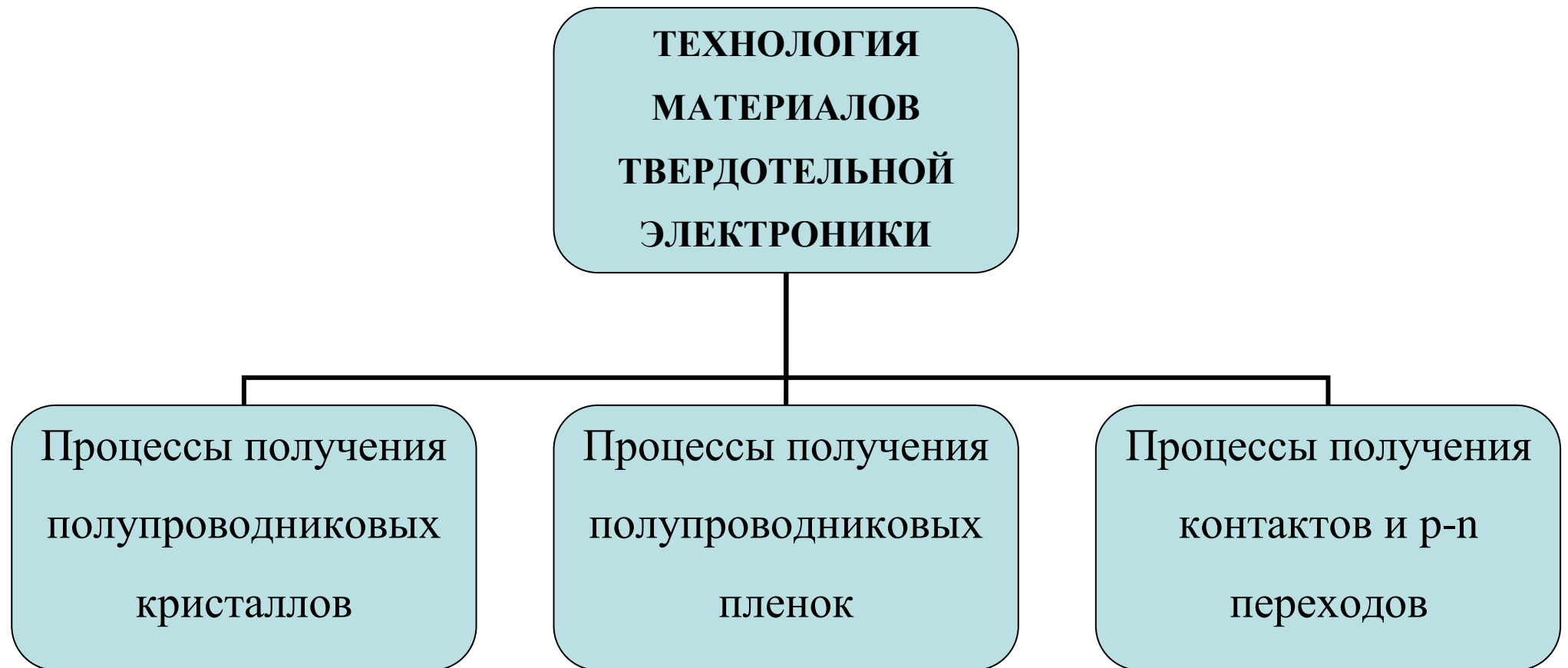


# Общая характеристика курса



# **Модуль №1**

## **Процессы получения полупроводниковых кристаллов**

- **Чистота материала**
- **Основные процессы очистки**
- **Получение кристаллов из твердой фазы**
- **Получение кристаллов из жидкой фазы**
- **Выращивание кристаллов из расплава**
- **Метод зонной плавки**
- **Получение кристаллов из газовой фазы**
- **Легирование кристаллов в процессе выращивания**
- **Обработка кристаллов (механическая, химическая, ионно-плазменная)**

## 1.1. Общая характеристика чистоты материалов.

<b>Классификация степени очистки материала (ГОСТ)</b>		
<i>Название</i>	<i>Марка</i>	<i>Содержание примесей</i>
"Чистый"	Ч	от $2 \cdot 10^{-5}$ до 1,0%
"Чистый для анализа"	ЧДА	от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,4%
"Химически чистый"	ХЧ	от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,5%
"Особо чистый"	ОЧ	не более 0,05%

