



Технологии выращивания кристаллов

*По курсу 54ч лекций 27 занятий, 18ч практических занятий, в
завершении курса зачет.*

Разработал: к.т.н., доцент каф. ТМ и НА
Авдеев С. П.

Рекомендуемая литература:

1. Таиров Ю.М. Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М: Высшая школа, 1983.
2. Курносов А.И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. -М.: "В.Ш." 1980.
3. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. -М.: "Металлургия", 1987.
4. Медведев С.А. Введение в технологию п/п материалов.-М.: "Высш. шк.", 1970.
5. Запорожский В.П. Лапшинов Б.А. Обработка полупроводниковых материалов. -М.: "В.Ш.", 1988.

Лекция 1

Введение

Технология п/п материалов родилась с появлением первых, твердотельных электронных приборов. Развитие её отражает развитие п/п приборостроения.

Технология п/п материалов включает операции получения высокочистых поликристаллических п/п материалов — и выращивание легированных монокристаллов.

В зависимости от свойств характеризующих структуру эпитаксиальных слоев изделие может считаться п/п материалом, либо п/п прибором.

Для п/п материалов характерны следующие свойства: химический состав, концентрация легирующей примеси, структурное совершенство, электр. параметры.

Для п/п приборов : параметры прибора (пробивное напряжение, ВАХ и т. д.

Общее число п/п материалов, получаемых в лабораториях и опытно-промышленном производстве, превышает сотню. Однако число серийно производимых п/п-ов невелико и насчитывает не более десятка.

Общие сведения о полупроводниках и их классификация.

П/п-ая электроника позволила резко уменьшить массу и габариты как самих приборов, так и схем, в которых они используются. Это привело к возникновению нового направления в электронном приборостроении – микроэлектроника.

Класс п/п веществ обширен. В него входят сотни разнообразных материалов, элементов и химических соединений. Последние могут быть **органическими** или **неорганическими**. П/п-ое вещество может находиться в кристаллической или аморфной форме, в твёрдом или жидком состоянии.

Органические (индиго, антрацен) обладают рядом ценных свойств для фотоприборов. Из них изготавливают термисторы, пьезоэлементы, детекторы ИК излучения, лазеры и др. приборы. Интерес к ним вызван тем, что п/п-ые свойства сочетаются в них с эластичностью. Это позволяет изготавливать из них элементы приборов в виде гибких лент и волокон.

К числу **некристаллических неорганических** п/п следует отнести в первую очередь насыщенный водородом аморфный кремний α -Si-H, который широко применяется для изготовления маломощных солнечных батарей. Затем идут получаемые быстрым охлаждением различные сплавы халькогенидов (селениды сурьмы, мышьяка), сплавы оксидов кремния и натрия, тройные соединения кадмия и германия с мышьяком, фосфором и сурьмой. Последние относящиеся также к классу п/п веществ могут являться оксиды металлов, представляющие смесь оксидов железа, хрома, цинка, никеля и т.д.

Ю. В. Рогов

Однако основными п/п-выми материалами, служащих для изготовления большинства п/п приборов и интегральных схем, являются кристаллические. Их разделяют на простые и сложные.

К первым относят некоторые элементы периодической системы Менделеева, обладающих п/п-ми свойствами. Их 12 это бор-B, углерод-C, Si, P, сера-S, Ge, As, Se, Sn, сурьма-Sb, теллур-Te, йод-I и называемые элементарными п/п-ми. Наиболее широкое применение как самостоятельные п/п-ые материалы нашли только три из них: Ge, Si, Se- селен. Остальные используются в качестве легирующих добавок к Ge и Si или являются компонентами сложных п/п материалов.

В группу сложных п/п-ых материалов входят металлические соединения, включающие в себя два и более элементов. (Например арсенид галлия $GaAs$, селенид цинка и фосфора $ZnSiP_2$). Полупроводниковые материалы этой группы, состоящие из двух элементов, называются бинарными соединениями и имеют наименование того компонента, у которого металлические свойства выражены слабее. (Например: соединения содержащие мышьяк, называют арсенидами, серу-сульфидами, теллур-теллуридами, углерод -карбидами, сурьму-антимонидами).

Сложные п/п материалы объединяют по номеру группы периодической системы элементов Менделеева и обозначают буквами латинского алфавита (*A-первый компонент соединения, B-второй, C-третий*) с цифровыми индексами (*римские цифры обозначают группу элемента, а арабские-стехиометрический коэффициент. Например : InP -A^{III} B^V, Bi₂Te₃ – A^VB^{VI}₃*).

