

ТЕМА № 4

КРЕМНІЙ

- 4.1. Одержання кремнію
- 4.2. Фізико-хімічні властивості
- 4.3. Електричні властивості
- 4.4. Вирощування монокристалів кремнію
- 4.5. Епітаксія
- 4.6. Поверхня кремнію
- 4.7. Полікристалічний кремній
- 4.8. Застосування кремнію
- 4.9. Карбід кремнію

4.1. Одержання кремнію

На противагу германію, кремній є одним із найпоширеніших елементів у земній корі, де його міститься 29,5% (по масі). По поширеності кремній займає серед елементів друге місце після кисню. Численні сполуки кремнію входять до більшості гірських порід і мінералів. Пісок і глина, що утворюють мінеральну частину ґрунту, також являють собою сполуки кремнію. Найбільш розповсюдженою сполукою цього елемента є двооксид кремнію SiO_2 . Вільний двооксид кремнію зустрічається в основному у виді мінералу кварцу. У ряді родовищ чистота кварцового піску досягає 99,9%. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. В елементарному виді він уперше був отриманий у 1811 р., тобто набагато раніше германію.

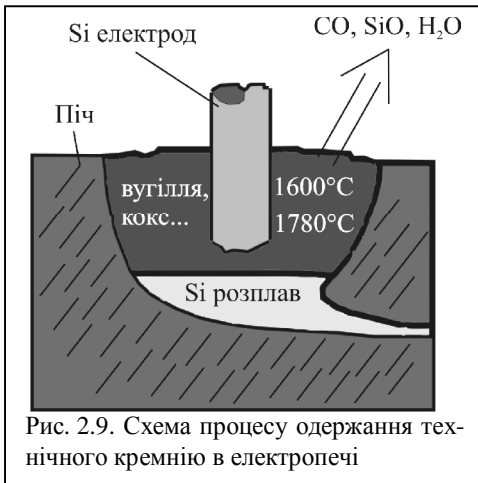
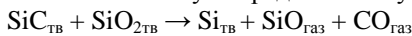


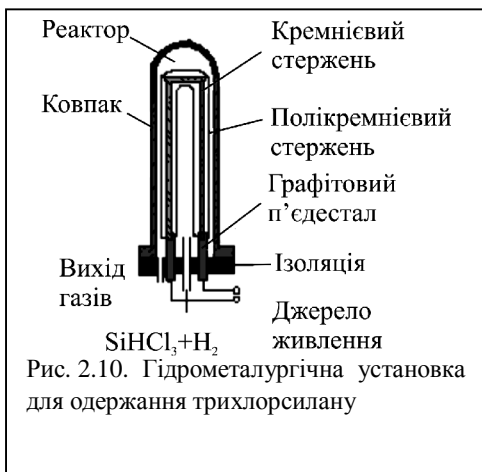
Рис. 2.9. Схема процесу одержання технічного кремнію в електродній печі

Вихідною сировиною при одержанні кремнію є природний двооксид (кремнезем), із якого кремній відновлюють вуглецевмісним матеріалом в електричних печах. Цей технологічний етап реалізується за допомогою дугової печі (рис. 2.9). Піч загрузається кварцитом SiO_2 і вуглицем у вигляді вугілля і коксу. Температура реакції $T = 1800^\circ\text{C}$. В печі відбувається ряд реакцій, результуюча яких може бути представлена у вигляді:

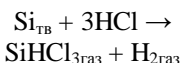


Технічний кремній являє собою дрібнокристалічний матеріал, що містить близько 1% домішок. Використовувати такий кремній для отримання яких-небудь напівпровідникових приладів не можна. Очищення від домішок кремнію, що знаходиться в твердій фазі, є дуже складним завданням. Тому технологія одержання кремнію напівпровідникової чистоти проходить у кілька етапів і містить у собі наступні операції: 1) перетворення технічного кремнію в летку сполуку, яка після очищення може бути легко відновлена; 2) очищення сполуки фізичними і хімічними методами; 3) відновлення сполуки з виділенням

чистого кремнію; 4) остаточне кристалізаційне очищення й вирощування монокристалів.

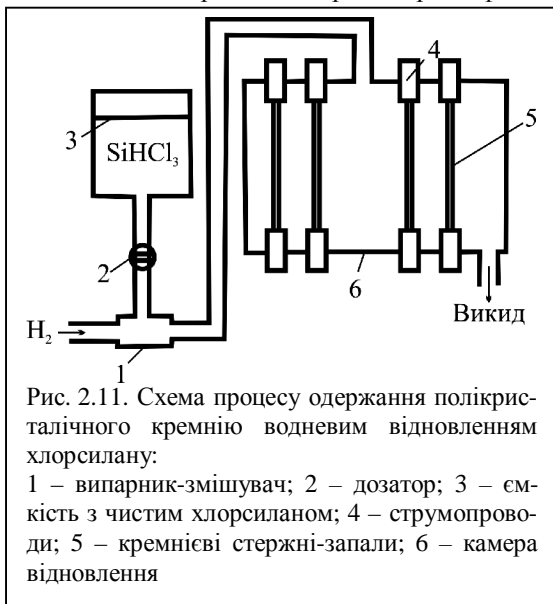


Як газоподібні сполуки кремнію використовуються SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_4 , SiL_4 та інші. У напівпровідниковому виробництві найбільше поширення одержав метод водневого відновлення трихлорсилану SiHCl_3 . Останній одержують обробкою здрібненого технічного кремнію сухим хлористим воднем при температурі 300–400°C:



Трихлорсилан являє

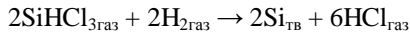
собой рідину з температурою кипіння 32°C. Тому він легко очищається методами екстракції, адсорбції й ректифікації.



Процес водневого відновлення кремнію здійснюється за схемою, зображеною на рис. 2.11.

Пари очищеного хлорсилану потоком водню доставляють від випарника в камеру відновлення, у якій на спеціальних струмопроводах розташовані тонкі стержні-запали з чистого кремнію. Ці стержні нагріваються при пропусканні по них електричного стру-

му до температури 1200–1300°C. Осадження кремнію, що виділяється, на запалах дозволяє одержувати чисті полікристалічні стержні необхідного діаметра.



4.2. Фізико-хімічні й електричні властивості

Кремній кристалізується в структурі алмазу з трохи меншим, ніж у германію, періодом кристалічної ґратки. Менші, ніж у германію, відстані між атомами в ґратці обумовлюють більш сильний ковалентний хімічний зв'язок і, як наслідок цього, більш широку заборонену зону. У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він нерозчинний у воді, не реагує з багатьма кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної і плавикової кислот і в киплячих лугах.

