

# Materiály na bázi Si

porézní křemík, nitridy a karbidy

# Křemík

- nejvíce používaný - výhoda velkovýroby a dostupnost
- téměř dokonalý Hookeovský materiál, odolává namáhání (Je to takový materiál, který je po celé své délce homogenní, izotropní a lineárně pružný.)
- vynikající fyzikální vlastnosti – tvrdost, pevnost
- nízká chemická odolnost
- výborná elektrická vodivost
- nemá sám o sobě dobré tribologické vlastnosti – povrchové úpravy nutné
  - chemicky – nanesení vrstvy DLC
  - topograficky – technikou litografie

# Není křemík jako křemík

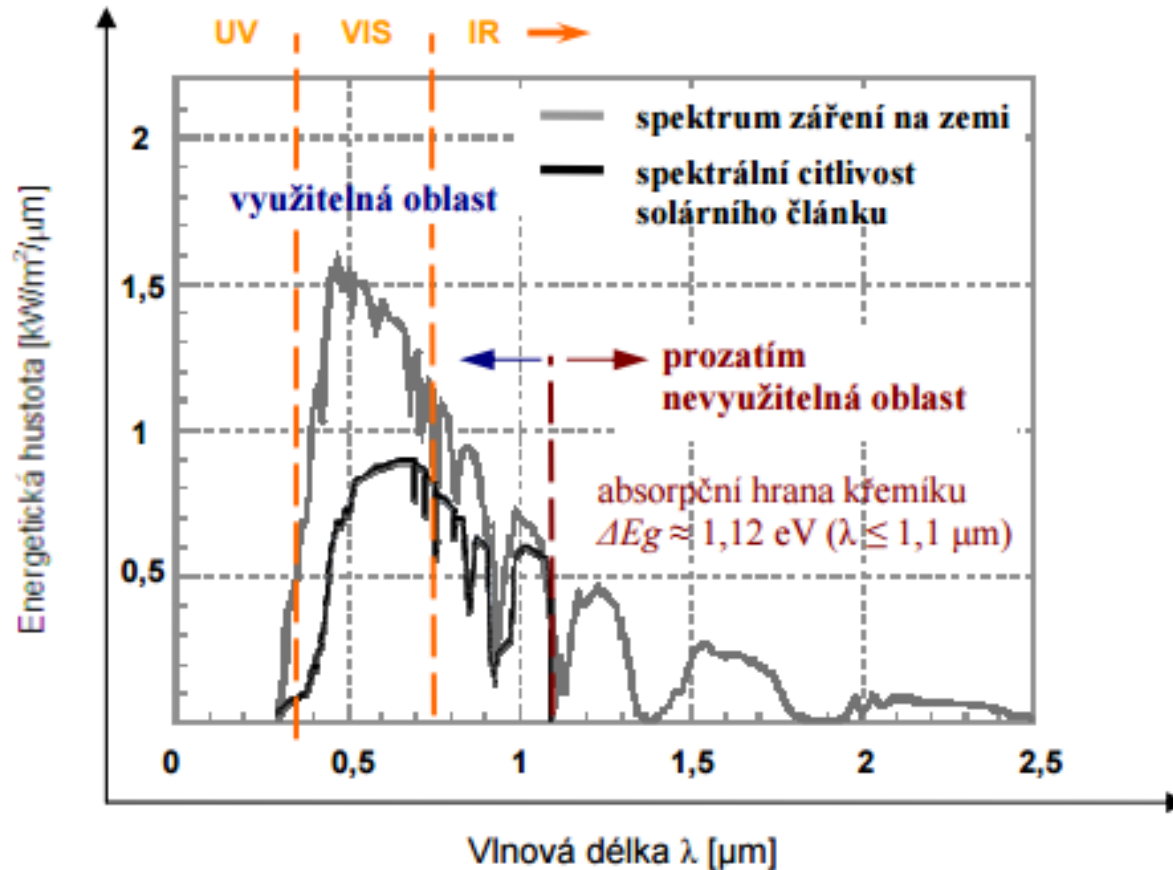
- Monokrystalický křemík

Z pohledu pro fotovoltaické články:

Krystalický křemík má šířku elektrického zakázaného pásu  $\Delta E_g \approx 1,12$  eV, je proto vhodný pro fotony s energiemi, kterým odpovídají vlnové délky  $\lambda \leq 1100$  nm, to je část infračerveného (IR) a celé viditelné (VIS) spektrum.

Dopadá-li na křemík foton o energii nižší než 1,12 eV, projde jím a není absorbován. Je-li jeho energie naopak vyšší (tato energie odpovídá minimálně šířce zakázaného pásu  $\Delta E_g$ ) pak je foton absorbován a dochází k vnitřnímu fotoelektrickému jevu.

# Absorbce fotonů



# Monokrystal křemíku

- Jako Czochralského metoda (anglicky Czochralski process) se označuje jedna z technologií růstu syntetických monokrystalů. Výsledným produktem je monokrystal o přesně definované krystalografické orientaci s velmi pravidelnou krystalickou mřížkou. Nejčastěji se jedná o monokrystaly křemíku, germania nebo arsenidu gallitého.
- Czochralského metoda stojí téměř na počátku výroby polovodičových integrovaných obvodů, se kterými se lze setkat v oblastech výpočetní techniky, mobilních telefonů a u mnoha dalších elektronických zařízení.
- Základní princip výroby křemíkového monokrystalu Czochralského metodou spočívá ve vzniku taveniny vysoce čistého polykrystalického křemíku a v následném tažení monokrystalu z této taveniny pomocí zárodku o přesně stanovené krystalografické orientaci v Czochralského tažičce. Mezi nejdůležitější požadavky výroby patří bezdislokační růst monokrystalů, kterého lze docílit vysokou čistotou vstupních surovin a prostředí.

# Czochralského metoda

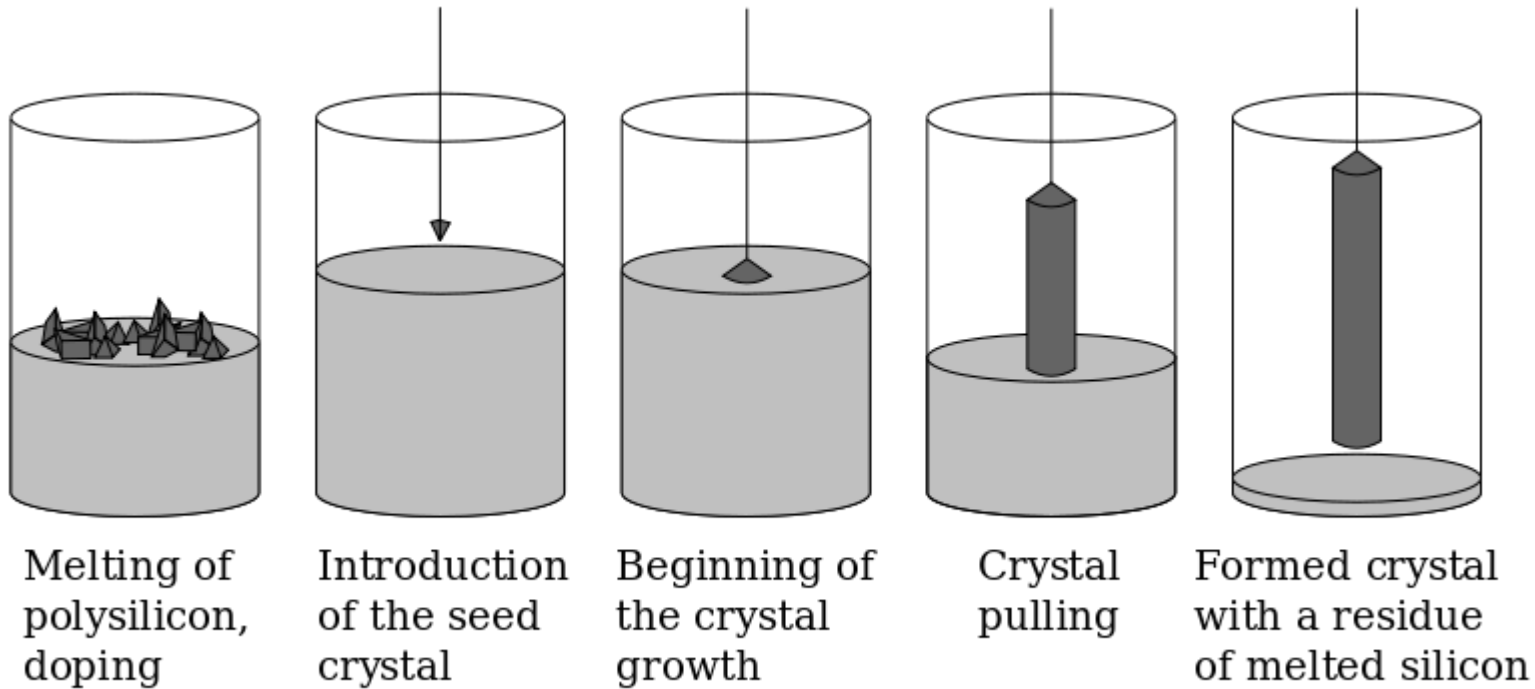
- Jednou ze základních vstupních surovin pro výrobu monokrystalu křemíku Czochralského metodou je vysoce čistý polykrystalický křemík.
- Běžný polykrystalický křemík se získává z přírodního křemene procesem zonální rafinace v elektrické obloukové peci. Takto získaný hutní křemík dosahuje čistoty přibližně 97–99 %.
- Nutná vysoká čistota prostředí, zcela bezprašné – to by byly defekty, využití taveniny cca 90 %.

