

## elementy i przyrządy objętościowe

(termistory, warystory, halotrony)

wytwarza się z:

- półprzewodników samoistnych
- półprzewodników jednorodnie domieszkowanych

## elementy półprzewodnikowe aktywne

(dioda, tranzystor, tyrystor)

wytwarza się z:

- z półprzewodników, w których wytworzono wcześniej dwie sąsiadujące warstwy, jedna typu  $p$  a druga typu  $n$
- te dwie warstwy tworzą złącze  $p-n$ , cienką (około  $1\ \mu\text{m}$ ) warstwę przejściową między warstwami typu  $n$  i  $p$
- istotną cechą złącza  $p-n$  jest występowanie w nim warstwy zaporowej (jednokierunkowe przewodnictwo elektryczne)

## **Najważniejsze wymagania stawiane materiałom półprzewodnikowym:**

- mała szerokość pasma zabronionego
- łatwość wprowadzania domieszek
- rezystywności po domieszkowaniu w zakresie  $10^{-5} \dots 10 \Omega\text{m}$
- energia wzbudzenia atomów domieszek  $0,01 \dots 0,05 \text{ eV}$
- duża ruchliwość i długi czas życia nośników ładunku
- możliwość uzyskania materiału o odpowiedniej czystości
- niski koszt uzyskiwania struktury monokrystalicznej
- trwałość chemiczna i dobre własności mechaniczne

W półprzewodnikach samoistnych czas życia nośników jest tym krótszy, im mniejsza jest szerokość przerwy energetycznej i im wyższa jest temperatura.

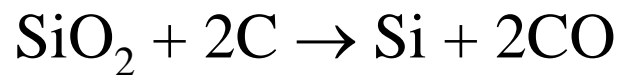
W półprzewodnikach bardzo czystych czas życia jest rzędu  $10^{-3} \text{ s}$ .

## krzem

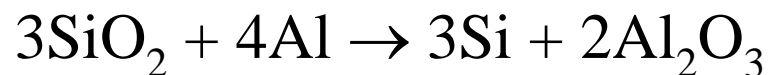
- krzem, Si (Silicium)
- pierwiastek częściowo metaliczny
- liczba atomowa 14, masa atomowa 28,086
- Si krystaliczny jest szary, twardy i kruchy,
- topi się w temperaturze 1420 °C
- 27 % masy skorupy ziemskiej (drugie miejsce po tlenie)
- występuje w postaci związków, głównie glinokrzemianów krzemianów i krzemionki  $\text{SiO}_2$
- spełnia w znacznym stopniu wymagania stawiane materiałom półprzewodnikowym
- obecnie ponad 90 % elementów i przyrządów półprzewodnikowych jest wytwarzanych z wykorzystaniem krzemu

## otrzymywanie krzemu

- redukcja  $\text{SiO}_2$  węglem, aluminium lub magnezem
- redukcja węglem wymaga dostarczenia dużej ilości ciepła
- zastosowanie pieców ogrzewanych łukiem elektrycznym
- reakcja redukcji węglem:



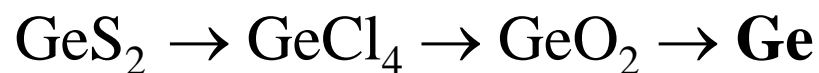
- redukcja  $\text{SiO}_2$  aluminium jest reakcją egzotermiczną:



- uzyskuje się krzem o czystości zaledwie 98...99 %

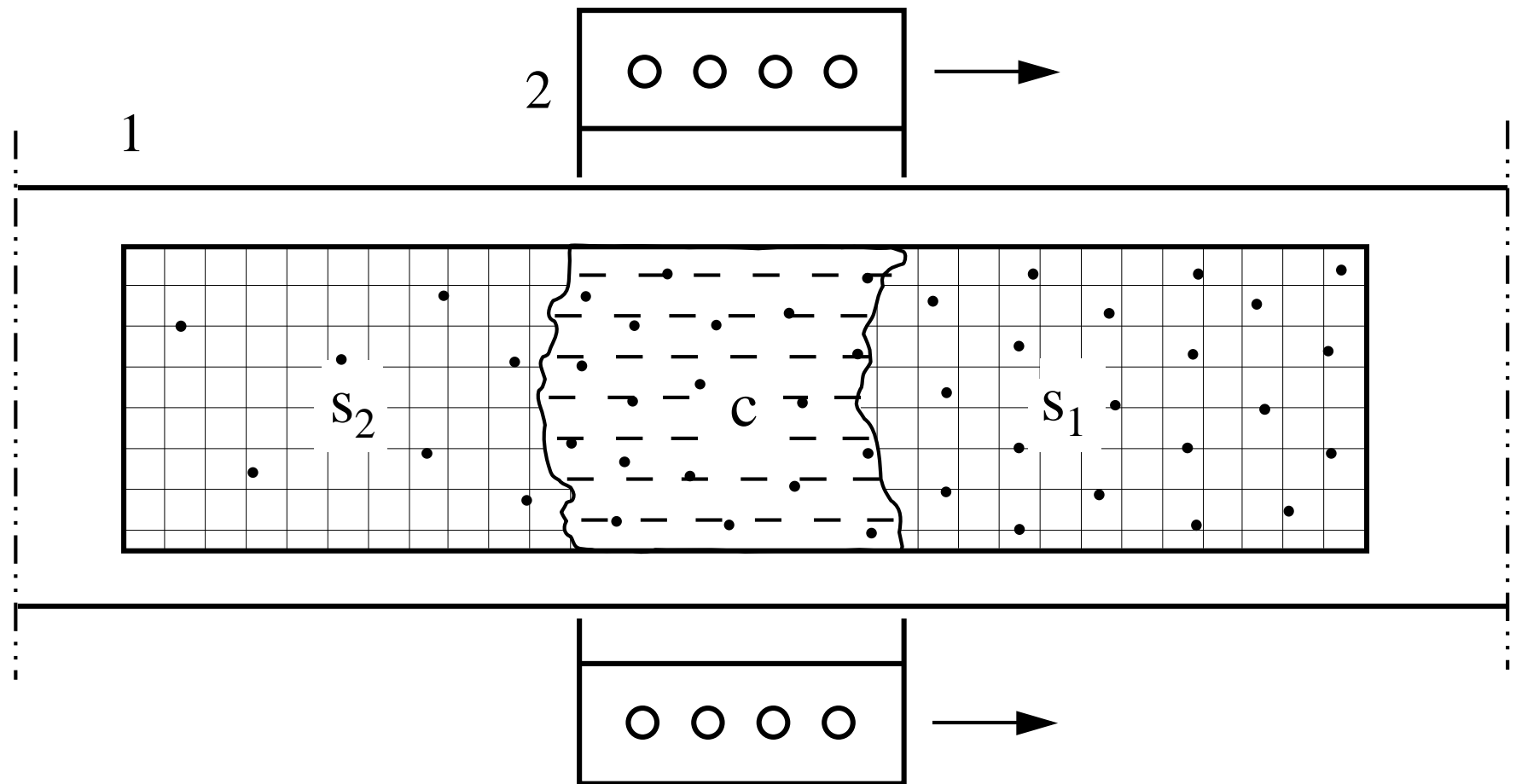
## german i jego otrzymywanie

- do 1 % siarczku germanu w rudach cynku
- w wyniku kolejnych reakcji uzyskuje się;

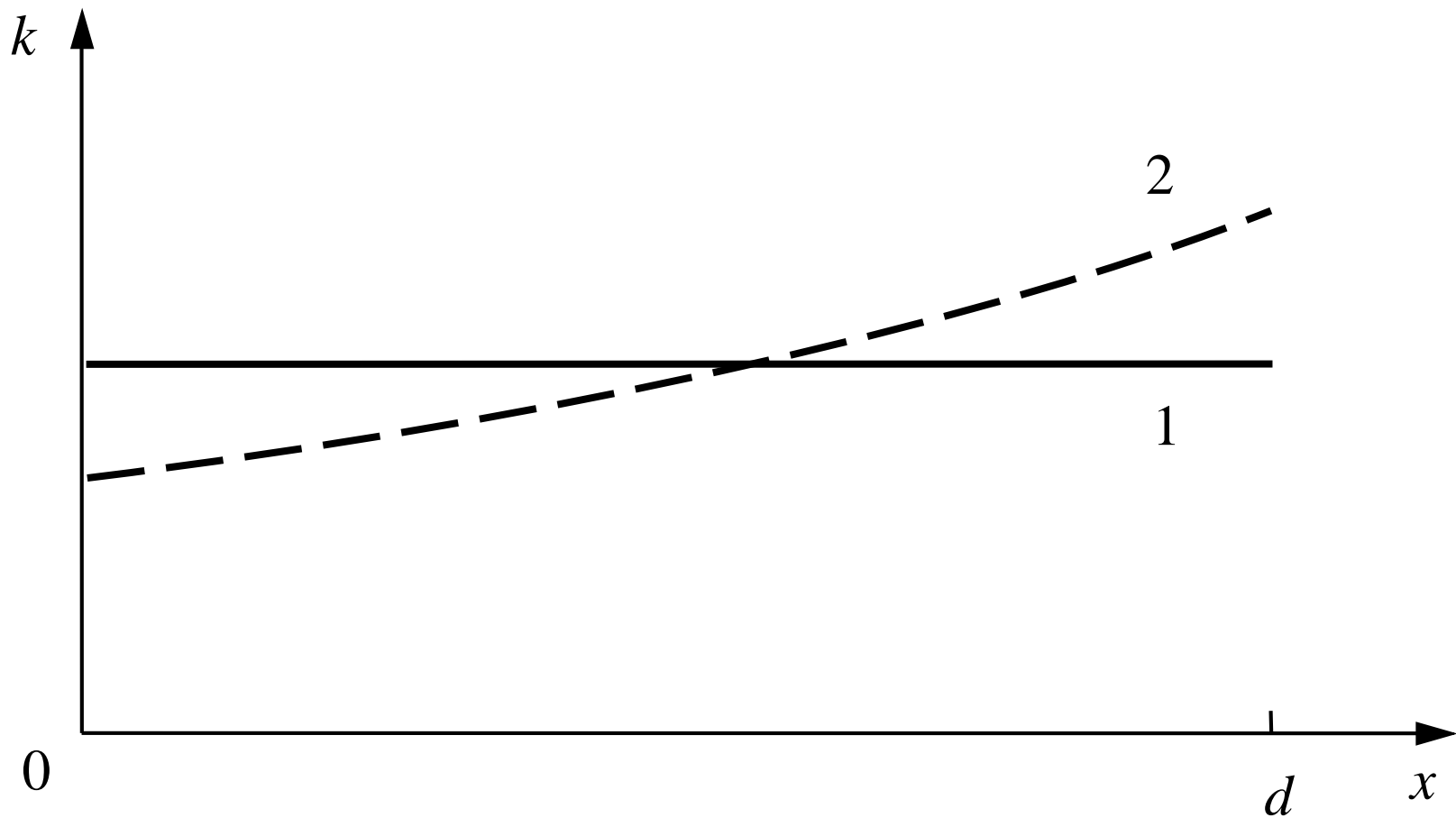


## Oczyszczanie krzemu metalurgicznego

- wymaganie: nie więcej niż 1 atom zanieczyszczenia na  $10^9 \dots 10^{11}$  atomów półprzewodnika podstawowego
- wstępne oczyszczanie metodami fizycznymi i chemicznymi
- właściwe oczyszczanie - technologia topienia strefowego
- rozpuszczalność zanieczyszczeń w krzemie jest większa w stanie ciekłym niż w stanie stałym
- kierunkowa krystalizacja materiału półprzewodnikowego
- zanieczyszczenia przemieszczane w kierunku fazy ciekłej
- gęstość zanieczyszczeń większa przed a mniejsza za granicą krystalizacji
- zanieczyszczenia są przesuwane z jednego końca próbki materiału na drugi, zgodnie z kierunkiem krystalizacji
- kilkakrotne powtórzenie procesu topienia strefowego powoduje przesunięcie większości zanieczyszczeń do końca próbki



Oczyszczanie materiału półprzewodnikowego metodą topienia strefowego: 1 - rura kwarcowa, 2 - nagrzewnica indukcyjna; strefy materiału:  $s_1$  - przed stopieniem, c - stopionego,  $s_2$  - po krystalizacji kierunkowej; • - cząstka zanieczyszczenia



Rozkład stężenia zanieczyszczeń  $k$  wzdłuż wałka materiału półprzewodnika o długości  $d$ ;

1 - przed topieniem

2 - po pierwszym topieniu (krystalizacji kierunkowej)

## Otrzymywanie monokryształów

### monokrystaliczny krzem

- dominujący materiał na małogabarytowe elementy i przyrządy półprzewodnikowe (diody, tranzystory, tyrystory, układy scalone)

### polikrystaliczne materiały elementarne i złożone

- ziarna krystaliczne o wymiarach od mikrometrów do milimetrów
- na elementy półprzewodnikowe:
  - o dużej objętości (ogniwa termoelektryczne, warystory, termistory)
  - o dużej powierzchni (ogniwa fotoelektryczne, fotorezystory)

