

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

GENERAL QUESTIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 1. С. 59–70.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-59-70

УДК 621.315.592

МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО: ИСТОРИЯ И РАЗВИТИЕ

© 2016 г. Е. П. Маянов, А. А. Гасанов, А. В. Наумов
Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, Москва, 119017, Россия

В июле 1956 г., 60 лет тому назад, методом Чохральского был выращен первый в СССР промышленный монокристалл германия. Метод выращивания монокристаллов по Чохральскому в настоящее время является наиболее распространенным способом получения объемных монокристаллов. Достигнутый высокий технический уровень реализации и высокая степень автоматизации процесса делают этот метод наиболее предпочтительным для производства объемных монокристаллов, таких как кремний, германий, ряд оксидных кристаллов, многокомпонентных соединений. Дан исторический обзор появления и распространения этого метода с момента его изобретения Яном Чохральским в 1916 г. и до наших дней. Отмечается, что метод Чохральского в обозримой исторической перспективе останется ведущим методом получения объемных монокристаллов широкого круга материалов в промышленности и в научных разработках. Представлены основные этапы развития метода в СССР и России. Проведено сравнение уровня зарубежных и отечественных разработок как в области создания оборудования, так и в области развития технологии. Обсуждены проблемы текущего состояния и перспективы развития метода. В России сегодня наблюдается отставание от мирового уровня промышленной практики выращивания монокристаллов для ряда важных материалов – кремния, арсенида галлия, антимонида индия и ряда других. Предлагаются необходимые действия со стороны государства, профессионального сообщества и институтов развития.

Ключевые слова: метод выращивания монокристаллов по Чохральскому, история развития, современное состояние, кремний, германий

Введение

По свидетельствам современников (возможно, полуполюгендарным), 31-летний Ян Чохральский, работавший в Берлине в лаборатории материаловедения компании Allegmenete Electricitats-Gesellschaft, открыл свой метод в 1916 г., когда уронил ручку в тигель с расплавленным оловом. Вытягивая ручку из тигля, он обнаружил, что вслед за пером тянется нить застывшего олова, и установил, что образующаяся таким образом металлическая нить имеет монокристаллическую структуру. В последующих экспериментах Я. Чохральским были получены монокристаллы металлов размером ~1 мм в диаметре и до 150 см длиной (рис. 1). Чохральский изложил суть своего открытия в статье «Новый метод измерения степени кристаллизации металлов», опубликованной в немецком журнале «Zeitschrift für Physikalische Chemie» [1].

Сегодня метод Чохральского — это способ выращивания монокристаллов вытягиванием их вверх от свободной поверхно-

сти расплава, находящегося в тигле. Кристаллизация начинается путем приведения затравочного кристалла заданной структуры и кристаллографической ориентации в контакт со свободной поверхностью расплава. Получаемый монокристалл постепенно вытягивают из расплава. Температура регулируется, как правило, путем изменения прилагаемой мощности к нагревателю, окружающему тигель. Кристалл и фронт кристаллизации в процессе получения не имеют контакта с тиглем, что обуславливает высокое качество и чистоту. Поверхность расплава доступна для различных технологических приемов (легирование, подпитка), возможно наблюдение за процессом и вмешательство, вплоть до повторения в случае неудачного начала [2].

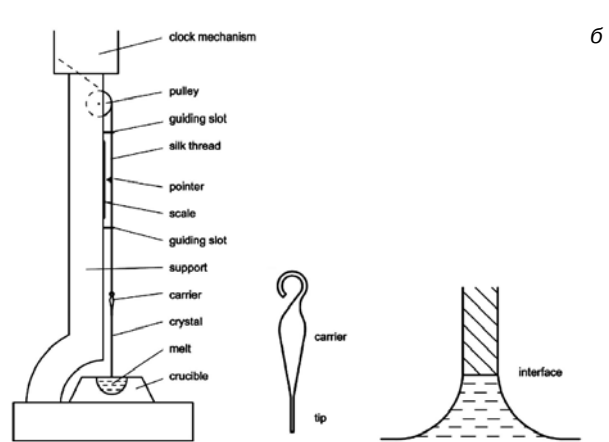
В настоящее время более половины технически важных кристаллов выращивают из расплава методом Чохральского. Этими методами выращивают элементарные полупроводники и металлы, оксиды, галогениды, халькогениды, вольфраматы, ниобаты и другие вещества (рис. 2).

Маянов Евгений Павлович — директор, e-mail: pyn@giredmet.ru; **Гасанов Ахмедали Амралы** — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, руководитель отделения особых веществ, редких и редкоземельных металлов, e-mail: AAGasanov@giredmet.ru; **Наумов Аркадий Валерьевич** — старший научный сотрудник, аналитик-исследователь, e-mail: naumov_arkadii@mail.ru



Рис. 1. Ян Чохральский (а) и схема с описанием метода (б) [1]

Fig. 1. (a) Jan Czochralski and (б) method schematic and description [1]



История развития метода

В 20–30-х годах прошлого века разные исследователи в Германии и США использовали метод, предложенный Я. Чохральским, для получения тонких монокристаллов различных металлов — Al, Pb, Zn, Sn, Cd, Bi. При этом уже в 1922 г. исследователь E. von Gomperz из Kaiser–Wilhelm–Institut в Faserstoffchemie предложил обдувать растущий кристалл потоком азота, воздействуя таким образом на теплоотвод от растущего кристалла. В 1937 г. Henry Walter — сотрудник американской корпорации Bell Telephone Laboratories опубликовал работу, где описал получение первых по-настоящему объемных монокристаллов NaCl методом Чохральского (рис. 3). При этом он первым использовал кварцевый тигель для расплава, систему нагрева тигля до 900 °С

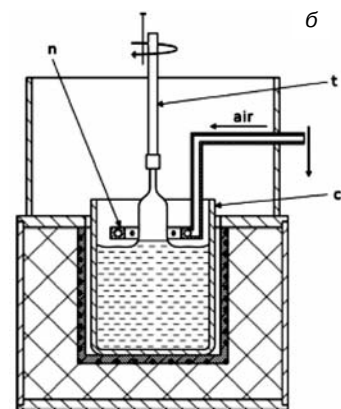


Рис. 3. Henry Walter (а) и предложенная им схема выращивания объемного монокристалла NaCl (б)

Fig. 3. (a) Henry Walter and (б) bulk NaCl single crystal growth schematic suggested

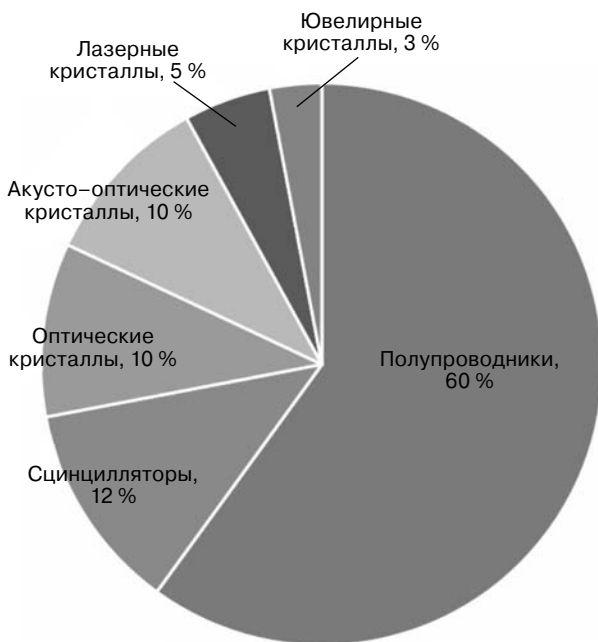


Рис. 2. Сфера применения в мире кристаллов, выращенных по методу Чохральского

Fig. 2. Cz grown crystals applications worldwide

и предложил вращать затравку с кристаллом для устранения тепловой асимметрии системы. Метод стал приобретать сегодняшние черты.