Křemenné kelímky, uvnitř se nacházejí kousky polykrystalického křemíku



# Výroba monokrystalu Czochralského

## metodou



nejprve probíhá tavení vsádky, poté se do taveniny ponoří zárodek, následně započne tažení, které probíhá přes tažení hlavy, zarovnání, těla a špice až je celý monokrystal vytažený; na konci zůstává v kelímku zbytek taveniny

# Detaily

- Tavení – samozřejmě vakuové nebo i Argonu
- Legování – provádí se přidáním do taveniny
- Tažení - **Zárodek** má tvar válce o průměru přibližně 10 mm. Začátek tažení má několik fází k omezení vzniku dislokací.





# Detaily

- Rostoucí krystal se rychle otáčí, protisměrně oproti kelímku s taveninou.

Výsledná krystalová orientace je dána zárodkem, bývá to 111 nebo 100.

Současné substráty mají průměr až 500 mm.

Délka až 2 m.



# Není křemík jako křemík

- amorfní (hydrogenovaného) křemík (a-Si:H)
- mikrokrytalický (hydrogenovaného) křemík ( $\mu$ c-Si:H)

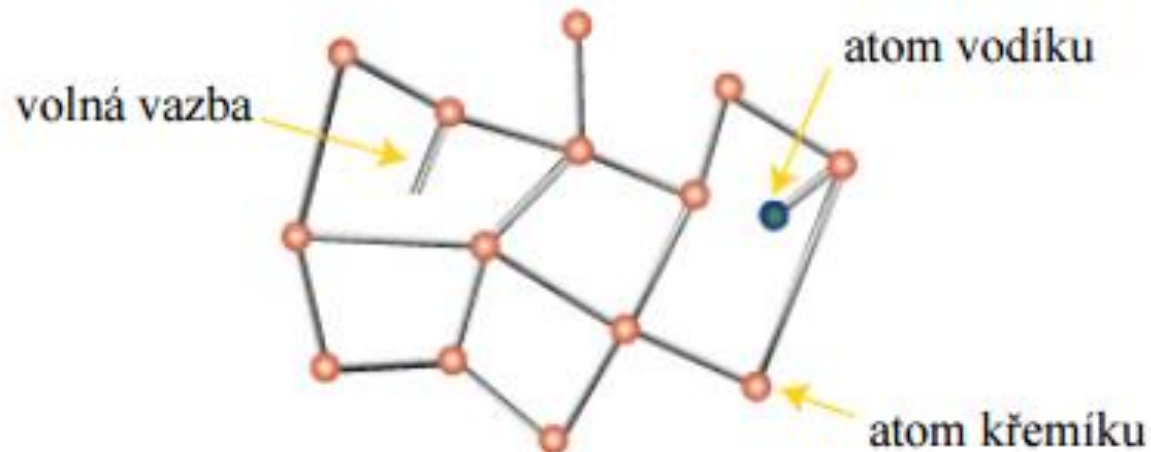
Amorfní křemík má vysokou absorpci v oblasti modré, zelené a žluté části spektra, mikrokrytalický křemík pak dobře absorbuje i v oblasti červené a infračervené. Mikrokrytalický křemík může být nahrazen i „slitinou“ křemíku s germániem a dle zvoleného poměru obou materiálů se dají upravovat jejich optické (i elektrické) vlastnosti.

# a-Si:H

- Proces výroby amorfního hydrogenizovaného křemíku a-Si:H je při použití CVD metody založen na pyrolytickém rozkladu sloučenin křemíku (silanu  $\text{SiH}_4$ ), nebo jeho chlorných derivátů ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) za vzniku tuhých a plyných produktů.
- Probíhá-li reakce v inertní atmosféře, je tuhým produktem rozkladné reakce křemík, za přítomnosti kyslíku by byl výsledným produktem oxid křemičitý.
- Ve struktuře a-Si:H se v důsledku použité atmosféry nachází určité množství atomů vodíku. V případě PVD metody při správném dodržení podmínek se vodík ve struktuře nenachází. Tímto způsobem se dají vytvořit velmi tenké vrstvy a-Si na skleněné, nerezové či plastové podložce.
- Při použití vhodné technologie, PVD či speciální CVD metody, lze vrstvy nanášet za relativně nízkých teplot.
- Hlavní nevýhoda amorfního křemíku pro fotovoltaiku obsahujícího po výrobě CVD metodou asi 5 – 10 % vodíku, který pasivuje většinu defektů v materiálu, je zejména v tvorbě nových defektů následkem silného osvětlení. Příčinou byla tvorba nových rekombinačních center pro světlem generované elektrony a díry, což snižuje elektrický proud v obvodu.

# Amorfní

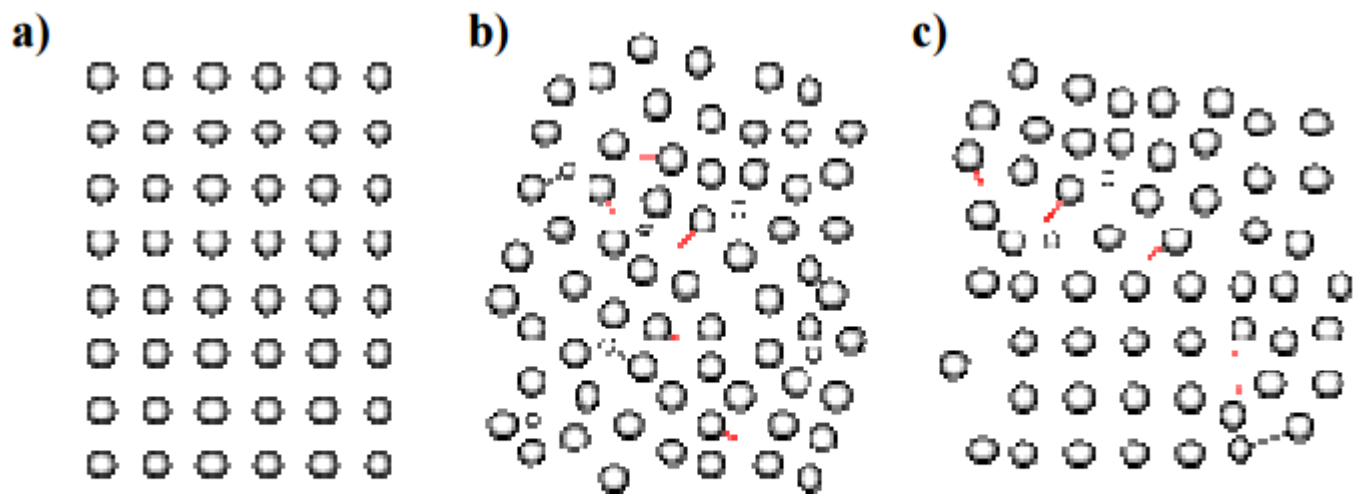
- Amorfní křemík je charakteristický neuspořádanou strukturou s velkým množstvím poruch (volných vazeb).
- Vrstva po obvykle CVD depozici obsahuje určité množství vodíku z atmosféry, který je v amorfní struktuře prospěšný, naváže-li se na volnou vazbu ve formě monohydridu SiH a zabrání tak rekombinaci nábojů – snížení výtěžku vodivostních elektronů pasivací volných vazeb



