

Винахід відноситься до області одержання монокристалів напівпровідникових матеріалів, зокрема, до підготовки тиглів для вирощування монокристалів кремнію з розплаву за методом Чохральського.

Монокристалічний кремній за методом Чохральського одержують шляхом витягування злитка з розплаву кремнію, що знаходиться у кварцовому тиглі. Процес проводять у герметичній камері в атмосфері інертного газу при пониженому тиску і високій температурі.

Стінки стандартного кварцового тигля, що використовується при вирощуванні злитків монокристалів кремнію, мають структуру з безпузирчастим внутрішнім шаром товщиною 2-7 мм, контактуючим з розплавом, і зовнішнім шаром, що містить пухирці.

У процесі одержання розплаву і росту монокристала кремнію кварцовий тигель розігрівається до температури 1500-1600 °С. В умовах зниженого тиску і високої температури пухирці стінок тигля збільшуються в об'ємі і, внаслідок градієнту концентрації пухирців, дифундують до внутрішньої поверхні тигля, контактуючої з розплавом, і виходять на поверхню тигля.

При виході на внутрішню поверхню тигля двох і більше сусідніх пухирців на внутрішній його поверхні утворюються прилеглі одне до другого поглиблення у вигляді чаш. Вплив розплаву приводить до стоншення перемичок цих поглиблень і наступному відриванню шматочків кварцу від внутрішньої поверхні тигля.

Шматочки кварцу, що не встигли повністю розчинитися у розплаві, можуть попасти до області фронту кристалізації, що приводить до обриву бездислокаційного росту кристала. Такий ефект особливо проявляється при вирощуванні злитків монокристала великого діаметру.

Відомі тиглі і способи їх одержання, описані у [патентах США №4,956,208 і №4,935,046], з непрозорою зовнішньою поверхнею і прозорою внутрішньою кварцовою поверхнею стінок, які максимально очищені від пухирців.

Така структура тигля дозволяє запобігти відколюванню частинок кварцу від його стінок, однак не запобігає деформуванню стінок під впливом високих температур, що також приводить до порушення росту монокристала.

Найбільш близьким є спосіб підготовки тигля для вирощування монокристалічного злитка за методом Чохральського, що включає формування барійвмісного покриття з гідроксиду барію на внутрішній і/або зовнішній поверхні нагрітого кварцового тигля, відомий з [патенту США № 5,980,629, що опублікований 9.11.1999] [1]. У відомому способі на поверхні кварцового тигля, нагрітого до температури 200-300 °С, наносять напилюванням розчин гідроксиду барію при подаванні вуглекислого газу. Гідроксид барію відразу пристає до поверхні тигля і частково перетворюється у карбонат барію при контактуванні з вуглекислим газом. Після цього поверхню одночасно спилують водою і вуглекислим газом для завершення перетворення гідроксиду барію у карбонат барію. Водневий показник рН покритої поверхні підтримують у межах 8-9,5.

Одержане за відомим способом покриття кварцового тигля з карбонату барію у процесі нагрівання тигля при одержанні розплаву перетворюється на оксид барію, який вступає до реакції з кварцом на поверхні тигля з утворенням силікатів барію.

Відомий спосіб підготовки тигля для вирощування монокристалічного злитка за методом Чохральського дозволяє укріпити стінки кварцового тигля і запобігти відколюванню частинок кварцу від його стінок. Однак, одержане таким чином покриття часто є нерівномірним, що у подальшому, у процесі одержання розплаву і вирощування злитка, приводить до відшарування покриття і зниженню виходу годного продукту. У деяких випадках спостерігається забруднення злитка вуглецем. У зв'язку з цим, відомий спосіб здебільше використовується при покритті тільки зовнішньої поверхні.

Задачею винаходу є удосконалення способу підготовки тигля для вирощування монокристалічного злитка за методом Чохральського, в якому за рахунок запропонованих умов нанесення покриття тигля покращується його рівномірність і однорідність, що приводить до збільшення виходу годного продукту і зниженню браку при одержанні злитків монокристала кремнію.

Поставлена задача вирішується запропонованим способом підготовки тигля для вирощування монокристалічного злитка за методом Чохральського, що включає формування барійвмісного покриття з гідроксиду барію на внутрішній і/або зовнішній поверхні нагрітого кварцового тигля, в якому зазначене формування барійвмісного покриття здійснюють на поверхні кварцового тигля, нагрітого до температури 100-150°C.

Барійвмісне покриття може формуватися на внутрішній і зовнішній поверхнях тигля, на внутрішній поверхні тигля або на зовнішній поверхні тигля. При цьому формування барійвмісного покриття краще проводити в атмосфері повітря.

Експериментально нами встановлено, що при нанесенні гідроксиду барію на поверхню кварцового тигля, нагрітого до температури 100-150 °С, гідроксид барію повністю перетворюється у карбонат барію з утворенням рівномірного і однорідного шару, що покращує якість покриття. Для перетворення гідроксиду барію у карбонат барію в цих умовах цілком достатньо концентрації вуглекислого газу, що знаходиться у повітрі. У подальшому, у процесі одержання розплаву і вирощуванні монокристала кремнію, відбувається реакція перетворення нестійкого карбонату барію у оксид барію, і, при більш високих температурах, у рівномірне керамічне покриття BaSiO₃.

Спосіб здійснюється таким чином.

Кварцовий тигель встановлюють у камері тепла і нагрівають до температури поверхні тигля 100-150°C.

Готову суспензію гідроксиду барію заданої концентрації перемішують протягом 9-12 хвилин і переносять до пульверизатору.

Кварцовий тигель, нагрітий до температури 100-150 °С, встановлюють у камері напилювання, в якій є повітря.