После того, как в США в 1947 г. физики William Shockley, Walter Brattain и John Bardin собрали первый точечный транзистор на поликристаллическом германии, огромные потенциальные возможности твердотельной микроэлектроники стали очевидны. Началась гонка по совершенствованию технологии получения кристаллов германия для изготовления транзисторов. В 1948 г. сотрудники той же Bell Labs Gordon K. Teal (рис. 4, а) и J. В. Little использовали метод Чохральского для выращивания первых монокристаллов германия (см. рис. 4, б).

В конце 1949 г. к ним присоединился Ernie Vuehler, который усовершенствовал первую лабораторную установку по выращиванию кристаллов методом Чохральского и запатентовал различные варианты ее конструкции. На рис. 5 приведено изображение одного из первых патентов на установку выращивания монокристаллов германия с разным типом легирования. Это позволило получить монокристалл германия с *p*–*n*–переходом, из которо-

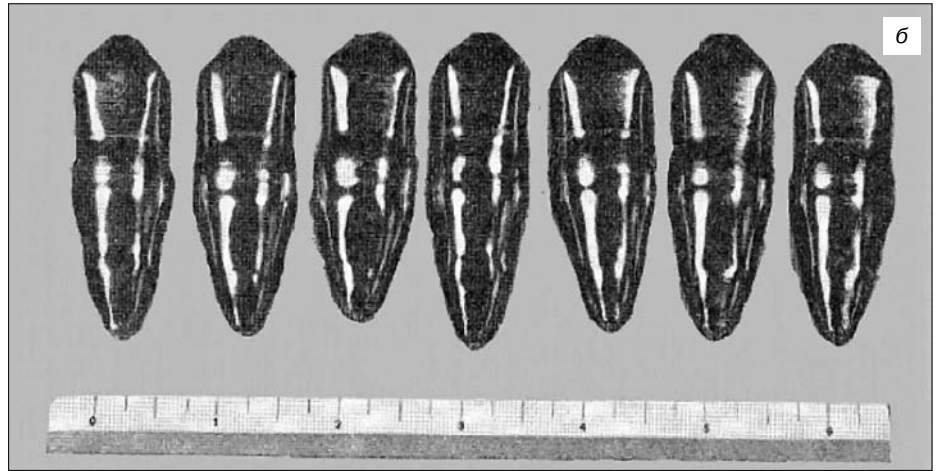


Рис. 4. Gordon K. Teal (а) и первые монокристаллы германия (б)
 Fig. 4. (a) Gordon K. Teal and (б) first germanium single crystals

го 12 апреля 1950 г. W. Shockley получил первый плоскостной $n-p-n$ -германиевый транзистор. Основные исторические вехи развития технологии выращивания монокристаллов германия и кремния приведены в табл. 1.

В 1949 г. американские физики W. J. Pietsenpol и R. S. Ohl создали первый транзистор из кремния, а в 1951 г. E. Buehler и G. K. Teal вырастили первые

монокристаллы кремния на подобной установке. Загрузка составляла от 50 до 100 г поликремния, вес кристалла — 50—200 г, а диаметр первых слитков составлял 10—12 мм.

Первые монокристаллы кремния содержали дислокации в количестве $1-2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. Первый бездислокационный кристалл получил американец W. C. Dash в 1958 г. Вскоре после затравления W. C. Dash повысил температуру расплава, отчего растущий кристалл сузился, и образовалась так называемая шейка. Когда сечение «шейки» стало достаточно малым, он снизил температуру расплава, и диаметр кристалла вновь вырос. Этот прием позволил уменьшить количество дислокаций, переходящих в растущий кристалл из затравки, за счет выхода дислокаций на поверхность кристалла. Приблизительно в то же время первый бездислокационный монокристалл кремния был получен в СССР М. Я. Дашевским в ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР (рис. 6).

Метод стремительно распространялся на все области материаловедения и во всех странах. В 1954 г.

Oct. 30, 1956 E. BUEHLER ET AL 2,768,914
 PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTIVE CRYSTALS OF UNIFORM RESISTIVITY
 Filed June 29, 1951 4 Sheets-Sheet 1

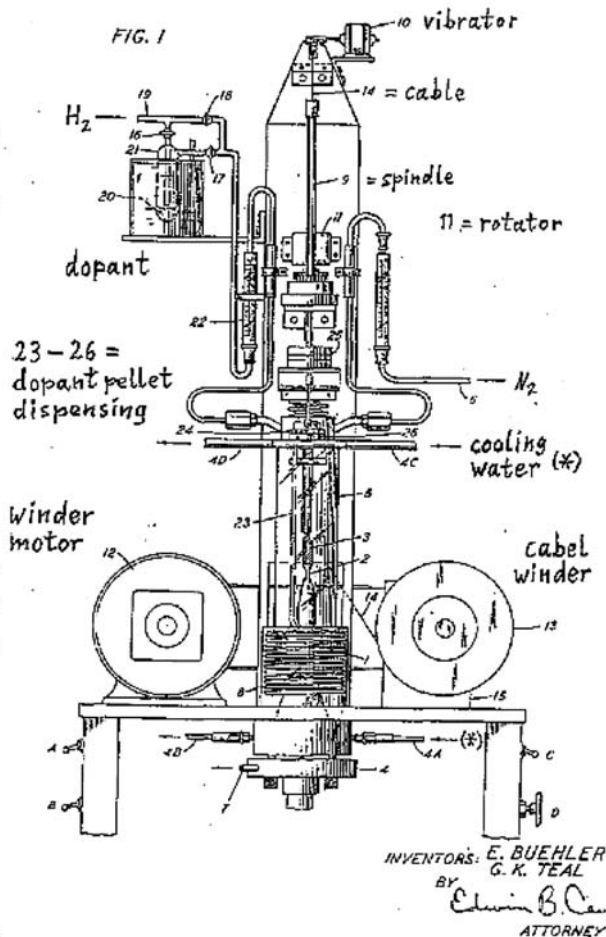


Рис. 5. Один из первых патентов E. Buehler и G. Teal на установку выращивания монокристаллов германия с «тянутым» $p-n-p$ -переходом (1956 г.)