# Tepelné zpracování amorfního křemíku

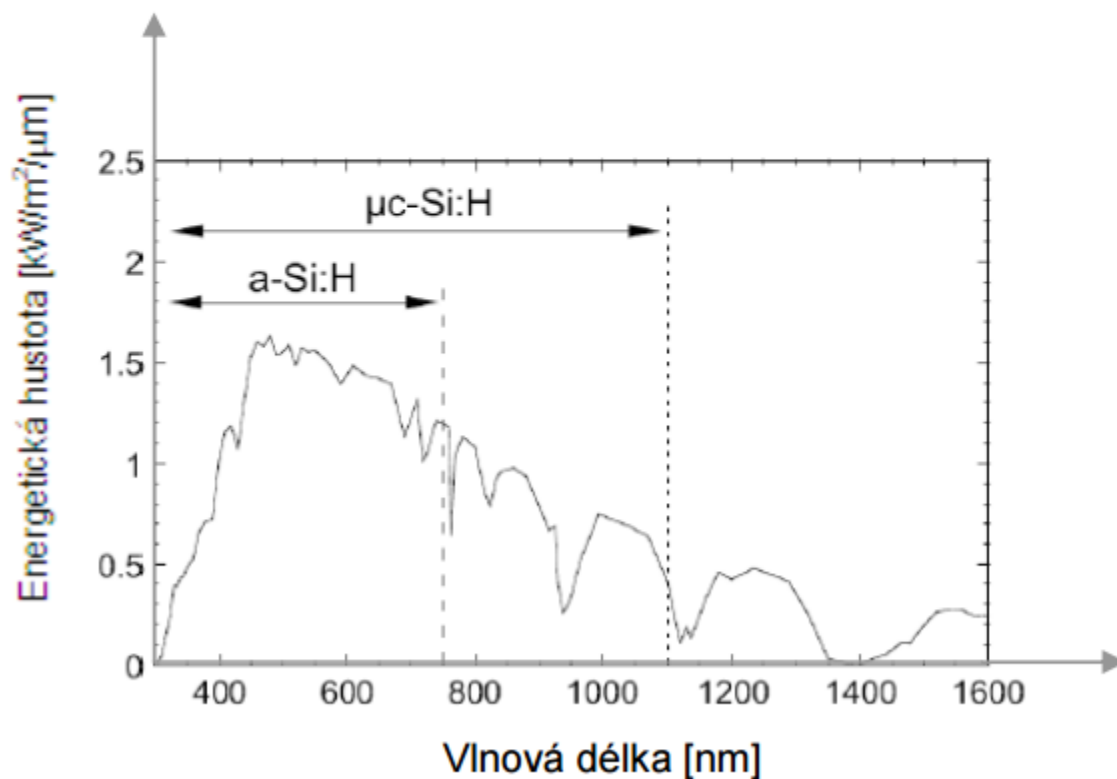
Nevýhody amorfní struktury křemíku lze částečně odstranit jeho fázovou přeměnou na strukturu uspořádanou – mikrokrytalickou – tepelným zpracováním (izotermickým žíháním) amorfního křemíku.

Při žíhání dochází k dodání tepelné energie materiálu, difúzi atomů křemíku v materiálu a k vytváření částečně uspořádané struktury. Defekty charakterizující amorfní strukturu jsou tzv. vyžíhány, proces lze tedy nazvat rekrytalizací struktury.



**Obr. 4.11** Uspořádaná krystalická (a), neuspořádaná amorfní (b) a částečně uspořádaná mikrokrystalická (c) fáze

Rozdíl v rozsahu absorpce a-Si:H a  $\mu\text{c-Si:H}$  ve sluneční spektrální oblasti je znázorněn na Obr. 4.12 a je odlišný vzhledem k různým hodnotám šířky elektrického a optického zakázaného pásu  $\Delta E_g$ . Pro a-Si:H je  $\Delta E_{opt} = 1,75$  eV, zatímco pro vysoce mikrokrytalický křemík je  $\Delta E_{el} = 1,12$  eV, podobně jako u polykrytalického křemíku c-Si. [30]. Mikrokrytalický křemík  $\mu\text{c-Si:H}$  díky nižší velikosti zakázaného pásu využívá větší část slunečního spektra než a-Si:H, má však vzhledem k nepřímým přechodům pásů nižší absorpci.



**Obr. 4.12** Spektrální rozsahy slunečního záření absorbovaného a-Si:H a  $\mu\text{c-Si:H}$  [30]

# Není křemík jako křemík

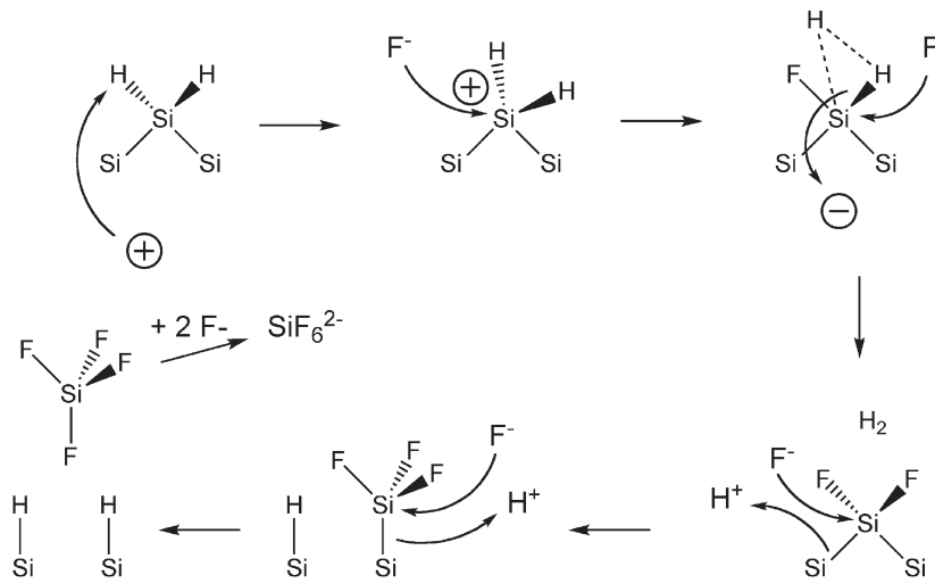
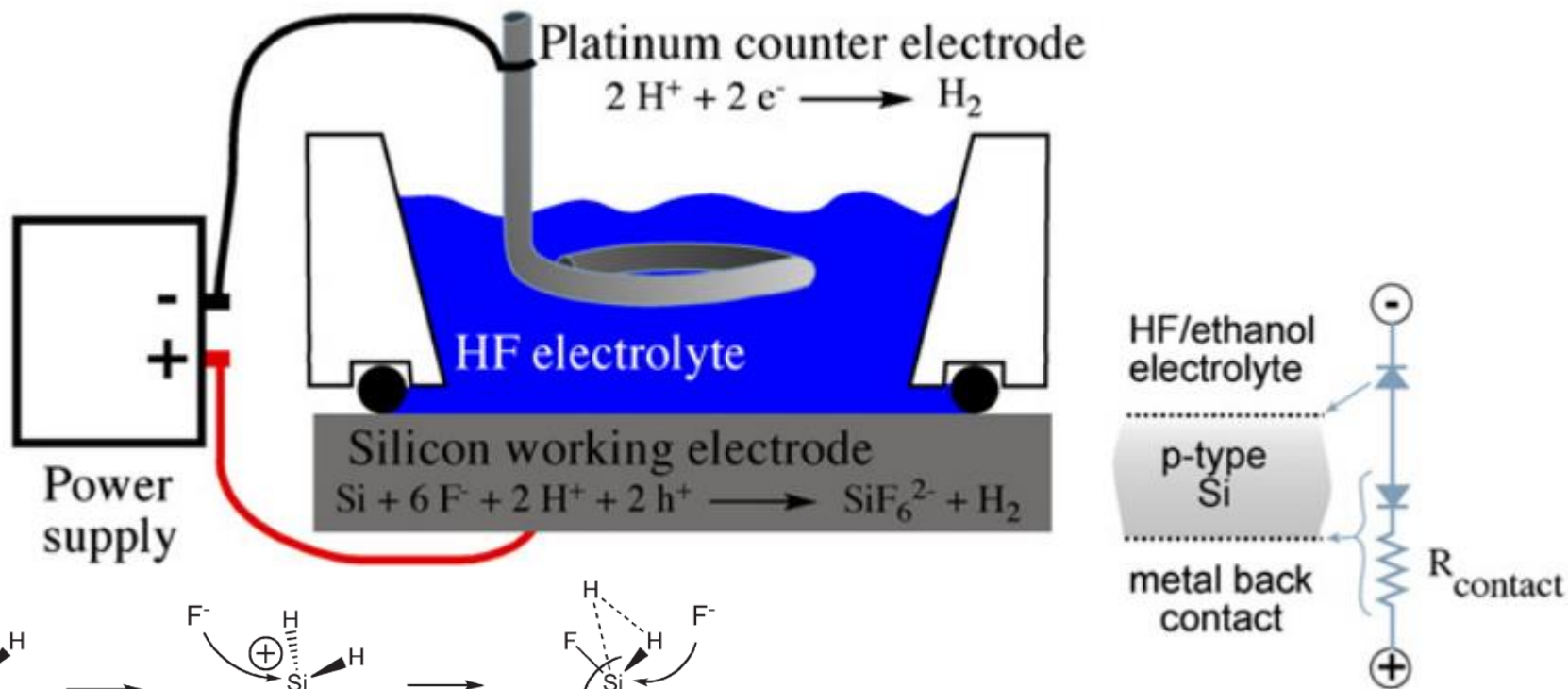
- Porous silicon
- Zajímavý materiál například pro dopravu léčiv  
– poznámka: to je aplikace o kterou se snaží i mnoho dalších materiálů
- Další možnosti: mikroelektronika, optika, senzory, biomedicínská zařízení
- Příprava - elektrochemicky



