



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85648 (13) C2
(51) МПК (2009)
C30B 15/20
C30B 15/00
C30B 27/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ЛІЩУКА ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ

1

(21) а200800655
(22) 21.01.2008
(24) 10.02.2009
(46) 10.02.2009, Бюл.№ 3, 2009 р.
(72) БЕРІНГОВ СЕРГІЙ БОРИСОВИЧ, UA, ЛІЩУК
ВІТАЛІЙ ЄВГЕНОВИЧ, UA
(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-
ЛЬНІСТЮ "ТЕСИС", UA
(56) UA 78899, C2, 25.04.2007
WO 02103092, 27.12.2002
US 2001/0047749, A1, 06.12.2001
JP 59102895, 14.06.1984
JP 61136989, 24.06.1986
JP 63112488, 17.05.1988
(57) 1. Спосіб вирощування монокристалів за ме-
тодом Чохральського з контролем електричного
контакту ділянки кола кристал-розплав, який **від-
різняється** тим, що у процесі зростання монокри-
стала визначають часову залежність електричних

2

параметрів згаданої ділянки кола, а про порушен-
ня монокристалічного зростання кристала судять
по характерному відхиленню від аналогічної ета-
лонної залежності.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-
рушення монокристалічного росту визначають за
появою субгармонік частоти коливань різниці
потенціалів ділянки кола кристал-розплав
недопустимої амплітуди.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-
рушення монокристалічного росту визначають за
появою вищих гармонік частоти коливань різниці
потенціалів ділянки кола кристал-розплав недопу-
стимої амплітуди.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-
рушення монокристалічного росту визначають за
надмірним спаданням у часі амплітуди коливань
різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав.

Винахід стосується способів вирощування мо-
нокристалів, переважно напівпровідників за мето-
дом Чохральського з контролем їх монокристаліч-
ного зростання.

Відомі численні модифікації способів вирощу-
вання монокристалів за методом Чохральського в
автоматичному режимі, наприклад, [патент Украї-
ни №46475 C30B15/20 чи патент Російської Феде-
рації №2023063 C30B 15/00]. Усі ці способи не
гарантують отримання бездислокаційного росту
кристалу, у зв'язку із чим здійснюють візуальний
контроль зростання кристала під час якого спосте-
рігають за зникненням чи нелінійністю граней
росту на бічній поверхні зливка. У момент встано-
влення факту зникнення чи переривання граней
росту, процес вирощування зливка переривають -
патент України №26948, C30B 15/02. Однак, від
моменту фактичного зародження дефекту криста-
лічної структури, який приводить до її руйнації, до
моменту візуального виявлення втрати монокри-
сталічного росту проходить значний час. В одних
випадках це пояснюється тим, що полікристалічна

структура зливка, обмежена вже існуючими моно-
кристалічними площинами, розвивається всере-
дині зливка, займаючи все більшу і більшу площу
його перерізу аж до тих пір, поки цей процес не
сягне бічної поверхні зливка. В інших випадках
руйнація граней монокристалічного росту відбува-
ється внаслідок наростання концентрації дислока-
цій. Наприклад, для монокристалів кремнію, в за-
лежності від орієнтації вирощуваного зливка та
його діаметра, цей час сягає 50...100 хвилин. Це
непродуктивні втрати часу, оскільки в цей час ви-
рощується зливко уже з порушенням монокриста-
лічної структури, тобто, непридатний для викорис-
тання. Пізніше дефектну частину зливка
відділяють, використовуючи, наприклад, спосіб за
[патентом України №26951 C30B33/00], що при-
зводить також до втрат первинної сировини, яка
могла б бути використана для витягування насту-
пного зливка з розплаву, що залишився у тиглі.
Отже, причиною згаданих втрат є відсутність своє-
часної інформації про втрату монокристалічного
росту зливка.

(13) C2

(11) 85648

(19) UA

Відомий спосіб вирощування монокристалів з контролем електричного контакту кола кристал-розплав по [патенту США №6,497,761 C30B15/20].

Відомо, що монокристали мають анізотропію своїх фізичних властивостей, у тому числі і анізотропію електропровідності. Отже, стан електричного контакту кристал-розплав несе у собі інформацію про монокристалічний ріст, оскільки руйнування монокристала призводить до часткової чи повної втрати анізотропної електропровідності, тобто, до її зміни.