**Классы чистоты особо чистых веществ используемых в технологии  
полупроводников и диэлектриков (ГОСТ)**

	Маркировка	Содержание основного компонента, % (по массе)		Содержание определяемых примесей. % (по массе)
		<i>реальное</i>	<i>условное</i>	
<i>класс чистоты</i>	<i>цвет</i>			
A1	Коричневый	99,9		0,1
A2	Серый	99,99		0,01
B3	Синий		99,999	0,001
B4	Голубой		99,9 <sub>3</sub> 9	0,0 <sub>3</sub> 1
B5	Темно-зеленый		99,9 <sub>4</sub> 9	0,0 <sub>4</sub> 1
B6	Светло-зеленый		99.9 <sub>5</sub> 9	0,0 <sub>5</sub> 1
C7	Красный		99,9 <sub>6</sub> 9	0,0 <sub>6</sub> 1
C8	Розовый		99,9 <sub>7</sub> 9	0,0 <sub>7</sub> 1
C9	Оранжевый		99.9 <sub>8</sub> 9	0,0 <sub>8</sub> 1
C10	Светло-желтый		99,9 <sub>9</sub> 9	0,0 <sub>9</sub> 1

# Классификация степени очистки материала (зарубежный вариант)

В зарубежной литературе принято квалифицировать вещества по чистоте числом ( $n$ ) атомов (молекул) примесей, приходящихся на

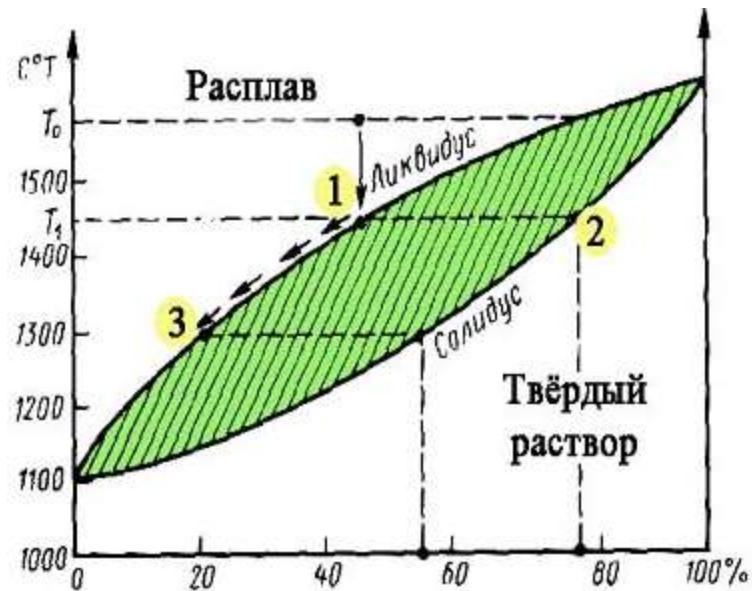
- 1000 атомов (молекул) основного вещества, что обозначают  **$n$  0/00** ( *$n$  promille*);
- $10^6$  атомов (молекул) основного вещества,  **$n$  ppm** ( *$n$  parts per million*);
- $10^9$  атомов (молекул) основного вещества,  **$n$  ppb** ( *$n$  parts per billion*).

Так, материал с концентрацией примеси **1 ppm** содержит 1 атом примеси на  $10^6$  атомов основного компонента, что составляет концентрацию  $10^{-6}$  атомной доли или  $10^{-4}$  ат. %.

Более определенным и точным является указание содержания каждой контролируемой примеси. Так говорят о материалах, содержащих  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  % (обычно по массе) и т. д. той или иной примеси, либо указывают число атомов примеси, содержащихся в одном кубическом метре (или сантиметре) материала, например  $10^{17}$ ,  $10^{24}$  атомов/м<sup>3</sup> и т. д.

