

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

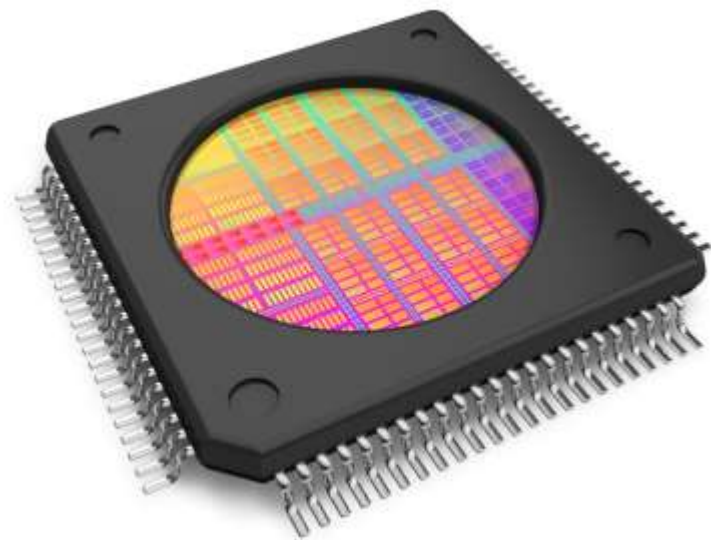
reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

***Polovodičové materiály
a technologie
KET/PMAT***



***Technologie výroby
polovodičových struktur***

Přednáška 7



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

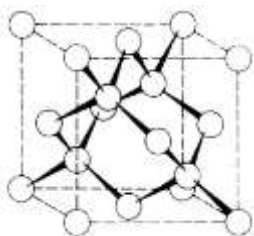
Co se v přednášce dozvíte?

- DOZVÍTE SE, JAK Z PÍSKU VZNIKNE KŘEMÍK PRO VÝROBU POLOVODIČOVÝCH SOUČÁSTEK.
- DOZVÍTE SE, JAK SE VYRÁBÍ KŘEMÍKOVÉ INGOTY.
- DOZVÍTE SE, CO JE CZOCHRALSKIHO METODA A ZONÁLNÍ TAVBA.
- ZJISTÍTE, JAKÉ PARAMETRY JE NUTNÉ SLEDOVAT PŘI VÝROBĚ KŘEMÍKOVÝCH INGOTŮ.
- DOZVÍTE SE, O JEDNOTLIVÝCH OPERACÍCH NUTNÝCH K VÝROBĚ KŘEMÍKOVÝCH DESEK.

Křemík

Funkce většiny aktivních elektronických součástek je založena na elektrických vlastnostech křemíku. Tento polovodičový materiál se ve výrobě součástek používá od 60. let dvacátého století.

Křemík se nachází se na Zemi ve velkém množství. **Země je tvořena** přibližně 40 % železa, 28 % kyslíku a **14,5 % křemíku**. **V zemské kůře je křemík** dokonce druhým nejvíce zastoupeným prvkem s **obsahem 28 %**. Křemík se v přírodě **nevyskytuje v elementárním stavu, ale ve sloučeninách**. Hlavními z nich jsou **křemičitany a křemen**. **Křemenný písek (SiO_2)** je základní zdroj křemíku pro polovodičový průmysl.



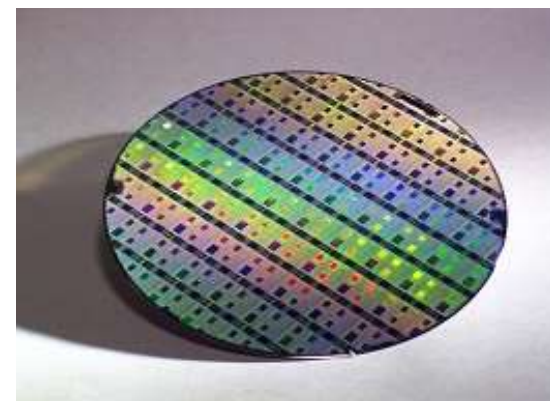
Bod tání: 1 413 °C

Bod varu: 2 355 °C

Hustota: 2 332 kg/m³

Šířka zakázaného pásu: 1,12 eV

Atomová hustota: 5.10²² atomů/cm³

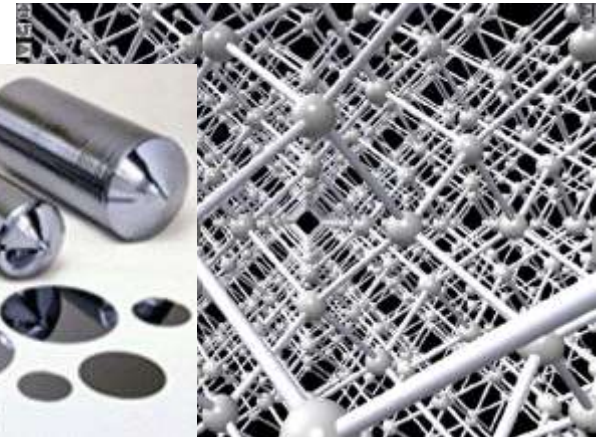
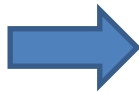


Postup zpracování křemíku

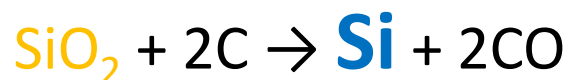
Prvním krokem výroby je **redukce křemenného písku na křemík**, a to **chemickou reakcí křemene s uhlíkem za vysoké teploty**. Takto vzniká **hutní křemík**, který není **dostatečně čistý** pro polovodičovou technologii.

Hutní křemík je **převezen na trichlorsilan (SiHCl_3)**, který po **čištění destilací a následné redukci vodíkem (H_2)** vytvoří **vysoce čistý křemík pro elektroniku**. Tento křemík je sice velmi čistý, ale je **ve formě malých spojených krystalických zrn - polykrystalický křemík**.

Vhodné vlastnosti pro polovodičové součástky má křemík pouze tehdy, když jsou **atomy v celém objemu uspořádány do krystalové mřížky – monokrystalický křemík**. Polykrystalický křemík pro elektroniku je **výchozím materiálem pro výrobu monokrystalů křemíků**.