Однак, у згаданому способі через контакт кристал-розплав пропускають значний струм для досягнення потрібної взаємодії розплаву з зовнішнім магнітним полем, що унеможливорює виділення на цьому фоні корисної інформації про зміну електропровідності у момент порушення монокристалічного росту зливка. У випадку порушення монокристалічного росту зливка, який отримують цим способом, також виникають усі втрати, обумовлені відсутністю своєчасної інформації про порушення його росту.

Найближчим до пропонованого є спосіб вирощування монокристалів з контролем електричного контакту кола кристал-розплав по [патенту України №78899 C30B15/20], за яким по значенню опору ділянки кола кристал-розплав судять лише про сам факт дотику кристала до розплаву - прототип. У цьому способі після дотику кристала до розплаву контроль електричного контакту кристал-розплав використовується лише для підтвердження нормального стану фізичного контакту між ними. Отже і в цьому способі не використовуються анізотропні властивості кристала, які характеризують монокристалічне його зростання, тобто, спосіб не дозволяє встановити момент руйнування монокристалічної структури зростаючого зливка. Саме з цим будуть пов'язані усі втрати, обумовлені відсутністю своєчасної інформації про порушення монокристалічного росту.

Пропонується спосіб вирощування монокристалів напівпровідників, переважно за методом Чохральського з контролем електричного контакту ділянки кола кристал-розплав який відрізняється тим, що у процесі зростання монокристалу визначають часову залежність електричних параметрів, наприклад, різниці потенціалів згаданої ділянки кола, а про порушення монокристалічного зростання кристалу судять по характерному відхиленню цієї залежності від такої для еталонного процесу.

Відомо, що температура поверхні розплаву є неоднорідною, перш за все, внаслідок наявності конвективних потоків в ньому. Внаслідок явища термоелектронної емісії з поверхні розплаву з неоднорідною температурою, густина струму емісії електронів з різних ділянок поверхні буде різною. Отже, потенціал окремих ділянок поверхні розплаву також буде відрізнятися, що породжує протікання урівнювальних струмів у розплаві між цими ділянками. Зростаючий монокристал, в силу анізотропії його електропровідності, в певних напрямках перерізу зливка, який знаходиться в електричному контакті з розплавом, має кращу або гіршу провідність. Обертання зливка з такими властиво-

стями відносно розплаву, у якому у певних напрямках протікають урівнювальні струми, призводить до того, що електричні параметри, наприклад, різниці потенціалів ділянки кристал-розплав змінюється у часі.

Амплітуда цих коливань залежить, перш за все, від наявності анізотропії провідності зростаючого кристалу. По мірі зростання довжини монокристалічного зливка, амплітуда цих коливань зменшується із-за зростання опору тіла зливка, який, до того ж, своєю верхньою частиною віддаляється від зони високих температур розплаву, що призводить до зростання його питомого опору. Однак, процес затухання амплітуди коливань, наприклад, різниці потенціалів при збереженні монокристалічної структури є, очевидно, монотонним у часі. І навпаки, порушення монотонності затухання амплітуди коливань різниці потенціалів контакту кристал-розплав свідчить про те, що має місце порушення монокристалічного росту кристалу, що призвело до повного або часткового зникнення його анізотропних властивостей.

Оскільки швидкість обертання зростаючого кристала відносно розплаву є відомою, то частота першої гармоніки коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав є також цілком визначеною, але тільки за умови монокристалічного його зростання та усталеного режиму потоків розплаву у тиглі. Ця частота залежить також від кристалографічної орієнтації вирощуваного кристалу, тобто, від кількості напрямків з більшою із-за анізотропії провідністю. Внаслідок осової симетрії монокристала, при його зростанні у зазначених вище умовах, характер коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав є близьким до синусоїдального. Вміст вищих гармонічних складових є незначним. І навпаки, поява у коливаннях різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав субгармонік означає часткове чи повне руйнування декількох (найчастіше лише одного) напрямків з високою анізотропною провідністю. Це свідчить про значний геометричний розмір дефекту у монокристалі, розташування якого співпадає з напрямком (чи кількома із них) з високою анізотропною провідністю кристала. Як правило, загальна амплітуда коливань сигналу при цьому не зменшується, оскільки визначається іншими бездефектними площинами з високою анізотропною провідністю.

