

Червоный И. Ф. /д. т. н./, Воляр Р. Н. /к. т. н./
ЗГИА

Выбор покрытия контейнера для плавки кремния

В работе рассмотрено взаимодействие материалов покрытия внутренней поверхности кварцевого тигля, которое контактирует с расплавом кремния при выращивании монокристаллов, с соединениями 2 группы периодической системы элементов: кальция, магния, стронция и бария. Термодинамические расчеты показали, что все соединения являются устойчивыми к растворению расплавом кремния. Наиболее устойчивыми с термодинамической точки зрения являются покрытия тигля из оксида кальция и оксида магния. Ил. 2. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: кремний, расплав, тигель, растворение, кристалл

At article the interacting of covering materials an internal surface of a quartz crucible which contacts with the silicon melt during silicon single crystals growth, compounds of 2 groups of a periodic system of elements: calcium, magnesium, strontium and barium is observed. The executed thermodynamic calculations showed that all compounds are resistant to against dissolution by silicon melt. From the thermodynamic point of view, the most resistant are coverings of a crucible from a calcium oxide and a magnesium oxide.

Keywords: silicon, melt, crucible, dissolution, crystal

Современной электронной промышленности необходимо большое количество различных полупроводниковых материалов для создания приборов. К полупроводниковым материалам предъявляется большое количество требований, основными из которых являются тип проводимости, удельное электрическое сопротивление, время жизни неравновесных носителей заряда, кристаллографическая ориентация, количество примесей и т. д.

В настоящее время основным полупроводниковым материалом, благодаря своим уникальным свойствам, остается монокристаллический кремний. Кремний – второй по распространенности элемент в земной коре. Из него изготавливаются практически любые виды продукции, которые отвечают необходимым и заданным требованиям полупроводниковой промышленности. Одним из базовых методов выращивания монокристаллов кремния является метод Чохральского.

Метод Чохральского основан на выращивании монокристалла из находящегося в тигле расплава кремния на затравочном кристалле, закрепленном в верхнем штоке. При этом для получения кристаллов с заданными электрофизическими характеристиками и усреднения потоков расплава в тигле, затравочный кристалл вращается в одну сторону, а тигель с расплавом – в другую. Одним из основных недостатков получения такого метода является загрязнение расплава частично растворяющимся материалом тигля, и, как следствие, выращиваемого из расплава монокристалла. Это связано с увеличением длительности контакта расплава с тиглем, что приводит

к повышению содержания примесей, переходящих в расплав при выращивании крупногабаритных монокристаллов кремния [1].

Поэтому материал тигля является наиболее важным элементом при выращивании монокристаллов и должен быть химически инертен по отношению к расплавленному кремнию, а также иметь высокую температуру плавления и обладать термической стабильностью и прочностью. При выращивании монокристаллов кремния в качестве материала тигля используют чистый природный или синтетический кварц [1]. К примеру, синтетические кварцевые тигли производства фирмы **GE Quartz Europe (Германия)**, которые используют при выращивании монокристаллов кремния, содержат массовую долю элементов примесей не более, ppm:

Cu	Ca	Mg	Fe	Al	Mn	Na	K	Li	Ti
0,1	2	0,5	0,8	19	0,24	2,5	3	2	2,0

Однако при выращивании крупногабаритных монокристаллов кремния происходит длительный контакт расплава кремния и материала тигля при высоких температурах. В результате этого контакта происходит растворение кварцевого тигля и переход высвобождающегося кислорода сначала в расплав, а потом в растущий монокристалл. Кислород оказывает отрицательное влияние на качество монокристаллов кремния, ухудшая их электрофизические характеристики, а также активно влияет на дефектообразование [2].

Для устранения растворения кварцевого тигля в настоящее время проводится большое

количество исследований, направленных на применение защитных покрытий из различных материалов. Одним из таких покрытий рассматривается нитрид кремния Si_3N_4 . Однако, как установлено в работе [3], при взаимодействии нитрида кремния с кварцем происходит образование монооксида кремния SiO , который диссоциирует с образованием атомарного кислорода и поступлением его в растущий монокристалл. Такое покрытие не гарантирует полную изоляцию поверхности кварцевого тигля, что приводит к легированию монокристалла кремния кислородом.

Другим видом покрытий, которые применяются на поверхности кварцевого тигля, являются соединения элементов 2 группы периодической системы элементов: кальция, магния, стронция и бария [4].

Щелочноземельные металлы (Ca, Mg, Sr, Ba) при взаимодействии с кислородом образуют химически и термически более стойкие оксиды, чем диоксид и оксид кремния (кварц). Эти примеси являются электрически нейтральными, вследствие образования с кремнием полупроводниковых соединений с ковалентной связью и занимают глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводника [5]. В практике выращивания монокристаллов кремния защитные покрытия с использованием щелочноземельных металлов наносят в виде оксидного слоя.

