



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 851

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 11 83
(21) PV 8269-83

(51) Int. Cl.³

C 30 B 13/00,
C 30 B 29/06

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 01 88

(75)
Autor vynálezu

ZBOŘÍLEK ALEŠ ing.;
ŠIMKO TIMOTEJ ing.;
MRÁZEK DUŠAN prom.chem.;
DANIČEK ZDENĚK;
LABUDKOVÁ JIŘINA RNDr.;
ZAMASTIL JAROSLAV RNDr., PRAHA

(54)

Způsob výroby bezdislokačních monokrystalů křemíku
bez anomálních mřížkových defektů

Vynález se týká způsobu výroby bezdislokačních monokrystalů křemíku bez anomálních mřížkových defektů metodou vysokofrekvenční letmé pásmové tavby v ochranném prostředí argonu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že při růstu monokrystalů křemíku obsahuje argon vstupující do pracovní komory nejvýše 0,005 % vody a po reakci plynné směsi s roztaveným pásmem křemíku je nejméně 10 % výstupního toku plynné směsi po odfiltrování pevných částic oxidů křemíku, zachycení plynných zplodin reakce a desorbce a po úpravě vlhkosti plynné směsi na vstupní hodnotu, přivedeno zpět do pracovní komory.

Vynález se týká způsobu výroby bezdislokačních monokrystalů křemíku bez anomálních mřížkových defektů, metodou vysokofrekvenční letmé pásmové tavby v ochranném prostředí argonu.

Metoda vysokofrekvenční letmé pásmové tavby je často používaným způsobem přípravy vysoce čistých monokrystalů křemíku, kde zpracováváný materiál se místně taví v ochranném prostředí argonu za současného postupu taveného pásma směrem osy ingotu. Jako zdroj ohřevu slouží s taveným ingotem souose uspořádaná tepná cívka zvaná induktor, protékaná vysokofrekvenčním proudem.

V závislosti na fyzikálních a fyzikálně-chemických podmínkách tavicího procesu vznikají v průběhu růstu bezdislokačního monokrystalu poruchy krystalové mřížky. Základní příčinou poruch krystalové mřížky je kolísání rozložení teploty na rozhraní kapalné a pevné fáze, negativně ovlivněné nesoustředným ohřevem a rotací monokrystalu. Uvedené kolísání teploty je v příčinné souvislosti s takzvanou vrstevnatostí růstu monokrystalů, tj. s nehomogenním rozložením základních elektricky aktivních příměsí, ale i stopových nežádoucích příměsí jako je uhlík, kyslík, železo, měď a pod. Předpokládá se, že právě uhlík a kyslík tvoří hlavní příměsová nukleární centra, k nimž difundují vlastní intersticiály a vakance uvolněné fázovým rozhraním a na nichž

dochází k tvorbě komplexních poruch krystalové mřížky. Proto je složení a čistota ochranného plynného prostředí argonu, ale i čistota vstupního polykrystalického křemíku, důležitou fyzikálně-chemickou podmínkou vzniku komplexních mřížkových poruch.

Vážným druhem komplexních mřížkových poruch jsou takzvané vírovité poruchy, které se na kolmém řezu monokrystalu zviditelňují selektivním leptáním jako shluky leptových důlků seskupených do soustředných kruhových nebo spirálových obrazců. Je dokázáno, že se jedná o dislokační smyčky / A-defekty/, které vznikají rozpadem kapičkovitých shluků vlastních intersticiál křemíku / B-defekty/, spojených s atomem nějaké příměsi.

Ještě závažnějším druhem komplexních mřížkových poruch jsou dosud obtížně definovatelné takzvané anomální mřížkové defekty /AD/, o kterých bylo zjištěno, že se jedná o mikropraskliny ležící přibližně v rovinách $\{111\}$, které se selektivním leptáním zviditelňují na kolmém řezu monokrystalu jako jednotlivá, převážně kruhová, charakteristická místa anomálního leptání /MAL/. Vznik těchto anomálních mřížkových defektů souvisí s precipitací vodíku na příměsových nukleačních centrech, nebo na primárních poruchách např. typu B-defektů.

Dosud je známo několik způsobů řešení snížení četnosti výskytu anomálních mřížkových defektů při výrobě bezdislokačních monokrystalů křemíku.

Jedním způsobem je provádění tavby v průtoku co nejčistšího argonu /99,995 % až 99,999 %/ bez dotace vodíkem, čímž je eliminována precipitace vodíku na nukleačních centrech, a tím i tvorba anomálních mřížkových defektů. Nevýhodou tohoto způsobu je výskyt vírovitých poruch, zvláště u monokrystalů větších rozměrů, připravovaných malou rychlostí růstu v nesymetrických teplotních polích.

Uvedenou nevýhodu řeší další známý způsob, který optimalizuje dotaci protékajícího argonu vodíkem v rozmezí 0 až 1 % podle podmínek růstu monokrystalu tak, aby se netvořily vírovité poruchy a výskyt anomálních mřížkových defektů byl minimalizován. Nevýhodou tohoto způsobu je snižování účinnosti se zvětšujícím se průměrem vyráběných monokrystalů.