У монокристалі можуть розвиватися також дефекти кристалічної ґратки, геометричний розмір яких є співставним з розміром анізотропних площин з високою провідністю. При цьому спостерігається ефект фізичного розщеплення анізотропних зон провідності, що призводить до появи у коливаннях контрольованого параметру, наприклад, різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав відносно швидких змін, тобто, до наявності вищих гармонік. При певній концентрації дефектів і подальшому зростанні такого кристала кінці-кінців руйнується його монокристалічна структура.

Характер порушення монотонного затухання згаданих коливань залежить від характеру порушення монокристалічного росту. Так, при зародженні дефекту монокристалічного росту зливка поблизу його осі зростання, монокристалічна стру-

ктура руйнується одночасно по усіх напрямках площин кристалізації. У цьому випадку коливання, наприклад, різниці потенціалів швидко затухають у часі за амплітудою. Це є наслідком того, що у такому випадку полікристалічна структура, яка виникла у зливку, усереднює потенціал поверхні розплаву, оскільки її провідність більше не залежить від напрямку і тому ніяк не залежить від обертання зливка.

Такий характер змін властивий випадкам, коли має місце порушення монокристалічного росту внаслідок попадання на границю кристалізації сторонніх часток достатньо великого розміру та їх захоплення у кристалічну ґратку.

При зародженні дефекту монокристалічного росту ближче до периферійної частини перерізу зливка, руйнування анізотропних властивостей провідності зливка стає асиметричним, тобто, частина перерізу зливка усе ще має якийсь час властивості анізотропії монокристала у той час, як інша його частина уже перетворилася на полікристал без таких властивостей. Наслідком цього є зміна не стільки амплітуди коливань, як поява субгармонік у них. Це прямий наслідок того, що число напрямків з хорошою анізотропною провідністю зменшилось внаслідок їх руйнації полікристалічною структурою, яка тільки частково захопила переріз зливка.

Можливі ситуації, коли руйнація анізотропних площин провідності викликана надмірним наростанням дислокацій, що призводить до явища розщеплення цих площин. В результаті цього у часовій залежності, наприклад, різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав спостерігається поява високочастотної складової. Наростання амплітуди цієї складової у часі також призводить до неминучої втрати граней росту монокристала.

На практиці може спостерігатися також одночасний розвиток кількох видів дефектів, що призводить до більш складних залежностей у часі, наприклад, різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав. Однак, такі відхилення від нормальної часової залежності цих коливань свідчить про наявність дефектів кристалічної ґратки зростаючого кристалу.

На Фіг.1 показана залежність зміни у часі різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав для випадку нормального протікання процесу монокристалічного росту зливка.

На Фіг.2 показана ця ж залежність на початковому етапі зростання зливка, коли, як правило, і виникають дефекти кристалічної ґратки.

На Фіг.3 показана аналогічна Фіг.2 залежність для випадку порушення монокристалічного росту зливка при розщепленні анізотропних площин провідності кристала.

На Фіг.4 показана аналогічна залежність для випадку появи субгармонік коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав та наступне різке зменшення їх амплітуди.

На усіх вище згаданих фігурах також показана часова залежність маси кристалу з метою покращення розуміння зображених процесів на різних стадіях його зростання.

На Фіг.5 показана схема пристрою для отримання залежності зміни у часі різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав як приклад.

Усі приведені залежності зняті при вирощуванні монокристалічних зливків кремнію з орієнтації [100] для співставності отриманих результатів. Вирощувалися кристали діаметром 200мм з тигля діаметром 500мм при тиску аргону у камері 10тор.

Як видно з Фіг.1, при нормальному зростанні зливка без порушення монокристалічного росту, характер коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав відносно середнього значення монотонно затухають по амплітуді практично аж до закінчення процесу вирощування зливка, маса якого для даного випадку склала понад 85кг. На початку вирощування до моменту часу, відміченого точкою (А), відбувається встановлення стаціонарного режиму процесу вирощування. Порушення характеру коливань у кінці вирощування пов'язане зі швидким наростанням опору зливка при формуванні завершального конуса.

