

Framleiðsla smárása:

Ræktun hálfleiðara

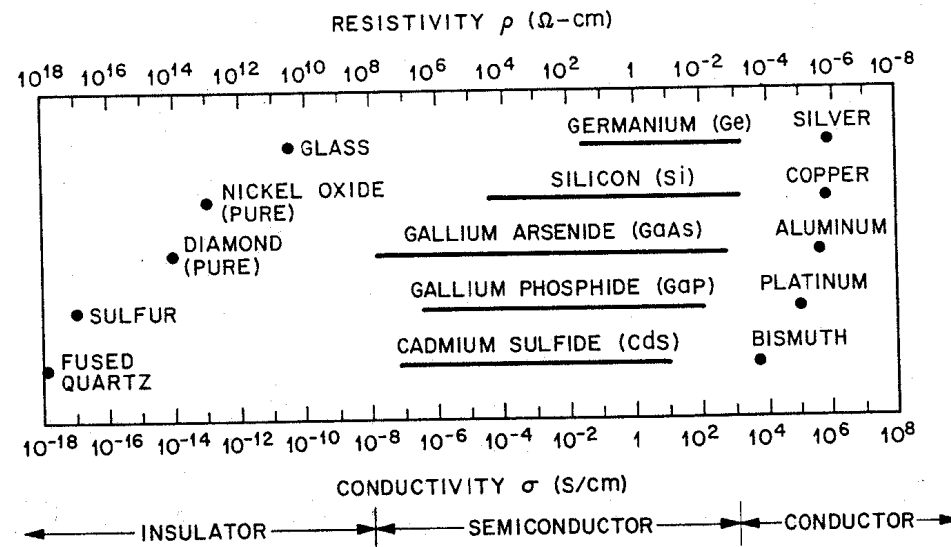
Kafli 3

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

2. vika haust 2014

Hálfleiðarar



- Þéttfni 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 | | |

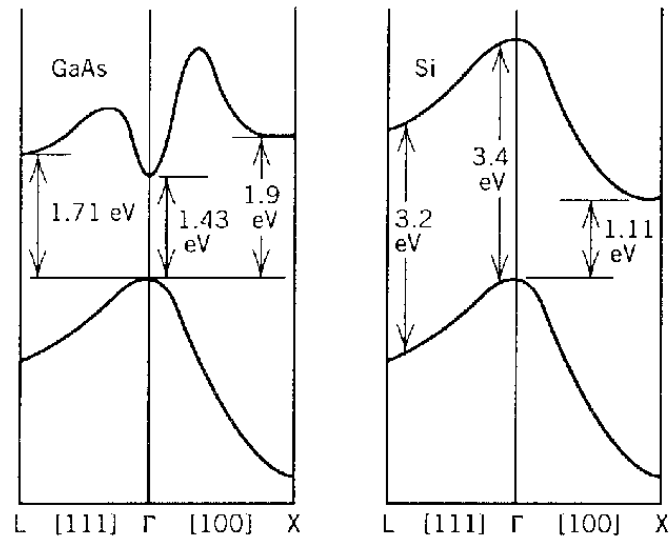
Hálfleiðarar

- German (Ge) var mikið notað í tvista og smára á upphafsdögum hálfleiðaratakninnar
- 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

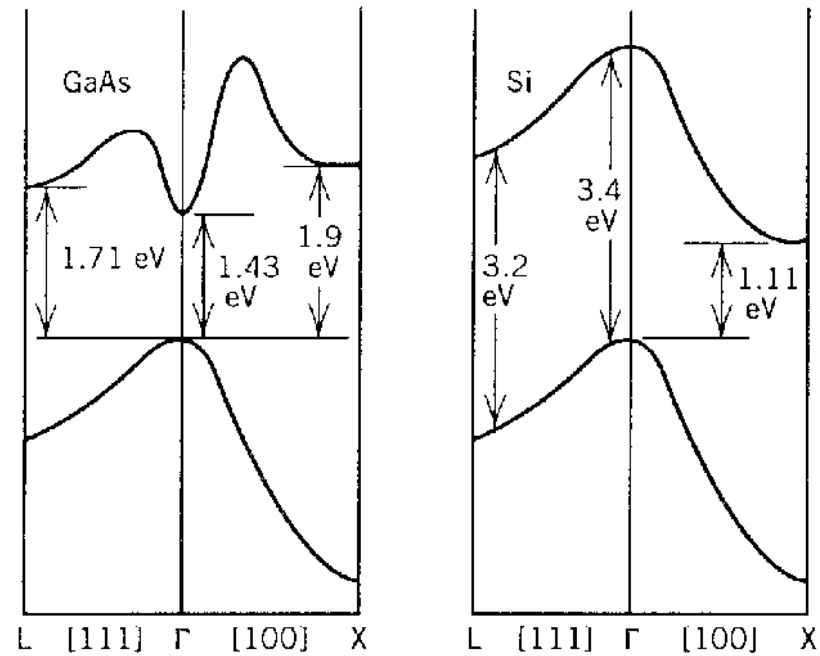
- Ljósneymar eru gjarnan úr InSb, CdSe, PbTe eða HgCdTe
- Kísill og german eru notaðir sem innrauðir- og geislanemar
- Raf- og ljóseiginleikar hálfleiðandi efnis ráðast að verulegu leyti af óhreinindum
- Þetta er nefnt að **íbæta hálfleiðarann**
- Slíkar íbætur geta breytt leiðni hálfleiðara um margar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