# Elektrochemická anodizace

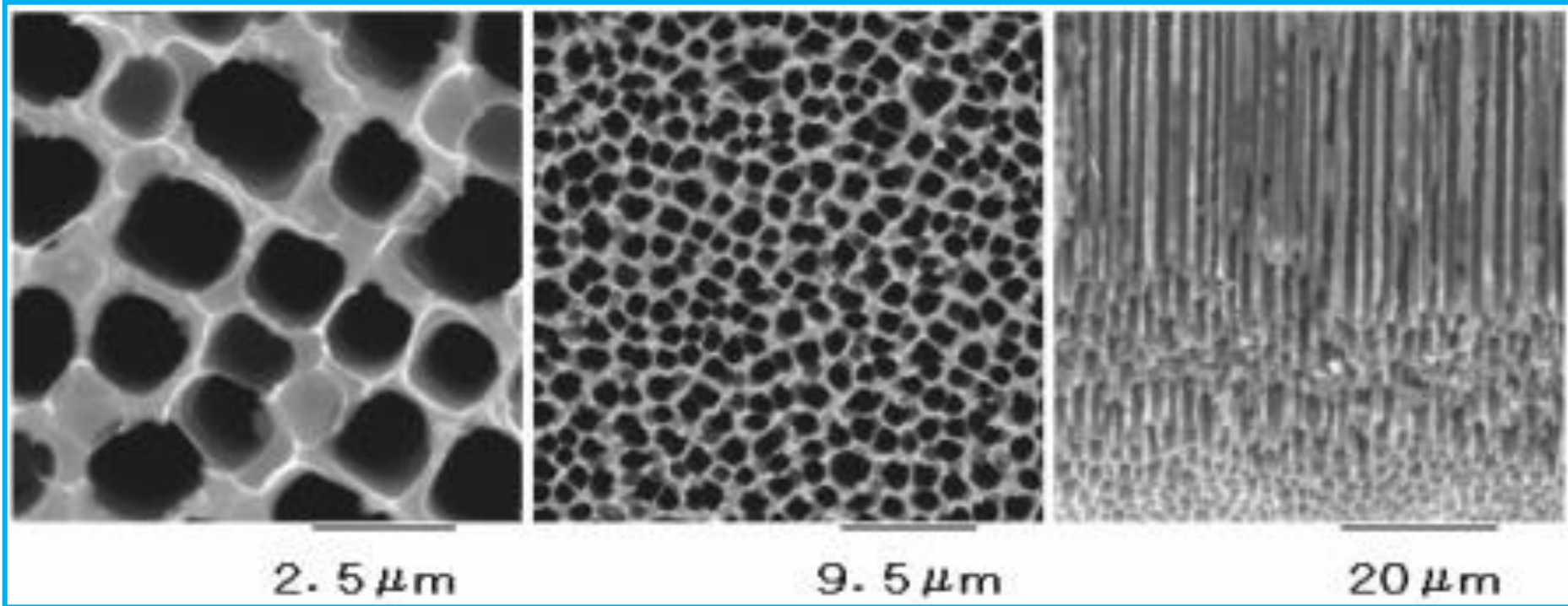
- Vstupní materiál: monokristalický Si a HF elektrolit
- Tvar a velikost pórů lze řídit pomocí velikosti el. proudu
- Póry od 1nm do mikronů, tedy mikropóry, mezopóry a makropóry.
- Porozita cca 40 až 80%.

# Elektrochemická anodizace



The net process is a 4 electron oxidation, but only two equivalents are supplied by the current source. The other two equivalents come from reduction of protons in the solution by surface  $\text{SiF}_2$  species. Pore formation occurs as Si atoms are removed in the form of  $\text{SiF}_4$ , which reacts with two equivalents of  $\text{F}^-$  in solution to form  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

# Porézní křemík



# Por-Si

- Pokud je aplikována vysoká proudová hustota, dochází k elektrošestění a vzniká rovinný hladký povrch křemíku. Tohoto režimu se využívá k vytváření tzv. *samonosných vrstev* por-Si, kde krátkodobé zvýšení potenciálu na konci leptání vede k oddělení vrstvy por-Si od substrátu.

# Oxidace

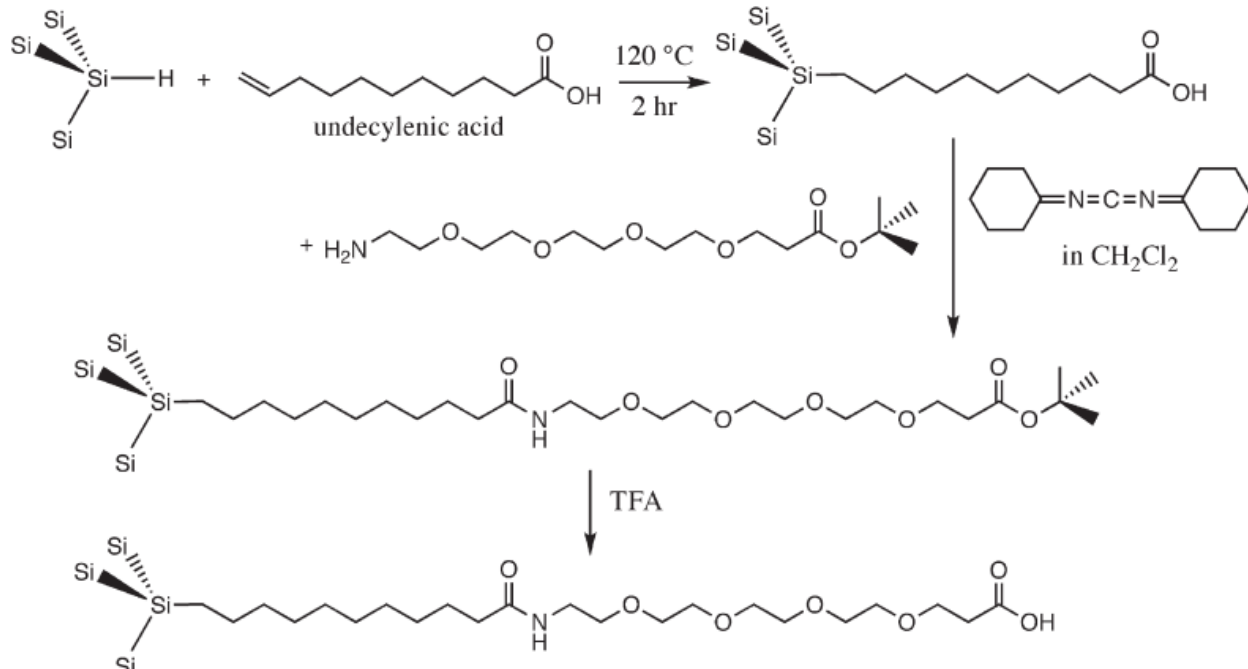
- Potřebuje nízkou toxicitu pro drug delivery
- Si-H je podobné silanu a proto toxické
- Takže musíme převést porézní Si na porézní SiO<sub>2</sub>
- Druhá možnost je tvorba Si-C vazeb, viz dále

# Oxidace

- Termální oxidace , více než 600 oC
- Ozónová oxidace, při RT
- Chemická oxidace pomocí – zlepšuje mech. Vl.
  - dimethyl sulfoxide
  - Benzoquenone
  - Pyridine

# Si-C

- Uhlík přímo vázaný s Si tvoří velice stabilní povrchovou vrstvu.
- Vyšší stabilita než Si-O, díky nižší elektronegativitě uhlíku.



Adding a linker to porous Si via hydrosilylation. The short-chain **PEG** linker yields a hydrophilic surface that minimizes non-specific binding effects

# Využití - léčiva



**Fig. 4.** Building a bottle around a ship. A molecular or nanoparticle payload can be trapped by partial oxidation of the porous Si host layer. Oxidation produces a volume expansion (Si to SiO<sub>2</sub>) that shrinks the pores, locking the payload in place. After [124].



