# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ Fakulta chemická

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2022

Klára Španělová



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

**BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY** 

# FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

# ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# STUDIUM MIKRODEFEKTŮ V CZOCHRALSKIHO KŘEMÍKU

STUDY OF MICRODEFECTS IN CZOCHRALSKI SILICON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Klára Španělová

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

**BRNO 2022** 



# Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK1715/2021
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Studentka:	Klára Španělová
Studijní program:	Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	lng. Jiří Másilko, Ph.D.

Akademický rok: 2021/22

# Název bakalářské práce:

Studium mikrodefektů v Czochralskiho křemíku

# Zadání bakalářské práce:

Rešeršní studie mikrodefektů v Czochralskiho křemíku.

Rešeršní studie vliv mikrodefektů na vlastnosti polovodičových součástek.

Charakterizace mikrodefektů v ingotech Czochralskiho křemíku pěstovaných ve společnosti onsemi Rožnov pod Radhoštěm.

# Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----

Klára Španělová studentka Ing. Jiří Másilko, Ph.D. vedoucí práce

-----

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu

-----

\_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc. děkan

### ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá studiem mikrodefektů v Czochralskiho křemíku ve spolupráci s firmou onsemi Rožnov pod Radhoštěm. Hlavním cílem je nalezení poznatků o mikrodefektech v Czochralskiho křemíku a jejich vlivu na vlastnosti polovodičových součástek. Experimentální část pojednává o charakterizaci mikrodefektů v ingotech Czochralskiho křemíku dopovaných B, P a Sb a pěstovaných ve společnosti onsemi. Konkrétně je provedeno měření radiálního měrného odporu pomocí čtyřbodové sondy s následným přepočtem na koncentraci dopantu (dle normy ASTM F 723-99). Je provedeno vyhodnocení radiální a axiální distribuce mikrodefektů v ingotech Czochralskiho křemíku pomocí precipitačního testu a OISF testu. V rámci studia mikrodefektů byla také detekována poloha vakantní-intersticiálního rozhraní.

### ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with the study of microdefects in Czochralski silicon in cooperation with the company onsemi Rožnov pod Radhoštěm. The main objectiv is to find knowledge about microdefects in Czochralski silicon and their influence on the properties of semiconductor components. The experimental part deals with the characterization of microdefects in Czochralski silicon ingots doped by B, P and Sb and grown in the company onsemi. Specifically, the measurement of radial resistivity is performance using a four-point probe with subsequent conversion to dopant concentration (according to ASTM F 723-99). The radial and axial distribution of microdefects in Czochralski silicon of the vacant-interstitial interface was also detected as part of microdefect study.

# KLÍČOVÁ SLOVA

Křemík, monokrystal, Czochralski metoda, mikrodefekty, precipitační test, OISF test

#### **KEYWORDS**

Silicon, monocrystal, Czochralski method, microdefect, precipitation test, OISF test

ŠPANĚLOVÁ, Klára. *Studium mikrodefektů v Czochralskiho křemíku*. Brno, 2022. Dostupné také z: <u>https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139006</u>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

# Poděkování:

Mé poděkování patří Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za vedení a cenné připomínky a rady při zpracovávání bakalářské práce. Děkuji firmě onsemi Rožnov pod Radhoštěm za možnost realizace bakalářské práce. Velký dík patří Ing. Davidu Lysáčkovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a konzultace, dále pak Ing. Jurajovi Jarinovi, Ing. Janu Hýblovi, Ing. Tomáši Plachkému, Ph.D. a mnohým dalším z firmy onsemi, kteří mi byli vždy ochotni poskytnout pomoc či rady při tvorbě teoretické i experimentální části. Neméně bych chtěla poděkovat rodině a kamarádům za každodenní podporu a trpělivost.

# OBSAH

1		ÚVOD	6
2		TEORETICKÁ ČÁST	.7
2.1	l	Popis výroby Si desek	.7
	2.1.1	Czochralskiho tažení křemíku	, 7
	2.1.2	Zpracování Si desek	10
2.2	2	Mikrodefekty v Czochralskiho krystalech křemíku	12
	2.2.1	Bodové defekty	12
	2.2.2	Čarové defekty	14
	2.2.3	Plošné defekty 1	15
	2.2.4	Objemové defekty	15
	2.2.4.	1 Defekty vakantního typu	15
	2.2.4.	2 Defekty intersticiálního typu	16
	2.2.4.	3 Kyslíkové precipitáty 1	16
	2.2.5	Voronkovova teorie	16
	2.2.5.	1 Voronkovovův poměr	17
	2.2.6	Precipitace kyslíku	18
2.3	3	Vliv mikrodefektů na parametry součástek	20
3		EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1	l	Charakterizace vstupního substrátu	22
3.2	2	Použité metody	24
	3.2.1	Čtyřbodová sonda	24
	3.2.2	Precipitační test	24
	3.2.3	OISF test	25
4		VÝSLEDKY A DISKUZE	27
	4.1.1	Krystaly silně dopované borem	27
	4.1.1.	1 Vyhodnocení precipitačního testu	28
	4.1.1.	2 Vyhodnocení OISF test	31
	4.1.2	Krystaly silně dopované fosforem	34
	4.1.2.	1 Vyhodnocení precipitačních testů	35
	4.1.2.	2 Vyhodnocení OISF testu	37
	4.1.3	Krystaly dopované antimonem	38
	4.1.3.	1 Vyhodnocení precipitačního testu	39
	4.1.3.	2 Vyhodnocení OISF testů	41
5		ZÁVĚR	13
6		SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	14
7		SEZNAM ZKRATEK	16

# 1 ÚVOD

Monokrystalický křemík je důležitou výchozí surovinou pro výrobu polovodičových součástek. S postupující dobou je čím dál tím větší tlak vyrábět menší, rychlejší a výkonnější polovodičové součástky, proto je nutné stále zdokonalovat a zaznamenávat znalosti a nové poznatky o materiálu z něhož jsou vyráběny, tj. polovodičových substrátů z monokrystalického křemíku. Velkou roli pro vytvoření výkonnějších produktů hraje výchozí materiál, jeho struktura a složení. Zásadním problémem jsou vady v podobě defektů.

Defekty se do krystalu mohou zabudovávat již při tažení krystalu, kdy vznikají mikrodefekty různého typu. Vznik a rozložení mikrodefektů jsou popsány v této bakalářské práci. Práce je prováděna ve spolupráci s firmou onsemi Rožnov pod Radhoštěm a je zaměřena na seznámení se s výrobou křemíkových (Si) desek tažených Czochralskiho metodou. Popis metody je hlavním předmětem teoretické části. Důraz je kladen na možnosti vzniku mikrodefektů a jejich šíření v monokrystalu Si. Druhá část je zaměřena na popis jednoho z nejuznávanějších modelů popisující vznik a šíření mikrodefektů, Voronkovovu teorii. V poslední části je rozebírán vliv vybraných mikrodefektů na parametry součástek.

V experimentální části práce jsou křemíkové desky dopované B, P a Sb podrobeny analýze v podobě precipitačního a OISF testu. Výsledky jsou následně vyhodnoceny a diskutovány. Motivací pro zhotovení těchto testů je zaznamenání dat pro standardní monokrystaly dopované určitým množstvím dopantu, tažené ve firmě onsemi. Data budou sloužit jako základna pro budoucí srovnání hodnot při technologických změnách a vývoji výrobních procesů tažení monokrystalu a jeho následného zpracování.

# 2 TEORETICKÁ ČÁST

#### 2.1 Popis výroby Si desek

Si desky se používají jako substráty pro výrobu polovodičových součástek. Základní surovinou pro výrobu Si desek je křemenný písek, který je redukován na křemík. K tomuto procesu je využíváno redukčních vlastností uhlíku za vysokých teplot. Tímto způsobem (viz rovnice 1) vzniká hutní křemík s koncentrací nečistot 97-99 %, který není dostatečně čistý pro polovodičovou výrobu a je dále přečišťován (viz rovnice 2 a 3).

$$\operatorname{SiO}_2 + 2 \operatorname{C} \xrightarrow{2000^{\circ} \operatorname{C}} \operatorname{Si} + 2 \operatorname{CO}$$
(1)

Nejdřív dochází k převedení na trichlorsilan (2),

Si + 3 HCl 
$$\xrightarrow{1100^{\circ}C}$$
 HSiCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> (2)

který je destilován a následnou redukcí vodíkem vzniká velmi čistý Si (3).

$$HSiCl_3 + H_2 \xrightarrow{1100^{\circ}C} Si + 3 HCl$$
(3)

Takto vzniklý Si je polykrystalický a pro polovodičovou výrobu není stále v dostatečné kvalitě. Proto dochází k dalšímu technologickému procesu – tažení monokrystalického křemíku.

Pro tažení monokrystalického křemíku se komerčně používají dvě metody: zonální tažení (*ang. float zone*) nebo Czochralskiho tažení. Metoda zonální tavby je založena na principu přetavování ingotu křemíku do monokrystalické podoby o požadované krystalografické struktuře. Kdy postup tavení se může opakovat vícekrát a je možné dosáhnout vysokých čistot krystalu [3,5]. Czochralskiho (CZ) tažení je nejvíce rozšířený způsob pro výrobu monokrystalického křemíku.

Tato bakalářská práce vzniká ve spolupráci s firmou onsemi. Pro tažení je zde používána CZ metoda. Proto se budu zabývat v následujících kapitolách pouze touto metodou.

