

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другий магістерський

(рівень вищої освіти)

на тему Особливості технології вирощування  
монокристалів кремнію

Виконав: студент II курсу, групи 8-1369-мкм  
спеціальності 136-металургія

(код і назва спеціальності)

спеціалізації

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми МКМ

(назва освітньої програми)

Дудка В.С.

(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н., доц., Волар Р.М.

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

Рецензент д.х.н., проф. Труцьков Д.В.

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

Запоріжжя

2020



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут \_\_\_\_\_  
Кафедра металургії \_\_\_\_\_  
Рівень вищої освіти другий магістерський \_\_\_\_\_  
Спеціальність 136 - металургія \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Освітня програма металургія кольорових металів \_\_\_\_\_

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри \_\_\_\_\_  
« 02 » вересня 20 20 року







З А В Д А Н Н Я  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Дудка Владиславу Серійовичу \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові)

- 1 Тема роботи (проєкту) Особливості технології вирощування монокристалів кремнію \_\_\_\_\_
- керівник роботи к.т.н., доц. Волар Р. М. \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від « 25 » 05 20 20 року № 596-С
- 2 Строк подання студентом роботи 01 грудня 2020р \_\_\_\_\_
- 3 Вихідні дані до роботи міз для вирощування моно-кристалів "Редмет-30", полікристалічної кремнії \_\_\_\_\_
- 4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Аналіз методів вирощування та використання монокристалів. Структурні особливості технології \_\_\_\_\_
- 5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Використання кристалів. Установки для вирощування. Форми кристалів. Форми фронту кристалізації при рості кристалів. Схема утворення псевдограней. Характеристика установок серії "Редмет". Співвідношення граней і округлих форм. \_\_\_\_\_



## 6 Консультанти розділів роботи

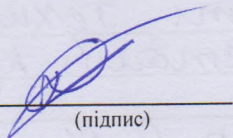
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доцент Волер Р.М.		
2	доцент Волер Р.М.		
3	доцент Волер Р.М.		

7 Дата видачі завдання 02 вересня 2020 р.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

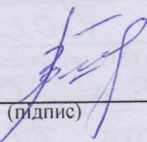
№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз методів вирощування та використання монокристалів	20.09. 2020	
2	Структурні особливості технології методу Чохральського	15.10. 2020	
3	Технічні умови і технологія росту монокристалів по методу Чохральського	01.11. 2020	
4	Оформлення графічного матеріалу	30.11. 2020	

Студент

  
(підпис)

В.С. Дудка  
(ініціали та прізвище)

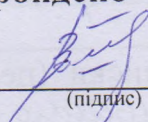
Керівник роботи (проєкту)

  
(підпис)

Р.М. Волер  
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

  
(підпис)

Р.М. Волер  
(ініціали)

та

## РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 61 сторінок, 16 рисунків, 52 джерел літератури.

КРЕМНІЙ, МОНОКРИСТАЛИ, МЕТОД ЧОХРАЛЬСЬКОГО, ПЛОЩИНИ РОСТУ, ТЕПЛОВІ РЕЖИМИ, ПОЛЯ РОЗПОДІЛУ ТЕМПЕРАТУРИ

Тема магістерської роботи: «Особливості технології вирощування монокристалів кремнію».

У першій частині представлено аналіз методів вирощування монокристалів. Достатньо повно розглянуто використання монокристалічного кермнію.

У другій частині представлено структурні особливості технології методу Чохральського. Дослідженно закономірності росту кристалів.

В третій частині розглянуто теплові умови та технологія росту монокристалів по методу Чохральського. Достатньо повно розглянуто швидкісні особливості процесу вирощування монокристалів та розподіл температури на ріст монокристалів.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОЩУВАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ.....	9
1.1 Розвиток методу вирощування монокристалів.....	9
1.2 Використання монокристалічного кремнію.....	13
1.2.1 Мікроелектроніка.....	13
1.2.2 Сонячна енергетика.....	15
2 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСЬКОГО.....	17
2.1 Види методу Чохральського.....	17
2.2 Особливості технології.....	18
2.3 Закономірності росту кристалів.....	22
3 ТЕПЛОВІ УМОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСЬКОГО.....	28
3.1. Підготовка початкової сировини для росту зливків мультикристалічного кремнію.....	28
3.2 Технологія вирощування монокристалів.....	32
3.3 Вплив теплових умов і режимів вирощування на структуру монокристалів і утворення дислокацій.....	38
3.3.1 Тепловий вузол.....	38
3.3.2 Теплові режими вирощування монокристалів.....	42
3.4 Швидкісні особливості процесу вирощування монокристалів.....	45
3.5 Вплив розподілу температури на ріст монокристалів.....	49
3.6 Методи і засоби управління процесом вирощування монокристалів.....	51
ВИСНОВКИ.....	55
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	56

## ВСТУП

Сьогодні метод Чохральського це спосіб вирощування монокристалів витягуванням їх вгору від вільної поверхні розплаву, що знаходиться в тиглі, із запуском кристалізації шляхом приведення кристала приманки заданої структури і кристалографічної орієнтації в контакт з вільною поверхнею розплаву". Отримуваний монокристал поступово витягають з розплаву.

При вирощуванні монокристала його зовнішня форма визначається взаємодією симетрії речовини і зовнішнього поля. В результаті взаємодії теплового поля, поверхневого натягнення, обертання зливка зростаючий кристал має внутрішню симетрію, властиву цій речовині, але зовнішня форма циліндрична. Температура регулюється, як правило, шляхом зміни потужності нагрівача, який оточує тигель. Кристал і фронт кристалізації в процесі отримання не контактують з тиглем, що обумовлює високу якість вирощуваного кристала і його чистоту. Поверхня розплаву доступна для виконання різних технологічних прийомів (легування, підживлення), можливе пряме спостереження за процесом і втручання аж до повторення процесу у разі невдалого початку. За усе це і цінується метод Чохральського. Нині більше половини технічно важливих кристалів вирощують з розплаву методом Чохральського, наприклад, елементарні напівпровідники і метали, оксиди, галогеніди, халькогеніди, вольфрамат, ніобат і інші речовини. Без перебільшення щотижня у світі в сотнях статей, що з'являються, присвячених проблемам матеріалознавства, ім'я професора згадується тисячі разів. Ще складніше описати усі сфери застосування методу сьогодні, коли електроніка, оптоелектроніка, лазерна і космічна техніка і багато що інше базується на кристалах, вирощених методом Чохральського.

*Мета роботи:* провести аналіз методів вирощування монокристалів кремнію та оцінити структуру та зріст монокристалів по методу Чохральського.

*Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:*

1. Провести всебічний аналіз можливих варіантів методів Чохральського.
2. Структурні особливості монокристалів, отриманих методом витягання з розплаву.
3. Швидкості зросту монокристалів, яких отримано методом Чохральського.
4. Оцінка поверхні зросту монокристалів в зоні розплаву.

*Об'єкт дослідження:* фізико – хімічні закономірності формування структури та зросту монокристалів.

*Предмет дослідження:* технологічні особливості вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського.

*Методи дослідження:* структурний аналіз формування монокристалів кремнію по методу Чохральського, оцінка швидкості зросту монокристалів кремнію по напруженню та базовим площостям.

*Наукова новизна:*

1. Встановлено базові площини зросту монокристалів методом витягування з розплаву.
2. Встановлено швидкості зросту монокристалів по базовим напрямках.



3. Визначено структурні особливості монокристалів отриманих методом Чохральського.

*Практичне значення:*

1. Проведений аналіз методів та технологій вирощування монокристалів кремнію можуть бути використані при виборі реальних технологій.

2. Оцінка температурних полів в зоні росту монокристалів можуть допомогти оптимізувати процес вирощування монокристалів

*Апробація результатів роботи:* результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургії.

*Відомості про публікації:*

Дудка В.С. Особливості технології вирощування монокристалів кремнію / В.С. Дудка, Р.М. Воляр / Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. ІННІ ЗНУ. – Запоріжжя: ЗНУ. – 2020 р. С.14.

*Структура і об'єм роботи.* Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 52 найменувань, викладена на 61 сторінках машинописного тексту, включаючи 16 рисунків.



# 1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОЩУВАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ

## 1.1 Розвиток методу вирощування монокристалів

За свідченнями сучасників, 31-летний Ян Чохральський, що працював у Берліні в лабораторії матеріалознавства компанії Allegmenete Electricitats-Gesellschaft, відкрив свій метод в 1916 р., коли впустив ручку в тигель з розплавленим оловом. Витягаючи ручку з тигля, він виявив, що услід за пером тягнеться нитка застиглому олова, і встановив, що металева нитка, що утворюється таким чином, має монокристалічну структуру.

У подальших експериментах Я. Чохральським були отримані монокристали металів розміром  $\sim 1$  мм в діаметрі і до 150 см завдовжки. Чохральський виклав суть свого відкриття в статті "Новий метод виміру міри кристалізації металів", опублікованої в німецькому журналі «Zeitschrift für Physikalische Chemie» [1].

У 20–30-х роках минулого століття різні дослідники в Німеччині і США використовували метод, запропонований Я. Чохральським, для отримання тонких монокристалів різних металів — Al, Pb, Zn, Sn, Cd, Bi. При цьому вже в 1922 р. дослідник E. von Gomperz из Kaiser-Wilhelm-Institut в Faserstoffchemie запропонував обдувати зростаючий кристал потоком азоту, впливаючи таким чином на тепловідвід від зростаючого кристала. У 1937 р. Henry Walter — співробітник американської корпорації Bell Telephone Laboratories опублікував роботу, де описав отримання перших по-справжньому об'ємних монокристалів NaCl методом Чохральського.

При цьому він першим використовував кварцевий тигель для розплаву, систему нагріву тигля до 900 °C і запропонував обертати приманку з кристалом для усунення теплової асиметрії системи. Метод став придбавати сьогоднішні риси.

Після того, як в США в 1947 р. фізики William Shockley, Walter Brattain та John Bardin зібрали перший точковий транзистор на полікристалічному германії, величезні потенційні можливості твердотілої мікроелектроніки стали очевидні.

Почалася гонка по вдосконаленню технології отримання кристалів германію для виготовлення транзисторів. У 1948 р. співробітники тій же Bell Labs Gordon K. Teal та J. B. Little використовували метод Чохральського для вирощування перших монокристалів германію.

У кінці 1949 р. до них приєднався Ernie Buehler, який удосконалив першу лабораторну установку по вирощуванню кристалів методом Чохральського і запатентував різні варіанти її конструкції. Це дозволило отримати монокристал германію з р - n –переходом, з якого 12 квітня 1950 р. W. Shockley отримав перший площинною n - p - n – германієвий транзистор.

У 1949 р. американські фізики W. J. Pietenpol та R. S. Ohl створили перший транзистор з кремнію, а в 1951 р. E. Buehler та G. K. Teal виростили перші монокристали кремнію на подібній установці. Завантаження складало від 50 до 100 г поликремнія, вага кристала - 50-200 г, а діаметр перших зливків складав 10-12 мм.

Перші монокристали кремнію містили дислокації в кількості  $1 - 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Перший без дислокаційний кристал отримав американець W. C. Dash в 1958 г. Незабаром після затравлення W. C. Dash підвищив температуру розплаву, чому зростаючий кристал звузився, і утворилася так звана шийка. Коли переріз "шийки" став досить малим, він понизив температуру розплаву, і діаметр кристала знову виріс. Цей прийом дозволив зменшити кількість дислокацій, що переходять в зростаючий кристал з приманки, за рахунок виходу дислокацій на поверхню кристала. Приблизно в той же час перший бездислокаційний монокристал кремнію був отриманий в СРСР М. Я. Дашевским в ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СРСР.

Метод нестримно поширювався на усі області матеріалознавства і в усіх країнах. В 1954 р. в Bell Telephone Laboratories був вирощений

монокристал InSb. В 1957 р. Н. Davis из Honeywell виростив перший монокристал Te. В 1962 р. Е. А. Р. Metz, R. C. Miller та R. Mazelsky виростили перший кристал PbTe з–під шару флюсу  $B_2O_3$ , що покривало розплав. В 1958 р. в Massachusetts Technological Institute (MIT) був вирощений кристал GaAs під тиском.

У 1965 р. в англійській лабораторії RSRE дослідник J. В. Mullin з колегами виростив кристал GaAs з – під шару флюсу  $B_2O_3$ . Це започаткувало стрімкий розвиток СВЧ – електроніки, що лежить в основі, зокрема, сучасній мобільній телефонії. Через декілька років та ж команда повідомила про вирощування перших кристалів GaP та InP.

У 1960 р. дослідники К. Nassau та L. G. Van Uitert в той же Bell Labs першими виростили оксидний монокристал Nd :  $CaWO_4$ , використовуваний для виготовлення лазерів, а в 1961 р. –  $CaF_2$ . В 1967 р. R. C. Keezer з компанії Херох виростив перший монокристал Se.

Основні історичні віхи цього шляху приведені в [2, 3]. У 1964 р. почалися роботи по автоматичному регулюванню процесу вирощування кристала. У відділенні East Fishkill компанії IBM в Нью-Йорку команда розробників Е. J. Patzer, R. G. Dessauer та М. R. Poponiak створили першу систему автоматичного управління швидкістю вирощування зливка кремнію на основі ГИК – оптичної системи виміру діаметру кристала. Система управління була створена до 1966 р., а в жовтні 1967 р. дослідники IBM опублікували детальний її опис. У 70-х роках ХХ в. в США, Германії, Великобританії і СРСР було створено декілька автоматизованих систем росту кристалів з мікропроцесорним управлінням.

