Rafeindatækni fastra efna:

Ræktun hálfleiðara

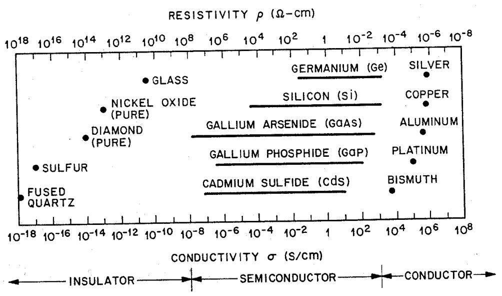
Kafli 3

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

2. vika haust 2003

Hálfleiðarar



- Þéttefni má skipta í einangrara, hálfleiðara og leiðara
- Leiðni hálfleiðara er næm fyrir hitastigi, ljósi, segulsviði og magni óhreininda í efninu
- Þessi næmni leiðninnar gerir hálfleiðara mikilvægustu efnin í rafeindatækni

Hálfleiðarar

Tveir mikilvægustu hálfleiðararnir fyrir tól og smárásir eru

- Si - kísill
- GaAs - gallín arsen

Table 2 Element and Compound Semiconductors

Element	IV–IV Compounds	III–V Compounds	II–VI Compounds	IV–VI Compounds
Si	SiC	AlAs	CdS	PbS
Ge		AlSb	CdSe	PbTe
		BN	CdTe	
		GaAs	ZnS	
		GaP	ZnSe	
		GaSb	ZnTe	
		InAs		
		InP		
		InSb		

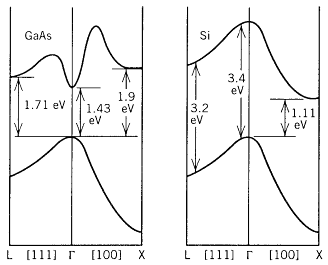
Hálfleiðarar

- German (Ge) var mikið notað í tvista og smára á upphafsdögum hálfleiðaratækninnar
- Kísill er nú notaður í flesta tvista, smára og smárásir
- Samsettir hálfleiðarar eru notaðir í háhraða tól og tól sem gleypa eða gefa frá sér ljós
- Þannig eru samsettir hálfleiðarar eins og GaAs og GaP notaðir í ljóstvista (LED)

Hálfleiðarar

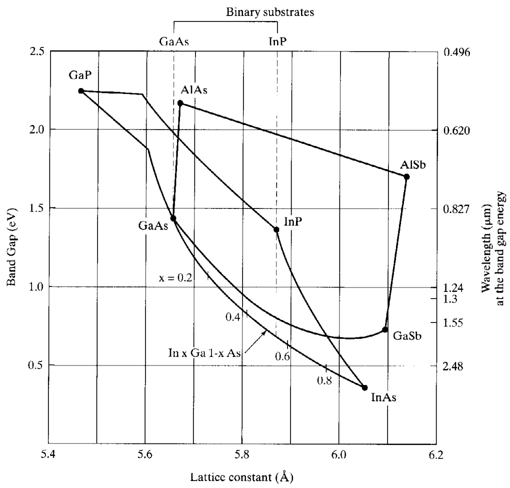
- Ljósnemar eru gjarnan úr InSb, CdSe, PbTe eða HgCdTe
- Kísill og german eru notaðir sem innrauðir- og geislanemar
- Raf- og ljóseiginleikar hálfleiðandi efnis ráðast að verulegu leyti af óhreinindum
- Þetta er nefnt að **íbæta hálfleiðarann**
- Slíkar íbætur geta breytt leiðni hálfleiðara um margar stærðargráður eða breytt eðli leiðninnar

Hálfleiðarar



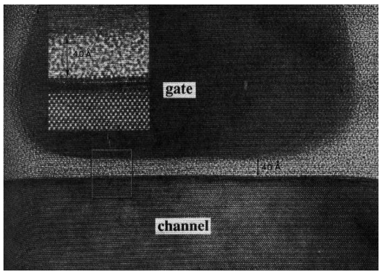
- Einn mikilvægasti eiginleiki hálfleiðara, og sá sem greinir þá frá málmum og einangrurum, er **orkugeilin**
- Orkugeilin ákvarðar meðal annars bylgjulengd ljóss sem hálfleiðarinn gleypir eða gefur frá sér
- Orkugeil GaAs er 1.43 eV, sem samsvarar bylgjulengdum í innrauðu
- GaP hefur orkugeil 2.3 eV sem samsvarar græna hluta orkurófsins