Твёрдые растворы п/п материалов обозначают символами входящих в них элементов с индексами, которые определяют атомную долю этих элементов в растворе. (*Например тв. раствор германий-кремний в общем виде Si_{1-x}Ge_x, где индекс X-атомная доля компонента тв. раствора, изменяющаяся 0 <x<1*).

лектронике.

Характеристика кристаллических тел.

По степени совершенства решётки, кристаллы можно разделить на **идеальные** и **реальные**, а составу - на стехеометрические и нестехеометрические.

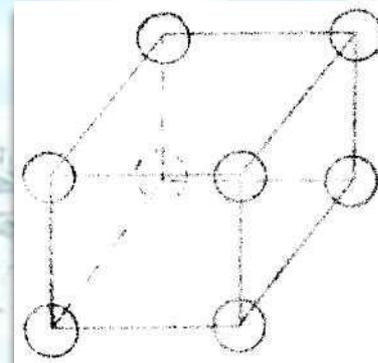
Идеальные - это кристаллы, каждый атом которых находится в положении, характеризуемом минимумом потенциальной энергии, т.е. атом упорядоченно расположен как к ближайшим атомам кристаллической решётки, так и к атомам всего объёма кристалла. Стехиометричностью принято называть пропорциональность массового состава входящих элементов, атомным массам в химической формуле вещества, образующих кристалл. Если массовый состав вещества пропорционален его химической формуле, то кристалл стехеометрически идеален. Следовательно можно утверждать, что идеальные кристаллы по составу являются стехеометрическими.

элементарная ячейка - представляющая собой наименьший объём кристаллического вещества в виде параллелепипеда, перемещая который вдоль трёх независимых направлений, можно получить кристалл;

постоянная решётки - определяемая как длина элементарной ячейки вдоль одной из осей;

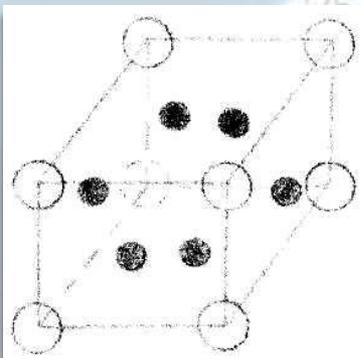
кристаллографические оси - показывающие направления кристалла и определяемые рёбрами элементарной ячейки.

ПРОСТАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА состоит из атомов, лежащих в вершинах куба. Типичным материалом с такой структурой является хлористый цезий (Cs), в решётке которого последовательно чередуются положительные ионы цезия и отрицательные ионы хлора.



ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА

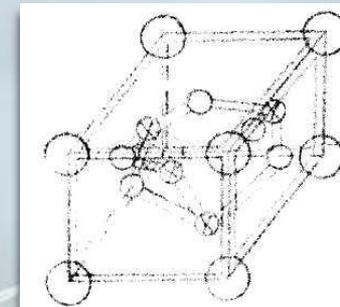
(рис.2) в ней атомы располагаются не только в вершинах куба, но и в середине каждой грани. Типичными материалами с такой структурой являются хлористый натрий и алюминий.



ОБЪЁМНО-ЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА

состоит из атомов, расположенных в узлах и в центре куба. Типичным материалом с такой структурой является железо.

Наиболее важной из всех является **решётка типа алмаза** (рис.3), которую имеют большинство п/п-ых материалов.



Приведённые кристаллические решётки характеризуются следующими параметрами:

- координационное число - число ближайших соседей данного атома;
- межатомное расстояние - кратчайшее расстояние между двумя соседними атомами элементарной ячейки;
- коэффициент компактности, характеризующий плотность упаковки атомов в кристаллической структуре.

Для задания нужных плоскостей используют так называемые индексы Миллера. Если за систему координат принимают оси, проходящие через один из узлов решётки и параллельные трём рёбрам элементарной ячейки, то эти оси называются **кристаллографическими** и обозначают X, Y, Z.