На Фіг.2 показано ту саму залежність, що й на Фіг.1, але тільки її початковий етап. На відтинку часу, що передує точці (А) спостерігається поступове наростання основної гармоніки коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав та спадання вищих гармонік, тобто, формується нормальний стаціонарний процес зростання кристалу. Після часу, відміченого точкою (А), ці коливання наближені до синусоїдальних з певним вмістом вищих гармонік, що свідчить про наявність у монокристалі незначних дефектів та дислокацій які не розвиваються у часі.

На Фіг.3 наведено часову залежність різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав, коли мають місце дефекти, які призводять до ефекту розщеплення анізотропних площин провідності кристала. На відтинку часу до точки (А), практично аналогічної за масою кристала до такої ж, показаної на Фіг.2, також відбувається встановлення стаціонарного режиму коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав, проте, на відміну від процесу на Фіг.2, вищі гармонічні складові не мають тенденції до затухання. Більше того, на відтинку часу після точки (А) їх загальний рівень зростає. У точці (Б) було зафіксовано пропадання граней росту на бічній поверхні кристалу і процес був завершений. Очевидно, цей процес можна було перервати невдовзі після проходження точки (А), оскільки має місце чітко виражений ефект розщеплення анізотропних зон провідності, що призвело до появи вищих гармонік зі значною амплітудою. Час між точками (А) та (Б) складає понад 90хв.

На Фіг.4 маємо випадок з асиметричним порушенням монокристалічного росту зливка, яке проявляється у тому, що амплітуда коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав відносно середнього значення зменшилася незначно, однак, має місце поява субгармоніки з низькою частотою коливань. Тут також точка (А) відповідає моменту зародження дефекту монокристалічного росту зливка. Точка (А') відповідає трансформації виду дефекту до стану, коли дефект кристалічної ґратки захопив значну части-

ну поперечного перетину кристалу, що призвело до різкого зменшення амплітуди коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав. Пізніше, у точці (Б) було зафіксовано порушення монокристалічного росту візуально. Процес можна було перервати невдовзі після проходження точки (А), оскільки має місце поява чітко вираженої субгармоніки коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав, або (А'), коли різко зменшилася амплітуда коливань різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав. Час між точками (А) та (Б) складає понад 180хв. Час між точками (А') та (Б) складає понад 30хв.

На Фіг.5 показана схема пристрою для отримання часової залежності різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав у автоматичному режимі.

Пристрій складається з розміщених у вакуумній камері 1 нагрівача 2 тигля 3 з розплавом 4, який знаходиться у контакті зі зростаючим кристалом 5, підвишеним через затравкотримач 6, який з'єднаний з першим входом аналого-цифрового перетворювача 7, другий вхід якого з'єднаний з тиглем а його вихід - з входом накопичувача 8 даних, тактовий вхід якого з'єднаний з виходом таймера 9, вихід накопичувача 8 даних з'єднаний з входом пристрою 10 відображення інформації, записаної в накопичувач 8 даних.

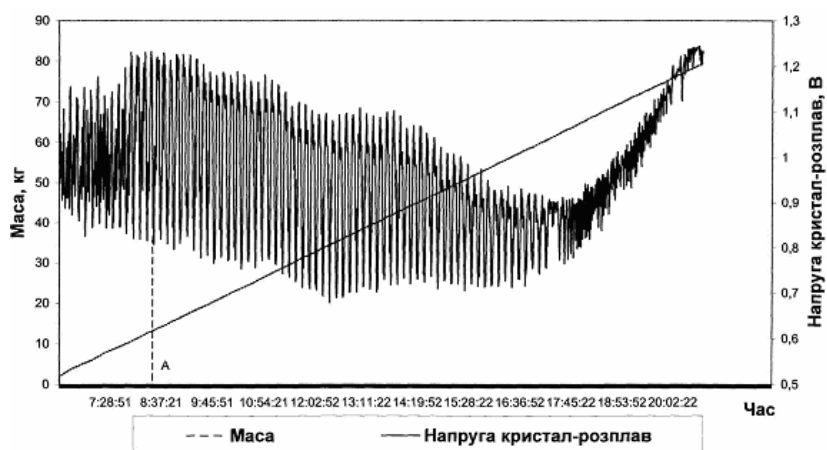
Аналого-цифровий перетворювач 7 постійно перетворює різницю потенціалів ділянки кола кристал 5 - розплав 4, яка є наслідком термоелектронної емісії електронів, яка виникає внаслідок дії нагрівача 2 на розплав 4, у цифрову форму. По сигналу таймера 9 накопичувач 8 даних записує поточне значення аналого-цифрового перетворювача 7, накопичуючи дані протягом усього процесу вирощування кристала 5. Пристрій 10 відображення інформації, записаної в накопичувач 8 даних, подає її, наприклад, у вигляді графіка залежності різниці потенціалів ділянки кола кристал 5 - розплав 4 у часі. Пристрій 10 відображення інформації може бути доповнений аналізатором амплітуди та спектру зареєстрованого сигналу з метою автоматичного розпізнавання недопустимого відхилення сигналу різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав від еталонної залежності.

