

Leibniz
Universität
Hannover

Halbleitermaterialien

Beispiel: dotiertes Silizium

H. Jörg Osten

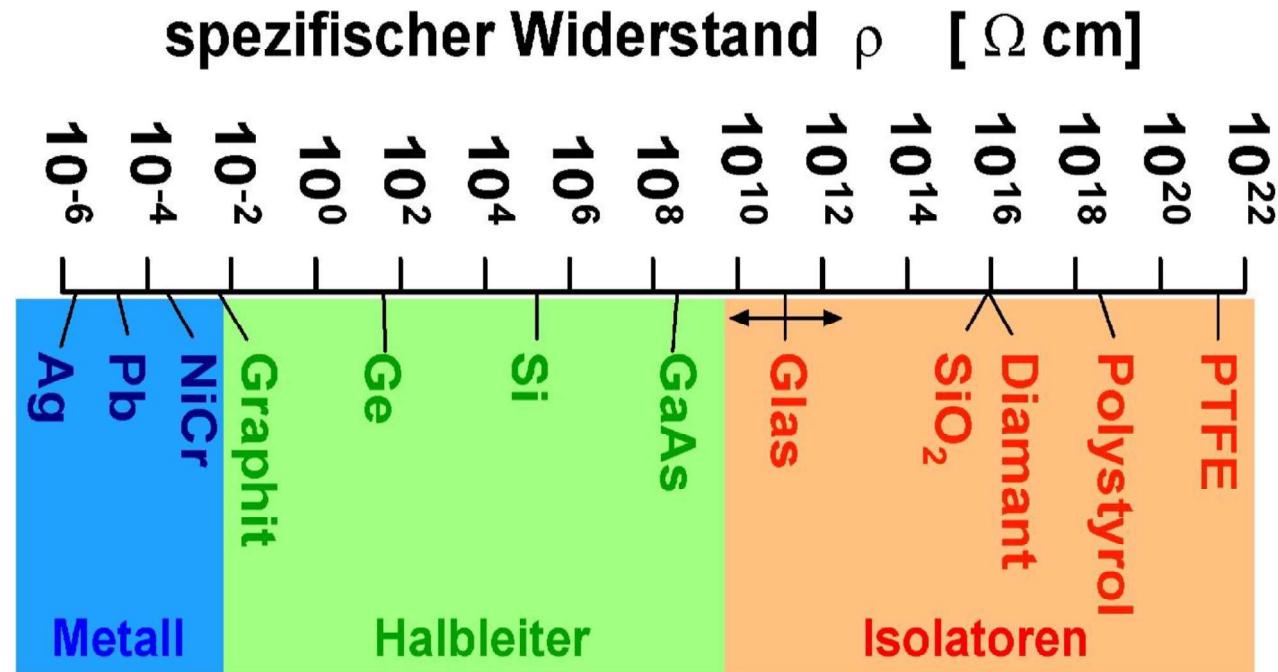
Institut für Materialien und Bauelemente
der Elektronik

- MBE -

Leibniz Universität Hannover
Schneiderberg 32, 30167 Hannover

nur für den LUH-internen Gebrauch

Leiter – Halbleiter - Isolatoren



→ Halbleiter sind Festkörper, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen der von elektrischen Leitern und der von Nichtleitern liegt

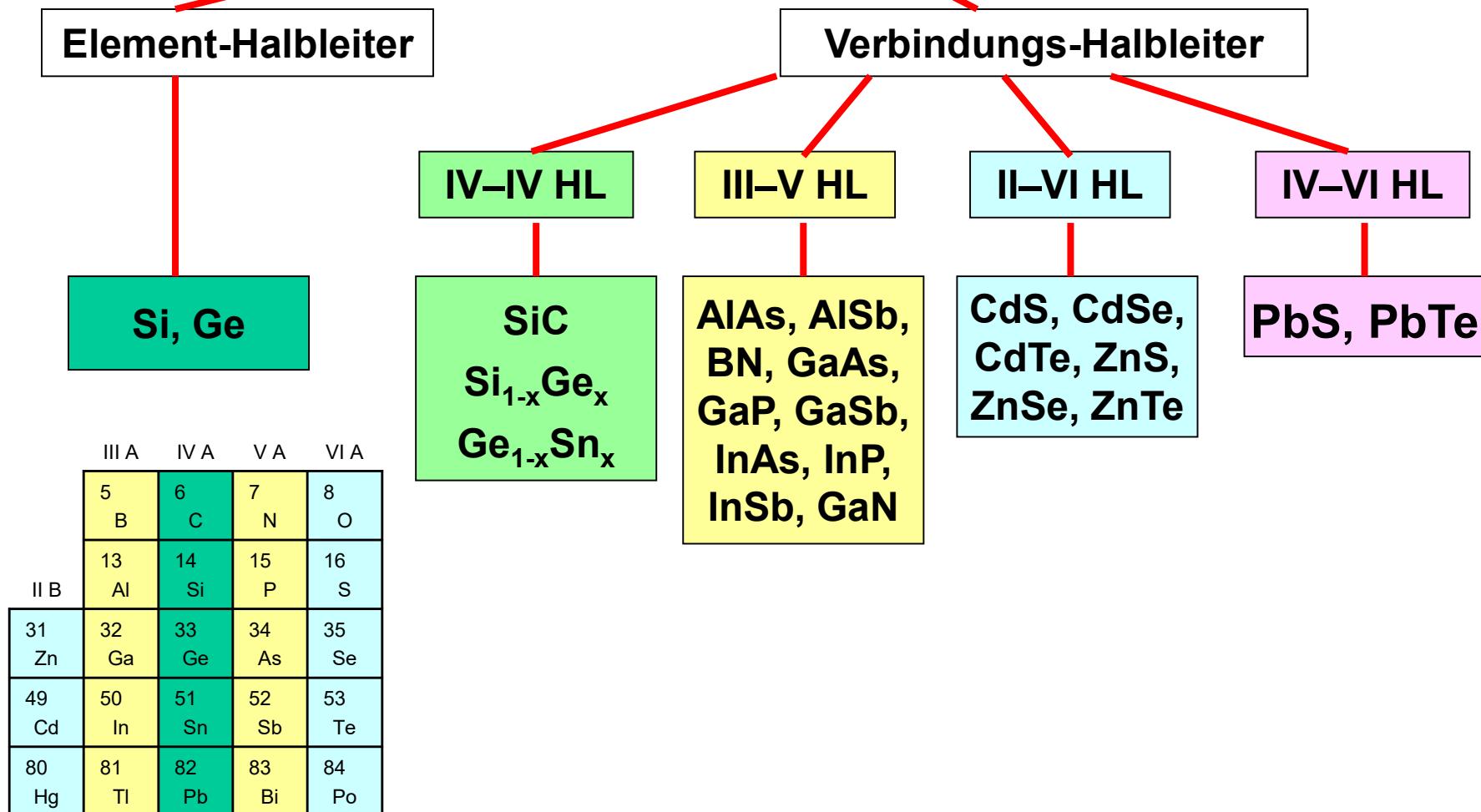
Halbleiter

- **elektrische Leitfähigkeit zwischen der von elektrischen Leitern und der von Nichtleitern**
- **negative Temperaturkoeffizient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit**
Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu (Heißleiter)
- **Besitzen eine sogenannte Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband**
in der Regel < 3 eV
- **Es existieren im Gegensatz zu Metallen primär keine freien Ladungsträger**
diese müssen erst z. B. durch thermische Anregung entstehen
die Leitfähigkeit lässt sich durch das Einbringen von **Fremdatomen (Dotieren)** in weiten Grenzen gezielt beeinflussen

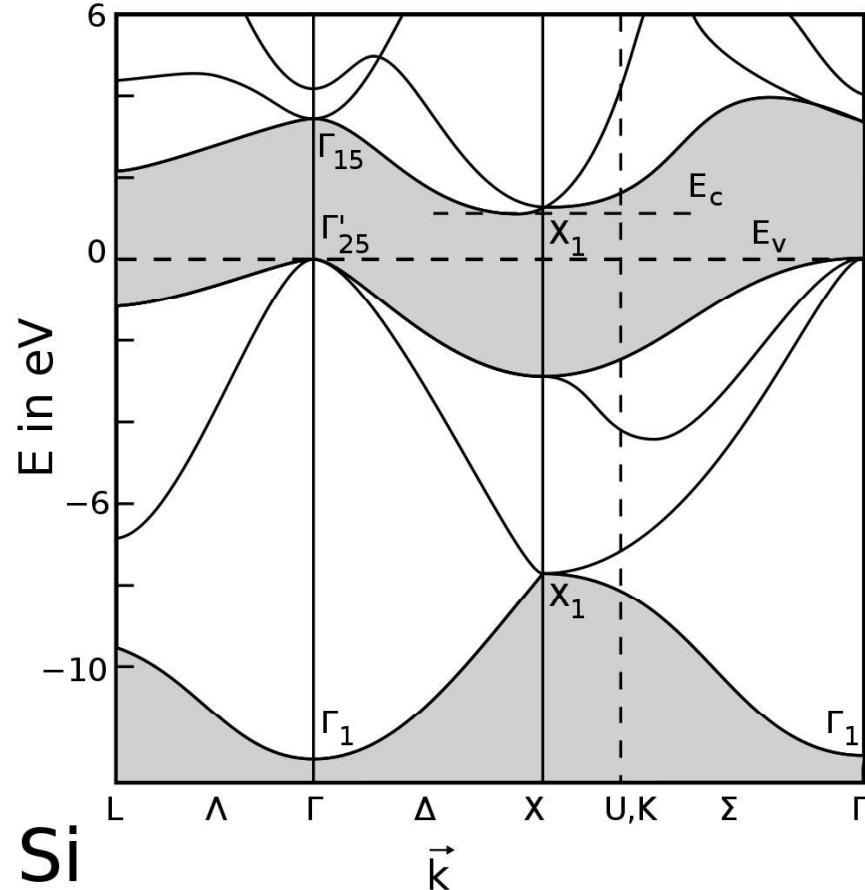
	III A	IV A	V A	VIA
	5 B	6 C	7 N	8 O
IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S
31 Zn	32 Ga	33 Ge	34 As	35 Se
49 Cd	50 In	51 Sn	52 Sb	53 Te
80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po

→ Elementare Halbleiter sind nur
Silizium und Germanium

Halbleiter



Bandstruktur von Silizium



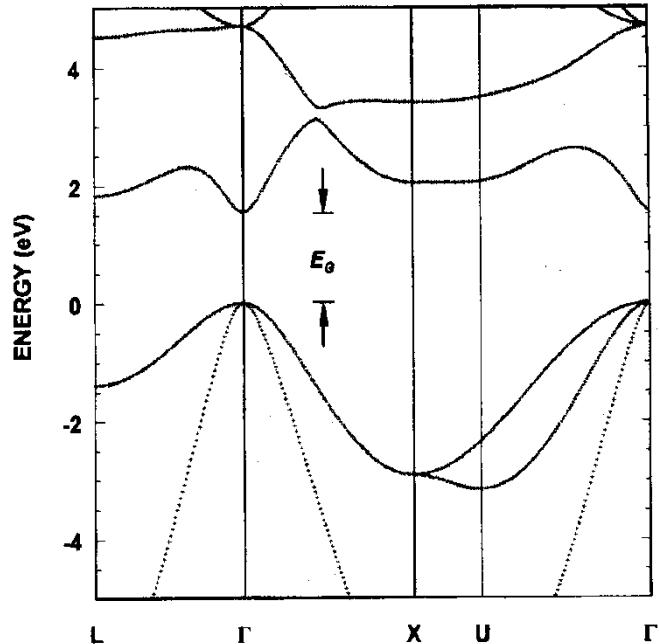
Üblich:
Darstellung im
Impulsraum $E(k)$

nicht besetzte Zustände sind grau eingefärbt

Übergang zwischen Valenzband und Leitungsband

- Die Energiebänder sind keine Geraden; sie hängen von der Lage (Richtung) im Kristall ab
- Die energetisch günstigsten Übergänge finden immer zwischen Minimum des Leitungsbandes und Maximum des Valenzbandes statt (geringste Energielücke E_g)
- Die Darstellung erfolgt im Impuls-Raum (k -Raum), dem kristallografische Richtungen zugeordnet werden können

Bandstruktur: GaAs

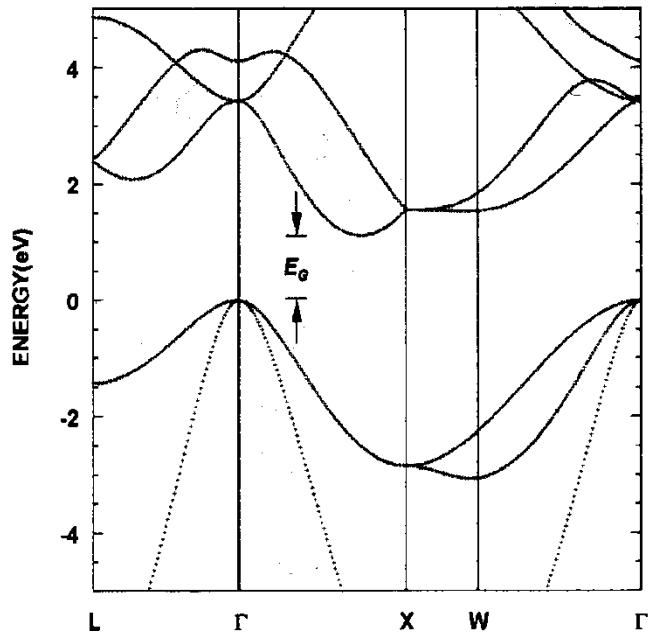


Das Minimum des LB und das Maximum des VB liegen beim selben k-Wert

→ Beim Übergang muss ein Elektron des Valenzbandes die Energie $E_g = E_{LB} - E_{VB}$ aufnehmen, um in das Leitungsbandminimum beim selben k-Wert zu gelangen

- Das Elektron ändert seinen Impuls ($p = 2\pi\hbar k$) dabei nicht!
- Ein derartiger Übergang ist energetisch einfach
- Wir sprechen vom DIREKTEN Halbleiter

Bandstruktur: Si



Das Minimum des LB und das Maximum des VB liegen beim verschiedenen k -Werten

→ Beim Übergang muss man dem Elektron des Valenzbandes neben der Energie

$E_g = E_{LB} - E_{VB}$ auch noch einen Impuls $\Delta p = 2\pi h (k_{LB} - k_{VB})$ zuführen, um in das Leitungsbandminimum zu gelangen

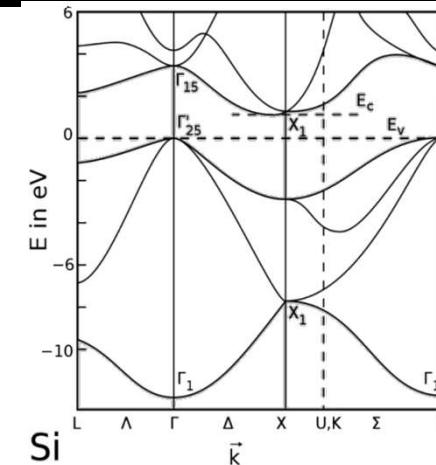
→ Das Elektron muss seinen Impuls ändern!

→ Ein derartiger Übergang ist energetisch wenig wahrscheinlich

→ Wir sprechen vom INDIREKTEN Halbleiter

Indirekter Halbleiter und Optik: Beispiel Si

- $E_g = 1.12 \text{ eV}$ (bei RT)
- Licht der Energie $h\nu > E_g$
 → Licht $< 1.1 \mu\text{m}$ wäre nötig
 um ein Valenzelektron
 ins Leitungsband zu heben
 aber
- Der zusätzlich notwendige Impuls beträgt
 $\Delta p = h 0.85/a$ (a - Gitterkonstante = $5.43 \times 10^{-10} \text{ m}$)

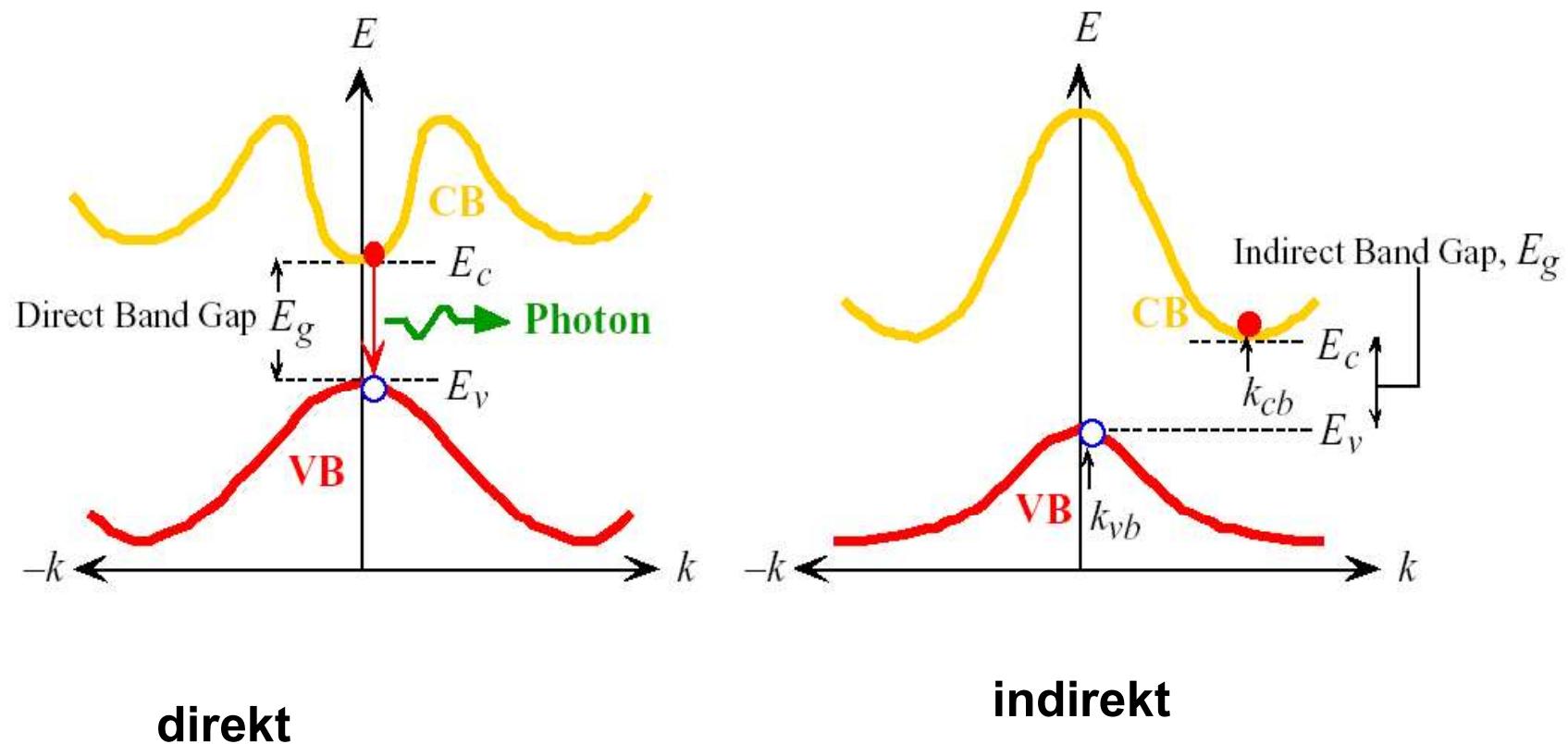


Impuls des Photonen: $p_{\text{phot}} = h/\lambda$
 für $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$: $p_{\text{phot}}/\Delta p = 0.0006$ $\Delta p \sim 1700 p_{\text{phot}}$

→ Die Absorption eines Photons reicht nicht aus für einen Übergang zwischen VB und LB.

→ Indirekte Halbleiter sind optisch nicht aktiv!