#### 2.1.1 Czochralskiho tažení křemíku

Základem CZ metody je růst krystalu z taveniny polykrystalického křemíku na monokrystalický zárodek. Metodu popsal jako první v roce 1916 Jan Czochralski při určování krystalizačních rychlostí kovů, kdy při psaní si poznámek o svých pokusech místo kalamáře ponořil pero do kelímku s roztaveným cínem. Vytáhl pero z taveniny a zjistil, že na špičce visí malý monokrystal cínu. Následně reprodukoval experiment s použitím kapiláry místo pera a ověřil, že vykrystalizovaný kov byl monokrystal. Tím byl položen základ CZ metody tažení [2].

Proces přeměny polykrystalického křemíku v monokrystal začíná naskládáním vsádky do křemenného kelímku. Ta se skládá z polykrystalického křemíku o vysoké čistotě a přidaných

dopantů (B, P, As, Sb), které ovlivňují finální elektrické vlastnosti desky. Kelímek se vsádkou je umístěn do tažičky (obr.1), kde je zahříván na teplotu tání křemíku 1415 °C [4].



Obr. 1 Řez CZ tažičkou 1) ocelové lanko, 2) horní komora, 3) monokrystalický zárodek, 4) deskový ventil, 5) pyrometr – měření průměru, 6) dolní komora, 7) tepelný deflektor, 8) podpůrná grafitová nádoba, 9) topné těleso, 10) přívod proudu topného tělesa, 11) průzor, 12) ingot monokrystalu křemíku, 13) křemenný kelímek s taveninou, 14) pyrometr – měření teploty, 15) podstavec kelímku, 16) odvod argonu a ostatních plynů [8]

Celý proces tavení probíhá v ochranné atmosféře argonu. Po roztavení vsádky a ustálení proudu argonu je z horní komory tažičky postupně spouštěn monokrystalický zárodek k tavenině umístěné ve spodní komoře, dokud nedojde k dotyku s taveninou. Monokrystalický zárodek určuje krystalografickou orientaci taženého krystalu. Nejčastější využívané orientace jsou (100) a (111) znázorněné na obr. 2. Poté je krystal tažen za specifických technologických podmínek. Na rozhraní kapalné a pevné fáze (tzv. fázové rozhraní) krystalizuje křemík z taveniny v krystalografické orientaci určené krystalografickou orientací zárodku.



Obr. 2 Schematické zobrazení krystalografické orientace křemíkových desek [3]

V první fázi je rychlost tažení vyšší (2-6 mm/min), dochází k Dashově zúžení a tvoří se tzv. krček (průměr 2-5 mm a délka 2-5 mm), který minimalizuje výskyt dislokací způsobených teplotním šokem při kontaktu zárodku a taveniny. Tím je zabráněno šíření dislokací do těla krystalu. Proces pokračuje růstem hlavy krystalu. Rychlost tažení je postupně snižována a tím narůstá průměr krystalu až do požadovaných parametrů. Poté je znovu zvýšena rychlost tažení nad 1 mm/min a začíná růst těla krystalu. Růst těla krystalu je kontrolován pomocí pyrometru nebo kamerou, která snímá jasný prstenec okolo krystalu, tzv. meniskus (obr. 3). Průměr krystalu je řízen zejména rychlostí vytahování. Při této operaci je nutné hlídat a upravovat hodnoty výkonu topného zařízení, rychlost otáčení krystalu a v opačném smyslu rychlost otáčení kelímku. Tyto procesy napomáhají homogennímu rozložení nečistot a potlačují nehomogenity v růstovém teplotním poli.



Obr. 3 Zaznamenání menisku na rozhraní krystal-tavenina [8]

Závěrečný krok růstu krystalu je zvýšení rychlosti tažení a vytvoření kónické paty krystalu. Postupným zmenšováním průměru krystalu dochází k minimalizaci šíření dislokací po mechanickém odlomení od zamrzlé taveniny směrem ke zbytku těla krystalu [1,3,5]. Pro finální vlastnosti výrobku je důležité bezdislokační tělo krystalu, které se dále zpracovává.

# 2.1.2 Zpracování Si desek

Proces výroby křemíkových desek zahrnuje řadu sousledných kroků. Mechanické, fyzikální i chemické procesy jsou optimalizovány tak, aby konečný výrobek, monokrystalická křemíková deska, měl odpovídající vlastnosti [5].

Po vytažení a vychladnutí ingotu monokrystalického křemíku je odřezána hlava a pata. Ty jsou opakovaně použity pro novou vsádku (tzv. remelt). Následně je ingot rozdělen na menší části obr. 4 (a), kdy se pomocí selektivního leptání provádí kontrola monokrystalického materiálu z koncové části, zda nedošlo k narušení krystalografické struktury. Rozřezané části ingotu jsou vloženy do zařízení na broušení, kde se odbrousí do požadovaného průměru válce. Také je zjištěna krystalografická orientace ingotu a vybroušena fazeta (plocha na okraji desky, která pomáhá určit orientaci monokrystalu v rotaci kolem podélné osy). Pozice fazety je určena pomocí rentgenové difrakce [1]. Fazeta se používá pouze u 6" desek, u 8" desek je využívána drážka – tzv. notch.



Obr. 4 (a) ingot krystalu Si rozřezaný na části, (b) leštěné Si desky

Dalším technologickým krokem je řezání ingotu na Si desky. K ingotu je přilepena keramická destička, která drží desky po rozřezání ingotu. Řez je realizován pomocí osnovy z tenkého drátu, který je navinut na vodících válcích a je smáčen suspenzí zrn karbidu křemíku v polyethylenglykolu. Ingot v jednom technologickém kroku projde osnovou drátu a je nařezán na desky. Okraje řezaných desek jsou následně zaobleny, čímž je zvýšena odolnost vůči zaštipování v dalších procesech.

Jelikož je krystalografická struktura povrchu desky narušena, musí proběhnout další procesy, které vedou k odstranění podpovrchového narušení. První z nich je mechanická úprava lapováním, tj. oboustranné broušení, které slouží k vytvoření hladkého, rovného a planparalelního povrchu desky. Deska je umístěna mezi dva litinové lapovací kotouče a mechanicky broušena pomocí suspenze tvořené částicemi korundu ve vodě s detergentem [1]. Po lapování stále zůstává na povrchu jemné narušení. To je odstraněno chemickým leptáním. Leptání se běžně provádí pomocí kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) a fluorovodíkové (HF) (4,5).

Pro zlepšení stability rychlosti leptání a lepší řízení procesu se přidávají další látky jako například detergenty Silacid nebo Novec 4300 [4,6].

$$Si + 4 HNO_3 \rightarrow SiO_2 + 4 NO_2 + 2 H_2O$$
 (4)

$$\operatorname{SiO}_2 + 6 \operatorname{HF} \to \operatorname{H}_2 \operatorname{SiF}_6 + 2 \operatorname{H}_2 O \tag{5}$$

U vysoce dopovaných desek se využívá nanesení vrstvy oxidu křemíku na zadní stranu desky metodou Chemical Vapor Deposition (CVD). Dochází k reakci:

$$\operatorname{SiH}_4 + \operatorname{O}_2 \xrightarrow{450\,^{\circ}\mathrm{C}} \operatorname{Si} + 2\operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(6)

Vrstva oxidu křemíku zabraňuje odpaření dopantu desky při vysokoteplotních operacích, protože v oxidu je velmi nízká difuzivita dopantů ve srovnání s Si. U některých polovodičových substrátů se CVD metodou deponuje pod vrstvu oxidu ještě vrstva polykrystalického křemíku, která na sebe váže těžké kovy. Růst vrstvy vyjadřuje následující rovnice:

< 0 0 0 0</p>

$$\operatorname{SiH}_4 \xrightarrow{620\,^{\circ}\mathrm{C}} \operatorname{Si} + 2\,\mathrm{H}_2 \tag{7}$$

Následujícím procesem je leštění přední strany Si desky. Jedná se o mechanicko-chemický proces, kterým je docíleno zrcadlového a bezdefektního povrchu. Si desky jsou přilepeny pomocí vosku na unašeč. Leštění zahrnuje rotační pohyb unašečů, kdy horní strana je přitlačena na leštící podložku. Podložka je smáčená leštící směsí, která obsahuje koloidní oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>) v alkalickém prostředí. Proces probíhá ve více krocích, kdy je postupně zmenšován přítlak a je odebírána menší vrstva povrchu desky. V první kroku je působeno na desku agresivním roztokem, kdy úběr materiálu se pohybuje okolo 1 µm/min. Výsledkem je drsný, ale plochý povrch. V druhém kroku je použita méně agresivní suspenze a v konečném kroku je použit roztok s velmi malým úběrem [4]. Tyto úpravy dávají přední straně desky zrcadlově lesklý povrch.

Leštící směs ovšem zanechá na desce nechtěné nečistoty. Těmi můžou být zbytky leštící směsi, prachové částice, organické částice či kovové ionty. Nečistoty jsou odstraněny pomocí chemických roztoků, do kterých jsou desky ponořovány. Složení a funkce roztoku je shrnuta v následující tabulce:

Krok	Složení	Funkce
1	horká směs H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	odstranění organických nečistot
2	zředěná HF	odstranění vrstvy přirozeného oxidu (SiO2)
3	vodný roztok NH3 a H2O2 s H2O	odstranění částic (zbytkových či prachových)
4	roztok HCl a H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	odstranění kovových iontů

Tab. 1 Kroky chemického leštění Si desky

Roztok v kroku 3 je označován jako SC-1 (Standard clean-1), který při působení tvoří tenkou vrstvičku oxidu na povrchu desky a tím získává deska hydrofilní charakter. Tato vrstva pomáhá zamezení opětovného usazování nečistot na povrchu Si desky. Roztok z kroku 4 je nazýván SC-2. Má silné oxidační vlastnosti a je schopen odstranit iony kovů (kromě Ag) z povrchu tím, že je oxiduje a následně rozpustí [1].

