Rafeindatækni fastra efna:

Ræktun hálfleiðara

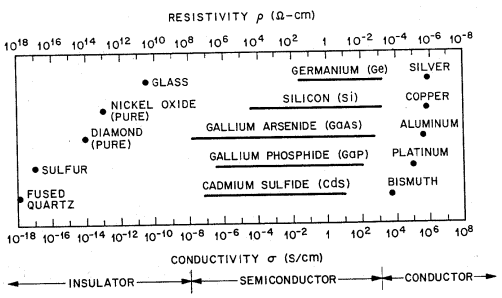
Kafli 3

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

4. september 2000

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		

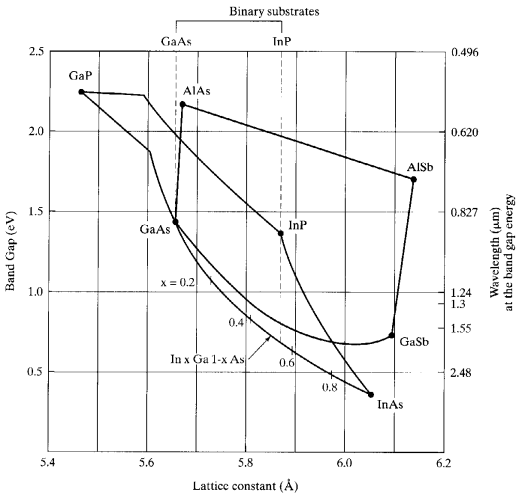
Hálfleiðarar

- 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

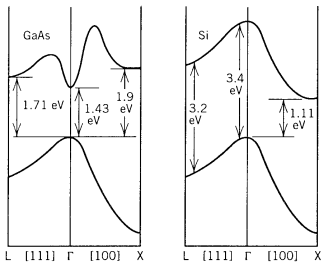
- Ljósnemar eru gjarnan úr InSb, CdSe, PbTe eða HgCdTe
- Kísill og german eru notaðir sem innrauðir- og geislanemar
- Raf- og ljóseiginleikar hálfleiðandi efnis ræðst af verulegu leyti af óhreinindum, sem íbætt er í tilteknu magni
- Þetta er nefnt að **íbæta hálfleiðarann**
- Slíkar íbætur geta breytt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

Hálfleiðarar



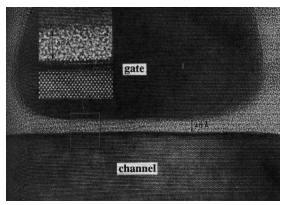
- Efniseiginleika samsettra þrímelma eins og GaAsP og fjórmelma eins og InGaAsP má velja við ræktun þeirra

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

Kísill

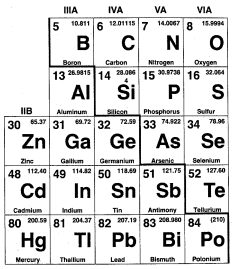


Kísill er mest notaða efnið í framleiðslu smárása

Kostir kísils:

- Auðvelt er að oxa kísli 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



- 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

Ræktun kísils

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

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

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

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

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

$$\stackrel{300^\circ C}{\longrightarrow} SiHCl_3\ (\text{gas}) + H_2(\text{gas})$$

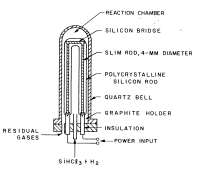
- $SiHCl_3$ er hreinsað með eimingu

Ræktun kísils

- Því næst er vetnið numið á brott samkvæmt

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

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

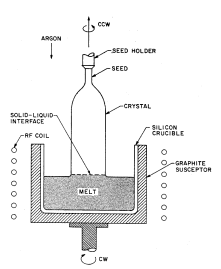


- Þetta fer fram í ofni sem inniheldur hitaða kísilstöng sem verkar sem kjörnunarpunktur fyrir húðun á kísli
- Efnið er þá orðið fjölkristallaður kísill sem er nægilega hreinn til að rækta megi einkristallaðan kísil
- Hreinleikinn er af stærðargráðunni, minna en 1 atóm af hverjum 10^9 eru óhreinindi

Ræktun gallín arsens

- Upphafsefnin fyrir gallín arsen eru háhreint gallín og háhreint arsen, sem notuð eru til efnasmíði á fjölkristölluðu gallín arsen
- 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 fjölkristallað GaAs er myndað

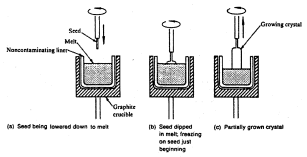
Ræktun kísils - Czochralski



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
- 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

- Sérhvert íbótarefni hefur tiltekin leysnimörk í kísli
- Íbótin hefur önnur leysnimörk í bráðinni
- 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