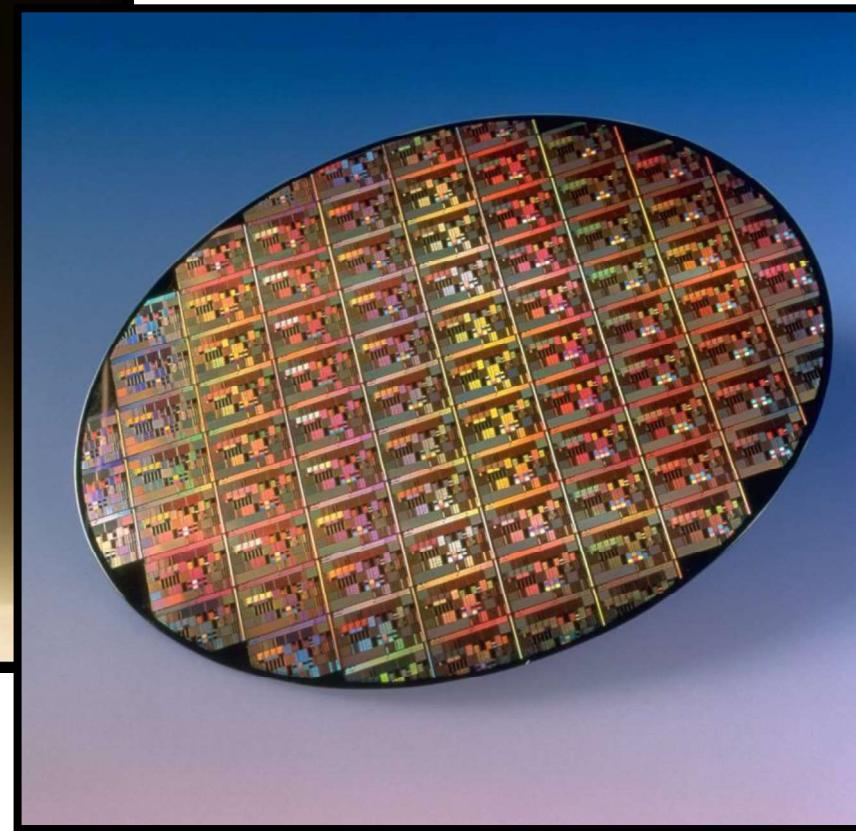
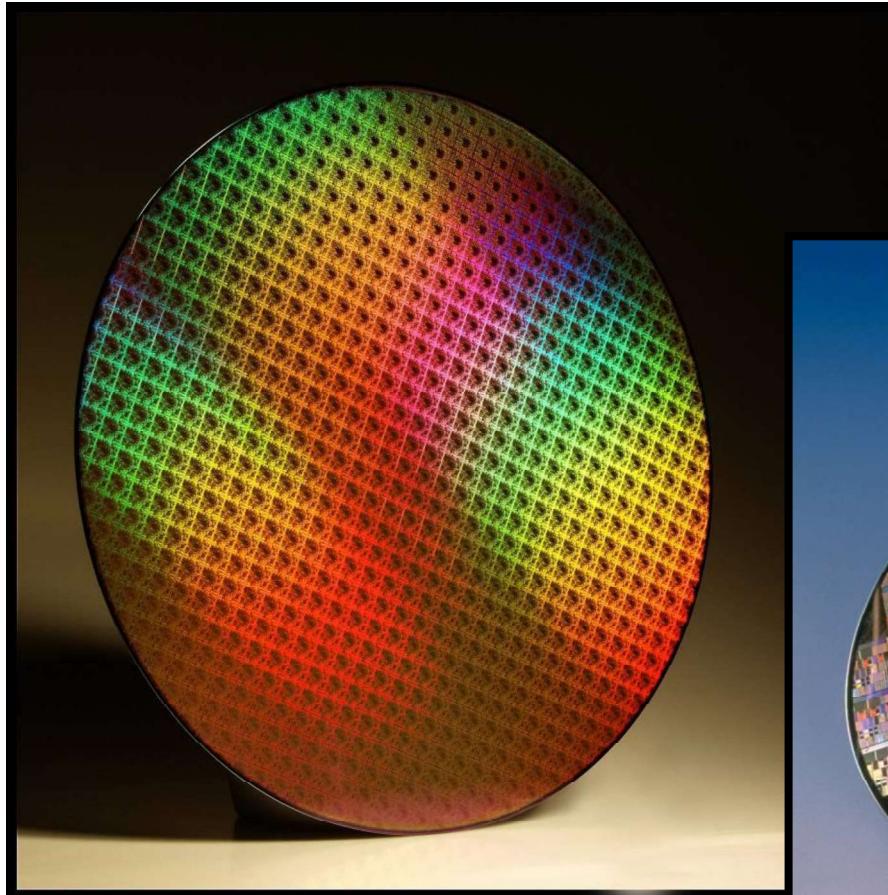
Direkter vs. Indirekter Übergang (schematisch)



Direkter vs. Indirekter Halbleiter

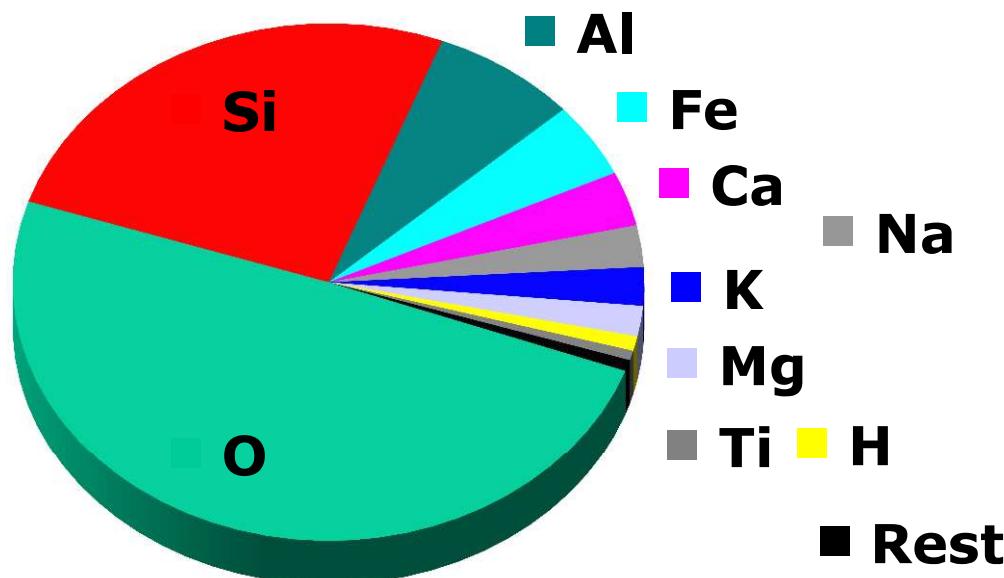
	Direkt	Indirekt
$E_{VB(max)}$ und $E_{LB(min)}$ bei	gleichem k	verschiedenen k
Impulsänderung beim Übergang	nein	notwendig
Übergangs- und damit Rekombinationswahrscheinlichkeit	hoch	niedrig
Lebensdauer angeregter Ladungsträger	kurz	lang
Optoelektronik (LED, Laser usw.)	ja	nein
Vertreter	Verbindungs-halbleiter	Si, Ge

Einkristalline Silizium Wafer



Elementverteilung in der Erdkruste

in Massenprozent



→ Silizium liefert $\sim \frac{1}{4}$ des Gesamtgewichts

Silizium

- **Silizium, aus dem lateinischen *silex*, "Kiesel", ist nach dem Sauerstoff das am häufigsten vorkommende Element, da etwa 1/4 der Erdkruste aus Silizium bestehen.**
- **Es tritt nur in gebundenem Zustand in der Natur auf, und zwar in der Form von Silikaten (Si-O-Metall) (z.B. als Feldspat $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4)(\text{Al}, \text{B}, \text{Si})_4\text{O}_8$) und als Siliziumdioxid (Sand, Quarz).**
- **Silizium ist gegen sämtliche Säuren stabil, dagegen in Laugen unter Bildung von Silikaten löslich.**
- **Silizium ist der wichtigste Ausgangsstoff in der modernen Halbleiterindustrie.**

Silizium: Eigenschaften

Aggregatzustand: fest

Kristallstruktur : Diamantstruktur

Dichte: 2,336 g/cm³ (20 °C)

Mohshärte: 6,5

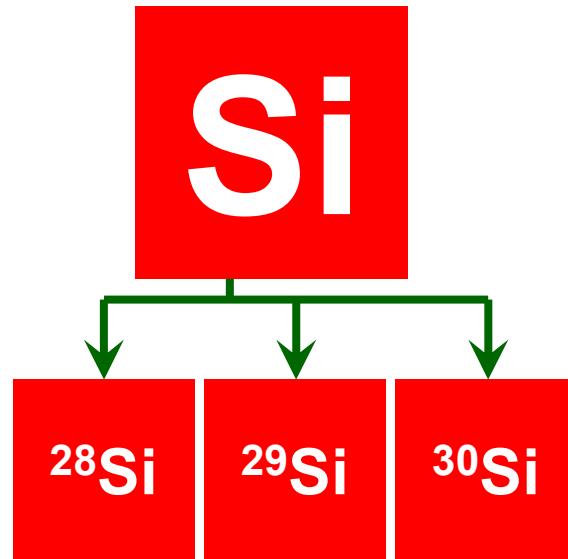
Magnetismus: diamagnetisch

Schmelzpunkt : 1683 K (1410 °C)

Siedepunkt: 3533 K (3260 °C)

Molares Volumen: 12,06 · 10⁻⁶ m³/mol

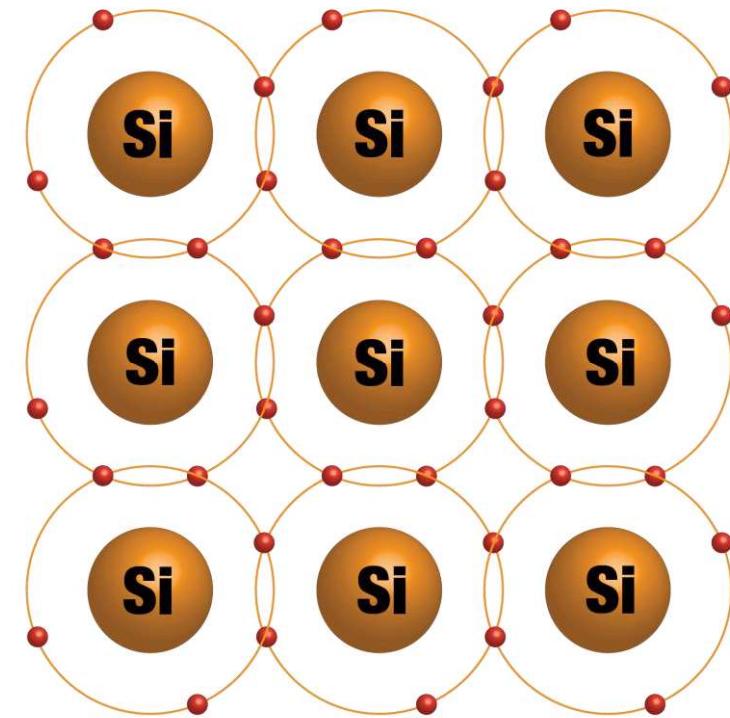
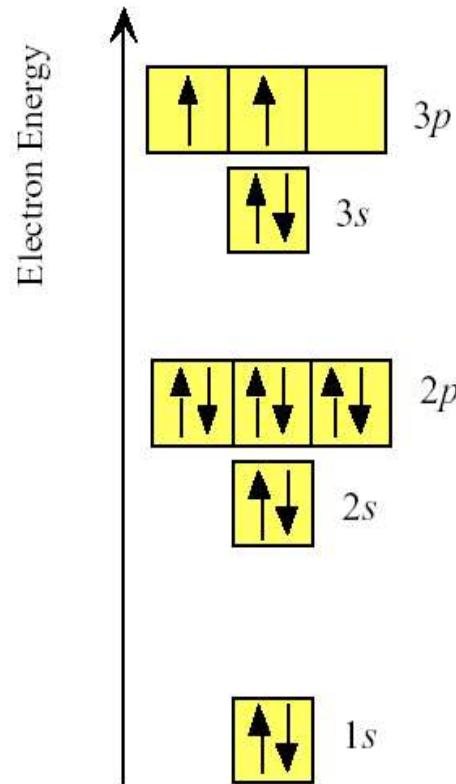
Wärmeleitfähigkeit: 150 W/(m · K)



natürliche Häufigkeit:

^{28}Si	92,23 %
^{29}Si	4,67 %
^{30}Si	3,10 %

Die Elektronenstruktur von Silizium

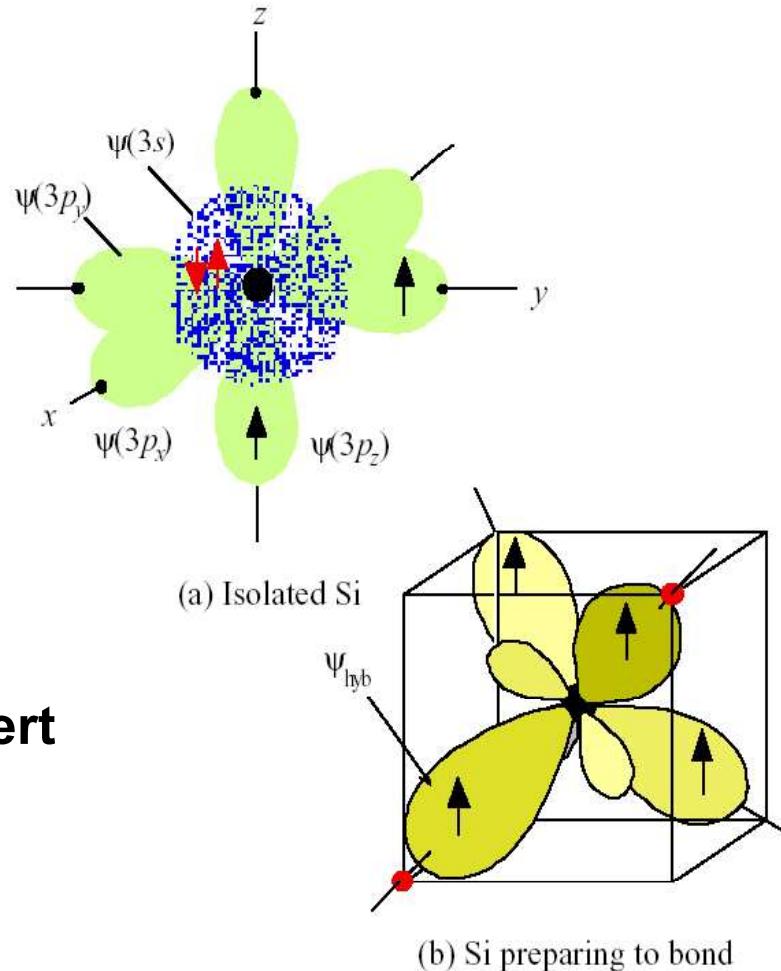


→ vier Bindungspaare

$_{14}^{\text{Si}}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$

**Das freie Si-Atom hat
2 Elektronen in 3s
und zwei Elektronen
in 3p**

**Gebundenes Si transformiert
alle vier Elektronen in
identische sp^3 Orbitale**

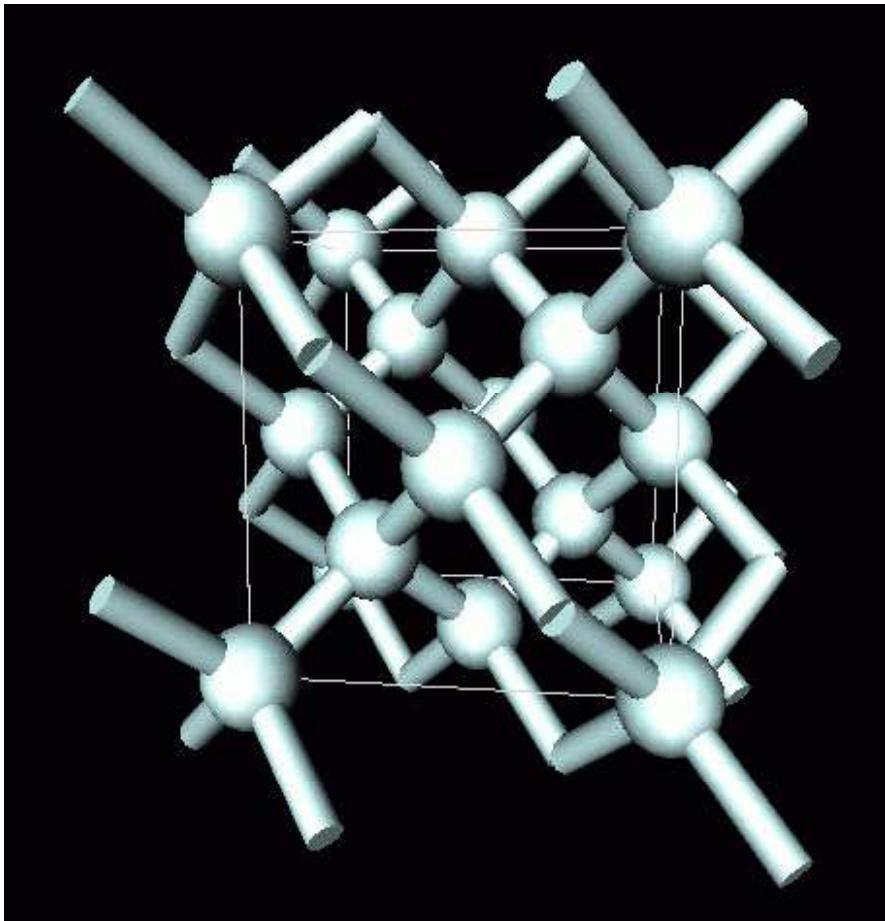


sp³ Orbitale

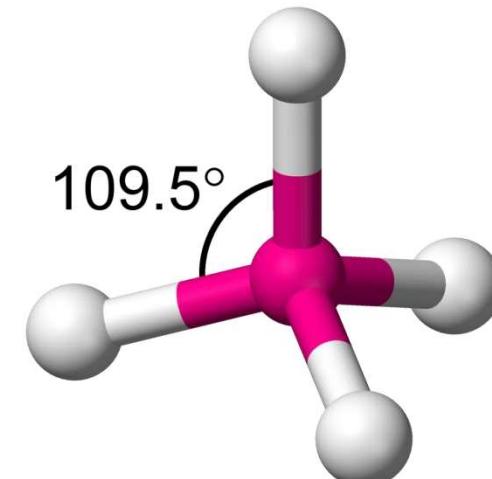


→ Bindungswinkel sind durch die Hybridisierung vorgegeben

Kristallstruktur von Silizium

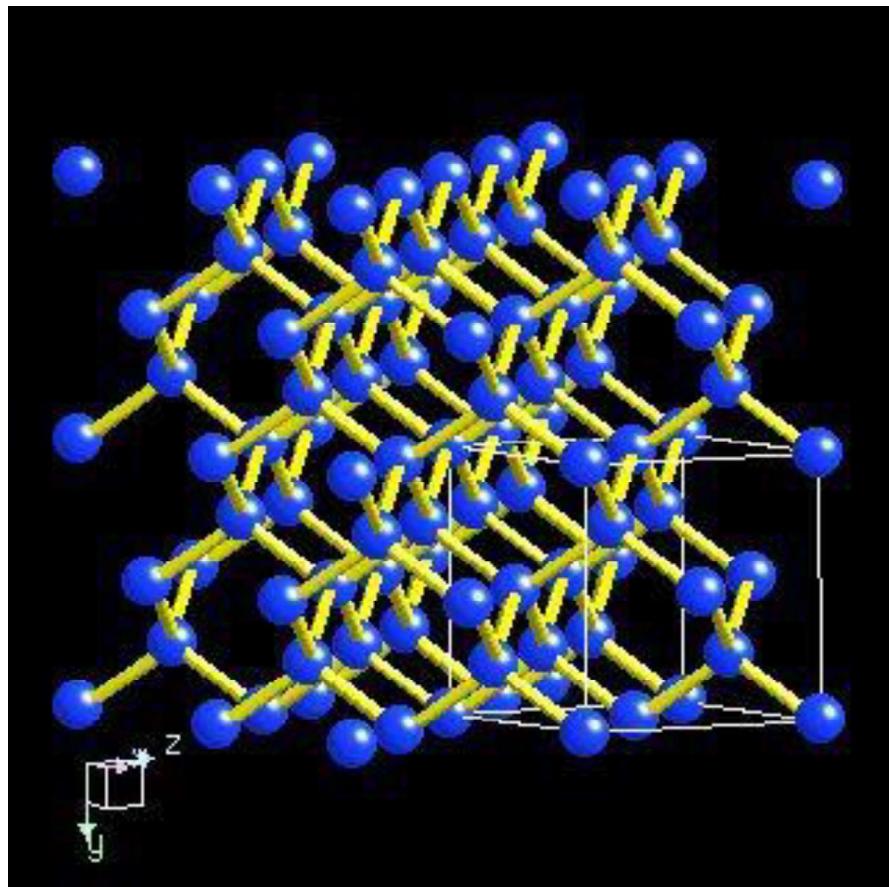


sp^3 Hybridorbitale

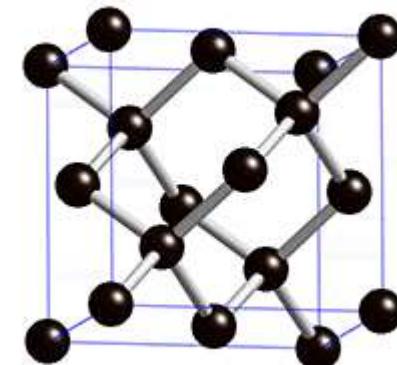


Diamantstruktur

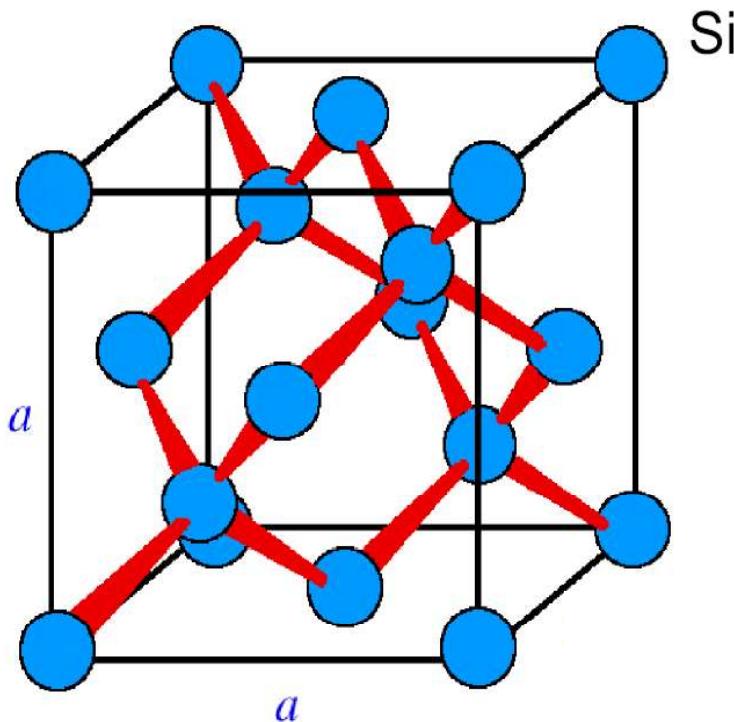
Kristallstruktur von Silizium



**Kubisches Gitter,
vier Nachbarn
pro Si Atom**



z.B. Kohlenstoff (Diamant) oder Silizium



$$a = 0.543 \text{ nm}$$

Raumgitter:

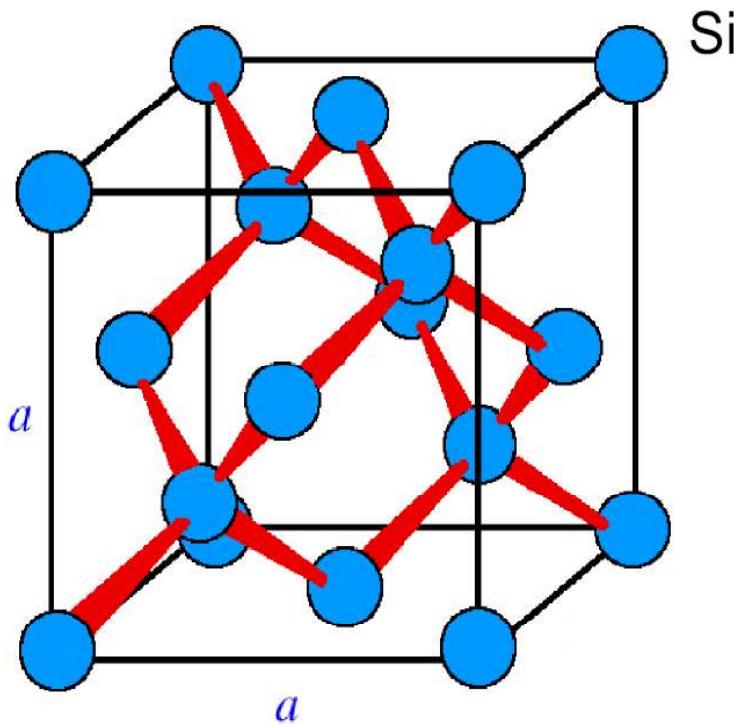
2 kubisch flächenzentrierte Gitter

um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben

Basis:

Identische Atome bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

z.B. Kohlenstoff (Diamant) oder Silizium



$$a = 0.543 \text{ nm}$$

Raumgitter:

2 kubisch flächenzentrierte Gitter

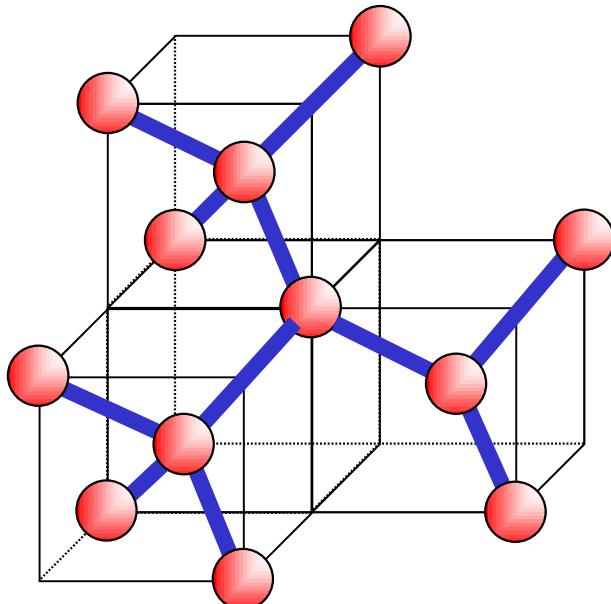
um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben

Basis:

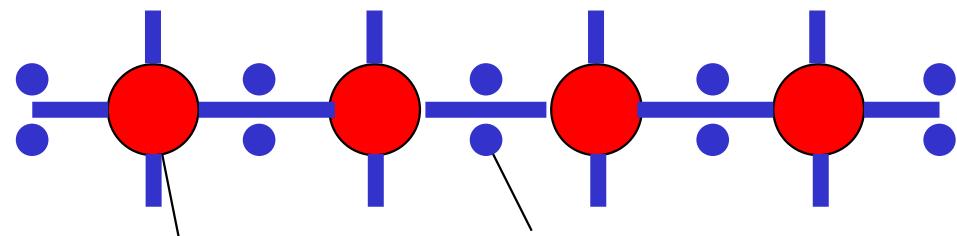
Identische Atome bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Mit seinen **vier Außenelektronen** kann jedes Siliziumatom Bindungen zu vier Nachbaratomen eingehen:

Räumliches Modell



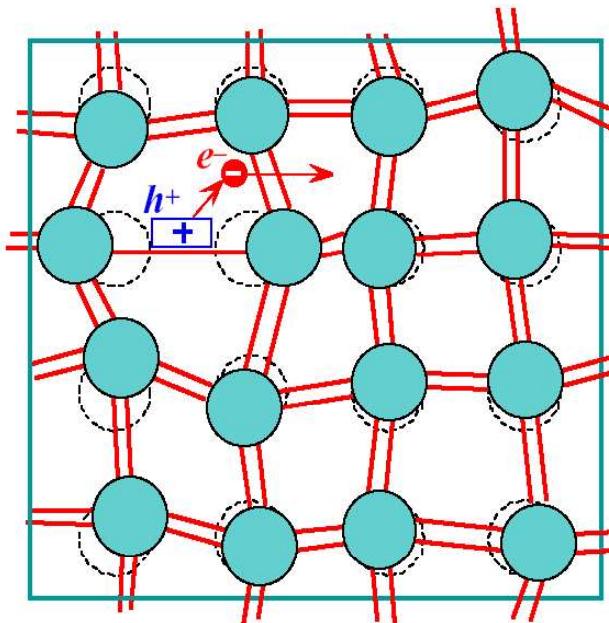
Vereinfachtes ebenes Modell:



Atomrumpf

Bindungs-elektronen

→ Da (fast) alle Elektronen gebunden sind, ist die Leitfähigkeit sehr gering.

