



MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta
Ústav fyziky kondenzovaných látek



FYZIKÁLNÍ PRINCIPY TECHNOLOGIE VÝROBY POLOVODIČŮ

Petr Pánek, Lukáš Válek, Michal Lorenc, Jan Šik

Brno 2013



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

Ústav fyziky kondenzovaných látek

FYZIKÁLNÍ PRINCIPY TECHNOLOGIE VÝROBY POLOVODIČŮ

Petr Pánek, Lukáš Válek, Michal Lorenc, Jan Šik

Brno 2013

Předmluva

Sborník přednášek „Fyzikální principy technologie výroby polovodičů“ je určen především studentům odborné fyziky a fyzikálního inženýrství jako studijní materiál ke stejnojmenné přednášce na přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Přednášky pokrývají vybrané problémy z technologie výroby křemíku pro polovodiče a polovodičových prvků. Přednáška vyžaduje znalosti ze základního kurzu fyziky a základy z fyziky polovodičů.

Ve dvou kapitolách sborníku je podán základní přehled o technologii výroby křemíkových desek a polovodičových prvků. V dalších kapitolách je podrobněji popsána problematika vybraných technologických kroků. Sborník si neklade za cíl podat ucelený přehled o technologii, ale na vybraných problémech ukázat využití fyziky v průmyslu. Hlavním cílem kurzu je poskytnout studentům příklady toho, jak jsou zvoleny technologické parametry nebo provedena konstrukce strojů na základě fyzikálního popisu dějů v nich probíhajících. Část přednášky je věnována praktickému využití statistických metod pro řízení procesů a pro návrh a vyhodnocení experimentů.

Přednáška je vedena odborníky z firmy ON Semiconductor Czech Republic, která se zabývá výrobou polovodičů. Sborník vznikl především jako pracovní materiál pro přednášku, neboť velká část předávaných informací je původních nebo úzce specializovaných, které lze jen obtížně vyhledat v literatuře.

Petr Pánek
květen 2012

OBSAH

1. Přehled technologie výroby křemíkových desek	7
2. Technologie růstu monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou	15
3. Počítačové simulace Czochralskiho růstu	31
4. Mikrodefekty v křemíkových krystalech a deskách	49
5. Čištění a analýza povrchu křemíku	67
6. Technologie výroby struktur Silicon-On-Insulator	131

Přehled technologie výroby křemíkových desek

RNDr. Petr Pánek, Ph.D.

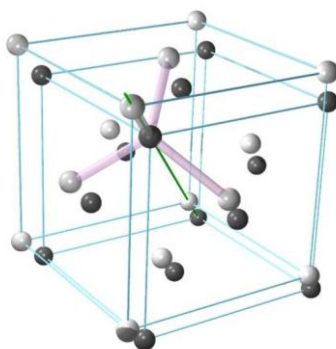
ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm

Funkce většiny aktivních elektronických součástek je založena na elektrických vlastnostech křemíku. Tento polovodičový materiál se ve výrobě součástek používá od 60. let dvacátého století.

Křemík je chemický prvek čtvrté skupiny periodické soustavy prvků. Nachází se na Zemi ve velkém množství. Země je tvořena přibližně 40% železa, 28% kyslíku a 14,5% křemíku. V zemské kůře je křemík dokonce druhým nejvíce zastoupeným prvkem s obsahem 28%. Křemík se v přírodě nevyskytuje v elementárním stavu, ale ve sloučeninách. Hlavními z nich jsou křemičitany a křemen. Křemenný písek (SiO_2) je základní zdroj křemíku pro polovodičový průmysl.

Prvním krokem výroby je redukce křemenného písku na křemík, a to chemickou reakcí křemene s uhlíkem za vysoké teploty. Takto vzniká hutní křemík. Hutní křemík není dostatečně čistý pro polovodičovou technologii. Proto je převeden na trichlorsilan (SiHCl_3), který po čištění destilací a následné redukci vodíkem (H_2) vytvoří vysoce čistý křemík pro elektroniku. Tento křemík je sice velmi čistý, ale je ve formě malých spojených krystalických zrn. Označujeme jej jako polykrystalický křemík. Vhodné vlastnosti pro polovodičové součástky má křemík pouze tehdy, když jsou atomy v celém objemu uspořádány do krystalové mřížky tj. forma monokrystalická. Polykrystalický křemík pro elektroniku je výchozím materiálem pro výrobu monokrystalů křemíků.

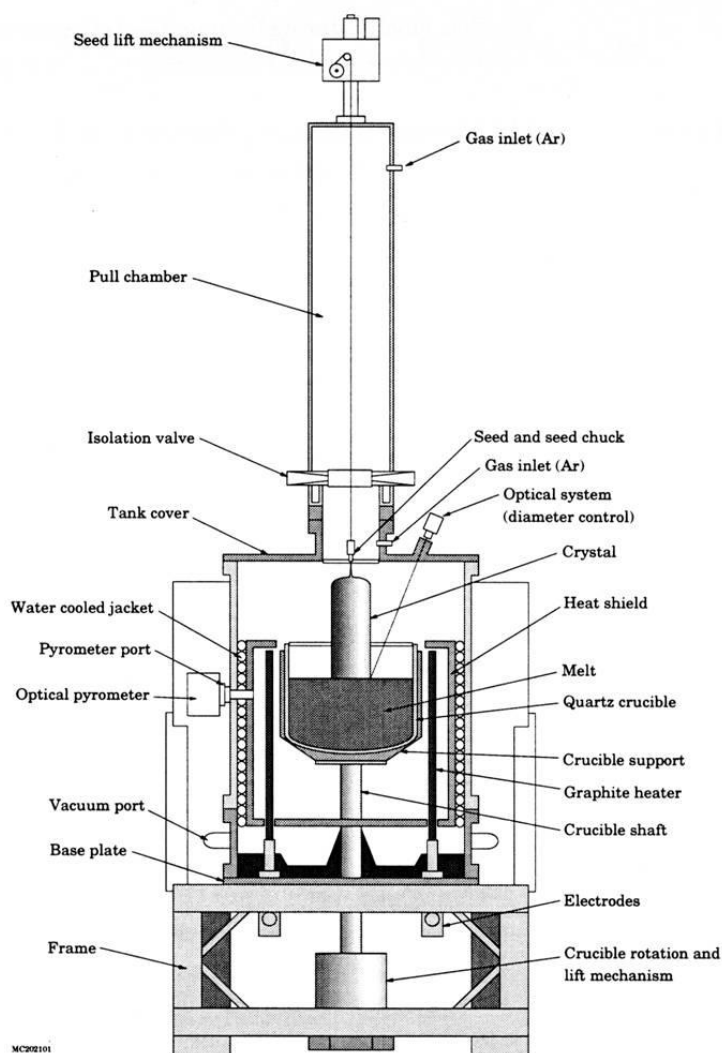
Krystalová mřížka křemíku je diamantového typu. Jejím základem je plošně centrovaná kubická mřížka - krychle s atomy ve vrcholech a ve středech stěn. Když se posune kopie takovéto struktury o $1/4$ tělesové úhlopříčky, původní i posunuté atomy tvoří již zmíněnou mřížku diamantového typu. Každý atom křemíku má čtyři sousedy, se kterými tvoří vazbu. Krystalová mřížka křemíku obsahuje $5 \cdot 10^{22}$ atomů/ cm^3 .



Obr. 1. Krystalová mřížka křemíku. Převzato z [1]

Příměsí některých chemických prvků - **dopantů** - výrazně ovlivňují elektrickou vodivost křemíku. Používá se zejména **bór**, **fosfor**, **arzén** a **antimon**. Křemík dopovaný bórem

označujeme jako materiál s typem vodivosti P, kde je přenos elektrického proudu zprostředkován tzv. děrami. Křemík dopovaný fosforem, arzémem nebo antimonem je křemík s typem vodivosti N, kde je náboj přenášen elektrony. Pro změnu elektrických vlastností křemíku stačí nepatrné množství dopantu. Jeho koncentrace se vyjadřuje v počtu atomů dopantu na jednotkové množství křemíku (obvykle cm^3). Rozsah koncentrací dopantů běžně používaných v polovodičovém průmyslu je od 10^{14} do 10^{20} atomů dopantu/ cm^3 .



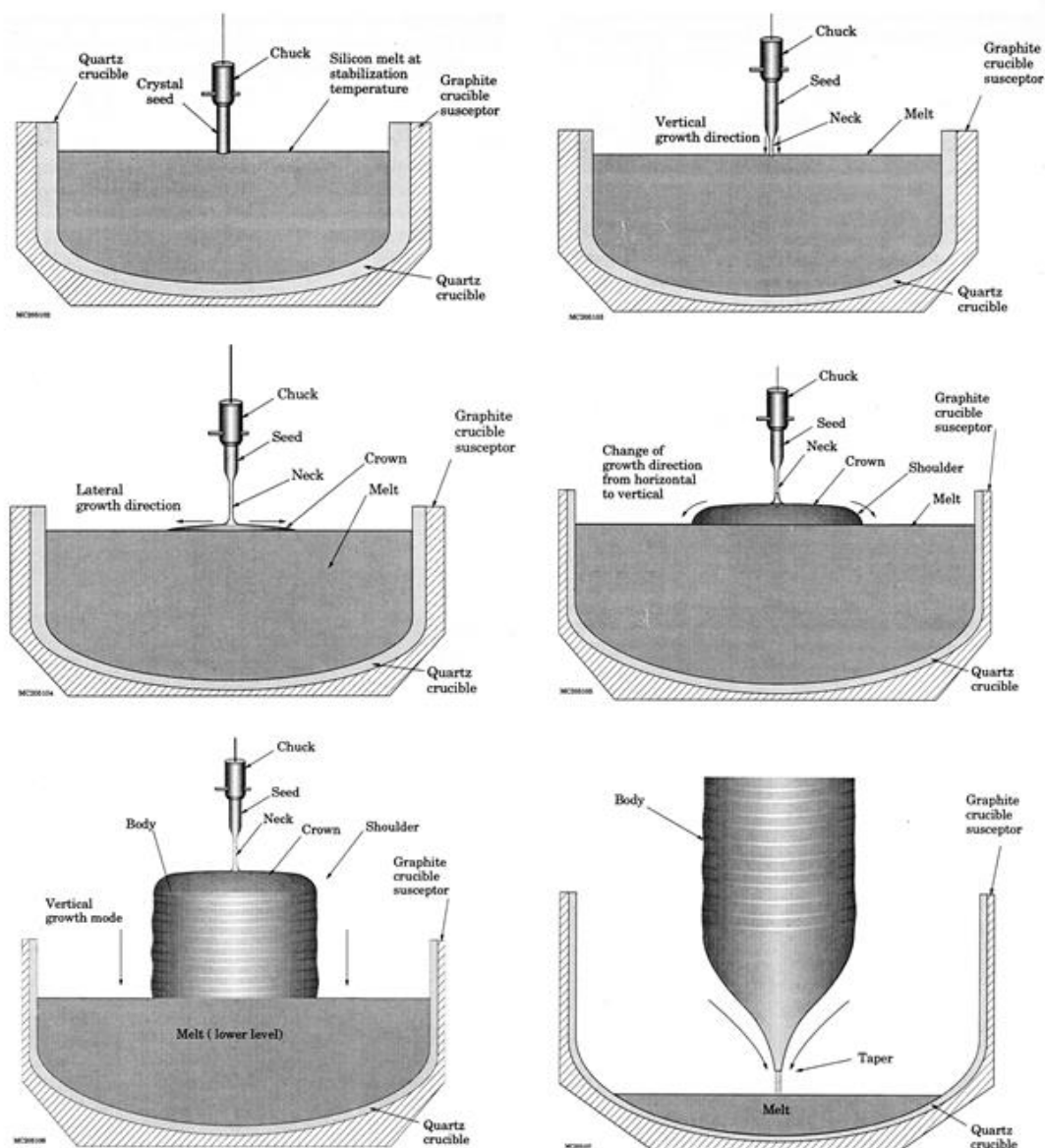
Obr. 2. Řez zařízením pro výrobu krystalů křemíku Czochralského metodou. Převzato z [2]

Nejpoužívanějším způsobem výroby monokrystalů křemíku je růst krystalizací taveniny na monokrystalickém zárodku tzv. Czochralského metoda. Tuto metodu popsal jako první polský vědec Jan Czochralski v roce 1918. Tímto procesem se přemění výchozí materiál v monokrystal křemíku. Do kelímku z křemenného skla jsou vloženy kusy polykrystalického křemíku a kelímek se vsádkou umístěn do zařízení umožňující roztavit křemík v ochranné atmosféře argonu.

Do taveniny se ponoří monokrystalický zárodek. Rostoucí krystal bude kopírovat krystalografickou orientaci zárodku. Proto musí být zárodek vybrán podle požadované orientace finální křemíkové desky. Zárodek se otáčí a současně vytahuje z taveniny. Na jeho konci roste monokrystal.

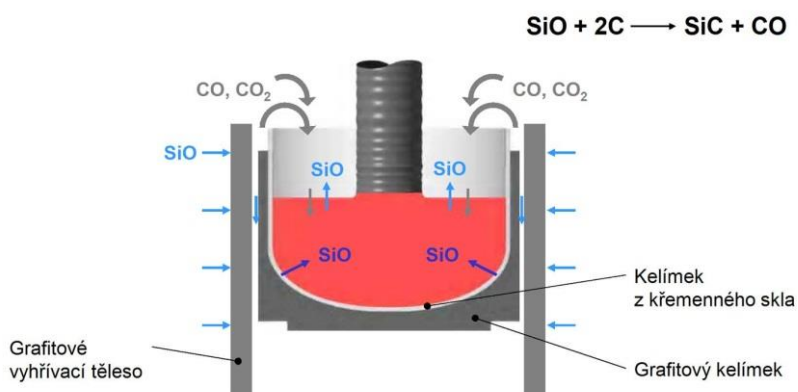
V počáteční fázi je rychlost vytahování větší, aby se udržel malý průměr rostoucího krystalu, tzv. krček. Smyslem tvorby krčku je zamezení průniku případných defektů ze zárodku do krystalu. Poté je rychlost tažení snížena, což vede ke zvětšování průměru monokrystalu. Po dosažení vhodného průměru monokrystalu je vyroben válec monokrystalického materiálu.

V závěrečné fázi je rychlost tažení zvýšena, aby došlo ke zmenšení průměru krystalu. Zakončení do špičky snižuje vliv teplotního šoku na zbytek těla krystalu, ke kterému dojde při vytažení krystalu z taveniny. Rozhodující parametry tohoto procesu, jež musí být kontrolovány, jsou teplota, rychlost tažení, rychlosti otáčení, tlak argonu a jeho průtok.



Obr. 3. Fáze výroby krystalu křemíku. Převzato z [2]

Monokrystalický křemík vyrobený touto metodou obsahuje mimo žádoucí a cíleně dodané příměsi (tzv. dopanty) i některé další příměsi. Kyslík je nejběžnější příměsí v monokrystalu. Jeho hlavním zdrojem je materiál kelímku - křemenné sklo (SiO_2). Povrch kelímku reaguje s taveninou a vytváří monooxid křemíku (SiO). Většina monooxidu se odpaří povrchem taveniny, ale malé množství v tavenině zůstane a je zabudován do krystalu. Běžně dosahované úrovně koncentrace kyslíku jsou od 10^{16} do 10^{18} atomů/ cm^3 . Uhlík se do taveniny dostává jako nečistota z grafitových součástí zařízení díky reakci mezi grafitovým vyhřívacím tělesem a monooxidem křemíku odpařujícím se z taveniny. Koncentrace uhlíku v krystalu je mnohem menší než koncentrace kyslíku. V krystalu se nalézají i stopy dalších nečistot. Jejich koncentrace je ale nižší než koncentrace uhlíku neboť se hromadí hlavně ve zbytku taveniny, který zůstane v kelímku.

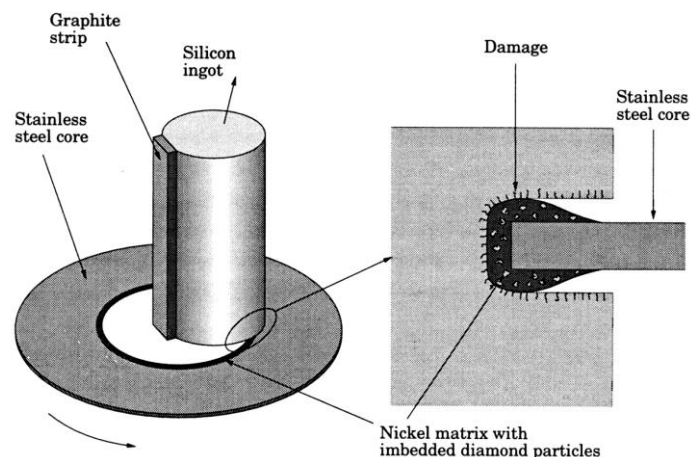


Obr. 4. Původ příměsí kyslíku a uhlíku v krystalech křemíku. Převzato z [1]

Vyrobený monokrystal se rozřeže na několik částí. U koncové části se ověří, zda je materiál monokrystalický tj. zda během růstu nedošlo k narušení krystalické formy. Konce krystalu se odstraní. Při členění krystalu se odřeže několik tenkých desek na měření. Obvykle se měří měrný odpor, koncentrace kyslíku a uhlíku. Tímto výběrem lze zjistit průběhy měřených parametrů podél krystalu.

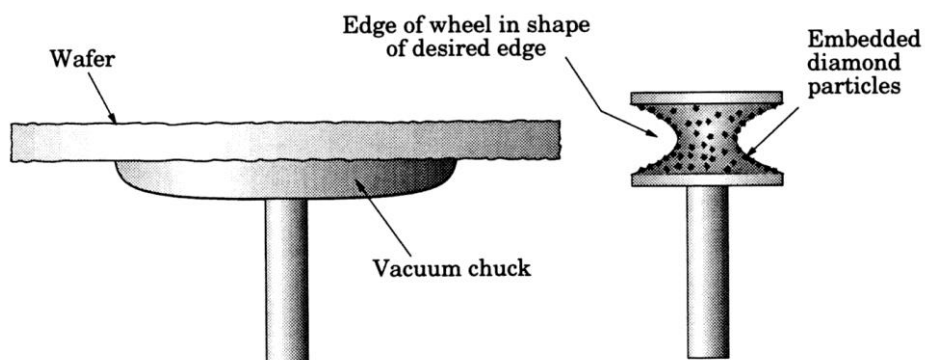
Část krystalu se vloží do zařízení na broušení, kde se odbrousí povrch krystalu až do požadovaného průměru válce. Krystalografická orientace osy válce je dána orientací zárodka. Na povrchu krystalu se vybrousí plocha - fazeta, kterou se označí radiální krystalografická orientac. Správná pozice fazety se přesně určí pomocí rentgenové difrakce.

Výroba desek z monokrystalu křemíku začíná operací řezání. Ke krystalu se přilepí grafitová podložka. Lepidlo drží desku i poté, co ji pila odřeže z monokrystalu. Pila je vyrobena z tenkého nerezového plechu s otvorem uprostřed. Vnitřní ostří pily je tvořeno diamantovými zrnky v niklové matici. Toto ostří se používá k řezání monokrystalu křemíku. Při řezání desek je důležité docílit rovný řez v určitém úhlu ke stanovené krystalografické ploše. Při řezání dochází k narušení povrchu desek mikrotrhlinami v důsledku namáhání materiálu v místech kontaktu pily s krystalem. Narušený materiál musí být odstraněn několika následujícími operacemi.



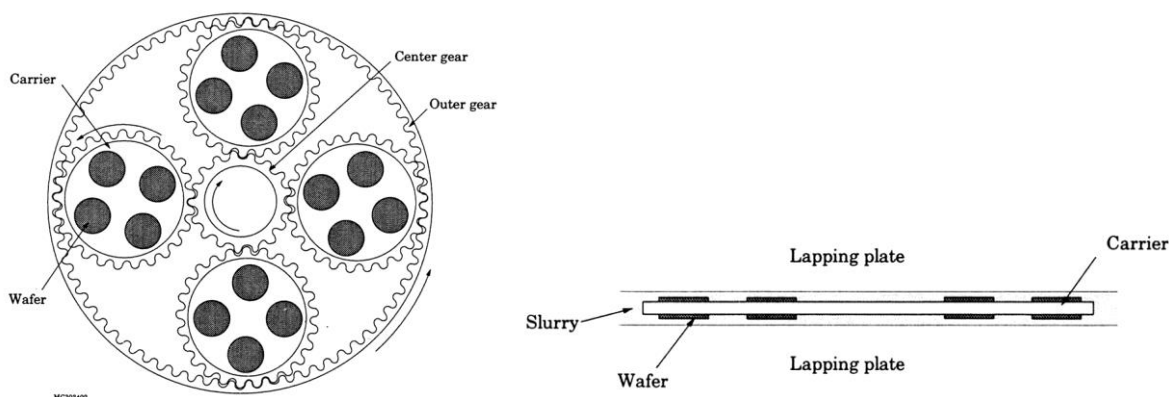
Obr. 5. Schéma procesu řezání Si desek. Převzato z [2]

Po řezání mají desky ostré hrany. Obroušením zvýšíme odolnost proti odlamování v dalším procesu výroby. Tvar zaoblení hraje významnou roli v některých procesech zpracování materiálu a výroby součástek. Deska se umístí na vakuový držák, který se pomalu otáčí, zatímco diamantový brusný kotouč rotující větší rychlostí je tlačěn proti její hraně. Profil brusné drážky kotouče určí výsledný tvar hrany desky.



Obr. 6. Schéma zaoblení hran Si desek. Převzato z [2]

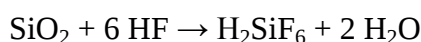
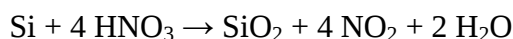
Dalším krokem ve výrobě křemíkových desek je operace oboustranného broušení tzv. lapování. Jejím cílem je udělat povrch desky hladký, rovný a planparalelní. Desky se umístí do unašeče, kde jsou hnány mezi dvěma litinovými lapovacími kotouči. Unašeč je tenčí než desky a umožňuje, aby obě strany desek byly broušeny současně. Mezi kotouče se vhání brusná suspenze (částice korundu ve vodě s detergentem). Broušením se odstraňuje část narušeného křemíku z řezání a současně se povrch desek zarovná.



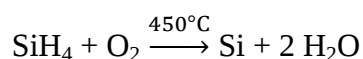
Obr. 7. Princip zařízení pro oboustranné broušení (lapování) Si desek. Převzato z [2]

Lapování sice umožní odstranit větší část narušeného povrchu desky, zanechá ale za sebou tenkou, stejnoměrně porušenou vrstvu. Proto musí být použity další metody, které odstraní poškození z lapování bez toho, aby způsobily další narušení. K tomuto účelu se používá chemické leptání.

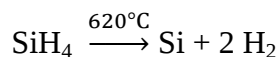
Běžně se používá roztok HNO_3 a HF . Někdy se do roztoku přidávají další chemické sloučeniny, pro zlepšení stability leptací rychlosti a jejímu lepšímu řízení [3].



U desek, které jsou vysoce dopované a které v dalším procesu projdou přes vysoké teploty, se na zadní stranu se nanáší vrstva oxidu křemíku. Tato vrstva zabrání v odpařování dopantu při vysokoteplotních operacích. Vrstva se nanáší se na desku chemickou reakcí silanu (SiH_4) a kyslíku z plynné fáze (CVD).

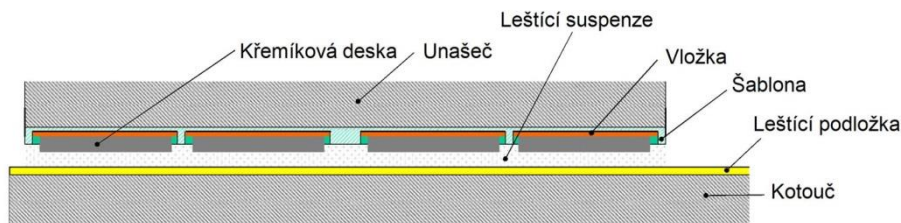


Pro některé typy polovodičových součástek se na zadní stranu desek nanáší také vrstva polykrystalického křemíku, která na sebe váže těžké kovy. K depozici polykrystalické vrstvy se obvykle používá silan.



Dalším krokem je leštění jedné strany křemíkových desek. Cílem je vytvořit velmi hladký, rovný povrch bez jakýchkoliv poruch. Na rozdíl od lapování se jedná o chemicko-mechanický proces. To je důvod, proč je povrch desky po leštění mnohem hladší než po lapování. Jedna z metod leštění je technologie s využitím šablon (template). Desky se umístí na kruhovou šablonu přilepenou k unašeči. V šabloně leží na měkké polyuretanové vložce, která má pórovitou strukturu. Křemíkové desky se po přitlačení na tuto vodou nasáklou vložku přisají. Desky pak drží na unašeči i při otočení deskami dolů. Druhou metodou je přilepení desek

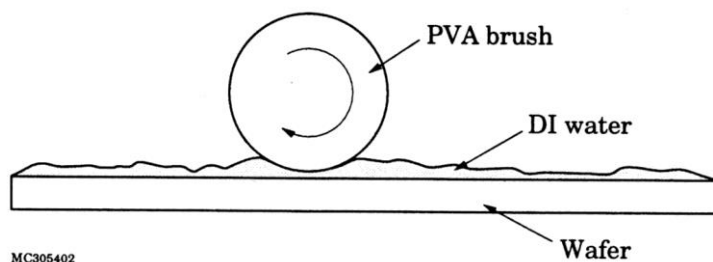
woskem na pevnou rovinnou podložku (unašeč). Proces leštění probíhá přitlačením a rotací unašeče na lešticí podložce smáčené lešticí směsí (koloidní SiO_2 v alkalickém prostředí).



Obr. 8. Schéma procesu leštění Si desek

Po leštění je na povrchu desek velké množství nečistot. Těmito nečistotami jsou většinou částice, organické zbytky a kovové ionty. Chemickým čištěním se odstraňují z povrchu. Nejrozšířenější metodou čištění desek po leštění je čištění v chemických roztocích, které se skládá z několika kroků. Prvním z nich je horká směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku pro odstranění organických látek. Následuje odstranění vrstvy oxidu zředěnou kyselinou fluorovodíkovou. Pro odstranění částic se nejčastěji používá vodný roztok čpavku a peroxidu vodíku s vodou. Směs podleptá částice zachycené na povrchu a eliminuje přitažlivé síly mezi částicemi a povrchem. Peroxid vodíku je oxidující látka, která na povrchu desky vytváří tenkou, čistou vrstvu oxidu, což činí desku hydrofilní a zamezuje zpětnému usazování částic. Zbývající nečistoty tvořené ionty kovů se odstraňují se roztokem kyseliny chlorovodíkové a peroxidu vodíku.

Parametry vyleštěných a očištěných desek se kontrolují bezkontaktními metodami. Měří se elektrický měrný odpor a geometrické parametry. Částice, které se dostanou na povrch během měření parametrů se odstraňují opakovaným chemickým čištěním nebo mechanickým čištěním jemnými kartáči z polyvinylalkoholu. Během tohoto procesu proudí na povrch zředěný hydroxid amonný (NH_4OH) pro eliminaci přitažlivých sil mezi částicemi a povrchem desek.



Obr. 9. Schéma postupu odstranění částic z povrchu pomocí PVA kartáče

Pro některé typy polovodičových prvků je nutné na materiálu s nízkým odporem vytvořit další vrstvu materiálu s vysokým odporem resp. jinými elektrickými vlastnostmi než má základní deska. K tomuto účelu slouží proces epitaxe.

Epitaxe je narůstání vrstvy křemíku na povrchu křemíkové desky. Tato vrstva má stejné krystalografické vlastnosti jako podložka, ale může mít jinou koncentraci dopantu anebo jiný dopant. Proces probíhá při teplotě okolo 1150°C v tzv. epitaxním reaktoru za atmosférického nebo sníženého tlaku. Po odstranění vzduchu z reakční komory se do reaktoru napustí vodík a začne se zvyšovat teplota. Po dosažení požadované teploty se do vodíku přidá chlorovodík HCl, který začne reagovat s křemíkem a odleptává povrch desky. To je důležité pro odstranění nečistot anebo poruch struktury křemíku. Po oleptání povrchu se přivádí páry trichlorsilanu SiHCl_3 . Ten při vysoké teplotě reaguje s přítomným vodíkem. Výsledkem reakcí jsou volné atomy křemíku, které se usazují na povrchu křemíkové desky dle její krystalové struktury. Pokud do reakční směsi přidáme fosfin PH_3 , vznikající atomy fosforu dopují rostoucí epitaxní vrstvu. Podobně mohou být použity pro dopování i sloučeniny bóru. Výsledkem procesu je epitaxní vrstva tlustá několik mikrometrů až desítek mikrometrů.

Výsledné křemíkové desky se balí do přepravních zásobníků, kde jsou v ochranné atmosféře v dvojitém obalu s bariérou proti pronikání vlhkosti, přepravovány k výrobcům polovodičových součástek.

Literatura:

- [1] Školící materiál „From Silica to Silicon Wafer“, VPS s.r.o., Piešťany 2002
- [2] „Silicon Manufacturing Overview“, Texas Engineering Extension Service (TEEX), The Texas A&M University System, U.S.A. 1996
- [3] Kulkarni M.S., Erk H.F., J. Electrochem. Soc. **147**, 176 (2000)

Technologie růstu monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou

Mgr. Michal Lorenc, Mgr. Jan Šik, Ph.D., Ing. Lukáš Válek
ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm

Úvod

Tato kapitola se zabývá problematikou průmyslové výroby monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou. Text seznamuje s používanými vstupními materiály, se zařízením pro tažení monokrystalů, s procesem výroby krystalů křemíku i křemíkových desek pro elektroniku. Součástí příspěvku jsou kapitoly shrnující základní vlastnosti vyrobeného monokrystalu křemíku a nastiňující nové trendy v technologii výroby křemíku Czochralskiho metodou.

1. Historie

Monokrystalický křemík pro elektroniku se v současné době vyrábí dvěma technologiemi: Czochralskiho tažením z taveniny (CZ) a metodou zonální tavby („floating zone“ - FZ). Přehled přípravy krystalů oběma metodami uvádějí [1, 2]. Přiblížme stručně milníky Czochralskiho technologie výroby monokrystalického křemíku:

- 1916 – J. Czochralski (laboratoře AEG) [3, 4] – experimentoval s rychlostí růstu krystalů snadno tavitelných kovů. Jako zárodky používal různé druhy kapilár. K samotnému objevu principu metody údajně došlo náhodou. Czochralski si dělal poznámky a omylem ponořil své pero místo do kalamáře do kelímku s roztaveným kovem, jehož krystalizaci právě sledoval. Smočené pero rychle vytáhl, na špičce si všiml tenkého drátku, po jehož analýze zjistil, že je monokrystalický.
- 1946 – J. Bardeen, W. Brattain, W. Shockley (Bellovy laboratoře) [5] – vytvořili „polovodičový tým“ zaměřený na vývoj tranzistoru. Od počátku se soustředili na práci s křemíkem a germaniem. První tranzistor se podařilo sestavit koncem roku 1947. Už po prvních testech bylo zřejmé, že je nutné pracovat s krystaly s velmi vysokou dobou života minoritních nositelů elektrického náboje, což vyústilo v požadavek na materiál monokrystalický.
- 1948 – G. K. Teal, J. B. Little (Bellovy laboratoře) – se zabývali růstem monokrystalů germania a od roku 1951 i přípravou monokrystalů křemíku tažením z taveniny. Zavedli zejména použití monokrystalického zárodku s danou krystalografickou orientací a řízení rychlosti tažení a rotace krystalu i kelímku dosáhli definované distribuce dopantu v krystalu. Nová metoda nebyla v centru zájmu mateřské laboratoře a první zařízení bylo proto na kolečkách. Ve dne bylo umístěno na toaletě [3], aby nepřekáželo, v noci se pak uskutečňovaly experimenty.
- 1951 – H. E. Buckley (University of Manchester) – ve své knize o růstu krystalů pojmenoval techniku tažení z kelímku jako Czochralskiho metodu. Toto označení se postupně rozšířilo, dodnes však někteří producenti označují svoji výrobu jako „crucible pulling“, tj. tažení z kelímku. Samotný Buckley se tehdy k v podstatě již zapomenutým Czochralskiho pracím dostal náhodou. Kolega mu přinesl separáty starších článků.
- 1959 – W. Dash (GE) – zavedl zúžení rostoucího krystalu po protavení zárodku, které snížilo přenos dislokací ze zárodku do rostoucího krystalu.
 - Byly vyrobeny první integrované obvody (Texas Instruments, Fairchild).
- 1985 – Metoda Czochralskiho tažení se stává dominantní technologií výroby monokrystalického křemíku (dnes se touto technikou připravuje přes 95% světové výroby monokrystalů křemíku). Primárním důvodem byla možnost výrazně zvýšit průměr krystalu. Od této doby se rozšiřuje výroba krystalů průměru 150 mm (6“) s postupným nárůstem na 200 mm (8“) a 300 mm (12“). Zvětšování průměru krystalů vyráběných metodou FZ nad 125 mm (5“) bylo mnohem pomalejší a maximální průmyslově vyráběný průměr je dnes 200 mm (SILTRONIC). Od osmdesátých let se objevil další velice podstatný důvod,

proč upřednostňovat CZ křemík – objemové getrační schopnosti (záchyt kontaminujících atomů kovů v blízkosti mikrodefektů v objemu křemíkové desky) související s obsahem kyslíku v křemíkové desce (kap. 7.4).

Technologie výroby monokrystalů křemíku Czochralského tažením má čtyři úrovně:

- „Solar grade“ – výroba monokrystalického křemíku pro solární články. Hlavním charakteristickým rysem je tlak na co nejnižší cenu vyrobeného monokrystalu při nižších nárocích na objemové vlastnosti vyrobeného monokrystalu (čistota materiálu, rozložení mikrodefektů).
- „Discret grade“ – jedná se především o krystaly v průměrech pod 150 mm. Desky z těchto krystalů se zpracovávají ve várkách a aplikačním prostorem je především výroba analogových a diskretních obvodů s relativně nízkým stupněm integrace (nejmenší detail v rozměru nad 1 μm).
- „Advanced grade“ – vyrábějí se krystaly v průměrech 200 a 300 mm určené pro pokročilé submikronové technologie s vysokým stupněm integrace (nejmenší detail v řádu desítek nanometrů). Výroba těchto krystalů [6] probíhá na konstrukčně jiných zařízeních, z řádově větších vsádek. Pro dosažení požadovaných vlastností krystalů je při tažení nutné využití magnetického pole (tzv. MCZ proces). Křemíkové desky jsou zpracovávány kus po kusu (tzv. „single wafer processing“).
- Vývojové krystaly – průměr krystalu dosahuje 450 mm (18“). Jedná se o největší průměr krystalu, z něhož byly vyrobeny křemíkové desky pro elektronický průmysl v rámci projektu „Super Silicon“ [6].

V následujícím textu se zaměříme na výrobu krystalů do průměru 150 mm, což je úroveň současné výroby v České republice (kap. 9).

2. Materiály pro výrobu krystalů křemíku

Základními vstupními materiály pro výrobu monokrystalického křemíku jsou: polykrystalický křemík, křemenný kelímek a vysoce čisté formy legujících prvků (As, Sb, P, B). K vlastní tavbě pak dochází v grafitové topné zóně v inertní argonové atmosféře (při tlaku typicky 15 – 50 mbar).

Postup výroby polykrystalického křemíku [7, 8] se skládá z následujících kroků. Nejprve se přírodní křemen redukuje uhlíkem (používá se uhlí, koks, dřevo, dřevěné uhlí) v obloukové peci při teplotě kolem 2000°C. Produktem reakce:



je hutní křemík „MGSi“ (Metallurgical Grade Silicon nebo také Silicon Metal) v čistotě 97 – 99%. Dominantními příměsami jsou Fe, Al, Na, Ca. Hutní křemík je významnou surovinou pro metalurgii (ocelářství, hliníkový průmysl) a pro chemický průmysl (silikáty a silany, výroba maziv, gumy). Pouze jednotky procent vyrobeného objemu jsou dále zpracovávány jako surovina pro elektronický průmysl. Přibližně 40% podíl na výrobě hutního křemíku pro elektroniku má společnost ELKEM (Norsko, USA). Následujícím krokem výroby je přečištění hutního křemíku přes kapalnou formu trichlorsilanu reakcí:



s následnou depozicí polykrystalického křemíku z plynné fáze na zárodečné jádro:



Reakce probíhá při teplotě kolem 1100°C. Takto vyrobené tyče polykrystalického křemíku jsou rozčleněny na menší kusy (v lineárním rozměru typicky 1 – 15 cm). Jejich čistota je až 12N („12 devítek“ – úroveň nečistot ppt – particles per trilion – 10^{-12}). Světový trh polykrystalického křemíku je rozdělen mezi několika hlavními výrobci: Hemlock (HSC), REC Silicon (ASIMI), MEMC (všichni USA), Wacker Chemie (SRN), Tokuyama (JAP) Mitsubishi (USA a Japonsko). Výroba v ČR (Rožnov pod Radhoštěm) byla ukončena začátkem devadesátých let minulého století. Důvodem bylo zastarávání technologie, nedostatečná čistota polykrystalického křemíku a vysoké náklady.

Křemenné kelímky se vyrábějí přetavením čistého křemene do speciální formy, případně depozicí z plynné fáze (syntetický křemen). Opatřují se také vnitřními vrstvami (syntetický křemen, BaCO_3) z důvodů zvýšení odolnosti vnitřní stěny kelímku během tavby. Celková úroveň nečistot (Al, B, Fe, Cu, Na,...) je v řádu desítek ppm. Světovými výrobci křemenných kelímků jsou Covalent Materials

(JAP), Momentive (USA a SRN), Saint Gobain (FR), Heraeus (SRN). Křemenný kelímek lze použít pouze na jednu tavbu. Při vysokých teplotách dojde k poškození jeho stěny taveninou. Většinou je ale zcela zničen (rozbit) při zatuhnutí zbytku taveniny po ukončení tažení krystalu.

Pro samotné tažení krystalu Czochralského metodou je nezbytný monokrystalický zárodek. Jedná se o válec průměru nad 1 cm a délky nad 10 cm, opatřený zábrusem pro úchyt do grafitového nebo molybdenového držáku. Samozřejmým požadavkem je vysoká čistota (srovnatelná s požadavky na tažený monokrystal) a krystalografická orientace zárodku s přesností v jednotkách minut. Monokrystalické zárodky se vyrábějí rovněž metodou Czochralského tažení přímo v požadovaném průměru nebo se vyřezávají z krystalů větších průměrů trubičkovým vrtákem s diamantovým borem.

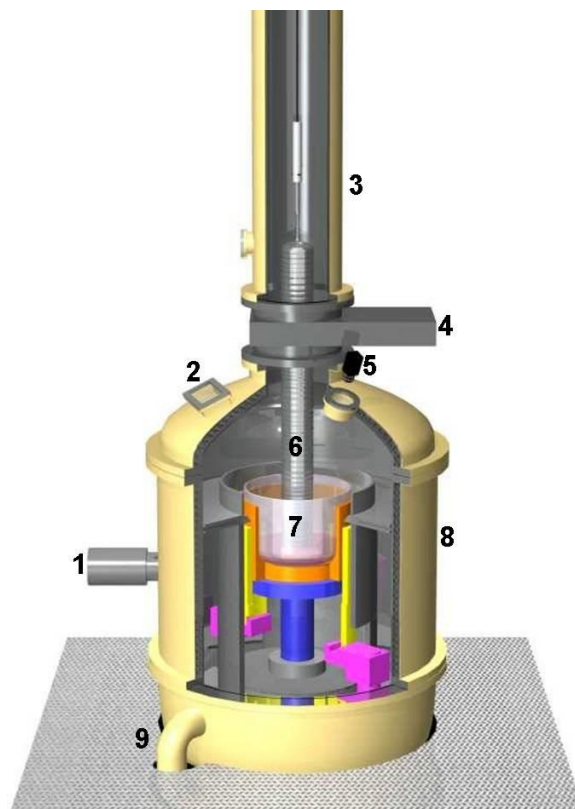
Topná zóna (kap. 3.1) je složena z grafitových dílů. Výhradní použití grafitu souvisí s jeho vyhovujícími teplotními a mechanickými vlastnostmi při relativně nízkých nákladech na materiál a jeho opracování. Pro různé přípravky (legovadla, krytky, tubusy) se používá žáruvzdorná ocel nebo lépe molybden (držáky zárodků, pomocné drátěné vazby grafitů) s teplotou tavení přes 2600°C. Při konstrukci legovacích přípravků, krytek a průzorů se používá vysoce čisté křemenné sklo s teplotou tání přes 1600°C. Veškeré používané dopanty (legující prvky As, Sb, P, B) se používají v čistotách 5N a lepších.

3. Zařízení pro tažení křemíku

Zařízení pro výrobu monokrystalů křemíku Czochralského metodou tažení z taveniny – tažička – je zobrazeno na Obr. 1. Zařízení se skládá ze dvou komor. V dolní komoře je uložena grafitová topná zóna (kap. 3.1) a kelímek, ve kterém dochází k vlastní tavbě a růstu krystalu. Horní komora slouží jako prostor pro vyrostlý krystal a od spodní komory je oddělena vakuově těsnou klapkou. Toto řešení umožňuje zavzdušnit horní komoru při roztavení vsádce ve spodní komoře a provádět vyjmutí krystalu, vložení nebo výměnu zárodku, případně legujícího přípravku. Pláště komor jsou z nerezové oceli, dvojité, vodou chlazené. Teplota chladicí vody na vstupu do zařízení je typicky 25°C a na výstupu je její teplota zhruba o 5°C vyšší. Na chlazení komory se tak ročně spotřebuje přes 1 TJ energie. V celkových nákladech na výrobu monokrystalu křemíku to tvoří jednotky procent. Tyto údaje platí pro běžné procesní příkony topidla na úrovni 60 kW během růstu krystalu a kolem 100 kW při tavení vsádky. Grafitovým topidlem při příkonu 60 kW prochází proud 1,2 kA. Výrobci tažiček upřednostňují napájení střídavým proudem, je však možné setkat se i s napájením stejnosměrným. Pro zajištění stability hladiny taveniny je tažička umístěna na samostatných základech a není v kontaktu se samotnou budovou, ve které je umístěna.

Držák zárodku krystalu je zavěšen na lanku nebo na hřídeli. Nevýhodou lanka je jeho torze a houpání krystalu. Jedná se ale o relativně levnější řešení a pro větší krystaly se v současné době používá takřka výhradně. Hřídel (kovová tyč) umožňuje precizní nastavení otáček, ale u větších krystalů vzrůstá riziko ulomení krystalu v zárodku v případě nerovnoměrného pohybu hřídele. K incidentu ulomení krystalu většinou dochází v místě úchyty zárodku v jeho držáku.

Komory tažičky jsou pod ochrannou atmosférou vysoce čistého argonu (čistota min. 6N) s tlakem v desítkách mbar. K vyčerpání komor o objemu stovek litrů se využívá kombinace rotační a Rootsovy vývěvy, nebo suché membránové vývěvy s čerpacími rychlostmi přes 500 m³/h. Argon proudí do horní části horní komory a odtahy k vývěvám jsou ve dně spodní komory. Spodní komora má možnost samostatného přívodu argonu v případě oddělení horní komory těsnicí klapkou. Citlivé části tažičky, jako jsou průzory v komorách pro sledování průběhu tavby nebo spodní hřídel, na které je umístěn kelímek s taveninou, jsou nezávisle oplachovány argonem. Toto opatření má zamezit jejich naparování sloučeninami křemíku. Tlak v komoře je regulován vakuovým ventilem.



Obr. 1. Řez zařízením pro růst monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou. Spodní pyrometr teploty (1), průzor do tažičky (2), horní komora (3), oddělovací klapka (4), horní pyrometr průměru (5), tažený krystal (6), křemenný kelímek (7) usazený do podpůrného grafitového kelímku, dolní procesní komora (8), odtah argonu a plyných zplodin (9).

3.1. Topná zóna

Topná zóna je složena z jednotlivých grafitových dílů. Aktivním prvkem je grafitové topidlo, meandrovitý útvar s odporem v desítkách $m\Omega$, které se průchodem proudu zahřívá na teploty kolem 2000°C . Topidlo je umístěno na dvou „živých“ patkách umístěných na napájených elektrodách. Při větším rozměru topidla (průměr nad 400 mm) je nutné podepřít topidlo dalšími dvěma „mrtvými“ patkami, aby zátěží nedošlo k jeho zborcení.

Součástí topné zóny jsou stínící prvky, jejichž úkolem je zamezit tepelným ztrátám a vytvářet homogenní teplotní pole uvnitř topné zóny.

Konkrétní geometrie topné zóny a volba materiálů jednotlivých konstrukčních prvků (existuje řada různých typů grafitu s výrazně odlišnými vlastnostmi) je zásadní součástí technologie a má dominantní vliv na úspěšnost řízení procesu bezdislokačního růstu monokrystalu. Návrh topné zóny musí vyhovovat i z hlediska proudění argonu, aby nedocházelo k jeho turbulencím a zanášení nečistot (náparů, částic grafitu) do taveniny. Příklad topné zóny doplněný výpočtem teplotního pole je na Obr. 1.

4. Řízení procesu růstu monokrystalu

Cílem řízení procesu tažení je dosažení požadovaných parametrů krystalu (kap. 7).

Řízení procesu tažení má 7 základních stupňů volnosti (v závorkách uvádíme pro představu obvykle používané rozsahy s tím, že jejich konkrétní hodnoty silně závisejí na konstrukci dané topné zóny a na fázi tavby):

- rychlost tažení krystalu (0,4 – 2 mm/min),
- otáčky krystalu (5 – 25 otáček/min),
- otáčky kelímku (5 – 15 otáček/min),

- posuv kelímku (0.1 mm/min),
- tlak argonu v komoře (15 – 50 mbar),
- průtok argonu (30 – 90 l/min),
- příkon topidla (50 – 100 kW).

V současnosti bývá řízení procesu plně automatizováno. Do řídicího počítače je zadán program („recept“) postupu tažení s podporou několika regulačních smyček. Procesní parametry – tlak a průtok argonu, teplota, ... – jsou měřeny čidly tlaku v komoře (např. Piraniovými měrkami), průtoku argonu (hmotnostní průtokoměr) a pyrometry, příp. CCD kamerami. Základními regulačními smyčkami jsou:

„**RATIO**“ – spřažení rychlosti tažení krystalu a posuvu kelímku s taveninou tak, aby pozice hladiny taveniny vůči topné zóně zůstávala konstantní během růstu krystalu. RATIO se udává jako poměr $v:V$ (rychlosti posuvu krystalu v a rychlosti posuvu kelímku V) a jde o relaci mezi průměry krystalu d , kelímku D a hustotami křemíku v pevném ρ_s , a kapalném stavu ρ_L :

$$V/v = (d/D)^2 \times (\rho_s / \rho_L). \quad (4)$$

V některých případech se využívá i nastavení, kdy posuv kelímku a krystalu nesplňují relaci (4). Důvodem je regulace parametrů krystalu nebo zajištění bezdislokačního růstu.

Řízení průměru – využívá se změny rychlosti tažení krystalu. Pyrometr je zaostřen na meniskus – místo styku tavenina/krystal. Úhel menisku vůči tavenině se mění v závislosti na tendenci krystalu se zužovat nebo rozšiřovat [1]. Díky úhlu hladiny taveniny vzhlínající ke krystalu se meniskus jeví jako zářící kroužek. Jedná se o odraz záření stěny rozžhaveného křemenného kelímku. Při změně úhlu menisku se mění i jas tohoto zářícího kroužku a regulační smyčka na tuto změnu zaznamenanou pyrometrem reaguje odpovídající změnou rychlosti tažení. Další možností snímání průměru je přímé měření obrazu získaného CCD kamerou. Rychlost tažení se sníží, pokud krystal jeví tendenci ke zmenšování daného průměru, resp. se rychlost tažení zvýší, pokud se krystal rozšiřuje.

Řízení příkonu – vzhledem k množství taveniny a rozměrům topné zóny se již regulace příkonu při tažení monokrystalů křemíku nepoužívá k přímé (okamžité) regulaci průměru krystalu. Důvodem je velká tepelná setrvačnost topné zóny a taveniny. Smyčka totiž reguluje teplotu taveniny v závislosti na rychlosti tažení, velikosti topné zóny a množství taveniny s časovým zpožděním ~10 – 15 min. Využívá se naprogramování změny příkonu odpovídající úbytku taveniny a posuvu kelímku. Pro měření teploty je používán „spodní pyrometr“ (Obr. 1) zaostřený na žebro topidla, příp. na definované místo stínění topidla.

S automatizací regulace procesu tažení se rozšířily i techniky zjišťování okamžitého množství taveniny vážením kelímku během tavby [3], což umožňuje rozšíření možností řízení růstu krystalu,

4.1. Prostředí

Z důvodů požadavků na kvalitu a vlastnosti krystalů a pro zamezení nežádoucích kontaminací, jsou tažičky umístěny v čistých prostorách třídy čistoty min. 100 000 (třída udává maximální přípustný počet částic větších než 0,5 μm v kubické stopě). Pro náročnější produkci je obvyklá úroveň čistoty ještě o řád až dva vyšší. Čisté prostory jsou izolované klimatizované místnosti s cirkulací vzduchu přes zachytňné filtry (na částice rozměru 0,3 μm a větší), ve kterých je udržován mírný přetlak vůči okolnímu prostředí, aby nedocházelo k průniku nečistot zvenčí.

V čistých prostorách je nutné dodržovat přísná pravidla. Používají se speciální kombinézy, pokrývky hlavy, příp. roušky, bezprašné materiály a s materiálem se manipuluje pouze v rukavicích (vinyl, PE).

4.2. Lidé

Zařízení obsluhují operátoři. Díky automatizaci procesu má každý operátor na starosti více zařízení. Standardní pracovní doba je 12 h a na růstu jednoho krystalu, který sám o sobě trvá 10 – 20 h (+ čas nezbytný na přípravné fáze růstu a na ukončení tavby) se tak vždy podílí více osob.

5. Proces tažení křemíku

Podrobné popisy procesu tažení monokrystalů křemíku jsou detailně rozebrány v pracích [3 – 11] se všemi souvisejícími aspekty. Konkrétní případ tažení ingotů do průměru 150 mm uvádíme v následujících kapitolách.

5.1. Příprava vsádky

Jednotlivé kusy polykrystalického křemíku jsou uloženy do křemenného kelímku. Pro optimální průběh roztavení vsádky je důležité respektovat jednoduché zásady. Na dno kelímku jsou umístěny menší kusy polykrystalického křemíku (lineární rozměr v jednotkách cm) a na ně jsou ukládány větší kusy (rozměru 5 až 10 cm) tak, aby plocha styku se stěnou kelímku byla minimální a nedocházelo k nežádoucímu přitavení polykrystalického křemíku ke křemennému kelímku. Vsádka se pak taví směrem ode dna kelímku a do taveniny se postupně rozpouštějí větší kusy polykrystalického křemíku.

Hmotnost vsádky je dána rozměrem konkrétní topné zóny a požadovanými vlastnostmi krystalu. Nejmenší průmyslově využívané topné zóny jsou určeny pro křemenné kelímky průměru 270 mm. Následující tabulka přibližuje typické hmotnosti vsádek pro daný rozměr topné zóny a průměr krystalu (křemíkové desky):

Topná zóna	Vsádka	Průměr krystalu
Ø 270mm (11“)	15 kg	100 mm
Ø 350mm (14“)	30 kg	100 mm
Ø 400mm (16“)	35 – 45 kg	150 mm
Ø 600mm (24“)	až 150 kg	200 mm
Ø 1000mm (40“)	až 400 kg	300 mm

Při přípravě vsádky i při manipulacích s ní je důležité omezit možnost kontaminace vysoce čistých materiálů. Vše se odehrává v čistých prostorech, vsádka samotná se chystá v laminárním boxu (minimální třída čistoty 1000).

Křemenný kelímek s nachystanou vsádkou se v tažičce ukládá do grafitového kelímku, protože během tavby stěna křemenného kelímku při teplotě až 1600°C měkne. Grafitový kelímek je usazen na grafitové misce našroubované na grafitovou stopku nasazenou na spodní hřídel z nerezové oceli (Obr. 1). Pro větší vsádky (nad 50 kg) je manipulace s naplněným křemenným kelímek obtížná, proto se část polykrystalického křemíku dokládá do kelímku již usazeného v tažičce.

Zařízení se vsádkou je vyčerpáno na mezní tlak v řádu 0,01 mbar a vakuová těsnost je ověřena testem natékavosti. Při uzavřeném vakuovém ventilu i přívodu argonu se měří změna tlaku v komoře v závislosti na čase. Pokud tlak v tažičce za definovaný čas vzroste nad statisticky podložený limit, zařízení není vakuově těsné. Netěsnost musí být identifikována a odstraněna. K hledání netěsností se používá vnějšího ofuku zařízení heliem s jeho detekcí uvnitř zařízení. Pokud je zahájena tavba ve vakuově netěsné komoře, vnikající vodní páry a kyslík reagují s taveninou a pravděpodobnost bezdislokačního růstu monokrystalu křemíku se snižuje.

5.2. Rztavení vsádky

Samotnému roztavení vsádky předchází její vyžhání v topné zóně, kdy dojde k odplynění povrchu kusů polykrystalického křemíku a grafitových dílů. Samotné roztavení je hodiny trvající proces. Tavení vsádky začíná v dolní části kelímku a ve vzniklé tavenině se pak taví větší kusy polykrystalického křemíku. Optimálního roztavení vsádky se dosáhne postupným zajižděním kelímku do topné zóny. Příkon topidla během tavení je ~100 kW pro 400 mm topnou zónu. Pokud tavení probíhá příliš rychle a nebo je jeho mechanismus jiný, než směrem ode dna kelímku, dochází k přitavení jednotlivých kusů polykrystalického křemíku ke stěně křemenného kelímku a tím k jejímu poškození, případně borcení. Vyšplíchnutí taveniny při pádu většího kusu polykrystalického křemíku do taveniny může poškodit i části grafitové topné zóny. Pokud zůstanou kusy polykrystalického křemíku přichycené na stěnách křemenného kelímku nad hladinou taveniny, snižuje se výtěžnost

procesu, přesnost dopování a zhoršují se podmínky pro bezdislokační růst (napařování a riziko pádu částic do taveniny, nehomogenní teplotní pole).

Zcela roztavenou vsádku je nutné stabilizovat pro ustálení proudění a teplotních poměrů v tavenině. Délka stabilizace je asi 1 h. Dalším krokem je zahájení samotného procesu tažení monokrystalu ponořením zárodku do taveniny. V této fázi je také možné dolegování vsádky příslušným dopantem.

5.3. Legování vsádky

Legování vsádky se provádí dvěma způsoby – vložením dopantu již do nachystané vsádky polykrystalického křemíku nebo dodatečným legováním taveniny u dopantů s nízkou sublimační teplotou. Pokud bychom tyto prvky vložili přímo do chystané vsádky, v průběhu jejího tavení ($>1420^{\circ}\text{C}$) došlo by k jejich odpaření. Týká se to fosforu (teplota tání 590°C , sublimace 417°C), arsenu (teplota tání 817°C , sublimace 613°C) a antimonu (teplota tání 630°C). Legování vsádky se provádí tak, že dopanty (As, P) umístíme do speciální ampule z vysoce čistého křemenného skla a po jejím ponoření do taveniny se legující prvek odpaří a je pohlcen taveninou. Geometrie takovéto ampule pro legování taveniny z plynné fáze je optimalizována tak, aby nedocházelo k nežádoucí kondenzaci par dopantu na stěnách ampule, k úniku par dopantu do procesní komory, a aby účinnost procesu legování byla co nejvyšší a přitom vysoce stabilní.

Přímo do chystané vsádky se vkládá bór (teplota tání 2300°C), který ukládáme na kus křemíku do horní části vsádky. Čistý bór nesmí při tavení přijít přímo do styku se stěnou křemenného kelímku, mohl by jí vážně poškodit reakcí s kyslíkem v SiO_2 .

Při výrobě slabě legovaných krystalů s měrným odporem vyšším než $0,1\ \Omega\text{cm}$ se přidává velmi malé množství dopantu (mg). Vážení takto malého množství je zatíženo velkou chybou a i manipulace s dopantem je obtížná. Vzhledem k malému množství legujícího prvku je i samotné legování velmi nestabilní. Proto se pro legování využívají kousky křemíku silně legovaného požadovanými dopanty (bór, fosfor), které se přidávají přímo do chystané vsádky.

Zajímavé způsoby existují rovněž při legování vsádky dusíkem. V tomto případě se nejedná o dopant, i když dusík patří do stejné skupiny jako P, As, Sb, ale na rozdíl od těchto prvků obsazuje především intersticiální polohy v krystalové mřížce křemíku, ve kterých není elektricky aktivní. Maximálně 4% atomů dusíku se nacházejí v substitučních polohách a chovají se jako donor. Přítomnost dusíku v krystalu křemíku má pozitivní vliv na precipitaci kyslíku a umožňuje tak řízení objemové getrace. Krystal lze dopovat dusíkem různými způsoby – z plynné fáze z atmosféry v procesní komoře, přidáváním kousků Si_3N_4 nebo křemíkových desek s deponovaným Si_3N_4 přímo do vsádky [14].

5.4. Tažení

Samotný proces tažení je zahájen ponořením zárodku monokrystalického křemíku do taveniny. Potopená část zárodku se přitom roztaví pro odstranění případného poškození. Pokud je teplota taveniny v místě kontaktu se zárodkem vyhovující (mírně pod teplotou tání křemíku), objeví se v menisku krystalu tzv. „růstové body“. Jsou 4 u orientace (100), rovnoměrně rozložené po 90° na obvodu ingotu. Jedná se o projev bezdislokačního růstu krystalu v ekvivalentních rovinách $\{111\}$, které svírají s hladinou taveniny úhel $54,5^{\circ}$. Krystaly s orientací (111) mají 3 + 3 růstové body ve směrech $\{111\}$. Jednotlivé body v každé trojici mezi sebou svírají úhel 120° a trojice jsou vůči sobě navzájem posunuty o 60° . Na vyrosteném krystalu jsou pak znatelné „švy“, příp. fazety (plošky) – 4 u orientace (100), 3 u orientace (111), vždy rovnoměrně rozložené po obvodu ingotu.

Po protavení zárodku (objevení růstových bodů) se zárodek mírně prodlouží a zvýšenou rychlostí tažení (2 – 6 mm/min) se zúží (tzv. Dashovo zúžení) na průměr 2 – 5 mm v délce 2 – 5 cm. Pro monokrystalický zárodek totiž ponoření do taveniny představuje teplotní šok a na rozhraní krystal/tavenina se generují dislokace. Skutečně bezdislokační růst krystalu pak není možný. Popsaným zúžením krystalu dojde k „vyběhnutí“ dislokací k povrchu krystalu a na rozhraní krystal/tavenina pak při vhodných podmínkách růstu nedochází ke generaci nových dislokací.

Po odpovídajícím protažení a zúžení zárodku následuje rozšíření krystalu na požadovaný průměr. Snížením rychlosti tažení na typicky desetiny mm/min se zárodek rozšíří do „hlavy“ krystalu. Po rozšíření krystalu na požadovaný průměr dojde k jeho „zarovnání“. Rychlost tažení se zvýší

nad 1 mm/min a táhne se válcovitá část krystalu, tzv. „tělo“. Změny průměru krystalu a počáteční fáze růstu krystalu vůbec jsou velmi náročné z hlediska vhodných procesních podmínek. Mění se velikost plochy fázového rozhraní krystal/tavenina a tím množství uvolněného latentního tepla krystalizace, které je odváděno rostoucím krystalem a z části předáváno tavenině. Na délce krystalu 5 až 10 cm dochází v důsledku tepelných relací ke změně tvaru fázového rozhraní z vypouklého směru do taveniny na duté směrem do krystalu (uprostřed krystalu je vyšší teplota, než na okrajích). Tvar fázového rozhraní se pak projeví na radiálním řezu monokrystalem nehomogenitou rozložení příměsí.

Pro bezdislokační růst těla krystalu jsou nezbytné nutné vhodné teplotní poměry v procesní komoře – optimální teplotní gradienty u fázového rozhraní krystal/tavenina a stabilní proudění taveniny v kelímku. Příčinami případné ztráty bezdislokačního růstu krystalu mohou být kromě změn teplotního pole i přítomnost heterogenních částic na fázovém rozhraní, které zarostou do ingotu, nebo příčiny mechanické – třepání hladiny taveniny, skokové změny rotace nebo rychlosti tažení krystalu. Pokud krystal ztratí bezdislokační růst, dislokace se skluzem „vracejí“ do již vyrosteného monokrystalu. Při poměrně vysoké teplotě vytaženého krystalu až na vzdálenost, která přibližně odpovídá jeho průměru.

