

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти другий магістерський рівень
(другий (магістерський) рівень)

на тему Дослідження процесу легування при виробництві монокристалів кремнію

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-мкм

Марокко Д.О.
(ПІБ) (підпис)

спеціальності
136 Металургія
(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма
Металургія кольорових металів
(шифр і назва)

Керівник Нестеренко Т.М.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент Блоконь Ю.О.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя – 2023 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий магістерський рівень
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма металургія кольорових металів
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри МТЕТБ
Ю.О. Блоконь

“ 07 ” 05 2023 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Марокко Дмитро Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

Тема проекту (роботи) Дослідження процесу легування при виробництві монокристалів кремнію

Рівень роботи (проекту) Нестеренко Тетяна Миколаївна к.т.н, доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Затверджені наказом вищого навчального закладу від “09” 10 2023 року № 1580-с

Строк подання студентом роботи (проекту) 01.12.2023

Вихідні дані до роботи (проекту) Вдосконалення технології виробництва кремнію

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Загальна частина. Дослідницька частина. Охорона праці та техногенна безпека, Економічна частина Висновки. Перелік посилань.

6. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
 (креслення, презентаційний матеріал 14 слайдах (на 14 сторінках)) _____

7. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Розділ 1 назва розділу	Нестеренко Т.М., доцент	
Розділ 2 назва розділу	Нестеренко Т.М., доцент	
Розділ 3 назва розділу	Нестеренко Т.М., доцент	
Розділ 4 назва розділу	Нестеренко Т.М., доцент	
Нормоконтроль	Белоконь Ю.О. завідувач кафедри	

8. Дата видачі завдання 07.05.2023

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Вступ	30.11.2023	
2	Реферат	30.11.2023	
3	Розділ 1	30.06.2023	
4	Розділ 2	19.11.2023	
4	Розділ 3	26.11.2023	
5	Розділ 4	30.11.2023	
6	Висновки	30.11.2023	

Студент _____ Д. О. Марокко
 (підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ Т.М. Нестеренко
 (підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 118 с., 18 рис., 20 табл., 13 джерел.

Об'єкт дослідження: процес легування при бестигельній зонній плавці із газової фази.

Мета роботи: виконати аналіз розподілу домішки з урахуванням коефіцієнта розподілу, провести дослідження парціальної подачі домішки в процесі вирощування монокристалів кремнію, запропонувати метод подачі легованої домішки.

Методика дослідження: Процес легування при вирощуванні монокристалів кремнію за методом бестигельної зонної плавки доцільно виробляти з газової фази, Для забезпечення рівномірної подачі легуючої речовини до зони розплаву розроблені новий метод і пристрій для легування монокристалів кремнію

Одержані наслідки та їх новизна: Встановлено, що при здійсненні легування оптимальною є порційна подача речовини на розплав кремнію. Така подача легуючої речовини дозволила підвищити однорідність розподілу домішки по довжині вирощуваного кристала за рахунок обліку коефіцієнта розподілу домішки.

Результати досліджень можуть бути застосовані при виробництві монокристалічного кремнію за методом бестигельної зонної плавки для потреби електронної, електротехнічної та сонячної техніки

Перелік ключових слів: КРЕМНІЙ, СОНЯЧНА ЕНЕРГЕТИКА, МЕТОД ЧОХРАЛЬСЬКОГО, БЕСТИГЕЛЬНА ЗОННА ПЛАВКА, НЕЙТРОННО-ТРАНСМУТАЦІЙНЕ ЛЕГУВАННЯ, ЕФЕКТИВНИЙ КОЕФІЦІЄНТ РОЗПОДІЛУ ДОМІШКИ, ЛІГАТУРА, ГАЗОВЕ ЛЕГУВАННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	9
1.1 Огляд світового ринку кремнію	
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	
2.1 Технологія одержання монокристалів напівпровідникового кремнію	
2.2 Контроль якості готової продукції	
2.2.1 Визначення типу електропровідності	
2.2.2 Вимір питомого електричного опору	
2.2.3 Визначення щільності дислокацій у монокристалічних злитках кремнію.	
2.2.4 Вимір кута відхилення площини торцевого зрізу монокристалічного	
2.2.5 Вимір концентрації атомів оптично активного кисню в злитках монокристалічного кремнію.	
2.2.6 Вимір часу життя нерівновагих носіїв заряду (н.н.з.).	
2.2.7 Вимір концентрації атомів оптично активного вуглецю в злитках монокристалічного кремнію	
2.2.8 Контроль наявності свірлевих дефектів у бездислокаційних злитках монокристалічного кремнію	
3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА	
3.1 Дослідження процесів легування при виробництві монокристалів кремнію	
3.2 Легування при бестигельній зонній плавці.	
3.2.1 Вимоги до вихідних полікристалічних стрижнів кремнію для легування	
3.2.2. Вибір легуючої речовини.	
3.2.3 Транспортування легуючої суміші в камеру вирощування.	
3.2.4 Визначення режиму легування	
3.3 Розрахунки легування	
3.3.1 Розрахунок концентрації домішки в кристалі	
3.3.2 Визначення ефективного коефіцієнта розподілу легуючої домішки.	
3.3.3 Розрахунок концентрації й маси домішки, що вводить у розплав	

3.3.4 Урахування взаємодії розплаву з контейнером

3.3.5 Урахування взаємодії розплаву з паровою фазою

3.3.6 Визначення маси лігатури

3.3.7 Термодинамічний розрахунок

4 ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Основні шкідливості й небезпеки

4.2 Санітарія й гігієна

4.2.1 Чистота і мікроклімат у виробничих приміщеннях

4.2.2 Шкідливі речовини й небезпеки

4.2.3 Спецодяг, що видається основним робітникам у цеху

4.2.4 Освітлення

4.2.5 Вентиляція

4.2.6 Електробезпека

4.3 Розрахунок повітряного зонту

5 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

5.1 Організація виконання науково-дослідної роботи

5.1.1 Планування етапів науково-дослідної роботи

5.1.2 Визначення трудомісткості виконання НДР

5.1.3 Визначення числа виконавців НДР

5.1.4 Розрахунок тривалості етапів НДР

5.1.5 Побудова стрічкового графіку проведення науково-дослідної роботи

5.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження

5.2.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

5.2.2 Розрахунок витрат на амортизацію встаткування

5.2.3 Розрахунок витрат на електроенергію

5.2.4 Розрахунок заробітної плати й відрахувань

5.2.5 Накладні витрати

5.2.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Висновки

Перелік джерел посилань

ВСТУП

В багатьох західних країнах в останнє десятиліття впроваджуються проекти альтернативних джерел енергії - вітрових, сонячної, припливів і відливів і т.д. Це обумовлено підвищенням цін на нафту й газ, виснаженням їхніх легкодоступних запасів, а також шкодою, що завдають навколишньому середовищу, з використанням викопних джерел енергії. Головна теза багатьох західних урядів - диверсифікованість енергетики своїх країн. І в якості однієї з важливих енергетичних альтернатив багато вчених розглядають енергію Сонця.

Успіхи останніх років у технології фотоперетворення й позитивний практичний досвід використання фотоелектричних систем стали основою швидкого розвитку фотоенергетики у світі. Світовий ринок фотоелектрики вже торік перейшов тисячегаваттний рубіж.

Основним матеріалом для виробництва фотоелектричних перетворювачів є монокристалічний кремній з високим рівнем однорідності розподілу домішки. Завдяки своїм унікальним властивостям, необмеженим природним запасам вихідної сировини, комерційній доступності, технологічності процесів вирощування і механічної переробки на пластини, монокристалічний кремній залишається головним і переважаючим серед всіх напівпровідникових матеріалів в приладобудуванні і електронній техніці.

Мета і завдання досліджень. Основною метою цієї дослідницької роботи було встановлення закономірностей дії технологічних характеристик процесу легування монокристалів кремнію на однорідність розподілу домішок по всій довжині монокристалу.

Об'єктом дослідів є процес легування при бестигельній зонній плавці із газової фази.

Предметом дослідів є ефективний коефіцієнт розподілу домішок.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні завдання:

- провести дослідження процесу легування при вирощуванні монокристалів кремнію;
- встановити вплив технологічних умов вирощування монокристалу кремнію на розподіл домішок по довжині кристалу;
- розробити технологію і устаткування для легування монокристалів кремнію із газової фази при бестигельній зонній плавці.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Огляд світового ринку кремнію

Кремній після кисню найпоширеніший елемент (27,6%) на землі. Це елемент, що входить до більшості мінералів і гірських порід, що складають тверду оболонку земної кори. У земній корі грає таку ж першорядну роль, як вуглець у тваринному й рослинному світі. Кремній входить до складу декількох сотень різних природних силікатів й алюмосилікатів. Найбільше поширений кремнезем або оксид кремнію (IV) SiO_2 (річковий пісок, кварц, кремій й ін.), що становить близько 12 % земної кори (по масі). У природі із цієї сполуки складені цілі гори. Попадаються дуже великі, масою до 40 тонн, кристали кварцу. Щорічне світове споживання піску досягає 300 млн. тонн. Із силікатів найбільше широко в природі поширені алюмосилікати (каолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, азбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$, ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ й ін.). Якщо до складу мінералу крім оксидів кремнію й алюмінію входять оксиди натрію, калію або кальцію, то мінерал зветься польовим шпатом (біла слюда й ін.). На долю польових шпатів приходиться біля половини відомих у природі силікатів. Гірські породи граніт і гнейс включають кварц, слюду, польовий шпат. У вільному виді кремній у природі не зустрічається, хоча одна четверта землі складається із кремнію.

В чистому виді кремній був виділений в 1811 році французькими вченими Жозефом Луї Гей-Люссаком і Луї Жаком Тенаром. В 1825 році шведський хімік Йєнс Якоб Берцеліус дією металевого калію на фтористий кремній SiF_4 одержав чистий елементарний кремній. Новому елементу була дана назва «силіцій» (від лат. *silix* - кремій). Російську назву «кремній» введено в 1834 році російський хіміком Германом Івановичем Гессом. У перекладі с грецького *kremnos* - «стрімчак, гора».

Кремній - це дрібний бурий порошок або сірі, тверді, але досить тендітні кристали. У кристалічному стані кремній добре проводить тепло, має металевий

блиск. Однак електропровідність, настільки характерна для металів, у кремнію досить мала й становить 0,001 електропровідності ртуті.

Кремній тугоплавко (він плавиться при 1415°C), кипить же при 2360°C . При кімнатній температурі кремній інертний, але при нагріванні вище 500°C стає реакційноздібним і з'єднується з киснем, сіркою, хлором, бромом й іншими елементами. Добре розчиняючись у розплавлених металах, кремній утворює із деякими з них (залізом, міддю, платиною й ін.) силіциди.

У техніку застосовують сплав кремнію із залізом - феросиліцій. Феросиліцій безпосередньо використовується для виготовлення кислототривких виробів. У металургії феросиліцій застосовується для введення кремнію в різні сорти спеціальних сталей.[1]

Новітні досягнення хімії по одержанню найчистішого кремнію відкривають широку дорогу в області напівпровідникової техніки. Створення кремнієвих випромінювачів варто вважати одним з найбільших досягнень сучасної науки. Донедавна для виготовлення світодіодів і подібних їм пристроїв застосовували арсенід галію, фосфід іридію й інші подібні сполуки. Однак кілька років назад з'ясувалося, що для подібних цілей підходить кремній - основна сировина при виробництві мікрочипів. Справа в тому, що в кремнію на макро- і нанорівні різні оптичні властивості. Це означає, що кремнієва пластинка із численними нанопорами може світитися точно так само, як пластинка з арсеніду галію. Використання кремнію в оптоелектроніці вигідно, насамперед, через дешевизну й доступність цього матеріалу, а також через можливість робити випромінюючі пристрої й чипи на одній підкладці. Більшість створених в останні роки технологій обробки поверхні кремнію на нанорівні не дозволяли вченим створювати випромінюючі пристрої необхідної якості. Тільки тепер група Маргіта Захаріаса з Інституту фізики мікроструктур Макса Планка в Халле (Німеччина), здається, домоглася цілі. Учені розробили й захистили патентом ефективну й порівняно дешеву технологію "викроювання" нанокристалів кремнію на чотирьохдюмових підкладках.

Німецьким ученим удалося створити багаточастотні структури на основі так званих "зверхрешіток" - структур з аморфних шарів сполук кремнію. Їх нагріва-

ють в азоті до 1100 градусів Цельсія, у результаті чого утворюються надтонкі шари оксиду кремнію. Згодом вони розділяються на нанокристали із чистого кремнію й структури з аморфного SiO_2 . Така технологія, на думку розроблювачів, уможливує відносно недороге виробництво високощільних структур із кремнієвих кластерів нанокристалів [2].

Успіхи останніх років у технології фотоперетворення й позитивний практичний досвід використання фотоелектричних систем стали основою швидкого розвитку фотоенергетики у світі. Світовий ринок фотоелектрики вже торік перейшов тисячегаваттний рубіж. За різними оцінками, якщо вартість отриманої фотоелектричним методом електроенергії знизиться до 10 центів за 1 кВт-ч, фотоенергетика може стати серйозною альтернативою будь-яким іншим методам виробництва електроенергії. У тому числі через абсолютну екологічну чистоту й безпеку й надзвичайну простоту в обслуговуванні. При цьому фотоперетворювачам на основі кристалічного кремнію приділяється ключова, основна роль. Штучні супутники Землі одержували електрику від сонячних кремнієвих батарей. Вона не тільки забезпечувала енергією всі апаратури супутника, але й заряджала їхні акумулятори, що вступали в лад при переході супутника в область земної тіні.[3]

Успіхи хімії високомолекулярних сполук увели в коло інтересів хіміків-синтетиків і кремній. Здатність кремнію з'єднуватися з киснем, що утворюють ланцюгові структури (так звані силосанові групування), дає можливість одержувати велику кількість різних сполук. Серед них - мастила, що зберігають властиві їм властивості в інтервалі температур від -60°C до $+200^\circ\text{C}$; антипінні рідини, що попереджають скипання мастил у механізмах; сполуки, що володіють водовідштовхувальними властивостями; ізоляційні матеріали; пластмаси й багато інших речовин.[4]

В багатьох західних країнах в останнє десятиліття впроваджуються проекти альтернативних джерел енергії - вітрових, сонячної, припливів і відливів і т.д. Це обумовлено підвищенням цін на нафту й газ, виснаженням їхніх легкодоступних запасів, а також шкодою, що завдають навколишньому середовищу, з використанням викопних джерел енергії. Головна теза багатьох західних урядів - дивер-

сифікованість енергетики своїх країн. І в якості однієї з важливих енергетичних альтернатив багато вчених розглядають енергію Сонця.

Запаси викопних джерел енергії тануть на очах. За різними даними, нафти й газу лишилося на 20...40 років, вугілля й урану - на 150...250. Швидше всього, звичайно, виснажаться запаси нафти: щорічно у світі її споживають стільки, скільки утвориться в природних умовах за 2 мільйони років. Крім того, в останнє десятиліття усе очевидніше стає екологічна шкода від так названого «парникового ефекту», знищення екосистем, а в атомній енергетиці поки не вирішене питання з утилізацією ядерних відходів. Виробництво кремнію відносно токсичне, але забруднення, викликане виробництвом сонячної батареї порівняно мало, і надалі немає ніяких токсичних виділень у процесі генерації електрики.

Сонячна фотоенергетика є однією з найбільше швидкозростаючих галузей світової економіки. Середньорічні темпи її росту в 2015...2020 р. оцінюються в 30%. І хоча вартість електрики, які одержують сонячними батареями, поки залишається досить високою, його стрімке здешевлення прогнозується вже в найближчому майбутньому.[5]

Сучасний світовий ринок фотоенергетики - це цілком сформований, сегмент світової економіки, який швидко розвивається, з постійно зростаючим темпом зростання. Це обумовлено, по-перше, практичною спрямованістю національних програм високорозвинених країн: 100 тисяч «сонячних дахів» у Німеччині, більше 200 тисяч - у Японії, 1 млн - у США, виділення 3 млрд євро в ЄС на розвиток фотоенергетики до 2010 року.

Згідно із прогнозами, об'єм фотоенергосистем в 2030 р. перевищить 50 ГВт, тобто за 20 років об'єм ринку збільшиться в 140 разів (в 2000 р. було вироблено 280 МВт).

Фотоенергетика економічно рентабельна вже зараз. Наприклад, для забезпечення електроенергією автономних споживачів, а також для низьковольтного електрозабезпечення (чергове освітлення, датчики, сенсори й ін.)

Через політику, що проводиться урядом, Німеччина є світовим лідером по впровадженню й інвестиціям у технології сонячної енергії. Навіть якщо оцінюва-

ти по об'єму виробленої сонячної енергії (прогноз на 2020 рік), Німеччина посідає перше місце - 36%, за нею треба США (15%) і Іспанія (8%).

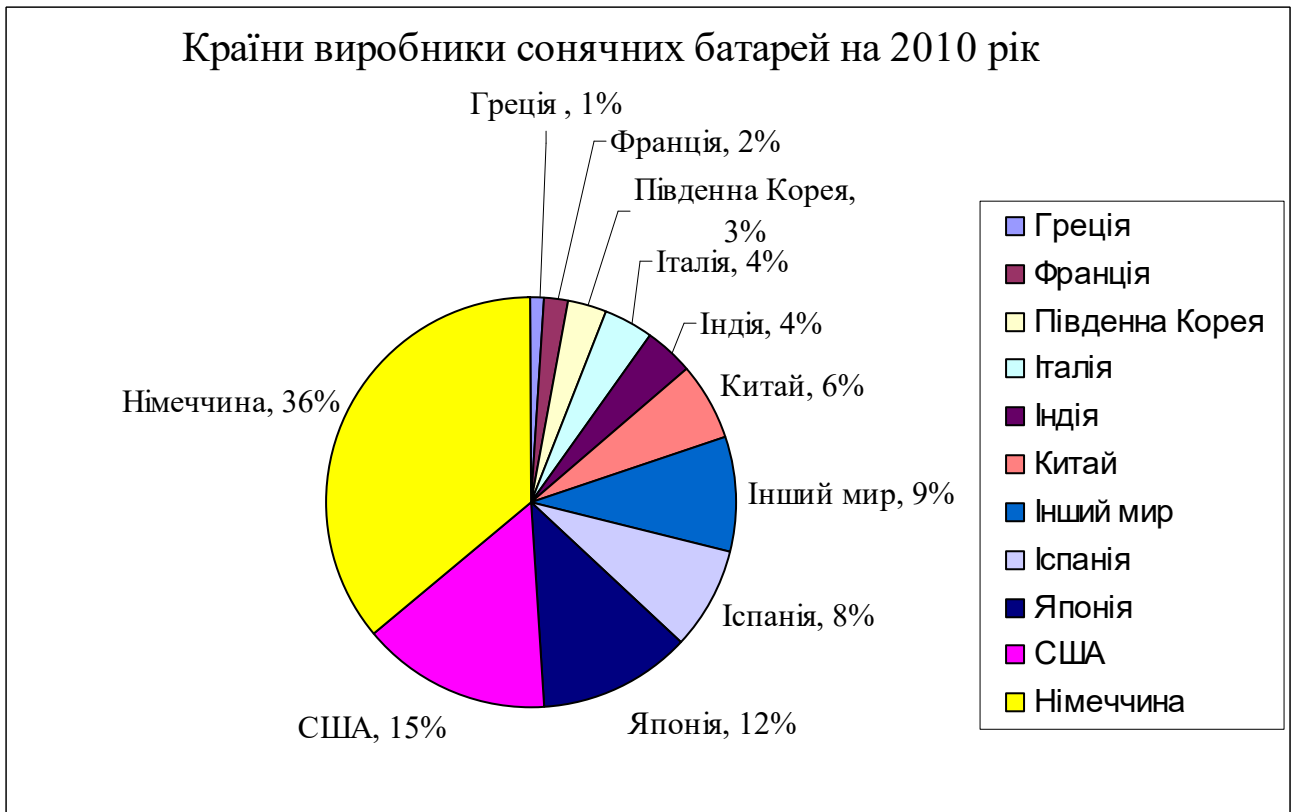


Рисунок 1.1 - Виробники сонячних батарей

Сьогодні в Німеччині від сонця виробляється більше 1 000 мегаватт (1 гігаватт) енергії (у Великобританії, наприклад, виробляється всього близько 10 мегаватт). Виробників сонячних батарей у світі можна перерахувати по пальцях, причому більша їхня частина займається тим, що впаковує сонячні елементи в батареї. Нижче наведений список семи найбільших виробників сонячних елементів. [6]

Sharp 28%;

Q-Cells 11%;

Kyocera 9%;

Sanyo 8%;

Mitsubishi 7%;

RWE Schott Solar 6%;

BP Solar 5%;

У часи СРСР, Україна, що володіє покладами непоганої кварцової сировини й повним технологічним ланцюжком виробництва чистого кремнію (від кварциту до напівпровідникових пластин), випускала 70% полікристалічного, близько 55% - монокристалічного кремнію й більше 80% напівпровідникової продукції всієї країни.

Однак з 90-х рр. галузь, залишившись без замовлень, почала звиватися. На світовому ринку, через недостатню конкурентноздатність, більша частина її продукції також не знайшла попиту. Повідомлялося, що за десятиліття в цілому по Україні обсяги виробництва монокристалічного кремнію зменшилися в 5,5 рази, а полікристалічний кремній перестав вироблятися взагалі. Крім того, у цей час в Україні напівпровідниковий кремній виробляється переважно вже з імпоротної сировини й лома. Припинення випуску кремнію на Запорізькому титано-магнієвом комбінаті в 1998 році далі, по ланцюжку, зупинило й Донецький хіміко-технологічний завод. А колишні споживачі продукції - Світловодський завод чистих металів і київський завод «Квазар» перейшли на переробку сировини з Німеччини, Швейцарії, Італії. Кремнієве виробництво ЗТМК (зараз «Завод напівпровідників») стоїть і ясных перспектив збуту не має.

Маючи 20 років тому майже 7% світового виробництва напівпровідникового кремнію Україна нині знизилася свої показники більш, ніж на порядок. А його світовий ринок тим часом виріс більш, ніж удвічі (до 25 тис.т у рік). Причому при блискучих подальших перспективах.[7]

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Технологія одержання монокристалів напівпровідникового кремнію

Технологія одержання монокристалів напівпровідникового кремнію складається з наступних етапів:

1. одержання технічного кремнію;
2. перетворення кремнію в легколетючу сполуку, що після очищення може бути легко відновлено;
3. очищення й відновлення сполуки, одержання кремнію у вигляді полікристалічних стрижнів;
4. кінцеве очищення кремнію методом кристалізації;
5. вирощування легованих монокристалів.

Вихідною сировиною для більшості виробів мікроелектронної промисловості служить електронний кремній. Першим етапом його одержання є виготовлення сировини, що називається технічним (металургійним) кремнієм.

Цей технологічний етап реалізується за допомогою дугової печі із зануреним у неї електродом.

Відновлення кремнезему в рудовідновлених електричних печах відбувається при 2073- 2673 К по реакції: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ з витратою тепла 701,4 кДж/моль.

Температура початку помітного відновлення діоксида кремнію становить 1933-1953 К.

При відновленні кремнезему вуглецем протікає цілий ряд побічних реакцій, у результаті яких утворюються летучі сполуки кремнію (монооксид): $\text{SiO}_{2(\text{ж})} + \text{C} = \text{SiO}_{(\text{газ})} + \text{CO}$; $\text{SiO}_{2(\text{газ})} + \text{Si}(\text{ж}) = 2\text{SiO}_{(\text{газ})}$;

Монооксид кремнію віддаляється із шихти з газами й сприяє неповному витягу кремнію із шихти в готовий продукт. Частково монооксид кремнію може розчинятися також у шлаках. Крім того, він, потрапляючи на холодні частини печі й електродотримачів, осаджується в газоходах, що приводить до серйозних ускладнень при роботі закритих печей.

Крім летучих оксидів, утворюються карбіди. Наприклад, уже при 1878 К: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$. У цих же умовах легко протікає реакція:

$\text{Si}(\text{r}) + 2\text{C} = \text{Si} + \text{CO}$. Утворення карбїду значно утрудняє плавку.

При виплавці кремнію вводиться надлишок вуглецю, на 20 % перевищуючий стехіометрична кількість, що сприяє підвищенню концентрації CO у грубних газах і створенню в печі відновної атмосфери.

Наступний етап це одержання трихлорсилану (ТХС)

Сучасна технологія полікристалічного кремнію заснована на процесі водневого відновлення трихлорсилану, відновлення тетрахлориду кремнію цинком і піролізу моносилану. Більшу частину кремнію (близько 80 %) одержують шляхом водневого відновлення трихлорсилану (ТХС). Достоїнства цього процесу - легкість й економічність одержання ТХС, ефективність очищення ТХС, високий вилтяг і більша швидкість осадження кремнію.

Трихлорсилан звичайно одержують шляхом гідрохлорування кремнію: взаємодією технічного кремнію із хлористим воднем або із сумішшю газів, що містять хлористий водень, при температурі 260...400°C.

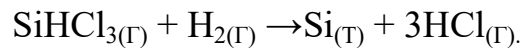
Синтез ТХС ведуть у реакторі «киплячого» шару, у який зверху безупинно подають порошок технічного кремнію з розміром часток 0,01...1 мм. Псевдоожижений шар часток товщиною 200...600 мм створюють зустрічним потоком хлористого водню, що надходить у нижню частину реактора зі швидкістю 1...8 см/с. Цим самим забезпечується переведення гетерогенного хіміко-технологічного процесу з дифузійної в кінетичну область. Тому що процес є екзотермічним, то для стабілізації режиму в заданому інтервалі температур здійснюють інтенсивний відвід теплоти й ретельний контроль температури на різних рівнях псевдоожиженого шару. Крім температури контролюють витрату хлористого водню й тиск у реакторі.

Парогазова суміш, що утвориться в процесі синтезу тхс, надходить у зону охолодження, де її швидко прохолоджують до 40...130 °С, а потім очищають від пилу за допомогою фільтрів. Після очищення від пилу парогазова суміш надходить на конденсацію при температурі — 70 °С. Відбувається відділення SiHCl_3 й SiCl_4 (температури кипіння 31,8 й 57,2 °С відповідно) від водню й HCl (температура кипіння 84 °С). Отримана в результаті конденсації суміш складається в осно-

вному із ТХС (до 90...95 %), інше - тетрахлорид кремнію, що відокремлюють потім ректифікацією.