Po těchto krocích je změřen měrný odpor a geometrické parametry desky. Následně, pokud splňují podmínky, jsou uloženy do kazety (obr. 4(b)) a přesunuty na expedici.

#### 2.2 Mikrodefekty v Czochralskiho krystalech křemíku

Mikrodefekty se do monokrystalu Si mohou zabudovávat při tažení krystalu nebo vznikat při následných operacích vedoucích ke konečnému výrobku. Tyto krystalografické defekty, a také nechtěné příměsi z předchozích procesů, zapříčiňují sníženou výtěžnost výroby a mají negativní vliv na funkčnost výsledných elektronických součástek.

Krystalografické defekty lze rozdělit na vady bodové, čárové, plošné a objemové [4]. Tyto defekty vznikají porušením krystalické mřížky. Některé jsou schematicky znázorněny na obrázku 5.



**Obr. 5** Schematické zobrazení defektů v krystalu křemíku. (a) vakance, (b) vlastní intersticiální atom, (c) hranová dislokace, (d) atom intersticiální příměsi, (e) atom substituční příměsi o větším atomárním poloměru než Si, (f) atom substituční příměsi o menším atomárním poloměru než Si, (g) extrinsická vrstevná chyba [1]

#### 2.2.1 Bodové defekty

Bodové defekty mohou být dvojího druhu, a to intrinsické nebo extrinsické. První zmiňované se v krystalu vyskytují v podobě vakancí a vlastních intersticiálů [9,10]. Vakance představují díry v mřížce, tedy neobsazený uzlový bod mřížky. Intersticiály jsou atomy (Si), které jsou vmezeřené do krystalové mřížky. Zabudovávají se do krystalu na fázovém rozhraní

krystal-tavenina. Mohou vznikat a zanikat Frenkelovým (obr. 6a) a Shottkyho mechanismem (obr. 6b) nebo rekombinací, interakcí s objemovými defekty či při tepelném zpracování desky. Frenkelův mechanismus znamená přesun atomu do intersticiální polohy a vytvoření vakance, při Schottkyho mechanismu dochází k přesunu atomu na povrch krystalu nebo desky, což může nastat pouze v oblasti blízké povrchu [5].



Obr. 6 Schematické znázornění a) Frenkelovy a b) Schottkyho poruchy

Druhé zmiňované bodové defekty, extrinsické, jsou tvořeny příměsi v CZ krystalu a to: atomy dopantů, prvky zabudovanými v průběhu tažení (C, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) a atomy nečistot. Používané dopanty – bor, fosfor, arsen, antimon – se záměrně přidávají do taveniny při tažení CZ krystalu. Dopanty zásadně ovlivňují vznik mikrodefektů díky odlišnosti atomového poloměru, možné interakci s bodovými defekty a možností tvorby klastrů (zárodečných center).

Dle typu dopantu je možné pozorovat u substrátu vodivost typu p nebo typu n. Typ p se vyznačuje děrovou vodivostí. Ta je způsobena prvky z 3. skupiny periodické tabulky (př. B), které mají o jeden valenční elektron méně než Si a v blízkosti cizího atomu vzniká volná díra. Typ n se vyznačuje elektronovou vodivostí, která je způsobena pátým valenčním elektronem prvků 5. skupiny (př. P, Sb). Koncentrace atomů dopantů se pohybuje řádově 10<sup>15</sup>-10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> [10].

Atomy kovů jsou v monokrystalech Si velmi nežádoucí, a to především přechodné kovy [11]. Při vysokých teplotách mohou obsazovat intersticiální a substituční polohy v krystalové mřížce. Při poklesu teploty vytvářejí komplexy s dopanty nebo precipitují (shlukují se) do objemových defektů. Koncentrace atomů kovů v polovodičovém křemíku musí být pod hranicí 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup>, aby byla zajištěna správná funkce polovodičových součástek.

Další kontaminanty jsou uhlík, který se dostává do krystalu z grafitových dílů topné zóny tažičky, a dusík, který pochází z inertní atmosféry. V určitých případech může být inertní atmosféra zajištěna dusíkem místo argonu.

Velmi důležitou příměsí je kyslík, jenž pochází z křemenného kelímku (SiO<sub>2</sub>), a který je při rozpouštění taveniny také rozpouštěn. Do taveniny je zabudováno pouze 1 %, zbytek

je odpařen z volné hladiny do okolní atmosféry. Rozpustnost kyslíku v křemíku roste s rostoucí teplotou, jak znázorňuje obr. 7. Její hodnota při teplotě tání křemíku je asi  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> ( $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> = 1ppma) [1, 3-5].



Obr. 7 Rozpustnost kyslíku v křemíku [4]

Kyslík se zabudovává do intersticiální polohy, kde je vázán dvěma kovalentními vazbami k sousedním atomům Si. Množství zabudovaného kyslíku do objemu má zásadní vliv na objemovou getraci (zachycení nečistot do okolí precipitátů kyslíku v objemu desky). Díky volným elektronům, které nejsou využity na vazbu, se z těchto atomů můžou utvořit elektricky aktivní řetězce, tzv. termodonory [1].

# 2.2.2 Čarové defekty

Mezi čarové defekty jsou zařazeny hranové a šroubové dislokace. Ty vznikají kvůli napětí během vysokoteplotních procesů při výrobě desky a následných procesů pro finální elektronické součástky. Při těchto procesech bývá překročena mez kluzu. Mřížkové napětí je uvolněno za vzniku dislokací, které jsou situovány převážně do okolí kyslíkových precipitátů, shluků křemíkových precipitátů a skluzů.

Monokrystaly připravované CZ metodou jsou připravovány v bezdislokačním módu [1, 4]. Bezdislokační růst zajišťuje řízení procesu tažení, kdy je snaha se vyhnout napařování, pádu částic do taveniny nebo nehomogennímu teplotnímu poli. Čarové defekty jsou v monokrystalu téměř eliminovány, a proto nejsou předmětem studia v této bakalářské práci.

# 2.2.3 Plošné defekty

Do této kategorie patří vrstevné chyby, které jsou zastoupeny ve dvou typech. Extrinsická chyba představuje krystalografickou rovinu vloženou do krystalové mřížky navíc. Příkladem mohou být tři střídající se roviny ...ABC..., pokud by došlo k extrinsické chybě mohly by být roviny znázorněny následně: ...ABCBABCABC...

Intrinsická vrstevná chyba se vyznačuje chybějící krystalografickou rovinou v krystalové mřížce. V tomto případě by byl zápis rovin možný následovně: ...ABCACABC... V křemíku se vyskytují jen extrinsické vrstevné chyby [4].

# 2.2.4 Objemové defekty

Objemové defekty vznikají shlukováním vakancí, intersticiálů, kyslíkových atomů nebo nečistot. Můžeme mluvit o defektech vakantního typu, intersticiálního typu nebo o precipitátech.

# 2.2.4.1 Defekty vakantního typu

Při vysokých teplotách se v objemu shlukují volné přesycené vakance za vzniku defektu charakteru dutinky, tzv. voidů (*angl. void*). Voidy mají tvar okraedru (obr. 8b, 9a) a stěny jsou rovnoběžné s rovinami (111). Pokud dojde při procesu leštění desky k přeříznutí voidu (při měření kvality povrchu laserovým svazkem), jeví se jako částice pocházející z povrchu desky tzv. COPs defekt – *crystal-originated particles* [1,4,12]. COPs defekty jsou znázorněny na obrázku 8(a) a 9(b).







**Obr. 9** Snímky z transmisního elektronového mikroskopu: (a) void defekty v křemíku a (b) COPs defekt na povrchu Si desky [12]

# 2.2.4.2 Defekty intersticiálního typu

Precipitací přesycených křemíkových intersticiálů vznikají tzv. A- a B-swirl (spirálovité) defekty. Název swirl je odvozen od jejich charakteristického spirálovitého rozložení na desce. A-swirl defekty označují dislokační smyčky či jejich precipitáty. B-swirl defekty jsou tvořeny precipitáty intersticiálů [1].

# 2.2.4.3 Kyslíkové precipitáty

Kyslík se vyskytuje v CZ krystalu křemíku ve velké koncentraci díky jeho rozpustnosti za vysoké teploty při zpracování křemíku. Při snižování teploty dochází k přesycení a důsledkem nastává precipitace intersticiálních atomů kyslíků do oxidových částic, tzv. kyslíkových (oxidových) precipitátů. Precipitáty jsou složeny z amorfního SiO<sub>x</sub>, kde x  $\in$  (1;2). Jejich velikost je závislá na počáteční koncentraci kyslíkových intersticiálů, interakcí s bodovými defekty a také podmínkami tepelného zpracování desky [1, 3-5].

# 2.2.5 Voronkovova teorie

Vysvětlení tvorby defektů bylo zájmem výzkumů mnoha vědců. Vzniklo mnoho teorií, které by mohly být rozděleny na tři základní typy ve způsobu jejich pohledu na poměr koncentrace bodových defektů v krystalu. Mohly nastat tři případy kdy, první předpokládal, že koncentrace vakancí a intersticiálů se rovná, druhý měl předpoklad vyšší koncentrace intersticiálů a třetí předpoklad vyšší koncentrace vakancí [1, 14].

Nejuznávanější z těchto technologií je Voronkovova teorie z roku 1982 [15]. Určuje podmínku, za základě, které jsme schopni určit, jestli bude krystal vakantního, intersticiálního nebo smíšeného typu, při daných podmínkách tažení.