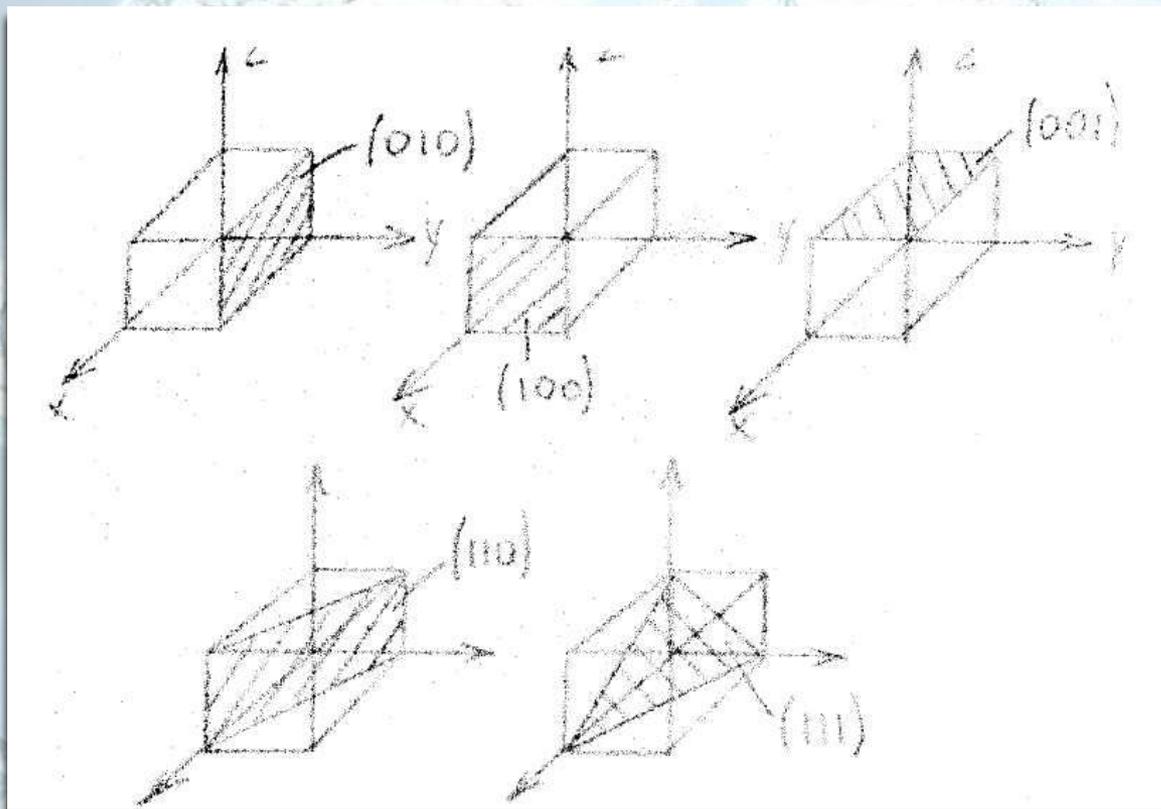
Любая плоскость в такой системе будет обозначаться Ax , Bu , Cz и отсекает на осях X , Y , Z отрезки OA_x , OB_u , и OC_z . Можно выбрать любую единицу измерения отрезков, например, для частного случая, одинаковую для всех трёх осей X , Y , Z ($OA_1=OB_1=OC_1$), для общего случая единицы измерения X , Y , Z отличаются друг от друга $OA_1 \neq OB_1 \neq OC_1$. После выбора единицы измерения можно определить положение нужной плоскости. Для этого вычисляют соотношение

$$\frac{OA_x}{OA_1} : \frac{OB_u}{OB_1} : \frac{OC_z}{OC_1} = m : n : p$$

Вычислив обратные отношения $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}$

и приведя их к общему знаменателю, получим индексы Миллера h , k , l .

Направления кристаллографических соответствующих плоскостям, записывают с помощью индексов Миллера, в квадратных скобках, например X-[100], Y-[010], Z-[001]. Для наглядности рассмотрим основные плоскости кубической решётки.



Физико-химические свойства п/п-ов.

Знание основных физико-химических свойств п/п-ов (плотность, температура плавления, давление пара самого п/п и составляющих его компонентов, если п/п сложный), диаграмм состояния систем, в которых образуются сложные п/п, и диаграмм состояния (п/п–легирующая примесь) необходимо для разработки технологии и аппаратуры получения п/п-ов, выращивания монокристаллов п/п-ов и их эпитаксиальных слоев.

Приведем примеры диаграмм состояния системы A^{III} -Sb (сурьма).