Сучасні ростові установки, призначені для вирощування кристалів з розплаву (Si, Ge, GaAs,  $Ga_3Gd_5O_{12}$  та ін.), оснащені системами регулювання, де основними параметрами є температура нагрівача і розплаву, рівень розплаву в тиглі, а також діаметр вирощуваного кристала. Вимір температури здійснюють, як правило, пірометрами. Для визначення рівня розплаву використовують лазерні триангуляційні сенсори або вагові системи.



Для контролю діаметру вирощуваного кристала застосовують телевізійні або цифрові відеосистеми із засобами цифрової обробки даних. Процес вирощування автоматизований з моменту затравлення монокристала і до закінчення процесу. Також розроблені потужні математичні моделі для моделювання процесу вирощування [4].

Розвиток методу Чохральського для усіх матеріалів передусім йшов шляхом вирощування кристалів все більшого діаметру і високої якості.

На рис. 1.1 приведена динаміка розвитку технології для різних матеріалів [5, 6].

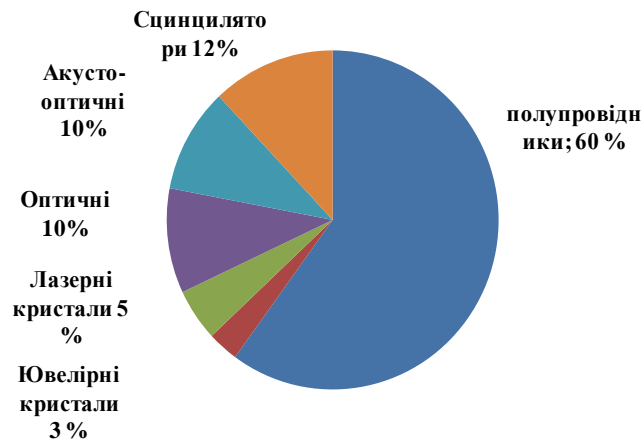


Рисунок 1.1 - Динаміка використання кристалів які вирощено методом Чохральського

Сьогодні метод Чохральського - це спосіб вирощування монокристалів витягуванням їх вгору від вільної поверхні розплаву, що знаходиться в тиглі. Кристалізація починається шляхом приведення кристала приманки заданої структури і кристалографічної орієнтації в контакт з вільною поверхнею розплаву. Отримуваний монокристал поступово витягають з розплаву. Температура регулюється, як правило, шляхом зміни потужності, що додається, до нагрівача, що оточує тигель. Кристал і фронт кристалізації в процесі отримання не мають контакту з тиглем, що обумовлює високу якість

і чистоту. Поверхня розплаву доступна для різних технологічних прийомів (легування, підживлення), можливе спостереження за процесом і втручання, аж до повторення у разі невдалого початку [2].

Нині більше половини технічно важливих кристалів вирощують з розплаву методом Чохральського. Цими методами вирощують елементарні напівпровідники і метали, оксиди, галогеніди, халькогеніди, вольфраматы, ниобаты і інші речовини.

## **1.2 Використання монокристалічного кремнію**

### **1.2.1 Мікроелектроніка**

Одна з основних проблем, що стоять перед електронікою ХХІ ст., пов'язана з вимогою збільшення кількості оброблюваної інформації шляхом створення напівпровідникових інтегральних схем, що забезпечують збільшення міри інтеграції на одному кристалі.

Кілька років тому провідні виробники мікросхем оголосили про початок спільної роботи по перекладу своїх виробництв на кремнієві підкладки більшого розміру. Перехід на підкладки діаметром 450 мм, як очікувалося, допоможе виробникам напівпровідникових пристроїв понизити виробничі витрати з розрахунку на мікросхему. Вважалося очевидним, що нові підкладки використовуватимуться замість вживаних зараз підкладок діаметром 300 мм, і при збільшенні пластини вартість кожного чіпа впаде. На початку 2013 р. корпорація Intel продемонструвала перші у світі повністю оброблені підкладки діаметром 450 мм. Розрахунки показували, що перехід з 300 на 450 мм зрештою дасть економію ~30 %, як це сталося при переході з 200 на 300 мм.

Зараз стало очевидно, що очікування були завищені, і це станеться далеко не відразу, оскільки спочатку вартість нових пластинів буде значно вища. Вартість 1 см<sup>2</sup> підкладки діаметром 450 мм порівнюється з поточною

ціною 1 см<sup>2</sup> підкладки діаметром 300 мм не раніше 2025 р. А на початок використання вона буде в 4-5 разів дорожче.

На початку цього десятиліття очікувалося, що фабрики по виробництву пластинів діаметром 450 мм почнуть роботу в 2015-2017 рр., проте у кінці 2013 р. компанія ASML, світовий лідер в області виробництва устаткування фотолітографії, призупинила інвестиції в цій області внаслідок невизначеності з попитом з боку виробників мікросхем.

Фактично усі нові виробничі комплекси продовжать використовувати кремнієві підкладки діаметром 300 мм, а пластини діаметром 450 мм залишаться екзотикою до кінця десятиліття [8].

У завдання справжньої роботи не входить аналіз усіх техніко – економічних проблем переходу галузі на підкладки більшого діаметру. Мабуть, на сьогодні це більше економічна проблема доцільності розробки і впровадження нових технологічних ліній. Представляється, що коли – те цей перехід станеться, для яких – те типів мікросхем - раніше, для інших - пізніше. Для наших цілей важливо відмітити, що вже сьогодні при вирощуванні кристалів методом Чохральського діаметром 400-450 мм здолана, як коли – те для діаметру 300 мм, більша частина фундаментальних матеріалознавчих проблем, пов'язаних з поведінкою власних точкових дефектів, кисню, утворенням вакансій, з особливостями процесів тепломасопереноса в розплаві при вирощуванні кристалів великого діаметру і ін. [9].

Розробники технології промислового вирощування методом Чохральського зливків діаметром 450 мм зіткнуться більше з такими техніко – економічними проблемами, як:

- підвищений ризик порушення кристалічної структури з – за прискореної корозії тигля і підвищення флуктуацій температури в розплаві;
- великі втрати матеріалу при зриві бездислокационного росту і ковзання дислокацій у бездислокационную область на відстань, приблизно рівну діаметру кристала;



– вирощуваний кристал має бути довший, щоб досягти тієї ж долі придатного матеріалу (циліндрична частина) по відношенню до конусів і залишку тигля;

– збільшення ростового циклу за рахунок зменшення швидкості витягування, необхідного для мінімізації термонапружень і відведення теплоти кристалізації, а також зростання часу плавлення завантаження і часу охолодження кристала.

Представляється, що для вирощування кремнію електронної якості методом Чохральського з ростом діаметру кристала ще більше актуалізуватиметься завдання зниження дефектоутворення у бездислокаційних монокристалах при їх посткристалізаційному охолодженні [7].

### **1.2.2 Сонячна енергетика**

Для сонячної енергетики, що бурхливо розвивається, вимога росту діаметру вирощуваного кристала не є так економічно критичною, як для мікроелектроніки.

Більшість вирощуваних сьогодні монокристалів мають діаметр 200 мм, і з них вирізуються квадратні елементи розміром 156 x 156 мм<sup>2</sup>. З таких елементів збирають сонячні батареї будь-якої площі. Проте критично важливою є вимога здешевлення виробництва. Метод Чохральського (печі для вирощування "сонячного" кремнію останнього покоління мають завантаження до 450 кг в тигель діаметром до 915 мм) спочатку більше за дорого, ніж, наприклад, домінуючий сьогодні в сонячній енергетиці метод отримання "мультикремнію" із завантаженням до 800 кг. Тому, як представляється, метод еволюціонуватиме у бік розвитку підвищення продуктивності устаткування. Зокрема, шляхом вдосконалення напівбезперервного методу вирощування (continuous CZ, CCZ).

Можна з одного кварцевого тигля послідовно вирощувати декілька монокристалів. При цьому нагрівач не вимикають, а вирощені кристали витягають через шлюзову систему. Після кожного процесу тигель поповнюють новою порцією матеріалу. Різновидом методу є використання подвійного тигля. В цьому випадку дозагрузка гранульованого кремнію, що отримується піролізом моносилану в "киплячому шарі", здійснюють в зовнішній тигель.

## 2 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСЬКОГО

### 2.1 Види методу Чохральського

Для сонячної енергетики, що бурхливо розвивається, вимога збільшення діаметру вирощуваного кристала не так економічно критично, як для мікроелектроніки. Більшість отримуваних сьогодні монокристалів мають діаметр 200 мм, з них вирізуються квадратні елементи 156 x 156 мм, на основі яких збираються сонячні батареї будь-якої площі.

Проте критично важливою є вимога здешевлення виробництва, оскільки метод Чохральського обходиться дорожче, ніж, наприклад, метод отримання "мультикремнію" із завантаженням 400-800 кг полікремнія.

Прогнозується, що метод розвиватиметься у бік підвищення продуктивності, зокрема, шляхом вдосконалення напівбезперервного методу вирощування – continuous CZ (CCZ). З одного кварцевого тигля можна послідовно вирощувати декілька монокристалів (рис.2.1 а). При цьому нагрівач не вимикають, а готові кристали витягають через шлюзову систему. Після кожного процесу тигель поповнюють новою порцією матеріалу.

Різновидом методу є використання подвійного тигля, коли для дозагрузки в зовнішній тигель (рис.2.1 б) використовують гранульований кремній, що отримується шляхом піролізу моносилану в "киплячому шарі".



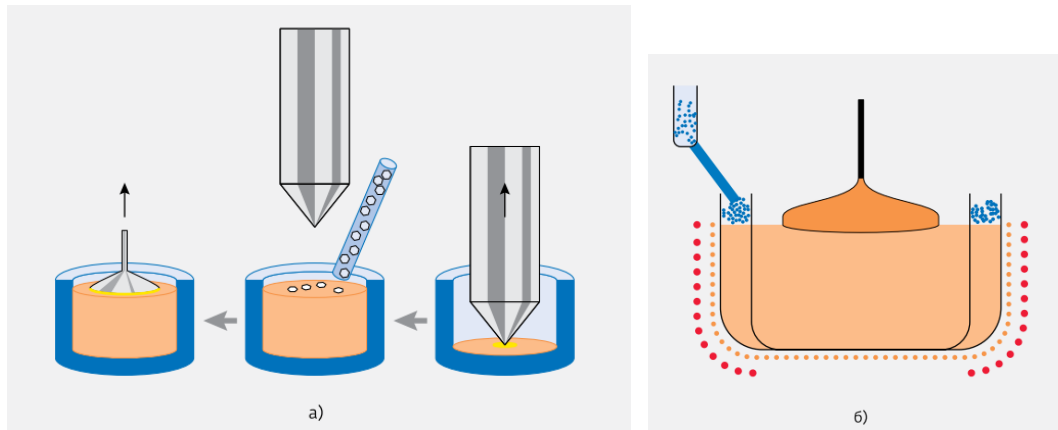
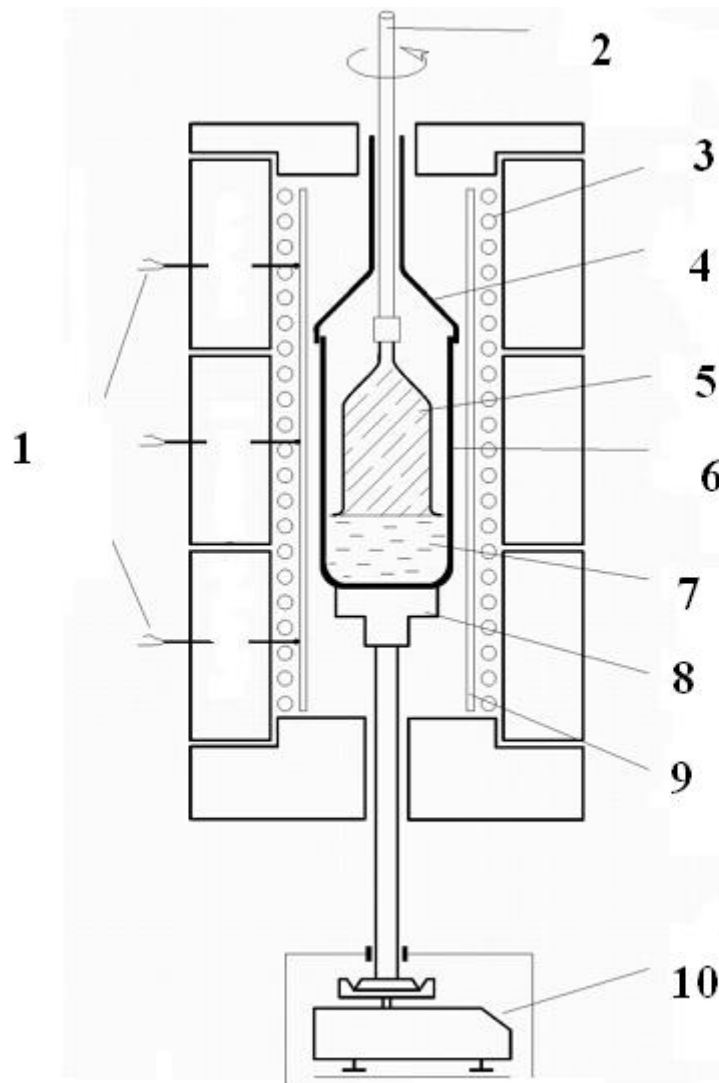


Рисунок 2.1 - Схематичне зображення різновидів методу напівбезперервного вирощування: послідовно з одного тигля (а), з подвійного тигля (б)

## 2.2 Особливості технології

Схема низькоградієнтного методу Чохральського показана на рис. 2.2. Тигель з розплавом поміщений в піч опору, що має, як правило, не менше трьох зон з незалежними контурами регулювання температури. Згори піч закрита шаром теплоізоляції, в якому є отвір для штока затравкодержателя. У донній ізоляції є отвір для грузоприємного штока вагового датчика. Тигель закритий кришкою з патрубком, через який в зону кристалізації вводиться шток затравкодержателя, так що впродовж усього процесу кристал не виходить за межі тигля. Така система дозволяє підтримувати аксіальний і радіальний градієнт в розплаві на рівні 0,1–1,0 К/см.