Hálfleiðarar



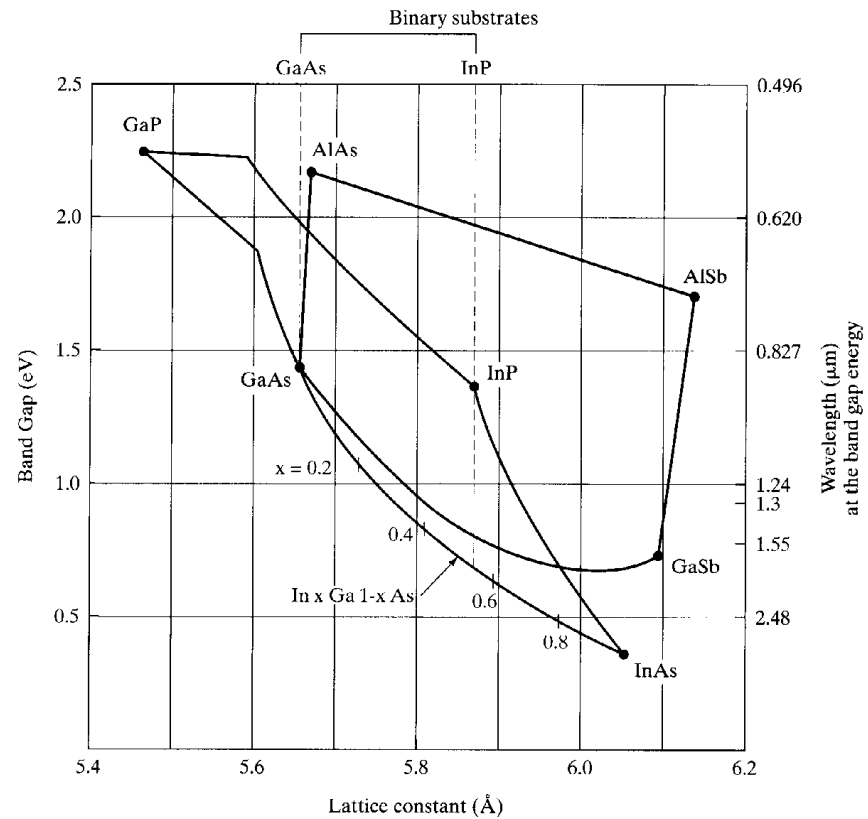
- Einn mikilvægasti eiginleiki hálfleiðara, og sá sem greinir þá frá málmum og einangrurum, er **orkugeilin**
- Orkugeilin ákvarðar meðal annars bylgjulengd ljóss sem hálfleiðarinn gleypir eða gefur frá sér

Hálfleiðarar



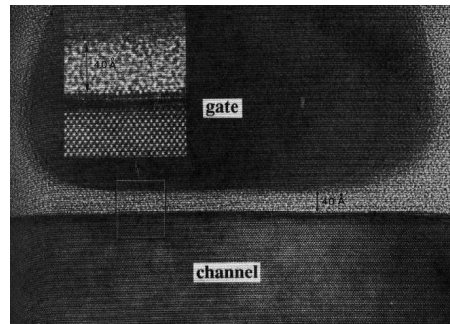
- Orkugeil GaAs er 1.43 eV, sem samsvarar bylgjulengdum í innrauðu
- GaP hefur orkugeil 2.3 eV sem samsvarar græna hluta orkurófsins

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

| | | 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 4 Si Silicon | 15 30.9738 P Phosphorus | 16 32.064 S Sulfur |
| IIIB | 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 |

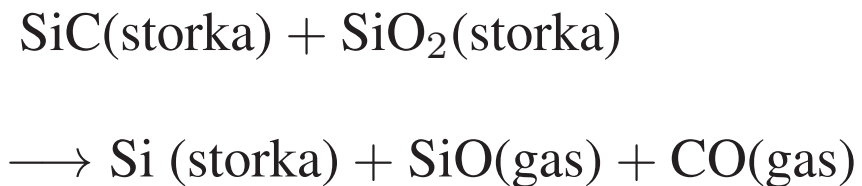
- Kísill kemur fyrir í náttúrunni, um fjórðungur jarðskorpunnar er kísill
- Það er mikilvægasta efnið fyrir rafeindaiðnaðinn
- Kísill er eitt mest rannsakaða frumefnið í náttúrunni

Ræktun

- Það eru tvær megin aðferðir 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



- Þetta gefur kísil með 98 % hreinleika

Ræktun kísils

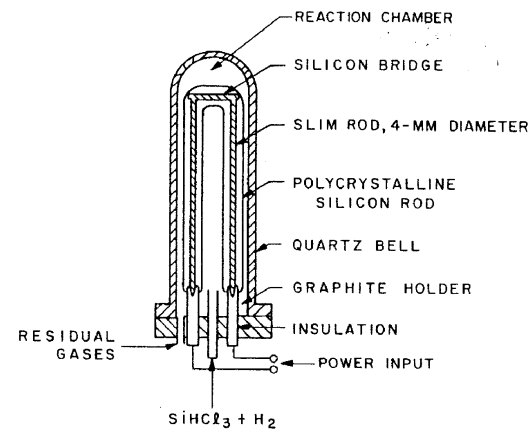
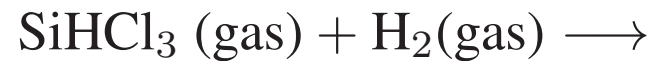
- Kísillinn er þá malaður og meðhöndlaður með HCl til að mynda SiHCl₃