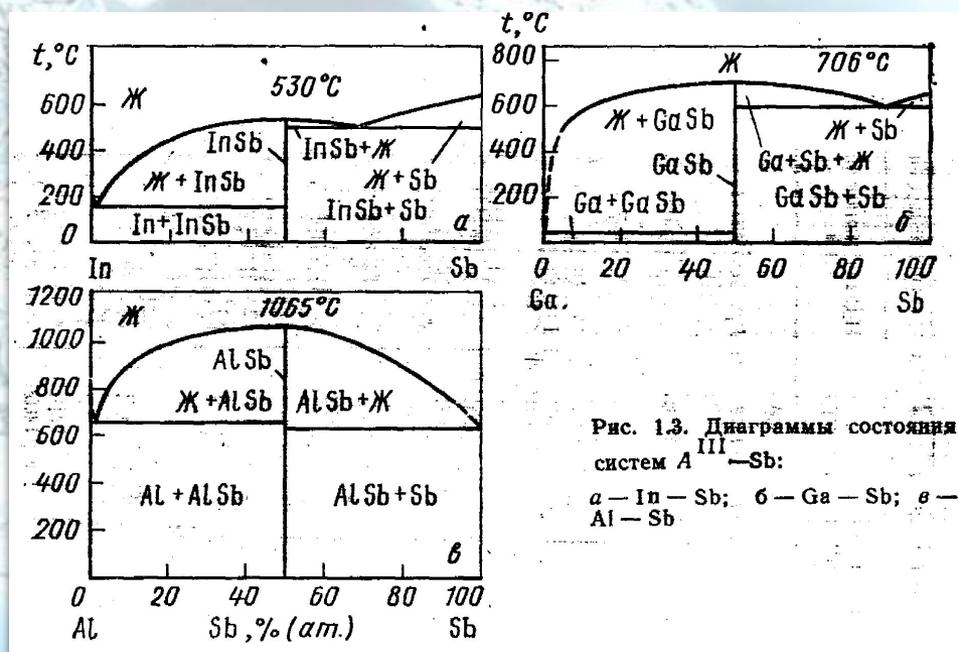


Рис. 1.3. Диаграммы состояния систем A^{III} -Sb:

а — In — Sb; б — Ga — Sb; в — Al — Sb

Основные понятия и определения фазового состояния.

Система находится в полном равновесии, когда достигаются равновесия:

МЕХАНИЧЕСКОЕ (равное давление),
ТЕРМИЧЕСКОЕ (равная температура) и
ХИМИЧЕСКОЕ (равенство химических потенциалов компонентов во всех фазах).

Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне её, называется **компонентом** или **составляющим веществом**. *Например, в водном растворе хлорида натрия, вода и хлорид натрия представляют собой составляющие вещества или компоненты системы.*

Наименьшее число составляющих веществ, через которое выражается состав любой фазы, называется **числом независимых компонентов** в данной системе.

Количество независимых переменных одинаковых в различных фазах, называют **числом степеней свободы**, и определяются из уравнения:

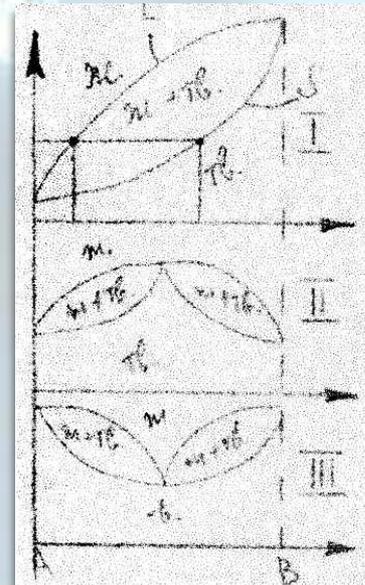
$$C = K - \Phi + 2$$

где K - число независимых компонентов, Φ - число возможных фаз.

Равенство $C + \Phi = K + 2$ называют **основным законом фазового равновесия** или **правилом Гиббса**, т.е. в изолированной равновесной системе число фаз + число степеней свободы = числу компонентов + 2.

Систему лишённую степеней свободы, называют **нонвариантной**, или **инвариантной**.

Например: вода имеет
1 фазу - пар или лёд или жидкость -
дивариантная система.
2 фазы - лёд + жидкость, жид + пар,
лёд + пар- моновариантная система.
3 фазы - лёд + жид + пар -
инвариантная система.



Многие п/п-ые соединения и их твёрдые растворы при нагреве создают высокое давление собственных паров вследствие близости температурных зависимостей давлений паров составляющих соединение элементов или компонентов твердого раствора. В результате этого при нагреве они испаряются **конгруэнтно** практически с одинаковой скоростью, и соединение переходит из кристалла или расплава в паровую фазу практически без нарушения стехиометрии материала. Такие соединения получили название **конгруэнтно испаряющихся**