1 – термопари; 2 – шток тримача затравки; 3 – нагрівач; 4 – платинова кришка; 5 – кристал; 6 – платиновий тигель; 7 – розплав; 8 – керамічна підставка; 9 – трубка з кварцу; 10 – електронні ваги

Рисунок 2.2 - Експериментальна установка для вирощування монокристалів по методу Чохральського

Як видно з конструкції кристалізаційного осередку, тепловий вузол не має вікон для спостереження, оскільки вони спотворювали б теплове поле. Оператор може судити про те, що відбувається в зоні кристалізації тільки по свідченню вагового датчика. Зокрема, спостерігаючи за свідченнями датчика, оператор робить затравлення.

Найбільш суттєві особливості процесу вирощування в умовах таких малих градієнтів наступні:

- коливання температури в розплаві, що призводять до неоднорідності кристала, стають нехтує малими;
- термічна напруга знижується до рівня, при якому вони не призводять до утворення дефектів в кристалах;
- не відбувається проростання дислокацій з приманки в об'єм кристала;
- введення штока приманки через патрубок, що грає роль "дифузного затвора", а також зменшення максимальної температури розплаву пригнічує процеси розкладання і випару розплаву;
- переважаючим стає шаровий механізм росту, при цьому фронт кристалізації може бути повністю огранованим;
- діаметр кристала може складати 0,8 від діаметру тигля, причому при відриві кристала від розплаву не потрібно ділянку звуження.

Відмітимо, що зниження градієнтів покращує умови роботи нагрівального елемента і збільшує термін його служби, оскільки при одній і тій же температурі розплаву температура нагрівального елемента в умовах низьких градієнтів нижча, ніж для традиційної версії методу Чохральського. Крім того, за рахунок пригнічення випару розплаву нагрівач тут добре захищений від взаємодії з хімічними елементами, що входять до складу розплаву, а розплав захищений кришкою з патрубком від попадання летких з'єднань, що виділяються з нагрівача.

Слід зазначити, що окремі повідомлення про переваги застосування гранично низьких градієнтів в методі Чохральського зустрічалися в літературі. В якості прикладу можна вказати на роботу 1969 року [8], у якій майже усі перелічені вище особливості і достоїнства низкоградиєнтного методу Чохральського були сформульовані і продемонстровані на прикладі вирощування прозорих вільних від смужчатості кристалів  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ , що мають температуру плавлення біля  $1450^{\circ}C$ . Для зниження градієнтів тигель заввишки 50 мм, закритий платиною кришкою, поміщався в піч заввишки



400 мм з резистивний нагрівачем із сплаву Pt-40% Rh. Проте ні цей, ні інші аналогічні результати не отримали належного розвитку. Мабуть, дослідникам не вдалося отримати відтворних результатів через нестійкість, властивій системі кристал - розплав при низьких градієнтах, і не випадково авторам цитованої роботи не вдалося виростити кристали діаметром більше декількох мм з тигля діаметром 50 мм.

З використовуваних на практиці методів росту, що мають загальні риси з методом LTG Cz, слід назвати методи ГОИ і метод теплового обміну.

Метод ГОИ, що є модифікацією методу Кирополуса, був запропонований М.И. Мусатовим для вирощування сапфіра на початку 70-х років [9]. Основні принципи, історія створення і розвитку методу, описані його автором в роботі [10]. Також як і в методі LTG Cz, кристал росте і охолоджується усередині тигля з мінімальним проміжком із стінкою тигля; характерний рівень градієнтів температури в зоні кристалізації, згідно з цитованими роботами, - 0,5 - 10 К/см - близький до значень, отриманих в розрахунковій моделі [11].

Сьогодні методом ГОИ, що називається також методом Мусатова, в промисловості роблять кристали сапфіра вагою до 80 і більше кг. Що стосується використання методу Мусатова для росту інших кристалів, зокрема - сцинтиляційних, то усе обмежується одиничними публікаціями. Так, в роботі [12] показано, що кристали LSO, вирощені модифікованим методом Мусатова, мають вищі сцинтиляційні характеристики, ніж отримані по методу Чохральського, причому на спектрах люмінесценції цих зразків не спостерігається появи двох сцинтиляційних піків.

У методі теплового обміну (HEM – heat exchanger method) градієнти в розплаві можуть мінятися в широких межах, і зокрема, використовуються малі градієнти [13]. Мабуть, основним об'єктом тут теж залишається сапфір, але клас з'єднань, що вирощуються методом HEM, набагато ширше, ніж для методу ГОИ. Зокрема, цим методом вирощуються кристали BGO [14]

Природно, чіткої межі між великими і малими градієнтами провести не можна, слід говорити про якісні відмінності, про порядки величин. Опускаючи питання моделювання тепло- і масопереносу, обмежимося тут практичною стороною справи і покажемо на конкретному експерименті, про які теплові умови йде мова.

Прямої експериментальних даних про осьові градієнти температури в розплаві немає, оскільки при малих градієнтах введення датчика в розплав порушувало б досліджуване теплове поле. Так, в згаданій роботі [8] говориться про майже однорідну температуру в розплаві. У такій ситуації експериментаторові доводиться обмежуватися вимірами осьового розподілу температури в тепловому вузлі. Проте більше характеристичним є розподіл температури на стінці тигля.

### **2.3 Закономірності росту кристалів**

Відомо, що для кристалів характерна тенденція до утворення граней на фронті кристалізації в процесі їх росту. Згідно з критерієм Джексона,  $F$  - грані стають атомний - шорсткими, тому при кристалізації з розплаву кристали легко ограновуються.

Морфологія кристалів при рості з розплаву була детально вивчена в роботі Кошторис і Энкеворта [36], де показано, що в умовах вільного росту фронт кристалізації є тетрагонтриоктаєдр, утворений гранями  $\{211\}$ .

Відсутність центру симетрії в кристалах призводить до полярності граней. У цій же роботі було встановлено, що швидкості зростання полярних граней  $\{112\}$  і  $\{211\}$  різні рис. 2.3.



фронту залишалася практично незмінною. Це означає, що розподіл температури в зоні кристалізації в цих експериментах змінювався трохи.

Як видно з рис. 2.4, при швидкості кристалізації менше 2,5 мм/год спостерігається співіснування округлих і гранних форм, причому площа, зайнята гранями, збільшується зі збільшенням швидкості зростання. При швидкості кристалізації 4,8 мм/год утворюється стійка поліедрична форма, складена з граней  $\{211\}$ .

Представлені результати вказують, що ограновування фронту при вирощуванні витягуванням з розплаву в умовах низьких градієнтів має кінетичну природу і пов'язано з анізотропією величин переохолодження і зі збільшенням величини переохолодження при збільшенні швидкості кристалізації.

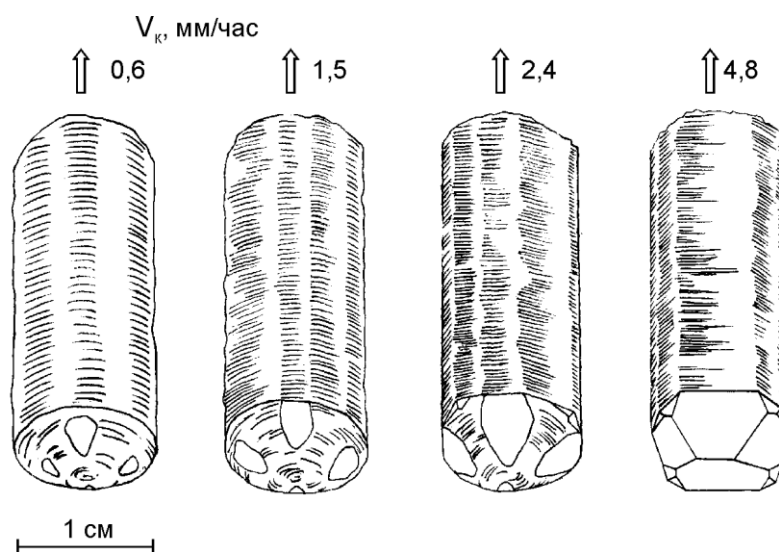


Рисунок 2.4 - Співвідношення гранних і округлих форм на фронті залежно від швидкості кристалізації

Схема формоутворення кристалів, що ідеалізується, що мають поліедричний фронт, дана на рис. 2.5, де показано виникнення псевдограней, як вертикальних напівплощин, що починаються від лінії змочування.

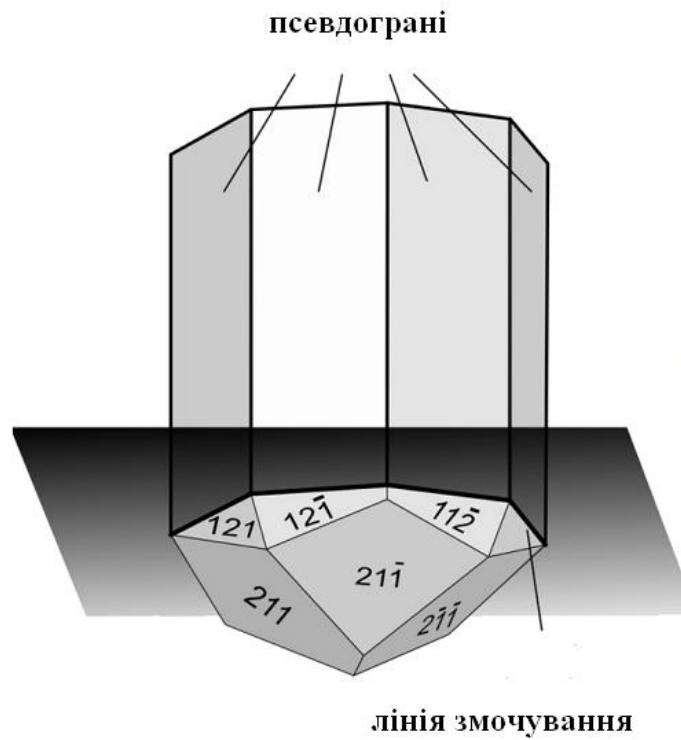


Рисунок 2.5 - Схема утворення псевдограней при рості кристалів витягуванням з розплаву в умовах низьких градієнтів

На рисунку 2.6 побудованих форми фронтів, що таким чином ідеалізуються, зіставлені з фотографіями фронтів кристалів, вирощених по напрямленням  $[100]$ ,  $[111]$  і  $[211]$ .



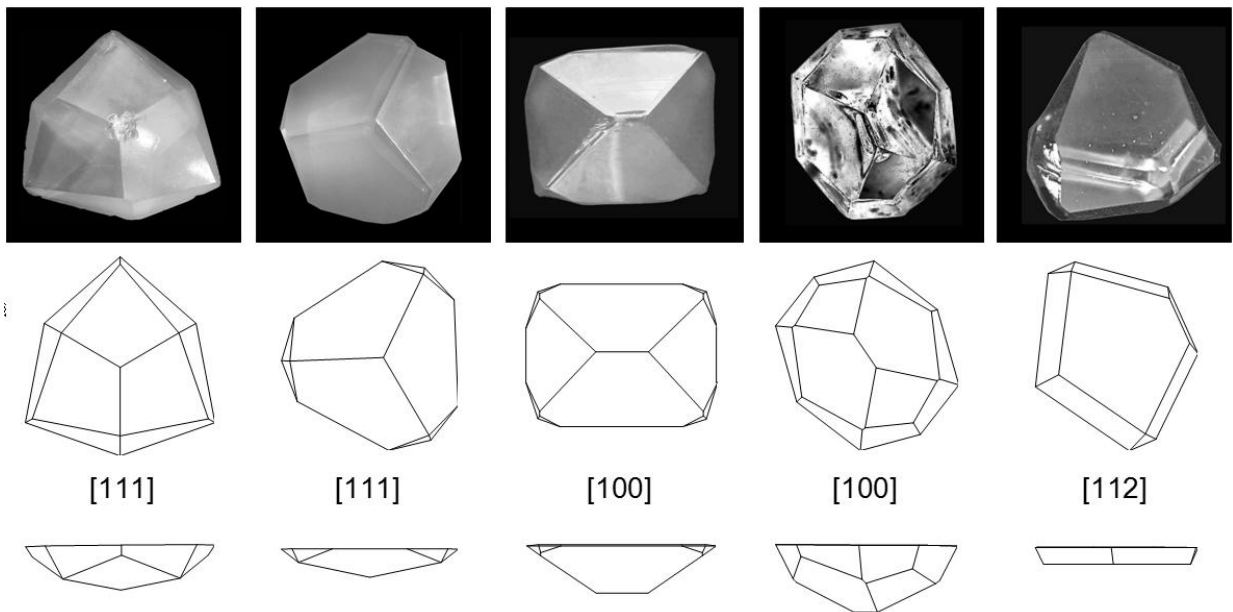


Рисунок 2.6 - Ідеалізовані та реальні форми фронту кристалізації при рості кристалів

Нееквівалентність граней проявляється у тому, що пара площин  $(211)$  і  $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$  займає на поверхні фронту меншу площу, чим пара граней  $(211)$  і  $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$ . В умовах вимушеного росту це означає, що що зростають повільно грані  $\{112\}$  ростуть з великим переохолодженням, чим швидкозростаючі грані  $\{211\}$ . Відмінність форм фронту кристалів, вирощених по одному і тому ж напрямку, обумовлено залежністю висоти фронту кристалізації від відношення радіального градієнта до осьового.