## 1.2. Методы и принципиальные возможности очистки материалов.

Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

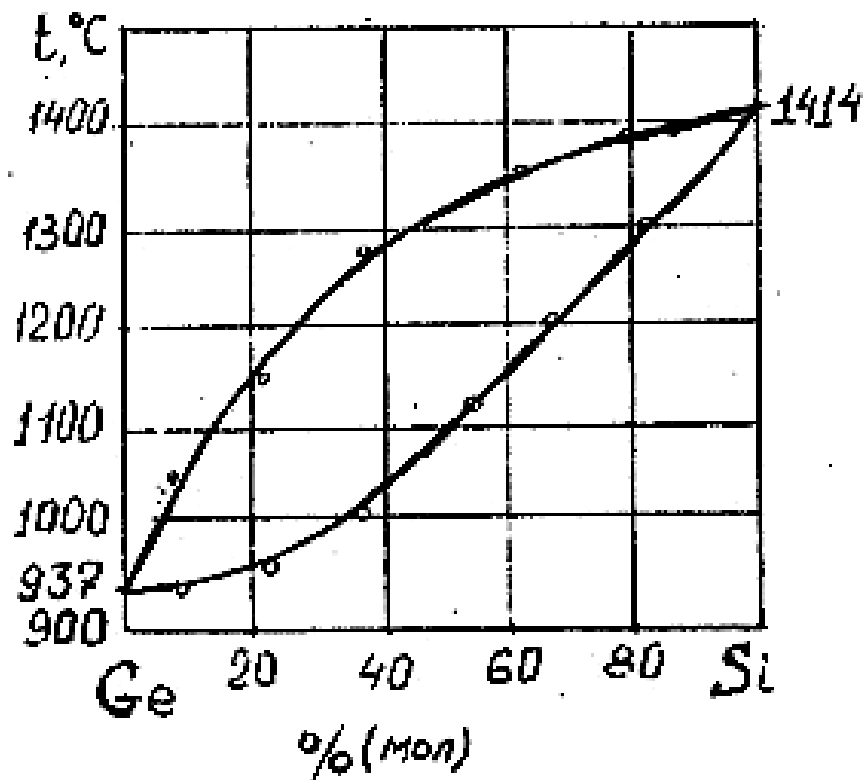


Верхняя кривая - *ликвидус*, она соответствует началу кристаллизации. Выше этой кривой все сплавы находятся в жидком состоянии.

Нижняя кривая - *солидус*, она соответствует концу кристаллизации и ниже нее все сплавы находятся в твердом состоянии.

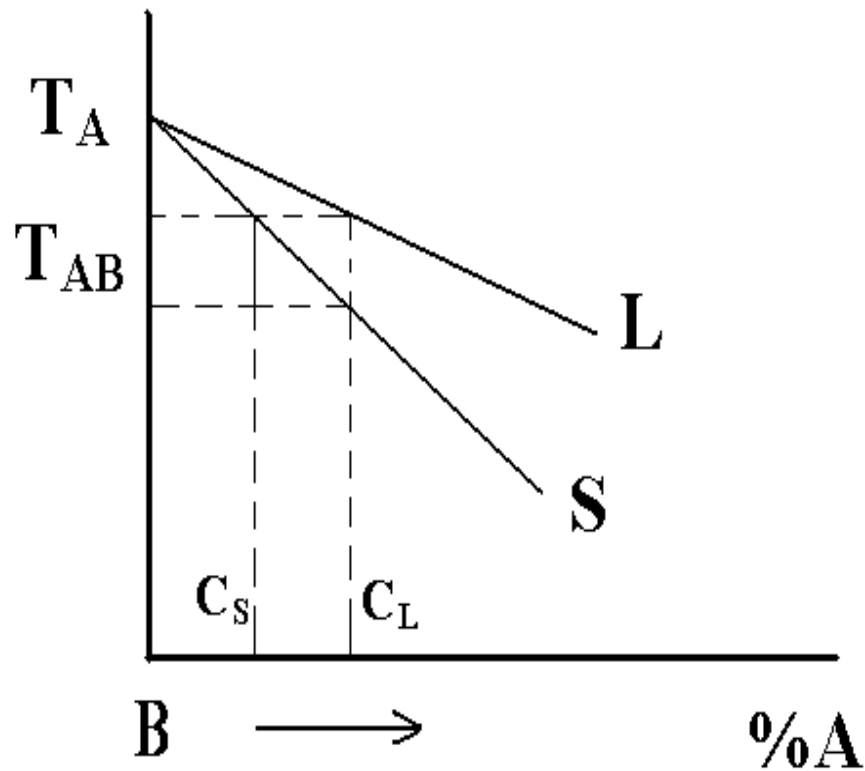
В интервале между кривыми ликвидуса и солидуса, называемом *интервалом кристаллизации*, все сплавы будут находиться в двухфазном состоянии.