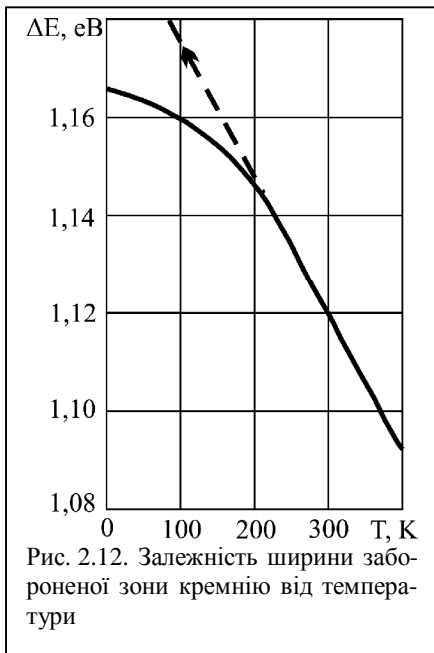
Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900°C. Вище цієї температури він починає інтенсивно окиснюватися з утворенням дво-

оксиду SiO_2 . При нагріванні кремній легко взаємодіє з галогенами, а при температурах 1100–1300°C здатний безпосередньо з'єднуватися з азотом з утворенням нітриду Si_3N_4 . Кремній добре розчинний у багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag, і ін.). З металами (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg і ін.) він утворює стійкі хімічні сполуки – силіциди.

Основні фізичні властивості кремнію систематизовані в табл. 2.2. На рис. 2.12 показана зміна ширини забороненої зони кремнію в залежності від температури. Вище 250 К справедливе лінійне наближення $\Delta E = 1,205 - 2,84 \cdot 10^{-4}T$ (eV).

Кремній має порівняно високу температуру плавлення

й у розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі з підбором тигельного матеріалу при вирощуванні монокристалів. Найбільш чисті матеріали (кварц і гра-



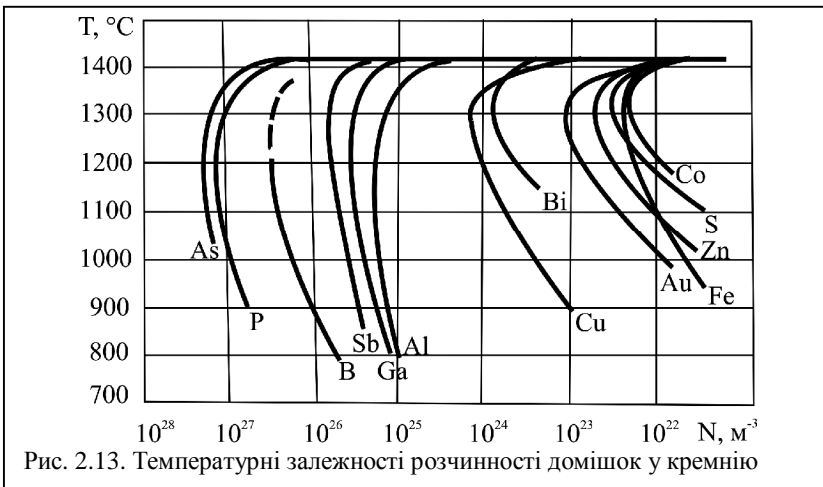
фїт), з яких, звичайно, виготовляють човники й тиглі, при високих температурах взаємодіють із кремнієм. У результаті реакції кремнію з вуглецем утворюється карбід кремнію SiC – дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

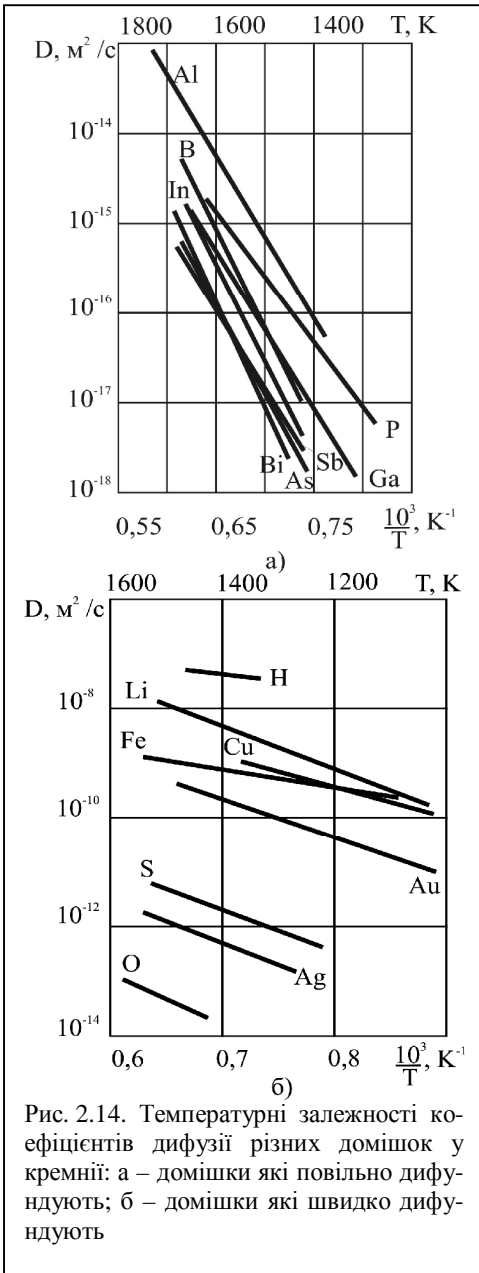
При переході від германію до кремнію край власного оптичного поглинання зміщується ближче до видимої області спектра. У нормальних умовах чистий кремній прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більше 1,1 мкм.

Завдяки більш широкій забороненій зоні власний питомий опір кремнію більш ніж на три порядки перевершує власний опір германію. Однак для спостереження власної електропровідності при кімнатній температурі вміст залишкових домішок у кремнію не повинен перевищувати 10^{16} м^{-3} (рис. 2.4). Використовувані методи очищення напівпровідників не дозволяють домогтися настільки високого ступеня чистоти.

Поводження домішок у кремнію підкоряється в основному тим же закономірностям, що й у германію. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, будучи відповідно акцепторами і донорами, створюють мілкі рівні в забороненій зоні. Однак через меншу діелектричну проникність і більшу ефективну масу носіїв заряду енергія йонізації мілких донорів і акцепторів у кремнію істотно більша, ніж у германію, і для більшості домішок складає близько 0,05 еВ. Проте, і в цьому випадку кімнатна температура відповідає області виснаження домішок.

