знаходиться в пластичному стані.

З метою збільшення габаритів і зниження вартості тиглів були розроблені технології, що дозволяють використовувати природний кварц. Тигель виготовляли шляхом завальцовки торця кварцевої труби, що виготовляється методом шлікерного литва з водної суспензії з подрібненим кварцевим порошком, і приварювання днища.

Нині кварцеві тиглі у світі виробляють методом електродуги наплаву у формі (роторна технологія), що обертається. При цьому крупку природного кварцу піддають плавленню в електричній дузі з одночасним формоутворенням. У отриманих тиглів обробляється зовнішня, внутрішня поверхні, кромка, контролюються геометричні розміри і хімічний склад. Обробка зовнішньої поверхні забезпечує точну відповідність заданим геометричним розмірам. Обробка внутрішньої поверхні (оплавлення) сприяє зменшенню її змочуваності розплавом кремнію. Хімічно протравлені і відмиті тиглі повинні зберігатися у вакуумованій поліетиленовій упаковці.

В процесі вирощування на межі розділу "розплав-кварцевий тигель-атмосфера вирощування" відбувається хімічна реакція з утворенням легкого монооксиду кремнію SiO. Внаслідок термодифузії і існуючих в розплаві конвективних потоків домішки, що містяться в матеріалі тигля, переходять в розплав і зростаючий монокристал.

При нагріванні до пластичного стану (> 1170 °С) скло переходить в стабільну для цієї температури кристалічну фазу - кристобаліт (температура

плавлення 1710 °С). Разом з підвищенням механічної міцності тигля, утворення кристобаліту призводить до виникнення механічної напруги, появи тріщин, а в деяких випадках частковому руйнуванню внутрішньої поверхні тигля. Частки кварцу, що не встигли повністю розчинитися в розплаві, можуть захоплюватися конвективними потоками і потрапляти в область фронту кристалізації, що призводить до порушення структури зростаючого монокристала.

Утворення кристобаліту значною мірою ініціюється присутністю в кварці домішок лужних і лужноземельних металів, тому їх зміст строго регламентується. Також неприпустимо підвищений вміст домішок В, Р, Al, Cu, Fe та ін., вплив, що робить, на електрофізичні параметри монокристала (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 – Вміст домішок в кварцевих тиглях

Рівень чистоти	Вміст домішок, ppmw						Граничний вміст
	Li	Na	Ca	K	Fe	Al	
Стандартна чистота	1,00	1,50	0,80	1,60	1,20	22	Верхня межа
Природний кварц	0,70	0,90	0,40	0,70	0,30	16	Типове значення
Стандартна чистота	0,70	0,07	0,05	0,03	0,01	22	Верхня межа
Природний кварц	0,60	0,04	0,40	0,20	0,06	16	Типове значення
Стандартна чистота	0,50	0,03	0,50	0,08	0,20	10	Верхня межа
Природний кварц	0,20	0,02	0,40	0,06	0,10	8	Типове значення
Стандартна чистота	0,03	0,03	0,40	0,05	0,10	10	Верхня межа
Природний кварц	0,01	0,02	0,20	0,04	0,03	8	Типове значення
Стандартна чистота	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,1...	Верхня межа
Природний кварц	<0,01	<0,02	<0,02	<0,04	0,02	15*	Типове значення

Вміст кисню в монокристалі, в основному, визначається швидкістю розчинення кварцевого тигля в розплаві кремнію ($1,38 \cdot 10^{-6}$ г/см²·с). Швидкість розчинення істотно залежить від температури стінки тигля, характеру конвекції в розплаві і змісту гідроксильних груп ОН^Г в кварці.

У матеріалі кварцевого тигля завжди присутні газові включення (O₂, N₂, CO, CO₂ та ін.), які концентруються перед фронтом утворення кристобаліту. Розміри бульбашок ~ 15...35 мкм. В результаті взаємодії

кварцу з розплавом, при температурі стінки 1500...1600 °С (пластичний стан), відбувається поява нових бульбашок і їх злиття із вже існуючими. При використанні природного кварцу кількість бульбашок в матеріалі тигля особливо велика.

В процесі вирощування домішки, що містяться в матеріалі тигля, можуть переходити в розплав, забруднюючи його і зростаючий монокристал, тому важливу роль в оцінці якості кварцевого тигля виконує чинник його змочування розплавом, оскільки він визначає кінетику розчинення кварцу. Окрім цього, від контактного кута змочування залежить форма меніска розплаву і, відповідно, адгезія кремнію до поверхні тигля, яка чинить вплив на швидкість вирощування і безаварійність процесу (внаслідок відсутності "паразитної" кристалізація від стінки тигля).

Необхідно також враховувати тривалість процесів вирощування із завантажень великої маси, частоту періодичних сплавів вирощених ділянок монокристала (із-за переривання бездислокаційного зростання), виникаючу необхідність вирощування декількох монокристалів з одного тигля. Перераховані особливості процесу підвищують вимоги до тривалості терміну служби тигля.

Внутрішня поверхня тигля, внаслідок утворення кристобаліту, стає шорсткою. Спочатку кристобаліт утворюється у вигляді окремих острівців, що призводить до локальної напруги на межі розділу кристалічної і скловидної фаз і поступової їх релаксації з утворенням мікротріщин. В результаті кристобаліт "проростає" в глибші шари тигля і шорстку текстуру придбаває уся дотична до розплаву поверхня [29].

Таким чином дослідження спрямовані на вивчення матеріалу тигля і його розчинності під час вирощування монокристалів кремнію є актуальним питанням у даний час.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

2.1 Початкова сировина і матеріали для вирощування монокристалів кремнію.

При вирощуванні монокристалів кремнію у якості початкової сировини використовувалися як леговані, так і нелеговані полікристалічні кремнієві стержні, отримані в результаті водневого відновлення трихлорсилану або термічного розкладання моносилану, і скрап – не потрапивши в готову продукцію монокристали кремнію, верхній і нижні конуса від попередніх вирощувань і що пройшли попередню підготовку залишки тиглів. У деяких експериментах використовувалися частини монокристалів кремнію, отримані іншими методами вирощування.

Полікристалічний кремній що використовувався відповідав технічним умовам ТУ 48-4-319-84 з рівнями чистоти по бору не нижче 1000 Ом·см і по донорах не нижче 50...100 Ом·см. У дослідженнях застосовувався також полікристалічний кремній зарубіжних виробників : "Hemlock Semiconductors" (США), "Wacker Multicrystalline Silicon" (Німеччина), "MEMC" (Італія), "Mitsubishi Materials" (Японія).

При проведенні процесів вирощування застосовувалися тиглі діаметром 330 і 356 мм, виготовлені з синтетичного кварцу виробництва фірми GE Quartz Europe (Німеччина). Концентрація домішок в матеріалі тигля не перевищує, ppm:

<i>Cu</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Li</i>	<i>Ti</i>
0,1	2	0,5	0,8	19	0,24	2,5	3	2	2.0

При підготовці до процесу вирощування здійснювалася хімічна обробка скрапу кремнію для очищення його поверхні від домішок і механічних забруднень і при необхідності полікристалічного кремнію в суміші фтористоводневої і азотної кислот марки ОСЧ при співвідношенні

3:1. Після того, що труїть виробляли відмивання кремнію очищеною (деіонізованою) водою і сушку.

Допоміжні матеріали – аргон, спирт, бязь і інші, використовувалися відповідно до діючих технологічних інструкцій по виробництву монокристалів кремнію методом Чохральського.

Проведення досліджень проводили вирощувалися монокристали кремнію при наступних технологічних характеристиках: з кристалографічною орієнтацією [100], р-типа електропровідності, леговані бором з питомим електричним опором (0,5...2,0) Ом·см (концентрація бору від $7 \cdot 10^{15}$ ат/см³ до $3 \cdot 10^{16}$ ат/см³), діаметром 150 мм і завдовжки до 800 мм. Вирощування кристалів проводилося в промислових умовах по методу Чохральського в установках типу "Редмет-30" у вакуумі при протоці інертного газу аргону. Вирощування кристалів здійснювалося при наступних технологічних режимах: швидкість вирощування складала 2,0 мм/хв. на початку процесу і 0,5 мм/хв. у кінці процесу вирощування, швидкість обертання тигля 5...7 об/хв., швидкість обертання кристала 15...20 об/хв, витрата інертного газу аргону складала 30 л/хв, маса завантаженої сировини до 40 кг, діаметр кварцевого тигля 356 мм.

Підготовка початкової сировини і матеріалів включає: підготовку сировини для завантаження, розрахунок і підготовку необхідної кількості лігатури, підготовку графітових виробів.

Підготовка сировини. Як сировина для завантаження у виробництві монокристалічного кремнію використовується кремній полікристалічний, обороти кремнію методів Чохральського (власні обороти або придбані на стороні) і БЗП (леговані бором і фосфором) з питомим електричним опором не менше 5 Ом·см, а також стержні кремнієві полікристалічні діаметром від 8 до 14 мм і П.Е.О. не менше 3 Ом·см

Технологічна схема виробництва монокристалічного кремнію складається з наступних ділянок: склад сировини і готової продукції,

компонування (підготовка шихти і матеріалів), металургійна, різки та шліфовки, фізичних вимірів.

Кремній кусковою дробиться вручну, на металевих столах з бортами, які потрібні для запобігання розльоту дрібних шматочків кремнію. Дроблять кремній, уклавши на брезентових подушечок спеціальними молоточками. Під час дроблення необхідно дотримувати правила техніки безпеки, працювати в захисному щитку або окулярах, руки захищати рукавицями.

Далі підготовлене завантаження зважується на вагах. Після зважування шихту по 15...17 кг упаковують в поліетиленові пакети і укладають в пластмасові барильця (контейнери), що герметично закриваються, туди ж укладають навішування лігатури і супровідні документи на кристал. Барильця закриваються, пломбуються і в міру необхідності передаються на металургійну ділянку.

Для отримання монокристалів із заданими П.Е.О. і типом електропровідності в розплав (завантаження) у водять легуючий елемент – лігатуру сплав кремнію з легуючим елементом. Це викликано тим, що чистий легуючий елемент, що має температуру плавлення нижче температури плавлення кремнію випаровується під час його додавання.

Для виробництва монокристалічного кремнію застосовують кремній борну лігатуру. Лігатуру отримують шляхом сплаву завантаження, що складається з 90 % кремнію і 10 % бору, заздалегідь розрізаного на шматки. Кремній з бором розплавляють в кварцевому тиглі, поміщеному в піч, розплав витримується до повного розчинення бору і потім після відключення нагрівача кристалізується в цьому ж тиглі. Отриманий блок дробиться вручну.

Кількість лігатури розраховують за допомогою спеціальних таблиць так щоб отримати монокристал з потрібними властивостями. Навішування лігатури виробляють на аналітичних вагах, упаковують в паперовий конверт і вкладається в контейнер завантаженням.

Для вирощування монокристалів кремнію використовують затравки, виготовлені з бездислокаційних монокристалів. Затравки вирізують з початкового монокристала, надаючи їм орієнтацію майбутнього монокристала для зростання, якого вона буде використана. Поверхневі ушкодження, що виникають при вирізці затравки, видаляють таким, що хімічним труїть і поліровкою.

Підготовка графітових виробів включає наступні операції: зборка теплового вузла і підставки під тигель, перевірка їх стану і знепилування. Перед зборкою вироби зачищаються наждачним папером до повного видалення окисної плівки, усі деталі, що мають тріщини, сколи – відбраковуються. Після зборки установка екранується екранами з графітованої тканини ТМП - 5 і (чи) теплоізоляційного матеріалу марки НТМ - 200 (чи аналогічного).

Теплові вузли, зібрані з нових графітових виробів, а також що не експлуатувалися більше 7 діб, підлягають обов'язковому відпалу. Відпал проводиться у вакуумі. При цьому потужність на нагрівачі послідовно збільшується до значень в 1,1...1,3 разу вище за робочу потужність процесів вирощування. Після 5 плавок необхідно проводити чищення нагрівача від моноокислу кремнію яка осідає на нім. Чистку роблять наждачним папером знявши нагрівач з установки у витяжній шафі.

Підготовка кварцових виробів включає підготовку плавильного тигля. Плавильний тигель – стандартний кварцовий тигель діаметром 330 мм, є найбільш важливим елементом ростової системи. Оскільки тигель містить розплав, його матеріал має бути хімічно інертний по відношенню до розплавленого кремнію тому його виготовляють з високочистого кварцу. Тигель встановлюється в спеціальну графітову підставку, на пічну ділянку поступає упакований в поліетиленовий пакет і укладений в паперову коробку. Термін служби тигля – одна плавка. Характеристика початкової сировини і матеріалів, необхідних для проведення технологічного процес приведена в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика початкової сировини і матеріалів

Найменування компонента технологічного процесу	Контрольований параметр	Одиниця виміру	Норма і допуск
1 Обороты кремнію переділу Чохральського	П.Е.О.	Ом·см	Не менше 5,0
2. Обороты кремнію безбритвальної зонної плавки (леговані бором і фосфором)	П.Е.О.	Ом·см	Не менше 5,0
3 Стержні кремнієві полікристалічні	П.Е.О.	Ом·см	Не менше 3,0
4 Графіт особливої чистоти в заготовлях і деталях	Тріщини	—	Відсутність тріщин
5 Тиглів кварцеві синтетичні діаметром 200...356мм	Мінімальна товщина стінки	мм	1,8...3,5
6 Аргон	Вміст азоту, кисню	%	ГОСТ 10157-127
7 Бор	Чистота	%	99,9
8 Нетканинний вуглецевий теплоізоляційний матеріал НМТ - 200	Відсутність розривів	—	ТУ 48-07-56
9 Дисків мідно-алмазних	Концентрація алмазів	карат	4,7...9,4
10 Нітрид кремнію	Вміст азоту	%	По сертифікату
11 Шкірка шліфувальна на тканинній основі або паперова	Номер зернистості	—	6

2.2 Технологія вирощування монокристалів кремнію.

Перед кожним процесом вирощування оглядається і заміна графітових виробів, що вийшли з ладу, екрануючих покриттів, механізмів, Підготовка установки до плавки полягає в чищенні камер, графітового нагрівача і фільтру від монооксиду кремнію.

При необхідності виконується розбирання теплових вузлів і заміна затравки. Наліт на стінках камер віддаляється наждачним папером, пилезбіркою, серветками. Підготовлене до плавки завантаження кремнію

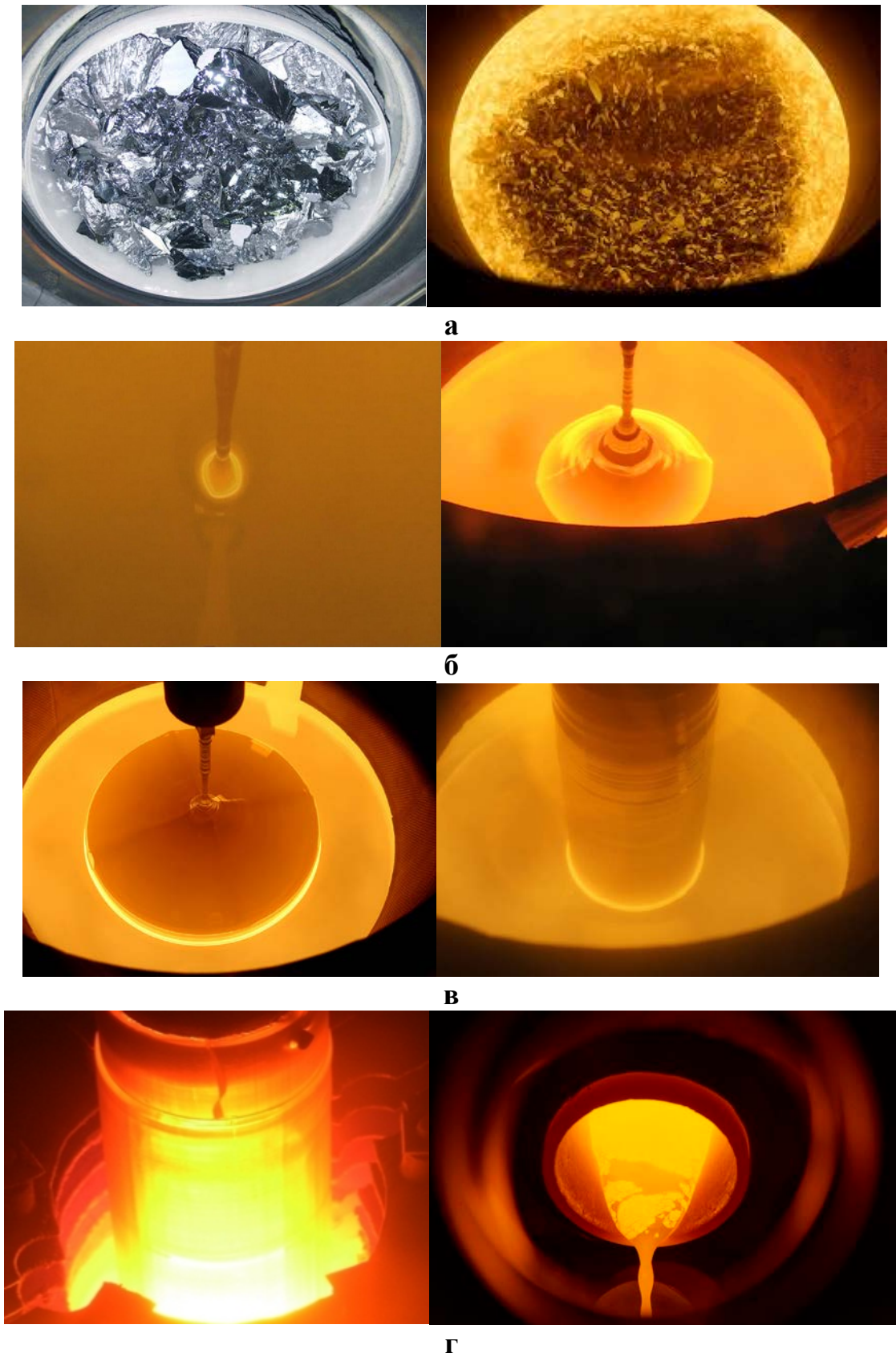
укладається в плавильний тигель і встановлюється на постачання в тепловий вузол.

Після завантаження і екранування теплового вузла, установка вирощування вакуумувалася і перевіряється натікання. Вакуумування і перевірку натікання виробляється плавильником (апаратником) вручну після закриття верхньої і нижньої камери. Після відкачування повітря з камери вирощування перевіряють натікання, що є найважливішим показником стану устаткування. Натікання повинне складати $\leq 1,33 \cdot 10^{-4} \dots 6,65 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [5].