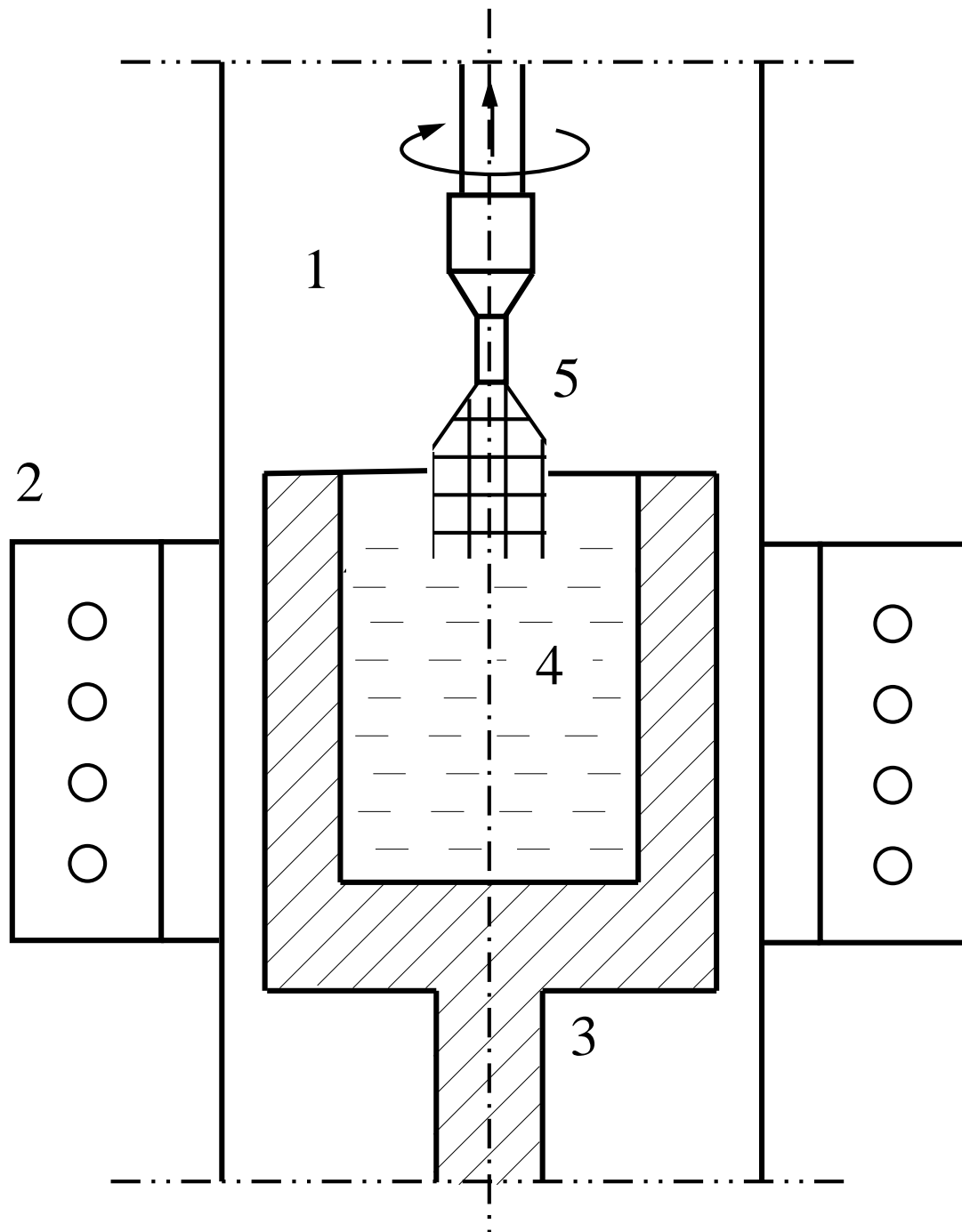
### monokrysztalizacja

- proces wzrostu kryształu poczynający od jednego zarodka
- monokryształ cechuje się ciągłością i zachowaniem jednej orientacji sieci krystalicznej w całej objętości
- dopuszczalne niewielkie ilości zanieczyszczeń oraz defektów punktowych i dyslokacji



# Wzrost kryształu z półprzewodnika w stanie ciekłym

## metoda Czochralskiego

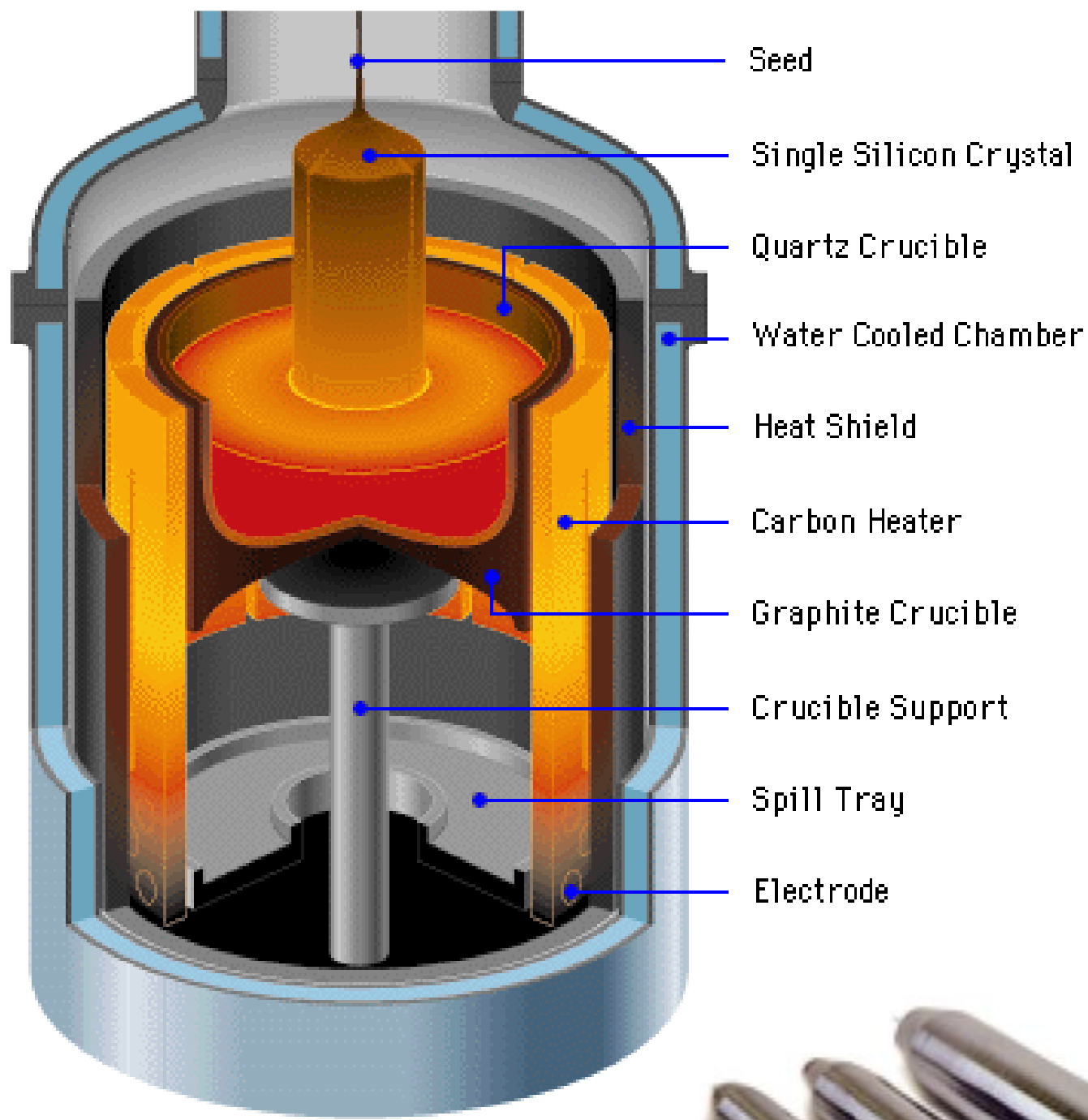


gradient temperatury  
na granicy krystalizacji  
od 5 do 10 K·cm<sup>-1</sup>

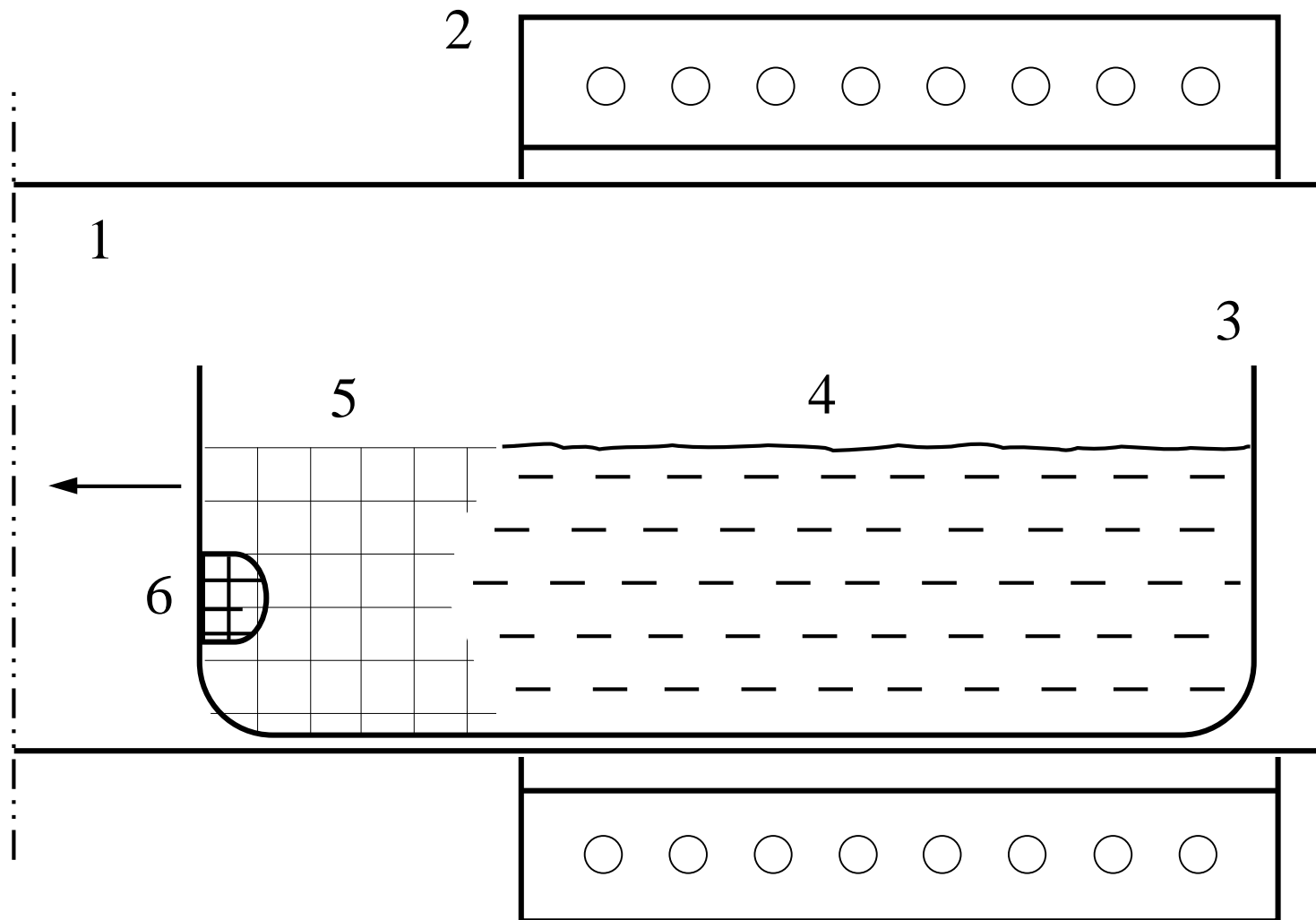
prędkość wzrostu  
kryształu kilka lub  
kilkanaście centy-  
metrów na godzinę

Szkic fragmentu urządzenia  
do monokryształizacji metodą  
Czochralskiego:

- 1 - komora próżniowa
- 2 - nagrzewnica indukcyjna
- 3 - tygiel
- 4 - półprzewodnik ciekły
- 5 - narastający monokryształ



