

Cap 5

Obtenção de Cristais de Si

Jacobus W. Swart
CCS e FEEC - UNICAMP

Sumário

- Introdução
- Obtenção de Si policristalino grau eletrônico
- Crescimento cristalino pelo processo Czochralski, CZ
- Crescimento cristalino pelo processo Fusão Zonal, FZ
- Comparação CZ x FZ
- Caracterização de cristais de Si
- Obtenção de lâminas (“wafers”)

5.1 Introdução

- 1^{os} transistores (1947) – Ge
- Apresenta limitações:
 - E_g baixo (0.66 eV)
 - Corrente reversa de junção alta
 - T max de operação baixa (<100 °C)
 - Não é apropriado para tecnologia planar, que requer óxido protetor na superfície. GeO_2 é difícil de ser obtido, dissolve em água e dissocia-se a 800 °C
- $T_{\text{fusão}}(\text{Ge}) = 936 \text{ C} \ll T_{\text{fusão}}(\text{Si}) = 1414 \text{ °C}$.
Esta vantagem do Ge é pequena comparada às vantagens do Si.

• Si

- apresenta:

- E_g mais apropriado (1.12 eV)
- Menor corrente de fuga de junção
- Operação até 150 °C
- É oxidável termicamente → permitiu desenvolvimento da tecnologia planar → base dos processos de CI's.
- Abundância da matéria prima. Si é o 2º em abundância (1º é oxigênio). Si compõem 25.7 % da crosta terrestre.
- Custo reduzido para obtenção da matéria prima em grau eletrônico (~1/10 do custo de Ge tipo G.E.)
- Atualmente o Si é o semicondutor mais importante para componentes (>95% do mercado).

• GaAs

- Algumas propriedades superiores ao Si:
 - μ_e superior ($\sim 6x$)
 - n_i inferior ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) \rightarrow substrato S.I.
 - Band gap direto \rightarrow optoeletrônica
- Porém:
 - Custo de obtenção muito elevado (~ 20 x do Si)
 - É frágil
 - Condutividade térmica inferior ($\sim 1/3$ x do Si)
 - Não se oxida termicamente \rightarrow maior dificuldade p/ processo planar de CI's.

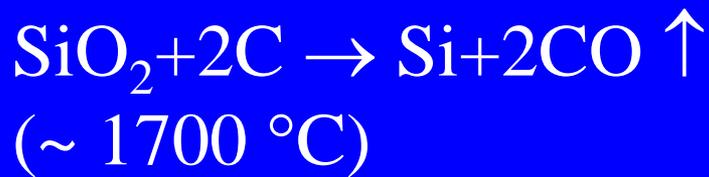
Passos na fabricação de cristais e lâminas de Si:



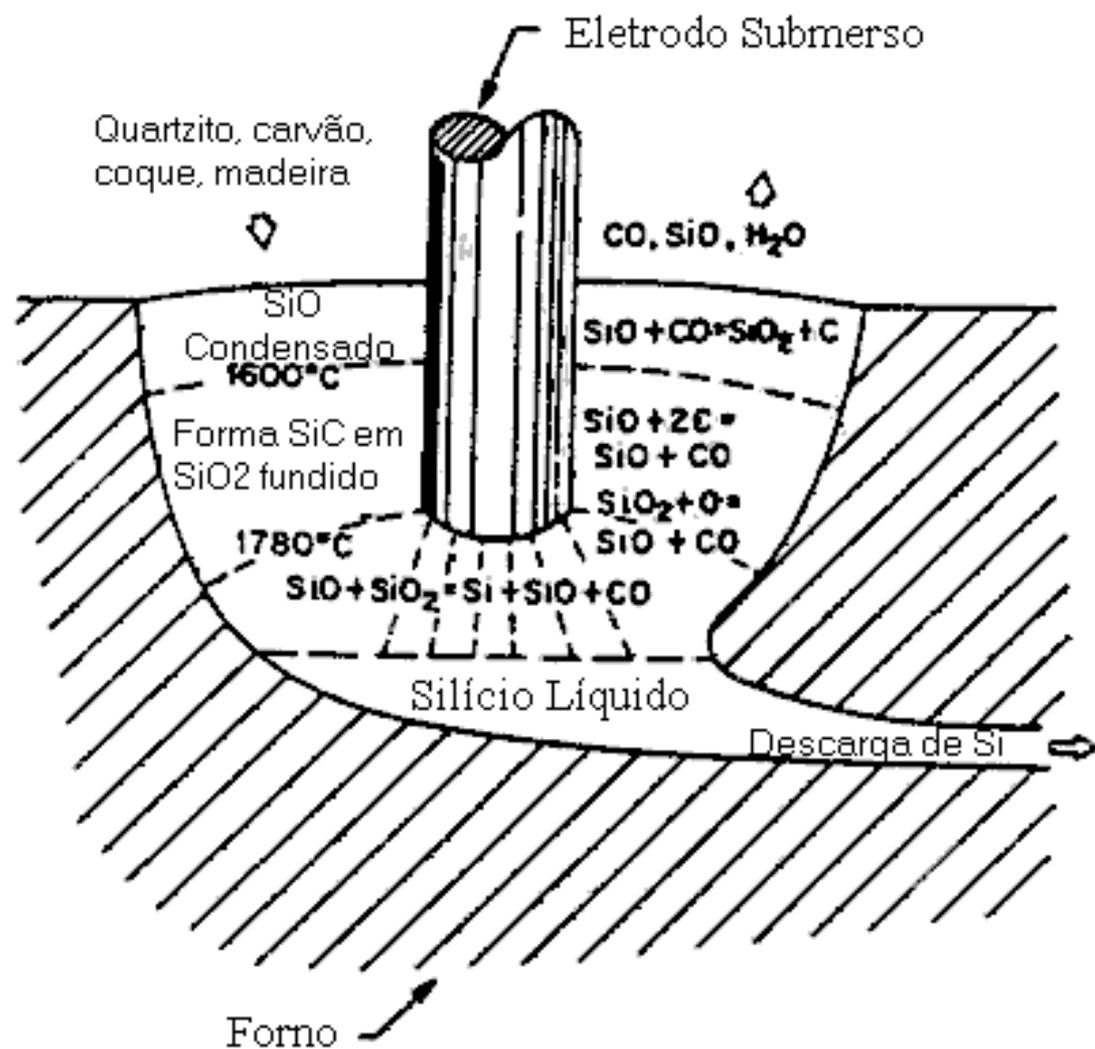
5.2 Obtenção de Si Policristalino GE

- Requer-se pureza a nível ppba $\rightarrow \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
- Utiliza-se 4 estágios de processamento:
 - Redução do quartzo \rightarrow Si GM \rightarrow pureza $\sim 98\%$
 - Conversão do Si GM \rightarrow SiHCl_3
 - Purificação do SiHCl_3 por destilação \rightarrow SiHCl_3 GE
 - CVD de Si GE a partir do SiHCl_3 .
- Nota: GE = Grau Eletrônico
GM = Grau Metalúrgico

Redução do Quartzo



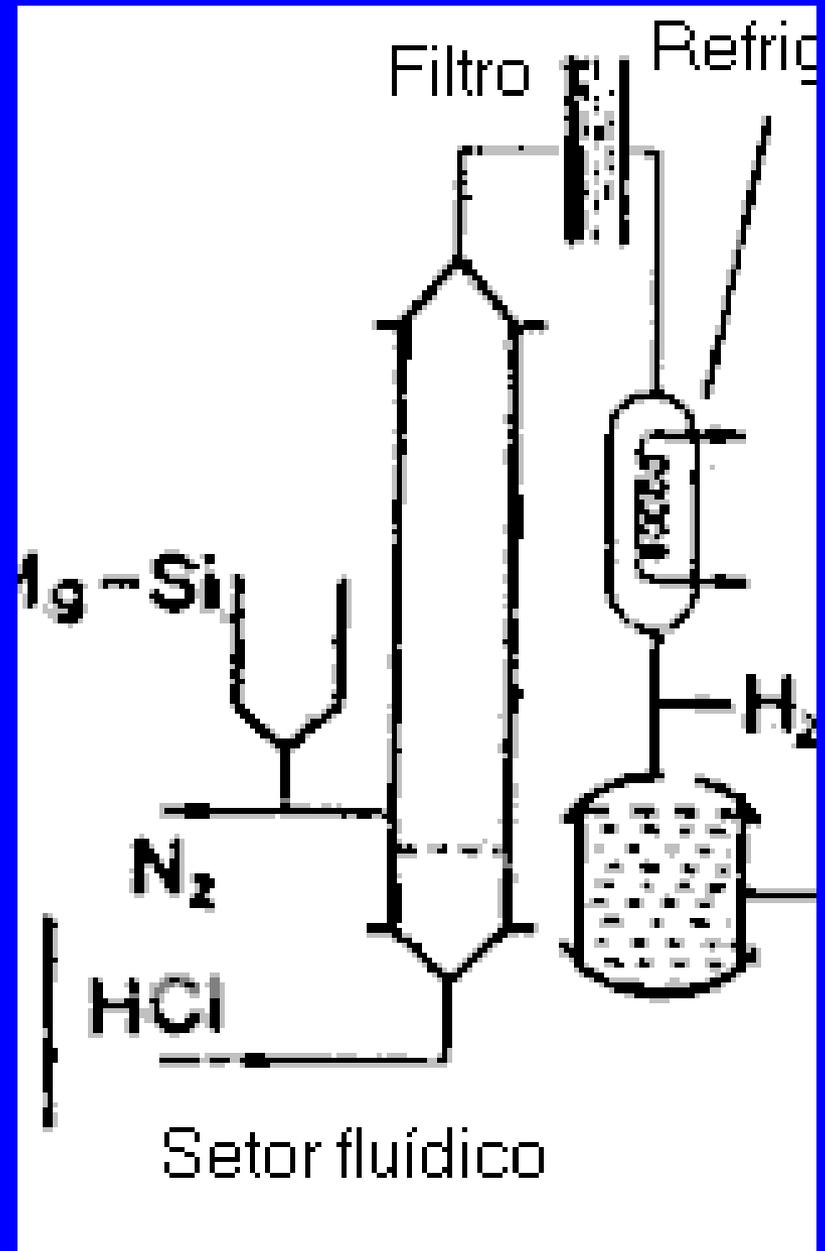
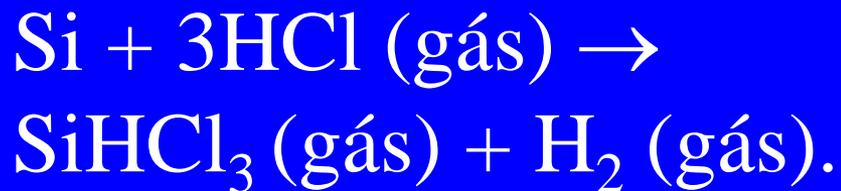
Brasil possui uma das maiores reservas de quartzo e quartzita de alta qualidade.



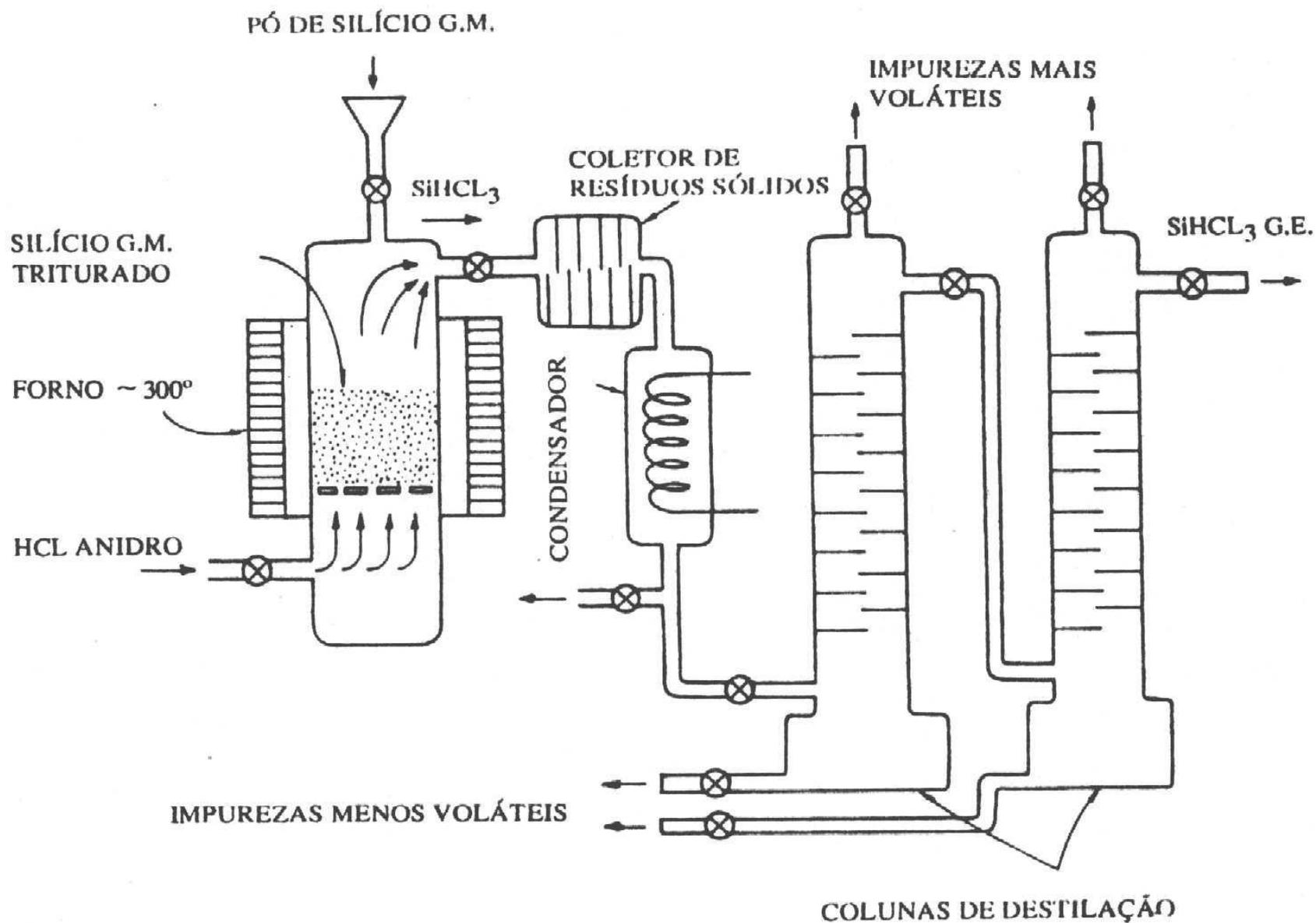
Si GM tem maior consumo em produção de ligas metálicas e de polímeros como silicones.