## Диаграммы состояний сплавов германия с кремнием



При любой температуре в промежутке между температурами плавления чистых компонентов (940°C Ge, 1414°C Si) сплав содержит жидкую - слева от L и твердую - справа от S фазы, в которых концентрации компонентов различны. Эта особенность сплавов и используется для очистки вещества от примеси в ходе *направленной кристаллизации*.

**Диаграммы состояний сплавов в областях малых концентраций  
второго компонента, когда примесь понижает температуру плавления  
основного вещества**

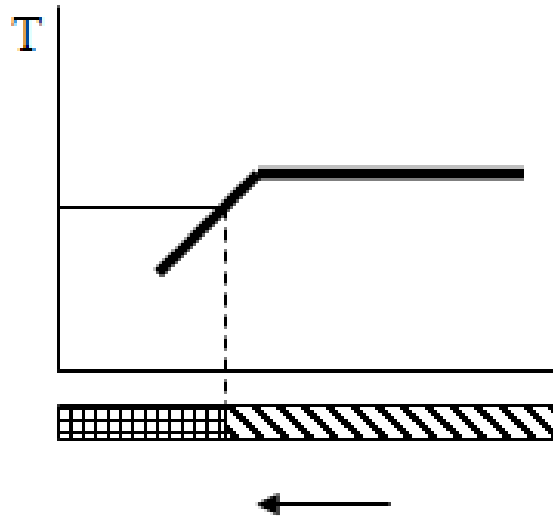


$$K = \frac{C_S}{C_L} - \text{коэффициент разделения}$$

Четкую границу твердой и жидкой фазы при одной и той же температуре можно создать направленной кристаллизацией вещества.



## Метод направленной кристаллизации



Задача о распределении концентрации примеси в твердой фазе после однократного прохода фронта кристаллизации решается в следующих предположениях:

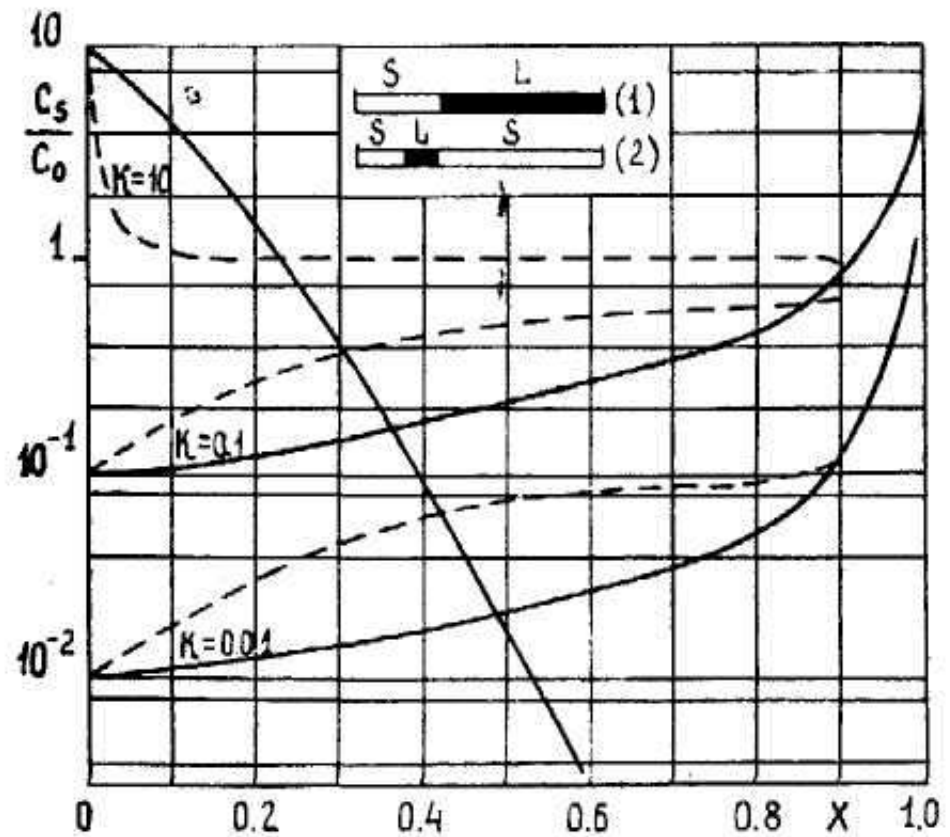
- 1) коэффициент разделения  $K$  постоянен;
- 2) скорость диффузии примесных атомов от границы раздела в твердую фазу бесконечно мала;
- 3) скорости диффузии и конвекции атомов в жидкой фазе велики по сравнению со скоростью движения фронта кристаллизации, так что в любой момент времени в расплавленном объеме примесь распределена равномерно.