- SiHCl₃, sem er vökvi við stofuhita (suðumark 32 °C), er hreinsað með eimingu

Ræktun kísils

- Því næst er vetnið numið á brott samkvæmt



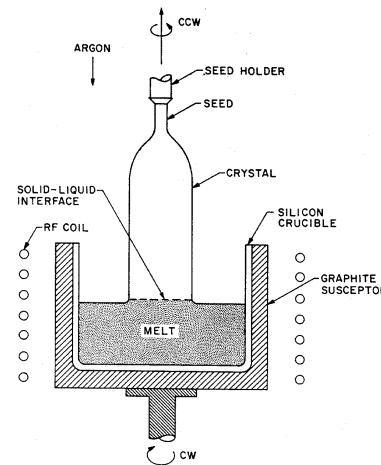
- Þetta fer fram í ofni sem inniheldur hitaða kísilstöng sem verkar sem kjörnunarpunktur fyrir húðun á kísli

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

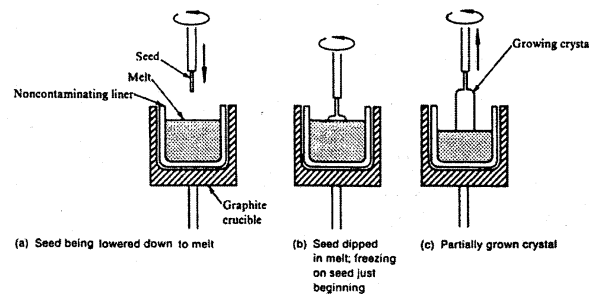
Ræktun kísils - Czochralski



Czochralski tæki til kristalla ræktunnar samanstendur af

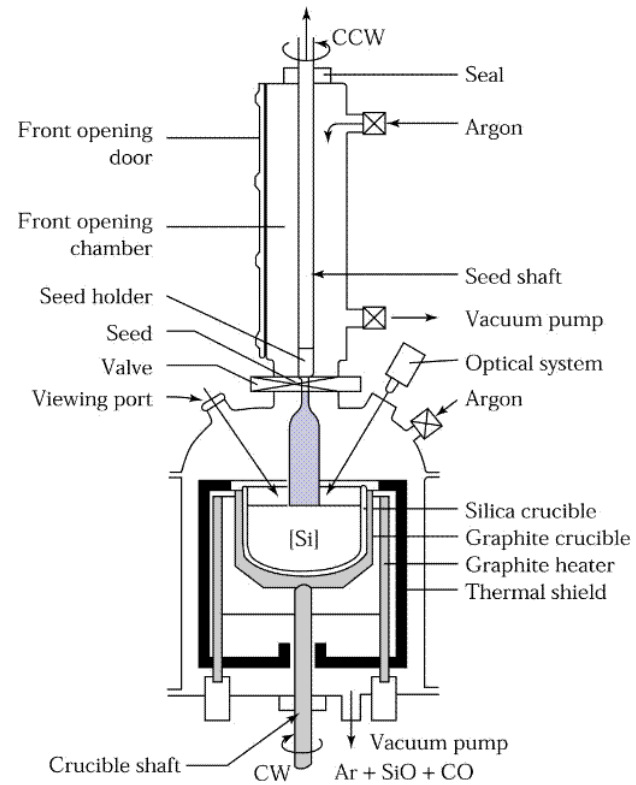
- Ofni sem inniheldur skál úr fused silica (SiO_2), grafít haldara, hitara, aflugjafa og snúnings búnaði (réttisælis)
- Tæki sem dregur kristallinn sem inniheldur sæðishaldarann og snúningsbúnað (rangsælis)
- Stjórnun á umhverfi, gas fæðing og flæðisstýring

Ræktun kísils - Czochralski



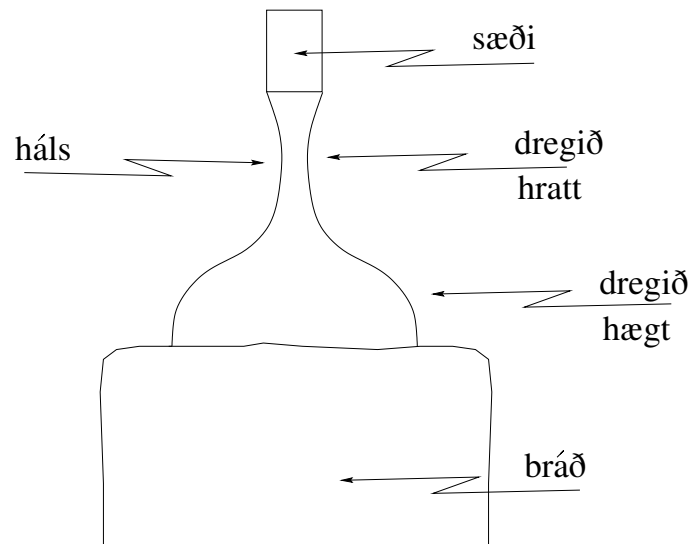
- Fjölkrystölluðum kísli er komið fyrir í skálinni og það hitað upp fyrir bræðslumark kísils (1412°C)
- Sæði með viðeigandi kristallsstefnu er komið fyrir ofan við skálina
- Sæðinu er dýpt í bráðina. Hluti þess bráðnar en hitt snertir fljótandi yfirborðið
- Það er dregið út með hraðanum nokkrir mm á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