Conversão do Si GM em SiHCl_3 :

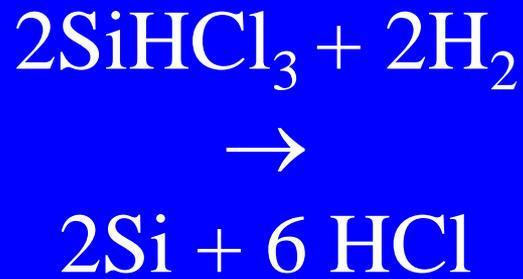
Si GM é triturado em pó
→ é reagido com HCl
a ~ 300 C:



Purificação do SiHCl_3 por destilação fracionada

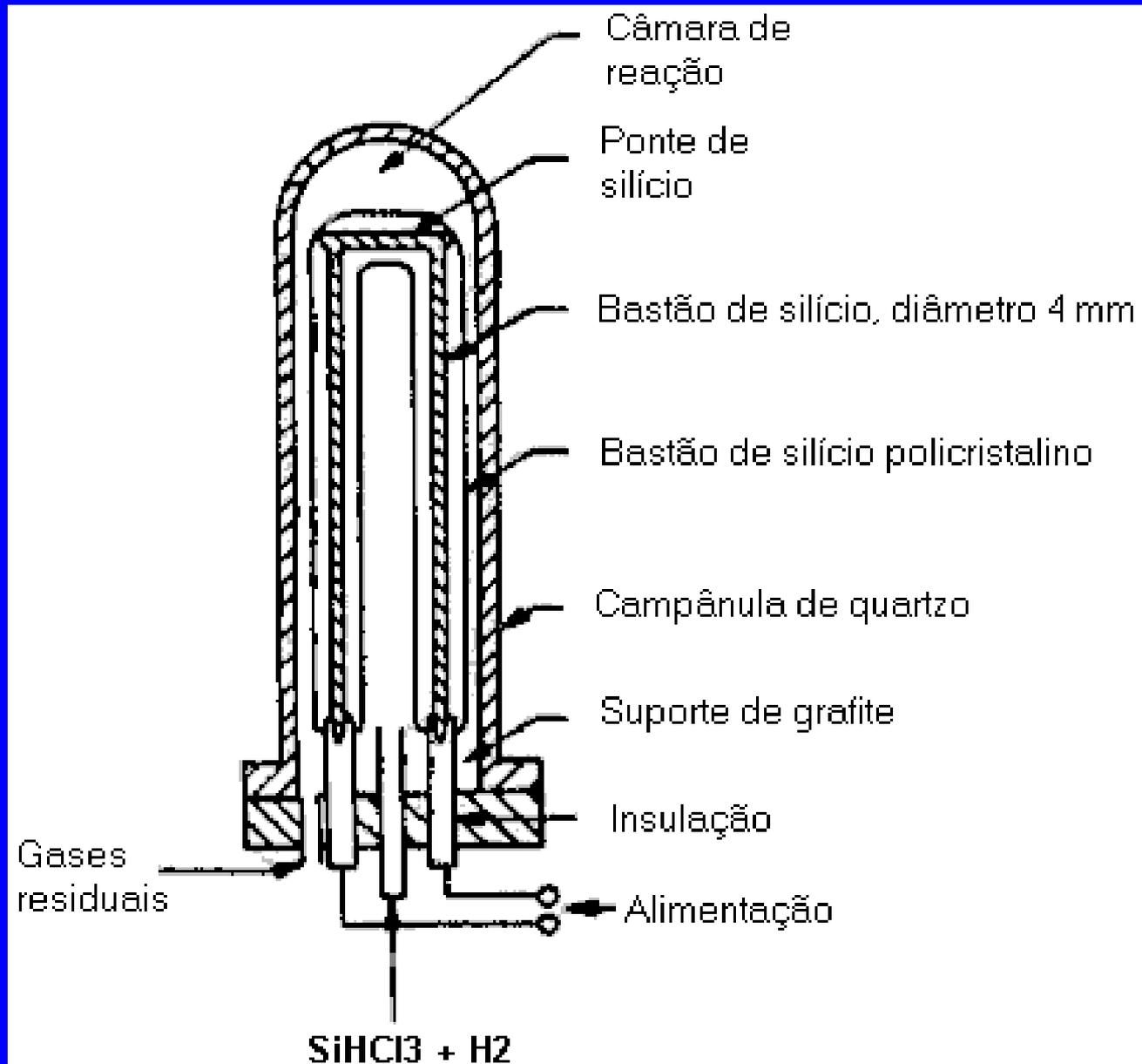


CVD de Si GE a partir de SiHCl_3 :



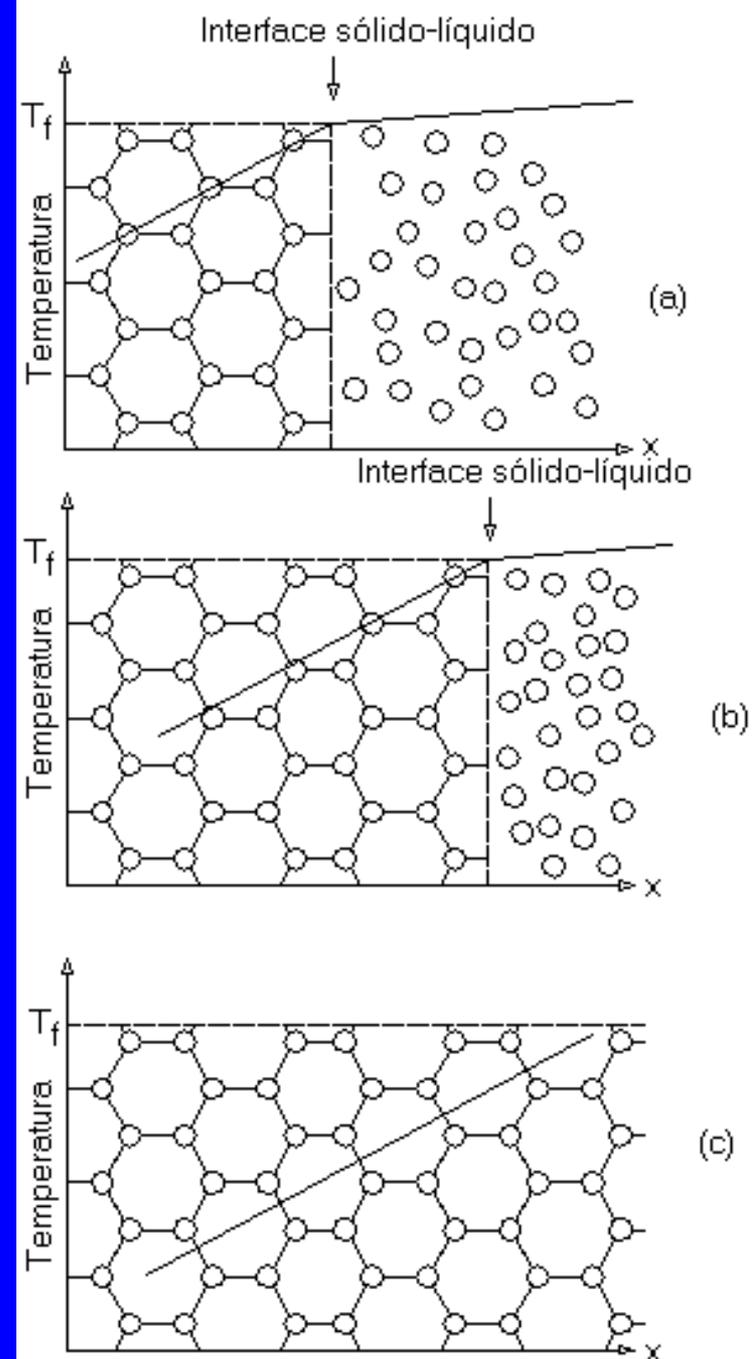
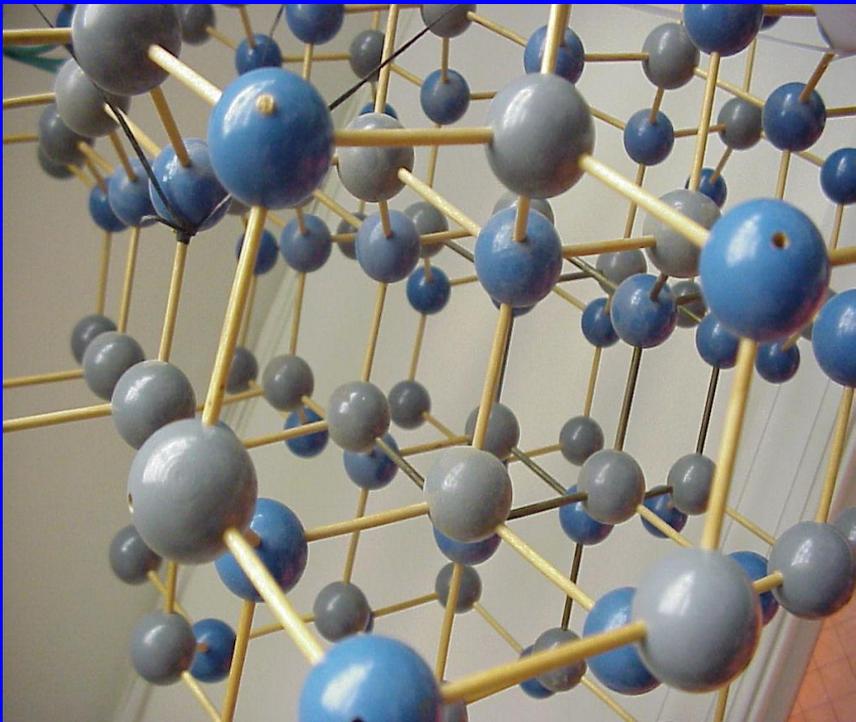
$T \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Taxa ~ 5 a
 $15\text{ }\mu\text{m}/\text{min.}$



5.3 Crescimento de Cristal pelo Processo CZ

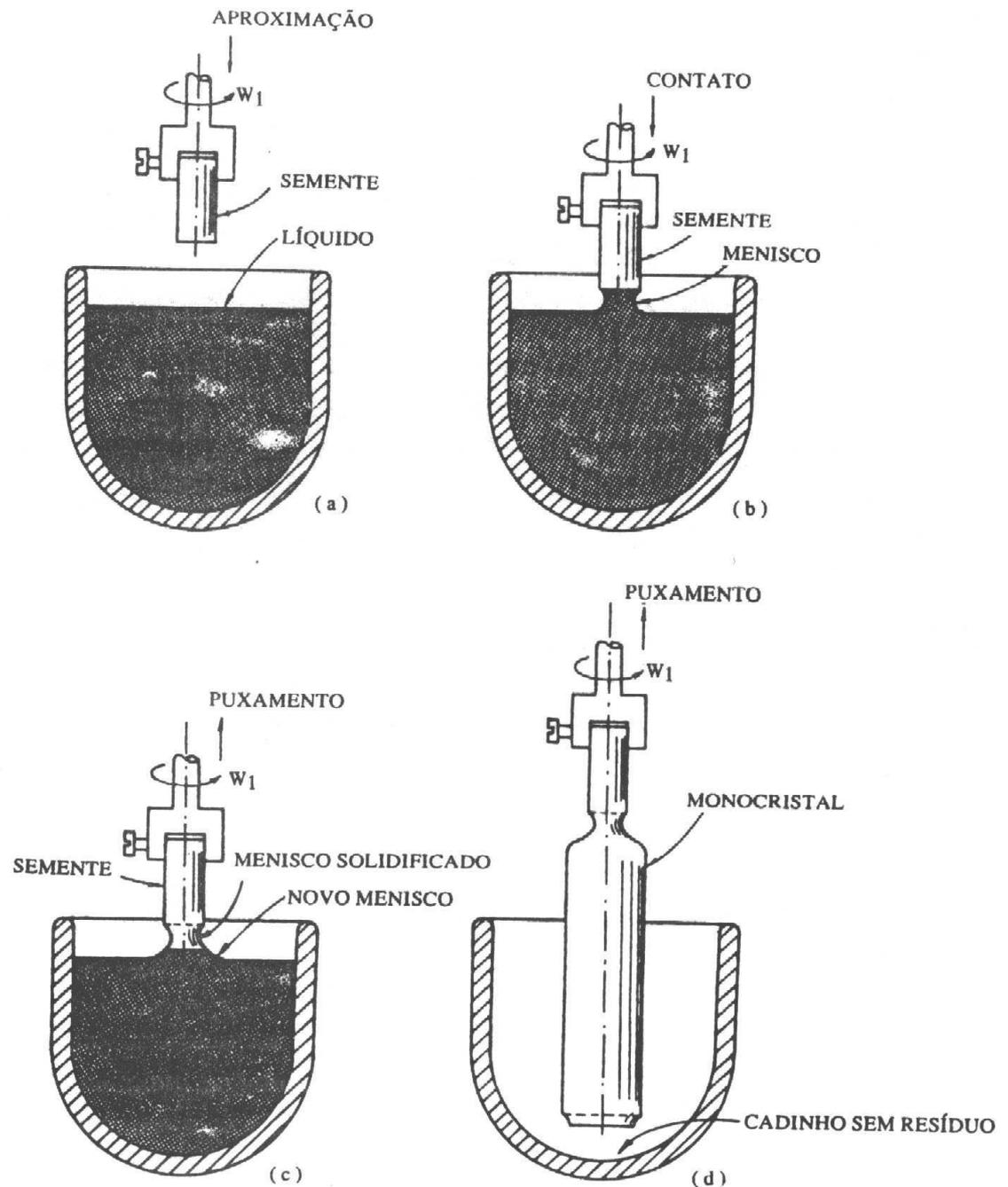
- Dá se por processo de solidificação gradual do material líquido em contato com o monocristal, pela retirada contínua de calor.