Основні типи недосконалості кристалів, що вирощуються традиційним методом Чохральського, - "стовп росту", смуги газових включень, включення платини та ін. детально описані в роботі Горовица і Крамера [42]. Виявилось, що у кристалів вирощених методом LTG Cz, області, утворення яких відбувається з гранним фронтом, не мають включень і інших видимих дефектів [38]. Дослідження реальної структури кристалів, вирощених в умовах низьких градієнтів, методами рентгенівської топографії і високодозвільної рентгенівської дифрактометрії показало, що ці області вільні від малокутових меж і дислокацій [41].

Умови, при яких у зростаючого кристала формується повністю поліедричний фронт кристалізації, досягаються при певній комбінації швидкостей витягування і обертання, а також осьових і радіальних градієнтів температури, яка, проте, не є унікальною. Наприклад, при зменшенні градієнтів температури перехід від округлих до гранним форм росту відбувається при менших швидкостях зростання. При відхиленні від цих умов виникають різні порушення форми фронту, на яких ми детально зупинятися не будемо. Так, після збільшення швидкості кристалізації вище деякого критичного значення, поліедричний фронт втрачає стабільність і розпадається на макросхідці, за рахунок чого виникає верхня межа швидкості вирощування. Окрім теплових умов межі стійкості поліедричного росту залежать також від рівня домішок. З іншого боку, на фронті можуть з'являтися округлі ділянки, що ростуть по нормальному механізму. Ділянки кристалів, на яких співіснує декілька механізмів росту, як правило, містять велику кількість газових включень і інших дефектів і недосконалості, характерних для кристалів, що вирощуються традиційним методом Чохральського.

Крім того, для підвищення однорідності властивостей кристалів доцільно вирощувати кристали з фронтом кристалізації, утвореним одним типом граней.

## 3 ТЕПЛОВІ УМОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСЬКОГО

### 3.1 Підготовка початкової сировини для росту зливків мультикристалічного кремнію

Розвиток сонячної енергетики істотно посилив вимоги до початкового кремнію, так званого SoG-Si (*Solar grade Silicon*).

Однією з таких вимог є чистота кремнію, що виражається чисельно в концентрації носіїв заряду або, що взаємозв'язане, в значенні питомого електричного опору.

Найбільш поширені вимоги до значення - не нижче 1...3 Ом·см для зразків *p*-типу і більше 3..5 Ом·см для зразків *n*-типа провідності. Такі значення припускають чистоту початкового матеріалу на рівні 6N. У зв'язку з цим усе більшу актуальність придбавають дослідження, присвячені методам очищення різних видів металургійного кремнію і відходів кремнію з різних технологічних операцій, які дозволяють досягти необхідних значень.

Вживані в якості початкових матеріалів різні види кремнію, як правило, містять високі рівні концентрації легуючих домішок, найбільш поширеними з яких є миш'як і фосфор (*n*-тип), бор (*p*-тип). Без додаткової переробки ці матеріали не можуть бути використані для вирощування зливків мультикристалічного кремнію - одного з основних матеріалів для виробництва фотоелектричних перетворювачів (сонячних батарей). Тому головним завданням в отриманні SoG-Si являється зменшення концентрації легуючих домішок в процесі переробки використовуваних початкових матеріалів (відходів електронної промисловості, відходів різання кристалів після вирощування методом Чохральського і частин зливків після спрямованої кристалізації).

У ряді робіт [10-12] для цього використовували метод очищення розплаву кремнію шляхом опромінення його поверхні електронно-

променевою гарматою в умовах вакууму (на рівні  $5 \cdot 10^{-2}$  Па), при якому домішки, випари, що мають великий коефіцієнт, виводяться з розплаву. При цьому встановлено істотне зменшення вмісту фосфору, кальцію і алюмінію, проте концентрація ряду інших домішок залишається практично на початковому рівні. Крім того, методи переробки, описані в цих статтях, є досить енерговитратними, ресурсоемними і розраховані на переробку невеликих об'ємів кремнію.

Подібна ситуація дозволила припустити [13], що одинстадійний процес очищення початкового кремнію не завжди дозволяє досягти вимог SoG-Si у зв'язку з тим, що використовуваний кремній забруднений, як правило, декількома домішками з різними фізико-хімічними властивостями. Процес очищення повинен складатися з декількох стадій, кожна з яких відповідальна за зменшення концентрації певного набору домішок або використовує різні механізми очищення.

В якості таких додаткових методів очищення в роботі [13] вказані гідрофобні методи (обробка кремнію кислотами), шлакування (перехід домішок з кремнію в шлак або флюс), барботаж (пропускання газів через розплав кремнію), сплавні методи (видалення домішок кристалізацією сплавів кремнію, наприклад сплаву Si + Al) та ін. За рідкісним виключенням ці методи доки не знайшли широкого застосування в промислових масштабах, у тому числі у зв'язку з використанням в деяких з них високотоксичних матеріалів.

Ще одним широко відомим методом зменшення концентрації домішок, що пропрацював, в кремнії є метод кристалізаційного очищення [14, 15], заснований на відмінності коефіцієнтів розподілу домішки між рідкою і твердою фазами (в даному випадку в розплав кремнію і його частини, що кристалізується). Коефіцієнти розподілу таких домішок, як N, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, знаходяться в діапазоні  $10^{-4} \dots 10^{-6}$ , що свідчить про ефективність кристалізаційного очищення. В той же час у домішок груп IIIA (B, Al, Ga) та

VA (P, As, Sb) коефіцієнт розподілу близький до одиниці, що ускладнює очищення від них одним тільки кристалізаційним методом.

У справжній роботі приведені результати теоретичного розрахунку міри очищення кремнію від миш'яку при послідовному поєднанні процесів високотемпературного вакуумного відпалу і кристалізаційного очищення при рості кристалів методом Чохральського. Сучасна установка для вирощування кристалів кремнію методом Чохральського показана на рис. 3.1.



Рисунок 3.1 - Сучасна установка для вирощування кристалів кремнію методом Чохральського

При цьому на стадії відпалу частина миш'яку видаляється з розплаву кремнію в процесі випару. Після початку витягування кристала відбувається



додаткове кристалізаційне очищення і триває випар миш'яку з вільної поверхні розплаву. Була досліджена можливість застосування отриманого за цією методикою матеріалу в процесах росту мультикристалічного кремнію на установках спрямованої кристалізації DSS.

Вказаний поєднаний варіант очищення технологічно виконували на установці "Редмет-30М" для вирощування кристалів методом Чохральського.

Розплавлення завантаження кремнію, сильно легованого миш'яком, проводили в кварцевому тиглі при вакуумному відкачуванні. Після цього розплав витримували в умовах вакууму впродовж 1,30 ч. Потім починали ріст кристала на приманку в двох варіантах: при вакуумному відкачуванні камери дифузійним насосом (так само, як і на етапі розплавлення завантаження) або при продуванні камери аргонном. Дослідження кристалів, вирощених в атмосфері аргону, показали, що в цьому варіанті випару миш'яку з розплаву кремнію на етапі росту кристала майже не відбувається. У зв'язку з цим приведені нижче розрахунки представлені тільки для варіанту проведення поєднаного процесу очищення при вакуумуванні.

На подальшому етапі росту кристала, по-перше, триває випар миш'яку з розплаву (зі зменшеної на переріз кристала площі випару) і, по-друге, починає "працювати" кристалізаційна складова очищення.

Отримане теоретичне значення питомого електричного опору (підтверджене результатами реальних процесів росту) свідчить про те, що цей матеріал не може бути безпосередньо використаний в процесах росту мультикремнію, оскільки для цієї операції значення початкового кремнію має бути не менше 1,5...2 Ом·см. Подальше збільшення міри очищення кремнію від миш'яку може бути досягнуте внаслідок повторної переробки отриманого кристала описаним методом, але це приведе до істотного збільшення витрат.

Найбільш прийнятним був визнаний варіант, при якому в початкове завантаження окрім кремнію, сильно легованого миш'яком (у кількості не більше 30 % (мас.)), додавали матеріал з питомим опором = 1,5.3 Ом·см (не менше 70 % (мас.)), який полягав, як правило, з поворотних відходів після

росту кристалів кремнію методом Чохральського і відходів різання великогабаритних зливків мультикристалічного кремнію. При використанні таких завантажень в поєднаному процесі очищення отримали кристали кремнію з питомим опором  $=1,4 \dots 2,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Були проведені три процеси росту зливків мультикристалічного кремнію, для яких завантаження повністю складалося з кристалів, що пройшли поєднане очищення за описаною методикою. Виміряні електрофізичні параметри (питомий електричний опір і час життя неосновних носіїв заряду) отриманих зливків повністю відповідали технічним вимогам по електрофізичних параметрах для вирощування зливків мультикремнію.

Таким чином, представлені в статті розрахунки і описане компонування завантаження показують застосовність цього комбінованого методу очищення для отримання кремнієвої сировини, придатної для початкової стадії виготовлення сонячних батарей - росту зливків мультикристалічного кремнію. Ця методика дозволила істотно поліпшити коефіцієнт використання матеріалів як в результаті застосування кремнію, сильно легованого миш'яком (раніше вважався неможливим до використання), так і внаслідок переробки поворотних відходів виробництва.

### **3.2 Технологія вирощування монокристалів**

Процес вирощування по Чохральському складається з наступних стадій:

- а) оплавлення монокристалічної приманки і кристалізація на ній найперших порцій розплаву (приманка);
- б) розрощування монокристала від розмірів так званої шийки, вирощеної на приманці, до номінального діаметру (вихід на діаметр);
- в) ріст монокристала постійного діаметру;
- г) створення так званого зворотного конуса і відрив монокристала від поверхні розплаву;

д) охолодження вирощеного монокристала.

Затравка. Дефекти структури, що виникають на стадії приманки, є дислокаціями, успадкованими з приманки. Тому якості підготовки структури має бути приділена особлива увага. Щоб кількість дислокацій у вирощуваному монокристалі була незначною, утримування їх в приманці також має бути мінімальним. Поверхневі ушкодження, що виникають при вирізці приманки з раніше вирощеного монокристала, видаляють таким, що хімічним, що труїть і поліровкою [25].

У момент контакту холодної приманки з поверхнею розплаву в ній, в результаті теплового удару (термоудара), відбувається розмноження дислокацій. Для запобігання цьому приманку перед зануренням в розплав прогрівують шляхом витримки над ним до можливо вищих температур.

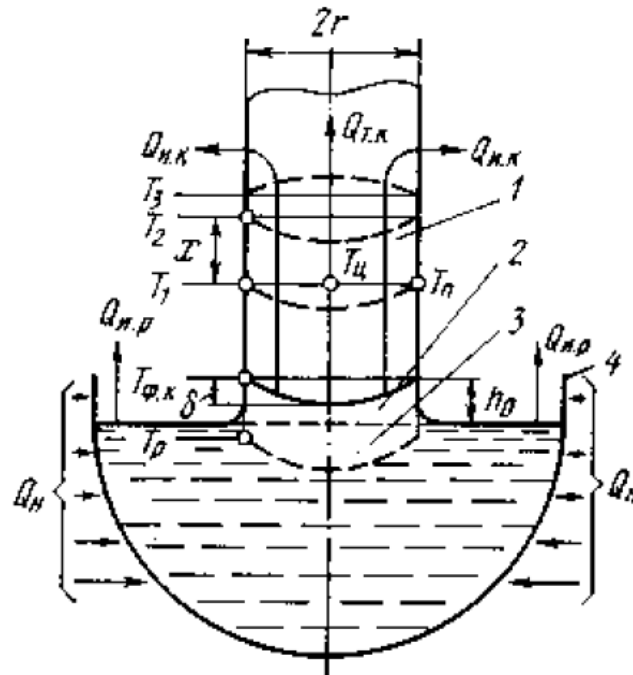
Переріз затравки має бути мінімальним, оскільки, по-перше, щільність дислокацій, успадкованих монокристалом, прямо пропорційна відношенню площ перерізу приманки і вирощеного на ній монокристала; по-друге, термоудар в приманках малого перерізу менший, ніж в приманках великого перерізу. Так, наприклад, при зміні перерізу приманки з початковою щільністю дислокацій біля  $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$  з  $12 \times 12 \text{ мм}^2$  до  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ , щільність дислокацій в зоні термоудара впала з  $2 \cdot 10^6$  до  $1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Протяжність зони термоудара по довжині приманки також тим менше, чим менше її переріз.

Після занурення кінця приманки в розплав і оплавлення його з метою видалення поверхневих дефектів приступають до операції вирощування так званої шийки. Вона є тонким і довгим монокристалом. Діаметр шийки не повинен перевищувати лінійного розміру поперечного перерізу приманки, що зазвичай має форму квадрата або трикутника. Довжина шийки повинна складати декілька її діаметрів. Вирощування шийки здійснюють з великою лінійною швидкістю, що створює великі осьові градієнти температури. Це сприяє сильному пересиченню вакансіями області монокристала поблизу фронту кристалізації. В результаті взаємодії з вакансіями пророслі з приманки в шийку дислокації повністю витісняються [23,26].

Вихід на діаметр. При виході монокристала на діаметр основною умовою, що запобігає збільшенню площини дислокацій, являється малий кут розрощування, що знижує термічну напругу. Так, якщо при величині кута розрощування  $60^\circ$  щільність дислокацій в зливку складала біля  $10^5 \text{ см}^{-2}$ , то при зменшенні кута розрощування до  $10^\circ$  вона скорочується до  $10^3 \text{ см}^{-2}$  [23].

Ріст циліндричної частини монокристала. На стадії росту монокристала постійного перерізу (діаметру) провідну роль у формуванні монокристалічної структури грають теплові умови процесу. Вони визначають осьові і радіальні градієнти температури в кристалі і розплаві, від яких залежать форма фронту кристалізації і термічна напруга в монокристалі, а також розміри переохолодженої області розплаву поблизу фронту кристалізації [23].

