

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Bc. Ema Jiroušková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Charakterizace mikrodefektů v monokrystalech Czochralského křemíku
Diplomová práce

2024

Bc. Ema Jiroušková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ema Jiroušková**
Osobní číslo: **C22300**
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Charakterizace mikrodefektů v monokrystalech Czochralského křemíku**
Téma práce anglicky: **Characterization of microdefects in Czochralski silicon single crystals**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

- Cílem diplomové práce je studium mikrodefektů v Czochralského monokrystalickém křemíku, jejich zviditelnění a určení jejich distribuce v krystalu.
- Literární rešerše bude zaměřena na problematiku vzniku a rozložení mikrodefektů v monokrystalech křemíku, o metodách jejich zviditelnění a kvantifikace.
- V rámci experimentální práce budou mikrodefekty v Czochralského křemíku zviditelněny s použitím vhodných leptacích směsí a žíhání a bude určena jejich axiální a radiální distribuce v monokrystalu s použitím optické a elektronové mikroskopie a povrchového skenování křemíkových desek laserovým svazkem.
- Experimentální výsledky budou diskutovány s ohledem na teorii vzniku mikrodefektů.
- Závěrem práce bude metodika stanovení distribuce mikrodefektů v monokrystalickém Czochralského křemíku, z jejíž znalosti vzejdou doporučení pro technologii výroby analyzovaného produktu.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lukáš Stržítek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Dušan Poštulka**
ON Semiconductor Czech Republic s.r.o.

Datum zadání diplomové práce: **14. února 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **3. května 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 14. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Charakterizace mikrodefektů v monokrystalech Czochralského křemíku jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří mi při zpracování této práce pomohli. Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce Ing. Lukáši Střížíkovi, Ph.D. za akademické vedení této práce, cenné rady a připomínky. Ráda bych poděkovala svému mentorovi za firmu ON Semiconductor Czech Republic Ing. Dušanovi Poštulkovi za možnost pod jeho vedením zpracovat tuto práci, také mu děkuji za odborné vedení této práce, diskuze spojené s prací, cenné rady, připomínky a za čas věnovaný této práci. Nemohu opomenout a nepoděkovat mnoha dalším kolegům z firmy ON Semiconductor, kteří mi pomohli s výrobním i laboratorním zpracováním vzorků. Jmenovitě bych chtěla poděkovat Ing. Monice Holešovské za vedení při práci v laboratořích, Ing. Katarine Bediove za měření na elektronovém mikroskopu, Ing. Vítovi Janírkovi za nápomoc při provedení vysokoteplotních testů, Ing. Davidu Plehovi za možnost zpracování vzorků v laboratořích ON Semiconductor Czech Republic a mnoha dalším. Tímto zároveň děkuji společnosti ON Semiconductor Czech Republic za umožnění realizace této práce. Neméně děkuji své rodině a svému příteli Jirkovi za podporu a pomoc při celé době mého studia.

ANOTACE

Předkládaná diplomová práce se zabývá studium mikrodefektů ve slabě legovaném N-
typovém Czochralskim křemíku. Charakterizace distribuce a charakteru mikrodefektů
v křemíkových deskách byla provedena pro dvě skupiny desek lišících se podstoupením
kroku *denudačního žihání*. Na deskách byly provedeny vysokoteplotní testy s cílem zvýraznit
existující mikrodefekty. Analýza mikrodefektů na křemíkových deskách byla provedena
pomocí optické mikroskopie a skenovací elektronové mikroskopie s metodou detekce hran a
rozptylem laserového svazku. Diplomová práce byla vytvořena za podpory společnosti ON
Semiconductor Czech Republic, s. r. o. v Rožnově pod Radhoštěm.

KLÍČOVÁ SLOVA

Czochralskiho křemík; mikrodefekty; denudační žihání; vysokoteplotní testy

TITLE

Characterization of microdefects in Czochralski single crystals.

ANNOTATION

The presented diploma thesis deals with the study of microdefects in lightly doped N-type
Czochralski silicon. Characterization of the distribution and nature of microdefects in silicon
wafers was performed for two groups of wafers differing in the denudation annealing step.
High-temperature tests were conducted on the wafers to highlight existing microdefects.
Analysis of microdefects on the silicon wafers was carried out by using optical microscopy
and scanning electron microscopy with edge detection method and laser beam scattering. This
diploma thesis was created with the support of ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. in
Rožnov pod Radhoštěm.

KEYWORDS

Czochralski silicon; microdefects; denudation annealing; high-temperature tests

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1 KŘEMÍK	11
1.1.1 <i>Vlastnosti křemíku.....</i>	<i>12</i>
1.2 CZOCHRALSKIHO METODA TAŽENÍ MONOKRYSTALŮ SI	15
1.2.1 <i>Czochralskiho metoda tažení s využitím magnetického pole.....</i>	<i>17</i>
1.2.2 <i>Kyslík v Czochralskiho monokrystalech</i>	<i>20</i>
1.3 VÝROBA KŘEMÍKOVÝCH DESEK	21
1.4 MIKRODEFEKTY V MONOKRYSTALECH KŘEMÍKU	24
1.4.1 <i>Klasifikace</i>	<i>24</i>
1.4.2 <i>Bodové defekty.....</i>	<i>25</i>
1.4.3 <i>Čárové defekty</i>	<i>26</i>
1.4.4 <i>Planární defekty.....</i>	<i>27</i>
1.4.5 <i>Objemové defekty.....</i>	<i>28</i>
1.4.6 <i>Teorie vzniku mikrodefektů v Si monokrystalech.....</i>	<i>33</i>
1.4.7 <i>Prostorové rozložení parametru ξ_i</i>	<i>36</i>
1.4.8 <i>OISF prstenec</i>	<i>37</i>
1.5 ZVÝRAZŇOVACÍ TESTY MIKRODEFEKTŮ A LASEROVÁ ANALÝZA	39
1.5.1 <i>Precipitační test.....</i>	<i>39</i>
1.5.2 <i>OISF test.....</i>	<i>40</i>
1.5.3 <i>Selektivní leptání.....</i>	<i>41</i>
1.5.4 <i>Metoda rozptylu laserového paprsku.....</i>	<i>44</i>
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	46
2.1 CHARAKTERIZOVANÝ MATERIÁL A PŘÍPRAVA VZORKŮ	46
2.2 ŽÍHACÍ TESTY.....	50
2.3 ANALÝZA POVRCHU SI DESEK METODOU ROZPTYLEM LASEROVÉHO PAPERU	52
2.3.1 <i>Analýza desek bez denudace</i>	<i>52</i>
2.3.2 <i>Analýza desek s denudací</i>	<i>53</i>
2.3.3 <i>Dílčí shrnutí výsledků z laserové analýzy povrchu.....</i>	<i>55</i>

2.4	ANALÝZA REFERENČNÍCH DESEK.....	56
2.4.1	<i>Analýza referenčních desek bez denudačního žihání.....</i>	56
2.4.2	<i>Analýza referenčních desek s denudačním žiháním.....</i>	58
2.4.3	<i>Dílčí shrnutí výsledků referenčních desek.....</i>	61
2.5	ANALÝZA SiD PO PRECIPITAČNÍM TESTU A VLASTNÍM TESTU I.....	63
2.5.1	<i>Analýza desek po precipitačním testu bez denudace.....</i>	63
2.5.2	<i>Analýza desek po precipitačním testu s denudací.....</i>	70
2.5.3	<i>Analýza desek po vlastním testu I bez denudace.....</i>	72
2.5.4	<i>Analýza desek po vlastním testu I s denudací.....</i>	75
2.5.5	<i>Dílčí shrnutí výsledků po precipitačním a vlastním testu I.....</i>	77
2.6	ANALÝZA SiD PO OISF TESTU A VLASTNÍM TESTU II.....	82
2.6.1	<i>Analýza SiD po OISF testu bez denudace.....</i>	82
2.6.2	<i>Analýza SiD po OISF testu s denudací.....</i>	83
2.6.3	<i>Analýza SiD po vlastním testu II bez denudace.....</i>	86
2.6.4	<i>Analýza SiD po vlastním testu II s denudací.....</i>	90
2.6.5	<i>Dílčí shrnutí výsledků po OISF testu a vlastním testu II.....</i>	94
2.7	VLIV REZISTIVITY NA ROZLOŽENÍ MIKRODEFKTŮ V KRYSTALU.....	98
3	ZÁVĚR.....	99
4	LITERATURA.....	101

ÚVOD

V dnešní době elektronických zařízení je technologie výroby křemíkových desek stále nezbytnější pro výrobu pokročilých elektronických součástek. Proces růstu monokrystalického křemíku Czochralskiho metodou je klíčovým krokem při výrobě desek pro elektronická zařízení. Nicméně, přestože byl proces tažení monokrystalu zdokonalován do vysoké míry, stále zůstává snaha získat monokrystal křemíku bez vad. Mikroskopické defekty mohou mít zásadní dopad na elektronické součástky vytvořené na křemíkovém substrátu.

Pro charakterizaci mikrodefektů jsou významné standardizované zviditelňovací vysokoteplotní testy, které mohou simulovat pokročilé zpracování křemíkových desek. Zviditelňovací testy v kombinaci se selektivním leptáním poskytují možnost detekce defektů nacházejících se v monokrystalech křemíku.

Diplomová práce se zaměřuje na charakterizaci axiálního a radiálního profilu mikrodefektů ve slabě dopovaném N-typovém křemíkovém monokrystalu a vlivu *denudačního žíhání* na křemíkové desky.

Teoretická část popisuje teorii vzniku mikrodefektů v Czochralskiho monokrystalech křemíku a rozdělení krystalografických mikrodefektů, které se mohou v Si monokrystalech vyskytovat.

Experimentální část popisuje provedení vysokoteplotních testů, které měly za cíl zviditelnit mikrodefekty v analyzovaném krystalu. Pomocí zvýraznění mikrodefektů vysokoteplotními operacemi a následnému selektivnímu leptání byla u křemíkových desek možná analýza optickou a elektronovou mikroskopií a rozptylem laserového svazku. Experimentální část se převážně zabývá distribucí a rozložením mikrodefektů v rámci krystalu spolu s porovnáním vlivů jednotlivých testů na křemíkové desky. Analyzovány byly dvě sady Si desek, které se od sebe lišily aplikací *denudačního žíhání*. Na základě porovnání výsledků experimentální části byly vyneseny závěry.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Křemík

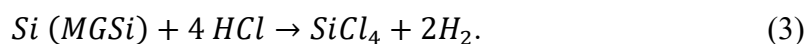
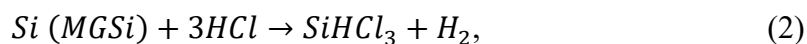
Křemík je chemický prvek s protonovým číslem 14. Patří mezi polokovy do 14. skupiny. Křemík je po kyslíku druhým nejrozšířenějším elementem v zemské kůře. V zemské kůře se křemík vyskytuje jako součást křemičitanových minerálů nebo jako čistý křemen neboli oxid křemičitý SiO_2 . Křemík je používán jako materiál pro polovodičové součástky, výrobu fotovoltaických článků a mnoho dalších aplikací [1].

Primární surovinou pro získávání křemíku jsou křemičité písky, tyto přírodní suroviny obsahují mnoho nečistot, a proto bývá prvním krokem při zpracování čištění a redukce. Křemík je získáván jako polykrystalický redukcí SiO_2 uhlíkem (koksem, uhlím), dle chemické rovnice (1). Polykrystalický křemík se získává v obloukových elektrických pecích při teplotách $\approx 2000\text{ }^\circ\text{C}$ [2].



Produktem reakce je metalurgický křemík (MGSi *Metallurgical grade silicon*), který obsahuje mnoho příměsí jako Fe, Al, Na, Ca, kvůli těmto nečistotám není vhodný pro přímé použití v elektronice [2]. MGSi se využívá v metalurgickém, chemickém průmyslu a v elektronickém průmyslu jako výchozí surovina pro vysoce čistý křemík [2].

V prvním kroku se nechá MGSi reagovat s chlorovodíkem za vzniku trichlorsilanu SiHCl_3 [2]. Práškový křemík je přiváděn do fluidní vany, do které je ze dna přiváděn plynný a přehřátý HCl, který proniká vrstvou Si a nadzvedává ji při teplotách 280–380 $^\circ\text{C}$. Tento proces popisují následující chemické rovnice (2) a (3) [2]:



Směs plynů poté protéká kondenzátorem, kde se ochlazuje a zkapalňuje do zásobníku. Primární čištění se provádí přímo po výrobě a to rektifikací, kde se odstraní většina nečistot až na ty se stejnou těkavostí jako má SiHCl_3 [1].

Přečištěný SiHCl_3 je následně v ocelových zvonech redukován vodíkem zpět na Si při teplotách $\approx 1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ na zárodečných Si tyčích umístěných v grafitových držácích a

vyhříváných odporovým ohřevem. Průchodem proudu se Si jádra zahřejí na požadovanou teplotu a směs plynů H_2 a $SiHCl_3$ se přivádí otvorem ve dně, vodík s trichlorsilanem se mísí a polykrystalický křemík se usazuje v prostoru reaktoru [1]. Získaný křemík je rozdrcen na menší díly a výsledný produkt je křemík s čistotou 12N (hodnota příměsí na úrovni ppt = parts per trillion, 10^{-12}) [2]. Kusy polykrystalického křemíku jsou dále výchozí surovina pro přípravu monokrystalického Si pro elektronické aplikace [1].

Dvě základní metody přípravy monokrystalického Si jsou Czochralskiho metoda (CZ) a metoda zonální tavby (ang. Float zone, FZ). Czochralskiho metoda je založena na ponoření monokrystalického zárodku do kelímku s taveninou a následné tažení monokrystalového ingotu, podrobněji je tato metoda rozebrána v kap. 1.2 *Czochralskiho metoda tažení monokrystalů Si*. Metoda zonální tavby je založena na tání a rekrytalizaci polykrystalické křemíkové tyče pomocí radiofrekvenční cívky (RF cívka). Polykrystal je svisle orientovaný a na spodní části se nachází monokrystalický zárodek, který určuje krystalografickou orientaci. Polykrystal prochází přes topnou spirálu (RF cívku), kde dojde k jeho roztavení a následné rekrytalizaci. Postup průchodu krystalu spirálou je možné opakovat, při prvním průchodu je obvykle získán polykrystalický ingot, zatímco při druhém průchodu vzniká monokrystal. Růst monokrystalu bez dislokací je jako u CZ krystalů získán upravením rychlosti tažení. Jelikož tavenina při růstu FZ monokrystalu nemá žádný kontakt s pevným materiálem, narozdíl od CZ růstu, kde je tavenina v kontaktu s kelímkem, má vzniklý materiál vysokou čistotu se zanedbatelným obsahem nečistot (včetně kyslíku). To je výhoda FZ křemíku, která z něj dělá materiál pro specifické aplikace i přes vyšší cenu ve srovnání s CZ křemíkem [3, 4].

1.1.1 Vlastnosti křemíku

Křemík je polovodič, jehož měrný elektrický odpor bývá řízen dopováním. Za normálních podmínek je křemík značně nereaktivní, tvrdý, transparentní v infračervené oblasti s elastickou deformací při pokojové teplotě a s vysokou silou v lomu. Na vzduchu se Si oxiduje za vzniku nativní vrstvy SiO_2 . Křemík je anizotropní, tzn. že jeho mechanické, chemické a elektrické vlastnosti jsou závislé na směru krystalografické orientace [5]. Jeho základní fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 1.

Tabulka 1 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti křemíku [5].

Protonové číslo Z	14
Střední atomární hmotnost křemíku a zastoupení jednotlivých izotopů v přírodní směsi	28, 085; 28 (92,23%); 29 (4,67%); 30 (3,1%).
Krystalová struktura	Diamantová (plošně centrovaná kubická mřížka), bodová grupa symetrie $Fd\bar{3}m$.
Mřížková konstanta	0,5431 nm
Bod tání	1414 °C
měrná hmotnost (25 °C)	2,329 g cm ⁻³
měrná hmotnost (ρ) při bodu tání	2,57 g cm ⁻³
Tepelná vodivost	149 W m ⁻¹ K ⁻¹
Koeficient teplotní roztažnosti	2,56 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku	19,79 J mol ⁻¹ K ⁻¹
	0,705 J g ⁻¹ K ⁻¹
Youngův modul pružnosti	≈150 GPa
Rychlost zvuku v Si	8433 m s ⁻¹
Tvrдость dle Mohse	7
Tvrдость	850 kg mm ⁻² (Knoop)
Koeficient objemové stlačitelnosti	1,02 × 10 ⁻⁸ kPa
Index lomu	≈3,54 ($\lambda \approx 1100$ nm) – 3,48 ($\lambda \approx 2000$ nm)

Křemík má v pevné fázi diamantovou kubickou strukturu, ve které jsou atomy spojeny kovalentní vazbou. Základní buňka obsahuje 8 atomů a atomy jsou uspořádány do plošně centrované kubické (fcc = face centered cubic) Bravaisovy mřížky. Na každý mřížkový bod připadají dva atomy jeden v mřížovém bodu a jeden posunutý o ¼ délky tělesové úhlopříčky základní buňky v krystalografickém směru $\langle 111 \rangle$. Délka základní buňky při pokojové teplotě je 0,5431 nm [5]. Objemové zastoupení křemíku ve své krystalové diamantové mřížce je

přibližně 34 %, což je méně ve srovnání s hustotou fcc mřížek některých kovů, jako např. mědi, která má objemové zastoupení 74 %. Největší volný prostor v diamantové kubické mřížce je oktaedrická dutina, která může zabírat až 41 % velikosti hostitelského atomu [5].

1.1.1.1 Mechanické vlastnosti

Mechanicky je křemík tvrdý, křehký materiál, který se pod tlakem při pokojové teplotě elasticky prodlužuje, dokud se neobjeví lom bez výrazné plastické deformace. Při zvýšených teplotách se u křemíku objevuje plastická deformace. Jakmile materiál dosáhne horní meze kluzu, začnou se generovat, násobit a pohybovat dislokace na skluzových rovinách, napětí se sníží na dolní mez kluzu a začne se tvořit plastická deformace. Jakmile se hustota dislokací zvyšuje, dislokace se dostávají do vzájemného kontaktu pod různými orientacemi, a tím brání skluzovému pohybu. Mřížka tvrdne a je potřeba vyššího napětí pro další deformace, dokud nedojde k lomu. Monokrystaly křemíku vyrobené Czochralského (CZ) nebo Float zone (FZ) metodou mají podobné deformační křivky, s předpokladem, že jsou krystaly na počátku bez dislokací [5].

Hodnota dolní meze kluzu se s teplotou mění. Při teplotě 900 °C je kritické smykové napětí na rovině (111), které je potřebné k pohybu dislokací, rovno okolo 8 MPa [5]. V praxi má monokrystal, připravený CZ metodou, vyšší odolnost vůči skluzu v porovnání s FZ krystalem, protože obsahuje vyšší koncentraci kyslíku. Rozdíl je takový, že jakmile dojde k zastavení deformace, u CZ krystalů dochází k rychlému „uzamčení“ dislokací difúzí kyslíkových atomů k dislokacím a vzniku chemické vazby. Zatím co u FZ s malým obsahem kyslíku k tomuto uzamčení nemůže dojít a dislokace se tak mohou snadno šířit [5].

1.1.1.2 Elektrické vlastnosti

Optická šířka zakázaného pásu u křemíku je 1,12 eV, což znamená, že čistý křemík při pokojové teplotě se svým chováním blíží k chování izolantu. Dopováním je však možné měnit rezistivitu křemíku v široké míře, k dopování se používají prvky 13. a 15. skupiny periodické soustavy prvků (PSP) [5].

Polovodiče jsou charakterizovány úzkým zakázaným pásem mezi horním okrajem valenčního pásu obsazeným elektrony a spodním okrajem vodivostního pásu, ve kterém se mohou elektrony volně pohybovat podle vloženého elektrického pole. Intrinsické (čisté, bez příměsí a defektů) polovodiče se při pokojových teplotách chovají téměř jako izolanty, jejich

chování se však mění s rostoucí teplotou. Velmi malé množství elektricky aktivní příměsi (dopantu) může rapidně změnit elektrické vlastnosti polovodiče jako je křemík. Dopanty mohou snadno darovat valenční elektron (donory) nebo jej přijímat (akceptory), tj. darovat vakance po elektronu = díry. Tyto elektrony a díry jsou delokalizované (nejsou vázány k atomům). Svým pohybem, který je způsobený vloženým elektrickým polem, vedou elektrický proud, proto jsou nazývány nositeli náboje (ang. charge carriers). Dopování CZ monokrystalu se děje při jeho tažení z taveniny a dodatečně může probíhat při zpracování integrovaných obvodů na Si substrátu [5].

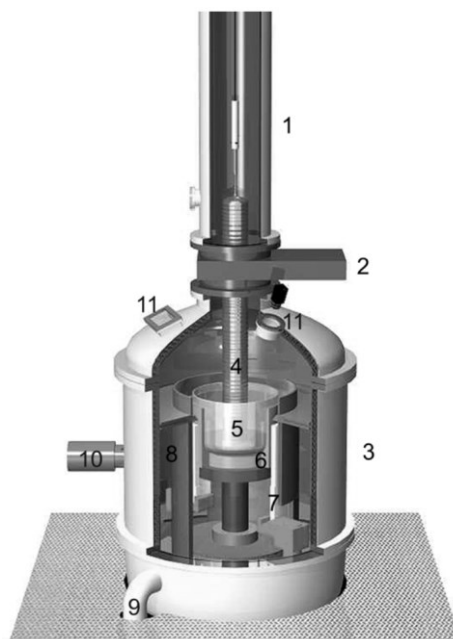
1.2 Czochralskiho metoda tažení monokrystalů Si

Jan Czochralski (1885–1953) byl polský chemik, který se specializoval na chemii kovů. Na dnes známou Czochralskiho metodu přišel v roce 1916, jak on sám potvrdil, prvotní myšlenka této metody vznikla náhodou. Czochralski při výzkumu položil nádobu s roztaveným cínem na stůl, na kterém si psal poznámky, při nepozornosti si pero místo do inkoustu namočil do roztaveného cínu, a když jej vytáhl všiml si, že na peru vzniklo dlouhé tenké kovové vlákno a po následné analýze bylo zjištěno, že je monokrystalické [6]. Po tomto objevu vytvořil Czochralski první aparaturu na tažení monokrystalů, díky které připravil monokrystal y cínu, olova a zinku. Délka monokrystalů cínu tažených v prvním Czochralského aparátu byla asi 15 cm s průměrem asi 1 mm a hmotností asi 1 g [6].

V dnešní době je asi 95% světové produkce křemíkových monokrystalů vyráběno Czochralskiho (CZ) postupem [7]. Je zajímavé poukázat na rapidní nárůst průměru křemíkových monokrystalů. Na začátku 70. let byla průmyslová technologie na průměru 50 mm, v dnešní době se již připravují křemíkové desky s průměrem až 450 mm [6].

Technologie tažení monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou probíhá v zařízení nazývajícím se tažička (ang. puller), jejíž schéma je uvedeno na obrázku 1. Tažička se skládá ze dvou komor umístěných nad sebou a oddělených vakuově těsnou oddělovací klapkou. Dolní komora obsahuje grafitovou topnou zónu spolu s tepelně izolující vnější částí. Uprostřed topné zóny je umístěn kelímek ze skelného SiO_2 , který je vložen do grafitového kelímku, jako podpora kvůli měknutí SiO_2 kelímku při teplotách tažení. Zárodek je monokrystalická křemíková tyčinka o průměru asi 10 mm, která určuje krystalografickou orientaci rostoucího monokrystalu. Zárodek je umístěn na hřídeli nebo lanku ukotveném v horní komoře. Topným tělesem je grafitová zóna meandrovitého tvaru vyhřívána průchodem vysokého elektrického

proudu. Na začátku procesu je křemenný kelímek naplněn vsádkou, kusy polykrystalického křemíku, případně dopantu. Po uzavření tažičky jsou obě komory evakuovány a naplněny inertním plynem (obvykle argon) o vysoké čistotě na požadovaný tlak [6, 3].



Obrázek 1 Schéma Czochralskiho tažičky. (1) Horní komora, (2) izolační ventil, (3) dolní komora, (4) rostoucí krystal, (5) SiO₂ kelímek, (6) grafitový kelímek, (7) topné těleso, (8) izolace, (9) vakuové potrubí, (10) okno pyrometru, (11) okno pro operátora a kameru. Převzato z [3].

Proces tažení začíná roztavením vsádky v SiO₂ kelímku při teplotě vyšší, než je teplota tání čistého Si (1414 °C) [1].

Součástí vsádky může být také případný dopant, záleží však na druhu. Dopanty mohou být do taveniny přidávány v pevné či plynné fázi. Do vsádky je možné přidat dopant v pevné fázi (fosfor), další možnost je přivádění plynných směsí při tažení monokrystalu jako diboran B₂H₆, arsan AsH₃, stiban SbH₃ [6, 3].

Zárodek se ponoří do roztavené vsádky, po ustanovení termodynamické rovnováhy dochází při tažení zárodku nahoru k ochlazení, tunutí a krystalizaci taveniny, a tím k růstu krystalu. V momentě ponoření zárodku do taveniny je zárodek vystaven teplotnímu šoku, který vede ke vzniku četných dislokací. Aby se dosáhlo růstu monokrystalu bez dislokací dochází k zúžení průměru taženého monokrystalu, tj. zvýšení rychlosti tažení, aby se vytvořilo na vznikajícím monokrystalu tzv. Dashovo zúžení zobrazené na obr. 2. Tímto zúžením dojde k pohybu dislokací pouze na povrch krystalu, což je způsobeno sklonem skluzových rovin vůči ose krystalu pro běžně používané krystalografické orientace (100),

(111) či (110). Rychlost růstu při zúžení je asi $3\text{--}6\text{ mm min}^{-1}$, průměr krystalu je zmenšen z asi 10 mm na 2–5 mm a délka zúžení je několik centimetrů. Poté se rychlost tažení sníží a průměr krystalu se zvětšuje na požadovaný průměr. Vzniká část krystalu nazývaná koruna (ang. crown) či hlava, jak je schematicky znázorněno na obr. 2. Při zvětšování průměru se rychlost tažení pomalu snižuje, dochází k rozšiřování krystalu (ang. shouldering). Poté se rychlost tažení udržuje v určitém intervalu a vzniká válcová část krystalu – tělo (ang. body), jak je schematicky znázorněno na obr. 2 [6, 3, 8].



Obrázek 2 Schéma CZ monokrystalu.

Tavenina a krystal jsou v těsném kontaktu na fázovém rozhraní pevná látka-kapalina. Hlavní řízení růstu krystalu probíhá přes řízení rychlosti tažení, která je typicky okolo 1 mm za minutu a řízení otáček krystalu a kelímku. Měrné teplo tuhnutí se uvolňuje do komory. Kelímek a rostoucí krystal se otáčejí v opačných směrech, kvůli stabilizaci toku taveniny [3].

Poslední fází růstu je zakončení krystalu růstem tzv. špice (ang. tail). Při zakončení se průměr pomalu zmenšuje a dosahuje se kuželovitého tvaru. Průměr monokrystalu do špice je zmenšen kvůli minimalizaci vlivu teplotního šoku, a tím potlačení vzniku dislokací při oddělení monokrystalu od taveniny. Jakmile je krystal oddělen od taveniny, dochází k ochlazení vytaženého krystalu. Poté je krystal vyjmut a dochází k dalšímu zpracování [3, 9].

1.2.1 Czochralskiho metoda tažení s využitím magnetického pole

Velká hmotnost vsádky v kombinaci s relativně nízkou viskozitou křemíkové taveniny vedou k trojrozměrnému, časově závislému proudění v tavenině. Tok taveniny hraje důležitou roli v kvalitě krystalu. Pro tlumení oscilací v tavenině a řízení toku lze aplikovat magnetické

pole. Proces se nazývá magnetický růst Czochralského krystalu (MCZ, Magnetic Czochralski Method) [10].

Proudění taveniny při růstu krystalů Czochralskiho metodou je klasifikováno na základě fyzikálního mechanismu pohánějícího konvektivní proudy a zahrnuje [11]:

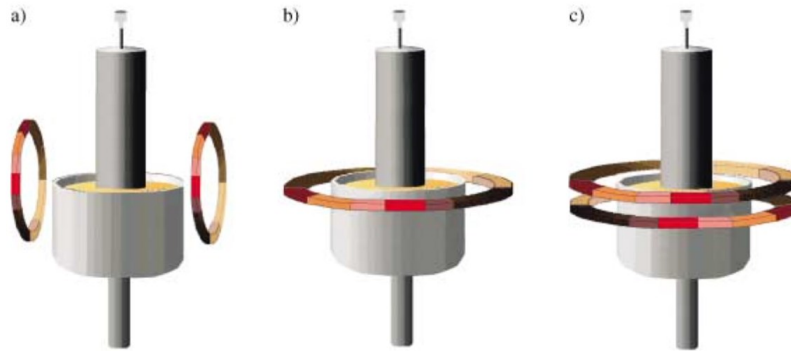
- Tok řízený vztlakem vznikajícím z gradientů teploty/hustoty přítomných v tavenině,
- nucené proudění v důsledku rotace krystalu a kelímku (obvykle v opačném směru),
- kapilární (*Marangoni*) konvekci způsobenou silami povrchového napětí na volném povrchu taveniny.

Síla těchto konvekčních toků je charakterizována bezrozměrnými čísly, kterými jsou *Rayleighovo číslo* Ra , charakterizující přenos tepla v tekutině a určující poměr sdílení tepla mezi konvekci a kondukcí, *Reynoldsovo číslo* Re , charakterizující typ proudění (laminární versus turbulentní) v důsledku rotace krystalu/kelímku a *Marangoniho číslo* Ma , udávající poměr účinků povrchového napětí a viskózních sil. Fyzikální význam těchto čísel je ten, že jsou bezrozměrným měřítkem sil pohánějících proudění [11].

Kovy a polovodiče mají relativně vysokou měrnou elektrickou vodivost, takže jsou vystaveny *Lorentzově síle* při pohybu v magnetickém poli. Tato síla může být při správné orientaci využita k potlačení oscilací a tlumení turbulencí vznikajících při tažení krystalů křemíku. Matematické modelování *Lorentzovy síly* je obecně založeno na následujících dvou fyzikálních faktech [11]:

- Pohyb elektricky vodivé tekutiny přes magnetické siločáry generuje proud známý jako indukovaný proud, $\vec{J} = \sigma_e(\vec{v} \times \vec{B})$, kde \vec{J} je indukovaný proud, σ_e je měrná elektrická vodivost, \vec{v} je vektor rychlosti pohybu tekutiny a \vec{B} vektor magnetické indukce aplikovaného vnějšího magnetického pole.
- Elementy tekutiny (tj. nekonečně malý objem tekutiny) přenášející proud, procházející magnetickými siločarami, vyvolávají další sílu působící na tyto elementy. Tato síla je známá jako Lorentzova síla a působí v opačném směru, než je směr pohybu tekutiny, $\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B}$, kde \vec{F} je Lorentzova síla.

Při komerčním procesu růstu CZ krystalů se používají tři typy externě aplikovaného magnetického pole, a to příčné, axiální a nehomogenní (v literatuře se vyskytuje i jako cusp či CUSP, hrotové) magnetické pole [11]. Uspořádání cívek pro jednotlivá magnetická pole je zobrazeno na obrázku 3.



Obrázek 3 Uspořádání cívek u MCZ procesu: a) horizontální magnetické pole, b) axiální magnetické pole, c) nehomogenní (cusp) magnetické pole. Převzato z [6].

- a) Horizontální (také označováno jako příčné) magnetické pole, kterého lze dosáhnout umístěním kelímku s taveninou mezi póly běžného elektromagnetu. Aplikace příčného magnetického pole vyvolává Lorentzovu sílu v axiálním směru, ve směru opačném k pohybu taveniny. Protichůdné síly pohánějí proudění v tavenině, průtok je tím pádem zpomalen. Bylo však zjištěno, že příčné magnetické pole odstraňuje axiální symetrii přirozeného konvekčního toku, takže rotující krystal zažívá cyklické změny teploty [11].

- b) Axiální magnetické pole může být tvořeno pomocí jediného smyčkového solenoidu navinutého kolem tohoto kelímku s taveninou. Aplikace tohoto magnetického pole zachovává axiální symetrii taveniny. Bylo však zjištěno, že zhoršuje radiální rovnoměrnost koncentrace dopantu v rostoucím krystalu, tedy zhoršuje radiální variabilitu rezistivity, což je jeden z důležitých parametřů [11].

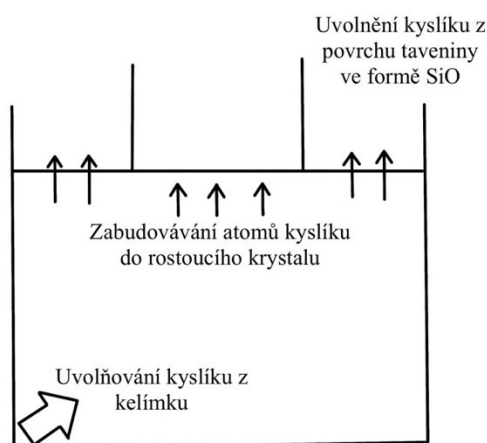
- c) Nehomogenní (též označováno jako cusp, hrotové) magnetické pole, u něhož je snahou o spojení žádoucích vlastností axiálního i horizontálního magnetického pole. Nehomogenní magnetické pole má horizontální (transverse) složku magnetického pole na volném povrchu taveniny a čistě axiální složku v hloubce taveniny blízko osy. Uvedený typ magnetického pole je získán pomocí Helmholtzových cívek, což je dvojice cívek sériově zapojených na jednom vodiči umístěných souose, přenášejících proud v opačném směru [11].

Hlavním cílem použití magnetického pole je snížení koncentrace kyslíku zabudovávaného do vznikajícího krystalu a snazší řízení rezistivity skrze řízení toku taveniny než u metod růstu bez použití magnetického pole.

1.2.2 Kyslík v Czochralskiho monokrystalech

Monokrystaly rostoucí CZ metodou jsou většinou taženy z SiO_2 kelímků. Nečistoty ze stěn kelímku jsou transportovány na fázové rozhraní tavenina-pevná látka díky proudění taveniny a na tomto rozhraní mohou být zabudovány do vznikajícího krystalu. Kyslík je nejdůležitější nečistotou v komerčních křemíkových krystalech pěstovaných CZ metodou. Regulace kyslíku v radiálním a axiálním směru je prvořadá pro růst krystalu s požadovanými elektrickými vlastnostmi. Typická atomární koncentrace kyslíku v Si monokrystalech je $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [12].

Obrázek 4 ukazuje náčrt uvolnění kyslíku z vnitřní strany kelímku a jeho vypařování z volného povrchu taveniny spolu se zabudováním do rostoucího krystalu.



Obrázek 4 Schéma uvolňování kyslíku z vnitřní strany SiO_2 kelímku a odpařování ve formě SiO. Převzato z [11].

Tavenina křemíku rozpouští povrch křemenného kelímku a jako výsledek dochází k uvolnění kyslíku do taveniny podle modelové reakce [11]:



Kyslík uvolněný z kelímku reaguje s taveninou Si za tvorby SiO, který je v přírodě nestálý a dochází k jeho vypaření z hladiny taveniny. Pouze 1 % SiO se zabudovává do Si krystalu ve formě intersticiálních atomů kyslíku. Takto zabudovaný kyslík má dvě pozitiva [11]:

- Intersticiální kyslík zpevňuje krystalovou mřížku, což stabilizuje Si desky během vysokoteplotních procesů.

- Část kyslíkových atomů v intersticiální poloze formuje během chladnutí malé SiO₂ precipitáty uvnitř Si mřížky, podrobněji v kapitole 1.4.5.4 *Kyslíkové precipitáty*. Tyto precipitáty fungují jako getrační centra pro zbytkové nečistoty.

Mezi negativa přítomnosti kyslíku v Si monokrystalech patří:

- Atomy kyslíku a defekty s nimi spojené mohou vést k poruchám výsledných elektronických součástek jako ztrátové proudy (leakage current) atd. [13].

Z uvedených důvodů je možnost úpravy obsahu kyslíku v rostoucím krystalu jednou z velkých výzev při tažení CZ Si monokrystalů. Inkorporace kyslíku do krystalu závisí na různých parametrech, jako je odpařování SiO z povrchu taveniny, rychlost rozpouštění povrchu kelímku a proudění taveniny [11].