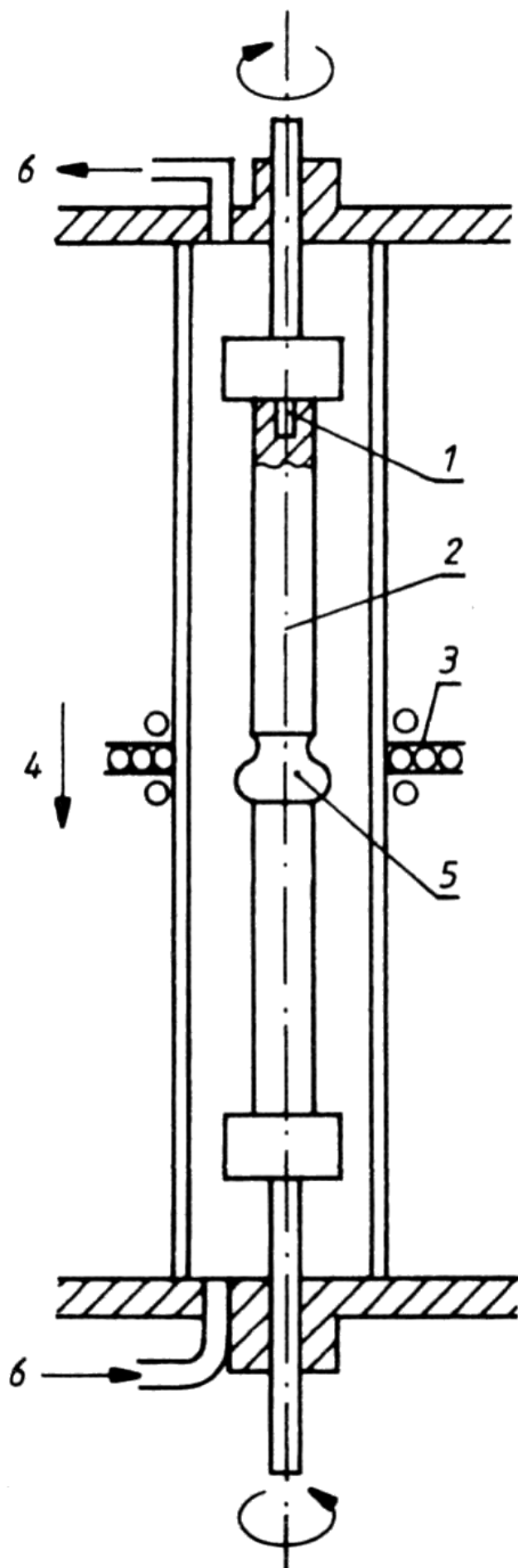
## metoda Bridgmana pozioma



Fragment urządzenia do monokryształizacji metodą poziomą Bridgmana: 1 - piec próżniowy, 2 - nagrzewnica indukcyjna, 3 - tygiel ruchomy, 4 - półprzewodnik ciekły, 5 - narastający monokryształ, 6 - zarodek

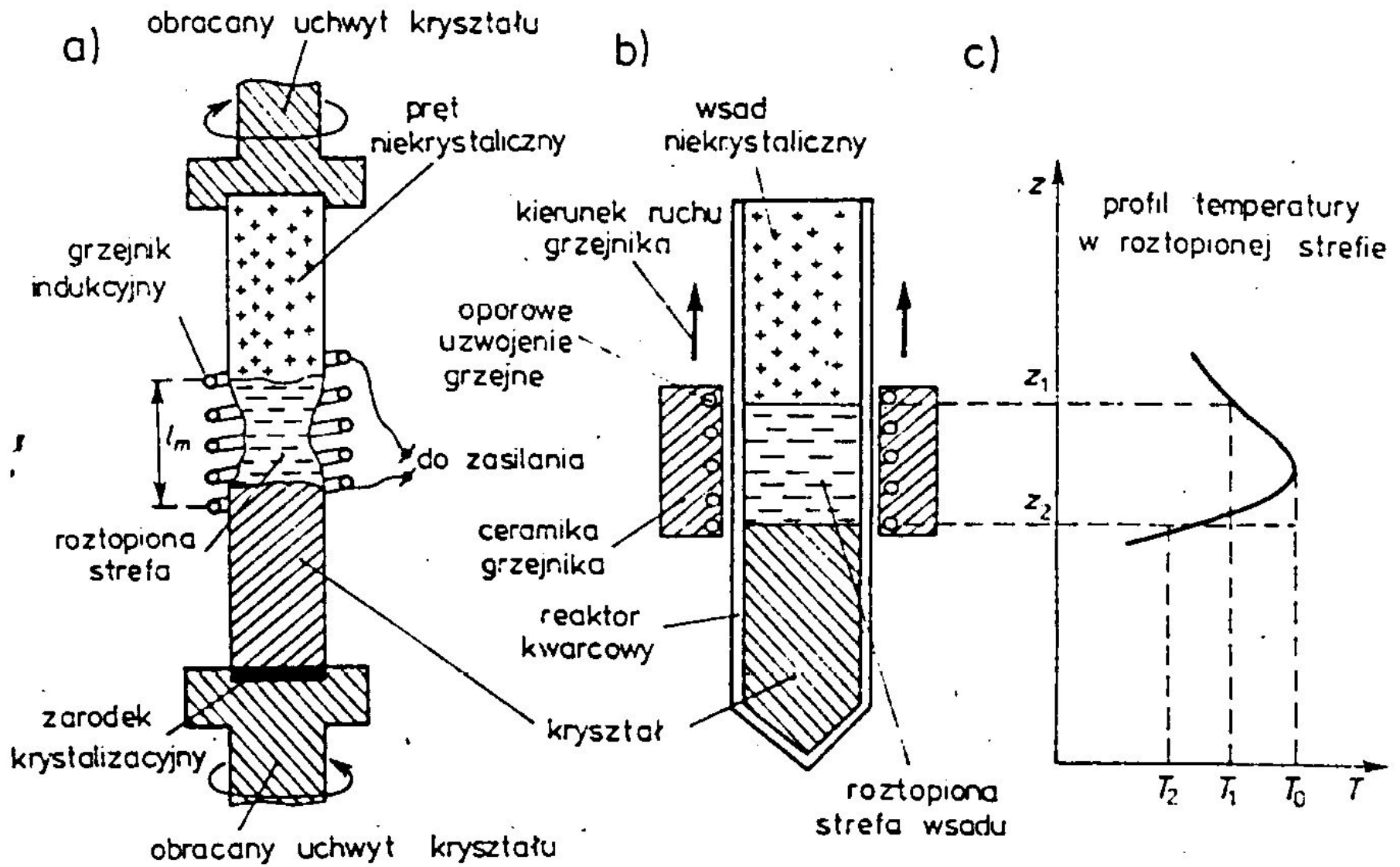
## metoda beztygłowa

- wałek polikrystalicznego materiału półprzewodnikowego umocowany na obu końcach w pozycji pionowej
- w górnym końcu wałka jest zarodek krystalizacji
- wałek umieszczony w osłonie, przez którą przepływa gaz obojętny
- na zewnątrz osłony nagrzewnica indukcyjna
- topi się cienka warstwa materiału prostopadła do osi wałka
- topienie zaczyna się od zarodka i przesuwa stopniowo w dół
- nad warstwą stopioną narasta monokryształ



## Monokryształizacja metodą beztygłową

- 1 – zarodek
- 2 – krzem monokryształiczny
- 3 – nagrzewnica indukcyjna
- 4 – przesuw strefy grzania
- 5 – faza ciekła krzemu
- 6 – wlot i wylot gazu



## Domieszkowanie

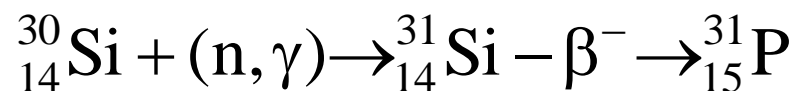
- najczęściej stosowane domieszki w półprzewodnikach Si:
  - fosfor P - do otrzymywania warstw typu  $n$
  - bor B - do otrzymywania warstw typu  $p$

### **dodawanie domieszki w stanie ciekłym**

- dodaje się domieszkę do fazy ciekłej przed monokrystalizacją
- nie zapewnia jednorodności rozmieszczenia atomów domieszki

### **metoda transmutacji** (domieszkowanie całego wałka Si)

- napromieniowanie strumieniem neutronów w reaktorze jądrowym
- przemiana jądrowa (transmutacja) atomów izotopu krzemu o liczbie masowej 30 w stabilny fosfor o liczbie masowej 31



- zapewnia bardzo dużą jednorodność rozmieszczenia domieszki
- metoda droga, ale coraz częściej stosowana

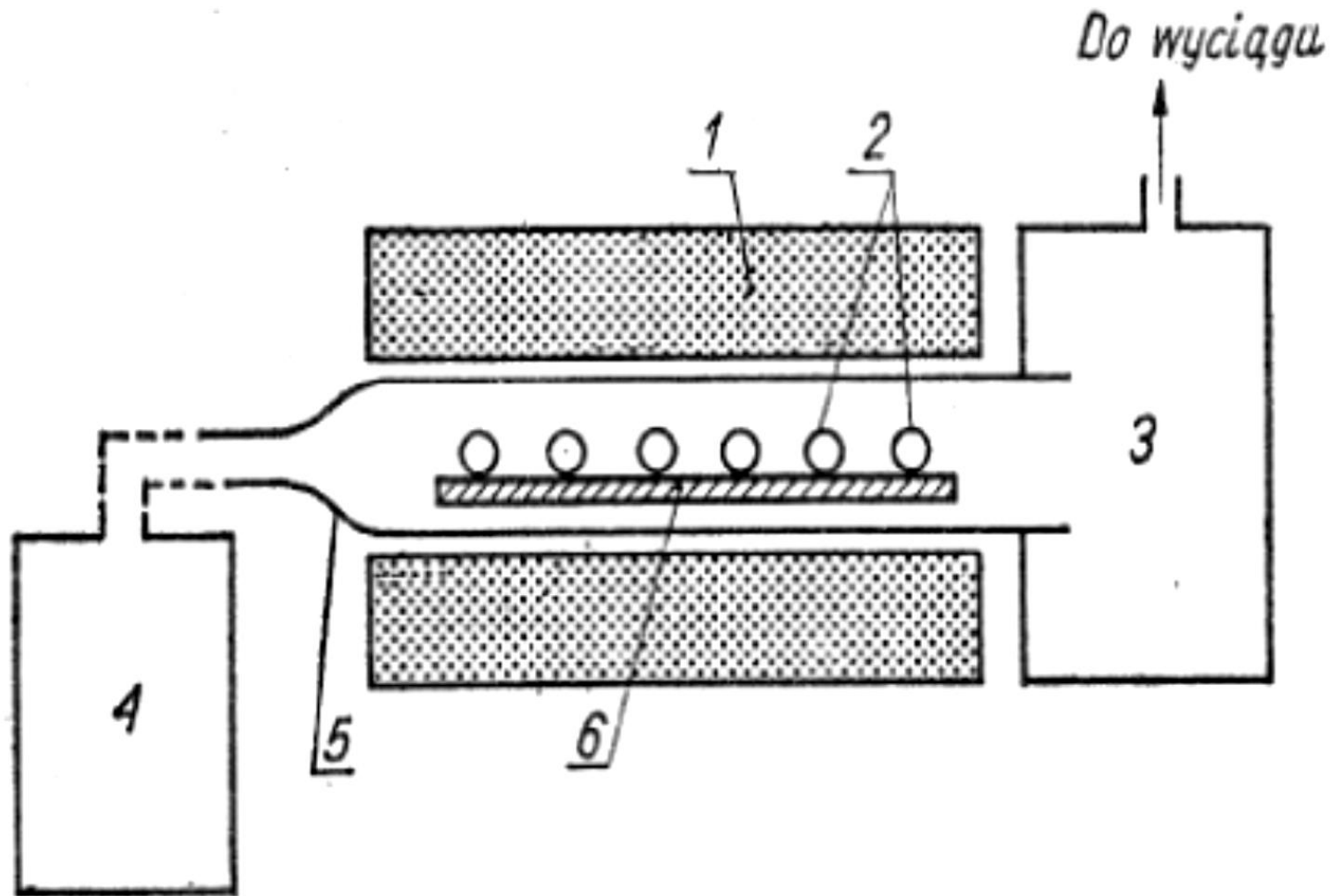
## dyfuzja z fazy gazowej lub ciekłej (domieszkowanie płytkie)

- do domieszkowania w czasie seryjnej produkcji złącz *p-n* na elementy półprzewodnikowe o niewysokich wymaganiach
- przeprowadza się w temperaturze około 1000°C
- atomy domieszki unoszone przez gaz transportujący docierają do powierzchni płytki krzemowej
- niektóre atomy Si opuszczają węzły w sieci krystalicznej, ich miejsce zajmują atomy domieszki

Przykładowy proces domieszkowania fosforem z fazy płynnej przebiega następująco:

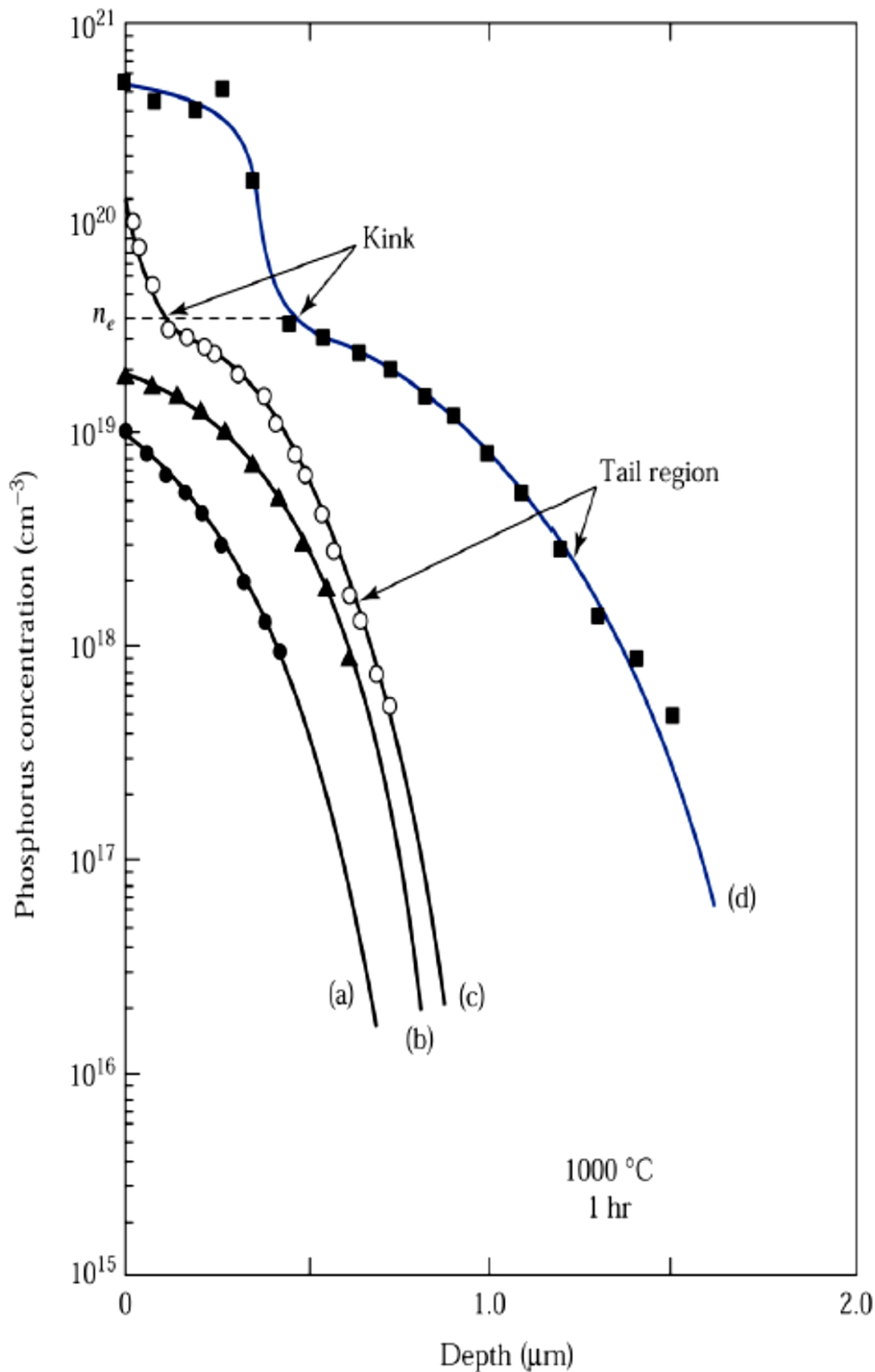
- do reaktora wprowadza się składniki:  $\text{POCl}_3$  i  $\text{O}_2$  ;
- w mieszaninie zachodzi reakcja:  $4\text{POCl}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2$
- $2\text{P}_2\text{O}_5$  formuje szklaną warstwę na powierzchni wafla Si;
- na styku tych warstw zachodzi reakcja:
 
$$2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Si} \rightarrow 4\text{P} + 5\text{SiO}_2$$
- fosfor jest uwalniany i dyfunduje do wnętrza struktury.





Piec dyfuzyjny:

- 1) nagrzewnica indukcyjna lub oporowa,
- 2) płytki krzemowe,
- 3) komora wyciągu,
- 4) dozownik mieszaniny domieszkującej,
- 5) rura kwarcowa,
- 6) kasetta kwarcowa.



Przykładowe profile domieszkowania krzemu fosforem dla różnych koncentracji domieszek w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  po jednej godzinie.

## **metoda implantacji** (domieszkowanie płytkie)

- bombardowanie powierzchni płytek strumieniem jonów domieszki
- metoda kosztowna, ale dokładna
- umożliwia kontrolowanie gęstości i głębokości domieszkowania przez dobór koncentracji i energii strumienia jonów
- wytwarzanie półprzewodników o wysokich wymaganiach

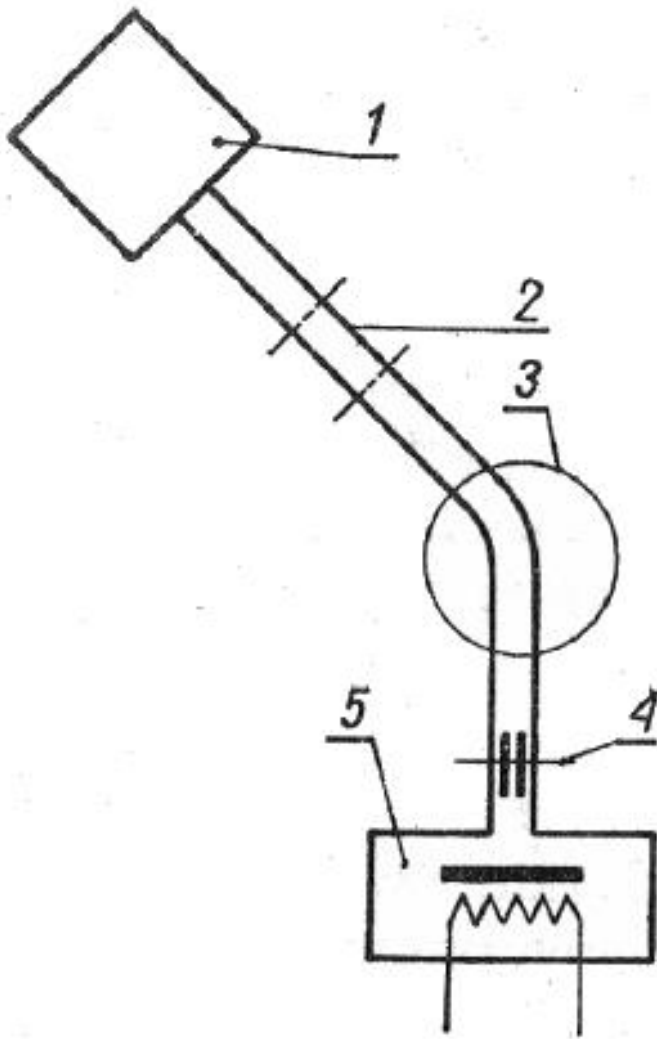
Implantacja jonowa jest procesem wprowadzania („wbijania”) rozprędzonych w polu elektrycznym jonów domieszki.

Typowe energie implantacji wynoszą od 1 keV do 1,5 MeV, dając w efekcie obszary domieszkowane o głębokości od 10 nm do 10  $\mu\text{m}$ .

Ilość wprowadzanych domieszek waha się od  $10^{12}/\text{cm}^2$  do  $10^{18}/\text{cm}^2$ .

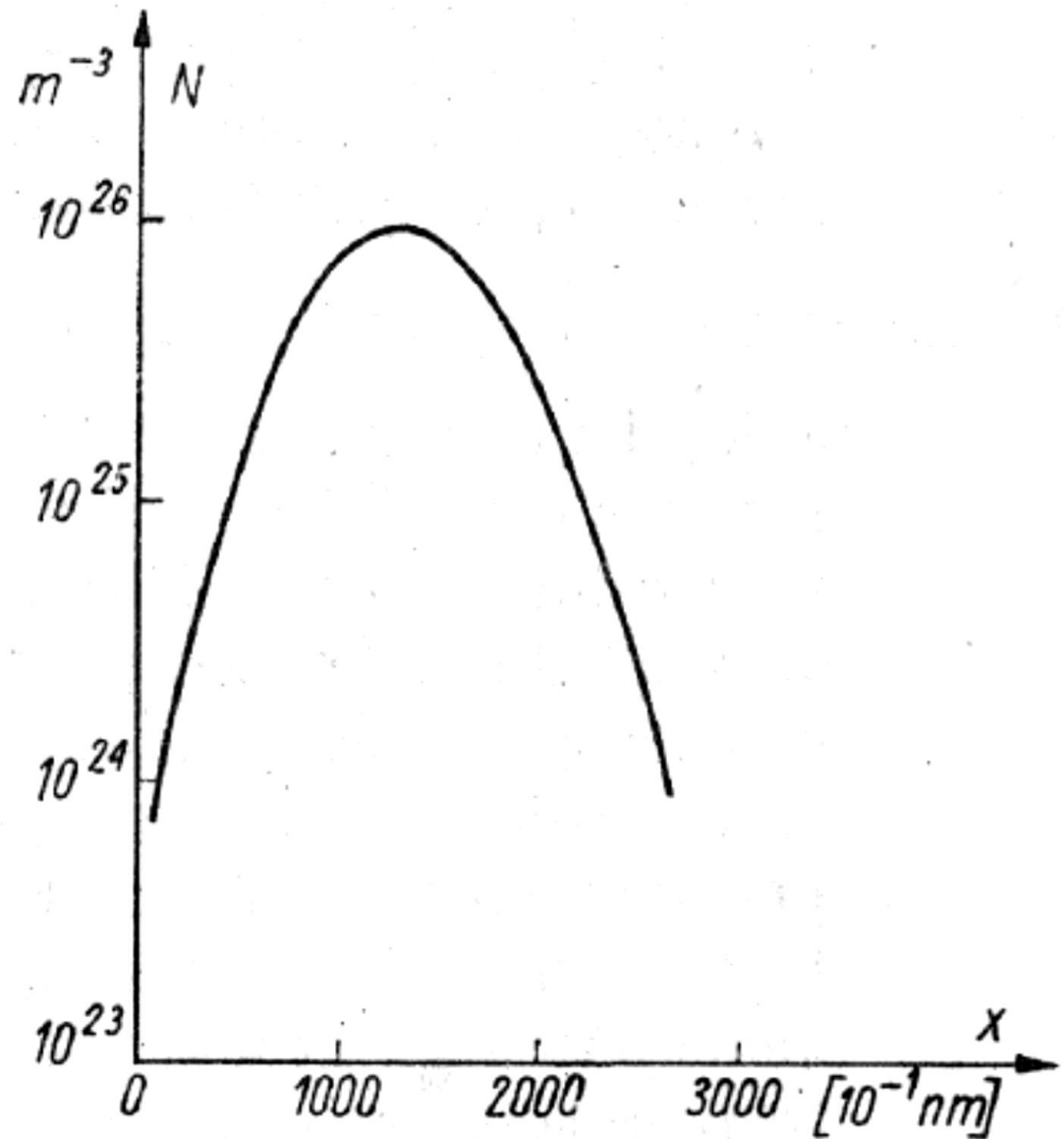
Po domieszkowaniu metodami transmutacji i implantacji powstają defekty sieci krystalicznej półprzewodnika.

Usuwanie defektów przez wygrzewanie (kilkuset stopni Celsjusza).



Implantator:

- 1) źródło jonów,
- 2) układ przyspieszania jonów,
- 3) analizator masy,
- 4) układ odchylenia,
- 5) komora z podgrzewanym podłożem.



Przykładowy rozkład koncentracji akceptorów w warstwie implantowanej jonami boru o energii 40 eV i dawce  $10^{19} \text{m}^{-2}$

## Konduktywność półprzewodników

gęstość prądu w półprzewodniku

$$j = env \quad v = \frac{e}{m\nu} E$$

$e$  – ładunek elektronu,  $n$  – koncentracja nośników ładunku

$v$  – średnia prędkość nośników ładunku

$$j = \frac{ne^2}{m\nu} E$$

$m$  – masa elektronu,  $\nu$  – średnia częstość zderzeń nośników ładunku,  $E$  – natężenie pola elektrycznego