Первоначальный объем расплава = 1. Затвердевшую его часть =  $x$ . Общее количество примеси в нем  $S$  численно равно  $C_0$  ее начальной концентрации  $S(x)$ , а концентрация  $C_L(x) = S(x)/(1-x)$ . Концентрация примеси в твердой фазе у фронта кристаллизации  $C_S(x) = K \cdot S(x)/(1-x)$ . Увеличение количества примеси в слое  $dx$  твердой фазы равно его уменьшению в жидкой фазе, т.е.  $C_S(x) = -dS(x)/dx$  и  $dS(x)/dx = -K \cdot S(x)/(1-x)$ . После разделения переменных получим

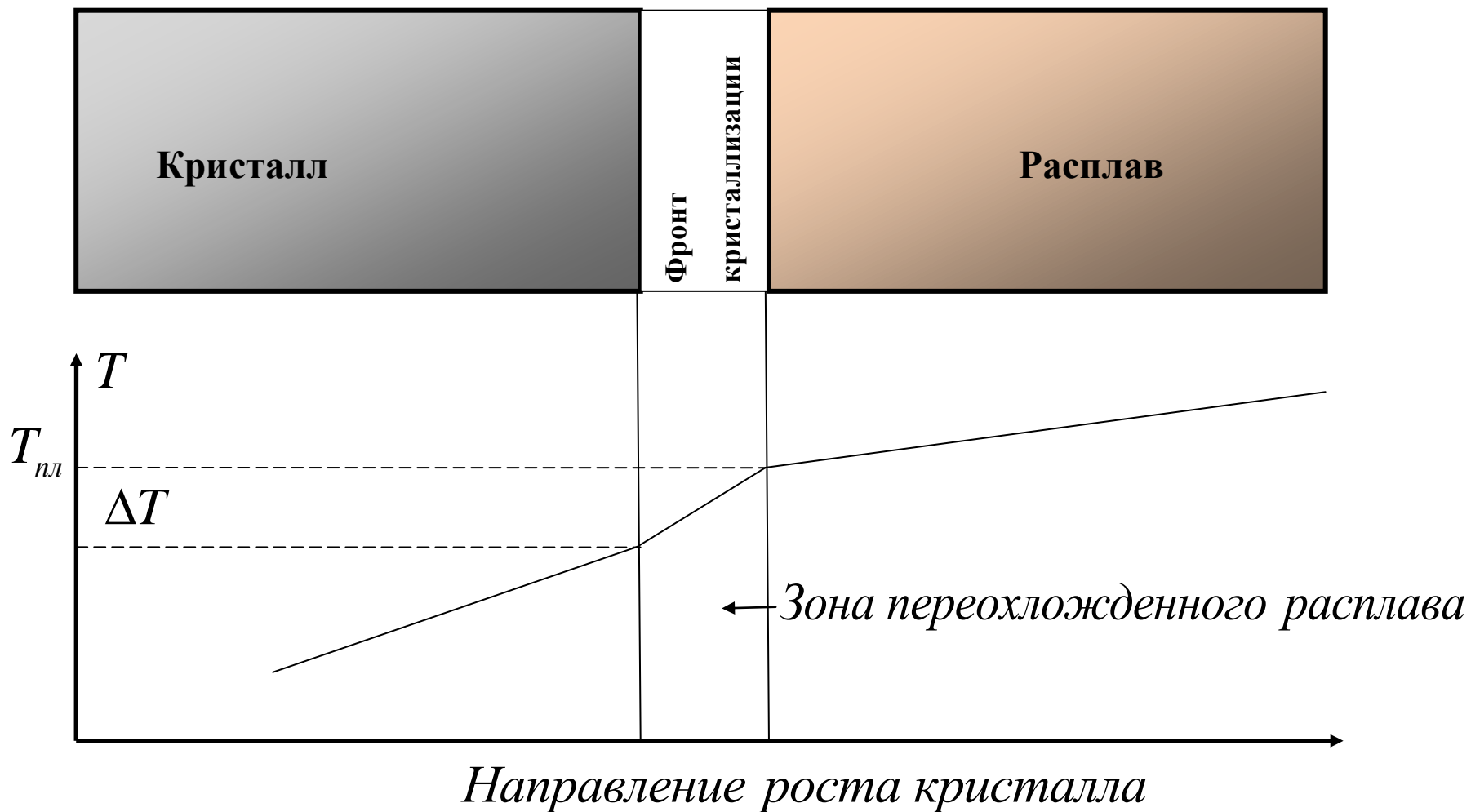
$$\int_{S_0}^S \frac{dS(x)}{S(x)} = -K \int_0^x \frac{dx}{1-x}$$