Схема теплових потоків і ізотерм в кристалі і розплаві показана на рис. 3.2. Потік тепла  $Q_H$ , що поступає до тигля від нагрівача, дорівнює сумі потоків тепла, що відводяться випромінюванням від розплаву  $Q_{И.Р.}$ , теплопровідністю  $Q_{Т.К.}$  і випромінюванням  $Q_{И.К.}$  від кристала. Співвідношення цих потоків визначає характер градієнтів температури, а отже, і ізотерм у вирощуваному монокристалі ( $T_1 - T_3$ ).



1 – кристал; 2 – стовпчик розплаву; 3 – переохолоджена область розплаву; 4 – тигель;  $\delta$  - стріла прогину фронту кристалізації;  $h_0$  – висота стовпчика розплаву;  $T_{ф.к}$  – температура на фронті кристалізації;  $T_p$  – температура ізотерми, що обмежує переохолоджену область розплаву.

Рисунок 3.2 – Схема теплових потоків в системі розплав-кристал при вирощуванні монокристала методом Чохральського

Радіальний градієнт температури залежить в основному від величини теплових втрат з поверхні кристала  $Q_{н.к}$  і зростає з їх збільшенням. Тому його можна змінювати, екрануючи або підігриваючи зростаючий кристал.

Істотний вплив на відведення тепла від кристала робить характер атмосфери, що оточує його. У газовому середовищі теплові втрати з поверхні кристала вищі, ніж у вакуумі, де вони відбуваються тільки внаслідок випромінювання. У газовому ж середовищі до відведення тепла додаються втрати тепла в основному за рахунок конвекції газу, що переносить тепло від гарячих частин монокристала на холодні стінки камери установки, в якій робили його вирощування. Втрати тепла конвекцією зростають зі збільшенням тиску газу і його теплоємності.



Осьовий градієнт залежить від розподілу температури по довжині кристала, т. е. кінець кінцем, від тих же чинників, які управляють радіальним градієнтом. Таким чином, осьовий і радіальний градієнти взаємозв'язані. Окрім цього, осьовий градієнт залежить і від швидкості кристалізації. Зі збільшенням її він зменшується, що є наслідком виділення підвищених кількостей тепла (прихованої теплоти плавлення) на фронті кристалізації [27].

Характер радіального і осьового градієнтів температури обумовлює форму фронту кристалізації. При певному співвідношенні їх він може мати найбільш сприятливий для росту монокристала плоский характер. Якщо при постійному радіальному градієнті температури осьовий градієнт зростає, то фронт кристалізації стає опуклим в розплав. Навпаки, якщо при постійному осьовому градієнті температури радіальний градієнт зростає, то фронт кристалізації придбає прогин у бік кристала [27].

Створення "зворотного конуса". Перед відривом вирощеного монокристала напівпровідника від розплаву діаметр його плавно зменшують, створюючи зворотний конус. Це необхідно для запобігання теплового удару, що викликає розмноження дислокацій в кінцевій частині монокристала при відриві повної площі його перерізу від поверхні розплаву в тиглі.

Щільність дислокацій в кінцевій частині монокристала може зрости з цієї причини на 1,5...2 порядку.

Охолодження вирощеного монокристала. Так само з метою зменшення термічної напруги у вирощеному монокристалі його намагаються охолоджувати як можна повільніше. Для цього монокристал після відриву від розплаву піднімають над ним на невелику відстань, після чого температуру нагрівача тигля повільно знижують. Такий прийом сприяє зменшенню щільності дислокацій в кінцевій частині монокристала приблизно на півпорядку по відношенню до початкової частини. Різке охолодження, навпаки, може підвищити щільність дислокацій в нижній половині монокристала приблизно на 1...2 порядку [27].

Особливості методу рідинної герметизації. Вирощування монокристалів напівпровідникових з'єднань (арсеніду і фосфіду галію), що розкладаються, методом Чохральського роблять з-під шару герметизуючої рідини, над якою створюють тиск інертного газу. Величина його в 1,5...2,5 рази повинна перевищувати рівноважний тиск пари леткого компонента в точці плавлення з'єднання. Зазвичай вона складає 1,5...2,0 ат для арсеніду та 60...80 ат для фосфіду галію.

В якості герметизуючої рідини або, як її часто називають в металургії, покривного флюсу, використовують розплав борного ангідриду  $B_2O_3$ , що має склообразними властивості. Щільність його в розплавленому стані  $1,8 \text{ г/см}^3$ , температура початку розм'якшення - біля  $450^\circ\text{C}$ . У розплавленому стані борний ангідрид дуже стабільний і слабо реагує з кварцем і з розплавами напівпровідникових з'єднань. Проте в твердому стані при кімнатних температурах він дуже гігроскопічний і жадібно поглинає вологу з повітря. Тому перед вживанням його піддають тривалому прожаренню в глибокому вакуумі.

У початковий момент процесу вирощування монокристала напівпровідникового з'єднання флюс повністю прозорий.

Проте внаслідок поглинання летких компонентів з'єднання (миш'яку або фосфору) він при температурах більше  $1000^\circ\text{C}$  швидко стає непрозорим. Особливо сильно цей ефект проявляється у погано зневодненого флюсу. Повна втрата прозорості флюсом сильно утрудняє процес ручного управління ростом монокристала, і єдиним способом контролю стану розплаву є застосування спеціальної автоматизованої системи.

Проведення процесу вирощування монокристала в атмосфері компресированного газу, що має велику теплопровідність, а також наявність на поверхні розплаву шару флюсу з теплоізолюючими властивостями істотно змінюють теплові умови росту монокристала в порівнянні із звичайними умовами.

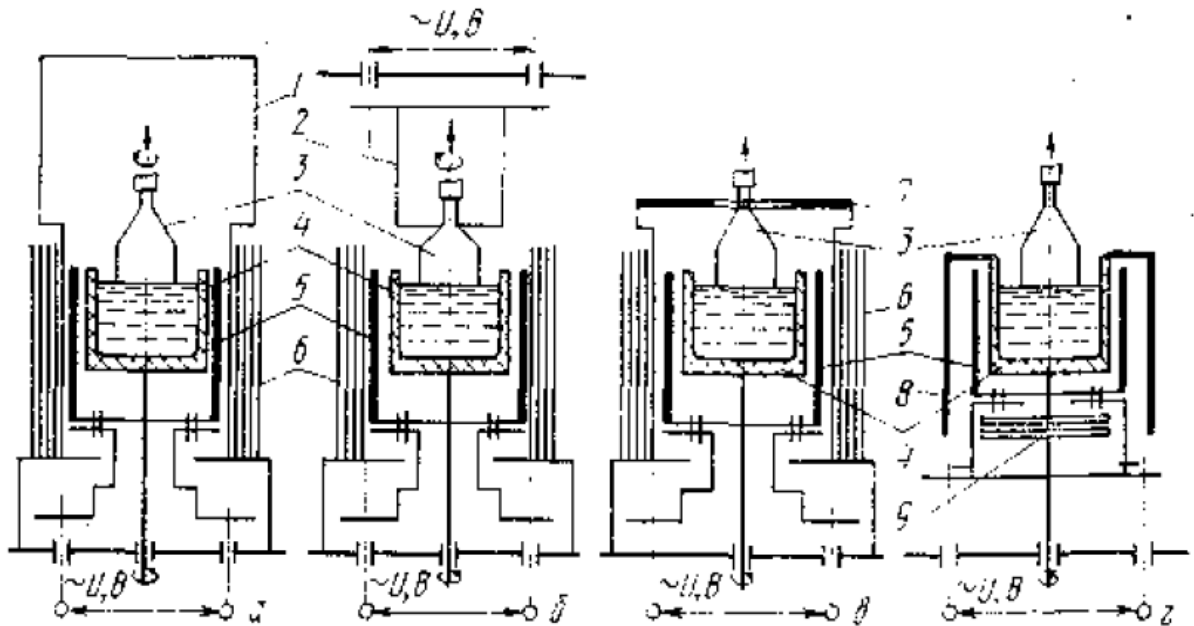
По-перше, різко зростають осьові градієнти температури в кристалі поблизу фронту кристалізації. Так, якщо при вирощуванні монокристалів кремнію вони складають близько 50...70 град/см, то при вирощуванні монокристалів арсеніду галію осьові градієнти температури можуть досягати 100 град/см і більше, залежно від способу нагріву. Це сприяє виникненню у вирощуваних монокристалах арсеніду галію настільки значної напруги, що при великому діаметрі вони можуть розтріскуватися навіть в процесі вирощування.

Товщина шару борного ангідриду на поверхні розплаву напівпровідникових з'єднань, що кристалізується, істотно впливає на умови росту їх монокристалів. Збільшення товщини флюсу посилює теплову ізоляцію розплаву. Це спричиняє за собою зменшення осьових і радіальних градієнтів температури в розплаві, т. е. зменшення розміру переохолодженої області. В результаті кут розрощування монокристала зменшується, і управляти діаметром зростаючого монокристала стає складно. При товщині шару флюсу менше 6 мм підвищуються втрати леткого компонента. Оптимальною товщиною флюсу вважається 10...15 мм.

### **3.3 Вплив теплових умов і режимів вирощування на структуру монокристалів і утворення дислокацій**

#### **3.3.1 Тепловий вузол**

У камері пічного блоку установки для вирощування монокристалів напівпровідників методом Чохральського головним елементом є тепловий вузол. Його конструкція безпосередньо визначає теплові умови, в яких знаходяться розплав і монокристал в ході процесу його вирощування. Тепловий вузол складається з підставки тигля, нагрівача і системи екранів, так званого екранування. Схеми найбільш поширених теплових вузлів з резистивним нагрівом показані на рис. 3.3.



а і в - пасивні (напівзакрита і закрита); б - активна; г - відкрита, рухлива: 1 - верхній бічний екран; 2 - нагрівач кристала; 3 - кристал; 4 - графітова підставка з кварцевим тиглем, що містить розплав; 5 - нагрівач тигля; 6 - бічні екрани; 7 - стельовий екран; 8 - бічний екран, що обертається; 9 - донні екрани.

Рисунок 3.3 - Схеми найбільш поширених теплових вузлів з резистивним нагрівом, вживаних в установках для вирощування монокристалів напівпровідників методом Чохральського:

За характером атмосфери в робочій камері установки для здійснення методу Чохральського розділяють на вакуумні і газові. Останні зазвичай розраховані на роботу при нормальному (до 0,7 ат) тиску. Для вирощування монокристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, наприклад фосфідів, застосовують установки, камери яких розраховані на високі (до 100 ат і більше) тиски інертного газу.

Підставку і нагрівач виготовляють з графіту щільних марок (МПГ-6, МПГ-8 і тому подібне). Вибір матеріалу екранів залежить від характеру атмосфери, в якій працює тепловий вузол. У вакуумі, де теплопередача відбувається в основному випромінюванням, екрани виготовляють з

полірованих листів жароміцного металу, наприклад молібдену. При роботі в газовому середовищі, що особливо знаходиться під високим тиском, застосовують екрани з графіту або непрозорого (спеченого) кварцу. Тепловий вузол - найбільш потужний засіб управління тепловими умовами процесу вирощування монокристала напівпровідника. Від його конструкції залежать стійкість росту, стабільність діаметру і структура вирощуваного монокристала. Рішення першої задачі вимагає створення злегка опуклого в розплав фронту кристалізації, рішення другої - підтримка незмінних градієнтів температури в розплаві і рішення третьої - створення і підтримки впродовж усього процесу заданої форми фронту кристалізації [22 – 24].

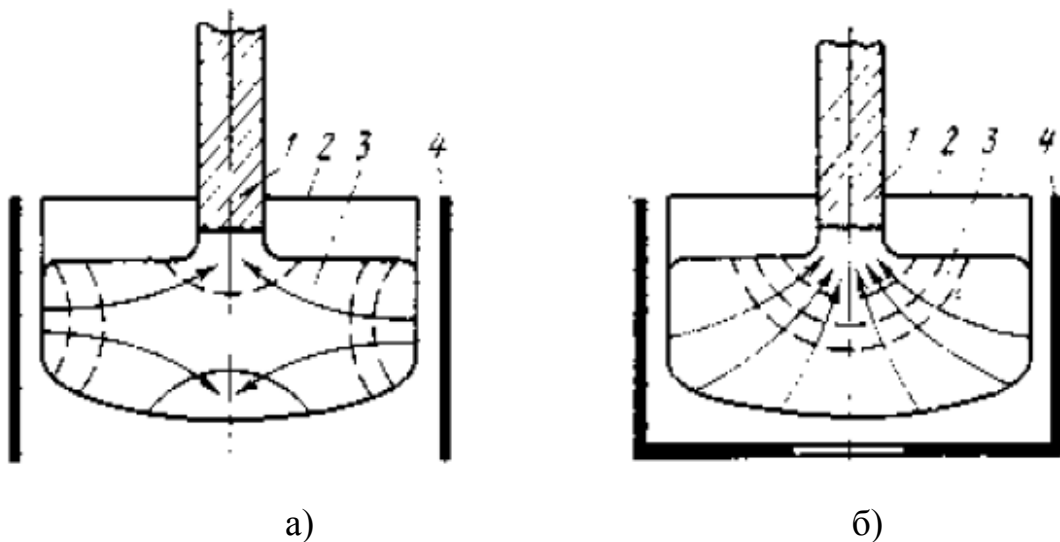
Усі ці завдання зазвичай вирішують шляхом підбору відповідних конструкцій підставки, нагрівач і екранування, сукупність яких і створює цей тепловий вузол. Такий вузол призначений для вирощування монокристала певного напівпровідника, з певною структурою, в певних умовах (діаметри монокристала і тигля, маса розплаву в тиглі, атмосфера в камері, конструкція камери і ін.). Дія окремих елементів теплового вузла на градієнти температури в розплаві і монокристалі носить комплексний характер.

Зміна одного елементу, як правило, вимагає відповідної зміни інших з метою збереження первинних теплових умов.