Během procesu tažení má operátor zařízení možnost pozorovat růst krystalu katetometrem průzorem v komoře. Přerušení bezdislokačního růstu pozná podle přerušení nebo zmizení některého z růstových švů na těle krystalu a ze změny povrchu krystalu. Při dislokačním růstu se výrazně změní povrch krystalu. Jeví se lesklejší a zmizí pravidelné „příčné šrafování“ (projev automatického řízení průměru bezdislokačního krystalu). Na ztrátu bezdislokačního růstu a odpovídající změnu tepelné bilance reagují i regulační smyčky skokovými změnami rychlosti tažení.

Po vytažení krystalu o hmotnosti přibližně 90% původní vsádky je tavba ukončena postupným zúžením krystalu do „špice“. V ideálním případě je krystal oddělen od taveniny na konci této špice. Tento postup je nutný pro zamezení vzniku skluzů dislokací generovaných na konci krystalu při jeho oddělení od taveniny v důsledku tepelného šoku.

Z hlediska dalšího zpracování vyrobeného monokrystalického ingotu křemíku je důležitá pouze jeho bezdislokační válcová část. Hlava, špice, zbytek v kelímku a případně část krystalu s dislokacemi představují odpad. Tyto nevyhovující části krystalu lze využít jako součást vsádky pro další tavby (tzv. „remelt“). Používání remeltu je velmi rozšířené zvláště u tažení krystalů pro solární články. Při tažení krystalů křemíku pro elektroniku se příliš nevyužívá, protože během jeho zpracování (řezání, manipulace, případně další rozčleňování) dochází k jeho kontaminaci (zvláště kovy). Dosáhnout čistoty srovnatelné s panenským polykrystalickým křemíkem tak není jednoduché. Navíc se jedná o legovaný materiál, jehož použití může vnášet chybu do jinak velmi přesného řízení hodnot měrného odporu krystalu.

6. Výroba křemíkových desek

6.1. Vyhodnocení vytaženého krystalu

Po vychladnutí se z vytaženého krystalu odřeže hlava a špice. Válcové tělo krystalu se rozčlení na více částí pro snadnější manipulaci. Z každého provedeného řezu se odebírá kontrolní deska tloušťky ~1 mm pro ověření měrného odporu, příp. pro následné změření obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku. Z konce válcové části krystalu se navíc odebírá deska pro ověření bezdislokačního růstu. Tato deska se oleptá v definované leptací lázni. Případné defekty (dislokace, vrůsty) se tímto selektivním leptáním zviditelní. Pokud je deska bez vyleptaných defektů, pokračuje zpracování a vyhodnocování válcové části krystalu. V případě výskytu defektů je nutné odhadnout polohu jejich vzniku a rozsah jejich výskytu ve válcové části krystalu. Část s krystalografickými poruchami se z krystalu odřízne a kontrola jakosti se musí zopakovat. Případné opravy se provádějí, dokud není kontrolní deska po oleptání zcela bez defektů (čistá, pouze zrcadlově chemicky vyleštěná).

Na kontrolních deskách se vždy změří elektrický měrný odpor. Měří se čtyřbodovou sondou podle daného měřicího plánu ve středu desky a v definovaných bodech na okrajích desky, aby bylo možné určit homogenitu rozložení měrného odporu. V případě, že měrný odpor křemíkové desky je vyšší, než přibližně 0.1 Ωcm , je nutné ji před měřením vyžít (620°C/ 30 min.), aby se rozpadly tzv. termodonory. Jedná se o elektricky aktivní komplexy Si-O, které u slabě legovaných krystalů výrazně ovlivňují hodnoty naměřeného měrného odporu a způsobují chybu až v desítkách %. Obsah

intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku je možné měřit infračervenou fourierovskou spektroskopií, pokud je měrný odpor krystalu větší než $0.1 \Omega\text{cm}$ (kap. 7.4).

K rozřezávání ingotu na části a k řezání kontrolních desek se používá pila s vnitřním prořezem. Pilový list z ocelového plechu tloušťky $150 \mu\text{m}$ má tvar kruhu s otvorem uprostřed a s vnitřním okrajem osazeným diamantovými zrny rozměru do $200 \mu\text{m}$. Řez je proveden přesně, beze stop po pile na řezaném krystalu. Prořez takovéto pily je asi $350 \mu\text{m}$. Otáčky pilového listu při řezání jsou vyšší než 1000 otáček/min.

Části krystalu, které plně vyhovují zadané specifikaci, jsou uvolněny do výroby, kde jsou nejdříve obroušeny na požadovaný průměr. K broušení ingotu se používají brusné kotoučky osazené diamanty. Kvalita povrchu obroušeného ingotu s drsností $\sim 1 \mu\text{m}$ ovlivní výtěžnosti (vznik záštipů) procesu následné operace řezání ingotu na jednotlivé desky.

6.2. Řezání desek

Pro řezání krystalu na jednotlivé desky se v současné době používají pily s vnitřním prořezem nebo řezání drátem. Při řezání pilou s vnitřním prořezem je ingot natmelen na grafitovou podložku a odřezává se deska po desce. Při řezání drátem prochází ingot osnovou tvořenou pohybujícím se ocelovým drátem tloušťky kolem $150 \mu\text{m}$ a v celkové délce stovek km. Jedná se v principu o probušování ingotu drátem smáčeným v brusivu (karbid křemíku) s velikostí zrna $10 \mu\text{m}$. Touto technologií lze dosáhnout výrazně nižšího prořezu, kolem $160 \mu\text{m}$, a tím vyšší celkové výtěžnosti procesu. Výhodou drátového řezání je velká kapacita – délka drátěné osnovy bývá $40 - 80 \text{ cm}$ a ingot je tak na desky rozřezán v jednom cyklu celý. Pokud by však během řezání došlo k výpadku nebo k přetržení drátu, je znehodnocen celý krystal.

Před řezáním je nezbytné ingot správně naorientovat a vybrousit hlavní fazetu, která pak určuje polohování desek při výrobě integrovaných obvodů. To je nezbytné zvláště vzhledem k rozdílným mechanickým vlastnostem křemíkové desky pro různé krystalografické orientace. Deska s integrovanými obvody je nakonec rozřezána na jednotlivé čipy, a pokud by byla jinak naorientována, došlo by ke zvýšenému výmětu. Často se provádí úmyslná definovaná rozorientace (řezy jsou úkosovité v jednotkách stupňů) pro dosažení požadovaných vlastností povrchu desky.

Po řezání jsou desky zbaveny tmelu a omyty. Při řezání vždy vznikne na povrchu desek narušená vrstva tloušťky $10 - 50 \mu\text{m}$, která je odstraněna následným lapováním.

6.3. Lapování a leštění desek

Lapování křemíkových desek je oboustranné broušení suspenzí korundu (Al_2O_3) a vhodného detergentu. Odstraní se tak narušená vrstva po řezání a zlepší se geometrické parametry (rovinnost a planparallelnost desky). Po lapování je deska omyta a oleptána a následují volitelné operace úpravy zadní strany – úmyslné narušení zadní strany pískováním, depozice polykrystalického křemíku nebo oxidu křemíku. Závěrečnou operací výroby desek je jejich chemicko-mechanické leštění, při kterém je povrch desky současně chemicky narušen zásaditou směsí a narušená vrstva mechanicky odstraněna suspenzí křemene. Celkový úběr je $10 - 20 \mu\text{m}$. Leštěná deska má po omytí perfektní a čistý povrch, není přípustné žádné narušení mechanické (škrábance, dolíky) ani chemické (jakékoliv částice, atomy jiných prvků). Koncentrace nečistot (např. atomů kovů) na povrchu křemíkové desky se pohybuje v řádu $10^{10} \text{ at. cm}^{-2}$. Cena leštěné křemíkové desky o průměru 150 mm je kolem $20 \$$, cena křemíkové desky průměru 300 mm je pak řádově vyšší.

7. Vlastnosti krystalů křemíku

Křemík má atomové číslo 14, relativní atomovou hmotnost $28,0855$ a patří do IV.A skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se tudíž o čtyřmocný prvek, každý atom křemíku je kovalentní vazbou spojen se 4 sousedními atomy. Křemík krystalizuje se strukturou diamantu. Krystalová mřížka je složena ze dvou kubicky plošně centrovaných (FCC) mřížek vzájemně posunutých o čtvrtinu tělesové úhlopříčky [12, 13]. V jednom cm^3 je $4,96 \times 10^{22}$ atomů křemíku. Teplota tání je udávána v rozmezí $1410 - 1415^\circ\text{C}$, hustota křemíku je v pevném stavu $2,33 \text{ g/cm}^3$, ve stavu taveniny $2,54 \text{ g/cm}^3$. V čistém stavu má křemík při pokojové teplotě elektrický měrný odpor $185 \text{ k}\Omega\text{cm}$.

Pro využití v elektronice se křemík leguje dopanty typu „n“ (pětimocné prvky V.A podskupiny periodické soustavy – donory) nebo dopanty typu „p“ (trojmocné prvky III.A podskupiny periodické soustavy – akceptory). Dopanty vstupují do substitučních poloh (v uzlech diamantové mříže nahrazují atomy křemíku). Mimo tyto polohy nejsou atomy dopantů elektricky aktivní. V křemíku typu „n“ je dominantní elektronová vodivost (pětimocné donory poskytují volné elektrony), v křemíku typu „p“ se jedná o děrovou vodivost (trojmocné akceptory vytvářejí v pásové struktuře polovodiče hladiny umožňují zachyty elektronů – díry) [12, 13].

Základní specifikované parametry monokrystalů křemíku vyrobených Czochralskiho metodu jsou dány požadavky technologie výroby polovodičových součástek. Jsou to především:

- krystalografická orientace a průměr krystalu,
- druh dopantu, který zároveň určuje typ vodivosti,
- elektrický měrný odpor (R) a jeho homogenita (RRV) na radiálním řezu (křemíkové desce),
- obsah intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku.

Kromě těchto parametrů je velmi významné i chování desek při procesech výroby čipů, které je hodnocené pouze údajem o výtěžnosti výroby elektronických obvodů. Proto i při splnění všech specifikací probíhá tzv. kvalifikace křemíkových desek přímo ve výrobě integrovaných obvodů.

7.1. Krystalografická orientace

Orientace monokrystalu i z něho vyrobených křemíkových desek je dána orientací použitého zárodku při růstu krystalu. Pro většinu produkce jsou krystalografické orientace [7] radiálního řezu (111) a (100). Výrazně menší zastoupení má orientace (110) a jiné, které se používají pouze pro speciální účely. Technologicky zajímavá je výroba ingotů s orientací (776). Při rozřezávání ingotu orientace (111) na desky se totiž často využívá mírné rozorientace (4°). U ingotu (776) se tato rozorientace provázená ztrátou materiálu na zarovnávacích deskách neprovádí a nařezané desky jsou orientace (111) + 4° .

7.2. Druh dopantu

Nejpoužívanějším dopantem (legujícím prvkem) pro polovodič typu „p“ je bór (akceptor) a pro polovodič typu „n“ je to fosfor (donor). Standardně se ve velkých objemech vyrábějí i monokrystalové legované arsenem a antimonem („n“ typ). Volba konkrétního dopantu daného typu souvisí s difúzními vlastnostmi prvku, které jsou velmi důležité při vysokoteplotních operacích s křemíkovými deskami během výroby čipů.

Koncentrace dopantů je určena jejich koncentrací ve vsádce a hodnotami rozdělovacích koeficientů k_0 . Ty jsou pro jednotlivé dopanty různé. Společně s maximální rozpustností dopantu c_s^m , rychlostí vypařování z taveniny g a relací δ_r průměru atomu příměsi k průměru atomu křemíku jsou uvedeny v následující tabulce:

Dopant	k_0	c_s^m [cm^{-3}]	g [cm s^{-1}]	δ_r [%]
B	0,8	6×10^{20}	8×10^{-6}	- 25
As	0,3	$1,8 \times 10^{21}$	8×10^{-3}	0
P	0,35	$1,3 \times 10^{21}$	$1,6 \times 10^{-4}$	- 7
Sb	0,023	7×10^{19}	0,13	+15

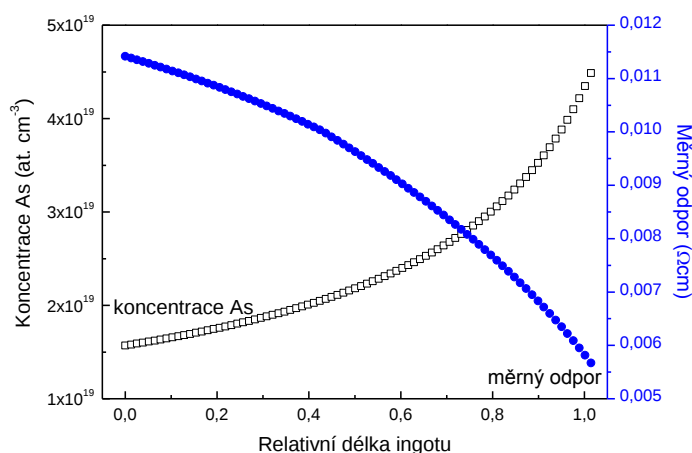
Z hlediska použitelnosti křemíkových desek pro výrobu polovodičových součástek je důležité, aby daný typ vodivosti nebyl kompenzován opačným typem. Např. pokud je deska legována bórem (akceptorem), nesmí obsahovat žádné akceptory v koncentracích vyšších, než je přirozené pozadí $\sim 10^{12}$ at. cm^{-3} a naopak. Vzhledem k rozdílným difúzním vlastnostem jednotlivých prvků je rovněž nepřijatelná i přítomnost jiného dopantu shodného typu. Např. krystal legovaný arsenem nesmí obsahovat nejen žádné akceptory z důvodů možné elektrické kompenzace, ale ani žádné jiné donory

(fosfor, antimon) z důvodů odlišných difúzních vlastností jednotlivých prvků, které by při následných vysokoteplotních operacích znemožnily např. řízení odporu epitaxní vrstvy.

7.3. Měrný odpor

Elektrický měrný odpor R [Ωcm] krystalického křemíku je dán koncentrací dopantu, která se díky rozdělovacímu koeficientu (kap. 7.2) mění podél krystalu. Obr. 2 ukazuje závislost koncentrace arsenu na délce krystalu a odpovídající axiální profil měrného odporu. Měrný odpor se měří čtyřbodovou sondou přesně daným postupem podle ASTM norem [15].

Měření měrného odporu elektricky kompenzovaného krystalu dává vyšší hodnoty, než odpovídá dané koncentraci příslušného dopantu. Jeho elektrické vlastnosti jsou kompenzovány dopantem opačného typu. Při kontaminaci krystalu jiným dopantem stejného typu je měrný odpor krystalu nižší než odpovídá dané koncentraci příslušného dopantu. Měření měrného odporu však není dostatečně citlivé při relativně nízkých (ale stále nepřipustných) úrovních kompenzace nebo kontaminace. V takových případech se využívá měření Hallova napětí.



Obr. 2. Závislost koncentrace arsenu (znázorněno prázdnými symboly) a odpovídajícího měrného odporu (znázorněno plnými symboly) podél krystalu (0 = začátek krystalu, 1 = konec krystalu).

7.4. Intersticiální kyslík

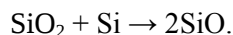
Atomy kyslíku jsou v krystalu křemíku v intersticiálních polohách, mimo uzly krystalové mříže. Obsah kyslíku v křemíkové desce má zásadní vliv na objemovou getraci – záchyt atomů kovů v okolí precipitátů (shlucích atomů způsobujících pnutí krystalové mříže) kyslíku v krystalu. Maximální rozpustnost kyslíku v křemíku je v blízkosti teploty tání. S klesající teplotou rozpustnost kyslíku v pevné fázi řádově klesá a uvolněný kyslík tvoří precipitáty.

Pro pokročilé technologie (detail 130 nm a menší) je požadován obsah kyslíku v intervalu 18 – 31 ppma [7] s tolerancí ± 1.5 ppma. Pro submikronové technologie (s minimálním detailem $< 1\mu\text{m}$) je standardní požadavek ± 2.0 ppma. Pro dodržení tohoto rozpětí v celém krystalu je nutný růst krystalu v magnetickém poli (MCZ).

Kyslík se do taveniny dostává rozpouštěním stěny křemenného kelímku. Většina kyslíku (~ 99%) se odpaří z volné hladiny taveniny, zbytek se zabuduje do krystalové mříže křemíku s výraznou preferencí intersticiálních poloh. Obsah intersticiálního kyslíku v krystalu je tak ovlivněn zejména čtyřmi faktory:

- rozpouštěním stěny křemenného kelímku,
- prouděním taveniny v křemenném kelímku,
- vypařováním kyslíku z volné hladiny taveniny,
- podmínkami na fázovém rozhraní krystal/tavenina.

Všechny tyto faktory spolu navzájem souvisejí. Rozpouštění stěny křemenného kelímku je možné vyjádřit relací:

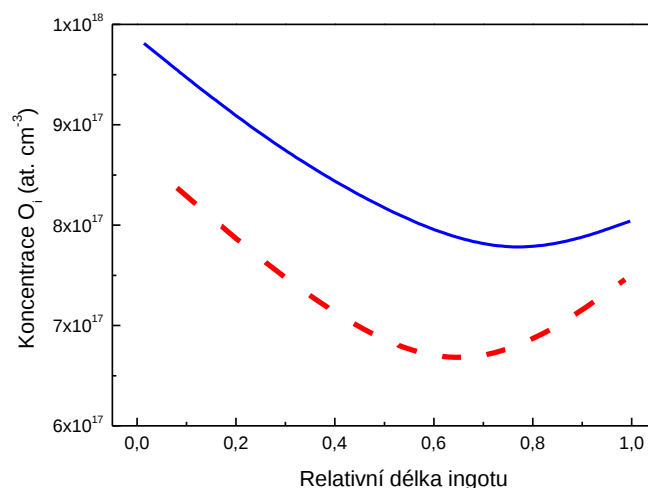


SiO je velmi prchavý a tenze par při teplotě tání křemíku je zhruba 2 mbar, což je příčinou masivního odpařování SiO z taveniny. Míra rozpouštění stěny křemenného kelímku závisí na typu křemenného kelímku (přírodní, s vnitřní inertní vrstvou, syntetický) a na proudění taveniny. Obecně lze obsah kyslíku v krystalu vyjádřit následující formulí [8]:

$$[\text{O}]_{\text{Si}} = A_i v C_m = A_C D (C_C - C_m) / (\delta)_C - A_m D C_m / (\delta)_S, \quad (5)$$

kde A_i je plocha příčného řezu ingotem, v je rychlost tažení, C_m je koncentrace kyslíku v tavenině, A_C je plocha styku kelímek/tavenina, D je difúzní koeficient kyslíku, C_C je koncentrace kyslíku ve stěně kelímku, $(\delta)_C$ a $(\delta)_S$ jsou tloušťky difúzních vrstev na rozhraní kelímek/tavenina a tavenina/volný povrch, A_m je plocha volného povrchu taveniny. Z uvedeného vztahu vyplývá především význam rychlosti tažení a poměrů na rozhraní kelímek/tavenina (úzce souvisí s prouděním taveniny v kelímku).

Typické závislosti obsahu intersticiálního kyslíku podél krystalu jsou vidět na Obr. 3. Zřetelné minimum závislosti obsahu kyslíku odpovídá jednak změně proudění taveniny po vytažení dvou třetin krystalu, jednak zakřivení spodní části kelímku (zmenšení plochy volné hladiny taveniny).



Obr. 3. Závislost obsahu intersticiálního kyslíku podél krystalu (0 = začátek krystalu, 1 = konec krystalu). Plnou čarou je znázorněn axiální profil obsahu kyslíku pro krystal ze vsádky 40 kg, čárkovaně ze vsádky 35 kg. Topná zóna byla v obou případech identická.

Hodnoty obsahu intersticiálního kyslíku v křemíku jsou určovány třemi metodami:

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) – Obsah objemového intersticiálního kyslíku se určí kalibrací intenzity odpovídajícího absorpčního pásu (1107 cm^{-1}) infračerveného spektra křemíku. Metoda je citlivá na teplotu vzorku (dochází k posunu pozice absorpčního pásu) a způsob opracování povrchu vzorku. Počítáme s absorpcí pouze na kmitech vazeb Si-O-Si. Vliv nenulového rozptylu a odrazivosti je potlačitelný vhodnou volbou reference se stejně opracovaným povrchem. Metodu nelze použít pro silněji legované vzorky s měrným odporem menším než $0,1 \Omega\text{cm}$, kdy absorpce na volných nositelích zcela nebo částečně překrývá absorpční pás intersticiálního kyslíku. K měření obsahu kyslíku v silněji legovaném křemíku se používají následující metody.

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) – Při měření dopadá na vzorek svazek iontů cesia, které uvolňují atomy z krystalové mřížky a hmotnostní spektroskopii je určován obsah atomů kyslíku.

GFA (Gas Fusion Analysis) – Při této metodě je vzorek v grafitovém kelímku roztaven v inertní atmosféře a infračervenou spektroskopii je změřeno množství vzniklého CO. Výsledek je přepočten na obsah kyslíku ve křemíku.

7.5. Uhlík a kovy

Obsah uhlíku v krystalu významně ovlivňuje precipitaci kyslíku a tím i objemovou getraci kovů. Zdrojem uhlíku v krystalu jsou grafitové části topné zóny. Grafit při provozní teplotě (nad 1000°C) reaguje s kyslíkem uvolněným z taveniny za vzniku CO, který se rozpouští v tavenině a kontaminuje ji uhlíkem. Jiným možným mechanismem je odprášení grafitu přímo do taveniny. V tomto případě jsou hodnoty obsahu uhlíku v krystalu řádově vyšší. Obsah uhlíku v krystalu je ovlivněn také druhem používaného polykrystalického křemíku. Rovnovážný rozdělovací koeficient uhlíku je $k_0 = 0,07 \pm 0,01$ [8], ale pro vysoké rychlosti tažení se hodnota efektivního rozdělovacího koeficientu k_{ef} blíží 1. Rozpustnost uhlíku v tavenině při teplotě tání je 4×10^{18} at. cm^{-3} a v krystalu je při teplotě tání o řád nižší. Nerozpuštěný uhlík se vyloučí ve formě precipitátů a představuje nukleační centra pro vznik precipitátů kyslíku. Obecně je uhlík považován za kontaminující prvek. Nezanedbatelným zdrojem uhlíku je manipulace se vsádkou – mastnoty, vlasy, kousky buničiny, vinylu, PE. Obsah uhlíku v substitučních polohách krystalové mříže křemíku se měří infračervenou absorpční spektroskopií (absorpční pás 605 cm^{-1}) podle ASTM norem [15] a naměřené hodnoty se běžně pohybují na hranici detekce odpovídající 0.5 – 1 ppma.

Za kontaminující prvky jsou považovány veškeré atomy kovů, jejichž přítomnost degraduje vlastnosti křemíku (dodatečnými hladinami energií v zakázaném pásu). Při dodržení pravidel manipulace s velmi čistými vstupními materiály je riziko kontaminace krystalu kovy poměrně nízké. Rozdělovací koeficienty kovů jsou nižší než 10^{-4} a kovy tak při krystalizaci zůstávají v tavenině. Obsah kovů lze v křemíku stanovit neutronovou aktivační analýzou. Vzhledem k velmi nízkým hodnotám obsahu kovů $\sim 10^{10}$ at. cm^{-3} (jednotky ppt) je však většinou nutné využít nepřímých metod. Nejrozšířenější je měření doby života minoritních nositelů elektrického náboje, která s rostoucím obsahem kovů rychle klesá z úrovně 300 – 800 μs k hodnotám až o řád nižším.

8. Nové trendy výroby krystalů křemíku

Pokroky v technologii výroby monokrystalického křemíku Czochralského metodou jednoznačně souvisejí s požadavky na větší průměr křemíkových desek. U křemíkových desek průměrů 200 a 300 mm jsou kladeny velmi náročné požadavky na geometrické parametry a na radiální homogenitu rozložení příměsí. Se zvětšujícím se průměrem krystalu roste i hmotnost vsádky, což vyžaduje změny v technologii. Zúžení zárodku (kap. 5.4) pro krystaly hmotnosti $\sim 100 \text{ kg}$ probíhá modifikovaným způsobem (nosnost zárodku je přibližně 100 kg/mm^2 jeho průřezu). Po Dashově zúžení a eliminaci generace nových dislokací dojde k rozšíření krystalu, za které je pak krystal zachycen klešťovitým držákem. Jinou patentovanou technikou je tažení zcela bez Dashova zúžení. Jako zárodek se použije monokrystal křemíku, jehož průměr je dostatečný pro tažení těžkých krystalů, a který je na konci zbroušený do kónické špičky. Zárodek se nataví tak, aby nedocházelo ke generaci nových dislokací.

Pro zajištění požadované homogenity radiální distribuce příměsí a pro řízení obsahu kyslíku podél krystalu se využívá magnetické pole. Magnetické pole vhodné intenzity ovlivňuje proudění vodivé taveniny při růstu krystalu. Dochází tak k optimalizaci transportu příměsí k fázovému rozhraní.

Při výrobě integrovaných obvodů dochází ke kontaminaci superčistého povrchu křemíkové desky kovy v důsledku používaných technologií. Přítomnost atomů kovů v aktivní oblasti polovodičové součástky (obvykle do 10 μm hloubky od povrchu křemíkové desky) výrazně zhorší její vlastnosti a dojde ke znehodnocení součástky. Proto jsou v posledních letech vyráběny křemíkové desky s getračními schopnostmi. Je přitom důležité, aby k precipitaci kyslíku došlo pouze v objemu desky a nikoliv v blízkosti jejího povrchu, kde by precipitáty v aktivní oblasti součástky představovaly významnou poruchu. Pro dosažení požadovaných getračních schopností je nezbytné kromě definovaného obsahu kyslíku také řízení rozložení mikrodefektů v krystalu během jeho růstu. K dosažení požadované struktury mikrodefektů se využívá i techniky RTA (Rapid Thermal Annealing). Křemíková deska se zahřeje na teplotu přes 1200°C a následně prudce zchladí. Tak se minimalizuje vliv teplotní historie růstu krystalu na vlastnosti křemíkové desky.

9. Závěr

V ČR se dnes výrobou monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou zabývá ON Semiconductor Czech Republic [18] (bývalý TEROSIL) v Rožnově pod Radhoštěm. Výroba zahrnuje křemíkové desky pro analogové a diskrétní obvody v průměrech 125, 150 a 200 mm (5“, 6“, 8“). Monokrystaly křemíku jsou legovány As, Sb, P a B. Specialitou jsou silně legované krystaly s měrným odporem v jednotkách mΩcm (odpovídá koncentrací atomů dopantu v křemíku na úrovni 0,1~1%). Finálními produkty jsou kromě leštěných křemíkových desek také desky s epitaxní vrstvou. Součástí výroby je i úsek výzkumu a vývoje, který se soustřeďuje na zlepšování parametrů křemíkových desek a na řízení růstových mikrodefektů v krystalu.

Nejvýznamnějšími světovými výrobci křemíkových desek pro polovodičový průmysl jsou firmy:

- SEH (Shin-Etsu Handotai, Japonsko)
- SUMCO (Sumimoto Mitsubishi Silicon Corporation, Japonsko),
- Siltronic (dříve Wacker, Německo),
- MEMC Electronic Materials (USA),
- Covalent Materials (Japonsko),
- LG Siltron (Jižní Korea),
- Okmetic (Finsko),
- Wafer Works (Tchajwan),
- Sino-American Silicon Products (Tchajwan).

Přestože se v elektronickém průmyslu v současné době rozšiřuje používání technologií založených na jiných materiálech, než na křemíku (GaAs, InP, SiC, SiGe,...), jsou křemíkové desky využívány pro zhruba 95% vyráběných elektronických součástek. Výhody technologií založených na křemíku zůstávají i po letech ve svém souhrnu nepřekonány. Jsou to zejména:

- nízká cena materiálu
- relativně jednoduchá technologie výroby
- „netoxičita“ materiálu
- stabilní a snadno vytvořitelný oxid nezbytný pro planární technologii výroby integrovaných obvodů
- velký objem výroby, obrovské technologické zázemí a množství dat o křemíku a jeho vlastnostech v nejrůznějších souvislostech.

Text této kapitoly je odvozen z publikace "M. Lorenc, J. Šik, L. Válek, *Technologie růstu monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou*, sborník Škola růstu krystalů 2004, editor K. Nitsch, M. Rodová, Czechoslovak Association for Crystal Growth, MAXDORF Praha 2004 (ISBN 80-7345-033-X), 48-57.

10. Literatura

- [1] K. Nitsch, K. Nejezchleb, M. Rodová, Škola růstu krystalů 2002, s. 47–56, Maxdorf Praha 2002.
- [2] J. Drápala, Škola růstu krystalů 2000, s. 34–43, Maxdorf Praha 2000.
- [3] D.T.H. Hurle, *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag, Berlin 1993.
- [4] P. E. Tomaszewski, *J. Crystal Growth* 236 (2002) 1.
- [5] M. Kubát, *Výkonová polovodičová technika*, SNTL Praha 1978.
- [6] *Semiconductor Silicon 2002*, edited by H. R. Huff, L. Fabry and S. Kishino, The Electrochemical Society 2002.
- [7] F. Shimura, *Semiconductor Silicon Crystal Technology*, Academic Press 1992.
- [8] *Handbook of semiconductor silicon technology*, edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hunt, Noyes Publications, New Jersey 1990.
- [9] LANDOLT-BÖRNSTEIN Vol. 17 *Semiconductors – Technology of Si, Ge and SiC*, edited by K.-H. Hellwege, O. Madelung, Springer-Verlag 1984.
- [10] <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/>

- [11] Crystal Growth Technology, edited by H. J. Scheel, T. Fukuda, John Wiley & Sons, 2003.
- [12] Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia Praha 1985.
- [13] Peter Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductor, Springer-Verlag 2003.
- [14] J. Šik, M. Lorenc, R. Štoudek, SILICON 2002, Rožnov pod Radhostěm, TECON Scientific, editor K. Vojtěchovský, p. 125.
- [15] ASTM Standards Book, ASTM INTERNATIONAL 2002.
- [16] E. Dornberger, E. Tomzig, A. Sidl, S. Schitt, H.-J. Leister, Ch. Schmitt, G. Müller, J. Crystal Growth 180 (1997) 461.
- [17] <http://www.femagsoft.com/>
- [18] www.onsemi.cz

Počítačové simulace Czochralského růstu krystalů křemíku

Ing. Lukáš Válek, Mgr. Michal Lorenc, Mgr. Jan Šik, Ph.D.
ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm

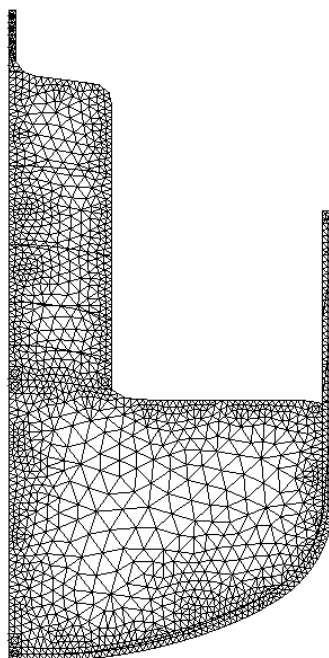
Úvod

Růst monokrystalů křemíku je komplexní proces, při kterém dochází k současnému přenosu tepla i hmoty, probíhá fázová přeměna a segregace příměsí. Tažička s rostoucím krystalem představuje nestacionární systém s kontinuálně se měnící geometrií v trojrozměrném prostoru. Fyzikální popis takového systému je komplikovaný a analytické řešení existuje pouze pro značně zjednodušené modely. Experimentální popis je možný jen v omezené míře, je časově a ekonomicky velmi náročný. Proto se k výzkumu a vývoji procesu růstu krystalů využívá počítačových simulací. Tato kapitola přibližuje fyzikální mechanismy procesu růstu krystalů a představuje problematiku jejich počítačového modelování.

1. Metoda konečných prvků

Z řady matematických metod [1] použitelných pro numerické výpočty (Finite Differences Method – FDM, Control Volume Method – CVM, Boundary Element Method – BEM, Finite Element Method – FEM) je metoda konečných prvků (FEM) v současnosti považována za nejúčinnější přibližnou metodu pro řešení problémů popsanych diferenciálními rovnicemi. Metodu konečných prvků [2] poprvé formulovali A. Hrennikoff (1941) a R. Courant (1942). V padesátých letech byla metoda rozvinuta americkými inženýry při provádění pevnostních výpočtů leteckých konstrukcí a v letech šedesátých byla metoda použita při výpočtech stavebních konstrukcí. V roce 1973 W. G. Strang a G. J. Fix matematicky definovali FEM a metoda se zařadila mezi nástroje aplikované matematiky využívané zejména pro numerické modely fyzikálních systémů a technických konstrukcí. Využívá se k řešení mnoha typů parciálních diferenciálních rovnic.

Principem FEM je rozdělení analyzovaného objektu na konečný počet podoblastí – „konečných prvků“. Konečné prvky (elementy) mají pro rovinnou úlohu většinou tvar trojúhelníků (Obr. 1) nebo čtyřúhelníků. V prostorových úlohách jde o čtyřstěny, pětistěny, kvádry apod. Rohy elementů se nazývají uzly. Řešení parciální diferenciální rovnice se na každém elementu aproximuje spojitou polynomickou funkcí, která je vyjádřena pomocí neznámých hodnot v uzlech a pomocí báze funkce. Každá báze funkce nabývá jednotkové hodnoty v jednom uzlu a nulové hodnoty v ostatních uzlech. Řešení rovnice na celém objektu (nazvěme ho celkovou aproximací) je vyjádřeno jako suma součinů jednotlivých polynomických funkcí a příslušných báze funkcí přes všechny elementy. Časté je využití Galerkinovy metody, při které jsou aproximující polynomické funkce na jednotlivých elementech stejné jako báze funkce. Dosazením celkové aproximace do řešené rovnice se úloha převede na řešení soustavy lineárních (popř. nelineárních) algebraických rovnic pro hodnoty hledané funkce ve všech uzlech. Zavedením aproximace vzniká chyba – residuum. Metodou FEM hledáme řešení, které residuum minimalizuje. Díky vhodné volbě báze funkcí je matice soustavy řídká, tzn. obsahuje většinou nulové prvky. Řídkost matice snižuje nároky na paměť počítače a počet prováděných aritmetických operací. V současnosti je možné řešit soustavy až o miliónech rovnic a miliónech neznámých na počítačích s paralelní architekturou [3]. Pokud je úloha nelineární, její řešení se většinou převádí na posloupnost lineárních rovnic. Hlavní výhoda FEM je ta, že umožňuje dokonale aproximovat vyšetřované těleso a že celý výpočtový proces lze na počítačích plně automatizovat včetně interpolace vstupních dat, generování sítě, sestavení a vyřešení soustavy algebraických rovnic, vyhlazení numerického řešení, odhadu aposteriorní chyby a grafického znázornění výsledků.



Obr. 1. Triangulární síť objektu pro výpočty teplotního pole FEM. Znáznorněný objekt odpovídá tavenině v křemenném kelímku, z níž vyrůstá krystal. Model zahrnuje zárodek, hlavu krystalu, válcové tělo krystalu a meniskus mezi povrchem krystalu a hladinou taveniny. Zobrazení je dvojrozměrné a vzhledem k osové symetrii se jedná o pravou polovinu objektu (levá polovina má shodný tvar, zrcadlově obrácený).

Z matematického hlediska představuje FEM v širším smyslu numerickou metodu řešení (parciálních) diferenciálních rovnic (v kontinuu), v užším smyslu techniku diskretizace definičního oboru hledaných funkcí (techniku diskretizace kontinua).

Pro počítačové simulace lze využít řady komerčních nebo freeware nástrojů. Široké možnosti nabízejí např. FEMLAB, ANSYS, CALCULIX, OOFEM Impact, freeFem, getFem, FeniCS, Elmer. Některé moduly jsou specializovány přímo pro Czochralského proces, především FEMAG a CrysVun. Tyto nástroje jsou využívány pro počítačové simulace růstu krystalů u světových výrobců křemíku (Shin-Etsu, SUMCO, Siltronic, MEMC) a jsou provozovány na základě každoročně obnovovaných placených licencí. Srovnáním možností počítačových simulací pro Czochralského proces se zabývá Dornberger aj. [4].

V ČR jsou v oblasti teorie počítačových simulací Czochralského tažení z taveniny aktivní vědecká pracoviště Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně [5] a Matematicko-fyzikální fakulty University Karlovy v Praze [6]. Nejvýznamnější český výrobce křemíku ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC využívá pro účely výzkumu a vývoje procesu Czochralského růstu monokrystalů křemíku software FEMAG [7] vyvinutý na Univerzitě v Leuven, Belgie (dnes podporovaný univerzitní spin-off společností FEMAGSoft). FEMAG je určen pro OS UNIX/Linux. Minimální HW požadavky nejsou vysoké (odpovídají standardu PC), výkonnější PC však výrazně urychluje výpočty. Výpočtový čas se pohybuje od jednotek po desítky hodin podle typu simulace a hustoty sítě. Ročně jsou realizovány stovky simulačních experimentů zaměřených na růst krystalů průměru 150 mm legovaných antimonem, arsenem, fosforem a bórem až do úrovně fyzikálních omezení procesu monokrystalického růstu.

2. Základy počítačového modelování

Primární cíle počítačového modelování jsou kontrola a predikce procesu růstu krystalů a pochopení vzájemného působení faktorů ovlivňujících kvalitu krystalu. Vstupy a výstupy počítačové simulace jsou shrnuty v Tab. 1.

Tab. 1. Vstupní parametry simulací, přímé výsledky simulace a výstupy, které lze získat dalším zpracováním přímých výsledků.

Vstupy	Přímé výsledky	Další výstupy
Geometrie tažičky a topné zóny (Zjednodušený axiálně symetrický model vycházející z výkresové dokumentace.) Fyzikální vlastnosti materiálů (Tepelná vodivost, emisivita, měrná tepelná kapacita, hustota, elektrická vodivost. Pro křemík navíc: koeficient teplotní roztažnosti, skupenské teplo tání, teplota tání, úhel smáčení taveniny, dynamická viskozita a povrchové napětí taveniny.) Procesní parametry (Délka krystalu, hmotnost vsádky, rychlost tažení, rychlost rotace krystalu a kelímku, pozice kelímku, tlak a průtok plynu.)	Teplotní pole ve všech částech topné zóny, krystalu, tavenině a plynu. Proudové pole v tavenině a plynu. Tvar fázového rozhraní krystal-tavenina.	Rozložení mikrodefektů v krystalu. Rozložení příměsí v krystalu. Termomechanické napětí v krystalu.

Simulační software musí:

- být schopen předpovídat tvar krystalu včetně fázového rozhraní,
- zahrnovat nastavení procesních parametrů,
- modelovat provázaně všechny významné fyzikální děje v rámci systému celé tažičky.

Rozvoj počítačového modelování růstu krystalů zaznamenal v posledních 15 letech výrazný pokrok, přesto jsou simulace stále provázeny řadou problémů. Tyto problémy jsou dány složitostí procesu růstu krystalů. Plynou z jeho časově závislého charakteru a množství časových a prostorových měřítek, která zahrnuje. Navíc, přestože geometrie může být považována za osově symetrickou, teplotní a proudové pole jsou často nesymetrická – trojrozměrná. Prostorová měřítka problému sahají od mřížkové konstanty zahrnuté ve vlastnostech krystalu, přes tenké mezní vrstvy v blízkosti fázového rozhraní a dalších povrchů, po makroskopické rozměry krystalu, topné zóny a celé tažičky. Podobně, uvažujeme-li časová měřítka, proces růstu zahrnuje velmi rychlé jevy spojené se vznikem a reakcemi mřížkových defektů, delší časové měřítko je spojeno s prouděním taveniny, nejpomalejší děje pak představují změny geometrie při tažení krystalu. Model nemůže postihnout děje probíhající v oblastech menších než je rozměr sítě modelu nebo děje probíhající v intervalech kratších než časový krok simulace. Rozměr sítě a časový krok však nemohou být libovolně zmenšovány, protože může dojít k neúměrnému nárůstu výpočetního času. Příliš hrubá síť nebo krokování naopak zvyšuje nepřesnost modelu a může způsobit i oscilace výsledků.

Nejjednodušším způsobem zpracování časového problému je zavedení tzv. kvazi-stacionárního (QS) modelu. V tomto případě je teplotní a proudové pole v tažičce považováno za časově ustálené, uvažuje se pouze uvolňování skupenského tepla krystalizace, a to úměrně rychlosti tažení. Změny geometrie se neuvažují, konvekce tepla krystalem je zanedbávána. Časové derivace v rovnicích jsou nulové a normálová složka rychlosti proudění na fázovém rozhraní je nulová. Platnost QS modelu je omezena na růst těla krystalu, při kterém jsou změny geometrie a procesních podmínek zanedbatelné vzhledem k délce trvání ostatních modelovaných dějů. V ostatních případech se využívají časově závislé (TD) simulace. Počáteční podmínkou TD simulace je výsledek QS simulace, následující sled simulací pak zohledňuje časový vývoj systému. Simulace zahrnují časové derivace, uvolňování skupenského tepla krystalizace je dáno rychlostí deformace fázového rozhraní (rozlišuje se tak rychlost tažení a růstová rychlost). Při modelování delších časových úseků prochází simulace několika QS stavy. TD simulace se využívají k modelování fází růstu, ve kterých nelze zanedbat tepelnou

setrvačnost systému. Kromě růstu hlavy a špice krystalu je to např. chlazení krystalu po oddělení od taveniny. TD simulace jsou vhodné také ke studiu reakcí systému na změny procesních parametrů.

Rozvoj časově závislých simulací byl v minulosti podmíněn vývojem výpočetní techniky, protože každý časový krok TD simulace svými nároky odpovídá samostatné QS simulaci. Omezené možnosti výpočetní techniky vedly ke zjednodušením také v oblasti prostorového modelu. Požívaly se např. lokální simulace, které modelovaly pouze teplotní pole v tavenině a krystalu. Výpočetní náročnost se tím výrazně snížila, problematické však bylo stanovení okrajových podmínek. Experimentální určení teploty na okrajích problému bylo obtížné, stanovení teploty okolí pro předepsání radiačního toku nebylo dostatečně přesné. Ještě větší aproximace se používaly při simulacích proudění taveniny. V tzv. „bulk flow“ simulacích bylo fázové rozhraní považováno za ploché, vliv jeho tvaru na přenos tepla byl zanedbáván stejně jako vznik skupenského tepla krystalizace. Podobně jako lokální modely i „bulk flow“ simulace přes veškerá svá zjednodušení poskytly mnoho informací o teplotním poli, základních režimech proudění apod., a přispěly tak k pochopení procesu růstu krystalů.

2.1. Globální model

V dnešní době jsou rozšířeny tzv. globální modely, které zahrnují celý systém tažičky. Simulují vzájemnou výměnu tepla mezi všemi částmi topné zóny, umožňují nastavit okrajové podmínky na vodou chlazeném plášti, mohou zahrnovat modely proudění taveniny a plynu, zohledňují rychlost tažení, otáčky krystalu a kelímku. Důraz je kladen na provázané modelování fyzikálních dějů probíhajících při růstu krystalů.

Primárním dějem je přenos tepla v tažičce. Teplo vzniká v topidle průchodem elektrického proudu (napětí se pohybuje v řádu $\sim 10 - 100$ V, proud v řádu $\sim 1 - 10$ kA). Topidlo se zahřívá na teplotu až 1800°C , zářením se teplo přenáší na ostatní prvky topné zóny. Záření dopadající na povrch každého tělesa je zčásti odraženo a zčásti absorbováno a vedeno materiálem.

Základní úlohou topidla je udržovat křemíkovou vsádku v roztaveném stavu. Teplota taveniny je během růstu krystalu přibližně $1412 - 1550^{\circ}\text{C}$. Nehomogenní rozložení teploty má za následek vznik sil, které spolu s rotací kelímku a krystalu vyvolávají proudění. V tavenině dochází ke konvekci (přenosu tepla pohybem taveniny) i kondukcí (přenosu tepla vedením). S pohybem taveniny je přirozeně spojen také přenos hmoty včetně příměsí, především kyslíku z rozpouštějícího se kelímku a dopantů obsažených v tavenině. Při proudění vznikají v tavenině tenké přechodové vrstvy, které komplikují popis a modelování proudění.

Tažením zárodku z taveniny roste křemíkový krystal. Při krystalizaci na fázovém rozhraní krystal-tavenina se uvolňuje skupenské teplo krystalizace. Teplo je unášeno rostoucím krystalem a zároveň se v něm šíří vedením. Z povrchu krystalu je teplo vyzařováno a částečně odváděno proudícím plynem.

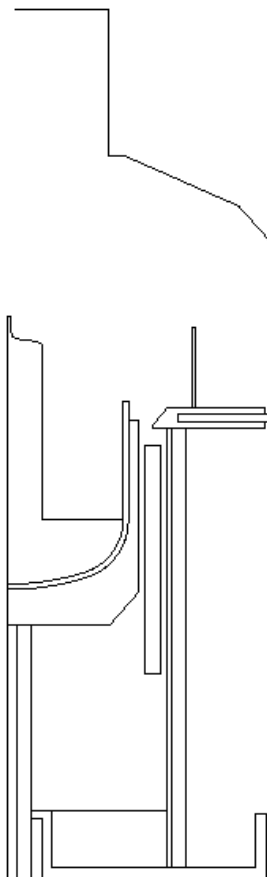
Rovnovážná rozpustnost příměsí v křemíku při teplotě tání je různá pro pevné a kapalné skupenství. Na fázovém rozhraní tak vzniká diskontinuita v hladkém průběhu koncentrace příměsí. V tenké difúzní vrstvě taveniny pod fázovým rozhraním vzniká výrazný koncentrační profil, s nímž jsou spojeny další jevy jako koncentrační přechlazení a nestabilita fázového rozhraní.

Volným prostorem tažičky proudí Ar, který ochlazuje krystal i topnou zónu a odnáší výpary z taveniny. Tlak Ar přímo ovlivňuje rychlost odpařování plynů z povrchu taveniny a proudění Ar ovlivňuje proudění v povrchové vrstvě taveniny, zejména v oblasti kontaktu taveniny s krystalem.

Současné globální modely zahrnují většinu výše popsaných fyzikálních dějů. Způsob jejich modelování a běžně používané aproximace budou podrobněji rozebrány v podkapitole 3.

2.2. Průběh simulace

Počítačová simulace růstu krystalu začíná vytvořením geometrického modelu. Příklad modelu je na Obr. 2. Díky osové symetrii zahrnuje model pouze polovinu tažičky. Nesymetrické prvky jsou zanedbány nebo aproximovány symetrickými útvary. Model obvykle zahrnuje krystal rostoucí z taveniny, lze však modelovat i krystal chladnoucí nad taveninou nebo samotnou topnou zónu bez krystalu či taveniny. Následuje automatické generování sítě na základě zadáných parametrů hustoty. Dalším krokem je přiřazení materiálů jednotlivým elementům modelu a zadání procesních parametrů (viz Tab. 1). Po vlastním numerickém výpočtu následuje zpracování výsledků, které mohou sloužit i jako vstupy pro další simulace.



Obr. 2. Model tažičky a krystalu pro simulaci růstu krystalu. Jednotlivé části topné zóny jsou zjednodušeny a modelují se jako osově symetrické.

3. Modelované fyzikální děje

V této podkapitole je podrobně rozebrán způsob modelování jednotlivých fyzikálních dějů, které probíhají při růstu krystalů. Zaměříme se na program FEMAG, který je používán v ON Semiconductor Czech Republic.

3.1. Zdroj tepla

Topný systém tažičky je tvořen jedním nebo více odporovými topnými elementy – „topidly“. Ztrátový výkon P při průchodu elektrického proudu I vodičem s odporem R je dán vztahem:

$$P=RI^2 \tag{1}$$

Analogicky objemová hustota výkonu w v topidle je dána jeho měrným odporem ρ a plošnou proudovou hustotou j podle vztahu:

$$w = \rho j^2 \quad (2)$$

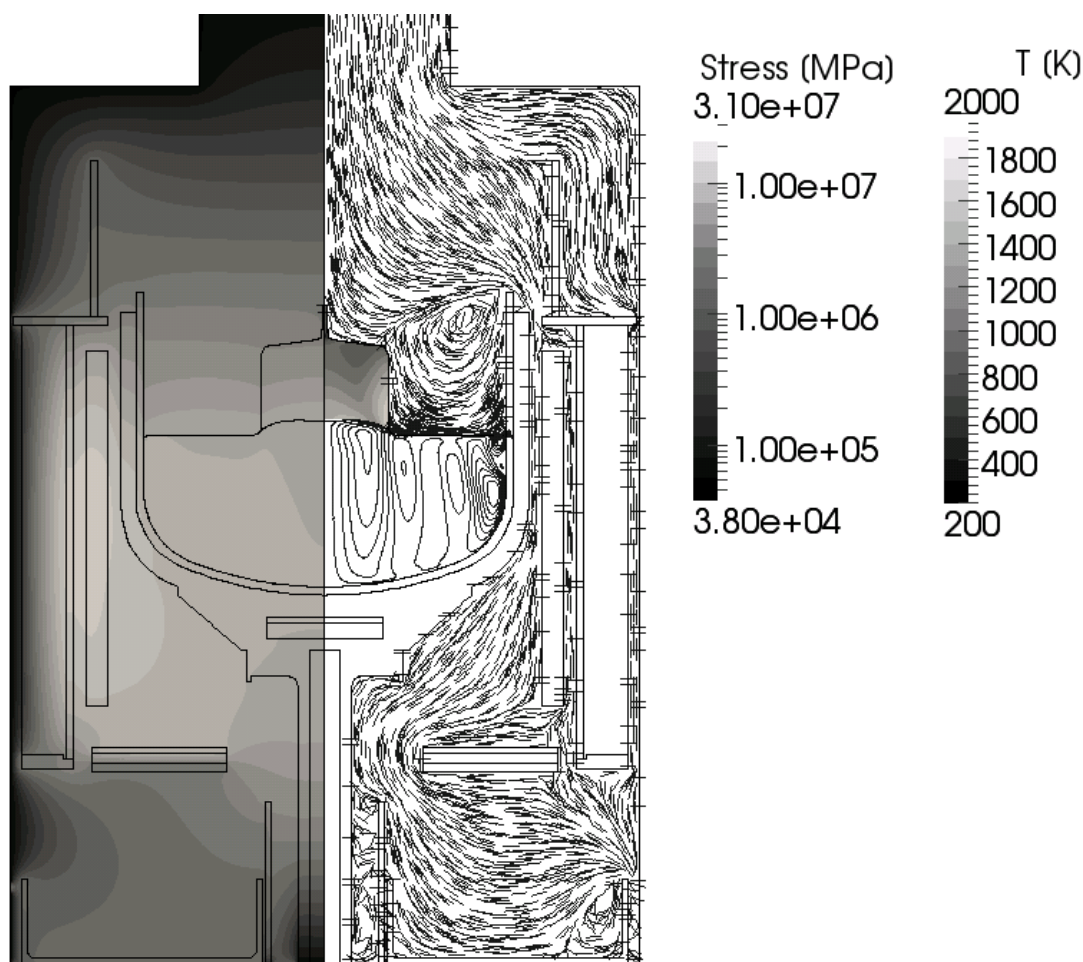
Výpočtem elektrického pole v topidle při známé závislosti měrného odporu na teplotě je teoreticky možné vypočítat objemovou hustotu výkonu jako funkci polohy v topidle a použít ji při výpočtu teplotního pole v tažičce. Při modelování se však běžně používá postup, kdy se uvažuje konstantní objemová hustota výkonu počítaná jako podíl celkového příkonu a objemu topidla. Tato aproximace se používá z následujících důvodů:

- model je obvykle osově symetrický a zanedbává žebrovitou strukturu topidla i patky napojující topidlo na elektrody; výpočet elektrického pole tak není možný;
- přes zavedené zjednodušení jsou výsledky dostatečně přesné.

I pokud bychom měli k dispozici trojrozměrný model, narazili bychom na další problémy:

- výpočet elektrického pole by znamenal výrazné zkomplikování modelu a zvýšení nároků na výpočetní čas a techniku,
- závislost měrného odporu na teplotě znemožňuje oddělit výpočty objemové hustoty výkonu a teplotního pole; bylo by nutné zavedení dalších iterací do výpočtu.

Modelované rozložení teploty v topidle a jeho okolí je zobrazeno na Obr. 3.



Obr. 3. Simulace Czochralskiho růstu se započtením prouděním taveniny a plynu v komoře. V levé části obrázku je zobrazeno teplotní pole se vzdáleností izoterm 100 K. Pravá část zobrazuje vektory rychlosti proudícího plynu, termomechanické napětí v krystalu a schéma proudění v tavenině (izočáry proudové funkce). Velikost vektorů proudění plynu je úměrná velikosti rychlosti proudění. Hustota vektorů sleduje zvolenou hustotu sítě.

3.2. Přenos tepla v pevných tělesech

Přenos tepla v pevných tělesech je řízen rovnicí přenosu tepla:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T - \vec{q}_r) + w, \quad (3)$$

kde ρ je hustota materiálu, c měrná tepelná kapacita, T teplota, ∇ nabla operátor, k koeficient tepelné vodivosti, q_r zářivý tepelný tok a w objemová hustota výkonu. Zejména u koeficientu tepelné vodivosti je nutné uvažovat s jeho teplotní závislostí. Teplo vzniká pouze na fázovém rozhraní a v topidle, pro ostatní části tažičky je w nulové. Rovnice přenosu tepla se řeší pro všechny části modelu. Na volné hranice částí je předepsána okrajová podmínka pro celkový tepelný tok q :

$$q = q_r + h(T - T_o), \quad (4)$$

kde T je teplota povrchu, T_o efektivní teplota okolí a h koeficient přestupu tepla. Vliv proudění plynu se v modelech často zanedbává, h je v takovém případě nulové. Okrajové podmínky na hranici dvou částí jsou spojitost teploty a zákon zachování energie. Ten ve všech případech kromě fázového rozhraní představuje rovnost velikostí tepelných toků směřujících k hranici a od ní.

3.3. Radiační přenos tepla

Pro zjednodušení modelu jsou tělesa považována za šedé difúzní zářiče, tzn. emisivita povrchu není závislá na vlnové délce a směru vyzařování. Zrcadlové odrazy jsou obvykle zanedbány, plynné prostředí je považováno za neabsorbující. Plošná hustota vyzářeného výkonu p je v takovém případě vyjádřena Stefanovým-Boltzmannovým zákonem:

$$p = \varepsilon \sigma T^4, \quad (5)$$

kde ε je emisivita povrchu, σ Stefanova-Boltzmanova konstanta a T teplota povrchu. Uvažujeme-li dva povrchy o teplotách T_1 a T_2 , které si vyměňují teplo zářením, pak hustota tepelného toku z povrchu 1 je dána vztahem:

$$p_1 = \varepsilon_1 \sigma (T_1^4 - T_2^4). \quad (6)$$

Tento vztah je platný za předpokladu, že nedochází k únikům tepla, tzn. pouze pro velmi blízké a rovnoběžné povrchy. Ve skutečnosti jsou povrchy vzdálené a většinou různě prostorově orientované. Z celkového výkonu vyzářeného jedním povrchem pak na druhý dopadá pouze zlomek. Jedním z řešení tohoto problému je použití je tzv. „view factor“ f . Podíl výkonu, který je vyzářen z povrchu 1 a dopadá na povrch 2, je dán výrazem:

$$f_{1-2} = \frac{1}{S_1} \iint_{S_1 S_2} \frac{\cos \beta_1 \cos \beta_2}{\pi r^2} dS_1 dS_2, \quad (7)$$

kde indexy odlišují jednotlivé povrchy, S je plocha povrchu, r vzdálenost povrchů a β úhel mezi normálou povrchu a spojnici povrchů. Hustota výkonu vyzářeného z povrchu 2, na který dopadá záření z povrchu 1, je:

$$p_2 = \varepsilon_2 \sigma T_2^4 - f_{1-2} \varepsilon_2 \sigma T_1^4. \quad (8)$$

Rozdělíme-li povrchy modelu na elementy, pak výkon vyzářený z i -tého elementu je:

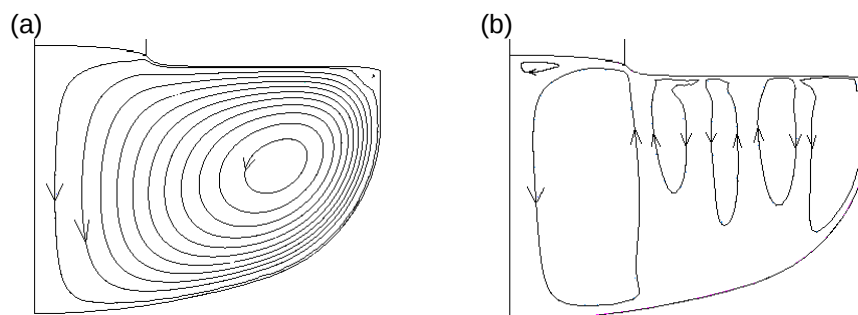
$$P_i = S_i \varepsilon_i \sigma T_i^4 - \sum_k S_k \varepsilon_i \sigma f_{k-i} T_k^4, \quad (9)$$

kde k indexuje ostatní viditelné elementy, S je plocha elementu a T_k je efektivní teplota elementu (např. střední hodnota a pod.). Ve výpočtech je nutné zohlednit trojrozměrnou geometrii skutečné tažičky, i když je použit 2D model. Konkrétní postupy stejně jako popis dalších možností modelování radiačního přenosu tepla překračují rámec tohoto příspěvku. Detaily je možno nalézt v [8].

3.4. Proudění a přenos tepla v tavenině

Realistický model taveniny byl dlouho největší problém všech simulačních SW a i dnes nabízí tato oblast mnoho příležitostí ke zlepšení. Křemíková tavenina je vystavena velkým teplotním gradientům, které způsobují tzv. přirozené proudění taveniny. Teplotní gradienty blízko povrchu taveniny jsou zdrojem Marangoniho proudění. Rotující krystal a kelímek jsou příčinou tzv. nuceného proudění. Pro bližší informace o proudění taveniny viz [9].

Při typickém rozložení teploty v kelímku a tavenině dosahuje vertikální teplotní gradient podél stěny kelímku hodnot řádu $\sim 1 - 10 \text{ }^{\circ}\text{C/cm}$. V oblasti s nejvyšší teplotou dochází k největšímu zvětšení objemu taveniny vlivem teplotní roztažnosti. Lokálně tak klesne hustota taveniny a ta je vztakovou silou hnána podél stěny kelímku k hladině taveniny. Tento pohyb je základem přirozeného proudění v tavenině. U hladiny se tavenina stáčí do středu kelímku. Přitom se vyzařováním ochlazuje, čímž roste její hustota. Ve středu kelímku pak klesá ke dnu. Charakteristické schéma přirozeného proudění je na Obr. 4a.



Obr. 4. Schéma proudění taveniny v rovině r - z : a) bez rotace kelímku a krystalu, b) s rotací krystalu a kelímku v opačných směrech. Na obrázku je zobrazeno také fázové rozhraní a přilehlá část krystalu.

Pro zvýšení homogenity teplotního pole v tavenině a pro udržení válcového tvaru rotuje krystal kolem své osy. Rotující krystal působí jako odstředivé čerpadlo – nasává taveninu nahoru podél osy kelímku a odstředuje ji v tenké vrstvě (Ekmanova vrstva) směrem ke stěnám kelímku. Otáčky kelímku slouží k promíchávání taveniny a regulaci obsahu kyslíku v krystalu. Na stěnách kelímku tavenina ulpívá a vnitřním třením nutí k pohybu taveninu v kelímku. Výsledné proudění taveniny vzniká současným působením všech popsaných jevů. Konkrétní schéma je dáno celkovým teplotním polem v tažičce, geometrickými relacemi, hmotností vsádky a frekvencí otáčení krystalu a kelímku. Proudění je obvykle složité, trojdimenzionální, může mít i časově oscilující charakter. Z důvodů dosažitelné konvergence a snížení výpočtové náročnosti se používá osově symetrická aproximace. Příklad ukazuje výsledek simulace na Obr. 4b.