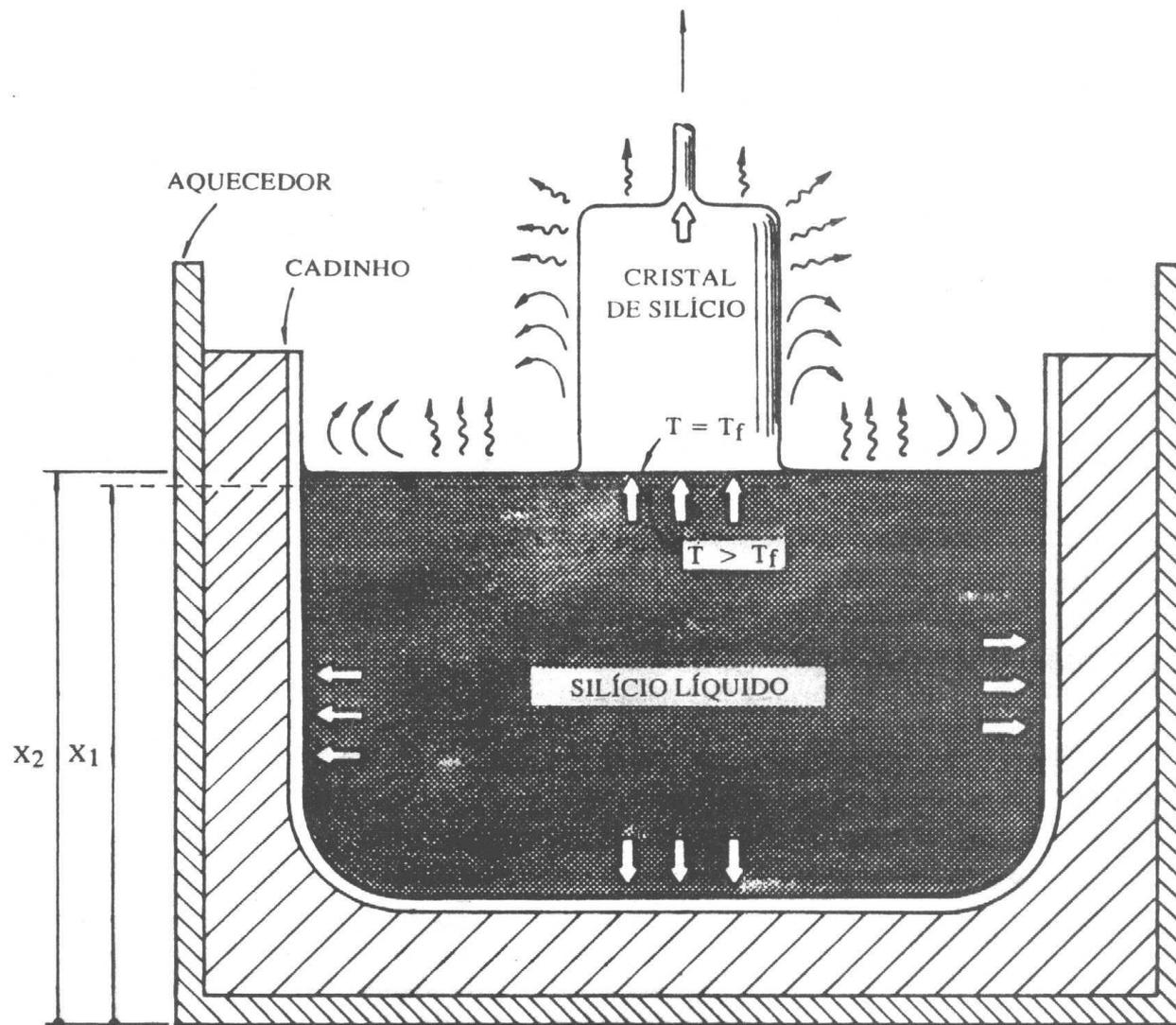


Processo CZ:

Invenção – 1918;

Aperfeiçoamento
para Si – 1952
(Teal & Buehler)

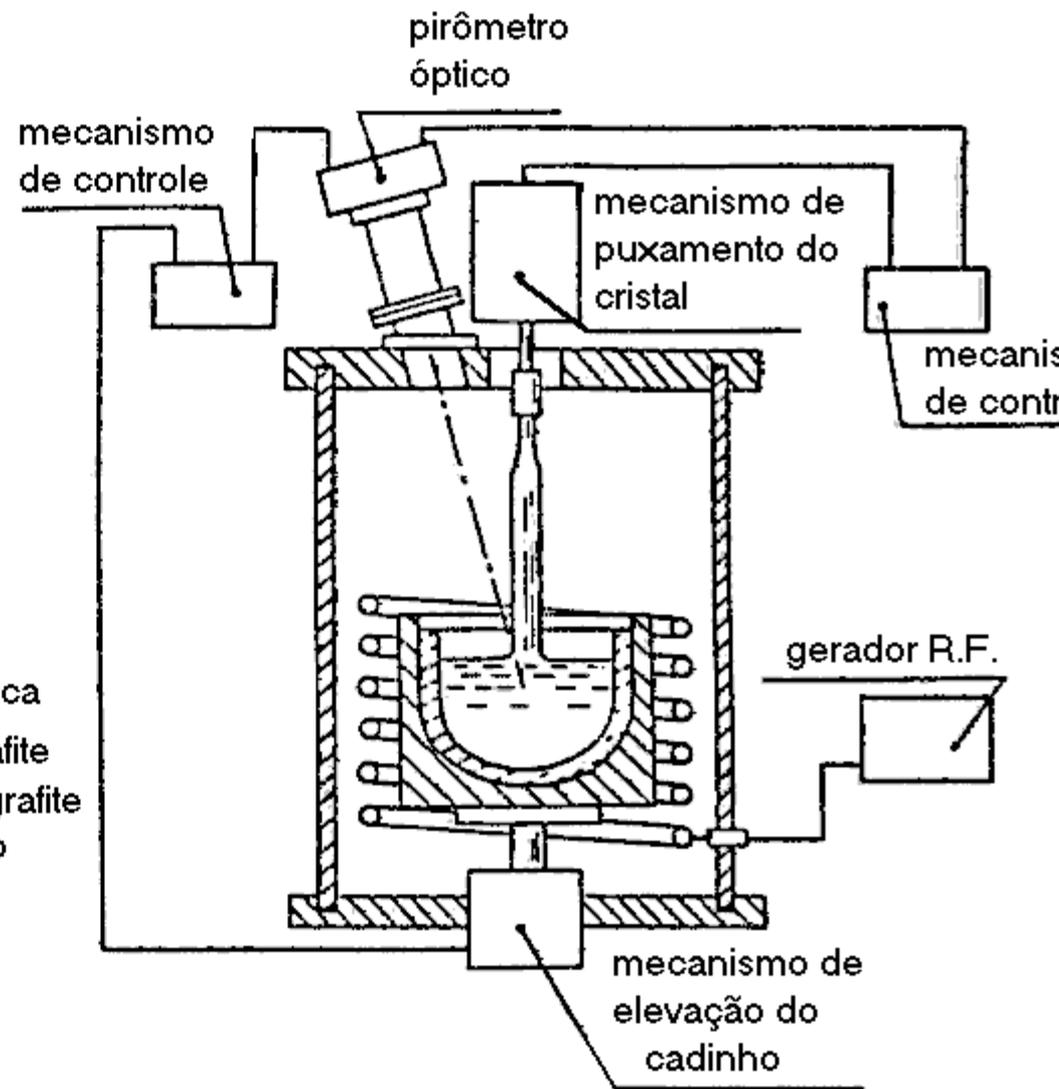
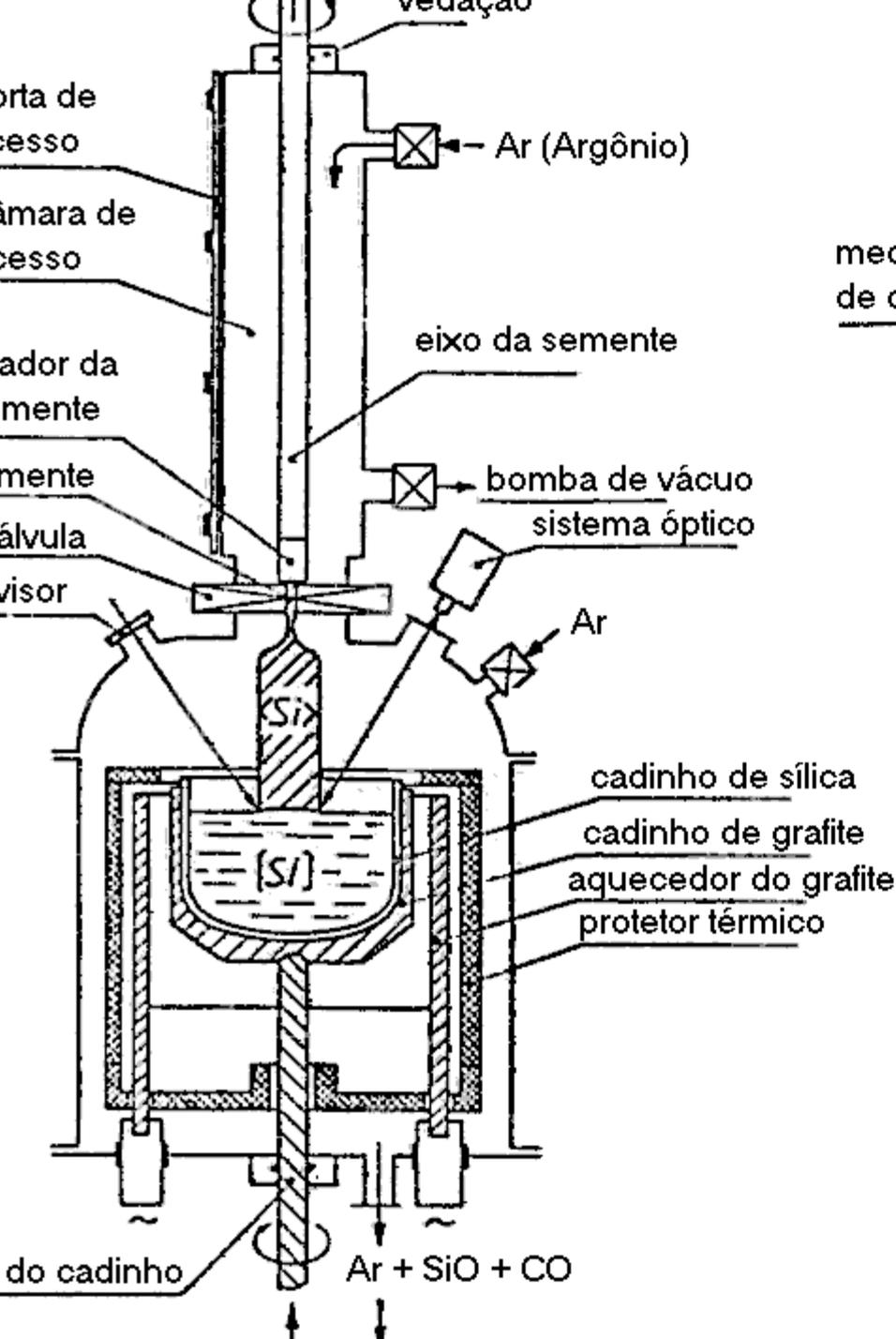