ТХС містить велику кількість домішок, очищення від яких представляє складне завдання. Найбільш ефективним методом очищення є ректифікація, однак здійснити повне й глибоке очищення від домішок, що мають різну фізико-хімічну природу, застосовуючи тільки ректифікацію, складно. У зв'язку із цим для збільшення глибини очищення по ряду домішок застосовуються додаткові заходи.

Відновлення очищеного трихлорсилану й у результаті цього одержання полікристалічного кремнію проводять в атмосфері водню



На поверхні розігрітих кремнієвих стрижнів — основах діаметром 4...8 мм (іноді до 30 мм), одержуваних методом вирощування з п'єдесталу. У деяких технологіях замість циліндричних стрижнів використовуються пластинчасті (товщиною 1...5 мм і шириною 30...100 мм) з більшою площею осадження. Матеріалом для вирощування стрижнів служить високоякісний полікристалічний кремній. Поверхня стрижнів – основ піддають ультразвуковому очищенню, травленню в суміші кислот (наприклад, $\text{HF} + \text{HNO}_3$), відмиванню й сушінню. До стрижнів - основам для одержання високоякісного полікристалічного кремнію пред'являються високі вимоги по чистоті: вони повинні мати питомий опір по донорах $>700 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и по бору $>5000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Оптимальними умовами процесу відновлення вважають температуру 1100...1150 °С, мольне відношення $\text{H}_2 : \text{SiHCl}_3$ у межах 5...15, щільність подачі ТХС 0,004 моль/(год · см²).

Для підвищення чистоти одержуваного кремнію роблять ретельне очищення водню, реактори роблять зі спеціальних сталей, а також захищають їхню поверхню від взаємодії з газовим середовищем шляхом введення додаткових кварцових (кремнієвих) ковпаків, що відокремлюють реакційний об'єм від стінок реактора.

Гарним захистом стінок реактора є покриття їхніми захисними плівками, наприклад поліхлорсиланом.

Також ми можемо одержати полікристалічний кремнію з моносилану (SiH_4): шляхом термічного розкладання моносилану SiH_4 виробляється за аналогічною методикою при температурах $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Водень, що утвориться при розкладанні, $\text{SiH}_{4(\text{газ})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{ТВ})} + 2\text{H}_{2(\text{газ})}$ має високий ступінь чистоти й використовується в супутнім виробництві. Полі кремній, що одержують за цією технологією має більше високий ступінь чистоти, чим кремній, що одержують відновленням ТХС. Але цей спосіб дорогий й більше енергоємний.[8]

Сучасні технологічні схеми одержання полікристалічного кремнію містять у собі регенерацію й повторне використання всіх компонентів і продуктів реакцій відновлення (піролізу), що поліпшує техніко-економічні показники процесу, знижує собівартість одержуваного кремнію, робить процес екологічно більше чистим.

Виробництво монокристалів кремнію може виробляється декількома методами: методом Чохральського, бестигельної зонної плавки.

Установка для метода Чохральського складається з наступних блоків

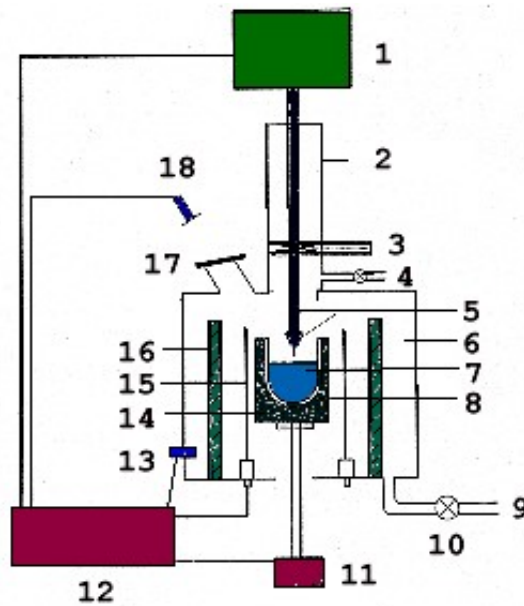
- піч, що включає в себе тигель (8), контейнер для підтримки тигля (14), нагрівач (15), джерело струму (12), камеру високотемпературної зони (6) і ізоляцію (3, 16);

- механізм витягування кристала, що включає в себе стрижень із запалом (5), механізм обертання затравки (1) і пристрій її затиску, пристрій обертання й підйому тигля (11);

- пристрій для керування сполукою атмосфери (4 - газовий вхід, 9 - вихлоп, 10 - вакуумний насос);

- блок керування, що складає з мікропроцесора, датчиків температури й діаметра зростаючого злитка (13, 19) і пристроїв введення;

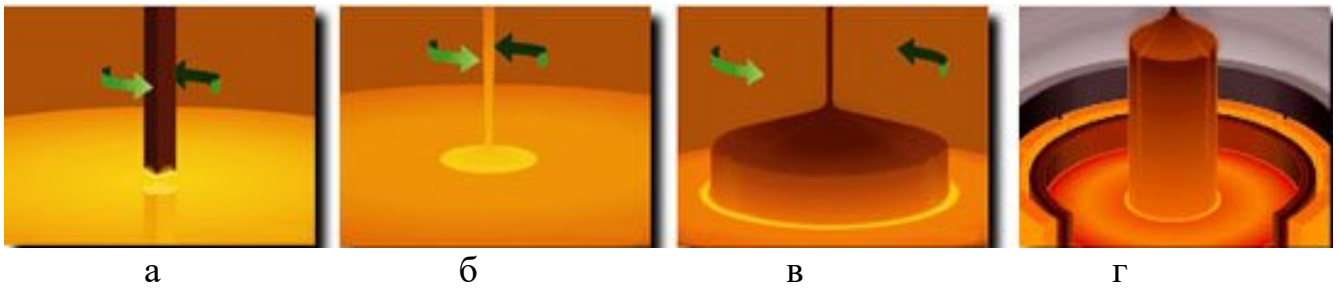
- додаткові пристрої: оглядове вікно - 17, кожух - 2.



1 – механізм обертання затравки; 2 – кожух; 3 – ізоляція; 4 - газовий вхід; 5 - механізм витягування кристала; 6 - камера високотемпературної зони; 7 – розплав; 8 – тигель; 9 – вихлоп; 10 - вакуумний насос; 11 - пристрій обертання й підйому тигля; 12 - джерело струму; 13 - блок керування; 14 - для підтримки тигля; 15 – токопровід; 16 – ізоляція; 17 - оглядове вікно; 18 – труба для продувки.

Рисунок 2.1 - Устаткування для вирощування монокристалічного кремнію

Технологія процесу. Затравочний монокристал високої якості опускається в розплав кремнію й одночасно обертається. Одержання розплавленого полікремнію відбувається в тиглі в інертній атмосфері (аргону при розрідженні $\sim 10^4$ Па.) при температурі, що незначно перевершує крапку плавлення кремнію $T = 1415$ °С. Тигель обертається в напрямку протилежному обертанню монокристалу для здійснення перемішування розплаву й відомості до мінімуму неоднорідності розподілу температури. Вирощування при розрідженні дозволяє частково очистити розплав кремнію від летучих домішок за рахунок їхнього випару, а також знизити утворення на внутрішнім облицюванні печі нальоту порошку монооксиду кремнію, влучення якого в розплав приводить до утворення дефектів у кристалі й може порушити монокристалічний зріст.[9]



а - затравливання; б - формування початкової частини монокристалу (вирощування конуса); в - ріст монокристалу; г - вирощування кінцевої частини монокристалу.

Рисунок 2.2 - Вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

На початку процесу росту монокристалу частина затравочного монокристалу розплавляється для усунення в ньому ділянок з підвищеною щільністю механічних напруг і дефектами. Потім відбувається поступове витягування монокристалу з розплаву.

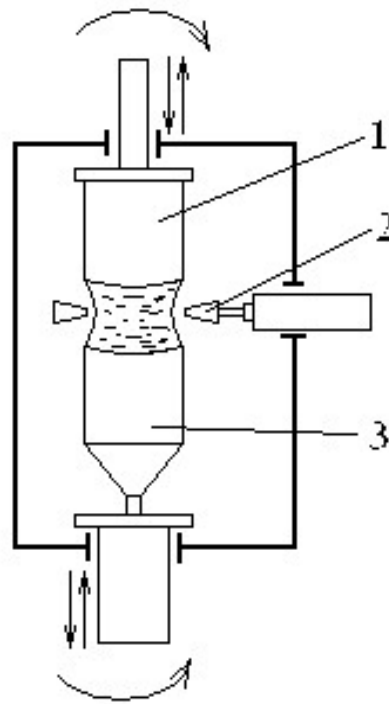
Для одержання монокристалів кремнію методом Чохральського розроблене й широко використовується високопродуктивне автоматизоване встаткування, що забезпечує відтворене одержання бездислокаційних монокристалів діаметром до 200- 300 мм. Зі збільшенням завантаження й діаметра кристалів вартість їхнього одержання зменшується. Однак у розплавах великої маси (60-120 кг) характер конвективних потоків ускладнюється, що створює додаткові труднощі для забезпечення необхідних властивостей матеріалу. Крім того, при більших масах розплаву зниження вартості стає незначним за рахунок високої вартості кварцового тигля й зменшення швидкості вирощування кристалів через труднощі відводу схованої теплоти кристалізації. У зв'язку із цим з метою подальшого підвищення продуктивності процесу й для зменшення об'єму розплаву, з якого виробляється вирощування кристалів, інтенсивний розвиток одержали установки напівбезперервного вирощування. У таких установках виробляється додаткове безперервне або періодичне завантаження кремнію в тигель без охолодження печі, наприклад шляхом підживлення розплаву рідкою фазою з іншого тигля, що, у свою чергу, також може періодично або безупинно підпитуватися твердою фазою. Таке вдосконалення методу Чохральського дозволяє знизити вартість вирощуваних криста-

лів на десятки відсотків. Крім того, при цьому можна проводити вирощування з розплавів невеликого й постійного об'єму. Це полегшує регулювання й оптимізацію конвективних потоків у розплаві й усуває сегрегаційні неоднорідності кристала, обумовлені зміною об'єму розплаву в процесі його росту.

Метод вертикальної бестигельної зонної плавки був запропонований в 1953 році для усунення недоліків, які виникають при методі Чохральського. Принцип вертикальної бестигельної зонної плавки полягає в наступному. На штоку вертикально закріплюють кремнієвий стрижень, на нижньому кінці якого за допомогою індукційного нагрівача створюють краплю розплаву. У цю краплю розплаву вводять затравочний кристал, розміщений на іншому штоку, після чого створюють зону розплаву. Розплав утримується силами поверхневого натягу й електромагнітним полем індуктора. Зона розплаву проводиться уздовж вихідного стрижня кремнію (рис. 2,3)[10]

Для одержання монокристалів n- або p-типа з необхідним питомим опором проводять відповідне легування вихідного полікристалічного кремнію або розплаву. У завантажує полікремний, що, вводять відповідні елементи (P, B, As, Sb й ін.) або їхні сплави із кремнієм, що підвищує точність легування.

В очищений кремній, призначений для готування напівпровідникових приладів, вводять одну або кілька домішок, що повідомляють їм потрібні електричні властивості, а також забезпечують потрібну зміну цих властивостей у процесі виготовлення приладів. Легований кремній, так само як і чистий, необхідно одержувати у вигляді монокристалів по можливості із правильною решіткою.



1 - вихідний кристал кремнію, 2 - індуктор, 3 - вирощуваний монокристал кремнію

Рисунок 2.3 - Схема процесу вирощування монокристалів кремнію індукційної бестигельної зонної плавки.

Додатковою вимогою при легуванні є забезпечення рівномірного макро- і мікро-розподілу домішок по довжині й перетину вирощуваних монокристалів. Це вимога досить істотно для того, щоб напівпровідникові прилади, приготовлені з нарізаних з того самого монокристалу пластинок германія або кремнію, мали однотипні електричні характеристики.

Найбільш універсальним і широко застосовуваним методом одержання легуваних монокристалів кремнію є вирощування монокристалів з розплаву, до якого додана потрібна домішка. Домішка може вводитися в розплав у вигляді окремих порцій твердої речовини або безупинно з газової фази. Перший спосіб зручний для малолетучих, а другий- для сильнолетучих домішок або летучих сполук домішок. Для ряду домішок, що мають більші коефіцієнти дифузії, можна використати легування вже вирощених монокристалів за рахунок дифузії домішок у твердій фазі.

При виборі домішок для легування крім їхнього впливу на електричні властивості германія або кремнію, доводиться враховувати величину коефіцієнта розподілу і її зміна при зміні умов вирощування. Останнє важливо для рівномірного розподілу домішок у монокристалі й для технології одержання приладів.

При виборі домішки для легування необхідно враховувати також її чистоту. Відношення концентрації легуючої домішки до забруднюючої у вирощуваному кристалі може збільшитися в порівнянні із цим відношенням у домішки, що додає для легування. Влучення в зростаючий кристал при легуванні дуже малих кількостей деяких домішок (наприклад, нікелю й міді в кількостях $10^{12} \dots 10^{13}$ атомів на 1 см^3) може істотно знизити в ньому час життя неосновних носіїв струму. Тому перед легуванням необхідно оцінити необхідну чистоту легуючого елемента з урахуванням особливостей застосовуваного методу легування й припустимого змісту в кристалі, що легується, сторонніх домішок. Звичайний зміст сторонніх домішок у легуючій домішці не повинне перевищувати $10^{-4} \dots 10^{-7}\%$. [11]

Для того, щоб зрозуміти механізм розподілу домішок необхідно зрозуміти як впливають домішки на електроопір.

Провідність, обумовлена домішками в напівпровіднику, виражається співвідношенням

$$\sigma = eN\mu, \quad (2.1)$$

де e - заряд електрона;

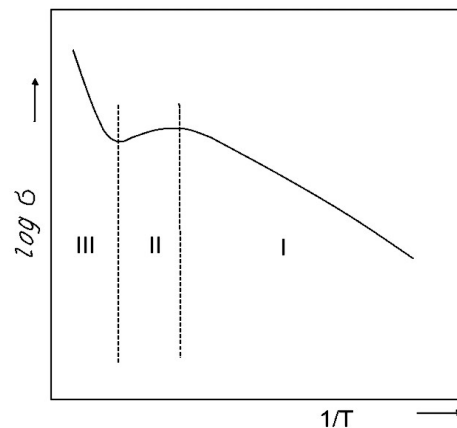
N - число іонізованих домішок в одиниці об'єму;

μ - дрейфова рухливість носіїв струму.

Для основних легуючих елементів у кремнії (В, Ga, Al, In, As, Р й Sb) при кімнатних температурах і концентраціях порядку $5 \cdot 10^{19}$ ат/см² і менш характерне розташування атомів домішки у вузлах решітки. Більшість із них іонізовано й вносить свій внесок у провідність. Отже, величина N у рівнянні (2.1) відповідає

числу атомів домішок у кремнії. При істотному зниженні температури відбувається відповідне зменшення провідності.

Загальний характер температурної залежності провідності показаний на мал. 2.4. Високий опір в області I обумовлене тим, що температура занадто низька для іонізації домішок. Область II відповідає звичайної домішкочувій провідності, що використовується при роботі транзисторів. Збільшення опору з температурою пов'язане зі зменшенням рухливості при зростанні температури. Область III відповідає власній провідності, тобто температура досить висока для здійснення переходів з валентної зони в зону провідності, і провідність обумовлена переважно термічно генерованими носіями, а не домішками. У цій області спостерігається експонентний характер залежності провідності від температури.



I — область домішкової провідності ($\sigma = n\mu_n N_n + p\mu_p N_p$)

II - перехідна область;

III - область власної провідності

Рис. 2.4 - Температурна залежність електропровідності (σ) кремнію.

Деякі домішки входять у решітку кремнію переважно у вигляді атомів впровадження, а не заміщення, і при кімнатній температурі можуть бути неіонізованими. Вони не вносять вклад у провідність кремнію доти, поки істотно не підвищиться температура. Однак вони можуть служити пастками для вже наявних носіїв, тим самим збільшуючи опір. Це може бути пояснене в такий спосіб. Розглянемо домішку n-типу, енергія іонізації якої занадто висока, щоб домішка акти-

увалася при кімнатній температурі. Зовнішні електрони залишаються в цьому випадку пов'язаними з атомом домішки. З іншого боку, будь-яка рухлива дірка, що переміщається в безпосередній близькості від атома, може бути «захоплена» зовнішніми електронами й, отже, більше не буде брати участь у провідності. Прикладом легуючої домішки, що веде себе в кремнії таким чином, може служити золото, що до того ж амфотерно, тобто може бути в кремнії як донором, так й акцептором. Отже, при введенні в матеріал n- або p-типа золото зменшує рухливість вільних носіїв (як дірок, так й електронів) і збільшує опір кремнію. При легуванні надлишком золота кремній здобуває p-тип провідності з опором приблизно $1050 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Крім того, відомо, що домішки, розподілені по об'єму кремнію й тим самим впливають на його опір, можуть у результаті нагрівання й охолодження виділятися уздовж дислокацій і поводитися після цього як нейтральні агрегати в решітці кремнію. Зневажаючи цими ефектами, можна вважати, що рівняння (2.1) правильно. При наявності в матеріалі одночасно домішок p- і n-типу провідність його буде визначатися надлишком однієї з домішок.[12]

Технологічні прийоми одержання монокристалів кремнію з рівномірним розподілом ЛЕ по довжині: програмування процесу кристалізації й підживлення розплаву.

Програмування процесу припускає цілеспрямований вплив на технологічні параметри процесу вирощування монокристалу таким чином, щоб виконувалася умова: $C_k = \text{const}$, де C - концентрація ЛЕ в розплаві.

У цей час цей метод вирівнювання ПЕО по довжині монокристалу залишається основним, дозволяє збільшити вихід готової продукції на 5... 7 %.

Підживлення полягає в тому, що в міру вирощування монокристалу, легуваного елементом з $k < 1$, у розплав вводиться досить чистий вихідний матеріал у такій кількості, щоб його надходження забезпечувало підтримку концентрації легуючого елемента на постійному рівні.

Технічна реалізація підживлення може бути різною. На рис. 2.6 представлені варіанти підживлення шляхом сплавки полікристалічного кремнієвого стрижня:

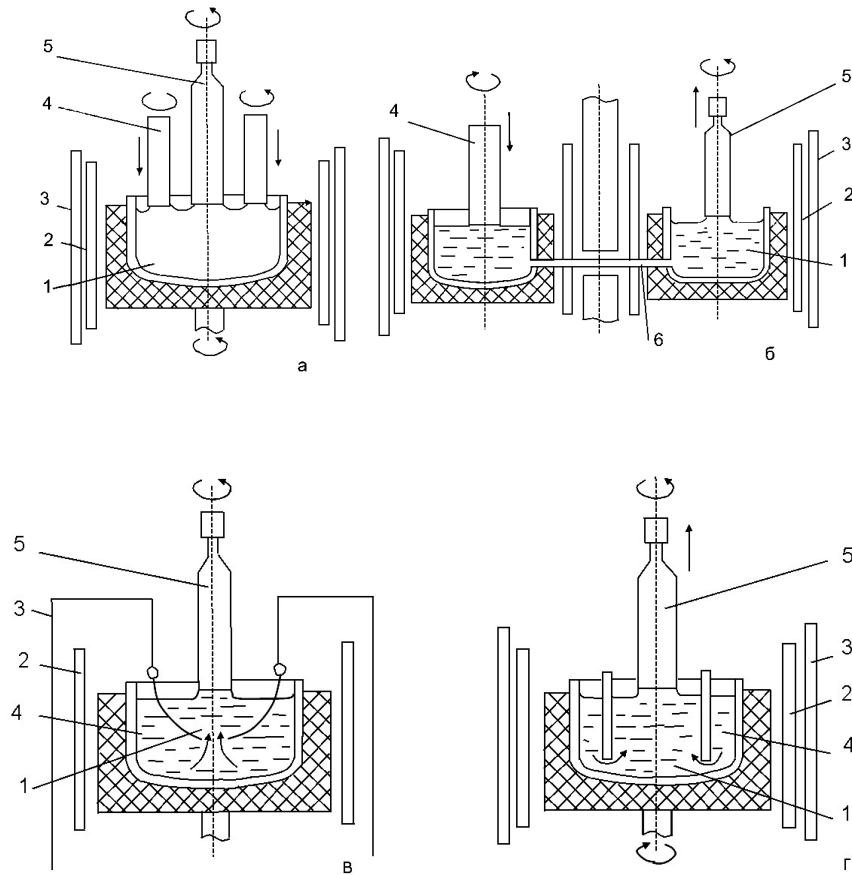
сплавка в одному тиглі одночасно двох стрижнів з вирощуванням монокристалу (рис. 2.6, а) і сплавка в окремому тиглі, з'єднаному каналом із другим тиглем, з якого здійснюють вирощування монокристала (рис. 2.6, б). Ці методи досить складні насамперед у зв'язку із труднощами одержання симетричного теплового поля. На практиці частіше використовують метод плаваючого або подвійного тигля (мал. 2.6, в). При цьому об'єм, з якого вирощують монокристал (робітник), повідомляється з основним об'ємом, з якого через отвір у донною або бічної частини надходить розплав. Якщо в робочому тиглі концентрація легуючого елемента дорівнює C_0/k , а в зовнішньому C_0 , то можна виростити монокристал із однорідним розподілом легуючого елемента C_0 , поки дно робочого тигля не торкнеться дна зовнішнього.

Жорсткозакріплений внутрішній тигель (рис. 2.6, г) не знайшов широкого практичного застосування у зв'язку з виникаючою деформацією внутрішньої кварцової склянки під час процесу й паразитною кристалізацією від його стінок, що знижує вдвічі швидкість вирощування в порівнянні з ординарним методом Чохральського.

Тепер можемо поговорити про введення лігатури в розплав

У цьому методі в розплав або шихту вводиться заздалегідь приготовлене навішення чистої домішки або її лігатури.

Навішення домішки або лігатури поміщають у тигель разом з підлягаючому розплавлюванню кремнієм. У деяких випадках для зменшення зникнення домішки при плавленні домішка можна вводити в розплав після розплавлювання матеріалу. Іноді домішку наносять на запал, тоді вона розчиняється в розплаві при опусканні запалу в розплав. Витягування кристала починається після деякої витримки, необхідної для вирівнювання концентрації домішки в розплаві.



1 — робочий розплав; 2 — нагрівач; 3 — екран;

4 — кристал або розплав, що живиться;

5 — вирощуваний монокристал; 6 — сполучна трубка.

Рисунок 2.5 - Вирощування монокристалів з підживленням твердим стрижнем (а, б), розплавом через отвір від зовнішнього тигля (в, г).[10]

Для одержання потрібної концентрації домішки в початковій частині вирощуваного монокристалу концентрація домішки в розплаві повинна бути взята в k раз більшої (де k — величина коефіцієнта розподілу домішки). Концентрація домішки в розплаві може бути значно більше (наприклад, для марганцю в германії в 10^6 разів) необхідної концентрації домішки у твердій фазі. Тому зі зменшенням величини коефіцієнта розподілу домішки зростають вимоги до її чистоти. Наявність у домішці елементів зі значно більшими коефіцієнтами розподілу може привести до того, що ці елементи ввійдуть у зростаючий кристал у порівнянних концентраціях з основною легуючою домішкою. При подальшому витягуванні кон-

центрація домішки в розплаві, а відповідно й у твердій фазі, що кристалізується, при коефіцієнті розподілу $k < 1$ буде зростати.

При підрахунку кількості домішок, що вводять, необхідно враховувати можливість зникнення частини їх у процесі введення й плавки. Для зменшення випару домішок вирощування легованих монокристалів проводять звичайно в захисній атмосфері.

При описаному способі легування електричний опір злитка, а також й інші його властивості, пов'язані з наявністю домішок, сильно змінюються по довжині злитка (до 10 і більше раз). Злитки з рівномірною середньою концентрацією домішки по довжині можуть бути отримані декількома способами.

Один зі способів заснований на використанні випару легуючої домішки з розплаву під час вирощування монокристалу. При відповідному підборі швидкості вирощування можна не допустити збільшення концентрації домішки в розплаві, викликуваного відтискуванням домішки зростаючим кристалом. При цьому зміни концентрації домішки в зростаючому кристалі не відбудеться.

Концентрація домішки у твердій фазі на відстані від початку витягування, що відповідає витягнутому кристалу вагою W :

$$C = kC_0 \left(1 - \frac{W}{W_0}\right)k + AER - 1 \quad (2.2)$$

A - площа з якої йде випар;

$$E = \beta M_p (2\pi MPT)^{-1/2} e^{(\Delta H - \Delta G^0)/RT}$$

M_p - молекулярна вага розчинника;

M - молекулярна вага домішки;

W_0 - загальна вага розплаву й кристала;

W - вага витягнутого кристала;

C - вихідна концентрація домішки в розплаві;

З формули (2.2), що виражає зміну концентрації домішки у кристалі, що, при випарі її з розплаву в процесі плавки у вакуумі, з цього видно, що умовою одержання злитка з рівномірною концентрацією домішки по довжині, рівної k_0 , є рівність

$$k + AER - 1 = 0 \quad (2.3)$$

Звідси рівномірний розподіл домішки по довжині кристала виходить при швидкості витягування R , вираженої в грамах у секунду,

$$R = \frac{1 - k}{AE} \quad (2.4)$$

На практиці тривалість витягування підбирають експериментально на кожній установці й для кожної домішки.

Інший спосіб вирощування злитків з однаковою середньою концентрацією домішки по довжині зразка заснований на використанні залежності величини ефективного коефіцієнта розподілу домішки від швидкості витягування й швидкості обертання кристала, що витягає. Ефективний коефіцієнт розподілу ($k < 1$) збільшується зі збільшенням швидкості витягування. Тому, зменшуючи швидкість витягування по заданій програмі, можна компенсувати збільшення змісту домішки в розплаві, (викликуване відтискуванням домішки зростаючим кристалом). Оцінити необхідна зміна швидкості витягування можна в такий спосіб. При постійній концентрації домішки у твердій фазі, зневажаючи невеликою кількістю домішки у фронті кристалізації, можна написати

$$C_{\text{ж}}(1 - g) + C_{\text{ТВ}}g = C_0 \quad (2.5)$$

де C - середня концентрація домішки;

$C_{\text{ТВ}}$ - концентрація домішки у твердій фазі;

$C_{\text{ж}}$ - концентрація домішки в розплаві;

g — частина, що закристалізувалася, розплав.