# Využití - struktury

- Vorky pro nanoporézní otisky



**Fig. 6.** Fabrication of a nanostructured composite from a porous Si template. A variety of solution- or melt-processible organic and biopolymers can be solution-cast or injection-molded into a porous Si or porous SiO<sub>2</sub> host. The composite can be used as-formed, or the template can be removed by chemical dissolution. If the template is removed, the polymer castings often replicate the nanostructure of the master. Use of these castings as vapor sensors, deformable and tunable optical filters, and as self-reporting, bioresorbable materials has been demonstrated [146].

# Využití

- Porézní křemík je materiál emitující světlo, je tedy snaha pomocí něj vytvořit např. LED (světlo emitující diody), které se dosud vyrábějí z podstatně dražších materiálů. Křemíkové LED by bylo navíc možné jednoduše začlenit do současné mikroelektroniky, která je celá postavena na křemíku.
- Porézní křemík je v současné době ve fázi výzkumu. Jako nejvíce perspektivní se jeví jeho aplikace v oblasti senzorů, protože por-Si má, jako každý nanokrystalický materiál, velký povrch a je tedy citlivý na přítomnost různých látek ve svém okolí.

# Není křemík jako křemík

- Oxid křemičitý
- Porézní  $\text{SiO}_2$  – oxidací porézního Si

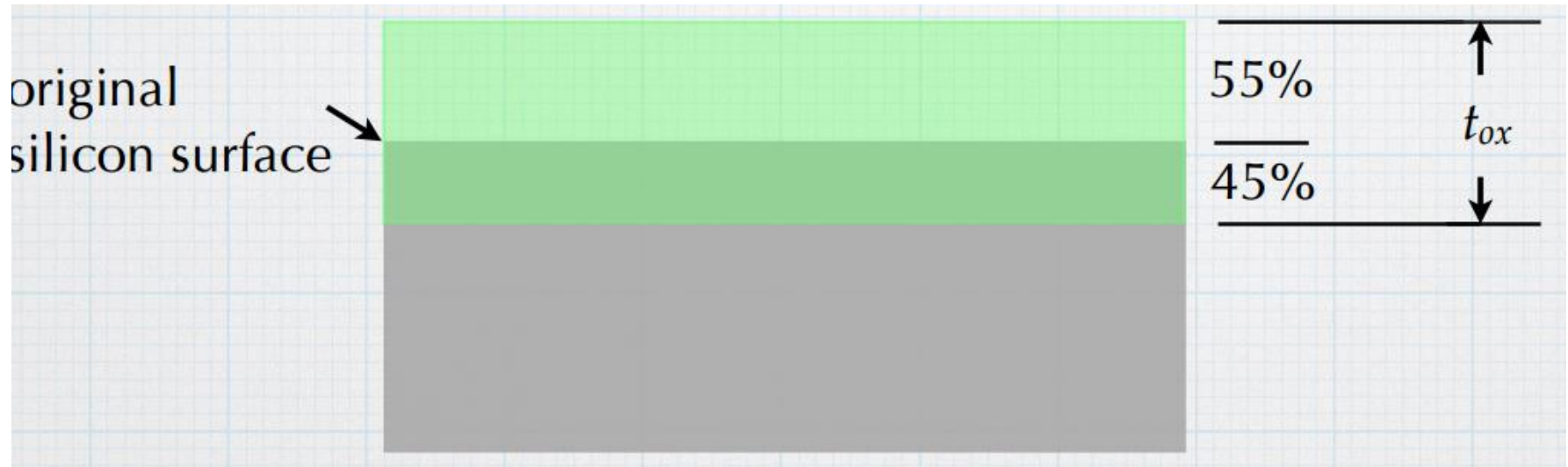


- In microelectronics, we use thin layers of pure SiO<sub>2</sub>. The layers are amorphous (fused silica)
- Density: 2.0 - 2.3 gm/cm<sup>3</sup>
- Dielectric constant at low frequencies:  $\epsilon_r = 3.9$   
refractive index at optical wavelengths:  $n \approx 1.5$

- The two pre-dominant methods are:
  - Thermal oxidation of silicon - react silicon from the wafer with oxygen to create oxide.
  - Deposition of a thin film by chemical vapor deposition.

- In the reaction forming  $\text{SiO}_2$ , silicon atoms at the surface of the wafer must be converted to make the oxide. For a given volume of  $\text{SiO}_2$  that is formed, a **corresponding volume of the silicon substrate is lost.**

Thinking about this in reverse, for a given thickness of oxide,  $t_{ox}$ , the fraction of the thickness that corresponds to consumed silicon is  $1/2.2$  or  $0.455$ . So, growing the oxide, we convert  $0.455t_{ox}$  of the silicon thickness to oxide, and the grown oxide extends  $0.545t_{ox}$  above the original surface of the silicon.

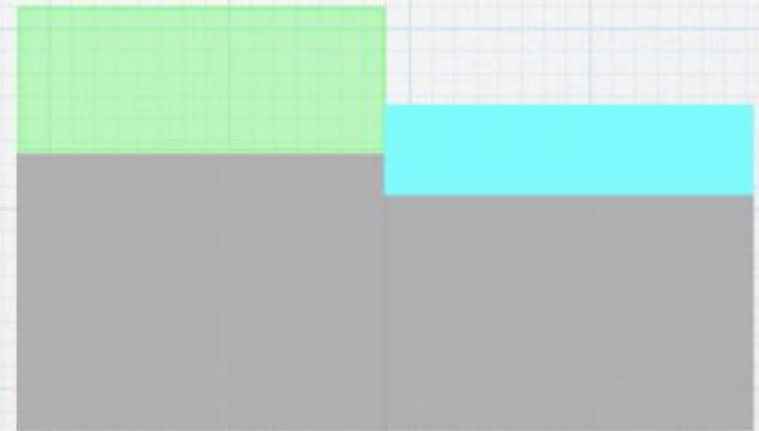


# Steps at the surfaces and interfaces

Grow an oxide layer. Then pattern and etch away the exposed region.



Then grow a second oxide layer. The oxide in the exposed region grows faster than in the other area.



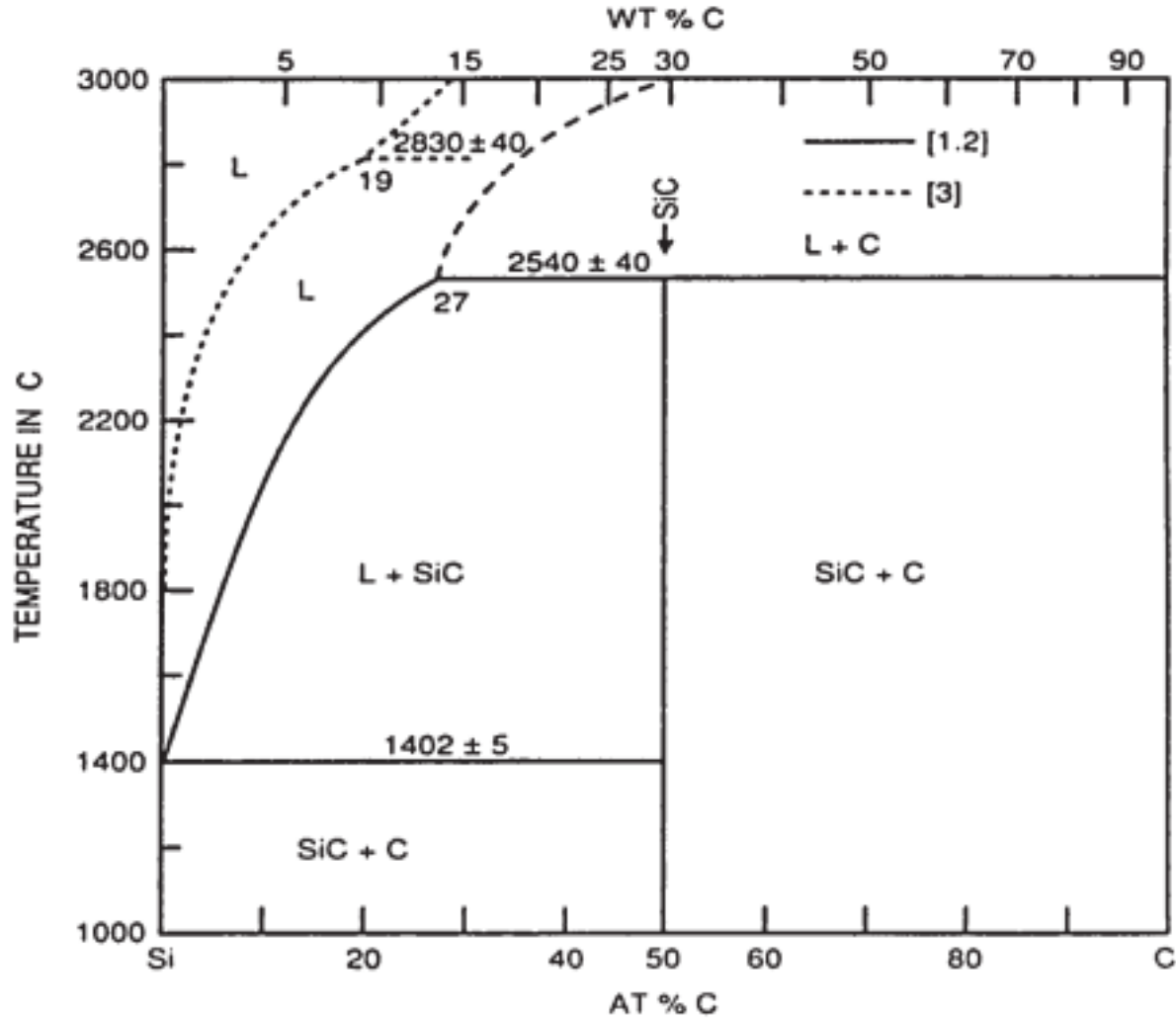
Steps are created at both the oxide surface and the Si/SiO<sub>2</sub> interface.