➡ PERDAS POR CONDUÇÃO

~ PERDAS POR RADIAÇÃO

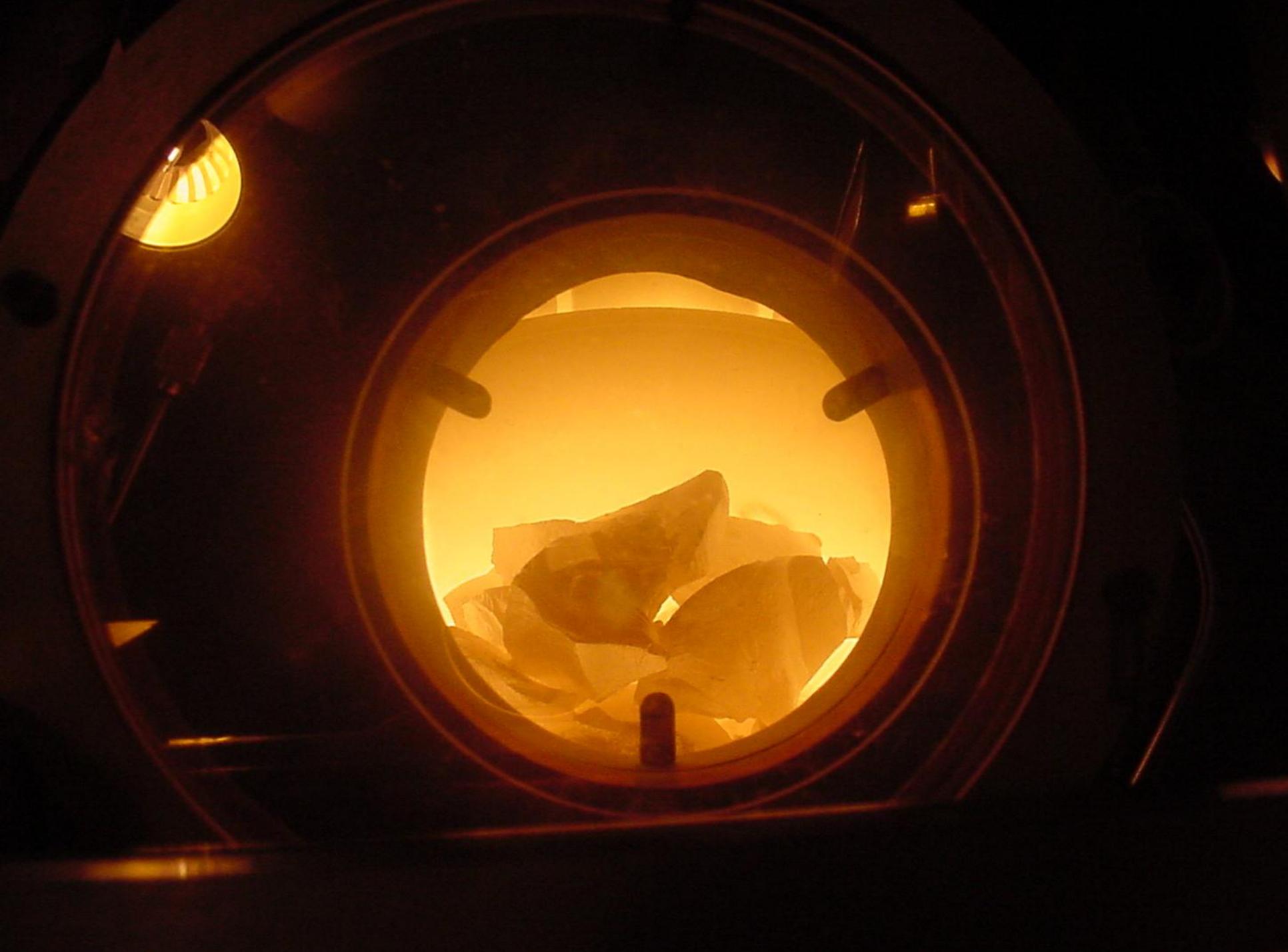
↪ PERDAS POR CONVECÇÃO













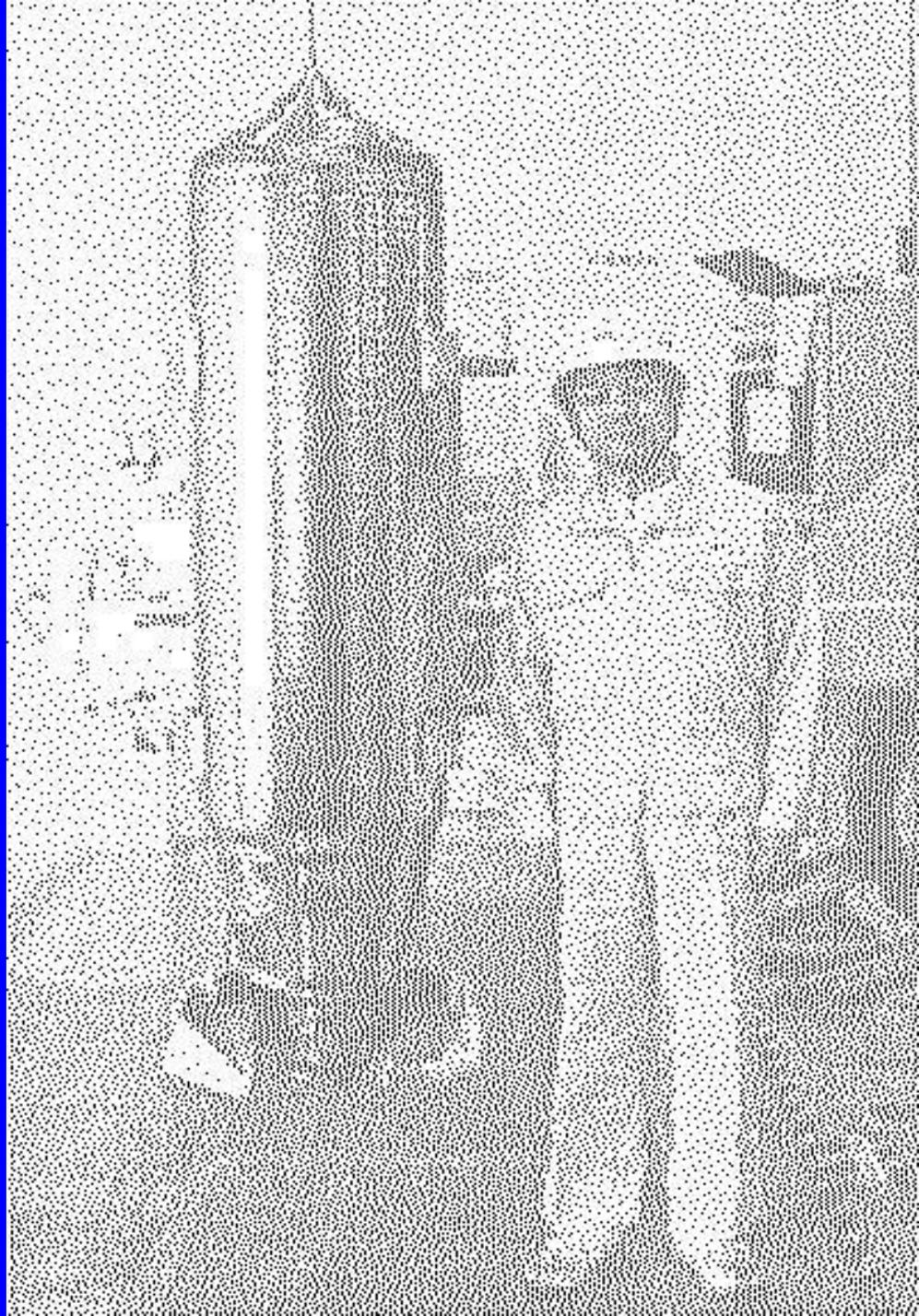






12 a 24 h por
puxamento

- 300 mm é estado da arte (reduz custo/die em 30 a 40%)
preço de lâmina ~ US\$ 1000.
- 400 mm demonstrado: 438kg
- 450 mm uma promessa (2015) e dúvidas?



Incorporação de Impurezas (Dopantes e outros):

- Há impurezas no Si fundido:
 - Adição de dopante desejado
 - Oxigênio proveniente do cadinho de quartzo
 - Carbono das peças de grafite
 - Nitrogênio de gás (proposital)
- Eles são incorporados no cristal seguindo o efeito de segregação:

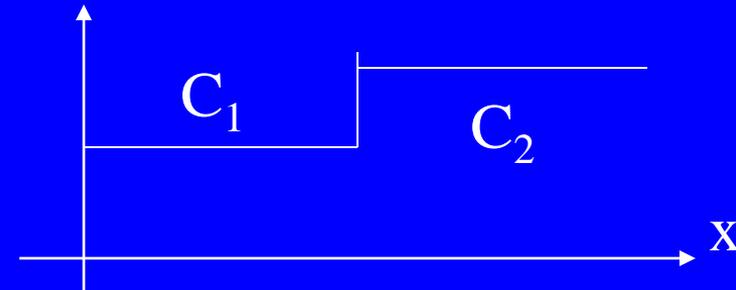
– Duas soluções em contato e equilíbrio:

$$k_0 = \frac{C_1}{C_2} = \frac{C_{sólido}}{C_{líquido}}$$

– k_0 = coef. de segregação, é caracte-

rístico para cada combinação:

elemento + sol.1 + sol.2



Valores de k_0 de alguns elementos no Si:

Elem	K_0
.	
Al	0.002
As	0.3
B	0.8
C	0.07
Cu	4E-4
Fe	8E-6
O	1.25
P	0.35
Sb	0.023

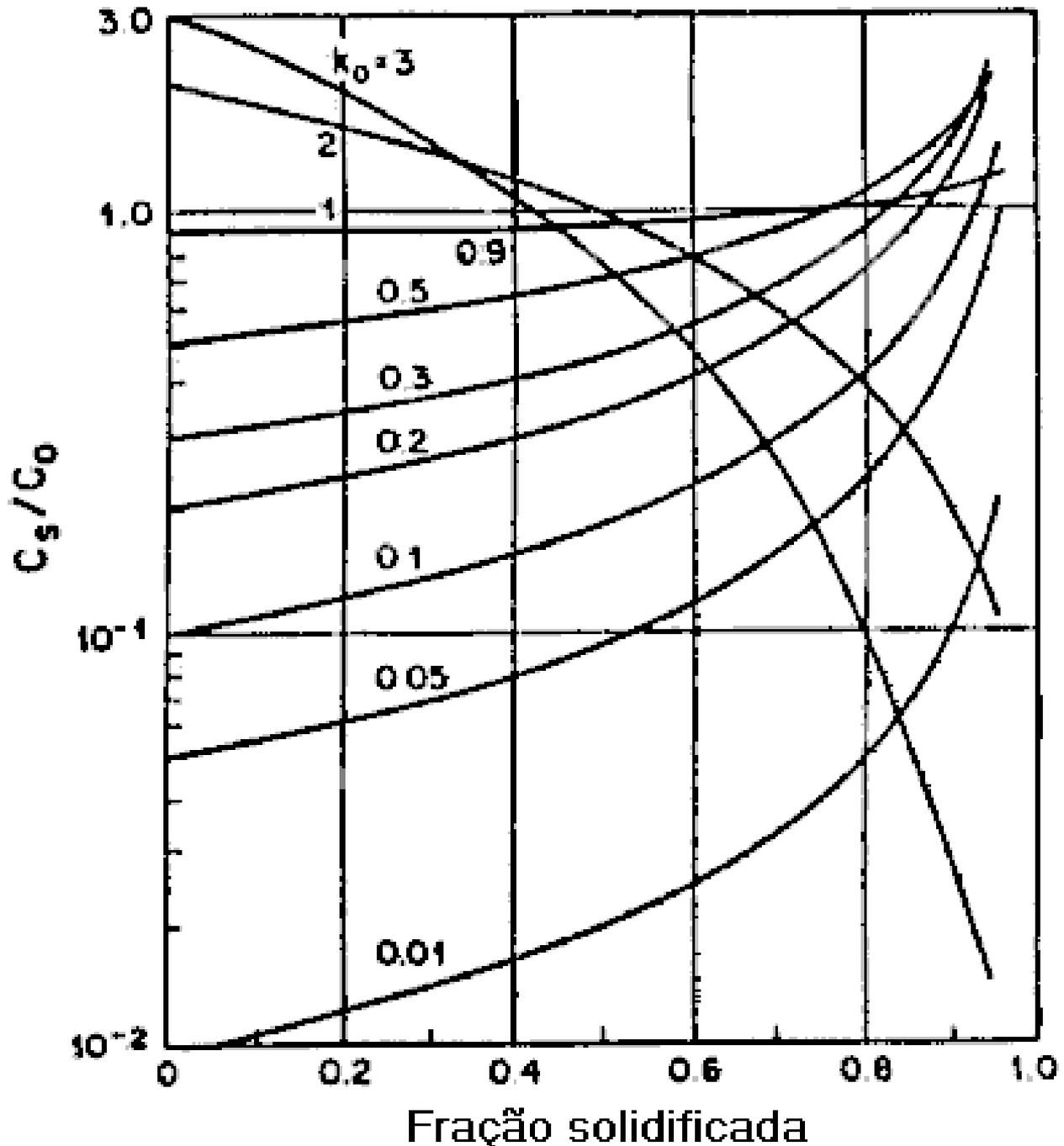
- Afeta a incorporação de impurezas
- Se $k_0 < 0 \rightarrow$ início $C_s \downarrow \Rightarrow$ à medida que cristal cresce, $C_1 \uparrow$.

Como $C_1 \uparrow \Rightarrow C_s \uparrow$.

- Assumindo simplificações:

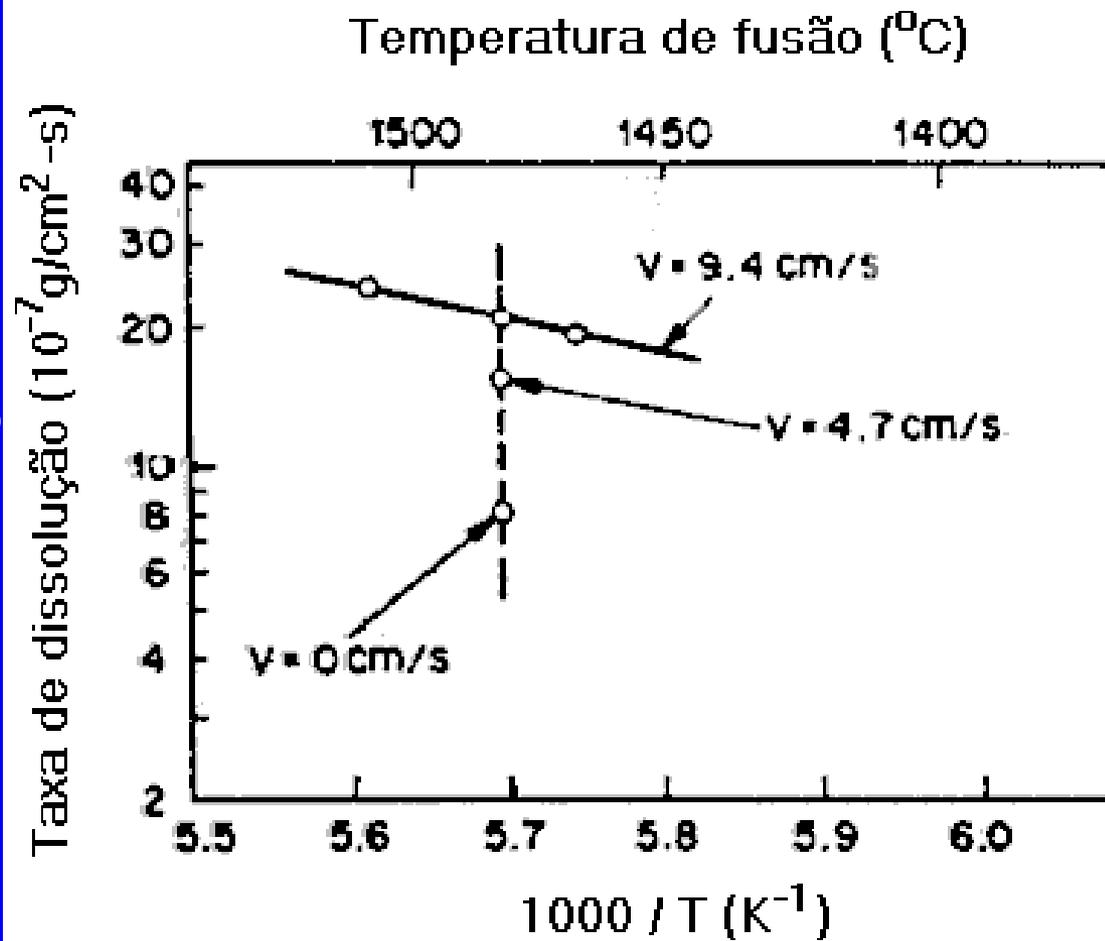
$$C_s(x) = k_0 C_0 (1-x)^{k_0-1}$$

- Onde:
 - x = fração do líquido consumido
 - C_0 = conc. inicial no líquido.



Dissolução de Oxigênio do Cadinho:

- v = vel. do líquido em relação ao cadinho.