Křemenný písek



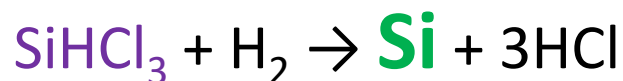
Hutní křemík



Trichlorsilan



čištění trichlorsilanu

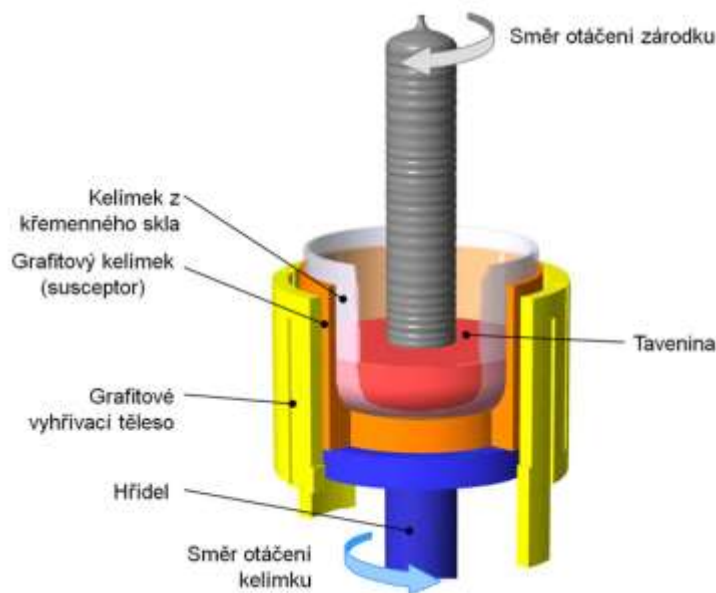


Křemík pro elektroniku

Monokrystalický křemík pro elektroniku se v současné době vyrábí dvěma technologiemi: **Czochralskiho metoda tažením z taveniny** (CZ) a **metoda zonální tavby** („floating zone“ - FZ).

Nejpoužívanějším způsobem výroby monokrystalů křemíku je **růst krystalizací taveniny na monokrystalickém zárodku tzv. Czochralského metoda**. Tuto metodu popsal jako první polský vědec Jan Czochralski v roce 1918.

Do kelímku z křemenného skla jsou vloženy kusy polykrystalického křemíku a kelímek se vsádkou umístěn do zařízení umožňující roztavit křemík v ochranné atmosféře argonu.



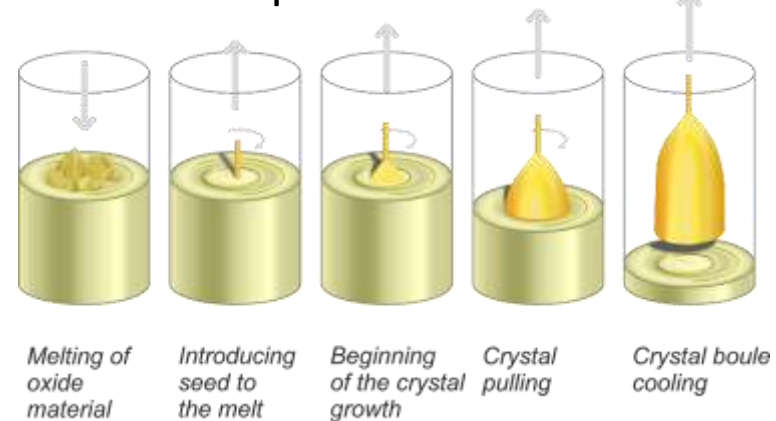
Czochralskiho metoda

Technologie výroby monokrystalů křemíku Czochralskiho tažením má **čtyři úrovně**:

- **„Solar grade“** – výroba **monokrystalického křemíku pro solární články**. Hlavním charakteristickým rysem je tlak na co nejnižší cenu vyrobeného monokrystalu při nižších nárocích na objemové vlastnosti vyrobeného monokrystalu (čistota materiálu, rozložení mikrodefektů).
- **„Discret grade“** – jedná se o krystaly (ingoty) v průměrech pod 150 mm. Aplikačním prostorem je především **výroba analogových a diskrétních obvodů s relativně nízkým stupněm integrace** (nejmenší detail v rozměru nad 1 μm).
- **„Advanced grade“** – vyrábějí se krystaly (ingoty) v průměrech 200 a 300 mm určené pro pokročilé submikronové technologie s **vysokým stupněm integrace**. Pro dosažení požadovaných vlastností krystalů je při tažení nutné využití magnetického pole (tzv. MCZ proces). Křemíkové desky jsou zpracovávány kus po kusu (tzv. „single wafer processing“).
- **Vývojové krystaly** – průměr krystalu dosahuje 450 mm (18“). Jedná se o největší průměr krystalu, z něhož byly vyrobeny křemíkové desky pro elektronický průmysl.

Proces tažení křemíku

Princip metody spočívá v tom, že se **do taveniny v kelímku ponoří zárodečný krystal**, ten se částečně nataví, načež se pomalou rychlostí vytahuje z taveniny. **Rozložení teploty** v příčném průřezu krystalu **musí být symetrické** vzhledem k ose krystalu, čemuž napomáhá buď **rotace zárodku nebo rotace kelímku s taveninou**, případně obojího. **Rotace krystalu a taveniny zabezpečuje dostatečnou homogenitu taveniny** a minimální šířku difuzní vrstvičky na frontě krystalizace. **Kelímek s taveninou je umístěn v uzavřeném prostoru pece ve vakuu, dusíku nebo v inertní atmosféře pro zamezení oxidace taveniny**. Jako zdroje tepla se používá odporový nebo indukční ohřev. Běžně používané rychlosti tažení bývají v rozmezí $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ při rychlosti rotace 0,1 až 1 s^{-1} . Teplota taveniny v kelímku má být udržována na předepsané hodnotě těsně nad teplotou tání daného materiálu s poměrně velkou přesností $\pm 1 \text{ K}$.



Příprava vsádky

Jednotlivé **kusy polykrystalického křemíku** jsou **uloženy do křemenného kelímku**. Na dno kelímku jsou umístěny menší kusy polykrystalického křemíku a na ně jsou ukládány větší kusy (rozměru 5 až 10 cm) tak, aby plocha styku se stěnou kelímku byla minimální a nedocházelo k nežádoucímu přitavení polykrystalického křemíku ke křemennému kelímku.

Hmotnost vsádky je dána rozměrem konkrétní topné zóny a požadovanými vlastnostmi krystalu. Nejmenší průmyslově využívané topné zóny jsou určeny pro křemenné kelímky průměru 270 mm.