Hálfleiðarar



- Efniseiginleika samsettra þrímelma eins og GaAsP og fjórmelma eins og InGaAsP má velja við ræktun þeirra

Kísill

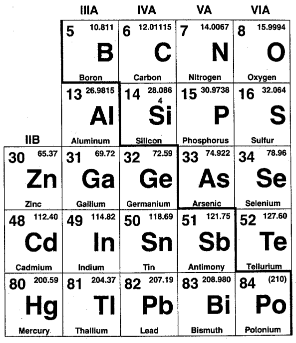


Kísill er mest notaða efnið í framleiðslu smárása

Kostir kísils:

- Auðvelt er að oxa kísil og mynda kísiloxíð
- Kísiloxíð er ágætur einangrari
- Nóg er af kísli í náttúrunni og verð upphafsefnis tiltölulega lágt
- Kísill hefur stærri orkugeil en german og getur því unnið við hærra hitastig

Ræktun kísils



IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	5 10.811 B Boron	6 12.01115 C Carbon	7 14.0067 N Nitrogen	8 15.9994 O Oxygen
	13 26.9815 Al Aluminum	14 28.086 Si Silicon	15 30.9738 P Phosphorus	16 32.064 S Sulfur
30 65.37 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium	32 72.59 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium
48 112.40 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.69 Sn Tin	51 121.75 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium
80 200.59 Hg Mercury	81 204.37 Tl Thallium	82 207.19 Pb Lead	83 208.980 Bi Bismuth	84 (210) Po Polonium

- Kísill kemur fyrir í náttúrunni, um fjórðungur jarðskorpunnar er kísill
- Það er mikilvægasta efnið fyrir rafeindaiðnaðinn
- Kísill er eitt mest rannsakaða frumefnið í náttúrunni

Ræktun

- Það eru tvær meginaðferðir sem eru notaðar til að rækta kristall úr bráð:
  - Czochralski
  - Bridgman
- Megnið af kísil kristöllum ($\sim 90\%$) fyrir hálfleiðaraiðnaðinn eru ræktaðir með Czochralski tækni
- Megnið af gallín arseni er ræktað með Bridgman tækni
- Czochralski aðferðin er þó farin að ryðja sér til rúms þegar ræktaðar eru skífur af GaAs með mikið þvermál

Ræktun kísils

- Upphafsefni til kísilframleiðslu er hreinn sandur (SiO_2) quartize
- Það er sett í ofn með kolefni (t.d. kolum, viðarkurli)
- Heildarhvarfið er

$$\mathrm{SiC(storka)} + \mathrm{SiO_2(storka)}$$

$$\longrightarrow \mathrm{Si\ (storka)} + \mathrm{SiO(gas)} + \mathrm{CO(gas)}$$

- Þetta gefur kísil með 98 % hreinleika
- Kísillinn er þá malaður og meðhöndlaður með HCl til að mynda $SiHCl_3$

$$\mathrm{Si(storka)} + \mathrm{3HCl(gas)}$$

$$\xrightarrow{300^\circ\mathrm{C}} \mathrm{SiHCl_3\ (gas)} + \mathrm{H_2(gas)}$$

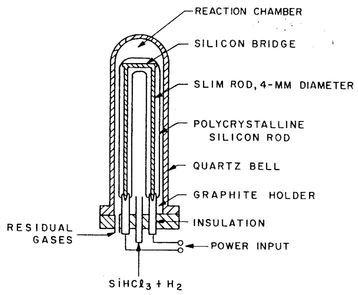
- $SiHCl_3$, sem er vökvi við stofuhita (suðumark 32 °C), er hreinsað með eimingu

Ræktun kísils

- Því næst er vetnið numið á brott samkvæmt

$$\mathrm{SiHCl_3\ (gas)} + \mathrm{H_2(gas)} \longrightarrow$$

$$\mathrm{Si(storka)} + \mathrm{3HCl(gas)}$$

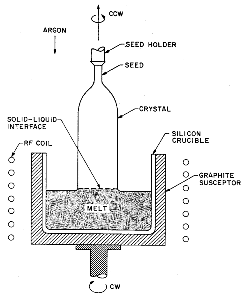


- Þetta fer fram í ofni sem inniheldur hitaða kísilstöng sem verkar sem kjörnunarpunktur fyrir húðun á kísli