Домішки елементів I, II, VI і VII груп вносять глибокі рівні в за-



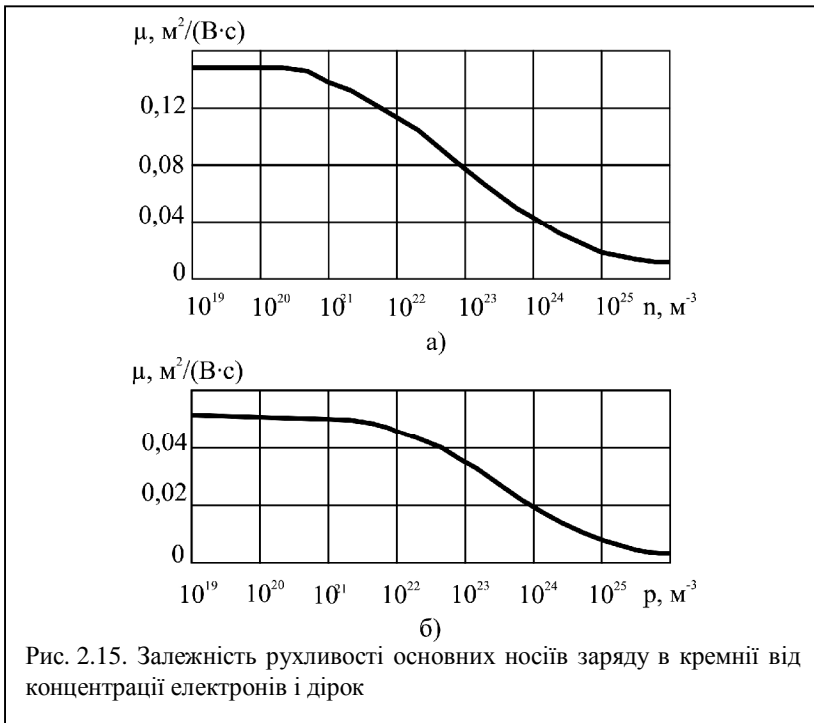


боронену зону і сильно обмежують час життя нерівновагих носіїв заряду. У порівнянні з германієм, кремній має більш високу граничну розчинність мілких донорів, і меншу розчинність акцепторів (рис. 2.13). При цьому більшість домішок має максимум розчинності при температурах 1200–1300°C.

У планарній технології кремнієвих приладів одним з основних методів легування напівпровідникових пластин і створення р-п-переходу є дифузія електрично активних домішок. Відомості про коефіцієнти дифузії різних домішок у кремнії наведені на рис. 2.14.

Як видно з рис. 2.14, а, у кремнії всі мілкі донори, за винятком фосфору, дифундують значно повільніше мілких акцепторів. У той же час у германії спостерігаються інші закономірності: швидкість дифузії елементів V групи (донорів) майже на два порядки вища, ніж елементів III групи (акцепторів). Деякі домішкові елементи, такі, наприклад, як золото і цинк, дифундують у кремнії швидше, ніж у германії, хоча міцність зв'язку в

кремнії значно вища, ніж у германії. Така невідповідність між коефіцієнтами дифузії деяких домішок у кремнії й германії обумовлена розходженнями в стані вакансій, що лімітують дифузійні процеси. Вакансії в кристалічних ґратках кремнію і германію є акцепторами і створюють глибокі енергетичні рівні. У германію акцепторний рівень вакансії розташовується в нижній половині забороненої зони, а в кремнію – у верхній половині. Тому при порівнянних температурах у германію виявляється велика концентрація заряджених вакансій. Це і відбивається на дифузії домішок, що для елементів III і V груп відбувається шляхом послідовного переміщення по вакансіях. У германії має місце кулонівська взаємодія між зарядженими домішками і зарядженими вакансіями. Йонізовані донори, що володіють позитивним зарядом, притягаються до негативно заряджених вакансій (йонізовані акцептори), що полегшує переміщення домішок по кристалі. Негативно заряджені йонізовані акцепторні домішки відштовхуються від вакансій, і це утруднює переміщення акцепторних домішок. У кремнії більшість вакансій знаходиться в нейтральному стані, тому кулонівська



взаємодія між ними і домішковими йонами відсутня. Більш висока швидкість дифузії акцепторів обумовлена більш сильною відмінністю їхніх атомних радіусів від розмірів атомів кремнію. Рис. 2.4 і 2.15, а і б ілюструють вплив концентрації електрично активних домішок на питомий опір і рухливість носіїв заряду в кремнії. Як і в германії, розсіювання носіїв заряду на йонізованих домішках відіграє істотну роль при кімнатній температурі, якщо вміст легуючої домішки перевершує 10^{22} м^{-3} . У чистих кристалах кремнію рухливість електронів приблизно в три рази перевищує рухливість дірок. Зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні ступеня легування кристалів є причиною нелінійної залежності питомої провідності від концентрації легуючих домішок. Низька рухливість носіїв заряду й обмежена розчинність домішок утруднюють одержання кремнію з питомим опором менше $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. При вмісті домішкових атомів більше 10^{25} м^{-3} у напівпровіднику можливе утворення різних комплексів і мікровиділень другої фази, що супроводжується зміною електричної активності домішок.

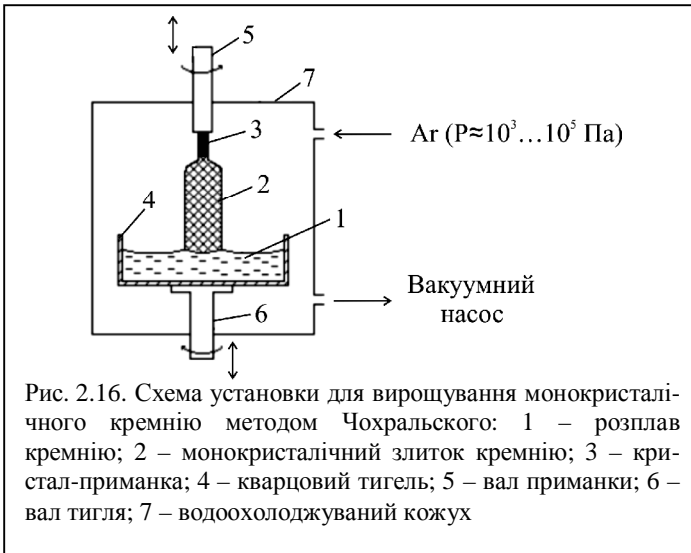
Це виражається в невідповідності концентрації носіїв заряду концентрації введених донорів і акцепторів.

Плавлення кремнію супроводжується деяким збільшенням його густини (приблизно на 10%) і стрибкоподібним зменшенням питомого опору (приблизно в 30 разів). У розплавленому стані кремній має питомий опір порядку $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ і поводить себе подібно до рідких металів, тобто характеризується малою рухливістю і високою концентрацією носіїв заряду.

4.3. Вирощування монокристалів

На відміну від германію основне очищення кремнію від домішок здійснюється хімічними методами. Кристалізаційні методи мають на меті перетворити полікристалічний кремній, отриманий хімічним шляхом, у монокристали з визначеними електрофізичними властивостями. Об'ємні монокристали кремнію вирощують методами витягування з розплаву і безтигельної зонної плавки. Перший метод застосовується, як правило, для одержання великих монокристалів з відносно невеликим питомим опором (менше $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Другий метод використовується для одержання високоомних монокристалів кремнію (з питомим опором до $200 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) з малим вмістом залишкових домішок, особливо кисню.

