

Quarzglastiegel zur Herstellung von Siliciumkristallen und Verfahren zur Herstellung von Quarzglastiegel

Die Erfindung betrifft einen Quarzglastiegel zum Kristallziehen mit einer Tiegelwandung. Ferner betrifft die Erfindung eine Methode, um mit diesem Tiegel
5 einen Kristall nach dem Czochralski-Verfahren zu ziehen.

Quarzglastiegel werden beispielsweise zur Aufnahme der Metallschmelze beim Ziehen von Einkristallen nach dem sogenannten Czochralski-Verfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein Impfkristall mit vorgegebener Orientierung in die Schmelze eingetaucht und dann langsam hochgezogen. Impfkristall und Schmelze
10 rotieren dabei gegenläufig. Die Oberflächenspannung zwischen Impfkristall und Schmelze bewirkt, dass mit dem Impfkristall auch Schmelze abgezogen wird, die allmählich erkaltet und dadurch zu einem stetig weiterwachsenden Einkristall erstarrt.

Die gezogenen Stäbe können verwendet werden, um mit mechanischen Verfahren wie zum Beispiel einer Drahtsäge in Halbleiterscheiben (Wafer) geschnitten zu
15 werden. Nach dem anschließenden Polieren können die so erhaltenen Wafer nach einem optionalen Schritt zur Epitaxie zur Fertigung von elektronischen Bauelementen verwendet werden.

Beim Kristallziehprozess unterliegt der Quarzglastiegel über mehrere Stunden hohen mechanischen, chemischen und thermischen Belastungen, denen er ohne merkliche
20 plastische Verformungen standhalten muss. Je größer der Tiegel und damit das darin aufzunehmende Schmelzvolumen ist, desto länger dauern in der Regel die Schmelzzeiten.

Um die thermische Stabilität des Quarzglastiegels zu erhöhen wird in der **EP 07 48 885 A1** vorgeschlagen, diesen mit einer Oberflächenschicht aus Cristobalit
25 zu versehen. Der Schmelzpunkt von Cristobalit liegt mit etwa 1720°C deutlich oberhalb der Schmelztemperaturen üblicher Halbleitermaterialien (im Fall einer Siliciumschmelze beträgt die Schmelztemperatur beispielsweise ca. 1420°C). Zur Erzeugung der Cristobalit-Oberflächenschicht wird die glasige Außenwandung eines handelsüblichen Tiegels aus opakem, blasenhaltigem Quarzglas mit einer
30 chemischen Lösung behandelt, die Substanzen enthält, die eine Entglasung von

Quarzglas zu Cristobalit fördern ("Kristallisationspromotor"). Als Kristallisationspromotoren werden im Wesentlichen Bor-, Erdalkali- und Phosphorverbindungen empfohlen; bevorzugt wird Bariumhydroxid eingesetzt. Beim Aufheizen des Quarzglasriegels auf eine Temperatur oberhalb von 1420 °C - zum
5 Beispiel während des Einsatzes beim Kristallziehprozess - kristallisiert die vorbehandelte Tiegelwandung oberflächlich unter Bildung von Cristobalit aus, was zu einer höheren mechanischen und thermischen Festigkeit des Quarzglasriegels beiträgt.

Die Schrift **EP 1 497 484 A1** beschreibt einen Quarzglasriegel zum Kristallziehen mit
10 einer Tiegelwandung, umfassend eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und eine Innenschicht, wobei die Außenschicht einen inneren Bereich und einen äußeren Bereich aufweist, der mit einem Kristallisationspromotor versehen ist, der beim Aufheizen des Quarzglasriegels beim bestimmungsgemäßen Einsatz beim Kristallziehen eine Kristallisation von Quarzglas unter Bildung von Cristobalit bewirkt.
15 Der Kristallisationspromotor enthält dabei eine in Quarzglas - zusätzlich zu Silicium - als Netzbildner wirkende und/oder eine in Quarzglas als Netzwandner wirkende erste Komponente und eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente.