Ræktun kísils

- Efnið er þá orðið fjölkristallaður kísill sem er nægilega hreinn til að rækta megi einkristallaðan kísil
(e. electronic-grade-silicon (EGS))
- Hreinleikinn er af stærðargráðunni, minna en 1 atóm af hverjum 10^9 eru óhreinindi

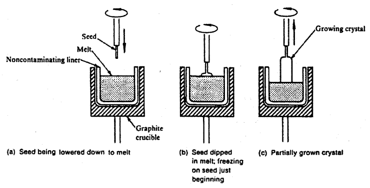
Ræktun kísils - Czochralski



Czochralski tæki til kristalla ræktunnar samanstendur af

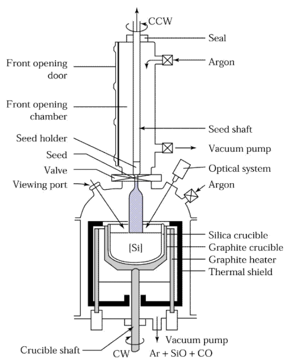
- Ofni sem inniheldur skál úr fused silica (SiO_2), grafít haldara, hitara, aflgjafa og snúnings búnaði (réttsælis)
- Tæki sem dregur kristallinn sem inniheldur sæðishaldarann og snúningsbúnað (rangsælis)
- Stjórnun á umhverfi, gas fæðing og flæðisstýring

Ræktun kísils - Czochralski

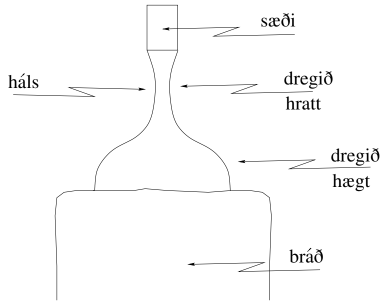


- Fjölkristölluðum kísli er komið fyrir í skálinni og það hitað upp fyrir bræðslumark kísils (1412°C)
- Sæði með viðeigandi kristallsstefnu er komið fyrir ofan við skálina
- Sæðinu er dýpt í bráðina. Hluti þess bráðnar en hitt snertir fljótandi yfirborðið
- Það er dregið út með hraðanum nokkrir mm á mínútu
- Stöðug storknun á samskeytum þéttefnis og vökva leiðir til stórs einkristalls

Ræktun kísils - Czochralski



Ræktun kísils - Czochralski



- Háls er myndaður til að einangra misgengi næst sæðinu
- Fyrst er dregið hratt upp úr bráðinni (~ 15 mm/mín) – misgengi leita að yfirborði
- Síðan er dregið hægt (~ 20 cm/klst)

Ræktun kísils

- Til að fá æskilegan íbótarþéttleika er bætt út í bráðina tilteknu íbótarefni í þekktu magni við ræktunina
- Bór og fosfór eru algengustu íbótarefnin í kísli til að fá fram p-og n-leiðni
- Fyrir GaAs er Cd eða Zn gjarnan notað til að fá p-leiðni og Si og Te til að fá n-leiðni
- Sérhvert íbótarefni hefur tiltekin leysnimörk í kísli
- Íbótin hefur önnur leysnimörk í bráðinni
- Íbótarþéttleiki kristallsins er því annar en íbótarþéttleikinn í bráðinni

Ræktun kísils

- Fyrir útþynntar lausnir (e. dilute solutions) eins og notaðar eru við ræktun á kísli er skilgreindur aðskilnaðar fasti (e. segregation coefficient)

  $$k_0 = \frac{C_\mathrm{s}}{C_\mathrm{l}}$$

  þar sem C_s er þéttleiki íbótarefnis í storkunni og C_l er þéttleiki íbótarefnis í bráðinni við samskeytin í jafnvægi

Íbót	Al	As	B	O	P	Sb
k_0	0.002	0.3	0.8	0.25	0.35	0.023

- k_0 er minna en einn í öllum tilfellum, og íbót við samskeytin verður eftir í bráðinni
- Þéttleiki íbótar í bráðinni eykst þegar kristallinn er dreginn upp úr henni