$$v = \frac{e}{m\nu} E = uE \quad u = \frac{v}{E}$$

$u$  – ruchliwość nośników ładunku

$$j = enuE \quad enu = \gamma \quad j = \gamma E$$

$\gamma$  – konduktywność półprzewodnika dla jednego rodzaju nośników ładunku

gęstość prądu elektronowego

$$j_n = en_n u_n E = \gamma_n E$$

$n_n, u_n$  – koncentracja i ruchliwość elektronów

$\gamma_n$  – konduktywność elektronowa

gęstość prądu dziurowego

$$j_p = en_p u_p E = \gamma_p E$$

$n_p, u_p$  – koncentracja i ruchliwość dziur

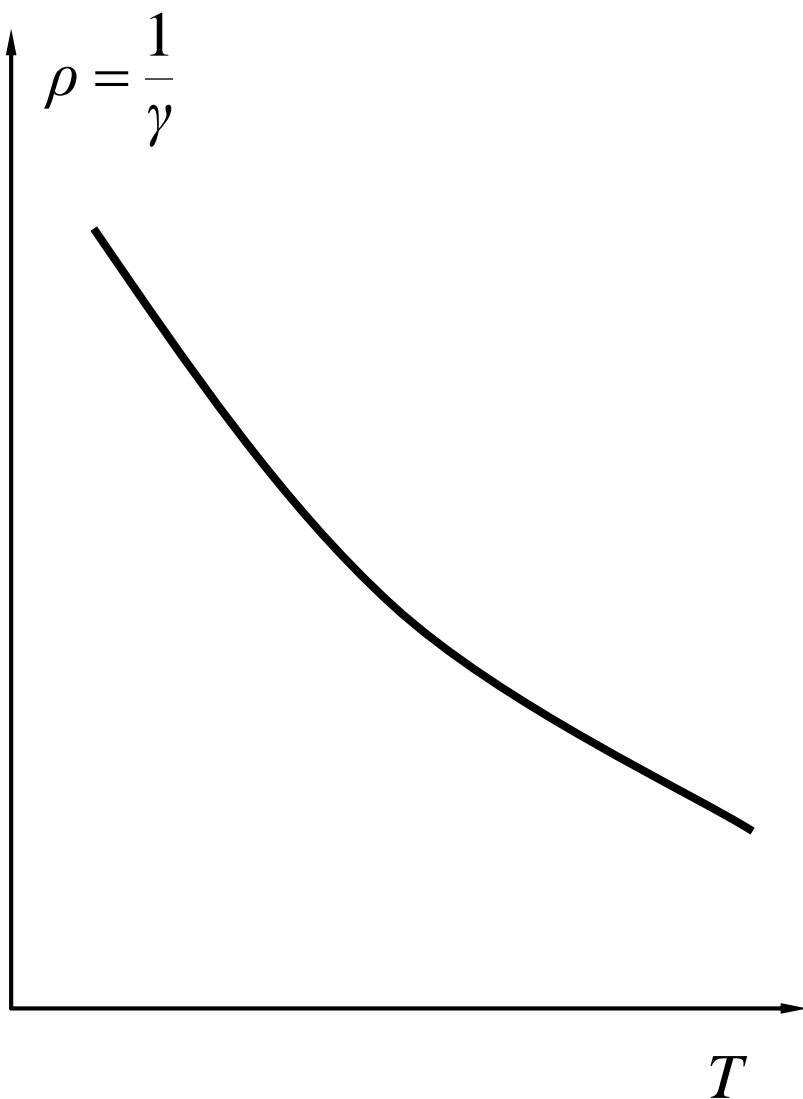
$\gamma_n$  – konduktywność dziurowa

w półprzewodniku samoistnym:

$$n_n = n_p = n$$

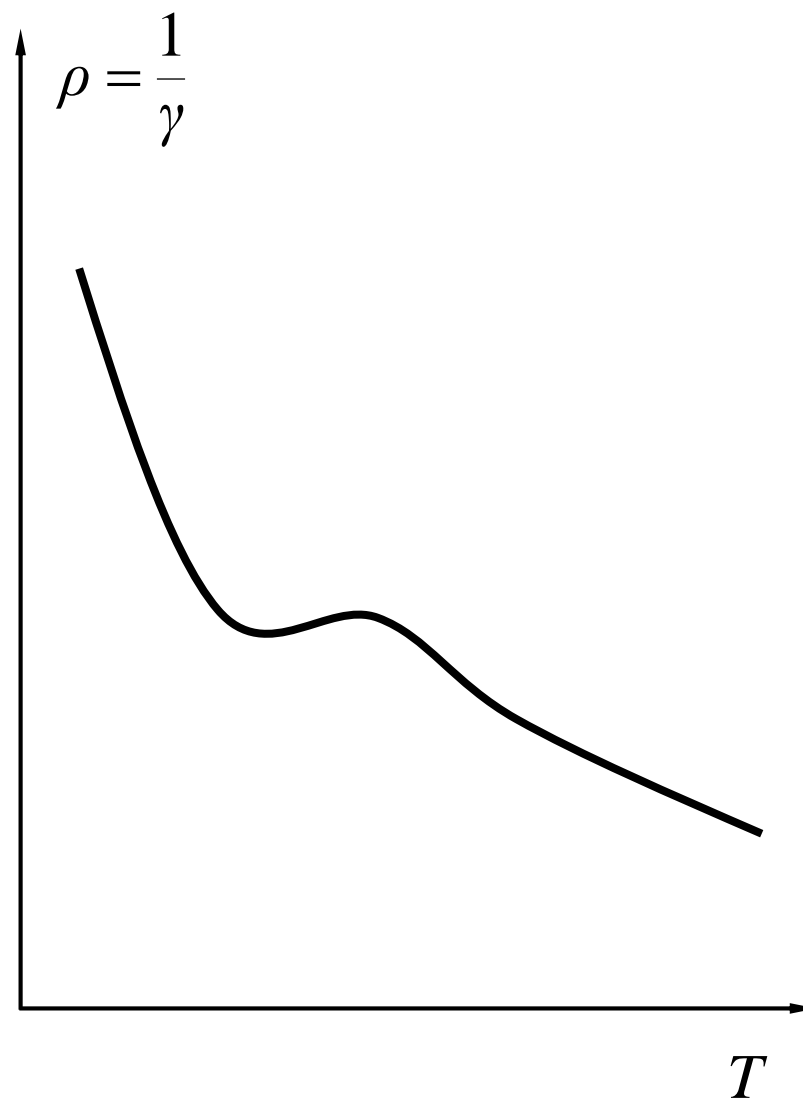
$n$  bardzo silnie zależy od temperatury

$$n \sim T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-\Delta W}{2kT}}$$



półprzewodnik samoistny

$$\gamma = \gamma_s$$



półprzewodnik domieszkowy

$$\gamma = \gamma_s + \gamma_d$$

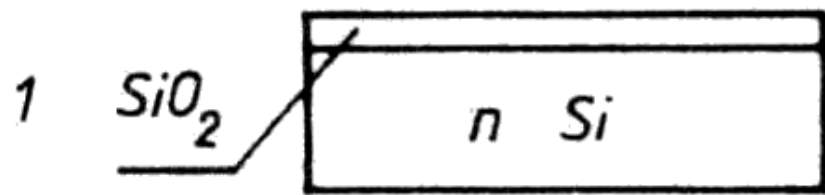
Zależność rezystywności półprzewodników od temperatury

**TWR ujemny**

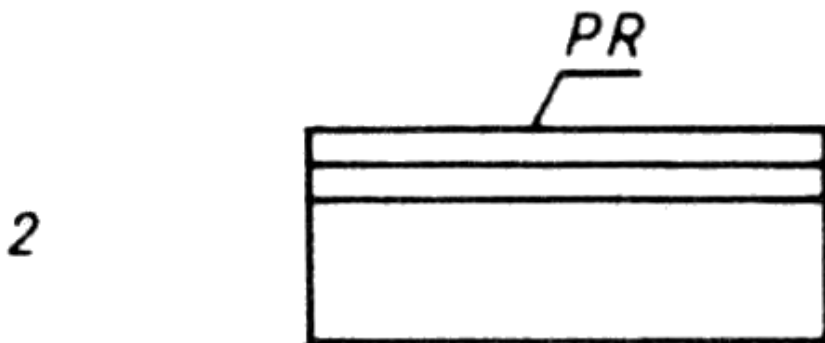
## Złącza *p-n*

- wytwarza się zwykle na płytkach monokrystalicznego krzemu
- proces bazujący na płytce Si domieszkowanej donorowo (tzw. technologia dyfuzyjno-planarna):
  - wytworzenie warstewki  $\text{SiO}_2$  o grubości około  $1 \mu\text{m}$
  - nałożenie warstwy materiału światłoczułego na  $\text{SiO}_2$
  - nałożenie maski zasłaniającej miejsca na złącza *p-n*
  - naświetlanie nieosłoniętej warstwy światłoczułej (utwardzenie)
  - usunięcie warstwy światłoczułej niespolimeryzowanej
  - usunięcie warstewki  $\text{SiO}_2$  przez jej trawienie kwasem HF
  - wprowadzenie (dyfuzja z fazy gazowej) domieszki akceptorowej
  - naparowanie warstwy metalu na połączenia złącz *p-n*
  - usunięcie metalu z wyjątkiem połączeń (podobnie jak  $\text{SiO}_2$ )
  - podzielenie płytki na pojedyncze złącza *p-n*

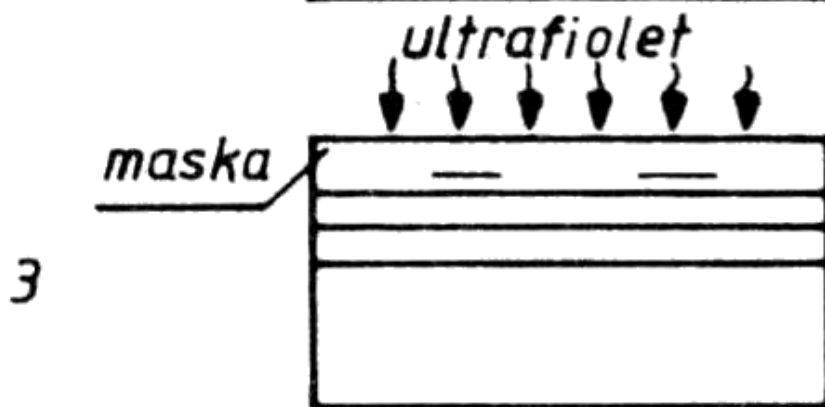




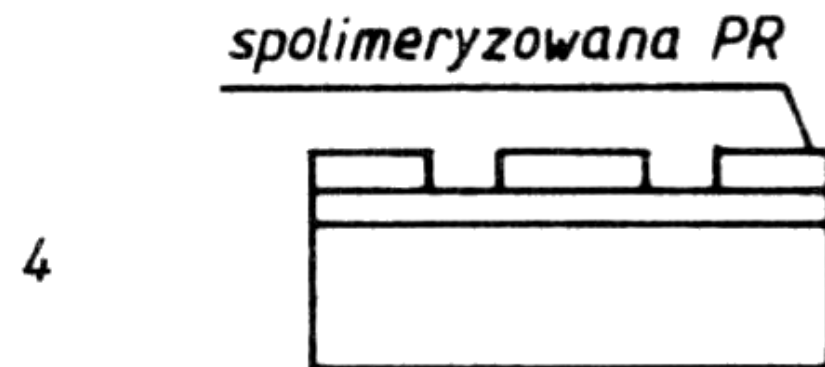
utlenianie płytki



nakładanie emulsji światłoczułej

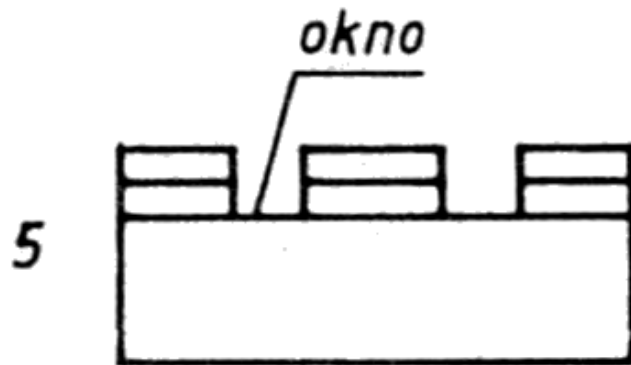


naświetlanie przez maskę

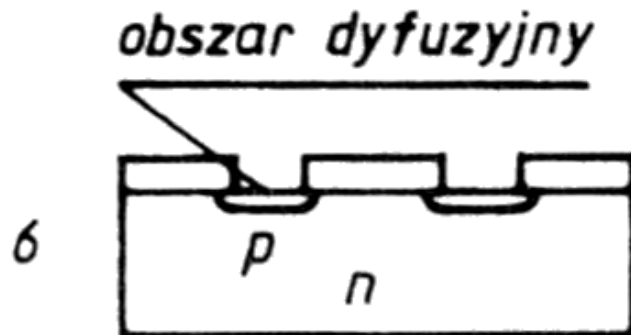


usuwanie emulsji nie naświetlonej

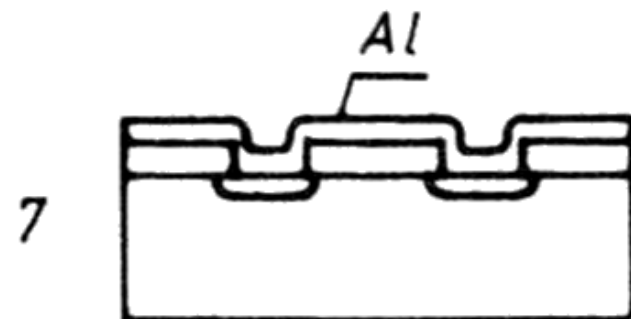
Etapy (1 – 4) wytwarzania złącza dyfuzyjnego p-n