Підставка тигля. Незважаючи на уявну зовнішню простоту, конструкція підставки істотно впливає на градієнти температури в розплаві і монокристалі. Так, якщо дно підставки набагато товще за бічні її стінки, то відведення тепла від розплаву в осьовому напрямі, а, отже, і градієнт температури в цьому напрямі зменшуються. Інший приклад - збільшення товщини стінок підставки спричиняє за собою підвищення температури нагрівача. В результаті за наявності теплового вузла типу, показаного на рис. 3.3, а, в простір, що оточує монокристал, над тиглем поступає більша кількість тепла. Це спричиняє за собою зміну осьових і радіальних градієнтів температури в зростаючому монокристалі.

Нагрівач. Основні варіанти нагрівачів можуть забезпечувати і бічне (рис. 3.4, а), і донно-бічне (рис. 3.4, б) підведення тепла до розплаву, що знаходиться в тиглі. Перший варіант створює плавний радіальний і різкий осьовою градієнти температури по розплаву, другої дозволяє вирішувати зворотну задачу.

Змінюючи конфігурацію нагрівача і положення в нім гріючих елементів можна здійснити підведення тепла до розплаву у будь-якому необхідному напрямі. Аналогічно задачу вирішують, змінюючи положення підставки тигля відносно нагрівача.



1 - кристал; 2 - тигель; 3 - розплав; 4 - нагрівач

Рисунок 3.4 – Форма ізотерм (пунктир) і потоків тепла (стрілки) в розплаві при використанні бічного (а) і донно-бічного (б) способів підведення тепла до розплаву

Екранування. Існуючі системи екранування тигля з розплавом можна розділити на закриті (див. рис. 3.3, в) і відкриті (див. рис. 3.3, г). Перші забезпечують малі осьові і радіальні градієнти температури по розплаву в тиглі. Одночасно в результаті вступу тепла в область над тиглем, обмежену стельовим екраном, градієнти температури у вирощуваному монокристалі



також зменшуються. При відкритій системі екранування, внаслідок підвищених втрат тепла з відкритої поверхні розплаву, осьові градієнти по розплаву значно більше. Конструкція екранування вирощуваного монокристала визначається необхідними осьовими і радіальними градієнтами температури в ній. Для полегшення управління ними екранування може бути як пасивним, так і активним; остання є нагрівач опору (див. рис. 3.3, б). Останній не лише забезпечує створення необхідного градієнта температури в монокристалі, але може служити для охолодження його з потрібною швидкістю після закінчення процесу вирощування; це також зменшує напругу в кристалі і покращує його структуру.

Показаний на рис. 3.3, з варіант теплового вузла з екрануванням, що обертається, за умови дотримання строгої співісної її з тиглем, забезпечує високу симетрію теплового поля в розплаві. Це зводить до мінімуму знакозмінну напругу в кристалі і зменшує вірогідність виникнення двійникових дефектів [23].

### 3.3.2 Теплові режими вирощування монокристалів

Внаслідок нерівномірного розподілу температури по довжині і поперечному перерізу монокристала охолодження його також протікає нерівномірно. В результаті в ній виникає термічна напруга. Величина їх, окрім радіального перепаду температур, залежить від механічних характеристик напівпровідника і коефіцієнта термічного розширення. У свою чергу, радіальний перепад температур зростає зі збільшенням діаметру монокристала.

У той момент, коли термічна напруга в монокристалі, що знаходиться в тій ділянці температур, де його деформація протікає пластично (у загальному випадку від  $0,75 T_{пл}$  до  $1,0 T_{пл}$ ), перевершать значення критичної напруги утворення дислокацій, останні виникнуть в монокристалі. Величина критичної напруги утворення дислокацій для різних напівпровідників різна і

зростає з пониженням температури. Так, при  $930^{\circ}\text{C}$  вона складає для кремнію 220, германію 40 і арсеніду галію  $110 \text{ кгс/мм}^2$ , а при  $830^{\circ}\text{C}$  – для кремнію 330, германію 88 і арсеніду галію  $170 \text{ кгс/мм}^2$  [26]. Аналіз цих даних з урахуванням температури переходу з пластичного стану в пружне показує, чому кремній є єдиним напівпровідником, вирощування бездислокаційних монокристалів якого легко здійснюється до діаметрів більше 100 мм.

Таким чином, поява дислокацій у вирощуваному з розплаву монокристалі напівпровідника відбувається під дією термічної напруги, що виникає в монокристалі.

При цьому щільність дислокацій зростає зі збільшенням термічної напруги. Оскільки термічна напруга за об'ємом, а отже, і по перерізу монокристала розподіляються нерівномірно, то і дислокації по перерізу монокристала напівпровідника в загальному випадку розподіляються нерівномірно.

На деякому видаленні від фронту кристалізації, в ділянці температур, де деформація монокристала протікає пластично, розподіл температур по перерізу  $T_3$  монокристала буде іншим, чим по перерізах  $T_1$  і  $T_2$  (рис. 3.4). Оскільки тепло від монокристала відводиться з його поверхні, то периферійні шари будуть холоднішими, ніж центральні. Внаслідок цього вони швидше скорочуватимуть свої лінійні розміри і стискуватимуть внутрішні шари, в яких з'явиться стискаюча напруга.

Навпаки, внутрішні шари перешкоджатимуть усадці зовнішніх і в останніх з'явиться розтягуюча напруга (рис. 3.5). Таким чином, в найзагальнішому випадку термічна напруга у вирощуваному монокристалі максимальна в центрі і на периферії його перерізу. Між двома областями з різним знаком напруги існує область, де напруга в результаті самокомпенсації відсутня.

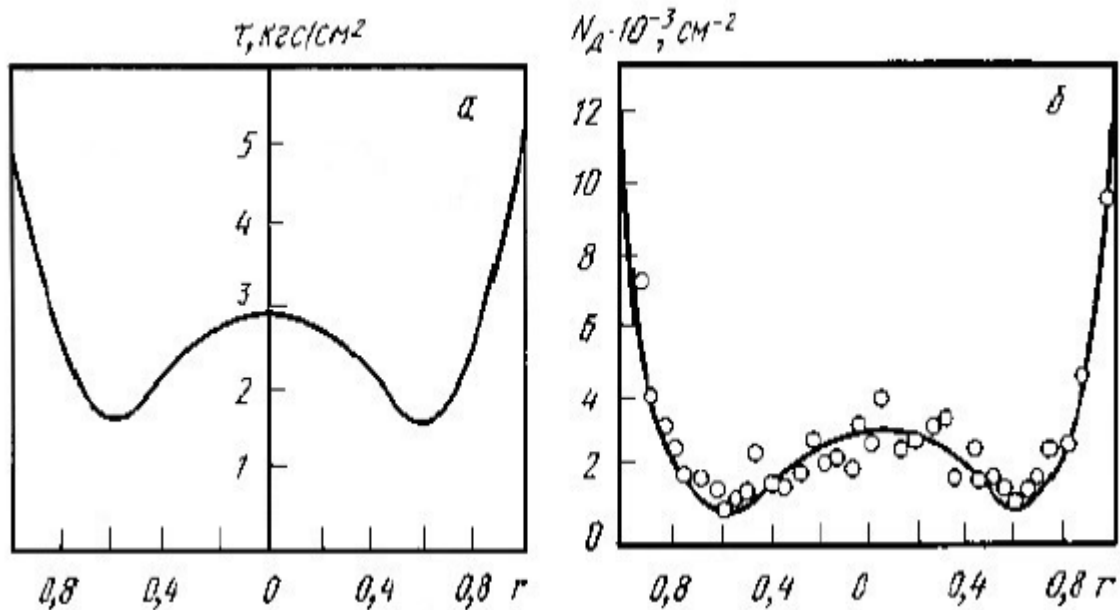
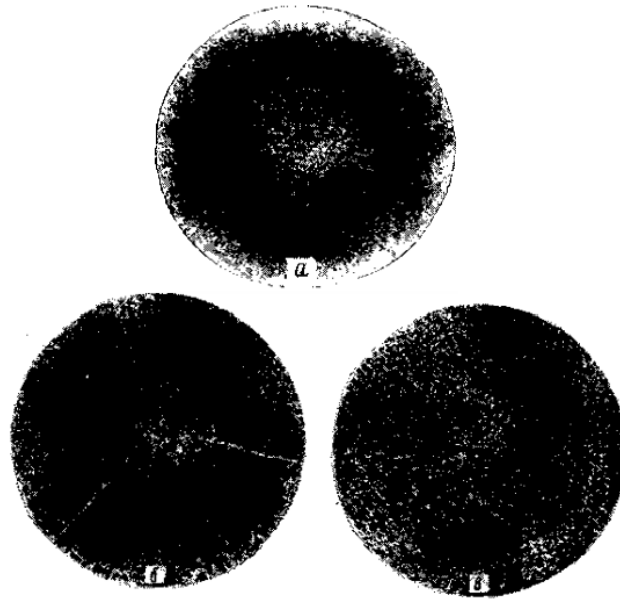


Рисунок 3.5 – Епюра дотичної напруги  $\tau$  (а) і розподіл щільності дислокації  $N_d$ , (б) по перерізу монокристалу діаметром  $2r$ , вирощеного методом Чохральського

Оскільки кількість дислокацій зростає зі збільшенням напруги, той розподіл дислокацій по перерізу монокристалу нерівномірно - на периферії і в центрі щільність їх максимальна (рис. 3.6 а, б). Оскільки розподіл щільності дислокацій по перерізу монокристалу відбиває розподіл термічної напруги в цьому ж перерізі, воно істотно залежить від симетрії теплового поля. Порушення її може привести до спотворення класичного розподілу щільності дислокацій і отримання найрізноманітніших форм розподілу, аж до рівномірного (рис. 3.6, в).

Для отримання монокристалів з рівномірним розподілом щільності дислокацій використовують метод позацентрового вирощування [25], при якому внаслідок асиметрії теплового поля термічна напруга в зростаючому монокристалі має знакозмінний характер. В результаті цього в умовах великих градієнтів температури і малих швидкостей зростання дислокації виповзають з площин ковзання і переходять в об'єм монокристалу. Це

забезпечує їх рівномірний, хоча і високий (близько  $10^4 \text{ см}^{-2}$ ), розподіл по перерізу монокристала.



а - класичний розподіл дислокацій і площин ковзання; б - те ж, з малокутовими межами; в - приблизний рівномірний розподіл дислокацій

Рисунок 3.6 – Розподіл дефектів структури по поперечному перерізу монокристалів кремнію

На розподіл щільності дислокацій по перерізу монокристала роблять вплив і інші чинники, наприклад неоднорідний розподіл домішок в об'ємі монокристала (періодична неоднорідність, комірчасті субструктури та ін.).

Домішки, спотворюючи кристалічну решітку, призводять до виникнення в напівпровіднику додаткових дислокацій.

Проте вплив домішок на кількість і розподіл дислокацій в порівнянні з термічною напругою дуже невеликий [26].

### **3.4 Швидкісні особливості процесу вирощування монокристалів**

Зміна швидкісних умов процесу вирощування монокристала (швидкості підйому приманки, числа оборотів її і тигля) робить вплив не лише на градієнти температури в розплаві, але і на форму фронту

кристалізації. Остання відбиває величину радіальних градієнтів температури в кристалі поблизу фронту кристалізації, що визначають майбутню дислокаційну структуру.

У загальному випадку вплив збільшення швидкості вирощування монокристала на щільність дислокацій в нім знаходиться в межах одного порядку. Спочатку, зі збільшенням швидкості зростання, осьові градієнти температури в кристалі, внаслідок збільшення виділення на фронті кристалізації прихованої теплоти плавлення, зменшуються. Одночасно змінюється і форма фронту кристалізації - від опуклого, в загальному випадку, в розплав, він стає спочатку плоским, а потім увігнутих в кристал. Відповідно і щільність дислокацій спочатку падає, досягаючи мінімального для цих умов вирощування кристала значення, а потім знову зростає.

Зміна швидкостей обертання приманки і тигля також впливає на форму фронту кристалізації, що змінюється під дією потоків розплаву в тиглі. Цей вплив може носити складний характер, який важко припустити. Проте, в загальному випадку, збільшення швидкості обертання приманки сприятиме вступу гарячих потоків розплаву від дна тигля до центру опуклого в розплав фронту кристалізації. В результаті він випрямлятиметься. Аналогічний ефект може бути досягнутий при увігнутому в кристал фронті кристалізації шляхом збільшення оборотів тигля, що призводить до вступу гарячих потоків розплаву від стінок тигля до периферії фронту кристалізації.

В процесі вирощування монокристала форма фронту кристалізації по його довжині безперервно змінюється. У початковий момент, внаслідок інтенсивного відведення тепла від приманки через затравкодержатель і водоохолоджуваний шток, створюється великий осьовий градієнт температури, і фронт кристалізації має опуклість в розплав (рис. 3.7, участок 1).

Після виходу монокристала на діаметр за відповідних теплових умов форма фронту кристалізації стає майже плоскою (рис. 3.7, участок 2). Проте у міру росту монокристала втрати тепла випромінюванням з його поверхні

(рис. 3.4,  $Q_{ИК}$ ) починають перевищувати втрати тепла теплопровідністю (рис. 3.4,  $Q_{ТК}$ ). В результаті фронт кристалізації стає увігнутим в кристал (рис. 3.7, участок 3).