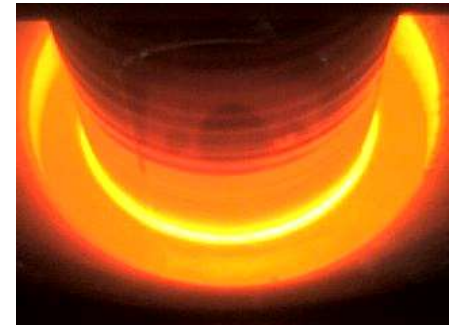
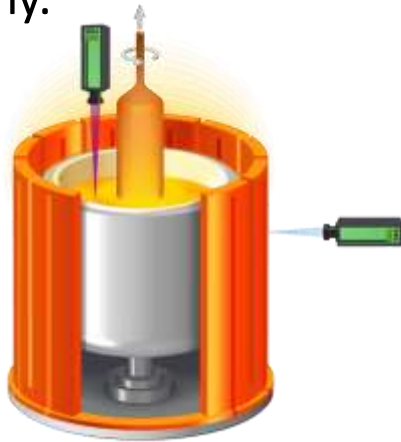
Při přípravě vsádky i při manipulacích s ní je důležité **omezit možnost kontaminace vysoce čistých materiálů**. Vše se odehrává **v čistých prostorech**, vsádka samotná se chystá v laminárním boxu (minimální třída čistoty 1000).

Křemenný kelímek s nachystanou vsádkou se v tažičce ukládá do grafitového kelímku, protože během tavby stěna křemenného kelímku při teplotě až 1600 °C měkne.

Topná zóna	Vsádka	Průměr krystalu
Ø 270mm (11")	15 kg	100 mm
Ø 350mm (14")	30 kg	100 mm
Ø 400mm (16")	35 – 45 kg	150 mm
Ø 600mm (24")	až 150 kg	200 mm
Ø 1000mm (40")	až 400 kg	300 mm

Roztavení vsádky

Samotnému roztavení vsádky předchází její **vyžhání v topné zóně, kdy dojde k odplynění povrchu kusů polykrystalického křemíku a grafitových dílů**. Samotné roztavení je **hodiny trvající proces**. Tavení vsádky začíná v dolní části kelímku a ve vzniklé tavenině se pak taví větší kusy polykrystalického křemíku. Optimálního roztavení vsádky se dosáhne postupným zajižděním kelímku do topné zóny. Příkon topidla během tavení je ~ 100 kW pro 400 mm topnou zónu. Pokud tavení probíhá příliš rychle a nebo je jeho mechanismus jiný, než směrem ode dna kelímku, dochází k přitavení jednotlivých kusů polykrystalického křemíku ke stěně křemenného kelímku a tím k jejímu poškození, případně borcení. Vyšplíchnutí taveniny při pádu většího kusu polykrystalického křemíku do taveniny může poškodit i části grafitové topné zóny.



Legování vsádky

Legování vsádky se provádí **dvěma způsoby**:

- **vložením dopantu již do nachystané vsádky** polykrystalického křemíku
- **dodatečným legováním taveniny u dopantů** s nízkou sublimační teplotou

Pokud bychom tyto **prvky vložili přímo do chystané vsádky**, v průběhu jejího tavení ($>1420\text{ }^{\circ}\text{C}$) **došlo by k jejich odpaření**. Týká se to fosforu (teplota tání $590\text{ }^{\circ}\text{C}$, sublimace $417\text{ }^{\circ}\text{C}$), arsenu (teplota tání $817\text{ }^{\circ}\text{C}$, sublimace $613\text{ }^{\circ}\text{C}$) a antimonu (teplota tání $630\text{ }^{\circ}\text{C}$).

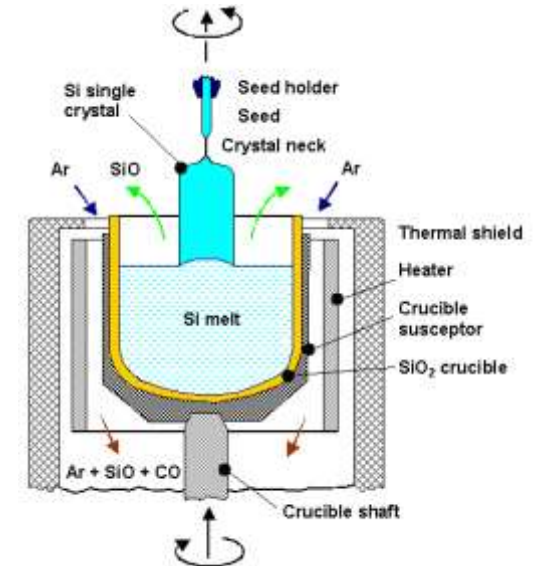
Legování vsádky se provádí tak, že **dopanty (As, P) umístíme do speciální ampule** z vysoce čistého křemenného skla a po jejím ponoření do taveniny se legující prvek odpaří a je pohlcen taveninou. **Geometrie ampule** pro legování taveniny z plynné fáze **je optimalizována** tak, **aby nedocházelo k nežádoucí kondenzaci par dopantu na stěnách ampule, k úniku par dopantu do procesní komory**, a aby účinnost procesu legování byla co nejvyšší a přitom vysoce stabilní.

Přímo do chystané vsádky se vkládá bór (teplota tání $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$), který ukládáme na kus křemíku do horní části vsádky. Čistý bór nesmí při tavení přijít přímo do styku se stěnou křemenného kelímku, mohl by jí vážně poškodit reakcí s kyslíkem v SiO_2 .