Popis proudění kapaliny spočívá v nalezení vektorového pole rychlostí. Znázorňuje se vektory rychlosti nebo proudovými čarami (proudnicemi), v jejichž každém bodě je vektor rychlosti kapaliny tečnou. Proudnice jsou izočarami proudové funkce. Proudové čáry znázorňují proudové pole v daném časovém okamžiku a tvoří tak jeho statický obraz. V časově neustáleném poli se tvar i poloha proudových čar mění. Během posunutí částice o element délky podél proudové čáry se změní proudové pole a v dalším časovém intervalu se částice pohybuje už podél jiné proudové čáry. Pro modelování je tavenina považována za newtonskou kapalinu (dynamická viskozita je konstantní) a obvykle se zavádí Boussinesqova aproximace [10] (tavenina je považována za nestlačitelnou, kromě vyjádření vztahové síly je hustota považována za konstantní). Proudové pole reálné kapaliny se získá řešením pohybové rovnice s uvažováním rovnice kontinuity. Rovnice kontinuity pro nestlačitelnou kapalinu má tvar:

$$\operatorname{div}(\vec{v}) = 0, \quad (10)$$

kde $\vec{v}$ je rychlost taveniny. Pohybovou rovnicí kapaliny je Navierova-Stokesova rovnice. Pro newtonské kapaliny s Boussinesqovou aproximací bez uvažování Marangoniho proudění má tvar:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{v} + \vec{g} - \vec{g} \beta (T - T_0), \quad (11)$$

kde p je hydrostatický tlak, ρ hustota, μ dynamická viskozita taveniny, g tíhové zrychlení, β koeficient teplotní roztažnosti, T teplota a T_0 referenční teplota. První člen rovnice na levé straně představuje tzv. lokální zrychlení taveniny, druhý člen konvektivní zrychlení. Členy na pravé straně rovnice představují tlakové, třecí, tíhové a vztakové zrychlení. Okrajové podmínky při výpočtu jsou

nulová rychlost proudění taveniny na stěnách kelímku a na rozhraní krystal – tavenina a nulová axiální složka rychlosti na hladině. Rovnice přenosu tepla v tavenině má tvar analogický s rovnicí přenosu tepla v pevné látce, obsahuje však navíc člen spojený s přenosem tepla prouděním (druhý na levé straně):

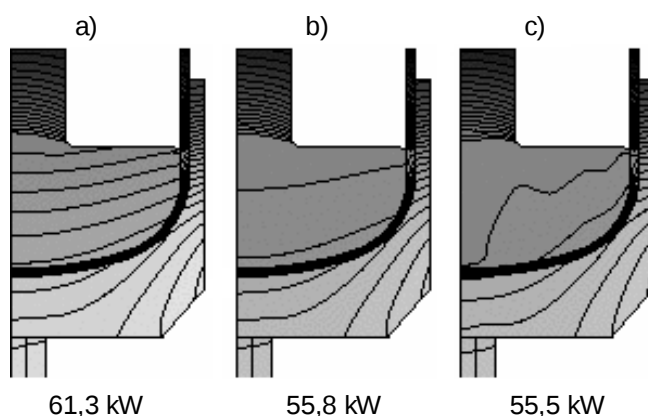
$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c (\mathbf{v} \cdot \nabla) T = \nabla \cdot (k \nabla T - \bar{q}_r). \quad (12)$$

Pohybová rovnice a rovnice vedení tepla jsou provázány rychlostí a teplotou. Numerické simulace musí proto obsahovat provázané iterace pro výpočet proudového a teplotního pole. Tyto modely jsou náročné na čas a konvergenci výpočtů, proto se někdy model taveniny zjednodušuje. Srovnání výsledků získaných různými modely je na Obr. 5.

3.5. Model efektivní tepelné vodivosti

Přenos tepla v tavenině probíhá ve smíšeném režimu, kdy nelze zanedbat konvektivní ani konduktivní složku. Při úplném zanedbání přenosu tepla prouděním jsou výsledky modelu nereálné, teplotní pole v tavenině nesouhlasí s experimentálním měřením a neodpovídá ani tvar modelovaného fázového rozhraní. Často používanou aproximací proudění je model tzv. efektivní tepelné vodivosti. Tavenina je sice modelována jako pevné těleso a uvažuje se pouze vedení tepla, zavádí se však zvýšená, tzv. „efektivní“ tepelná vodivost taveniny, která zahrnuje přenos tepla prouděním. Tím se dosáhne přijatelně přesných výsledků bez zvýšení nároků na výpočetní techniku.

Hodnota efektivní tepelné vodivosti se nastavuje empiricky. Závisí zejména na nastavení procesních parametrů (otáčky krystalu, kelímku) a geometrických poměrech (design topné zóny, hmotnost vsádky, atd.). Ukazuje se, že pro dosažení srovnatelných teplotních polí je nutné zavést efektivní vodivost $3 \times$ až $6 \times$ vyšší než je skutečná hodnota tepelné vodivosti taveniny. Z toho je zřejmý velký podíl proudění na přenosu tepla. Celkové teplotní pole získané pomocí vhodné efektivní vodivosti se dobře shoduje s experimenty i dokonalejšími modely, jak je vidět na . Zásadní rozdíly mezi výsledky spočívají v hodnotě příkonu, teplotě v tavenině a tvaru fázového rozhraní. Model efektivní vodivosti je vhodný pro získání základních informací o procesu tažení, může sloužit např. k posouzení vlivu materiálů a geometrie. Pro náročnější aplikace jako jsou např. simulace rozložení mikrodefektů je nutné použít dokonalejší model.



Obr. 5. Teplotní pole při použití různých modelů taveniny. a) Zanedbání proudění. Tavenina modelována jako pevné těleso s tepelnou vodivostí taveniny k_t . b) Model efektivní vodivosti. Tavenina modelována jako pevné těleso s efektivní tepelnou vodivostí $3k_t$. c) Simulace proudění. Tavenina modelována jako kapalina s tepelnou vodivostí k_t . Pod obrázky je vypočtený příkon topidla. Vzdálenost izoterm je 25 K.

3.6. Model proudění

Simulace proudění taveniny představují provázané řešení přenosu hmoty a tepla. Pro tažení křemíku – a to zejména pro velké hmotnosti vsádky – se ukazuje, že proudění není laminární, ale probíhá ve smíšeném až plně turbulentním režimu.

Laminární proudění [12] je charakterizováno tím, že proudové čáry ani dráhy částic se během pohybu kapaliny neprotínají, částice kapaliny se pohybují uspořádaně ve vrstvách (lamina – vrstva). Vzájemné silové působení částic se projevuje jako smykové napětí, které je popsáno Newtonovým zákonem tření:

$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy}, \quad (13)$$

kde μ je dynamická viskozita a dv/dy je gradient rychlosti ve směru kolmém na proudění. Dynamická viskozita – jediná fyzikální konstanta charakterizující reálnou tekutinu s ohledem na její proudění – má pro taveninu křemíku hodnotu 7×10^{-4} kg/m.s [11].

Turbulentní režim proudění [12] se od laminárního liší především v těchto vlastnostech:

- Proudění není nikdy dokonale stacionární. Hodnoty tlaku a rychlosti kapaliny v každém bodě kolísají kolem časově proměnné střední hodnoty. Fluktuace hydrodynamických veličin se nazývají „turbulence“.
- Dráhy jednotlivých částic kapaliny nejsou hladké křivky, ale mají časté a nepravidelné zlomy.

Aby bylo možné použít pro popis turbulentního proudění aparátu odvozeného pro spojitě prostředí, pracujeme se středními hodnotami termodynamických veličin, které spojitě jsou. Vyjádření fluktuací hydrodynamických veličin pomocí veličin středního proudění představuje model turbulence. Molekuly v turbulentním proudění si nezachovávají svou individualitu, ale vytvářejí shluky, které se chaoticky pohybují. Přes tento pohyb shluků se překládá uspořádaný pohyb tekutiny jako celku. Shluky mají omezenou životnost a mohou proniknout nejvýše do vzdálenosti l , která je charakteristická pro každou kapalinu a poměry v ní. Poté vznikají nové shluky, které jsou tvořeny jinými molekulami. Příímým důsledkem pohybu shluků molekul je fluktuace rychlosti proudění v tavenině. Představme si, že shluk molekul pohybující se ve vrstvě s určitou rychlostí se přesune do vrstvy, která se pohybuje jinou rychlostí, čímž v ní způsobí změnu rychlosti. V důsledku přenosu hybnosti v příčném směru k proudění vzniká v turbulentním proudění smykové napětí. Protože není způsobeno silovým působením částic ani polí, nazývá se zdánlivé nebo Reynoldsovo napětí. Doplněním Navierovy-Stokesovy rovnice o zdánlivá napětí získáme Reynoldsovu rovnici. Řešením této rovnice je tzv. střední proudění, které popisuje střední hodnoty hydrodynamických veličin v turbulentním proudění.

FEMAG [13] při výpočtech využívá Prandtlův model turbulence. Délku l , kterou urazí shluk molekul do svého zániku, nazval Prandtl směřovací délkou a pro zdánlivé turbulentní napětí odvodil vztah:

$$\tau_{turb} = \rho l^2 \left| \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} \right|^2 \cdot \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} = \mu_{turb} \cdot \frac{\partial \bar{v}}{\partial y}. \quad (14)$$

Formálně má tento výraz stejný tvar jako Newtonův zákon tření, vystupuje v něm ale střední hodnota rychlosti a turbulentní viskozita není konstanta. Její hodnota závisí na rozložení rychlosti a prostřednictvím Prandtlovy směřovací délky závisí i na poloze v tavenině.

Simulace taveniny, již dost komplikované turbulentní povahou proudění, dále naráží na problémy spojené se vznikem mezních vrstev. Tenké mezní vrstvy vznikající v blízkosti stěn kelímku, krystalu a hladiny, jsou charakteristické zejména vysokými gradienty rychlosti. Správný výpočet mezních vrstev je významný z hlediska přenosu tepla do taveniny, je však podmíněn vysokou hustotou sítě a často je spojen s problémy při konvergenci modelu.

3.7. Přenos hmoty v tavenině

Proudění taveniny významně ovlivňuje obsah příměsí v krystalu, zejména obsah kyslíku a dopantu. Podobně jako teplotní pole je i koncentrační pole v tavenině provázáno s rychlostí proudění. Pohybová rovnice může být rozšířena o člen, který vyjadřuje síly způsobené závislostí hustoty taveniny na koncentraci příměsí. Přes teplotně závislý difúzní koeficient je koncentrační pole propojeno s teplotním.

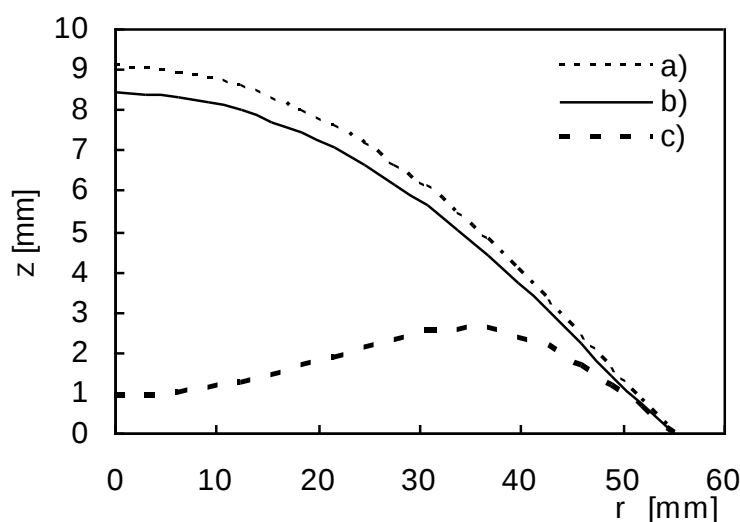
3.8. Fázové rozhraní

Rostoucí krystal s taveninou představuje tzv. Stefanův problém, ve kterém hranice mezi fázemi není pevnou okrajovou podmínkou, ale výsledkem výpočtu. Tvar fázového rozhraní je určen tepelnou rovnováhou – závisí na geometrických poměrech a nastavení procesních parametrů.

Při simulacích růstu krystalu se zanedbává přechlazení, pro fázové rozhraní je předepsána teplota tavení křemíku. Množství tepla generovaného při krystalizaci je dáno rychlostí deformace rozhraní. Tepelná rovnováha je v takovém případě vyjádřena rovnicí:

$$-k_l \nabla T_l = k_s \nabla T_s - \rho_s v_g H, \quad (15)$$

kde k je koeficient tepelné vodivosti, T teplota, ρ hustota, v_g růstová rychlost a H skupenské teplo krystalizace na jednotku hmotnosti. Indexy l a s označují taveninu a krystal. Růstová rychlost je součtem rychlosti tažení a rychlosti deformace rozhraní. Při použití QS simulace se časová změna tvaru rozhraní zanedbává, ale započítává se příspěvek rychlosti tažení. Krystal s taveninou tvoří z pohledu teplotního pole při simulacích jeden element. Tvar fázového rozhraní – který je důležitým měřítkem reálnosti modelu – udává radiální homogenitu příměsí v krystalu, určuje meze použitelných rychlostí tažení, silně ovlivňuje vedení tepla v blízkosti rozhraní a tím v důsledku např. termomechanické napětí nebo rozložení mikrodefektů. Tepelná rovnováha v blízkosti fázového rozhraní je silně ovlivňována prouděním taveniny, simulace proudění jsou z tohoto pohledu kritickým prvkem simulací. Na Obr. 6 je znázorněn tvar fázového rozhraní při použití různých druhů simulace. Globální teplotní pole bylo ve všech případech stejné, lišilo se ale v okolí rozhraní.



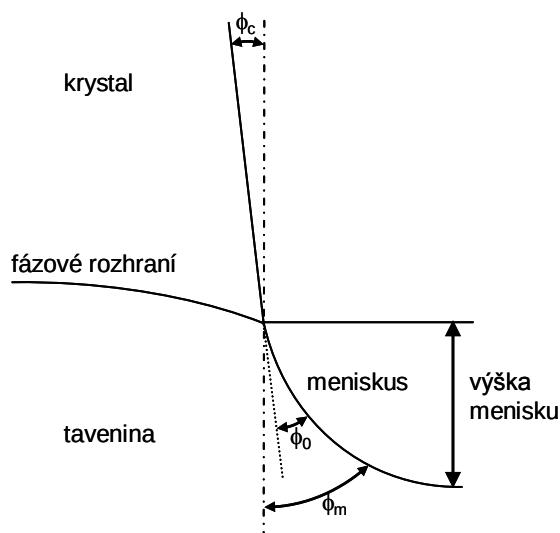
Obr. 6. Tvar fázového rozhraní jako výsledek různých druhů simulací: a) Zanedbání proudění. Tavenina modelována jako pevné těleso s tepelnou vodivostí taveniny k_t . b) Model efektivní vodivosti. Tavenina modelována jako pevné těleso s efektivní tepelnou vodivostí $3k_t$. c) Simulace proudění. Tavenina modelována jako kapalina s tepelnou vodivostí k_t . Popisy os: r – vzdálenost od středu krystalu, z – poloha rozhraní.

3.9. Meniskus

Meniskem nazýváme oblast styku hladiny a krystalu (Obr. 7). Stejně jako v případě fázového rozhraní jde o volné rozhraní, jehož tvar je funkcí mnoha proměnných včetně povrchového napětí a hydrostatického tlaku. Ukazuje se, že tyto vlivy nejsou příliš výrazné, při simulacích je proto tvar menisku řízen pouze přenosem tepla. Vliv proudění taveniny na tvar menisku se zanedbává, díky tomu lze výpočet tvaru menisku oddělit od simulací proudění. Tvar menisku je řízen Laplaceovou-Youngovou rovnicí [8]:

$$\sigma_0 \chi_m + (\rho_s - \rho_l)g(z_m - z_0) = 0, \quad (16)$$

kde σ_0 je povrchové napětí, χ_m křivost povrchu, ρ hustota křemíku, g tíhové zrychlení, z_m vertikální souřadnice povrchu menisku a z_0 vertikální souřadnice hladiny mimo meniskus. Indexy l a s označují pevnou a kapalnou fázi. Okrajové podmínky spočívají v předepsání úhlu smáčení krystalu (ϕ_0), úhlu mezi vertikální osou a volnou hladinou taveniny (obvykle 90°) a vztahu mezi růstovým úhlem ϕ_c , úhlem smáčení ϕ_0 a úhlem menisku ϕ_m . Úhel smáčení krystalu – ve skutečnosti funkce volných energií všech tří fází, orientace povrchů vůči krystalografickým osám, vlastností krystalu při teplotě tání a rychlosti tažení – je považován za konstantu ($\phi_0 = 11^\circ$).



Obr. 7. Schéma menisku. ϕ_c – růstový úhel, ϕ_0 – úhel smáčení krystalu, ϕ_m – úhel menisku.

Dynamika menisku hraje klíčovou roli pro řízení procesu. Rostoucí krystal se chová jako nestabilní systém. Průměr krystalu je určen výškou menisku. Při snížení menisku se průměr krystalu začne zvětšovat, při zvýšení menisku se krystal zužuje. Výška menisku je dána polohou izotermie krystalizace. Pro udržení konstantního průměru krystalu při stálé rychlosti tažení by bylo nutné velmi precizně řídit tepelnou rovnováhu na fázovém rozhraní. To prakticky není možné díky tepelné setrvačnosti taveniny a fluktuacím teploty způsobeným prouděním taveniny, mechanickým chvěním apod. Proto se k řízení průměru krystalu používá zpětnovazební smyčka regulující okamžitou rychlost tažení.

3.10. Krystal

Odmyslíme-li simulaci fázového rozhraní a menisku, pak se z hlediska modelování jedná u teplotního pole krystalu o běžný výpočet stejně jako např. ve stínících prvcích topné zóny. Důležité je další zpracování výsledků a navazující simulace. Rozložení teploty v krystalu určuje např. vývoj mikrodefektů a ovlivňuje termomechanické napětí. Mikrodefekty v křemíku jsou samostatnou velmi obsáhlou kapitolou, o které pojednávají např. [14], [15]. Ve stručnosti jde o vznik, pohyb, segregaci a vzájemné reakce bodových poruch – vakancí, křemíkových intersticiálů, kyslíku a dalších příměsových atomů. Všechny tyto děje jsou řízeny teplotou – její hodnotou, prostorovým gradientem popř. časovým průběhem. Díky rozdílným časovým měřítkům však lze modelování těchto jevů

oddělit od simulace teplotního pole a simulace mikrodefektů provádět dodatečně. Podobně lze na základě teplotního pole modelovat také napětí v krystalu.

3.11. Plynné prostředí

Tlak Ar v komoře tažičky je v řádu ~ 10 mbar, průtok $\sim 10 - 100$ l/min. Díky nízké tepelné kapacitě plynu při těchto podmínkách je možné zanedbat přenos tepla prouděním plynu. Působení proudění plynu na hladinu taveniny obvykle také nemusíme uvažovat, výjimkou jsou oblasti, kde je vzdálenost stínících prvků od taveniny velmi malá (řádově 1 cm). V takových případech je žádoucí, aby simulační software zahrnoval vliv proudění plynu na taveninu. Výpočet proudění plynu je obdobný jako při simulaci proudění taveniny. Spočívá v řešení Navierovy-Stokesovy rovnice s uvažováním rovnice kontinuity a rovnice ideálního plynu. Využívá model směšovací délky a zahrnuje vliv rotujících částí topné zóny.

Přestože ve většině simulací lze vliv plynné atmosféry na růst krystalu zanedbat, v praxi je samotné proudění plynu často velmi žádaným výsledkem. Plyn unáší plynné výpary z taveniny, které při vysoké teplotě reagují s grafitovými částmi a způsobují tak jejich korozi. Znalost proudění napomáhá prodlužovat životnost topné zóny. Schéma proudění plynu je důležité také z hlediska pohybu pevných mikročástic, které představují riziko pro bezdislokační růst krystalu.

Příklad simulace teplotního pole zahrnující proudění Ar v komoře tažičky je na Obr. 3. V levé části obrázku je zobrazeno teplotní pole, v pravé části pak vektory rychlosti proudícího plynu. Díky vysoké hustotě sítě se vektory musí zobrazovat v menším měřítku, které snižuje přehlednost obrázku. Při analýze proudění je nutné sledovat postupně malé oblasti komory. Rychlost proudění plynu v komoře se v obvyklých konfiguracích pohybuje v řádu 1 až 10 m/s.

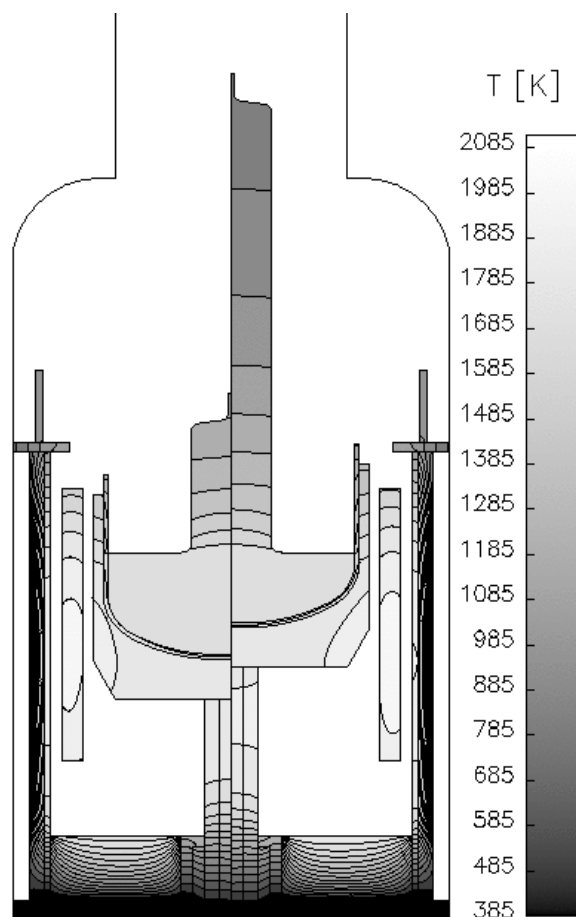
4. Příklady simulací růstu krystalů

V této kapitole uvádíme příklady využití simulací růstu krystalů pro vývoj a technologii procesu tažení.

4.1. Teplotní pole

Obr. 8 zachycuje teplotní pole při Czochralského tažení krystalů ve dvou fázích růstu. Výsledky byly získány QS simulací bez proudění taveniny (modelem efektivní vodivosti). Teplota dosahuje nejvyšších hodnot v topidle (přes 2000 K), klesá směrem k fázovému rozhraní (1685 K) a dále k hlavě krystalu. V izolačních vrstvách stínění je pokles teploty strmý, což se na obrázku projevuje velmi nahuštěnými izotermami (černé oblasti). Teplota vodou chlazeného pláště je 300 K (okrajová podmínka).

Je vidět, že teplota na začátku krystalu je při větší délce krystalu nižší, tomu odpovídá tmavší odstín. Hladina taveniny zůstává během růstu ve stejné poloze vůči topné zóně. Důvodem je zajištění stabilních podmínek na fázovém rozhraní a usnadnění řízení průměru krystalu, při kterém je kamerou snímán meniskus. Celkově se teplotní pole posuzuje např. před plánovanou výměnou některých dílů topné zóny. Díky simulacím je možné zjistit, jak významná je připravovaná změna, resp. jestli jsou nutné korekce příkonu topidla nebo rychlosti tažení. Modelováním růstu pro několik délek krystalu je možné upravit celý technologický postup růstu krystalu. Zásadní roli pak simulace teplotního pole hrají při návrhu nových topných zón.

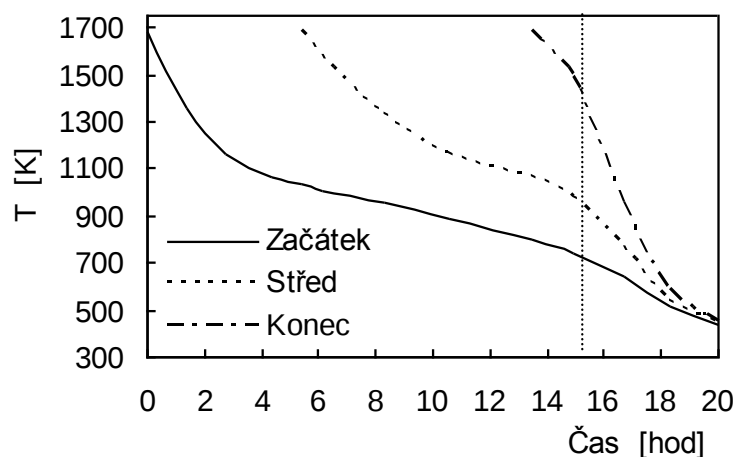


Obr. 8. Teplotní pole při tažení krystalu Czochralskiho metodou. V obrázku jsou znázorněna teplotní pole pro dvě různé délky krystalu – levá a pravá část obrázku. Teplotní pole se v každém okamžiku růstu modeluje jako osově symetrické. Byla použita QS simulace a model efektivní tepelné vodivosti.

4.2. Teplotní historie

Rozložení teploty v krystalu během růstu a následném chlazení v komoře tažičky významně ovlivňuje především vznik a vývoj objemových mikrodefektů. Mikrodefekty vznikají shlukováním bodových poruch – zejména vakancí, vlastních intersticiálů a intersticiálního kyslíku. Utváření mikrodefektů je založeno převážně na reakcích řízených přesycením a difúzí. Teplotní pole a jeho časový průběh proto ovlivňují velikost a koncentraci mikrodefektů.

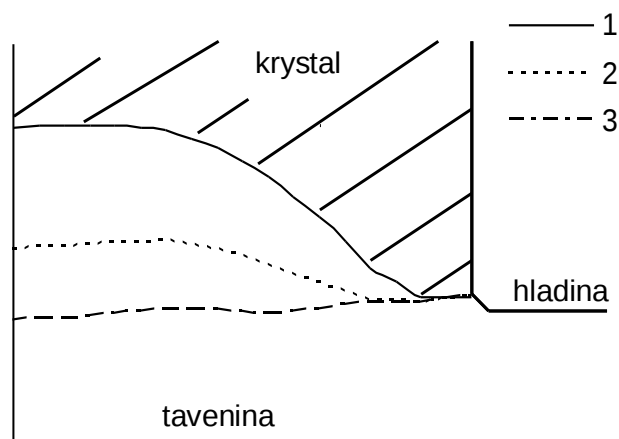
Příklad teplotní historie krystalu je na Obr. 8. V grafu je vyneseno časový průběh teploty během výroby krystalu pro začátek, střed a konec krystalu. Čarou je označen okamžik, kdy dochází k ukončení růstu a oddělení krystalu od taveniny. Další chlazení krystalu probíhá během jeho pohybu do horní komory tažičky. Obrázek vystihuje charakteristickou nehomogenitu v závislosti na poloze v krystalu. Začátek krystalu projde takřka celým rozsahem teploty ještě během růstu, zatímco konec krystalu má při ukončení růstu ještě vysokou teplotu. Po oddělení krystalu od taveniny je snížen výkon topidla a krystal je vytahován do horní komory tažičky. Při tom se výrazně urychluje jeho chlazení. Teplotní historie horní části krystalu se proto silně liší oproti dolní části krystalu.



Obr. 9. Teplotní historie krystalu. Legenda označuje začátek, střed a konec krystalu. Svislou čarou je označen okamžik oddělení krystalu od hladiny (15,5 hod). Při teplotě 100 – 200°C je krystal vyjmut ze zařízení.

4.3. Fázové rozhraní

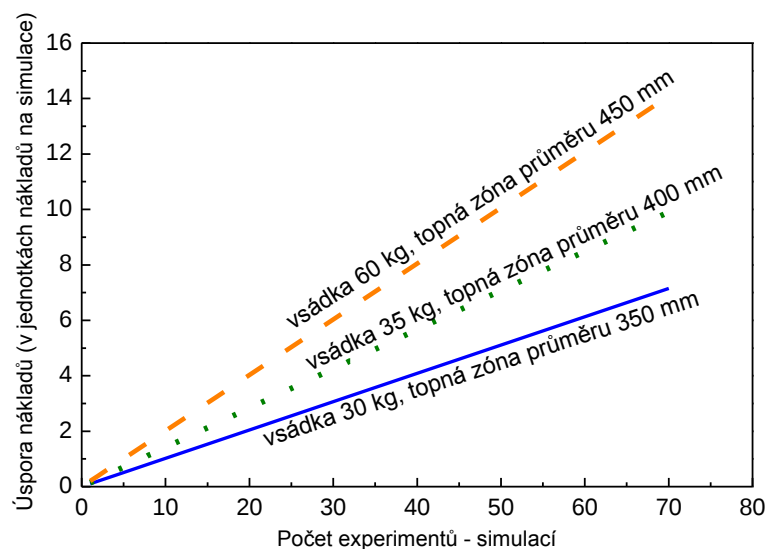
Informace o teplotním a koncentračním poli v oblasti fázového rozhraní jsou zásadní z hlediska kvality výsledného krystalu – bezdislokačního růstu krystalu, koncentrace nečistot a objemových vlastností vyrobeného krystalu rozložení příměsí. Bezdislokační růst krystalu je možný pouze při určitých tvarech fázového rozhraní. Tvar fázového rozhraní určuje radiální homogenitu rozložení příměsí v krystalu, ovlivňuje tok tepla v blízkosti fázového rozhraní a tím i rozložení mikrodefektů. Na Obr. 10 je příklad simulace tvaru fázového rozhraní v závislosti na rychlosti rotace krystalu. Růst krystalu byl modelován včetně proudění taveniny. Rychlost tažení i rotace kelímku jsou ve všech případech stejné, byl studován vliv otáček krystalu. Z Obr. 10 je patrné, že rostoucí rychlost rotace krystalu způsobuje v modelovém příkladu větší prohnutí fázového rozhraní směrem do krystalu. S ohledem na radiální homogenitu koncentrace příměsí je nejvýhodnější plochý tvar rozhraní.



Obr. 10. Tvar fázového rozhraní v závislosti na rychlosti rotace krystalu. Otáčky krystalu jsou nejvyšší pro případ 1 (nejzakřivenější rozhraní) a klesají přes případ 2 k případu 3 (ploché rozhraní). Ostatní procesní parametry jsou ve všech simulacích stejné

5. Ekonomické aspekty počítačového modelování procesu

Zásadní výhodou počítačových simulací vůči experimentálním testům je relativní časová nenáročnost a významná redukce nákladů. Objem poznatků získaných simulacemi je přitom nesrovnatelně vyšší. Obr. 11 dokumentuje návratnost nákladů na simulace (především softwarovou licenci a výpočetní techniku). Úspory spojené s využitím počítačových simulací výrazně rostou s rozměrem topné zóny a s hmotností vsádky. Konkrétně, pro vsádku 30 kg a topnou zónu průměru 350 mm se náklady vynaložené na simulace vrátí po 10 virtuálních experimentech (tj. ušetřených experimentálních tavbách), zatímco pro vsádku 60 kg a topnou zónu průměru 450 mm je návratnost nákladů zajištěna již úsporou 5 taveb. Kromě přímých přínosů pro ekonomiku procesu (redukce nákladů a uvolnění kapacity zařízení díky omezení testů) jsou významné i dopady environmentální – úspora energie, vstupních materiálů a nulový odpad. Pro větší topné zóny (průměr až 1000 mm), vsádky (až 400 kg) a průměr krystalu (300, resp. 400 mm) jsou náklady na simulace vzhledem k procesním nákladům naprosto zanedbatelné a technologie se bez simulačních experimentů neobejde.



Obr. 11. Návratnost nákladů na simulace v závislosti na počtu realizovaných simulačních experimentů. Úspory jsou vztaženy na jednotku nákladů na simulace. Hodnota úspor 1 odpovídá úplné kompenzaci nákladů na simulace.

6. Shrnutí

Počítačové modelování Czochralského růstu krystalů je zaměřeno na simulace teplotního pole v tažičce, tzn. v krystalu, tavenině a topné zóně. Globální model zahrnuje tepelnou výměnu mezi všemi částmi modelovaného systému a přenos tepla je modelován provázaně s prouděním taveniny a plynu. Cílem počítačové simulace procesu růstu krystalů je v první řadě získání představ o:

- teplotním poli v tavenině, na fázovém rozhraní, v krystalu a v topné zóně,
- proudění taveniny v kelímku,
- proudění plynu v procesní komoře.

Získané informace jsou podkladem pro nastavení procesních parametrů, jako jsou:

- příkon topidla,
- maximální možná rychlost růstu krystalu,
- rychlost rotace krystalu,
- rychlost rotace kelímku s taveninou,
- pozice hladiny taveniny vůči topidlu,
- průtok a tlak plynu.

Využití počítačových simulací je nezbytným předpokladem pro vývoj topných zón – geometrie jednotlivých dílů, specifikaci požadavků na vlastnosti použitých materiálů i pro řešení celé sestavy topné zóny.

Počítačové simulace mají zásadní význam pro určení teplotní historie krystalu a pro určení související distribuce mikrodefektů. Tyto obtížně měřitelné parametry mají velký vliv na výtěžnosti operací výroby polovodičových součástek. Projevy teplotní historie resp. distribuce mikrodefektů jsou dány konkrétními teplotními kroky následných operací. Vlastnosti křemíkových desek jsou proto důsledně řízeny ve vztahu k jejich aplikaci.

Bez počítačových simulací procesu se nelze obejít v případech, kdy je nutné rozumět proudění taveniny. Kromě relativně jednoduchých problémů spojených např. s tvarem křemenného kelímku, volbou rychlosti rotace kelímku nebo krystalu, apod., je to např. i aplikace magnetického pole.

Směr dalšího vývoje počítačových simulací Czochralského procesu je dán především zvětšováním průměru krystalu a stoupajícími nároky na objemové parametry křemíkových desek. Požadovanými výstupy jsou reálné modely distribuce příměsí (dopantu, kyslíku) jak podél osy krystalu, tak v radiálním řezu. Prioritou je pak model distribuce mikrodefektů a možnost analýzy teplotní historie krystalu.

Text této kapitoly je odvozen z publikace "L. Válek, M. Lorenc, J. Šik, *Počítačová simulace Czochralského růstu krystalů křemíku*, sborník Škola růstu krystalů 2006, editor K. Nitsch, M. Rodová, Czechoslovak Association for Crystal Growth, MAXDORF Praha 2006 (ISBN 80-901748-8-4) p. 20-30".

7. Literatura

- [1] M. Meyyappan, Computational Modeling in Semiconductor Processing, Archtec House, Boston 1995.
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/FEM>
- [3] P. Boucník, Simulace mikrostruktury s ohledem na dosažení požadovaných vlastností odlitků, VUT Brno 2002 (www.boucnik.cz).
- [4] E. Dornberger, E. Tomzig, A. Seidl, S. Schmitt, H.-J. Leister, Ch. Schmitt, G. Mueller, J. Crystal Growth 180 (1997) 461.
- [5] J. Franců, [Abstr. Appl. Anal.](#) 3 (1998), 1–40.
- [6] P. Knobloch, L. Tobiska, [Abstr. Appl. Anal.](#) 3 (1998), 319–342.
- [7] www.femagsoft.com
- [8] F. Dupret, N. Van den Bogaert, "Modelling Bridgman and Czochralski growth", Handbook of Crystal Growth, Vol. 2B, Chapter 15, ed. D. T. J. Hurle, North Holland, (1994), 875–1010.
- [9] D. T. H. Hurle, Crystal pulling from the melt, Springer Verlag, Berlin 1993.
- [10] M. Jícha, Přenos tepla a látky, Akademické nakladatelství CERM, Brno 2001.
- [11] D. P. Lukanin, V. V. Kalaev, Yu. N. Makarov, T. Wetzels, J. Virbulis, W. von Ammon, J. Crystal Growth 266 (2004) 20.
- [12] M. Macur, Úvod do analytické mechaniky a mechaniky kontinua, Díl II, VUT v Brně, Brno 1996, ISBN 80 – 214 – 0792 – 1.
- [13] R. Assaker, N. Van den Bogaert, F. Dupret Time-dependent simulation of the growth of large silicon crystals by the Czochralski technique using a turbulent model for melt convection Journal of Crystal Growth 180 (1997) 450 460.
- [14] T. Sinno, E. Dornberger, W. von Ammon, R.A. Brown, F. Dupret, Materials Science and Engineering, 28 (2000) 149–198.
- [15] L. Válek, J. Šik, M. Lorenc, Radial distribution of point defects in CZ silicon, Proceedings of 15. Development of Materials Science in Research and Education, (2005).

Mikrodefekty v křemíkových krystalech a deskách

Ing. Lukáš Válek, Mgr. Jan Šik, Ph.D.
ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm

Úvod

Elektronické součástky a integrované obvody jsou vyráběny na monokrystalických křemíkových deskách. Leštěné křemíkové desky se vyrábí z křemíkových krystalů produkovaných převážně Czochralského metodou. Během růstu krystalu a následné výroby a zpracování desek mohou v křemíku vznikat různé defekty krystalové mřížky (krystalové defekty). Tato kapitola pojednává o metodách řízení krystalových defektů v technologii výroby křemíkových monokrystalů a desek.

1. Metody výroby křemíku pro polovodičový průmysl

Monokrystaly křemíku pro současný elektronický průmysl jsou vyráběny převážně metodou Czochralského (tzv. CZ křemík) (Czochralski, 1918; Teal & Little, 1950). Pouze aplikace s extrémními nároky na čistotu substrátového materiálu využívají FZ křemík, tj. materiál vyrobený metodou zonální tavby (ang. floating zone) (Keck & Golay, 1953). Zatímco CZ metoda je založena na růstu krystalu z roztavené vsádky, FZ metoda využívá lokální tavení polykřemíkové tyče vysokofrekvenční cívkou. CZ metoda je ekonomicky výhodnější, materiál připravený FZ metodou dosahuje výrazně vyšší čistoty. Nižší čistota, která se jeví jako zdánlivá nevýhoda, napomohla CZ křemíku stát se dominantním materiálem, protože vyšší obsah příměsí jej činí odolnějším vůči termomechanickému namáhání a kovové kontaminaci. Dalším důvodem pro zaostávání FZ metody je omezená schopnost sledovat rychlé zvětšování průměru krystalů. Zatímco FZ krystaly se vyrábějí v maximálním průměru 200 mm, CZ krystaly se vyrábějí v průměru až 300 mm a již byla demonstrována možnost růstu krystalů průměru 450 mm.

2. Defekty v CZ křemíku

Přestože je monokrystalická křemíková deska dobře definovaný materiál velmi vysoké kvality, může obsahovat řadu defektů. Některé vznikají už v průběhu růstu monokrystalu, jiné během procesů zpracování křemíkové desky. Nejběžnější defekty jsou stručně představeny v následujících kapitolách. Detailnější úvod do problematiky defektů lze najít např. v (O'Mara, 1990).

2.1. Úvod

Brzy po náběhu masové výroby křemíku v 60-tých letech 20. století se zjistilo, že nové, velice čisté bezdislokační křemíkové desky často trpí zvýšenou tvorbou skluzů a sníženou výtěžností výroby elektronických součástek ve srovnání s dříve používaným dislokačním křemíkem. Později se zjistilo, že tyto problémy souvisí s obsahem příměsí a krystalových defektů.

Jako první byly popsány shluky křemíkových intersticiálů (tzv. A- a B- defekty), které jsou pro své typické spirálovité rozložení nazývané "swirls" (z angl. swirl – vír) (Föll & Kolbesen, 1975). Brzy pak byly popsány i shluky vakancí (tzv. C- a D- defekty) (Roksnoer & van den Boom, 1981). Přestože studium defektů započalo na FZ křemíku, defekty byly brzy objeveny i v CZ křemíku. Intenzivní výzkum ukázal, že vznik krystalových defektů závisí na podmínkách růstu krystalu. Po několika pokusech různých autorů vysvětlit vznik krystalových defektů předložil sjednocující a obecně přijímanou teorii Vladimir V. Voronkov (Voronkov, 1982).

Ucelený obraz defektů v CZ křemíku je ještě složitější díky kyslíku – příměsí neoddělitelně spjaté s křemíkem vyráběným CZ metodou. Defekty způsobené shlukováním kyslíkových atomů – precipitáty – působí na mechanickou pevnost křemíku, projevují se v charakteristikách elektronických součástek a ovlivňují i vznik jiných defektů. Působení kyslíku může být pozitivní i negativní, zásadní i méně významné.

Vznik krystalových defektů je důsledkem komplexních interakcí různých bodových defektů, procesních podmínek růstu krystalu a zpracování desky. Protože vliv na výrobu a funkci elektronických součástek může být zásadní, byla v minulých desetiletích věnována problematice defektů v křemíku značná pozornost.

2.2. Krystalová mřížka křemíku

Křemík (Si) krystalizuje v diamantové mřížce (Bulis, 1991), jejíž strukturu si lze představit jako dvě kubické plošně centrované mřížky (fcc) posunuté ve směru tělesové úhlopříčky o čtvrtinu její délky. Mřížková konstanta čistého křemíku je reprezentována délkou hrany krychle fcc, která je 0,357 nm (při pokojové teplotě). Každý atom křemíku z jedné fcc mřížky je kovalentně vázán ke třem atomům křemíku druhé fcc mřížky. Vhodnou orientací růstu a řezu krystalu lze vyrobit křemíkovou desku v podstatě jakékoliv krystalografické orientace. Běžné orientace křemíkových desek – zapsáno Millerovými indexy - jsou (100), (111) a (110). Orientace je udávána atomární rovinou souhlasící s leštěným povrchem desky. Krystalové roviny ze skupin těchto nízkoindexových rovin, t.j. skupin {100}, {111} a {110}, jsou nejvýznamnější roviny křemíkové mřížky. Hodnoty různých materiálových charakteristik se mezi těmito rovinami mohou poměrně značně lišit.

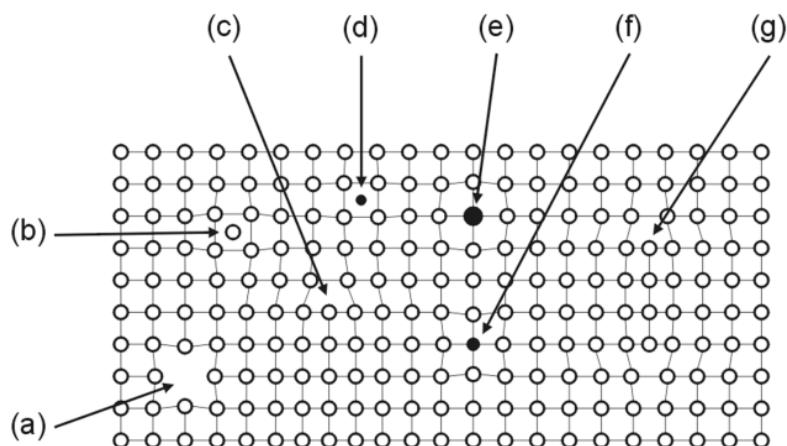
Navzájem nejbližší roviny systému {100} jsou roviny {400}, vzdálenost mezi těmito rovinami je 0,1358 nm. Roviny {220} se vzdáleností 0,1920 nm jsou nejbližší roviny v systému {110}. Zatímco všechny roviny v systémech {400} a {220} jsou ekvidistantní, situace u systému {111} je složitější. Roviny {111} mřížky fcc jsou uspořádány systémem...ABCABC..., kde žádný z atomů jedné vrstvy není při pohledu kolmo na tento systém zarovnán s atomy jiné vrstvy. Roviny {400} jsou uspořádány systémem...ABCDABCD... a roviny {220} sledují schéma...ABAB.... Jelikož je diamantová mřížka složena ze dvou mřížek fcc posunutých ve směru kolmém k systému {111}, vrstvení rovin podél směru $\langle 111 \rangle$ sleduje schéma...AaBbCcAaBbCc..., kde atomy vrstev označených stejným písmenem se překrývají při pohledu ve směru $\langle 111 \rangle$ a velikost písmene rozlišuje příslušnost k jednotlivým mřížkám fcc. Vzdálenost sousedních rovin stejné skupiny (A-B, B-C a C-A) je 0,3135 nm, vzdálenost nejbližších rovin systému a-B, b-C a c-A je 0,0784 nm a vzdálenost rovin A-a, B-b, C-c, je 0,2352 nm, což je délka kovalentní vazby křemíku. Nejbližší roviny jsou vázány velmi silně a v mnoha situacích se projevují jako jedna dvojrovina. Rozdílné vzdálenosti krystalových rovin odpovídají různým hustotám atomů: $6,78 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pro roviny {100}, $7,83 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pro roviny {111} a $9,59 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pro roviny {110}. Roviny {111} vykazují nejnižší povrchovou energii, krystalizující křemík má proto tendenci být těmito rovinami ohraničen. Roviny {111} jsou dále charakteristické mj. nejnižší růstovou rychlostí epitaxní vrstvy.

2.3. Klasifikace a přehled

Krystalové defekty jsou obvykle klasifikovány podle jejich velikosti a tvaru. Křemíkové krystaly a desky mohou obsahovat:

- (a) bodové defekty – vlastní intersticiální atomy, vakance, intersticiální příměsi jako kyslík, substituční příměsi jako dopanty či uhlík,
- (b) čárové defekty – hranové a šroubové dislokace, dislokační smyčky,
- (c) plošné defekty – vrstevné chyby,
- (d) objemové defekty – shluky bodových defektů.

Některé z těchto defektů jsou schematicky znázorněny v Obr. 1.



Obr. 1. Zjednodušené zobrazení krystalových defektů v křemíku. (a) Vakance, (b) vlastní intersticiální atom, (c) hranová dislokace, (d) atom intersticiální příměsi, (e) atom substituční příměsi o větším atomárním poloměru než křemík, (f) atom substituční příměsi o menším atomárním poloměru než křemík, (g) extrinsická vrstevná chyba.

2.4. Intrinsické bodové defekty

Vakance a vlastní intersticiály (Pichler, 2004) jsou bodové defekty, které jsou materiálu vlastní. Jejich přítomnost v mřížce vyplývá z termodynamických podmínek. Intrinsické bodové defekty se do krystalu zabudovávají na fázovém rozraní krystal-tavenina v rovnovážné koncentraci. Intrinsické bodové defekty mohou v křemíku dále vznikat a zanikat Shottkyho a Frenkelovým mechanismem, rekombinací, interakcí s objemovými defekty či injekcí z povrchu během tepelného zpracování desky.

Křemíkový atom vyňatý ze své mřížové polohy po sobě zanechá čtyři přerušené kovalentní vazby, které se mohou přeskupit různými způsoby. Pokud se porušené vazby přeskupí do molekulových orbitalů, vzniká neutrální vakance. Tyto orbitály mohou být poměrně jednoduše porušeny. Interakce s nositeli náboje pak může vést k jednoduše nebo dvojité, kladně či záporně nabitě vakanci.

Křemíkový intersticiál je považován za víceméně volný atom obsazující tetrahedrální nebo hexagonální mimomřížovou polohu. Přesné atomární uspořádání vakancí a vlastních intersticiálů je stále poněkud nejisté, nicméně jejich efektivní termodynamické vlastnosti jako je rovnovážná koncentrace či difúzní koeficient jsou experimentálně určeny a hojně používány.

2.5. Extrinsické bodové defekty

Atomy dopantu jsou primárními extrinsickými bodovými defekty v křemíku. Běžné dopanty – bór, fosfor, arsen, antimon – jsou záměrně vpravovány do křemíkové taveniny před samotným růstem krystalu. Dopanty obsazují mřížové pozice křemíkové mřížky, typicky v koncentracích řádu $10^{15} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Vliv dopantu na vlastnosti křemíku (kromě základního vlivu na vodivost) je dán odlišným atomovým poloměrem, interakcí s bodovými defekty a tvorbou klastrů (Pichler, 2004).

Velmi nežádoucími defekty v křemíku jsou *atomy kovů*, zejména ze středu periodické tabulky (tzv. přechodové kovy) (Graff, 2000). Kovy vytvářejí energiové hladiny hluboko v zakázaném pásu, které působí jako generačně-rekombinační centra a představují tak vážnou hrozbu pro funkci elektronických součástek a výtěžnost procesu jejich výroby. Při vysokých teplotách jsou atomy kovů obvykle rozptýleny v mřížce a obsazují jak intersticiální tak substituční polohy. Při poklesu teploty pak kovy mohou vytvářet komplexy s atomy dopantu případně precipitovat do objemových defektů. Stav kovů v mřížce je dán jejich rozpustností v křemíku a konkrétním průběhem teploty. Úroveň kontaminace v polovodičovém křemíku se pohybuje typicky pod 10^{12} cm^{-3} . Strmý pokles rozpustnosti s klesající teplotou v kombinaci s poměrně vysokým difúzním koeficientem při nízkých teplotách

umožňuje použití getračních technik relaxačního typu pro eliminaci kovové kontaminace křemíkových desek z aktivních oblastí desky.

Nevyhnutelnou nečistotou v CZ křemíku je *uhlík* (O'Mara, 1990), jehož zdrojem jsou grafitové díly topné zóny tažičky. Typická koncentrace uhlíku v polovodičovém křemíku se pohybuje pod ~ 0.1 ppma ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Uhlík obsazuje převážně substituční polohy krystalové mřížky. Díky čtyřem valenčním elektronům je elektricky neaktivní. Substituční uhlík může vytvářet komplexy s atomy kyslíku. Interakcí s křemíkovými intersticiály se atomy uhlíku mohou vysunout do intersticiální polohy (Pichler, 2004). Uhlík v intersticiálních polohách se pak může vázat s intrinsickými bodovými defekty, substitučním uhlíkem či dopanty, díky čemuž se stává elektricky aktivním. Uhlík podporuje precipitaci kyslíku, ale díky velmi malé koncentraci v křemíku na současné úrovni technologie nehraje tento vliv znatelnou roli.

Nejvýznamnější příměsí v křemíku po prvcích dopantů je *kyslík* (O'Mara, 1990; Shimura, 1994). Kyslík se do krystalu zabudovává z taveniny na fázovém rozhraní. Křemenný kelímek, v němž je zachycena křemíková tavenina, se do ní pomalu rozpouští během celého procesu růstu krystalu. Kyslík je transportován proudící taveninou a difúzí. Většina kyslíku se odpaří z volné hladiny taveniny v podobě SiO a jen asi 1% je zabudováno do krystalu. Rozpustnost kyslíku v křemíku je monotónně rostoucí funkcí teploty, její hodnota při teplotě tání křemíku je asi $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Koncentrace kyslíku v CZ křemíku je typicky v řádu 10^{17} cm^{-3} . Kyslíkové atomy obsazují intersticiální polohy křemíkové mřížky, přičemž jsou kovalentně vázány ke dvěma sousedním atomům křemíku. Atomy intersticiálního kyslíku mohou tvořit elektricky aktivní řetězce, které jsou známy pod pojmem termodonory (z angl. thermal donors). Kyslík se váže také s intrinsickými bodovými defekty (Pichler, 2004), což hraje roli při vzniku objemových defektů a zvyšuje difúzní schopnost kyslíku.

2.6. Čárové defekty

Růst současných monokrystalů CZ křemíku probíhá v bezdislokačním módu, tzn. že neobsahuje žádné makroskopické hranové ani šroubové dislokace. Dislokace v křemíku vznikají zejména v důsledku napětí generovaného během vysokoteplotních operací v průběhu výroby křemíkové desky a elektronických součástek na ní. Při překročení meze kluzu vznikají hranové a šroubové dislokace, které jsou pozorovány především v okolí kyslíkových precipitátů, shluků křemíkových intersticiálů, a skluzů.

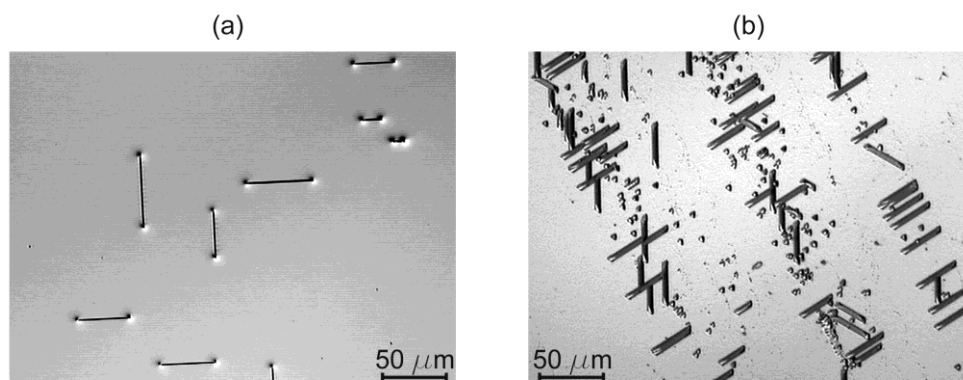
2.7. Plošné defekty

Obecně jsou rozlišovány dva typy *vrstevných chyb* – intrinsická a extrinsická. Intrinsická vrstevná chyba je představována několika chybějícími atomovými rovinami, zatímco extrinsickou vrstevnou chybu tvoří atomové roviny vložené do krystalické mřížky navíc. V křemíku se vyskytují jen vrstevné chyby extrinsické (O'Mara, 1990), které jsou tvořeny disky dvojrovin vloženými do systému AaBbCc rovin $\{111\}$. Protože vrstvy vrstevných chyb jsou vždy tvořeny dvojrovinami, můžeme opustit dvojité indexování rovin $\{111\}$ a popsat jejich uspořádání sekvencí ...ABCABC... Toto uspořádání je v oblasti vrstevné chyby narušeno a může sledovat např. schéma ...ABCACABC.... Vrstevné chyby jsou považovány za nízkoenergievé poruchy, neboť nepředstavují žádné změny v kovalentních vazbách čtyř nejbližších atomů křemíku (Hirth & Lothe, 1967). Vysokoenergievé defekty jsou naopak charakteristické porušením kovalentních vazeb křemíku, typickým představitelem jsou dislokace. Vrstevné chyby v křemíku jsou ohraničeny částečnou dislokací Frankova typu. Schematické znázornění vrstevné chyby je na . Jiné typy plošných defektů, jako jsou hranice zrn nebo roviny dvojčatění se v úspěšně vypěstovaných monokrystalech křemíku nevyskytují.

Vrstevné chyby vznikají kondenzací křemíkových intersticiálů (Ravi & Varker, 1974) na vhodných nukleačních centrech, jako jsou kyslíkové precipitáty, precipitáty kovů nebo mechanicky poškozené oblasti. Podle místa nukleace jsou rozlišovány povrchové a objemové vrstevné chyby. Vrstevné chyby lze zviditelnit selektivním leptáním a poté je lze pozorovat např. optickým

mikroskopem. Krystalografický původ vrstevných chyb se projevuje v jejich rozložení na deskách různé krystalografické orientace ().

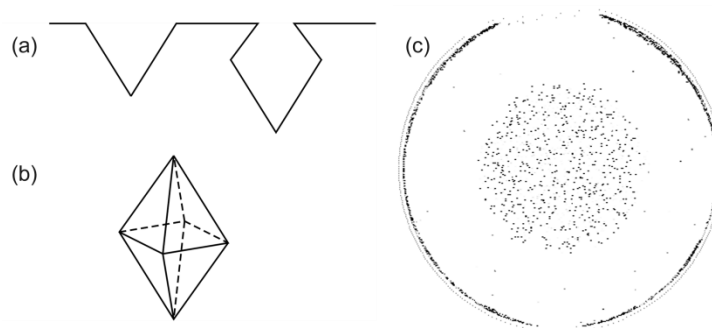
Objemové vrstevné chyby mohou vznikat v oblastech silné precipitace kyslíku (O'Mara, 1990), která je doprovázena emisí křemíkových intersticiálů do okolní mřížky. Růst povrchových vrstevných chyb může být také podpořen zvýšenou populací křemíkových intersticiálů, které lze dosáhnout např. oxidací povrchu desky. Vrstevné chyby pozorované na povrchu leštěné desky po oxidaci se nazývají OISF (z ang. Oxidation Induced Stacking Faults – oxidací indukované vrstevné chyby).



Obr. 2. (a) Objemové vrstevné chyby na povrchu desky orientace (100). Různá délka vrstevných chyb je způsobena různou hloubkou nukleace pod povrchem. (b) Povrchové vrstevné chyby na povrchu desky orientace (111). Shodná délka vrstevných chyb potvrzuje nukleaci na povrchu vzorku.

2.8. Objemové defekty

Defekty vakantního typu. Přesycené vakance přítomné v křemíku při vysokých teplotách se mohou shlukovat za vzniku defektů charakteru dutinky, tzv. voids (angl. dutina) (Itsumi, 2002). Voids (Obr. 3b) zaujímají tvar osmistěnu ohraničeného rovinami $\{111\}$. Oktahedráltní tvar může být nekompletní, ořezaný rovinami $\{100\}$. Za vhodných podmínek mohou vznikat i dvojité či trojitě void defekty. Vnitřní povrch voids je pokryt tenkou vrstvičkou oxidu křemíku o tloušťce typicky 2 - 4 nm. Charakteristický rozměr voids okolo 100 nm a typická hustota v řádu 10^6 cm^{-3} .



Obr. 3. Schematické znázornění defektů (a) COPs a (b) voids. (c) Rozložení COPs pozorované detektorem částic po speciálním leptání ve směsi SC1 na povrchu leštěné desky s vakantním jádrem a intersticiálním okrajem.

Defekt void, který je prořat povrchem leštěné desky na něm vytváří důlek označovaný jako defekt COP (z angl. Crystal Originated Particle – částice pocházející z krystalu) (Ryuta et al., 1990). Příbuzenský vztah defektů COPs a voids je znázorněn na Obr. 3a-b. Malé rozměry COP

defektů obvykle neumožňují přímé pozorování v průmyslu běžně dostupnými metodami. Pro analýzu je nutno využít např. mikroskopii atomárních sil AFM. Bylo zjištěno, že opakované mytí desek ve směsi SC1 (z angl. Standard Clean 1, směs $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HN}_4\text{OH}$ v poměru 5:1:1) způsobí mírné rozleptání defektů COP a zvětší jejich velikost nad dolní detekční limit běžných detektorů částic. COPs na povrchu desek mohou být zviditelněny také leptáním v leptadle Secco, po kterém se na povrchu projevují jako klínovité útvary označované jako FPD (z angl. Flow Pattern Defects) (Yamagishi et al., 1992). Voids detekované metodou IRST (Infrared Light Scattering Tomography) jsou označovány jako LSTD (z angl. Light Scattering Tomography Defects) (Vanhellemont et al., 1997). Protože se jedná o defekty vakantního typu, vyskytují se COPs pouze v křemíku vakantního typu (Obr. 3c, kap. 3.1).

Defekty intersticiálního typu. Přesycené křemíkové intersticiály se mohou shlukovat za vzniku tzv. A- a B-defektů (nazývaných pro své charakteristické spirálovité rozložení na desce swirls). B-defekty jsou považovány za koherentní kulovité klastry, A-defekty jsou dislokační smyčky vznikající zřejmě kolapsem B-defektů (Föll & Kolbesen, 1975). Velké dislokační smyčky se v křemíku vyskytují ve velikostech od mikrometrů až po několik desítek mikrometrů a v hustotách řádu 10^8 cm^{-3} .

Kyslíkové (oxidové) precipitáty. Díky strmému poklesu rozpustnosti kyslíku v křemíku s teplotou a poměrně vysoké koncentraci kyslíku v krystalech CZ křemíku se kyslík v křemíku nachází při většině procesních teplot v přesyceném stavu. Důsledkem je precipitace intersticiálních atomů kyslíku do oxidových částic, tzv. kyslíkových (oxidových) precipitátů (Shimura, 1994). Tyto precipitáty jsou tvořeny většinou amorfním SiO_x , kde x se pohybuje od 1 do 2. Kyslíkové precipitáty se vyskytují v mnoha tvarech, které závisí na podmínkách jejich vzniku, zejména teplotě a stupni přesycení. Tyto podmínky v podstatě určují energetické poměry a míru napětí spojené se vznikem precipitátů (Borghesi et al., 1995). Byly pozorovány precipitáty tyčovité, plošné, polyhedrální až kulovité. Růst kyslíkových precipitátů je obvykle spojen se vznikem větších defektů, jako jsou vrstevné chyby či dislokační smyčky.

Mírná precipitace kyslíku zvyšuje mechanickou pevnost křemíkové desky, zatímco přílišná precipitace může mechanické vlastnosti degradovat. Kyslíkové precipitáty v aktivní oblasti elektronické součástky obvykle negativně ovlivňují její funkci. Na druhou stranu precipitace kyslíku mimo aktivní oblast se využívá k jímání kovů, tzv. intrinsické getraci (Rozgonyi, 1976). Při tomto ději dochází k difúzi atomů kovů do oblasti silné precipitace, čímž se snižuje jejich obsah i v aktivní oblasti desky. Kovy vygetrované mimo elektronickou součástku pak pro ni nepředstavují takovou hrozbu. S precipitací kyslíku jsou spojeny jak pozitivní, tak negativní dopady – jde proto o děj, který je třeba mít během procesů výroby elektronických součástek pod kontrolou. Precipitace kyslíku je silně ovlivňována koncentrací kyslíku v křemíku, podmínkami tepelného zpracování desky a interakcemi s bodovými defekty. I proto byla v posledních desetiletích věnována vzniku defektů v křemíku značná pozornost.