$$S(x) = S_0(1-x)^K$$

$$C_S(x) = KC_0(1-x)^{K-1}$$



### 1.3. Получение кристаллов из жидкой фазы.



Можно разделить на две группы:

- **выращивание из собственных расплавов**

- 1 метод - расплавляют всю заготовку и затем кристаллизуют ее с одного конца (**метод нормальной направленной кристаллизации**)
- 2 метод - кристаллизацию расплавленной заготовки осуществляют путем вытягивания из нее монокристалла (**метод вытягивания кристаллов из расплава**)
- 3 метод - группы последовательно в каждый момент времени расплавляют, а затем кристаллизуют только небольшую зону заготовки (**метод зонной плавки или зонной перекристаллизации**)

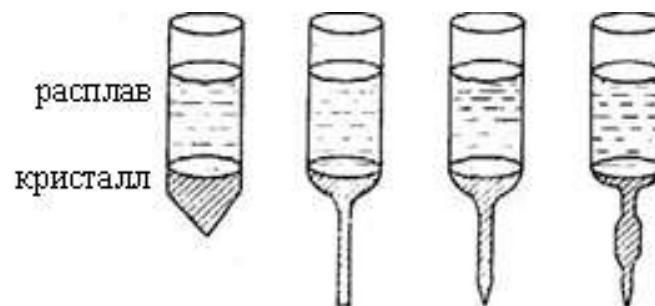
- **выращивание из растворов.**

### **1.3.1. Методы нормальной направленной кристаллизации расплавов (метод Бриджмена).**

- Рост кристалла осуществляется в контакте со стенками контейнера (тигля), содержащего расплав.
- Создание переохлаждения на фронте кристаллизации и, соответственно кристаллизация в этих методах осуществляются либо путем перемещения тигля с расплавом относительно нагревателя, создающего тепловое поле с градиентом температуры, либо путем перемещения нагревателя относительно тигля.
- Процесс нормальной направленной кристаллизации можно проводить без применения специальной затравки.

## Оборудование для проведения процесса нормальной направленной кристаллизации включает:

- Тигель заданной геометрии, изготовленный из материала, химически стойкого к расплаву и газовой атмосфере, в которой проводится процесс кристаллизации (в качестве материала для изготовления тиглей наиболее часто применяют кварцевое стекло, оксид алюминия, графит, платину).



- Печь, обеспечивающую создание заданного теплового поля
- Системы регулирования температуры печи и механического тигля или нагревателя