Hirata a Hoshikawa [14] měřili rozpustnost kyslíku v křemíkové tavenině v rovnováze s křemenným kelímkem, což je situace nastávající na rozhraní tavenina – kelímek při růstu Si krystalů CZ metodou. Rozpustnost C_s byla vyjádřena jako funkce teploty T následujícím vztahem získaným z dat závislosti rozpustnosti kyslíku vůči reciproké teplotě [14]:

$$C_s = \frac{8,0 \times 10^{27}}{T} \text{ cm}^{-3}. \quad (5)$$

1.3 Výroba křemíkových desek

Po růstu monokrystalu je dalším krokem **broušení** a **řezání**. Nejprve je nutné monokrystalický ingot zbavit hlavy a špice. Další zpracování se týká jen válcové části ingotu neboli těla krystalu. Tělo monokrystalu je použito na výrobu Si desek. Po ochlazení dojde k broušení ingotu na definovaný průměr a vytvoření faset popisující krystalografickou orientaci křemíku a typ dopování a jeho následnému rozřezání na díly, pro lepší manipulaci a jednodušší následné zpracování. K rozřezávání ingotu na části a k řezání kontrolních desek se využívá pila s vnitřním prořezem. Kontrolními deskami se vyhodnocuje vytažený krystal. Mezi měřené parametry patří měrný elektrický odpor, případně stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku O_i a substitučního uhlíku C_{Si} . Dalším krokem je řezání dílů krystalů na jednotlivé desky [8, 9].

Samostatné desky jsou řezány pomocí pily s vnitřním prořezem nebo řezány drátem. U pily 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. Ocelový drát má tloušťku $\approx 150 \mu\text{m}$. Drát prochází ingotem zatím co je smáčený v brusivu

(karbid křemičitý) s velikostí zrn 10 μm nebo je samotný drát osázen diamantovými zrny a prochází ingotem, zatímco je smáčen lubrikační směsí na vodní bázi či s obsahem glykolů jako ethylenglykol a propylenglykol. Výhodou drátového prořezu je velká kapacita a také nižší prořez. Nevýhodou této metody je, pokud by během řezání došlo k poškození či přetržení drátu byl by znehodnocen celý díl krystalu [8].

Po nařezání ingotu na jednotlivé desky musí být jejich okraje **zaoblény** brusným kotoučem, v dnešní době je spousta variant možných profilů zaoblění okraje křemíkové desky. K obrušování se využívají brusné kotouče s diamantovými zrny [2].

Poté jsou desky lapovány. **Lapování** je oboustranné broušení desky suspenzí korundu (Al_2O_3) a vhodného detergentu. Účelem je odstranění narušené vrstvy po řezání a zlepšení geometrických parametrů, kterými jsou především rovinnost a planparalelnost desky. Lapování probíhá mezi dvěma litinovými lapovacími kotouči za přítomnosti brusné suspenze [2].

Na lapování navazuje **chemické leptání**, jehož cílem je odstranit podpovrchové narušení způsobené lapováním a předchozími procesy. Obecně je možné využít kyselá či zásaditá leptadla. Zásaditá leptadla jako KOH, NaOH zanechávají relativně drsný povrch, ale udržují velmi vysoký stupeň makroskopické rovinnosti. U zásaditých leptadel je nevýhodou možná kontaminace atomy kovů, proto je nutné po použití zásaditých leptadel použít kyselá leptadla pro odstranění kovových kontaminantů. Kyselá leptadla mohou vést k hladšímu povrchu, ale mnohem více zhoršují makroskopickou rovinnost hlavně v blízkosti okraje desky. Složkami kyselých leptací směsí mohou být kyselina fluorovodíková a dusičná v kyselině octové nebo fosforečné. Kyselina dusičná funguje jako oxidovadlo, které oxiduje křemík na SiO_2 , zatímco kyselina fluorovodíková leptá oxid křemičitý [8, 9].

Leštění je důležitý proces ve výrobě křemíkových desek pro přípravu atomárně rovného povrchu a odstranění poškození z přechodných procesů. Přípravují se takto desky bez škrábanců a povrchového poškození. Leštění je chemicko-mechanický proces, při kterém se odstraňuje podpovrchové narušení a vzniká atomárně rovný povrch. Desky jsou při leštění přilepeny použitím vosku na keramické disky (tzv. unašeče). Leštění probíhá přitlačením a rotací nosičů s deskami na leštící podložku pokrytou leštící suspenzí (koloidní SiO_2 v alkalickém prostředí). Leštění je obvykle vícekrokové a probíhá na několika leštících stolech s různými podmínkami jako pH a typ leštící suspenze. Celkový úběr materiálu je 10–

20 μm . Tyto rozdíly jsou nutné pro dosažení většího úběru materiálu na začátku procesu, a tím pádem vyrovnaní povrchu desky a v konečné fázi vznik atomárně rovného a zrcadlově lesklého povrchu [2, 8]. Po leštění křemíkových desek následuje měření geometrie a rezistivity.

Po leštění mohou být na povrchu desky nečistoty, obvykle částice, organické zbytky a kovové ionty. Tyto nečistoty jsou z povrchu odstraněny **chemickým čištěním**. Prvním krokem při chemickém čištění desek je zbavení organických nečistot pomocí SPM směsi (SPM = Sulphuric-Peroxide Mixture). SPM směs je roztok složený z H_2SO_4 96 % a H_2O_2 30 % v poměru 2–4:1 a s teplotou > 90 °C. SPM směs je silné oxidovadlo a doba, po kterou jsou desky ponořeny v této směsi trvá v rozmezí 10–15 min, během tohoto času dochází k odstranění organických látek, částic a oxidaci křemíkového povrchu. Následuje oplach v deionizované vodě (DI). Poté jsou desky ponořeny do roztoku HF 0,5–1 % pro odstranění vrstvy nativního oxidu křemičitého a dále opláchnuty v DI vodě. Po oplachu dochází k chemickému čištění ve směsi označované SC-1 (také APM = Ammonium-Peroxide Mixture). SC-1 se skládá z H_2O / H_2O_2 30 % / NH_3 29 % v poměrech od 5:1:1 do 7:2:1 a při teplotě 75–85 °C. SC-1 odstraňuje lehké organické znečištění, odstraňuje částice a kovové kontaminanty. Po chemickém čištění v SC-1 směsi jsou desky umístěny do lázně se zředěnou HF pro odstranění SiO_2 a poté opláchnuty v DI vodě. Posledním krokem je oplach v SC-2 směsi (HPM = Hydrochloric-Peroxide Mixture) ve složení z H_2O / H_2O_2 30 % / HCl 37 % v poměru od 6:1:1 do 8:2:1 a při teplotě 75–85 °C. SC-2 oxiduje a rozpouští kovové kontaminanty. Zároveň oxiduje povrch Si desky, a proto je dalším krokem lázeň s HF pro odstranění vrstvy oxidu a poté oplach v DI vodě. Po takto provedeném chemickém čištění dojde k vysušení desky a finální metrologické kontrole. Poté následuje zabalení a případný export [2, 9, 15, 16].

1.4 Mikrodefekty v monokrystalech křemíku

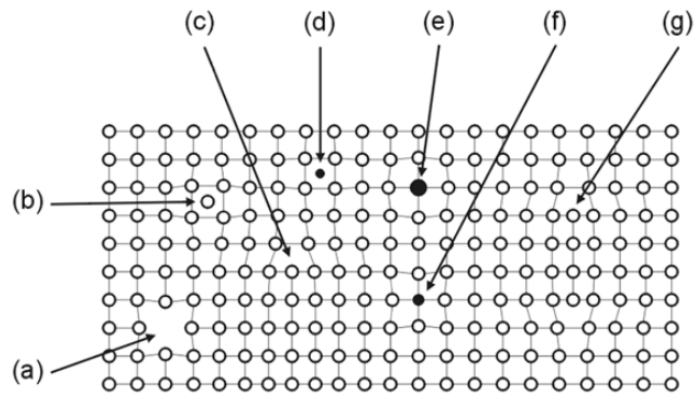
1.4.1 Klasifikace

V monokrystalech křemíku se vyskytuje množství defektů (poruch krystalové mřížky). Některé vznikají již při tažení, jiné při teplotních procesech např. spojených s výrobou polovodičových součástek. Tyto defekty mohou narušovat elektrické vlastnosti výsledných elektronických součástek či jejich přípravu na substrátu. Dělení těchto defektů je možné podle jejich dimenzionalitě, jak uvádí Tab. 2 [1].

Tabulka 2 Rozdělení defektů v Si podle jejich rozměru [1].

Typy defektů	Dimenzionalita	Příklady
Bodové	0D	Vakance, intersticiální atomy, substituční atomy
Čárové	1D	Hranové a šroubové dislokace, dislokační smyčky
Planární	2D	Vrstevné chyby
Objemové	3D	Shluky bodových defektů, kyslíkové precipitáty, void defekty

Na obrázku 5 níže jsou naznačeny defekty nacházející se v křemíkových monokrystalech.



Obrázek 5 Schématické 2D zobrazení krystalových defektů v křemíku. (a) vakance po křemíku V_{Si} , (b) vlastní intersticiální atom Si_i , (c) hranová dislokace, (d) cizí intersticiální atom, (e) substituční atom s atomovým poloměrem větším než Si, (f) substituční atom s atomovým poloměrem menším než Si, (g) extrinická vrstevná chyba. Převzato z [3].

1.4.2 Bodové defekty

Pro pochopení jednotlivých bodových defektů může sloužit obrázek 5. Detailnější popis je uveden dále:

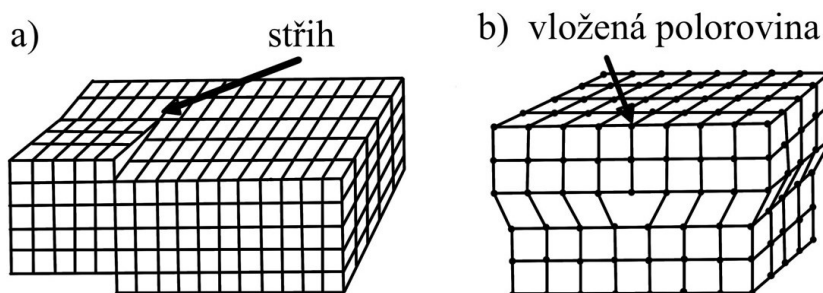
- Vakancí je označeno prázdné místo po původním atomu ve své mřížkové poloze.
- Vlastní intersticiální atom je křemíkový atom nacházející se v intersticiální (mezimřížkové) poloze.

Vakance po křemíku V_{Si} a křemíkové intersticiály Si_i jsou intrinsické bodové defekty. Intrinsické znamená, že jsou vlastní materiálu tvořícího krystalografickou mřížku. U těchto defektů dochází k jejich inkorporaci do monokrystalu během jeho růstu. Primární formování těchto defektů na fázovém rozhraní krystal-tavenina popisuje Voronkovova teorie, která je popsána v kap. 1.4.3 *Teorie vzniku mikrodefektů v Si monokrystalech*. Některé další možné mechanismy vzniku bodových defektů jsou popsány níže [3]:

- *Frenkelův mechanismus* – popisuje vznik vlastního křemíkového intersticiálu a vakance „přeskokem“ Si atomu z mřížkové polohy do intersticiální, tj. $Si_{Si} = Si_i + V_{Si}$. Obrácený proces je rekombinace, kdy intersticiální atom obsadí vakanci a vzniká regulérní mřížkový atom.
- *Shottkyho mechanismus* – jedná se o případ, kdy křemíkový atom opustí mřížkovou polohu, dostane se do intersticiální polohy a difunduje na povrch krystalu, stávající se povrchovým atomem, tj. $Si_{Si1} = Si_{Si2} + V_{Si1}$. Na jeho původním místě po něm zůstává prázdné místo čili vakance.
- Interakce bodových defektů s objemovými defekty, které mohou sloužit jako zdroj či příjemce těchto defektů.
- Termální zpracování křemíkových desek – např. termická oxidace křemíkových desek vede k vzniku křemíkových intersticiálních atomů pod povrchem desky.
- Substituce – substitucí křemíkového atomu v mřížkové poloze jiným atomem, substituční atom je jakýkoliv jiný atom než křemík, nacházející se v mřížkové poloze křemíkové mřížky. Substituční atomy jsou extrinsické bodové defekty, patří sem např. atomy dopantů jako As, P, Sb, B a další atomy jako N, C, O.

1.4.3 Čárové defekty

Mezi čárové defekty patří dislokace, a to šroubové a hranové dislokace. Šroubové dislokace si můžeme představit jako situaci, kdy krystal dané velikosti na jednom kraji rozstříhneme a posuneme jednu část o jednu či více atomárních rovin, jak je vidno na obrázku 6. Hranová dislokace vzniká, když do krystalu z jedné strany vložíme polorovinu atomů (viz obrázek 6b). V dnešní době jsou krystaly CZ křemíku pěstovány v bezdislokačním režimu, díky Dashovu zúžení. Při růstu však mohou dislokace vzniknout z nečistot v tavenině nebo vlivem teplotních šoků. Dislokace se v Si krystalech tak vyskytují v důsledku vysokoteplotních operací během výroby křemíkových desek a součástek na nich [3].



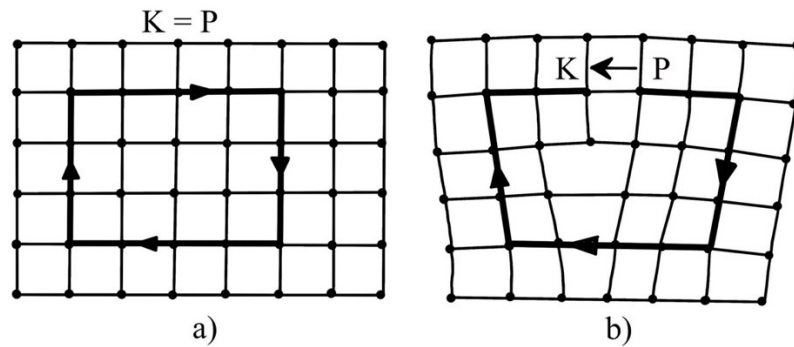
Obrázek 6 Schématické obrázky a) šroubová dislokace a b) hranová dislokace. Převzato z [17].

Mezi čárové defekty patří i dislokační smyčky, což jsou hranové dislokace, které tvoří smyčku přibližující se svým tvarem kruhu nebo n-úhelníku [17].

Pro přesnou definici lze zavést soustavu tzv. t -vektorů, které:

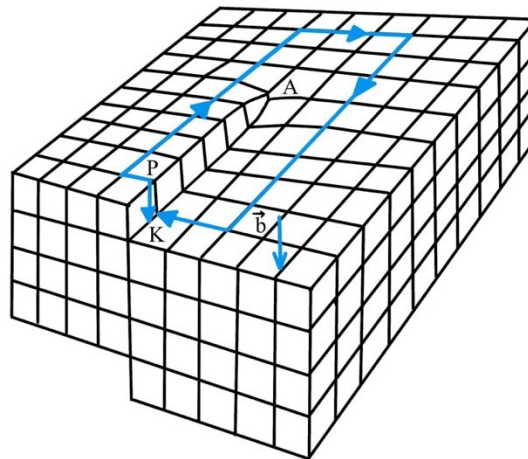
- spojují středy atomů se stejným okolím
- nelze je nahradit kombinací kratších vektorů s vlastností a)

Dále se zavádí pojem *Burgersova smyčka*, pod tímto pojmem lze rozumět orientovanou křivku složenou z určitého počtu t -vektorů. V dokonalém krystalu (bez defektů) je Burgersova křivka uzavřena, přičemž směr vektorů t může být libovolný viz obrázek 7 a). Vedeme-li stejnou křivku v reálném krystalu (v místě s poruchou mřížky) přičemž posloupnost vektorů t musí být stejná jako v případě smyčky v dokonalém krystalu, pak je Burgersova smyčka neuzavřena viz obr. 7 b) [18].



Obrázek 7 Schéma nákresu Burgesovy smyčky a) v dokonalém (bezdefektním) krystalu a b) v reálném krystalu. Převzato [18].

Vektor, kterým je nutno tuto smyčku uzavřít, tj. vektor, který spojuje počáteční bod P a koncový bod K viz obrázek 7 b), se nazývá Burgersův vektor b . Na obrázku 7 je znázorněna hranová dislokace a Burgersův vektor b je kolmý na dislokační čáru. V případě šroubové dislokace znázorněné na obrázku 8 je Burgersův vektor b rovnoběžný s dislokační čárou [18].



Obrázek 8 Burgesova smyčka znázorněná v krystalu s šroubovou dislokací. Převzato z [18].

1.4.4 Planární defekty

Planární defekty jsou obecně vrstevné chyby (stacking faults SF). Lze je rozdělit na intrinsické a extrinsické. Intrinsické SF jsou formované alespoň jednou chybějící atomovou rovinou, zatímco extrinsické vznikají pokud je přítomna alespoň jedna atomová rovina navíc. Je možné si to představit na příkladu; V případě třech střídajících se rovin ABCABC, extrinsická vrstevnatá chyba znamená změnu $\{ABC\}_n B \{ABC\}_m$, kde je vložena navíc rovina B. U intrinsické vrstevnaté chyby by potom střídající krystalografické roviny vypadaly např. $\{ABC\}_n A C \{ABC\}_m$, kde chybí rovina B [3, 17].

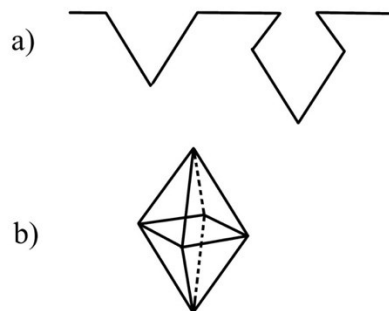
1.4.5 Objemové defekty

1.4.5.1 A-defekty, B-defekty

Intersticiální objemové defekty jsou A a B defekty. Jedná se o shluky intersticiálních atomů s rozdílem, že A-defekty jsou větší než B-defekty. A a B defekty mají točivý tvar, a proto se v literatuře můžeme setkat i s označením A-swirl a B-swirl defekty [19].

1.4.5.2 Void defekty

Vakantní typ objemových defektů – přesycené volné vakance v křemíkovém krystalu se při vysokých teplotách shlukují do defektů typu void. Void defekty mají oktaedrický tvar definován rovinami (111), tento tvar však může být neúplný, jak je zobrazeno na obrázku 9. Defekty COP (Crystal Originated Particle/Pits) označují void defekty na povrchu křemíkové desky viz obr. 9 [3]. Pojem C-defekty se v literatuře nevyskytuje ve spojení s žádným typem defektů v CZ Si krystalech.

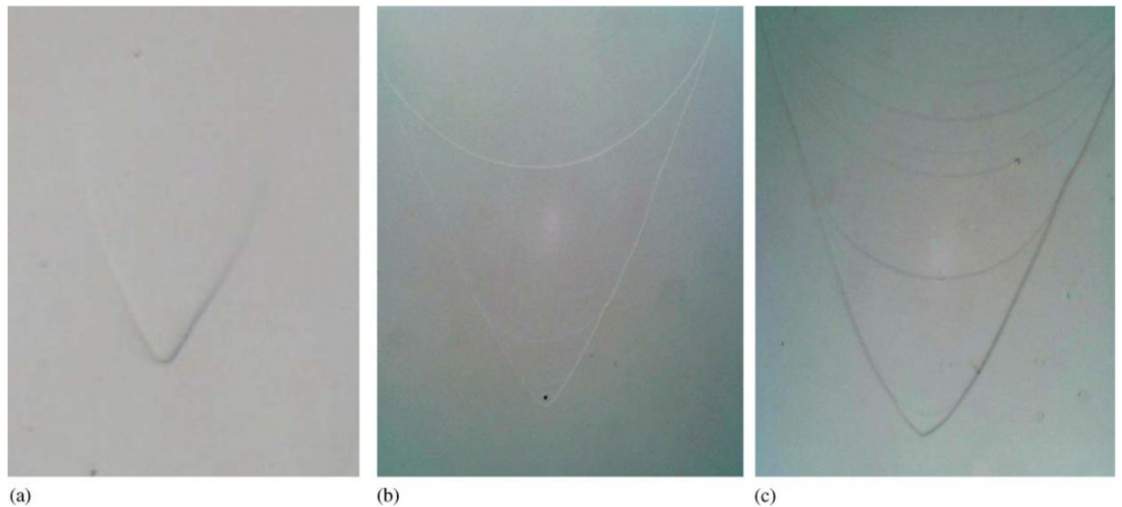


Obrázek 9 Schéma tvaru a) COP defekťů a b) void defekťů v objemu. Převzato z [2].

1.4.5.3 Flow pattern defekty

S vakantními objemovými defekty souvisí také Flow Pattern defekty (FPD). U FPD se jedná o defekty ve tvaru paraboly s void defektem umístěným v jejím vrcholu, jak je zobrazeno na obrázku 10. FPD defekty je možné pozorovat optickým mikroskopem na křemíkové desce po leptání ve směsi Secco (vodný roztok 50 % HF: 0,15 mol/l $K_2Cr_2O_7 = 2:1$) [20]. Při leptání v této směsi dochází v prvním kroku k oxidaci křemíku pomocí $K_2Cr_2O_7$, poté je oxid křemičitý leptán kyselinou fluorovodíkovou. Rychlost leptání čistého křemíku je v HF nižší než v případě oxidu křemičitého, proto reakce probíhala přednostně ve struktuře voidu, který je po stranách pokryt vrstvou SiO_2 . Z dutiny voidu došlo k úniku vzduchových bublin, které vytvořily obrys paraboly FPD. FPD tedy není novým

typem defektu, je to způsob zvýraznění již existujícího defektu typu void pomocí selektivního leptání ve směsi Secco [21].



Obrázek 10 Fotky FPD defektů (1000x) v CZ Si po leptání v Secco leptací směsi (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min. Převzato z [21].

1.4.5.4 Kyslíkové precipitáty

Precipitace kyslíku znamená vznik objemových defektů oxidu křemíku SiO_x , kde $x = 1-2$, precipitací *intersticiálních atomů kyslíku* O_i , [20]. Při pokojové teplotě je CZ Si krystal přesycený O_i stabilní, protože O_i jsou nepohyblivé. Při následných procesech při zvýšených teplotách dochází k difúzi O_i a jejich agregaci a tvorbě SiO_x precipitátů [22] podle rovnice (6):



Precipitaci lze rozdělit na homogenní a heterogenní. Homogenní precipitace vzniká v dokonalé oblasti krystalu bez defektů krystalové mřížky, u heterogenní precipitace dochází ke vzniku precipitátu na nečistotě, či krystalografickém defektu v objemu krystalu [23].

Pokud je předpokládáno, že určité množství křemíkových atomů je odebráno z krystalové mřížky a za vzniku SiO_x , zbyla by po těchto křemíkových atomech kulovitá dutina o objemu V_m a poloměru r_m . Protože hustota SiO_x je nižší než hustota křemíku, objem V_p a poloměr r_p vzniklého neomezeného precipitátu jsou větší než objem a poloměr dutiny. Ve skutečnosti je však vzniklý precipitát SiO_x zabudován do dutin po křemíku, tzv. omezený precipitát, jenž má objem V_f a poloměr r_f . Pro objemy a poloměry křemíkové dutiny, neomezeného precipitátu a omezeného precipitátu platí vztah: $V_m < V_f < V_p$ a $r_m < r_f < r_p$ [24]. To znamená, že precipitát by byl vždy tlakově namáhán. Nicméně existují způsoby, jak

dané napětí uvolnit. Jednou z možností je uvolnění křemíkových intersticiálů Si_i z rozhraní precipitát/křemíková matrice, které difundují nebo agregují vytvářením sekundárních defektů, jako jsou extrinsické vrstevné chyby nebo dislokační smyčky. Další možnost uvolnění napětí je absorpce vakancí V z křemíkové mřížky precipitáty. Nakonec lze obecnou rovnovážnou rovnici kyslíkové precipitace napsat jako [24]:

$$P_n + \left(\frac{1}{x} + \gamma\right) Si + O + \beta V \leftrightarrow P_{n+1} + \gamma i + \text{napěťová energie (strain energy)}, \quad (7)$$

kde P_n , P_{n+1} jsou precipitáty obsahující n a $n+1$ kyslíkových atomů, γ je počet uvolněných intersticiálů, β je počet vakancí absorbovaných na vyprecipitovaný atom kyslíku, x je stechiometrický koeficient SiO_x . Rovnovážná rovnice udává, že kyslíková precipitace je umocněna ve vakantní oblasti a potlačena intersticiální oblasti [24].

Vztah mezi objemem neomezených precipitátů V_p , tj. precipitátů, u kterých je zanedbán vliv okolního napětí krystalové mříže, a objemem dutiny po křemíku V_m je definován veličinou *misfit* δ podle rovnice (8) [23]. Vztah mezi objemem ohraničeného precipitátu V_f a objemem dutiny v objemu mřížky V_m je pak definován elastickým napětím ε podle rovnice (9) [24].

$$\frac{V_p}{V_m} = (1 + \delta)^3 = \frac{\Omega_{SiO_x}}{\Omega_{Si}[1+(\beta+\gamma)]^3} \quad (8)$$

$$\frac{V_f}{V_m} = (1 + \varepsilon)^3, \varepsilon = \frac{\delta}{1 + \left(\frac{4\mu}{3K}\right)}. \quad (9)$$

Misfit δ může být získána z molárních objemů SiO_x precipitátů Ω_{SiO_x} a Si mřížky Ω_{Si} , který lze spočítat ze vztahu $\Omega = M/(\rho N_A)$, kde M je molární/atomární hmotnost SiO_x/Si , ρ je měrná hmotnost a N_A je Avogadrova konstanta, a bere v potaz také počet absorbovaných vakancí a intersticiálů generovaných na uvolnění napětí. μ je tažný modul Si (ang. shear modulus) a K je objemový modul precipitátu (ang. bulk modulus). V případě mřížky Si je $\Omega_{Si} = 2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ [24].

První fázi precipitace je nukleace, proces vedoucí ke vzniku agregátu několika kyslíkových atomů nazývaného nukleum. Po zformování může nukleum buďto růst či zaniknout. Zásadním parametrem pro nukleaci je stupeň přesycení křemíkové krystalové mříže intersticiálními atomy kyslíku. Dalším důležitým parametrem při nukleaci je kritický

poloměr r_c . Kritický poloměr určuje, která nuklea při tepelném zpracování porostou ($r > r_c$) a která zaniknou ($r < r_c$) [23].

1.4.5.4.1 Homogenní nukleace kulového precipitátu

Aproximace kyslíkových precipitačních zárodků kulovitého tvaru umožňuje nejjednodušší přístup v klasické nukleační teorii. Celková volná energie vzniku kulovitého precipitátu ΔG_{hom}^{sphere} skládajícího se z n atomů kyslíku, obsahuje tři hlavní příspěvky. Jedná se o volnou energii vzniku precipitační oxidové fáze ΔG_v^{sphere} , volnou energii nutnou k vytvoření nového povrchu koule ΔG_σ^{sphere} a elastickou napěťovou energii (elastic strain energy) $\Delta G_\varepsilon^{sphere}$ způsobenou nedostatkem volného objemu mezi kulovou dutinou v Si mřížce a objemem kulového precipitátu. Zanedbává se vliv případné teplotní závislosti modulů pružnosti a rozdílného koeficientu teplotní roztažnosti. Celkovou volnou energii lze potom spočítat podle rovnic (10–13) [24]:

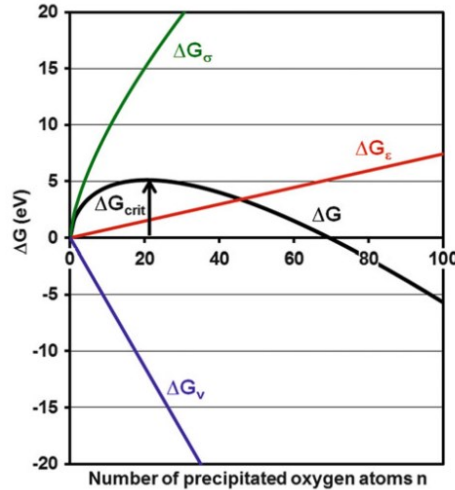
$$\Delta G_{hom}^{sphere} = -\Delta G_v + \Delta G_\sigma^{sphere} + \Delta G_\varepsilon^{sphere}, \quad (10)$$

$$\Delta G_v = n \cdot k \cdot T \cdot \ln \left[\frac{C_{O_i}}{C_{O_i}^{eq}} \cdot \left(\frac{C_v}{C_v^{eq}} \right)^\beta \cdot \left(\frac{C_i^{eq}}{C_i} \right)^\gamma \right], \quad (11)$$

$$\Delta G_\sigma^{sphere} = (36\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\Omega_p \cdot n}{x} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma \cdot \left(\frac{1+\delta}{1+\varepsilon} \right)^{-2}, \quad (12)$$

$$\Delta G_\varepsilon^{sphere} = \left(\frac{\Omega_p \cdot n}{x} \right) \cdot 6 \cdot \mu \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot (1 + \delta)^{-3}, \quad (13)$$

kde C^{eq} označuje rovnovážnou koncentraci a C aktuální koncentraci vakancí (V), intersticiálů (i) a intersticiálního kyslíku (O_i), γ je počet uvolněných intersticiálů, β je počet vakancí absorbovaných na vyprecipitovaný atom kyslíku, σ je povrchové napětí (ang. surface energy), μ je tažný modul Si (ang. shear modulus), k je Boltzmanova konstanta a T teplota [24].



Obrázek 11 Zobrazení složek volné energie tvorby kyslíkového precipitátu jako funkce počtu vyprecipitovaných kyslíkových atomů. Převzato z [24].

Obrázek 11 znázorňuje graf závislosti volné energie kyslíkového precipitátu jako funkci počtu vyprecipitovaných atomů kyslíku. Volná energie tvorby precipitačního zárodku má maximum pro $n = n_{crit}$. Precipitáty s $n \geq n_{crit}$ jsou stabilní, protože připojení dalších atomů vede ke snížení celkové změny volné energie, zatímco precipitáty s $n < n_{crit}$ jsou nestabilní [24].

Množství atomů kyslíku v kritickém zárodku n_{crit} může být získáno položením první derivace $d\Delta G/dn$ rovno nule. To vede k rovnici (14) [24]:

$$n_{crit} = \left(\frac{32\pi \cdot x \cdot \sigma^3}{3 \cdot \Omega_p} \right) \cdot \left(\frac{1+\delta}{1+\varepsilon} \right)^{-6} \cdot \left\{ \frac{k \cdot T \cdot x}{\Omega_p} \cdot \ln \left[\frac{C_{Oi}}{C_{Oi}^{eq}} \cdot \left(\frac{C_V}{C_V^{eq}} \right)^\beta \cdot \left(\frac{C_i^{eq}}{C_i} \right)^\gamma \right] - 6\mu \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot (1 + \delta)^{-3} \right\}^{-3}. \quad (14)$$

Termodynamickou rovnovážnou koncentrací zárodků oxidových precipitátů kritické velikosti N_{crit} lze určit z Boltzmanovy statistiky [24]:

$$N_{crit} = N_0 \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k \cdot T} \right), \quad (15)$$

kde ΔG_{crit} je celková změna volné energie pro vznik kritického zárodku a N_0 je hustota nukleačních míst. Modely homogenní nukleace založené na aglomeraci intersticiálních atomů kyslíku předpokládají, že N_0 je rovno počáteční koncentraci intersticiálního kyslíku [24]. Rychlost nukleace J pro kulové oxidové precipitační zárodky nadkritické velikosti může být vyjádřena jako [24]:

$$J = N_0 \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k \cdot T} \right) \cdot C_{Oi} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{n_{crit} \cdot 3 \cdot \Omega_p}{4\pi \cdot x} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{1+\delta}{1+\varepsilon} \right)^{-2} \cdot D_{Oi} \cdot d^{-1} \cdot Z, \quad (16)$$

kde první dva členy vyjadřují rovnovážnou koncentraci kritických nukleí z rovnice (15). Následující členy, bez posledního, reprezentují četnost srážek kyslíkových atomů na kritický zárodek a Z je Zeldovichův faktor, který podle reference [24] může být vyjádřen jako:

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_{crit}}{3\pi \cdot k \cdot T \cdot n_{crit}^2}} \quad (17)$$

Proměnná n_{crit} je počet kyslíkových atomů v zárodku kritické velikosti a d je meziatomová vzdálenost v křemíku (0,235 nm). Jelikož se všechny uvedené rovnice vztahují k poloměru precipitátu s pnutím, je třeba vzít v úvahu korekční faktor pro objem precipitátu, který obsahuje misfit (objemová nesouměrnost) δ a elastické napětí ε vyprecipitované oxidové fáze [24].

1.4.6 Teorie vzniku mikrodefektů v Si monokrystalech

Mikrodefekty v Si monokrystalu jsou důležitým parametrem, protože ke správnému řízení růstu Si monokrystalů je nutné pochopit jejich vznik a zabudování do rostoucího krystalu k získání vhodného materiálu pro další zpracování. Nejvýznamnější teorie popisující vznik mikrodefektů u CZ křemíkových monokrystalů je Voronkovova teorie [19, 25]. Pro tuto práci nastavíme zjednodušení, ve Voronkově teorii je jeden z hlavních parametrů rychlost růstu krystalu, pro tuto práci ustanovíme, že rychlost růstu krystalu v_g je shodná s rychlostí tažení krystalu v .

Na začátku zkoumání tvořily mikrodefekty v průřezu krystalu swirl (spirálovitý) vzor, proto se dříve nazývaly swirl defekty. Dnes se označují jako A a B defekty, kdy A defekty jsou větší než B. Tyto defekty vznikají aglomerací intrinsických bodových defektů. Dřívější zdroje věřily, že za vznik těchto defektů jsou odpovědné vakance [26]. Později však bylo pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) zjištěno, že A-defekty jsou intrinsické dislokační smyčky. Z tohoto se vyvodilo, že bodové defekty v křemíku jsou převážně vlastní intersticiální atomy, nikoli vakance. Situace se však ukázala složitější. Bylo totiž zjištěno, že při zvýšení rychlosti tažení monokrystalu v , swirl defekty zmizely a vytvořily se defekty nové. Tyto nové tzv. D-defekty byly mnohem menší a rozmístěny téměř rovnoměrně (poprvé pozorovány v FZ krystalech). V rámci jednoho krystalu, rostoucího při postupně rostoucí rychlosti tažení v , byly objeveny dvě oblasti, oblast defektů A/B a oblast defektů D. Tyto dvě

oblasti byly odděleny zřetelnou mezerou. Tento fakt vysvětluje Voronkovova teorie poměru v/G , kde v je rychlost tažení monokrystalu a G je teplotní gradient [27].

Voronkova teorie rozděluje vznik krystalových mikrodefektů do několika částí [3]:

1. začlenění vlastních křemíkových intersticiálů a vakancí do krystalu,
2. transport, difúze a rekombinace bodových defektů,
3. nukleace a růst shluků defektů (klastřů)

Předpokládá se, že jak intersticiální atomy, tak vakance jsou zabudovávány do rostoucího krystalu na rozhraní krystal-tavenina. V tavenině při teplotě blízké teplotě tání mají bodové defekty vysokou difuzivitu, dochází k pohybu směrem do rostoucího krystalu. Intrinšické bodové defekty se v blízkosti rozhraní krystal-tavenina vyskytují v rovnovážných koncentracích [3, 4].

Koncentrace defektů se mění s postupným chlazením vznikajícího krystalu. Předpokládá se, že rychlost rekombinace vakancí a intersticiálních atomů je velmi rychlá, a tím pádem je možné udržet parametr $C_i C_V$, kde C_i a C_V jsou aktuální koncentrace bodových defektů i = intersticiály, V = vakance, blízký tomuto parametru v rovnováze $C_{ie} C_{Ve}$, kde C_{ie} a C_{Ve} jsou rovnovážné koncentrace defektů (zákon působících hmot, angl. mass action law) při teplotě tání T_m monokrystalického Si. Pro tuto skutečnost platí rovnice (18) [3, 25]:

$$C_i(z)C_V(z) = C_{ie}(T)C_{Ve}(T), \quad (18)$$

kde z značí vzdálenost od fázového rozhraní.

Rovnovážné koncentrace křemíkových intersticiálů C_{ie} a křemíkových vakancí C_{Ve} rychle klesají s klesající teplotou. To vede k poklesu parametru $C_{ie}C_{Ve}$, přičemž koncentrace jednoho ze zúčastněných defektů (C_{ie} nebo C_{Ve}) byla na počátku nižší než druhého, což znamená zánik tohoto typu bodových defektů rekombinací a v krystalu pak v dané oblasti zůstane tedy pouze druhý druh z těchto defektů. Jinými slovy, do krystalu se transportuje ten druh bodového defektu, který měl vyšší počáteční koncentraci před rekombinací při $T < T_m$, kde T_m je teplota tání Si [3, 17].

