

Smárásir:

# Ræktun hálfleiðara

Kaffi 3

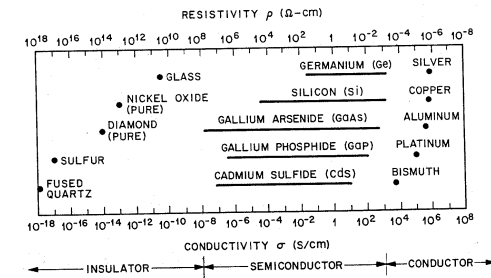
Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

2. vika vor 2010

1

## Hálfleiðarar



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

2

## 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		

3

## 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)

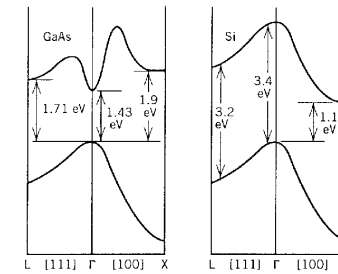
4

## Hálfleiðarar

- Ljósneymar 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

5

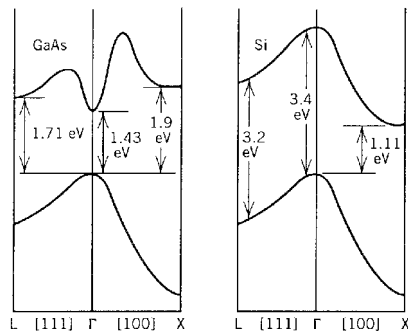
## Hálfleiðarar



- Einn mikilvægasti eiginleiki hálfleiðara, og sá sem greinir þá frá málum og einangrurum, er **orkugeilin**
- Orkugeilin ákvarðar meðal annars bylgjulengd ljóss sem hálfleiðarinn gleypir eða gefur frá sér

6

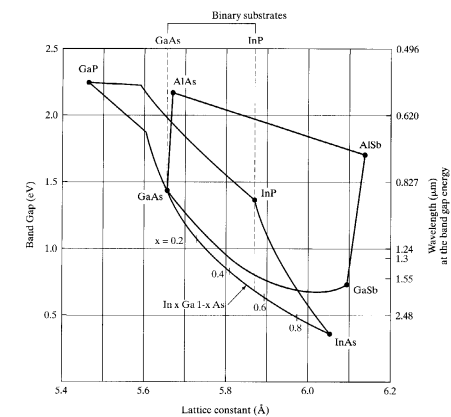
## Hálfleiðarar



- Orkugeil GaAs er 1.43 eV, sem samsvarar bylgjulengdum í innrauðu
- GaP hefur orkugeil 2.3 eV sem samsvarar græna hluta orkurófsins

7

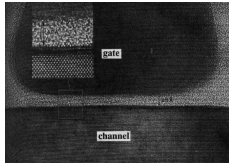
## Hálfleiðarar



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

8

## Kísill



Kísill er mest notaða efnið í framleiðslu smárása

Kostir kísils:

- Auðvelt er að oxna 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

9

## Ræktun kísils

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

10

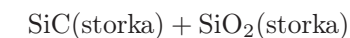
## Ræktun

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

11

## Ræktun kísils

- Upphafsefni til kísilframleiðslu er hreinn sandur ( $\text{SiO}_2$ ) quartzize
- Það er sett í ofn með kolefni (t.d. kolum, viðarkurli)
- Heildarhvarfið er

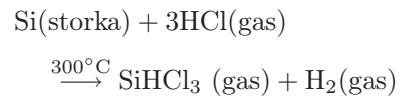


- Þetta gefur kísil með 98 % hreinleika

12

## Ræktun kísils

- Kísillinn er þá malaður og meðhöndlaður með HCl til að mynda  $\text{SiHCl}_3$

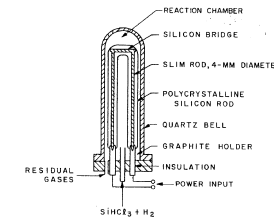
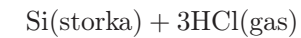
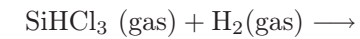


- $\text{SiHCl}_3$ , sem er vökvi við stofuhita (suðumark  $32^\circ\text{C}$ ), er hreinsað með eimingu