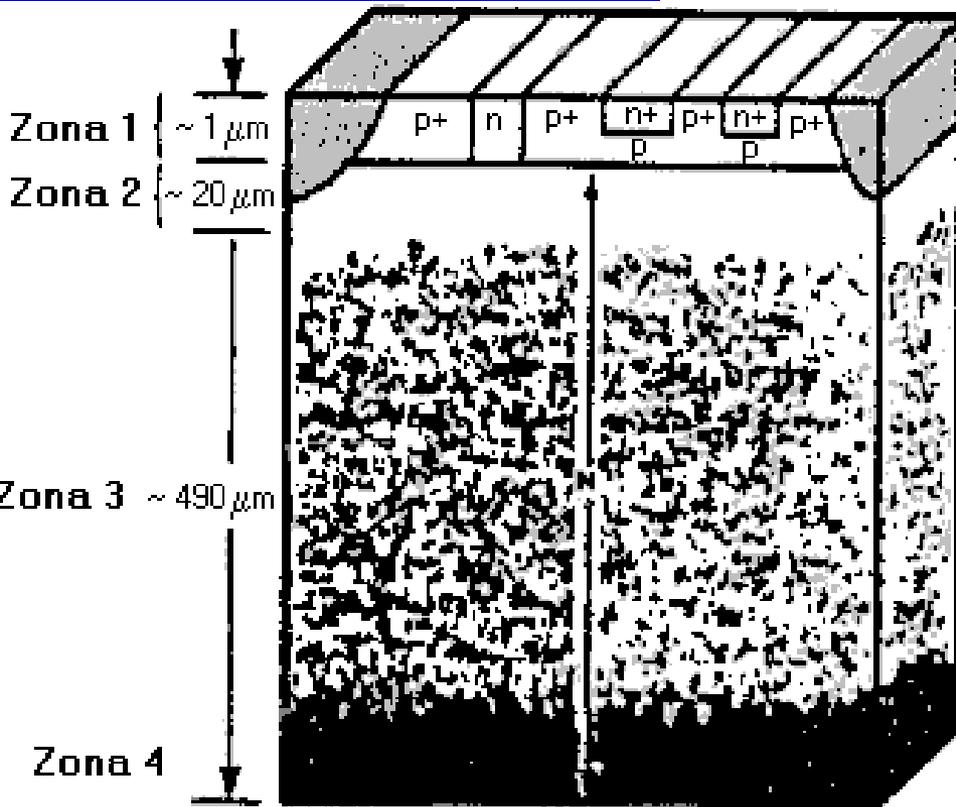
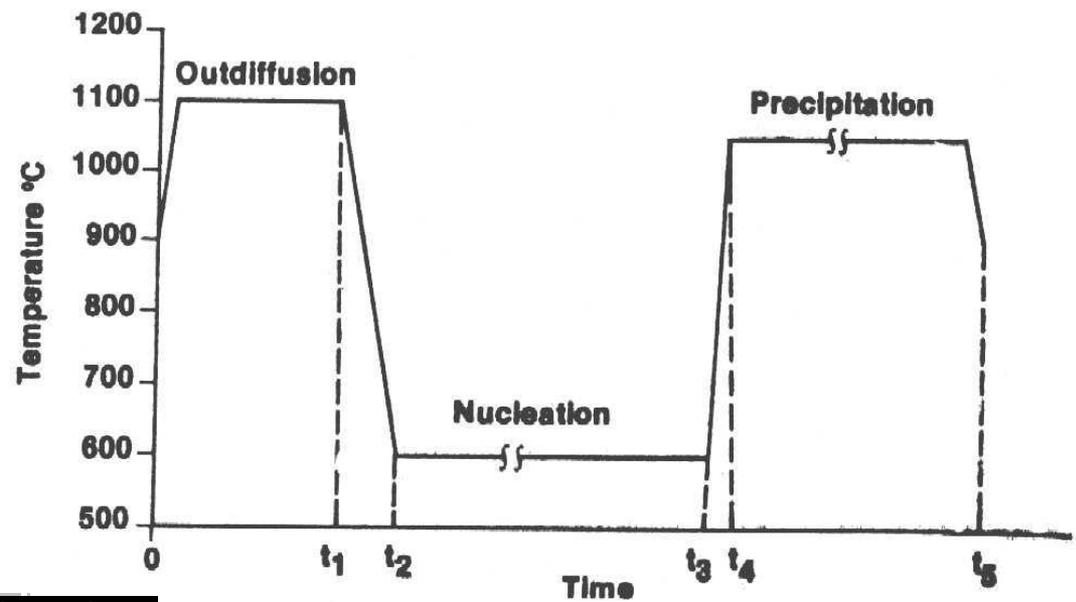


- Soluções:
- 1) cadinho de Si_3N_4
 - 2) Campo magnético, suprime correntes de convecção térmica.

Valores típicos de incorporação de O, C, N:

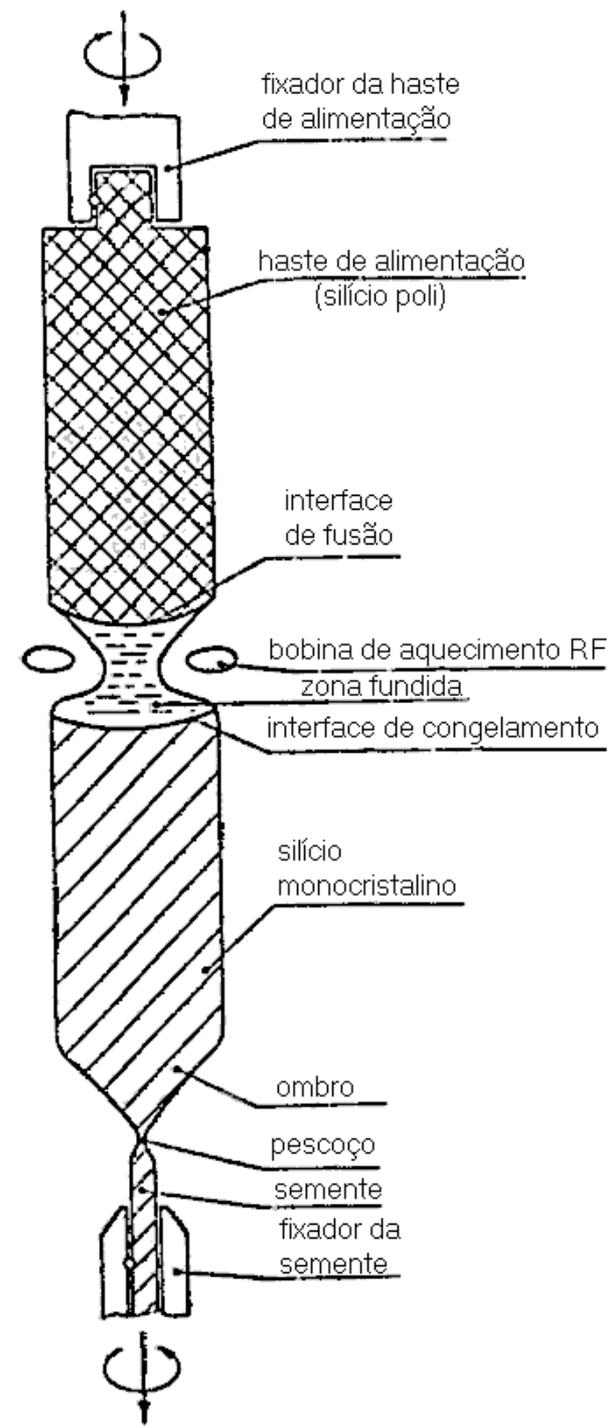
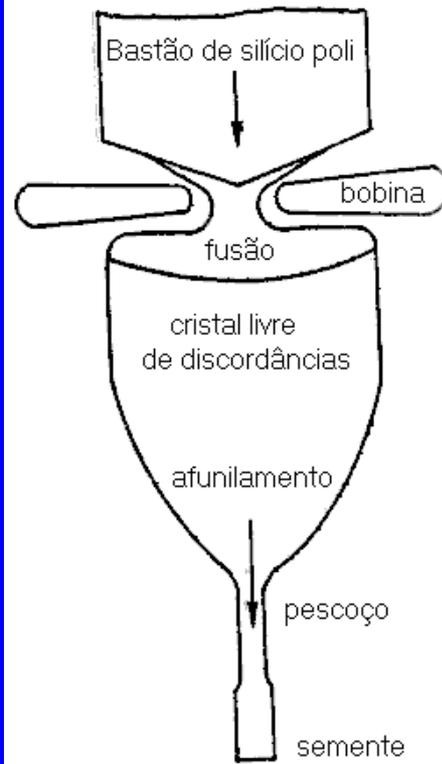
- O: [5×10^{17} a 10^{18} cm^{-3}]
 - Tem forte influência sobre rigidez mecânica
 - Pode dar origem a estado doador (depende de recozimento)
 - Pode formar precipitados: se fora da região ativa, atuam como centros de “gettering”.
- C: [10^{16} a 5×10^{17} cm^{-3}]
- N: [$\sim 10^{14}$ cm^{-3}]
 - aumenta rigidez
 - reduz defeitos
 - auxilia precipitação de [O] – gettering.

Engenharia de defeitos:
-técnica de
gettering
intrínseca.



5.4 Crescimento Cristalino por Process FZ

- Aplica-se RF na bobina.
- Si líquido é confinado por força de tensão superficial e por levitação eletrostática.
- Purifica o Si de elementos $c/k_0 < 1$
- Uma passada $\rightarrow \rho \leq 200 \Omega \cdot \text{cm}$
- Múltiplas passadas $\rightarrow \rho \sim 30.000 \Omega \cdot \text{cm}$.

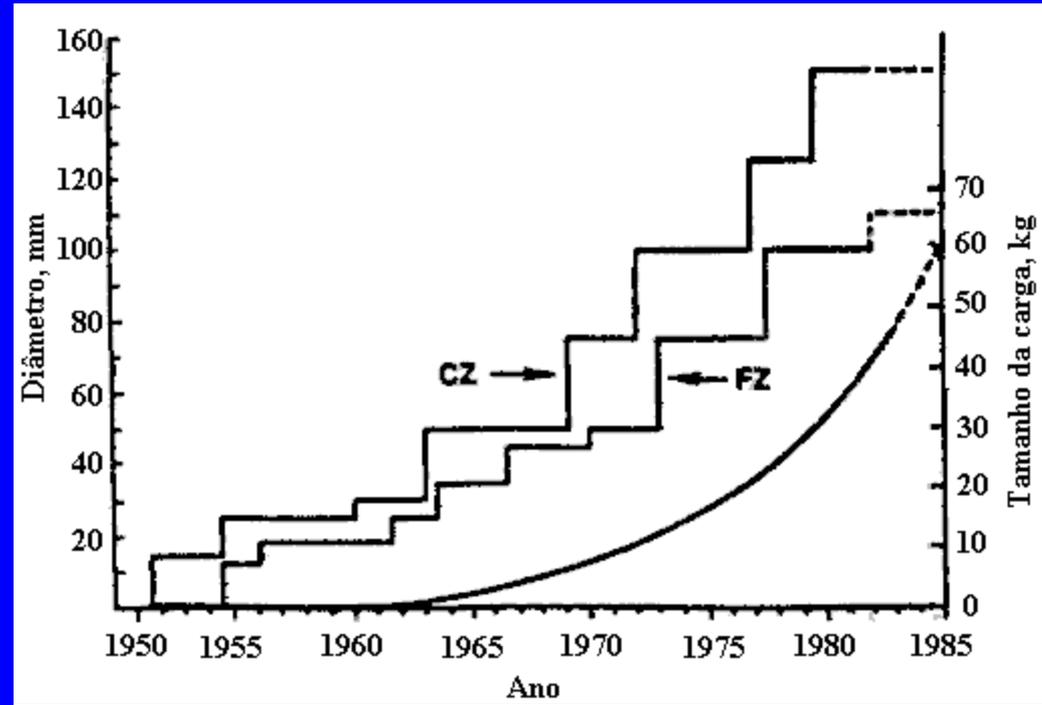


Incorporação de Impurezas em FZ (dopantes e outros)

- 1) Adicionar gás contendo dopante
- 2) Bombardeio de neutrons:
 - Si = 92.21% ^{28}Si + 4.70% ^{29}Si + 3.09% ^{30}Si .
 - $^{30}\text{Si} + \text{neutron} \rightarrow ^{31}\text{Si} \rightarrow (2.6\text{h}) ^{31}\text{P} + \beta^-$
 - O material deve ser muito puro (CZ tem [O]↑↑)
 - Processo é caro
 - Dopagem muito uniforme
 - Só se aplica para tipo n.
- Praticamente não incorpora O e C.
- Valores típicos:
 - O : [5 a 15 x 10^{15} cm $^{-3}$]
 - C: [5 a 50 x 10^{15} cm $^{-3}$]
- ∴ Aprox. 2 ordens de grandeza menor que em CZ.

5.5 Comparação CZ x FZ

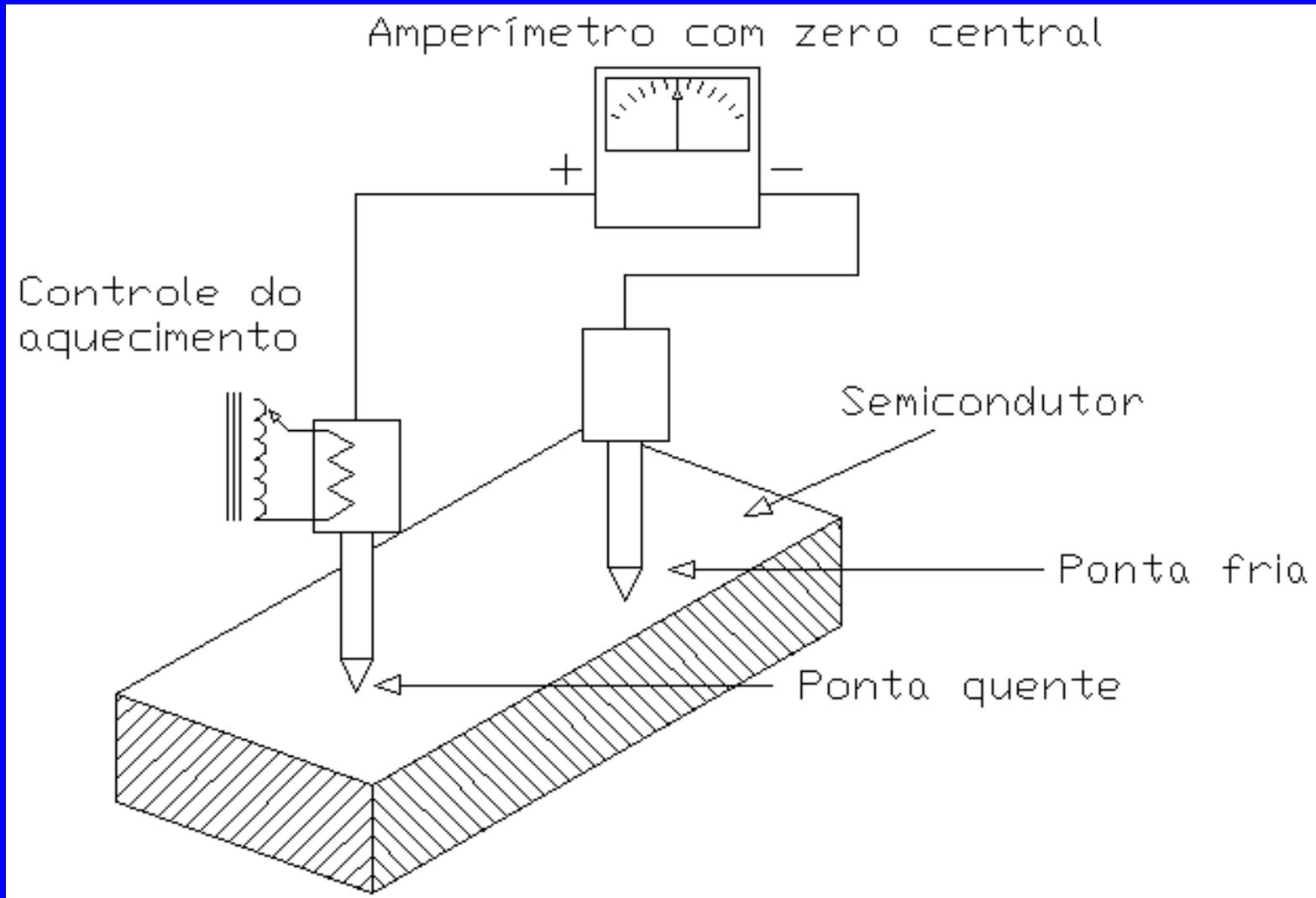
- FZ é mais caro
- Mais difícil obter ϕ grande.
- FZ obtém-se material mais puro.
- Importante p/ certos dispositivos (potência e detetores)
- CZ é mais apropriado p/ CI. $[O] \uparrow \rightarrow$ robusto e gettering.