Teplotní profil $T(z)$ v blízkosti fázového rozhraní vyvolává koncentrační profily $C_i(z)$ a $C_V(z)$ intersticiálů a vakancí. Tok těchto bodových defektů J_i a J_V z rozhraní do objemu krystalu je dán rovnicí (19) [25]:

$$J_j = -D_j dC_j/dz + VC_j - \alpha_j GC_j. \quad (19)$$

První člen rovnice (19) odpovídá difúzi podle prvního Fickova zákona a popisuje tok defektů podél osy z , tj. směrem od fázového rozhraní ke koruně krystalu. D_j je difúzní koeficient, C_j je koncentrace bodových defektů ($j = i$ pro intersticiály, $j = V$ pro vakance), G je podélný teplotní gradient, d je derivace. Druhý člen rovnice (19) popisuje transport defektů vlivem pohybu krystalu (konvekční člen) popsaný rychlostí tažení krystalu v . Poslední člen rovnice (19) popisuje termální drift defektů, také zvaný jako termální difúze nebo termomigrace. U driftové rychlosti $\alpha_j G$ se obecně předpokládá, že je nepřímo úměrná teplotě a přímo úměrná difuzivitě dle vztahu (20) [25]:

$$\alpha_j = D_j \epsilon_j / kT^2, \quad (20)$$

kde ϵ_j je konstanta driftové energie (redukované transportní teplo). Driftová energie ϵ_j je kinetický parametr nedefinované hodnoty nebo znaménka, ale předpokládá se, že k driftu dochází směrem vzhůru, tj. $\epsilon_j > 0$ [25].

Jak již bylo zmíněno výše, do krystalu se transportuje ten typ bodového defektu, který měl vyšší počáteční koncentraci před rekombinací. Vakance a intersticiály difundují v souladu s prvním Fickovým zákonem difúze a zákonem termodifúze a jsou unášeny rostoucím krystalem. Voronkov předpokládal, že rovnovážné koncentrace vakancí C_{Ve} a intersticiálů C_{ie} jsou při teplotě tání T_m srovnatelné, ale C_{Ve} je mírně vyšší než C_{ie} [27]. Driftový tok vakancí je proto vyšší než driftový tok intersticiálních atomů [27].

Driftový tok je zodpovědný za přísun vakancí do rostoucího krystalu, přičemž tok vakancí je tak úměrný rychlosti tažení krystalu v . Různá rekombinační rychlost bodových defektů vně a při fázovém rozhraní vede ke vzniku koncentračního gradientu, který je hnací silou difúze defektů do krystalu [27].

Difúzní tok je úměrný koncentračnímu gradientu v důsledku teplotního gradientu G . Předpokládá se, že difúzní koeficient vlastních intersticiálů je mírně vyšší než difúzní koeficient vakancí. Tím pádem, difúze je zodpovědná za dodávání vlastních intersticiálů do krystalu [27, 28].

Výsledná koncentrace bodových defektů nad fázovým rozhraním je proto určena tím, zda převažuje driftový tok zásobující krystal vakancemi či difúzní tok vedoucí k zabudování nadbytku intersticiálů do krystalu. Uvedené toky jsou úměrné rychlosti tažení

krystalu v a teplotnímu gradientu G . Poměr v/G udává, jaký typ a koncentrace bodového defektu zůstane v krystalu po rekombinaci [19, 28].

Rekombinace má výraznou rychlost při teplotách okolo 1300 °C a dochází k ní v délce $\approx 2-3$ cm od fázového rozhraní krystal-tavenina. Poměr v/G tedy určuje, zda krystal křemíku v této oblasti nad fázovým rozhraním obsahuje nadbytek vakancí či intersticiálů [28].

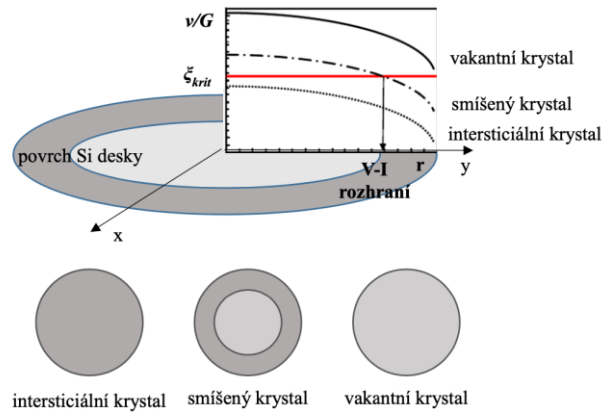
Kritická hodnota parametru v/G odpovídá stavu, kdy jsou driftové a difúzní toky přibližně vyrovnané. V takovém případě jsou koncentrace vakancí a intersticiálů před rekombinací srovnatelné a po rekombinaci tak zůstává v podstatě bezdefektní krystal. Kritická hodnota v/G označována jako ξ_i je dána vlastnostmi bodových defektů při teplotě blízké teplotě tání monokrystalického křemíku T_m . Kritická hodnota ξ_i tedy určuje hranici mezi dvěma případy: (i) pokud je proces růstu krystalu veden při $v/G < \xi_i$, vzniká krystal s nadbytkem vlastních intersticiálních atomů, (ii) při $v/G > \xi_i$, vzniká krystal s nadbytkem vakancí. Jedná se tedy o tzv. oblasti intersticiálního a vakantního typu krystalu [19, 25, 27, 28].

Bodové defekty, které zůstanou v rostoucím krystalu se během chlazení přesycují, což má za následek vznik objemových defektů vakantního či intersticiálního typu podle druhu krystalu (vakantní, intersticiální). Daný druh krystalu (vakantní, intersticiální) výrazně ovlivňuje také další fyzikálně-chemické vlastnosti. Příkladem může být precipitace kyslíku, kdy vakantní krystal může snadno absorbovat křemíkové intersticiály uvolněné během růstu kyslíkových precipitátů, zatímco pro intersticiální krystal je energeticky nevýhodné přijímat další intersticiální atomy. Precipitace kyslíku ve vakantním křemíkovém krystalu je proto obecně silnější než u intersticiálního typu krystalu. Defekty v křemíkovém krystalu jsou důležitým parametrem mající vliv i na vlastnosti desky vzniklé z takového krystalu a výsledné elektronické součástky. v/G je tedy důležitým parametrem při řízení vzniku mikrodefektů při růstu krystalu [28].

1.4.7 Prostorové rozložení parametru ξ_i

Primární rozdělení defektů v krystalu křemíku je určeno vztahem v/G ke kritické hodnotě ξ_i . Rychlost tažení krystalu v při dané délce je možné brát z makroskopického hlediska jako konstantní napříč fázovým rozhraním. Ovšem teplotní gradient G se v poloměru krystalu silně mění. V důsledku ochlazování krystalu radiací tepla do okolí se

teplotní gradient na rozhraní krystal-tavenina zvyšuje od středu k okraji krystalu. Parametr v/G tak klesá v tomto směru, od osy krystalu k okraji. Vztah kritické hodnoty ξ_i vůči křivce v/G určuje, zda roste krystal vakantního, intersticiálního či smíšeného typu viz obrázek 12. Přejít mezi vakantním a intersticiálním typem krystalu se nazývá jako vakantně-intersticiální rozhraní zkráceně označováno jako V-I rozhraní. Jelikož se podmínky procesu tažení krystalu mění během růstu krystalu, mění se křivka v/G s délkou krystalu [28].



Obrázek 12 Závislost V/G parametru na poloměru Si desky. Přejato z [17].

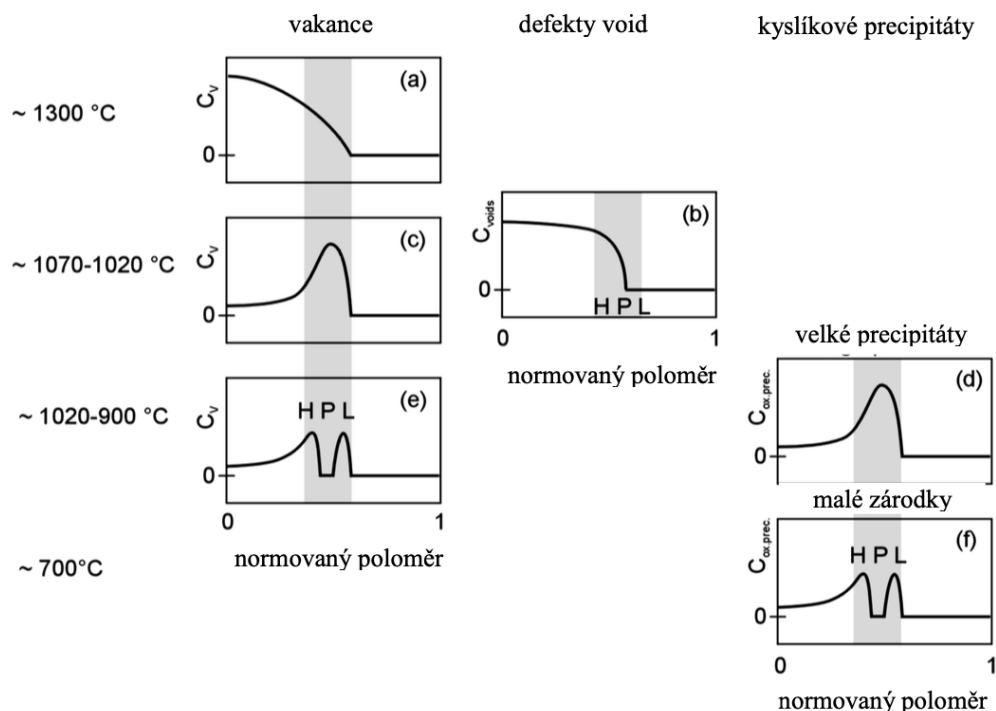
Typ krystalu vakantní či intersticiální určuje přítomnost a distribuci objemových defektů v křemíkových deskách. Z obrázku 12 vyplývá, že pokud je skutečná $\xi(r)$ křivka v celém poloměru krystalu r nad kritickou hodnotou ξ_i , krystal je v dané oblasti vakantního typu (přesycený vakancemi) Pokud je $\xi(r)$ křivka pod ξ_i jedná se o intersticiální typ krystalu (přesycen vlastními intersticiály). Smíšený typ krystalu nastane, pokud křivka $\xi(r)$ prochází v některé oblasti r kritickou hodnotou ξ_i [17, 28].

Křemíkové krystaly připraveny zonální tavbou (FZ Floating zone) jsou v dnešní době plně vakantního typu kvůli vysoké rychlosti růstu, typicky 2–3× vyšší než u CZ Si krystalů. CZ křemíkové krystaly je možné nalézt ve všech třech typech, tj. vakantní, intersticiální či smíšený [28].

1.4.8 OISF prstenec

Pro vysvětlení fenoménu *OISF prstence* je nutné nejdříve vysvětlit zkratku OISF, která pochází z anglického Oxidation Induced Stacking Faults, tedy oxidací indukované vrstevné chyby a dále přiblížit Voronkovu teorii tzv. HPL pásů, ve které se zabýval koncentrací vakancí, voidů a kyslíkových precipitátů v závislosti na teplotě a průměru desky [25, 27].

Jednotlivé závislosti jsou zobrazené na obrázku 13, kde je vždy velikost poloměru Si desky normovaná k jedné.



Obrázek 13 Schémata distribuce defektů ve smíšeném krystalu. Převzato z [3].

Na obrázku 13e) je vyznačena oblast HPL pásů obsahující dva píky koncentrace vakancí. Na obrázku je vidět, že dochází k rozdělení píku z obrázku 13c) při teplotách přibližně 1020-900 °C na dva nové píky. Zároveň je patrné, že P-pás má nulovou nebo téměř nulovou koncentraci vakancí. Při porovnání obrázku 13e) a 13d) je možné říci, že v oblasti P-pásu zobrazeného na obr. 13e) dochází k výrazné precipitaci kyslíku. Při teplotách okolo 700 °C dochází ke vzniku HPL pásů i v případě distribuce kyslíkových precipitátů, jak lze vidět na obr. 13f) [3].

Termální stabilita kyslíkových precipitátů v P-pásu může po provedení termické oxidace vyústit v generaci tzv. *OISF prstence* (v ang. *OISF ring*) viditelného na povrchu Si desek. Kdy lze termální oxidací experimentálně ověřit vyšší množství kyslíkových precipitátů v oblasti H a L-pásu (případně P-pásu při vyšší teplotě). Při pohledu na povrch křemíkové desky by HPL pásy měly tvořit mezikruží [3, 17].

Termická oxidace křemíkových desek vede k injekci křemíkových intersticiálních atomů z rozhraní Si/SiO₂, které následně způsobí vznik vrstevných na povrchu desek v oblasti uvažovaných HPL pásů. Tyto vrstevné chyby se pak na povrchu křemíkových desek dají

pozorovat právě ve tvaru kružnice označující se jako OISF prstenec [3, 17]. Dále bude problematika OISF rozebrány v podkapitole 1.5.2 *OISF test*.

1.5 Zvýrazňovací testy mikrodefektů a laserová analýza

1.5.1 Precipitační test

Precipitační test slouží ke zviditelnění kyslíkových precipitátů v křemíkových deskách. Kyslíkové precipitáty vznikají v krystalu během růstu (viz kapitola 1.4.5.4 *Kyslíkové precipitáty*) a jsou příliš malé na přímou optickou detekci. Proto je deska podrobena tepelnému žihání, které má za cíl vytvořit nové a zvětšit stávající kyslíkové precipitáty v křemíkové desce. Po tepelném zpracování je deska selektivně leptána, při leptání dochází k odhalení precipitátů čili k jejich zvýraznění, a tím pádem k jejich snadnější analýze na optickém mikroskopu, než při prvotním zkoumání [3].

Precipitační test lze rozdělit na dva typy [29]:

1. Jednokrokové žihání křemíkových desek při vysokých teplotách, při němž dochází k růstu přítomných kyslíkových precipitátů.
2. Dvoukrokové žihání, které obsahuje vedle růstového kroku také nukleační krok při nižší teplotě.

Uvedené precipitační testy jsou zpravidla standardizované a označovány jako A-test a B-test podle ASTM (American Society for Testing and Materials) normy 1239 [29]. A-test se skládá z žihání při teplotě 1050 °C po dobu 16 h. B-test obsahuje nukleační krok žiháním desek při teplotě 750 °C po dobu 4 h a následný žihací druhý krok při teplotě 1050 °C po dobu 16 h (A-test) [29].

Při dvoukrokovém B-testu je tedy první krok nukleační, tzn. dochází ke vzniku nových nukleí kyslíkových precipitátů, při druhém vysokoteplotním kroku (A-test) dochází k růstu již vzniklých nukleí. K růstu precipitátů dochází difúzí okolních kyslíkových intersticiálních atomů k zárodkům a jejich následnou absorpcí. Cílem precipitačních A- a B-testů, je vytvořit a zvětšit kyslíkové precipitáty v desce. Čím více precipitáty narostou, tím jednodušší je poté jejich analýza díky lepší viditelnosti [29].

1.5.2 OISF test

OISF jsou dvourozměrné extrinšické defekty ležící v rovině (111) [30]. Tvorba OISF je způsobena kondenzací přebytečných křemíkových intersticiálů na nukleačních místech. Obecně mohou být nukleační místa dvojího typu [31]:

- 1) extrinšické místa jako mechanické poškození nebo kontaminace těžkými kovy na povrchu desky,
- 2) instrinšická místa jako objemové defekty nebo kyslíkové precipitáty.

Důvodem přesycení intersticiálními Si atomy je termická oxidace křemíkové desky. Během oxidace dochází ke vzniku oxidu křemičitého SiO_2 na povrchu křemíku. Zároveň dochází k emisi křemíkových atomů z fázového rozhraní Si-SiO₂. Emise Si atomů během oxidace je způsobená akumulací napětí v důsledku objemové expanze, která je způsobena rozdílem v objemu atomu Si v mřížkovém uspořádání a molekulou SiO₂, kdy SiO₂ molekula má větší objem než Si atom v krystalové mřížce. Napětí na rozhraní je tedy uvolněno pomocí emise křemíkových atomů do okolí fázového rozhraní. Většina Si atomů difunduje do SiO₂ a jen malá část do objemu Si desky [32].

Podle Hiroyuki Kageshima a kol. se dá mechanismus oxidace Si rozdělit na následující 4 kroky [33]:

- 1) difúze O₂ přes oxidovou vrstvu SiO₂,
- 2) reakce $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ na fázovém rozhraní Si-SiO₂,
- 3) emise Si atomů vyvolaná objemovou expanzí při vzniku SiO₂,
- 4) strukturální relaxace oxidové vrstvy k uvolnění indukovaného napětí.

Ve starším článku Hiroyuki Kageshima a kol. jsou detailněji popsány další kroky týkající se emitovaných Si atomů. Si atomy reagují s O na rozhraní oxid/křemíkový substrát a pro uvolnění pnutí po této reakci dochází k emisi Si atomů. Zadruhé emitované křemíkové intersticiály difundují do vrstvy oxidu. Zatřetí difundované intersticiály jsou absorbované v oxidové vrstvě, kde vytváří chemické vazby $\equiv\text{Si}-\text{O}-$. Zároveň platí, že pokud je vrstva oxidu velmi tenká Si atomy difundují skrze ni na povrch oxidu, kde jsou uvolněny ve formě SiO nebo se podílí na růstu oxidové vrstvy SiO₂. Při větší tloušťce vrstvy SiO₂ atomy Si difundují do vrstvy oxidu, kde jsou absorbovány a jen část emitovaných Si atomů difunduje do substrátu a stává se vlastními intersticiály [32].

OISF test se provádí pomocí termické oxidace při teplotách okolo 700–1100 °C [34]. OISF test je standardizovaný test podle normy ASTM pod označením F 1727 [35]. Při termické oxidaci dochází k nárůstu vrstvy oxidu na povrchu Si substrátu a zároveň k emitování Si atomů do objemu substrátu. Emitované atomy poté na nukleačních místech (např. kyslíkových precipitátech) způsobují vznik OISF [36, 37]. Po termické oxidaci se odleptá povrchový oxid křemičitý ve vodném roztoku kyseliny fluorovodíkové a následně se povrch křemíku podrobí selektivnímu leptání ke zvýraznění OISF.

1.5.3 Selektivní leptání

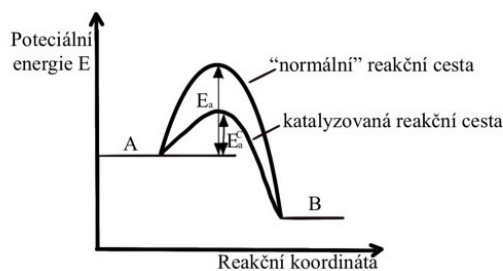
V preferenčním leptání, které se využívá k vymezení krystalografických defektů je proces řízen chemickou reakcí [38]. Následující text se bude věnovat preferenčnímu leptání.

Pro vytvoření dislokačního vyleptaného důlku (anglicky dislocation etch pit) obecně přispívají dva faktory [38]:

- Napěťové pole (anglicky strain field) vytvořené dislokací nebo jiným defektem v krystalové mříži.
- Nečistoty, zejména kovy, segregovanými na dislokaci (tzv. „dekorace“).

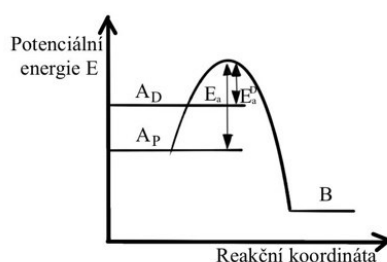
Ve fyzikální chemii je průběh obecné reakce možno zobrazit na závislosti potenciální energie na reakční koordinátě. Na obrázku 14 jde vidět počáteční stav, kdy výchozí látky mají potenciální energii A a koncový stav s potenciální energií B. Při cestě z bodu A do bodu B musí systém překonat bariéru E_a ve formě aktivační energie, v případě katalyzování reakce dochází ke snížení této bariéry účinkem katalyzátoru [38].

Pro krystalografický defekt nacházející se v dokonalé mřížce nastává situace znázorněná na obrázku 15. V počátečním stavu v dokonalé krystalové mřížce je potenciální energie A_p . U defektu je potenciální energie A_D vyšší hodnoty, než je energie A_p . $(A_D - A_p)$ je povrchová energie φ v místě defektu, která je určena pnutím (ang. strain field) a kovy precipitovanými na defektu („kovová dekorace“). Zvýšená povrchová energie v místě defektu má za následek nižší aktivační energii E_a chemické reakce, a tím vyšší rychlost leptání v místě defektu ve srovnání s dokonalou mřížkou. To má za následek tvorbu leptaných důlků (ang. etch pits) v okolí defektu [38].



A = počáteční stav B = konečný stav
 E_a = aktivační energie „normální“ reakce
 E_a^c = aktivační energie pro katalyzovanou reakci

Obrázek 14 Závislost potenciální energie E na reakční koordinátě pro „normální“ a katalyzovaný průběh chemické reakce. Převzato z [38].



A_P = dokonalý krystal A_D = defekt
 $(A_D - A_P)$ odpovídá povrchovému potenciálu φ
 E_a^D = aktivační energie pro reakci v místě defektu

Obrázek 15 Závislost potenciální energie E na reakční koordinátě pro reakci v místě krystalografického defektu. Převzato z [38].

Selektivní leptadlo má většinou tři složky, kterými jsou oxidovadlo, které oxiduje křemíkový povrch na SiO_2 , complexer, který rozpouští oxidovaný křemík a ředící složku (diluent), která má vliv na rychlost leptání [24].

Důležitým parametrem leptadla je selektivita čili poměr rychlosti leptání defektů a dokonalého krystalu [39]. Leptací směsi s vyšší selektivitou jsou schopna odhalit menší kyslíkové precipitáty. Vysoce selektivní leptací směsi mají nevýhodu, a to nízkou rychlost leptání [24]. V následujících tabulkách 3 a 4 jsou uvedena složení nejpoužívanějších selektivních leptacích směsí ke zvýrazňování defektů na CZ křemíku.

Tabulka 2 Leptací směsi s obsahem chromu.

Leptadlo	Složení	Detekovaný defekt
Secco [40]	(a) 44 g $K_2Cr_2O_7$ v 1000 ml H_2O (b) HF (48 %) (a) : (b) = 1:2	OISF, FPD
Wright [41]	(a) 45 g CrO_3 v 90 ml H_2O (b) 6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ v 180 ml H_2O (c) 90 ml HNO_3 (69 %) 180 ml CH_3COOH (98 %) 180 ml HF (49 %) Smícháno postupně (a) \rightarrow (c)	OISF, objemové mikrodefekty, dislokace
Yang [42]	(a) 200 g CrO_3 v 100 ml H_2O (b) HF (49 %) (a) : (b) = 1:1	Objemové mikrodefekty
Sirtl [43]	(a) 50 g CrO_3 v 100 ml H_2O (b) HF (48 %) (a) : (b) = 1:1	Dislokace, vrstevné chyby
Schimmel [44]	(a) 75 g CrO_3 v 1000 ml H_2O (b) HF (48 %) (a) : (b) = 1:2	Dislokace

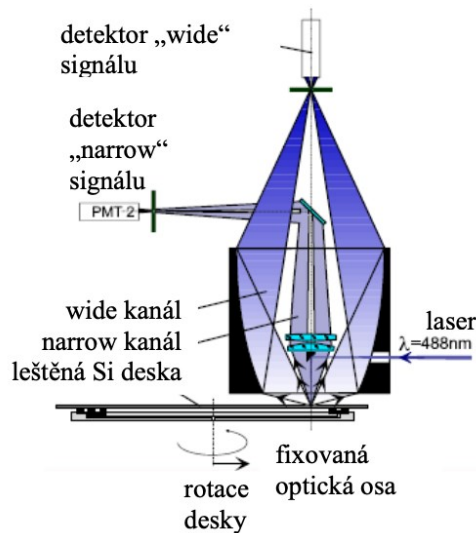
Leptací směsi v tabulce 3 obsahují Cr^{VI} , který je silné oxidovadlo pro křemík [24]. Avšak Cr^{VI} je karcinogenní a může být zdrojem kovové kontaminace křemíku [24], a proto byly vyvinuty leptací směsi bez této složky. Některé z nich jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Leptací směsi ke zvýraznění defektů v křemíku bez obsahu chromu.

Leptadlo	Složení
MEMC [45]	36 obj% HF (49 %) 25 obj% HNO ₃ (70 %) 18 obj% CH ₃ COOH (98 %) 21 obj% H ₂ O Přidat 1 g Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O na každých 100 ml smíchané kyseliny
JEITA [46]	3,59 obj% HF (49 %) 53,57 obj% HNO ₃ (69 %) 21,42 obj% CH ₃ COOH (100 %) 21,42 obj% H ₂ O 0,0083 g KI v 100 ml H ₂ O
Toshiba [47]	25 ml HF (49 %) 100 ml HNO ₃ (70 %) 300 ml CH ₃ COOH (99 %) 0,1 g CuNO ₃ 5 ml AgNO ₃ (1 % vodný roztok)
OPE:C [48]	50 ml H ₂ O ₂ 50 ml HF 100 ml CH ₃ COOH
Dash [38]	21,4 obj% HNO ₃ (69 %), 7,2 obj% HF (48 %), 71,4 obj% CH ₃ COOH (98 %)

1.5.4 Metoda rozptylu laserového paprsku

Metoda rozptylu laserového paprsku byla aplikovaná na veškeré vzorky v rámci experimentální části. Jedná se o standardní finální kvalitativní kontrolu povrchu leštěných Si desek ve firmě ON Semiconductor Czech Republic s. r. o., kde se provádí na zařízení KLA Surfscan SP1 TBI [49].



Obrázek 16 Schéma konstrukce laserové analýzy Si desek zařízením KLA Surfscan SP1 TBI. Převzato z [49]

Schéma přístroje na laserovou analýzu je zobrazeno na obrázku 16. Základní části zařízení Surfscan jsou 488 nm argonový laser a jednosignálové detektory [49].

Data získaná ze zařízení Surfscan poskytují přehled o počtu částic (nečistot) a defektů na povrchu analyzovaných desek ve formě map a distribucí. Analyzované defekty mohou být dvojího typu [49]:

- a) procesní (způsobené manipulací desek ve výrobním procesu, např. mechanické škráby)
- b) růstové (COP defekty)

Kalibrace zařízení probíhá na VLSI standardech – latexových sférických částicích nalepených na leštěných deskách Si. Rozlišení COP defektů a částic probíhá na základě poměru detekovaného signálu v detektorech *wide* a *narrow* kanálu [49].

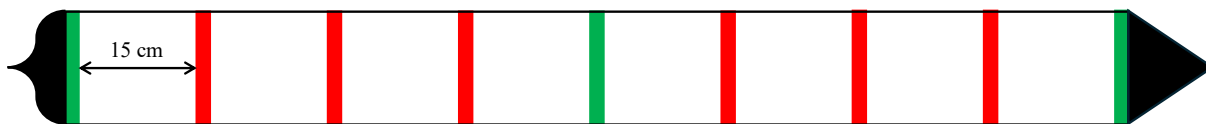
V této práci byly použity dva programy měření, a to standardní výrobní recept a *oblique* recept. U výrobního receptu dopadá laserový svazek kolmo na povrch Si desky u *oblique* dopadá laserový svazek pod ostrým úhlem, díky čemuž je možné zobrazit částice/defekty až o velikosti 0,06 μm . U kolmého dopadu je minimální detekovaná velikost 0,12 μm [49].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Monokrystalický křemík vyrobený Czochralskiho metodu je základním materiálem pro elektroniku. Stejně jako každý jiný materiál, také monokrystalický křemík obsahuje při nenulových teplotách mikrodefekty, které mohou vznikat v důsledku různých technologických operací při výrobě integrovaných obvodů, ale jsou obsaženy i v samotném monokrystalu po procesu tažení Czochralskiho metodou [3]. Uvedené defekty mohou negativně ovlivňovat výsledné vlastnosti integrovaných obvodů, a proto je důležité jejich studium. Cílem předkládané práce je analýza objemových mikrodefektů v Czochralskiho monokrystalickém křemíku před a po denudaci. Konkrétně použití vysokoteplotních operací a leptacích směsí ke zvýraznění mikrodefektů v objemu studovaných desek s použitím standardizovaných testů i nových dvou upravených testů na základě nabytých znalostí principu základních testů popsanych v teoretické části. Po zvýraznění defektů byla určena jejich distribuce podél monokrystalu s použitím různých technik. Získané výsledky experimentální části detailně charakterizují studovaný materiál z čehož vyplývají doporučení pro technologii výroby.

2.1 Charakterizovaný materiál a příprava vzorků

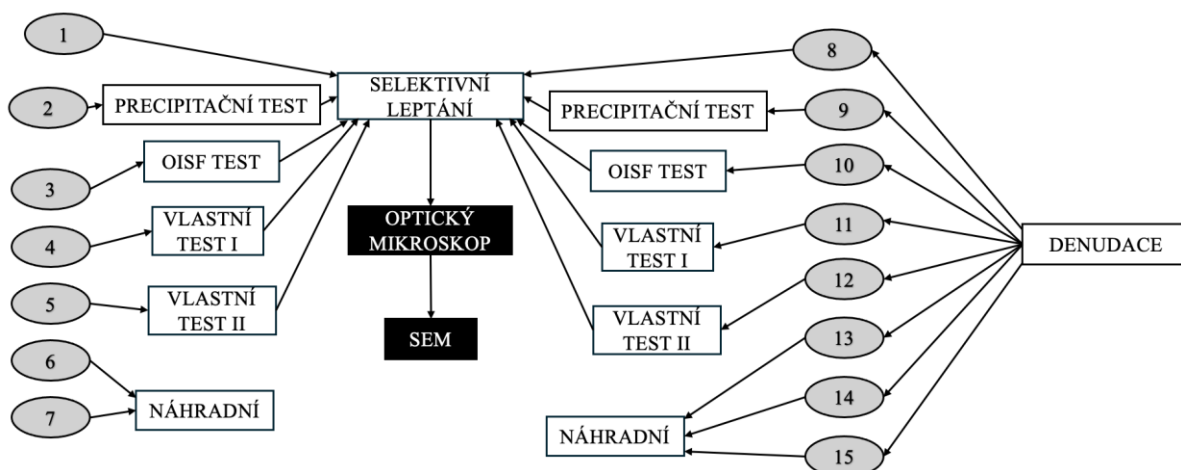
Monokrystalický křemík analyzovaný v předkládané práci byl vyroben a zpracován ve firmě ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. v Rožnově pod Radhoštěm. K jeho výrobě bylo použito tažení Czochralskiho metodou v cusp magnetickém poli a krystal byl slabě dopován fosforem. Vytažený monokrystal byl rozřezán na díly a poté na jednotlivé desky. V tomto bodě výroby proběhl odběr křemíkových desek (SiD) pro analýzu mikrodefektů. Odběry byly provedeny ze začátku krystalu a poté po každých 15 cm, jak je znázorněno na obrázku 17. Odebráno bylo vždy 15 SiD. Odebrané desky byly dále zpracovány výrobním procesem, který je rámcově shodný s procesem popsáním v teoretické části, stanoveným firmou ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. pro tento produkt. Zeleně jsou na obrázku 17 zobrazeny odběry desek označované zleva doprava jako desky z počátku, středu a konce těla monokrystalu. Bylo provedeno 9 odběrů vzorků podél monokrystalu po patnácti křemíkových deskách, tj. celkem 135 SiD. Křemíkové desky měly průměr ≈ 200 mm, tloušťku ≈ 725 μm .



Obrázek 17 Schéma odběru experimentálních desek z monokrystalu [17].

Z každého odběrného místa byly SiD rozděleny na sedm a osm kusů, přičemž osm kusů SiD podstoupilo ve výrobním procesu krok *denudačního žhání* a sedm nikoli. V pořadí první analýza následovala po leštění SiD, a to analýza na zařízení KLA Surfscan SP1 TBI (dále jen SP1), která detekuje defekty na povrchu křemíku analýzou rozptýleného laserového záření. Zařízení SP1 bylo použito ke stanovení počtu COP defektů na leštěných SiD.

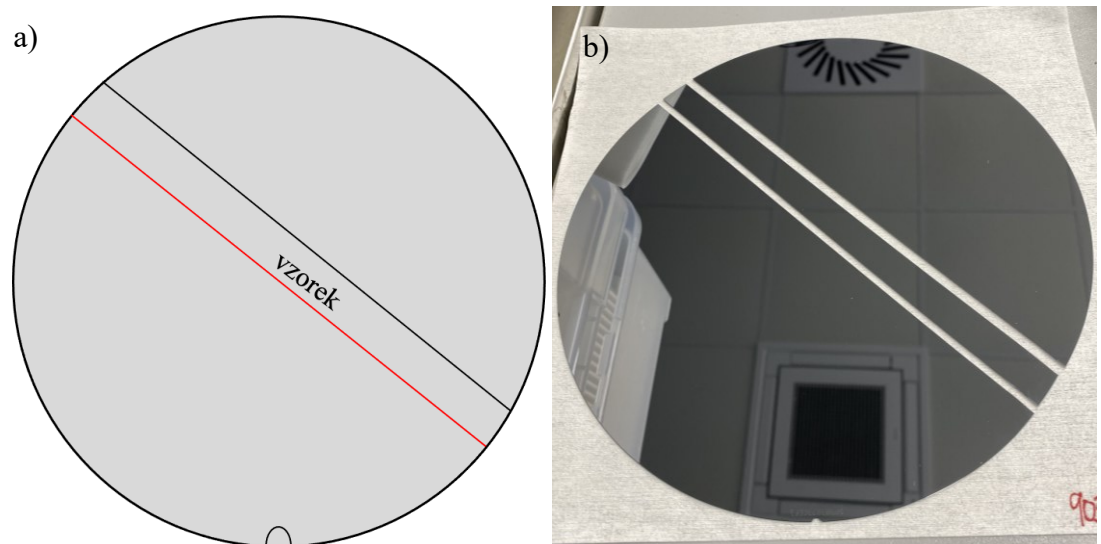
Po analýze na SP1 byly desky rozděleny na další testy. Na obrázku 18 je schematicky znázorněno rozdělení 15 odebraných Si desek, které byly podrobeny uvedeným zvýrazňovacím testům, selektivnímu leptání a analýze pomocí optické a elektronové mikroskopie.



Obrázek 18 Schéma experimentálních testů.

Desky s označením 8 až 15 byly podrobeny denudačnímu žhání, desky 1 až 7 nikoli. Desky 1 a 8 jsou *referenční desky*, které nebyly podrobeny žádnému vysokoteplotnímu testu, desky 2 a 9 byly podrobeny *precipitačnímu testu*, desky 3 a 10 byly podrobeny *OISF testu*, desky 4 a 11 byly podrobeny *vlastnímu testu I*, desky 5 a 12 byly podrobeny *vlastnímu testu II*. Zbylé desky označené na obrázku 18 jako náhradní nebyly podrobeny žádným vysokoteplotním testem, sloužily pouze jako záložní zdroj SiD, pokud by při výrobním procesu došlo ke zničení SiD. Celkem byla tedy provedena analýza na 10 deskách z jednoho odběrového místa v krystalu. Čili pro každý vysokoteplotní test bylo vždy určeno 18 desek, 2 desky z každého odběrového místa, kdy jedna z nich byla podrobena denudačnímu žhání.

Po provedení jednotlivých vysokoteplotních testů, jejichž popis je uveden v následující kapitole 2.2 Žíhací testy, byly desky leptány v kyselině fluorovodíkové pro odstranění vrstvy termického oxidu a následně selektivně leptány v leptací směsi Wright. Na přípravu leptací směsi Wright byly použity tyto chemikálie: kyselina fluorovodíková 40 %, kyselina octová 99,8 %, kyselina dusičná 65 %, oxid chromový a chlorid měďnatý $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Přesné složení směsi je výrobním tajemství firmy ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. Pro selektivní leptání byly z desek vylomeny pásky dle obrázku 19, aby bylo možné pozorovat mikrodefekty v objemu vzorků podél celého průměru SiD. Křemíkové desky byly pomocí diamantového pera naříznuty a byl vylomen pásek o šířce cca 1 cm. Pokud to bylo možné byl analyzován lom procházející středem desky.



Obrázek 19 Schéma vylomených vzorků z křemíkových desek a) digitální nákres, b) reálná fotka.