13

## Ræktun kísils

- Því næst er vetnið numið á brott samkvæmt



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

14

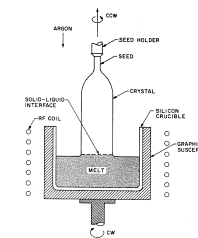
## Ræktun kísils



- 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

15

## Ræktun kísils - Czochralski

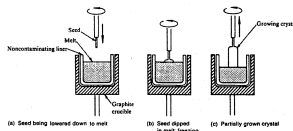


Czochralski tæki til kristalla ræktunnar samanstendur af

- Ofni sem inniheldur skál úr fused silica ( $\text{SiO}_2$ ), grafit haldara, hitara, afgjafa og snúnings búnaði (réttisælis)
- Tæki sem dregur kristallinn sem inniheldur sædishaldarann og snúningsbúnað (rangsælis)
- Stjórnun á umhverfi, gas fæðing og flæðisstýring

16

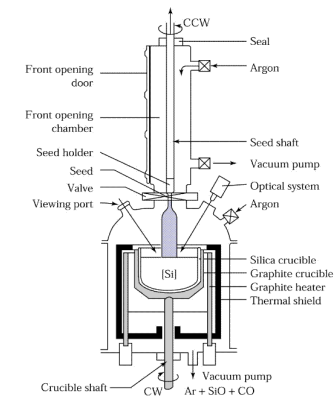
## Ræktun kísils - Czochralski



- Fjölkrystölluðum kísli er komið fyrir í skálinni og það hitað upp fyrir bræðslumark kísils ( $1412^{\circ}\text{C}$ )
- 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 þéttfnis og vökva leiðir til stórs einkristalls

17

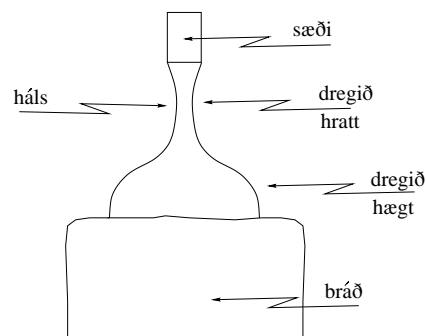
## Ræktun kísils - Czochralski



*Semiconductor Devices, 2E by S. M. Sze  
Copyright © 2002 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.*

18

## Ræktun kísils - Czochralski



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

19

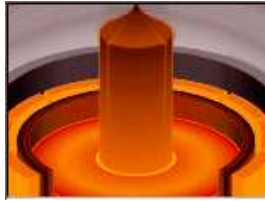
## Ræktun kísils



- Til að fá æskilegan íbótarpéttleika er bætt út í bráðina tilteknu íbótarefni í þekktu magni við ræktunina
- Bór og fosfór eru algengustu íbótarefni 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

20

## Ræktun kísils



- Sérhvert íbótarefni hefur tiltekin leysnimörk í kísli
- Íbótin hefur önnur leysnimörk í bráðinni
- Íbótarþéttleiki kristallsins er því annar en íbótarþéttleikinn í bráðinni

21

## Ræktun kísils

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

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l}$$

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

22

## 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

$$-dS = C_s dM$$

23

## Ræktun kísils

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

$$C_l = \frac{S}{M_0 - M}$$

- Tökum nú saman jöfnurnar og notum  $C_s/C_l = k_0$  svo að

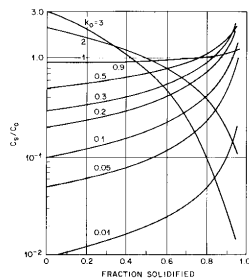
$$\frac{dS}{S} = -k_0 \left[ \frac{dM}{M_0 - M} \right]$$

- Tegrum

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

24

## Ræktun kísils



- Leyst fyrir íbótarþéttleikann í storkunni

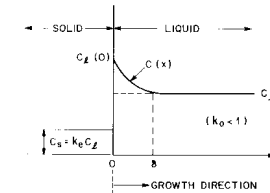
$$C_s = k_0 C_0 \left[ 1 - \frac{M}{M_0} \right]^{k_0 - 1}$$