Ano	ϕ [mm]
1995	200
2001	300
2015 (?)	450

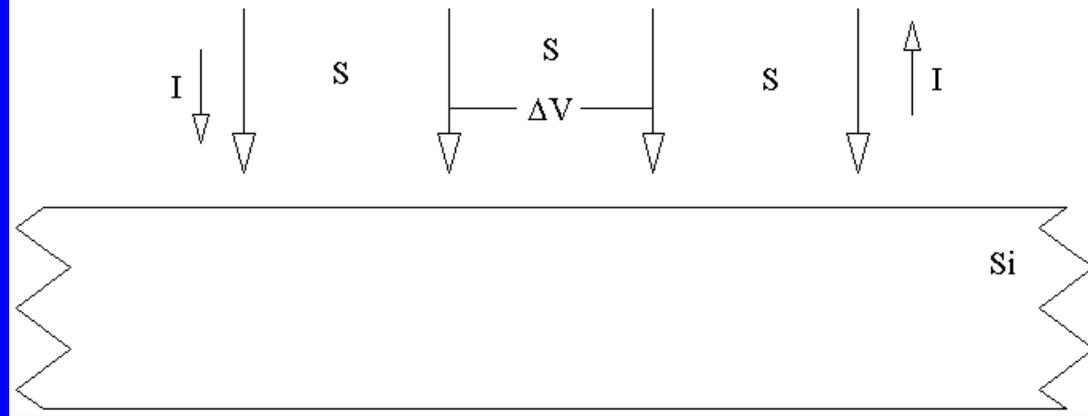
5.6 Caracterização de Cristais

- A) Tipo de condutividade: p ou n.

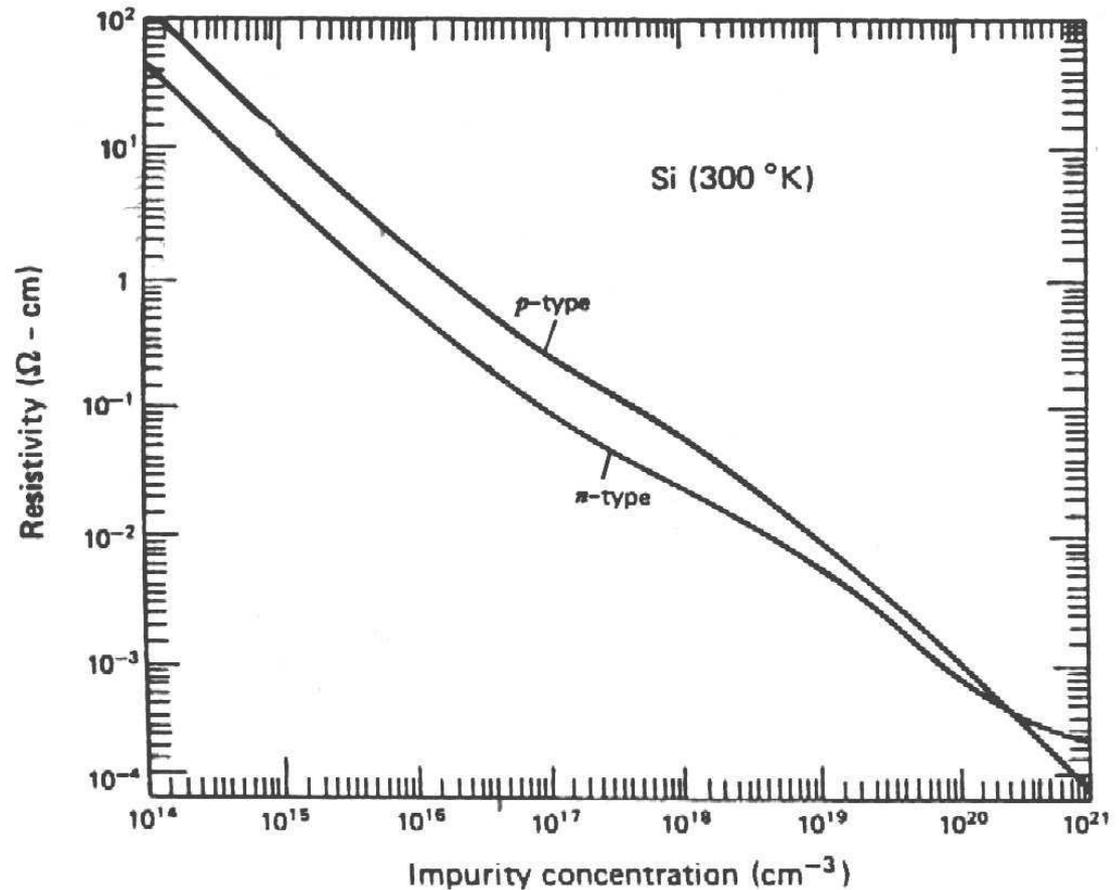


b) Resistividade

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \approx \frac{1}{q\mu N}$$



$$\rho = 2\pi s \frac{\Delta V}{I}$$



c) Propriedades mecânicas:

- Tamanho
- Massa
- Densidade.

d) Perfeição cristalina:

- Inspeção visual
- Revelação química
- XRD.
- TEM



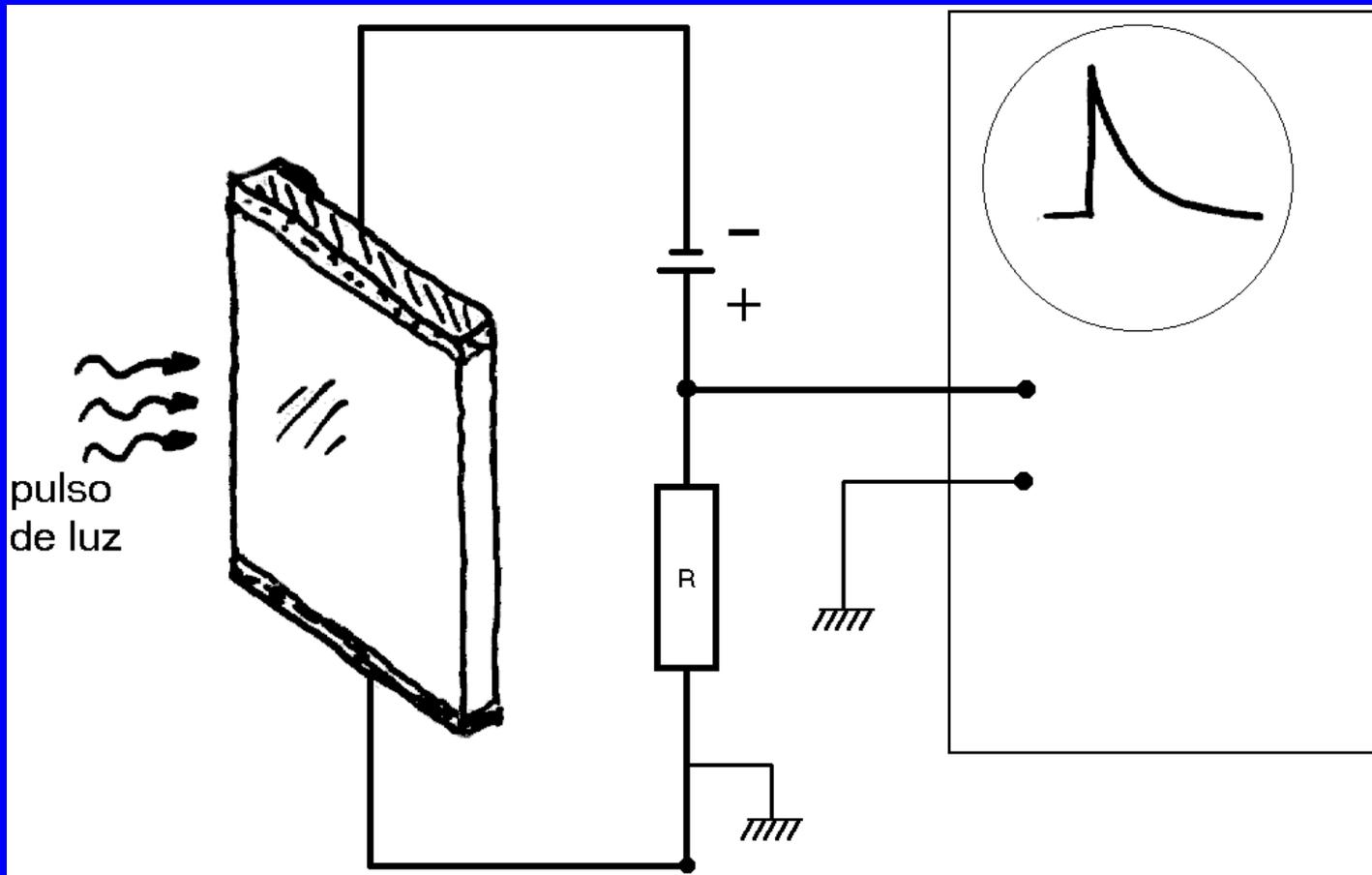
A corkboard is mounted on the wall. It features a calendar for the year 2004, a round analog clock showing approximately 1:50, and several papers, including a technical drawing and a document with the word "TECH" visible. The calendar is divided into 12 months: JANUARY, APRIL, JULY, OCTOBER, FEBRUARY, MAY, AUGUST, NOVEMBER, JUNE, SEPTEMBER, and DECEMBER.

A framed notice is posted on the wall to the right of the corkboard. The text is partially legible and appears to be a safety or operational instruction. The title "VLT Code Policy" is visible at the top.



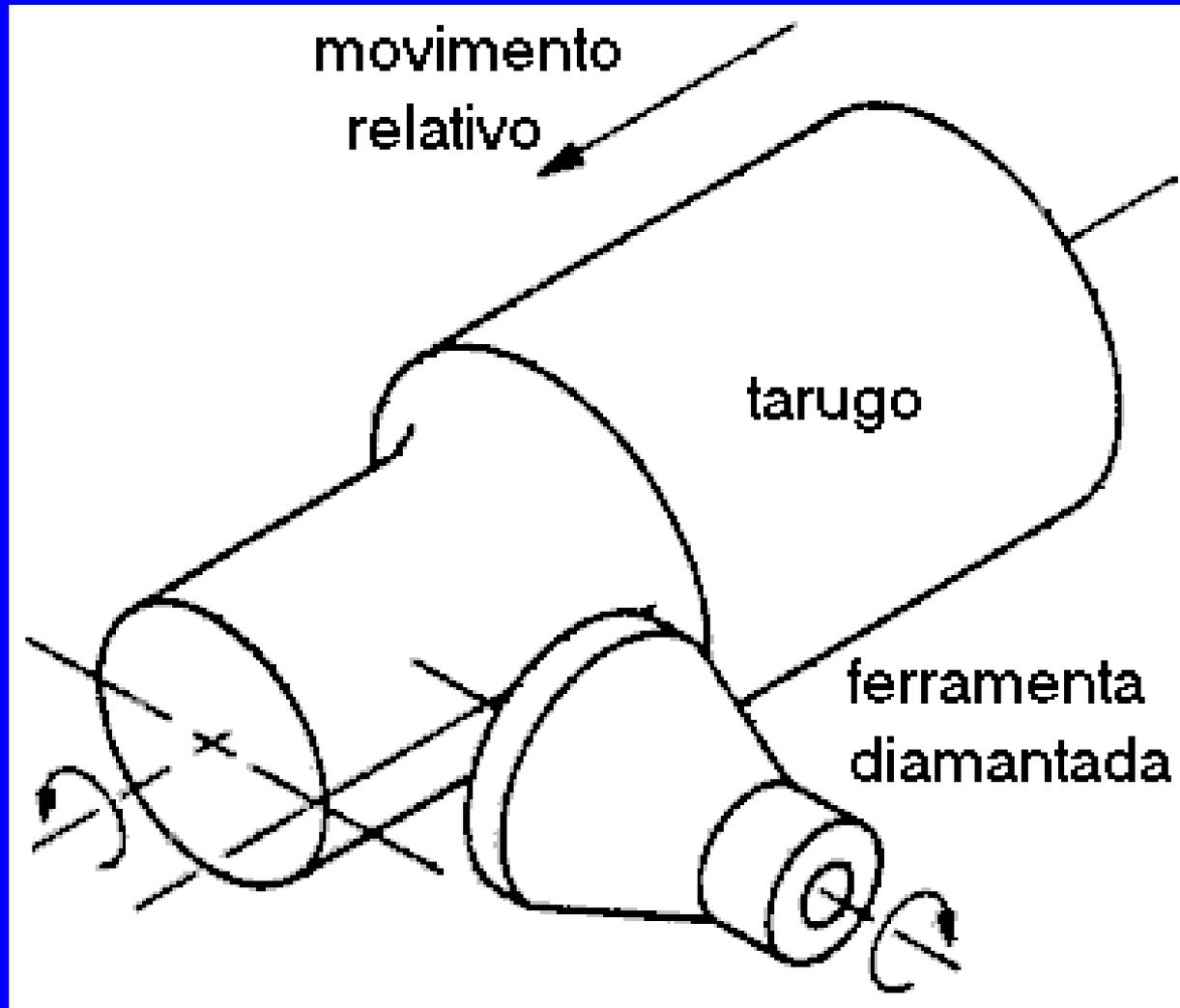
e) Contaminantes

- Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR
- Tempo de vida de portadores