Ræktun kísils - Czochralski



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

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

Ræktun kísils



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

$$k_0 = \frac{C_s}{C_1}$$

þar sem C_s er þéttleiki íbótarefnis í storkunni og C_1 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 minnkunnar íbótar í bráðinni

$$-dS = C_s dM$$

Ræktun kísils

- Þegar massi bráðarinnar er orðinn $M_0 - M$ er íbótarþéttleikinn í vökvanum (bráðinni), C_1 , gefinn með

$$C_1 = \frac{S}{M_0 - M}$$

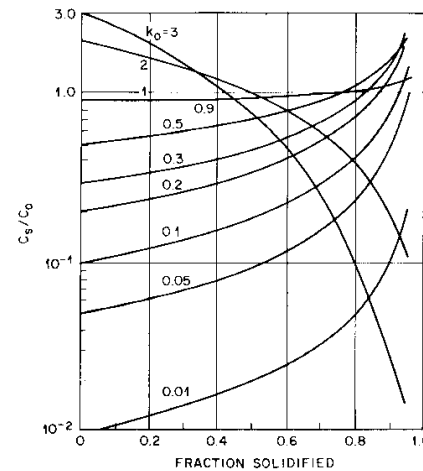
- Tökum nú saman jöfnurnar og notum $C_s/C_1 = k_0$ svo að

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

- Tegrum

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

Ræktun kísils



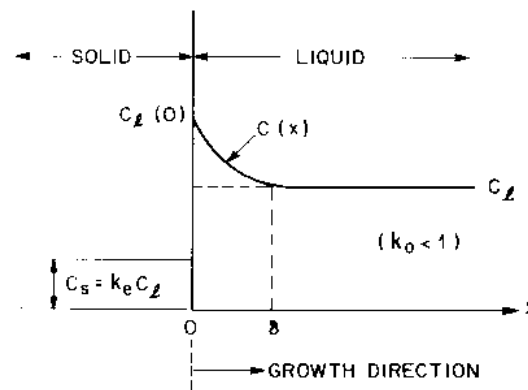
- Leyst fyrir íbótarþéttleikann í storkunni

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

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

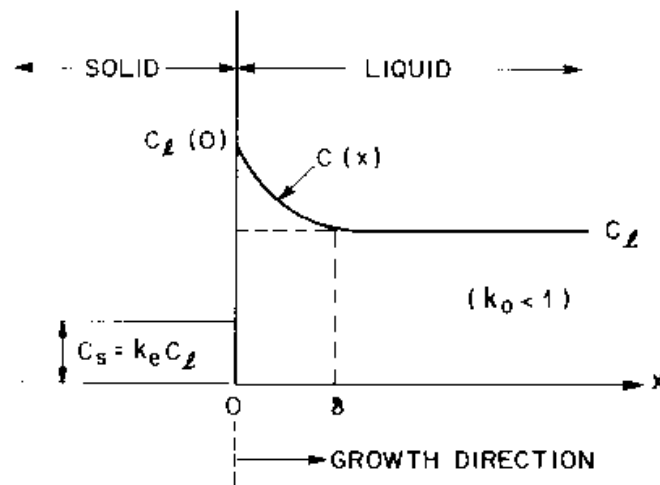
Ræktun kísils

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

Ræktun kísils



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

$$k_e \equiv \frac{C_S}{C_L}$$

Ræktun kísils

- 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_1
- 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

- 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

Ræktun kísils

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

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

- Þessi randskilyrði gefa

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

Ræktun kísils

- Aðskilnaðar fasti (e. segregation coefficient)

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

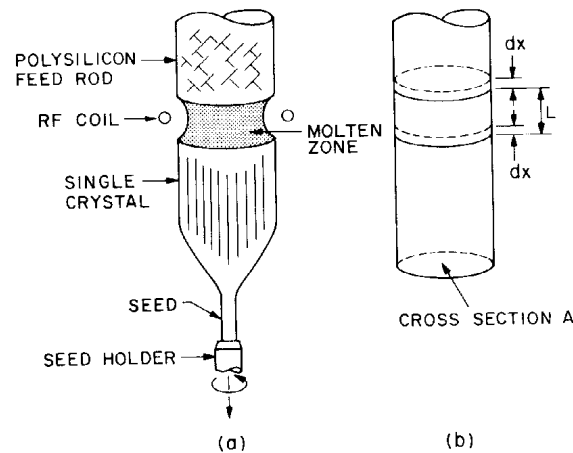
þar sem ν er ræktunarhraðinn (hve hratt hleifurinn er dreginn upp úr bráðinni), D er sveim fasti íbótar í bráðinni, og δ er boundary layer thickness

- 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)

⇒ Dæmi 3.1.

⇒ Dæmi 3.2.

Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

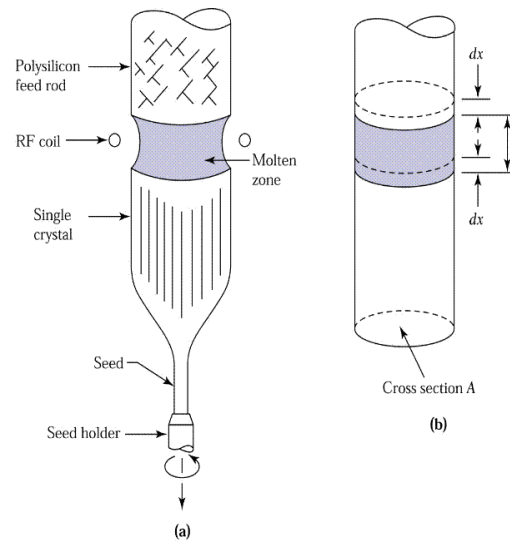


- Með **sneiðbræðslu** (e. float zone) má rækta kísil með mun minni óhreinindum en venjulega fást með Czochralski tækni
- Stöng úr háhreinum fjölkristölluðum kísli með sæðiskristalli í neðri endanum er haldið í lóðréttri stöðu og snúið
- Lítil sneið (nokkrir cm á lengd) er þá brædd með rf hitara sem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

Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

- Brædda svæðið færast því upp eftir stönginni
- Þegar brædda svæðið færast upp á við, þá storknar einkristallaður kísill sem framhald af sæðiskristallinum
- Hægt er að rækta efni með hærra 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)

Ræktun kísils-Sneiðbræðsla



Semiconductor Devices, 2/E 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 ρ_d er eðlismassi kísils og S er íbótarmagn í brædda svæðinu

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 $k_e(Sdx/L)$ 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

Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

- Þá er

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

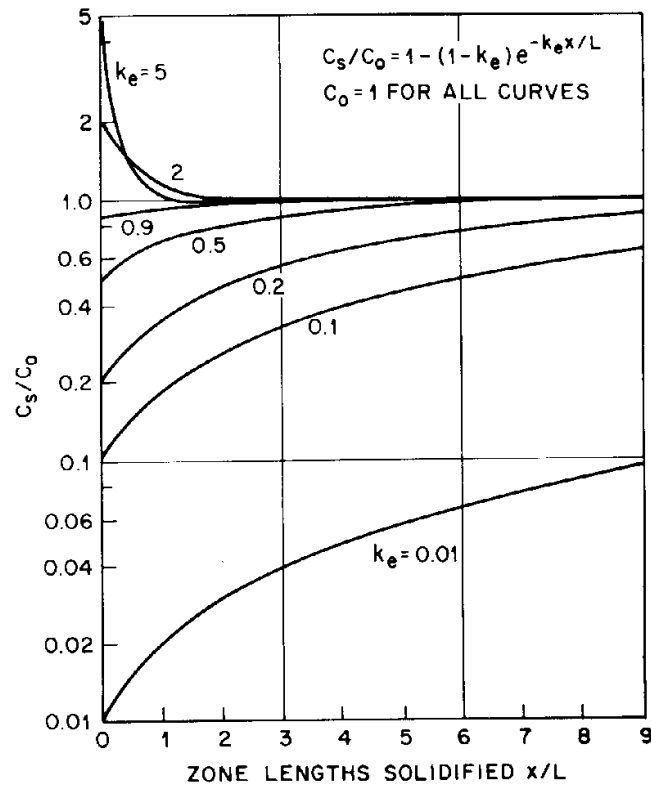
eða

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

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

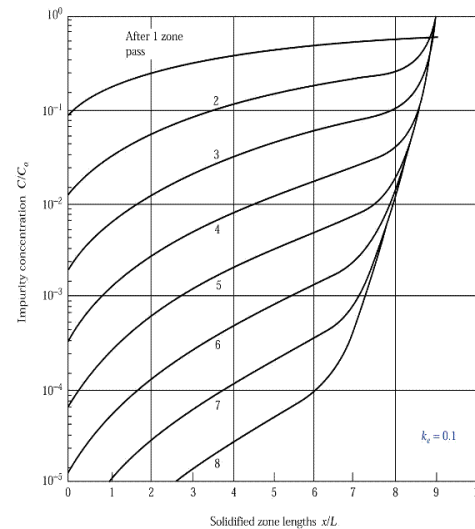
$$C_S = C_o \left[1 - (1 - k_e)^{-k_e x/L} \right]$$

Ræktun kísils-Sneiðbræðsla



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

Ræktun kísils-Sneiðbræðsla

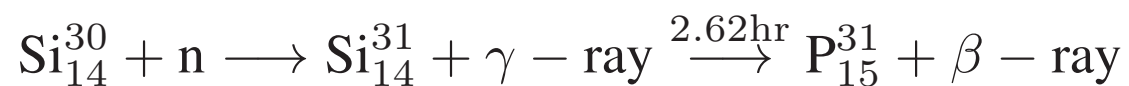


Semiconductor Devices, 2/E by S. M. Sze
Copyright © 2002 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

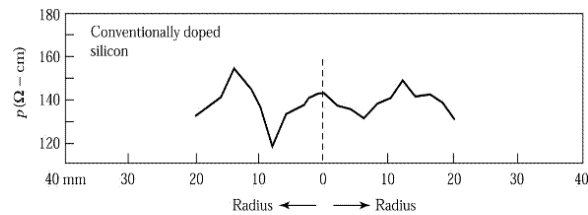
- Hlutfallslegur íbótarþéttleiki sem fall af lengd brædda svæðisins fyrir mismunandi umferðir og $k_e = 0.1$
- Sneiðbræðslu og Czochralski ræktun má einnig nota til að fjarlægja óhreinindi

Nifteinda ágeislun

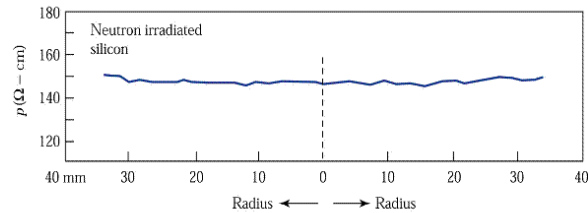
- Ef þörf er á mjög einsleitri íbót í tól sem jafnvel er að stærð heill skífa
- Sneiðin er síðan geisluð með varmanifteindum sem veldur frumefnabreytingu frá kísli yfir í fosfór og þannig fæst n-leiðandi kísill



Nifteinda ágeislun



(a)