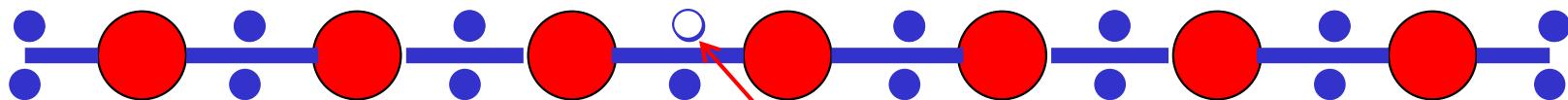


Thermische Schwingungen können zur Bildung eines Elektron-Lochpaars führen

Entstehung von Ladungsträgern

Durch Energiezufuhr können einzelne Elektronen für einige Zeit aus den Bindungen herausgehoben werden:

Energiezufuhr durch Bestrahlung:



Energiezufuhr durch Erwärmen



Silizium bei 20°C:
ca. ein Elektron-Loch-Paar auf
 10^{13} Atome

Stromleitung

- wird ein Elektron in einem Halbleiter aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, so hinterlässt es an seiner ursprünglichen Stelle ein Defektelektron, „Loch“ genannt
 - Gebundene Valenzelektronen in der Nachbarschaft solcher Löcher können durch Platzwechsel in ein Loch „springen“, hierbei wandert das Loch
→ Es kann daher als bewegliche positive Ladung aufgefasst werden
- Sowohl die angeregten Elektronen als auch die Defektelektronen (Löcher) tragen zur elektrischen Leitung bei.

$$\sigma = e \cdot (\mu_n n + \mu_p p)$$

Eigenleitung

- **T = 0K:** Alle möglichen Energiezustände im Valenzband sind von Elektronen besetzt. Das Leitungsband ist leer
→ perfekter Isolator
- **T > 0K:** Einige Elektronenpaarbindungen werden aufgebrochen
 - Die entstandenen freien Elektronen befinden sich energetisch im Leitungsband
 - Die positiv geladenen Löcher verbleiben im Valenzband, sind dort ebenfalls beweglich



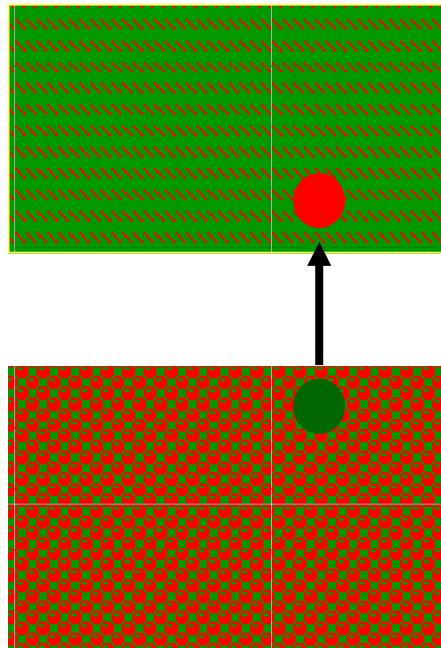
electrons und holes

auch bezeichnet mit *n* (*negative*) und *p* (*positive*)

→ Im reinen Halbleiter finden **Elektronenleitung** und **Löcherleitung** statt.

$$\sigma = e \cdot (\mu_n n + \mu_p p)$$

Halbleiter



Bandlücke für Si: ~ 1.1 eV

Thermische Energie von
Elektronen bei RT:
 $3/2 kT \sim 0.04 \text{ eV}$

→ Nur durch die statistische
Verteilung der thermischen
Energie können einige
Elektronen die Bandlücke
überwinden!

- Silizium bei 20°C: ca. ein Elektron-Loch-Paar auf 10^{13} Atome
- die Anzahl von freien Elektronen und Löchern ist gleich

Eigenleitung

- **Generation:** Entstehung eines Elektron-Lochpaars
- **Rekombination:** Verschwinden eines Elektron-Lochpaars
ein beliebiges Loch fängt ein beliebiges Elektron ein
→ Freigabe von Energie
- Anzahl der Löcher und freien Elektronen ist gleich!
Intrinsische Ladungsträgerdichte
 $n_i = n$ (Elektronen) = p (Löcher)

$$n_i \cdot p_i = n_i^2$$

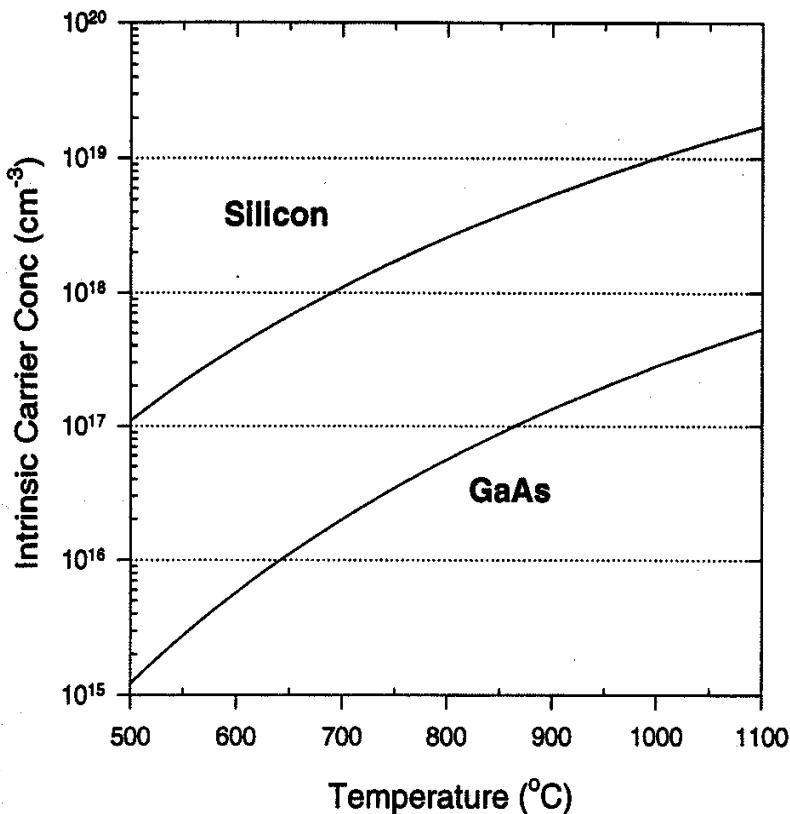
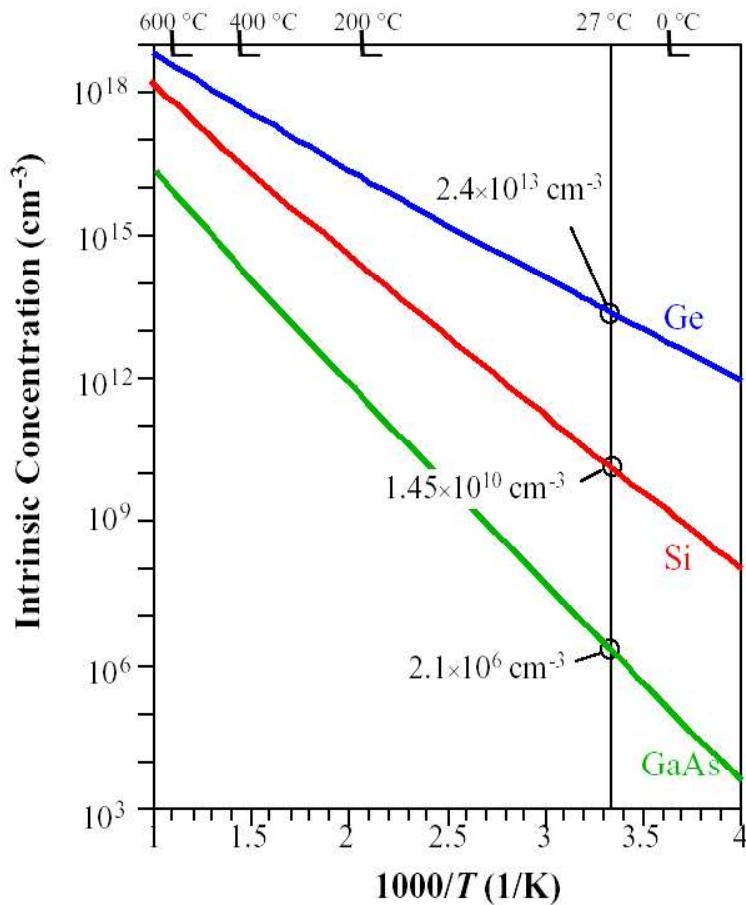
Beispiel: Si bei 300K: $n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

das ergibt einen spezifischen Widerstand von 250 000 Ωcm

Beide Ladungsträgerarten tragen zur Leitfähigkeit bei:

$$\sigma = e (\mu_p p + \mu_n n) = e n_i (\mu_p + \mu_n)$$

Intrinsische Ladungsträgerkonzentration



Vergleich der Materialparameter: Eigenhalbleiter - Metall

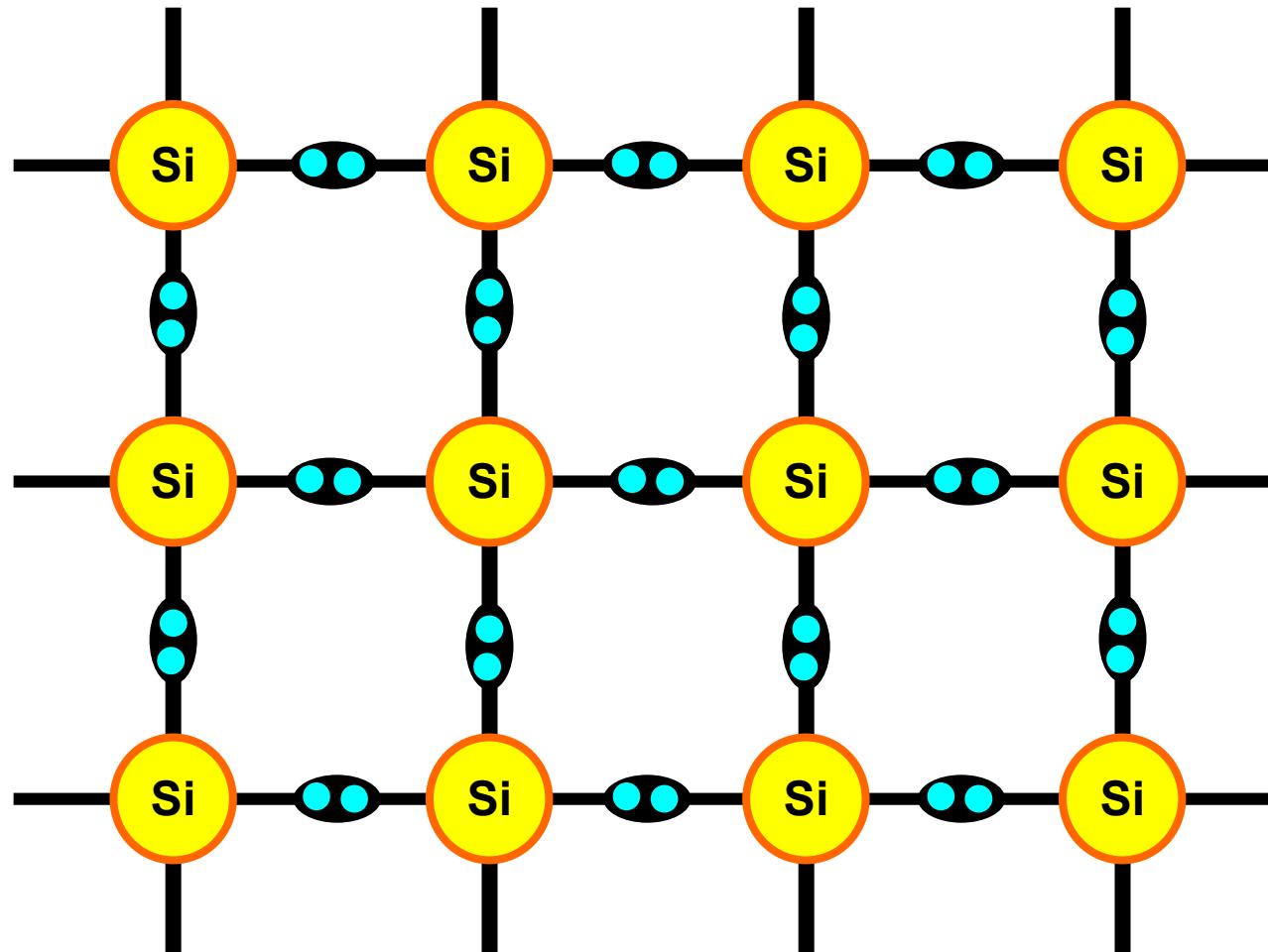
	n_i [cm $^{-3}$]	μ_n [cm 2 /Vs]	μ_p [cm 2 /Vs]	ρ [Ω cm]	E_g [eV]	Lage E_F
Si	$1.0 \cdot 10^{10}$	1430	505	$2.3 \cdot 10^5$	1.12	Mitte E_g
Ge	$2.3 \cdot 10^{13}$	3900	1900	45	0.66	Mitte E_g
GaAs	$2.1 \cdot 10^6$	8000	400	$4.5 \cdot 10^8$	1.42	Mitte E_g
Cu	$8.5 \cdot 10^{22}$	32	-	$1.7 \cdot 10^{-6}$	-	im LB

- unterschiedliche Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen
- Elektronenbeweglichkeit ist höher als Löcherbeweglichkeit
- bessere Beweglichkeiten in Ge im Vergleich zu Si
- höhere Eigenleitung bei Ge → höhere Leckströme möglich

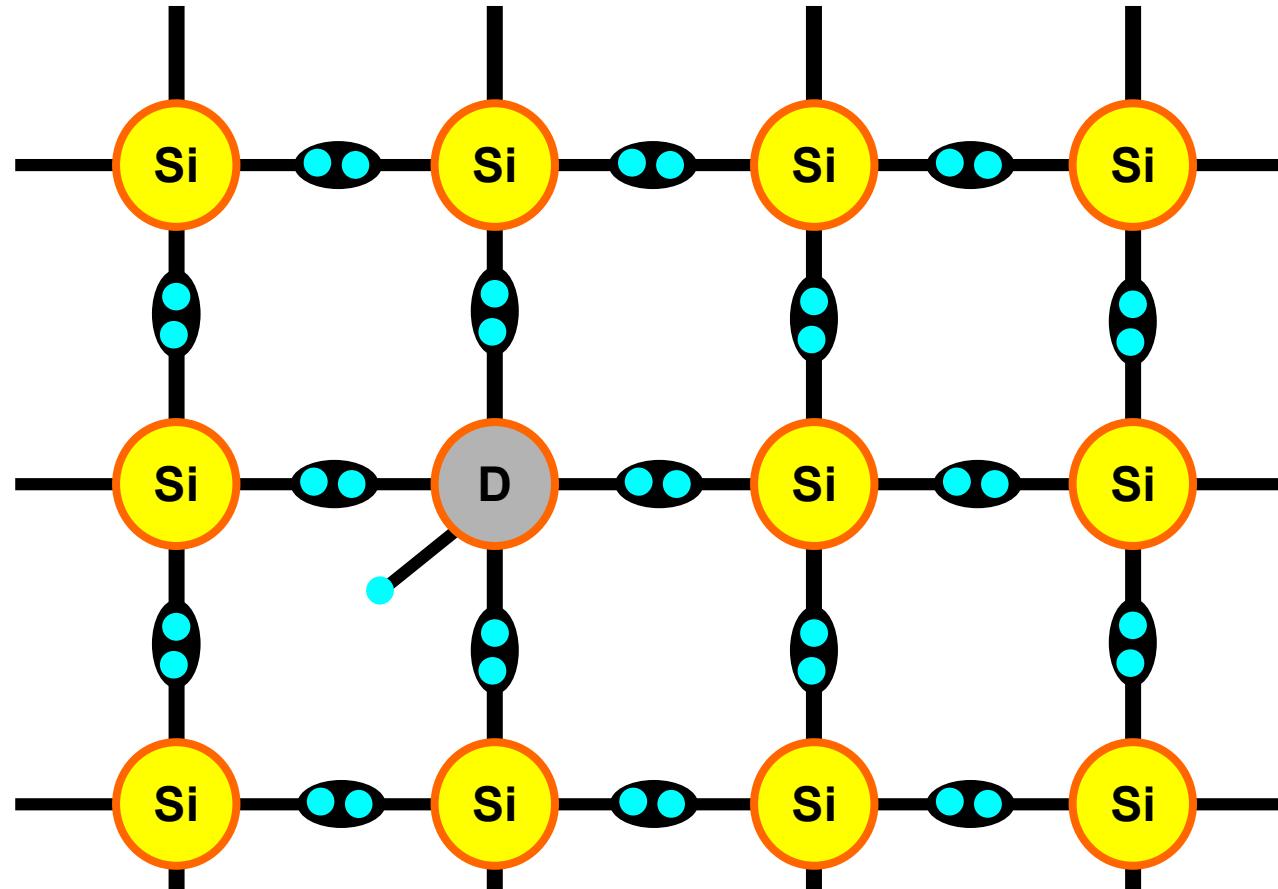
Dotierung

- Die Eigenleitung von Halbleitern ist zu gering für eine technische Nutzung
- Um Halbleitermaterialien nutzbar zu machen, werden sie mit Fremdatomen gezielt verunreinigt (**dotieren**)
→ die Leitfähigkeit wird so erhöht
- Man kann Materialien erhalten, die überwiegend nur freie **positive Ladungen (p-Typ)** oder freie **negative Ladungen (n-Typ)** für den Stromtransport besitzen

Der undotierte Halbleiter



Der n-dotierte Halbleiter



Ein Fremdatom der V-Hauptgruppe liefert ein zusätzliches Elektron:
→Donator

Dotieren (Donatoren)

- Einbringen von 5-wertigen Stoffen (Phosphor, Arsen, Antimon) führt zu n-Leitern (Elektronenüberschuss)
- Nur freie Ladungsträger (Elektronen auf der äußeren Schale) tragen zum Stromfluss bei
Bei der Dotierung sind die abgegebenen Elektronen der Donatoren die negativen Ladungsträger
Es entstehen außerdem feste, positiv geladene Ionen