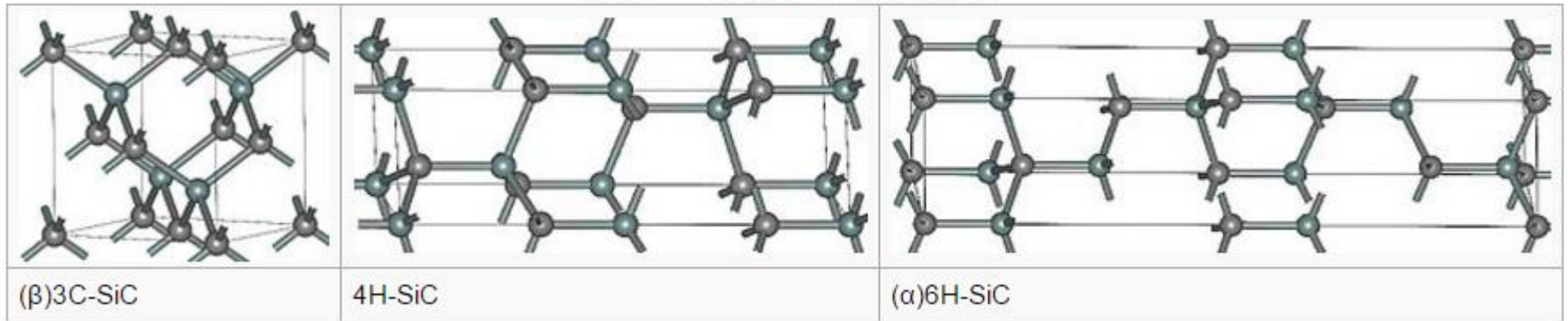
# Karbid křemíku SiC

- Pro aplikace ve vysokých teplotách, výborné mechanické vlastnosti:
  - Youngův modul  $E = (300 - 450)$  GPa, je polymorfní (kubický, hexagonální, rombický). Je to polovodič se zakázaným pásem  $E_g = (2,3 - 3,2)$  eV.
- SiC wafery jsou komerčně dostupné.
- Výroba : homoepitaxe s prekurzory  $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  při  $1300 - 1700$  °C nebo homoepitaxe na křemíku (misfit 20%).
- Amorfnní SiC lze naprašovat nebo deponovat PE CVD.
- Mikroobrábění je obtížné, použitelné jsou pouze elektrochemické metody.

# Binární diagram



Structure of major SiC polytypes.



Properties of major SiC polytypes<sup>[3][23]</sup>

Polytype	3C (β)	4H	6H (α)
Crystal structure	Zinc blende (cubic)	Hexagonal	Hexagonal
Space group	$T^2_d-F43m$	$C^4_{6v}-P6_3mc$	$C^4_{6v}-P6_3mc$
Pearson symbol	cF8	hP8	hP12
Lattice constants (Å)	4.3596	3.0730; 10.053	3.0810; 15.12
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.21	3.21	3.21
Bandgap (eV)	2.36	3.23	3.05
Bulk modulus (GPa)	250	220	220
Thermal conductivity (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) @ 300K (see <sup>[30]</sup> for temp. dependence)	360	370	490

# Vysokoteplotní elektronika SiC

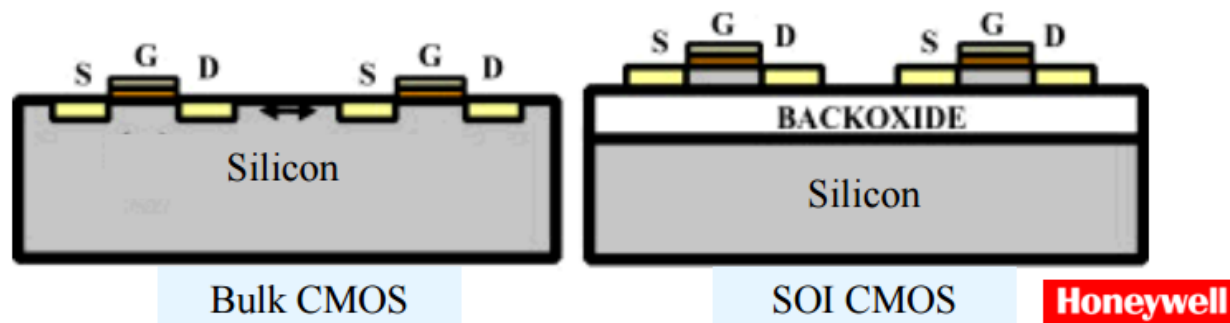
National Aeronautics and Space Administration

## High Temperature Integrated Circuit Technology



For  $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bulk silicon MOSFET (CMOS) is basic building block of almost all ( $> 95\%$ ) integrated circuits in use today (computers, cell phones, etc.).

For  $T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , well-developed Silicon-On-Insulator (SOI) IC's available for low-power logic and signal processing functions.



Above  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ambient, wide bandgap semiconductors (SiC) are needed.

Many areas of sensing and control interest in jet engines are hotter than  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

**For power electronics:** No SOI power electronics. SiC has significant advantages over Si at moderate to elevated temperatures (SiC particularly advantageous for  $T > 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

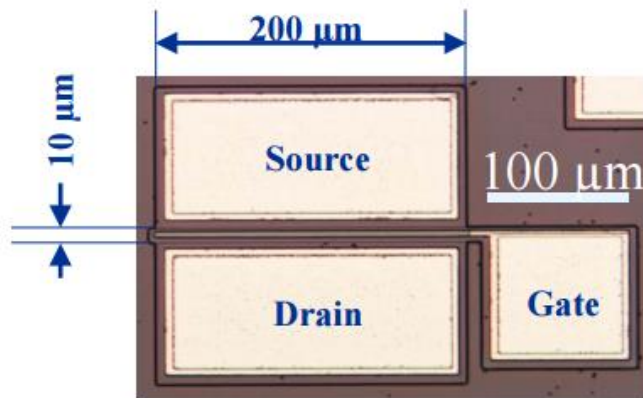




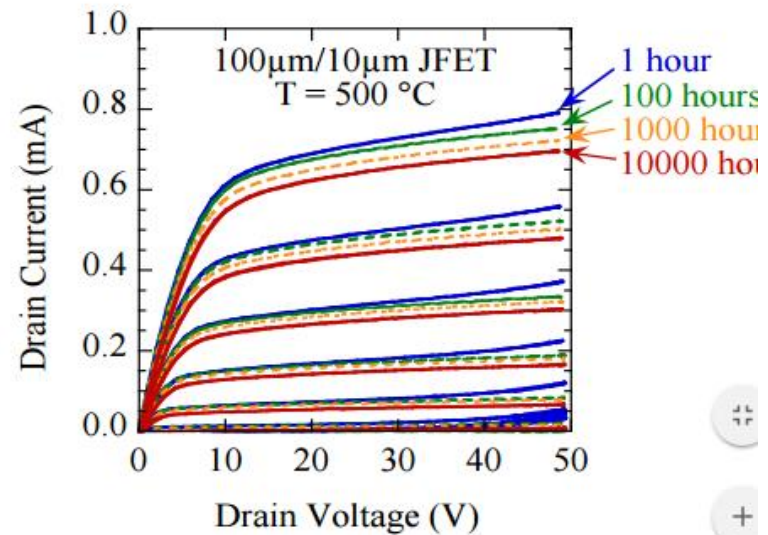
## SiC High Temperature Electronics Status

Simple SiC integrated circuits have been demonstrated reliable at 500 °C.