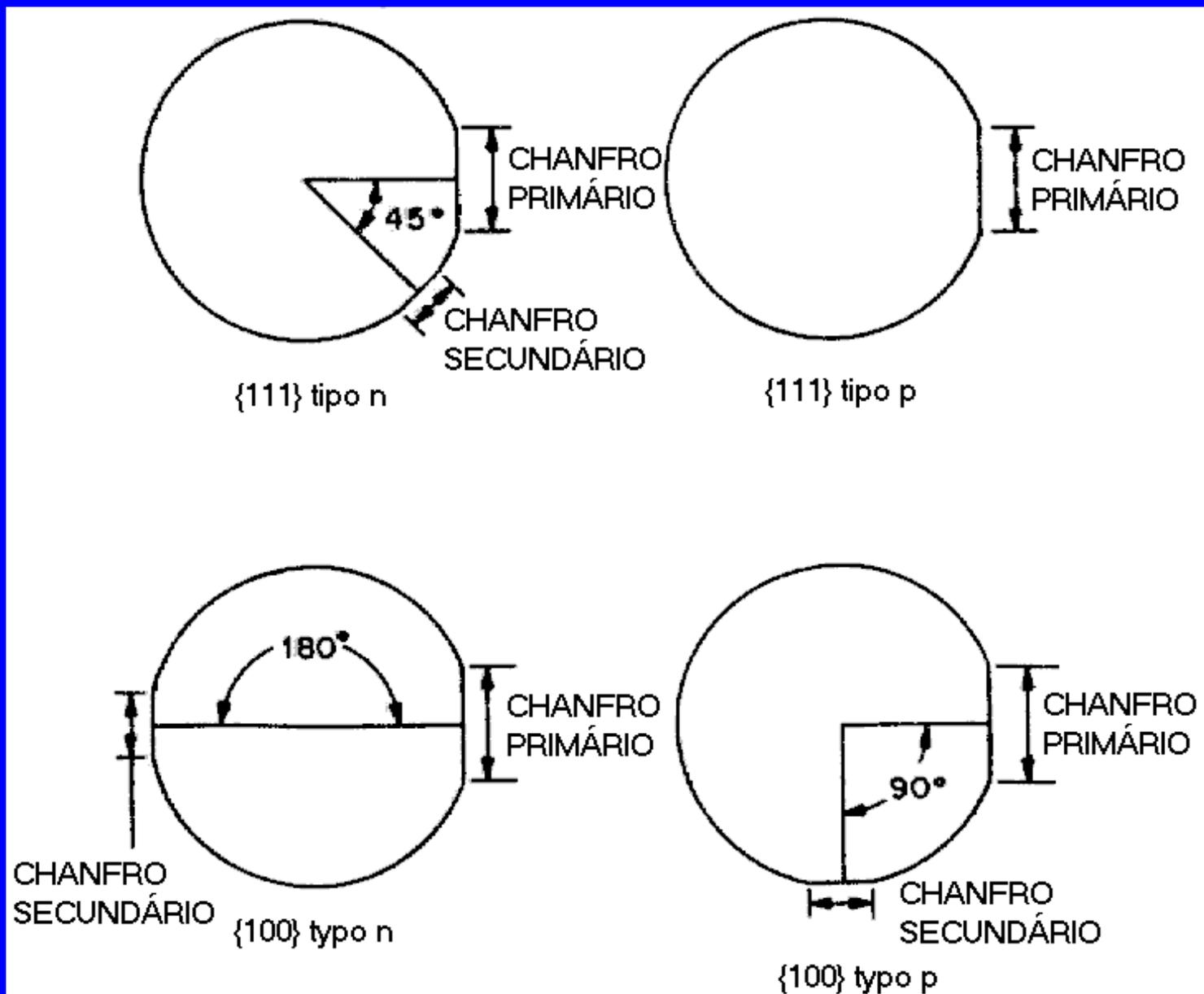
5.7 Obtenção de Lâminas

- A) Ajuste mecânico do diâmetro:



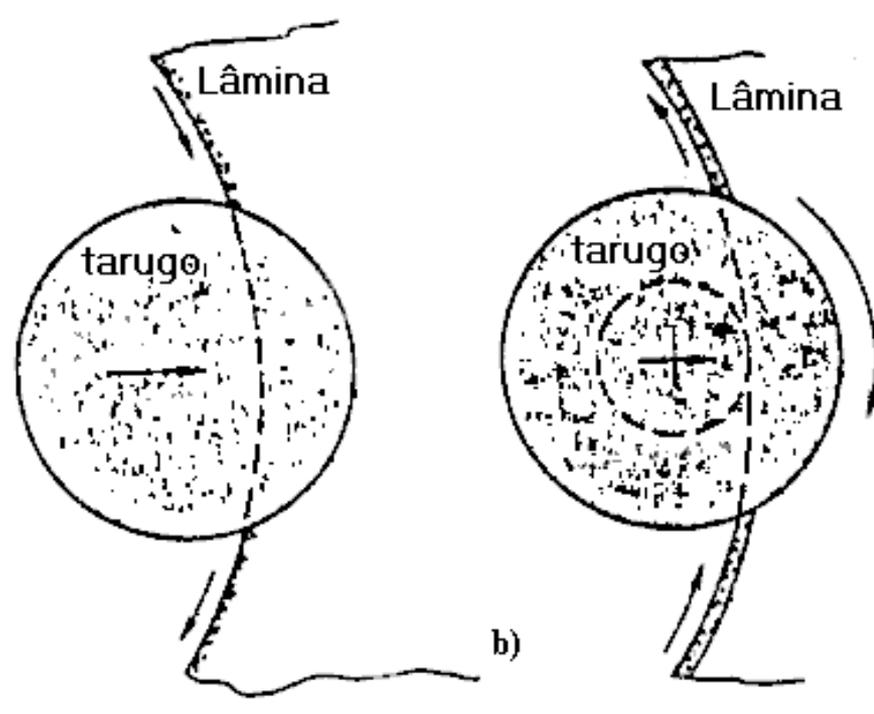
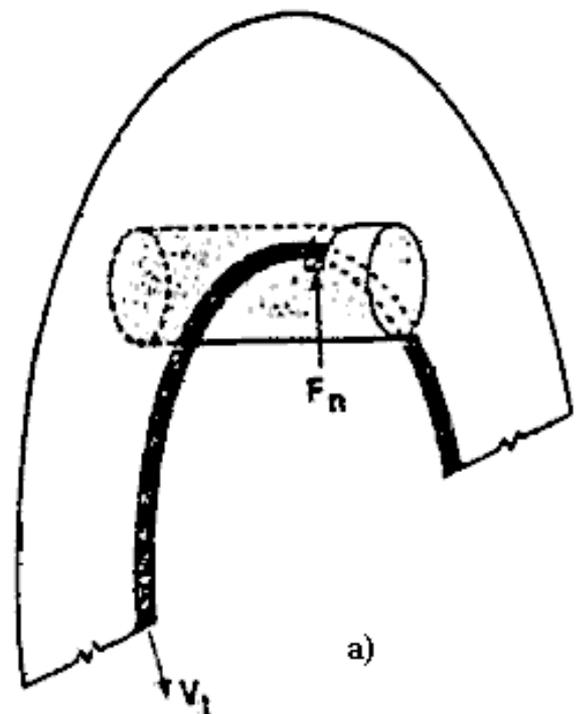
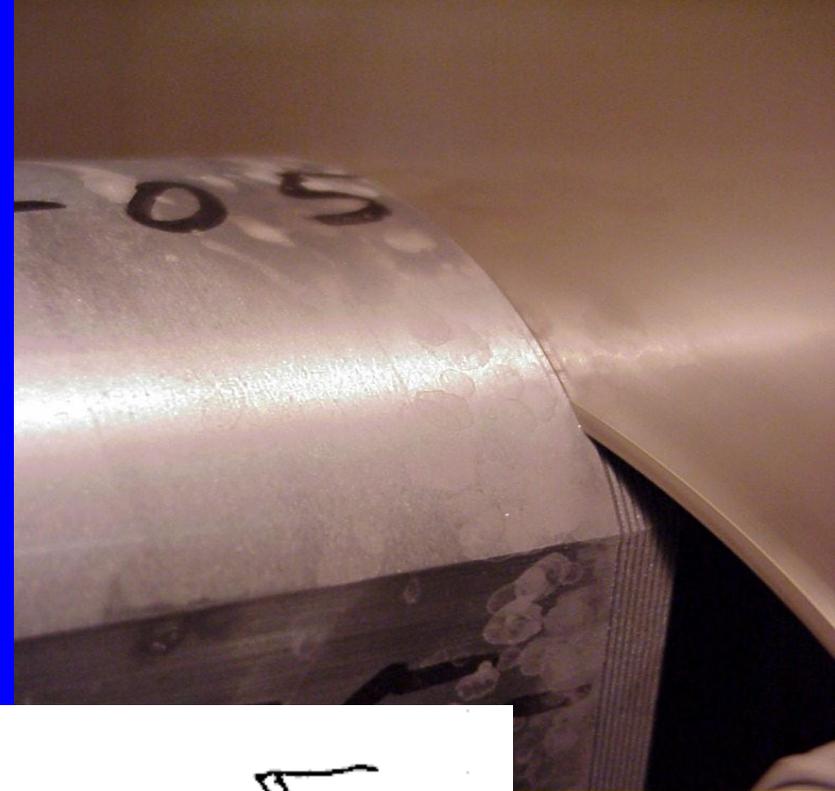


B) Corte de Chanfros (Identificação e Orientação)