Voronkovovův model se skládá ze tří částí [1]:

- 1. zabudování vlastních intersticiálů atomu křemíku a vakancí do krystalu
- 2. transport, difuze, rekombinace bodových defektů v krystalu
- 3. nukleace a růst defektů intersticiálního a vakantního typu.

Defekty se zabudovávají do krystalu na fázovém rozhraní krystal-tavenina, kdy dochází k vytvoření bodových defektů. Díky vysoké difuzivitě při teplotách blízko teploty tání křemíku ( $T_{\rm m} \approx 1420 \,^{\circ}$ C) a blízkosti povrchu mohou bodové defekty existovat v rovnovážné koncentraci [4].

Koncentrace bodových defektů se mění v průběhu chlazení krystalu, které je způsobeno samotným tažením. Maximální rekombinace bodových defektů nastává při teplotě 1300 °C, což je těsně pod teplotou tání Si. Při snižování teploty zůstávají v krystalu jen defekty s větší počáteční koncentrací. Ty jsou transportovány do objemu směrem k hlavě. Transport je určen tokem bodových defektů, který vyjadřuje následující rovnice (8) [16]:

$$j_i = \nu C_i - D_i \frac{dC_i}{dz} + \alpha D C_i, \tag{8}$$

kde první člen vyjadřuje driftovou složku, tedy rychlost tažení vůči fázovému rozhraní, druhý člen popisuje Fickovu difuzi, což vyjadřuje tok defektů směrem od fázového rozhraní krystal-tavenina směrem k hlavě krystalu, a třetí člen rovnice popisuje tepelnou difuzi [1,3-5,15].

Koncentrace defektů je určována především z driftové složky, která nese zejména vakance, a difuzního toku, který nese vlastní intersticiály. Tyto toky jsou úměrné rychlosti tažení krystalu v a teplotnímu gradientu G. Na základě těchto parametrů určil Voronkovov poměr  $\xi$  (ksí) [1,5].

#### 2.2.5.1 Voronkovovův poměr

Voronkovovův parametr (9) je definován jako podíl veličin rychlosti tažení v a teplotního gradientu G.

$$\xi = \frac{v}{G} \tag{9}$$

Pokud se tok vakancí rovná toku vlastních intersticiálů, bude krystal bezdefektní, tedy všechny defekty rekombinují. Tím je zavedena kritická hodnota parametru  $\xi$ . Při porovnání této hodnoty s Voronkovovým poměrem nastávají tři případy poměru  $\frac{v}{G}$  v ose tažení krystalu [1,3,5].

- a)  $\frac{v}{G} < \xi_{krit}$  po rekombinaci převažují intersticiály, difuzní tok byl vyšší než driftový. Získáváme intersticiální typ krystalu
- b)  $\frac{v}{G} > \xi_{krit}$  po rekombinaci převažují vakance, driftový tok byl vyšší než difuzní. Získáváme vakantní typ krystalu.
- c)  $\frac{v}{G} = \xi_{krit}$  rekombinací se defekty vyrušily, difuzní tok byl roven driftovému. Získáváme krystal bez defektů.

Toto rozdělení platí pro intrinsické bodové defekty, pokud by byly zvažovány například precipitáty kyslíku, jejich koncentrace bude závislá na typu krystalu. Ve vakantním typu bude koncentrace vyšší než v intersticiálním [1].

Podíváme-li se na radiální rozložení defektů, nastává problém s využitím výše zmíněného poměru, kvůli závislosti teplotního gradientu *G* na radiálním rozložení. Teplota gradientu je kvůli ochlazování povrchu krystalu nižší než ve středu. Gradient tedy klesá od středu krystalu k okrajům, jak je znázorněno na obrázku 10 a vzniká vakantní, intersticiální nebo smíšený typ krystalu v radiálním řezu.



**Obr. 10** Schématické rozložení Voronkovova poměru v radiálním rozložení Si desky a znázornění defektní oblasti na řezu krystalem [16]

Na obrázku 10 je červeně zaznamenána hranice mezi oblastí vakantního a intersticiálního typu, která je nazývána vakantně-intersticiální rozhraní (V/I rozhraní).

Konečný typ monokrystalu s určitým intrinsickým bodovým rozložením defektů zásadně ovlivňuje precipitaci dalších defektů, např. precipitáty kyslíku ve vakantní oblasti.

## 2.2.6 Precipitace kyslíku

Precipitáty kyslíku vznikají z přesyceného tuhého roztoku kyslíku v křemíku. Značně této precipitaci napomáhá zvýšená teplota, která vede k vyšší difuzivitě. Počátkem precipitace je nukleace zárodku. Probíhá při nižších teplotách v rozmezí 500-800 °C, čímž vznikají malé klastry atomů (zárodky), ale úbytek intersticiálního kyslíku (Oi) je v Si matrici neznatelný [4]. Nukleace určuje hustotu kyslíkových precipitátů.

Po nukleaci zárodku následuje růst precipitátů (precipitace). Probíhá při vyšších teplotách okolo 1000 °C, kdy se uplatňuje zejména difúze. Během tohoto děje dochází k značnému úbytku Oi v Si matrici.

Na základě hodnoty kritického poloměru zárodku je možné určit stálost precipitátu při dané teplotě. V případě větší hodnoty precipitát roste, v případě menší má tendenci se rozpouštět a zaniknout.

Pro zjištění četnosti precipitátů se používá OISF test (*z angl. Oxidation induced stacking fault [1]*). Test je založený na termické oxidaci (okolo 1000 °C). Oxidace způsobuje silnou injekci vlastních intersticiálů pod oxidovaný povrch, kde se přesycené intersticiály aglomerují a vznikají vrstevné chyby (tzv. oxidací indukované vrstevné chyby), které dekorují kyslíkové precipitáty.



Obr. 11 Schématické znázornění OISF prstence na leštěné Si desce [1]

Na povrchu desek ze smíšeného krystalu může docházet na V/I rozhraní k tvorbě prstence vrstevných chyb indukovaných oxidací, tzv. OISF prstence. OISF prstenec je znázorněn na obrázku 11. Často se využívá tvorby OISF prstence při zkoumání detekce V/I rozhraní a rozložení defektů v deskách. Teplotní formování mikrodefektů je souhrnně znázorněno na obrázku 12.



**Obr. 12** Schématické naznačení tepelné historie krystalu a teploty vzniku různých defektů během růstu krystalu. Uvedené teploty tvorby jsou přibližné hodnoty získané z literatury [4]

### 2.3 Vliv mikrodefektů na parametry součástek

Mikrodefekty mají velkou roli při výrobě elektronických součástek. Zásadním problémem je snižování jejich výkonu a funkčnosti, ale mohou mít i příznivý dopad. U defektů vakantního a intersticiálního typu se setkáváme výhradně s negativním vlivem. Naopak u precipitátů kyslíku může nastat jak negativní, tak pozitivní vliv.

Defekty vakantního typu, zastoupené COPs defekty, způsobují snížení integrity hradlového oxidu. Při oxidaci povrchu desky se překryjí voidy pod povrchem. Hradlový oxid může být v této oblasti ztenčen nebo příliš namáhán na okrajích COPs defektů, kde je koncentrováno elektrické pole, a oba tyto účinky vedou k poruchám dielektrické vrstvy. Tyto nežádoucí účinky mohou být potlačeny žíháním desky v argonové či vodíkové atmosféře nebo pokrytím leštěného povrchu epitaxní vrstvou křemíku [17].

U intersticiálních defektů, především tedy u dislokačních smyček, dochází v aktivní oblasti desky (na povrchu a těsně pod ním) ke snížení doby životnosti minoritních nositelů náboje a průchodu proudu. Díky tomu se vytváří nežádoucí vodivé cesty. V kombinaci s kovy jsou dislokace zdrojem zkratů, které vedou ke zvýšení svodových proudů diody v závěrném směru. Problém svodových proudů v závěrném směru je významný zejména při výrobě výkonných součástek [5].

Termodonory kyslíku vznikají při teplotách 450 °C a mají vliv na parametry měrného odporu substrátu. Díky malé vazebné energii stačí pro jejich odstranění zahřátí desky nad 500 °C. Tímto způsobem lze eliminovat posun měrného odporu způsobeného termodonory [18].

Kyslíkové precipitáty mohou mít na desku pozitivní, ale i negativní vliv. Jejich vznik a existence byly vysvětleny v předchozí kapitole. Negativním důsledkem je degradace integrity hradlového oxidu, dále zvýšení zpětných svodových proudů v aktivní oblasti desky a snížení doby života minoritních nosičů náboje. Příznivý účinek mohou mít kyslíkové precipitáty pro zvýšení mechanické pevnosti Si desek, pokud je precipitace mírná. Přílišná precipitace může mechanické vlastnosti degradovat [3-5]. Dalším pozitivem kyslíkových precipitátů je schopnost funkce getračních center v objemu desky. Getrace je proces odvedení kontaminantů z aktivní oblasti desky. Pomocí difuze jsou zachyceny v neaktivních oblastech (objemu desky), kde nemají vliv na funkci elektrických součástek [5].

Atomy kovů vytváří v zakázaném pásu energetickou hladinu, která je zdrojem rekombinačně-generačních center a ty jsou hrozbou pro funkci finálních elektronických součástek a výtěžnost procesu výroby.

# CÍL PRÁCE

Charakterizace mikrodefektů v ingotech Czochralskiho křemíku pěstovaných ve společnosti onsemi Rožnov pod Radhoštěm.

# 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této práce se zabývá charakterizací křemíkových desek vyráběných ve firmě onsemi Rožnov pod Radhoštěm. Sledován je zejména vliv dopantů a mikrodefektů napříč celým ingotem při jeho tažení. Hlavními použitými metodami jsou měření měrného odporu, OISF test a precipitační test.