При зниженні швидкості до нуля, чому відповідає максимальна величина g_0 , рівняння (2.5) приймає вид

$$C_{ж_0} (1 - g_0) + C_{мс} g_0 = C_0 \quad (2.6)$$

Необхідна зміна швидкості дорівнює

$$e^{-\Delta} = \frac{1 - g_0}{1 - g}$$

Де $\Delta = \frac{v\delta}{D}$

Програмна зміна швидкості витягування може здійснюватися вручну або спеціальним механізмом. Недоліком цього способу одержання рівномірного розподілу домішки по довжині монокристалу є розходження в умовах кристалізації по довжині злитка, тому що зміна швидкості витягування при однаковому діаметрі злитка доводиться компенсувати зміною температури розплаву. [11]

2.2 Контроль якості готової продукції

2.2.1 Визначення типу електропровідності.

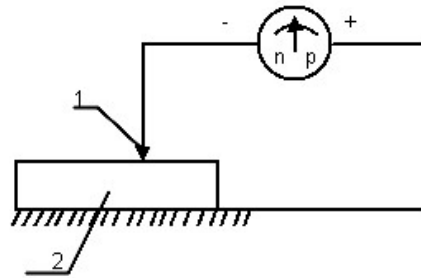
Призначено для визначення типу електропровідності легованих монокристалічних злитків кремнію.

Визначення типу електропровідності монокристалічних злитків кремнію може проводитися методом термозонду (термоелектрорушійної сили).

Метод полягає у визначенні полярності термоерс, що виникає між нагрітою й більше холодною областями напівпровідника, за допомогою чутливого нуля-індикатора.

Градiєнт температури створюється локальним нагріванням зразка в результаті притиску нагрітого зонда.

Принципова схема для визначення типу електропровідності методом гарячого зонда:



1 — зонд; 2 — зразок; 3 — металева пластина; 4 — нуль-індикатор.

Визначення типу електропровідності проводять при температурі $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

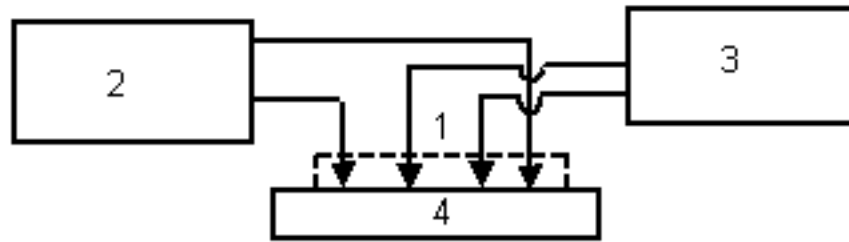
Притискаючи нагрітий зонд до поверхні зразка, включеного у вимірювальну схему, добиваються відхилення стрілки нуль-індикатора.

По відхиленню стрілки нуль-індикатора визначають тип електропровідності. Відхилення стрілки нуль-індикатора повинне перевищувати повну шкалу приладу на 30 %. Для виконання зазначеної вимоги допускається збільшення різниці температур між зондом і злитком.

2.2.2 Вимір питомого електричного опору.

Проводять чотирьохзондовим методом, що призначений для виміру питомого електричного опору на торцевій поверхні монокристалічних злитків кремнію. Метод заснований на розрахунку питомого електричного опору по вимірі різниці потенціалів у двох крапках, розташованих на плоскій поверхні злитка, при пропущенні через два крапкових контакти, розташованих на тій же поверхні, електричного струму певної величини.

Блок-схема установки для виміру питомого електричного опору наведена на рис 2. Опір ізоляції монтажу й всіх настановних пристосувань не повинне бути нижче необхідного вхідного опору вимірювального пристрою.



1 — чотирьохзондова вимірювальна голівка; 2 — джерело постійного струму змінюваної полярності; 3 — пристрій для виміру напруги; 4 — злиток.

Рисунок 2.6 Блок-схема установки для виміру питомого електричного опору

2.2.3 Визначення щільності дислокацій у монокристалічних злитках кремнію.

Призначено для визначення щільності дислокацій у монокристалічних злитках кремнію електронного й дірочного типів електропровідності з питомим електричним опором більше 0,005 Ом·см для орієнтації (100) і (013), з питомим електричним опором більше 0,0008 Ом·см для орієнтації (111).

Кількість дислокацій є характеристикою досконалості кристала. Методика виявлення дислокацій заснована на розходженні у швидкості травлення областей злитка з дислокаціями й без них. У місці перетинання дислокацій і досліджуваної поверхні швидкість травлення злитка вище, внаслідок чого дислокації виявляються у вигляді ямки травлення. Визначення щільності дислокацій проводять на поверхні злитків, підданих виборчому хімічному травленню після вирощування або механічної обробки.

Контроль щільності дислокацій здійснюється на поверхні торців монокристалічних злитків або ж на прилягаючим до них пластинах.

Для виявлення дислокацій на торцях монокристалічних злитків або на прилягаючим до них пластинах використовують селективний травитель, сполука якого, залежно від вихідної концентрації фтористоводної кислоти. Підрахунок щільності дислокацій проводять за допомогою металографічного мікроскопа.

2.2.4 Вимір кута відхилення площини торцевого зрізу монокристалічного злитка кремнію від заданої кристалографічної площини й ідентифікація кристалографічної орієнтації площини торцевого зрізу злитка із заданою кристалографічною площиною рентгенівським дифрактометричним методом.

Методика призначена для виміру кута відхилення площини торцевого зрізу монокристалічного злитка кремнію від заданої кристалографічної площини й ідентифікації кристалографічної орієнтації площини торцевого зрізу із заданою кристалографічною площиною ($A \text{ к } I$) на пластині відрізаної паралельно площини торцевого зрізу.

Методика поширення на злитки циліндричної й довільної форми діаметром (або лінійними розмірами) площини торцевого зрізу більше 20 мм.

Методика застосовна в інтервалі кутів відхилення площини торцевого зрізу від заданої кристалографічної площини не більше 5 градусів для орієнтації (111) і (100) і не більше 3 градусів для орієнтації (013). Метод заснований на використанні явища дифракції рентгенівського характеристичного випромінювання в монокристалічному зразку.

Для цих вимірів використовують рентгенівські установки типів УРС-50ІМ; ДРОН-2; ДРОН-3М, установки на їхній основі й інші засоби вимірів, що не уступають перерахованим по технічних і метрологічних характеристиках, а також атестовані НСИ з абсолютною погрішністю виміру орієнтації на стандартних зразках не більше ± 8 кутових хвилин.

Вимір кута відхилення й ідентифікація кристалографічної орієнтації злитка

Методика призначена для виміру кута відхилення площини торцевого зрізу монокристалічного злитка кремнію циліндричної форми від заданої кристалографічної площини й ідентифікації кристалографічної орієнтації площини торцевого зрізу злитка із заданою кристалографічною площиною ($h \text{ до } I$).

Методика поширюється на злитки, що мають форму циліндра, з діаметром підстав від 11,5 до 100 мм і довжиною від 50 мм до 400 мм. При цьому приймають, що геометрична вісь злитка паралельна утворюючого циліндру.

Методика застосовна в інтервалі кутів відхилення площини торцевого зрізу від заданої кристалографічної площини $\pm 5^\circ\text{C}$ для кристалографічної орієнтації (111) і (100) і $\pm 3^\circ$ для кристалографічної орієнтації (013). Метод заснований на спільному використанні явища дифракції рентгенівського характеристичного випромінювання в монокристалічному зразку, що має місце при виконанні умови (1), і механічних вимірів складових x_x і x_y кута відхилення $\%$ площини торцевого зрізу злитка від гіпотетичної площини, нормальної до геометричної осі злитка.

Визначення кута відхилення площини торцевого зрізу від заданої кристалографічної площини злитків монокристалічного кремнію оптичним методом. Методика призначена для визначення кута відхилення площини торцевого зрізу від заданої кристалографічної площини.

Відбитий від торця злитка прямолінійний пучок світла утворить на екрані світлову фігуру, по місцю розташування якої можна визначити кут відхилення площини зрізу від заданої кристалографічної площини. Використовується установка ЖК78, призначена для орієнтування оптичним методом монокристалічних злитків.

2.2.5 Вимір концентрації атомів оптично активного кисню в злитках монокристалічного кремнію.

Дійсна методика призначена для виміру концентрації оптично активного кисню (N) у злитках монокристалічного кремнію, вирощених методами Чохральського або бестигельної зонної плавки. Підмети виміру N злитки допускається піддавати термообробці при температурі не вище 750°C и тривалості не більше 3 год.

Виміри можуть бути проведені більше продуктивним абсолютними або більше точним диференціальними оптичними методами.

Присутність оптично активних атомів кисню в кремнії приводить до появи смуги поглинання в області довжин хвиль поблизу $\lambda \sim 9,1$ мкм (хвильового числа $\nu = 1105 \text{ cm}^{-1}$). У цій області довжин хвиль є й смуга поглинання кристалічною ре-

шіткою кремнію з коефіцієнтом поглинання в максимумі $K_{\text{макс.р}} = 0,92 \text{ см}^{-1}$. Поглинання в цій області спектра може бути викликано й вільними носіями заряду.

Концентрація оптично активного кисню N пропорційна його коефіцієнту поглинання в максимумі кисневої смуги $K_{\text{макс.р}}$. Значення $K_{\text{макс.р}}$ визначають із оптичних вимірів, проведених абсолютним або диференціальним методами.

Диференціальний метод виключає вплив поглинання кристалічними решітками кремнію й вільними носіями заряду при вимірі N . Він заснований на вимірі кривій щодо пропущення шляхом порівняння спектрів пропущення вимірюваного зразка й зразка порівняння, що містяться у два канали двопроменевого спектрофотометра.

Для ці дослідження використаємо спектрофотометр типів «Specord-75 IR», «Perkin—Elmer-983», «ИКС-29» або будь-який двопроменевий спектрофотометр який забезпечує проведення вимірів з оптичною шириною щілини не більше 5 см^{-1} і з абсолютною погрішністю виміру коефіцієнта пропущення ΔT не більше 0,012 при стандартних вимірах.

2.2.6 Вимір часу життя нерівновагих носіїв заряду (н. н. з.).

У злитках монокристалічного кремнію проводять методом модуляції провідності в крапковому контакті.

Методика призначена для виміру часу життя нерівновагих носіїв заряду в монокристалічному кремнії з питомим електричним опором $5 \cdot 10^{-1} \dots 5 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ у діапазонах: більше 2,8 мкс для кремнію р - типу провідності; більше 7,7 мкс для кремнію тип-п-типу провідності й включає індикаторний спосіб виміру часу життя нерівновагих носіїв заряду, що мають час життя не менш 2 мкс.

Сутність методу: вимірюваний зразок включають в електричний ланцюг. Одним з токопідводів служить омичний контакт великої площі, іншої - здійснюють притиском крапкового металевого зонда до поверхні напівпровідника. Крапковий контакт є емітером, через який у прямому напрямку пропускають два зрушених у часі імпульсу струму. Амплітуди цих імпульсів однакові й постійні (ре-

жим генератора струму). Спадання напруги на зразку, обумовлене проходженням цих імпульсів, спостерігають на екрані осцилографа.

У момент проходження першого (інжектуючого) імпульсу в зразок уводять нерівновагі носії заряду, що модулюють (збільшують) провідність зразка.

По закінченні імпульсу, який інжектують, число нерівновагих носіїв заряду зменшується в результаті рекомбінації, тому опір контакту починає повертатися до вихідної величини, збільшуючись згодом. Напруга на зразку в момент початку другого (вимірювального) імпульсу визначається концентрацією нерівновагих носіїв заряду, що збереглися в зразку.

У цих умовах спадання напруги на зразку на початку вимірювального імпульсу U_2 буде функцією часу затримки між імпульсами t . Різниця амплітуд першого й другого імпульсів $U_1 - U_2$ змінюється при зміні часу затримки t за законом:

$$U_1 - U_2 = \cos t \cdot e^{-\frac{1}{t}} \quad (2.7)$$

де t - час життя нерівновагих (неосновних) носіїв заряду.

2.2.7 Вимір концентрації атомів оптично активного вуглецю в злитках монокристалічного кремнію.

Концентрацію оптично активного вуглецю N у злитках монокристалічного кремнію електронного або дірочного типів електропровідності диференціальним оптичним методом. Допускається термообробка при температурах, що не перевищують 750°C у перебіг часу не більше 3 год.

Діапазон концентрацій оптично активного вуглецю, що підлягають виміру по цьому методі від $N_{\min} = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ (N_{\min} — гранична чутливість методу, обумовлена як концентрація N , вимір якої проводиться з відносною погрішністю, що не перевищує 50 %, з довірчою ймовірністю $P = 0,95$) аж до межі розчинності атомарного вуглецю в кремнії, рівного $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Концентрацію оптично активного вуглецю вимірюють на зразках з питомим електричним опором ρ більше 30 Ом·см для кремнію р-типа електропровідності й ρ більше 5 Ом·см для кремнію тип-n-типу електропровідності.

Присутність оптично активних атомів вуглецю в кремнії приводить до появи смуги поглинання з максимумом при значенні хвильового числа $\nu_2 = 607 \text{ см}^{-1}$. У цій же області спектра в кремнії, крім вуглецевої смуги, спостерігається смуга поглинання кристалічної решітки з коефіцієнтом поглинання в максимумі $K_n = 8 \text{ см}^{-1}$.

У зв'язку із цим оптичні виміри проводять диференціальним методом, що дозволяє автоматично виключити вплив поглинання кристалічної решітки. У канал зразка двопроменевого інфрачервоного спектрофотометра поміщають досліджуваний зразок, а в канал порівняння - зразок порівняння.

2.2.8 Контроль наявності свірлевих дефектів у бездислокаційних злитках монокристалічного кремнію

Методика призначена для виявлення й контролю наявності свірлевих дефектів у бездислокаційних злитках монокристалічного кремнію електронного й дірочного типів електропровідності з питомим електричним опором більше 0,3 Ом·см із орієнтацією (111), (100), (013). Методика застосовна для злитків у кремнії із щільністю мікроефектів від $1 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Методика виявлення свірлевих дефектів (свірлевої картини) заснована на розходженні швидкості травлення областей монокристалічного злитка, що містить мікроефекти, у порівнянні із кристалографічно зробленими областями. У місцях розташування мікроефектів швидкість травлення змінюється, завдяки чому область мікроефекту виявляється у вигляді плоскодонної ямки, геометрія якої визначається орієнтацією досліджуваної площини й типом мікро дефекту.

Контроль наявності свірлевих дефектів (свірлевої картини) проводять шляхом візуального перегляду контрольованої поверхні й підрахунку числа мікроефектів у поле зору металографічного мікроскопа ММР-4.

ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Виконаний аналіз літературних джерел показує, що визначення домішок по довжині монокристалу є функцією коефіцієнта розподілу домішки. Цей ефект не забезпечує однорідний розподіл домішки по довжині кристала. Для забезпечення однорідності розподілу домішки доцільно використати процес порціонного легування, що враховує неоднорідність розподілу викликане сегрегацією домішки при кристалізації. На підставі цього завданням дослідження було:

- виконати аналіз розподілу домішки з урахуванням коефіцієнта розподілу;
- провести дослідження парціальної подачі домішки в процесі вирощування монокристалів кремнію;
- запропонувати метод подачі легованої домішки.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Легування при виробництві монокристалів кремнію

У процесі бестигельної зонної плавки із кремнію видаляються практично всі домішки, крім бору, ефективний коефіцієнт розподілу якого в кремнії наближається до одиниці, а пружність парів бору при температурі розплавленого кремнію вкрай низька й, як наслідок, видалення бору за рахунок випару незначно.

Бор можна видаляти із кремнію шляхом плавки в атмосфері, що містить пари води. При цьому утворюються летучі нижчі окисли бору. Однак, одночасно виникає небезпека окислювання кремнію парами води. Тому цей метод не знайшов практичного застосування. Успіхи в області зменшення змісту бору в кремнії були досягнуті шляхом розробки й впровадження цілого ряду методів очищення вихідних хлорсиланів (силанів).

З інших домішок, що є присутніми і важко видаляються з кремнію у процесі бестигельної зонної плавки, є фосфор, рівноважний коефіцієнт розподілу якого дорівнює 0,35, а ефективний коефіцієнт - 0,5.

Бор і фосфор надають кремнію протилежний тип електропровідності. Залежно від співвідношення цих домішок монокристалів кремнію буде мати n-тип електропровідності (при перевазі фосфору) або p-тип електропровідності (при перевазі бору). Відповідно вважають, що або фосфор є основною легуючою домішкою, а бор - що компенсує (не основний), або бор - основний, а фосфор - що компенсує. Величина відношення, що компенсує до основної легуючої домішки, зветься «ступінь компенсації» й є важливою характеристикою кремнію.

Бор і фосфор є основними електрично активними домішками в кремнії й на практиці співвідношення концентрацій цих домішок використовують для одержання монокристалів з необхідним питомим електричним опором і типом електропровідності.

У процесі бестигельної зонної плавки очищення відбувається тільки від фосфору за рахунок процесу сегрегації й випари із зони розплаву. Отже, регулюючи зміст фосфору в процесі очищення, можна досягти необхідних значень питомого електричного опору й типу електропровідності.

Оцінімо кількісно процес очищення вихідного полікристалічного кремнію. При цьому ще раз відзначимо, що основним завданням процесу очищення є видалення з вихідного полікристалічного кремнію максимальної кількості домішок, а ступінь очищення залежить від вимог, пропонованих виготовлювачами приладів до монокристалу.

Технологічно можливі два варіанти одержання монокристалів з необхідною кількістю залишкових домішок:

- очищення кристалів кремнію до одержання необхідних значень питомого електричного опору шляхом здійснення одного або декількох проходів зони розплаву;

- глибоке очищення кристалів кремнію й наступне їхнє легування заданою домішкою з метою одержання необхідних значень питомого електричного опору.

Більш перспективним, з погляду одержання високоякісних монокристалів, є другий варіант. Однак, цей варіант пов'язаний з великими витратами, що в ряді випадків є визначальним. Оптимальним рішенням цього завдання є регулювання ступеня очищення матеріалу, виходячи з вимог виготовлювачів приладів до якості монокристалів і межі за собівартістю (протилежні завдання).

Теоретично сегрегація легуючого елемента при вирощуванні монокристалів кремнію з розплаву є передумовою одержання їх з нерівномірним розподілом цього елемента по об'єму. Однак практично, використовуючи ряд технологічних прийомів, вдається виростити монокристали з досить однорідним розподілом легуючого елемента по об'єму.

Розглянемо насамперед вплив різних факторів на розподіл легуючого елемента по об'єму монокристалу. Ці фактори можна умовно розділити на дві групи. До першої (фундаментальної) відносять причини, пов'язані з фізико-хімічними особливостями процесу спрямованої кристалізації, до другого (технологічної)

групі відносять технологічні (контрольовані) параметри процесу вирощування, впливаючи на які керують у певних межах розподілом легуючого елемента, а також всі причини, пов'язані з порушенням стабільності умов росту монокристалу, що викликані недосконалістю апаратури, методу, що застосовують й т.д. Найважливішим фактором, що відноситься до числа фундаментальних, є розходження розчинності легуючого елемента в твердій і рідкій фазах, у реальних умовах кристалізації обумовлене ефективним коефіцієнтом розподілу. Його обчислюють по формулі Бартона- Прима- Сліхтера:

$$k = k_0 / [k_0 + (1 - k_0) \exp(-v\delta / D_{ж})] \quad (3.1)$$

де k_0 - рівноважний коефіцієнт розподілу;
 v - лінійна швидкість кристалізації, см/с;
 δ - товщина дифузійного шару, см;
 $D_{ж}$ - коефіцієнт дифузії легуючого елемента в розплаві, см²/с.

Слід зазначити, що не всі допущення, прийняті при виводі справедливі на практиці. Вираження дає наближену, більше якісну характеристику для визначення величини k . Вхідну в нього товщину дифузійного шару можна визначити з емпіричного рівняння:

$$\delta = 1,6 D_{ж}^{1,3} v^{1,6} \omega^{-1,2} \quad (3.2)$$

де ω - частота обертання кристала, с⁻¹;
 V - кінематична в'язкість розплаву, см²/с.

Величина ефективного коефіцієнта значною мірою визначається характером потоків у розплаві. Тому придушення або зменшення конвективних потоків механічним шляхом, зміною гравітаційних або магнітних полів впливає на цей коефіцієнт.

По цій же причині вносять свій внесок у зміну величини ефективного коефіцієнта елемента швидкість обертання тигля ω й електричне поле, що впливає на розплав. На зміну концентрації легуючого елемента в розплаві істотно впливає й тиск газу в області над розплавом.

Для оцінки зміни концентрації легуючого елемента в рідкій фазі в результаті випару використовується вираження:

$$k_u = \alpha F / (vs) \quad (3.3)$$

де α - коефіцієнт випару, см/с;

F - поверхня розплаву, яка кристалізується, що контактує з газовою фазою, див²;

s - площа поперечного переріза кристала, см²;

v - швидкість вирощування монокристалу, см/с.

Необхідно відзначити, що технологічні й фундаментальні причини нерівномірного розподілу легуючого елемента при вирощуванні кристала взаємозалежні. Якщо наявність дифузійного шару поблизу фронту кристалізації й випар легуючого елемента відносяться до числа фундаментальних, то їхня абсолютна величина залежить і визначається, як видно з виражень, головним чином технологічними параметрами процесу.

У зв'язку з тим що величина ефективного коефіцієнта розподілу, не збігається з такою на практиці, велике значення для розрахунку необхідної кількості лігатури здобувають експериментальні методи визначення k .

Ефективний коефіцієнт розподілу в будь-який момент часу може бути визначений з вираження:

$$k = C_T / (C_{ж} - \omega t_1 / V) \quad (3.4)$$

де C_T , і $C_{ж}$ - концентрація легуючого елемента (ЛЕ) у кристалі й в об'єму розплаву в момент закінчення розплавлювання вихідного завантаження, ат/см³;

t_1 - час, що пройшов з моменту розплавлювання вихідного завантаження, с;

V - вихідний об'єм розплаву, см³;

w - швидкість випару ЛЕ з розплаву, ат/с.

Для визначення вихідної концентрації ЛЕ в розплаві, ефективного коефіцієнта розподілу ЛЕ, швидкості випару ЛЕ скористаємося наступною методикою.

Проводять послідовне вирощування з одного розплаву трьох монокристалів в ідентичних умовах; після вирощування першого й після вирощування другого монокристалів у розплав вводять відомі кількості ЛЕ, вимірюють час між закінченням вирощування рівних по висоті перерізів першого, другого й третього монокристалів; вимірюють питому концентрацію ЛЕ в аналогічних перетинах цих монокристалів. Приймають наступні допущення:

1. Величина об'єму розплаву для кожного з моментів часу - величина постійна. Для дотримання цього допущення маса перших двох монокристалів повинна бути на два порядки менше вихідної маси розплаву.

2. Величина ефективного коефіцієнта розподілу ЛЕ однакова для всіх трьох моментів часу. Це допущення правомірно при забезпеченні ідентичності всіх параметрів процесу вирощування монокристалів: теплових умов, морфологічних особливостей, складу й тиску середовища вирощування, швидкостей вирощування й обертання кристала, тигля й т.д.

3. Швидкість випару ЛЕ для всіх трьох моментів часу - величина постійна.

При виконанні зазначених допущень і з обліком того, що для моменту часу t концентрація ЛЕ в розплаві зменшується за рахунок випару до $C = C_{\text{ж}} - wt/V$, неважко скласти систему із трьох рівнянь із трьома невідомими для розрахунку ефективного коефіцієнта розподілу легуючого елемента в три різних моменти часу.

Тоді

$$k = \frac{[(C_3 - C_1)t - (C_2 - C_1)(t_2 + t_1)]V}{\Delta C_2 t_2 - \Delta C_1 t_1} \quad (3.5)$$

де C_1, C_2, C_3 - концентрацій ЛЕ в аналогічних поперечних перерізах послідовно вирощених першого, другого й третього кристалів відповідно, ат/см³;

$\Delta C_1, \Delta C_2$ - кількість ЛЕ, що вводять у розплав після вирощування першого й другого кристалів відповідно, ат;

t_1, t_2 - інтервали часу між закінченням вирощування аналогічних поперечних перерізів першого й другого, другого й

третього кристалів відповідно, с.

Оскільки інтервали часу t_1 й t_2 включають час безпосередньо між процесами вирощування аналогічних перерізів монокристалів, то враховуються втрати ЛЕ, що завантажує в розплав між процесами вирощування монокристалів. При цьому, відсутня необхідність точного визначення концентрації ЛЕ в розплаві.

Описана методика дозволяє прямим експериментом визначати величину ефективного коефіцієнта розподілу для будь-якого ЛЕ, при цьому враховується вплив всіх параметрів, що характеризують процес. Методика універсальна й застосовна як для більших ($\partial o > 0,1$), так і для малих ($\partial o < 0,1$) значень ефективного коефіцієнта розподілу. Для ЛЕ, що має вкрай незначний коефіцієнт випару при заданих умовах вирощування, можна прийняти допущення, що випар дорівнює нулю. Склавши в цьому випадку два рівняння й вирішивши їх, отримаємо

$$k = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{\Delta C_1} \quad (3.6)$$

На практиці ступінь летючості ЛЕ значною мірою залежить від конкретних параметрів ведення процесу. Тому найбільш надійні результати будуть отримані при використанні формули (3.6).