Fig. 5. One of the first patents by E. Buehler and G. Teal for germanium single crystal growth plant with a pulled $p-n-p$ junction (1956)

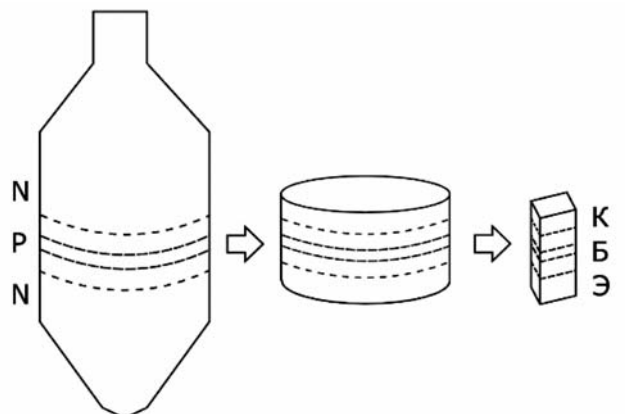


Таблица 1

Основные исторические вехи развития технологии выращивания монокристаллов германия и кремния

[Milestones of germanium and silicon single crystal growth technologies]

| Год | Компания | Достижение |
|-----------|--------------------------------------|---|
| 1948 | Bell Telephone Laboratories (США) | Первый монокристалл Ge |
| 1951 | Bell Telephone Laboratories (США) | Первый монокристалл Si |
| 1956 | Гиредмет (ГПЛ Гиредмета, СССР) | Первый монокристалл Ge в СССР |
| 1957 | Гиредмет, Подольский ХМЗ (СССР) | Первый монокристалл Si в СССР |
| 1959 | General Electric Research Lab. | Первый бездислокационный кристалл Si |
| 1959—1960 | ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР (СССР) | Первый бездислокационный кристалл Si в СССР |
| 1998 | Umicore (Бельгия) | Первый бездислокационный кристалл Ge 100 мм |

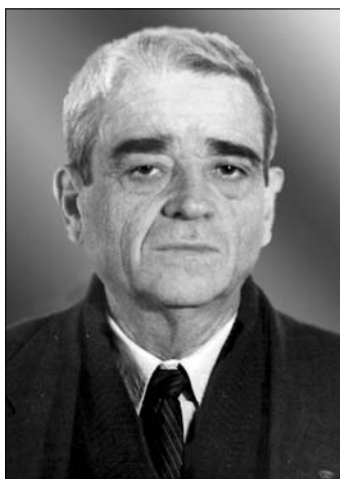


Рис. 6. М. Я. Дашевский (ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР, НИТУ МИСиС)
Fig. 6. M. Ya. Dachevskij (Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, USSR Academy of Sciences, and National University of Science and Technology MISiS)

в Bell Telephone Laboratories был выращен монокристалл InSb. В 1957 г. Н. Davis из Honeywell вырастил первый монокристалл Te. В 1962 г. Е. А. Р. Metz, R. С. Miller и R. Mazelsky вырастили первый кристалл PbTe из-под слоя флюса B_2O_3 , покрывавшего расплав. В 1958 г. в Massachusetts Technological Institute (MIT) был выращен кристалл GaAs под давлением. В 1965 г. в английской лаборатории RSRE исследователь J. В. Mullin с коллегами вырастил кристалл GaAs из-под слоя флюса B_2O_3 . Это положило начало стремительному развитию СВЧ-электроники, лежащей в основе, в частности, современной мобильной телефонии. Через несколько лет та же команда сообщила о выращивании первых кристаллов GaP и InP. В 1960 г. исследователи К. Nassau и L. G. Van Uitert в той же Bell Labs первыми вырастили оксидный монокристалл Nd : $CaWO_4$, используемый для изготовле-

ния лазеров, а в 1961 г. – CaF_2 . В 1967 г. R. С. Keezer из компании Хегох вырастил первый монокристалл Se. Основные исторические вехи этого пути приведены в табл. 2 и 3 [2, 3].

В 1964 г. начались работы по автоматическому регулированию процесса выращивания кристалла. В отделении East Fishkill компании IBM в Нью-Йорке команда разработчиков Е. J. Patzer, R. G. Dessauer и М. R. Poroniak создали первую систему автоматического управления скоростью выращивания слитка кремния на основе ИК-оптической системы измерения диаметра кристалла. Систе-

Таблица 2

Основные исторические вехи выращивания монокристаллов двойных соединений
[Milestones of double compound single crystal growth technologies]

| Год | Компания | Достижение |
|-----------|--|-----------------------------------|
| 1951—1952 | Siemens-Schuchertwerke» (ФРГ) ФТИ А. Ф. Иоффе (СССР) | Синтез InSb |
| 1954 | Bell Telephone Laboratories (США) | InSb, GaSb |
| 1958 | MIT (США) | GaAs |
| 1958 | Batelle Institute (США) | AlAs |
| 1961 | IBM Corp. (США) | Cd_3As_2 , CdSb, ZnSb, $ZnAs_2$ |
| 1961 | General Electric Research Lab. (США) | GaSb |
| 1961 | Air Research Cambridge Res. Lab. (Великобритания) | Bi_2Te_3 |
| 1971 | Bell Telephone Laboratories (США) | GaAs из-под флюса (LEC) 50 мм |
| 1984 | Westinghouse Corp. (США) | LEC GaAs 100 мм |
| 1991 | Little Airton (США) | LEC GaAs 150 мм |
| 2000 | Freiberger Compound Materials GmbH (Германия) | LEC GaAs 200 мм |

Таблица 3

Основные исторические вехи выращивания оксидных кристаллов
[Milestones of oxide single crystal growth technologies]

| Год | Компания | Достижение |
|------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1960 | Bell Telephone Laboratories | $CaWO_4$ |
| 1961 | General Electric Research Lab. | Fe_3O_4 |
| 1962 | Raytheon Corporation | $Y_3Fe_3O_{12}$ |
| 1964 | Perkin Elmer Corp. | $Y_3Al_5O_{12}$, $Ga_3Gd_5O_{12}$ |
| 1965 | Westinghouse Res. Lab. | $ZnWO_4$ |
| 1966 | IBM Corp. | $LiNbO_3$ |
| 1967 | Litton Airtron Inc. | Al_2O_3 |

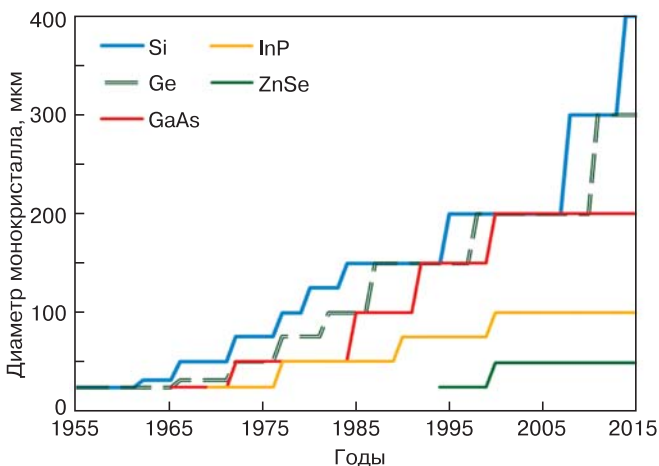


Рис. 7. Динамика развития метода Чохральского для различных материалов [4]

Fig. 7. Czochralski method development history for different materials [4]

ма управления была создана к 1966 г., а в октябре 1967 г. исследователи ИВМ опубликовали подробное ее описание. В 70–х годах XX в. в США, Германии, Великобритании и СССР было создано несколько автоматизированных систем роста кристаллов с микропроцессорным управлением.