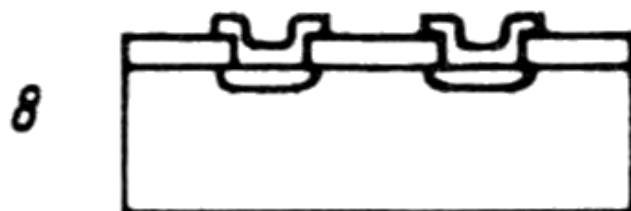
wytwarzanie okien w  $\text{SiO}_2$   
(trawienie HF)



usuwanie utwardzonej emulsji  
i dyfuzja boru

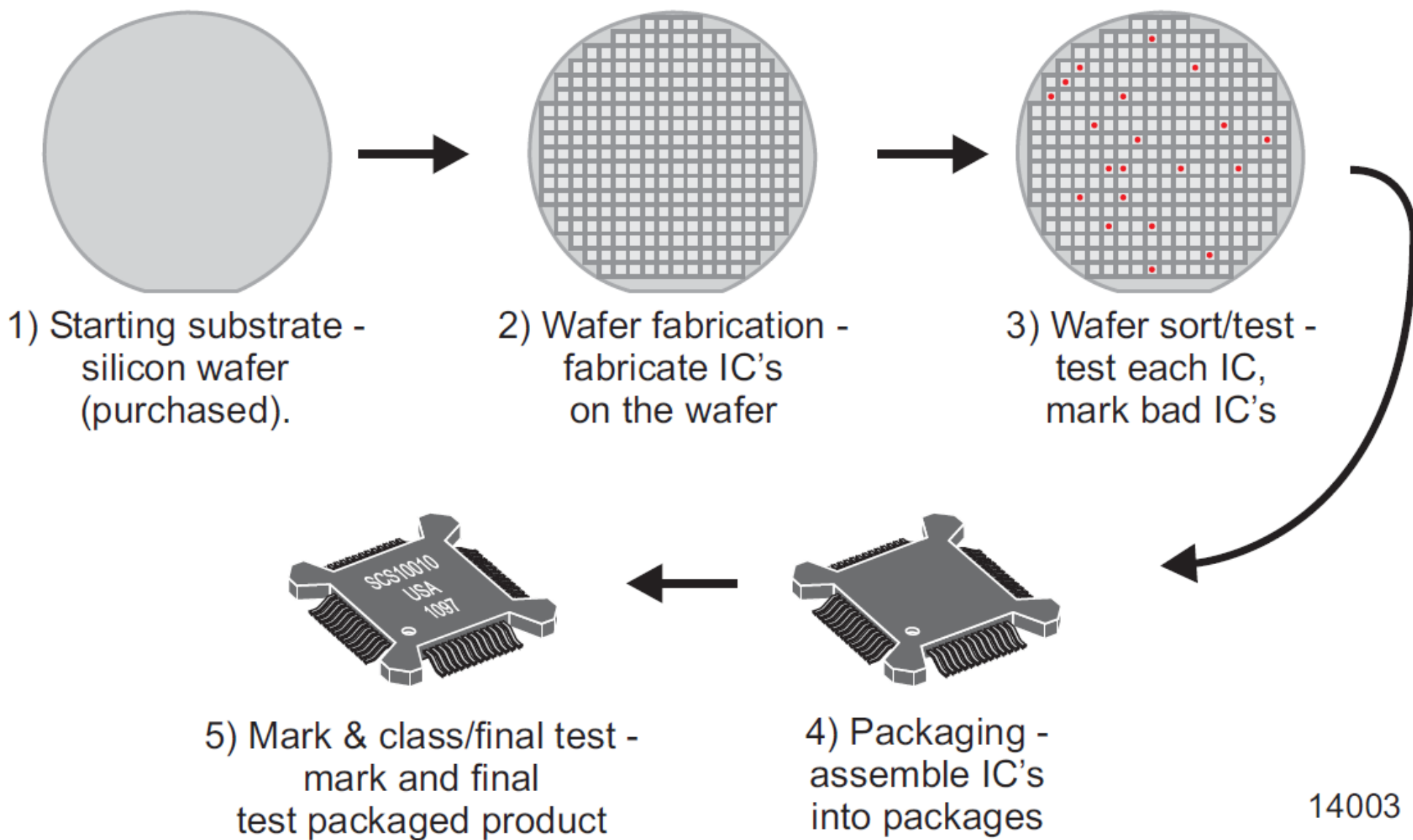


naparowanie warstwy Al

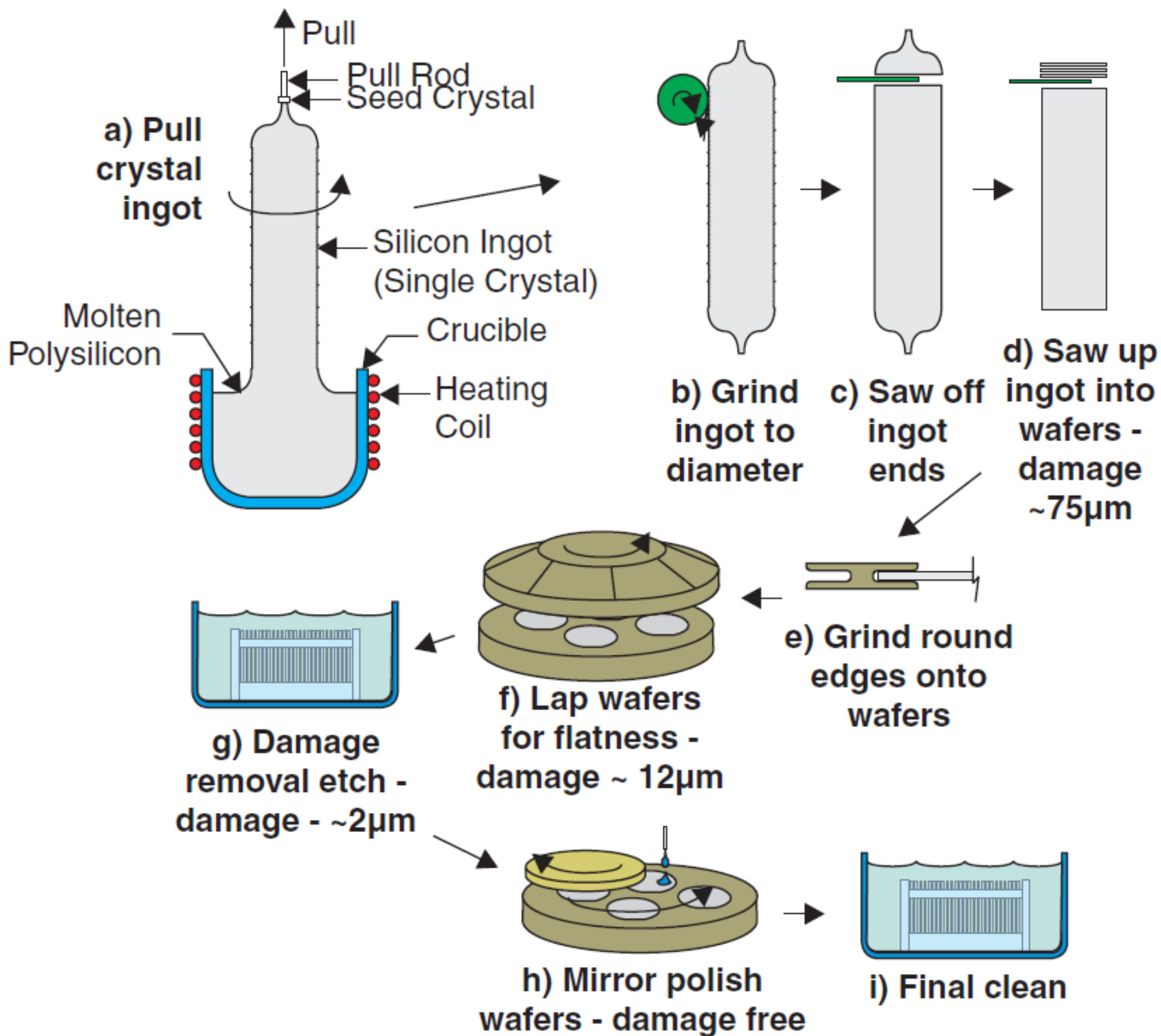


trawienie Al (z wyjątkiem miejsc na  
dołączenie wyprowadzeń)

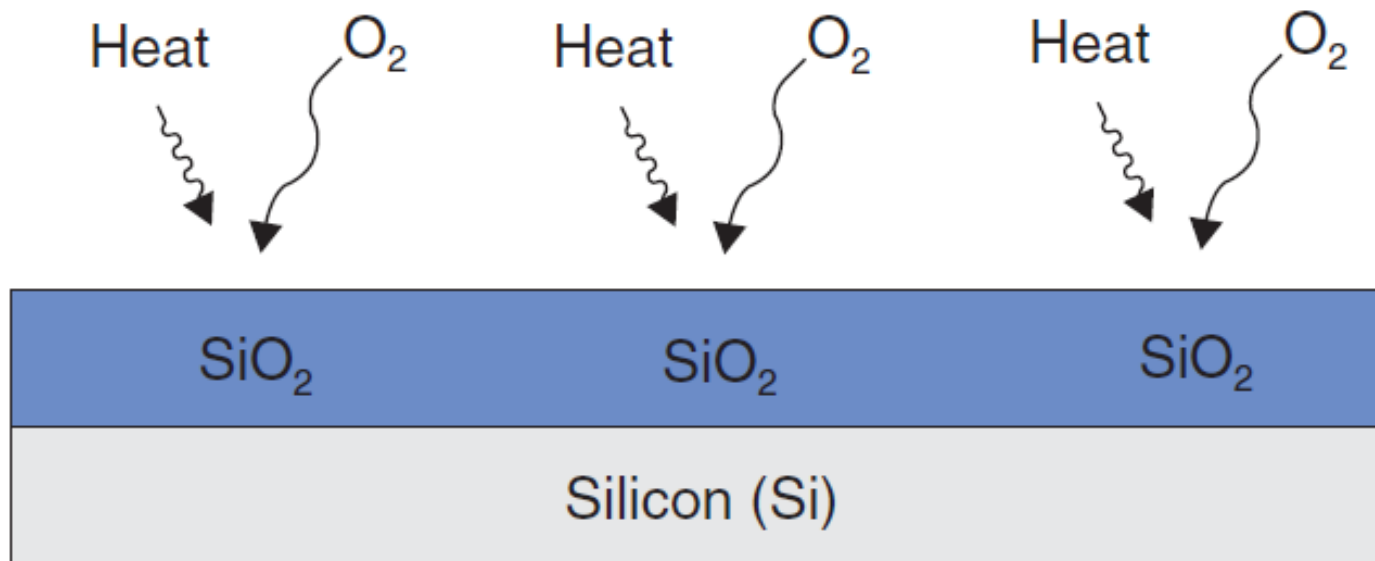
Etapy (5 – 8) wytwarzania złącza dyfuzyjnego p-n



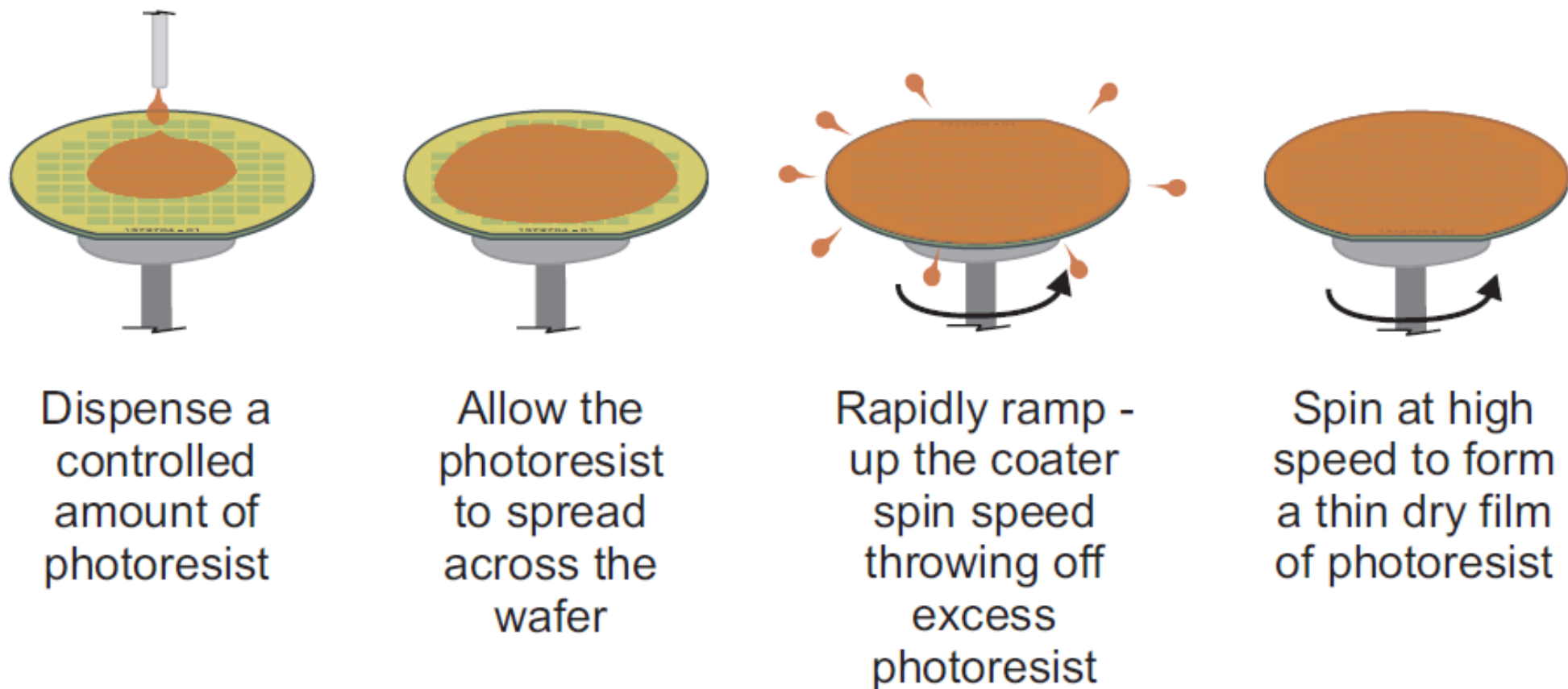
**Figure 1. IC manufacturing.**



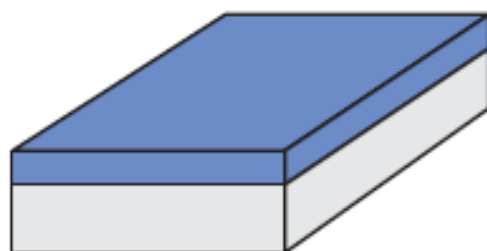
**Figure 3. Silicon wafer manufacturing process.**