Склавши рівняння, можна також визначити швидкість випару ЛЕ: $\omega = [k\Delta C_i - (C_{i+1} - C_i)V]/C_i t_i$, де C_i, C_{i+1} - концентрація ЛЕ в аналогічних поперечних перерізах i -го й $(i + 1)$ -го кристалів відповідно, ат/см³; t_i - час між закінченням процесу вирощування i -го й $(i + 1)$ -го кристалів в аналогічних поперечних перерізах відповідно, с; ΔC_i - кількість ЛЕ, що вводить у розплав між вирощуванням i -го й $(i + 1)$ -го кристалів, ат/см³.

Величину коефіцієнта випару ЛЕ легко визначити з виразу:

$$\alpha = [k\Delta C_i - (C_{i+1} - C_i)V]/(C_i t_i F) \quad (3.7)$$

де F - площа вільної поверхні розплаву, см^2 .

Описана методика неодноразово перевірялася авторами при вирощуванні легованих фосфором монокристалів на промислових установках.[10]

Розглянемо розподіл домішок, отримані при одержанні монокристалів кременію методом Чохральського.

При витягуванні може бути різний ступінь перемішування розплаву. Граничними випадками буде випадок повного перемішування розплаву, коли розподіл домішки в повному обсязі розплаву рівномірно, і випадок перемішування розплаву тільки за рахунок дифузії, коли розподіл домішки в об'ємі розплаву найбільше нерівномірно.

Розглянемо спочатку розподіл домішки у фазі, що кристалізується, одержуване при рівномірному розподілі домішки в розплаві. Припустимо, що дифузійною домішки у твердій фазі можна зневажити, а коефіцієнт розподілу, швидкість й умови витягування залишаються постійними.

Нехай після витягування частини матеріалу, що має обсяг V , у розплаві залишиться кількість домішки, рівна N_p тобто концентрація домішки в розплаві буде дорівнює

$$C_{\text{жс}} = \frac{N_p}{V_0 - V} \quad (3.8)$$

де V_0 - початковий об'єм розплаву.

При кристалізації об'єму d розплаву разом з ним закристалізується кількість домішки dN_p , рівне

$$dN_p = -kC_{\text{жс}} dV \quad (3.9)$$

Підставляючи вираз (3.9) в (3.8), отримуємо диференціальне рівняння

$$\frac{dN_p}{dV} = -k \frac{N_p}{V_0 - V} \quad (3.10)$$

або після перетворення

$$\frac{dN_p}{N_p} = -k \frac{dV}{V_0 - V} \quad (3.11)$$

Затвердінню об'єму V відповідає зміна вмісту домішки в розплаві від N_0 (де M) — вихідний зміст домішки) до N , тобто можна написати рівняння

$$\int_{N_0}^N \frac{dN_p}{N_p} = -k \int_0^V \frac{dV}{V_0 - V} \quad (3.12)$$

при рішенні якого одержуємо

$$N_p = N_0 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^k \quad (3.13)$$

Тому що $C_{ms} = \frac{dN_p}{dV}$, то після перетворення отримуємо вираз для визначення концентрації домішки у кристалі

$$C_{ms} = kC_0 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{k-1} \quad (3.14)$$

Заміняючи V й V_0 відповідно на загальну вагу матеріалу ω_0 й вага витягнутого кристала ω , отримуємо вираз іншого виду

$$C_{me} = kC_0 \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right)^{k-1} \quad (3.15)$$

Для спрямованої кристалізації зручно записати його у вигляді

$$C_{me} = kC_0 (1 - g)^{k-1} \quad (3.16)$$

де g — частка розплаву, що закристалізувався.

Розподіл домішок у кристалі, розраховане по цій формулі для різних значень коефіцієнта розподілу, показано на мал. 3.1 суцільними лініями.

Розглянемо тепер розподіл домішок у кристалі при відсутності перемішування розплаву. У цьому випадку відвід домішок від фронту кристалізації здійснюється тільки за рахунок дифузії. Тому що коефіцієнт дифузії домішок у рідкій фазі відносно малий (порядку 10^{-4} — 10^{-6} $см^2/сек$), то при звичайно застосовуваних швидкостях витягування (порядку декількох міліметрів у хвилину) домішка, що відтискує з фази, що кристалізується, у розплав, при $k < 1$ не буде встигати дифундувати від фронту кристалізації, і поблизу фронту кристалізації буде вузька область (довжиною порядку сотих або десятих часток сантиметра), збагачена домішкою. За кордоном цієї області розплав буде мати вихідну концентрацію домішки. У такий спосіб на відміну від випадку повного перемішування, зміни концентрації домішки у фазі, що кристалізується, у цьому випадку буде обумовлено зміною концентрації домішки не у всьому обсязі, що залишається, розплаву, а лише в області, що безпосередньо прилягає до фронту кристалізації.[11]

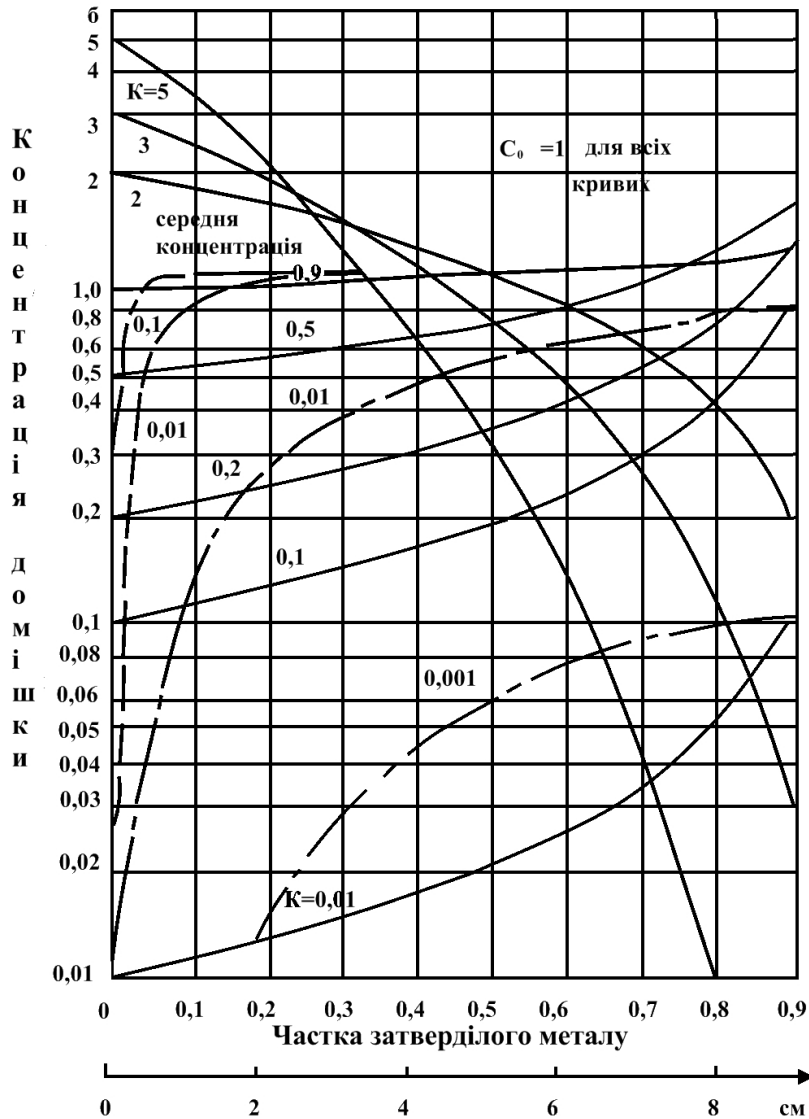


Рисунок 3.1 Розподіл домішок з різною величиною коефіцієнта розподілу в кристалі при витягуванні. Суцільними лініями показаний розподіл при повнім перемішуванні зони. Пунктирними й штрихпунктирними лініями показаний розподіл домішки при перемішуванні розплаву тільки за рахунок дифузії в початковій перехідній області. Швидкість витягування 1 мм: —.—.— $D = 10^{-4}$ см²/сек; - - - - $D = 10^{-5}$ см²/сек

У міру вирощування кристала й руху фронту кристалізації максимальна концентрація домішки на фронті кристалізації буде зростати доти, поки кількість домішки, що відводить від фронту кристалізації за рахунок дифузії, не зрівняється з кількістю домішки, що відтискує фронтом кристалізації. Починаючи із цього моменту, концентрація домішки в кристалі буде постійною й зміниться при постійних умовах витягування тільки при кристалізації останньої частини розплаву,

коли знову буде порушена рівновага в області, що прилягає до фронту кристалізації. Тому що можливість відводу домішки в розплав при цьому зникає, концентрація домішки на фронті кристалізації, а отже, і в кристалі починає знову зростати.

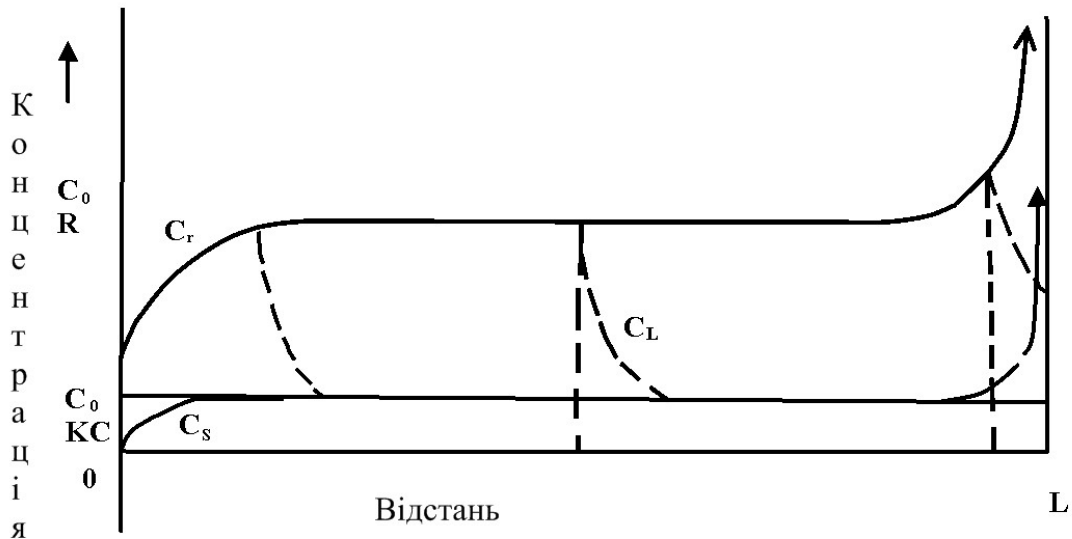


Рисунок 3.2 - Зміна концентрації домішки в кристалі й розплаві, одержуване при витягуванні в умовах перемішування розплаву за рахунок дифузії. C_s — концентрація домішки в зростаючому кристалі, C_r — зміна концентрації домішки на фронті кристалізації при витягуванні, C_L - розподіл домішки в рідині в різні моменти витягування

Зроблене ілюструє рис. 3.2, на якому нижньою суцільною лінією показана зміна концентрації домішки в кристалі, витягнутому при відсутності перемішування розплаву. Розподіл домішки в рідкій фазі при різних положеннях фронту кристалізації показано пунктиром. Зміна максимальної концентрації домішки в розплаві на фронті кристалізації показано верхньою суцільною лінією.

Математичний аналіз цього випадку проводиться окремо для початкової перехідної області, області стаціонарного стану й кінцевої перехідної області. У припущенні, що дифузія домішки у твердій фазі відсутній, поверхня роздягнула між рідкою й твердою фазами плоска й перпендикулярна осі зразка й коефіцієнт розподілу домішки й умови витягування залишаються постійними в процесі витя-

гування. Для початкової перехідної області вихідне рівняння може бути записане у вигляді

$$D \frac{\partial^2 C_{жс}}{\partial x_1^2} + v \frac{\partial C_{жс}}{\partial x_1} = \frac{\partial C_{жс}}{\partial t} \quad (3.17)$$

де $C_{жс}$ — концентрація домішки в рідкій фазі;
 D — коефіцієнт дифузії домішки в розплаві;
 v — швидкість руху фронту кристалізації;
 x_1 — відстань, вимірювана від фронту кристалізації в глиб рідини;
 t — час.

При граничних умовах $C_{жс} = C_0$, $x_1 = \infty$ для всіх t ;

$C_{жс} = I_3$ при $t = 0$ для всіх $x_1 > 0$; $\frac{\partial C_{жс}}{\partial x_1} + \frac{v}{D}$; $gC_{жс} = 0$ при $x_1 = 0$ для всіх t , де $g = 1 - \kappa$, рішення рівняння (3.17) наступне:

$$\frac{C_{тв}(x)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{\left(\frac{v}{D}\right)} x}{2} \right] + (2k - 1) e^{-kg \left(\frac{v}{D}\right) x} \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{(2k - 1)}{1} \sqrt{\left(\frac{v}{D}\right)} x \right] \right\} \quad (3.18)$$

де $C_{тв}(x)$ — концентрація домішки у фазі, що кристалізується;

$x - vt$ — відстань, пройдена фронтом кристалізації.

Розподіл домішки в кристалі, обчислені по цьому рівнянню, для швидкості витягування 1 мм у хвилину й коефіцієнтів дифузії домішки в розплаві 10^{-4} й 10^{-5} см²/сек показано на мал. 3.2 відповідно до пунктирної й штрихпунктирної ліній. По осі абсцис замість часток об'єму відкладена довжина злитка в сантиметрах.[15]

Побудовані криві показують, що при коефіцієнті дифузії домішки в розплаві 10^{-5} см²/сек при всіх значеннях коефіцієнта розподілу домішки перехідна область

простирається на дуже малу відстань. При коефіцієнті дифузії домішки 10^{-4} см²/сек перехідна область, особливо для домішок з коефіцієнтами розподілу, близькими одиниці, поширюється вже на значну довжину кристала. При збільшенні швидкості витягування довжина перехідної області відповідно зменшується. Для попередньої оцінки розподілу домішки в початковій перехідній області (з точністю близько 20%) може бути використане більш просте наближене рівняння:

$$\frac{C_{ms}(x)}{C_0} = 1 - g e^{-k\left(\frac{v}{D}\right)x} \quad (3.19)$$

В області стаціонарного стану вихідне рівняння спрощується, тому що зі змінних виключається час, і приймає вид

$$D \frac{d^2 C_{жс}}{dx^2} + v \frac{dC_{жс}}{dx_1} = 0 \quad (3.20)$$

При граничних умовах:

$$C_{жс} = C_0 \quad \text{при} \quad x_1 = \infty$$

$$C_{жс} = \frac{C_0}{k} \quad \text{при} \quad x_1 = 0$$

Рівняння (3.19) має рішення:

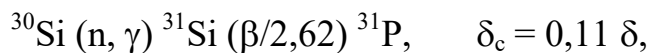
$$\frac{C_{жс}}{C_0} = 1 + \frac{g}{k} e^{-\left(\frac{v}{D}\right)x_1} \quad (3.21)$$

яке дає розподіл домішки в рідкій фазі, починаючи від фронту кристалізації.[11]

Нейтронно-трансмутаційне легування кремнію.

Традиційними методами легування в процесі бестигельної зонної плавки не вдається отримати в умовах масового виробництва монокристали з радіальною неоднорідністю розподілу питомого електричного опору $< 5...7\%$. Тому особливої уваги заслуговує один з нових напрямків технології одержання однорідних по розподілі фосфору монокристалів кремнію – метод нейтронного трансмутаційного легування (НТЛ), запропонований і заснований на реакції трансмутації (n,γ) при впливі теплових нейтронів ($E_n=100$ кєВ) на кремнії. Для цих цілей використовують дослідницькі атомні реактори або реактори атомних електростанцій, що мають високу щільність і достатню однорідність потоку теплових нейтронів.

Для кремнію реакція трансмутації реалізується для всіх його природних ізотопів: $^{28}\text{Si}(92,18\%)$, $^{29}\text{Si}(4,70\%)$ і $^{30}\text{Si}(3,12\%)$ і може бути записана в такий спосіб:



$$\text{де } \delta = 10^{-24} \text{ см}^2;$$

δ_c – поперечний переріз реакції;

2,62 – період напіврозпаду ізотопу ^{31}Si , год.

Як видно, тільки реакція на ^{30}Si веде до утворення фосфору. Концентрацію ^{31}Si розраховують зі співвідношення

$$N_p = N_{^{30}\text{Si}} \cdot \delta_c P t,$$

де $N_{^{30}\text{Si}}$ – кількість ядер ^{30}Si в 1 см^3 ;

P - щільність потоку теплових нейтронів;

t - час опромінення.

Застосування цього способу легування дозволило різко підвищити однорідність розподілу легуючої домішки в радіальному й осьовому напрямках. Однак, незважаючи на більші можливості цього методу, при його використанні необхідний ретельний відбір матеріалу й вибір умов легування. Показано, що на розподіл питомого електричного опору в монокристалі після легування впливають як якість вихідного матеріалу, так і параметри безпосередньо процесу легування нейтронним опроміненням:

$$q = \frac{wL + u}{L + 1} \quad (3.22),$$

де q - розподіл питомого електричного опору в монокристалі після легування;

w - розкид питомого опору в монокристалі, обумовлений неоднорідністю тільки процесу легування;

L – ступінь легування ($L = N_{\phi} / N_0$), тобто відношення різницевої концентрації домішки, уведеної легуванням, до середньої різниці концентрації домішки у вихідному монокристалі;

u - неоднорідність розподілу питомого електричного опору у монокристалі до легування.

Як видно з формули, за інших рівних умов якість монокристалу після легування визначається якістю вихідного монокристалу кремнію.

При виборі реактора для легування враховують однорідність потоку нейтронів, співвідношення швидких і повільних нейтронів, що повинне бути менше 0,1.

Незважаючи на те, що нейтронно-трансмутаційне легування кристалів забезпечує мінімальну радіальну неоднорідність розподілу домішки, в окремих випадках (коли не потрібна висока однорідність), з економічних міркувань і необхідності скорочення тривалості процесу виготовлення монокристалів, доцільним виявляється легування робити безпосередньо в процесі вирощування монокристалів.

3.2 Легування при бестигельній зонній плавці.

При бестигельній зонній плавці застосовують наступні методи легування: «через підкладку»; твердою лігатурою; легування з газової фази при вирощуванні у вакуумі й у газовому середовищі.

При легуванні через підкладку осадження кремнію в процесі водневого відновлення хлорсиланів проводять на пруток-підкладку, що містить задану кількість легуючої домішки (з обліком, природно, що осаджує чистого шару). У процесі бестигельної зонної плавки легуюча домішка із прутка-підкладки переходить у зону розплаву й розподіляється по всьому обсязі монокристалу. Концентрація легуючої домішки в прутку-підкладці для досягнення заданого рівня домішки у вирощуваному монокристалі визначається зі співвідношення:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{d^2}{D^2} \quad (3.23)$$

де C_1 і C_0 – задана концентрація домішки в монокристалі й концентрація домішки в прутку-підкладці, ат/см³;
 d і D - діаметри прутка-підкладки й полікристалічного стрижня кремнію, отриманого водневим відновленням хлорсиланів, мм.

При легуванні бором через пруток-підкладку виходять найкращі результати, тому що в процесі плавки перерозподіли й випари бора практично не відбувається. При легуванні фосфором завдання ускладнюється через малий коефіцієнт розподілу домішки ($K_0=0,35$) і інтенсивного випару фосфору із зони розплаву (при плавці у вакуумі).

При легуванні твердою лігатурою навішення чистого легуючого елемента або лігатури (сплав кремнію з легуючим елементом) спеціальної форми поміщають у попередньо створені механічним шляхом поглиблення (по довжині вихідного стрижня або на початку стрижня). Місце розташування навішення залежить від коефіцієнта сегрегації легуючого елемента. Якщо $K < 1$, навішення поміщають у початковій частині стрижня. Цей метод простий і дає задовільні результати,

особливо при легуванні домішками з $K_0 < 0,1$ [наприклад, галієм ($k_0=0,008$) або індієм ($K_0=0,0004$)]. Масу навішення m для одержання необхідної концентрації домішки в монокристалі визначають зі співвідношення:

$$m = \frac{M}{N_A} \frac{C_1}{K} V \quad (3.24)$$

де M - атомна маса домішки;

N_A – Число Авогадро ($N_A=6,023 \cdot 10^{23}$);

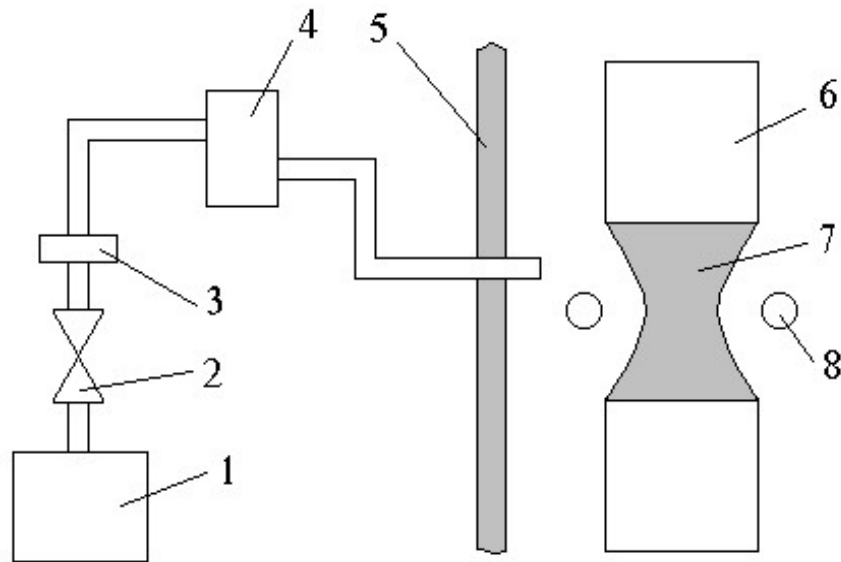
C_1 – концентрація домішки, ат/см³;

V – обсяг зони розплаву, см³;

K - коефіцієнт сегрегації.

При легуванні з газової фази або вирощування у вакуумі потік газу, що містить легуючу речовину, направляється на поверхню зони розплаву (рис. 3.3). Для одержання рівномірного розподілу домішки по довжині монокристалу необхідно дуже точно витримувати напрямок подачі й кількість подаваного легуючої речовини в зону розплаву. Великий вплив на відтворюваність легування роблять режими вирощування, форма й обсяг камери вирощування. Гарних результатів вдається домогтися при розробці й використанні каліброваних графіків і таблиць індивідуально для кожної установки.

Апаратурно метод газового легування при вирощуванні в газовому середовищі оформлений аналогічно легуванню при вирощуванні монокристалів у вакуумі (див. рис.3.3). При вирощуванні в газовому середовищі випар легуючого елемента з поверхні зони розплаву значно зменшується, що сприяє більше точному й відтвореному легуванню.



1 - джерело легуючої речовини; 2 - вентиль; 3 - діафрагма; 4 - клапан; 5 - камера вирощування; 6 - вихідний кристал; 7 - зона розплаву; 8 - індуктор
Рисунок 3.3 - Метод легування в газовому середовищі.

На основі аналізу матеріального балансу домішки отримана наступна залежність, що застосовується на практиці й враховує наявність в атмосфері вирощування легуючої домішки:

$$\frac{\varphi F}{vS} = \frac{C_3 - C_0}{C_p - C_{ст}} \quad (3.25)$$

де C_0 , C_p й $C_{ст}$ – початкова, рівноважна й фактична концентрації домішки в розплаві, ат/см³;

C_3 – задана концентрація домішки в кристалі, ат/см³;

φ – коефіцієнт випару, см/с;

F – площа поверхні зони розплаву, см²;

v – швидкість вирощування, см/с;

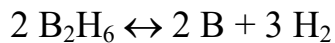
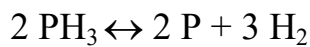
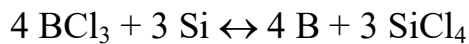
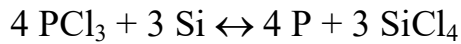
S – площа поперечного переріза кристала, см².

На основі аналізу існуючих методів введення легуючих елементів у кремній було визнано доцільним використовувати метод легування з газової фази безпосередньо в камері вирощування. При цьому важливо отримати максимально однорідний розподіл домішки по об'єму легованого монокристалу. Це досягається шляхом використання найбільш досконалих методів введення легуючої домішки, а

також оптимальних режимів вирощування монокристалів. Вище вже неодноразово відзначалося, що основними легуючими елементами для кремнію є фосфор і бор.

При легування з газової фази використовують переважно хлориди фосфору й бора.

При введенні в камеру хлоридів (гідридів) фосфору (бора) на поверхні розплавленої зони протікають наступні реакції:



атоми, що утворюються при цьому, бора й фосфору розчиняються в розплавленому кремнії.

При створенні найбільш ефективного методу легування з газової фази необхідно було вирішити наступні основні завдання:

1. Розробити вимоги до вихідного полікристалічного кремнієвого стрижня.
2. Вибрати легуючі речовини.
3. Розробити метод готування легуючої суміші постійного складу і її дозування.
4. Знайти спосіб транспортування легуючої суміші в камеру вирощування до поверхні розплавленої зони й забезпечити при цьому постійний коефіцієнт засвоєння розплавом легуючого елемента протягом усього процесу вирощування.
5. Визначити режим легування.

Розглянемо кожну із цих завдань докладно.

3.2.1 Вимоги до вихідних полікристалічних стрижнів кремнію для легування.

Очевидним є, що чим менше концентрація залишкових електрично активних домішок у полікристалічних кремнієвих стрижнях і чим більш однорідний їх-

ній розподіл, тим кращі результати варто очікувати при легуванні. Однак, надчисті полікристалічні стрижні мають високу вартість. Тому в кожному конкретному випадку необхідно знаходити оптимальний варіант.

На підставі теоретичних розрахунків, наведених у главі 3.2, знайдене співвідношення, що дозволяє визначити вимоги по величині й однорідності розподілу питомого електричного опору (ПЕО) у вихідних полікристалічних кремнієвих стрижнях залежно від поставленого завдання при легуванні: величини й однорідності розподілу питомого електричного опору в легуваних кристалах.

Зазначене співвідношення має вигляд:

$$A \geq \rho_n / 2(\delta\rho_n - w) \quad (3.25)$$

де A - показник якості вихідного стрижня кремнію, що характеризує його придатність для процесу легування. Величина A визначається по формулах, наведеним нижче; w - неоднорідність процесу легування.