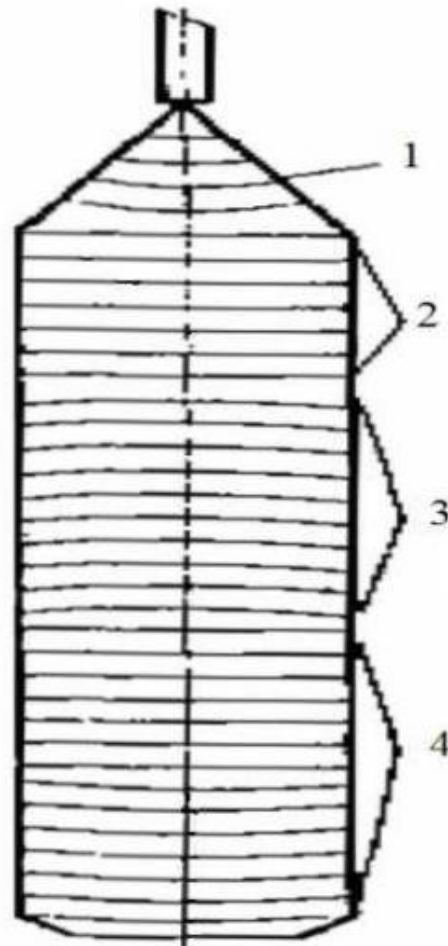


Рисунок 3.7 – Характер зміни форми фронту кристалізації по довжині монокристалу, вирощеного методом Чохральського

У міру росту монокристалу рівень розплаву в тиглі знижується, монокристал опускається в глиб тигля і на його поверхню починає поступати тепло, що випромінюється від стінок тигля. Втрати тепла випромінюванням з поверхні монокристалу зменшуються, і фронт кристалізації спочатку стає плоским, а потім знову опуклим в розплав (рис. 3.7, участок 4).

Для отримання монокристалів з низькою щільністю дислокацій необхідно, щоб фронт кристалізації був, в загальному випадку, плоским або злегка увігнутим в кристал. Останнє дозволяє уникнути виникнення

малокутових меж, властивих плоскому фронту кристалізації. Одночасно зменшується можливість виникнення на опуклому фронті кристалізації ефекту грані.

Проте сприятлива форма фронту кристалізації не гарантує отримання монокристала з мінімальною щільністю дислокацій. Щільність дислокацій значною мірою визначається діаметром зростаючого монокристала і зростає приблизно пропорційно його збільшенню. Це пояснюється в основному утрудненнями, що виникають внаслідок подовження шляху, прохідного дислокаціями від місця їх генерації до виходу на поверхню монокристала.

Важливий вплив на досконалість монокристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, робить відхилення складу розплаву від стехіометричного. При методі рідинної герметизації, в ході плавлення початкового завантаження напівпровідникового з'єднання, завжди має місце втрата частини леткого компонента внаслідок прориву його пари через шар флюсу або розчинення в нім.

Тому процес плавлення початкового завантаження слід проводити досить повільно, оскільки після повного її розплавлення температура розплаву різко збільшується. Це призводить до того, що розплав напівпровідникових з'єднань при методі рідинної герметизації перед вирощуванням з нього монокристала, як правило, збагачений металевим компонентом.

Якщо температура монокристала, що виходить з-під шару флюсу, настільки велика, що флюс зливається з нього, то поверхневий шар напівпровідникового з'єднання починає розкладатися, втрачаючи леткий компонент. В результаті поблизу поверхні монокристала генеруються дислокації і тим інтенсивніше, чим більше осьовий перепад температур по довжині монокристала.

Тому для зниження рівня напруги і кількості дислокацій в монокристаліх напівпровідникових з'єднань, що вирощуються методом

рідинної герметизації, необхідно створювати малі градієнти температури в монокристалі в області флюсу і над ним.

### 3.5 Вплив розподілу температури на ріст монокристалів

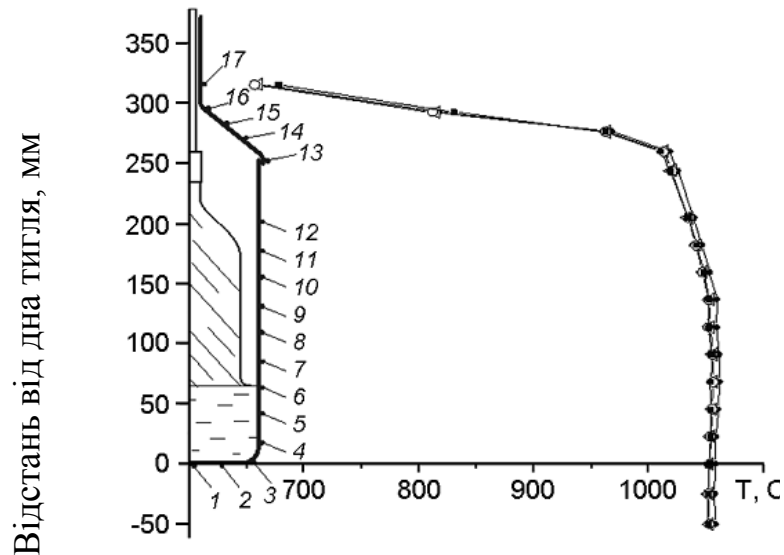
Природно, чіткої межі між великими і малими градієнтами провести не можна, слід говорити про якісні відмінності, про порядки величин. Опускаючи питання моделювання тепло- і масопереносу, обмежимося тут практичною стороною справи і покажемо на конкретному експерименті, про які теплові умови йде мова.

Прямих експериментальних даних про осьові градієнти температури в розплаві немає, оскільки при малих градієнтах введення датчика в розплав порушувало б досліджуване теплове поле. Так, в згаданій роботі [28] говориться про майже однорідну температуру в розплаві.

У такій ситуації експериментаторові доводиться обмежуватися вимірами осьового розподілу температури в тепловому вузлі. Проте більше характеристичним є розподіл температури на стінці тигля. На рис. 3.8 представлені криві розподіли температури на стінці платиного тигля при рості кристала германату вісмуту з тигля діаметром 100 мм і заввишки 250 мм. Температура на різних стадіях росту вимірювалася системою з 17 диференціальних термопар, приклепаних до стінки тигля з кроком близько 25 мм. Перші три точки характеризують радіальний градієнт на дні тигля, і їм умовно приписані координати  $(-50 + r)$  мм, де  $r$  - відстань від центру тигля.

Як видно з представлених графіків, на усій довжині циліндричної частини тигля перепад температури не перевищує 25 градусів, причому в зоні розплаву перепади не перевищують 1÷3 градуси на відстані 5 см. Перепади температури на дні тигля не перевищують 0.5 ÷ 1 градуса на радіусі 5 см. Крім того, криві розподіли температури практично співпадають після закінчення розрощування конуса.





1 – 17 - термопары

Рисунок 3.8 - Розподіл температури на стінці тигля при рості кристалів  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  на різних стадіях процесу

Ця особливість методу виразно проявляється на характері кривих зміни температури, що виробляється в процесі росту системою автоматичної підтримки діаметру кристала (температурна крива процесу). Приклади типових температурних кривих при рості тестових кристалів BGO діаметром  $\sim 40$  мм і завдовжки до 120 мм приведені на рис. 3.9. Реєструвалася температура на стінці печі в центральній зоні. Стадії процесу росту показані піктограмами.

Як видно з приведених кривих, після розрошування конуса температура в ході процесу залишається практично незмінною аж до відриву кристала від розплаву. Це може створити ілюзію, що в методі LTG Cz управління процесом може бути зроблене за температурною програмою. Насправді, зниження градієнтів при рості кристалів з розплаву методом Чохральського супроводжується різким погіршенням динамічної стійкості.

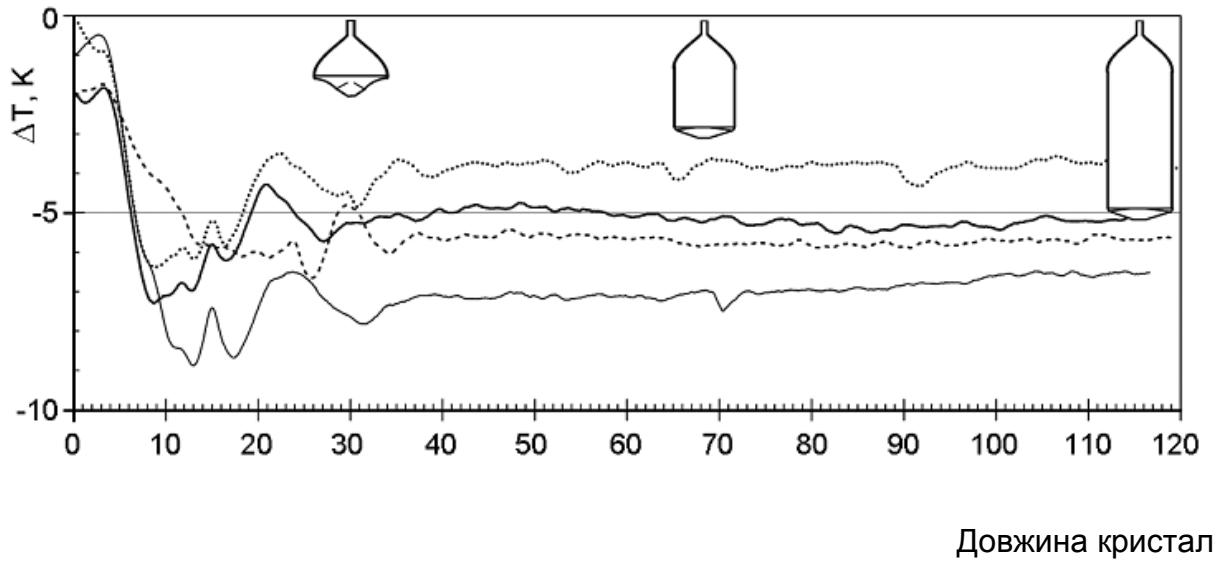


Рисунок 3.9 - Серія температурних кривих процесів росту кристалів діаметром  $\sim 40$  мм і завдовжки до 120 мм.  $\Delta T$  - зміна температури в середній зоні нагрівача після затравлення

### 3.6 Методи і засоби управління процесом вирощування монокристалів

Сучасні системи управління ростовими установками повинні забезпечувати відтворюваність результатів технологічних процесів при досить високих значеннях показників якості вирощених кристалів, які визначаються технічними умовами і вимогами замовника. Це може бути досягнуто тільки шляхом використання в контурах управління математичних моделей з параметрами, що настроюються, систем оперативної ідентифікації цих моделей і систем оптимізації режимів. При такому підході вплив на процес "людського чинника" зводиться до мінімуму.

Питанню створення методів і моделей для систем управління процесом вирощування приділялося досить більше уваги з самого початку промислового виробництва монокристалів напівпровідників. Досить

детальний аналіз розвитку автоматизації управління процесом вирощування монокристалів по методу Чохральського представлений в роботі [29].

Перші системи динамічних моделей, що описують процес вирощування монокристалів, були отримані на основі класичного підходу до рішення задачі ідентифікації об'єкту управління [30 - 33]. Модель процесу вирощування в просторі станів була запропонована і розвинена Г. А. Сатункиным [34].

У роботах [35 - 38] розвинений підхід до моделювання передавальних функцій, необхідних для регулювання діаметру зростаючого кристала, на основі використання класу комбінованих моделей "передавальна функція - шум". Опис процедури синтезу схеми регулювання із застосуванням такої моделі представлений в [37].

Загальні і приватні підходи до проектування автоматизованих систем управління процесом вирощування зливків по методу Чохральського досить детально викладені в роботах [37 - 49], а принципи побудови системи управління технологічним процесом вирощування з підтримкою заданого діаметру і температури розплаву викладені в [46, 47].

Прикладом реалізації цих підходів і принципів може служити автоматизована система, описана в роботі [50]. У цій дворівневій системі реалізовано налаштування усіх локальних контурів регулювання параметрів процесу від центральної ЕОМ. При цьому забезпечена можливість за допомогою однієї ЕОМ управляти роботою декількох установок; інформаційна база системи заснована на використанні промислових СУБД; забезпечений інформаційний зв'язок з іншими технологічними ділянками виробництва; закладена можливість ідентифікації керованих процесів і адаптації параметрів використовуваних моделей.

Безпосередньо на одній ростовій установці для вирощування GaAs система управління контролює і відображає наступні параметри технологічного процесу: поточне значення температури основного нагрівача; поточне значення напруги, струму, потужності основного нагрівача і опору

нагрівача; поточне значення струму, напруги і потужності фонового нагрівача; поточне значення швидкості переміщення штока приманки; поточне значення швидкості переміщення штока тигля; поточне значення частоти обертання штока приманки; поточне значення частоти обертання штока тигля; положення тигля; довжину зливка; поточне значення діаметру зливка; середнє значення відхилення діаметру зливка від заданого; середнє значення відхилення діаметру зливка від заданого; поточне значення температури охолоджувальної води на вході і виході установки і наявність її на кожному контурі; поточне значення тиску інертного газу в камері; струми навантаження електродвигунів приводів тигля і приманки; тривалість проведення процесу з моменту подачі напруги на нагрівач.

Контроль діаметру зливка. Якість і вихід придатної продукції при виробництві монокристалів безпосередньо залежать від точності регулювання діаметру зливка в процесі його вирощування і, як наслідок, від точності контролю цього параметра.

Виробники електронної техніки пред'являють жорсткі вимоги до допусків на відхилення діаметру циліндричної частини зливка від потрібного: відхилення діаметру циліндра не повинне перевищувати 0.5 мм. У промислових умовах метод Чохральського не дозволяє отримувати зливки з вищезгаданим відхиленням діаметру із-за нестабільності умов вирощування, що викликається різними чинниками (флуктуаціями температурних зон в розплаві, вібрацією установки, прецесією зливка та ін.). Крім того, кристалографічна орієнтація зливка визначає форму зливка в поперечному перерізі, яка для орієнтації  $\{111\}$  є неправильним шестикутником, близьким до еліпса. Це призводить до того, що зливки вирощуються з припуском по діаметру, який досягає  $5 \div 7$  мм, а потім робиться операція калібрування, що полягає в шліфовці зливка до необхідного діаметру. Це спричиняє за собою значні фінансові втрати. Окрім втрат матеріалу при калібруванні точність регулювання діаметру зливка в процесі його вирощування, яка у свою чергу визначається точністю його контролю, впливає на такі основні хіміко-фізичні

параметри зливка, як структурну досконалість і розподіл домішок по довжині зливка [51, 52].