На поверхню тигля за допомогою пульверизатора рівномірно наносять розраховану кількість суспензії гідроксиду барію, який на поверхні тигля перетворюється на карбонат барію з утворенням однорідного рівномірного шару.

Для більш рівномірного нанесення гідроксиду барію тигель обертають. Суспензію гідроксиду барію наносять на бокові стінки тигля і донну частину. Якщо покриття наносять на обидві поверхні тигля, то спочатку наносять

покриття на внутрішню поверхню, потім - на зовнішню поверхню. При нанесенні гідроксиду барію на зовнішню поверхню тигель перевертають догори дном і встановлюють на кільце.

Запропонований спосіб дозволяє підготувати тиглі для вирощування монокристалічного злитка за методом Чохральського, які мають рівномірне однорідне покриття. Це покриття не руйнується і не відшаровується у процесі одержання розплаву і вирощуванні злитка монокристала.

Приклад 1

10 кварцових тиглів діаметром 18" (45,72 см) встановлювали в камері тепла і нагрівали до температури поверхні тигля 100 °С.

Готували суспензію гідроксиду барію шляхом розчинення 50 mM гідроксиду барію у 500 мл деіонізованої води. Суспензію перемішали протягом 10 хвилин і перенесли до пульверизатору.

Нагріті кварцові тиглі помістили в камеру напилювання і рівномірно нанесли на внутрішню поверхню тигля суспензію гідроксиду барію - на бокові стінки і донну частину. Нанесення здійснювали за допомогою пульверизатора у атмосфері повітря. Давали висохнути нанесеному шару і повторювали нанесення до витрати 50 мл суспензії гідроксиду барію на кожний тигель.

Підготовлені тиглі мали рівномірне однорідне покриття.

Тиглі з нанесеним покриттям використовувались для вирощування злитків монокристалічного кремнію.

Приклад 2

10 кварцових тиглів діаметром 18" (45,72 см) встановлювали у камеру тепла і нагрівали до температури поверхні тигля 120 °С.

Готували суспензію гідроксиду барію шляхом розчинення 130mM гідроксиду барію у 1300 мл деіонізованої води. Суспензію перемішали протягом 12 хвилин і перенесли до пульверизатору.

Нагріті кварцові тиглі помістили у камеру напилювання і рівномірно нанесли на внутрішню поверхню тигля суспензію гідроксиду барію - на бокові стінки і донну частину. Нанесення здійснювали за допомогою пульверизатора у атмосфері повітря. Давали висохнути нанесеному шару і повторювали нанесення до витрати 50 мл суспензії гідроксиду барію на внутрішню поверхню одного тигля. Потім тиглі перевертали і наносили рівномірний шар суспензії на зовнішню поверхню кожного тигля. Давали висохнути нанесеному шару і повторювали нанесення до витрати 80 мл суспензії на один тигель.

Підготовлені тиглі мали рівномірне однорідне покриття. Тиглі з нанесеним покриттям використовувались для вирощування злитків монокристалічного кремнію.

Приклад 3

10 кварцових тиглів діаметром 20" (50,8см) встановлювали у камеру тепла і нагрівали до температури поверхні тигля 130 °С.

Готували суспензію гідроксиду барію шляхом розчинення 62 mM гідроксиду барію у 620мл деіонізованої води. Суспензію перемішали протягом 10 хвилин і перенесли до пульверизатору.

Нагріті кварцові тиглі помістили в камеру напилювання і рівномірно нанесли на внутрішню поверхню тигля суспензію гідроксиду барію - на бокові стінки і донну частину. Нанесення здійснювали за допомогою пульверизатора у атмосфері повітря. Давали висохнути нанесеному шару і повторювали нанесення до витрати 62 мл суспензії гідроксиду барію на кожний тигель.

Підготовлені тиглі мали рівномірне однорідне покриття.

Тиглі з нанесеним покриттям використовувались для вирощування злитків монокристалічного кремнію.

Приклад 4

10 кварцових тиглів діаметром 20" (50,8см) встановлювали в камеру тепла і нагрівали до температури поверхні тигля 150 °С.

Готували суспензію гідроксиду барію шляхом розчинення 160mM гідроксиду барію у 1600мл деіонізованої води. Суспензію перемішали протягом 12 хвилин і перенесли до пульверизатору.

Нагріті кварцові тиглі помістили в камеру напилювання і рівномірно нанесли на внутрішню поверхню тигля суспензію гідроксиду барію - на бокові стінки і донну частину. Нанесення здійснювали за допомогою пульверизатора у атмосфері повітря. Давали висохнути нанесеному шару і повторювали нанесення до витрати 60мл суспензії гідроксиду барію на внутрішню поверхню одного тигля. Потім тиглі перевертали і наносили рівномірний шар суспензії на зовнішню поверхню кожного тигля. Давали висохнути нанесеному шару і повторювали нанесення до витрати 100мл суспензії на один тигель.

Підготовлені тиглі мали рівномірне однорідне покриття. Тиглі з нанесеним покриттям використовувались для вирощування злитків монокристалічного кремнію.

Використання тиглів, підготовлених заявленим способом, для вирощування монокристалічного злитка за методом Чохральського, дозволило:

- підвищити вихід годних злитків на 10-15%;
- виключити відшаровування покриття при проведенні процесу вирощування монокристалічного злитка;
- виключити виникнення браку, пов'язаного з забрудненням злитка за вуглицем.

Таким чином, заявлений спосіб дозволяє покращити рівномірність і однорідність покриття кварцового тигля, що приводить до збільшення виходу годного продукту і зниженню браку при одержанні злитків монокристалічного кремнію.