Die Patentschrift **US 2019 145 019 A1** beschreibt, dass die Dicke der
20 kristallisationsbeschleunigerhaltigen Beschichtungsfilme vorzugsweise 0,3 bis 100 Mikrometern beträgt. Dementsprechend wird die darauf aufgebrachte Bariumkonzentration durch Änderung der Dicke der kristallisationsbeschleunigerhaltigen Beschichtungsfilme gesteuert. Es ist zu beachten, dass Elemente, die als Kristallisationsbeschleuniger wirken können, dem
25 Tiegelkörper aus Quarzglas nicht absichtlich zugesetzt werden, und wenn der Tiegelkörper z.B. aus natürlichem Quarzmehl besteht, ist es vorzuziehen, dass die Bariumkonzentration weniger als 0,10 ppm, die Magnesiumkonzentration weniger als 0,10 ppm und die Kalziumkonzentration weniger als 2,0 ppm beträgt. Bei der Verwendung von synthetischem Quarzmehl als Rohstoff für die innere Oberfläche des
30 Tiegelkörpers ist es vorzuziehen, dass die Konzentrationen von sowohl Magnesium als auch Kalzium im Tiegelkörper weniger als 0,02 ppm betragen.

Die Erfinder haben erkannt, dass die Verwendung der Tiegel, die nach dem derzeitigen Stand der Technik hergestellt werden, nach wie vor Nachteile hinzunehmen sind. Insbesondere das Ziehen mehrere Kristalle aus einem Tiegel erleidet vielfach Schaden, da die Kristalle eine erhöhte Versetzungsrate aufweisen und daher für die Halbleiterindustrie nicht oder nur teilweise verwendet werden können. Die Erfinder haben auch erkannt, dass die lange Zeit, die ein Tiegel hohen Temperaturen ausgesetzt ist, zu Versetzungen führt. Dies ist insbesondere bei großen Durchmessern und hohen Einwaagen der Fall. Aber gerade da wäre es wirtschaftlich besonders reizvoll, Tiegel verwenden zu können, die die genannten Nachteile nicht zeigen.

Zudem zeigt es sich, Kristalle, die nacheinander aus einem Tiegel gezogen wurden, deutliche Qualitätsunterschiede aufweisen. So sinkt zum Beispiel die charakteristische mittlere freie Weglänge der Minoritätsladungsträger der Kristalle, mit zunehmender Anzahl der Kristalle die aus einem Tiegel schon gezogen wurden. Diese Qualitätsunterschiede je nachdem, wie viele Kristalle schon aus einem Tiegel gezogen wurden, ist für die Halbleiterindustrie nicht akzeptabel.

Aus der beschriebenen Problematik ergab sich die Aufgabenstellung der Erfindung, nämlich Quarztiegel zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile beim Kristallziehen nicht entfalten. Ferner ist es Aufgabe, Verfahren zur Verfügung zu stellen geeignete Quarztiegel herzustellen.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch die in den Ansprüchen beschriebenen Verfahren und Produkte.

Die bezüglich der vorstehend aufgeführten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens angegebenen Merkmale können entsprechend auf das erfindungsgemäße Produkt übertragen werden. Umgekehrt können die bezüglich der vorstehend ausgeführten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Produkts angegebenen Merkmale entsprechend auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden. Diese und andere Merkmale der erfindungsgemäßen Ausführungsformen werden in der Figurenbeschreibung und in den Ansprüchen erläutert. Die einzelnen Merkmale können entweder separat oder in Kombination als

Ausführungsformen der Erfindung verwirklicht werden. Weiterhin können sie vorteilhafte Ausführungen beschreiben, die selbstständig schutzfähig sind.

Kurzbeschreibung der Figuren

- 5 **Figur 1** zeigt eine erfindungsgemäße minimale und maximale Konzentration C des synthetisch gewonnenen SiO₂ als Funktion der Entfernung d von der inneren Oberfläche des Quarztiegels. Das bevorzugte Konzentrationsprofil befindet sich zwischen Kurve 1 und Kurve 2. und das besonders bevorzugtes Konzentrationsprofil befindet sich zwischen Kurve 3 und Kurve 4.

- 10 Aus experimentellen Daten wurde eine empirische Abbildungsvorschrift für die jeweiligen Grenzen entwickelt.