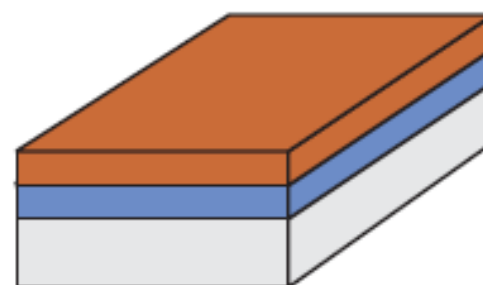
**Figure 5. Silicon oxidation.**



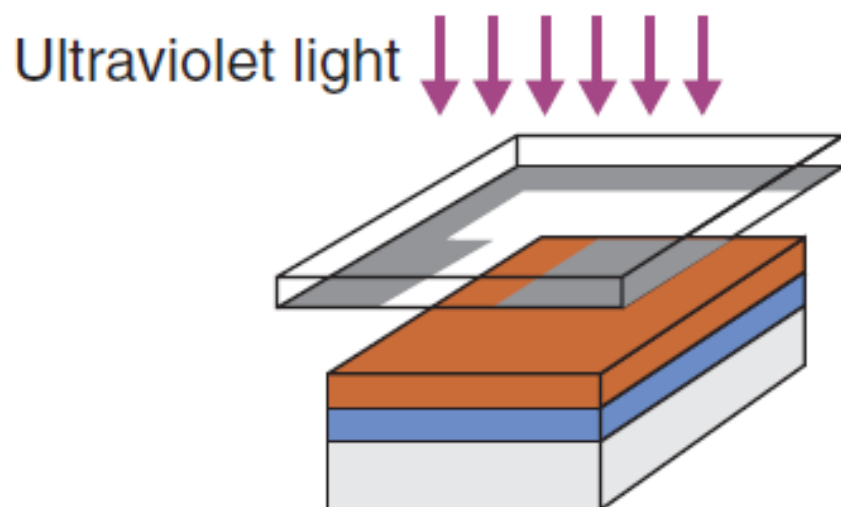
**Figure 6. Photoresist coating process.**