Современные ростовые установки, предназначенные для выращивания кристаллов из расплава (Si, Ge, GaAs, Ga₃Gd₅O₁₂ и др.), оснащены системами регулирования, где основными параметрами являются температура нагревателя и расплава, уровень расплава в тигле, а также диаметр выращиваемого кристалла. Измерение температуры осуществляют, как правило, пирометрами. Для определения уровня расплава используют лазерные триангуляционные сенсоры или весовые системы. Для контроля диаметра выращиваемого кристалла применяют телевизионные или цифровые видеосистемы со средствами цифровой обработки данных. Процесс выращивания автоматизирован с момента затравления монокристалла и до окончания процесса. Также разработаны мощные математические модели для моделирования процесса выращивания [4].

Развитие метода Чохральского для всех материалов прежде всего шло по пути выращивания кристаллов все большего диаметра и высокого качества. На рис. 7 приведена динамика развития технологии для различных материалов [5, 6].

Развитие полупроводникового материаловедения в СССР

Ведущим научным центром по технологии и материаловедению полупроводников в бывшем СССР, а сейчас и в России, является институт «Гиредмет». На протяжении десятков лет институт обеспечивал своими исследованиями, технологическими, конструкторскими и метрологическими разработками, а также проектными решениями развитие в стране промышленного производства важнейших полупро-

водниковых материалов: кремния, германия, арсенида галлия и других полупроводниковых соединений A^{III}B^V а также узкозонных и широкозонных полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}, прежде всего твердых растворов CdHgTe и CdZnTe и теллурида кадмия, и A^{IV}B^{VI}. Выдающийся вклад в становление и развитие работ по полупроводникам в институте внесли академик Н. Н. Сажин и чл.-корр. АН СССР Б. А. Сахаров.

Начало работ по полупроводниковым материалам в Институте приходится на 1947 г., когда была поставлена задача обеспечения начинающей свое развитие твердотельной электроники германием высокой степени чистоты. В 1951 г. в Гиредмете создается специализированная лаборатория германия, которую возглавила Н. М. Эльхонес. На начальном этапе основным направлением деятельности лаборатории являлось изучение сырьевых ресурсов германия в СССР и разработка технологий производства первичных германиевых концентратов и соединений германия высокой чистоты. Эти работы проводили под научным руководством Н. П. Сажина. В кратчайшие сроки были разработаны технологии извлечения германия из продуктов переработки коксующихся и энергетических углей, а также аргиллитов и железных руд. Эти работы позволили обеспечить нужды страны в отечественном германии. К большим достижениям коллектива лаборатории следует отнести и разработку технологии получения тетрахлорида и диоксида германия особой степени чистоты. Эти работы стали основой для получения особо чистого германия, исходного продукта для последующей очистки методом зонной плавки и выращивания монокристаллов методом Чохральского.

В Государственной производственной лаборатории (ГПЛ) — организованном в 1956 г. подразделении Гиредмета, которую возглавил Б. А. Сахаров, в цехе М8 ГПЛ Гиредмета уже в том же году разработали технологию выращивания методом Чохральского монокристаллов германия, и в июле 1956 г. там был выращен первый промышленный монокристалл германия. Разработчиками технологии выращивания кристаллов всегда является коллектив ученых, конструкторов и инженеров. Разработчиками технологии выращивания как германия, так и кремния являлись: Б. А. Сахаров, В. П. Гришин, М. Г. Мильвидский, Л. Г. Минаев, М. П. Чертков, Х. И. Макеев, В. М. Никитин, М. И. Иглицин и другие [7, 8].

Одной из первых отечественных установок для выращивания германия стала лабораторная установка П-17, созданная в середине 50–х годов XX века. Тогда же была создана полупромышленная установка МК-1, на которой получали первые монокристаллы германия и кремния. Оборудование создавалось конструкторским отделом Гиредмета, КБ ЦМА и заводом Геоприборцветмет (конструктор В. Ю. Жвирблянский). Установками такого же типа был оснащен первый участок промышленного

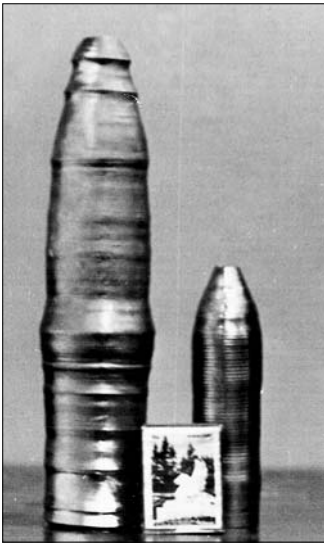


Рис. 8. Один из первых монокристаллов кремния в СССР (1957 г.)

Fig. 8. One of the first USSR-grown silicon single crystals (1957)

производства кремния на Подольском химико-металлургическом заводе. В Подольске в 1957 г. был выращен первый монокристалл кремния диаметром 15–20 мм и длиной до 150 мм (рис. 8).

В Гиредмете были разработаны и реализованы на Красноярском заводе цветных металлов следующие технологии:

- получение высокочистого тетраоксида германия, используемого для изготовления диоксида германия;
- получение поликристаллических зонно-очищенных кристаллов, используемых при выращивании монокристаллов германия;
- получение монокристаллов для инфракрасной оптики;
- получение высокочистых монокристаллов германия для детекторов гамма-излучения.

С созданием первой установки «Редмет-1» началась серия установок «Редмет», которая прошла путь развития от «Редмет-1» в 1960 г. с загрузкой 0,5 кг до «Редмет-90» в 2009 г. с загрузкой 150 кг. При этом родилась уникальная конструкторская школа. Установками серии «Редмет» с середины 60-х годов XX века оснащали все полупроводниковые предприятия СССР: Запорожский титаномагниевого комбинат, Завод чистых металлов, Подольский химико-металлургический завод, Красноярский завод цветных металлов. Эти установки также были модифицированы для выращивания монокристаллов Si, Ge, GaAs, InP [7, 8].

В 1960–1990 гг. шел непрерывный процесс разработки и промышленного внедрения силами исследователей Гиредмета и Отраслевой лаборатории ПХМЗ целой серии технологий получения слитков монокремния диаметром 40–150 мм.

Изучали особенности распределения легирующих и сопутствующих (кислород, углерод) примесей в выращиваемых по методу Чохральского монокристаллах, особенности процессов тепломассопереноса в расплаве при выращивании и дефектообразования в бездислокационных монокристаллах при их посткристаллизационном охлаждении. Шел поиск путей повышения объемной однородности монокристаллов и регулирования содержания в кристаллах кислорода и углерода. Были созданы установки для выращивания монокристаллов большого диаметра по методу Чохральского. Итогом этих работ явилась разработка технологии получения методом Чохральского бездислокационных монокристаллов диаметром до 150 мм.