Připravené pásky (dále jen vzorky) byly umístěny do držáku a ponořeny do selektivní leptací lázně Wright. Vzorky byly v této lázni ponechány odpovídající čas:

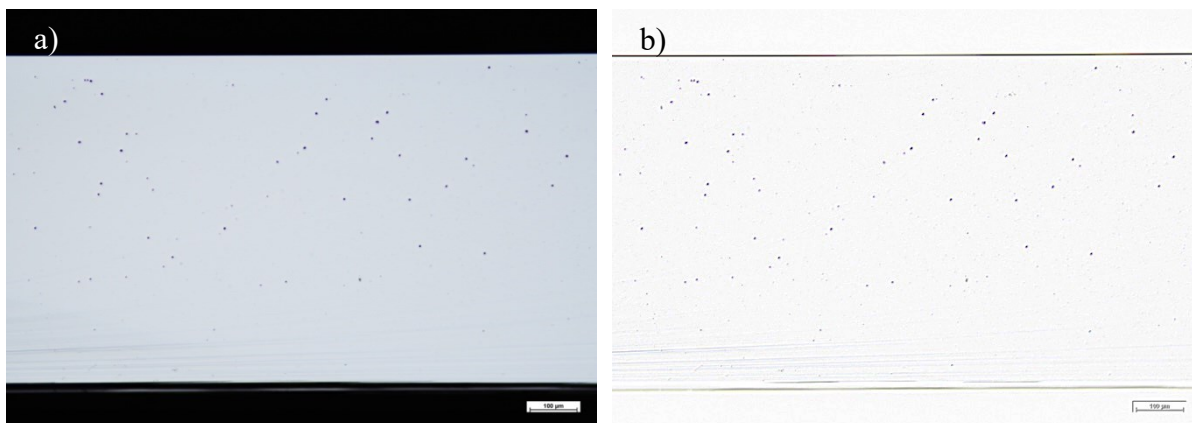
- Referenční desky byly leptány 180 s,
- vzorky po precipitačním testu byly leptány 90 s,
- vzorky po OISF testu byly leptány 60 s,
- vzorky po vlastním testu I byly leptány 90 s,
- vzorky po vlastním testu II byly leptány 90 s.

Po uplynutí doby leptání byly vzorky vytáhnuty z lázně a ponořeny do 1. vany s destilovanou vodou a poté do 2. vany s destilovanou vodou, po tomto prvotním oplachu byly vzorky v držáku přesunuty do 3. vany s destilovanou vodou, kde při probíhajícím

probubláváním lázně N_2 byly vzorky ponechány po dobu 10 min. Po oplachu byly vzorky vysušeny proudem plynného N_2 .

Po takto provedeném leptání byly vzorky analyzovány okem pod kolimovaným světlem, a poté optickým mikroskopem (OM). K analýze byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse L200N zvětšení 10x. Pod OM byly vždy analyzovány středy SiD a kraje, krajem se rozumí 1–2 cm od okraje vzorku. U vzorků mohlo dojít ke znečištění během lomu, výrazné znečištění bylo možné okem pozorovat na OM, u takovýchto případů byly vzorky očištěny pod tekoucí vodou. Každý vzorek byl pod OM mikroskopem důkladně zkontrolován. U některých vzorků se ovšem mohly objevit částice, které byly nepatrné a snadno zaměnitelné za mikrodefekty. V takových případech byly vyfocená místa na lomu SiD pečlivě vybrána tak, aby byla maximálně čistá. Všechny vzorky byly pod OM zkontrolovány a počet částic se na žádném z nich nevyskytoval ve větším množství než 10 kusů na vyfocenému lomu.

Pro zvýraznění distribuce mikrodefektů byly snímky z optického mikroskopu digitálně zvýrazněny metodou *detekce hran* [50], metodou Roberts cross se silou 100. Na obrázku 20 je příklad rozdílu vzhledu originálního snímku a snímku po úpravě pomocí *detekce hran*.



Obrázek 20 Snímky z optické mikroskopie leptaného lomu okraje křemíkové desky. Leštěná strana desky je na snímku nahoře. a) Originální snímek, b) digitálně upravený snímek.

Ke spočítání množství mikrodefektů u lomů analyzovaných desek byl využit program ImageJ [51]. U tohoto byly vložené fotky upraveny následovně hodnota hloubka 50, saturace 25, jas 150. Při využití programu ImageJ mohlo dojít k započítání i nečistot nacházejících se na lomu desky či započítání některých mikrodefektů jako dvou a více.

Všechny výsledky z programu ImageJ byly zkontrolovány a porovnány s originálními fotkami z OM a porovnány s fotkami z okolních odběrů pro potvrzení, že hodnoty počtu defektů uvedené programem ImageJ rámcově sedí s originálními fotkami. Toto úskalí je spojené s užíváním tohoto programu, pro tuto práci však nebyla nalezena jiná možnost

spočítání mikrodefektů v lomu. Je proto zásadní soustředit se především na profil celého průběhu množství mikrodefektů v rámci krystalu než na konkrétní hodnoty defektů.

K detailnějšímu zobrazení mikrodefektů ve vybraných vzorcích byl využit elektronový mikroskop Tescan Mira.

K měření intersticiální kyslíku byla využita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Měření rezistivity bylo provedeno na přístroji KLA 9600.

2.2 Žihací testy

Denudační žihání (denudace) je speciální žihací proces vyvinutý firmou ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o., který si klade za cíl redukovat počet COP defektů na SiD.

Precipitační test byl proveden podle normy ASTM F 1239 [29], jedná se o dvoukrokové žihání:

1. krok – žihání desek po dobu 4 h při teplotě 750 °C,
2. krok – zvýšení teploty na 1050 °C rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹ a žihání po dobu 16 h.

Tento test byl proveden v komorové peci Nabertherm za přístupu vzduchu. Spolu s precipitačním testem byla na deskách provedena analýza pomocí Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Analýza byla provedena před a po precipitačním testu a byl měřen obsah intersticiálního kyslíku.

OISF test byl proveden podle normy ASTM F 1727 [35] ve vertikální peci Thermco Systems VTR – 7000. Jedná se o mokrou termickou oxidaci po dobu 3 h při teplotě 1050 °C.

Vlastní test I je jeden ze dvou testů vytvořených s cílem lépe zviditelnit mikrodefekty v analyzovaném materiálu. Vlastní test I byl převzat z normy ASTM F 1239, ale na rozdíl od precipitačního testu byl proveden v řízené atmosféře, a to ve vertikální peci Thermco Systems VTR – 7000 v atmosféře směsi plynného O₂ a N₂ s poměrem 1:18,3. Provedení vlastního testu I spočívalo v dvoukrokovém žihání, 1. krok 4 h po dobu 750 °C, 30 min náběh na teplotu 1050 °C a žihání při této teplotě po dobu 16 h.

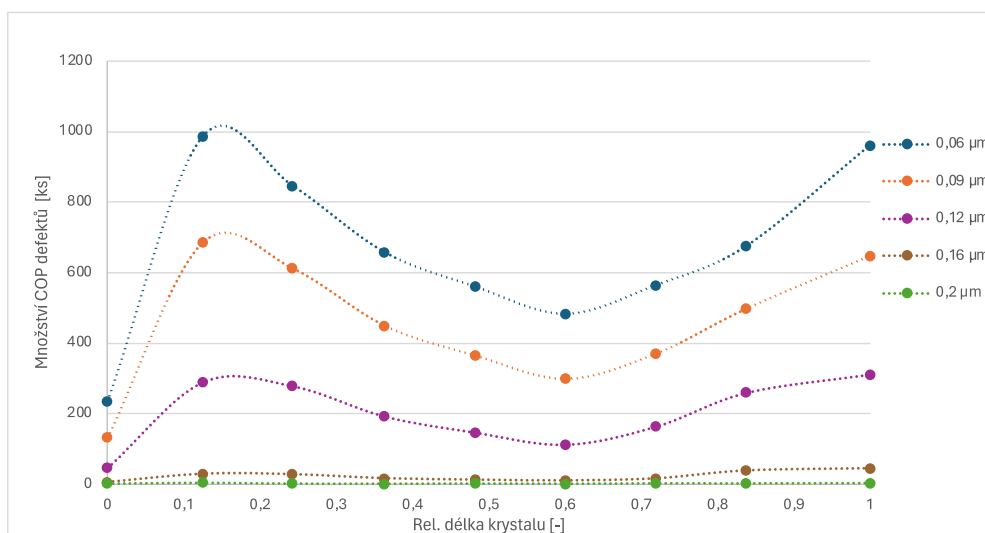
Vlastní test II je spojení vlastního testu I a OISF testu za účelem maximálního vzniku vrstevnatých chyb a dalších mikrodefektů. Jedná se tedy o žihání 4 h při teplotě 750 °C, 30 min nástup na teplotu 1050 °C a 16 h žihání při této teplotě podle normy F1239 [29], po tomto dvoukrokovém žihání dochází k 3 h termické oxidaci při teplotě 1050 °C podle normy F 1727 [35]. Test byl proveden ve vertikální peci Thermco Systems VTR – 7000.

2.3 Analýza povrchu Si desek metodou rozptylem laserového paprsku

U odebraných desek byla provedena analýza povrchu metodou rozptylu laserového paprsku. Tato analýza poskytuje informaci o rozložení void defektů skrze detekci COP defektů na leštěném povrchu desky. Analýza povrchu byla provedena na zařízení KLA Surfscan SP1 TBI (dále jen SP1). Kalibrace zařízení probíhá na VLSI standardech – latexových sférických částicích nalepených na leštěných deskách Si. Pro měření bylo využito dvou nastavení zařízení, a to Výrobní recept firmy a Oblique recept. Rozdíl v receptech je v úhlu dopadu primárního záření na povrch desky, u výrobního receptu je tento úhel 90° , u receptu oblique dopadá primární záření pod ostrým úhlem. Měření na SP1 proběhlo u analyzovaných desek na konci výrobního procesu, před provedením žhácích testů. Z výsledků měření SP1 byly získány počty COP defektů na povrchu desek a zároveň jejich axiální distribuce.

2.3.1 Analýza desek bez denudace

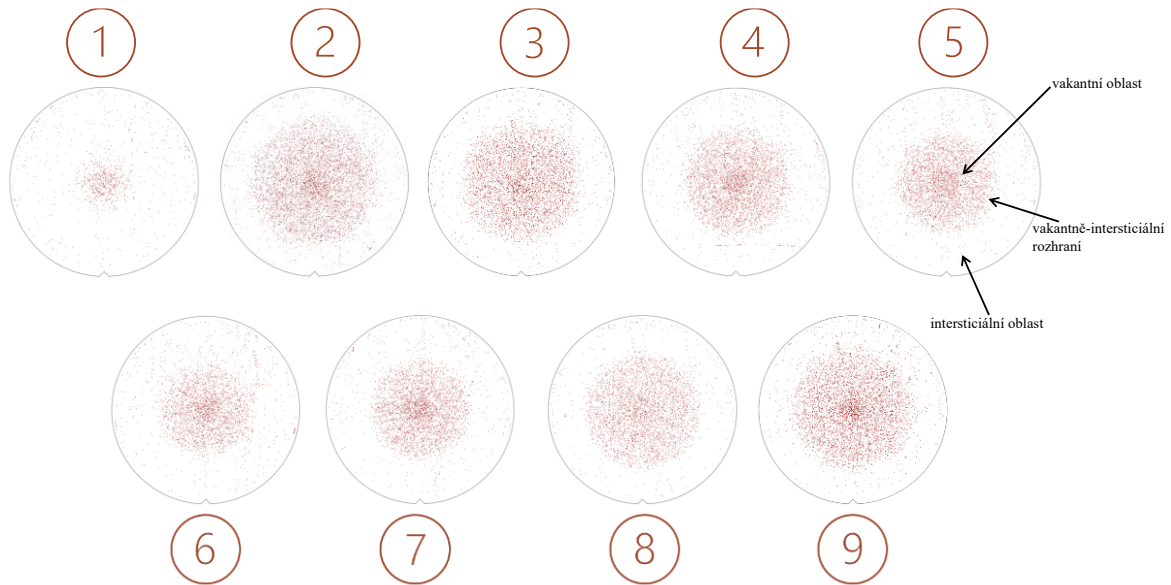
Na obrázku 21 je zobrazeno množství COP defektů na povrchu SiD v závislosti na místě odběru desek z krystalu. Kdy jeden bod v grafu označuje aritmetický průměr množství COP defektů ze 7 desek, respektive 8 v případě desek s denudací. Legenda značí velikost COP defektů tak, že se vždy jedná o defekty, které jsou větší než uvedená velikost.



Obrázek 21 Množství COP defektů na povrchu desek bez denudace v rámci krystalu.

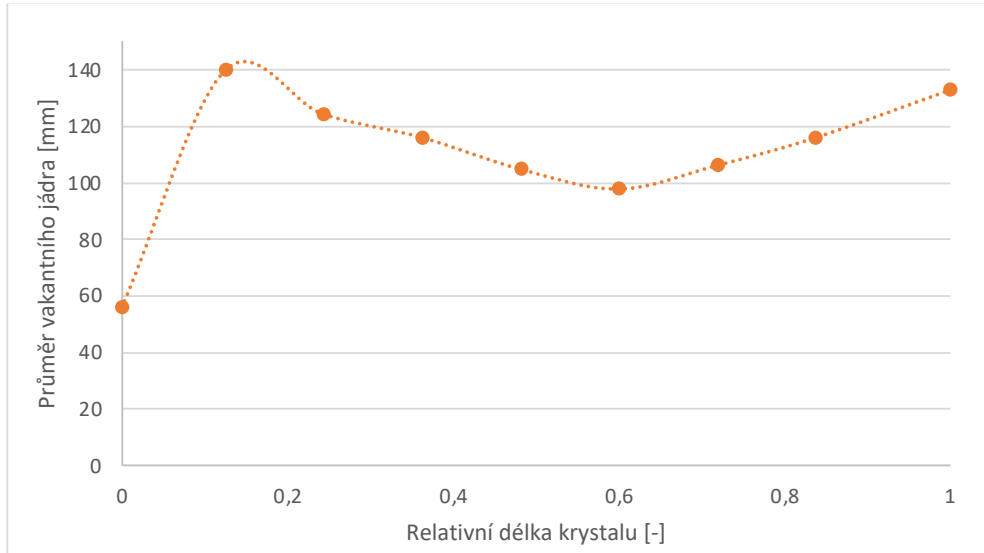
Pomocí programu Klarity bylo z dat ze zařízení SP1 získáno rozložení COP defektů na povrchu desky, z těchto dat je možné vizualizovat vakantní jádro krystalu. Tato vizualizace je na obrázku 22 zobrazena pro desky, které neprošly denudačním žháním. Z COP map u desek bez denudace je patrné rozložení vakantně-intersticiálního rozhraní v rámci krystalu (obrázek

22), čísla 1–9 značí pořadí v krystalu. Jedna fotka mapy COP defektů obsahuje data naměřená na SP1 ze všech desek z jednoho místa odběru v krystalu.



Obrázek 22 Mapy COP defektů pro desky bez denudace.

Z map COP defektů byl vytvořen profil průměru vakantního jádra v závislosti na délce krystalu viz obrázek 23. Největší průměr mělo vakantní jádro u druhého a devátého odběru z krystalu.

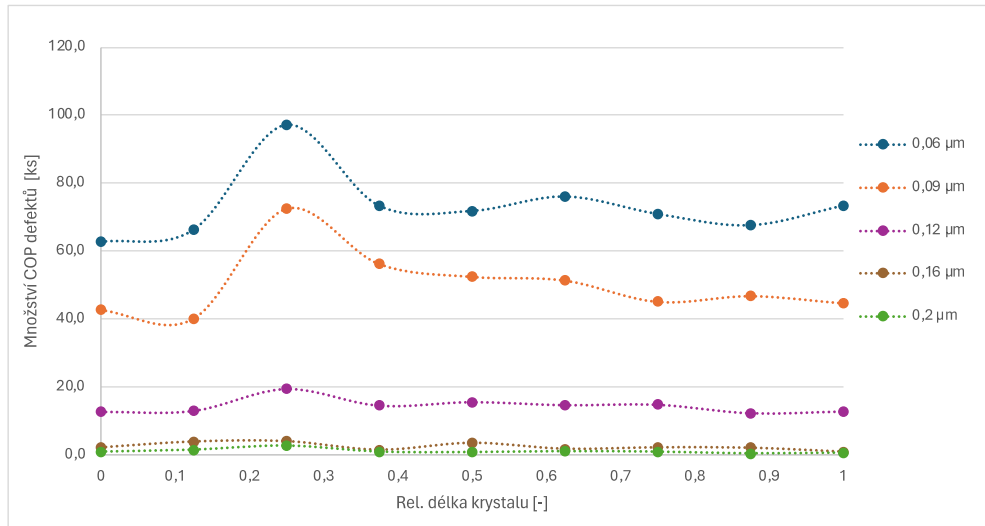


Obrázek 23 Změna průměru vakantního jádra v rámci krystalu, získaná z dat SiD bez denudace. Linie v grafu je určená pro vedení oka.

2.3.2 Analýza desek s denudací

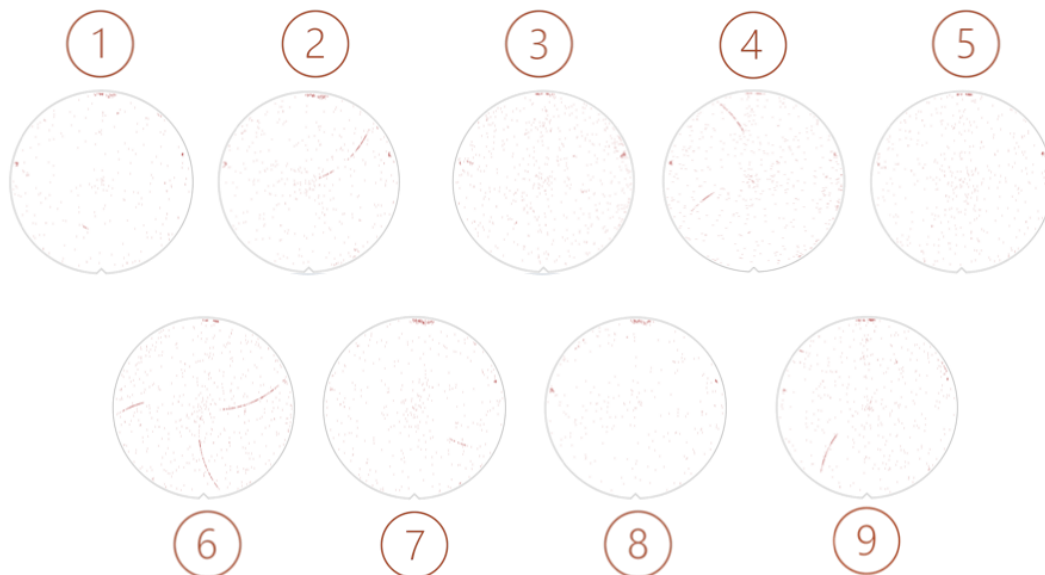
Na obrázku 24 jsou zobrazeny naměřené hodnoty COP defektů na povrchu SiD s denudačním žíháním. Na ose x jsou vyneseny hodnoty počtu COP defektů na povrchu

desky. Jedná se vždy o průměr počtu COP defektů z hodnot změřených na deskách vždy z jednoho místa odběru. Čili první hodnota v grafu je průměr hodnot COP defektů ze sedmi odebraných desek z první pozice v krystalu. Legenda značí velikost COP defektů tak, že se vždy jedná o defekty, které jsou větší než tato uvedená velikost.



Obrázek 24 Množství COP defektů na povrchu desek s denudací v rámci krystalu.

Pro desky, které prošly denudací byly mapy COP defektů bez vakantního jádra, jak je zobrazeno na obrázku 25. Na deskách s denudací se na površích nacházely škráby, které byly pravděpodobně způsobeny manipulací desek během výroby.



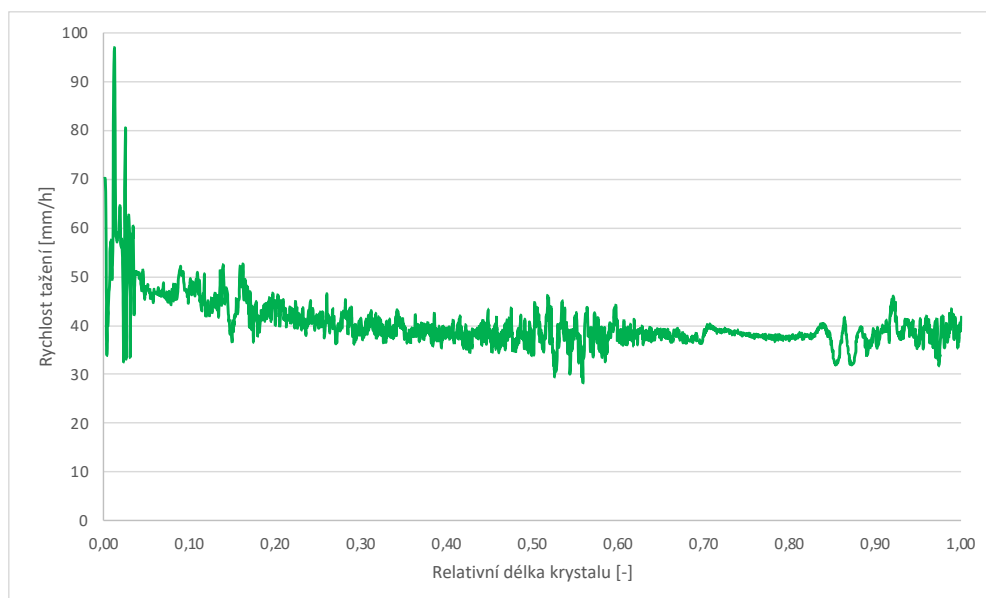
Obrázek 25 Mapy COP defektů pro desky s denudací. U defektů ve tvaru čar se jedná o škráby způsobené manipulací SiD ve výrobě, nejedná se o nový typ defektu.

2.3.3 Dílčí shrnutí výsledků z laserové analýzy povrchu

Z porovnání množství COP defektů u desek bez a s denudací je patrný jasný pokles. U desek s denudací došlo až k desetinásobnému poklesu množství COP defektů na površích SiD, jak dokazují obrázky 21 a 24. Tímto je jasně potvrzen vliv denudace na koncentraci COP defektů, kdy dochází k jejich výrazné redukci z povrchu desek.

Ze srovnání obrázků 22 a 25 je patrné, že v případě denudovaných desek jsme nepozorovali vakantní jádro a tedy pozorujeme vliv denudačního žíhání na COP defekty, které eliminovalo vakantní jádro, což je cílem tohoto žíhání.

Parametr, který souvisí s rozložením vakantní a intersticiální oblasti v krystalu je podle Voronkovy teorie parametr v/G . Teplotní gradient je pro nás neznámý, proto můžeme porovnávat pouze vliv *rychlost tažení monokrystal* na rozložení vakantního jádra. Na obrázku 26 je zobrazen axiální profil rychlosti tažení analyzovaného monokrystalu.



Obrázek 26 Axiální profil rychlosti tažení.

Na obrázku 26 lze vidět, že na počátku růstu nastává zvýšení rychlosti tažení na 60 mm h^{-1} z této rychlosti poté při dalším nárůstu krystalu dochází k zpomalení rychlosti tažení na přibližně $45\text{--}40 \text{ mm h}^{-1}$ tato rychlost se stabilizuje pro monokrystal až do konce monokrystalu, kde dochází k postupnému a pomalému zpomalení růstu monokrystalu na rychlost okolo 38 mm h^{-1} .

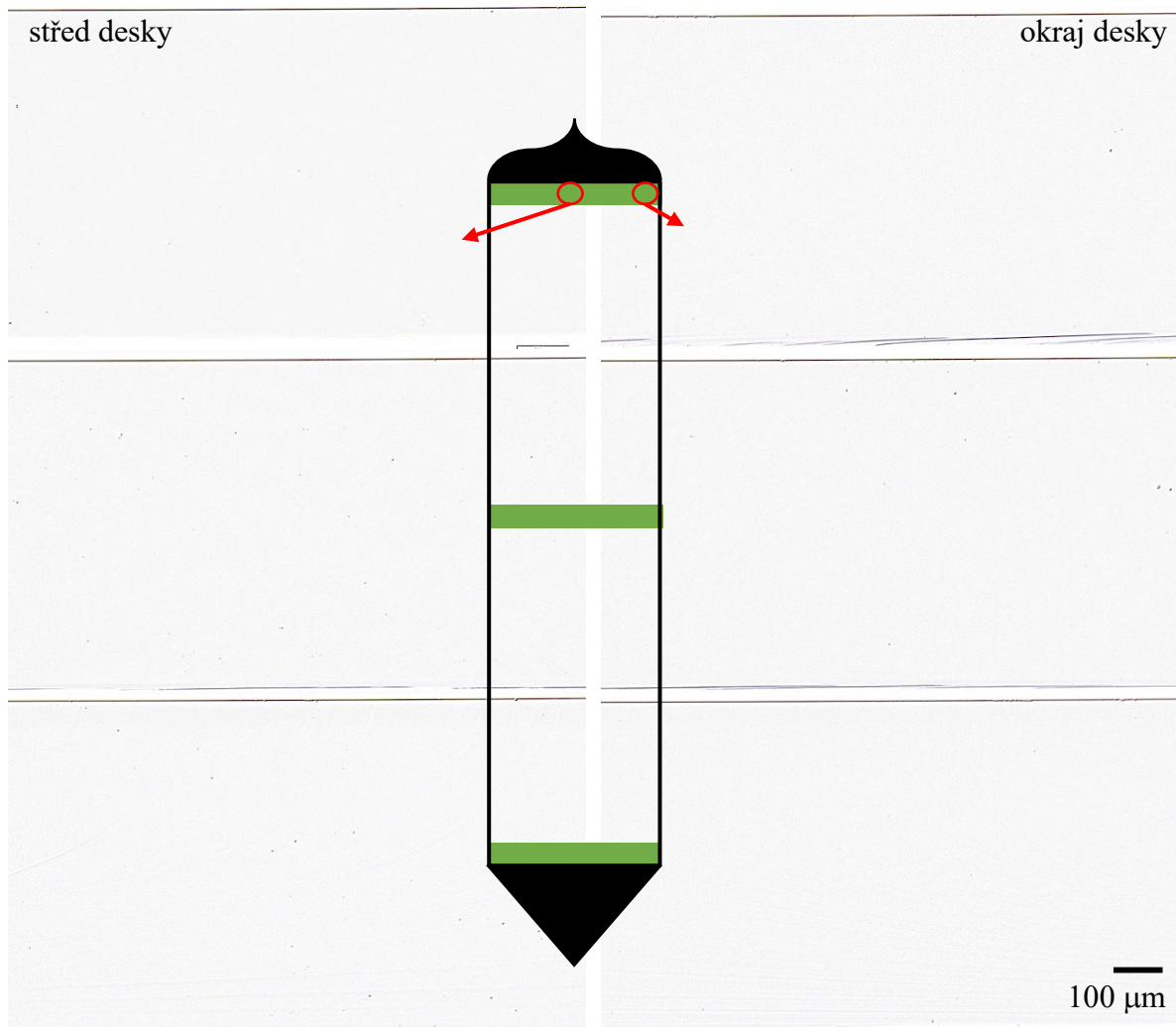
U rychlostního profilu (obrázek 26) nevidíme korelaci s grafem množství mikrodefektů (obrázek 21), důležitou roli zde hraje teplotní gradient při procesu tažení, který není měřený, čili je pro nás neznámý.

2.4 Analýza referenčních desek

2.4.1 Analýza referenčních desek bez denudačního žíhání

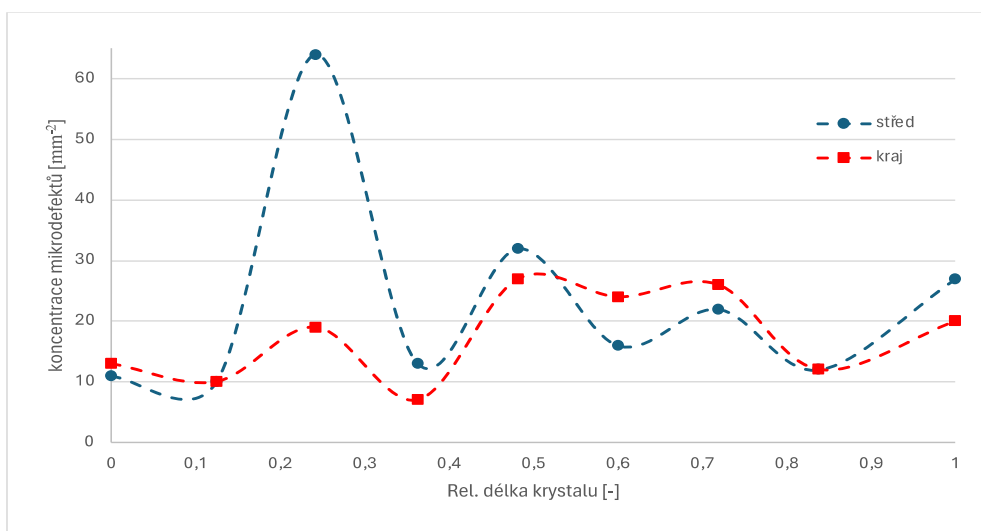
Referenční desky neprošly žádným vysokoteplotním testem. Desky bez a s denudací byly leptány ve směsi Wright po dobu 3 min, opláchnuty vodou, osušeny plynným N_2 a poté podrobeny analýze na OM. Na obrázku 27 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) na lomech z SiD ze začátku, středu a konce monokrystalu. Pro lepší orientaci je u fotek z OM vloženo schéma monokrystalu s vyznačenými místy odběru desek. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.

U referenčních desek bez denudačního žíhání se axiální profil množství defektů shodoval v trendu středu desek i na krajích. Nejvíce mikrodefektů bylo pozorováno ve středu desky u 3. odběru. Z analyzovaných referenčních desek se mikrodefekty vyskytovaly na každé desce. U referenčních desek bez denudačního žíhání byla většina defektů pozorována na OM jako objemové mikrodefekty.



Obrázek 27 Lomy z referenčních desek bez denudace.

Na obrázku 28 je zobrazen axiální průběh počtu mikrodefektů v závislosti na délce krystalu pro středy a kraje analyzovaných desek.



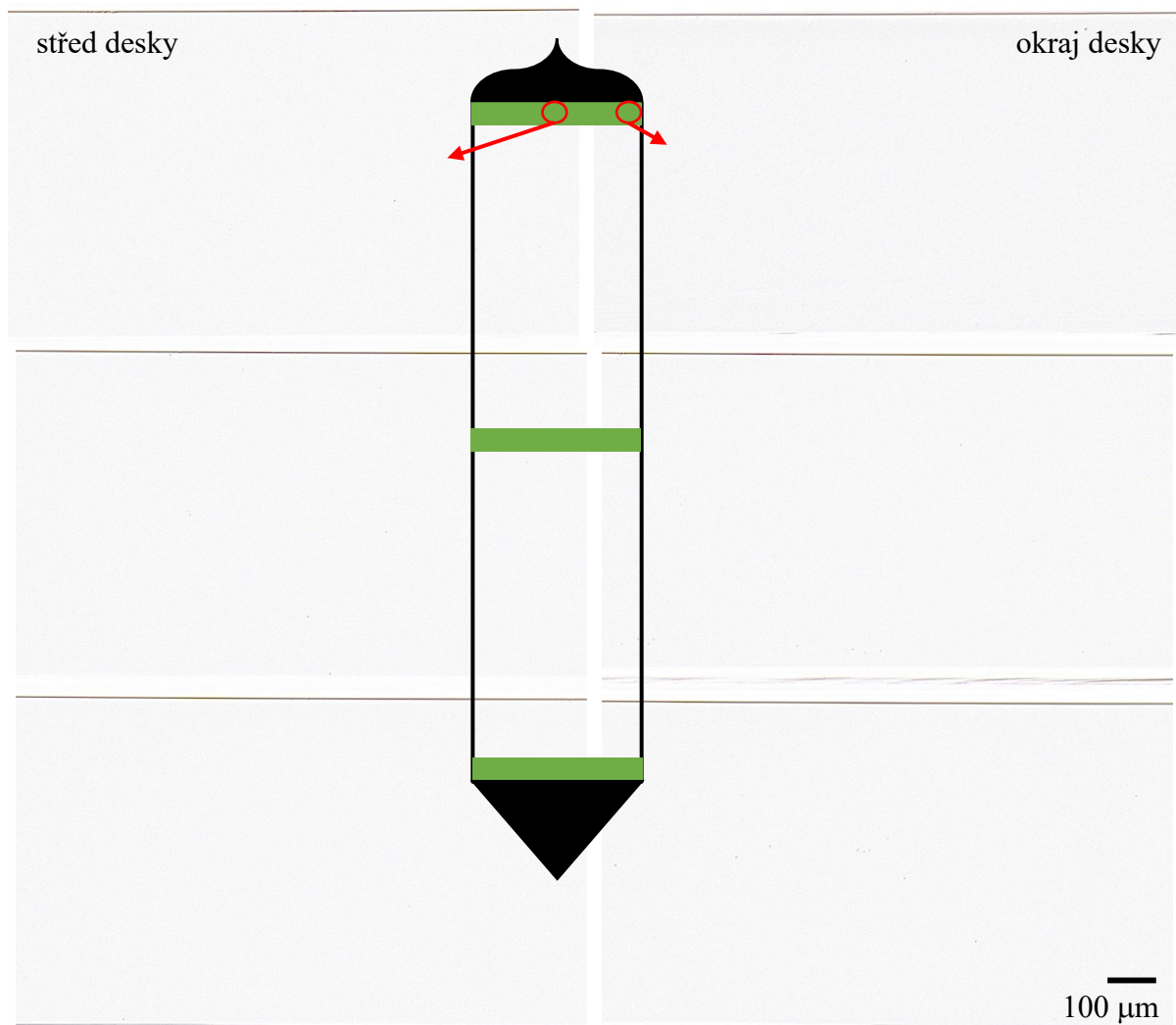
Obrázek 28 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj referenčních SiD bez denudačního žíhání. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

Na obrázku 28 je patrné, že středy a okraje analyzovaných SiD kopírují stejný axiální profil vůči délce krystalu. Zároveň se u všech vzorků defekty pohybují v rozmezí 10 až 30 mikrodefektů, což je zanedbatelný rozdíl. Nejvyšší počet mikrodefektů byl ve středu těla monokrystalu ze třetího odběru, u tohoto vzorku došlo pravděpodobně k započítání nečistot na povrchu. Rozložení defektů bylo v rámci krystalu u referenčních SiD bez denudace poměrně rovnoměrné v porovnání s výsledky ze vzorků po vysokoteplotních testech.

V případě analýzy selektivně leptaného povrchu desek pod kolimovaným světlem nebyly pozorovány žádné defekty.

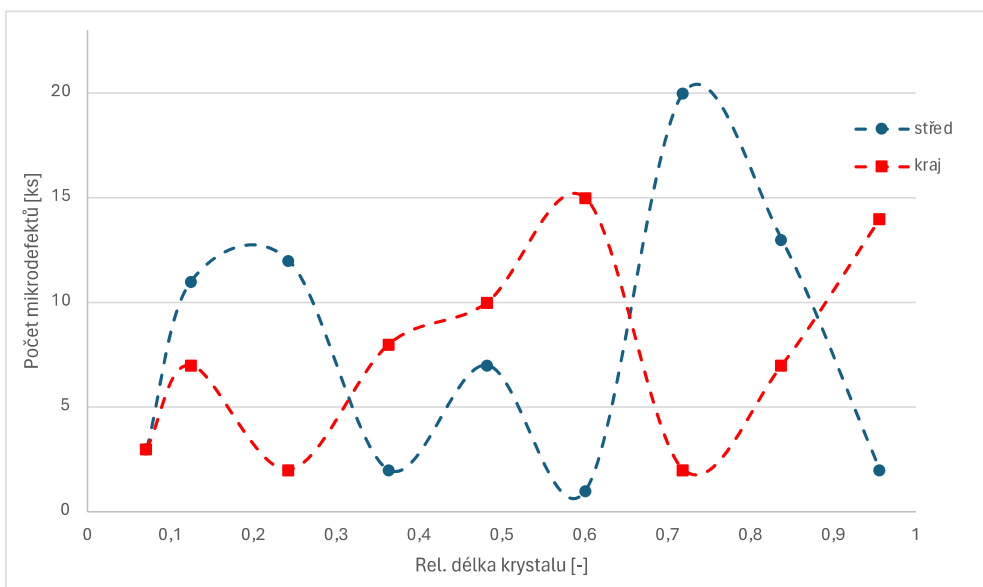
2.4.2 Analýza referenčních desek s denudačním žíháním

Referenční desky s denudací byly podrobeny stejné analýze jako desky bez denudace. Na obrázku 29 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) na lomech ze SiD ze začátku, středu a konce monokrystalu. Pro lepší orientaci je u fotek z OM vloženo schéma monokrystalu s vyznačenými místy odběru desek. Snímky vlevo pochází z analýzy středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.



Obrázek 29 Lomy z referenčních desek s denudací.