Свойства этих оксидов следующие: оксид кальция (CaO) – белое кристаллическое вещество, тугоплавкое, термически устойчивое. Температура плавления $2570\text{ }^\circ\text{C}$, кипения – $2850\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность равна $3,37\text{ г/см}^3$. Оксид магния (MgO) – легкий рыхлый порошок белого цвета, тугоплавкий, термически устойчивый. Температура плавления $2825\text{ }^\circ\text{C}$, кипения – $3600\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность равна $3,58\text{ г/см}^3$. Оксид бария (BaO) при стандартных условиях представляет собой бесцветные кристаллы. Температура плавления $1920\text{ }^\circ\text{C}$, кипения – $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность равна $5,72\text{ г/см}^3$. Оксид стронция (SrO) – бинарное неорганическое соединение стронция с кислородом, представляет собой бесцветные кристаллы. Температура плавления $2430\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность равна $4,70\text{ г/см}^3$ [6].

Цель работы

Проведение термодинамического анализа химической устойчивости покрытий из соединений кальция, магния, стронция и бария, нанесенных на внутреннюю поверхность тигля к взаимодействию с расплавом кремния, и выбор оптимального для использования в качестве покрытия поверхности тигля с целью выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского.

Результаты исследования

В качестве материалов покрытия кварцевых тиглей для контакта с расплавом кремния были рассмотрены следующие материалы: оксид кальция, оксид магния, оксид бария, оксид стронция. Расчеты проводились с помощью программного комплекса HSC Chemistry от температуры плавления кремния до 2083 К . Дальнейшее увеличение интервала исследуемых температур было принято нецелесообразным, т. к. плавление кремния и последующее выращивание монокристалла ведут при температуре на $200\div 250$ градусов выше температуры кристаллизации кремния.

Нами рассмотрены возможные реакции при взаимодействии оксидов кальция, магния, бария и стронция с расплавом кремния, и изменения изобарно-изотермического потенциала этих реакций от температуры:



Как видно из рис. 1, все зависимости изобарного потенциала реакций от температуры находятся в положительной области. Наиболее устойчивым покрытием при взаимодействии с расплавом кремния являются CaO и SrO (кривые 2 и 8, рис. 1). Следующим покрытием по реакционной способности является оксид магния (кривые 3 и 4 рис. 1).

Последним с точки зрения термодинамической стойкости покрытием к расплаву кремния является оксид бария (кривые 5 и 6, рис. 1). Из всех проанализированных уравнений реакция 5 имеет самую высокую вероятность протекания.

Так же были рассмотрены твердофазные реакции взаимодействия оксида кремния (материала тигля) с оксидами кальция, магния, бария и стронция (материалами покрытия).

Возможные реакции и изменение их изобарно-изотермического потенциала от температуры приведены ниже и на рис. 2.



Анализ зависимостей на рис. 2 показал, что возможность протекания всех реакций достаточно велика. Наибольшую предпочтительность

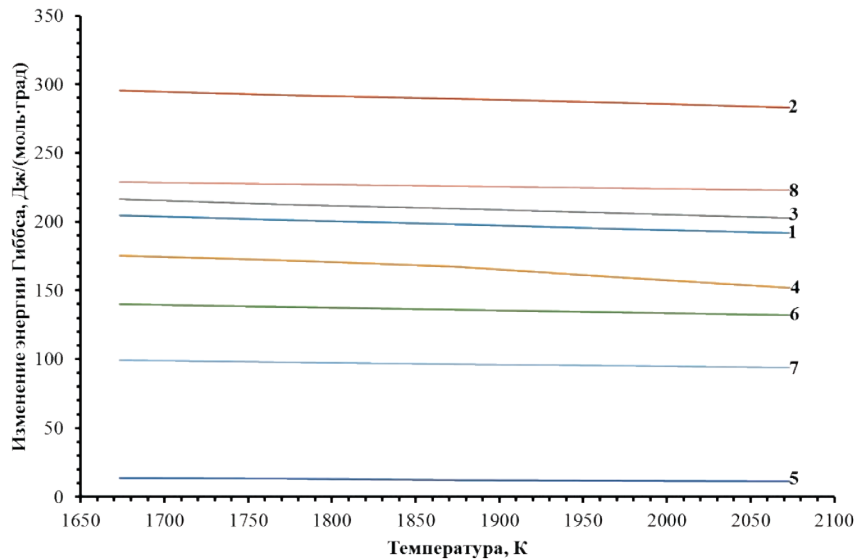


Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций (1)-(8) от температуры (номера линий соответствуют номеру реакции)

