

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

## ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

### Περιληπτική θεωρητική εισαγωγή

#### **α) Τεχνική Czochralski**

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική ανάπτυξης μονοκρυστάλλων πυριτίου (Si), αρίστης ποιότητας, είναι η ανάπτυξη μονοκρυστάλλων από τήγμα Si. Προκειμένου να μεταβληθεί η αγωγιμότητα των αναπτυχθέντων κρυστάλλων γίνεται εισαγωγή προσμίξεων στο τήγμα με την προσθήκη μιας γνωστής μάζας από τις επιθυμητές προσμίξεις, ώστε να πάρουμε την επιδιωκόμενη στοιχειομετρική σύνθεση (αναλογία). Οι συγκεντρώσεις των προσμίξεων είναι, γενικά, διαφορετικές στη στερεά και στην υγρή φάση, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του μονοκρυστάλλου. Έτσι, λοιπόν, αν παραστήσουμε με  $C_s$  και  $C_l$  τις συγκεντρώσεις των προσμίξεων στη στερεά και στην υγρή φάση, αντίστοιχα, στην άμεση γειτονιά της διεπιφάνειας, μπορούμε να ορίσουμε το συντελεστή διαχωρισμού  $K$  από τη σχέση:

$$K = \frac{C_s}{C_l} \quad (6.1)$$

Στην περίπτωση της γρήγορης ανάδευσης, η συγκέντρωση της πρόσμιξης στον κρύσταλλο,  $C_s$ , και η αρχική συγκέντρωση της πρόσμιξης στο τήγμα,  $C_m$ , συνδέονται με το στερεοποιημένο κλάσμα του αρχικού τήγατος,  $X$ , με τη σχέση:

$$C_s = C_m K(1 - X)^{K-1} \quad (6.2)$$

Η ποσότητα  $X$  ορίζεται από τη σχέση:

$$X = \frac{W}{W_m} \quad (6.3)$$

όπου  $W$  το βάρος του κρυστάλλου και  $W_m$  το βάρος του αρχικού τήγατος.

#### **β) Επιταξιακή ανάπτυξη**

Επιταξιακή ανάπτυξη λέγεται η διεργασία της απόθεσης μιας ποσότητας υλικού πάνω σε ένα κρυσταλλικό υπόστρωμα, έτσι, ώστε το αποτιθέμενο υλικό να διατηρεί την κρυσταλλική του δομή.

Οι διεργασίες επιταξιακής ανάπτυξης διακρίνονται σε “άμεσες” και “έμμεσες”. Στις άμεσες διεργασίες μεταφέρεται πυρίτιο από την πηγή στο υπόστρωμα χωρίς ενδιάμεσες αντιδράσεις, ή ενδιάμεσα στάδια. Αντίθετα, στις έμμεσες διεργασίες παίρνουμε τα άτομα του πυριτίου από τη διάσπαση μιας ένωσης του, που βρίσκεται σε αέρια φάση, πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Παραδείγματα τέτοιων διεργασιών είναι η αναγωγή των ενώσεων  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiHCl_3$  με τη βοήθεια του υδρογόνου καθώς και η πυρόλυση του  $SiH_4$ .

Κατά τις έμμεσες διεργασίες επιταξιακής ανάπτυξης αν  $C_g$  και  $C_s$  είναι οι συγκεντρώσεις του  $SiCl_4$  στο εσωτερικό της αέριας φάσης και στο εσωτερικό του υμενίου, αντίστοιχα, και  $h_g$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση, τότε στη σταθεροποιημένη (μόνιμη) κατάσταση στη δι-επιφάνεια αερίου-υμενίου ισχύει η σχέση:

$$C_s = \frac{C_g}{1 + (k_s/h_g)} \quad (6.4)$$

όπου  $k_s$  είναι η σταθερά της ταχύτητας της επιφανειακής χημικής αντίδρασης.

Η ταχύτητα ανάπτυξης,  $V$ , του επιταξιακού στρώματος πυριτίου μπορεί εύκολα να εκφραστεί από τη σχέση:

$$V = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \left( \frac{C_g}{N} \right) \quad (6.5)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ατόμων πυριτίου που ενσωματώνονται στη μονάδα όγκου του υμενίου (για το πυρίτιο  $N = 5 \times 10^{28} m^{-3}$ ). Επίσης, ισχύει η σχέση:

$$C_g = Y C_t \quad (6.6)$$

όπου  $Y$  είναι το μοριακό κλάσμα του  $SiCl_4$  στο υδρογόνο και  $C_t$  είναι ο ολικός αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου στο αέριο. Έτσι, η εξ. (6.5) με βάση την εξ. (6.6), γίνεται:

$$V = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \left( \frac{C_t}{N} \right) Y \quad (6.7)$$

Στις οριακές περιπτώσεις όπου ισχύει  $h_g \gg k_s$  ή  $h_g \ll k_s$ , η ταχύτητα ανάπτυξης για ορισμένο μοριακό κλάσμα καθορίζεται από τη μικρότερη από τις δύο ποσότητες  $k_s$  και  $h_g$ , γεγονός που αντιστοιχεί στις δύο οριακές περιπτώσεις συνθηκών ελέγχου της επιταξιακής ανάπτυξης, δηλαδή στον έλεγχο από την επιφανειακή αντίδραση και στον έλεγχο από τη μεταφορά μάζας.

