

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.

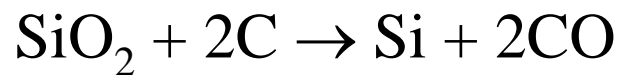
W półprzewodnikach bardzo czystych czas życia jest rzędu 10^{-3} s .

krzem

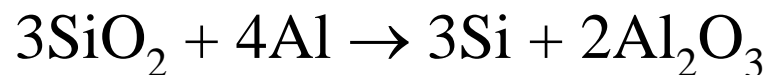
- krzem, Si (Silicium)
- pierwiastek częściowo metaliczny
- liczba atomowa 14, masa atomowa 28,086
- Si krystaliczny jest szary, twardy i kruchy,
- topi się w temperaturze 1420 °C
- 27 % masy skorupy ziemskiej (drugie miejsce po tlenie)
- występuje w postaci związków, głównie glinokrzemianów krzemianów i krzemionki 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 SiO_2 węglem, aluminium lub magnezem
- redukcja węglem wymaga dostarczenia dużej ilości ciepła
- zastosowanie pieców ogrzewanych łukiem elektrycznym
- reakcja redukcji węglem:



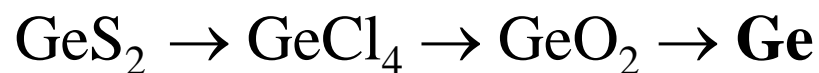
- redukcja SiO_2 aluminium jest reakcją egzotermiczną:



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

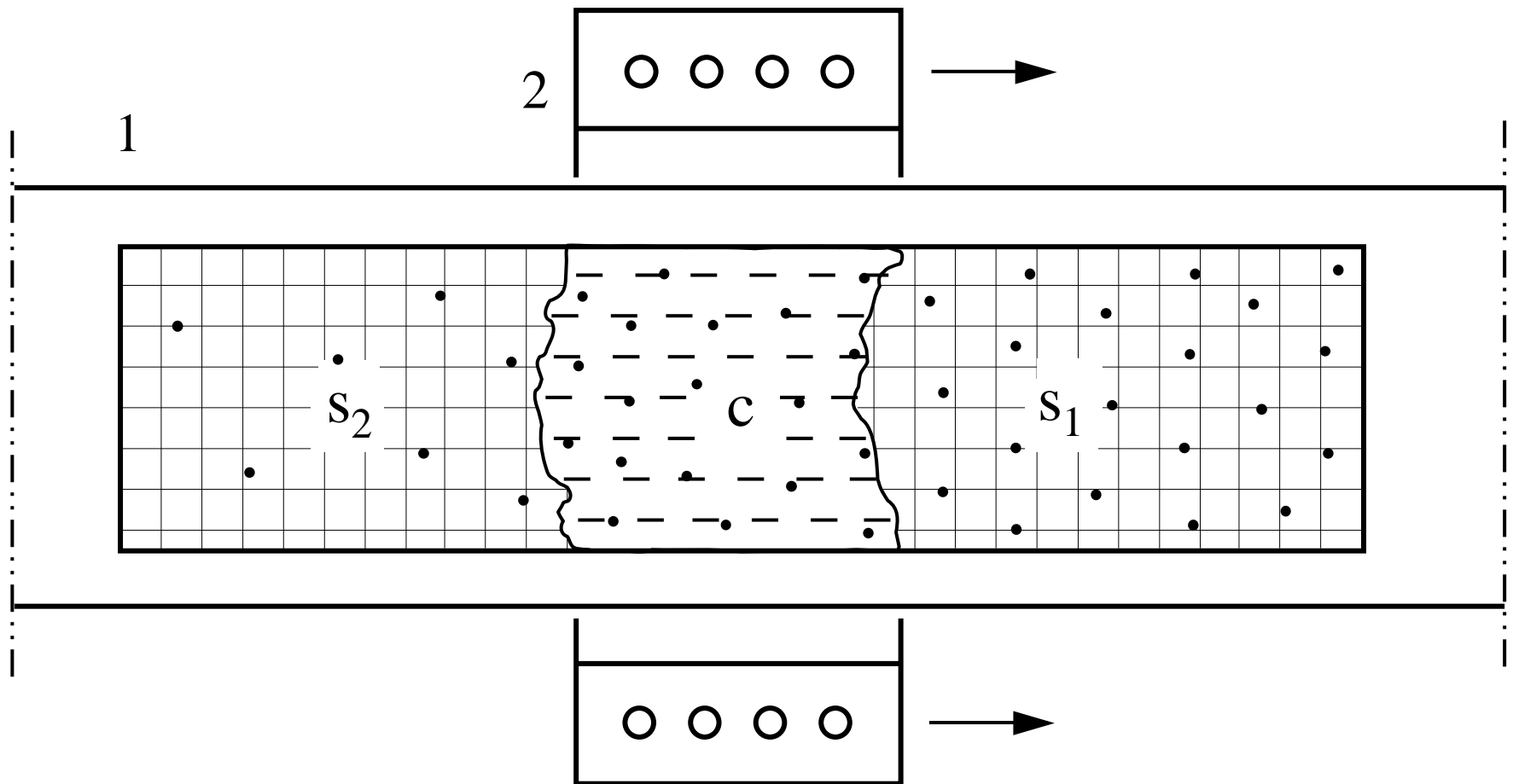
german i jego otrzymywanie

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

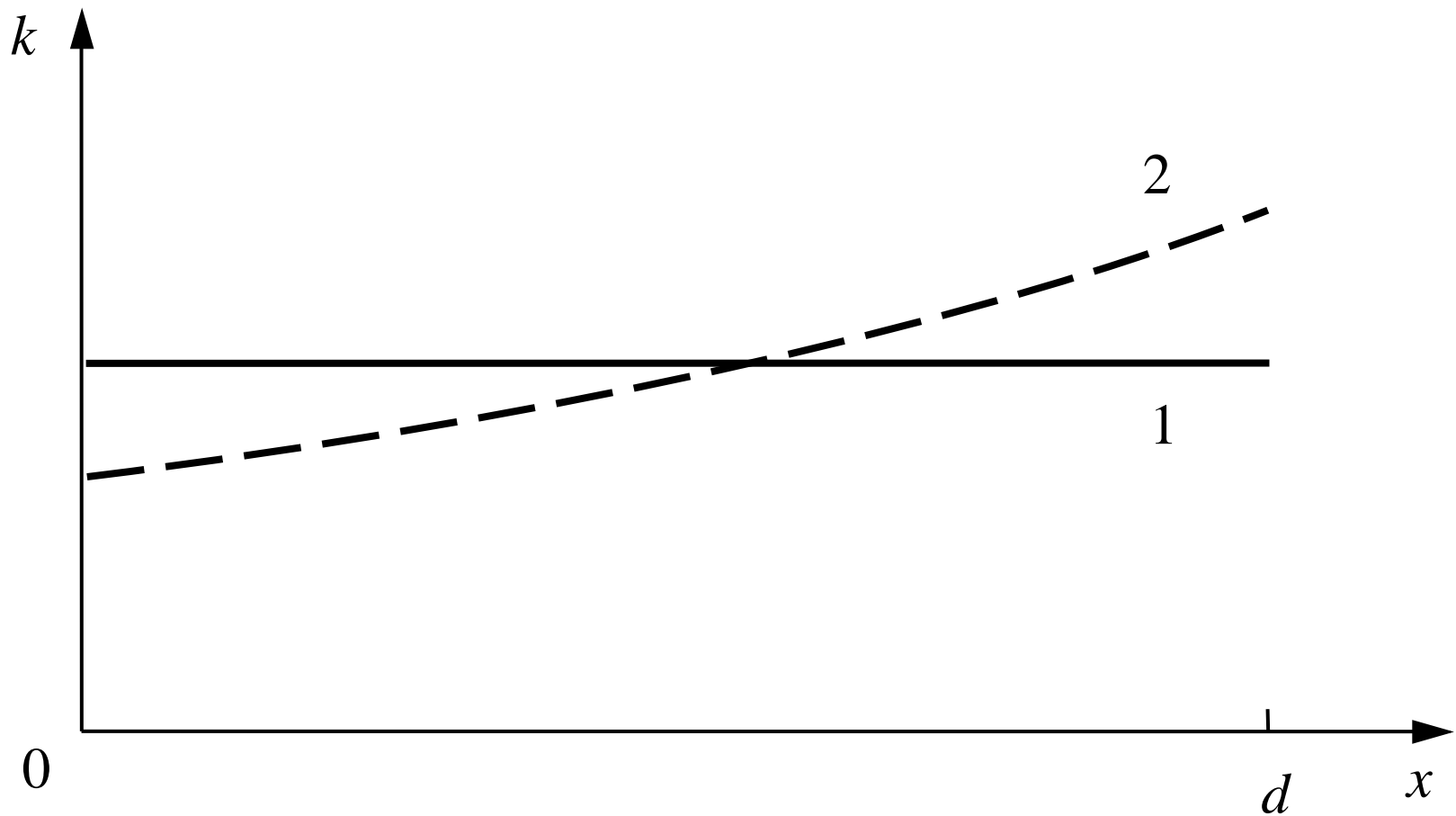


Oczyszczanie krzemu metalurgicznego

- 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

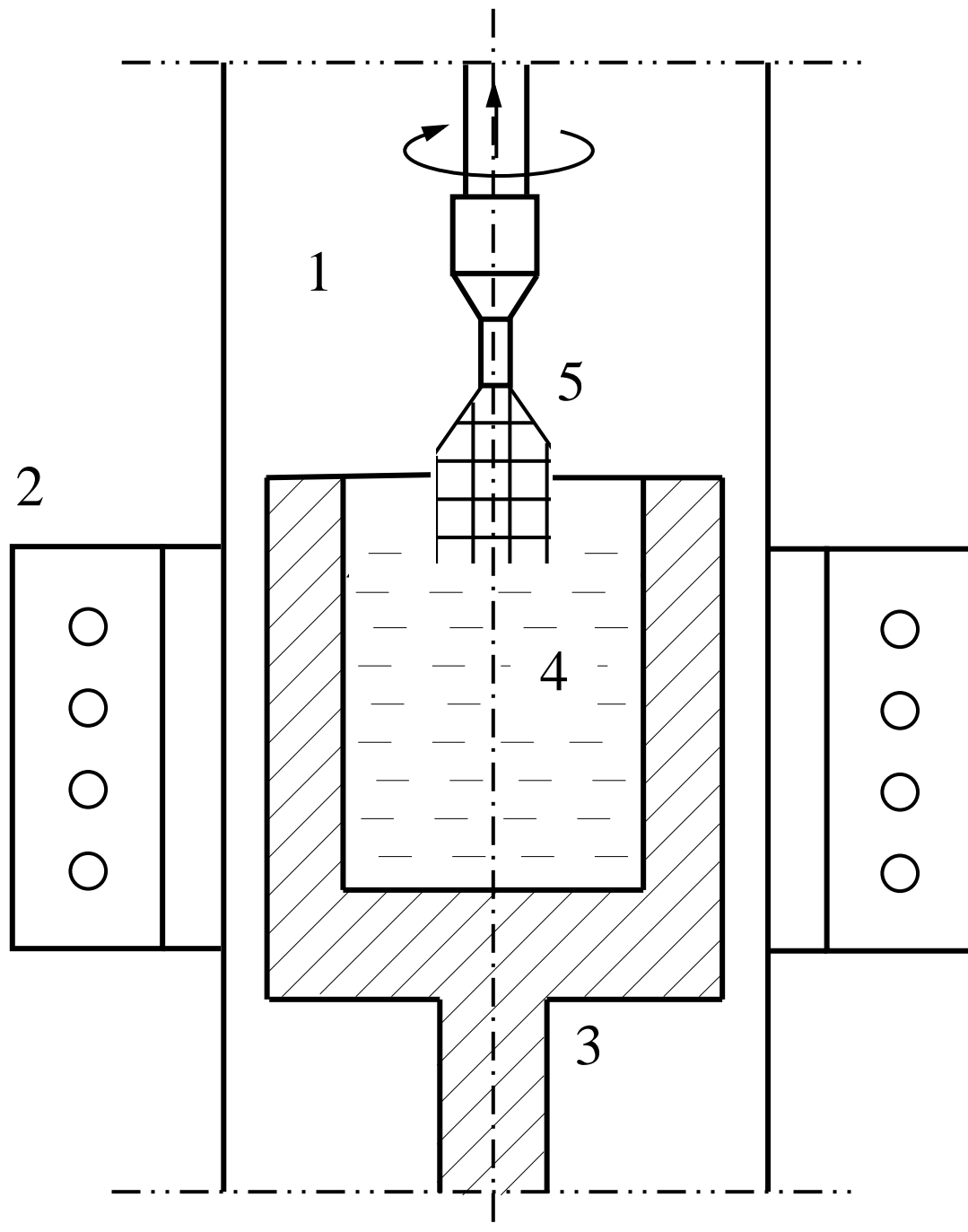
- ziarna krystaliczne o wymiarach od mikrometrów do milimetrów
- na elementy półprzewodnikowe:
 - o dużej objętości (ogniwa termoelektryczne, warystory, termistory)
 - o dużej powierzchni (ogniwa fotoelektryczne, fotorezystory)