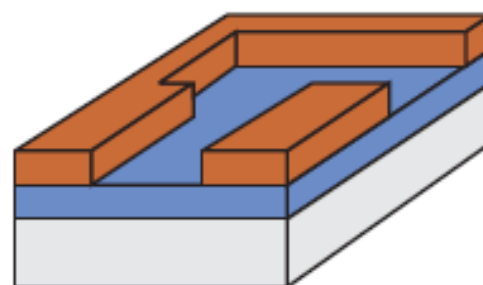
a) Silicon with silicon dioxide layer



b) Coat with photoresist

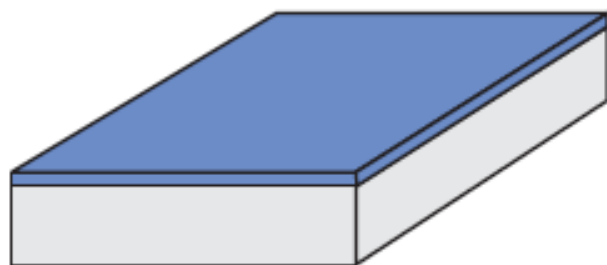


c) Expose photoresist with a patterned reticle

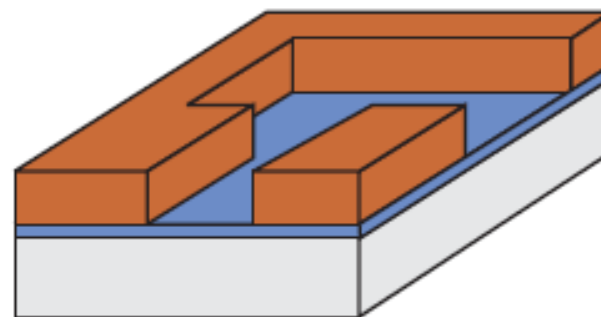


d) Develop photoresist

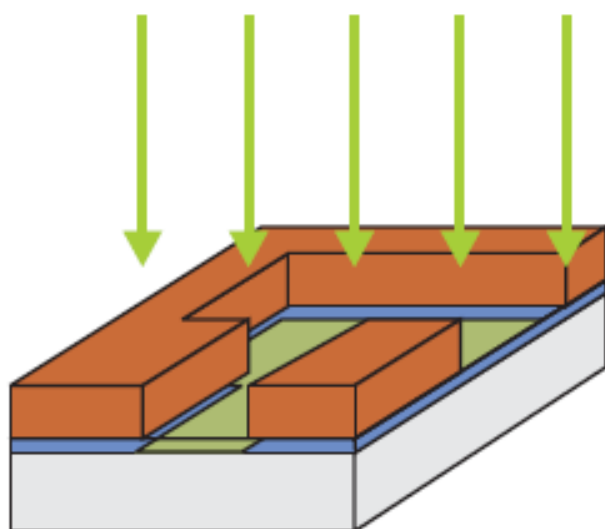
**Figure 7. Photolithography process.**



a) Grow thin silicon dioxide layer

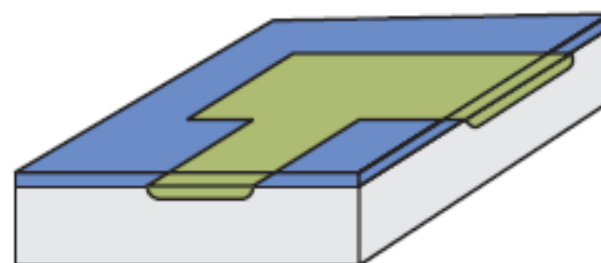


b) Form photoresist pattern



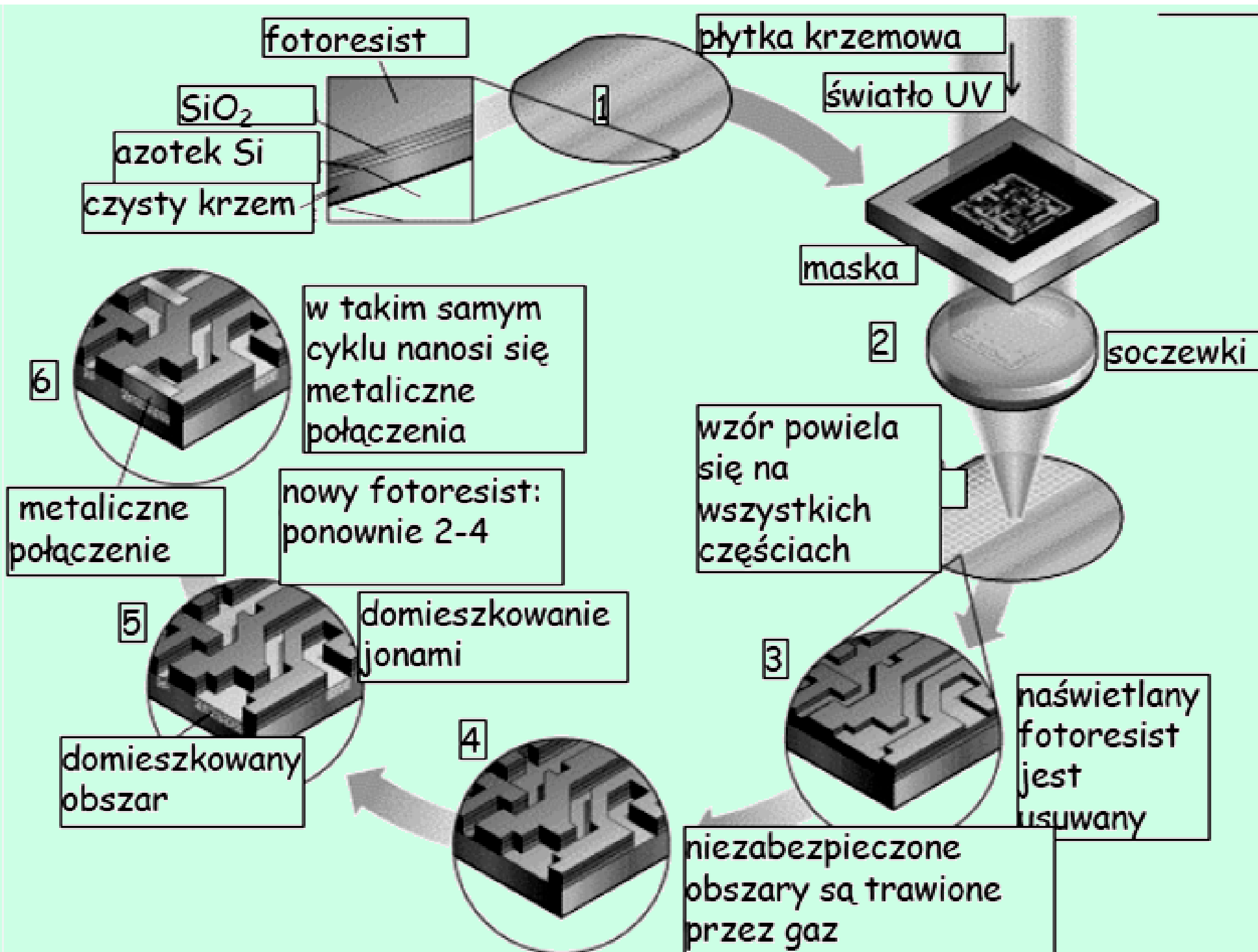
Ion beam

c) Ion implantation



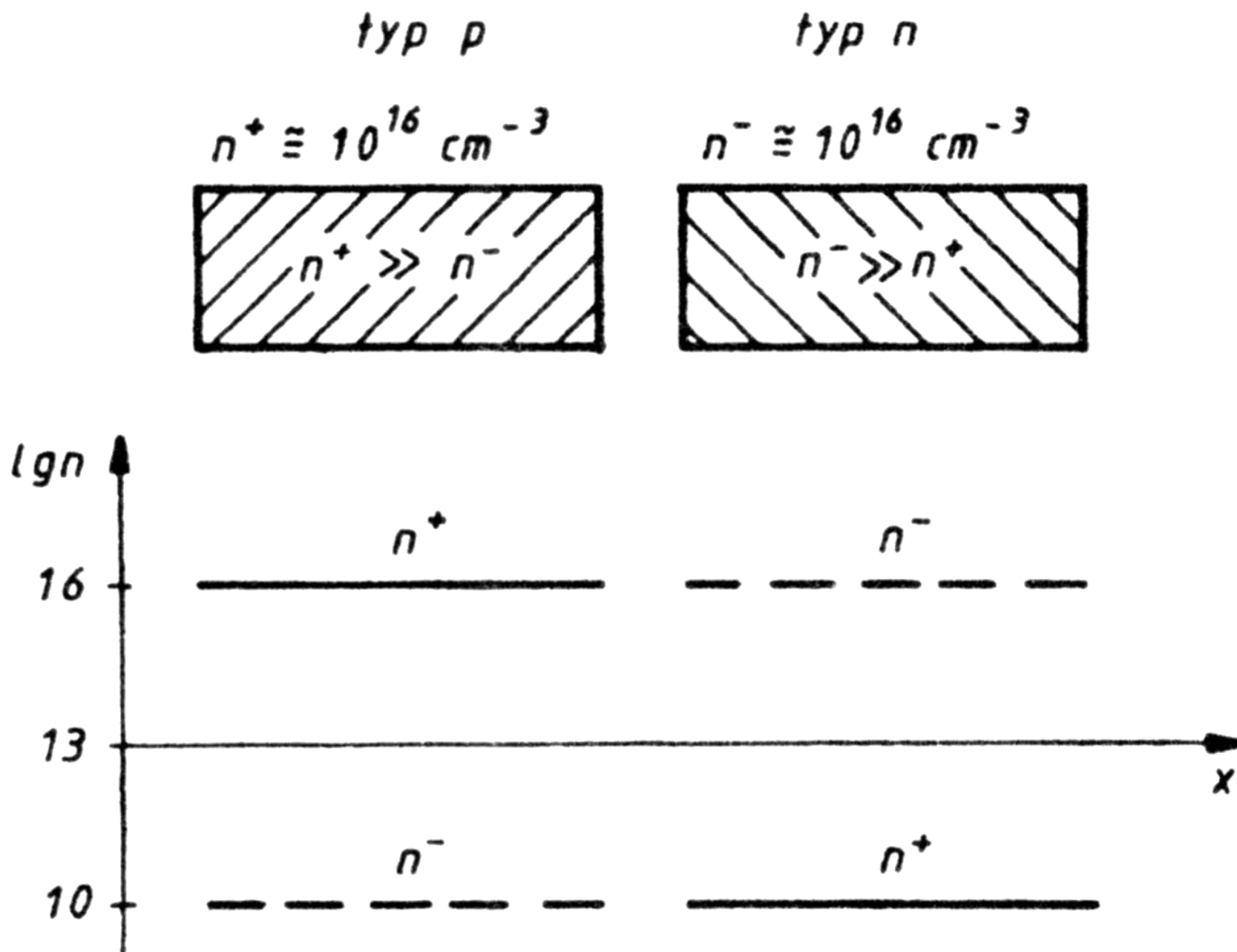
d) Strip photoresist and anneal

**Figure 8. Ion Implantation.**

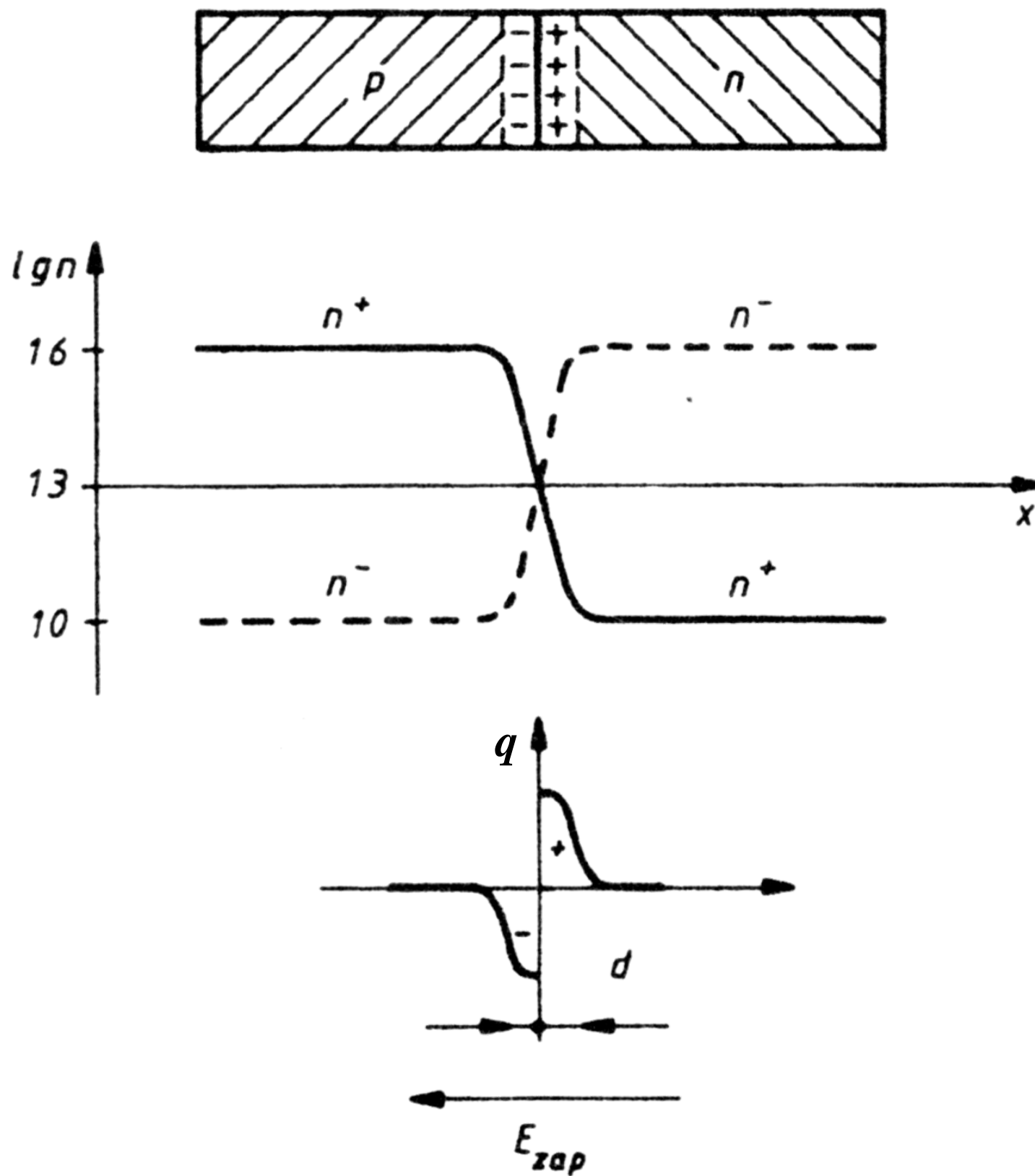


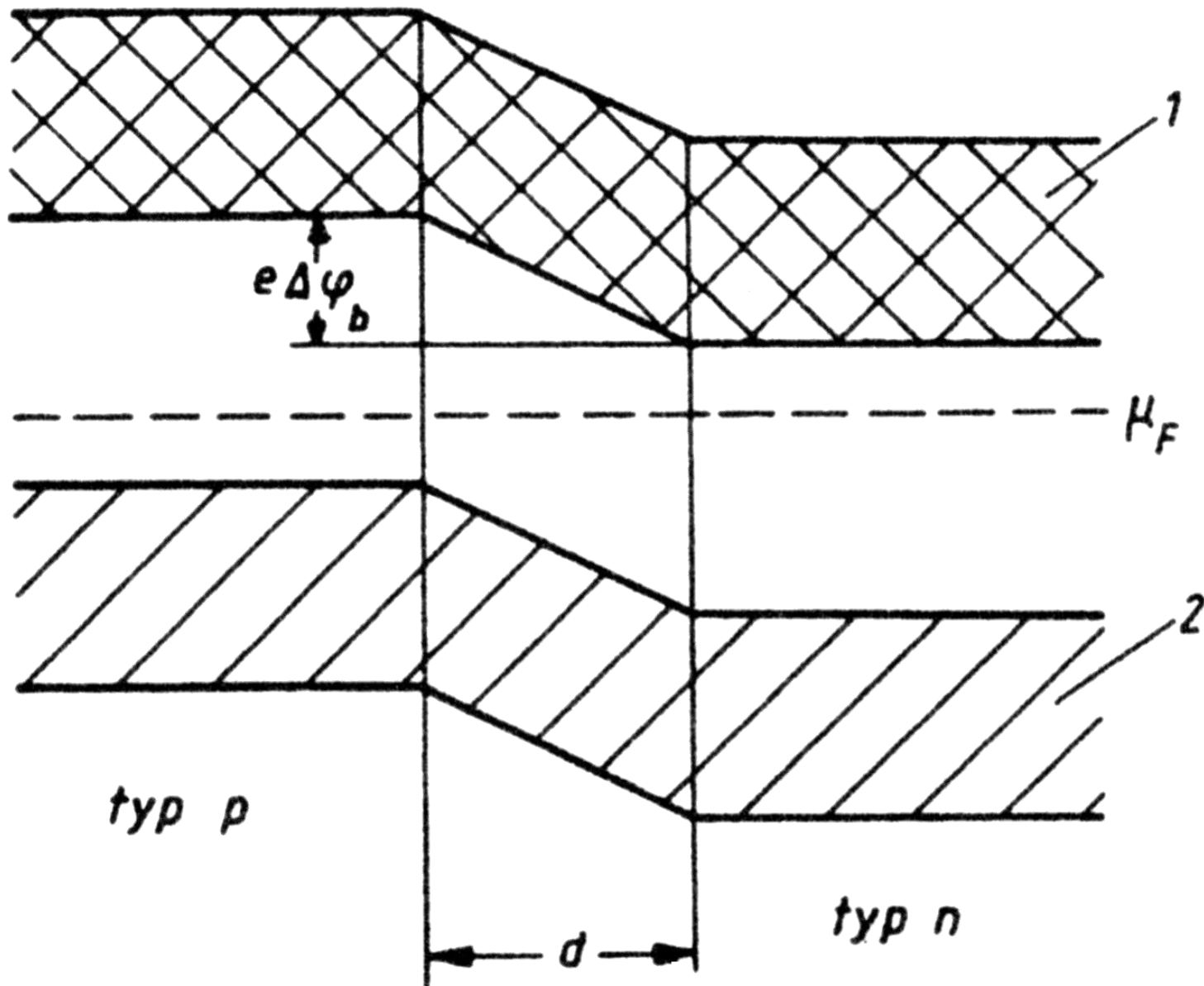


## Bariera potencjałów w złączu $p$ - $n$

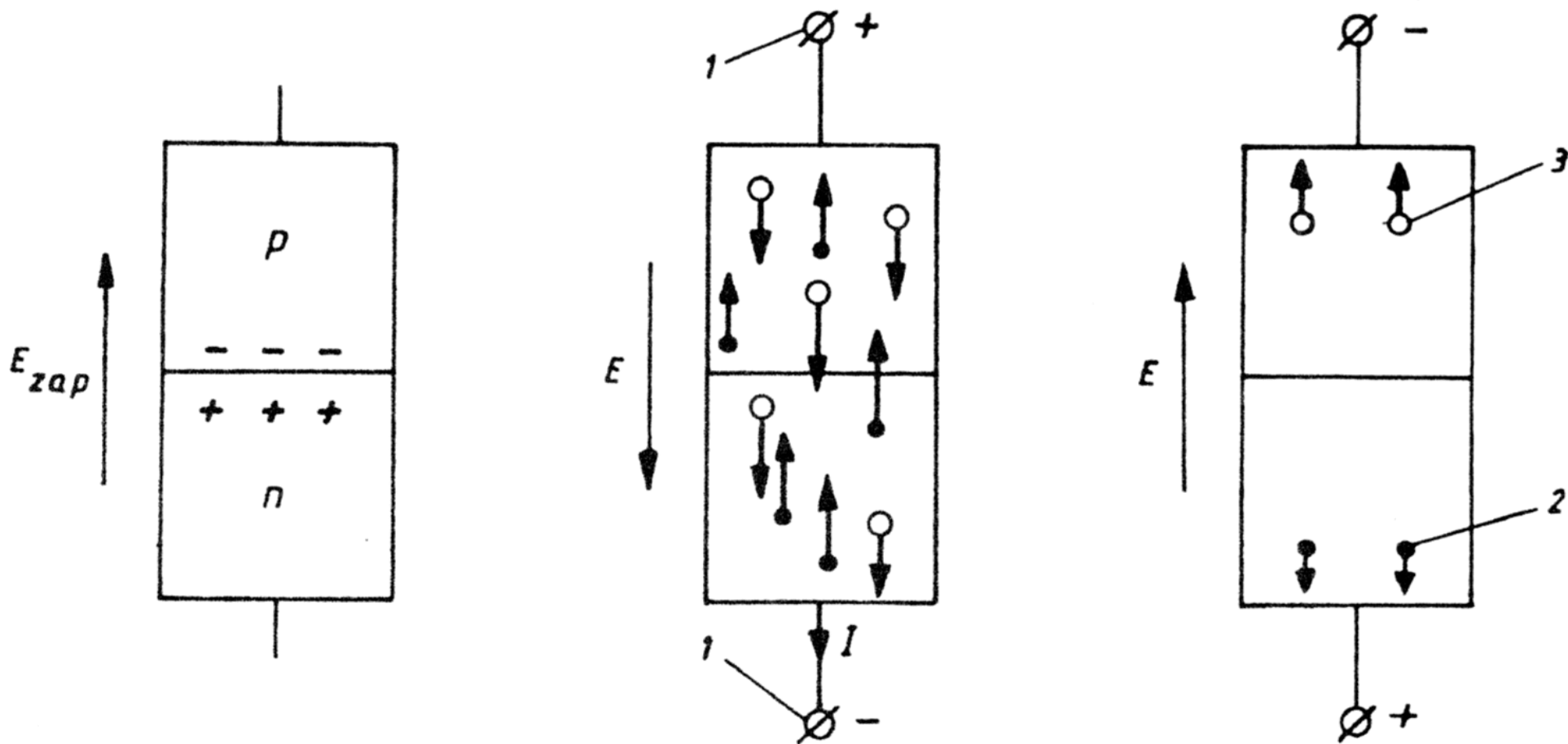


Płytki półprzewodników  $p$  i  $n$  przed zetknięciem

Płytki półprzewodników  $p$  i  $n$  po zetknięciu



Model pasmowy złącza  $p$ - $n$  w stanie równowagi; 1 - pasmo przewodnictwa, 2 - pasmo walencyjne,  $d$  - grubość warstwy przejściowej,  $\Delta\varphi_b$  - bariera potencjału,  $\mu_F$  - poziom Fermiego



Mechanizm przewodzenia prądu przez złącze  $p$ - $n$

$E_{zap}$  - natężenie pola elektrycznego zaporowego,

$E$  - natężenie zewnętrznego pola elektrycznego

$1$  - zaciski zewnętrznego źródła prądu

$2$  - elektrony

$3$  - dziury