### 1.3.2. Метод вытягивания кристаллов из расплавов (метод Чохральского).

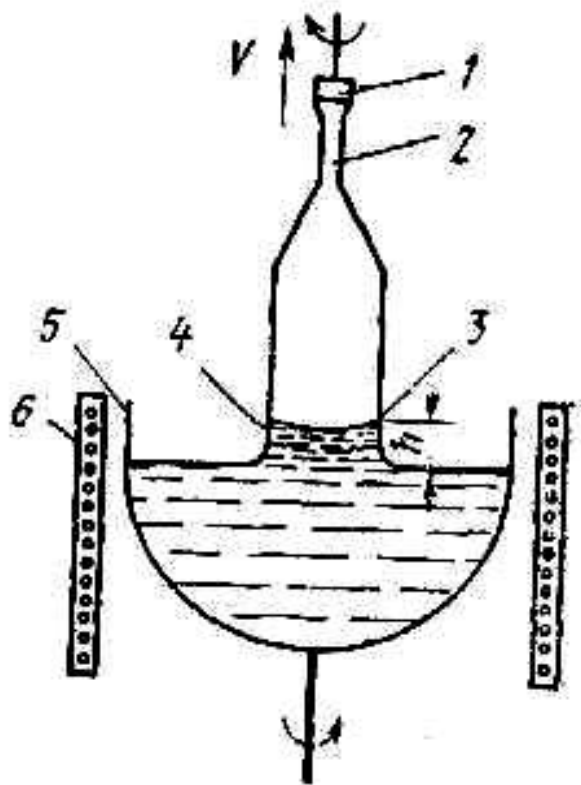


Схема выращивания кристалла методом вытягивания из расплава:

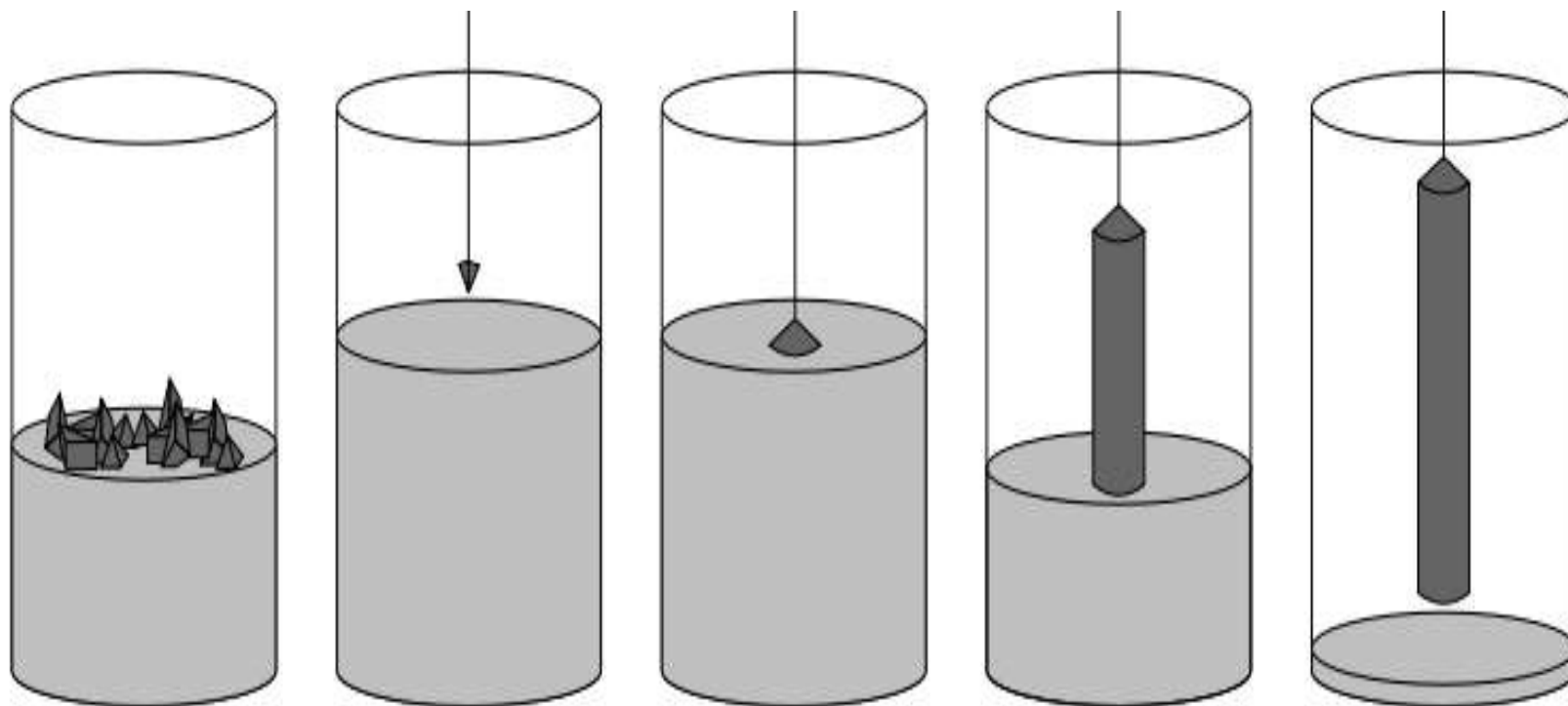
1-затравка, 2 – шейка кристалла, 3- фронт кристаллизации, 4-переохлажденная область расплава, 5-тигель, 6-нагреватель.