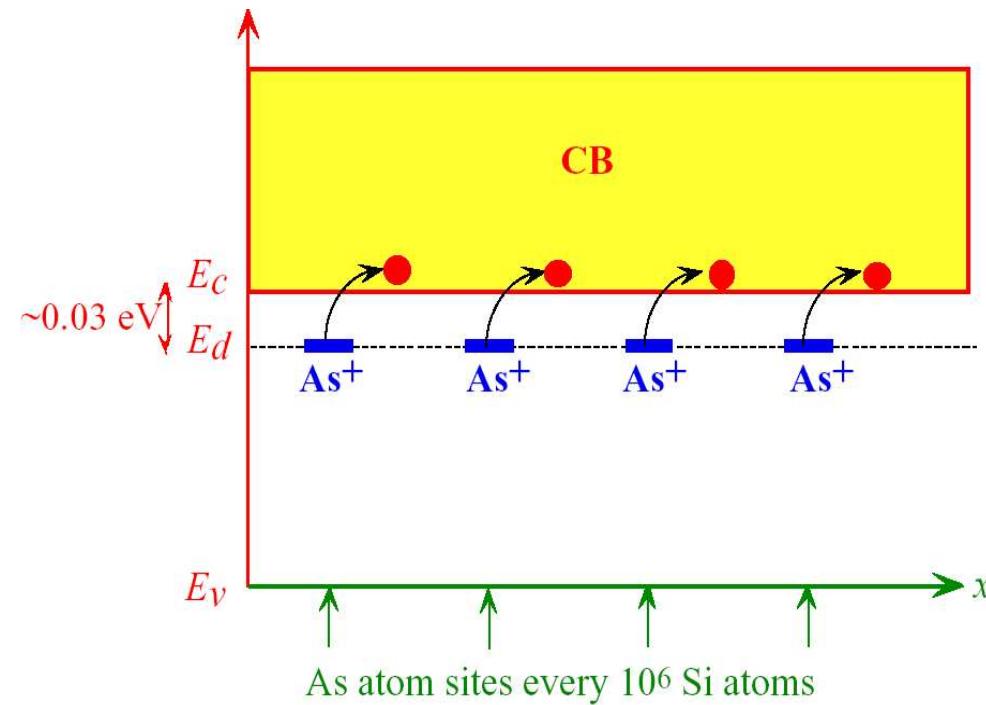
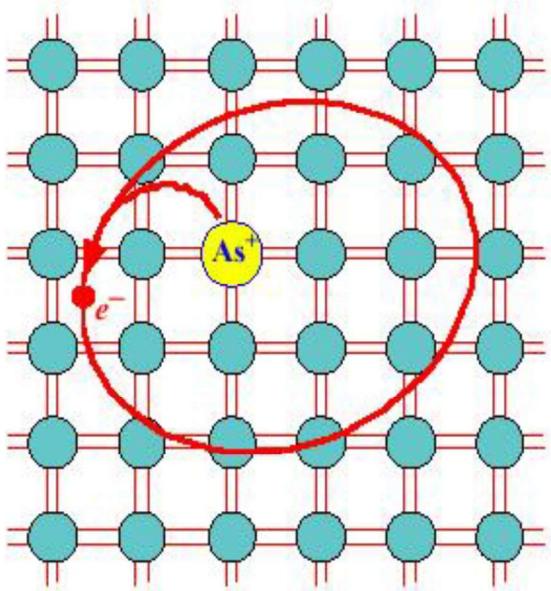
$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad \text{Anzahl der Donatoren} = \text{neutrale} + \text{ionisierte}$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation eines Donators ist von der Lage seines Energieniveaus E_D abhängig

$$F_D = \frac{N_D^+}{N_D} \approx e^{-\frac{|E_D - E_{LB}|}{2kT}}$$

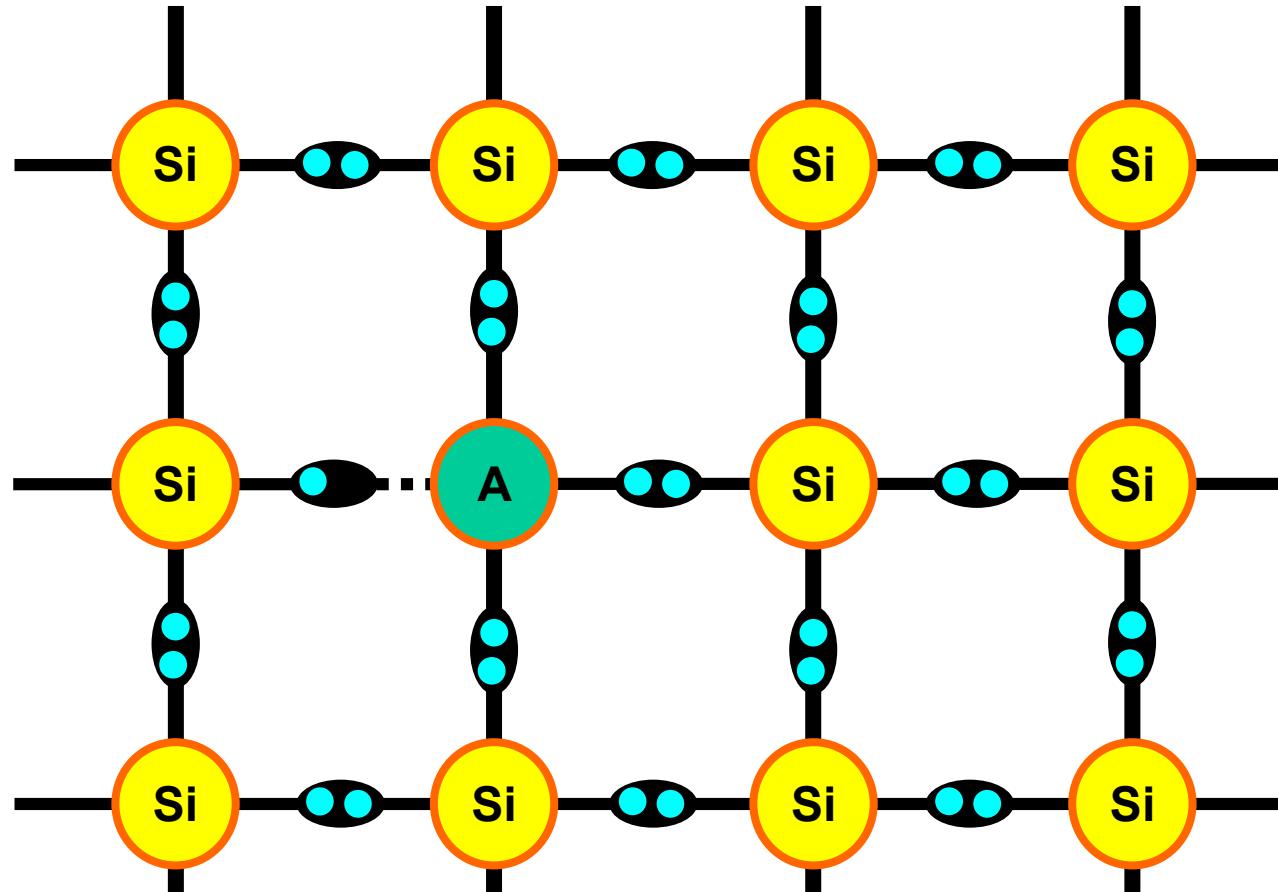
- $E_D - E_{LB}$ sollte möglichst klein sein (flache Störstelle)
- Anregung (Ionisation) wird als AKTIVIERUNG bezeichnet

Dotieren und Bandstruktur: n-Leitung



- Die Energieniveaus der Donatoren liegen dicht unterhalb des LB-Minimums in der Bandlücke
- Der Abstand ist gering (**flache Störstelle**)

Der p-dotierte Halbleiter

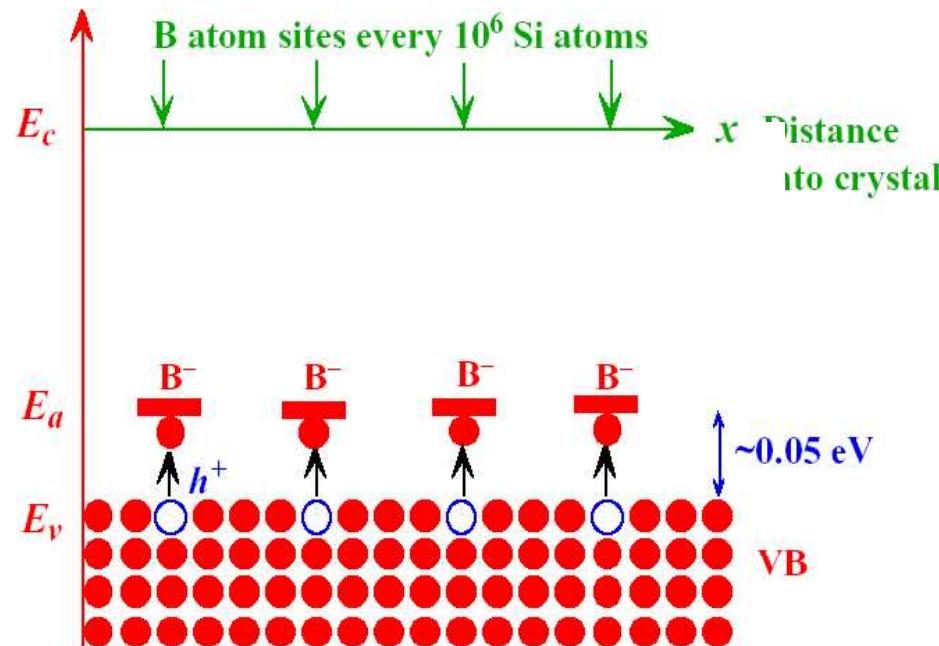
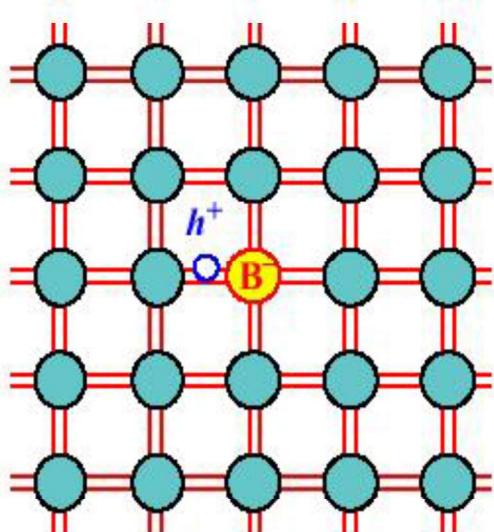


Ein Fremdatom der III-Hauptgruppe kann ein Elektron aufnehmen:
→Akzeptor

Dotieren (Akzeptoren)

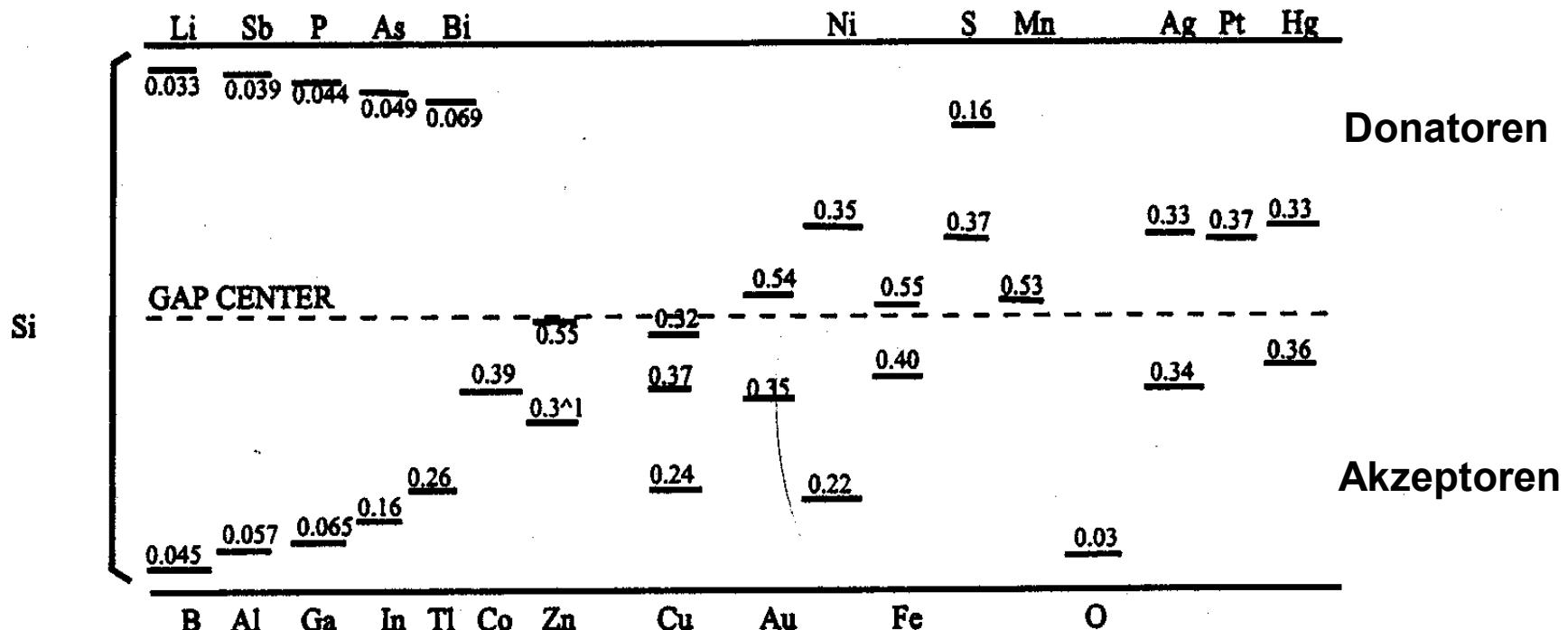
- Einbringen von 3-wertigen Stoffen (Bor, Gallium, Al, In) führt zu p-Leitern (Löcherüberschuss)
- Auch Löcher tragen zur Leitfähigkeit bei (positive Ladungen)
- Bei der Dotierung sind die entstehenden freien Löcher die positiven Ladungsträger
Es entstehen außerdem feste, negativ geladene Ionen

Dotieren und Bandstruktur:p-Leitung

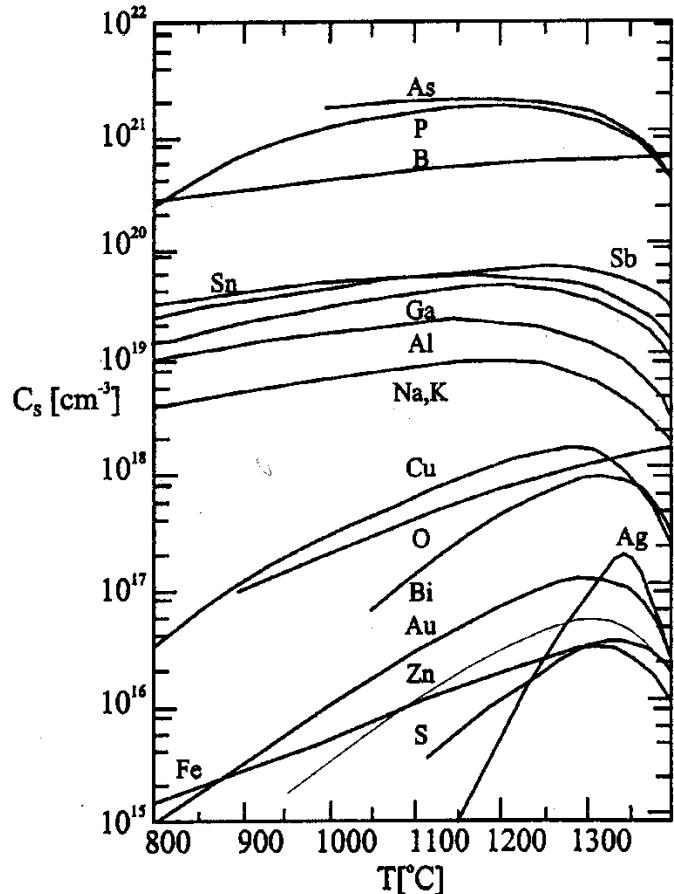


- Die Energieniveaus der Akzeptoren liegen dicht oberhalb des VB-Maximums in der Bandlücke
- Der Abstand ist gering (**flache Störstelle**)

Energieniveaus von Störstellen im Silizium



Dotieratome in Silizium



**Maximale
Festkörperlöslichkeiten in
Silizium**

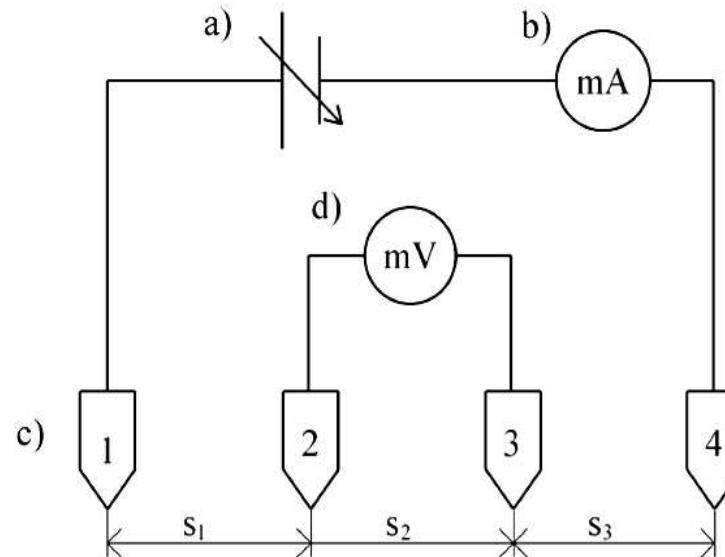
→ Dotierung ist nicht beliebig
hoch einstellbar

Leitfähigkeit bei dotierten Halbleitern: n-Leitung

- Durch die Dotierung mit Donatoren (As, Sb, P) gibt es mehr freie Elektronen als Löcher
- In diesem Fall werden die Elektronen als **Majoritätsträger**, die Löcher als **Minoritätsträger** bezeichnet
- Bei Eigenleitung galt: $p = n \quad pn = n_i^2 \sim e^{\frac{-E_g}{kT}}$
- Diese Beziehung gilt auch für dotierte Halbleiter

$$n \cdot p = n_i^2$$

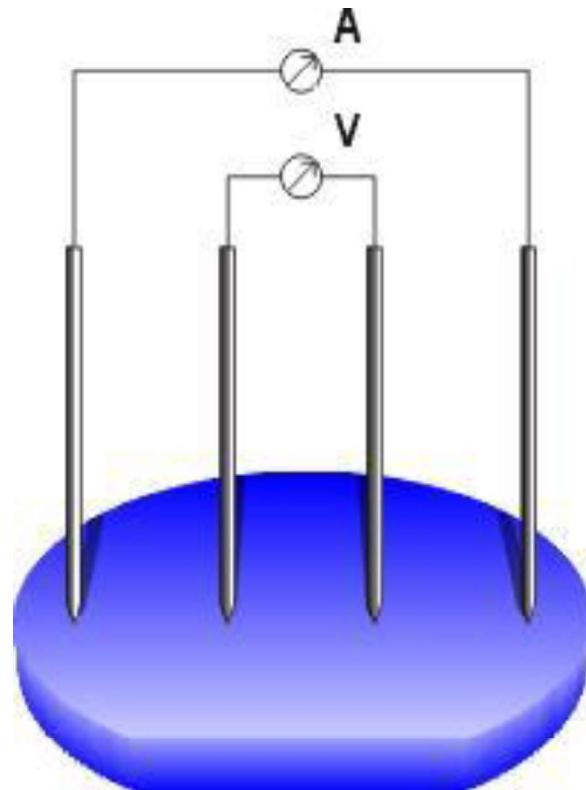
→ wird als **Massenwirkungsgesetz** bezeichnet



Vier Mess-Spitzen in Reihe:

- a) Anlegen einer definierten Spannung an die äußenen Spitzen
 - b) Es fließt ein messbarer Strom (c)
 - d) Messung des Spannungsabfalls zwischen den inneren Spitzen
- Bei nur 2 Spitzen würde der Kontaktwiderstand eingehen**

Messungen von Dotierung

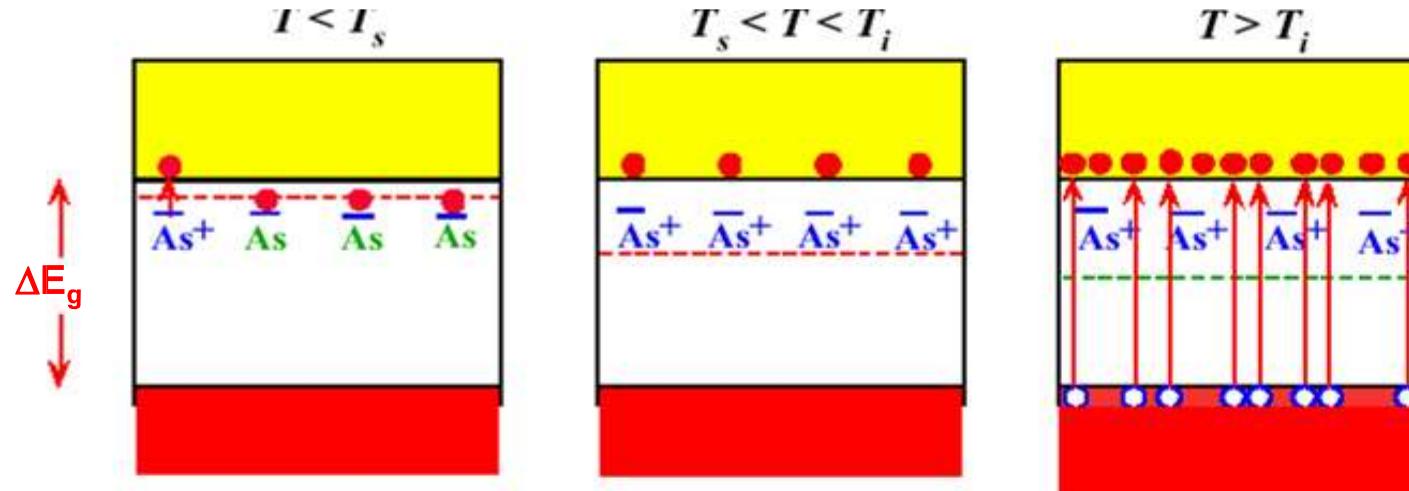


Vier-Spitzen-Methode

Für gleiche Spitzenabstände und $s \gg d$
ergibt sich:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} d$$

Dotieratomanregung am Beispiel von Si:As



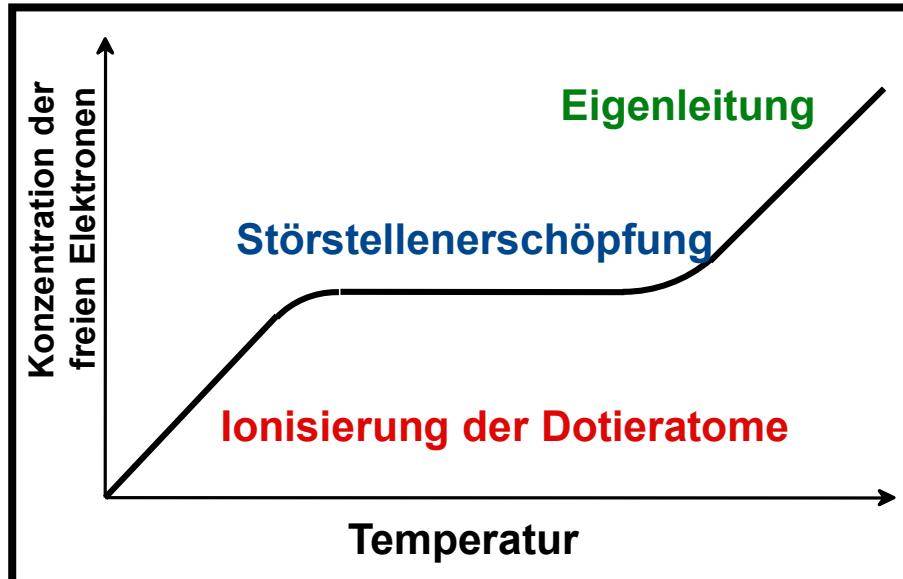
Störstellen-reserve

Störstellen-erschöpfung

Eigenleitung

→ Drei verschiedene Temperaturregime

T-Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration

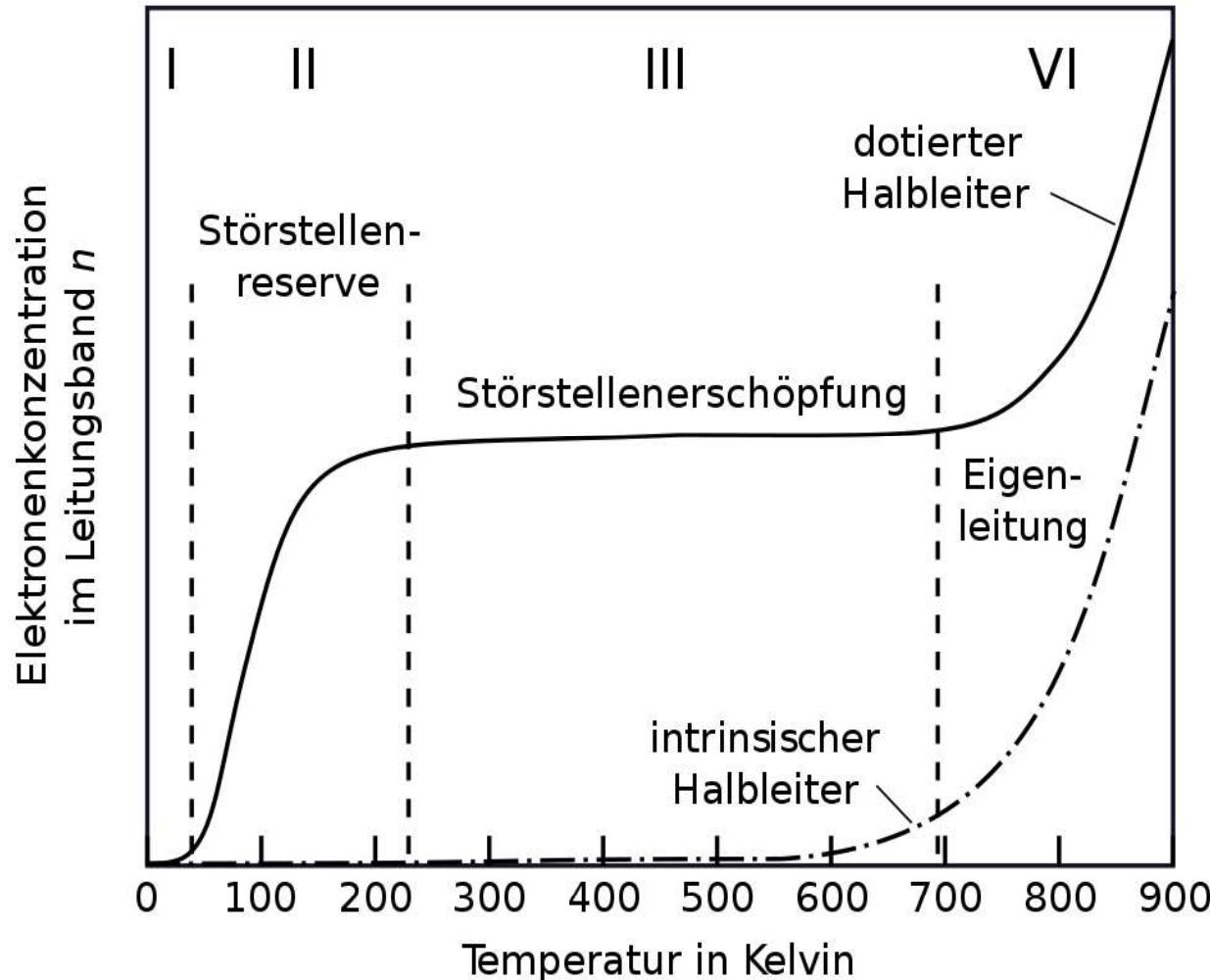


Schematisch:

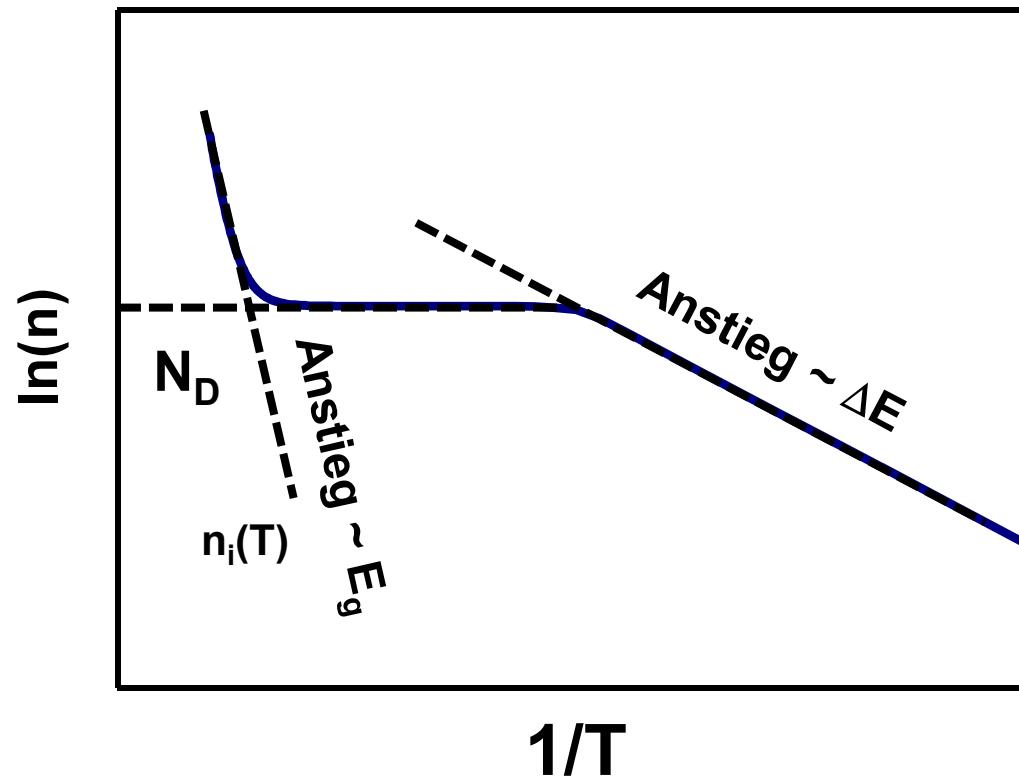
1. Thermische Anregung der Donatoren (Akzeptoren)
2. Alle Donatorelektronen im Leitungsband
3. Anregung von Elektronen aus dem VB (Eigenleitung)

- Es sind nicht immer alle drei Prozesse experimentell nachweisbar
- Die Donatorniveaus müssen dicht am LB liegen (flache Störstelle)
- Bauelemente: Betrieb im Bereich der Störstellenerschöpfung
- Analoges gilt für die Akzeptoren

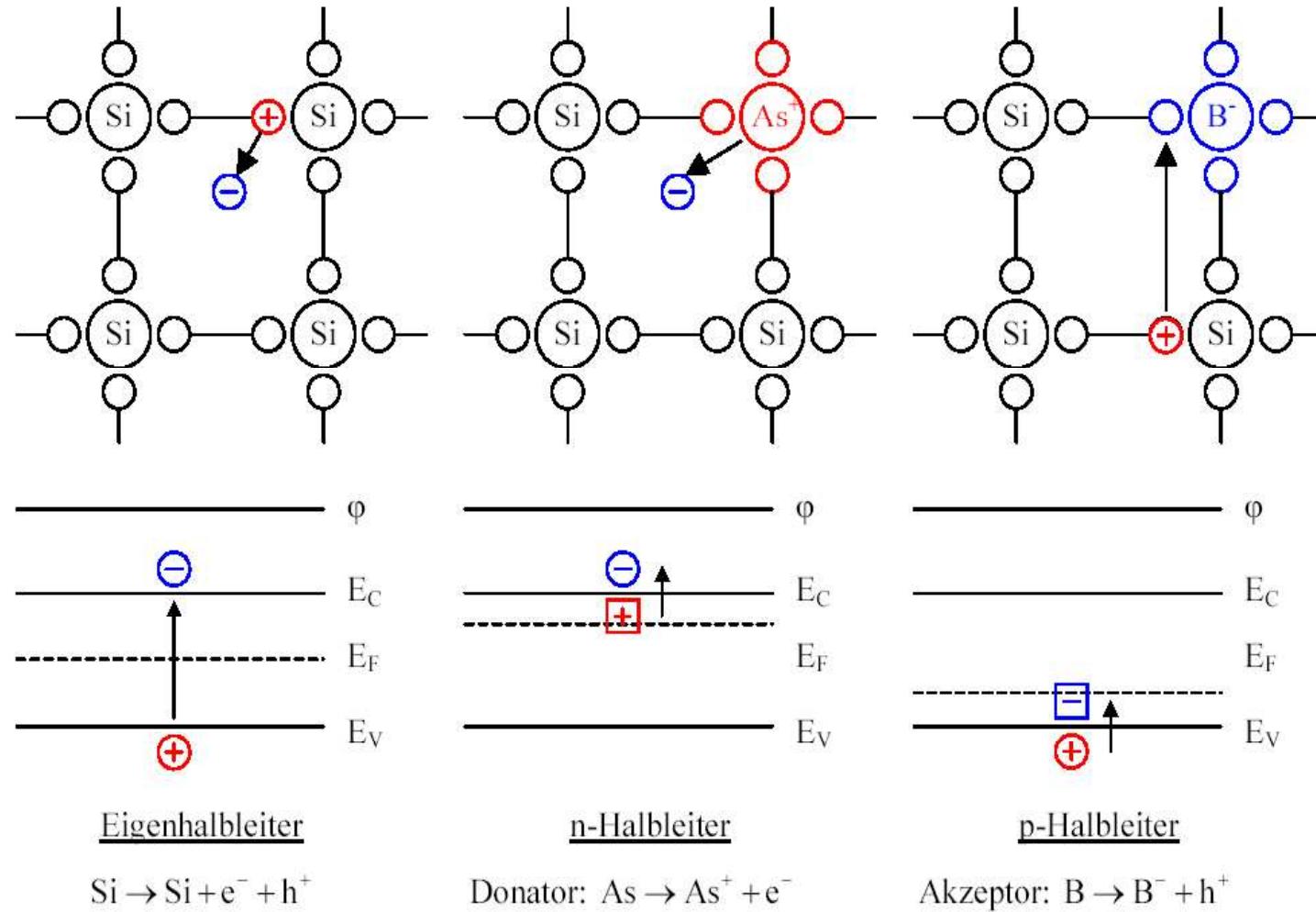
T-Abhangigkeit der Ladungstragerkonzentration



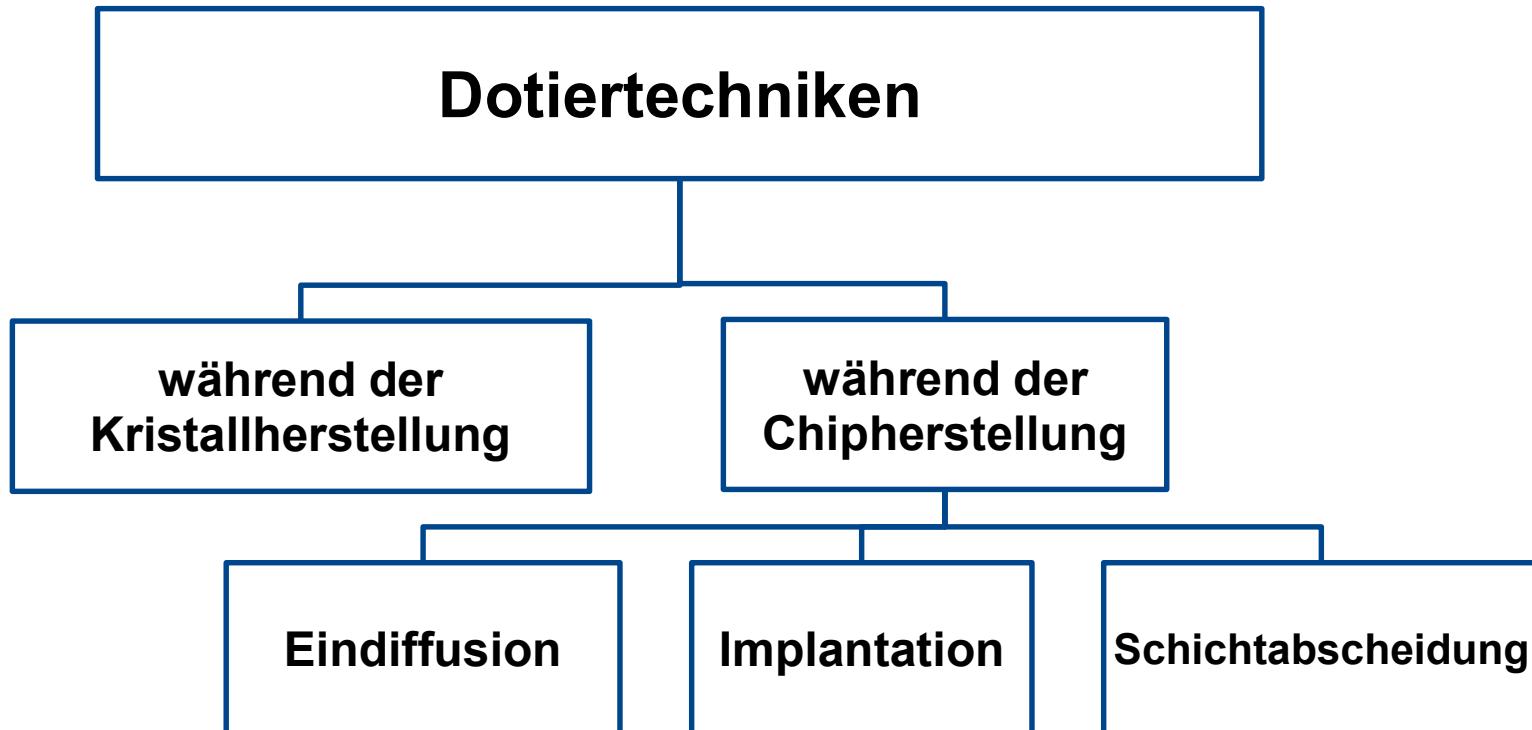
n-dotierter Halbleiter



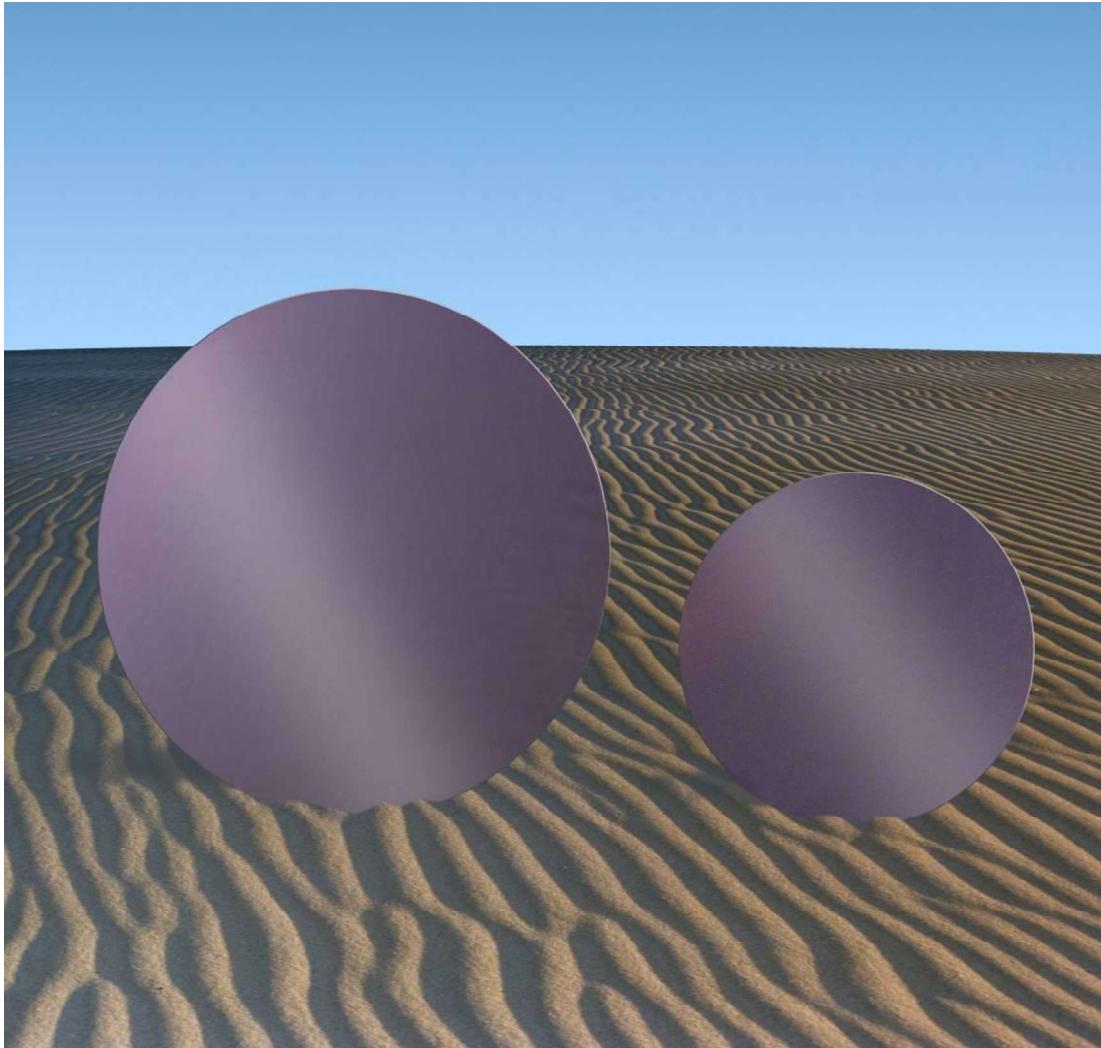
Zusammenfassung: Eigenleitung vs. Dotierung



Wie kommen Dotanten ins Silizium?



Vom Sand zum Silizium-Wafer



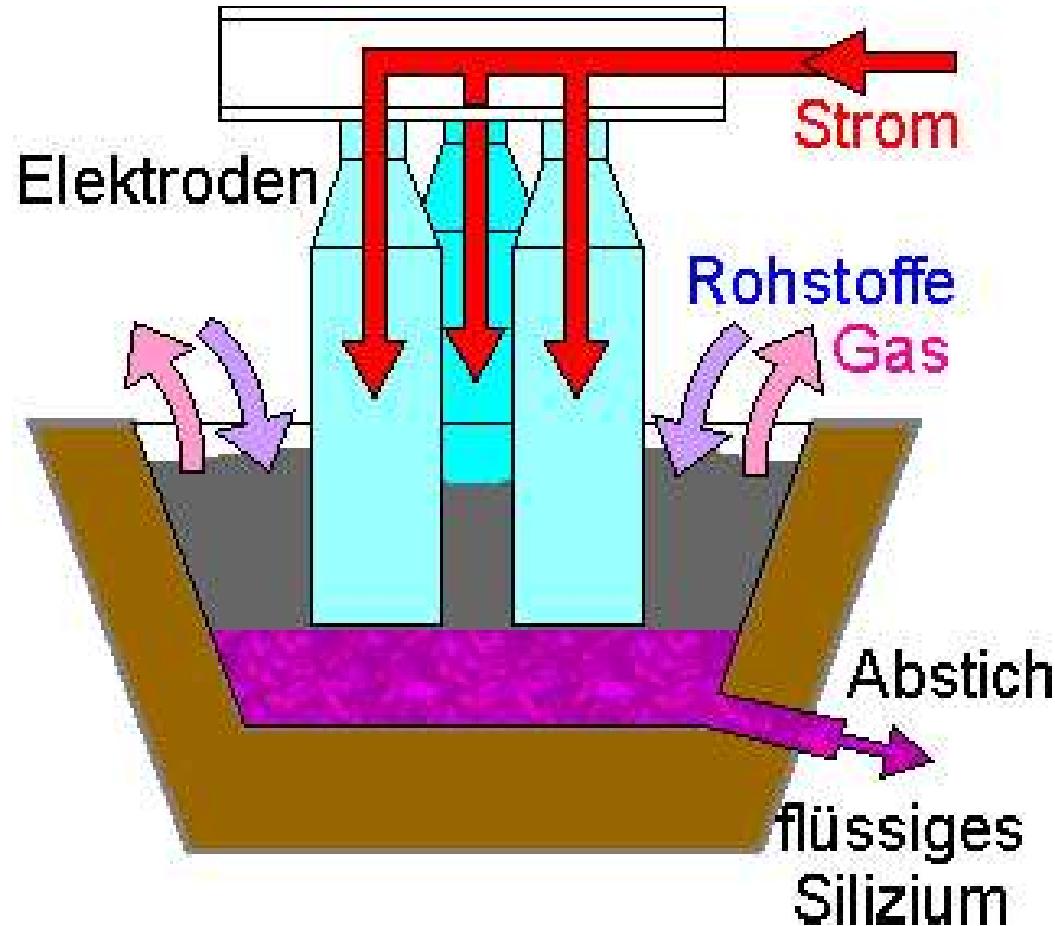


Sand besteht zum Großteil aus Siliziumdioxid (SiO_2), dem Ausgangsstoff der Si-Wafer.

Um aus Sand technisches Silizium (Rohsilizium) zu machen, wird dieser bei ca. 1450°C geschmolzen.

Dabei wird der Schmelze Kohlenstoff (C) zugegeben.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff (O_2) des Oxides zu dem Gas Kohlenmonoxid (CO), welches aus der Schmelze entweicht.



Rohsilizium

- Die Reaktionsprodukte, flüssiges Silizium und gasförmiges Kohlenmonoxid lassen sich leicht trennen.
- Das gewonnene Rohsilizium besitzt aber noch typischerweise 2-4% Verunreinigungen, die nachfolgend entfernt werden müssen.
- Der Energieverbrauch liegt bei 14 kWh je kg Silizium.

Reinigung von Silizium

- **Gewinnung von Reinsilizium durch das Trichlorsilanverfahren**

Da das zur Verfügung stehende Silizium nicht die Reinheit erreicht, die für die Waferherstellung nötig ist, muss es noch gereinigt werden.

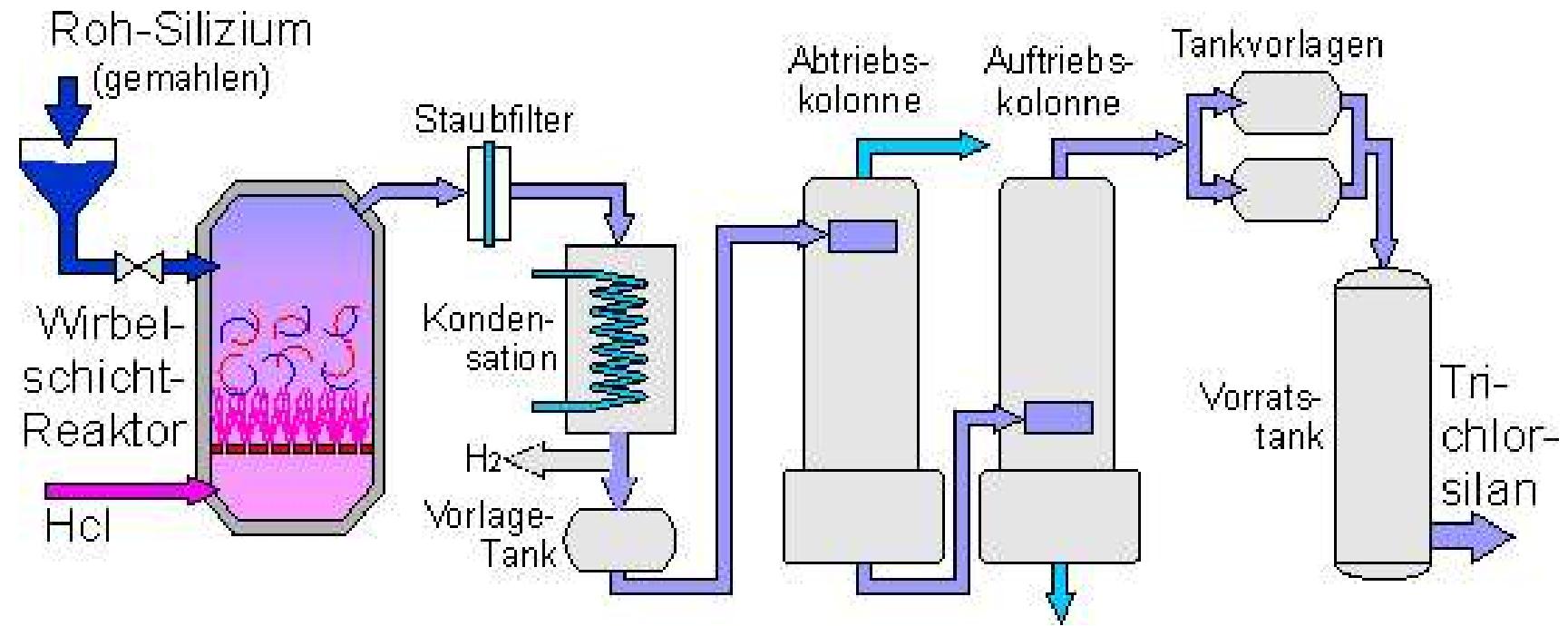
Dies geschieht durch Umwandlung des Rohsiliziums in Trichlorsilan und anschließende fraktionierte Destillation.