monokryształizacja

- proces wzrostu kryształu począwszy 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

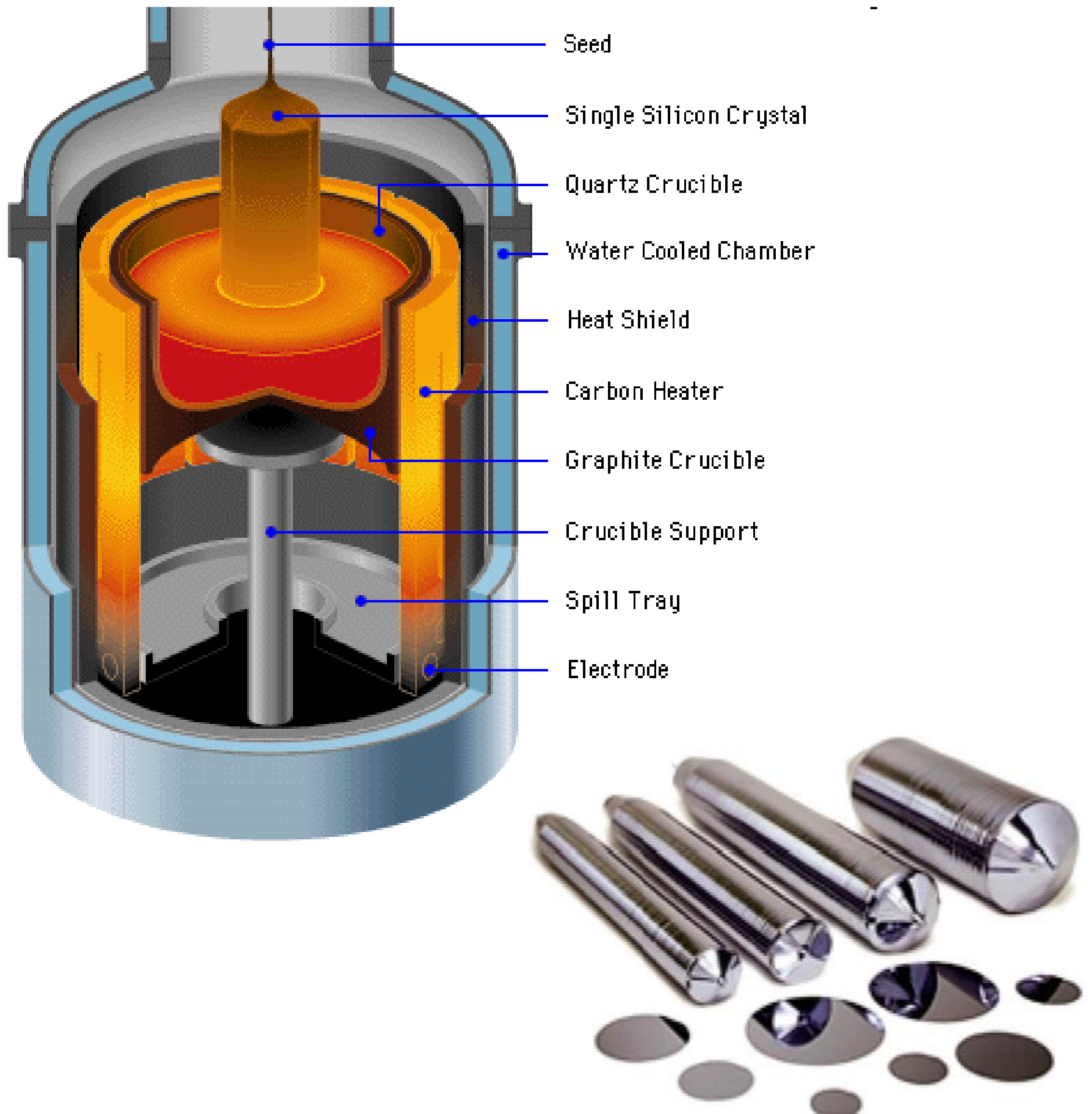


gradient temperatury
na granicy krystalizacji
od 5 do 10 K·cm⁻¹

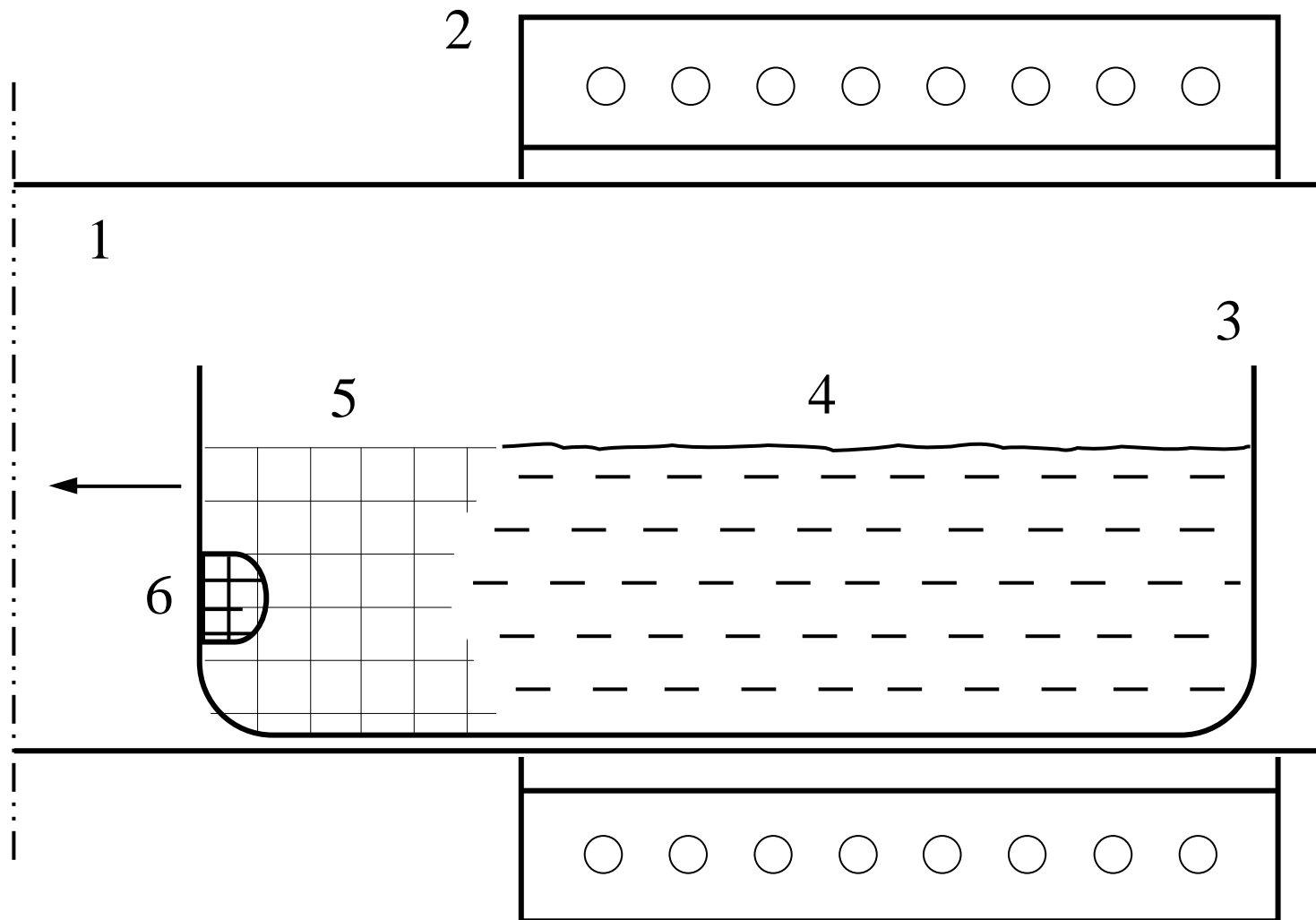
prędkość wzrostu
kryształu kilka lub
kilkanaście centy-
metrów na godzinę

Szkic fragmentu urządzenia
do monokrystalizacji metodą
Czochralskiego:

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



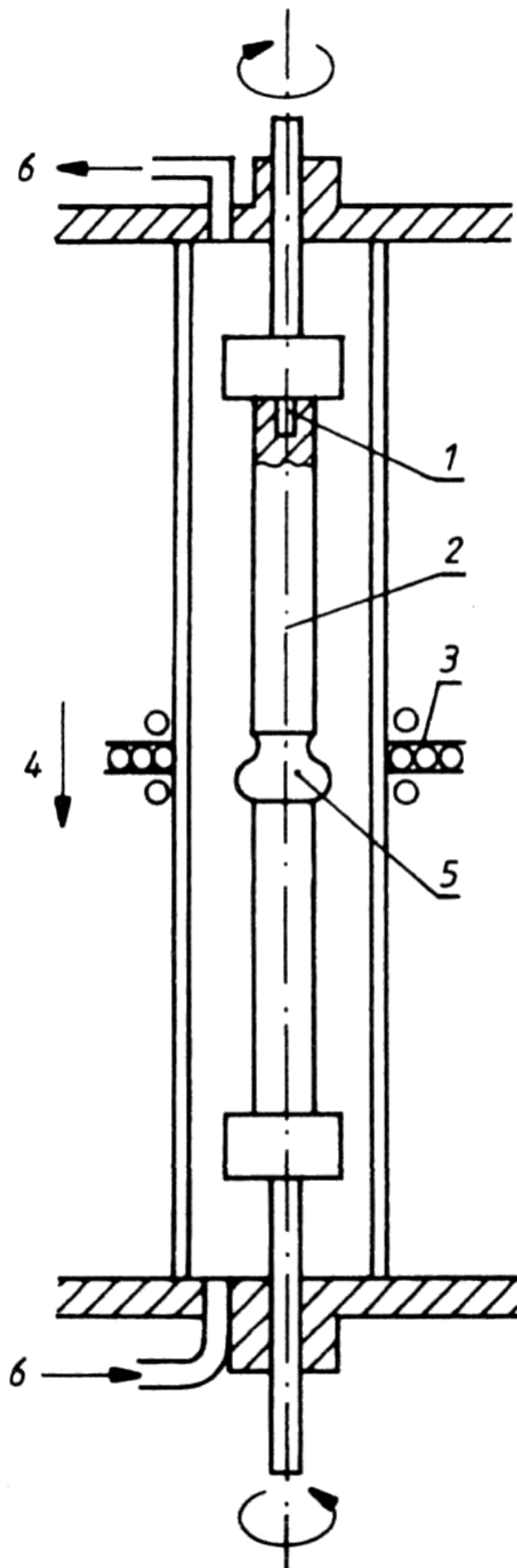
metoda Bridgmana pozioma



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 beztyglową

1 – zarodek

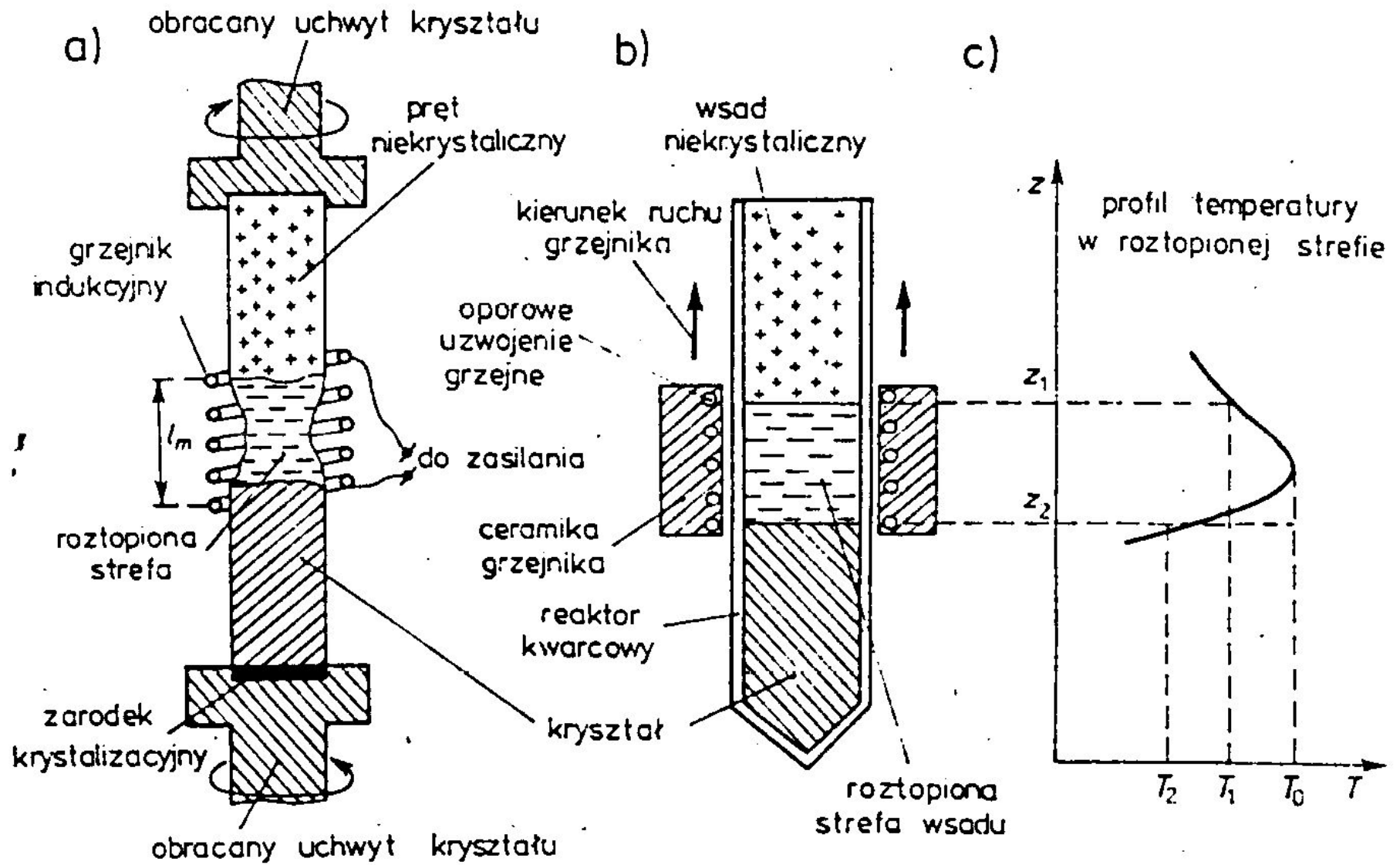
2 – krzem monokryształiczny

3 – nagrzewnica indukcyjna

4 – przesuw strefy grzania

5 – faza ciekła krzemu

6 – wlot i wylot gazu



Domieszkowanie

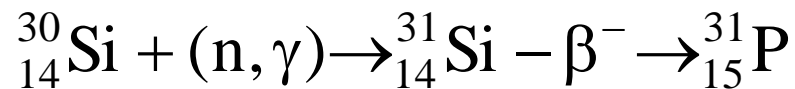
- najczęściej stosowane domieszki w półprzewodnikach Si:
 - fosfor P - do otrzymywania warstw typu n
 - bor B - do otrzymywania warstw typu p

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

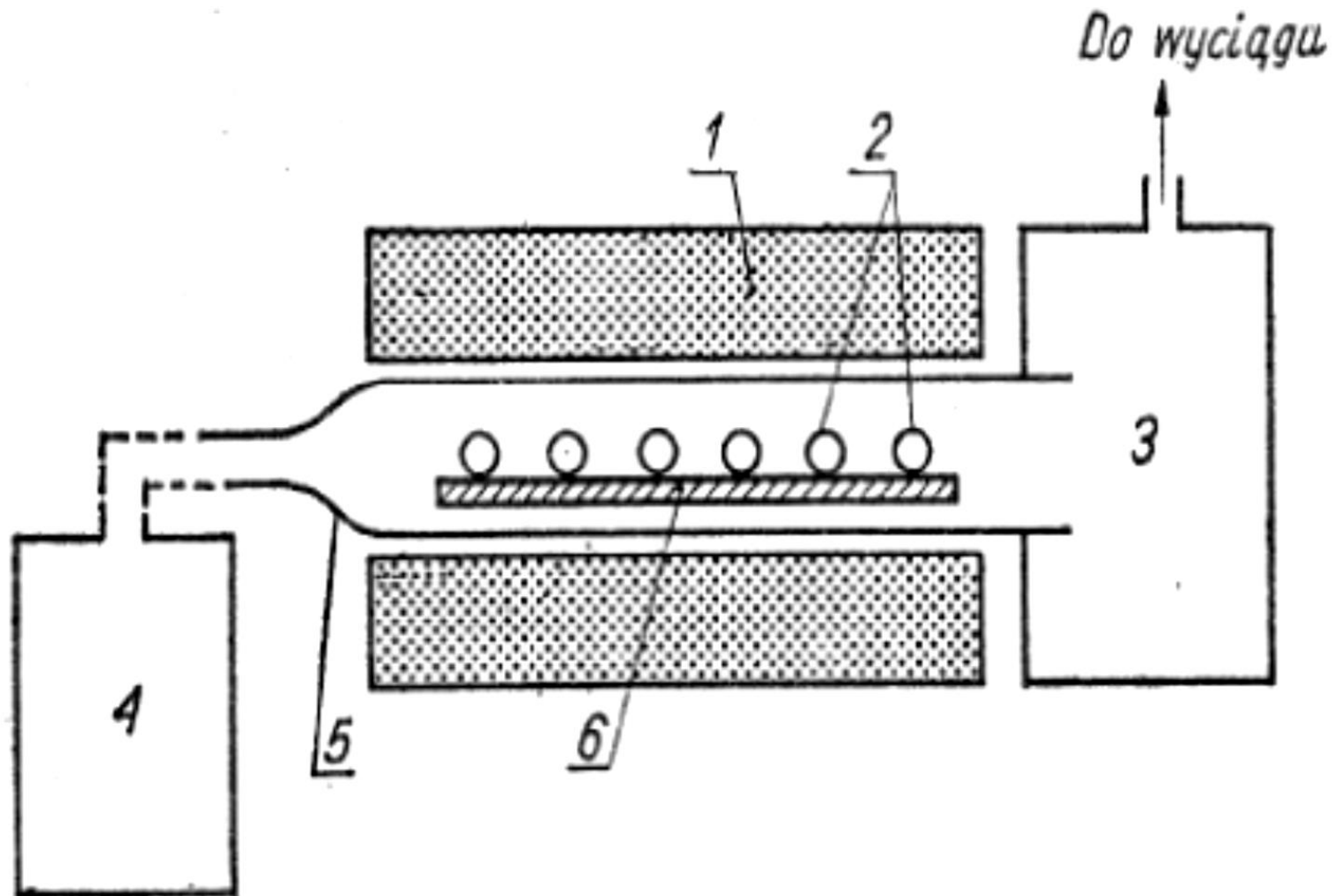
dyfuzja z fazy gazowej lub ciekłej (domieszkowanie płytkie)

- 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:

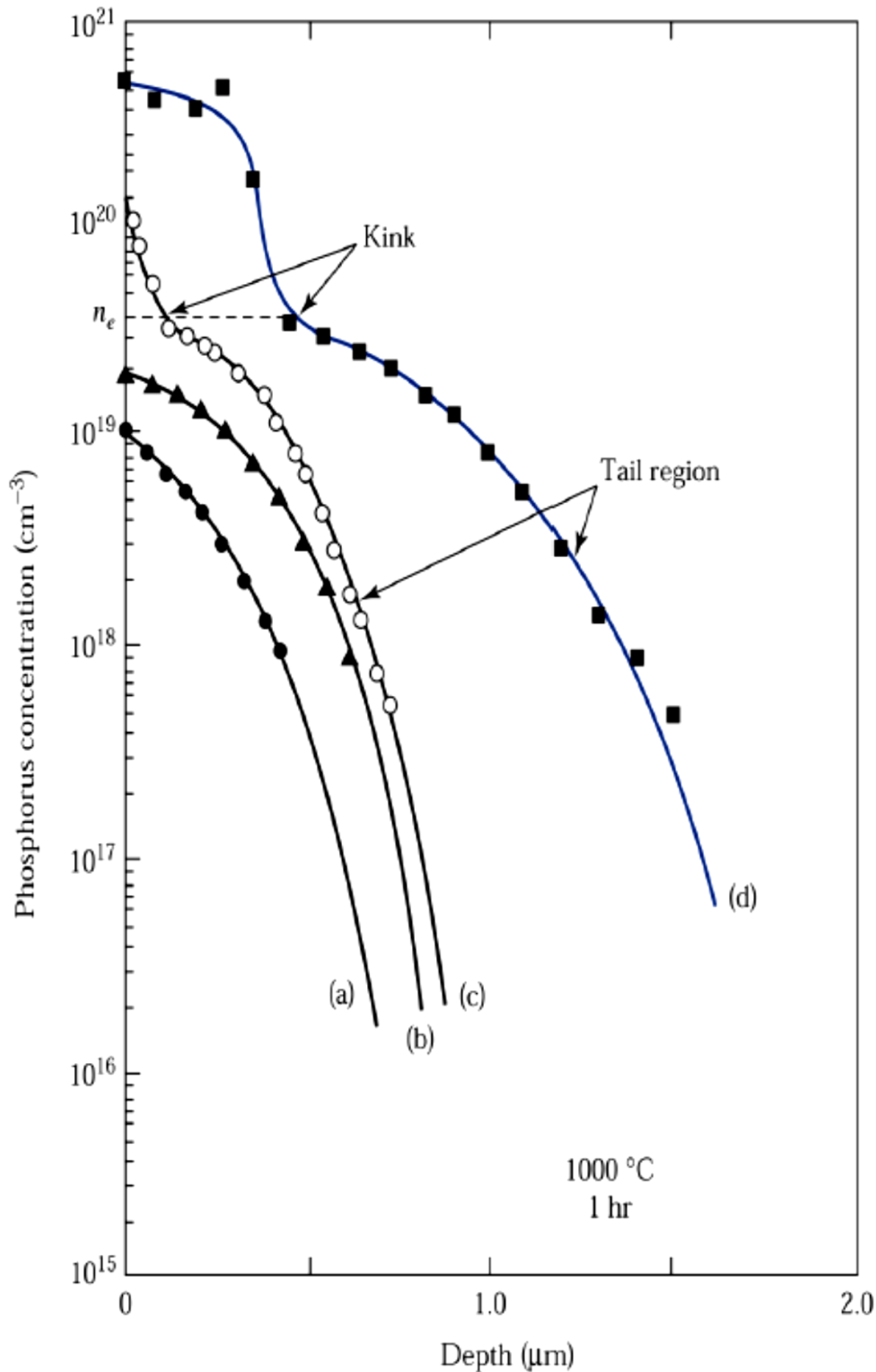
- do reaktora wprowadza się składniki: POCl_3 i O_2 ;
- w mieszaninie zachodzi reakcja: $4\text{POCl}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2$
- $2\text{P}_2\text{O}_5$ formuje szklaną warstwę na powierzchni wafla Si;
- na styku tych warstw zachodzi reakcja:

$$2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Si} \rightarrow 4\text{P} + 5\text{SiO}_2$$
- 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°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

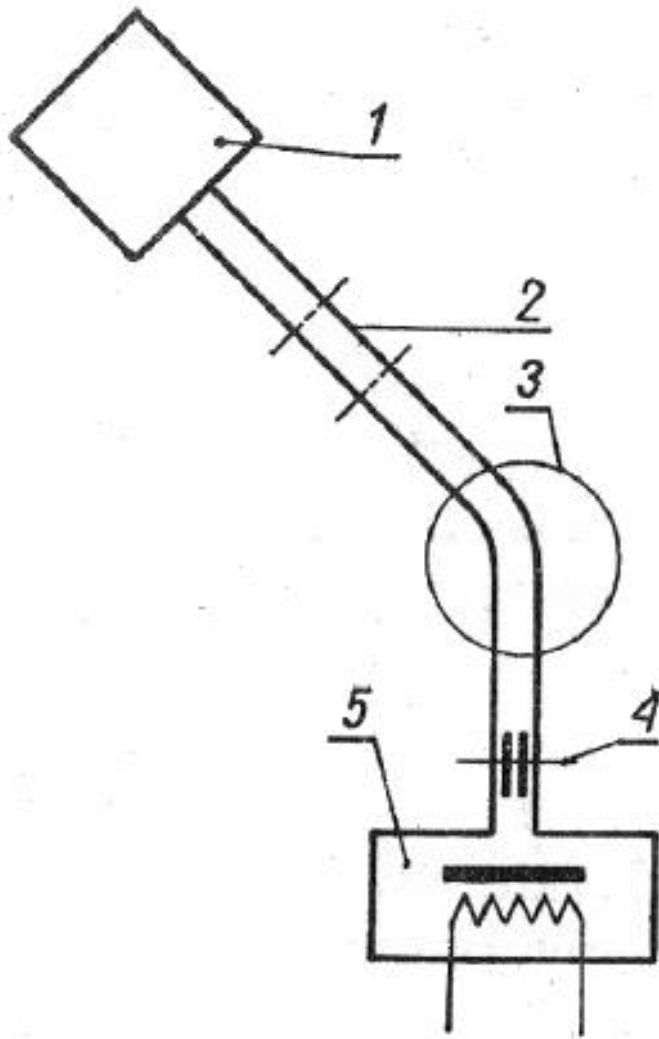
Implantacja jonowa jest procesem wprowadzania („wbijania”) rozprędzonych w polu elektrycznym jonów domieszki.

Typowe energie implantacji wynoszą od 1 keV do 1,5 MeV, dając w efekcie obszary domieszkowane o głębokości od 10 nm do 10 μm .

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

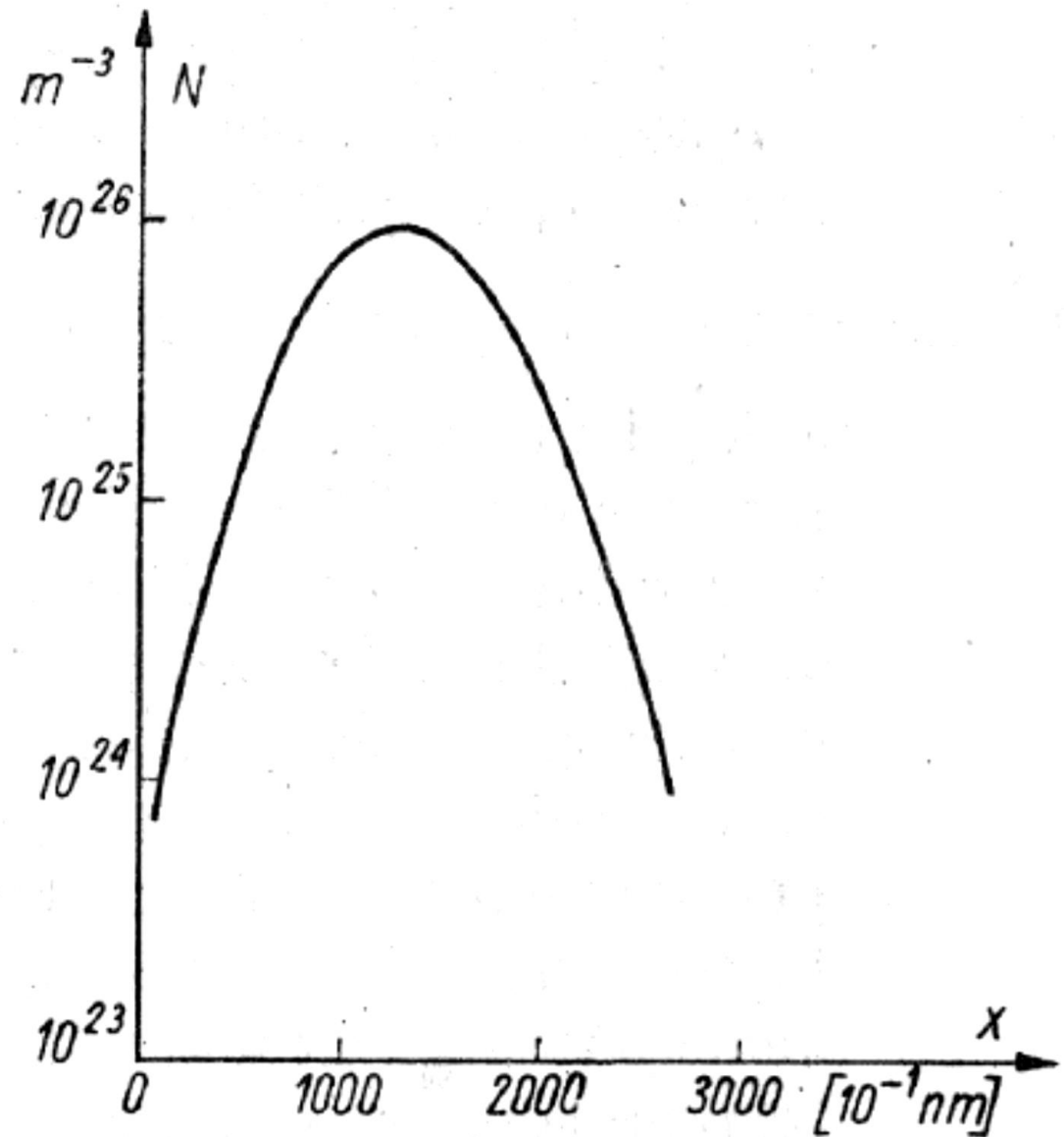
Po domieszkowaniu metodami transmutacji i implantacji powstają defekty sieci krystalicznej półprzewodnika.

Usuwanie defektów przez wygrzewanie (kilkaset 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}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, ν – 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

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

γ – 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

γ_n – konduktywność elektronowa

gęstość prądu dziurowego

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

n_p, u_p – koncentracja i ruchliwość dziur

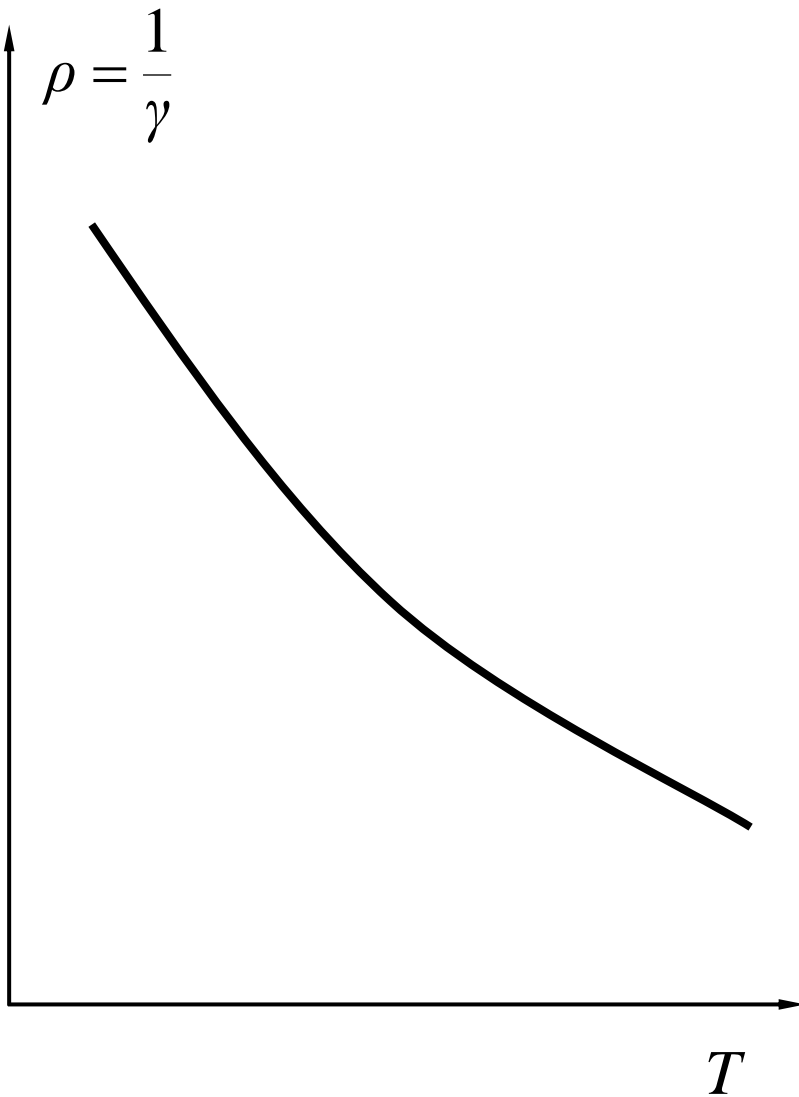
γ_n – konduktywność dziurowa

w półprzewodniku samoistnym:

$$n_n = n_p = n$$

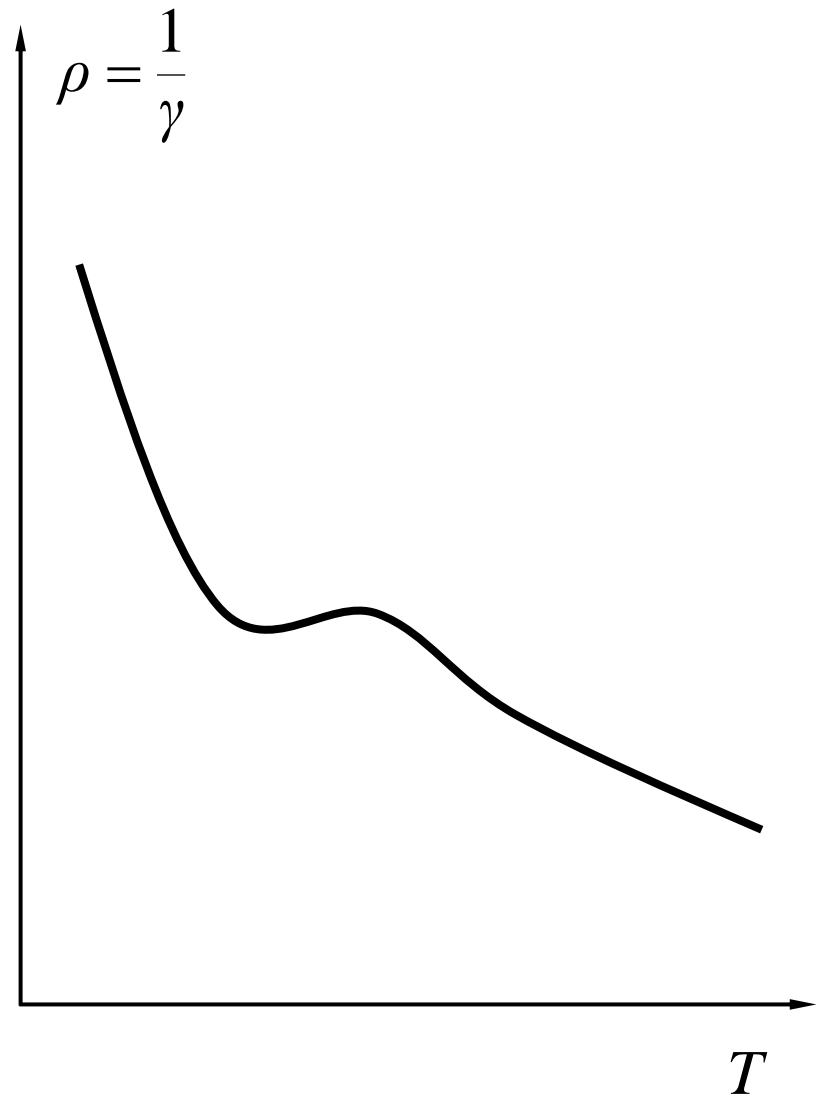
n bardzo silnie zależy od temperatury

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



półprzewodnik samoistny

$$\gamma = \gamma_s$$



półprzewodnik domieszkowy

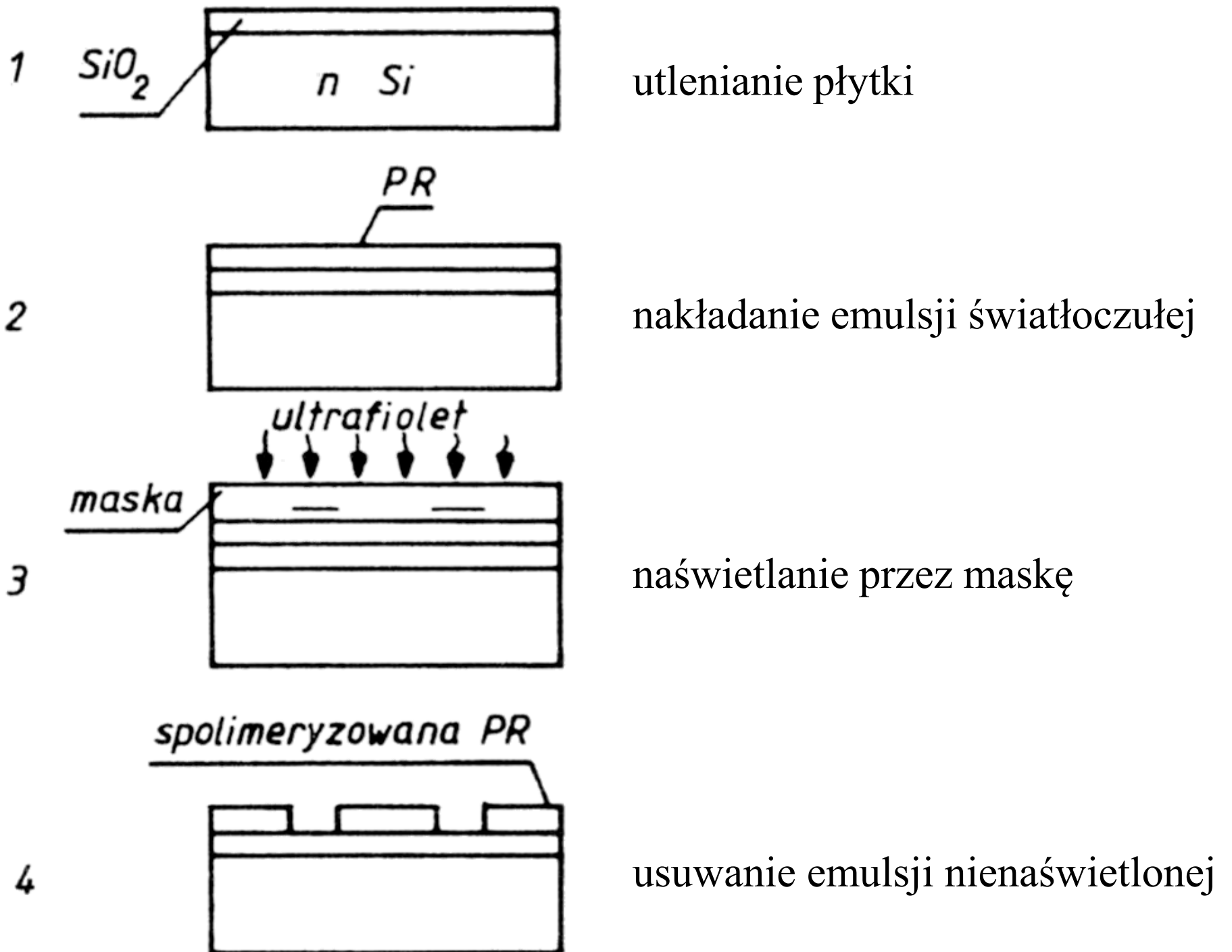
$$\gamma = \gamma_s + \gamma_d$$

Zależność rezystywności półprzewodników od temperatury

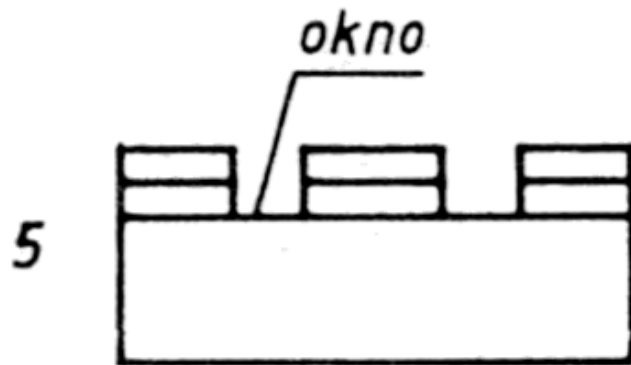
TWR ujemny

Złącza *p-n*

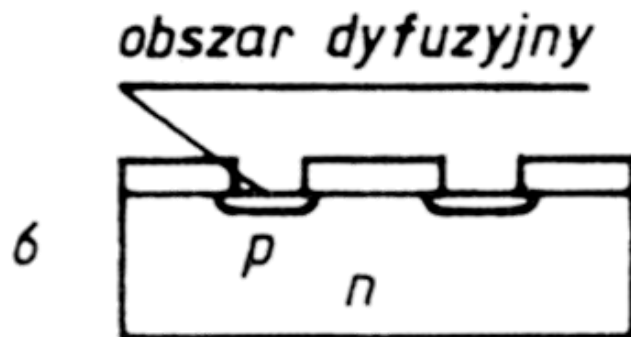
- wytwarza się zwykle na płytkach monokrystalicznego krzemu
- proces bazujący na płytce Si domieszkowanej donorowo (tzw. technologia dyfuzyjno-planarna):
 - wytworzenie warstewki SiO_2 o grubości około $1 \mu\text{m}$
 - nałożenie warstwy materiału światłoczułego na SiO_2
 - nałożenie maski zasłaniającej miejsca na złącza *p-n*
 - naświetlanie nieosłoniętej warstwy światłoczułej (utwardzenie)
 - usunięcie warstwy światłoczułej niespolimeryzowanej
 - usunięcie warstewki 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 SiO_2)
 - podzielenie płytki na pojedyncze złącza *p-n*



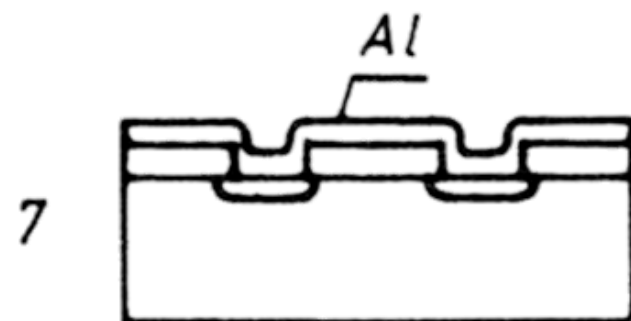
Etapy (1 – 4) wytwarzania złącza dyfuzyjnego p-n



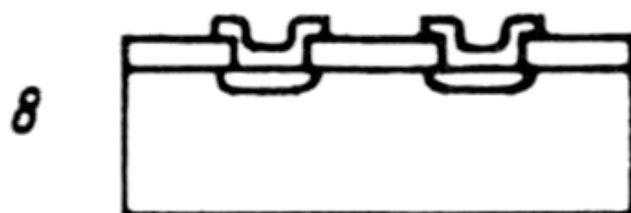
wytwarzanie okien w SiO_2
(trawienie HF)