Спосіб контролю монокристалічного росту кристалів здійснюють так. Починаючи з моменту

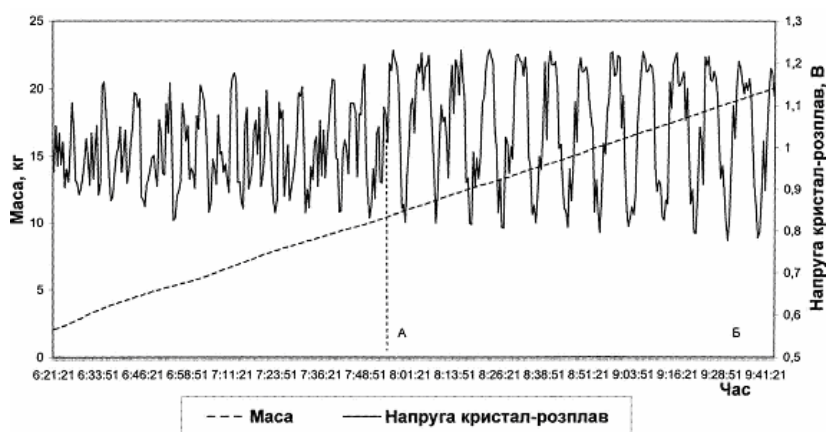
зростання монокристалу, постійно спостерігають за характером зміни у часі різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав, яка характеризується деякою частотою та амплітудою коливань відносно свого поточного середнього значення. У момент часу, коли амплітуда цих коливань чи їх частота досягнуть недопустимого відхилення від аналогічних параметрів для еталонного процесу при монокристалічному зростанні, фіксують втрату монокристалічного росту. У цей момент можна переходити до завершення вирощування зливка.

Як показано вище, запропонований спосіб контролю монокристалічного росту кристалів дозволяє виявити недопустимі порушення кристалічної ґратки задовго до того, як його буде виявлено візуально по порушенню граней росту кристала. В залежності від конкретного виду дефекту, котрий виник у кристалічній ґратці, таке випередження може сягати 30...180хв. Це призводить до скорочення непродуктивних витрат на експлуатацію технологічної установки. Окрім того, своєчасне припинення поточного процесу вирощування кристала дозволяє заощадити сировину, яка знаходиться у тиглі і яка може бути використана у наступній спробі вирощування нового кристала. Наприклад, при вирощуванні монокристалів кремнію, середня швидкість зростання кристала в осьовому напрямку становить 1мм/хв. Якщо прийняти, що встановлення появи недопустимого дефекту кристалічної ґратки за даним способом випереджає його виявлення візуально у середньому на 90хв, то при діаметрі вирощуваного монокристала у 200мм, буде заощаджено понад 6кг сировини. Ця кількість сировини у наступній спробі вирощування нового кристала з уже існуючого розплаву перетвориться у товарну продукцію без зайвих витрат на її переробку.