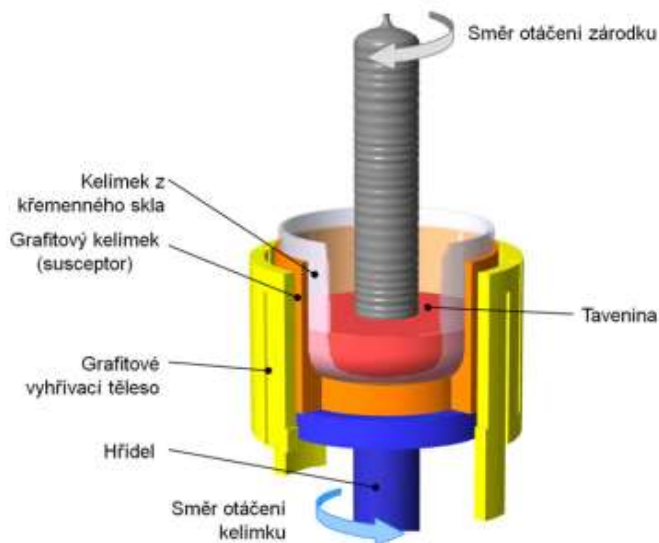
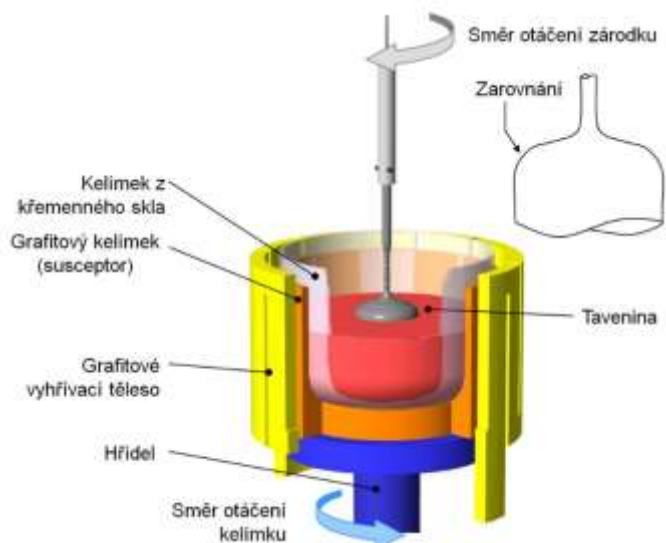
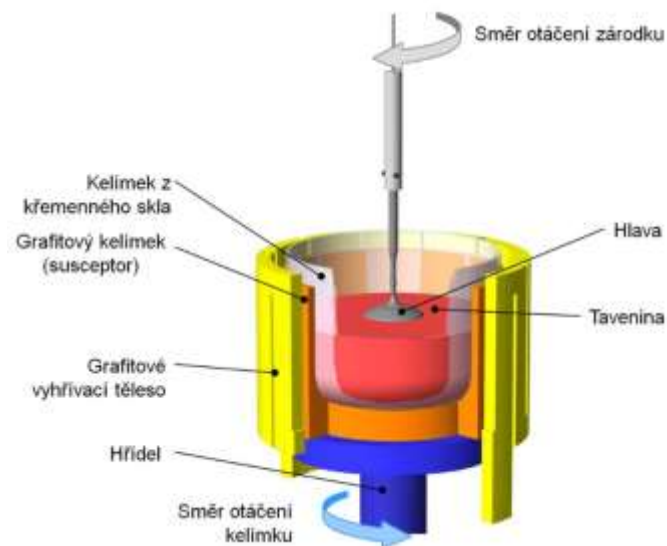
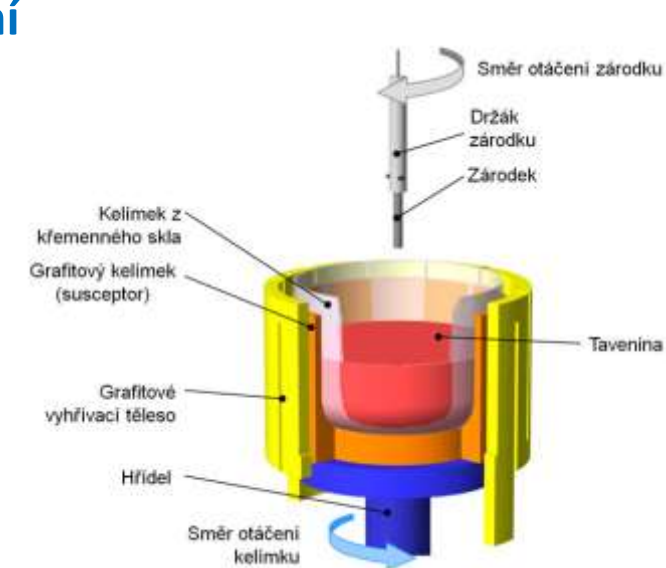
Tažení

Samotný proces tažení je zahájen ponořením zárodku monokrystalického křemíku do taveniny. Rostoucí krystal bude kopírovat krystalografickou orientaci zárodku. Proto musí být zárodek vybrán podle požadované orientace finální křemíkové desky. Zárodek se otáčí a současně vytahuje z taveniny. Na jeho konci roste monokrystal.

Pokud je teplota taveniny v místě kontaktu se zárodkem vyhovující (mírně pod teplotou tání křemíku), objeví se v menisku krystalu tzv. „**růstové body**“. V počáteční fázi je rychlost vytahování větší, aby se udržel malý průměr rostoucího krystalu, tzv. **krček**. Smyslem tvorby krčku je zamezení průniku případných defektů ze zárodku do krystalu. Poté je rychlost tažení snížena, což vede ke zvětšování průměru monokrystalu. Po dosažení vhodného průměru monokrystalu je vyroben válec monokrystalického materiálu.



Tažení

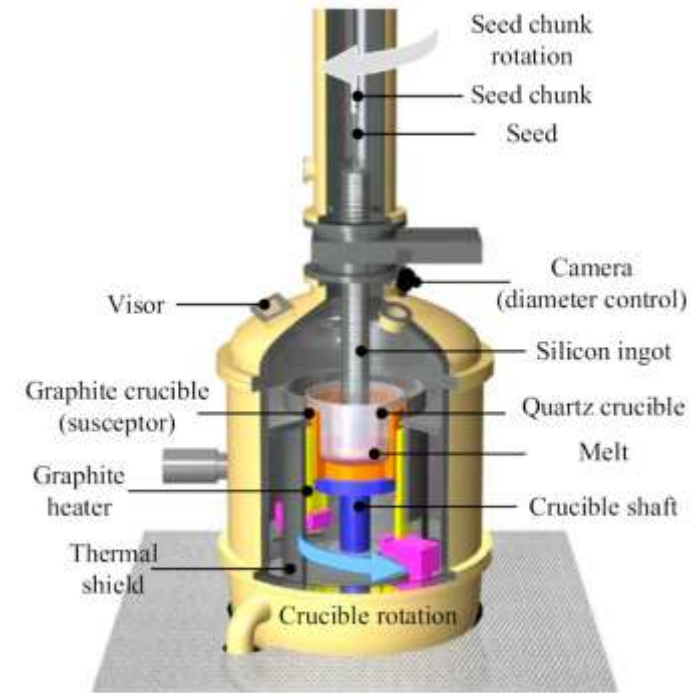


Tažení

Pro monokrystalický zárodek ponoření do taveniny představuje teplotní šok a **na rozhraní krystal/tavenina se generují dislokace**. Zúžením krystalu dojde k „vyběhnutí“ dislokací k povrchu krystalu a na rozhraní krystal/tavenina pak **při vhodných podmínkách růstu nedochází ke generaci nových dislokací**.

V závěrečné fázi je rychlost tažení zvýšena, aby došlo ke zmenšení průměru krystalu. Zakončení do špičky **snižuje vliv teplotního šoku** na zbytek těla krystalu, ke kterému dojde při vytažení krystalu z taveniny.