- Junction field effect transistor (JFET) technology
  - avoids MOS oxide reliability issues, especially at high temperature
  - limits to integration because of power consumption (1 mW per gate)
- Digital and analog SiC ICs operated for 1000s of hrs at 500 °C.
- Operation from -125 to +500 °C demonstrated.
- Demonstrated devices have single interconnect level
  - <10 transistors and resistors per IC
- ICs with >100 transistors have been designed
  - Multilevel interconnects required
- Multilevel interconnects demonstrated on small area
  - Scaling up to 3 inch wafers



200µm/10µm 6H-SiC JFET

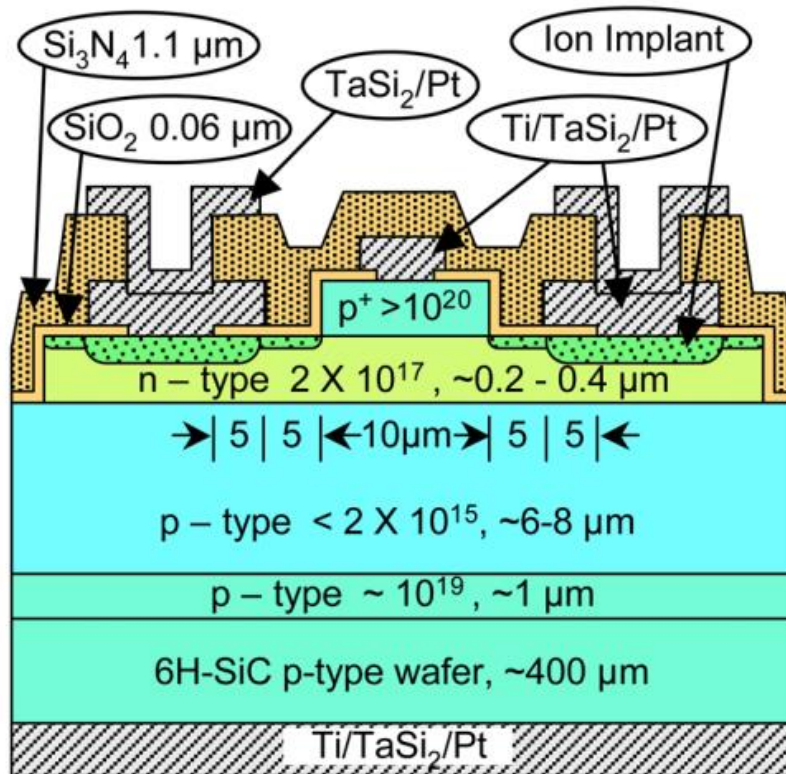


JFET Current vs. Voltage Characteristi



## 2007 SiC Transistor Structure

### 6H-SiC Junction Field Effect Transistor (JFET)



- 6H p-type SiC wafer with epilayers (purchased from Cree)
- 10 μm line width
- Ti/TaSi<sub>2</sub>/Pt contacts
- Thermally grown oxide and sputtered nitride insulating layers
- TaSi<sub>2</sub>/Pt interconnect metal (single layer interconnect)

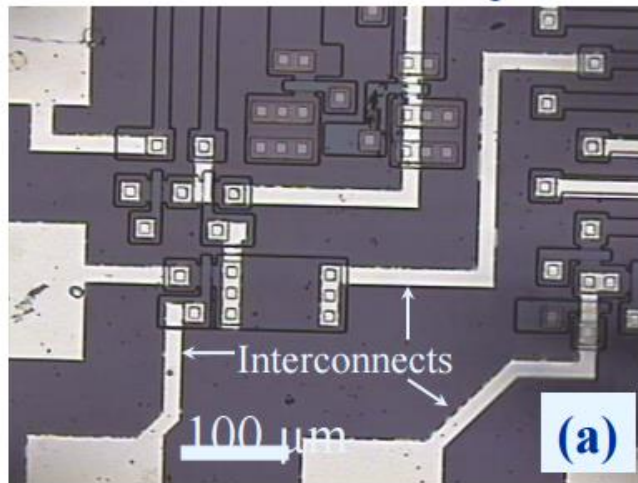
Designed for 500 °C durability instead of high frequency/power.

## 500 °C circuit durability was limited by un-optimized dielectric & interconnect stack.

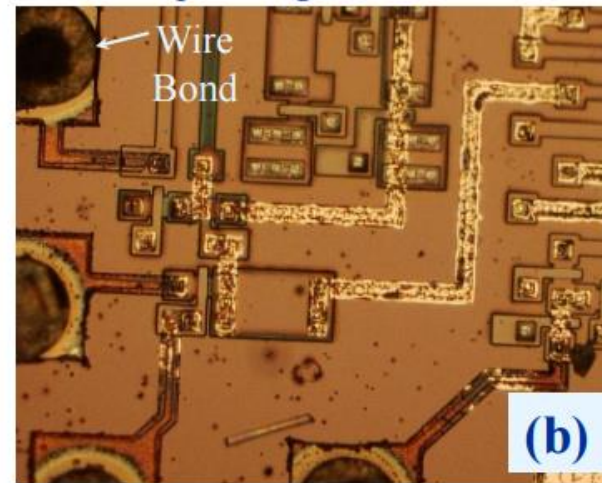


- Circuits failed after few thousand hours of 500 °C operation.
- No discrete JFET failures observed through 10,000 hours @ 500 °C.

As-fabricated chip



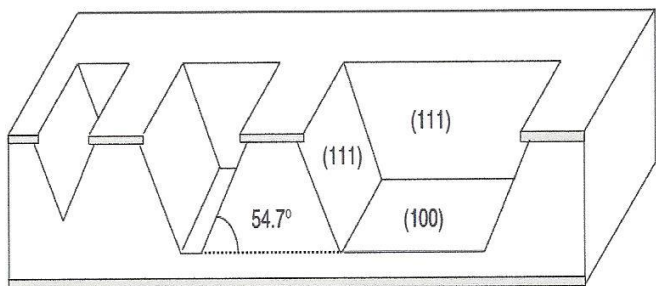
After prolonged 500 °C test



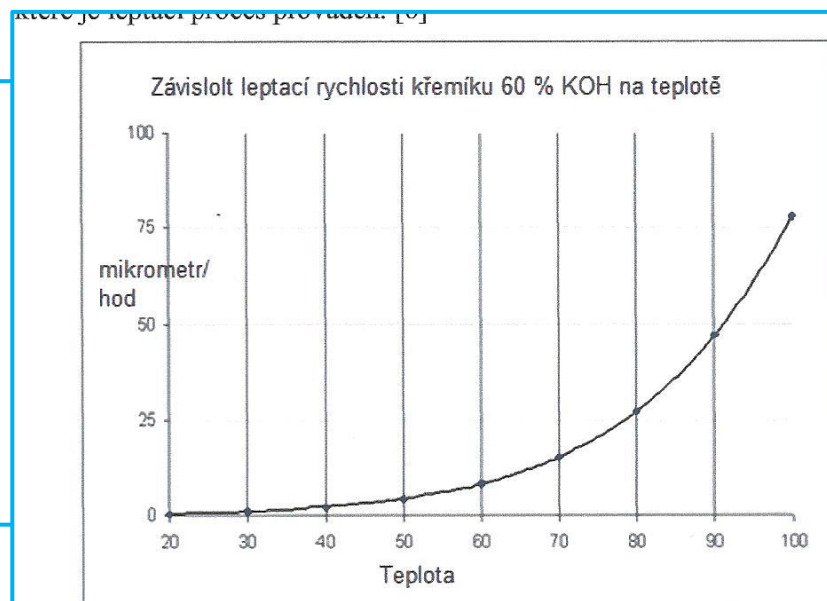
Present NASA GRC research is focusing on understanding interconnect failure and implementing revised multi-level interconnect process.

# Křemíkové technologie

- Jednou z metod opracování křemíku je mokré leptání. Často se využívá skutečnosti, že leptací rychlost se liší podle orientace povrchu. Platí to např. pro leptání křemíku v KOH.