При вищих значеннях натікання необхідно знайти (за допомогою гелієвих течешукачів різної конструкції) і усунути текти. Окрім вакуумної течі, можливо також утворення мікротечі води по внутрішній поверхні камери, які виявляються візуально. Якщо вакуумування і натікання відповідає технологічному режиму апаратник виробляє включення нагрівача задавши потрібну потужність на нагрівачі і виробляє розплавлення шихти стежачи за температурою на нагрівачі рисунок 2.1 а. Температура ведення процесу близько 1415 °С.

При необхідності виконують дозавантаження печі відокремивши нижню камеру від верхньої шиберним затвором. Відкривають верхню камеру поміщають в неї спеціальний контейнер з дозавантажуваною шихтою, камеру закривають і виробляють вакуумування відкривають шиберний затвор і висипають шихту з контейнера. Контейнер виймають аналогічною операцією як і поміщали в установку. Після цього виробляють до плавлення знову завантаженої шихти.

Один раз в 7 днів перевіряється герметичність камер печі. Герметичність камери перевіряють за допомогою спеціального пристрою так званої пастки гелю. Якщо виявляють порушення герметичності те виробляють заміну гумового ущільнення. При заміні графітового нагрівача установки, необхідно проводити його відпал.



а – завантаження та плавка шихти; б – затравлення, вихід на діаметр (вирощування конуса); в – зростання монокристалу; г – відрив монокристалу.

Рисунок 2.1 – Вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського

Після повного розплавлення шихти в тиглі потужність на нагрівачі знижують, включають механізми обертання тигля і затравки і винується операція затравлення.

Затравление (див. рисунок 2.1 б) – найважливіша операція, що багато в чому визначає міру структурної досконалості майбутнього монокристала. Дефекти структури, що виникають на стадії затравки – це дислокація, успадковані від затравки.

У момент контакту холодної затравки з поверхнею розплаву в затравці під дією теплового удару (термоудару) відбувається розмноження дислокацій. Для запобігання цьому затравку перед зануренням в розплав прогрівають, витримуючи над ним до можливо вищих температур.

Після занурення в розплав торця затравку і оплавлення його для видалення поверхневих дефектів приступають до операції вирощування так званої шийки. Вона є тонким довгим монокристалом. Діаметр шийки не повинен перевищувати лінійного розміру поперечного перерізу затравки, який має форму квадрата або трикутника. Довжина шийки повинна дорівнювати декільком її діаметрам.

Шийку вирощують з високою швидкістю кристалізації, що пов'язано з великими осьовими градієнтами температури. Це сприяє пересиченню області монокристала поблизу фронту кристалізації такими власними точковими дефектами, як вакансії. В результаті взаємодії з вакансіями пророслі з затравки в шийку дислокації частково або повністю витісняються [8].

При виході монокристала на необхідний діаметр (див. рис. 2.1 б) основною умовою запобігання збільшенню щільності дислокацій є створення малого кута конічної частини монокристала. На стадії зростання монокристала кремнію постійного перерізу (див. рис. 2.1 в) провідну роль у формуванні монокристалічної структури грають теплові умови процесу вирощування.

Збільшення швидкості вирощування монокристала призводить до зменшення осевого градієнта температури і до зміни форми фронту кристалізації – від опуклого у бік розплаву він стає спочатку плоским, а потім увігнутим у бік кристала. Із зміною форми фронту кристалізації змінюється щільність дислокацій в кристалі – спочатку падає (при плоскому фронті), а потім знову зростає (при увігнутому фронті).

В процесі вирощування монокристала форма фронту кристалізації безперервно міняється, так що різні ділянки вирощеного монокристала кристалізувалися при різній формі фронту кристалізації : у верхній частині конуса – форма фронту опукла в розплав, у верхній частині циліндричного тіла монокристала – плоска, в середній його частині – увігнута у бік затравки, потім знову плоска і в хвостовій частині монокристала – знову опукла у бік розплаву. Найбільш сприятливою з точки зору отримання високої структурної досконалості монокристала є злегка увігнута в кристал форма фронту кристалізації.

Сприятлива форма фронту кристалізації не гарантує отримання монокристала з мінімальною щільністю дислокацій, оскільки термічна напруга залежить не лише від форми фронту кристалізації, але і від діаметру монокристала. Із збільшенням діаметру кристала подовжується шлях, прохідний дислокацією від місця її зародження до поверхні кристала, тому відносна кількість дислокацій, що вийшли з кристала на його поверхню, зменшується, щільність дислокацій в кристалі збільшується.

Після формування тіла монокристала заданої довжини діаметр кристала плавно зменшують, створюючи "зворотний конус". Це необхідно для запобігання тепловому удару, який викликає масове розмноження дислокацій в нижній (хвостовий) частині у момент відриву монокристала від поверхні розплаву в тиглі. Вибірка призначена для того, щоб вибрати з тигля залишки кремнію в так звану нижню шайбу яка буде повторно перероблена.

Відрив монокристала (див. рис. 2.1 г) і наступні операції виробляються вручну плавильником. Вирощений монокристал охолоджують повільно щоб

уникнути великої термічної напруги. Відразу після відриву від розплаву кристал піднімають на невелику відстань від поверхні розплаву, після чого температуру нагрівача тигля повільно знижують. Такий прийом сприяє зменшенню щільності дислокацій в хвостовій частині монокристала приблизно на півпорядку в порівнянні з його початковою частиною. Різде охолодження, навпаки, може підвищити щільність дислокацій в нижній половині монокристала на 1-2 порядки величини.

Вивантаження монокристала виробляють після його охолодження відкривши верхню камеру установки за допомогою спеціального розвантажувального пристрою. Монокристал відпалюють в обпалювальних печах якщо це необхідно за технологією і відправляють на ділянку фізичних вимірів де виробляється контроль його параметрів

2.3 Контроль електрофізичних параметрів.

Під час проведення досліджень у вирощених монокристалах кремнію проводили вимірювання основними параметрами [32-33]:

- тип електропровідності;
- питомий електричний опір;
- кристалографічна орієнтація монокристала та дефекти його кристалічної структури;
- концентрація фонових домішок (основні з яких є кисень і вуглець).

Тип електропровідності. Електронний або дірковий тип електропровідності легованих монокристалів може визначатися методами методом термозонду (термоЕДС) та методом точково-контактного випрямлення.

Суть методу термозонду полягає у визначенні полярності термоЕДС, що виникає між нагрітою та холодною областями кристала напівпровідника за допомогою чутливого нуля-індикатора. Градієнт температури створюється локальним нагрівом зразка в результаті притиску нагрітого зонда.

Суть методу точково-контактного випрямлення полягає у визначенні залежності випрямляючих властивостей контакту метал-напівпровідник від типу носіїв заряду (електрони або дірки) в напівпровіднику за різною полярності прикладеної напруги. Тип електропровідності визначають за відхиленням стрілки чутливого до струму нуль-індикатора або по вигляду вольт-амперної характеристики.

Метод термозонду рекомендується використовувати для монокристалів з концентрацією легуючого елементу більше ніж $(0,5 \dots 1,2) \cdot 10^{14}$ ат/см³ (≤ 100 Ом·см для монокристалів кремнію), метод точково-контактного випрямлення - для кристалів з концентрацією легуючого елементу менше ніж $1,2 \cdot 10^{15}$ ат/см³.

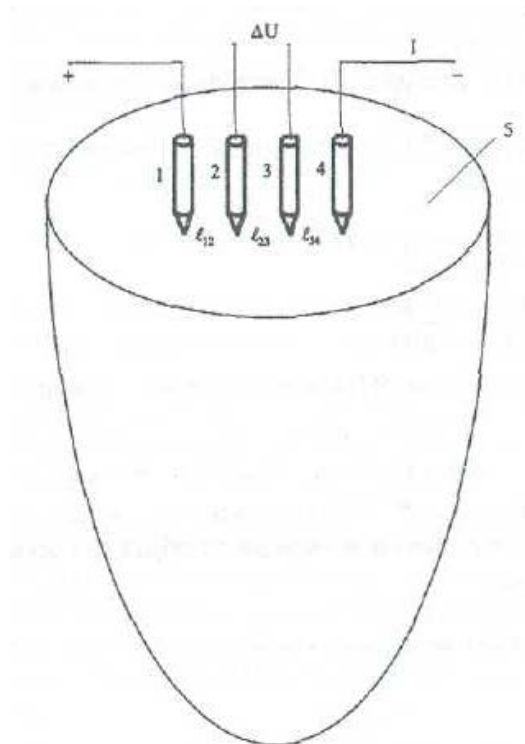
Метод визначення типу електропровідності є якісною характеристикою напівпровідникового матеріалу. Залежно від характеру переважаючої домішки (донорна або акцепторна) напівпровідниковий матеріал може мати електронну (n-тип) або діркову (p-тип) електропровідність, яка визначає природу основних носіїв заряду в напівпровіднику.

Питомий електричний опір (ПЕО) є фундаментальною характеристикою напівпровідника, що визначає область його використання. Вимірювання ПЕО здійснюється переважно контактними або зондовими методами.

Суть зондових методів вимірювання ПЕО полягає в тому, що через зразок, який досліджують, за допомогою однієї системи контактів (так званих струмових) пропускають електричний струм, а за допомогою іншої системи спеціальних контактів (потенційні зонди) вимірюють падіння напруги на певних ділянках зразка.

Чотирьохзондовий метод застосовують, якщо товщина зразка значно перевищує відстань між зондами $l_{12} = l_{23} = l_{34}$ (рисунок 2.2) і одна з його поверхонь є плоскою. Чотирьохзондовий метод є більш точнішим, чим двохзондовий (його погрішність складає ± 5 %; для двохзондового методу - $5 \dots 10$ %) та є локальнішим, оскільки дає усереднені не в об'ємі кристалу, а в

околиці вимірюваної точки. Чотирьохзондовий метод застосовують для вимірювання ПЕО в монокристалах кремнію в межах від $1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см до $1 \cdot 10^3$ Ом·см.



l_{12}, l_{23}, l_{34} – відстань між зондами ; $l_{12} = l_{23} = l_{34}$

Рисунок 2.2 – Схема вимірювання ПЕО чотирьохзондовим методом

Контроль структурної досконалості монокристалів припускає визначення відхилення площини торцевого перерізу об'ємного монокристала від заданої кристалографічної орієнтації. Монокристали вирощують переважно за напрямками [111] и [100]. Найбільш точним методом визначення відхилення площини торцевого зрізу від заданої орієнтації є рентгенівський метод. Його погрішність складає $\leq 20'$.

Контроль дефектів кристалічної структури.

До дефектів кристалічної структури відносять:

- макродефекти, що порушують монокристалічність (межі зерен і двійникування, двійникові ламелі);
- зовнішні дефекти (мікроскопічні раковини, тріщини, сколи);

- лінійні дефекти (дислокації, дефекти упаковки);
- двовимірні дефекти (малокутові, висококутові межі, межі кручення, двійникові межі, міжфазові межі);
- точкові дефекти (вакансії, міжвузельні атоми, пари Френкеля, домішкові дефекти, комплекси «власний дефект-атом домішки»).

Визначення концентрацій фонових домішок кисню та вуглецю. Кисень і вуглець завжди є присутніми в монокристалах напівпровідників.

Якість монокристалів кремнію значною мірою визначається концентрацією та розподілом цих домішок. Основні параметри монокристалів: питомий електричний опір, $\tau_{\text{ннз}}$, створення та поведінка структурних дефектів, - можуть суттєво змінюватися залежно від стану кисню та вуглецю в ґратках кремнію. В зв'язку з цим вміст кисню та вуглецю в монокристалах повинен бути строго лімітованим.

Для визначення вмісту кисню та вуглецю широко застосовують метод інфрачервоної спектроскопії.

Суть методу полягає у вивченні смуг поглинання під час пропускання світлового випромінювання через зразок кремнію у області інфрачервоного діапазону. Атоми кисню та вуглецю створюють з атомами кремнію коливальну пару (осцилятор). У тому місці спектру, де власна частота коливань пари відповідає частоті випромінювання, з'являється смуга поглинання. Методом інфрачервоного поглинання можна визначити концентрацію атомів кисню та вуглецю, що знаходяться в твердому розчині в атомній диспергованій формі (так званому оптично активному стані).

Присутність оптично активних атомів кисню в кремнії приводить до появи смуги поглинання у області довжин хвиль $\sim 9,1$ мкм (хвильового числа $\nu \sim 1105 \text{ см}^{-1}$), а оптично активних атомів вуглецю - у області довжин хвиль $16,5$ мкм (хвильове число $\nu \sim 607 \text{ см}^{-1}$). Вимірювання проводять за кімнатної температури. Концентрація оптично активного кисню або вуглецю є пропорційною їхнім коефіцієнтам поглинання.

Для визначення концентрацій цих домішок вимірюють спектральну залежність коефіцієнта пропускання у області піку кисневого (вуглецевого) поглинання. Методом інфрачервоного поглинання можна визначити вміст кисню в кремнії від $1,0 \cdot 10^{15}$ до $3,0 \cdot 10^{18}$ ат/см³ з погрішністю $\sim 10\%$ (для спектрометрів Фур'є), концентрації вуглецю (для діапазону концентрацій $5,0 \cdot 10^{16}$... $3,0 \cdot 10^{18}$ ат/см³ під час вимірювання диференціальним методом) – с погрішністю $\sim 20\%$ [33].

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Аналіз основних елементів конструкції установки для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Основна кількість монокристалів кремнію у світі вирощується методом Чохральського, який має велику технологічну гнучкість, можливість шляхом заміни елементів теплового вузла, вирішувати практично будь-які завдання, пов'язані з виробництвом монокристалів з заданою якістю.

Піч для вирощування монокристалів кремнію за методу Чохральського, є складним комплексом технічних засобів, яка складається з двох камер та механізмами обертання і переміщення верхнього і нижнього штоків, блоку очищення, подачі і регулювання інертного газу, вакуумного агрегату, системи електроживлення, блоку водяного охолодження і системи автоматичного керування процесом.

Вирощування монокристалів здійснюється у вакуумі, в атмосфері або в протоці інертного газу аргону при різному тиску в камері. Камера складається з трьох основних частин: ковпака, корпусу і піддону. Нижня камера установки виконана циліндричної форми з хромонікелевої нержавіючої сталі, має сорочку водяного охолодження. На верхній і нижній частинах установки вирощування розміщені механізми приводів обертання і переміщення штоків тигля і затравки. Шибер між верхньою і нижньою камерами призначений для реалізації способу напівбезперервного процесу вирощування монокристалів.

Тепловий вузол – це засіб управління тепловими умовами при вирощуванні монокристалів кремнію. Конструкція теплового вузла багато в чому визначає стійкість зростання, стабільність діаметру, макро- і мікроструктури вирощуваного монокристала, розподіли в нім легуючих і супутніх (фонових) домішок.

Величина споживаної потужності і продуктивність процесу вирощування монокристалів кремнію тісно пов'язані з фізичними основами методу Чохральського. У цьому методі монокристалічну затравку приводять в контакт з розплавом кремнію, і після початку кристалізації починають витягати її з розплаву вгору, разом із зростаючим на ній монокристалом. Регулюючи швидкість витягування затравки і температуру розплаву, можна управляти величиною діаметру кристала що вирощуються. В установках для витягування монокристалів типу "Редмет-30" і подібних до них максимально допустиме значення швидкості витягування монокристала з розплаву V_{\max} прямо пропорційне величині температурного градієнта в зростаючому кристалі dT/dx у напрямі його витягування:

$$V_{\max} = \frac{k}{h \cdot \rho} \cdot \frac{dT}{dx},$$

де k – коефіцієнт теплопровідності кристалічного кремнію, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

h – питома теплота плавлення, $\text{Вт} \cdot \text{с} \cdot \text{кг}^{-1}$;

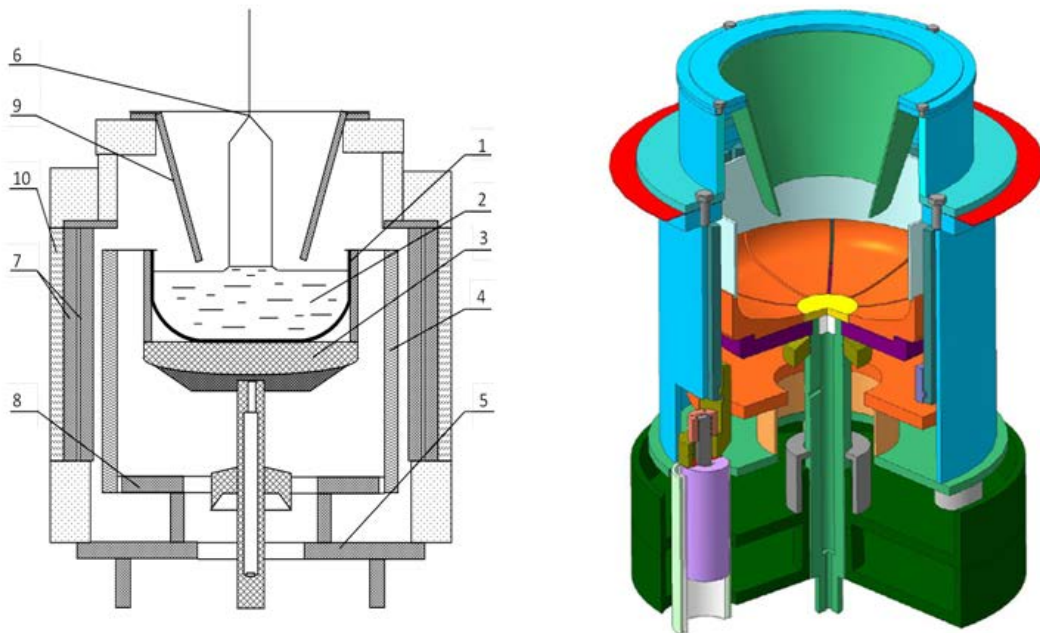
ρ – щільність монокристала, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Проте в реальних умовах величина максимально допустимої швидкості витягування монокристала значно нижча за теоретичну величину V_{\max} [34]. Однією з причин цього є паразитна кристалізація переохолодженого поверхневого шару розплаву кремнію на стінках тигля. Для запобігання паразитній кристалізації підвищують температуру розплаву, що зменшує швидкість кристалізації, а, отже, і швидкість витягування монокристала з розплаву. Тривалість процесу вирощування монокристала росте, а його продуктивність – зменшується, збільшується споживана електрична потужність на нагрівачі і загальні витрати електроенергії на процес.