Rozhodující parametry tohoto procesu, jež musí být kontrolovány, jsou **teplota, rychlost tažení, rychlosti otáčení, tlak argonu a jeho průtok**.



Vyhodnocení vytaženého krystalu

Po vychladnutí se z vytaženého krystalu odřeže hlava a špice. **Válcové tělo krystalu se rozčlení na více částí** pro snadnější manipulaci. **Z každého provedeného řezu se odebírá kontrolní deska tloušťky ~ 1 mm pro ověření měrného odporu**, příp. pro následné **změření obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku**. Z konce válcové části krystalu se navíc odebírá **deska pro ověření bezdislokačního růstu**. Tato **deska se oleptá v definované leptací lázni**. Případné **defekty** (dislokace, vrůsty) se tímto selektivním leptáním **zviditelní**. U koncové části se tak **ověří, zda je materiál monokrystalický** tj. zda během růstu nedošlo k narušení krystalické formy.

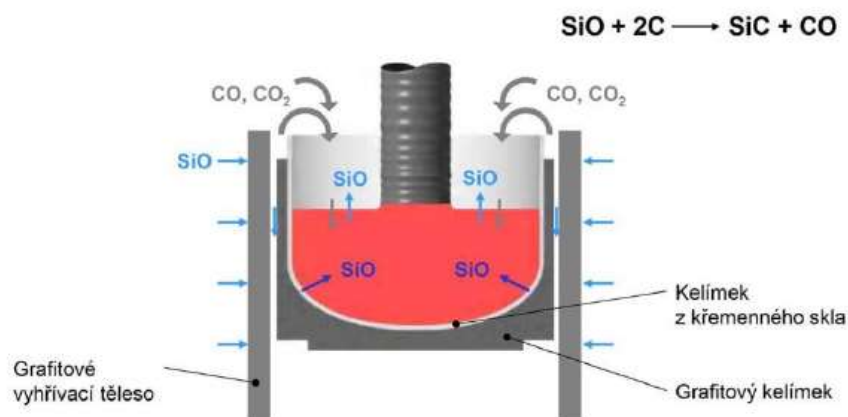
Na kontrolních deskách se vždy změří **elektrický měrný odpor**. Měří se **čtyřbodovou sondou** podle daného měřicího plánu ve středu desky a v definovaných bodech na okrajích desky, aby bylo možné určit homogenitu rozložení měrného odporu. V případě, že měrný odpor křemíkové desky je vyšší, než přibližně $0,1 \Omega\text{cm}$, je nutné ji před dalším měřením vyžít (620°C/ 30 min.), aby se rozpadly tzv. **termodonory** (elektricky aktivní komplexy Si-O), které u slabě legovaných krystalů výrazně ovlivňují hodnoty naměřeného měrného odporu a způsobují **chybu až v desítkách %**.

Příměsi v křemíku

Monokrystalický křemík obsahuje mimo žádoucí a cíleně dodané příměsi (tzv. dopanty) i některé další příměsi.

Kyslík je nejběžnější příměsí v monokrystalu. Jeho hlavním **zdrojem** je materiál kelímku **křemenné sklo** (SiO_2), kdy povrch kelímku reaguje s taveninou a vytváří monoxid křemíku (SiO). **Většina monoxidu se odpaří** povrchem taveniny, ale **malé množství v tavenině zůstane a je zabudován do krystalu**. Běžně dosahované úrovně koncentrace kyslíku jsou od 10^{16} do 10^{18} atomů/ cm^3 .

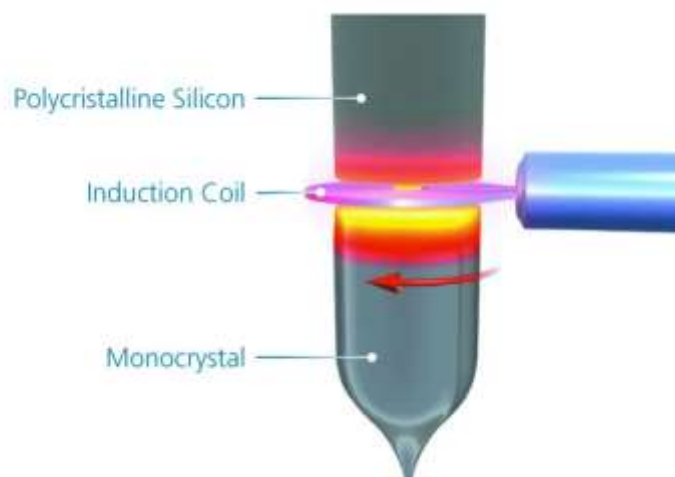
Uhlík se do taveniny dostává jako **nečistota z grafitových součástí zařízení** díky reakci mezi grafitovým vyhřívacím tělesem a monoxidem křemíku odpařujícím se z taveniny. **Koncentrace uhlíku v krystalu je mnohem menší než koncentrace kyslíku.**



Metoda zonálního tavení

Bezkelímkové zonální tavení - metoda visuté zóny (anglicky floating zone). Vytvoření úzké roztavené zóny se realizuje např. vysokofrekvenčním, elektronovým, laserovým, solárním ohřevem. **Vlivem ohřevu dochází ke změně polykrystalického křemíku na monokrystal.**

Metodou elektronového zonálního tavení ve vysokém vakuu za použití vhodných orientovaných zárodků lze připravovat monokrystaly křemíku i řady reaktivních a vysokotavitelných a kovů - W, Mo, Ta, Nb, V, Zr, Ti, Re. K udržení stability zóny se využívá vnějšího magnetického pole s tzv. podpůrnou frekvencí.



Technologie výroby integrovaných obvodů

Výroba a úprava křemíkových ingotů

Pro výrobu polovodičových součástek se využívá **výchozí monokrystalický materiál** ve formě destiček **o tloušťce cca 150 až 400 μm s rovinným, kvalitním, zrcadlově lesklým povrchem a definované krystalografické orientaci**. V řadě případů jsou kladeny vysoké nároky na přesné rozměry desek.