3. Vznik krystalových defektů v monokrystalech CZ křemíku

Abychom mohli kontrolovat vznik krystalových defektů v křemíkových deskách, je potřeba porozumět mechanismům jejich vzniku od samotného růstu krystalu. Základy vzniku krystalových defektů v křemíku popisuje Voronkovova teorie (Voronkov, 1982), která bude stručně představena v následujících kapitolách.

3.1. Bodové defekty jako stavební kameny krystalových defektů

Voronkovova teorie popisuje vznik krystalových defektů probíhající v několika fázích:

- zabudování intrinsických bodových defektů a kyslíku do krystalu,
- transport, difúze a rekombinace bodových defektů,
- nukleace a růst klastrů.

Má se za to, že vakance i vlastní intersticiály se do krystalu zabudovávají na fázovém rozhraní krystal-tavenina. Vysoké difúzní koeficienty při teplotách blízkých teplotě tání a blízkost povrchu

krystalu, kde intrinsické bodové defekty vznikají a zanikají, jim umožňují existovat v jejich rovnovážné koncentraci.

Dále se předpokládá, že rekombinační rychlost vakancí a vlastních intersticiálů je dostatečně vysoká, díky čemuž je součin $C_I C_V$ udržován blízko své rovnovážné hodnoty $C_I^{eq} C_V^{eq}$. Protože rovnovážná koncentrace intrinsických bodových defektů rychle klesá s klesající teplotou, součin $C_I^{eq} C_V^{eq}$ rychle padá pod počáteční koncentraci jednoho ze zúčastněných bodových defektů. Tento defekt v podstatě mizí a v krystalu zůstává jen druhý typ defektu. Bodové defekty, které přežívají v krystalu i po rekombinaci jsou zjevně určeny koncentrací vakancí a vlastních intersticiálů před rekombinací. Tyto koncentrace jsou určovány toky jednotlivých defektů do oblasti rekombinace.

Vakance a vlastní intersticiály difundují Fickovou difúzí a termodifúzí a současně jsou unášeny rostoucím krystalem (drift). Voronkov předpokládá, že rovnovážná koncentrace vlastních intersticiálů, $C_I^{eq}(T_m)$, a vakancí $C_V^{eq}(T_m)$, při teplotě tání T_m jsou blízké, avšak $C_V^{eq}(T_m)$ je nepatrně vyšší než $C_I^{eq}(T_m)$. Driftový tok vakancí je proto vyšší než driftový tok intersticiálů. Drift (konvekce) je tedy zodpovědný za přísun vakancí do krystalu, přičemž tok vakancí je úměrný rychlosti růstu krystalu v . Difúzní tok bodových defektů je úměrný koncentračnímu gradientu, který vzniká v důsledku rekombinace mimo fázové rozhraní. Tento gradient je dán především profilem teploty v blízkosti fázového rozhraní. Difúzní tok je proto úměrný axiálnímu teplotnímu gradientu G . Předpokládá se, že difúzní koeficient vlastních intersticiálů je nepatrně vyšší než koeficient vakancí. Difúze je proto zodpovědná za přísun vlastních intersticiálů do krystalu, přičemž jejich tok je úměrný velikosti teplotního gradientu na fázovém rozhraní G .

Koncentrace bodových defektů nad fázovým rozhraním je určena soupeřením driftového toku nesoucího především vakance a difúzního toku dodávajícího zejména intersticiály. Protože tyto toky jsou úměrné rychlosti růstu krystalu v a teplotnímu gradientu G , poměr v/G tak určuje typ a koncentraci defektu, který v krystalu dominuje před fází rekombinace, a tedy i po ní. Rekombinace vakancí a vlastních intersticiálů probíhá neefektivněji kolem 1300°C. Typický teplotní profil v moderních krystalech CZ křemíku vede na rekombinační délku typicky 2-3 cm od fázového rozhraní. Poměr v/G v podstatě určuje, zda křemíkový krystal několik centimetrů nad taveninou (neboli při teplotě kolem 1300°C) obsahuje vakance či vlastní intersticiály.

V hodnotách parametru v/G můžeme najít hodnotu, při které jsou driftový a difúzní tok víceméně vyrovnány. To znamená, že před rekombinací krystal obsahuje stejné množství vakancí a vlastních intersticiálů a rekombinace tak vede na bezdefektní křemík. Tato kritická hodnota parametru v/G , označována také jako ξ_t , je dána vlastnostmi bodových defektů poblíž teploty tání křemíku T_m . Kritická hodnota ξ_t odděluje dva případy: (a) Pokud proces růstu krystalu vede na $v/G < \xi_t$, rekombinace zanechává krystal obsahující jen vlastní intersticiály, zatímco (b) jestliže $v/G > \xi_t$, krystal po rekombinaci obsahuje vakance. Hovoříme potom o křemíku (krystalu) intersticiálního typu a vakantního typu.

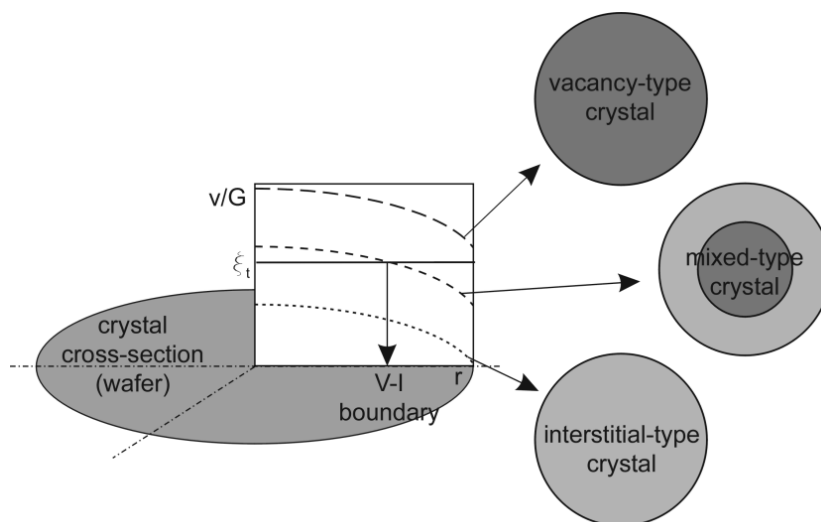
Bodové defekty, které přežijí rekombinaci, se s dalším poklesem teploty spojeným s růstem krystalu stávají přesycenými, začínají se shlukovat (precipitovat) a dochází ke vzniku objemových defektů – defektů vakantního typu ve vakantních oblastech krystalu a defektů intersticiálního typu v intersticiálních oblastech krystalu. Také další děje mohou ve vakantní a intersticiální oblasti probíhat značně odlišně, příkladem je precipitace kyslíku. Křemíková mřížka obsahující vakance může snadno absorbovat křemíkové intersticiály emitované během růstu kyslíkových precipitátů, zatímco emise vlastních intersticiálů v mřížce již na intersticiály bohaté je energeticky nevýhodná. Precipitace kyslíku je tedy obecně silnější v křemíku vakantního typu, zatímco v křemíku intersticiálního typu je potlačována. Uvážíme-li vliv krystalových defektů na vlastnosti křemíku a elektronických součástek (viz závěr kapitoly 2.8), je zřejmé, že proces růstu krystalu, který určuje hodnoty v/G , hraje zcela zásadní roli z hlediska vzniku defektů v křemíku.

3.2. Prostorové rozložení defektů

Principiálně je rozložení defektů v křemíkových krystalech určeno relací parametru v/G k jeho kritické hodnotě ξ_t . Rychlost růstu krystalu v daném okamžiku (odpovídajícím určité délce vyrosteného krystalu) může být z makroskopického hlediska považována po celém fázovém rozhraní za konstantní. Naopak teplotní gradient G je silně radiálně závislý. Vlivem ochlazování povrchu

krystalu vyzařováním a ochlazováním povrchu krystalu prouděním plynu je teplotní gradient u okraje krystalu typicky vyšší než ve středu. Parametr v/G proto typicky klesá od středu krystalu k okraji, jak je znázorněno na Obr. 4. Vztah hodnoty ξ_t vůči křivce v/G určuje, zda vznikající krystal bude vakantního, smíšeného či intersticiálního typu, jak je ilustrováno na Obr. 4. Hranice mezi oblastí vakantního a intersticiálního typu je nazývána vakantně-intersticiální rozhraní (V-I rozhraní). Jelikož se procesní podmínky během růstu krystalu mění, mění se i tvar a poloha křivky v/G .

Jak bylo zmíněno výše, vznik objemových defektů je silně závislý na typu křemíku. Charakter křemíku z hlediska bodových defektů (tedy rozložení vakantních a intersticiálních oblastí) principiálně ovlivňuje vznik objemových defektů v křemíkových deskách. Dnešní krystaly FZ křemíku jsou typicky plně vakantní díky vysokým růstovým rychlostem (2-3krát vyšší než u CZ křemíku). CZ krystaly se vyskytují ve všech třech variantách znázorněných na . První krystaly CZ křemíku byly typicky intersticiálního typu díky relativně vysokým hodnotám G v krystalech malých průměrů. Dnešní 6" a 8" krystaly produkované relativně vysokými rychlostmi tažení jsou obvykle vakantního typu, 12" krystaly mohou být smíšeného typu a ještě větší průměry krystalu vedou na plně intersticiální krystaly díky nutnosti snižovat rychlost tažení krystalů extrémních průměrů (von Ammon et al., 1999). Typ materiálu může být silně ovlivněn typem a koncentrací dopantu, které různou měrou posunují vznik defektů směrem k vakantní či intersticiální oblasti (Borionetti et al., 2002).



Obr. 4. Levá část: Typická radiální závislost parametru v/G a schematické znázornění tří možných relací křivky $v/G(r)$ vůči kritické hodnotě ξ_t . Pravá část: Typy krystalu (desky) určeny poměry znázorněnými v levé části obrázku. Znázornění průřezy krystalem odpovídají deskám uřezaným z krystalu.

3.3. Precipitace kyslíku

Precipitací kyslíku rozumíme vznik a růst částic nové fáze (oxid křemíku) z přesyceného tuhého roztoku kyslíku v křemíku. Precipitaci lze rozdělit do dvou fází: (1) nukleace zárodků a (2) jejich růst. Vyčerpávajícím způsobem je teorie precipitace zpracována např. v (Shimura, 1994; Borghesi, 1995).

Nukleace je proces, při kterém vznikají malé klastry atomů, tzv. zárodky. Nukleace probíhá obvykle při nižších teplotách (500-800°C), díky čemuž je dosaženo potřebného přesycení roztoku, ale difúzní délka kyslíku je relativně malá. Proto vznikají jen malé klastry a celkový úbytek intersticiálního kyslíku v křemíkové matici je nepatrný. Fáze nukleace určuje zejména hustotu kyslíkových precipitátů.

Růst precipitátů (často nazýván jen precipitace) probíhá difúzí a zachycením atomů kyslíku na již existujících zárodcích. Děj probíhá typicky při vysokých teplotách (okolo 1000°C), kdy stupeň

přesycení je ve srovnání s nukleační fází nižší, ale difúze je efektivnější. Za těchto podmínek prakticky nevznikají nové zárodky, ale jen rostou ty stávající. Vznikající precipitáty jsou v podstatě oxidové částice, které mohou dosahovat velikosti až mikrometrů. Úbytek intersticiálního kyslíku během fáze precipitace může být značný.

Vliv žíhacího cyklu na množství vyprecipitovaného kyslíku může být značný, jak ukazuje. Přestože kratší žíhání při nižší teplotě (750°C/10h) redukuje koncentraci intersticiálního kyslíku je o asi 1%, vzniklé zárodky mají dostatečnou velikost pro další růst během precipitačního kroku na 1050°C. Tabulka také ukazuje, že i nízkoteplotní žíhání může vést na výrazný úbytek intersticiálního kyslíku za podmínky, že je žíhací doba extrémně dlouhá a koncentrace kyslíku dostatečně vysoká.

Podchycení nukleační fáze je obecně největší problém precipitace kyslíku. Zárodky precipitátů jsou příliš malé pro přímé pozorování dostupnými metodami. Pro ověřování teoretických modelů lze proto využít jen nepřímých metod. Další komplikací je nejistota v hodnotách termofyzikálních vlastností zúčastněných bodových defektů. Problematika precipitace kyslíku byla řešena mnoha autory.

Tab. 1. Vliv teploty a doby žíhání na množství kyslíku vyprecipitovaného v křemíkové desce slabě legované bórem o počátečním obsahu intersticiálního kyslíku $9,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Žíhací krok		Úbytek intersticiálního kyslíku [%]
750°C/10h	-	1.0 ± 0.5
750°C/40h	-	46 ± 3
750°C/10h	1050°C/20h	91.4 ± 0.5

za předpokladů homogenní i heterogenní nukleace (např. Borghesi, 1995, a citace v ní). Zásadní veličinou, která vystupuje ve všech variantách nukleační teorie, je tzv. kritický poloměr zárodku. Hodnota kritického poloměru určuje teplotní stabilitu precipitátu. Je-li velikost precipitátu (zárodku) větší, než je kritická velikost zárodku odpovídající aktuální teplotě systému, precipitát roste. V opačném případě má tendenci se rozpouštět a zaniká.

Problémy s analýzou nukleační fáze jsou obvykle překlenovány použitím dodatečného tepelného zpracování desek, při kterém precipitáty dorostou do detekovatelné velikosti. Průběh nukleační fáze se odhaduje na základě analýzy finálního stavu. Přestože počáteční fáze precipitace jsou stále poněkud nejasné, existují zavedené postupy pro optimalizaci precipitace kyslíku např. pro intrinsickou getraci. Klasické precipitační žíhání křemíku se skládá z nízkoteplotní nukleační fáze (~700°C) a vysokoteplotní fáze precipitace (~1000°C).

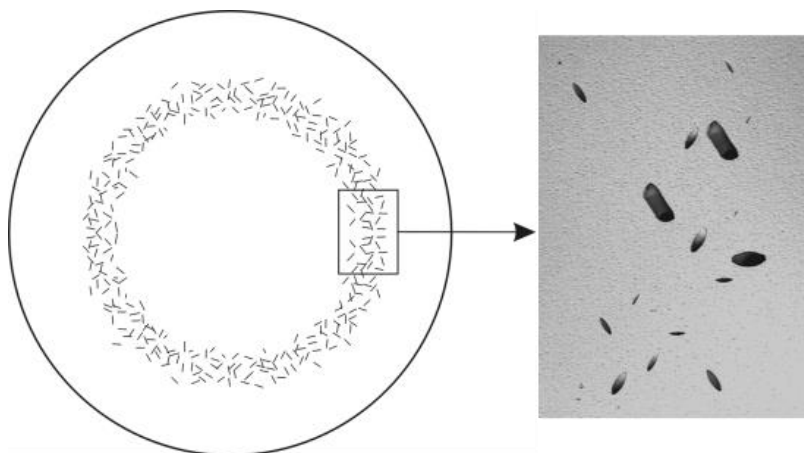
Růst kyslíkových precipitátů, na rozdíl od jejich nukleace, je experimentálně velmi podrobně popsán. Řada autorů ukázala, že precipitáty vzniklé během tepelného zpracování křemíkových desek rostou mechanismem řízeným difúzí podle obecně uznávané Hamovy teorie (Ham, 1958). Tento mechanismus vede na odmocninovou závislost velikosti precipitátů na době žíhání (při konstantní teplotě). Díky několika předpokladům však není Hamova teorie vždy použitelná. Zásadním problémem je předpoklad, že na počátku se v desce nenacházejí žádné zárodky. Nicméně je obecně známo, že již během růstu krystalu v něm mohou různou měrou vznikat zárodky oxidových precipitátů, jejichž růst je ovlivněn časovým průběhem teploty (tzv. teplotní historií) a interakcemi s intrinsickými bodovými defekty.

Současná studia mikrodefektů v křemíku proto obvykle zahrnují výzkum jejich vzniku od samotné krystalizace s přihlédnutím k interakcím s ostatními defekty.

3.4. OISF ring

Zajímavým projevem precipitace kyslíku během růstu krystalu je tzv. OISF ring. Jde o proužek (prstenec) vrstevných chyb pozorovaný na povrchu desek smíšeného typu po jeho oxidaci. Rychlá oxidace (tzv. mokrá) způsobuje silnou injekci vlastních intersticiálů pod oxidovaný povrch. Přesycené intersticiály mohou aglomerovat za vzniku vrstevných chyb.

Při růstu mikrodefektů v krystalu smíšeného typu může v blízkosti V-I rozhraní vzniknout proužek relativně velkých oxidových precipitátů (Voronkov, 2008), které jsou při teplotě oxidace nadkritické a nerozpouští se. Tyto precipitáty slouží jako nukleační centra růstu vrstevných chyb. Na povrchu desky je proto po oxidaci možné pozorovat prstenec vrstevných chyb (Hasebe et al., 1989). Tento jev (Obr. 5) je označován jako OISF ring (z angl. Oxidation Induced Stacking Fault Ring – prstenec vrstevných chyb indukovaných oxidací).



Obr. 5. Schematické znázornění OISF ring na povrchu leštěné křemíkové desky.

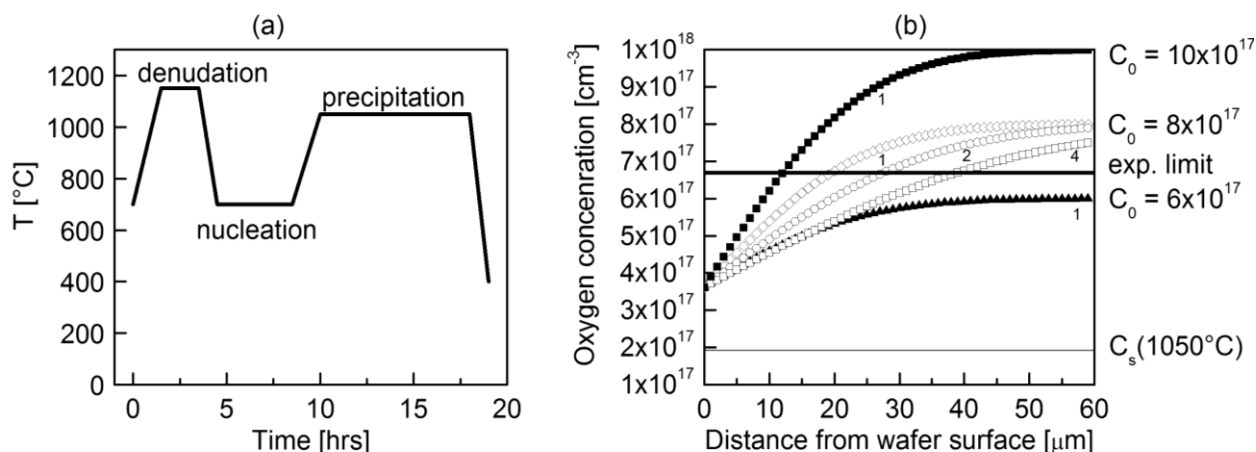
OISF ring lze snadno zviditelnit oleptáním oxidu křemíku narosteného během oxidace kyselinou fluorovodíkovou a následným selektivním leptáním povrchu desky. Vyleptané OISF jsou viditelné pod optickým mikroskopem a OISF ring lze pozorovat pouhým okem pod kolimovaným světlem. Protože OISF ring vzniká poblíž V-I rozhraní, je často používán pro detekci tohoto rozhraní na křemíkových deskách a studium rozložení defektů v monokrystalech CZ křemíku.

4. Řízení krystalových defektů v křemíku

Metody řízení mikrodefektů ve výrobě křemíkových monokrystalů a desek zahrnují optimalizaci procesu růstu krystalu a speciální tepelnou úpravu vyráběných desek. Primárním cílem je obvykle kontrola precipitace kyslíku a vzniku s ní souvisejících defektů. Požadavky na rozložení, objemovou hustotu a velikost oxidových precipitátů ve finálním křemíkovém substrátu jsou specifické pro různé skupiny elektronických součástek, nicméně základní požadavky jsou podobné. Je žádoucí, aby oblast, kde se bude vyrábět elektronická součástka, neobsahovala žádné mikrodefekty, neboť tyto by mohly nežádoucím způsobem ovlivnit, či zcela porušit funkci součástky. Tato bezdefektní oblast u povrchu desky je označována jako denudovaná zóna. Naopak v objemu desky je obvykle vyžadována přítomnost oxidových precipitátů, které zajišťují efektivní intrinsickou getraci.

4.1. Kontrola precipitace kyslíku a tvorba denudované zóny

Klasická procedura k dosažení denudované zóny a efektivní intrinsické getrace využívá třístupňového žíhání desky (Nasagawa et al., 1980) demonstrovaného na Obr. 6. Prvním krokem je denudace – žíhání při vysoké teplotě, při kterém se rozpouští oxidové precipitáty vzniklé během růstu krystalu a dochází k vydifundování atomů kyslíku z podpovrchové oblasti desky. Difúze kyslíku při teplotě nad 1100°C je dostatečně vysoká na to, aby vznikla ochuzená zóna hloubky několik desítek mikrometrů. Koncentrace kyslíku na povrchu desky je dána jeho rozpustností při teplotě žíhání, zatímco koncentrace v objemu desky zůstává takřka nezměněna. Tvar přechodové křivky mezi těmito hodnotami je dán dobou žíhání, jak je demonstrováno v Obr. 6 pro počáteční koncentraci kyslíku $C_0 = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (New ASTM).



Obr. 6. (a) Příklad žíhání pro vytvoření denudované zóny a efektivní intrinsické getrace. (b) Koncentrace intersticiálního kyslíku v desce o počáteční koncentraci C_0 denudované při 1150 $^{\circ}\text{C}$. Doba denudace v hodinách je poznačena u křivek. Tenkou horizontální čarou v panelu (b) je znázorněna rovnovážná koncentrace kyslíku při teplotě (1050 $^{\circ}\text{C}$); silná čára znázorňuje experimentální limit precipitace. Difúzní profily kyslíku v panelu (b) jsou spočteny podle (Andrews, 1983).

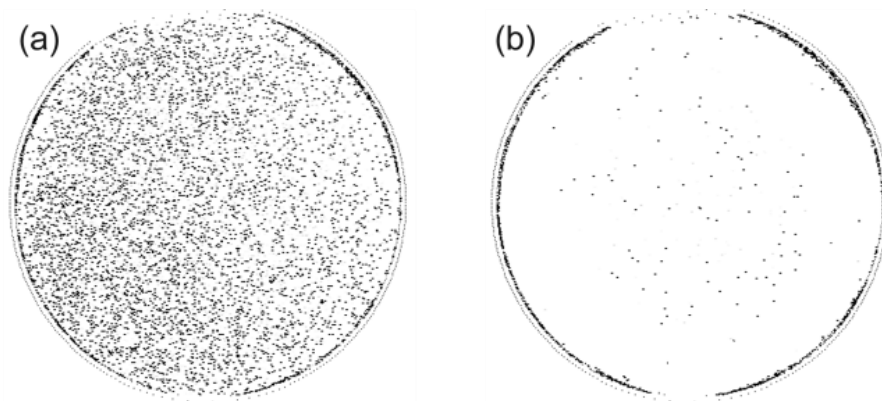
Druhým krokem je nukleace, při které vznikají nové zárodky oxidových precipitátů. Nukleace probíhá při teplotě kolem 700 $^{\circ}\text{C}$. Tyto zárodky pak rostou během třetího kroku, kterým je vysokoteplotní precipitační žíhání. Precipitáty vznikají a rostou jen v oblasti, kde koncentrace kyslíku dosahuje jakési minimální úrovně. V ochuzené denudované zóně proto žádné defekty nevznikají. Experimentálně stanovený limit precipitace kyslíku je cca 6,6 - 7 $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (viz Obr. 6b). Tato hodnota se může mírně lišit v závislosti na typu dopantu a jeho koncentraci.

Hlubkový profil vyprecipitovaného kyslíku lze vypočítat z profilu intersticiálního kyslíku (Borghesi et al., 1995). Jak ukazuje Obr. 6b, koncentrace kyslíku v denudované zóně může mírně převyšovat rovnovážnou koncentraci kyslíku, čímž vzniká hybná síla precipitace, tj. přesycení. Množství vyprecipitovaného kyslíku však více než na stupni přesycení závisí na hustotě zárodků, která je v oblasti nízkého kyslíku zanedbatelná (např. při poklesu koncentrace kyslíku o 2 $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ klesá nukleační rychlost cca desetkrát (Borghesi et al., 1995).

V důsledku trojstupňového žíhání tedy oblast u povrchu desky neobsahuje žádné oxidové precipitáty, zatímco v objemu desky dochází k silné precipitaci. Přejít mezi těmito oblastmi není ostrý a sleduje difúzní profil intersticiálního kyslíku (viz závislost precipitace na obsahu kyslíku v Obr. 8.)

4.2. Žíhání desek

Bylo zjištěno, že vysokoteplotní žíhání desek může pomoci kontrolovat mimo oxidové precipitáty i další typy mikrodefektů. Defekty COPs na povrchu leštěné desky mohou být ovlivněny žíháním ve vodíkové (Nadahara et al., 1997) či argonové atmosféře (Adachi et al., 1998). Jak ukazuje, optimalizované žíhání leštěné křemíkové desky může výrazně potlačit, či dokonce odstranit výskyt defektů COPs. Je však třeba mít na paměti precipitaci kyslíku, neboť vysokoteplotní žíhání může vést k rozpouštění oxidových precipitátů v objemu desky. Precipitace kyslíku tak může být potlačena i v následujících žíhacích krocích, což může vést ke ztrátě getračních schopností desky.

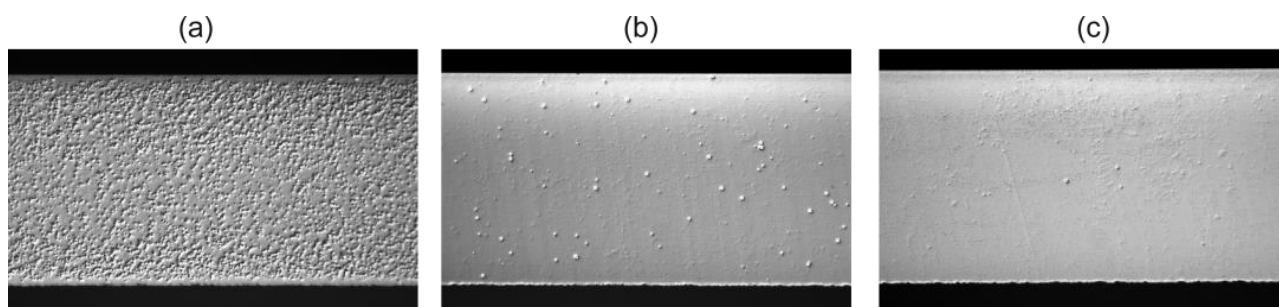


Obr. 7. Rozložení defektů COPs zachycené detektorem částic (spodní detekční limit velikosti defektu je $0.13 \mu\text{m}$) na desce vakantního typu (a) před a (b) po žihání ve vodíkové atmosféře ($1180^\circ\text{C}/2 \text{ hod}$).

4.3. Optimalizace koncentrace kyslíku v krystalu

Denudovaná zóna a intrinsická getrace jsou úzce spjaty s precipitací kyslíku, která je velmi silně závislá na koncentraci kyslíku v desce. Obr. 6 ukazuje závislost hloubky denudované zóny na koncentraci kyslíku v desce, Obr. 8 ukazuje tuto závislost pro hustotu a velikost oxidových precipitátů v objemu desky. Jelikož koncentrace kyslíku v křemíku je určována během růstu krystalu, je řízení obsahu kyslíku jedním ze základních problémů technologie růstu krystalů.

Jak bylo popsáno výše, kyslík se do krystalu zabudovává na fázovém rozhraní krystal-tavenina a jeho koncentrace v krystalu je segregačním koeficientem spojena s koncentrací v tavenině. Koncentrace kyslíku v tavenině pod fázovým rozhraním je dána vydatností zdroje (tedy rozpouštěním kelímku), efektivitou transportu (prouděním taveniny) a silou odvodu (vypařování z hladiny). Hlavními parametry procesu, které tyto jevy řídí, jsou konstrukce topné zóny, rychlost rotace křemenného kelímku a průtok a tlak plynu. Všechny tyto parametry jsou optimalizovány s cílem dosáhnout požadované koncentrace kyslíku s co nejnižším rozptylem. Typická koncentrace kyslíku v CZ krystalech se pohybuje mezi cca $11 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Speciální konstrukcí topné zóny využívající prvků k usměrnění toku plynů lze koncentraci kyslíku snížit pod úroveň $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

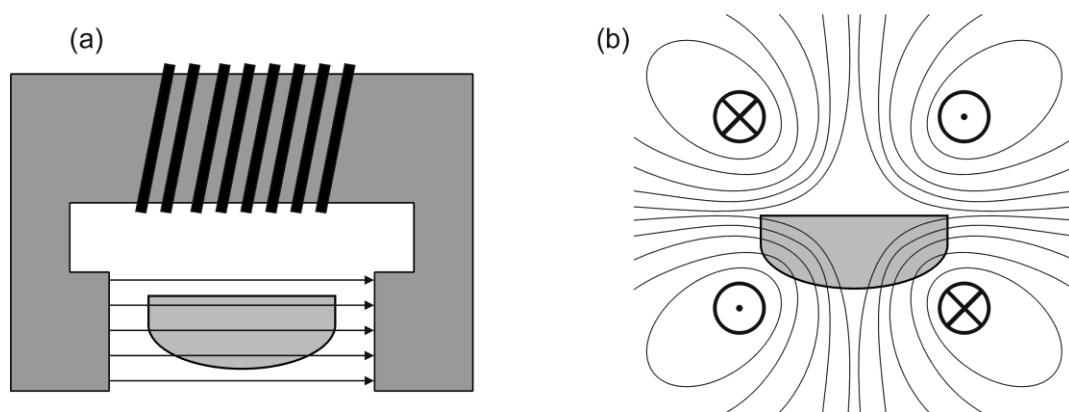


Obr. 6. Oxidové precipitáty zviditelněné selektivním leptáním po dvojstupňovém precipitačním žihání $750^\circ\text{C}/4 \text{ hod} + 1050^\circ\text{C}/16 \text{ hod}$ na průřezu křemíkových desek slabě legovaných fosforem, s obsahem intersticiálního kyslíku (a) $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (b) $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a (c) $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Některé aplikace vyžadují extrémně nízké koncentrace kyslíku nebo jeho velice uniformní rozložení (popřípadě obojí). Tyto požadavky jsou mimo možnosti standardního CZ procesu. Pro jejich dosažení se proto využívá proces růstu krystalu v magnetickém poli (tzv. MCZ proces, z angl. Magnetic Czochralski). Princip působení magnetického pole spočívá v působení Lorentzovy síly, která vzniká interakcí magnetického pole s vysoce vodivou proudící křemíkovou taveninou. Na základě intenzivního studia (např. Hurlé, 1993) se ustálilo využití dvou typů magnetického pole. Průmyslově je využíváno příčné magnetické pole (horizontální) a magnetické pole tvořené dvěma

opačně napájenými cívkami (angl. označováno jako cusp field). Tyto dvě pole jsou schematicky znázorněny na Obr. 9. Příčné pole se využívá při růstu krystalů velkých průměrů z velkých vsádek (stovky kg), zatímco pro růst krystalů menšího průměru se používá pole typu cusp. Dva nejvýznamnější aspekty růstu krystalu v magnetickém poli spočívají v tlumení fluktuací teploty v tavenině a vlivu na tvar proudového pole. Potlačení fluktuací teploty vede na omezení fluktuací růstové rychlosti krystalu a zvýšení stability růstu, změny v proudění taveniny lze využít k řízení obsahu příměsí v krystalu, obzvláště kyslíku. Magnetické pole (a) zpomaluje proudění taveniny podél stěny křemenného kelímku, čímž omezuje jeho rozpouštění do taveniny a snižuje tak koncentraci kyslíku v tavenině, (b) mění tvar proudového pole, čímž ovlivňuje transport kyslíku k fázovému rozhraní.

Aplikace magnetického pole zvyšuje počet stupňů volnosti procesu růstu krystalů, čímž rozšiřuje možnosti procesu. Na druhou stranu však jde o složitější proces s vyššími nároky na jeho kontrolu.

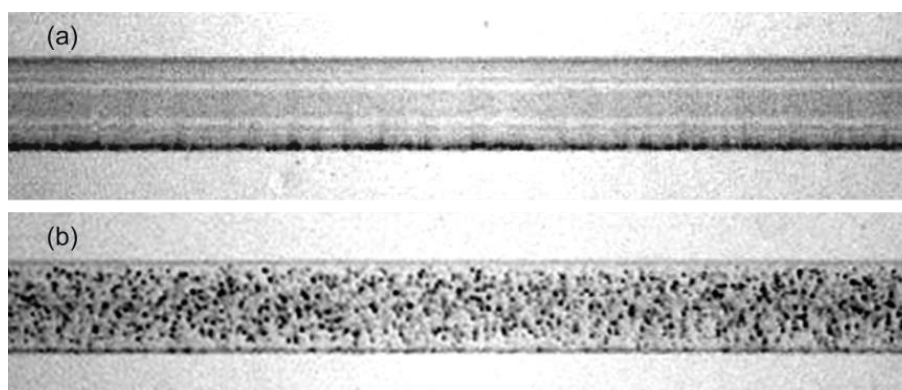


Obr. 9. Schematické znázornění (a) příčného magnetického pole a (b) magnetického pole tvořeného dvěma opačně napájenými cívkami.

4.4. Legování dusíkem

Velice nízká koncentrace kyslíku v křemíkových deskách umožňuje vytvoření velmi hluboké denudované zóny, avšak zároveň neumožňuje dostatečnou precipitaci kyslíku v objemu desky, čímž jsou omezeny její getrační schopnosti. Podobným neduhem trpí obecně i silně legovaný křemík typu n, během jehož růstu dochází ke zvýšenému odpařování kyslíku z taveniny ve formě oxidů dopantu. Pro aplikace vyžadující efektivní intrinsickou getraci lze tento problém řešit legováním krystalu dusíkem.

Dusík v křemíku podporuje vznik stabilních zárodků oxidových precipitátů a zvyšuje koncentraci vakancí dostupných pro jejich následný růst (von Ammon et al., 2001). Efektivní intrinsické getrace tak lze dosáhnout i při velice nízké koncentraci kyslíku nebo při vysokoteplotním žíhání v argonu či vodíku (Ikari et al.). Vliv dusíku na precipitaci kyslíku je demonstrován na Obr.10.



Obr. 10. RTG sekční topogramy křemíkových desek silně legovaných antimonem s nízkou koncentrací kyslíku. (a) Standardní deska. (b) Deska kodopovaná dusíkem na úrovni $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Panel (a) ukazuje bezdefektní desku s horizontálními Pendelösung proužky. Na zadní (spodní) straně desky je zřetelně zachyceno napětí spojeno s depozicí vrstvy polykrystalického křemíku. Panel (b) ukazuje množství oxidových precipitátů (tmavé body) a zbytkové poškození zadní strany desky. Tloušťka desky je 625 μm .

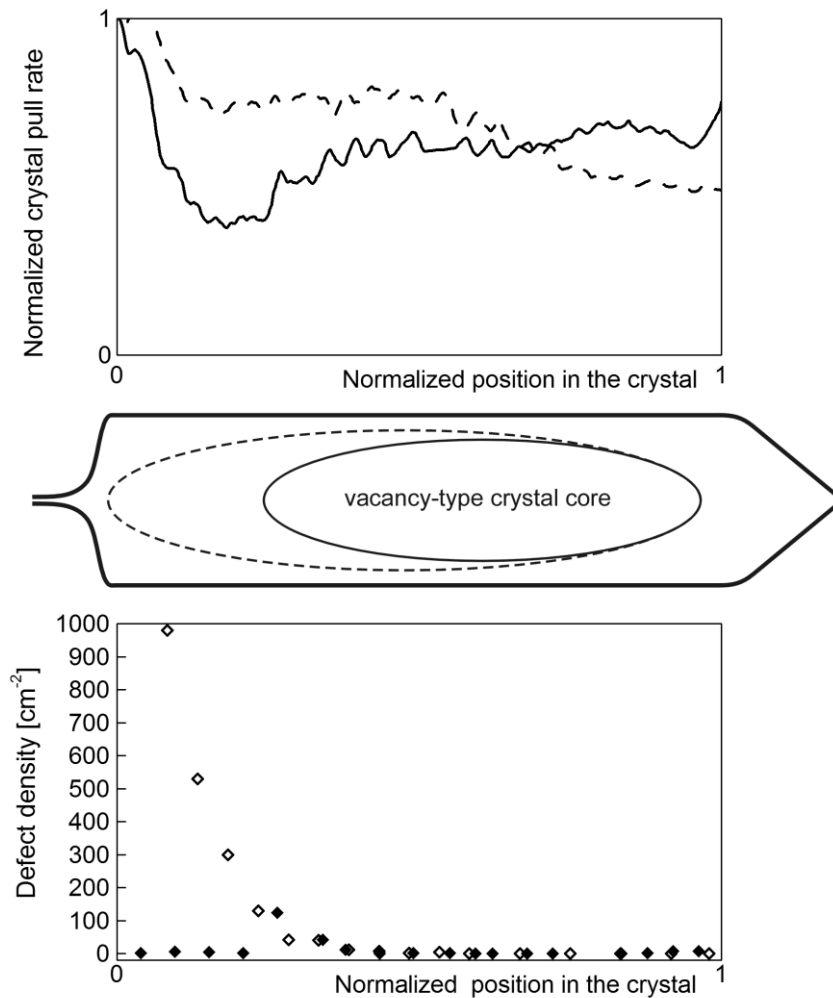
4.5. Denudovaná zóna kontrolovaná vakancemi

Elegantní řešení, jak obejít závislost parametrů denudované zóny na koncentraci kyslíku, bylo vyvinuto Falsterem a spol. (Falster et al., 1998). Koncept tzv. Magické denudované zóny (MDZ) využívá závislosti precipitace kyslíku na přítomnosti vakancí. Koncentrační profil vakancí v blízkosti povrchu desky je modifikován rychlým vysokoteplotním žháním (RTA, z ang. Rapid Thermal Annealing). Několikavteřinové žhání při teplotách kolem 1200°C vytvoří v desce populaci vakancí a intersticiálů o stejné koncentraci (vznikem Frenkelových párů). Díky difúzi k a z povrchu dosáhnou intrinsické bodové defekty během krátké doby (desítky vteřin) své rovnovážné koncentrace v celé desce. Během chlazení desky rovnovážná koncentrace bodových defektů klesá, čímž vzniká hnací síla další difúze a rekombinace. Difúze probíhá směrem k povrchu, kde je průběžně dosahováno rovnovážné koncentrace. Pokud je však rychlost chlazení dostatečně vysoká, difúze je efektivní pouze v podpovrchové oblasti desky. V objemu desky probíhá pouze rekombinace, která po sobě zanechává zbytkovou populaci vakancí o koncentraci $C_v^{\text{eq}}(T_a) - C_i^{\text{eq}}(T_a)$, kde T_a je teplota žhání, C^{eq} je rovnovážná koncentrace a indexy V a I označují vakance a intersticiály. Deska s MDZ ve výsledku obsahuje povrchovou oblast ochuzenou o vakance a relativně vysokou koncentraci vakancí v objemu desky.

Při vysokoteplotním žhání desky s MDZ dochází ke znané precipitaci kyslíku pouze v oblasti s dostatečně vysokou koncentrací vakancí. U povrchu desky proto vzniká denudovaná zóna bez oxidových precipitátů. MDZ může dosahovat i větší hloubky než klasická denudovaná zóna, největší výhodou tohoto řešení je však praktická nezávislost hloubky denudované zóny na koncentraci kyslíku. Přestože tvorba MDZ představuje dodatečný krok ve zpracování desky (zvyšující náklady a dobu výroby), jde o řešení odstraňující potřebu komplikované kontroly obsahu kyslíku v křemíkových krystalech.

4.6. Optimalizace v/G

Žhání desek pro kontrolu precipitace kyslíku nelze z různých důvodů aplikovat ve všech případech. Další možností, jak ovlivnit vznik mikrodefektů v desce, je ovlivnit rozložení bodových defektů v krystalu. Jak bylo popsáno výše, v závislosti na parametru v/G vznikají v krystalu vakantní a intersticiální oblast. Tyto oblasti se liší nejen přítomností bodových defektů, ale i precipitací kyslíku. Optimalizací rychlosti tažení krystalu v a/nebo teplotního gradientu na fázovém rozhraní G lze ovlivnit polohu V-I rozhraní a tak ovlivnit precipitaci kyslíku v deskách.



Obr. 11. Příklad kontroly defektů řízením v/G . Horní panel zobrazuje profily rychlosti tažení krystalu, prostřední panel zobrazuje rozložení bodových defektů v krystalu a dolní panel zobrazuje hustotu OISF defektů na povrchu desky pro neoptimalizovaný proces (čárkované čáry, prázdné symboly) a optimalizovaný proces (plné čáry, plné symboly).

Jako příklad uvádíme kontrolu precipitace kyslíku v křemíku silně legovaném bórem. Tento materiál vykazuje tendenci k přílišné precipitaci kyslíku, která může mít za následek poruchy funkce elektronických součástek vyráběných na těchto substrátech. Analýzami rozložení mikrodefektů jsme zjistili, že oblast přílišné precipitace kyslíku je opravdu omezena na vakantní jádro krystalu (Válek et al., 2007, 2008). Optimalizací obsahu kyslíku nebylo možné dosáhnout potřebného omezení precipitace kyslíku, proto jsme přistoupili k optimalizaci rozložení mikrodefektů. Jak ukazuje Obr. 11, snížením rychlosti tažení krystalu jsme v problematické části krystalu snížili hodnotu v/G pod kritickou hodnotu ξ_c , čímž jsme eliminovali vakantní jádro a potlačili vznik defektů spojených s precipitací kyslíku.

5. Shrnutí

Během růstu monokrystalů a výroby desek vznikají v křemíku krystalové defekty, tzv. mikrodefekty. Tyto mohou v závislosti na jejich povaze, hustotě a velikosti různou měrou ovlivňovat vlastnosti křemíkových desek a elektronických součástek na nich vyráběných. Tato kapitola poskytuje stručný přehled krystalových defektů v křemíku a představuje základní principy jejich vzniku. Znalost těchto mechanismů je klíčovým předpokladem k proniknutí do metod řízení mikrodefektů.

Mikrodefekty mohou být kontrolovány od samotného počátku jejich vzniku optimalizací růstu monokrystalů křemíku. Byly představeny vybrané metody řízení obsahu kyslíku v krystalech. Optimalizace koncentrace kyslíku v krystalu zůstává základním mechanismem kontroly precipitace kyslíku v deskách. Vznik mikrodefektů lze ovlivnit optimalizací procesu růstu krystalu s ohledem na parametr v/G . Optimalizací rychlosti tažení krystalu v či změnami konstrukce topné zóny, která určuje teplotní gradient na fázovém rozhraní G , lze modifikovat rozložení vakantních a intersticiálních oblastí v krystalu a s tím spojenou precipitaci kyslíku. V některých případech může být výhodné podpořit precipitaci kyslíku legováním krystalu dalšími prvky, např. dusíkem či uhlíkem. Vlastnosti materiálu vyrobeného aplikací výše zmíněných metod však nemusí být konstantní v celém krystalu, nebo nemusí dosahovat požadovaných hodnot. Proto je někdy nutné aplikovat speciální postupy přímo na křemíkové desky.

Dalším důvodem pro úpravu vlastností samotných křemíkových desek mohou být požadavky na modifikaci vlastností povrchu desek. Například precipitace kyslíku či výskyt defektů COP mohou být kontrolovány vysokoteplotním žíháním leštěných křemíkových desek v optimalizovaném prostředí. Tímto způsobem lze vyrobit desky s bezdefektní denudovanou zónou u povrchu a optimalizovanou hustotou a velikostí defektů v objemu desky poskytující efektivní intrinsickou getraci.

Ukázali jsme, že pro dosažení požadované kvality křemíkových desek mohou být využity různé metody řízení mikrodefektů jak při růstu krystalu, tak během výroby desek. Vlastnosti křemíkových desek je třeba optimalizovat pro potřeby jednotlivých typů elektronických součástek. V návaznosti na neustálý vývoj elektronického průmyslu tak kontrola mikrodefektů zůstává důležitou a neoddělitelnou součástí technologie výroby křemíku.

Tento text je odvozen z publikace "L. Válek and J. Šik, Defect Engineering During Czochralski Crystal Growth and Silicon Wafer Manufacturing, in Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation, N. Kolesnikov and E. Borisenko, Eds., pp. 43-70, InTech, ISBN 978-953-307-610-2, Rieka, Croatia (2012)".

6. Literatura

- Abe, T.; Harada, H. & Chikawa, J. (1983). Swirl Defects in Float-Zoned Silicon Crystals, *Physica B+C*, Vol. 116, No. 1-3, (February 1983), pp. 139-147, ISSN 0378-4363
- Adachi, N.; Hisatomi, T.; Sano, M.; & Tsuya, H. (1998). Reduction of Grown-in Defects By High Temperature Annealing, In: *Semiconductor Silicon 1998*, Huff, H.R.; Gösele, U.; Tsuya, H. (Eds.), pp. 698-706, The Electrochemical Society, ISBN 978-1-56677-193-1698, Penington, NJ, USA
- Andrews, J. (1983). Oxygen Out-Diffusion Model for Denuded Zone Formation in Czochralski-Grown Silicon with High Interstitial Oxygen Content, In: *Defects in Silicon*, Murray Bullis, W. & Kimerling, L. C. (Eds.), pp. 133-141, The Electrochemical Society, Pennington, NJ
- ASTM Standard F1188-02 (2003). Standard Test Method for Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption with Short Baseline, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
- ASTM standard F 1809-02 (2003), Standard Guide for Selection and Use of Etching Solutions to Delineate Structural Defects in Silicon, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA

- Borghesi, A.; Pivac, B.; Sassella, A. & Stella, A. (1995). Oxygen Precipitation in Silicon, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77, No. 9, (May 1995), pp. 4169-4244. ISSN 0021-8979
- Borionetti, G.; Gambaro, D.; Porrini, M. & Voronkov, V.V. (2002). In: *Semiconductor Silicon 2002*, Huff, H. R.; Fabry, L. & Kishino S. (Eds.), pp. 505-516, The Electrochemical Society, ISBN 1-56677-374-1, Pennington, NJ, USA
- Bullis, W. M. (1990). Silicon Material Properties, In: *Handbook of Silicon Technology*, O'Mara, W.C.; Herring R.P.; & Hunt, L.P., (Eds.), 347-450, Noyes Publications, ISBN 0-8155-1237-6, Park Ridge, NJ, USA
- Brown, R. A.; Wang, Z. & Mori, T. (2001). Engineering Analysis of Microdefect Formation During Silicon Crystal Growth, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 225, No. 2-4, (May 2001), pp. 97-109, ISSN 0022-0248
- Czochralski, J. (1918). Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 92, (1918), pp. 219-221
- Dupret, F. & Van den Bogaert, N. (1994). Modelling Bridgman and Czochralski growth, In: *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 2B, Chapter 15, Hurle, D.T.J. (Ed.), 875-1010, North Holland / Elsevier, ISBN 0-444-81554-6, Amsterdam, Holand
- Falster, R.; Gambaro, D.; Olmo, M.; Cornara, M. & Korb, H. (1998). The Engineering of Silicon Wafer Material Properties Through Vacancy Concentration Profile Control and the Achievement of Ideal Oxygen Precipitation Behavior, *Material Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 510, pp. 27-36, ISSN 0272-9172
- Föll, H. & Kolbesen, B.O. (1975). Formation and Nature of Swirl Defects in Silicon. *APPLIED PHYSICS A: MATERIAL SCIENCE AND PROCESSING*, Vol. 8, No. 4, (December 1975), pp. 319- 331, ISSN 0947-8396
- Graff, K. (2000). *Metal Impurities in Silicon-device Fabrication* (Second, Revised Edition), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-64213-7, Berlin, Germany
- Ham, F. S. (1958). Theory of Diffusion-Limited Precipitation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 6, No. 4, (September 1958), pp. 335-351, ISSN 0022-3697
- Hasebe, M. Takeoka, Y. Shinoyama S. & Naito S. (1989), Formation Process of Stacking Faults with Ringlike Distribution in CZ-Si Wafers, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 28, No. 11, (January 1980), pp. L1999-L2002, ISSN 0021-4922
- Hirth, J. P. & Lothe, J. (1967). *Theory of dislocations*, McGraw-Hill, ISBN 0-521-86436-4, New York, US
- Hurle, D. T. J. (1993). *Crystal Pulling from the Melt*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New York, ISBN 3-540-56676-7, Berlin, Germany
- Ikari, A.; Nakai, K.; Tachikawa, Y.; Deai, H.; Hideki, Y.; Ohta, Y.; Masahashi, N.; Hayashi, S.; Hoshino, T. & Ohashi, W. (1999). Defect Control in Nitrogen Doped Czochralski Silicon Crystals, *Solid State Phenomena*, Vol. 69-70 (1999), pp. 161-166, ISSN 1662-9779
- Itsumi, M. (2002). Octahedral Void Defects in Czochralski Silicon, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 237-239, No. 3 (April 2002), pp. 1773-1778, ISSN 0022-0248
- Kalaev, V. V.; Lukanin, D.P.; Zabelin, V. A.; Makarov, Yu.N.; Virbulis, J.; Dornberger, E. & von Ammon, W. (2003), *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 5, No. 4-5, (August-October 2003), pp. 369-373, ISSN 1369-8001
- Keck, P. H. & Golay, M.J.E. (1953), Crystallization of Silicon from a Floating Liquid Zone, *Physical Review*, Vol. 89, (March 1953), pp. 1297
- Lang, A. R. (1978), Techniques and interpretation in X-ray topography. In: *Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science*, Amelinckx, S.; Gevers, R. & Van Landuyt, J. (Eds.), 2nd ed. rev. (1978), pp 623-714, North-Holland, ISBN 9780444851307, Amsterdam, Holand
- Nadahara, S.; Kubota, H. & Samata, S. (1997). Hydrogen Annealed Silicon Wafer, *Solid State Phenomena*, Vol. 57-58 (1997), pp. 19-26, ISSN 1662-9779
- Nagasawa, K.; Matsushita, Y. & Kishino, S. (1980). A New Intrinsic Gettering Technique Using Microdefects in Czochralski Silicon Crystal: A New Double Preannealing Technique, *Applied Physics Letters*, Vol. 37, No. 7, (October 1980), pp. 622-624, ISSN 0003-6951

- O'Mara, W. C. (1990). Oxygen, Carbon and Nitrogen in Silicon, In: *Handbook of Silicon Technology*, O'Mara, W. C.; Herring R. P.; & Hunt, L. P., (Eds.), pp. 451-549, Noyes Publications, ISBN 0-8155-1237-6, Park Ridge, NJ, USA
- Pichler, P. (2004). *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their diffusion in Silicon*, Springer-Verlag Wien New York, ISBN 3-211-20687-6, Wien, Austria
- Ravi, K. V. & Varker, C. J. (1974). Oxidation-Induced Stacking Faults in Silicon. I. Nucleation phenomenon, *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 1, (January 1974), pp. 263-271, ISSN 0021-8979
- Roksnoer, P. J. & van den Boom, M.M.B. (1981). Microdefects in a Non-Striated Distribution in Floating-Zone Silicon Crystals. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 53, No. 3, (June 1981), pp. 563- 573, ISSN 0022-0248.
- Rozgonyi, G. A.; Deysher, R. P. & Pearce, C. W. (1976). The Identification, Annihilation, and Suppression of Nucleation Sites Responsible for Silicon Epitaxial Stacking Faults, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 123, No. 12, (December 1976), pp. 1910-1915, ISSN 0013-4651.
- Ryuta, J.; Morita, E.; Tanaka, T. & Shimanuki, Y. (1990). Crystal-Originated Singularities on Si Wafer Surface after SC1 Cleaning, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 29, No. 10, (October 1990), pp. L1947-L1949, ISSN 0021-4922
- Schröder, D. K. (1989). Lifetime in Silicon, In: *Gettering and Defect Engineering in the Semiconductor Technology*, Kittler, M. (Ed.), pp. 383-394, Sci-Tech, ISBN 3-908044-04-9, Vaduz, FL
- Shimura, F. (1994). *Oxygen in Silicon*, Academic Press, ISBN 0-127-52142-9, London, UK
- Sumino, K.; Harada, H. & Yonenaga, I. (1980). The Origin of the Difference in the Mechanical Strengths of Czochralski-Grown Silicon and Float-Zone-Grown Silicon, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19, No. 1, (January 1980), pp. L49-L52, ISSN 0021-4922
- Teal, G. K. & Little, J. B. (1950). Growth of Germanium Single Crystals, *Physical Review*, Vol. 78, (1950), pp 647
- Válek, L.; Lysáček, D. & Šik, J. (2007). OISF Pattern and Grown-in Precipitates in Heavily Boron Doped Silicon, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 10 (August 2007), pp H904-H909, ISSN 0013-4651
- Válek, L.; Šik, J. & Lysáček, D. (2008). Enhanced Oxygen Precipitation during the Czochralski Crystal Growth, *Solid State Phenomena*, Vol. 131-133, (2008), pp. 167-174, ISSN 1662-9779
- Vanhellemont, J.; Senkader, S.; Kissinger, G.; Higgs, V.; Trauwaert, M.-A.; Graef, D.; Lambert, U. & Wagner, P. (1997). Measurement, Modelling and Simulation of Defects in As-grown Czochralski Silicon, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 180, No. 3-4 (October 1997), pp. 353-362, ISSN 0022-0248
- von Ammon, W.; Dornberger, E. & Hansson, P. O. (1999). Bulk properties of very large diameter silicon single crystals, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 198/199, No. 1, (March 1999), pp. 390-398, ISSN 0022-0248
- von Ammon, W.; Holzl, R.; Virbulis, J.; Dornberger, E.; Schmolke, R.; Graf, D. (2001). The Impact of Nitrogen on the Defect Aggregation in Silicon, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 226, No. 1, (June 2001), pp. 19-30, ISSN 0022-0248
- Voronkov, V. V. (1982). The Mechanism of Swirl Defects Formation in Silicon, *Journal of Crystal Growth*. Vol. 59, No. 3, (October 1982), pp. 625- 643, ISSN 0022-0248.
- Voronkov, V. V. (2008). Grown-in defects in silicon produced by agglomeration of vacancies and self-interstitials, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, No. 7-9, (April 2008), pp. 1307-1314, ISSN 0022-0248
- Yamagishi, H.; Fusegawa, I.; Fujimaki, N. & Katayama, M. (1992). Recognition of D Defects in Silicon Single Crystals by Preferential Etching and Effect on Gate Oxide Integrity, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 7, No. 1A, (January 1992), pp A135-A140, ISSN 0268-1242

Čištění a analýza povrchu křemíku

RNDr. Petr Pánek, Ph.D.

ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm

OBSAH

1 Vliv kontaminace na vlastnosti polovodičových prvků	66
1.1 Vliv částic na proces výroby polovodičových prvků	67
1.2 Vliv kovů na proces výroby polovodičových prvků	67
1.3 Vliv organických látek na proces výroby polovodičových prvků	70
1.4 Vliv drsnosti povrchu na proces výroby polovodičových prvků	71
2 Metody analýzy povrchů	72
2.1 Metody detekce částic	73
2.2 Metody analýzy povrchové kontaminace kovy	83
2.2.1 TXRF	83
2.2.2 VPD metody	87
2.2.3 WSA metody	87
2.2.4 SIMS	90
2.3 Metody analýzy organických látek a adsorbovaných molekul	91
2.3.1 TDS	92
2.3.2 TOF-SIMS	93
3 Mechanismus depozice částic na povrchy v kapalinách	95
3.1 Teorie depozice částic	95
3.2 Vliv parametrů procesu na depozici částic	99
3.2.1 Vliv tloušťky difuzní vrstvy	99
3.2.2 Vliv koncentrace částic v roztoku a doby ponoření	100
3.2.3 Velikost částic	100
3.2.4 Zeta potenciál	100
3.2.5 Iontová síla roztoku	103
4 Chemické metody čištění povrchu křemíku	104
4.1 Postup RCA	105
4.1.1 Lázeň SC-1	105
4.1.1.1 Depozice částic	108
4.1.1.2 Depozice kovů	112
4.1.1.3 Využití komplexotvorných látek v čisticích procesech	113
4.1.2 Lázeň SC-2	117
4.1.2.4 Rozklad peroxidu vodíku	118
4.1.2.5 Rozklad vodního roztoku čpavku	120
4.1.2.6 Stabilizace složení	120
4.1.3 Lázeň HF	122

1 Vliv kontaminace na vlastnosti polovodičových prvků

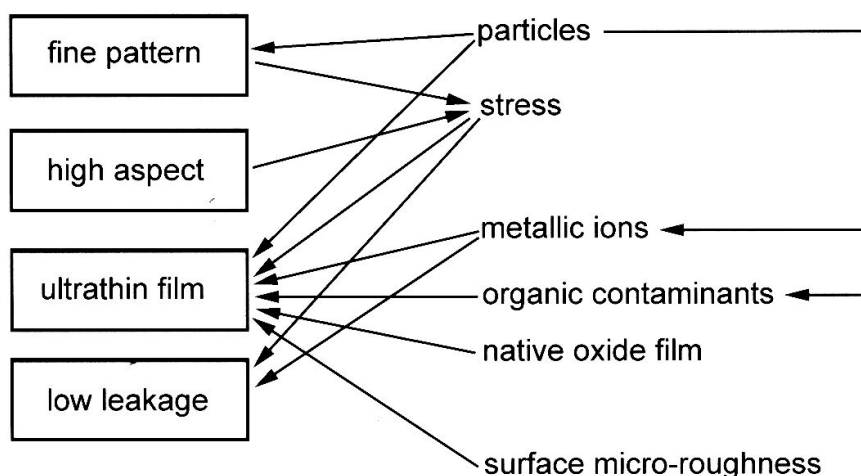
V technologii výroby polovodičů se pod pojmem "kontaminace" všeobecně myslí jakákoli látka nebo struktura neúmyslně umístěná na povrchu křemíkové desky, která ovlivňuje vlastnosti výsledného produktu. Kontaminace lze rozdělit do několika základních skupin:

- částice
- kovy
- organické látky
- vrstva přirozeného oxidu
- zvýšená drsnost povrchu

Existují i jiné způsoby klasifikace např. dle chemického stavu kontaminantů a jejich vazby k povrchu. Uvedené typy kontaminace nejsou navzájem nezávislé. Například částice na povrchu může vést i ke kontaminaci kovy, nebo přítomnost některých kovů může v některých technologických operacích zvyšovat drsnost povrchu. Vlastnosti polovodičových prvků mají naopak vliv na chování kontaminantů, např. pnutí v materiálu má vliv na distribuci kontaminace (viz obr. 1). Přehled hlavních důsledků přítomnosti kontaminace na vlastnosti polovodičových prvků je v tabulce 1.

Kontaminant	Důsledek
částice	svody v izolačních vrstvách, poruchy litografických obrazců, stínění iontové implantace
kovy	zvýšení závěrných proudů a šumu, degradace izolačních vrstev, snížení doby života minoritních nositelů proudu
organické látky	anomálie v růstu vrstev, zvýšení odporu kontaktů, maskování leptacích procesů, degradace izolačních vrstev
přirozený oxid	zvýšení odporu kontaktů, defekty v EPI vrstvách, degradace izolačních vrstev
mikrodrsnost	degradace izolačních vrstev, snížení pohyblivosti nositelů proudu v důsledku povrchového rozptylu

Tabulka 1: Vlivy kontaminace na vlastnosti polovodičových prvků



Obrázek 1: Vzájemná souvislost mezi chováním kontaminace a vlastnostmi polovodičového prvku. Převzato z [1].

1.1 Vliv částic na proces výroby polovodičových prvků

Nejzávažnějším vlivem částic je stínění v litografickém procesu. Tím způsobují zkraty nebo přerušení obvodů ve struktuře prvku a snižují výtěžnost výroby. Takový vliv mají částice, jejichž velikost je větší než tzv. kritická velikost. Tato velikost je přibližně 1/5 až 1/10 velikosti nejmenší struktury v polovodičovém prvku. Proto jsou prvky s vyšším stupněm integrace citlivější na přítomnost částic. V prvcích s velmi vysokým stupněm integrace se pro dosažení dostatečně vysoké výtěžnosti využívá záložních struktur.