Витягування монокристалів із розплаву відбувається на установці, схема якої показана на рис. 2.16. Суть методу Чохральського полягає в наступному. Полікристалічний кремній, що пройшов хімічне очищення, поміщають у тигель з оптичного кварцового скла. Чистий,



вільний від дислокацій кристал-затравку приводять у контакт з поверхнею розплавленого кремнію. Шар розплаву кремнію, що перебуває в контакті з кристалом-приманкою, кристалізується, причому структура утвореної твердої фази кремнію повністю повторює структуру кристала-приманки. Обертаючи кристал-затравку і одночасно переміщуючи її вгору, можна витягнути з розплаву монокристалічний злиток кремнію циліндричної форми. Кристал-затравку і тигель обертають в протилежні сторони, що забезпечує радіальну однорідність температурного поля, а також сприяє однорідності кристала, що росте. Бажано, щоб швидкість обертання була максимально можливою, оскільки це дозволяє вивести дислокації за межі кристала. Легування злитка здійснюють шляхом додавання в розплав сильно легованих гранул кремнію. При цьому на однорідність розподілу домішкових атомів по злитку дуже впливає явище сегрегації. Явище сегрегації домішкових атомів обумовлене різною розчинністю атомів в рідкій і твердій фазах і супроводжується перерозподілом концентрації домішки на межі розділу двох фаз. Коефіцієнт розподілу домішки найбільш поширених домішкових атомів наведені в табл. 2.3.

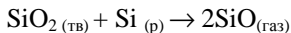
Таблиця 2.3

Коефіцієнти сегрегації деяких домішкових атомів

Домішка	P	As	Sb	B	Al
$K = N_{m0}/C_p$	0,35	0,30	0,023	0,80	0,002

При витягуванні злитка із розплаву в кристал переходять і домішкові атоми, але їх відносна частка в злитку буде меншою, ніж в розплаві. Тому в процесі збільшення розмірів злитка розплав збагачуватиметься домішковими атомами. В результаті виникне неоднорідність розподілу домішок по довжині злитка. Неоднорідність розподілу домішки виникне і по перетину злитка, оскільки його периферійна частина тверднугиме раніше, ніж область, що знаходиться ближче до осі злитка. У результаті опір злитка в радіальному напрямі відрізнятиметься приблизно на 30 %, тоді як у виробництві напівпровідникових мікросхем допускаються варіації не більше 10 %. Термічний відпал значною мірою сприяє усуненню цієї неоднорідності.

Розігрів тигля здійснюється індукційним шляхом чи за допомогою графітових нагрівачів опору. Щоб уникнути деформації тигля, що зумовлюється розм'якшенням кварцового скла, його поміщають у графітову склянку, що одночасно сприяє вирівнюванню теплового поля. Витягування роблять із швидкістю 20–40 мкм/с в атмосфері інертного газу чи у вакуумі. Головним недоліком цього методу є забруднення кристалів киснем і вуглецем. Джерелом кисню служить кварцовий тигель, який взаємодіє з розплавом відповідно до реакції

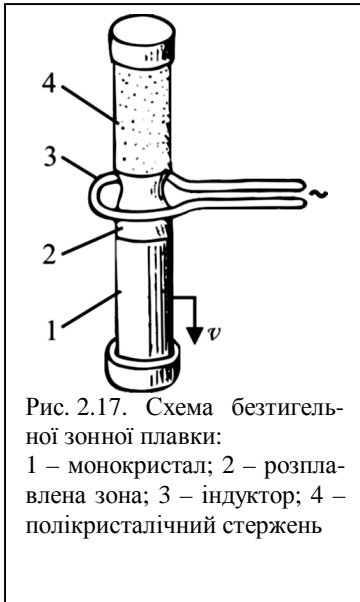


Швидкість розчинення кварцу залежить від швидкості випаровування летучого монооксиду Si з поверхні розплаву. Розчинення кварцу в рідкому кремнії викликає не тільки насичення розплаву киснем, але і вводить домішки, що є присутніми у кварцовому склі. Як правило, кристали кремнію, отримані витягуванням із розплаву, містять кисень 10^{23} – 10^{24} м⁻³.

Як легуючі домішки найбільш часто використовують фосфор і бор, що володіють високою розчинністю в кремнії. Такі кристали електронного і діркового кремнію маркуються символами КЕФ і КДБ відповідно.

Методом витягування з розплаву в промислових умовах одержують бездислокаційні монокристали кремнію діаметром 20–50 см і довжиною до 3-х метрів із широким діапазоном номіналів питомого опору.

Вертикальна безтигельна зонна плавка забезпечує можливість кристалізаційного очищення кремнію й одержання кремнію з малим вмістом кисню і великим часом життя неосновних носіїв заряду (до декількох тисяч мікросекунд). У цьому методі вузька розплавлена зона утримується між твердими частинами злитка за рахунок сил поверхневого натягу (рис. 2.17). Мала густина і великий коефіцієнт поверхневого натягу рідкого кремнію забезпечують стійкість розплавленої зони



необхідної висоти, при якій фронт кристалізації мав би плоску форму. На стабільність зони впливає і напрямок її руху відносно заготовки, яка проплавляється. Встановлено, що найбільша стійкість розплавленої зони забезпечується при її русі по кристалу знизу вгору. Розплавлення злитків здійснюють за допомогою високочастотного індуктора. Для індукційного нагрівання використовують генератори, що працюють на частоті 5 МГц. Високочастотне нагрівання дозволяє проводити процес безтигельної зонної плавки і у вакуумі, і в атмосфері захисних газів.

При плавці у вакуумі поряд з витісненням домішок у рідку фазу відбувається їхнє випаровування з розплавом. Тому ефективне очищення від кисню досягається навіть після

одного проходу рідкої зони у вакуумі. Плавка у водні використовується в тих випадках, коли проводиться легування з газової фази (водень служить газоносієм). Протягом усього процесу безтигельної зонної плавки верхня і нижня частини кристала обертаються в різні сторони зі швидкістю близько 30 об/хв.

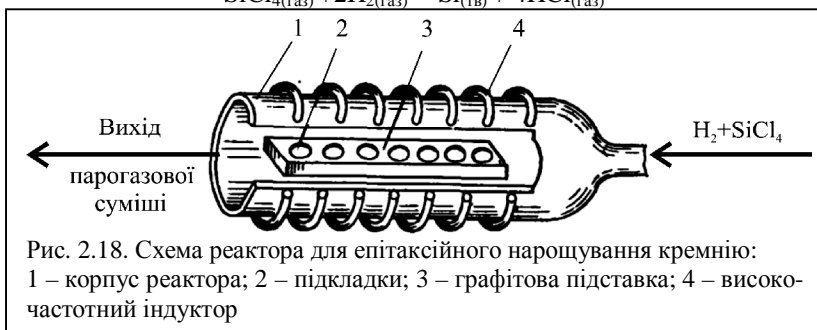
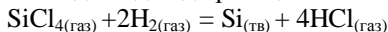
Методом вертикальної безтигельної зонної плавки одержують однорідні кристали кремнію діаметром 30–60 мм, а удосконалені варіанти методу дозволяють збільшити діаметр злитків до 100 мм.