Інша важлива причина, яка змушує вирощувати монокристал зі зниженою швидкістю витягування, це – явище викривлення фронту кристалізації при вирощуванні з великою швидкістю. Викривлення фронту кристалізації обумовлює зростання радіальних градієнтів температури у

вирощуваному монокристалі, який, у свою чергу, обумовлює утворення в монокристалі великої локальної внутрішньої механічної напруги і деформацій, сприяє генерації структурних дефектів, тобто призводить до зниження структурної досконалості монокристала і зменшення виходу придатної продукції.

Для вибору оптимальних теплових умов вирощування при проведенні досліджень використовувався тепловий вузол конструкція якого приведена на рисунку 3.1 та 3.2. Тепловий вузол установки для вирощування монокристалів включає кварцевий тигель 1 з розплавом кремнію 2, графітову підставку під тигель 3, графітовий резистивний нагрівач 4, систему графітових теплоізолюючих екранів 5. Цей тепловий вузол додатково забезпечений трьома додатковими тепловими екранами, виготовленими з теплостійкого вуглецевого композитного матеріалу з пирографітовим поверхневим покриттям.



1 – кварцовий тигель, 2 – розплав кремнію, 3 – графітова підставка під кварцовий тигель, 4 – нагрівач, 5 – нижній теплоізоляційний екран (піддон), 6 – монокристал що вирощуються, 7 – система бічних теплоізоляційних екранів, 8 – додатковий теплоізоляційний екран, 9 – стельовий екран.

Рисунок 3.1 – Тепловий вузол установки вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Подвійний екран циліндричної форми 7 акумулює тепло, випромінюване нагрівачем 4 у напрямі бічної поверхні плавильної камери, що сприяє збільшенню долі теплового потоку, що поступає від нагрівача до тигля з розплавом кремнію. Аналогічну роль грає додатково введений горизонтальний екран 9, розташований між нижньою кромкою нагрівача і піддоном камери: цей екран знижує втрати тепла через дно камери, повертаючи його частину тиглю з розплавом.

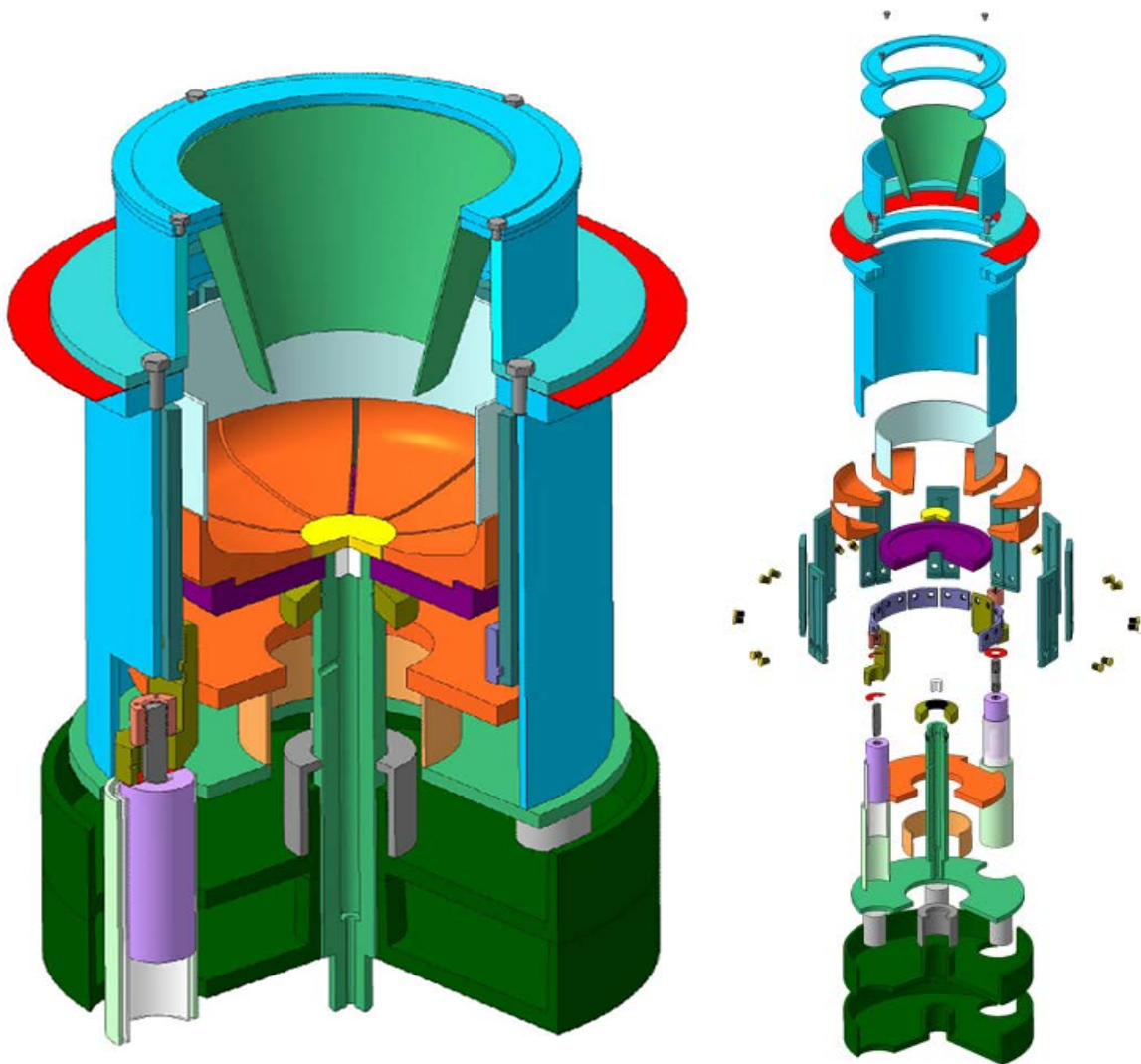


Рисунок 3.2 – Схема теплового вузла.

Третій додатковий екран 8 завдяки своїй складній формі виконує декілька функцій. Верхня горизонтальна частина екрану 8 ізолює верх камери від теплового випромінювання нагрівача, що зменшує втрати тепла

через стелю камери. Конічна частина цього екрану діаметром, рівним 2...2,5 і заввишки, рівною 2...3 діаметру вирощуваного монокристалу акумулює тепло, випромінюване поверхнею розплаву і вирощуваним монокристалом, і перерозподіляє його усередині вузла.

Зовнішні стінки конуса випромінюють частину з акумульованого тепла у напрямі стінок тигля, що сприяє локальному підвищенню температури і тим самим запобігає паразитну кристалізацію на стінках тигля. Внутрішні стінки конуса випромінюють тепло у напрямі зростаючого кристала, що сприяє деякому підвищенню температури його поверхні і зниженню температурних градієнтів в монокристалі. В результаті знижується утворення в монокристалі значної внутрішньої напруги і деформацій, мікро- і макротріщин, а також структурних дефектів.

Запобігання паразитній кристалізації і зниження радіальних температурних градієнтів в зростаючому кристалі дозволяє підвищити швидкість його витягування з розплаву без зниження структурної досконалості і з високими електрофізичними властивостями, тобто підвищити продуктивність процесу вирощування.

Спрямована дія додаткового теплоізолюючого екрану конічної форми привела до оптимізації розподілу температури на поверхні розплаву кремнію як поблизу фронту кристалізації, так і у стінок тигля, а також в самому зростаючому монокристалі.

Зниження енерговитрат при одночасному підвищенні продуктивності процесу вирощування зумовили істотне поліпшення економічних показників виробництва монокристалів кремнію.

В установках вирощування за методом Чохральського використовується резистивний нагрів. Для розплавлення шихти і підтримки оптимального теплового поля використовуються нагрівачі з бічним нагрівом. Нагрівач виготовляється з високочистого графіту з певним числом гріючих елементів (ламелей) та заданим питомим опором. Постійний електричний струм до нагрівача подається по мідним струмопідводам що охолоджуються

водою і проходять через піддон камери. Кріплення нагрівача до струмопідвода здійснюється за допомогою графітових болтів, виготовлених з такого ж за якістю матеріалу, що і нагрівач. Поверхня контакту нагрівача з струмопідводом піддається спеціальній механічній обробці для забезпечення гарного та щільного контакту.

Екранування є системою теплових екранів і елементів, які активно впливають на градієнт температури в розплаві і зростаючому кристалі. Екранування виконує важливі функції: істотно зменшує втрати тепла і забезпечує створення необхідних температурних градієнтів в зоні зростання кристала і розплаві з метою забезпечення заданих характеристик вирощуваних монокристалів. Усі системи екранувань що використовують в даний час підрозділяють на два типи: відкриті і закриті.

У промислових установках "Редмет-30" які використовувалися в дослідженнях для вирощування монокристалів кремнію застосовується резистивний нагрів. Тепловий вузол використовуваний в дослідженнях, відрізняється від стандартного що використовується в промисловості, застосуванням в його конструкції нових теплоізоляційних матеріалів і зміною їх розмірів, а також додаванням додаткових теплоізоляційних екранів.

Тигель (поз 1, рис 3.1) є найбільш важливим елементом ростової системи. Оскільки тигель містить розплав, то його матеріал має бути хімічно інертний по відношенню до розплавленого кремнію. Крім того, матеріал тигля повинен мати високу температуру плавлення, мати термічну стабільність і міцність.

Вакуумно-газова система складається з вакуумного агрегату, трубопроводу, фільтру, вентиля вакуумного, датчиків тиску і клапана, що служить для оберігання камери печі від внутрішнього надлишкового тиску. Фільтр призначений для уловлювання монооксиду кремнію.

Інертний газ (аргон або ін.) подається в камеру вирощування через блок подачі газу, що складається із запірних і регулюючих вентилів, ротаметра і

манометра, призначених для виміру тиску і регулювання витрати газу, що подається в камеру вирощування. Вимір, контроль, автоматичне регулювання напруги на нагрівачі і діаметру вирощуваного монокристала здійснюється комплексом управління технологічним процесом вирощування кристалів.

3.2 Аналіз матеріалів тигля для вирощування монокристалів кремнію.

Аналіз матеріалів тигля для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського проводимо за методикою наведеною в роботі [35]. Вибір матеріалу тиглю є відповідальним процесом при організації плавки кремнію. Це пов'язано з тим, що для забезпечення високої міри чистоти розплаву необхідно виключити взаємодію матеріалу тиглю і розплаву кремнію. Розплав кремнію має дуже високу реакційну здатність з різними металами і їх оксидами. Взаємодія розплаву кремнію з металами призводить до утворення силіцидів металів, а взаємодія з оксидами призводить до утворення складних кремній-метал-кисневих з'єднань. Особливо значно забруднюється розплав при вирощуванні монокристала кремнію великого діаметру і довжини, оскільки при цьому час контакту розплаву з контейнером збільшується, що призводить до збільшення кількості домішок, що переходять в розплав.

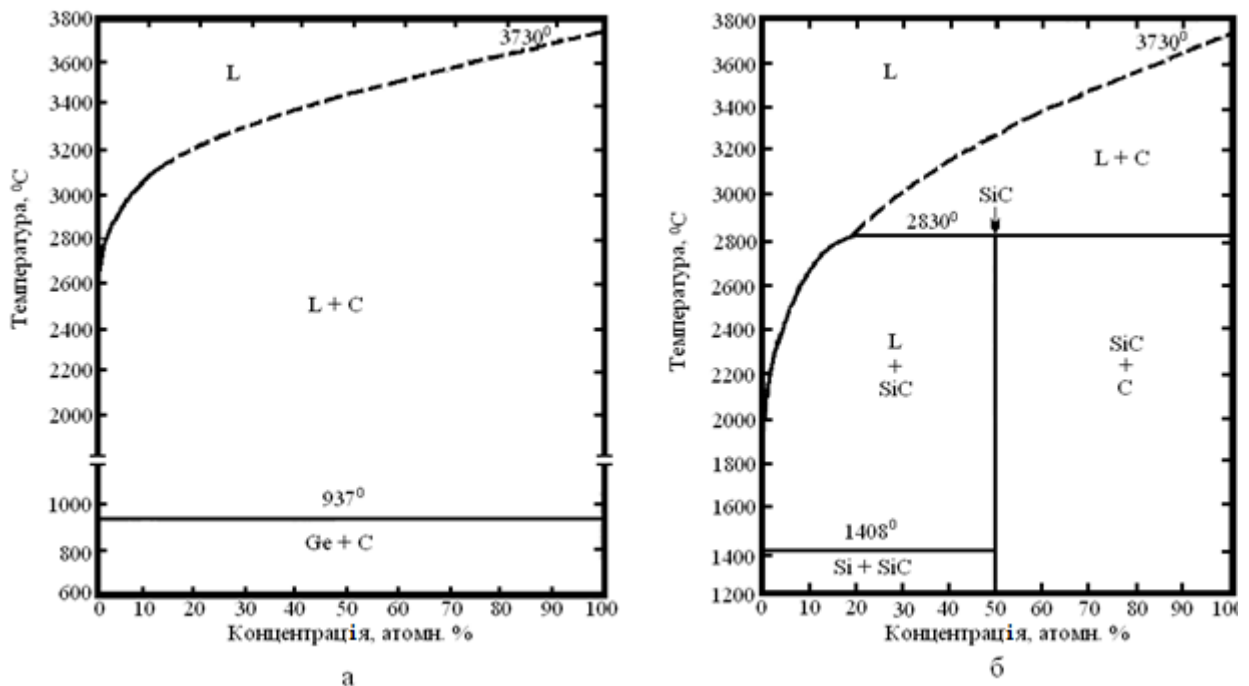
При вирощуванні монокристалів кремнію по методу Чохральського до матеріалів тиглю, окрім високої міри чистоти, пред'являються також вимоги по механічній міцності, геометричним розмірам, вмісту газових включень та ін. Нині широко використовується кварц для виготовлення тиглів для плавки кремнію.

Окрім кварцу при виготовленні тиглів для плавки кремнію великого поширення набули покриття з різних матеріалів. Це дає можливість понизити собівартість тигля за рахунок зниження витрат на його виготовлення. Тигель

виготовляється не з дорогого матеріалу, а наноситься лише покриття на внутрішню його поверхню.

У якості тигельних матеріалів для розплаву кремнію були розглянуті наступні матеріали: графіт, алунд і кварц. Розрахунки проводилися за допомогою програмного комплексу HSC Chemistry, від температури плавлення кремнію до 2083 К. Подальше збільшення інтервалу досліджуваних температур було недоцільне оскільки плавлення кремнію ведуть при температурі на 200...250 градусів вище за температуру кристалізації кремнію.

На прикладі германію, у виробництві якого використовується тигель з графіту розглянемо застосування для розплаву кремнію тиглю з графіту. Якщо для германію не відбувається взаємодія розплаву з графітом рисунок 3.3а, то розплавлений кремній практично відразу починає реагувати з графітом з утворенням карбіду кремнію рисунок 3.3б [36 – 37], по реакції



а – германій – вуглець, б – кремній – вуглець.

Рисунок 3.3 – Діаграми стану [36 – 37].



Термодинамічно реакція взаємодії кремнію з вуглецем описується рівнянням залежності ізобарного потенціалу від температури $\Delta G_T = -97029 + 8,12T$. Графічно ця залежність наведена на рисунку 3.4.

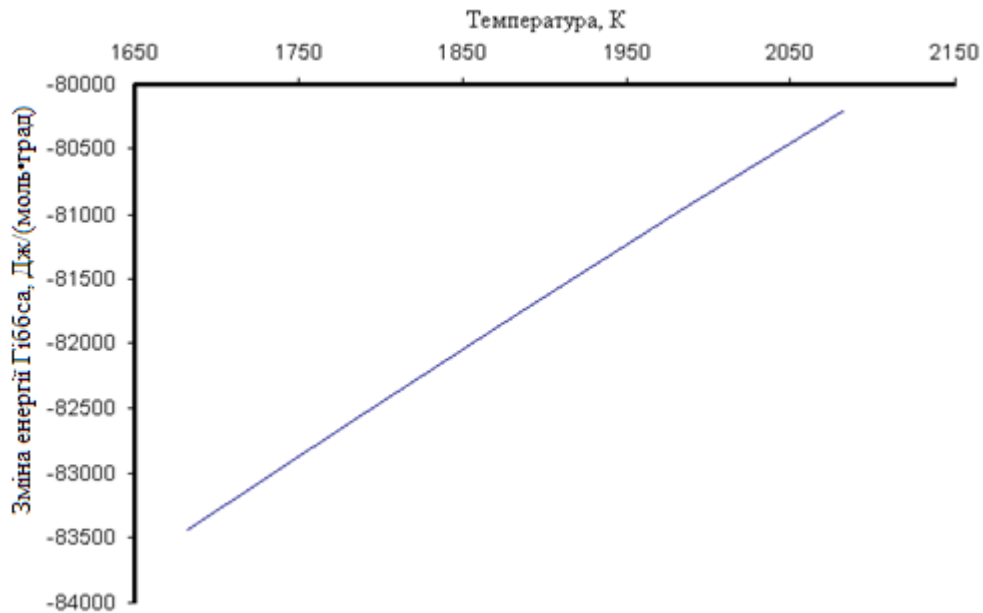


Рисунок 3.4 – Залежність ізобарного потенціалу реакції (3.1) від температури

Як видно з рисунку 3.4 найбільша можливість утворення карбиду кремнію відбувається при температурі близькою до температури плавлення кремнію. Карбід кремнію, що утворився, створює шлак на поверхні розплаву кремнію, що перешкоджає вирощуванню монокристала при його кристалізації із заданими структурними характеристиками. Так само відбувається забруднення кристала домішкою вуглецю, що негативно позначається на якості напівпровідникових приладів, що виготовляються з такого кремнію.

При застосування алунада як матеріал тигля, при взаємодії розплаву кремнію і алунада відбувається утворення оксидів алюмінію і алюмосилікатів різної конфігурації. Термодинамічну оцінку можливих реакцій взаємодії розплаву кремнію з оксидом алюмінію можна представити наступним



Графічно залежності реакцій 3.2 та 3.3 приведені на рисунку 3.5.



Графічно залежності реакцій 3.4 та 3.5 приведені на рисунку 3.6.