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

25

## Ræktun kísils

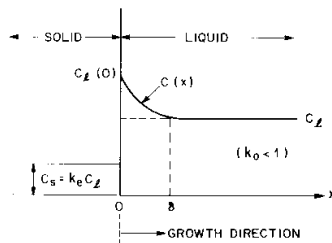
- Á meðan á ræktun kristallsins stendur er íbótinni stöðugt ýtt út í bráðina (ef  $k_0 < 1$ )
- Þegar íbótinni er hafnað hraðar en hægt er að koma henni frá með sveimi eða með því að hræra í bráðinni myndast þéttleika stigull við samskeytin



- Aðskilnaðarstuðullinn er  $k_0 \equiv C_s/C_l(0)$

26

## Ræktun kísils



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

$$k_e \equiv \frac{C_s}{C_l}$$

27

## Ræktun kísils

- Gerum nú ráð fyrir tiltölulega kyrru lagi af bráð af þykkt  $\delta$
- Eina flæðið er bráð sem kemur í stað þess sem storknar
- Utan við þetta kyrra lag er íbótarþéttleikinn fasti  $C_1$
- Innan kyrra lagsins er íbótarþéttleikanum lýst með samfelldnifjöfnunni

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

þar sem  $D$  er sveimfasti íbótar í bráðinni,  $\nu$  er ræktunarhraði kristallsins og  $C$  er íbótarþéttleikinn í bráðinni

- 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

28

## Ræktun kísils

- Fyrsta randskilyrðið er að  $C = C_1(0)$  við  $x = 0$
- Hið síðara felst í varðveislufjölda íbótaratóma, það er heildarflæðið um samskeytin verður að vera núll
- Sveim íbótaratóma í bráðinni gefur

$$D \left[ \frac{dC}{dx} \right]_{x=0} + [C_1(0) - C_s] = 0$$

- Þessi randskilyrði gefa

$$\exp(-\nu\delta/D) = \frac{C_1 - C_s}{C_1(0) - C_s}$$

29

## Ræktun kísils

- Aðskilnaðar fasti (e. segregation coefficient)

$$k_e \equiv \frac{C_s}{C_1} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-\nu\delta/D)}$$

þar sem  $\nu$  er ræktunarhraðinn (hve hratt hleifurinn er dreginn upp úr bráðinni),  $D$  er sveim fasti íbótar í bráðinni, og  $\delta$  er boundary layer thickness

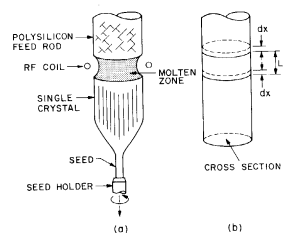
- Einsleitari dreifingu íbótar má fá fram með því að draga hleifinn hratt upp en snúa honum hægt (þar eð  $\delta$  er í öfugu hlutfalli við snúningshraðann)

⇒ Dæmi 3.1.

⇒ Dæmi 3.2.

30

## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla



- Með **sneiðbræðslu** (e. float zone) má rækta kísil með mun minni óhreinindum en venjulega fást með Czochralski tækni
- Stöng úr háhreinum fjölkristölluðum kísli með sædiskristalli í neðri endanum er haldið í lóðréttri stöðu og snúið
- Lítil sneið (nokkrir cm á lengd) er þá brædd með rf hitara sem er færður frá sædiskristallinum og upp á við eftir stönginni

31

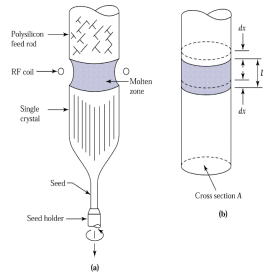
## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

- Brædda svæðið færir því upp eftir stönginni
- Þegar brædda svæðið færir upp á við, þá storknar einkristallaður kísill sem framhald af sædiskristallinum
- Hægt er að rækta efni með herra viðnámi með sneiðbræðslu en með Czochralski tækni, þar eð efnið er mun hreinna
- Þá er ekki notuð nein skál við sneiðbræðslu með tilheyrandi smitun óhreininda
- Gerum ráð fyrir einsleitri dreifingu íbótar í stönginni  $C_o$  (af massa)

32



## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla



Semiconductor Devices, 2E by S. M. Sze  
Copyright © 2002 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

- Setjum  $L$  sem lengd brædda svæðisins við  $x$ ,  $A$  er þverskurðarflatarmál stangar  $\rho_d$  er eðlismassi kísils og  $S$  er íbótarmagn í brædda svæðinu