# 3.1 Charakterizace vstupního substrátu

Pro charakterizaci byly použity 8" Si desky z tří monokrystalů tažených CZ metodou. Zkoumané monokrystaly byly dopovány fosforem, antimonem a borem. Připravené monokrystaly byly dále zpracovávány následujícím postupem:

- obroušení těla monokrystalu na průměr 200,00 ± 0,50 mm a vybroušení notche (určuje směr orientace krystalu)
- nařezání na desky o tloušť ce  $815 \pm 10 \ \mu m$  a následné čištění v lince Daesung
- zaoblení hran desky na zařízení SYMERT 8" a označení laserovým značením
- lapování na zařízení AC1200L, kdy pomocí brusiva PWA9 (AlO<sub>3</sub> s detergentem Aqualapp TTV) je docíleno úběru a zahlazení povrchu na tloušťku  $780 \pm 10 \ \mu m$
- opětovné čištění v lince STROZA 8" (v první vaně NaOH a detergent proti povrchovému napětí Puratron, v druhé vaně s NaOH a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- leptání desky s cíleným úběrem  $33 \pm 3 \mu m$  tak, aby drsnost povrchu byla snížena na  $0,2 \pm 0,1 \mu m$  (směs kyselin HNO<sub>3</sub> + HF + detergent Silacid nebo Novec 4300 a NaOH)
- opětovné čištění v zařízení JST směsí SC-1 (viz kap. 2.1.2.)
- provedení teplotního procesu pro vytvoření polykrystalické vrstvy v zařízení VTR (tento krok nebyl prováděn u desek pro OISF testy)
- broušení na zařízení DISCO DFG840 a čištění v lince SPEC Prepolish
- konečné leštění s cíleným úběrem desky 5  $\mu$ m na tloušťku desky 725 ± 15  $\mu$ m a následné čištění v lince SPEC

Výsledkem byly jednostranně leštěné Si desky s orientací roviny (100). Celý proces je podrobněji popsán v kapitole 2.1.2. Všechny tyto úkony byly prováděny v rámci standardní produkce Si desek. Na obrázku 13 jsou vidět leštěné Si desky s vybroušeným notchem.



Obr. 13 Si desky pro vybrané testy

Pro další testování byly použity vždy desky z těla krystalu, tak aby jednotlivé vzorky pokryly víceméně celé tělo monokrystalu. Počet poloh v krystalu byl závislý na možnostech firmy, kdy nebylo vždy možné zajistit desky ze všech částí krystalu. Pro lepší orientaci je přiloženo schéma ingotu Si krystalu (obr. 14).



**Obr. 14** Schéma Si ingotu s vyznačenými hlavními (oranžově) a doplňkovými (zeleně) místy teoretického odběru testovacích vzorků

# 3.2 Použité metody

## 3.2.1 Čtyřbodová sonda

Radiální měrný odpor byl změřen pomocí 4-bodové sondy 4PP2 – NAPSON. Měření bylo prováděno na kontrolních deskách, které se standardně odebírají od každého taženého monokrystalu. Nejprve je změřena tloušťka pomocí úchylkoměru a hodnota spolu s vodivostí (p/n) se zadá do softwaru přístroje. Pomocí 4 hrotů, které jsou upevněny v lineárním seskupení, je měřen měrný odpor (obr.15). Přes vnější sondy protéká proud a na vnitřních dvou sondách je sledován úbytek napětí. Radiální odpor  $\rho_s$  je vypočten ze vztahu  $\rho_s = C \cdot \frac{U}{I}$ , kde U je měněné napětí, I je procházející proud a konstanta C je závislá na geometrii sondy. Díky změření tloušťky vzorku software vypočítal průměrný měrný odpor vrstvy, a to vynásobením radiálního odporu tloušťkou [4]. Z měrného odporu bylo možné určit koncentraci dopantů v krystalu využitím přepočtu ASTM normou.





**Obr. 15** Schématické znázornění 4-bodové sondy pro měření elektrického měrného odporu

**Obr. 16** zařízení 4-bodová sonda 4PP2 - NAPSON

#### 3.2.2 Precipitační test

Tento test slouží k vyhodnocení distribuce a hustoty mikrodefektů, především kyslíkových precipitátů, v objemu Si desky. Precipitáty bohužel nejsou dostatečně velké, aby mohly být pozorovány pod optickým mikroskopem, proto je nutné jejich zviditelnění či zvýraznění.

Precipitační test se provádí dle normy ASTM F 1239-94. Skládá se ze tří částí, a to nízkoteplotní nukleační části, žíhání (kdy probíhá precipitace) a chlazení [18]. Jednotlivé kroky jsou shrnuty v tabulce 2. Po ochlazení následuje oleptání vrstvy SiO<sub>2</sub>, vzniklé při termickém procesu, ve směsi 1:1 HF (50%):H<sub>2</sub>O, po dobu 10 minut.

17 1	TT 1 /	DI	$\mathbf{D} 1 + 1 1$	
Krok	Teplota	Plyny	Doba trvani	
Vkládání Si desek do pece	750%	O <sub>2</sub> (0,30 l/min.)	rychlost vkládaní je	
V Kladalli Si desek do pece	750 C	N <sub>2</sub> (5,66 l/min.)	25 cm/min.	
Nuklassa	750%	O <sub>2</sub> (0,30 l/min.)	4 hodiny	
Nukleace	730 C	N <sub>2</sub> (5,66 l/min.)		
Stouponí toploty	$750^{\circ}C \rightarrow 1050^{\circ}C$	O <sub>2</sub> (0,30 l/min.)	20 minut	
Stoupant teploty		N <sub>2</sub> (5,66 l/min.)	50 minut	
Draginitage	105000	O <sub>2</sub> (0,30 l/min.)	16 hodin	
Precipitace	1050°C	N <sub>2</sub> (5,66 l/min.)		
Vlagóní tanlaty	105000 75000	O <sub>2</sub> (0,30 l/min.)	60 minut	
Klesani tepioty	$1030 \text{ C} \rightarrow 750 \text{ C}$	N <sub>2</sub> (5,66 l/min.)	00 mmut	
Vyphironi Si dogali z nago	750%	O <sub>2</sub> (0,30 l/min.)	rychlost vybírání je	
v yonani Si desek z pece	750 C	N <sub>2</sub> (5,66 l/min.)	25 cm/min.	

Tab. 2 krokový postup termické části precipitačního testu [21]

Velikost a distribuce precipitátů kyslíku se určí pomocí optické mikroskopie. Dojde k vylomení plátku (naznačeno na obr.17) a kolmý lom je selektivně leptán v leptadle Wright po dobu 90 s. Složení Wright leptadla je následující: 60 ml HF (50%), 30 ml HNO<sub>3</sub> (69%), 30 ml 5M CrO<sub>3</sub> (1 g CrO<sub>3</sub>/2 ml H<sub>2</sub>O), 2g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 60 ml koncentrované kyseliny octové (ledové) a 60 ml H<sub>2</sub>O (deionizované) [19]. Leptání je prováděno za laboratorní teploty.

Mikrodefekty byly pozorovány a dokumentovány optickým mikroskopem Nikon Eclipse L200N. Přičemž byla sledována místa v oblasti středu a okraje desky (cca 1 - 2 cm od kraje).



Obr. 17 Lom Si deskou s vyznačenými zkoumanými oblastmi

## 3.2.3 OISF test

Tento test je využíván pro kontrolu kvality povrchu Si desek a k detekci OISF prstenců. Díky termické oxidaci dochází k zviditelnění mikrodefektů z oblasti pod povrchem desky.

Pro OISF test byly odebrány jednostranně leštěné Si desky bez polykrystalické vrstvy. Desky byly žíhány ve vertikální peci VTR 6500 A. Test byl prováděn podle modifikované normy ASTM F 1727-97. Kdy jednotlivé kroky jsou zaznamenány v tabulce 3.

Krok	Teplota	Plyny	Doba trvání
Vkládání Si desek do pece	800°C	O <sub>2</sub> (1,5 l/min.)	rychlost vkládaní je 20 cm/min.
Stoupaní teploty	$800^{\circ}C \rightarrow 1100^{\circ}C$	O <sub>2</sub> (1,5 l/min.)	60 min.
Oxidace	1100°C	O <sub>2</sub> (1,5 l/min.), H <sub>2</sub> (2,90 l/min.)	120 min.
Klesání teploty	$1100^{\circ}C \rightarrow 800^{\circ}C$	O <sub>2</sub> (1,5 l/min.)	100 min.
Vybíraní Si desek z pece	800°C	$O_2$ (1,5 l/min.)	rychlost vybíraní je 20 cm/min.

Tab. 3 krokový postup termické fáze precipitačního testu [21]

Po teplotním režimu byly desky leptány. Prvním krokem bylo oleptání SiO<sub>2</sub> vrstvy, vzniklé při žíhání, ve směsi 1:1 HF (50%) : H<sub>2</sub>O, po dobu 10 minut. Druhým krokem bylo selektivní leptání Schimmelovým leptadlem po dobu 2 minut. Složení 2:1:1,5 HF : 1M CrO<sub>3</sub> : deionizovaná (DI) voda [20]. Leptání bylo prováděno za laboratorní teploty. Následně byly mikrodefekty vyhodnoceny na optickém mikroskopu Olympus BX60M.

# 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující část práce pojednává o výsledcích měření popsaných v kapitole experimentální část. Naměřené výsledky jsou zpracovány do kapitol po jednotlivých typech dopantů. Jsou vyhodnoceny měření radiálních odporů, precipitační testy a OISF testy. Jednotlivé rozdíly mezi odlišným typem dopantů jsou diskutovány na konci kapitoly.