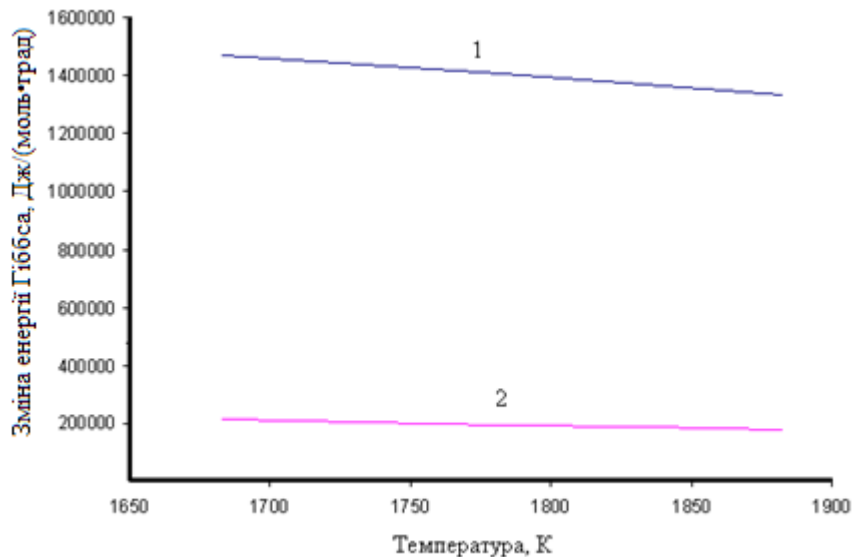


Рисунок 3.5 – Залежність ізобарного потенціалу : 1 - реакції (3.2), 2 - реакція (3.3) від температури.

Як видно з рисунку 3.5 можливість утворення оксидів кремнію по реакціях (3.2) і (3.3) мінімальна. Проте в розплаві кремнію можливе утворення SiO_2 (реакції (3.2) і (3.3)), який надалі взаємодітиме з матеріалом алундового тигля. Можливість реакцій (3.4) і (3.5) досить висока рисунок 3.6, що так само, як і використання графіту у якості тиглю призводить до утворення шлакових включень у вигляді алюмосилікатів (силіманіту і муліту) на поверхні розплаву кремнію і до порушення умов вирощування

монокристала зі встановленими структурними характеристиками і електрофізичними властивостями.

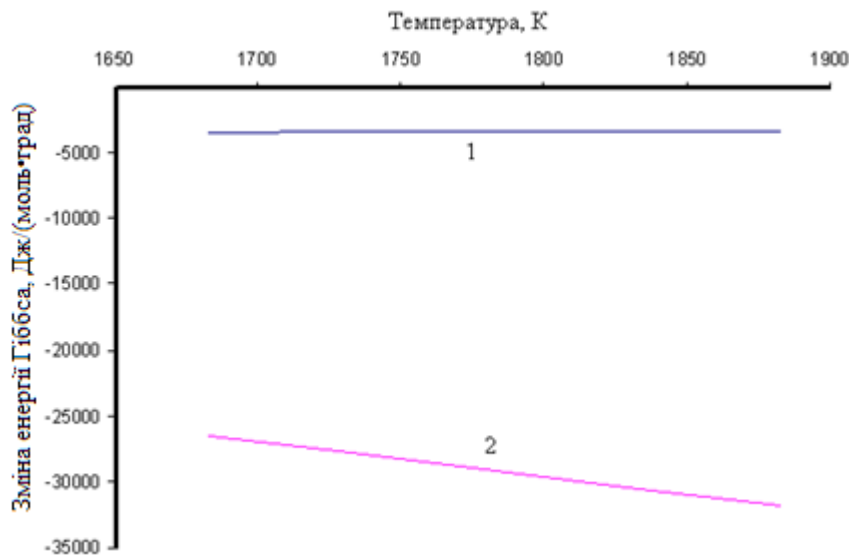


Рисунок 3.6 – Залежність ізобарного потенціалу: 1 – реакції (3.4), 2 – реакція (3.5) від температури

Тому основним контейнерним матеріалом для вирощування монокристалів залишається кварц. Виходячи з діаграми стану, рисунок 3.7 [36], взаємодія розплаву кремнію з кварцем не призводить до утворення шлакових включень, але відбувається розчинення кварцу в розплаві.

В процесі вирощування монокристала відбувається розчинення кварцу і насичення розплаву кремнію киснем, як додатковим легуючим елементом. Це пов'язано з низькою швидкістю розчинення кварцу розплавленим кремнієм. Реакцію розчинення кварцу розплавленим кремнієм можна представити наступним рівнянням



Зміна стандартного термодинамічного потенціалу для цієї реакції має вигляд $\Delta G_\text{T} = 671,3 - 0,321T$.

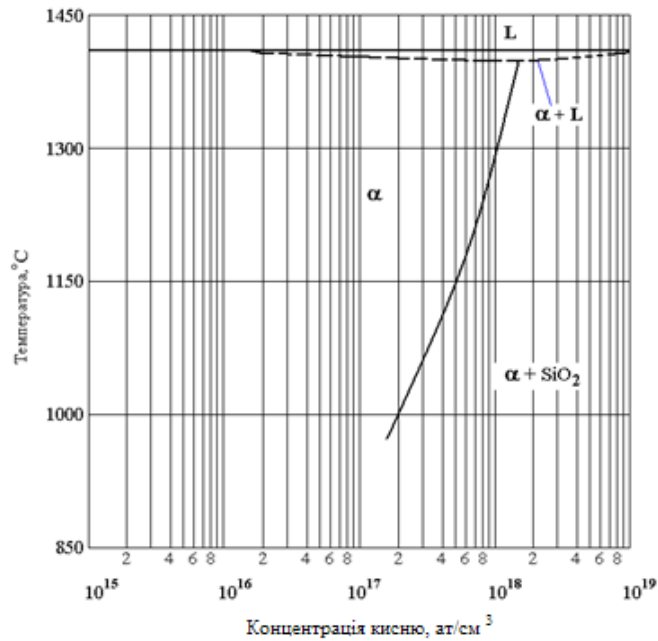


Рисунок 3.7 – Діаграми стану кремній - кисень [36].

Аналіз цієї залежності показує, що величина зміни ізобарного потенціалу майже до температури кипіння має значення близькі до нуля звідки слідує що хімічна взаємодія мала ймовірно, рисунок 3.8. Але на практиці відбувається повільне розчинення кварцу розплавом кремнію, що описано авторами в роботі [38], та буде розглянуто нижче.

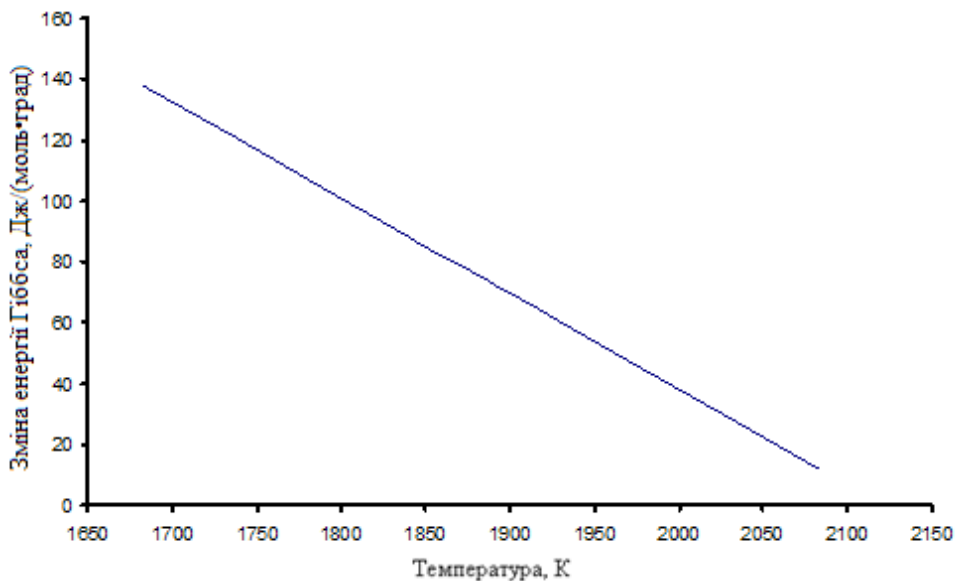


Рисунок 3.8 – Залежність ізобарного потенціалу реакції (3.6) від температури

Використання кварцу як матеріал контейнера з термодинамічної точки зору забезпечує можливість проведення процесу вирощування монокристала з "чистого" розплаву, тобто з розплаву без шлакового покриття.

3.3 Аналіз поведінки домішки кисень при вирощуванні монокристалів кремнію.

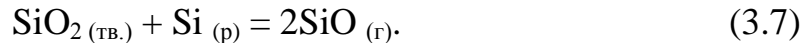
Кисень в кремнії робить як позитивну, так і негативну дію на якість монокристалів кремнію. Позитивна дія полягає в підвищенні міцностних характеристик монокристала, негативна – в погіршенні електрофізичних властивостей кремнію, а також в активному впливі на дефектоутворення. Кисень може знаходитися в кристалах кремнію як в електрично нейтральному стані, так і утворювати електрично активні донорні і акцепторні комплекси.

Раніше встановлене [8], що концентрація кисню в монокристалах кремнію змінюється від умов вирощування: швидкості обертання тигля і кристала, швидкості вирощування, атмосфери вирощування і складу розплаву. Під час проведення наведених у роботі досліджень прагнули підтримувати ці умови постійними для усіх процесів вирощування.

Джерелом забруднення монокристала кремнію киснем є кварцевий тигель, стінки якого реагують з розплавом кремнію в процесі вирощування з утворенням атомарно вільного кисню, який переходить в монокристал. Інтенсивність розчинення тигля і переходу кисню в розплав залежить від площі зіткнення поверхні тигля і розплаву, від стану внутрішньої поверхні тигля і вмісту домішок в кварці, а також від конвекційних потоків в розплаві. Максимальна розчинність кисню в кремнії досягає $1,8 \cdot 10^{18}$ ат/см³ при температурі плавлення.

У кристалічній решітці кремнію атоми кисню займають міжвузольне положення, утворюючи з найближчими атомами кремнію ланцюжок Si - O -

Si. Розчинення кварцу в розплаві кремнію відбувається з утворенням SiO, по реакції:



Сучасна технологія виробництва монокристалів кремнію методом Чохральського з кварцевого тигля забезпечує діапазон концентрації кисню в межах $(2...9) \cdot 10^{17}$ ат/см³.

Схему переходу кисню з кварцевого тигля в розплав можна представити наступним чином. В процесі кристалізації атоми кисню перерозподіляються між рідкою, газовою і твердою фазами, тобто між розплавленим кремнієм, атмосферою робочої камери печі і зростаючим кристалом. У атмосферу робочої камери кисень потрапляє у вигляді монооксиду кремнію, який випаровується з поверхні розплаву. Частина монооксиду кремнію конденсується і осідає у вигляді твердого осаду на менш нагрітих деталях робочої камери печі і екрануванні, інша частина в газоподібному стані відноситься інертним газом у вакуумну систему і уловлюється фільтром.

Частина кисню розчиненого в розплаві конвекційними потоками переноситься до фронту кристалізації і разом з атомами кремнію вбудовується в кристалічну решітку, кристалу що зростає.

При обертанні тигля і кристала затравки в об'ємі розплаву створюються потоки, які змінюють форму конвекційних потоків. У областях прилеглих до тигля створюються однорідні потоки, що займають велику частину розплаву. У центрі (по осі розплаву) створюється вихреподібні, спіральні, потоки висхідні від дна тигля. При розчиненні матеріалу тигля атоми кисню захоплюються потоками і переносяться до поверхні розплаву, звідки вони випаровуються в атмосферу камери вирощування. Частина атомів кремнію захоплюється вихребразними потоками і переноситься до фронту кристалізації.

Як вже згадувалося на фронті кристалізації атоми кисню впроваджуються в кристалічну решітку, насичуючи при цьому монокристал що вирощується. Частина атомів кисню поступає до поверхні розплаву випаровується і відноситься низхідними потоками аргону у вакуумну систему. Таке віднесення монооксиду кремнію забезпечує мінімальну її конденсацію на графітовому оснащенні (нагрівачі, екрануванні) і стійкіше зростання бездислокаційних монокристалів кремнію.

Розподіл концентрації кисню по довжині в початковій частині монокристала найбільш велика, а в середній і кінцевій частинах зменшується, а розкид концентрації кисню менше приблизно в два рази.

Процес переходу кисню у вирощуваний кристал можна розділити на чотири складових: розчинення тигля, випар SiO з поверхні розплаву, вільна теплова конвекція, примусова конвекція, викликана обертанням кристала і тигля. Сукупність цих чинників визначає концентрацію кисню в розплаві в області фронту кристалізації кристала.

В середній частині монокристалу помітне зниження концентрації кисню. Це пояснюється тим, що у міру зростання кристала площа розплаву, дотична до поверхні тигля зменшується через що відбувається зниження розчинення поверхні тигля і таким чином в розплав переходить менша кількість кисню, а площа вільної поверхні розплаву, з якою кисень випаровується протягом процесу вирощування практично не змінюється.

У кінцевій частині монокристалу відбувається стабілізація процесу вирощування впорядковування і стабілізація конвекційних потоків і закріплення оксидного шару між кварцем і розплавленим кремнієм. Це забезпечує зменшення кисню в розплаві і легування ним кристала.

Для дослідження розподілу домішки кисню по довжині проводилися дослідження по вирощуванню монокристалів кремнію діаметром 150 мм і завдовжки до 800 мм з використанням теплового вузла схема якого наведено на рисунку 3.1.

При вирощуванні монокристалів кремнію у якості матеріалу тигля використовують чистий природний або синтетичний кварц. У проведених дослідженнях використовувалися, синтетичні кварцеві тиглі виробництва фірми GE Quartz Europe (Німеччина), для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського, містять масову долю елементів домішок не більш, ppm:

<i>Cu</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Li</i>	<i>Ti</i>
0,1	2	0,5	0,8	19	0,24	2,5	3	2	2,0

Процес вирощування монокристалів кремнію проводився за методикою та технологічними параметрами які наведено у розділі 2. Після закінчення вирощування монокристала кремнію виконувався його відрив від розплаву переміщенням верхнього штока і на швидкості, рівній швидкості процесу вирощування, виводили монокристал для охолодження у верхню частину камери установки.

При цьому потужність на нагрівачі відключали. Вирощений монокристал охолоджували у верхній камері протягом 2...3 години залежно від маси вирощеного монокристала. Для контролю концентрації кисню з середньої частини шайби виготовлялася пластина шириною 20 мм, завдовжки 50 мм і завтовшки 2 мм. Для цього вирізувалася пластина завтовшки 2,1 мм і механічною обробкою доводилася до товщини, рівної 2 мм. Після цього пластина піддавалася механічній поліровці з використанням алмазного порошку M14 і алмазної пасти.

На підготовлених зразках кремнію виконувався автоматичний вимір концентрації кисню методом ІЧ-поглинання з використанням інфрачервоного спектрофотометра ВЕКТОР 22. За результатами вимірів параметрів монокристалів були побудовані криві розподіли концентрації кисню по довжині вирощених монокристалів, рисунок 3.9.

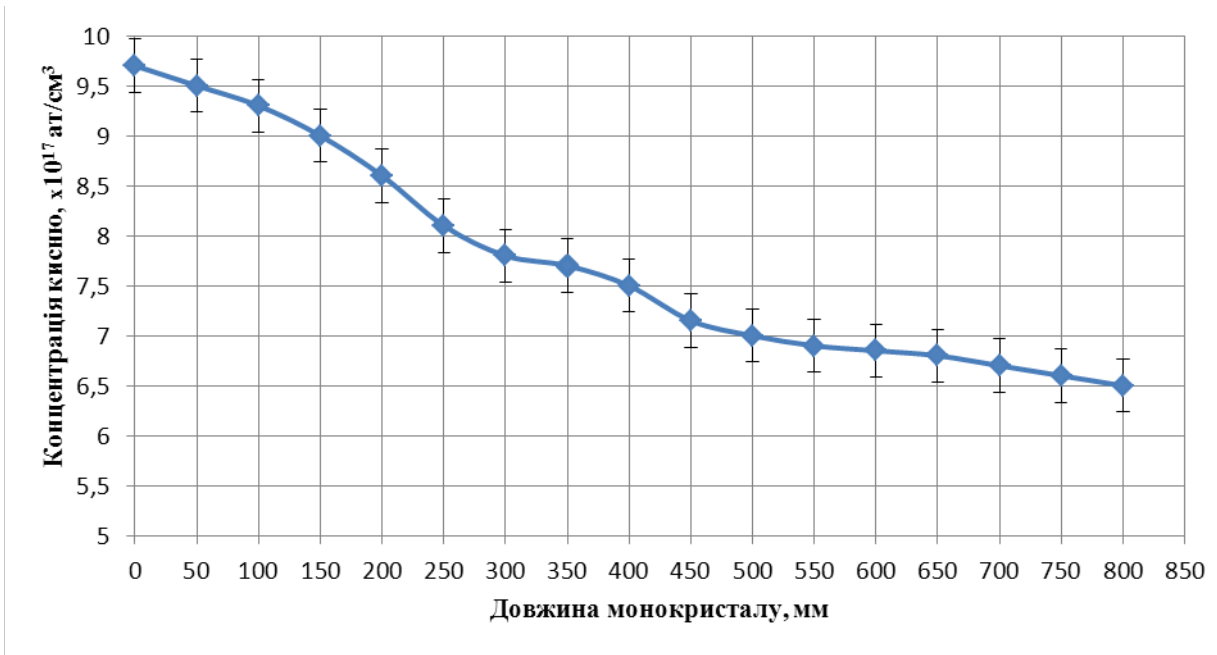


Рисунок 3.9 – Розподіл концентрації кисню по довжині монокристалу кремнію

Як видно з рисунку 3.9 концентрація кисню зменшується нерівномірно по довжині монокристалу, від $9,7 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на верхньому торці монокристалу до $6,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на нижньому торці монокристалу.

Концентрація кисню на верхньому торці монокристалу стрімко зменшується на першій ділянці приблизно до 280 мм з $9,7 \cdot 10^{17}$ ат/см³ до $7,8 \cdot 10^{17}$ ат/см³. Умовна друга ділянка від 280 мм до приблизно 500 мм характеризується поступовим зниженням концентрації кисню з $6,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ до $7,8 \cdot 10^{17}$ ат/см³ до $7,0 \cdot 10^{17}$ ат/см³. Та в останній третині монокристалу розподіл концентрації кисню носить майже лінійний характер та зменшується до $6,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³, що має незначне $0,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ зменшення.