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

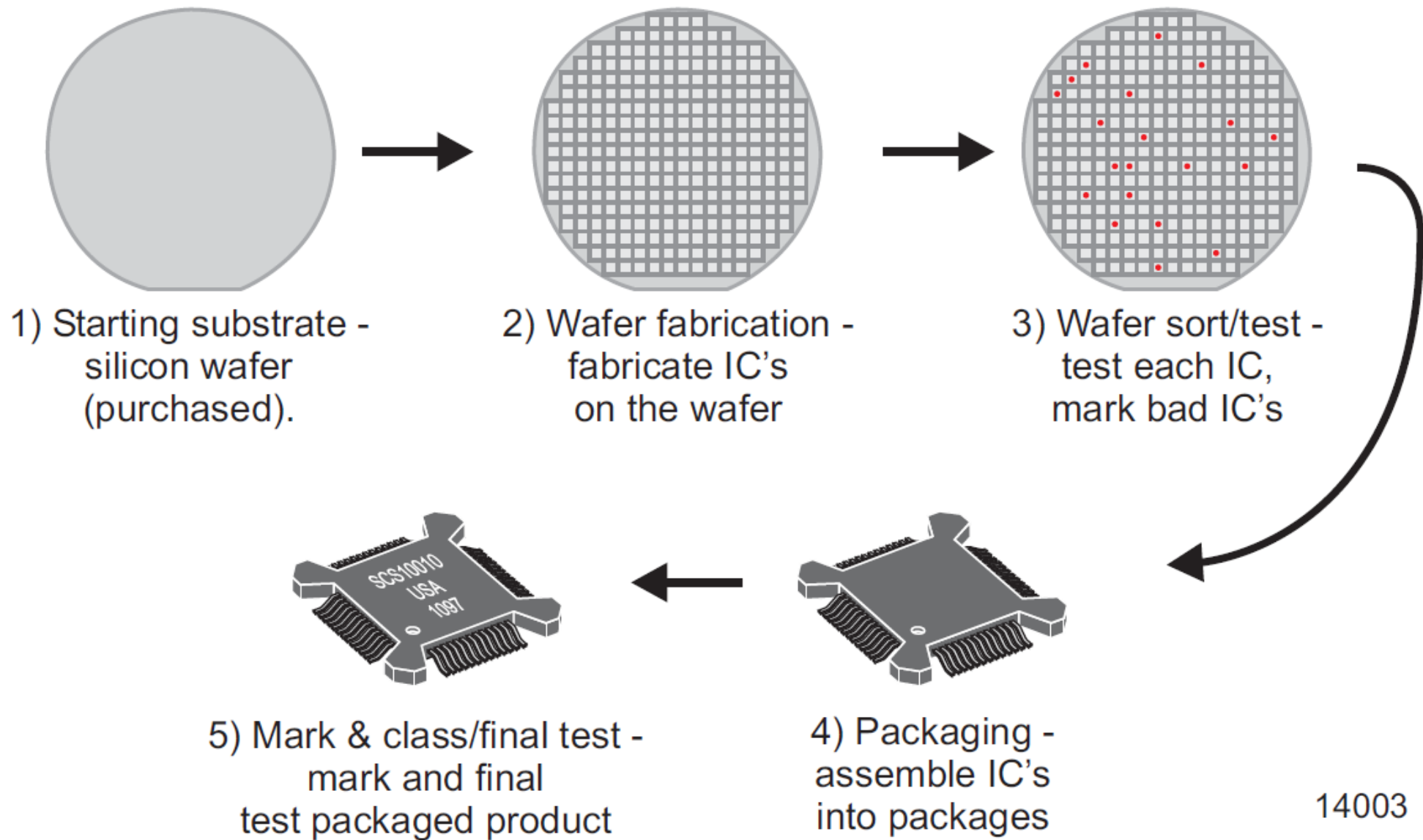


Figure 1. IC manufacturing.

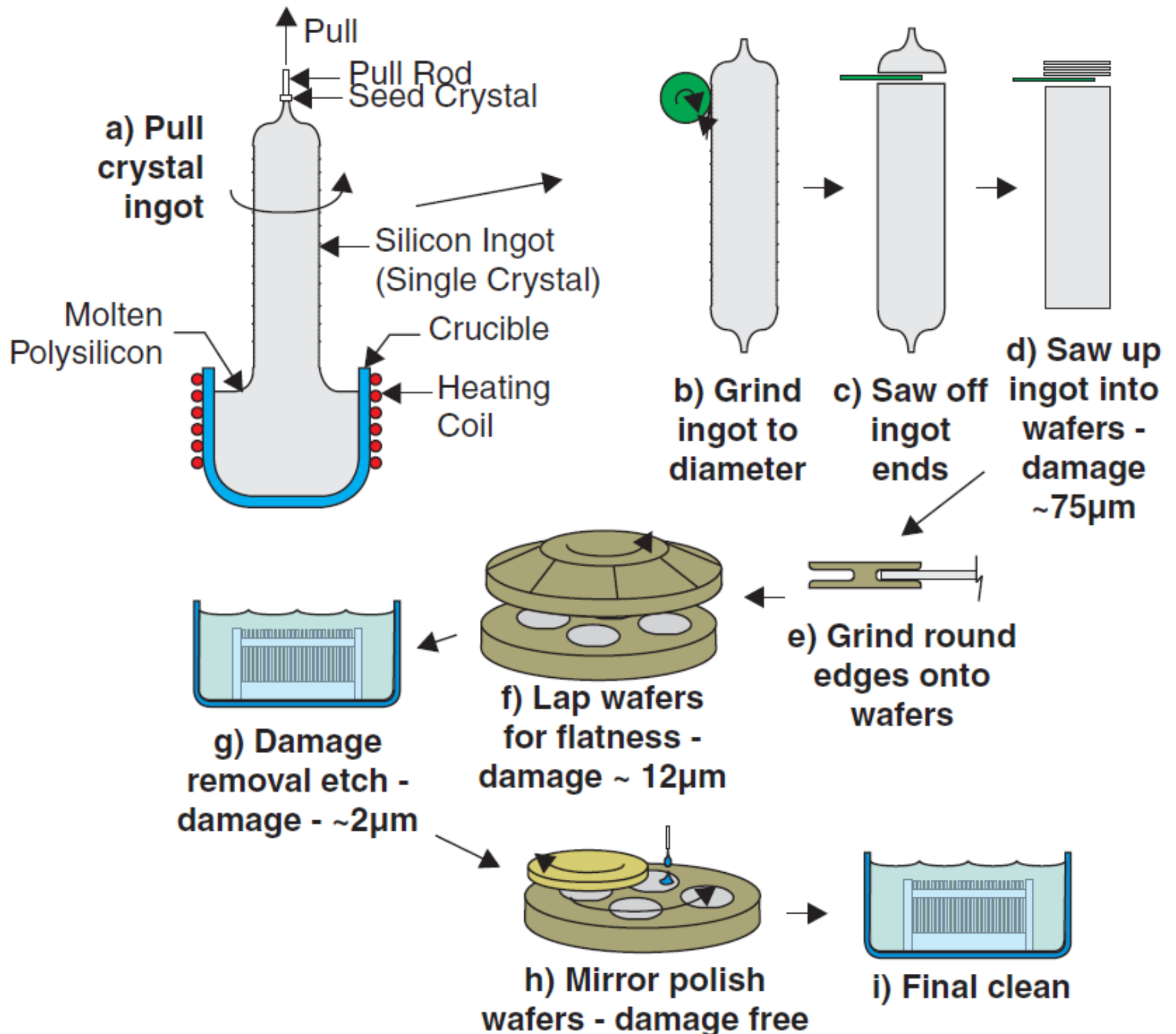


Figure 3. Silicon wafer manufacturing process.

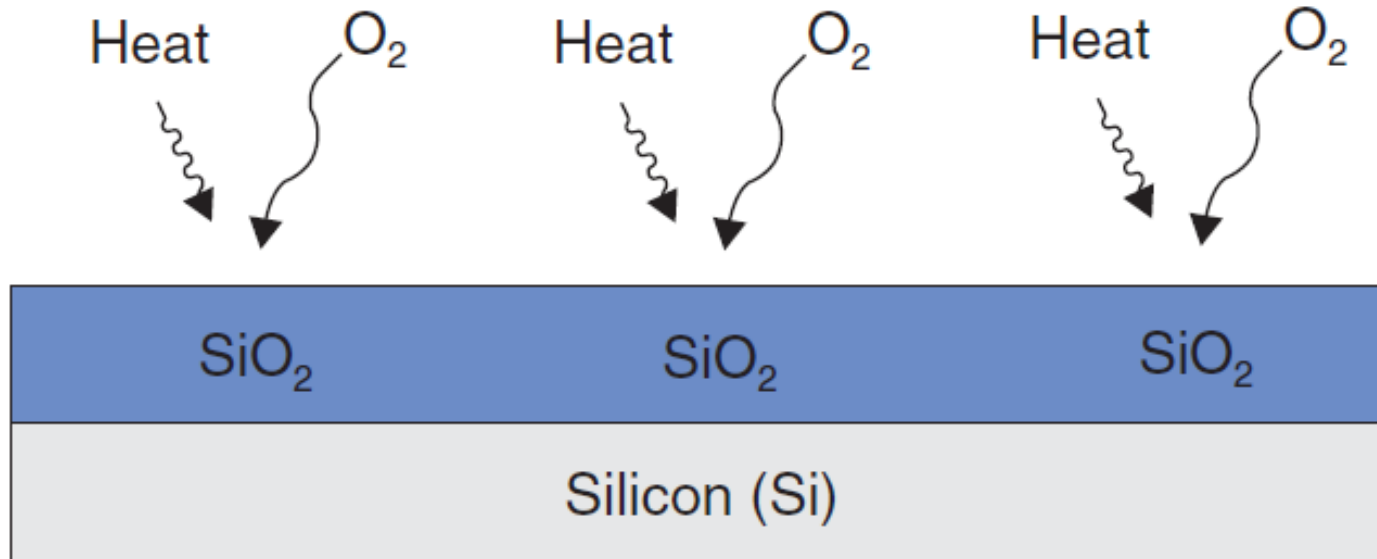


Figure 5. Silicon oxidation.