Έτσι, για  $h_g \gg k_s$  από την εξ. (6.7) προκύπτει:

$$V = k_s \left( \frac{C_t}{N} \right) Y \quad (\text{έλεγχος από την επιφανειακή αντίδραση}) \quad (6.8\alpha)$$

ενώ για  $h_g \ll k_s$  προκύπτει:

$$V = h_g \left( \frac{C_t}{N} \right) Y \quad (\text{έλεγχος από τη μεταφορά μάζας}) \quad (6.8\beta)$$

### **Μεταφορά μάζας στην αέρια φάση**

Στην περίπτωση που ένα μίγμα αερίων ρέει κατά μήκος της επιφάνειας στερεού με σταθερή ταχύτητα,  $U$ , και ένα “στάσιμο υμένιο” πάχους  $\delta$  αναπτύσσεται πάνω στο στερεό, τότε το πάχος του υμενίου δίνεται από τη σχέση:

$$\delta = \frac{D_g}{h_g} \quad (6.9)$$

όπου  $D_g$  είναι ο συντελεστής διάχυσης των ενεργών συστατικών στο αέριο. Το πάχος του υμενίου,  $\delta$ , που λέγεται και πάχος του οριακού στρώματος, δίνεται επίσης και από τη σχέση:

$$\delta = \sqrt{\frac{\mu x}{dU}} \quad (6.10)$$

όπου  $d$  είναι η πυκνότητα του αερίου,  $\mu$  ο συντελεστής εσωτερικής τριβής του αερίου, και  $x$  η διεύθυνση του άξονα πάνω στον οποίο γίνεται η απόθεση.

### **Φαινόμενα διάχυσης κατά την επιταξιακή ανάπτυξη**

Όταν σε μια διεργασία επιταξιακής ανάπτυξης, το αναπτυχθέν στρώμα και το υπόστρωμα παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στη συγκέντρωση των προσμίξεων τους, τότε παρατηρούνται φαινόμενα διάχυσης των προσμίξεων προς την κατεύθυνση με τη μικρότερη συγκέντρωση. Ειδικότερα, στην περίπτωση διάχυσης κατά τη διάρκεια ανάπτυξης ενδογενούς επιταξιακού στρώματος πάνω σε ντοπαρισμένο υπόστρωμα, η συγκέντρωση των προσμίξεων,  $N(x)$ , σε απόσταση  $x$  από την αρχή της δι-επιφάνειας υποστρώματος-επιταξιακού στρώματος δίνεται από τη σχέση:

$$N(x) = \frac{N_{Sub}}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) \quad (6.11)$$

όπου  $N_s$  είναι η αρχική συγκέντρωση των προσμίξεων στο υπόστρωμα,  $D_s$  η σταθερά διάχυσης για τις προσμίξεις του υποστρώματος, και  $erf$  η συνάρτηση σφάλματος, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-x^2} \cdot dx$$

Ενδεικτικές τιμές της  $erf$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

**Πίνακας 6.1:** Τιμές της συνάρτησης σφάλματος  $erf(x)$  για διάφορες τιμές του  $x$

$x$	$erf(x)$	$x$	$erf(x)$
0	0	0,8	0,74210
0,2	0,22270	1,0	0,84270
0,4	0,42839	1,4	0,95229
0,477	0,50006	2,0	0,99532
0,6	0,60386	3,0	0,99998

#### **Θερμική οξείδωση του πυριτίου**

Η θερμική οξείδωση του πυριτίου με την παρουσία οξυγόνου ή υδρατμών είναι η κύρια τεχνική οξείδωσης που χρησιμοποιείται στην κατασκευή μικροκυκλωμάτων. Το πάχος  $W_o$  του διοξειδίου του πυριτίου ( $SiO_2$ ), που αναπτύσσεται με αυτήν την τεχνική, εξαρτάται από τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται μια διεργασία οξείδωσης καθώς και από τη χρονική της διάρκεια  $t$ . Έχει αποδειχθεί ότι το πάχος  $W_o$  δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{W_o}{A/2} = \left[ 1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B} \right]^{1/2} - 1 \quad (6.12)$$

όπου  $A/B$  είναι η σταθερά της γραμμικής ταχύτητας και  $B$  η σταθερά της παραβολικής ταχύτητας ανάπτυξης του  $SiO_2$ , αντίστοιχα, και  $\tau$  μια ποσότητα που εξαρτάται από το πάχος του αρχικού οξειδίου.

#### **Διεργασία διάχυσης με σταθερό συντελεστή διάχυσης**

Η διάχυση προσμίξεων μέσα στο πυρίτιο για το σχηματισμό επαφών  $p-n$  πετυχαίνεται εύκολα κάτω από δύο ειδικές συνθήκες, δηλαδή, κάτω από συνθήκες **σταθερής επιφανειακής συγκέντρωσης** των υπό διάχυση προσμίξεων, καθώς και κάτω από συνθήκες **σταθερής ολικής ποσότητας** των υπό διάχυση προσμίξεων.