Слід також відмітити що монокристали вирощені у запропонованому тепловому вузлі мають більш однорідну концентрацію кисню по довжині монокристалу. Це пояснюється меншими швидкостями теплових потоків що виникають у розплаві завдяки використанню додаткових теплових екранів та забезпечує необхідні теплові умови для підтримання заданих параметрів вирощування монокристалів.

Основними легуючими домішками для монокристалів кремнію що вирощуються за методом Чохральського є бор та фосфор, які утворюють р-тип або п-тип провідності відповідно. У дослідженнях проводилося вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського у якості легуючого елемента використовувався бор.

Концентрація легуючої домішки впливає на електрофізичні характеристики монокристалу кремнію та її вплив можна оцінити завдяки питомому електричному опору. Кисень у монокристалах кремнію може утворювати термодонори які впливають на питомий електричний опір монокристалу, тому необхідно контролювати цей параметр.

Бор є однією з найбільш важливих домішок в монокристалах кремнію. Гранична розчинність бору в кремнії складає $5 \cdot 10^{20}$ ат/см³, а рівноважний коефіцієнт розподілу бору в кремнії складає 0,8.

У дослідженнях для аналізу розподілу легуючої домішки бору по довжині вирощувалися монокристали з питомим електричним опором 0,5...2,0 Ом·см (концентрація від $3,08 \cdot 10^{16}$ ат/см³ до $4,2 \cdot 10^{15}$ ат/см³). Для цього, знаючи питомий електричний опір шихти, виконували компонування завантаження шихти із заданим питомим електричним опором і виконували розрахунок необхідної кількості лігатури. Так, при легуванні твердою лігатурою до шихти, поміщеної в кварцовий тигель, перед процесом вирощування додавали розрахункову кількість лігатури, щоб отримати монокристал кремнію із заданим питомим електричним опором.

Після вирощування на монокристалах кремнію проводили вимірювання питомого електричного опору чотирьох зондовим методом. Суть цього методу полягає в тому, що через зразок, який досліджують, за допомогою однієї системи контактів (так званих струмових) пропускають електричний струм, а за допомогою іншої системи спеціальних контактів (потенційні зонди) вимірюють падіння напруги на певних ділянках зразка та визначали питомий електричний опір (П.Е.О.).

На рисунку 3.10 приведений розподіл питомого електричного опору вирощених монокристалів кремнію у тепловому вузлі с додатковими екранами.

Питомий електричний опір убуває по довжині монокристалу від 1,72 Ом·см на верхньому до 0,8 Ом·см на нижньому торцях відповідно. Розподіл питомого електричного опору проходить майже лінійно і різниця між верхнім та нижнім торцях складає 0,92 Ом·см. Такий незначний перепад менше одиниці на довжині 800 мм має досить задовільне значення, а майже лінійне значення у кінцевій третині монокристалу вказує на вплив концентрації кисню на розподіл питомого електричного опору.

Таку різницю можна пояснити зміною в значеннях конвекційних потоків що виникають у розплаві кремнію під час вирощування. При використанні теплового вузла з додатковими екранами і конвекційні потоки спрямовані таким чином щоб відтіснити домішку бор від фронту кристалізації, в той же час відбувається випаровування певної кількості бору з поверхні розплаву.

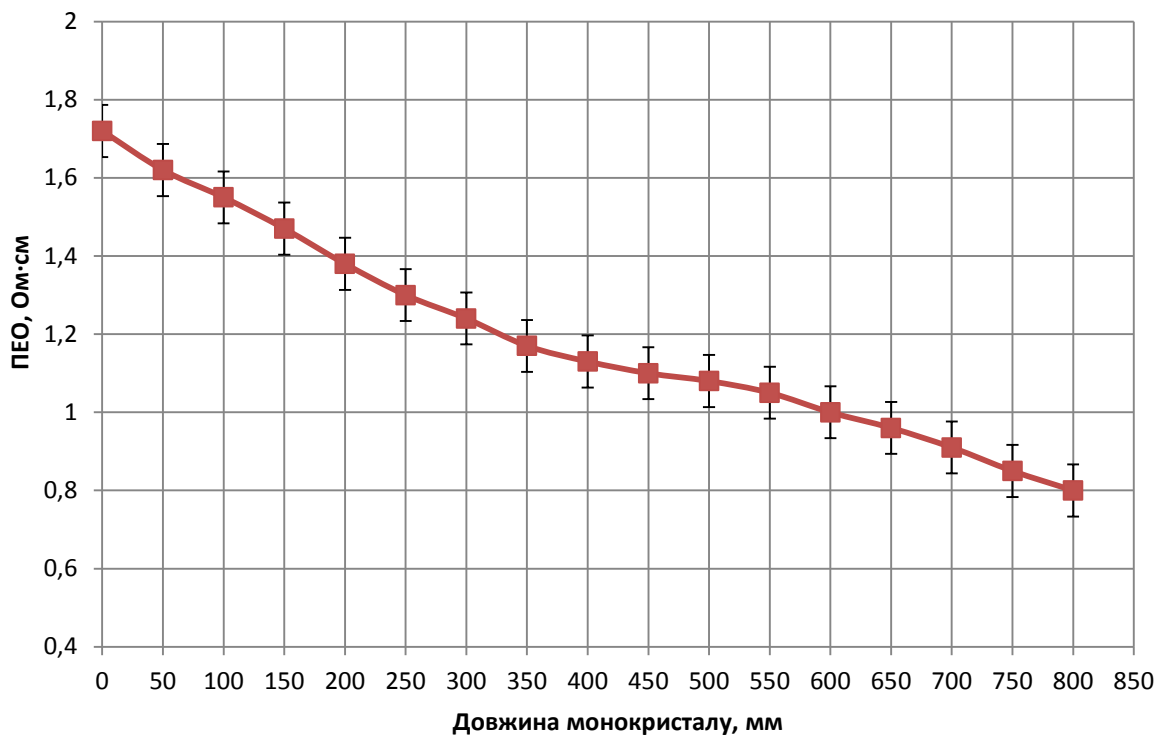


Рисунок 3.10 – Розподіл питомого електричного опору по довжині монокристала кремнію.

Як було наведено вище кварцевий тигель під час плавки розчиняється, переходить у розплав кремнію, частково випаровується, а частково переходить в монокристал що вирощується. Були проведені дослідження по виявленню кількості кварцового тиглю що розчиняється під час плавки, та випаровувалися у вигляді моно окису кремнію.

Для цього усі матеріали зважувалися до та після процесу вирощування монокристалів кремнію та порівнювалися з тривалістю процесу вирощування, результати досліджень наведені на рисунку 3.11.

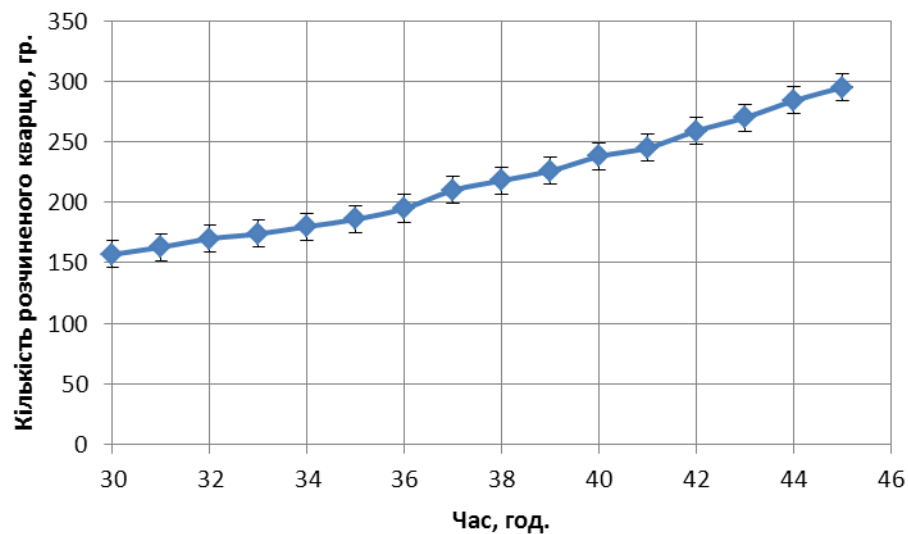


Рисунок 3.11 – Залежність розчинення кварцового тиглю від тривалості процесу вирощування монокристалів кремнію.

Тривалість вирощування монокристалів кремнію залежить від багатьох чинників та в середньому триває від 35 до 40 годин, у дослідженнях брали значення від 30 до 45 годин. Монокристали що вирощувалися менше 35 годин були з порушенням монокристалічної структури або з інших причин було закінчено раніше процес. Монокристали що вирощувалися більше 40 годин з певних технологічних обставин процес затягувався, але ці процеси були цікаві тим що розплав кремнію більше часу контактував з стінками тиглю.

З рисунку 3.11 бачимо що при збільшені тривалості процесу вирощування маса розчиненого кварцевого тиглю стає більше майже в два рази з 157 грамів при 30 годинах процесу, до 297 грамів при 45 годинах процесу. Це пояснюється більшою тривалістю контакту розплаву кремнію під час збільшення часу процесу. При стандартних умовах проведення процесу вирощування монокристалів кремнію розчинність кварцевого тиглю складала в межах 200...240 грамів.

3.4 Аналіз покриттів для тиглів, що використовуються при вирощуванні монокристалів кремнію

Як розглянуто раніше матеріал тигля є найбільш важливим елементом при вирощуванні монокристалів. Матеріал тигля має бути хімічно інертний по відношенню до розплавленого кремнію. Крім того, матеріал тигля повинен мати високу температуру плавлення, мати термічну стабільність і міцність. Проте при вирощуванні великогабаритних монокристалів кремнію відбувається тривалий контакт розплаву кремнію і матеріалу тигля при високих температурах. В результаті цього контакту відбувається розчинення кварцевого тигля і перехід кисню, що вивільняється, спочатку в розплав, а потім в зростаючий монокристал.

Для усунення розчинення кварцевого тигля нині проводиться велика кількість досліджень, спрямованих на застосування захисних покриттів з різних матеріалів. Одним з таких покриттів розглядається нітрид кремнію Si_3N_4 . Проте, як встановлено в роботі [39] при взаємодії нітриду кремнію з кварцем відбувається утворення монооксиду кремнію SiO , який диссоціює з утворенням атомарного кисню і вступом його в зростаючий монокристал. Таке покриття не гарантує повну ізоляцію поверхні кварцевого тигля що призводить до легування монокристала кремнію киснем.

Іншим видом покриттів, які застосовують на поверхні кварцевого тигля, є з'єднання елементів 2 групи періодичної системи елементів: кальцію,

магнію, стронцію і барії. Лужноземельні метали (Ca, Mg, Sr, Ba) при взаємодії з киснем утворюють хімічно і термічно стійкіші оксиди, ніж діоксид і оксид кремнію (кварц). Ці домішки є електрично нейтральними в кремнії, внаслідок утворення з кремнієм напівпровідникових з'єднань з ковалентним зв'язком і займають глибокі рівні в забороненій зоні напівпровідника [40]. У практиці вирощування монокристалів кремнію захисні покриття з використанням лужноземельних металів наносять у вигляді оксидного шару.

Властивості цих оксидів наступні: оксид кальцію (CaO), це біла кристалічна речовина, тугоплавка, термічно стійке. Температура плавлення 2570 °C, кипіння 2850 °C. Щільність дорівнює 3,37 г/см³. Оксид магнію (MgO), це легкий, рихлий порошок білого кольору, тугоплавкий, термічно стійкий. Температура плавлення 2825 °C, кипіння 3600 °C. Щільність дорівнює 3,58 г/см³. Оксид барії (BaO), за стандартних умов є безбарвними кристалами. Температура плавлення 1920 °C, кипіння 2000 °C. Щільність дорівнює 5,72 г/см³. Оксид стронцію (SrO), це бінарних неорганічних з'єднань стронцію з киснем є безбарвними кристалами. Температура плавлення 2430 °C. Щільність дорівнює 4,70 г/см³ [41].

У якості матеріалів для покриття кварцевих тиглів що контактують з розплавом кремнію були розглянуті наступні матеріали: оксид кальцію, оксид магнію, оксид барії і оксид стронцію. Розрахунки проводилися за допомогою програмного комплексу HSC Chemistry, від температури плавлення кремнію до 2083 K за методикою наведеною у роботі [42]. Подальше збільшення інтервалу досліджуваних температур нами було прийнято недоцільним, оскільки плавлення кремнію і наступне вирощування монокристала ведуть при температурі на 200...250 градусів вище за температуру кристалізації кремнію.

Нами розглянуті можливі реакції при взаємодії оксидів кальцію, магнію, барії і стронцію з розплавом кремнію і зміни ізобарно-ізотермічного

потенціалу цих реакцій від температури та їх залежності зображені на рисунку 3.12.

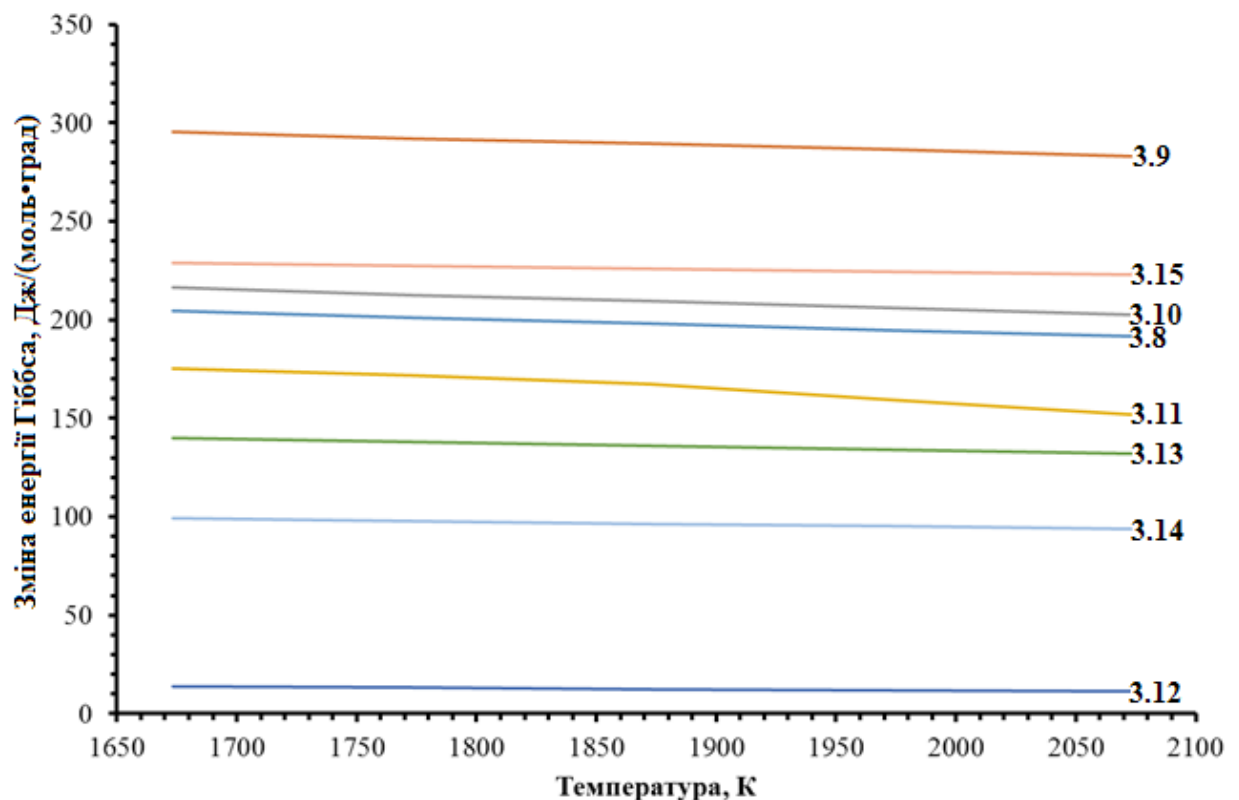
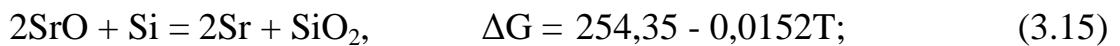
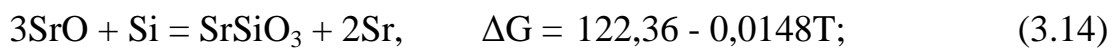
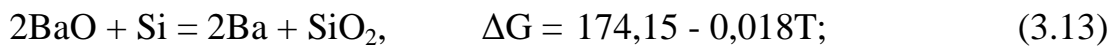
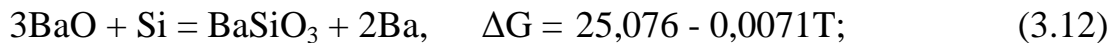
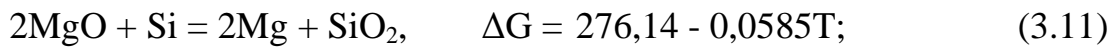
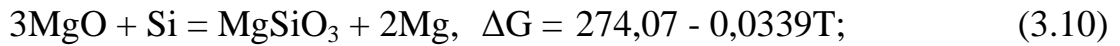
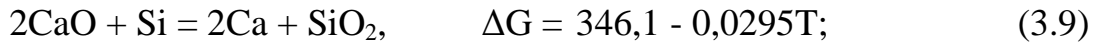
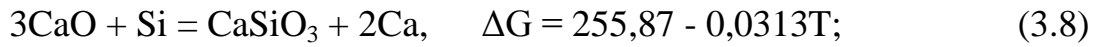


Рисунок 3.12 – Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій (3.8) - (3.15) від температури (номери ліній відповідають номеру реакції)

Як видно з рисунка 3.12, усі залежності ізобарного потенціалу реакцій від температури знаходяться в позитивній області. Найбільш стійким

покриттям при взаємодії з розплавом кремнію є CaO і SrO (криві 3.9 і 3.15). Наступним покриттям по можливості протікання реакцій йде оксид магнію (криві 3.10 і 3.11).

Останнім з точки зору термодинамічної стійкості покриттям до розплаву кремнію є оксид барію (криві 3.12 і 3.13). З усіх проаналізованих рівнянь, реакція 3.12 має найвищу вірогідність протікання.