Развитие отрасли выдвинуло плеяду крупных руководителей — директоров заводов А. К. Дроздова, А. М. Тузовского, П. И. Рожкова, выдающихся инженеров и организаторов производства — Х. И. Макеева, М. П. Черткова, блестящих ученых — Б. А. Сахарова, М. Г. Мильвидского, М. Я. Дашевского, А. Я. Нашельского, Ю. М. Шашкова, В. С. Земскова, В. В. Воронкова, А. М. Эйдензон, уникальных конструкторов — В. Ю. Жвирблянского и многих других (рис. 9–12).



Рис. 9. Руководство Гиредмета (1963–1999 гг.). Период разработки и развития технологий выращивания кристаллов кремния и германия. Слева направо: Н. П. Сажин, Б. А. Сахаров, Э. П. Бочкарев

Fig. 9. Giredmet leadership (1963–1999). Epoch of the research and development of silicon and germanium crystal growth technologies. Left to right: N. P. Sazhin, B. A. Sakharov and E. P. Bochkarev



Рис. 10. Директора Подольского химико-металлургического завода, Красноярского завода цветных металлов, Завода чистых металлов (Светловодск, Украина). Период разработки и развития технологий выращивания кристаллов кремния и германия. Слева направо: А. К. Дроздов, П. И. Рожков, А. М. Тузовский

Fig. 10. Directors of the Podolsk chemico-metallurgical plant (PKhMZ), the Krasnoyarsk non-ferrous metals plant and the Pure metals plant (Svetlovodsk, Ukraine). Epoch of the research and development of silicon and germanium crystal growth technologies.

Left to right: A. K. Drozdov, P. I. Rozhkov and A. M. Tuzovskiy

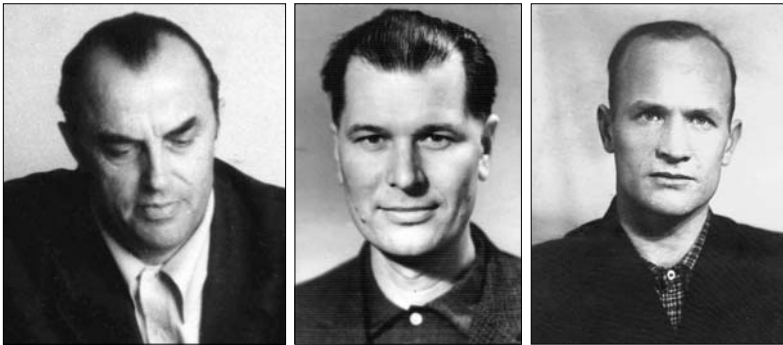


Рис. 11. Технологи Гиредмета и ПХМЗ, получившие первые промышленные монокристаллы германия и кремния методом Чохральского. Слева направо: Х. И. Макеев – сотрудник ГПЛ Гиредмета (1956 г.), М. П. Чертков – сотрудник ГПЛ Гиредмета (1956 г.), Б. П. Жердев – начальник участка ПХМЗ (1957 г.)

Fig. 11. Giredmet and PKhMZ technologies of first commercial Cz germanium and silicon crystals. Left to right: Engineer of the GPL of Giredmet Kh. I. Makeev (1956), Engineer of the GPL of Giredmet M. P. Chertkov (1956), and Director of PKhMZ section B. P. Zherdev (1957)



Рис. 12. М. Г. Мильвидский (Гиредмет)

Fig. 12. M.G. Milvidski (Giredmet)

Тенденции и перспективы развития метода Чохральского в мире

Микроэлектроника. Одна из основных проблем, стоящих перед электроникой XXI в., связана с требованием увеличения количества обрабатываемой информации путем создания полупроводниковых интегральных схем, обеспечивающих увеличение степени интеграции на одном кристалле.

Несколько лет назад ведущие производители микросхем объявили о начале совместной работы по переводу своих производств на кремниевые подложки большего размера. Переход на подложки диаметром 450 мм, как ожидалось, поможет производителям полупроводниковых устройств снизить производственные издержки в расчете на микросхему. Считалось очевидным, что новые подложки будут использоваться вместо применяемых сейчас подложек диаметром 300 мм, и при увеличении пластины стоимость каждого чипа упадет. В начале 2013 г. корпорация Intel продемонстрировала первые в мире полностью обработанные подложки диаметром 450 мм. Расчеты показывали, что переход с 300 на 450 мм в конечном итоге даст экономию ~30 %, как это произошло при переходе с 200 на 300 мм.

Сейчас стало очевидно, что ожидания были завышены, и это произойдет далеко не сразу, так как

первоначально стоимость новых пластин будет значительно выше. Стоимость 1 см² подложки диаметром 450 мм сравняется с текущей ценой 1 см² подложки диаметром 300 мм не раньше 2025 г. А на начало использования она будет в 4—5 раз дороже. В начале этого десятилетия ожидалось, что фабрики по производству пластин диаметром 450 мм начнут работу в 2015—2017 гг., однако в конце 2013 г. компания ASML, мировой лидер в области производства фотолитографического оборудования, приостановила инвестиции в этой области вследствие неопределенности со спросом со стороны производителей микросхем. Фактически все новые производственные комплексы продолжают использовать кремниевые подложки диаметром 300 мм, а пластины диаметром 450 мм останутся экзотикой до конца десятилетия [8].

В задачу настоящей работы не входит анализ всех технико-экономических проблем перехода отрасли на подложки большего диаметра. Видимо, на сегодня это больше экономическая проблема целесообразности разработки и внедрения новых технологических линий. Представляется, что когда-то этот переход произойдет, для каких-то типов микросхем — раньше, для других — позже. Для наших целей важно отметить, что уже сегодня при выращивании кристаллов методом Чохральского диаметром 400—450 мм преодолена, как когда-то для диаметра 300 мм, большая часть фундаментальных материаловедческих проблем, связанных с поведением собственных точечных дефектов, кислорода, образованием вакансий, с особенностями процессов теплопереноса в расплаве при выращивании кристаллов большого диаметра и пр. [9]. Разработчики технологии промышленного выращивания методом Чохральского слитков диаметром 450 мм столкнутся больше с такими технико-экономическими проблемами, как:

- повышенный риск нарушения кристаллической структуры из-за ускоренной коррозии тигля и повышения флуктуаций температуры в расплаве;
- большие потери материала при срыве бездислокационного роста и скольжения дислокаций в бездислокационную область на расстояние, приблизительно равное диаметру кристалла;
- выращиваемый кристалл должен быть длиннее, чтобы достичь той же доли годного материала (цилиндрическая часть) по отношению к конусам и тигельному остатку;
- увеличение ростового цикла за счет уменьшения скорости вытягивания, необходимого для минимизации термонапряжений и отвода теплоты кристаллизации, а также возрастание времени плавления загрузки и времени охлаждения кристалла.