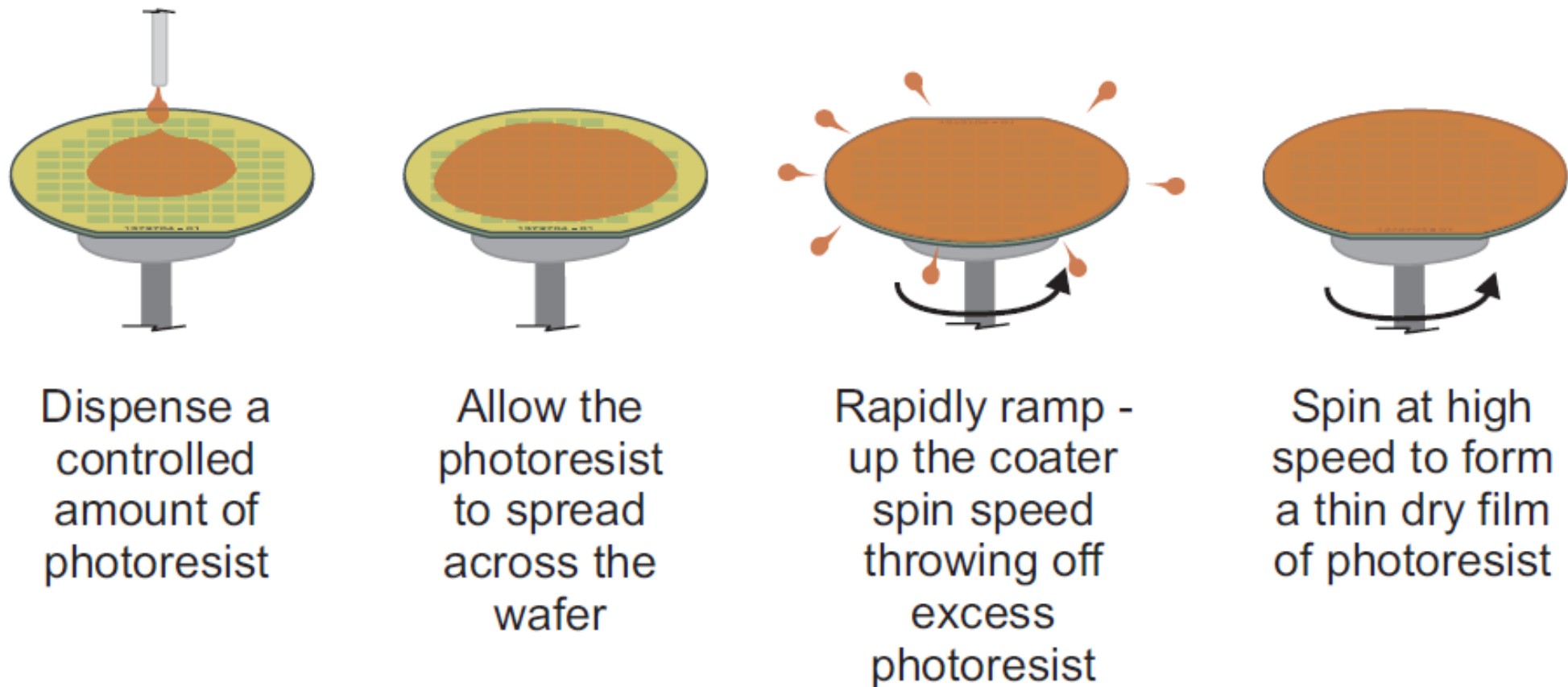
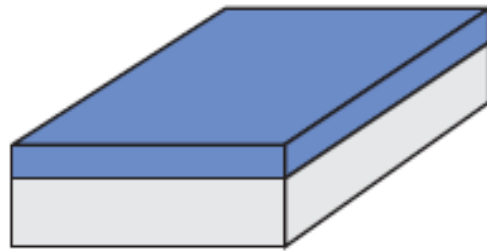
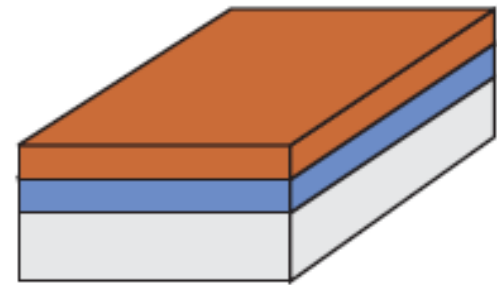


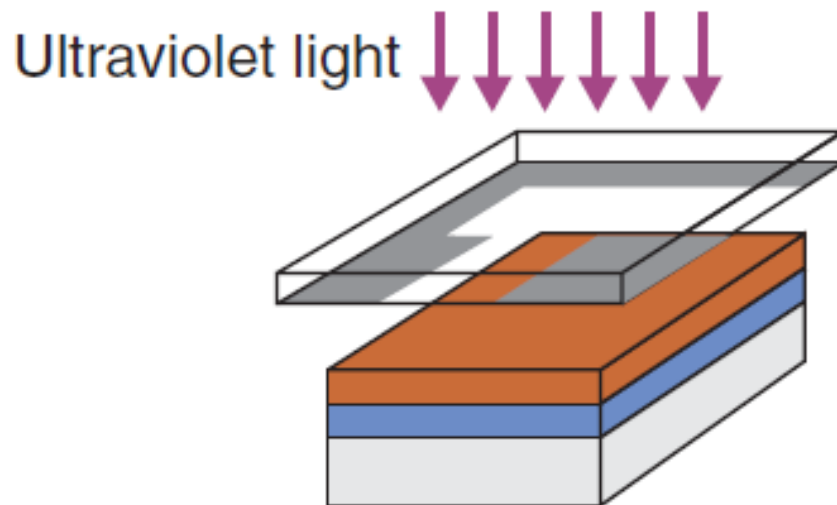
Figure 6. Photoresist coating process.



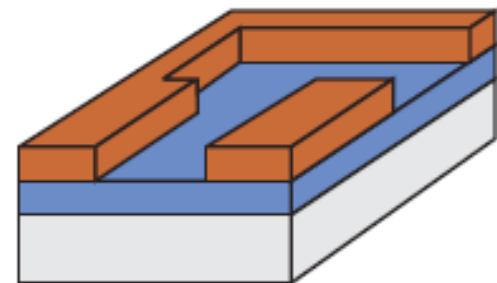
a) Silicon with silicon dioxide layer



b) Coat with photoresist

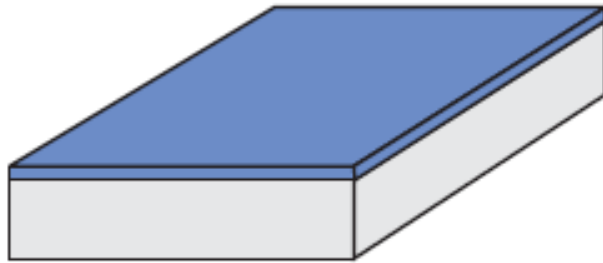


c) Expose photoresist with a patterned reticle

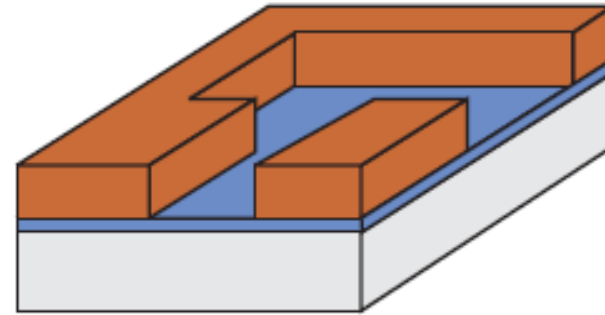


d) Develop photoresist

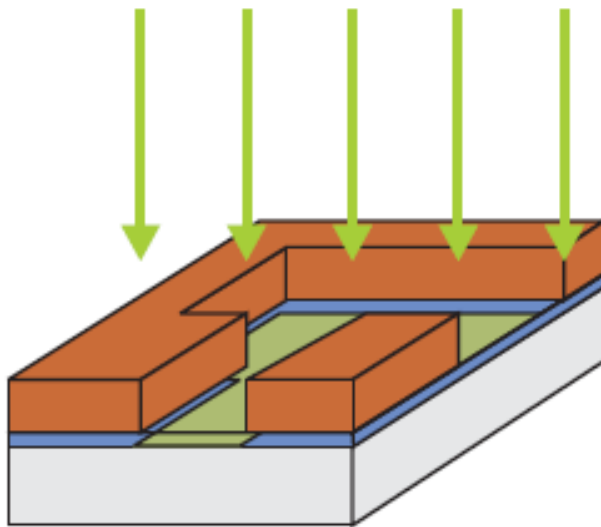
Figure 7. Photolithography process.