Якщо питомий опір злитків кремнію, вирощених методом Чохральського, рідко перевищує величину 25 Ом·см внаслідок забруднення злитка неконтрольованими домішковими атомами, то питомий опір кристалів, вирощених методом безтигельної зонної плавки, може досягати величини 200 Ом·см. При вирощуванні у вакуумі можна одержати кристали з дуже високим питомим опором – до 30 000 Ом·см.

4.4. Епітаксія кремнію

У планарній технології кремнієвих приладів і інтегральних мікросхем важливу роль відіграють процеси епітаксійного осадження тонких шарів. Термін „епітаксія” означає орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншого кристала, що служить

підкладкою. Для вирощування епітаксійного кремнію використовується один з чотирьох реагентів тетрахлорид кремнію – SiCl_4 , трихлорсилан – SiHCl_3 , дихлорсилан – SiH_2Cl_2 або силан SiH_4 і водень. Найбільш розповсюджений варіант промислової технології одержання кремнієвих епітаксійних шарів базується на процесі водневого відновлення тетрахлориду кремнію відповідно до реакції:



Газ розкладається на поверхні пластини і на неї осідають атоми кремнію. Розкладання кремнійвмістких компонент відбувається піролітично, тобто тільки за рахунок тепла. Швидкість росту плівки пропорційна парціальному тиску тетрахлориду кремнію. Всі речовини, що поступають в реактор є газами, звідси і назва «хімічне осадження з газової фази». Формування епітаксійних плівок здійснюється при ламінарному потоці газу по трубі, тобто коли число Рейнольдса $Re = Dv\rho/\eta = 100$ менше критичного значення $Re_{\text{крит}} = 2000$, де D – діаметр труби реактора, v – швидкість потоку газу, ρ – густина газу, η – коефіцієнт в'язкості газу. Реакція протікає в кварцових реакторах при температурах порядку 1200°C . Підкладками служать монокристалічні пластини кремнію, які вирізаються зі злитків і піддаються механічному та хімічному поліруванню. Підкладки розміщуються на графітовій підставці, що нагрівається струмами високої частоти (рис. 2.18). Перед початком осадження підкладки піддаються газовому травленню безпосередньо в реакторі шляхом додавання пари HCl у потік газу-носія. Травлення, що відбувається по оборотній реакції, дозволяє одержати чисту неокиснену поверхню напівпровідника. Швидкість росту регулюється співвідношенням газових потоків реагентів і температурою. В оптимальних режимах вона складає $15\text{--}20$ нм/с. На практиці використовують шари товщиною від 2 до 20 мкм.

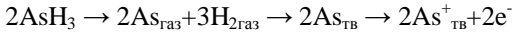
4.5. Легування при епітаксії

Для легування використовуються гідриди домішкових елементів (арсин AsH_3 , диборан B_2H_6 , фосфін PH_3). Процеси, що відбуваються на поверхні кремнію при осадженні:

адсорбція миш'яку на поверхні;

дисоціація молекули;

вбудовування миш'яку в шар, що росте:



Швидкість росту плівки впливає на кількість домішки, що вбудовується в електронний шар, оскільки із збільшенням швидкості не досягається рівновага між твердою і газоподібною фазами реагуючих речовин. Якщо потік легуючої домішки в реактор різко перервати, це не призведе до швидкої зміни рівня легування, що вказує на велику інертність процесу легування.

Процес впровадження в епітаксійний шар домішкових атомів з пластини називається автолегуванням. Розрізняють макроавтолегування, коли небажані легуючі атоми переміщуються усередині реактора від однієї пластини до іншої, і мікроавтолегування, коли сторонні домішкові атоми впроваджуються в локальні області епітаксіального шару тієї ж самої пластини.

Відносно невисокі робочі температури і малі швидкості кристалізації обумовлюють високу чистоту і структурну досконалість епітаксійних шарів, що осаджуються. Епітаксійне вирощування структур з p - n -переходами одержало широке поширення для ізоляції елементів інтегральних мікросхем областю об'ємного заряду, довжина якої зростає при подачі зворотнього зсуву на p - n -перехід.

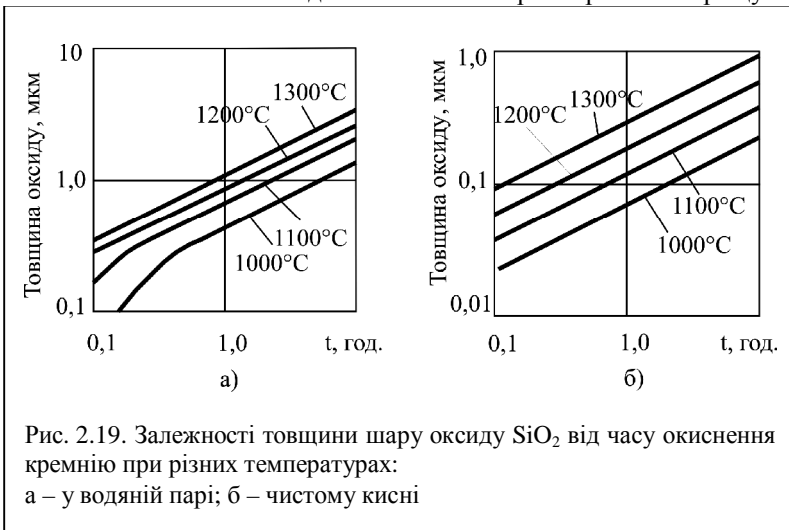
У ряді випадків при виготовленні інтегральних мікросхем епітаксійні шари кремнію осаджують на монокристалічні діелектричні підкладки. Як матеріал таких підкладок використовують різні речовини: сапфір (Al_2O_3), шпінель (MgAl_2O_3), оксид берилію (BeO), кварц (SiO_2) і ін. Епітаксія кремнію на діелектричних підкладках відкриває можливості створення інтегральних мікросхем із практично ідеальною ізоляцією елементів.