Ως **μεταλλουργική επαφή** ορίζεται η θέση  $x$  στην οποία η συγκέντρωση των υπό διάχυση προσμίξεων είναι ίση με τη συγκέντρωση των προσμίξεων αντιθέτου τύπου, που υπάρχουν πριν από τη διεργασία της διάχυσης.

**α) σταθερής επιφανειακή συγκέντρωση προσμίξεων**

Στην περίπτωση της σταθερής επιφανειακής συγκέντρωσης προσμίξεων, η συγκέντρωση των προσμίξεων  $C(x,t)$  σε απόσταση  $x$  από την επιφάνεια του πυριτίου και σε χρόνο  $t$  δίνεται από τη σχέση:

$$C(x,t) = C_{Sub} = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

(6.13)

όπου  $C_s$  είναι η σταθερή επιφανειακή συγκέντρωση,  $D$  ο συντελεστής διάχυσης και  $\operatorname{erfc}$  η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος ( $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ ).

Η κλίση της συγκέντρωσης των προσμίξεων σε αυτήν την περίπτωση δίνεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x,t} = \frac{C_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (6.14)$$

**β) σταθερής ολικής ποσότητας προσμίξεων**

Στην περίπτωση της σταθερής ολικής ποσότητας προσμίξεων, η συγκέντρωση των προσμίξεων  $C(x,t)$  δίνεται από τη σχέση:

$$C(x,t) = \frac{S}{\sqrt{4Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (6.15)$$

όπου  $S$  είναι η ολική ποσότητα προσμίξεων ανά μονάδα επιφάνειας. Η εξ. (6.13) λέγεται συνήθως κατανομή διάχυσης προσμίξεων του Gauss, και η κλίση της κατανομής αυτής δίνεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x,t} = -\frac{x}{2Dt} C(x,t) \quad (6.16)$$

**Εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία**

Οι συντελεστές διάχυσης, που προσδιορίζονται πειραματικά για μια περιοχή θερμοκρασιών διάχυσης, μπορούν συχνά να εκφραστούν από τη σχέση:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (6.17)$$

όπου  $D_o$  είναι ο παράγοντας συχνότητας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $k$  η σταθερά του Boltzman. Από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μπορούμε να καθορίσουμε τον κυρίαρχο μηχανισμό με τον πραγματοποιείται η διάχυση. Έτσι, στα μεταλλικά υλικά, καθώς και για μερικά χημικά στοιχεία στο πυρίτιο, η τιμή της  $E_a$  είναι μεταξύ 3 και 4eV για το πρότυπο διάχυσης με τη βοήθεια της απλής πλεγματικής θέσης, ενώ για το πρότυπο της ενδόθετης διάχυσης η τιμή της  $E_a$  είναι ανάμεσα στα 0,6 και 1,2eV.

### **Εμφύτευση ιόντων**

Εμφύτευση ιόντων είναι η τεχνολογική εκείνη διεργασία στερεάς κατάστασης με την οποία εισάγονται ιόντα (προσμίξεις) με τη μορφή “βλημάτων” μέσα στους στόχους (π.χ. πλακίδια πυριτίου).

Σε μια διεργασία εμφύτευσης ιόντων χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η δόση,  $\Phi$ , που ορίζεται από τη σχέση:

$$\Phi = \frac{Q}{m|e|A} \text{ ιόντα}/m^2 \quad (6.18)$$

όπου  $m$  είναι η κατάσταση φόρτισης του ιόντος,  $A$  το εμβαδόν της δέσμης των ιόντων, και  $Q$  το ολοκληρωμένο φορτίο. Στην περίπτωση που το ρεύμα είναι ανεξάρτητο του χρόνου, η εξ. (6.18) γίνεται:

$$\Phi = \frac{I t}{m|e|A} \quad (6.19)$$

Όταν ιόντα μεγάλης ενέργειας μπαίνουν μέσα στον ημιαγωγό (στόχος) χάνουν την ενέργειά τους σε μια σειρά από κρούσεις με τους πυρήνες και τα ηλεκτρόνια των ατόμων, με αποτέλεσμα να παράγουν κρυσταλλικές βλάβες (ατέλειες). Η δόση που χρειάζεται για τη μετατροπή του κρυσταλλικού πυριτίου σε άμορφο, δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = \frac{10^{27}}{E_o} R_p \quad (6.20)$$

όπου  $R_p$  είναι η προβολή της εμβέλειας και  $E_o$  η ενέργεια των ιόντων.

### **Συγκέντρωση προσμίξεων – Ειδική ηλεκτρική αντίσταση**

Μεταξύ της συγκέντρωσης των προσμίξεων του Si και της ειδικής ηλεκτρικής του αντίστασης,  $\rho$ , υπάρχει μια αντιστοιχία σε κάθε θερμοκρασία, ώστε γνωρίζοντας τη μία ποσότητα να μπορούμε να αποφανθούμε για την άλλη.