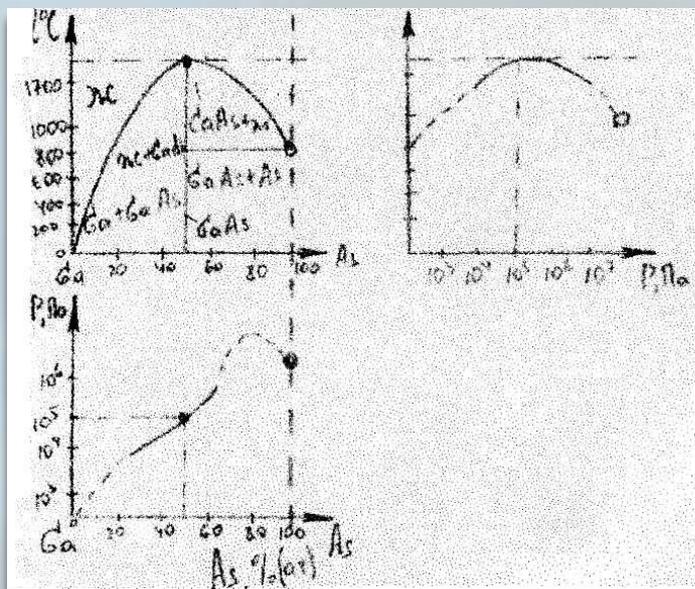
К ним относятся соединения типа $A^{II}B^{VI}$.

В случае, когда компоненты составляющие соединения, имеют значительно различающиеся температурные зависимости давлений паров, соединение при нагреве диссоциирует (разлагается) с выделением в атмосферу паров летучего компонента. Такие соединения получили название **разлагающихся**

К ним относятся соединения типа $A^{III}B^V$.

Для получения расплавов **конгруэнтно испаряющихся** п/п-ых соединений заданного состава необходимо создавать над ними равновесное давление пара самого соединения. Для получения расплавов **разлагающихся** п/п-ых соединений заданного состава над ними необходимо создавать равновесное давление пара летучего компонента. Его величину определяют по данным пространственной диаграммы состояния, построенной в координатах p-T-x (давление-температура-состав). (Рис).

Юлия Рогова



Однако пользоваться для практических целей непосредственно пространственной диаграммой состояния крайне неудобно. Вместо неё применяют проекции линий наиболее важного трёхфазного равновесия $\text{Ж} + \text{Г} + \text{Тв.}$ (раслав-газ-кристалл) на координатные плоскости T - x , p - x , p - T (Рис.).

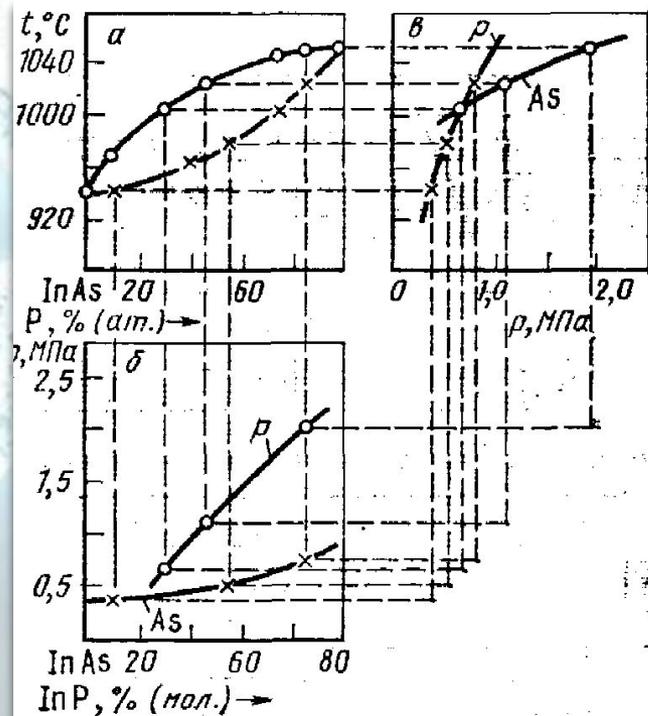


Рис. 1.6. Проекция линий трёхфазного равновесия пространственной диаграммы состояния системы $\text{InAs}-\text{InP}$ на координатные плоскости T - x (а), p - x (б) и T - p (в)

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Проблема получения высокочистых полупроводников, необходимых для изготовления многих современных приборов, является важной задачей технологии полупроводниковых материалов. Сложность ее состоит в том, что чистота конечного продукта носит интегральный характер, отражающий не только уровень чистоты исходных и вспомогательных веществ п/п-ого производства, но и условия обращения с ними. Поэтому поддержанию технологической гигиены должно уделяться особое внимание на производстве п/п-ых материалов для получения продукции заданной чистоты.

Ю. В. Погодин

Обращение с чистыми веществами

Предотвратить загрязнение чистых веществ и исходных полупроводниковых материалов до использования в производстве представляет сложную задачу. Это связано с тем, что исключить контакт вещества с окружающей средой (атмосфера, реагенты и др.) невозможно. Поэтому в технологии полупроводниковых материалов используют контейнерные материалы, обладающие высокой чистотой и инертностью, высокочистые реактивы (кислоты, щелочи, органические соединения и др.), газы и воду.