4.6. Поверхня кремнію

Поверхня напівпровідника, не захищена належним чином від зовнішніх впливів, звичайно, має нестабільні властивості. Адсорбція різних домішок на поверхні супроводжується утворенням додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні напівпровідника. Перерозподіл носіїв заряду між об'ємними й поверхневими станами може істотно

вплинути на електричні властивості приповерхневої області (аж до утворення шару з електропровідністю протилежного типу). Поверхня кремнію після будь-якого очищення при нетривалому контакті з повітрям покривається плівкою оксиду, товщина якого коливається в межах 1–5 нм. Утворення тонкої окисної плівки ще більш ускладнює картину енергетичних рівнів, оскільки поверхневі стани можуть знаходитися не тільки в напівпровіднику, але й в оксиді. У багатьох випадках поверхневі явища мають більш сильний вплив на характеристики приладів, ніж фізичні властивості об'єму напівпровідника. Це обумовлює застосування різних пасивуючих покриттів, що захищають поверхню напівпровідника і сформовані в ньому р-n-переходи від впливу навколишнього середовища. У кремнієвих приладах як пасивуюче покриття найчастіше використовують плівки SiO_2 . Для надійного захисту поверхні напівпровідника вимагаються досить товсті окисні шари, що одержуються спеціальним вирощуванням. Одночасно такі шари виконують функції покриття, що маскує, при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем методами фотолітографії.

Найбільш часто окисні плівки на поверхні кремнію вирощують



методом термічного окиснення. Процес окиснення проводять при температурі 1100–1300°C в атмосфері чистого кисню або пари води. На рис. 2.19 наведені залежності товщини шару, що утвориться, від часу для різних умов термічного окиснення кремнію. Оксид, вирощений в атмосфері чистого осушеного кисню, має більш сформовану структу-

ру. На практиці вирощують шари товщиною 0,2–1,2 мкм. Більш товсті шари, як правило, мають тріщини.

Плівки, отримані термічним окисненням, характеризуються склоподібним станом і по своїх властивостях дуже близькі до плавляного кварцу. Вони легко піддаються травленню у водяних розчинах плавикової кислоти.

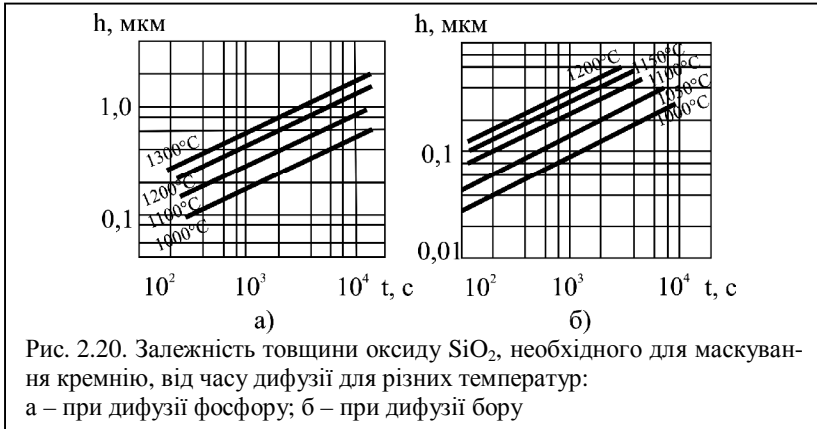


Рис. 2.20. Залежність товщини оксиду SiO_2 , необхідного для маскуван-ня кремнію, від часу дифузії для різних температур:

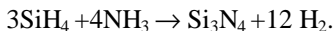
а – при дифузії фосфору; б – при дифузії бору

Шар термічного оксиду має здатність захищати напівпровідник від дифузійного проникнення із зовнішнього середовища ряду електрично активних домішок. Цю властивість оксиду SiO_2 використовують при проведенні процесів локальної дифузії домішок у задану область монокристалічної пластини кремнію через спеціальні вікна, розкриті в шарі оксиду. Якщо домішки порівняно вільно дифундують через шар SiO_2 , то стосовно цих домішок оксид кремнію буде володіти поганою здатністю до маскування. З простих акцепторів тільки бор має відносно малий коефіцієнт дифузії в оксиді. З цим зв'язане практично виняткове використання бору при створенні областей р-типу в кремнієвих планарних приладах. Галій дифундує в оксиді приблизно в 400 разів швидше, ніж у кремнії. Ще швидше проникає крізь SiO_2 алюміній. Прості донори (фосфор, миш'як, сурма) повільно дифундують через SiO_2 , і оксид може ефективно маскувати кремній від проникнення цих домішок. Найчастіше в планарній технології використовується фосфор. Це пояснюється тим, що він має у кремнії більш високий коефіцієнт дифузії, ніж миш'як і сурма, і більш високу, ніж у сурми, граничну розчинність.

На рис. 2.20 наведені дані про здатність оксиду SiO_2 ефективно маскувати кремній від дифузії фосфору і бору. З рис. 2.20 а, видно, що при дифузії фосфору шар SiO_2 товщиною 0,6 мкм може ефективно за-

хищати кремній при 1100°C на протязі 1 год, а при дифузії бору для цього досить шару SiO₂ товщиною трохи більше 0,1 мкм.

Ще кращими захисними й діелектричними властивостями володіють плівки нітриду кремнію Si₃N₄. Навіть дуже тонкі шари нітриду кремнію, товщиною порядку 0,1 мкм, при температурах 1100–1200°C непроникні для більшості донорних і акцепторних домішок, що використовуються при дифузійному легуванні кремнію. Придатні для практичного використання шари Si₃N₄ найчастіше осаджують за допомогою реакції азотування силану аміаком при температурах 700–1100°C:



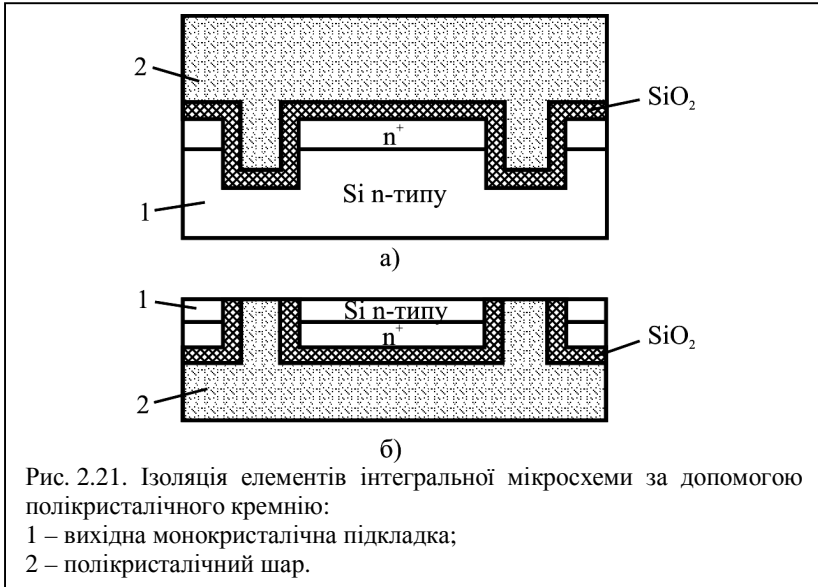
Найбільш простий метод одержання нітриду шляхом безпосередньої реакції азоту з кремнієм, на відміну від термічного окиснення, не знайшов практичного застосування через дуже низьку швидкість реакції нітрування і високі робочі температури.