33

## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

- Þegar brædda svæðið ferðast vegalengdina  $dx$  er íbótin sem bætt er við framenda stangar  $C_o\rho_d A dx$ , og magn íbótar sem er fjarlæggt við afturendann er  $k_e(S dx/L)$  þar sem  $k_e$  er virkur aðskilnaðarfasti
- Þannig er

$$dS = C_o\rho_d A dx - \frac{k_e S}{L} dx = \left[ C_o\rho_d A - \frac{k_e S}{L} \right] dx$$

svo að

$$\int_0^x dx = \int_{S_0}^S \frac{dS}{C_o\rho_d A - (k_e S)/L}$$

þar sem  $S_0 = C_o\rho_d AL$  er magn íbótar á svæðinu þar sem bráðin var fyrst mynduð við framenda stangar

34

## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

- Þá er

$$\exp\left(\frac{k_e S}{L}\right) = \frac{C_o\rho_d A - (k_e S_0)/L}{C_o\rho_d A - (k_e S)/L}$$

eða

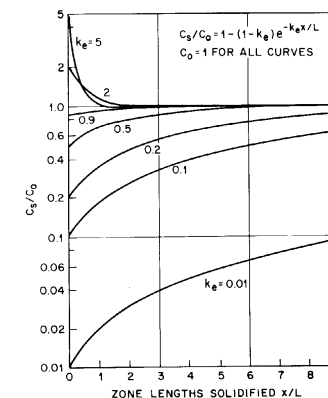
$$S = \frac{C_o\rho_d AL}{k_e} \left[ 1 - (1 - k_e)^{-k_e x/L} \right]$$

- Þar eð  $C_S$  (íbótarþéttleiki í kristalli við retreating enda) er  $C_S = k_e(S/A\rho_d L)$  þá er

$$C_S = C_o \left[ 1 - (1 - k_e)^{-k_e x/L} \right]$$

35

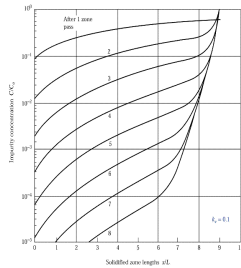
## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla



- Myndin sýnir íbótarþéttleika sem falla af lengd brædda svæðisins fyrir nokkur gildi á  $k_e$

36

## Ræktun kísils-Sneiðbræðsla



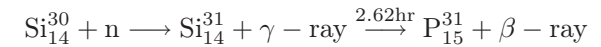
Semiconductor Devices, 2/E, by S. M. Sze  
Copyright © 2002 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

- Hlutfallslegur íbótarpéttleiki sem fall af lengd brædda svæðisins fyrir mismunandi umferðir og  $k_e = 0.1$
- Sneiðbræðslu og Czochralski ræktun má einnig nota til að fjarlægja óhreinindi

37

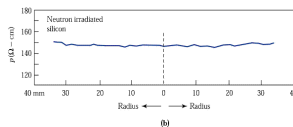
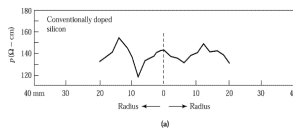
## Nifteinda ágeislun

- Ef þörf er á mjög einsleitri íbót í tól sem jafnvel er að stærð heill skífa
- Sneiðin er síðan geisluð með varmanifteindum sem veldur frumefnabreytingu frá kísli yfir í fosfór og þannig fæst n-leiðandi kísill



38

## Nifteinda ágeislun



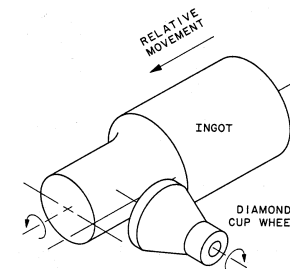
Semiconductor Devices, 2/E, by S. M. Sze  
Copyright © 2002 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

- Nifteindir ferðast um 100 cm í kísli svo að íbótarpéttleikinn sem fæst er afar einsleitur