1.2 Vliv kovů na proces výroby polovodičových prvků

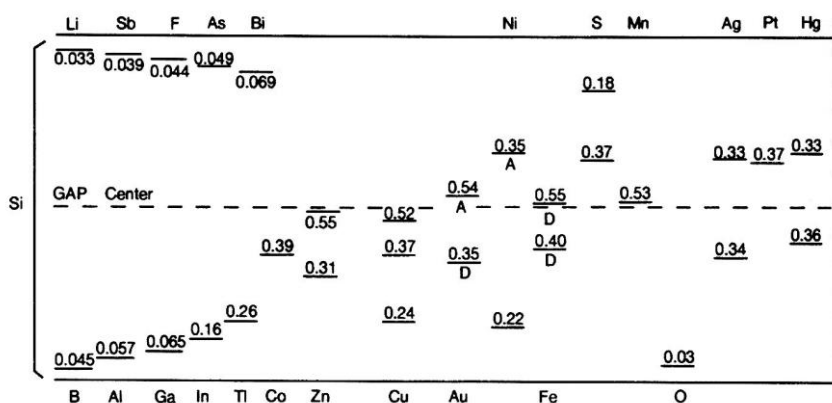
Elektrické vlastnosti křemíku ovlivňují výrazně kovy. Kovy vytváří energiové hladiny v blízkosti středu pásu zakázaných energií a působí jako generační a rekombinační centra pro nositele náboje. Rekombinační rychlost U příměsí, které přísluší hladina o energii E_t je

$$U \approx \frac{1}{\cosh[(E_t - E_i)/kT]} \quad (1.1)$$

Příměsí se stavy v blízkosti středu zakázaného pásu ($E_t = E_i$), mají největší generační a rekombinační rychlosti a tím značně ovlivňují dobu života minoritních nositelů a díky generaci párů elektron-díra např. zvyšují závěrný proud p-n přechodů. Jednomu příměšovému prvku často přísluší i několik hladin (viz obr. 2).

Kovy mají většinou vysoký difuzní koeficient (viz obr. 3), díky kterému se kovy mohou snadno vylučovat na mřížových poruchách. Teplotní závislost difuzního koeficientu je dána Arrheniovým vztahem

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right), \quad (1.2)$$



Obrázek 2: Poloha hladin příměsí v zakázaném pásu Si. Převzato z [1].

Operace	Teplota (°C)	Čas (min)	Difuzní délka (μm)				
			Cu	Fe	Ni	Mn	Ti
LPCVD depozice SiO ₂	420	200	2720	130	960	120	0,01
odstranění termodonorů	620	20	1820	150	730	140	0,2
LPCVD depozice poly Si	620	200	5760	480	2300	440	0,6
LPCVD epitaxní depozice	1150	20	4800	780	2300	770	28
oxidace	950	240	12700	1700	5800	1700	25
difuze	1200	600	28000	4700	1330	4700	200

Tabulka 2: Difuzní délka některých kovů ve vybraných technologických krocích.

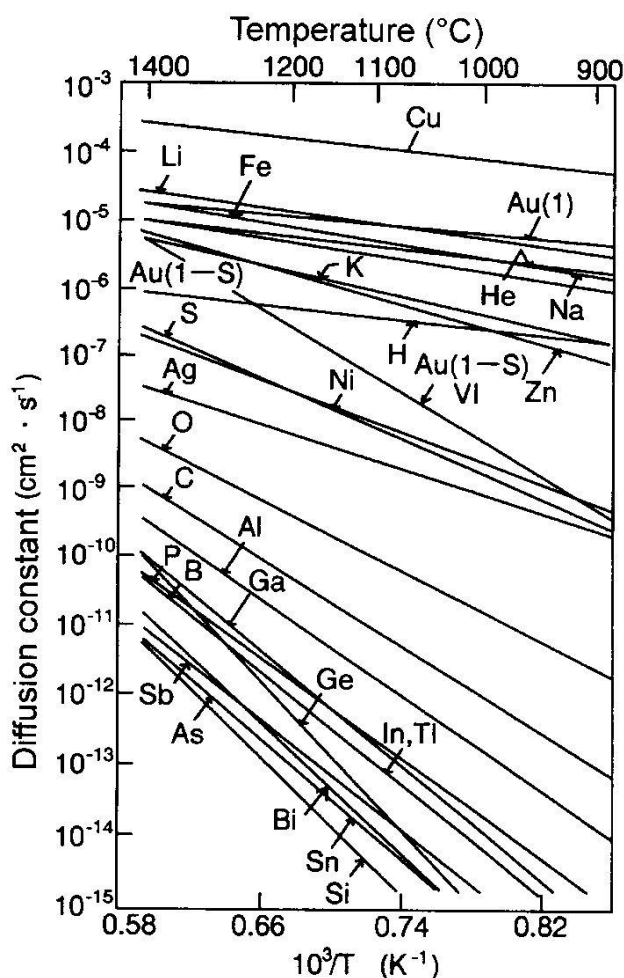
kde H_m je entalpie migrace kovu v Si. Střední hodnotu vzdálenosti L , kterou příměs urazí difuzí za čas τ se nazývá difuzní délka, která je dána vztahem

$$L = \sqrt{D\tau} . \quad (1.3)$$

Příklady difuzních délek kovů v některých technologických krocích jsou v tabulce 1.2. Teplotní závislost rozpustnosti kovů pro teploty pod eutektickým bodem je také dána Arrheniovým vztahem:

$$S = S_0 \exp \left(S_s - \frac{H_s}{kT} \right) , \quad (1.4)$$

kde S_s a H_s jsou entropie a entalpie tuhého roztoku. Nad teplotou eutektického bodu rozpustnost opět klesá (viz obr. 4). Vzhledem k silné teplotní závislosti rozpustnosti kovů v křemíku, dochází při ochlazení kontaminovaného křemíku k jeho přesycení kovem. Toto přesycení může vést k tvorbě precipitátů nebo vylučování kovů na površích, defektech nebo jiných strukturách v křemíku (tzv. dekorace). Dekorované defekty jsou elektricky aktivní a mohou způsobit například svody v polovodičových prvcích.



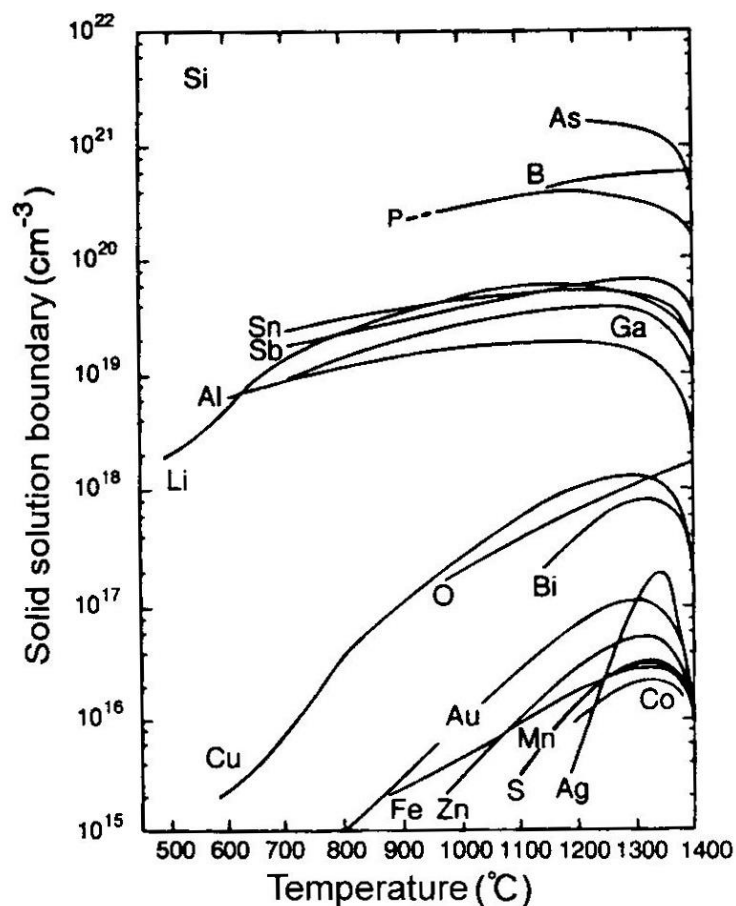
Obrázek 3: Závislost difuzního koeficientu příměsí v Si na teplotě. Převzato z [1].

Ve většině případů pracujeme s povrchem křemíku, který je pokryt vrstvou oxidu. Chování některých kovů vůči oxidovanému povrchu lze určit z tabulky 1.2. Kov se zde může nacházet buď jako oxid, křemičitan, silicid nebo v elementární formě. Oxidačně redukční reakce tvorby oxidu kovu probíhá ve směru snižující se ΔH . Proto Ca, Mg a Al mohou při zvýšené teplotě redukovat SiO_2 na Si za vzniku oxidů kovů. Oxidy ostatních uvedených kovů budou naopak redukovány Si a mohou případně vytvořit silicidy. Forma přítomnosti kovu na povrchu má vliv na účinnost čisticích postupů.

V případě, kdy se kov nachází v oxidové vrstvě v podobě oxidu nebo křemičitanu, značně snižuje její elektrickou pevnost. Kovy, které nereagují s SiO_2 , zůstávají v oxidu rozpuštěny a jeho elektrickou pevnost příliš neovlivňují.

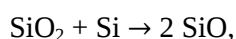
Kovy, které mají velkou rozpustnost v Si a vysoký difuzní koeficient (Cu, Ni) mohou při chlazení po vysokoteplotní operaci precipitovat na rozhraní Si/ SiO_2 a způsobit tím lokální ztenčení oxidu a tím snížit jeho el. pevnost (viz obr. 5).

Pokud jsou precipitáty přítomny na povrchu již před oxidací, může dojít naopak k tomu, že silicidy se oxidují rychleji než křemík, což vede ke zvýšení drsnosti povrchu a tím snížení el. pevnosti oxidu.



Obrázek 4: Závislost rozpustnosti příměsí v Si na teplotě. Převzato z [1].

Přítomnost kovů v oxidu také urychluje reakci



kteřá probíhá při žíhání v atmosféře s nízkým parciálním tlakem kyslíku. Tím se lokálně oxid vypaří. Oproti tomu v oxidující atmosféře většina kovů zvyšuje rychlost termické oxidace.

Závislost generační doby života minoritních nositelů na počáteční povrchové koncentraci kovů je na obrázku 6. Protože Al, Ca, Cr, Mg a Zn se snadno zabudují do oxidové vrstvy, nemají velký vliv. Pokles generační doby života pro Ni je strmější než pro Fe v důsledku tvorby precipitátů.

1.3 Vliv organických látek na proces výroby polovodičových prvků

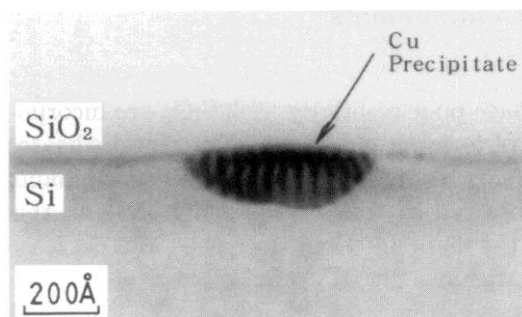
Organické látky patří mezi méně nebezpečné kontaminanty, protože se často při zahřátí mění na těkavé látky. Působení organických látek lze rozdělit zhruba na tři případy.

Prvním případem je typ, kdy velké množství organických molekul je silně vázáno na povrch. Tento typ způsobuje defekty litografických obrazců a brání čištění povrchu.

Druhý případ vzniká důsledkem žíhání desek s organickou kontaminací, která po tepelném rozkladu zanechá na povrchu uhlík. Zbytky uhlíku jsou nukleační jádra pro anomální růst deponovaných vrstev, případně jsou zdrojem kovové kontaminace díky zkoncentrování kovů z organické látky.

Kov	Teplota vypařování (K)	Silicidy	Forma oxidu	ΔH (kcal/g)	Teplota vypařování oxidu (K)	Křemičitany
Ca	630	ano	CaO	-76	1728	ano
Mg	512	ano	MgO	-72	1600	ano
Al	1090	ne	Al ₂ O ₃	-66	1910	ano
Si				-53		
Na	397	ano	Na ₂ O	-50	1092	ano
Cr	1255	ano	Cr ₂ O ₃	-45	?	ne
Zn	450	ne	ZnO	-42	1002	ano
Fe	1305	ano	Fe _x O _y	-33	1431	ano
Ni	1350	ano	NiO	-28	1300	ne
Cu	1125	ano	CuO	-20	?	ne

Tabulka 3: Fyzikální a chemické vlastnosti kovů na povrchu křemíku. Teplota vypařování je zde definována jako teplota, při které je tlak nasycených par 10^{-6} Torr. ΔH je vztažena na jeden gram oxidu kovu. Převzato z [1].



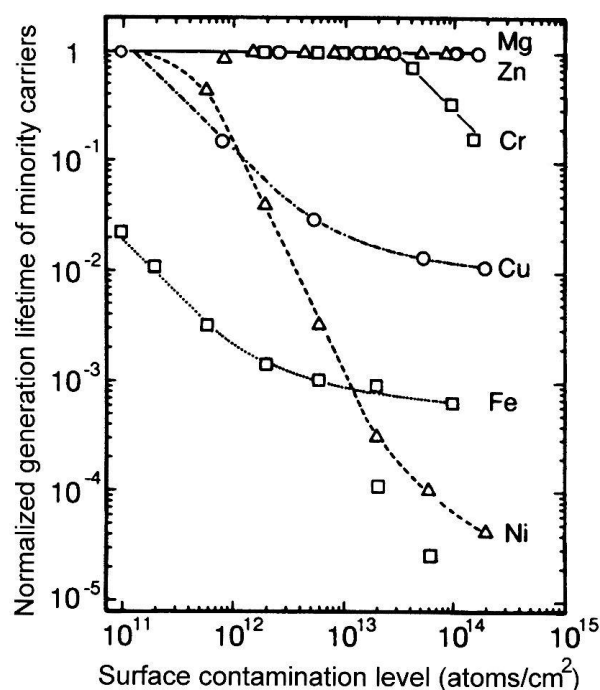
Obrázek 5: Průřez TEM rozhraním SiO₂/Si s precipitátem silicidu mědi. Převzato z [1].

Třetím případem jsou látky, které brání přístupu chemikálií k povrchu a tím brání např. odstranění přirozeného oxidu.

První dva typy defektů může způsobit např. zbytek fotolaku. Třetí typ může být důsledkem adsorpce organických látek ze vzduchu (odplyňování z plastů, vydechované páry, zbytky z čisticích roztoků).

1.4 Vliv drsnosti povrchu na proces výroby polovodičových prvků

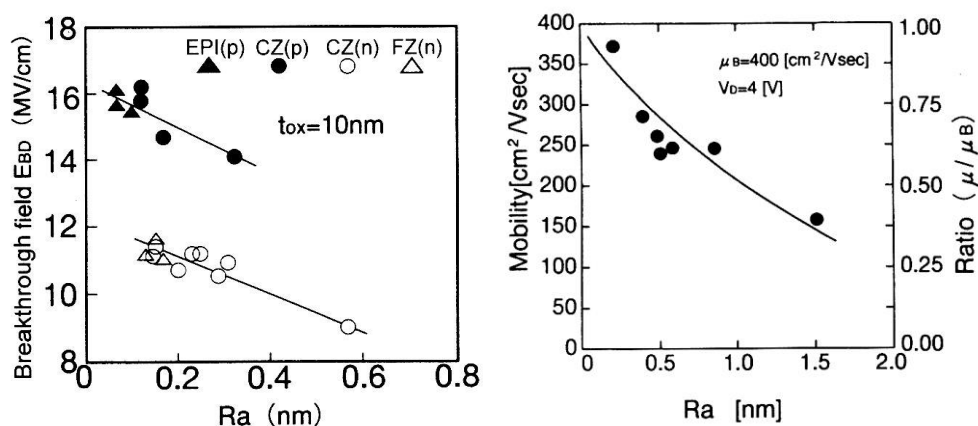
Zvýšená drsnost povrchu má negativní důsledky především v technologii MOS prvků. Definice drsnosti povrchu není přesně vymezená, pro naše účely jí budeme považovat za nerovnosti rozhraní Si/SiO₂, přesněji řečeno obálkovou křivku tohoto rozhraní, která je detekována měřicím přístrojem.



Obrázek 6: Závislost generační doby života minoritních nositelů na počáteční povrchové koncentraci kovů. Vzataženo k referenčnímu vzorku. Převzato z [1].

Drsnost charakterizujeme její střední hodnotou R_a nebo střední kvadratickou odchylkou RMS povrchu od střední roviny.

Drsnost snižuje například el. pevnost oxidové vrstvy na drsném povrchu nebo snižuje pohyblivost nositelů náboje v kanálu MOSFET tranzistoru v důsledku jejich rozptylu na povrchu (viz obr. 7).

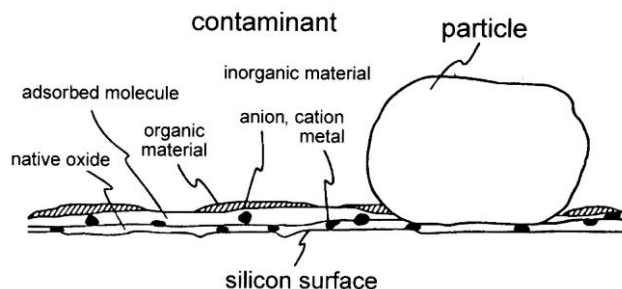


Obrázek 7: Závislost průrazného napětí na střední hodnotě drsnosti povrchu a pohyblivosti nositelů proudu v kanálu n-MOSFET. Převzato z [1].

Ke zvýšení hodnoty drsnosti povrchu může dojít například při oxidaci kontaminovaného povrchu, čištěním povrchu spojeným s jeho leptáním nebo v důsledku zpracování desek v kontaminovaných chemikáliích. Tyto procesy budou popsány dále.

2 Metody analýzy povrchů

Na povrchu křemíkové desky se může nacházet řada různých kontaminantů (viz obr.8). Metody měření jejich koncentrace a složení se liší podle charakteru kontaminace. Metody můžeme rozdělit na fyzikální a chemické.



Obrázek 8: Kontaminace na povrchu křemíkové desky. Převzato z [1].

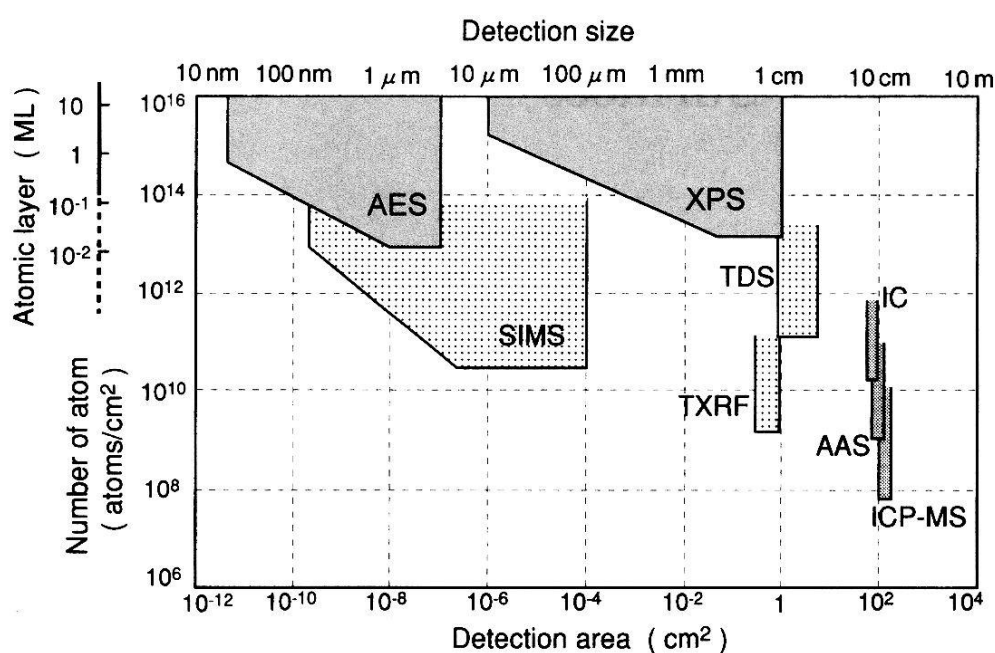
Chemické metody jsou zpravidla založeny na přípravě vzorku chemikálie, která v sobě shromáždí kontaminaci z povrchu desky. Výhodou těchto metod je jejich vysoká citlivost, protože se kontaminant soustředí do malého objemu a dále možnost snadné kalibrace pomocí referenčních roztoků. Jejich nevýhodou je ztráta informace o plošném rozložení kontaminace a jejich destruktivní charakter, který znemožňuje jejich využití pro přímé monitorování výroby.

Fyzikální metody využívají interakce elektromagnetického záření nebo částic s povrchem. Jejich výhodou je zpravidla nedestruktivnost, možnost analýzy malé plochy a jejich automatizace. Nevýhodou je jejich nižší citlivost ve srovnání s chemickými metodami, která je však zpravidla dostatečná pro kontrolu výrobních procesů, a proto fyzikální metody analýzy povrchů bývají součástí výrobních linek. Srovnání jednotlivých metod je na obr. 9.

2.1 Metody detekce částic

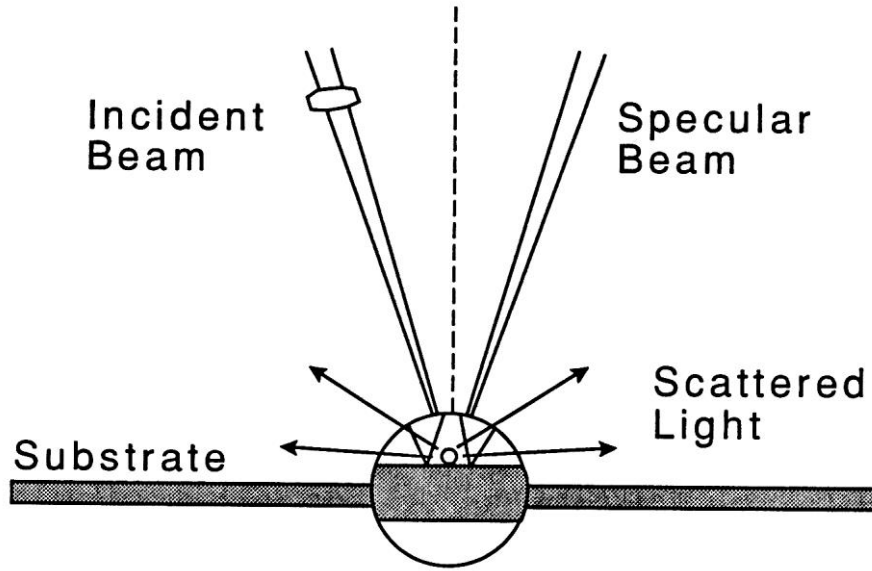
Pro detekci částic na povrchu Si desek se využívá rozptylu laserového záření. Paprskem laseru se přejíždí po povrchu Si desky a snímá se intenzita rozptýleného záření. Z této intenzity lze stanovit rozmístění a velikosti jednotlivých částic (viz obr. 10). Pro přibližný popis rozptylu světla lze použít Mieovu¹ teorii rozptylu světla. Je to teorie rozptylu světla na kulových částicích, kde řešení vychází z Maxwellových rovnic. Pro částice s rozměrem mnohem menším než vlnová délka světla poskytuje stejné závěry jako Rayleighova teorie rozptylu. Pro celkovou intenzitu I rozptýleného světla částicí dostaneme

$$I = I_0 \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1)(|a_i|^2 + |b_i|^2) = I_0 C_{scat} , \quad (2.5)$$



Obrázek 9: Srovnání citlivosti a velikosti detekčních ploch analytických metod. Převzato z [1].

¹Gustav Mie 1869 - 1957, německý fyzik



Obrázek 10: Princip detekce a analýzy částic na povrchu. Převzato z [1].

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření a C_{scat} je účinný průřez rozptylu. Koeficienty a_i a b_i jsou dány výrazy

$$a_i = \frac{\alpha \psi_i'(\beta) \psi_i(\alpha) - \beta \psi_i'(\alpha) \psi_i(\beta)}{\alpha \psi_i'(\beta) \zeta_i(\alpha) - \beta \zeta_i'(\alpha) \psi_i(\beta)} \quad (2.6)$$

$$b_i = \frac{\beta \psi_i'(\beta) \psi_i(\alpha) - \alpha \psi_i'(\alpha) \psi_i(\beta)}{\beta \psi_i'(\beta) \zeta_i(\alpha) - \alpha \zeta_i'(\alpha) \psi_i(\beta)}, \quad (2.7)$$

kde ψ_i a ζ_i jsou Riccatiové-Besselovy funkce² a

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda}, \quad (2.8)$$

$$\beta = n\alpha. \quad (2.9)$$

V posledních výrazech již vystupují poloměr částice a a index lomu n jejího materiálu. Z výše uvedeného vyplývá, že výsledek měření poskytuje velikost částice jako průměr (poloměr) koule způsobující stejný rozptyl světla a výsledek je závislý na indexu lomu materiálu částice. Účinný průřez rozptylu je veličina s rozměrem plochy. Podíl účinného průřezu a geometrického průřezu

²Riccatiové-Besselovy funkce jsou definovány pomocí Besselových funkcí vztahy:

$$\psi_i(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{i+1/2}(z) \quad \text{a} \quad \zeta_i(z) = -\sqrt{\frac{\pi z}{2}} Y_{i+1/2}(z)$$

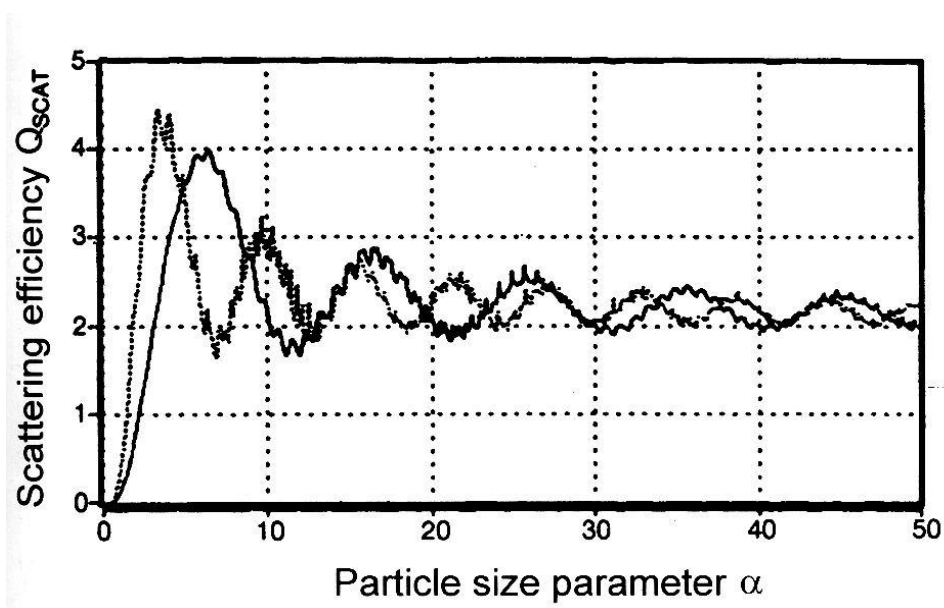
částice πa^2 se nazývá rozptylová účinnost Q_{scat} .

$$Q_{scat} = \frac{C_{scat}}{\pi a^2} \quad (2.10)$$

Její závislost na parametru α je na obrázku 11. Pro částice s průměrem $0,05 \mu\text{m} - 0,3 \mu\text{m}$ je $\alpha = 0,32 - 1,93$ (pro $\lambda = 488 \text{ nm}$) rozptylová účinnost rychle roste a proto je v této oblasti metoda velmi citlivá. Na obrázku 12 jsou rozptylové diagramy světla s $\lambda = 488 \text{ nm}$ na částicích s $s = 1,599$. U větších částic dochází k rozptylu světla především ve směru dopadu, toto světlo se odráží od povrchu substrátu, a proto je intenzita detekovaného světla dána součinem intenzity rozptýleného světla a odrazivosti povrchu. Měření se velmi komplikuje, pokud je na povrchu vrstva, ve které dochází k interferenci.

Na obrázku 13 je závislost účinného průřezu rozptylu na velikosti pro různé materiály částic. Zařízení bývá kalibrované pomocí normálu s latexovými kuličkami, a proto u částic z ostatních materiálů nebude změřená velikost odpovídat skutečné velikosti. V zařízeních pro detekci částic se nejčastěji používá jako zdroj světla Ar laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$), protože tato vlnová délka umožňuje s dostatečnou citlivostí detekovat částice až do velikosti $0,1 \mu\text{m}$. Pro rastrování povrchu se používají dvě metody - řádkové a spirálové. Při řádkovém rastrování je paprsek laseru rozmítán zrcadlem po ploše desky, při spirálovém rastrování je optická soustava pevná a deska se otáčí a postupně posunuje. Jelikož rozložení intenzity světla v laserovém svazku není rovnoměrné ale Gaussovské, musí se při rastrování dráhy paprsku překrývat, aby celý povrch byl výsledně rovnoměrně ozářen. Velikost překryvu bývá $1/2$ až $1/4$ průměru svazku (viz obr. 14).

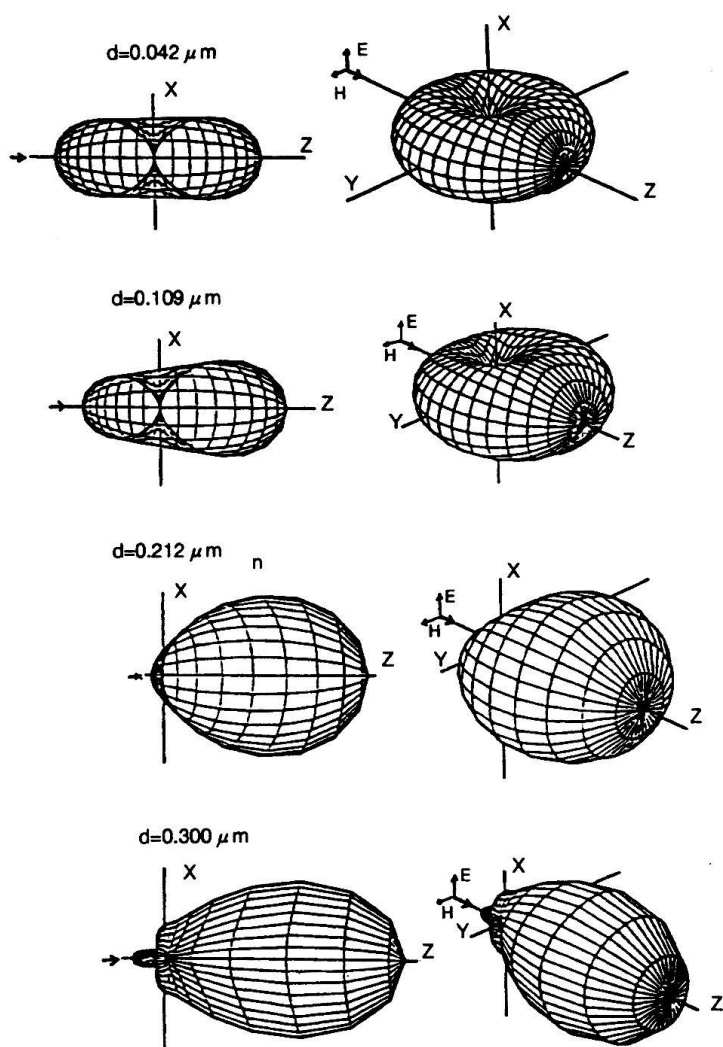
Díky tomuto překryvu bude jedna částice zaregistrována při několika po sobě jdoucích bžích paprsku. Při vyhodnocení dat měření musí být tyto opakované rozptyly přisouzeny jedné částici. K tomu se používají dva různé algoritmy – „diskretizace“ a „mapování“ povrchu.



Obrázek 11: Závislost rozptylové účinnosti na parametru α pro částice s indexem lomu $n = 1,33$ (plná čára) a $n = 1,55$ (tečkovaná čára). Převzato z [1].

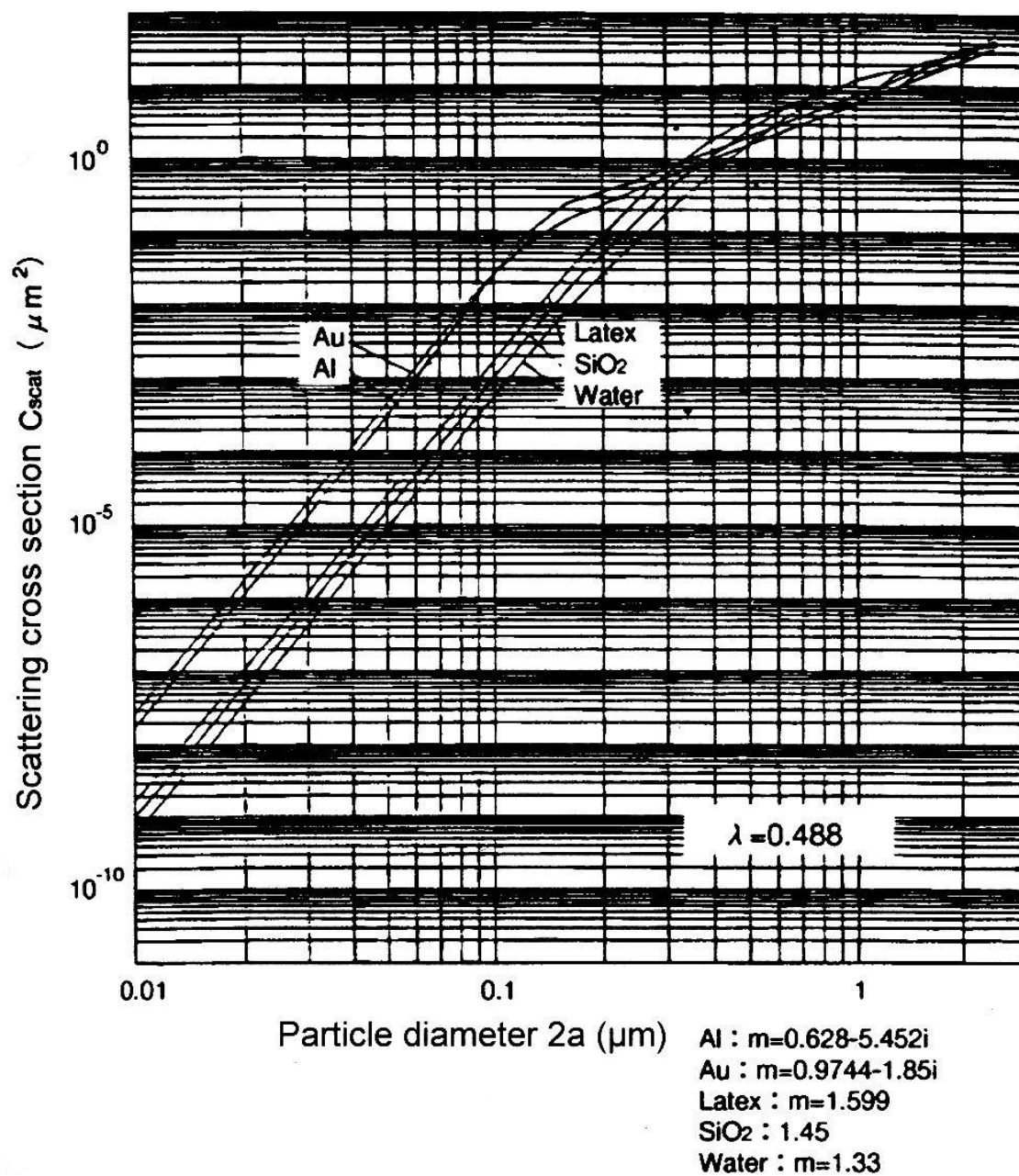
Metodou diskretizace je povrch rozdělen na čtvercovou síť. Předpokládá se, že v každém čtverci je pouze jedna částice. Nejsilnější signál pocházející z daného čtverce je vyhodnocen jako rozptyl na částici, ostatní signály jsou zanedbány. Tímto může dojít ke zkreslení měření, protože ignorujeme případné ostatní částice ve čtverci nebo jednu částici započítáme dvakrát, pokud leží na hranici čtverců. Pravděpodobnost těchto zkreslení lze odhadnout na základě Poissonova rozdělení, kterým se výskyt částic na povrchu řídí (viz obr. 15). Běžná velikost čtverce je $0,5 \text{ mm}$, a průměr svazku laseru $100 \text{ }\mu\text{m}$.

Druhá metoda mapování povrchu odstraňuje nedostatky předchozí metody, je ale výpočetně náročnější. Díky Gaussovskému profilu intenzity laserového svazku, bude mít intenzita rozptýleného záření na částici Gaussovské rozložení v závislosti na poloze rastrovacího svazku (viz obr. 16).

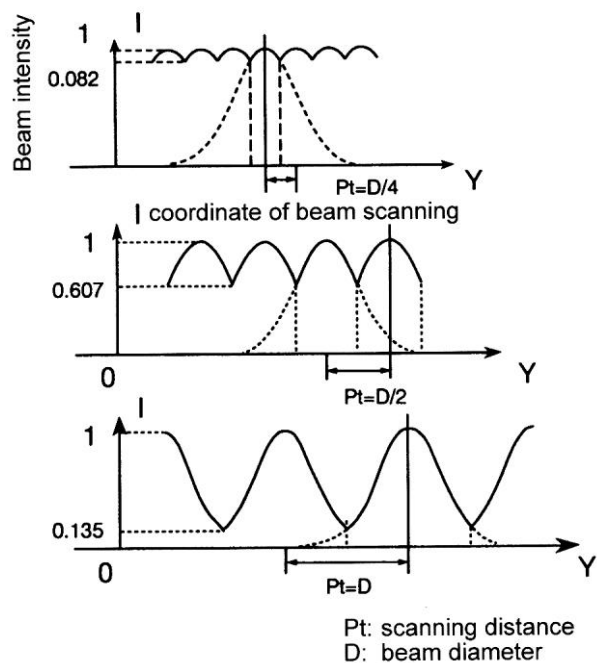


Rectilinear polarized light $\lambda 488\text{nm}$
index of refraction of the particle 1.599 (PSL)

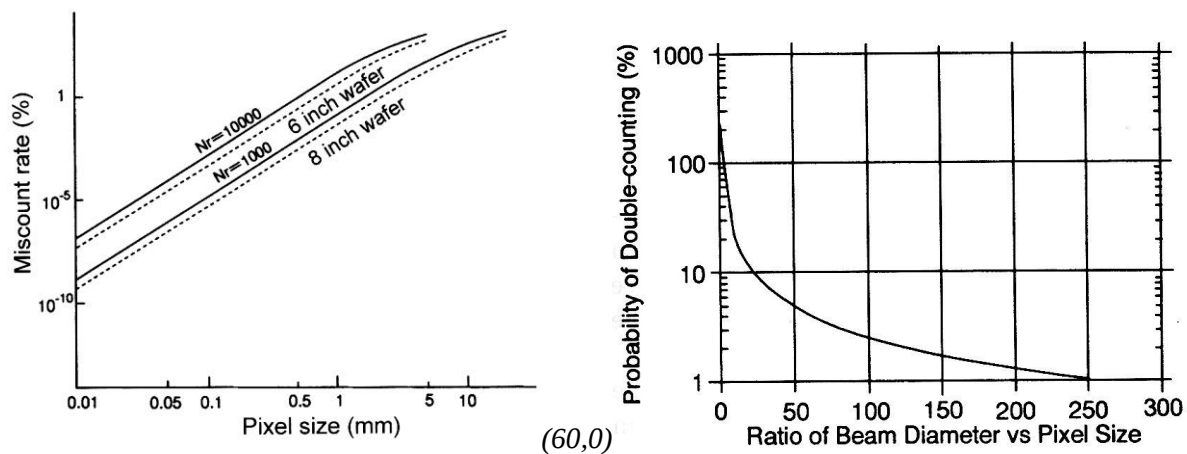
Obrázek 12: Rozptylové diagramy částic. Převzato z [1].



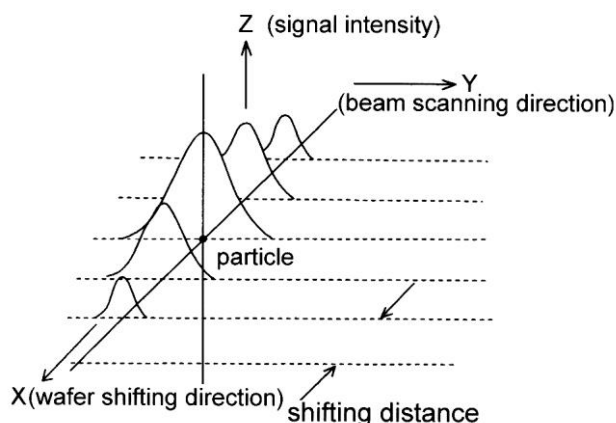
Obrázek 13: Závislost účinného průřezu na průměru částic různých materiálů. Převzato z [1].



Obrázek 14: Výsledná intenzita světla při rastrování s překryvem dráh paprsku laseru. Převzato z [1].



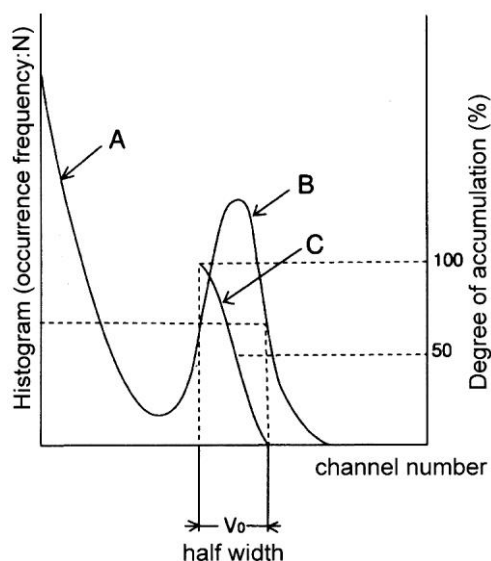
Obrázek 15: Pravděpodobnost zanedbání výskytu částice a pravděpodobnost dvojího započtení jedné částice. Převzato z [1].



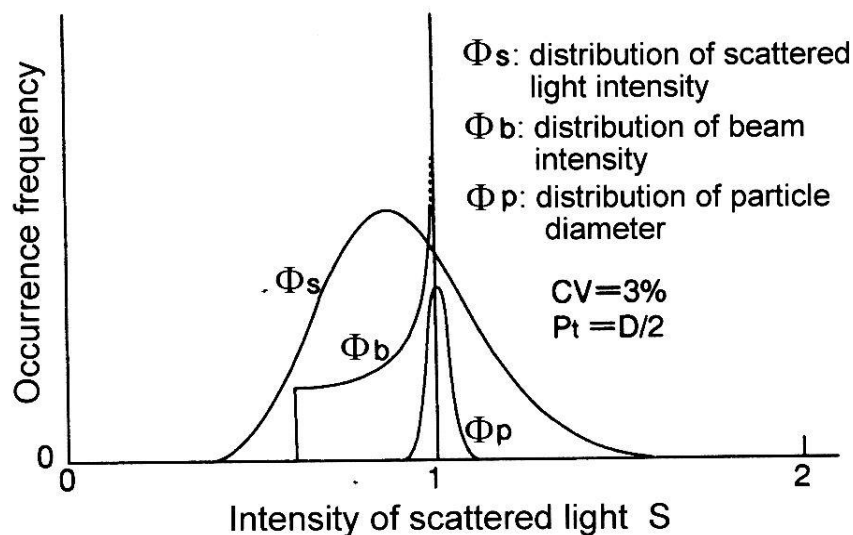
Obrázek 16: Profil intenzity rozptýleného záření. Převzato z [1].

Hodnota maxima intenzity je pak použita pro výpočet polohy a velikosti částice.

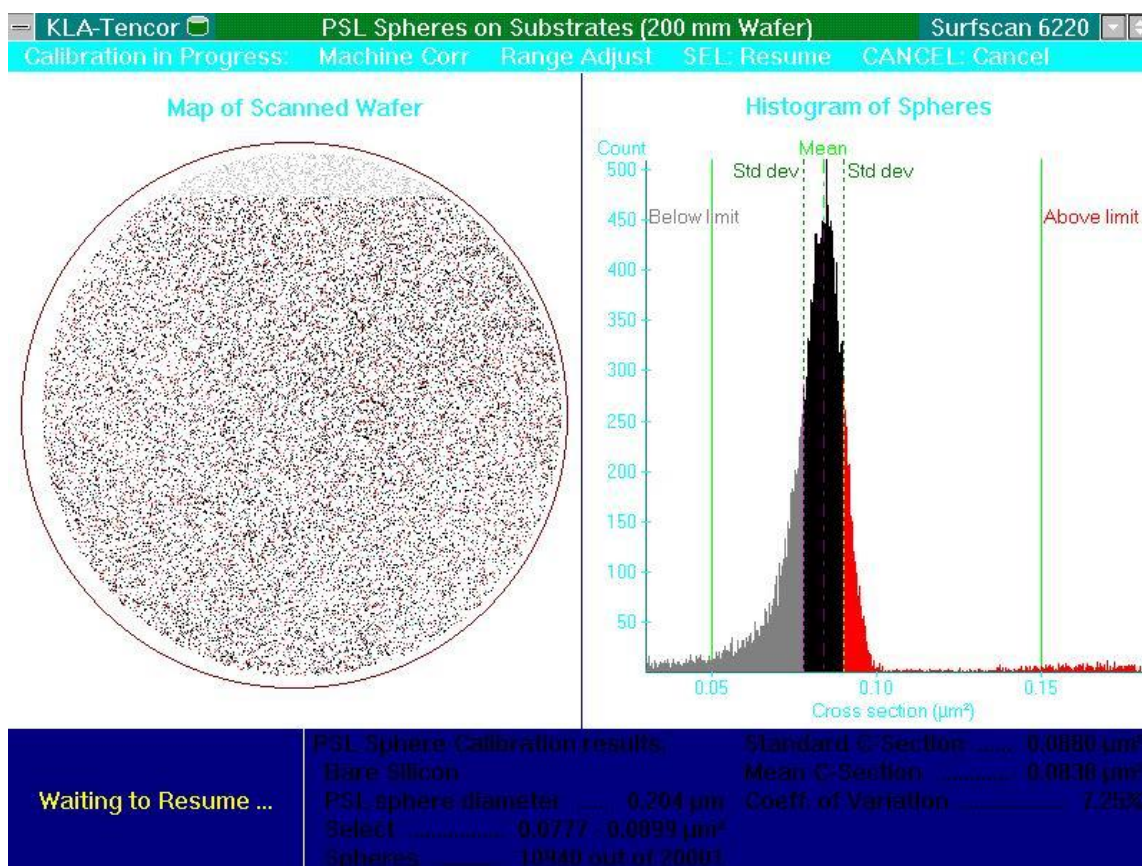
Kalibrace zařízení pro detekci částic se provádí pomocí Si desky s rovnoměrně rozptýlenými latexovými kuličkami známé velikosti. Histogram intenzit rozptýleného záření je na obrázku 17. Část A je šum v detekčním systému (pozadí) a část B rozptýl na kuličkách. Šum omezuje citlivost metody, tj. nejmenší detekovatelnou velikost částic. Šířka maxima B určuje rozlišitelnost velikosti částic. Na celkové šířce maxima B se podílí rozptýl velikostí kalibračních kuliček a kolísání intenzity světla dle vzájemné polohy částice a laserového svazku (viz obr. 18). Proměřením několika kalibračních vzorků s různou velikostí kuliček dostaneme odezвовou křivku, která se používá pro převod intenzity rozptýleného záření na velikost částice (viz obr. 20). Skutečná kalibrační křivka je na obr. 21, kde je intenzita rozptýleného záření již převedena na účinný průřez. Detekce částic na povrchu desek se strukturami je obtížnější, protože rozptýl na struktuře povrchu zvyšuje šum. Ten lze částečně potlačit využitím malých úhlů dopadu a snímáním obrazu povrchu (obr. 23). Jiná metoda využívá sledování difrakčního obrazce monochromatického světla, které difraktuje na periodické struktuře povrchu. Přítomnost částic naruší difrakční obrazec. Tím lze detekovat i poruchy samotné struktury.



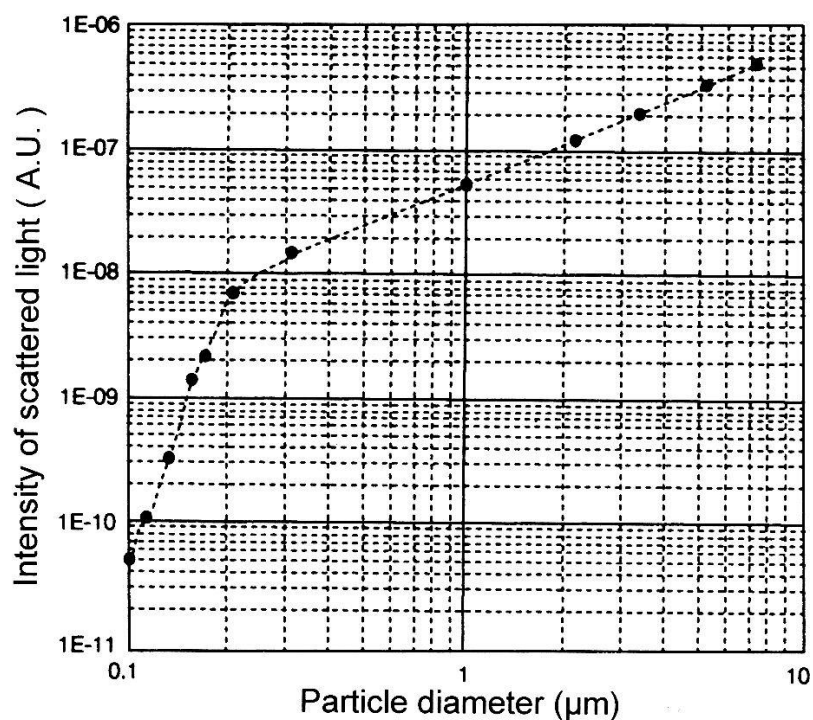
Obrázek 17: Histogram intenzity rozptýleného záření. Převzato z [1].



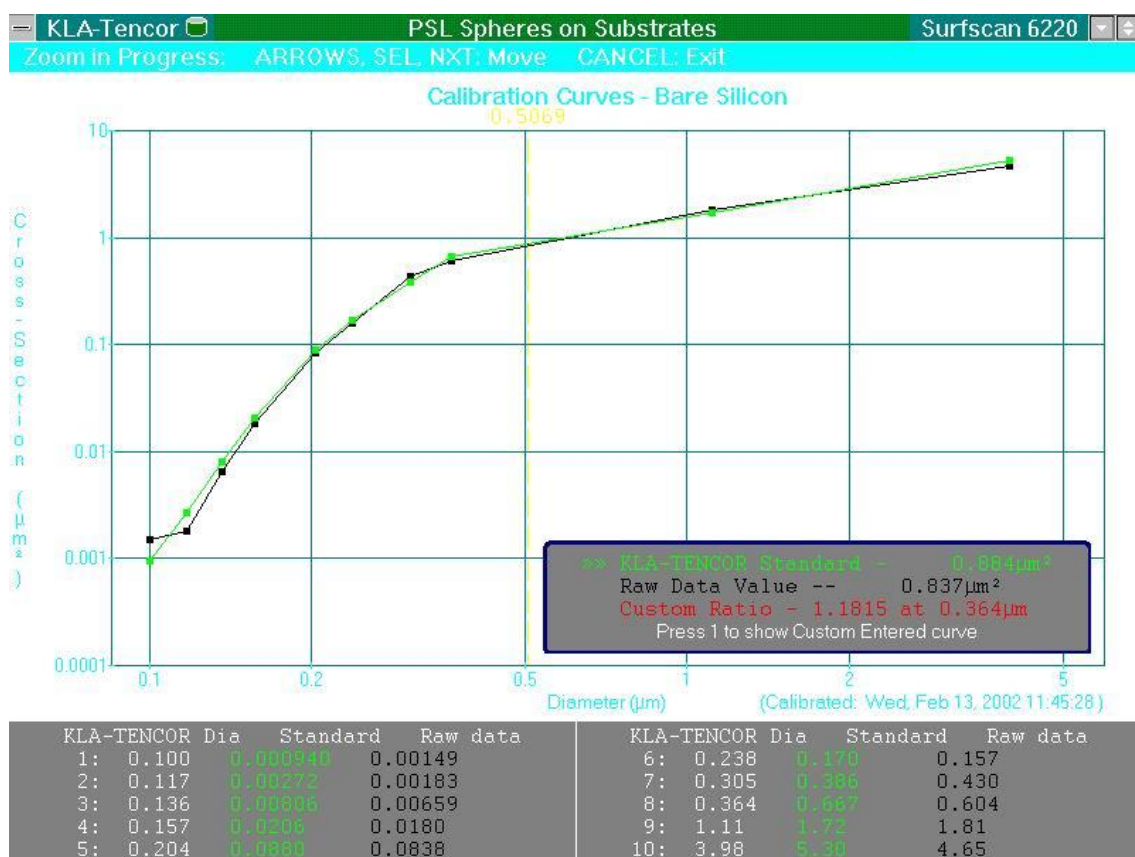
Obrázek 18: Příspěvky do celkové šířky maxima intenzity rozptýleného záření. Převzato z [1].



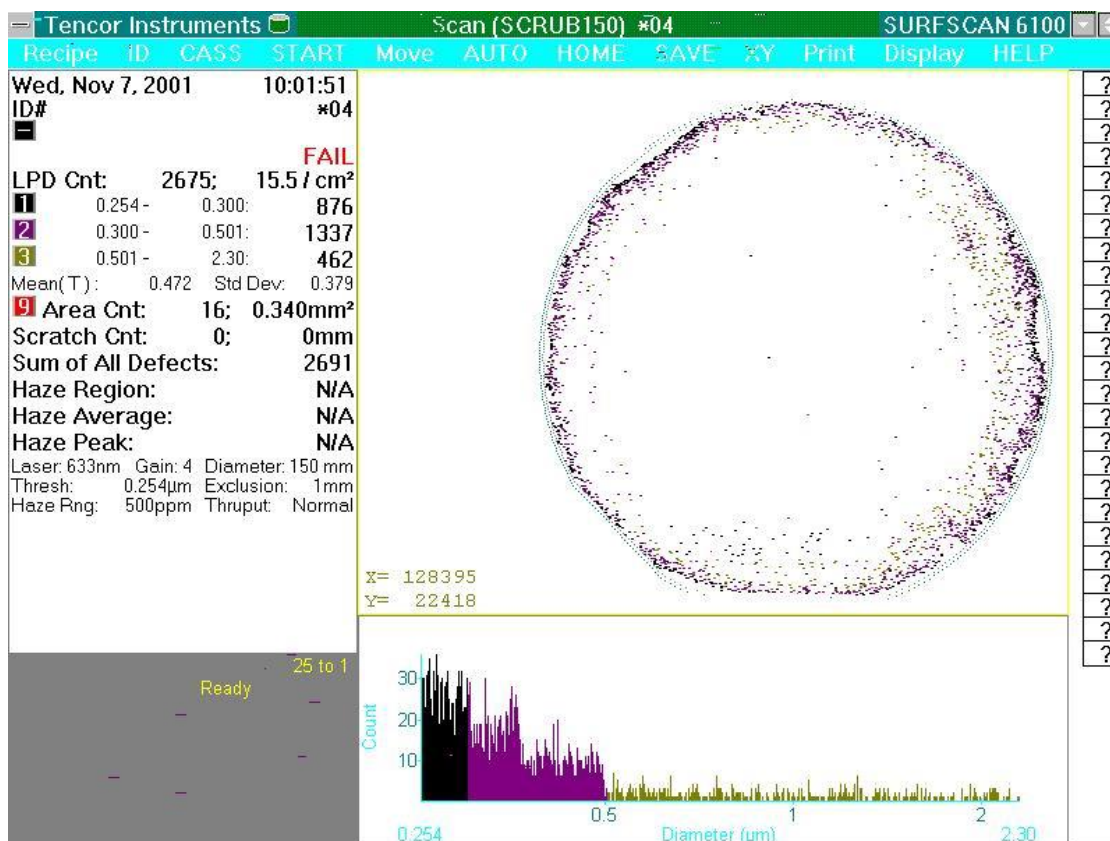
Obrázek 19: Histogram intenzity rozptýleného záření na latexových kalibračních kuličkách.



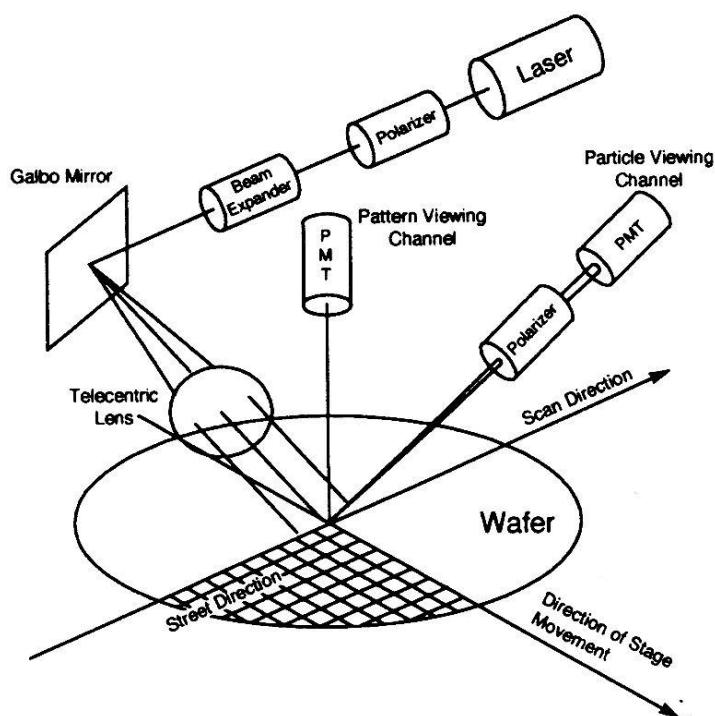
Obrázek 20: Odezvová křivka rozptylu záření na latexových kuličkách. Převzato z [1].



Obrázek 21: Příklad kalibrační křivky měřicího zařízení.



Obrázek 22: Příklad výstupu měření částicové kontaminace povrchu Si desky.

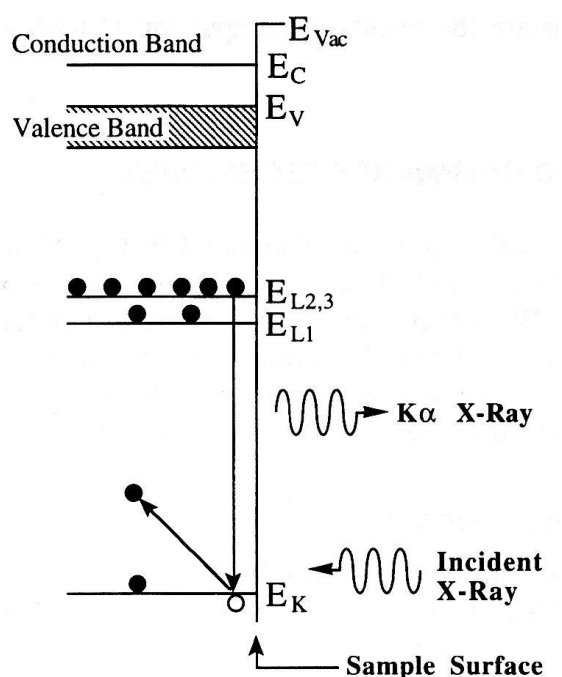


Obrázek 23: Princip detekce částic na povrchu se strukturami. Převzato z [1].