На каждую упаковку должна быть наклеена этикетка, на которой указаны следующие сведения: *наименование организации*, в систему которой входит предприятие-изготовитель; *наименование или товарный знак* предприятия-изготовителя; *местонахождение* (город или условный адрес); *название* особо чистого вещества или реактива; его *формула*; *квалификация реактива* (хч, чда, ч и т. п.) или *марка* особо чистого вещества; *масса*; *номер партии*; *дата изготовления* (месяц, год); *показатели качества* для реактивов, выпускаемых по стандартам или по номенклатуре, установленной промышленностью; *номенклатурный номер* (но преysкуранту); *штамп технического контроля*; *номер соответствующего стандарта* или *технических условий* на продукт.

При наличии у высокочистого вещества или реактива ядовитых, огнеопасных, взрывоопасных и других свойств на упаковку наклеивают отдельную этикетку с надписями: «**Яд**» - желтого; «**Огнеопасно**» - красного; «**Взрывоопасно**»-голубого и «**Беречь от воды**»-зеленого цвета.

Юлия Рогова

Помещения для работы с чистыми веществами

К чистым производственным помещениям на предприятиях относят такие, в которых осуществляют операции компоновки, а также операции тонкого шлифования, полирования и химической очистки пластин полупроводников. В одном чистом помещении нельзя совмещать операции в ходе которых происходит выделение каких-либо загрязнений.

В чистые помещения, где работают с особо чистыми веществами и полупроводниками, должен подаваться только очищенный от пыли, масел, вредных паров и газов, доведенный до оптимальных параметров кондиционированный воздух. Подача его в помещение должна производиться равномерными потоками, исключающими подъем и перемещение пыли по всему помещению.

Линейная скорость подачи воздуха при равномерных потоках может достигать до 0,5 м/с. Подаваемый воздух должен содержать не более 35 пылинок размером до 0,5 мкм в 1 дм³ и не должен содержать пылинки размером более 5 мкм. Температура воздуха летом должна быть 22±2, а зимой 20±2°С, относительная влажность 45±15 %.

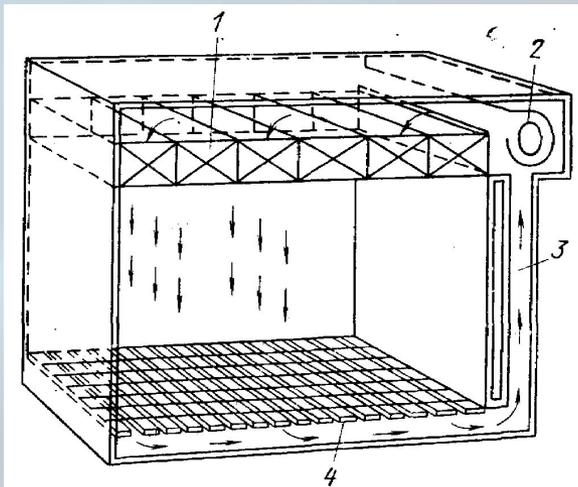


Рис. 2.1. схема подачи кондиционированного воздуха в чистое помещение, обеспечивающая создание в нем вертикальных равномерных потоков воздуха: 1 - фильтры; 2 - вентилятор; 3 - вытяжной канал; 4 - решетчатый пол.

Конструкция чистого помещения должна обеспечивать минимальное скопление пыли и легкость ее удаления.

Оборудование в чистом помещении должно быть расставлено в линию, в порядке последовательности технологических операций. При совмещенном входе и выходе оборудование располагают по периметру помещения. Расстояние между оборудованием, а также между оборудованием и стенами должно быть не менее 0,5 м.

Оборудование и инвентарь изготавливают из металлов и пластиков, обладающих химической инертностью и стабильностью. Рабочие поверхности столов и сиденья стульев покрывают пластмассами. Оборудование и инвентарь должны иметь округлые формы, легко обтекаемые воздушным потоком. Двигатели, приводы и механизмы должны быть защищены герметичными кожухами.

Подготовка основных материалов

Перед операцией травления с поверхности полупроводников удаляют органические загрязнения: жиры, масла и клеочные материалы, попадающие в процессе резки кристаллов на станках. Затем полупроводники обезжиривают в нагретых органических растворителях: чистых углеводородах (бензин, толуол и др.); смесях углеводородов (бензина, керосина, скипидара и др.); спиртах (этиловый, метиловый, бутиловый и др.); эфирах уксусной кислоты (ацетаты); кетонах (ацетон, метилэтилкетон и др.); сероуглероде и хлороорганических соединениях (четырёххлористый углерод, дихлорэтан и др.).