Представляется, что для выращивания кремния электронного качества методом Чохральского с ростом диаметра кристалла будет еще более актуализироваться задача снижения дефектообразования в бездислокационных монокристаллах при их посткристаллизационном охлаждении [7].

Солнечная энергетика. Для бурно развивающейся солнечной энергетике требование роста диаметра выращиваемого кристалла не является столь экономически критичным, как для микроэлектроники. Большинство выращиваемых сегодня монокристаллов имеют диаметр 200 мм, и из них вырезаются квадратные элементы размером 156×156 мм². Из таких элементов собирают солнечные батареи любой площади. Однако критически важным является требование удешевления производства. Метод Чохральского (печи для выращивания «солнечного» кремния последнего поколения имеют загрузку до 450 кг в тигель диаметром до 915 мм) изначально более дорогой, чем, например, доминирующий сегодня в солнечной энергетике метод получения «мультикремния» с загрузкой до 800 кг. Поэтому, как представляется, метод будет эволюционировать в сторону развития повышения производительности оборудования. В частности, путем совершенствования полунепрерывного метода выращивания (*continuous CZ, CCZ*). Можно из одного кварцевого тигля последовательно выращивать несколько монокристаллов. При этом нагреватель не выключают, а выращенные кристаллы извлекают через шлюзовую систему. После каждого процесса тигель пополняют новой порцией материала. Разновидностью метода является использование двойного тигля. В этом случае дозарядку гранулированного кремния, получаемого пиролизом моносилана в «кипящем слое», осуществляют во внешний тигель.

Тенденции и перспективы развития метода Чохральского в России

После обрушения отечественной микроэлектроники в середине — конце 90-х годов XX в. предприятия Минцветмета (которым исторически принадлежали основные производители монокристаллов кремния и германия), МЭП и оборонной промышленности были лишены государственной и финансовой поддержки для ведения конкурентной борьбы с зарубежной электроникой. К 1998 г. доля отечественной электроники на внутреннем рынке значительно снизилась. Тем не менее базовые предприятия по производству монокристаллов и пластин (в первую очередь германия и кремния) смогли выжить в это сложное время, сохранить производство, разработать ряд новых технологий и даже оборудования. Это не в последнюю очередь связано с научной и инженерной школой, заложенной в 60-е годы XX в. Так, АО «Германий» — крупнейший со времен СССР производитель германиевых изделий — со-

хранил мощности по всей технологической цепочке для переработки до 30 т/год, начиная от концентрата и Ge-содержащих отходов. В последние годы предприятие перерабатывает 8—15 т сырья, включая «давальческое», что соответствует доле предприятия в 12—18 % на мировом рынке и 90 % на российском. Появился новый производитель изделий из германия — ООО «Германий и приложения» (основано в 2006 г.), имеющий собственную сырьевую базу. Предприятие собирает зольные уносы с повышенным содержанием германия с мест, где сжигаются угли Павловского угольного разреза. Далее золы подвергают пирообогащению, гидрометаллургической переработке и затем собственно получают германий. Это позволило обеспечить предприятие первичным сырьем для производства германия в объеме ~6—7 т/год в виде монокристаллов, оптических заготовок и пр. Основными продуктами производства являются следующие:

- монокристаллический германий в ориентации [111];
- пластины монокристаллического германия [111], [211], [110];
- заготовки для инфракрасной оптики из поли- и монокристаллического германия (диаметром до 300 мм);
- диоксид германия (марки ДГ-Т, ДГ-Б, ДГ-С), GeCl₄ (марки Б и С).

Существуют также лаборатории исследования германия в Гиредмете и Тверском государственном университете.

Хуже обстоят дела с кремнием. Был сравнительно короткий период, когда российские и украинские предприятия по производству монокристаллов кремния, как казалось, вписались в новый современный мир, и их будущее не вызывало сомнений. Это был период приблизительно с 2003 по 2010 гг., когда в мире начала бурно развиваться солнечная энергетика (преимущественно на основе кремния). Солнечную энергетика субсидировали государства развитых стран через льготные тарифы для производителей солнечной энергии. Этот механизм поддержки «запустил» механизм развития всей «экосистемы» производства полупроводниковых материалов в масштабах, ранее невиданных для традиционной электроники. Например, в настоящее время ежегодно производится ~250 тыс. т кристаллов кремния «солнечного» качества и только ~30 тыс. т кремния «электронного» качества. Возникший спрос многократно превысил предложение и каждый производитель кремния в России и на Украине нашел своих благодарных покупателей на Западе или в Юго-Восточной Азии. В этот период стало возможным даже конструирование и производство нового поколения современного отечественного ростового оборудования по методу Чохральского (табл. 4 и рис. 13). За короткий период начала 2000-х годов ряд предприятий отрасли спроектировали и изготовили малыми сериями це-

Таблица 4

Технические данные промышленных установок выращивания монокристаллов кремния
 [Technical data of commercial silicon single crystal growth plants]

| Наименование | Масса загрузки, кг | Размеры кристалла, (диаметр/длина), мм | Установленная мощность, кВт | Разработчик |
|-------------------|------------------------|--|-----------------------------|---------------------------------|
| «Редмет-90М» | 120 | 250/3000 | 200 | Гиредмет (Москва) |
| PCMP CZ 1500/250 | 120 (с дозагрузкой) | 250/1500 | 150 | ПХМЗ, НИИ «Изотерм» (Брянск) |
| «Кедр 221» УМК090 | 120 | 200/2080 | 180 | Красмашзавод (Красноярск) |
| «Изотерм-20» | 120 | 250/1600 | 150 | НИИ «Изотерм» (Брянск) |
| КС-22 | 120 | 250/1600 | 150 | TESYS (Украина) |
| «УВК-300» | 160 | 310/2000 | 160 | «Берер-Карбон» (Москва) |



Рис. 13. Зал установок выращивания УВК-300
 Fig. 13. Appearance of UVK-300 growth plant

льный ряд установок. Все они созданы в той или иной мере на базе технических решений установки «Редмет-60». В табл. 4 приведены технические данные последнего поколения отечественных промышленных установок выращивания монокристаллов кремния для солнечной энергетики [8].

Российскими производителями были выращены монокристаллы кремния 300 мм (рис. 14). Однако в мире возникла и стала быстро развиваться новая отрасль — материаловедение и производство материалов солнечной энергетики, масштабы которой быстро стали такими, что возникло даже перепроизводство. Так, сегодня накоплены избыточные мощности от 30 до 50 % по всей технологической цепочке производства солнечных элементов. Потребность в российских производителях на внешнем рынке в настоящее время исчезла.