Kurve **1** kann demnach mit der Abbildungsvorschrift $C [\%] \leq 100 - (d [\text{mm}] - 0,25) \times 30$ und Kurve **2** mit der Abbildungsvorschrift $C [\%] \geq 100 - (d [\text{mm}] + 0,25) \times 80$ mathematisch beschrieben werden.

- 15 Die Erfinder haben erkannt, dass ein noch größerer Effekt in dem Bereich zwischen Kurve **3** und Kurve **4** zu finden ist. Diese Kurven **3** und **4** können gut mit den jeweiligen mathematischen Vorschriften $C [\%] \geq 100 - (d [\text{mm}] - 0,05) \times 36$ und $C [\%] \leq 100 - (d [\text{mm}] + 0,1) \times 80$ beschrieben werden.

- 20 Die Graphiken in den **Figuren 2, 3** und **4** illustrieren Messergebnisse, die erhalten werden, wenn mehrere Kristalle (Abszisse) aus einem Tiegel gezogen werden.

Die mit „**SPV**“ bezeichneten Ordinaten geben dabei die charakteristische mittlere freie Weglänge der Minoritätsladungsträger (SPV) des jeweiligen Kristalls (Abszisse) in relativen Einheiten bezogen auf den Maximalwert wieder.

- 25 Die mit „**L**“ bezeichneten Ordinaten geben die Länge des versetzungsfreien Anteils des jeweiligen Kristalls (Abszisse) wieder.

Kristalle, deren Daten in Figuren **2a** und **2b** gezeigt werden, wurden mit einem Tiegel gezogen, der -wie im Stand der Technik beschrieben- aus natürlich gewonnenem SiO_2 hergestellt wurde und dessen Innenseite mit einer Barium enthaltenden Komponente beschichtet wurde.

- 5 Zwar zeigt sich, dass die Länge des versetzungsfreien Anteils der Kristalle hoch bleibt, dennoch ist ein erhebliches Absinken der mittleren freien Weglänge ersichtlich. So sinkt die mittlere freie Weglänge im Mittel auf 70% des Anfangswertes ab. Es ist also nicht gegeben, dass Kristalle mit gleicher Qualität mit einem Tiegel hergestellt werden können.

- 10 Kristalle, deren Daten in Figuren **3a** und **3b** gezeigt werden, wurden mit einem Tiegel gezogen, der -wie im Stand der Technik beschrieben- aus synthetisch gewonnenem SiO_2 hergestellt wurde und dessen Innenseite mit einer Barium enthaltenden Komponente beschichtet wurde.

- 15 Die normalisierten Werte (Figur **3a**) für die freie Weglänge zeigen eine deutlich erhöhte Streuung. Selbst der erste Kristall aus dem verwendeten Tiegel zeigt eine um im Mittel 10% kleinere mittlere freie Weglänge. Kristalle dieser Qualität sind für die Halbleiterindustrie nicht ausreichend. Auch die Länge des versetzungsfreien Anteils der Kristalle (Figur **3b**) zeigt eine inakzeptable Streuung und würde für einen entsprechenden wirtschaftlichen Schaden führen.

- 20 In den Figuren **4a** und **4b** werden die Ergebnisse von Kristallen gezeigt, die mit einem erfindungsgemäß hergestellten Tiegel gezogen wurden.

- 25 Es ist deutlich sichtbar, dass sowohl die mittlere freie Weglänge (Figur **4a**) als auch der Anteil der versetzungsfreien Länge der Kristalle (Figur **4b**) nur minimale (keine) Streuung zeigen. Sowohl für die Qualität als auch für die Wirtschaftlichkeit sind die erfindungsgemäßen Tiegel optimal.

Detaillierte Beschreibung erfindungsgemäßer Ausführungsbeispiele

Es wurden jeweils mehrere Kristalle aus einem Tiegel mittels dem Ziehverfahren nach Czochralski gezogen und sowohl die mittlere freie Weglänge der Minoritätsladungsträger (SPV) als auch die Länge des nicht versetzten Kristalls
5 gemessen. Die Länge des nicht versetzten Anteils des Kristalls wurde in Relation zur theoretisch erreichbaren Gesamtlänge gesetzt.