Obr. 12. Profil struktury vytvořené anizotropním mokrým leptáním ve křemíkové desce s orientací krystalové mřížky  $\langle 100 \rangle$  [5]



Obr. 11. Závislost leptacího roztoku KOH s koncentrací 60 % na teplotě [4]



# Křemíkové technologie

- Litografie viz jiné přednášky dříve
- Další možné metody dále

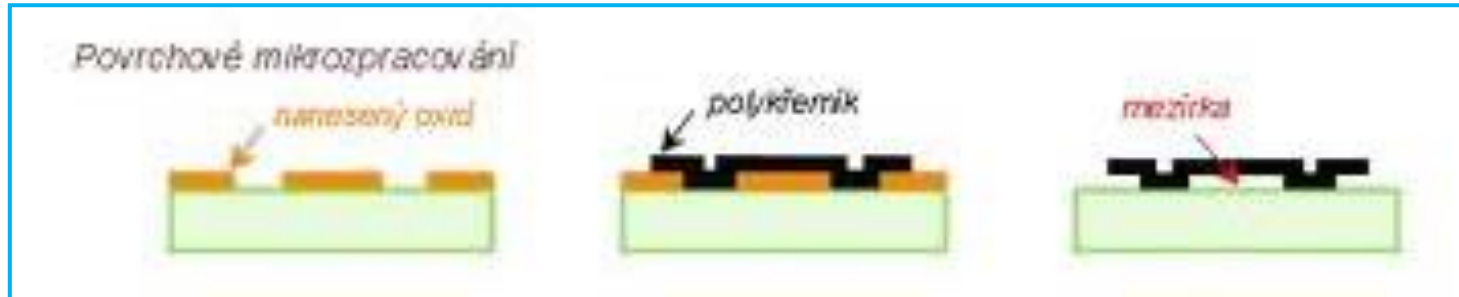
# Křemíkové technologie



První běžně používaný způsob je objemové mikropracování. Při něm je nejprve křemíková destička ovzorkována vrstvou materiálu, který odolává leptání. Používá se buď  $\text{SiO}_2$ , který se na povrchu vytvoří sám reakcí křemíku s kyslíkem, nebo nanesený  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Leptáním se potom v křemíku vytvoří rýhy tvaru písmene V. Tyto V-rýhy mohou být např. osazeny optickými vlákny nebo použity jako kanálky pro mikrofluidiku. Zapouzdřené struktury jsou vyrobeny tavným spojením skla s objemově zpracovanou destičkou, mnohvrstvé struktury jsou vystavěny spojováním více křemíkových destiček dohromady.

# Křemíkové technologie

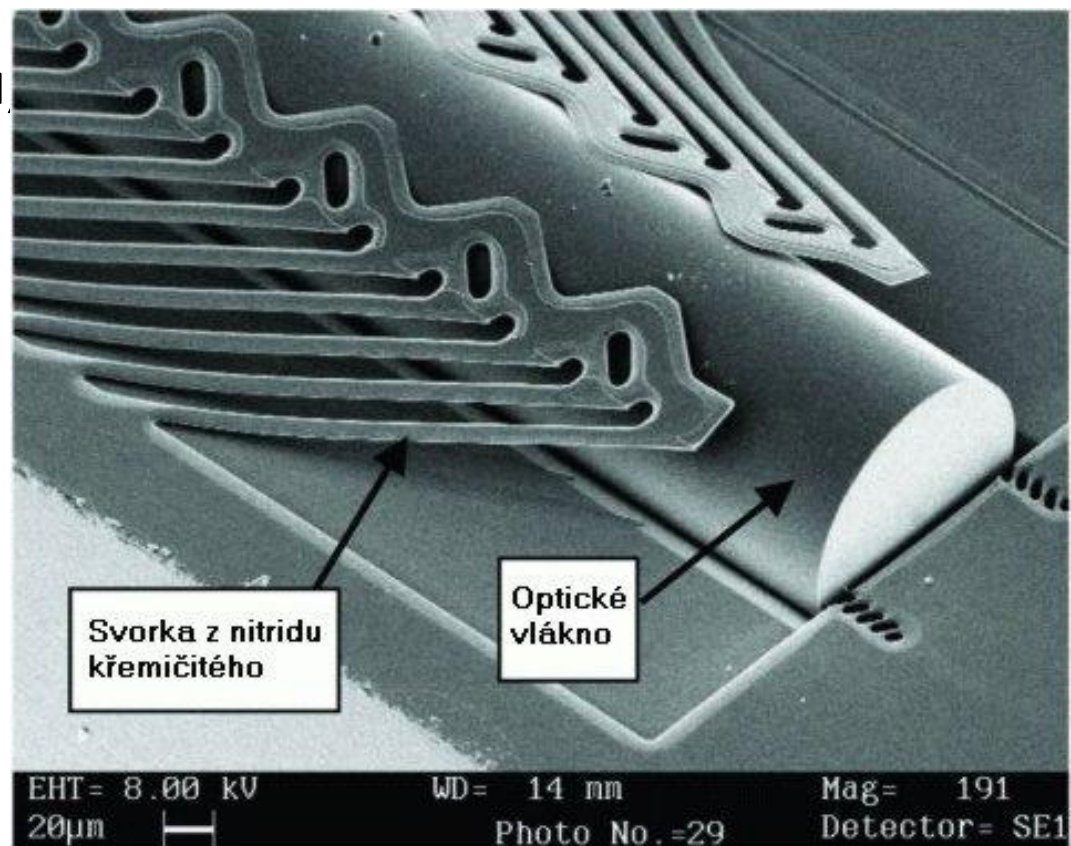


Druhý způsob, polykřemíkové povrchové mikropracování, využívá odlišnosti mezi vrstvou polykřemíku a vrstvou  $\text{SiO}_2$  k vytvoření třírozměrné struktury.

Tento způsob vznikl upravením technologie výroby běžných integrovaných obvodů. Tloušťka nanesené vrstvy může být maximálně několik desítek mikrometrů

# Křemíkové technologie

Tloušťka nanesené vrstvy může být maximálně několik desítek mikrometrů a to kvůli elektrickým a mechanickým vlastnostem polykřemíku, které jsou horší než vlastnosti křemíku monokrystalického. Nicméně opakovaným nanesením, ovzorkováním a naleptáním mohou být vytvořeny mnohvrstvé struktury v podstatě jakéhokoliv tvaru.

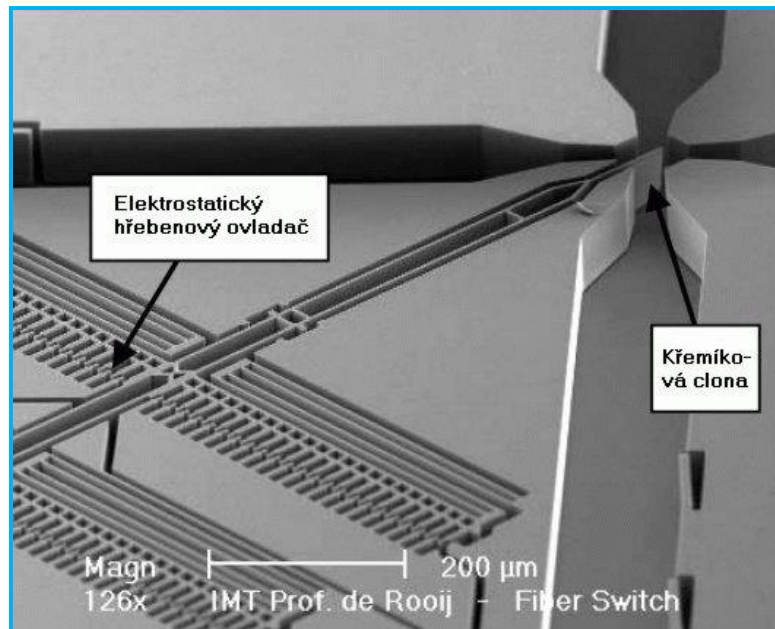


# Křemíkové technologie



Jiný způsob výroby pružných monokrystalických struktur využívá vázaný silicon-on-insulator (SOI, česky křemík na izolátoru). Jak je vidět na druhé řádce výchozím materiálem je křemíková destička s vrstvou oxidu křemíku. Tato destička je vybroušena na požadovanou tloušťku, obvykle v rozsahu (5÷200)  $\mu\text{m}$ . Nanesená vrstva je pak opracována vysoce reaktivním iontovým leptáním (deep reactive ion etching, DRIE). Tímto způsobem se vyrábí většina pohyblivých součástí, například mikromechanické klapky pro optické vypínače.

# Křemíkové technologie



Pro potřeby MEOMS lze vyrábět křížové přepínače založené na vložení malých zrcadel do uzlů obyčejné křížové matice. Vhodná zařízení mohou být vyrobena metodou DRIE. DRIE můžeme současně vytvořit svislá zrcadla, V-rýhy a jednoduchý elektrostatický pohon pro vložení nebo vyjmutí zrcadla do místa, kde se protínají optické osy. Na obr. Je typická struktura v systému MEOMS přepínaná účinkem elektrostatické síly. Přepínací časy jsou v řádu milisekund. Optická izolace je velmi dobrá. Tato zařízení však mohou být použita pouze ve velmi malých přepínacích polích.