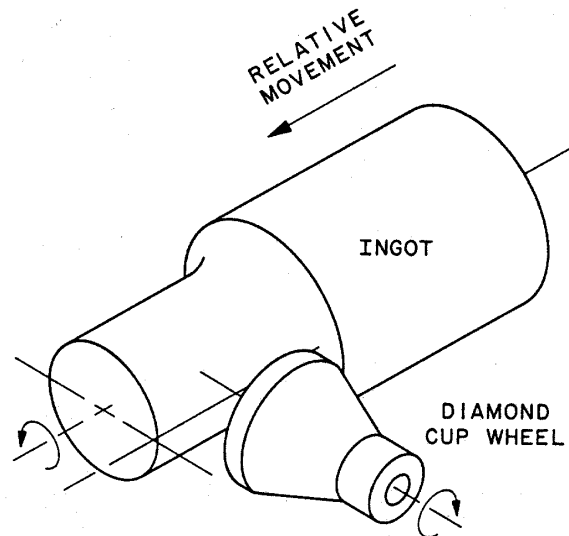
(b)

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

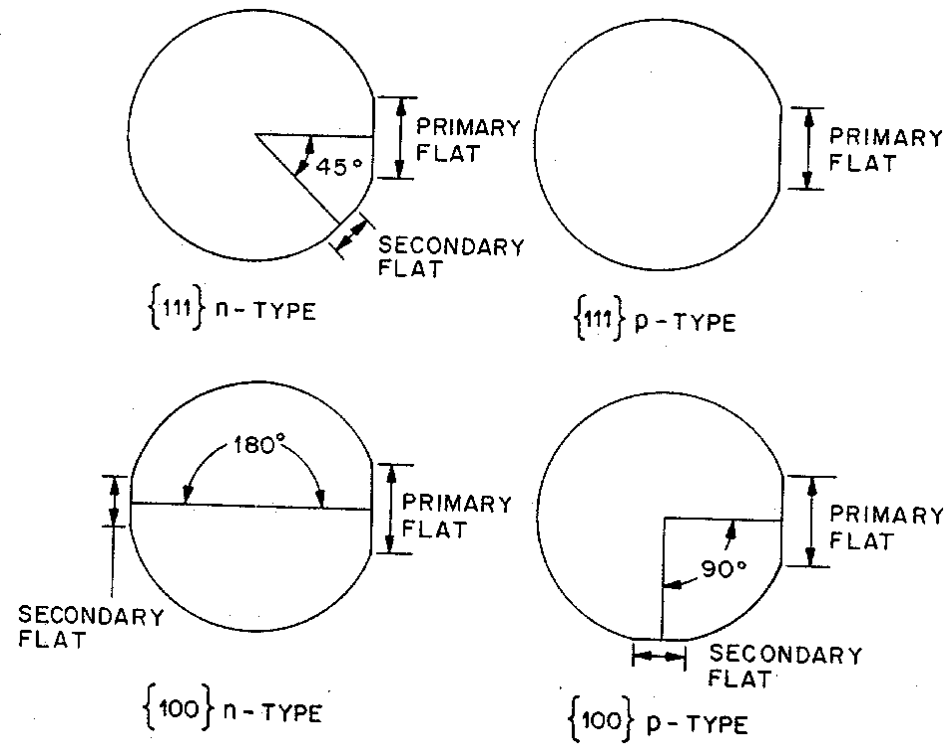
- Nifteindir ferðast um 100 cm í kísli svo að íbótarþéttleikinn sem fæst er afar einsleitur

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

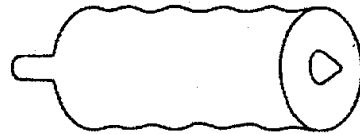


Ræktun kísils

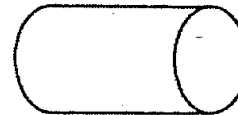


- Þessi flötu svæði tákna kristallastefnurnar í hleifnum og leiðnigerð efnis

Ræktun kísils



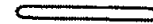
(a) As-grown crystal



(b) Grind crystal to remove undulations and saw to remove portions not in resistivity range



(c) Saw into slices (with orienting flats ground before sawing)