a) Grow thin silicon dioxide layer

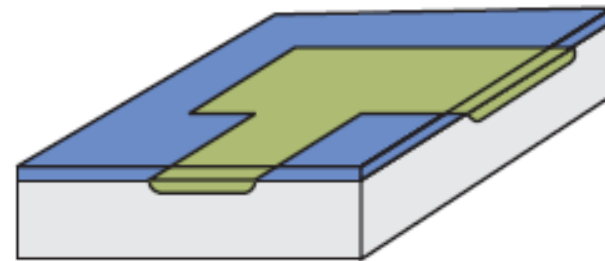


b) Form photoresist pattern



Ion beam

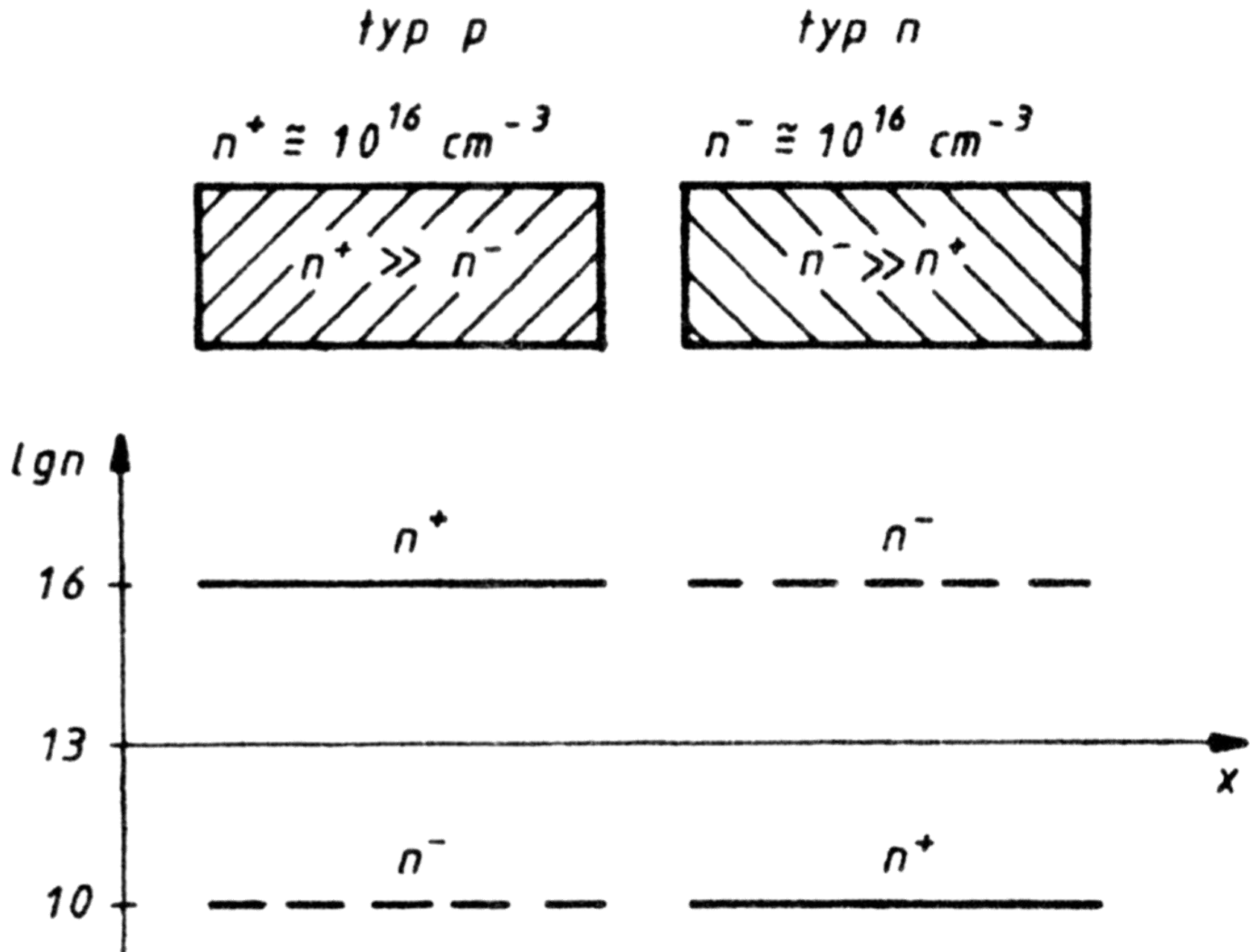
c) Ion implantation



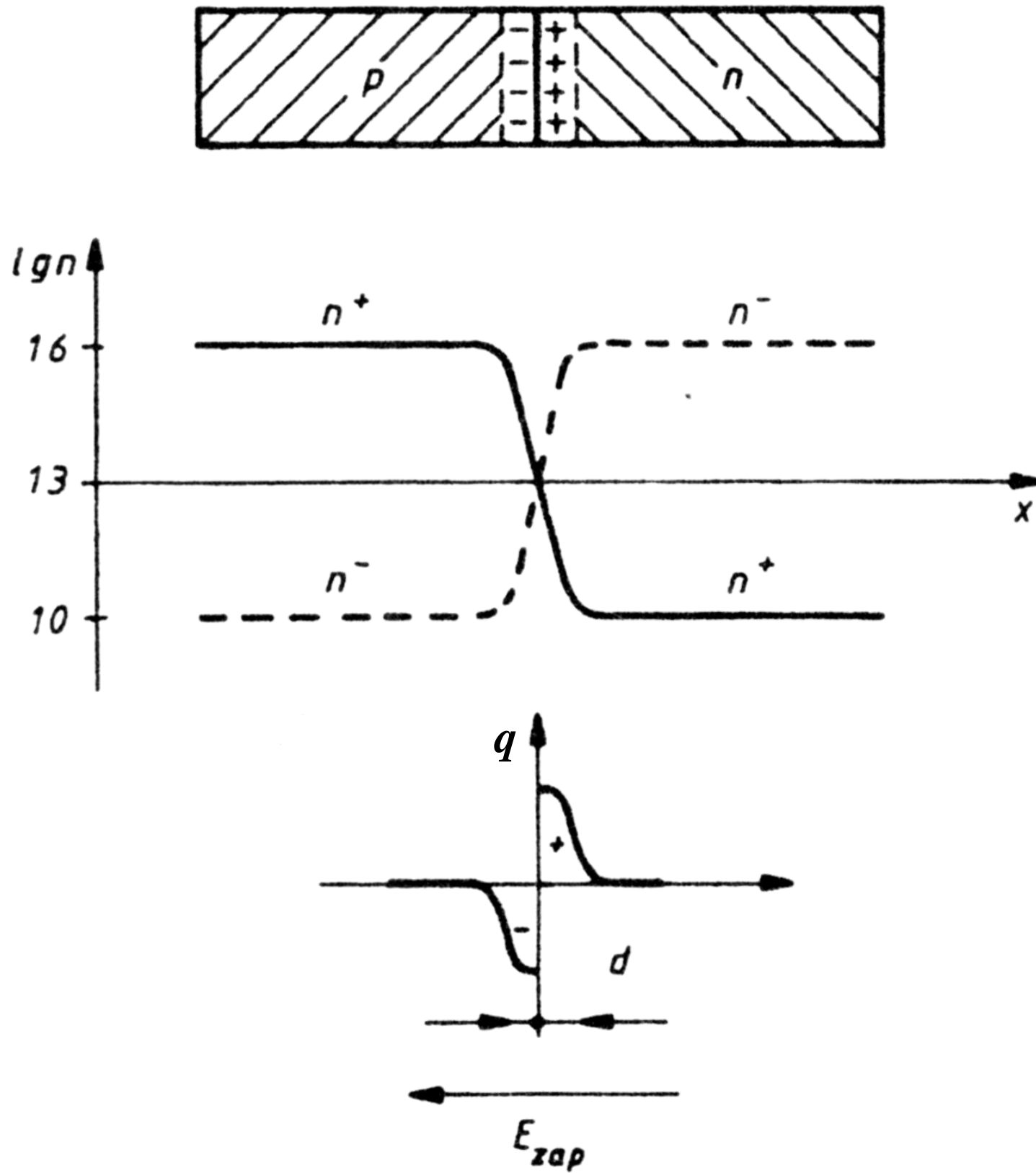
d) Strip photoresist and anneal

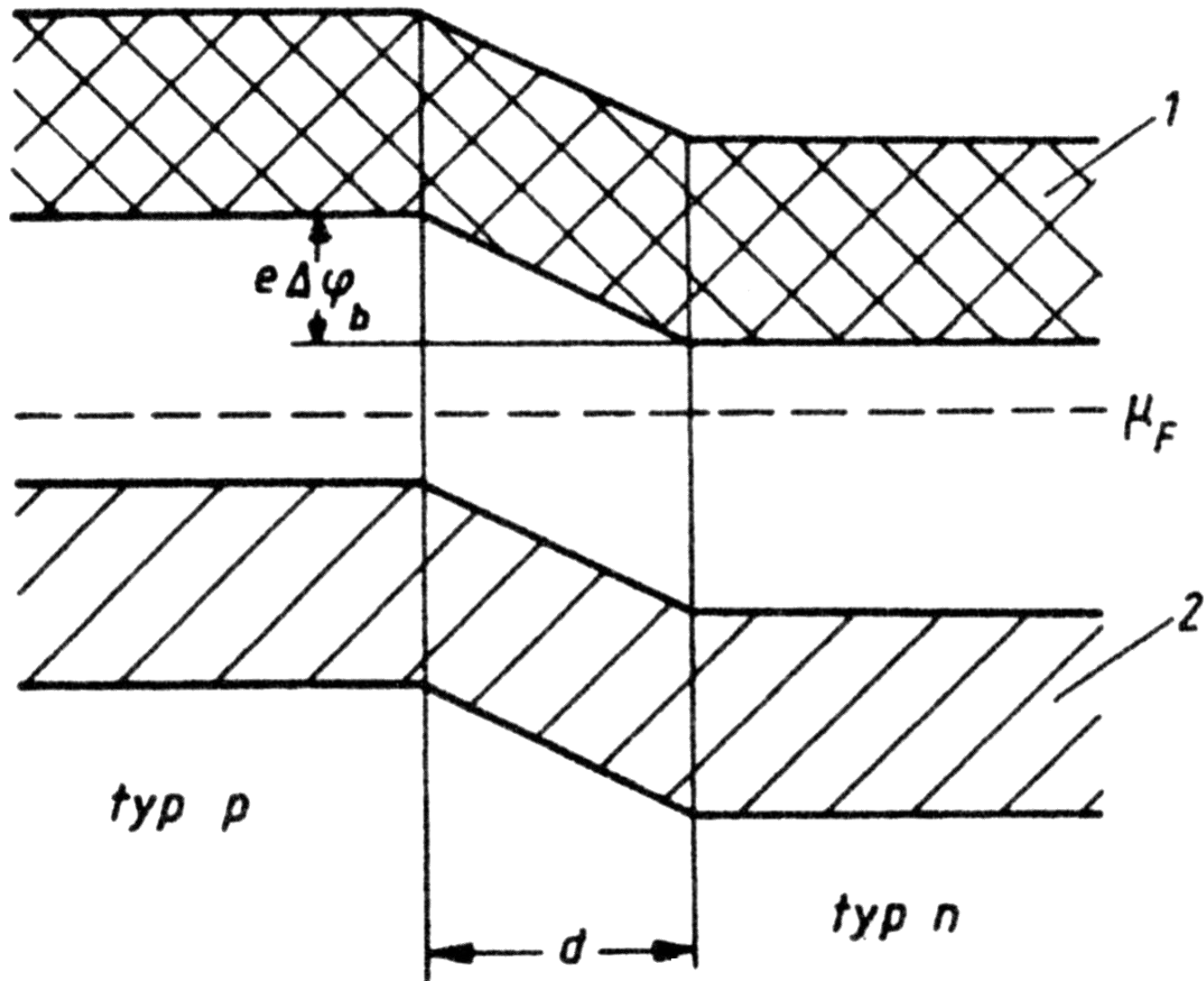
Figure 8. Ion Implantation.

Bariera potencjałów w złączu $p-n$

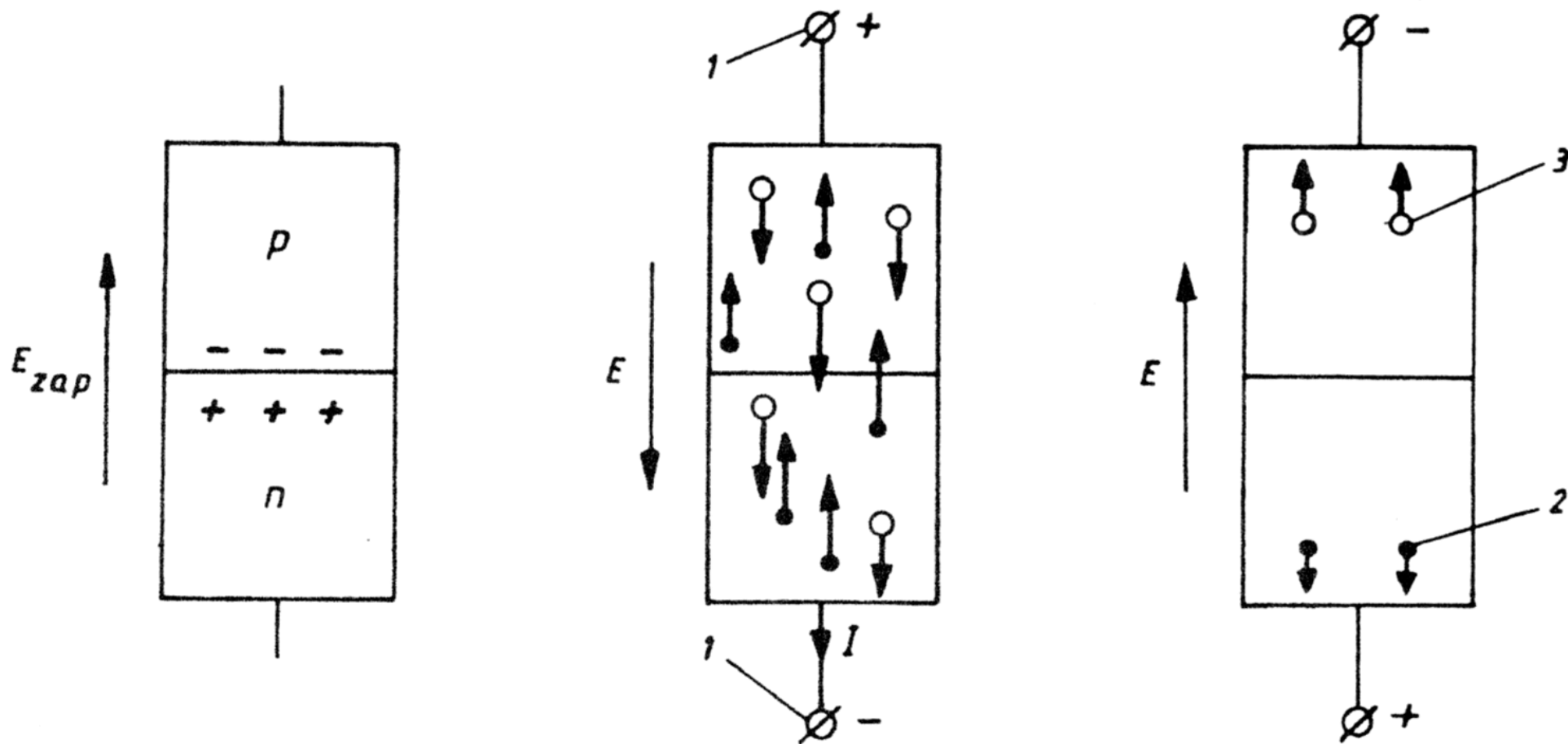


Płytki półprzewodników p i n przed zetknięciem

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, μ_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