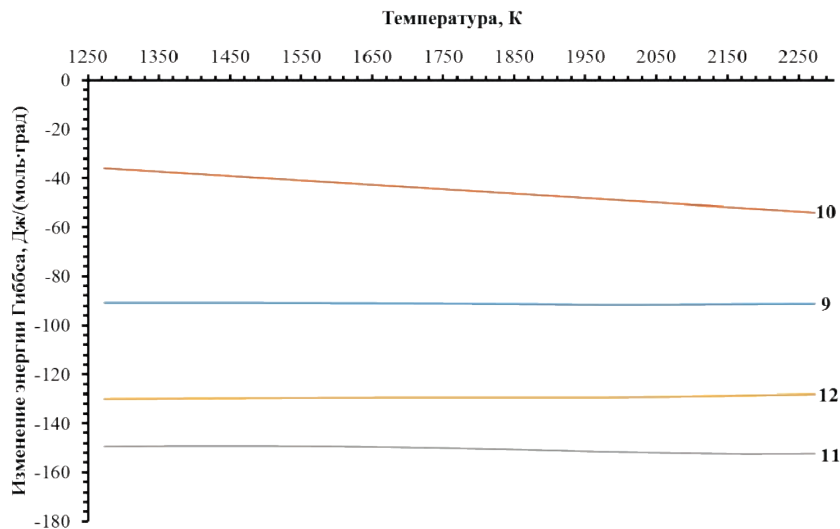


Рис. 2. Зависимость изобарного потенциала реакции (9-12) от температуры

проявляет протекание реакции (11), BaO-SiO_2 и с ростом температуры изменятся незначительно. Наименьшую возможность проявляет реакция (10), MgO-SiO_2 . Однако следует отметить, что с ростом температуры вероятность протекания увеличивается. Протекание реакций (9), CaO-SiO_2 и (12), SrO-SiO_2 возможно, причем реакция (12) более вероятна, чем реакция (9).

При проведении процесса выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского с использованием покрытий из элементов 2 группы периодической системы возможно протекание и других реакций. Это связано с использованием различной степени чистоты исходного кремния для выращивания различной толщины покрытия, времени контакта расплава кремния с покрытием, тепловыми условиями выращивания.

Выводы

Термодинамический анализ по взаимодействию покрытий поверхности кварцевого тигля из оксидов кальция, магния, бария и стронция с расплавом кремния во время выращивания показал, что все соединения являются устойчивыми к растворению расплавом кремния. Наиболее устойчивыми с термодинамической точки зрения являются оксид кальция и оксид магния. Покрытие из оксида бария по возможности растворения жидким кремнием менее устойчивое, однако технологическая возможность его нанесения и способность сохранять свои свойства длительное время обеспечивают возможность его использования. Применение рассмотренных в статье покрытий требует проведения дополнительных исследований по их стойкости к расплаву кремния во время выращивания и технологии их нанесения на стенки кварцевого тигля.

Библиографический список

1. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов: учеб. пособие для подгот. рабочих и мастеров на пр-ве / А. Я. Нашельский. – 2-е изд., перерб. и доп. – М.: Металлургия, 1989. – 269 с. : ил. – Библиогр.: с. 270 (11 назв.). – ISBN 5-229-00247-6.

2. Червоний І. Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва: монографія / І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, В. І. Пожуйев, Є. Я. Швець, О. А. Носко, С. Г. Єгоров, Р. М. Воляр; під. заг. ред. І. Ф. Червоного. – Вид. 2-е, допр. і перер. – Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. – 488 с. – Бібліогр.: С. 446-484. (547 назв.). ISBN 978-966-8462-24-5.

3. Matsuo, Hitoshi Thermodynamical analysis of oxygen incorporation from a quartz crucible during solidification of multicrystalline silicon for solar cell / Hitoshi Matsuo, R. Bairava Ganesh, Satoshi Nakano, Lijun Liu, Yoshihiro Kangawa, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, Koichi

Kakimoto // Journal of Crystal Growth – 2008. – Vol. 310. – P. 4666-4671

4. Способ подготовки кварцевых тиглей для выращивания монокристаллов кремния: пат. 2354761 Рос. Федерация: МПК С30В 15/10 С30В 29/06 / А. Н. Супоненко, Е. Б. Соколов; заявитель и патентообладатель ООО «Русский кремний». – № 2007146549/15; заявл. 18.12.2007; опубл. 10.05.2009, Бюл. № 13. – 7 с.

5. Баранский П. И. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник / П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкевич. – К.: Наукова думка, 1975. – 704 с.: ил. – Библиогр. в конце разд. – Предм. указ.: С. 682-698.

6. Глинка Н. Л. Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка. – 27-е изд., стер. – Л.: Химия, 1988. – 704 с.: ил. – Алф.-Предм. указ.: С. 685-702. – ISBN 5-7245-003-5.

Поступила 20.03.2015