2.2 Metody analýzy povrchové kontaminace kovy

2.2.1 TXRF

TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence), někdy též uváděná zkratkou TRXRF je nedestruktivní fyzikální metoda, která využívá jevu tzv. fluorescence. Rentgenové záření s dostatečnou energií vyvráží z atomů elektron. Pokud je elektron vyražen z nižších hladin, elektron z vyšší hladiny pak obsadí uvolněné místo v atomovém obalu při současném vyzáření energie, která je rovna rozdílu energií obou hladin. Tím atom vyzáří rentgenové záření, jehož energie je charakteristická pro daný prvek (viz obr. 24). RTG záření dopadá na povrch vzorku pod velmi malým úhlem tak, aby došlo k totálnímu odrazu (viz obr. 25). TXRF je metoda používaná pro analýzu povrchu Si, biologických vzorků, kontrolu složení tenkých



Obrázek 24: Elektronové schéma vzniku fluorescenčního záření. Převzato z [3]

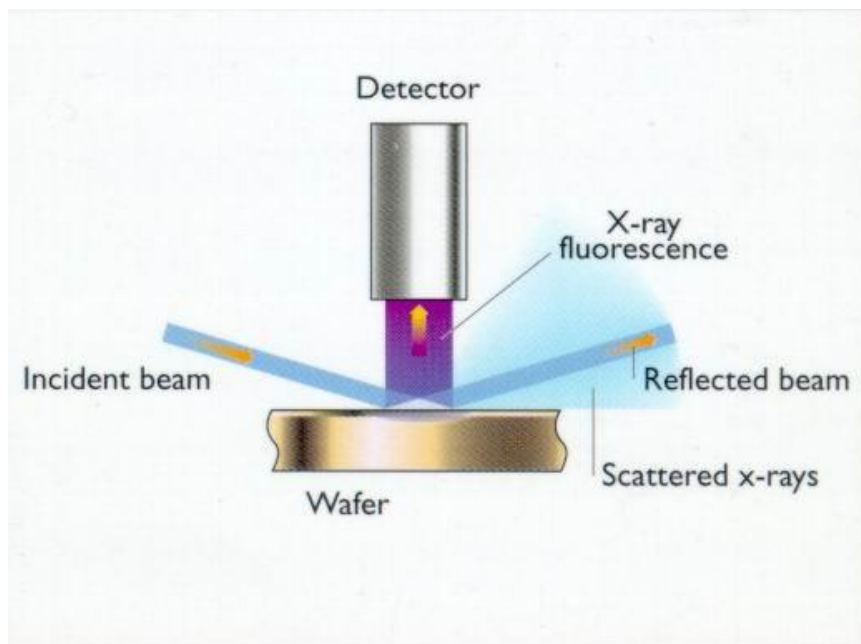
vrstev a analýzu vysoce čistých chemikálií. Index lomu všech látek v RTG oboru je menší než 1, proto může docházet při dopadu RTG záření ze vzduchu (resp. vakua) k totálnímu odrazu. Index lomu je dán vztahem

$$n = 1 - \delta + i\beta . \quad (2.11)$$

Pro δ platí

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \frac{Z}{A} \rho , \quad (2.12)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, r_0 je poloměr elektronu, λ vlnová délka záření, Z je atomové číslo, A je atomová hmotnost a ρ je hustota.



Obrázek 25: Principiální uspořádání zařízení TXRF. Převzato z [4].

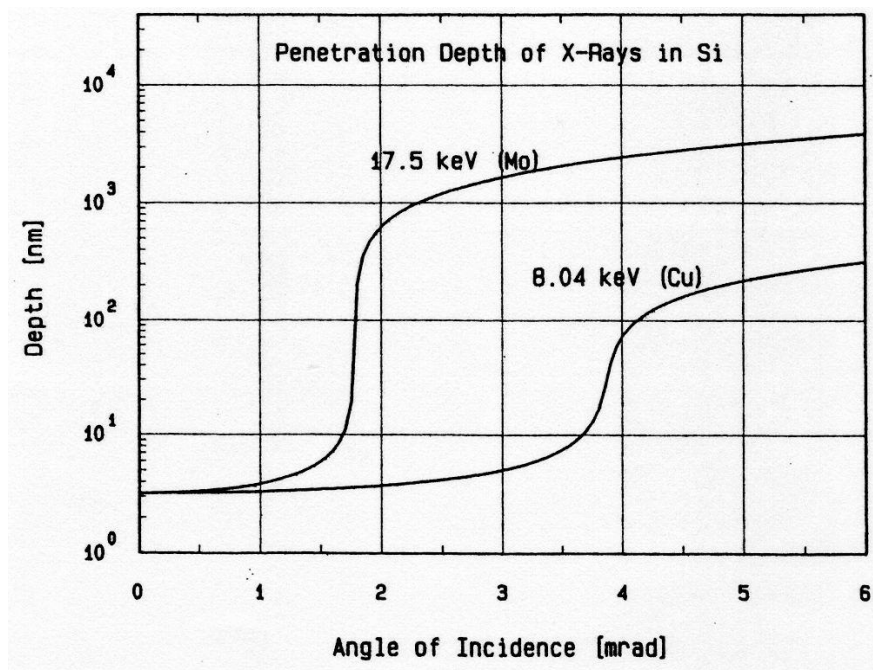
Pro imaginární část platí

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu, \quad (2.13)$$

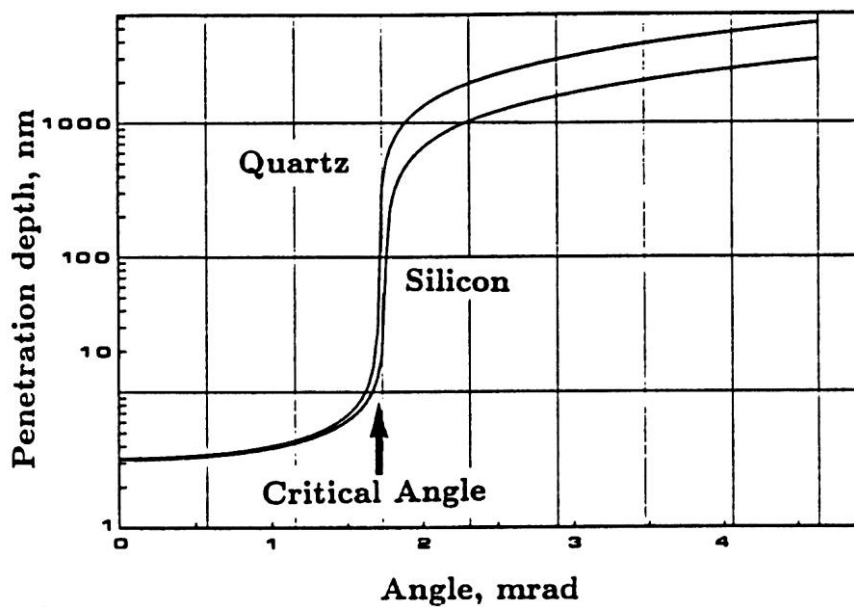
kde μ je absorpční koeficient. Při zanedbání absorpce je úhel totálního odrazu Φ_c roven

$$\Phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.14)$$

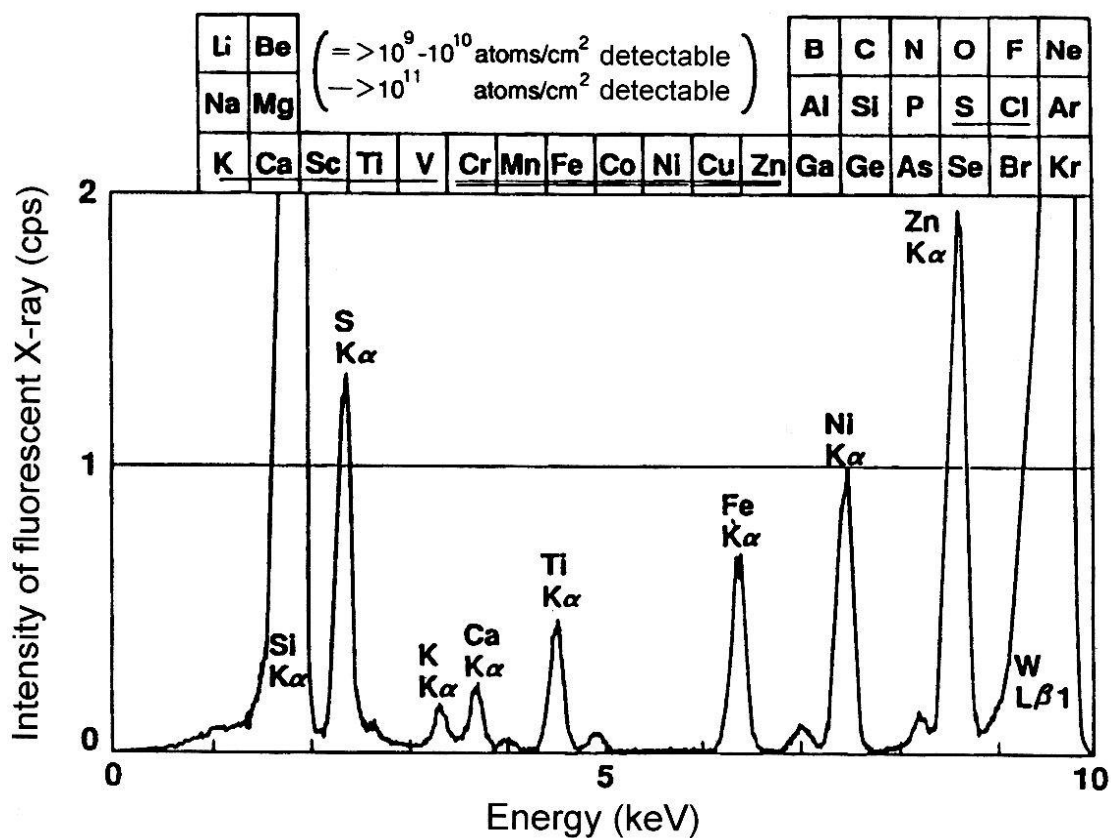
Hodnota úhlu totálního odrazu závisí na vlnové délce. Jako budící záření se používá čára Mo-K α_1 (17,44 keV, přechod $L_{III} \rightarrow K$ resp. $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$) nebo W-L β_1 (9,671 keV, přechod $M_{IV} \rightarrow L_{II}$ resp. $2d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$). Pro čáru Mo-K α_1 je úhel totálního odrazu na Si $\Phi_c = 1,75$ mrad. Hloubka průniku záření do materiálu se zmenšujícím se úhlem dopadu prudce klesá (viz obr. 26). Tím je zajištěno, že bude analyzována kontaminace pouze na povrchu (několik nm) a zároveň je potlačeno fluorescenční záření samotného Si. Na povrchu Si je zpravidla vrstva přirozeného oxidu, pro který je hodnota úhlu totálního odrazu menší než pro Si (viz obr. 27). Lze proto zvolit takový úhel, že RTG záření bude pronikat přes oxidovou vrstvu na povrch Si. Fluorescenční spektrum pak dává informaci o složení vrstvy oxidu a kontaminaci rozhraní SiO₂/Si. Příklad fluorescenčního spektra je na obr. 28. Použitá energie budícího záření určuje rozsah prvků, které lze detekovat. Pro Mo-K α_1 je to S až Y, pro W-L β_1 je to S až Zn. Nejčastěji se používá W-L β_1 , protože pro kovy jako Fe nebo Ni se dosahuje vyšší citlivosti. Citlivost této metody je asi 10^9 at/cm² a liší se podle prvku. Pomocí TXRF lze mapovat rozložení kontaminace na povrchu a také dělat hloubkové profily do cca 10 nm pomocí změny úhlu dopadu. Možnosti analýzy nejsou omezeny pouze na kovy (S, Cl), se zmenšenou citlivostí lze stanovit i Al a Na.



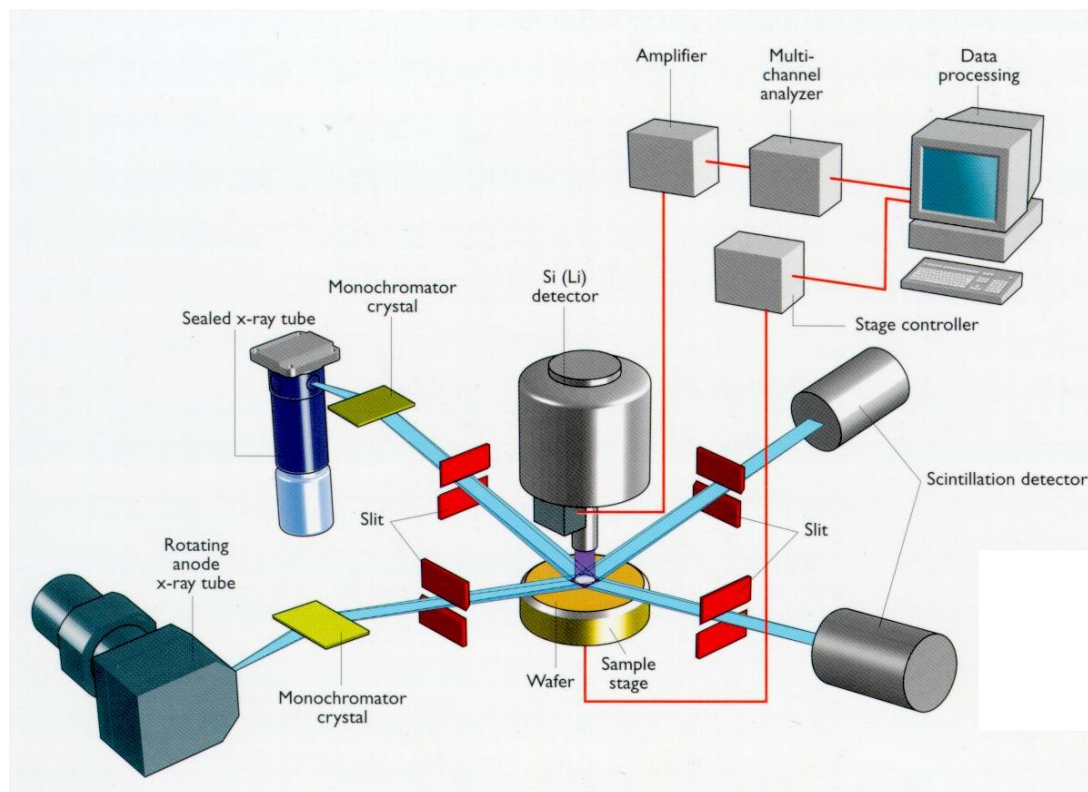
Obrázek 26: Závislost hloubky průniku RTG záření na úhlu dopadu. Převzato z [5].



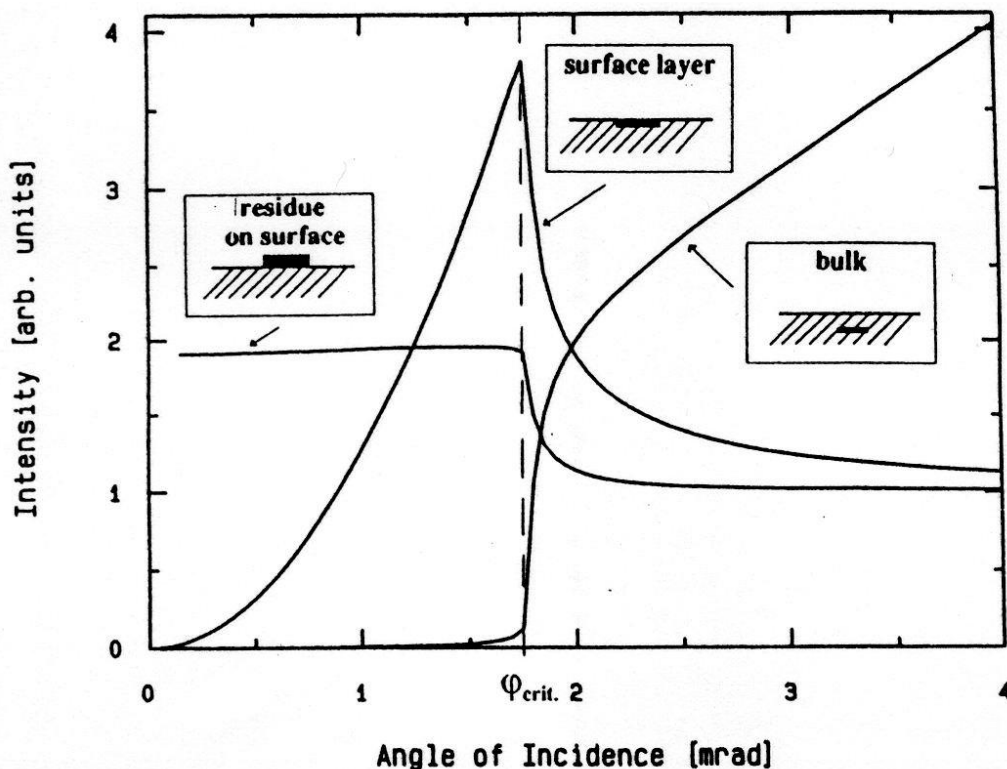
Obrázek 27: Závislost hloubky průniku RTG záření na úhlu dopadu na Si a SiO_2 . Převzato z [2].



Obrázek 28: Příklad fluorescenčního spektra povrchu Si desky. Převzato z [1].



Obrázek 29: Schéma zařízení TXRF. Převzato z [4]



Obrázek 30: Závislost intenzity fluorescenčního záření na úhlu dopadu budícího záření. Převzato z [5].

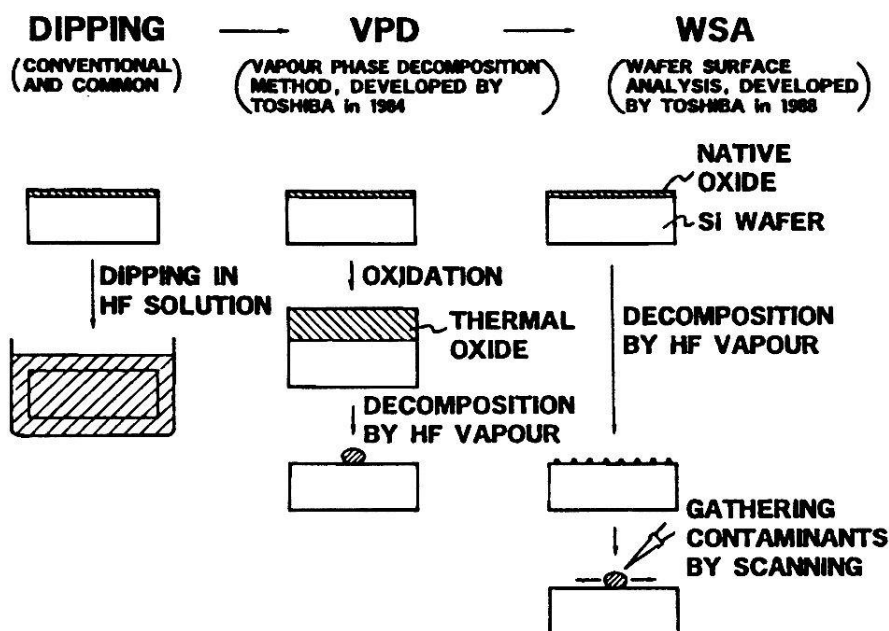
Změnou úhlu dopadu se mění hloubka průniku záření do podložky. Díky tomuto jevu je možné určit jak je příměs zabudována do sledovaného materiálu. Na obr. 30 je teoretická závislost intenzity fluorescenčního záření na úhlu dopadu pro příměs napovrchu, v povrchové vrstvě a pod povrchem.

2.2.2 VPD metody

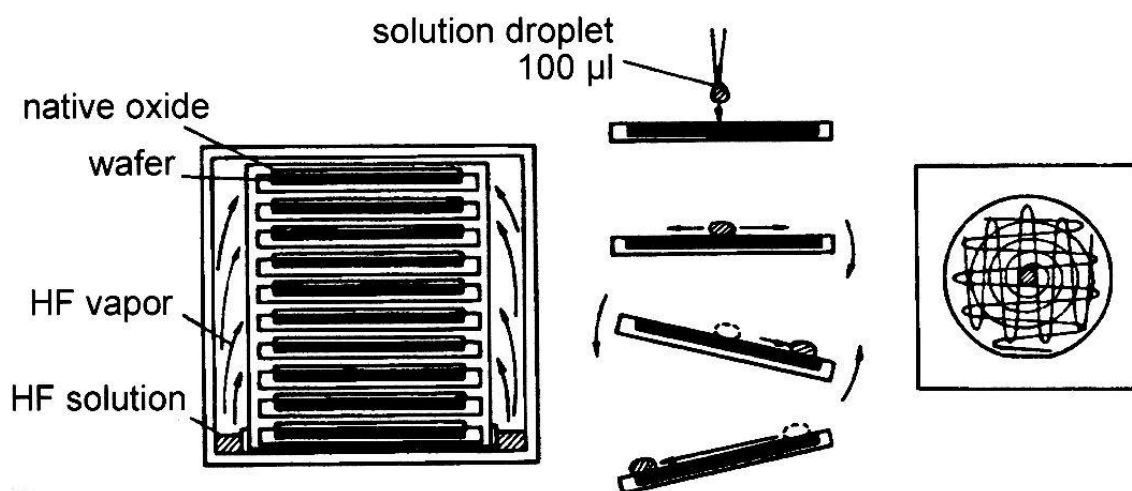
VPD (Vapor Phase Decomposition) metody jsou chemické metody, které využívají sběru povrchových kovů do malé kapky HF. Analyzovaná deska se nejprve termicky oxiduje. Tím se kovy z povrchu dostanou do oxidové vrstvy. Deska se pak umístí do par HF, které postupně odleptají vrstvu oxidu. Produktem reakce je mj. voda, proto na povrchu zůstane roztok obsahující kovy z povrchu. Povrch bez oxidu je hydrofobní, proto lze kapky sloučit do jedné, která je následně analyzována buď AAS (VPD-AAS) nebo ICP-MS (VPD-ICP). Pokud kapku vysušíme, můžeme stopu po kapce analyzovat pomocí TXRF (VPD-TXRF).

2.2.3 WSA metody

WSA (Wafer Surface Analysis) metody se podobají VPD metodám (viz obr. 31). Na povrchu se však nevytváří vrstva termického oxidu. Vrstva přirozeného oxidu se odleptá parami HF a pak se na povrch kápne několik μl roztoku HF. Deskou se pohybuje tak, aby kapka proběhla po celém povrchu a tím do sebe absorbovala kovy z povrchu (viz obr 32).



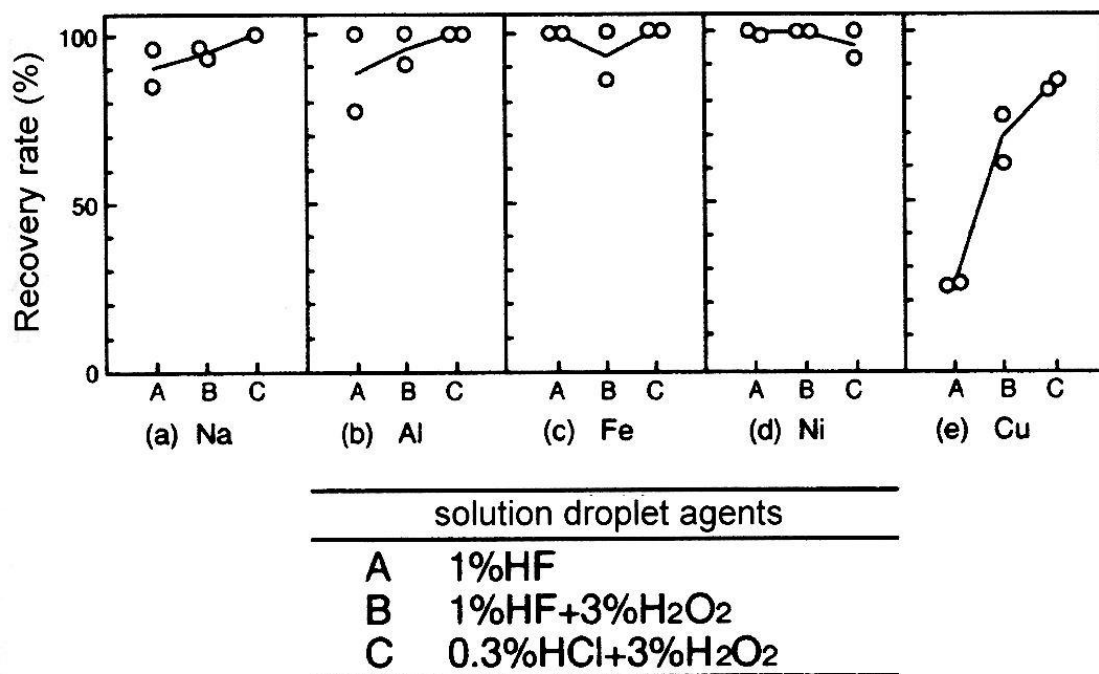
Obrázek 31: Srovnání principu metod VPD a WSA. Převzato z [1].



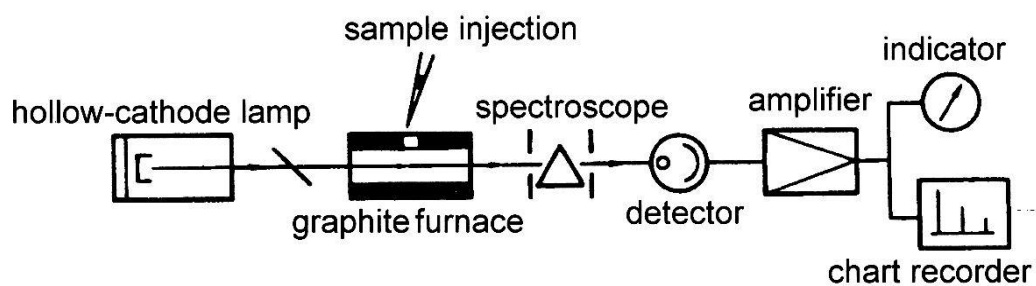
Obrázek 32: Postup metody WSA. Převzato z [1].

Tuto kapku pak lze analyzovat podobně jako u VPD metod. Výhodou WSA je vyloučení vysokoteplotního kroku, který může způsobit odpaření některých kovů nebo jejich difuzi do objemu desky. Interpretace výsledků měření se však komplikuje omezenou účinností extrakce kovů do kapky. Tuto lze zvýšit použitím přídavku H_2O_2 a HCl (viz obr. 33).

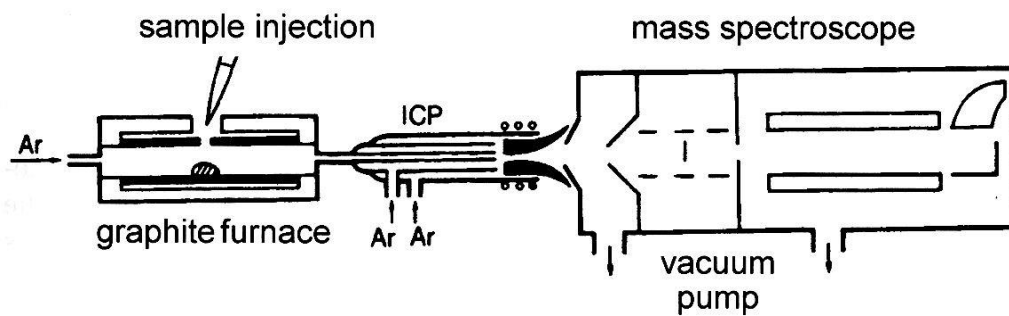
U metod VPD a WSA lze kapku s kovy analyzovat pomocí bezplamenné AAS, kde se atomy ionizují v horké komoře z velmi čistého grafitu tzv. GFAAS (viz obr. 34). Metodou GFAAS lze analyzovat vzorky o objemu desetin µl a její citlivost je o dva řády lepší než u klasické AAS. Ještě vyšší citlivost má ICP/MS s elektrotermickým odpařováním (ETV-ICP/MS). Princip je na obrázku 35. Absolutní citlivost je desetiny pg, což odpovídá citlivosti povrchové analýzy 10^8 at/cm². ICP/MS je nejperspektivnější metodou chemické povrchové analýzy.



Obrázek 33: Účinnost extrakce pro různé kovy z povrchu. Převzato z [1].



Obrázek 34: Princip GFAAS. Převzato z [1].



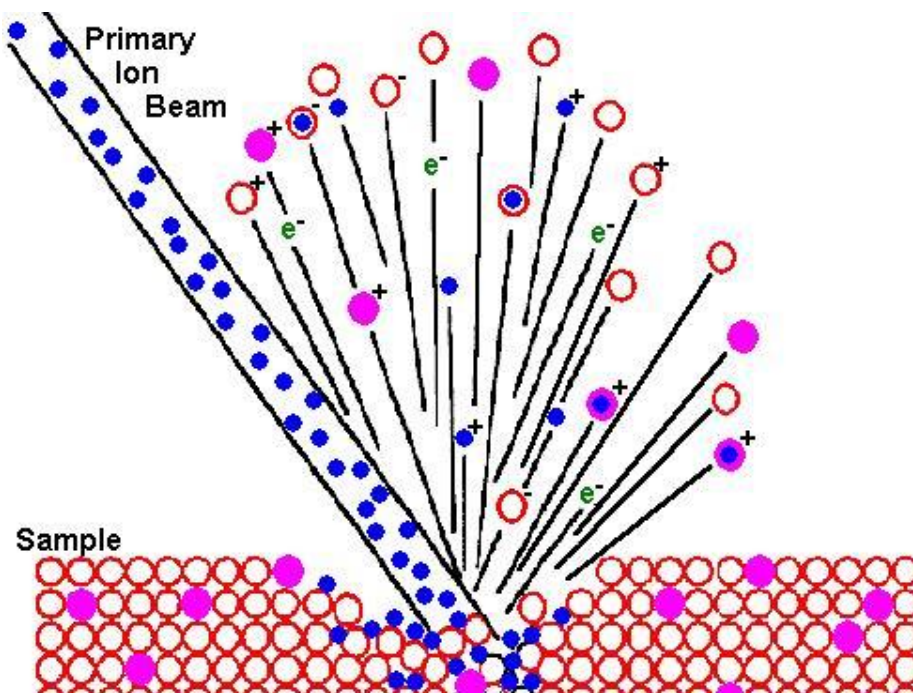
Obrázek 35: Princip ETV-ICP/MS. Převzato z [1].

2.2.4 SIMS

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) je metoda založená na odprašování zkoumaného materiálu dopadem částic s vysokou energií (Ar^+ , Cs^+ , O^+). Malá část získaných částic materiálů je ve formě iontů (viz obr. 36). Tyto lze analyzovat hmotnostními spektrometry (viz obr. 37). Velikost proudu sekundárních iontů J_s lze vyjádřit jako

$$J_s = J_p c Y \beta f, \quad (2.15)$$

kde J_p je velikost proudu primárních iontů, c je koncentrace měřeného prvku ve vzorku, Y je odprašovací výtěžek (poměr množství odprašeného materiálu k množství odprašených atomů daného typu), β je stupeň ionizace tj. zastoupení ionizovaných atomů v odprašených atomech (typicky bývá v rozmezí $10^{-6} - 10^{-1}$ a závisí na vazbě analyzovaných atomů ve vzorku tzv. matricový efekt) a f je kolekční účinnost spektrometru (typicky $10^{-4} - 10^{-1}$). Pro kvantitativní analýzu musíme určit Y a β (při znalosti přístrojových parametrů), které jsou velmi závislé na typu analyzovaného materiálu. Proto se pro kvantitativní analýzu využívá spíše měření kalibračních vzorků, pomocí kterých se stanoví tzv. relativní citlivostní faktor RSF.



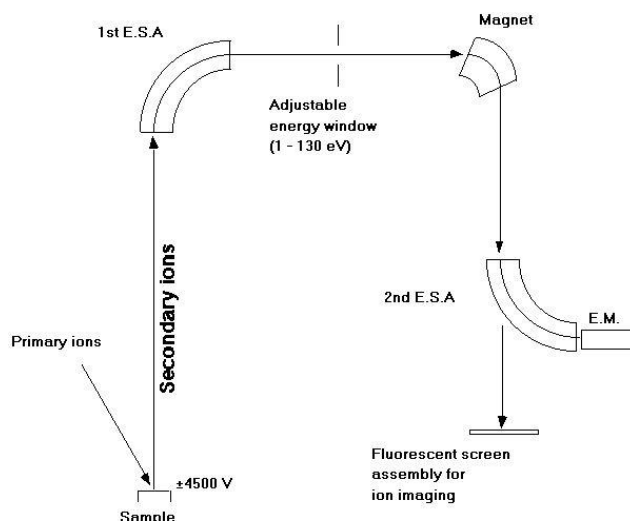
Obrázek 36: Rozprašování pomocí iontů. Převzato z [6]

Podmínkou je, aby všechny vzorky měly stejné chemické složení tj. stejné hodnoty Y a β . Pro koncentraci atomů (at/cm^3) pak platí

$$c = \frac{J_s}{J_s^{ref}} RSF, \quad (2.16)$$

kde J_s je velikost proudu sekundárních iontů a J_s^{ref} je velikost proudu jiného referenčního prvku (obvykle matricový prvek). Při vyhodnocení je nutné přihlídnout k izotopickému složení jak matrice, tak i analyzované složky neboť v hmotnostních spektrech jsou jednotlivé izotopy odděleny.

Při splnění těchto podmínek, lze dosáhnout přesnosti měření až 3%. Citlivost metody je až 10^{12} at/cm².

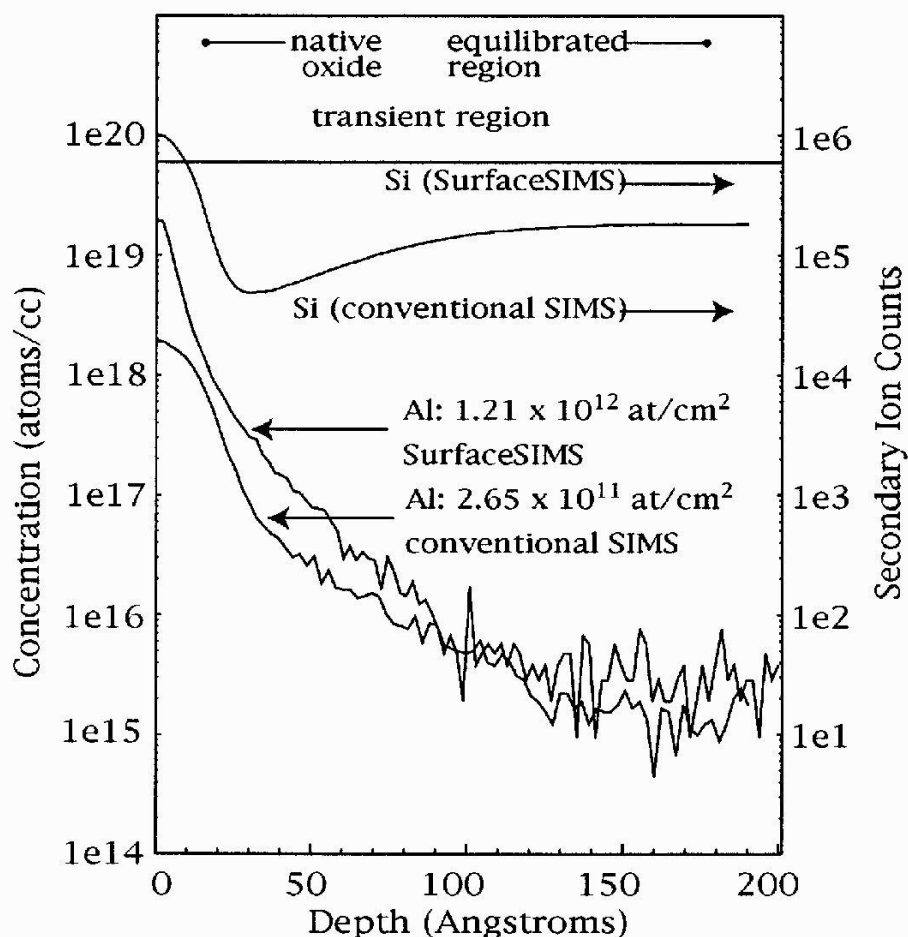


Obrázek 37: Principiální uspořádání SIMS. Převzato z [6]

Pro analýzu povrchové kontaminace se používá tzv. Surface SIMS (oxygen leak SIMS). Přidáváním malého množství kyslíku do aparatury se zvyšuje iontový výtěžek. Kyslík se adsorbuje na povrchu Si a vytváří tenkou oxidovou vrstvu. Iontové výtěžky jsou pak nezávislé na hloubce odprášené vrstvy díky zachování stejné matrice - stále analyzujeme příměsi v oxidu (viz obr. 38). Tato metoda se využívá především na analýzu prvků, které lze obtížně zachytit pomocí TXRF (Li, Na, K, Al).

2.3 Metody analýzy organických látek a adsorbovaných molekul

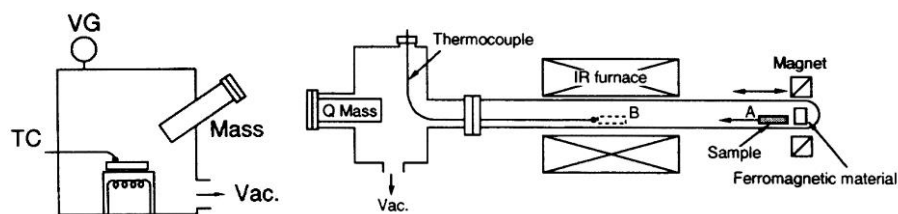
Přítomnost organických látek na povrchu lze registrovat pomocí měření kontaktního úhlu. Organické látky dělají povrch hydrofobním. Organické látky lze také extrahovat do vody a měřit TOC. Běžně využívané metody jsou TDS a TOF-SIMS.



Obrázek 38: Profil povrchu Si získaný konvenčním SIMS a Surface SIMS. Převzato z [15].

2.3.1 TDS

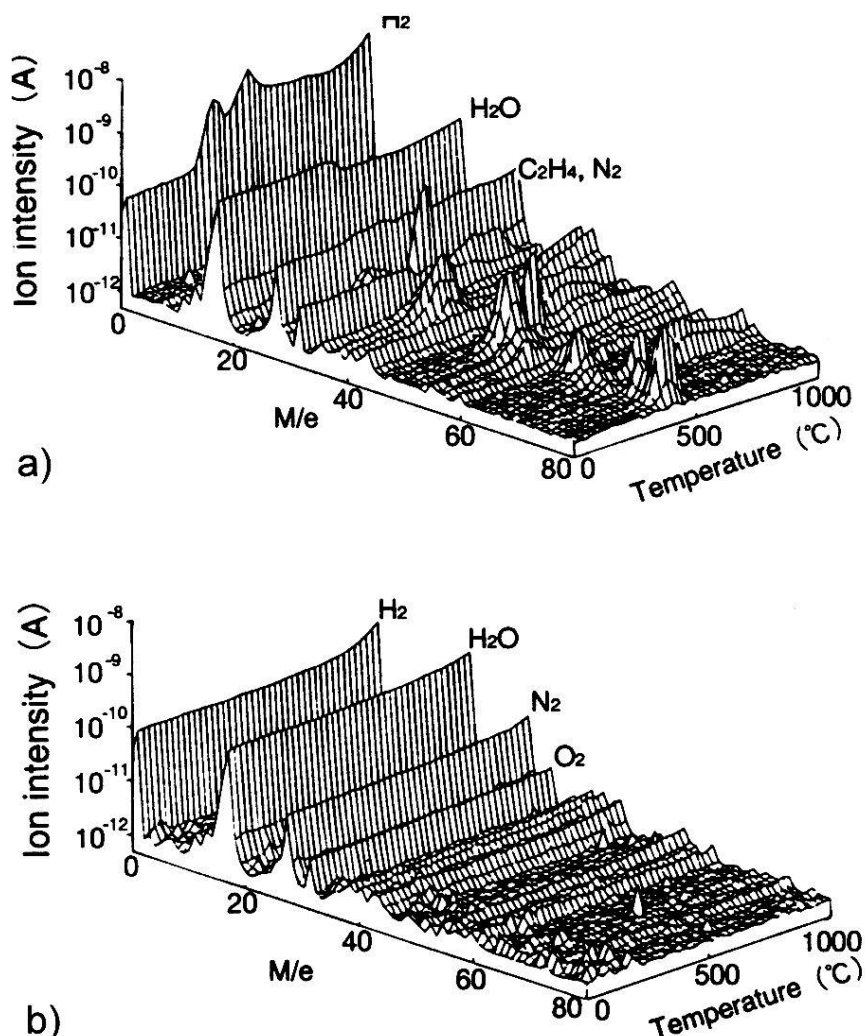
Atomy nebo molekuly, které jsou adsorbovány na povrchu lze uvolnit zahřátím vzorku. Atomy a molekuly pak při rostoucí teplotě desorbují v pořadí rostoucí síly vazeb, kterými jsou vázány k povrchu. Princip aparatury pro TDS je na obrázku 39.



Obrázek 39: Principiální uspořádání aparatury TDS (a) a její úprava pro potlačení pozadí (b).
Převzato z [1].

Regulací vyhřívání je teplota vzorku rovnoměrně zvyšována. Měření probíhá ve vysokém vakuu. Složení desorbovaných látek je zjišťováno pomocí hmotnostního spektrometru. Ze závislosti rychlosti desorpce na teplotě je zjišťováno celkové množství adsorbované látky a způsob její vazby na povrch. Rychlost desorpce $N(t)$ je dána vztahem

$$N(t) = -\frac{d\sigma}{dt} = v_n \sigma^n \exp(-E/RT), \quad (2.17)$$



Obrázek 40: TDS spektrum Si desky po leptání v HF (a) a referenční spektrum (b). Převzato z [1].

kde n je řád desorpční reakce, σ je stupeň pokrytí povrchu adsorbovanou látkou, v je frekvenční faktor a E je aktivační energie desorpce. Pro výrobu polovodičů je teplota, při které dochází k desorpci, důležitým údajem, protože Si desky prochází mnoha teplotními cykly. Při měření je důležité rozlišit, které desorbované látky pochází ze studovaného povrchu a které z aparatury. Tento problém řeší uspořádání na obr. 39. Příklad TDS spektra je na obrázku 40, kde je srovnáno referenční spektrum (pozadí) a spektrum Si desky po oleptání v HF. Při teplotě 500°C a vyšších je rychlost desorpce H_2O a O_2 menší než v referenčním měření. To je způsobeno oxidací povrchu Si.

2.3.2 TOF-SIMS

TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) je metoda analýzy povrchů, která se v technologii výroby polovodičů používá především pro analýzu organických látek na povrchu především vysokému hmotnostnímu rozlišení. Metoda je založena na bombardování povrchu ionty Cs^+ nebo Ga^+ s relativně malou energií (jednotky až desítky keV) a dávkami do 10^{12} at/cm² tak,

aby nedocházelo k hloubkovému odprašování povrchu. Analyzovány jsou 1-2 monovrstvy. Fragmenty organických molekul jsou analyzovány TOF-MS analyzátozem. Ve spektrech je možno také pozorovat ionty Na, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, Cl, Br a podobně. Je to metoda kvantitativní pro relativní srovnávání vzorků.

Sekundární ionty jsou urychlovány elektrostatickým polem elektrodami s napětím U . Tím získají kinetickou energii

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = qU . \quad (2.18)$$

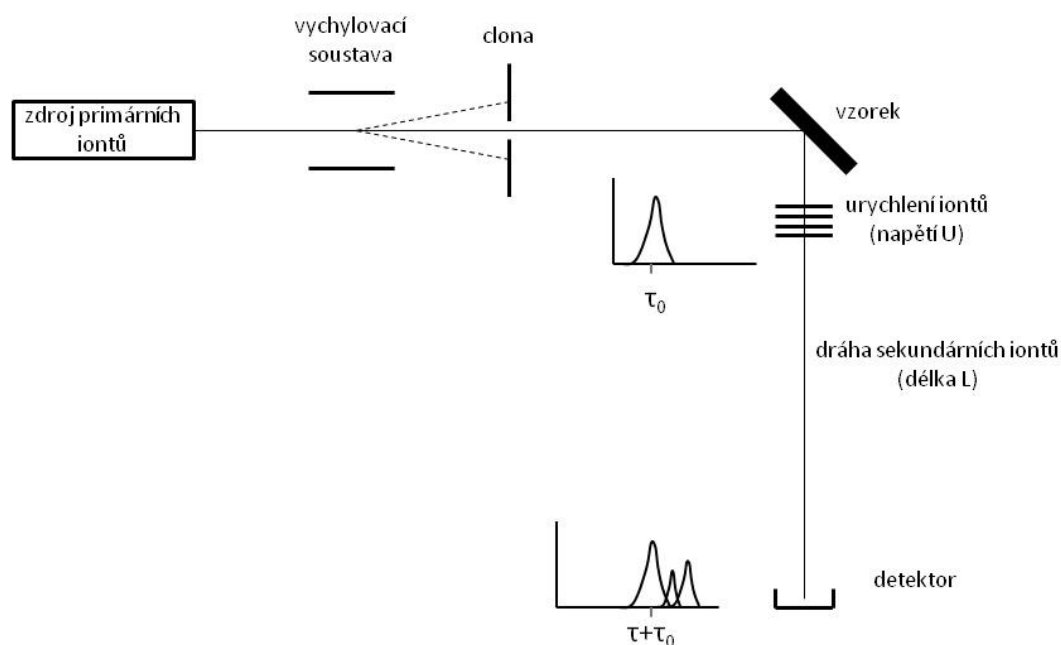
Ionty dále vstupují do trubice délky l (viz obr.41), kterou proletí za čas

$$\tau = \frac{l}{v} . \quad (2.19)$$

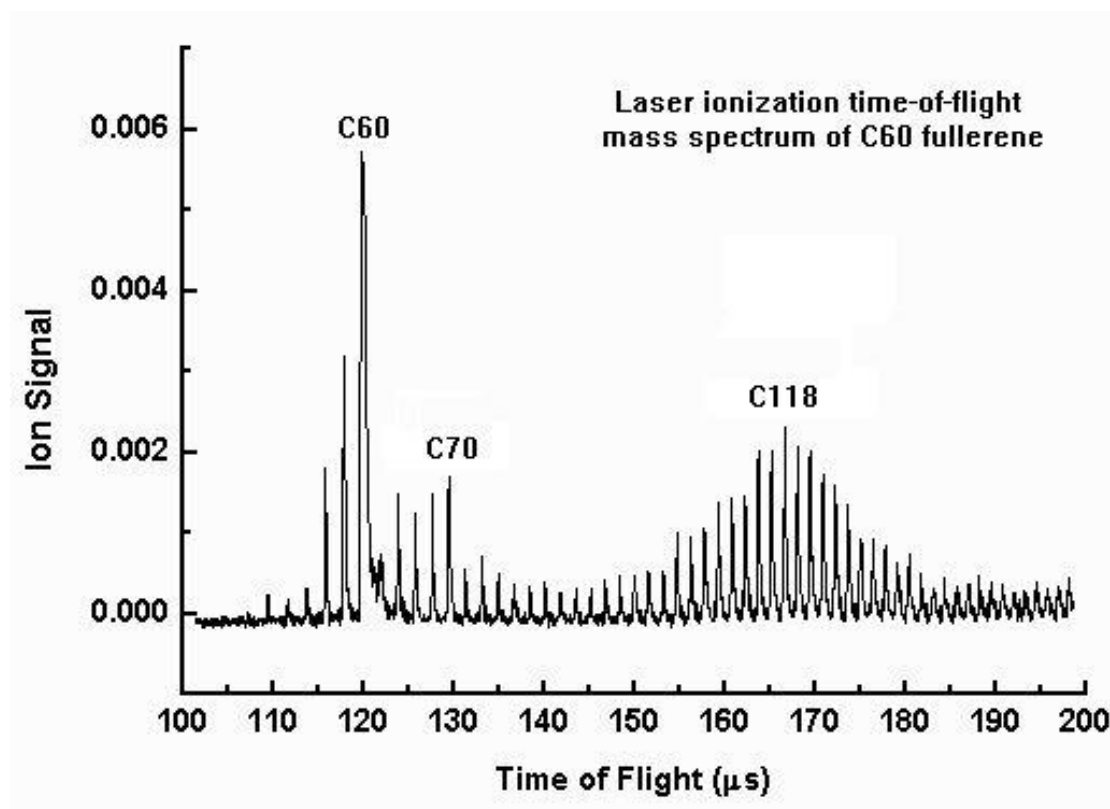
Měřením doby průletu můžeme vypočítat podíl hmotnosti a náboje částic:

$$\frac{m}{q} = \frac{2U\tau^2}{L^2} . \quad (2.20)$$

Změřením doby letu τ lze získat hmotnostní spektrum, které získáme najednou. Dráha iontů je prodlužována odrazem na elektrostatickém zrcadle (reflektron), které zároveň provádí korekce na různou vstupní energii sekundárních iontů. Příklad spektra získaného z TOF-MS je na obr. 42.



Obrázek 41: Principiální uspořádání aparatury TOF SIMS



Obrázek 42: Příklad spektra TOF MS. Převzato z [7]

3 Mechanismus depozice částic na povrchy v kapalinách

3.1 Teorie depozice částic

Adheze částic k povrchu křemíku je výsledkem působení van der Waalsových a elektrostatických sil mezi povrchem a částicí. Působení elektrostatické síly je ovlivněno přítomností kapaliny, která jednak rozložením svých iontů elektrostatické pole stíní a také ovlivňuje povrchové náboje jednotlivých objektů v kapalině. Teorie depozice částic na povrchy je založena na teorii DLVO (Derjagin-Landau-Verwey-Overbeek) koagulace koloidů. Na povrchu v kapalině vzniká v důsledku přitahování iontů jednoho znaménka z kapaliny tzv. Sternova vrstva, která ovlivňuje průběh potenciálu v její blízkosti (viz obr. 43). Proces depozice částice lze rozložit do dvou fází: unášení částice kapalinou ke stacionární vrstvě a difuze částice přes stacionární vrstvu kapaliny u povrchu (viz obr. 44). Potenciální energie částice V vůči povrchu je:

$$V = V_a + V_r, \quad (3.21)$$

kde V_a je potenciál van der Waalsovy síly a V_r je potenciál odpudivé síly elektrické dvojvrstvy.

$$V_a = -\frac{A_{123}}{6} \left\{ \frac{2a(x+a)}{x(x+2a)} - \ln \frac{x+2a}{x} \right\}, \quad (3.22)$$

kde A_{123} je materiálový parametr - Hamakerova konstanta systému koule z materiálu 1 a roviny z materiálu 2 v prostředí 3.

$$A_{123} = \sqrt{A_{11}A_{22}} + A_{33} - \sqrt{A_{11}A_{33}} + \sqrt{A_{22}A_{33}} , \quad (3.23)$$

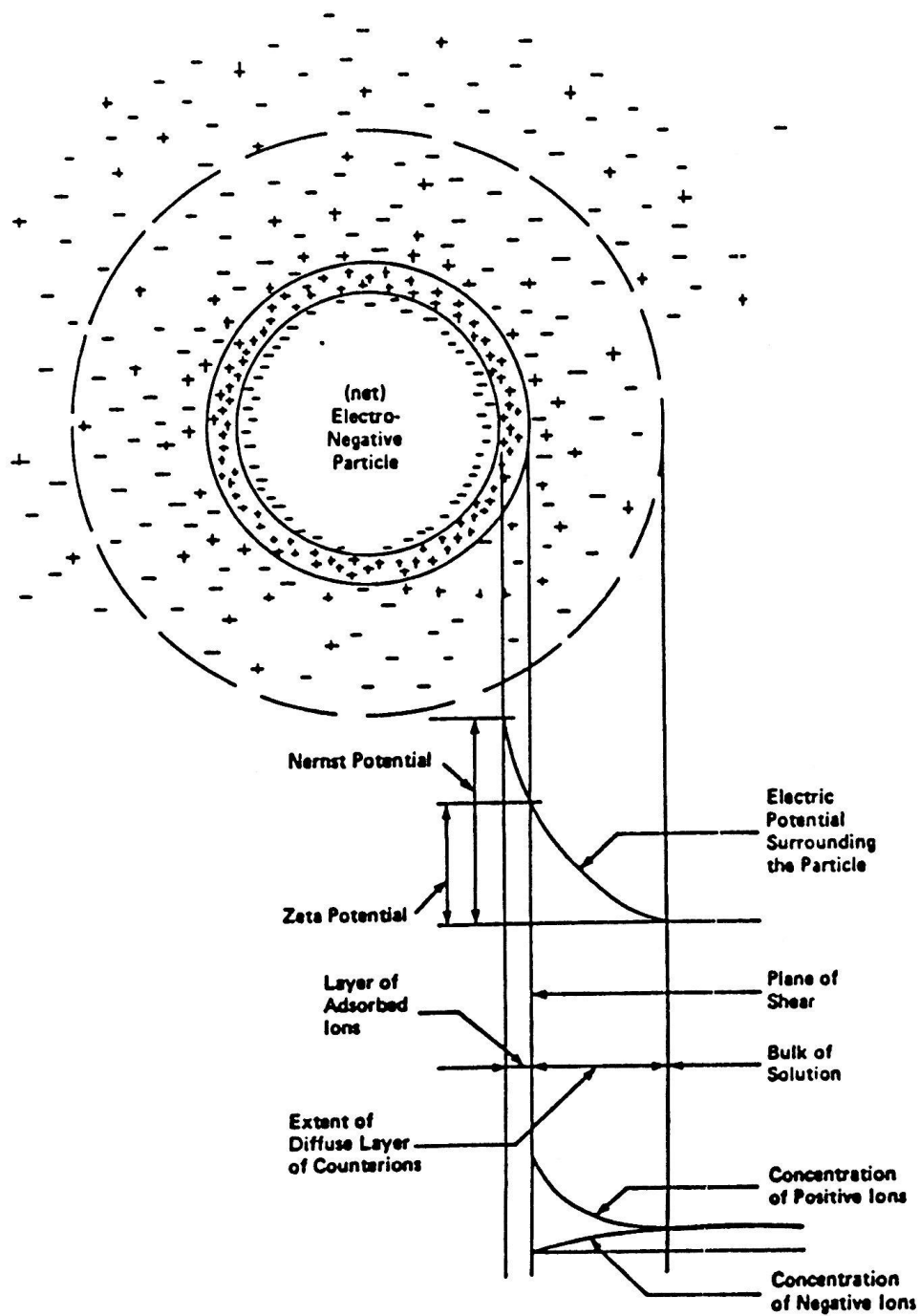
$$V_r = \frac{\epsilon a}{4} \left\{ (\Psi^2 + \Psi_s^2) \ln \frac{\exp(2\kappa x) - 1}{\exp(2\kappa x)} + 2\Psi\Psi_s \ln \frac{\exp(2\kappa x) + 1}{\exp(2\kappa x) - 1} \right\} , \quad (3.24)$$

kde Ψ_s je elektrostatický potenciál povrchu (Nernstův potenciál), Ψ je elektrostatický potenciál částice, x je vzdálenost částice od povrchu, a je poloměr částice a κ je Debyeova konstanta.

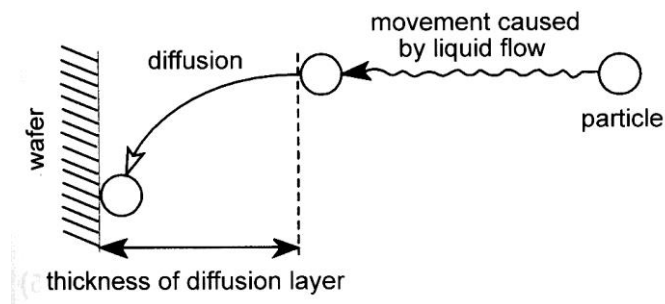
$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_a I}{\epsilon k T}} , \quad (3.25)$$

kde I je iontová síla roztoku (koncentrace nábojů). Vypočítaný průběh potenciálů pro několik koncentrací iontů v roztoku je na obr. 45. Částice na cestě k povrchu musí překonat určitou potenciálovou bariéru, která vzniká součtem obou potenciálů. Její výška se mění s iontovou silou roztoku (viz obr. 46). Celkový tok částic k povrchu j se skládá z difuzní části a z driftové části, která je dána spádem potenciálu V . Řešením celkové transportní rovnice dostaneme

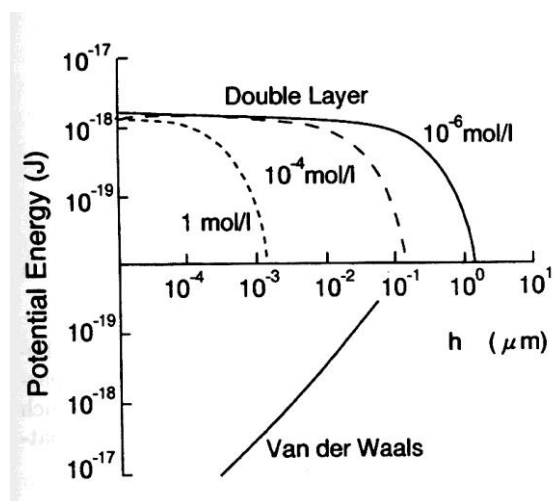
$$j = \frac{nD}{\int_0^d \exp(V/kt) dx} . \quad (3.25)$$



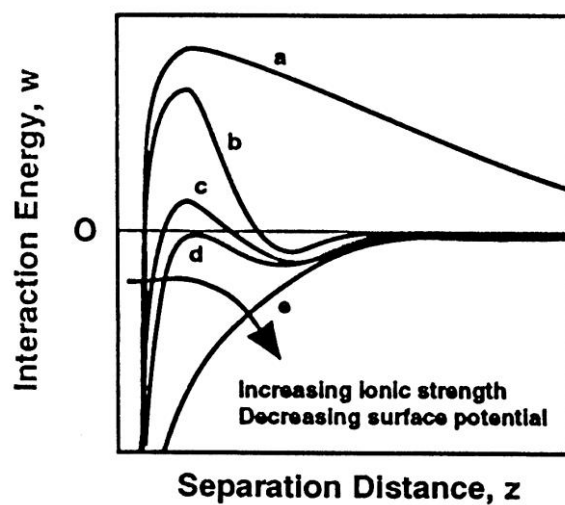
Obrázek 43: Vznik elektrické dvojvrstvy na povrchu v kapalině a průběh potenciálu. Převzato z [2].



Obrázek 44: Model procesu depozice částice na povrch. Převzato z [1].



Obrázek 45: Průběh potenciální energie v blízkosti povrchu pro částici průměru $0,5 \mu\text{m}$ a pro Zeta potenciál obou povrchů $+30 \text{ mV}$. Převzato z [1].



Obrázek 46: Průběh celkové potenciální energie částice v blízkosti povrchu pro různé iontové síly. Převzato z [2].

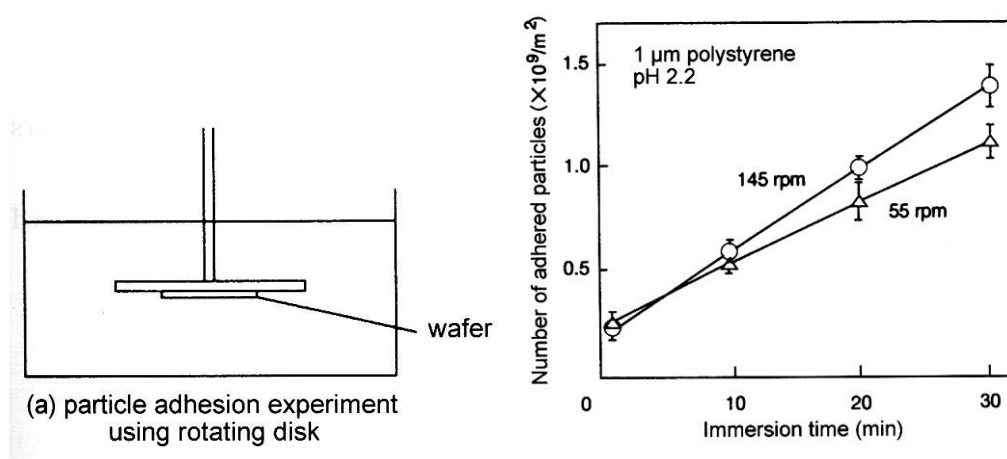
kde n je koncentrace částic v kapalině, d je tloušťka difuzní vrstvy, D je difuzní koeficient částic v kapalině, k Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. Rychlost depozice částic na povrch závisí na:

- tloušťce difuzní vrstvy (viskozita kapaliny, drsnost povrchu, rychlost proudění kapaliny)
- koncentraci částic v roztoku
- velikosti částic
- teplotě
- povrchovém potenciálu částic a povrchu (Zeta potenciál)
- iontové síle roztoku

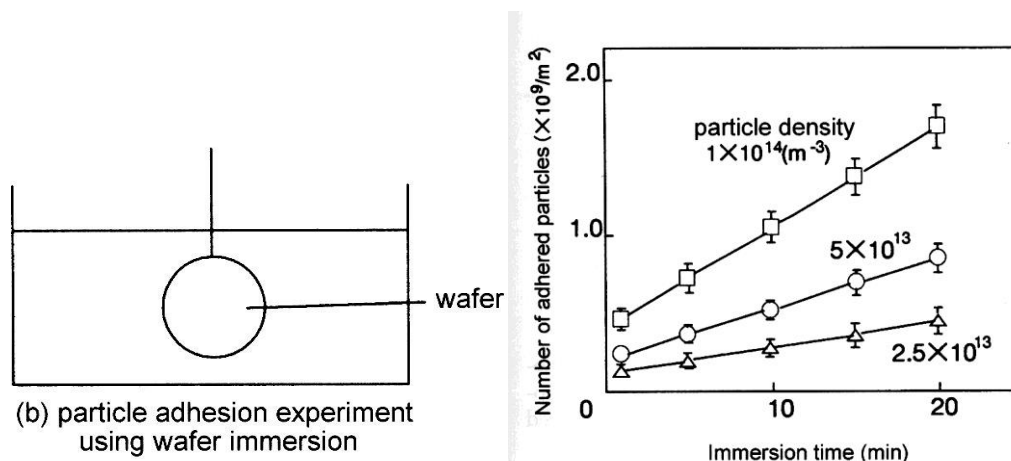
3.2 Vliv parametrů procesu na depozici částic

3.2.1 Vliv tloušťky difuzní vrstvy

Velikost tloušťky difuzní vrstvy můžeme v praxi nejčastěji ovlivnit rychlostí vzájemného pohybu kapaliny a povrchu křemíku. Ze vztahu 3.26 je zřejmé, že se snižující se tloušťkou difuzní vrstvy roste rychlost depozice částic. Tento fakt byl experimentálně ověřen ponořením rotující křemíkové desky do roztoku HCl s polystyrénovými kuličkami. S rostoucí rychlostí otáčení rostla i depoziční rychlost díky zmenšování tloušťky difuzní vrstvy (viz obr. 47).