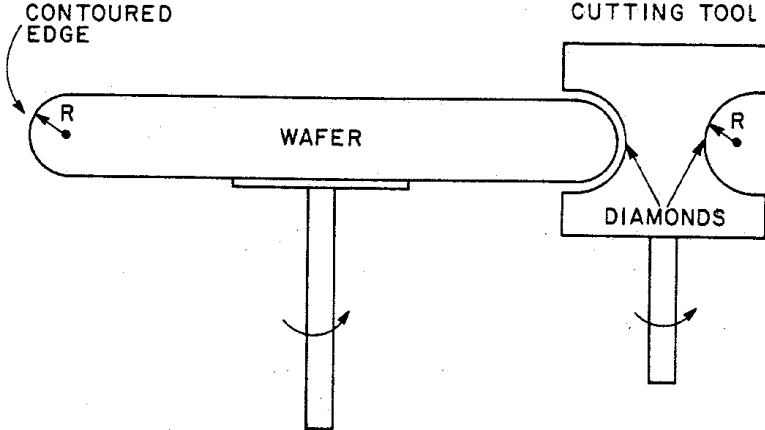
(d) Round edges of slice by grinding



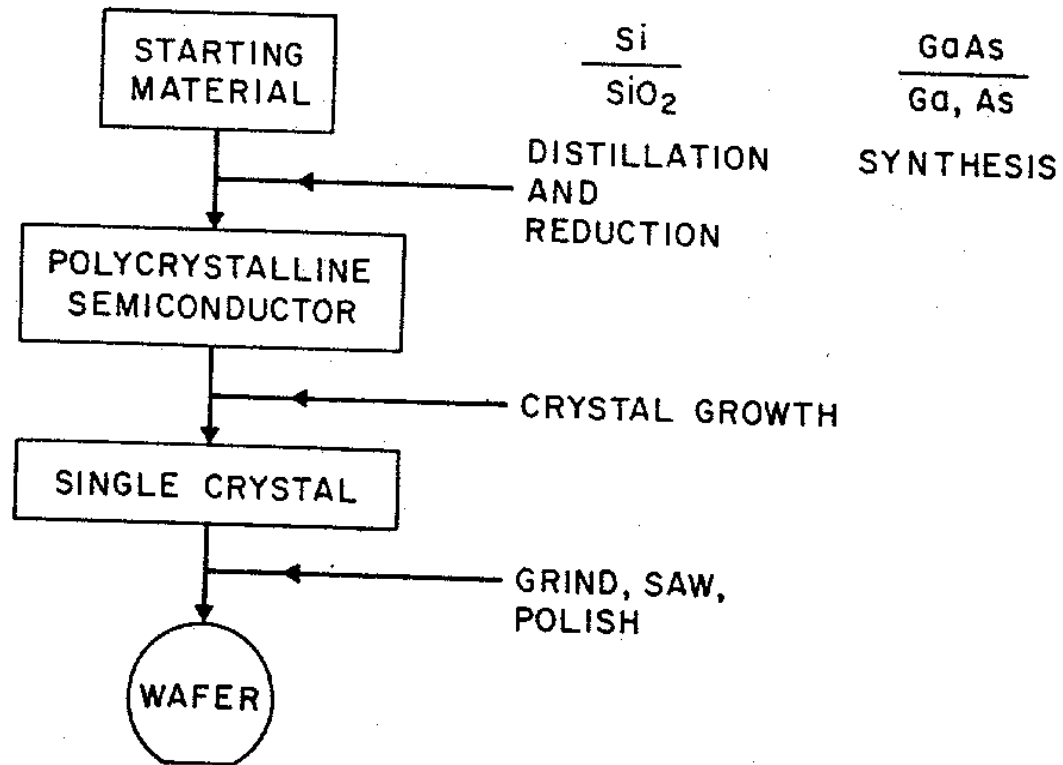
(e) Lap and polish slice

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

Ræktun kísils



Ræktun kísils



Ræktun kísils



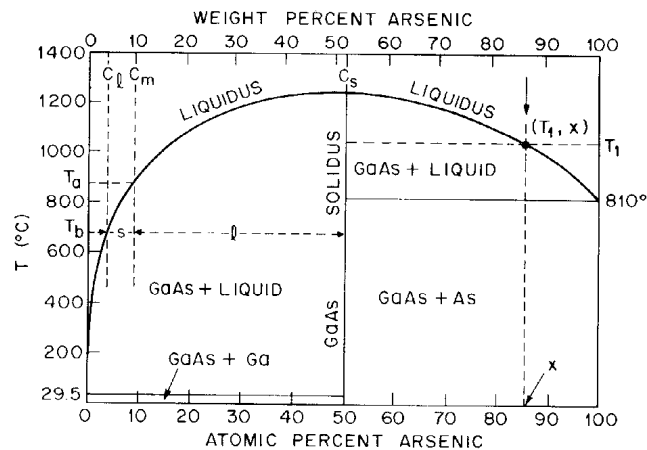
- 12" (300 mm) skífa, sem er næsta kynslóð og á henni komast fyrir 2.5 fallt fleiri flögur en á 8" skífu (mynd frá Sematech)

Ræktun kísils

| | |
|---|--------------------------|
| Hreinleiki [agnir/cm ²] | < 0.03 |
| Þéttleiki súrefnis [cm ⁻³] | tilgreint ± 3 % |
| Þéttleiki kolefnis [cm ⁻³] | < 1.5 × 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 |