Ræktun kísils

- Gerum nú ráð fyrir ræktun á kristalli úr bráð með upphafsmassa M_0 og upphafs íbótarþéttleika C_0
- Þegar kristallurinn vegur M er magn íbótar í bráðinni S
- Þegar kristallurinn þyngist um dM, þá samsvarar það til minnkunar íbótar í bráðinni

  $$-\mathrm{d}S = C_\mathrm{s}\mathrm{d}M$$

Ræktun kísils

- Þegar massi bráðarinnar er orðinn $M_0 - M$ er íbótarþéttleikinn í vökvanum (bráðinni), C_l, gefinn með

$$C_\mathrm{l} = \frac{S}{M_0 - M}$$

- Tökum nú saman jöfnurnar og notum $C_\mathrm{s}/C_\mathrm{l} = k_0$ svo að

$$\frac{dS}{S} = -k_0 \left[\frac{dM}{M_0 - M} \right]$$

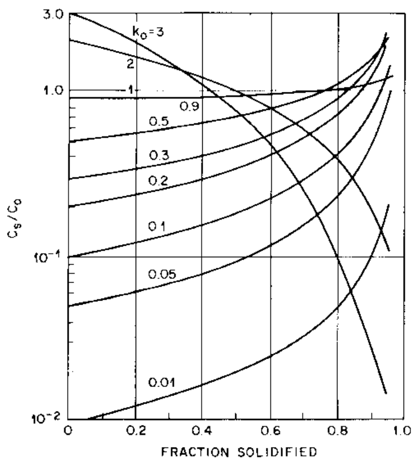
- Tegrum

$$\int_{C_0 M_0}^{S} \frac{dS}{S} = k_0 \int_0^M \left[\frac{-dM}{M_0 - M} \right]$$

- Leyst fyrir íbótarþéttleikann í storkunni

$$C_\mathrm{s} = k_0 C_0 \left[1 - \frac{M}{M_0} \right]^{k_0 - 1}$$

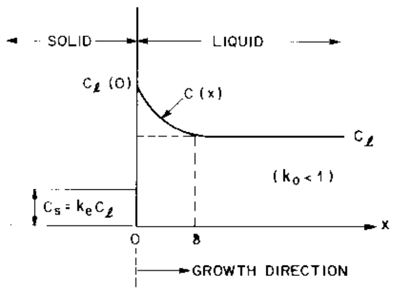
Ræktun kísils



- Myndin sýnir íbótarþéttleikann í storkunni sem fall af hve mikið hlutfall kristallsins er storkið, M/M_0, fyrir nokkra aðskilnaðarfasta

Ræktun kísils

- Á meðan á ræktun kristallsins stendur er íbótinni stöðugt ýtt út í bráðina (ef $k_0 < 1$)
- Þegar íbótinni er hafnað hraðar en hægt er að koma henni frá með sveimi eða með því að hræra í bráðinni myndast þéttleika stigull við samskeytin



- Aðskilnaðarstuðullinn er $k_0 \equiv C_\mathrm{s}/C_\mathrm{l}(0)$

Ræktun kísils

- Skilgreina má virkan aðskilnaðarstuðul, sem þá er hlutfall C_s og íbótarþéttleikanum í bráðinni fjarri samskeytunum

$$k_\mathrm{e} \equiv \frac{C_\mathrm{s}}{C_\mathrm{l}}$$

- Gerum nú ráð fyrir tiltölulega kyrru lagi af bráð af þykkt δ
- Eina flæðið er bráð sem kemur í stað þess sem storknar
- Utan við þetta kyrra lag er íbótarþéttleikinn fasti C_l
- Innan kyrra lagsins er íbótarþéttleikanum lýst með samfelldnijöfnunni

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + \nu \frac{dC}{dx} = 0$$

þar sem D er sveimfasti íbótar í bráðinni, ν er ræktunarhraði kristallsins og C er íbótarþéttleikinn í bráðinni

Ræktun kísils

- Lausn diffurjöfnunnar er

$$C = A_1 \exp(-\nu x/D) + A_2$$

  þar sem A_1 og A_2 eru fastar sem ákvarðaðir eru af randskilyrðum

- Fyrsta randskilyrðið er að $C = C_l(0)$ við $x = 0$
- Hið síðara felst í varðveislu fjölda íbótaratóma, það er heildarflæðið um samskeytin verður að vera núll
- Sveim íbótaratóma í bráðinni gefur

$$D \left[\frac{dC}{dx}\right]_{x=0} + [C_l(0) - C_s] = 0$$

- Þessi randskilyrði gefa

$$\exp(-\nu\delta/D) = \frac{C_l - C_s}{C_l(0) - C_s}$$

Ræktun kísils

- Aðskilnaðar fasti (e. segregation coefficient)

$$k_e \equiv \frac{C_s}{C_l} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp(-\nu\delta/D)}$$