1. При легуванні фосфором:

– для випадку, коли вихідний кристал має **n-тип** електропровідності:

$$A = \frac{\rho_{\max}\rho_{\min}}{\rho_{\max}(1-w) - \rho_{\min}(1+w)}$$

– для випадку, коли вихідний кристал має **p-тип** електропровідності:

$$A = \frac{\mu_p \rho_{\max}\rho_{\min}}{\mu_n \rho_{\max}(1+w) + \rho_{\min}(1-w)}$$

– для випадку, якщо вихідний кристал має області з p- і n-типом електропровідності:

$$A = \frac{\mu_p \rho_p \rho_n}{\mu_p \rho_p (1+w) + \mu_p \rho_p (1-w)}$$

2. При легуванні бором:

– для випадку, коли вихідний кристал має n-тип електропровідності:

$$A = \frac{\mu_n \rho_{\max} \rho_{\min}}{\mu_p (\rho_{\max} (1+w) - \rho_{\min} (1-w))}$$

– для випадку, коли вихідний кристал має p-тип електропровідності:

$$A = \frac{\rho_{\max} \rho_{\min}}{\rho_{\max} (1-w) - \rho_{\min} (1+w)}$$

– для випадку, якщо вихідний кристал має області з p- і n-типом електропровідності:

$$A = \frac{\mu_n \rho_p \rho_n}{\mu_p \rho_n (1+w) + \mu_p \rho_n (1-w)}$$

де ρ_{\max}, ρ_{\min} – максимальне й мінімальне значення питомого електричного опору в кремнієвому стрижні, Ом·см

ρ_n – необхідна величина питомого електричного опору в легуваному кристалі, Ом·см;

$\delta \rho_n$ – необхідна однорідність розподілу питомого електричного опору в легуваному кристалі;

ρ_n, ρ_p – мінімально можливі значення питомого електричного опору в областях, що мають n- і p-тип електропровідності, Ом·см;

μ_n, μ_p – рухливості електронів і дірок, $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{сек}$;

У випадку якщо наведені співвідношення мають місце, стрижень придатний для одержання легуваного кристала із заданими параметрами (ρ_n й $\delta \rho_n$).

3.2.2. Вибір легуючої речовини.

Насамперед, з'єднання, що використовується для легування, повинне бути досить летучим. Крім цього, з'єднання що легують повинні відповідати наступним вимогам:

1. Зміст домішок у цих з'єднаннях повинне бути не більше 10^{-8} %.
2. Мінімальна токсичність і можливість знешкодження відходів.
3. Мінімальний вплив на матеріал камери й ущільнювачі.
4. Стійкість у часі (з'єднання повинне належати до класу, що не розкладаються при температурі до 50°C та нормальному тиску).
5. Невисока вартість і доступність у придбанні (наявність на ринку).

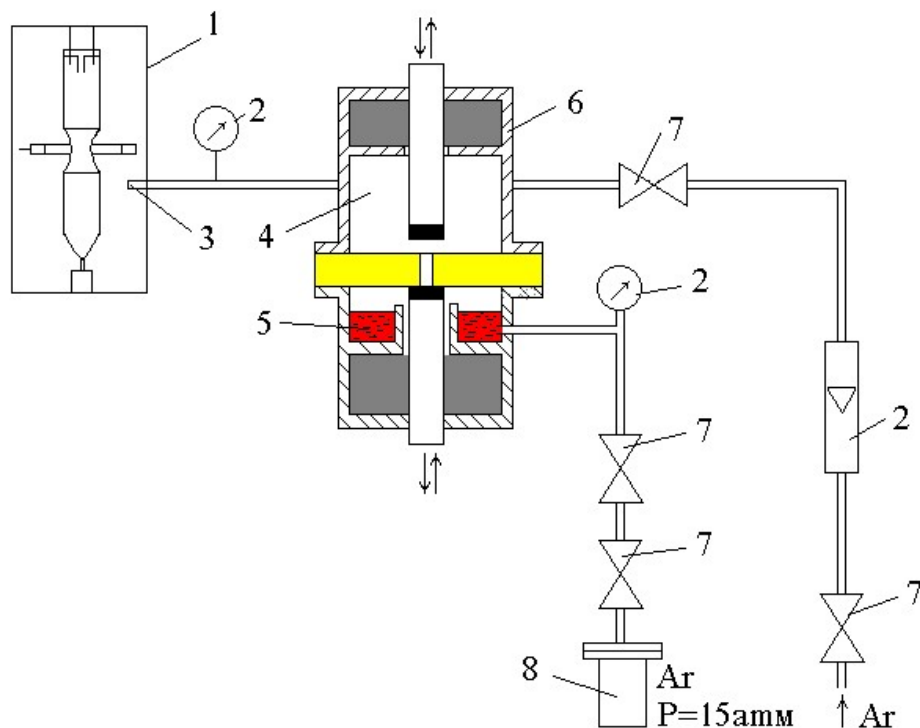
Всім цим вимогам відповідають хлориди фосфору й бора. Застосовні також, але менш кращі, фосфін і діборан, тому що вони є менш стабільними з'єднаннями. Коротка характеристика легуючих з'єднань наведена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Властивості легуючих речовин

Сполука	Молекулярна вага	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$ при 1 атм.	Щільність при 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$	Упергість пари при 20°C мм.рт.ст	Стабільність з'єднання	Небезпека й токсичність	Гранично припустима концентрація у повітрі робочої зони помещення
PCl_3	137,33	75,5	1,57	111,3	стабільне		0,2 ppm
BCl_3	117,7	12,5	1,7791	943,9	стабільне	На повітрі гідролізується з утворенням хлористого водню, Дратує дихальні шляхи й очі	по HCl 1,5 ppm
PH_3	34,04	-87,7	0,0053	–	нестабільне, строк зберігання не більше 6 міс.	Надзвичайно небезпечний, вибухонебезпечний, з повітрям самозаймається, вражає нервову систему, органи подиху, печінку.	0,3 ppm
B_2H_2	27,67	-92,5	0,0012	–	нестабільне, при тривалому зберіганні перетворюється у продукт $(\text{BH})_n$	високонебезпечний, самозаймається. Вражає центральну нервову систему, печінку, нирки.	0,05 ppm

3.2.3 Транспортування легуючої суміші в камеру вирощування.

Для одержання однорідного розподілу легуючої домішки уздовж довжини монокристалу необхідно забезпечити рівномірну подачу легуючої речовини до зони розплаву в процесі вирощування монокристалу. При цьому важливим є забезпечення відтворюваності процесу легування з одержанням заданого питомого електричного опору монокристалів. Для виконання перерахованих умов розроблені новий метод і пристрій для легування монокристалів кремнію, рис.2.4. Пристрій для подачі легуючої речовини включає дозуючу камеру із клапанами для забезпечення порційності й трубопровід, що з'єднує дозуючу камеру з камерою для вирощування монокристалів. Трубопровід на одному кінці має сопло, що входить усередину камери для вирощування й має довжину, рівну $150-200d$, де d - внутрішній діаметр трубопроводу.



1 - камера вирощування; 2 - вимірювальний прилад; 3 - сопло; 4 - пристрій дозованої подачі лігатури; 5 - лігатура (розчин хлориду фосфору або бора в тетра-хлориді кремнію); 6 - дозуюча камера; 7 - вентиль; 8 - ємність із аргоном.

Рисунок 3.4 - Пристрій для легування монокристалів кремнію.

Відповідно до розробленого методу подача легуючої речовини до зони розплаву провадиться порціями із заданою частотою. Подача порції легуючої речо-

вини провадиться через сопло, що відстоїть від зони розплаву на відстані 1,11,5 радіуса вирощуваного монокристалу.

При вирощуванні монокристалів в атмосфері інертного газу (аргону) подача легуючої речовини в камеру для вирощування здійснюється потоком аргону. У процесі розробки методу легування була встановлена оптимальна величина потоку аргону, що перебуває в межах від 0,5 до 3,5 л/хв.

При такому потоці забезпечується транспортування в камеру вирощування з мінімальними втратами легуючої речовини й не погіршуються умови росту зроблених за структурою монокристалів.

Крім цього, зміна потоку в цих межах практично не впливає на рівень легування, тому немає необхідності у твердій стабілізації витрати.

У випадку проведення процесу вирощування у вакуумі, що легує суміш подається в камеру вирощування за рахунок різниці тисків. Транспортуючий газ при цьому не застосовується.

Для одержання відтворених результатів легування коефіцієнт засвоєння розплавом легуючого елемента повинен бути постійним протягом усього процесу вирощування монокристалу.

Досягається це шляхом використання додаткового пристрою, що виконує одночасно функції теплового екрана. Пристрій являє собою циліндричний тепловий екран, у нижній частині якого розміщений спреєр, з'єднаний із трубопроводом подачі легуючої речовини.

При використанні цього пристрою легуюча суміш попадає у висхідні потоки аргону, які й транспортують його до поверхні розплавленої зони. Слід зазначити, що в міру росту кристала швидкість висхідних потоків істотно збільшується, однак застосований пристрій дозволяє зберегти постійним значення коефіцієнта засвоєння.

Подача легуючої суміші у випадку легування кристалів, вирощуваних у вакуумі, здійснюється за допомогою спеціального сопла, що перебуває нижче площини індуктора й спрямованого на розплавлену зону.

3.2.4 Визначення режиму легування.

Для визначення технологічних режимів подачі легуючої речовини було введено наступне співвідношення:

$$f = \frac{\pi v C_{\text{тр}} D^2}{4mVC}, \quad (3.26)$$

де f – частота подачі доз легуючої речовини, хв^{-1} ;

m – коефіцієнт засвоєння, обумовлений експериментально;

V – об'єм дози, см^3 ;

C – концентрація легуючої речовини в суміші, що дозується, $\text{ат}/\text{см}^3$;

Стор-концентрація, яку необхідно внести для досягнення заданого питомого електричного опору, $\text{ат}/\text{см}^3$;

v – швидкість переміщення розплавленої зони, $\text{см}/\text{хв}$;

D – діаметр вирощуваного кристала, см .

Визначення концентрації легуючої речовини в суміші, що дозується.

Емпірично було знайдено наступне співвідношення для оптимальної концентрації в дозуючій суміші хлоридів фосфору й бора:

$$C = 3,54 \cdot 10^{16} \text{ кр} \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{л}}}{M_{\text{р}}} \cdot \frac{1 - C_{\text{л}}}{C_{\text{л}}}}, \quad (3.27)$$

де k – коректувальний коефіцієнт по температурі (див. табл. 2.1);

P – пружність парів легуючої речовини при 20°C , мм.рт.ст. ;

$M_{\text{л}}, M_{\text{р}}$ – молекулярні ваги легуючої речовини й розчинника, а.е.м;

$C_{\text{л}}$ – концентрація легуючої речовини в розчині (співвідн. по вазі).

Співвідношення (3.14) справедливо для випадку, коли температура дозатора близька до кімнатного й тиск у дозаторі становить 6 бар.

При легуванні дуже малими дозами легуючої речовини (для одержання високого значення питомого електричного опору) використовують розчин хлориду легуючої речовини в тетрахлориді кремнію.

Для розчинів трихлористого фосфору в тетрахлориді кремнію рівняння (3.14) прийме наступний вид:

$$C = 3,34 \cdot 10^{18} \text{ к} \frac{1}{1 + 0,81 \cdot \frac{1 - C_{\text{л}}}{C_{\text{л}}}} \quad (3.28)$$

Для розчинів трихлористого бору в тетрахлориді кремнію:

$$C = 3,34 \cdot 10^{19} \text{ к} \frac{1}{1 + 0,69 \cdot \frac{1 - C_{\text{л}}}{C_{\text{л}}}} \quad (3.29)$$

Таблиця 3.2 - Значення коефіцієнта κ для коректування по температурі

Температура легуючої речовини, °С	PCl ₃		BCl ₃	
	мм рт. ст.	к	мм рт. ст.	к
10	61,6	0,63	669,9	0,71
11	64,6	0,66	694,3	0,74
12	67,7	0,69	719,3	0,76
13	70,9	0,73	745,0	0,79
14	74,3	0,76	771,4	0,82
15	77,8	0,80	798,4	0,85

Продовження таблиці 3.2

16	81,5	0,84	826,1	0,88
17	85,2	0,87	854,5	0,91

18	89,2	0,91	883,6	0,94
19	93,3	0,96	913,4	0,97
20	97,5	1,00	943,9	1,00
21	102,0	1,05	975,1	1,03
22	106,5	1,09	1007,1	1,07
23	111,3	1,14	1039,8	1,10
24	116,2	1,19	1073,2	1,14
25	121,4	1,24	1107,4	1,17
26	126,7	1,30	1142,3	1,21
27	132,2	1,36	1178,1	1,25
28	137,9	1,41	1214,5	1,29
29	143,8	1,47	1251,8	1,33
30	149,9	1,54	1289,9	1,37

Коефіцієнт засвоєння m залежить від багатьох факторів: форми розплавленої зони, діаметрів стрижня, що плавиться, і вирощуваного монокристалу, конструкції плавильного індуктора й теплового екрана, форми й об'єму камери, конфігурації й потужності газових потоків і т.д. Тому значення коефіцієнтів засвоєння повинні уточнюватися з експериментів. Нижче наведені значення коефіцієнтів засвоєння, отримані на установках типу «Кристал».

$$m(\text{BCl}_3) = 1,12 \cdot 10^{-2}$$

$$m(\text{PCl}_3) = 6,60 \cdot 10^{-2}$$

Ці значення можуть бути використані для визначення необхідного ступеня розведення легуючої речовини й скоректовані за результатами досвідчених процесів вирощування легованих кристалів.

Наприклад, потрібно одержати кристали діаметром 105 мм із питомим електричним опором 90 Ом·см з використанням хлориду фосфору.

Обчислимо концентрацію фосфору в суміші С.

$$C = \frac{\pi v C_{\text{тр}} D^2}{4mVf},$$

$$\text{де } D = 10,25 \text{ см}$$

$$v = 0,37 \text{ см/хв}$$

$$C_{\text{тр}} = 5,36 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$$

$$f = 2 \text{ хв}^{-1}$$

$$m = 9,6 \cdot 10^{-2}$$

$$V = 6,28 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$$

$$C = \frac{3,14 \cdot 0,37 \cdot 5,36 \cdot 10^{13} \cdot 105,06}{4 \cdot 6,28 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 6,6 \cdot 10^{-2}} = 1,97 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$$

Обчислимо величину $C_{\text{л}}$:

$$C_{\text{л}} = \frac{0,81C}{k \cdot 3,34 \cdot 10^{18} + 0,19C} = 3,98 \cdot 10^{-2}$$

Таким чином, для легування необхідна суміш хлориду фосфору з тетрахлоридом кремнію ($\text{PCl}_3 + \text{SiCl}_4$) у концентрації $3,98 \cdot 10^{-2}$ або 3,98 %.

Після цього вибираємо найбільш близьку по концентрації з наявностей, що є в наявності й по формулі (3.13) обчислюємо частоту подачі доз f .

Монокристали, леговані безпосередньо в процесі вирощування, при рівних показниках, уступають нейтронно-трансмутаційно легованим кристалам лише по величині радіальної неоднорідності розподілу домішки. З урахуванням скорочення тривалості такого процесу, собівартість монокристалів, легованих у процесі бестигельної зонної плавки на 15(20 % нижче собівартості нейтронно-трансмутаційно легованих кристалів. Цей фактор є визначальним при використанні таких монокристалів у випадках, коли не потрібна висока однорідність у розподілі питомого електричного опору.

У сполученні, наведені вище технологічні операції дозволили організувати промислове виробництво монокристалів кремнію методом вертикальної бестигельної зонної плавки діаметром 100-105 мм із наступним комплексом параметрів:

- питомий електричний опір, Ом·см:
 - для n-типу електропровідності – 2,5 ...3000;
 - для р-типу електропровідності – 2,0 ...5000;
- кристалографічна орієнтація - [111] ; [100];
- радіальна неоднорідність питомого електричного опору, %, не більше:
 - для монокристалів, легованих у процесі вирощування – 10 ÷15;
 - для монокристалів, легованих нейтронною трансмутацією – 5 ÷10;
 - час життя неосновних носіїв заряду, мкс, не менш – 100 ÷10;
 - щільність дислокацій, см⁻², не більше – 10;
 - концентрація кисню, см⁻³, не більше – 1·10¹⁶;
 - концентрація вуглецю, см⁻³, не більше – 1·10¹⁶;
 - наявність свірл-дефектів - відсутній;
 - наявність мікродефектів - на вимогу;

Вихід придатних монокристалів становить 65...70% (залежно від вимог).

Продуктивність установки «Кристал-108» при вирощуванні таких монокристалів становить 2,1-2,3 кг/год.[16]

3.3 Розрахунки легування

Легуючу домішку найчастіше вводять у розплав напівпровідника у твердому виді. В окремих випадках, наприклад при вирощуванні монокристалів кремнію методом бестигельної зонної плавки або монокристалів арсеніду галію горизонтальним методом Бріджмена, що легує домішку вводять у розплав з газової фази.

Для розрахунку маси легуючої домішки, що вводять у розплав напівпровідника перед вирощуванням з нього монокристалу із заданими властивостями, не-

обхідно знати умови проведення процесу, масу розплаву, зміст у ньому фонових донорних й акцепторних домішок і коефіцієнт взаємодії розплаву з атмосферою й (або) з контейнером.

Розрахунок маси легуючої домішки складається з визначення наступних величин: а) заданої концентрації домішки в кристалі; б) ефективного коефіцієнта розподілу; в) концентрації й маси домішки, що вводиться у розплав для одержання в монокристалі заданих електричних властивостей; г) маси легуючої домішки для компенсації носіїв заряду протилежного знака, що виникають у результаті переходу домішки з контейнера в розплав; д) маси летучої легуючої домішки, що вводиться у розплав для заповнення втрат домішки в результаті випару; е) маси лігатури.

3.3.1 Розрахунок концентрації домішки в кристалі.

Якщо в складних напівпровідниках концентрацію носіїв зарядів задають безпосередньо як вихідний параметр, то в елементарних напівпровідниках звичайно задають величину питомого опору. Для простих донорів й акцепторів переклад величини питомого опору в концентрацію носіїв зарядів у кристалі здійснюють аналітично, з використаннями рівняння (3.17), а також графічно (дивися рисунок 3.5). На практиці частіше застосовують другий метод.

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (3.30)$$

де ρ - питомий опір напівпровідника, Ом·см

У тому випадку, коли у вихідному матеріалі міститься однотипна домішка або коли розплав легують одночасно двома різними однотипними домішками, питомий опір напівпровідника при кімнатній температурі визначається сумою концентрацій легуючих домішок:

$$n = N_{D1} + N_{D2} \quad (3.31)$$

або

$$p = N_{A1} + N_{A2} \quad (3.32)$$

У тому випадку, коли у вихідному матеріалі містяться різнотипні домішки або коли розплави легують одночасно донорами й акцепторами, концентрація носіїв зарядів, що визначає питомий опір напівпровідника, носить різницевий характер.

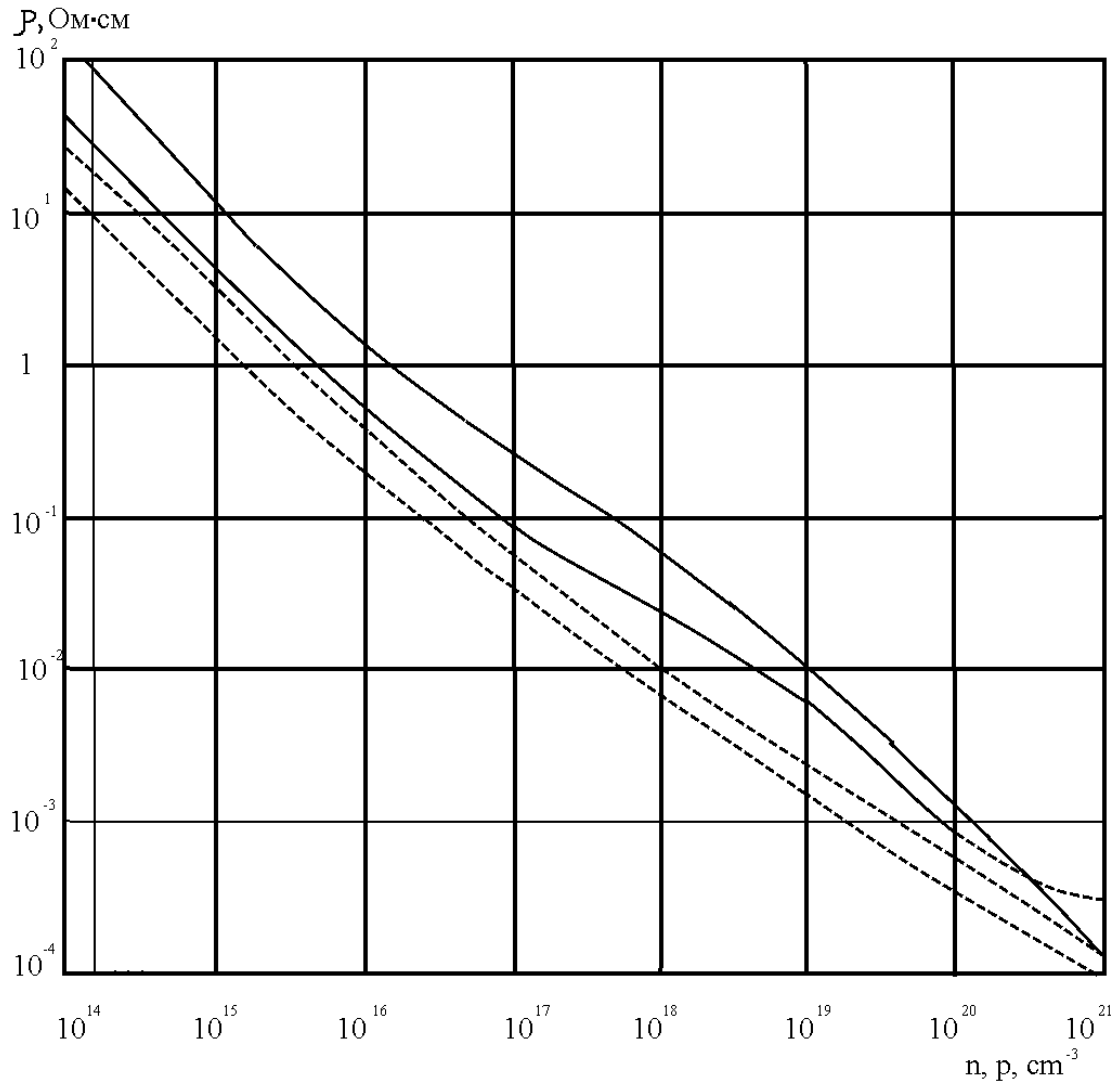


Рисунок 3.5 - Залежність питомого опору ρ (300 K) кремнію й германія від концентрації носіїв заряду n, p

Такого роду розрахунки роблять при одержанні монокристалів із заданим ступенем компенсації ϵ , для чого використовують також рівняння:

$$N_D = 100n / (100 - \epsilon_n) \quad (3.33)$$

$$N_A = 100n / (100 - \varepsilon_p) \quad (3.34)$$

Приклад. Розрахувати концентрації донорної й акцепторної домішок у монокристалі германія n-типу провідності з 40 %-вим ступенем компенсації й питомим опором $7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Різницева концентрація носіїв зарядів n , визначається по рис 3.5 для $7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, становить $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Тоді по рівнянню (3.33):

$$N_D = \frac{3 \cdot 10^{14}}{1 - 40/100} = 5 \cdot 10^{14} \text{ , ат/см}^2$$

$$N_A = 5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{14} = 2 \cdot 10^{14} \text{ ат/см}^2$$

Тому що рухливість носіїв зарядів істотно залежить від їхньої концентрації, те після проведення подібних розрахунків необхідно перевірити, наскільки змінилася рухливість із 40 %-вим ступенем компенсації в порівнянні з некомпенсованим матеріалом.

3.3.2 Визначення ефективного коефіцієнта розподілу легуючої домішки.

Цей розрахунок необхідний для переходу від концентрації домішки в кристалі до концентрації її в розплаві. Звичайно це завдання вирішують із використанням графіків типу показаних на рис. 3.6 Такі графіки можна побудувати для будь-якої домішки в кремнії за допомогою рівняння: (3.36), якщо відомо значення рівноважного k_0 й ефективного k коефіцієнтів розподілу для якої-небудь однієї швидкості кристалізації (табл. 3.3).

$$k_0 = N / C \quad (3.35)$$

де N й C – концентрації домішки в кристалі й розплаві відповідно, ат/см².

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta / D_{ж})} \quad (3.36)$$

де f - швидкість кристалізації, см/с;

δ - товщина дифузійного шару, см;

$D_{ж}$ – коефіцієнт дифузії домішки в розплаві, см²/с.

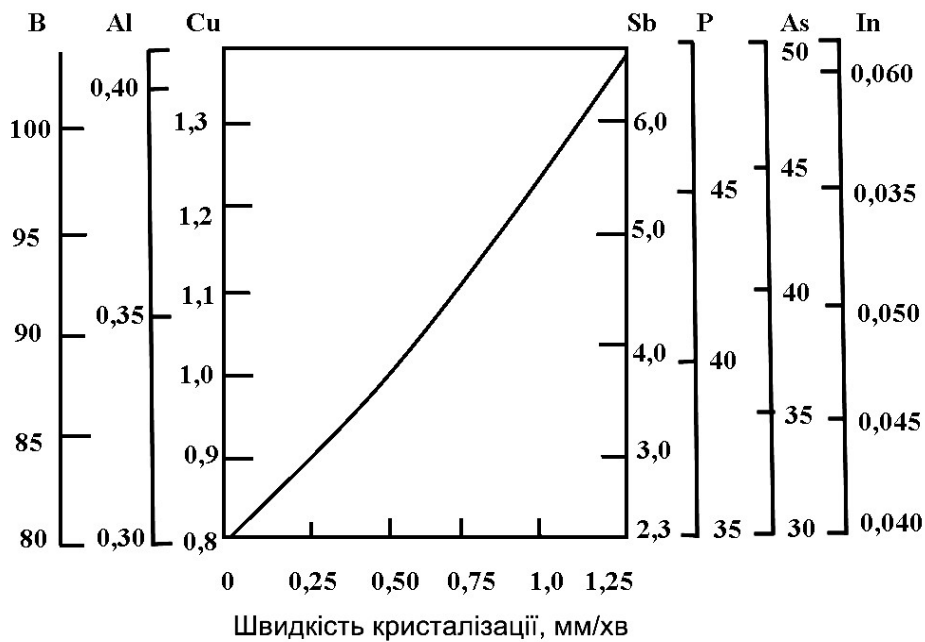


Рисунок 3.6 - Швидкісні залежності ефективних коефіцієнтів розподілу найпоширеніших акцепторних і донорних домішок у монокристалі кремнію, вирощених методом Чохральського зі швидкістю обертання кристала ω , про/хв.