Так само були розглянуті твердофазні реакції взаємодії оксиду кремнію (матеріалу тигля) з оксидами кальцію, магнію, барію і стронцію (матеріалами покриття). Можливі реакції і зміна їх ізобарно-ізотермічного потенціалу від температури приведені нижче і на рисунку 3.13.

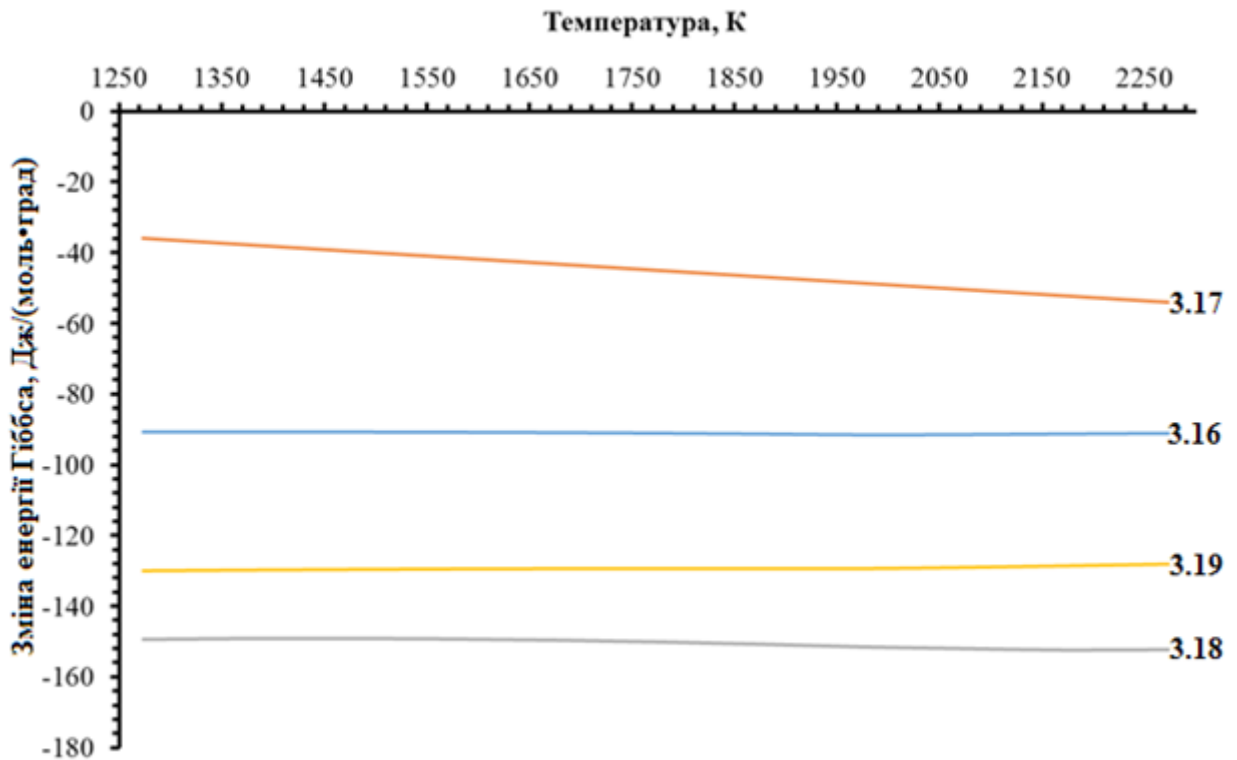
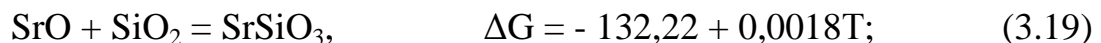
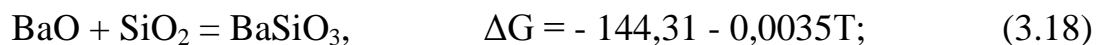
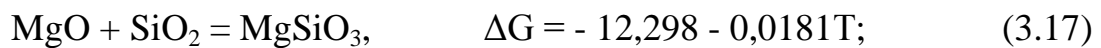
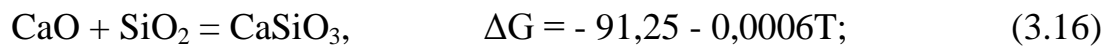


Рисунок 3.12 – Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій (3.16) - (3.19) від температури (номери ліній відповідають номеру реакції).

Аналіз залежностей на рисунку 3.13 показав, що можливість протікання усіх реакцій досить велика. Найбільшу перевагу проявляє протікання реакції (3.18), $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ і із зростанням температури зміняться трохи. Найменшу можливість проявляє реакція (3.17), $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, проте слід зазначити, що із зростанням температури вірогідність протікання збільшується. Протікання реакцій (3.16), $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ і (3.19), $\text{SrO} - \text{SiO}_2$ можливо, причому реакція (3.19) вірогідніша, ніж реакція (3.16).

При проведенні процесу вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського з використанням покриттів з елементів 2 групи періодичної системи можлива протікання і інших реакцій. Це пов'язано з використанням різної міри чистоти початкового кремнію для вирощування, різної товщини покриття, часу контакту розплаву кремнію з покриттям, тепловими умовами вирощування.

Була проведена серія експериментів для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського, з використанням синтетичні кварцеві тиглі виробництва фірми GE Quartz Europe (Німеччина) з покриттям з оксиду барію. Для цього аналогічні, тиглі що використовувалися у попередніх дослідженнях, а масова доля елементів домішок у тигля не змінювалась і залишала такою ж самою. Товщина захисного шару із оксиду барію була в межах 150...200 мікронів. Усі підготовчі операції та технологічні режими вирощування монокристалів кремнію залишалися не змінними, такими як і у попередній серії досліджень.

Результати розподілу концентрації кисню по довжині монокристалу кремнію що вирощуються з використанням кварцових тиглів з покриттям оксиду барію наведено на рисунку 3.14

Як видно з рисунку 3.14 концентрація кисню зменшується нерівномірно по довжині монокристала, від $8,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на верхньому торці монокристала до $6,4 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на нижньому торці монокристала. У початковій частині на верхньому торці монокристалу розподіл кисню

незначний і має майже горизонтальне направлення. На ділянці від 200 до 500 мм спостерігається швидке зниження концентрації домішки кисень з $8,1 \cdot 10^{17}$ ат/см³ до $6,8 \cdot 10^{17}$ ат/см³, відповідно. Вірогідніше всього таке значення концентрації кисню у монокристалі що вирощували, пов'язано з наявністю кисню в початковій сировині який і впливає на його значення на цих ділянках. Швидке зниження концентрації кисню у монокристалі кремнію на другій ділянці (200...500 мм), може бути пов'язано зі зменшенням об'єму розплаву у тиглі при незмінній площі випаровування моно оксиду кремнію з поверхні розплаву.

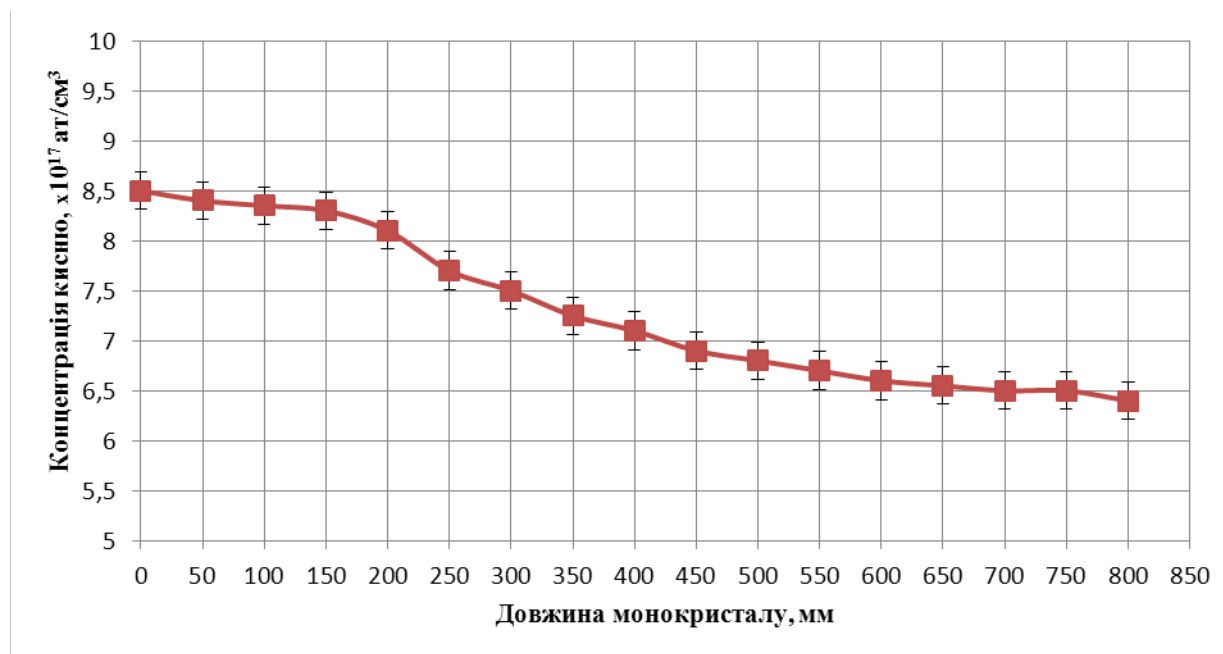


Рисунок 3.14 – Розподіл концентрації кисню по довжині монокристалу кремнію з використанням покриття тиглю.

На останній ділянці монокристалу кремнію від 500 мм до нижнього торця, розподіл концентрації кисню по довжині знову приймає майже горизонтальну форму, а значення зменшується близько $0,4 \cdot 10^{17}$ ат/см³.

Також на монокристалах що вирощені з використанням кварцових тиглів з покриттям оксиду барію були проведені виміри питомого електричного опору. Розподіл питомого електричного опору наведено на рисунку 3.15.

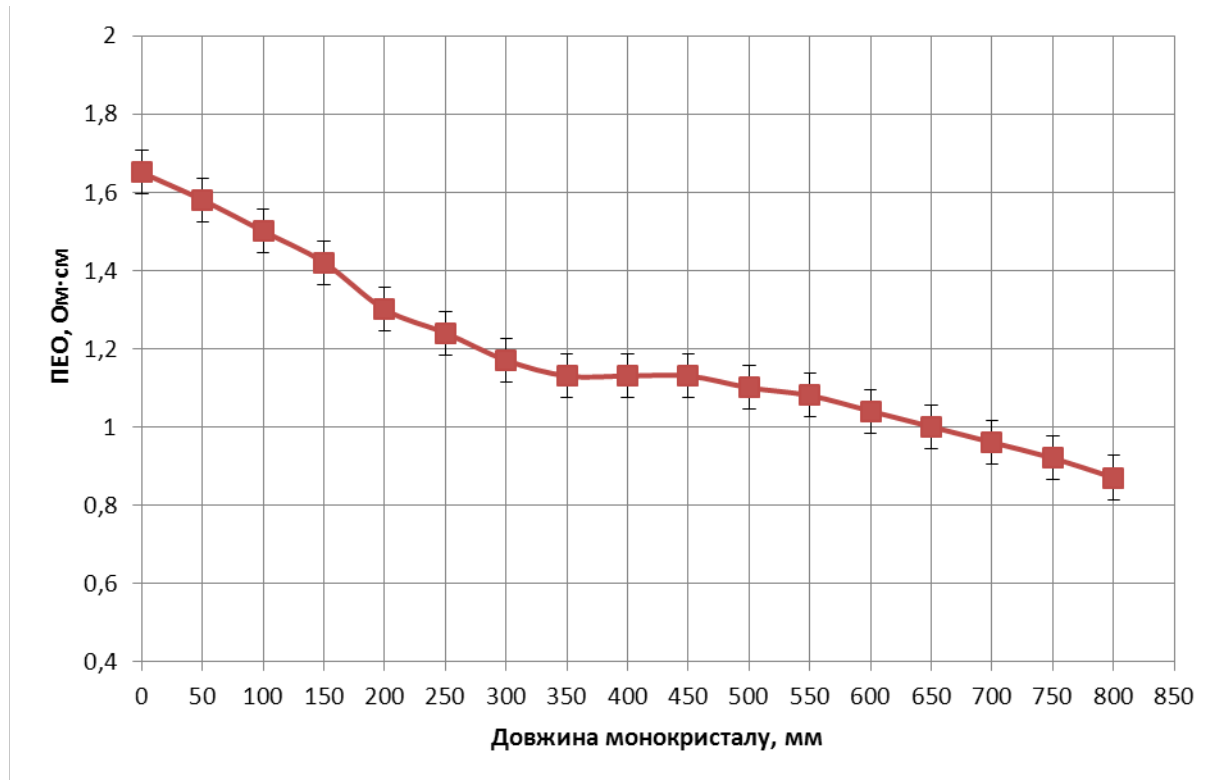


Рисунок 3.15 – Розподіл питомого електричного опору по довжині монокристалу кремнію з використанням покриття тиглю.

Питомий електричний опір по довжині монокристалу кремнію зменшується від 1,65 Ом·см на верхньому до 0,87 Ом·см на нижньому торцях відповідно. До довжини 300 мм спостерігається стрімке зниження питомого електричного опору, після цього до довжини приблизно 480 мм, розподіл питомого електричного опору приймає майже горизонтальну форму а значення змінюється не суттєво 0,05 Ом·см. В останній третині монокристала кремнію до нижнього торця, спостерігається зниження питомого електричного опору але не так стрімко як на верхньому торці.

Були проведені дослідження по виявленню кількості кварцового тиглю що розчиняється під час плавки, та випаровувалися у вигляді монооксиду кремнію з використанням у якості покриття тиглю оксиду барію. Усі технологічні режими та операції при вирощуванні монокристалів кремнію оставалися незмінними як і у попередніх дослідженнях. Результати досліджень показані на рисунку 3.16.

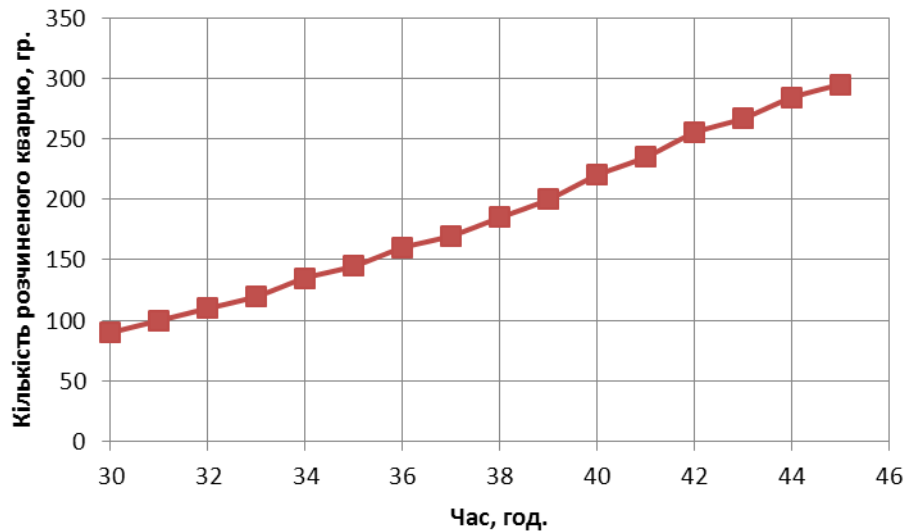


Рисунок 3.16 – Залежність розчинення кварцового тиглю від тривалості процесу вирощування монокристалів кремнію з використанням покриття тиглю.

Розчинення кварцового тигля з покриттям з оксиду барію під час вирощування монокристалів кремнію змінюється лінійно. При тривалості процесу вирощування близько 30 годин розчинність тиглю має невелике значення, але зі збільшенням тривалості процесу починає стрімко зростати. Можна висунути припущення що при тривалості процесу близько 40 годин та більше захисний шар оксиду барію руйнується та відбувається інтенсивне розчинення кварцу тигля.

Було виконано порівняльний аналіз виконаних досліджень по розподілу концентрації кисню та питомого електричного опору по довжині монокристалу і розчинення матеріалу тигля під час вирощування монокристалів при використанні звичайного кварцового тигля та кварцового тиглю з покриттям з оксиду барію. Результати цих досліджень представлені на рисунках 3.17 – 3.19.

Як видно з рисунку 3.17 концентрація кисню по довжині монокристалу кремнію з використанням звичайного кварцового тиглю крива 1 зменшується нерівномірно по довжині монокристала, від $9,7 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на верхньому торці монокристала до $6,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на нижньому торці монокристала. А

при використанні кварцевого тиглю з покриттям з оксиду барію концентрація кисню по довжині монокристалу крива 2, зменшується теж нерівномірно, від $8,5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на верхньому торці монокристала до $6,4 \cdot 10^{17}$ ат/см³ на нижньому торці монокристала.

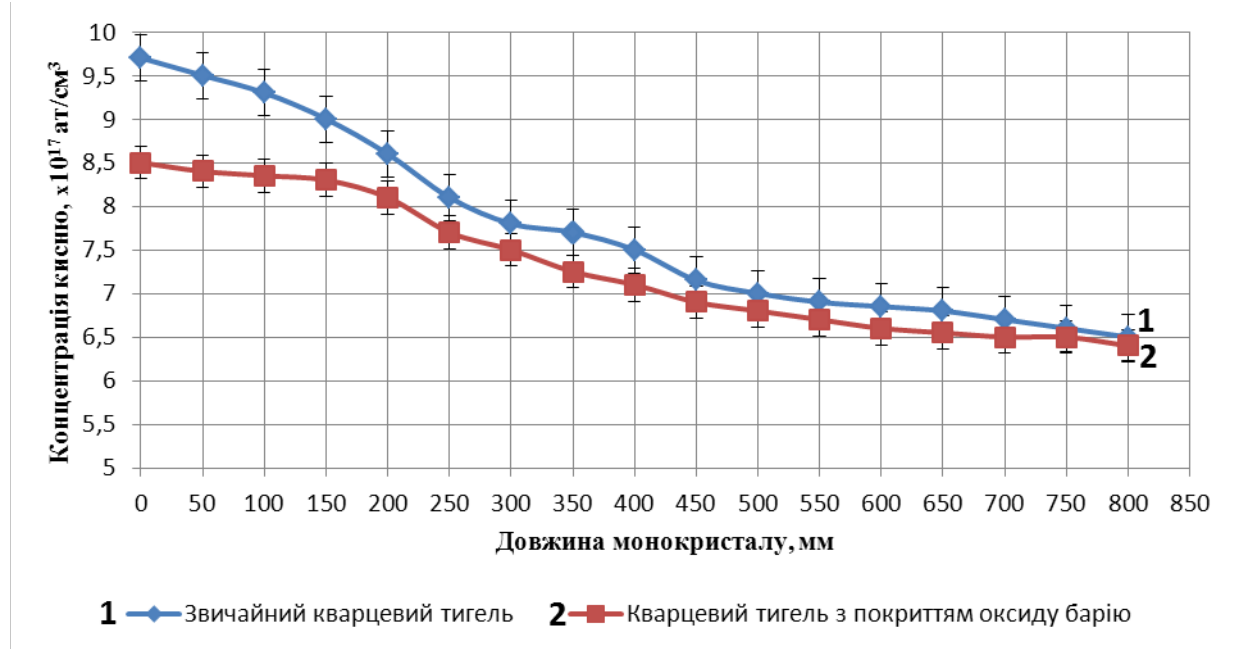


Рисунок 3.17 – Розподіл концентрації кисню по довжині монокристалу кремнію.