Dazu wird gemahlenes Rohsilizium mit einer Korngröße von etwa 0,1mm in einem Wirbelschichtreaktor mit Chlorwasserstoff (Salzsäuregas) durchwirbelt.

Als Reaktionsprodukt entsteht unter Wärmeentwicklung hauptsächlich Trichlorsilan.

- **Reaktionsgleichung: $\text{Si} + 3 \text{ HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$**

Wirbelschichtreaktor



Reinigung von Silizium

- Reaktionsgleichung: $\text{Si} + 3 \text{ HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$
- Da Trichlorsilan einen Siedepunkt von 30°C hat, kann es in großen, mehrstufigen Destillationsanlagen von anderen Silanverbindungen und den 2 bis 4 % Verunreinigungen des Rohsiliziums befreit werden.
- Dieses so gereinigte Trichlorsilan dient nun als Ausgangsstoff für die Herstellung von polykristallinem Reinstsilizium

Polykristallines Reinstsilizium

- **Polyabscheidung (Siemensprozess)**
Bei einer Temperatur von 1100-1200°C reagiert das Trichlorsilan mit Wasserstoff.
Die gasförmigen Rohstoffe werden dazu in einen Abscheidungsreaktor geleitet.
- 80% des weltweit erzeugten Poly-Siliziums wird heute nach diesem bei Siemens entwickelten Verfahren hergestellt.

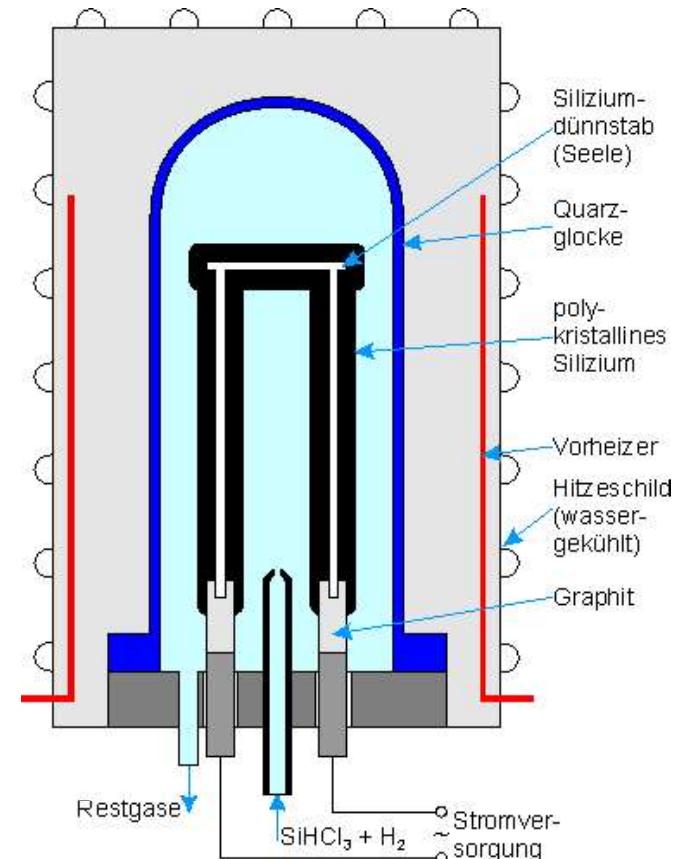
Polyabscheidung (Siemensprozess)

- Der Reaktor besteht aus einer Quarzglocke, in dem sich eine Brücke aus dünnen Reinstsiliziumstäben befindet. An diesem U-förmigen, so genannten Dünnstab wird nun polykristallines Silizium abgeschieden.
- Dazu werden als Prozessgase Trichlorsilan und Wasserstoff in den Reaktor eingeleitet.
- Reaktionsgleichung:



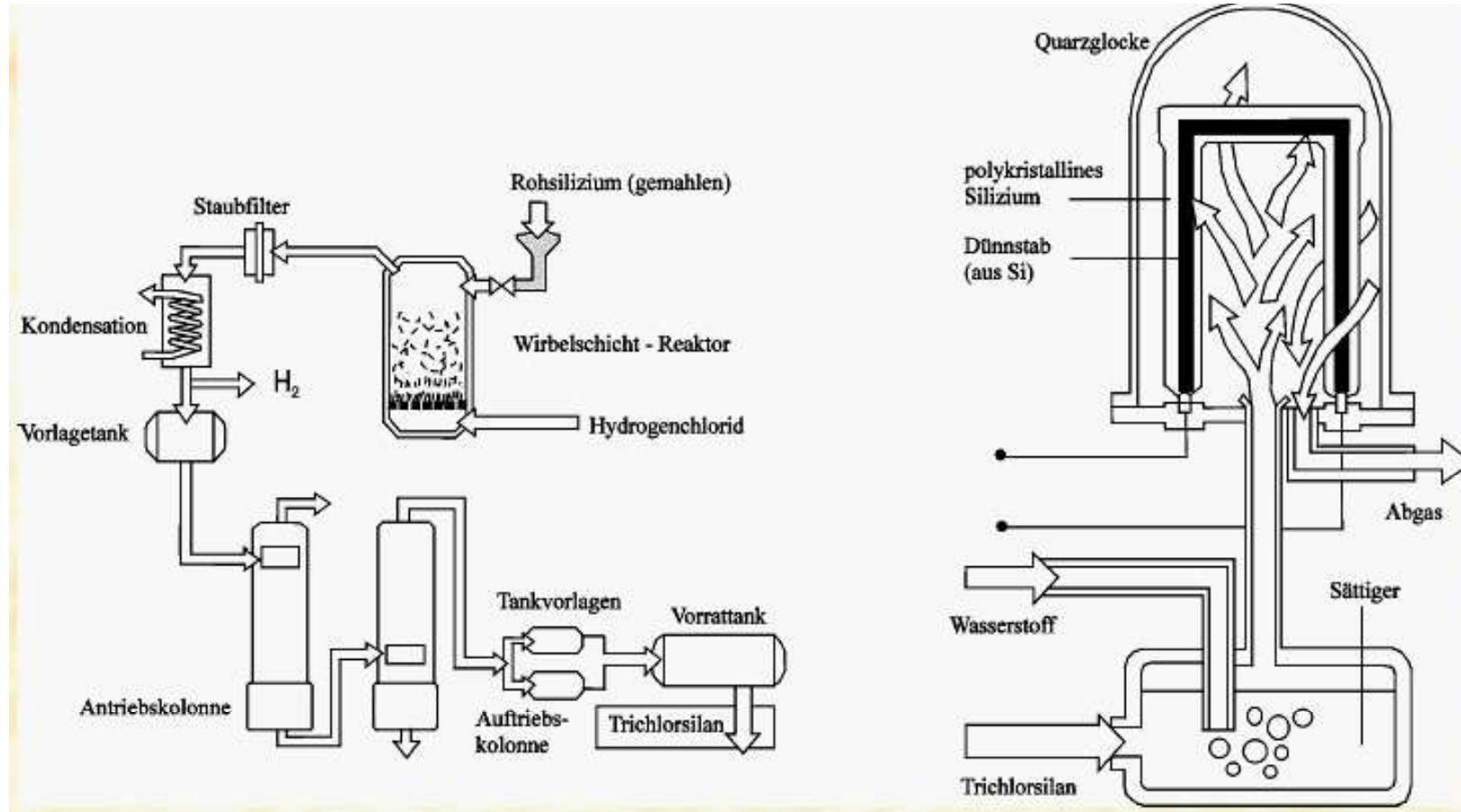
Reinstsilizium

- Um die erforderliche Reaktionstemperatur zu erreichen, wird durch den Dünnstab ein elektrischer Strom geleitet, der für die nötige Erwärmung sorgt.
- Mit Dickerwerden des Stabes wird dieser Strom erhöht, um die Temperatur konstant zu halten.

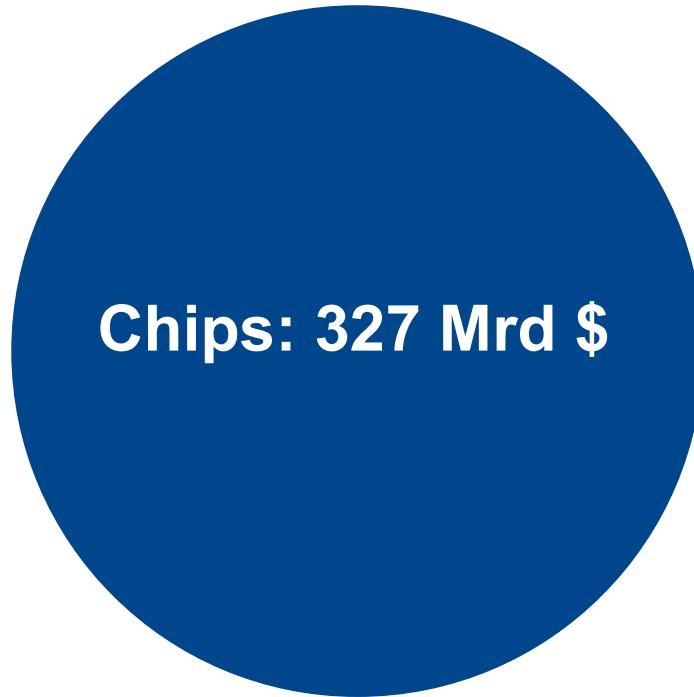


Reinstsilizium

- Auf diese Weise lassen sich Reinstsiliziumstäbe mit bis zu 250 kg Gewicht, einem Durchmesser von 200mm und einer Länge bis zu 2 m erzeugen.
- Dieses polykristalline Silizium hat nun eine Reinheit von 99,9999999 Prozent (9N)
die Verunreinigung beträgt weniger als 1 Milliardstel des Gewichtes (< 1 ppb).
- Das bei der Abscheidung entstehende Silizium-tetrachlorid (SiCl_4) wird anschließend wieder zu Trichlorsilan umgearbeitet, oder für die Herstellung anderer Produkte eingesetzt.



Markt für Si-basierte Chips 2016



Si-Wafer: 7,2 Mrd \$



**Reinstsilizium: 1,2 Mrd
\$**



Quelle: Siltronic Fact Book 2017



Siltronic: Standorte



Hauptverwaltung: München

High volume facilities
for 300 mm in Germany
and Singapore

Among world's newest &
largest fabs in Singapore

SSW majority
strengthens fab network
and market position

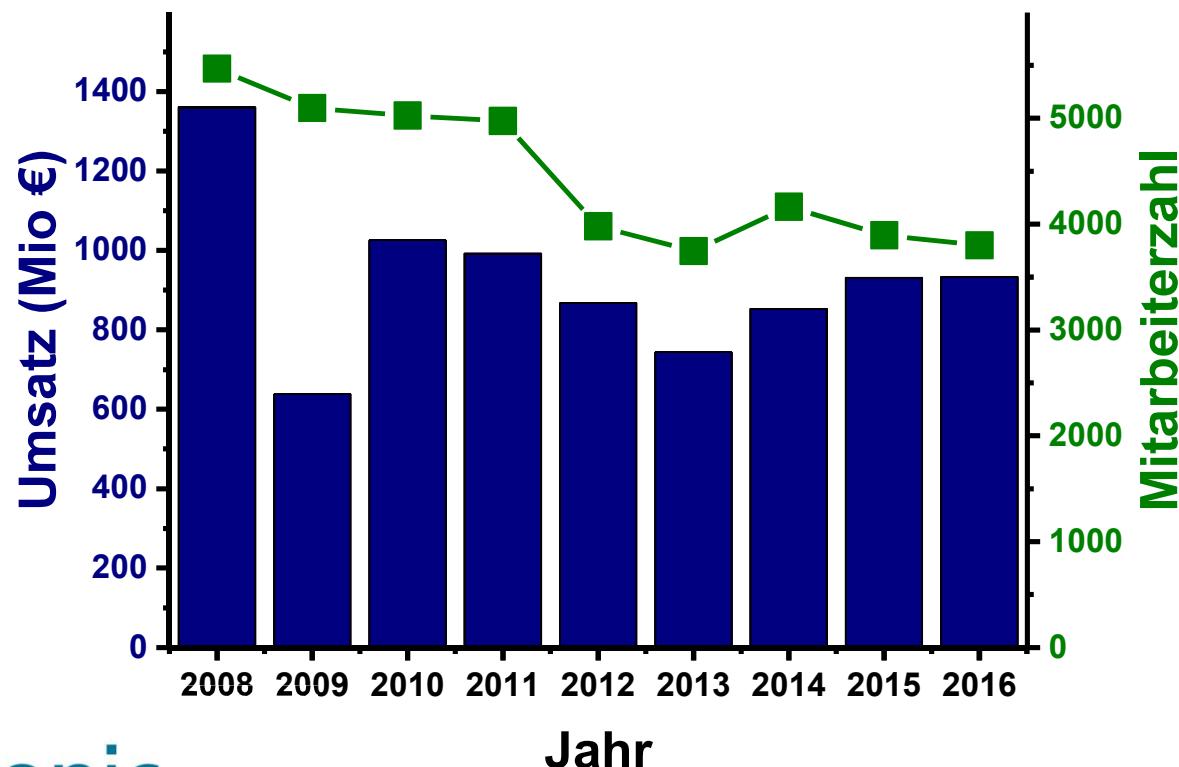
SSW: Siltronic
Silicon Wafer Pte. Ltd.



(1) crystal pulling

Siltronic: ein führender Waferhersteller

Umsatz: Platz 3 weltweit (2016: 15 % Marktanteil)



Einkristallines Silizium

- Für die Chipherstellung ist Silizium als Einkristall notwendig. Dieser Einkristall wird aus dem polykristallinem Silizium "gezogen".
- Es werden je nach Verwendung des Siliziums zwei verschiedene Verfahren angewendet:
das Ziehen eines Einkristalls durch Zonenziehen
das Ziehen eines Einkristalls aus dem Schmelziegel nach Czochralski.

Impfkristall

Bei beiden Verfahren wird ein so genannter **Impfkristall** verwendet.

Dieses ist ein kleiner Einkristall mit einer genau definierten Ausrichtung des Kristallgitters.

Es wird dabei ausgenutzt, dass sich die Kristallstruktur des erstarrenden Siliziums genau an der des Impfkristalls ausrichtet

→ Epitaxie



Zonenziehen (FZ-Verfahren)

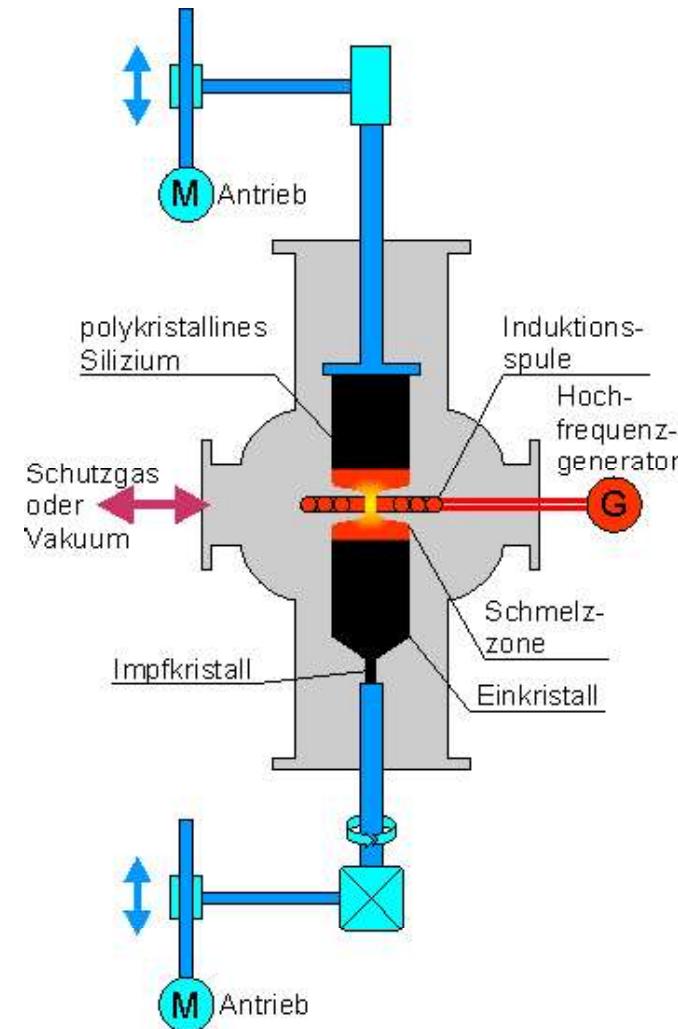
- Ausgangsmaterial für das Zonenziehen (FZ-Verfahren, FZ = *Float Zone*) ist Silizium in Stabform.
- Dieser Stab wird mit einer Hochfrequenz-Induktionsspule direkt beheizt.
- Nach dem Anschmelzen des Kristalls wird dieser Schmelztropfen mit dem Impfkristall in Kontakt gebracht.
- Im weiteren Verlauf wird nun der sich drehende Stab durch diese Spule abgesenkt, und die Schmelzzone (*floating zone*) damit im Stab von unten nach oben gezogen.
- Die Rotation ist nötig, um für eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu sorgen.



Zonenziehen (FZ-Verfahren)

- In der Schmelzzone sind neben dem Silizium auch gewollte und ungewollte Verunreinigungen enthalten.
Diese Verunreinigungen werden an der Erstarrungsfront in den Kristall mit eingebaut, was eine Vordotierung bewirkt.
- Für die Halbleiterherstellung wird häufig mit Bor vordotiert.
Bei einer Konzentration von $1,5 \times 10^{15}$ Boratomen pro Kubikzentimeter Silizium resultiert daraus ein spezifischer Widerstand von ca. $9 \Omega\text{m}$.
- Die Dauer für ein solches Kristallziehen liegt bei ca. 10 - 15 Stunden.

Zonenziehen (FZ-Verfahren)



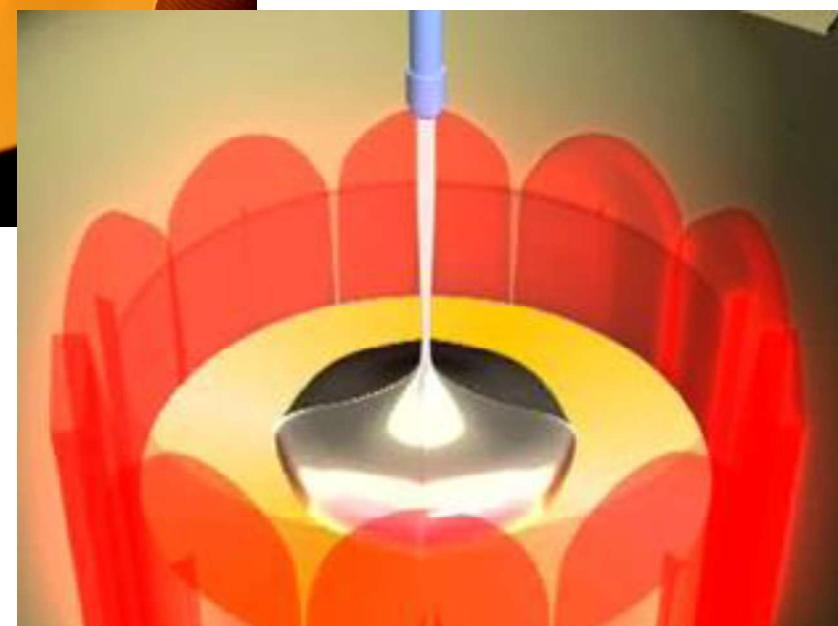
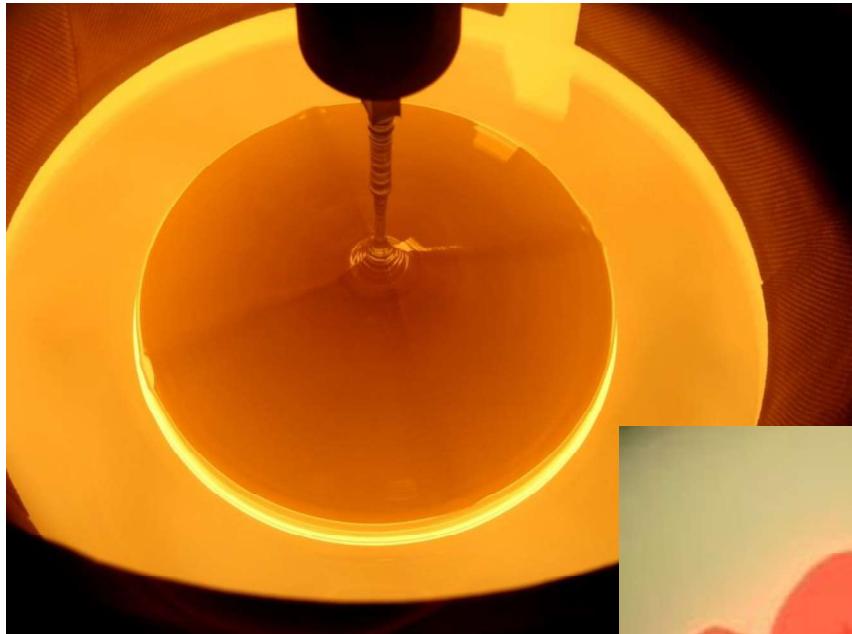
Zonenziehen (FZ-Verfahren)

- **Nachteil:** es lassen sich sinnvoll nur Stäbe bis zu einem Durchmesser von 150 mm ziehen lassen
bei dickeren Stäben entstehen Risse im Gefüge des Poly-Siliziums aus dem Trichlorsilanreaktor.
Führen zu Gitterversetzungen beim Schmelzen, die den Kristall unbrauchbar machen.
- **Vorteile:**
- die noch bestehenden Verunreinigungen werden in der Schmelze gelöst und somit aus dem Stab herausgezogen
- durch das Einleiten von Prozessgasen zusammen mit dem Schutzgas können gezielte Dotierungen vorgenommen werden, die homogen in das Kristallgitter eingebaut werden.

Tiegelziehen (CZ-Verfahren)

- Beim Tiegelziehen nach Czochralski (CZ-Verfahren) werden Reinst-Siliziumstücke als Bruch in einem Quarz- oder Graphit-Tiegel, oft unter Zugabe eines Dotierstoffes bei 1420°C geschmolzen.
Dieser Tiegel befindet sich ständig in Rotation.
- Zum Ziehen des Einkristalls wird die Spitze des Impfkristalls hängend in die Schmelze eingetaucht und unter gegenläufiger Rotation langsam herausgezogen.
Dabei erstarrt die Schmelze am Impfkristall langsam zu einem Einkristall.