  þar sem ν er ræktunarhraðinn (hve hratt hleifurinn er dreginn upp úr bráðinni), D er sveim fasti íbótar í bráðinni, og δ er boundary layer thickness

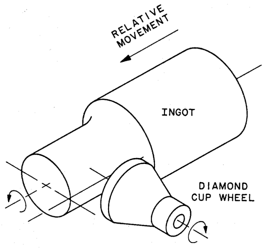
- Einsleitari dreifingu íbótar má fá fram með því að draga hleifinn hratt upp en snúa honum hægt (þar eð δ er í öfugu hlutfalli við snúningshraðann)

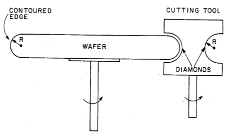
$\Longrightarrow$ Dæmi 3.1.

$\Longrightarrow$ Dæmi 3.2.

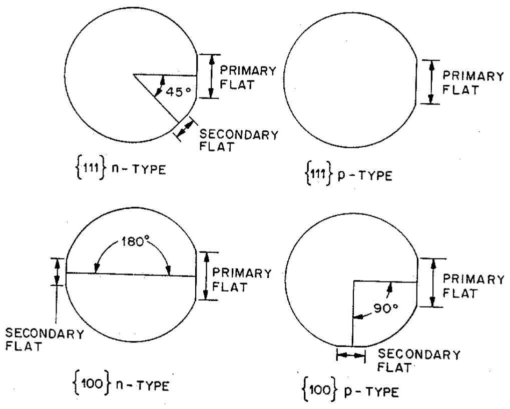
Ræktun kísils

- Fyrst er sæðið fjarlægt og yfirborðið slípað til að ákvarða þvermál skífanna
- Þá eru slípuð eitt eða fleiri flöt svæði eftir allri lengd hleifsins



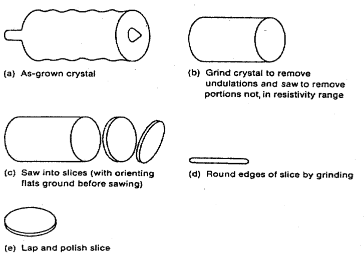


Ræktun kísils

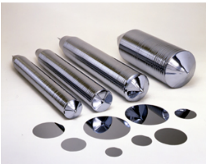


- Þessi flötu svæði tákna kristallastefnurnar í hleifnum og leiðnigerð efnis

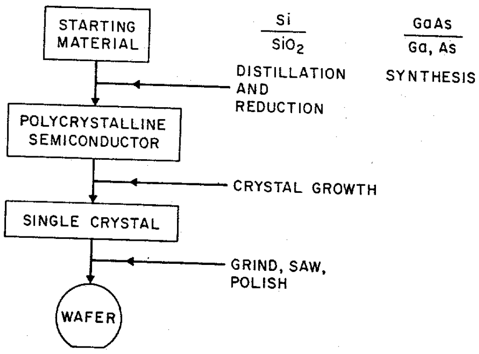
Ræktun kísils



- Að lokum er efnið skorið í skífur með demantsög
- Þá er skífan slípuð og pússuð til að yfirborðið verði alveg flatt ($\sim 2\mu$m)




Ræktun kísils



Ræktun kísils

- 12"(300 mm) skífa, sem er næsta kynslóð og á henni komast fyrir 2.5 fallt fleiri flögur en á 8"skífu (mynd frá Sematech)

Hreinleiki [agnir/cm^2]	< 0.03
Þéttleiki súrefnis [cm^{-3}]	tilgreint $\pm$ 3 %
Þéttleiki kolefnis [cm^{-3}]	$< 1.5 \times 10^{17}$
Málmóhreinindi í bol (ppm)	< 0.001
Ræktuð misgengi [cm^{-2}]	< 0.1
Stacking fault vegna oxunar [cm^{-2}]	< 3
Þvermál [mm]	≥ 150
Þykkt [μm]	625 eða 675
Sveigja [μm]	10
Flatneskja [μm]	3
Kostnaður [USD/cm^2]	0.2

Heimildir

[1] C. W. Pearce, Crystal growth and wafer preparation, in *VLSI Technology*, editor S. M. Sze, McGraw-Hill, 1988

[2] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and technology*, 2ed., John Wiley & Sons, 2002, kaflar 10.1–10.4

[3] S. K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1994, kafli 3

[4] Pawel E. Tomazewski, Jan Czochralski - father of the Czochralski method, *Journal of Crystal Growth* **236** (2002) 1 – 4