39

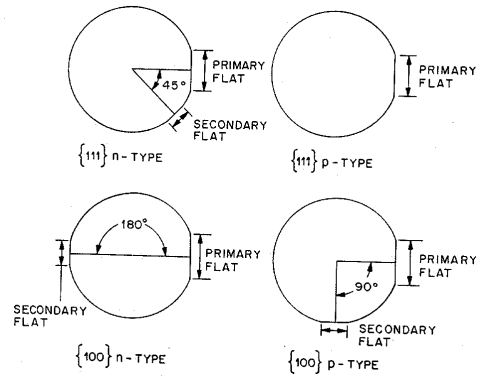
## Ræktun kísils

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



40

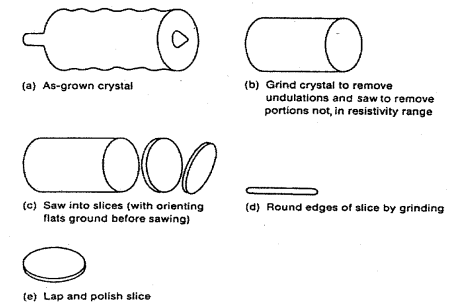
## Ræktun kísils



- Þessi flötu svæði tákna kristallastefnurnar í hleifnum og leiðnigerð efnis

41

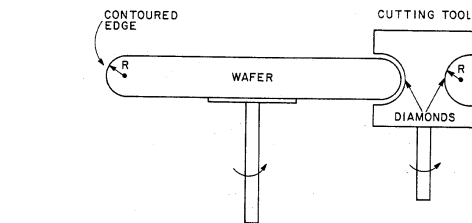
## Ræktun kísils



- Að lokum er efnið skorið í skifur með demantsög
- Þá er skífan slípuð og þússuð til að yfirborðið verði alveg flatt ( $\sim 2\mu\text{m}$ )

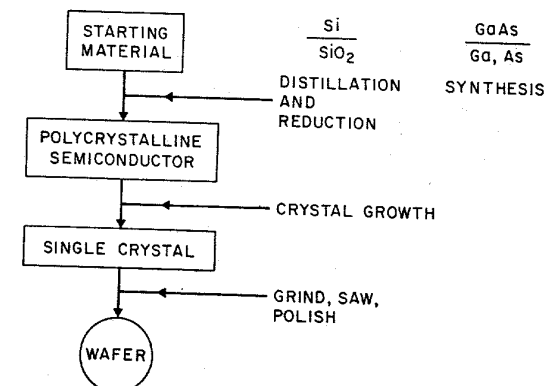
42

## Ræktun kísils



43

## Ræktun kísils



44

## 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)

45

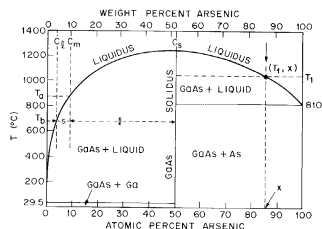
## Ræktun kísils

Hreinleiki [agnir/cm <sup>2</sup> ]	< 0.03
Þéttleiki súrefnis [cm <sup>-3</sup> ]	tilgreint ± 3 %
Þéttleiki kolefnis [cm <sup>-3</sup> ]	< 1.5 × 10 <sup>17</sup>
Málmóhreinindi í bol (ppm)	< 0.001
Ræktuð misgengi [cm <sup>-2</sup> ]	< 0.1
Stacking fault vegna oxunar [cm <sup>-2</sup> ]	< 3
Pvermál [mm]	≥ 150
Þykkt [μm]	625 eða 675
Sveigja [μm]	10
Flatneskja [μm]	3
Kostnaður [USD/cm <sup>2</sup> ]	0.2

46

## Framleiðsla gallín arsen

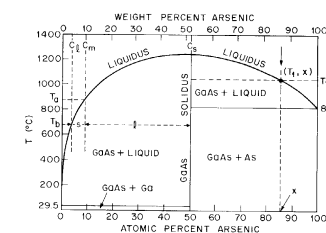
- Upphafsefnin fyrir gallín arsen eru háhreint gallín og háhreint arsen, sem notuð eru til efnasmíði á fjölkristölluðu gallín arsen
- Hegðun samsetta efnisins er lýst á **fasalínuriti**



- x-ásinn sýnir mismunandi hlutföll gallíns og arsen, bæði sem atómhlutföll og þyngdarhlutföll