Перед операцией травления полупроводников в органических растворителях сначала механическим путем удаляют остатки клеочных материалов – мастик (пицеин, эпоксидные смолы и др.) с отходов полупроводникового производства. Затем полупроводники помещают в «корзины» из нержавеющей стали или фторопласта и погружают в нагретый растворитель. Чем выше его температура, тем больше скорость процесса растворения, которая также возрастает при перемешивании растворителя. Особенно эффективным является вибрационное перемешивание, осуществляемое с помощью ультразвукового вибратора.

Операцию обезжиривания

полупроводников в горячем органическом растворителе проводят в герметичной установке, схематично показанной на рис. Она имеет цельносварной блок из трех ванн, изготовленных из нержавеющей стали. Находящийся в ваннах растворитель подогревают паровыми змеевиками. Корзину с обрабатываемым материалом последовательно переносят из нижней ванны I в расположенные выше ванны II и III. Подаваемый из перегонного куба 4 в верхнюю ванну III чистый конденсат растворителя перетекает последовательно в расположенные ниже ванны II и I. Из последней грязный растворитель сливается в бак-отстойник 6, из которого подается на очистку дистиляцией в перегонный куб 4.

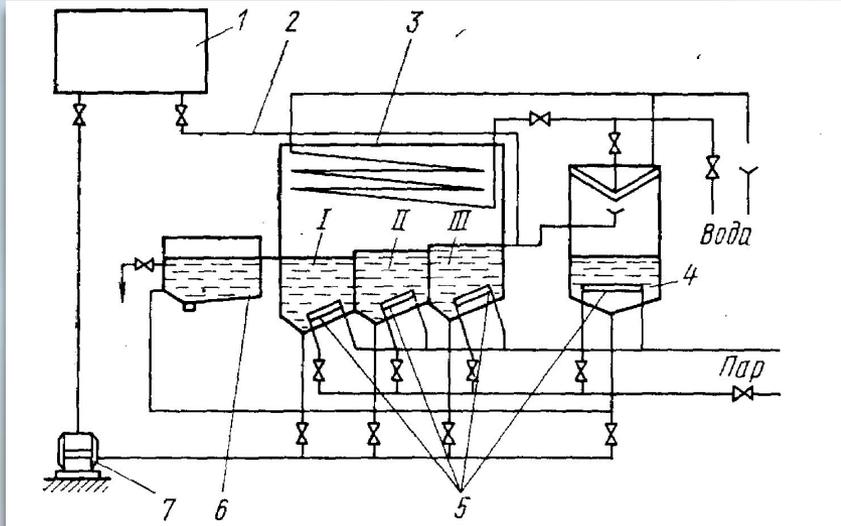


Схема установки для обезжиривания полупроводников в горячем растворе:

- 1-напорный бак с растворителем; 2 - трубопровод;
- 3- конденсатор; 4 - перегонный куб; 5 - (нагреватель); 6-отстойник; 7-циркуляционный насос

Процесс химического травления включает несколько этапов: диффузия к поверхности полупроводника; адсорбция компонентов травителя на поверхности; протекание поверхностных химических реакций; десорбция продуктов реакции и их диффузия в объем травителя. Поэтому характер воздействия травителя на поверхность полупроводника и кинетика процесса травления определяется в основном одним из перечисленных процессов в общем процессе травления.

В процессе полирующего травления на его поверхности протекают следующие стадии: сначала реакция окисления, затем реакция растворения образовавшегося оксида. Поэтому в состав полирующего травителя входят *окислитель, растворитель и вещества, ускоряющие или замедляющие реакции окисления или растворения.*

Отмытые и обработанные комплексообразующими реактивами материалы сушат в две стадии: первая – путем ополаскивания чистым спиртом, проводимого кратковременным погружением в ванну со спиртом, вторая – в вакууме или потоке чистых инертных газов при температурах, не превышающих 300°C, что обеспечивает предотвращение окисления элементарных и разложения сложных полупроводников.

Ю. В. Погодин

Подготовка вспомогательных материалов

На операциях подготовки основных материалов полупроводникового производства расходуется большое количество вспомогательных материалов, из которых на первом месте находится высокочистая вода. Качество ее характеризуется следующими параметрами: удельным сопротивлением МОм·см при 20°С; окисляемостью—содержанием в воде растворимых органических веществ, оцениваемых по количеству кислорода, необходимого для полного их окисления, мг/дм³; содержанием кремниевой кислоты (в пересчете на SiO₂), мг/дм³.