Metodu optimalizované dotace argonu vodíkem zlepšuje způs-

sob dle AO 190 718, využívající posunu reakčních rovnováh směrem vhodným ke snížení koncentrace nežádoucích příměsí, a tím k omezení příměsových nukleárních center v rostoucím monokrystalu, přidavkem více než 10 % vodíku do argonu při rafinačně-hmogenizačním průchodu roztaveného pásna. Rovněž u tohoto způsobu se účinnost zmenšuje se zvětšujícím se průměrem monokrystalu.

Společnou nevýhodou všech dosud známých způsobů je velká spotřeba drahého argonu a skutečnost, že při reálném průtoku se i při nejvyšší dostupné čistotě argonu zanáší do pracovní komory, a tím i do taveného polovodičového křemíku nezanedbatelné množství nežádoucích příměsí, které mohou tvořit příměsová nukleární centra anomálních mřížkových defektů.

Nevýhody dosud známých způsobů výroby bezdislokačních monokrystalů křemíku se sníženým obsahem anomálních mřížkových defektů odstraňuje způsob podle předloženého vynálezu, který vychází z dosud známých způsobů, používajících optimalizované dotace vodíkem a úkol řeší tak, že při růstu monokrystalů křemíku obsahuje argon vstupující do pracovní komory nejvýše 0,005 % vody a po reakci plynné směsi s roztaveným pásmem křemíku je nejméně 10 % výstupního toku plynné směsi po odfiltrování pevných částic oxidů křemíku, zachycení plynných zplodin reakce a desorbce a po úpravě vlhkosti plynné směsi na vstupní hodnotu, přivedeno zpět do pracovní komory.

Příměsi obsažené v ochranném argonu reagují na povrchu roztaveného pásma s křemíkem, který je při teplotě tání značně reaktivní, přičemž účinnost reakcí je zvýšena velkou tepelnou konvekcí. Z hlediska obsahu příměsí vstupujících je argon vystupující z pracovní komory podstatně čistší a pokud větší část výstupního toku argonu je po odloučení zplodin reakce v čistícím zařízení přivedena zpět do pracovní komory, dochází při snížení parciálních tlaků příměsí k příznivému posunutí reakčních rovnováh, vedoucímu k ochuzování křemíku o rozpuštěné příměsi, a tím k eliminování příměsových nukleárních center. Vodní páry ve stopách obsažené ve vstupujícím argonu reagují s roztaveným křemíkem podle rovnice:



Obsah uvolněného aktivního vodíku, ovládaný řízením poměru výs-

tupního toku ke zpětnému toku argonu a řízením vlhkosti vstupního argonu, se nastaví tak, aby nedocházelo k tvorbě vírovité poruchy.

Značnou předností způsobu výroby bezdislokačních monokrystalů křemíku podle vynálezu, je nezávislost objemu spotřebovaného argonu a tedy i množství zanesených nežádoucích příměsí, na velikosti průtoku argonu, sloužícího k odvádění reakčních zplodin z pracovní komory, což značně posiluje čistící efekt. Současně dochází k úspoře drahého argonu pro polovodiče.

Další výhoda spočívá v poměrné jednoduchosti popsaného způsobu, který lze aplikovat na každé zařízení pro visutou pásmovou tavbu a v nezávislosti na rychlosti růstu a průměru připravovaného monokrystalu.

Způsobem podle předloženého vynálezu použitým na klasickém zařízení pro vysokofrekvenční letmou pásmovou tavbu, při použití argonu o čistotě 99,997 % a obsahem vody do 0,005 % a při zachování běžných podmínek přípravy bezdislokačních monokrystalů křemíku, byly vyrobeny monokrystaly v rozsahu průměrů 20 až 63,5 mm prosté anomálních mřížkových defektů a bez vírovitých poruch.

Bezdislokační monokrystaly křemíku vyrobené způsobem podle vynálezu jsou vhodné pro přípravu špičkových vysokoparametrevých velkoplošných součástek, přičemž předpokládaný průměrný přínos ve zvýšení kusové výtěžnosti je 15 až 20 %.

Příklad provedení

Do pracovní komory zařízení pro vysokofrekvenční visutou pásmovou tavbu se upevní ingot polovodičového polykrystalického křemíku a po vyčerpání komory na tlak 10 Pa a propláchnutí komory průtokem 4 l/min argonu o čistotě 99,997 % s obsahem vody 0,001 % po dobu 10 min. se uzavře přívod argonu. Příprava monokrystalu se provede průchodem roztaveného pásma rychlostí posuvu 2 mm/min. při teplotních podmínkách vhodných pro přípravu bezdislokačních monokrystalů. V průběhu tavby se výstupní tok argonu plynule zvyšuje v intervalu 0 až 1 l/min., při konstantním zpětném toku 5 l/min. Bezdislokační monokrystal jmenovitého průměru 60 mm vyrobený uvedeným postupem neobsahuje anomální mřížkové defekty ani vírovité poruchy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 851

Způsob výroby bezdislokačních monokrystalů křemíku bez anomálních mřížkových defektů, metodou vysokofrekvenční letmé pásmové tavby v průtoku argonu, v y z n a č e n ý t í m , že při růstu monokrystalů křemíku obsahuje argon vstupující do pracovní komory nejvýše 0,005 % vody a po reakci plynné směsi s roztaveným pásmem křemíku je nejméně 10 % výstupního toku plynné směsi po odfiltrování pevných částic oxidů křemíku, zachycení plynných zplodin reakce a desorbce a po úpravě vlhkosti plynné směsi na vstupní hodnotu, přivedeno zpět do pracovní komory.