Výchozí materiál

- monokrystalický křemík **vyrobený metodou Czochralskiho nebo metodou zonálního tavení**
- válcovité těleso **průměr 100 až 300 mm**, délka až 200 cm, hmotnost 50 až 300 kg
- krystalografická orientace osy krystalu bývá většinou $\langle 111 \rangle$ nebo $\langle 100 \rangle$ s přesností 1° . Krystalografická orientace je kontrolována rentgenoskopicky nebo opticky bezprostředně po ukončení růstu monokrystalu

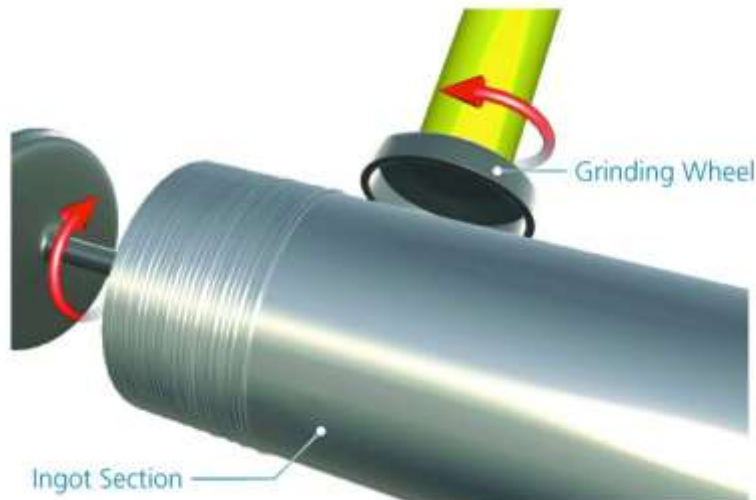


Postup výroby křemíkových desek

Číslo kroku	Operace	Účel operace
1. krok	Broušení krystalu	Dosažení přesného průměru tyče
2. krok	Broušení fazet	1 až 4 podélné plošky neboli fazety pro účely identifikace při výrobě IO
3. krok	Řezání krystalu na plátky	Výroba surové Si desky
4. krok	Broušení Si desek	Oboustranné broušení Si dese, aby se odstranila povrchová vrstva narušená při broušení
5. krok	Broušení okrajů Si desek	Odstranění míst na obvodu Si desek náchylných k zaštipnutí nebo odštipnutí
6. krok	Leptání Si desek	Odstranění narušeného povrchu a nečistot z Si desek leptáním v $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
7. krok	Leštění Si desek	Jednostranné leštění na zrcadlový lesk
8. krok	Mytí Si desek	Odstranění zbytků organických látek, prachových částic a těžkých kovů v alkalicko-kyselých lázních

Broušení Si krystalu na požadovaný průměr

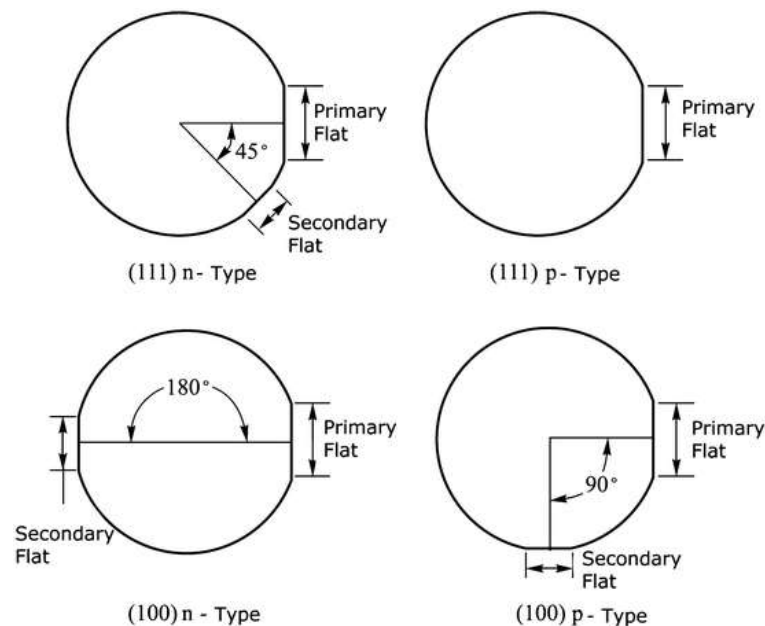
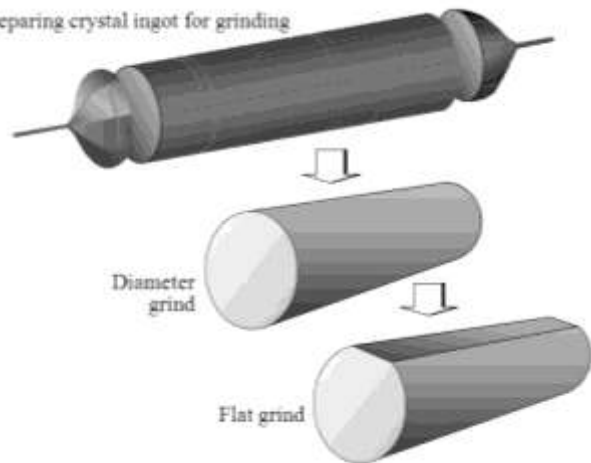
Tyč monokrystalického Si nemá nikdy přesný průměr po celé délce. **Úprava monokrystalu na válcový tvar o předepsaném průměru** se provádí broušením na bezhrotové brusce. Při bezhrotovém broušení spočívá **monokrystal na opěrném pravítku a je brusným kotoučem unášen a broušen bez upnutí a středění**, přičemž se **obrobek otáčí kolem své podélné osy**. Obrobek se musí vůči brusnému kotouči brzdit a udržovat na stejnoměrné obvodové rychlosti podávacím kotoučem, který se otáčí ve stejném směru jako brusný kotouč s diamantovou suspenzí na povrchu, ale pomaleji.



Broušení fazet na Si krystalu

Na každém krystalu se **brousí 1 až 4 podélné plošky neboli fazety**. Tyto plošky slouží k **orientačním účelům** při určení pozice Si desky v technologických zařízeních (hlavní fazeta) a k **identifikaci orientace a typu vodivosti Si desek** (pomocná fazeta). **Hlavní fazeta je vždy delší než pomocná fazeta**. Na Si deskách může být třetí nebo i čtvrtá fazeta.