Варто мати на увазі, що ефективний коефіцієнт розподілу домішок в елементарних напівпровідниках дуже чутливий до змін умов перемішування розплаву. Останні істотно залежать від геометрії тигля, конструкції теплового вузла установки й інших факторів. Тому значення ефективного коефіцієнта розподілу однієї й тієї ж домішки, експериментально певні на однотипних установках, при зміні перерахованих вище факторів можуть бути різними.

Таблиця 3.3 - Рівноважний k_0 й ефективний k (для практичних умов вирощування монокристалів), коефіцієнти розподілу домішок у напівпровідниках

Домішка	k_0		k				
	Si	Ge	Ga	GaAs	In	InAs	InSb
Кремній	-	-	0.6	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Германій	-	-	-	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,3	$7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Вуглець	1,0	-	-	$8 \cdot 10^{-1}$	-	-	-
Олово	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Свинець	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Бор	$8 \cdot 10^{-1}$	17	-	-	-	-	-
Азот	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Алюміній	$3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-
Галій	$8 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-
Індій	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-
Талій	-	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Фосфор	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-
Миш'як	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-
Сурма	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-
Вісмут	$7 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Літій	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-
Мідь	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Срібло	$10^{-4} - 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Золото	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	--	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Берилій	-	-	1,25	3,0	-	-	-
Цинк	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	1	$7,7 \cdot 10^{-1}$	2,3
Кадмій	-	-	-	-	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
Кальцій	-	-	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-

Продовження таблиці 3.3

Магній	-	-	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,15	$7 \cdot 10^{-1}$	-
Натрій	-	-	-	-	-	-	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Кисень	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	
Сірка	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Селенів	$1 \cdot 10^{-3}$	-	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	-	$8 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Телур	$8 \cdot 10^{-6}$	-	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$
Хром	$1 \cdot 10^{-8}$	-	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	-
Марганець	-	10^{-6}	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Залізо	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	10^{-1}
Нікель	-	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-	-	$6 \cdot 10^{-5}$
Кобальт	-	10^{-6}	-	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	-	$4 \cdot 10^{-1}$

На відміну від елементарних напівпровідників у напівпровідникових з'єднаннях швидкісна залежність ефективного коефіцієнта розподілу виражена вкрай слабо. Це обумовлюється, очевидно, тим, що абсолютна величина швидкості кристалізації напівпровідникових з'єднань приблизно на порядок нижче, ніж елементарних напівпровідників, і становить 0,2...0,5 мм/хв. У такому діапазоні швидкостей швидкісна залежність, що має експонентний характер, ефективного коефіцієнта розподілу незначна (см. рис. 3.6).

3.3.3 Розрахунок концентрації й маси домішки, що вводить у розплав.

Розрахунки електричних величин проводять у припущенні, що кожен атом легуючої донорної або акцепторної домішки дає на дозволеному рівні в забороненій зоні напівпровідника тільки один носій заряду (електрон, дірку). Такі розрахунки виконують за допомогою наступних виражень:

$$m_{np} = CV_p = (NV_p) / k \quad (3.37)$$

де m_{np} — маса домішки, що вводить у розплав, ат;

N і C — концентрація домішки в кристалі й розплаві, відповідно, ат/см³;

k — ефективний коефіцієнт розподілу домішки;

$$V_p = M_p / \rho_p \quad (3.38)$$

де V_p — обсяг розплаву, см^3 ;
 M_p — маса розплаву, м;
 ρ_p — щільність розплаву, $\text{г}/\text{см}^3$.

Отримані значення кількості домішки в атомах можна перевести в одиниці маси в грамах:

$$M_{\text{пр}} = (A_{\text{пр}} m_{\text{пр}}) / 6,023 \cdot 10^{23} \quad (3.39)$$

де $A_{\text{пр}}$ — атомна маса домішки, м.

Це ж завдання можна вирішити відразу, підставляючи вихідні дані в рівняння:

$$M_{\text{пр}} = A_{\text{пр}} N M_p / [6,023 \cdot 10^{23} k \rho_p (1 - \eta)] \quad (3.40)$$

де η — частка втрат легуючої домішки через окислювання й випар від спочатку її маси, що вводиться (визначається експериментально).

3.2.4 Урахування взаємодії розплаву з контейнером.

У процесі вирощування монокристалів напівпровідників методами Чохральського й Бріджмена розплав взаємодіє з матеріалом контейнера, у результаті чого в розплав переходять компоненти контейнерного матеріалу, а також містяться в ньому домішки. У першому випадку із кварцу, наприклад, у кремній переходить кисень, а в галієве з'єднання (арсенід і фосфід), крім кисню, ще й кремній. Число й кількість домішок, що переходять у розплав напівпровідника з контейнера, залежить від його чистоти.

Розглянемо на прикладі методику розрахунку концентрації домішки, що переходить із матеріалу контейнера в розплав.

Приклад. Розрахувати концентрацію домішки бору, що переходить у розплав кремнію із кварцового тигля, що містить бору $1 \cdot 10^{-6}$ % (по масі). Маса розплаву 1200 м, маса монокристалу 1000 м, діаметр тигля 111 мм, висота його заповненої розплавом циліндричної частини 34 мм і сферичної 21 мм. Процес проводять у вакуумі, швидкість вирощування монокристалу діаметром 40 мм дорівнює 1,5 мм/хв, час від моменту розплавлення вихідного завантаження до виходу на номінальний діаметр 20 хв. Швидкість розчинення кварцу в кремнії 8 мг/(см²·год.).

Поверхня контакту розплаву з тиглем $F_{\text{рт}} = 3,14 \cdot 10,8 \cdot (3,4 + 2,1) = 186,5 \text{ см}^2$.

Поперечний переріз монокристалу кремнію $S_{\text{кр}} = (3,14 \cdot 42) / 4 = 12,56 \text{ см}^2$.

Початковий об'єм розплаву в тиглі $V_{\text{р(0)}} = 1200 / 2,53 = 474 \text{ см}^3$.

Довжина кристала $L_{\text{кр}} = 1000 / (2,32 \cdot 12,56) = 34,31 \text{ см} = 343,1 \text{ мм}$.

Час вирощування монокристалу $\tau_{\text{кр}} = 343,1 / 1,5 = 228,73 \text{ хв}$.

Загальний час контакту розплаву кремнію із кварцовим тиглем $\tau_{\text{заг}} = 228,73 + 20 = 248,7 \text{ хв} / 60 = 4,14 \text{ г}$.

Маса кварцу, що розчинився в розплаві кремнію,

$M(\text{SiO}_2) = (8 \cdot 186,5 \cdot 4,14) / 1,5 = 4118 \text{ мг} = 4,12 \text{ м}$ (коефіцієнт 1,5 урахує зменшення площі контакту розплаву з тиглем у міру вирощування з нього монокристалу).

Маса домішки бора, що перейшов разом із кварцом у розплав кремнію, $M_{\text{в}} = (4,12 \cdot 10^{-6}) / 100 = 4,12 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ або $M_{\text{в}} = (4,12 \cdot 10^{-8} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}) / 10,81 = 2,3 \cdot 10^{15} \text{ ат}$.

Середній об'єм розплаву в процесі вирощування з нього монокристалу $V_{\text{р(порівн)}} = 474 / 2 = 237 \text{ см}^3$.

Остаточно концентрація бору, що перейшов у вирощений монокристалів з тигля:

$$N_{\text{в}}^{\text{Si}} = 2,3 \cdot 10^{15} / 237 = 9,68 \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ атом} / \text{см}^2$$

3.3.5 Урахування взаємодії розплаву з паровою фазою.

При вирощуванні монокристалів напівпровідників з розплаву й легуванні летучими домішками концентрація їх у ході процесу зменшується внаслідок випару. Розрахунок втрат летучої домішки роблять по рівнянню

$$C/C_0 = \exp[-(\alpha F_{p.c} \tau)/V_p] \quad (3.41)$$

де C_0 і C — початкова й поточна (тобто в момент часу τ) концентрація летучої домішки в розплаві відповідно, атом/см³;
 $F_{p.c}$ — вільна поверхня розплаву, см²;
 V_p — об'єм розплаву, см³;
 τ — час випару, с;
 α — коефіцієнт випару, см/с.

При розрахунках можна використовувати наступні коефіцієнти випару найпоширеніших легуючих домішок. У кремнії α дорівнює, см/с: для фосфору $5 \cdot 10^{-4}$ (у вакуумі) і $1 \cdot 10^{-4}$ (в інертному газі); для сурми $3 \cdot 10^{-5}$ (у вакуумі). У германії (у вакуумі) α дорівнює, см/с: для фосфору $1,2 \cdot 10^{-4}$ і для миш'яку $4,1 \cdot 10^{-4}$

Методику розрахунку втрати летучої домішки в результаті випару розглянемо на наступному прикладі.

Приклад. Розрахувати зміну концентрації домішки фосфору за час від моменту розплавлювання вихідного завантаження кремнію до виходу на номінальний діаметр, рівне 20 хв, при вирощуванні монокристалу кремнію в умовах, зазначених у попередньому прикладі. Коефіцієнт випару фосфору см/с.

Поверхня випару (без обліку її зменшення внаслідок розростання монокристалу): $F_{p.c} = (3,14 \cdot 10,8^2) / 4 = 91,56$ см².

Тоді $C/C_0 = \exp[-(5 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \cdot 60 \cdot 91,56) / 474] = 0,89$, тобто концентрація легуючої домішки фосфору в розплаві кремнію понизилася на $1,0 - 0,89 = 0,11$, або на 11 % від первісного значення.

3.3.6 Визначення маси лігатури.

Після визначення мас домішок, що вводять у монокристали для одержання необхідних електричних властивостей, компенсації домішок протилежного знака, що містяться у вихідному матеріалі й надходять у розплав з матеріалу контейнера, а також для компенсації втрат летучої домішки, ці маси підсумують, одержуючи загальну масу домішки. Незважаючи на великий об'єм розплаву, при малому рівні легування вона звичайно становить усього кілька десятків міліграмів.

Введення малих кількостей легуючої домішки у великий обсяг розплаву напівпровідника, особливо якщо він має високу температуру, сполучено зі значними втратами навішення легуючої домішки через випар й окислювання. Тому легування розплавів напівпровідників найчастіше здійснюють за допомогою лігатур, що містять відому кількість цієї домішки.

Лігатури являють собою сильно леговані домішкою напівпровідники у формі монокристалів або полікристалів. Іноді як лігатури використовують хімічні сполуки легуючої домішки з елементарним напівпровідником (наприклад, фосфід кремнію Si у випадку легування кремнію фосфором) або з компонентом напівпровідникового з'єднання (наприклад, сульфід галію Ga у випадку легування фосфіду галію сіркою). У загальному випадку монокристалічну лігатуру застосовують для одержання слаболегованих, високоомних монокристалів напівпровідників, а полікристалічну - для одержання сильнолегованих, низькоомних.

Монокристалічну лігатуру одержують, розрізаючи сильнолегований монокристал на пластини товщиною 1...3 мм і вимірюючи електричні параметри кожної пластини. Цю лігатуру, що використовують у виробництві елементарних напівпровідників, готують для окремих груп марок, наприклад 0,1...1,0; 1 ...10, 10...100 Ом·см і т.д.

У виробництві монокристалів елементарних напівпровідників звичайно використовують монокристалічну лігатуру з відомими електричними параметрами. Масу монокристалічної лігатури $M_{\text{лиг}}$ розраховують по рівнянню

$$M_{\text{лиг}} = M_p u_{\text{лиг}} \rho_{\text{лиг}} / [k u_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}} (1 - \eta)] \quad (3.42)$$

де $\rho_{\text{ліг}}$ і $\rho_{\text{кр}}$ — питомий опір лігатури й кристала відповідно, Ом·см;
 $u_{\text{ліг}}$ й $i_{\text{кр}}$ — рухливість носіїв заряду в лігатурі й кристалі відповідно, см²/(В·с);
 M_p — маса розплаву, м;
 k — ефективний коефіцієнт розподілу легуючої домішки;
 η - частка втрат домішки через окислювання й випар від спочатку уводить у розплав її маси, обумовлена експериментально.

Тому що концентрація домішки в монокристалічній лігатурі визначається непрямым шляхом, за даними електричних вимірів, це вносить певну помилку в результат легування. Більше надійні результати дає застосування полікристалічної лігатури, де концентрація домішки визначається прямим хіміко-спектральним або мас-спектральним методами.

Розрахунок маси полікристалічної лігатури $M_{\text{ліг}}$ з відомою концентрацією легуючої домішки роблять по рівнянню

$$M_{\text{ліг}} = M_p N_{\text{кр}} / [k N_{\text{ліг}} (1 - \eta)] \quad (3.43)$$

де $N_{\text{ліг}}$ й $N_{\text{кр}}$ — концентрація домішки в лігатурі й кристалі відповідно, ат/см³;
інші позначення ті ж, що й у рівнянні (3.29).

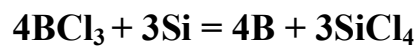
Полікристалічну лігатуру, що використовують у виробництві елементарних напівпровідників, часто підготовляють у вигляді так званих мірних завантажень. Це або кубики, нарізані з товстих пластин напівпровідника, найчастіше кремнію, або гранули германія. Останні одержують гранулюванням розплаву за допомогою механічного дозатора. Маса мірних завантажень лігатури повинна дотримуватися з точністю $\pm 1\%$, а їхній состав $\pm 3\%$, що не виходить за межі точності виміру електрофізичних параметрів напівпровідників. Маючи гранульовану лігатуру з різним змістом легуючої домішки в одній гранулі, можна здійснити набір будь-якої необхідної її маси.

Важливою умовою легування розплаву напівпровідників твердою речовиною є чистота легуючої домішки. Особливо високою вона повинна бути в домішках, що мають мале значення ефективного коефіцієнта розподілу, тому що вони

вводяться в розплав у більших кількостях. У цьому випадку навіть невеликий зміст у легуючих речовин (елементі або лігатурі) сторонніх домішок може привести до істотного забруднення кристала сторонньою неконтрольованою домішкою. [15]

3.3.7 Термодинамічний розрахунок

Зробимо термодинамічний розрахунок при легуванні бором:



Таблиця 3.4 - Вихідні дані

В	H кДж/моль	S Дж/моль·К	Фаза	T _{перет}	H _{перет} кДж/м	Коеф. р-ня Cp Дж/м·К			
						a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁻⁵
BCl ₃	-395,7	290,1	г	2500	0	73,65	7,54	- 11,81	0
SiCl ₄	-628,44	239,9	р	330	-28,72	140,3	0	- 11,51	0
			г	2500	0	101,53	6,87	0	0
B	0	5,945	тв	2313	-15,9	6,45	18,42	0	0
		0	р	2800	-314	25,1	0	0	0
Si	0	-18,84	тв	1683	-46,47	23,86	4,271	0	-4,438
		0	р	2750	297	31	0	0	0

Тепер розрахуємо стандартну зміну ентальпії, ентропії й зміна стандартної енергії Гібса даної хімічної реакції. Вихідні дані, з урахуванням коефіцієнтів реакції й результати зведені в таблицю 3.5

Таблиця 3.5 - Розрахунок стандартних термодинамічних характеристик

Величини	Вихідні дані з урахуванням коефіці-	розрахунок	Розмірність
----------	-------------------------------------	------------	-------------

	ентів реакції					
	4B	3SiCl ₄	4BCl ₃	3Si		
ΔH_{298}	0	-1885,32	-1582,8	0	-302,52	кДж/моль
ΔS_{298}	23,78	719,7	1160,4	-56,52	-360,4	Дж/моль
ΔG_{298}	$H_{298} - S_{298} \cdot 298$				-195,121	кДж/моль

З розрахунку видно що $\Delta G_{298} < 0$ значить реакція протікає мимовільно ліворуч на право. Тому що $\Delta H_{298} < 0$, то реакція екзотермічна.

Тепер розрахуємо зміну ентальпії з урахуванням фазових перетворень:

$$\Delta H_{(T1-T2)} = H_{(T1)} + \text{Інтеграл}(a + b \cdot T \cdot 10^{-3} + c \cdot T^2 \cdot 10^{-6} + d \cdot T^{-2} \cdot 10^5) d + H_{\text{перет}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(298-330)} &= -302520 + 80,52 \cdot (330 - 298) + 30,707 \cdot ((108900 - 88804)/2) \cdot 10^{-3} + 12,71 \cdot \\ & \cdot ((35937000 - 26463592)/3) \cdot 10^{-6} + 13,314 \cdot ((330 - 298)/(98340)) \cdot 10^5 + 86160 = \\ & = -13,0014406 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(330-1683)} &= -213001,4406 - 35,79 \cdot (1683 - 330) + 51,317 \cdot ((2832489 - 108900)/2) \cdot 10^{-3} + 47,24 \cdot \\ & \cdot ((4767078987 - 35937000)/3) \cdot 10^{-6} + 13,314 \cdot ((1683 - 330)/(555390)) \cdot 10^5 - 139410 = \\ & = -253,2089283 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(1683-2500)} &= -253208,9283 - 57,21 \cdot (2500 - 683) + 64,13 \cdot ((6250000 - 2832489)/2) \cdot 10^{-3} + \\ & + 47,24 \cdot ((5625000000 - 4767078987)/3) \cdot 10^{-6} + 0 \cdot ((2500 - 1683)/(4207500)) \cdot 10^5 + 63600 = \\ & = 44,20905478 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Розрахуємо зміну ентропії з урахуванням фазових перетворень:

$$\Delta S_{(T1-T2)} = S_{T1} + \text{Інтеграл}(a/T + b \cdot 10^{-3} + c \cdot T \cdot 10^{-6} + d \cdot T^{-3} \cdot 10^5) d - H_{\text{перет}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(298-330)} &= -360,4 + 80,52 \cdot \ln(330/298) + 30,707 \cdot (330 - 298) \cdot 10^{-3} + 12,71 \cdot ((108900 - \\ & - 88804)/2) \cdot 10^{-6} + 13,314 \cdot ((108900 - 88804)/(2 \cdot 108900 \cdot 88804)) \cdot 10^5 + 86160 / 330 = \end{aligned}$$

$$=-88,60244753 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{(330-1683)} = -88,60244753 + -35,79 \cdot \ln(1683/330) + 51,317 \cdot (1683-330) \cdot 10^{-3} + 47,24 \cdot x \cdot ((2832489-108900)/2) \cdot 10^{-6} + 13,314 \cdot ((2832489-108900)/(2 \cdot 2832489 \cdot 108900)) \cdot 10^5 - 139410/1683 = -90,10619319 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{(1683-2500)} = -90,10619319 + -57,21 \cdot \ln(2500/1683) + 64,13 \cdot (2500-1683) \cdot 10^{-3} + 47,24 \cdot x \cdot ((6250000-2832489)/2) \cdot 10^{-6} + 0 \cdot ((6250000-2832489)/(2 \cdot 6250000 \cdot 2832489)) \cdot 10^5 + 63600/2500 = 45,81089639 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

Зведемо отримані результати в підсумкову таблицю й порахуємо

Таблиця 3.6 - Підсумкова

Величина	Температура фазових перетворень			
	298	330	1683	2500
$\Delta H_{(T)}$ кДж/моль	-302,52	-213,001	-253,209	44,20905
$\Delta S_{(T)}$ Дж/м·К	-360,4	-88,6024	-90,1062	45,8109
$\Delta G_{(T)}$ кДж/моль	-195,121	-183,763	-101,56	-70,3182
$k_{(T)}$	$1,59 \cdot 10^{34}$	$1,22 \cdot 10^{29}$	1419,078	29,45648
$\lg[k_{(T)}]$	34,20069	29,08646	3,152006	1,469181

Побудуємо графік залежності $\Delta G=f(T)$

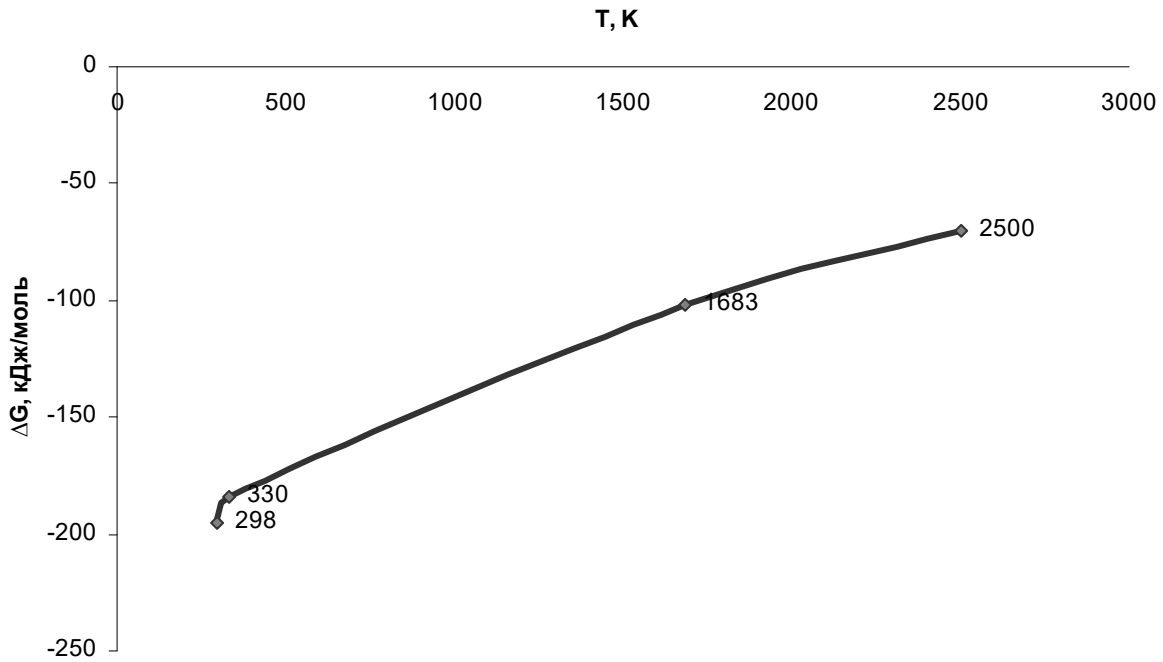
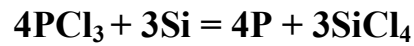


Рисунок 3.5 - графік залежності $\Delta G=f(T)$

Розрахунок термодинамічних характеристик для реакції:



Таблиця 3.7 - Вихідні дані

В-во	H кДж/м оль	S Дж/моль· К	Фаза	T _{превр}	H _{превр} кДж/м	Коэф. ур-я Cp Дж/м*К			
						a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁻⁵
PCl ₃	-317,8	218,6	ж	348	-30,47	120,2	0	0	0
			г	2500	0	80,18	3,1	0	-8
SiCl ₄	-628,44	239,9	ж	330	-28,72	140,3	0	0	0
			г	2500	0	101,53	6,87	-11,51	0
P	-316,48	177,5	ТВ	317,4	-2,51	57,024	120,2	0	0
		0	ж	553	-49,82	80,512	2,135	0	-12,48

						81,64	-1,67	5,44	0
Si	0	-18,84	ТВ	1683	-46,47	23,86	4,271	0	-4,438
		0	Ж	2750	-297	31	0	0	0

Тепер розрахуємо стандартну зміну ентальпії, ентропії й зміна стандартної енергії Гібса даної хімічної реакції. Вихідні дані, з урахуванням коефіцієнтів реакції й результати зведені в таблицю 3.8

Таблиця 3.8 - Розрахунок стандартних термодинамічних характеристик

Величини	Вихідні дані з урахуванням коефіцієнтів реакції				розрахунок	Розмірність
	4P	3SiCl ₄	4PCl ₃	3Si		
ΔH_{298}	1265,92	-1885,32	1271,2	0	-1880,04	кДж/моль
ΔS_{298}	710	719,7	874,4	-56,52	611,82	Дж/моль
ΔG_{298}	$H_{298} - S_{298} \cdot 298 =$				-2072,92	кДж/моль

З розрахунку видно що $\Delta G_{298} < 0$ значить реакція протікає мимовільно ліворуч на право. Тому що $\Delta H_{298} < 0$, то реакція екзотермічна.