Ebenso wurde die charakteristische mittlere freie Weglänge der Minoritätsladungsträger in Relation zur gemessenen maximalen gemessenen mittleren freien Weglänge gesetzt. Diese Maßzahl dient im Folgenden als
10 Qualitätskriterium für eventuelle Verunreinigungen, die im Kristall vorhanden sein könnten, die die später auf dem Silicium gefertigten Bauelemente zu stören. Theoretisch könnten auch andere Maßzahlen für die Qualität der Kristalle verwendet werden. Als Beispiele hierfür ist eine Lebensdauermessung nach μ PCD oder auch eine chemische Analytik des erhaltenen Siliciums mit ICP-MS. Dem Fachmann
15 stehen hier einige geeignete Verfahren zur Verfügung.

Die Erfinder haben die oben beschriebenen Methoden zur Messung als die geeigneten und vor allem leicht zugänglich identifiziert.

Dabei haben die Erfinder erkannt, dass die Verwendung von Tiegel, die nach dem Stand der Technik gefertigt wurden, deutliche Nachteile aufweisen, wenn ein Tiegel
20 verwendet wird, um mehrere Kristalle nacheinander nach der Czochralski-Methode zu ziehen. Außerdem erschien es umso schwieriger, je länger das Ziehverfahren dauerte.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Figur 2** und **Figur 3** wiedergegeben.

Kristalle, deren Daten in Figuren **2a** und **2b** gezeigt werden, wurden mit einem Tiegel
25 gezogen, der -wie im Stand der Technik beschrieben- aus natürlich gewonnenem SiO_2 hergestellt wurde und dessen Innenseite mit einer Barium enthaltenden Komponente beschichtet wurde.

Zwar zeigt sich, dass die Länge des versetzungsfreien Anteils der Kristalle hoch bleibt, dennoch ist ein erhebliches Absinken der mittleren freien Weglänge ersichtlich.

So sinkt die mittlere freie Weglänge im Mittel auf 70% des Anfangswertes ab. Es ist also nicht gegeben, dass Kristalle mit gleicher Qualität mit einem Tiegel hergestellt werden können.

5 Kristalle, deren Daten in Figuren **3a** und **3b** gezeigt werden, wurden mit einem Tiegel gezogen, der -wie im Stand der Technik beschrieben- aus synthetisch gewonnenem SiO₂ hergestellt wurde und dessen Innenseite mit einer Barium enthaltenden Komponente beschichtet wurde.

Die normalisierten Werte (Figur **3a**) für die freie Weglänge zeigen eine deutlich erhöhte Streuung. Selbst der erste Kristall aus dem verwendeten Tiegel zeigt eine um
10 im Mittel 10% kleinere mittlere freie Weglänge. Kristalle dieser Qualität sind für die Halbleiterindustrie nicht ausreichend. Auch die Länge des versetzungsfreien Anteils der Kristalle (Figur **3b**) zeigt eine inakzeptable Streuung und würde für einen entsprechenden wirtschaftlichen Schaden führen.

Die Erfinder haben das Tiegelmateriel als Ursache für die gemessenen Defizite
15 identifiziert und umfangreiche Versuche unternommen, die Defizite zu eliminieren.

Aus der Literatur ist bekannt, dass β -Cristobalit eine höhere Schmelztemperatur als Quarz aufweist. Ferner ist bekannt, dass es bestimmte Kristallisationspromotoren gibt, die manchmal die Erzeugung von β -Cristobalit begünstigen.

Auch ist bekannt, dass Quarztiegel aus synthetisch gewonnenen SiO₂ andere
20 Eigenschaften aufweisen, als Quarztiegel aus natürlich gewonnenen SiO₂. Die Ergebnisse der Experimente sind zum Beispiel in den Figuren **2** und **3** gezeigt.

Überraschenderweise entdeckten die Erfinder, dass ein Quarzglasiegel, mit einer Innenseite, auf der sich eine Innenschicht aus Quarzglas befindet, die eine Oberfläche bildet, wobei die Innenschicht mit einem Kristallisationspromotor versehen
25 ist positive Eigenschaften in Bezug auf das mehrfache Kristallziehen aus einem Tiegel zeigt, nämlich dann, wenn die Konzentration von synthetisch gewonnenen SiO₂ C in einer Entfernung von der Oberfläche größer ist als die Konzentration von synthetisch gewonnenen SiO₂ in einer weiteren Entfernung von der Oberfläche.