Период с 2008 по 2016 гг. стал весьма печальным. Некогда законченная «экосистема» выращивания кристаллов, например кремния, начиная от производства вспомогательных материалов, оборудования, оснастки и заканчивая выпуском слитков и пластин, распадается до состояния, когда на одной нити «ви-

сят» целые технологические переделы (а некоторые нити уже оборвались). Подольский ХМЗ обанкрочен. Завод «Кристалл» (Таганрог) — в стадии банкротства. Сегодня в России только одно предприятие производит монокристаллы кремния методом Чохральского для электронной промышленности («УКМ-Синтез»), одно предприятие — полированные подложки («СТВ-Телеком»), одно предприятие — графитовые узлы для печей выращивания («УКМ-Синтез»). Одна венчурная компания Роснано произвела опытную партию кварцевых тиглей, однако после успешных испытаний дальнейшие работы были прекращены. Кроме того, отсутствует производство поликремния и т. д.

В настоящее время в России в промышленных масштабах не производится полупроводящий GaAs для СВЧ-применений. Осталось производство небольшого количества легированного GaAs для оптоэлектронных применений в АО «Гиредмет» и на зеленоградском предприятии «Элма-Малахит». В ряде учебных институтов существуют участки



Рис. 14. Монокристалл кремния диаметром 300 мм (источник: «УКМ-Синтез»)

Fig. 14. 300 mm diameter silicon single crystal (source: UKM-Sintez)

выращивания различных монокристаллов. В Томском государственном университете занимаются GaAs. Но массовое производство отсутствует – потребности покрываются за счет импорта. Причем потребности отрасли в арсениде галлия устойчиво растут, и в 2015 г. в РФ было импортировано более 1,5 т. GaAs в виде слитков и пластин.

Несколько лучше ситуация в области выращивания оксидных кристаллов. В ряде институтов РАН существуют участки выращивания различных монокристаллов. Так, в Институте неорганической химии СО РАН выращивают кристаллы германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), монокристаллы калий-гадолиниевого вольфрамата (KGW : Nd) и др. В Москве работает предприятие «Фомос», выращивающее целый ряд оксидных монокристаллов. В зеленоградском НИИМВ выращивают оптические и лазерные монокристаллы гранатовых соединений и монокристаллы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

В задачи настоящей работы не входит анализ состояния дел в области выращивания монокристаллов методами, которые иногда считают разновидностями метода Чохральского. Например, метод Кирополуса для выращивания монокристаллов сапфира (предприятие «Монокристалл», Ставрополь и ряд других).

Государственная поддержка отрасли, конечно, существует [10]. Так, Постановления Правительства Российской Федерации от 17 февраля 2016 года № 109 и 110 утверждают правила предоставления субсидий из Федерального бюджета российским организациям, реализующим комплексные проекты в рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие электронной и радиоэлектронной промышленности на 2013—2025 годы». Но в существующей редакции эта поддержка не может пока улучшить ситуацию для материаловедческих сегментов полупроводниковой, оптической и лазерной отраслей промышленности. Это связано с тем, что при развитии электронной компонентной базы для отечественной электроники, программы государственной поддержки на настоящем этапе «включаются» с момента создания приборной структуры, а обязательным условием финансирования комплексного проекта со стороны государства является налаживание серийного выпуска продукции. Это приводит к тому, что на стадии получения материалов для ЭКБ (слитков и пластин кремния, арсенида галлия, фосфида индия и пр.) по экономическим причинам приходится «экономить». В последнем случае исходные материалы покупаются за границей. Сегодня реально стоит угроза потери ряда технологий получения и обработки материалов, немассовых в объеме производства, но крайне необходимых для полноценного развития отрасли (получение методом Чохральского антимолибдита индия, селенида-цинка-кадмия, фосфида индия, фосфида галлия и др.) Научные школы материаловедения полупроводнико-

вых и оптических материалов живы, инженерные — находятся на грани исчезновения.

Безусловно, предпринимаются и другие шаги со стороны государства. Весьма разумной представляется идея для поддержания необходимой инфраструктуры полупроводниковой промышленности использовать бум солнечной энергетики в мире. Не столько для того, чтобы заменить традиционную энергетику солнечной, сколько для поддержания и выживания российских производителей и разработчиков полупроводниковых материалов и приборов (в первую очередь, кремниевых), поскольку в обоих случаях используются одни научные школы, схожие производства, оборудование и др. Так, в Постановлении Правительства № 449 от 28 мая 2013 г. предусмотрено ежегодное проведение конкурсов между проектами, которые используют, в частности, солнечную энергетику, на право получения платежей путем заключения договора о предоставлении мощности в течение 15 лет с момента ввода объекта в эксплуатацию. При этом гарантированный государством возврат инвестиций составит ~14 %. В конкурсе предусмотрены требования по локализации производства оборудования в РФ, при котором государство применяет льготы: уровень локализации должен измениться с 20 % в 2013—2014 гг. до 65—70 % к 2020 г. 23 января 2015 г. вышло Постановление Правительства РФ № 47 «О внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации по вопросам стимулирования использования возобновляемых источников энергии на розничных рынках электрической энергии». С этого момента в стране заработал розничный рынок электроэнергии и мощности, полученной от возобновляемых источников. Однако, как видно, этого недостаточно.

Сравнение уровня зарубежных и российских разработок

Сравнение уровня зарубежных и российских разработок в случае, когда мы говорим о кремнии электронного качества, провести достаточно затруднительно. Последний диаметр слитка кремния, освоенный на уровне опытно-промышленной разработки в России, относился к началу 90-х годов XX в. и составлял 200 мм. Наиболее ходовым промышленным диаметром остался диаметр 150 мм, после чего разработки были прекращены. Напомним, что в настоящее время в мире технологию выращивания слитков диаметром 450 мм можно считать разработанной на уровне опытного внедрения, а наиболее ходовым диаметром является 300 мм. Количество подложек диаметром 300 мм, потребляемых в отечественной электронике, невелико, и потребность покрывается импортом. Финансирование материаловедческих работ по выращиванию слитков кремния диаметром 300 мм и выше не ведется уже много лет. Представ-

ляется, что это отставание отечественной школы от мирового уровня может иметь катастрофические последствия уже при следующей смене поколений слитков и подложек.

Что касается кремния «солнечного качества», то в тот период, когда российские производители активно работали, уровень качества российских кристаллов не уступал любым аналогам ни по электрофизическим, ни по экономическим показателям. Уровень качества по показателю «время жизни ОНЗ» лимитировался только качеством сырья (поликремния), которое в то время было в распоряжении российских производителей.

Аппаратурное развитие метода Чохральского в России до 2008 г. также шло достаточно активно как в части конструирования установок выращивания, так и в части развития технологических приемов, повышающих производительность. Например, совершенствовался полунепрерывный метод выращивания ССЗ. Гранулированный поликремний в то время не использовался достаточно широко, поэтому дозагрузку осуществляли кусками поликремния. Для этого разрабатывали оригинальные «дозагрузочные» устройства.

Заключение

Метод Чохральского в обозримой исторической перспективе останется ведущим методом получения объемных монокристаллов широкого круга материалов в промышленности и научных разработках. По-видимому, продолжится тенденция дальнейшего увеличения диаметра кристалла практически для всех типов материалов. Более широко будут использоваться системы магнитного воздействия на расплав. С целью обеспечения симметрии теплового поля нагреватели будут становиться все более многосекционными. Как отмечалось выше, метод также будет эволюционировать в сторону развития повышения производительности оборудования.