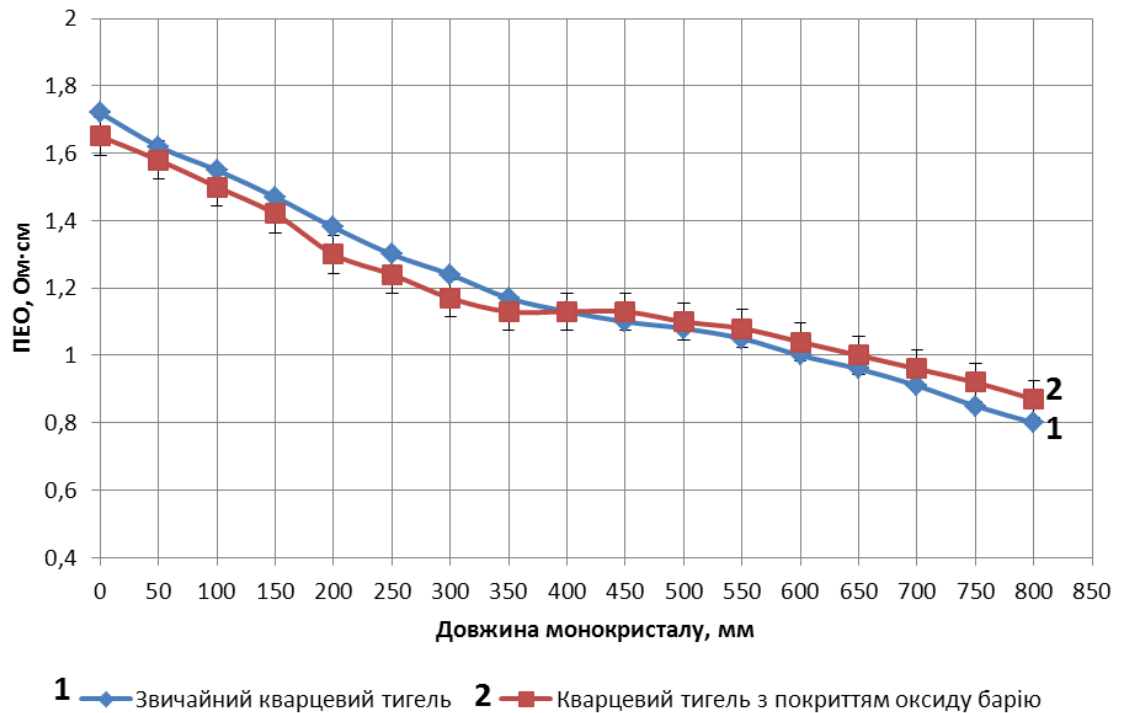


Рисунок 3.18 – Розподіл питомого електричного опору по довжині монокристалу кремнію

Концентрація кисню при використанні кварцевих тиглів з покриттям з оксиду барію на початку процесу вирощування на верхньому торці менше ніж $1 \cdot 10^{17}$ ат/см³ у порівнянні з вирощуванням зі звичайним тиглем. таку картину можна спостерігати до довжини приблизно 450 мм. У нижній частині монокристалу спостерігається не суттєва відмінність у розподілу кисню, трохи нижча кількість кисню з використанням тиглю з покриттям, але на нижньому торці монокристалу значення стають майже однакові.

Питомий електричний опір убуває по довжині монокристалу від 1,72 Ом·см на верхньому до 0,8 Ом·см на нижньому торцях відповідно при використанні звичайного кварцевого тигля крива 1 рисунок 3.18. а при використанні покриття з оксиду барію питомий електричний опір по довжині монокристалу кремнію зменшується від 1,65 Ом·см на верхньому до 0,87 Ом·см на нижньому торцях відповідно.

Розподіл питомого електричного опору має менш однорідний характер при використанні покриття, але слід відмітити що при використанні звичайного кварцевого тиглю спостерігається більш лінійний характер розподілу. У випадку з кривою 2 її форму можна пояснити наступним чином, до довжини приблизно 350...400 мм покриття з оксиду барію є стійким і захищає стінки кварцевого тиглю. Після цієї довжини та до 550 мм розподіл питомого електричного опору переходить майже у горизонтальну пряму, це пов'язане з руйнуванням захисного шару покриття та початком інтенсивного розчинення кварцу тигля та переходу кисню в розплав. Такий інтенсивний перехід на нашу думку призводить до утворення складних комплексів та термодонорів у тому числі і з легуючою домішкою (бором).

У нижній частині монокристалу розподіл питомого електричного опору суттєво не відрізняється, криві проходять майже паралельно одна одній. Крива з використанням покриття має вищі значення ніж з використанням звичайного тигля

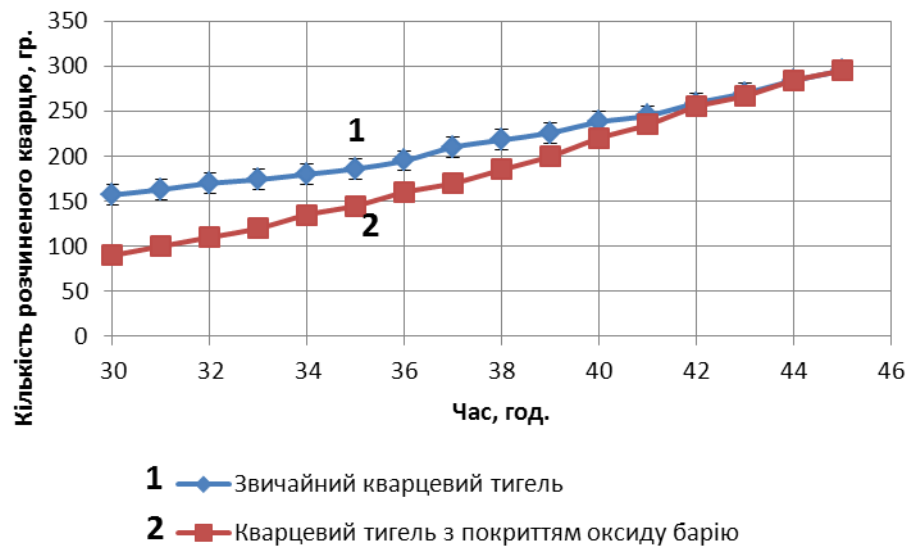


Рисунок 3.19 – Залежність розчинення кварцевого тиглю від тривалості процесу вирощування монокристалів кремнію.

З рисунку 3.19 бачимо що при збільшенні тривалості процесу вирощування маса розчиненого кварцевого тиглю стає більше майже в два рази з 157 грамів при 30 годинах процесу, до 297 грамів при 45 годинах процесу. При використанні тиглю з покриттям оксиду барію процес розчинення кварцу ще більш інтенсивний і досягає значення майже в 3 рази з 90 грамів при 30 годинах процесу до 292 грамів при проведенні процесу 45 годин.

Отримані результати є досить цікаві та потребують додаткових досліджень, але можна висунути припущення що при тривалості процесу близько 38...40 годин та більше починає руйнується захисний шар оксиду барію та відбувається інтенсивне розчинення кварцу тигля. Можливо це пояснюється тепловими потоками у розплаві які руйнують захисний шар та інтенсивно розчиняють стінки тиглю, насичуючи киснем розплав та інтенсивне випаровування монооксиду кремнію з поверхні розплаву.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.

4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів.

Дослідження проводилися в лабораторних умовах, процес отримання монокристалічного кремнію методом направленої кристалізації з розплаву методом Чохральського відноситься до напрямку електрометалургії.

Виробництво монокристалів кремнію є важким і небезпечним виробництвом, що складається з багатьох стадій серед яких основні, вирощування монокристалів з розплаву, їх різка та шліфівка, вимірювання необхідних електрофізичних параметрів і травлення в кислотах.

Основними небезпечними й шкідливими факторами при вирощуванні монокристалів наступні. Можливість одержання опіків неохолодженими елементами теплової системи та нагрівача, кристалом або залишками кремнію у кварцовому тиглі. Можливість поразки електричним струмом, що може привести до електричного удару. Можливість поразки очей й відкритих частин тіла частками кремнію або кварцу при завантаженні або вивантаженні установки. Можливість поразки очей випромінюванням розпеченого нагрівача й розплавленого кремнію.

Можливість задухи через розведення повітря інертним газом (аргон), що використовується у якості середовище вирощування монокристалів кремнію. Можливість поразки органів дихання окислами кремнію при підготовці установки до процесу. При тривалому вдиханні повітря, що містить окисли кремнію, виникає поразка легенів, що може привести до силікозу. Гранично допустима концентрація для аерозолі окислів кремнію в повітрі робочої зони становить 4 мг/м^3 .

Можливість поразки токсичними речовинами, використовуваними як легуючі домішки. Для легування застосовуються сплави кремнію з бором. Короткочасна поява токсичних речовин і їхніх з'єднань у вигляді пилу й

газоподібних з'єднань у повітрі робочої зони в небезпечних кількостях можливо при відкриванні та підготовки установки до процесу вирощування монокристалів. Можливість вибуху суміші окису вуглецю, що утвориться в камері установки, у результаті взаємодії водяних пар і вуглецю при прогорянні стінок плавильної камери або інших деталей, які охолоджуються водою.

Основними небезпечними чинниками при проведенні досліджень є:

- Поразка електричним струмом.
- Поразка очей дрібними частками кремнію при не застосуванні захисних окулярів.
- Поріз рук об гострі краї полікристалічного кремнію, монокристалів кремнію, оборотів, вислизання відполірованих шматків кремнію з рук.
- Попадання кислот на незахищені частини тіла при не застосуванні індивідуальних засобів захисту і несправному спецодягу.

Також слід відмітити, що при вирощуванні монокристалів кремнію та вимірювання їх електрофізичних параметрів, можуть виникати і впливати на дослідника наступні фактори, що відносяться до групи фізично шкідливих виробничих чинників: недостатня або зайва освітленість робочого місця; підвищена або знижена температура повітря робочої зони; підвищена або знижена вологість повітря; підвищена або знижена рухливість повітря.

Дія токсичних речовин проявляється в гострих і хронічних отруєннях. Дратівливі речовини, що вдихаються людиною, діють на верхні дихальні шляхи і легені, а також на слизові оболонки і шкірний покрив. При попаданні дратівливих речовин на шкіру можуть виникати опіки, дерматити, виразки, струпи [43].

При проведенні досліджень використовували наступні шкідливі дратівливі речовини, які мають наступні характеристики [43-44]:

Плавікова кислота – 3й клас безпеки, гранично допустима концентрація пари в повітрі – 0,5 мг/м³.

Азотна кислота – 3й клас небезпеки, гранично допустима концентрація пари в повітрі – $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Етиловий спирт – 4й клас небезпеки і величина його гранично допустимій концентрації в повітрі робочої зони складає 1000 мг/м^3 .

Бор – речовина чорного кольору, при попаданні через порожнину рота може накопичуватися в організмі, призводячи до отруєння. При гострому отруєнні бором підвищується температура, з'являються болі в ділянці живота, блювота, висип на тілі. Гранично допустима концентрація окислу бору в повітрі робочої зони – 5 мг/м^3 .

Моноокис кремнію – речовина жовтого або жовто-коричневого кольору. При тривалому вдиханні повітря, що містить окисли кремнію, виникає поразка легенів, що може привести до силікозу. Гранично допустима концентрація для аерозолі окислів кремнію в повітрі робочої зони становить – 4 мг/м^3 .

Виробниче освітлення також має велике значення. При поганому освітленні зростає потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків: до 5 % травм можна пояснити недостатнім освітленням, а в 20 % випадків воно сприяло їх виникненню. Погане освітлення може привести до професійних захворювань: робоча міопія (короткозорість), спазм акомодациї, ністагм. У осіб, повністю або частково позбавлених природного світла (по роду роботи або через географічні умови), може виникнути світлове голодування.

Аналіз шкідливих і небезпечних факторів та карта умов праці для робочого місця працівника лабораторії представлені в таблиці 4.1.

Таким чином, аналіз шкідливих і небезпечних факторів дозволяє зробити висновок, що умови праці в лабораторії характеризуються наявністю нешкідливих виробничих чинників, які не призводять до зростання захворюваності з втратою працездатності та проявом початкових ознак професійної патології

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу працівника лабораторії

№ п/ п	Фактори виробничого середовища та трудоного процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі та небезпечні умови, характер праці			Час дії фактора , %
				I сту- пень	II сту- пень	III сту- пень	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ : I клас безпеки: фторидна кислота	0,5	0,6	0,1			50
	II клас безпеки _____	0,5	0,6	0,1			50
	III-IV клас безпеки: плавикова кислота	2,0	2,1	0,1			50
	азотна кислота етилловий спирт	1000	1050	50			35
2	Пил переважно фіброгенної дії, мг/м ³						
3	Вібрація (загальна і локальна), дБ						
4	Шум, дБА	80	82	2			75
5	Інфразвук, дБ						
6	Ультразвук, дБ						
7	Неіонізуючі випромінювання: - радіочастотний діапазон, В/м - діапазон промислової частоти, кВ/м - оптичний діапазон (лазерне випромінювання), Вт/м ²						
8	Мікроклімат в приміщенні: - температура повітря, °С - швидкість руху повітря, м/с - відносна вологість повітря, % інфрачервоне випромінювання, Вт/м ²	21 – 25 не більш 0,2 не більш 75 100	22 0,1 60				100 100 100
9	Важкість і напруженість праці	категорія важкості праці - легка, категорія напруженості праці - мало напружена					

4.2 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників.

Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників діляться на дві групи – інженерно-конструкторські рішення і організаційні заходи.

До першої групи заходів відноситься інженерний - конструкторські рішення. При експлуатації електроустаткування (електроплитка побутова, верстат різання, металографічний мікроскоп) необхідно, щоб усі дроти були добре ізольовані, струмоведущі частини захищені.

До другої групи відносяться організаційні заходи. Біля електроустаткування ставлять обгороджування із застережливими знаками: "Працювати тут!", "Не влізай, уб'є"! [45].

При роботі з монокристалічним кремнієм та іншими напівпровідниковими матеріалами необхідно проводити в спеціально обладнаних приміщеннях. Персонал, що працює в подібних приміщеннях, так званих гермозонах, має бути одягнений в спеціальний одяг з неворсистих тканин і виконувати вимоги інструкцій. Наприклад, заборонено користуватися косметичними засобами – деякі її види містять речовини, які можуть служити джерелом неконтрольованих забруднень.

Усі операції підготовки і обробки матеріалів рекомендується проводити в боксах, виготовлених з оргстекла, вініласту і нержавіючій сталі. Для виконання операцій усередині боксу слід користуватися довгими гумовими рукавичками, закріпленими на передній панелі або рухливих дверцях боксу, а завантажувати матеріали в бокс і вивантажувати їх через шлюзові пристрої.

Досить висока герметичність боксу забезпечує мінімальний вміст в його атмосфері пилу. При подачі в бокс інертного газу в ньому можна проводити обробку речовин, що окислюються на повітрі.

При проведенні визначення структурної досконалості та дислокацій в монокристалі кремнію необхідно звернути увагу на реактиви що використовуються. Один з них – плавикова кислота, яка при попаданні на шкіру викликає опіки, що важко гояться, кислота, що виділяється, має дратівливу і токсичну дію. Азотна кислота: для захисту очей і органів дихання використовують протигаз марки БКФ. Етиловий спирт має наркотичну дію, вражає центральну нервову систему, печінку, серце. При отруєнні потрібне промивання шлунку, питна вода, внутрішньовенно - глюкоза. Захист – шлангові протигази або марки А [46].

Загальні правила роботи з хімічними реактивами зводяться до наступного. Кількість реактивів, що знаходяться на робочому місці, не

повинна перевищувати їх добової потреби. Усі реактиви повинні зберігатися в посудинах, що герметично закриваються, забезпечених написом, що характеризує реактив і його концентрацію. Зберігання реактивів без найменувань категорично забороняється.

Не можна зберігати спільно реактиви, здатні вступати один з одним у взаємодію, що супроводжується виділенням великих кількостей тепла, займанням або вибухом. Наприклад, не можна зберігати азотну кислоту або пероксид водню разом з органічними горючими рідинами (бензин, ацетон, спирт та ін.).

На робочому місці реактиви повинні зберігатися під тягою (у витяжній шафі), забезпеченою витяжною вентиляцією. Усі роботи з реактивами проводять під тягою, при включеній припливно-витяжній вентиляції. Той, що працює повинен працювати в халаті з полівінілхлоридної плівки, у фартусі і нарукавниках з того ж матеріалу. Обличчя що працює необхідно захищати низько опущеними передніми дверцями тяги, або неголовним пластмасовим щитком. На руки слід надівати гумові рукавички. При роботі з горючими рідинами біля них не повинні знаходитися включеними нагрівальні прилади.

При розбавленні кислот їх вливають тонкою цівкою у воду, а не навпаки. При вливанні води в кислоту розчин сильно розігрівається, скипає і розбризкується. Розчини кислот і лугів переливають виготовленим з нержавіючої сталі насосом або скляним сифоном з гумовою грушею. Переливати кислоти по гумових трубках не рекомендується, оскільки вони під дією деяких кислот руйнуються. Бутлі з реагентами заповнюють не більш, ніж на 90 %, залишаючи місце для розширення рідини при нагріві [47].

При транспортуванні бутлів з реактивами їх переміщують в поліетиленові відра, викладені азбестом. При підйомі бутлів їх тримають двома руками: однією за горловину, інший - за дно. Великі хімічні склянки з тонкого скла також піднімають двома руками, тримаючи їх за відігнуті краї великими і вказівними пальцями.