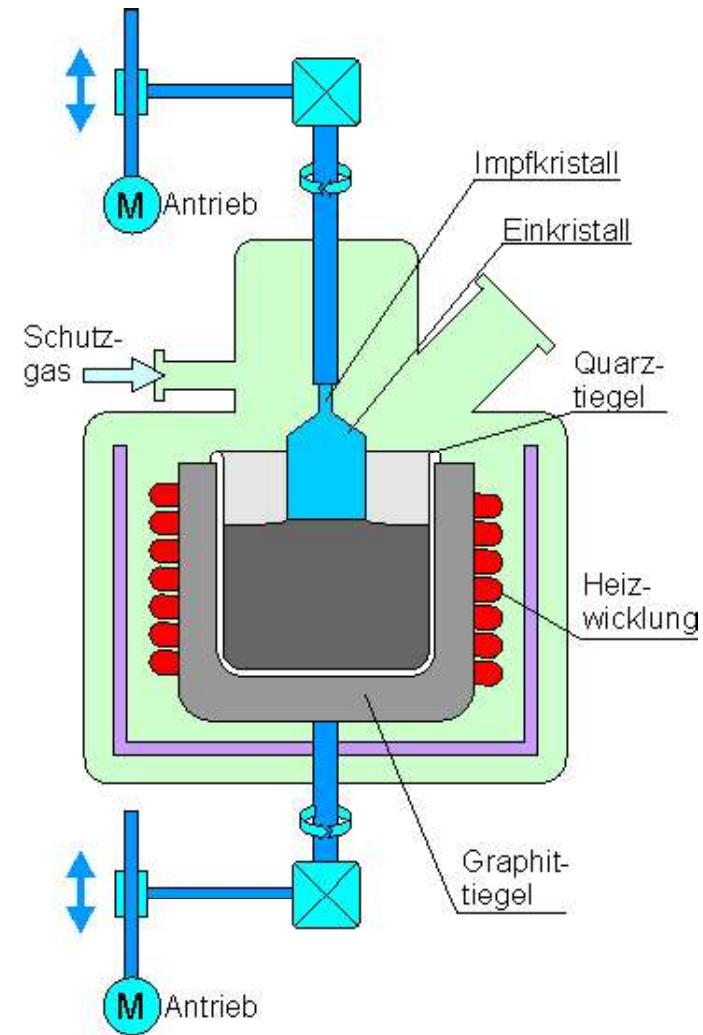
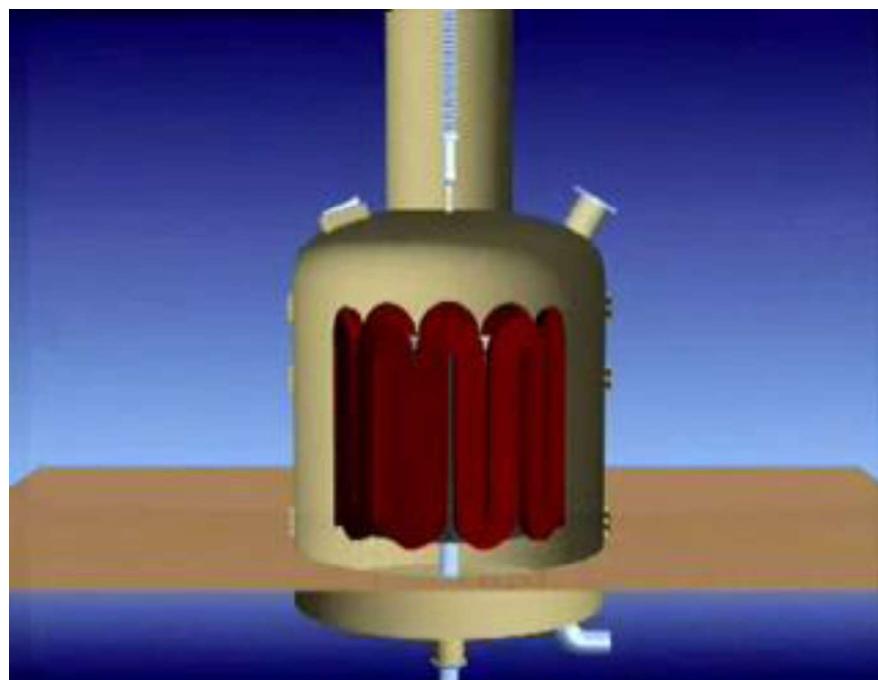
Tiegelziehen (CZ-Verfahren)



Tiegelziehen (CZ-Verfahren)

- Die Temperatur der Schmelze darf daher nur knapp über dem Schmelzpunkt liegen und die Wärmeableitung des Impfkristalls muss groß genug sein, damit die Schmelze am Eintauchpunkt unterkühlt.
- Die Rotation sorgt hier ebenfalls für eine gleichmäßige Wärmeverteilung.
- Der Vorteil dieses Verfahrens liegt zum einen in der Einfachheit, zum anderen im erreichbaren Durchmesser des Einkristalls.
- Auf diese Weise können Einkristalle mit einem Durchmesser von 30 cm größer und bis zu einem Meter Länge hergestellt werden.

Tiegelziehen (CZ-Verfahren)



Das monokristalline Silizium



Durch langsames Herausziehen unter Rotation erstarrt die Schmelze am Impfling zu monokristallinem Silicium. Der gesamte Vorgang dauert bis zu drei Tage.

Das monokristalline Silizium



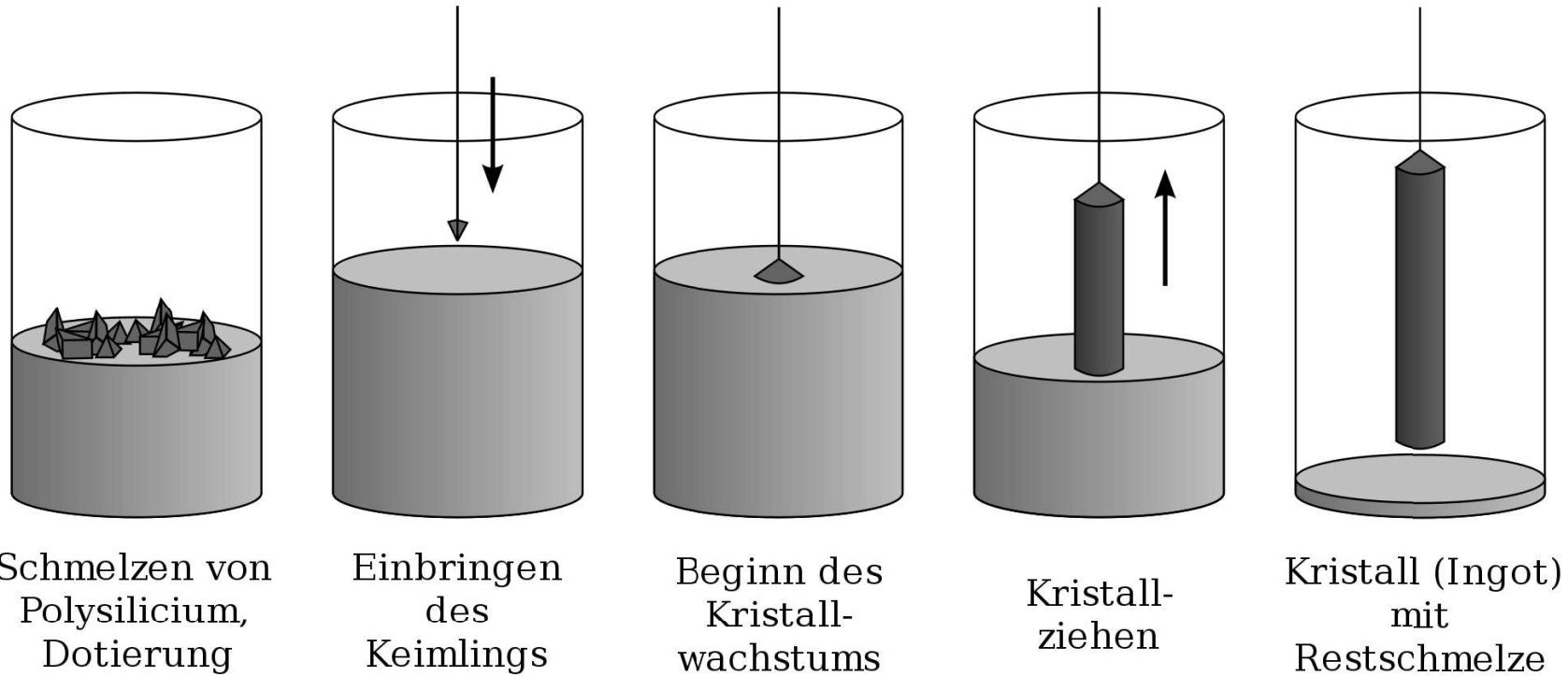
Tiegelziehen (CZ-Verfahren)



450 mm
Silizium



Tiegelziehen (CZ-Verfahren)

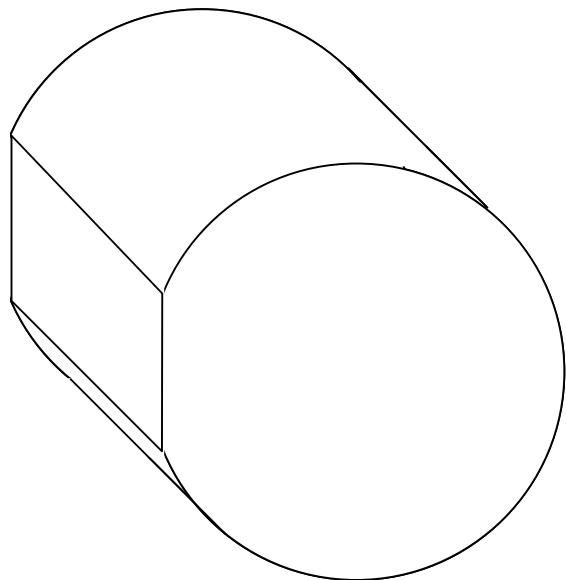


Tiegelziehen (CZ-Verfahren)

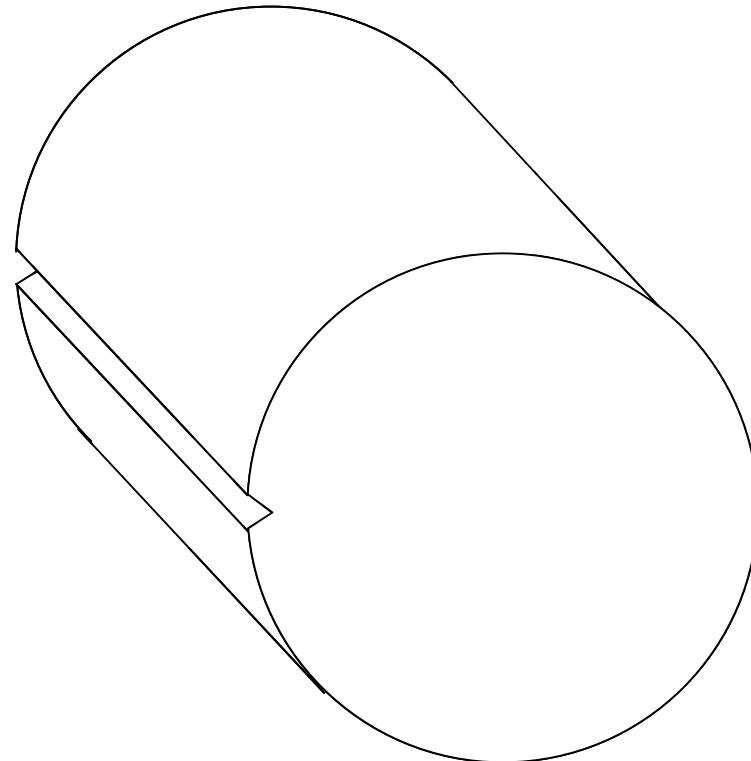
- Dieses Verfahren ist vor allem für die Produktion von modernen großen Wafern geeignet (300 mm und größer)
- Nachteile:
 - Dauer des Ziehprozesses: 1 – 3 Tage
 - die Inhomogenität bei der Vordotierung
 - die entstehenden Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Sauerstoff aus dem Tiegel.
- Diese Verunreinigungen sind für viele Anwendungen gering genug, bei großen Waferdurchmessern auch manchmal erwünscht, da sie die Sprödigkeit der Scheiben herabsetzen.

Zusammenfassung: Einkristallines Silizium

- **Gewinnung von Rohsilizium**
Reduktion im Niederschachtofen
Reinigung im Wirbelschichtreaktor
→ Umwandlung in Trichlorsilan
Polyabscheidung (Siemensprozess)
→ **polykristallines Reinstsilizium**
 - **Einkristallines Silizium**
Zonenziehen (FZ-Verfahren) oder
Tiegelziehen (CZ-Verfahren)
- **Einkristalline Si-Blöcke**



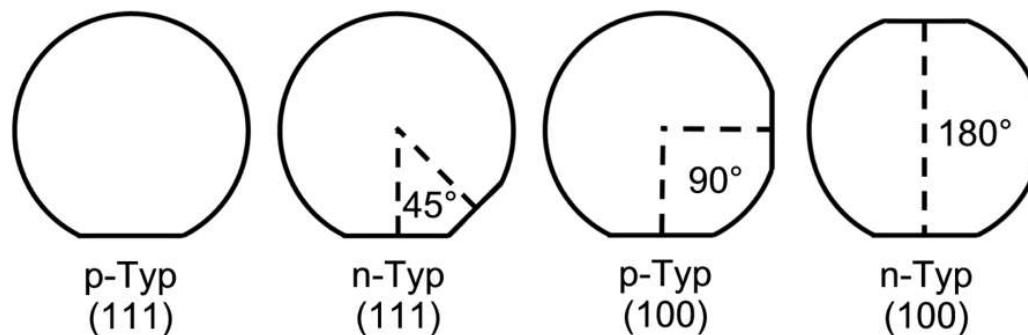
Flat, 150 mm und kleiner



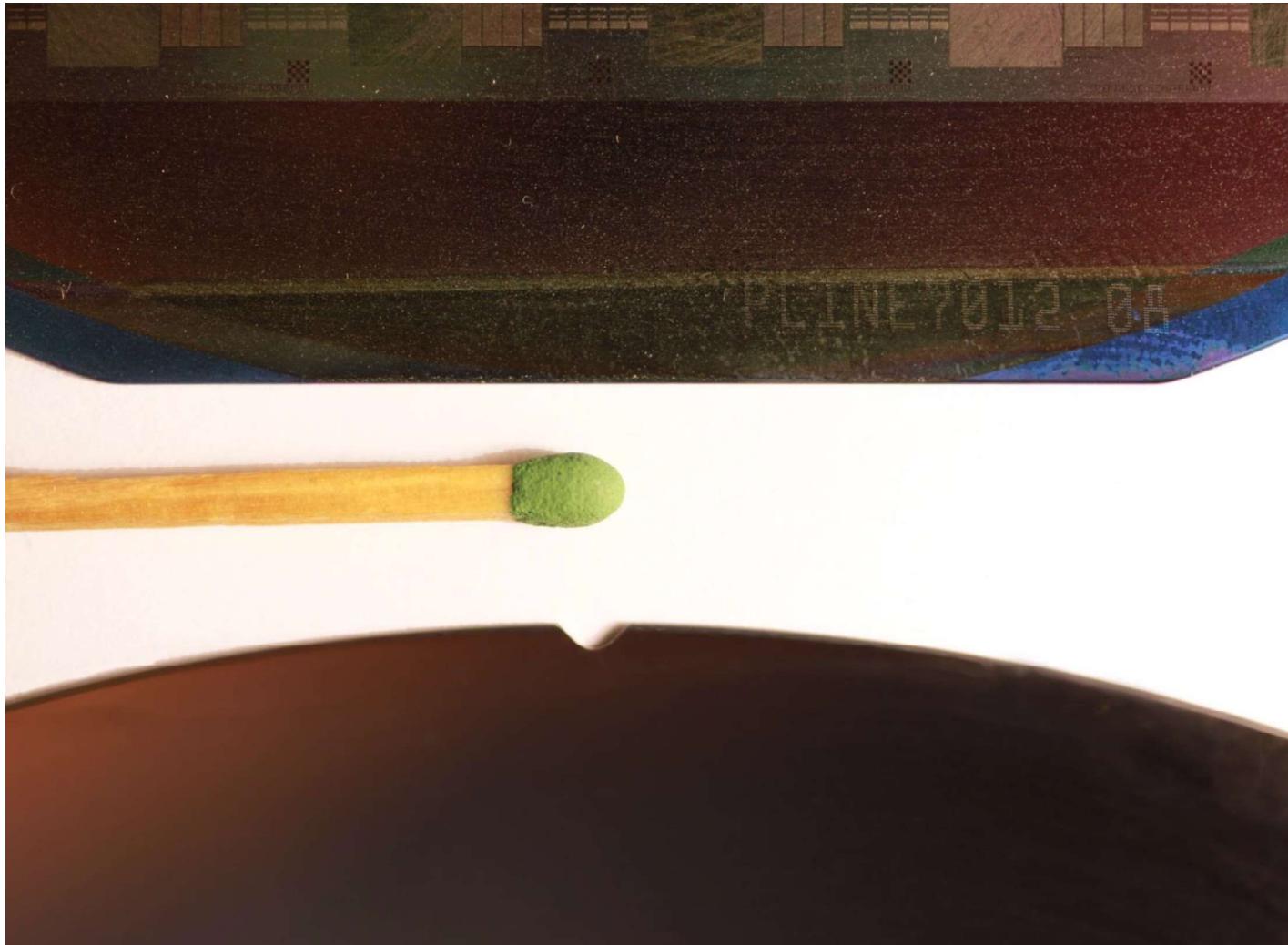
Notch, 200 mm und größer

Waferherstellung: Flat

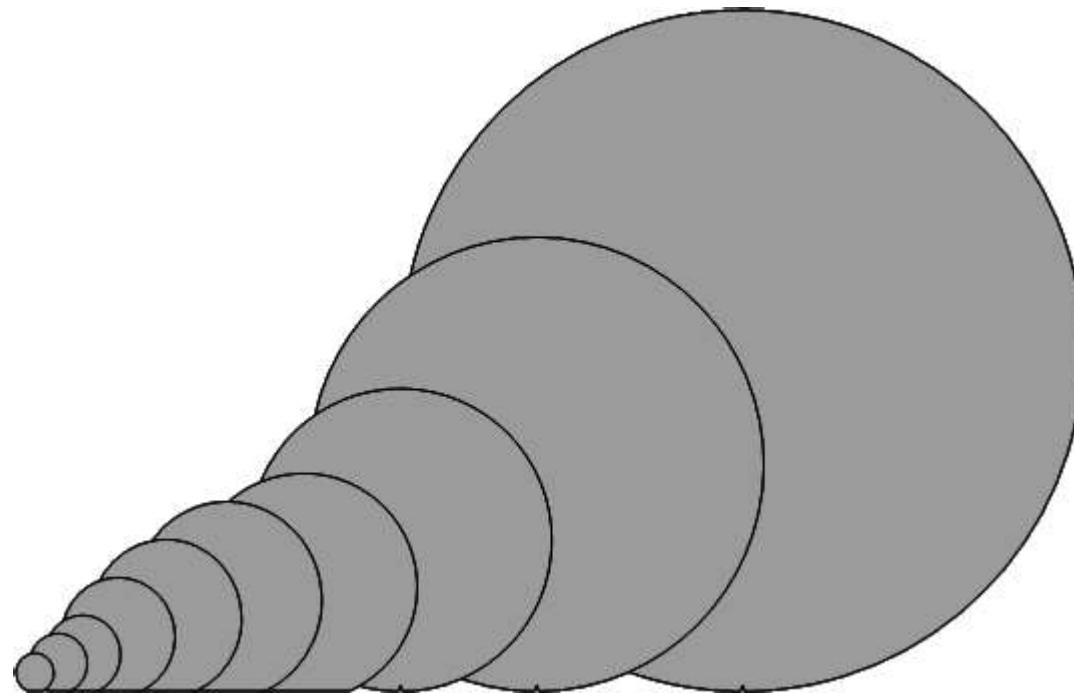
- Mit einem Röntgengoneometer wird die Lage der Kristallebenen bestimmt.
- Auf der Basis dieser Messung werden dann in die Blöcke ein oder mehrere Flats und / oder Rillen geschliffen, die später beim Verarbeiten der Wafer in der Fab eine genau definierte Ausrichtung in den einzelnen Prozessschritten ermöglicht.