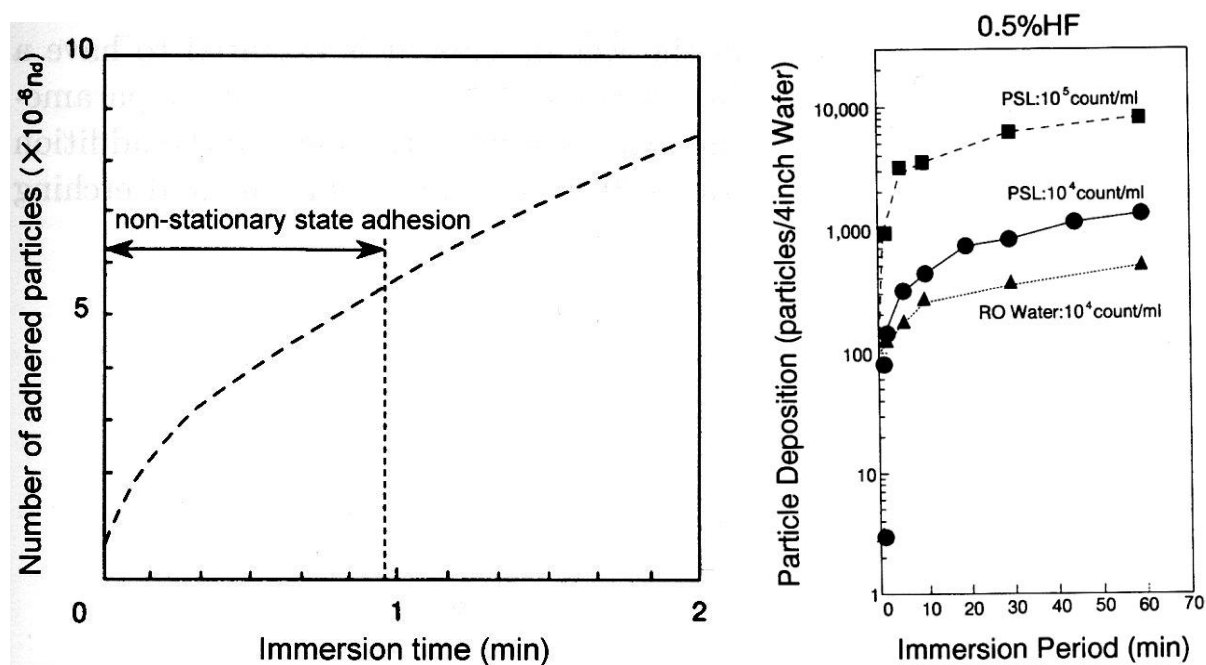
Obrázek 47: Depozice částic na rotující disk. Převzato z [1].



Obrázek 48: Depozice částic v klidné kapalině. Převzato z [1].

3.2.2 Vliv koncentrace částic v roztoku a doby ponoření

Při ponoření křemíkové desky do lázně s nehybnou kapalinou není zřejmé, jaká je tloušťka difuzní vrstvy. Přímý výpočet depoziční rychlosti proto není možný, experiment však ukazuje, že závěry ze vztahu 3.26 jsou stále použitelné. Křemíková deska byla ponořena do roztoků s různými koncentracemi rozptýlených částic a sledován jejich přírůstek na povrchu (viz obr. 48). Z grafu je možno říci, že v souladu se vztahem 3.26 počet částic na povrchu roste lineárně s časem a s jejich koncentrací v kapalině. Zajímavé je, že přímky v grafu ne neprotínají v čase 0 v jednom bodě. To je důsledkem nestacionárních podmínek, které vzniknou v kapalině krátce po ponoření desky. V blízkosti povrchu se kapalina ochudí o částice a tím se zvýší spád koncentrace částic v jeho blízkosti, což vede krátkodobě k většímu toku částic k povrchu než ve stacionárním stavu (viz obr. 49). Tento jev byl také experimentálně ověřen.



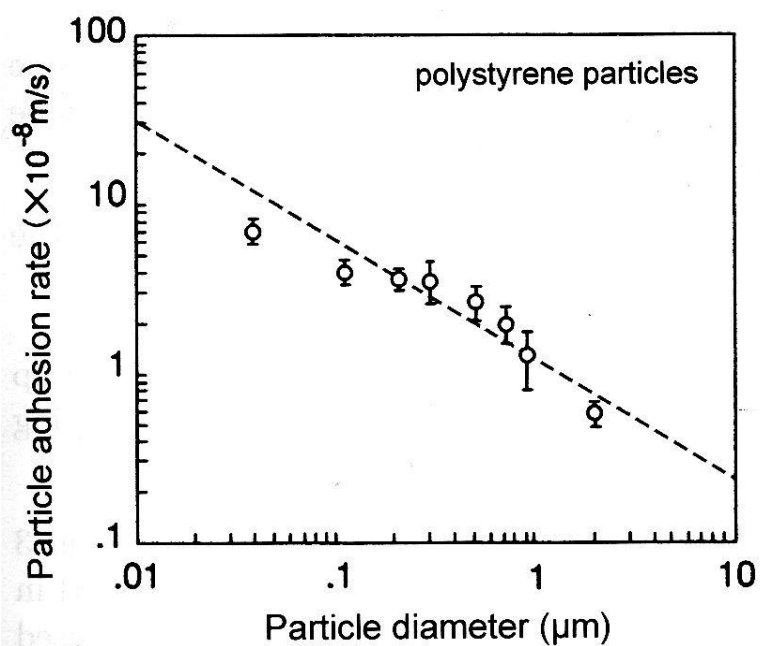
Obrázek 49: Nestacionární stav depozice částic na povrch krátce po ponoření. Převzato z [1].

3.2.3 Velikost částic

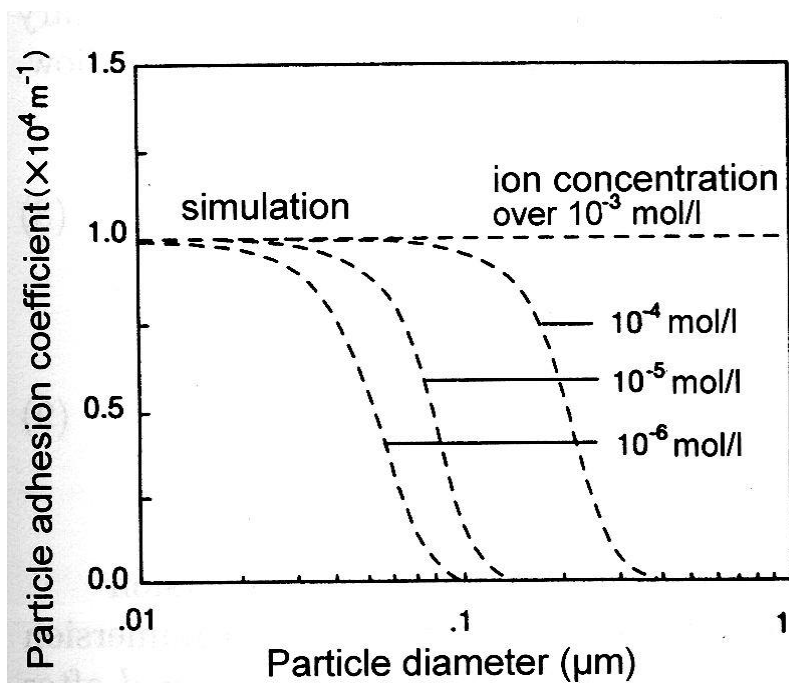
Mimo přímé závislosti potenciálu V na velikosti částice, závisí na velikosti částice difuzní koeficient D a tloušťka difuzní vrstvy d . Na obrázku 50 je graf zjištěné závislosti rychlosti depozice vztažené na jednotkovou koncentraci v kapalině na průměru částice. Menší částice se snadněji deponují na povrch. Malé částice se snadněji zachytí na povrchu než velké částice i ve velmi zředěných roztocích (viz obr. 51).

3.2.4 Zeta potenciál

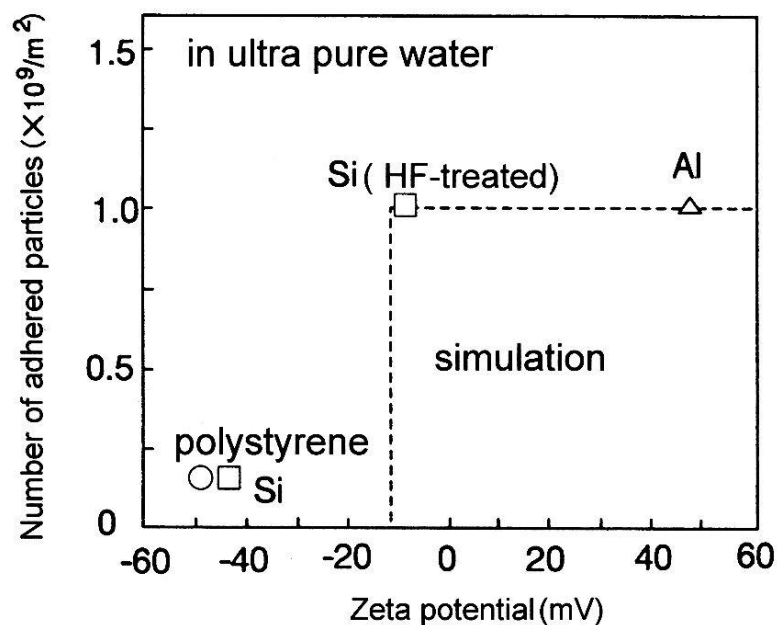
Zeta potenciál je povrchový náboj částice v kapalině. Zeta potenciál je nezávislý na poloměru částice, proto Zeta potenciál křemíkové částice je stejný jako křemíkové desky. Pokud má částice Zeta potenciál opačné znaménko jako povrch Si desky, elektrostatická síla působící na částici bude přitažlivá a v cestě částice k povrchu nebude žádná bariéra. Na obrázku 52 je experimentálně zjištěný vztah mezi počtem deponovaných částic z vody a Zeta potenciálem. Výsledky odpovídají předpovědi, že částice se Zeta potenciálem větším než -10 mV budou snadno zachyceny na povrchu.



Obrázek 50: Závislost normované rychlosti depozice částic na jejich průměru. Převzato z [1].

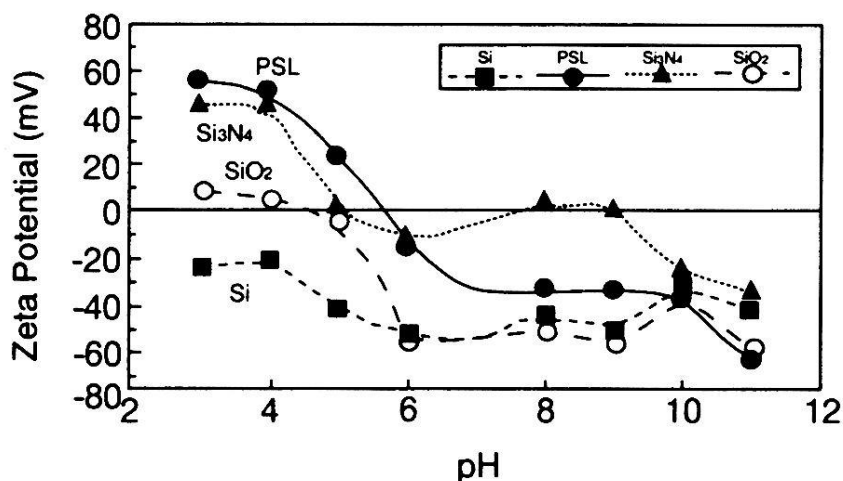


Obrázek 51: Teoretická závislost normovaného depozičního koeficientu (j/nD) na průměru částice, tloušťka difuzní vrstvy je zde považována za nezávislou na d . Převzato z [1].



Obrázek 52: Závislost počtu deponovaných částic na povrch Si desky v závislosti na Zeta potenciálu částic. Převzato z [1].

Zeta potenciál závisí na hodnotě pH prostředí ve kterém se povrch nachází. Zeta potenciál klesá s rostoucím pH, jeho průběh je však závislý na materiálu sledovaného povrchu (viz obr. 53). Hodnotu Zeta potenciálu můžeme ovlivňovat pomocí tenzidů. Díky tomu, že ionogenní tenzidy se orientují na povrchu svým hydrofilním koncem směrem do roztoku, ovlivňují povrchový náboj a tím Zeta potenciál. Výběrem anionaktivních (např. $R - SO_3^-$) nebo kationaktivních (např. $R - NH_3^+$) tenzidů lze ovlivnit znaménko Zeta potenciálu (viz tabulka 4).

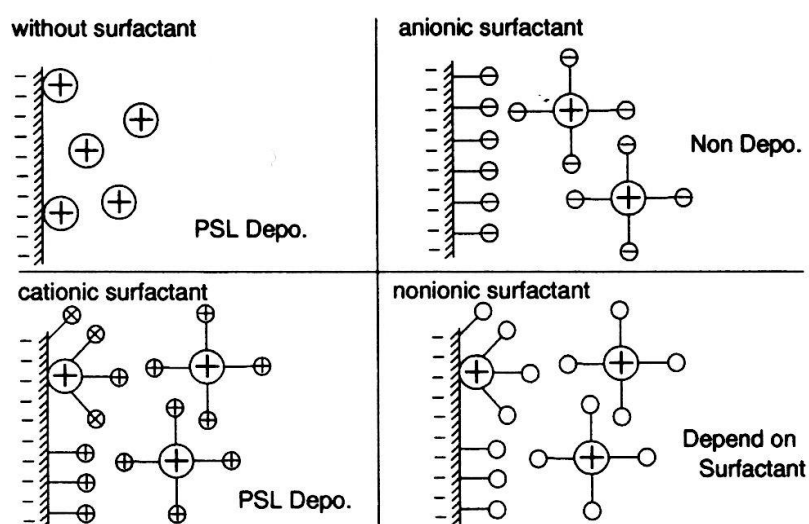


Obrázek 53: Závislost Zeta potenciálu na pH pro různé materiály. Převzato z [1].

Mechanismus působení tenzidů na povrchy v roztoku je znázorněn na obr. 54. Molekuly tenzidu se k povrchu orientují hydrofobní částí molekuly. Hydrofilní části molekul tvoří nabitou vrstvu na povrchu, která odpuzuje částice, které jsou také stejně obaleny

Materiál	Bez tenzidu	Anionaktivní A	Kationaktivní A
Si	-23	-32	63
Si ₃ N ₄	43	-52	45
SiO ₂	7	-7	55
PSL	39	-67	78

Tabulka 4: Vlivy tenzidu na hodnotu Zeta potenciálu (v mV) v roztoku HCl s pH=3.3 a tenzidem o koncentraci 200ppm. Převzato z [1].

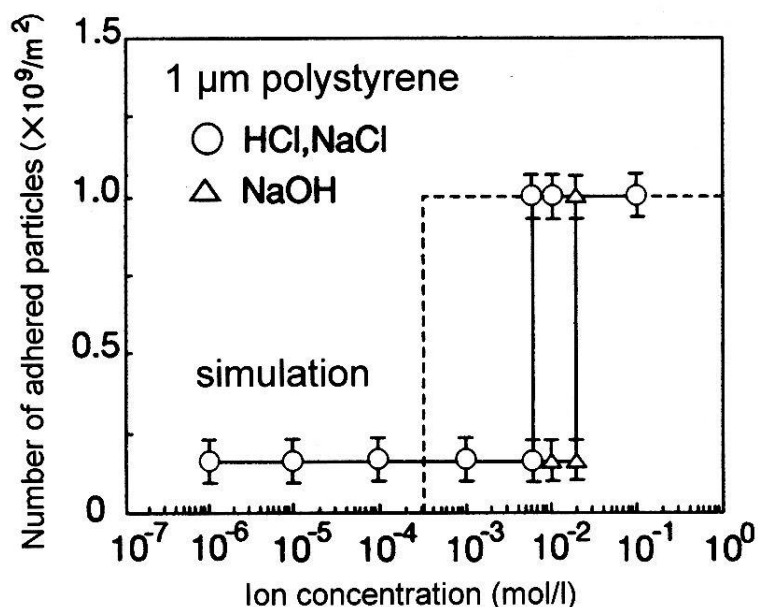


Obrázek 54: Model působení tenzidů na povrchy v roztoku. Převzato z [1].

molekulami tenzidu. V případě, kdy má hydrofilní konec molekuly opačný náboj než povrch (kationaktivní tenzid na povrchu se záporným nábojem nebo anionaktivní tenzid na povrchu s kladným nábojem), hydrofilní konec molekuly je přitahován k povrchu a tím se brzdí orientace molekul tenzidu k povrchu. Pomalé uspořádávání molekul omezuje účinku tenzidu, proto je důležitý výběr správného typu tenzidu pro konkrétní aplikaci. Při výběru je nutné také uvážit vliv následného oplachu na změny Zeta potenciálů, které mohou nepříznivě ovlivnit výsledky.

3.2.5 Iontová síla roztoku

Na obrázku 55 jsou výsledky experimentu, ve kterém byla sledována depozice částic v prostředích s různou koncentrací HCl, NaCl a NaOH. Vliv iontové síly roztoku nelze oddělit od změn Zeta potenciálu, který je především zodpovědný za skokové změny v grafu 55.



Obrázek 55: Vliv koncentrace roztoků na rychlost depozice částic. Převzato z [1].

4 Chemické metody čištění povrchu křemíku

Každý technologický krok ve výrobě polovodičových prvků je potenciálním zdrojem kontaminace. Pro udržení nízké jak povrchové tak i objemové kontaminace jsou do výrobních procesů vkládány čisticí kroky. Tyto jsou zpravidla několikrát během výrobního procesu opakovány. Odhaduje se, že v technologii VLSI představují čisticí kroky 30-40% všech výrobních kroků. Technologie čištění povrchů se dá rozdělit do dvou skupin:

- čištění mokrou cestou (chemické čištění)
- čištění suchou cestou (fyzikální čištění).

Fyzikální metody čištění se rozvíjejí výrazněji v posledním desetiletí. Jejich uplatnění ve výrobě je dosud mizivé, protože je obtížně kontrolovatelné, neodstraňuje částice (někdy je i generuje), je vhodné pouze pro slabě kontaminované povrchy a může narušovat povrchovou vrstvu Si. Často je nutné kombinovat fyzikální a chemické metody čištění. Výhodou fyzikálních metod je absence sušicího kroku, který je velmi problematickou částí chemických postupů. Dalšími výhodami fyzikálních metod je jejich snadná slučitelnost s jinými technologickými kroky (CVD, PVD) a jejich rychlé a rovnoměrné působení na povrch. Vzhledem k dosud malému praktickému významu těchto metod se budeme dále zabývat pouze chemickými postupy.

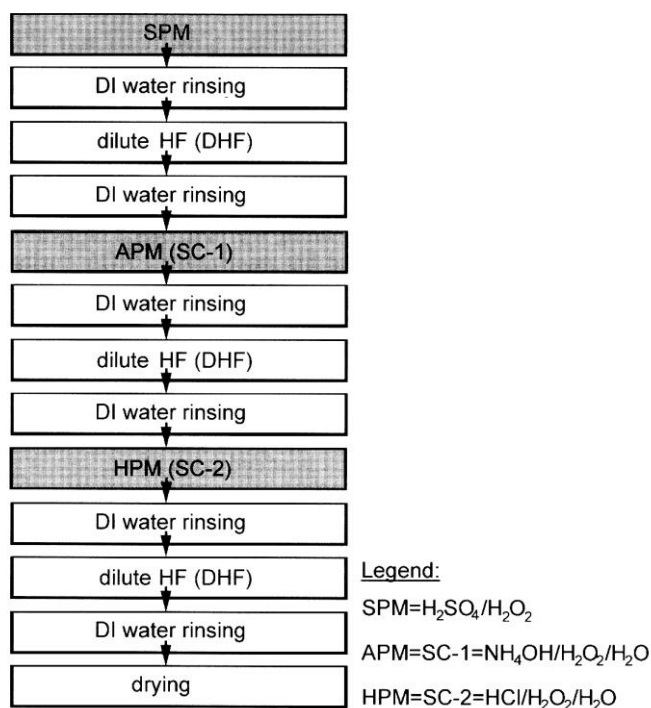
Výhodami chemických procesů je jejich propracovanost, možnost současného zpracování větší dávky desek, nízké náklady, současné působení na obě strany Si desek a odstraňování různých druhů kontaminace současně. Chemické metody jsou ale obtížně slučitelné s jinými technologickými kroky, proto vyžadují sušení desek, které může přidávat na povrch částice nebo zanechávat jiné stopy. Základem většiny chemických čisticích postupů je postup RCA.

4.1 Postup RCA

Tento čistící postup vyvinul tým Wernera Kerna na začátku 60. let ve firmě RCA. Byl založen na postupu čištění součástek pro elektroniky. Firma RCA začala používat tento postup pro výrobu polovodičů od roku 1965 a poprvé byl tento postup publikován v roce 1970 [8]. Základem tohoto postupu jsou dva čistící kroky:

- RCA Standard Clean 1 (SC-1)
 - roztok 5 dílů H_2O , 1 dílu 29% NH_4OH , 1 dílu 30% H_2O_2
 - teplota 75-85°C
 - čas 10-20 min
- RCA Standard Clean 2 (SC-2)
 - roztok 6 dílů H_2O , 1 dílu 37% HCl , 1 dílu 30% H_2O_2
 - teplota 75-85°C
 - čas 10-20 min

K těmto krokům jsou přidávány další. Schéma tzv. plného RCA procesu je na obrázku 56. Krok SPM slouží k odstranění organických látek, Krok SC-1 (APM) odstraňuje částice a některé kovy, krok SC-2 (HPM) odstraňuje kovy. Vložené kroky oplachu zředěnou kyselinou fluorovodíkovou (DHF) slouží k odstraňování vrstvy oxidu a nebývají zařazovány všechny současně.



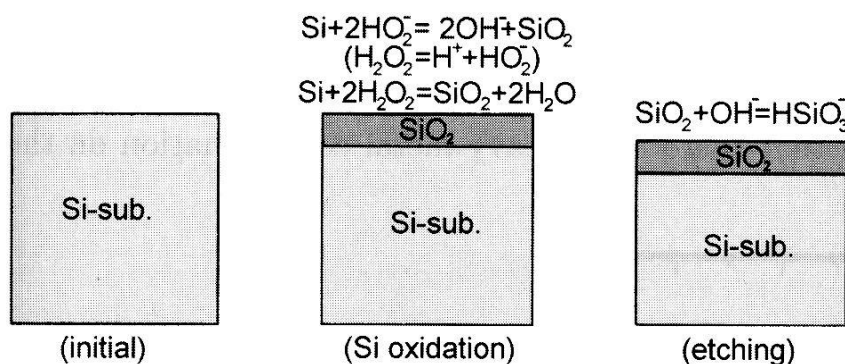
Obrázek 56: Rozšířený RCA proces. Převzato z [2].

Vlastnosti jednotlivých kroků si vysvětlíme v následujících kapitolách.

4.1.1 Lázeň SC-1

Lázeň SC-1 (APM = Ammonium-Peroxide Mixture) je směs H_2O / H_2O_2 (30%)/ NH_4OH (29%) se složkami většinou zastoupenými v poměru 5:1:1 až 7:2:1 a teploty 75-85°C. Doba působení na povrch Si 10-20 min. V poslední době je tendence používat zředěnější roztoky až 5:0,25:0,01 a nižšími teplotami především z ekonomických důvodů.

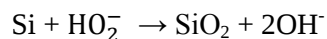
Směs SC-1 má slabé oxidační účinky díky rozkladu peroxidu vodíku. Proto lze pomocí SC-1 odstraňovat slabou organickou kontaminaci. Peroxid vodíku oxiduje i křemík. Oxid se naopak v zásaditém prostředí rozpouští. Na povrchu tak vznikne dynamická rovnováha, kdy oxid vzniká a současně se rozpouští. Na povrchu desek zůstává velmi tenká vrstva oxidu, rozhraní SiO_2/Si postupuje do objemu materiálu (viz obr 57).



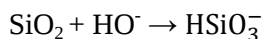
Obrázek 57: Odleptávání povrchu Si v SC-1. Převzato z [2].

SC-1 odstraňuje díky svým oxidačním schopnostem i kovy, které tvoří v zásaditém prostředí rozpustné komplexy (neodstraňuje Sn, Pb, Zn, Hg, Mn, Fe, Cr, Al).

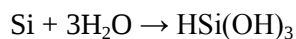
Detailnější mechanismus je složitější. Křemík je oxidován ionty HO_2^- , které difundují přes oxidovou vrstvu k rozhraní oxidu a křemíku:



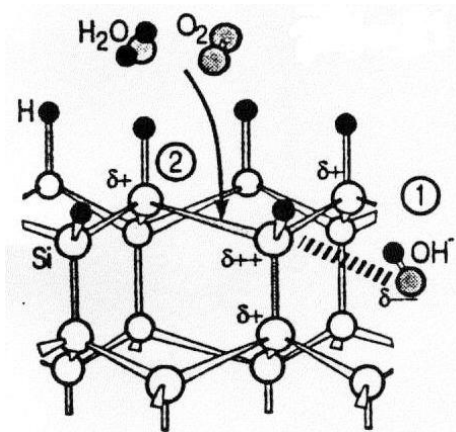
Oxid je rozpouštěn v alkalickém prostředí:



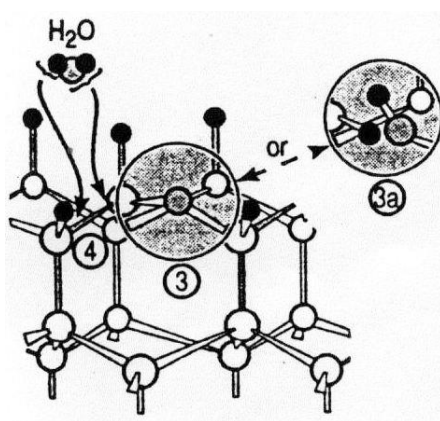
Pokud je druhá reakce rychlejší, dojde přímo k leptání křemíku v alkalickém prostředí:



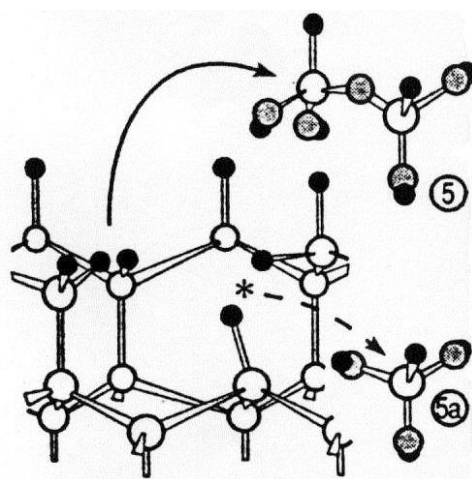
První leptací mechanismus je izotropní, druhý je anisotropní tj. leptací rychlost závisí na krystalografickém směru (rozpouštění je nejpomalejší ve směrech $\langle 111 \rangle$). Mikroskopický mechanismus rozpouštění křemíku je na obrázcích 58, 59 a 60.



Obrázek 58: Leptání křemíku v alkalickém prostředí - polarizace vazby Si-Si iontem OH^- . Převzato z [9].

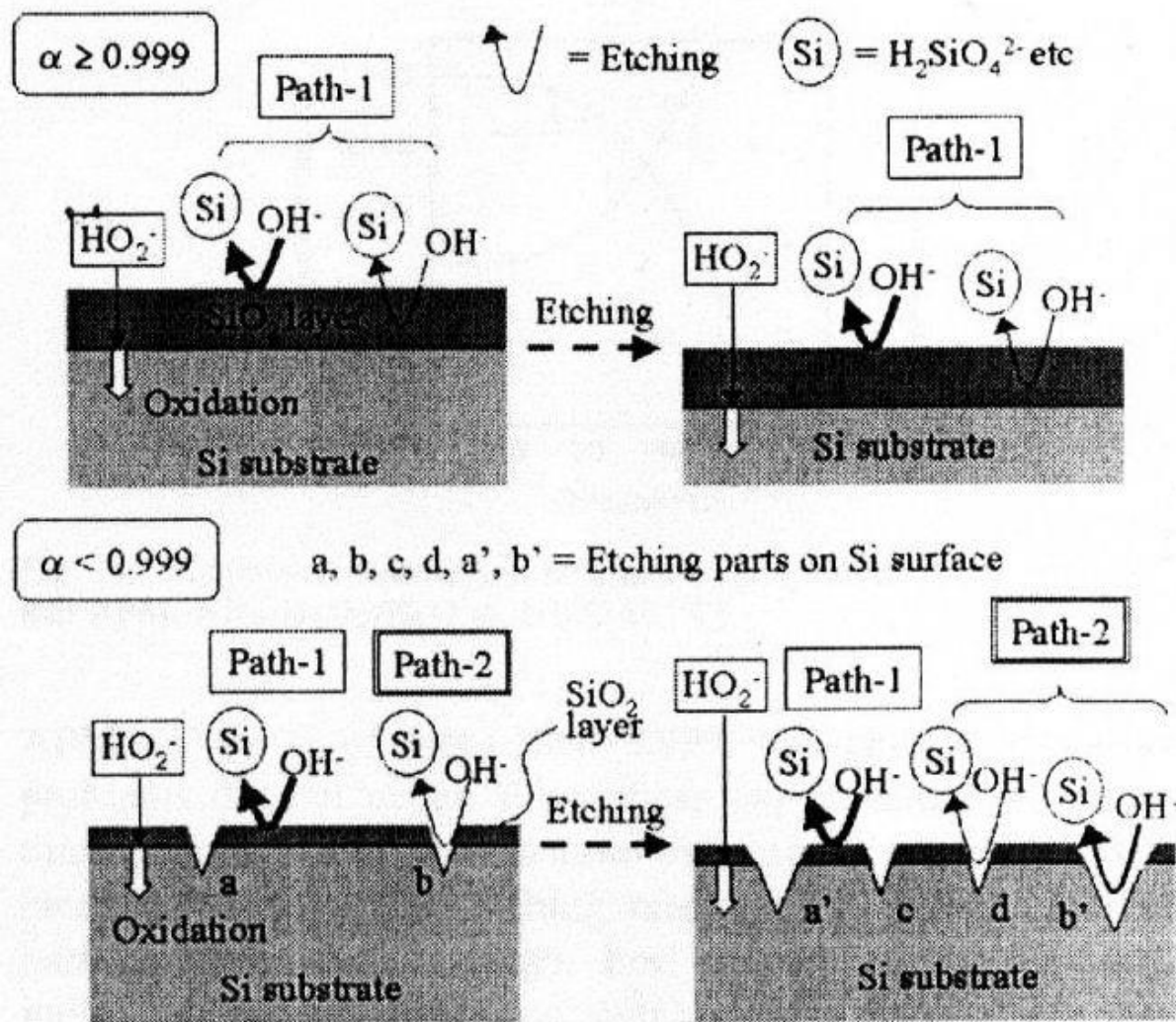


Obrázek 59: Leptání křemíku v alkalickém prostředí - polarizovaná vazba reaguje s molekulou H_2O nebo O_2 . Převzato z [9].



Obrázek 60: Leptání křemíku v alkalickém prostředí - molekula kyseliny křemičité (monomer $\text{HSi}(\text{OH})_3$, dimer $(\text{OH})_2\text{HSi}-\text{O}-\text{SiH}(\text{OH})_2$ nebo polymer) je uvolněna z povrchu. Ukončení vazeb vodíkem je obnoveno. Převzato z [9].

Pokud dojde k přímému leptání křemíku, zvyšuje se hrsnost jeho povrchu v důsledku anizotropie letacího procesu (viz obr. 61). Pravděpodobnost tohoto děje roste s podílem NH_4OH v roztoku SC-1 a proto roste drsnost povrchu po čištění v koncentrovaných roztocích SC-1 (obr. 62). Účinnost odstranění částic je také snížena, neboť vodíkem terminovaný povrch je hydrofobní (viz obr. 63). Přímé leptání křemíku je tedy nežádoucí.



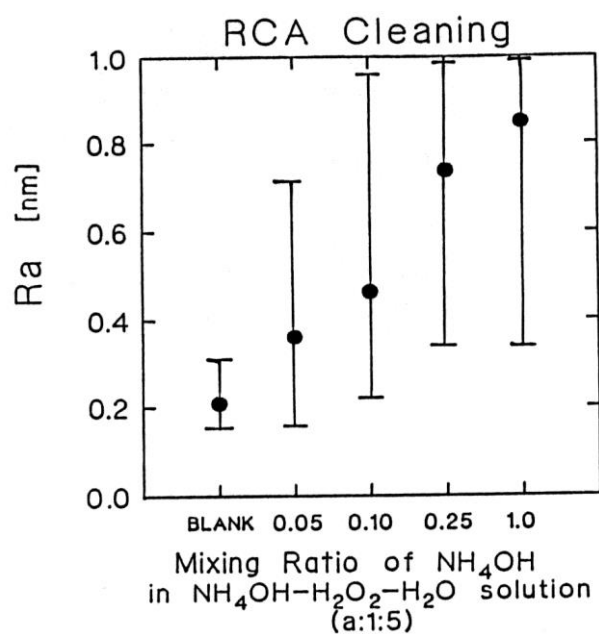
Obrázek 61: Mechanismus vzniku mikrodrsnosti povrchu křemíku v SC-1. Převzato z [10].

4.1.1.1 Depozice částic

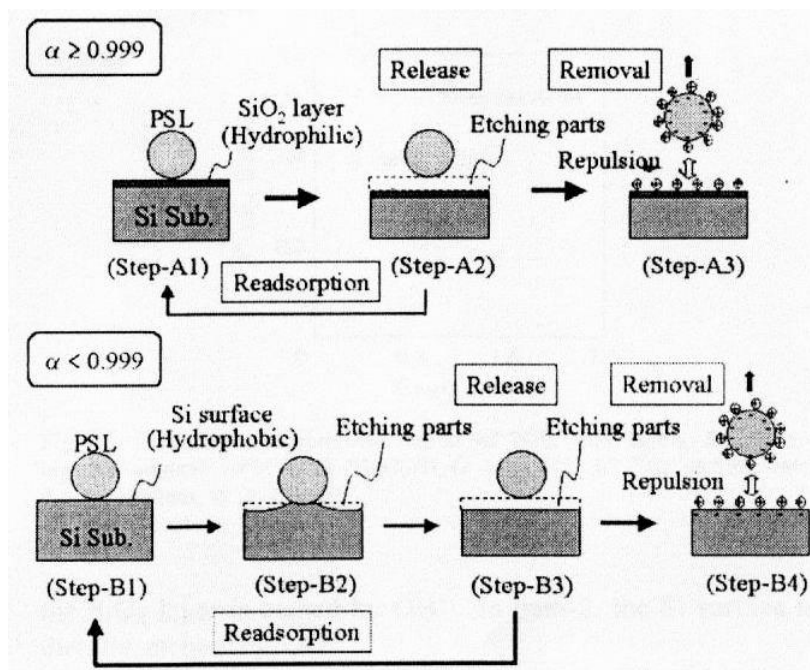
Vysoká účinnost SC-1 odstraňování částic z povrchu je dána dvěma faktory: pomalým oleptáváním povrchu a hodnotami Zeta potenciálů takovými, že se částice a povrch odpuzují. Oleptání povrchu je nejdůležitějším faktorem, účinnost odstranění částic je úměrná rychlosti leptání. Částice na povrchu jsou podleptávány a tím se snižuje jejich soudržnost s povrchem. Na obrázku 64 je závislost leptací rychlosti na pH roztoku SC-1. Hodnota pH byla měněna koncentrací NH_4OH (viz tabulka 4.1.1). Na obrázku 65 jsou grafy závislosti účinnosti odstraňování částic různých druhů na leptací rychlosti při 80°C . Z grafů vyplývá, že pro účinné působení je nutná leptací rychlost minimálně $0,25 \text{ nm/min}$.

Účinnost odstraňování částic je v roztoku SC-1 vždy vyšší než v kyselém prostředí i v případech, kdy dochází k leptání (viz tabulka. 5). Relativně vysoká účinnost směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ se vysvětluje jejími oxidačními účinky. Směs $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ má i přes své leptací schopnosti účinnost malou, protože

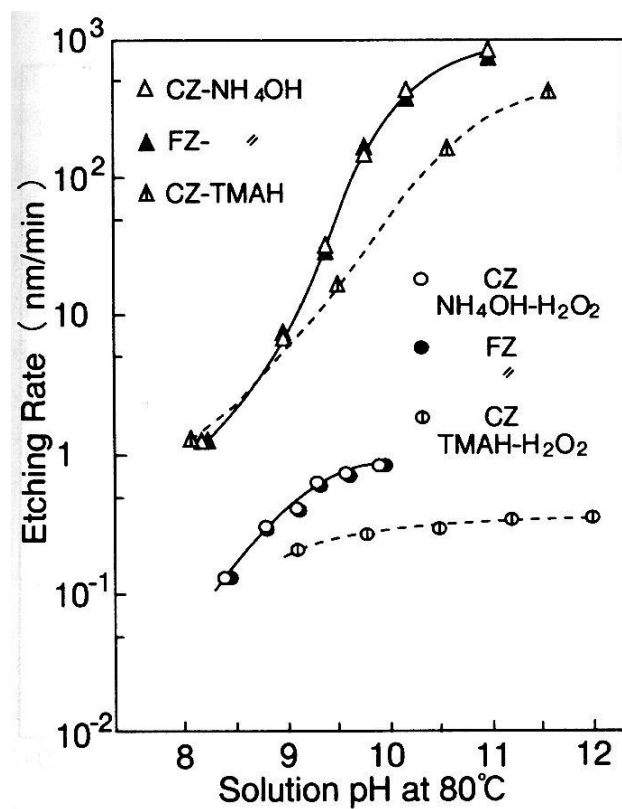
většina částic má v takovém prostředí Zeta potenciál s opačným znaménkem než má povrch Si.



Obrázek 62: Závislost drsnosti povrchu na podílu NH_4OH v SC-1. Převzato z [2].



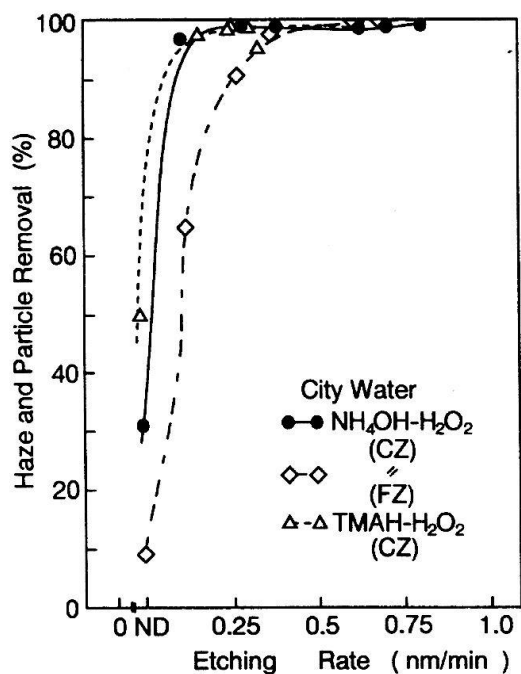
Obrázek 63: Mechanismus odstranění částic v SC-1 ve stavu oxidovaného povrchu a ve stavu obnaženého povrchu křemíku. Převzato z [10].



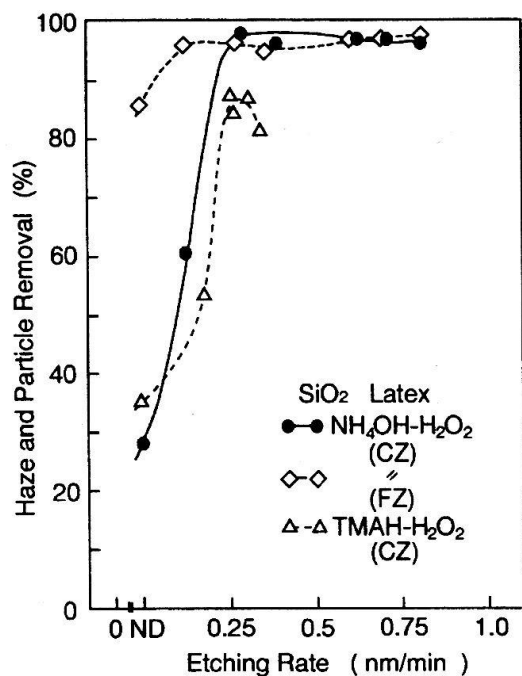
Obrázek 64: Závislost leptací rychlosti NH_4OH a SC1 na pH při 80°C. Převzato z [2].

x	pH	Leptací rychlost (nm/min)
0,001	7,8	< 0,5
0,01	8,4	0,13
0,05	8,8	0,30
0,1	9,1	0,40
0,25	9,3	0,64
0,5	9,6	0,72
1	9,9	0,82

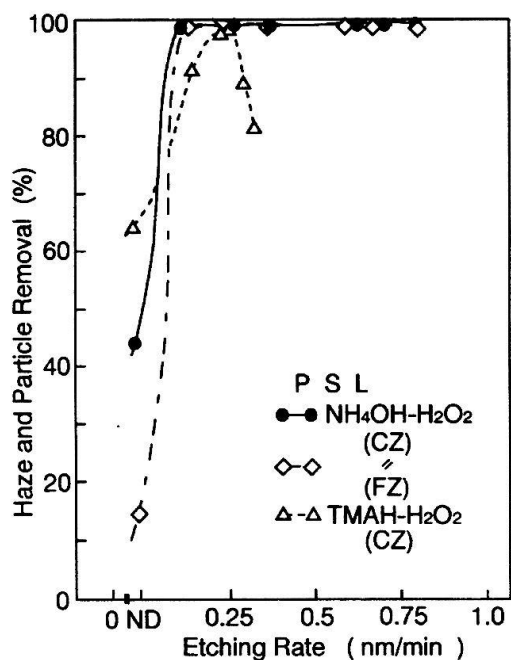
Tabulka 5: Hodnota pH a leptací rychlost směsi $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ v poměru 5:1:x při 80°C. Převzato z [2].



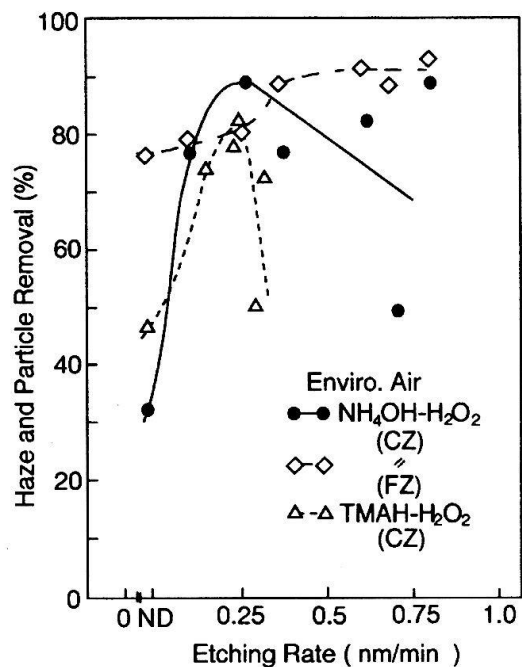
(a) City Water



(b) SiO_2 Latex



(c) PSL



(d) Environmental Air

Obrázek 65: Závislost účinnosti odstranění částic na leptací rychlosti SC-1 při 80°C. Převzato z [2].

Roztok	Teplota (°C)	pH	Leptací rychlost (nm/min)	Účinnost odstranění částic dle zdroje částicové kontaminace			
				pitná voda	SiO ₂	PSL	vzduch
DI voda	80-90	7,6	ND	12,9	25,2	31,3	45,5
NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O 0,05:1:5	80	8,8	0,3	98,6	97,9	99,2	89,0
NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O 1:1:5	80	9,9	0,82	99,2	96,0	99,1	88,9
TMAH/H ₂ O ₂ 9:1	80	10,5	0,28	98,7	84,0	97,9	82,3
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ 4:1	120	0	ND	98,4	83,3	91,7	95,8
HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O 1:1:6	80	0	ND	86,0	97,1	55,2	86,9
HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O 1:33:66	25	3,0	0,42	62,7	9,7	1,6	47,2
H ₂ O ₂ /H ₂ O 1:6	80	4,8	ND	42,4	94,7	7,2	0

Tabulka 6: Srovnání účinnosti odstranění částic z povrchu Si v různých směsích. Převzato z [2].

4.1.1.2 Depozice kovů

V čistících lázních dochází nejenom k desorpci kovů z povrchu, ale i k jejich adsorpci zpět na povrch. Tento děj lze popsat pomocí Langmuirovy teorie. Předpokládáme, že adsorpční a desorpční děje jsou prvního řádu. Rychlost adsorpce R_a je pak

$$R_a = Np_1(1 - \theta) , \quad (4.27)$$

kde N je počet srážek povrchu s atomy nebo částicemi kontaminantu, p_1 pravděpodobnost adsorpce a θ je stupeň pokrytí povrchu kontaminací. Množství kovů na povrchu je zpravidla mnohem menší než množství atomů křemíku (pro rovinu (100) je $6,8 \cdot 10^{14}$ atomů Si/cm²), proto můžeme předpokládat, že $1 - \theta \approx 1$. Pro rychlost desorpce platí

$$R_d = Cp_2 , \quad (4.28)$$

Kde C je povrchová koncentrace kovů a p_2 je desorpční rychlostní konstanta (převrácená hodnota doby setrvání atomu kovu na povrchu). Změna povrchové kontaminace je výsledkem adsorpce a desorpce

$$\frac{dC}{dt} = R_a - R_d \approx Np_1 - Cp_2 , \quad (4.29)$$

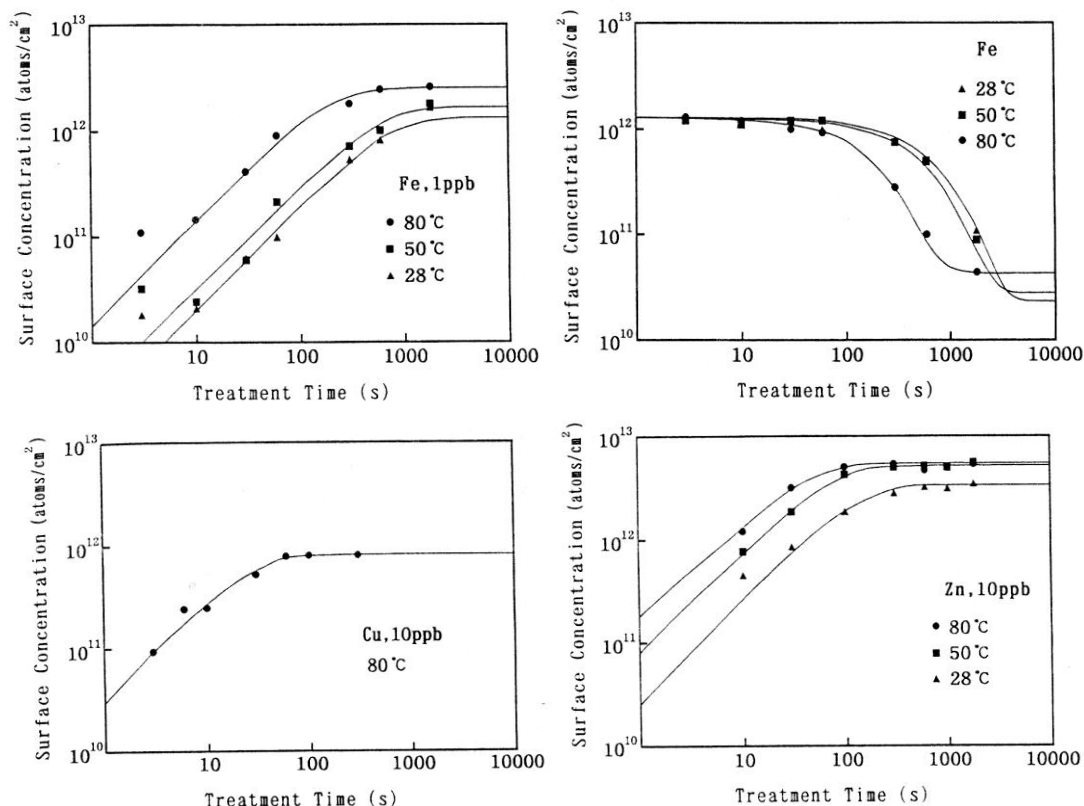
řešením této diferenciální rovnice je

$$C = (C_0 - C_s) \exp(-p_2 t) + C_s , \quad (4.30)$$

kde

$$C_s = C \frac{p_1}{p_2}, \quad (4.31)$$

je rovnovážná koncentrace kovu na povrchu. Tyto závislosti byly experimentálně ověřeny (viz obr. 66).

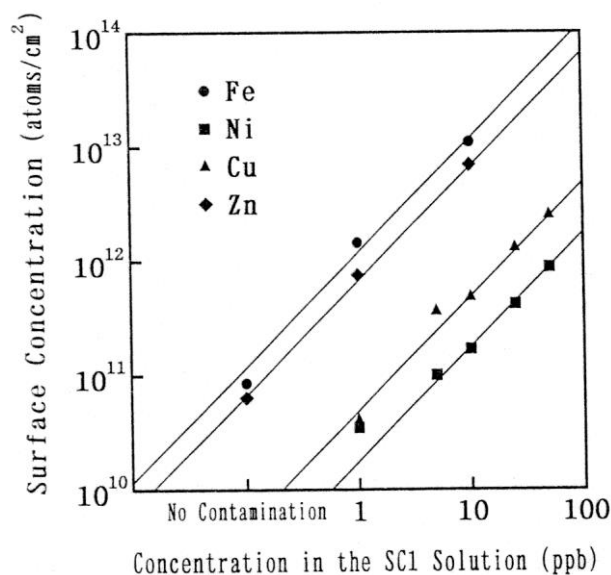


Obrázek 66: Závislost kontaminace povrchu na době ponoření desky do kontaminované SC-1.
Převzato z [11].

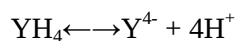
Rovnovážná povrchová koncentrace C_s je závislá na koncentraci kovu roztoku (úměrná N). Experimentální výsledky ukazují, že největší pravděpodobnost adsorpce p_1 mají Fe a Zn, které bývají přítomny na povrchu Si po lázni SC-1 (viz obr. 67). Tímto jevem může být omezena životnost lázně SC-1 při imerzním způsobu čištění.

4.1.1.3 Využití komplexotvorných látek v čistících procesech

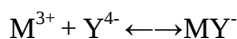
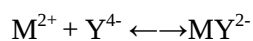
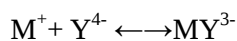
Komplexotvorné látky vytváří s kovy velmi stabilní rozpustné komplexy. Tímto mohou zpomalit depozici kovů na povrch. Běžným komplexotvorným činidlem je kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA = ethylene-diamine-tetra acetic acid). EDTA se v alkalických roztocích ionizuje ve čtyřech stupních:



Obrázek 67: Závislost kontaminace povrchu na koncentraci kovů v SC-1. Převzato z [11].



kde Y označuje iont EDTA. Komplexy s ionty kovů (M) vznikají prostřednictvím reakcí:



Konstanta stability komplexu β je definována jako:

$$\beta = \frac{[\text{MY}^{z-4}]}{[\text{M}^{z+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (4.32)$$

Celkové množství kovu v roztoku je pak:

$$c(\text{M}) = [\text{MY}^{z-4}] + [\text{M}^{z+}] \quad (4.33)$$

Pro iontové koncentrace jednotlivých kovů v roztoku pak platí:

$$[\text{M}_i^{z+}] = \frac{c(\text{M}_i)}{\beta_i[\text{Y}^{4-}] + 1} \quad (4.34)$$

Celkové množství EDTA je:

$$c(Y) = [Y^{4-}] + \sum_i [M_i Y^{z-4}] \quad (4.35)$$

Dosazením dostaneme:

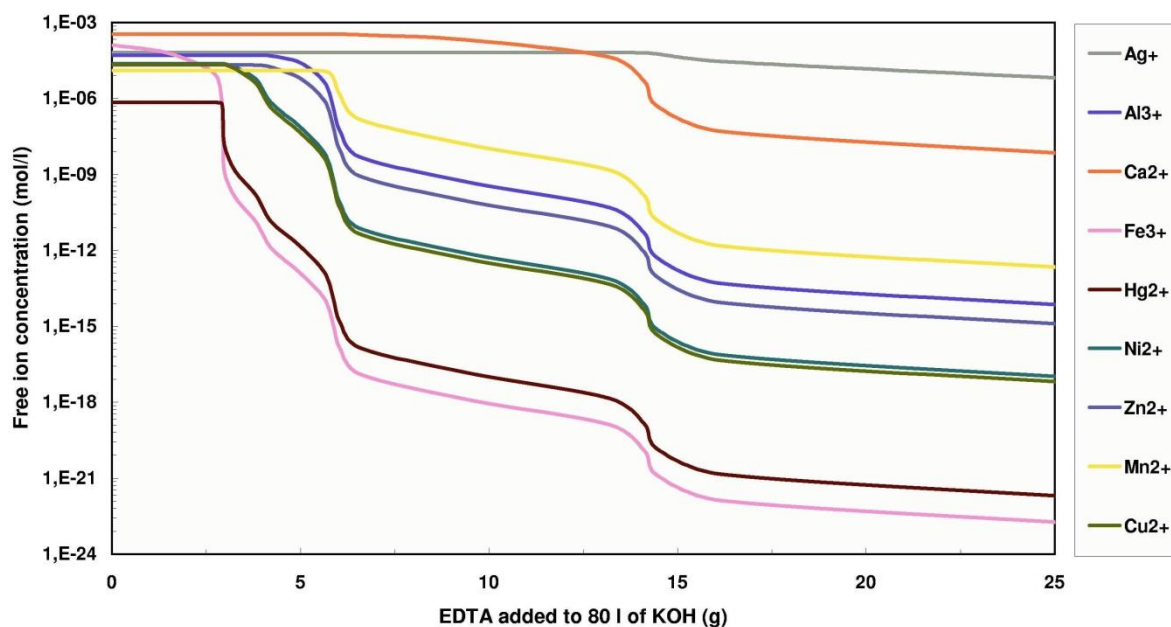
$$c(Y) = [Y^{4-}] + \sum_i \frac{\beta_i c(M_i) [Y^{4-}]}{\beta_i [Y^{4-}] + 1} \quad (4.36)$$

Pomocí rovnic 4.34 a 4.36, kde $[Y^{4-}]$ bude vystupovat jako parametr, můžeme sestavit závislost koncentrace volných iontů kovů na celkovém množství EDTA. EDTA není účinná v kyselém prostředí vzhledem k malému stupni ionizace. EDTA není stabilní v silně oxidujícím prostředí jako je např. horký a koncentrovaný roztok SC-1. Jsou však dostupná i jiná, odolnější komplexotvorná činidla [13].

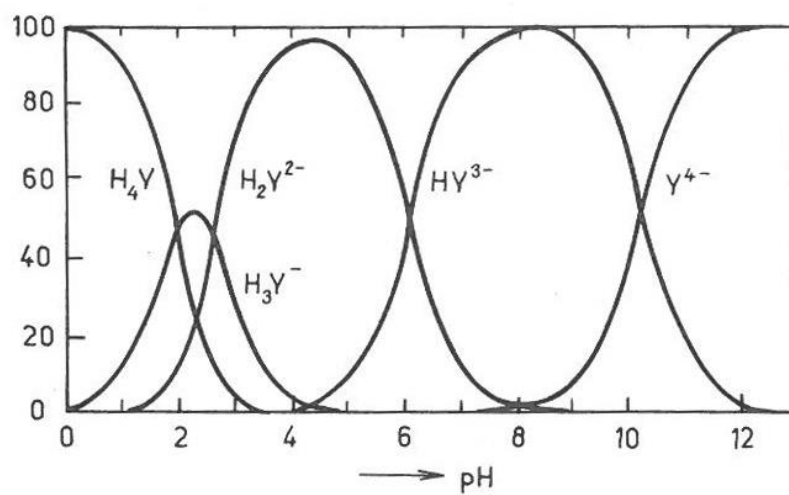
Kation	log K_{ML}	Kation	log K_{ML}	Prvky vzácných zemin kation	log K_{ML}
Ag ⁺	7,3	Mg ²⁺	8,7*)	La ³⁺	15,50
Al ³⁺	16,1	Mn ²⁺	14,0	Ce ³⁺	15,98
Ba ²⁺	7,8*)	Na ⁺	1,7*)	Pr ³⁺	16,40
Bi ³⁺	27,9	Ni ²⁺	18,6	Nd ³⁺	16,61
Be ²⁺	9,3	Pb ²⁺	18,0	Sm ³⁺	17,14
Ca ²⁺	10,7	Ra ²⁺	7,1	Eu ³⁺	17,35
Cd ²⁺	16,5	Sc ³⁺	23,1	Gd ³⁺	17,37
Co ²⁺	16,3	Sn ²⁺	22,1	Tb ³⁺	17,93
Co ³⁺	36	Sr ²⁺	8,6	Dy ³⁺	18,30
Cr ³⁺	23	Th ⁴⁺	23,2	Ho ³⁺	18,74
Cu ²⁺	18,8	Ti ³⁺	21,3	Er ³⁺	18,85
Fe ²⁺	14,3*)	TiO ²⁺	17,3	Tm ³⁺	19,32
Fe ³⁺	25,1*)	V ²⁺	12,7*)	Yb ³⁺	19,51
Ga ³⁺	20,3	V ³⁺	25,9*)	Lu ³⁺	19,83
Hg ²⁺	21,8	VO ²⁺	18,8*)		
In ³⁺	25,0	VO ₂ ⁺	18,1		
Li ⁺	2,8*)	Y ³⁺	18,1		
		Zn ²⁺	16,5		

*) 0,1M KCl

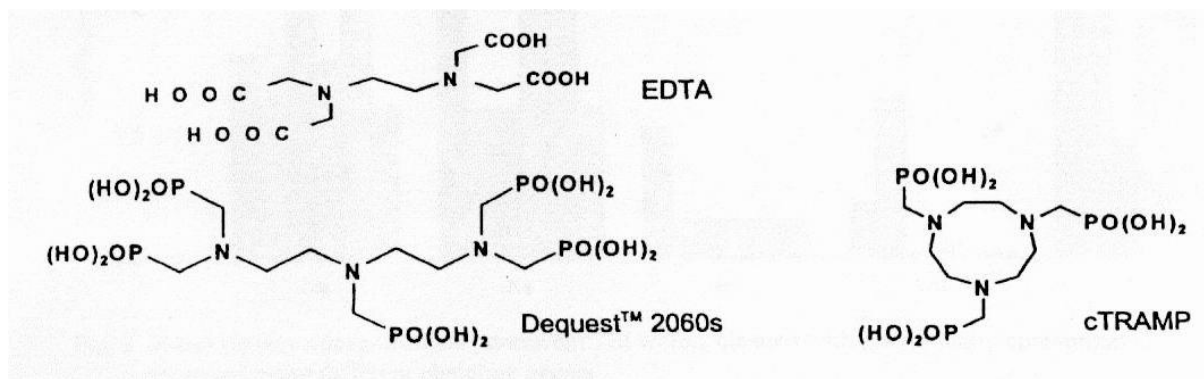
Obrázek 68: Logaritmy konstant stability komplexů EDTA při teplotě 20°C a iontové síle $I = 0,1$ (roztok KNO₃). Převzato z [12].



Obrázek 69: Příklad koncentrace volných iontů kovů v KOH v závislosti na množství přidané EDTA.



Obrázek 70: Podíl disociačních forem EDTA v závislosti na pH (v procentech). Převzato z [12].