- Stærðfræðilega má lýsa dreifingu íbótar í ræktuðum kristalli með

$$C_{\mathrm{s}} = k_0 C_0 \left(1 - X\right)^{k_0 - 1}$$

  þar sem X er hlutfall storku, C_0 er upphafsþéttleiki íbótar í bráðinni og C_{s} er íbótarþéttkeikinn í storknu efni

- Aðskilnaðar fasti (e. segregation coefficient)

$$k_{\mathrm{e}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp(-VB/D)}$$

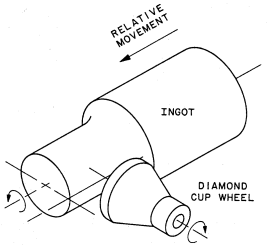
  þar sem V er ræktunarhraðinn (hve hratt hleifurinn er dreginn upp úr bráðinni), D er sveim fasti íbótar í bráðinni, og B er boundary layer thickness

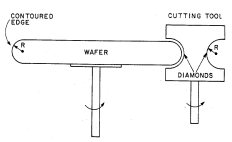
$\Longrightarrow$ Dæmi 3.1.

$\Longrightarrow$ Dæmi 3.2.

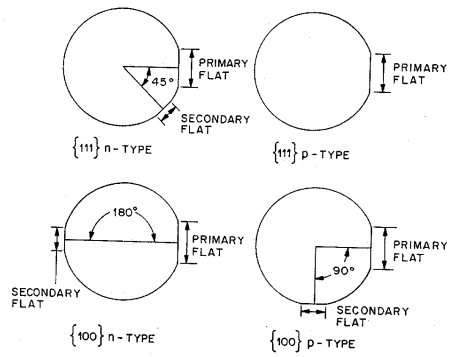
Ræktun kísils

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





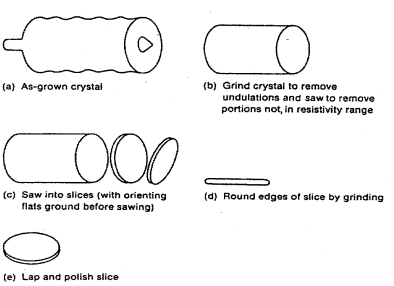
Ræktun kísils



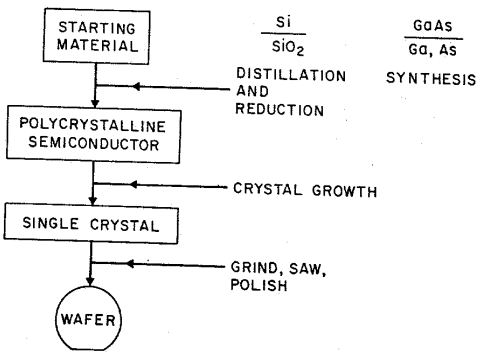
- Þessi flötu svæði tákna kristallastefnurnar í hleifnum og leiðnigerð efnis

Ræktun kísils

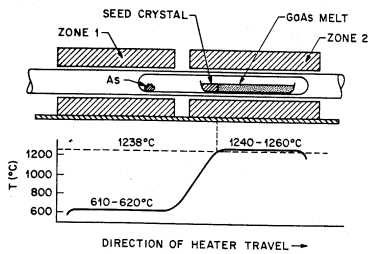
- Að lokum er efnið skorið í flögur með demantsög
- Þá er flagan slípuð og pússuð til að yfirborðið verði alveg flatt ($\sim 2\mu$m)



Ræktun kísils



Ræktun GaAs - Bridgman



- Tveggja svæða ofn, vinstri hlið er haldið við $\sim 610°C$ til að viðhalda yfirþrýstingi á arseni
- Hægri hliðinni er haldið ofan við bræðslumark gallín arsens ($\sim 1249°C$)
- 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 færist einkristallinn með skilum vökva og fastefnis

Lagvöxtur

- Lagvöxtur er eitt grunnferlið í framleiðslu hálfleiðaratóla
- Lagvöxtur er það að rækta einkristallað lag á einkristallað undirlag
- Lagvöxt má fá úr
  - storku
  - vökvafasa (LPE)
  - gasfasa (VPE)
  - sameindaágræðslu (MBE)
- Fyrir lagvöxt á kísli er ræktun úr gasfasa mest notuð
- Í lagvexti er undirlagið sæðiskristall
- Í lagvexti fer ræktun fram við hitastig sem er verulega miklu lægra en bræðslumark efnisins

Ræktun úr gasfasa (VPE)

- Fyrir ræktun á kísli úr gasfasa eru notuð gös eins og
  - $SiCl_4$ - tetrachloride
    SiH_2Cl_2 - dichlorosiliane
    $SiHCl_3$ - trichlorosilane
    SiH_4 - silane
- $SiCl_4$ er mest notað og er ræktunarhitastigið um 1200 °C
- Þá ganga hvörfin