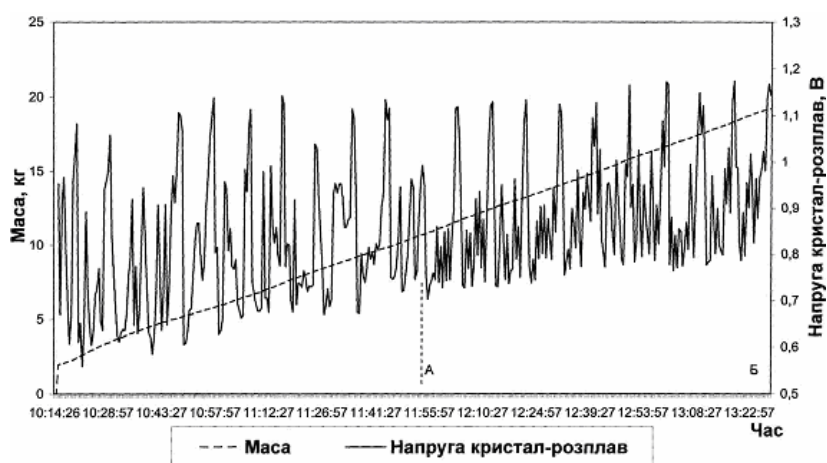
Слід зазначити, що запропонований спосіб може бути використаний також для оцінки якості вирощуваного монокристалу, оскільки ступінь відхилення часової залежності різниці потенціалів ділянки кола кристал-розплав від еталонної несе у собі інформацію про концентрацію дефектів кристалічної ґратки. Слід підкреслити, що така оцінка якості здійснюється уже під час вирощування монокристала, на противагу іншим відомим способам, які вимагають додаткових витрат часу.



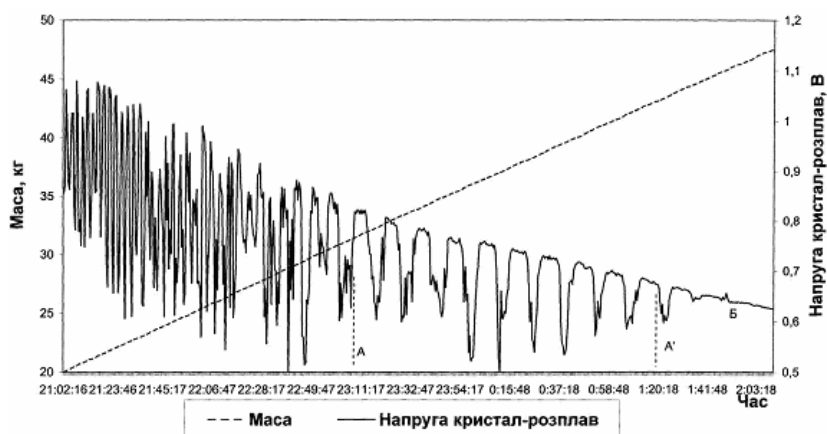
Фиг. 1



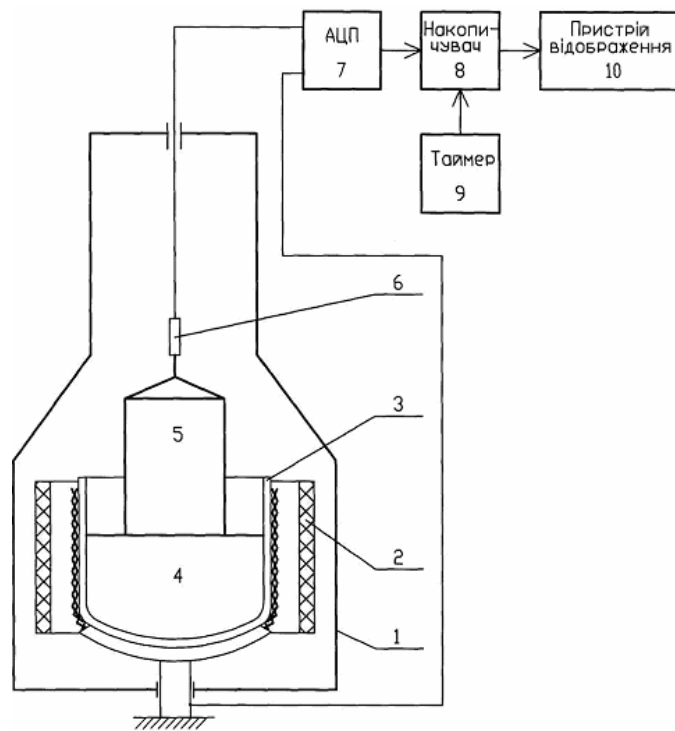
Фиг. 2



Фиг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5