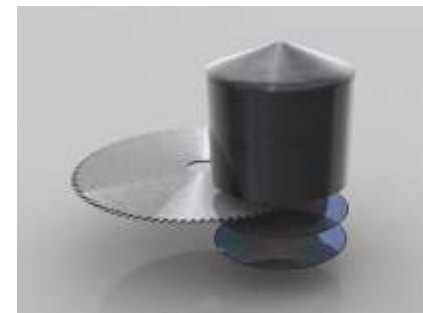
Preparing crystal ingot for grinding



Řezání Si krystalu na plátky

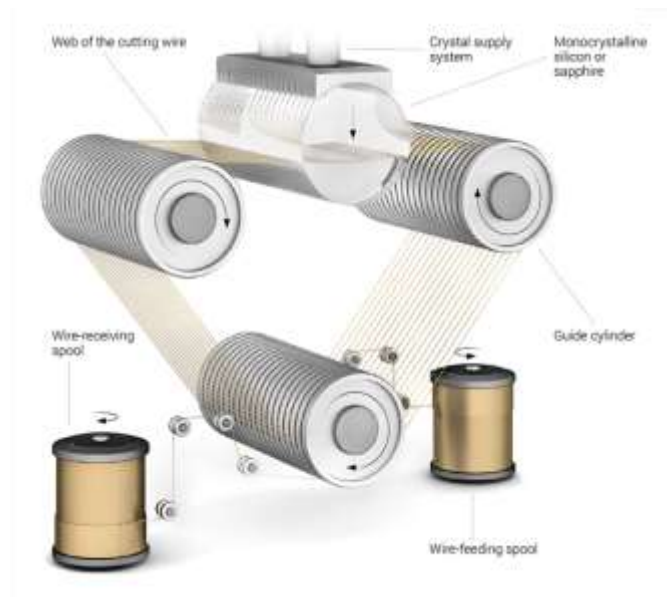
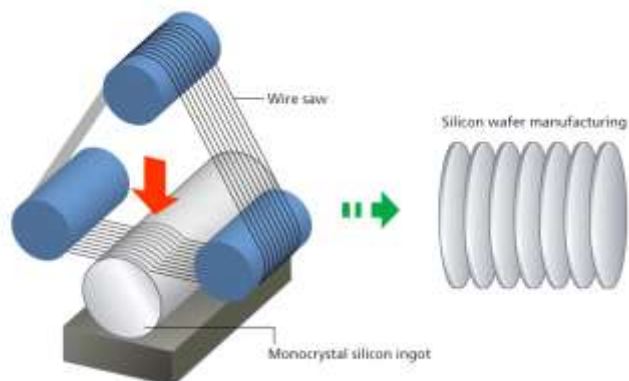
Při výběru **vhodné metody řezání** polovodičových monokrystalů válcového tvaru se uplatňují následující hlediska:

- **šířka řezu** (ztráty - až polovina materiálu prořezem)
- **rychlost řezu**
- **složitost a cena zařízení a řezného nástroje**
- **výsledná kvalita povrchu řezaných desek (wafers)**



Postupně se uplatnily **tři základní metody**:

- **Řezání drátovou pilou s brusnou suspenzí**
- **Řezání pásovou pilou s brusnou suspenzí**

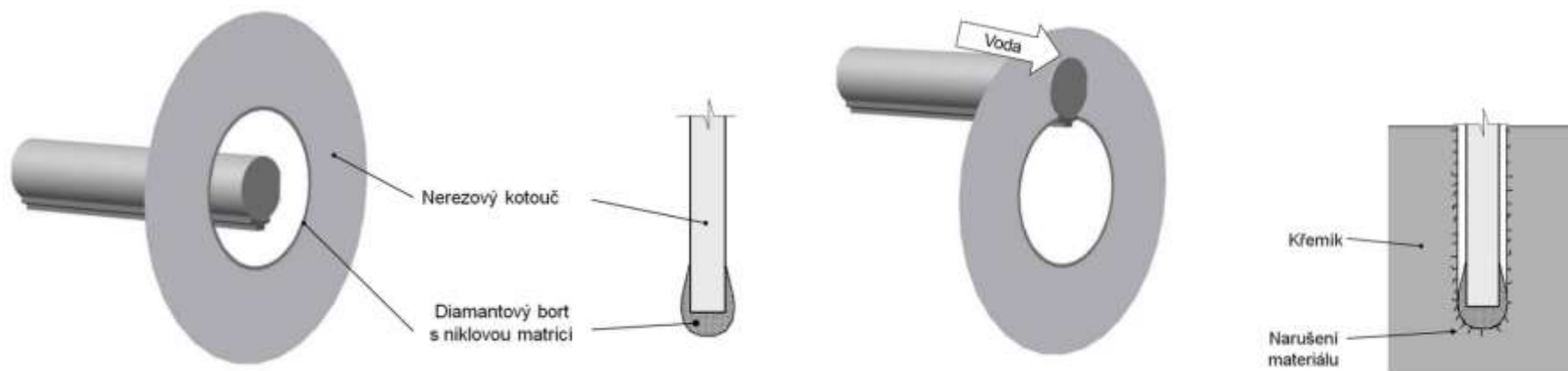


Řezání Si krystalu na plátky

- **Řezání kotoučovou pilou s diamantovým zrnem**

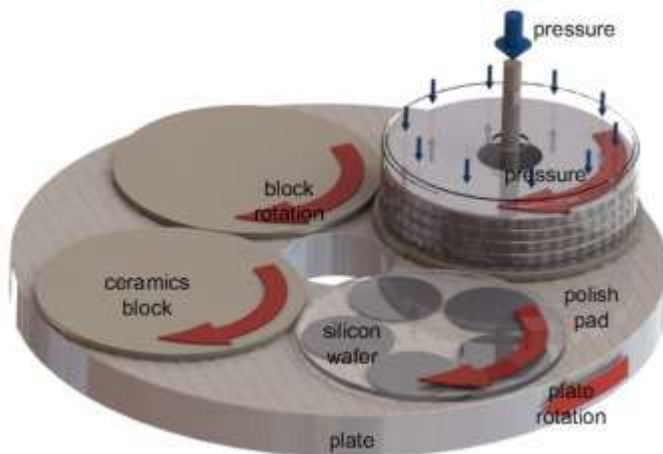
Řezání kotoučovou pilou ve tvaru mezikruží je dnes **nejčastěji používanou metodou**. Řezný kotouč je upevněn na vnějším okraji, diamantové zrna jsou nanášena na vnitřním obvodu. Takto je omezeno chvění kotouče na minimum. Tloušťka řezného kotouče je $< 0,2 \text{ mm}$. Řezání se provádí diamantovou pilou rychlostí asi 1 mm/s při současném účinném chlazení místa řezu vodou.

Při řezání desek je důležité **docílit rovný řez v určitém úhlu ke stanovené krystalografické ploše**. Při řezání dochází k **narušení povrchu desek mikrotrhlinami** v důsledku namáhání materiálu v místech kontaktu pily s krystalem.