U referenčních desek po denudaci byl axiální profil počtu mikrodefektů v lomu s odlišným průběhem pro středy a kraje desek, zobrazeno na obrázku 30. Množství mikrodefektů je však v intervalu hodnot $0\text{--}30\text{ mm}^{-2}$, což při porovnání s počty defektů po vysokoteplotních žihacích testech znamená, že rozložení mikrodefektů je poměrně rovnoměrné, podobně jako u referenčních SiD bez denudačního žihání.



Obrázek 30 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj referenčních SiD s denudačním žiháním. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

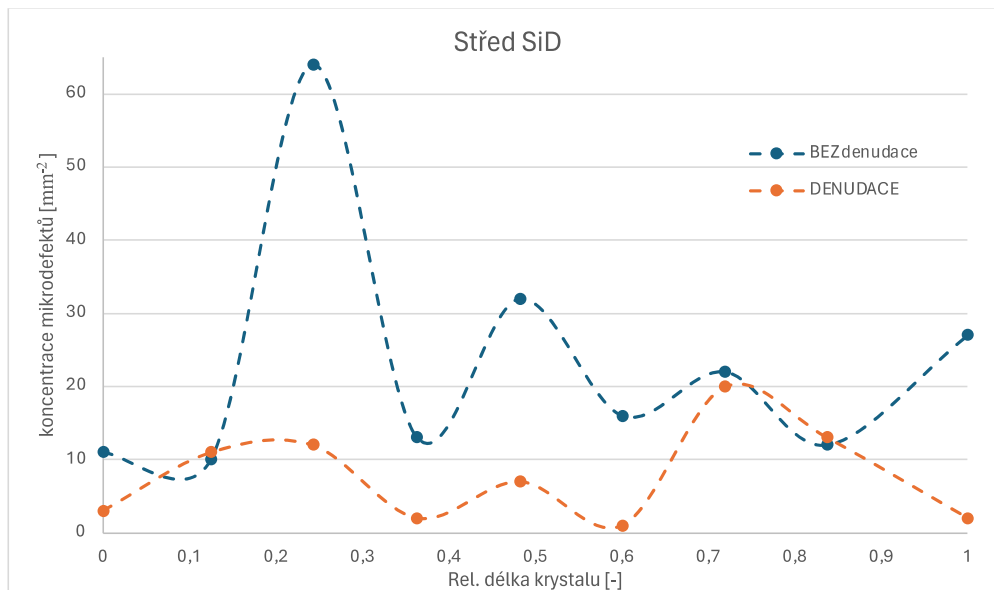
U analýzy pod kolimovaným světlem byl povrch referenčních SiD s denudací znečištěný, je však možné, že se jednalo o částice či o znečištění způsobené nedokonalým oplachem po selektivním leptání. Příklad selektivně leptaného povrchu referenčního vzorku s denudačním žiháním je zobrazena na obrázku 31.



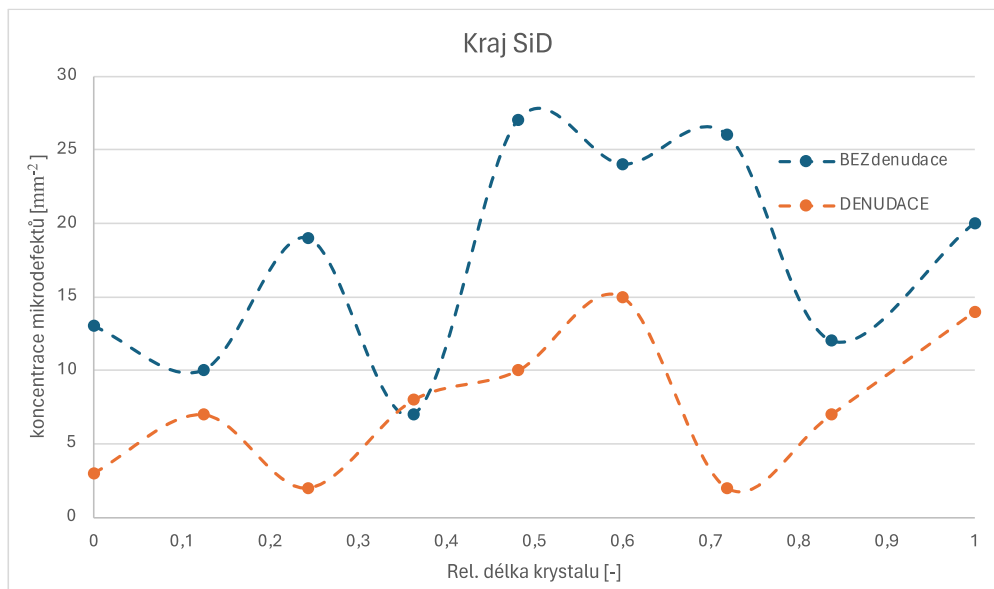
Obrázek 31 Leptaný povrchu referenční SiD s denudačním žiháním.

2.4.3 Dílčí shrnutí výsledků referenčních desek

Obrázek 32 a 33 zobrazují porovnání množství mikrodefektů mezi středy a kraji SiD s a bez denudačního žihání.



Obrázek 32 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed referenčních SiD. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.



Obrázek 33 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro kraje referenčních SiD. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

Profily počtu mikrodefektů v rámci krystalu se shodují průběhy u středů i krajů referenčních SiD. Referenční desky s denudací se pod OM jevily s nižším počtem mikrodefektů, to potvrdily i profily množství mikrodefektů v rámci krystalu. Referenční desky s denudací obsahují méně defektů, jak ve středu desek, tak na krajích oproti referenčním deskám, které neprošly denudačním žiháním. U obou skupin desek byly

mikrodefekty pozorované na OM ve tvaru černých teček, jednalo se o objemové mikrodefekty.

Hypotéze o účinnosti denudačního kromu může být tímto potvrzena. Cílem denudačního kroku je odstranění void defektů, což odpovídá nižší koncentraci mikrodefektů u referenčních desek, které prošly denudačním žiháním. U referenčních desek bez denudačního žihání by větší počet mikrodefektů mohl být způsoben obsahem void defektů.

2.5 Analýza SiD po precipitačním testu a vlastním testu I

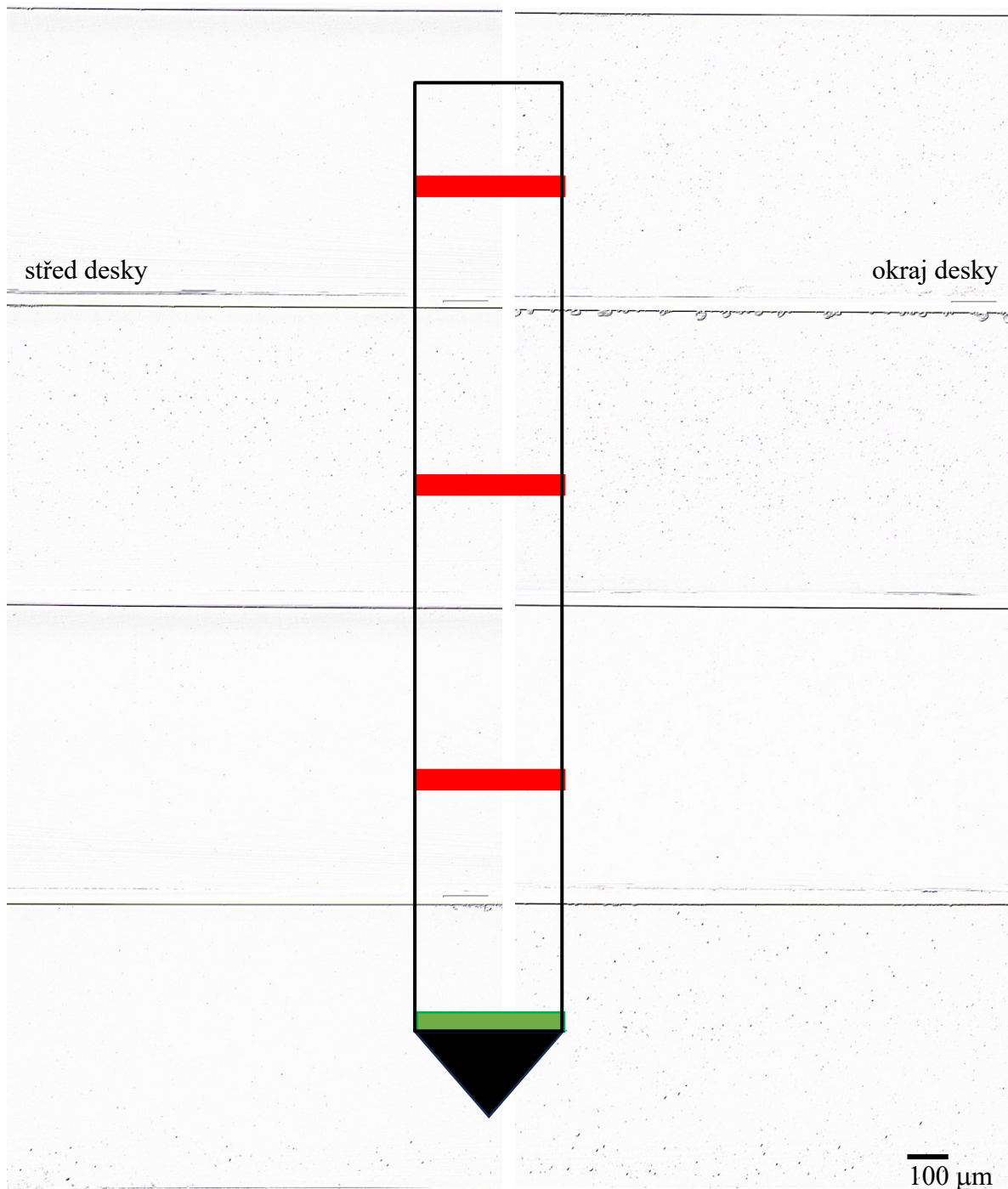
Do této kapitoly spadají vzorky podrobeny precipitačnímu testu na základě normy ATSM F 1239. Jedná se o *precipitační test* a *vlastní test I*. Rozdíl v těchto testech byl, že testy byly prováděny v rozdílných pecích. Precipitační test byl prováděn v peci Nabertherm, kdy atmosféru tvořil vzduch a vlastní test I byl prováděn v peci Thermco Systems VTR – 7000 v atmosféře směsi plynného O₂ a N₂ v poměru 1:18,3.

2.5.1 Analýza desek po precipitačním testu bez denudace

U analyzovaných SiD, které neprošly denudačním žiháním a následně u nich byl proveden *precipitační test* byly na OM pozorovány objemové mikrodefekty. U precipitačního testu na deskách bez denudace, bylo provedeno měření kyslíku na Infračervené spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR). Toto měření bylo provedeno před a po provedení *precipitačního testu*. Na obrázcích 34 a 35 je zobrazen přehled výskytu mikrodefektů sledovaných na lomech desek podél CZ monokrystalu. Pro lepší orientaci je u fotek z OM vloženo schéma monokrystalu s vyznačenými místy odběru desek. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.



Obrázek 34 Lomy desek bez denudace po precipitačním testu z 1. poloviny krystalu.

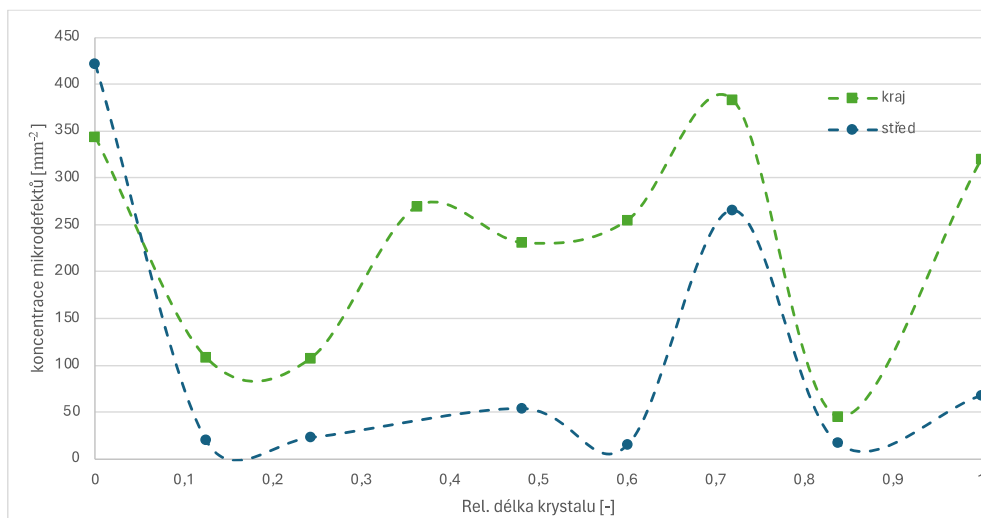


Obrázek 35 Lomy desek bez denudace po precipitačním testu z 2. poloviny krystalu.

Podle obrázků 34 a 35 je patrné, že na všech vzorcích byly pozorovány různé druhy mikrodefektů. U krajů SiD bylo zjištěno více mikrodefektů než ve středech desek, toto dokládá i obrázek 36, na kterém je zobrazen axiální průběh počtu mikrodefektů v závislosti na délce krystalu pro středy a kraje analyzovaných desek.

U desek bez denudace, které prošly *precipitačním testem* platí shodný průběh profilu množství mikrodefektů v rámci krystalu pro středy a kraje. V grafu chybí hodnota

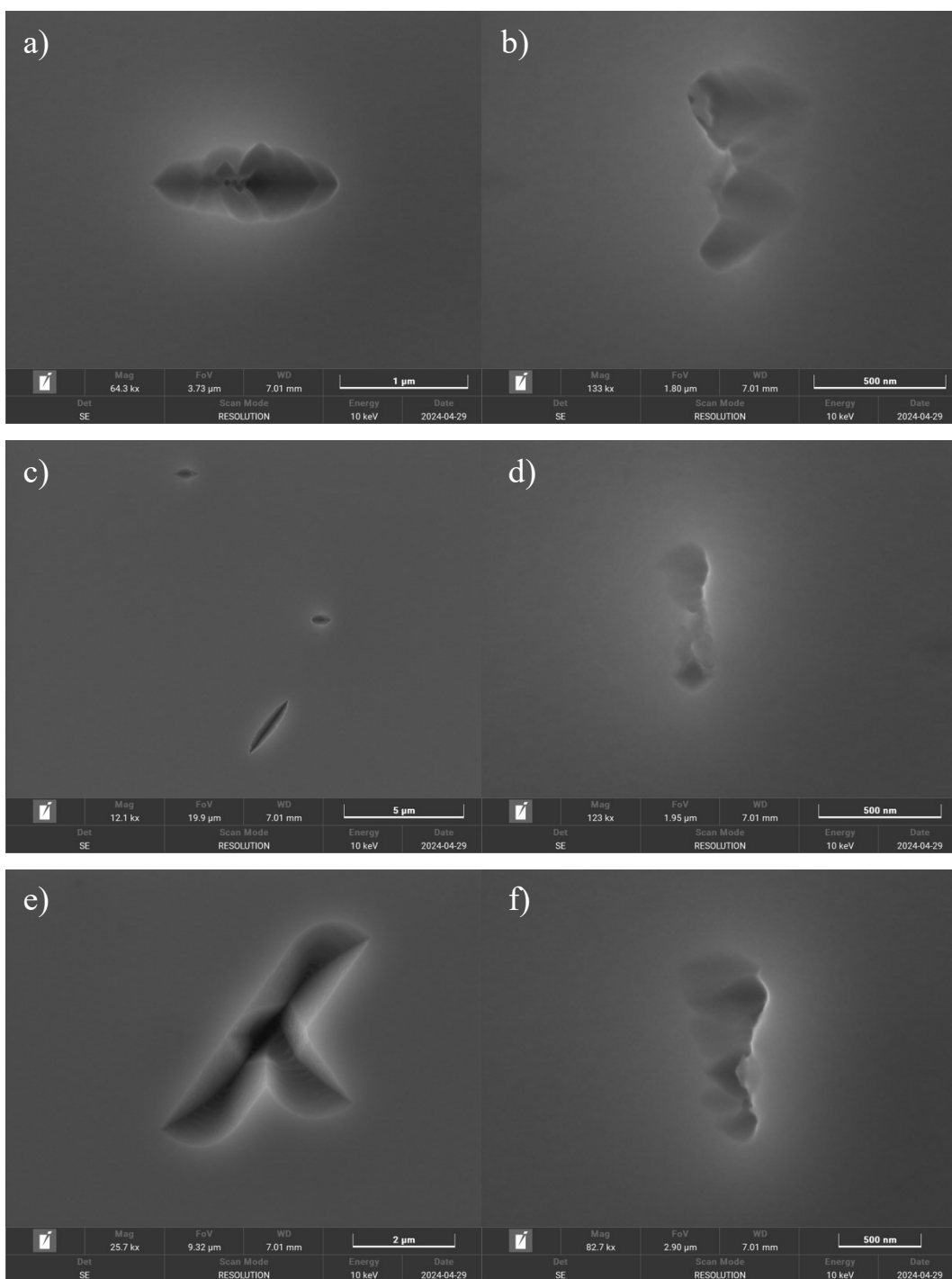
mikrodefektů ze středu čtvrtého odběru v krystalu, z důvodu mechanického poškození vzorku.



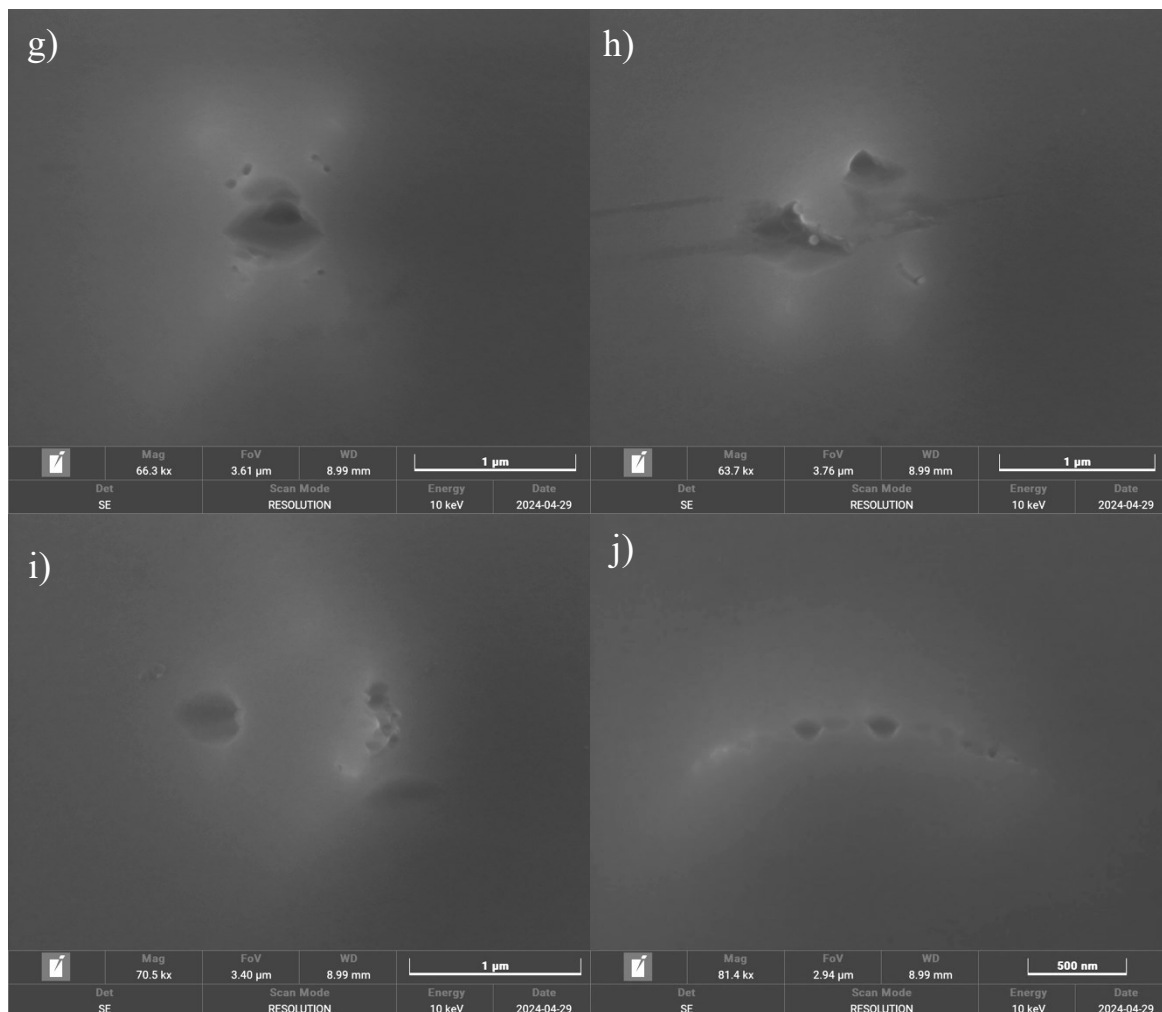
Obrázek 36 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD bez denudace po precipitačním testu. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu

Z analýzy na OM není přesně jasné, o jaké mikrodefekty v křemíku se jedná, mohou to být vakantní defekty (void), či intersticiální A a B defekty. Vrstevnaté chyby se v tomto případě vyskytovaly pouze na vzorcích ze začátku a konce těla monokrystalu, jak lze vidět na obrázku 37. Hypotéza spojená se studovanými vzorky je taková, že ve vzorcích bez denudace se nachází vakantní jádro, čili defekty typu void. tento typ defektů může být jeden z viděných na OM. Toto však neplatí pro začátek a konec krystalu, kde se vyskytují vrstevné chyby, které vznikají z intersticiálních defektů v důsledku přesycení intersticiálními Si atomy v této oblasti krystalu. Na konci krystalu mohly void defekty fungovat jako nukleační místa pro vrstevné chyby. Na začátku a na konci krystalu je tedy méně pravděpodobné, že by objemové mikrodefekty viděny pod OM byly void defekty. V případě přesycení intersticiálními atomy Si by se nabízela možnost vzniku A a B defektů, mohlo by se tedy jednat o shluky intersticiálních atomů.

Při bližší analýze na elektronovém mikroskopu (SEM) byly na místech odpovídající tečkám pod OM pozorovány vyleptané důlky (viz obrázek 37 a), b), d), f)), u kterých není možné s jistotou říct o jaké mikrodefekty se jednalo. Fotky z SEM jsou zobrazené na obrázku 38 a) až f). Z elektronového mikroskopu byly pořízeny fotky ze začátku krystalu a také ze 3. odběrového místa.

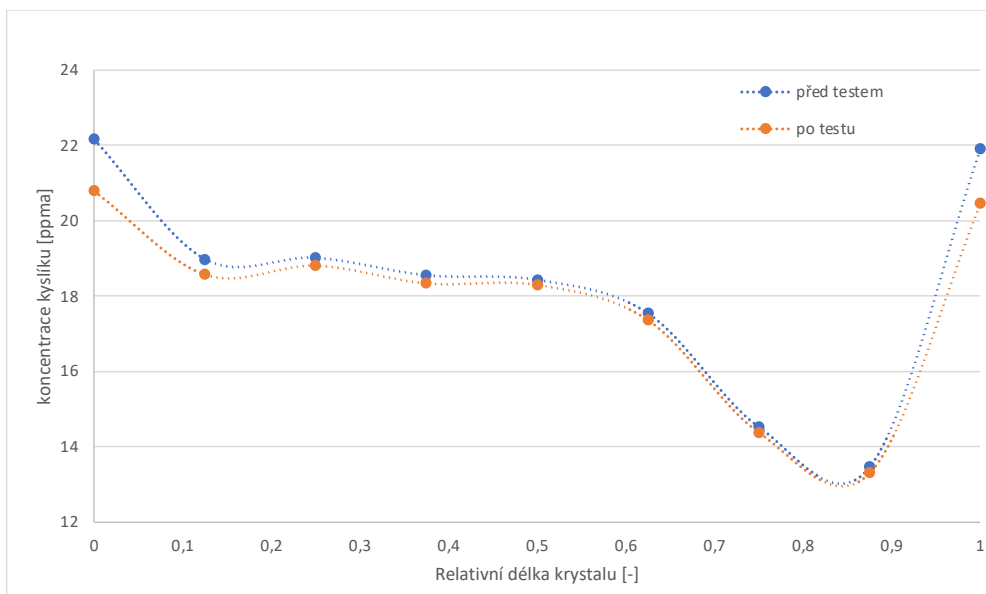


Obrázek 37 Fotky ze SEM odpovídající mikrodefektům viděným na SiD, bez denudačního žíhání po precipitačním testu, pod OM jako objemové mikrodefekty a), b), d), f) a vrstevné chyby c), e). Mikrodefekty na tomto obrázku pochází ze středu vzorku ze začátku monokrystalu.

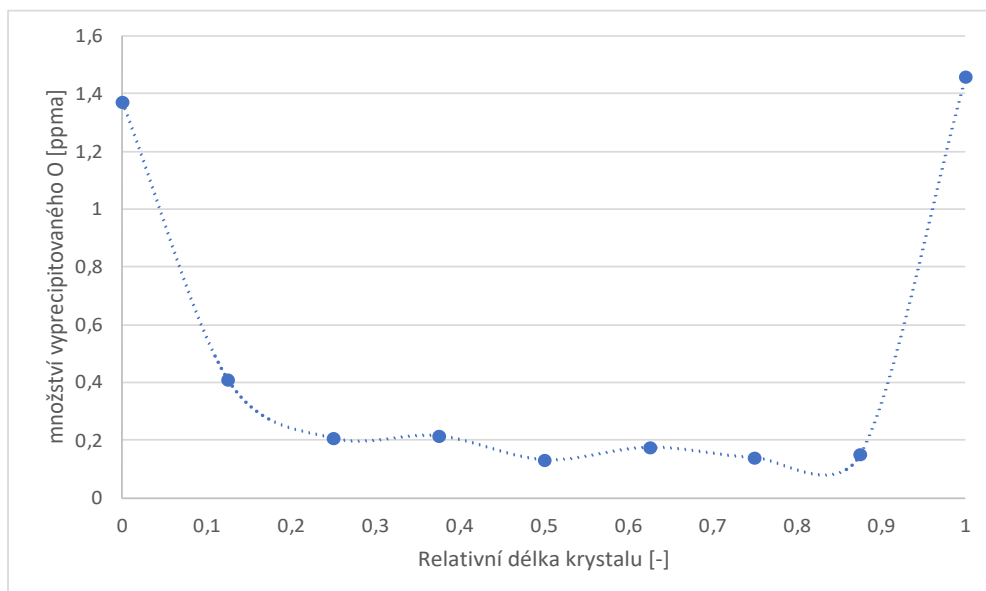


Obrázek 38 Fotky ze SEM odpovídající mikrodefektům viděným na SiD, bez denudace po precipitačním testu, pod OM jako objemové mikrodefekty. Mikrodefekta na tomto obrázku pochází z okraje vzorku ze 3. odběrového místa monokrystalu.

V možnost také připadá fakt, že se jednalo o kyslíkové precipitáty. Na obrázku 39 je zobrazen průběh množství kyslíku v rámci krystalu pro SiD bez denudace, před a po provedení precipitačního testu. Nejvyšší hodnoty kyslíku byly změřeny v prvním a posledním odběrovém místě krystalu. U obou hodnot byla koncentrace kyslíku nad 20 ppma. Na obrázku 40 je zobrazen průběh rozdílů hodnot koncentrace kyslíku pro desky bez denudace před a po provedení precipitačního testu, jedná se tedy o hodnotu vyprecipitovaného kyslíku. Z obrázků 39 a 40 je zřejmé, že jediná místa krystalu, kde mohlo dojít ke vzniku kyslíkových precipitátů byly začátek a konec krystalu, jelikož rozdíl 0,2 ppma je možné brát v rámci chyby měření zařízení FTIR.



Obrázek 39 Koncentrace kyslíku v rámci krystalu změřená na SiD bez denudace před a po precipitačním testu. Linie v grafu je určena pouze pro vedení oka.



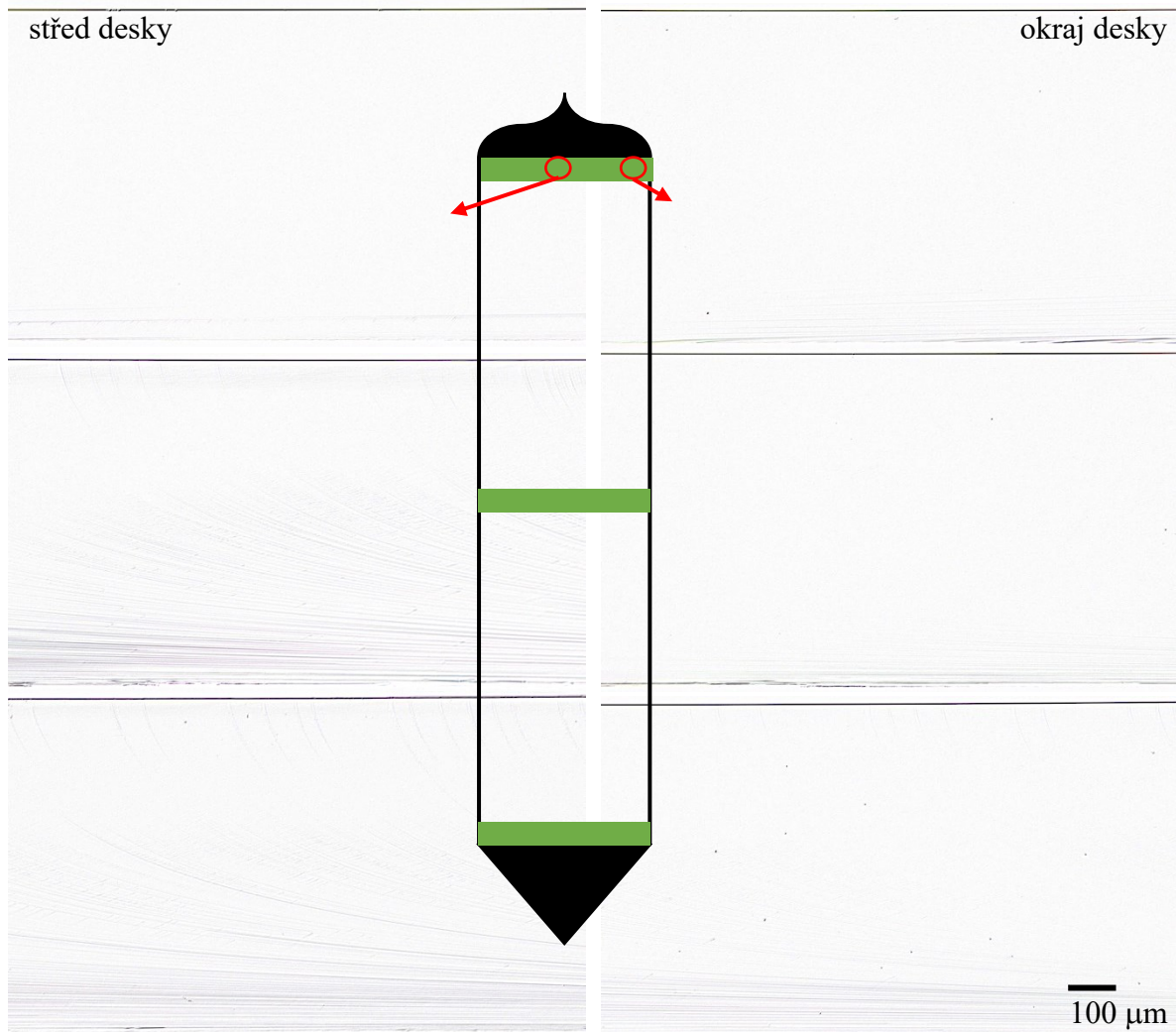
Obrázek 40 Rozdíl koncentrace kyslíku u desek bez denudace před a po precipitačním testu. Linie v grafu je určena pouze pro vedení oka.

Z těchto informací je patrné, že na začátku a konci monokrystalu pozorujeme na OM kyslíkové precipitáty, u desek bez denudace, na krajích vzorků se pravděpodobně jedná o A- a B- defekty, ve středech vzorků mimo začátek a konec se pravděpodobně jedná o void defekty. Zároveň OISF pozorované na začátku a konci monokrystalu mohly růst na kyslíkových precipitátech.

U desek bez denudace nebyly pod kolimovaným světlem pozorovány defekty pouze známky nedokonalého oplachu.

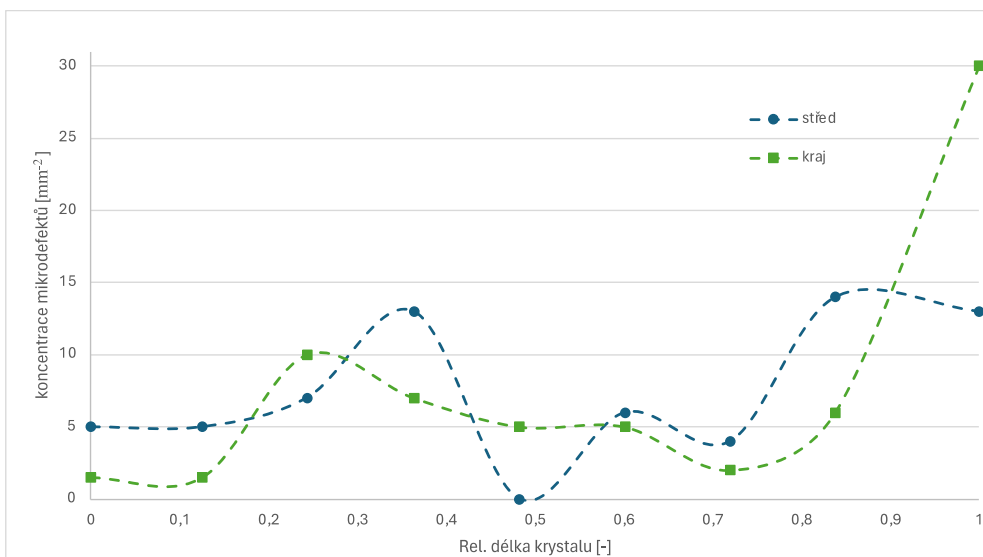
2.5.2 Analýza desek po precipitačním testu s denudací

U desek, které prošly denudačním žíháním a následně *precipitačním testem* byla provedena stejná analýza jako u těch, které denudací neprošly. Na obrázku 41 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) na lomech z SiD ze začátku, středu a konce monokrystalu. Pro lepší orientaci je u fotek z OM vloženo schéma monokrystalu s vyznačenými místy odběru desek. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.



Obrázek 41 Lomy z desek s denudací po precipitačním testu.

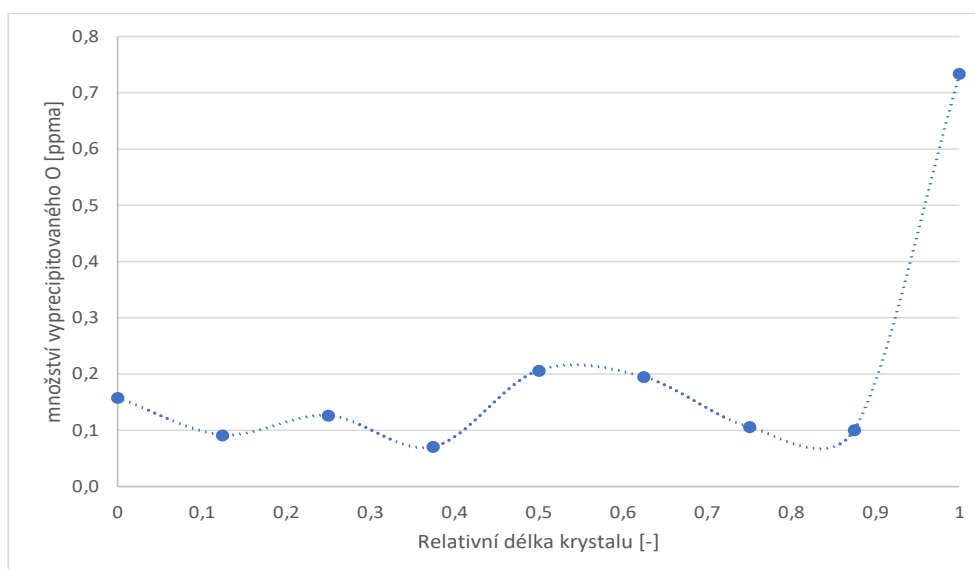
Desky s denudací obsahovaly na první pohled méně defektů než desky bez denudace. U většiny vzorků se hodnota mikrodefektů výrazně nelišila. Nejvíce defektů bylo pozorováno na vzorku z konce krystalu. U středů a krajů desek byl průběh profilu koncentrace mikrodefektů podobný, jak potvrzuje obrázek 42.