Тепер розрахуємо зміну ентальпії з урахуванням фазових перетворень:

$$\Delta H_{(T1-T2)} = H_{(T1)} + \int (a + b \cdot T \cdot 10^{-3} + c \cdot T^2 \cdot 10^{-6} + d \cdot T^{-2} \cdot 10^5) dT + H_{\text{перет}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(298-317,4)} &= -1880040 + 96,616 \cdot (317,4 - 298) + 468,147 \cdot ((100742,76 - 88804)/2) \cdot 10^{-3} + 0 \cdot \\ & \cdot ((31975752,02 - 26463592)/3) \cdot 10^{-6} + 13,314 \cdot ((317,4 - 298)/(94585,2)) \cdot 10^5 + 10040 = \\ & = -1865,058024 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(317,4-330)} &= -1865058,024 + 190,568 \cdot (330 - 317,4) - 4,273 \cdot ((108900 - 100742,76)/2) \cdot 10^{-3} + \\ & + 0 \cdot ((35937000 - 31975752,02)/3) \cdot 10^{-6} - 36,606 \cdot ((330 - 317,4)/(104742)) \cdot 10^5 + 121880 = \\ & = -1741,234649 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(330-348)} &= -1741234,649 + 74,258 \cdot (348-330) + 16,337 \cdot ((121104-108900)/2) \cdot 10^{-3} - 34,53 \times \\ & \times ((42144192-35937000)/3) \cdot 10^{-6} - 36,606 \cdot ((348-330)/(114840)) \cdot 10^5 - 10040 = \\ & = -1750,483523 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(348-553)} &= -1750483,523 + 234,338 \cdot (553-348) + 3,937 \cdot ((305809-121104)/2) \cdot 10^{-3} - 34,53 \times \\ & \times ((169112377-42144192)/3) \cdot 10^{-6} - 4,606 \cdot ((553-348)/(192444)) \cdot 10^5 + 199280 = \\ & = 1504,752697 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(553-1683)} &= -1504752,697 + 238,85 \cdot (1683-553) - 11,283 \cdot ((2832489-305809)/2) \cdot 10^{-3} - \\ & - 12,77 \cdot ((4767078987-169112377)/3) \cdot 10^{-6} + 45,314 \cdot ((1683-553)/(930699)) \cdot 10^5 - \\ & - 139410 = -1402,586714 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(1683-2500)} &= -1402586,714 + 217,43 \cdot (2500-1683) + 1,53 \cdot ((6250000-2832489)/2) \cdot 10^{-3} - \\ & - 12,77 \cdot ((15625000000-4767078987)/3) \cdot 10^{-6} + 32 \cdot ((2500-1683)/(4207500)) \cdot 10^5 + 0 = \\ & = -1267,929192 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

Розрахуємо зміну ентропії з урахуванням фазових перетворень:

$$\Delta S_{(T_1-T_2)} = S_{T_1} + \int (a/T + b \cdot 10^{-3} + c \cdot T \cdot 10^{-6} + d \cdot T^{-3} \cdot 10^5) dT - H_{\text{перет}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(298-317,4)} &= 611,82 + 96,616 \cdot \ln(317,4/298) + 468,147 \cdot (317,4-298) \cdot 10^{-3} + 0 \times \\ & \times ((100742,76-88804)/2) \cdot 10^{-6} + 13,314 \cdot ((100742,76-88804)/(2 \cdot 100742,76 \times \\ & \times 88804)) \cdot 10^5 + 10040/317,4 = 659,5159324 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(317,4-330)} &= 659,5159324 + 190,568 \cdot \ln(330/317,4) - 4,273 \cdot (330-317,4) \cdot 10^{-3} + 0 \times \\ & \times ((108900-100742,76)/2) \cdot 10^{-6} - 36,606 \cdot ((108900-100742,76)/(2 \cdot 108900 \times \\ & \times 100742,76)) \cdot 10^5 + 121880/330 = 1034,853316 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \end{aligned}$$

$$\Delta S_{(330-348)} = 1034,853316 + 74,258 \cdot \ln(348/330) + 16,337 \cdot (348-330) \cdot 10^{-3} - 34,53 \times$$

$$x((121104-108900)/2)) \cdot 10^{-6} - 36,606 \cdot ((121104-108900)/(2 \cdot 121104 \cdot 108900))) \cdot 10^5 - 10040/348 = 1008,336229 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{(348-553)} = 1008,336229 + 234,338 \cdot \ln(553/348) + 3,937 \cdot (553-348) \cdot 10^{-3} - 34,53x \\ x((305809-121104)/2)) \cdot 10^{-6} - 4,606 \cdot ((305809-121104)/(2 \cdot 305809 \cdot 121104))) \cdot 10^5 + \\ + 199280/553 = 1473,702397 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{(553-1683)} = 1473,702397 + 238,85 \cdot \ln(1683/553) - 11,283 \cdot (1683-553) \cdot 10^{-3} - 12,77x \\ x((2832489-305809)/2)) \cdot 10^{-6} + 45,314 \cdot ((2832489-305809)/(2 \cdot 2832489 \cdot 305809))) \cdot 10^5 - \\ - 139410/1683 = 1634,428631 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{(1683-2500)} = 1634,428631 + 217,43 \cdot \ln(2500/1683) + 1,53 \cdot (2500-1683) \cdot 10^{-3} - 12,77x \\ x((6250000-2832489)/2)) \cdot 10^{-6} + 32 \cdot ((6250000-2832489)/(2 \cdot 6250000 \cdot 2832489))) \cdot 10^5 + \\ + 0/2500 = 1700,206546 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

Зведемо отримані результати в підсумкову таблицю й порахуємо

Таблиця 3.9 - Підсумкова

Величина	Температура фазових перетворень			
	298	330	1683	2500
$\Delta H_{(T)}$ кДж/моль	-1890,6	-1797,47	-1451,03	-833,768
$\Delta S_{(T)}$ Дж/м·К	611,82	895,1091	1292,03	1587,736
$\Delta G_{(T)}$ кДж/моль	-2072,92	-2092,86	-3625,52	-4803,11
$k_{(T)}$	-	-	$3,3 \cdot 10^{112}$	$2,3 \cdot 10^{100}$
$\lg[k_{(T)}]$	-	-	112,52	100,35

Побудуємо графік залежності $\Delta G=f(T)$

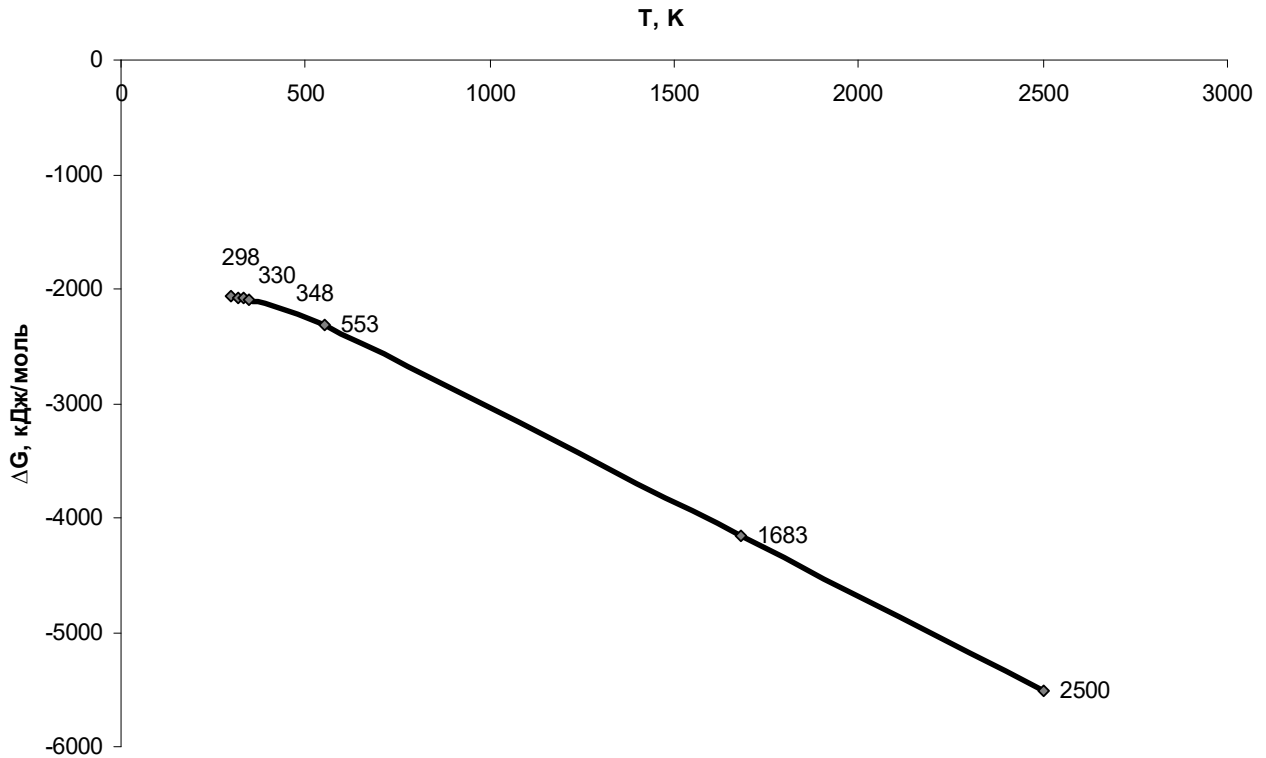


Рисунок 3.6 - графік залежності $\Delta G=f(T)$

Процес легування при вирощуванні монокристалів кремнію доцільно виробляти з газової фази. При легуванні твердою лігатурою створена можливість вступу інших домішок в об'єм монокристалу з матеріалу лігатури.

У якості легуючих речовин пропонується використовувати їх хлоридні з'єднання. В результаті хімічної реакції між речовиною і розплавом забезпечується можливість подачі у вирощуваний монокристал кремнію легуючого елемента в елементарному вигляді.

Встановлено, що при здійсненні легування оптимальною є порційна подача речовини на розплав кремнію. Така подача легуючої речовини дозволила підвищити однорідність розподілу домішки по довжині вирощуваного кристала за рахунок обліку коефіцієнта розподілу домішки.

4 ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Основні шкідливості й небезпеки

Наше приміщення відноситься до класу пожежебезпеки В-Па. У зонах класу В-Па утворення вибухонебезпечних сумішей можливо тільки в аварійних ситуаціях.

Основними небезпечними й шкідливими факторами при вирощуванні монокристалів є:

- Можливість одержання опіків неохолодженим тепловим вузлом, кристалом або залишками кремнію у кварцовому тиглі.
- Можливість поразки електричним струмом.
- Можливість одержання опіків у результаті викиду перегрітої пари, гарячої води через запобіжний клапан і ущільнення через різке зростання тиску в камері установки. при прогорянні її стінок, які охолоджуються водою або деталей у результаті протоки розплавленого кремнію або виникнення коротких замикань між струмоведучими частинами теплового вузла й водоохолоджуваних деталями камери.
- 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.
- Можливість поразки очей й відкриті частини тіла частками кремнію або кварцу при завантаженні або вивантаженні установки.
- Можливість поразки очей випромінюванням розпеченого нагрівача й розплавленого кремнію.
- Можливість поразки органів подиху окислами кремнію при підготовці установки до процесу. При тривалому вдиханні повітря, що містить окисли кремнію, виникає поразка легенів, що може привести до силікозу. Предельно-допустима концентрація (ПДК) для аерозолу 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, фосфором, а також металева сурма. Можливість задухи через розведення повітря інертними газами, використовуваними як середовище вирощування кристалів.

4.2 Санітарія й гігієна

4.2.1 Чистота і мікроклімат у виробничих приміщеннях

Чистота виробничих приміщень є необхідним і надзвичайно важливою умовою одержання кремнію напівпровідникової чистоти. Особливо це ставиться до технологічних переділів, пов'язаним з вирощуванням поли й монокристалів кремнію. Наявність пилу у виробничих приміщеннях може привести до різкого погіршення якості напівпровідникового кремнію. По характеру утворення пил підрозділяють на атмосферну й промислову. До складу атмосферного пилу входять частки ґрунту (землі), сіль, утворена морським прибоєм, пилок рослин й ін. Промисловий пил утвориться в результаті викидів в атмосферу відходів виробництва й складається в основному з мікрочастинок технологічних продуктів. Через того що технологічні переділи одержання полі- і монокристалів перебувають, як правило, у промислових центрах, останній вид пилу займає більшу частину в загальному її об'ємі.

Мікрочастинки пилу, що перебувають в атмосфері виробничих приміщень, осідають на внутрішні поверхні камери вирощування, оснащення й безпосередньо на поверхні кристалів кремнію. У процесі вирощування полі- і монокристалів мікрочастинки попадають у кристал і забруднюють його. Наприклад, при запиленості мікрочастинками розміром $> 0,5$ мкм у кількості 10000 часток в 1 л повітря на 1 мм^2 поверхні полікристалічного кремнію (вихідного завантаження для методу Чохральського й заготівлі для бестигельної зонної плавки) може осісти 500 мікрочастинок протягом 1 хв. Якщо прийняти, що при переплавленні всієї домішки

з порошин перейдуть у вирощуваний кремнії діаметром, наприклад, 30 мкм, то це підвищить у ньому концентрацію електрично активних домішок (бору й фосфору) на $2 \cdot 10^{12}$ ат/см³. Як видно, величина забруднення виходить достатньо високою.

Для зниження змісту пилу в атмосфері приміщення для вирощування кристалів проектують із герметично закритими вікнами й шлюзовими камерами на вході. Внутрішні поверхні стін приміщень обробляють спеціальним пилевідштовхуючим покриттям, при цьому покриття повинне бути гладким, без виступів, тріщин і западин.

Повітря, що подається в приміщення, очищають за наступною схемою. Забір повітря з атмосфери проводять у чистій зоні поза корпусом цеху (будинку) на висоті 6-10 м над рівнем землі. Потім повітря вентиляторним агрегатом подають на фільтр грубого очищення від середньо- і дрібнодисперсного пилу. Грубе очищення ведуть на металевих сітках, змочених маслом, або тканних фільтрах. Після грубого очищення повітря направляють у камеру зрошення, призначену для подальшого очищення й створення заданої вологості й температури шляхом контактної його обробки водою. У холодну пору року повітря після камери зрошення додатково підігрівають у повітрянагрівачі. Для остаточного очищення перед подачею в технологічне приміщення повітря пропускають через тканні фільтри тонкого очищення.

Очищене повітря подають повітряводами у верхню крапку приміщення так, щоб забезпечувався ламінарний рух повітря зверху вниз. Із приміщення повітря відсмоктується з рівня підлоги, щоб пил, утворений персоналом, що рухається, відразу ж віддалялася.

Для зменшення влучення пилу у виробничі приміщення працівники технологічних переділів (основні й допоміжні) перед входом у приміщення переодягаються в спеціальний одяг і по чистих галереях (коридорам) проходять у зону обдува (спеціальне ізольоване місце перед входом у технологічний зал), де інтенсивним потоком повітря мікрочастинки пилу віддаляються з одягу. Тільки після цього працівник попадає у виробниче приміщення.

Якщо необхідно створити особливо чисті умови виробництва, то безпосередньо на робочому місці встановлюють локальні стерильні зони (бокси). Очищене повітря перед подачею в бокс проходить додаткове надтонке очищення. Це забезпечує зменшення пилу на робочому місці в 10-100 разів.

Ступінь чистоти у виробничому приміщенні залежить від різних факторів. Важливим елементом є регулярне вологе збирання приміщення. Рекомендується, наприклад, щозмінно протирати встаткування, два рази в зміну мити підлоги, один раз на місяць протирати (мити) стіни й віконні прорізи.

4.2.2 Шкідливі речовини й небезпеки

Водень - горючий газ. Температура самозапалювання 783 К.

По дії на організм людини водень є фізіологічно інертним газом, лише при дуже високих концентраціях викликає ядуху внаслідок зменшення концентрації кисню в повітрі.

Величина безпечного максимального зазору (ВБМЗ) до 0,5 мм. Категорія й група суміші водню з повітрям ПСТ1 (речовина високо небезпечна, середня смертельна концентрація у повітрі 500...5000 мг/м³, по ГОСТ12.1.007-76). Межі вибуховості концентраційні 4...75%

Для запобігання влучення водню в повітря робочої зони необхідно ретельно стежити за герметичністю устаткування й трубопроводів, здійснювати відсмоктування повітря з верхньої зони приміщень. У приміщеннях, де використовується водень, встановлюють автоматичні газоаналізатори, зблоковані з аварійною витяжною вентиляцією.

Отруєння хлором у високих концентраціях може привести до миттєвої смерті через рефлекторне гальмування дихального центра. При отруєннях хлором середніх і низьких концентрацій настають різкі загрудні болі, печіння й різь в очах, сльозоточіння, болісний сухий кашель. Через 2-3 години розвивається набряк легенів. Отруєння хлором у малих концентраціях можливо при порушеннях правил обігу із хлором у виробничих умовах. Такі отруєння супроводжуються по-

червонінням кон'юнктиви, м'якого неба, ковтки, бронхітом, невеликою емфіземою легенів, віддишкою, захрипністю, почуттям тиску в груді, блювотою. Отруєння хлором можуть активізувати туберкульозний процес у легенях. ПДК хлору в повітрі робочої зони 1 мг/м^3 , клас небезпеки 2 (речовина високо небезпечна, середня смертельна концентрація у повітрі $500 \dots 5000 \text{ мг/м}^3$, по ГОСТ12.1.007-76). Хлор негорючий.

При отруєннях хлором потерпілого необхідно винести на свіже повітря, зігріти, викликати лікаря, звільнити від одягу, що стискує, промити ока, рот і ніс водою. Дати випити тепле молоко із содою, кава. Штучне дихання робити заборонено.

Для захисту працюючих від впливу хлору використовують фільтруючий протигаз марки БКФ, гумові й сукняні рукавички, спецвзуття, сукняний спецодяг. У приміщеннях необхідно постійно здійснювати контроль за змістом хлору, забезпечувати герметичність устаткування й трубопроводів, надійну роботу вентиляційних систем.

Хлористий водень - негорючий газ, однак соляна кислота (розчин хлористого водню у воді) при взаємодії з металом (залізо) виділяє водень.

Хлористий водень або пари соляної кислоти при високих концентраціях викликають роздратування слизуватих оболонок, особливо носа, кон'юнктивіт, помутніння роговиці, захрипність, почуття ядухи, поколювання в груді, нежить, кашель. Хронічне отруєння викликає катар дихальних шляхів, руйнування зубів, виявлення слизуватої оболонки носа, шлунково-кишкові розлади, можливі запальні захворювання шкіри. У вологому повітрі може утворюватися туман хлористоводної кислоти, що може викликати легкі опіки, але не настільки тяжкі, як при дії пар сарною й азотної кислот. ПДК у повітрі робочої зони 5 мг/м^3 .

При отруєнні хлористим воднем потерпілого необхідно винести на свіже повітря й звільнити від одягу, що стискує, застосувати інгаляцію киснем, викликати лікаря. При влученні в очі - промити їх рясно водою. При влученні міцної соляної кислоти на шкіру необхідно негайно промити уражене місце водою протягом 5-10 хв, воду краще подавати безперервним струменем під тиском.

Для захисту працюючих використовують фільтруючий протигаз марки БКФ, спецодяг із щільної кислотостійкої тканини, сукняний костюм, гумові або кирзові чоботи, гумові або сукняні рукавички, вовняний головний убір.

У приміщеннях необхідно стежити за герметичністю встаткування й трубопроводів, справною роботою приточної і витяжної вентиляцій, здійснювати контроль за змістом хлористого водню.

Дія азоту й аргону на організм людини проявляється при різкому зниженні концентрації кисню у вдихуваному повітрі. При зміні кисню < 15 % (об'ємн.) може наступити ядуха.

При роботі усередині апаратів, у підвалах, закритих приміщеннях, у яких концентрація кисню може бути знижена за рахунок виділення азоту або аргону нижче звичайної норми 18 % (об'ємн.), необхідно користуватися ізолюючими шланговими протигазами.

Азот - негорючий газ, використовується для об'ємного гасіння пожеж, для продувки апаратів і технологічних ліній. Аргон - негорючий газ, використовується переважно в якості захисного (інертного) середовища в металургії кремнію. При більших концентраціях у повітрі викликає ядуху.

Отруєння з'єднаннями фосфору приводять до серйозних порушень роботи деяких органів людини: погіршенню обміну речовин, жирової дистрофії внутрішніх органів, кістковим захворюванням, захворюванням шлунково-кишкового тракту й нервової системи.

Симптоми отруєння з'єднаннями фосфору: нудота, блювота й біль у області живота, можливі сильний озноб й утрудненість подиху. Через кілька днів після отруєння можлива жовтяниця, підшкірні крововиливи, токсична дистрофія печінки, шкірні покриви здобувають бліде забарвлення, виникають явища коми.

Влучення палаючого фосфору на шкірні покриви викликає важкі хіміко-термічні опіки. Вони дуже хворобливі; можуть привести навіть до шоку.

Правила роботи із з'єднаннями фосфору, засобами особистого захисту, міри особистої гігієни й правила обігу з відходами такі ж, як і при роботі із з'єднаннями миш'яку.

При наданні першої (долікарської) допомоги потерпілому від отруєння фосфорними з'єднання дають блювотне (розчин 0,2- 1,0 м сірчаною кислотою міді на склянку води). Корисні також зміцнювальну серцеву діяльність медикаменти (кофеїн, камфора й ін.). Не можна давати молоко, тому що жири, що втримуються в ньому, стимулюють розчинення й засвоєння організмом фосфору і його з'єднань.

При влученні жовтого фосфору на шкіру уражену ділянку промивають водою й 5 %-вим розчином перманганату калію або сірчаною кислотою міді CuSO_4 . Не можна змазувати обпалене місце утримуючі жири мазями.

Токсичними властивостями володіє й такий компонент напівпровідникових з'єднань, як сурма. Вона і її трьох- і п'ятивалентні з'єднання також ставляться до 2-го класу шкідливих речовин. Аерозолі (суміш повітря й пилу) сурми утворюються при її здрибнюванні, а кисневі з'єднання Sb_2O_3 - при згорянні металевий сурми на повітрі, що відбувається при доступі повітря до утримуючу сурму розплавам. Це має місце при розгерметизації робочих камер установок для зонної плавки й вирощування монокристалів антимонідів індію й галію. Летучий гідрид сурми - стибин SbH_3 утвориться при кислотній обробці (травленні) антимонідів індію й галію. ПДК цих з'єднань в атмосфері робочих приміщень: сурми й оксиду сурми (III) $0,5 \text{ мг/м}^3$, оксиду сурми (V) $0,2 \text{ мг/м}^3$ і стибина $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Отруєння сурмою і її з'єднаннями діють токсично, як і з'єднання миш'яку. Гарячковий стан може тривати кілька днів. При важких отруєннях виникають блювота й понос, сильні болі в животі, втрата свідомості й судороги.

Правила роботи із з'єднаннями сурми, засобу особистого захисту, міри особистої гігієни й правила обігу з відходами такі ж, як і при роботі із з'єднаннями миш'яку й фосфору.

Для надання першої (долікарської) допомоги при отруєнні сурмою або її з'єднаннями насамперед варто дати потерпілому тепле молоко. Корисно також зробити промивання шлунка, а потім давати зміцнювальну серцеву діяльність ліків (кофеїн, камфора й ін.), а також сечогінні й потогінні засоби (аспірин, пірамідон й ін.).

Таблиця 4.1 - Основні шкідливості й небезпеки

Шкідлива речовина	ПДК мг/м ³	Концентрація у робочій зоні	Ознаки отруєння й поразки	Наслідку контакту з речовиною	Заходу щодо запобігання шкідливого фактора	Примітки
Хлористий водень	5	4,3	Роздратування слизоватих оболонок, нежить, кашель, помутніння роговиці	Кон'юнктивіт, руйнування зубів, катару дихальних шляхів, запальні захворювання шкіри	Забезпечити доступ свіжого повітря, укрити, зігріти, Промити очі, рот, ніс водою	
Азот	25	23	Тяжко при подиху	Утруднений подих	Забезпечити доступ свіжого повітря	
Водень	30	25	Задуха	Задуха	Герметичність устаткування й трубопроводів. відсмоктування повітря з верхньої зони приміщення	Фізіологічно інертний газ
Сурьма	0,1-0,5	0,1	блювота й понос, сильні болі в животі, втрата свідомості й судороги	Гарячкуватий стан	Дати потерпілому тепле молоко, промивання шлунка	
Фосфор	0,03	0,01	нудота, блювота й болі в області живота, можливі сильний озноб й утрудненість подиху	важкі хіміко-термічні опіки	Від отруєння дають блювотне, При влученні на шкіру уражену ділянку промивають водою й 5 %-вим розчином перманганату калію або сірчанокислої міді CuSO ₄	
Аргон	90	80	Задуха	Задуха	Герметичність устаткування	
пил			Порушення подиху, запальні зміни в органах подиху	Запалення слизоватих оболонок, задишка, судороги, смерть	Герметично закриті вікна й шлюзові камери на вході, забезпечення ламінарного руху повітря зверху вниз	

4.2.3 Спецодяг, що видається основним робітникам у цеху

Таблиця 4.2 - Засоби індивідуального захисту

Професія	Найменування одягу (взуття)	ДСТУ (ДУ)	Строк, на який видається
апаратник	Халат (бавона)	12.4.011-89	12 місяців
	Костюм (бавовна)	27574-87	12 місяців
	Тапочки	12.4.011-89	12 місяців
	рукавиці брезентові	12.4.010-75	20 днів
	Окуляри захисні ЗПЗ, ЗН4-73 або щиток захисний типу НБТ-1	12.4.013-85 12.4.023-84	до зношування
	респіратор "Пелюстка"	12.4.028-76	до зношування
	світлофільтр ЕС-100	12.4.035-78	до зношування

4.2.4 Освітлення

Приміщення суспільних і промислових будівель розділяють по завданням зорової роботи на чотири групи.

Наше приміщення відноситься до І групи - приміщення, у яких зорова робота з розрізнення об'єктів проводиться при фіксованому напрямку лінії зору працюючих на робочу поверхню (робітники кабінети, конструкторські бюро, класні кімнати, аудиторії й т.п.). Наша зорова робота відноситься до високої точності, де розмір об'єкта розрізнення, 0,3...0,5 мм

Освітлення повинне бути правильно спроектованим і раціонально виконаним, тому що робить позитивний психофізіологічний вплив на працюючих, сприяє підвищенню ефективності й безпеки праці, знижує стомлення й травматизм, зберігає високу працездатність.

При освітленні виробничих приміщень використовують природне освітлення, створюване прямими сонячними променями й розсіяним світлом небозводом і мінливому залежно від географічної широти, пори року й доби, ступеня хмарності й прозорості атмосфери; штучне освітлення, створювана електричними джерелами світла, і сполучене освітлення, при якому недостатнє по нормах природне освітлення доповнюють штучним.

При виконанні точних зорових робіт (наприклад, слюсарних, токарських, контрольних) у місцях, де встаткування створює глибокі, різкі тіні або робітники поверхні розташовані вертикально, поряд із загальним освітленням застосовують місцеве. Сукупність місцевого й загального освітлення називають комбінованим освітленням. Застосування одного місцевого освітлення усередині виробничих приміщень не допускається, оскільки утворюються різкі тіні, зір швидкий стомлюється й створюється небезпека виробничого травматизму.

При виробництві монокристалів кремнію використовують як природне освітлення так і штучне.