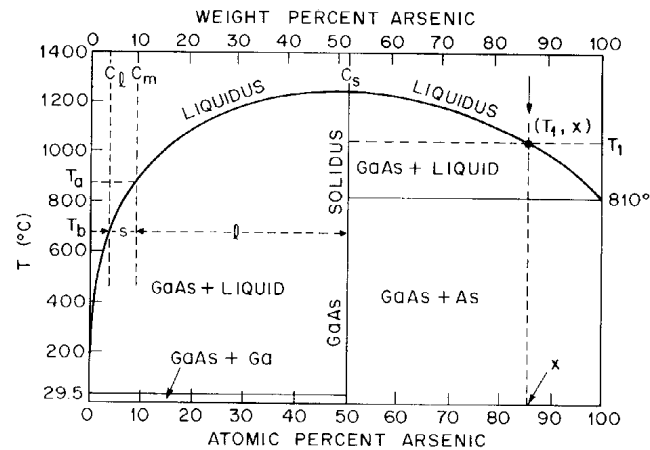
Framleiðsla gallín arsen

- 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**



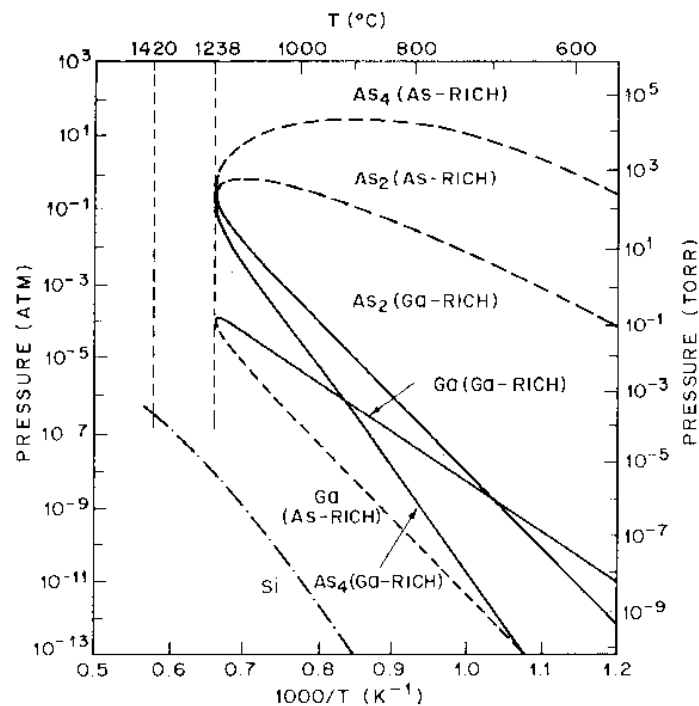
- x -ásinn sýnir mismunandi hlutföll gallíns og arsen, bæði sem atómhlutföll og þyngdarhlutföll

Framleiðsla gallín arsen



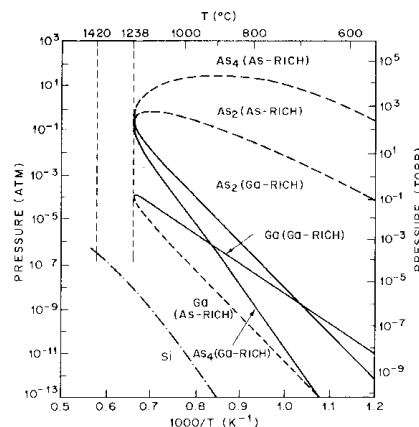
- Gerum nú ráð fyrir að í bráðin hafi upphaflega samsetningu x (85 % atóma sé arsen)
- Þegar hitastigið er lækkað er samsetningin föst þar til liquidus línunni er náð
- Við punktinn (T_1, x) storknar efni sem hefur 50 % arsen (þ.e. gallín arsen)

Framleiðsla gallín arsens



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

Framleiðsla gallín arsens

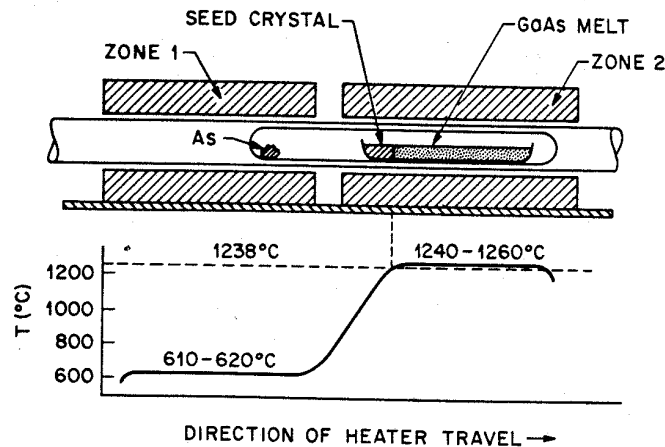


- Í gufufasa arsens eru As_2 og As_4 yfirgnæfandi agnir
- Löngu áður en bræðslumarki GaAs er náð geta yfirborðslög af bráðnu GaAs sundrast í Ga og As
- Þar eð gufuþrýstingur á gallín og arsen er mjög ólíkur eru meiri líkur á að tapa rokgjörnu arseni þ.a. bráðin verði gallín rík

Framleiðsla gallín arsens

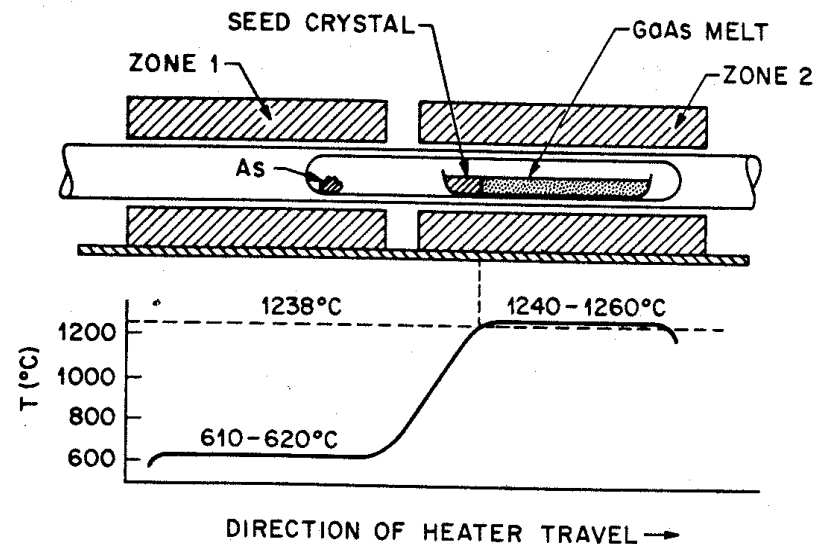
- Háhreinu arseni er komið fyrir í grafít bát og hitað í 610 – 620 °C og háhreinu gallíni í annan grafít bát og hitað upp fyrir bræðslumark gallín arsens (1240 – 1260 °C)
- Saman eru bátarnir í lokaðri kvars ampúlu
- Yfirþrýstingur á arseni veldur þá flutningi á arsen gufu yfir í gallín bráðina og breytir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

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 grafíti er hlaðið fjölkristölluðu GaAs
- Allt er þetta inni í lokuðu kvars röri

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

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 (~ 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 grafítskál

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. Ghandi, *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