Obrázek 42 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD s denudací po precipitačním testu. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

Mikrodefekty u této skupiny se jeví opět jako objemové mikrodefekty, jak lze vidět na obrázcích z OM na obrázku 41. Jedině u posledního dílu byly pozorovány i odlišné mikrodefekty a to vrstevné chyby.

U posledního odběru z krystalu bylo také jako u jediného odběru přicházející v úvahu, že by některé mikrodefekty mohly odpovídat kyslíkovým precipitátům. Jelikož jako u jediného bylo při měření na FTIR před a po provedení precipitačního testu zjištěn výraznější rozdíl v koncentracích kyslíku, jak ukazuje obrázek 43.

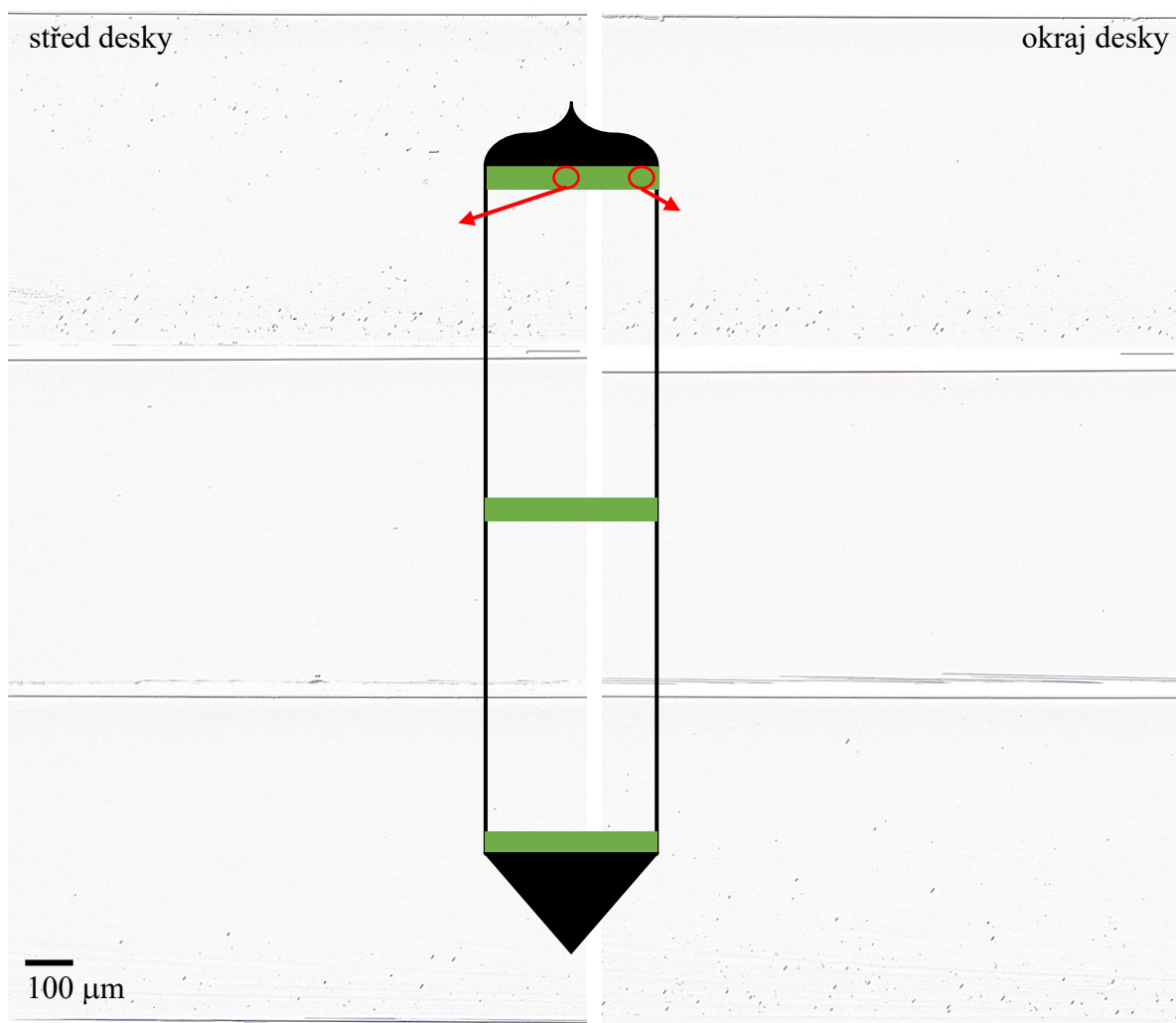


Obrázek 43 Rozdíl koncentrace kyslíku u desek s denudací před a po precipitačním testu. Linie v grafu je určena pouze pro vedení oka.

Průběh koncentrace kyslíku v rámci krystalu byl pro desky s denudací shodný s deskami bez denudace, protože je dán tažením monokrystalu a proces denudace se provádí až na křemíkových deskách.

2.5.3 Analýza desek po vlastním testu I bez denudace

Vlastní test I byl na rozdíl od precipitačního testu proveden v řízené atmosféře směsi plynného O_2 a N_2 . Na obrázku 44 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) na lomech z SiD ze začátku, středu a konce monokrystalu. Pro lepší orientaci je u fotek z OM vloženo schéma monokrystalu s vyznačenými místy odběru desek. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.

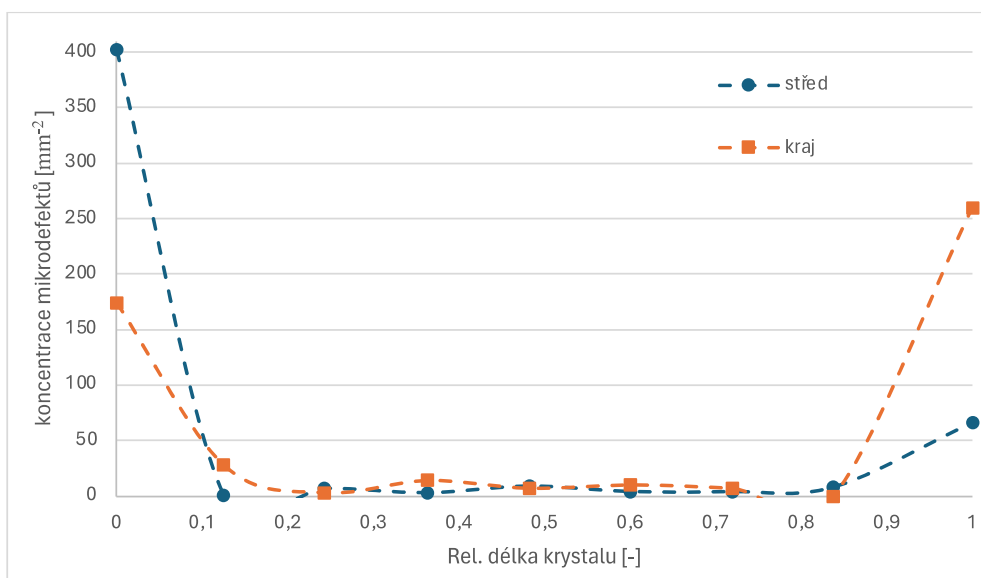


Obrázek 44 Lomy desek bez denudace po vlastním testu I.

U desek bez denudace, které následně prošly *vlastním testem I* bylo, až na desky ze začátku a konce monokrystalu, nalezeno malé množství mikrodefektů. Profil průběhu množství mikrodefektů podél krystalu byl shodný pro středy a kraje desek, zobrazeno na

obrázku 45. Na deskách ze začátku a konce monokrystalu se objevoval výrazný nárůst mikrodefektů oproti zbytku analyzovaných vzorků viz obrázek 45. U desek ze začátku a konce monokrystalu byly sledovány převážně vrstevné chyby, oproti zbytku vzorků, u kterých byly občasné objemové mikrodefekty.

Vrstevné chyby v lomu desek značí, že tato část byla přesycena intersticiálními Si atomy, které způsobily růst těchto chyb. U SiD bez denudačního žíhání lze očekávat existenci vakantního jádra. Na začátku monokrystalu je toto vakantní jádro nejmenší, to by mohlo vysvětlovat, že v této části krystalu vzniklo u vlastního testu I nejvíce vrstevných chyb ve středu desek. Tato část krystalu má největší intersticiální část a tím pádem je nejvíce přesycena intersticiálními atomy, které při přesycení vytváří vrstevné chyby. Zároveň by z výsledků koncentrace kyslíku (obrázek 39) v rámci krystalu mohlo v téhle části docházet ke vzniku kyslíkových precipitátů, které by mohly fungovat jako zárodky pro růst vrstevných chyb.



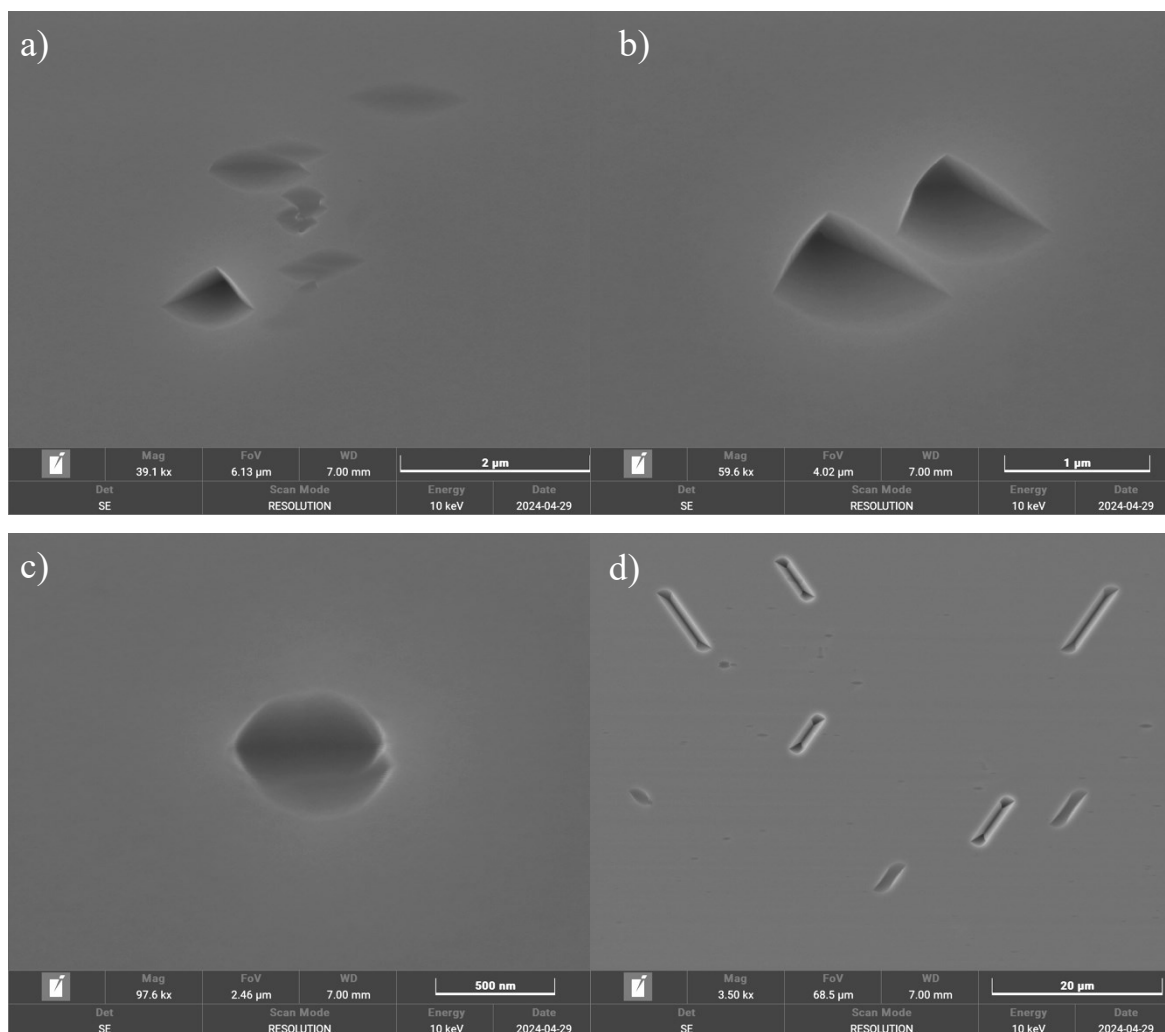
Obrázek 45 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD bez denudací po vlastním testu I. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

U SiD bez denudace byly pozorovány mikrodefekty pod kolimovaným světlem. Na vzorku z prvního odběru byl pod kolimovaným světlem pozorován typický OISF prstenec. Průměr OISF prstence viděného pod kolimovaným světlem odpovídal průměru z dat získaných laserovou analýzou povrchu.



Obrázek 46 Fotka povrchu SiD pod kolimovaným světlem s přítomností OISF prstence.

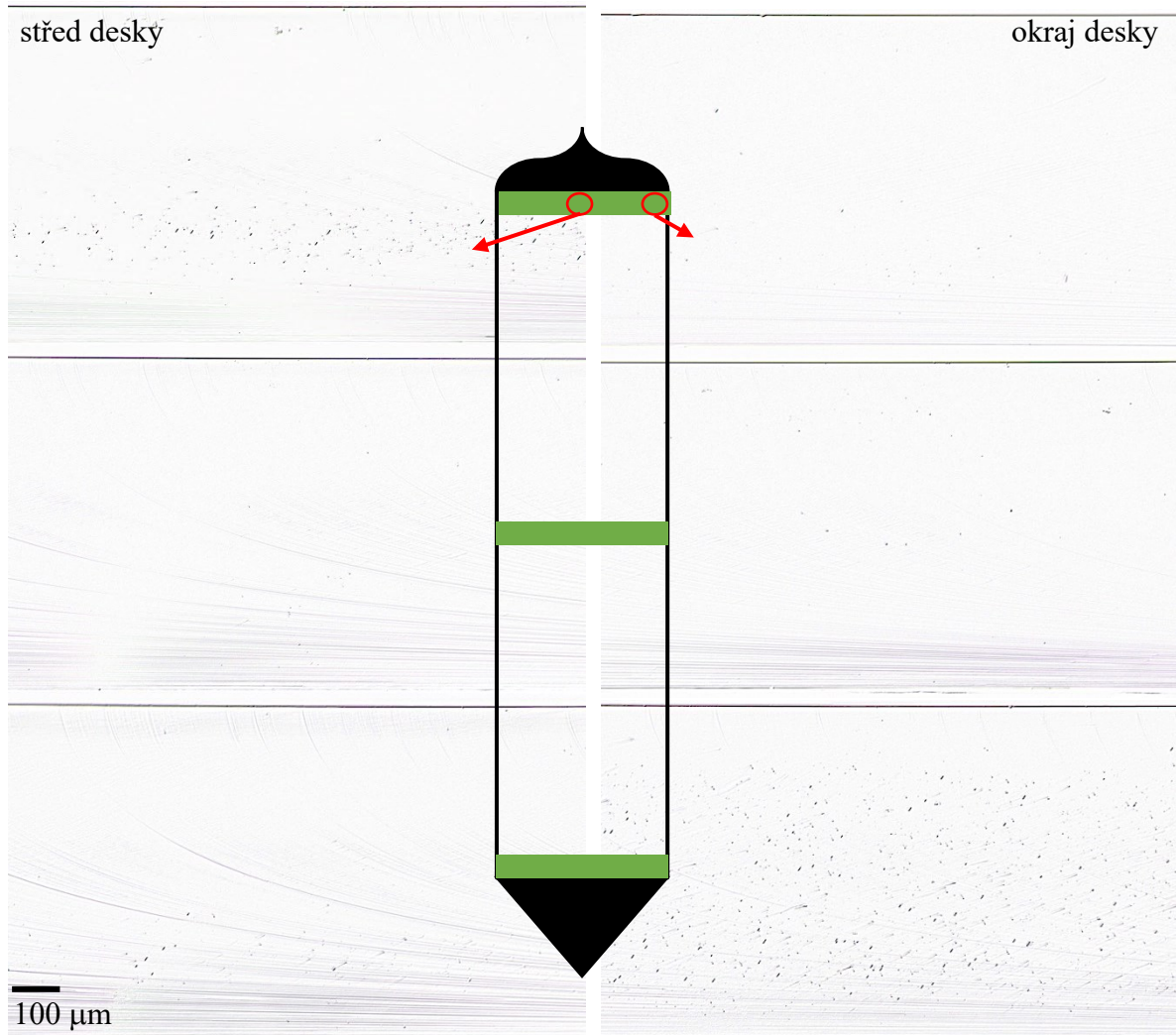
Pod SEM byly analyzovány mikrodefekty ze začátku monokrystalu, zobrazené jsou na obrázku 47.



Obrázek 47 Fotky ze SEM odpovídající mikrodefektům viděným na SiD, bez denudace po vlastním testu I, pod OM jako objemové mikrodefekty, pravděpodobně kyslíkové precipitáty a), b), c) a vrstevné chyby d). Mikrodefekty na těchto obrázcích pochází ze začátku monokrystalu ze kraje vzorku.

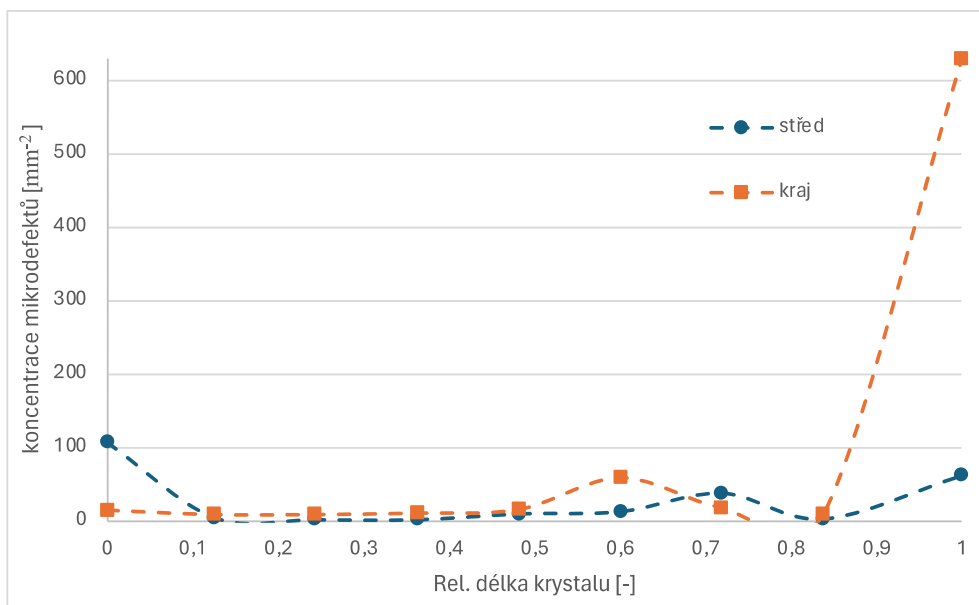
2.5.4 Analýza desek po vlastním testu I s denudací

Na obrázku 48 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) na lomech z SiD ze začátku, středu a konce monokrystalu. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.



Obrázek 48 Lomy desek s denudací po vlastním testu I.

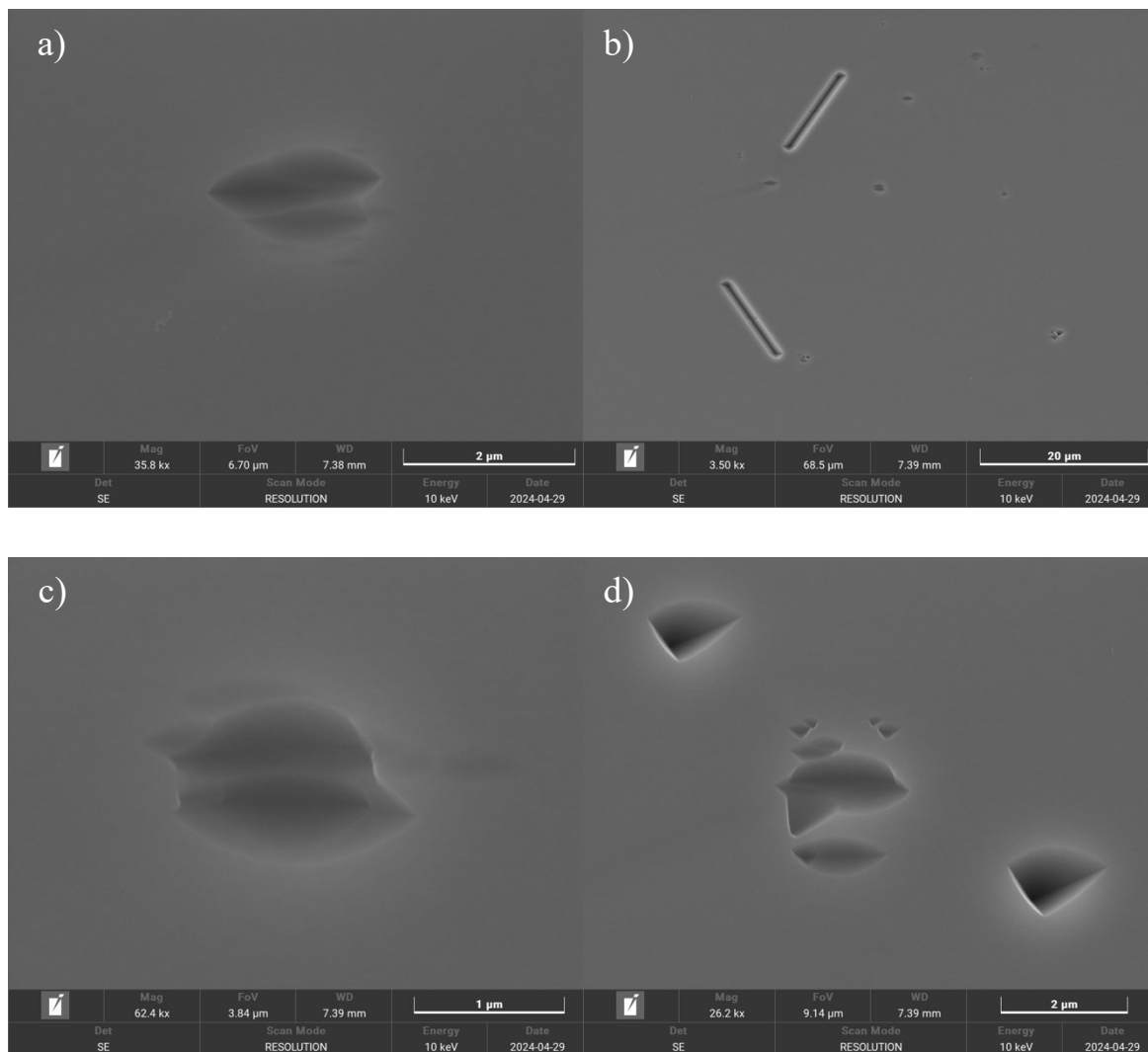
U analyzovaných SiD, které prošly denudačním žiháním a následně u nich byl proveden *vlastní test I* byl průběh množství mikrodefektů velmi podobný jako u desek bez denudačního žihání. Průběh množství mikrodefektů v rámci krystalu je zobrazen na obrázku 49.



Obrázek 49 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD s denudací po vlastním testu I. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

U desek s denudací byl zjištěn nárůst množství mikrodefektů u prvního a posledního odběru z krystalu. Mikrodefekty nacházející se v lomech desek s denudací po *vlastním testu I* byly jak typu objemových mikrodefektů, tak vrstevných chyb. Vrstevné chyby se hojně vyskytovaly na začátku a konci krystalu. Výskyt vrstevných chyb může naznačovat přesycení místa krystalu intersticiálními atomy. Výrazný nárůst mikrodefektů je zřejmý i okem ze snímků z OM (viz obrázek 48).

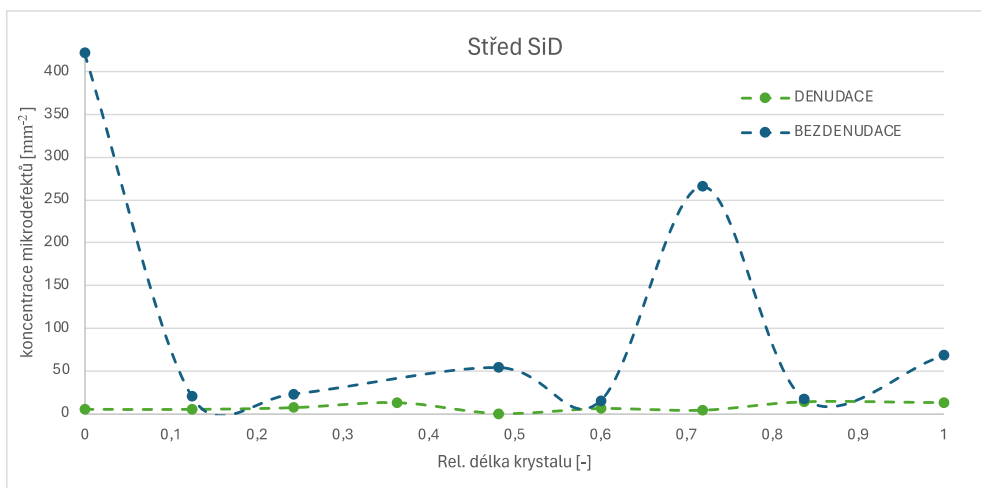
U desky ze začátku krystalu byly mikrodefekty uspořádány do linie, kde se nacházely vrstevné chyby i objemové mikrodefekty. Tento vzorek byl analyzován na SEM a fotky defektů jsou zobrazeny na obrázku 50 a) až e).



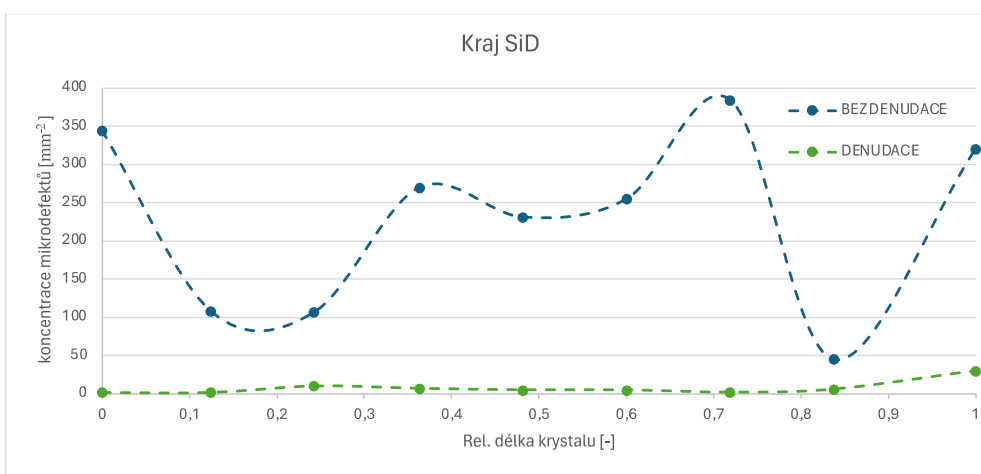
Obrázek 50 Fotky ze SEM odpovídající mikrodefektům viděným na SiD, s denudací po vlastním testu I. Mikrodefekty na těchto obrázcích pochází ze vzorku ze začátku monokrystalu.

2.5.5 Dílčí shrnutí výsledků po precipitačním a vlastním testu I

Při porovnání desek bez a s denudací, které prošly *precipitačním testem* bylo viditelné snížení počtu mikrodefektů u desek s denudací. Toto potvrzuje hypotézu, že denudační žíhání si klade za cíl redukovat počet COP/void defektů. Rozdíl v množství defektů u desek s a bez denudace po precipitačním testu je zobrazen na obrázcích 51 a 52.



Obrázek 51 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed SiD, které prošly precipitačním testem. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

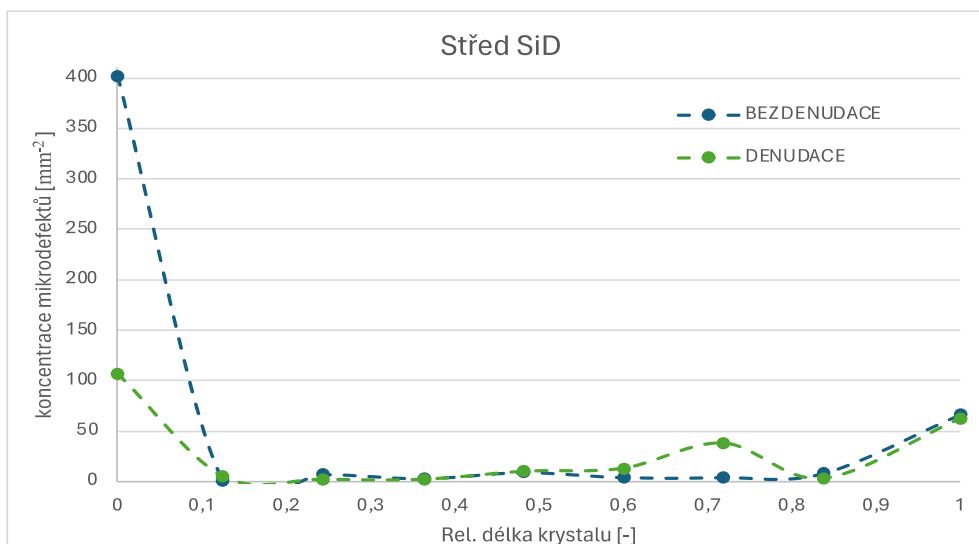


Obrázek 52 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro kraj SiD, které prošly precipitačním testem. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

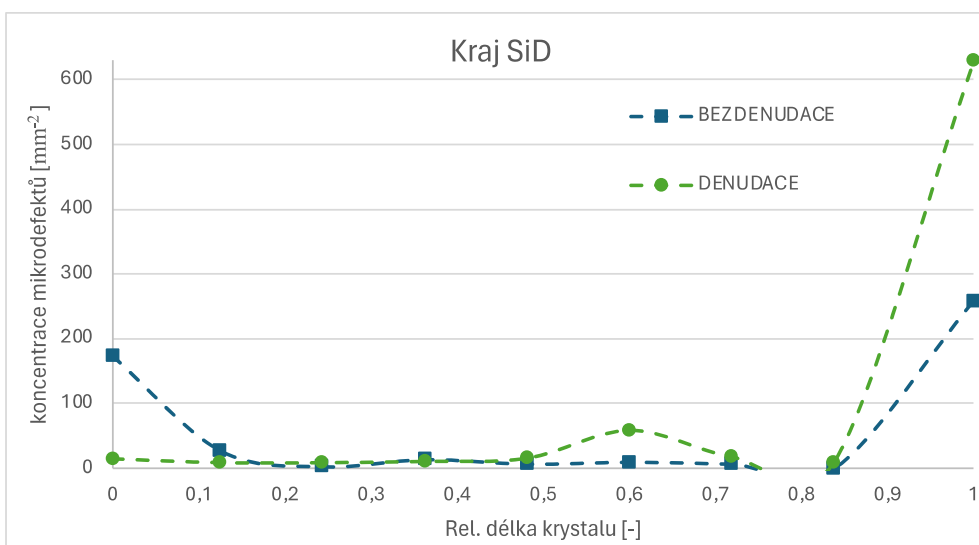
Snížení počtu mikrodefektů platilo pro středy i kraje SiD. Výsledkem *precipitačního testu* byla, podle FTIR měření, precipitace pouze na začátku a konci krystalu u desek bez denudace a konci krystalu u desek s denudací (viz obrázky 40 a 42). Při porovnání s profilem koncentrace kyslíku v rámci krystalu, obrázek 39 platí, že k precipitaci kyslíku došlo pouze v oblasti krystalu s vyšší koncentrací intersticiálního kyslíku než 20 ppma. Objemové defekty z těchto oblastí krystalu mohly být kyslíkovými precipitáty. Ve zbytku krystalu mohou objemové defekty viděny na krajích odpovídat A- a B- defektům, zatímco ve středech se pravděpodobně jedná o void defekty.

U porovnání *vlastního testu I* u desek s a bez denudace byly profily množství mikrodefektů u obou skupin srovnatelné, zobrazeno na obrázku 53 pro středy SiD a 54 pro

okraje SiD. Výrazné byly desky ze začátku a konce krystalu, u kterých byl počet mikrodefektů vyšší než u zbytku desek, to platilo pro obě skupiny. V těchto oblastech pravděpodobně došlo ke vzniku kyslíkových precipitátů.



Obrázek 53 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed SiD, které prošly vlastním testem I. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

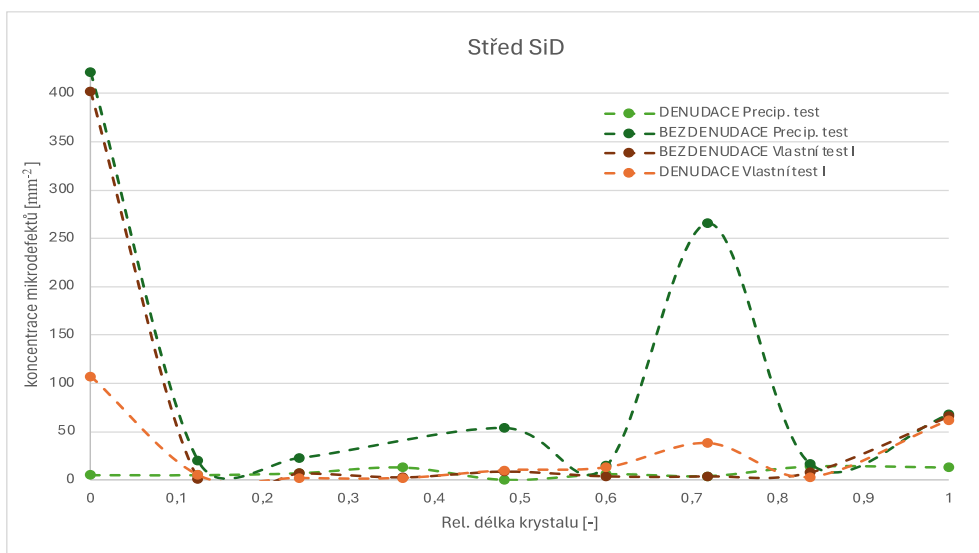


Obrázek 54 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro kraje SiD, které prošly vlastním testem I. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

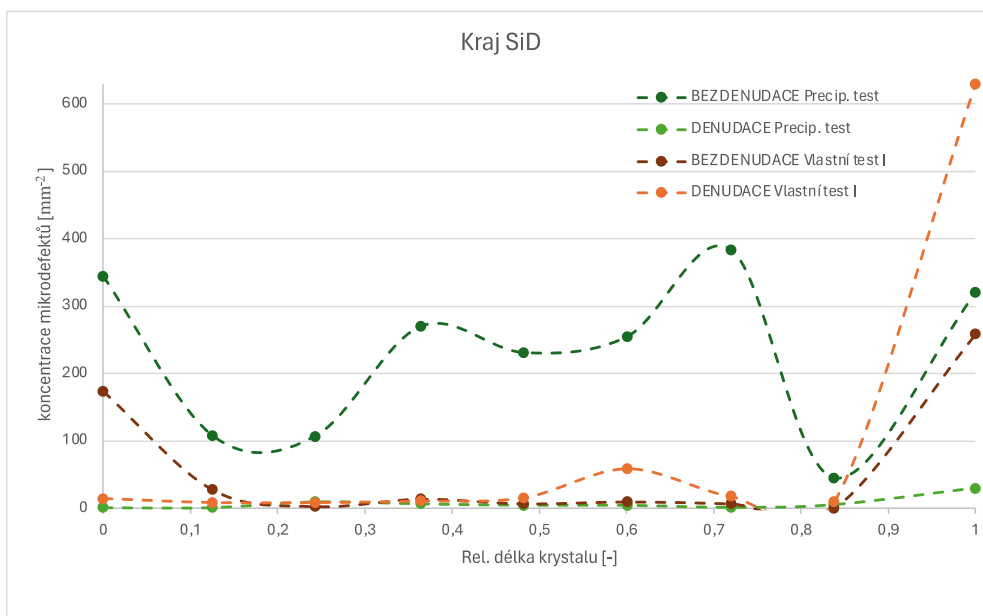
Při porovnání *precipitačního testu* a *vlastního testu I* v případě desek bez denudačního žihání, bylo větší množství objemových defektů pozorováno v případě precipitačního testu, tyto defekty mohly být typu void (ve středu vzorků) či kyslíkové precipitáty. U desek s denudací byl vyšší počet mikrodefektů odhalen při *vlastním testu I* než u *precipitačního testu*.