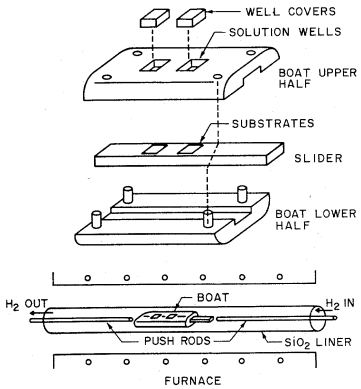
$$SiCl_4\ (gas) + H_2(gas) \rightleftharpoons Si(fast) + 4HCl(gas)$$

$$SiCl_4\ (gas) + Si(fast) \rightleftharpoons 2SiCl_2(gas)$$

sem eru í samkeppni. Hitastigið ræður hvort lagvöxtur á sér stað eða æting

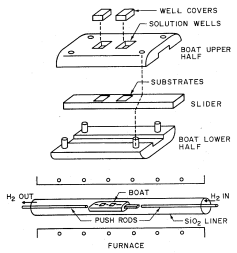
- Íbót er bætt í gasfasann t.d. $B_2H_6(gas)$ til að fá bóron og mynda p-leiðni í kísli og $PH_3(gas)$ til að fá fosfór og mynda n-leiðni

Ræktun úr vökvafasa (LPE)



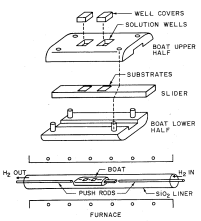
- Ræktun laga úr vökvafasa á kristölluð undirlög byggist á útfellingu úr vökvafasa
- Þetta er notadrjúg aðferð þegar rækta þarf gallín arsen og skyld III-V efnasambönd
- Lögin þurfa þó að vera þunn ($> 0.2\mu$m) vegna lítils ræktunarhraða

Ræktun úr vökvafasa (LPE)



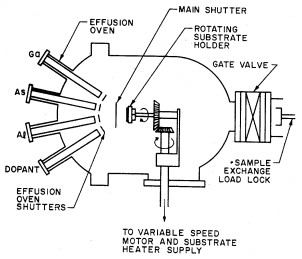
- Brunnar eru gerðir í háhreina grafítblokk. Í þeim er hvarfefnunum komið fyrir
- Undirlagið situr á sleða úr háhreinu grafíti
- Sleðin er færður undir brunnana
- Þessu er komið fyrir í ofni undir H_2 flæði
- Á meðan æskilegu ræktunarhitastigi er náð er undirlagið hulið með grafíti

Ræktun úr vökvafasa (LPE)



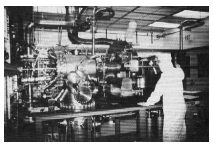
- Þegar óskhitastigi er náð er undirlagið sett undir fyrsta brunninn og hitastig ofnsins lækkað með ákveðnum hraða (t.d. 1 °C/min)
- Við þetta verður lagvöxtur gallín arsens á undirlagið
- Til að stöðva ræktunina er flagan færð undan brunninum
- Til að rækta fleiri lög er undirlagið flutt undir aðra brunna

Sameindaágræðsla (MBE)



- Myndin sýnir MBE kerfi til að rækta GaAs og skyld III-V efnasambönd eins og $Al_xGa_{1-x}As$
- Útsveims ofnar fyrir gallín og arsen og íbótarefni eru í ofur lofttæmi ($\sim 10^{-10}$ Torr)
- Hitastig hvers ofns er stillt til að gefa tiltekna uppgufun
- Sýnahaldarinn snýst samfellt til að fá jafnan lagvöxt (þ.e. $\pm 1\%$ í íbót og $\pm 0.5\%$ í þykkt)

Sameindaágræðsla (MBE)



- Þegar gallín arsen er ræktað er haldið yfirþrýstingi á arseni
- Í MBE fyrir kísil er notuð rafeindabyssa til að jónakvarna kísilatóm. Að auki eru notaðir útsveimsofnar til að gefa íbótarefni
- Áður er ræktað er á yfirborðið þarf að hreinsa það. Það má gera með bökun eða lágorku jónageisla (eðalgas) til að jónakvarna yfirborðið. Yfirborðið er síðan lagað með hitun
- Hitastig undirlagsins við ræktunina er 300 – 900 °C og ræktunarhraðinn er 0.001 – 0.3 μm

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*, John Wiley & Sons, 1985, kafli 8

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

[4] P. Wang, Epitaxy, in *ULSI Technology*, editors C. Y. Chang and S. M. Sze, McGraw-Hill, 1996