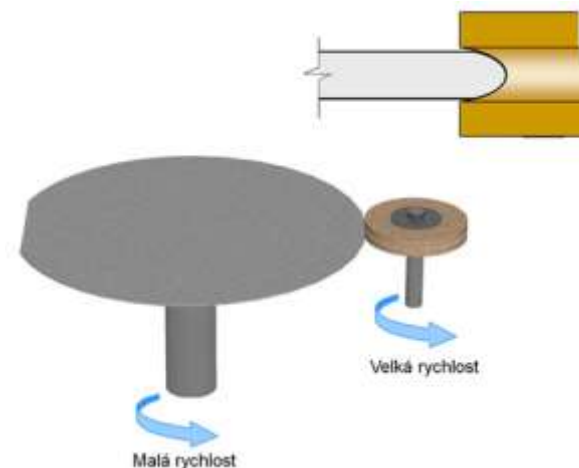
Broušení nařezaných Si plátků - lapování

Povrch Si plátků je **velmi hrubý a narušený od operace řezání**. Proto se plátky brousí na obou stranách. Cílem je **dosažení jemnějšího povrchu, rovinnosti Si plátku, co nejlepší planparallelity obou stran a požadované tloušťky**. Základní součástí brousicích strojů je rovinný brusný kotouč, upevněný na svislé hřídeli. Na otáčející se brusný kotouč je přiváděna brusná suspenze. Desky jsou přitlačovány k pracovní desce. Brousí se za poměrně velkých rychlostí (cca 200 ot./min) a velkých tlaků (cca 10^4 Pa). Jako brusné prášky lze použít diamant, korund (Al_2O_3), karbid křemíku (SiC) nebo karbid boru. Pro broušení křemíku se nejčastěji používá jako brusivo SiC.



Broušení okrajů Si desek

Okraje Si plátek se zaoblují broušením, aby se odstranila místa náchylná k zaštípnutí nebo odštípnutí při výrobě IO.



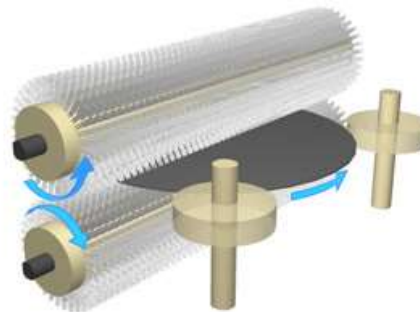
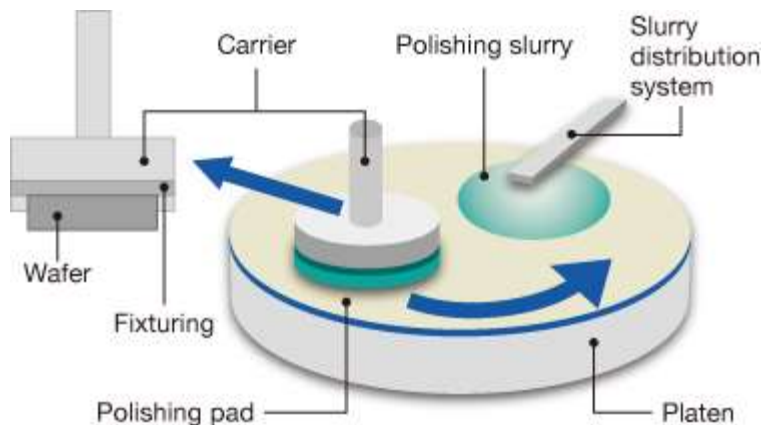
Čištění povrchu Si desek leptáním

Leptáním ve směsi kyseliny dusičné HNO_3 a kyseliny fluorovodíkové HF se odleptají nečistoty a poškozená místa Si desky.



Leštění Si desek

Provádí se **pouze na jedné straně Si desky**. Cílem je dosažení **zrcadlově lesklého povrchu, bez škrábanců a jiných vad**. Operace se provádí leštící pastou na bázi velmi jemného prášku oxidu hlinitého Al_2O_3 . **Výsledkem je Si deska - silicon wafer**. Parametry vyleštěných a očištěných desek se kontrolují bezkontaktními metodami. **Měří se elektrický měrný odpor a geometrické parametry**. Částice, které se dostanou na povrch během měření parametrů se odstraňují opakovaným chemickým čištěním nebo mechanickým čištěním jemnými kartáči z polyvinylalkoholu. Během tohoto procesu proudí na povrch zředěný hydroxid amonný (NH_4OH) pro eliminaci přitažlivých sil mezi částicemi a povrchem desek.



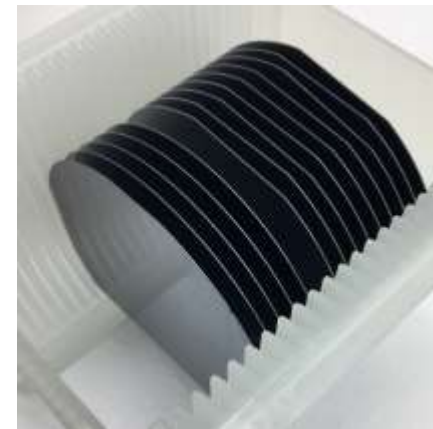
Závěrečné mytí Si desek

Cílem je **odstranit zbytky organických látek, prachových částic a těžkých kovů** z povrchu celé Si desky. Operace se provádí v lázních složených z:

- peroxidu vodíku H_2O_2 a kyseliny chlorovodíkové HCl
- peroxidu vodíku H_2O_2 a hydroxidu amonného NH_4OH

Zbytky těchto látek se odstraňují ve velmi čisté vodě, zvané demineralizovaná voda.

U desek, které jsou **vysoce dopované** a které v dalším procesu projdou přes **vysoké teploty**, se na zadní stranu se nanáší **vrstva oxidu křemíku**. Tato vrstva **zabrání v odpařování dopantu** při vysokoteplotních operacích. Vrstva se nanáší na desku chemickou reakcí silanu (SiH_4) a kyslíku z plynné fáze (CVD).



Kontrolní otázky

- Jakým způsobem se získává křemík pro výrobu polovodičových součástek?
- Při jaké teplotě dochází k tavení křemíku?
- Popište jednotlivé části Czochralského metody výroby křemíkových ingotů?
- Jaké jsou nežádoucí příměsi v křemíkových ingotech?
- Vysvětlete princip zonální tavy křemíku.
- Jaké se používají nejčastěji průměry křemíkových ingotů (waferů)?
- Co jsou a k čemu slouží tzv. fazety?
- Jaké se používají způsoby řezání křemíkových ingotů?
- Proč se brousí okraje křemíkových desek?
- Jakým způsobem se odstraňují mikrotrhliny na povrchu křemíkových desek?
- Co je to lapování?