Rozdíl *precipitačního* a *vlastního testu I* je v peci a atmosféře, ve které se test prováděl. *Precipitační test* probíhal v peci, kde atmosféra odpovídala složení vzduchu čili poměr O_2 a N_2 přibližně 1:3,7, *vlastní test I* probíhal ve směsné atmosféře O_2 a N_2 v poměru 1:18,3. Podle výsledků z obou testů je pravděpodobné, že *vlastní test I* má nižší nukleační schopnost než *precipitační test*, ale zároveň *vlastní test I* generuje více intersticiálních Si atomů z rozhraní Si-SiO₂ do objemu desky. Vysvětlovalo by to, proč po *precipitačním testu* u desek bez denudace byly pozorovány objemové defekty na krajích vzorků, kdy se pravděpodobně jednalo o A- a B-defekty.

U desek s denudací by tato hypotéza vysvětlovala, proč po *precipitačním testu* bylo na vzorcích pozorováno minimální množství mikrodefektů a po *vlastním testu I* byly pozorovány vrstevné chyby na krajích vzorků. Čili u desek bez denudace došlo při *precipitačním testu* ke vzniku nukleí, na kterých však nedošlo k růstu vrstevných chyb, ale fungovaly jako zárodky pro tvorbu A- a B- defektů. Zatímco u *vlastního testu I* došlo ke slabší nukleaci, ale bylo do objemu injektováno více intersticiálních atomů Si, které stály za nárůstem vrstevných chyb v intersticiálních oblastech krystalu. U desek s denudací došlo po *vlastním testu I* ke vzniku vrstevných chyb, které nebyly pozorovány po *precipitačním testu*, což by potvrdilo hypotézu, že při *vlastním testu I* dochází k výraznější injekci intersticiálních Si atomů do objemu SiD. Porovnání množství mikrodefektů u SiD po *precipitačním testu* a *vlastním testu I* je zobrazeno na obrázku 55 pro středy desek a obrázku 56 pro okraje SiD.



Obrázek 55 Porovnání axiálního profilu koncentrace mikrodefektů pro středy SiD po precipitačním a vlastním testu I. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.



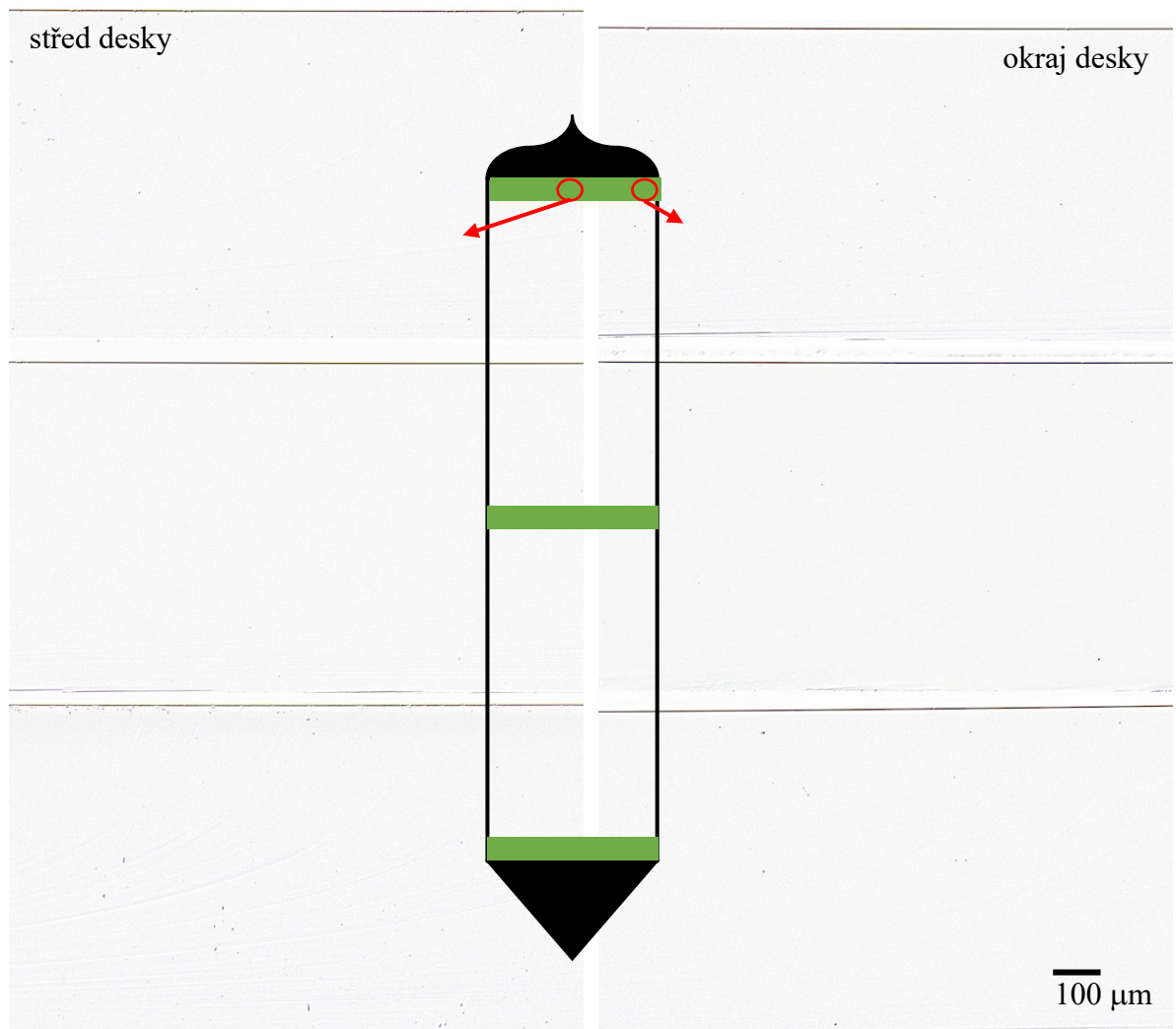
Obrázek 56 Porovnání axiálního profilu koncentrace mikrodefektů pro kraje SiD po precipitačním a vlastním testu I. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

2.6 Analýza SiD po OISF testu a vlastním testu II

OISF test je standardní test podle normy ASTM F 1727. *Vlastní test II* je spojení *vlastního testu I* a *OISF testu*. Spojení těchto dvou testů si klade za cíl maximalizovat zviditelnění defektů v CZ monokrystalu.

2.6.1 Analýza SiD po OISF testu bez denudace

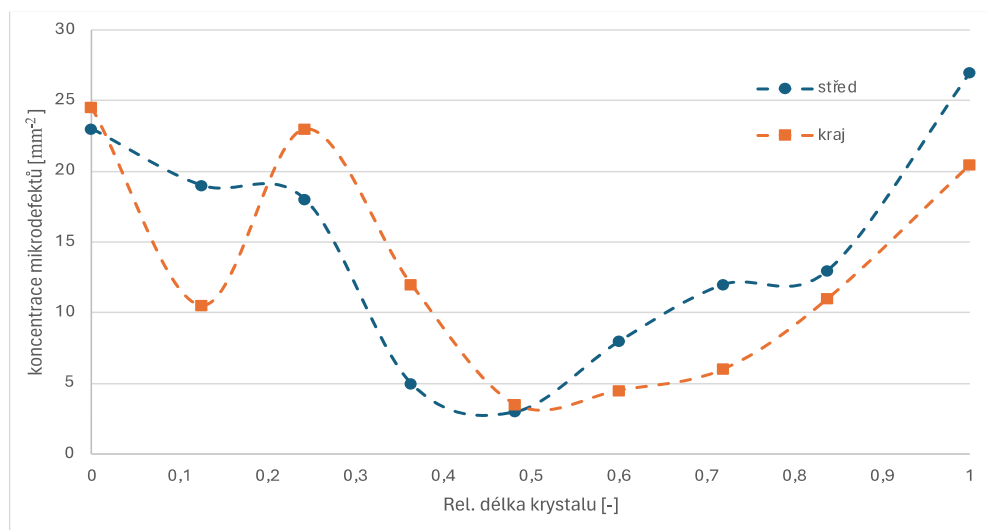
Na obrázku 57 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) na lomech z SiD ze začátku, středu a konce monokrystalu pro SiD bez denudačního žíhání, které prošly *OISF testem*. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.



Obrázek 57 Lom desek bez denudace po OISF testu.

U desek bez denudace se na lomech výjimečně objevily vrstevné chyby (v počtu jednotek). Ostatní defekty byly objemové mikrodefekty. Koncentrační profil mikrodefektů

podél CZ monokrystalu je zobrazen na obrázku 58, pro desky bez denudace je shodný pro středy i kraje SiD.



Obrázek 58 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD bez denudace po OISF testu. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

U desek bez denudace se vyskytuje vakantní jádro uvnitř krystalu, toto jádro značí vakantní oblast monokrystalu. Nízký obsah mikrodefektů u desek bez denudace mohl být způsoben tím, že intersticiální atomy, které byly během *OISF testu* uvolňovány do objemu desky, zaplnily existující void defekty či byly pohlceny ve vakantní části krystalu.

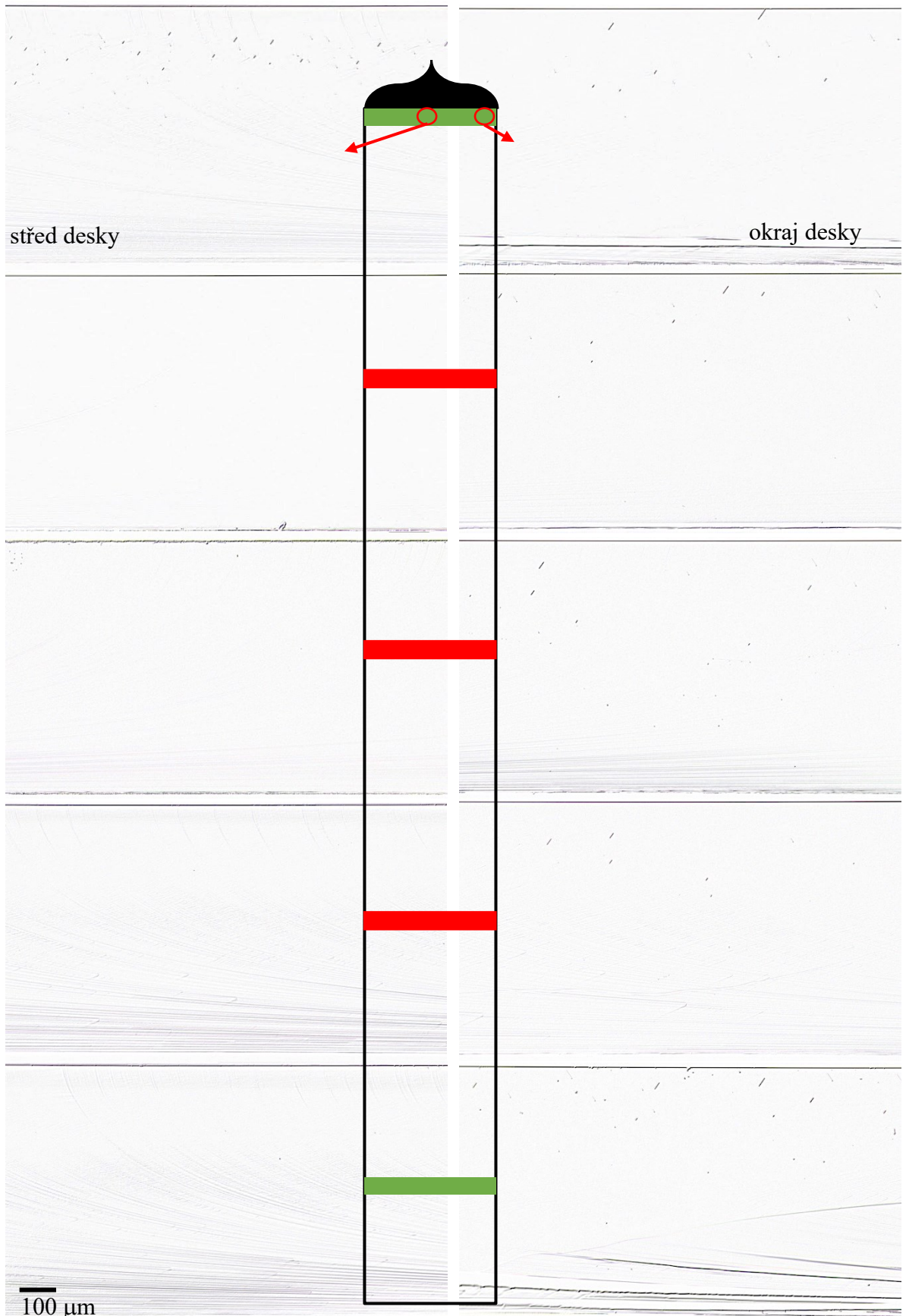
Pod kolimovaným světlem a OM byl u vzorku z prvního odběru pozorován OISF prstenec zobrazen na obrázku 59. Průměr OISF prstence odpovídal průměru vakantního jádra z dat SP1.



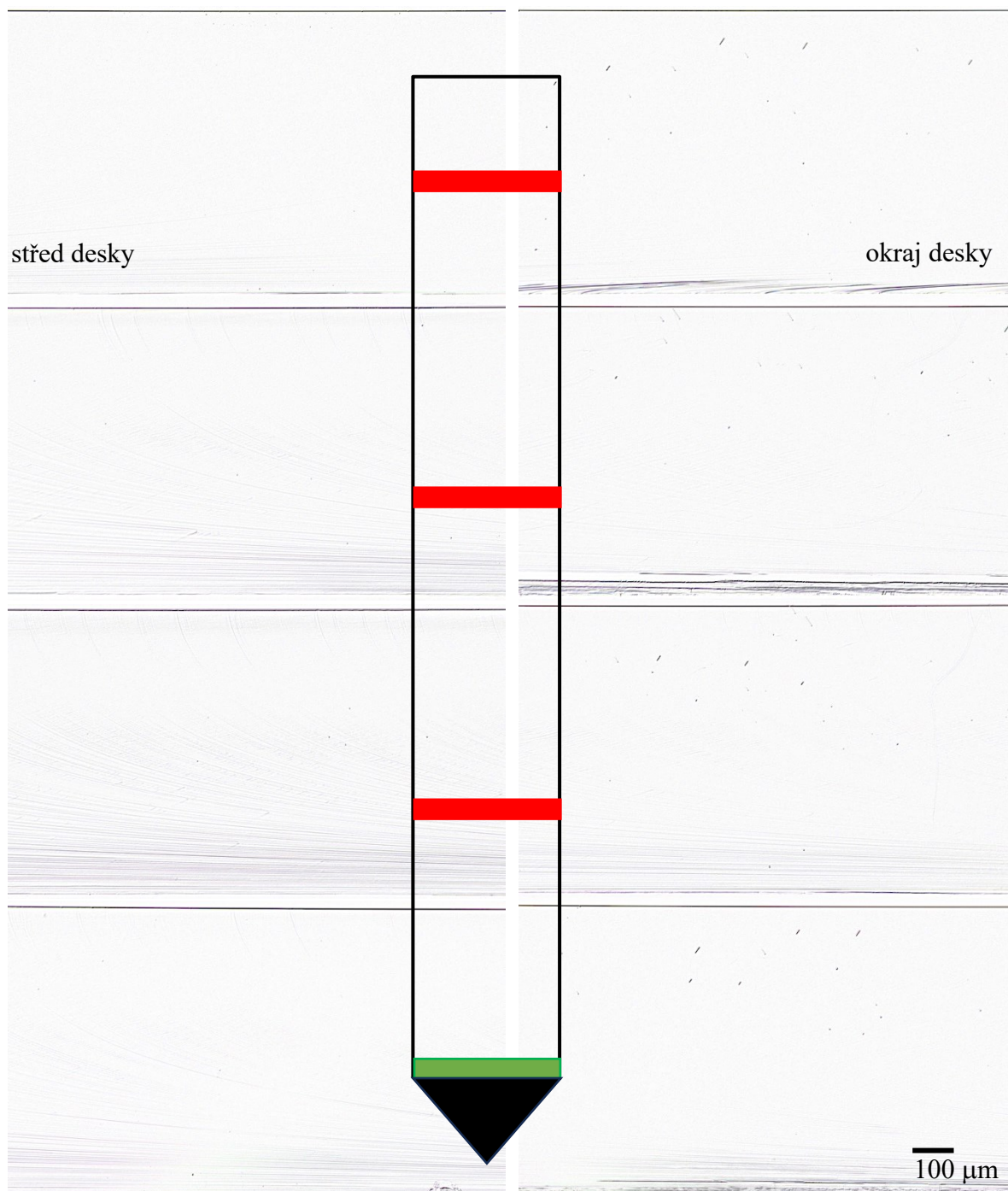
Obrázek 59 Fotka povrchu SiD s OISF prstencem.

2.6.2 Analýza SiD po OISF testu s denudací

Průběh mikrodefektů v lomech analyzovaných SiD s denudačním žiháním, které byly podrobeny *OISF testu* je zobrazen na obrázcích 60 a 61 Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.



Obrázek 60 Lomy z desek s denudací po OISF testu z 1. poloviny krystalu.

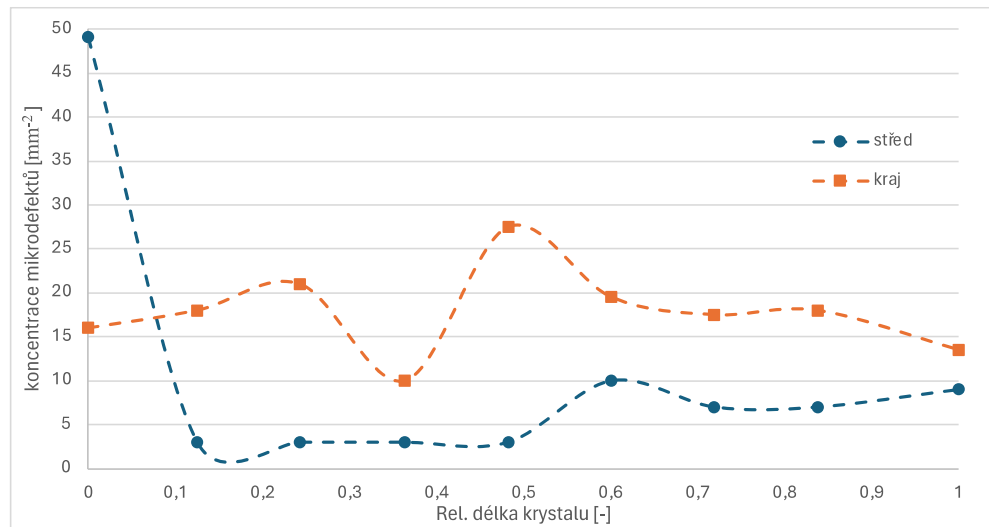


Obrázek 61 Lomy z desek s denudací po OISF testu z 2. poloviny krystalu.

Na fotkách lomů SiD z optického mikroskopu je viditelné, že mikrodefekty se vyskytovaly pouze na krajích SiD a středy desek byly bez mikrodefektů až na začátek krystalu.

Na obrázku 62 je zobrazen průběh množství mikrodefektů v rámci krystalu na krajích a ve středu SiD pro desky s denudací. Jak již bylo zmíněno výše a je patrné z fotek z OM na

krajích SiD je množství mikrodefektů vyšší než ve středech SiD, kdy koncentrace defektů ve středech desek se blíží nule.



Obrázek 62 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD s denudací po OISF testu. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

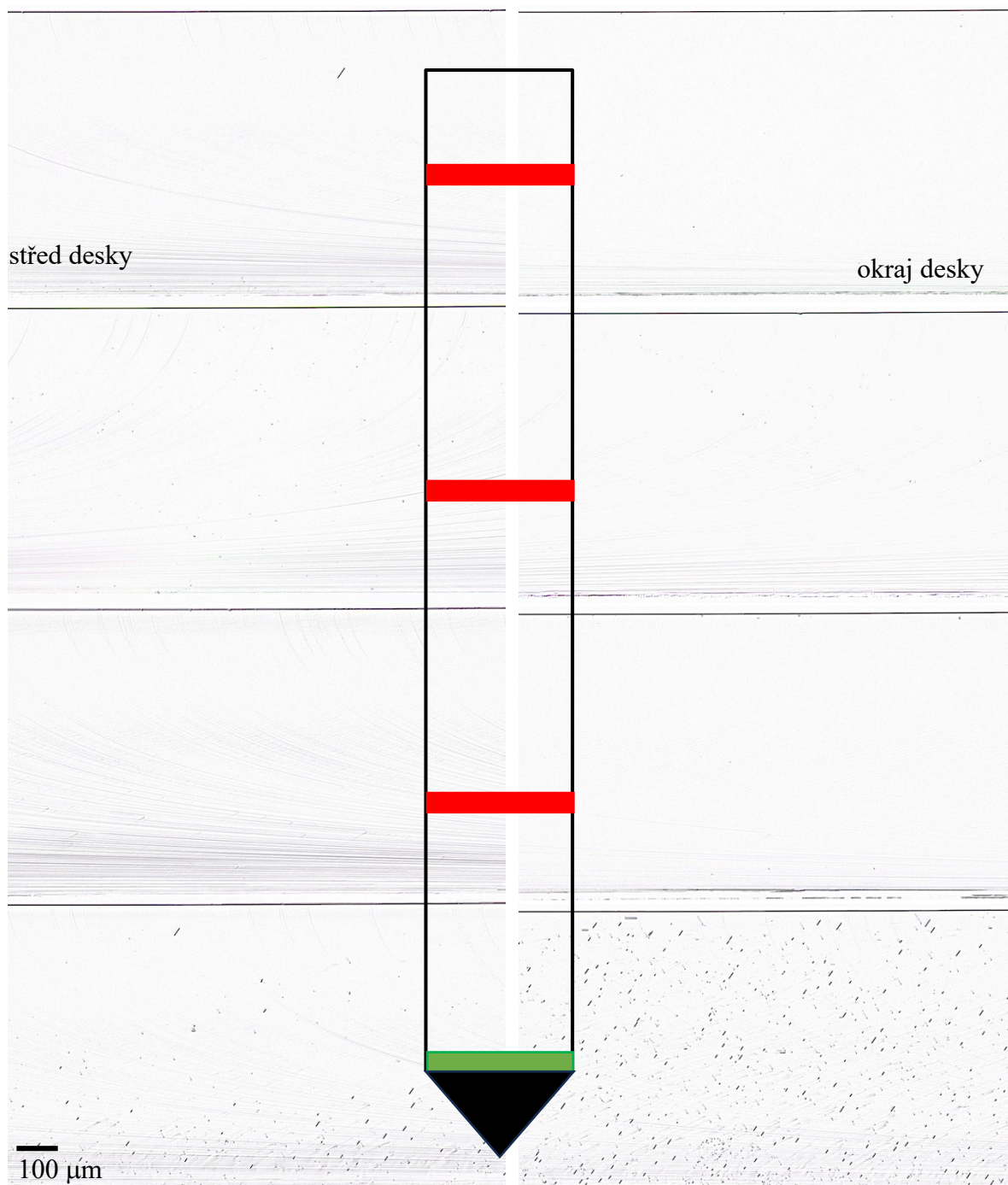
U prvního odběru je možný důvod vyššího počtu mikrodefektů ve středu desky než-li na krajích, jak je tomu ve zbytku krystalu, způsoben tím, že v tomto bodě krystalu je nejmenší průměr vakantního jádra (viz obrázek 25). Při analýze dat z lomů desek je důležité si uvědomit, že u desek, které prošly denudací je vakantní jádro redukováno čili injektované intersticiální atomy Si z *OISF testu* nemohou zaplňovat void defekty či na nich tvořit vrstevné chyby, dochází tedy k jejich hromadění v objemu desky. Ve vakantním jádře se toto přesycení neprojeví. Kraje desek jsou však intersticiální částí krystalu čili jsou již tak bohaté na intersticiální atomy Si a další přesycení se projeví vznikem vrstevných chyb, jak je patrné z fotek z OM (obrázky 61 a 62)

2.6.3 Analýza SiD po vlastním testu II bez denudace

Průběh mikrodefektů v lomech analyzovaných SiD bez denudačního žíhání, které prošly *vlastním testem II* je zobrazen na obrázcích 63 a 64 Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.

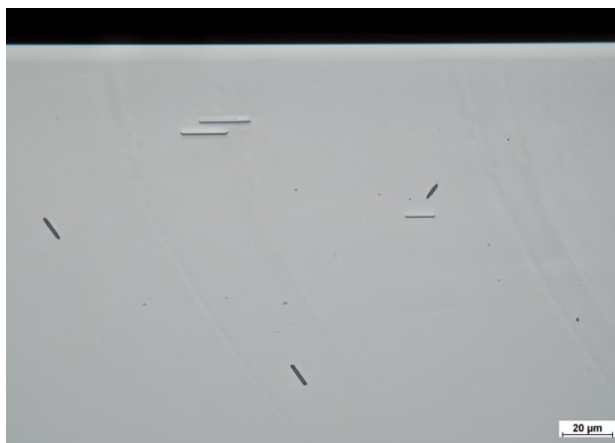


Obrázek 63 Lomy z desek bez denudace po vlastním testu II z 1. poloviny krystalu.

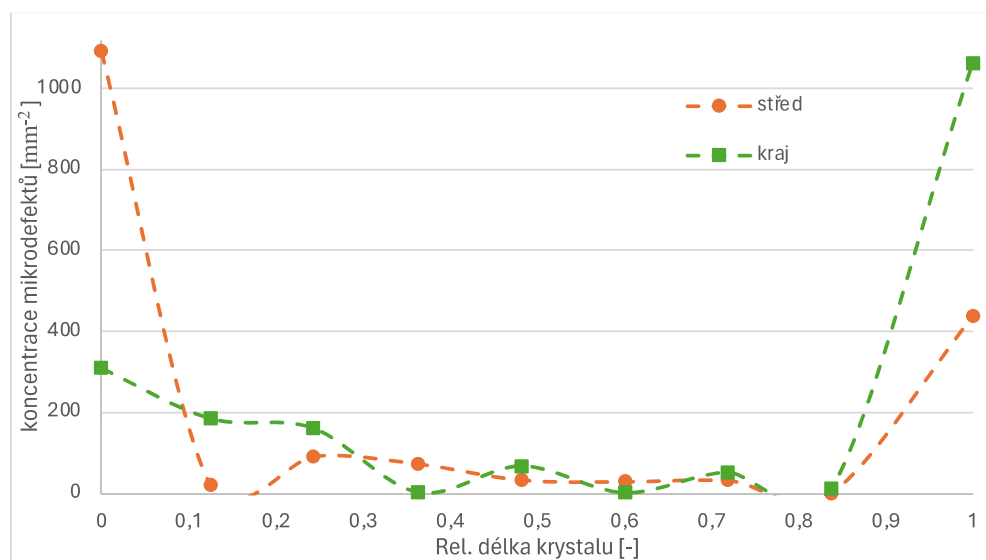


Obrázek 64 Lomy z desek bez denudace po vlastním testu II z 2. poloviny krystalu.

U desek po *vlastním testu II* bez denudačního žihání byly pozorovány mikrodefekty typu vrstevných chyb a také objemové mikrodefekty. Zároveň u prvního odběru byly pozorovány defekty ve tvaru vodorovných čar, je možné, že se jednalo o planární kyslíkové precipitáty viz obrázek 65. Nejvíce mikrodefektů se nacházelo na začátku a konci krystalu, což potvrzuje i průběh množství defektů v rámci krystalu na obrázku 66. U středů a krajů SiD byl průběh množství mikrodefektů shodný v rámci krystalu.

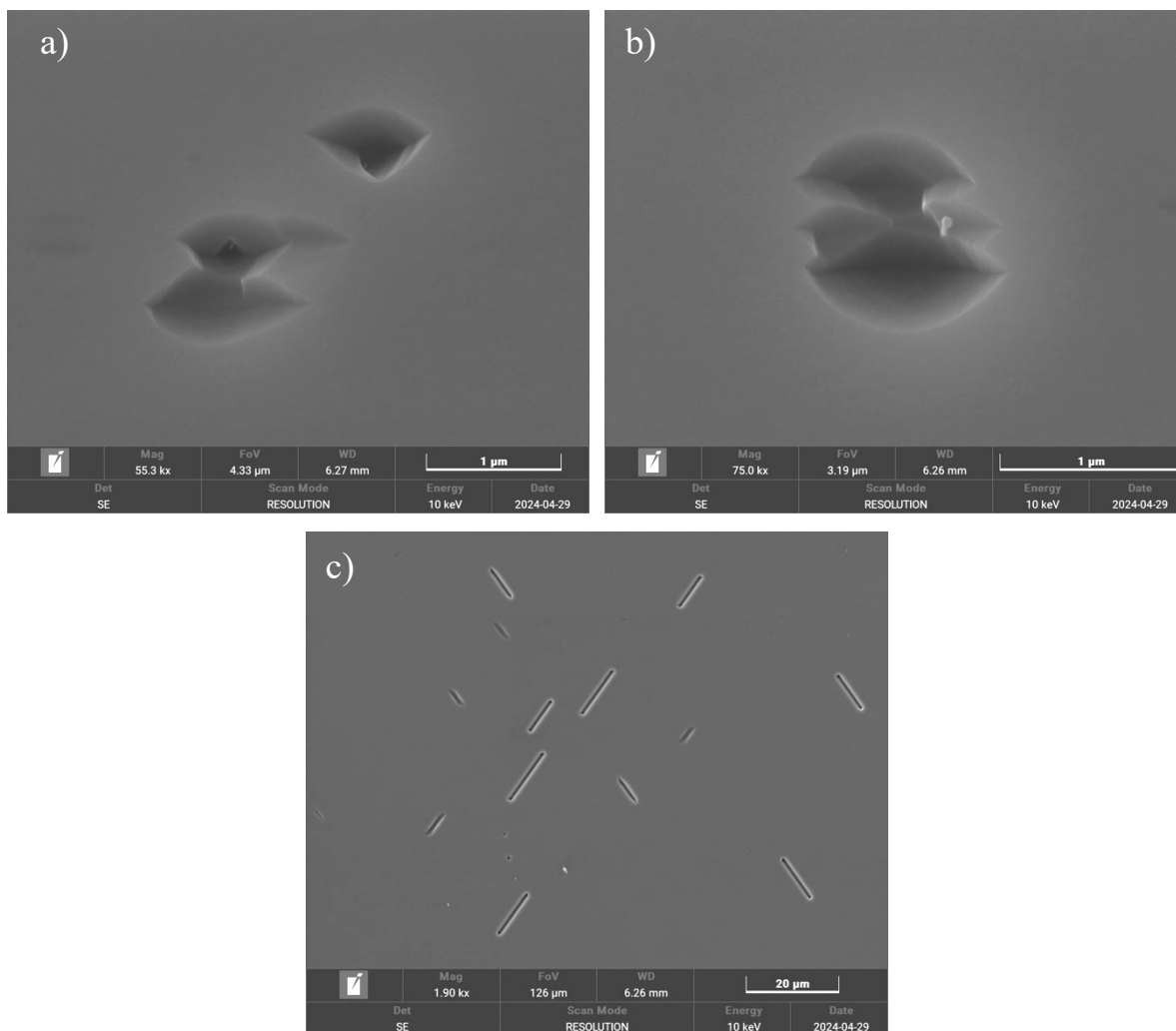


Obrázek 65 Fotka z OM mikrodefektů u SiD bez denudace po vlastním testu II.



Obrázek 66 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD bez denudace po vlastním testu II. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

Mikrodefekty pozorovány na OM z okraje SiD z konce krystalu byly analyzovány na SEM. Mikrodefekty analyzovány na OM, které se jevíly svou morfologií jako objemové mikrodefekty se na SEM ukázaly jako dvojité vyleptané důlky. Vrstevné chyby se na SEM ukázaly jako rovnoměrně vyleptané čáry. Všechny fotky ze SEM jsou uvedené na obr. 67 a) až c).



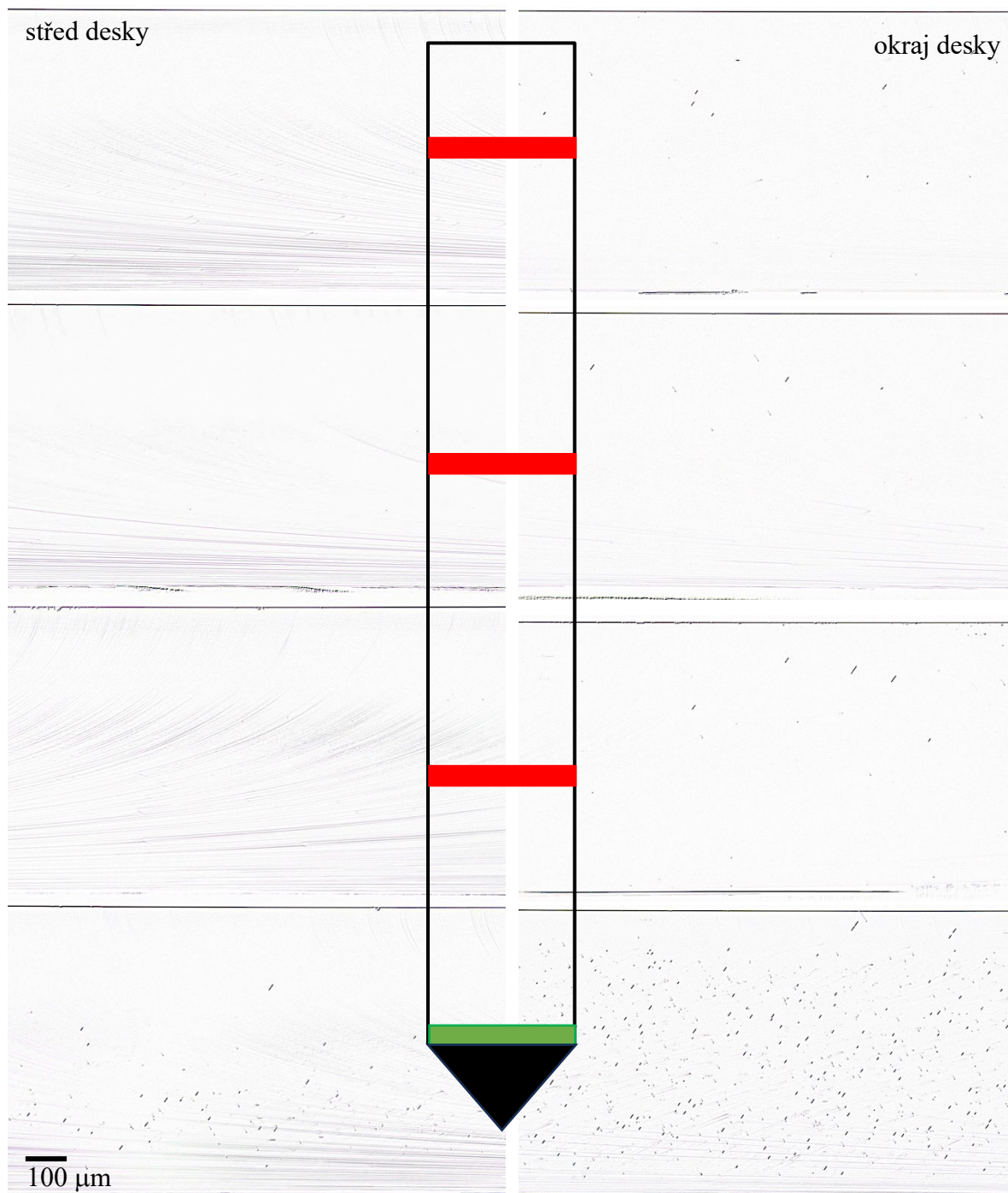
Obrázek 67 Fotky ze SEM odpovídající mikrodefektům viděným na SiD, bez denudace po vlastním testu II. Mikrodefekty na těchto obrázcích pochází z okraje vzorku z konce monokrystalu.

2.6.4 Analýza SiD po vlastním testu II s denudací

Průběh mikrodefektů v lomech analyzovaných SiD s denudačním žiháním, které prošly *vlastním testem II* je zobrazen na obrázku 68. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okrajů desek.

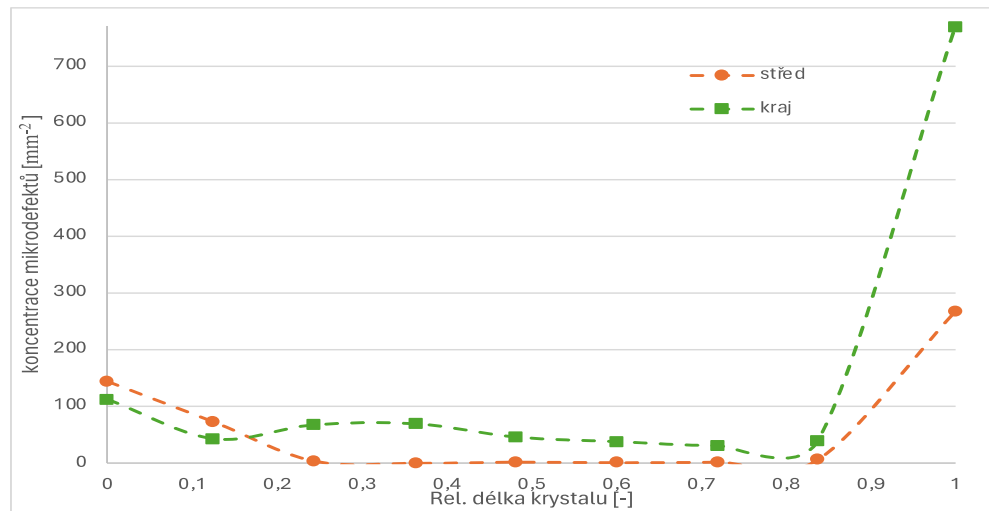


Obrázek 68 Lomy z desek s denudací po vlastním testu II z 1. poloviny krystalu.