Для використання в технології планарних приладів й інтегральних мікросхем бажано одержувати аморфні шари, тому що це сприяє зменшенню механічних напруг на границі розділу з підкладкою і знижує ймовірність появи дефектів типу щілин і тріщин, що утворюються на границях розділу між зернами в шарі, який має кристалічну структуру. При одержанні нітриду по реакції азотування силану шари завжди аморфні, якщо температура кремнієвої підкладки не перевищує 900°C.

4.7. Полікристалічний кремній

При виготовленні великих інтегральних мікросхем усе більшого поширення одержує метод, заснований на використанні полікристалічного кремнію. Особливість методу полягає у тому, що на поверхню кремнієвих пластин, покритих діелектричною плівкою SiO₂, осаджується шар полікристалічного кремнію, що може виконувати функції резистора, а також контактних областей до емітера й колектора транзистора. Найчастіше осадження проводять способом термічного розкладання силану SiH₄. Силановий спосіб дозволяє одержати щільну дрібнозернисту структуру шару при відносно невисоких температурах (700–1000°C).

Нелеговані плівки полікристалічного кремнію, звичайно, характеризуються вмістом залишкових домішок 10^{18} – 10^{20} м⁻³ і питомим опором 10^4 – 10^6 Ом·м, що на кілька порядків перевершує питомий опір нелегованого монокристалічного кремнію. Більш високий опір полікристалічного матеріалу обумовлено впливом границь між окремими зернами.



Високоомний полікристалічний кремній у сполученні з оксидним шаром із SiO_2 використовується для створення надійної діелектричної ізоляції між елементами інтегральних мікросхем. У структурі, що показана на рис. 2.21,б, окремі області монокристалічного кремнію вкраплені в полікристалічну основу і відділені одна від іншої плівкою оксиду. Подібні планарні структури формують на монокристалічній підкладці (рис. 2.21,а), що згодом видаляють шляхом шліфівки.

Для створення струмопровідних плівкових шин і плівкових резисторів використовують леговані шари полікристалічного кремнію з питомим поверхневим опором $R = 20 \div 60 \text{ Ом}$. Легування шарів здійснюють або одночасно з їх осадженням, або в процесі наступної дифузії. На відміну від монокристалів кремнію полікристалічні шари в нормальних умовах характеризуються негативним температурним коефіцієнтом питомого опору. При виготовленні великих інтегральних мікросхем з'єднання з полікристалічного кремнію забезпечують ряд технологічних переваг у порівнянні з металізацією поверхні алюмінієм. Їхня реалізація дозволяє різко підвищити щільність елементів і швидкість великих інтегральних схем.

4.8. Застосування кремнію

Кремній є базовим матеріалом при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем. Причин цьому декілька. По-перше, на поверхні кремнію можна легко сформувати оксидну плівку, використовувану як маскуюче покриття при фотолітографії. По-друге, властивостями кремнію легко управляти за допомогою легування його домішковими атомами. По-третє, кремній має достатньо високу механічну міцність і теплопровідність. По-четверте, кремній широко поширений в природі у вигляді сполук, добре обробляється і має невисоку вартість.

Освоєння планарної технології кремнієвих приладів викликало якісний стрибок у напівпровідниковому виробництві. Напівпровідникові інтегральні мікросхеми, що відрізняються дуже малими розмірами і складною конфігурацією активних областей, знайшли особливо широке застосування в прийнятно-підсилювальній апаратурі й обчислювальній техніці.

Незважаючи на інтенсивний розвиток інтегральної мікроелектроніки, у загальному обсязі випуску напівпровідникових виробів значну частку складають кремнієві дискретні прилади. З кремнію виготовляють випрямні, імпульсні і НВЧ-діоди, низькочастотні і високочастотні, потужні і малопотужні біполярні транзистори, польові транзистори і прилади із зарядовим зв'язком. Робочі частоти планарних транзисторів досягають 10 ГГц.

Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотні напруги до 1500 В і пропускати струм у прямому напрямку до 1500 А, істотно перевершуючи по цих параметрах германієві діоди.

З кремнію виготовляють тиристри й більшість стабілітронів. Кремнієві стабілітрони в залежності від ступеня легування матеріалу мають напругу стабілізації від 3 до 400 В.

Широке застосування в техніці знайшли кремнієві фоточутливі прилади, особливо фотодіоди, що відрізняються високою швидкістю. Спектр фоточутливості кремнієвих фотодетекторів (0,3–1,1 мкм) добре узгоджується зі спектром випромінювання багатьох напівпровідникових джерел світла. Кремнієві фотоелементи, що служать для перетворення сонячної енергії в електричну, одержали назву сонячних батарей. Вони використовуються в системах енергопостачання космічних апаратів. Їхній коефіцієнт корисної дії у більшості випадків складає 10–12%. Із здешевленням виробництва кремнію сонячні батареї стають перспективними для наземного використання.

Подібно до германію, кремній використовується для виготовлення детекторів ядерних випромінювань, датчиків Холла і тензодат-

чиків. В останніх використовується сильна залежність питомого опору від механічних деформацій.

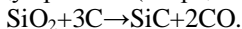
Завдяки тому, що кремній має більш широку заборонену зону, ніж германій, кремнієві прилади можуть працювати при більш високих температурах, ніж германієві. Верхня температурна межа роботи кремнієвих приладів досягає 180–200°C.

4.9. Карбід кремнію

Карбід кремнію SiC є єдиною бінарною сполукою, утвореною напівпровідниковими елементами IV групи Періодичної таблиці. У природі цей матеріал зустрічається вкрай рідко і в обмежених кількостях.

За типом хімічного зв'язку карбід кремнію відноситься до ковалентних кристалів. Частка йонного зв'язку, обумовлена дещо різними електронегативностями атомів Si і C, не перевищує 10–12 %. Наслідком сильних хімічних зв'язків між атомами кремнію й вуглецю є дуже висока хімічна і температурна стабільність SiC, а також висока твердість.

Технічний карбід кремнію виготовляють в електричних печах при відновленні двооксиду кремнію (кварцового піску) вуглецем:



До температури 2000°C утворюється кубічна β -модифікація SiC (стала ґратки $a_0 \approx 0,4359$ нм), при більш високій температурі – гексагональні α -модифікації (міжатомні відстані Si-C майже такі ж). При температурі понад 2600–2700°C карбід кремнію сублімує.