47

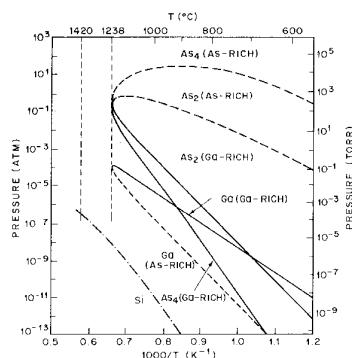
## Framleiðsla gallín arsen



- Gerum nú ráð fyrir að í bráðin hafi upphaflega samsetningu  $x$  (85 % atóma sé arsen)
- Þegar hitastigið er lækkað er samsetningin föst þar til liquidus línunni er náð
- Við punktinn  $(T_1, x)$  storknar efni sem hefur 50 % arsen (þ.e. gallín arsen)

48

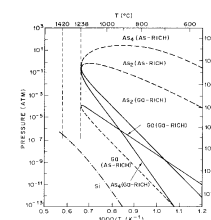
## Framleiðsla gallín arsens



- Gufuþrýstingur gallíns og arsens á liquidus ferlinum
- Til samanburðar er gufuþrýsingur kísils

49

## Framleiðsla gallín arsens



- Í gufufasa arsens eru  $As_2$  og  $As_4$  yfirgnæfandi agnir
- Löngu áður en bræðslumarki GaAs er náð geta yfirborðslög af bráðnu GaAs sundrast í Ga og As
- Þar eð gufuþrýstingur á gallín og arsen er mjög ólíkur eru meiri líkur á að tapa rokgjörnu arseni þ.a. bráðin verði gallín rík

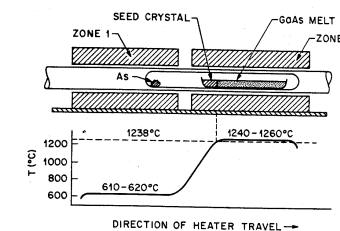
50

## Framleiðsla gallín arsens

- Háhreinu arseni er komið fyrir í grafit bát og hitað í 610 – 620 °C og háhreinu gallíni í annan grafit bát og hitað upp fyrir bræðslumark gallín arsens (1240 – 1260 °C)
- Saman eru bátarnir í lokaðri kvars ampúlu
- Yfirþrýstingur á arseni veldur þá flutningi á arsen gufu yfir í gallín bráðina og breytir henni í gallín arsen
- Þegar bráðin kólnar myndast fjölkristallað GaAs
- Þar með er fengið hráefnið til að rækta einkristallað GaAs

51

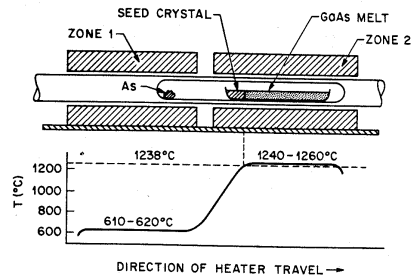
## Ræktun GaAs - Bridgman



- Tveggja svæða ofn, vinstri hlið er haldið við  $\sim 610^\circ\text{C}$  til að viðhalda yfirþrýstingi á arseni
- Hægri hliðinni er haldið ofan við bræðslumark gallín arsens ( $\sim 1249^\circ\text{C}$ )
- Í bát úr grafiti er hlaðið fjölkristölluðu GaAs
- Allt er þetta inni í lokaðu kvars röri

52

## Ræktun GaAs - Bridgman



- Þegar ofninn er færður til hægri kólnar bráðin í annan endann
- Venjulega er sett sæði í vinstri enda bátsins sem ákvarðar kristallsstefnur
- Við storknun færast einkristallinn með skilum vökva og fastefnis

53

## Ræktun GaAs

- Þegar gallín arsen er ræktað með Czochralski tækni er beitt samskonar tækjabúnaði og fyrir kísil
- Til að koma í veg fyrir sundrun bráðinnar við ræktunina er vökvinn hjúpaður með bráðnu  $B_2O_3$  ( $\sim 1$  cm þykku)
- Bráðið  $B_2O_3$  hvarfast ekki við gallín arsen við ræktunarhitastigið
- Þar sem  $B_2O_3$  leysir upp kísiloxíð, er bráðin höfð í grafitkál

54

## 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, kafi 3
- [4] Pawel E. Tomazewski, Jan Czochralski - father of the Czochralski method, *Journal of Crystal Growth* **236** (2002) 1 – 4

55