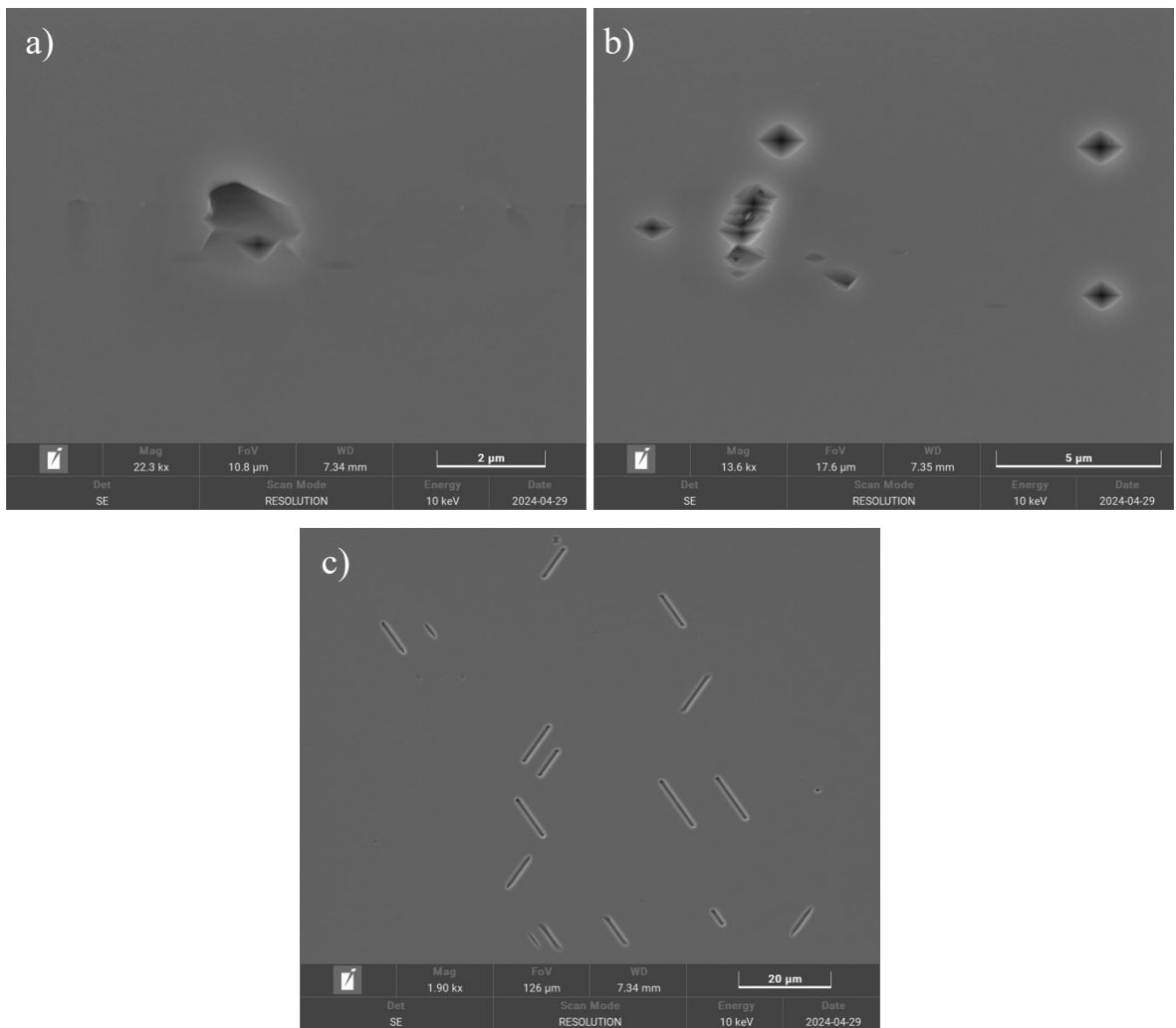
Obrázek 69 Lomy z desek s denudací po vlastním testu II z 2. poloviny krystalu.

U mikrodefektů na lomech SiD, které byly podrobeny denudaci, byly zobrazené defekty převážně typu vrstevných chyb, objemové defekty se v tomto případě vyskytovaly méně. U průběhu počtu mikrodefektů v rámci krystalu byl profil v rámci krystalu shodný pro středy a kraje SiD. Stejně jako v případě desek bez denudace platil nárůst počtu mikrodefektů u prvního a posledního odběru z krystalu oproti zbytku těla monokrystalu. To potvrzuje i obrázek 70.



Obrázek 70 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed a kraj SiD s denudací po vlastním testu II. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

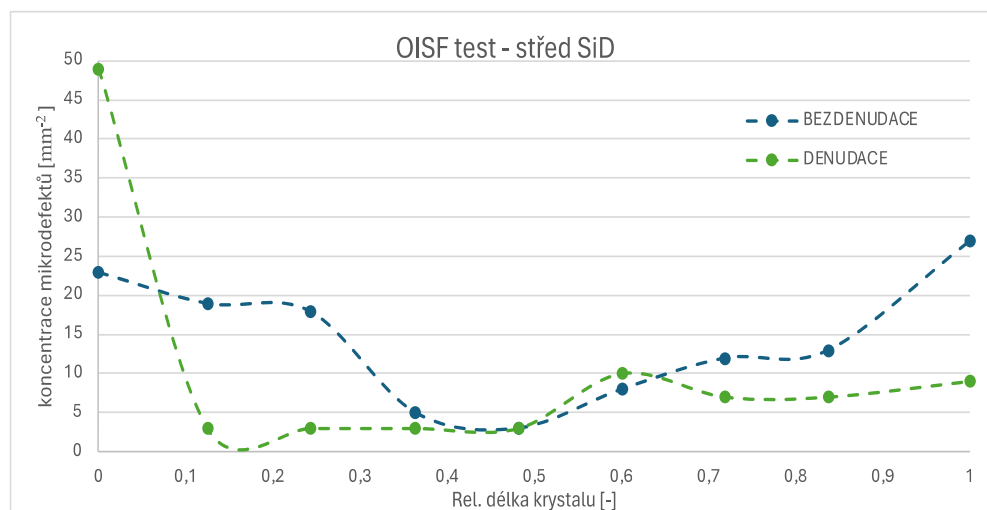
Lom ze SiD z posledního odběru v krystalu byl analyzován na SEM a zobrazené defekty jsou ukázány na obrázku 71. Vrstevné chyby vypadaly stejně jako u desek bez denudace a defekty, které se pod OM jevily jako objemové defekty se pod SEM ukázaly jako vyleptané důlky ve tvaru oktaedru či dvojité důlky jako v případě desek bez denudace.



Obrázek 71 Fotky ze SEM odpovídající mikrodefektům viděným na SiD, s denudací po vlastním testu II. Mikrodefekty na těchto obrázcích pochází z okraje vzorku z konce monokrystalu.

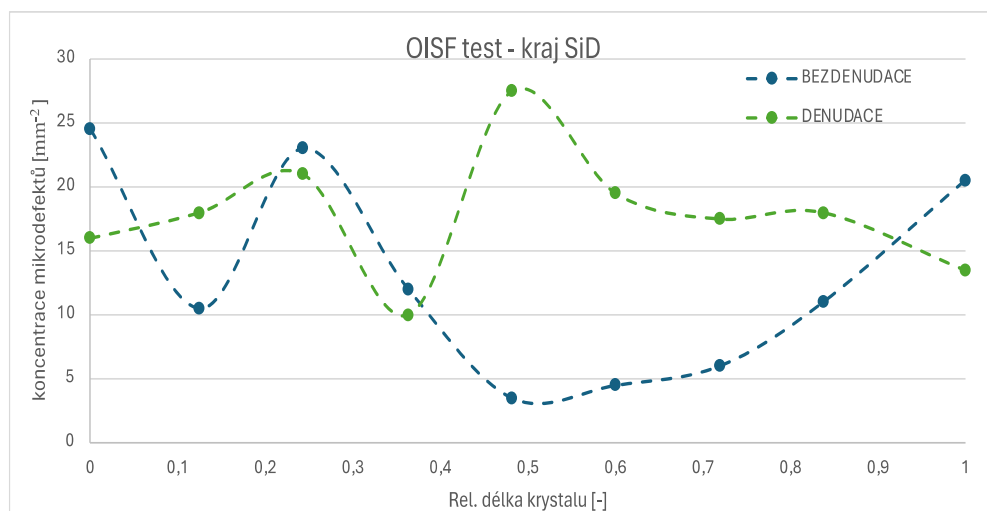
2.6.5 Dílčí shrnutí výsledků po OISF testu a vlastním testu II

Po *OISF testu* byla u desek bez denudace nižší koncentrace mikrodefektů v lomech SiD. Kromě začátku monokrystalu, nebyl u středu vzorků rozdíl v množství mikrodefektů, mohlo to být způsobeno schopností vakantního jádra krystalu pohltit větší množství intersticiálních atomů Si než kraje SiD. Srovnání množství mikrodefektů ve středech SiD pro desky s a bez denudace je zobrazeno na obr. 72.



Obrázek 72 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed SiD, které prošly OISF testem. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

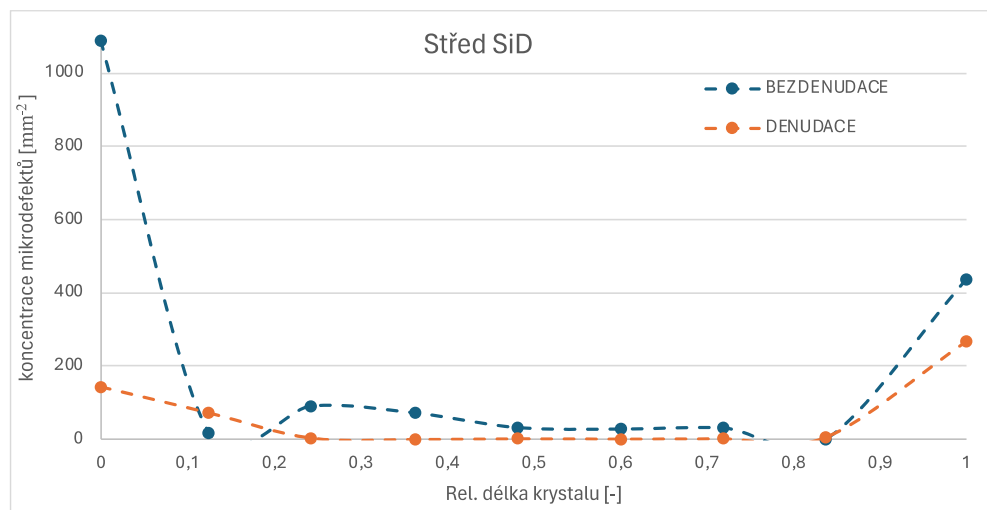
Na krajích SiD bylo u desek s denudací větší množství mikrodefektů než u SiD bez denudace, jak je vidět na obrázku 73. U desek s denudací bylo větší množství mikrodefektů na krajích SiD způsobené faktem, že kraje krystalu jsou intersticiální část ingotu. Tím pádem kraje SiD nebyly schopné pohltit takové množství intersticiálních atomů Si a došlo k vzniku vrstevných chyb z těchto atomů.



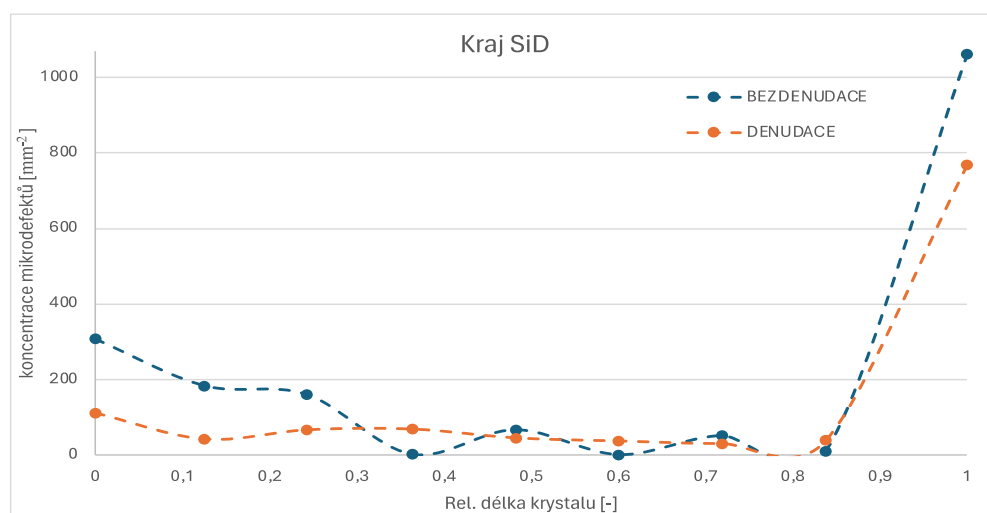
Obrázek 73 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro kraje SiD, které prošly OISF testem. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

U krajů desek bez denudace po *OISF testu* byla pozorována nižší koncentrace mikrodefektů než v případě desek s denudací, z důvodu existence vakantního jádra.

Při porovnání SiD s a bez denudace, které prošly *vlastním testem II* platilo pro středy i kraje SiD snížení množství mikrodefektů u desek s denudací, jak naznačuje obrázek 74 a 75.



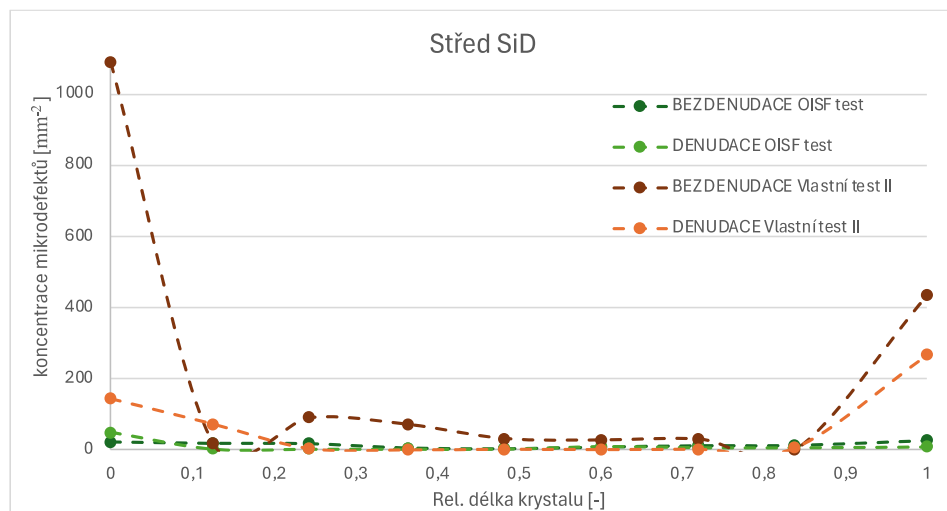
Obrázek 74 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro střed SiD, které prošly vlastním testem II. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu



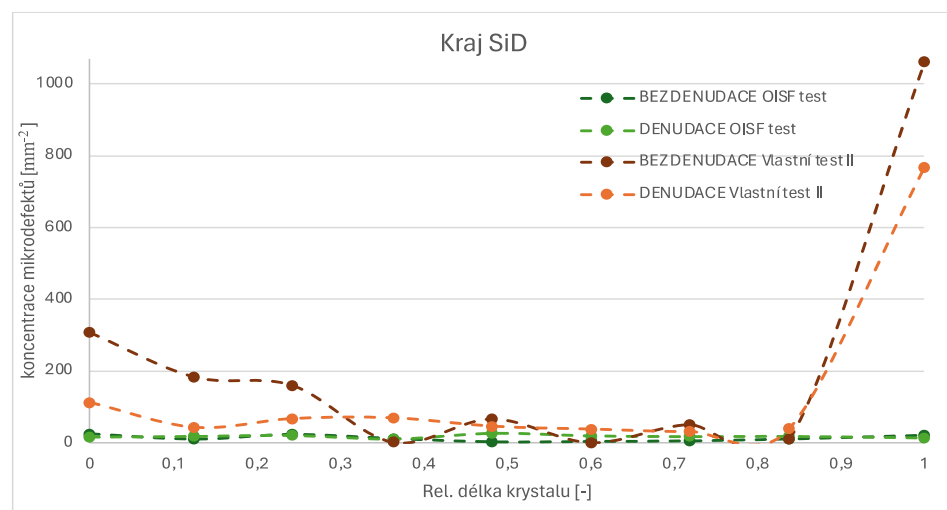
Obrázek 75 Axiální profil koncentrace mikrodefektů pro kraj SiD, které prošly vlastním testem II. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

U desek s denudací se ve středech desek skoro nevyskytovaly defekty. Jelikož bylo u obou skupin desek pozorováno shodné složení mikrodefektů (vrstevné chyby, objemové mikrodefekty) a SEM analýzou nebylo jasné určit o jaké defekty se jednalo. Je očekáváno, že analyzované SiD bez denudace ze začátku krystalu byly intersticiálně přesyceny což mělo za důvod vznik většího množství vrstevných chyb, kdež to v odběrech z těla krystalu k tak silnému přesycení nedošlo, jelikož vakantní jádro bylo větší a schopno pohltit více intersticiálních atomů Si. Zároveň v je možné, že u desek bez denudace došlo v u SiD ze začátku a konce krystalu k precipitaci kyslíku, tyto precipitáty mohly být viděny na OM jako objemové defekty, nebo mohly sloužit jako nukleační místa pro vrstevné chyby. Tato teorie by mohla platit i pro konec krystalu u SiD s denudací.

U porovnání *OISF testu* a *vlastního testu II* je z obr. 76 a 77 patrné, že u desek po *vlastním testu II* bylo nalezeno větší množství mikrodefektů než u desek po *OISF testu*. Z grafu koncentrace kyslíku v rámci krystalu je patrné, že k precipitaci mohlo dojít pouze na začátku a konci krystalu, toto je jedna hypotéza vysvětlující větší množství mikrodefektů u *vlastního testu II* od *OISF testu*. Je tedy možné, že se u SiD ze začátku a konce SiD bez denudace a konce SiD s denudací krystalu jednalo mimo jiné i o kyslíkové precipitáty. Zároveň vyšším počtem defektů po *vlastním testu II* je potvrzená prvotní hypotéza, že přidáním vysokoteplotních operací před krokem s termickou oxidací může dojít k vzniku a nárůstu nukleí mikrodefektů, která mohou fungovat jako zárodečná místa pro vznik vrstevných chyb. Porovnání množství defektů u SiD po *OISF testu* a *vlastním testu II* je uvedené na obrázcích 76 a 77.



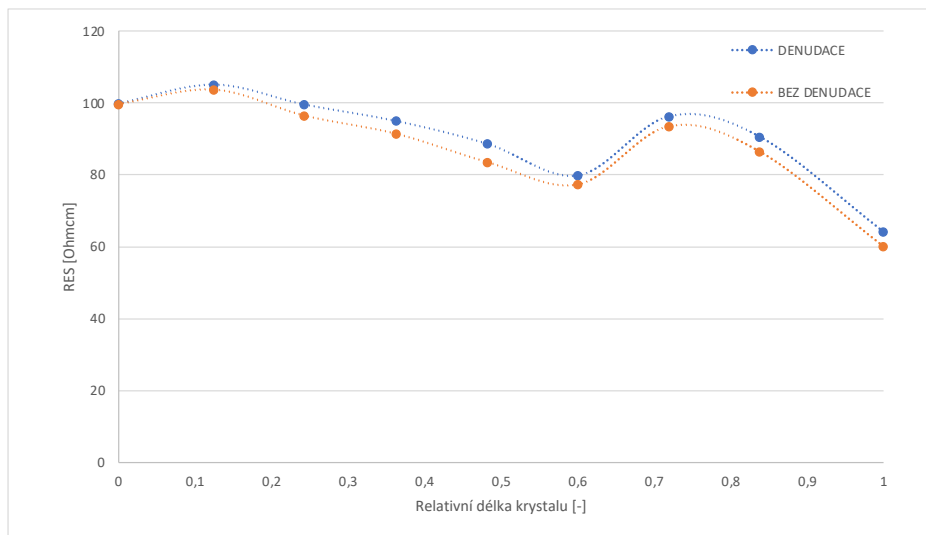
Obrázek 76 Porovnání axiálního profilu koncentrace mikrodefektů pro středy SiD po OISF testu a vlastním testu II. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.



Obrázek 77 Porovnání axiálního profilu koncentrace mikrodefektů pro kraje SiD po OISF testu a vlastním testu II. Spojnice zobrazená v grafu je určena pouze pro vedení oka, nejedná se o spojnici trendu.

2.7 Vliv rezistivity na rozložení mikrodefektů v krystalu

Důležitým parametrem analyzovaného monokrystalu Si je *rezistivita*. Na obrázku 78 je zobrazen axiální profil rezistivity získaný měřením SiD na zařízení KLA 9600.



Obrázek 78 Profil rezistivity v rámci krystalu pro desky bez a s denudací. Linie v grafu slouží pouze pro vedení oka.

Na obrázku 78 lze vidět, že rezistivita nejprve klesá, poté dochází k nárůstu a opakovanému poklesu ke konci krystalu. Maximální naměřená hodnota rezistivity je 103,6 Ω cm a minimální hodnota rezistivity je přibližně 61,5 Ω cm. Klesající rezistivita znamená rostoucí koncentraci dopantu (fosfor).

Na obrázku 78 lze pozorovat zvýšení rezistivity o přibližně 3 Ω cm u desek po denudačním žíhání, což lze vysvětlit vydifundováním (z ang. outdiffusion) atomů dopantu z povrchu desek.

U rezistivity nebyl pozorován vliv na rozložení mikrodefektů u analyzovaných SiD, proto tento parametr nebude dále rozvíjen.

3 ZÁVĚR

V rámci experimentální části byly charakterizovány axiální a radiální profily mikrodefektů ve fosforem slabě dopovaném monokrystalu křemíku. K charakterizaci byla využita optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a metoda rozptylu laserového paprsku. Křemíkové desky byly podrobeny vysokoteplotním testům. Účinnost těchto testů byla demonstrována pomocí snímků leptaných lomů a vliv těchto testů byl porovnáván u dvou skupin křemíkových desek, které se lišily podstupením výrobního kroku *denudační žihání*.

Testy, kterými byly analyzované křemíkové desky podrobeny vycházely ze standardizovaných polovodičových testů – *precipitačního* a *OISF testu*. Distribuce COP defektů a s tím spojená účinnost denudačního kroku byla demonstrována na základě výsledků z analýzy povrchu křemíkových desek rozptylem laserového paprsku. Výsledky ze vzorků po selektivním leptáním byly porovnávány mezi skupinami křemíkových desek, bez a s *denudačním žiháním* a zároveň byly porovnávány výsledky vzájemně podobných vysokoteplotních testů.

Následné porovnání vysokoteplotních testů se bude soustředit na rozdíl u desek s denudací, jelikož provedení denudace je standardní výrobní proces u tohoto materiálu.

Při porovnání *precipitačního testu* a *vlastního testu I* se ukázal vhodnější *vlastní test I*, při kterém došlo u desek s denudací k výraznějšímu zviditelnění defektů v krystalu. Kontrolovaná atmosféra směsi plynného O₂ a N₂ (poměr přibližně 1:19) se ukázala jako vhodnější pro provedení standardizovaného precipitačního testu než za přístupu vzduchu, protože došlo pravděpodobně k větší generaci intersticiálních atomů křemíku do objemu vzorků. To způsobilo výraznější generaci vrstevných chyb především na začátku a konci krystalu, kdy byla naměřena i nejvyšší koncentrace kyslíku, což naznačilo přítomnost kyslíkových precipitátů.

Obecně v případě testování vzorků *OISF testem* a *vlastním testem II*, byl pozorován výskyt vrstevných chyb na začátku krystalu, dále podél okraje a v případě *vlastního testu II* i na konci krystalu. Vzhledem k intersticiálnímu charakteru OISF, tyto testy potvrdily a

doplnily intersticiální charakter začátku a okraje charakterizovaného krystalu u analýzy COP defektů laserovým svazkem. U *vlastního testu II* došlo k mírně většímu počtu zobrazených defektů, lze tedy navrhnout tento test jako vhodnější pro zvýraznění defektů na analyzovaném materiálu.

Při obecném porovnání křemíkových desek bez a s denudačním žíháním bylo po provedení většiny vysokoteplotních testů více defektů pozorováno u desek *bez denudačního žíhání*. Tato práce potvrzuje funkčnost denudačního žíhání a vliv na vakantní jádro nacházející se v křemíkovém monokrystalu. Denudací byla pozorována eliminace vakantního jádra v krystalu, což jednoznačně potvrdily výsledky analýzy leštěného povrchu laserovým svazkem a zároveň *vlastní test II*, po kterém se pomocí vrstevných chyb zviditelnila intersticiální část, tedy oblast okraje krystalu.

Závěrem lze tedy doporučit pro dosažení maximálního zvýraznění intersticiální části denudovaného materiálu, pokračovat v testování modifikací standardního *precipitačního testu* po vzorku *vlastního testu I* a v testování modifikace standardizovaného *OISF testu* po vzoru *vlastního testu II*.

4 LITERATURA

- [1] KOUDELKA, L., KNOTEK, P. Přednášky předmětu Speciální technologie zpracování materiálů, výukový materiál Univerzita Pardubice, 2023.
- [2] PÁNEK, P.; LÍBEZNÝ, M.; LORENC, M.; ŠIK, J.; VÁLEK, L. et al. Základy technologie výroby polovodičů. 2. vydání, Akademické nakladatelství CERM, 2021. ISBN 978-80-7623-060-6.
- [3] VÁLEK, L.. *Růstové defekty v monokrystalech Czochralskiho křemíku. Disertační práce.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [4] PÁLENÍČEK, M.. *Detekce a studium krystalových defektů v Si deskách pro elektroniku.* Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [5] TILLI, M. a HAAPALINNA, A.. Properties of silicon. In: *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies.* Třetí vydání. Elsevier, 2020, s. 3-16. ISBN 978-0-12-817786-0.
- [6] EVERS, J.; KLÜFERS, P.; STAUDIGL, R. a STALLHOFER, P.. Czochralski's Creative Mistake: A Milestone on the Way to the Gigabit Era. Online. *Angewandte Chemie International Edition* 2003, roč. 42, č. 46, s. 5684-5698. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200300587>. [cit. 2024-05-04].
- [7] ZULEHNER, W.. Historical overview of silicon pulling development. *Materials Science and Engineering.* 2000, roč. B73, s. 7-15.
- [8] LORENC, M.; ŠIK, J. a VÁLEK, L. Technologie růstu monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou. *Škola růstu monokrystalů.* S. 48-57.
- [9] FISHER, G.; SEACRIST, M. R. a STANDLEY, Robert W. Silicon Crystal Growth and Wafer Technologies. Online. *Invited paper.* 2012, roč. 100, s. 1454-1474. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2189786>. [cit. 2024-05-04].
- [10] SAVOLAINEN, V.; HEIKONEN, J.; RUOKOLAINEN, J.; ANTTILA, O.; LAAKSO, M. et al. Simulation of large-scale silicon melt flow in magnetic Czochralski growth. *Journal of Crystal Growth.* 2002, roč. 243, s. 243-260.
- [11] VEGAD, M. a BHATT, N M. Review of some aspects of single crystal growth using Czochralski crystal growth technique. *Procedia Technology.* 2014, roč. 14, s. 438-446.
- [12] YEN, C. T. a TILLER, W.A. Dynamic oxygen concentration in silicon melts during Czochralski crystal growth. *Journal of Crystal Growth.* 1991, roč. 113, s. 549-556.

- [13] TSUYA, H. Chapter 14 Oxygen Effect on Electronic Device Performance. Online. In: *Semiconductors and Semimetals*. 42. 1994, s. 619-667. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0080878408602574>. [cit. 2024-05-04].
- [14] HIRATA, H. a HOSHIKAWA, K.. Oxygen solubility and its temperature dependence in a silicon melt in equilibrium with solid silica. Online. *Journal of Crystal Growth*. 1990, roč. 106, č. 4, s. 657-664. Dostupné z: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90040-R](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90040-R). [cit. 2024-05-04].
- [15] ZORMAN, C. A.; ROBERTS, R. C. a CHEN, L.. Additive Processes for Semiconductors and Dielectric Materials. Online. In: *MEMS Materials and Processes Handbook*. S. 37-136. ISBN 978-0-387-47316-1. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/225921134_Additive_Processes_for_Semiconductors_and_Dielectric_Materials. [cit. 2024-05-04].
- [16] PÁNEK, P., Wafer Cleaning process, Soubor interních výukových materiálů společnosti ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o., 2020
- [17] POŠTULKA, D.. *Mikrodefekty v monokrystalech Czochralskiho křemíku*. Diplomová práce. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2019.
- [18] PORUCHY KRYSTALOVÝCH STRUKTUR. Online. Krystalografická společnost Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA). Dostupné z: <https://www.xray.cz/krystalografie/str09a.htm>. [cit. 2024-05-04].
- [19] VORONKOV, V. V. The mechanism of swirl defects formation in silicon. *Journal of Crystal Growth*. 1982, roč. 59, s. 625-643.
- [20] LIU, C.; HAO, Q.; ZHANG, J. a TENG, X.. Microstructure of flow pattern defects in boron-doped Czochralski-grown silicon. Online. *Rare Metals*. 2006, roč. 25, č. 4, s. 389-392. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60073-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60073-9). [cit. 2024-05-05].
- [21] ZHANG, J.; LIU, C.; ZHOU, Q.; WANG, J.; HAO, Q. et al. Evolution of flow pattern defects in boron-doped <100> Czochralski silicon crystals during secco etching procedure. Online. *Journal of Crystal Growth*. 2004, roč. 269, s. 310-316. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.05.095>. [cit. 2024-05-05].
- [22] NEWMAN, R. C. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2000, roč. 12, s. R335-R365.
- [23] BORGHESI, A.; PIVAC, B.; SASSELLA, A. a STELLA, A. Oxygen precipitation in silicon. Online. *Journal of Applied Physics*. 1995, roč. 77, č. 9, s. 4169-4230. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.359479>. [cit. 2024-05-05].
- [24] YOSHIDA, Y. a LANGOUCHE, G. (ed.). *Defects and Impurities in Silicon Materials An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering*. Online. 916. Springer Japan, 2015. ISBN 978-4-431-55800-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-4-431-55800-2>. [cit. 2024-05-05].

- [25] VORONKOV, V. V. a FALSTER, R. Vacancy and self-interstitial concentration incorporated into growing silicon crystals. Online. *Journal of Applied Physics*. 1999, roč. 86, č. 11, s. 5975-5982. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.371642>. [cit. 2024-05-05].
- [26] IKARI, A.. Defects on Czochralski-grown silicon crystals investigated by positron annihilation. *Applied Surface Science*. 1995, roč. 85, s. 253-258.
- [27] VORONKOV, V. V. Grown-in defects in silicon produced by agglomeration of vacancies and self-interstitials. Online. *Journal of Crystal Growth*. 2007, roč. 310, s. 1307-1314. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.100>. [cit. 2024-05-05].
- [28] VÁLEK, L. a ŠIK, J.. Defect Engineering During Czochralski Crystal Growth and Silicon Wafer Manufacturing. Online. In: KOLESNIKOV, Nikolai (ed.). *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. 1. InTech, 2012, s. 44-70. ISBN 978-953-307-610-2. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/modern-aspects-of-bulk-crystal-and-thin-film-preparation/defect-engineering-during-czochralski-crystal-growth-and-silicon-wafer-manufacturing>. [cit. 2024-05-05].
- [29] 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.
- [30] MIIN-RON L., A.; DUTTON, R. W.; ANTONIADIS, D. A. a TILLER, W. A. The Growth of Oxidation Stacking Faults and the Point Defect Generation at Si-SiO Interface during Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 1981, roč. 128, č. 5, s. 1121-1130.
- [31] SADAMITSU, S.; OKUI, M.; SUEOKA, K. a MARSDEN, K. A Model for the Formation of Oxidation-Induced Stacking Faults. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1995, roč. 34, part 2, č. 5B, s. L597-L599.
- [32] KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. a UEMATSU, M. Universal Theory of Si Oxidation Rate and Importance of Interfacial Si Emission. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999, roč. 39, part 2, č. 9A/B, s. L971-L974.
- [33] KAGESHIMA, H.; AKIYAMA, T. a SHIRAISHI, K. First-principles study on silicon emission from interface into oxide during silicon thermal oxidation. Online. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023, roč. 162, s. 2-7. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107527>. [cit. 2024-05-07].
- [34] KAGESHIMA, H.; UEMATSU, M.; AKAGI, K.; TSUNEYUKI, S.; AKIYAMA, T. et al. Transport Mechanism of Interfacial Network Forming Atoms during Silicon Oxidation. Online. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006, roč. 45, č. 2A, s. 694-699. Dostupné z: <https://doi.org/DOI:10.1143/JJAP.45.694>. [cit. 2024-05-07].
- [35] F 1727-02, Standard Practice for Detection of Oxidation Induced Defects in Polished Silicon Wafers, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 2002.

- [36] HUE, S. M. Anomalous temperature effect of oxidation stacking faults in silicon. Online. *Applied Physics Letters*. 1975, roč. 27, č. 4, s. 165-167. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.88441>. [cit. 2024-05-07].
- [37] LEROY, B. Kinetics of growth of the oxidation stacking faults. Online. *Journal of Applied Physics*. 1979, roč. 50, č. 12, s. 7996-8005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.325984>. [cit. 2024-05-07].
- [38] KOLBESEN, B. O.; MÄHLIB, J. a POSSNER, D. Delineation of Crystalline Defects in Semiconductor Substrates and Thin Films by Chemical Etching Techniques. *ECS Transactions*. 2007, roč. 11, č. 3, s. 195-206.
- [39] KOLBESEN, B.O.: Defect delineation in silicon materials by chemical etching techniques. In: Kissinger, G., Pizzini, S. (eds.) *Silicon, Germanium and Their Alloys, Growth, Defects, Impurities, and Nanocrystals*, pp. 289–322. CRC Press, Boca Raton/London/New“.
- [40] SECCO d’A., F.: Dislocation etch for (100) planes in silicon *Journal of The Electrochemical Society*, 1972, roč. 119, č. 948.
- [41] WRIGHT J., M.: A new preferential etch for defects in silicon crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 1977, roč. 124, s. 757 .
- [42] YANG, K.H.: An etch for delineation of defects in silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 1984, roč. 131, s. 1140.
- [43] SIRTIL, E., ADLER, A.: *Z. f. Metallkunde* 1961, roč. 52, s. 529.
- [44] SCHIMMEL, D.: Defect etch for <100> silicon evaluation. *Journal of The Electrochemical Society*, 1979, roč. 126, s. 479.
- [45] CHANDLER, T. C.:MEMC etch—A chromium trioxide-free etchant for delineating dislocations and slip in silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, roč. 137, s 944.
- [46] JEITA EM-3603 E 3.0 in *Defects and Impurities in Silicon Materials*, Y. Yoshida, G. Langouche (eds.), Springer Japan 2015 273, Lecture Notes in Physics 916, DOI 10.1007/978-4-431-55800-2_6.
- [47] SAITO, Y., MATSUSHITA, Y.: European Patent EP 0281115B1, 1994.
- [48] POSSNER, D., KOLBESEN, B. O., CERVA, H., KLÜPPEL, V.: Organic Peracid Etches: a new class of chromium free etch solutions for the delineation of defects in different semiconducting materials. *ECS Transactions*. 2007, roč. 10, č. 1, s. 21
- [49] Sbíрка výukových interních materiálů společnosti ON Semiconductor Czech Republic, s. r.o..
- [50] PINE TOOLS. *Online bulk edge detection*. Online. Pine Tools. Dostupné z: <https://pinetools.com/bulk-batch-image-edge-detection>. [cit. 2024-05-09].

[51] MAGEJ. Online. RASBAND, W. S. National Institutes of Health,. ImageJ Image Processing and Analysis in Java. 2018. Dostupné z: <https://imagej.net/ij/index.html>. [cit. 2024-05-09].