Besonders bevorzugt wirken dabei die Stoffe Barium oder Strontium Kristallisationspromotor, wobei Barium ganz besonders bevorzugt wird.

Die Erfinder haben erkannt, dass es bevorzugt ist, wenn die Konzentration von synthetisch gewonnenen SiO₂ C größer ist als 90% wenn der Abstand zur Oberfläche
5 kleiner ist als 0,4 mm beträgt.

Weitere Versuche ergaben in unerwarteter Weise, dass, wenn für die Konzentration von synthetisch gewonnenen SiO₂ in Abhängigkeit des Abstandes d folgende Relationen gilt:

$$\begin{aligned} C [\%] &\leq 100 - (d [\text{mm}] - 0,25) \times 30 \text{ und} \\ 10 \quad C [\%] &\geq 100 - (d [\text{mm}] + 0,25) \times 80 \end{aligned}$$

es sowohl in Bezug auf die Qualität (SPV) als auch auf den Anteil versetzungsfreien Länge des Kristalls sich Vorteile ergeben. Der eben beschriebene Bereich ist in Figur 1 dargestellt und betrifft den schraffierten Bereich zwischen Kurve 1 und Kurve 2.

Ergebnisse sind zum Beispiel in den Figuren 4a und 4b dargestellt.

15 Den Erfindern gelang es, den Bereich durch weitere Experimente etwas einzuengen und fanden, dass, wenn für die Konzentration von synthetisch gewonnenen SiO₂ in Abhängigkeit des Abstandes d folgende Relationen gilt

$$\begin{aligned} C [\%] &\leq 100 - (d [\text{mm}] + 0,1) \times 80 \\ \text{und } C [\%] &\geq 100 - (d [\text{mm}] - 0,05) \times 36, \end{aligned}$$

20 es sowohl in Bezug auf die Qualität (SPV) als auch auf den Anteil versetzungsfreien Länge des Kristalls sich weitere Vorteile ergeben.

Auch dieser beschriebene Bereich ist in Figur 1 illustriert und betrifft den schraffierten Bereich zwischen Kurve 3 und Kurve 4.

Besonders bevorzugt ist dabei die Konzentration des Kristallpromotors kleiner ist als 1
25 ppba und größer ist als 0,05 ppba bezogen auf Silicium.

Für das Herstellen der erfindungsgemäßen Quarzglasiegel bevorzugt ist ein Verfahren enthaltend einen Kristallisationspromotor, indem ein eine Innenseite aufweisender Tiegelbasiskörper enthaltend natürlich gewonnenes SiO_2 hergestellt wird, und Beschichten der Innenseite mit einer Schicht die synthetisch gewonnenes SiO_2 enthält, wobei die Konzentration C des synthetisch gewonnenen SiO_2 mit zunehmender Schichtdicke zunimmt.

Besonders bevorzugt ist, dabei, wenn der Kristallisationspromotor schon bei der Herstellung des Tiegelbasiskörpers hinzugefügt wird.

Für das Verfahren ist es bevorzugt, wenn das zur Beschichtung vorgesehene Material in einem Mischbehälter kontinuierlich durchmischt wird, um Entmischung zu verhindern. Dabei werden die Anteile an synthetisch gewonnenen und natürlich gewonnenen SiO_2 im Mischbehälter zeitlich verändert. Gleichzeitig wird aus dem Mischbehälter Material für die Beschichtung entnommen. Idealerweise wird der Anteil des synthetisch gewonnenen Materials im Behälter mit der Zeit erhöht.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, dass bereits beim Beschichten der Innenseite ein Kristallisationspromotor hinzugegeben wird.

Besonders bevorzugt ist, dass im Anschluss an die Beschichtung der Tiegel mit Polysilicium gefüllt wird und auf über 1400°C aufgeheizt wird, um das Polysilicium zu schmelzen.

Ganz besonders bevorzugt ist, dass dem Polysilicium zusätzlich ein Kristallisationspromotor -bevorzugt enthaltend Barium- mit einer Konzentration größer als 0,5 ppba und kleiner als 10 ppba bezogen auf das Polysilicium beigelegt wird.