Flat oder Notch



Wafergrößen: Flat oder Notch



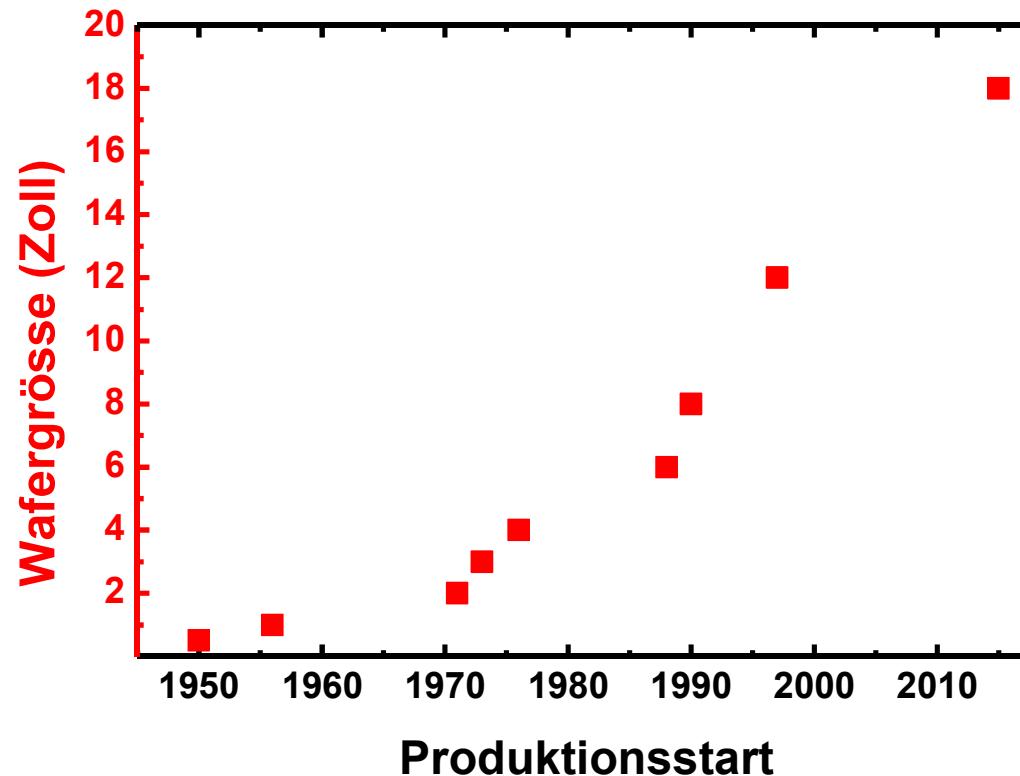
Weitere Schritte zur Waferherstellung

- Mechanische Bearbeitung:
- Grobzerteilung
- Schleifen
- Orientierung (Flat oder Notch)
- Scheibensägen
 - Innenlochsäge
 - Drahtsäge
- Planschleifen und Verrunden
- Laserbeschriftung
- Läppen

Weitere Schritte zur Waferherstellung

- Chemische Bearbeitung:
- Reinigen
- Ätzen
- Tempern
- Intrinsisches Gettern
- Extrinsisches Gettern
 - Wetblastdamage**
 - Standarddamage**
 - Rückseitenbeschichtung mit Poly-Silizium**
- LTO-Beschichtung
- Polieren
- Epitaxieschicht
- Endreinigung
- Verpackung zum Versand

Beginn der Massenproduktion



Parameter für Si-Wafer

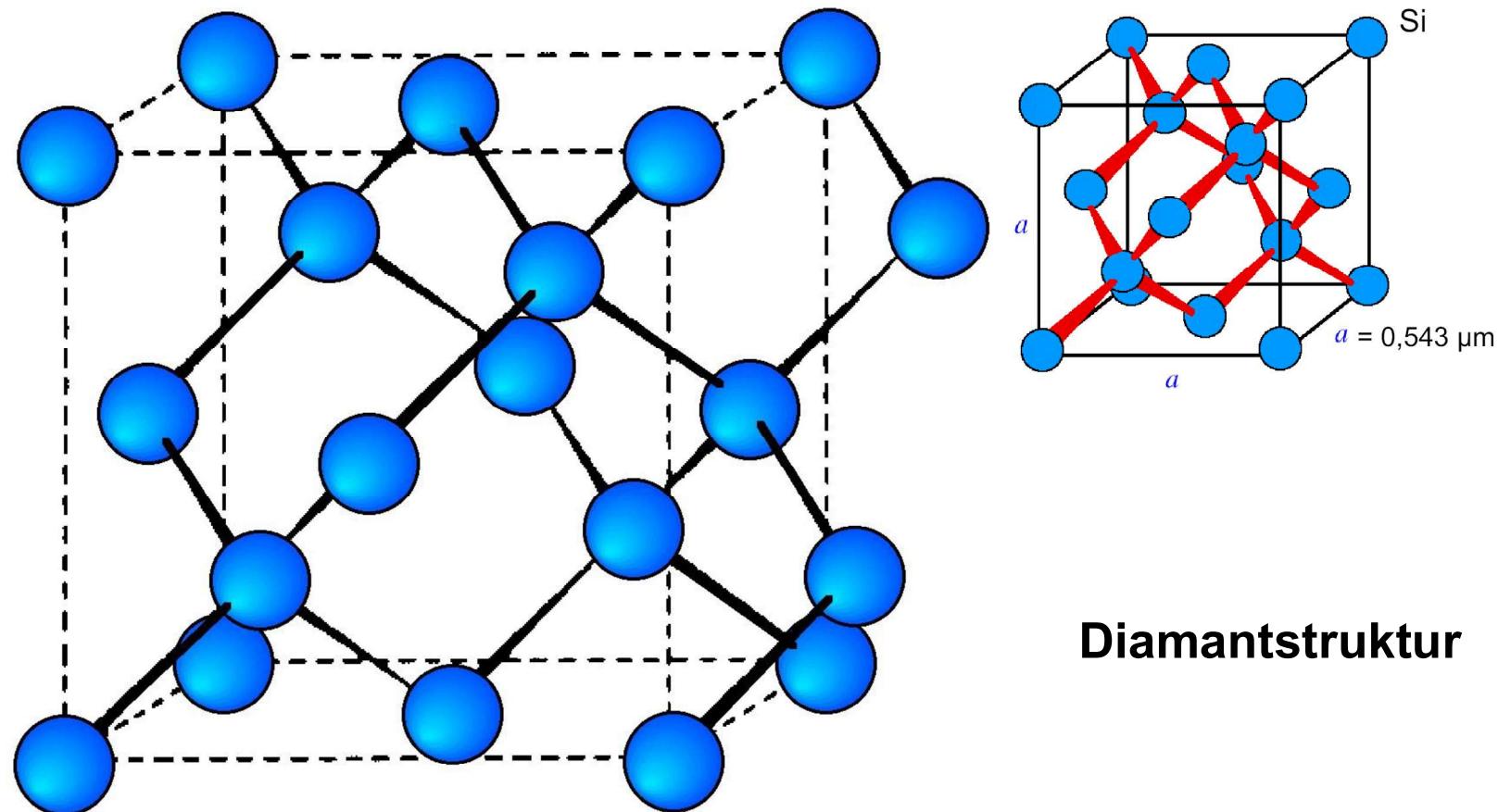
Durchmesser (mm)	Dicke (µm)	Fläche (cm ²)	Gewicht (Gramm)
50.8 (2“)	279	20	1.3
76.2 (3“)	381	46	4
100	525	79	10
150	675	177	28
200	725	314	53
300	775	706	128
450	925	1590	343

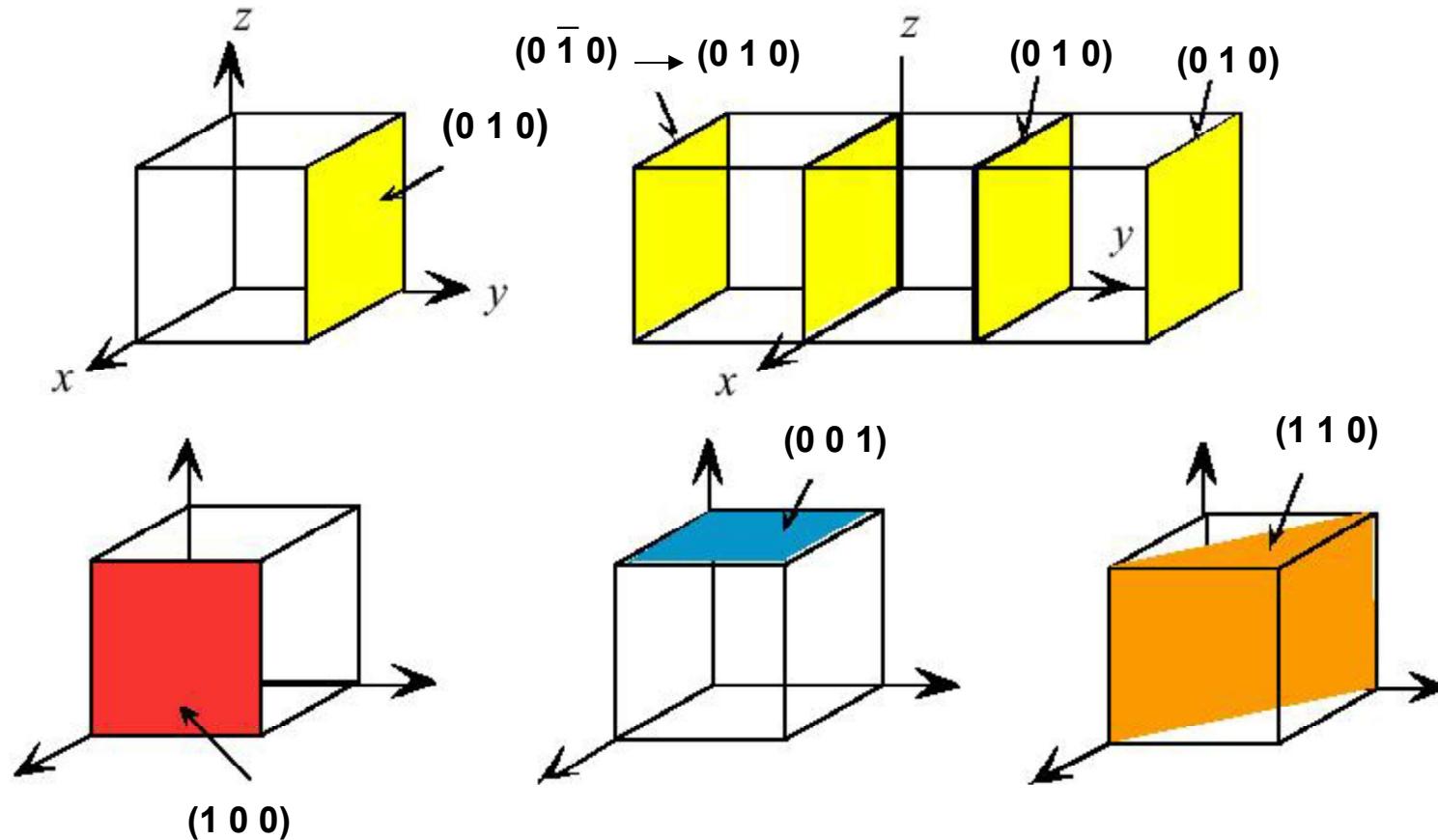
Ein fertig prozessierter Wafer heute

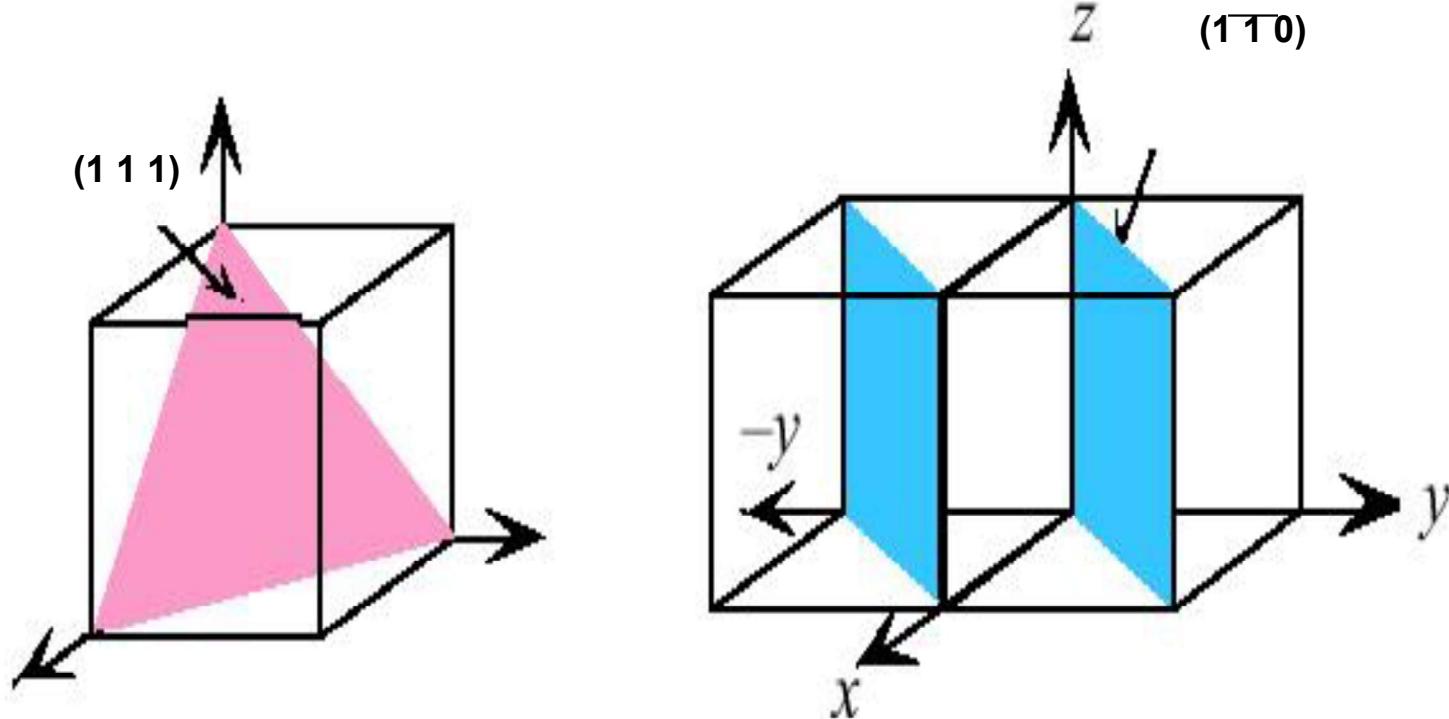


Durchmesser: 450 mm

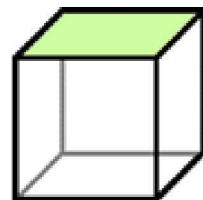
Kristallstruktur von Silizium



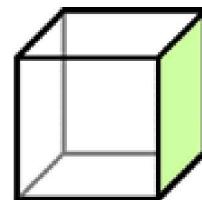




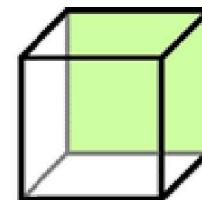
Miller'sche Indizes



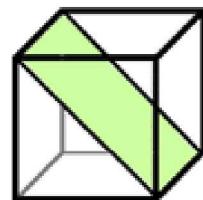
(001)



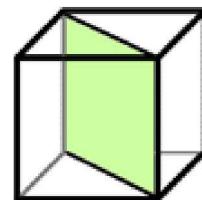
(100)



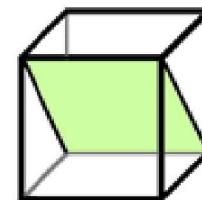
(010)



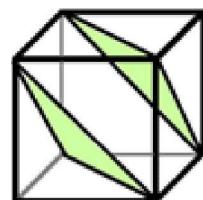
(101)



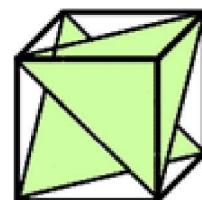
(110)



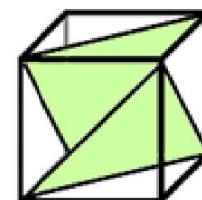
(011)



(111)

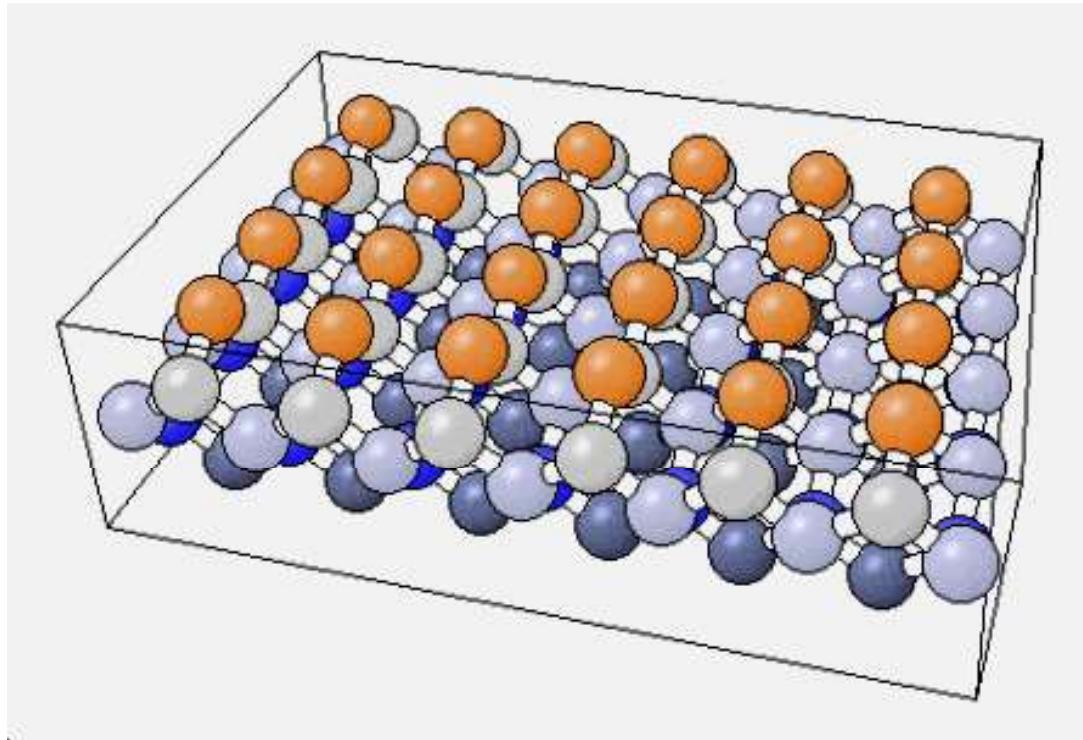


(1̄1̄1)

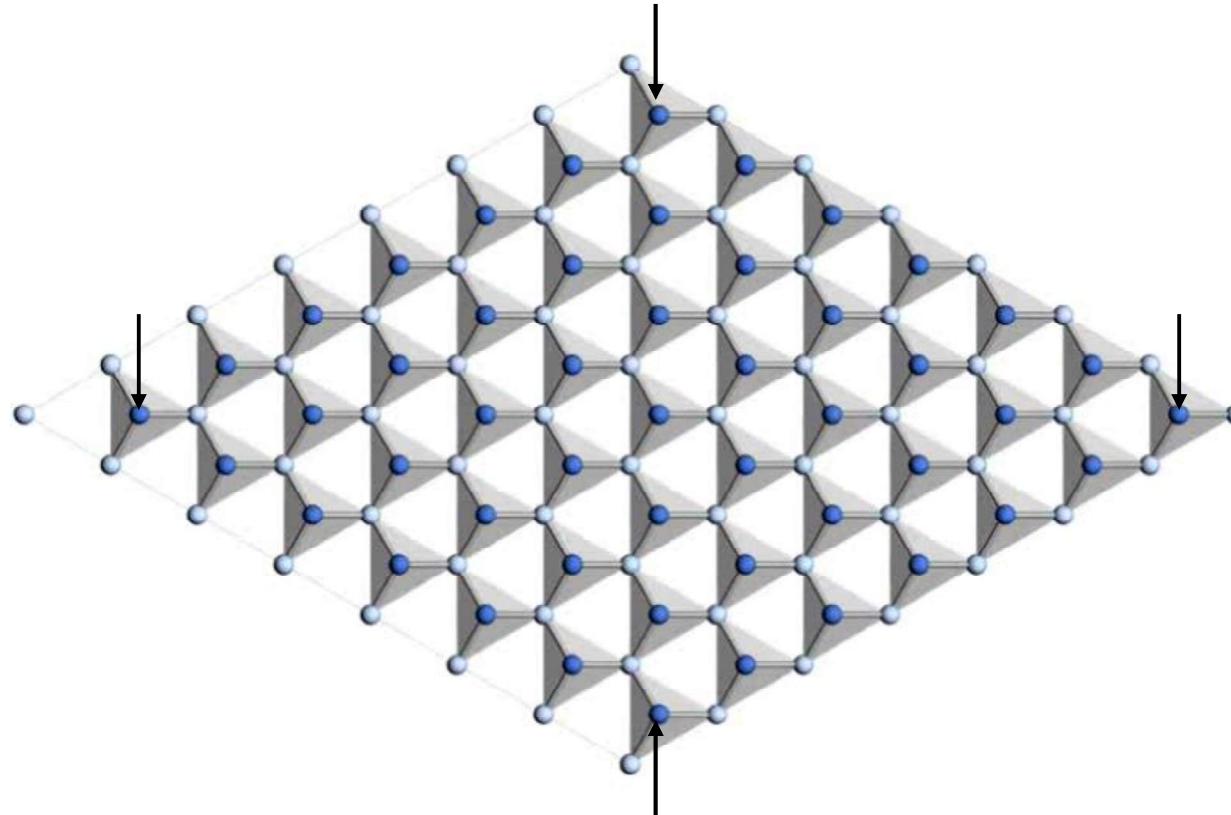


(1̄1̄̄1)

Struktur der Si(001) Oberfläche

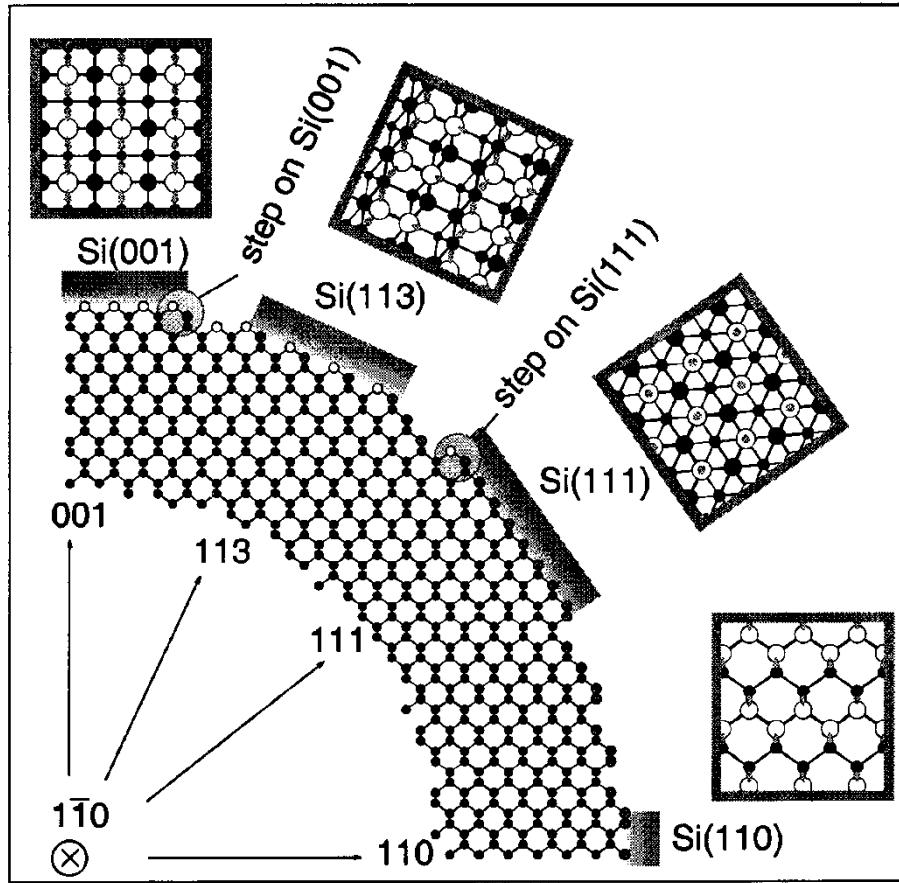


**4-fache Symmetrie
zwei freie Bindungen pro Oberflächenatom**



**3-fache Symmetrie
eine freie Bindung pro Oberflächenatom**

Stabile Silizium-Oberflächen



Si	
Oberflächenenergie (J/m ²)	
(111)	1,74 (1,36)
(110)	1,70
(113)	2,16
(001)	2,39 (1,45)

in Klammern:
rekonstruierte
Oberflächen

Die heutige Mikroelektronik nutzt überwiegend Si(001)

Wichtige Begriffe

- Eigenschaften von Silizium
 - Stellung im Periodensystem
 - Valenzelektronen
 - Kristallstruktur
 - Miller'sche Indizes und Kristallorientierungen
- Eigenleitung, Dotierung
 - Akzeptoren, Donatoren
 - Konzentration, Lage im Bandgap usw.
 - Dotantenaktivierung
- Gewinnung von Reinstsilizium
 - Reduktion im Niederschachtofen
 - Reinigung im Wirbelschichtreaktor
 - Polyabscheidung (Siemensprozess)
- Einkristallines Silizium
 - Zonenziehen und Tiegelziehen
 - Wafermaße und -orientierungen