Розлиті реактиви перед прибиранням нейтралізують. Для прибирання застосовують фільтрувальний папір і обтиральні матеріали. Їх разом з осколками скла збирають совком і щіткою. Відпрацьовані луги і кислоти не можна зливати в каналізацію без попередньої нейтралізації.

Загальні правила, при експлуатації електроустановок, можна звести до наступних: використання ізоляції, недоступність струмопровідних частин, використання малої напруги, вирівнювання потенціалів і застосування ізолюючих майданчиків, захисне заземлення, використання індивідуальних засобів захисту.

До електроустаткування відносяться електродвигуни, світильники, пускова апаратура і кабелі. Згідно ПУЕ, в даному виробництві електроустаткування знаходиться в приміщенні без підвищеної небезпеки – сухі, з нормальною температурою повітря, з струмонепровідними діелектрисними підлогами [45].

Апаратура управління електродвигунами, встановлювана в пожежонебезпечних зонах, виконана в пиленепроникному виконанні. Щитки і вимикачі освітлювальних мереж винесені з пожежонебезпечних зон. Уся решта електроустаткування виконується закритого виконання.

На території будови кабельні лінії прокладаються в землі, у спеціальних каналах. Кабельні канали прокладають безпосередньо по конструкціях будівель в трубах, прокладених в підлогах і перекриттях. Проміжки в трубах і отворах мають бути закладені легко пробиваним матеріалом, що не згорає.

Захисне покриття кабелів повинне мати необхідну стійкість до механічних і теплових дій при експериментально-ремонтних роботах. Для кабельної лінії згідно застосовуємо дрiт з гумовою і полівінілхлоридною ізоляцією з двома мідними жилами перерізу 2 мм^2 [47].

При роботі із забруднюючими і дратівливими речовинами застосовують халати з щільної тканини із зав'язками на руках, комбінезони, гумові фартухи, брюки з нагрудником, капюшони. В цілях захисту від

агресивної дії кислот, лугів і інших рідин спецодяг виготовляють з тканин з відповідними просоченнями або з суцільним плівковим покриттям або з синтетичних матеріалів (поліетилену, тефлону) і тому подібне

Для захисту голови, особи і очей від бризок кислот, лугів, органічних розчинників застосовують поліетиленові капюшони, наголівники, маски з прозорими екранами з органічного скла, захисні герметичні окуляри та ін.

Для захисту ніг від агресивних речовин застосовують чоботи з гуми, пластмаси, каучуку, замінників шкіри.

Для захисту рук використовують гумові кислото-лужностійкі рукавиці із спеціальним плівковим покриттям, двошарові кислотостійкі рукавички та ін.

Оператор по хімічній обробці напівпровідникових матеріалів в якості ЗІЗ застосовує спецодяг: робочий халат, ковпак, шкіряні тапочки, гумовий фартух і нарукавники. Для захисту від порізів монокристалічним зливком застосовують бавовняні рукавички.

Для захисту від електричного струму використовують діелектричний килимок [47].

ВИСНОВКИ

Розглянуто основні фізико-хімічні властивості напівпровідникового кремнію, займає друге місце за поширеністю серед усіх елементів. Кремній плавиться при температурі 1470° С, кипить при температурі 2600° С, щільність 2,33 г/см³.

Проаналізовано сучасний стан і напрями розвитку металургійного виробництва монокристалів кремнію методом спрямованої кристалізації. На даний час метод Чохральського завдяки своїй технологічній гнучкості, простоті технологічного оснащення і можливості створення різноманітних умов вирощування залишається основним методом виробництва монокристалів.

Наведено основні методи вирощування монокристалів кремнію методом спрямованої кристалізації. На даний час більше 90 % всіх монокристалів виробляється двома методами, методом Чохральського та безтигельної зонної плавки. Проаналізовано сучасні підходи по вирощуванню монокристалів кремнію методом Чохральського з заданими електрофізичними властивостями.

Показано основне обладнання і матеріали що використовуються при вирощуванні монокристалів кремнію. У якості початкової сировини використовувалися полікристалічні кремнієві стержні, тиглі виготовлені з синтетичного кварцу та допоміжні матеріали – аргон, спирт, бязь і інші.

Розглянуто основні етапи підготовки і ведення процесу вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського. Основними етапами процесу вирощування є плавлення шихти, затравлення, вихід на діаметр, вирощування циліндричної частини та вирощування зворотного конусу.

Наведено методи виготовлення, геометричні розміри, вміст домішок та вимоги до кварцевих тиглів що використовуються при вирощуванні монокристалів кремнію методом Чохральського. Також розглянуто способи нанесення та матеріали для захисних покриттів для кварцевих тиглів.

Показано основні методики контролю параметрів: а саме тип електропровідності, питомий електричний опір, концентрація кисню, що контролюються в монокристалах кремнію відповідно до ДСТУ 19658-81

Проаналізовано сучасний напрямок розвитку металургійного виробництва монокристалічного кремнію методом спрямованої кристалізації. Наданий час для вирощування більшості монокристалів кремнію завдяки своїй технологічній гнучкості використовують метод Чохральського.

Розглянуто основні елементи конструкції установки вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського. Одним із важливих елементів установки який впливає на теплові умови, стійкість та швидкість вирощування, структуру, розподіл домішок є тепловий вузол. Значну увагу приділяють якості тиглю якій контактує з розплавом кремнію і може забруднювати домішками кристал що вирощується.

Виконано термодинамічний аналіз можливих матеріалів тиглю (графіт, алунд, кварц) для вирощування монокристалів кремнію. Розрахунки показали що найбільш стійким матеріалом для контакту з розплавом кремнію є натуральний або синтетичний кварц.

Проведено термодинамічний аналіз можливих покриттів для тиглів, що використовуються при вирощуванні монокристалів кремнію. У якості захисних покриттів для кварцових тиглів розглянуто з'єднання елементів 2 групи періодичної системи елементів: кальцію, магнію, стронцію і барію. Для подальших досліджень у якості захисного покриття обрано оксид барію.

Досліджено розчинність звичайного кварцевого тигля та тигля з захисним покриттям під час вирощування монокристалів кремнію на розподіл кисню та питомого електричного опору. Використання кварцевих тиглів з захисним покриттям з оксиди барію призводить до зменшення переходу оксиду кремнію в розплав та монокристал що вирощується. Розподіл домішки кисню в монокристалі кремнію у цьому випадку менший та більш однорідний.

Розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення. Приведені заходи з поліпшення умов праці при проведенні досліджень по вирощуванню монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Євсєєва А. М., Воляр Р. М. Вирощування монокристалів кремнію для сонячної енергетики. Збірка тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених. Молода академія – 2019. Дніпро: НМетАУ, 2019. С. 31.
2. Євсєєва А. М., Воляр Р. М. Вирощування монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією. Матеріали XXIV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. Металургія як основа сучасної промисловості. Запоріжжя: ІІ ЗНУ, 2019. Т. Том 1 С. 16.
3. Євсєєва А. М., Воляр Р. М. Аналіз процесу вирощування монокристалів кремнію спрямованою кристалізацією // Збірник наукових праць магістрантів факультету металургії. Запоріжжя ІІ ЗНУ, 2019. Випуск 1(15). С. 162-168.
4. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков [Текст] : учебник для вузов по направлению подгот. бакалавров и магистров "Материаловедение и технология новых материалов", и направлению дипломир. специалистов "Материаловедение, технологии материалов и покрытий" / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : МИСИС, 2003. - 480 с. : ил. - Библиогр.: с. 472-475. - ISBN 5-87623-018-7
5. Червоній, І. Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва [Текст] : монографія / І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, В. І. Пожуєв, Є. Я. Швець, О. А. Носко, С. Г. Єгоров, Р. М. Воляр ; під. заг. ред. І. Ф. Червоного. – Вид. 2-е, допр. і перер. – Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. – 488 с. – Бібліогр. : 446-484. – 300 прим. – ISBN 978-966-8462-24-5.
6. Гасик, М. И. Электротермия кремния (физикохимия, технология) [Текст] : [монография] / М.И. Гасик, М.М. Гасик. - Д. : [Нац. металлург. акад. Украины], 2011. - 487 с. - ISBN 978-966-2596-00-7.

7. Ансельм, А. И. Введение в теорию полупроводников [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов / А. И. Ансельм. - 3-е изд., стер. - СПб. : Издательство "Лань", 2008. - 624 с. : ил. – ISBN 978-5-8114-0762-0.
8. Нашельский, А. Я. Производство полупроводниковых материалов [Текст] : [Учеб. пособие для рабочих и мастеров на пр-ве] / А.Я. Нашельский. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Металлургия, 1989. - 269 с.: ил. - ISBN 5-229-00247-6.
9. Александров, С. Е. Технология полупроводниковых материалов [Текст] : учеб. пособие / С. Е. Александров, Ф. Ф. Греков. - 2-е изд., испр. - СПб. [и др.] : Лань, 2012. - 230 с. : ил. - Библиогр.: с. 227 (3 назв.). - 1500 экз. - ISBN 978-5-8114-1290-7.
10. Александрова, О. А. Сорокин В. С. Технология полупроводниковых материалов [Текст] : / О. А. Александрова, В. С. Сорокин Практик. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2003. 68 с.
11. Ансельм, А. И. Введение в теорию полупроводников [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов / А. И. Ансельм. - 3-е изд., стер. - СПб. : Издательство "Лань", 2008. - 624 с. : ил. – ISBN 978-5-8114-0762-0.
12. Фистуль В. И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение) [Текст]. / В. И. Фистуль. – М.: Изд-во физико-математической литературы, 2004. – 432 с.
13. Клюковский, Г. И. Физическая и коллоидная химия, химия кремния [Текст] : [учебник для техникумов пром-сти строит. материалов] / Г.И. Клюковский, Л.А. Мануйлов, Ю.Л. Чичагова. - М. : Высш. школа, 1979. - 336 с. : ил. ; 22 см. - Библиогр.: с. 334. - 4000 экз.
14. Поляков, Олег Иванович. Електрометалургія феросплавів, спеціальних сталей і сплавів [Текст] : навчальний посібник / О. І. Поляков, М. І. Гасик. - Дн-ск : Журфонд, 2009. - 116 с. - ISBN 978-966-1696-06-7.
15. Гопиенко, В. Г. Переработка алюминия и производство кремния [Текст] : сб. науч. тр. / Всесоюз. н.-и. и проект. ин-т алюминиевой, магниевой

и электрод. пром-сти ; Редкол.: В. Г. Гопиенко (отв. ред.) и др. - Л. : ВАМИ, 1990. - 96 с. : ил. - 450 экз.

16. Гасик, М. І. Фізикохімія і технологія електроферосплавів [Текст] : підручник / М. І. Гасик, М. П. Лякішев, М. М. Гасик. - 3-є вид. : "Системні технології", 2009. - 494 с. - ISBN 966-8421-45-7.

17. Воскобойников, В. Г. Общая металлургия : учебник для вузов, обучающихся по направлению "Металлургия" / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. - Изд. 6-е, перераб., и доп. - М. : Академкнига, 2005. - 767 с. - ISBN 5946280627.

18. Рысс, М. А. Производство ферросплавов [Текст] / М. А. Рысс. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Металлургия, 1985. - 344 с.

19. Рагулина, Р. И. Электротермия кремния и силумина [Текст] / Р. И. Рагулина, Б. И. Емлин. - М. : Металлургия, 1972. - 239 с. : ил. - Библиогр.: с. 236-237.

20. Таиров, Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов [Текст] : учебник для вузов по спец. "Физика и технология материалов и компонентов электронной техники", "Микроэлектроника и полупроводниковые приборы" / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1990. - 422 с. : ил. - Библиогр.: с. 418. - ISBN 5-06-001032-0.

21. Трубицын, Ю. В. Полупроводниковые материалы на основе элементов IV группы / Ю. В. Трубицын, Д. И. Левинзон, В. Ю. Трубицын // Складні системи і процеси № 1, 2007 С. 18-37.

22. Глазов В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников [Текст] : [Учеб. для вузов] / В.М. Глазов, В.С. Земсков. – Москва: Наука. 1967. – 320 с.

23. Трубицын, Ю.В., Современное состояние и перспективы метода бестигельного зонного выращивания высокочистых бездислокационных монокристаллов кремния,/ Ю.В. Трубицын, В.Ю. Трубицын // Складні системи і процеси № 1, 2006 С. 58-69.

24. Ратников, Д. Г. Бестигельная зонная плавка [Текст] / Д.Г. Ратников - М. : Metallurgy, 1976. - 224 с. : ил. ; 20 см. - Список лит.: с. 219-224.

25. Таран, Ю. Н. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства [Текст] : монография / Ю. Н. Таран , В. З. Куцова, И. Ф. Червоний, Е. Я. Швец, Э. С. Фалькевич – Запорожье : ЗГИА, 2004. – 343 с. : рис., табл. – Библиогр.: с. 317-342. – 300 экз. – ISBN 966-7101-61-4.

26. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников [Текст] : учеб. пособие Изд. 2-е, допол. / В. А. Батенков ; Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002, - 162 с

27. Медведев, С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов [Текст] : Учеб. пособие для вузов / С. А. Медведев. - М. : Высш. шк., 1970. - 503 с. : ил. - Библиогр. в конце глав.

28. Нашельский, А. Я. Технология полупроводниковых материалов : учеб. пособие / А. Я. Нашельский. - М. : Metallurgy, 1972. - 432 с. : ил. ; 22 см. - Библиогр.: с. 427-429.

29. Критская Т. В. Современные технологии кварцевых тиглей для металлургии монокристаллического кремния [Электронный ресурс] / Т. В. Критская, П. В. Кузьмин // Metallurgy . - 2014. - Вып. 1. - С. 136-142.

30. Способ нанесения защитного покрытия на внутреннюю поверхность кварцевого тигля : пат. 2527790 Рос. Федерация: МПК С30В 15/10 С30В 29/06 / О.А. Власов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сибирский федеральный университет" - № 2013113197/05; заявл. 25.03.2013; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25. – 6 с. : ил.

31. Баранский, П. И. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник [Текст] / П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкевич. - К. : Наукова думка, 1975. - 704 с. : ил. - Библиогр. в конце разд. - Предм. указ.: с. 682-698.

32. Енишерлова, К.Л. Методы контроля дефектов в полупроводниковых материалах и структурах на их основе / К.Л.

Енишерлова // Обзоры по электрон, технике. Сер. 1. СВЧ-техника. – 2003. – Вып. 3. – 178 с.

33. Кремний монокристаллический в слитках : ГОСТ 19658-81. Технические условия. – [Изменения №1 и №2; введ. 01.01.93.] – М.: Изд-во стандартов. – 1990. – 71 с

34. Головки О.П., Червоный И.Ф., Швец Е.Я., Воляр Р.Н., Голев А.С., Комаров А.Б. Энергосберегающий тепловой узел установки для выращивания монокристаллов кремния // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2006. № 6 – С. 21-23.

35. Воляр Р. Н. Выбор материала контейнера для плавки кремния / Р. Н. Воляр // *Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія : Механіко-технологічні системи та комплекси*. - 2015. - № 11. - С. 8-14.

36. Глазов, В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В. М. Глазов, В. С. Земсков ; АН СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова. - М. : Наука, 1967. - 371 с. : ил. - Библиогр.: с. 353-364 (638 назв.). - Предм. указ.: с. 365-367.

37. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справ.: В 3-х т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М. : Машиностроение, Т. 1 / Н. П. Лякишев, О. А. Банных, Л. Л. Рохлин и др. - 1996. - 992 с. : ил. - Библиогр. в конце ст. - ISBN 5-217-02688-X

38. Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный и др. ; Под ред. Э.С. Фалькевича. - М. : Металлургия, 1992. - 406 с. : ил. - Библиогр.: с. 399-407 (298 назв.). ISBN 5-229-00740-0

39. Matsuo, Hitoshi Thermodynamical analysis of oxygen incorporation from a quartz crucible during solidification of multicrystalline silicon for solar cell / Hitoshi Matsuo, R. Bairava Ganesh, Satoshi Nakano, Lijun Liu, Yoshihiro Kangawa, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, Koichi Kakimoto // *Journal of Crystal Growth* – 2008. – Vol. 310. – P. 4666–4671.

40. Способ подготовки кварцевых тиглей для выращивания монокристаллов кремния: пат. 2354761 Рос. Федерация: МПК С30В 15/10 С30В 29/06 / А. Н. Супоненко, Е. Б. Соколов; заявитель и патентообладатель ООО "Русский кремний" - № 2007146549/15; заявл. 18.12.2007; опубл. 10.05.2009, Бюл. № 13. – 7 с.

41. Глинка, Н. Л. Общая химия : Учеб. пособие для вузов [Текст] / Н.Л. Глинка. - 27-е изд., стер. - Л. : Химия, 1988. - 704 с. : ил. - Алф.-Предм. указ.: с. 685-702. - ISBN 5-7245-003-5.

42. Червоный И. Ф. Выбор покрытия контейнера для плавки кремния / И. Ф. Червоный, Р. Н. Воляр // Metallurgical and Mining Industry. - 2015. - № 3. - С. 26-29.

43. Кожемякін, Г.Б. Охорона праці та техногенна безпека [Текст] : методичні вказівки до виконання розділу магістерських робіт для студентів ЗДІА всіх спеціальностей денної та заочної форм навчання / Г.Б. Кожемякін, В.Г. Рижков, К.В. Белоконь. – Запоріжжя: ЗДІА, 2012. – 48 с.

44. Гришук, М. В. Основы охраны труда [Текст] : підручник / М. В. Гришук. - К. : Кондор, 2005. - 238 с. - ISBN 966-7982-89-0.

45. Гандзюк, М. П. Основы охраны труда [Текст] : підручник / М. П. Гандзюк, Є. П. Желібо, М. О. Халімовський ; за ред. М. П. Гандзюка. - К. : Каравела, 2004. - 407 с. - (Вища освіта в Україні). - ISBN 966-8019-01-6.

46. Злобинский, Б. М. Охрана труда в металлургии [Текст] : учебник / Б. М. Злобинский. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Металлургия, 1975. - 535 с. : рис., табл. - Библиогр.: с. 530-533.

47. Жидецький, В. Ц. Основы охраны труда [Текст] : підручник / В. Ц. Жидецький. - Л. : Афіша, 2005. - 318 с. - ISBN 966-8013- 11-5.