# 4.1.1 Krystaly silně dopované borem

Dopování bórem způsobuje vodivost typu p. Orientace desky byla (100). Pomocí čtyřbodové sondy byl proměřen radiální měrný odpor na deskách z různých pozic pro charakterizaci podél celého krystalu. Z obrázku 18 je viditelný radiální profil měrného odporu (RRV – *z angl. Radial Resistivity variation*), který je lehce snížen při okrajích desky. To je způsobeno zahnutím fázového rozhraní a odpařováním dopantu při tažení desky. Kromě okrajů desek je radiální odpor téměř lineární. Jak je vidět na obrázku 18 i 19, měrný odpor v axiálním směru se zmenšoval se vzdálenější pozicí měřené Si desky od hlavy krystalu. Naměřený odpor pro ingot silně dopovaný borem se pohyboval od 0,01104  $\Omega$ ·cm (pro pozici 1662 cm od hlavy krystalu) do 0,01977  $\Omega$ ·cm (pro pozici 11 cm od hlavy krystalu). Tento rozptyl je způsoben hromaděním dopantu v tavenině v důsledku segregačního koeficientu [4, 23]. Podle specifikace dle vnitřních norem firmy onsemi byl splněn rozsah měrného odporu v celé šíři těla monokrystalu.



Obr. 18 Graf závislosti radiálního měrného odporu na poloze v krystalu v radiálním profilu

Koncentrace dopantů je možné vyjádřit pomocí přepočtu z měrného odporu dle normy ASTM F 723-99. Jak ukazuje následující graf, koncentrace dopantů v axiálním profilu krystalu roste. V grafu není vynesena pouze průměrná hodnota, nýbrž všechny naměřené hodnoty, tak aby byla postihnuta nekompaktnost výsledků v radiálním směru. Při pohledu na srovnání závislosti

měrného odporu na pozici, je patrné, že odpor klesá se zvyšující se vzdáleností od hlavy krystalu. Oproti tomu koncentrace dopantu, stoupá se vzdáleností a nejvyšší je na pozici u konce krystalu. Tyto jevy jsou ovlivněny segregačním koeficientem dopantu při tažení krystalu.



Obr. 19 Závislost měrného odporu a koncentrace boru na pozici v krystalu v axiálním profilu

Tyto koncentrace a měrné odpory jsou typické pro substrát označovaný jako silně dopovaný. V dalších kapitolách budou vzorky označeny jako desky či krystaly silně dopované borem.

# 4.1.1.1 Vyhodnocení precipitačního testu

Cílem precipitačního testu bylo zjistit hustotu a distribuci objemových mikrodefektů, v tomto případě precipitátů kyslíku. Precipitáty byly zachyceny na mikroskopu Nikon Eclipse L200N při pozorování leptaného lomu deskou. Snímky byly pořízeny vždy ze středu a okraje desky (obr. 20, 21). Snímky, kde je viditelný celý lom (při zvětšení 5krát) nejsou zahrnuty v této části práce z důvodu nízkého rozlišení a tím pádem možné nekvalitní interpretace. Jsou uvedeny obrázky při větším zvětšení (10krát), kde je vidět pouze horní polovina lomové plochy, kdy horní hrana představuje leštěnou stranu desky. Při porovnání hustoty mikrodefektů je viditelný trend, kdy v radiálním směru hustota precipitátů klesá od středu ke kraji desky. To je zapříčiněné difúzí kyslíku při teplotních operacích. Kyslík jednak difunduje do objemu celého monokrystalu a na druhou stranu dochází k jeho odpařování z povrchu, a tím může vzniknout denudovaná (bezdefektní) zóna. V případě 700, 1000, 1200 mm od hlavy byla zaznamená vyšší hustota na okraji desky, což by poukazovalo na rozsáhlejší vakantní oblast směrem od středu desky.

V axiálním směru klesá hustota od hlavy (nejvyšší) k patě (nejnižší) krystalu. To je způsobeno vyšší koncentrací kyslíku v tavenině ze začátku tavby krystalu. Koncentrace kyslíku v tavenině je dána poměrem plochy kontaktu taveniny a křemenného kelímku a objemu taveniny

Dalším pozorovatelným jevem je fakt, že distribuci mikrodefektů u všech vzorků můžeme hodnotit jako homogenně rozloženou, pod povrchem nepozorujeme znatelnou denudovanou zónu.

pozice 100 mm střed		pozice 100 mm okraj
	<u>100µm</u>	<u>100</u> µm
pozice 400 mm střed		pozice 400 mm okraj
	100	100
	100μm	100μm
pozice 700 mm střed		pozice 700 mm okraj
		- <u></u> -

**Obr. 20** Snímky leptaného povrchu lomu deskou silně dopované borem, pozice 100–700 mm, leptáno 90 s leptadlem Wright - OISF, zvětšeno 10krát



**Obr. 21** Snímky leptaného povrchu lomu deskou silně dopované borem, pozice 1000–1700 mm, leptáno 90 s leptadlem Wright – OISF, zvětšeno 10krát

#### 4.1.1.2 Vyhodnocení OISF test

OISF test byl záměrně proveden kvůli zjištění hustoty mikrodefektů na povrchu křemíkové desky. Po vyhodnocení OISF testu bylo nalezeno velké množství vrstevných chyb, které tvořily OISF prstence a kruhy. Ty jsou viditelné na obr. 23. Příčinou vysoké četnosti vrstevných chyb indukovaných převážně na kyslíkových precipitátech je atomový poloměr boru, který je v porovnání s atomem křemíku menší. Přítomnost bóru vytváří v křemíkové mřížce tensní pnutí, které podporuje růst precipitátů. Precipitace kyslíku byla ve vakantní oblasti zvýšena, a naopak v intersticiální oblasti potlačena. Příčinou je vznik precipitátů kyslíku hlavně ve vakantní oblasti, kde je růst precipitátů usnadněn přítomností vakancí v mřížce.

Vzhled OISF (kruh, prstenec) byl závislý na obsahu kyslíku a tepelné historii vzorku, jak potvrzuje [23]. Četnost výskytu vrstevných chyb má klesající trend v axiálním směru, což je znázorněno na následujícím grafu.

Jak už bylo uvedeno, největší výskyt OISF chyb byl zaznamenán na deskách nejblíže k hlavě krystalu. Přičemž nejvyšší zaznamenaná hustota byla okolo 30 000 OISF/cm<sup>2</sup>. Koncentrace chyb v axiálním směru dále klesala. Při překročení hranice 700 mm klesl jejich počet pod 1500 OISF/cm<sup>2</sup> a na konci krystalu byla koncentrace téměř nulová.



**Obr. 22** Graf závislost lokální hustoty OISF/cm<sup>2</sup> na pozici v krystalu

V rámci experimentu byla také stanovena oblast vakantní-intersticiální rozhraní, která je viditelná díky kruhovým útvarům pod kolimovaným světlem (obr. 23). V tabulce 4 jsou zaznamenány poloměry OISF prstenců či kruhů, od středu Si desky. Uprostřed se nachází vakantní oblast krystalu, za touto hranicí je oblast intersticiální (viz Voronkovova teorie, kap. 2.2.5).

Z měření vyplývá, že se vždy jednalo o smíšený typ krystalu. V axiálním profilu 100 mm od hlavy byly OISF chyby pozorovány po celé desce, na pozici 400 mm byl pozorován OISF prstenec s poloměrem 60-96 mm. V ostatních případech došlo k vytvoření kruhu s poloměrem uvedeným v tabulce 4.

Pozice v krystalu [mm]	V/I rozhraní od středu desky [mm]	Typ kruhového útvaru
100	100	kruh
400	60–96	prstenec
700	30	kruh
1000	5	kruh
1200	10	kruh
1400	80	kruh
1700	0	-

Tab. 4 Poloměr V/I rozhraní v závislosti na pozici v krystalu



**Obr. 23** OISF kruh (vlevo) a prstenec (vpravo), pozorovaný pod kolimovaným světlem, Si desky silně dopované borem

Při pozorování desek s orientací (100) pod mikroskopem Nikon Eclipse L200N bylo vidět specifické uspořádání vrstevných chyb, a to v na sebe kolmém směru, jak zobrazuje obr. 24. Detailní pohled na vrstvenou chybu zaznamenává obr. 25.



**Obr. 24** Uspořádání vrstevných chyb vzhledem k orientaci (100), zvýrazněno diferenciálním kontrastem, zvětšeno 20krát



Obr. 25 Vrstevná chyba, zvětšeno 50krát

Již z výsledků precipitačního testu mohl být očekáván výskyt OISF na povrchu desky. Také se potvrdil klesající trend v axiálním směru. Při porovnání naměřených dat s [23] je možné tvrdit,

že konec krystalu je téměř zcela intersticiální. Distribuce vrstevných chyb je závislá na koncentraci precipitátů vzniklých při teplotním procesu.

# 4.1.2 Krystaly silně dopované fosforem

Dopování fosforem způsobuje vodivost typu n. Orientace desky byla (100). Čtyřbodovou sondou byl změřen radiální měrný odpor na deskách z různých pozic pro charakterizaci podél celého krystalu. Radiální rozložení ukazuje ve středu a na bocích sníženou hodnotu RRV, která je způsobena zahnutím fázového rozhraní při tažení krystalu a odpařováním dopantu. Minimální naměřený odpor byl 0,001121  $\Omega$ ·cm a maximální 0,001506  $\Omega$ ·cm, což odpovídá specifikaci firmy, jak je vyznačeno v obrázku 26.