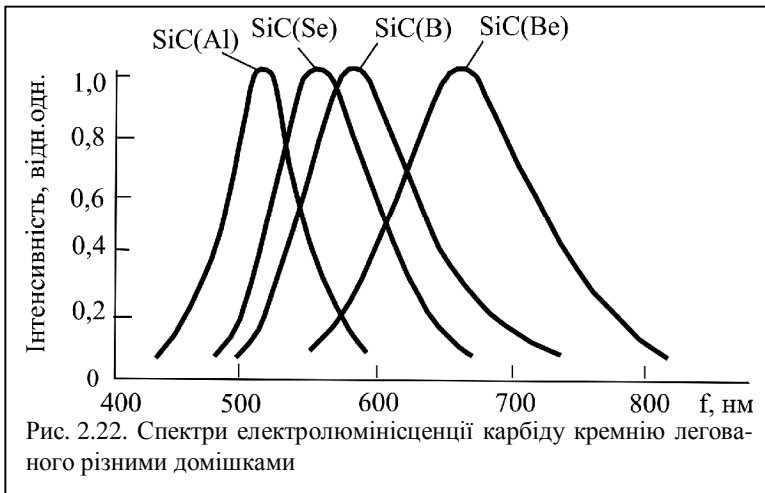
У печі утворюються зрослі пакети кристалів SiC, які називають друзами. Більшість кристалів у друзах має незначні розміри, однак, зустрічаються і кристали, що мають площу до 1,5–2 см². З друз шляхом дроблення одержують порошок карбиду кремнію. Кристали карбиду кремнію напівпровідникової чистоти одержують методом сублімації у печах із графітовими нагрівачами й екранами. Процес кристалізації проводять в атмосфері аргону при температурі 2400–2600°C. Одержані кристали, звичайно, мають пластинчасту форму з поперечним розміром порядку 1 см² і характеризуються концентрацією залишкових домішок на рівні 10²² м⁻³. Гексагональна модифікація SiC складається з безлічі політипів, тобто кристалічних структур, що відрізняються порядком розташування атомів. Політипізм α -SiC обумовлений різною орієнтацією одного шару однойменних атомів щодо іншого, хоча у всіх політипах зберігається однаковий ближній порядок, тобто кожен атом кремнію в кристалічній ґратці знаходиться в тетраедрич-

ному оточенні атомів вуглецю, і навпаки. В даний час відомо більше ніж 100 різних політипів SiC.

У різних політипів досить істотно розрізняються значення ширини забороненої зони й рухливості електронів. Варіація основних електрофізичних властивостей у різних політипах SiC дозволяє розглядати карбід кремнію як групу напівпровідникових матеріалів, що мають однаковий хімічний склад.

Керування політипізмом SiC є дуже складною технологічною задачею. Відтворення того чи іншого політипу залежить від багатьох факторів і, у першу чергу, від температури і швидкості росту, складу кристалізаційного середовища, типу легуючих домішок та ін.

На противагу електрофізичним властивостям, механічні фізико-механічні й хімічні властивості кристалів карбиду кремнію мало залежать від структури політипу. Карбід кремнію є однією із найбільш твердих речовин (твердість по мінералогічній шкалі – 9,5). Він стійкий проти окиснення до температур понад 1400°C. При кімнатній температурі карбід кремнію не взаємодіє ні з якими кислотами. При нагріванні він розчиняється в розплавах лугів, а також реагує з ортофосфорною



кислотою і сумішшю $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

Електропровідність кристалів SiC при нормальній температурі домішкова. Тип електропровідності і забарвлення кристалів карбиду кремнію залежать від сторонніх домішок, або визначаються надлишком атомів Si чи C відносно стехіометричного складу. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний.

Домішки елементів V групи і заліза в карбіді кремнію дають зелене забарвлення й електропровідність n-типу, елементи II (Ca, Mg) і III груп – блакитне й фіолетове (у товстих шарах – чорне) забарвлення і електропровідність p-типу. Надлишок Si призводить до електронної електропровідності, а надлишок C – до діркової. Власна електропровідність карбіду кремнію спостерігається, починаючи з температури приблизно 1400°C. Питома провідність порошкоподібного карбіду кремнію залежить від питомої провідності зерен вихідного матеріалу, їхнього розміру, ступеня стиску порошку, напруженості електричного поля і температури.

Чудовою особливістю карбіду кремнію є його здатність до люмінесценції у видимій області спектра. Використовуючи різні політипи, а також змінюючи домішковий склад монокристалів, у карбіді кремнію можна одержати люмінесценцію з будь-яким кольором випромінювання – від червоного до фіолетового. Ця властивість карбіду кремнію використовується для створення світлодіодів, тобто джерел випромінювання, що працюють на принципі інжекційної електролюмінесценції. Основою світлодіода є p-n-перехід, який формують у процесі дифузії домішок або осадженням епітаксійних шарів із газової фази. Дифузії проводять при температурах 1800–2000°C в замкнутих робочих об'ємах при рівноважному тиску пари SiC, що створюється за рахунок випарування порошкоподібної наважки.

Найбільшого поширення набули світлодіоди жовтого випромінювання, що одержуються дифузією бору в карбід кремнію n-типу, легованого азотом. До недоліків SiC-світлодіодів відноситься невисока ефективність перетворення електричної енергії у світлову. Істотною їхньою перевагою є стабільність характеристик, практично повна відсутність деградації (необоротного погіршення властивостей). Це дозволяє використовувати світлодіоди з карбіду кремнію як світлові еталони й опорні джерела світла у вимірювальних пристроях. На рис. 2.22 показаний вплив оптично активних домішок на зсув спектра електролюмінесценції SiC-світлодіодів.

Становить практичний інтерес застосування карбіду кремнію для виготовлення потужних випрямних діодів, високотемпературних тензорезисторів, лічильників частинок високої енергії, що здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Доведено можливість використання карбіду кремнію для створення польових транзисторів із хорошими частотними властивостями, НВЧ-діодів, термісторів і деяких інших приладів.

На основі порошкоподібного карбіду кремнію, скріпленого сполучним матеріалом, виготовляють варистори (нелінійні напівпровід-

никові резистори), високотемпературні нагрівачі. Варистори застосовують у системах автоматики, обчислювальній техніці, електроприладобудуванні для стабілізації струмів і напруги, захисту схем від перенапруги, регулювання і перетворення сигналів. Завдяки високій твердості карбід кремнію використовується для механічної обробки різних матеріалів.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Що служить сировиною при одержанні кремнію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні кремнію напівпровідникової чистоти.
2. Яким чином проходить кристалізаційна очистка кремнію? Який метод одержав найбільше поширення для вирощування масивних монокристалів кремнію?
3. Як змінюється ширина забороненої зони кремнію при зниженні температури?

4. Які домішкові елементи створюють у кремнії мілкі акцепторні і донорні рівні?
5. У якому спектральному діапазоні чистий кремній оптично прозорий у нормальних умовах?
6. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в кремнії при збільшенні концентрації легуючих домішок?
7. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у кремнії?
8. Якими перевагами володіють епітаксійні методи осадження напівпровідникових шарів?
9. Які переваги кремнії обумовлюють його широке застосування при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем?
10. Чим відрізняються властивості політипів карбіду кремнії? Як ці розходження можна використовувати на практиці?