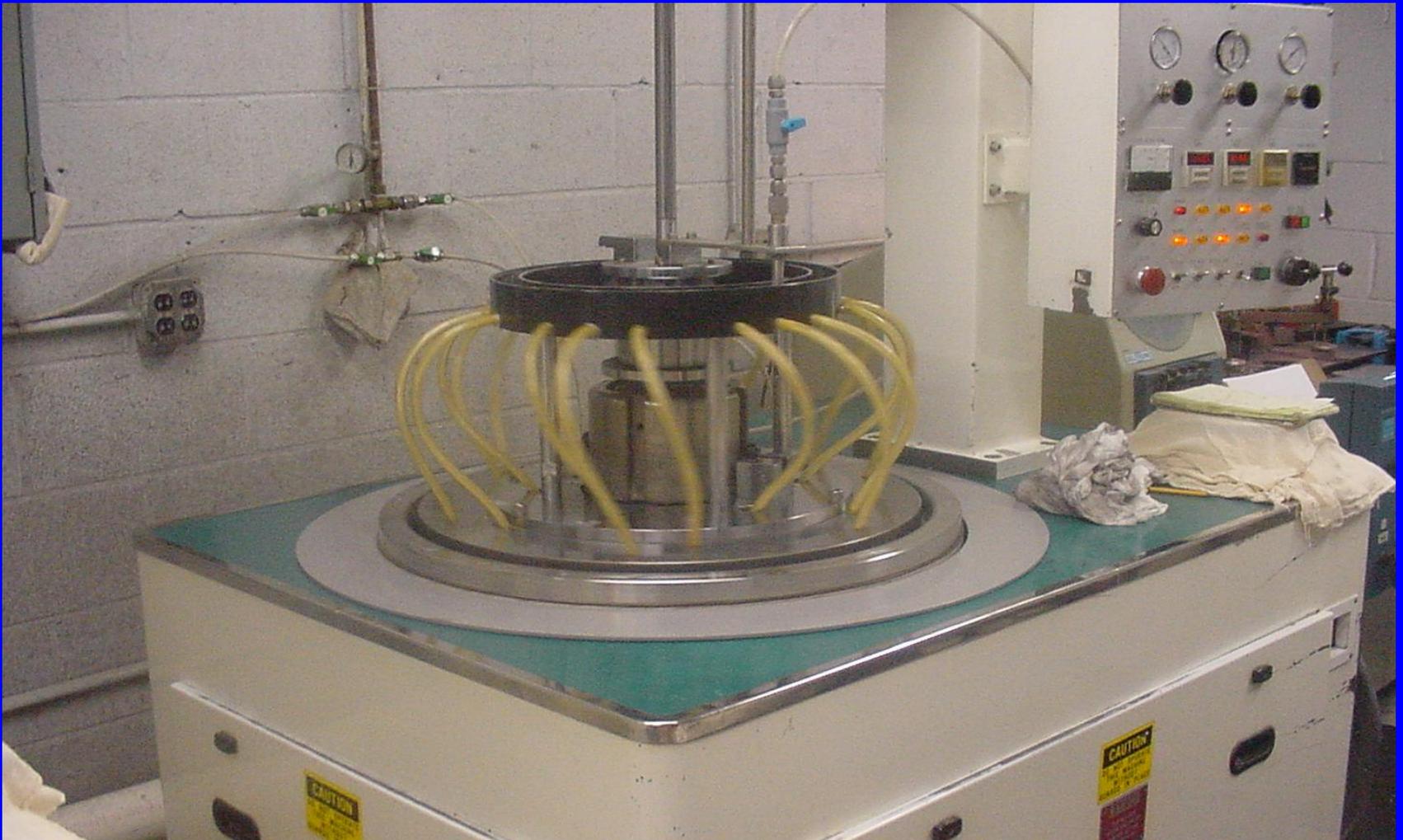
C) Corte das Lâminas

⇒ Orientação e Espessura

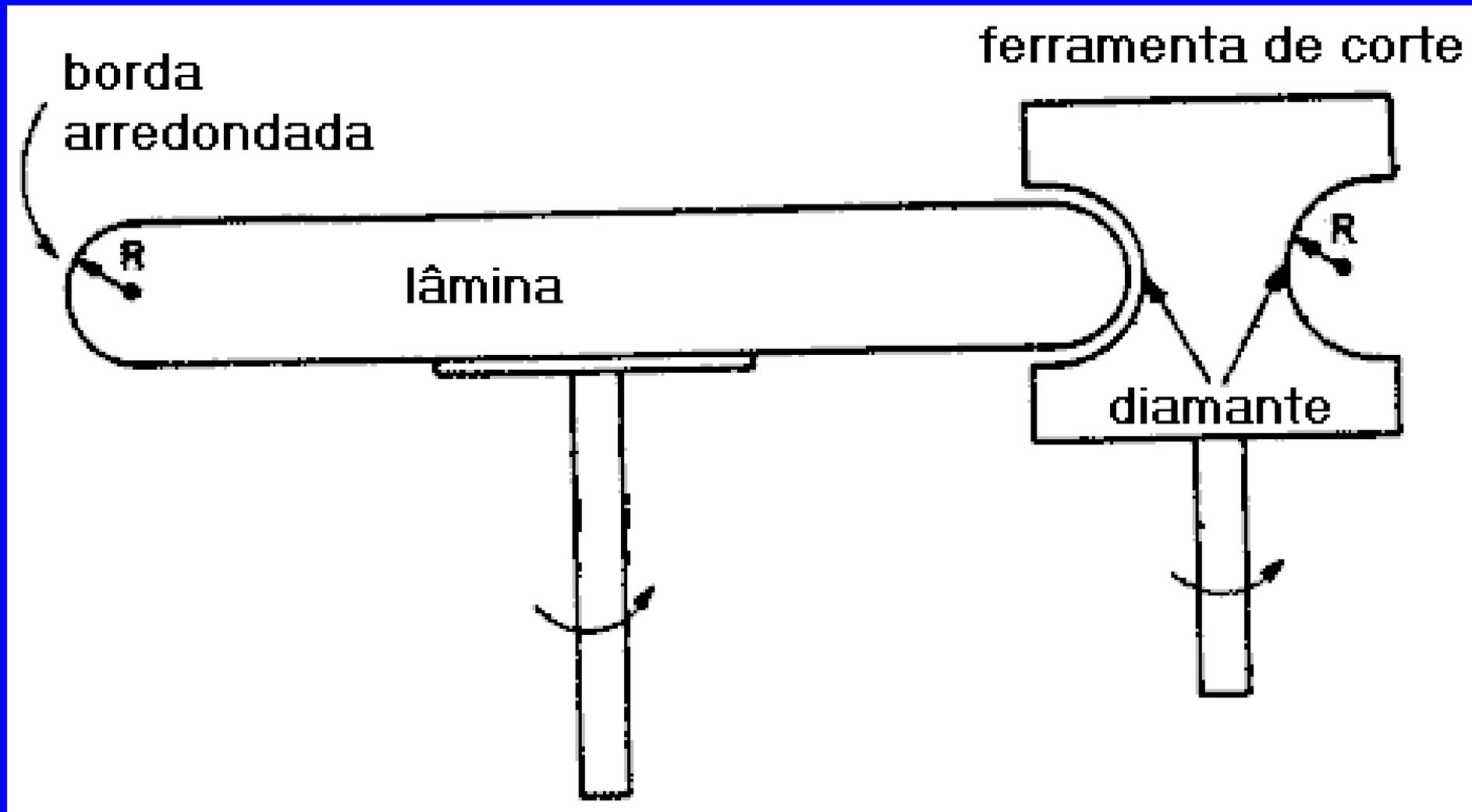


d) Polimento Mecânico

- Mistura de partículas de Al_2O_3 e glicerina
⇒ planaridade de $\sim 2 \mu\text{m}$.



e) Arredondamento de bordas

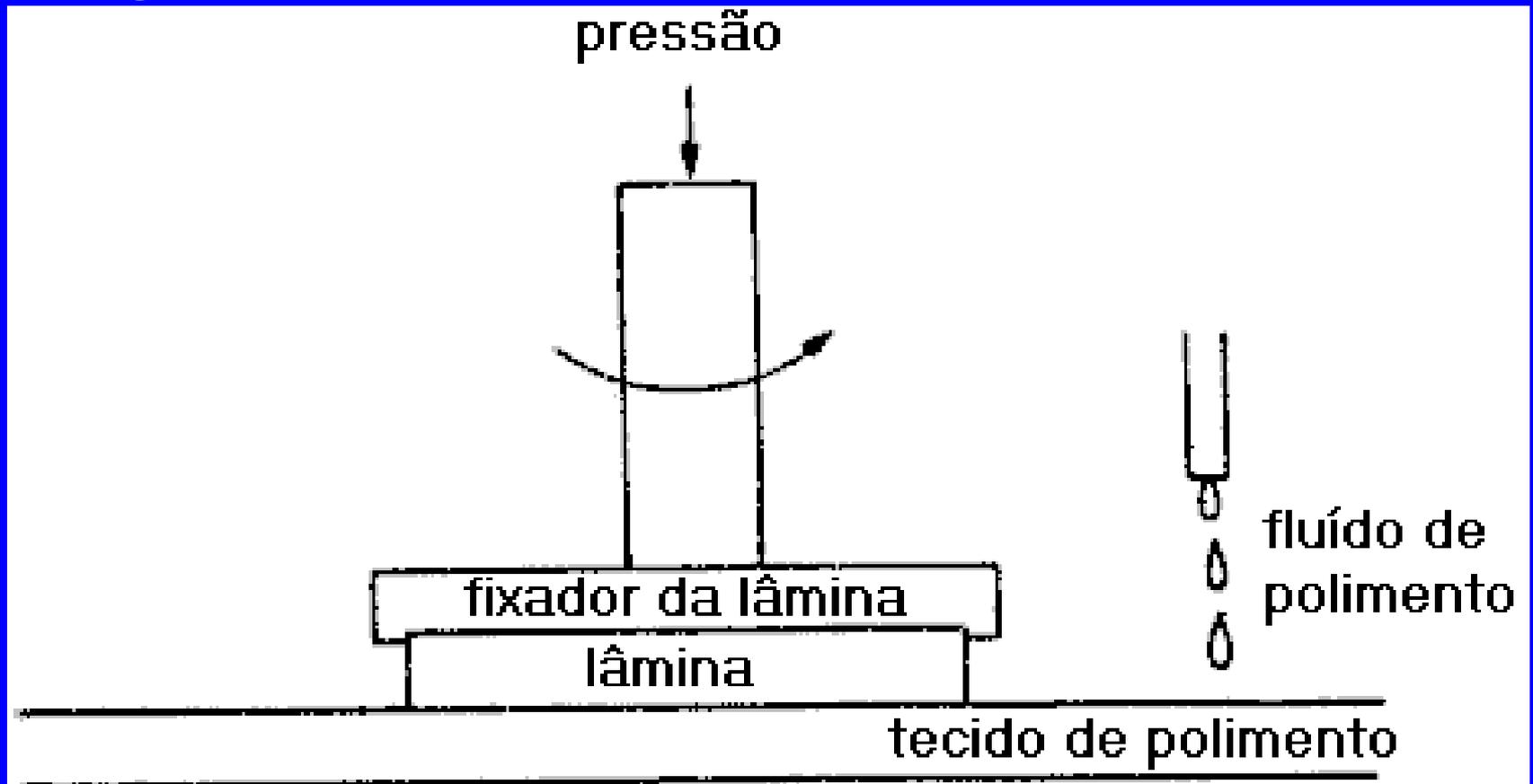


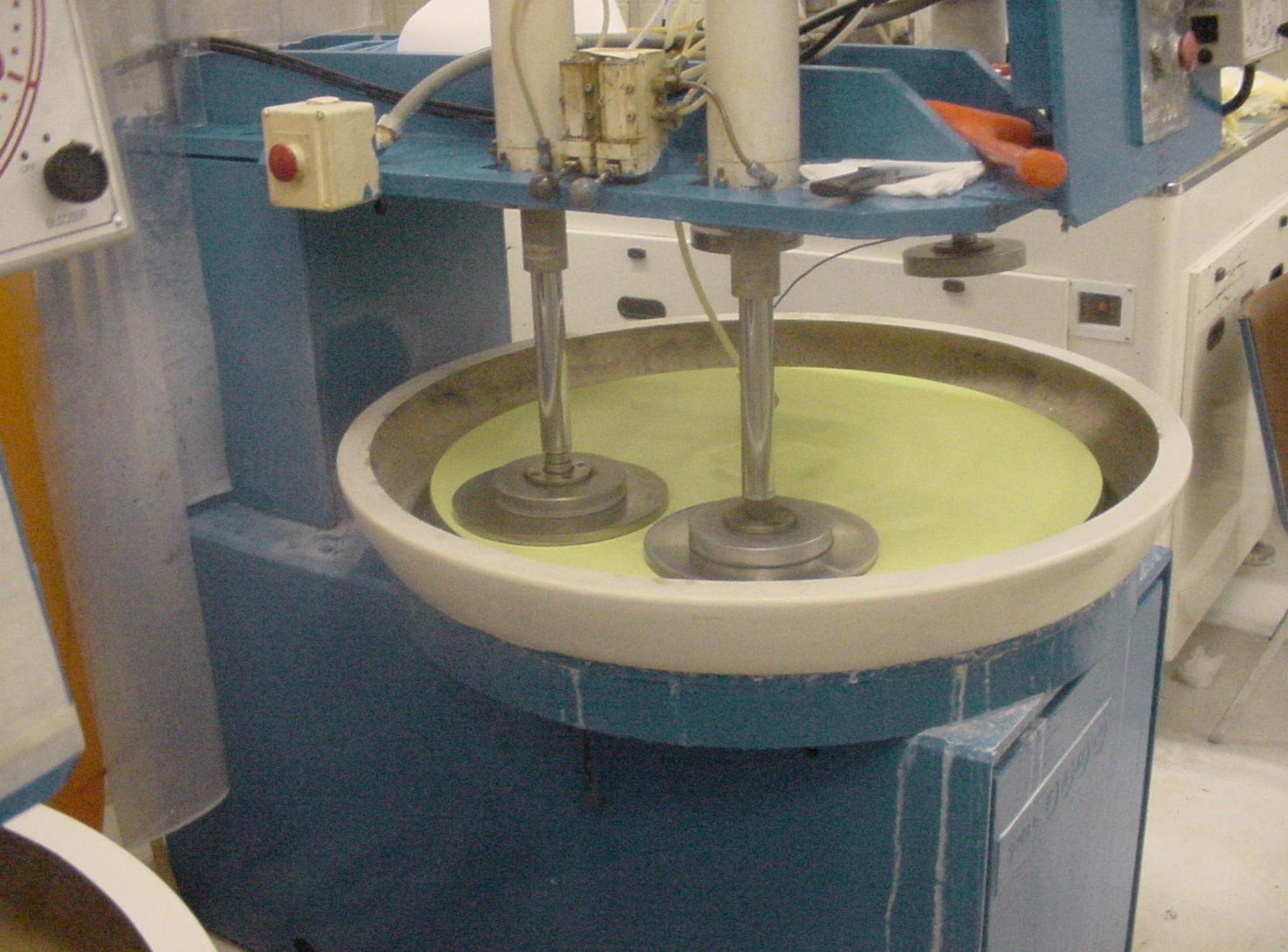
f) Corrosão Química

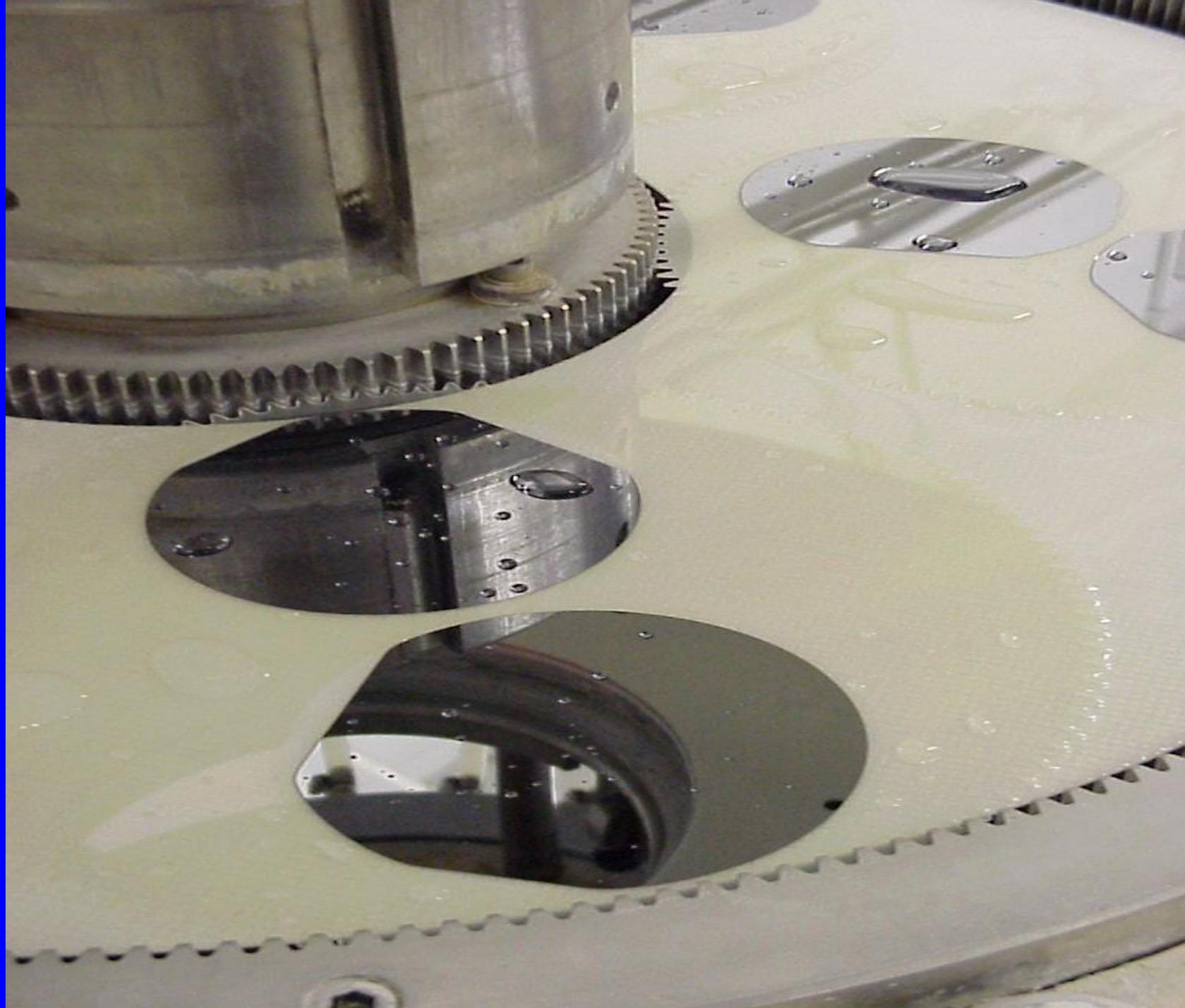
- Remove defeitos e contaminação ($\sim 20 \mu\text{m}$)
- Solução: $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 4 : 1 : 3$

g) Polimento Final: Mecânico e Químico

- Tecido artificial + solução coloidal de partículas de SiO_2 (~ 10 nm) e NaOH em água







h) Limpeza das lâminas

i) Caracterização e C.Q.