У промислових умовах для контролю діаметру зростаючого монокристала основне застосування знайшли методи зважування кристала або тигля з розплавом [45-49], контролю рівня розплаву [41-50], оптичні і телевізійні [37], а також рентгеноскопічний [41] методи контролю діаметру зливка.

Вказані вище параметри лише побічно впливають на якість вирощуваного зливка. Чинниками, що прямо впливають на виникнення структурних дефектів, є, передусім, температурна напруга у вирощеному зливку, несиметрична теплого поля ростової камери, зміна форми фронту кристалізації, що відбувається із-за неконтрольованих коливань температури розплаву. Тому з точки зору технологів у край бажано контролювати температурне поле в розплаві на всіх стадіях вирощування. Зокрема, для забезпечення необхідного рівня структурної досконалості монокристала потрібний контроль осьових і радіальних температурних градієнтів в зливку і в розплаві, особливо в зоні фронту кристалізації. Існуючі методи і системи контролю процесу вирощування не дозволяють здійснити ці функції. Необхідно здійснювати непрямі виміри параметрів процесу вирощування, таких як температурне поле розплаву в зоні фронту кристалізації, температурне поле зливка, осьові і радіальні температурні градієнти в зливку і інтерпретувати ці показники в контексті завдання прогнозу якості вирощуваного монокристала.

Це і є основне завдання моніторингу процесу вирощування. Для вирішення цього завдання необхідно використовувати обчислювальні методи і сучасні інтелектуальні інформаційні технології.

## ВИСНОВКИ

1. Проведений аналіз методів вирощування монокристалів методом витягування з розплава. Встановлено, що метод Чохральського найбільш предпочителен. Цей метод має добре відпрацьоване устаткування, відпрацьовану технологію і має можливість отримувати монокристали діаметром до 300 мм.

2. При вирощуванні монокристалів по методу Чохральського важливе значення мають напрямку і площини росту. Ці параметри задаються первинною приманкою і подальшим нарощуванням діаметром монокристала ці напрями росту зберігаються.

3. Дуже важливе значення має технологічний параметр - швидкість витягування. Встановлена форма поверхні кристалізації значною мірою залежить від швидкості витягування. Цей факт має важливе значення для практики формування монокристала.

4. Геометрична форма монокристала залежить від циркуляційної картини швидкостей руху розплаву. На розподіл швидкостей руху розплаву величезний вплив робить поле розподілу температури і швидкості обертання тигля. Ці два параметри мають значення для практичного виконання технології вирощування монокристалів кремнію.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Czochralski J. Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle [A new method for the measurement of the crystallization rate of metals]. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1918, vol. 92, st. 219—221. (In Ger.)
2. Uecker R. The historical development of the Czochralski method. J. Cryst. Growth, 2014, vol. 401, pp. 7—25. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.11.095
3. Zulehner W. Historical overview of silicon crystal pulling development. Mater. Sci. Eng. B., 2000, vol. 73, pp. 7—15. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00427-4
4. von Hippel E. The sources of innovation. N. Y.; Oxford: Oxford University Press, 1988. <http://web.mit.edu/evhippel/www-old/books/sources/SofI.pdf> (accessed: 26.02.2016).
5. Huff H. R. An electronics division retrospective (1952—2002) and future opportunities in the twenty-first century. J. Electrochem. Soc., 2002, vol. 5, no. 149, pp. 35—58. DOI: 10.1149/1.1471893
6. Scheel H. J. Crystal Growth Technology. Ch. 1. The development of Crystal Growth technology. Ed. by H. J. Scheel and T. Fukuda. John Wiley & Sons, Ltd. 2004, pp. 1—14. DOI: 10.1002/0470871687.ch1
7. Zhvirblyanskii V. Yu. Metody i oborudovanie dlya vyrashchivaniya monokristallov [Methods and equipment for growing single crystals]. Bryansk, 2012. 119 p. (In Russ.)
8. Giredmet, nasha istoriya [Giredmet our history]. Sb. pod red. Yu. N. Parhomenko. Moscow, 2007. 243 p. (In Russ.)
9. Watanabe M., Kramer S. 450 mm silicon: An opportunity and wafer scaling. [http://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr06/wtr06\\_p28-31.pdf](http://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr06/wtr06_p28-31.pdf) (accessed: 26.02.2016). promyshlennosti [On measures of state support for electronic industry enterprises]. <http://government.ru/docs/21893/> (accessed: 26.02.2016) (In Russ.)

10. Braga A.F.B., New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a Review / Moreira S.P., Zampieri P.R., Bacchin J.M.G., Mei P.R.. *Solar Energy, Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, pp. 418–424.
11. Tsai T.H. Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste. *Separation and Purification, Technology*, 2011, vol. 78, pp. 16–20.
12. Woditsch P., Solar grade silicon feedstock supply for PV industry / Woditsch P., Koch W. . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, vol. 72, pp. 11–26.
13. Esfahani S. Solvent Refining of Metallurgical Grade Silicon Using Iron. Master of Applied Science, Materials Science and Engineering University of Toronto, 2010, pp. 45–51.
14. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. Москва, Металлургия, 2003.
15. Потолоков Н.А. Промышленное производство мультикристаллического кремния в России: состояние, проблемы, перспективы / Потолоков Н.А., Решетников Н.М., Кутовой И.С., Серов А.В., Журавлев А.В. // Тез. докл. VII Междунар.науч. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния (6–9.07.2010). Нижний Новгород, Изд-во НГГУ, 2010, с. 70–72.
16. Uecker R. The historical development of the Czochralski method // *Journal of Crystal Growth*. 2014 № 401. P. 7–25.
17. Zulehner W. Historical Overview of Silicon Crystal Pulling development // <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510799004274> (дата обращения 17.03.2016).
18. Innovation History // The Sources of Innovation by Eric von Hippel. Oxford University Press. 1988 // <http://web.mit.edu/evhippel/www> (дата обращения 17.03.2016).



19. Howard R. Huff. An Electronics Division Retrospective 1952–2002 and Future Opportunities in the Twenty-First Century // Journal of The Electrochemical Society. 2002. № 149. V. 5. P. 35–58.
20. Hans J. Scheel. The development of Crystal Growth technology // Crystal Growth Technology. Edited by H. J. Scheel and T. Fukuda. 2003. John Wiley & Sons, Ltd.
21. Жвирблянский В.Ю. Методы и оборудование для выращивания монокристаллов. – Брянск, 2012. 119 с.
22. Пузанов Н.И. Влияние условий выращивания на формирование микродефектов в бездислокационном кремнии / Н.И.Пузанов, А.М. Эйдензон, В.И. Роговой // Кристаллография. –1989. – Т. 34, № 2. – С. 461–470.
23. Бурагас С.Ф. Получение и исследование кристаллов / С.Ф. Бурагас, П.Е. Стадник, Б.Л. Тиман // Сб. научн. трудов Ин-та монокристаллов. – 1978. – С. 78-80.
24. Технология полупроводникового кремния / [Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф. и др.]. – М. : Metallurgia, 1992. – 408 с.
25. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов / А.Я. Нашельский. – М. : Metallurgia, 1972. – 432 с.
26. Мильвидский М.Г. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. – М. : Metallurgia, 1984. – 256 с.
27. Татарченко В.А. Устойчивый рост кристаллов / В.А. Татарченко. – М. : Наука, 1988. – 310 с.
28. Zupp R.R., Nielsen J.W., Vittorio P.V. Growth of Transparent, Striation Free Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> Single Crystals by a Low-Thermal-Gradient Czochralski Technique // J. of Cryst. Growth. – 1969. – P. 269–273.
29. Суздаль В.С. Системы управления процессами получения монокристаллов из расплава / В.С. Суздаль, П.Е. Стадник // Функциональные материалы для науки и техники. 2001. – С. 514–526.

30. Алгоритмы оптимизации процесса выращивания монокристаллов полупроводниковых материалов методом Чохральского / К.И. Аболмасов, Е.М. Кадер, В.А. Пискунов [и др.] // Научные труды ГИРЕДМЕТА: Средства и системы автоматического контроля и управления. – 1976. – Т. 78. – С. 34-45.
31. Лейбович В.С. Автоматическое управление процессом роста монокристаллов / В.С. Лейбович, В.А. Сухарев, В.М. Шушков, В.А. Федоров // Приборы и системы управления. – 1975. – № 5. – С. 7–9.
32. Лейбович В.С. Управление формообразованием кристаллов на основе динамической модели объекта регулирования / В.С. Лейбович // Материалы электронной техники. – 1983. – Ч.1. – С. 161–179.
33. Лейбович В.С. Динамические модели процессов кристаллизации из расплавов / В.С. Лейбович // Математические модели в АСУТП. – 1983. – Вып. 47. – С.15–27.
34. Satunkin G.A. Mathematical modeling and control system design of Czochralski and liquid encapsulated Czochralski process: the basic low order mathematical model / G.A. Satunkin // J. Crystal Growth. – 1995. – Vol. 154. – P. 172-188.
35. Оксанич А.П. Автоматизация выращивания монокристаллов полупроводников по методу Чохральского / А.П. Оксанич, В.Р. Петренко // Научные труды КГПИ. – 2000. – №1. – С. 364–367.
36. Оксанич А.П. Автоматизация и моделирование процессов выращивания структурно-совершенных монокристаллов кремния большого диаметра / А.П. Оксанич, В.Р. Петренко // АСУ и приборы автоматики. – 2001 – Вып. 117. – С. 165–175.
37. Оксанич А.П. Автоматизированная система управления процессом выращивания совершенных монокристаллов кремния по методу Чохральского (АСУ “Кремень”) / А.П. Оксанич, В.Р. Петренко, С.Э. Притчин // Нові технології. Науковий вісник Інституту економіки та нових технологій. – 2002. – № 1(1). – С.7–13.

38. Оксанич А.П. Разработка стохастических моделей передаточных функций для системы управления процессом выращивания монокристаллов кремния большого диаметра / А.П. Оксанич, В.Р. Петренко // Вестник Херсонского государственного технического университета. – 2002. – № 2(15). – С. 360-363.

39. Оксанич А.П. Оценивание адекватности стохастических моделей передаточных функций системы управления процессом выращивания монокристаллов кремния / А.П. Оксанич, В.Р. Петренко // Нові технології. Науковий вісник Інституту економіки та нових технологій. – 2004. – № 3(6). – С. 12–14.

40. Суздаль В.С. Алгоритмизация управления процессами выращивания монокристаллов из расплава / В.С. Суздаль // Сб.науч. тр. Харьковского государственного политехнического университета. – 1998. – Вып.6, ч.1. – С. 421-425.

41. Налбандян О.Г. Управление процессом выращивания кристаллов методом Чохральского с помощью скорости вытягивания / О.Г. Налбандян // Кристаллография. – 1982. – Т. 29, № 3. – С. 620–621.

42. Nalbandyan H.G. Possibility of programming and optimal control of growth in the Czochralski technique / H.G. Nalbandyan // J. Crystal Growth. – 1984. – Vol. 67, № 1. – P. 115–118.

43. Горилецкий В.И. Автоматизация процессов выращивания и управление свойствами крупногабаритных щелочногалоидных монокристаллов / В.И. Горилецкий, К.В. Шахова // Функциональные материалы для науки и техники. – 2001. – С. 466 – 489.

44. Булавский Д.В. Автоматизированная система управления установкой для выращивания монокристаллов кремния / Д.В. Булавский, В.Е. Зюбин, Н.Н. Карлсон, В.О. Криворучко, В.В. Миронов // Автометрия. – 1996. – № 2. – С. 32–34.

45. Горилецкий В.И. Принцип управляемого вытягивания монокристаллов из расплава / В.И. Горилецкий, А.В. Радкевич, Л.Г.Эйдельман. // Сб. науч. тр. НИИТЭХИМ. – 1977. – С. 37–40.
46. Оксанич А.П. Новые принципы построения устройств контроля процессов выращивания структурно-совершенных слитков кремния большого диаметра / А.П. Оксанич, Н.Д. Вдовиченко // Радиоэлектроника и информатика. – 2001. – № 1. – С. 42–45.
47. Суздаль В.С. Архитектура АСУ ТП получения монокристаллов из расплава / В.С. Суздаль // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 2000. – Вып. 119. – С.15–18.
48. Волохов С.А. Разработка аппаратуры, систем управления и контроля технологических процессов выращивания слитков кремния для солнечной энергетики. Дис. кандидата техн. наук: 05.27.06. Сергей Александрович Волохов. – Кременчуг, 2010. – 163 с.
49. Тавровский И.И. Синтез робастного регулятора заданной структуры для процесса кристаллизации. Дис. кандидата техн. наук: 05.13.07. Игорь Игоревич Тавровский. – Харьков, 2011. – 156 с.
50. Оксанич А.П. Архітектура і функціональність дворівневої системи управління вирощуванням злитків кремнію / А.П. Оксанич, В.Р. Петренко, С.Э. Притчин // Радіоелектроніка та інформатика. – 2007. - № 4 (39). – с. 49-53.
51. Shahryar Motakef. Thermoelastic analysis of GaAs in lecgrowth configuration : II. Temporal evolution of the stress field /Shahryar Motakef // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 88, № 3. – P. 341-352.
52. Ramachandran P.A. Simulation of temperature distribution in crystals grown by Czochralski method / P. A. Ramachandran, M. P. Dudukovi // Journal of Crystal Growth. – 1985. – V. 71, № 2. – P. 399-408.