## **Основные стадии технологического процесса метода Чохральского:**

- перед началом выращивания кристалла проводят **выдержку расплава** при температуре несколько выше температуры плавления (необходимо для очистки расплава от ряда летучих примесей, которые, испаряясь из расплава, осаждаются на холодных частях камеры).
- производят **прогрев затравки** путем выдержки ее над расплавом при возможно более высоких температурах (для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава).
- погружают затравку в перегретый расплав и частично **оплавляют** с целью удаления поверхностных дефектов и загрязнений.
- На начальной стадии вытягивания после оплавления затравки производят формирование так называемой **шейки монокристалла**, представляющей собой тонкий и длинный монокристалл.
- После операции формирования шейки осуществляют разращивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т. е., как говорят, осуществляют **выход на диаметр**.
- После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируют с целью получения монокристаллического слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства. Ведущая роль на данном этапе принадлежит **тепловым условиям процесса**.



**Схематическое изображение технологического процесса.**



**Расплав**

**Введение  
затравки**

**Начало процесса  
кристаллизации**

**Вытягивание  
кристалла**

**Кристалл**

### 1.3.3. Методы зонной плавки.

#### Преимущества:

1. Позволяют получать более чистые кристаллы за счет отсутствия тигля.
2. Производить однородное легирование кристаллов в процессе выращивания.

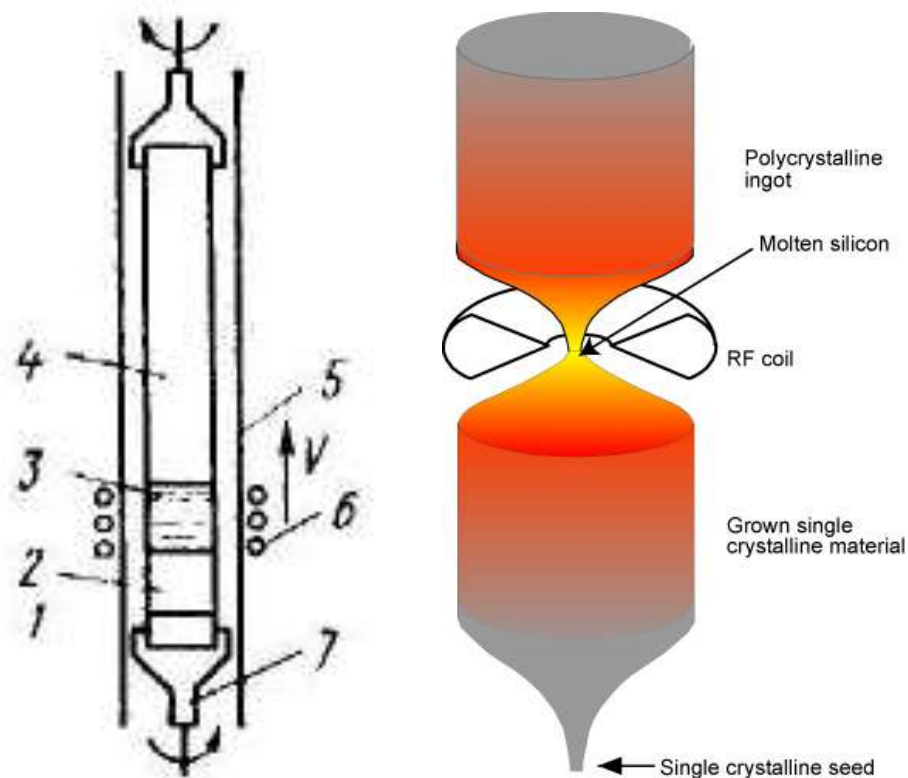


Схема выращивания кристалла методом зонной плавки (вертикальная бестигельная зонная плавка):

1— затравка камеры; 2—кристалл; 3 — расплавленная зона; 4 —исходный материал; 5 — стенки герметичной камеры, 6-индуктор; 7 — кристаллодержатель.