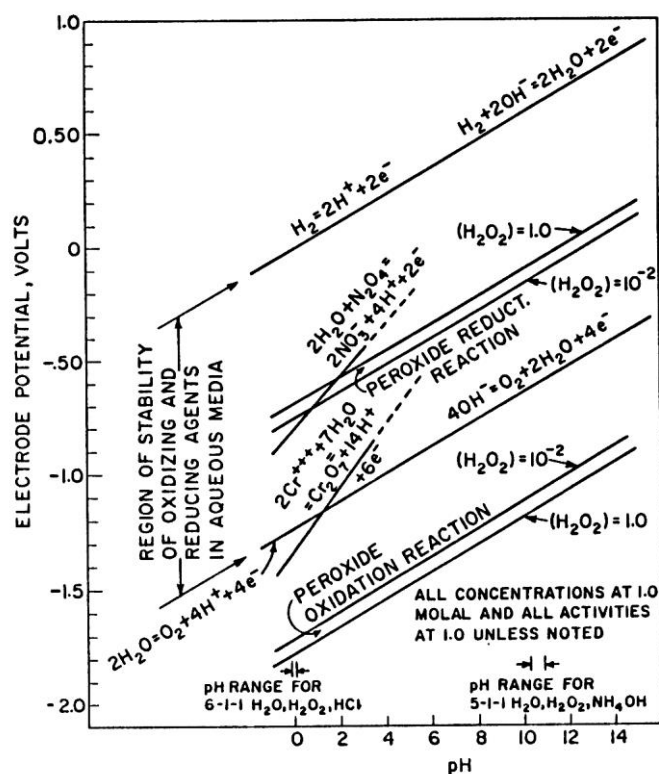


Obrázek 71: Komplexotvorná činidla používaná v čistících procesech pro polovodiče. Převzato z [13].

4.1.2 Lázeň SC-2

Lázeň SC-2 (HPM = Hydrochloric-Peroxide Mixture) je směs H_2O / H_2O_2 (30%)/ HCl (37%) se složkami většinou zastoupenými v poměru 6:1:1 až 8:2:1 a teploty 75-85°C. Doba působení na povrch Si 10-20 min. V poslední době je tendence používat zředěnější roztoky až roztoky bez peroxidu vodíku, pokud není nutno odstraňovat kovy, které se špatně oxidují.

Roztok SC-2 má silné oxidační schopnosti. Proto snadno odstraňuje kovy (mimo Ag), které oxiduje a rozpouští. Závislost oxidačního potenciálu několika oxidačně-redukčních systémů je na obr. 72.



Obrázek 72: Závislost oxidačního potenciálu různých redox systémů na pH. Nižší hodnoty znamenají silnější oxidační schopnosti. Převzato z [2].

4.1.2.4 Rozklad peroxidu vodíku

Mechanismus rozkladu H_2O_2 je složitý proces, na kterém se podílí jednak homogenní rozklad a heterogenní reakce na površích. Na detailní mechanismus reakcí není dosud jednotný názor. Zpravidla lze pozorovat, že rozklad H_2O_2 je reakce prvního řádu. Rychlost rozkladu je silně závislá na přítomnosti kovů. Díky tomu, že i stopová množství kovů katalyzují rozklad H_2O_2 , různí autoři udávají různé aktivační energie reakce. Bylo zjištěno, že při velmi nízkých koncentracích kovů je reakce kombinací prvního a druhého řádu. Z toho se usuzuje, že nekatalyzovaná reakce je reakcí druhého řádu s aktivační energií 170 kJ/mol.

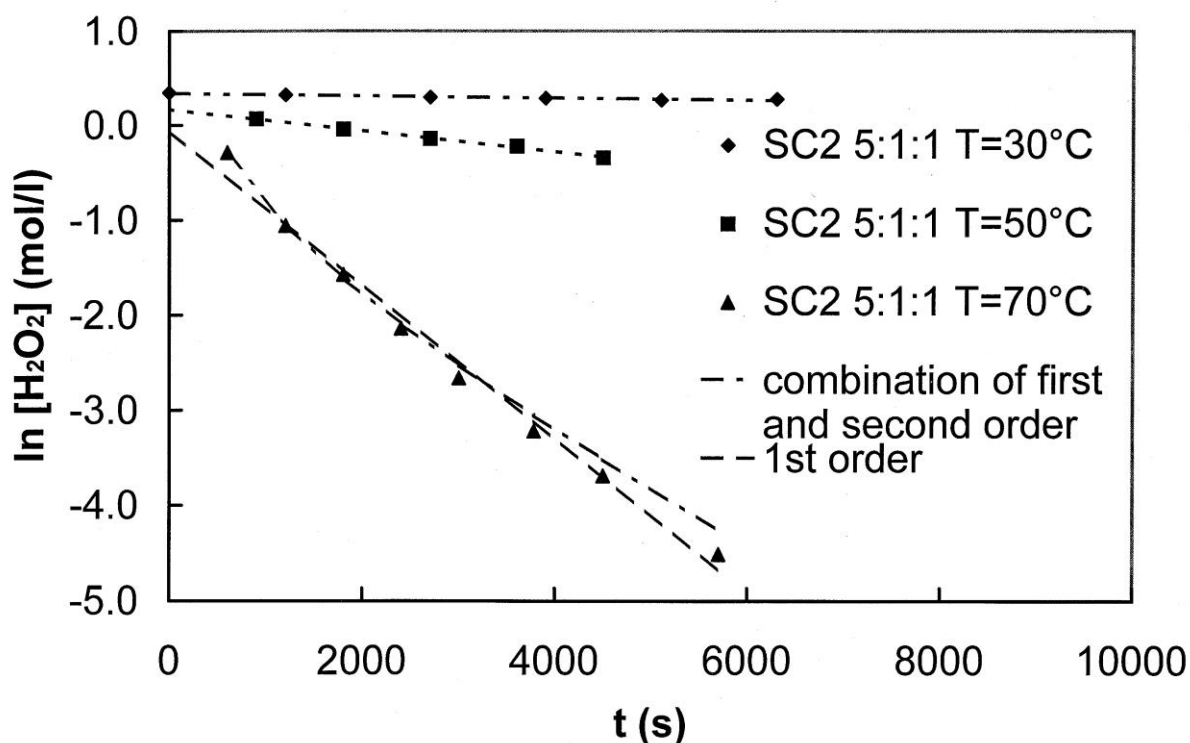
Pro reakci prvního řádu je rychlost reakce dána vztahem

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (4.37)$$

kde k je rychlostní konstanta. Řešením rovnice je

$$\ln [\text{H}_2\text{O}_2] = -kt + \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0, \quad (4.38)$$

kde $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ je koncentrace H_2O_2 v čase $t = 0$. Závislost $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ na čase je lineární. Na obr. 73 závislost koncentrace H_2O_2 v SC-2 při 70°C není přímková. Tuto závislost lze popsat jako kombinaci reakce prvního a druhého řádu



Obrázek 73: Závislost logaritmu koncentrace H_2O_2 na čase v SC-2 při 30°C, 50°C a 70°C.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2]^2 . \quad (4.39)$$

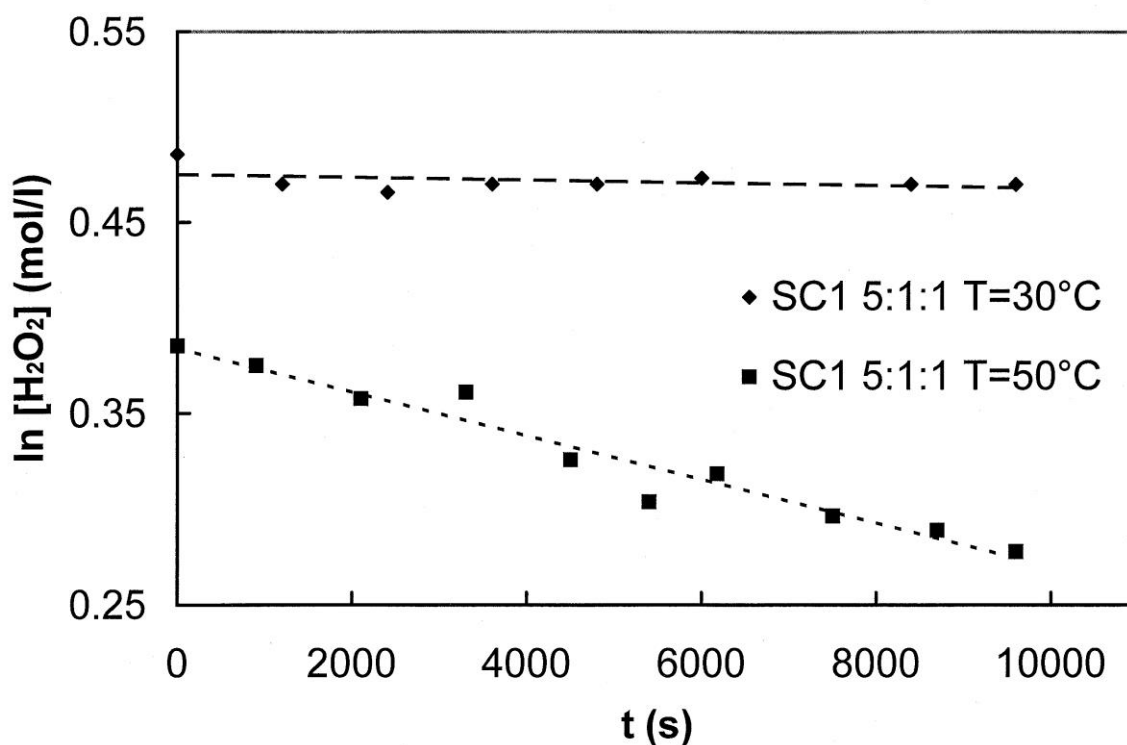
Řešením diferenciální rovnice dostaneme

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{K \exp(-k_1 t) - k_2} , \quad (4.40)$$

kde

$$K = \frac{k_1 + k_2[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} . \quad (4.41)$$

Při nižších teplotách, kdy je rychlost rozkladu menší, rozdíl mezi reakcí čistě prvního řádu a složením prvního a druhého řádu není pozorovatelný díky chybě měření. Vzhledem k tomu, pro účely stabilizace složení pomocí průběžného doplňování chemikálií lze použít popis rozkladu pomocí reakce prvního řádu.



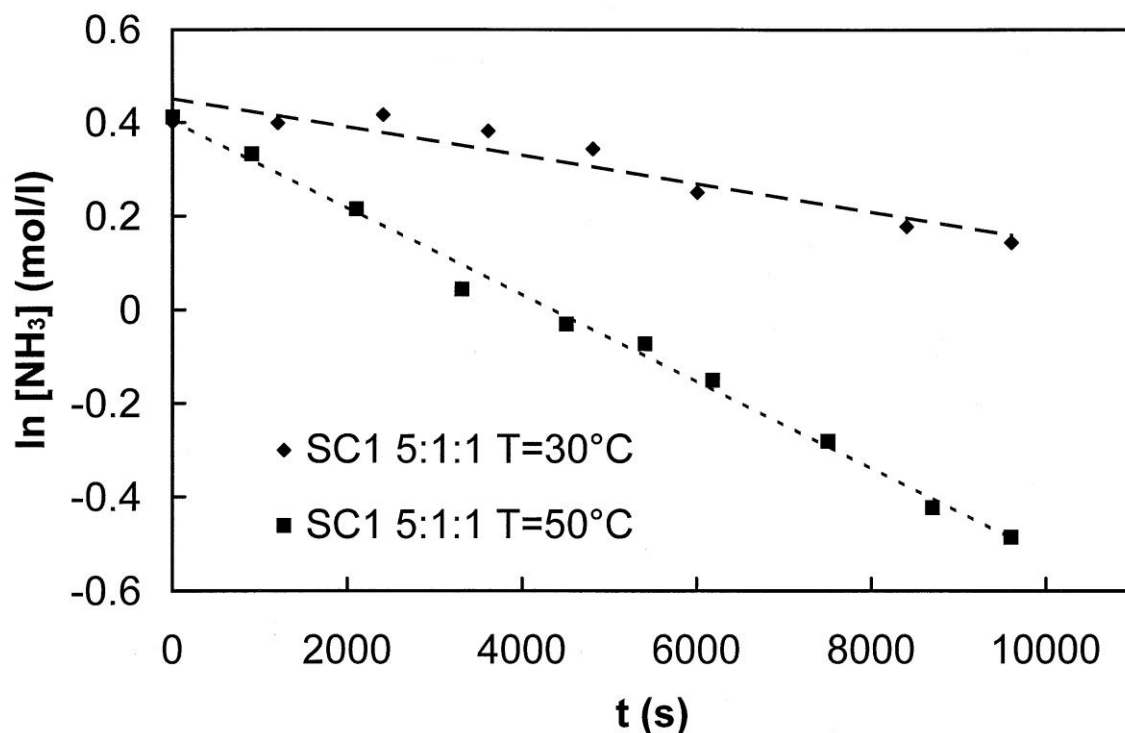
Obrázek 74: Závislost logaritmu koncentrace H_2O_2 na čase v SC-1 při 30°C a 50°C .

4.1.2.5 Rozklad vodného roztoku NH_3 a HCl

U koncentrace NH_4OH lze také pozorovat exponenciální pokles s časem (viz obr. 75). Rovnováha mezi NH_3 a jeho vodným roztokem je dána tzv. Henryho zákonem:

$$[\text{NH}_3] = H p_{\text{NH}_3}, \quad (4.42)$$

kde p_{NH_3} je parciální rovnovážný tlak NH_3 nad roztokem a H je Henryho konstanta. Díky difuzi NH_3 do okolí a strhávání proudem vzduchu se nad roztokem neustálí rovnováha. Pokud budeme předpokládat, že množství odsávaného NH_3 je úměrné p_{NH_3} , časová závislost koncentrace NH_3 bude rovněž exponenciální. Rychlost poklesu bude záviset nejenom na Henryho konstantě, ale také na rychlosti proudění vzduchu nad hladinou. Experimentální údaje potvrzují tento model.



Obrázek 75: Závislost logaritmu koncentrace NH_3 na čase v SC-1 pro 30°C a 50°C .

4.1.2.6 Stabilizace složení

Předpokládejme, že roztok obsahuje jednu těkavou složku, jejíž koncentrace má být udržena na hodnotě c . Do roztoku o objemu V je přidáván koncentrovaný roztok s koncentrací c_0 ($c_0 > c$). Předpokládejme, že pokles koncentrace bez přidávání roztoku je dán vztahem

$$\frac{dc}{dt} = -kc. \quad (4.43)$$

Přidáním malého množství dV koncentrovaného roztoku se zvýší množství látky v zásobníku o $c_0 dV$. Stejný objem roztoku ze zásobníku odečte přepadem. Předpokládejme, že uniklý roztok má koncentraci c , množství látky vypuštěné do odpadu je $c dV$. Změna koncentrace dc pak je:

$$dc = (c_0 - c) \frac{dV}{V} \quad (4.44)$$

Definujme rychlost přidávání r koncentrovaného roztoku

$$r = \frac{dV}{dt}, \quad (4.45)$$

rychlost změny koncentrace díky přídávku bude

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_0 - c}{V} r. \quad (4.46)$$

Aby se koncentrace udržela na konstantní hodnotě, součet rychlostí změn koncentrace v (4.43) a (4.46) musí být nulový. Z toho dostaneme rychlost doplňování

$$r = \frac{kcV}{c_0 - c}. \quad (4.47)$$

Na obrázku 73 rozklad H_2O_2 v SC-2 (5:1:1) při $70^\circ C$ má rychlostní konstantu $k_1 = 8,1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Pokud budeme předpokládat, že rychlost vypařování vody a HCl je zanedbatelná proti rozkladu H_2O_2 , dostaneme pro zásobník s objemem $V = 53$ l, rychlost doplňování 30% H_2O_2 $r = 430$ ml/min.

Pro roztoky se dvěma těkavými složkami (jako je SC-1 a SC-2), doplňování jedné složky současně ředí druhou složku. Rozklad jednotlivých složek

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_i c_i \quad i = 1, 2, \quad (4.48)$$

kde index i označuje jednotlivé složky. Změna koncentrace doplňováním je

$$dc_i = \frac{c_{0i} dV_i - c_i (dV_1 + dV_2)}{V} \quad i = 1, 2. \quad (4.49)$$

Řešením této soustavy pro rovnovážný stav dostaneme:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{V c_1 [k_1 (c_{02} - c_2) + k_2 c_2]}{(c_{01} - c_1)(c_{02} - c_2) - c_1 c_2} \\ r_2 &= \frac{V c_2 [k_2 (c_{01} - c_1) + k_1 c_1]}{(c_{01} - c_1)(c_{02} - c_2) - c_1 c_2} \end{aligned} \quad (4.50)$$

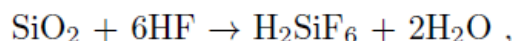
Například na obr. 74 a 75 má H_2O_2 rychlost rozkladu v SC-1 (5:1:1) při $50^\circ C$

$k_1 = 1,1 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ a NH_3 $k_2 = 9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Rychlosti doplňování pak jsou pro H_2O_2 $r_1 = 15$ ml/min a pro NH_4OH $r_2 = 43$ ml/min. Stabilizační účinek je patrný na obrázku 76.

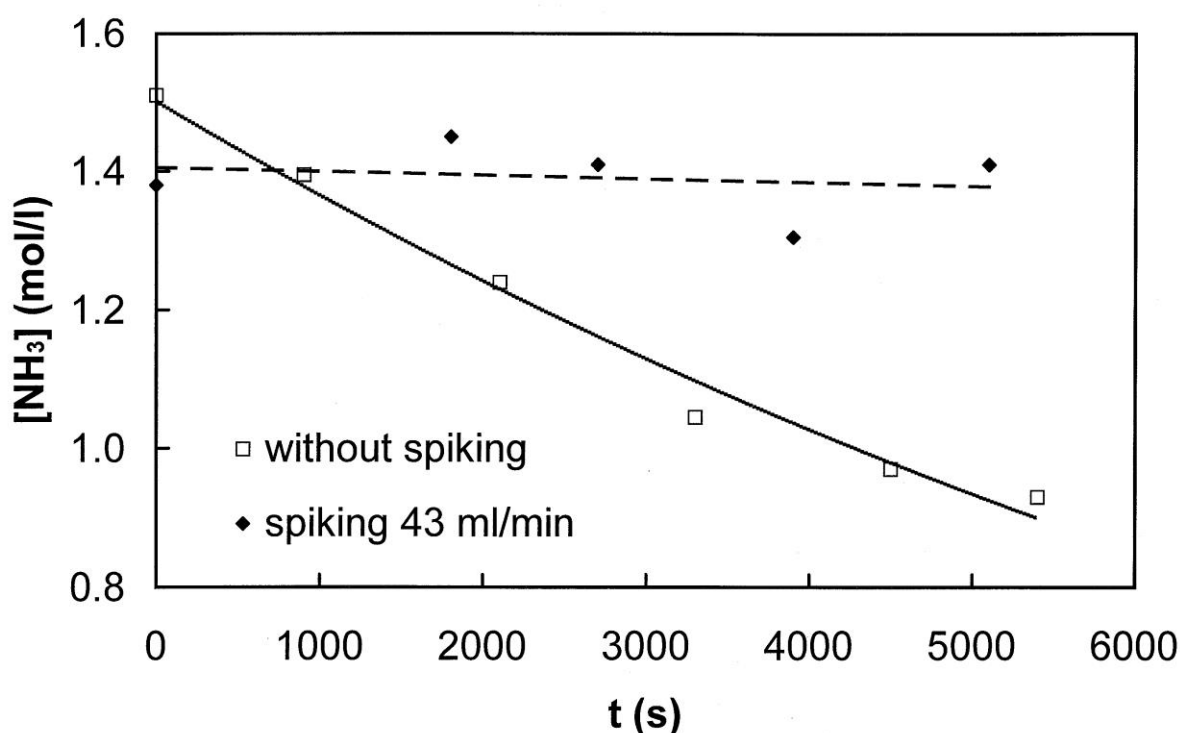
Pro vypařování HCl by měl platit stejný model jako pro NH₃. Experimentální výsledky ukazují spíše exponenciální nárůst koncentrace HCl. Příčinou je rychlejší odpařování vody než HCl. Vypařování vody se řídí stejným modelem.

4.1.3 Lázeň HF

Roztok kyseliny fluorovodíkové se používá na odstranění vrstvy oxidu na povrchu Si. Kyselina fluorovodíková dobře rozpouští SiO₂

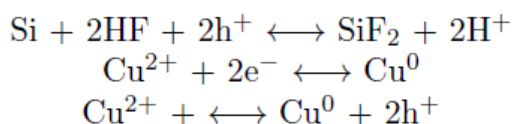


prakticky však neleptá Si. Nejčastěji se používají zředěné roztoky 0,5 - 1%. Po odleptání vrstvy oxidů zůstává holý povrch Si, kde jsou volné vazby Si zakončeny vodíkem. Tento povrch je hydrofobní, protože vazba Si-H je málo polární a nepřitahuje dipóly molekuly vody.

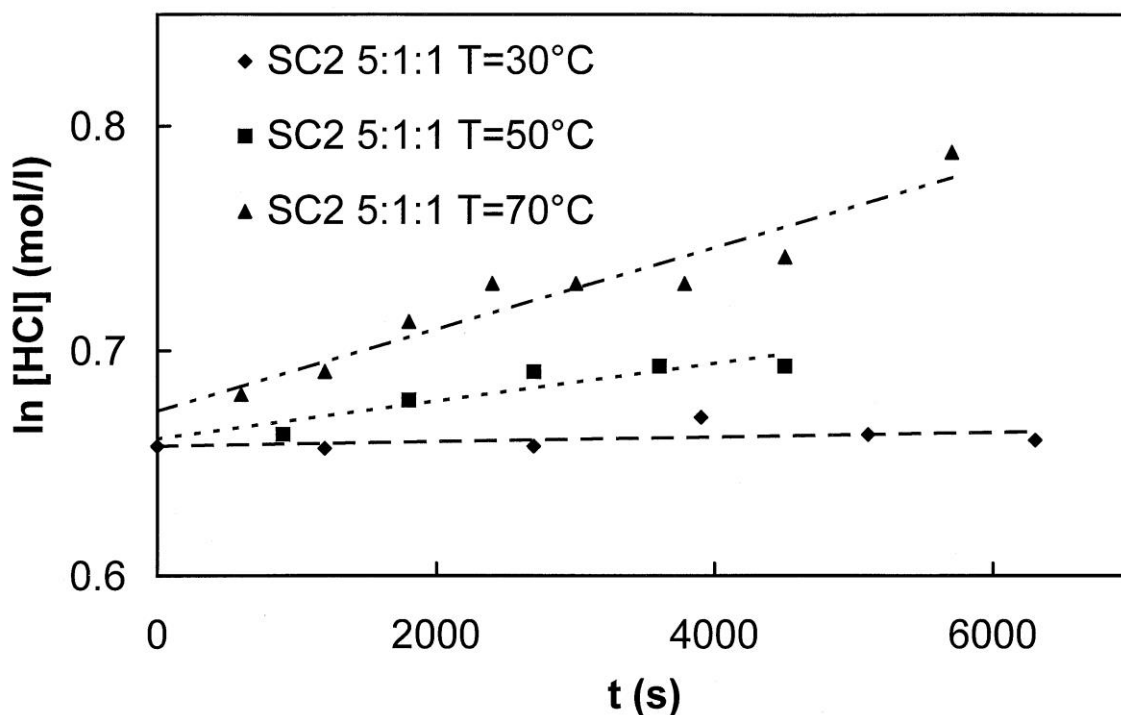


Obrázek 76: Vliv dobře nastaveného regeneračního systému na koncentraci NH₃ v SC-1.

HF odstraňuje velmi účinně většinu kovů. Pouze některé kovy jako Cu a Au, mají tendenci se vylučovat na povrch v elementární formě. Podrobný mechanismus této reakce není ještě znám. Pro oxidačně redukční reakci na povrchu Si je zapotřebí účasti jak elektronů z vodivostního pásu, tak i děr z valenčního pásu.



Uvolněný SiF_2 reaguje dále s HF za vzniku H_2SiF_6 . Redukční proces může proběhnout jak přes valenční, tak i přes vodivostní pás. Pravděpodobnost přenosu náboje, kterou je dána rychlost vylučování kovu na povrchu, je určena velikostí překryvu obsazených elektronových stavů na povrchu Si a neobsazených elektronových stavů v kovu. V blízkosti povrchu Si ponořeného do roztoku vzniká oblast prostorového náboje, jejímž důsledkem je zakřivení pásu zakázaných energií. Toto zakřivení je závislé na typu a množství dopantu a na intenzitě osvětlení povrchu a tím je ovlivněna velikost překryvu jednotlivých elektronových stavů v redox systému. U mědi, jejíž elektronové stavy leží blízko středu pásu zakázaných energií, bylo skutečně pozorováno, že rychlost vylučování na povrch je silně ovlivněna světlem. Pro Ag a Au , které mají elektronové stavy blízko hrany valenčního pásu, probíhá redukce injekcí děr a vliv světla není tak významný [14]. Zjednodušeně lze říci, že kovy, které leží ve elektrochemické řadě prvků napravo od Si , se vylučují na povrch (viz tabulka 7). Toto vylučování lze omezit jednak použitím velmi čistých chemikálií a dále přidávkou HCl nebo H_2O_2 a nebo tenzidů.



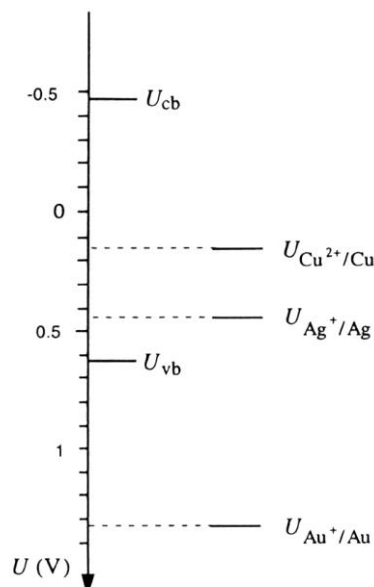
Obrázek 77: Závislost logaritmu koncentrace HCl v SC-2 na čase pro 30°C , 50°C a 70°C .

Reakce	K/K^+	Ca/Ca^{2+}	Mg/Mg^{2+}	Al/Al^{3+}	Zn/Zn^{2+}	Fe/Fe^{2+}	Ni/Ni^{2+}
Red. potenc. (V)	-2.93	-2.87	-2.34	-1.66	-0.76	-0.45	-0.26
Reakce	Pb/Pb^{2+}	Si/Si^{4+}	Cu/Cu^{2+}	Ag/Ag^+	Hg/Hg^{2+}	Pt/Pt^{2+}	Au/Au^+
Red. potenc. (V)	-0.13	0.10	0.34	0.80	0.85	1.18	1.69

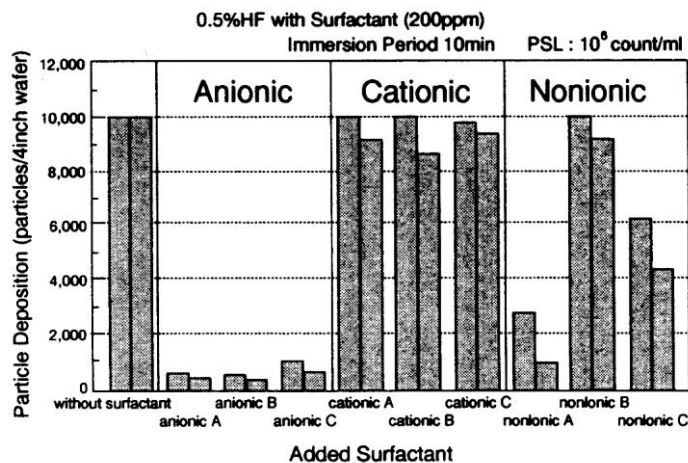
Tabulka 7: Elektrochemická řada prvků

Díky zápornému Zeta potenciálu povrchu křemíku v HF , dochází k depozici částic, které mají většinou kladný Zeta potenciál. K přidávce částic také přispívají případné průchody přes hladinu

roztoku, kde hydrofobní povrch přitáhne hydrofobní částice plovoucí na hladině. Přídavek vhodného tensidu tyto jevy účinně potlačí. Na obr. 79 je graf přidavků částic na desku v 0.5% roztoku HF s různými tensidy. Anionaktivní tensid je pro povrch Si nejvhodnější, protože povrchový náboj usnadňuje orientaci molekul tensidu. Zeta potenciály pro jednotlivé povrchy a tensidy jsou v tabulce 8. Zlepšení účinku kationaktivního tensidu je možné dosáhnout namočením desek do tensidu před ponořením do HF, tím se umožní molekulám tensidu se orientovat předem (viz obr. 80).



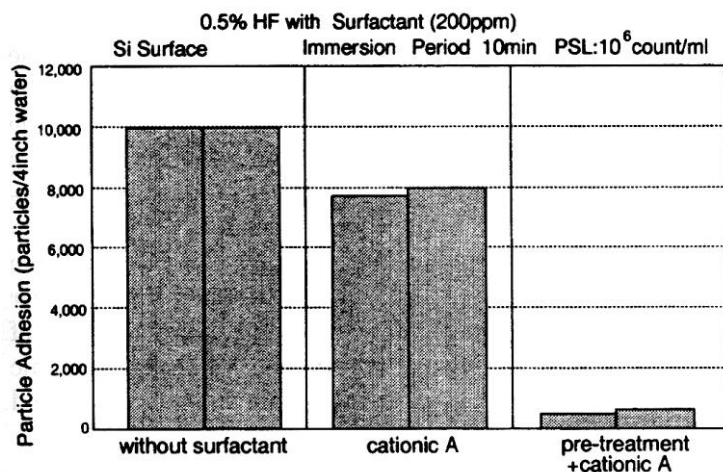
Obrázek 78: Poloha oxidačně-redukčních potenciálů proti pásu zakázaných energií Si. Převzato z [14].



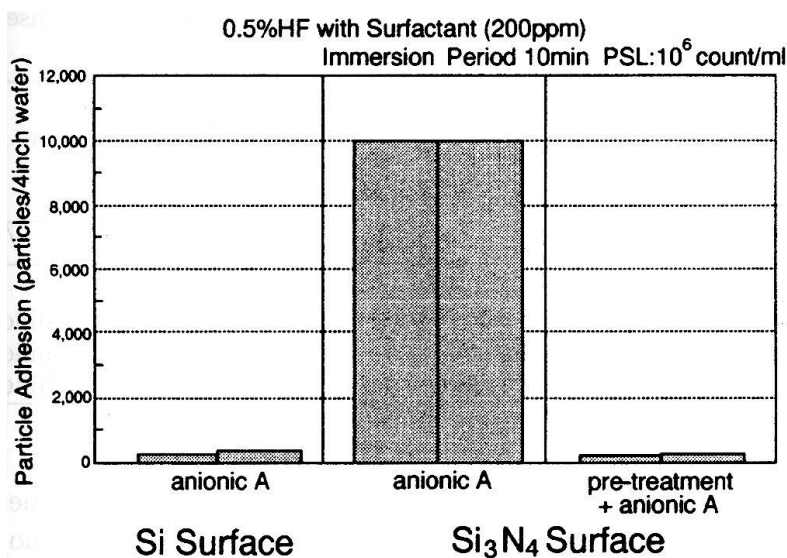
Obrázek 79: Vliv přidavku 200ppm tensidu na depozici PSL částic na Si povrch v roztoku 0,5% HF. Převzato z [1]

V prostředí HF má Zeta potenciál Si_3N_4 opačné znaménko než Si. Z výše uvedeného vyplývá, že pro čištění povrchu s nitridem je naopak anionaktivní tensid nevhodný. Experimentální výsledky tento závěr potvrzují (viz obr. 81). Použití kationaktivního tensidu vede v tomto případě k překvapivému výsledku (viz obr. 82). Příčinou je změna Zeta potenciálu během oplachu desky, která způsobuje, že částice vynesené z roztoku (povrch Si_3N_4 je hydrofilní) se zachytí na povrchu

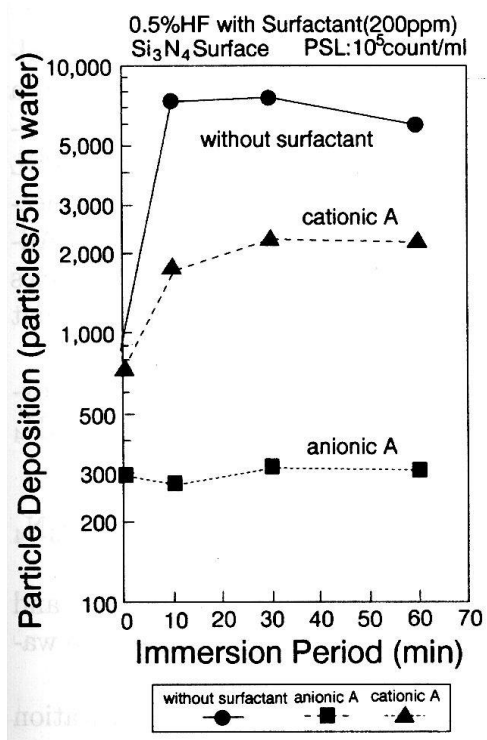
desky. Bez tensidu jsou Zeta potenciály povrchu desky a PSL částic +43 mV resp. +36 mV, které se při oplachu postupně mění na hodnotu -10 mV resp. 0 mV. Podobně se mění Zeta potenciály v přítomnosti kationaktivního tensidu z +45 mV na -10mV pro povrch desky a z +78 mV na 0 mV pro částice. Během oplachu nastane situace, kdy potenciály mají opačná znaménka a částice se k povrchu přitahují. V případě anionaktivního tensidu má povrch desky -52 mV a částic -67 mV, a proto během oplachu zůstávají oba potenciály záporné, proto anionaktivní tensid dává v tomto případě nejlepší výsledky i přes pomalou orientaci molekul tensidu na povrchu.



Obrázek 80: Vliv přidavku 200ppm tensidu na depozici PSL částic na Si povrch v roztoku 0,5% HF. Převzato z [1].



Obrázek 81: Vliv přidavku 200ppm anionaktivního tensidu na depozici PSL částic na povrch Si a Si₃N₄ v roztoku 0,5% HF. Převzato z [1].



Obrázek 82: Depozice PSL částic na Si₃N₄ s různými tenzidy v roztoku 0,5% HF.

Převzato z [1].

Reference

- [1] T. Hattori *Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers* Springer-Verlag, Berlin, Germany 1998
- [2] W. Kern *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology* Noyes Publications, New Jersey, U.S.A. 1993
- [3] D.K. Schroder *Semiconductor Material and Device Characterization* J. Wiley, New York, U.S.A. 1990.
- [4] Technos *Total X-Ray Reflection Fluorescence In-Line Metal Contamination Analyzers TREX Series*, firemní materiál Technos Co., Ltd. 2005
- [5] U. Weisbrod, R. Gutsche, J. Knoth, and H. Schwenke *Appl. Phys. A* , 449 (1991)
- [6] Plasma Physics Research Center *Secondary Ion Mass Spectrometry Theory Tutorial*, <http://pprco.tripod.com/SIMS/Theory.htm>
- [7] B.M. Tissue *Time-of-Flight Mass Spectrometry (TOF-MS)*
<http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/ms/tof.html>
- [8] W.A. Kern, D.A. Poutinen *RCA Rev.* p. 187 (1970)
- [9] G.J. Pietsch, Y.J. Chabal, G.S. Higashi *Surf. Sci.* **333**, 359 (1995)
- [10] K. Yamamoto, A. Nakamura, U. Hase *IEEE Trans. Semiconduct. Manufact.*, 288 (1999)
- [11] J. Ryuta et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* , 2338 (1992)
- [12] R. Přibil *Komplexometrie*, SNTL, Praha 1977
- [13] M. Baeyens et al, *Sol. State Phenomena* **66**, 23 (1999)
- [14] I. Teerlinck et al, *J. Electrochem. Soc.* , 3323 (1996)
- [15] S. Biswas et al, *A Review of Analytical Techniques for Process Control of Contaminants Introduced During Ion Implantation* Evans Analytical Group application paper
<http://eaglabs.com.tw/files/papers/PA009.pdf>
- [16] L. Mouche, F. Tardif, J. Derrien *J. Electrochem. Soc.* , 2395 (1995)
- [17] F. Zhang et al, *J. Electron. Mater.* , 199 (2000)

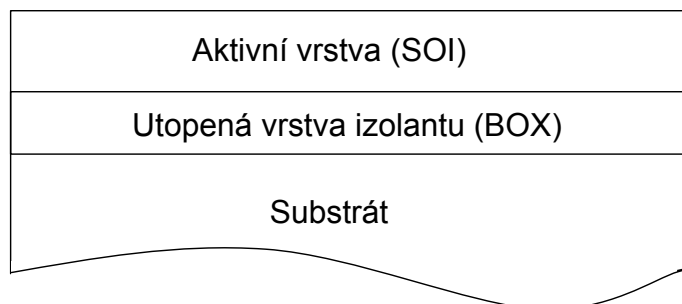
Technologie výroby struktur Silicon-On-Insulator

Mgr. Michal Lorenc
ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm

Úvod

Tato kapitola stručně uvádí do problematiky technologie výroby struktur Silicon-On-Insulator (SOI). Vytvoření vrstvy izolantu (např. SiO_2 nebo Si_3N_4) uvnitř monokrystalického křemíku má přínosy pro řadu polovodičových aplikací - umožňuje např. podstatné zmenšení rozměrů součástek, zvýšení jejich výkonu, případně zvýšení životnosti součástek. Vrstevnatá struktura SOI je v principu složena ze tří hlavních oblastí (Obr. 1):

- 1) Oblast aktivní vrstvy křemíku („device layer“) – jedná se o hlavní oblast výroby polovodičové součástky. Tloušťka této vrstvy je typicky v rozmezí $0,1 - 100 \mu\text{m}$.
- 2) Vrstva izolantu (utopená vrstva dielektrika – „buried layer“). Utopená vrstva SiO_2 se označuje jako BOX (Buried Oxide Layer). Tloušťka této vrstvy je typicky v rozmezí $0,1 - 4 \mu\text{m}$.
- 3) Substrát („handle wafer“) – nosná křemíková deska.



Obr. 1 Schematické znázornění struktury Silicon-On-Insulator (SOI) složené ze tří oblastí – aktivní vrstvy monokrystalického křemíku (SOI) v typické tloušťce $0,1 - 100 \mu\text{m}$, utopená vrstva izolantu (BOX) v typické tloušťce $0,1 - 4 \mu\text{m}$ a substrát (nosná křemíková deska libovolné požadované tloušťky, typicky $380 - 800 \mu\text{m}$).

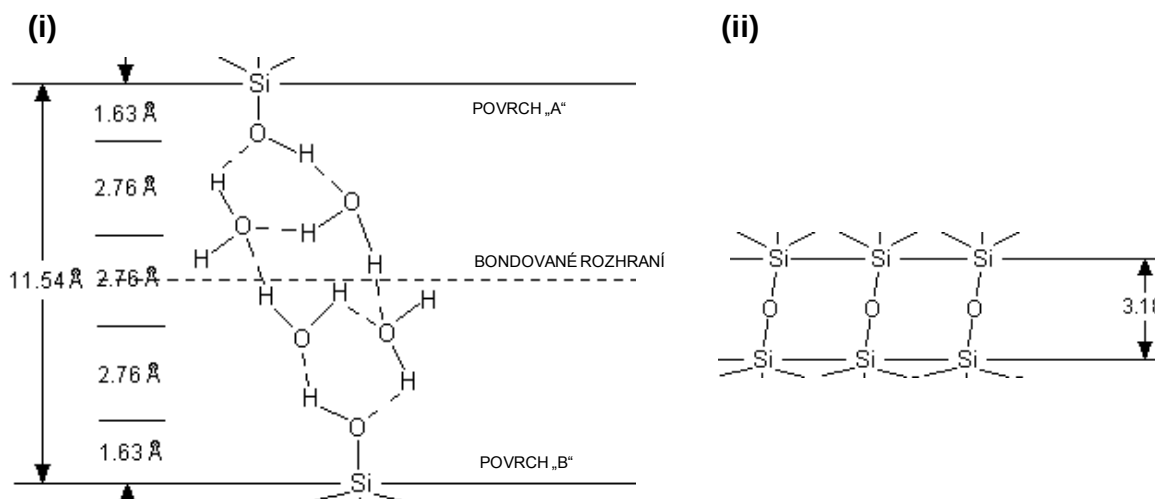
Příprava utopené vrstvy izolantu (BOX) je možná třemi způsoby:

- 1) SOI struktura vzniká ze dvou křemíkových desek tzv. „bondingem“ – spontánním spojením dvou hladkých a čistých povrchů a následným vytvořením kovalentní vazby žháním. Izolační vrstva (nejčastěji termický oxid křemičitý – SiO_2) se na povrchu leštěné křemíkové desky vyrábí před bondingem. Dle požadavků finální aplikace mohou desky obsahovat i jiné, např. oxidové, nitridové, epitaxní nebo implantované vrstvy. Výsledná struktura SOI pak vzniká žháním páru spojených desek (vytvořením kovalentní vazby mezi bondovanými povrchy), odstraněním většiny materiálu (broušením nebo leptáním) jedné z nich tak, aby zůstala tenká vrstva - aktivní oblast určená pro výrobu polovodičové součástky. Finální operací je chemicko-mechanické leštění (nebo planarizace) povrchu této aktivní oblasti.
- 2) SOI struktura vzniká implantací atomů kyslíku pod povrch leštěné křemíkové desky. Následným žháním dojde ke vzniku utopené vrstvy SiO_2 . Jedná se o první prakticky využitelnou metodu výroby SOI, která se pro specifické aplikace využívá dodnes. Metodu využívá především společnost IBM pod označením SIMOX.
- 3) Technika růstu monokrystalické vrstvy na izolantu. Přímá depozice monokrystalické vrstvy na izolantu není možná z důvodu absence zárodečně krystalové mříže. Je však možné využít následné rekrytalizace mono-atomární vrstvy deponované na dielektrikum. Tato technika je poměrně náročná a aktivní vrstva nemá parametry vhodné k výrobě polovodičových součástek. Technologie se využívá k výrobě specifických struktur – např. Silicon-On-Sapphire (SOS).

Pro pochopení principu technologie výroby SOI je klíčová představa přípravy vrstvy izolantu (BOX) uvnitř monokrystalického materiálu.

1. Bonding

Bondingem křemíkových desek rozumíme spontánní spojení dvou hladkých a čistých povrchů (bez jakéhokoliv aditiva – pojiva). Na Obr. 1 je schematicky znázorněna iniciace bondingu (často označována „pre-bonding“) při pokojové teplotě - (i) spojení povrchů křemíkových desek Van der Waalsovými vazbami – vodíkovými můstky. Po vysokoteplotním žhání pak dojde ke vzniku kovalentní vazby (ii) mezi povrchy obou desek. Podle této představy je pro bonding klíčová přítomnost vrstvy SiO_2 na povrchu leštěné křemíkové desky. Z Obr. 2 však jasně vyplývá, že pro žádoucí interakci povrchů desek postačí nativní SiO_2 v tloušťce ~ 1 nm (tato podmínka je běžně formulována jako požadavek na hydrofilní povrch).



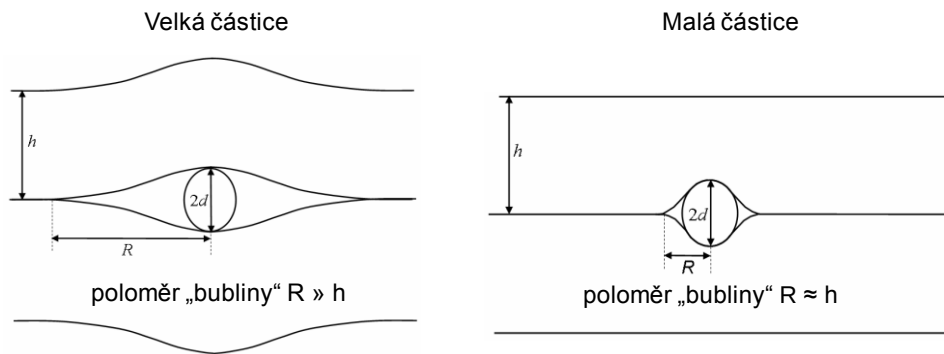
Obr. 2 Chemické vazby mezi hydrofilními povrchy křemíkových desek (A a B) při pokojové teplotě (i) a po vysokoteplotním žhání ($\approx 800^\circ\text{C}$) – (ii). Údaje o délce vazeb (vše v Å) jsou převzaty z [1].

Kritickým defektem SOI připraveného vyrobeného technikou bondingu křemíkových desek jsou nezbondované oblasti – tzv. „voids“ – „bubliny“ na bondovaném rozhraní. Ke vzniku těchto bublin dochází během:

- Samotného bondingu při pokojové teplotě,
- Při skladování zbondovaných párů,
- Během vysokoteplotního žhání zbondovaných párů.

Příčinou vzniku těchto bublin na bondovaném rozhraní je především:

- Přítomnost cizorodých částic na bondovaných površích. Každá částice způsobí na bondovaném rozhraní defekt v rozměru až o několik řádů větší, než má samotná částice (schematicky znázorněno Obr. 3).
- Vysoká mikrodrsnost povrchů bondovaných desek (viz. Tab. 1).
- Lokální nedostatek dostatečné hustoty aktivních vazeb mezi povrchy.
- Vzduch (plyn) zachycený mezi bondovanými povrchy.
- Nežádoucí chemické reakce mezi bondovanými materiály.
- Disociace vazeb na bondovaných rozhraní (napří vznik molekul H_2O).
- Desorpce kontaminantů z povrchu nebo objemu bondovaných desek.



Obr. 3 Schematická znázornění vlivu rozměru částice zachycené na bondovaném rozhraní na vznik defektů na tomto rozhraní. Vlevo je zobrazen případ relativně velké částice, která způsobí vznik nebondované oblasti („bubliny“) v řádově větším rozměru. Vpravo případ relativně malé částice, která způsobí vznik defektu v rozměru odpovídajícím dimenzi částice. Podrobnou analýzu vlivu rozměru částice na velikost defektu na bondovaném rozhraní uvádí [1].

Kromě vysokých nároků na kvalitu povrchů křemíkových desek jsou pro spontánní bezdefektní bonding využívány vhodné procesy čištění desek bezprostředně před bondingem (megasonický oplach demineralizovanou vodou), případně procesy plasmatické aktivace povrchů desek. Plasmatickou aktivací povrchů desek (plyn N_2 , O_2 , Ar) lze kompenzovat negativní vliv vyšší mikrodrsnosti povrchu.

Tab. 1 Shrnutí závislosti kvality bondingu křemíkových desek na jejich mikrodrsnosti (RMS).

RMS ($1 \times 1 \mu m^2$)	Kvalita bondingu
$< 0.15 \text{ nm}$	Dokonalá
$(0.15 - 2) \text{ nm}$	Dobrá
$(2 - 5) \text{ nm}$	Slabá
$> 5 \text{ nm}$	Nebondovatelné

2. SOI

Technologie výroby SOI využívají různých způsobů ztenčování aktivní vrstvy.

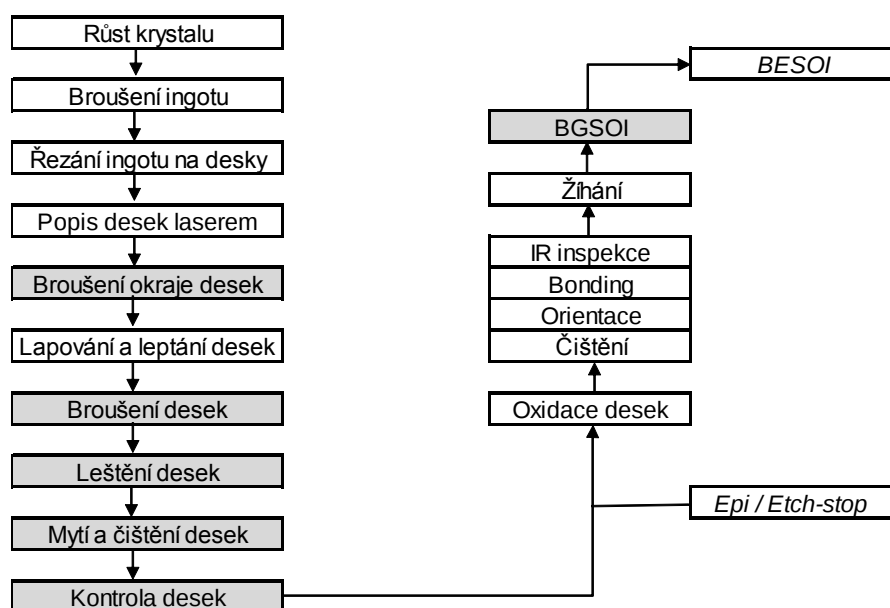
- 1) „Bond and grind back“ SOI (BGSOI) [2] – aktivní vrstva je vyrobena broušením a leštěním zbondovaného páru. Jedná se o základní technologii, která je velmi vhodná pro výrobu jednodušších struktur SOI s tloušťkou aktivní oblasti větší než $2 \mu m$ a s nízkými nároky na radiální variabilitu tloušťky – typicky $\pm 0.5 \mu m$. Zásadní výhodou této technologie jsou relativně nízké výrobní náklady.
- 2) „Bond and etch-back SOI“ (BESOI) – aktivní vrstva je vyrobena broušením, leštěním a leptáním na definovanou „etch-stop“ vrstvu (připravenou epitaxním růstem před bondingem desek).
- 3) „Smart Cut“ [3] – aktivní vrstva je vyrobena delaminací křemíkové desky podle vrstvy implantované vodíkem (před bondingem desek). Aktivní vrstva má tloušťku typicky 250 nm (v závislosti na hloubce implantace vodíkových atomů) a běžně se epitaxně dorůstá na větší tloušťky, případně planarizuje na menší tloušťky ($\sim 10 \text{ nm}$). Tato výrobní technologie je využívána vedoucími firmami v oboru SOI – SOITEC a Shin-Etsu Handotai (SEH).
- 4) „SOI-Epi wafer“- ELTRAN [4] – aktivní vrstva je vyrobena „transferem epitaxní vrstvy“ s delaminací podle předdefinované vrstvy porézního křemíku s využitím selektivního leptacího procesu a fokusovaného vodního svazku. Tato výrobní technologie je využívána společností CANON.

5) SIMOX – výrobní technologie, která není založena na bondingu desek. BOX je vyroben implantací atomů kyslíku pod povrch křemíkové desky. Tloušťka BOX vrstvy vytvořené následným vysokoteplotním žháním je dána množstvím implantovaného kyslíku.

Základní proces výroby BGSOI je uveden Obr. 4. Levá část Obr. 4 odpovídá standardnímu procesu výroby leštěných křemíkových desek. V pravé části Obr. 4 jsou shrnuty klíčové operace pro výrobu BGSOI:

- Oxidace leštěných desek pro vytvoření BOX s požadavkem na dosažení minimální radiální variability BOX: Typicky je požadována variabilita tloušťky $< 1\%$,
- Bonding desek, včetně čištění desek před bondingem, jejich vzájemné orientace a infračervené inspekce kvality bondingu,
- Vysokoteplotní žhání (typicky v intervalu 800 až 1100 °C, 2 až 8h) bondovaného páru desek (pro vytvoření kovalentní vazby mezi bondovanými povrchy desek).

Pro výrobu BGSOI jsou dále podstatné šedě podbarvené procesy výroby křemíkových desek určených pro bonding – broušení desek, broušení okraje desek, leštění a mytí. Stejně procesy jsou pak klíčové i pro výrobu finální struktury BGSOI (Obr. 5).

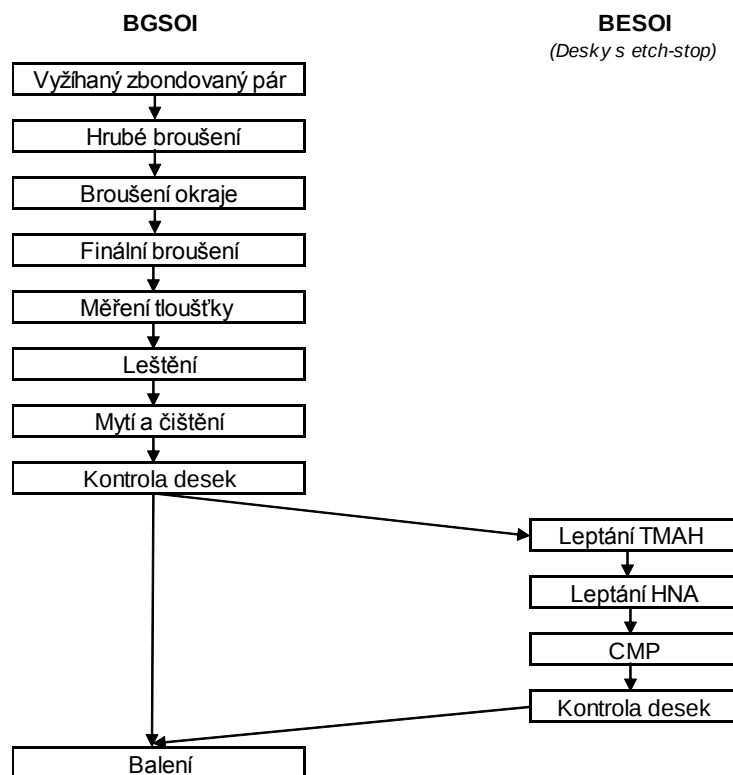


Obr. 4 Základní přehled procesu výroby SOI. Šedým podkladem jsou zvýrazněny klíčové procesy, které jsou využívány pro výrobu křemíkových desek pro bonding a zároveň pro zpracování zbondovaného páru desek pro SOI. Primárním procesem je BGSOI v případě vysokých nároků na minimální variabilitu tloušťky aktivní vrstvy je možné využít procesu BESOI (je nutná epitaxní depozice etch-stop vrstvy a aktivní vrstvy před bondingem – zvýrazněno kurzívou).

Výrobu BESOI je možné chápat jako rozšíření technologie BGSOI a v Obr. 4 jsou klíčové procesy zvýrazněny kurzívou – jedná se o depozici epitaxní struktury s vhodnou „etch stop“ vrstvou na aktivní desku před bondingem. Poměrně náročné technologii a tomu úměrnému nárůstu nákladů pak odpovídají špičkové parametry BESOI struktur s variabilitou tloušťky SOI vrstev na úrovni 100 nm a lepší.

Finální procesy výroby BGSOI a BESOI jsou přiblíženy Obr. 5. Základními operacemi je broušení a leštění aktivní vrstvy, včetně broušení okraje SOI desky. BESOI proces pak spočívá v selektivním leptání na předdefinovanou etch stop vrstvu (např. pro vrstvu silně legovanou bórem - leptání TMAH - $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$), odstranění této etch-stop vrstvy (např. pro vrstvu silně legovanou bórem - leptání HNA - $\text{HF}/\text{HNO}_3/ \text{CH}_3\text{COOH}$) a finální planarizace aktivní vrstvy (CMP).

Kontrola desek SOI zahrnuje kromě standardního posuzování kvality leštěné desky především vizuální kontrolu kvality okraje a měření tloušťky aktivní vrstvy. Pro měření tloušťky aktivní vrstvy SOI běžně využívá fourierovské infračervené spektroskopie (FTIR). Pro analýzu kvality bondovaného rozhraní se využívá infračerveného zobrazení (IR), případně akustické mikroskopie (SAM). Standardní destruktivní metodou analýzy SOI struktury, včetně posouzení kvality okraje, je elektronová mikroskopie (SEM) a optická mikroskopie (Obr. 6).



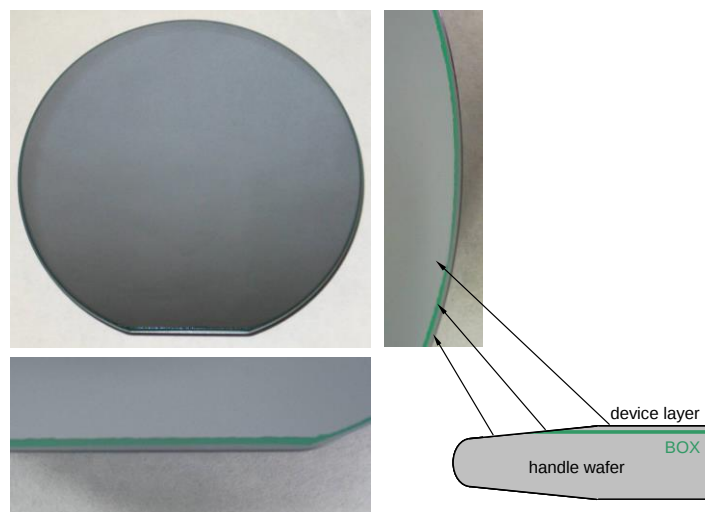
Obr. 5 Detail procesu výroby BGSOI a BESOI. Proces BESOI je možné realizovat pouze pro struktury s předdefinovanou etch-stop vrstvou.



Obr. 6 Ukázka typického defektu – „void“ – „díry“ v broušené aktivní vrstvě SOI (tloušťka vrstvy 8 μm , rozměr díry $\approx 3 \text{ mm}$). Příčinou defektu je nezbondovaná oblast. Ukázka SEM detailu leštěné SOI struktury na pravém panelu. Pod vrstvou BOX je patrná nezbondovaná oblast, která přechází v úplnou díru – odpadlou část aktivní oblasti (před bondingem byla oxidována aktivní deska).

Defektem typickým pro SOI je nezbondovaná oblast – označována jako „bublina“ nebo „void – díra v aktivní vrstvě. Na levém panelu Obr. 6 je ukázka typické díry v broušené aktivní vrstvě tloušťky 8 μm . V tomto případě došlo k úplné delaminaci (vypadnutí) broušené aktivní vrstvy (i s BOX) a k obnažení leštěného substrátu. Na pravém panelu Obr. 6 je v detailu ukázka díry v leštěné aktivní vrstvě, včetně propagace nezbondované oblasti dále do SOI struktury.

Ukázka SOI desky průměru 150 mm s fazetou délky 47,5 mm je na Obr. 7. Na okraji desky je patrná obnažená vrstva BOX (barevná v důsledku interference viditelného světla v tenké vrstvě SiO_2).



Obr. 7 SOI deska průměru 150 mm s detaily okraje s dobře patrnou utopenou vrstvou SiO_2 - BOX (z důvodu interference světla ve vrstvě má oxid zelenou barvu). Pro aktivní vrstvu je použito zavedené označení „device layer“ a pro substrát označení „handle wafer“.

Uvedená technologie bondingu a principy výroby SOI mají široké uplatnění i mimo oblast výroby polovodičových součástek. Jedná se především o výrobu struktur MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) a MOEMS (Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems) a nově i rozšířené aplikace v pokročilých fotovoltaických systémech.

Soupis používaných termínů:

Aktivní deska	- křemíková deska, která se po bondingu se substrátem ztenčuje na aktivní vrstvu,
Aktivní vrstva	- vrstva Silicon-On-Insulator (SOI), „device layer“, „active layer“,
BESOI	- „Bond and Etch-back SOI – SOI vyrobené bondingem, broušením, leštěním a leptáním na předdefinovanou etch-stop vrstvu,
BGSOI	- „Bond and Grind-back SOI“ – SOI vyrobené bondingem, broušením a leštěním,
Bonding	- vytvoření kovalentní vazby mezi povrchy dvou křemíkových desek,
BOX	- utopená vrstva SiO_2 (Buried Oxide Layer),
CMP	- Chemical-Mechanical-Planarization (chemicko-mechanická planarizace)
ELTRAN	- SOI vyrobené procesem delaminace podle předdefinované vrstvy porézního křemíku,
Etch-stop	- epitaxní vrstva připravená na aktivní desce, která umožní využití selektivních leptacích procesů pro ztenčování aktivní desky (technologie BESOI),
FTIR	- Fourier Transform Infrared Spectroscopy,
HNA	- HF/Nitric/Acetic Acid - $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$,
MEMS	- Micro-Electro-Mechanical Systems,

MOEMS	- Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems,
RMS	- Root Mean Square (microroughness) – mikrodrsnost povrchu,
SAM	- Scanning Acoustic Microscopy,
SEM	- Scanning Electron Microscopy,
SIMOX	- SOI vyrobené procesem implantace atomů kyslíku pod povrch křemíkové desky,
Smart Cut	- SOI vyrobené procesem delaminace podle předdefinované vrstvy implantované vodíkem,
SOI	- struktura Silicon-On-Insulator,
TMAH	- Tetra Methyl Ammonium Hydroxide - $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$.

3. Literatura

- [1] Q. Y. Tong, in Silicon wafer bonding technology for VLSI and MEMC applications, ed. S. S. Iyer and A. J. Auberton-Hervé, INSPEC, LONDON (2002), pp. 1 - 18.
- [2] K. Mitani, in Silicon wafer bonding technology for VLSI and MEMC applications, ed. S. S. Iyer and A. J. Auberton-Hervé, INSPEC, LONDON (2002), pp. 21 - 34.
- [3] B. Aspar and A. J. Auberton-Hervé, in Silicon wafer bonding technology for VLSI and MEMC applications, ed. S. S. Iyer and A. J. Auberton-Hervé, INSPEC, LONDON (2002), pp. 35 - 49.
- [4] T. Yonehara, in Silicon wafer bonding technology for VLSI and MEMC applications, ed. S. S. Iyer and A. J. Auberton-Hervé, INSPEC, LONDON (2002), pp. 53 - 79.