4.2.5 Вентиляція

На ділянці вирощування монокристалів встановлюються наступні припустимі показники мікроклімату для режиму роботи (ДСТУ 21.602-79):

а) у холодний і перехідний період року:

- температура повітря 17...23 °С;
- відносна вологість повітря не більше 75%;
- швидкість руху повітря не більше 0,3 м/с;

б) у теплий період року:

- температура повітря 18...27 °С;
- відносна вологість повітря не більше 65% при 26 °С;
- швидкість руху повітря не більше 0,2...0,4 м/с;

4.2.6 Електробезпе́чність

Для забезпечення безпеки працюючих на установці від поразки електричним струмом, передбачено:

- На підставах установки, пульта керування й комплексу КМ-3111 установлені заземлюючі пристрої.
- Електричний опір між заземлюючим пристроєм і корпусом складових частин установки не перевищує 0,1 Ом.
- Електричний опір ізоляції між струмоведучими мережними ланцюгами складових частин установки й корпусом у нормальних кліматичних умовах - не менш 20 МОм.
- Двері пульта керування й комплексу КМ-3111 відкриваються за допомогою спеціального ключа.
- Всі струмоведучі частини, що сполучають, системи нагрівання мають надійний контакт.
- У крайніх положеннях штоків спрацьовують блокування, що відключають приводи переміщення штоків.
- Автоматичне відключення нагрівача при розкритті камери установки.
- Світлове табло “Нагрівач” - для візуального контролю наявності напруги на нагрівачі.
- Звукова сигналізація.
- Температура зовнішніх нагрітих поверхонь установки (камери, затвора) не перевищує +45 °С.
- Конструкція установки виключає можливість випадкового дотику до її частин, що перебуває під напругою 42 В и більше, огороженням струмоведучих частин захисними кожухами й металорукавом.

За ступенем електробезпеки наші роботи відносяться до 3 класу - умови без підвищеної небезпеки поразки людей електричним струмом

4.3 Розрахунок повітряного зонту.

Для того, щоб уберегти співробітників від впливу небезпечних речовин при виплавці монокристалів необхідно встановити повітряний зонт

Повітряний зонт являє собою металевий ковпак, розташований над джерелом шкідливих виділень. Перетин усмоктувального отвору ковпака повинне мати форму, геометрично подібну горизонтальній проекції дзеркала шкідливих виділень.

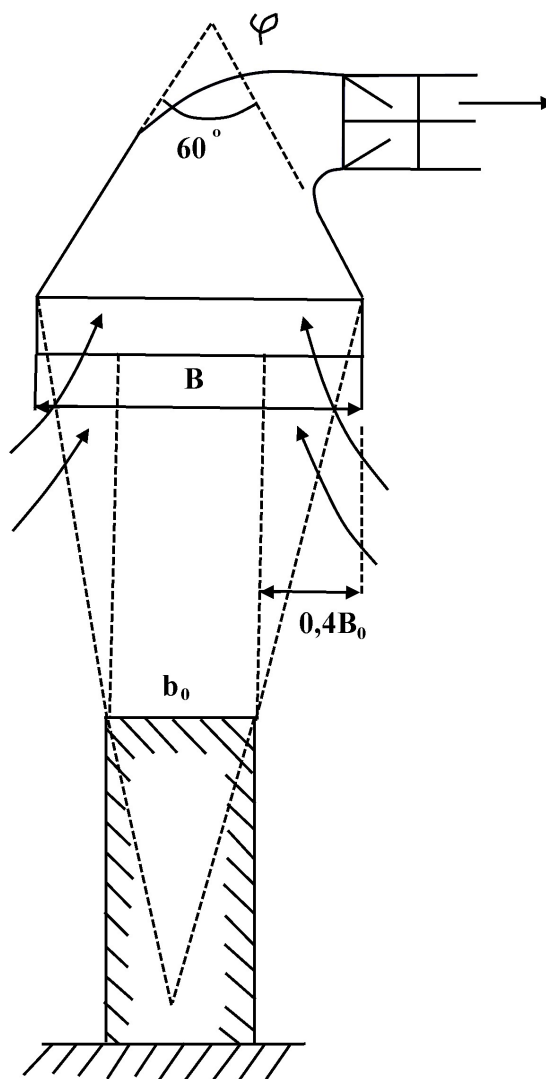


Рисунок 4.1 – Витяжний зонт

Розмір B кожної зі сторін усмоктувального перетину ковпака визначається по формулі:

$$B = b_0 + 2 \cdot 0,4h$$

де b_0 - розмір сторони (або діаметра) дзеркала виділень шкідливостей, м;
 h - відстань від поверхні джерела виділення до прийомного отвору ковпака, м.

Мінімальне значення h визначається зручністю роботи при конкретному технологічному процесі.

$$B = 0,5 + 2 \cdot 0,4 \cdot 1,5 = 1,7 \text{ м}$$

Для рівномірності усмоктування кут розкриття ковпака варто приймати не менш 60.

Обсяг повітря, що $G_{\text{зонт}}$ видаляє $\text{м}^3 / \text{г}$, визначається по формулі:

$$G = 3600 \cdot F_{\text{зонт}} \cdot V_{\text{зонт}}$$

де $F_{\text{зонт}}$ - площа прийомного отвору ковпака;

$V_{\text{зонт}}$ - середня швидкість вітру в прийомному отворі парасоля, м/с (дані про значення $V_{\text{зонт}}$ наведені в таблиці 5.2

Таблиця 5.2. Рекомендують значення, що, середніх швидкостей повітря в прийомних отворах витяжних зонтів.

Число відкритих сторін зонту	4	3	2	1
Швидкість повітря $V_{\text{зонт}}$, м/с	1,05...1,25	0,9...1,05	0,75...0,9	0,5...0,7

$$G = 3600 \cdot 2,89 \cdot 0,9 = 9363,6 \text{ м}^3 / \text{год}$$

Часто зонти встановлюють у завантажувальних отворів печей. У цьому випадку розмір парасоля в завантажувального отвору печі повинен відповідати розмірам вільного струменя, що виривається, з урахуванням її скривлення під дією гравітаційних сил.[18]

Виліт зонту l_M розраховують по формулі:

$$l_M = \frac{H + 1}{2},$$

де H - висота завантажувального отвору печі м.

$$l_M = \frac{0,5 + 1}{2} = 0,75 \text{ м}$$

Ширину зонту необхідно приймати на 0,5...0,6 м більше ширини завантажувального отвору. Зонт необхідно встановлювати на рівні верхньої крайки вікна. Для зонтів, розташованих над нагрітими поверхнями, об'єм повітря в теплому струмені, що піднімається над джерелом, дорівнює:

$$G_{\text{зонт.нагр.}} = 145 \sqrt[3]{QF^2h}$$

де Q - кількість тепла, що віддається за рахунок конвекції, Вт;

F - горизонтальна проекція джерела тепловиділення, м²;

h - відстань від площини тепловиділення до прийомного отвору зонту, м.

$$G = 145 \sqrt[3]{100 \cdot 0,9^2 \cdot 1,5} = 718 \text{ м}^3 / \text{с}$$

Для забезпечення екологічних норм передбачено уловлювання можливих хлоридних викидів за рахунок барбатування через воду витяжною вентиляцією. Отримані водні розчини хлоридних речовин прямують на додаткову переробку з витяганням отриманих речовин або використання в інших технологічних процесах.

5 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

5.1 Організація виконання науково-дослідної роботи

5.1.1 Планування етапів науково-дослідної роботи

Планування науково-дослідної роботи (НДР) включає визначення состава й послідовності виконання етапів і робіт з них, їхньої трудомісткості, тривалості й календарних строків виконання.

У проведенні дослідження роботи установки “Редмед - 15” для вирощування монокристалів кремнію, можна виділити наступні етапи, наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 - Етапи НДР по дослідженню установки “Редмед - 15”.

Но- мер етапу	Етап НДР	Зміст етапу
1	2	3
1	Літературний огляд і постановка за- вдання	1.1 Видача завдання 1.2 Збір, вивчення й аналіз інформації 1.3 Узгодження й твердження мети й за- вдання дослідження 1.4 Виявлення можливих напрямків дослі- дження 1.5 Твердження програм дослідження
2	Теоретичні дослі- дження	Розробка методики дослідження
3	Експериментальні	Проведення досліджень методу одержання

	дослідження	монокристалів кремнію для перетворювачів сонячної енергії
4	Узагальнення й оцінка результатів дослідження	Аналіз й обробка даних
5	Завершальний	5.1 Приймання дослідницької роботи 5.2 Захист дослідницької роботи

5.1.2 Визначення трудомісткості виконання НДР

Для визначення трудомісткості запланованих робіт найбільше часто застосовується метод імовірнісних оцінок. Його суть полягає в тому, що безпосередній виконавець робіт оцінює максимальну $T_{\max i}$ і мінімальну $T_{\min i}$ трудомісткість роботи. На основі цих оцінок визначається очікувана трудомісткість $T_{ож i}$ (чол.-днів) робіт з формули:

$$T_{ож i} = \frac{3T_{\min i} + 2T_{\max i}}{5}, \quad (5.1)$$

Визначаємо трудомісткість першого етапу:

$$T_{іа 1} = \frac{3 \cdot 6 + 2 \cdot 10}{5} = 8 \text{ чол.-днів}$$

Визначаємо трудомісткість другого етапу:

$$T_{іа 2} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 9}{5} = 7 \text{ чол.-днів}$$

Визначаємо трудомісткість третього етапу:

$$T_{iae\ 3} = \frac{3 \cdot 22 + 2 \cdot 29}{5} = 25 \text{ чол.-днів}$$

Визначаємо трудомісткість четвертого етапу:

$$T_{iae\ 4} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 11}{5} = 9 \text{ чол.-днів}$$

Визначаємо трудомісткість п'ятого етапу:

$$T_{iae\ 5} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 7}{5} = 6 \text{ чол.-днів}$$

5.1.3 Визначення числа виконавців НДР

У таблиці 5.2 наведена кількість виконавців необхідних для виконання НДР.

Таблиця 5.2 Кількість виконавців НДР

Номер етапу	Виконавець НДР
1	Інженер-дослідник
2	провідний інженер, інженер-дослідник
3	провідний інженер, інженер-дослідник, лаборант-вимірник, плавильник
4	провідний інженер, інженер-дослідник

5	провідний інженер, інженер-дослідник
----------	---

$P_1 = 1$ кількість чоловік, що працюють на першому етапі

$P_2 = 2$ кількість чоловік, що працюють на другому етапі

$P_3 = 4$ кількість чоловік, що працюють на третьому етапі

$P_4 = 2$ кількість чоловік, що працюють на четвертому етапі

$P_5 = 2$ кількість чоловік, що працюють на п'ятому етапі

5.1.4 Розрахунок тривалості етапів НДР

Тривалість етапів дослідження $t_{ожі}$ розраховується по формулі:

$$t_{ожі} = \frac{T_{ожі}}{P_i \cdot K_{вн}}, \quad (5.2)$$

де $T_{ожі}$ - очікувана трудомісткість виконання даної роботи, чіл-днів;

P_i – кількість виконавців, чіл;

$K_{вн}$ – коефіцієнт виконання норми, $K_{вн}=0,9...1...1$.

Тривалість 1 етапу:

$$t_{ож1} = \frac{8}{1 \cdot 0,97} = 8,24 \approx 8 \text{ дн.}$$

Тривалість 2 етапи:

$$t_{ож2} = \frac{7}{2 \cdot 0,97} = 3,6 \approx 4 \text{ дн.}$$

Тривалість 3 етапи:

$$t_{ож3} = \frac{25}{4 \cdot 0,97} = 6,44 \approx 6 \text{ дн.}$$

Тривалість 4 етапи:

$$t_{ож4} = \frac{9}{2 \cdot 0,97} = 4,63 \approx 5 \text{ дн.}$$

Тривалість 5 етапу:

$$t_{ож5} = \frac{6}{2 \cdot 0,97} = 3,09 \approx 3 \text{ дн.}$$

5.1.5 Побудова стрічкового графіку проведення науково-дослідної роботи

При невеликій кількості робіт з етапів і виконавців, основним документом планування виконання НДР є стрічковий графік.

Відрізком горизонтальної прямої показується тривалість етапу роботи від першого до останнього дня роботи. За розрахованими даними будуємо стрічковий графік, що наведений у таблиці 5.3.

Загальна тривалість робіт склала 26 днів.

5.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження

Кошторисну калькуляцію становлять на весь обсяг робіт по темі. Для визначення витрат для проведення дослідження необхідно розрахувати:

- витрати на основні матеріали;
- витрати на заробітну плату;
- витрати на амортизацію використаного встаткування;

- витрати на електроенергію;
- накладні витрати.

Таблиця 5.3 Стрічковий графік проведення науково-дослідної роботи

Етапи	Трудомісткість, чіл.-днів	Кількість виконавців, чіл.	Тривалість етапів, днів	Виконання робіт з робочих днів																									
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1	8	1	8	■	■	■	■	■	■	■	■																		
2	7	2	4							■	■	■	■																
3	25	4	6										■	■	■	■	■	■	■										
4	9	2	5																	■	■	■	■	■					
5	6	2	3																							■	■	■	

5.2.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

У дану статтю включаються всі витрати на придбання матеріалів, покупних виробів і напівфабрикатів, необхідних для безпосереднього виконання роботи з теми з урахуванням транспортно-заготівельних витрат.

Транспортно-заготівельні витрати становлять 2% від суми основних матеріалів і розраховуються по формулі:

$$S_{TP.3} = \frac{\sum S_M \cdot 2\%}{100\%} \quad (5.3)$$

де S_M – витрати на основні матеріали

Витрати на основні матеріали при виконанні НДР показані в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 Розрахунок вартості матеріалів по науково-дослідній роботі

Найменування матеріалів	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за одиницю, грн.	Усього витрат, грн.
Кремній полікристалічний	кг	3	500	1500
Х/б тканина	м	0,6	12	7,2
Транспортно-заготовчі витрати 2%				30,14
Разом				1537,34

5.2.2 Розрахунок витрат на амортизацію встаткування

Витрати на амортизацію використаного при дослідженнях устаткування визначаються по формулі :

$$S_{ам} = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_{ам_i}}{100} \cdot K_i \cdot \frac{T_{И}}{T_{Г}}, \quad (5.4)$$

де $\alpha_{ам_i}/100$ - норма амортизаційних відрахувань для даного виду встаткування або приладу;

K_i - вартість устаткування або приладу і-го виду, грн;

$T_{И}$ - тривалість використання даного і-го виду встаткування або приладу в дослідницькій роботі, ч;

$T_{Г}$ - можливе число годин використання встаткування або приладів у плинні року.

При однозмінній роботі $T_{Г}$ приймається 2000 годин.

Розрахунок витрат на амортизацію встаткування й приладів наведений в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 Витрати на амортизацію встаткування

Найменування встаткування	Кількість одиниць	Ціна за одиницю, грн.	Норма амортизації, %	Тривалість використання, г	$S_{ам}$, грн.
Персональний комп'ютер	1	2000	15	52	7,8
Рометр	1	100000	15	3	22,5
Редмет - 15	1	150000	15	24	270
Усього					300,3

5.2.3 Розрахунок витрат на електроенергію

Вартість електроенергії витраченої на проведення дослідження визначають по формулі:

$$S_3 = \sum_{i=1}^N T_3 \cdot N_{ai} \cdot T_{pi} \cdot m_i, \quad (5.5)$$

де T_3 - тариф за кожен споживаний кВт/годину, грн;

N_{ai} - середня споживана потужність і-го виду встаткування, кВт;

T_{pi} - час використання і-го виду встаткування або приладу, година/цикл;

m_i - кількість устаткування і-го виду, шт.

Тариф за 1 кВт електроенергії з урахуванням ПДВ становить 0,225 грн.

Розрахунок витрат на електроенергію наведений у таблиці 4.6.

Таблиця 5.6 Витрати на електроенергію

Найменування встаткування	Кількість одиниць	Потужність, кВт	Число годин використання, година	Тариф за 1квт-годину, грн.	Усього витрат, грн.
Персональний комп'ютер	1	0,5	52	0,225	5,85
Рометр	1	0,1	3	0,225	0,07
Редмет - 15	1	100	24	0,225	540
Разом					545,92

5.2.4 Розрахунок заробітної плати й відрахувань

У розрахунок заробітної плати входять наступні статті: основна заробітна плата наукових, інженерно-технічних і допоміжних працівників, зайнятих виконанням робіт з теми; додаткова заробітна плата, що включає виплати по оплаті чергових і додаткових відпусток, на виконання державних і суспільних доручень, винагороди.

Величина заробітної плати по темі може бути розрахована за формою представленої в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 Величина заробітної плати

Виконавець	Кількість, чіл.	Оклад, грн.	Тривалість, дні	Оплата праці, грн.
Інженер-дослідник	1	1300	26	1980,45
Провідний інженер-консультант	1	1700	18	1738,69
Лаборант-вимірник	1	1000	6	340,9
Плавильник	1	1000	6	340,9
Разом				4400,94

Заробітна плата виконавців НДР розраховується по формулі:

$$Z_{исп.i} = \frac{Z_{окл.i}}{T_{мес.}} \cdot T_{ожі} \quad (5.6)$$

де $Z_{окл.}$ - посадовий оклад, грн;

$T_{мес.}$ - кількість робочих днів у місяці, днів;

$T_{ож.}$ - тривалість певного етапу, днів.

Заробітна плата інженера $Z_{исп.}^u$:

$$Z_{исп.}^u = \frac{1300}{22} \cdot 26 = 1536,36 \text{ грн.}$$

Заробітна плата провідного інженера $Z_{исп.}^в.и.$:

$$Z_{исп.}^в.и. = \frac{1700}{22} \cdot 18 = 1390,91 \text{ грн.}$$

Заробітна плата лаборанта-технолога $Z_{исп.}^{л-т.}$:

$$Z_{исп.}^{л-т.} = \frac{1000}{22} \cdot 6 = 272,72 \text{ грн.}$$

Заробітна плата оператора V розряду $Z_{исп.}^o$:

$$Z_{исп.}^o = \frac{1000}{22} \cdot 6 = 272,72 \text{ грн.}$$

Премія становить 25% від основної заробітної плати.

$$Z_{пр.}^{в.и.} = \frac{1536,36 \cdot 25\%}{100\%} = 384,09 \text{ грн.}$$

$$Z_{пр.}^{и.} = \frac{1390,91 \cdot 25\%}{100\%} = 347,73 \text{ грн.}$$

$$Z_{пр.}^{л-т.} = \frac{272,72 \cdot 25\%}{100\%} = 68,18 \text{ грн.}$$

$$Z_{пр.}^o = \frac{272,72 \cdot 25\%}{100\%} = 68,18 \text{ грн.}$$

$$Z_{общ.} = Z_{исп.}^{общ.} + Z_{исп.}^{доп.} \quad (5.7)$$

де $Z_{исп.}^{общ.}$ - загальна заробітна плата виконавців;

$Z_{исп.}^{доп.}$ - додаткова заробітна плата виконавців (10 % від $Z_{исп.}^{общ.}$).

$$Z_{\text{общ.}} = 4400,94 + 440,09 = 4841,03 \text{ грн.}$$

Нарахування на фонд оплати праці $Z_{\text{нач.}}^{\text{фот.}}$ становить 37,5 %:

$$Z_{\text{нач.}}^{\text{фот.}} = \frac{Z_{\text{общ.}} \cdot 37,5\%}{100\%} \quad (5.8)$$

$$Z_{\text{нач.}}^{\text{фот.}} = \frac{4841,03 \cdot 37,5}{100} = 1815,39 \text{ грн.}$$

З них:

- у фонд державного соціального страхування $Z_{\text{нач.}}^{\text{фгс}}$ становить 2,5%:

$$Z_{\text{нач.}}^{\text{фгс}} = \frac{Z_{\text{общ.}} \cdot 2,5\%}{100\%} \quad (5.9)$$

$$Z_{\text{нач.}}^{\text{фгс}} = \frac{4841,03 \cdot 2,5}{100} = 121,02 \text{ грн.}$$

- у пенсійний фонд $Z_{\text{нач.}}^{\text{пф}}$ становить 32%:

$$Z_{\text{нач.}}^{\text{пф}} = \frac{Z_{\text{общ.}} \cdot 32\%}{100\%} \quad (5.10)$$

$$Z_{\text{нач.}}^{\text{пф}} = \frac{4841,03 \cdot 32}{100} = 1549,13 \text{ грн.}$$

- у фонд безробіття $Z_{нач}^{фб}$ становить 1,5%:

$$Z_{нач}^{фб} = \frac{Z_{общ.} \cdot 1,5\%}{100\%} \quad (5.11)$$

$$Z_{нач}^{фб} = \frac{4841,03 \cdot 1,5}{100} = 72,62 \text{ грн.}$$

- у фонд соціального страхування від нещасного випадку $Z_{нач}^{фнс}$ становить 1,5%:

$$Z_{нач}^{фнс} = \frac{Z_{общ.} \cdot 1,5\%}{100\%} \quad (5.12)$$

$$Z_{нач}^{фнс} = \frac{4841,03 \cdot 1,5}{100} = 72,62 \text{ грн.}$$

5.2.5 Накладні витрати

Накладні витрати H_p становлять 40% від фонду оплати праці:

$$H_p = \frac{Z_{общ.} \cdot 40\%}{100\%} \quad (5.13)$$

$$H_p = \frac{4841,03 \cdot 40}{100} = 1936,41 \text{ грн.}$$

5.2.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис витрат на науково-дослідну роботу визначається на весь обсяг виконуваних робіт.[19]

Кошторис витрат наведений у таблиці 5.8.

Таблиця 5.8 Схема витрат на проведення науково-дослідної роботи

Статті витрат	Усього витрат	
	грн.	%
1	2	3
1. Витрати на матеріали	1537,34	16,085
2. Основна заробітна плата	4400,94	46,05
3. Додаткова заробітна плата	440,09	4,6
4. Нарахування на фонд оплати праці (37,5%):	1815,39	19,0
- на гос. соцстрах (2,5%)	121,02	1,27
- пенсійний фонд (32%)	1549,13	16,21
- у фонд безробіття (1,5%)	72,62	0,76
- у фонд соц. страхування від нещасного випадку (1,5%)	72,62	0,76
5. Амортизаційні відрахування	300,3	3,14
6. Витрати на електроенергію	545,92	5,71
7. Накладні витрати	517,51	5,41
Разом	9557,49	100

У результаті проведення науково-дослідної роботи в організаційній частині був побудований стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 26 днів. В економічній частині розрахований зведений кошторис витрат на проведенні науково-дослідної роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 9557,49 грн.

Пропонована економічна ефективність виконаних досліджень полягає в наступному. Підвищення однорідності розподілу домішки по довжині кристала дозволяє підвищити вихід готової продукції на 5 абс.% при середньому виході готової продукції 50 % збільшення виходу на 5 % забезпечить додаткову реалізацію продукції на суму 150000\$. Таким чином витрати на проведення досліджень окупиться за 0,5 місяця.

ВИСНОВКИ

1. Виконаний аналіз методів легування кремнію в процесі вирощування дозволив встановити, що для здобуття монокристалів із заданою величиною п.е.о. доцільно використовувати високочистий полікристалічний кремній і його легування здійснювати в процесі вирощування монокристалів.
2. Процес легування при вирощуванні монокристалів кремнію доцільно виробляти з газової фази. При легуванні твердою лігатурою створена можливість вступу інших домішок в об'єм монокристалу з матеріалу лігатури.
3. У якості легуючих речовин пропонується використовувати їх хлорідні з'єднання. В результаті хімічної реакції між речовиною і розплавом забезпечується можливість подачі у вирощуваний монокристал кремнію легуючого елемента в елементарному вигляді.
4. Встановлено, що при здійсненні легування оптимальною є порційна подача речовини на розплав кремнію. Така подача легуючої речовини дозволила підвищити однорідність розподілу домішки по довжині вирощуваного кристала за рахунок обліку коефіцієнта розподілу домішки.
5. У розділі охорона праці розглянуті шкідливості і небезпеки ті, що виникають в процесі підготовки легуючої речовини і безпосереднього легування. Для забезпечення безпеки умов праці передбачена витяжна вентиляція і виконаний розрахунок витяжного зонту.
6. Для забезпечення екологічних норм передбачено уловлювання можливих хлорідних викидів за рахунок барбатування через воду витяжною вентиляцією. Отримані водні розчини хлорідних речовин прямують на додаткову переробку з витяганням отриманих речовин або використання в інших технологічних процесах.
7. У економічній частині виконаний розрахунок витрат на проведення досліджень що проводяться впродовж 26 днів групою у складі 4 чоловіка. Одна людина – дослідник, працював постійно, останні члени групи притягувалися для роботи на неповний робочий день. Загальні витрати склали 9557,49 грн. Економічний ефект досягнутий за рахунок підвищення виходу готової продукції і збільшення обсягу виробництва. Термін окупності складе 0,5 місяця.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Якименко Ю. І., Заячук Д. М. Основи наноелектроніки: підручник. К : НТУУ «КПІ», 2016. 400 с.
2. Вакарчук І. О. Квантова механіка. Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2004. 251 с.
3. Заячук Д.М. Низькорозмірні структури і надгратки. Львів: В-во Національного університету «Львівська політехніка», 2006. 143 с.
4. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. Львів: В-во Національного університету «Львівська політехніка», 2009. 98 с.
5. Campbell E., Rohmund F. Fullerene reactions. Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P.1061–1109.
6. Charlier J.-C. Defects in Carbon Nanotubes. Accounts of Chemical Research. 2002. V. 35. P. 1063–1069.
7. Charlier J.-C., Blase X., Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes. Rev. Modern Phys. 2007. V. 79. P. 677–732.
8. Geim A.K. Random walk to graphene. Rev. Modern Phys. 2011. V. 83. P. 851–862.
9. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future. Physica B. 2002. V. 323. P. 1-5.
10. Moriarty P. Nanostructured Materials. Rep. Prog. Phys. 2001. V. 64. P. 297–381.
11. Price P.J. Electron transport in polar heterolayers . Surf. Sci. 1982. V. 113. P. 199–210.
12. Червонощеков В.В., Мишляєва Л.В. Аналітична хімія кремнію. Нью-Йорк: Холстед Прес, 1974. С. 1-6.
13. Червоний І.Ф., Єгоров С.Г., Воляр Р.М.. Виробництво напівпровідникових матеріалів. Конспект лекцій. Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2006. 100 с.