С учетом этих и некоторых других показателей используемую в полупроводниковом производстве воду разделяют на марки (табл. 3).

Параметры	А	Б	В
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), не менее, Мом*см	18	15	5
Окисляемость (по КМnO ₄), не более, мг O ₂ /дм ³	0,8	0,8	1,2
Содержание, не более:			
кремниевой кислоты, мг/дм ³	10	Не контр	олиру ется
микрочастиц размером >2 мкм, шт/см ³	1	То	же
микроорганизмов, колоний/см ³	10	20	50

Второе место среди вспомогательных материалов занимают высокочистые газы. Из них наибольшее применение находит водород. Его используют в больших количествах на операциях водородного восстановления хлорсиланов и тетрахлорида германия, при получении поликристаллов и эпитаксиальных слоев полупроводников, в качестве защитной среды при выращивании монокристаллов многих полупроводников.

Таблица 4. Допустимое содержание примесей в технологических газах, применяемых в полупроводниковом производстве (ОСТ 1 1050.003-75)

Газ	Содержание примеси, не более		
	O ₂ , % (объемн.)	H ₂ , % (объемн.)	пары воды (по точке росы), °C
Азот; аргон	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—65
Водород	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—75

Примечание. Допускается содержание пылевых частиц размером <0,5 мкм не более 4 частиц в 1 л.

При небольшом расходе водорода применяют газ, поставляемый в стандартных стальных баллонах емкостью 40 л под давлением 15 МПа.

При большом потреблении водорода применяют газ, полученный электролизом воды. Он содержит пары воды в количестве от 5 до 25 г/м³ газа при 20°C и давлении 0,1 МПа. Поэтому после выхода из электролизера его осушают адсорбционным методом с использованием силикагеля.

Глубокую очистку водорода от примеси кислорода осуществляют **каталитическим гидрированием**, основанным на ускорении реакции образования воды из водорода и кислорода, протекающей при 50°C в присутствии катализаторов—платины, палладия, никеля и их сплавов с другими металлами.

Очистку водорода от примесей кислорода, азота, оксида углерода (IV) и других газообразных примесей производят **методом низкотемпературной адсорбции**.

Небольшие количества высокочистого водорода могут быть получены **диффузионным методом**, основанным на диффузии водорода через нагретые тонкие листы некоторых металлов. Такая диффузия протекает в несколько стадий:

- адсорбция молекул водорода на поверхности металла;
- диссоциация адсорбированного водорода на атомы $H_2 \rightarrow 2H$;
- превращение атома водорода в положительно заряженный ион (протон); $H \rightarrow H^+ + e^-$;
- диффузия протонов через толщу кристаллической решетки металла;
- превращение на другой поверхности металла продиффундировавшего протона в нейтральный атом водорода $H^+ + e^- = H$;
- соединение атомов водорода в молекулы $2H = H_2$;
- десорбция молекул водорода с поверхности металла в газовую фазу.

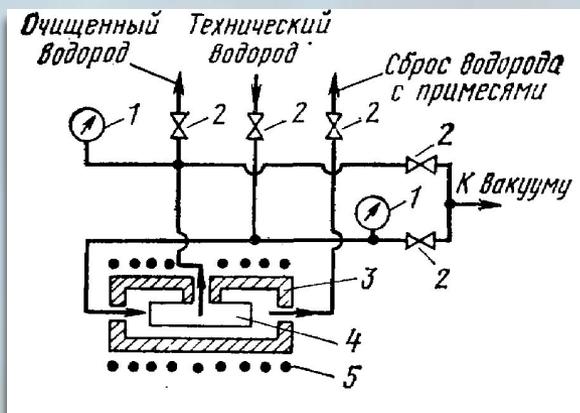


Рис 2.6. Схема включения фильтрующего элемента в систему вакуумно-газовых коммуникаций установки для диффузионной очистки водорода: 1 - манометры; 2 - вентили; 3 - корпус фильтрующего элемента; 4 - диафрагма фильтрующего элемента; 5 - электронагреватель

Схема включения фильтрующего элемента в сеть вакуумно-газовых коммуникаций покажем на рис. 2.6. Все трубопроводы линии чистого газа от установки очистки газа до места потребления делают сварными из цельнотянутых труб. Материал трубопроводов – нержавеющая сталь или красная медь.

Основными, конструкционными и контейнерными материалами, используемыми в технологии полупроводникового производства, являются кварцевое стекло и графит.

Помимо наиболее распространенных в технологии полупроводников графита и кварца, в качестве контейнерных материалов в последнее время применяют тигли и лодочки из *стеклоуглерода* или *пиролитического нитрида бора*.

Yusuf A. Pasha