Obr. 26 Graf závislosti radiálního měrného odporu na poloze v desce

Koncentrace dopantu byla přepočtena dle normy ASTM F 723-99 a výsledky jsou zaznamenány na následujícím grafu. Opět je zde rostoucí tendence koncentrace v axiálním profilu ingotu a klesající tendence měrného odporu. Viditelná je větší variabilita v radiálním směru.

Zjištěné koncentrace a hodnoty měrného odporu odpovídají substrátu označovanému jako silně dopovaný substrát fosforem.



Obr. 27 Graf závislosti měrného odporu a koncentrace P na pozici v desce v axiálním profilu

### 4.1.2.1 Vyhodnocení precipitačních testů

Při vyhodnocení precipitačního testu desek silně dopovaných fosforem bylo postupováno jako u desek silně dopovaných borem. Následující snímky zobrazují lom deskou, kdy je viditelná horní leštěná strana desky. Vybrané pozice jsou ze začátku (195 mm), středu (630 mm) a konce krystalu (1250 mm). Další pozice nebyla firma schopna v požadovanou dobu zajistit, ale poskytnuté pozice jsou dostačující pro charakterizaci. Leptání bylo provedeno nejprve po dobu 30 s. Po této době na deskách nebyly pozorovány žádné mikrodefekty, a proto proběhlo doleptání vzorků na celkový čas leptání 90 s. Leptání po dobu 90 s odhalilo mikrodefekty na lomu desky z pozic začátek a střed. Jelikož tyto mikrodefekty nebyly zcela prokazatelné, přistoupilo se k leptání dalších 90 s pro potvrzení výskytu. Po 180 s byly zřetelně zviditelněné mikrodefekty z pozic 195 mm a 630 mm, což odpovídá začátku a středu krystalu. Na konci krystalu (pozice 1250 mm) mikrodefekty nebyly viditelné ani po 180 s leptání. Z daného poznatku můžeme tvrdit, že deska z této pozice vykazuje bezdefektní charakter v celém svém objemu. Jak je uvedeno v [4] OISF přednostně nukleují na precipitátech kyslíku.

Ze snímku (obr.30) je patrný trend poklesu hustoty mikrodefektů v radiálním i axiálním směru od hlavy krystalu. Také je viditelná denudovaná zóna. Hloubka denudované zóny je zaznačena na snímcích. Distribuce mikrodefektů je se vzdálenější pozicí od hlavy koncentrována spíše do středu desky (obr. 28) a denudovaná zóna vzniká při horní leštěné i dolní neleštěné straně desky. Tloušťka denudované zóny je větší na okraji desky a se vzdalující se pozicí od hlavy krystalu se zvětšuje.



**Obr. 28** Snímek leptaného povrchu deskou silně dopovanou fosforem, pozice 630 mm, leptáno 180 s leptadlem Wrihgt - OISF, zvětšeno 5krát

Detailní snímek (obr.29) s zvětšením 50krát ukazuje orientaci a vzhled vrstevné chyby, která je pro dopant fosfor lehce odlišná od vzhledu v deskách dopovaných borem. Šmouhy a černé tečky mohou být pozůstatky po nedokonalém oplachu z leptací lázně.



**Obr. 29** Detailní snímek vrstevné chyby, desky silně dopované fosforem, leptáno 180 s leptadlem Wright, zvětšení 50krát

	34,83 μm		60,90 μm	
pozice 195 mm střed leptáno 90 s				pozice 195 mm okraj leptáno 90 s
		100 µm		1 <del>00 µ</del> m
64,85 μm				107,57 μm
pozice 630 mm střed leptáno 90 s			*	pozice 630 mm okraj leptáno 90 s
	N N N	1 <del>00 μm</del>		100 μm
pozice 1250 mm střed leptáno 180 s				pozice 1250 mm okraj leptáno 180 s
		1 <u>00 μm</u>		1 <del>00 μm</del>

**Obr. 30** Snímky leptaného povrchu lomu deskou silně dopované fosforem, pozice 195-1250 mm, leptáno 90-180 s leptadlem Wright - OISF, zvětšeno 10krát

Vzhledem k velikosti atomu fosforu a jeho koncentraci podél krystalu, může být konstatována spojitost mezi výskytem vrstevných chyb a jeho koncentrací. Při zabudování atomu fosforu do mřížky Si nastává kompresní pnutí v mřížce, které je příčinou menší precipitace kyslíku v oblasti vyšší koncentrace P a tudíž i nižšího počtu vakancí, ve kterých by kyslík mohl precipitovat. Tento poznatek byl více rozveden např. Nakarumou nebo Stockmeierem [24, 25].

# 4.1.2.2 Vyhodnocení OISF testu

Při vyhodnocení OISF testu nebyly zaznamenány žádné OISF prstence, pouze minimální počet vrstevných chyb (max. počet 5 OISF/cm<sup>2</sup>). Ty jsou při porovnání ze specifikací firmy onsemi u krystalu silně dopovaného fosforem zcela zanedbatelné (obr.30). Nedochází zde

ani k vytvoření viditelného V/I rozhraní. Zabránění tvorbě OISF napomáhá velikost atomu fosforu. Jeho větší poloměr zabraňuje vzniku vakantních oblastí, kde dochází k růstu vrstevných chyb, jak bylo zmíněno dříve.



**Obr. 31** Graf závislosti lokální hustoty OISF/cm<sup>2</sup> na pozici v krystalu silně legovaným fosforem

# 4.1.3 Krystaly dopované antimonem

Dopování antimonem způsobuje vodivost typu n. Orientace desky byla (100). Čtyřbodovou sondou byl změřen radiální měrný odpor. Radiální rozložení je opět prohnuté jako v případě desek silně dopovaných fosforem. Minimální naměřený odpor byl 0,01543  $\Omega$ ·cm a maximální 0,02117  $\Omega$ ·cm, což neodpovídá specifikaci firmy, jak je zaznačeno na následujícím grafu. Důvodem bylo zajištění bezdislokačního růstu krystalu, kde minimální hodnota pro růst bezdislokačního ingotu by neměla značně překročit hranici 17 m $\Omega$ ·cm [4]. Tato hranice odpovídá hodnotám pro tažení 6" desek. Proto při tažení byla úmyslně měněna rychlost tažení a otáčení kelímku, pro zamezení přílišnému odpařování dopantu.



Obr. 32 Graf závislosti měrného odporu na poloze

Jako v předchozích případech i zde byla vynesena závislost koncentrace na pozici v krystalu. Koncentrace na rozdíl od fosforu klesá i směrem k patě krystalu, důvodem je již zmíněné zamezení tvorby dislokací při tažení.



Obr. 33 Graf závislosti měrného odporu a koncentrace Sb na pozici v desce v axiálním profilu

#### 4.1.3.1 Vyhodnocení precipitačního testu

Při vyhodnocení precipitačního testu desek silně dopovaných antimonem bylo postupováno jako u desek silně dopovaných borem. Následující snímky zobrazují lom deskou, kdy je viditelná horní leštěná strana desky. Vybrané pozice jsou z poloh 200, 291, 1015, 1033 a 1156 mm. Další pozice nebyla firma schopna v požadovanou dobu zajistit.

Leptání bylo provedeno nejprve po dobu 30 s. Po této době na deskách nebyly pozorovány žádné mikrodefekty, a proto proběhlo doleptání vzorků na celkový čas leptání 90 s. Leptání po dobu 90 s odhalilo mikrodefekty pouze na deskách ze začátku krystalu (200 mm). Tyto mikrodefekty nebyly zcela prokazatelné a na vzdálenějších pozicích byly nepozorovatelné, tudíž se přistoupilo k leptání dalších 90 s pro potvrzení výskytu. Po 180 s byly zřetelně zviditelněné mikrodefekty pouze z pozice 200 mm. Na vzdálenějších pozicích mikrodefekty zaznamenány nebyly ani po 180 s leptání. Snímky z pozic 1033 a 1156 mm jsou totožné s pozicemi 291 a 1015 mm, tudíž nebyly zahrnuty do souhrnu.

Z prvních snímků je patrný trend poklesu hustoty a distribuce mikrodefektů v radiálním směru. Také je viditelná denudovaná zóna. Hloubka denudované zóny je zaznačena na snímcích, kdy nejvyšší hodnota je 409,86 µm. Distribuce mikrodefektů je pozorovatelná pouze na pozici nejblíže hlavy, tudíž není možné potvrdit ani vyvrátit předpokládaný klesající trend četnosti se vzdálenější pozicí od hlavy. Prokázáno je zde tvrzení, že se zvyšující se koncentrací klesá počet OISF. U dopantu antimonu ještě výrazněji, díky jeho většímu poloměru. Mikrodefekty se koncentrovaly spíše do středu desky a ke spodnímu okraji neleštěné strany (obr. 33) a denudovaná zóna vzniká při horní leštěné i dolní neleštěné straně desky.



**Obr. 34** Snímek leptaného povrchu deskou silně dopovanou antimonem, pozice 200 mm, leptáno 180 s leptadlem Wrihgt - OISF, zvětšeno 5krát

178,08 µm		409,86 µm
pozice 200 mm střed leptáno 90 s	*	pozice 200 mm okraj leptáno 90 s
· · · ·	1 <del>00 μm</del>	1 <del>00 μm</del>
pozice 291 mm střed leptáno 180 s		pozice 291 mm okraj leptáno 180 s
	100 μm	1 <del>00 μm</del>
pozice 1015 mm střed leptáno 180 s	•	pozice 1015 mm okraj leptáno 180 s
	1 <u>00 μ</u> m	1 <del>00 μm</del>

**Obr. 35** Snímky leptaného povrchu lomu deskou silně legovanou antimonem, pozice 200-1015 mm, leptáno 90-180 s leptadlem Wright – OISF, zvětšeno 10krát

# 4.1.3.2 Vyhodnocení OISF testů

Při vyhodnocení OISF testu nebyly zaznamenány žádné OISF prstence, pouze zanedbatelný počet vrstevných chyb, který se pohyboval v rámci jednotek. Ty jsou při porovnání ze specifikací firmy onsemi 200 OISF/cm<sup>2</sup> u silně antimonem dopovaného krystalu zcela zanedbatelné. Ani zde nedochází k vytvoření V/I rozhraní. Antimon má tendenci snižovat koncentraci kyslíku při tažení, a proto nedochází k tak četným precipitacím. Precipitáty jsou pro tvorbu OISF významné, jelikož jsou pro ně nukleačními centry.