Однако в России, как нам представляется сегодня, прогрессирует отставание от мирового уровня промышленной практики выращивания монокристаллов для ряда важных материалов — кремния, арсенида галлия, антимонида индия и ряда других. В связи с этим необходимы следующие действия со стороны государства, профессионального сообщества и институтов развития:

– программы государственной поддержки развития электронной компонентной базы для отече-

ственной электроники, производства оптических изделий и изделий лазерной техники должны предусматривать стадию получения материалов для них;

– должен быть послан четкий сигнал инвесторам о том, что Постановления Правительства РФ № 449 и 47 будут продлены после 2020 г., и уж тем более нельзя поддаваться соблазну «экономить» на них. Эти документы не столько о развитии той или иной энергетики, сколько о гораздо более серьезных проблемах. Общество, развивая материаловедение «солнечной» энергетики, в качестве бонуса получает выстраивание конкурентоспособной научной, технологической, производственной и кадровой структуры отрасли в военном, специальном и гражданском сегментах рынка;

– в Постановление Правительства РФ № 449 «Требования по локализации производства кремниевых солнечных модулей» необходимо внести изменения, предусматривающие получение отдельной доли локализации за каждую из технологических операций — как получения поликремния, так и отдельно за выращивание монокристаллов кремния.

Библиографический список

1. **Czochralski, J.** Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle / J. Czochralski // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1918. – V. 92. – S. 219—221.
2. **Uecker, R.** The historical development of the Czochralski method / R. Uecker // J. Cryst. Growth. – 2014. – V. 401. – P. 7—24. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.11.095
3. **Zulehner, W.** Historical overview of silicon crystal pulling development / W. Zulehner // Mater. Sci. Eng. B. – 2000. – V. 73. – P. 7—15. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00427-4
4. **von Hippel, E.** The sources of innovation / E. von Hippel. – N. Y. ; Oxford : Oxford University Press, 1988. <http://web.mit.edu/evhippel/www-old/books/sources/SofI.pdf> (дата обращения: 26.02.2016).
5. **Huff, H. R.** An electronics division retrospective (1952—2002) and future opportunities in the twenty-first century / H. R. Huff // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 5, N 149. – P. 35—58. DOI: 10.1149/1.1471893
6. **Scheel, H. J.** Ch. 1. The development of Crystal Growth technology / H. J. Scheel // Crystal Growth Technology. – John Wiley & Sons Ltd., 2004. – P. 1—14. DOI: 10.1002/0470871687.ch1
7. **Жвирблянский, В. Ю.** Методы и оборудование для выращивания монокристаллов / В. Ю. Жвирблянский. – Брянск, 2012. – 119 с.
8. Гиредмет, наша история / Под ред. Ю. Н. Пархоменко. – М., 2007. – 243 с.
9. **Watanabe, M.** 450 mm silicon: An opportunity and wafer scaling / M. Watanabe, S. Kramer. http://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr06/wtr06_p28-31.pdf (дата обращения: 26.02.2016).
10. О мерах государственной поддержки предприятий радиоэлектронной промышленности. <http://government.ru/docs/21893/> (дата обращения: 26.02.2016).

Авторы выражают благодарность В. Ю. Жвирблянскому, М. П. Черткову, Х. И. Макееву, М. Я. Дашевскому за помощь в написании статьи.

The Czochralski method (CZ): History and development

Evgeny P. Mayanov¹ — Director (pyn@giredmet.ru); **Ahmedali A. Gasanov**¹ — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Head of the Department of high-purity substances, rare and rare metals (AAGasanov@giredmet.ru); **Arkady V. Naumov**¹ — Senior Researcher, Analyst-researcher (naumov_arkadii@mail.ru).

¹**Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry, 5/1, B. Tolmachevski per., Moscow 119017, Russia**

Abstract. 60 years ago, in July, 1956, the USSR's first industrial germanium single crystal was grown up by the Czochralski (CZ) method. The method of growing single crystals according to Czochralski is the most widespread one currently used for obtaining bulk single crystals. The high technical implementation level and the high extent of process automation make this method the most preferable one for the production of bulk single crystals, e.g. silicon, germanium, a number of oxide crystals and multicomponent compounds. This article offers a historical review of the emergence and distribution of this method from the time of his invention by Jan Czochralski in 1916 and up to now. It is noted that in foreseeable future the CZ method will remain the leading method of producing bulk single crystals for a wide range of materials in the industry and in scientific developments. The main stages of the development of this method in the USSR and in Russia are presented. Comparison between the levels of foreign and domestic developments in the field of equipment design and in the field of technology development is carried out. Current problems and the development prospects of the method are discussed. Russia currently has an increasing lag from the world-class industrial practice of growing single crystals for a number of important materials e.g. silicon, gallium arsenide, indium antimonite etc.. Scope of actions required from the state, professional community and development institutions are suggested.

Keywords: the Czochralski technique (CZ) of crystal growth, silicon, germanium, the history of development, current state

References

1. Czochralski J. *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle* [A new method for the measurement of the crystallization rate of metals]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1918, vol. 92, st. 219–221. (In Ger.)
2. Uecker R. The historical development of the Czochralski method. *J. Cryst. Growth*, 2014, vol. 401, pp. 7–25. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.11.095
3. Zulehner W. Historical overview of silicon crystal pulling development. *Mater. Sci. Eng. B.*, 2000, vol. 73, pp. 7–15. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00427-4
4. von Hippel E. *The sources of innovation*. N. Y.; Oxford: Oxford University Press, 1988. <http://web.mit.edu/evhippel/www-old/books/sources/SofI.pdf> (accessed: 26.02.2016).
5. Huff H. R. An electronics division retrospective (1952–2002) and future opportunities in the twenty-first century. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 5, no. 149, pp. 35–58. DOI: 10.1149/1.1471893
6. Sceeel H. J. *Crystal Growth Technology*. Ch. 1. The development of Crystal Growth technology. Ed. by H. J. Scheel and T. Fukuda. John Wiley & Sons, Ltd. 2004, pp. 1–14. DOI: 10.1002/0470871687.ch1
7. Zhvirblyanskii V. Yu. *Metody i oborudovanie dlya vyrashchivaniya monokristallov* [Methods and equipment for growing single crystals]. Bryansk, 2012. 119 p. (In Russ.)
8. *Giredmet, nasha istoriya* [Giredmet our history]. Sb. pod red. Yu. N. Parhomenko. Moscow, 2007. 243 p. (In Russ.)
9. Watanabe M., Kramer S. 450 mm silicon: An opportunity and wafer scaling. http://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr06/wtr06_p28-31.pdf (accessed: 26.02.2016).
10. *O merakh gosudarstvennoi podderzhki predpriyatii radioelektronnoi promyshlennosti* [On measures of state support for electronic industry enterprises]. <http://government.ru/docs/21893/> (accessed: 26.02.2016) (In Russ.)

Acknowledgements. *The authors are grateful to V. Yu. Zhvirblyanski, M. P. Chertkov, Kh. I. Makeev and M. Ya. Dashevskij for help in writing this article.*