Obr. 36 Závislost lokální hustoty OISF/cm<sup>2</sup> na pozici v krystalu silně legovaným antimonem

# 5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala studiem mikrodefektů v Czochralskiho křemíku. Cílem této práce bylo charakterizovat Si desky silně dopované borem, fosforem a antimonem, které byly vyrobeny ve firmě onsemi Rožnov pro Radhoštěm. Při charakterizaci byl brán v úvahu jak radiální, tak axiální profil ingotu. Pro vyhodnocení bylo využito optické mikroskopie na hodnocení mikrodefektů a čtyřbodová sonda pro hodnocení měrného odporu. Hlavní využité metody hodnocení mikrodefektů zahrnovaly precipitační a OISF test. Distribuce a hustota mikrodefektů byla demonstrována při precipitačním testu pomocí snímků leptaných lomů, kterým předcházela termická oxidace.

Z dosažených výsledků vyplývá, že je zde viditelná souvislost mezi zvoleným druhem dopantu, distribucí a hustotou mikrodefektů. U Si desek dopovaných borem (vodivost typu p) je pozorována viditelnější precipitace kyslíku, čímž dochází jednodušeji k tvorbě následných chyb. U Si desek dopovaných antimonem a fosforem (vodivost typu n) je precipitace nižší, díky jejich atomovému poloměru. Tyto monokrystaly také vykazují klesající tendenci distribuce mikrodefektů v axiálním i radiálním profilu ingotu. Podle pozorovaných dat je znatelná závislost distribuce mikrodefektů na koncentraci kyslíku podél krystalu.

Dalším poznatkem bylo zaznamenání rozdílné koncentrace dopantu po délce ingotu, což také ovlivňuje rozmístění mikrodefektů v monokrystalu. V rámci precipitačního testu byla vyhodnocena i hloubka denudované zóny, která u Si desek s borem nebyla zaznamenána, ale u desek s P a Sb byla výrazná. Následně byla zkoumána i distribuce mikrodefektů podél krystalu, kdy ve všech případech je zaznamenán pokles hustoty směrem ke vzdálenější pozici od hlavy monokrystalu. OISF test u Si desek s B prokázal přítomnost vakantně-intersticiálního rozhraní, které bylo viditelné díky tvorbě OISF prstenců. U desek s P a Sb bylo nalezeno jen zanedbatelné množství vrstevných chyb, a tudíž pro určení vakantně-intersticiálního rozhraní nebyl OISF test prokazatelný.

Výsledky bakalářské práce budou dále využity a rozvinuty pro optimalizaci technologie tažení CZ křemíku a také pro technologie výstupní kontroly povrchu desek ve firmě onsemi RpR. Další vhodnou metodou pro charakterizaci dopovaných Si desek by mohla být FTIR spektroskopie (*angl. Fourier transform infrared spectroscopy*), kdy by bylo možné proměřit koncentraci O<sub>i</sub> a následně po provedení termických procesů změření jeho úbytku. Ten by se rovnal precipitovanému množství O<sub>i</sub>. Zmiňovaná metoda by však byla použitelná pouze pro slabě dopované desky, v případě silně dopovaných desek by bylo možné pro zjištění koncentrace O<sub>i</sub> využít SIMS (*angl. Secondary ion mass spektrometry*). To by napomohlo ověření faktu, že distribuce mikrodefektů je závislá na koncentraci právě zmiňovaného kyslíku. Na OISF test by bylo možné navázat měřením počtu COPs defektů pomocí laserového rozptylu paprsku, jakožto kvantifikační metody.

# 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] PÁNEK, Petr, Milan LÍBEZNÝ, Michal LORENC, et al. *Základy technologie výroby polovodičů*. Vydání: druhé. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2021. ISBN 978-80-7623-060-6.

[2] J. Czochralski, *Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*, Z. Phys. Chem. 92, 219 (1918)

[3] PÁLENÍČEK, M. *Detekce a studium krystalových defektů v Si deskách pro elektroniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.

[4] LINDROOS, Veikko, Markku TILLI, Ari LEHTO a Teruaki MOTOOKA,
2010. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. The Boulevard,
Langford Lane, Oxford OX5 1GB, UK 30 Corporate Road, Burlington, MA 01803: Elsevier.
ISBN 978-0-8155-15944.

[5] VALEK, L., *Růstové defekty v monokrystalech Czochralskiho křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FAKULTA STROJNÍHO INZENŽENÝRSTVÍ, 2012. 88 s. Vedoucí prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.

[6] Kulkarni M.S., Erk H.F., J. Electrochem. Soc. 147, 176 (2000)

[7] VPS, s.r.o. *Od křemene ke křemíkové desce: Výroba monokrystalů a křemíkových desek.* Piešťany, březen 2002. Interní firemní materiál zpřístupněný firmou onsemi RpR

[8] KITTEL, Charles a Herbert KROEMER, c1980. *Thermal physics*. 2d ed. San Francisco: W. H. Freeman. ISBN 07-167-1088-9.

[9] PICHLER, Peter, 2004. Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon. Springer-Verlag Wien New York. ISBN 3-211-20687-6. Dostupné z: doi: 10.1007/978-3-7091-0597-9

[10] 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

[11] ITSUMI, M. *Octahedral void defects in Czochralski silicon*. Journal of Crystal Growth. 2002, 237–239, s. 1773–1778. ISSN 0022-0248.

[12] 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

[13] ABE, T. *The Formation of Defects and Growth Interface Shapes in CZ Silicon*. In: SCHEEL, H. J. a T. FUKUDA. Crystal Growth Technology. John Wiley & denas., 2003, pp. 251-265. ISBN: 0-471-49059-8.

[14] VORONKOV, V. V.. *Mechanism of swirl defect formation in silicon*. Journal of Crystal Growth 59, 1982, 625-643.

[15] ABE, T.. *The formation mechanism of grown-in defects in CZ silicon crystals based on thermal gradients measured by thermocouples near growth interfaces.* Materials Science and Engineering: B 73, 2000, 16-29.

[16] Adachi, N. & Hisatomi, T. & Sano, M. & Tsuya, H. (2000). *Reduction of Grown-In Defects by High Temperature Annealing*. Journal of The Electrochemical Society – J ELECTROCHEM SOC. doi:147. 10.1149/1.1393199.

[17] YOSHIDA, Yutaka a Guido LANGOUCHE, 2015. *Defects and Impurities in Silicon Materials: An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering*. Lecture Notes in Physics. Tokyo: Springer. ISBN 978-4-431-55799-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-4-431-55800-2

[18] F 1239-02, Standard Test Methods for Oxygen Precipitation Characterization of Silicon Wafers by Measurement of Interstitial Oxygen Reduction, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 2002.

[19] WRIGHT JENKINS, Margaret, 1977. A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals. *J. Electrochem. Soc.* Motorola Incorporated, Motorola Semiconductor Products Group, Phoenix, Arizona 85008, **5**(124), 757-762.

[20] SCHIMMEL, D. G., 1979. Defect Etch for <I00> Silicon Evaluation. J. Electrochem. Soc. Bell Laboratories, Reading, Pennsylvania 19604, (126), 479.

[21] interní dokument onsemi

[22] ONO, T., E. ASAYAMA, H. HORIE, M. HOURAI, K. SUEOKA, H. TSUYA a G. A. ROZGONYI, 1999. Effect of Heavy Boron Doping on Oxide Precipitate Growth in Czochralski Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. **146**(6), 2239-2244.

[23] VÁLEK, Lukáš, David LYSÁČEK a Jan ŠIK, 2007. OISF Pattern and Grown-in Precipitates in Heavily Boron Doped Silicon. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. **154**(10) [cit. 2022-03-30]. Dostupné z: doi:10.1149/1.2769947

[24] NAKAMURA, Kozo, Ryota SUEWAKA, Toshiaki SAISHOJI a Junsuke TOMIOKA, 2003. *The Effect of Impurities on the Grown-in Defects in CZ-Si Crystals*. Dostupné z: doi:10.13140/2.1.1307.6488

[25] STOCKMEIER, Ludwig, 2018. *Heavily n-type doped silicon and the dislocation formation during its growth by the Czochralski method*. Disertační práce. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

# 7 SEZNAM ZKRATEK

CZ	Czochralski
HNO <sub>3</sub>	kyselina dusičná
HF	kyselina fluorovodíková
SiO <sub>2</sub>	oxid křemičitý
SC-1	vodný roztok NH3 a H2O2 s H2O
SC-2	roztok HCl a H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
CVD	Chemical Vapoe Deposition – chemická depozice z plynné fáze
COPs	Crystal Originated particle – částice pocházející z krystalu
swirl defekty	spirálovité defekty
V/I rozhraní	vakantně-intersticiální rozhraní
Oi	intersticiální kyslík
DI voda	deionizovaná voda
RRV	radial resistivity variation – radiální měrný odpor
RpR	Rožnov pod Radhoštěm